

(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
2020年3月19日(19.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/054568 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 17/358 (2006.01) B01J 31/30 (2006.01)
C07C 21/09 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)

〒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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/034945

(22) 国際出願日: 2019年9月5日(05.09.2019)

(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 2018-168547 2018年9月10日(10.09.2018) JP

(71) 出願人: 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: 岩崎 文彦 (IWASAKI Fumihiko); 〒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). 関岡 直樹 (SEKIOKA Naoki); 〒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). 上條 正直 (KAMIJO Masanao);

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING 3,4-DICHLORO-1-BUTENE

(54) 発明の名称: 3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a safe and economical method for producing 3,4-dichloro-1-butene by achieving an isomerization reaction of 1,4-dichloro-2-butene at low temperature in a small amount of time. The present invention pertains to a method for producing 3,4-dichloro-1-butene by an isomerization reaction of 1,4-dichloro-2-butene in the presence of trialkylamine, a monovalent copper halide, and at least one compound selected from among an ether compound represented by general formula R_1-O-R_2 (R_1 and R_2 each independently represent a C1-5 alkyl group, a C3-6 cyclic alkyl group, a C2-5 alkoxyalkyl group, or a C1-5 hydroxyalkyl group) and an ester compound represented by general formula $R_3-COO-R_4$ (R_3 and R_4 each independently represent a C1-4 alkyl group), wherein the total addition amount of the at least one compound selected from among the ether compound and the ester compound is 0.2-0.9 mol with respect to 1 mol of the monovalent copper halide.

(57) 要約: 本発明は、低温かつ短時間で1, 4-ジクロロ-2-ブテンの異性化反応を達成し、安全で経済的な3, 4-ジクロロ-1-ブテンの生産方法を提供することを課題とする。本発明は、1, 4-ジクロロ-2-ブテンを、一般式 R_1-O-R_2 で表されるエーテル化合物 (R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、炭素数1~5のアルキル基、炭素数3~6の環状アルキル基、炭素数2~5のアルコキシアルキル基、または炭素数1~5のヒドロキシアルキル基を示す。) および一般式 $R_3-COO-R_4$ で表されるエステル化合物 (R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基を示す) の中から選ばれる少なくとも1つの化合物、トリアルキルアミン、ならびに1価のハロゲン化銅の存在下で異性化反応させて3, 4-ジクロロ-1-ブテンを製造する方法であって、前記エーテル化合物および前記エステル化合物の中から選ばれる少なくとも1つの化合物の合計添加量が、前記1価のハロゲン化銅1molに対し、0.2mol以上0.9mol以下である、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法である。

(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, ST, 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：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 3，4－ジクロロ－1－ブテンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は3，4－ジクロロ－1－ブテンの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 3，4－ジクロロ－1－ブテンは、ポリクロロプレングムの合成に用いられるモノマー（以下、クロロprenモノマーと称することもある）である2－クロロ－1，3－ブタジエンの合成に必要な化合物である。3，4－ジクロロ－1－ブテンは、一般に1，3－ブタジエンの塩素化によって製造される。1，3－ブタジエンの塩素化によって、一般に65質量%の1，4－ジクロロ－2－ブテン及び35質量%の3，4－ジクロロ－1－ブテンの混合物が得られる。クロロprenモノマーの合成に適しているのは3，4－ジクロロ－1－ブテンのみである。したがって、1，3－ブタジエンの塩素化によって生成された65質量%の1，4－ジクロロ－2－ブテンはクロロprenモノマーの合成に使用することができない。これでは非経済的であるので、1，4－ジクロロ－2－ブテンの有効利用が望まれる。

[0003] 1，4－ジクロロ－2－ブテンをクロロprenモノマーの合成に使用するには、1，4－ジクロロ－2－ブテンは3，4－ジクロロ－1－ブテンへと異性化されなければならない。1，4－ジクロロ－2－ブテンを3，4－ジクロロ－1－ブテンに異性化する方法としては、高温で1，4－ジクロロ－2－ブテンに銅塩とアミンを加える方法が報告されている。例えば、特許文献1には、塩化銅（Ⅰ）と芳香族アミンを触媒として用いる3，4－ジクロロ－1－ブテン異性化反応が記載されている。また、特許文献2には、異性化反応に対する添加剤の効果が記載されており、3，4－ジクロロ－1－ブテン異性化反応において、ジオール化合物を添加することで反応速度が増加することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-316054号公報

特許文献2：特公昭53-017566号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に開示の反応は105℃という高温で行われており、かつ反応時間が長時間におよぶので、生産性が低く、経済的でないという課題があった。

特許文献2に開示されている方法も、120℃で反応が行われており、生産性が低く、経済性に課題が残るものとなっている。

そこで、本発明は、低温で1,4-ジクロロ-2-ブテンの異性化反応が可能であり、安全で経済的な3,4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法を提供する事を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するため、本発明者は、トリアルキルアミンと1価のハロゲン化銅の混合物にエーテル等を添加剤として加えたものを触媒として用いることで、より低温で1,4-ジクロロ-2-ブテンの異性化反応を行うことができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 本発明の要旨は以下の通りである。

[1] 1,4-ジクロロ-2-ブテンを、

一般式 R_1-O-R_2 で表されるエーテル化合物（ R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数3～6の環状アルキル基、炭素数2～5のアルコキシアルキル基、または炭素数1～5のヒドロキシアルキル基を示す。）および一般式 $R_3-COO-R_4$ で表されるエステル化合物（ R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を示す）の中から選ばれる少なくとも1つの化合物、トリアルキルアミン、ならびに1価のハロゲン化銅の存在下で異性化反応させて3,4-ジクロロ-1-ブテンを製

造する方法であって、

前記エーテル化合物および前記エステル化合物の中から選ばれる少なくとも1つの化合物の合計の添加量が、前記1価のハロゲン化銅1molに対し、0.2mol以上0.9mol以下である、

3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[2] 前記エーテル化合物およびエステル化合物の中から選ばれる少なくとも1つの化合物が、シクロペンチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジノルマルブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、および酢酸ノルマルプロピルの中から選ばれる少なくとも1つである、前記[1]に記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[3] 前記トリアルキルアミンがトリエチルアミンである、前記[1]または[2]に記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[4] 前記1価のハロゲン化銅が塩化銅(I)である、前記[1]～[3]のいずれかに記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[5] 異性化反応を空気下で行う、前記[1]～[4]のいずれかに記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[6] 異性化反応の反応温度が80℃以上100℃以下である、前記[5]に記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[7] 異性化反応の反応時間が10分以上120分以下である、前記[6]に記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[8] 前記トリアルキルアミンの添加量が、1, 4-ジクロロ-2-ブテン1molに対し、10～25mmolの範囲である、前記[1]～[7]のいずれかに記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[9] 前記1価のハロゲン化銅の添加量が、1, 4-ジクロロ-2-ブテン1molに対し、12～30mmolの範囲である、前記[1]～[8]のいずれかに記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[10] 前記エーテル化合物およびエステル化合物の中から選ばれる少な

くとも1つの化合物の合計の添加量が、1, 4-ジクロロ-2-ブテン 1 mmol に対し、5～20 mmol の範囲である、前記[1]～[9]のいずれかに記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明は、従来の反応より低温で1, 4-ジクロロ-2-ブテンの異性化方法を行うことが可能であり、安全かつ経済的にクロロブレンモノマーを生産することができる。また、本発明における反応は空気の下でも行うことが可能であり、従来の窒素雰囲気下での反応と比較して反応設備の制限を少なくすることが可能であり、より経済的である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明を具体的に説明する。

本発明の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法は、

(A) 1, 4-ジクロロ-2-ブテンを、

(B) 一般式 R_1-O-R_2 で表されるエーテル化合物(R_1 ならびに R_2 は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数3～6の環状アルキル基、炭素数2～5のアルコキシアルキル基、または炭素数1～5のヒドロキシアルキル基を示す。)および一般式 $R_3-COO-R_4$ で表されるエステル化合物(R_3 ならびに R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を示す)の中から選ばれる少なくとも1つの化合物、(C) トリアルキルアミン、ならびに(D) 1価のハロゲン化銅の存在下で異性化反応させる。

本発明の製造方法において、前記(B)成分、(C)成分および(D)成分は触媒として機能する。

[0010] <(A) 1, 4-ジクロロ-2-ブテン>

本発明の製造方法における1, 4-ジクロロ-2-ブテンには、シス-1, 4-ジクロロ-2-ブテンおよびトランス-1, 4-ジクロロ-2-ブテンの両方が含まれる。本発明の製造方法における1, 4-ジクロロ-2-ブテンは、シス-1, 4-ジクロロ-2-ブテンのみであってもよく、トランス-1, 4-ジクロロ-2-ブテンのみであってもよく、シス-1, 4-ジ

クロロ-2-ブテンおよびトランス-1, 4-ジクロロ-2-ブテンの混合物であってもよい。

[0011] 本発明の製造方法において、1, 4-ジクロロ-2-ブテンは異性化反応を受ける化合物である。その一方、1, 4-ジクロロ-2-ブテンは触媒である前記(B)成分、(C)成分および(D)成分の溶媒としても機能し得る。つまり、本発明の製造方法においては、1, 4-ジクロロ-2-ブテンに前記(B)成分、(C)成分および(D)成分を溶解して1, 4-ジクロロ-2-ブテンは異性化反応を行うことができ、他の溶媒を用いなくてもよいという利点がある。

[0012] また、前記異性化反応には、1, 4-ジクロロ-2-ブテンの他に3, 4-ジクロロ-1-ブテン等が混在していてもよい。前述のとおり、3, 4-ジクロロ-1-ブテンは、一般に1, 3-ブタジエンの塩素化によって製造され、この塩素化反応により、一般に65質量%の1, 4-ジクロロ-2-ブテン及び35質量%の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの混合物が得られる。本発明における異性化反応は、1, 4-ジクロロ-2-ブテンの他に3, 4-ジクロロ-1-ブテンが含有していてもよいので、1, 3-ブタジエンの塩素化によって製造された1, 4-ジクロロ-2-ブテン及び3, 4-ジクロロ-1-ブテンの混合物をそのまま本発明の製造方法に使用することができる。このように、本発明の製造方法は、余分な精製処理を施す必要がない点で経済的である。

[0013] 前記異性化反応は、1, 4-ジクロロ-2-ブテンと3, 4-ジクロロ-1-ブテンとの化学平衡が成立するので、1, 4-ジクロロ-2-ブテンと共に3, 4-ジクロロ-1-ブテンを用いる場合、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの濃度が高すぎると好ましくない。本発明の製造方法において、1, 4-ジクロロ-2-ブテンと共に3, 4-ジクロロ-1-ブテンを用いる場合、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの比率は、1, 4-ジクロロ-2-ブテンおよび3, 4-ジクロロ-1-ブテンの合計に対し、通常15モル%以下、好ましくは10%以下である。

[0014] < (B) エーテル化合物およびエステル化合物の中から選ばれる少なくとも1つの化合物>

本発明の製造方法では、従来触媒成分として用いられているトリアルキルアミンおよび1価のハロゲン化銅に、添加剤としてエーテル化合物および／またはエステル化合物を添加した触媒を使用する。エーテル化合物、エステル化合物は数種を併用してもよい。

[0015] 前記エーテル化合物は、一般式 R_1-O-R_2 (R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、炭素数3～6の環状アルキル基、炭素数2～5のアルコキシアルキル基または炭素数1～5のヒドロキシアルキル基を示す) で表される。 R_1 および R_2 は相互に同じ基であっても、異なる基であってもよい。

[0016] 前記炭素数1～5のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられ、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基などが好ましい。

[0017] 前記炭素数3～6の環状アルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられ、シクロペンチル基、シクロブチル基などが好ましい。

[0018] 前記炭素数2～5のアルコキシアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基が挙げられ、メトキシエチル基、エトキシエチル基などが好ましい。

[0019] R_1 および R_2 の一方または双方がアルコキシアルキル基である場合、前記エーテル化合物は、1分子中にエーテル結合を2つ以上有する。

前記炭素数1～5のヒドロキシアルキル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基が挙げられ、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基が好ましい。

[0020] 前記エーテル化合物としては、例えば、シクロペンチルメチルエーテル、

ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジノルマルブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどが好ましい。

[0021] 前記エステル化合物は、一般式 $R_3-COO-R_4$ (R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を示す) で表される。 R_3 および R_4 は相互に同じ基であっても、異なる基であってもよい。

[0022] 前記炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基が好ましい。

前記エステル化合物としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ノルマルプロピルなどが好ましい。

[0023] (B) エーテル化合物およびエステル化合物の中から選ばれる少なくとも1つの化合物は、シクロペンチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジノルマルブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、および酢酸ノルマルプロピルの中から選ばれる少なくとも1つあることが好ましい。

[0024] (B) 成分の添加量は、1, 4-ジクロロ-2-ブテン1mmolに対して、好ましくは5mmol以上、より好ましくは6mmol以上、更に好ましくは8mmol以上である。(B) 成分の添加量は、1, 4-ジクロロ-2-ブテン1mmolに対して、好ましくは20mmol以下、より好ましくは17mmol以下、更に好ましくは15mmol以下である。なお(B)成分として複数種の化合物を使用する場合、前記添加量はそれらの化合物の合計量を意味する。以下の添加量に関する記述においても同様である。

[0025] <(C) トリアルキルアミン>

(C) トリアルキルアミンのアルキル基は、例えば、炭素数1～5のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基が挙げられる。トリアルキルアミンに含まれる3つのアルキル基は、相互に同じでも、異なってもよい。

[0026] (C) トリアルキルアミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミ

ン、トリプロピルアミン、N,N-ジメチルエチルアミン、N,N-ジエチルメチルアミン等を挙げることができ、好ましくはトリエチルアミンである。

[0027] (C) トリアルキルアミンの添加量は、1, 4-ジクロロ-2-ブテン 1 mmol に対して、好ましくは 10 mmol 以上、より好ましくは 12 mmol 以上、更に好ましくは 15 mmol 以上である。(C) トリアルキルアミンの添加量は、1, 4-ジクロロ-2-ブテン 1 mmol に対して、好ましくは 25 mmol 以下、より好ましくは 22 mmol 以下、更に好ましくは 20 mmol 以下である。

[0028] <(D) 1 価のハロゲン化銅>

(D) 1 価のハロゲン化銅としては、塩化銅 (I)、臭化銅 (I)、ヨウ化銅 (I) 等が挙げられ、好ましくは塩化銅 (I) である。

(C) トリアルキルアミンの (D) 1 価のハロゲン化銅に対するモル比としては、(D) 1 価のハロゲン化銅 1 mmol に対し、(C) トリアルキルアミンが好ましくは 0.72 mmol 以上、より好ましくは 0.75 mmol 以上、更に好ましくは 0.80 mmol 以上である。(C) トリアルキルアミンの

(D) 1 価のハロゲン化銅に対するモル比としては、(D) 1 価のハロゲン化銅 mmol に対し、(C) トリアルキルアミンが好ましくは 0.95 mmol 以下、より好ましくは 0.90 mmol 以下、更に好ましくは 0.85 mmol 以下である。

[0029] 前記 (B) 成分の合計の添加量の (D) 1 価のハロゲン化銅に対するモル比としては、(D) 1 価のハロゲン化銅 1 mmol に対し、(B) 成分が好ましくは 0.2 mmol 以上、より好ましくは 0.4 mmol 以上、更に好ましくは 0.5 mmol 以上である。前記 (B) 成分の合計の添加量の (D) 1 価のハロゲン化銅に対するモル比としては、(D) 1 価のハロゲン化銅 1 mmol に対し、(B) 成分が好ましくは 0.9 mmol 以下、より好ましくは 0.8 mmol 以下、更に好ましくは 0.7 mmol 以下である。前記 (B) 成分の合計の添加量は、(D) 成分 1 mmol に対して 0.2 mmol 以上 0.9 mmol 以下であると、前記異性化反応を効率よく進行させることができ、3, 4

ージクロロー１－ブテンの収率が高くなる。

[0030] (D) 1 価のハロゲン化銅の添加量は、1, 4－ジクロロ－2－ブテン 1 mmol に対して、好ましくは 12 mmol 以上、より好ましくは 15 mmol 以上、更に好ましくは 18 mmol 以上である。(D) 1 価のハロゲン化銅の添加量は、1, 4－ジクロロ－2－ブテン 1 mmol に対して、好ましくは 30 mmol 以下、より好ましくは 27 mmol 以下、更に好ましくは 24 mmol 以下である。

[0031] <異性化反応>

本発明の製造方法は、反応系内に (B) エーテル化合物およびエステル化合物の中から選ばれる少なくとも 1 つの化合物、(C) トリアルキルアミン、ならびに (D) 1 価のハロゲン化銅を触媒として含むことによって、(A) 1, 4－ジクロロ－2－ブテンを 3, 4－ジクロロ－1－ブテンに効率的に異性化する。

[0032] 前記異性化反応における反応温度は、反応条件にもよるが、好ましくは 60℃以上、より好ましくは 80℃以上、更に好ましくは 85℃以上である。前記異性化反応における反応温度は、好ましくは 110℃以下、より好ましくは 100℃以下、更に好ましくは 95℃以下である。反応温度が前記条件を満たすと、異性化反応が効率的に進行し、経済的にも有利である。

[0033] 前記異性化反応における反応時間は、上記所定の反応温度に達した時点から反応が平衡に達した時点までの時間とする。反応時間は、好ましくは 5 分以上、より好ましくは 10 分以上、更に好ましくは 20 分以上である。前記異性化反応における反応時間は、好ましくは 150 分以下、より好ましくは 120 分以下、更に好ましくは 60 分以下である。

[0034] 反応が平衡に達した時点は、10 分間隔で反応液をサンプリングして 3, 4－ジクロロ－1－ブテン濃度を測定し、3, 4－ジクロロ－1－ブテン濃度 (%) の変化が、10 分前および 20 分前の 3, 4－ジクロロ－1－ブテン濃度 (%) の 1 ポイント以内であった時点とする。

[0035] 前記異性化反応における反応雰囲気は、空気雰囲気下、ないし窒素ガス等

の不活性ガス雰囲気下において行うことができる。ただし、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下での反応は、特殊な反応設備が必要となり、経済性の点で不利となる。このため、前記異性化反応は空気雰囲気下で行うことが好ましい。

[0036] 本発明の製造方法においては、経済性の観点から、前記異性化反応は、一般的に、空気雰囲気下においては110℃以下で行われることが好ましく、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下においては80℃以下で行われることが好ましい。

[0037] 前記異性化反応は、反応に影響を与えない溶剤を20質量%以下添加して行うことも可能である。反応に影響を与えない溶剤としては、アルカン、シクロアルカンなどの炭化水素系溶剤が挙げられる。前記異性化反応は、無溶剤条件にて行うことが望ましい。

実施例

[0038] 以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

実施例および比較例では以下の材料を使用した。

[ジクロロブテン]

3, 4-ジクロロ-1-ブテン：東京化成工業株式会社製

1, 4-ジクロロ-2-ブテン：東京化成工業株式会社製

ジクロロブテン混合物（1, 4-ジクロロ-2-ブテン90質量%、3, 4-ジクロロ-1-ブテン10質量%）：

[触媒成分]

（1価のハロゲン化銅）

塩化銅（I）：川口薬品株式会社製

（トリアルキルアミン）

トリエチルアミン：株式会社ダイセル製

（添加剤）

エステル化合物

酢酸ノルマルプロピル： 昭和電工株式会社製

エーテル化合物

シクロペンチルメチルエーテル： 日本ゼオン株式会社製

ジエチレングリコールモノメチルエーテル： 東邦化学工業株式会社製

ジノルマルブチルエーテル： 関東化学株式会社製

ジエチレングリコールジエチルエーテル： 関東化学株式会社製

その他の添加剤

アニソール： 関東化学株式会社製

シクロヘキサノン： 国産化学株式会社製、等級 E P

[分析用溶剤]

アセトニトリル： 関東化学株式会社製、高速液体クロマトグラフィー用グレード

シクロヘキサン： 関東化学株式会社製、高速液体クロマトグラフィー用グレード

[0039] 異性化反応の実施

(実施例 1)

還流冷却器、内部温度計のついた四つ口フラスコに、45℃のジクロロブテン混合物 9.2 g に、トリエチルアミン 0.37 g および、塩化銅 (I) 0.44 g、シクロペンチルメチルエーテル 0.30 g を添加し、混合した。ジクロロブテン混合物は 90 質量%の 1,4-ジクロロ-2-ブテンを含有する。

[0040] ここに 20 g のジクロロブテン混合物を混合した。この混合液を、空気雰囲気下、マグネティックスターラー（東京理化器械株式会社製）を用いて 400 rpm で攪拌しながら昇温を開始した。反応液温度を 90℃となった点を反応開始時間とした。

[0041] 反応開始時から 10 分ごとに反応液を採取し、アセトニトリルもしくはシクロヘキサンまたはその混合物で希釈し、氷浴で 10℃に冷却した。冷却終了後、その希釈液をガスクロマトグラフィー（株式会社島津製作所製 GC

ー2030、カラム：フロンティア・ラボ株式会社製、Ultra ALL
OY EX Capillary Column) にて分析し、3, 4-ジ
クロロ-1-ブテン、シス-1, 4-ジクロロ-2-ブテン、トランス-1
, 4-ジクロロ-2-ブテンのガスクロマトグラフィーの面積比から、反応
液の3, 4-ジクロロ-1-ブテン比率を求めた。結果を表1に示す。

[0042]

[表1]

	ジクロロブテン混合物	3,4-ジクロロ1-ブテン	1,4-ジクロロ2-ブテン	添加剤成分	(C)成分 トリエチル アミン	(D)成分 塩化銅(Ⅱ)	反応温度	反応時間	雰囲気	添加剤成分/ (D)成分(モル比)	添加剤成分/ クロロエチン系 分 (モル比)	(C)成分/1,4-ジ クロロエチン系 分(モル比)	(D)成分/1,4-ジ クロロエチン系 分(モル比)	開始時の1,4-ジ クロロエチン 比率(mol%)	終了時の3,4-ジク ロロエチン 比率(mol%)
実施例1	29.2 g	2.9 g	26.3 g	シクロペンチルメチルエーテル	0.37 g	0.44 g	90℃	50分	空気	0.67	1.4E-02	1.7E-02	2.1E-02	11.0	20.8
実施例2	29.2 g	2.9 g	26.3 g	シクロペンチルメチルエーテル	0.37 g	0.44 g	80℃	50分	窒素	0.67	1.4E-02	1.7E-02	2.1E-02	11.0	21.3
実施例3	29.2 g	2.9 g	26.3 g	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	0.37 g	0.44 g	90℃	50分	空気	0.56	1.2E-02	1.7E-02	2.1E-02	11.0	21.3
実施例4	29.2 g	2.9 g	26.3 g	ジエチレングリコールモノメチルエーテル	0.37 g	0.44 g	80℃	50分	窒素	0.56	1.2E-02	1.7E-02	2.1E-02	11.0	21.4
実施例5	29.2 g	2.9 g	26.3 g	酢酸ノルマルプロピル	0.37 g	0.44 g	90℃	50分	空気	0.66	1.4E-02	1.7E-02	2.1E-02	11.0	20.4
実施例6	29.2 g	2.9 g	26.3 g	酢酸ノルマルプロピル	0.37 g	0.44 g	80℃	50分	窒素	0.66	1.4E-02	1.7E-02	2.1E-02	11.0	18.5
実施例7	29.2 g	2.9 g	26.3 g	ジノルマルブチルエーテル	0.37 g	0.44 g	80℃	50分	窒素	0.52	1.1E-02	1.7E-02	2.1E-02	11.0	21.5
実施例8	29.2 g	2.9 g	26.3 g	ジエチレングリコールジエチルエーテル	0.37 g	0.44 g	80℃	50分	窒素	0.42	8.8E-03	1.7E-02	2.1E-02	11.0	19.6
比較例1	29.2 g	2.9 g	26.3 g	なし	0.37 g	0.44 g	90℃	50分	窒素	0	0	1.7E-02	2.1E-02	11.0	20.6
比較例2	29.2 g	2.9 g	26.3 g	なし	0.37 g	0.44 g	90℃	50分	空気	0	0	1.7E-02	2.1E-02	11.0	15.1
比較例3	29.2 g	2.9 g	26.3 g	なし	0.37 g	0.44 g	80℃	50分	窒素	0	0	1.7E-02	2.1E-02	11.0	13.1
比較例4	29.2 g	2.9 g	26.3 g	シクロヘキサノン	0.37 g	0.44 g	90℃	50分	空気	0.69	1.5E-02	1.7E-02	2.1E-02	11.0	14.3
比較例5	29.2 g	2.9 g	26.3 g	アニソール	0.37 g	0.44 g	80℃	50分	窒素	0.62	1.3E-02	1.7E-02	2.1E-02	11.0	16.8
比較例6	29.2 g	2.9 g	26.3 g	シクロペンチルメチルエーテル	0.45 g	0.44 g	80℃	50分	窒素	1.01	2.1E-02	1.7E-02	2.1E-02	11.0	12.2
比較例7	29.2 g	2.9 g	26.3 g	シクロペンチルメチルエーテル	0.90 g	0.44 g	80℃	50分	窒素	2.02	4.3E-02	1.7E-02	2.1E-02	11.0	13.4

[0043] (実施例 2～8、比較例 1～7)

表 1 に記載された原料、配合量および反応条件を採用したこと以外は、実施例 1 と同様に反応を行い、3, 4-ジクロロ-1-ブテン比率を求めた。結果を表 1 に示す。

実施例 1～8 では、いずれも反応温度 90℃で窒素雰囲気下、または反応温度 80℃で窒素雰囲気下の反応で、18.5 mol %以上の高い 3, 4-ジクロロ-1-ブテン比率が得られた。

[0044] 比較例 1～3 は、(B) 成分およびその他の添加剤を含有しない触媒を使用している。

比較例 1 においては、実施例と匹敵する程度の 3, 4-ジクロロ-1-ブテン比率が得られているが、反応温度 90℃で窒素雰囲気下における反応により得られた比率である。前述のとおり、反応温度 90℃で窒素雰囲気下における異性化反応は経済性の点で好ましくない。

[0045] 比較例 2 は、比較例 1 と比較すると、窒素雰囲気下ではなく空気雰囲気下で反応を行っており、比較例 3 は、比較例 1 と比較すると、反応温度を 10℃下げて反応を行っている。比較例 2 および 3 は、それぞれ実施例 1、2 と比較して、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの比率が小さくなっており、反応が十分に進行していないことが確認された。触媒に (B) 成分が含有されない場合、90℃の反応温度で窒素雰囲気下において反応を行うことが、異性化反応において高い 3, 4-ジクロロ-1-ブテン比率を得るための必要条件であることがわかる。

[0046] 比較例 4、比較例 5 はそれぞれ、添加剤としてケトン、芳香族エーテルを含有し、(B) 成分を含有しない触媒を使用している。比較例 4、比較例 5 では、実施例 1～8 の結果と比較して、3, 4-ジクロロ-1-ブテンの比率が低い。本発明の異性化反応においては、芳香環を有しないエーテルまたはエステルを添加した触媒混合物を使用することで、高い 3, 4-ジクロロ-1-ブテンの比率を得ることができるとわかる。

[0047] 比較例 6、比較例 7 では、シクロペンチルメチルエーテルの添加量を変化

させ、異性化反応を行った。塩化銅（Ⅰ）：シクロペンチルメチルエーテルの比率を1：1.0または1：2.0とすることで、シクロペンチルメチルエーテルを適量加えた場合（例えば、塩化銅（Ⅰ）：シクロペンチルメチルエーテルの比率を1：0.67とした実施例2）と比較して3,4-ジクロロ-1-ブテンの比率は7～8mol%減少し、シクロペンチルメチルエーテルを加えない場合と変わらない結果が得られた。

請求の範囲

[請求項1]

1, 4-ジクロロ-2-ブテンを、
一般式 R_1-O-R_2 で表されるエーテル化合物 (R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、炭素数 1～5 のアルキル基、炭素数 3～6 の環状アルキル基、炭素数 2～5 のアルコキシアルキル基、または炭素数 1～5 のヒドロキシアルキル基を示す。) および一般式 $R_3-COO-R_4$ で表されるエステル化合物 (R_3 および R_4 は、それぞれ独立に、炭素数 1～4 のアルキル基を示す) の中から選ばれる少なくとも 1 つの化合物、トリアルキルアミン、ならびに 1 価のハロゲン化銅の存在下で異性化反応させて 3, 4-ジクロロ-1-ブテンを製造する方法であって、

前記エーテル化合物および前記エステル化合物の中から選ばれる少なくとも 1 つの化合物の合計の添加量が、前記 1 価のハロゲン化銅 1 mol に対し、0.2 mol 以上 0.9 mol 以下である、

3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[請求項2]

前記エーテル化合物およびエステル化合物の中から選ばれる少なくとも 1 つの化合物が、シクロペンチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジノルマルブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、および酢酸ノルマルプロピルの中から選ばれる少なくとも 1 つである、請求項 1 に記載の 3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[請求項3]

前記トリアルキルアミンがトリエチルアミンである、請求項 1 または請求項 2 に記載の 3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[請求項4]

前記 1 価のハロゲン化銅が塩化銅 (I) である、請求項 1～3 のいずれかに記載の 3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[請求項5]

異性化反応を空気下で行う、請求項 1～4 のいずれかに記載の 3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[請求項6]

異性化反応の反応温度が 80℃ 以上 100℃ 以下である、請求項 5

に記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[請求項7] 異性化反応の反応時間が10分以上120分以下である、請求項6に記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[請求項8] 前記トリアルキルアミンの添加量が、1, 4-ジクロロ-2-ブテン 1 mol に対し、10～25 mmol の範囲である、請求項1～7のいずれかに記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[請求項9] 前記1価のハロゲン化銅の添加量が、1, 4-ジクロロ-2-ブテン 1 mol に対し、12～30 mmol の範囲である、請求項1～8のいずれかに記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

[請求項10] 前記エーテル化合物およびエステル化合物の中から選ばれる少なくとも1つの化合物の合計の添加量が、1, 4-ジクロロ-2-ブテン 1 mol に対し、5～20 mmol の範囲である、請求項1～9のいずれかに記載の3, 4-ジクロロ-1-ブテンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C07C17/358 (2006.01) i, C07C21/09 (2006.01) i, B01J31/30 (2006.01) n,
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)

Int.Cl. C07C17/00-17/42, 21/00-21/22, B01J31/00-31/40, C07B61/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 48-42853 B1 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 24 December 1973, claims, examples & BE 740025 A & CA 925881 A & DE 1950971 A1 & FR 2020235 A1 & GB 1253746 A & NL 6915282 A & US 3927130 A, claims, examples	1-10



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

"I" 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
07 November 2019 (07.11.2019)

Date of mailing of the international search report
19 November 2019 (19.11.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/034945

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 47-11560 A (BP CHEMICALS LIMITED) 08 June 1972, claims, examples & BE 776053 A & DE 2159012 A1 & FR 2116485 A3 & GB 1315980 A, claims, examples & IT 941941 B & NL 7116198 A	1-10
A	JP 54-52014 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 24 April 1979, claims, examples & DE 2842610 A1 & FR 2404613 A1 & GB 2004880 A & IT 1099667 B & US 4237074 A & US 4461920 A, claims, examples	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C07C17/358(2006.01)i, C07C21/09(2006.01)i, B01J31/30(2006.01)n, 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. C07C17/00-17/42, 21/00-21/22, B01J31/00-31/40, 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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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), CASREACT (STN), 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
A	JP 48-42853 B1 (電気化学工業株式会社) 1973.12.14, 特許請求の範囲, 実施例 & BE 740025 A & CA 925881 A & DE 1950971 A1 & FR 2020235 A1 & GB 1253746 A & NL 6915282 A & US 3927130 A, Claims, Examples	1-10

☑ 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

07.11.2019

国際調査報告の発送日

19.11.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
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)

山本 昌広

4H

9280

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 47-11560 A (ビーピー、ケミカルズ、リミテッド) 1972.06.08, 特許請求の範囲, 実施例 & BE 776053 A & DE 2159012 A1 & FR 2116485 A3 & GB 1315980 A, Claims, Examples & IT 941941 B & NL 7116198 A	1 - 10
A	JP 54-52014 A (電気化学工業株式会社) 1979.04.24, 特許請求の範囲, 実施例 & DE 2842610 A1 & FR 2404613 A1 & GB 2004880 A & IT 1099667 B & US 4237074 A & US 4461920 A, Claims, Examples	1 - 10