

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年6月11日 (11.06.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/072501 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 68/00 (2006.01) C07D 317/38 (2006.01)
C07C 69/96 (2006.01) C07D 319/06 (2006.01)
C07D 317/36 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)

旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岡添 隆 (OKAZOE, Takashi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/071903

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2008年12月2日 (02.12.2008)

(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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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2007-312655 2007年12月3日 (03.12.2007) JP
特願2007-321773
2007年12月13日 (13.12.2007) JP
特願2008-208726 2008年8月13日 (13.08.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

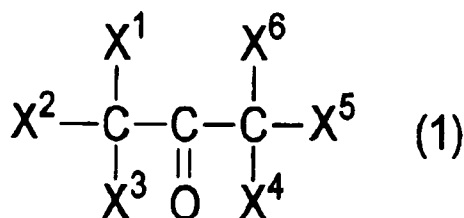
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本 秀一 (OKAMOTO, Hidekazu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 田島 宏平 (TAJIMA, Kouhei) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(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, LS, MW, MZ, NA, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBONATE COMPOUND

(54) 発明の名称: カーボネート化合物の製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a novel method by which various carbonate compounds can be freely produced with high yield without using phosgene and without by-producing hydrogen chloride. Specifically disclosed is a method wherein a compound having a carbonate bond is obtained by reacting a compound (1) shown below with a compound having one OH group or a compound having two or more OH groups in the presence of a halogen salt. In the formula (1) below, X^1 - X^6 respectively represent a hydrogen atom or a halogen atom; at least one of X^1 - X^3 represents a halogen atom; and at least one of X^4 - X^6 represents a halogen atom.

(57) 要約: 本発明は、ホスゲンを用いることなく、かつ塩化水素を副生することなく、種々のカーボネート化合物を高い収率で自由に作り分けることができる新規な製造方法を提供する。本発明は、ハロゲン塩の存在下に、化合物(1)とOH基を1個有する化合物またはOH基を2個以上有する化合物とを反応させて、カーボネート結合を有する化合物を得る方法に関する。下記式(1)中、 $X^1 \sim X^6$ は水素原子またはハロゲン原子、 $X^1 \sim X^3$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子、 $X^4 \sim X^6$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子。【化1】

明 細 書

カーボネート化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボネート化合物の新規製造方法に関する。

背景技術

[0002] カーボネート化合物の製造方法としては、下記方法が知られている。

(1) 触媒の存在下に、炭酸ガスとアルケンオキサイドとを反応させて環状カーボネートを製造する方法(たとえば、特許文献1参照)。

(2) ホスゲン(COCl_2)とアルコールとを反応させてジアルキルカーボネートまたは環状カーボネートを製造する方法(たとえば、特許文献2参照)。

(3) エステル交換反応触媒の存在下、環状カーボネートまたはジメチルカーボネートとアルコールとのエステル交換反応によって製造する方法(たとえば、非特許文献1参照)。

(4) クロロ蟻酸メチルとアルコールとの反応によって製造する方法(たとえば、特許文献2参照)。

[0003] しかし、(1)の方法では、環状カーボネートのみの製造しかできず、種々のカーボネート化合物をつくり分けることができない問題がある。

(2)の方法では、副生する塩化水素により製造設備が腐食する;ホスゲンは毒性を有する等の問題がある。

(3)の方法は、平衡反応であるため、目的物の収率を向上するためには大過剰のアルコールを用いなければならない;副生する非対称のカーボネート化合物の分離除去が困難である等の問題がある。

(4)の方法では、副生する塩化水素により製造設備が腐食する等の問題がある。

[0004] なお、ヘキサクロアセトンとアルコールとを反応させた例としては、下記の例が報告されている。

(5) ヘキサクロアセトンとメタノールとの反応でトリクロアセテートを合成した例(非特許文献2)。

(6) ヘキサクロロアセトンと2-メチル-2-プロペン-1-オールとの室温以下の反応でジ(2-メチル-2-プロペン-1-イル)カーボネートの生成が確認された例(非特許文献3)。

(7) 塩基触媒(強塩基と弱酸との塩)存在下にビシナルジオール化合物(プロピレングリコール等。)とヘキサクロロアセトンとの反応で環状のアルキレンカーボネートおよびクロロホルムが生成した例(特許文献3)。

(8) 2族または3族の金属ハイドロシリケート触媒を用いてビシナルジオール化合物(プロピレングリコール等。)とヘキサクロロアセトンとの反応で環状のアルキレンカーボネートおよびクロロホルムが生成した例(特許文献4)。

[0005] しかし、(5)の例では、カーボネート化合物の生成は報告されていない。

(6)の例では、反応の際に金属ナトリウムが少量添加されて、添加された金属ナトリウムの化学量論量の約2分の1の前記カーボネート化合物が副生された。該反応では、金属ナトリウムと原料アルコールとが反応し、生成したナトリウムアルコキシドとヘキサクロロアセトンとの反応によって、カーボネート化合物が生成したと考えられる。

[0006] (7)、(8)の例では、触媒存在下、ヘキサクロロアセトンとアルコールとの反応でクロロホルムおよび環状カーボネート化合物の生成が報告されているが、発明者らの検討では、ビシナル位にヒドロキシル基が隣接するジオール化合物は、分子内の環化によるカーボネート生成反応の反応速度は非常に速く、他のジオールやモノオールの反応に直接適用することは困難が予想される。

[0007] 特許文献1:特開平07-206847号公報

特許文献2:特開昭60-197639号公報

特許文献3:米国特許第4353831号明細書

特許文献4:露国特許第2309935号明細書

非特許文献1:Journal of Catalysis、2006年、第241巻、第1号、p. 34-44

非特許文献2:Analytical Chemistry、1983年、第55巻、第8号、p. 1222-1225

非特許文献3:Journal of Organic Chemistry、1979年、第44巻、第3号、p. 359-363

発明の開示

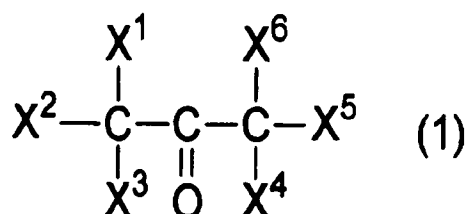
発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、ホスゲン等の毒性の化合物を用いることなく、かつ塩化水素等の腐食性ガスを副生することなく、種々のカーボネート化合物を高い収率で自由に作り分けることができる新規な製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のカーボネート化合物の製造方法は、触媒の存在下に、下式(1)で表される化合物と、OH基を1個有する化合物またはOH基を2個以上有する化合物とを反応させて、カーボネート結合を有する化合物を得るカーボネート化合物の製造方法であって、前記触媒がハロゲン塩であることを特徴とする。

[0010] [化1]



[0011] 式中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ は、それぞれ水素原子またはハロゲン原子を表し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子であり、 $\text{X}^4 \sim \text{X}^6$ は、それぞれ水素原子またはハロゲン原子を表し、 $\text{X}^4 \sim \text{X}^6$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子である。

[0012] 前記ハロゲン塩は、アルカリ金属のハロゲン塩、アルカリ土類金属のハロゲン塩、アンモニウム塩のハロゲン塩、第4級アンモニウム塩のハロゲン塩、およびハロゲン塩構造を有するイオン交換樹脂からなる群から選ばれる1種以上であることが好ましい。

前記ハロゲン塩は、アルカリ金属のフッ化物または第4級アンモニウムブロミドであることが好ましい。

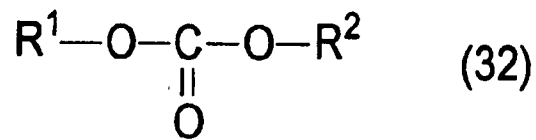
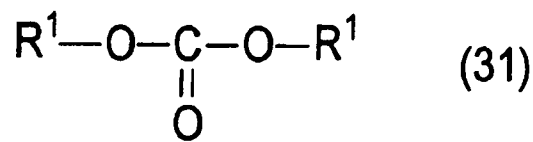
[0013] 本発明のカーボネート化合物の製造方法においては、前記反応を触媒および助触媒の存在下に行い、前記助触媒が固体酸触媒であることが好ましい。

前記固体酸触媒は、強酸点を有する金属酸化物、ヘテロポリ酸、および陽イオン交換樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

前記強酸点を有する金属酸化物は、酸化セリウム($\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$)、ジルコニア(ZrO_2)、シリカアルミナ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、 γ -アルミナ(Al_2O_3)、シリカマグネシア($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$)、シリカジルコニア($\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$)、 $\text{ZnO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0014] 前記カーボネート結合を有する化合物は、下式(31)で表わされる化合物または下式(32)で表わされる化合物であることが好ましい。

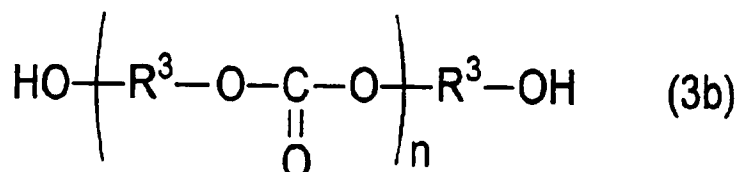
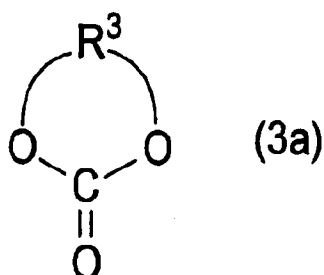
[0015] [化2]



[0016] 式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ1価の脂肪族炭化水素基または1価の芳香族炭化水素基を表す、但し R^1 および R^2 は同一の基ではない。

前記カーボネート結合を有する化合物は、下式(3a)で表わされる環状カーボネート化合物または下式(3b)で表わされる線状カーボネート化合物であることが好ましい。

[0017] [化3]



[0018] 式中、 R^3 は、2価の脂肪族炭化水素基または2価の芳香族炭化水素基を表す。

前記OH基を1個有する化合物は、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、3-オキサー*n*-ブタノールおよびフェノールからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

前記OH基を2個以上有する化合物は、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-オキサー-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオールおよび1, 4-ブタンジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

発明の効果

[0019] 本発明のカーボネート化合物の製造方法によれば、ホスゲン等の毒性の化合物を用いることなく、かつ塩化水素等の腐食性ガスを副生することなく、種々のカーボネート化合物を高い収率で自由に作り分けることができる。また、環状カーボネートに加えて、末端に反応性官能基を有するカーボネートのオリゴマーまたはポリマーを容易に製造できる。

発明を実施するための最良の形態

[0020] 本明細書においては、式(1)で表される化合物を化合物(1)と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

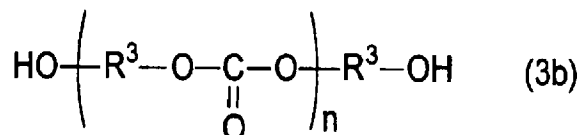
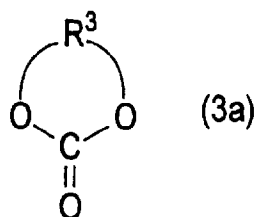
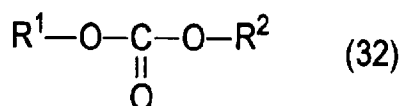
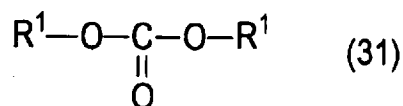
[0021] <カーボネート化合物>

本発明の製造方法で得られるカーボネート化合物は、カーボネート結合($-\text{O}-\text{C}($

=O)－O－)を有する化合物である。

該カーボネート化合物としては、化合物(31)、化合物(32)、化合物(3a)、化合物(3b)、及び末端OH基を2個超有する分岐状カーボネート化合物(以下、分岐状カーボネート化合物と記す。)が挙げられる。

[0022] [化4]



[0023] (化合物(31))

R¹は、1価の脂肪族炭化水素基または1価の芳香族炭化水素基を表す。左右のR¹は、同一の基である。

1価の脂肪族炭化水素基は、エーテル性の酸素原子を含んでもよい。

1価の脂肪族炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状であってもよい。

R¹は、置換基(ただし、フッ素原子を除く。)を有していてもよい。該置換基としては、化合物(31)の有用性の点から、ハロゲン原子(ただし、フッ素原子を除く。)が好ましい。

1価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数が1～6の脂肪族炭化水素基が好ましく、化合物(31)の有用性の点から、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル

基、*n*-ブチル基または*t*-ブチル基がより好ましい。

1価の芳香族炭化水素基は、芳香核に脂肪族炭化水素基や芳香族炭化水素基の置換基を有してもよい。

1価の芳香族炭化水素基としては、炭素数6～16の芳香族炭化水素基が好ましい。

1価の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、化合物(31)の有用性の点から、フェニル基が好ましい。

[0024] (化合物(32))

R^1 および R^2 は、それぞれ1価の脂肪族炭化水素基または1価の芳香族炭化水素基を表す。但し R^1 および R^2 は同一の基ではない。

1価の脂肪族炭化水素基は、エーテル性の酸素原子を含んでいてもよい。

1価の脂肪族炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状であってもよい。

R^1 および R^2 は、置換基(ただし、フッ素原子を除く。)を有していてもよい。該置換基としては、化合物(32)の有用性の点から、ハロゲン原子(ただし、フッ素原子を除く。)が好ましい。

1価の脂肪族炭化水素基としては、エーテル性の酸素原子を有してもよい、炭素数が1～6の脂肪族炭化水素基が好ましく、化合物(32)の有用性の点から、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基または3-オキサー*n*-ブチル基がより好ましい。

1価の芳香族炭化水素基は、芳香核に脂肪族炭化水素基や芳香族炭化水素基の置換基を有してもよい。

1価の芳香族炭化水素基としては、炭素数6～16の芳香族炭化水素基が好ましい。

1価の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられ、化合物(32)の有用性の点から、フェニル基が好ましい。

非対称型の化合物(32)は、対称型の化合物(31)に比べ、融点が低くなることが知られており、溶媒等に用いる場合に優位になることが予測される。

[0025] (化合物(3a))

化合物(3a)は、環状カーボネート化合物である。

R^3 は、2価の脂肪族炭化水素基または2価の芳香族炭化水素基を表す。

2価の脂肪族炭化水素基は、エーテル性の酸素原子を含んでいてもよい。

2価の脂肪族炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状であってもよい。

R^3 は、置換基(ただし、フッ素原子を除く。)を有していてもよい。該置換基としては、化合物(3a)の有用性の点から、ハロゲン原子(ただし、フッ素原子を除く。)が好ましい。

R^3 としては、炭素数が1～15の脂肪族炭化水素基が好ましく、化合物(3a)の有用性の点から、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$ または $-\text{C}_6\text{H}_4-$ がより好ましい。

[0026] 化合物(3a)としては、エチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート、1, 3-プロピレンカーボネート、または1, 2-ブチレンカーボネートが好ましい。

[0027] (化合物(3b))

化合物(3b)は、末端に反応性基であるOH基を有するオリゴマーまたはポリマーである。

R^3 は、2価の脂肪族炭化水素基または2価の芳香族炭化水素基を表す。化合物(3b)中に複数の R^3 が存在する場合、 R^3 は、1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

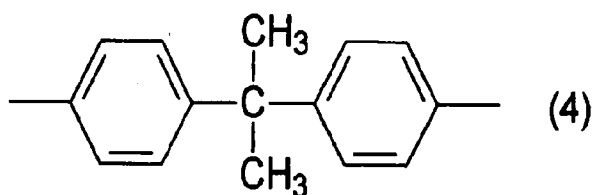
2価の脂肪族炭化水素基は、エーテル性の酸素原子を含んでいてもよい。

2価の脂肪族炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状であってもよい。

R^3 は、置換基(ただし、フッ素原子を除く。)を有していてもよい。該置換基としては、化合物(3b)の有用性の点から、ハロゲン原子(ただし、フッ素原子を除く。)が好ましい。

R³としては、エーテル性の酸素原子を有してもよい、炭素数が1～15の脂肪族炭化水素基または下式(4)で表される基が好ましく、化合物(3b)の有用性の点から、
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x-$ (ただし、xは1～4の整数である。)、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールまたは下式(4)で表される基がより好ましい。

[0028] [化5]



[0029] 式(3b)におけるnは、1～1000の整数を表し、5～100の整数が好ましく、10～50の整数がより好ましい。なお、化合物(3b)は、反応生成物としては、通常、n数の異なる化合物の混合物として得られる。

化合物(3b)としては、ポリ(1, 3-プロピレンカーボネート)、ポリ(1, 4-ブチレンカーボネート)、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンチレンカーボネート)、ポリ(3-オキサ-1, 5-ペンチレンカーボネート)、ポリ(1, 6-ヘキシレンカーボネート)、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CO})-\text{O})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CO})-\text{O})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CO})-\text{O})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CO})-\text{O})_n-$ (ただし、zは2または3である。)、これらの繰り返し単位を有する共重合体が挙げられる。

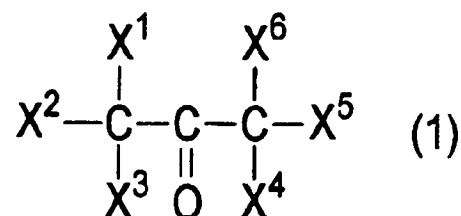
[0030] (分岐状カーボネート化合物)

分岐状カーボネート化合物としては、2個超の末端OH基を有する、分岐状オリゴマー、分岐状ポリマー等が挙げられる。ここで、2個超の末端OH基を有する分岐状カーボネート化合物としては、末端OH基を3個以上有するもの、および、上記の末端OH基を2個有するものと3個以上の有するものとの混合物が挙げられる。混合物の場合には、OH基の数は平均値で判断し、「2個超」とは、たとえば、2.05個、2.1個等を示す。

[0031] <カーボネート化合物の製造方法>

本発明のカーボネート化合物の製造方法は、触媒の存在下に、化合物(1)とOH基を1個有する化合物またはOH基を2個以上有する化合物とを反応させて、カーボネート化合物を得る方法であって、触媒として、ハロゲン塩を用いる。

[0032] [化6]



[0033] (化合物(1))

$\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ は、それぞれ水素原子またはハロゲン原子を表し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子である。

$\text{X}^4 \sim \text{X}^6$ は、それぞれ水素原子またはハロゲン原子を表し、 $\text{X}^4 \sim \text{X}^6$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子である。

$\text{X}^1 \sim \text{X}^6$ は、すべてハロゲン原子であることが好ましく、フッ素原子または塩素原子がより好ましく、副生物としてクロロホルムが得られる点から、すべて塩素原子であることが最も好ましい。

[0034] 化合物(1)としては、ヘキサクロロアセトン、ペンタクロロアセトン、テトラクロロアセトン、1, 1, 2-トリクロロアセトン、ヘキサフルオロアセトン、ペンタフルオロアセトン、1, 1, 3, 3-テトラフルオロアセトン、1, 1, 2-トリフルオロアセトン、1, 1, 3, 3-テトラクロロ-1, 3-ジフルオロアセトン、1, 1, 1-トリクロロ-3, 3, 3-トリフルオロアセトン、1, 1, 3, 3-テトラクロロ-1, 3-ジフルオロアセトン、1, 3-ジクロロ-1, 1, 3, 3-テトラフルオロアセトン、テトラブロモアセトン、ペンタブロモアセトン、ヘキサブロモアセトン等が挙げられ、工業的に有用なクロロホルムを高収率で併産できる点から、ヘキサクロロアセトンが好ましい。

[0035] 化合物(1)のうち、クロロアセトン類は、特公昭60-52741号公報、特公昭61-16255号公報に記載された、アセトン塩素化する方法により容易に製造できる。また

、米国特許第6235950号明細書に記載された、クロロアセトン類をフッ化水素によってフッ素化する方法によって、容易に部分フッ素化合物を製造できる。

[0036] (触媒)

本明細書において、ハロゲン塩とは金属または有機のカチオンとハロゲンイオンとの塩を言う。ハロゲン塩としては、アルカリ金属のハロゲン塩、アルカリ土類金属のハロゲン塩、アンモニウムのハロゲン塩、第4級アンモニウムのハロゲン塩、およびハロゲン塩構造を有するイオン交換樹脂からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

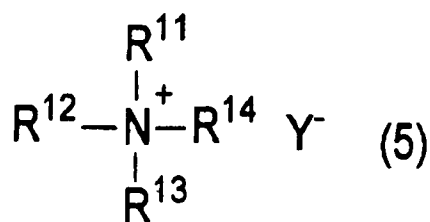
[0037] アルカリ金属のハロゲン塩としては、LiF、LiCl、LiBr、NaF、NaCl、NaBr、KF、KCl、KBr、RbF、RbCl、RbBr、CsF、CsCl、CsBr等が挙げられる。

アルカリ土類金属のハロゲン塩としては、 BeF_2 、 BeCl_2 、 BeBr_2 、 CaF_2 、 CaCl_2 、 CaBr_2 、 SrF_2 、 SrCl_2 、 SrBr_2 等が挙げられる。

アンモニウムのハロゲン塩としては、 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 等が挙げられる。

[0038] 第4級アンモニウムのハロゲン塩としては、化合物(5)が挙げられる。

[0039] [化7]



[0040] 式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ炭化水素基を表し、 Y^- は、ハロゲンイオンを表す。

[0041] $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ としては、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基等が挙げられ、アルキル基、アリール基またはアラルキル基が好ましい。

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ の合計の炭素数は、 $\text{R}^{11}\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}\text{N}^+$ の1分子あたり、4～100が好ましい。

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ は、反応条件下に不活性な官能基で置換されていてもよい。該不活性な官能基としては、反応条件に応じて異なるが、ハロゲン原子、エステル基、ニトリル基

、アシル基、カルボキシ基、アルコキシ基等が挙げられる。

$R^{11} \sim R^{14}$ は、互いに連結して、複素環(含窒素複素環等。)を形成してもよい。

$R^{11} \sim R^{14}$ は、高分子化合物の一部であってもよい。

[0042] $R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}N^+$ としては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラ- n -プロピルアンモニウムイオン、テトラ- n -ブチルアンモニウムイオン、トリ- n -オクチルメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリメチルアンモニウムイオン、ベンジルトリエチルアンモニウムイオン、セチルベンジルジメチルアンモニウムイオン、セチルピリジニウムイオン、 n -ドデシルピリジニウムイオン、フェニルトリメチルアンモニウムイオン、フェニルトリエチルアンモニウムイオン、 N -ベンジルピコリニウムイオン、ペンタメトニウムイオン、ヘキサメトニウムイオン等が挙げられる。

[0043] Y^- としては、塩素イオン、フッ素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオンが挙げられ、塩素イオン、フッ素イオン、臭素イオンが好ましい。

[0044] 化合物(5)としては、化合物(5)の汎用性および反応性の点から、下記 $R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}N^+$ と、下記 Y^- との組み合わせが好ましい。

$R^{11}R^{12}R^{13}R^{14}N^+$:テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラ- n -プロピルアンモニウムイオン、テトラ- n -ブチルアンモニウムイオンまたはトリ- n -オクチルメチルアンモニウムイオン。

Y^- :フッ素イオン、塩素イオンまたは臭素イオン。

[0045] ハロゲン塩構造を有するイオン交換樹脂としては、ハロゲンイオンを陰イオンとする陰イオン型イオン交換樹脂が挙げられる。市販品としては、ダイヤイオン(登録商標)シリーズ(三菱化学社製)、アンバーライト(登録商標)シリーズ(ローム・アンド・ハース社製)、アンバーリスト(登録商標)シリーズ(ローム・アンド・ハース社製)等が挙げられる。

[0046] 該ハロゲン塩としては、反応性、工業的なスケールでの利用の点で、アルカリ金属のフッ化物(NaF 、 KF 等。)または第4級アンモニウムブロミドが好ましい。

該ハロゲン塩は、金属酸化物または複合酸化物に担持させてもよい。該化合物としては、ソーダライム等が挙げられる。

[0047] (助触媒)

本発明のカーボネート化合物の製造方法においては、触媒および助触媒の存在下に、前記カーボネート結合を有する化合物を得ることが好ましい。助触媒を用いることにより、触媒活性を向上できる。

助触媒としては、固体酸触媒を用いる。

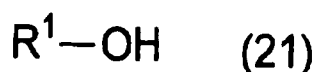
固体酸触媒としては、強酸点を有する金属酸化物、ヘテロポリ酸、および陽イオン交換樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

強酸点を有する金属酸化物としては、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 $\text{ZnO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、各種ゼオライト等が挙げられ、酸強度および反応選択性の点から、酸化セリウム($\text{CeO}_2 / \text{Ce}_2\text{O}_3$)、シリカアルミナ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、 γ -アルミナ(Al_2O_3)、シリカマグネシア($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$)、ジルコニア(ZrO_2)、シリカジルコニア($\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$)、 $\text{ZnO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0048] (化合物(31)の製造方法)

化合物(31)は、触媒であるハロゲン塩の存在下に、化合物(1)と化合物(21)とを反応させることによって製造される。

[0049] [化8]



[0050] 化合物(21)としては、1価の脂肪族アルコール、1価のフェノール類が挙げられる。

[0051] 1価の脂肪族アルコールとしては、工業的に用いる上での汎用性の点から、飽和脂肪族アルコールが好ましく、炭素数1～10のアルカンモノオールがより好ましい。

炭素数1～10のアルカンモノオールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*s*-ブタノール、*t*-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-エチルブタノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ネオペンチルアルコール、*n*-オクタノール、フルフリルアルコール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール

ル、3-メチル-2-ブタノール、4-メチル-2-ペンタノール、アリルアルコール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル(3-オキサー-n-ブタノール)、エチレングリコールモノメキシメチルエーテル、エチレンクロロヒドリン、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレンクロロヒドリン等が挙げられる。

[0052] 1価の脂肪族アルコールとしては、化合物(31)の有用性の点から、炭素数1~6のアルカンモノオールがより好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、3-オキサー-n-ブタノールがより好ましい。

[0053] 1価のフェノール類としては、フェノール、エチルフェノール、オクチルフェノール、ジメチルフェノール、オルトメキシフェノール、クレゾール、ヒドロキシビフェニル、パラクミルフェノール、ナフトール、ベンジルフェノール等が挙げられ、化合物(31)の有用性の点から、フェノールが好ましい。

[0054] 化合物(21)の最初の仕込みのモル数と、化合物(1)の最初の仕込みのモル数との比(化合物(21)/化合物(1))は、化合物(31)の収率を向上させる点から、1超が好ましく、1.5以上がより好ましく、2以上が特に好ましい。該比を1超とすることにより、反応の平衡を化合物(31)側にずらして反応収率を向上させる。

[0055] 触媒の量は、触媒によって種々選択されるが、基質に対して0.01~30質量%が好ましく、反応活性および反応後の触媒除去工程を考慮すると、0.1~10質量%がより好ましい。

助触媒の量は、助触媒によって種々選択されるが、基質に対して0.01~30質量%が好ましく、反応活性および反応後の助触媒除去工程を考慮すると、0.1~10質量%がより好ましい。

[0056] 化合物(21)は、化合物(1)との相溶性が低いものが多いため、反応初期は不均一系の反応となることがある。よって、反応の際には、反応を促進させる目的で、溶媒を用いてもよい。ただし、反応器の容積効率、溶媒分離工程時の目的物のロスを考え

ると、可能であれば無溶剤で反応を実施することが好ましい。

[0057] 溶剤としては、反応温度で安定に存在し、原料の溶解性が高いものであればよく、反応後に蒸留によって化合物(1)、化合物(21)、化合物(31)および副生物と分離できる点から、これら化合物と沸点が異なる溶媒を用いること、または、化合物(31)を溶媒として用いることが好ましい。

[0058] 溶媒としては、沸点の異なるカーボネート化合物、化合物(31)、比較的沸点の高いエーテル類等が好ましく、具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等が挙げられる。

[0059] 溶媒の量は、溶媒を用いる効果を考えると、基質の濃度が10～80質量%となるような量が好ましい。ただし、溶媒を用いる効果があまり認められない基質の場合は、分離の点から、無溶媒(基質濃度100質量%)が好ましい。

[0060] 本発明においては、化合物(1)と化合物(21)との反応の少なくとも一部を、40～200℃の反応温度で実施することが好ましい。

該反応温度が40℃未満では、カーボネート化合物の収率が極めて低くなる。該反応温度が200℃を超えると、原料として用いる化合物(1)の分解による収率低下が著しくなる。反応温度が前記範囲にあると、工業的に実施可能な反応速度でカーボネート化合物を高い収率で製造できる。

該反応温度は、40～160℃がより好ましく、50～150℃がさらに好ましく、60～140℃が特に好ましい。

[0061] 反応を、反応初期と反応後期とで異なる反応温度で実施することにより、反応の効率を改善できる。これは、化合物(1)の2つの官能基の置換反応が段階的に進行し、1段目の置換反応の反応速度が速く、これに比べ2段目の置換反応の反応速度が遅いためである。1段目の置換反応は、0～100℃程度の比較的低い温度で容易に進行し、しばし激しい発熱を伴う反応となるため、反応初期は比較的低温で反応を進行させることが好ましい。2段目の置換反応は、50～200℃程度の比較的高い温度で実施することが反応速度の点からは好ましい。

[0062] 反応圧力は、通常は大気圧である。反応温度での化合物(21)の蒸気圧によっては、加圧することが好ましい。

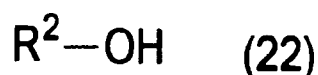
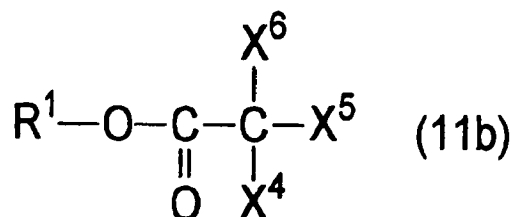
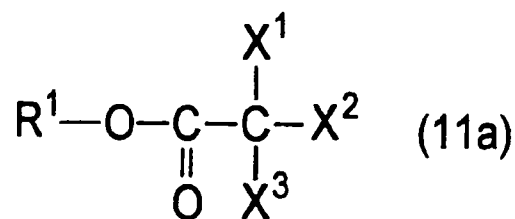
[0063] 本反応においては、反応の進行に伴い、低沸点のハロゲン化メタンである $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ および／または $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ (クロロホルム等。)が生成する。よって、反応の平衡を化合物(31)側にずらして反応収率を向上させ、反応を化学量論的に完結させるためには、反応系中から生成する $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ および／または $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ を反応系中より留去しながら実施することが好ましい。

ハロゲン化メタンを留去する方法としては、容易に実施できる点から、ハロゲン化メタンが化合物(21)、化合物(31)に比べ沸点が低いことを利用した反応蒸留形式が好ましい。

[0064] (化合物(32)の製造方法)

化合物(32)は、触媒であるハロゲン塩の存在下に、化合物(1)と化合物(21)とを反応させて化合物(11a)および／または化合物(11b)(以下、化合物(11a)および化合物(11b)をまとめて化合物(11)と記す。)を得た後、化合物(11)と化合物(22)とを反応させることによって製造することが好ましい。

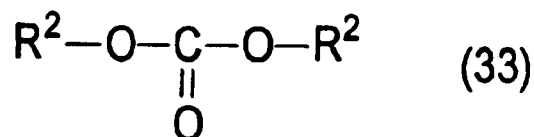
[0065] [化9]



[0066] また、化合物(1)と化合物(21)と化合物(22)とを同時に反応させてもよい。

該場合には、化合物(32)と化合物(31)と化合物(33)とが混合物として得られる。

[0067] [化10]



[0068] 化合物(22)としては、上述の1価の脂肪族アルコール、1価のフェノール類が挙げられる。ただし、化合物(22)としては、化合物(21)とは異なるアルコールを用いる。

[0069] 1価の脂肪族アルコールとしては、化合物(32)の有用性の点から、エーテル性の酸素原子を有してもよい、炭素数1～6のアルカンモノオールが好ましく、炭素数1～4のアルカンモノオールがより好ましい。

炭素数1～6のアルカンモノオールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール、3-オキサー-n-ブタノールが好ましい。

[0070] 1価のフェノール類としては、化合物(32)の有用性の点から、フェノールが好ましい。

[0071] 化合物(21)および化合物(22)の最初の仕込みのモル数と、化合物(1)の最初の仕込みのモル数との比((化合物(21)+化合物(22))/化合物(1))は、1超が好ましく、1.5以上がより好ましく、2以上が特に好ましい。

また、化合物(32)の収率を向上させる点から、まず、化合物(1)に対して化合物(21)を1倍モル以下で反応させることによって化合物(11)を選択的に生成させた後に、化合物(11)に対して化合物(22)を1～2倍モルで反応させることが好ましい。化合物(22)が1倍モル未満では、目的物である化合物(32)の収率が低下してしまい、2倍モル超では生成した化合物(32)と化合物(22)とのエステル交換反応により、化合物(33)が生成してしまうために目的物である化合物(32)の収率が低下してしまう。

[0072] 触媒の量は、触媒によって種々選択されるが、基質に対して0.01～30質量%が

好ましく、反応活性および反応後の触媒除去工程を考慮すると、0.1～10質量%がより好ましい。

助触媒の量は、助触媒によって種々選択されるが、基質に対して0.01～30質量%が好ましく、反応活性および反応後の助触媒除去工程を考慮すると、0.1～10質量%がより好ましい。

[0073] 化合物(21)および化合物(22)は、化合物(1)および化合物(11)との相溶性が低いものが多いため、反応初期は不均一系の反応となることがある。よって、反応の際には、反応を促進させる目的で、溶媒を用いてもよい。ただし、反応器の容積効率、溶媒分離工程時の目的物のロスを考えると、可能であれば無溶剤で反応を実施することが好ましい。

[0074] 溶剤としては、反応温度で安定に存在し、原料の溶解性が高いものであればよく、反応後に蒸留によって化合物(1)、化合物(11)、化合物(21)、化合物(22)、化合物(32)および副生物と分離できる点から、これら化合物と沸点が異なる溶媒を用いること、または、化合物(32)を溶媒として用いることが好ましい。

[0075] 溶媒としては、沸点の異なるカーボネート化合物、化合物(32)、比較的沸点の高いエーテル類等が好ましく、具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等が挙げられる。

[0076] 溶媒の量は、溶媒を用いる効果を考えると、基質の濃度が10～80質量%となるような量が好ましい。ただし、溶媒を用いる効果があまり認められない基質の場合は、分離の点から、無溶媒(基質濃度100質量%)が好ましい。

[0077] 本発明においては、化合物(1)と化合物(21)および／または化合物(22)との反応の少なくとも一部を、40～200℃の反応温度で実施することが好ましい。

該反応温度が40℃未満では、カーボネート化合物の収率が極めて低くなる。該反応温度が200℃を超えると、原料として用いる化合物(1)の分解による収率低下が著しくなる。反応温度が前記範囲にあると、工業的に実施可能な反応速度でカーボネート化合物を高い収率で製造できる。

該反応温度は、40～160℃がより好ましく、50～150℃がさらに好ましく、60～140℃が特に好ましい。

- [0078] 反応を、反応初期と反応後期とで異なる反応温度で実施することにより、反応の効率を改善できる。すなわち、化合物(1)に対して化合物(21)を反応させて化合物(11)を生成する反応は、化合物(11)の収率を向上させる点から、40℃以下の反応温度で実施することが好ましい。40℃超でも反応を実施できるが、反応が激しすぎるために副生物が増加したり、2置換体である化合物(31)が生成してしまうことによって目的物の収率が低下したりすることがある。40℃以下の反応温度で化合物(1)と化合物(21)とを反応させる場合、化合物(21)を化合物(1)に対して1倍モル以上で反応させても化合物(11)を選択的に合成できる。ただし、つぎの化合物(22)を反応させる前に、未反応の化合物(21)を反応系中から除去した後に反応を実施しないと、化合物(31)が副生することによって目的物である化合物(32)の収率低下の原因となる。

化合物(11)と化合物(22)との反応は、40～200℃の反応温度で実施することが好ましく、50～200℃の反応温度で実施することがより好ましい。

このように、1段目の反応速度と2段目の反応速度との差が大きいため、中間物として化合物(11)を容易に合成、単離でき、該反応速度の差を利用して、従来選択的な合成が困難であった非対称型の化合物(22)を選択的に合成できるという利点を有している。

- [0079] 反応圧力は、通常は大気圧である。反応温度での化合物(21)および化合物(22)の蒸気圧によっては、加圧することが好ましい。

- [0080] 本反応においては、反応の進行に伴い、低沸点のハロゲン化メタンである $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ および／または $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ (クロロホルム等。)が生成する。よって、反応の平衡を化合物(11)および化合物(32)側にずらして反応収率を向上させ、反応を化学量論的に完結させるためには、反応系中から、生成する $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ および／または $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ を反応系中より留去しながら実施することが好ましい。

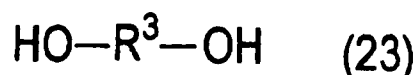
ハロゲン化メタンを留去する方法としては、容易に実施できる点から、ハロゲン化メタンが化合物(21)、化合物(11)、化合物(22)、化合物(32)に比べ沸点が低いこと

を利用した反応蒸留形式が好ましい。

[0081] (化合物(3a)、化合物(3b)の製造方法)

化合物(3a)、化合物(3b)は、触媒であるハロゲン塩の存在下に、化合物(1)と化合物(23)とを反応させることによって製造される。

[0082] [化11]



[0083] 化合物(23)としては、2価の脂肪族アルコール、2価のフェノール類が挙げられる。

[0084] 2価の脂肪族アルコールとしては、工業的に用いる上での汎用性の点から、エチレングリコール、ジエチレングリコール(3-オキサー1, 5-ペンタンジオール)、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、3-クロロ-1, 2-プロパンジオール、2-クロロ-1, 3-プロパンジオール、シクロヘキサンジオール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ブテンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール(ヘキシレングリコール)、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等が挙げられる。

[0085] 2価の脂肪族アルコールとしては、化合物(3a)、化合物(3b)の有用性の点から、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオールが好ましく、1, 2-プロピレングリコール($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$)またはエチレングリコール($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$)、3-オキサー1, 5-ペンタンジオール($\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$)がより好ましい。

[0086] 2価のフェノール類としては、レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられ、原料の入手が容易である点から、ビスフェノールAが好ましい。

[0087] 目的物が化合物(3a)の場合、基質(原料物質)の割合は、化合物(1)に対して化合物(23)は0.1～10倍モルが好ましく、反応効率や収率の点から、0.5～2倍モルがより好ましい。

目的物が化合物(3b)の場合、基質の割合は、化合物(3b)の分子量によって異なるが、化合物(1)に対して化合物(23)は0.5～2倍モルが好ましく、0.75～1.5倍モルがより好ましい。

[0088] 触媒量は、触媒によって種々選択されるが、基質に対して0.01～30質量%が好ましく、反応活性および反応後の触媒除去工程を考慮すると、0.1～10質量%がより好ましい。

助触媒の量は、助触媒によって種々選択されるが、基質に対して0.01～30質量%が好ましく、反応活性および反応後の助触媒除去工程を考慮すると、0.1～10質量%がより好ましい。

[0089] 化合物(23)は、化合物(1)との相溶性が低いものが多いため、反応初期は不均一系の反応となることがある。よって、反応の際には、反応を促進させる目的で、溶媒を用いてもよい。ただし、反応器の容積効率、溶媒分離工程時の目的物のロスを考えると、可能であれば無溶剤で反応を実施することが好ましい。

[0090] 溶剤としては、反応温度で安定に存在し、原料の溶解性が高いものであればよく、反応後に蒸留によって化合物(1)、化合物(23)、化合物(3a)、化合物(3b)および副生物と分離できる点から、これら化合物と沸点が異なる溶媒を用いること、または、化合物(3a)を溶媒として用いることが好ましい。

[0091] 溶媒としては、沸点の異なるカーボネート化合物、化合物(3a)、比較的沸点の高いエーテル類等が好ましく、具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等が挙げられる。

[0092] 溶媒の量は、溶媒を用いる効果を考えると、基質の濃度が10～80質量%となるような量が好ましい。ただし、溶媒を用いる効果があまり認められない基質の場合は、分離の点から、無溶媒(基質濃度100質量%)が好ましい。

[0093] 反応温度は、基質、触媒等によって異なるが、通常、0～200℃である。

反応を、反応初期と反応後期とで異なる反応温度で実施することにより、反応の効率を改善できる。これは、化合物(1)の2つの官能基の置換反応が段階的に進行し、1段目の置換反応の反応速度が速く、これに比べ2段目の置換反応の反応速度が遅いためである。1段目の置換反応は、0～100℃程度の比較的低い温度で容易に進行し、しばし激しい発熱を伴う反応となるため、反応初期は比較的低温で反応を進行させることが好ましい。2段目の置換反応は、50～200℃程度の比較的高い温度で実施することが反応速度の点からは好ましい。

なお、目的物がエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートのような安定な5員環構造を有する場合、環化による安定化効果が大きいいため、化合物(1)と化合物(23)との2段目の反応も非常に反応速度が速く、0～80℃の比較的低い温度でも短時間で反応が完結する。

[0094] 反応圧力は、通常は大気圧である。反応温度での化合物(23)の蒸気圧によっては、加圧することが好ましい。

[0095] 本反応においては、反応の進行に伴い、低沸点のハロゲン化メタンである $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ および／または $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ (クロロホルム等。)が生成する。よって、反応の平衡を化合物(3a)、化合物(3b)側にずらして反応収率を向上させ、反応を化学量論的に完結させるためには、反応系中から生成する $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ および／または $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ を反応系中より留去しながら実施することが好ましい。

ハロゲン化メタンを留去する方法としては、容易に実施できる点から、ハロゲン化メタンが化合物(23)、化合物(3a)、化合物(3b)に比べ沸点が低いことを利用した反応蒸留形式が好ましい。

[0096] (分岐状カーボネート化合物の製造方法)

分岐状カーボネート化合物は、触媒であるハロゲン塩の存在下に、化合物(1)とOH基を2個超有する化合物とを反応させることによって製造される。

[0097] OH基を2個超有する化合物としては、3価以上の脂肪族アルコール、3価以上のフェノール類、およびこれらと上記OH基を2個有する化合物との混合物が挙げられる。混合物の場合には、末端OH基の数の平均値をOH基の数とみなす。

[0098] 3価以上の脂肪族アルコールとしては、工業的に用いる上での汎用性の点から、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール、シュクロース等が挙げられる。

[0099] 3価以上のフェノール類としては、フロログリシノール、フェノール類の縮合物等が挙げられる。

フェノール類の縮合物としては、フェノール類をアルカリ触媒の存在下で過剰のホルムアルデヒド類と縮合結合させたレゾール型初期縮合物；該レゾール型初期縮合物を合成する際に非水系で反応させたベンジリック型初期縮合物；過剰のフェノール類を酸触媒の存在下でホルムアルデヒド類と反応させたノボラック型初期縮合物等が挙げられる。該初期縮合物の分子量は、200～10000程度が好ましい。

[0100] 基質の割合は、分岐状カーボネート化合物の分子量によって異なるが、化合物(1)に対してOH基を2個超有する化合物は0.5～2倍モルが好ましく、0.75～1.5倍モルがより好ましい。

[0101] 触媒量は、触媒によって種々選択されるが、基質に対して0.01～30質量%が好ましく、反応活性および反応後の触媒除去工程を考慮すると、0.1～10質量%がより好ましい。

助触媒の量は、助触媒によって種々選択されるが、基質に対して0.01～30質量%が好ましく、反応活性および反応後の助触媒除去工程を考慮すると、0.1～10質量%がより好ましい。

[0102] OH基を2個超有する化合物は、化合物(1)との相溶性が低いものが多いため、反応初期は不均一系の反応となることがある。よって、反応の際には、反応を促進させる目的で、溶媒を用いてもよい。ただし、反応器の容積効率、溶媒分離工程時の目的物のロスを考えると、可能であれば無溶剤で反応を実施することが好ましい。

[0103] 溶剤としては、反応温度で安定に存在し、原料の溶解性が高いものであればよく、反応後に蒸留によって化合物(1)、OH基を2個超有する化合物、分岐状カーボネート化合物および副生物と分離できる点から、これら化合物と沸点が異なる溶媒を用いること、または、化合物(3a)を溶媒として用いることが好ましい。

[0104] 溶媒としては、沸点の異なるカーボネート化合物、化合物(3a)、比較的沸点の高いエーテル類等が好ましく、具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジオクチルカーボネート、グライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム等が挙げられる。

[0105] 溶媒の量は、溶媒を用いる効果を考えると、基質の濃度が10～80質量%となるような量が好ましい。ただし、溶媒を用いる効果があまり認められない基質の場合は、分離の点から、無溶媒(基質濃度100質量%)が好ましい。

[0106] 反応温度は、基質、触媒等によって異なるが、通常、0～200℃である。

反応を、反応初期と反応後期とで異なる反応温度で実施することにより、反応の効率を改善できる。これは、化合物(1)の2つの官能基の置換反応が段階的に進行し、1段目の置換反応の反応速度が速く、これに比べ2段目の置換反応の反応速度が遅いためである。1段目の置換反応は、0～100℃程度の比較的低い温度で容易に進行し、しばし激しい発熱を伴う反応となるため、反応初期は比較的低温で反応を進行させることが好ましい。2段目の置換反応は、50～200℃程度の比較的高い温度で実施することが反応速度の点からは好ましい。

[0107] 反応圧力は、通常は大気圧である。反応温度でのOH基を2個超有する化合物の蒸気圧によっては、加圧することが好ましい。

[0108] 本反応においては、反応の進行に伴い、低沸点のハロゲン化メタンである $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ および／または $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ (クロロホルム等。)が生成する。よって、反応の平衡を分岐状カーボネート化合物側にずらして反応収率を向上させ、反応を化学量論的に完結させるためには、反応系中から生成する $\text{CHX}^1\text{X}^2\text{X}^3$ および／または $\text{CHX}^4\text{X}^5\text{X}^6$ を反応系中より留去しながら実施することが好ましい。

ハロゲン化メタンを留去する方法としては、容易に実施できる点から、ハロゲン化メタンがOH基を2個超有する化合物、分岐状カーボネート化合物に比べ沸点が低いことを利用した反応蒸留形式が好ましい。

[0109] 以上説明した本発明のカーボネート化合物の製造方法にあつては、触媒であるハロゲン塩の存在下に、化合物(1)とOH基を1個有する化合物とを反応させて、カー

ボネート化合物を得る方法であるため、OH基を1個有する化合物を適宜変更することにより、一つの反応プロセスで、対称型のジアルキルカーボネートまたはジアリールカーボネート、非対称型のジアルキルカーボネートまたはジアリールカーボネートを高い収率で自由に作り分けることができる。

[0110] また、本発明のカーボネート化合物の製造方法にあつては、触媒であるハロゲン塩の存在下に、化合物(1)とOH基を2個以上有する化合物とを反応させて、カーボネート化合物を得る方法であるため、OH基を2個以上有する化合物を適宜変更することにより、一つの反応プロセスで、環状カーボネート、ポリカーボネートを高い収率で自由に作り分けることができる。

[0111] また、副生物がクロロホルム等の低沸点の有機化合物であるため、ホスゲン用いた方法等の他の方法と異なり、副生物を反応系から容易に除去できる等、製造プロセスを簡素化できる。

また、化合物(1)をヘキサクロロアセトンとすることにより、工業的に有用なクロロホルムを併産できる。

さらに、化合物(1)として、部分的にフッ素化された化合物を用いることにより、工業的に有用なジクロロフルオロメタン(R21)、クロロジフルオロメタン(R22)等併産できる。

実施例

[0112] 以下、本発明を、実施例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

例1～16は実施例であり、例17、18は比較例である。

[0113] (ガスクロマトグラフ)

ガスクロマトグラフ(以下、GCと記す。)による分析は、Agilent社製の6890シリーズを用いて行った。

[0114] (分子量)

数平均分子量(以下、Mnと記す。)および質量平均分子量(以下、Mwと記す。)の測定は、ゲル浸透クロマトグラフ(東ソー株式会社製、HLC-8220 GPC)(以下、GPCと記す。)を用いて行った。MnおよびMwは、ポリスチレン標準の分子量である

。

[0115] 例1

攪拌機、20℃の還流冷却器および留出ラインを備えた500mLのガラス製の反応器内に、ヘキサクロロアセトンの262g(0.99mol)、1,2-プロピレングリコールの150g(1.97mol)、テトラブチルアンモニウムブロマイド(以下、TBABと記す。)の4gを仕込んだ後、攪拌を行いながら、徐々に温度を上昇し、内温120℃で反応を行った。反応により生成するクロロホルムを留出ラインから留去させながら、10時間反応を行った。反応終了後に、留出ラインから留去した留分および反応器内に存在する反応粗液を回収し、407.8gの回収粗液を得た(回収率:98%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表1に示す化合物が、表1に示す収量で生成していることを確認した。

表1の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースの1,2-プロピレンカーボネートの収率は97%、クロロホルム収率は96%であった。

。

[0116] [表1]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
1,2-プロピレングリコール	19.2%	77.5g
クロロホルム	56.0%	226g
四塩化炭素	0.3%	1.2g
1,2-プロピレンカーボネート	24.3%	98g
その他	0.2%	0.9g

[0117] 例2

1, 2-プロピレングリコールの量を75g(0.99mol)に変更した以外は、例1と同様に反応を行った。反応終了後に、留出ラインから留去した留分および反応器内に存在する反応粗液を回収し、328.6gの回収粗液を得た(回収率:96.36%)。

回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、

表2に示す化合物が、表2に示す収量で生成していることを確認した。

表2の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースの1, 2-プロピレンカーボネートの収率は94%、クロロホルム収率は95%であった。

[0118] [表2]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
1, 2-プロピレングリコール	0%	0g
クロロホルム	69. 3%	225g
四塩化炭素	0. 2%	0. 7g
1, 2-プロピレンカーボネート	29. 3%	95g
その他	1. 2%	3. 9g

[0119] 例3

1, 2-プロピレングリコールの量を100g (1.32mol)に変更した以外は、例1と同様に反応を行った。反応終了後に、留出ラインから留去した留分および反応器内に存在する反応粗液を回収し、350.2gの回収粗液を得た(回収率:95.67%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表3に示す化合物が、表3に示す収量で生成していることを確認した。

表3の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースの1, 2-プロピレンカーボネートの収率は97%、クロロホルム収率は94%であった。

[0120] [表3]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
1, 2-プロピレングリコール	6. 9%	23. 9g
クロロホルム	64. 4%	223g
四塩化炭素	0. 3%	1. 1g
1, 2-プロピレンカーボネート	28. 3%	98g
その他	0. 1%	0. 2g

[0121] 例4

例1と同様の反応器に、ヘキサクロロアセトンの262g(0. 99mol)、1, 2-プロピレングリコールの100g(1. 32mol)、KF(フッ化カリウム)の4gを仕込んだ後、攪拌を行いながら、内温30℃で2時間反応を行った。反応終了後に、反応器内に存在する反応粗液の364. 4gを回収した(回収率:99. 56%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表4に示す化合物が、表4に

示す収量で生成していることを確認した。

表4の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースの1, 2-プロピレンカーボネートの収率は99%、クロロホルム収率は98%であった。

[0122] [表4]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
1, 2-プロピレングリコール	6. 7%	24g
クロロホルム	64. 7%	233g
四塩化炭素	0. 3%	1. 0g
1, 2-プロピレンカーボネート	27. 7%	100g
その他	0. 6%	2. 4g

[0123] 例5

TBABの量を0.85gに変更した以外は、例2と同様に反応を行った。反応終了後に、留出ラインから留去した留分および反応器内に存在する反応粗液を回収し、33.5gの回収粗液を得た(回収率:98.7%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表5に示す化合物が、表5に示す収量で生成していることを確認した。

表5の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は99%、ヘキサクロロアセトンベースの1,2-プロピレンカーボネートの収率は97%、クロロホルム収率は97%であった。

[0124] [表5]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0.6%	2g
1,2-プロピレングリコール	0.15%	0.5g
クロロホルム	68.8%	229g
四塩化炭素	0.2%	0.7g
1,2-プロピレンカーボネート	29.4%	97.8g
その他	0.85%	2.7g

[0125] 例6

例1と同様の反応器に、ヘキサクロロアセトンの262g(0.99mol)、エチレングリコールの61.4g(0.99mol)、KFの4gを仕込んだ後、攪拌を行いながら、徐々に温度を上昇し、内温50℃で反応を行った。反応により生成するクロロホルムを留出ラインから留去させながら、30分間反応を行った。反応終了後に、留出ラインから留去し

た留分および反応器内に存在する反応粗液を回収し、326. 2gの回収粗液を得た(回収率:99. 6%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表6に示す化合物が、表6に示す収量で生成していることを確認した。

表6の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースのエチレンカーボネートの収率は99%、クロロホルム収率は99%であった。

[0126] [表6]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
エチレングリコール	0%	0g
クロロホルム	73.0%	235.1g
四塩化炭素	0.03%	0.1g
エチレンカーボネート	26.8%	86.5g
その他	0.17%	0.5g

[0127] 例7

例1と同様の反応器に、ヘキサクロロアセトンの262g(0.99mol)、1,3-プロパンジオールの75.2g(0.99mol)、KFの4gを仕込んだ後、攪拌を行いながら、徐々に温度を上昇し、内温120℃で反応を行った。反応により生成するクロロホルムを留出ラインから留去させながら、10時間反応を行った。反応終了後に、留出ラインから留

去した留分および反応器内に存在する反応粗液を回収し、327.6gの回収粗液を得た(回収率:96.0%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表7に示す化合物が、表7に示す収量で生成していることを確認した。真空下の蒸留では釜側に触媒の他、非揮発成分として粘調な有機分が残存していた。

表7の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースの1,3-プロピレンカーボネートの収率は29%、クロロホルム収率は77%であった。

[0128] [表7]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
1, 3-プロパンジオール	0. 16%	0. 5g
クロロホルム	59. 4%	181. 7g
四塩化炭素	0. 20%	0. 6g
1, 3-プロピレンカーボネート	9. 5%	29. 1g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	27. 5%	84. 2g
その他	3. 24%	10. 5g

[0129] 例8

例1と同様の反応器に、ヘキサクロロアセトンの262g(0. 99mol)、1, 2-プロピレングリコールの75g(0. 99mol)、陰イオン型イオン交換樹脂(ローム・アンド・ハース社製、アンバーライトIRA-900、Cl-form)の4gを仕込んだ後、攪拌を行いながら、徐々に温度を上昇し、内温80℃で反応を行った。反応により生成するクロロホルム

を留出ラインから留去させながら、3時間反応を行った。反応終了後に、留出ラインから留去した留分および反応器内に存在する反応粗液を回収し、322.2gの回収粗液を得た(回収率:94.5%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表8に示す化合物が、表8に示す収量で生成していることを確認した。

表8の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースの1,2-プロピレンカーボネートの収率は85%、クロロホルム収率は92%であった。

[0130] [表8]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
1,2-プロピレングリコール	1.6%	5.2g
クロロホルム	68.7%	218.6g
四塩化炭素	0.9%	3.0g
1,2-プロピレンカーボネート	27.0%	85.8g
その他	1.8%	5.6g

[0131] 例9

攪拌機、滴下ロートおよび留出ラインを備えた200mLのガラス製の反応器内に、ヘキサクロロアセトンの105.9g(0.40mol)、KFの7.8gを仕込んだ後、攪拌を行いながら、室温で3-メチルペンタンジオールの49.6g(0.42mol)を30分間かけてゆっくりと滴下した。攪拌を行いながら1時間かけて120℃にゆっくりと昇温し、反応に

より生成するクロロホルムを留出ラインから留去させながら3時間反応した。ついで、温度を保ったまま減圧にして、さらに19時間反応を行った。反応終了後に、反応器内より粘調な液体の64gを回収した。ろ過により触媒等の沈殿物を除去した後、GPCによりポリスチレン標準の分子量を測定した。測定結果を表9に示す。また、留出ラインより95gの留出液を回収した。留出液をGCで分析した結果、表9に示す化合物が、表9に示す組成で生成していることを確認した。

[0132] [表9]

GPC分析結果	Mn	Mw
	1,521	3,048
GC分析結果	収量	
ヘキサクロロアセトン	GC組成(質量%)	0g
3-メチルペンタンジオール	0%	2.1g
クロロホルム	96.8%	92.0g
四塩化炭素	0.1%	0.1g
その他	0.9%	0.8g

[0133] 例10

攪拌機、滴下ロートおよび留出ラインを備えた50mLのガラス製の反応器内に、ヘキサクロロアセトンの19.12g(0.072mol)、KFの0.34gを仕込んだ後、攪拌を行いながら、室温で1,3-プロパンジオールの8.67g(0.115mol)を30分間かけてゆっくりと滴下した。攪拌を行いながら1時間かけて120℃にゆっくりと昇温し、反応により生成するクロロホルムを留出ラインから留去させながら3時間反応した。ついで、温度を保ったまま減圧にして、さらに19時間反応を行った。反応終了後に、反応器内より粘調な液体の10.39gを回収した。ろ過により触媒等の沈殿物を除去した後、GPCによりポリスチレン標準の分子量を測定した。測定結果を表10に示す。また、留出ラインより17.1gの留出液を回収した。留出液をGCで分析した結果、表10に示す化合物が、表10に示す組成で生成していることを確認した。

[0134] [表10]

GPC分析結果	Mn	Mw
	1,248	2,583
GC分析結果	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
1,3-プロパンジオール	7.19%	1.23g
クロロホルム	92.05%	15.74g
四塩化炭素	0.58%	0.1g
その他	0.18%	0.03g

[0135] 例11

攪拌機、滴下ロートおよび留出ラインを備えた200mLのガラス製の反応器内に、ヘキサクロロアセトンの106.1g(0.401mol)、KFの7.8gを仕込んだ後、攪拌を行いながら、室温で1,6-ヘキサンジオール(49.6g(0.420mol))を30分間かけてゆっくりと滴下した。攪拌を行いながら1時間かけて120℃にゆっくりと昇温し、反応により生成するクロロホルムを留出ラインから留去させながら3時間反応した。ついで、温度を保ったまま減圧にして、さらに19時間反応を行った。反応終了後に、反応器

内より白色固体の63.1gを回収した。溶融状態になるまで加熱し、過により触媒等の沈殿物を除去した後、GPCによりポリスチレン標準の分子量を測定した。測定結果を表11に示す。また、留出ラインより97gの留出液を回収した。留出液をGCで分析した結果、表11に示す化合物が、表11に示す組成で生成していることを確認した。

[0136] [表11]

GPC分析結果	Mn	Mw
	1,422	3,024
GC分析結果	収量	
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
1,6-ヘキサンジオール	4.2%	4.1g
クロロホルム	94.6%	91.8g
四塩化炭素	0.3%	0.3g
その他	0.9%	0.8g

[0137] 例12

攪拌機、20℃の還流冷却器および留出ラインを備えた500mLのガラス製の反応

器に、ヘキサクロロアセトンの262g(0.99mol)、エタノールの91g(1.98mol)、KFの4gを仕込んだ後、撹拌を行いながら、徐々に温度を上昇し、内温70℃で10時間反応を行った。反応終了後に、反応器内に存在する反応粗液の355gを回収した(回収率:99.5%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表12に示す化合物が、表12に示す収量で生成していることを確認した。

表12の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースのジエチルカーボネートの収率は79%、クロロホルム収率は90%であった。

[0138] [表12]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
エタノール	2.6%	9.0g
クロロホルム	60.4%	212.1g
四塩化炭素	0.1%	0.4g
ジエチルカーボネート	26.2%	92g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	10.6%	37.3g
その他	0.1%	0.2g

[0139] 例13

例12と同様の反応器に、ヘキサクロロアセトンの262g(0.99mol)、*n*-オクタノールの257.4g(1.98mol)、KFの4gを仕込んだ後、攪拌を行いながら、徐々に温度を上昇し、内温120℃で反応を行った。反応により生成するクロロホルムを留出ラインから留去させながら、10時間反応を行った。反応終了後に、留出ラインから留去した留分および反応器内に存在する反応粗液を回収し、515.5gの回収粗液を得た(回

収率:98.5%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表13に示す化合物が、表13に示す収量で生成していることを確認した。

表13の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースのジオクチルカーボネートの収率は88%、クロロホルム収率は93%であった。

[0140] [表13]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
n-オクタノール	2.5%	13g
クロロホルム	43.2%	220.9g
四塩化炭素	0.1%	0.4g
ジオクチルカーボネート	48.8%	249.7g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17}$	5.2%	26.7g
その他	0.2%	0.8g

[0141] 例14

例12と同様の反応器に、ヘキサクロロアセトンの262g (0.99mol)、フェノールの186.1g (1.98mol)、KFの4gを仕込んだ後、攪拌を行いながら、徐々に温度を上昇し、内温130°Cで反応を行った。反応により生成するクロロホルムを留出ラインから留去させながら、30時間反応を行った。反応終了後に、留出ラインから留去した留分および反応器内に存在する反応粗液を回収し、450.5gの回収粗液を得た(回収率:99.6%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表14に示す化合物が、表14に示す収量で生成していることを確認した。

表14の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースのジフェニルカーボネートの収率は0.99%、クロロホルム収率は50%であった。

[0142] [表14]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
フェノール	21.0%	93.7g
クロロホルム	26.2%	117.2g
四塩化炭素	0.09%	0.4g
ジフェニルカーボネート	0.47%	2.1g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OC}_6\text{H}_5$	51.6%	230.3g
その他	0.64%	2.8g

[0143] 例15

例12と同様の反応器に、ヘキサクロロアセトンの262g(0.99mol)、エタノールの91g(1.98mol)、KFの2g、酸化セリウム(第一稀元素化学工業社製: $\text{CeO}/\text{Ce}_2\text{O}_3$)の2gを仕込んだ後、攪拌を行いながら、徐々に温度を上昇し、内温70°Cで10時間反応を行った。反応終了後に、反応器内に存在する反応粗液の355gを回収した(回収率:99.5%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表15に示す化合物が、表15に示す収量で生成していることを

確認した。

表15の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースのジエチルカーボネートの収率は99%、クロロホルム収率は99%であった。

[0144] [表15]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
エタノール	0%	0g
クロロホルム	67.0%	235.0g
四塩化炭素	0.05%	0.2g
ジエチルカーボネート	32.9%	115.6g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	0%	0g
その他	0.05%	0.2g

[0145] 例16

500mLの Hastelloy 製耐圧反応器に、ヘキサクロロアセトンの262g (0.99mol)、エタノールの91g (1.98mol)、KFの2g、ジルコニア (第一稀元素化学工業社製、 ZrO_2) の2gを仕込んだ後、撹拌を行いながら、徐々に温度を上昇し、内温140°Cで10時間反応を行った。反応終了後に、反応器内に存在する反応粗液の356gを回収した (回収率:99.7%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表16に示す化合物が、表16に示す収量で生成していることを確認した。

表16の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースのジエチルカーボネートの収率は99.4%、クロロホルム収率は99.5%であった。

[0146] [表16]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
エタノール	0%	0g
クロロホルム	66.9%	235.5g
四塩化炭素	0.05%	0.2g
ジエチルカーボネート	33.0%	116.1g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	0%	0g
その他	0.05%	0.2g

[0147] 例17

攪拌機、20℃の還流冷却器および留出ラインを備えた500mLのガラス製の反応器に、NaHの4gを仕込み、室温でエタノールの91g(1.98mol)を30分間かけてゆっくり滴下した。滴下終了後、ヘキサクロロアセトンの262g(0.99mol)を内温が50℃以上にならないように水浴で冷却しながら滴下した。滴下終了後に攪拌を行いながら、徐々に温度を上昇し、内温70℃で10時間反応を行った。反応終了後に、反応器内に存在する反応粗液の350gを回収した(回収率:98.0%)。回収粗液を真空

下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表17に示す化合物が、表17に示す収量で生成していることを確認した。

表17の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースのジエチルカーボネートの収率は0%、クロロホルム収率は46.6%であった。

[0148] [表17]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
エタノール	12.1%	40.7g
クロロホルム	32.9%	110.2g
四塩化炭素	0.06%	0.2g
ジエチルカーボネート	0%	0g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	53.1%	177.9g
その他	1.84%	6.2g

[0149] 例18

攪拌機、20℃の還流冷却器および留出ラインを備えた500mLのガラス製の反応器に、Naの4gを仕込み、室温でエタノールの91g(1.98mol)を30分間かけてゆっくり滴下した。滴下終了後、ヘキサクロロアセトンの262g(0.99mol)を内温が50℃以上にならないように水浴で冷却しながら滴下した。滴下終了後に攪拌を行いながら、徐々に温度を上昇し、内温70℃で10時間反応を行った。反応終了後に、反応器内に存在する反応粗液の353gを回収した(回収率:98.9%)。回収粗液を真空下に単蒸留することで回収した有機成分をGCにより分析した結果、表18に示す化合物が、表18に示す収量で生成していることを確認した。

表18の結果から、ヘキサクロロアセトンの転化率は100%、ヘキサクロロアセトンベースのジエチルカーボネートの収率は0%、クロロホルム収率は46.6%であった。

[0150] [表18]

化合物	GC組成(質量%)	収量
ヘキサクロロアセトン	0%	0g
エタノール	12.1%	40.7g
クロロホルム	32.9%	110.8g
四塩化炭素	0.06%	0.2g
ジエチルカーボネート	0%	0g
$\text{CCl}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$	52.7%	177.5g
その他	2.24%	7.3g

[0151] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2007年12月3日出願の日本特許出願2007-312655、2007年12月13日出願の日本特許出願2007-321773、および2008年8月13日出願の日本特許出願2008-208726に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0152] 本発明の製造方法で得られたジアルキルカーボネートおよびジアリールカーボネートは、種々の用途に適用でき、有機溶媒、樹脂原料、医薬原料等として有用である。また、ジアリールカーボネートは、耐熱性媒体としても有用である。

また、本発明の製造方法で得られた環状カーボネートは、種々の用途に適用可能な溶剤、電解液、レジスト剥離剤、アクリル繊維加工剤、ヒドロキシエチル化剤、医薬品原料、土壌硬化剤等として、工業的に極めて有用である。

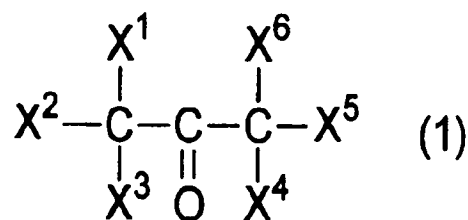
また、本発明の製造方法で得られたポリカーボネートは、末端に反応性のOH基を有するオリゴマーとして、高機能ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、エポキシ樹脂等の種々の高分子材料の原料、反応性希釈剤、反応性可塑剤等として有用である。

請求の範囲

- [1] 触媒の存在下に、下式(1)で表される化合物と、OH基を1個有する化合物またはOH基を2個以上有する化合物とを反応させてカーボネート結合を有する化合物を得る、カーボネート化合物の製造方法であって、

前記触媒がハロゲン塩であることを特徴とする、カーボネート化合物の製造方法。

[化1]



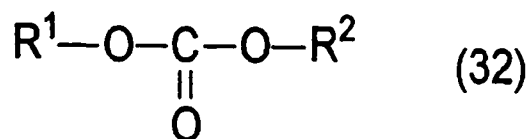
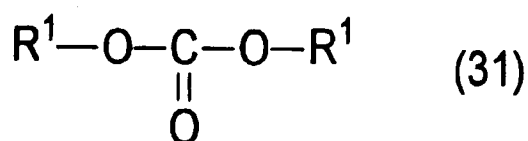
式中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ は、それぞれ水素原子またはハロゲン原子を表し、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子であり、 $\text{X}^4 \sim \text{X}^6$ は、それぞれ水素原子またはハロゲン原子を表し、 $\text{X}^4 \sim \text{X}^6$ のうち少なくとも1つはハロゲン原子である。

- [2] 前記ハロゲン塩が、アルカリ金属のハロゲン塩、アルカリ土類金属のハロゲン塩、アンモニウムハロゲン塩、第4級アンモニウムハロゲン塩、およびハロゲン塩構造を有するイオン交換樹脂からなる群から選ばれる1種以上である、請求項1に記載のカーボネート化合物の製造方法。
- [3] 前記ハロゲン塩が、アルカリ金属のフッ化物である、請求項1または2に記載のカーボネート化合物の製造方法。
- [4] 前記ハロゲン塩が、第4級アンモニウムブロミドである、請求項1または2に記載のカーボネート化合物の製造方法。
- [5] 前記反応を前記触媒および助触媒の存在下に行い、前記助触媒が固体酸触媒である、請求項1～4のいずれかに記載のカーボネート化合物の製造方法。
- [6] 前記固体酸触媒が、強酸点を有する金属酸化物、ヘテロポリ酸、および陽イオン交換樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項5に記載のカーボネート化合物の製造方法。
- [7] 前記強酸点を有する金属酸化物が、酸化セリウム($\text{CeO}_2 / \text{Ce}_2\text{O}_3$)、シリカアルミ

ナ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、 γ -アルミナ(Al_2O_3)、シリカマグネシア($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$)、ジルコニア(ZrO_2)、シリカジルコニア($\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2$)、 $\text{ZnO} \cdot \text{ZrO}_2$ 、および $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項6に記載のカーボネート化合物の製造方法。

- [8] 前記カーボネート結合を有する化合物が、下式(31)で表わされる化合物または下式(32)で表わされる化合物である、請求項1～7のいずれかに記載のカーボネート化合物の製造方法。

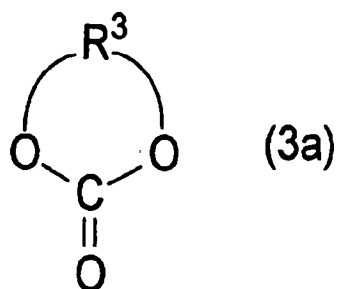
[化2]



式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ1価の脂肪族炭化水素基または1価の芳香族炭化水素基を表す、但し R^1 および R^2 は同一の基ではない。

- [9] 前記カーボネート結合を有する化合物が、下式(3a)で表わされる環状カーボネート化合物である、請求項1～7のいずれかに記載のカーボネート化合物の製造方法。

[化3]

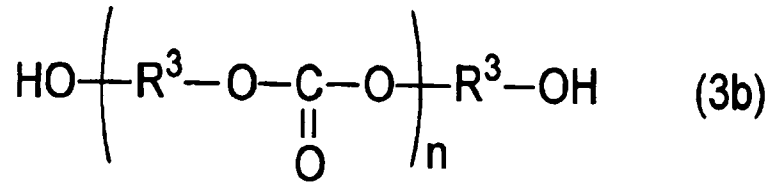


式中、 R^3 は、2価の脂肪族炭化水素基または2価の芳香族炭化水素基を表す。

- [10] 前記カーボネート結合を有する化合物が、下式(3b)で表わされる線状カーボネー

ト化合物である、請求項1～7のいずれかに記載のカーボネート化合物の製造方法。

[化4]



式中、 R^3 は、2価の脂肪族炭化水素基または2価の芳香族炭化水素基を表す。

[11] 前記OH基を1個有する化合物が、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、3-オキサー-*n*-ブタノールおよびフェノールからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～8のいずれかに記載のカーボネート化合物の製造方法。

[12] 前記OH基を2個以上有する化合物が、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-オキサー-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオールおよび1, 4-ブタンジオールからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～7、9、10のいずれかに記載のカーボネート化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/071903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C68/00(2006.01)i, C07C69/96(2006.01)i, C07D317/36(2006.01)i,
C07D317/38(2006.01)i, C07D319/06(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)

C07C68/00, C07C69/96, C07D317/36, C07D317/38, C07D319/06, 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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CASREACT (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	RU 2309935 C1 (KAUSTIK STOCK CO., RU), 10 November, 2007 (10.11.07), Claims (Family: none)	1-2, 4, 8-12 3, 5-7
Y A	US 4353831 A (The Dow Chemical Co.), 12 October, 1982 (12.10.82), Claims (Family: none)	1-2, 4, 8-12 3, 5-7
Y A	US 5091543 A (Arco Chemical Technology, Inc.), 25 February, 1992 (25.02.92), (Family: none)	1-2, 4, 8-12 3, 5-7

☐ 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
20 January, 2009 (20.01.09)

Date of mailing of the international search report
03 February, 2009 (03.02.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C68/00(2006.01)i, C07C69/96(2006.01)i, C07D317/36(2006.01)i, C07D317/38(2006.01)i, C07D319/06(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（I P C）） Int.Cl. C07C68/00, C07C69/96, C07D317/36, C07D317/38, C07D319/06, 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 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 0 9 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 9 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 9 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） CASREACT (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 請求の範囲の番号	
Y A	RU 2309935 C1 (KAUSTIK STOCK CO, RU) 2007.11.10, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-2, 4, 8-12 3, 5-7	
Y A	US 4353831 A (The Dow Chemical Company) 1982.10.12, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-2, 4, 8-12 3, 5-7	
Y A	US 5091543 A (Arco Chemical Technology, Inc.) 1992.02.25, （ファミリーなし）	1-2, 4, 8-12 3, 5-7	
☐ 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 2 0 . 0 1 . 2 0 0 9		国際調査報告の発送日 0 3 . 0 2 . 2 0 0 9	
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） 神野 将志 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3	4 H 3 3 4 5