



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101522697 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 200780037920. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 10. 03

C07F 7/22 (2006. 01)

(30) 优先权数据

278017/2006 2006. 10. 11 JP

331451/2006 2006. 12. 08 JP

089150/2007 2007. 03. 29 JP

089752/2007 2007. 03. 29 JP

(56) 对比文件

CN 1498220 A, 2004. 05. 19,

JP 2005-298433 A, 2005. 10. 27,

WO 2005/111049 A1, 2005. 11. 24,

JP 2006-83065 A, 2006. 03. 30,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 04. 10

审查员 冯姝雯

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/069369 2007. 10. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02008/044575 JA 2008. 04. 17

(73) 专利权人 旭化成化学株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 篠畑雅亮 三宅信寿

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 丁香兰

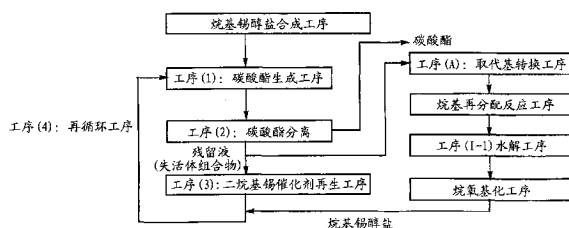
权利要求书4页 说明书63页 附图7页

(54) 发明名称

二烷基锡二醇盐的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种由二烷基锡催化剂的失活体组合物制造二烷基锡化合物的方法, 以及提供由该二烷基锡化合物制造二烷基锡催化剂后用于碳酸酯的制造的方法。根据本发明, 提供一种制造二烷基锡化合物的方法, 其中对制造酯化合物的过程中生成的二烷基锡催化剂的失活体组合物进行烷基再分配和 / 或脱烷基反应, 制造二烷基锡化合物。



1. 一种二烷基锡化合物的制造方法,该制造方法包括如下工序:对使用二烷基锡催化剂制造酯化合物时生成的二烷基锡催化剂的失活体组合物进行烷基再分配反应和/或脱烷基反应,

该二烷基锡催化剂是选自由下述式(1)表示的二烷基锡化合物和式(2)表示的四烷基二锡氧烷化合物组成的组中的至少一种化合物,



式(1)中, $R^1$ 和 $R^2$ 相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为1~12的烷基; $X^1$ 和 $X^2$ 相互独立地表示选自由烷氧基组成的组中的至少一种取代基;a和b均是0~2的整数,且 $a+b=2$ ;c和d均是0~2的整数,且 $c+d=2$ ,



式(2)中, $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为1~12的烷基; $X^3$ 和 $X^4$ 相互独立地表示选自由烷氧基组成的组中的至少一种取代基;e、f、g、h均是0~2的整数,且 $e+f=2$ , $g+h=2$ ;

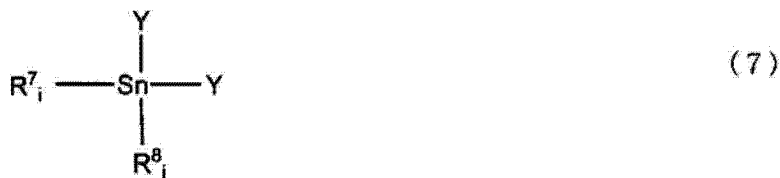
所述式(1)和(2)中,构成 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 和 $X^4$ 的碳原子的数量为选自1~12的整数的数;

所述二烷基锡催化剂的失活体组合物是含有在由二氧化碳和二烷基锡催化剂制造碳酸酯的过程中生成的二烷基锡催化剂的失活体的组合物;

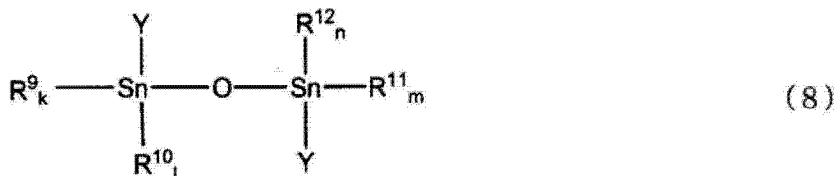
所述酯化合物是碳酸酯;

所述二烷基锡催化剂的失活体是二烷基锡催化剂的热失活体,所述二烷基锡催化剂的失活体是三烷基锡化合物和含有如下锡原子的有机锡化合物,在氘代氯仿溶液中利用 $^{119}\text{Sn-NMR}$ 进行分析时,所述锡原子以四甲基锡为基准在 $-220\text{ppm} \sim -610\text{ppm}$ 显示出化学位移;

所述二烷基锡化合物是选自由式(7)表示的二烷基锡化合物和式(8)表示的四烷基二锡氧烷化合物组成的组中的至少一种化合物,



式(7)中, $R^7$ 和 $R^8$ 是来源于二烷基锡催化剂的基团,并相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为1~12的烷基;Y是来源于二烷基锡催化剂的基团或者是来源于酸HY和/或酸酐YOY的基团,并且是Y上附加氢原子后形成的Y的共轭酸HY的 $\text{pKa}$ 为0~6.8的Y;i和j均是0~2的整数,且 $i+j=2$ ,



式 (8) 中,  $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$  和  $\text{R}^{12}$  是来源于二烷基锡催化剂的基团, 并相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基;  $\text{Y}$  是来源于二烷基锡催化剂的基团或者是来源于酸  $\text{HY}$  和 / 或酸酐  $\text{YOY}$  的基团, 并且是  $\text{Y}$  上附加氢原子后形成的  $\text{Y}$  的共轭酸  $\text{HY}$  的  $\text{pKa}$  为 0 ~ 6.8 的  $\text{Y}$ ;  $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  均是 0 ~ 2 的整数, 并且  $k + l = 2$ 、 $m + n = 2$ ;

所述二烷基锡催化剂的失活体的锡原子上结合的来源于二烷基锡催化剂的烷基以外的基团中至少 1 个取代基的共轭酸的  $\text{pKa}$  为 6.8 ~ 25 的情况下, 所述烷基再分配反应包括如下工序 (A) 和工序 (B):

工序 (A): 将该失活体的部分或全部配位体取代成取代基  $\text{Y}$ , 得到具有  $\text{Sn}-\text{Y}$  键的有机锡化合物, 其中, 所述配位体不是来源于所述二烷基锡催化剂且结合在锡上的烷基;

工序 (B): 对工序 A 得到的具有  $\text{Sn}-\text{Y}$  键的有机锡化合物进行加热处理;

所述脱烷基反应中, 由二烷基锡催化剂的失活体组合物所含有的三烷基锡化合物脱掉 1 个烷基, 形成 1 个  $\text{Sn}-\text{Y}$  键, 得到具有  $\text{Sn}-\text{Y}$  键的二烷基锡化合物;

此处,  $\text{Y}$  是  $\text{Y}$  上附加氢原子后形成的  $\text{Y}$  的共轭酸  $\text{HY}$  的  $\text{pKa}$  为 0 ~ 6.8 的  $\text{Y}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其中, 所述二烷基锡催化剂的失活体来源于该二烷基锡催化剂, 其是结合在 1 个锡原子上的烷基的数量与二烷基锡催化剂中结合在 1 个锡原子上的烷基的数量不同的二烷基锡催化剂失活体。

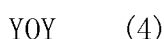
3. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其中, 该制造方法还包括由所述二烷基锡催化剂的失活体组合物分离成包含三烷基锡化合物的组合物和包含含有如下锡原子的化合物的组合物的工序, 在氘代氯仿溶液中利用  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 进行分析时, 所述锡原子以四甲基锡为基准在 -220ppm ~ -610ppm 显示出化学位移。

4. 如权利要求 3 所述的制造方法, 其中, 所述分离工序通过选自由蒸馏分离、提取分离、膜分离组成的组中的至少 1 种方法来进行。

5. 如权利要求 1 所述的制造方法, 其中, 所述工序 (A) 包括如下工序: 使所述二烷基锡催化剂的失活体组合物与下式 (3) 表示的酸和 / 或下式 (4) 表示的酸酐反应, 制造 1 个锡原子上结合有 3 个烷基和 1 个来源于酸和 / 或酸酐的基团  $\text{Y}$  的具有  $\text{Sn}-\text{Y}$  键的有机锡化合物和 1 个锡原子上结合有 1 个烷基和选自 1 ~ 3 的整数的数量的来源于酸和 / 或酸酐的基团  $\text{Y}$  的具有  $\text{Sn}-\text{Y}$  键的有机锡化合物;



式 (3) 中,  $\text{Y}$  是  $\text{Y}$  上附加氢原子后形成的  $\text{Y}$  的共轭酸  $\text{HY}$  的  $\text{pKa}$  为 0 ~ 6.8 的  $\text{Y}$ ,



式 (4) 中,  $\text{Y}$  是  $\text{Y}$  上附加氢原子后形成的  $\text{Y}$  的共轭酸  $\text{HY}$  的  $\text{pKa}$  为 0 ~ 6.8 的  $\text{Y}$ ,  $\text{O}$  表示氧原子。

6. 如权利要求 5 所述的制造方法, 其中, 在所述工序 (A) 中, 一边通过选自由利用脱水剂的除水、蒸馏分离、膜分离组成的组中的至少一种方法除去使用酸时生成的水, 一边进行该工序 (A)。

7. 如权利要求 1 所述的制造方法,其中,所述脱烷基反应包括如下工序:由二烷基锡催化剂的失活体脱掉烷基,形成 Sn-Y 键;此处, Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y。

8. 如权利要求 1 所述的制造方法,其中,所述脱烷基反应中形成 Sn-Y 键的工序中,使所述二烷基锡催化剂的失活体组合物所含有的三烷基锡化合物与式 (5) 表示的酸和 / 或式 (6) 表示的酸酐反应;

HY (5)

式 (5) 中, Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y,

YOY (6)

式 (6) 中, Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y, O 表示氧原子。

9. 如权利要求 5 或 8 所述的制造方法,其中,所述酸和 / 或酸酐在 60°C 是液体或者气体。

10. 如权利要求 9 所述的制造方法,其中,所述酸是氢卤酸。

11. 如权利要求 9 所述的制造方法,其中,所述酸是卤化氢。

12. 如权利要求 9 所述的制造方法,其中,所述酸是有机酸。

13. 如权利要求 12 所述的制造方法,其中,所述有机酸是羧酸。

14. 如权利要求 9 所述的制造方法,其中,所述酸酐的标准沸点为 300°C 以下。

15. 如权利要求 14 所述的制造方法,其中,所述酸酐是乙酸酐或马来酸酐。

16. 如权利要求 1 所述的制造方法,其中,该制造方法在所述工序 (B) 后具有工序 (I): 将具有 Sn-Y 键的二烷基锡化合物的取代基 Y 取代成选自由烷氧基、酰氧基和卤原子组成的组中的至少一种取代基。

17. 如权利要求 16 所述的制造方法,其中,所述工序 (I) 包括如下工序 (I-1) 和工序 (I-2);

工序 (I-1): 向具有 Sn-Y 键的二烷基锡化合物中加入碱性水溶液,进行水解,得到含有二烷基氧化锡的组合物;

工序 (I-2): 使上述工序 (I-1) 中得到的含有二烷基氧化锡的组合物与选自由醇、羧酸和卤化氢组成的组中的至少一种化合物反应,并从反应液中除去含有所产生的水的成分。

18. 如权利要求 17 所述的制造方法,其中,所述碱性水溶液是选自由氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、碳酸钾水溶液和碳酸钠水溶液组成的组中的至少 1 种碱性水溶液。

19. 如权利要求 17 或 18 所述的制造方法,其中,所述工序 (I-2) 中,与含有二烷基氧化锡的组合物反应的化合物是醇,得到二烷基锡醇盐化合物。

20. 如权利要求 1 所述的制造方法,其中,所述制造碳酸酯的过程包括如下工序;

工序 (1): 使二氧化碳与二烷基锡催化剂反应,得到含有碳酸酯的反应液;

工序 (2): 从上述反应液中分离碳酸酯,得到残留液;

工序 (3): 使上述残留液与醇反应,将生成的水除到体系外,重新生成二烷基锡催化剂;和

工序 (4): 将工序 (3) 得到的二烷基锡催化剂向工序 (1) 中再循环。

21. 如权利要求 20 所述的制造方法,其中,该制造方法还包括如下步骤:

在所述工序 (2) 和 / 或工序 (3) 后实施如下工序: 对所述制造碳酸酯的过程中生成的二烷基锡催化剂的失活体组合物进行烷基再分配反应和 / 或脱烷基反应, 重新生成二烷基锡催化剂;

将重新生成的二烷基锡催化剂作为所述工序 (4) 和 / 或工序 (1) 的二烷基锡催化剂再循环使用。

22. 如权利要求 21 所述的制造方法, 其中, 所述重新生成二烷基锡催化剂的工序是权利要求 16 ~ 19 所述的方法, 并且取代基 Y 是酰氧基。

23. 如权利要求 1、20 ~ 22 中任一项所述的制造方法, 其中, 所述二烷基锡催化剂是二烷基锡醇盐化合物。

24. 如权利要求 20 或 21 所述的制造方法, 其中, 所述二烷基锡催化剂是二烷基锡醇盐化合物, 并且下述式 (1) 和 / 或式 (2) 表示的化合物之中,  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  和  $X^4$  是烷氧基,



式 (1) 中,  $R^1$  和  $R^2$  相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,  $X^1$  和  $X^2$  相互独立地表示选自自由烷氧基组成的组中的至少一种取代基, a 和 b 均是 0 ~ 2 的整数, 且  $a+b=2$ , c 和 d 均是 0 ~ 2 的整数, 且  $c+d=2$ ;



式 (2) 中,  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基,  $X^3$  和  $X^4$  相互独立地表示选自自由烷氧基组成的组中的至少一种取代基, e、f、g、h 均是 0 ~ 2 的整数, 且  $e+f=2$ ,  $g+h=2$ 。

25. 如权利要求 24 所述的制造方法, 其中, 所述二烷基锡催化剂是二烷基锡醇盐, 并且所述式 (1) 和 / 或 (2) 表示的化合物之中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  同时为正丁基或正辛基。

26. 如权利要求 20 或 21 所述的制造方法, 其中, 所述醇是下式 (9) 表示的醇,



式 (9) 中,  $R^{13}$  表示直链状或者支链状的碳原子数为 4 ~ 8 的烷基。

## 二烷基锡二醇盐的制造方法

### 技术领域

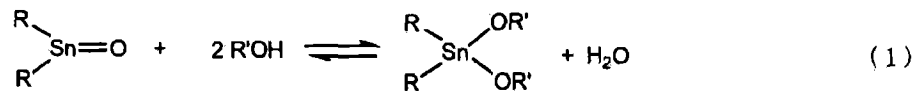
[0001] 本发明涉及二烷基锡醇盐化合物的制造以及使用该二烷基锡醇盐化合物进行的酯和碳酸酯的制造,所述二烷基锡醇盐化合物是用于酯和碳酸酯的制造的催化剂。

### 背景技术

[0002] 二烷基锡二醇盐作为酯合成催化剂、碳酸酯合成催化剂、酯交换反应催化剂、硅酮聚合物或氨基甲酸酯固化催化剂等催化剂是极为有用的。其中,碳酸酯除了被用作提高辛烷值的汽油添加剂、减少尾气中颗粒的柴油添加剂等添加剂之外,其还是被用作合成聚碳酸酯或氨基甲酸酯、医药/农药等有机化合物时的烷基化剂、羰基化剂、溶剂等有用的化合物;或是被用作锂电池的电解质、润滑油原料、锅炉配管的防锈用脱氧剂的原料等有用的化合物,作为该合成催化剂,二烷基锡二醇盐特别受到关注。例如,专利文献1公开了一种碳酸酯的制造方法,其中,使含有二烷基锡二醇盐的有机金属化合物与二氧化碳反应来形成加成物,将该加成物热分解,制造碳酸酯。

[0003] 以往,作为二烷基锡二醇盐的制造方法已知有下述方法,其中,使二烷基氧化锡与醇发生脱水反应,并从反应液中除去含有产生的水的低沸成分(例如参见专利文献2、专利文献3、专利文献4、非专利文献1、非专利文献2)。据推测,基于二烷基氧化锡与醇的脱水反应的二烷基锡二醇盐的制造方法是伴有脱水的下式(1)所示的可逆反应。

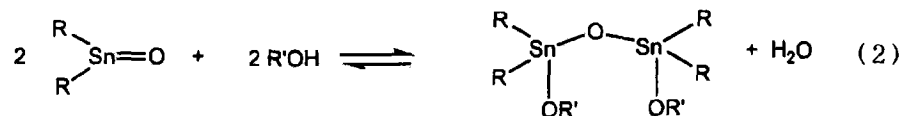
[0004]



[0005] 式(1)中,R和R'表示烷基。

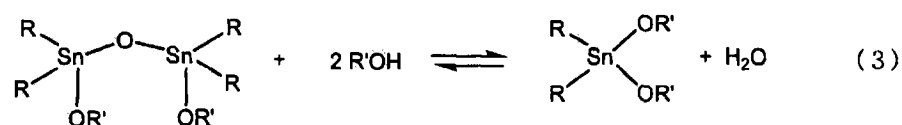
[0006] 上述反应的平衡压倒性地偏向原体系,据推测其还包括下式(2)和式(3)所示的经由四烷基二锡氧烷的逐级脱水反应。

[0007]



[0008] 式(2)中,R和R'表示烷基。

[0009]



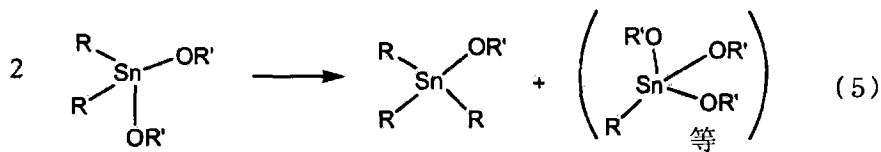
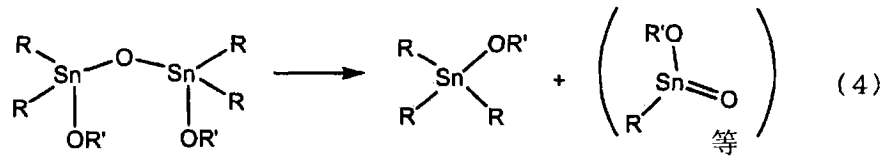
[0010] 式(3)中,R和R'表示烷基。

[0011] 为了以高收率得到二烷基锡二醇盐,可以一边将各脱水反应产生的水抽到体系外一边进行制造,但由于该反应在能量方面不利,因而需要通过在高温(例如180℃)下长时间进行反应来得到。

[0012] 另一方面,已知将二烷基锡醇盐化合物(例如二烷基锡二醇盐)加热到例如180℃

的程度时,生成了 1 个锡原子上具有 3 个烷基的三烷基锡醇盐等改性物(例如参见非专利文献 2)。三烷基锡醇盐是通过什么样的反应生成的尚不清楚,据推测是例如分子内烷基发生了转移,例如该二烷基锡醇盐是四烷基二烷氧基二锡氧烷的情况下,通过下式(4)那样的歧化反应生成改性物;该二烷基锡醇盐是二烷基锡二醇盐的情况下,通过下式(5)那样的歧化反应生成改性物。

[0013]



[0014] 上述式(4)、式(5)中,R和R'表示烷基。

[0015] 根据上述式(4)推测,作为四烷基二烷氧基二锡氧烷的改性物,生成的是三烷基锡醇盐和 1 个锡原子上具有 1 个烷基的单烷基化合物。实际上,由于已经证明了四烷基二烷氧基二锡氧烷的改性物包括三烷基锡醇盐和高沸点锡成分,因此本发明人推测高沸点锡成分是相当于单烷基化合物的物质。

[0016] 但是,关于被推测为相当于单烷基化合物的高沸点锡成分,尚未确定其结构。同样,由二烷基锡二醇盐生成了据推测为三烷基锡醇盐和单烷基锡醇盐的改性物,但该被推测为单烷基锡醇盐的改性物的结构尚未被确定。

[0017] 在上述这样的二烷基锡二醇盐的制造过程以及通过对使含有二烷基锡二醇盐的有机金属化合物与二氧化碳反应所形成的加成物进行热分解来制造碳酸酯的过程等中也确认到有这样的改性物的生成。

[0018] 已知三烷基锡醇盐在基于二氧化碳和锡化合物的反应的碳酸酯制造中生成碳酸酯的能力极低(例如参见非专利文献 3)。另外,该改性物所含有的其结构不能确定的高沸点锡成分在基于二氧化碳和锡化合物的反应的碳酸酯制造中生成碳酸酯的能力也极低(例如参见专利文献 4)。

[0019] 如上所述,改性物在基于二氧化碳和锡化合物的反应的碳酸酯制造中没有反应活性,因此,如果该碳酸酯的制造工序中生成了改性物,则在反复使用烷基锡醇盐化合物时,活性低的二烷基锡醇盐化合物的改性物蓄积,作为活性物的二烷基锡醇盐化合物减少,因而有时会发生反应速度降低、碳酸酯的收率降低的情况。这样的情况下,为了保持反应速度、收率恒定,通常按照普通反应,采用添加少量新的二烷基锡醇盐化合物的方法,但若是仅不断地添加新的二烷基锡醇盐化合物而不处理改性物,则存在反应体系中蓄积大量活性低的劣化物的问题。另外,一边从反应体系抽出一部分含有二烷基锡醇盐化合物改性物的烷基锡醇盐化合物的混合物,一边添加新的二烷基锡醇盐化合物,并保持反应体系中的二烷基锡醇盐化合物的浓度恒定的情况下,由于抽出的二烷基锡醇盐化合物改性物只能作为废弃物,并且同时被抽出的作为活性体的二烷基锡醇盐化合物也被遗弃了,所以这种情况下在成本和废弃物的问题方面也存在大的课题。

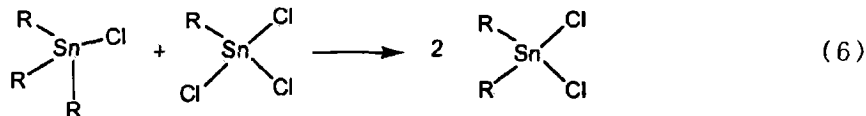
[0020] 对于该课题,迄今已经提出了一些解决方案(例如,参见专利文献5、专利文献6)。具体地说,专利文献5提出了一种方法,其中,在使用含有二烷基锡醇盐化合物的热改性物的二烷基锡醇盐化合物制造碳酸酯时,通过蒸馏将三烷基锡化合物成分从含有该热改性物的二烷基锡醇盐化合物中分离出去,防止在反应体系蓄积三烷基锡化合物。但是,不能从反应体系中除去二烷基锡醇盐化合物改性物中所含有的结构不能确定的高沸点的锡成分,即使利用该方法,也不能完全防止二烷基锡醇盐化合物的改性物的蓄积。

[0021] 另外,本发明人先前公开了一种方法,其中,使从反应体系抽出的二烷基锡醇盐化合物和二烷基锡醇盐化合物改性物的混合物与醇和/或碳酸酯反应,以二烷基锡二醇盐的形式分离回收源自二烷基锡醇盐化合物的生成物(参见专利文献6)。通过该方法,解决了作为活性体的二烷基锡醇盐化合物与改性物一起被遗弃的课题,能够选择性地仅遗弃二烷基锡醇盐化合物的改性物。但是,由于不能重新利用二烷基锡醇盐化合物的改性物,因此,仍存在成本和废弃物方面的课题。

[0022] 在这样的背景下,期待开发一种技术,能够使二烷基锡醇盐化合物的改性物重新生成作为活性体的二烷基锡醇盐化合物,再次用于碳酸酯的制造。

[0023] 作为由锡原子上的烷基数量不同的两种化合物得到二烷基锡化合物的方法,可以举出作为上述的歧化反应的逆反应的归中反应。例如,以卤化锡化合物为例,如下式(6)所示那样,通过三烷基氯化锡与烷基三氯化锡的归中反应,生成二烷基二氯化锡(例如,参见专利文献7)。

[0024]



[0025] 如上所述,对于锡醇盐化合物来说,根据歧化反应,二烷基锡醇盐化合物改性为三烷基锡醇盐和单烷基锡化合物的歧化反应是有利的,不易发生作为逆反应的归中反应。另一方面,对于卤化锡化合物来说,归中反应是有利的,能够由三烷基氯化锡和烷基三氯化锡得到二烷基二氯化锡。

[0026] 作为制造烷基三氯化锡的方法,迄今已公开了一些方法(例如,参见专利文献7、专利文献8)。具体地说,专利文献7中公开了一种方法,其中,以特定的比例将四烷基锡和四氯化锡混合,通过上述的归中反应制造烷基三氯化锡。专利文献8公开了通过链烷烃锡酸(アルカンスタノン酸)与氯化氢的反应制造烷基三氯化锡的方法。但是,迄今尚不知道关于以二烷基锡醇盐化合物的改性物为原料制造烷基三氯化锡化合物的技术。

[0027] 另一方面,作为二烷基锡醇盐化合物的改性物的反应,公开了通过使二烷基锡醇盐化合物的改性物与乙酸反应来生成三烷基乙酰氧基锡和烷基乙酰氧基氧化锡的反应(例如,参见非专利文献3)。但是,迄今尚不知道通过三烷基乙酰氧基锡和烷基乙酰氧基氧化锡化合物的归中反应制造二烷基锡醇盐化合物的方法。

[0028] 如上所述,使二烷基锡醇盐化合物的改性物重新生成作为活性体的二烷基锡醇盐化合物的技术的开发仍存在课题,因此现状是碳酸酯的制造工序中的成本和废弃物的问题仍未解决。

[0029] 专利文献1:WO 2003/055840号公报

- [0030] 专利文献 2 :美国专利第 5545600 号公报  
 [0031] 专利文献 3 :WO 2005/111049 号公报  
 [0032] 专利文献 4 :日本特开 2005-298433 号公报  
 [0033] 专利文献 5 :WO 2004/014840 号公报  
 [0034] 专利文献 6 :WO 2007/097388 号公报  
 [0035] 专利文献 7 :日本特开平 4-81999 号公报  
 [0036] 专利文献 8 :日本特开昭 44-8489 号公报  
 [0037] 非专利文献 1 :Journal of Chemical Society,23(1971),3972  
 [0038] 非专利文献 2 :工業化学雜誌 (工业化学杂志)72 卷 7 号 1543-1549(1969)  
 [0039] 非专利文献 3 :Journal of American Chemical Society,121(1999),3793

### 发明内容

[0040] 本发明的目的是提供一种由二烷基锡醇盐化合物的改性物制造能够重新生成二烷基锡醇盐化合物的二烷基锡化合物的方法,以及提供使用该二烷基锡化合物制造碳酸酯的方法。

[0041] 为了解决上述课题,本发明人进行了深入研究,结果发现,通过对含有二烷基锡醇盐化合物改性物的组合物与酸和 / 或酸酐反应所制造的化合物进行热处理来制造二烷基锡化合物,并将该二烷基锡化合物重新生成二烷基锡醇盐化合物,用于碳酸酯的制造时,能够解决上述课题,从而完成了本发明。即,本发明的技术方案如下所述。

[0042] 本发明提供下述技术方案:

[0043] 一种二烷基锡化合物的制造方法,该制造方法包括如下工序:对使用二烷基锡催化剂制造酯化合物时生成的二烷基锡催化剂的失活体组合物进行烷基再分配反应和 / 或脱烷基反应;

[0044] 如上述 [1] 所述的制造方法,其中,该二烷基锡催化剂是选自由下述式 (7) 表示的二烷基锡化合物和式 (8) 表示的四烷基二锡氧烷化合物组成的组中的至少一种化合物;

[0045]



[0046] (式 (7) 中,  $R^1$  和  $R^2$  相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基;  $X^1$  和  $X^2$  相互独立地表示选自由烷氧基、酰氧基和卤原子组成的组中的至少一种取代基;  $a$  和  $b$  均是 0 ~ 2 的整数,且  $a+b = 2$ ;  $c$  和  $d$  均是 0 ~ 2 的整数,且  $c+d = 2$ 。)

[0047]



[0048] (式 (8) 中,  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基;  $X^3$  和  $X^4$  相互独立地表示选自由烷氧基、酰氧基和卤原子组成的组中的至少一种取

代基；e、f、g、h 均是 0 ~ 2 的整数，且  $e+f = 2$ 、 $g+h = 2$ 。）

[0049] 如上述 [2] 所述的制造方法，其中，所述式 (7) 和 (8) 中，构成  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$  和  $X^4$  的碳原子的数量为选自 0 ~ 12 的整数的数；

[0050] 如上述 [1] ~ [3] 中任一项所述的制造方法，其中，所述酯化合物是选自由羧酸酯、氨基甲酸酯和异氰酸酯组成的组中的至少一种化合物；

[0051] 如上述 [4] 所述的制造方法，其中，所述羧酸酯是碳酸酯；

[0052] 如上述 [5] 所述的制造方法，其中，所述二烷基锡催化剂的失活体组合物是含有在由二氧化碳和二烷基锡催化剂制造碳酸酯的过程中生成的二烷基锡催化剂的失活体的组合物；

[0053] 如上述 [1] ~ [6] 中任一项所述的制造方法，其中，所述二烷基锡催化剂的失活体是二烷基锡催化剂的热失活体；

[0054] 如上述 [1] ~ [7] 中任一项所述的制造方法，其中，所述二烷基锡催化剂的失活体来源于该二烷基锡催化剂，其是结合在 1 个锡原子上的烷基的数量与二烷基锡催化剂中结合在 1 个锡原子上的烷基的数量不同的二烷基锡催化剂的失活体；

[0055] 如上述 [1] ~ [8] 中任一项所述的制造方法，其中，所述二烷基锡催化剂的失活体中至少一种是三烷基锡化合物（此处所称的三烷基锡化合物是指 1 个锡原子上结合有 3 个烷基的有机锡化合物，并且该烷基是来源于二烷基锡催化剂的烷基）；

[0056] 如上述 [1] ~ [9] 中任一项所述的制造方法，其中，所述二烷基锡催化剂的失活体是三烷基锡化合物和含有如下锡原子的有机锡化合物，在氘代氯仿溶液中利用  $^{119}\text{Sn-NMR}$  进行分析时，所述锡原子以四甲基锡为基准在  $-220\text{ppm} \sim -610\text{ppm}$  显示出化学位移；

[0057] 如上述 [10] 所述的制造方法，其中，该制造方法还包括由所述二烷基锡催化剂的失活体组合物分离成包含三烷基锡化合物的组合物和包含含有如下锡原子的化合物的组合物的工序，在氘代氯仿溶液中利用  $^{119}\text{Sn-NMR}$  进行分析时，所述锡原子以四甲基锡为基准在  $-220\text{ppm} \sim -610\text{ppm}$  显示出化学位移；

[0058] 如上述 [11] 所述的制造方法，其中，所述分离工序通过选自由蒸馏分离、提取分离、膜分离组成的组中的至少 1 种方法来进行；

[0059] 如上述 [1] ~ [12] 中任一项所述的制造方法，其中，所述二烷基锡催化剂的失活体的锡原子上结合的来源于二烷基锡催化剂的烷基以外的基团中至少 1 个取代基的共轭酸的  $\text{pKa}$  为 0 ~ 6.8 的情况下，所述烷基再分配反应是对具有  $\text{Sn-Y}$  键的有机锡化合物（此处，Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的  $\text{pKa}$  为 0 ~ 6.8 的 Y）进行加热处理的烷基再分配反应；

[0060] 如上述 [1] ~ [12] 中任一项所述的制造方法，其中，所述二烷基锡催化剂的失活体的锡原子上结合的来源于二烷基锡催化剂的烷基以外的基团中至少 1 个取代基的共轭酸的  $\text{pKa}$  为 6.8 ~ 25 的情况下，所述烷基再分配反应包括如下工序 (A) 和工序 (B)；

[0061] 工序 (A)：将该失活体的部分或全部配位体（不包括来源于所述二烷基锡催化剂且结合在锡上的烷基）取代成取代基 Y，得到具有  $\text{Sn-Y}$  键的有机锡化合物；

[0062] 工序 (B)：对工序 A 得到的具有  $\text{Sn-Y}$  键的有机锡化合物（此处，Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的  $\text{pKa}$  为 0 ~ 6.8 的 Y）进行加热处理；

[0063] 如上述 [14] 所述的制造方法，其中，所述工序 (A) 包括如下工序：使所述二烷基锡

催化剂的失活体组合物与下式 (9) 表示的酸和 / 或下式 (10) 表示的酸酐反应, 制造 1 个锡原子上结合有 3 个烷基和 1 个来源于酸和 / 或酸酐的基团 Y 的具有 Sn-Y 键的有机锡化合物和 1 个锡原子上结合有 1 个烷基和选自 1 ~ 3 的整数的数量的来源于酸和 / 或酸酐的基团 Y 的具有 Sn-Y 键的有机锡化合物;

[0064] HY (9)

[0065] (式 (9) 中, Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y。)

[0066] YOY (10)

[0067] (式 (10) 中, Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y, O 表示氧原子。)

[0068] 如上述 [15] 所述的制造方法, 其中, 在所述工序 (A) 中, 一边通过选自由利用脱水剂的除水、蒸馏分离、膜分离组成的组中的至少一种方法除去使用酸时生成的水, 一边进行该工序 (A);

[0069] 如上述 [1] ~ [12] 中任一项所述的制造方法, 其中, 所述脱烷基反应包括如下工序: 由二烷基锡催化剂的失活体脱掉烷基, 形成 Sn-Y 键 (此处, Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y);

[0070] 如上述 [9] ~ [12] 中任一项所述的制造方法, 其中, 所述脱烷基反应中, 由二烷基锡催化剂的失活体组合物所含有的三烷基锡化合物脱掉 1 个烷基, 形成 1 个 Sn-Y 键, 得到具有 Sn-Y 键的二烷基锡化合物 (此处, Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y);

[0071] 如上述 [18] 所述的制造方法, 其中, 所述形成 Sn-Y 键的工序中, 使所述二烷基锡催化剂的失活体组合物所含有的三烷基锡化合物与式 (11) 表示的酸和 / 或式 (12) 表示的酸酐反应;

[0072] HY (11)

[0073] (式 (11) 中, Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y, O 表示氧原子。)

[0074] YOY (12)

[0075] (式 (12) 中, Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y。)

[0076] 如上述 [15] 或 [19] 所述的制造方法, 其中, 所述酸和 / 或酸酐在 60°C 是液体或者气体;

[0077] 如上述 [20] 所述的制造方法, 其中, 所述酸是氢卤酸;

[0078] 如上述 [20] 所述的制造方法, 其中, 所述酸是卤化氢;

[0079] 如上述 [20] 所述的制造方法, 其中, 所述酸是有机酸;

[0080] 如上述 [23] 所述的制造方法, 其中, 所述有机酸是羧酸;

[0081] 如上述 [20] 所述的制造方法, 其中, 所述酸酐的标准沸点为 300°C 以下;

[0082] 如上述 [25] 所述的制造方法, 其中, 所述酸酐是乙酸酐或马来酸酐;

[0083] 如上述 [1] ~ [26] 中任一项所述的制造方法, 其中, 所述二烷基锡化合物中, 1 个锡原子上结合有 2 个来源于二烷基锡催化剂的烷基, 同时所述二烷基锡化合物具有至少 1 个 Sn-Y 键 (此处, Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y);

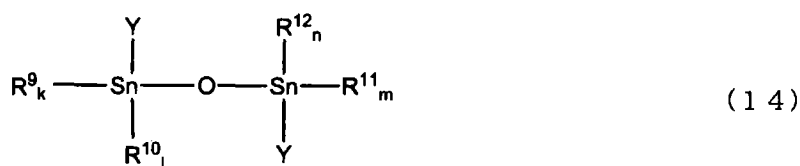
[0084] 如上述 [27] 所述的制造方法,其中,所述二烷基锡化合物是选自由式 (13) 表示的二烷基锡化合物和式 (14) 表示的四烷基二锡氧烷化合物组成的组中的至少一种化合物;

[0085]



[0086] (式 (13) 中,  $R^7$  和  $R^8$  是来源于二烷基锡催化剂的基团,并相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基;  $Y$  是来源于二烷基锡催化剂的基团或者是来源于酸 (HY) 和 / 或酸酐 (YOY) 的基团,并且是  $Y$  上附加氢原子后形成的  $Y$  的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的  $Y$ ;  $i$  和  $j$  均是 0 ~ 2 的整数,且  $i+j=2$ 。)

[0087]



[0088] (式 (14) 中,  $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  和  $R^{12}$  是来源于二烷基锡催化剂的基团,并相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基;  $Y$  是来源于二烷基锡催化剂的基团或者是来源于酸 (HY) 和 / 或酸酐 (YOY) 的基团,并且是  $Y$  上附加氢原子后形成的  $Y$  的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的  $Y$ ;  $k$ 、 $l$ 、 $m$ 、 $n$  均是 0 ~ 2 的整数,并且  $k+l=2$ 、 $m+n=2$ 。)

[0089] 如上述 [14] ~ [26] 中任一项所述的制造方法,其中,该制造方法在所述工序 (B) 后具有工序 (I):将具有 Sn-Y 键的二烷基锡化合物的取代基  $Y$  取代成选自由烷氧基、酰氧基和卤原子组成的组中的至少一种取代基;

[0090] 如上述 [29] 所述的制造方法,其中,所述工序 (I) 包括如下工序 (I-1) 和工序 (I-2);

[0091] 工序 (I-1):向具有 Sn-Y 键的二烷基锡化合物中加入碱性水溶液,进行水解,得到含有二烷基氧化锡的组合物;

[0092] 工序 (I-2):使上述工序 (I-1) 中得到的含有二烷基氧化锡的组合物与选自由醇、羧酸和卤化氢组成的组中的至少一种化合物反应,并从反应液中除去含有所产生的水的成分;

[0093] 如上述 [30] 所述的制造方法,其中,所述碱性水溶液是选自由氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、碳酸钾水溶液和碳酸钠水溶液组成的组中的至少 1 种碱性水溶液;

[0094] 如上述 [30] 或 [31] 所述的制造方法,其中,所述工序 (I-2) 中,与含有二烷基氧化锡的组合物反应的化合物是醇,得到二烷基锡醇盐化合物(此处所称的二烷基锡醇盐化合物是指锡原子上结合有 2 个烷基并结合有至少 1 个烷氧基的有机锡化合物);

[0095] 如上述 [6] 所述的制造方法,其中,所述制造碳酸酯的过程包括如下工序,

[0096] 工序 (1):使二氧化碳与二烷基锡催化剂反应,得到含有碳酸酯的反应液;

[0097] 工序 (2):从上述反应液中分离碳酸酯,得到残留液;

[0098] 工序 (3):使上述残留液与醇反应,将生成的水除到体系外,重新生成二烷基锡催化剂;和

[0099] 工序(4):将工序(3)得到的二烷基锡催化剂向工序(1)中再循环;

[0100] 如上述[33]所述的制造方法,其中,该制造方法还包括如下步骤:

[0101] 在所述工序(2)和/或工序(3)后实施如下工序:对所述制造碳酸酯的过程中生成的二烷基锡催化剂的失活体组合物进行烷基再分配反应和/或脱烷基反应,重新生成二烷基锡催化剂;

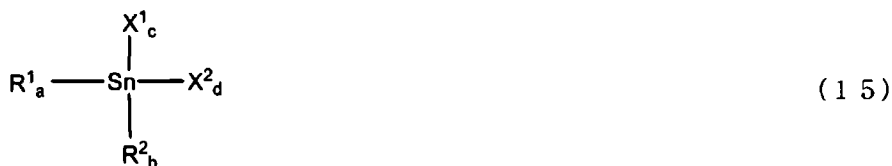
[0102] 将重新生成的二烷基锡催化剂作为所述工序(4)和/或工序(1)的二烷基锡催化剂再循环使用;

[0103] 如上述[34]所述的制造方法,其中,所述重新生成二烷基锡催化剂的工序是上述[29]~[32]所述的方法,并且取代基Y是酰氧基;

[0104] 如上述[1]、[33]~[35]中任一项所述的制造方法,其中,所述二烷基锡催化剂是二烷基锡醇盐化合物(此处所称的二烷基锡醇盐化合物是指锡原子上结合有2个烷基并结合有至少1个烷氧基的有机锡化合物);

[0105] 如上述[33]~[36]中任一项所述的制造方法,其中,所述二烷基锡催化剂是二烷基锡醇盐化合物(此处所称的二烷基锡醇盐化合物是指锡原子上结合有2个烷基并结合有至少1个烷氧基的有机锡化合物),并且下述式(15)和/或式(16)表示的化合物之中, $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 和 $X^4$ 是烷氧基;

[0106]



[0107] (式(15)中, $R^1$ 和 $R^2$ 相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为1~12的烷基, $X^1$ 和 $X^2$ 相互独立地表示选自自由烷氧基、酰氧基和卤原子组成的组中的至少一种取代基, $a$ 和 $b$ 均是0~2的整数,且 $a+b=2$ , $c$ 和 $d$ 均是0~2的整数,且 $c+d=2$ 。)

[0108]



[0109] (式(16)中, $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为1~12的烷基, $X^3$ 和 $X^4$ 相互独立地表示选自自由烷氧基、酰氧基和卤原子组成的组中的至少一种取代基, $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 均是0~2的整数,且 $e+f=2$ , $g+h=2$ 。)

[0110] 如上述[37]所述的制造方法,其中,所述二烷基锡催化剂是二烷基锡醇盐,并且所述式(14)和/或(15)表示的化合物之中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 同时为正丁基或正辛基;

[0111] 如上述[33]~[38]中任一项所述的制造方法,其中,所述醇是下式(17)表示的醇。

[0112]  $R^{13}OH$  (17)

[0113] (式(17)中, $R^{13}$ 表示直链状或者支链状的碳原子数为4~8的烷基。)

[0114] 根据本发明,可以由含有二烷基锡醇盐化合物改性物的组合物得到作为有用成分的二烷基锡化合物,进一步将该二烷基锡化合物转化成二烷基锡醇盐化合物后,能够再次

用于碳酸酯的制造,所以本发明在工业领域中非常有用。

### 附图说明

[0115] 图 1 是说明组合了本实施方式的制造方法的碳酸酯的改良制造方法的概念图。

[0116] 图 2 是说明使用本实施方式中的烷基锡催化剂组合物连续制造碳酸酯的装置的概念图。

[0117] 图 3 表示本发明的实施例 23 的工序 (23-1) 中分离出的三正辛基 (3-甲基丁氧基) 锡的  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 光谱。

[0118] 图 4 表示本发明的实施例 23 的工序 (23-1) 中分离出的高沸成分在  $-240 \sim -605\text{ppm}$  的  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 光谱。

[0119] 图 5 表示本发明的实施例 23 的工序 (23-2) 中制造的三正辛基乙酰氧基锡的  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 光谱。

[0120] 图 6 表示本发明的实施例 23 的工序 (23-2) 中制造的含有正辛基三乙酰氧基锡的混合物的  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 光谱。

[0121] 图 7 表示本发明的实施例 23 的工序 (23-4) 中制造的含有 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的溶液的  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 光谱。

[0122] 符号说明

[0123] 101,107... 蒸馏塔;102... 塔型反应器;103,106... 薄膜蒸发装置;104... 高压釜;105... 除炭槽;111,112,117... 重沸器;121,123,126,127... 冷凝器;1,9... 供给管线;2,4,5,6,7,8,10,11,12,13,14... 输送管线;3,15... 回收管线;16... 抽出管线;17... 供料管线

### 具体实施方式

[0124] 下面对本发明的具体实施方式(以下称为“本实施方式”)进行详细说明。需要说明的是,本发明并不限于下述的实施方式,实施时可在其要点的范围内进行各种变化。

[0125] 首先对本实施方式使用的化合物进行说明。

[0126] <二烷基锡催化剂>

[0127] 本实施方式中,术语“二烷基锡化合物”和“二烷基锡催化剂”以及本实施方式所称的术语“二烷基锡”是指 1 个锡原子上结合有 2 个烷基的有机锡化合物。

[0128] 本实施方式中的二烷基锡催化剂是指在酯化合物的制造中表现出催化作用且 1 个锡原子上结合有 2 个烷基的有机锡化合物。

[0129] 作为该二烷基锡催化剂的例子,可以举出从选自由下式 (18) 表示的二烷基锡化合物和下式 (19) 表示的四烷基二锡氧烷化合物组成的组中的至少一种化合物选出的化合物。

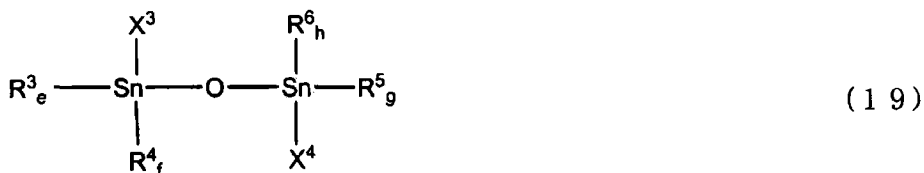
[0130]



[0131] (式 (18) 中,  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷

基;  $X^1$  和  $X^2$  相互独立地表示选自烷氧基、酰氧基和卤原子组成的组中的至少一种取代基;  $a$  和  $b$  均是  $0 \sim 2$  的整数, 且  $a+b = 2$ ;  $c$  和  $d$  均是  $0 \sim 2$  的整数, 且  $c+d = 2$ 。)

[0132]



[0133] (式 (19) 中,  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为  $1 \sim 12$  的烷基;  $X^3$  和  $X^4$  表示选自烷氧基、酰氧基和卤原子组成的组中的至少一种取代基;  $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$  均是  $0 \sim 2$  的整数, 且  $e+f = 2$ ,  $g+h = 2$ 。)

[0134] 作为本实施方式中的式 (18) 表示的二烷基锡催化剂的  $R^1$  和  $R^2$ 、以及式 (19) 表示的四烷基二锡氧烷化合物的  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  的例子, 可以举出属于脂肪族烷基且构成该基团的碳原子数是选自  $1 \sim 12$  的整数的数的烷基, 例如甲基、乙基、丙基 (各异构体)、丁基 (各异构体)、戊基 (各异构体)、己基 (各异构体)、庚基 (各异构体)、辛基 (各异构体)、壬基 (各异构体)、癸基 (各异构体)、十二烷基 (各异构体) 等。优选构成该基团的碳原子数为选自  $1 \sim 8$  的整数的数的直链状或支链状的烷基, 也可以使用构成该基团的碳原子数为上述范围以外的烷基的二烷基锡催化剂, 但是此时存在流动性变差或损害生产率的情况。从工业生产时的容易获得性考虑, 更优选正丁基、正辛基。

[0135] 作为本实施方式中的式 (18) 表示的二烷基锡催化剂的  $X^1$  和  $X^2$ 、以及式 (19) 表示的四烷基二锡氧烷化合物的  $X^3$  和  $X^4$ , 其表示选自烷氧基、酰氧基和卤原子组成的组中的至少一种取代基, 该基团是烷氧基和 / 或酰氧基的情况下, 优选构成该基团的碳原子数是选自  $0 \sim 12$  的整数的数。作为这样的例子, 可以举出甲氧基、乙氧基、丙氧基 (各异构体)、丁氧基 (各异构体)、戊氧基 (各异构体)、己氧基 (各异构体)、庚氧基 (各异构体)、辛氧基 (各异构体)、壬氧基 (各异构体)、癸氧基 (各异构体) 等由直链状或支链状的饱和烷基和氧原子构成的烷氧基; 乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、戊酰氧基、月桂酰氧基等由直链状或支链状的饱和烷基和羰基以及氧原子构成的酰氧基; 氯基、溴基等卤原子。考虑到流动性、溶解性, 并考虑到要用作制造碳酸酯的催化剂, 优选的实例是碳原子数为  $4 \sim 6$  的烷氧基。

[0136] 作为式 (18) 表示的二烷基锡催化剂的例子, 可以举出二甲基-二甲氧基锡、二甲基-二乙氧基锡、二甲基-二丙氧基锡 (各异构体)、二甲基-二丁氧基锡 (各异构体)、二甲基-二戊氧基锡 (各异构体)、二甲基-二己氧基锡 (各异构体)、二甲基-二庚氧基锡 (各异构体)、二甲基-二辛氧基锡 (各异构体)、二甲基-二壬氧基锡 (各异构体)、二甲基-二癸氧基锡 (各异构体)、二丁基-二甲氧基锡 (各异构体)、二丁基-二乙氧基锡 (各异构体)、二丁基-二丙氧基锡 (各异构体)、二丁基-二丁氧基锡 (各异构体)、二丁基-二戊氧基锡 (各异构体)、二丁基-二己氧基锡 (各异构体)、二丁基-二庚氧基锡 (各异构体)、二丁基-二辛氧基锡 (各异构体)、二丁基-二壬氧基锡 (各异构体)、二丁基-二癸氧基锡 (各异构体)、二辛基-二甲氧基锡 (各异构体)、二辛基-二乙氧基锡 (各异构体)、二辛基-二丙氧基锡 (各异构体)、二辛基-二丁氧基锡 (各异构体)、二辛基-二戊氧基锡 (各异构体)、二辛基-二己氧基锡 (各异构体)、二辛基-二庚氧基锡 (各异构体)、二辛

基-二辛氧基锡(各异构体)、二辛基-二壬氧基锡(各异构体)、二辛基-二癸氧基锡(各异构体)等二烷基-二烷氧基锡;二甲基-二乙酰氧基锡、二甲基-二丙酰氧基锡(各异构体)、二甲基-二丁酰氧基锡(各异构体)、二甲基-二戊酰氧基锡(各异构体)、二甲基-二月桂酰氧基锡(各异构体)、二丁基-二乙酰氧基锡(各异构体)、二丁基-二丙酰氧基锡(各异构体)、二丁基-二丁酰氧基锡(各异构体)、二丁基-二戊酰氧基锡(各异构体)、二丁基-二月桂酰氧基锡(各异构体)、二辛基-二乙酰氧基锡(各异构体)、二辛基-二丙酰氧基锡(各异构体)、二辛基-二丁酰氧基锡(各异构体)、二辛基-二戊酰氧基锡(各异构体)、二辛基-二月桂酰氧基锡(各异构体)等二烷基-二酰氧基锡;二甲基-二氯化锡、二甲基-二溴化锡、二丁基-二氯化锡(各异构体)、二丁基-二溴化锡(各异构体)、二辛基-二氯化锡(各异构体)、二辛基-二溴化锡(各异构体)等二烷基-二卤化锡等。

[0137] 这些之中,优选二甲基-二甲氧基锡、二甲基-二乙氧基锡、二甲基-二丙氧基锡(各异构体)、二甲基-二丁氧基锡(各异构体)、二甲基-二戊氧基锡(各异构体)、二甲基-二己氧基锡(各异构体)、二甲基-二庚氧基锡(各异构体)、二甲基-二辛氧基锡(各异构体)、二甲基-二壬氧基锡(各异构体)、二甲基-二癸氧基锡(各异构体)、二丁基-二甲氧基锡(各异构体)、二丁基-二乙氧基锡(各异构体)、二丁基-二丙氧基锡(各异构体)、二丁基-二丁氧基锡(各异构体)、二丁基-二戊氧基锡(各异构体)、二丁基-二己氧基锡(各异构体)、二丁基-二庚氧基锡(各异构体)、二丁基-二辛氧基锡(各异构体)、二丁基-二壬氧基锡(各异构体)、二丁基-二癸氧基锡(各异构体)、二辛基-二甲氧基锡(各异构体)、二辛基-二乙氧基锡(各异构体)、二辛基-二丙氧基锡(各异构体)、二辛基-二丁氧基锡(各异构体)、二辛基-二戊氧基锡(各异构体)、二辛基-二己氧基锡(各异构体)、二辛基-二庚氧基锡(各异构体)、二辛基-二辛氧基锡(各异构体)、二辛基-二壬氧基锡(各异构体)、二辛基-二癸氧基锡(各异构体)等二烷基锡二醇盐,其中更优选二丁基-二丙氧基锡(各异构体)、二丁基-二丁氧基锡(各异构体)、二丁基-二戊氧基锡(各异构体)、二丁基-二己氧基锡(各异构体)、二丁基-二庚氧基锡(各异构体)、二辛基-二丙氧基锡(各异构体)、二辛基-二丁氧基锡(各异构体)、二辛基-二戊氧基锡(各异构体)、二辛基-二己氧基锡(各异构体)、二辛基-二庚氧基锡(各异构体)等二烷基-二烷氧基锡,进一步优选二丁基-二丁氧基锡(各异构体)、二丁基-二戊氧基锡(各异构体)、二丁基-二己氧基锡(各异构体)、二丁基-二庚氧基锡(各异构体)、二丁基-二辛氧基锡(各异构体)、二辛基-二丁氧基锡(各异构体)、二辛基-二戊氧基锡(各异构体)、二辛基-二己氧基锡(各异构体)、二辛基-二庚氧基锡(各异构体)、二辛基-二辛氧基锡(各异构体)。

[0138] 上述式(18)表示的二烷基锡催化剂给出的是单体结构,但也可以是多聚体结构或缔合体。

[0139] 作为上述式(19)表示的四烷基二烷氧基二锡氧烷的例子,可以举出1,1,3,3-四甲基-1,3-二甲氧基二锡氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙氧基二锡氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二丙氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二丁氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二戊氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二己氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二庚氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二辛氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二壬氧基二

锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二癸氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二甲氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二乙氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二丙氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二丁氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二戊氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二己氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二庚氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二辛氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二壬氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二癸氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二甲氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二乙氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二丙氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二丁氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二戊氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二己氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二庚氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二辛氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二壬氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二癸氧基二锡氧烷(各异构体)等 1,1,3,3-四烷基-1,3-二烷氧基-二锡氧烷;1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二丙酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二丁酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二戊酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二月桂酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二丙酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二丁酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二戊酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二月桂酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二丙酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二丁酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二戊酰氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二月桂酰氧基二锡氧烷(各异构体)等 1,1,3,3-四烷基-1,3-二酰氧基二锡氧烷;1,1,3,3-四甲基-1,3-二氯二锡氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二溴二锡氧烷、1,1,3,3-四丁基-1,3-二氯二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二溴二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二氯二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二溴二锡氧烷(各异构体)等 1,1,3,3-四烷基-1,3-二卤化二锡氧烷。

[0140] 这些之中,更优选 1,1,3,3-四甲基-1,3-二甲氧基二锡氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙氧基二锡氧烷、1,1,3,3-四甲基-1,3-二丙氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二丁氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二戊氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二己氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二庚氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二辛氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二壬氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四甲基-1,3-二癸氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二甲氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二乙氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二丙氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二丁氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二戊氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二己氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二庚氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,

3-二辛氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二壬氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二癸氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二甲氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二乙氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二丙氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二丁氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二戊氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二己氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二庚氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二辛氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二壬氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二癸氧基二锡氧烷(各异构体)等1,1,3,3-四烷基-1,3-二烷氧基-二锡氧烷,其中进一步优选1,1,3,3-四丁基-1,3-二丁氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二戊氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二己氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二庚氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四丁基-1,3-二辛氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二丁氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二戊氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二己氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二庚氧基二锡氧烷(各异构体)、1,1,3,3-四辛基-1,3-二辛氧基二锡氧烷(各异构体)。

[0141] 上述式(19)表示的四烷基二烷氧基二锡氧烷给出的是单体结构,但也可以是多聚体结构或缩合体。

[0142] 通常有机锡化合物容易形成缩合结构,例如已知二烷基二烷氧基锡有时形成二聚物结构存在,四烷基二烷氧基二锡氧烷有时2分子或3分子缩合形成阶梯结构存在,这样的缩合状态发生变化的情况下,用单体结构来表示化合物对本领域技术人员来说是常见的,能够容易地理解。

[0143] 另外,上述所示的二烷基锡醇盐化合物可以是单一物也可以是两种以上的混合物。

[0144] 这样的二烷基锡催化剂可以使用市售的物质,也可以根据公知的方法(例如美国专利第5545600号所记载的方法)使有机锡氧化物与选自由醇、羧酸、酸酐和卤化氢组成的组中的至少1种化合物反应,并在产生水时从反应液中除去含有产生的水的成分,由此来制造二烷基锡催化剂。

[0145] 该二烷基锡催化剂的制造方法中,作为有机锡氧化物,优选使用下式(20)所示的二烷基锡氧化物。

[0146]



[0147] (式(20)中,  $\text{R}^{14}$  和  $\text{R}^{15}$  相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为1~12的烷基。)

[0148] 作为  $\text{R}^{14}$  和  $\text{R}^{15}$  的例子,可以举出甲基、乙基、丙基(各异构体)、丁基(各异构体)、戊基(各异构体)、己基(各异构体)、庚基(各异构体)、辛基(各异构体)、壬基(各异构体)、癸基(各异构体)、十一烷基(各异构体)、十二烷基(各异构体)等碳原子数为1~

12 的属于脂肪族烃基的烷基。更优选碳原子数为 1 ~ 8 的直链状或支链状的饱和烷基,进一步优选正丁基、正辛基。

[0149] 作为用于与该有机锡氧化物反应的化合物,可以举出:构成该醇的碳原子的数量为选自 1 ~ 12 的整数的数的醇,例如甲醇、乙醇、丙醇(各异构体)、丁醇(各异构体)、戊醇(各异构体)、己醇(各异构体)、庚醇(各异构体)、辛醇(各异构体)、壬醇(各异构体)、癸醇(各异构体)等醇;构成该羧酸的碳原子的数量为选自 1 ~ 12 的整数的数的羧酸,例如甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、2-甲基丁酸、特戊酸、己酸、异己酸、2-乙基丁酸、2,2-二甲基丁酸、庚酸(各异构体)、辛酸(各异构体)、壬酸(各异构体)、癸酸(各异构体)、十一酸(各异构体)、十二酸(各异构体)等羧酸;构成该酸酐的碳原子的数量为选自 3 ~ 25 的整数的数的酸酐,例如乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、异丁酸酐、戊酸酐、异戊酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、丙酸酐等酸酐;碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯(各异构体)、碳酸二丁酯(各异构体)、碳酸二戊酯(各异构体)、碳酸二己酯(各异构体)、碳酸二庚酯(各异构体)、碳酸二辛酯(各异构体)等碳酸酯;氯化氢、溴化氢等卤化氢。

[0150] 反应条件根据用于反应的化合物而有所不同,用于反应的化合物是醇和/或羧酸的情况下,醇和/或羧酸与该有机锡氧化物的化学计量比为 2 倍 ~ 1000 倍的范围,据推测反应为可逆反应,所以优选醇量相对于该有机锡氧化物过剩,但考虑到反应器的大小时,优选为该有机锡氧化物的 2 倍 ~ 100 倍,进一步优选为 5 倍 ~ 50 倍。如上所述,反应是可逆反应,优选一边除去生成的水一边进行反应。除去水的方法可以采用公知的方法。作为这样的除去水的方法的例子,可以举出利用膜分离、脱水剂、蒸馏的方法。膜分离可以举出例如基于利用中空纤维的渗透蒸发的方法,作为脱水剂,有机脱水剂或无机脱水剂均是可以使用的。作为有机脱水剂的例子,可以举出缩醛化合物、缩酮化合物、原酸酯化合物等,作为无机脱水剂的例子,可以优选使用分子筛等。利用蒸馏的方法中,优选使用上述用于反应的醇之中常压下沸点比水高的醇和/或羧酸,一边将反应生成的水作为气相成分抽出到体系外一边进行反应。反应温度通常为常温(20℃) ~ 350℃(用于反应的化合物是醇的情况下,例如是 80℃ ~ 180℃),为了提高反应速度,优选反应温度高,另一方面,由于高温下有时还发生分解等不理想的反应,收率降低,所以优选在 100℃ ~ 160℃ 的范围进行反应。为了保持反应温度恒定,可以在上述反应器上设置公知的冷却装置、加热装置。另外,反应压力因使用的化合物的种类、反应温度等而有所不同,可以是减压、常压或加压,通常在 20Pa ~  $1 \times 10^6$ Pa 的范围进行。对反应时间(连续法的情况下是停留时间)没有特别限制,通常为 0.001 小时 ~ 50 小时,优选 0.01 小时 ~ 10 小时,更优选为 0.1 小时 ~ 2 小时。本实施方式中,不必一定使用反应溶剂,但出于使反应操作容易等目的,可以使用例如醚类、脂肪族烃类、芳香族烃类等适当的惰性溶剂作为反应溶剂。反应器也可以使用公知的槽型反应器、塔型反应器、蒸馏塔,反应器和管线的材质只要不对起始物质和反应物质有不良影响,可以是公知的任意材质,由于成本低而优选使用 SUS304、SUS316、SUS316L 等材质。

[0151] 用于反应的化合物是酸酐、碳酸酯的情况下,该反应不是有水生成的反应,所以无需上述那样的脱水剂,但进行反应时,其他条件可以与上述使用醇和/或羧酸的情况下的条件相同。

[0152] 用于反应的化合物是卤化氢的情况下,该反应也是有水生成的反应,优选一边将生成的水除去一边实施反应。作为卤化氢,可以使用气态的卤化氢,也可以制成水溶液,使

用卤化氢水溶液。可以在反应条件、反应温度与上述使用醇和 / 或羧酸时相同的条件下进行反应。

[0153] < 酯化合物 >

[0154] 本实施方式中的二烷基锡催化剂是在制造酯化合物时具有催化作用的有机锡化合物,本实施方式所称的术语“酯化合物”是羧酸酯、氨基甲酸酯、异氰酸酯、碳酸酯。

[0155] 作为羧酸酯,可以举出乙酸乙酯、乙酸丙酯(各异构体)、乙酸丁酯(各异构体)、乙酸戊酯(各异构体)、乙酸己酯(各异构体)、乙酸十六烷酯、乙酸乙烯酯、乙酸 2-乙基丁酯、乙酸 2-乙基己酯、乙酸 2-羟基乙酯、乙酸 2-甲氧基乙酯、二乙酸甲二酯、二乙酸乙二酯、甘油二乙酸酯、甘油三乙酸酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、丁酸异戊酯、丁酸乙烯酯、己酸乙酯、己酸乙烯酯、庚酸乙酯、辛酸乙酯、壬酸乙酯等脂肪族羧酸酯;苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸二乙酯、苯甲酸苄酯、二苯甲酸乙二酯、邻苯二甲酸二乙酯等芳香族羧酸酯。

[0156] 作为氨基甲酸酯,可以举出 N-甲基氨基甲酸乙酯、N,N'-亚乙基二氨基甲酸二乙酯、N-乙酰基氨基甲酸乙酯、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸二甲酯、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸二乙酯、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸二丁酯(各异构体)、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸二戊酯(各异构体)、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸二己酯(各异构体)、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸二辛酯(各异构体)、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸二癸酯(各异构体)、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸二苯酯(各异构体)、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸二(甲基苯基)酯(各异构体)、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸二(乙基苯基)酯、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸-双(二甲基苯基)酯(各异构体)、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸-双(二丁基苯基)酯(各异构体)、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸-双(二戊基苯基)酯(各异构体)、N,N'-己烷二基-双氨基甲酸-双(二辛基苯基)酯(各异构体)等氨基甲酸酯。

[0157] 作为异氰酸酯,可以举出异氰酸乙酯、异氰酸丙酯(各异构体)、异氰酸丁酯(各异构体)、异氰酸戊酯(各异构体)、异氰酸己酯(各异构体)、异氰酸庚酯(各异构体)、异氰酸辛酯(各异构体)、异氰酸壬酯(各异构体)、异氰酸癸酯(各异构体)、异氰酸苯酯、异氰酸甲基苯酯(各异构体)、异氰酸乙基苯酯(各异构体)、异氰酸丁基苯酯(各异构体)、异氰酸戊基苯酯(各异构体)、异氰酸己基苯酯(各异构体)、异氰酸二甲基苯酯(各异构体)、异氰酸二乙基苯酯(各异构体)、异氰酸二丁基苯酯(各异构体)、异氰酸萘酯(各异构体)、六亚甲基二异氰酸酯等异氰酸酯。

[0158] 作为碳酸酯,可以举出碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸丙酯(各异构体)、碳酸丁酯(各异构体)、碳酸二戊酯(各异构体)、碳酸二己酯(各异构体)、碳酸二戊酯(各异构体)、碳酸二辛酯(各异构体)、碳酸二壬酯(各异构体)等脂肪族碳酸酯;碳酸二苯酯、碳酸二(甲基苯基)酯(各异构体)、碳酸二(乙基苯基)酯、碳酸二(丁基苯基)酯(各异构体)等芳香族碳酸酯。

[0159] 这些酯化合物中,优选碳酸酯。

[0160] 另外,作为本实施方式中的二烷基锡催化剂的失活体组合物,优选使用在由二氧化碳和二烷基锡催化剂制造碳酸酯的过程中生成的二烷基锡催化剂的失活体组合物。

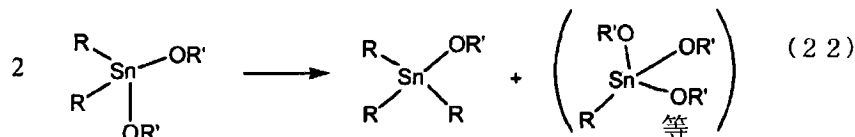
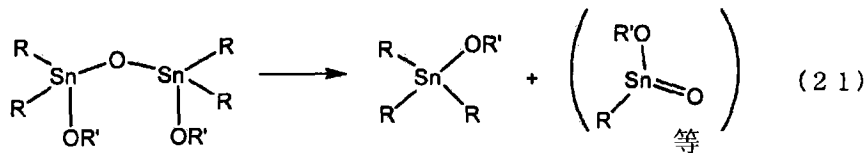
[0161] < 失活体 >

[0162] 本说明书中,使用与上述的二烷基锡催化剂相关的“二烷基锡催化剂的失活体”一词,下面对其进行说明。

[0163] 本实施方式中的二烷基锡催化剂的失活体是由上述的二烷基锡催化剂生成的有机锡化合物,且具有不同于该二烷基锡催化剂的结构,与二烷基锡催化剂相比,其在该酯化化合物的制造中的催化作用降低了。

[0164] 该二烷基锡催化剂的失活体优选是二烷基锡催化剂的热失活体。大多情况下,这样的二烷基锡催化剂的失活体中锡原子上结合的烷基的数量是在 0 个、1 个、3 个、4 个中任意变化的。即,如上述定义那样,二烷基锡催化剂中结合在 1 个锡原子上的烷基为 2 个,失活体是来源于二烷基锡催化剂的有机锡化合物,其中结合在 1 个锡原子上的烷基的数量与二烷基锡催化剂的不同。例如该催化剂是四烷基二烷氧基二锡氧烷的情况下,推测二烷基锡催化剂的失活体是经下式 (21) 所示歧化反应生成的,该催化剂是二烷基锡二醇盐的情况下,推测二烷基锡催化剂的失活体是经下式 (22) 生成的。

[0165]



[0166] (式 (21)、(22) 中,R 和 R' 相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基。)

[0167] 确定全部的二烷基锡催化剂的失活体的结构是困难的,但该失活体的至少一种是下述所示的三烷基锡化合物。例如,下式 (23) 表示的三烷基锡化合物属于失活的二烷基锡催化剂,以化学计量比计,大多情况下,生成的该失活体中大约一半是下式 (23) 表示的三烷基锡化合物。本实施方式所称的三烷基锡化合物是锡原子上结合有 3 个烷基的有机锡化合物,并且该烷基是来源于二烷基锡催化剂的烷基。

[0168]



[0169] (式 (23) 中,R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>、X 是来源于二烷基锡催化剂的基团,R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup> 是选自 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 的基团,X 是选自 X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、X<sup>4</sup> 的基团。)

[0170] 作为这样的三烷基锡化合物的例子,可以举出三甲基-甲氧基锡、三甲基-乙氧基锡、三甲基-丙氧基锡(各异构体)、三甲基-丁氧基锡(各异构体)、三甲基-戊氧基锡(各异构体)、三甲基-己氧基锡(各异构体)、三甲基-庚氧基锡(各异构体)、三甲基-辛氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-甲氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-乙氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-丙氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-丁氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-戊氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-己氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-庚氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-辛氧基锡(各异构体)、丁基-二



基-庚氧基锡(各异构体)、辛基-二丙基-辛氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-甲氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-乙氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-丙氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-丁氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-戊氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-己氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-庚氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-辛氧基锡(各异构体)、辛基-二丁基-甲氧基锡(各异构体)、辛基-二丁基-乙氧基锡(各异构体)、辛基-二丁基-丙氧基锡(各异构体)、辛基-二丁基-丁氧基锡(各异构体)、辛基-二丁基-戊氧基锡(各异构体)、辛基-二丁基-己氧基锡(各异构体)、辛基-二丁基-庚氧基锡(各异构体)、辛基-二丁基-辛氧基锡(各异构体)、二辛基-丁基-甲氧基锡(各异构体)、二辛基-丁基-乙氧基锡(各异构体)、二辛基-丁基-丙氧基锡(各异构体)、二辛基-丁基-丁氧基锡(各异构体)、二辛基-丁基-戊氧基锡(各异构体)、二辛基-丁基-己氧基锡(各异构体)、二辛基-丁基-庚氧基锡(各异构体)、二辛基-丁基-辛氧基锡(各异构体)、三辛基-甲氧基锡(各异构体)、三辛基-乙氧基锡、三辛基-丙氧基锡(各异构体)、三辛基-丁氧基锡(各异构体)、三辛基-戊氧基锡(各异构体)、三辛基-己氧基锡(各异构体)、三辛基-庚氧基锡(各异构体)、三辛基-辛氧基锡(各异构体)等三烷基-烷氧基锡;三甲基-乙酰氧基锡、三甲基-丙酰氧基锡(各异构体)、三甲基-丁酰氧基锡(各异构体)、三甲基-戊酰氧基锡(各异构体)、三甲基-月桂酰氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-乙酰氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-丙酰氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-丁酰氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-戊酰氧基锡(各异构体)、丁基-二甲基-月桂酰氧基锡(各异构体)、二丁基-甲基-乙酰氧基锡(各异构体)、二丁基-甲基-丙酰氧基锡(各异构体)、二丁基-甲基-丁酰氧基锡(各异构体)、二丁基-甲基-戊酰氧基锡(各异构体)、二丁基-甲基-月桂酰氧基锡(各异构体)、丁基-二乙基-乙酰氧基锡(各异构体)、丁基-二乙基-丙酰氧基锡(各异构体)、丁基-二乙基-丁酰氧基锡(各异构体)、丁基-二乙基-戊酰氧基锡(各异构体)、丁基-二乙基-月桂酰氧基锡(各异构体)、二丁基-乙基-乙酰氧基锡(各异构体)、二丁基-乙基-丙酰氧基锡(各异构体)、二丁基-乙基-丁酰氧基锡(各异构体)、二丁基-乙基-戊酰氧基锡(各异构体)、二丁基-乙基-月桂酰氧基锡(各异构体)、丁基-二丙基-乙酰氧基锡(各异构体)、丁基-二丙基-丙酰氧基锡(各异构体)、丁基-二丙基-丁酰氧基锡(各异构体)、丁基-二丙基-戊酰氧基锡(各异构体)、丁基-二丙基-月桂酰氧基锡(各异构体)、二丁基-丙基-乙酰氧基锡(各异构体)、二丁基-丙基-丙酰氧基锡(各异构体)、二丁基-丙基-丁酰氧基锡(各异构体)、二丁基-丙基-戊酰氧基锡(各异构体)、二丁基-丙基-月桂酰氧基锡(各异构体)、三丁基-乙酰氧基锡(各异构体)、三丁基-丙酰氧基锡(各异构体)、三丁基-丁酰氧基锡(各异构体)、三丁基-戊酰氧基锡(各异构体)、三丁基-月桂酰氧基锡(各异构体)、辛基-二甲基-乙酰氧基锡(各异构体)、辛基-二甲基-丙酰氧基锡、辛基-二甲基-丁酰氧基锡(各异构体)、辛基-二甲基-戊酰氧基锡(各异构体)、辛基-二甲基-月桂酰氧基锡(各异构体)、二辛基-甲基-乙酰氧基锡(各异构体)、二辛基-甲基-丙酰氧基锡(各异构体)、二辛基-甲基-丁酰氧基锡(各异构体)、二辛基-甲基-戊酰氧基锡(各异构体)、二辛基-甲基-月桂酰氧基锡(各异构体)、辛基-二乙基-乙酰氧基锡、辛基-二乙基-丙酰氧基锡(各异构体)、辛基-二乙基-丁酰氧基锡(各异构体)、辛基-二乙基-戊酰氧基锡(各异构体)、辛基-二

乙基-月桂酰氧基锡(各异构体)、二辛基-乙基-乙酰氧基锡(各异构体)、二辛基-乙基-丙酰氧基锡(各异构体)、二辛基-乙基-丁酰氧基锡(各异构体)、二辛基-乙基-戊酰氧基锡(各异构体)、二辛基-乙基-月桂酰氧基锡(各异构体)、辛基-二丙基-乙酰氧基锡(各异构体)、辛基-二丙基-丙酰氧基锡(各异构体)、辛基-二丙基-丁酰氧基锡(各异构体)、辛基-二丙基-戊酰氧基锡(各异构体)、辛基-二丙基-月桂酰氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-乙酰氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-丙酰氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-丁酰氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-戊酰氧基锡(各异构体)、二辛基-丙基-月桂酰氧基锡(各异构体)、三辛基-乙酰氧基锡(各异构体)、三辛基-丙酰氧基锡(各异构体)、三辛基-丁酰氧基锡(各异构体)、三辛基-戊酰氧基锡(各异构体)、三辛基-月桂酰氧基锡(各异构体)等三烷基-酰氧基锡;三甲基氯化锡、三甲基溴化锡、丁基-二甲基溴化锡、丁基-二甲基氯化锡(各异构体)、二丁基-甲基氯化锡(各异构体)、二丁基-甲基溴化锡(各异构体)、丁基二乙基氯化锡(各异构体)、丁基二乙基溴化锡(各异构体)、二丁基-乙基氯化锡(各异构体)、二丁基-乙基溴化锡(各异构体)、丁基-二丙基氯化锡(各异构体)、丁基-二丙基溴化锡(各异构体)、二丁基-丙基氯化锡(各异构体)、二丁基-丙基溴化锡(各异构体)、三丁基氯化锡(各异构体)、三丁基溴化锡(各异构体)、辛基-二甲基氯化锡(各异构体)、辛基-二甲基溴化锡(各异构体)、二辛基-甲基氯化锡(各异构体)、二辛基-甲基溴化锡(各异构体)、辛基-二乙基氯化锡(各异构体)、辛基-二乙基溴化锡(各异构体)、二辛基-乙基氯化锡(各异构体)、二辛基-乙基溴化锡(各异构体)、辛基-二丙基氯化锡(各异构体)、辛基-二丙基溴化锡(各异构体)、二辛基-丙基氯化锡(各异构体)、二辛基-丙基溴化锡(各异构体)、三辛基氯化锡(各异构体)、三辛基溴化锡(各异构体)等卤化三烷基锡等。

[0171] 除了上述式(23)表示的三烷基锡化合物之外,二烷基锡催化剂的失活体中还含有结构不能确定的高沸点(例如50Pa下为250℃以上)的锡成分。这种结构不能确定的高沸点锡成分的 $^{119}\text{Sn}$ -NMR具有有特征的化学位移。即,在氘代氯仿溶液中用 $^{119}\text{Sn}$ -NMR进行分析时,二烷基锡催化剂的失活体的至少一种是含有在-220ppm~-610ppm(以四甲基锡为标准)显示出化学位移的锡原子的有机锡化合物。即,二烷基锡催化剂的失活体是三烷基锡化合物(此处所称的三烷基锡化合物是锡原子上结合有3个烷基的有机锡化合物,且该烷基是来源于二烷基锡催化剂的烷基)和含有利用 $^{119}\text{Sn}$ -NMR进行分析(在氘代氯仿溶液中,以四甲基锡为标准)时在-220ppm~-610ppm显示出化学位移的锡原子的有机锡化合物。

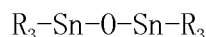
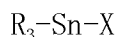
[0172] 式(7)和/或式(8)表示的二烷基锡催化剂含有用 $^{119}\text{Sn}$ -NMR进行分析(在氘代氯仿溶液中,以四甲基锡为标准)时在200ppm~-200ppm显示出化学位移的锡原子,而二烷基锡催化剂发生变性而失活的结果是检测到了具有在上述范围(-220ppm~-610ppm)显示出化学位移的锡原子的锡成分。大多数情况下,失活体组合物在该-220ppm~-610ppm的范围具有两个以上的信号,所以推测,失活体组合物中不仅仅是式(21)和/或式(22)中所示的单烷基烷氧基氧化锡、单烷基三烷氧基锡,多数情况下还含有其他结构。虽然如上所述失活体组合物含有结构不明的化合物,但是令人惊喜地发现,采用本实施方式的方法时,能够制造二烷基锡化合物,从而完成了本发明。

[0173] 如上所述,含有 $^{119}\text{Sn}$ -NMR中具有有特征的化学位移的锡原子的二烷基锡催化剂的失活体的具体结构不明。另一方面,如上所述,失活体中含有三烷基锡化合物,所以考虑到

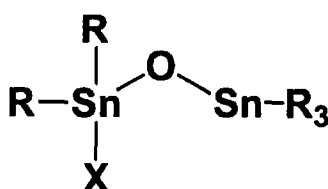
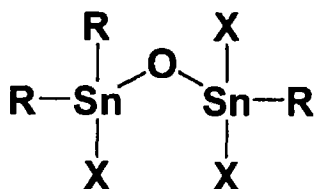
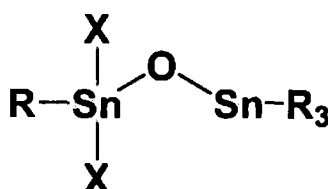
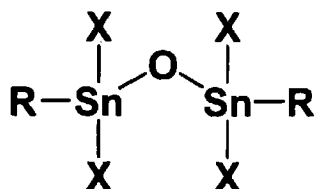
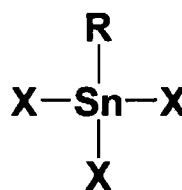
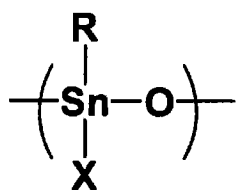
烷基的平衡,可以推定失活体中含有式 (21) 和 / 或式 (22) 中所示的那样的化合物例如单烷基锡化合物。此处,单烷基锡化合物是 1 个锡原子上结合有 1 个来源于二烷基锡催化剂的烷基的有机锡化合物。作为单烷基锡化合物,可以举出甲基-甲氧基氧化锡、甲基-乙氧基氧化锡、甲基-丙氧基氧化锡(各异构体)、甲基-丁氧基氧化锡(各异构体)、甲基-戊氧基氧化锡(各异构体)、甲基-己氧基氧化锡(各异构体)、甲基-庚氧基氧化锡(各异构体)、甲基-辛氧基氧化锡(各异构体)、丁基-甲氧基氧化锡(各异构体)、丁基-乙氧基氧化锡(各异构体)、丁基-丙氧基氧化锡(各异构体)、丁基-丁氧基氧化锡(各异构体)、丁基-戊氧基氧化锡(各异构体)、丁基-己氧基氧化锡(各异构体)、丁基-庚氧基氧化锡(各异构体)、丁基-辛氧基氧化锡(各异构体)、辛基-甲氧基氧化锡(各异构体)、辛基-乙氧基氧化锡(各异构体)、辛基-丙氧基氧化锡(各异构体)、辛基-丁氧基氧化锡(各异构体)、辛基-戊氧基氧化锡(各异构体)、辛基-己氧基氧化锡(各异构体)、辛基-庚氧基氧化锡(各异构体)、辛基-辛氧基氧化锡(各异构体)等单烷基烷氧基氧化锡;甲基-三甲氧基锡、甲基-三乙氧基锡、甲基-三丙氧基锡(各异构体)、甲基-三丁氧基锡(各异构体)、甲基-三戊氧基锡(各异构体)、甲基-三己氧基锡(各异构体)、甲基-三庚氧基锡(各异构体)、甲基-三辛氧基锡(各异构体)、丁基-三甲氧基锡(各异构体)、丁基-三乙氧基锡(各异构体)、丁基-三丙氧基锡(各异构体)、丁基-三丁氧基锡(各异构体)、丁基-三戊氧基锡(各异构体)、丁基-三己氧基锡(各异构体)、丁基-三庚氧基锡(各异构体)、丁基-三辛氧基锡(各异构体)、辛基-三甲氧基锡(各异构体)、辛基-三乙氧基锡(各异构体)、辛基-三丙氧基锡(各异构体)、辛基-三丁氧基锡(各异构体)、辛基-三戊氧基锡(各异构体)、辛基-三己氧基锡(各异构体)、辛基-三庚氧基锡(各异构体)、辛基-三辛氧基锡(各异构体)等单烷基-三烷氧基锡;甲基-乙酰氧基氧化锡、甲基-丙酰氧基氧化锡(各异构体)、甲基-丁酰氧基氧化锡(各异构体)、甲基-戊酰氧基氧化锡(各异构体)、甲基-月桂酰氧基氧化锡(各异构体)、丁基-乙酰氧基氧化锡、丁基-丙酰氧基氧化锡(各异构体)、丁基-丁酰氧基氧化锡(各异构体)、丁基-戊酰氧基氧化锡(各异构体)、丁基-月桂酰氧基氧化锡(各异构体)、辛基-乙酰氧基氧化锡(各异构体)、辛基-丙酰氧基氧化锡(各异构体)、辛基-丁酰氧基氧化锡(各异构体)、辛基-戊酰氧基氧化锡(各异构体)、辛基-月桂酰氧基氧化锡(各异构体)等单烷基-酰氧基氧化锡;甲基-三乙酰氧基锡、甲基-三丙酰氧基锡(各异构体)、甲基-三丁酰氧基锡(各异构体)、甲基-三戊酰氧基锡(各异构体)、甲基-三月桂酰氧基锡(各异构体)、丁基-三乙酰氧基锡(各异构体)、丁基-三丙酰氧基锡(各异构体)、丁基-三丁酰氧基锡(各异构体)、丁基-三戊酰氧基锡(各异构体)、丁基-三月桂酰氧基锡(各异构体)、辛基-三乙酰氧基锡(各异构体)、辛基-三丙酰氧基锡(各异构体)、辛基-三丁酰氧基锡(各异构体)、辛基-三戊酰氧基锡(各异构体)、辛基-三月桂酰氧基锡(各异构体)等单烷基-三酰氧基锡;甲基氯化锡、甲基溴氧化锡、丁基氯化锡、丁基溴氧化锡、辛基氯化锡、辛基溴氧化锡等卤化单烷基氧化锡;等单烷基锡化合物等。

[0174] 可以容易地推定二烷基锡催化剂的失活体结构还包括上述例子以外的结构。另外,通过形成锡氧烷骨架,还可以形成由锡上结合有 2 个烷基的单元和锡上结合有 2 以外的整数个烷基的单元(失活体成分单元)构成的化合物。下面与上述例一同示出下述推定的失活体和 / 或含有失活体成分单元的失活体化合物结构。

[0175]



[0176]



[0177] (式中, R 和 X 是来源于二烷基锡催化剂的基团, R 是选自  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  的基团, X 是选自  $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$  的基团。)

[0178] 本实施方式所称的二烷基锡催化剂的失活体组合物是含有上述的失活体的组合物。即,其既可是由二烷基锡催化剂和该二烷基锡催化剂的失活体的混合物,亦可以是仅含失活体的组合物。另外,如上所述,还可以是失活体(即,1个锡原子上结合的烷基的数量与二烷基锡催化剂不同的、来源于二烷基锡催化剂的有机锡化合物)与1个锡原子上结合的烷基为2个的成分共价结合形成的成分。本实施方式可以优选使用的失活体组合物是该失活体蓄积和/或被浓缩的失活体组合物,以摩尔%表示,相对于二烷基锡催化剂的失活体组合物中含有的烷基锡化合物的锡原子的总摩尔数,烷基锡化合物的锡原子上结合的烷基的个数为2以外的失活体的含量为10mol%以上,优选为30mol%以上,进一步优选为50mol%以上。

[0179] 有时二烷基锡催化剂的失活体组合物中含有二烷基锡催化剂、四烷基锡、氧化锡( $SnO_2$ )等,但在不违反本发明的宗旨的程度上含有这些化合物是没有影响的。

[0180] 另外,还可以使用由二烷基锡催化剂的失活体组合物分离出含有三烷基锡化合物的组合物和含有具有用  $^{119}Sn$ -NMR 进行分析(在氘代氯仿溶液中,以四甲基锡为标准)时在  $-220ppm \sim -610ppm$  显示出化学位移的锡原子的化合物的组合物后的组合物,进行后述的烷基再分配反应和/或脱烷基反应。

[0181] 作为从二烷基锡催化剂的失活体组合物分离出含有三烷基锡化合物的组合物和含有具有用  $^{119}Sn$ -NMR 进行分析(在氘代氯仿溶液中,以四甲基锡为标准)时在  $-220ppm \sim -610ppm$  显示出化学位移的锡原子的化合物的组合物,可以采用选自蒸馏分离、提取分离、膜分离中的至少一种方法,其中优选使用蒸馏分离的方法。

[0182] <二烷基锡催化剂的失活体组合物>

[0183] 作为本实施方式使用的二烷基锡催化剂的失活体组合物,可以使用在使用二烷基锡催化剂制造碳酸酯的过程中得到的二烷基锡催化剂的失活体组合物,特别是在通过二烷基锡醇盐催化剂与二氧化碳的反应制造碳酸酯的过程中得到的含有二烷基锡醇盐催化剂的失活体的组合物。此处,二烷基锡醇盐催化剂是指上述的二烷基二烷氧基锡和/或四烷基二烷氧基二锡氧烷,优选使用从选自上述式(7)表示的二烷基锡化合物和上述式(8)表示的四烷基二锡氧烷化合物组成的组中的至少一种化合物中选出的化合物,其中,式(7)的 $X^1$ 和 $X^2$ 以及式(8)的 $X^3$ 和 $X^4$ 是烷氧基。下面举例说明这样制造碳酸酯的过程。

[0184] 首先,使二烷基锡二醇盐催化剂在常压~200MPa的压力范围接触以相对于二烷基锡二醇盐催化剂的化学计量比计为1~50的二氧化碳,形成二烷基锡二醇盐催化剂的二氧化碳加成体。接着,在20°C~300°C的温度范围,对二烷基锡二醇盐催化剂的二氧化碳加成体进行10分钟~500小时的热分解,得到含有碳酸酯、二烷基锡醇盐催化剂和二烷基锡醇盐催化剂的失活体的混合物。本实施方式中,可以将这样的含有碳酸酯、二烷基锡醇盐催化剂和二烷基锡醇盐催化剂的失活体的混合物用作二烷基锡催化剂的失活体组合物。另外,还可以将通过过滤、溶剂提取法、蒸馏、膜分离等方法从该混合物中除去了部分或全部碳酸酯而得到的含有碳酸酯、二烷基锡醇盐催化剂和二烷基锡醇盐催化剂的失活体的混合物用作二烷基锡催化剂的失活体组合物。

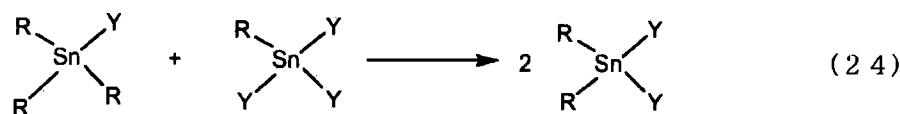
[0185] 另外,本发明人已公开的从在通过二烷基锡醇盐催化剂与二氧化碳的反应制造碳酸酯的过程中得到的二烷基锡催化剂的失活体组合物与碳酸酯反应制造的含有二烷基锡二醇盐的混合物(参见WO 2007/097388号公报)中回收二烷基锡二醇盐后剩余的部分也可用作本实施方式中的二烷基锡催化剂的失活体组合物。

[0186] < 烷基再分配反应 >

[0187] 下面对本实施方式中的烷基再分配反应进行说明。

[0188] 本实施方式中的烷基再分配反应是使结合在1个锡原子上的烷基数为2以外的不同的两种以上有机锡化合物反应,从而使结合在1个锡原子上的烷基数平均化的反应,该烷基再分配反应是可逆反应。具体的反应机理尚不明确,据推测,如下式(24)所示,1个锡原子上结合的烷基为3个的有机锡化合物与1个锡原子上结合的烷基为1个的有机锡化合物发生反应,从而生成1个锡原子上结合的烷基为2个的有机锡化合物。

[0189]



[0190] (式(24)中,R表示直链状或支链状的碳原子数为1~12的烷基,Y表示烷基以外的基团。)

[0191] 该烷基再分配反应通过对结合在1个锡原子上的烷基数为2以外的不同的两种以上有机锡化合物的混合物进行加热处理来进行。

[0192] 该加热处理优选在20°C~300°C的温度范围进行,欲加快反应的情况下或欲得到高浓度的二烷基体的情况下,为了使反应平衡偏向右侧,反应温度高是有利的,更优选为50°C~280°C,为了提高反应速度,优选加热处理温度高,但另一方面,高温下有时会引起分解等不理想的反应,有时收率会降低,所以进一步优选在80°C~260°C的温度范围进行反应。在低于20°C的温度进行反应时,有时反应时间变长,在高于300°C进行反应时,有时因

分解等有机锡化合物的改性导致二烷基锡化合物的收率降低。反应时间根据使用的化合物、加热处理温度而有所不同,通常设定反应温度等以使反应时间为 0.001 小时~50 小时、优选 0.01 小时~10 小时,考虑到工业生产率时,可以设定反应温度等以使反应时间为 0.1 小时~2 小时。关于反应的终点,可使用  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 等确定得到了所期望的二烷基锡化合物后结束反应。如后所述,推测本实施方式的烷基再分配反应是可逆反应,为了得到浓度高于起始体系的 1 个锡原子上结合的烷基为 2 个的锡化合物,对应温度测定使用的化合物的平衡浓度,在生成体系的浓度高于起始体系的温度区域实施反应,或者通过后述的方法,实施时变换取代基,使生成体系的二烷基锡化合物浓度变高。另外,在高温(例如  $150^\circ\text{C}$  以上)进行了加热处理的情况下,反应后需要花费时间冷却,有时二烷基锡化合物的收率会降低。这是因为,冷却过程中,反应体系向低温下的平衡浓度接近,因此优选经高温加热处理后快速进行冷却。反应液的冷却方法可以优选使用公知的方法,例如可以优选使用以盐水冷却的方法、向压力低于加热处理槽的反应器中闪蒸(フラッシュ)的方法等。

[0193] 该烷基再分配反应既可以在金属卤化物催化剂存在下进行也可以在不存在金属卤化物催化剂的条件下进行。作为金属卤化物催化剂的例子,可以举出氯化锡(II)、氯化汞(II)、氯化铅(II)、氟化汞(II)、氟化铅(II)、氟化锡(II)、碘化锡(II)、碘化铅(II)、碘化汞(II)、溴化锡(II)、溴化汞(II)、溴化铅(II)等,这些金属卤化物可以使用一种,也可以使用两种以上的混合物。这些金属卤化物可以以热处理中使用的溶液的 0.1 重量%~10 重量%的范围适宜地使用。

[0194] 该烷基再分配反应中不必使用溶剂,但基于提高流动性或者容易进行反应操作的目的,也可以使用溶剂。作为这样的溶剂,可以举出例如碳原子数为 5~16 的直链状、支链状、环状的烃;由碳原子数为 4~16 的直链状、支链状、环状的烃形成的醚类;碳原子数为 1~16 的直链状、支链状、环状的卤化烃类等。具体地说,可以使用选自戊烷(各异构体)、己烷(各异构体)、庚烷(各异构体)、辛烷(各异构体)、壬烷(各异构体)、癸烷(各异构体)、十六烷(各异构体)、环己烷、环庚烷、环辛烷、苯、甲苯、二甲苯(各异构体)、乙苯等的链状、环状的烃;选自二乙基醚、二丙基醚(各异构体)、二丁基醚(各异构体)、二己基醚(各异构体)、二辛基醚(各异构体)、二苯基醚等的醚类;选自二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、氯苯、四氯乙烷、二氯苯(异构体)等的卤化烃类。这些溶剂可以使用一种,也可以使用两种以上的混合物。基于提高流动性、容易进行反应操作或者在反应中生成水的情况下有效地将该水除到体系外的目的,可以使用溶剂。作为这样的溶剂,可以举出例如碳原子数为 5~16 的直链状、支链状、环状的烃;由碳原子数为 4~16 的直链状、支链状、环状的烃形成的醚类;碳原子数为 1~16 的直链状、支链状、环状的卤化烃类等。具体地说,可以使用选自戊烷(各异构体)、己烷(各异构体)、庚烷(各异构体)、辛烷(各异构体)、壬烷(各异构体)、癸烷(各异构体)、十六烷(各异构体)、环己烷、环庚烷、环辛烷、苯、甲苯、二甲苯(各异构体)、乙苯等的链状、环状的烃;选自二乙基醚、二丙基醚(各异构体)、二丁基醚(各异构体)、二己基醚(各异构体)、二辛基醚(各异构体)、二苯基醚等的醚类;选自二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、氯苯、四氯乙烷、二氯苯(异构体)等的卤化烃类。这些溶剂可以使用一种,也可以使用两种以上的混合物。

[0195] 另外,该烷基再分配反应中,同时进行后述的脱烷基反应得到二烷基锡化合物也没有问题。

[0196] 如上所述,推测该烷基再分配反应是可逆反应。本发明人进行了深入研究,结果惊喜地发现,上述反应的平衡偏向起始体系和生成体系中的哪一侧依赖于锡原子上结合的取代基和/或实施该烷基再分配反应的温度。下面对于锡原子上结合的取代基进行阐述。例如,对于锡原子上结合的来源于二烷基锡催化剂的烷基以外的基团来说,该基团的共轭酸的 pKa 为 0 ~ 6.8 的情况下,平衡大多偏向生成体系,相反,该基团的共轭酸的 pKa 为 6.8 ~ 25 的情况下,平衡大多偏向起始体系。另外,共轭酸的 pKa 为 0 ~ 6.8 的情况下,温度越高,平衡越向生成体系侧移动。

[0197] 即,发明人根据上述发现,开发了由二烷基锡催化剂的失活体再生成二烷基锡化合物(烷基再分配)的方法,从而完成了本发明。二烷基锡催化剂的失活体具有 Sn-Y 键的情况下,通过对二烷基锡催化剂的失活体进行加热处理,能够制造二烷基锡化合物。此处, Y 是 Y 上附加氢原子形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y。

[0198] 另一方面,二烷基锡催化剂的失活体不具有 Sn-Y 键的情况下,即,对于二烷基锡催化剂的失活体的锡原子上结合的来源于二烷基锡催化剂的烷基以外的基团来说,该基团的共轭酸的 pKa 为 6.9 ~ 25 的情况下,在进行加热处理前,进行下述工序(A),由此使二烷基锡化合物的制造变成了可能。

[0199] 工序(A):(取代基转换工序)对于该失活体的取代基之中除去来源于二烷基锡催化剂的烷基之外的基团来说,将该基团的部分或全部取代成取代基 Y,得到具有 Sn-Y 键的有机锡化合物。

[0200] 此处,如上所述, Y 是 Y 上附加氢原子形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y。

[0201] 此处,对工序(A)进行说明。

[0202] 工序(A)是下述工序,其中,使二烷基锡催化剂的失活体组合物与下式(25)表示的酸和/或下式(26)表示的酸酐反应,制造 1 个锡原子上结合有 3 个烷基和 1 个来源于酸和/或酸酐的基团 Y 的具有 Sn-Y 键的有机锡化合物和 1 个锡原子上结合有 1 个烷基和选自 1 ~ 3 的整数的数量的来源于酸和/或酸酐的基团 Y 的具有 Sn-Y 键的有机锡化合物。

[0203] 如上所述,酸可以优选使用下式(25)表示的酸。

[0204] HY (25)

[0205] (式(25)中, Y 是 Y 上附加氢原子形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y。)

[0206] 有机酸或无机酸均可以用作这样的酸。作为无机酸,可以举出卤化氢、氢卤酸、硫酸、硝酸、磷酸、碳酸,优选使用卤化氢,更优选使用氯化氢。作为有机酸,可以举出羧酸、磺酸、亚磺酸、苯酚、烯醇、苯硫酚、酰亚胺、肟、芳香族磺酰胺等,优选使用羧酸、磺酸、亚磺酸、苯酚,更优选使用羧酸。作为羧酸,可以举出例如甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、2-甲基丁酸、特戊酸、己酸、异己酸、2-乙基丁酸、2,2-二甲基丁酸、庚酸(各异构体)、辛酸(各异构体)、壬酸(各异构体)、癸酸(各异构体)、十一酸(各异构体)、十二酸(各异构体)、十四酸(各异构体)、十六酸(各异构体)、丙烯酸、丁烯酸、异丁烯酸、乙烯基乙酸、甲基丙烯酸、当归酸、惕各酸、烯丙基乙酸、十一碳烯酸(各异构体)等饱和或者不饱和脂肪族单羧酸化合物;草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸(各异构体)、辛酸(各异构体)、壬二酸(各异构体)、癸二酸(各异构体)、马来酸、富马酸、甲基马来酸、甲基富马酸、戊烯二酸(各异构体)、衣康酸、烯丙基丙二酸等饱和或者不饱和脂肪族二羧酸;

1,2,3-丙烷三羧酸、1,2,3-丙烯三羧酸、2,3-二甲基丁烷-1,2,3-三羧酸等饱和或者不饱和和脂肪族三羧酸化合物；苯甲酸、甲基苯甲酸（各异构体）、乙基苯甲酸（各异构体）、丙基苯甲酸（各异构体）、二甲基苯甲酸（各异构体）、三甲基苯甲酸（各异构体）等芳香族羧酸化合物；邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、甲基间苯二甲酸（各异构体）等芳香族二羧酸化合物；连苯三酸、偏苯三酸、均苯三酸等芳香族三羧酸化合物等。这些羧酸之中，优选使用饱和单羧酸。更优选使用标准沸点为 300℃ 以下的饱和单羧酸，进一步优选使用标准沸点为 250℃ 以下的饱和单羧酸。标准沸点是指如化学大辞典（共立出版株式会社，2003 年 10 月 1 日出版）记载的那样的在 1 气压下的沸点。具体地说，优选使用乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、2-甲基丁酸、特戊酸、己酸。

[0207] 如上所述，工序 (A) 中优选使用下式 (26) 表示的酸酐。

[0208] YOY (26)

[0209] (式 (26) 中，Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y，O 表示氧原子。)

[0210] 作为这样的酸酐，可以举出乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、异丁酸酐、戊酸酐、异戊酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、丙酸酐、戊二酸酐等脂肪族酸酐；苯甲酸酐、邻苯二甲酸酐、均苯四酸酐等芳香族酸酐。这些之中，优选使用标准沸点为 300℃ 以下的酸酐，因为反应后容易除去过剩的酸酐，所以更优选使用标准沸点为 200℃ 以下的酸酐。另外，从容易将副产物羧酸酯、酰卤等去除到体系外并且工业上容易获得的方面考虑，优选马来酸酐、乙酸酐。

[0211] 这些酸和酸酐可以使用一种，也可以混合两种以上使用，使用酸的情况下，使二烷基锡催化剂的失活体与酸反应时，常生成水。为了除去该水，可以进行蒸馏分离、膜分离，或使用脱水剂。另外，作为脱水剂，优选组合使用酸酐。另外，仅使用酸酐的情况下，在二烷基锡催化剂的失活体组合物与乙酸酐的反应中，常不生成水，所以优选仅使用酸酐的方法。

[0212] 考虑到工序 (A) 中的反应速度、最终的二烷基锡化合物的收率，优选所使用的酸和 / 或酸酐的用量以化学计量比计为二烷基锡催化剂的失活体组合物所含有的锡原子的 0.1 ~ 50 倍，考虑到反应器的大小、反应速度，更优选为 0.5 ~ 20 倍。以化学计量比计少于 0.1 倍的情况下，有时反应难以进行，相反，以化学计量比计大于 50 倍进行使用时，大多不会对该工序中的反应速度、最终的二烷基锡化合物的收率带来影响。

[0213] 工序 (A) 的反应优选在 -20℃ ~ 300℃ 的反应温度实施，更优选在 -10℃ ~ 250℃ 的反应温度实施，为了提高反应速度，优选反应温度高，另一方面，高温下有时会引起分解等不理想的反应，有时收率会降低，所以进一步优选在 0℃ ~ 230℃ 的反应温度实施。另外，工序 (A) 的反应优选在氩、氦、氮等惰性气体气氛下进行。

[0214] 工序 (A) 中无需使用溶剂，但是基于提高流动性、容易进行反应操作或者在反应中生成水的情况下有效地将该水去除到体系外的目的，可以使用溶剂。作为这样的溶剂，可以举出例如碳原子数为 5 ~ 16 的直链状、支链状、环状的烃；由碳原子数为 4 ~ 16 的直链状、支链状、环状的烃形成的醚类；碳原子数为 1 ~ 16 的直链状、支链状、环状的卤化烃类等。具体地说，可以使用选自戊烷（各异构体）、己烷（各异构体）、庚烷（各异构体）、辛烷（各异构体）、壬烷（各异构体）、癸烷（各异构体）、十六烷（各异构体）、环己烷、环庚烷、环辛烷、苯、甲苯、二甲苯（各异构体）、乙苯等的链状、环状的烃；选自二乙基醚、二丙基醚（各异构体）、二丁基醚（各异构体）、二己基醚（各异构体）、二辛基醚（各异构体）、二苯

基醚等的醚类；选自二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、氯苯、四氯乙烷、二氯苯（异构体）等的卤化烃类。这些溶剂可以使用一种，也可以使用两种以上的混合物。

[0215] 利用上述的本实施方式的烷基再分配反应制造二烷基锡化合物的最佳方法中，优选将上述的二烷基锡催化剂的取代基的共轭酸的 pKa 为 6.8 ~ 25 的二烷基锡催化剂的失活体组合物的所述取代基转换成上述 Y，并进一步在高温对其进行热处理。本实施方式的烷基再分配反应是可逆反应，根据可逆反应通常的性质，优选使用以高浓度（例如以摩尔%表示烷基锡化合物的锡原子上结合的烷基的个数为 2 以外的失活体相对于二烷基锡催化剂的失活体组合物中含有的烷基锡化合物的锡原子的总摩尔数的含量，含有 10mol% 以上、优选 30mol% 以上、进一步优选为 50mol% 以上的烷基锡化合物的锡原子上结合的烷基的个数为 2 以外的失活体的失活体组合物）蓄积和 / 或浓缩了该失活体的失活体组合物，进行基于上述操作的实施方式的烷基再分配反应。

[0216] < 从二烷基锡催化剂的失活体组合物中分离三烷基锡化合物 >

[0217] 下面对实施工序 (A) 前，从二烷基锡催化剂的失活体组合物中分离出含有三烷基锡化合物的组合物和含有具有用  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 进行分析（在氘代氯仿溶液中，以四甲基锡为标准）时在 -220 ~ -610ppm 显示出化学位移的锡原子的化合物的组合物的情况进行说明。

[0218] 对二烷基锡催化剂的失活体组合物进行了分离的情况下，可以将各组合物在不同的温度条件下与酸和 / 或酸酐反应。

[0219] 使由二烷基锡催化剂的失活体组合物分离出的含有三烷基锡化合物的组合物与酸和 / 或酸酐反应时的温度优选为 -20°C ~ 100°C，更优选为 -10°C ~ 85°C，为了提高反应速度，优选反应温度高，另一方面，高温下有时会引起分解等不理想的反应，有时收率会降低，所以更优选反应温度为 0°C ~ 70°C。另一方面，使由二烷基锡催化剂的失活体组合物分离出的含有具有用  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 进行分析（在氘代氯仿溶液中，以四甲基锡为标准）时在 -220ppm ~ -610ppm 显示出化学位移的锡原子的有机锡化合物的组合物与酸和 / 或酸酐反应时的温度优选为 -20°C ~ 300°C，更优选为 -10°C ~ 250°C，为了提高反应速度，优选反应温度高，另一方面，高温下有时会引起分解等不理想的反应，有时收率会降低，所以进一步优选反应温度为 0°C ~ 230°C。各反应生成物被混合到一起后，进行加热处理，制造二烷基锡化合物。

[0220] < 未反应物 / 副产物的去除 >

[0221] 工序 (A) 中，使二烷基锡催化剂的失活体组合物与酸和 / 或酸酐反应得到的反应生成物可以直接进行加热处理，也可去除未反应的酸和 / 或酸酐、和 / 或反应生成的不含锡原子的有机化合物后，进行加热处理。作为去除未反应的酸和 / 或酸酐、和 / 或反应生成的不含锡原子的有机化合物的方法，可以使用过滤、蒸馏分离、膜分离、溶剂提取等公知的方法。

[0222] < 脱烷基反应 >

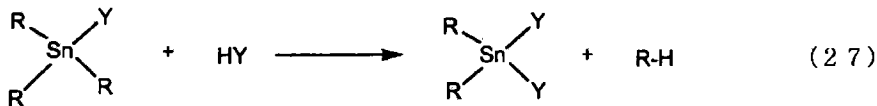
[0223] 下面对本实施方式中的脱烷基反应进行说明。

[0224] 本发明人进行了深入研究，结果惊喜地发现使二烷基锡催化剂的失活体组合物与特定的酸反应时，能够容易地由该失活体所含的三烷基锡成分（锡原子上结合有 3 个烷基的有机锡化合物）得到二烷基锡化合物。下面对该脱烷基反应进行详细说明。

[0225] 本实施方式中的脱烷基反应是下述反应，其中，使二烷基锡催化剂的失活体组合

物与酸和 / 或酸酐反应,脱掉锡原子上结合的烷基,生成锡原子上结合有来源于酸和 / 或酸酐的基团 Y 的具有 Sn-Y 键的有机锡化合物。该烷基反应的具体反应机理尚不清楚,据推测,例如如下式 (27) 那样,通过三烷基锡化合物与酸 HY 的反应生成了具有 Sn-Y 键的二烷基锡化合物。

[0226]



[0227] (式 (27) 中, R 表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基, Y 表示烷基以外的基团。)

[0228] 作为该脱烷基反应中使用的酸,优选下式 (25) 表示的酸。

[0229] HY (25)

[0230] (式 (25) 中, Y 是 Y 上附加氢原子形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y。)

[0231] 有机酸、无机酸均可以用作这样的酸。作为无机酸,可以举出卤化氢、氢卤酸、硫酸、硝酸、磷酸、碳酸,优选使用卤化氢,更优选使用氯化氢。作为有机酸,可以举出羧酸、磺酸、亚磺酸、苯酚、烯醇、苯硫酚、酰亚胺、肟、芳香族磺酰胺等,优选使用羧酸、磺酸、亚磺酸、苯酚,更优选使用羧酸。作为羧酸,可以举出例如甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、2- 甲基丁酸、特戊酸、己酸、异己酸、2- 乙基丁酸、2,2- 二甲基丁酸、庚酸 (各异构体)、辛酸 (各异构体)、壬酸 (各异构体)、癸酸 (各异构体)、十一酸 (各异构体)、十二酸 (各异构体)、十四酸 (各异构体)、十六酸 (各异构体)、丙烯酸、丁烯酸、异丁烯酸、乙烯基乙酸、甲基丙烯酸、当归酸、惕各酸、烯丙基乙酸、十一碳烯酸 (各异构体) 等饱和或者不饱和脂肪族单羧酸化合物;草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸 (各异构体)、辛二酸 (各异构体)、壬二酸 (各异构体)、癸二酸 (各异构体)、马来酸、富马酸、甲基马来酸、甲基富马酸、戊烯二酸 (各异构体)、衣康酸、烯丙基丙二酸等饱和或者不饱和脂肪族二羧酸;1,2,3- 丙烷三羧酸、1,2,3- 丙烯三羧酸、2,3- 二甲基丁烷-1,2,3- 三羧酸等饱和或者不饱和脂肪族三羧酸化合物;苯甲酸、甲基苯甲酸 (各异构体)、乙基苯甲酸 (各异构体)、丙基苯甲酸 (各异构体)、二甲基苯甲酸 (各异构体)、三甲基苯甲酸 (各异构体) 等芳香族羧酸化合物;邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、甲基间苯二甲酸 (各异构体) 等芳香族二羧酸化合物;连苯三酸、偏苯三酸、均苯三酸等芳香族三羧酸化合物等。这些羧酸之中,优选使用饱和单羧酸。更优选使用标准沸点为 300℃ 以下的饱和单羧酸,进一步优选使用标准沸点为 250℃ 以下的饱和单羧酸。具体地说,优选使用乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、2- 甲基丁酸、特戊酸、己酸。

[0232] 另外,该脱烷基反应中,还优选使用下式 (26) 表示的酸酐。

[0233] YOY (26)

[0234] (式 (26) 中, Y 是 Y 上附加氢原子后形成的 Y 的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的 Y, O 表示氧原子。)

[0235] 作为这样的酸酐,可以举出乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、异丁酸酐、戊酸酐、异戊酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、丙酸酐、戊二酸酐等脂肪族酸酐;苯甲酸酐、邻苯二甲酸酐、均苯四酸酐等芳香族酸酐。这些之中,优选使用标准沸点为 300℃ 以下的酸酐,由于反应后容易除去过剩的酸酐,所以更优选使用标准沸点为 200℃ 以下的酸酐。另外,从容易将副产物羧酸酯、

酰卤等除去到体系外并且工业上容易获得的方面考虑,优选马来酸酐、乙酸酐。

[0236] 这些酸和酸酐可以使用一种,也可以混合两种以上使用。

[0237] 考虑到脱烷基反应中的反应速度、最终的二烷基锡化合物的收率,优选所使用的酸和 / 或酸酐的用量以化学计量比计为二烷基锡催化剂的失活体组合物所含有的锡原子的 0.1 ~ 50 倍,考虑到反应器的大小、反应速度,更优选为 0.5 ~ 20 倍。以化学计量比计少于 0.1 倍的情况下,有时反应难以进行,相反,以化学计量比计大于 50 倍进行使用时,大多不会对该脱烷基反应中的反应速度、最终的二烷基锡化合物的收率带来影响。

[0238] 该脱烷基反应选在 -20℃ ~ 300℃ 的反应温度实施,更优选在 -10℃ ~ 250℃ 的反应温度实施,为了提高反应速度,优选反应温度高,另一方面,高温下有时会引起分解等不理想的反应,有时收率会降低,所以进一步优选为在 0℃ ~ 230℃ 的反应温度实施。另外,脱烷基反应优选在氩、氦、氮等惰性气体气氛下进行。

[0239] 该脱烷基反应中无需使用溶剂,但是基于提高流动性、容易进行反应操作或者在反应中生成水的情况下有效地将该水去除到体系外的目的,可以使用溶剂。作为这样的溶剂,可以举出例如碳原子数为 5 ~ 16 的直链状、支链状、环状的烃;由碳原子数为 4 ~ 16 的直链状、支链状、环状的烃形成的醚类;碳原子数为 1 ~ 16 的直链状、支链状、环状的卤化烃类等。具体地说,可以使用选自戊烷(各异构体)、己烷(各异构体)、庚烷(各异构体)、辛烷(各异构体)、壬烷(各异构体)、癸烷(各异构体)、十六烷(各异构体)、环己烷、环庚烷、环辛烷、苯、甲苯、二甲苯(各异构体)、乙苯等的链状、环状的烃;选自二乙基醚、二丙基醚(各异构体)、二丁基醚(各异构体)、二己基醚(各异构体)、二辛基醚(各异构体)、二苯基醚等的醚类;选自二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、氯苯、四氯乙烷、二氯苯(异构体)等的卤化烃类。这些溶剂可以使用一种,也可以使用两种以上的混合物。

[0240] 该脱烷基反应中可同时进行上述的烷基再分配反应。由于该脱烷基反应不是可逆反应,烷基再分配反应是可逆反应,所以根据情况组合实施这两个反应。

[0241] < 二烷基锡化合物 >

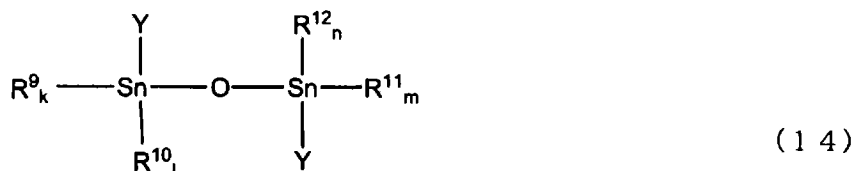
[0242] 上述说明的通过烷基再分配反应和 / 或脱烷基反应制造的二烷基锡化合物是包含选自由其结构是下式 (13) 表示的二烷基锡化合物和下式 (14) 表示的四烷基二锡氧烷化合物组成的组中的至少一种化合物的化合物。

[0243]



[0244] (式 (13) 中,  $\text{R}^i$  和  $\text{R}^j$  是来源于二烷基锡催化剂的基团,并相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基;  $\text{Y}$  是来源于二烷基锡催化剂的基团或者是来源于酸 (HY) 和 / 或酸酐 (YOY) 的基团,并且是  $\text{Y}$  上附加氢原子后形成的  $\text{Y}$  的共轭酸 HY 的  $\text{pK}_a$  为 0 ~ 6.8 的  $\text{Y}$ ;  $i$  和  $j$  均是 0 ~ 2 的整数,  $i+j=2$ 。)

[0245]



[0246] (式(14)中,  $\text{R}^{\text{k}}$ 、 $\text{R}^{\text{l}}$ 、 $\text{R}^{\text{m}}$  和  $\text{R}^{\text{n}}$  是来源于二烷基锡催化剂的基团, 并相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基;  $\text{Y}$  是来源于二烷基锡催化剂的基团或者是来源于酸 (HY) 和 / 或酸酐 (YOY) 的基团, 并且是  $\text{Y}$  上附加氢原子后形成的  $\text{Y}$  的共轭酸 HY 的 pKa 为 0 ~ 6.8 的  $\text{Y}$ ;  $\text{k}$ 、 $\text{l}$ 、 $\text{m}$ 、 $\text{n}$  均是 0 ~ 2 的整数,  $\text{k} + \text{l} = 2$ 、 $\text{m} + \text{n} = 2$ 。)

[0247] < 以二烷基锡化合物为原料制造二烷基锡催化剂 >

[0248] 以通过上述的方法制造的二烷基锡化合物为原料, 根据工序 (I) 的方法, 能够制造二烷基锡催化剂。

[0249] 工序 (I): 将具有 Sn-Y 键的二烷基锡化合物的取代基  $\text{Y}$  取代成选自由烷氧基、酰氧基和卤原子组成的组中的至少一种取代基。

[0250] 该工序 (I) 优选包括下述工序 (I-1) ~ (I-2)。

[0251] 工序 (I-1): (水解工序) 向具有 Sn-Y 键的二烷基锡化合物中加入碱性水溶液, 进行水解, 得到含有二烷基氧化锡的组合物;

[0252] 工序 (I-2): 使工序 (I-1) 中得到的含有二烷基氧化锡的组合物与选自由醇、羧酸和卤化氢组成的组中的至少一种化合物反应, 从反应液中除去含有所产生的水的成分。

[0253] 下面对该工序 (I-1) ~ (I-2) 进行说明。

[0254] 工序 (I-1) 中, 向经烷基再分配反应和 / 或脱烷基反应得到的二烷基锡化合物中加入碱性水溶液, 得到含有二烷基氧化锡的组合物。此处, 碱性水溶液是指碱溶解于水形成的水溶液。如化学大辞典 1 (共立出版株式会社, 缩印版第 38 版) 所记载的那样, 碱是指采取氢氧化物 MOH 形式并能溶解于水的物质的总称。M 是指烷基金属或铵基, 广义上, 除了指钙、钡的氢氧化物之外, 还可以使用碳酸钠、碳酸铵、磷酸钠等。

[0255] 对于该工序 (I-1) 使用的碱性水溶液, 只要该溶液的 pH 大于 7, 则没有特别的限制, 例如可以举出氢氧化锂水溶液、氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、氢氧化铯水溶液、碳酸钾水溶液、碳酸钠水溶液、碳酸氢钠水溶液、碳酸铵水溶液、磷酸钠水溶液。这些之中, 优选使用氢氧化钠水溶液、氢氧化钾水溶液、碳酸钾水溶液。这些碱性水溶液可以使用一种, 也可以混合两种以上使用。关于碱性水溶液的用量, 只要能充分生成沉淀物, 则没有特别的限制, 以与经烷基再分配反应和 / 或脱烷基反应得到的含有二烷基锡化合物的混合物的重量比计, 优选使用 1 ~ 10 倍量的碱性水溶液。

[0256] 对实施该工序 (I-1) 的温度没有特别的限制, 但优选  $-10^{\circ}\text{C}$  ~  $100^{\circ}\text{C}$ , 更优选  $-5^{\circ}\text{C}$  ~  $50^{\circ}\text{C}$ , 为了提高反应速度, 优选反应温度高, 另一方面, 高温下有时会引起分解等不理想的反应, 有时收率会降低, 所以进一步优选为  $0^{\circ}\text{C}$  ~  $30^{\circ}\text{C}$ 。

[0257] 通过该工序 (I-1) 得到了含有二烷基氧化锡的组合物。含有二烷基氧化锡的组合物可以以沉淀物的形式分离。分离方法可以采用公知的方法, 例如可以通过过滤进行分离。

[0258] 工序 (I-2) 中, 使工序 (I-1) 中分离出的含有二烷基氧化锡的组合物与选自由醇、羧酸和卤化氢组成的组中的至少一种化合物反应, 并从反应液中除去含有所产生的水的成分。作为该工序 (I-2) 中使用的醇, 可以举出构成该醇的碳原子数为选自 1 ~ 12 的整数的

数的醇,例如甲醇、乙醇、丙醇(各异构体)、丁醇(各异构体)、戊醇(各异构体)、己醇(各异构体)、庚醇(各异构体)、辛醇(各异构体)、壬醇(各异构体)、癸醇(各异构体)等醇。另外,作为该工序(I-2)中使用的羧酸,可以举出构成该羧酸的碳原子数为选自1~12的整数的数的羧酸,例如甲酸、乙酸、丙酸、正丁酸、异丁酸、戊酸、异戊酸、2-甲基丁酸、特戊酸、己酸、异己酸、2-乙基丁酸、2,2-二甲基丁酸、庚酸(各异构体)、辛酸(各异构体)、壬酸(各异构体)、癸酸(各异构体)、十一酸(各异构体)、十二酸(各异构体)等羧酸。另外,作为该工序(I-2)中使用的卤化氢,可以举出氯化氢、溴化氢等卤化氢。

[0259] 该工序(I-2)中使用的反应剂(下文中,术语“反应剂”用于指醇、羧酸、卤化氢)以相对含有二烷基氧化锡的组合物中的锡原子的化学计量比计为1~1000倍、更优选为2~100倍,虽然为了提高反应速度而优选反应剂的量过剩,但考虑到反应后容易去除反应剂,进一步优选反应剂的量为3~50倍。使用超过量的反应剂时,反应后要除去反应剂需要大量的能量,所以优选上述范围。

[0260] 该工序(I-2)中,不必一定使用溶剂,但基于提高流动性、容易进行反应操作或者将生成的水快速除到体系外的目的,可以添加与水共沸的溶剂。只要不与二烷基氧化锡、该工序生成的二烷基锡催化剂反应,可以使用任意的溶剂。作为这样的溶剂的例子,可以举出例如己烷(各异构体)、庚烷(各异构体)、辛烷(各异构体)等直链状或者支链状或者环状脂肪族烃类;苯、甲苯、二甲苯(各异构体)等芳香族烃类;醚类。

[0261] 实施该工序(I-2)的温度根据所使用的反应剂、溶剂的种类以及这些的组成比是不同的,但优选实施该工序(I-2)的温度为80°C~200°C,为了提高反应速度,优选反应温度高,另一方面,高温下有时会引起分解等不理想的反应,有时收率会降低,所以更优选为100°C~180°C的范围。

[0262] 对实施该工序(I-2)的压力没有特别限定,可以在减压至加压的条件下进行,为了有效地从反应体系中除去水,该工序(I-2)优选在10Pa~1MPa的范围实施,更优选在10kPa~0.5MPa的范围实施。

[0263] 如上所述,该工序(I-2)中,需要将反应生成的水从反应体系除去,脱水方法可以使用公知的脱水方法。例如,可以举出利用蒸馏分离、膜分离的方法、使用脱水剂的方法。蒸馏可以使用减压蒸馏、加压蒸馏、薄膜蒸馏、共沸蒸馏等方法;膜分离可以使用渗透蒸发等方法;脱水剂可以使用分子筛等公知的脱水剂。

[0264] 对本实施方式的各反应使用的反应器没有特别限制,可以使用公知的反应器。例如可以适当组合使用搅拌槽、加压式搅拌槽、减压式搅拌槽、塔型反应器、蒸馏塔、填充塔、薄膜蒸馏器等现有公知的反应器。对反应器的材质也没有特别限制,可以使用公知的材质。例如可以使用玻璃制、不锈钢制、碳钢制、耐蚀耐热镍基合金(Hastelloy)制或基材上带有玻璃衬层或涂布有特氟龙(注册商标)的反应器。根据工序、条件,有时酸所致的腐蚀变得明显,所以这种情况下可以适当选择玻璃制或进行了玻璃加衬、特氟龙(注册商标)涂布的反应器;或者耐蚀耐热镍基合金制反应器。

[0265] 上述工序制造的二烷基锡催化剂能够用于酯化合物的制造。如上所述,本实施方式利用烷基再分配反应制造二烷基锡化合物的最佳方法中,将上述的二烷基锡催化剂的取代基的共轭酸的pKa为6.8~25的二烷基锡催化剂的失活体组合物的该取代基转换成上述Y,进一步在高温对其进行热处理的情况下,能够极有效地得到二烷基锡化合物。作为这

样的例子,将下述的使用二烷基锡醇盐作为二烷基锡催化剂的碳酸酯的制造方法中生成的二烷基锡醇盐的失活体组合物用酸和 / 或酸酐 ( 优选酸酐,更优选乙酸酐 ) 按照上述的工序 (A) 进行处理后,通过加热处理实施烷基再分配反应,将生成的二烷基锡化合物 ( 优选二烷基 - 二乙酰氧基锡 ) 转换成二烷基锡醇盐,将其作为该碳酸酯制造用催化剂循环使用。这种情况下,如上所述,本实施方式的烷基再分配反应是可逆反应,根据可逆反应通常的性质,优选使用以高浓度 ( 例如以摩尔 % 表示烷基锡化合物的锡原子上结合的烷基的个数为 2 以外的失活体相对于二烷基锡催化剂的失活体组合物中含有的烷基锡化合物的锡原子的总摩尔数的含量,含有 10mol % 以上、优选 30mol % 以上、进一步优选为 50mol % 以上的烷基锡化合物的锡原子上结合的烷基的个数为 2 以外的失活体的失活体组合物 ) 蓄积和 / 或浓缩了该失活体的失活体组合物,进行基于上述操作的本实施方式的烷基再分配反应。

[0266] 即,本发明的目的之一是由在酯化合物的制造过程中生成的二烷基锡催化剂的失活体组合物制造二烷基锡化合物,将该二烷基锡化合物再生为二烷基锡催化剂,重新作为酯化合物、特别是碳酸酯的制造中的催化剂使用。

[0267] 该制造碳酸酯的过程优选包括下述工序 (1) ~ (4)。

[0268] 工序 (1) : ( 碳酸酯生成工序 ) 使二氧化碳与二烷基锡催化剂反应,得到含有碳酸酯的反应液 ;

[0269] 工序 (2) : ( 碳酸酯分离工序 ) 从该反应液中分离碳酸酯,得到残留液 ;

[0270] 工序 (3) : ( 二烷基锡催化剂再生工序 ) 使该残留液与醇反应,将生成的水除到体系外,重新生成二烷基锡催化剂 ;

[0271] 工序 (4) : ( 再循环工序 ) 将工序 (3) 得到的二烷基锡催化剂向工序 (1) 中再循环。

[0272] 下面,以使用二烷基锡醇盐作为二烷基锡催化剂制造碳酸酯的工序为例,对各工序进行详细说明。

[0273] (i) 烷基锡醇盐合成工序 ( 连续运转启动时的工序 )

[0274] 本工序可以优选利用已经公开的烷基锡醇盐的制造方法 (W02005/111049 等)。本工序是由二烷基氧化锡和醇制造烷基锡醇盐的工序。

[0275] 作为醇,优选使用构成该醇的碳原子数为选自 1 ~ 12 的整数的数的醇,例如甲醇、乙醇、丙醇 ( 各异构体 )、丁醇 ( 各异构体 )、戊醇 ( 各异构体 )、己醇 ( 各异构体 )、庚醇 ( 各异构体 )、辛醇 ( 各异构体 )、壬醇 ( 各异构体 )、癸醇 ( 各异构体 ) 等醇。

[0276] 烷基锡醇盐合成工序中使用的二烷基氧化锡使用下式 (28) 所示的二烷基氧化锡。

[0277]



[0278] ( 式 (28) 中,  $\text{R}^{14}$  和  $\text{R}^{15}$  相互独立地表示直链状或支链状的碳原子数为 1 ~ 12 的烷基。 )

[0279] 作为  $\text{R}^{14}$  和  $\text{R}^{15}$  的例子,可以举出甲基、乙基、丙基 ( 各异构体 )、丁基 ( 各异构体 )、

戊基（各异构体）、己基（各异构体）、庚基（各异构体）、辛基（各异构体）、壬基（各异构体）、癸基（各异构体）、十一烷基（各异构体）、十二烷基（各异构体）等碳原子数为 1 ~ 12 的属于脂肪族烃基的烷基。更优选碳原子数为 1 ~ 8 的直链状或支链状的饱和烷基，进一步优选正丁基、正辛基。

[0280] 使该醇与该二烷基氧化锡发生脱水反应，一边将生成的水除到体系外，一边得到四烷基二烷氧基二锡氧烷和 / 或二烷基锡二醇盐。实施该反应的温度范围例如是 80 ~ 180℃，为了将生成的水蒸馏去除到体系外，根据反应压力，实施该反应的温度范围优选为 100℃ ~ 180℃，为了提高反应速度，优选反应温度高，另一方面，高温下有时会引起分解等不理想的反应，有时收率会降低，所以进一步优选为 100℃ ~ 160℃ 的范围。反应的压力是能够将生成的水除到体系外的压力，根据反应温度，在 20Pa ~  $1 \times 10^6$ Pa 的压力进行该反应。对脱水反应的反应时间没有特别限制，通常为 0.001 小时 ~ 50 小时，优选为 0.01 小时 ~ 10 小时，更优选为 0.1 ~ 2 小时。得到所期望的烷基锡醇盐组合体后即可结束反应。反应的进行程度可通过测定抽出到体系外的水的量来求出，也可以采集反应液，用基于  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 的方法求出。

[0281] 为了在工序 (1) 制造本实施方式的混合物，以合计的摩尔 % 计，确认到上述反应得到的烷基锡醇盐组合体中含有的四烷基二烷氧基二锡氧烷与二烷基锡二醇盐的摩尔比率为 0 : 100 ~ 80 : 20 (更优选为 10 : 90 ~ 70 : 30) 后结束反应。使用的醇可以直接以共存状态使用，有时也可蒸馏除去醇后使用。由于具有能够减小其他工序的反应器的优点，所以优选尽可能除去醇。除去醇的方法优选公知的利用蒸馏除去醇的方法，另外，蒸馏中使用的蒸馏器可以使用公知的蒸馏设备。作为优选的蒸馏装置，由于能够短时间除去醇，所以可以优选使用薄膜蒸馏装置。对于脱水反应的反应器的形式没有特别限制，可以使用公知的槽状、塔状的反应器。含有水的低沸点反应混合物通过蒸馏以气体状态抽出到反应器外，含有制造出的烷基锡醇盐或烷基锡醇盐混合物的高沸点反应混合物从反应器下部以液态抽出即可。作为这样的反应器，可采用使用包括例如搅拌槽、多级搅拌槽、蒸馏塔、多级蒸馏塔、多管式反应器、连续多级蒸馏塔、填充塔、薄膜蒸发器、内部具有支持体的反应器、强制循环反应器、降膜蒸发器、落滴蒸发器（落滴蒸发器）、涓流床反应器、气泡塔中的任意一个的反应器的方式；将这些组合的方式等公知的各种方法。从使平衡有效偏向生成体系侧的观点出发，优选使用塔状的反应器，另外，优选形成的水能迅速移动到气相的气-液接触面积大的结构。还可采用使用多管式反应器、多级蒸馏塔、填充有填充剂的填充塔的连续法，由于本工序使用的二烷基氧化锡通常为固体状，所以最优选的是首先用槽状反应器实施反应，接下来用塔型反应器提高二烷基锡二醇盐的含量的方法。只要不造成不良影响，反应器和管线的材质可以是公知的任意材质，SUS304、SUS316、SUS316L 等的成本低，所以可以优选使用。根据需要，还可以添加流量计、温度计等计测仪器；重沸器、泵、冷凝器等公知的处理装置，加热可采用蒸汽、加热器等公知的方法，冷却可采用自然冷却、冷却水、盐水冷却等公知的方法。

[0282] (ii) 二烷基锡催化剂再生工序（工序 3）

[0283] 本工序是在工序 (2) 得到残留液后实施的工序，与上述的二烷基锡醇盐合成工序相近似，所以先进行说明。本工序中，使工序 (2) 得到的残留液与醇发生脱水反应，重新生成二烷基锡醇盐。

[0284] 作为醇,优选使用构成该醇的碳原子数为选自1~12的整数的数的醇,例如甲醇、乙醇、丙醇(各异构体)、丁醇(各异构体)、戊醇(各异构体)、己醇(各异构体)、庚醇(各异构体)、辛醇(各异构体)、壬醇(各异构体)、癸醇(各异构体)等醇,更优选使用与上述的烷基锡醇盐合成工序中使用的醇相同的醇。

[0285] 对于脱水反应的条件,也优选在与上述的烷基锡醇盐合成工序相同的条件下实施。得到所期望的烷基锡醇盐组合物后即可结束反应。反应的进行程度可通过测定抽出到体系外的水的量来求出,也可以采集反应液,用基于 $^{119}\text{Sn}$ -NMR的方法求出。为了在工序1制造本实施方式的混合物,以合计的摩尔%计,确认到上述反应得到的烷基锡醇盐组合物中含有的四烷基二烷氧基二锡氧烷与二烷基锡二醇盐的摩尔比率为0:100~80:20(更优选为10:90~70:30)后结束反应。使用的醇可以直接以共存状态使用,有时也可蒸馏除去醇后使用。由于具有能够减小其他工序的反应器的优点,所以优选尽可能除去醇。除去醇的方法优选公知的利用蒸馏除去醇的方法,另外,蒸馏中使用的蒸馏器可以使用公知的蒸馏设备。作为优选的蒸馏装置,由于能够短时间除去醇,所以可以优选使用薄膜蒸馏装置。与烷基锡醇盐的合成工序不同,本工序不使用通常为固体的二烷基氧化锡,所以对反应器的限制少。即,对于脱水反应的反应器的形式没有特别限制,可以使用公知的槽状、塔状的反应器。含有水的低沸点反应混合物通过蒸馏以气体状态抽出到反应器外,含有制造出的烷基锡醇盐或烷基锡醇盐混合物的高沸点反应混合物从反应器下部以液态抽出即可。作为这样的反应器,可采用使用包括例如搅拌槽、多级搅拌槽、蒸馏塔、多级蒸馏塔、多管式反应器、连续多级蒸馏塔、填充塔、薄膜蒸发器、内部具有支持体的反应器、强制循环反应器、降膜蒸发器、落滴蒸发器、涓流床反应器、气泡塔中的任意一个的反应器的方式;将这些组合的方式等公知的各种方法。从使平衡有效偏向生成体系侧的观点出发,优选使用塔状的反应器,另外,优选形成的水能迅速移动到气相的气-液接触面积大的结构。特别优选采用使用多管式反应器、多级蒸馏塔、填充有填充剂的填充塔的连续法。只要不造成不良影响,反应器和管线的材质可以是公知的任意材质,SUS304、SUS316、SUS316L等的成本低,所以可以优选使用。根据需要,还可以添加流量计、温度计等计测仪器;重沸器、泵、冷凝器等公知的处理装置,加热可采用蒸汽、加热器等公知的方法,冷却可采用自然冷却、冷却水、盐水冷却等公知的方法。

[0286] (iii) 碳酸酯生成工序(工序1)

[0287] 本工序是使二烷基锡醇盐与气态的二氧化碳反应,制造碳酸酯的工序,该工序优选使用已经公开的碳酸酯的制造方法(W003/055840、W004/014840等)。

[0288] 烷基锡醇盐组合物向本工序的供给包括启动时从烷基锡醇盐合成工序供给的情况和连续制造时从工序(3)的烷基锡醇盐制造工序供给的情况。另外,还存在由后述的重新生成二烷基锡催化剂的工序供给的情况。

[0289] 该工序中,首先吸收上述的二烷基锡醇盐和气态的二氧化碳,使其发生化学反应,得到含有二烷基锡醇盐的二氧化碳结合体的混合物。

[0290] 进行该化学反应时,使该二烷基锡醇盐呈液态或者用溶剂等使其呈液态后进行反应。为了使其呈液态,可以优选使用通过加热使其呈液态的方法,另外,也可利用溶剂等使其呈液态。进行反应的压力取决于进行反应的温度,但优选的压力范围为常压~1MPa,更优选常压~0.6MPa。进行该反应的温度取决于进行反应的压力,但优选的温度范围

为  $-40^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ , 考虑到输送时的流动性, 更优选为  $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ , 最优选的温度范围是常温 (例如  $20^{\circ}\text{C}$ )  $\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。实施反应的时间的范围是数秒  $\sim 100$  小时, 考虑到生产率等, 优选是数分钟  $\sim 10$  小时。反应器可以使用公知的槽型反应器、塔型反应器。另外, 还可以组合两个以上的反应器使用。反应是二氧化碳气 (气体) 与烷基锡醇盐组合物 (液体) 的反应, 所以为了有效进行反应, 优选加大气液界面, 增大气体与液体的接触面积。这样的加大气液界面进行反应的方法可以利用公知的认识, 例如对于槽型反应器来说, 优选提高搅拌速度, 或使液体中产生气泡这样的方法, 对于塔型反应器来说, 优选利用填充塔或者层板塔的方法。作为这样的塔型反应器的例子, 可以利用例如使用泡罩塔盘、多孔板塔盘、浮阀塔盘、向流塔盘等塔盘的层板塔方式的塔型反应器; 填充有拉西环、勒辛环、鲍尔环、弧鞍填料、矩鞍填料、狄克松填料、麦克马洪填料、海利-帕克 (ヘリパック) 填料、苏尔采填料、孔板波纹填料等各种填充物的填充塔方式的塔型反应器等。只要不造成不良影响, 反应器和管线的材质可以是公知的任意材质, SUS304、SUS316、SUS316L 等的成本低, 所以可以优选使用。根据需要, 还可以添加流量计、温度计等计测仪器; 重沸器、泵、冷凝器等公知的处理装置, 加热可采用蒸汽、加热器等公知的方法, 冷却可采用自然冷却、冷却水、盐水冷却等公知的方法。由于反应通常是放热反应, 所以可以进行冷却, 也可以通过反应器的散热来进行冷却。或者基于同时进行碳酸酯化反应的目的, 也可以进行加热。反应器的冷却、加热可以使用公知的方法, 例如利用套管的方法、利用内部线圈的方法等。向反应器供给的二氧化碳气体和烷基锡醇盐组合物可以各自供给到反应器, 也可以在供给到反应器前进行混合。还可以从反应器的多个位置进行供给。关于反应终点, 例如可以根据  $^{119}\text{Sn-NMR}$  分析来确定反应终点。

[0291] 接着, 通过下述方法由上述得到的二烷基锡醇盐的二氧化碳结合体得到含有碳酸酯的反应液。

[0292] 反应条件是  $110^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ , 为了提高反应速度, 优选反应温度高, 另一方面, 高温下有时会引起分解等不理想的反应, 有时收率会降低, 所以优选的是反应温度为  $120^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 0.1 小时  $\sim 10$  小时, 反应压力为 1.5MPa  $\sim 20$ MPa、优选 2.0MPa  $\sim 10$ MPa。反应器中生成了所期望的碳酸酯后即可结束反应。关于反应的进行程度, 可以采集反应器内的反应液, 利用  $^1\text{H-NMR}$  或气相色谱法等方法对生成的碳酸酯进行分析, 通过这样的方法等进行确认。例如, 相对于二烷基锡醇盐和 / 或二烷基锡醇盐的二氧化碳结合体中含有的二烷基锡醇盐和 / 或二烷基锡醇盐的二氧化碳结合体的摩尔数, 生成了 10% 以上的碳酸酯后, 即可结束反应, 要提高碳酸酯的产率的情况下, 可以持续反应直至该值达到 90% 以上再结束反应。反应器可以使用公知的反应器, 塔型反应器、槽型反应器均可以优选使用。只要不造成不良影响, 反应器和管线的材质可以是公知的任意材质, SUS304、SUS316、SUS316L 等的成本低, 所以可以优选使用。根据需要, 还可以添加流量计、温度计等计测仪器; 重沸器、泵、冷凝器等公知的处理装置, 加热可采用蒸汽、加热器等公知的方法, 冷却可采用自然冷却、冷却水、盐水冷却等公知的方法。

[0293] (iv) 碳酸酯分离工序 (工序 2)

[0294] 本工序是从在工序 (1) 得到的含有碳酸酯的反应液中分离碳酸酯, 得到残留液的工序。分离方法可以适当地利用公知的方法、装置。优选的方法是利用蒸馏的方法。

[0295] 将从工序 (1) 输送来的反应液分批或者半分批、或者连续地蒸馏, 得到碳酸酯和残留液。优选的蒸馏方法是, 将该反应液供给到蒸馏器, 将碳酸酯从蒸馏器上部以气相成分

的形式分离到体系外,将残留液从蒸馏器的底部以液态成分的形式抽出的方法。本工序的温度虽然取决于该碳酸酯的沸点和压力,但可以是常温(例如,20℃)~200℃的范围,高温下有时残留液中的锡化合物会发生改性,有时碳酸酯会因发生逆反应而减少,所以优选的温度范围是常温(例如20℃)~150℃。压力虽然取决于碳酸酯的种类和实施反应的温度,但通常在常压~减压条件下进行,考虑到生产率,更优选的范围是100Pa~80KPa,最优选的范围是100Pa~50KPa。关于反应时间,可以在0.01小时~10小时的范围实施,高温下长时间实施反应时,有时该反应液所含有的锡化合物会发生改性,有时碳酸酯会因发生逆反应而减少,所以优选的范围是0.01小时~0.5小时,最优选的范围是0.01小时~0.3小时。蒸馏器可以使用公知的蒸馏器,也可以优选使用塔型蒸馏器、槽型蒸馏器,还可以组合两种以上使用。更优选的蒸馏器是薄膜蒸发器、薄膜蒸馏器,最优选的是具有蒸馏塔的薄膜蒸发器、薄膜蒸馏器。只要不造成不良影响,蒸馏器和管线的材质可以是公知的任意材质,SUS304、SUS316、SUS316L等的成本低,所以可以优选使用。根据需要,还可以添加流量计、温度计等计测仪器;重沸器、泵、冷凝器等公知的处理装置,加热可采用蒸汽、加热器等公知的方法,冷却可采用自然冷却、冷却水、盐水冷却等公知的方法。

[0296] 上面举出了使用二烷基锡醇盐催化剂制造碳酸酯的例子,该碳酸酯的制造过程中,生成了二烷基锡醇盐催化剂的失活体。在反复进行上述的碳酸酯的制造过程中,该二烷基锡醇盐催化剂的失活体在反应体系内慢慢地蓄积,反应速度降低,碳酸酯的收率降低。所以,优选从反应体系中抽出部分二烷基锡催化剂的失活体组合物,由该失活体组合物重新生成二烷基锡催化剂。该失活体组合物优选在上述的工序(2)和/或工序(3)后实施抽出。对于由反应体系中抽出的该失活体组合物的量没有特别限定。另外,对该失活体组合物中含有的二烷基锡催化剂的失活体的量也没有特别限定。

[0297] 由反应体系中抽出的二烷基锡催化剂的失活体通过上述的本实施方式的方法重新生成二烷基锡催化剂,并再次用作制造该碳酸酯的催化剂。再生的二烷基锡催化剂优选作为上述的工序(4)和/或工序(1)的二烷基锡催化剂进行循环使用。

[0298] 图1给出了将碳酸酯的制造方法与利用本实施方式制造二烷基锡化合物的方法相组合的碳酸酯的改良制造方法的流程图。如上所述,将从碳酸酯的制造方法的工序(2)和/或工序(3)抽出的反应液的部分或全部用作本反应的原料(即二烷基锡催化剂的失活体组合物)。上面已经描述了在工序(2)中得到残留液,将该残留液用作本实施方式的失活体组合物。此时,碳酸酯制造工序中使用的二烷基锡醇盐中,本实施方式所称的锡上结合的烷基以外的基团是烷氧基,该烷氧基的共轭酸(即醇)的pKa约为17,所以实施上述的工序(A)。实施工序(A)时,产生了副产物水和羧酸酯,优选在上述工序的适当步骤中除去该副产物。更优选一边实施工序(A),一边将该副产物排到体系外,或者在烷基再分配反应工序后,基于冷却反应液的目的一边进行闪蒸,一边将该副产物以气相成分的形式除到体系外。如上所述,在以二烷基锡醇盐为催化剂制造碳酸酯的工序中实施工序(A)时,在使用酸的情况下,有时会产生副产物水,有时在反应时原料和/或生成物发生水解,产生固体成分,所以进行反应的化合物(酸和/或酸酐)优选为羧酸酐。另外,使酸酐反应的情况下,产生来源于该酸酐和烷氧基的副产物羧酸酯。为了容易地将该羧酸酯除到体系外,最佳的羧酸酐是乙酸酐。工序(A)结束后,利用加热处理实施本实施方式的烷基再分配反应。接下来,为了将所得到的二烷基锡化合物制成二烷基锡醇盐(碳酸酯制造工序的催化剂)进

行再循环,将二烷基锡化合物的取代基转换成烷氧基。取代基转换工序可以使用公知的方法、合成方法来转换成烷氧基。例如,可以实施上述的工序(I-1),得到二烷基氧化锡后,对该二烷基氧化锡实施下述说明的烷氧基化工序,得到烷基锡醇盐。将所得到的烷基锡醇盐向例如工序(1)、工序(4)中再循环。除了上述以外,还可以增加提纯工序等。

[0299] 烷氧基化工序(上述的工序(I-2)的方式之一)

[0300] 本工序中,使由上述的工序得到的含有二烷基氧化锡的组合物与醇反应,并将产生的副产物水除到体系外,得到二烷基锡醇盐,本工序以与上述的由二烷基氧化锡和醇得到烷基锡醇盐的烷基锡醇盐合成工序相同的方法实施。即,实施时,使用上述的含有二烷基氧化锡的组合物代替二烷基氧化锡作为使用的原料。

[0301] 如上所述,本实施方式的烷基再分配反应是可逆反应,根据可逆反应通常的性质,优选使用以高浓度(例如以摩尔%表示烷基锡化合物的锡原子上结合的烷基的个数为2以外的失活体相对于二烷基锡催化剂的失活体组合物中含有的烷基锡化合物的锡原子的总摩尔数的含量,含有10mol%以上、优选30mol%以上、进一步优选为50mol%以上的烷基锡化合物的锡原子上结合的烷基的个数为2以外的失活体的失活体组合物)蓄积和/或浓缩了该失活体的失活体组合物,进行基于上述操作的本实施方式的烷基再分配反应。即,碳酸酯制造工序中,可以以该失活体达到上述范围的条件制造碳酸酯,或者可以通过本发明人已公开的(参见W02007/097388号公报)方法等,由失活体组合物回收活性的催化剂后,将高浓度化的失活体组合物成分用作本实施方式的失活体组合物,通过增加本实施方式的工序来极其有效地使用二烷基锡催化剂。

[0302] 上述工序得到的碳酸酯能够很好地用作聚碳酸酯原料、异氰酸酯原料、其他的化工原料、锂离子电池等的电池电解质。通过上述方法,能够由迄今作为废弃物的二烷基锡催化剂的失活体重新生成二烷基锡催化剂,所以能够解决碳酸酯的制造工序的成本和废弃物的问题。所以,本发明在产业上是极为重要的。

[0303] 实施例

[0304] 下面通过实施例更具体地说明本实施方式,但本实施方式不仅限于这些实施例。

[0305] 需要说明的是,本实施方式使用的分析方法如下所示。

[0306] <分析方法>

[0307] NMR分析方法

[0308] 装置:日本电子株式会社制造的JNM-A400FT-NMR系统

[0309] (1)<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR、<sup>119</sup>Sn-NMR分析样品的制备

[0310] 称取约0.3g样品溶液,加入约0.7g氘代氯仿(Aldrich社制造,99.8%)和0.05g作为内部标准物质的四甲基锡(和光纯药工业社制造,和光一级),将混合均匀的溶液作为NMR分析样品。

[0311] (2)定量分析法

[0312] 对各标准物质进行分析,制作校准曲线,基于校准曲线对分析样品溶液进行定量分析。

[0313] 实施例1

[0314] 工序(1-1):二烷基锡催化剂的制造

[0315] 在容积5000mL的茄型烧瓶中加入627g(2.7mol)二丁基氧化锡(日本三共有机合

成社制造)和 2000g(22.7mol)3-甲基-1-丁醇(日本可乐丽社制造)。将该烧瓶安装在连接有带温度调节器的油浴(日本增田理化工业社制造,OBH-24)、真空泵(日本ULVAC社制造,G-50A)和真空控制器(日本冈野制作所制造,VC-10S)的蒸发器(日本柴田社制造,R-144)上。蒸发器的放气阀出口与流通常压的氮气的管线相连接。关闭蒸发器的放气阀,对体系内进行减压之后,缓慢地打开放气阀,向体系内流入氮气,恢复到常压。将油浴温度设定为约 145℃,将该烧瓶浸在该油浴中,使蒸发器开始旋转。在保持蒸发器的放气阀开放的状态下,于大气压的氮气下加热约 40 分钟后,含有水的 3-甲基-1-丁醇的蒸馏开始进行。保持该状态 7 小时后,关闭放气阀,使体系内缓慢减压,在体系内的压力为 74 ~ 35kPa 的状态下对过剩的 3-甲基-1-丁醇进行蒸馏。在不再有馏分馏出之后,将该烧瓶从油浴中提起。该烧瓶被冷却到室温(25℃)附近后,将该烧瓶从油浴中提起,慢慢打开放气阀,使体系内的压力恢复到常压。该烧瓶中得到了 1173g 反应液。根据  $^{119}\text{Sn}$ 、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR 的分析结果,确认得到了 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷,以二丁基氧化锡为基准,收率为 99%。重复 12 次同样的操作,得到合计为 10345g 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷。

[0316] 工序(1-2):碳酸酯的制造和二烷基锡催化剂的失活体组合物的回收

[0317] 在图 2 所示那样的连续制造装置中制造碳酸酯。将上述制造的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷以 4388g/hr 的流量由输送管线 4 供给至塔型反应器 102 中,将于蒸馏塔 101 精制的 3-甲基-1-丁醇以 14953g/hr 的流量由输送管线 2 供给至塔型反应器 102 中,所述塔型反应器 102 填充有填充物 Metal Gauze CY(瑞士 Sulzer Chemtech Ltd. 制造),内径为 151mm,有效长度为 5040mm。利用加热器和重沸器 112 将该反应器 102 内的液体温度调整为 160℃,利用压力调节阀将压力调整为约 120kPa-G。该反应器内的停留时间为约 17 分钟。由反应器上部经输送管线 6 以 15037g/hr 的流量将含有水的 3-甲基-1-丁醇输送至蒸馏塔 101 中,经供料管线 1 以 825g/hr 的流量将 3-甲基-1-丁醇输送至蒸馏塔 101 中,进行蒸馏提纯,所述蒸馏塔 101 填充有填充物 Metal Gauze CY 且具有重沸器 111 和冷凝器 121。在蒸馏塔 101 的上部将高浓度的含有水的馏分利用冷凝器 121 进行冷凝,由回收管线 3 进行回收。经由位于蒸馏塔 101 的下部的输送管线 2 将精制后的 3-甲基-1-丁醇输送到塔型反应器 102 中。从塔型反应器 102 的下部获得含有二正丁基-双(3-甲基丁氧基)锡和 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷的烷基锡醇盐催化剂组合物,经由输送管线 5 供给至薄膜蒸发装置 103(日本神钢环境 Solution 社制造)。在薄膜蒸发装置 103 中将 3-甲基-1-丁醇蒸馏除去,使其经由冷凝器 123、输送管线 8 和输送管线 4 返回至塔型反应器 102。从薄膜蒸发装置 103 的下部经由输送管线 7 输送烷基锡醇盐催化剂组合物,在将二正丁基-双(3-甲基丁氧基)锡和 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷的流量调节为约 5130g/hr 的状态下供给至高压釜 104。通过输送管线 9 将二氧化碳以 973g/hr 的流量供给至高压釜中,将高压釜的内压维持在 4MPa-G。将高压釜中的温度设定为 120℃,将停留时间调整为约 4 小时,进行二氧化碳与烷基锡醇盐催化剂组合物的反应,得到含有碳酸二(3-甲基丁酯)的反应液。通过输送管线 10 和调节阀将该反应液输送至除炭槽 105 以除去残存的二氧化碳,由输送管线 11 回收二氧化碳。然后,将该反应液经由输送管线 12 输送至温度约 142℃、压力约 0.5kPa 的薄膜蒸发装置 106(日本神钢环境 Solution 社制造),在将 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二

(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷的流量调节为约 4388g/hr 的状态下进行供给,得到含有碳酸二(3-甲基丁酯)的馏分,另一方面,在将 1,1,3,3-四丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷的流量调节为约 4388g/hr 的状态下,使蒸发残渣通过输送管线 13 和输送管线 4 循环至塔型反应器 102。含有碳酸二(3-甲基丁酯)的馏分经由冷凝器 126 和输送管线 14,以 959g/hr 的流量供给至填充有填充物 Metal Gauze CY 且具有重沸器 117 和冷凝器 127 的蒸馏塔 107 中,进行蒸馏提纯后,从回收管线 16 以 944g/hr 的流量得到了 99wt% 的碳酸二(3-甲基丁酯)。对输送管线 13 的烷基锡醇盐催化剂组合物进行  $^{119}\text{Sn}$ 、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析,结果其含有 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷,不含有二正丁基-双(3-甲基丁氧基)锡。上述连续运转进行约 240 小时后,从抽出管线 16 以 18g/hr 的流量抽出烷基锡醇盐催化剂组合物,另外从供料管线 17 以 18g/hr 的流量供给以上述方法制造的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷,从抽出管线 16 中抽出约 120g 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷的催化剂组合物。利用  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 进行分析,结果除含有约 60wt% 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷以外,还观察到了三正丁基(3-甲基丁氧基)锡以及在  $-240 \sim -605\text{ppm}$  的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷的失活成分的两个以上的 NMR 位移。将该催化剂组合物用作失活体组合物。

[0318] 工序 (1-3):三正丁基(3-甲基丁氧基)锡的分离

[0319] 将 120g 工序 (1-2) 得到的失活体组合物转移到 500mL 茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装三通旋塞、与填充有海利帕克 No. 3 的长 45cm 的蒸馏柱和馏出液接受器相连接的带回流冷却器的分馏头、以及温度计,对容器内进行真空-氮气交换。使容器内为大气压氮气流下,将该烧瓶浸在加热到约  $190^\circ\text{C}$  的油浴中。约 20 分钟后,该失活体组合物的温度达到约  $180^\circ\text{C}$  时,缓慢对容器内减压,回收馏出的成分。最终在容器内的压力达到约 0.01kPa 时,停止蒸馏。对馏出液和烧瓶内的残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定。馏出液是三正丁基(3-甲基丁氧基)锡。烧瓶内的残留物含有 76.5wt% 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷,是含有在  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中于  $-240 \sim -605\text{ppm}$  显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物。所得到的馏出液为 25.5g,烧瓶内的残留物为 94.0g。

[0320] 工序 (1-4):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0321] 在氮气气氛下,将工序 (1-3) 得到的 24.7g 的三正丁基(3-甲基丁氧基)锡加入 300mL 茄形烧瓶,接着加入 34.5g 乙酸酐(美国 Aldrich 社制造),在  $25^\circ\text{C}$  搅拌 1 小时。从溶液中取样,用气相色谱仪进行分析,确认到有乙酸异戊酯生成。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到  $50^\circ\text{C}$  的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去乙酸异戊酯和剩余的乙酸酐,在该烧瓶内得到了 22.8g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是三正丁基乙酰氧基锡。

[0322] 另一方面,将 93.2g 工序 (1-1) 得到的含有 76.5wt% 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷的残留物加入到 500mL 金属制压力容器(日本耐压硝子工业社制造,TSV-N2 型)中,接着加入 150.0g 乙酸酐,进行搅拌。将该金属制压力容器浸在加热到  $200^\circ\text{C}$  的油浴中,加热 3 小时。将该金属制压力容器冷却到室温(约  $25^\circ\text{C}$ ) 附近后,将内容物转移到 500mL 茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷

却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 50℃ 的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去剩余的乙酸酐等,在该烧瓶内得到了 103.3g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是含有二正丁基二乙酰氧基锡和正丁基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正丁基二乙酰氧基锡为 75.4wt%,正丁基三乙酰氧基锡为 24.5wt%。将该混合物与先前得到的三正丁基乙酰氧基锡混合,用作下面的工序 (1-5) 的原料。

[0323] 工序 (1-5):烷基再分配反应

[0324] 在氮气气氛下,将 125.3g 工序 (1-4) 得到的混合物加入 200mL 金属制压力容器(日本耐压硝子工业社制造,TSV-N2 型)中。将该金属制压力容器浸在加热到 250℃ 的油浴中,加热 30 分钟。将该金属制压力容器冷却到室温附近后,回收到了 124.5g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有二正丁基二乙酰氧基锡和正丁基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正丁基二乙酰氧基锡为 96.3wt%。

[0325] 工序 (1-6):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0326] 将 122.1g 工序 (1-5) 得到的反应液加入到容积 500mL 的茄形烧瓶中,浸在加热到 50℃ 的油浴中。一边搅拌内容物,一边加入 300mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液(和光纯药工业社制造),生成白色沉淀。用滤纸过滤混合液,回收得到 82.1g 白色沉淀。

[0327] 将 81.1g 该白色沉淀和 238.0g (2.70mol) 3-甲基-1-丁醇加入到容积 500mL 的茄形烧瓶。将该烧瓶安装于与带有温度调节器的油浴、真空泵和真空控制器连接的旋转蒸发器。旋转蒸发器的放气阀出口与流通大气压的氮气的管线相连。对体系内进行氮气交换后,将油浴温度设定为 146℃,将该烧瓶浸在该油浴中开始旋转旋转蒸发器。在保持旋转蒸发器的放气阀开放的状态下,于大气压氮气下进行约 7 小时的低沸成分的蒸馏除去,接着缓慢对体系内减压,在体系内压力为 76kPa ~ 30kPa 的状态下蒸馏除去残存低沸成分。不再有低沸成分馏出后,将该烧瓶从油浴中提起,进行冷却。在该烧瓶中得到了 107.0g 残留液。根据  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{119}\text{Sn}$ -NMR 的分析结果,该烧瓶中的残留液含有的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷为 96.4wt%。

[0328] 工序 (1-7):再生的二烷基锡催化剂在碳酸酯制造工序中的使用

[0329] 在工序 (1-2) 已说明的碳酸酯制造工序中,由抽出管线 16 以 18g/hr 的流量抽出二烷基锡催化剂组合物,同时由供料管线 17 以 18g/hr 的流量供给工序 (1-6) 得到的含有 96.5wt% 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的溶液。由回收管线 15 以 944g/hr 的流量回收得到 99wt% 的碳酸二(3-甲基丁酯),未发现工序 (1-6) 制造的二烷基锡催化剂的使用对碳酸酯制造工序造成的影响。

[0330] 实施例 2

[0331] 工序 (2-1):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0332] 在氮气气氛下,将 125g 以与实施例 1 的工序 (1-2) 相同的方法得到的失活体组合物加入到 500mL 茄形烧瓶中,接着,加入 145.0g 乙酸酐,在 25℃ 搅拌 1 小时。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 50℃ 的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去剩余的乙酸酐等,在该烧瓶内得到了 125.9g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,该残留物是三正丁基乙酰氧基锡和二正丁基二乙酰氧基锡和具有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在 -240 ~ -605ppm 显示出两

个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物。该混合物中,三正丁基乙酰氧基锡为 21.1wt%,二正丁基二乙酰氧基锡为 63.7wt%。

[0333] 工序(2-2):烷基再分配反应

[0334] 在氮气气氛下,将 123.7g 工序(2-1)得到的混合物加入到 200mL 金属制压力容器(日本耐压硝子工业社制造,TSV-N2型)中。将该金属制压力容器浸在加热到 250℃的油浴中,加热 30 分钟。将该耐压反应容器冷却到室温附近后,回收到了 122.9g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有二正丁基二乙酰氧基锡、三正丁基乙酰氧基锡、1,1,3,3-四正丁基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷的有机锡化合物的混合物,二正丁基-二乙酰氧基锡为 63.7wt%、三正丁基乙酰氧基锡约为 1wt%、1,1,3,3-四正丁基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷为 31.4wt%。

[0335] 工序(2-3):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0336] 使用 121.3g 工序(2-2)得到的混合物、和 290mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、220.3g 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序(1-6)相同的方法,得到了 118.6g 含有 91.0wt%的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0337] 实施例 3

[0338] 工序(3-1):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0339] 将 130g 以与实施例 1 的工序(1-2)相同的方法得到的失活体组合物和 100g 甲苯(日本和光纯药工业社制造,特级)加入到 500mL 茄形烧瓶中。在该茄形烧瓶上安装迪安斯塔克管、Dimroth 冷却器和三通旋塞。使三通旋塞与流通常压氮气的管线连接。

[0340] 将该烧瓶浸在预先加热到 140℃的油浴中,使甲苯回流,以约 150mL/分钟的流量向该烧瓶内流入氯化氢气体。甲苯回流的同时,水被回收到迪安斯塔克管中,进行 16 小时反应后结束反应。将该烧瓶冷却到室温附近后,向该烧瓶释放 3 小时氮气。从所得到的溶液中蒸馏除去甲苯,得到了 120.4g 溶液。对该溶液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该溶液是三正丁基氯化锡和二正丁基二氯化锡的混合物,三正丁基氯化锡为 17.1wt%、二正丁基二氯化锡为 64.2wt%。

[0341] 工序(3-2):烷基再分配反应

[0342] 在氮气气氛下,将 118.2g 工序(3-1)得到的混合物加入到 300mL 特氟龙(注册商标)内筒容器(日本耐压硝子工业社制造,TAF-SR型)中。将该容器浸在加热到 250℃的油浴中,加热 15 小时。将该容器冷却到室温附近后,回收到了 116.9g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有 93.1wt%的二正丁基二氯化锡的溶液。

[0343] 工序(3-3):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0344] 使用 115.9g 工序(3-2)得到的溶液代替工序(1-5)得到的溶液,使用 330mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、292.2g 的 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序(1-6)相同的方法,得到了 119.1g 含有 98.0wt%的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0345] 实施例 4

[0346] 工序(4-1):脱烷基反应

[0347] 将 150.0g 以与实施例 1 的工序(1-2)相同的方法得到的失活体组合物和 120.3g 的 1-癸醇(日本和光纯药工业社制造,特级)加入到 500mL 茄形烧瓶中。在该茄形烧瓶上

安装迪安斯塔克管、Dimroth 冷却器和三通旋塞。使三通旋塞与流通常压氮气的管线连接。

[0348] 将该烧瓶浸在预先加热到 250°C 的油浴中,使 1- 癸醇回流,以约 150mL/ 分钟的流量向该烧瓶内流入氯化氢气体。1- 癸醇回流的同时,水被回收到迪安斯塔克管中,进行 15 小时反应后,结束反应。将该烧瓶冷却到室温附近后,向该烧瓶释放 3 小时氮气。从所得到的溶液中蒸馏除去 1- 癸醇,得到了 135.8g 溶液。对该溶液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该溶液是含有 81.1wt% 的二正丁基二氯化锡的混合物。

[0349] 工序 (4-2):二烷基锡化合物的分离

[0350] 将 133.2g 工序 (4-1) 得到的混合物加入到 200mL 茄形烧瓶中,在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计。对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 100°C 的油浴中。缓慢对容器内进行减压,最终达到 1.3kPa,回收到 26.3g 馏出物、106.3g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,该馏出物是二正丁基二氯化锡。

[0351] 工序 (4-3):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0352] 使用 105.5g 工序 (4-2) 得到的二正丁基二氯化锡代替工序 (1-3) 得到的溶液,使用 320mL 0.1mol/L 的氢氧化钾水溶液和 287.8g 3- 甲基 -1- 丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 106.1g 1,1,3,3- 四正丁基 -1,3- 二 (3- 甲基丁氧基) 二锡氧烷。

[0353] 实施例 5

[0354] 工序 (5-1):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0355] 使用 200g 以与实施例 1 的工序 (1-2) 相同的方法得到的失活体组合物,使用 305.2g 由 182.9g 乙酸和 124.4g 乙酸酐制成的混合液代替 145.0g 乙酸酐,除此以外,进行与实施例 2 的工序 (2-1) 相同的方法,得到了三正丁基乙酰氧基锡、二正丁基二乙酰氧基锡和具有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在 -240 ~ -605ppm 显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物 (201.5g)。该混合物中,三正丁基乙酰氧基锡为 20.1wt%、二正丁基二乙酰氧基锡为 64.1wt%。

[0356] 工序 (5-2):烷基再分配反应

[0357] 使用 200.1g 工序 (5-1) 得到的混合物代替工序 (2-1) 得到的混合物,除此以外,进行与实施例 2 的工序 (2-2) 相同的方法,得到了 199.3g 含有二正丁基二乙酰氧基锡、三正丁基乙酰氧基锡、1,1,3,3- 四正丁基 -1,3- 二乙酰氧基二锡氧烷的混合物。该混合物中,二正丁基 - 二乙酰氧基锡为 63.7wt%,三正丁基乙酰氧基锡约为 1wt%,1,1,3,3- 四正丁基 -1,3- 二乙酰氧基二锡氧烷为 32.3wt%。

[0358] 工序 (5-3):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0359] 使用 198.3g 工序 (5-2) 得到的混合物、360mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、544.3g 3- 甲基 -1- 丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-4) 相同的方法,得到了 184.7g 含有 95.6wt% 的 1,1,3,3- 四正丁基 -1,3- 二 (3- 甲基丁氧基) 二锡氧烷的溶液。

[0360] 实施例 6

[0361] 工序 (6-1):脱烷基反应

[0362] 在氮气气氛下,将 180g 以与实施例 1 的工序 (1-2) 相同的方法得到的失活体组合物加入到 500mL 茄形烧瓶中,接着加入 164.6g 乙酸和 280.0g 乙酸酐。将该烧瓶浸在加热

到 155℃ 的油浴中,回流下搅拌溶液 5 小时。将该烧瓶冷却到室温后,在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换。将该烧瓶浸在加热到 50℃ 的油浴中,缓慢对容器内进行减压,蒸馏除去剩余的乙酸和乙酸酐等,在该烧瓶内得到了 181.5g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物含有 84.8wt% 的二正丁基二乙酰氧基锡。

[0363] 工序 (6-2):二烷基锡化合物的分离

[0364] 将工序 (6-1) 得到的 180.0g 含有 84.8wt% 的二正丁基二乙酰氧基锡的溶液加入到 300mL 茄形烧瓶中,在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计。对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 180℃ 的油浴中。缓慢对容器内进行减压,最终达到 0.01kPa,回收到 150.3g 馏出物。对馏出物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该馏出物是二正丁基二乙酰氧基锡。

[0365] 工序 (6-3):由二烷基锡化合物重新生成二烷基锡催化剂

[0366] 使用 149.1g 工序 (6-2) 得到的二正丁基二乙酰氧基锡代替工序 (1-5) 得到的反应液,使用 350mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、350.9g 的 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 130.8g 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷。

[0367] 实施例 7

[0368] 工序 (7-1):二烷基锡催化剂的制造

[0369] 在容积 5000mL 的茄形烧瓶中加入 972g (2.7mol) 二正辛基氧化锡(日本三共有机合成社制造)和 2100g (23.9mol) 3-甲基-1-丁醇。将该烧瓶安装在与带有温度调节器的油浴、真空泵和真空控制器相连的蒸发器上。蒸发器的放气阀出口与流通常压的氮气的管线相连接。关闭蒸发器的放气阀,对体系内进行减压之后,缓慢地打开放气阀,向体系内流入氮气,恢复到常压。将油浴温度设定为约 145℃,将该烧瓶浸在该油浴中,使蒸发器开始旋转。在保持蒸发器的放气阀开放的状态下,于大气压的氮气下加热约 40 分钟后,含有水的 3-甲基-1-丁醇的蒸馏开始进行。保持该状态 7 小时后,关闭放气阀,使体系内缓慢减压,在体系内的压力为 74 ~ 35kPa 的状态下对过剩的 3-甲基-1-丁醇进行蒸馏。在不再有馏分馏出之后,将该烧瓶从油浴中提起。该烧瓶被冷却到室温 (25℃) 附近后,将该烧瓶从油浴中提起,慢慢打开放气阀,使体系内的压力恢复到常压。该烧瓶中得到了 1176g 反应液。根据  $^{119}\text{Sn}$ 、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR 的分析结果,确认得到了 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷,以二正辛基氧化锡为基准,收率为 99%。重复 12 次同样的操作,得到合计为 14120g 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷。

[0370] 工序 (7-2):碳酸酯的制造和二烷基锡催化剂的失活体组合物的回收

[0371] 在图 2 所示那样的连续制造装置中制造碳酸酯。将上述制造的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷以 5887g/hr 的流量由输送管线 4 供给至塔型反应器 102 中,将于蒸馏塔 101 精制的 3-甲基-1-丁醇以 14953g/hr 的流量由输送管线 2 供给至塔型反应器 102 中,所述塔型反应器 102 填充有填充物 Metal Gauze CY,内径为 151mm,有效长度为 5040mm。利用加热器和重沸器 112 将该反应器 102 内的液体温度调整为 160℃,利用压力调节阀将压力调整为约 120kPa-G。该反应器内的停留时间为约 17 分钟。由反应器上部经输送管线 6 以 15037g/hr 的流量将含有水的 3-甲基-1-丁醇输送至蒸馏塔 101

中,经供料管线 1 以 824g/hr 的流量 3-甲基-1-丁醇输送至蒸馏塔 101 中,进行蒸馏提纯,所述蒸馏塔 101 填充有填充物 Metal Gauze CY 且具有重沸器 111 和冷凝器 121。在蒸馏塔 101 的上部将高浓度的含有水的馏分利用冷凝器 121 进行冷凝,由回收管线 3 进行回收。经由位于蒸馏塔 101 的下部的输送管线 2 将精制后的 3-甲基-1-丁醇输送到塔型反应器 102 中。从塔型反应器 102 的下部获得含有二正辛基-二(3-甲基丁氧基)锡、1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的烷基锡醇盐催化剂组合物,经由输送管线 5 供给至薄膜蒸发装置 103。在薄膜蒸发装置 103 中将 3-甲基-1-丁醇蒸馏除去,使其经由冷凝器 123、输送管线 8 和输送管线 4 返回至塔型反应器 102。从薄膜蒸发装置 103 的下部经由输送管线 7 输送烷基锡醇盐催化剂组合物,在将二正辛基-二(3-甲基丁氧基)锡和 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的流量调节为约 6627g/hr 的状态下供给至高压釜 104。通过输送管线 9 将二氧化碳以 973g/hr 的流量供给至高压釜中,将高压釜的内压维持在 4MPa-G。将高压釜中的温度设定为 120℃,将停留时间调整为约 4 小时,进行二氧化碳与烷基锡醇盐催化剂组合物的反应,得到含有碳酸二(3-甲基丁酯)的反应液。通过输送管线 10 和调节阀将该反应液输送至除炭槽 105 以除去残存的二氧化碳,由输送管线 11 回收二氧化碳。然后,将该反应液经由输送管线 12 输送至温度约 142℃、压力约 0.5kPa 的薄膜蒸发装置 106,在将 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的流量调节为约 5887g/hr 的状态下进行供给,得到含有碳酸二(3-甲基丁酯)的馏分,另一方面,在将 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的流量调节为约 5887g/hr 的状态下,使蒸发残渣通过输送管线 13 和输送管线 4 循环至塔型反应器 102。含有碳酸二(3-甲基丁酯)的馏分经由冷凝器 126 和输送管线 14,以 959g/hr 的流量供给至填充有填充物 Metal Gauze CY 且具有重沸器 117 和冷凝器 127 的蒸馏塔 107 中,进行蒸馏提纯后,从回收管线 15 以 944g/hr 的流量得到了 99wt% 的碳酸二(3-甲基丁酯)。对输送管线 13 的烷基锡醇盐催化剂组合物进行  $^{119}\text{Sn}$ 、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析,结果其含有 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷,不含二正辛基-二(3-甲基丁氧基)锡。上述连续运转进行约 240 小时后,从抽出管线 16 以 18g/hr 的流量抽出烷基锡醇盐催化剂组合物,另外从供料管线 17 以 18g/hr 的流量供给以上方法制造的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷,从抽出管线 16 中抽出 200g 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的失活体组合物。利用  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 进行分析,结果除含有约 60wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷以外,还观察到了三正辛基(3-甲基丁氧基)锡以及在 -240 ~ -605ppm 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的失活成分的两个以上的 NMR 位移。将该催化剂组合物用作失活体组合物。

[0372] 工序 (7-3):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0373] 使用 200g 工序 (7-2) 得到的失活体组合物代替工序 (1-2) 得到的失活体组成物,使用 231.0g 乙酸酐,除此以外,进行与实施例 2 的工序 (2-1) 相同的方法,得到了三正辛基乙酰氧基锡、二正辛基二乙酰氧基锡和含有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在 -240 ~ -605ppm 显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物 (201.2g)。该混合物中,三正辛基乙酰氧基锡为 23.4wt%,二正辛基二乙酰氧基锡为 62.8wt%。

[0374] 工序 (7-4):烷基再分配反应

[0375] 使用 199.3g 工序 (7-3) 得到的混合物代替工序 (2-1) 得到的混合物,除此以

外,进行与实施例 2 的工序 (2-1) 相同的方法,回收到 197.3g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有二正辛基二乙酰氧基锡、三正辛基乙酰氧基锡、1,1,3,3-四正辛基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷的混合物,二正辛基-二乙酰氧基锡为 62.5wt%、三正辛基乙酰氧基锡约为 3wt%,1,1,3,3-四正辛基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷为 32.0wt%。

[0376] 工序 (7-5):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0377] 使用 194.4g 工序 (7-4) 得到的混合物代替工序 (1-5) 得到的混合物,使用 290mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、297.6g 的 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 181.0g 含有 95.2wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0378] 实施例 8

[0379] 工序 (8-1):脱烷基反应

[0380] 使用 230g 以与实施例 7 的工序 (7-2) 相同的方法得到的失活体组合物代替实施例 1 的工序 (1-2) 得到的失活体组合物,使用 158.0g 乙酸和 283.5g 乙酸酐,除此以外,进行与实施例 6 的工序 (6-1) 相同的方法,得到了 225.7g 含有 85.8wt% 的二正辛基二乙酰氧基锡的混合物。

[0381] 工序 (8-2):二烷基体的分离

[0382] 除了使用 224.1g 工序 (8-1) 得到的含有 85.8wt% 的二正辛基二乙酰氧基锡的混合物以外,进行与实施例 6 的工序 (6-2) 相同的方法,得到了 191.9g 的馏出物。对馏出物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该馏出物是二正辛基二乙酰氧基锡。

[0383] 工序 (8-3):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0384] 使用 190.0g 工序 (8-2) 得到的二正辛基二乙酰氧基锡代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的混合物,使用 334mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、280.6g 的 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 175.4g 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷。

[0385] 实施例 9

[0386] 工序 (9-1):脱烷基反应

[0387] 使用 195g 以与实施例 7 的工序 (7-2) 相同的方法得到的失活体组合物代替实施例 1 的工序 (1-2) 得到的失活体组合物,使用 271.1g 乙酸酐(不使用乙酸),除此以外,进行与实施例 6 的工序 (6-1) 相同的方法,得到了 191.4g 含有 86.2wt% 的二正辛基二乙酰氧基锡的混合物。

[0388] 工序 (9-2):二烷基体的分离

[0389] 使用 190.2g 工序 (9-1) 得到的含有 86.2wt% 二正辛基二乙酰氧基锡的混合物,将温度设定为 200°C,除此以外,进行与实施例 6 的工序 (6-2) 相同的方法,得到了 184.6g 的馏出物。对馏出物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该馏出物是二正辛基二乙酰氧基锡。

[0390] 工序 (9-3):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0391] 使用 181.2g 工序 (9-2) 得到的二正辛基二乙酰氧基锡,使用 292mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、266.7g 的 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 166.7g 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷。

[0392] 实施例 10

[0393] 工序 (10-1): 二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0394] 使用 220g 以与实施例 7 的工序 (7-2) 相同的方法得到的失活体组合物, 使用 403.2g 由 150.1g 乙酸和 255.4g 乙酸酐制成的混合液代替乙酸酐, 除此以外, 进行与实施例 7 的工序 (7-3) 相同的方法, 得到了三正辛基乙酰氧基锡、二正辛基二乙酰氧基锡和含有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在  $-240 \sim -605\text{ppm}$  显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物 (221.3g)。该混合物中, 三正辛基乙酰氧基锡为 22.8wt%, 二正辛基二乙酰氧基锡为 62.2wt%。

[0395] 工序 (10-2): 烷基再分配反应

[0396] 使用 220.1g 工序 (10-1) 得到的混合物代替实施例 7 的工序 (7-3) 得到的混合物, 除此以外, 进行与实施例 7 的工序 (7-4) 相同的方法, 回收到 218.8g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定, 结果该反应液是含有二正辛基二乙酰氧基锡、三正辛基乙酰氧基锡、1,1,3,3-四正辛基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷的混合物, 并且二正辛基-二乙酰氧基锡为 62.7wt%、三正辛基乙酰氧基锡约为 3wt%, 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷为 31.8wt%。

[0397] 工序 (10-3): 二烷基锡化合物的烷氧基化

[0398] 使用 215.8g 工序 (10-2) 得到的混合物代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的混合物, 使用 277mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、328.5g 的 3-甲基-1-丁醇, 除此以外, 进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法, 得到了 200.4g 含有 95.2wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0399] 实施例 11

[0400] 工序 (11-1): 三正辛基(3-甲基丁氧基)锡的分离

[0401] 将 130g 以与实施例 7 的工序 (7-2) 相同的方法得到的失活体组合物加入 500mL 茄形烧瓶中, 在该烧瓶上安装三通旋塞、与填充有海利帕克 No. 3 的长度 45cm 的蒸馏柱和馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计, 对容器内进行真空-氮气交换。使容器内为大气压氮气下, 将该烧瓶浸在加热到约  $230^\circ\text{C}$  的油浴中。约 20 分钟后, 该失活体组合物的温度达到约  $210^\circ\text{C}$ , 此时缓慢对容器内进行减压, 回收馏出的成分。最终容器内的压力达到约 0.01kPa 时, 结束蒸馏。对馏出液和烧瓶内的残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定。馏出液是三正辛基(3-甲基丁氧基)锡。烧瓶内的残留物含有 77.2wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷, 是含有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在  $-240 \sim -605\text{ppm}$  显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物。所得到的馏出液为 28.9g, 烧瓶内的残留物为 100.1g。

[0402] 工序 (11-2): 二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0403] 将 27.4g 工序 (11-1) 得到的三正辛基(3-甲基丁氧基)锡加入 300mL 茄形烧瓶中, 接着, 加入 27.2g 乙酸酐, 在  $25^\circ\text{C}$  搅拌 1 小时。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计, 对该烧瓶内进行真空-氮气交换后, 将该烧瓶浸在加热到  $50^\circ\text{C}$  的油浴中。缓慢对容器内减压, 蒸馏除去剩余的乙酸酐等, 在该烧瓶内得到了 25.9g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定, 结果该残留物是三正辛基乙酰氧基锡。

[0404] 另一方面, 将 99.4g 工序 (11-1) 得到的含有 77.2wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,

3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷的残留物加入到500mL金属制压力容器中,接着加入121.6g乙酸酐,进行搅拌。将该金属制压力容器浸在加热到200℃的油浴中,加热3小时。将该金属制压力容器冷却到室温(约25℃)附近后,将内容物转移到500mL茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到50℃的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去乙酸异戊酯和剩余的乙酸酐,在该烧瓶内得到了107.2g残留物。对残留物进行<sup>1</sup>H和<sup>119</sup>Sn-NMR测定,结果该残留物是含有二正辛基二乙酰氧基锡和正辛基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二乙酰氧基锡为77.8wt%,正辛基三乙酰氧基锡为22.1wt%。将该混合物与先前得到的三正辛基乙酰氧基锡混合,用作下面的工序(11-3)的原料。

[0405] 工序(11-3):烷基再分配反应

[0406] 在氮气气氛下,用132.1g工序(11-2)得到的混合物代替工序(1-4)得到的混合物,除此以外,进行与实施例1的工序(1-5)相同的方法,回收到131.0g反应液。对反应液进行<sup>1</sup>H和<sup>119</sup>Sn-NMR测定,结果该反应液是含有二正辛基二乙酰氧基锡和正辛基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二乙酰氧基锡为95.1wt%。

[0407] 工序(11-4):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0408] 使用130.1g工序(11-3)得到的反应液代替实施例1的工序(1-5)得到的反应液,使用312mL的0.1mol/L氢氧化钾水溶液、194.3g 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例1的工序(1-6)相同的方法,得到了120.0g含有94.4wt%的1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷。

[0409] 实施例12

[0410] 工序(12-1):三正辛基(3-甲基丁氧基)锡的分离

[0411] 使用143g以与实施例7的工序(7-2)相同的方法得到的失活体组合物,除此以外,进行与实施例11的工序(11-1)相同的方法,得到了33.2g馏出液和109.0g烧瓶内的残留物。进行<sup>1</sup>H和<sup>119</sup>Sn-NMR测定,结果馏出液是三正辛基(3-甲基丁氧基)锡,烧瓶内的残留物含有78.1wt%的1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷,是含有<sup>119</sup>Sn-NMR中在-240~-605ppm显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物。

[0412] 工序(12-2):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0413] 将32.1g工序(12-1)得到的三正辛基(3-甲基丁氧基)锡加入到300mL茄形烧瓶中,接着加入23.2g乙酸酐和17.7g乙酸,在25℃搅拌1小时。从溶液中取样,用气相色谱仪进行分析,确认到有乙酸异戊酯生成。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到50℃的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去乙酸异戊酯和剩余的乙酸酐,在该烧瓶内得到了30.5g残留物。对残留物进行<sup>1</sup>H和<sup>119</sup>Sn-NMR测定,结果该残留物是三正辛基乙酰氧基锡。

[0414] 另一方面,将108.8g工序(12-1)得到的含有78.1wt%的1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷加入到500mL金属制压力容器中,接着加入121.6g乙酸酐和78.5g乙酸,进行搅拌。将该金属制压力容器浸在加热到200℃的油浴中,加热3小时。将该金属制压力容器冷却到室温(约25℃)附近后,将内容物转移到500mL茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行

真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 50℃的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去乙酸异戊酯和剩余的乙酸酐,在该烧瓶内得到了 117.2g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是含有二正辛基二乙酰氧基锡和正辛基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二乙酰氧基锡为 77.6wt%,正辛基三乙酰氧基锡为 22.3wt%。将该混合物与先前得到的三正辛基乙酰氧基锡混合,作为下面的工序 (11-3) 的原料。

[0415] 工序 (12-3):烷基再分配反应

[0416] 在氮气气氛下,用 146.5g 工序 (12-2) 得到的混合物代替实施例 1 的工序 (1-4) 得到的混合物,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-5) 相同的方法,回收到 145.3g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,该反应液是含有二正辛基二乙酰氧基锡和正辛基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二乙酰氧基锡为 95.5wt%。

[0417] 工序 (12-4):由二烷基锡化合物重新生成二烷基锡催化剂

[0418] 使用 144.3g 工序 (12-3) 得到的反应液代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 322mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、212.8g 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 129.1g 含有 94.7wt% 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0419] 实施例 13

[0420] 工序 (13-1):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0421] 使用 215g 以与实施例 7 的工序 (7-2) 相同的方法得到的失活体组合物代替实施例 1 的工序 (1-2) 得到的失活体组合物,使用 317.9g 丙酸酐代替乙酸酐,除此以外,进行与实施例 2 的工序 (2-1) 相同的方法,得到了三正辛基丙酰氧基锡、二正辛基二丙酰氧基锡和含有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在 -240 ~ -605ppm 显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物 (227.2g)。该混合物中,三正辛基丙酰氧基锡为 22.8wt%,二正辛基二丙酰氧基锡为 63.4wt%。

[0422] 工序 (13-2):烷基再分配反应

[0423] 使用 223.2g 工序 (13-1) 得到的混合物代替工序 (2-1) 得到的混合物,除此以外,进行与实施例 2 的工序 (2-1) 相同的方法,回收到 222.5g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有二正辛基二丙酰氧基锡、三正辛基丙酰氧基锡、1,1,3,3-四正辛基-1,3-二丙酰氧基二锡氧烷的混合物,二正辛基二丙酰氧基锡为 63.0wt%、三正辛基丙酰氧基锡约为 5wt%,1,1,3,3-四正辛基-1,3-二丙酰氧基二锡氧烷为 30.0wt%。

[0424] 工序 (13-3):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0425] 使用 221.8g 工序 (13-2) 得到的混合物代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的混合物,使用 322mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、298.8g 的 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 192.3g 含有 92.8wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0426] 实施例 14

[0427] 工序 (14-1):脱烷基反应

[0428] 使用 230g 以与实施例 7 的工序 (7-2) 相同的方法得到的失活体组合物代替实施例 1 的工序 (1-2) 得到的失活体组合物,使用 195.2g 丙酸代替乙酸,使用 340.2g 丙酸酐代替乙酸酐,除此以外,进行与实施例 6 的工序 (6-1) 相同的方法,得到了 238.7g 含有

86.0wt%的二正辛基二丙酰氧基锡的混合物。

[0429] 工序(14-2):二烷基体的分离

[0430] 使用 237.1g 工序(14-1)得到的含有 86.0wt%的二正辛基二丙酰氧基锡的混合物,将温度设定为 200℃,除此以外,进行与实施例 6 的工序(6-2)相同的方法,得到了 191.9g 的馏出物。对馏出物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该馏出物是二正辛基二乙酰氧基锡。

[0431] 工序(14-2):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0432] 使用 237.1g 工序(14-1)得到的含有 86.0wt%的二正辛基二丙酰氧基锡的混合物代替实施例 1 的工序(1-5)得到的反应液,使用 396mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、354.5g 的 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序(1-6)相同的方法,得到了 211.3g 含有 84.5wt%的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的混合物。

[0433] 实施例 15

[0434] 工序(15-1):三正辛基(3-甲基丁氧基)锡的分离

[0435] 使用 190g 以与实施例 7 的工序(7-2)相同的方法得到的失活体组合物,除此以外,进行与实施例 11 的工序(11-1)相同的方法,得到了 43.1g 馏出液和 146.1g 烧瓶内的残留物。对该流馏出液和该烧瓶内的残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定。馏出液是三正辛基(3-甲基丁氧基)锡。烧瓶内的残留物含有 77.6wt%的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷,是含有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在 -240 ~ -605ppm 显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物。

[0436] 工序(15-2):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0437] 将 42.2g 工序(15-1)得到的三正辛基(3-甲基丁氧基)锡加入到 300mL 茄形烧瓶中,接着,加入 28.7g 丙酸和 51.5g 丙酸酐,在 25℃ 搅拌 1 小时。从溶液中取样,用气相色谱仪进行分析,确认到有丙酸异戊酯生成。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 80℃ 的油浴中。缓慢对容器内进行减压,蒸馏除去丙酸异戊酯和剩余的丙酸和丙酸酐,在该烧瓶内得到了 41.1g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是三正辛基丙酰氧基锡。

[0438] 另一方面,将 145.1g 工序(15-1)得到的含有 77.6wt%的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷的残留物加入到 500mL 金属制压力容器中,接着,加入 128.9g 丙酸和 226.7g 丙酸酐,进行搅拌。将该金属制压力容器浸在加热到 200℃ 的油浴中,加热 4 小时。将该金属制压力容器冷却到室温(约 25℃)附近后,将内容物转移到 500mL 茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 80℃ 的油浴中。缓慢对容器内进行减压,蒸馏除去剩余的丙酸和丙酸酐等,在该烧瓶内得到了 167.7g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是含有二正辛基丙酰氧基锡和正辛基三丙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二丙酰氧基锡为 77.0wt%、正辛基三丙酰氧基锡为 22.4wt%。将该混合物与先前得到的三正辛基丙酰氧基锡混合,用作下面的工序(15-3)的原料。

[0439] 工序(15-3):烷基再分配反应

[0440] 在氮气气氛下,用 207.2g 工序(15-2)得到的混合物代替实施例 1 的工序(1-4)得

到的混合物,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-5) 相同的方法,回收得到 205.9g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有二正辛基丙酰氧基锡和正辛基三丙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二丙酰氧基锡为 91.0wt%。

[0441] 工序 (15-4): 二烷基锡化合物的烷氧基化

[0442] 使用 204.6g 工序 (15-3) 得到的反应液代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 332mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、284.1g 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 171.5g 含有 90.8wt% 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0443] 实施例 16

[0444] 工序 (16-1): 二烷基锡催化剂的制造

[0445] 在容积 5000mL 的茄型烧瓶中加入 893g (2.48mol) 二正辛基氧化锡 (日本三共有机合成社制造) 和 2403g (23.6mol) 2-乙基-1-丁醇。将该烧瓶安装在与带有温度调节器的油浴、真空泵和真空控制器相连的蒸发器上。蒸发器的放气阀出口与流通常压的氮气的管线相连接。关闭蒸发器的放气阀,对体系内进行减压之后,缓慢地打开放气阀,向体系内流入氮气,恢复到常压。将油浴温度设定为约  $165^\circ\text{C}$ , 将该烧瓶浸在该油浴中,使蒸发器开始旋转。在保持蒸发器的放气阀开放的状态下于大气压的氮气下加热约 40 分钟后,含有水的 2-乙基-1-丁醇的蒸馏开始进行。保持该状态 7 小时后,关闭放气阀,使体系内缓慢减压,在体系内的压力为 74 ~ 25kPa 的状态下对过剩的 2-乙基-1-丁醇进行蒸馏。在不再有馏分馏出之后,将该烧瓶从油浴中提起。该烧瓶被冷却到室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) 附近后,将该烧瓶从油浴中提起,慢慢打开放气阀,使体系内的压力恢复到常压。在该烧瓶得到了 1114g 反应液。根据  $^{119}\text{Sn}$ 、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR 的分析结果,确认得到了 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)-二锡氧烷,以二正辛基氧化锡为基准,收率为 99%。重复 12 次同样的操作,得到合计为 13380g 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)-二锡氧烷。

[0446] 工序 (16-2): 碳酸酯的制造和二烷基锡催化剂的失活体组合物的回收

[0447] 在图 2 所示那样的连续制造装置中制造碳酸酯。将上述制造的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷以 6074g/hr 的流量由输送管线 4 供给至塔型反应器 102 中,将于蒸馏塔 101 精制的 2-乙基-1-丁醇以 12260g/hr 的流量由输送管线 2 供给至塔型反应器 102 中,所述塔型反应器 102 填充有填充物 Metal Gauze CY,内径为 151mm,有效长度为 5040mm。利用加热器和重沸器 112 将该反应器 102 内的液体温度调整为  $160^\circ\text{C}$ ,利用压力调节阀将压力调整为约 120kPa-G。该反应器内的停留时间为约 17 分钟。由反应器上部经输送管线 6 以 12344g/hr 的流量将含有水的 2-乙基-1-丁醇输送至蒸馏塔 101 中,经供料管线 1 以 958g/hr 的流量将 2-乙基-1-丁醇输送至蒸馏塔 101 中,进行蒸馏提纯,所述蒸馏塔 101 填充有填充物 Metal Gauze CY 且具有重沸器 111 和冷凝器 121。在蒸馏塔 101 的上部将高浓度的含有水的馏分利用冷凝器 121 进行冷凝,由回收管线 3 进行回收。经由位于蒸馏塔 101 的下部的输送管线 2 将精制后的 2-乙基-1-丁醇输送到塔型反应器 102 中。从塔型反应器 102 的下部获得含有二正辛基-二(2-乙基丁氧基)锡和 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的烷基锡醇盐催化剂组合物,经由输送管线 5 供给至薄膜蒸发装置 103。在薄膜蒸发装置 103 中将 2-乙基-1-丁醇蒸馏除去,使其经由冷凝器 123、输送管线 8 和输送管线 4 返回至塔型反应器 102。从薄膜蒸发装置 103

的下部经由输送管线 7 输送烷基锡醇盐催化剂组合物,在将二正辛基-二(2-乙基丁氧基)锡和 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的流量调整为约 6945g/hr 的状态下供给至高压釜 104。通过输送管线 9 将二氧化碳以 973g/hr 的流量供给至高压釜中,将高压釜的内压维持在 4MPa-G。将高压釜中的温度设定为 120℃,将停留时间调整为约 4 小时,进行二氧化碳与烷基锡醇盐催化剂组合物的反应,得到含有碳酸二(2-乙基丁酯)的反应液。通过输送管线 10 和调节阀将该反应液输送至除炭槽 105 以除去残存的二氧化碳,由输送管线 11 回收二氧化碳。然后,将该反应液经由输送管线 12 输送至温度约 142℃、压力约 0.5kPa 的薄膜蒸发装置 106,在将 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的流量调整为约 6074g/hr 的状态下进行供给,得到含有碳酸二(2-乙基丁酯)的馏分,另一方面,在将 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的流量调整为约 6074g/hr 的状态下,使蒸发残渣通过输送管线 13 和输送管线 4 循环至塔型反应器 102。含有碳酸二(2-乙基丁酯)的馏分经由冷凝器 126 和输送管线 14,以 959g/hr 的流量供给至填充有填充物 MetalGauze CY 且具有重沸器 117 和冷凝器 127 的蒸馏塔 107 中,进行蒸馏提纯后,从回收管线 16 以 1075g/hr 的流量得到了 99wt% 的碳酸二(2-乙基丁酯)。对输送管线 13 的烷基锡醇盐催化剂组合物进行  $^{119}\text{Sn}$ 、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析,结果其含有 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷,不含二正辛基-二(2-乙基丁氧基)锡。上述连续运转进行约 220 小时后,从抽出管线 16 以 18g/hr 的流量抽出烷基锡醇盐催化剂组合物,另外从供料管线 17 以 18g/hr 的流量供给以上述方法制造的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷,从抽出管线 16 中抽出 180g 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的失活体组合物。利用  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 进行分析,结果除含有约 55wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷以外,还观察到了三正辛基(2-乙基丁氧基)锡以及在 -240 ~ -605ppm 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的失活成分的两个以上的 NMR 位移。将该催化剂组合物用作失活体组合物。

[0448] 工序 (16-3):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0449] 使用 180g 工序 (16-2) 得到的失活体组合物代替实施例 1 的工序 (1-2) 得到的失活体组合物,使用 202.1g 乙酸酐,除此以外,进行与实施例 2 的工序 (2-1) 相同的方法,得到了三正辛基乙酰氧基锡、二正辛基二乙酰氧基锡和含有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在 -240 ~ -605ppm 显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物 (174.5g)。该混合物中,三正辛基乙酰氧基锡为 26.4wt%,二正辛基二乙酰氧基锡为 57.9wt%。

[0450] 工序 (16-2):烷基再分配反应

[0451] 使用 173.1g 工序 (16-1) 得到的混合物代替实施例 2 的工序 (2-1) 得到的混合物,除此以外,进行与实施例 2 的工序 (2-1) 相同的方法,回收到 172.0g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有二正辛基二乙酰氧基锡、三正辛基乙酰氧基锡、1,1,3,3-四正辛基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷的混合物,二正辛基二乙酰氧基锡为 57.8wt%、三正辛基乙酰氧基锡约为 3wt%,1,1,3,3-四正辛基-1,3-二乙酰氧基二锡氧烷为 37.8wt%。

[0452] 工序 (16-3):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0453] 使用 171.1g 工序 (16-2) 得到的混合物代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 255mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、303.7g 的 2-乙基-1-丁醇,除此以外,进行与实

实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 165.2g 含有 95.6wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0454] 实施例 17

[0455] 工序 (17-1):脱烷基反应

[0456] 使用 215g 以与实施例 16 的工序 (16-2) 相同的方法得到的失活体组合物代替实施例 1 的工序 (1-2) 得到的失活体组合物,使用 141.9g 乙酸和 241.2g 乙酸酐,除此以外,进行与实施例 6 的工序 (6-1) 相同的方法,得到了 202.6g 含有 83.8wt% 的二正辛基二乙酰氧基锡的混合物。

[0457] 工序 (17-2):二烷基体的分离

[0458] 使用 200.5g 工序 (17-1) 得到的含有 83.8wt% 二正辛基二乙酰氧基锡的混合物,将温度设定为 200°C,除此以外,进行与实施例 6 的工序 (6-2) 相同的方法,得到了 195.1g 的馏出物。对馏出物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,该馏出物是二正辛基二乙酰氧基锡。

[0459] 工序 (17-3):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0460] 使用 193.6g 工序 (17-2) 得到的二正辛基二乙酰氧基锡代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 311mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、365.9g 的 2-乙基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 181.0g 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷。

[0461] 实施例 18

[0462] 工序 (18-1):三正辛基(2-乙基丁氧基)锡的分离

[0463] 使用 148g 以与实施例 16 的工序 (16-2) 相同的方法得到的失活体组合物,将油浴的温度设定为 250°C,除此以外,进行与实施例 11 的工序 (11-1) 相同的方法,得到了 36.2g 馏出液和 110.6g 烧瓶内的残留物。馏出液是三正辛基(2-乙基丁氧基)锡,烧瓶内的残留物含有 72.8wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)-二锡氧烷,是含有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在 -240 ~ -605ppm 显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物。

[0464] 工序 (18-2):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0465] 将 35.1g 工序 (18-1) 得到的三正辛基(2-乙基丁氧基)锡加入到 300mL 茄形烧瓶中,接着,加入 23.3g 丙酸和 40.9g 丙酸酐,在 25°C 搅拌 1 小时。从溶液中取样,用气相色谱仪进行分析,确认到有丙酸异戊酯生成。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 80°C 的油浴中。缓慢对容器内进行减压,蒸馏除去丙酸异戊酯和剩余的丙酸和丙酸酐等,在该烧瓶内得到了 33.3g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是三正辛基丙酰氧基锡。

[0466] 另一方面,将 110.1g 工序 (18-1) 得到的含有 72.8wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)-二锡氧烷的残留物加入到 500mL 金属制压力容器中,接着,加入 95.2g 丙酸和 167.2g 丙酸酐,进行搅拌。将该金属制压力容器浸在加热到 200°C 的油浴中,加热 3.5 小时。将该金属制压力容器冷却到室温(约 25°C)附近后,将内容物转移到 500mL 茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 80°C 的油浴中。缓慢对容器

内进行减压,蒸馏除去剩余的丙酸酐和丙酸等,在该烧瓶内得到了 123.4g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是含有二正辛基二丙酰氧基锡和正辛基三丙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二丙酰氧基锡为 73.6wt%,正辛基三丙酰氧基锡为 26.1wt%。将该混合物与先前得到的三正辛基丙酰氧基锡混合,用作下面的工序 (18-3) 的原料。

[0467] 工序 (18-3): 烷基再分配反应

[0468] 在氮气气氛下,用 154.5g 工序 (18-2) 得到的混合物代替实施例 1 的工序 (1-4) 得到的混合物,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-5) 相同的方法,回收得到 153.8g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有二正辛基二丙酰氧基锡和正辛基三丙氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二丙酰氧基锡为 90.5wt%。

[0469] 工序 (18-4): 二烷基锡化合物的烷氧基化

[0470] 使用 152.2g 工序 (18-3) 得到的反应液代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 286mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、244.9g 的 2-乙基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 131.5g 含有 90.5wt% 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷。

[0471] 实施例 19

[0472] 工序 (19-1): 脱烷基反应

[0473] 使用 220g 以与实施例 16 的工序 (16-2) 相同的方法得到的失活体组合物代替实施例 1 的工序 (1-2) 得到的失活体组合物,使用 179.3g 丙酸代替乙酸、使用 315.0g 丙酸酐代替乙酸酐,除此之外,进行与实施例 6 的工序 (6-1) 相同的方法,得到了 219.4g 含有 84.0wt% 的二正辛基二丙酰氧基锡的混合物。

[0474] 工序 (19-2): 二烷基体的分离

[0475] 使用 217.4g 工序 (19-1) 得到的含有 84.0wt% 二正辛基二丙酰氧基锡的混合物,将温度设定为 220°C,除此以外,进行与实施例 6 的工序 (6-2) 相同的方法,得到了 212.4g 的馏出物。对馏出物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该馏出物是二正辛基二丙酰氧基锡。

[0476] 工序 (19-2): 二烷基锡化合物的烷氧基化

[0477] 使用 211.3g 工序 (19-1) 得到的含有 86.0wt% 二正辛基二丙酰氧基锡的混合物代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 411mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、318.0g 的 2-乙基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 194.4g 含有 81.7wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的混合物。

[0478] 实施例 20

[0479] 工序 (20-1): 三正辛基(2-乙基丁氧基)锡的分离

[0480] 使用 188g 以与实施例 16 的工序 (16-2) 相同的方法得到的失活体组合物,将油浴的温度设定为 250°C,除此以外,进行与实施例 11 的工序 (11-1) 相同的方法,得到了 48.3g 馏出液和 138.8g 烧瓶内的残留物。馏出液是三正辛基(2-乙基丁氧基)锡,烧瓶内的残留物含有 74.0wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)-二锡氧烷,是含有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在 -240 ~ -605ppm 显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物。

[0481] 工序 (20-2): 二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0482] 将 47.2g 工序 (20-1) 得到的三正辛基 (2-乙基丁氧基) 锡加入到 300mL 茄形烧瓶中,接着加入 80.3g 己酸和 92.6g 己酸酐,在 25℃ 搅拌 1 小时。从溶液中取样,用气相色谱仪进行分析,确认到有丙酸异戊酯生成。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 80℃ 的油浴中。缓慢对容器内进行减压,蒸馏除去己酸 (2-乙基丁氧基) 和剩余的己酸和己酸酐等,在该烧瓶内得到了 48.3g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是三正辛基己酰氧基锡。

[0483] 另一方面,将 137.2g 工序 (20-1) 得到的含有 74.0wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)-二锡氧烷的残留物加入到 500mL 金属制压力容器,接着,加入 130.8g 己酸和 331.0g 丙酸酐,进行搅拌。将该金属制压力容器浸在加热到 200℃ 的油浴中,加热 6.2 小时。将该金属制压力容器冷却到室温(约 25℃)附近后,将内容物转移到 500mL 茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 80℃ 的油浴中。缓慢对容器内进行减压,蒸馏除去剩余的己酸酐和己酸等,在该烧瓶内得到了 185.3g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是含有二正辛基二己酰氧基锡和正辛基三己酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二己酰氧基锡为 71.5wt%,正辛基三己酰氧基锡为 28.5wt%。将该混合物与先前得到的三正辛基己酰氧基锡混合,用作下面的工序 (20-3) 的原料。

[0484] 工序 (20-3): 烷基再分配反应

[0485] 在氮气气氛下,用 230.5g 工序 (20-2) 得到的混合物代替实施例 1 的工序 (1-4) 得到的混合物,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-5) 相同的方法,回收到 229.6g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有二正辛基二己酰氧基锡和正辛基三己酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二己酰氧基锡为 88.3wt%。

[0486] 工序 (20-4): 二烷基锡化合物的烷氧基化

[0487] 使用 225.1g 工序 (20-3) 得到的反应液代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 280mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、327.7g 2-乙基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 193.4g 含有 88.1wt% 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷。

[0488] 实施例 21

[0489] 工序 (21-1): 脱烷基反应

[0490] 使用 217g 以与实施例 16 的工序 (16-2) 相同的方法得到的失活体组合物代替实施例 1 的工序 (1-2) 得到的失活体组合物,使用 266.2g 己酸代替乙酸,使用 204.6g 己酸酐代替乙酸酐,除此以外,进行与实施例 6 的工序 (6-1) 相同的方法,得到了 274.7g 含有 77.4wt% 的二正辛基二己酰氧基锡的混合物。

[0491] 工序 (21-2): 二烷基体的分离

[0492] 使用 273.9g 工序 (21-1) 得到的含有 77.4wt% 二正辛基己酰氧基锡的混合物,将温度设定为 220℃,除此以外,进行与实施例 6 的工序 (6-2) 相同的方法,得到了 202.1g 的馏出物。对馏出物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,该馏出物是二正辛基己酰氧基锡。

[0493] 工序 (21-3): 二烷基锡化合物的烷氧基化

[0494] 使用 211.3g 工序 (21-2) 得到的二正辛基二己酰氧基锡的混合物代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 411mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、318.0g 的 2-乙基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 194.4g 含有 81.7wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的混合物。

[0495] 实施例 22

[0496] 工序 (22-1):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0497] 使用 210g 以与实施例 16 的工序 (16-2) 相同的方法得到的失活体组合物代替实施例 1 的工序 (1-2) 得到的失活体组合物,使用 362.2g 马来酸酐代替乙酸酐,除此以外,进行与实施例 2 的工序 (2-1) 相同的方法,蒸馏除去剩余的马来酸酐,得到了 232.1g 含有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在  $-240 \sim -605\text{ppm}$ 、 $-150\text{ppm}$  附近和  $100\text{ppm}$  附近显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物。

[0498] 工序 (22-2):烷基再分配反应

[0499] 使用 230.8g 工序 (22-1) 得到的混合物代替实施例 2 的工序 (2-1) 得到的混合物,除此以外,进行与实施例 2 的工序 (2-1) 相同的方法,回收到 228.3g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在  $-240 \sim -605\text{ppm}$ 、 $-140\text{ppm} \sim -200\text{ppm}$  附近和  $100\text{ppm}$  附近显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物。特别是  $100\text{ppm}$  附近的两个以上的峰的积分值与全部峰的积分值之比、以及  $-240 \sim -605\text{ppm}$  的积分值与全部峰的积分值之比相比于工序 (22-1) 得到的混合物中的积分值之比大幅减少了。

[0500] 工序 (23-3):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0501] 使用 220.1g 工序 (23-2) 得到的混合物代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 255mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、303.6g 的 2-乙基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 168.1g 含有 87.4wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0502] 实施例 23

[0503] 工序 (23-1):脱烷基反应

[0504] 使用 197g 以与实施例 16 的工序 (16-2) 相同的方法得到的失活体组合物代替实施例 1 的工序 (1-2) 得到的失活体组合物,使用 152.7g 马来酸和 129.5g 马来酸酐代替乙酸酐和马来酸酐,除此以外,进行与实施例 6 的工序 (6-1) 相同的方法。蒸馏除去剩余的马来酸和马来酸酐等后得到的混合物为 214.8g。该混合物是含有  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 中在  $-240 \sim -605\text{ppm}$  和  $-140\text{ppm} \sim -200\text{ppm}$  附近显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物。

[0505] 工序 (23-2):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0506] 使用 213.1g 工序 (24-1) 得到的二正辛基二乙酰氧基锡代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 443mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、296.8g 的 2-乙基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 164.3g 含有 81.2wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0507] 实施例 24

[0508] 工序 (24-1):四烷基二烷氧基二锡氧烷的制造

[0509] 在容积 3000mL 的茄形烧瓶中加入 692g(2.78mol) 二正丁基氧化锡和

2000g (27mol) 1-丁醇 (日本和光纯药工业社制造)。将装有白色浆料状的该混合物的烧瓶上安装在与带有温度调节器的油浴、真空泵、真空控制器连接的蒸发器上。蒸发器的放气阀出口与流通常压的氮气的管线相连接。关闭蒸发器的放气阀,对体系内进行减压之后,缓慢地打开放气阀,向体系内流入氮气,恢复到常压。将油浴温度设定为 126℃,将该烧瓶浸在该油浴中,开始旋转蒸发器。在保持蒸发器的放气阀开放的状态下,常压旋转搅拌并加热约 30 分钟后,混合液沸腾,低沸成分的蒸馏开始进行。保持该状态 8 小时后,关闭放气阀,对体系内慢慢地减压,在体系内的压力为 76 ~ 54kPa 的状态对残存的低沸成分进行蒸馏。不再有低沸成分馏出后,将该烧瓶从油浴中提起。反应液是透明液。其后,将该烧瓶从油浴中提起,慢慢地打开放气阀,使体系内的压力恢复到常压。在该烧瓶得到了 952g 反应液。进行  $^{119}\text{Sn}$ 、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析,结果反应液是 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(丁氧基)-二锡氧烷,以二正丁基氧化锡为基准,收率为 99%。重复 12 次相同的操作,得到合计为 11488g 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(丁氧基)-二锡氧烷。

[0510] 工序 (24-2): 碳酸酯的制造和含有失活体的烷基锡醇盐催化剂的失活体组合物的获得

[0511] 在图 2 所示那样的连续制造装置中制造碳酸酯。将工序 1 制造的 1,1,3,3-四丁基-1,3-二(丁氧基)-二锡氧烷以 4201g/hr 的流量由供给管线 4 供给至塔型反应器 102 中,将于蒸馏塔 101 精制的 1-丁醇以 24717g/hr 的流量由输送管线 2 供给至塔型反应器 102 中,所述塔型反应器 102 填充有填充物 Mellapak 750Y,内径为 151mm,有效长度为 5040mm。利用加热器和重沸器 112 将该反应器内的液体温度调整为 160℃,利用压力调节阀将压力调整为约 250kPa-G。该反应器内的停留时间为约 10 分钟。由反应器上部经输送管线 6 以 24715g/hr 的流量将含有水的 1-丁醇输送至蒸馏塔 101 中,经供给管线 1 以 824g/hr 的流量将 1-丁醇输送至蒸馏塔 101 中,进行蒸馏提纯,所述蒸馏塔 101 填充有填充物 Metal Gauze CY 且具有重沸器 111 和冷凝器 121。在蒸馏塔 101 的上部将高浓度的含有水的馏分利用冷凝器 121 进行冷凝,由回收管线 3 进行回收。经由位于蒸馏塔 101 的下部的输送管线 2 输送精制后的 1-丁醇。从塔型反应器 102 的下部获得含有二丁基二丁氧基锡和 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(丁氧基)-二锡氧烷的烷基锡醇盐催化剂组合物,经由输送管线 5 供给至薄膜蒸发装置 103 中。在薄膜蒸发装置 103 中将 1-丁醇蒸馏除去,使其经由冷凝器 123、输送管线 8 和输送管线 4 返回至塔型反应器 102。从薄膜蒸发装置 103 的下部经由输送管线 7 输送烷基锡醇盐催化剂组合物,在将二丁基二丁氧基锡和 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(丁氧基)-二锡氧烷的活性成分的流量调整为约 4812g/hr 的状态下供给至高压釜 104。通过供给管线 9 以 973g/hr 的流量将二氧化碳供给至高压釜,将高压釜的内压维持在 4MPa-G。将高压釜中的温度设定为 120℃,将停留时间调整为约 4 小时,进行二氧化碳与烷基锡醇盐催化剂组合物的反应,得到含有碳酸二丁酯的反应液。通过输送管线 10 和调节阀将该反应液输送至除炭槽 105 以除去残存的二氧化碳,由输送管线 11 回收二氧化碳。然后,将该反应液经由输送管线 12 输送至温度 140℃、压力约 1.4kPa 的薄膜蒸发装置 106,在将 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(丁氧基)-二锡氧烷的流量调整为约 4201g/hr 的状态下进行供给,得到含有碳酸二丁酯的馏分,另一方面,在将 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(丁氧基)-二锡氧烷的流量调整为约 4201g/hr 的状态下,使蒸发残渣通过输送管线 13 和输送管线 4 循环至塔型反应器 102。含有碳酸二丁酯的馏分经由冷凝器 126 和输送管线 14,以

830g/hr 的流量供给到填充有填充物 Metal Gauze CY 且具有重沸器 117 和冷凝器 127 的蒸馏塔 107 中,进行蒸馏提纯后,从输送管线 16 以 814g/hr 的流量得到了 99wt% 的碳酸二(3-甲基丁酯)。对输送管线 13 的烷基锡醇盐催化剂组合物进行  $^{119}\text{Sn}$ 、 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -NMR 分析,结果其含有 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(丁氧基)-二锡氧烷,不含二丁基二丁氧基锡。上述连续运转进行约 600 小时后,从抽出管线 16 以 16g/hr 的流量抽出烷基锡醇盐催化剂组合物,另外从供料管线 17 以 16g/hr 的流量供给工序 1 制造的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(丁氧基)-二锡氧烷。从抽出管线 16 中抽出约 120g 的液体,进行  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 分析,结果除了含有约 60wt% 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(丁氧基)-二锡氧烷之外,还观察到了三丁基丁氧基锡和来自高沸失活成分的在  $-240 \sim -605\text{ppm}$  的两个以上的 NMR 位移。

[0512] 工序 (24-3):由含有失活体的烷基锡醇盐催化剂的失活体组合物得到二烷基锡二醇盐

[0513] 在以氮进行了交换的手套箱中,在容积 500mL 的茄型烧瓶中将 120g 由工序 2 得到的含有热改性物的烷基锡醇盐催化剂组合物和 332.5g (1.91mol) 由工序 2 制造的碳酸二酯作为起始原料进行混合,塞上瓶塞。将加有该混合物的烧瓶安装在与带温度调节器的油浴、真空泵和真空控制器连接的蒸发器上。蒸发器的放气阀出口与流通常压的氮气的管线相连接。关闭蒸发器的放气阀,对体系内进行减压之后,缓慢地打开放气阀,向体系内流入氮气,恢复到常压,利用氮对反应装置内进行置换。将油浴温度设定为约  $150^\circ\text{C}$ ,将该烧瓶浸在该油浴中,使蒸发器开始旋转。在保持蒸发器的放气阀开放的状态下于常压旋转搅拌约 3 小时后,关闭放气阀,使体系内缓慢减压,在体系内的压力为  $20 \sim 3\text{kPa}$  的状态下对残存反应物质进行蒸馏。在不再有馏出物馏出后,将该烧瓶从油浴中提起。得到了 140.5g 反应液。

[0514] (反应液的蒸馏分离)

[0515] 接下来,在具有三通旋塞、与填充有海利帕克 No. 3 的长 45cm 的蒸馏柱和馏出液接受器相连接的带回流冷却器的分馏头、以及温度计的容积 200mL 的三口烧瓶中,通过三通旋塞以 0.3L/分钟流通氮气,同时利用气密型注射器 (Hamilton 社制造) 添加 135.3g 该反应液。将该烧瓶浸于加热至约  $175^\circ\text{C}$  的油浴中。进行约 20 分钟的搅拌和加热之后,该反应液的温度为约  $167^\circ\text{C}$ 。将装置内缓慢减压,在约  $0.2\text{kPa}$  下进行蒸馏。以约 0.5mL/分钟回收馏出液 1。在不再有馏出液 1 馏出后,进一步将装置缓慢减压至约  $0.03\text{kPa}$ ,继续蒸馏,以约 0.5mL/分钟回收馏出液 2。在约 2 小时后不再有馏出液馏出,开放装置内的减压状态,停止加热,终止蒸馏。所得到的馏出液 1、馏出液 2 和烧瓶内残余物分别为 31.8g、72.9g、30.6g。对馏出液 1、馏出液 2 和烧瓶内的残余物进行 NMR 分析。在馏出液 1 中得到了 81.2wt% 的三正丁基丁氧基锡和 18.2wt% 的碳酸二丁酯,在馏出液 2 中得到了 99.0wt% 的二正丁基二丁氧基锡。在烧瓶内残余物中观察到约 1wt% 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二丁氧基-二锡氧烷以及在  $-240 \sim -605\text{ppm}$  的来自高沸失活成分的两个以上的 NMR 位移。

[0516] 工序 (24-4):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0517] 将工序 (24-3) 得到的馏出液 1 之中的 30.2g 加入到 300mL 茄形烧瓶中,接着,加入 34.7g 乙酸酐,在  $25^\circ\text{C}$  搅拌 1 小时。从溶液中取样,用气相色谱仪进行分析,确认到有乙酸丁酯生成。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到  $80^\circ\text{C}$  的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去剩余的乙酸酐等,在该烧瓶内得到了 29.2g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR

测定,结果该残留物是有三正丁基(丁氧基)锡和碳酸二丁酯的混合物。

[0518] 另一方面,将工序(24-3)得到的烧瓶内残留物之中的29.5g加入到500mL金属制压力容器中,接着加入57.3g乙酸酐,进行搅拌。将该金属制压力容器浸在加热到200℃的油浴中,加热5.3小时。将该金属制压力容器冷却到室温(约25℃)附近后,将内容物转移到500mL茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到80℃的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去剩余的乙酸酐等,在该烧瓶内得到了39.0g残留物。对残留物进行<sup>1</sup>H和<sup>119</sup>Sn-NMR测定,结果该残留物是含有二正丁基二乙酰氧基锡和正丁基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正丁基二乙酰氧基锡为28.0wt%、正丁基三乙酰氧基锡为72.0wt%。将该混合物与先前得到的三正丁基乙酰氧基锡混合,用作下面的工序(24-5)的原料。

[0519] 工序(24-5):烷基再分配反应

[0520] 在氮气气氛下,使用工序(24-4)得到的混合物之中的66.5g代替实施例1的工序(1-4)得到的混合物,除此以外,进行与实施例1的工序(1-5)相同的方法,回收到65.5g反应液。对反应液进行<sup>1</sup>H和<sup>119</sup>Sn-NMR测定,结果该反应液是含有二正丁基二乙酰氧基锡和正丁基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正丁基二乙酰氧基锡为87.2wt%。

[0521] 工序(24-6):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0522] 使用65.1g工序(24-5)得到的反应液代替实施例1的工序(1-5)得到的反应液,使用72mL的0.1mol/L氢氧化钾水溶液、107.1g的1-丁醇,除此以外,进行与实施例1的工序(1-6)相同的方法,得到了46.7g含有95.1wt%的1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0523] 实施例25

[0524] 工序(25-1):从含有失活体的二烷基锡化合物得到二烷基锡二醇盐

[0525] 将380g以与实施例7的工序(7-1)相同的方法得到的失活体组合物以约300g/hr的流量供给至分子蒸馏装置(日本柴田科学社制造,MS-300型),在温度约230℃、压力约0.02kPa的条件下除去挥发成分。回收到83.5g低沸成分。对该低沸成分进行<sup>1</sup>H和<sup>119</sup>Sn-NMR测定,结果其含有99wt%三正辛基(3-甲基丁氧基)锡(参见图3)。得到了295.5g高沸成分,通过<sup>1</sup>H和<sup>119</sup>Sn-NMR测定进行分析,结果除了1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷以外,还观察到了来自热改性物的在-240~-605ppm的两个以上的NMR位移。该高沸成分含有的1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷为76.9wt%。在氮气气氛下,在烧瓶中将264.3g该高沸成分和717.5g(3.55mol)实施例7的工序(7-2)中制造的碳酸二(3-甲基丁酯)混合,在140℃、大气压氮气下使其反应2小时。其后,将该反应液以300g/hr的流量供给至分子蒸馏装置,在温度约150℃、压力约0.5kPa的条件下分离残存的碳酸酯,以高沸成分的形式得到了约656g的液体。将该高沸成分以300g/hr的流量供给至分子蒸馏装置,在温度约240℃、压力约0.02kPa的条件下进行蒸馏分离,得到了251.5g低沸成分。该低沸成分含有99.3wt%二正辛基-二(3-甲基丁氧基)锡。另一方面,对于高沸成分,观察到了来自高沸失活成分的在-240~-605ppm的两个以上的NMR位移(参见图4)。

[0526] 工序(25-2):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0527] 将工序(25-1)得到的含有99wt%的三正辛基(3-甲基丁氧基)锡的馏出液1之

中的 82.2g 加入到 300mL 茄形烧瓶中,接着,加入 92.3g 乙酸酐,在 25℃ 搅拌 1 小时。从溶液中取样,用气相色谱仪进行分析,确认到有乙酸异戊酯生成。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 80℃ 的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去剩余的乙酸酐等,在该烧瓶内得到了 78.0g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是三正辛基乙酰氧基锡(参见图 5)。

[0528] 另一方面,将工序 (25-1) 得到的高沸成分之中的 97.4g 加入到 500mL 金属制压力容器,接着加入 30.1g 乙酸和 163.7g 乙酸酐,进行搅拌。将该金属制压力容器浸在加热到 200℃ 的油浴中,加热 4 小时。将该金属制压力容器冷却到室温(约 25℃)附近后,将内容物转移到 500mL 茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 80℃ 的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去剩余的乙酸酐等,在该烧瓶内得到了 90.1g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是主要含有正辛基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的正辛基三乙酰氧基锡为 87.1wt% (参见图 6)。将该混合物与先前得到的三正辛基乙酰氧基锡混合,作为下面的工序 (25-3) 的原料。

[0529] 工序 (25-3): 烷基再分配反应

[0530] 在氮气气氛下,使用工序 (25-2) 得到的混合物之中的 167.2g 代替实施例 1 的工序 (1-4) 得到的混合物,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-5) 相同的方法,回收到 165.8g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有二正辛基二乙酰氧基锡和正辛基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二乙酰氧基锡为 91.2wt%。

[0531] 工序 (25-4): 二烷基锡化合物的烷氧基化

[0532] 使用 166.4g 工序 (25-3) 得到的反应液代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 430mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、215.5g 的 3-甲基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 120.2g 含有 89.9wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)二锡氧烷的溶液(参见图 7)。

[0533] 实施例 26

[0534] 工序 (26-1): 伴随二烷基锡催化剂的制造而生成的失活体组合物的回收

[0535] 在具有冷却管和迪安斯塔克管的与真空控制器和真空泵相连的容积 5L 的 4 口烧瓶中加入 520g (2.1 摩尔) 二丁基氧化锡、3213g (31.5 摩尔) 2-乙基丁醇和用于搅拌的搅拌子。用氮气对体系内进行交换后,将该烧瓶浸在加热到 146℃ 的油浴中,开始搅拌。一边除去馏出物,一边持续加热约 20 小时,其后,慢慢地减压,在体系内压力为 76kPa ~ 30kPa 的状态下再蒸馏除去残存低沸成分约 20 小时。不再有新的馏出后,将该烧瓶冷却。在该烧瓶中得到了 722.1g 反应液, $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 分析的结果如下:该反应液含有 76.1wt% 的 1,1,3,3-二正丁基-四(2-乙基丁氧基)锡、13.3wt% 的三正丁基(2-乙基丁氧基)锡。

[0536] 工序 (26-2): 三正丁基(2-乙基丁氧基)锡的分离

[0537] 在装有反应液的该烧瓶上安装三通旋塞、与填充有海利帕克 No. 3 的蒸馏柱和馏出液接受器相连的带回流冷却器的分馏头和温度计,对体系内进行氮气交换。将烧瓶浸在加热到 190℃ 的油浴中,一边用真空泵慢慢地将体系内减压到 1.3kPa,一边进行蒸馏,得到馏出液 1。不再有液体的馏出时,停止加热,结束蒸馏。回收到 93.1g 馏出液 1,  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  和

$^{119}\text{Sn}$ -NMR 分析的结果如下:该馏出物含有 98wt% 的三正丁基(2-乙基丁氧基)锡。另外,得到了 624.7g 该烧瓶内的残留物,该残留物的  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 分析的结果如下:该残留物含有 87.3wt% 的 1,1,3,3-二正丁基-四(2-乙基丁氧基)锡。

[0538] 工序(26-3):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0539] 将 92.0g 工序(26-2)得到的馏出液、71.4g 乙酸和 145.7g 乙酸酐加入到 500mL 茄形烧瓶中,将该烧瓶浸在控温在 30°C 的水浴中,搅拌 2 小时。将该烧瓶安装在与带温度调节器的油浴、真空泵和真空控制器连接的旋转蒸发器上。旋转蒸发器的放气阀出口与流通常压氮气的管线相接。对体系内进行氮气交换后,将油浴温度设定为 40°C,将该烧瓶浸在该油浴中,开始旋转旋转蒸发器,在 0.1kPa 减压蒸馏除去剩余的乙酸和乙酸酐等,在该烧瓶内得到了 82.3g 残留物。 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 分析的结果如下:该残留物含有 99wt% 的三正丁基乙酰氧基锡。

[0540] 另一方面,将工序(26-2)得到的烧瓶内的残留物之中的 153.2g 加入到 500mL 金属制压力容器,接着加入 82.1g 乙酸和 232.7g 乙酸酐。将该金属制压力容器浸在加热到 250°C 的油浴中,进行 5 小时的加热。将该金属制压力容器冷却后,将内容物转移到 500mL 茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 50°C 的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去剩余的乙酸酐等,在该烧瓶内得到了 159.9g 残留物。对剩余的 470.3g 烧瓶内残留物以同样的方法进行处理,得到合计为 650.8g 的残留物。该对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是含有正丁基三乙酰氧基锡和二正丁基-二(2-乙基丁氧基)锡的混合物,该混合物中的正丁基三乙酰氧基锡为 13.6wt%,二正丁基-二(2-乙基丁氧基)锡为 86.2wt%。

[0541] 与先前得到的三正丁基乙酰氧基锡混合,用作下面的工序(26-4)的原料。

[0542] 工序(26-4)

[0543] 在氮气气氛下,使用工序(26-3)得到的混合物之中的 728.2g 代替实施例 1 的工序(1-4)得到的混合物,除此以外,进行与实施例 1 的工序(1-5)相同的方法,回收到 726.5g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有二正丁基二乙酰氧基锡和正丁基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正丁基二乙酰氧基锡为 95.2wt%。

[0544] 工序(26-5):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0545] 使用 724.6g 工序(26-4)得到的反应液代替实施例 1 的工序(1-5)得到的反应液,使用 830mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、1951g 的 2-乙基-1-丁醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序(1-6)相同的方法,得到了 742.6g 含有 97.1wt% 的 1,1,3,3-四正丁基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的溶液。

[0546] 实施例 27

[0547] 工序(27-1):伴随二烷基锡催化剂的制造而生成的失活体组合物的回收

[0548] 在具有冷却管和迪安斯塔克管的与真空控制器和真空泵相连的容积 5L 的 4 口烧瓶中加入 562g (1.56 摩尔)二辛基氧化锡、3015g (23.2 摩尔)2-乙基-1-己醇和用于搅拌的搅拌子。用氮气对体系内进行交换后,将该烧瓶浸在加热到 180°C 的油浴中,开始搅拌。一边除去馏出物,一边持续加热约 5 小时,其后,慢慢地减压,在体系内压力为 76kPa ~ 30kPa 的状态下再蒸馏除去残存低沸成分约 5 小时。不再有新的馏出后,将该烧瓶冷却。在该烧

瓶中得到了 778.3g 反应液,<sup>1</sup>H 和 <sup>119</sup>Sn-NMR 分析的结果如下:该反应液含有 40.1wt% 的 1,1,3,3-二正辛基-四(2-乙基己氧基)锡、16.9wt% 的二正辛基-二(2-乙基己氧基)锡、25.8wt% 的三正辛基(2-乙基己氧基)锡。

[0549] 工序(27-2):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0550] 将 775.8g 工序(27-1)得到的反应液、298.1g 乙酸和 544.3g 乙酸酐加入到 2L 茄形烧瓶中,将该烧瓶浸在控温在 50℃ 的水浴中,搅拌 2 小时。将该烧瓶安装在与带温度调节器的油浴、真空泵和真空控制器连接的旋转蒸发器上。旋转蒸发器的放气阀出口与流通常压氮气的管线相接。对体系内进行氮气交换后,将油浴温度设定为 50℃,将该烧瓶浸在该油浴中,开始旋转旋转蒸发器,在 0.1kPa 减压蒸馏除去剩余的乙酸和乙酸酐等,在该烧瓶内得到了 685.9g 残留物。<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 和 <sup>119</sup>Sn-NMR 分析的结果如下:该残留物是含有三正辛基乙酰氧基锡和二正辛基二乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的三正辛基乙酰氧基锡为 25.8wt%,二正辛基二乙酰氧基锡为 58.9wt%。

[0551] 工序(27-3)

[0552] 在氮气气氛下,使用工序(27-2)得到的混合物之中的 682.2g 代替实施例 1 的工序(1-4)得到的混合物,除此以外,进行与实施例 1 的工序(1-5)相同的方法,回收到 680.8g 反应液。对反应液进行 <sup>1</sup>H 和 <sup>119</sup>Sn-NMR 测定,结果该反应液是含有二正辛基二乙酰氧基锡和三正辛基乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二乙酰氧基锡为 58.9wt%,三正辛基乙酰氧基锡为 2.1wt%,1,1,3,3-四正辛基-二乙酰氧基二锡氧烷为 37.8wt%。

[0553] 工序(27-4):二烷基锡化合物的烷氧基化

[0554] 使用 678.3g 工序(27-3)得到的反应液代替实施例 1 的工序(1-5)得到的反应液,使用 833mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、1917g 的 2-乙基-1-己醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序(1-6)相同的方法,得到了 710.8g 含有 96.3wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基己氧基)二锡氧烷的溶液。

[0555] 实施例 28

[0556] 工序(28-1):伴随二烷基锡催化剂的制造而生成的失活体组合物的回收

[0557] 在具有冷却管和迪安斯塔克管的与真空控制器和真空泵相连的容积 5L 的 4 口烧瓶中加入 522g(1.45 摩尔)二辛基氧化锡、944g(5.08 摩尔)1-十二烷醇和用于搅拌的搅拌子。用氮气对体系内进行交换后,将该烧瓶浸在加热到 190℃ 的油浴中,开始搅拌。一边除去馏出物,一边持续加热约 10 小时,其后,慢慢地减压,在体系内压力为 76kPa ~ 20kPa 的状态下再蒸馏除去残存低沸成分约 3 小时。不再有新的馏出后,将该烧瓶冷却。在该烧瓶中得到了 823.6g 反应液,<sup>1</sup>H 和 <sup>119</sup>Sn-NMR 分析的结果如下:该反应液含有 19.0wt% 的 1,1,3,3-二正辛基-四(十二烷氧基)锡、20.2wt% 的二正辛基-二(十二烷氧基)锡、36.3wt% 的三正辛基十二烷氧基锡。

[0558] 工序(28-2):二烷基锡催化剂的失活体的取代基交换反应

[0559] 将 819.3g 工序(28-1)得到的反应液和 887.3g 乙酸酐加入到 2L 茄形烧瓶中,将该烧瓶浸在控温在 50℃ 的水浴中,搅拌 2 小时。将该烧瓶安装在与带温度调节器的油浴、真空泵和真空控制器连接的旋转蒸发器上。旋转蒸发器的放气阀出口与流通常压氮气的管线相接。对体系内进行氮气交换后,将油浴温度设定为 50℃,将该烧瓶浸在该油浴中,开始旋转旋转蒸发器,在 0.1kPa 减压蒸馏除去剩余的乙酸酐等,在该烧瓶内得到了 701.2g 残留

物。 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 分析的结果如下：该残留物是含有三正辛基乙酰氧基锡和二正辛基二乙酰氧基锡的混合物，该混合物中的三正辛基乙酰氧基锡为 37.3wt%，二正辛基二乙酰氧基锡为 39.4wt%。

[0560] 工序 (28-3)

[0561] 在氮气气氛下，使用工序 (27-2) 得到的混合物之中的 700.5g 代替实施例 1 的工序 (1-4) 得到的混合物，除此以外，进行与实施例 1 的工序 (1-5) 相同的方法，回收到 698.4g 反应液。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定，结果该反应液是含有二正辛基二乙酰氧基锡和三正辛基乙酰氧基锡的混合物，该混合物中的二正辛基二乙酰氧基锡为 39.4wt%，三正辛基乙酰氧基锡为 3.7wt%，1,1,3,3-四正辛基-二乙酰氧基二锡氧烷为 53.6wt%。

[0562] 工序 (28-4)：二烷基锡化合物的烷氧基化

[0563] 使用 695.9g 工序 (28-3) 得到的反应液代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液，使用 821mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、1925g 的 1-十二烷醇，除此以外，进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法，得到了 711.8g 含有 92.2wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(十二烷氧基)二锡氧烷的溶液。

[0564] 实施例 29

[0565] 工序 (29-1)：伴随二烷基锡催化剂的制造而生成的失活体组合物的回收

[0566] 使用 479g (1.33 摩尔) 二辛基氧化锡和 2594g (20.0 摩尔) 2-乙基-1-己醇，除此以外，进行与实施例 27 的工序 (27-1) 相同的方法，得到了 662.0g 反应液。 $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 分析的结果如下：该反应液含有 41.6wt% 的 1,1,3,3-二正辛基-四(2-乙基己氧基)锡、15.7wt% 的二正辛基-二(2-乙基己氧基)锡、25.9wt% 的三正辛基(2-乙基己氧基)锡。

[0567] 工序 (29-2)：脱烷基反应

[0568] 将 660.1g 工序 (29-1) 得到的反应液、402.0g 乙酸和 434.1g 乙酸酐加入到 2L 茄形烧瓶中，将该烧瓶浸在控温在 150℃ 的水浴中，加热搅拌 10 小时。将该烧瓶安装在与带温度调节器的油浴、真空泵和真空控制器连接的旋转蒸发器上。旋转蒸发器的放气阀出口与流通常压氮气的管线相接。对体系内进行氮气交换后，将油浴温度设定为 50℃，将该烧瓶浸在该油浴中，开始旋转旋转蒸发器，在 0.1kPa 减压蒸馏除去剩余的乙酸和乙酸酐等，在该烧瓶内得到了 568.2g 残留物。 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 分析的结果如下：该残留物是含有二正辛基二乙酰氧基锡的混合物，该混合物中的二正辛基二乙酰氧基锡为 84.2wt%。

[0569] 工序 (29-3)：二烷基锡化合物的烷氧基化

[0570] 使用 565.9g 工序 (29-2) 得到的反应液代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液，使用 833mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、1558g 的 2-乙基-1-己醇，除此以外，进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法，得到了 577.8g 含有 81.1wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基己氧基)二锡氧烷的溶液。

[0571] 实施例 30

[0572] 工序 (30-1)：伴随二烷基锡催化剂的制造而生成的失活体组合物的回收

[0573] 使用 539g (1.50 摩尔) 二辛基氧化锡和 1670g (8.98 摩尔) 1-十二烷醇，除此以外，进行与实施例 28 的工序 (28-1) 相同的方法，得到反应液 851.5g。该反应液含有 6.6wt% 1,1,3,3-二正辛基-四(十二烷氧基)锡、21.4wt% 二正辛基-二(十二烷氧基)锡、43.0wt% 三正辛基十二烷氧基锡。

[0574] 工序 (30-2) :脱烷基反应

[0575] 使用 848.3g 工序 (30-1) 得到的反应液、449.1g 乙酸和 488.6g 乙酸酐,除此以外,进行与实施例 29 的工序 (29-2) 相同的方法,烧瓶内得到了 603.6g 的残留物。<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 和 <sup>119</sup>Sn-NMR 分析的结果如下:该残留物是含有二正辛基二乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二乙酰氧基锡为 71.1wt%。

[0576] 工序 (28-4) :二烷基锡化合物的烷氧基化

[0577] 使用 600.3g 工序 (30-2) 得到的反应液代替实施例 1 的工序 (1-5) 得到的反应液,使用 880mL 的 0.1mol/L 氢氧化钾水溶液、2635g 的 1-十二烷醇,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-6) 相同的方法,得到了 704.0g 含有 65.8wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(十二烷氧基)二锡氧烷的溶液。

[0578] 比较例 1

[0579] 二烷基锡催化剂的失活体组合物的加热

[0580] 在大气压氮气气氛下,将 175g 实施例 16 的工序 (16-2) 得到的失活体组合物加入到 500mL 茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装 Dimroth 冷却器和三通旋塞,将三通旋塞与流通常压氮气的管线连接。

[0581] 将该烧瓶浸在预先加热到 220°C 的油浴中,加热 90 小时。将该烧瓶冷却,回收到 174.2g 内容液。对该溶液进行 <sup>1</sup>H 和 <sup>119</sup>Sn-NMR 测定,结果观察到相当于 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(2-乙基丁氧基)二锡氧烷的峰消失,并观察到相当于三正辛基(2-乙基丁氧基)锡的峰以及在 -220 ~ -600ppm 的范围的两个以上的峰。

[0582] 比较例 2

[0583] 在氮气气氛下,将 175g 以与实施例 16 的工序 (16-2) 相同的方法得到的失活体组合物加入到 500mL 茄形烧瓶中,接着加入 191.0g 苯酚(日本和光纯药工业社制造,核酸提取用),在 40°C 搅拌 1 小时。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空-氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 50°C 的油浴中。缓慢对容器内进行减压,蒸馏除去剩余的苯酚等,在该烧瓶内得到了 189.9g 残留物。对残留物进行 <sup>1</sup>H 和 <sup>119</sup>Sn-NMR 测定,结果该残留物是三正辛基苯氧基锡、二正辛基二苯氧基锡和含有 <sup>119</sup>Sn-NMR 中在 -240 ~ -605ppm 显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物。该混合物中,三正辛基苯氧基锡为 25.2wt%,二正辛基二苯氧基锡为 59.3wt%。

[0584] 在氮气气氛下,将 188.6g 混合物加入到 200mL 金属制压力容器。将该金属制压力容器浸在加热到 250°C 的油浴中,加热 6 小时。将该耐压反应容器冷却到室温附近后,回收到了 187.5g 反应液。对反应液进行 <sup>1</sup>H 和 <sup>119</sup>Sn-NMR 测定,结果该反应液中的三正辛基苯氧基锡为 36.4wt%,二正辛基二苯氧基锡为 41.1wt%。

[0585] 比较例 3

[0586] 工序 (III-1) :三正辛基(3-甲基丁氧基)锡的分离

[0587] 使用 300g 以与实施例 7 的工序 (7-2) 相同的方法得到的失活体组合物,进行与实施例 11 的工序 (11-1) 相同的方法,以馏出液的形式得到了 66.5g 三正辛基(3-甲基丁氧基)锡,以烧瓶内的残留物的形式得到了 232.5g 含有 <sup>119</sup>Sn-NMR 中在 -240 ~ -605ppm 显示出两个以上化学位移的锡原子的有机锡化合物的混合物,其中含有 77.1wt% 的 1,1,3,3-四正辛基-1,3-二(3-甲基丁氧基)-二锡氧烷。

[0588] 工序 (III-2) :三正辛基 (3- 甲基丁氧基) 锡的取代基交换反应

[0589] 将 65.3g 工序 (III-1) 得到的三正辛基 (3- 甲基丁氧基) 锡加入到 300mL 茄形烧瓶中,接着,加入 61.1g 乙酸酐,在 25°C 搅拌 1 小时。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空 - 氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 50°C 的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去乙酸异戊酯和剩余的乙酸酐,在该烧瓶内得到了 65.3g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是三正辛基乙酰氧基锡,三正辛基乙酰氧基锡为 99wt%。

[0590] 工序 (III-3) :三正辛基乙酰氧基锡的加热处理

[0591] 使用 63.3g 工序 (III-2) 得到的三正辛基乙酰氧基锡代替实施例 1 的工序 (1-4) 得到的混合物,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-5) 相同的方法,回收到 62.4g 反应物。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,该反应物含有 98wt% 的三正辛基乙酰氧基锡。

[0592] 比较例 4

[0593] 工序 (IV-1) :二烷基锡催化剂失活体的取代基交换反应

[0594] 将 232.1g 比较例 3 的工序 (III-1) 得到的烧瓶内的残留物加入到 500mL 金属制压力容器中,接着加入 187.6g 乙酸酐,进行搅拌。将该金属制压力容器浸在加热到 200°C 的油浴中,加热 3 小时。将该金属制压力容器冷却到室温 (约 25°C) 附近后,将内容物转移到 500mL 茄形烧瓶中。在该烧瓶上安装与馏出液接受器连接的带回流冷却器的分馏头和温度计,对该烧瓶内进行真空 - 氮气交换后,将该烧瓶浸在加热到 50°C 的油浴中。缓慢对容器内减压,蒸馏除去剩余的乙酸酐等,在该烧瓶内得到了 248.2g 残留物。对残留物进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该残留物是含有二正辛基二乙酰氧基锡和正辛基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二乙酰氧基锡为 77.8wt%,正辛基三乙酰氧基锡为 22.1wt%。

[0595] 工序 (IV-2) :取代基交换后的二烷基锡催化剂失活体的加热处理

[0596] 使用 245.4g 工序 (IV-1) 得到的混合物代替实施例 1 的工序 (1-4) 得到的混合物,除此以外,进行与实施例 1 的工序 (1-5) 相同的方法,回收到 244.8g 反应物。对反应液进行  $^1\text{H}$  和  $^{119}\text{Sn}$ -NMR 测定,结果该反应液是含有二正辛基二乙酰氧基锡和正辛基三乙酰氧基锡的混合物,该混合物中的二正辛基二乙酰氧基锡为 77.7wt%,正辛基三乙酰氧基锡为 22.1wt%。

[0597] 产业上的可利用性

[0598] 本发明的二烷基锡化合物的制造方法可以用于碳酸酯的制造、酯交换反应等领域,能够由迄今不过是废弃物的二烷基锡催化剂的失活体组合物制造作为催化剂有用的二烷基锡化合物、二烷基锡催化剂,能重新利用,所以本发明的制造方法在产业上非常有用,商业价值高。

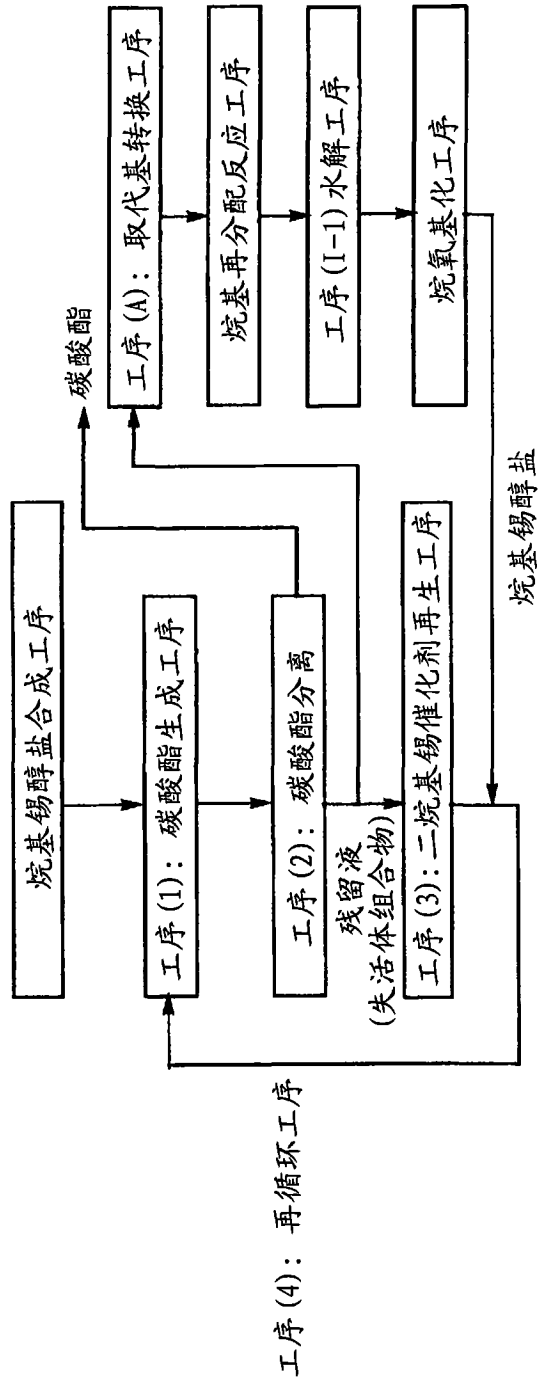


图1

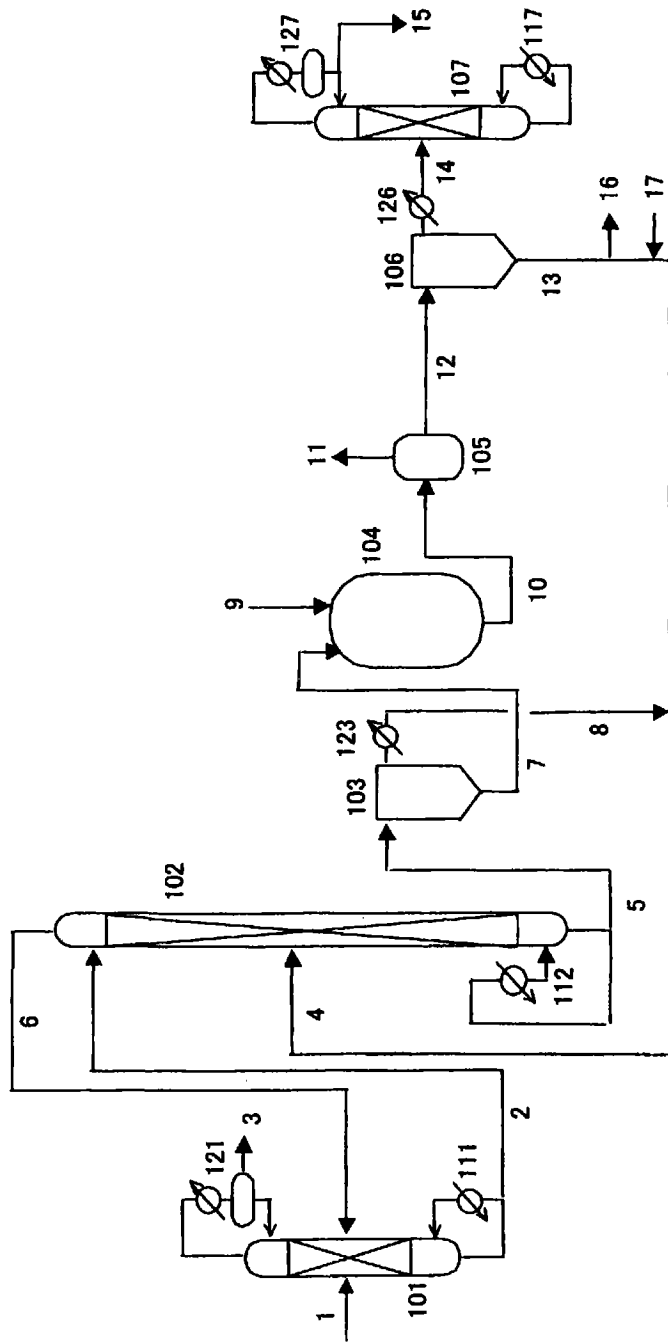


图2

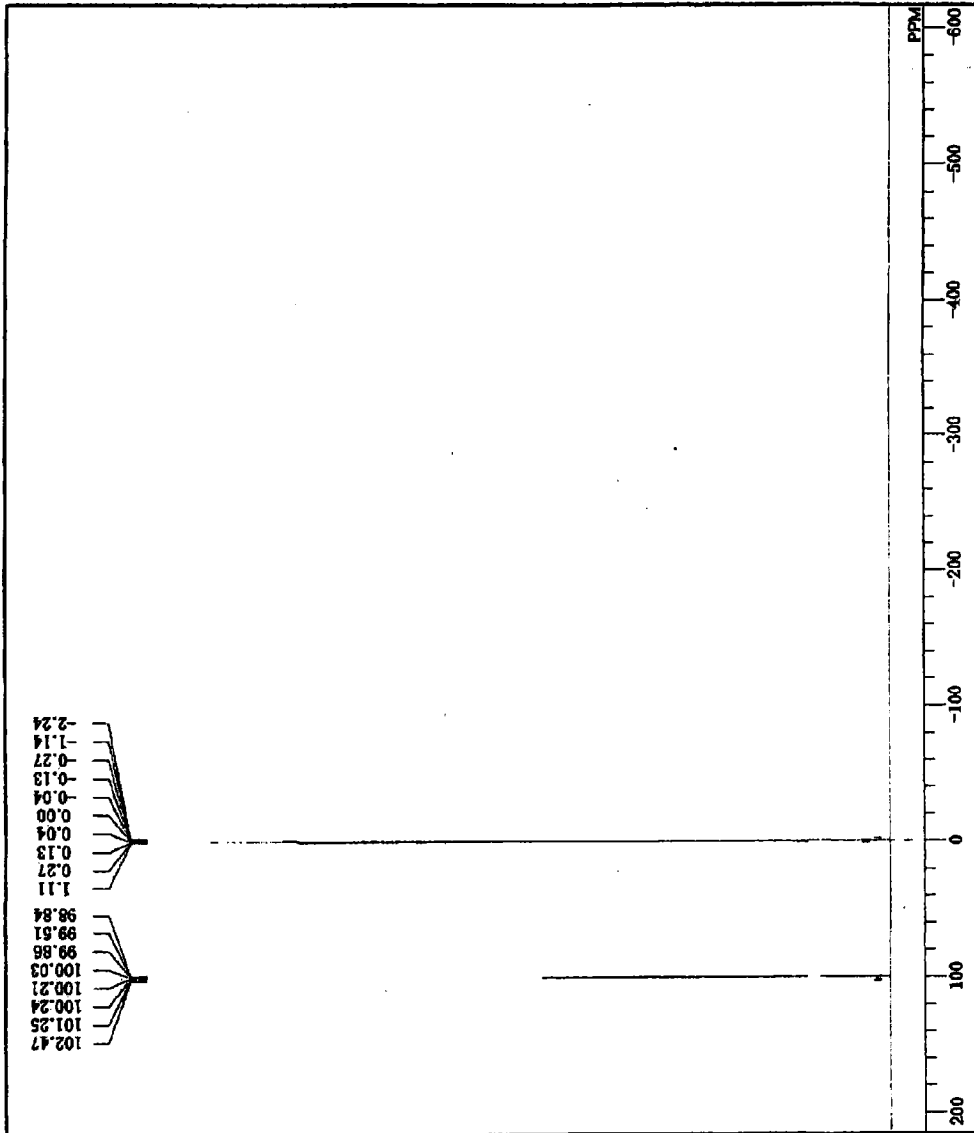


图3

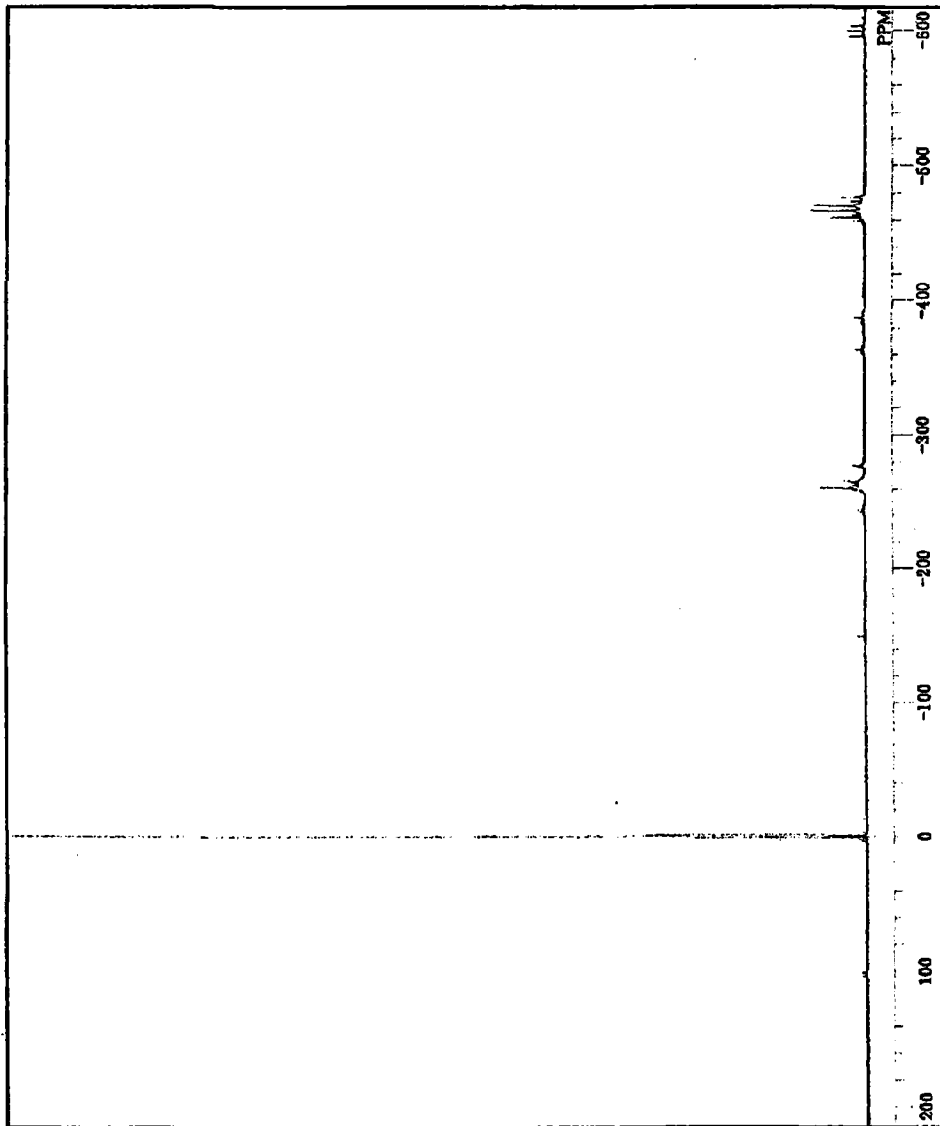


图4

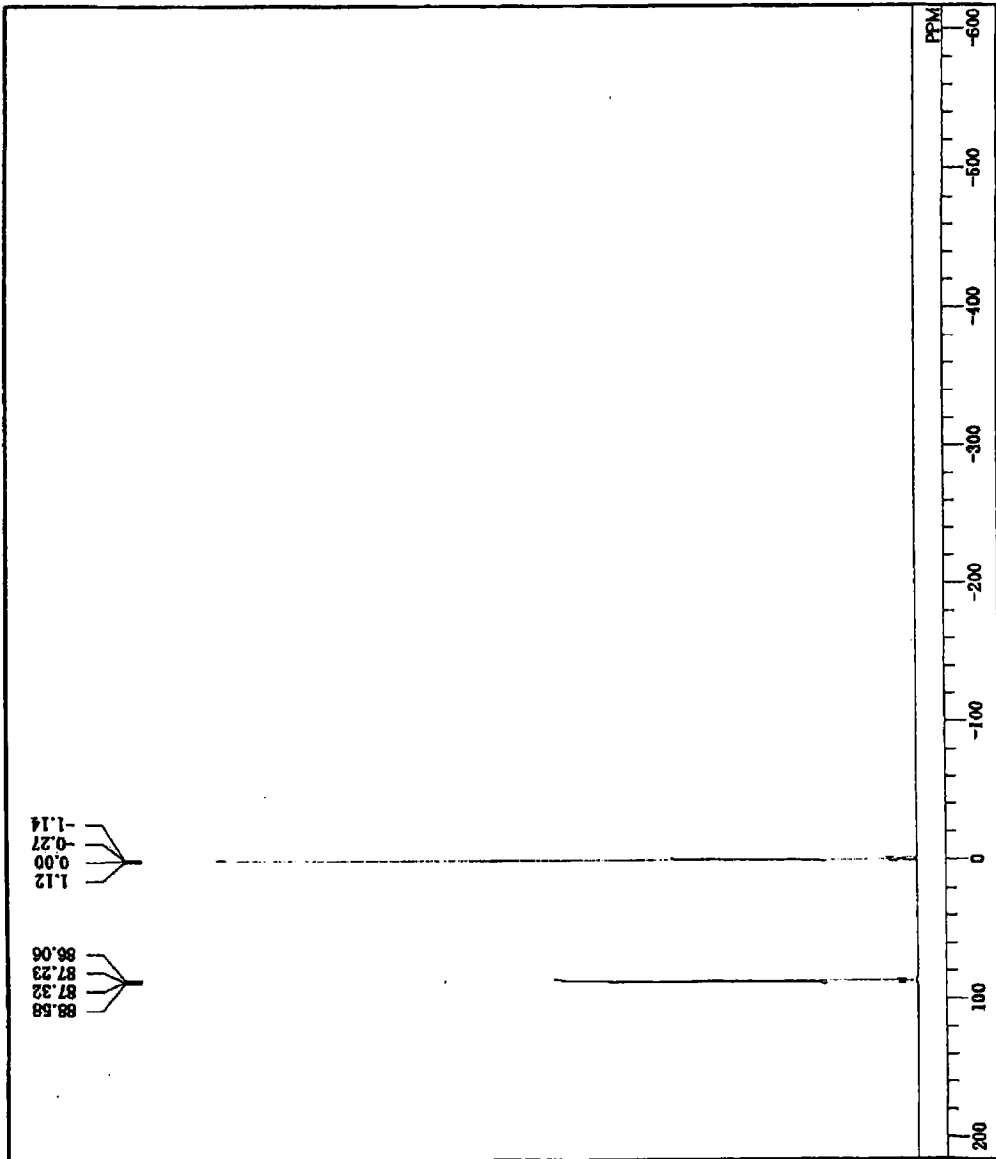


图 5

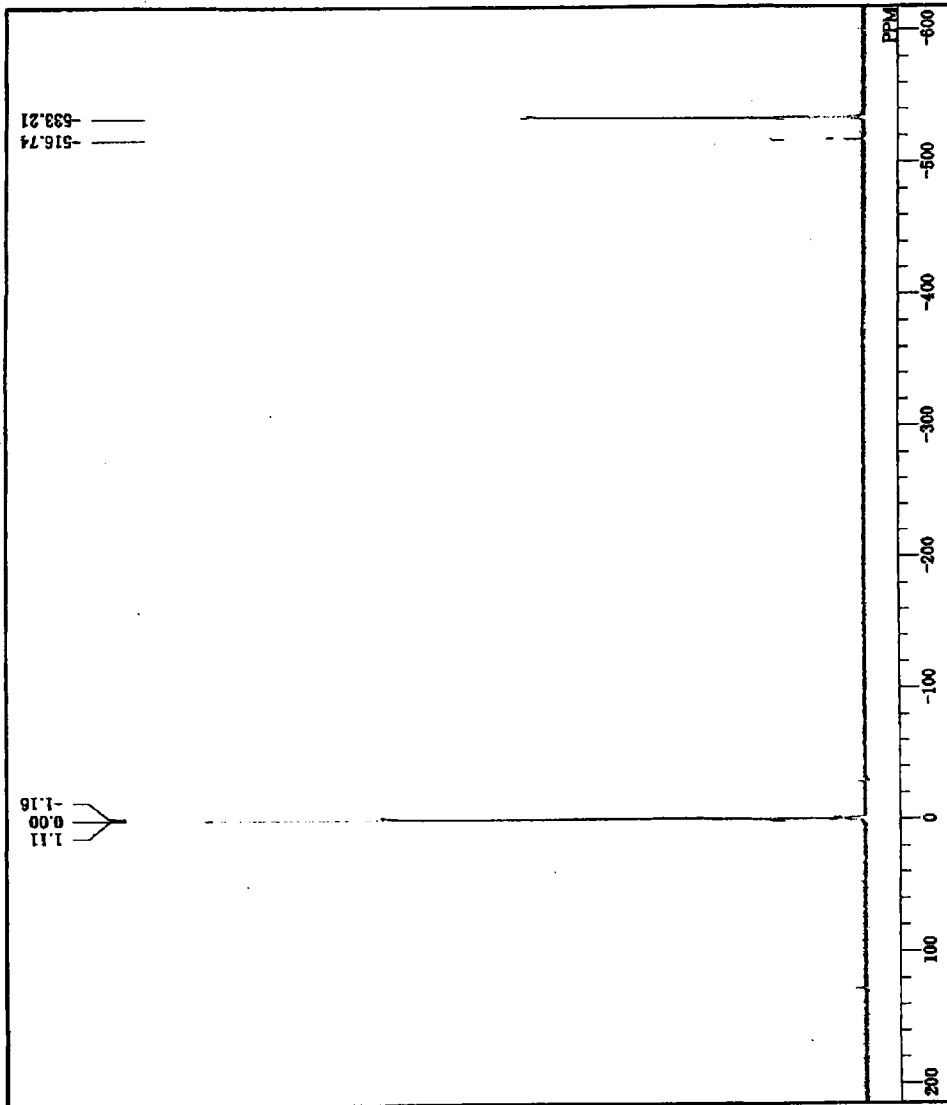


图6

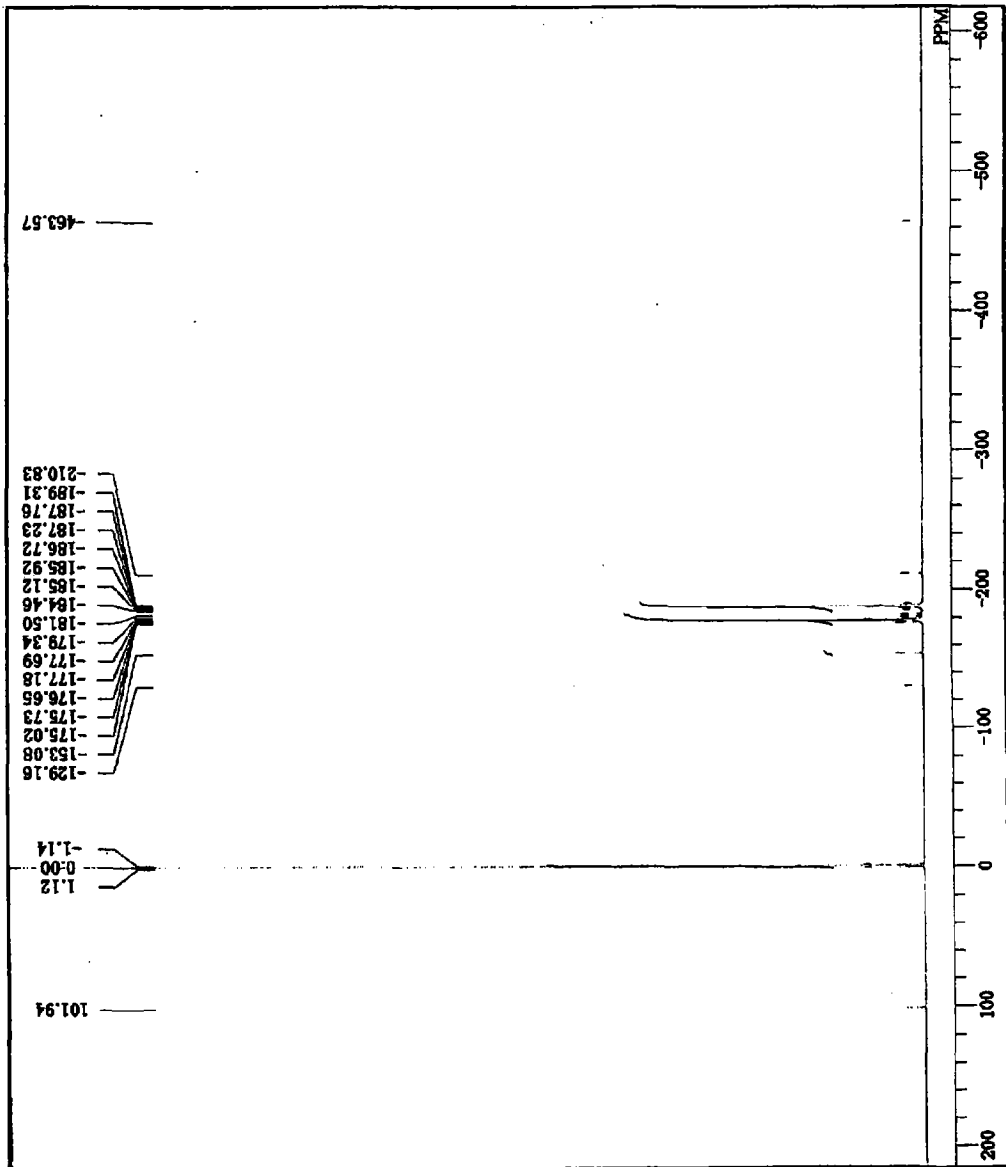


图 7