

(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
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/208686 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 67/03 (2006.01) *C07C 69/54* (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067043
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 26 日(26.06.2014)
- (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 2013-134582 2013 年 6 月 27 日(27.06.2013) JP
- (71) 出願人: 大阪有機化学工業株式会社(OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.) [JP/JP]; 〒5410052 大阪府大阪市中安土町 1 丁目 7 番 20 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 松本 繁章(MATSUMOTO Shigeaki); 〒5820020 大阪府柏原市片山町 1 8-8 大阪有機化学工業株式会社内 Osaka (JP). 伊東 啓祐(ITO Keisuke); 〒5820020 大阪府柏原市片山町 1 8-8 大阪有機化学工業株式会社内 Osaka (JP). 松野 真佳(MATSUNO Masayoshi); 〒5820020

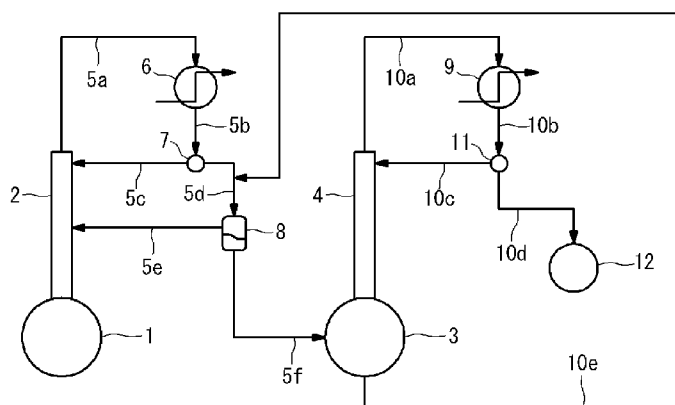
大阪府柏原市片山町 1 8-8 大阪有機化学工業株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 赤松 善弘(AKAMATSU Yoshihiro); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 3 丁目 1 2-1 5 赤松特許事務所内 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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,

[続葉有]

(54) Title: (METH)ACRYLATE PRODUCTION SYSTEM

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル酸エステル製造システム



(57) Abstract: A (meth)acrylate production system having a reactor (A1) provided with a distillation column (2) and a distillation apparatus (B3) provided with a distillation column (4). A condenser (6) is provided at the top of the distillation column (2). The condenser (6) and a switching apparatus (7) are connected via a pipe (5b), the switching apparatus (7) and the top of the distillation column (2) are connected via a pipe (5c), the switching apparatus (7) and a liquid separation apparatus (8) are connected via a pipe (5d), the top of the liquid separation apparatus (8) and the distillation column (2) are connected via a pipe (5e), the bottom of the liquid separation apparatus (8) and the distillation apparatus (B3) are connected via a pipe (5f), the top of the distillation column (4) is connected with a condenser (9) via a pipe (10a), the condenser (9) and a switching apparatus (11) are connected via a pipe (10b), the switching apparatus (11) and the top of the distillation column (4) are connected via a pipe (10c), the switching apparatus (11) and a recovery unit (12) are connected via a pipe (10d), and the bottom of the distillation apparatus (B3) is connected to the pipe (5d) between the switching apparatus (7) and the liquid separation apparatus (8) via a pipe (10e).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/208686 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

蒸留塔 2 を有する反応装置 A 1 と蒸留塔 4 を有する蒸留装置 B 3 とを有し、蒸留塔 2 の上部に凝縮装置 6 が配設され、凝縮装置 6 と切換装置 7 とが配管 5 b を介して接続され、切換装置 7 と蒸留塔 2 の上部とが配管 5 c を介して接続され、切換装置 7 と分液装置 8 とが配管 5 d を介して接続され、分液装置 8 の上部と蒸留塔 2 とが配管 5 e を介して接続され、分液装置 8 の下部と蒸留装置 B 3 とが配管 5 f を介して接続され、蒸留塔 4 の上部が配管 10 a を介して凝縮装置 9 と接続され、凝縮装置 9 と切換装置 11 とが配管 10 b を介して接続され、切換装置 11 と蒸留塔 4 の上部とが配管 10 c を介して接続され、切換装置 11 と回収部 12 とが配管 10 d を介して接続され、蒸留装置 B 3 の下部が配管 10 e を介して切換装置 7 と分液装置 8 との間の配管 5 d に接続されている (メタ) アクリル酸エステルの製造システム。

明 細 書

発明の名称：（メタ）アクリル酸エステルの製造システム

技術分野

[0001] 本発明は、（メタ）アクリル酸エステルの製造システムに関する。さらに詳しくは、本発明は、エステル交換法によって（メタ）アクリル酸エステルを効率よく製造することができる（メタ）アクリル酸エステルの製造システムに関する。（メタ）アクリル酸エステルは、その種類にもよるが、例えば、（メタ）アクリル系樹脂、界面活性剤、接着剤、塗料などの原料として有用な化合物である。

[0002] なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸エステル」は、「アクリル酸エステル」および／または「メタクリル酸エステル」を意味する。

背景技術

[0003] 蒸留塔を有する反応装置を用いて（メタ）アクリル酸メチルとメタノールの混合物からメタノールを効率よく分離する方法として、メタノールと共沸混合物を形成する共沸溶媒を用い、蒸留塔の上部から留出した蒸気の凝縮液の一部を蒸留塔に還流させ、残りの凝縮液を2層に分離させて分離した上層を蒸留塔の中段に供給し、下層を蒸留塔外に取り出し、反応装置の底部から（メタ）アクリル酸メチルを回収する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0004] しかし、前記方法によれば、反応装置の底部から（メタ）アクリル酸メチルを回収することができるが、当該（メタ）アクリル酸メチルを回収した後、反応装置の内部に残存している（メタ）アクリル酸メチルを回収することができない。

[0005] また、原料の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとアルコールとのエステル交換反応によって目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルを製造する方法として、副生するアルキルアルコールと共沸組成を形成する共沸溶媒の存在下でエステル交換反応を行なう際に、副生するアルキルアルコールを共

沸溶媒とともに蒸留塔の上部の留出口から除去し、留出口から留出する蒸気の温度を副生するアルキルアルコールと共沸する共沸溶媒との共沸温度以上でかつ当該共沸温度よりも 2℃ 高い温度以下とし、蒸留塔の塔底温度を共沸溶媒の沸点から 10℃ 低い温度以上でかつ共沸溶媒の沸点以下とする（メタ）アクリル酸エステルの製造方法が提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。

[0006] 前記（メタ）アクリル酸エステルの製造方法によれば、副反応であるマイケル付加反応を抑制し、（メタ）アクリル酸エステルを生産性よく製造することができるとされている。しかし、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルを製造した後、反応系内には原料の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが残存しており、当該残存している原料の（メタ）アクリル酸アルキルエステルを効率よく回収することができるシステムについては検討されていない。

[0007] したがって、エステル交換法によって（メタ）アクリル酸エステルを製造した後、反応系内に残存している原料の（メタ）アクリル酸エステル、溶媒、副生したアルコールなどを効率よく回収し、再利用することができるとともに、目的とする（メタ）アクリル酸エステルを効率よく製造することができるエステル交換法による（メタ）アクリル酸エステルの製造システムの開発が待ち望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特開平 8－268938 号公報

特許文献 2：特開 2004－189650 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、エステル交換法によって（メタ）アクリル酸エステルを製造した後、反応系内に残存している

原料の（メタ）アクリル酸エステル、溶媒、副生したアルコールなどを効率よく回収し、再利用することができるとともに、目的とする（メタ）アクリル酸エステルを効率よく製造することができるエステル交換法による（メタ）アクリル酸エステルの製造システム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

[0010] 本発明は、

（１）エステル交換反応によって（メタ）アクリル酸エステルを製造する際に使用される（メタ）アクリル酸エステルの製造システムであって、

蒸留塔を有する反応装置Ａと蒸留塔を有する蒸留装置Ｂとを有し、

反応装置Ａの蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を分液装置に送液するための配管で凝縮装置と分液装置とが切換装置を介して接続され、

分液装置で分離された凝縮液のうち上層の液を蒸留塔に還流させるための配管で分液装置の上部と蒸留塔とが接続され、分液装置で分離された凝縮液のうち下層の液を蒸留装置Ｂに送液するための配管で分液装置の下部と蒸留装置Ｂとが接続され、

蒸留装置Ｂの蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を回収するための回収部に送液するための配管で凝縮装置と回収部とが切換装置を介して接続され、

蒸留装置Ｂ内に存在する残渣を反応装置Ａの蒸留塔に還流させるための配管で蒸留装置Ｂの下部と、反応装置Ａの切換装置と凝縮装置との間の配管とが配管で接続されている（メタ）アクリル酸エステルの製造システム（製造装置）、および

（２）エステル交換反応によって（メタ）アクリル酸エステルを製造する際

に使用される（メタ）アクリル酸エステルの製造システムであって、

蒸留塔を有する反応装置 A と蒸留塔を有する蒸留装置 B と蒸留塔を有する蒸留装置 C とを有し、

反応装置 A の蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を分液装置に送液するための配管で凝縮装置と分液装置とが切換装置を介して接続され、

分液装置で分離された凝縮液のうち上層の液を蒸留塔に還流させるための配管で分液装置の上部と蒸留塔とが接続され、分液装置で分離された凝縮液のうち下層の液を蒸留装置 B に送液するための配管で分液装置の下部と蒸留装置 B とが接続され、

蒸留装置 B の蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を回収するための回収部に送液するための配管で凝縮装置と回収部とが切換装置を介して接続され、

蒸留装置 B 内に存在する残渣を蒸留装置 C の蒸留塔に送液するための配管で蒸留装置 B の下部と、蒸留装置 C とが接続され、

蒸留装置 C の蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を回収するための回収部に送液するための配管で凝縮装置と回収部とが切換装置を介して接続され、

蒸留装置 C 内に存在する残渣を反応装置 A の蒸留塔に送液するための配管で蒸留装置 C の下部と、反応装置 A の切換装置と凝縮装置との間の配管とが配管で接続されている（メタ）アクリル酸エステルの製造システム（製造装置）

に関する。

発明の効果

[0011] 本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムによれば、エステル交換法によって（メタ）アクリル酸エステルを製造した後、反応系内に残存している原料の（メタ）アクリル酸エステル、溶媒、副生したアルコールなどを効率よく回収し、再利用することができるとともに、目的とする（メタ）アクリル酸エステルを効率よく製造することができるという優れた効果が奏される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムの一実施態様を示す概略説明図である。

[図2]本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムの他の一実施態様を示す概略説明図である。

発明を実施するための形態

[0013] 一般に、（メタ）アクリル酸メチルなどの（メタ）アクリル酸エステルは、温度に敏感な化合物であり、容易に重合することから、当該（メタ）アクリル酸エステルの重合を抑制するために、反応装置内に残存している原料の（メタ）アクリル酸エステルを低温下で減圧蒸留によって回収するシステムが考えられる。

[0014] しかしながら、（メタ）アクリル酸エステルを低温下で減圧蒸留によって回収する際、（メタ）アクリル酸エステルの沸点が低く、（メタ）アクリル酸エステルの蒸気圧が高い場合、（メタ）アクリル酸エステルの蒸気を凝縮装置で捕捉することが困難であり、当該蒸気が大気中に飛散するため、（メタ）アクリル酸エステルを効率よく回収することができないのみならず、（メタ）アクリル酸エステルによる悪臭が発生するおそれがある。そこで、（メタ）アクリル酸エステルの蒸気が大気中に放散されないようにするために排気ガス処理装置を凝縮装置に配設することが考えられる。しかし、排気ガス処理装置を用いた場合には、当該排気ガス処理装置で発生した廃液の処理

、排気ガス処理装置の使用による設備費、維持費などの経費の増加などの副次的な問題が発生する。

[0015] そこで、本発明者らは、鋭意研究を重ねたところ、蒸留塔を有する反応装置Aと蒸留塔を有する蒸留装置Bとを用い、機能的にシステムを構築した（メタ）アクリル酸エステルの製造システム、または蒸留塔を有する反応装置Aと蒸留塔を有する蒸留装置Bと蒸留塔を有する蒸留装置Cとを用い、機能的にシステムを構築した（メタ）アクリル酸エステルの製造システムを用いた場合には、前記のような減圧操作を採らなくても、反応装置A内に残存している原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルを常圧下で効率よく反応装置Aから回収することができ、溶媒、副生したアルコールなどを効率よく回収し、再利用することができるとともに、目的とする（メタ）アクリル酸エステルを効率よく製造することができることが見出された。さらに回収された原料の（メタ）アクリル酸エステルは、原料の（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとを新たにエステル交換反応させる際に、原料の（メタ）アクリル酸エステルとして好適に用いることができることも見出された。

[0016] このように、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムによれば、あえて減圧操作を採る必要がなく、常圧下でも反応装置A内に残存している原料の（メタ）アクリル酸エステルを効率よく回収することができ、溶媒、副生したアルコールなどを効率よく回収し、再利用することができるとともに、目的とする（メタ）アクリル酸エステルを効率よく製造することができ、さらには回収された（メタ）アクリル酸エステルを再利用することができる。

[0017] したがって、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムは、工業的生産性に優れた（メタ）アクリル酸エステルの製造システムである。

[0018] 本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムは、前記したように、エステル交換反応によって（メタ）アクリル酸エステルを製造する際に使用される（メタ）アクリル酸エステルの製造システムである。

[0019] 本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムは、蒸留塔を有する反応装置Aと蒸留塔を有する蒸留装置Bとを有し、反応装置Aの蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を分液装置に送液するための配管で凝縮装置と分液装置とが切換装置を介して接続され、分液装置で分離された凝縮液のうち上層の液を蒸留塔に還流させるための配管で分液装置の上部と蒸留塔とが接続され、分液装置で分離された凝縮液のうち下層の液を蒸留装置Bに送液するための配管で分液装置の下部と蒸留装置Bとが接続され、蒸留装置Bの蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を回収するための回収部に送液するための配管で凝縮装置と回収部とが切換装置を介して接続され、蒸留装置B内に存在する残渣を反応装置Aの蒸留塔に還流させるための配管で蒸留装置Bの下部と、反応装置Aの切換装置と凝縮装置との間の配管とが配管で接続されている。

[0020] また、本発明の他の実施態様の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムは、蒸留塔を有する反応装置Aと蒸留塔を有する蒸留装置Bと蒸留塔を有する蒸留装置Cとを有し、反応装置Aの蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を分液装置に送液するための配管で凝縮装置と分液装置とが切換装置を介して接続され、分液装置で分離された凝縮液のうち上層の液を蒸留塔に還流させるための配管で分液装置の上部と蒸留塔とが接続され、分液装置で分離された凝縮液のうち下層の液を蒸留装置Bに送液するための配管で分液装置の下部と蒸留装置Bとが接続され、蒸留装置Bの蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上

部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を回収するための回収部に送液するための配管で凝縮装置と回収部とが切換装置を介して接続され、蒸留装置B内に存在する残渣を蒸留装置Cの蒸留塔に送液するための配管で蒸留装置Bの下部と、蒸留装置Cとが接続され、蒸留装置Cの蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を回収するための回収部に送液するための配管で凝縮装置と回収部とが切換装置を介して接続され、蒸留装置C内に存在する残渣を反応装置Aの蒸留塔に送液するための配管で蒸留装置Cの下部と、反応装置Aの切換装置と凝縮装置との間の配管とが配管で接続されている。

[0021] 本発明（メタ）アクリル酸エステルの製造システムにおいて、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチルなどのアルキル基の炭素数が1～8の（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0022] 原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとのエステル交換反応は、流通式および回分式のいずれの方式によって行なってもよい。

[0023] 本発明においては、まず、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとをエステル交換反応させる。

[0024] 原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとをエステル交換反応させる際に用いられるアルコールは、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに応じて適宜選択される。より具体的には、前記アルコールとして、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルが有するエステル基を形成するアルコールが用いられる。その一例として、例えば、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルが（メタ）アクリル酸n-プロピルである場合

には、当該プロピル基を形成するアルコールとして n - プロピルアルコールが用いられる。

[0025] 目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとしては、例えば、エチルアルコール、 n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、 n - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec* - ブチルアルコール、*tert* - ブチルアルコール、 n - ペンチルアルコール、 n - ヘキシルアルコール、イソヘキシルアルコール、シクロヘキシルアルコール、3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキシルアルコール、4 - *tert* - ブチルシクロヘキシルアルコール、 n - ヘプチルアルコール、 n - オクチルアルコール、イソオクチルアルコール、2 - エチルヘキシルアルコール、3, 4 - ジメチルヘキシルアルコール、3, 4 - ジメチルヘプチルアルコール、ラウリルアルコール、ノニルアルコール、イソノニルアルコール、ステアリルアルコール、2 - ヘプチルウンデカン - 1 - オールなどの式 (I) :

[0026] [化1]



(式中、 R^1 は炭素数2～30の環構造を有していてもよいアルキル基を示す)

で表わされる脂肪族または脂環式アルコール；フェノール、ベンジルアルコール、1 - フェニルエチルアルコール、2 - フェニルエチルアルコール、フェノキシエタノールなどの芳香族アルコール；ジメチルアミノエチルアルコール、ジエチルアミノエチルアルコール、ジプロピルアミノエチルアルコール、ジブチルアミノエチルアルコール、ジペンチルアミノエチルアルコール、ジヘキシルアミノエチルアルコール、ジオクチルアミノエチルアルコール、メチルエチルアミノエチルアルコール、メチルプロピルアミノエチルアルコール、メチルブチルアミノエチルアルコール、メチルヘキシルアミノエチルアルコール、エチルプロピルアミノエチルアルコール、エチルブチルアミノエチルアルコール、エチルペンチルアミノエチルアルコール、エチルオク

チルアミノエチルアルコール、プロピルブチルアミノエチルアルコール、ジメチルアミノプロピルアルコール、ジエチルアミノプロピルアルコール、ジプロピルアミノプロピルアルコール、ジブチルアミノプロピルアルコール、ブチルペンチルアミノプロピルアルコールなどの式 (II) :

[0027] [化2]



[0028] (式中、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～8のアルキル基、 R^4 は炭素数1～4のアルキレン基を示す)

で表わされるアミノアルコール；2-メトキシエチルアルコール、エトキシエチルアルコール、ブトキシエチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチルカルビトール）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコール、2-エチル-2-メチル-1,3-ジオキソラン-4-メチルアルコール、シクロヘキサンスピロ-2-1,3-ジオキソラン-4-メチルアルコール、3-エチル-3-オキセタニルメチルアルコール、3-エチル-3-オキセタニルメチルアルコールなどのアルコキシアルコール；アリルアルコール、メタリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどの一価アルコール；エチレングリコール、2,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、シクロヘキサジオールなどの二価アルコール；グリセリンなどの水酸基を3個以上有する多価アルコールなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのアルコールは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0029] 目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールの水酸基

1 当量あたりの原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルの量は、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと当該アルコールとのエステル交換反応の反応速度を高める観点から、好ましくは0.3当量以上、より好ましくは0.5当量以上、さらに好ましくは0.8当量以上であり、未反応の原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルの量を低減させる観点から、好ましくは5当量以下、より好ましくは4当量以下、さらに好ましくは3当量以下である。

[0030] 好適な原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸メチルが挙げられる。

[0031] 原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとをエステル交換反応させる際には、エステル交換触媒を用いることができる。

[0032] エステル交換触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウムなどの水酸化物；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素ストロンチウムなどの炭酸水素化合物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウムなどの炭酸塩；酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸ストロンチウムなどの酢酸塩；水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素セシウムなどの水素化ホウ素化合物；ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸ストロンチウムなどのステアリン酸塩；フェニル化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素カリウム、フェニル化ホウ素セシウムなどのフェニル

化ホウ素化合物；安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウムなどの安息香酸塩；リン酸水素二リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二セシウムなどのリン酸水素化合物；フェニルリン酸二リチウム、フェニルリン酸二ナトリウム、フェニルリン酸二カリウム、フェニルリン酸二セシウムなどのフェニルリン酸化合物；ナトリウムアルコキシド、チタンアルコキシドなどの金属アルコキシド；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタンなどのテトラアルコキシチタン；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジラウリルスズオキシドなどのアルキル基の炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドなどのジアルキルスズオキシド；チタンアルコラート、アルミニウムアルコラート、マグネシウムアルコラートなどの金属アルコラートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみ限定されるものではない。これらのエステル交換触媒は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらのエステル交換触媒のなかでは、エステル交換反応を促進させる観点から、テトラアルコキシチタンおよびアルキル基の炭素数が4～12のジアルキルスズオキシドが好ましく、テトラアルコキシチタンおよびアルキル基の炭素数が4～8のジアルキルスズオキシドがより好ましく、テトラメトキシチタン、ジブチルスズオキシドおよびジオクチルスズオキシドがさらに好ましい。

[0033] エステル交換触媒の量は、当該エステル交換触媒の種類によって異なるので一概には決定することができないことから、当該エステル交換触媒の種類に応じて適宜決定することが好ましい。通常、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステル1モルあたりのエステル交換触媒の量は、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応を効率よく進行させる観点から、好ましくは0.00001モル以上、より好ましくは0.0001モル以上であり、経済性を向上させる観点から、好ましくは0.10モル以下、より好ましくは0.05モル以下である。

[0034] また、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールと

をエステル交換反応させる際には、重合防止剤を用いることができる。重合防止剤としては、例えば、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-アセトアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルなどのN-オキシラジカル系化合物；パラメトキシフェノール、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジtert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジtert-ブチル-N, N-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルカテコール、4, 4'-チオービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのフェノール系化合物；メトキノ、ハイドロキノ、2, 5-ジtert-ブチルハイドロキノ、2, 6-ジtert-ブチルハイドロキノ、ベンゾキノなどのキノ系化合物；塩化第一銅、ジメチルジチオカルバミン酸銅などのジアルキルジチオカルバミン酸銅；フェノチアジン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、フェニル-β-ナフチルアミン、N, N'-ジβ-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミンなどのアミノ化合物；1, 4-ジヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのヒドロキシアミン系化合物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの重合禁止剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0035] 原料として用いられる(メタ)アクリル酸エステル100質量部あたりの重合防止剤の量は、原料として用いられる(メタ)アクリル酸エステルおよ

び目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルの重合を抑制する観点から、好ましくは0.00001質量部以上、より好ましくは0.00005質量部以上、さらに好ましくは0.0001質量部以上であり、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルの純度を高める観点から、好ましくは0.1質量部以下、より好ましくは0.05質量部以下、さらに好ましくは0.01質量部以下である。

[0036] 反応装置A内で原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとをエステル交換反応させる際には、溶媒として、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとのエステル交換反応によって副生するアルコール（以下、副生アルコールという）の沸点以下の温度で副生アルコールと共沸し、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルの沸点以下の温度で当該原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと共沸する共沸溶媒を用いることが好ましい。

[0037] このように、溶媒として副生アルコールの沸点以下の温度で副生アルコールと共沸し、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルの沸点以下の温度で当該原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと共沸する共沸溶媒を用いた場合には、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとをエステル交換反応させた後、反応装置A内に存在している原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルを効率よく反応装置A内から回収することができる。

[0038] 副生アルコールの沸点以下の温度で当該副生アルコールと共沸し、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルの沸点以下の温度で当該原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと共沸する共沸溶媒としては、例えば、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルが（メタ）アクリル酸メチルである場合、副生アルコールは（メタ）アクリル酸メチルであ

ることから、シクロヘキサン、*n*-ヘキサンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの共沸溶媒は、それぞれ単独で用いてもよく、併用してもよい。これらの共沸溶媒のなかでは、エステル交換反応の反応時間を短縮化させるとともに、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルを効率よく回収する観点から、シクロヘキサンが好ましい。

[0039] 溶媒の量は、特に限定されないが、通常、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとの合計量 100 質量部あたり 5～200 質量部程度であればよい。

[0040] なお、本発明の目的を阻害しない範囲内であれば、他の溶媒を用いてもよい。他の溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、2，3-ジメチルブタン、2，5-ジメチルヘキサン、2，2，4-トリメチルペンタンなどのシクロヘキサン以外の炭素数が 5～8 の脂肪族炭化水素化合物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0041] 次に、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムを図面に基づいて詳細に説明するが、本発明は、当該図面に示された実施態様のみに限定されるものではない。

[0042] 図 1 は、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムの一実施態様を示す概略説明図である。

[0043] 図 1 に示される（メタ）アクリル酸エステルの製造システムは、蒸留塔 2 を有する反応装置 A 1 と、蒸留塔 4 を有する蒸留装置 B 3 とを有する。

[0044] 本発明においては、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとをエステル交換反応させる際に、蒸留塔 2 を有する反応装置 A 1 が用いられる。

[0045] 蒸留塔 2 を有する反応装置 A 1 としては、例えば、精留塔、流動床、固定床、反応蒸留塔などの蒸留塔を有する反応装置などが挙げられるが、本発明

は、かかる例示のみに限定されるものではない。蒸留塔 2 の構造および型式にも特に限定がない。蒸留塔 2 のなかでは、気液接触効率が高いものが好ましい。好適な蒸留塔 2 としては、例えば、充填塔型蒸留塔、トレイ型蒸留塔などが挙げられる。トレイ型蒸留塔としては、例えば、充填塔型蒸留機、オルダーショウ型蒸留塔、リフトトレイ型蒸留塔などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。蒸留塔 2 の理論段数は、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとのエステル交換反応を効率よく安定して進行させる観点から、好ましくは 7 段以上、より好ましくは 10 段以上、さらに好ましくは 15 段以上であり、経済性を向上させる観点から、好ましくは 100 段以下、より好ましくは 70 段以下、さらに好ましくは 50 段以下である。

[0046] 反応装置 A 1 の蒸留塔 2 の上部、好ましくは塔頂に配管 5 a を介して凝縮装置 6 が配設されている。また、凝縮装置 6 で得られた凝縮液の一部を蒸留塔 2 の上部、好ましくは塔頂に還流させるために、凝縮装置 6 と切換装置 7 とが配管 5 b を介して接続され、切換装置 7 と蒸留塔 2 の上部、好ましくは塔頂とが配管 5 c を介して接続されている。凝縮装置 6 としては、例えば、コンデンサなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。切換装置 7 は、凝縮装置 6 で得られた凝縮液を蒸留塔 2 の上部、好ましくは塔頂または分液装置 8 に送液するために設けられている。切換装置 7 としては、例えば、切換弁、還流分配器、電磁弁などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0047] 凝縮装置 6 で得られた凝縮液の残部を分液装置 8 に送液するために、凝縮装置 6 と切換装置 7 とが配管 5 b を介して接続され、切換装置 7 と分液装置 8 とが配管 5 d を介して接続されている。したがって、凝縮装置 6 で得られた凝縮液の一部は、切換装置 7 を介して蒸留塔 2 の上部、好ましくは塔頂に送液され、当該凝縮液の残部は、切換装置 7 を切り換えることにより、分液装置 8 に送液される。凝縮液を上層と下層の 2 層に分離させる際に用いられ

る分液装置 8 としては、例えば、デカンター、分液漏斗、油－水分液装置などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0048] 分液装置 8 で分液された凝縮液のうち上層の液を蒸留塔 2 に還流させるために、分液装置 8 の上部と蒸留塔 2 とが配管 5 e を介して接続されている。蒸留塔 2 における配管 5 e が接続される位置は、特に限定されないが、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとを効率よくエステル交換反応させる観点から、蒸留塔 2 の中段部分に供給することが好ましい。なお、蒸留塔 2 の中段部分は、多段蒸留塔の中央近辺の段を意味する。蒸留塔 2 が、例えば、理論段数が 15 段の蒸留塔である場合、6～9 段が蒸留塔 2 の中段部分に該当する。

[0049] 分液装置 8 で分液された凝縮液のうち下層の液を蒸留装置 B 3 に送液するために、分液装置 8 の下部と蒸留装置 B 3 とが配管 5 f で接続されている。

[0050] 蒸留塔 4 を有する蒸留装置 B 3 は、回分式および流通式のいずれであってもよい。蒸留装置 B 3 の蒸留塔 4 としては、例えば、充填塔、トレイ型蒸留塔などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。充填塔に用いられる充填物としては、例えば、ヘリパック、マクマホン、カスケードミニリングなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。トレイ型蒸留塔としては、例えば、充填塔型蒸留機、オルダーショウ型蒸留塔、リフトトレイ型蒸留塔などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0051] 蒸留装置 B 3 の蒸留塔 4 の上部、好ましくは塔頂は、配管 10 a を介して凝縮装置 9 と接続されている。凝縮装置 9 で得られた凝縮液の一部を蒸留塔 4 の上部、好ましくは塔頂に還流させるために、凝縮装置 9 と切換装置 11 とが配管 10 b を介して接続され、切換装置 11 と蒸留塔 4 の上部、好ましくは塔頂とが配管 10 c を介して接続されている。

[0052] 凝縮装置 9 で得られた凝縮液の残部を回収するために、凝縮装置 9 と切換装置 11 とが配管 10 b を介して接続され、切換装置 11 と回収部 12 とが

配管 10d を介して接続されている。したがって、凝縮装置 9 で得られた凝縮液の一部は、切換装置 11 を介して蒸留塔 4 の上部、好ましくは塔頂に送液され、当該凝縮液の残部は、切換装置 11 を切り換えることにより、回収部 12 に送液される。切換装置 11 としては、例えば、切換弁、還流分配器、電磁弁などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。また、回収部 12 は、いわゆる受器であってもよい。

[0053] 蒸留装置 B 3 内に存在する残渣を反応装置 A 1 の蒸留塔 2 に還流させるために、蒸留装置 B 3 の下部に配管 10e が接続されており、当該配管 10e の他端は、反応装置 A 1 の切換装置 7 と分液装置 8 との間の配管 5d に、例えば、三方コック（図示せず）などによって接続されている。

[0054] 原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとを効率よくエステル交換反応させる観点から、溶媒と副生アルコールとを共沸させることにより、反応装置 A 1 に取り付けられている蒸留塔 2 の上部、好ましくは塔頂から、副生アルコールの蒸気を除去することが好ましい。蒸留塔 2 の塔頂温度は、溶媒と副生アルコールとを反応装置 A 1 から効率よく除去させる観点から、副生アルコールと溶媒との共沸温度から当該共沸温度よりも 5℃ 高い温度、好ましくは 2℃ 高い温度までの温度範囲となるように調節することが好ましい。

[0055] 原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとをエステル交換反応させているとき、蒸留塔 2 の上部から蒸気を取り出し、当該蒸気を凝縮装置 6 で凝縮させることにより、凝縮液として副生アルコールを回収することができる。凝縮装置 6 で得られ凝縮液の一部は、配管 5b と配管 5c とが連通するように切換装置 7 を操作することにより、蒸留塔 2 に還流される。当該凝縮液の残りは、配管 5b と配管 5d とが連通するように切換装置 7 を操作することにより、分液装置 8 を介して反応装置 A 1 の系外に除去される。切換装置 7 を操作し、凝縮装置 6 で得られた凝縮液を蒸留塔 2 に還流させるか、または反応装置 A 1 の系外に除去させることにより、反応装置 A 1 の加熱温度を制

御しなくても蒸留塔 2 の上部の温度を副生アルコールと溶媒との共沸温度に容易に調整することができる。

[0056] 配管 5 b と配管 5 d とが連通するように切換装置 7 を操作することによって反応装置 A 1 の系外に除去された凝縮液は、分離装置 8 に送液される。分離装置 8 に送液された凝縮液に水を添加することにより、当該分離液を効率よく上層と下層の 2 層に分離させることができる。凝縮液 100 容量部あたりの水の量は、特に限定されないが、通常、上層と下層とを効率よく分離させる観点から、好ましくは 10 容量部以上、より好ましくは 20 容量部以上であり、生成する下層の量を低減させる観点から、好ましくは 300 容量部以下、より好ましくは 200 容量部以下である。

[0057] なお、凝縮液に水を添加するときの凝縮液の温度は、当該凝縮液を上層と下層との 2 層に効率よく分離させる観点から、好ましくは 0～50℃、より好ましくは 0～40℃、さらに好ましくは 0～30℃である。

[0058] 分離した 2 層のうち、上層には主として溶媒が含まれる。この上層に含まれる溶媒は、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとをエステル交換反応させる際の溶媒として有効利用することができる。

[0059] したがって、本発明においては、前記上層に含まれている溶媒を有効利用する観点から、前記上層を蒸留塔 2 に還流することが好ましい。前記上層を蒸留塔 2 に供給する際、前記上層は、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応を効率よく進行させる観点から、蒸留塔 2 の中段部分に供給することが好ましい。なお、蒸留塔 2 の中段部分は、前記したように、多段蒸留塔の中央近辺の段を意味する。蒸留塔 2 が、例えば、理論段数が 15 段の蒸留塔である場合、6～9 段が蒸留塔の中段部分に該当する。

[0060] また、凝縮液の一部を蒸留塔 2 の上部、好ましくは塔頂に、配管 5 d、切換装置 7 および配管 5 c を介して還流させることにより、蒸留塔 2 の分留能力を高めることができる。蒸留塔 2 の上部に還流させる凝縮液の量は、特に

限定されないが、蒸留塔2の分留能力を高める観点および反応速度を高める観点から、凝縮液の全量の20～95質量%程度であることが好ましく、50～90質量%程度であることがより好ましい。

[0061] 蒸留塔2の上部から取り出した蒸気の凝縮液の一部を蒸留塔2の上部に還流させた後、残りの凝縮液に前記と同様にして水を添加し、上層と下層の2層に分離させることが好ましい。分離した2層のうち上層には、主として溶媒が含まれていることから、前記と同様にして当該上層を原料として用いられる(メタ)アクリル酸エステルと目的化合物の(メタ)アクリル酸エステルに対応するアルコールとをエステル交換反応させる際の反応溶媒として有効利用することができる。その際、前記上層は、原料として用いられる(メタ)アクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応を効率よく進行させる観点から、前記と同様にして蒸留塔2の中段部分に供給することが好ましい。

[0062] 一方、前記下層には、主として副生アルコールおよび水が含まれているが、これらの成分以外にも、溶媒および原料として用いられる(メタ)アクリル酸エステルがそれぞれ1～10質量%程度の含有率で含まれる。

[0063] 前記下層を蒸留したとき、当該下層に含まれている溶媒および原料として用いられる(メタ)アクリル酸エステルは、副生アルコールと共沸するので、共沸物として当該下層から除去することができる。

[0064] 反応装置A1の系外に除去した凝縮液を分離装置8に送液し、凝縮液に水を添加することにより、上層と下層の2層に分離させ、分離した2層のうち下層を、分離装置8の下部と蒸留塔4を有する蒸留装置B3とを接続している配管5fを介して、蒸留装置B3に送液する。蒸留装置B3内に送液された下層は、蒸留装置B3内で蒸留される。この下層を蒸留させるとき、蒸留塔4の塔頂の温度を所定温度、例えば、原料として用いられる(メタ)アクリル酸エステルが(メタ)アクリル酸メチルである場合には64℃以下に調整することにより、まず原料として用いられる(メタ)アクリル酸エステルと副生アルコールと溶媒を含有する蒸気を発生させ、その後、下層の温度を

所定温度、例えば、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルが（メタ）アクリル酸メチルである場合には64～66℃に調整することにより、エステル交換反応によって副生アルコールを主成分として含有する蒸気を発生させることができる。発生した蒸気は、いずれも蒸留塔4の上部から取り出すことができる。

[0065] 前記下層は、前記したように、蒸留塔4を有する蒸留装置B3を用いて蒸留することができる。蒸留装置B3は、回分式および流通式のいずれであってもよい。また、前記下層を蒸留する際の圧力は、大気圧および減圧のいずれであってもよい。蒸留の際に用いられる蒸留塔4の理論段数は、溶媒、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルおよび副生アルコールを効率よく共沸させる観点から、好ましくは5段以上、より好ましくは7段以上、さらに好ましくは10段以上であり、経済性を向上させる観点から、好ましくは100段以下、より好ましくは70段以下、さらに好ましくは50段以下である。また、前記下層を蒸留する際の蒸留温度は、好ましくは20℃以上、より好ましくは40℃以上、さらに好ましくは50℃以上であるが、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルの重合を防止する観点から、好ましくは120℃以下、より好ましくは110℃以下、さらに好ましくは105℃以下である。

[0066] 原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと副生アルコールと溶媒を含有する蒸気には、溶媒、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルおよび副生アルコールが含まれていることから、当該蒸気を凝縮させ、得られた凝縮液を原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとをエステル交換反応させる際の原料として用いることが、廃棄物量を低減させる観点から好ましい。また、前記蒸気を凝縮させ、得られた凝縮液を蒸留することにより、副生アルコールおよび水と分離した後、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとをエステル交換反応させる際の原料として用いることが、副

生アルコールおよび水を含有させずに有効利用する観点から好ましい。分離された副生アルコールおよび水は、例えば、反応装置 A 1 の系外に除去した凝縮液に添加する水として用いることができる。また、副生アルコールと水とは、例えば、蒸留精製などにより、容易に分離することができる。残渣に含まれる水と分離された副生アルコールには、水分以外の不純物が実質的にほとんど含まれないことから、当該副生アルコールは、通常用いられているアルコールと同様に、例えば、工業原料、溶媒などとして用いることができる。

[0067] ところで、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応を行なう際の反応温度は、反応速度を高める観点から、好ましくは 70℃以上、より好ましくは 75℃以上であり、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルおよび目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルの重合を防止する観点から、好ましくは 140℃以下、より好ましくは 130℃以下、さらに好ましくは 120℃以下である。

[0068] 原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応を行なう際の雰囲気は、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルおよび目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルの重合を防止する観点から、酸素を含有する雰囲気であることが好ましく、安全性を高める観点から、酸素濃度が 5 体積%～大気濃度のガスであることがより好ましい。また、その雰囲気の圧力は、通常、大気圧であればよいが、加圧または減圧であってもよい。例えば、その雰囲気の圧力を減圧させた場合には、還流温度を低下させることができるので、副反応を抑制することができるという利点がある。

[0069] 原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応が進行するにしたがって副生アルコールの副生速度が低下し、所定の反応率に到達した時点でエステル交換反応を終了することができる。なお、反応装置 A 1 内の原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルは、溶媒との共沸によって消滅するようになる。このように反応装置 A 1 内

の原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルが消滅した場合には、蒸留塔 2 の塔頂温度は、最終的には溶媒の沸点に到達するようになる。したがって、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルの消滅は、蒸留塔 2 の塔頂温度によって確認することができる。例えば、蒸留塔 2 の塔頂温度が溶媒と副生アルコールの共沸温度よりも 5℃程度高くなった時点で、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応を終了することができる。なお、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応の終点は、例えば、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーなどによって確認することができる。

[0070] 原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応を行なう際の反応時間は、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールの量、反応温度などによって異なるので一概には決定することができないことから、通常、目的とする反応率に到達するまでの時間が選択される。

[0071] 以上のようにして原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応を行なうことにより、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルを得ることができる。

[0072] 次に、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコールとをエステル交換反応させた後、得られた反応混合物をさらに加熱し、蒸留塔 2 の上部から未反応の原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルを含有する蒸気を取り出す。本発明によれば、このようにエステル交換反応後に、反応装置 A 1 内の反応混合物をさらに加熱し、蒸留塔 2 の上部から未反応の原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルを含有する蒸気を取り出すことができる。前記操作を採ることにより、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルを反応装置 A 1 から効率よく回収することができる。

[0073] 原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとのエス

テル交換反応の終了後に、反応装置 A 1 内の反応混合物を加熱する際の温度は、用いられている溶媒の種類によって異なることから一概には決定することができないが、通常、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとのエステル交換反応の温度、好ましくは 70℃以上、より好ましくは 75℃以上であるが、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルおよび目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルの重合を防止する観点から、好ましくは 140℃以下、より好ましくは 130℃以下、さらに好ましくは 120℃以下である。また、反応装置 A 1 内の反応混合物を加熱する際の圧力は、大気圧とすることができるので、加圧または減圧のための装置を要しないが、必要により、当該圧力は大気圧よりも高い圧力であってもよく、あるいは大気圧よりも低い圧力であってもよい。

[0074] 反応装置 A 1 内の反応混合物を加熱することによって生成した蒸気は、反応装置 A 1 の上部、好ましくは反応装置 A 1 の塔頂部から反応装置 A 1 の外部に取り出し、冷却することによって凝縮液として回収することができる。

[0075] 反応装置 A 1 内の反応混合物を加熱することによって生成した蒸気を反応装置 A 1 から取り出すとき、当該蒸気に溶媒の蒸気が含まれているため、溶媒が原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとともに反応装置 A 1 から取り出され、反応装置 A 1 内に存在している溶媒の量が低減することから、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと溶媒とを効率よく共沸させるために、必要により、反応装置 A 1 内に当該溶媒を添加してもよい。当該溶媒の添加量は、特に限定されず、通常、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと前記溶媒とを共沸させることができる量であればよい。

[0076] なお、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと溶媒とを共沸させる操作の終点は、特に限定がないが、反応装置 A 1 内に残存している原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルの量が少なくなるにしたがって共沸物の共沸温度が溶媒の沸点に近づくので、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルの回収効率を高める観点から、前記溶媒の沸点に

到達するまで行なうことが好ましい。

[0077] 以上のようにして回収された凝縮液には、主として、回収された原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステル、溶媒およびエステル交換反応によって副生した副生アルコールが含まれるが、副生アルコールの量が、回収された原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルおよび溶媒の量と対比して微量であることから、当該凝縮液は、新たにエステル交換反応させる際に、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとして有効利用することができる。

[0078] 目的化合物である（メタ）アクリル酸エステルは、反応装置 A 1 内の反応混合物に存在しており、例えば、反応装置 A 1 の下部から反応混合物を取り出すことによって回収することができる。反応混合物には、目的化合物である（メタ）アクリル酸エステルのほかに、エステル交換反応の際に使用した溶媒、微量の未反応の（メタ）アクリル酸エステルおよび副生アルコールが含まれているので、必要により、これらの成分を除去することにより、目的化合物である（メタ）アクリル酸エステルを回収することができる。反応混合物からの未反応の（メタ）アクリル酸エステル、溶媒および副生アルコールの除去は、例えば、蒸留、抽出などによって容易に行なうことができる。

[0079] 以上のようにして図 1 に示される（メタ）アクリル酸エステルの製造システムを用いることにより、エステル交換法によって（メタ）アクリル酸エステルを製造した後、反応系内に残存している原料の（メタ）アクリル酸エステル、溶媒、副生したアルコールなどを効率よく回収し、再利用することができるとともに、目的とする（メタ）アクリル酸エステルを効率よく製造することができる。

[0080] 図 2 は、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムの他の一実施態様を示す概略説明図である。

[0081] 図 2 に示される（メタ）アクリル酸エステルの製造システムは、蒸留塔 2 を有する反応装置 A 1 と、蒸留塔 4 を有する蒸留装置 B 3 と、蒸留塔 1 3 を有する蒸留装置 C 1 4 とを有する。

- [0082] 図2に示される蒸留塔2を有する反応装置A1は、図1に示される蒸留塔2を有する反応装置A1と同様であればよい。
- [0083] また、図2に示される蒸留塔4を有する蒸留装置B3は、図1に示される蒸留塔4を有する蒸留装置B3と同様であればよい。なお、蒸留装置B3には、必要により、蒸留装置B3の内容物を加熱するために、例えば、リボイラーなどの加熱装置15が設けられていてもよい。
- [0084] 前記した図1に示される（メタ）アクリル酸エステルの製造システムの実施態様と同様にして反応装置A1の系外に除去した凝縮液を分離装置8に送液し、凝縮液に水を添加することにより、上層と下層の2層に分離させ、分離した2層のうち下層を、配管5fを介して蒸留塔4を有する蒸留装置B3内に入れて蒸留させる。
- [0085] 前記下層を送液する蒸留塔4の位置は、下層に含まれている溶媒と、副生アルコールおよび副生した水とを効率よく分離する観点から、蒸留塔4の中段部分に供給することが好ましい。なお、蒸留塔4の中段部分は、前記したように、多段蒸留塔の中央近辺の段を意味する。蒸留塔4が、例えば、理論段数が15段の蒸留塔である場合、6～9段が蒸留塔の中段部分に該当する。
- [0086] 前記下層を蒸留させたとき、蒸留塔4の塔頂の温度を所定温度、例えば、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルが（メタ）アクリル酸メチルである場合には64℃以下に調整することにより、まず原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと副生アルコールと溶媒を含有する蒸気を発生させ、その後、下層の温度を所定温度、例えば、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルが（メタ）アクリル酸メチルである場合には64～66℃に調整することにより、エステル交換反応によって副生アルコールを主成分として含有する蒸気を発生させることができる。発生した蒸気は、いずれも蒸留塔4の上部から取り出すことができる。
- [0087] 前記下層を蒸留する際の圧力は、大気圧および減圧のいずれであってもよい。蒸留の際に用いられる蒸留塔4の理論段数は、溶媒、原料として用いら

れる（メタ）アクリル酸エステルおよび副生アルコールを効率よく共沸させる観点から、好ましくは５段以上、より好ましくは７段以上、さらに好ましくは１０段以上であり、経済性を向上させる観点から、好ましくは１００段以下、より好ましくは７０段以下、さらに好ましくは５０段以下である。また、前記下層を蒸留する際の蒸留温度は、好ましくは２０℃以上、より好ましくは４０℃以上、さらに好ましくは５０℃以上であるが、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルの重合を防止する観点から、好ましくは１２０℃以下、より好ましくは１１０℃以下、さらに好ましくは１０５℃以下である。

[0088] 原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルと副生アルコールと溶媒を含有する蒸気には、溶媒、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルおよび副生アルコールが含まれている。したがって、蒸留装置Ｂ３の蒸留塔４の上部、好ましくは塔頂は、配管１０ａを介して凝縮装置９と接続され、凝縮装置９で得られた凝縮液の一部を蒸留塔４の上部、好ましくは塔頂に還流させるために、凝縮装置９と切換装置１１とが配管１０ｂを介して接続され、切換装置１１と蒸留塔４の上部、好ましくは塔頂とが配管１０ｃを介して接続されている。

[0089] 凝縮装置９で得られた凝縮液の残部を回収するために、凝縮装置９と切換装置１１とが配管１０ｂを介して接続され、切換装置１１と回収部１２とが配管１０ｄを介して接続されている。前記蒸気を凝縮装置９で凝縮させることによって得られた凝縮液には、主として、溶媒、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルおよび副生アルコールが含まれている。したがって、前記凝縮液を回収部１２で回収し、回収部１２で回収された凝縮液を反応装置Ａ１に戻すことにより、有効利用することができる。

[0090] 蒸留塔４を有する蒸留装置Ｂ３の下段ないし底部には、主として水および副生アルコールを含有する液体が存在する。当該液体は、蒸留装置Ｂ３の下段ないし底部に接続されている配管１６を介して蒸留塔１３を有する蒸留装置Ｃ１４に送液する。

- [0091] 蒸留塔 13 を有する蒸留装置 C 14 は、図 1 に示される蒸留塔 4 を有する蒸留装置 B 3 と同様であればよい。なお、蒸留装置 C 14 には、必要により、蒸留装置 C 14 の内容物を加熱するために、例えば、リボイラーなどの加熱装置 17 が設けられていてもよい。
- [0092] 前記液体を送液する蒸留塔 13 の位置は、当該液体に含まれている水と副生アルコールとを効率よく分離する観点から、蒸留塔 13 の中段部分に供給することが好ましい。なお、蒸留塔 13 の中段部分は、前記したように、多段蒸留塔の中央近辺の段を意味する。蒸留塔 13 が、例えば、理論段数が 15 段の蒸留塔である場合、6～9 段が蒸留塔の中段部分に該当する。
- [0093] 前記液体を蒸留させたとき、蒸留塔 13 の塔頂の温度を所定温度、例えば、副生アルコールがメタノールである場合には 64～66℃に調整することにより、副生アルコールの蒸気と水蒸気を発生させ、発生した蒸気を蒸留塔 13 の上部から取り出すことができる。
- [0094] 蒸留装置 C 14 は、回分式および流通式のいずれであってもよい。好適な蒸留塔 13 を有する蒸留装置 C 14 としては、例えば、充填塔、トレイ型蒸留塔などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。充填塔に用いられる充填物としては、例えば、ヘリパック、マクマホン、カスケードミニリングなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。トレイ型蒸留塔としては、例えば、充填塔型蒸留機、オルダーショウ型蒸留塔、リフトトレイ型蒸留塔などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。
- [0095] 前記液体を蒸留する際の圧力は、大気圧および減圧のいずれであってもよい。蒸留の際に用いられる蒸留塔 13 の理論段数は、副生アルコールと水とを効率よく共沸させる観点から、好ましくは 5 段以上、より好ましくは 7 段以上、さらに好ましくは 10 段以上であり、経済性を向上させる観点から、好ましくは 100 段以下、より好ましくは 70 段以下、さらに好ましくは 50 段以下である。また、前記液体を蒸留する際の蒸留温度は、好ましくは 20℃以上、より好ましくは 40℃以上、さらに好ましくは 50℃以上である。

が、目的とする（メタ）アクリル酸エステルの化学的安定性を向上させる観点から、好ましくは 120°C 以下、より好ましくは 110°C 以下、さらに好ましくは 105°C 以下である。

[0096] 前記液体に含まれている副生アルコールと水とを分離するために、蒸留装置C 14の蒸留塔13の上部、好ましくは塔頂は、配管18aを介して凝縮装置19と接続されている。凝縮装置19で得られた凝縮液の一部を蒸留塔13の上部、好ましくは塔頂に還流させるために、凝縮装置19と切換装置20とが配管18bを介して接続され、切換装置20を操作することにより、切換装置20と蒸留塔13の上部、好ましくは塔頂とが配管18cを介して接続されている。

[0097] 切換装置20としては、例えば、切換弁、還流分配器、電磁弁などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0098] 前記蒸気を凝縮装置19で凝縮させることによって得られた凝縮液には、主として、副生アルコールが含まれている。この副生アルコールを回収部21で回収する際には、凝縮装置19と切換装置20とを配管18bを介して接続し、切換装置20を操作することにより、切換装置20と回収部21とが配管18dを介して連通するように接続する。回収部21で回収された副生アルコールは、例えば、燃料、種々の有機化合物を調製する際の原料などとして有効利用することができる。回収部21は、いわゆる受器であってもよい。

[0099] 蒸留塔13を有する蒸留装置C 14の下段ないし底部には、主として水が存在する。当該水は、例えば、蒸留装置C 14の下段ないし底部と配管5dとを配管18eを介して接続することにより、反応装置A 1に配設されている分離装置8で有効利用することができる。配管18eと配管5dとは、例えば、三方コック（図示せず）などによって容易に接続することができる。

[0100] 以上のようにして図2に示される（メタ）アクリル酸エステルの製造システムを用いることにより、エステル交換法によって（メタ）アクリル酸エステルを製造した後、反応系内に残存している原料の（メタ）アクリル酸エス

テル、溶媒、副生したアルコールなどを効率よく回収し、再利用することができるのと同時に、目的とする（メタ）アクリル酸エステルを効率よく製造することができる。

[0101] ところで、前記原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルは、通常、悪臭を放つ物質であり、大気中に放出したとき強い臭気を発することから、大気中へ排出させないか、または大気中への排出量をできるだけ低減させることが望まれる。

[0102] これに対して、本発明によれば、エステル交換反応の終了後に反応混合物中に残存し、原料として用いることができる（メタ）アクリル酸エステルを大気圧下で溶媒との共沸により、反応混合物から穏やかにかつ容易に除去することができるので、大気中に原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルが排出される量を極力少なくすることができる。

[0103] したがって、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムは、環境に配慮した環境に優しい製造システムであるといえる。

[0104] なお、反応装置A 1 に配設されている大気への排気口には、必要により、例えば、アルカリスクラバーなどを設置することにより、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルを吸収し、当該（メタ）アクリル酸エステルが大気中に放出されることを抑制してもよい。

[0105] また、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルの種類、用途などによっては、当該（メタ）アクリル酸エステルに原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルが混入しないことが望まれることがあるが、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムは、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルに原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルが混入することを防止するシステムとしても有用である。

[0106] さらに、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムを用いることにより、副生アルコールを高純度で回収することができ、エステル交換反応によって副生した（メタ）アクリル酸エステルを有効利用することができ、複製した水も有効利用することができることから、本発明の（メタ）アク

リル酸エステルの製造システムは、（メタ）アクリル酸エステルの工業的生産性に優れたシステム（装置）である。

[0107] また、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムは、いわゆるクローズド・システムであるから、反応系外に副生物の排出量を低減させることができるとともに、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルの収率を向上させることができる。

[0108] 本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造システムによって得られた（メタ）アクリル酸エステルは、例えば、（メタ）アクリル系樹脂、界面活性剤、接着剤、塗料などの原料として有用である。

実施例

[0109] 次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

[0110] なお、以下の実施例において、目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルの収率は、当該目的化合物の（メタ）アクリル酸エステルの理論生成量に対する実際の（メタ）アクリル酸エステルの生成量の比率から求めた。

[0111] また、以下の実施例の反応混合物における原料アルコール、原料アルコールから目的化合物の（メタ）アクリル酸エステル、溶媒および原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルの量は、いずれもガスクロマトグラフィー（以下、GCという）分析装置（アジレント社製、検出器FID、カラムキャピラリーDB-1：30m）を用い、GCによる面積百分率から求めた。

[0112] 実施例 1

図1に示される（メタ）アクリル酸エステルの製造システムを使用した。蒸留塔を有する反応装置Aとして、塔頂部に凝縮装置が配設され、側管を有する20段オルダーショウ蒸留塔（理論段数：15段）と、空気導入管とを有する2L容の四つ口フラスコを用いた。当該フラスコ内に、アクリル酸メチル694g（8.06モル）、N,N-ジメチルアミノエタノール552g（6.20モル）、フェノチアジン1.76g、ジブチルスズオキシド

22. 1 g およびシクロヘキサン 100 g を仕込んだ。空気導入管から空気を 20 mL / 分の流量でフラスコ内に吹き込みながらエステル交換反応を行った。より具体的には、蒸留塔の塔頂から取り出された蒸気を凝縮装置で凝縮し、得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させ、残りの凝縮液をフラスコ外に除去した。除去した凝縮液の量を調節することにより、蒸留塔の塔頂温度をメチルアルコールとシクロヘキサンとの共沸温度である 54 ~ 56 °C に調整した。

[0113] 蒸留塔の上部から除去した凝縮液 700 g と水 200 g とを 20 °C の温度で混合し、得られた混合液をデカンターに送液した。この混合液は、上層と下層の 2 層に分離した。凝縮液に含まれていたメチルアルコールは水で抽出されて下層に含まれ、凝縮液に含まれていたシクロヘキサンは抽出液の上層に含まれていた。

[0114] 前記下層の量は 410 g であり、当該下層には、メチルアルコール 47.0 質量% (193 g)、シクロヘキサン 0.5 質量% (2 g)、アクリル酸メチル 3.6 質量% (15 g) および水 48.9 質量% (200 g) が含まれていた。

[0115] 一方、前記上層を蒸留塔の中段である蒸留塔の下から 10 段目の位置に供給することにより有効利用した。

[0116] アクリル酸メチルと N, N-ジメチルアミノエタノールとのエステル交換反応における反応温度が 85 ~ 102 °C となるようにフラスコ内に適宜シクロヘキサンを追加しながら反応させ、反応開始から 4 時間経過時にエステル交換反応が終了した。反応終了後、前記エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているアクリル酸メチルの量は 160 g であった。

[0117] 反応終了後、前記エステル交換反応によって得られた反応混合物をさらに加熱し、還流比を 10 ~ 15 に設定し、蒸留塔の塔頂から蒸気を取り出し、当該蒸気を凝縮させることにより、凝縮液を回収した。このとき、フラスコ内の反応混合物の温度が 85 ~ 100 °C に保たれるようにシクロヘキサンをフラスコ内に添加した。蒸留塔の塔頂から凝縮液の取り出しを行なうにした

がって蒸留塔の塔頂温度が徐々に上昇し、蒸留塔の塔頂温度がシクロヘキサンの沸点である 80℃になるまで蒸留を続けた。

[0118] その結果、フラスコ内の反応混合物におけるアクリル酸メチルの含有率は 0.1 質量%以下であった。また、塔頂から取り出し、回収した凝縮液の量は 490 g であり、この凝縮液にはメタノール 5 g、アクリル酸メチル 145 g およびシクロヘキサン 340 g が含まれていた。この凝縮液には、過剰量で使用されたアクリル酸メチルのほとんどの部分が含まれていた。この回収された凝縮液は、アクリル酸メチルと N, N-ジメチルアミノエタノールとのエステル交換反応の際に利用することができた。このことから、前記凝縮液をアクリル酸メチルと N, N-ジメチルアミノエタノールとのエステル交換反応の際に利用することにより、アクリル酸メチルの損失を防ぐことができることが確認された。

[0119] 以上のようにしてアクリル酸-N, N-ジメチルアミノエチルを調製した結果、アクリル酸-N, N-ジメチルアミノエチルの収量は 852 g であった (N, N-ジメチルアミノエタノールを基準としたときの収率: 96 質量%、アクリル酸メチルの仕込み量を基準としたときの収率: 73.8 質量%、反応終了後にシクロヘキサンとの共沸により回収したアクリル酸メチルを再使用したときの収率: 93.3 質量%)。

[0120] 以上の結果から、反応装置 A を用いることにより、蒸留塔の上部から除去した凝縮液と水とを混合し、得られた混合液を分離し、得られた上層を蒸留塔に供給することにより有効利用することができ、エステル交換反応によって得られた反応混合物をさらに加熱し、蒸留塔の塔頂から回収された凝縮液を新たなエステル交換反応に有効利用することができるとともに、目的とするアクリル酸-N, N-ジメチルアミノエチルを高収率で調製することができることがわかる。

[0121] 次に、蒸留装置 B として、塔頂部に還流装置を備え、側管を有する 10 段オルダーショウ蒸留塔 (理論段数: 7 段) と空気導入管とを有する 1 L 容の四つ口フラスコを用いた。フラスコ内に、前記で得られた下層を仕込んだ。

[0122] 還流比を10～15に設定して蒸留を行ない、塔頂温度が64℃以下のときの留分Aを回収した、その結果、回収された留分Aの量は40gであり、この留分Aの組成は、メチルアルコール62.1質量%（25g）、アクリル酸メチル32.5質量%（13g）、シクロヘキサン5.3質量%（2g）および水0.1質量%であった。この留分Aは、アクリル酸メチルとN，N-ジメチルアミノエタノールとのエステル交換反応の際に用いることができた。

[0123] 前記蒸留を継続し、還流比を5～10に設定して蒸留を行ない、塔頂温度が64～66℃のときの留分Bを回収した、その結果、回収された留分Bの量は167gであり、この留分Bの組成は、メチルアルコール99.9質量%および水0.1質量%であり、アクリル酸メチルが含まれていることが確認されなかった。

[0124] 前記留分BをGCで分析したところ、メチルアルコールおよび微量の水以外の成分が検出されなかったことから、工業用原料、溶媒などとして有効利用使用することができることが確認された。また、前記留分Bにはアクリル酸メチルがGCによって検出されなかったことから、アクリル酸メチルの損失がほとんどないので、アクリル酸-N，N-ジメチルアミノエチルの収率に悪影響を及ぼさないことが確認された。

[0125] また、フラスコ内の残液203gの組成は、メチルアルコール3質量%および水97質量%であり、それら以外に含まれている成分がGCによって検出されず、主として水で構成されていることから、当該残液を実施例1において凝縮液と水とを混合する際の水として用いることができた。

[0126] 以上の結果より、前記反応装置Aの蒸留塔の上部から除去した凝縮液と水とを混合し、得られた混合液を分離することによって得られた下層を有効利用することができることがわかる。

[0127] 実施例2

実施例1で用いたのと同じ反応装置Aを用いた。フラスコ内に、アクリル酸メチル517g（6.00モル）、n-オクチルアルコール651g（5

、 00 モル)、フェノチアジン 1.76 g、テトラメチルチタン 0.72 g および n-ヘキサン 117 g を仕込んだ。空気導入管から空気を 20 mL/分の流量でフラスコ内に吹き込みながらエステル交換反応を行なった。より具体的には、蒸留塔の塔頂から取り出された蒸気を凝縮し、得られた凝縮液の一部を上部に還流させ、残りの凝縮液をフラスコ外に除去した。フラスコ外に除去した凝縮液の量を調節することにより、蒸留塔の塔頂温度をメチルアルコールと n-ヘキサンとの共沸温度である 48~50℃に調整した。

[0128] 蒸留塔の上部から除去した凝縮液 549 g と水 100 g とを 20℃の温度で混合し、得られた混合液をデカンターに導入した。この混合液は上層と下層の 2 層に分離した。凝縮液に含まれていたメチルアルコールは水で抽出されて下層に含まれ、凝縮液に含まれていた n-ヘキサンは抽出液の上層に含まれていた。

[0129] 前記下層の量は 257 g であり、当該下層には、メチルアルコール 56.4 質量% (145 g)、n-ヘキサン 1.6 質量% (4 g)、アクリル酸メチル 3.1 質量% (8 g) および水 38.9 質量% (100 g) が含まれていた。

[0130] 一方、前記上層を蒸留塔の中段である蒸留塔の下から 10 段目の位置に供給することにより有効利用した。

[0131] アクリル酸メチルと n-オクチルアルコールとのエステル交換反応における反応温度は 90~110℃であり、反応開始から 8 時間経過時にエステル交換反応が終了した。反応終了後、前記エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているアクリル酸メチルの量は 86 g であった。

[0132] 反応終了後、前記エステル交換反応によって得られた反応混合物をさらに加熱し、還流比を 10~15 に設定し、蒸留塔の塔頂から蒸気を取り出し、当該蒸気を凝縮させることにより、凝縮液を回収した。このとき、フラスコ内の反応混合物の温度が 90~110℃に保たれるように n-ヘキサンをフラスコ内に添加した。蒸留塔の塔頂から凝縮液の取り出しを行なうにしたがって蒸留塔の塔頂温度が徐々に上昇し、蒸留塔の塔頂温度が n-ヘキサンの

沸点である68℃になるまで蒸留を続けた。

[0133] その結果、フラスコ内の反応混合物におけるアクリル酸メチルの含有率は0.2質量%以下であった。また、塔頂から取り出し、回収した凝縮液の量は392gであり、この凝縮液にはメタノール3.8質量%(15g)、アクリル酸メチル18.6質量%(73g)およびn-ヘキサン77.6質量%(304g)が含まれていた。この凝縮液には、過剰量で使用されたアクリル酸メチルのほとんどの部分が含まれていた。この回収された凝縮液は、アクリル酸メチルとn-オクチルアルコールとのエステル交換反応の際に利用することができた。このことから、前記凝縮液をアクリル酸メチルとn-オクチルアルコールとのエステル交換反応の際に利用することにより、アクリル酸メチルの損失を防ぐことができることが確認された。

[0134] 以上のようにしてアクリル酸n-オクチルを調製した結果、アクリル酸n-オクチルの収量は912gであった(n-オクチルアルコールを基準としたときの収率:99.0質量%、アクリル酸メチルの仕込み量を基準としたときの収率:82.5質量%、反応終了後にn-ヘキサンとの共沸により回収したアクリル酸メチルを再使用したときの収率:96.0質量%)。

[0135] 次に、蒸留装置Bとして、塔頂部に還流装置を備え、側管を有する10段オルダーショウ蒸留塔(理論段数:7段)と空気導入管とを有する2L容の四つ口フラスコを用いた。フラスコ内に、前記で得られた下層を仕込んだ。

[0136] 還流比を10~15に設定して蒸留を行ない、塔頂温度が64℃以下のときの留分Aを回収した、その結果、回収された留分Aの量は32gであり、この留分Aの組成は、メチルアルコール62.5質量%(20g)、アクリル酸メチル25.0質量%(8g)、n-ヘキサン12.5質量%(4g)および水0.1質量%であった。この留分Aは、アクリル酸メチルとn-オクチルアルコールとのエステル交換反応の際に用いることができた。

[0137] 前記蒸留を継続し、還流比を5~10に設定して蒸留を行ない、塔頂温度が64~66℃のときの留分Bを回収した、その結果、回収された留分Bの量は122gであり、この留分Bの組成は、メチルアルコール99.9質量%

% (122 g) および水 0.1 質量%であり、アクリル酸メチルが含まれていることが確認されなかった。

[0138] 前記留分 B は、メチルアルコールおよび微量の水以外の成分を含まないため、工業用原料、溶媒などとして有効利用使用することができることが確認された。また、留分 B にはアクリル酸メチルが GC によって検出されなかったことから、アクリル酸メチルの損失がほとんどないので、アクリル酸 n-オクチルの収率に悪影響を及ぼさないことが確認された。

[0139] また、フラスコ内の残液 103 g の組成は、メチルアルコール 3 質量% (3 g) および水 97 質量% (100 g) であり、それら以外に含まれている成分が GC によって検出されず、主として水で構成されていることから、当該残液を凝縮液と水とを混合する際の水として用いることができた。

[0140] 実施例 3

実施例 1 で用いたのと同じ反応装置 A を用いた。フラスコ内に、アクリル酸メチル 430 g (5.0 モル)、1,4-ブタンジオール 675 g (7.5 モル)、フェノチアジン 0.72 g、ジオクチルスズオキサイド 3.6 g およびシクロヘキサン 100 g を仕込んだ。空気導入管から空気を 20 mL/分の流量でフラスコ内に吹き込みながらエステル交換反応を行なった。より具体的には、蒸留塔の塔頂から取り出された蒸気を凝縮し、得られた凝縮液の一部を上部に還流させ、残りの凝縮液を反応装置外に除去した。反応装置外に除去した凝縮液の量を調節することにより、蒸留塔の塔頂温度をメチルアルコールとシクロヘキサンとの共沸温度である 54~56℃に調整した。

[0141] 蒸留塔の上部から除去した凝縮液 490 g と水 140 g とを 20℃の温度で混合し、得られた混合液をデカンターに導入した。この混合液は上層と下層の 2 層に分離した。凝縮液に含まれていたメチルアルコールは水で抽出されて下層に含まれ、凝縮液に含まれていたシクロヘキサンは抽出液の上層に含まれていた。

[0142] 前記下層の量は 303 g であり、当該下層には、メチルアルコール 48.

7質量%（148g）、シクロヘキサン1.6質量%（5g）、アクリル酸メチル3.3質量%（10g）および水46.4質量%（140g）が含まれていた。

[0143] 一方、前記上層を蒸留塔の中段である蒸留塔の下から10段目の位置に供給することにより有効利用した。

[0144] アクリル酸メチルと1,4-ブタンジオールとのエステル交換反応における反応温度が85～100℃となるようにフラスコ内にシクロヘキサンを適宜添加しながら反応させ、反応開始から8時間経過時にエステル交換反応が終了した。反応終了後、前記エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているアクリル酸メチルの量は20gであった。

[0145] 反応終了後、前記エステル交換反応によって得られた反応混合物をさらに加熱し、還流比を10～15に設定し、蒸留塔の塔頂から蒸気を取り出し、当該蒸気を凝縮させることにより、凝縮液を回収した。このとき、フラスコ内の反応混合物の温度が85～100℃に保たれるようにシクロヘキサンをフラスコ内に添加した。蒸留塔の塔頂から凝縮液の取り出しを行なうにしたがって蒸留塔の塔頂温度が徐々に上昇し、蒸留塔の塔頂温度がシクロヘキサンの沸点である80℃になるまで蒸留を続けた。

[0146] その結果、フラスコ内の反応混合物におけるアクリル酸メチルの含有率は0.2質量%以下であった。また、塔頂から取り出し、回収した凝縮液の量は75gであり、この凝縮液にはメタノール5g、アクリル酸メチル10gおよびシクロヘキサン60gが含まれていた。この凝縮液には、過剰量で使用されたアクリル酸メチルのほとんどの部分が含まれていた。この回収された凝縮液は、アクリル酸メチルと1,4-ブタンジオールとのエステル交換反応の際に利用することができた。このことから、前記凝縮液をアクリル酸メチルと1,4-ブタンジオールとのエステル交換反応の際に利用することにより、アクリル酸メチルの損失を防ぐことができることが確認された。

[0147] 以上のようにしてアクリル酸4-ヒドロキシブチルを調製した結果、得られた反応混合物には、アクリル酸4-ヒドロキシブチル496g、1,4-

ブタンジオールジアクリレート 131 g および 1, 4-ブタンジオール 305 g が含まれていた。この反応混合物に含まれているアクリル酸 4-ヒドロキシブチルは、当該反応混合物を抽出、蒸留または吸着塔を用いた吸着により、分離することができた。

[0148] 次に、蒸留装置 B として、塔頂部に還流装置を備え、側管を有する 10 段オルダーショウ蒸留塔（理論段数：7 段）と空気導入管とを有する 1 L 容の四つ口フラスコを用いた。フラスコ内に、前記で得られた下層を仕込んだ。

[0149] 還流比を 10～15 に設定して蒸留を行ない、塔頂温度が 64℃ 以下のときの留分 A を回収した、その結果、回収された留分 A の量は 42 g であり、この留分 A の組成は、メチルアルコール 64.3 質量%（27 g）、アクリル酸メチル 23.8 質量%（10 g）、シクロヘキサン 12.5 質量%（5 g）および水 0.1 質量%（0.04 g）であった。この留分 A は、アクリル酸メチルと 1, 4-ブタンジオールとのエステル交換反応の際に用いることができた。

[0150] 前記蒸留を継続し、還流比を 5～10 に設定して蒸留を行ない、塔頂温度が 64～65℃ のときの留分 B を回収した、その結果、回収された留分 B の量は 118 g であり、この留分 B の組成は、メチルアルコール 99.9 質量% および水 0.1 質量% であり、アクリル酸メチルが含まれていることが確認されなかった。

[0151] 前記留分 B は、メチルアルコールおよび微量の水以外の成分を含まないため、工業用原料、溶媒などとして有効利用使用することができると確認された。また、留分 B にはアクリル酸メチルが GC によって検出されなかったことから、アクリル酸メチルの損失がないので、アクリル酸 4-ヒドロキシブチルの収率に悪影響を及ぼさないことが確認された。

[0152] また、フラスコ内の残液 142 g の組成は、メチルアルコール 3 質量% および水 97 質量% であり、それら以外に含まれている成分が GC によって検出されず、主として水で構成されていることから、当該残液を凝縮液と水とを混合する際の水として用いることができた。

[0153] 実施例 4

実施例 1 で使用したのと同じ反応装置 A 内に、メタクリル酸メチル 780.9 (7.80 モル)、N, N-ジメチルアミノエタノール 372.4 g (6.00 モル) およびフェノチアジン 1.89 g を仕込んだこと以外は、実施例 1 と同様にしてエステル交換反応を行なった。反応終了後、エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているメタクリル酸メチルの量は 178 g であった。

[0154] フラスコ内にシクロヘキサンを添加し、未反応のメタクリル酸メチル 175 g を回収した後、フラスコ内の反応混合物におけるメタクリル酸メチルの含有率を調べたところ、メタクリル酸メチルの含有率は 0.1 質量%以下であった。

[0155] 次に、実施例 1 と同様にしてデカンターの下層を蒸留し、留分 A 5 g を回収した。この留分 A の組成は、メチルアルコール 86.9 質量%、シクロヘキサン 13.0 質量%および水 0.1 質量%であった。この留分 A は、メタクリル酸メチルと N, N-ジメチルアミノエタノールとのエステル交換反応に利用することができた。引き続いて実施例 1 と同様にして留分 B を回収し、その組成を調べたところ、この留分 B の組成はメチルアルコール 99.9 質量%および水 0.1 質量%であった。

[0156] 実施例 5

実施例 1 で使用したのと同じ反応装置 A 内に、メタクリル酸メチル 1041.2 (10.4 モル)、エチレングリコール 248.3 g (4.00 モル)、フェノチアジン 1.59 および水酸化リチウム 0.96 g を仕込んだこと以外は、実施例 1 と同様にしてエステル交換反応を行なった。反応終了後、エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているメタクリル酸メチルの量は 235 g であった。

[0157] フラスコ内にシクロヘキサンを添加し、未反応のメタクリル酸メチル 233 g を回収した後、フラスコ内の反応混合物におけるメタクリル酸メチルの含有率を調べたところ、メタクリル酸メチルの含有率は 0.1 質量%以下で

あった。

[0158] 次に、実施例 1 と同様にしてデカンターの下層を蒸留し、留分 A 5 g を回収した。この留分 A の組成は、メチルアルコール 86.9 質量%、シクロヘキサン 13.0 質量%および水 0.1 質量%であった。この留分 A は、メタクリル酸メチルとエチレングリコールとのエステル交換反応に用いることができた。引き続いて実施例 1 と同様にして留分 B を回収し、その組成を調べたところ、この留分 B の組成はメチルアルコール 99.9 質量%および水 0.1 質量%であった。

[0159] 実施例 6

実施例 1 において、N, N-ジメチルアミノエタノールの代わりにテトラヒドロフルフリルアルコール 633.2 g (6.20 モル) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエステル交換反応を行なった。反応終了後、エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているアクリル酸メチルの量は 147 g であった。

[0160] フラスコ内にシクロヘキサンを添加し、未反応のアクリル酸メチル 146 g を回収した後、フラスコ内の反応混合物におけるアクリル酸メチルの含有率を調べたところ、アクリル酸メチルの含有率は 0.1 質量%以下であった。

[0161] 次に、実施例 1 と同様にしてデカンターの下層を蒸留したところ、留分 A の組成はメチルアルコール 62.3 質量%、アクリル酸メチル 32.1 質量%、シクロヘキサン 5.5 質量%および水 0.1 質量%であった。この留分 A は、アクリル酸メチルとテトラヒドロフルフリルアルコールとのエステル交換反応に用いることができた。引き続いて実施例 2 と同様にして留分 B を回収し、その組成を調べたところ、この留分 B の組成はメチルアルコール 99.9 質量%および水 0.1 質量%であり、アクリル酸メチルが含まれていることが確認されなかった。

[0162] 実施例 7

実施例 1 において、N, N-ジメチルアミノエタノールの代わりにジエチ

レングリコールモノエチルエーテル 805.0 g (6.00 モル) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエステル交換反応を行なった。反応終了後、エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているアクリル酸メチルの量は 140 g であった。

[0163] フラスコ内にシクロヘキサンを添加し、未反応のアクリル酸メチル 138 g を回収した後、フラスコ内の反応混合物におけるアクリル酸メチルの含有率を調べたところ、アクリル酸メチルの含有率は 0.1 質量%以下であった。

[0164] 次に、実施例 1 と同様にしてデカンターの下層を蒸留したところ、留分 A の組成は、メチルアルコール 62.3 質量%、アクリル酸メチル 32.3 質量%、シクロヘキサン 5.3 質量%および水 0.1 質量%であった。この留分 A は、アクリル酸メチルとジエチレングリコールモノエチルエーテルとのエステル交換反応に用いることができた。引き続いて実施例 2 と同様にして留分 B を回収し、その組成を調べたところ、この留分 B の組成はメチルアルコール 99.9 質量%および水 0.1 質量%であり、アクリル酸メチルが含まれていることが確認されなかった。

[0165] 実施例 8

実施例 1 において、アクリル酸メチル 894.8 (5.20 モル)、1,6-ヘキサンジオール 472.7 g (4.00 モル) およびジオクチルスズオキサイド 3.7 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエステル交換反応を行なった。反応終了後、エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているアクリル酸メチルの量は 189 g であった。

[0166] フラスコ内にシクロヘキサンを添加し、未反応のアクリル酸メチル 188 g を回収した後、フラスコ内の反応混合物におけるアクリル酸メチルの含有率を調べたところ、アクリル酸メチルの含有率は 0.1 質量%以下であった。

[0167] 次に、実施例 1 と同様にしてデカンターの下層を蒸留したところ、留分 A の組成は、メチルアルコール 62.1 質量%、アクリル酸メチル 32.4 質

量%、シクロヘキサン 5.4 質量%および水 0.1 質量%であった。この留分 A は、アクリル酸メチルと 1, 6-ヘキサンジオールとのエステル交換反応に用いることができた。引き続いて実施例 1 と同様にして留分 B を回収し、その組成を調べたところ、この留分 B の組成はメチルアルコール 99.9 質量%および水 0.1 質量%であり、アクリル酸メチルが含まれていることが確認されなかった。

[0168] 実施例 9

実施例 1 において、アクリル酸メチル 1006.7 g (11.7 モル)、トリメチロールプロパン 402.5 g (3.00 モル) およびジオクチルスズオキサイド 8.4 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエステル交換反応を行なった。反応終了後、エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているアクリル酸メチルの量は 216 g であった。

[0169] フラスコ内にシクロヘキサンを添加し、未反応の アクリル酸メチル 214 g を回収した後、フラスコ内の反応混合物におけるアクリル酸メチルの含有率を調べたところ、アクリル酸メチルの含有率は 0.1 質量%以下であった。

[0170] 次に、実施例 1 と同様にしてデカンターの下層を蒸留したところ、留分 A の組成は、メチルアルコール 62.1 質量%、アクリル酸メチル 32.3 質量%、シクロヘキサン 5.5 質量%および水 0.1 質量%であった。この留分 A は、アクリル酸メチルとトリメチロールプロパンとのエステル交換反応に用いることができた。引き続いて実施例 1 と同様にして留分 B を回収し、その組成を調べたところ、この留分 B の組成はメチルアルコール 99.9 質量%および水 0.1 質量%であり、アクリル酸メチルが含まれていることが確認されなかった。

[0171] 実施例 10

実施例 1 において、アクリル酸メチル 559.3 (6.5 モル)、2-エチル-2-メチル-1, 3-ジオキソラン-4-メタノール 1041.5 g (5.00 モル) およびジオクチルスズオキサイド 4.7 g を用いたこと以

外は、実施例 1 と同様にしてエステル交換反応を行なった。反応終了後、エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているアクリル酸メチルの量は 117 g であった。

[0172] フラスコ内にシクロヘキサンを添加し、未反応のアクリル酸メチル 116 g を回収した後、フラスコ内の反応混合物におけるアクリル酸メチルの含有率を調べたところ、アクリル酸メチルの含有率は 0.1 質量%以下であった。

[0173] 次に、実施例 1 と同様にしてデカンターの下層を蒸留したところ、留分 A の組成は、メチルアルコール 62.5 質量%、アクリル酸メチル 32.1 質量%、シクロヘキサン 5.3 質量%および水 0.1 質量%であった。この留分 A は、アクリル酸メチルと 2-エチル-2-メチル-1,3-ジオキサソラン-4-メタノールとのエステル交換反応に用いることができた。引き続き実施例 2 と同様にして留分 B を回収し、その組成を調べたところ、この留分 B の組成はメチルアルコール 99.9 質量%および水 0.1 質量%であり、アクリル酸メチルが含まれていることが確認されなかった。

[0174] 実施例 11

実施例 1 において、アクリル酸メチル 615.2 (7.15 モル)、3-エチル-3-オキセタニルメチルアルコール 892.1 g (5.50 モル) およびジオクチルスズオキサイド 5.1 g を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてエステル交換反応を行なった。反応終了後、エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているアクリル酸メチルの量は 123 g であった。

[0175] フラスコ内にシクロヘキサンを添加し、未反応のアクリル酸メチル 122 g を回収した後、フラスコ内の反応混合物におけるアクリル酸メチルの含有率を調べたところ、アクリル酸メチルの含有率は 0.1 質量%以下であった。

[0176] 次に、実施例 1 と同様にしてデカンターの下層を蒸留したところ、留分 A の組成は、メチルアルコール 62.3 質量%、アクリル酸メチル 32.1 質

量%、シクロヘキサン 5.5 質量%および水 0.1 質量%であった。この留分 A は、アクリル酸メチルと 3-エチル-3-オキセタニルメチルアルコールとのエステル交換反応に用いることができた。引き続いて実施例 2 と同様にして留分 B を回収し、その組成を調べたところ、この留分 B の組成はメチルアルコール 99.9 質量%および水 0.1 質量%であり、アクリル酸メチルが含まれていることが確認されなかった。

[0177] 実施例 1 2

図 2 に示される (メタ) アクリル酸エステルの製造システムを使用した。

蒸留塔を有する反応装置 A として、塔頂部に凝縮装置が配設され、側管を有する 20 段オルダーショウ蒸留塔 (理論段数: 15 段) と、空気導入管とを有する 2 L 容の四つ口フラスコを用いた。当該フラスコ内に、アクリル酸メチル 694 g (8.06 モル)、N, N-ジメチルアミノエタノール 552 g (6.20 モル)、フェノチアジン 1.76 g、ジブチルスズオキサイド 22.1 g およびシクロヘキサン 100 g を仕込んだ。空気導入管から空気を 20 mL / 分の流量でフラスコ内に吹き込みながらエステル交換反応を行なった。より具体的には、蒸留塔の塔頂から取り出された蒸気を凝縮装置で凝縮し、得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させ、残りの凝縮液をフラスコ外に除去した。除去した凝縮液の量を調節することにより、蒸留塔の塔頂温度をメチルアルコールとシクロヘキサンとの共沸温度である 54 ~ 56 °C に調整した。

[0178] 蒸留塔の上部から除去した凝縮液 700 g と水 200 g とを 20 °C の温度で混合し、得られた混合液をデカンターに送液した。この混合液は、上層と下層の 2 層に分離した。凝縮液に含まれていたメチルアルコールは水で抽出されて下層に含まれ、凝縮液に含まれていたシクロヘキサンは抽出液の上層に含まれていた。

[0179] 前記下層の量は 410 g であり、当該下層には、メチルアルコール 48.5 質量%、シクロヘキサン 0.6 質量%、アクリル酸メチル 3.4 質量%および水 47.5 質量%が含まれていた。

- [0180] 一方、前記上層を蒸留塔の中段である蒸留塔の下から10段目の位置に供給することにより有効利用した。
- [0181] アクリル酸メチルとN, N-ジメチルアミノエタノールとのエステル交換反応における反応温度が85～102℃となるようにフラスコ内に適宜シクロヘキサンを追加しながら反応させ、反応開始から4時間経過時にエステル交換反応が終了した。反応終了後、前記エステル交換反応によって得られた反応混合物に含まれているアクリル酸メチルの量は160gであった。
- [0182] 反応終了後、前記エステル交換反応によって得られた反応混合物をさらに加熱し、還流比を10～15に設定し、蒸留塔の塔頂から蒸気を取り出し、当該蒸気を凝縮させることにより、凝縮液を回収した。このとき、フラスコ内の反応混合物の温度が85～100℃に保たれるようにシクロヘキサンをフラスコ内に添加した。蒸留塔の塔頂から凝縮液の取り出しを行なうにしたがって蒸留塔の塔頂温度が徐々に上昇し、蒸留塔の塔頂温度がシクロヘキサンの沸点である80℃になるまで蒸留を続けた。
- [0183] その結果、フラスコ内の反応混合物におけるアクリル酸メチルの含有率は0.1質量%以下であった。また、塔頂から取り出し、回収した凝縮液の量は490gであり、この凝縮液にはメタノール5g、アクリル酸メチル145gおよびシクロヘキサン340gが含まれていた。この凝縮液には、過剰量で使用されたアクリル酸メチルのほとんどの部分が含まれていた。この回収された凝縮液は、アクリル酸メチルとN, N-ジメチルアミノエタノールとのエステル交換反応の際に利用することができた。このことから、前記凝縮液をアクリル酸メチルとN, N-ジメチルアミノエタノールとのエステル交換反応の際に利用することにより、アクリル酸メチルの損失を防ぐことができることが確認された。
- [0184] 以上のようにしてアクリル酸-N, N-ジメチルアミノエチルを調製した結果、アクリル酸-N, N-ジメチルアミノエチルの収量は852gであった(N, N-ジメチルアミノエタノールを基準としたときの収率：96質量%、アクリル酸メチルの仕込み量を基準としたときの収率：73.8質量%)

、反応終了後にシクロヘキサンとの共沸により回収したアクリル酸メチルを再使用したときの収率：93.3質量%）。

[0185] 以上の結果から、反応装置Aを用いることにより、蒸留塔の上部から除去した凝縮液と水とを混合し、得られた混合液を分離し、得られた上層を蒸留塔に供給することにより有効利用することができ、エステル交換反応によって得られた反応混合物をさらに加熱し、蒸留塔の塔頂から回収された凝縮液を新たなエステル交換反応に有効利用することができるとともに、目的とするアクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチルを高収率で調製することができることがわかる。

[0186] 次に、蒸留装置Bとして、塔頂部に還流装置を備え、側管を有するオルダーショウ20段蒸留塔と、空気導入管とを有する1L容の四つ口フラスコを用いた。オルダーショウ型蒸留塔の中段（10段）に、前記で得られた下層を流量200g/hで連続的に仕込んだ。

[0187] 還流比を50に設定して塔頂部に還流させながら蒸留を行ない、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を流量22g/hで取り出した。その結果、凝縮液の組成は、メチルアルコール46.3質量%、アクリル酸メチル32.7質量%およびシクロヘキサン21.0質量%であった。この凝縮液を反応装置Aに戻すことにより、有効利用した。

[0188] 一方、蒸留装置Bの下段から取り出した液体の組成を調べたところ、当該液体の組成は、水57.8質量%およびメチルアルコール42.2質量%であった。

[0189] 次に、蒸留装置Cとして、塔頂部に還流装置を備え、側管を有するオルダーショウ20段蒸留塔と、空気導入管とを有する1L容の四つ口フラスコを用いた。オルダーショウ蒸留塔の中段（10段）に、前記で得られた液体を流量184g/hで連続的に仕込んだ。

[0190] 還流比を1.4に設定して塔頂部に還流させながら蒸留を行ない、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を流量76g/hで取り出した。その結果、凝縮液の組成は、メチルアルコール99.5質量%および水0.5質量%であ

った。この凝縮液は、メチルアルコールの含有率が高いので、燃料および有機化合物を合成する際に好適に使用することができるものであった。

[0191] 一方、蒸留装置Cの下段から取り出した液体の組成を調べたところ、当該液体の組成は、水100質量%であった。この水は、反応装置Aの分離装置で好適に使用することができた。

[0192] 以上の結果より、実施例12によれば、未反応の原料である（メタ）アクリル酸エステルおよび溶媒のみならず、副生アルコールおよび副生した水をいずれも有効利用することができることがわかる。

[0193] 比較例1

実施例1で用いたのと同じ反応装置Aを用いた。フラスコ内に、アクリル酸メチル694g（8.06モル）、N,N-ジメチルアミノエタノール552g（6.20モル）、フェノチアジン1.76g、ジブチルスズオキシド22.1gおよびイソヘキサン100gを仕込んだ。

[0194] 次に、フラスコ内に20mL／分の流量で空気を吹き込みながら76～93℃の反応温度でエステル交換反応を行なった。より具体的には、反応装置に設置された蒸留塔の塔頂から取り出される蒸気を凝縮し、得られた凝縮液の一部を上部に還流させ、残りの凝縮液を反応装置外に除去した。反応装置外に除去する凝縮液の量を調節することにより、蒸留塔の塔頂温度をメチルアルコールとイソヘキサンとの共沸温度である45～46℃に調整した。

[0195] 反応装置外に除去した凝縮液950gと水200gとを20℃の温度で混合し、得られた混合液をデカンターに導入し、2層に分離した。2層のうち下層には、凝縮液に含まれているメチルアルコールが含まれていた。一方、上層にはイソヘキサンが含まれており、当該上層を蒸留塔の中段に該当する下から10段目に供給した。

[0196] アクリル酸メチルとN,N-ジメチルアミノエタノールとを13時間反応させることにより、アクリル酸メチルとN,N-ジメチルアミノエタノールとのエステル交換反応が終了した。

[0197] 前記エステル交換反応が終了した時点で反応装置内に残存しているアクリル

酸メチルの量は160gであった。

[0198] 次に、フラスコ内の反応混合物の温度が80～90℃となるようにイソヘキサンをフラスコ内に添加しながら、還流比を10～15に設定し、塔頂から凝縮液を取り出した。凝縮液を塔頂から取り出すと塔頂温度はイソヘキサンの沸点である62℃に速やかに到達した。塔頂から取り出された凝縮液の量は300gであった。

[0199] その結果、反応装置内のアクリル酸メチルの残存量は10.8質量%であった。また、塔頂から取り出された凝縮液300gには、メタノール5g、アクリル酸メチル5gおよびイソヘキサン290gが含まれていた。このことから、前記凝縮液には、原料として使用されたアクリル酸メチルがほとんど含まれておらず、アクリル酸メチルのほとんどが反応装置内に残存していることが確認された。

[0200] 以上の結果から、反応終了時に反応装置内に残存しているアクリル酸メチルの量は160gであった。また、反応終了後の操作では、アクリル酸メチルは、イソヘキサンと共沸せず、その5gが回収されただけであった。

[0201] 比較例2

塔頂部に還流装置を備え、側管を有する20段オルダーショウ蒸留塔（理論段数：15段）と、空気導入管とを有する2L容の四つ口フラスコを反応装置として用いた。当該反応装置のフラスコ内に、アクリル酸メチル694g（8.06モル）、N，N－ジメチルアミノエタノール552g（6.20モル）、フェノチアジン1.76g、ジブチルスズオキサイド22.1gおよびシクロヘキサン100gを仕込んだ。空気導入管から空気を20mL／分の流量でフラスコ内に吹き込みながらエステル交換反応を行なった。

[0202] 具体的には、反応装置に設置されている蒸留塔の塔頂から取り出された蒸気を凝縮し、得られた凝縮液の一部を上部に還流させ、残りの凝縮液を反応装置外に除去した。反応装置外に除去した凝縮液の量を調節することにより、蒸留塔の塔頂温度をメチルアルコールとシクロヘキサンとの共沸温度である54～56℃に調整した。

[0203] 反応装置の蒸留塔の上部から除去した凝縮液 700 g と水 200 g とを 20℃ の温度で混合し、得られた混合液をデカンターに導入した。この混合液は上層と下層の 2 層に分離した。凝縮液に含まれていたメチルアルコールは水で抽出されて下層に含まれ、凝縮液に含まれていたシクロヘキサンは抽出液の上層に含まれていた。下層の量は 410 g であり、当該下層には、メチルアルコール 47.0 質量% (193 g)、シクロヘキサン 0.5 質量% (2 g)、アクリル酸メチル 3.6 質量% (15 g) および水 48.9 質量% (200 g) が含まれていた。

[0204] アクリル酸メチルと N, N-ジメチルアミノエタノールとのエステル交換反応における反応温度が 85～102℃ となるようにフラスコ内に適宜シクロヘキサンを追加しながら反応させ、反応開始から 4 時間経過時にエステル交換反応が終了した。

[0205] その結果、アクリル酸-N, N-ジメチルアミノエチルの収率は 96.0 質量%、アクリル酸メチル基準の収率は 73.8 質量%であった。また、凝縮液からメタノールを抽出した水層の組成は、メタノール 48.0 質量%、n-ヘキサン 0.1 質量%およびアクリル酸メチル 3.6 質量%であったが、反応装置内に残存しているアクリル酸メチルの残存量は 160 g であった。

[0206] したがって、比較例 2 の方法では、アクリル酸メチルが大量に反応装置内に残存することがわかる。

[0207] 以上の結果から、本発明の各実施例によれば、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとをエステル交換反応させた後に残存している原料の（メタ）アクリル酸エステルを効率よく回収することができ、しかも回収された原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルは、原料として用いられる（メタ）アクリル酸エステルとアルコールとをエステル交換反応させる際に再利用することができることがわかる。

符号の説明

[0208] 1 反応装置 A

- 2 蒸留塔
- 3 蒸留装置 B
- 4 蒸留塔
- 5 a ~ 5 f 配管
- 6 凝縮装置
- 7 切换装置
- 8 分液装置
- 9 凝縮装置
- 10 a ~ 10 e 配管
- 11 切换装置
- 12 回收部
- 13 蒸留塔
- 14 蒸留装置 C
- 15 加熱装置
- 16 配管
- 17 加熱装置
- 18 a ~ 18 e 配管
- 19 凝縮装置
- 20 切换装置
- 21 回收部

請求の範囲

[請求項1] エステル交換反応によって（メタ）アクリル酸エステルを製造する際に使用される（メタ）アクリル酸エステルの製造システムであって、

蒸留塔を有する反応装置Aと蒸留塔を有する蒸留装置Bとを有し、
反応装置Aの蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を分液装置に送液するための配管で凝縮装置と分液装置とが切換装置を介して接続され、

分液装置で分離された凝縮液のうち上層の液を蒸留塔に還流させるための配管で分液装置の上部と蒸留塔とが接続され、分液装置で分離された凝縮液のうち下層の液を蒸留装置Bに送液するための配管で分液装置の下部と蒸留装置Bとが接続され、

蒸留装置Bの蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を回収するための回収部に送液するための配管で凝縮装置と回収部とが切換装置を介して接続され、

蒸留装置B内に存在する残渣を反応装置Aの蒸留塔に還流させるための配管で蒸留装置Bの下部と、反応装置Aの切換装置と凝縮装置との間の配管とが配管で接続されている（メタ）アクリル酸エステルの製造システム。

[請求項2] エステル交換反応によって（メタ）アクリル酸エステルを製造する際に使用される（メタ）アクリル酸エステルの製造システムであって、

蒸留塔を有する反応装置Aと蒸留塔を有する蒸留装置Bと蒸留塔を有する蒸留装置Cとを有し、

反応装置 A の蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を分液装置に送液するための配管で凝縮装置と分液装置とが切換装置を介して接続され、

分液装置で分離された凝縮液のうち上層の液を蒸留塔に還流させるための配管で分液装置の上部と蒸留塔とが接続され、分液装置で分離された凝縮液のうち下層の液を蒸留装置 B に送液するための配管で分液装置の下部と蒸留装置 B とが接続され、

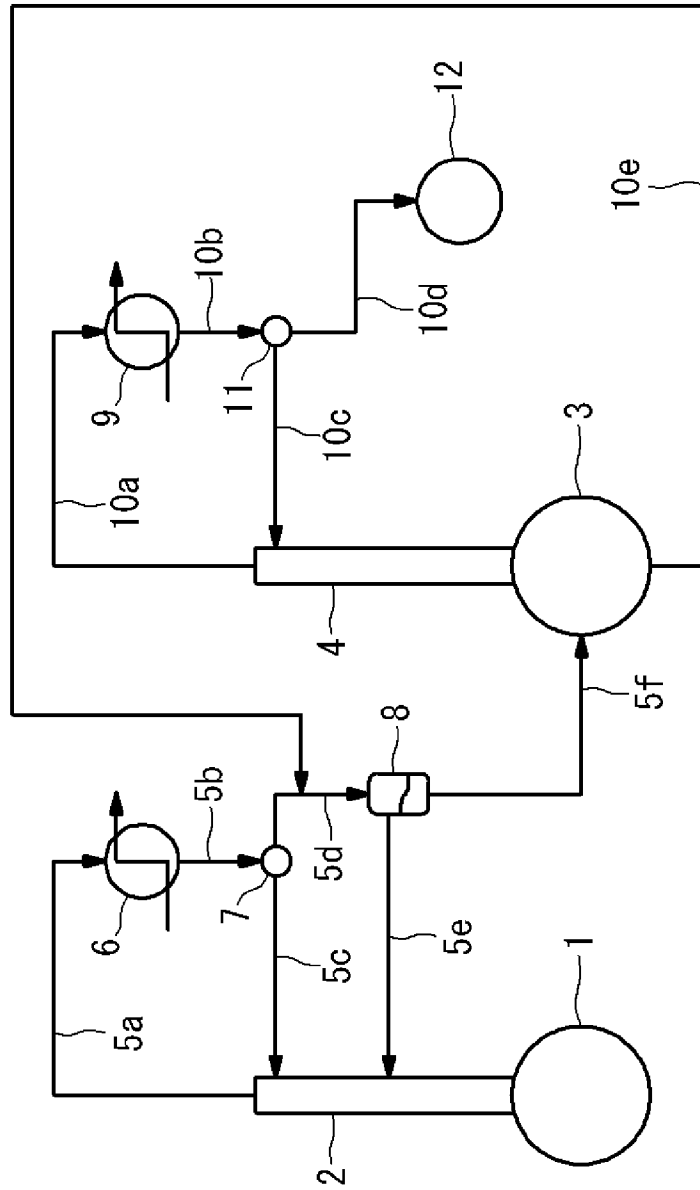
蒸留装置 B の蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を回収するための回収部に送液するための配管で凝縮装置と回収部とが切換装置を介して接続され、

蒸留装置 B 内に存在する残渣を蒸留装置 C の蒸留塔に送液するための配管で蒸留装置 B の下部と、蒸留装置 C とが接続され、

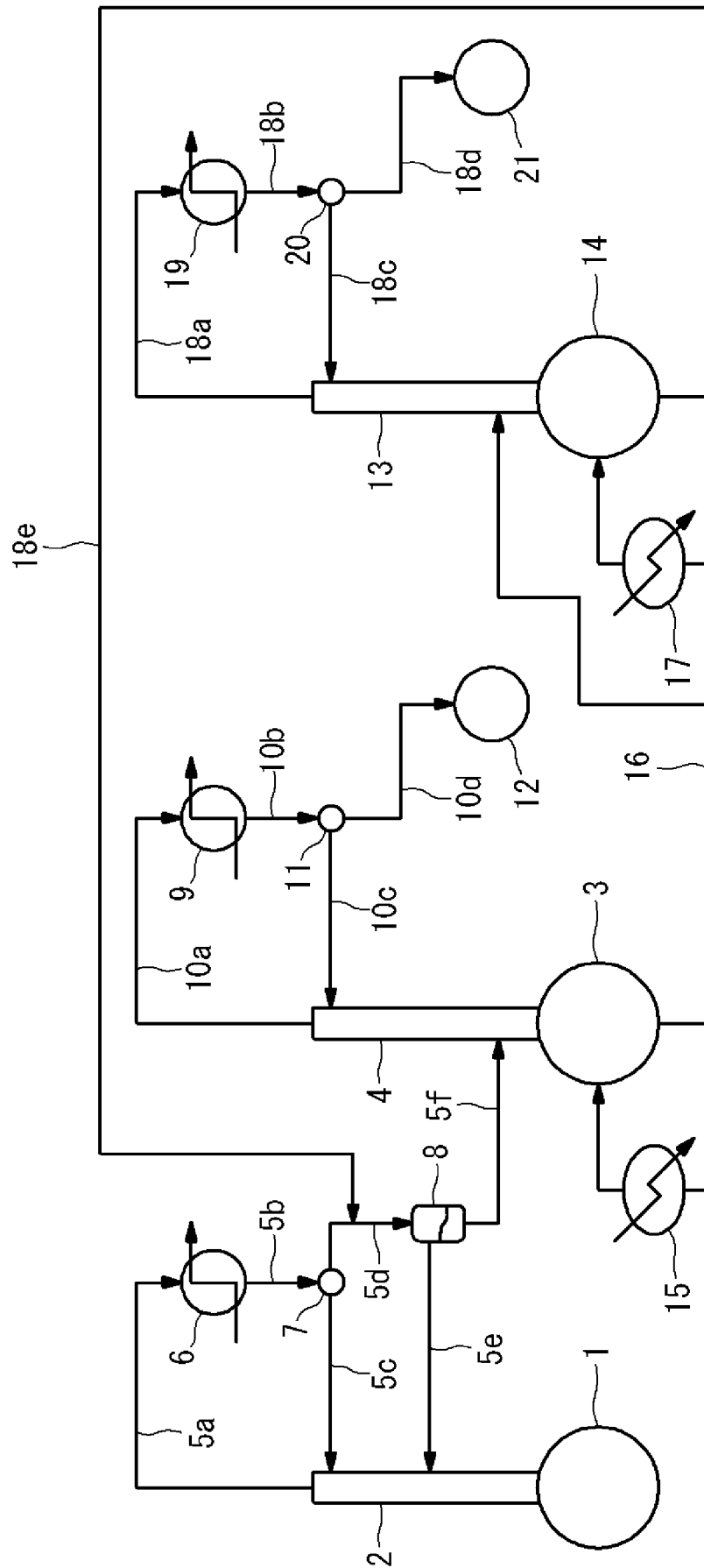
蒸留装置 C の蒸留塔の上部が配管を介して凝縮装置と接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の一部を蒸留塔の上部に還流させるための配管で凝縮装置と蒸留塔の上部とが切換装置を介して接続され、凝縮装置で得られた凝縮液の残部を回収するための回収部に送液するための配管で凝縮装置と回収部とが切換装置を介して接続され、

蒸留装置 C 内に存在する残渣を反応装置 A の蒸留塔に送液するための配管で蒸留装置 C の下部と、反応装置 A の切換装置と凝縮装置との間の配管とが配管で接続されている（メタ）アクリル酸エステルの製造システム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C67/03(2006.01)i, C07C67/54(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C67/03, C07C67/54, C07C69/54

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-268938 A (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 15 October 1996 (15.10.1996), example 5 (Family: none)	1-2
X	JP 4520310 B2 (Dia-Nitrix Co., Ltd.), 04 August 2010 (04.08.2010), paragraph [0046] (Family: none)	1

☐ 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
26 August, 2014 (26.08.14)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2014 (16.09.14)

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. C07C67/03(2006.01)i, C07C67/54(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C67/03, C07C67/54, C07C69/54

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 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

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
X	JP 08-268938 A（大阪有機化学工業株式会社）1996. 10. 15, 実施例5（ファミリーなし）	1 - 2
X	JP 4520310 B2（ダイヤニトリックス株式会社）2010. 08. 04, [0046]（ファミリーなし）	1

☐ 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 6 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 9 . 2 0 1 4

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）

吉田 直裕

4 H

3 0 2 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3443