(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
2014 年 2 月 13 日(13.02.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/024717 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 41/09 (2006.01) *C07C 43/13* (2006.01)
C07C 41/16 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/070485

(22) 国際出願日: 2013 年 7 月 29 日(29.07.2013)

(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 2012-177256 2012 年 8 月 9 日(09.08.2012) JP

(71) 出願人: 東亞合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 橋本 直樹(HASHIMOTO Naoki); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町８番地 東亞合成株式会社内 Aichi (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, JP, KE, KG, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/024717 A1

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING POLYHYDRIC ALCOHOL ETHER

(54) 発明の名称 : 多価アルコールエーテルの製造方法

(57) **Abstract**: [Problem] The purpose of the invention is to react pentaerythritol, trimethylolpropane, or another such polyhydric alcohol with a carbonic acid ester to obtain dipentaerythritol, ditrimethylolpropane, or another such polyhydric alcohol ether at a good yield. [Solution] A method for producing a polyhydric alcohol ether characterized by the joint use of the following catalyst A and catalyst B when reacting a polyhydric alcohol and a carbonic acid ester and producing a polyhydric alcohol ether of a structure in which the polyhydric alcohol is dehydrated and condensed between molecules. Catalyst A: one or more compounds selected from the group consisting of compounds containing an alkali metal, compounds containing an alkaline earth metal, amines or salts thereof or complexes thereof, and semicarbazides or salts thereof. Catalyst B: one or more compounds selected from the group consisting of compounds containing boron, compounds containing titanium, and compounds containing zirconium.

(57) 要約: 【課題】 本発明は、ペンタエリストールやトリメチロールプロパンなどの多価アルコールと炭酸エステルを反応させて、ジペンタエリスリトールやジトリメチロールプロパンなどの多価アルコールエーテルを収率よく得ることを目的とする。 【解決手段】多価アルコールと炭酸エステルを反応させて多価アルコールが分子間で脱水縮合した構造の多価アルコールエーテルを製造するに際し、下記触媒Ａ及び触媒Ｂを併用することを特徴とする多価アルコールエーテルの製造方法。 触媒Ａ：アルカリ金属を含む化合物、アルカリ土類金属を含む化合物、アミン類又はその塩又はその錯体、セミカルバジド類又はその塩からなる群から選ばれる一種以上の化合物。 触媒Ｂ：ほう素を含む化合物、チタンを含む化合物、ジルコニウムを含む化合物からなる群から選ばれる一種以上の化合物。

明　細　書

発明の名称 ： 多価アルコールエーテルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多価アルコールエーテルの製造方法に関するものであり、詳しくは、多価アルコールと炭酸エステルを反応させて、多価アルコールが分子間で脱水縮合した構造の多価アルコールエーテルを得ることを特徴とする多価アルコールエーテルの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ジペンタエリストール（以下、ＤＰＥＴという）やジトリメチロールプロパン（以下、ＤＴＭＰという）などの多価アルコールエーテルは、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、アルキッド樹脂、（メタ）アクリル酸エステル、塩化ビニル樹脂用安定剤及び燃料油脂組成物等の原料として広く使用されている。

[0003] ＤＰＥＴやＤＴＭＰなどの多価アルコールエーテルの工業的な製造方法は、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒド又はブチルアルデヒドをアルカリの存在下で反応させて、ペンタエリストール（以下、ＰＥＴという）やトリメチロールプロパン（以下、ＴＭＰという）などの多価アルコールを製造する際に副生するものを分離精製して得られる（例えば特許文献１参照）。

しかし、この方法では副生成物としての製造であるために多価アルコールエーテルの収量が少なく、かつ製造量の調整が難しい。そこで、例えばＤＰＥＴの生産量を増やすために、アクロレインなどのα，β－不飽和カルボニル化合物、ＰＥＴ及びホルムアルデヒドをアルカリ存在下で反応させる方法も提案されている（例えば特許文献２参照）。しかしながら、これらの方法は基質濃度が低く、製造設備が大型になり、かつ副生する蟻酸塩、過剰な原料、多価アルコールから目的の多価アルコールエーテルを分離回収せねばならず、精製工程が複雑となる。

[0004] 一方、ＰＥＴやＴＭＰなどの多価アルコールを原料として触媒の存在下、

脱水縮合させてＤＰＥＴやＤＴＭＰなどの多価アルコールエーテルを目的物として製造する方法も知られているが、本発明者らの知見によれば、この方法では、生成した多価アルコールエーテルは逐次的に原料の多価アルコールなどと反応して高次縮合物であるポリエーテルポリオールが副生する。また、これら分子間脱水縮合物に加え、分子内脱水縮合反応も併発するため、反応生成物は複雑な混合物となり、分離精製の実施が困難となる。

なお、かかる触媒としては、リン酸、硫酸等の鉱酸、金属硫酸塩、金属リン酸塩、モンモリロナイト等の粘土鉱物、ヘテロポリ酸およびその担持型触媒、層状リン酸チタン、層状リン酸アルミニウム、層状リン酸ジルコニウム等の層状リン酸塩などが知られている（例えば特許文献３参照）。

[0005] また、ＰＥＴを原料としてＤＰＥＴを得る方法の改良法として、ＰＥＴと尿素類とを反応させる方法、アルカリ触媒の存在下でＰＥＴと尿素類とを反応させる方法、すず触媒の存在下でＰＥＴと尿素類とを反応させる方法、チタン触媒の存在下でＰＥＴと尿素類とを反応させる方法、ジルコニウム触媒の存在下でＰＥＴと尿素類とを反応させる方法（特許文献４参照）が提案されているが、本発明者らの知見によれば、尿素類を使用した場合、反応生成物の着色と臭気が激しく、分離精製の実施が困難であった。

[0006] また、その他のＰＥＴを原料としてＤＰＥＴを得る方法の改良法として、無触媒またはアルカリ触媒の存在下でＰＥＴと炭酸エステルとを反応させる方法（特許文献５参照）、酸触媒の存在下でＰＥＴと３，３－ビス(ヒドロキシメチル)オキセタンとを反応させる方法（特許文献６参照）も提案されているが、炭酸エステルや３，３－ビス(ヒドロキシメチル)オキセタンは高価であり、該特許文献に記載の収率では経済的に有利な製造方法であるとは言い難い。

[0007] また、ＴＭＰを原料としてＤＴＭＰを得る方法の改良法として、ＴＭＰ及び／又はＴＭＰと1～4個の炭素原子を有するモノカルボン酸との部分エステルを酸触媒の存在下でエーテル化反応させる方法（特許文献７参照）も提案されているが、操作が煩雑であるうえ、該特許文献に記載の収量では経済的

に有利な製造方法であるとは言い難い。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭５７－１３９０２８号公報（特許請求の範囲）

特許文献2：特開平１０－２９１９５１号公報（特許請求の範囲、ｐ９～１２）

特許文献3：特開２００４－１７５７１１（特許請求の範囲）

特許文献4：特開平７－２５８１３９号公報（特許請求の範囲）

特許文献5：特開平７－１５７４５０号公報（特許請求の範囲）

特許文献6：特開平７－１６５６５２号公報（特許請求の範囲）

特許文献7：日本国特許第２９５２０４０号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、ＰＥＴやＴＭＰなどの多価アルコールと炭酸エステルを反応させて、ＤＰＥＴやＤＴＭＰなどの多価アルコールエーテルを収率よく得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った。その結果、多価アルコールと炭酸エステルを反応させて多価アルコールが分子間で脱水縮合した構造の多価アルコールエーテルを製造するに際し、下記触媒Ａ及び触媒Ｂを併用することにより、多価アルコールエーテルが収率よく得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

触媒Ａ：アルカリ金属を含む化合物、アルカリ土類金属を含む化合物、アミン類又はその塩又はその錯体、セミカルバジド類又はその塩からなる群から選ばれる一種以上の化合物。

触媒Ｂ：ほう素を含む化合物、チタンを含む化合物、ジルコニウムを含む化合物からなる群から選ばれる一種以上の化合物。

発明の効果

[0011] 本発明の製造方法によれば、ＤＰＥＴやＤＴＭＰなどの多価アルコールエーテルを収率よく得ることができる。本発明の製造方法により得られたＤＰＥＴやＤＴＭＰなどの多価アルコールエーテルは、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、アルキッド樹脂、（メタ）アクリル酸エステル、塩化ビニル樹脂用安定剤及び燃料油脂組成物等の原料として使用することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明は、多価アルコールと炭酸エステルを反応させて、多価アルコールが分子間で脱水縮合した構造の多価アルコールエーテルを製造するに際し、下記触媒Ａ及び触媒Ｂを併用することにより、多価アルコールエーテルを収率よく得るものである。

触媒Ａ：アルカリ金属を含む化合物、アルカリ土類金属を含む化合物、アミン類又はその塩又はその錯体、セミカルバジド類又はその塩からなる群から選ばれる一種以上の化合物。

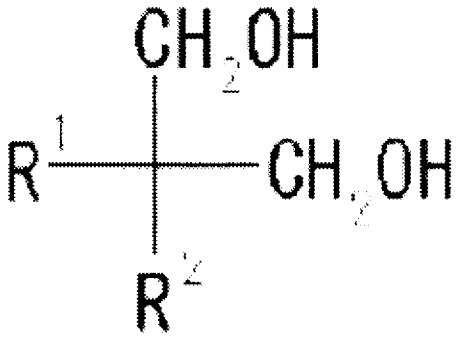
触媒Ｂ：ほう素を含む化合物、チタンを含む化合物、ジルコニウムを含む化合物からなる群から選ばれる一種以上の化合物。

以下、本発明を詳細に説明する。

[0013] 本発明で使用する多価アルコールは分子中に少なくとも２個以上の水酸基を有する脂肪族アルコール類であり、例えば、一般式（１）で示される化合物が挙げられる。具体的には、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、ＴＭＰ、トリメチロールブタン及びＰＥＴ等が挙げられ、一種を単独で又は二種以上を任意に組み合わせて使用できる。これらの多価アルコール類の中では、ＰＥＴとＴＭＰが好ましい。

[0014]

[化1]

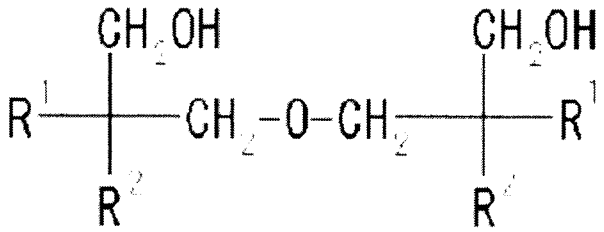


(1)

[0015] 式中、R^1 及びR^2 は互いに同じ又は異なっていて、それぞれ炭素数１～３のアルキル基又はヒドロキシメチル基を表す。

[0016] そして、原料として使用した多価アルコールに応じ、該多価アルコールが分子間で脱水縮合した構造の多価アルコールエーテルを製造することができる。例えば、上記一般式（１）で示される多価アルコールを反応に用いると、一般式（２）で示される多価アルコールエーテルが得られる。

[0017] [化2]



(2)

[0018] 式中、R^1 及びR^2 は互いに同じ又は異なっていて、それぞれ炭素数１～３のアルキル基又はヒドロキシメチル基を表す。

[0019] 本発明で使用する炭酸エステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジベンジル、炭酸ジフェニル及びエチレンカーボネート等が挙げられ、一種を単独で又は二種以上を任意に組み合わせて使用できる。これらの炭酸エステルの中では、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル及びエチレンカーボネートが好ましい。

[0020] 本発明の製造方法における多価アルコールと炭酸エステルの使用割合は特に制限はないが、１モルの多価アルコールに対して、炭酸エステルを０．０

５～２０モル、好ましくは０．１～２．０モル使用する。炭酸エステルが０．０５モルより少ないと多価アルコールエーテルの生成量が少なく、２０モルよりも多いと副生成物であるポリエーテルポリオールが多くなり、経済的に不利となるうえ、多価アルコールエーテルの生成速度が低下し、生産性が悪化する。

[0021] 本発明の製造方法では溶媒を使用せずに反応させることもできるが、必要に応じて溶媒を使用してもよく、溶媒として、水、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、ジアミルベンゼン、トリアミルベンゼン、ドデシルベンゼン、ジドデシルベンゼン、アミルトルエン、イソプロピルトルエン、デカリン、テトラリン、デカン、トリデカン等の炭化水素類、アニソール、フェニルエーテル、ジグライム、テトラグライム等のエーテル類、１８－クラウン－６等のクラウンエーテル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、グリセリン等のアルコール類、安息香酸メチル、γ- ブチロラクトン等のエステル類、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等のケトン類、スルホラン等のスルホン類、ジメチルスルホキサイド等のスルホキサイド類、尿素類又はその誘導体、トリブチルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド類、イミダゾリウム塩、ピペリジニウム塩、ピリジニウム塩等のイオン液体、シリコンオイル等が挙げられる。これらの溶媒の中で、炭化水素類、エーテル類、クラウンエーテル類、アルコール類、イオン液体が好ましい。これらの溶媒は単独で使用してもよく、二種以上を任意に組み合わせて混合溶媒として使用してもよい。

[0022] 本発明の製造方法における触媒Ａは、アルカリ金属を含む化合物、アルカリ土類金属を含む化合物、アミン類又はその塩又はその錯体、セミカルバジド類又はその塩からなる群から選ばれる一種以上の化合物であり、具体例として、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化

カリウム、塩化セシウムなどのアルカリ金属の塩化物、塩化マグネシウム、塩化カルシウムなどのアルカリ土類金属の塩化物、リチウムメトキサイド、リチウムエトキサイド、リチウムイソプロポキサイド、ナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイド、ナトリウムイソプロポキサイド、カリウムメトキサイド、カリウムｔｅｒｔ－ブトキサイドなどのアルカリ金属のアルコキサイド、マグネシウムエトキサイドなどのアルカリ土類金属のアルコキサイド、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウムなどのアルカリ土類金属の炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属の炭酸水素塩、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウムなどのアルカリ土類金属の炭酸水素塩、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化セシウムなどのアルカリ金属の酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウムなどのアルカリ土類金属の酸化物、蟻酸リチウム、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、蟻酸セシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸リチウム、蓚酸リチウム、蓚酸ナトリウム、蓚酸カリウム、蓚酸セシウム、ラウリン酸カリウムなどのアルカリ金属のカルボン酸塩、蟻酸マグネシウム、蟻酸カルシウム、蟻酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、蓚酸マグネシウム、蓚酸カルシウム、蓚酸バリウムなどのアルカリ土類金属のカルボン酸塩、ブチルアミン、ヘキサデシルアミン、エタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アニリンなどの第一級アミン、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジエタノールアミンなどの第二級アミン、トリブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリン、Ｎ－メチルモルホリンなどの第三級アミン、ピリジン、キノリン、ピリジン塩酸塩、チタンジイソプロポキシビストリエタノールアミネート（商品名：オルガチックスＴＣ－４００、マツモトファインケミカル株式会社製）、ほう酸トリエタノールアミン、ボラン－トリエチルアミンコンプレックス、テトラエチルアンモニウムボロヒドリド

、テトラフルオロほう酸テトラエチルアンモニウム、セミカルバジド塩酸塩、１，４－テトラメチレンビス－Ｎ，Ｎ－ジメチルセミカルバジド、１，６－ヘキサメチレンビス－Ｎ，Ｎ－ジメチルセミカルバジド、１，１、１’，１’－テトラメチル－４，４’－（メチレン－ジ－パラ－フェニレン）ジセミカルバジド等が挙げられ、一種を単独で又は二種以上を任意に組み合わせて使用できる。

[0023] これらの中でも、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、蟻酸リチウム、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、蟻酸セシウム、蓚酸リチウム、蓚酸ナトリウム、蓚酸カリウム、蓚酸セシウム、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、チタンジイソプロポキシビストリエタノールアミネート、ほう酸トリエタノールアミン、１，６－ヘキサメチレンビス－Ｎ，Ｎ－ジメチルセミカルバジド、リチウムメトキサイド、ナトリウムメトキサイド、カリウムメトキサイド、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、水素化ほう素リチウム、水素化ほう素ナトリウム、水素化ほう素カリウムおよび四ほう酸リチウムが好ましい。

[0024] 前記触媒Ａの使用量は特に制限はないが、１モルの多価アルコールに対し、触媒Ａを０．０００１～１０モル使用することが好ましく、さらに好ましくは０．０００５～０．１モルである。０．０００１モルより少ないと目的の多価アルコールエーテルの生成量が少なく、１０モルより多いと逐次的に反応した副生成物であるポリエーテルポリオールが多くなり、経済的に不利となるうえ、後処理工程が煩雑となる。

[0025] 本発明の製造方法における触媒Ｂは、ほう素を含む化合物、チタンを含む化合物、ジルコニウムを含む化合物からなる群から選ばれる一種以上の化合物である。

ほう素を含む化合物の具体例としては、元素状ほう素、ほう酸、メタほう

酸などの酸素酸、三酸化二ほう素などの酸化物、

ほう砂、メタほう酸ナトリウム四水和物、四ほう酸ナトリウム十水和物、四ほう酸ナトリウム、四ほう酸アンモニウム四水和物、五ホウ酸アンモニウム四水和物、五ほう酸アンモニウム八水和物、四ほう酸リチウム、メタほう酸リチウム、メタほう酸カリウム、四ほう酸カリウム四水和物、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウム、ほう酸バリウムなどの酸素酸塩、

ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリプロピル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリブチル、ほう酸トリヘキシル、ほう酸トリーｎーオクチル、ほう酸トリデシル、ほう酸トリテトラデシル、ほう酸トリヘキサデシル、ほう酸トリオクタデシル、ほう酸トリフェニル、ほう酸トリーオルトークレジル、ほう酸トリス(４ークロロフェニル)、ほう酸トリス(ヘキサフルオロイソプロピル)、２ーイソプロポキシー４，４，５，５ーテトラメチルー１，３，２ージオキサボロラン、２ーイソプロポキシー４，４，６ートリメチルー１，３，２ージオキサボリナン、２ーメトキシー４，４，５，５ーテトラメチルー１，３，２ージオキサボロラン、ほう酸トリエタノールアミン、２，４，６ートリメトキシボロキシン、ほう酸トリイソプロパノールアミンなどのほう酸エステル、

３ーアミノフェニルボロン酸一水和物、２ーアントラセンボロン酸、９ーアントラセンボロン酸、４ーアミルフェニルボロン酸、ブチルボロン酸、フェニルボロン酸、４ーブロモフェニルボロン酸、３，５ービス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、４ーベンジルオキシフェニルボロン酸、４ーｔｅｒｔーブチルフェニルボロン酸、４ービフェニルボロン酸、３ービフェニルボロン酸、２ービフェニルボロン酸、４，４’ービフェニルジボロン酸、4ーブチルフェニルボロン酸、４’ーブロモー４ービフェニルボロン酸、２ーブロモフェニルボロン酸、３ーブロモフェニルボロン酸、ベンゾフランー２ーボロン酸、２，４ービス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、３ーベンジルオキシフェニルボロン酸、２ーブロモピリジンー５ーボロン酸、２ー(ブロモメチル)フェニルボロン酸、３ー(ブロモメチル)フェニルボロン酸、３ークロロ

－４－フルオロフェニルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、２－クロロピリジン－５－ボロン酸、５－クロロ－２－メトキシフェニルボロン酸、２－クロロ－４－メトキシフェニルボロン酸、シクロペンチルボロン酸、２－クロロピリジン－３－ボロン酸、３，５－ジフルオロフェニルボロン酸、２，６－ジフルオロフェニルボロン酸、３，４－ジメチルフェニルボロン酸、２，４－ジフルオロフェニルボロン酸、３，５－ジメチルフェニルボロン酸、２，５－ジフルオロフェニルボロン酸、３，４－ジメトキシフェニルボロン酸、３，５－ジメトキシフェニルボロン酸、２，４－ジメチルフェニルボロン酸、２，３－ジメチルフェニルボロン酸、２，５－ジメチルフェニルボロン酸、２，４－ジメトキシフェニルボロン酸、２，５－ジメトキシフェニルボロン酸、２，３－ジフルオロフェニルボロン酸、４－(ジフェニルアミノ)フェニルボロン酸、２，６－ジメチルフェニルボロン酸、２，３－ジメトキシフェニルボロン酸、２，６－ジメトキシフェニルボロン酸、９，９－ジメチルフルオレン－２－ボロン酸、２，６－ジフルオロ－３－ピリジンボロン酸、３－(ジメチルアミノ)フェニルボロン酸塩酸塩、４－エチルフェニルボロン酸、２－エトキシフェニルボロン酸、３－エトキシフェニルボロン酸、４－エトキシフェニルボロン酸、２－エチルフェニルボロン酸、３－(エトキシカルボニル)フェニルボロン酸、４－(エトキシカルボニル)フェニルボロン酸、２－(エトキシカルボニル)フェニルボロン酸、エチルボロン酸、４－フルオロフェニルボロン酸、２－フリルボロン酸、３－フルオロフェニルボロン酸、２－フルオロフェニルボロン酸、３－フリルボロン酸、４－フルオロ－２－メチルフェニルボロン酸、２－フルオロ－４－メチルフェニルボロン酸、４－フルオロ－３－メチルフェニルボロン酸、３－フルオロ－４－メチルフェニルボロン酸、２－フルオロピリジン－３－ボロン酸、２－フルオロピリジン－５－ボロン酸、５－フルオロ－２－メトキシフェニルボロン酸、２－フルオロ－４－ビフェニルボロン酸、２－フルオロ－５－(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、２－フルオロ－４－(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、４－フルオロ－３－(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、ヘキシルボロン酸、

２－ヒドロキシフェニルボロン酸、３－ヒドロキシフェニルボロン酸、４－(ヒドロキシメチル)フェニルボロン酸、４－ヒドロキシフェニルボロン酸、３－(ヒドロキシメチル)フェニルボロン酸、２－(ヒドロキシメチル)フェニルボロン酸、４－ヘキシルオキシフェニルボロン酸、イソブチルボロン酸、６－インドールボロン酸、４－イソプロポキシフェニルボロン酸、４－ヨードフェニルボロン酸、４－メチルフェニルボロン酸、４－メトキシフェニルボロン酸、２－メトキシフェニルボロン酸、２－メチルフェニルボロン酸、３－メチルフェニルボロン酸、３－メトキシフェニルボロン酸、メチルボロン酸、２－メトキシピリジン－５－ボロン酸、３，４－(メチレンジオキシ)フェニルボロン酸、２－メトキシピリジン－３－ボロン酸、４－メトキシ－２，６－ジメチルフェニルボロン酸、６－メトキシ－２－ナフタレンボロン酸、１－ナフタレンボロン酸、２－ナフタレンボロン酸、４－(１－ナフチル)フェニルボロン酸、９－フェナントレンボロン酸、１，４－フェニレンジボロン酸、４－ピリジルボロン酸、１－ピレンボロン酸、３－ピリジルボロン酸、５－ピリミジルボロン酸、プロピルボロン酸、４－フェノキシフェニルボロン酸、キノリン－３－ボロン酸、キノリン－５－ボロン酸、４－(トリフルオロメトキシ)フェニルボロン酸、４－(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、３－(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、２－(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸、２，４，６－トリス(４－フルオロフェニル)ボロキシン、２，４，６－トリス(３，４，５－トリフルオロフェニル)ボロキシン、２，４，６－トリメチルフェニルボロン酸、３－(トリフルオロメトキシ)フェニルボロン酸、２－パラ－ターフェニルボロン酸、２－(トリフルオロメトキシ)フェニルボロン酸、２，４，６－トリス(３，４－ジフルオロフェニル)ボロキシン、２，３，４－トリフルオロフェニルボロン酸、２，４，６－トリフェニルボロキシン、２，４，６－トリイソプロピルフェニルボロン酸、２，４，６－トリフルオロフェニルボロン酸、１，４－ベンゼンビスボロン酸、１，３，５－ベンゼントリイルトリスボロン酸などのボロン酸、

２－(２－ブロモフェニル)－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオ

キサボロラン、２－(４－ビフェニルイル)－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン、４，４’－ビス(５，５－ジメチル－１，３，２－ジオキサボリナン－２－イル)ビフェニル、２－(ブロモメチル)－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン、２－ベンジル－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン、２，７－ビス(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)－９，９－ジ－ｎ－オクチルフルオレン、２－(２－クロロフェニル)－５，５－ジメチル－１，３，２－ジオキサボリナン、２，６－ジメチル－４－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)フェノール、２－(３，５－ジメチルフェニル)－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン、Ｎ，Ｎ－ジエチル－４－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)アニリン、(ブロモメチル)ボロン酸ジイソプロピル、３，５－ジメチル－４－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)イソオキサゾール、Ｎ，Ｎ－ジメチル－４－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)アニリン、２－(５，５－ジメチル－１，３，２－ジオキサボリナン－２－イル)安息香酸エチル、２－(２－フルオロフェニル)－５，５－ジメチル－１，３，２－ジオキサボリナン、２－(ヒドロキシメチル)フェニルボロン酸環状モノエステル、５－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)－１Ｈ－インドール、２－(２－ヨードフェニル)－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン、４－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)イソキノリン、２－(４－メトキシベンジル)－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン、２－フェニル－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン、４－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)アニリン、２－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)フェノール、３－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)フェノール、４－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキ

サボロラン－２－イル)フェノール、３－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)ピリジン、４－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)ピリジン、２－[２－(トリフルオロメチル)フェニル]－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン、４－(４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル)ピラゾールなどのボロン酸エステル、４，４，４’，４’，５，５，５’，５’－オクタメチル－２，２－ビ－１，３，２－ジオキサボロラン、ビス(ネオペンチルグリコラト)ジボロン、ビス(ヘキシレングリコラト)ジボロン、ビス(カテコラト)ジボロンなどのジボロンエステル、ジフェニルボリン酸２－アミノエチルなどのボリン酸エステル、

ボラン－ｔｅｒｔ－ブチルアミンコンプレックス、ボラン－ピリジンコンプレックス、ボラン－２－メチルピリジンコンプレックス、ジメチルアミンボラン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアニリンボラン、ジエチル(３－ピリジル)ボラン、ジメシチルフルオロボラン、ボラン－モルホリンコンプレックス、トリメチルアミンボラン、トリエチルアミンボラン、トリエチルボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、ボラン－テトラヒドロフランコンプレックスなどのボラン、

水素化ほう素リチウム、水素化ほう素ナトリウム、水素化ほう素カリウム、リチウムトリ－ｓｅｃ－ブチルボロヒドリド、水素化トリ－ｓｅｃ－ブチルほう素カリウム、カリウムビス(１－ピラゾリル)ボロヒドリド、カリウムトリス(１－ピラゾリル)ボロヒドリド、ナトリウムトリアセトキシボロヒドリド、シアノ水素化ほう素ナトリウム、ナトリウムトリス(１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロポキシ)ボロヒドリド、テトラメチルアンモニウムボロヒドリド、テトラエチルアンモニウムボロヒドリド、テトラブチルアンモニウムボロヒドリド、テトラメチルアンモニウムトリアセトキシボロヒドリドなどのボロヒドリド、

テトラフェニルほう酸ナトリウム、テトラキス(４－フルオロフェニル)ほう酸ナトリウム水和物、４－イソプロピル－４’－メチルジフェニルヨードニ

ウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラート、リチウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートーエチルエーテルコンプレックス、テトラキス[３，５－ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ほう酸ナトリウム水和物、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボラート、トリフェニルメチリウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボラートなどのテトラフェニルボラート、

テトラフルオロほう酸アンモニウム、テトラフルオロほう酸リチウム、テトラフルオロほう酸ナトリウム、テトラフルオロほう酸カリウム、テトラフルオロほう酸２－ブロモ－１－エチルピリジニウム、１－フルオロピリジニウムテトラフルオロボラート、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムテトラフルオロボラート、テトラメチルアンモニウムテトラフルオロボラート、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボラート、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボラート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボラート、テトラフルオロほう酸トロピリウム、トリフェニルカルベニウムテトラフルオロボラート、トリメチルオキソニウムテトラフルオロボラート、トリエチルオキソニウムテトラフルオロボラート、２，４，６－トリメチルピリリウムテトラフルオロボラートなどのテトラフルオロボラート、

カリウムフェニルトリフルオロボラート、カリウム４－ピリジルトリフルオロボラート、カリウムトリフルオロ(トリフルオロメチル)ボラート、カリウム(２－メトキシフェニル)トリフルオロボラート、シクロヘキシルトリフルオロほう酸カリウム、オクチルトリフルオロほう酸カリウム、イソプロピルトリフルオロほう酸カリウムなどのトリフルオロボラート、

三塩化ほう素、三フッ化ほう素、三フッ化ほう素ジエチルエーテル錯体、三フッ化ほう素ジブチルエーテル錯体、三フッ化ほう素メタノール錯体、三ふっ化ほう素エチルアミン、三ふっ化ほう素ピペリジニウムなどのボロントリハライド、

過ほう酸、過ほう酸ナトリウムなどの過ほう酸塩、テトラフルオロほう酸、ほう酸鉛、ほう酸亜鉛、ほう酸アルミニウム、窒化ほう素、ボラゾール、

ジボラン、２－ブロモ－１，３，２－ベンゾジオキサボロール、ナトリウム(トリヒドロキシ)フェニルボラート等が挙げられる。

[0026] チタンを含む化合物の具体例としては、チタン、三塩化チタン、四塩化チタン、しゅう酸チタンカリウム二水和物、炭化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、窒化チタン、珪化チタン、ほう化チタン、テトラキス（ジエチルアミノ）チタン、トリクロロ（インデニル）チタン、二酸化チタン、四フッ化チタン、ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンテトライソブトキシド、チタンブトキシドダイマー、チタンテトラ－２－エチルヘキソキシド、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）、チタンテトラアセチルアセトネート、チタニウムジ－2 - エチルヘキソキシビス（2 - エチル-3-ヒドロキシヘキソキシド）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）、（２－ｎ－ブトキシカルボニルベンゾイルオキシ）トリブトキシチタン、チタンジイソプロポキシビストリエタノールアミネート、ジ－ｎ－ブトキシ－ビス（トリエタノールアミナト）チタン、チタニウムステアレート、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、ポリヒドロキシチタンステアレート、シクロペンタジエニルチタニウム(IV)トリクロリド、ジクロロチタニウムジイソプロポキシド、ジメチルチタノセン、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)チタニウム(IV)トリクロリド、チタノセンジクロリド等が挙げられる。

[0027] ジルコニウムを含む化合物の具体例としては、ジルコニウム、酸化ジルコニウム、珪酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、炭化ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、オクチル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、リン酸ジルコニウム、珪化ジルコニウム、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトアセテ

ート）、ジルコニウムトリブトキシモノステアレート、テトラキス(トリフルオロー２,４－ペンタンジオナト)ジルコニウム(IV)、塩化ジルコニウム化合物アミノカルボン酸（商品名：オルガチックスZB-126、マツモトファインケミカル株式会社製）、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム(IV)、シクロペンタジエニルジルコニウム(IV)トリクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)ジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)ジクロリド、イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム(IV)ジクロリド等が挙げられる。

[0028] 本発明の製造方法における触媒Ｂは、一種を単独で又は二種以上を任意に組み合わせて使用できる。これらの中でも、ホウ素、ほう酸、メタほう酸、三酸化二ほう素、四ほう酸リチウム、メタほう酸リチウム、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、ほう酸トリエタノールアミン、水素化ほう素リチウム、水素化ほう素ナトリウム、水素化ほう素カリウム、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンブトキシドダイマー、チタンジイソプロポキシビストリエタノールアミネート、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド及びジルコニウムテトラノルマルブトキシドが好ましい。

[0029] 前記触媒Ｂの使用量は特に制限はないが、１モルの多価アルコールに対し、触媒Ｂを０．０００１～１０モル使用することが好ましく、さらに好ましくは０．０００５～０．１モルである。０．０００１モルより少ないと目的の多価アルコールエーテルの生成量が少なく、１０モルより多いと逐次的に反応した副生成物であるポリエーテルポリオールが多くなり、経済的に不利となるうえ、後処理工程が煩雑となる。

[0030] 併用する触媒Ａと触媒Ｂは、反応により得られる多価アルコールエーテルの収率の面から、触媒Ａがアルカリ金属を含む化合物であり、触媒Ｂがほう素を含む化合物であるか、触媒Ａがアミン類又はその塩又はその錯体であり、触媒Ｂがほう素を含む化合物である組み合わせが好ましい。

[0031] 本発明の製造方法は、次の２段階で反応が進むと推測している。先ず多価

アルコールと炭酸エステルをエステル交換反応させて該多価アルコールの炭酸エステルを得る。この際、炭酸エステルから副生するアルコールを反応系内から抜出し、多価アルコールの炭酸エステルの生成を促進する。次いで、該多価アルコールの炭酸エステルと未反応の多価アルコールが反応して多価アルコール類が分子間で脱水縮合した構造の多価アルコールエーテルを得る。この際、該多価アルコールの炭酸エステルの脱炭酸反応を伴う。

[0032] 本発明で使用する触媒Ａ及び触媒Ｂは、上記反応の最初から添加してもよいし、途中から添加してもよい。また、所望の使用量を一括で添加してもよいし、分割して添加してもよい。

触媒Ａの特に好ましい添加方法としては、上記反応の最初に行われる多価アルコールとのエステル交換反応を５０～１２０℃の低温域から開始する場合に、触媒Ａの所望の使用量の少なくとも一部を最初から添加し、エステル交換反応を促進することが好ましい。

一方、多価アルコールとのエステル交換反応を１２０～２５０℃の高温域から開始する場合は、上記反応の最初は触媒Ａを添加せず、多価アルコールとのエステル交換反応を終え、多価アルコールの炭酸エステルを生成させた後に触媒Ａを添加することが好ましい。

触媒Ｂの特に好ましい添加方法としては、多価アルコールとのエステル交換反応を１２０～２５０℃の高温域から開始する場合に、上記反応の最初から触媒Ｂの所望の使用量の少なくとも一部を添加し、さらには、例えばほう素を含む化合物とチタンを含む化合物の組合せなど、二種以上の触媒Ｂを併用することが好ましい。

[0033] 本発明の製造方法における反応温度は５０～２５０℃であることが好ましく、特に好ましくは７０～２２０℃である。反応温度が５０℃未満では反応速度が極めて遅く、２５０℃超えると逐次的に反応した副生成物であるポリエーテルポリオールの副生が多くなり、経済的に不利となるうえ、後処理工程が煩雑となる。

[0034] 本発明の製造方法における反応圧力は、所定の反応温度を維持でき、かつ

エステル交換反応で副生するアルコール類を系外で排出できる圧力を保持すればよく、減圧状態で実施してもよく、また加圧状態で実施してもよい。通常、０．０００００１～１０ＭＰａ（絶対圧力）である。また、アルゴン、ヘリウム、窒素、炭酸ガス等の不活性ガスで系内を置換してもよく、加圧してもよい。

[0035] 本発明の製造方法における反応時間は、触媒の種類と使用量、反応温度、反応圧力等により異なるが、通常０．０５～１５０時間、好ましくは０．１～８０時間である。

[0036] 本発明の製造方法は、回分式、半回分式、連続式のいずれの方法によっても実施できる。回分式の一例としては、反応器に多価アルコール、炭酸エステル、溶媒、触媒を仕込み、所定の温度および圧力で撹拌しながら、炭酸エステルから副生するアルコールを反応器から抜出した後、触媒を追加して所定の温度および圧力で撹拌しながら目的の多価アルコールエーテルを生成させるなどの方法で実施できる。

[0037] 本発明の製造方法で得られた反応生成物に対して、冷却晶析、濃縮晶析などの晶析操作と加圧ろ過、吸引ろ過、遠心ろ過などのろ過操作、単式蒸留、分別蒸留、分子蒸留、水蒸気蒸留などの蒸留操作、固液抽出、液液抽出などの抽出操作を組み合わせた分離精製操作を施すことにより、目的の多価アルコールエーテルを純度よく得ることができる。該分離精製操作においては溶媒を使用してもよい。また、本発明で使用した触媒を中和するための中和剤や、副生成物を分解又は除去するための酸及び／又はアルカリ、色調を改善するための活性炭等を使用してもよい。

実施例

[0038] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り実施例に限定されるものではない。なお、以下においては、特に断りのない限り、「部」の表示は「重量部」を意味し、「％」の表示は「重量％」を意味する。

[0039] ＜反応生成物の分析＞

実施例および比較例で得た反応生成物０．０１ｇをガラス容器に採取し、ビフェニルを０．０１ｇ、乾燥ピリジンを４００μｌ、Ｎ，Ｏ－ビス(トリメチルシリル)アセトアミドを３００μｌ加えた後にガラス容器を密閉し、６０℃にて３時間加熱処理を施して反応生成物の水酸基をトリメチルシリル化させた。これをガスクロマトグラフィーにより分析し、反応生成物に含まれるＰＥＴ及びＤＰＥＴ、またはＴＭＰ及びＤＴＭＰの含有量を内部標準法により算出した。なお、ビフェニルはＰＥＴ及びＤＰＥＴ、またはＴＭＰ及びＤＴＭＰの含有量を算出する際の内部標準物質として使用した。収率及び選択率の結果を表１に示す。

［ガスクロマトグラフィーの分析条件］

装置：株式会社島津製作所製　ＧＣ－１７００

検出器：ＦＩＤ

キャリアーガス：ヘリウム

カラム：ＴＣ－５（０．３２ｍｍＩＤ×３０ｍ、０．２５μｍ）

インジェクション温度：２５０℃

ＦＩＤ温度：２５０℃

カラム温度：８０℃から１０℃／ｍｉｎの速度で３００℃まで昇温後、３００℃にて８分保持。

注入量：２μＬ

・収率（％）＝反応生成物に含まれるＤＰＥＴまたはＤＴＭＰ（部）／反応生成物（部）×１００

選択率（％）＝反応生成物に含まれるＤＰＥＴまたはＤＴＭＰ（部）／（反応生成物（部）－反応生成物に含まれるＰＥＴまたはＴＭＰ（部））×１００

[0040] ＜実施例１＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを４００部、炭酸ジエチルを１７４部、溶媒としてエタノールを４６部、触媒Ａとして水酸化カリウムを１．９４部投入し、反応温度９０℃、反応圧

力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を４時間行った。その後、１．５時間かけて１５０℃まで昇温し、該温度にて加熱撹拌を１時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエタノールおよび未反応の炭酸ジエチルを系外へ除去した。その後、フラスコに触媒Ｂとしてチタンテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－２５、マツモトファインケミカル株式会社製）を２．０部、ホウ酸を０．５部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を６時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0041] ＜実施例２＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを４００部、炭酸ジエチルを１７４部、溶媒としてエタノールを４６部、触媒Ａとして水酸化カリウムを１．９４部投入し、反応温度９０℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を４時間行った。その後、１．５時間かけて１５０℃まで昇温し、該温度にて加熱撹拌を１時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエタノールおよび未反応の炭酸ジエチルを系外へ除去した。その後、フラスコに触媒Ｂとしてチタンテトライソプロポキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－１０、マツモトファインケミカル株式会社製）を２．０部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0042] ＜実施例３＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２５０部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを１５０部、触媒Ａとしてテトラメチルヘキサメチレンジアミンを０．７部、触媒Ｂとしてチタンテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－２５、マツモトファインケミカル株式会社製）を２．０部投入し、

反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を１７時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0043] ＜実施例４＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａとして１，６－ヘキサメチレンビス－Ｎ，Ｎ－ジメチルセミカルバジド（商品名：ＨＫ－１３０、株式会社日本ファインケム製）を０．７部、触媒Ｂとしてチタンテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－２５、マツモトファインケミカル株式会社製）を２．０部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を１８時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0044] ＜実施例５＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａとして１，６－ヘキサメチレンビス－Ｎ，Ｎ－ジメチルセミカルバジド（商品名：ＨＫ－１３０、株式会社日本ファインケム製）を０．７部、触媒Ｂとしてジルコニウムテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＺＡ－６５、マツモトファインケミカル株式会社製）を２．０部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を６時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0045] ＜実施例６＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥ

Ｔを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａとして水酸化カリウムを０．７部、触媒Ｂとしてチタンテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－２５、マツモトファインケミカル株式会社製）を２．０部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を１０時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0046] ＜実施例７＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａとしてヘキサメチレンジアミンを０．７部、触媒Ｂとしてチタンブトキシドダイマー（商品名：オルガチックスＴＡ－２２、マツモトファインケミカル株式会社製）を２．０部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を１０時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0047] ＜実施例８＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａ及び触媒Ｂとしてチタンジイソプロポキシビストリエタノールアミネート（商品名：オルガチックスＴＣ－４００、マツモトファ

インケミカル株式会社製）を４．０部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を１０時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0048] ＜実施例９＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａとして水酸化カリウムを０．７部、触媒Ｂとしてほう酸を０．５部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を６時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0049] ＜実施例１０＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａとして水酸化カリウムを０．７部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を０．５部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を６時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0050] ＜実施例１１＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａとしてテトラメチルヘキサメチレンジアミンを０．７

部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を０．５部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を６時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0051] ＜実施例１２＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａとして水酸化カリウムを０．７部、触媒Ｂとしてトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランを４．２部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を５時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0052] ＜実施例１３＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２５０部、エチレンカーボネートを１２３部、触媒Ｂとしてチタンテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－２５、マツモトファインケミカル株式会社製）を０．４部、ほう酸を０．２部投入し、反応温度１４０～１７０℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を７時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを１５０部、触媒Ａとしてテトラメチルヘキサメチレンジアミンを０．７部、触媒Ｂとしてチタンテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－２５、マツモトファインケミカル株式会社製）を１．６部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を５時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0053] ＜実施例１４＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥ

Ｔを２５０部、エチレンカーボネートを１２３部、触媒Ｂとしてチタンテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－２５、マツモトファインケミカル株式会社製）を１．０部、ほう酸を０．４部投入し、反応温度１４０～１７０℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を７時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを１５０部、触媒Ａとして水酸化カリウムを０．７部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を３時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0054] ＜実施例１５＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＴＭＰを４００部、炭酸ジメチルを１１５部、触媒Ａとして炭酸カリウムを０．４部投入し、反応温度９０℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を始めた。その後、１．５時間かけて１５０℃まで昇温し、該温度で加熱撹拌を行いながら炭酸ジメチル４６部を４時間かけてフラスコに供給した。この間、ディーンスターク管を使用してメタノールおよび未反応の炭酸ジメチルを系外へ除去した。その後、該温度で加熱撹拌を行いながら２時間かけて反応圧力を０．０００１ＭＰａまで下げていき、メタノールおよび未反応の炭酸ジメチルの系外への除去を促進した。その後、フラスコに触媒Ｂとしてホウ酸を１．２部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を６時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0055] ＜実施例１６＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＴＭＰを４００部、エチレンカーボネートを１５８部、触媒Ｂとしてチタンテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－２５、マツモトファインケミカル株式会社製）を１．０部、ほう酸を０．４部投入し、反応温度１４０～１６０℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコー

ルおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコに触媒Ａとして水酸化カリウムを０．７部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を１．４部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を６時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0056] ＜実施例１７＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａとして水酸化リチウム一水和物を０．７部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を１．３部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を３時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0057] ＜実施例１８＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａとして炭酸ナトリウムを０．７部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を１．１部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を３時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0058] ＜実施例１９＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび

未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒Ａとして炭酸セシウムを２．７部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を１．２部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を３時間行った。反応生成物の分析結果を表１に示す。

[0059] ＜実施例２０＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２５０部、エチレンカーボネートを１６２部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを１４８部、触媒Ａ及び触媒Ｂとして水素化ほう素ナトリウムを０．６部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を４時間行った。反応生成物の分析結果を表２に示す。

[0060] ＜実施例２１＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２５０部、エチレンカーボネートを１６２部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを１４８部、触媒Ａとして炭酸水素ナトリウムを１．２部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を１．３部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を４時間行った。反応生成物の分析結果を表２に示す。

[0061] ＜実施例２２＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２５０部、エチレンカーボネートを１６２部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥ

Ｔを１４８部、触媒Ａとして酢酸ナトリウムを１．３部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を１．１部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を４時間行った。反応生成物の分析結果を表２に示す。

[0062] ＜実施例２３＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２５０部、エチレンカーボネートを１６２部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを１４８部、触媒Ａとしてナトリウムメトキサイドを０．８部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を１．０部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を４時間行った。反応生成物の分析結果を表２に示す。

[0063] ＜実施例２４＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２５０部、エチレンカーボネートを１６２部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを１４８部、触媒Ａ及び触媒Ｂとして四ほう酸リチウムを１．１部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を４時間行った。反応生成物の分析結果を表２に示す。

[0064] ＜実施例２５＞

撹拌機、温度計、精留塔、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを３５０部、エチレンカーボネートを１８２部、触媒Ｂとしてチタンテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－２５、マツモトファインケミカル株式会社製）を１．４部、三酸化二ほう素を０．３部投入し、反応温度１４０～１７０℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、精留塔および冷却管を介してエチレングリコールおよ

び未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２５０部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を３．２部、触媒Ａとして炭酸カリウムを１．６部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．０９７ＭＰａにて加熱撹拌を３時間行った。反応生成物の分析結果を表２に示す。

[0065] ＜実施例２６＞

撹拌機、温度計、精留塔、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを３５０部、エチレンカーボネートを１８２部、触媒Ｂとしてチタンテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－２５、マツモトファインケミカル株式会社製）を１．３部、三酸化二ほう素を０．３部投入し、反応温度１４０～１７０℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を１１時間行った。この間、精留塔および冷却管を介してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２５０部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を３．２部、触媒Ａとして蟻酸ナトリウムを１．６部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．０９７ＭＰａにて加熱撹拌を３時間行った。反応生成物の分析結果を表２に示す。

[0066] ＜実施例２７＞

撹拌機、温度計、精留塔、冷却管を備えたフラスコに、ＴＭＰを２００部、エチレンカーボネートを８５部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を０．０３部投入し、反応温度１４０～１６５℃、反応圧力０．０４０～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を１４時間行った。この間、精留塔および冷却管を介してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、触媒Ａ及び触媒Ｂとして四ほう酸リチウムを１．７部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を１９時間行った。反応生成物の分析結果を表２に示す。

[0067] ＜実施例２８＞

撹拌機、温度計、精留塔、冷却管を備えたフラスコに、ＴＭＰを２００部、エチレンカーボネートを８５部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を０．０３部投入し、反応温度１４０～１６５℃、反応圧力０．０４０～０．０００１

ＭＰａにて加熱撹拌を１４時間行った。この間、精留塔および冷却管を介してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、触媒Ａとして炭酸セシウムを１．３部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を１．５部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を１９時間行った。反応生成物の分析結果を表２に示す。

[0068] ＜実施例２９＞

撹拌機、温度計、精留塔、冷却管を備えたフラスコに、ＴＭＰを５６１部、エチレンカーボネートを２４１部、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を０．０８部投入し、反応温度１４５～１７５℃、反応圧力０．０４５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を１４時間行った。この間、精留塔および冷却管を介してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、触媒Ｂとして三酸化二ほう素を４．３部、触媒Ａとして炭酸カリウムを４．３部投入し、反応温度１９０℃、反応圧力０．０９７ＭＰａにて加熱撹拌を１２時間行った。反応生成物の分析結果を表２に示す。

[0069] ＜比較例１＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを４００部、炭酸ジエチルを１７４部、溶媒としてエタノールを４６部、触媒として水酸化カリウムを１．９部投入し、反応温度９０℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を５時間行った。その後、１．５時間かけて１５０℃まで昇温し、該温度にて加熱撹拌を１時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエタノールおよび未反応の炭酸ジエチルを系外へ除去した。その後、反応温度１９０℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を６時間行った。反応生成物の分析結果を表３に示す。

[0070] ＜比較例２＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび

未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒として水酸化カリウムを０．４部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９Ｍｐａにて加熱撹拌を８時間行った。反応生成物の分析結果を表３に示す。

[0071] ＜比較例３＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒として１，６－ヘキサメチレンビス－Ｎ，Ｎ－ジメチルセミカルバジド（商品名：ＨＮ－１３０、株式会社日本ファインケム製）を０．７部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を４時間行った。反応生成物の分析結果を表３に示す。

[0072] ＜比較例４＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒としてチタンテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＴＡ－２５、マツモトファインケミカル株式会社製）を２．０部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。反応生成物の分析結果を表３に示す。

[0073] ＜比較例５＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間

行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコにＰＥＴを２００部、触媒としてジルコニウムテトラノルマルブトキシド（商品名：オルガチックスＺＡ－６５、マツモトファインケミカル株式会社製）を２．０部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。反応生成物の分析結果を表３に示す。

[0074] ＜比較例６＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＰＥＴを２００部、エチレンカーボネートを１３０部投入し、反応温度１４５～１６５℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後フラスコに触媒としてほう酸を０．２部投入し、反応温度２００℃、反応圧力０．０９ＭＰａにて加熱撹拌を８時間行った。反応生成物の分析結果を表３に示す。

[0075] ＜比較例７＞

撹拌機、温度計、ディーンスターク管、冷却管を備えたフラスコに、ＴＭＰを４００部、エチレンカーボネートを１０７部投入し、反応温度１４０～１６０℃、反応圧力０．０５５～０．０００１ＭＰａにて加熱撹拌を９時間行った。この間、ディーンスターク管を使用してエチレングリコールおよび未反応のエチレンカーボネートを系外へ除去した。その後、フラスコに触媒として炭酸カリウムを４．０部投入し、反応温度２０５℃、反応圧力０．１ＭＰａにて加熱撹拌を２時間行った。反応生成物の分析結果を表３に示す。

[0076]

[表1]

	多価アルコール	炭酸エステル	触媒A	触媒B	収率(%)	選択率(%)
実施例1	ＰＥＴ	炭酸ジエチル	水酸化カリウム	チタンテトラノルマルブトキシド／ほう酸	３６	６１
実施例2	ＰＥＴ	炭酸ジエチル	水酸化カリウム	チタンテトライソプロポキシド	２７	６０
実施例3	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	テトラメチルヘキサメチレンジアミン	チタンテトラノルマルブトキシド	２７	４６
実施例4	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	1,6 ヘキサメチレンビス-N,N-ジメチルセミカルバジド	チタンテトラノルマルブトキシド	２６	４７
実施例5	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	1,6-ヘキサメチレンビス-N,N-ジメチルセミカルバジド	ジルコニウムテトラノルマルブトキシド	２６	４５
実施例6	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	水酸化カリウム	チタンテトラノルマルブトキシド	２７	５３
実施例7	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	ヘキサメチレンジアミン	チタンブトキシドダイマー	２６	４６
実施例8	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	チタンジイソプロポキシビストリエタノールアミネート		２６	４４
実施例9	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	水酸化カリウム	ほう酸	３３	５９
実施例１０	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	水酸化カリウム	三酸化二ほう素	３５	５９
実施例１１	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	テトラメチルヘキサメチレンジアミン	三酸化二ほう素	３４	５９
実施例１２	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	水酸化カリウム	トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン	３２	５８
実施例１３	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	テトラメチルヘキサメチレンジアミン、	チタンテトラノルマルブトキシド／ほう酸	３６	５８
実施例１４	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	水酸化カリウム	チタンテトラノルマルブトキシド／ほう酸	３６	６３
実施例１５	ＴＭＰ	炭酸ジメチル	炭酸カリウム	ほう酸	２６	８２
実施例１６	ＴＭＰ	エチレンカーボネート	水酸化カリウム	チタンテトラノルマルブトキシド／ほう酸／三酸化二ほう素	４４	７５
実施例１７	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	水酸化リチウム一水和物	三酸化二ほう素	３５	５７
実施例１８	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	炭酸ナトリウム	三酸化二ほう素	３６	５８
実施例１９	ＰＥＴ	エチレンカーボネート	炭酸セシウム	三酸化二ほう素	３５	５６

[0077]

[表2]

	多価アルコール	炭酸エステル	触媒A	触媒B	収率(%)	選択率(%)
実施例20	PET	エチレンカーボネート	水素化ほう素ナトリウム		35	57
実施例21	PET	エチレンカーボネート	炭酸水素ナトリウム	三酸化二ほう素	36	60
実施例22	PET	エチレンカーボネート	酢酸ナトリウム	三酸化二ほう素	36	60
実施例23	PET	エチレンカーボネート	ナトリウムメトキサイド	三酸化二ほう素	36	59
実施例24	PET	エチレンカーボネート	四ほう酸リチウム		36	59
実施例25	PET	エチレンカーボネート	炭酸カリウム	チタンテトラノルマルブトキシド／三酸化二ほう素	37	60
実施例26	PET	エチレンカーボネート	蟻酸ナトリウム	チタンテトラノルマルブトキシド／三酸化二ほう素	38	64
実施例27	TMP	エチレンカーボネート	四ほう酸リチウム	三酸化二ほう素／四ほう酸リチウム	57	80
実施例28	TMP	エチレンカーボネート	炭酸セシウム	三酸化二ほう素	62	83
実施例29	TMP	エチレンカーボネート	炭酸カリウム	三酸化二ほう素	71	76

[0078] [表3]

	多価アルコール	炭酸エステル	触媒A	触媒B	収率(%)	選択率(%)
比較例1	PET	炭酸ジエチル	水酸化カリウム		19	39
比較例2	PET	エチレンカーボネート	水酸化カリウム		7	18
比較例3	PET	エチレンカーボネート	1,6－ヘキサメチレンビス－N,N－ジメチルセミカルバジド		3	7
比較例4	PET	エチレンカーボネート		チタンテトラノルマルブトキシド	11	28
比較例5	PET	エチレンカーボネート		ジルコニウムテトラノルマルブトキシド	14	29
比較例6	PET	エチレンカーボネート		ほう酸	13	31
比較例7	TMP	エチレンカーボネート	炭酸カリウム		12	31

[0079] 本発明の触媒Aと触媒Bを併用した各実施例では、触媒A又は触媒Bの片方のみを使用した比較例に比べて、目的の多価アルコールエーテルを収率よく得ることができ、触媒Aと触媒Bを併用する本願発明の効果は極めて優れ

たものである。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明の方法によれば、多価アルコールと炭酸エステルから多価アルコールエーテルを収率よく得ることができる。本発明の方法により得られた多価アルコールエーテルは、ポリエステル、ポリエーテル、ポリウレタン、アルキッド樹脂、（メタ）アクリル酸エステル、塩化ビニル樹脂用安定剤及び燃料油脂組成物等の原料として広く使用することができる。

請求の範囲

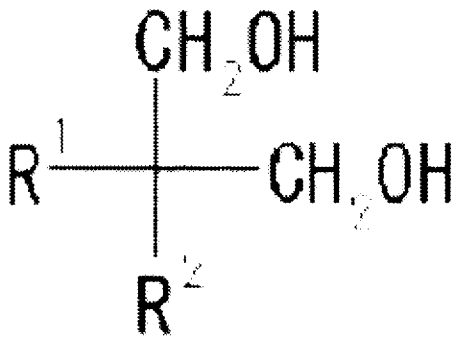
［請求項1］ 多価アルコールと炭酸エステルを反応させて多価アルコールが分子間で脱水縮合した構造の多価アルコールエーテルを製造するに際し、下記触媒Ａ及び触媒Ｂを併用することを特徴とする多価アルコールエーテルの製造方法。

触媒Ａ：アルカリ金属を含む化合物、アルカリ土類金属を含む化合物、アミン類又はその塩又はその錯体、セミカルバジド類又はその塩からなる群から選ばれる一種以上の化合物。

触媒Ｂ：ほう素を含む化合物、チタンを含む化合物、ジルコニウムを含む化合物からなる群から選ばれる一種以上の化合物。

［請求項2］ 多価アルコールが一般式（１）で示される化合物であり、多価アルコールエーテルが一般式（２）で示される化合物である請求項１に記載の多価アルコールエーテルの製造方法。

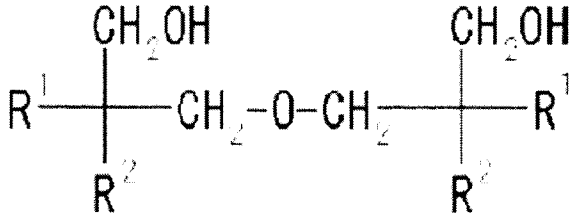
［化1］



(1)

式中、R^1 及びR^2 は互いに同じ又は異なっていて、それぞれ炭素数１～３のアルキル基又はヒドロキシメチル基を表す。

［化2］



(2)

式中、R^1 及びR^2 は互いに同じ又は異なっていて、それぞれ炭素数１～３のアルキル基又はヒドロキシメチル基を表す。

［請求項3］ 多価アルコールがペンタエリスリトールであり、多価アルコールエーテルがジペンタエリスリトールである請求項１又は請求項２に記載の多価アルコールエーテルの製造方法。

［請求項4］ 多価アルコールがトリメチロールプロパンであり、多価アルコールエーテルがジトリメチロールプロパンである請求項１又は請求項２に記載の多価アルコールエーテルの製造方法。

［請求項5］ 前記触媒Ａがアルカリ金属を含む化合物から選ばれる一種以上の化合物であり、前記触媒Ｂがほう素を含む化合物から選ばれる一種以上の化合物である請求項１～請求項４のいずれかに記載の多価アルコールエーテルの製造方法。

［請求項6］ 前記触媒Ａがアミン類又はその塩又はその錯体から選ばれる一種以上の化合物であり、前記触媒Ｂがほう素を含む化合物から選ばれる一種以上の化合物である請求項１～請求項４のいずれかに記載の多価アルコールエーテルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/070485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C41/09(2006.01)i, *C07C41/16*(2006.01)i, *C07C43/13*(2006.01)i, *C07B61/00*(2006.01)n

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)
C07C41/09, C07C41/16, C07C43/13, C07B61/00

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	JP 7-157450 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 June 1995 (20.06.1995), claims; paragraphs [0009], [0022]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 2004-175711 A (Koei Chemical Co., Ltd.), 24 June 2004 (24.06.2004), claims; paragraphs [0008] to [0015]; examples 1 to 2, 4 (Family: none)	1-4
A	JP 2004-175710 A (Koei Chemical Co., Ltd.), 24 June 2004 (24.06.2004), claims; paragraphs [0009] to [0014]; example 3 (Family: none)	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
16 October, 2013 (16.10.13)	29 October, 2013 (29.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/070485

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-258139 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 09 October 1995 (09.10.1995), claims; paragraph [0009]; examples 1 to 6 (Family: none)	1-6
A	JP 7-165652 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 27 June 1995 (27.06.1995), claims; paragraph [0010]; examples (Family: none)	1-6
A	JP 57-139028 A (Koei Chemical Co., Ltd.), 27 August 1982 (27.08.1982), claims (Family: none)	1-6
A	JP 6-501470 A (Perstorp AB), 17 February 1994 (17.02.1994), claims & JP 2952040 B & US 5324863 A & WO 1992/005134 A1	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７０４８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C41/09(2006.01)i, C07C41/16(2006.01)i, C07C43/13(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C41/09, C07C41/16, C07C43/13, C07B61/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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	JP 7-157450 A（三井東圧化学株式会社）1995.06.20, 請求の範囲、段落【０００９】、【００２２】、実施例、（ファミリーなし）	１－４
Y	JP 2004-175711 A（広栄化学工業株式会社）2004.06.24, 請求の範囲、段落【０００８】－【００１５】、実施例１－２、４（ファミリーなし）	１－４
A	JP 2004-175710 A（広栄化学工業株式会社）2004.06.24, 請求の範囲、段落【０００９】－【００１４】、実施例３（ファミリーなし）	１－６

☑　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	国際調査報告の発送日
１６．１０．２０１３	２９．１０．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｈ　４１６０
岩井　好子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

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
Ａ	JP 7-258139 A（三井東圧化学株式会社）1995.10.09，請求の範囲、段落【０００９】、実施例１－６（ファミリーなし）	１－６
Ａ	JP 7-165652 A（三井東圧化学株式会社）1995.06.27，請求の範囲、段落【００１０】、実施例（ファミリーなし）	１－６
Ａ	JP 57-139028 A（広栄化学工業株式会社）1982.08.27，請求の範囲（ファミリーなし）	１－６
Ａ	JP 6-501470 A（ペルストルプ　アーベー）1994.02.17，請求の範囲 & JP 2952040 B & US 5324863 A & WO 1992/005134 A1	１－６