

(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
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/253188 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 68/08 (2006.01) C07C 68/065 (2020.01)
C07B 61/00 (2006.01) C07C 69/96 (2006.01)
C07C 68/06 (2020.01)

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.);
〒1066123 東京都港区六本木 6 - 1 0 -
1 六本木ヒルズ森タワー 23 階 T M I
総合法律事務所 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020877

(22) 国際出願日: 2024年6月7日(07.06.2024)

(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 2023-094932 2023年6月8日(08.06.2023) JP
PCT/JP2024/020121 2024年5月31日(31.05.2024) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京
都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

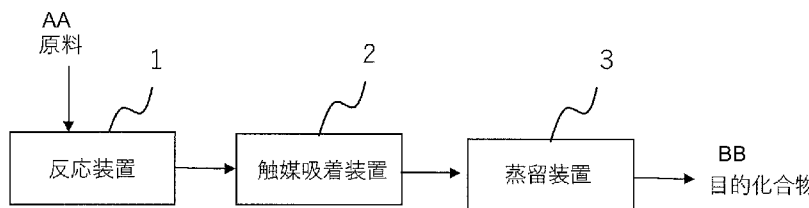
(72) 発明者: 榎本 美弥子 (ENOMOTO, Miyako);
〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番
2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBONATE HAVING ETHYL GROUP, AND APPARATUS FOR PRO-
DUCING CARBONATE HAVING ETHYL GROUP

(54) 発明の名称: エチル基を有するカーボネートの製造方法、及びエチル基を
有するカーボネートの製造装置



1 Reaction device
2 Catalyst adsorption device
3 Distillation device
AA Raw material
BB Target compound

(57) Abstract: A method for producing a carbonate having an ethyl group, the method comprising a reaction step for
subjecting dimethyl carbonate and ethanol to a transesterification reaction in a reaction vessel in the presence of a catalyst
including an alkali metal compound to obtain a reaction composition, and a distillation step for distilling the reaction
composition in a distillation column, wherein the method further comprises, before the distillation step or during the
distillation step, an adsorption step for adsorbing, to an adsorbent, the catalyst in the reaction composition.

(57) 要約: エチル基を有するカーボネートを製造する方法であって、アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応工程と、前記反応組成物を蒸留塔で蒸留する蒸留工程と、を含み、前記蒸留工程より前、又は前記蒸留工程中に、前記反応組成物中の触媒を吸着体により吸着する吸着工程を有する、エチル基を有するカーボネートの製造方法。

[続葉有]

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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：

エチル基を有するカーボネートの製造方法、及びエチル基を有するカーボネートの製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、エチル基を有するカーボネートの製造方法、及びエチル基を有するカーボネートの製造装置に関する。

背景技術

[0002] エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）等のエチル基を有するカーボネートは、バッテリー電解液有機溶媒として使用される。これらのカーボネート化合物は、ジメチルカーボネート（DMC）とエタノール（EtOH）のエステル交換反応により得られることが知られている。前述のエステル交換反応では、触媒として、活性に優れるため、アルカリ金属のアルコキシド化合物等のアルカリ金属化合物が使用される（例えば、特許文献1及び特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開WO2022/114592号
特許文献2：国際公開WO2022/114576号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] エチル基を有するカーボネートを製造する際に、エステル交換反応の触媒として、アルカリ金属化合物が使用される。当該触媒としては、ナトリウムメトキシド等のアルカリ金属化合物が用いられる。

[0005] しかしながら、アルカリ金属化合物は、有機溶剤に対する溶解度が低く、例えばDMC、EMC、DECへの溶解性が低いという性質を有しており、

アルカリ金属化合物の析出により、工程トラブルの原因となる。

[0006] これと関連して、特許文献1ではアルカリ金属化合物をジメチルスルホキシドに溶解させた状態で供給する方法を提案しているが、ジメチルスルホキシドは、アルカリ金属化合物に対する溶解度は1質量%未満と小さく、また原料・アルカリ金属化合物とジメチルスルホキシドを混合させて加熱すると不純物を生じる。

[0007] 特許文献2では反応工程の後工程に濾過装置を設けて不溶物を除去する方法が開示されているが、濾過装置は清掃作業や整備作業が必要となる、濾過装置へ供給するまでの配管中の閉塞を引き起こす等の課題を有し、更には、触媒由来の固体廃棄物は強アルカリ・禁水性であり、危険性が高く廃棄し辛いという問題があった。

[0008] 本発明は、蒸留工程において析出物の生成を抑え、蒸留工程を長期連続的に運転可能なエチル基を有するカーボネートの製造方法、及びエチル基を有するカーボネートの製造装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、蒸留工程前に、吸着体を用いて反応組成物中の触媒を除去することで、上述の課題を解決できることを見出した。

[0010] 本発明は、以下の実施形態を包含する。

<1>

エチル基を有するカーボネートを製造する方法であって、

アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応工程と、

前記反応組成物を蒸留塔で蒸留する蒸留工程と、を含み、

前記蒸留工程より前、又は前記蒸留工程中に、前記反応組成物中のアルカリ金属化合物を吸着体により吸着する吸着工程を有する、エチル基を有するカーボネートの製造方法。

<2>

前記反応工程中の反応組成物中の不溶物濃度を50質量ppm以下とする、＜1＞に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

＜3＞

前記吸着工程により処理する反応組成物中のアルカリ金属濃度が500質量ppb以下である、＜1＞又は＜2＞に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

＜4＞

前記吸着工程における前記吸着体は、固体吸着剤である、＜1＞～＜3＞のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

＜5＞

前記吸着工程における前記吸着体は、酸性陽イオン交換樹脂である、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

＜6＞

前記酸性陽イオン交換樹脂が、スルホン酸基又はカルボン酸基を有する、＜4＞又は＜5＞に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

＜7＞

前記反応工程における前記反応器に供給する触媒濃度が、式（1）の条件を満たす、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

$$[\text{反応組成物中アルカリ金属濃度 (mol ppm)}] \leq 0.14 \times [\text{反応温度 (}^{\circ}\text{C)}] \times [\text{反応液中アルコール濃度 (mol \%)}] - 230 \cdots \text{式 (1)}$$

＜8＞

前記吸着工程後に、前記反応組成物を濾過する濾過工程を更に含む、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

＜9＞

前記反応工程における反応温度が30℃以上110℃以下である、＜1＞～＜8＞のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 0 >

前記反応工程に用いる反応器が、攪拌槽型反応器、又はプラグフロー反応器である、< 1 >～< 9 >のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 1 >

前記吸着工程において、前記吸着体を充填した吸着塔が用いられ、前記吸着塔の空塔速度は、 $0.05 \sim 1.5 \text{ m/h}$ である、< 1 >～< 1 0 >のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 2 >

前記吸着工程において、前記吸着塔の通液速度と吸着体充填量の関係 $SV = [\text{通液速度} \text{ m}^3/\text{h}] / [\text{吸着体充填量} \text{ m}^3 - R]$ が 0.02 以上 3.0 以下である、< 1 >～< 1 1 >のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 3 >

前記蒸留工程が、未反応原料除去工程、低沸点化合物除去工程、エチルメチルカーボネート高純度精製工程、ジエチルカーボネート高純度精製工程からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、< 1 >～< 1 2 >のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 4 >

前記蒸留工程が、前記群より選ばれる少なくとも3種を含む、< 1 3 >に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 5 >

前記蒸留工程が、

未反応原料除去工程、

低沸点化合物除去工程、並びに、

エチルメチルカーボネート高純度精製工程、若しくは、ジエチルカーボネート高純度精製工程を含む、< 1 >～< 1 4 >のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 6 >

エチル基を有するカーボネートを製造する装置であって、
アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応装置と、
前記反応組成物から前記触媒を吸着体により吸着する触媒吸着装置と、
前記反応組成物を蒸留する蒸留装置と、
を含む、エチル基を有するカーボネートの製造装置。

< 1 7 >

前記吸着体が、固体吸着剤である、< 1 6 >に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

< 1 8 >

前記吸着体が、酸性陽イオン交換樹脂である、< 1 6 >又は< 1 7 >に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

< 1 9 >

前記酸性陽イオン交換樹脂が、スルホン酸基又はカルボン酸基を有する、< 1 8 >に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

< 2 0 >

前記触媒吸着装置が、前記吸着体を充填した吸着塔である、< 1 6 >～< 1 9 >のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

< 2 1 >

前記触媒吸着装置より下流に、前記反応組成物を濾過する濾過器を更に含む、< 1 6 >～< 2 0 >のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

< 2 2 >

前記反応装置が、攪拌槽型反応器、又はプラグフロー反応器である、< 1 6 >～< 2 1 >のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

< 2 3 >

前記蒸留装置が、未反応原料除去蒸留塔、低沸点化合物除去蒸留塔、エチルメチルカーボネート高純度精製蒸留塔、及びジエチルカーボネート高純度精製蒸留塔からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、< 1 6 >～< 2 2 >のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

< 2 4 >

前記蒸留装置が、前記群より選ばれる少なくとも３種を含む、< 2 3 >に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

< 2 5 >

前記蒸留装置が、

未反応原料除去蒸留塔、

低沸点化合物除去蒸留塔、並びに、

エチルメチルカーボネート高純度精製蒸留塔、若しくは、ジエチルカーボネート高純度精製蒸留塔を含む、< 1 6 >～< 2 4 >のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、蒸留工程において析出物の生成を抑え、蒸留工程を長期連続的に運転可能なエチル基を有するカーボネートの製造方法、及びエチル基を有するカーボネートの製造装置を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、本実施形態に係るカーボネートの製造装置のブロック図である。

[図2]図２は、本実施形態に係るカーボネートの製造装置Ａの概略構成図である。

[図3]図３は、本実施形態に係るカーボネートの製造装置Ｂの概略構成図である。

[図4]図４は、本実施形態に係るカーボネートの製造装置Ｃの概略構成図である。

[図5]図5は、本実施形態に係るカーボネートの製造装置の概略構成図である。

[図6]図6は、本実施形態に係るカーボネートの製造装置の概略構成図である。

[図7]図7は、比較例に係るカーボネートの製造装置の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。なお、図面中、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0014] 本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造方法は、
アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応工程と、

前記反応組成物を蒸留塔で蒸留する蒸留工程と、を含み、

前記蒸留工程より前、又は前記蒸留工程中に、前記反応組成物中の触媒を吸着体により吸着する吸着工程を有する。

以上の構成によれば、蒸留工程において析出物の生成を抑え、蒸留工程を長期連続的に運転可能なエチル基を有するカーボネートの製造方法を提供することが可能となる。

[0015] 本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造方法は、反応工程と、蒸留工程と、を含み、前記蒸留工程より前、又は前記蒸留工程中に、吸着工程を有する。本実施形態に係る製造方法は、反応工程の前に、ジメチルカーボネートとエタノールとを含む原料を前記反応器へ供給する、原料供給工程を有していてもよい。また、本実施形態に係る製造方法は、反応工程の後に、前記反応組成物を前記反応器から抜出す、反応組成物抜出工程を有し

ていてもよい。

[0016] なお、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートを製造する方法は、ジメチルカーボネートとエタノールとを含む原料を前記反応器へ連続的に供給する原料供給工程と、前記反応組成物を前記反応器から連続的に抜出す反応組成物抜出工程とを含むことで、連続型の反応としてもよい。連続型の反応において反応器内での閉塞を発生させず、かつ原料の高い転化率を達成することができる。

[0017] <原料供給工程>

原料供給工程では、原料を前記反応器へ供給する。原料供給は連続的に行ってもよい。

原料は、ジメチルカーボネート（以下、単に「DMC」ともいう）とエタノール（以下、「EtOH」ともいう）を含む。また、原料は、アルカリ金属化合物を含有する触媒を含有していてもよい。

[0018] 触媒として用いられるアルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びアルカリ金属のアルコキシドが挙げられる。アルカリ金属のアルコキシドとしては、例えば、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシドが挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属化合物は、高活性であるため、低触媒濃度での経済的な運転が可能であるため、好ましくはナトリウム含有化合物であり、より好ましくはナトリウムメトキシド、又はナトリウムエトキシドであり、更に好ましくはナトリウムメトキシドである。

[0019] <反応工程>

反応工程では、アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得る。つまり、ジメチルカーボネートのメトキシ基がエタノールとエステル交換反応し、エチル基を有するカーボネートが得られる。エチル基を有するカーボネートとしては、例えば

、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートが挙げられる。

[0020] (反応器)

反応器としては、特に限定されないが、攪拌槽型反応器、反応型蒸留塔、プラグフロー反応器が挙げられる。

[0021] 反応工程中のアルカリ金属化合物の濃度は、反応組成物の総量に対して、好ましくは30,000質量ppm以下であり、より好ましくは1,000質量ppm以下であり、更に好ましくは10質量ppm～500質量ppmである。

[0022] 反応工程における反応器に供給する触媒濃度は、式(1)の条件を満たすことが好ましい。当該範囲とすることで、反応組成物中の不溶物の量を減らすことができる。

[反応組成物中アルカリ金属濃度(mol ppm)] $\leq$ 0.14 × [反応温度(℃)] × [反応液中アルコール濃度(mol %)] - 230・・・式(1)

[0023] 反応組成物中アルカリ金属濃度(mol ppm)とは、反応組成物中の原料及び反応物質である、メタノール、エタノール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの5成分のモル量合計に対する、アルカリ金属のモル濃度である。

反応液中アルコール濃度(mol %)とは、供給原料中の原料及び反応物質である、メタノール、エタノール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートの5成分のモル量合計に対する、メタノールとエタノール合計のモル濃度である。

[0024] (反応組成物中の不溶物濃度)

反応工程中の反応組成物中不溶物濃度を50質量ppm以下とすることが好ましい。

反応工程中の反応組成物中不溶物濃度が50質量ppm以下であることで、濾過工程を要することなく吸着工程を長期連続的に運転可能となる。アルカリ金属化合物を含有する触媒はジメチルカーボネート等の有機溶剤への溶

解性が低いため、反応組成物内で不溶物が発生しやすい。反応組成物が不溶物を多量に含有する状態で吸着工程を実施すると、吸着塔などの装置内で目詰まりを起こしやすくなる。アルカリ金属化合物の種類によっても溶媒への溶解性が違うため、触媒除去のための濾過工程を設けることなく、吸着によって十分に触媒濃度を低減する観点では、溶媒への溶解性が高く、かつ、触媒活性が高くて使用量が少なく済むアルカリ金属化合物を選択するのは好ましい態様である。具体的には、アルカリ金属の炭酸塩は溶媒への溶解度が低いのにに対し、アルコキシド塩は式（１）を満たす触媒濃度において溶解性を示す傾向があり、かつ、触媒活性も高い。このため、吸着工程で十分に触媒濃度を低減する観点で、式（１）を満たす触媒濃度のアルコキシド塩を反応工程の触媒として使用するのが好ましい。

[0025] 反応工程中の吸着工程により処理する反応組成物中不溶物濃度は50質量ppm以下であり、より好ましくは30質量ppm以下であり、更に好ましくは1質量ppm以下である。

反応組成物中不溶物濃度の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0026] 反応工程における反応温度は、好ましくは30℃～110℃であり、より好ましくは35℃～100℃であり、更に好ましくは40℃～90℃である。

[0027] 反応工程における圧力は、例えば、常圧～1000kPaGであってもよい。

[0028] <抽出工程>

抽出工程では、反応器から反応組成物を抜き出す。反応組成物の抜き出しは、連続的に行ってもよい。反応組成物の抜き出し速度は、下記の反応器滞留時間が15分以上2時間以下となるように設定することが好ましい。

[反応器滞留時間(h)] = [反応器中液容量(m³)] / [抜き出し速度(m³/h)]

[0029] <吸着工程>

本実施形態に係る製造方法は、蒸留工程より前、又は蒸留工程中に、反応

組成物中のアルカリ金属化合物を吸着体により吸着する吸着工程を有する。反応工程における反応器に供給する触媒濃度を式（１）の条件を満たす範囲とすることで、吸着工程で十分に触媒除去しやすくなる傾向が有る。アルカリ金属化合物としては、触媒に含まれるアルカリ金属化合物、当該アルカリ金属化合物が弱酸性物質などと反応した塩等が挙げられる。弱酸性物質としては、例えば、カルボン酸が挙げられる。カルボン酸としては、例えば、炭素数 2 ～ 30 のカルボン酸が挙げられ、より具体的には、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、及びオレイン酸が挙げられる。

[0030] （吸着体）

吸着工程で使用する吸着体は、好ましくは固体吸着剤である。固体吸着剤を用いることで、反応組成物の液相から触媒を除去することができる。

[0031] 吸着体としては、例えば、酸性陽イオン交換樹脂、合成ゼオライト、シリカアルミナ系吸着剤、特殊無機吸着剤が挙げられる。これらの吸着体の中でも、アルカリ金属に対する高選択性と経済性から、酸性陽イオン交換物質が好ましい。

[0032] 酸性陽イオン交換樹脂は、好ましくは、スルホン酸基又はカルボン酸基を有する。

[0033] 酸性陽イオン交換樹脂としては、市販品としては、オルガノ社製 *A m b e r l i t e 200CT*、オルガノ社製 *A m b e r l i t e I R C 76*、オルガノ社製 *A m b e r l i t e 8400*、三菱ケミカル社製 *R e l i t e T M W K 60L* が挙げられる。

[0034] 吸着工程においては、吸着体を充填した吸着塔を用いてもよい。

吸着塔を用いる場合、吸着塔の空塔速度は、好ましくは $0.05 \sim 15 \text{ m/h}$ であり、より好ましくは $0.15 \sim 12 \text{ m/h}$ であり、更に好ましくは $0.3 \sim 10 \text{ m/h}$ である。

[0035] 吸着工程において、吸着塔の通液速度と吸着体充填量の関係 $SV = [\text{吸着塔の通液速度} (\text{m}^3/\text{h})] / [\text{吸着体充填量} (\text{m}^3 - R)]$ が、好ましくは 0.02 以上 30 以下であり、より好ましくは 0.1 以上 10 以下であり、更に好

ましくは0.5以上5以下である。反応工程における触媒の使用量を好適な範囲に設定しつつ、SVを30以下とすることで、吸着工程後の反応組成物中のアルカリ金属化合物の濃度を好適な範囲まで除去しやすい。SVの下限値は、経済的な観点で吸着体の充填量を適正化する目的で設定される。

[0036] 吸着工程後の反応組成物中のアルカリ金属化合物の濃度は、好ましくは5000質量ppb以下とする。吸着工程後にアルカリ金属化合物の濃度が好ましい範囲になるようにするためには、反応工程における反応器に供給する触媒濃度が式(1)の条件を満たすように設定することで吸着装置に流入する反応組成物中のアルカリ金属濃度を吸着工程で十分処理可能な範囲に調整しつつ、吸着の処理能力が担保されるように吸着装置を運転するのが好ましい。具体的には、吸着装置が吸着塔の場合、空塔速度を0.05~15m/hとし、SVを30以下にするのが好ましく、より好ましくは10以下、更に好ましくは5以下とする。吸着工程後の反応組成物中のアルカリ金属化合物濃度を500質量ppb以下であることで、蒸留工程においてエチルメチルカーボネートが反応することによりエチルメチルカーボネートの収率が低下するのを防止することができる。より好ましいアルカリ金属化合物濃度は150質量ppb以下であり、さらに好ましくは100質量ppb以下である。

[0037] 吸着工程は、蒸留工程において、複数の蒸留塔などの蒸留装置にて処理する場合、最初の蒸留前におこなうことが好ましい。さらに各蒸留装置で蒸留を行う直前に行ってもよい。

[0038] 吸着工程により処理する反応組成物中不溶物濃度は、好ましくは50質量ppm以下であり、より好ましくは30質量ppm以下であり、更に好ましくは1質量ppm以下である。反応組成物中不溶物濃度の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0039] また、反応組成物中不溶物濃度を前述の範囲に調整する方法としては、前述の反応工程で、式(1)の条件を満たすように調整すること、又は、アルカリ金属化合物の溶解性が高い溶媒を添加することで、反応組成物中に溶解

させることもできる。

[0040] <固体除去工程>

本実施形態に係る製造方法は、吸着工程において発生し得る、吸着体の摩耗等に起因する吸着体粉化物を除去する観点から、反応工程後、且つ、吸着工程後に、反応組成物中の固体を除去する固体除去工程を含むことが好ましい。

[0041] 反応組成物の固体除去には、例えば、濾過を使用する方法等がある。

[0042] <蒸留工程>

本実施形態に係る蒸留工程では、反応組成物を蒸留塔で蒸留する。蒸留工程では、エチル基を有するカーボネートを99.9質量%以上含む留分を分離することが好ましい。

蒸留工程は、より具体的には、未反応原料除去工程、低沸点化合物除去工程、エチルメチルカーボネート高純度精製工程、ジエチルカーボネート高純度精製工程からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、前記群より選ばれる少なくとも3種を含むことがより好ましい。

[0043] 未反応原料除去工程では、例えば、反応工程におけるエステル交換反応の未反応物である、ジメチルカーボネートとエタノールとを留去する。当該工程において得られるジメチルカーボネートとエタノールとは、反応工程でリサイクルしてもよい。

[0044] 低沸点化合物除去工程では、例えば、前述の未反応原料除去工程等の処理を経た精製物を更に蒸留し、目的化合物である、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートであるエチル基を有するカーボネートの純度を高める。

[0045] エチルメチルカーボネート高純度精製工程、ジエチルカーボネート高純度精製工程では、更に蒸留を行い、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートのそれぞれを、電解液などの電子材料用途に耐えうるような高純度で得る。

[0046] また、蒸留工程は、

未反応原料除去工程、

低沸点化合物除去工程、並びに、

エチルメチルカーボネート高純度精製工程、若しくは、ジエチルカーボネート高純度精製工程を含むことが好ましい。

[0047] なお、本実施形態に係る製造方法における目的化合物である、エチル基を有するカーボネートは、エチルメチルカーボネート又はジメチルカーボネートであり、好ましくはエチルメチルカーボネートである。これらのエチル基を有するカーボネートは、例えば、リチウムイオン二次電池の電解液として用いられる。

[0048] 以上、本実施形態に係る製造方法によれば、蒸留工程において析出物の生成を抑え、蒸留工程を長期連続的に運転可能なエチル基を有するカーボネートの製造方法を提供することが可能となる。

[0049] [エチル基を有するカーボネートの製造装置]

以下、本実施形態に係る製造方法を実施するエチル基を有するカーボネートの製造装置（以下、単に「カーボネートの製造装置」ともいう）について説明する。

図1は、本実施形態に係るカーボネートの製造装置のブロック図である。本実施形態に係るカーボネートの製造装置は、反応装置1と、触媒吸着装置2と、蒸留装置3とを有する。当該製造装置により、反応装置1に原料が供給され、順次処理が行われることで、反応工程、吸着工程、及び蒸留工程がこの順に行われる。

[0050] 図2は、本実施形態に係るカーボネートの製造装置Aの概略構成図である。カーボネートの製造装置Aは、攪拌槽型反応器1aと、触媒吸着装置2aと、未反応原料除去蒸留塔3aと、触媒吸着装置2bと、低沸点化合物除去蒸留塔3bと、エチルメチルカーボネート高純度精製蒸留塔3cとを有する。

[0051] 攪拌槽型反応器1aには、原料供給部11が設けられ、原料が供給される。ここで原料は、上述の原料であり、ジメチルカーボネートとエタノールと

を含み、アルカリ金属化合物を含有する触媒を含有していてもよい。原料供給部はそれぞれの原料ごとに独立に設けられていてもよい。攪拌槽型反応器 1 a は、攪拌装置 1 2 を有する。攪拌槽型反応器 1 a の下部には、抜出部 1 3 が設けられ、ここから反応組成物が抜き出される。

[0052] 抜出部 1 3 から抜き出された反応組成物は、触媒吸着装置 2 a により、反応組成物中のアルカリ金属化合物を含む触媒が除去される。

[0053] その後、反応組成物は、未反応原料除去蒸留塔 3 a へと送られ、ジメチルカーボネート、エタノール等の未反応物が除去される。未反応原料除去蒸留塔 3 a の塔底から、未反応原料の留去された組成物を抜出す。

[0054] 未反応原料除去蒸留塔 3 a での蒸留処理を経た組成物は、触媒吸着装置 2 b により、反応組成物中のアルカリ金属化合物を含む触媒が再び除去される。蒸留により、組成物中のアルカリ金属化合物が濃縮される、又は組成物の組成の変化によって、アルカリ金属化合物が析出しやすくなるため触媒吸着装置 2 b により、再度触媒を除去することで、その後の蒸留工程において析出物の発生を抑制することができる。

[0055] 触媒吸着装置 2 b での処理を経た組成物は、低沸点化合物除去蒸留塔 3 b へと送られ、低沸点化合物が更に除去される。低沸点化合物除去蒸留塔 3 b の塔底から、低沸点化合物の留去された組成物を抜出す。低沸点化合物除去工程では、目的化合物である、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートであるエチル基を有するカーボネートの純度を高める。

[0056] 低沸点化合物除去蒸留塔 3 b での処理を経た組成物は、エチルメチルカーボネート高純度精製蒸留塔 3 c へと送られ、エチルメチルカーボネートの純度を更に高める。

なお、エチルメチルカーボネート高純度精製蒸留塔 3 c は、目的に応じて、ジエチルカーボネート高純度精製蒸留塔であってもよい。

[0057] 以上、製造装置 A によれば、原料供給工程、反応工程、抜出工程、吸着工程、未反応原料除去工程、吸着工程、低沸点化合物除去工程、及びエチルメチルカーボネート高純度精製工程がこの順に行われる。

[0058] 図3は、本実施形態に係るカーボネートの製造装置Bの概略構成図である。カーボネートの製造装置Bは、プラグフロー反応器1bと、触媒吸着装置2aと、未反応原料除去蒸留塔3aと、触媒吸着装置2bと、低沸点化合物除去蒸留塔3bと、エチルメチルカーボネート高純度精製蒸留塔3cとを有する。なお、製造措置Aと共通する箇所については、同一の符号を付して説明を省略する。

[0059] プラグフロー型反応器1bには、原料供給部21が設けられ、原料が供給される。ここで原料は、上述の原料であり、ジメチルカーボネートとエタノールとを含み、アルカリ金属化合物を含有する触媒を含有していてもよい。プラグフロー型反応器1b内では、プラグフロー（押し出し流れ）方式により反応を進行させる。原料供給部はそれぞれの原料ごとに独立に設けられていてもよい。原料供給部が独立に設けられている場合、プラグフロー型反応器1bの中に分散板22を有する。プラグフロー型反応器1bには、拔出部23が設けられ、ここから反応組成物が抜き出される。

[0060] 以上、製造装置Bによれば、原料供給工程、反応工程、拔出工程、吸着工程、反応原料除去工程、低沸点化合物除去工程、及びエチルメチルカーボネート高純度精製工程この順に行われる。

[0061] 図4は、本実施形態に係るカーボネートの製造装置Cの概略構成図である。カーボネートの製造装置Cは、攪拌槽型反応器1aと、濾過器4と、触媒吸着装置2aと、未反応原料除去蒸留塔3aと、触媒吸着装置2bと、低沸点化合物除去蒸留塔3bと、エチルメチルカーボネート高純度精製蒸留塔3cとを有する。なお、製造措置Aと共通する箇所については、同一の符号を付して説明を省略する。

[0062] カーボネートの製造装置Cは、濾過器4を有することで、反応組成物中の不溶物を除去する。これにより触媒吸着装置2aでの目詰まりを防止し、より長期の運転を行うことができる。

[0063] 図5及び図6に記載の装置は、触媒吸着装置2a又は3bの下流に濾過器4が設けられている点で図4に記載の装置と相違する。触媒吸着装置の下流

に濾過器が有ることで、触媒吸着装置に收容されているイオン交換樹脂等の吸着剤が触媒吸着装置から流出した場合に、濾過器で捕捉することができる。濾過器のろ材は、図4に記載の装置と同じものを使用可能である。触媒としての金属化合物は、触媒吸着装置で回収できるように設計されるので、金属化合物を補足するための濾過器は基本的に必要ないが、吸着剤自体が流出するようなトラブルが有った場合にも、蒸留工程に影響しないように対策しておくという設計は、工業的に長期間運転する上では有効である。

[0064] 以上、製造装置Aによれば、原料供給工程、反応工程、拔出工程、濾過工程、吸着工程、未反応原料除去工程、吸着工程、低沸点化合物除去工程、及びエチルメチルカーボネート高純度精製工程がこの順に行われる。

実施例

[0065] 以下、実施例により本実施形態をさらに具体的に説明するが、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。

[0066] [ICP誘導結合プラズマ発光分光分析法]

アジレント・テクノロジー社製ICP誘導結合プラズマ発光分光分析装置「Agilent 5800 ICP-OES」を用いて測定した。試料は、秤量した試料を濃縮乾固後硝酸に溶解させて測定用液を調製し、得られた測定用液について上記装置にてNa含有量を測定することにより、試料中Na濃度を求めることができる。

[0067] [反応組成物中の不溶物濃度]

反応組成物を10,000g抜取り、抜取り後90分以内に、孔径10 μ mのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製のフィルターで0.069MPaGの減圧下で濾過を行った。濾過完了後の濾過物質の質量を測定し、下記を反応組成物中の不溶物濃度とした。

$$(\text{反応組成物中の不溶濃度 [質量 ppm]}) = (\text{濾過物質の質量 [g]}) \div (\text{濾過サンプル質量 [g]}) \times 1,000,000$$

[0068] [実施例1]

図2に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置Aを用

いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行う。

DMCを970kg/h、EtOHを290kg/h及び28質量%のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を225g/hの流速で、内径2,000mm及び高さ3,000mmの容量6m³の攪拌槽型反応器1aに供給し、60℃、103kPaAの条件で反応させ、1,260kg/hの反応合成物を攪拌槽型反応器1aから抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得る。触媒であるナトリウムメトキシドの反応組成物中の濃度は50質量ppmであり、アルカリ金属濃度として68molppmである。反応組成物における各種成分の量は、MeOH 150kg/h、EtOH 74kg/h、DMC 581kg/h、EMC 411kg/h、DEC 44kg/hである。攪拌槽型反応器1aから抜き出した反応組成物中の不溶物濃度は、1質量ppm以下である。なお、式(1)における「 $0.14 \times [\text{反応温度 (℃)}] \times [\text{反応液中アルコール濃度 (mol\%)}] - 230$ 」の値は、80である。

当該反応組成物を、スルホン酸基を交換基とするイオン交換樹脂を充填した塔（内径800mm、充填高さ1,600mm）に供給し、触媒を吸着除去する（吸着工程（1））。この時の吸着工程における反応組成物の空塔速度は2.7m/hであり、SVは1.7m³/m³-Rである。イオン交換樹脂塔出口の反応合成物中のNa濃度を分析したところ、3質量ppbである。

イオン交換樹脂塔出口液を蒸留工程へ供給する。蒸留工程の構成は、1塔目の蒸留塔である未反応原料除去塔の塔底出口液を、前記イオン交換樹脂を充填した塔と同様の塔に供給（吸着工程（2））後、2塔目の蒸留塔である低沸点化合物除去塔へ供給し、2塔目の蒸留塔の塔底出口液を3塔目蒸留塔であるEMC高純度精製塔へ供給する構成である。

1塔目の蒸留塔底出口にも同様の触媒吸着塔を設置したところ、製造工程の全行程にて閉塞は発生せず、1,000h以上の連続運転を実施可能である。また蒸留工程におけるエチルメチルカーボネートの収率は98%以上1

00%以下であり、ジエチルカーボネートの収率も98%以上100%以下である。

[0069] [実施例2]

図3に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置Bを用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行う。

DMCを156kg/h、EtOHを70kg/h及び20質量%のナトリウムエトキシドのエタノール溶液を89g/hの流速で、内径80mm、長さ10,000mmのチューブ×6本（容量0.3m³）のプラグフロー反応器1bに供給し、70℃、103kPaAの条件で反応させ、226kg/hの反応組成物をプラグフロー反応器1bから抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得る。触媒であるナトリウムエトキシドの反応組成物中の濃度は79質量ppmであり、アルカリ金属濃度として80molppmである。反応組成物における各種成分の量は、MeOH 32kg/h、EtOH 24kg/h、DMC kg/h、EMC 80kg/h、DEC 14kg/hであった。プラグフロー反応器1bから抜き出した反応組成物中の不溶物濃度は、1質量ppm以下である。なお、式(1)における「 $0.14 \times [\text{反応温度 (℃)}] \times [\text{反応液中アルコール濃度 (mol\%)}] - 230$ 」の値は、228である。

当該反応組成物を、カルボン酸基を交換基とするイオン交換樹脂を充填した塔（内径800mm、充填高さ1,600mm）に供給し、触媒を吸着除去する（吸着工程(1)）。この時の吸着工程における反応組成物の空塔速度は0.05m/hであり、SVは0.03m³/m³-Rである。イオン交換樹脂塔出口の反応合成物中のNa濃度を分析したところ、1質量ppbである。

イオン交換樹脂塔出口液を蒸留工程へ供給する。蒸留工程の構成は、1塔目の蒸留塔である未反応原料除去塔の塔底出口液を、2塔目の蒸留塔である低沸点化合物除去塔へ供給し、2塔目の蒸留塔の塔底出口液を3塔目蒸留塔であるEMC高純度精製塔へ供給する構成である。製造工程の全行程にて閉

塞は発生せず、1,000h以上の連続運転が可能である。また蒸留工程におけるエチルメチルカーボネートの収率は98%以上100%以下であり、ジエチルカーボネートの収率も98%以上100%以下である。

[0070] [実施例3]

図4に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置Cを用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行う。

DMCを970kg/h、EtOHを290kg/h及び28質量%のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を1100g/hの流速で、内径2,000mm及び高さ3,000mmの容量6m³の攪拌槽型反応器1aに供給し、80℃、200kPaAの条件で反応させ、1,261kg/hの反応合成物を攪拌槽型反応器1aから抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得る。触媒であるナトリウムメトキシドの反応組成物中の濃度は224質量ppmであり、アルカリ金属濃度として334モルppmである。反応組成物における各種成分の量は、MeOH 154kg/h、EtOH 70kg/h、DMC 587kg/h、EMC 389kg/h、DEC 61kg/hである。反応組成物は濾過器に供給し、濾過前の反応組成物中不溶物濃度は83質量ppmであり、濾過後反応合成物中の不溶物を1質量ppm以下とする。なお、式(1)における「 $0.14 \times [\text{反応温度 (}^\circ\text{C)}] \times [\text{反応液中アルコール濃度 (mol\%)}] - 230$ 」の値は、183である。

当該反応組成物を、カルボン酸基を交換基とするイオン交換樹脂を充填した塔（内径800mm、充填高さ1,600mm）に供給し、触媒を吸着除去した（吸着工程（1））。イオン交換樹脂塔出口の反応合成物中のNa濃度を分析したところ、3質量ppbである。この時の吸着工程における反応組成物の空塔速度は2.7m/hであり、SVは1.7m³/m³-Rである。

イオン交換樹脂塔出口液を蒸留工程へ供給する。蒸留工程の構成は、1塔目の蒸留塔である未反応原料除去塔の塔底出口液を、前記イオン交換樹脂を充填した塔と同様の塔に供給（吸着工程（2））後、2塔目の蒸留塔である

低沸点化合物除去塔へ供給し、2塔目の蒸留塔の塔底出口液を3塔目蒸留塔であるEMC高純度精製塔へ供給する構成である。製造工程の全行程にて閉塞は発生せず、1,000h以上の連続運転が可能である。また蒸留工程におけるエチルメチルカーボネートの収率は98%以上100%以下であり、ジエチルカーボネートの収率も98%以上100%以下である。

[0071] [実施例4]

図5に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置Aを用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行った。

DMCを4,850g/h、EtOHを1,450g/h及び28質量%のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を1,125mg/hの流速で、内径210mm及び高さ300mmの容量7.3Lの攪拌槽型反応器1aに供給し、60℃、103kPaAの条件で反応させ、6,301g/hの反応合成物を攪拌槽型反応器1aから抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得た。触媒であるナトリウムメトキシドの反応組成物中の濃度は50質量ppmであり、アルカリ金属濃度として68molppmであった。反応組成物における各種成分の量は、MeOH 751g/h、EtOH 370g/h、DMC 2,905g/h、EMC 2,055g/h、DEC 220g/hであった。攪拌槽型反応器1aから抜き出した反応組成物中の不溶物濃度は、1質量ppm以下であった。なお、式(1)における「 $0.14 \times [\text{反応温度 (}^\circ\text{C)}] \times [\text{反応液中アルコール濃度 (mol\%)] - 230$ 」の値は、80であった。

当該反応組成物を、スルホン酸基を交換基とするイオン交換樹脂を充填した塔（内径30mm、充填高さ500mm）に供給し、触媒を吸着除去する（吸着工程（1））。この時の吸着工程における反応組成物の空塔速度は9.5m/hであり、SVは $19\text{ m}^3/\text{m}^3\text{-R}$ である。イオン交換樹脂塔出口の反応合成物中のNa濃度を分析したところ、60質量ppbであった。

イオン交換樹脂塔出口液を孔径3μmのフィルターにて濾過した後、蒸留工程へ供給した。蒸留工程の構成は、1塔目の蒸留塔である未反応原料除去

塔の塔底出口液を、前記イオン交換樹脂を充填した塔と同様の塔に供給（吸着工程（２））後、２塔目の蒸留塔である低沸点化合物除去塔へ供給し、２塔目の蒸留塔の塔底出口液を３塔目蒸留塔であるＥＭＣ高純度精製塔へ供給する構成であった。

１塔目の蒸留塔底出口にも同様の触媒吸着塔を設置したところ、製造工程の全行程にて閉塞は発生せず、１，０００ｈ以上の連続運転を実施可能であった。また蒸留工程におけるエチルメチルカーボネートの収率は９８％以上１００％以下であり、ジエチルカーボネートの収率も９８％以上１００％以下であった。

[0072] [実施例５]

図６に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置Ａを用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行った。

DMCを３，１２０ｇ／ｈ、EtOHを１，４００ｇ／ｈ及び２０質量％のナトリウムエトキシドのエタノール溶液を１，７８０ｍｇ／ｈの流速で、内径２１０ｍｍ及び高さ３００ｍｍの容量７．３Ｌの攪拌槽型反応器１ａに供給し、８０℃、１０３ｋＰａＡの条件で反応させ、４，５２２ｇ／ｈの反応合成物を攪拌槽型反応器１ａから抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得た。触媒であるナトリウムエトキシドの反応組成物中の濃度は７９質量ｐｐｍであり、アルカリ金属濃度として８０モルｐｐｍであった。反応組成物における各種成分の量は、MeOH ６４０ｇ／ｈ、EtOH ４８２ｇ／ｈ、DMC １，５２０ｇ／ｈ、EMC １，６００ｇ／ｈ、DEC ２８０ｇ／ｈであった。攪拌槽型反応器１ａから抜き出した反応組成物中の不溶物濃度は、１０質量ｐｐｍであり、不溶物は酸化鉄であった。なお、式（１）における「 $0.14 \times [\text{反応温度 (}^\circ\text{C)}] \times [\text{反応液中アルコール濃度 (mol\%)] - 230$ 」の値は、２９４であった。

当該反応組成物を、カルボン酸基を交換基とするイオン交換樹脂を充填した塔（内径８０ｍｍ、充填高さ５００ｍｍ）に供給し、触媒を吸着除去する（吸着工程（１））。この時の吸着工程における反応組成物の空塔速度は１

、 $0\text{ m}^3/\text{h}$ であり、 SV は $2.0\text{ m}^3/\text{m}^3\text{-R}$ である。イオン交換樹脂塔出口の反応合成物中の Na 濃度を分析したところ、 3 質量ppb であった。

イオン交換樹脂塔出口液を、蒸留工程へ供給した。蒸留工程の構成は、1塔目の蒸留塔である未反応原料除去塔の塔底出口液を、2塔目の蒸留塔である低沸点化合物除去塔へ供給し、2塔目の蒸留塔の塔底出口液を3塔目蒸留塔である EMC 高純度精製塔へ供給する構成であった。

1塔目の蒸留塔底出口にも同様の触媒吸着塔を設置したところ、製造工程の全行程にて閉塞は発生せず、 $1,000\text{ h}$ 以上の連続運転を実施可能であった。また蒸留工程におけるエチルメチルカーボネートの収率は 98% 以上 100% 以下であり、ジエチルカーボネートの収率も 98% 以上 100% 以下であった。

[0073] [実施例6]

図5に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置Aを用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行った。

DMC を $4,850\text{ g/h}$ 、 EtOH を $1,450\text{ g/h}$ 及び $28\text{ 質量\%}$ のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を $1,125\text{ mg/h}$ の流速で、内径 210 mm 及び高さ 300 mm の容量 7.3 L の攪拌槽型反応器1aに供給し、 60°C 、 103 kPa の条件で反応させ、 $6,301\text{ g/h}$ の反応合成物を攪拌槽型反応器1aから抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得た。触媒であるナトリウムメトキシドの反応組成物中の濃度は 50 質量ppm であり、アルカリ金属濃度として 68 モルppm であった。反応組成物における各種成分の量は、 MeOH 751 g/h 、 EtOH 370 g/h 、 DMC $2,905\text{ g/h}$ 、 EMC $2,055\text{ g/h}$ 、 DEC 220 g/h であった。攪拌槽型反応器1aから抜き出した反応組成物中の不溶物濃度は、 1 質量ppm 以下であった。なお、式(1)における「 $0.14 \times [\text{反応温度} (^\circ\text{C})] \times [\text{反応液中アルコール濃度} (\text{mol}\%)] - 230$ 」の値は、 80 であった。

当該反応組成物を、スルホン酸基を交換基とするイオン交換樹脂を充填し

た塔（内径15mm、充填高さ50mm）に供給し、触媒を吸着除去する（吸着工程（1））。この時の吸着工程における反応組成物の空塔速度は38m/hであり、SVは760m³/m³-Rである。イオン交換樹脂塔出口の反応合成物中のNa濃度を分析したところ、1,200質量ppbであった。

イオン交換樹脂塔出口液を孔径3μmのフィルターにて濾過した後、蒸留工程へ供給した。蒸留工程の構成は、1塔目の蒸留塔である未反応原料除去塔の塔底出口液を、前記イオン交換樹脂を充填した塔と同様の塔に供給（吸着工程（2））後、2塔目の蒸留塔である低沸点化合物除去塔へ供給し、2塔目の蒸留塔の塔底出口液を3塔目蒸留塔であるEMC高純度精製塔へ供給する構成であった。

1塔目の蒸留塔底出口にも同様の触媒吸着塔を設置したところ、製造工程の全行程にて閉塞は発生せず、400h以上の連続運転を実施可能であった。また蒸留工程におけるエチルメチルカーボネートの収率は85%以上87%以下であり、ジエチルカーボネートの収率は385%以上395%以下であった。ジエチルカーボネートの収率は100%を超えるが、これは残存触媒により蒸留中にジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートが、ジエチルカーボネートに転化したためと考えられる。

[0074] [実施例7]

図3に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置Bを用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行う。

DMCを156kg/h、EtOHを70kg/h及び20質量%のナトリウムエトキシドのエタノール溶液を89g/hの流速で、内径80mm、長さ10,000mmのチューブ×6本（容量0.3m³）のプラグフロー反応器1bに供給し、70℃、103kPaAの条件で反応させ、226kg/hの反応組成物をプラグフロー反応器1bから抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得る。触媒であるナトリウムエトキシドの反応組成物中の濃度は79質量ppmであり、アルカリ金属濃度として8

0モルppmである。反応組成物における各種成分の量は、MeOH 32kg/h、EtOH 24kg/h、DMC kg/h、EMC 80kg/h、DEC 14kg/hであった。プラグフロー反応器1bから抜き出した反応組成物中の不溶物濃度は、1質量ppm以下である。なお、式(1)における「 $0.14 \times [\text{反応温度 (}^\circ\text{C)}] \times [\text{反応液中アルコール濃度 (mol\%)}] - 230$ 」の値は、228である。

当該反応組成物を、酸性活性アルミナを充填した塔（内径800mm、充填高さ1,600mm）に供給し、触媒を吸着除去する（吸着工程（1））。この時の吸着工程における反応組成物の空塔速度は0.05m/hであり、SVは $0.03\text{ m}^3/\text{m}^3\text{-R}$ である。イオン交換樹脂塔出口の反応合成物中のNa濃度を分析したところ、410質量ppbである。

活性アルミナ塔出口液を蒸留工程へ供給する。蒸留工程の構成は、1塔目の蒸留塔である未反応原料除去塔の塔底出口液を、2塔目の蒸留塔である低沸点化合物除去塔へ供給し、2塔目の蒸留塔の塔底出口液を3塔目蒸留塔であるEMC高純度精製塔へ供給する構成である。製造工程の全行程にて閉塞は発生せず、400h以上の連続運転が可能である。また蒸留工程におけるエチルメチルカーボネートの収率は95%以上99%以下であり、ジエチルカーボネートの収率も115%以上125%以下である。

[0075] [比較例1]

図2に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置Aから、イオン交換樹脂を充填した塔を除いた製造装置を用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行う。

DMCを970kg/h、EtOHを290kg/h及び28質量%のナトリウムメトキシド溶液を225g/hの流速で、容量6m³の攪拌槽型反応器1aに供給し、60℃、103kPaGで反応させ、1,260kg/hの反応組成物を攪拌槽型反応器1aから抜き出し、エチル基を有するカーボネートを得る。触媒であるナトリウムメトキシドの反応組成物中の濃度は50質量ppmであり、アルカリ金属濃度として68モルppmであり、本反

応は反応合成物中触媒濃度の条件が式（１）を満たすので、反応合成物中不溶物濃度は１質量ｐｐｍ以下である。なお、式（１）における「 $0.14 \times [\text{反応温度（℃）}] \times [\text{反応液中アルコール濃度（mol\%）}] - 230$ 」の値は、５６である。

得られた反応組成物を蒸留工程へ供給する。蒸留工程の構成は、１塔目の蒸留塔である未反応原料除去塔の塔底出口液を、２塔目の蒸留塔である低沸点化合物除去塔へ供給し、２塔目の蒸留塔の塔底出口液を３塔目蒸留塔であるＥＭＣ高純度精製塔へ供給する構成である。１塔目の蒸留塔で閉塞が発生するため、１００ｈ以上の運転が不可能である。また蒸留工程におけるエチルメチルカーボネートの収率は５７％以上６２％以下であり、ジエチルカーボネートの収率は３９０％以上４１０％以下である。

[0076] [比較例２]

図７に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置を用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行った。

DMCを４，８５０ｇ／ｈ、EtOHを１，４５０ｇ／ｈ及び２８質量％のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を７，８７５ｍｇ／ｈの流速で、内径２１０ｍｍ及び高さ３００ｍｍの容量７．３Ｌの攪拌槽型反応器１ａに供給し、６０℃、１０３ｋＰａＡの条件で反応させ、６，３０８ｇ／ｈの反応合成物を攪拌槽型反応器１ａから抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得た。触媒であるナトリウムメトキシドの反応組成物中の濃度は３５０質量ｐｐｍであり、アルカリ金属濃度として１，７０７モルｐｐｍであった。反応組成物における各種成分の量は、MeOH ７７０ｇ／ｈ、EtOH ３５４ｇ／ｈ、DMC ２，９３７ｇ／ｈ、EMC １，９４３ｇ／ｈ、DEC ３０３ｇ／ｈであった。攪拌槽型反応器１ａから抜き出した反応組成物中の不溶物濃度は、２４０質量ｐｐｍであった。なお、式（１）における「 $0.14 \times [\text{反応温度（℃）}] \times [\text{反応液中アルコール濃度（mol\%）}] - 230$ 」の値は、８０であった。

当該反応組成物を、フィルタープレス機に供給し、不溶物を除去する。フ

ィルタープレス機出口の反応合成物中のNa濃度を分析したところ、46質量ppmであった。

フィルタープレス機出口液を、蒸留工程へ供給する。蒸留工程の構成は、1塔目の蒸留塔である未反応原料除去塔の塔底出口液を、2塔目の蒸留塔である低沸点化合物除去塔へ供給し、2塔目の蒸留塔の塔底出口液を3塔目蒸留塔であるEMC高純度精製塔へ供給する構成であった。1塔目の蒸留塔で閉塞が発生したため、100h以上の運転が不可能であった。また蒸留工程におけるエチルメチルカーボネートの収率は65%以上70%以下であり、ジエチルカーボネートの収率は315%以上325%以下であった。

[0077]

[表1-1]

表1(1/3)		実施例 1	実施例 2	実施例 3
反応工程	供給流量	DMC 970kg/h EtOH 290kg/h ナトリウムメトキシド溶液 225g/h (ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液)	DMC 156kg/h EtOH 70kg/h ナトリウムエトキシド溶液 89g/h (ナトリウムエトキシド20%エタノール溶液)	DMC 970kg/h EtOH 290kg/h ナトリウムメトキシド溶液 1,100g/h (ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液)
	触媒濃度	50質量ppm (68molppm)	79質量ppm (80molppm)	224質量ppm (334molppm)
	反応器	攪拌槽型反応器	プラグフロー型反応器	攪拌槽型反応器
	反応条件	60℃ / 103kPaA	70℃ / 103kPaA	80℃ / 200kPaA
	抽出流量	1,260kg/h	226 kg/h	1,261kg/h
反応工程次工程 (触媒吸着工程)	不溶物濃度	≤1質量ppm	≤1質量ppm	反応組成物は濾過器に供給し、濾過後の反応合成物中の不溶物を1wtppm以下とした。 濾過前の反応組成物中不溶物濃度は83wtppm
	触媒吸着体	8.4		
	空塔速度 / SV	酸性イオン交換樹脂 (スルホン酸基)	酸性イオン交換樹脂 (カルボン酸基)	酸性イオン交換樹脂 (カルボン酸基)
	工程出口アルカリ	2.7m/h / 1.7m ³ /m ³ -R	0.05m/h / 0.03m ³ /m ³ -R	2.7m/h / 1.7m ³ /m ³ -R
	金属濃度	3質量ppb (Na濃度)	1質量ppb (Na濃度)	3質量ppb (Na濃度)
蒸留工程		1塔目：未反応原料除去塔 2塔目：低沸点化合物除去塔 3塔目：EMC高純度精製塔	1塔目：未反応原料除去塔 2塔目：低沸点化合物除去塔 3塔目：EMC高純度精製塔	1塔目：未反応原料除去塔 2塔目：低沸点化合物除去塔 3塔目：EMC高純度精製塔
	蒸留工程での EMC収率	98%以上100%以下	98%以上100%以下	98%以上100%以下
	蒸留工程でのDEC 収率	98%以上100%以下	98%以上100%以下	98%以上100%以下
	連続運転時間	1,000h以上	1,000h以上	1,000h以上

[0078]

[表1-2]

表1(2/3)		実施例 4	実施例 5	実施例 6
反応工程	供給流量	DMC 4,850g/h EtOH 1,450g/h ナトリウムメトキシド溶液 1,125mg/h (ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液)	DMC 3,120g/h EtOH 1,400g/h ナトリウムエトキシド溶液 1,780mg/h (ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液)	DMC 4,850g/h EtOH 1,450g/h ナトリウムメトキシド溶液 1,125mg/h (ナトリウムメトキシド28%メタノール溶液)
	触媒濃度	50質量ppm (68molppm)	79質量ppm (80molppm)	50質量ppm (68molppm)
	反応器	攪拌槽型反応器	攪拌槽型反応器	攪拌槽型反応器
	反応条件	60°C / 103kPaA	80°C / 103kPaA	60°C / 103kPaA
	拔出流量	6,301g/h	4,522g/h	6,301g/h
	不溶物濃度	≦1質量ppm	10質量ppm (酸化鉄)	≦1質量ppm
反応工程 (触媒吸着工程)	触媒吸着体	酸性イオン交換樹脂 (スルホン酸基)	酸性イオン交換樹脂 (カルボン酸基)	酸性イオン交換樹脂 (スルホン酸基)
	空塔速度 / SV	9.5m/h / 19.0m3/m3-R	1.0m/h / 2.0m3/m3-R	38m/h / 760m3/m3-R
	工程出口アルカリ 金属濃度	60質量ppb (Na濃度)	3質量ppb (Na濃度)	1,200質量ppb (Na濃度)
		1塔目：未反応原料除去塔 2塔目：低沸点化合物除去塔 3塔目：EMC高純度精製塔	1塔目：未反応原料除去塔 2塔目：低沸点化合物除去塔 3塔目：EMC高純度精製塔	1塔目：未反応原料除去塔 2塔目：低沸点化合物除去塔 3塔目：EMC高純度精製塔
	蒸留工程での EMC収率	98%以上100%以下	98%以上100%以下	85%以上87%以下
	蒸留工程でのDEC 収率	98%以上100%以下	98%以上100%以下	385%以上395%以下
蒸留工程	連続運転時間	1,000h以上	1,000h以上	800h以上

[表1-3]

表1(3/3)		実施例7	比較例1	比較例2
反応工程	供給流量	DMC 156kg/h EtOH 70kg/h ナトリウムエトキシド溶液 89g/h (ナトリウムエトキシド20%エタノール溶液)	DMC 970kg/h EtOH 290kg/h ナトリウムエトキシド溶液 225g/h (ナトリウムエトキシド28%メタノール溶液)	DMC 4,850g/h EtOH 1,450g/h ナトリウムエトキシド溶液 7,875mg/h (ナトリウムエトキシド28%メタノール溶液)
	触媒濃度	79質量ppm (80molppm)	50wtppm (58molppm)	350wtppm (1,707molppm)
	反応器	プラグフロー型反応器	攪拌槽型反応器	攪拌槽型反応器
	反応条件	70℃ / 103kPaA	60℃ / 103kPaA	60℃ / 103kPaA
	抜出流量	226 kg/h	1,260kg/h	6,308g/h
	不溶物濃度	≦1質量ppm	≦1質量ppm	240質量ppm
反応工程次工程 (触媒吸着工程)	触媒吸着体	酸性活性アルミナ	なし	
	空塔速度 / SV	0.05m/h / 0.03m3/m3-R	なし	
	工程出口アルカリ金属濃度	410質量ppb (Na濃度)	21質量ppm (Na濃度)	46質量ppm (Na濃度)
蒸留工程	蒸留工程での EMC収率	1塔目：未反応原料除去塔 2塔目：低沸点化合物除去塔 3塔目：EMC高純度精製塔	1塔目：未反応原料除去塔 2塔目：低沸点化合物除去塔 3塔目：EMC高純度精製塔	1塔目：未反応原料除去塔 2塔目：低沸点化合物除去塔 3塔目：EMC高純度精製塔
		97%以上99%以下	57%以上59%以下	65%以上70%以下
		115%以上125%以下	397%以上399%以下	315%以上325%以下
	連続運転時間	800h以上	100h以下	100h以下

産業上の利用可能性

[0080] 本発明のエチル基を有するカーボネートの製造方法によれば、エチルメチ

ルカーボネート、ジエチルカーボネート等のリチウム二次電池の電解液などの用いられる物質を効率よく製造することができる。

符号の説明

- [0081] 1 : 反応装置
- 1 a : 攪拌槽型反応器
- 1 1 : 原料供給部
- 1 2 : 攪拌装置
- 1 3 : 拔出部
- 1 b : プラグフロー反応器
- 2 : 触媒吸着装置
- 3 : 蒸留装置
- 3 a : 未反応原料除去蒸留塔
- 3 b : 低沸点化合物除去蒸留塔
- 3 c : エチルメチルカーボネート高純度精製蒸留塔

請求の範囲

- [請求項1] エチル基を有するカーボネートを製造する方法であって、
アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応工程と、
前記反応組成物を蒸留塔で蒸留する蒸留工程と、を含み、
前記蒸留工程より前、又は前記蒸留工程中に、前記反応組成物中のアルカリ金属化合物を吸着体により吸着する吸着工程を有する、エチル基を有するカーボネートの製造方法。
- [請求項2] 前記反応工程中の反応組成物中の不溶物濃度を50質量ppm以下とする、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。
- [請求項3] 前記吸着工程により処理する反応組成物中のアルカリ金属濃度が500質量ppb以下である、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。
- [請求項4] 前記吸着工程における前記吸着体は、固体吸着剤である、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。
- [請求項5] 前記吸着工程における前記吸着体は、酸性陽イオン交換樹脂である、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。
- [請求項6] 前記酸性陽イオン交換樹脂が、スルホン酸基又はカルボン酸基を有する、請求項4に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。
- [請求項7] 前記反応工程における前記反応器に供給する触媒濃度が、式(1)の条件を満たす、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。
- $$[\text{反応組成物中アルカリ金属濃度 (mol ppm)}] \leq 0.14 \times [\text{反応温度 (}^\circ\text{C)}] \times [\text{反応液中アルコール濃度 (mol \%)}] - 230 \dots \text{式 (1)}$$
- [請求項8] 前記吸着工程後に、前記反応組成物を濾過する濾過工程を更に含む

、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項9] 前記反応工程における反応温度が30℃以上110℃以下である、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項10] 前記反応工程に用いる反応器が、攪拌槽型反応器、又はプラグフロー反応器である、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項11] 前記吸着工程において、前記吸着体を充填した吸着塔が用いられ、前記吸着塔の空塔速度は、0.05～15m/hである、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項12] 前記吸着工程において、前記吸着塔の通液速度と吸着体充填量の関係 $SV = [\text{通液速度 m}^3/\text{h}] / [\text{吸着体充填量 m}^3 - R]$ が0.02以上30以下である、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項13] 前記蒸留工程が、未反応原料除去工程、低沸点化合物除去工程、エチルメチルカーボネート高純度精製工程、ジエチルカーボネート高純度精製工程からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項14] 前記蒸留工程が、前記群より選ばれる少なくとも3種を含む、請求項13に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項15] 前記蒸留工程が、
未反応原料除去工程、
低沸点化合物除去工程、並びに、
エチルメチルカーボネート高純度精製工程、若しくは、ジエチルカーボネート高純度精製工程を含む、請求項1に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項16] エチル基を有するカーボネートを製造する装置であって、
アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成

物を得る反応装置と、

前記反応組成物から前記触媒を吸着体により吸着する触媒吸着装置と、

前記反応組成物を蒸留する蒸留装置と、
を含む、エチル基を有するカーボネートの製造装置。

[請求項17] 前記吸着体が、固体吸着剤である、請求項16に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

[請求項18] 前記吸着体が、酸性陽イオン交換樹脂である、請求項16に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

[請求項19] 前記酸性陽イオン交換樹脂が、スルホン酸基又はカルボン酸基を有する、請求項18に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

[請求項20] 前記触媒吸着装置が、前記吸着体を充填した吸着塔である、請求項16に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

[請求項21] 前記触媒吸着装置より下流に、前記反応組成物を濾過する濾過器を更に含む、請求項16に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

[請求項22] 前記反応装置が、攪拌槽型反応器、又はプラグフロー反応器である、請求項16に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

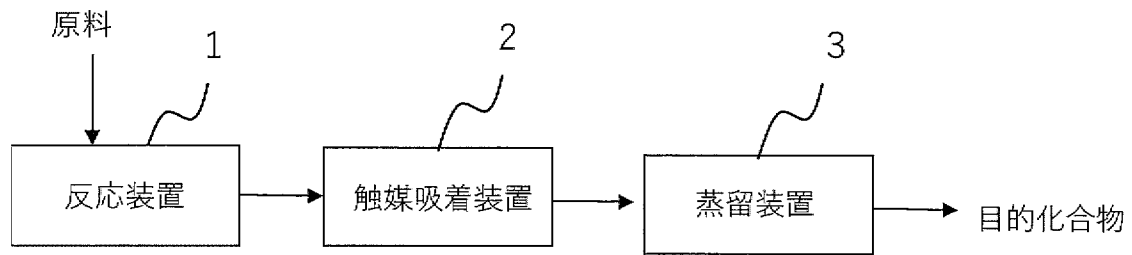
[請求項23] 前記蒸留装置が、未反応原料除去蒸留塔、低沸点化合物除去蒸留塔、エチルメチルカーボネート高純度精製蒸留塔、及びジエチルカーボネート高純度精製蒸留塔からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項16に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

[請求項24] 前記蒸留装置が、前記群より選ばれる少なくとも3種を含む、請求項23に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

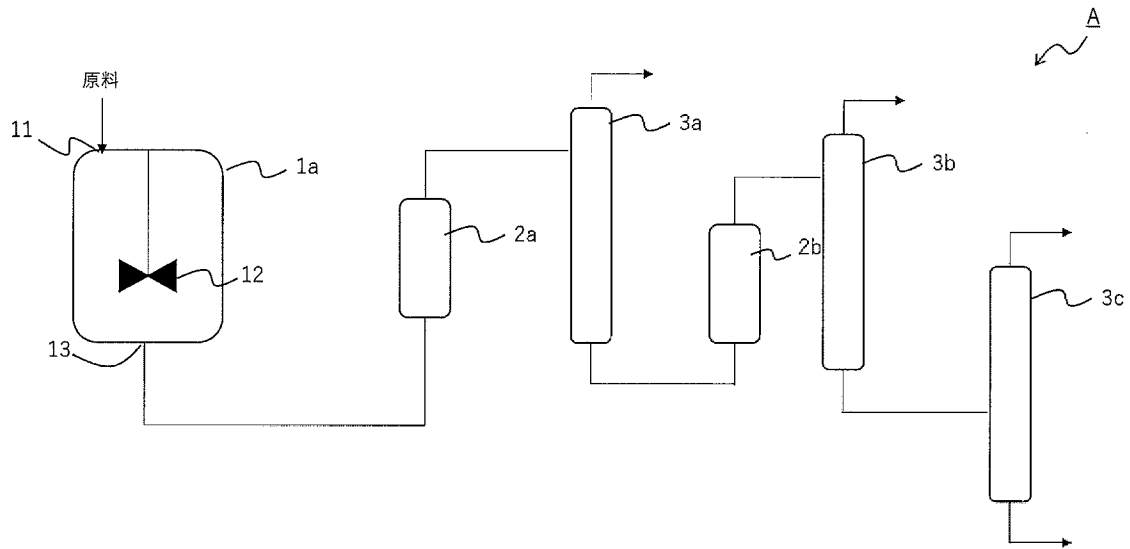
[請求項25] 前記蒸留装置が、
未反応原料除去蒸留塔、
低沸点化合物除去蒸留塔、並びに、

エチルメチルカーボネート高純度精製蒸留塔、若しくは、ジエチルカーボネート高純度精製蒸留塔を含む、請求項 16 に記載のエチル基を有するカーボネートの製造装置。

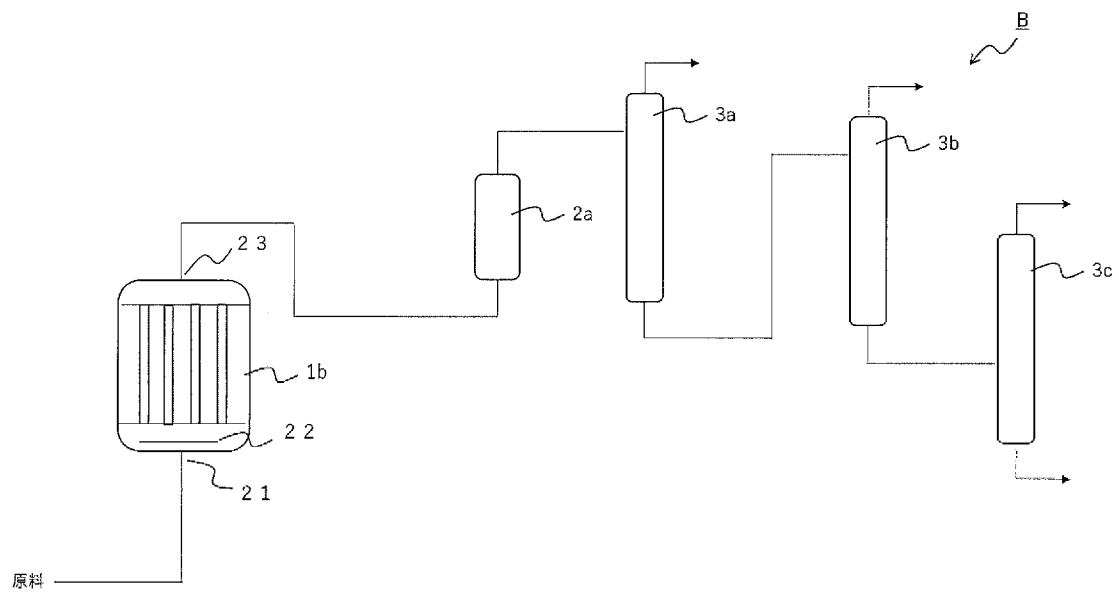
[図1]



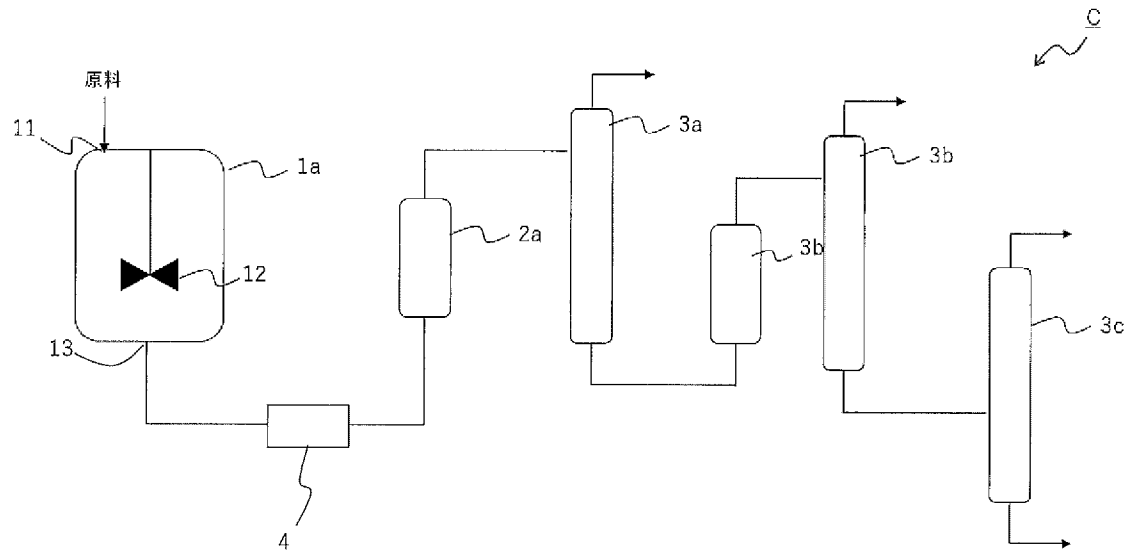
[図2]



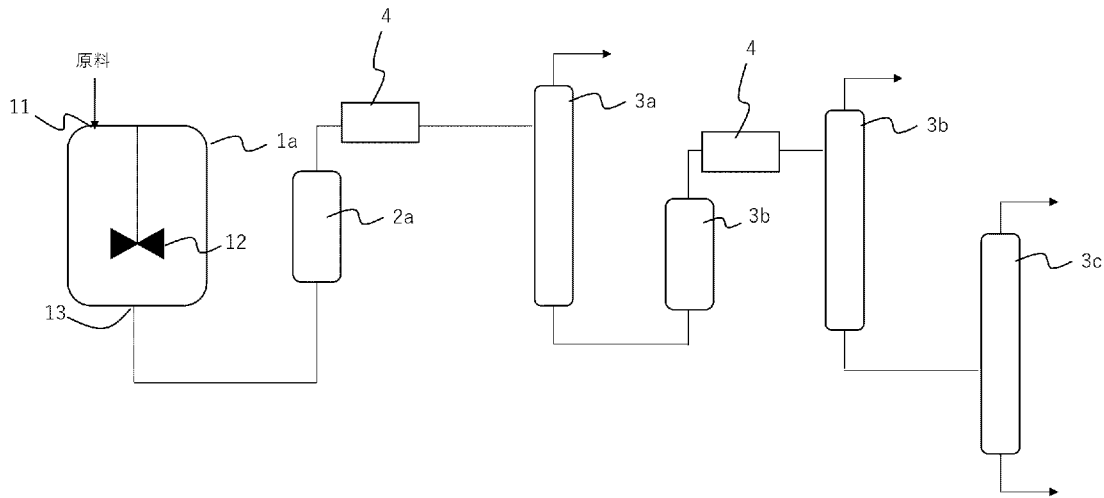
[図3]



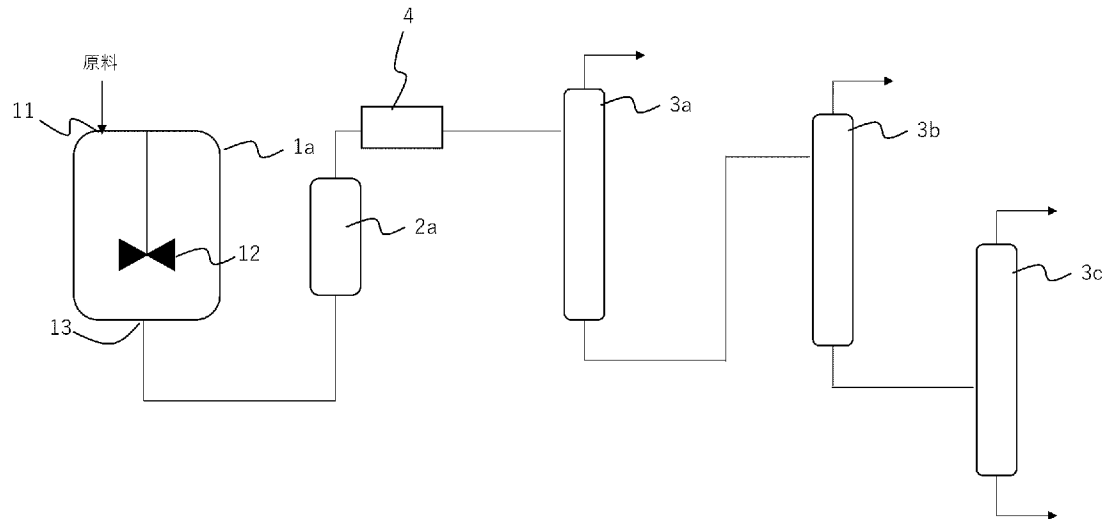
[図4]



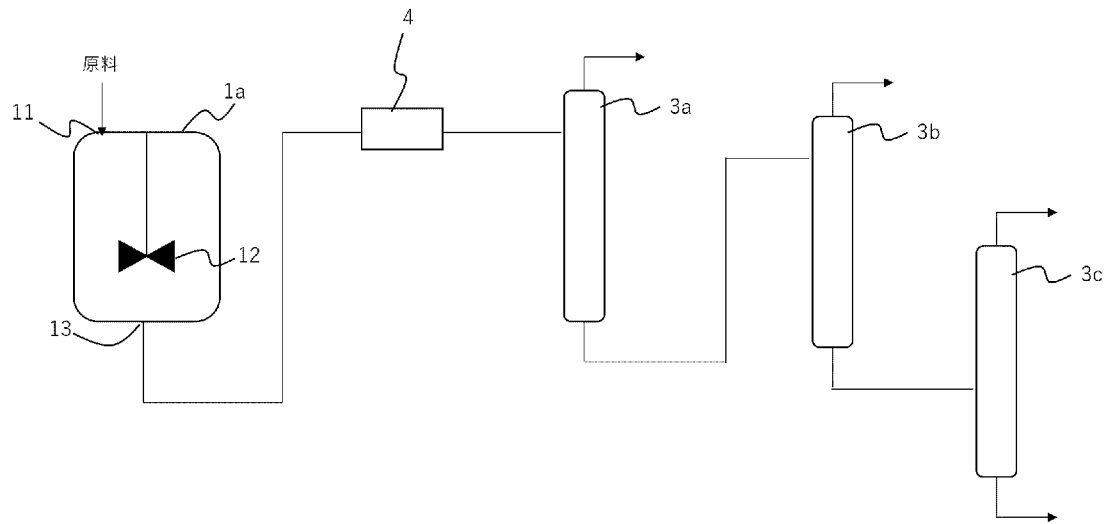
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 68/08(2006.01)i; **C07B 61/00**(2006.01)i; **C07C 68/06**(2020.01)i; **C07C 68/065**(2020.01)i; **C07C 69/96**(2006.01)i
FI: C07C68/08; C07C69/96 Z; C07C68/06; C07B61/00 300; C07C68/065

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)

C07C68/08; C07B61/00; C07C68/06; C07C68/065; C07C69/96

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAPLUS/REGISTRY (STN); 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	JP 2012-510975 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.) 17 May 2012 (2012-05-17) claims, paragraphs [0015], [0021], [0027], [0006], examples, etc.	1-25
Y	WO 2022/114576 A1 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 02 June 2022 (2022-06-02) claims, paragraphs [0012]-[0014], examples, etc.	1-25
Y	KR 10-2023-0080683 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 07 June 2023 (2023-06-07) claims, examples, etc.	1-25



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

06 August 2024

Date of mailing of the international search report

20 August 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/020877

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2012-510975	A	17 May 2012	WO 2010/063780 A1 claims, p. 5, lines 3-20, p. 2, lines 20-32, p. 7, lines 4-27, examples CN 102177130 A	
WO	2022/114576	A1	02 June 2022	US 2024/0002330 A1 claims, paragraphs [0011]- [0012], examples JP 2023-552122 A EP 4253364 A1 KR 10-2022-0073559 A CN 116745259 A	
KR	10-2023-0080683	A	07 June 2023	WO 2023/101298 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C07C 68/08(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 68/06(2020.01)i; C07C 68/065(2020.01)i;
C07C 69/96(2006.01)i
FI: C07C68/08; C07C69/96 Z; C07C68/06; C07B61/00 300; C07C68/065

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））
C07C68/08; C07B61/00; C07C68/06; C07C68/065; C07C69/96

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）
CAplus/REGISTRY (STN); 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 請求項の番号
Y	JP 2012-510975 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハツペイ・ ペー・ヴェー) 17.05.2012 (2012-05-17) 特許請求の範囲、段落0015、0021、0027、0006、実施例等	1-25
Y	WO 2022/114576 A1 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 02.06.2022 (2022-06-02) 特許請求の範囲、段落[12]-[14]、実施例等	1-25
Y	KR 10-2023-0080683 A (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 07.06.2023 (2023-06-07) 特許請求の範囲、実施例等	1-25

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵
触するものではなく、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
06.08.2024

国際調査報告の発送日
20.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）
高橋 直子 4H 4507
電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/020877

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2012-510975	A	17.05.2012	WO	2010/063780	A1	
				Claims, p.5 line 3-20, p.2 line 20-32, p.7 line 4-27, Examples			
				CN	102177130	A	
WO	2022/114576	A1	02.06.2022	US	2024/0002330	A1	
				Claims, [0011]-[0012], Examples			
				JP	2023-552122	A	
				EP	4253364	A1	
				KR	10-2022-0073559	A	
				CN	116745259	A	
KR	10-2023-0080683	A	07.06.2023	WO	2023/101298	A1	