

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4599947号  
(P4599947)

(45) 発行日 平成22年12月15日(2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月8日(2010.10.8)

(51) Int. Cl. F I  
 C O 7 C 68/08 (2006.01) C O 7 C 68/08  
 C O 7 C 69/96 (2006.01) C O 7 C 69/96 Z

請求項の数 6 (全 12 頁)

|           |                              |           |                                     |
|-----------|------------------------------|-----------|-------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-258161 (P2004-258161) | (73) 特許権者 | 000230135                           |
| (22) 出願日  | 平成16年9月6日(2004.9.6)          |           | 日本ポリウレタン工業株式会社                      |
| (65) 公開番号 | 特開2006-69997 (P2006-69997A)  |           | 東京都港区芝四丁目1番23号                      |
| (43) 公開日  | 平成18年3月16日(2006.3.16)        | (74) 代理人  | 100089196                           |
| 審査請求日     | 平成19年8月7日(2007.8.7)          |           | 弁理士 梶 良之                            |
|           |                              | (74) 代理人  | 100104226                           |
|           |                              |           | 弁理士 須原 誠                            |
|           |                              | (72) 発明者  | 宮本 伸一                               |
|           |                              |           | 山口県周南市開成町4530番地 日本ポリウレタン工業株式会社南陽工場内 |
|           |                              | (72) 発明者  | 笹嶋 清和                               |
|           |                              |           | 山口県周南市開成町4530番地 日本ポリウレタン工業株式会社南陽工場内 |
|           |                              | 審査官       | 水島 英一郎                              |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度ジアルキルカーボネートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

残留アルコールを含むジアルキルカーボネートとトシルイソシアネートとを混合し、残留アルコールをウレタン化させる工程と、前記ウレタン化工程後の混合反応物について精製蒸留を行う工程とを含む高純度ジアルキルカーボネートの製造方法。

【請求項2】

前記ジアルキルカーボネートが吸湿水分をさらに含んでいる請求項1に記載の高純度ジアルキルカーボネートの製造方法。

【請求項3】

前記トシルイソシアネートを前記アルコールに対して0.5倍モル以上用いる請求項1又は2に記載の高純度ジアルキルカーボネートの製造方法。

【請求項4】

前記精製蒸留が、ジアルキルカーボネートの標準沸点に10℃加えた温度以下で行われる請求項1～3のいずれかに記載の高純度ジアルキルカーボネートの製造方法。

【請求項5】

前記アルコールが1つ以上4つ以下の炭素原子を有するものである請求項1～4のいずれかに記載の高純度ジアルキルカーボネートの製造方法。

【請求項6】

前記アルコールが、1種のみ又は2種以上の組合せからなる請求項1～5のいずれかに記載の高純度ジアルキルカーボネートの製造方法。

10

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、短時間でアルコール残留量が極めて少ない高純度のジアルキルカーボネートを得ることができる製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

ジアルキルカーボネートは、医薬、農業等の原料、有機溶剤、コンデンサ及び電池用電解液の溶媒等、幅広く工業的に利用されている。すでに、高純度のジアルキルカーボネートを得ることができる製造装置及び製造方法として、本発明者らは、下記特許文献1を開示している。この特許文献1のものは、具体的には、エタノールとエチルクロロホーメイトからジエチルカーボネートを製造するにあたり第1反応槽と精留塔を備えた第2反応槽を用いることを特徴とするジエチルカーボネートの製造装置と、この装置を用いて、エタノールとエチルクロロホーメイトのモル比を1.0~2.0で反応せしめ高純度のジエチルカーボネートを短時間で得ることを特徴とする製造方法とを開示している。

10

また、アルコール等の不純物を含有するジエチルカーボネートを電池用電解液の溶媒として用いると、安全性及びサイクル特性を低下させてしまうことがあるため、このサイクル特性を安定及び/又は向上させるための技術として、下記特許文献2が開示されている。この特許文献2のものは、(1)非水溶媒及びリチウムイオンを放出できる含フッ素電解質からなるリチウム二次電池用電解液において、前記非水溶媒中のアルコール類が50ppm未満であることを特徴とするリチウム二次電池用電解液と、(2)非水溶媒及びリチウムイオンを放出できる含フッ素電解質からなるリチウム二次電池用電解液において、前記非水溶媒中のジオール類が20ppm未満であることを特徴とするリチウム二次電池用電解液と、(3)非水溶媒及びリチウムイオンを放出できる含フッ素電解質からなるリチウム二次電池用電解液において、前記非水溶媒中のモノアルコール類が30ppm未満であることを特徴とするリチウム二次電池用電解液とを開示している。

20

【特許文献1】特開平6-41019号公報

【特許文献2】特開平10-270075号公報

## 【発明の開示】

30

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0003】

しかし、特許文献1のものより安全性とサイクル特性とを安定及び/又は向上させるために、さらに高純度のジエチルカーボネートを製造する方法と、特許文献2のものよりジエチルカーボネートを効率よく得ることができる方法との両立が要望されている。

## 【0004】

そこで、本発明の目的は、アルコール残留量が極めて少ない高純度のジアルキルカーボネートを得ることができる製造方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

40

本発明の高純度ジアルキルカーボネートの製造方法は、残留アルコールを含むジアルキルカーボネートとトシルイソシアネートとを混合し、残留アルコールをウレタン化させる工程と、前記ウレタン化工程後の混合反応物について精製蒸留を行う工程とを含むものである。

## 【0006】

また、本発明の高純度ジアルキルカーボネートの製造方法は、前記ジアルキルカーボネートが吸湿水分をさらに含んでいるものであってもよい。

## 【0007】

また、本発明の高純度ジアルキルカーボネートの製造方法は、前記トシルイソシアネートを前記アルコールに対して0.5倍モル以上用いるものであることが好ましい。

50

## 【0008】

また、本発明の高純度ジアルキルカーボネートの製造方法は、前記精製蒸留が、ジアルキルカーボネートの標準沸点に10を加えた温度(標準温度+10)以下で行われるものであることが好ましい。ここで、標準沸点とは、1013hPaにおける沸点のことであり、精製蒸留はこの標準沸点の温度に10を加えた温度(標準温度+10)以下で行われる。

## 【0009】

また、本発明の高純度ジアルキルカーボネートの製造方法は、前記アルコールが1つ以上4つ以下の炭素原子を有するものであることが好ましい。

## 【0010】

また、本発明の高純度ジアルキルカーボネートの製造方法は、前記アルコールが、1種のみ又は2種以上の組合せからなるものであってもよい。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明の製造方法によれば、トシルイソシアネートによってジアルキルカーボネート中のアルコールをウレタン化することができ、ウレタン化後の混合反応物について精製蒸留を行うので、アルコール残留量が極めて少ない高純度のジアルキルカーボネートを得ることができる。また、水分の除去も可能である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

本発明の実施形態に係る高純度ジアルキルカーボネートの製造方法は、残留アルコールを含むジアルキルカーボネートとトシルイソシアネートとを混合し、残留アルコールをウレタン化させる工程と、このウレタン化工程後の混合反応物について精製蒸留を行う工程とを含むものであり、ジアルキルカーボネートが吸湿水分をさらに含んでいるものであってもよい。なお、ジアルキルカーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が挙げられる。

## 【0013】

トシルイソシアネートは、アルコールに対して0.5倍モル以上用いるであることが好ましく、特に、0.8倍モル以上10倍モル以下であることが好ましい。0.5倍モル未満が好ましくないのは、未反応のアルコールが残留してしまうためであり、10倍モルより上であることが好ましくないのは、これ以上のトシルイソシアネートを加えても効果がほぼ同様であり、コストを抑止するためである。なお、さらに前記トシルイソシアネートを前記アルコールに対して1.0~5倍モルの範囲で用いれば、アルコールと素早く反応させることができ、コスト抑制もできるという相乗効果がある。

## 【0014】

アルコールが1つ以上4つ以下の炭素原子を有するものであることが好ましいが、このアルコールの例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。本実施形態で用いられるアルコールは、1種のみ又は2種以上の組合せからなるものであってもよい。なお、この中では、特に、メタノール又はノ及びエタノールであることが好ましい。なお、エタノールをウレタン化させたときの反応式は下記式(1)、メタノールをウレタン化させたときの反応式は下記式(2)となる。

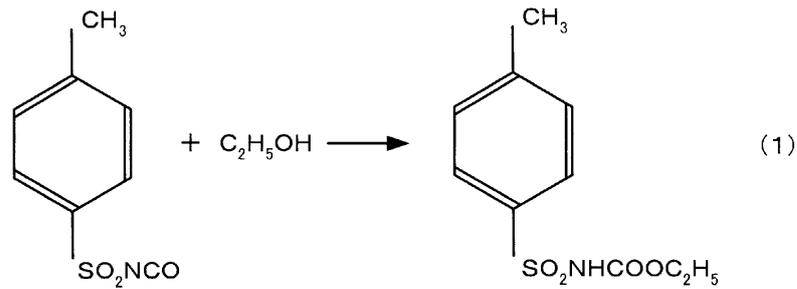
10

20

30

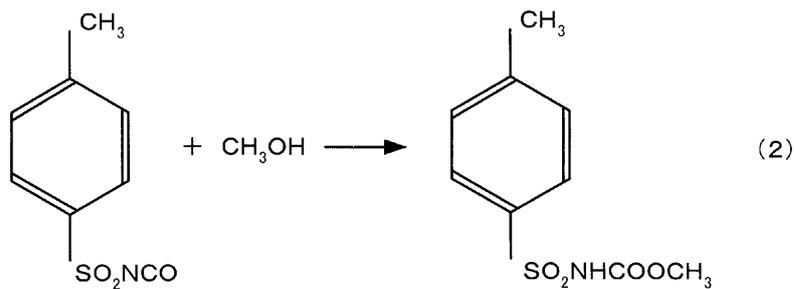
40

## 【化 1】



10

## 【化 2】



20

## 【0015】

なお、トシルイソシアネートは、非常に効率よくアルコールを捕捉し、アルコールをウレタン化させる反応が極めて早いという機能を有するものである。しかし、トシルイソシアネートのウレタン化合物は、130～140 付近から分解が生じ、150 ではかなり分解して、一度捕捉したアルコールを再度離してしまうこととなるものでもある。

## 【0016】

精製蒸留は、ジアルキルカーボネートの標準沸点に10 加えた温度（標準温度+10 ）以下で行われる。なお、短時間で蒸留を終えるため、減圧下において蒸留してもよい。このときの好ましい圧力範囲は、27hPa～大気圧（約1013hPa）である。なお、1013hPaにおけるジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートの沸点は、それぞれ90.0、126.8、107 である。

## 【0017】

上記実施形態によれば、トシルイソシアネートによってジアルキルカーボネート中のアルコールをウレタン化することができ、ウレタン化後の混合反応物について精製蒸留を行うので、アルコール残留量が極めて少ない高純度のジアルキルカーボネートを得ることができる。また、水分の除去も可能である。

## 【実施例】

## 【0018】

まず、実施例及び比較例で用いるジアルキルカーボネートの精製装置の基本構成について説明する。図示しないが、1リットルの三口フラスコの三口に攪拌翼、温度計、短管（塔）をそれぞれ取り付け、さらに短管上部にト管・リービッヒ冷却管・ナス型フラスコを順に取り付けたものを精製装置として用いた。なお、下記実施例及び比較例で用いるアルコール及びトシルイソシアネートのモル量やモル比は、後述する各表に記載している。

## 【0019】

（実施例1）

30

40

50

既知量(430 ppm)のエタノールを添加したジエチルカーボネート(以下、DEC)900gとトシルイソシアネート(以下、TI)3.3gとを三口フラスコ内に投入し、1013hPa、常温で15分攪拌した。次に、三口フラスコ(内部は大気圧)の下部をオイルバスに浸し、蒸留温度(より正確には、ト管部分における留出温度)が126になるように加熱し、三口フラスコ内のDECをト管上部から短管を介してナス型フラスコに留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を865g回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を実施例1の留出液とする。

## 【0020】

(実施例2)

ここでは、精製装置として、実施例1の精製装置のリービッヒ冷却管と受器のナス型フラスコをつなぐ配管の途中部分に真空発生装置を取り付けたものを使用した。

既知量(430 ppm)のエタノールを添加したDEC900gとTI3.3gとを三口フラスコ内に投入し、常温で15分攪拌した。次に、真空発生装置を起動して三口フラスコ内の真空度を293hPaに調節し、かつ、三口フラスコ下部をオイルバスに浸して加熱し、ト管上部から短管を介してナス型フラスコにDECを90にて留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を875g回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を実施例2の留出液とする。

## 【0021】

(実施例3)

実施例1で用いた装置に既知量(430 ppm)のエタノールを添加したDEC900gとTI8.3gを1013hPaの三口フラスコ内に投入し、攪拌しながらオイルバスにて加熱し、ト管上部から短管を介してナス型フラスコにDECを126にて留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を855g回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を実施例3の留出液とする。

## 【0022】

(実施例4)

実施例1で用いた装置に既知量(430 ppm)のエタノールを添加したDEC900gとTI1.6gを1013hPaの三口フラスコ内に投入し、攪拌しながらオイルバスにて加熱し、ト管上部から短管を介してナス型フラスコにDECを126にて留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を870g回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を実施例4の留出液とする。

## 【0023】

(実施例5)

実施例1で用いた装置に既知量(430 ppm)のエタノールを添加したDEC900gとTI1.3gを1013hPaの三口フラスコ内に投入し、攪拌しながらオイルバスにて加熱し、ト管上部から短管を介してナス型フラスコにDECを126にて留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を864g回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を実施例5の留出液とする。

## 【0024】

(比較例1)

実施例1で用いた装置に既知量(430 ppm)のエタノールを添加したDEC900gを1013hPaの三口フラスコ内に投入し、攪拌しながらオイルバスにて加熱し、ト管上部から短管を介してナス型フラスコにDECを126にて留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を882g回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を比較例1の留出液とする。

## 【0025】

(比較例2)

内径20mmのガラスカラムに加熱乾燥したモレキュラシーブ(4オングストローム)を100ml充填し、430ppmエタノールを添加したDEC250gをポンプにてカラム下部から送液し、50g/分の速さで8時間内部循環させるという吸着処理を行った

10

20

30

40

50

。この処理後の液体を比較例 2 の液体とする。

【 0 0 2 6 】

( 比較例 3 )

理論段数 2 0 段の大型ガラス製蒸留装置に 4 3 0 p p m エタノールを添加した D E C 1 0 k g を仕込み、還流比 2 5 にて 1 0 時間還流蒸留しながら塔頂より 2 k g の初留液を分離した後、別受器に替え全留出にて D E C を留出させるという精密蒸留処理を行った。この留出後の液体を比較例 3 の留出液とする。

【 0 0 2 7 】

( 比較例 4 )

実施例 1 で用いた装置に既知量 ( 4 3 0 p p m ) のエタノールを添加した D E C 9 0 0 g と T I 0 . 7 g を 1 0 1 3 h P a の三口フラスコ内に投入し、攪拌しながらオイルバスにて加熱し、ト管上部から短管を介してナス型フラスコに D E C を 1 2 6 にて留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を 8 6 4 g 回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を比較例 4 の留出液とする。

10

【 0 0 2 8 】

上記の実施例及び比較例での各留出液を、キャピラリーガスクロマトグラフにて、純度 ( % ) 、アルコール分 ( p p m ) を測定した。また、精製された留出液に含有される水分は、カールフィシャー法を用いて測定した。これらの結果を、既知量のエタノールと T I をモル換算して算出した m o l 比 ( T I / 総アルコール ) 等の実施例及び比較例の条件とともに表 1 に示す。

20

【 0 0 2 9 】

【表 1】

|       | 既知量の<br>エタノール<br>(ppm) | 既知量のTI<br>(g) | モル換算した<br>エタノール<br>(mol) | モル換算した<br>既知量のTI<br>(mol) | mol比<br>(倍モル) | 蒸留温度<br>(°C) | 圧力<br>(hPa) | 回収率<br>(%) | GC測定値              |                | 含有水分<br>(ppm) | 所要時間<br>(時間) |       |      |       |
|-------|------------------------|---------------|--------------------------|---------------------------|---------------|--------------|-------------|------------|--------------------|----------------|---------------|--------------|-------|------|-------|
|       |                        |               |                          |                           |               |              |             |            | DEC<br>純度<br>(Pa%) | エタノール<br>(ppm) |               | 反応           | 蒸留    | 吸着   | 総時間   |
| 実施例 1 | 430                    | 3.3           | 0.008                    | 0.017                     | 2.1           | 126          | 1013        | 96         | 99.98              | 65             | 10            | 0.25         | 1.75  | —    | 2.00  |
| 実施例 2 | 430                    | 3.3           | 0.008                    | 0.017                     | 2.1           | 90           | 293         | 97         | 99.99              | 3              | 10            | 0.25         | 0.75  | —    | 1.00  |
| 実施例 3 | 430                    | 8.3           | 0.008                    | 0.042                     | 5.3           | 126          | 1013        | 95         | 99.98              | 60             | 7             | 0.25         | 1.75  | —    | 2.00  |
| 実施例 4 | 430                    | 1.6           | 0.008                    | 0.0080                    | 1.0           | 126          | 1013        | 97         | 99.98              | 95             | 30            | 0.25         | 1.75  | —    | 2.00  |
| 実施例 5 | 430                    | 1.3           | 0.008                    | 0.0067                    | 0.8           | 126          | 1013        | 96         | 99.97              | 140            | 40            | 0.25         | 1.75  | —    | 2.00  |
| 比較例 1 | 430                    | —             | 0.008                    | —                         | —             | 126          | 1013        | 98         | 99.95              | 480            | 50            | —            | 1.75  | —    | 1.75  |
| 比較例 2 | 430                    | —             | 0.008                    | —                         | —             | —            | —           | —          | 99.98              | 10             | 20            | —            | —     | 8.00 | 8.00  |
| 比較例 3 | 430                    | —             | 0.008                    | —                         | —             | —            | —           | —          | 99.97              | 150            | 80            | —            | 10.00 | —    | 10.00 |
| 比較例 4 | 430                    | 0.7           | 0.008                    | 0.0030                    | 0.4           | 126          | 1013        | 96         | 99.96              | 360            | 46            | 0.25         | 1.75  | —    | 2.00  |

TI: トシルイソシアネート  
mol比: TI/エタノール  
GC: ガスクロマトグラフ  
DEC: ジエチルカーボネート  
含有水分は、カールフィッシャー法で測定

## 【0030】

表 1 より、TI を所定量混合された実施例 1 ~ 4 は、比較例 1、3 に比べ、エタノール  
残留量が極めて少ない高純度のジエチルカーボネートを得ることができることがわかる。  
また、水分の除去も十分にできていることがわかる。

さらに、実施例 1 ~ 4 は、4 倍以上の早さで比較例 2、3 と同様の純度のジエチルカー  
ボネートを得ることができており、非常に効率的であることがわかる。

また、比較例 4 は、モル比 (TI / エタノール) を 0.4 倍モルとしたものであるが、  
ジエチルカーボネートの純度が実施例 1 ~ 4 に比べ、劣ることがわかる。

## 【0031】

(実施例 6)

実施例 2 と同一装置にて、1000 ppm のメタノールを添加したジメチルカーボネ  
ート (以下、DMC) 900 g と TI 6.9 g とを三口フラスコ内に投入し、常温で 15

10

20

30

40

50

分攪拌した。次に、真空発生装置を起動して三つ口フラスコ内の真空度を243 hPaに調節し、かつ、三つ口フラスコ下部をオイルバスに浸してオイルバス温度を調節し、ト管上部から短管を介してナス型フラスコにDMCを50にて留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を800 g回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を実施例6の留出液とする。

**【0032】**

(実施例7)

実施例1で用いた装置に既知量(1000 ppm)のメタノールを添加したDMC900 gとTI6.9 gを1013 hPaの三つ口フラスコ内に投入し、攪拌しながらオイルバスにて加熱し、ト管上部から短管を介してナス型フラスコにDECを90にて留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を801 g回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を実施例7の留出液とする。

10

**【0033】**

(実施例8)

実施例2と同一装置にて、1000 ppmのメタノールを添加したDMC900 gとTI6.9 gとを三つ口フラスコ内に投入し、常温で15分攪拌した。次に、真空発生装置を起動して三つ口フラスコ内の真空度を1332 hPaに調節し、かつ、三つ口フラスコ下部をオイルバスに浸してオイルバス温度を調節し、ト管上部から短管を介してナス型フラスコにDMCを98にて留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を801 g回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を実施例8の留出液とする。

20

**【0034】**

(実施例9)

実施例2と同一装置にて、メタノールとエタノールを各500 ppm添加したメチルエチルカーボネート(以下、EMC)900 gとTI8.4 gとを三つ口フラスコ内に投入し、常温で15分攪拌した。次に、真空発生装置を起動して三つ口フラスコ内の真空度を133 hPaに調節し、かつ、三つ口フラスコ下部をオイルバスに浸してオイルバス温度を調節し、ト管上部から短管を介してナス型フラスコにEMCを50にて留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を830 g回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を実施例9の留出液とする。

**【0035】**

上記の実施例1~4及び比較例1~4について用いた測定方法で、実施例6~9の各液を測定した。これらの結果を、既知量のアルコールとTIをモル換算して算出したmol比(TI/総アルコール)等の実施例の条件とともに表2に示す。

30

**【0036】**

【表 2】

| 実施例   | 既知量の<br>エタノール<br>(ppm)            | 既知量のTI<br>(g) | モル換算した<br>既知量の<br>アルコール<br>(mol)      | モル換算した<br>既知量のTI<br>(mol) | m o l 比<br>(倍モル) | 蒸留温度<br>(°C) | 圧力<br>(hPa) | 回収率<br>(%) | GC測定値                |                               | 含有水分<br>(ppm) | 所定時間<br>(時間) |      |      |
|-------|-----------------------------------|---------------|---------------------------------------|---------------------------|------------------|--------------|-------------|------------|----------------------|-------------------------------|---------------|--------------|------|------|
|       |                                   |               |                                       |                           |                  |              |             |            | DEC<br>純度<br>(P a %) | アルコール<br>(p p m)              |               | 反応           | 蒸留   | 総時間  |
| 実施例 6 | メタノール<br>1000                     | 6.9           | メタノール<br>0.028                        | 0.035                     | 1.3              | 50           | 243         | 89         | 99.99<br>(DMC)       | メタノール<br>3                    | 20            | 0.25         | 0.75 | 1.00 |
| 実施例 7 | メタノール<br>1000                     | 6.9           | メタノール<br>0.028                        | 0.035                     | 1.3              | 90           | 1013        | 89         | 99.99<br>(DMC)       | メタノール<br>3                    | 20            | 0.25         | 1.75 | 2.00 |
| 実施例 8 | メタノール<br>1000                     | 6.9           | メタノール<br>0.028                        | 0.035                     | 1.3              | 98           | 1332        | 89         | 99.99<br>(DMC)       | メタノール<br>3                    | 20            | 0.25         | 1.75 | 2.00 |
| 実施例 9 | メタノール<br>500<br>+<br>エタノール<br>500 | 8.4           | メタノール<br>0.014<br>+<br>エタノール<br>0.010 | 0.043                     | 1.8              | 50           | 133         | 92         | 99.99<br>(MEC)       | メタノール<br>3<br>+<br>エタノール<br>2 | 20            | 0.25         | 0.75 | 1.00 |

TI : トシルイソシアネート  
 mol比 : TI/総アルコール  
 GC : ガスクロマトグラフ  
 DMC : ジメチルカーボネート  
 MEC : メチルエチルカーボネート  
 含有水分は、カールフィッシャー法で測定

## 【0037】

表 2 より、TI を所定量混合された実施例 6 ~ 8 は、メタノール残留量が極めて少ない高純度のジメチルカーボネートを得ることができることがわかる。また、実施例 7、8 から 100 以下なら加圧下であっても残メタノールの少ないものが得られることがわかる。また、TI を所定量混合された実施例 9 は、メタノール及びエタノールの残留量が極めて少ない高純度のジメチルエチルカーボネートを得ることができることがわかる。また、どの実施例も、水分除去が十分にでき、さらに、短時間で高純度のジアルキルカーボネートが得られた。

## 【0038】

(比較例 5)

実施例 2 と同一装置にて、430 ppm のメタノールを添加した DEC 900 g とジフェニルメタンジイソシアネート (以下、MDI) 4.3 g とを三口フラスコ内に投入し

10

20

30

40

50

、常温で15分攪拌した。次に、真空発生装置を起動して三口フラスコ内の真空度を293 hPaに調節し、かつ、三口フラスコ下部をオイルバスに浸してオイルバス温度を90 に調節し、ト管上部から短管を介してナス型フラスコにDMCを留出させた。そして、ナス型フラスコに留出液を860 g回収した時点で蒸留を止めた。この留出液を比較例5の留出液とする。

【0039】

上記の実施例1～4及び比較例1～4について用いた測定方法で、比較例5の留出液を測定した。この結果を、既知量のアルコールとMDIをモル換算して算出したmol比(TI/エタノール)等の実施例の条件とともに表3に示す。

【0040】

【表3】

| 比較例5 | 既知量のエタノール (ppm) | 既知量のMDI (g) | モル換算した既知量のエタノール (mol) | モル換算した既知量のMDI (mol) | mol比 (倍モル) | 蒸留温度 (°C) | 圧力 (hPa) | 回収率 (%) | GC測定値        |             | 含有水分 (ppm) | 所要時間 (時間) |      |    |      |
|------|-----------------|-------------|-----------------------|---------------------|------------|-----------|----------|---------|--------------|-------------|------------|-----------|------|----|------|
|      |                 |             |                       |                     |            |           |          |         | DEC 純度 (Pa%) | エタノール (ppm) |            | 反応        | 蒸留   | 吸着 | 総時間  |
| 比較例5 | 430             | 4.3         | 0.008                 | 0.017               | 2.1        | 90        | 293      | 96      | 99.96        | 400         | 50         | 0.25      | 1.75 | —  | 2.00 |

TI： トシルイソシアネート  
 mol比： TI/エタノール  
 MDI： ジフェニルメタンジイソシアネート  
 GC： ガスクロマトグラフ  
 DEC： ジエチルカーボネート  
 含有水分は、カールフィッシャー法で測定

【0041】

MDIを用いた比較例5は、実施例1～4と比べ、残エタノールが多くなっていること

10

20

30

40

50

がわかる。また、実施例 1 ~ 4 と比べ、やや低い純度のジエチルカーボネートしか得られないことがわかる。

【 0 0 4 2 】

なお、本発明は、残存アルコールをトシルイソシアネートでウレタン化させる工程が必須である。アルコールのウレタン化は、トシルイソシアネート以外のイソシアネート化合物でも可能であり、MDI、トリレンジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートなどの汎用の芳香族イソシアネートや、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネートなども考えられるが、いずれもトシルイソシアネートほどのアルコール捕捉能力はなかった。このアルコール捕捉能力を示す一例として、MDIを用いたものを比較例 5 として示したものである。

10

【 0 0 4 3 】

上記各実施例により、アルコール残留量が極めて少ない高純度のジアルキルカーボネートを得られることがわかる。

【 0 0 4 4 】

なお、本発明は、特許請求の範囲を逸脱しない範囲で設計変更できるものであり、上記実施形態や実施例に限定されるものではない。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-193892(JP,A)  
特開平03-120240(JP,A)  
特開平11-228504(JP,A)  
特開2001-288149(JP,A)  
特開昭48-022424(JP,A)  
特開平02-096561(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 68/00 - 68/08  
C07C 69/96