(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
2012 年 10 月 26 日(26.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/144441 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 31/26 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060163

(22) 国際出願日: 2012 年 4 月 13 日(13.04.2012)

(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 2011-092435 2011 年 4 月 18 日(18.04.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 **(SHOWA DENKO K.K.)** [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大野 博基 **(OHNO, Hiromoto)** [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 横尾 秀次郎 **(YOKOO, Hidejiro)** [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 入江 志保 **(IRIE, Shiho)** [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 **(AOKI, Atsushi** et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号 虎ノ門３７森ビル 青和特許法律事務所 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, 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, 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, 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, MD, 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).

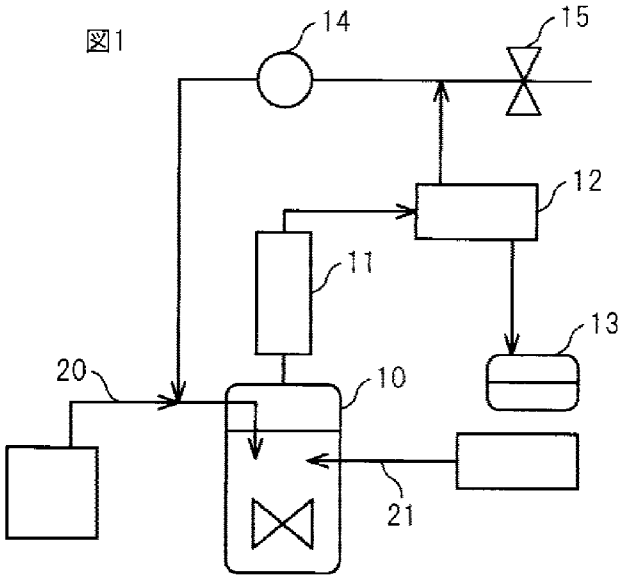
[続葉有]

(54) **Title**: PROCESS FOR PRODUCING CARBONYL SULFIDE

(54) 発明の名称 : 硫化カルボニルの製造方法

[図1]

図1



(57) **Abstract**: An efficient process is provided in which sulfur is reacted with carbon monoxide in a liquid phase to produce carbonyl sulfide. In the presence of a base catalyst, carbon monoxide is continuously introduced into a reactor in which a liquid reaction mixture obtained by dissolving or suspending sulfur in an organic solvent is held, and the sulfur is reacted with the carbon monoxide at a pressure of 0.2-3.0 MPa and a temperature of 40-120ºC to yield carbonyl sulfide. The gaseous-phase part is withdrawn from the reactor, and the withdrawn gaseous-phase part is cooled with a cooler to condense the carbonyl sulfide contained in the gaseous-phase part. The condensed carbonyl sulfide is continuously withdrawn, and the gas that has not been condensed with the cooler is returned to the reactor. Thus, carbonyl sulfide is continuously produced.

(57) 要約: 硫黄と一酸化炭素を液相で反応させて硫化カルボニルを製造する効率的な方法を提供する。塩基触媒の存在下、有機溶媒に硫黄を溶解または懸濁させた反応液が入った反応器に、一酸化炭素を連続的に導入し、０．２～３．０ＭＰａの圧力下、４０～１２０℃の温度で硫黄と一酸化炭素を反応させて硫化カルボニルを生成させ、反応器から気相部分を抜き出し、抜き出した気相部分を冷却器を用いて冷却し、気相部分の中に含まれる硫化カルボニルを凝縮させ、凝縮した硫化カルボニルを連続的に抜き出し、冷却器で凝縮しなかったガスを再び反応器に戻すことにより、連続的に硫化カルボニルを製造する。

WO 2012/144441 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 硫化カルボニルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硫化カルボニルの製造方法に関する。特に、硫黄と一酸化炭素を液相で反応させて硫化カルボニルを製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 硫化カルボニルは、有機系反射防止膜のプラズマによる高異方性および高選択性エッチング用のエッチングガスとして注目される重要な化合物である。従来、この硫化カルボニルの製造方法としては、炭酸ガスと二硫化炭素とを反応させる方法と、硫黄と一酸化炭素とを反応させる方法が知られている。

[0003] 炭酸ガスと二硫化炭素とを触媒の存在下、気相で反応する方法が、例えば、米国特許第４１２０９４４号明細書（特許文献１）、米国特許第３４０９３９９号明細書（特許文献２）、特公昭４７－４０６３２号公報（特許文献３）に記載されているが、触媒活性低下が課題である。硫黄と一酸化炭素とを反応させる硫化カルボニルの製造方法は、気相での反応と液相での反応が知られている。気相での反応は、例えば、特公昭５６－４５８４７号公報（特許文献４）、特公昭６１－５４０９号公報（特許文献５）には、触媒の存在下または無触媒で硫黄と一酸化炭素を反応させる方法が記載されているが、過剰に用いる硫黄の分離が必要であり、さらに、いったん生成した硫化カルボニルが高温のため、分解する恐れがある。無触媒の場合、きわめて高い反応温度が必要であり、高価な耐食材料を用いる必要がある。

[0004] 硫黄と一酸化炭素とを反応させる硫化カルボニルの製造方法のうち、液相での反応は、以下の特許文献に記載されている方法が知られている。

（１）米国特許第２９９２８９６号明細書（特許文献６）には、脂肪族アルコール溶媒中、脂肪族３級アミンと硫化水素を懸濁させ、硫黄と一酸化炭素とを反応させて硫化カルボニルを製造する方法が記載されている。

（２）米国特許第２９９２８９７号明細書（特許文献７）には、脂肪族アルコール溶媒を用い、アルカリあるいはアルカリ土類金属のサルファイド、バイサルファイドを触媒に用い、硫黄と一酸化炭素を反応させて硫化カルボニルを製造する方法が記載されている。

（３）米国特許第２９９２８９８号明細書（特許文献８）には、水酸基を有する３級脂肪族アミン溶液中で硫黄と一酸化炭素を反応させて硫化カルボニルを製造する方法が記載されている。

（４）米国特許第３２３５３３３号明細書（特許文献９）には、触媒として、アルカリ金属のカルボン酸塩、アルカリ金属の蟻酸塩、アルカリ金属の酢酸塩、Ｉ、ＩＩあるいはＩＩＩ族金属のアルコキシド、テトラメチルグアニジン、蟻酸カリウムのいずれかを用い、５０℃から１５０℃の温度、一酸化炭素の圧力が２００ｐｓｉｇ（１．３８ＭＰａ）から５０００ｐｓｉｇ（３４．４ＭＰａ）で硫黄と一酸化炭素を反応させて硫化カルボニルを製造する方法が記載されている。

（５）特開昭６１－１９７４１４号公報（特許文献１０）には、２級脂肪族アミンを、セレン（Ｓｅ）を触媒として、一酸化炭素と硫黄とを反応させることによりチオカルバミン酸アミン塩を製造し、生成したチオカルバミン酸アミン塩を加熱することにより、硫化カルボニルと２級アミンに分解し、得られた２級アミン反応液を再度一酸化炭素と硫黄と反応させる、連続的に硫化カルボニルを製造する方法が記載されている。

（６）国際公開第２００４／０８９８２４号（特許文献１１）には、二硫化炭素に溶解した硫黄と一酸化炭素とを反応させる硫化カルボニルの製造プロセスが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第４１２０９４４号明細書

特許文献2：米国特許第３４０９３９９号明細書

特許文献3：特公昭４７－４０６３２号公報

特許文献4：特公昭５６－４５８４７号公報

特許文献5：特公昭６１－５４０９号公報

特許文献6：米国特許第２９９２８９６号明細書

特許文献7：米国特許第２９９２８９７号明細書

特許文献8：米国特許第２９９２８９８号明細書

特許文献9：米国特許第３２３５３３３号明細書

特許文献10：特開昭６１－１９７４１４号公報

特許文献11：国際公開第２００４／０８９８２４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記の（１）～（６）の二フッ化カルボニルの製造方法は、以下の点で依然として改善の余地がある。

（１）、（２）、（３）の製造方法は、液相で、比較的低温でも硫黄と一酸化炭素から硫化カルボニルが生成することを示しているが、選択性、品質についてはなんら述べられていない。（１）や（２）の方法は、溶媒に脂肪族アルコールやグリコール類を用いることから、副生成物の生成は避けられない。

（４）の製造方法は、触媒量のアルカリの存在で、比較的低温で、望ましくは８０℃から１５０℃で、硫黄と一酸化炭素を反応させるが、一酸化炭素の圧力が、１．３８ＭＰａ（２００ｐｓｉｇ）以上、望ましくは３．４４ＭＰａ（５００ｐｓｉｇ）以上の圧力が開示されており、比較的高い圧力が必要である。さらに、実施例は、大部分メタノールを溶媒に用いて行われており、溶媒は、メタノールが最適と思えるが、アルカリ条件では、生成した硫化カルボニルがアルカリ条件下で反応するおそれがあり、副生成物を伴うおそれがある。

（５）の製造方法は、まず、一酸化炭素と、硫黄と２当量の２級アミンからチオカルバミン酸アミン塩を作り、これを熱分解する、という２段反応であり、しかも、有害性の高いセレンを用いる必要があり、有利な工業生産の

方法とはいえない。

（６）の製造方法は、二硫化炭素に溶解した硫黄が一酸化炭素と反応して硫化カルボニルが生成することを前提に、製造プロセスの組み立て方法が開示されているが、反応条件、触媒の有無については何も記載されていない。

[0007] 特許文献９には、有機溶媒中、適した塩基性物質を触媒とすることにより、一酸化炭素の圧力が１．３７８ＭＰａから３４．４５ＭＰａの間で、５０℃から１５０℃の間で、一酸化炭素と硫黄から硫化カルボニルを製造するプロセスが開示されている。有機溶媒中、触媒の存在下、硫黄と一酸化炭素とを、一酸化炭素の加圧下で反応させると、反応の進行とともに、生成した硫化カルボニルが示す圧力が加算されるため、一酸化炭素の圧力を高く保とうとすると、反応系全体の圧力は非常に高くなる。バッチ反応で、硫黄が過剰に存在する条件下で、一酸化炭素で加圧し、反応を開始すると、一酸化炭素の圧力は、反応とともに減少し、反応速度はゼロに近づき、最終的には、生成した硫化カルボニルに対応した圧力を示して反応は停止する。更に一酸化炭素を加えて反応を行い、一酸化炭素が消費されると、硫化カルボニルに対応する圧力は更に高まる。従って、ある圧力以下で反応する限り、１バッチでの生産量は制限される。また、バッチ反応では、一酸化炭素の圧力が低い時間が相対的に長く、反応器容積あたりの生産速度は遅くなる。一方、連続的に製造する際、定常状態で、反応器の気相部での一酸化炭素の圧力を高く保つには、気相および反応溶媒に溶存する硫化カルボニルの示す圧力が加わるため、系の圧力はきわめて高くなる。

[0008] 本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、硫化カルボニル（ＣＯＳ）を効率よく簡便に、かつ安価に製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 高純度の硫化カルボニルを製造する際、選択性と熱的安定性および経済性を考慮して、より低温低圧での反応を実現すべく、鋭意検討を重ねた結果、塩基触媒の存在下、有機溶媒に硫黄を溶解または懸濁させた反応液が入った

反応器に、一酸化炭素を連続的に導入し、０．２～３．０ＭＰａの圧力下、４０～１２０℃の温度で硫黄と一酸化炭素を反応させて硫化カルボニルを生成させ、反応器から気相部分を抜き出し、抜き出した気相部分を冷却器を用いて冷却し、気相部分の中に含まれる硫化カルボニルを凝縮させ、凝縮した硫化カルボニルを連続的に抜き出し、冷却器で凝縮しなかったガスを再び反応器に戻すことにより、優れた製造速度で硫化カルボニルを製造しうることを見出し、本発明に至った。

[0010] すなわち、本発明は、以下の［１］～［４］項に関する。

［１］ 塩基触媒の存在下、有機溶媒に硫黄を溶解または懸濁させた反応液が入った反応器に、一酸化炭素を連続的に導入し、０．２～３．０ＭＰａの圧力下、４０～１２０℃の温度で硫黄と一酸化炭素を反応させて硫化カルボニルを生成させ、反応器から気相部分を抜き出し、抜き出した気相部分を冷却器を用いて冷却し、気相部分の中に含まれる硫化カルボニルを凝縮させ、凝縮した硫化カルボニルを連続的に抜き出し、冷却器で凝縮しなかったガスを再び反応器に戻すことにより、連続的に硫化カルボニルを製造することを特徴とする硫化カルボニルの製造方法。

［２］ さらに硫黄を連続的に反応器に導入することを特徴とする［１］に記載の硫化カルボニルの製造方法。

［３］ 前記塩基触媒が、アミジン塩基、グアニジン塩基、およびフォスファゼン塩基からなる群から選ばれる塩基性有機化合物であることを特徴とする［１］または［２］に記載の硫化カルボニルの製造方法。

［４］ 前記アミジン塩基が、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エンおよび１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エンからなる群から選ばれ、前記グアニジン塩基が１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカ－５－エン、７－メチル－１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカ－５－エンおよび１，１，３，３－テトラメチルグアニジンからなる群から選ばれ、前記フォスファゼン塩基がアルキルイミノートリス（ジメチルアミノ）ホスホラン（ただしアルキルは炭素数１～８

個のアルキル基である。）およびアルキルイミノートリス（ピロリジノ）ホスホラン（ただしアルキルは炭素数１～８個のアルキル基である。）からなる群から選ばれることを特徴とする［３］に記載の硫化カルボニルの製造方法。

発明の効果

［0011］ 本発明の製造方法によれば、高純度の硫化カルボニル（ＣＯＳ）を、効率よく簡便に、かつ安価に製造することができる。

図面の簡単な説明

［0012］[図1]図１は、本発明の方法を実施するのに使用することができる製造工程図の例を示す。

発明を実施するための形態

［0013］ 本発明は、塩基触媒の存在下、有機溶媒に硫黄を溶解または懸濁させた反応液が入った反応器に、一酸化炭素を連続的に導入し、０．２～３．０ＭＰａの圧力下、４０～１２０℃の温度で硫黄と一酸化炭素を反応させて硫化カルボニルを生成させ、反応器から気相部分を抜き出し、抜き出した気相部分を冷却器を用いて冷却し、気相部分の中に含まれる硫化カルボニルを凝縮させ、凝縮した硫化カルボニルを連続的に抜き出し、冷却器で凝縮しなかったガスを再び反応器に戻すことにより、連続的に硫化カルボニルを製造することを特徴とする。

［0014］ 本発明の方法においては、反応圧力は０．２～３．０ＭＰａである。本発明に従えば、連続反応において、定常状態では、反応系の圧力は３ＭＰａ以下であるが、１ＭＰａ以下でも十分可能であり、一酸化炭素の圧力は、その３０％前後を保つのが望ましい。従って、一酸化炭素の圧力は、０．３ＭＰａ以下で十分大きな生産速度が得られる。

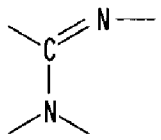
［0015］ 本発明の方法においては、反応温度は４０～１２０℃である。反応温度は、４０℃以上で可能であり、通常６０℃から１００℃の範囲で実施できる。

［0016］ 本発明の方法に用いることができる塩基触媒としては、アミジン塩基、グアニジン塩基、フォスファゼン塩基、アルキル基またはアラルキル基で置換

された４級アンモニウムハイドロオキサイド、脂肪族環状３級アミン、脂肪族３級アミン、脂肪族環状２級アミンおよび脂肪族２級アミン等の塩基性有機化合物が挙げられるが、好ましくは、アミジン塩基、グアニジン塩基、フォスファゼン塩基である。

[0017] アミジン塩基（amidine bases）とは、アミジン骨格を有する塩基性有機化合物をいう。ここで、アミジン骨格とは式（１）で表される構造をいう。

[0018] [化1]

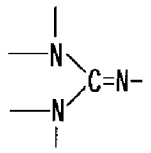


（１）

[0019] アミジン塩基の具体例としては、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカー７－エン（ＤＢＵ）、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナー５－エン（ＤＢＮ）等が挙げられる。

[0020] グアニジン塩基（guanidine bases）とは、グアニジン骨格を有する塩基性有機化合物をいう。ここで、グアニジン骨格とは、式（２）で表される構造をいう。

[0021] [化2]



（２）

[0022] グアニジン塩基は、Ｕｌｌｍａｎｎ’ｓ Ｅｎｃｙｃｌｏｐｅｄｉａ ｏｆ Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，Ｓｉｘｔｈ，Ｃｏｍｐｌｅｔｅｌｙ Ｒｅｖｉｓｅｄ Ｅｄ．，ｖｏｌ．１６，ｐ．８１に記載されている。グアニジン塩基の具体例としては、１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカー５－エン（ＴＢＤ）、７－メチル－１，５，７

ートリアザビシクロ［４．４．０］デカー５ーエン（ＭＴＢＤ）、１，１，３，３ーテトラメチルグアニジン（ＴＭＧ）等が挙げられる。

[0023] フォスファゼン塩基とは、フォスファゼン骨格を有する塩基性有機化合物をいう。ここで、フォスファゼン骨格とは、式（３）で表される構造をいう。

[0024] [化3]



（３）

[0025] フォスファゼン塩基は、例えば、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｏｒｇａｎｉｃ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ、２００２年、第６７巻、ｐ．１８７３－１８８１に記載されている。フォスファゼン塩基の具体例としては、アルキルイミノートリス（ジメチルアミノ）ホスホラン（ただしアルキルは炭素数１～８個のアルキル基である。）、アルキルイミノートリス（ピロリジノ）ホスホラン（ただしアルキルは炭素数１～８個のアルキル基である。）等が挙げられる。

[0026] アルキル基またはアラルキル基で置換された４級アンモニウムハイドロオキサイドにおけるアルキル基は、好ましくは炭素数１～４個のアルキル基であり、その具体例としては、メチル、エチル、ノルマルプロピル、ノルマルブチルが挙げられる。

アルキル基またはアラルキル基で置換された４級アンモニウムハイドロオキサイドにおけるアラルキル基は、好ましくは炭素数７～１０個のアラルキル基であり、その具体例としては、ベンジル、パラメチルベンジルが挙げられる。

アルキル基またはアラルキル基で置換された４級アンモニウムハイドロオキサイドの具体例としては、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド

、ベンジルトリメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイドが挙げられる。

[0027] 脂肪族環状３級アミンとしては、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等が挙げられる。

[0028] 脂肪族３級アミンとしては、トリエチルアミン、トリーnープロピルアミン、トリーnーブチルアミン等が挙げられる。

[0029] 脂肪族環状２級アミンとしては、ピロリジン、ピペラジン、ピペリジン、モルフォリン等が挙げられる。

[0030] 脂肪族２級アミンとしては、ジーｎープロピルアミン、ジエチルアミン、ジーnーブチルアミン等が挙げられる。

[0031] 以上の塩基性有機化合物のなかでも、アミジン塩基、グアニジン塩基、フォスファゼン塩基が好ましい。

[0032] 本発明の方法に用いることができる有機溶媒としては、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、ヘキサン、オクタンのような脂肪族飽和炭化水素、ＤＭＦ、アセトニトリル、Ｎ－メチルピロリドンのような非プロトン性極性溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソールのようなエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類が適している。メタノールのようなアルコール類も有機溶媒として適している。ケトン類や脂肪族塩素系溶媒は、塩基触媒により分解、縮合等のおそれがあり、望ましくない。また、含水有機溶媒、カルボン酸類は、生成した硫化カルボニルと反応して、不純物を生成する可能性があり、望ましくない。

[0033] 有機溶媒中の塩基触媒の濃度は、０．００５～２．０ｍｏｌ／Ｌが好ましく、より好ましくは０．０２～１ｍｏｌ／Ｌの範囲で用いられる。

[0034] 図１は、本発明の方法を実施するのに使用することができる製造工程図の例を示す。反応器１０はたとえば撹拌式反応槽であり、反応器１０には、有機溶媒に硫黄を溶解または懸濁させた反応液が入っている。反応液には塩基触媒も含まれている。反応液には、一酸化炭素も溶けている。反応器１０には、一酸化炭素が一酸化炭素供給ライン２０から、硫黄が硫黄供給ライン２

１から供給される。反応器１０内の反応液の上方の気相は、原料の一酸化炭素、生成物の硫化カルボニル、有機溶媒の蒸気が含まれる。その気相は還流冷却器１１に送られ、還流冷却器１１において有機溶媒は凝縮し、反応器に戻される。還流冷却器１１を通過した気相は、冷却器１２に送られ、冷却器１２において硫化カルボニルが凝縮し、凝縮した硫化カルボニルはタンク１３に送られる。冷却器１２において凝縮しなかったガス（主として一酸化炭素および硫化カルボニル）は、送風機１４により、反応器１０に戻される。系の圧力は圧力調節弁１５により調節される。

[0035] 本発明による連続反応を行う方法を、より具体的に説明すると、有機溶媒、硫黄、触媒を適当量撹拌式反応槽に入れ、撹拌する。反応温度に達すると、一酸化炭素を反応液中に、あるいは、気相部分に、設定圧力を保つように導入する。気相部分に冷却器を設置し、生成した硫化カルボニルが凝縮できる温度に冷却し、硫化カルボニルが凝縮できるようにする。冷却器上部の気相部分に送風機が設置されており、気相成分を、反応器に送ることができるようにする。この送風量を調節することにより、硫化カルボニルの反応速度が調節できる。

[0036] 反応初期、送風機を停止しておくと、一酸化炭素が反応し、反応液中の硫化カルボニルの濃度が上昇し、やがて、一酸化炭素の吸収は、停止する。次いで、送風機を稼動し、冷却器を出た気相を反応器に送ると、再び一酸化炭素の吸収がはじまり、硫化カルボニルの凝集が見られる。送風量を一定にし、設定圧力を一定に保つように一酸化炭素を導入することにより、定常状態が達成される。この際、一酸化炭素の消費量に見合う硫黄を反応器に適宜あるいは連続的に導入する。硫黄を連続的に導入する場合は、溶融させた硫黄を用いることが好ましい。

[0037] 触媒の活性の低下は大きくないが、反応速度を保つように適宜少量の触媒を追加添加してもよい。有機溶媒は基本的には、交換または追加の必要はないが、反応器の液面を保つように適宜添加してもよい。

[0038] 冷却器の前に還流冷却器を設置して有機溶媒を還流することにより、有機

溶媒の損失は殆んどなくなる。冷却器の温度は、系の圧力における一酸化炭素の沸点より高く、硫化カルボニルの沸点より低い温度に設定する。系のゲージ圧力が０．８ＭＰａの場合には、冷却器の温度は好ましくはー６０～ー１０℃である。還流冷却器の温度は、系の圧力における硫化カルボニルの沸点より高く、有機溶媒の沸点より低い温度に設定する。系のゲージ圧力が０．８ＭＰａの場合には、還流冷却器の温度は好ましくは０～１２℃である。

[0039] 本発明に用いる硫黄の形態は、特に制限はないが、粉末状または溶融状態で、反応器に適宜または連続的に導入する。加えた硫黄は、温度に応じた溶解量が有機溶媒中に溶解して一酸化炭素と反応する。

[0040] 反応の結果、冷却器で凝縮した液状の硫化カルボニルは、きわめて高純度であるが、更に、蒸留精製して製品とすることもできる。

[0041] 連続反応がもっとも効率的な製造方法であるが、本発明で設定された塩基触媒、有機溶媒、反応条件を用いて、硫黄は最初に反応器に仕込み、その後は一酸化炭素のみを連続的に供給する半回分式の製造方法を採用してもよい。

実施例

[0042] 以下、本発明の硫化カルボニルの製造方法について実施例を示して説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

[0043] ［実施例１］

図１に示した装置の反応器にジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）１０００ｍＬ、粉末硫黄２００ｇ、触媒として１，８ージアザビシクロ［５，４，０］ーウンデカー７ーエン（ＤＢＵ）１６ｇを入れ、撹拌し、６０℃に加熱した。還流冷却器を１１℃に保ち、冷却器をー１５℃に保ち、送風機は停止した状態で、一酸化炭素を反応液に、反応圧力をゲージ圧０．８ＭＰａに保つように連続的に導入した。やがて、一酸化炭素の吸収は停止した。次いで、送風機を稼動し、送風量を２．０ＮＬ／ｈにすると、一酸化炭素の吸収が始まり、硫化カルボニルがタンクに凝縮してきた。やがて、定常状態になり、一酸化炭素の吸収速度は、８．８７ＮＬ／ｈで一定になった。更に２時間後送

風量を１０．４ＮＬ／ｈに上げると、一酸化炭素の吸収速度が高まり、やがて、定常状態になった。この時、一酸化炭素の吸収速度は１７．７ＮＬ／ｈであった。更に、送風速度を３３．６ＮＬ／ｈに上げると、定常状態で、一酸化炭素の吸収速度は、２６．６ＮＬ／ｈに向上した。この時、硫化カルボニルの凝縮速度は、７１ｇ／ｈであり、ほぼ定常的に転化した。

[0044] ［実施例２］

図１に示した装置の反応器にトルエン１０００ｍＬ、粉末硫黄２００ｇ、触媒として、１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカ－５－エン（ＴＢＤ）２６ｇを入れ、撹拌し、８０℃に加熱した。還流冷却器を１１℃に保ち、冷却器を－１５℃に保ち、送風機は停止した状態で、一酸化炭素を反応液に、反応圧力をゲージ圧０．８ＭＰａに保つように連続的に導入した。やがて、一酸化炭素の吸収は停止した。次いで、送風機を稼動し、送風量を７．６ＮＬ／ｈにすると、一酸化炭素の吸収が始まり、硫化カルボニルがタンクに凝縮してきた。やがて、定常状態になり、一酸化炭素の吸収速度は、１２．０ＮＬ／ｈで一定になった。更に２時間後送風量を２４．１ＮＬ／ｈに上げると、一酸化炭素の吸収速度がたかまり、やがて、定常状態になった。この時、一酸化炭素の吸収速度は１９．４ＮＬ／ｈであった。更に、送風速度を７３．３ＮＬ／ｈに上げると、定常状態で、一酸化炭素の吸収速度は、２５．３ＮＬ／ｈに向上した。この時、硫化カルボニルの凝縮速度は、６７ｇ／ｈであり、ほぼ定常的に転化した。

[0045] ［実施例３］

図１に示した装置の反応器にジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）１０００ｍＬ、粉末硫黄２００ｇ、触媒として１，８－ジアザビシクロ［５，４，０］－ウンデカ－７－エン（ＤＢＵ）１６ｇを入れ、撹拌し、６０℃に加熱した。還流冷却器を１１℃に保ち、冷却器を－１５℃に保ち、送風機は停止した状態で、一酸化炭素を反応液に、反応圧力をゲージ圧０．８ＭＰａに保つように導入した。やがて、一酸化炭素の吸収は停止した。次いで、送風機を稼動し、送風量を３３．６ＮＬ／ｈにすると、一酸化炭素の吸収が始まり、硫

化カルボニルがタンクに凝縮してきた。やがて、定常状態になり、一酸化炭素の吸収速度は、２６．６ＮＬ／ｈで一定になった。２時間後から、反応器に、１３０℃の溶融硫黄を３８ｇ／ｈの速度で連続的に加え、反応を続けることにより、硫化カルボニルの凝縮速度は７１ｇ／ｈに維持された。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明の方法により製造される硫化カルボニルは、有機系反射防止膜のプラズマによる高異方性および高選択性エッチング用のエッチングガスとして好適に利用できる。

符号の説明

[0047] １０ 反応器

１１ 還流冷却器

１２ 冷却器

１３ タンク

１４ 送風機

１５ 圧力調節弁

２０ 一酸化炭素供給ライン

２１ 硫黄供給ライン

請求の範囲

［請求項1］ 塩基触媒の存在下、有機溶媒に硫黄を溶解または懸濁させた反応液が入った反応器に、一酸化炭素を連続的に導入し、０．２～３．０ＭＰａの圧力下、４０～１２０℃の温度で硫黄と一酸化炭素を反応させて硫化カルボニルを生成させ、反応器から気相部分を抜き出し、抜き出した気相部分を冷却器を用いて冷却し、気相部分の中に含まれる硫化カルボニルを凝縮させ、凝縮した硫化カルボニルを連続的に抜き出し、冷却器で凝縮しなかったガスを再び反応器に戻すことにより、連続的に硫化カルボニルを製造することを特徴とする硫化カルボニルの製造方法。

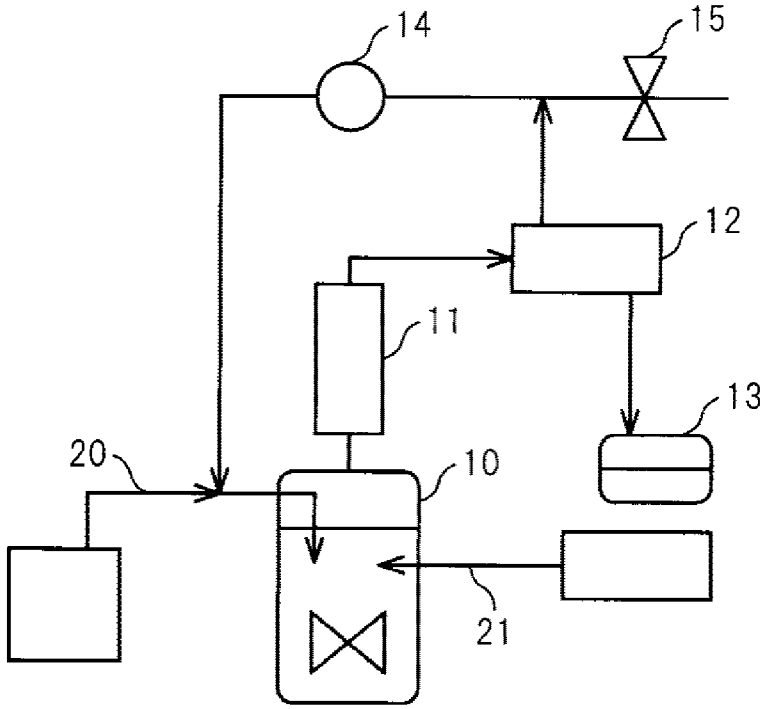
［請求項2］ さらに硫黄を連続的に反応器に導入することを特徴とする請求項１に記載の硫化カルボニルの製造方法。

［請求項3］ 前記塩基触媒が、アミジン塩基、グアニジン塩基、およびフォスファゼン塩基からなる群から選ばれる塩基性有機化合物であることを特徴とする請求項１または２に記載の硫化カルボニルの製造方法。

［請求項4］ 前記アミジン塩基が１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エンおよび１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］ノナ－５－エンからなる群から選ばれ、前記グアニジン塩基が１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカ－５－エン、７－メチル－１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカ－５－エンおよび１，１，３，３－テトラメチルグアニジンからなる群から選ばれ、前記フォスファゼン塩基がアルキルイミノ－トリス（ジメチルアミノ）ホスホラン（ただしアルキルは炭素数１～８個のアルキル基である。）およびアルキルイミノ－トリス（ピロリジノ）ホスホラン（ただしアルキルは炭素数１～８個のアルキル基である。）からなる群から選ばれることを特徴とする請求項３に記載の硫化カルボニルの製造方法。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/060163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B31/26(2006.01)i, *B01J31/02*(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)
C01B31/26, B01J31/02

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), WPI, Science Direct, Scopus, CiNii,
JSTPlus/JST7580(JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 47-27634 B1 (Ihara Chemical Industry Co., Ltd.), 22 July 1972 (22.07.1972), Detailed Explanation of the Invention (Family: none)	1-4
A	JP 47-40632 B1 (Toyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 14 October 1972 (14.10.1972), figures (Family: none)	1-4

☒ 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
02 May, 2012 (02.05.12)	22 May, 2012 (22.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/060163

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 56-59614 A (Ihara Chemical Industry Co., Ltd.), 23 May 1981 (23.05.1981), claims & US 4224300 A & US 4224300 A & GB 2056960 A & DE 3031794 A & FR 2463745 A & BE 884891 A & NL 8004728 A & CA 1138174 A	1-4
A	JP 52-131993 A (Ihara Chemical Industry Co., Ltd.), 05 November 1977 (05.11.1977), claims & US 4078045 A & GB 1499605 A & DE 2649742 A & FR 2349538 A & NL 7611936 A & IT 1071454 B	1-4
A	JP 56-59613 A (Ihara Chemical Industry Co., Ltd.), 23 May 1981 (23.05.1981), claims & GB 2057412 A & DE 3031469 A & FR 2463744 A & BE 884847 A & CH 645598 A & SU 1122216 A & NL 8004671 A & BR 8005247 A & CA 1122777 A & HU 185900 B & IL 60859 A & IT 1174681 B	1-4
A	US 4120944 A (Donald H. KUBICEK), 17 October 1978 (17.10.1978), claims (Family: none)	1-4
A	US 3409399 A (Eugene R. BERTOZZI), 05 November 1968 (05.11.1968), claims & GB 1074556 A & FR 1431277 A & NL 6503449 A & SE 304751 B	1-4
A	US 3235333 A (Edward A. SWAKON), 15 February 1966 (15.02.1966), claims (Family: none)	1-4
A	WO 2004/089824 A1 (Winston David FINK), 21 October 2004 (21.10.2004), claims & GB 308283 D & CN 1774396 A	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６０１６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B31/26(2006.01)i, B01J31/02(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B31/26, B01J31/02

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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(STN), WPI, Science Direct, Scopus, CiNii, JSTPlus/JST7580(JDreamII)

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
A	JP 47-27634 B1（イハラケミカル工業株式会社）1972.07.22, 発明の詳細な説明（ファミリーなし）	1-4
A	JP 47-40632 B1（東洋化成工業株式会社）1972.10.14, 図（ファミリーなし）	1-4
A	JP 56-59614 A（イハラケミカル工業株式会社）1981.05.23, 特許請求の範囲 & US 4224300 A & US 4224300 A & GB 2056960 A & DE 3031794 A & FR 2463745 A & BE 884891 A & NL 8004728 A & CA 1138174 A	1-4

☑　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 ０２．０５．２０１２	国際調査報告の発送日 ２２．０５．２０１２
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）　４Ｇ　２９２７ 横山　敏志 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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 52-131993 A (イハラケミカル工業株式会社) 1977.11.05, 特許請求の範囲 & US 4078045 A & GB 1499605 A & DE 2649742 A & FR 2349538 A & NL 7611936 A & IT 1071454 B	1-4
A	JP 56-59613 A (イハラケミカル工業株式会社) 1981.05.23, 特許請求の範囲 & GB 2057412 A & DE 3031469 A & FR 2463744 A & BE 884847 A & CH 645598 A & SU 1122216 A & NL 8004671 A & BR 8005247 A & CA 1122777 A & HU 185900 B & IL 60859 A & IT 1174681 B	1-4
A	US 4120944 A (Donald H. KUBICEK) 1978.10.17, Claims (ファミリーなし)	1-4
A	US 3409399 A (Eugene R. BERTOZZI) 1968.11.05, Claims & GB 1074556 A & FR 1431277 A & NL 6503449 A & SE 304751 B	1-4
A	US 3235333 A (Edward A. SWAKON) 1966.02.15, Claims (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2004/089824 A1 (Winston David FINK) 2004.10.21, Claims & GB 308283 D & CN 1774396 A	1-4