

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 8 月 22 日(22.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/122185 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 301/26 (2006.01) *C07D 303/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053652
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 15 日(15.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-031266 2012 年 2 月 16 日(16.02.2012) JP
- (71) 出願人: 花王株式会社 (KAO CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1038210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齊藤淳之介 (SAITO Junnosuke); 〒6408580 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (74) 代理人: 古谷聡, 外 (FURUYA Satoshi et al.); 〒1030007 東京都中央区日本橋浜町 2 - 1 7 - 8、6 F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

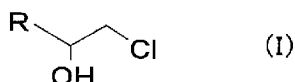
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING EPOXY COMPOUND

(54) 発明の名称: エポキシ化合物の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for producing an epoxy compound from chlorohydrin represented by general formula (I), the method comprising adding an alkali metal salt and an alkali agent so that the chlorohydrin undergoes a ring closure reaction. The alkali metal salt is contained in the alkali agent solution in an amount of 5 to 25 mass% at the beginning of the ring closure reaction. (I) [In the formula, R is R¹ or R¹-O-CH₂-, wherein R¹ is a straight-chain, branched or cyclic alkyl group or alkenyl group having 4 to 22 carbon atoms.]

(57) 要約: 本発明は、下記一般式 (I) で表されるクロロヒドリンからエポキシ化合物を得る製造方法であって、アルカリ金属塩及びアルカリ剤を添加して、クロロヒドリンを閉環反応させるエポキシ化合物の製造方法である。アルカリ金属塩は閉環反応工程の初期に 5 質量%以上、25 質量%以下でアルカリ剤水溶液中に含有される。〔式中、R は、R¹ 又は R¹-O-CH₂-を示し、ここで R¹ は、炭素数 4 以上、22 以下の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基又はアルケニル基を表す。〕



WO 2013/122185 A1

明 細 書

発明の名称：エポキシ化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エポキシ化合物の製造方法に関する。

[0002] 背景技術

アルキルグリシジルエーテルは、洗浄剤や可溶化剤として利用されるアルキルポリグリセリルエーテルや疎水化多糖類などの原料として用いられている。

アルキルグリシジルエーテル等を始めとしたエポキシ化合物は、クロロヒドリンと当量以上のアルカリ剤（水酸化ナトリウム等）を用いてクロロヒドリンを閉環反応させることにより製造されている（例えば特開 2000-344701 号公報の段落番号 0019-0021）。

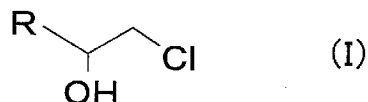
[0003] 一方、特開 2003-252866 号公報には、アルキレンオキサイドの簡易的な製造方法として、オレフィン及び食塩を含有する水溶液を電気分解することによるアルキレンオキサイドの製造方法が開示されている。当該製造方法ではオレフィンと陽極で生成した次亜塩素酸イオンが反応してクロロヒドリンが生成し、そのクロロヒドリンと陰極で生成した水酸化物イオンが反応してアルキレンオキサイドが生成する。

[0004] 発明の要約

本発明は、下記一般式（I）で表されるクロロヒドリンとアルカリ剤水溶液を接触させることによりクロロヒドリンを閉環反応させるエポキシ化合物の製造方法であって、

反応初期又は反応開始時におけるアルカリ剤水溶液中でのアルカリ金属塩の含有量が 5 質量%以上、25 質量%以下であるエポキシ化合物の製造方法である。

[化1]



[式中、Rは、R¹又はR¹-O-CH₂-を示し、ここで、R¹は、炭素数4以上、22以下の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基又はアルケニル基を表す。]

[0005] 発明の詳細な説明

上記背景技術に記載したアルキルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物には加水分解のおそれがある。しかし、特開2000-344701号公報にはエポキシ化合物の加水分解を抑制する方法については何ら記載がない。

[0006] 一方、特開2003-252866号公報で開示されている製造方法では、反応原料が水に溶解することを要し、かつ反応率の観点から反応原料濃度は低濃度に限定され、エポキシ化合物の生産効率が十分ではない上、エポキシ化合物の加水分解の抑制方法については何ら示唆がない。

このように、目的とするエポキシ化合物の加水分解を抑制できる製造方法は従来知られていない。

[0007] 従って、本発明は、目的とするエポキシ化合物の加水分解の抑制により副生成物の生成が低減され、環境負荷が低く、生産性（収率）が高いエポキシ化合物の製造方法を提供する。

[0008] 本発明は、クロロヒドリンからエポキシ化合物を得る製造方法であって、アルカリ金属塩及びアルカリ剤を添加して、クロロヒドリンを閉環反応させるエポキシ化合物の製造方法を提供する。またアルカリ金属塩は閉環反応工程の初期に5質量%以上、25質量%以下でアルカリ剤水溶液中に含有されることができる。

[0009] 本発明の製造方法に従ってエポキシ化合物を製造することにより、副生成物の生成を低減させ、エポキシ化合物の生産性（収率）を向上させることができ、更に設備負荷及び環境負荷も低減させることができる。また、その効

果は原料として用いるアルカリ剤の濃度が低い場合に顕著であり、その結果、アルカリ剤の濃度を低減することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]は、本発明の製造方法中、電気分解処理をする場合に適したイオン交換膜法を実施するためのバイポーラ膜を備えた電気透析装置の概略図である。

[図2]は、図1とは異なる構造の電気透析装置の概略図である。

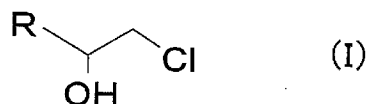
[0011] <閉環反応工程>

本発明におけるクロロヒドリンの閉環反応工程は、アルカリ剤及びアルカリ金属塩を用いてクロロヒドリンの閉環反応を行い、エポキシ化合物を含有する反応生成物を得る工程である。より詳しくは、アルカリ金属塩を添加することによって特定のアルカリ金属塩濃度に調整したアルカリ剤水溶液とクロロヒドリンを接触させることによって、クロロヒドリンを閉環反応させ、エポキシ化合物を含有する混合物を得る工程である。閉環反応工程では、反応の進行に伴って、アルカリ金属塩が生成するが、本発明は、別途、アルカリ金属塩を添加することにより、化学量論的に生成するアルカリ金属塩の塩濃度よりも高い塩濃度の下に反応を進めることに特徴がある。

[0012] <クロロヒドリン>

クロロヒドリンは、下記一般式（I）で表されるものである。

[0013] [化1]



[式中、Rは、R¹又はR¹—O—CH₂—を示し、ここで、R¹は、炭素数4以上、22以下の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基又はアルケニル基を表す。]

[0014] 一般式（I）で表されるクロロヒドリンとしては、RがR¹—O—CH₂—であるクロロヒドリンエーテルが好ましい。R¹の炭素数は、本発明で製造されるエポキシ化合物を容易に分離できるようにする観点及び当該エポキシ化

物を原料とした界面活性剤の洗浄性の観点から、好ましくは4～22であり、より好ましくは6～18であり、更に好ましくは8～14であり、更に好ましくは8～12である。

R¹の炭素数は、本発明で製造されるエポキシ化合物を容易に分離できるようにする観点から、好ましくは4以上であり、より好ましくは6以上であり、更に好ましくは8以上である。

R¹の炭素数は、本発明で製造されるエポキシ化合物を容易に分離できるようにする観点及び当該エポキシ化合物を原料とした界面活性剤の洗浄性の観点から、好ましくは22以下であり、より好ましくは18以下であり、更に好ましくは14以下であり、更に好ましくは12以下である。

[0015] クロロヒドリンエーテルの好適な例としては、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ブチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ペンチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-2-メチルブチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-2-メチルペンチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ヘキシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-2-エチルヘキシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-オクチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-2-メチルオクチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-デシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-イソデシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ドデシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ステアリルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-フェニルエーテルが挙げられる。

より好ましくは(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ペンチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ヘキシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-2-エチルヘキシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-オクチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-デシルエーテル、(3-クロ

ロー２－ヒドロキシプロピル）－イソデシルエーテル、（３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル）－ｎ－ドデシルエーテルが挙げられる。

前記クロロヒドリンエーテルは特開２０００－３４４７０１号公報等に記載された公知の方法によって製造することができる。

[0016] 閉環反応工程の反応初期又は反応開始時における、混合物中のクロロヒドリンの含有量は、エポキシ化合物の生産性及び副生成物の生成抑制の観点から、好ましくは５～９０質量％であり、より好ましくは１０～７０質量％であり、更に好ましくは２０～５０質量％であり、更に好ましくは３０～４０質量％である。

前記反応初期又は反応開始時における、混合物中のクロロヒドリンの含有量は、エポキシ化合物の生産性の観点から、好ましくは５質量％以上であり、より好ましくは１０質量％以上であり、更に好ましくは２０質量％以上であり、更に好ましくは３０質量％以上である。

前記反応初期又は反応開始時における、混合物中のクロロヒドリンの含有量は、副生成物の生成抑制の観点から、好ましくは９０質量％以下であり、より好ましくは７０質量％以下であり、更に好ましくは５０質量％以下であり、更に好ましくは４０質量％以下である。

[0017] <アルカリ剤>

クロロヒドリンの閉環反応に用いるアルカリ剤としては、エポキシ化合物の製造において慣用されているものであれば特に制限はされないが、経済性及び入手容易性の観点からアルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムから選ばれる１種又は２種以上がより好ましく、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムが更に好ましく、水酸化ナトリウムが更に好ましい。

また、アルカリ剤は、水溶液の状態で添加してクロロヒドリンと接触される。

[0018] アルカリ剤を水溶液の状態で添加する場合の、アルカリ剤水溶液中のアルカリ剤の濃度は、製造設備への負荷、及び環境負荷の観点から、好ましくは

20質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下であり、更に好ましくは12質量%以下であり、更に好ましくは10質量%以下であり、更に好ましくは9.5質量%以下である。

またアルカリ剤水溶液中のアルカリ剤の濃度は、エポキシ化合物の生産効率の観点から1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、8質量%以上が更に好ましい。また、アルカリ剤水溶液中のアルカリ剤の濃度は、エポキシ化合物の生産効率並びに製造設備への負荷及び環境負荷の観点から、好ましくは1～20質量%であって、より好ましくは5～15質量%、更に好ましくは8～12質量%であり、更に好ましくは8～10質量%であり、更に好ましくは8～9.5質量%である。

また、環境負荷を低減する観点から、工場等の生産設備から、具体的にはクロロヒドリンの閉環反応工程から排出されるアルカリ剤を含有する廃液をアルカリ剤水溶液として使用することができる。この場合、アルカリ剤を上記濃度範囲にするために、別途アルカリ剤を添加、または溶媒を添加することができる。

また、環境負荷を低減する観点から、アルカリ剤を含有する溶液として、クロロヒドリンの閉環反応で排出される液を電気分解処理等してアルカリを生成させた液を用いることができる。

一方、固体の状態で添加する場合は、別途添加される反応系中の水分量を勘案し、上記アルカリ剤の濃度となる様にその添加量を調整すればよい。

[0019] また、前記閉環反応工程の反応初期又は反応開始時における、混合物中の前記アルカリ剤の有効分の含有量は、エポキシ化合物の収率並びに設備への負荷、及び環境負荷の観点から、好ましくは1～15質量%、より好ましくは3～12質量%、更に好ましくは5～10質量%である。

上記閉環反応工程の反応初期又は反応開始時における混合物中のアルカリ剤の濃度は、エポキシ化合物収率の観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上である。また設備への負荷、及び環境負荷の観点から好ましくは15質量%以下、より好まし

くは12質量%以下であり、更に好ましくは10質量%以下である。

また、アルカリ剤の使用量は、エポキシ化合物の収率並びに設備への負荷、及び環境負荷の観点から、アルカリ剤の有効分として、クロロヒドリン1モルに対して、好ましくは1～4モル、より好ましくは1.1～3モル、更に好ましくは1.2～2モルである。

エポキシ化合物収率の観点から、クロロヒドリン1モルに対して、アルカリ剤の有効分は1モル以上が好ましく、1.1モル以上がより好ましく、1.2モル以上が更に好ましい。またクロロヒドリン1モルに対するアルカリ剤の有効分は、設備への負荷、及び環境負荷の観点から4モル以下が好ましく、3モル以下がより好ましく、2モル以下が更に好ましい。

[0020] <アルカリ金属塩>

クロロヒドリンの閉環反応に用いるアルカリ金属塩としては、副生成物であるアルカリ金属塩を利用することで廃水処理での環境負荷を低減する観点から、クロロヒドリンの閉環反応の副生成物と同一であるアルカリ金属塩化合物が好ましく、塩化ナトリウム、塩化カリウム及び塩化リチウムから選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、塩化ナトリウム及び／又は塩化カリウムが更に好ましく、塩化ナトリウムが更に好ましい。

また、クロロヒドリンの閉環反応に用いるアルカリ金属塩は、反応終了前であれば、いつでも添加することができるが、エポキシ化合物の収率を向上させる観点から、クロロヒドリン残存率が10%以上の時添加することが好ましく、50%以上の時添加することがより好ましく、80%以上の時添加することが更に好ましく、90%以上の時添加することが更に好ましく、100%の時、即ち反応開始以前に添加することが更に好ましい。

ここで、クロロヒドリン残存率とは、次の式で表される。

クロロヒドリン残存率(%) = (閉環反応工程途中におけるクロロヒドリンの含有量 / 閉環反応工程の反応開始時における混合物中のクロロヒドリンの含有量) × 100

従って、前記反応初期とは具体的には、エポキシ化合物の収率を向上させ

る観点から、クロロヒドリン残存率が好ましくは１０％以上、より好ましくは５０％以上、更に好ましくは８０％以上、更に好ましくは９０％以上、更に好ましくは１００％である時期である。

また、クロロヒドリンの閉環反応に用いるアルカリ金属塩は、固体の状態で添加することもできるが、エポキシ化合物の生産効率を高める観点から、水等の溶媒に溶解した状態で添加し、クロロヒドリンと接触させることが好ましい。

また、前記アルカリ金属塩は、エポキシ化合物の生産効率を高める観点から、前記のアルカリ剤水溶液に溶解した状態で添加することが好ましい。

[0021] 前記アルカリ金属塩を水溶液の状態で添加し、クロロヒドリンと接触させる場合、前記アルカリ剤水溶液中のアルカリ金属塩の含有量は、閉環反応での目的とする反応生成物であるエポキシ化合物の加水分解を防止し、また混合物及びアルカリ金属水溶液からのアルカリ金属塩の析出を防ぎ、エポキシ化合物の生産効率を高める観点から、好ましくは１質量％以上、閉環反応を行う温度における前記アルカリ金属塩の水に対する溶解度以下であり、より好ましくは５～２５質量％であり、更に好ましくは８～２０質量％であり、更に好ましくは１０～１７質量％である。

閉環反応での目的とする反応生成物であるエポキシ化合物の加水分解を防止し、エポキシ化合物の生産効率を高める観点から、アルカリ剤水溶液中のアルカリ金属塩の含有量は５質量％以上であり、より好ましくは８質量％以上であり、更に好ましくは１０質量％以上であり、閉環反応での混合物及びアルカリ金属水溶液からのアルカリ金属塩の析出を防ぎ、エポキシ化合物の生産効率を高める観点から、アルカリ剤水溶液中のアルカリ金属塩の含有量は、２５質量％以下であり、より好ましくは２０質量％以下であり、更に好ましくは１７質量％以下である。

[0022] 目的とする反応生成物であるエポキシ化合物の加水分解を防止し、混合物からのアルカリ金属塩の析出を防ぎ、エポキシ化合物の生産効率を高める観点から、前記反応の反応初期又は反応開始時における混合物中のアルカリ金

属塩の含有量は、好ましくは1～25質量%であり、より好ましくは3～20質量%であり、更に好ましくは5～15質量%である。

目的とする反応生成物であるエポキシ化合物の加水分解を防止し、エポキシ化合物の生産効率を高める観点から、前記反応の反応初期又は反応開始時における混合物中のアルカリ金属塩の含有量は、好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは3質量%以上であり、更に好ましくは5質量%以上である。アルカリ金属塩濃度を前記範囲内で増加させることによる前記作用の原因は明らかではないが、エポキシ化合物の水和が塩濃度の上昇により阻害されているためであると考えられる。

また、混合物からのアルカリ金属塩の析出を防ぎ、エポキシ化合物の生産効率を高める観点から、前記反応の反応初期又は反応開始時における混合物中のアルカリ金属塩の含有量は、好ましくは25質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下であり、更に好ましくは15質量%以下である。

前記アルカリ金属塩が塩化物であれば、前述のような当該塩化物を含有するアルカリ剤水溶液として、クロロヒドリンの閉環反応で排出される液を添加することができる。この場合、アルカリ金属塩化物を上記濃度範囲にするために、別途アルカリ金属塩化物を添加、又は溶媒を添加することができる。

[0023] 反応温度は、反応が進行する限り特に制限されないが、反応を効率的に行い、エポキシ化合物の生産効率を高めるという観点から、好ましくは40～150℃、より好ましくは50～120℃、更に好ましくは60～100℃、更に好ましくは70～95℃の範囲である。また反応を効率的に行いエポキシ化合物の生産効率を高める観点から、反応温度は好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは60℃以上、更に好ましくは70℃以上であり、同様の観点から好ましくは150℃以下、より好ましくは120℃以下、更に好ましくは100℃以下、更に好ましくは95℃以下である。

[0024] 本発明のクロロヒドリンの閉環反応においては、エポキシ化合物、アルカ

リ金属塩化物、及び水が生成し、反応時に添加したアルカリ金属塩、アルカリ剤、未反応のクロロヒドリン、及びエポキシ化合物の加水分解物等と、これらの生成物とを含有する反応生成物が得られる。

本発明の製造方法の反応形式は特に限定されないが、回分式、連続式、半回分式等のいずれも適用することができる。本発明の製造方式を回分式にて実施する場合には、反応初期又は反応開始時における回分式反応器内の混合物中の各原料の含有量が前記範囲内となるように原料を添加することが好ましい。一方、本発明の方式を連続式にて実施する場合には、反応器の入口における混合物での各原料の含有量が前記範囲内となるように原料を添加することが好ましい。

反応時間は、仕込んだクロロヒドリンを全て反応させ、副生成物の生成を抑制する観点、並びに生産性の観点から、好ましくは1分間～20時間、より好ましくは10分間～10時間である。仕込んだクロロヒドリンを全て反応させ、副生成物の生成を抑制する観点から、反応時間は好ましくは1分間以上、より好ましくは10分間以上である。また、生産性の観点から、反応時間は好ましくは20時間以下であり、より好ましくは10時間以下である。

なお、反応時間とは、回分式反応器の場合には、クロロヒドリン、アルカリ剤、及び必要な溶媒の全てを添加し、かつ混合物の温度が上記の範囲内になった後の時間を意味し、連続式反応器の場合には、反応器内の混合物が反応器内に滞留している時間を意味し、反応器の容積を反応器に供給される単位時間当たりの原料流量で除した値が反応時間に相当する。

[0025] <分離工程>

前記閉環反応工程で得られた生成物から、静置分離、遠心分離、溶媒抽出、蒸留等の公知の方法によって、エポキシ化合物を含む反応生成物を分離することができる。分離工程での負荷軽減の観点から静置分離又は遠心分離が好ましく、静置分離がより好ましい。

[0026] 分離工程に移行するとき、閉環反応工程で得られたエポキシ化合物を含む

混合物からの、加水分解生成物、クロルヒドリンへのエポキシ化合物の付加物、及び加水分解生成物へのエポキシ化合物の付加物の合計含有量は、分離工程での負荷を低減させる観点から、0～3質量%であることが好ましく、0～2質量%であることがより好ましく、0～1質量%であることが更に好ましく、0～0.5質量%であることが更に好ましい。

分離工程にてエポキシ化合物を分離した後の溶液は、アルカリ金属塩及びアルカリ剤を含有した水溶液として、そのままの形態で、或いはアルカリ金属塩及び／もしくはアルカリ剤を追加した後、又は電気分解処理等をしてアルカリを生成させた後、閉環反応工程に再利用することができる。

[0027] <電気分解処理>

前記の電気分解処理をしてアルカリを生成させる方法としては、無機塩濃度が低減された水を回収できる点でイオン交換膜法、又は隔膜法等がより好ましく、環境負荷低減の観点からイオン交換膜法が更に好ましい。

イオン交換膜法の中でも、アルカリ剤と共に塩酸を併産できる点で、イオン交換膜としてバイポーラ膜を用いる方法が好ましい。

バイポーラ膜とは、アニオン交換膜とカチオン交換膜とが貼り合わされた構造を持つイオン交換膜である。バイポーラ膜のアニオン交換膜側を陽極側に、カチオン交換膜側を陰極側にして電気透析装置に組み込み、直流電圧をかけ直流電流を通すことにより、そのアニオン交換膜－カチオン交換膜界面において、水がイオン解離して H^+ と OH^- を発生する。バイポーラ膜は、株式会社アストム（ネオセプタ膜）等から市販されている。

[0028] バイポーラ膜を用いた電気分解処理の態様を図1に例示する。図1に例示する態様では、電気透析装置は、陰極板（21）を備える陰極室（10）と、陽極板（22）を備える陽極室（11）との間に、区画1（12）、区画2（13）、区画3（14）を備える。

区画1（12）は、カチオン交換膜（23）とアニオン交換膜（24）との間に画定される区画である。区画2（13）は、区画1（12）を画定する前記カチオン交換膜（23）を隔てて区画1（12）と隣接する区画であ

って、前記カチオン交換膜（２３）と陰極室（１０）の一端を構成する第一のバイポーラ膜（２５）のアニオン交換膜側（２５a）との間に画定される区画である。区画３（１４）は、区画１（１２）を画定する前記アニオン交換膜（２４）を隔てて区画１（１２）と隣接する区画であって、前記アニオン交換膜（２４）と陽極室（１１）の一端を構成する第２のバイポーラ膜（２６）のカチオン交換膜（２６b）側との間に画定される区画である。

[0029] 陰極室（１０）はまた、電解質水溶液を導入するための入口（３０）と、電解質水溶液を排出するための出口（４０）を備える。陽極室（１１）もまた、電解質水溶液を導入するための入口（３１）と、排出するための出口（４１）をそれぞれ備える。アニオン交換膜、及びカチオン交換膜は、市販のものを用いることができる。これらのアニオン交換膜、カチオン交換膜は、株式会社アストム（ネオセプタ膜）、ＡＧＣエンジニアリング株式会社（セレミオン膜）、デュポン（ナフィオン膜）等から市販されている。

[0030] 区画１（１２）は、閉環反応工程で生じた無機塩と水を含む水溶液を導入するための入口（３２）と、区画１（１２）での処理後の水溶液を排出するための出口（４２）を備える。区画２（１３）及び区画３（１４）もまた、それぞれ電解質水溶液を導入するための入口（３３、３４）と、各区画での処理後の水溶液を排出するための出口（４３、４４）を備える。区画１（１２）に閉環反応工程で副生した無機塩と水を含む水溶液を導入し、直流電圧をかけ直流電流を通すと、アルカリ金属イオンはカチオン交換膜（２３）を通過して区画２（１３）へと供給される。

[0031] 一方、区画２（１３）では、直流電流通電時に、第一のバイポーラ膜（２５）のアニオン交換膜－カチオン交換膜界面で発生した OH^- が第一のバイポーラ膜（２５）のアニオン交換膜（２５a）を通過して供給されており、区画１（１２）から移動したアルカリ金属イオンは OH^- と共にアルカリ剤として、区画２（１３）から排出される。また、区画１（１２）内に存在する塩化物イオン（ Cl^- ）は、アニオン交換膜（２４）を通過して区画３（１４）へと移動する。区画３（１４）では、直流電流通電時、第２のバイポーラ膜

(26) のアニオン交換膜－カチオン交換膜界面で発生した H^+ が第2のバイポーラ膜のカチオン交換膜(26b)を通過して供給されており、区画1(12)から移動した Cl^- は H^+ と共に塩酸として、区画3(14)から排出される。

区画2(13)から排出されるアルカリ剤は閉環反応に用いることにより、本発明に係るエポキシ化合物の製造工程外から供給されるアルカリ剤を低減することができる。その結果、環境負荷を低減することができる。

[0032] 更に、区画1(12)から排出される無機塩濃度が低減された水は閉環反応工程の他、区画2(13)に供給してアルカリ剤を生成させる工程、区画3(14)に供給して塩酸を生成させる工程、及び区画2(13)から排出されるアルカリ剤の濃度の調整等に使用することにより、本発明に係るエポキシ化合物の製造工程外から供給される水を低減することができる。その結果、環境負荷を低減することができる。

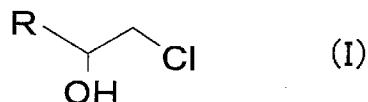
更に、区画3(14)から排出される塩酸は、例えば、反応で生じたアルカリ金属塩を含む廃水を中和するのに利用したり、クロロヒドリンの製造等に用いることにより、本発明にかかる製造工程以外の範囲をも含めた範囲での環境負荷を低減することができる。

図1には区画1、区画2及び区画3をそれぞれ1つ備える電気透析装置を例示したが、図2に示すように、区画1、区画2及び区画3を複数設けて成る電気透析装置を用い得ることは当業者には容易に理解されよう。

[0033] 上述した実施形態に関し、本発明はさらに以下の組成物、製造方法、或いは使用を開示する。

<1>一般式(1)で表されるクロロヒドリンを接触させることによりクロロヒドリンを閉環反応させるエポキシ化合物の製造方法であって、閉環反応工程の反応初期又は反応開始時における前記アルカリ剤水溶液中でのアルカリ金属塩の含有量が5質量%以上、25質量%以下であるエポキシ化合物の製造方法。

[化2]



[式中、Rは、R¹又はR¹－O－CH₂－を示し、ここで、R¹は、炭素数4以上、22以下の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基又はアルケニル基を表す。]

<2>前記クロロヒドリンは、一般式(I)で表されるクロロヒドリンであり、R¹の炭素数が、好ましくは22以下であり、より好ましくは18以下であり、更に好ましくは14以下であり、更に好ましくは12以下である前記<1>に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<3>前記クロロヒドリンは、一般式(I)で表されるクロロヒドリンであり、R¹の炭素数が、好ましくは4以上であり、より好ましくは6以上であり、更に好ましくは8以上である前記<1>に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<4>前記クロロヒドリンは、一般式(I)で表されるクロロヒドリンであり、R¹の炭素数が、好ましくは4～22であり、より好ましくは6～18であり、更に好ましくは8～14であり、更に好ましくは8～12である前記<1>に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<5>前記クロロヒドリンが、一般式(I)中のRがR¹－O－CH₂－で表されるクロロヒドリンである前記<1>～<4>のいずれかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

<6>前記クロロヒドリンは、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)－n-ブチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)－n-ペンチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)－2-メチルブチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)－2-メチルペンチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)－n-ヘキシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)－2-エチルヘキシルエー

テル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-オクチルエーテル、
(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-2-メチルオクチルエーテル、
(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-デシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-イソデシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ドデシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ステアリルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-フェニルエーテル等が挙げられ、より好ましくは(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ペンチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ヘキシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-2-エチルヘキシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-オクチルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-デシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-イソデシルエーテル、(3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル)-n-ドデシルエーテルであることが好ましい前記<1>~<5>の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<7>前記アルカリ金属塩は、アルカリ金属塩化物が好ましく、塩化ナトリウム、塩化カリウム及び塩化リチウムから選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、塩化ナトリウム及び／又は塩化カリウムが更に好ましく、塩化ナトリウムが更に好ましい前記<1>~<6>の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<8>前記アルカリ剤は、アルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化リチウムから選ばれる1種又は2種以上がより好ましく、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムが更に好ましく、水酸化ナトリウムが更に好ましい前記<1>~<7>の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<9>前記反応初期又は反応開始時における、出発原料中のクロロヒドリンの含有量が好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上であり、更に好ましくは20質量%以上であり、更に好ましくは30質量%

以上である前記<1>～<8>の何れかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

<10>前記反応初期又は反応開始時における、出発原料中のクロロヒドリンの含有量が好ましくは90質量%以下である、より好ましくは70質量%以下であり、更に好ましくは50質量%以下であり、更に好ましくは40質量%以下である前記<1>～<9>の何れかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

<11>前記反応初期又は反応開始時における、出発原料中のクロロヒドリンの含有量が好ましくは5～90質量%であり、より好ましくは10～70質量%であり、更に好ましくは20～50質量%であり、更に好ましくは30～40質量%である前記<1>～<8>の何れかに記載のエポキシ化合物の製造方法。

<12>前記反応初期又は反応開始時における、混合物中の前記アルカリ金属塩の含有量が、好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは3質量%以上であり、更に好ましくは5質量%以上である前記<1>～<11>の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<13>前記反応初期又は反応開始時における、混合物中の前記アルカリ金属塩の含有量が、好ましくは25質量%以下であり、より好ましくは20質量%以下であり、更に好ましくは15質量%以下である前記<1>～<12>の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<14>前記反応初期又は反応開始時における、混合物中での前記アルカリ金属塩の含有量が、好ましくは1～25質量%であり、より好ましくは3～20質量%であり、更に好ましくは5～15質量%である前記<1>～<11>の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<15>クロロヒドリンの閉環反応に用いる前記アルカリ剤の有効分が、クロロヒドリン1モルに対して好ましくは1～4モル、より好ましくは1.1～3モル、更に好ましくは1.2～2モルである前記<1>～<14>の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

< 1 6 > 前記反応初期又は反応開始時における、混合物中の前記アルカリ剤の有効分の含有量が、好ましくは 1 質量%以上、より好ましくは 3 質量%以上、更に好ましくは 5 質量%以上である前記< 1 >～< 1 5 >の何れか 1 に記載のエポキシ化合物の製造方法。

< 1 7 > 前記反応初期又は反応開始時における、混合物中の前記アルカリ剤の有効分の含有量が、好ましくは 1 5 質量%以下、より好ましくは 1 2 質量%以下、更に好ましくは 1 0 質量%以下である前記< 1 >～< 1 6 >の何れか 1 に記載のエポキシ化合物の製造方法。

< 1 8 > 前記反応初期又は反応開始時における、混合物中の前記アルカリ剤の有効分の含有量が、好ましくは 1 ～ 1 5 質量%、より好ましくは 3 ～ 1 2 質量%、更に好ましくは 5 ～ 1 0 質量%である前記< 1 >～< 1 5 >の何れか 1 に記載のエポキシ化合物の製造方法。

< 1 9 > 前記アルカリ剤水溶液中のアルカリ金属塩の含有量が 5 質量%以上であり、より好ましくは 8 質量%以上であり、更に好ましくは 1 0 質量%以上である前記< 1 >～< 1 8 >の何れか 1 に記載のエポキシ化合物の製造方法。

< 2 0 > 前記アルカリ剤水溶液中のアルカリ金属塩の含有量が、 2 5 質量%以下であり、より好ましくは 2 0 質量%以下であり、更に好ましくは 1 5 質量%以下である前記< 1 >～< 1 9 >の何れか 1 に記載のエポキシ化合物の製造方法。

< 2 1 > 前記アルカリ剤水溶液中のアルカリ金属塩の含有量が 5 ～ 2 5 質量%であり、より好ましくは 8 ～ 2 0 質量%であり、更に好ましくは 1 0 ～ 1 5 質量%である前記< 1 >～< 1 8 >の何れか 1 に記載のエポキシ化合物の製造方法。

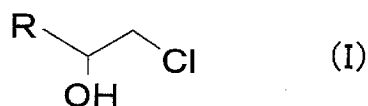
< 2 2 > 前記アルカリ剤水溶液中のアルカリ剤の濃度が好ましくは 1 質量%以上であり、より好ましくは 5 質量%以上であり、更に好ましくは 8 質量%以上である前記< 1 >～< 2 1 >の何れか 1 に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<23>前記アルカリ剤水溶液中のアルカリ剤の濃度が好ましくは20質量%以下であり、より好ましくは15質量%以下であり、更に好ましくは12質量%以下であり、更に好ましくは10質量%以下であり、更に好ましくは9.5質量%以下である前記<1>~<22>の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<24>前記アルカリ剤水溶液中のアルカリ剤の濃度が好ましくは1~20質量%、より好ましくは5~15質量%、更に好ましくは8~12質量%であり、更に好ましくは8~10質量%であり、更に好ましくは8~9.5質量%である前記<1>~<21>の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

<25>下記一般式(I)で表されるクロロヒドリンからエポキシ化合物を得る製造方法であって、アルカリ金属塩及びアルカリ剤を添加して、クロロヒドリンを閉環反応させるエポキシ化合物の製造方法。

[化2]



[式中、Rは、R¹又はR¹-O-CH₂-を示し、ここで、R¹は、炭素数4以上、22以下の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基又はアルケニル基を表す。]

[0034] 実施例

以下に実施例及び比較例を示す。実施例は本発明の例示について述べるものであり、本発明を限定するためではない。

以下、実施例により本発明を説明するが、かかる実施例により本発明が制限されるものではない。また、特に断らない限り、「%」は「質量%」を表す。なお、以下の実施例及び比較例において、各組成物の分析は下記のガスクロマトグラフィ分析法に従って行った。

[0035] <ガスクロマトグラフィ分析>

装置：HEWLETT PACKARD社製、HP6850Series GC System

カラム：Agilent Technologies社製、HP-50+、30m長×0.32mm径×0.25 μ m膜

検出器：FID

昇温条件：50℃（2min保持）→10℃/min→280℃（5min保持）

Injection温度：280℃

Detector温度：280℃

[0036] <製造例1>

（3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル）-2-エチルヘキシルエーテルの調製方法を以下に示す。

ガラス製容器に2-エチルヘキサノール5060g、アルミニウムイソプロポキシド27.1g、98%硫酸20.7gを入れ、攪拌下、80～100℃に調整した後、エピクロロヒドリン2400gを240分かけて滴下して反応を行い、50℃に調整した後に、48%水酸化ナトリウム34.5gを添加し、0.2 μ m PTFEフィルター（アドバンテック東洋製PTFEメンブランフィルター）を用いて濾過した。

上記反応操作を行うことで（3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル）-2-エチルヘキシルエーテル71.4%、2-エチルヘキサノール23.3%を含有する反応生成物（以下クロロヒドリン混合物と記す）を調製した。

<製造例2>

（3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル）-2-ペンチルエーテルの調製方法を以下に示す。

2-エチルヘキサノールの代わりに2-ペンタノールを使用した以外は、製造例1と同様に反応操作を行うことで（3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル）-2-ペンチルエーテル77.97質量%、2-ペンタノール22.03質量%を含有する混合物（以下クロロヒドリン混合物と記す）を調製した。

[0037] 実施例1

ガラス製容器に、製造例1で調製したクロロヒドリン混合物を1274.0 gと、水酸化ナトリウムの含有量が10.0%、塩化ナトリウムの含有量が13.0%の水溶液2331.0 gとを入れ、攪拌下、液温を85～95℃に6時間、維持して閉環反応を行い、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル752.8 g、2-エチルヘキシルグリセリルエーテル5.06 gを含む反応生成物を得た。

[0038] 実施例2

原料として仕込んだ水溶液中の塩化ナトリウムの含有量を6.0%にした以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。2-エチルヘキシルグリシジルエーテル747.7 g、2-エチルヘキシルグリセリルエーテル6.5 gを含む反応生成物を得た。

[0039] 比較例1

原料として仕込んだ水溶液に塩化ナトリウムを添加しなかった以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。2-エチルヘキシルグリシジルエーテル745.8 g、2-エチルヘキシルグリセリルエーテル14.3 gを含む反応生成物を得た。

実施例1、2及び比較例1の実験条件と結果をまとめて表1に示す。

実施例3

ガラス製容器に、製造例2で調製したクロロヒドリン混合物を70.1 gと、水酸化ナトリウムの含有量が10.2%、塩化ナトリウムの含有量が10.0%の水溶液146.0 gとを入れ、攪拌下、液温を50～55度に6時間、維持して閉環反応を行い、2-ペンチルグリシジルエーテル46.9 g、2-ペンチルグリセリルエーテル0.4 gを含む反応生成物を得た。

[0040] 比較例2

原料として仕込んだ水溶液に塩化ナトリウムを添加せず、また仕込み量を表2に示すように変更した以外は実施例3と同じ条件で反応を行った。2-ペンチルグリシジルエーテル45.7 g、2-ペンチルグリセリルエーテル0.9 gを含む反応生成物を得た。

実施例 4

ガラス製容器に、製造例 2 で調製したクロロヒドリン混合物を 60.3 g と、水酸化カリウムの含有量が 10.0%、塩化カリウムの含有量が 18.8% の水溶液 174.4 g とを入れ、攪拌下、液温を 55～60℃ に 6 時間、維持して閉環反応を行い、2-ペンチルグリシジルエーテル 36.9 g、2-ペンチルグリセリルエーテル 0.7 g を含む反応生成物を得た。

実施例 5

ガラス製容器に、製造例 2 で調製したクロロヒドリン混合物を 60.2 g と、水酸化カリウムの含有量が 10.0%、塩化カリウムの含有量が 10.3% の水溶液 174.6 g とを入れ、攪拌下、液温を 55～60℃ に 6 時間、維持して閉環反応を行い、2-ペンチルグリシジルエーテル 36.7 g、2-ペンチルグリセリルエーテル 1.1 g を含む反応生成物を得た。

[0041] 比較例 3

原料として仕込んだ水溶液に塩化カリウムを添加せず、また仕込み量を表 2 に示すように変更した以外は実施例 4 と同じ条件で反応を行った。2-ペンチルグリシジルエーテル 36.3 g、2-ペンチルグリセリルエーテル 2.1 g を含む反応生成物を得た。

実施例 3、4 及び 5、並びに比較例 2、3 の実験条件と結果をまとめて表 2 に示す。

[0042]

[表1]

		単位	実施例1	実施例2	比較例1
反応条件	反応温度	°C	90	90	90
	クロロヒドリン混合物の使用量	[g]	1274.0	1274.0	1274.0
	NaOHとNaClを含む水溶液の使用量	[g]	2331.0	2331.0	2331.0
	水溶液中のNaOH濃度	[%]	10.0	10.0	10.0
	水溶液中のNaCl濃度	[%]	13.0	6.0	0.0
反応結果	2-エチルヘキシルグリセリルエーテル生成量	[g]	752.8	747.7	745.8
	2-エチルヘキシルグリセリルエーテル生成量	[g]	5.1	6.5	14.3
	油相の組成	2-エチルヘキシルグリセリルエーテル	66.9	66.4	66.3
		2-エチルヘキシルグリセリルエーテル	0.5	0.6	1.3
	水相中NaCl濃度	[%]	20.0	15.0	10.0
評価結果	2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率*1	[%]	99.4	99.0	98.0
	2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率*1	[%]	0.6	1.0	2.0
	比較例1に対する実施例の2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率の抑制効果*2	[%]	70.0	50.0	-

*1 生成量/仕込んだクロロヒドリン量 × 100にて計算
*2 ((比較例の2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率-実施例の2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率)/比較例の2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率) × 100にて計算

[表2]

	単位	実施例3	比較例2	実施例4	実施例5	比較例3
反応条件	反応温度	50	50	55	55	55
	クロロヒドリン混合物の使用量	70.1	70.8	60.3	60.2	60.9
	アルカリ剤と塩を含む水溶液の使用量	146.0	144.8	174.4	174.6	174.1
	水溶液中のNaOH濃度	10.2	10.1	-	-	-
	水溶液中のNaCl濃度	10.0	0.0	-	-	-
	水溶液中のKOH濃度	-	-	10.0	10.0	10.0
反応結果	水溶液中のKCl濃度	-	-	18.8	10.3	0.0
	2-ペンチルグリンジルエーテル生成量	46.9	45.7	36.9	36.7	36.3
	2-ペンチルグリンジルエーテル生成量	0.4	0.9	0.7	1.1	2.1
	油相の組成	73.2	72.3	74.0	72.6	70.4
		0.6	1.5	1.4	2.3	4.0
	水相中NaCl濃度	19.3	11.1	-	-	-
評価結果	水相中KCl濃度	-	-	18.8	14.3	8.1
	2-ペンチルグリンジルエーテル選択率 ^{*1}	99.3	98.2	98.4	97.3	95.2
	2-ペンチルグリンジルエーテル選択率 ^{*1}	0.8	1.8	1.6	2.7	4.8
	比較例に対する実施例の2-ペンチルグリンジルエーテル選択率の抑制効果 ^{*2}	57.4	-	67.5	43.5	-

*1 生成量/仕込んだクロロヒドリン量 × 100にて計算

*2 ((比較例の2-ペンチルグリンジルエーテル選択率-実施例の2-ペンチルグリンジルエーテル選択率) × 100)にて計算

[0044] 表1及び表2の実施例1～5と比較例1～3との対比から明らかなとおり

、閉環反応においてアルカリ金属塩とアルカリ剤を併用することで、エポキシ化合物（２－エチルヘキシルグリシジルエーテル又は２－ペンチルグリシジルエーテル）の選択率（収率）を高めることができ、副生成物（２－エチルヘキシルグリセリルエーテル又は２－ペンチルグリセリルエーテル）の選択率も低減させることができた。

[0045] 比較例１～３において、アルカリ剤濃度を高めると収率を上げることができるが、その場合には、廃水の処理における負荷が増大することになる。本願発明では、アルカリ金属塩とアルカリ剤を併用することでアルカリ剤の使用量も減少させることができたものであり、廃水処理における負荷軽減の観点からも好ましいものであることが確認できた。

[0046] 実施例 6

（１）バッチ 1

ガラス製容器に、製造例 1 で調製したクロロヒドリン混合物を 500.0g と、水酸化ナトリウムの含有量が 8.8%、塩化ナトリウムの含有量が 11.5% の水溶液を 1033.8g とを入れ、攪拌下、液温を 85～95℃ に 6 時間、維持して閉環反応を行い、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル 295.5g、２－エチルヘキシルグリセリルエーテル 2.0g を含む混合物 1533.8g を得た。さらに、上記反応生成物を静置して油層と水層を分離し、塩化ナトリウムの含有量が 20.0% の水溶液 1236.3g を得て、これに 10.0% 塩酸水溶液 221.6g を加えて中和した。

[0047] （２）電気分解処理

カチオン交換膜（株式会社アストム製商品名ネオセプタCMB、有効面積 55cm²）10枚、アニオン交換膜（株式会社アストム製商品名ネオセプタAHA、有効面積 55cm²）10枚、バイポーラ膜（株式会社アストム製商品名ネオセプタBP-1E、有効面積 55cm²）11枚を、図 2 に示すように交互に配列させた電気透析装置（株式会社アストム製マイクロアシアイザーEX3B型）の区画 1（12）に、上記で得た中和後の塩化ナトリウム水溶液 1320.5g を導入した。

[0048] また、区画 2、3 にはそれぞれ脱イオン水 565.8g、544.6g を

、陽極室 11 及び陰極室 10 にはそれぞれ 1 mol/L の水酸化ナトリウム溶液 500 g を導入した。各区画 1、2 及び 3 について、攪拌下、ポンプにて循環通液させ、陰極－陽極間電圧を 30 V の一定に保ちながら直流電流を通電させて、430 分間電気透析反応を行った。流れた積算電流量は 41.3 Ah、平均電流密度は 1000 A/m²、区画 1 (12) の液温は 15～40℃の範囲であった。

[0049] 反応後、区画 1 から塩化ナトリウム濃度 0.03% の塩化ナトリウム水溶液 593.2 g を得た。また、区画 2 からは 9.7% の水酸化ナトリウム水溶液 980.5 g、区画 3 からは 8.4% の塩酸 838.3 g を得ることができた。

[0050] (3) バッチ 2

ガラス製容器に、製造例 1 で調製したクロロヒドリン混合物反応生成物を 535.9 g と、上記 (2) で得た水酸化ナトリウム水溶液に塩化ナトリウム 127.4 g を加えて塩化ナトリウムの含有量を 11.5% とした水溶液を入れ、攪拌下、液温を 85～95℃に維持して 6 時間閉環反応を行い、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル 316.7 g、2-エチルヘキシルグリセリルエーテル 2.2 g を含む混合物反応生成物 1643.8 g を得た。

実施例 6 の実験条件と結果をまとめて表 3 に示す。

[0051]

[表3]

		単位	実施例6	
			バッチ1	バッチ2
反応条件	反応温度	°C	90	90
	クロロヒドリン混合物の使用量	[g]	500.0	535.9
	NaOHとNaClを含む水溶液の使用量	[g]	1033.8	1107.9
	水溶液中のNaOH濃度	[%]	8.8	8.6
	水溶液中のNaCl濃度	[%]	11.5	11.5
NaOH水溶液の調製方法		-	市販品にて調製	電気分解処理によって再生したアルカリ剤を使用
反応結果	2-エチルヘキシルグリシジルエーテル生成量	[g]	295.5	316.7
	2-エチルヘキシルグリセリルエーテル生成量	[g]	2.0	2.2
	油相の組成	2-エチルヘキシルグリシジルエーテル	66.9	66.9
		2-エチルヘキシルグリセリルエーテル	0.5	0.5
	水相中NaCl濃度	[%]	20.0	20.0
評価結果	2-エチルヘキシルグリシジルエーテル選択率*1	[%]	99.4	99.4
	2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率*1	[%]	0.6	0.6
	比較例1に対する実施例の2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率の抑制効果*2	[%]	70%	70%
	比較例の2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率/比較例の2-エチルヘキシルグリシジルエーテル選択率)	[%]	70%	70%

*1 生成量/仕込んだクロロヒドリン量×100にて計算

*2 ((比較例の2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率-実施例の2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率)/比較例の2-エチルヘキシルグリセリルエーテル選択率)×100にて計算

[0052] 表3の実施例6のバッチ2と比較例1との対比から明らかとなり、閉環反応においてアルカリ金属塩と電解処理によって再生したアルカリ剤を併用しても、エポキシ化合物（2-エチルヘキシルグリシジルエーテル）の選択率（収率）を高めることができ、副生物（2-エチルヘキシルグリセリルエーテル）の選択率も低減させることができた。

[0053] 実施例7

ガラス製容器に、製造例2で調製したクロロヒドリン混合物を110.7gと、水酸化ナトリウムの含有量が20.0%、塩化ナトリウムの含有量が

10.0%の水溶液を114.6gとを入れ、攪拌下、液温を50～55℃に維持して6時間閉環反応を行い、2-ペンチルグリシジルエーテル68.8g、2-ペンチルグリセリルエーテル0.3gを含む混合物を得た。

[0054] 比較例4

原料として仕込んだ水溶液に塩化ナトリウムを添加しなかった以外は実施例7と同じ条件で反応を行った。2-ペンチルグリシジルエーテル67.9g、2-ペンチルグリセリルエーテル0.5gを含む混合物を得た。

実施例7及び比較例4の実験条件と結果をまとめて表4に示す

[0055] [表4]

		単位	実施例7	比較例4	
反応条件	反応温度	℃	50	50	
	クロロヒドリン混合物の使用量	[g]	110.7	110.2	
	アルカリ剤と塩を含む水溶液の使用量	[g]	114.6	114.5	
	水溶液中のNaOH濃度	[%]	20.0	20.0	
	水溶液中のNaCl濃度	[%]	10.0	0.0	
	2-ペンチルグリシジルエーテル生成量	[g]	68.8	67.9	
反応結果	2-ペンチルグリセリルエーテル生成量	[g]	0.3	0.5	
	油相の組成	2-ペンチルグリシジルエーテル	[%]	76.1	74.6
		2-ペンチルグリセリルエーテル	[%]	0.4	0.5
		水相中NaCl濃度	[%]	22.9	20.8
評価結果	2-ペンチルグリシジルエーテル選択率*1	[%]	99.6	99.4	
	2-ペンチルグリセリルエーテル選択率*1	[%]	0.4	0.6	
	比較例に対する実施例の2-ペンチルグリセリルエーテル選択率の抑制効果*2	[%]	33.3	-	

*1 生成量/仕込んだクロロヒドリン量 × 100にて計算

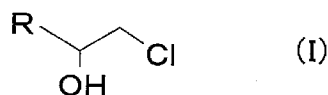
*2 ((比較例の2-ペンチルグリセリルエーテル選択率-実施例の2-ペンチルグリセリルエーテル選択率)/比較例の2-ペンチルグリセリルエーテル選択率) × 100にて計算

[0056] 表4の実施例7と比較例4との対比から明らかなとおり、閉環反応においてアルカリ金属塩とアルカリ剤を併用することで、エポキシ化合物（2-ペンチルグリシジルエーテル）の選択率（収率）を高めることができ、副生物（2-ペンチルグリセリルエーテル）の選択率も低減させることができた。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（I）で表されるクロロヒドリンとアルカリ剤水溶液を接触させることによりクロロヒドリンを閉環反応させるエポキシ化合物の製造方法であって、
反応初期又は反応開始時におけるアルカリ剤水溶液中でのアルカリ金属塩の含有量が5質量%以上、25質量%以下であるエポキシ化合物の製造方法。

[化1]

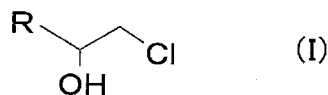


[式中、Rは、R¹又はR¹-O-CH₂-を示し、ここで、R¹は、炭素数4以上、22以下の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基又はアルケニル基を表す。]

[請求項2] 反応初期又は反応開始時におけるアルカリ剤水溶液のアルカリ剤濃度が15質量%以下である請求項1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

[請求項3] 下記一般式（I）で表されるクロロヒドリンからエポキシ化合物を得る製造方法であって、アルカリ金属塩及びアルカリ剤を添加して、クロロヒドリンを閉環反応させるエポキシ化合物の製造方法。

[化2]



[式中、Rは、R¹又はR¹-O-CH₂-を示し、ここで、R¹は、炭素数4以上、22以下の直鎖、分岐若しくは環状のアルキル基又はアルケニル基を表す。]

[請求項4] 前記アルカリ金属塩を、前記アルカリ金属塩を含有する水溶液として添加する請求項3に記載のエポキシ化合物の製造方法。

- [請求項5] 前記アルカリ剤を、前記アルカリ剤を含有する水溶液の状態で添加する請求項3又は4に記載のエポキシ化合物の製造方法。
- [請求項6] 前記アルカリ金属塩及び前記アルカリ剤を、前記アルカリ金属塩及び前記アルカリ剤を含有する水溶液として添加する請求項3に記載のエポキシ化合物の製造方法。
- [請求項7] 添加する水溶液中における前記アルカリ金属塩の濃度が、1質量%以上、閉環反応を行う温度における前記アルカリ金属塩の水に対する溶解度以下である請求項4又は6に記載のエポキシ化合物の製造方法。
- [請求項8] 添加する水溶液中の前記アルカリ剤の濃度が、1質量%以上、20質量%以下である請求項5又は6に記載のエポキシ化合物の製造方法。
- [請求項9] 前記クロロヒドリンが、一般式(Ⅰ)中のRが R^1-O-CH_2- で表されるものである請求項1～8の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。
- [請求項10] 前記アルカリ金属塩が塩化物である請求項1～9の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。
- [請求項11] 前記アルカリ金属塩が塩化ナトリウム又は塩化カリウムである請求項10に記載のエポキシ化合物の製造方法。
- [請求項12] 前記アルカリ剤が、アルカリ金属の水酸化物である請求項1～11の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。
- [請求項13] 前記アルカリ剤が、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムである請求項12に記載のエポキシ化合物の製造方法。
- [請求項14] 閉環反応工程の反応初期又は反応開始時における、混合物中のクロロヒドリンの含有量が5～90質量%である請求項1～13の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。
- [請求項15] 前記アルカリ金属塩として、クロロヒドリンの閉環反応工程で生じるアルカリ金属の塩化物を使用する請求項1～14の何れか1に記載

のエポキシ化合物の製造方法。

[請求項16] 前記アルカリ剤として、クロロヒドリンの閉環反応工程後に排出される液を電気分解処理することで得られるアルカリ剤を使用する請求項1～15の何れか1に記載のエポキシ化合物の製造方法。

[請求項17] 前記の電気分解処理で、イオン交換膜としてバイポーラ膜を用いる請求項16に記載のエポキシ化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053652

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D301/26(2006.01) i, C07D303/22(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D301/00-303/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2010-143890 A (Kao Corp.), 01 July 2010 (01.07.2010), claim 1; example 1; comparative examples 1 to 2 (Family: none)	1-9, 14 10-13, 15-17
Y A	JP 10-251196 A (Hamari Chemicals Ltd.), 22 September 1998 (22.09.1998), paragraph [0018] (Family: none)	1-9, 14 10-13, 15-17
Y A	JP 3-173878 A (Daiso Co., Ltd.), 29 July 1991 (29.07.1991), synthesis example 1 & EP 384432 A1	1-9, 14 10-13, 15-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 March, 2013 (04.03.13)

Date of mailing of the international search report

19 March, 2013 (19.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053652

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 1-265044 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 23 October 1989 (23.10.1989), example 3 (Family: none)	1-9,14 10-13,15-17
Y A	US 2007/0004942 A1 (Laurent Garel, et al), 04 January 2007 (04.01.2007), example 2 & FR 2887873 A1	1-9,14 10-13,15-17
Y A	JP 2009-184943 A (Daiso Co., Ltd.), 20 August 2009 (20.08.2009), paragraphs [0001], [0021] (Family: none)	1-9,14 10-13,15-17
Y A	JP 2007-297330 A (Daiso Co., Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), paragraphs [0036], [0038] (Family: none)	1-9,14 10-13,15-17
Y A	JP 2002-128772 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 09 May 2002 (09.05.2002), paragraphs [0008] to [0009] (Family: none)	1-9,14 10-13,15-17
Y A	JP 6-211822 A (Daiso Co., Ltd.), 02 August 1994 (02.08.1994), paragraphs [0007] to [0008] (Family: none)	1-9,14 10-13,15-17
Y A	WO 2004/002973 A1 (Kaneka Corp.), 08 January 2004 (08.01.2004), claim 1; page 23, lines 17 to 26 & WO 2004/002973 A1 & EP 1553093 A1 & US 2005/0215801 A1	1-9,14 10-13,15-17
A	WO 2011/158891 A1 (Kao Corp.), 22 December 2011 (22.12.2011), & JP 2012-21228 A	1-17
A	JP 2012-500808 A (KANZLER Walter), 12 January 2012 (12.01.2012), & WO 2010/022422 A1 & EP 2318384 A1	1-17
A	JP 2010-519237 A (Solvay (S.A.)), 03 June 2010 (03.06.2010), & WO 2008/101866 A2 & EP 2132190 A2 & US 2010/0032617 A1	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C07D301/26(2006.01)i, C07D303/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D301/00-303/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2010-143890 A（花王株式会社）2010.07.01, 請求項 1, 実施例 1, 比較例 1-2（ファミリーなし）	1-9, 14 10-13, 15-17
Y A	JP 10-251196 A（浜理薬品工業株式会社）1998.09.22, [0018]（ファミリーなし）	1-9, 14 10-13, 15-17
Y A	JP 3-173878 A（ダイソー株式会社）1991.07.29, 合成例 1 & EP 384432 A1	1-9, 14 10-13, 15-17

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 4 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

中西 聡

4 P

3 6 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 1-265044 A (出光興産株式会社) 1989. 10. 23, 実施例 3 (ファミリーなし)	1-9, 14 10-13, 15-17
Y A	US 2007/0004942 A1 (Laurent Garel, et al) 2007. 01. 04, EXAMPLE 2 & FR 2887873 A1	1-9, 14 10-13, 15-17
Y A	JP 2009-184943 A (ダイソー株式会社) 2009. 08. 20, [0001] , [0021] (ファミリーなし)	1-9, 14 10-13, 15-17
Y A	JP 2007-297330 A (ダイソー株式会社) 2007. 11. 15, [0036] , [0038] (ファミリーなし)	1-9, 14 10-13, 15-17
Y A	JP 2002-128772 A (三菱レイヨン株式会社) 2002. 05. 09, [0008] - [0009] (ファミリーなし)	1-9, 14 10-13, 15-17
Y A	JP 6-211822 A (ダイソー株式会社) 1994. 08. 02, [0007] - [0008] (ファミリーなし)	1-9, 14 10-13, 15-17
Y A	WO 2004/002973 A1 (株式会社カネカ) 2004. 01. 08, 請求項 1, 第 23 頁第 17-26 行目 & WO 2004/002973 A1 & EP 1553093 A1 & US 2005/0215801 A1	1-9, 14 10-13, 15-17
A	WO 2011/158891 A1 (花王株式会社) 2011. 12. 22, & JP 2012-21228 A	1-17
A	JP 2012-500808 A (カンツレル バルテル) 2012. 01. 12, & WO 2010/022422 A1 & EP 2318384 A1	1-17
A	JP 2010-519237 A (ソルヴェイ (ソシエテ アノニム)) 2010. 06. 03, & WO 2008/101866 A2 & EP 2132190 A2 & US 2010/0032617 A1	1-17