

(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
2013 年 10 月 24 日(24.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/157597 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 67/03 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)
C07C 67/58 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/061460
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 18 日(18.04.2013)
- (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 2012-097208 2012 年 4 月 21 日(21.04.2012) JP
特願 2012-107166 2012 年 5 月 9 日(09.05.2012) JP
特願 2012-133380 2012 年 6 月 13 日(13.06.2012) JP
特願 2012-157301 2012 年 7 月 13 日(13.07.2012) JP
特願 2012-186422 2012 年 8 月 27 日(27.08.2012) JP
特願 2013-019961 2013 年 2 月 4 日(04.02.2013) JP
特願 2013-027400 2013 年 2 月 15 日(15.02.2013) 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 大阪府大阪市中央区安土町 1 丁目 7 番 20 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 杉浦 豊幸(SUGIURA Toyoyuki); 〒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). 岡村 康平(OKAMURA Kohei); 〒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). 川上 直彦(KAWAKAMI Naohiko); 〒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). 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 2-15 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING 4-HYDROXYBUTYL ACRYLATE

(54) 発明の名称: 4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法

(57) Abstract: A process for preparing 4-hydroxybutyl acrylate by transesterifying an alkyl acrylate with 1,4-butanediol in the presence of a dialkyltin oxide such that each of the alkyl groups has 4 to 18 carbon atoms, characterized in that the amount of the dialkyltin oxide is adjusted to 0.00001 to 0.01mol per mol of the alkyl acrylate.

(57) 要約: アルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のジアルキルスズオキシドを含有するエステル交換触媒を用い、当該ジアルキルスズオキシドの存在下で 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に、アクリル酸アルキルエステル 1 モルあたりの当該アルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のジアルキルスズオキシドの量を 0.00001 ~ 0.01 モルに調整することを特徴とする 4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法。



WO 2013/157597 A1

明 細 書

発明の名称： 4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法、ヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法、および（メタ）アクリル酸エステルの製造方法に関する。

[0002] ヒドロキシアルキルアクリレートは、例えば、繊維、繊維処理剤、繊維の染色性改良剤、塗料、帯電防止剤、接着剤、粘着剤、紙力増強剤、イオン交換樹脂などの樹脂原料、各種有機化合物の製造中間体などの原料として有用である。4-ヒドロキシブチルアクリレートは、自動車用塗料、建材用塗料、電子材料用コーティング剤、感光性樹脂組成物、医療用粘着剤などの原料として有用である。（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。

[0003] なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸メチル」は、「アクリル酸メチル」および／または「メタクリル酸メチル」を意味する。したがって、アクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルは、それぞれ単独で用いてもよく、併用してもよい。また、「（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。したがって、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルは、それぞれ単独で用いてもよく、併用してもよい。

背景技術

[0004] 4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する方法として、硫酸、パラトルエンスルホン酸などの触媒を用いて1, 4-ブタンジオールとアクリル酸とを脱水エステル化反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。しかし、

前記方法には、副反応生成物の生成量が多く、さらに触媒として酸が使用されているため、煩雑な中和工程を必要とするとともに、中和によって生成した多量の塩が廃棄物となるという欠点がある。また、前記方法には、未反応のアクリル酸が、医療用粘着剤、電子材料用コーティング剤などの原料として使用するのに支障を生じる量で、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートに残留するという欠点がある。

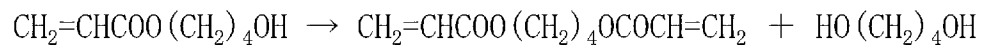
[0005] 前記方法が有する欠点を解消する方法として、反応触媒としてスタノキサン化合物を用いてアクリル酸誘導体とアルカンジオールとをエステル化反応させることにより、ヒドロキシアルキルモノアクリレートを製造する方法（例えば、特許文献2参照）、反応触媒としてスタノキサン触媒を用いて1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させることにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する方法（例えば、特許文献3の段落[0020]、特許文献4の段落[0033]－[0034]参照）などが提案されている。しかし、これらの方法によって得られたアクリレートには、アクリル酸などの酸成分が皮膚刺激性を有し、腐食を発生させるおそれがある量で残存するため、当該アクリレートは、医療用粘着剤、電子材料用コーティング剤などの原料に適しているとはいえない。

[0006] そこで、生成したヒドロキシアルキルアクリレートに含まれている遊離カルボン酸を除去する方法として、反応触媒としてジスタノキサン化合物を用いてアルカンジオールとアクリル酸エステルとをエステル交換反応させ、生成したヒドロキシアルキルアクリレートおよび遊離カルボン酸を含む有機溶液をアルカリ水溶液と接触させる方法が提案されている（例えば、特許文献5参照）。しかし、前記方法には、アルカリ水溶液を必要とするため、ヒドロキシアルキルアクリレートが加水分解することから、ヒドロキシアルキルアクリレートの生産性に劣るという欠点がある。

[0007] また、エステル交換触媒としてジブチル錫オキシド、ジ-n-ブチル錫酸化物などのジアルキル錫酸化物を用いることが知られている（例えば、特許文献6の段落[0004]、特許文献7の特許請求の範囲第1項参照）。当

該ジアルキル錫酸化物は、その使用量が少量であっても触媒活性に優れており、比較的安価であることから、魅力のある触媒である。しかし、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを調製する際に、触媒としてジアルキル錫酸化物を用いた場合には、抽出操作によってジアルキル錫酸化物を分離することが困難であるため、触媒として使用することが困難とされている（例えば、特許文献2の段落[0079]および特許文献6の段落[0007]参照）。また、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートは、当該4-ヒドロキシブチルアクリレートに含まれているアルキルスズオキシドにより、式：

[0008] [化1]



[0009] で表わされるように不均化反応を起こし、1, 4-ブタンジオールジアクリレートが副生する。この副生した1, 4-ブタンジオールジアクリレートは、4-ヒドロキシブチルアクリレートに近い沸点を有するうえに、触媒であるアルキルスズオキシドの存在下にあるため自己重合しやすく、さらにアクリレート基2個を有することから架橋反応も生じやすいため、副生した1, 4-ブタンジオールジアクリレートを蒸留などの精製方法によって分離することが極めて困難であるとされている。

[0010] また、ヒドロキシアルキルアクリレートをエステル交換法によって製造する際に留去したメタノールには、共沸溶媒であるn-ヘキサンのみならず、原料のアクリル酸メチルが含まれているため、このメタノールに水を添加し、メタノール水溶液と原料のアクリル酸メチルおよびn-ヘキサンとを液-液分離させることにより、原料のアクリル酸メチルを回収することが提案されている（例えば、特許文献8参照）。しかし、メタノール水溶液に含まれているメタノールを水から容易に分離することができないため、当該メタノール水溶液に含まれているメタノールは、有価物であるにもかかわらず、一

般に当該メタノール水溶液を焼却することによって処理されている。このような処理操作を行なった場合、メタノール水溶液を焼却するために廃水焼却炉などの特殊な焼却炉が必要となるのみならず、メタノール水溶液を焼却するための多大なエネルギーを要することからランニングコストが上昇するという欠点がある。

[0011] また、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、蒸留塔の塔頂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９参照）。しかし、前記方法によれば、反応装置の底部に存在している（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。

[0012] 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とする（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１０参照）。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、目的とする（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方法については検討されていない。

[0013] したがって、原料として（メタ）アクリル酸メチルを用い、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する方法において、目的とする（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）アクリル酸メチルを効率よく回収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方法の開発が望まれている。

[0014] また、一般に、（メタ）アクリル酸メチルとアルコールとをエステル交換反応させることによって（メタ）アクリル酸エステルを製造する際には、当該（メタ）アクリル酸エステルを効率よく製造するために、副生するメチルアルコールが除去される。（メタ）アクリル酸エステルを製造する際に副生するメチルアルコールを除去する方法は、一般に、以下の2つの方法に大別されている。

[0015] 第1の方法は、（メタ）アクリル酸メチルとアルコールとをエステル交換反応させる際に、蒸留塔が取り付けられた反応器を用い、（メタ）アクリル酸メチルとメチルアルコールとを共沸させ、得られた共沸物を蒸留塔の塔頂から取り出す方法である（例えば、特許文献11の実施例4参照）。この方法で得られた共沸物は、有効利用するために一般に（メタ）アクリル酸メチルを製造する際の原料として利用されている。しかし、前記共沸物を（メタ）アクリル酸エステルを製造する際の原料として使用した場合、（メタ）アクリル酸メチルは原料として有効利用することができるが、副生成物であるメチルアルコールは、（メタ）アクリル酸メチルとアルコールとのエステル交換反応を阻害するという欠点がある。

[0016] 第2の方法は、（メタ）アクリル酸メチルとアルコールとをエステル交換反応させる際に、蒸留塔が取り付けられた反応器を用い、（メタ）アクリル酸メチルの沸点よりも低い沸点でメチルアルコールと共沸する炭化水素化合物を（メタ）アクリル酸メチルとアルコールとの反応系内に添加し、メチル

アルコールと当該炭化水素化合物との共沸温度でメチルアルコールと当該炭化水素化合物との共沸物を蒸留塔の塔頂から排出する方法である（例えば、特許文献9の実施例5参照）。この方法では、好ましい反応溶媒として、*n*-ペンタン、*n*-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炭素数が5～8の脂肪族飽和炭化水素化合物が挙げられている（例えば、特許文献9の段落[0017]－[0018]参照）。しかし、第2の方法によれば、例えば、反応溶媒として*n*-ヘキサンを用いた場合、蒸留塔の塔頂から排出される共沸物に*n*-ヘキサンおよびメチルアルコール以外にも原料の（メタ）アクリル酸メチルが含まれ、当該（メタ）アクリル酸メチルは、*n*-ヘキサンおよびメチルアルコールと分離することが困難である。したがって、第2の方法では、共沸物に（メタ）アクリル酸エステルの原料として有用な（メタ）アクリル酸メチルが含まれているにもかかわらず、当該共沸物は、廃棄物、燃料などとして処理されている。

[0017] 第2の方法で得られた共沸物を有効利用する方法として、蒸留塔の塔頂から留出した留出物の一部を蒸留塔の塔頂に還流させ、留出物の残部に水を添加することにより、留出物を2層に分離させ、分離した層のうち、主として反応溶媒が含まれている上層を蒸留塔の中段に供給し、主としてメチルアルコールおよび水が含まれている下層を廃棄物として処分することが考えられている（例えば、特許文献2の請求項1参照）。しかし、第2の方法では、（メタ）アクリル酸メチルは、上層のみに抽出することが困難であり、下層にも含まれることから、当該下層に含まれている（メタ）アクリル酸メチルは、結局、廃棄物として廃棄されている。

先行技術文献

特許文献

[0018] 特許文献1：独国特許第1518572号明細書

特許文献2：特開平11-43466号公報

特許文献3：特開2003-155263号公報

特許文献4：特開2007-161636号公報

特許文献5：特開2000-159727号公報

特許文献6：特開2000-128831号公報

特許文献7：特公昭46-39848号公報

特許文献8：特許第3585989号公報

特許文献9：特開平8-268938号公報

特許文献10：特開2004-189650号公報

特許文献11：特開2000-319225号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものである。

本発明の目的は、1，4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることにより、4-ヒドロキシブチルアクリレート効率よく製造することができ、しかも当該エステル交換反応の際に使用されるエステル交換触媒を効率よく回収することができる4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法を提供することにある。

[0020] 本発明のもう1つ目的は、酸によって悪影響を受けやすい医療用粘着剤、電子材料用コーティング剤、感光性樹脂組成物などの原料として好適に使用することができる酸成分の含有率が低い4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法を提供することにある。

[0021] 本発明の他の目的は、1，4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する際にエステル交換触媒としてアルキルスズオキシドを用いても1，4-ブタンジオールジアクリレートの副生量が少なく、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造することができる4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法を提供することにある。

[0022] 本発明の他の目的は、ヒドロキシアルキルアクリレートをエステル交換法によって製造する際に副生したアルコールを効率よく回収することができる

ヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法を提供することにある。

[0023] 本発明の他の目的は、原料として（メタ）アクリル酸メチルを用い、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する方法において、目的とする（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）アクリル酸メチルを効率よく回収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方法を提供することにある。

[0024] 本発明の他の目的は、原料として（メタ）アクリル酸メチルを用い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する際に、当該（メタ）アクリル酸メチルを効率よく利用することができる（メタ）アクリル酸エステルの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0025] 従来、1，4－ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に、エステル交換触媒としてジアルキルスズオキシドを用いた場合には、生成する4－ヒドロキシブチルアクリレートから当該ジアルキルスズオキシドを抽出操作によって分離することが困難であるため、ジアルキルスズオキシドは、1，4－ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際のエステル交換触媒に適していないと考えられている（例えば、前記特許文献2の段落[0079]および前記特許文献6の段落[0007]参照）。

[0026] 従来、1，4－ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際のエステル交換触媒に適していないと考えられているジアルキルスズオキシドに着目し、1，4－ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応について鋭意研究を重ねたところ、意外なことに、ジアルキルスズオキシドの存在下で1，4－ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとを反応させた場合であっても、両者を効率よく反応させることができるのみならず、生成する4－ヒドロキシブチルアクリレートから当該ジアルキルスズオキシドを容易に除去することができるとと

もに、回収されたジアルキルスズオキシドを 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の際に再利用することができるというまったく新しい 4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法が見出された。第 1 の本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。

[0027] すなわち、第 1 の本発明は、

(1) 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって 4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する方法であって、アルキル基の炭素数が 4～18 のジアルキルスズオキシドを含有するエステル交換触媒を用い、当該ジアルキルスズオキシドの存在下で 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に、アクリル酸アルキルエステル 1 モルあたりの当該アルキル基の炭素数が 4～18 のジアルキルスズオキシドの量を 0.00001～0.01 モルに調整することを特徴とする 4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法、

(2) 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって得られた反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、4-ヒドロキシブチルアクリレートを水層に抽出させた後、当該水層と芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、当該水層に含まれている 4-ヒドロキシブチルアクリレートを芳香族炭化水素化合物に抽出させることにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを回収する前記 (1) に記載の 4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法、

(3) 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって得られた 4-ヒドロキシブチルアクリレートを含有する反応混合物からジアルキルスズオキシドを回収し、当該回収されたジアルキルスズオキシドを 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際にエステル交換触媒として再利用する前記 (1) または (2) に記載の 4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造

方法、および

(4) アクリル酸アルキルエステルが式 (I) :

[0028] [化2]



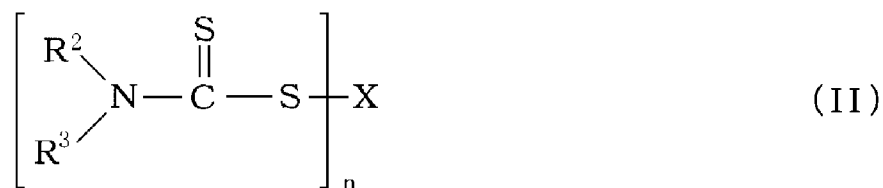
[0029] (式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基を示す)

で表わされるアクリル酸アルキルエステルである前記(1)～(3)のいずれかに記載の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法に関する。

[0030] 第2の本発明は、

(1) 1,4-ブタンジオールと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートを製造する方法であって、式(II) :

[0031] [化3]



[0032] (式中、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基、Xはアルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子、nはXの原子価を表わす数を示す)

で表されるエステル交換触媒の存在下で1,4-ブタンジオールと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることを特徴とする4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートの製造方法、

(2) (メタ)アクリル酸1モルあたりの式(II)で表わされるエステル交換触媒の量が0.00001～0.01モルである前記(1)に記載の4-

ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの製造方法、

（３）１，４－ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって得られた反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを水層に抽出させた後、当該水層と芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、当該水層に含まれている４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを芳香族炭化水素化合物に抽出させることにより、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを回収する前記（１）または（２）に記載の４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの製造方法、

（４）１，４－ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって得られた４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを含有する反応混合物から式（Ⅰ）で表わされるエステル交換触媒を回収し、当該回収された式（Ⅰ）で表わされるエステル交換触媒を１，４－ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際にエステル交換触媒として再利用する前記（１）～（３）のいずれかに記載の４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの製造方法、

（５）（メタ）アクリル酸アルキルエステルが式（Ⅲ）：

[0033] [化4]



[0034] （式中、 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5 は炭素数１～４のアルキル基を示す）

で表わされる（メタ）アクリル酸アルキルエステルである前記（１）～（４）のいずれかに記載の４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの製造方法に関する。

[0035] 第３の本発明は、

（１）１，４－ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル

交換反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する方法であって、エステル交換触媒の存在下で1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させた後、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートを含有する反応混合物から4-ヒドロキシブチルアクリレートを抽出し、回収することを特徴とする4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法、

(2) 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって得られた反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、4-ヒドロキシブチルアクリレートを水層に抽出させた後、当該水層と芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、当該水層に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを芳香族炭化水素化合物に抽出させることにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを回収する前記(1)に記載の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法、

(4) 反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、4-ヒドロキシブチルアクリレートを水層に抽出させた後、当該水層をイオン交換樹脂と接触させ、次いで芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合する前記(3)に記載の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法、および

(5) 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって得られる4-ヒドロキシブチルアクリレートであって、アクリル酸の含有率が50ppm以下であることを特徴とする4-ヒドロキシブチルアクリレートに関する。

[0036] 第4の本発明は、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する方法であって、エステル交換触媒としてジアルキルスズオキシドを用い、当該ジアルキルスズオキシドの存在下で1, 4-ブタンジオール

とアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させ、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートを含む反応混合物を15～35℃の温度で抽出溶媒として脂肪族または脂環式炭化水素化合物および水を用いて抽出し、得られた脂肪族または脂環式炭化水素化合物層および水層のうち水層を15～65℃の温度で抽出溶媒として芳香族炭化水素化合物を用いて抽出し、得られた芳香族炭化水素化合物層および水層のうち芳香族炭化水素化合物層を回収することを特徴とする4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法に関する。

[0037] 第5の本発明は、

(1) 多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによってヒドロキシアルキルアクリレートを製造する方法であって、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に副生したアルコールを、多価アルコールを用いて回収することを特徴とするヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法、

(2) 多価アルコールに対して非相溶の有機溶媒の存在下で当該多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させ、エステル交換反応の際に副生したアルコールおよび当該有機溶媒を含む共沸混合物を当該エステル交換反応の反応系から留去した後、留去された共沸混合物と多価アルコールとを混合し、得られた混合物から副生したアルコールおよび多価アルコールを含むアルコール溶液を分離し、分離されたアルコール溶液から副生したアルコールを回収する前記(1)に記載のヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法、

(3) エステル交換反応の際に用いられる多価アルコールが炭素数2～6の脂肪族多価アルコールであり、当該多価アルコールに対して非相溶の有機溶媒が炭素数6～8の脂肪族炭化水素化合物および炭素数6～8の脂環式炭化水素化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の炭化水素化合物である前記(2)に記載のヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法、

(4) 共沸混合物と混合する際に用いられる多価アルコールが、エステル交

換反応の際に用いられる多価アルコールと同一の種類である前記（１）～（３）のいずれかに記載のヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法、ならびに

（５）アルコール溶液から多価アルコールを回収し、回収された多価アルコールを、エステル交換反応させる際に用いられる多価アルコールとして用いる前記（２）～（４）のいずれかに記載のヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法に関する。

[0038] 第６の本発明は、

（１）原料として（メタ）アクリル酸メチルを用い、当該（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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ことにより、目的とする（メタ）アクリル酸エステルを製造する方法であって、反応装置として蒸留塔を有する反応装置を用い、当該反応装置内で（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、溶媒としてメチルアルコールの沸点以下の温度で当該メチルアルコールと共沸し、（メタ）アクリル酸メチルの沸点以下の温度で当該（メタ）アクリル酸メチルと共沸する共沸溶媒を用い、（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、蒸留塔の上部から未反応の（メタ）アクリル酸メチルを含有する蒸気を取り出すことを特徴とする（メタ）アクリル酸エステルの製造方法、

（２）共沸溶媒が、シクロヘキサンおよびｎ－ヘキサンからなる群より選ばれた少なくとも１種である前記（１）に記載の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法、

（３）（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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の際に、蒸留塔の上部から蒸気を取り出し、取り出した蒸気を凝縮し、得られた凝縮液の一部を蒸留塔に還

流させ、凝縮液の残りを反応装置外に除去することにより、蒸留塔の上部の温度をアルコールと共沸溶媒との共沸温度に調整する前記（１）または（２）に記載の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法、

（４）反応装置外に除去した凝縮液に水を添加し、上層と下層の２層に分離させ、分離した２層のうち上層を蒸留塔に還流させる前記（３）に記載の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法、

（５）反応装置外に除去した凝縮液に水を添加し、上層と下層の２層に分離させ、分離した２層のうち下層をさらに蒸留塔を有する蒸留装置内に入れて蒸留させ、（メタ）アクリル酸メチルと副生したメチルアルコールと共沸溶媒を含有する蒸気、およびエステル交換反応によって副生したメチルアルコールを主成分として含有する蒸気をそれぞれ蒸留塔の上部から取り出す前記（３）または（４）に記載の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法、

（６）（メタ）アクリル酸メチルと副生したメチルアルコールと共沸溶媒を含有する蒸気を（メタ）アクリル酸メチルと前記アルコールとのエステル交換反応の際に原料として用いる前記（５）に記載の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法、および

（７）（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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後、反応混合物をさらに加熱することによって蒸留塔の上部から取り出された未反応の（メタ）アクリル酸メチルを含有する蒸気を凝縮させ、得られた凝縮液を（メタ）アクリル酸メチルと前記アルコールとのエステル交換反応の際に原料として用いる前記（１）～（６）のいずれかに記載の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法に関する。

[0039] 第７の本発明は、

（１）原料として（メタ）アクリル酸メチルを用い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する方法であって、（メタ）アクリル酸メチルとアルコールとをエステル交換反応させる際に、反応溶媒としてイソヘキサンとシクロヘキサンとを併用することを特徴とする（メタ）アクリル

ル酸エステルの製造方法、および

(2) 蒸留塔が取り付けられた反応器を用いて(メタ)アクリル酸メチルとアルコールとをエステル交換反応させ、蒸留塔の塔頂から排出された蒸気を凝縮させ、得られた凝縮液を2層に分離し、当該分離した2層のうち上層を蒸留塔に供給する前記(1)に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法

に関する。

発明の効果

- [0040] 第1の本発明の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法によれば、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造することができ、さらに当該エステル交換反応の際に使用されるエステル交換触媒を効率よく回収することができるという優れた効果が奏される。
- [0041] 第2の本発明の4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートの製造方法によれば、1, 4-ブタンジオールと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることにより、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートを効率よく製造することができ、しかも当該エステル交換反応の際に使用されるエステル交換触媒を効率よく回収し、再利用することができるという優れた効果が奏される。
- [0042] 第3の本発明によれば、酸によって悪影響を受けやすい医療用粘着剤、電子材料用コーティング剤、感光性樹脂組成物などの原料として好適に使用することができる酸成分の含有率が低い4-ヒドロキシブチルアクリレートが提供される。
- [0043] 第4の本発明の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法によれば、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する際にエステル交換触媒としてアルキルスズオキシドを用いても1, 4-ブタンジオールジアクリレートの副生量が少なく、4-ヒドロキシブチルアクリレート

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。

[0044] 第5の本発明のヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法によれば、ヒドロキシアルキルアクリレートをエステル交換法によって製造する際に副生したアルコールを効率よく回収することができるという優れた効果が奏される。

[0045] 第6の本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法によれば、原料として（メタ）アクリル酸メチルを用い、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する方法において、目的とする（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）アクリル酸メチルを効率よく回収することができるという優れた効果が奏される。

発明を実施するための形態

[0046] [第1の発明]

以下に第1の発明について説明する。

第1の本発明の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法は、前記したように、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する方法であり、アルキル基の炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドを含有するエステル交換触媒を用い、当該ジアルキルスズオキシドの存在下で1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に、アクリル酸アルキルエステル1モルあたりの当該アルキル基の炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドの量を0.00001～0.01モルに調整することを特徴とする。

[0047] 本発明においては、まず、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる。

[0048] アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチルなどが挙げられ、これらのアクリル酸アルキルエステルは、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。アクリル酸アルキルエステルのなかでは、生成する4-ヒドロキシブチルアクリレートとアクリル酸アルキルエステルとを効率よく分離する観点から、式 (I) :

[0049] [化5]



[0050] (式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基を示す)

で表わされるアクリル酸アルキルエステルが好ましく、 R^1 が炭素数1～3のアルキル基であるアクリル酸アルキルエステルがより好ましく、アクリル酸メチルがさらに好ましい。

[0051] 1, 4-ブタンジオール1モルあたりのアクリル酸アルキルエステルの量は、反応速度を高める観点から、好ましくは0.5モル以上であり、未反応のアクリル酸アルキルエステルの量を低減させる観点から、好ましくは5モル以下、より好ましくは3モル以下である。

[0052] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に、炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドを含有するエステル交換触媒が用いられる。本発明においては、このように炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドを含有するエステル交換触媒が用いられる点に1つの大きな特徴がある。

[0053] ジアルキルスズオキシドを含有するエステル交換触媒を用いた場合、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートからジブチルスズオキシドを除去することが困難であるとされている従来技術の予想に反し、本発明では、ジアルキルスズオキシドの一種である炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドが用いられているにもかかわらず、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造することができ、しかも当該エステル交換反応の際に使用されるエステル交換触媒を効率よく回収することができるという優れた効果が発現される。

[0054] 本発明においては、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステ

ルとのエステル交換反応を促進させるとともに、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートからエステル交換触媒を容易に除去することができるようにする観点から、当該エステル交換触媒として、炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドが用いられる。

[0055] 炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドは、アルキル基2個を有するが、当該アルキル基は、それぞれ同一であってもよく、あるいは異なってもよい。

[0056] 炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドとしては、例えば、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。これらのジアルキルスズオキシドは、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。

[0057] 炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドのなかでは、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を促進させるとともに、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートから当該炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドを容易に除去することができるようにする観点から、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、ジオクチルスズオキシドおよびジラウリルスズオキシドがより好ましい。

[0058] アクリル酸アルキルエステル1モルあたりの炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドの量は、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造する観点から、0.00001モル以上、好ましくは0.0001モル以上であり、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートからジブチルスズオキシドを効率よく除去し、炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドを効率よく回収する観点から、0.01モル以下、好ましくは0.005モル以下である。

[0059] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとを反応させる際

には、アクリル酸アルキルエステルが重合することを抑制する観点から、重合防止剤の存在下で1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとを反応させることが好ましい。

[0060] 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；メトキノン、ヒドロキノン、2, 5-ジtert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジtert-ブチルヒドロキノン、ベンゾキノンなどのキノン系化合物；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。

- [0061] アクリル酸アルキルエステル 100 質量部あたりの重合防止剤の量は、アクリル酸アルキルエステルの重合を抑制する観点から、好ましくは 0.001 質量部以上、より好ましくは 0.005 質量部以上、さらに好ましくは 0.01 質量部以上であり、4-ヒドロキシブチルアクリレートの純度を高める観点から、好ましくは 5 質量部以下、より好ましくは 3 質量部以下、さらに好ましくは 1 質量部以下である。
- [0062] なお、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際には、有機溶媒を用いることができる。
- [0063] 有機溶媒は、エステル交換反応の反応系内で不活性な有機溶媒であることが好ましい。好適な有機溶媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどの脂肪族炭化水素化合物、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物、ジクロロメタン、1,1-ジクロロエタンなどの有機塩素化合物、ニトロベンゼンなどの芳香族ニトロ化合物、トリエチルホスフェートなどの有機リン化合物、ジメチルスルホキシドなどの有機硫黄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。これらの有機溶媒は、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。
- [0064] 有機溶媒の量は、特に限定されないが、通常、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとの合計量 100 質量部あたり 5～200 質量部程度であればよい。
- [0065] 1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステ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 30℃以上、より好ましくは 50℃以上であり、生成する 4-ヒドロキシブチルアクリレートの重合を防止する観点から、好ましくは 150℃以下である。
- [0066] 1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なう際の雰囲気は、アクリル酸アルキルエステルの重合を防止する観点から、好ましくは酸素を含有する雰囲気であり、安全性を高める観点か

ら、より好ましくは酸素濃度が5体積%～大気濃度のガスである。また、その雰囲気圧力は、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、その雰囲気圧力を減圧させた場合には、反応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。

[0067] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なう際の反応時間は、1, 4-ブタンジオールおよびアクリル酸アルキルエステルの量、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、エステル交換反応が完了するまでの時間が選択される。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。

[0068] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応は、例えば、精留塔、流動床、固定床、反応蒸留塔などを用いて行なうことができるが、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、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステ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。

[0069] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の進行とともにアルコールが副生する。副生するアルコールは、通常、反応を進行させるために反応系外に除去することが好ましい。副生するアルコールは、例えば、アクリル酸エステルまたは適当な溶媒との共沸混合物として反応系外に除去することができる。

[0070] 炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドの存在下で1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なった後、エステル交換触媒として使用された炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドは、例えば、濾過などの手段により、生成した反応混合物から回収することができる。

[0071] また、目的化合物である4-ヒドロキシブチルアクリレートは、生成した反応混合物から有機溶媒、未反応のアクリル酸エステルおよびアルコールを

留去することにより、回収することができる。反応混合物からの未反応のアクリル酸エステルおよびアルコールの除去は、例えば、蒸留、抽出処理などによって行なうことができる。

[0072] より具体的には、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートは、例えば、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって得られた反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、4-ヒドロキシブチルアクリレートを水層に抽出させた後、当該水層と芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、当該水層に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを芳香族炭化水素化合物に抽出させることにより、回収することができる。

[0073] 反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合した場合には、反応混合物に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを水層に抽出させ、副生した1, 4-ブタンジオールジアクリレートなどを脂肪族炭化水素化合物層に抽出させることができるので、当該水層を脂肪族炭化水素化合物層と分離することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含有する水層を回収することができる。

[0074] 脂肪族炭化水素化合物としては、例えば、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-デカン、イソヘキサン、イソオクタン、イソデカンなどの炭素数が6～12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。なお、本願明細書において、脂肪族炭化水素化合物は、例えば、シクロヘキサンなどの脂環構造を有する炭化水素化合物を含む概念のものである。水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒には、本発明の目的を阻害しない範囲内で芳香族炭化水素化合物が含まれていてもよい。

[0075] 脂肪族炭化水素化合物および水の量は、反応混合物の量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、反応混合物に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを水層に抽出させ、脂肪族炭化水素化合物層と水層とを分離するのに適した量となるように適宜調整することが好

ましい。また、前記抽出操作を行なう際の温度は、特に限定されないが、通常、5～50℃程度であることが好ましい。

[0076] 次に、4-ヒドロキシブチルアクリレートが抽出された水層と、芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合することにより、当該水層に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを芳香族炭化水素化合物層に抽出させ、当該芳香族炭化水素化合物層を水層と分離することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含有する芳香族炭化水素化合物層を回収することができる。

[0077] 芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼ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。なお、芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒には、本発明の目的を阻害しない範囲内で脂肪族炭化水素化合物、水などが含まれていてもよい。

[0078] 芳香族炭化水素化合物の量は、前記脂肪族炭化水素化合物層と分離された水層の量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、当該水層に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを芳香族炭化水素化合物層に抽出させ、芳香族炭化水素化合物層と水層とを分離するのに適した量となるように適宜調整することが好ましい。前記抽出操作を行なう際の温度は、特に限定されないが、通常、5～50℃程度であることが好ましい。

[0079] 前記芳香族炭化水素化合物層に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートは、例えば、芳香族炭化水素化合物を蒸発させるなどの方法によって除去することにより、回収することができる。芳香族炭化水素化合物層に含まれている芳香族炭化水素化合物を除去する際の温度は、特に限定されないが、通常、20～150℃程度であることが好ましい。以上のようにして回収された4-ヒドロキシブチルアクリレートは、必要により、蒸留精製、洗浄などにより、高純度化させてもよい。

[0080] 一方、脂肪族炭化水素化合物層には、副生した1,4-ブタンジオールジ

アクリレートが含まれているが、当該 1, 4-ブタンジオールジアクリレート以外にもアルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のジアルキルスズオキシドが含まれている。したがって、アルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のジアルキルスズオキシドの有効活用を図る観点から、蒸留、濃縮、洗浄などの方法により、脂肪族炭化水素化合物層から当該アルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のジアルキルスズオキシドを回収してもよい。

[0081] 本発明においては、回収されたアルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のジアルキルスズオキシドは、触媒活性があまり失活せずに維持されているので、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際にエステル交換触媒として再利用することができる。したがって、回収されたアルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のジアルキルスズオキシドは、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際にエステル交換触媒として再利用し、当該回収されたアルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のジアルキルスズオキシドの存在下で 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることができる。その際、回収されたアルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のジアルキルスズオキシドは、触媒活性を維持する観点から、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる反応系内の含水率が 1000 ppm 以下となるように乾燥させた後に、再利用することが好ましい。

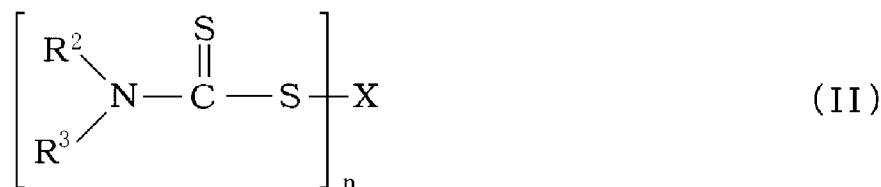
[0082] このように本発明の 4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法によれば、回収されたアルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のジアルキルスズオキシドは、その触媒活性が失活するまで繰り返して使用することができるので、本発明の 4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法は、工業的生産性に優れている。

[0083] 以上のようにして本発明の製造方法によって得られた 4-ヒドロキシブチルアクリレートは、例えば、自動車用塗料、建材用塗料、電子材料用コーティング剤、感光性樹脂組成物などの原料として有用である。

[0084] [第 2 の発明]

[0085] 本発明の4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの製造方法は、前記したように、1,4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを製造する方法であり、式（II）：

[0086] [化6]



[0087] （式中、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基、Xはアルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子、nはXの原子価を表わす数を示す）

で表されるエステル交換触媒の存在下で1,4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることを特徴とする。

[0088] 本発明においては、まず、1,4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる。

[0089] （メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチルなどが挙げられ、これらの（メタ）アクリル酸アルキルエステルは、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。（メタ）アクリル酸アルキルエステルのなかでは、生成する4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとを効率よく分離する観点から、式（III）：

[0090]

[化7]



[0091] (式中、 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基を示す)

で表わされる(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、式(III)において、 R^4 が水素原子またはメチル基であり、 R^5 が炭素数1～3のアルキル基である(メタ)アクリル酸アルキルエステルがより好ましく、(メタ)アクリル酸メチルがさらに好ましい。

[0092] 1, 4-ブタンジオール1モルあたりの(メタ)アクリル酸アルキルエステルの量は、反応速度を高める観点から、好ましくは0.5モル以上であり、未反応の(メタ)アクリル酸アルキルエステルの量を低減させる観点から、好ましくは5モル以下、より好ましくは3モル以下である。

[0093] 1, 4-ブタンジオールと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に、式(II)で表わされるエステル交換触媒が用いられる。本発明においては、このように式(II)で表わされるエステル交換触媒が用いられる点に1つの大きな特徴がある。

[0094] 式(II)で表わされるエステル交換触媒を用いた場合には、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートを生率よく製造することができ、しかも当該エステル交換反応の際に使用されるエステル交換触媒を生率よく回収し、再利用することができるという優れた効果が発現される。

[0095] 式(II)で表わされるエステル交換触媒において、 R^2 および R^3 は、触媒活性を持続させる観点およびエステル交換反応によって得られる4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートの収率を高める観点から、それぞれ独立して、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～12のアリール基または炭素数7～12のアラルキル基である。なお、式(II)で表わされるエステル交換触媒の製造の容易さの観点から、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一であることが好ましい。

- [0096] 炭素数 1 ～ 18 のアルキル基のなかでは、触媒活性を持続させる観点および 4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの収率を高める観点から、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基がより好ましく、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを製造した後に水洗によって当該エステル交換触媒を容易に除去することができる観点から、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基がさらに好ましい。炭素数 1 ～ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基および *tert*-ブチル基が挙げられる。
- [0097] 炭素数 6 ～ 12 のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基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] 炭素数 7 ～ 12 のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、メチルベンジル基、ナフチルメチル基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。
- [0099] 式 (II) において、X は、アルカリ金属原子またはアルカリ土類金属原子である。アルカリ金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。アルカリ土類金属原子としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどが挙げられる。X のなかでは、触媒活性を持続させる観点および 4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの収率を高める観点から、ナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウムが好ましく、ナトリウム、カリウムおよびマグネシウムがより好ましく、ナトリウムおよびカリウムがさらに好ましい。
- [0100] 式 (II) において、*n* は、X の原子価を表わす数である。したがって、X がアルカリ金属である場合、*n* は 1 であり、X がアルカリ土類金属原子である場合、*n* は 2 である。
- [0101] 式 (II) で表わされるエステル交換触媒の具体例としては、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブ

ロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸カリウム、ジエチルジチオカルバミン酸カリウム、ジプロピルジチオカルバミン酸カリウム、ジブチルジチオカルバミン酸カリウム、メチルエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、メチルプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、エチルプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、メチルブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、メチルエチルジチオカルバミン酸カリウム、メチルプロピルジチオカルバミン酸カリウム、エチルプロピルジチオカルバミン酸カリウム、メチルブチルジチオカルバミン酸カリウム、ジフェニルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジトリルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジキシリルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジビフェニルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジナフチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジアントリルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジフェナントリルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジフェニルジチオカルバミン酸カリウム、ジトリルジチオカルバミン酸カリウム、ジキシリルジチオカルバミン酸カリウム、ジビフェニルジチオカルバミン酸カリウム、ジナフチルジチオカルバミン酸カリウム、ジアントリルジチオカルバミン酸カリウム、ジフェナントリルジチオカルバミン酸カリウム、ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジフェニルエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジナフチルメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジベンジルジチオカルバミン酸カリウム、ジフェニルエチルジチオカルバミン酸カリウム、ジメチルベンジルジチオカルバミン酸カリウム、ジナフチルメチルジチオカルバミン酸カリウムなどのジチオカルバミン酸アルカリ金属塩；およびジメチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジエチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジプロピルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジブチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジメチルジチオカルバミン酸カルシウム、ジエチルジチオカルバミン酸カルシウム、ジプロピルジチオカルバミン酸カルシウム、ジブチルジチオカルバミン酸カルシウム、メチルエチルジチオカルバミン酸マグネシウム、メチルプロピルジチオカルバミン酸マ

グネシウム、エチルプロピルジチオカルバミン酸マグネシウム、メチルブチルジチオカルバミン酸マグネシウム、メチルエチルジチオカルバミン酸カルシウム、メチルプロピルジチオカルバミン酸カルシウム、エチルプロピルジチオカルバミン酸カルシウム、メチルブチルジチオカルバミン酸カルシウム、ジフェニルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジトリルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジキシリルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジビフェニルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジナフチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジアントリルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジフェナントリルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジフェニルジチオカルバミン酸カルシウム、ジトリルジチオカルバミン酸カルシウム、ジキシリルジチオカルバミン酸カルシウム、ジビフェニルジチオカルバミン酸カルシウム、ジナフチルジチオカルバミン酸カルシウム、ジアントリルジチオカルバミン酸カルシウム、ジフェナントリルジチオカルバミン酸カルシウム、ジベンジルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジフェニルエチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジメチルベンジルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジナフチルメチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジベンジルジチオカルバミン酸カルシウム、ジフェニルエチルジチオカルバミン酸カルシウム、ジメチルベンジルジチオカルバミン酸カルシウム、ジナフチルメチルジチオカルバミン酸カルシウムなどのジチオカルバミン酸アルカリ土類金属塩が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0102] 式 (II) で表わされるエステル交換触媒のなかでは、エステル交換反応後に水洗によって分離させて回収し、再利用することができることから、アルキル基の炭素数が 1～4 のジアルキルジチオカルバミン酸塩が好ましく、アルキル基の炭素数が 1～4 のジアルキルジチオカルバミン酸アルカリ金属塩がより好ましく、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸カリウム、ジエチルジチオカルバミン酸カリウム、ジプロピルジチオカルバミン酸カ

リウムおよびジブチルジチオカルバミン酸カリウムがさらに好ましい。

[0103] 式 (II) で表わされるエステル交換触媒は、その 1 種類だけで用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。

[0104] 本発明において、式 (II) で表わされるエステル交換触媒が用いられるが、本発明の目的が阻害されない範囲内であれば、他のエステル交換触媒が併用されていてもよい。他のエステル交換触媒としては、例えば、特開 2002-326973 号公報の段落 [0043] に記載のもの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。

[0105] 式 (II) で表わされるエステル交換触媒の量は、エステル交換に供される原料の (メタ) アクリル酸エステルの種類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。通常、式 (I) で表わされるエステル交換触媒の量は、1, 4-ブタンジオールと (メタ) アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を促進させる観点から、原料の (メタ) アクリル酸エステル 1 モルあたり、好ましくは 0.00001~0.01 モル、より好ましくは 0.0001~0.005 モルである。

[0106] 1, 4-ブタンジオールと (メタ) アクリル酸アルキルエステルとを反応させる際には、(メタ) アクリル酸アルキルエステルが重合することを抑制する観点から、重合防止剤の存在下で 1, 4-ブタンジオールと (メタ) アクリル酸アルキルエステルとを反応させることが好ましい。

[0107] 重合防止剤として、第 1 の発明で用いられるものを例示することができる。重合防止剤は、1 種類のみで用いてもよく、2 種類以上を併用してもよい。

[0108] (メタ) アクリル酸アルキルエステル 100 質量部あたりの重合防止剤の量は、(メタ) アクリル酸アルキルエステルの重合を抑制する観点から、好ましくは 0.001 質量部以上、より好ましくは 0.005 質量部以上、さらに好ましくは 0.01 質量部以上であり、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートの高純度を高める観点から、好ましくは 5 質量部以下、より好ましくは 3 質量部以下、さらに好ましくは 1 質量部以下である。

- [0109] なお、1, 4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際には、有機溶媒を用いることができる。
- [0110] 有機溶媒は、第1の発明で用いられるものを例示することができる。有機溶媒は、1種類のみで用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。
- [0111] 有機溶媒の量は、特に限定されないが、通常、1, 4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとの合計量100質量部あたり5～200質量部程度であればよい。
- [0112] 1, 4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステ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30℃以上、より好ましくは50℃以上であり、生成する4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの重合を防止する観点から、好ましくは150℃以下である。
- [0113] 1, 4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なう際の雰囲気は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの重合を防止する観点から、好ましくは酸素を含有する雰囲気であり、安全性を高める観点から、より好ましくは酸素濃度が5体積%～大気濃度のガスである。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、反応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。
- [0114] 1, 4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なう際の反応時間は、1, 4-ブタンジオールおよび（メタ）アクリル酸アルキルエステルの量、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、エステル交換反応が完了するまでの時間が選択される。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。
- [0115] 1, 4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとのエス

テル交換反応は、例えば、精留塔、流動床、固定床、反応蒸留塔などを用いて行なうことができるが、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、1, 4-ブタンジオールと(メタ)アクリル酸アルキルエステ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。

[0116] 1, 4-ブタンジオールと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の進行とともにアルコールが副生する。副生するアルコールは、通常、反応を進行させるために反応系外に除去することが好ましい。副生するアルコールは、例えば、(メタ)アクリル酸エステルまたは適当な溶媒との共沸混合物として反応系外に除去することができる。

[0117] 式(II)で表わされるエステル交換触媒の存在下で1, 4-ブタンジオールと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なった後、エステル交換触媒として使用された式(II)で表わされるエステル交換触媒は、例えば、濾過などの手段により、生成した反応混合物から回収することができる。

[0118] また、目的化合物である4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートは、生成した反応混合物から有機溶媒、未反応の(メタ)アクリル酸エステルおよびアルコールを留去することにより、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およびアルコールの除去は、例えば、蒸留、抽出処理などによって行なうことができる。

[0119] より具体的には、生成した4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートは、例えば、1, 4-ブタンジオールと(メタ)アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって得られた反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートを水層に抽出させた後、当該水層と芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、当該水層に含まれている4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートを芳香族炭化水素化合物に抽出させることにより、回収することができる。

- [0120] 反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合した場合には、反応混合物に含まれている4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの水層に抽出させ、副生した1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレートなどを脂肪族炭化水素化合物層に抽出させることができるので、当該水層を脂肪族炭化水素化合物層と分離することにより、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを含有する水層を回収することができる。
- [0121] 脂肪族炭化水素化合物としては、例えば、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-デカン、イソヘキサン、イソオクタン、イソデカンなどの炭素数が6～12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。なお、本願明細書において、脂肪族炭化水素化合物は、例えば、シクロヘキサンなどの脂環構造を有するものを含む概念のものである。水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒には、本発明の目的を阻害しない範囲内で芳香族炭化水素化合物が含まれていてもよい。
- [0122] 前記抽出溶媒において、脂肪族炭化水素化合物および水の量は、反応混合物の量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、反応混合物に含まれている4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを水層に抽出させ、脂肪族炭化水素化合物層と水層とを分離するのに適した量を適宜調整することが好ましい。また、前記抽出操作を行なう際の温度は、特に限定されないが、通常、5～50℃程度であることが好ましい。
- [0123] 次に、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが抽出された水層と、芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合することにより、当該水層に含まれている4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを芳香族炭化水素化合物層に抽出させ、当該芳香族炭化水素化合物層を水層と分離することにより、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを含有する芳香族炭化水素化合物層を回収することができる。
- [0124] 芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、キシレ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。なお、芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒には、本発明の目的を阻害しない範囲内で脂肪族炭化水素化合物、水などが含まれていてもよい。

[0125] 芳香族炭化水素化合物の量は、前記脂肪族炭化水素化合物層と分離された水層の量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、当該水層に含まれている4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートを芳香族炭化水素化合物層に抽出させ、芳香族炭化水素化合物層と水層とを分離するのに適した量を適宜調整することが好ましい。前記抽出操作を行なう際の温度は、特に限定されないが、通常、5～50℃程度であることが好ましい。

[0126] 前記芳香族炭化水素化合物層に含まれている4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートは、例えば、芳香族炭化水素化合物を蒸発させるなどの方法によって除去することにより、回収することができる。芳香族炭化水素化合物層に含まれている芳香族炭化水素化合物を除去する際の温度は、特に限定されないが、通常、20～150℃程度であることが好ましい。以上のようにして回収された4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートは、必要により、蒸留精製、洗浄などにより、高純度化させてもよい。

[0127] 一方、脂肪族炭化水素化合物層には、副生した1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレートが含まれているが、当該1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート以外にも式（II）で表わされるエステル交換触媒が含まれている。したがって、式（I）で表わされるエステル交換触媒の有効活用を図る観点から、蒸留、濃縮、洗浄などの方法により、脂肪族炭化水素化合物層から式（II）で表わされるエステル交換触媒を回収してもよい。

[0128] 本発明においては、回収された式（II）で表わされるエステル交換触媒は、触媒活性があまり失活せずに維持されているので、1,4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際にエステル交換触媒として再利用することができる。したがって、回収された式（I）で表わされるエステル交換触媒は、1,4-ブタンジオールと（メタ）

）アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際にエステル交換触媒として再利用し、当該回収された式（I）で表わされるエステル交換触媒の存在下で1，4－ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることができる。その際、回収された式（I）で表わされるエステル交換触媒は、触媒活性を維持する観点から、1，4－ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際の反応系内における含水率が1000ppm以下となるように乾燥させた後に、再利用することが好ましい。

[0129] このように本発明の4－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの製造方法によれば、回収された式（II）で表わされるエステル交換触媒は、その触媒活性が失活するまで繰り返して使用することができるので、本発明の4－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの製造方法は、工業的生産性に優れている。

[0130] 以上のようにして本発明の製造方法によって得られた4－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートは、例えば、自動車用塗料、建材用塗料、電子材料用コーティング剤、感光性樹脂組成物などの原料として有用である。

[0131] 〔第3の発明〕

以下に第3の発明について説明する。

第3の本発明の4－ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法は、前記したように、1，4－ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって4－ヒドロキシブチルアクリレートを製造する方法であり、エステル交換触媒の存在下で1，4－ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させた後、生成した4－ヒドロキシブチルアクリレートを含有する反応混合物から4－ヒドロキシブチルアクリレートを抽出し、回収することを特徴とする。

[0132] 本発明においては、まず、1，4－ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる。

[0133] アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アク

リル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *tert*-ブチルなどが挙げられ、これらのアクリル酸アルキルエステルは、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。アクリル酸アルキルエステルのなかでは、生成する4-ヒドロキシブチルアクリレートと原料のアクリル酸アルキルエステルとを効率よく分離する観点から、アルキル基の炭素数が1~4であるアクリル酸アルキルエステルが好ましく、アルキル基の炭素数が1~3であるアクリル酸アルキルエステルがより好ましく、アクリル酸メチルがさらに好ましい。

[0134] 1, 4-ブタンジオール1モルあたりのアクリル酸アルキルエステルの量は、反応速度を高める観点から、好ましくは0.5モル以上であり、未反応のアクリル酸アルキルエステルの量を低減させる観点から、好ましくは5モル以下、より好ましくは3モル以下である。

[0135] 本発明においては、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に、エステル交換触媒が用いられる。

[0136] エステル交換触媒としては、例えば、錫化合物、ジチオカルバミン酸金属塩、チタン化合物、タリウム化合物、鉛化合物、クロム化合物、金属アルコール、水酸化リチウム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。

[0137] エステル交換触媒のなかでは、錫化合物およびジチオカルバミン酸金属塩が好ましく、錫化合物がより好ましい。エステル交換触媒として錫化合物またはジチオカルバミン酸金属塩を用いた場合には、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する際に、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を効率よく進行させることができるとともに、アクリル酸、酢酸などの有機酸の使用を必要とせず、酸成分の含有率が低い4-ヒドロキシブチルアクリレート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。

- [0138] 錫化合物としては、例えば、ジアルキルスズオキシド、オクチル酸スズなどのカルボン酸スズ、ジブチルスズジラウレートなどのジアルキルスズジアルキルエステル、モノブチルスズオキサイドなどのモノアルキルスズオキシド、塩化第一錫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。これらの錫化合物は、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。
- [0139] 錫化合物のなかでは、ジアルキルスズオキシドが好ましい。エステル交換触媒としてジアルキルスズオキシドを用いた場合には、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する際に、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を効率よく進行させることができるとともに、アクリル酸、酢酸などの有機酸の使用を必要とせずに、酸成分の含有率が低い4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造することができるという利点がある。
- [0140] ジアルキルスズオキシドとしては、例えば、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。これらのジアルキルスズオキシドは、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。これらのジアルキルスズオキシドのなかでは、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を促進させる観点から、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、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、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く、ジオクチルスズオキシドがさらに一層好ましい。
- [0141] ジチオカルバミン酸金属塩としては、例えば、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチ

ルジチオカルバミン酸カリウム、ジエチルジチオカルバミン酸カリウム、ジプロピルジチオカルバミン酸カリウム、ジブチルジチオカルバミン酸カリウム、メチルエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、メチルプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、エチルプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、メチルブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、メチルエチルジチオカルバミン酸カリウム、メチルプロピルジチオカルバミン酸カリウム、エチルプロピルジチオカルバミン酸カリウム、メチルブチルジチオカルバミン酸カリウム、ジフェニルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジトリルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジキシリルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジビフェニルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジナフチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジアントリルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジフェナントリルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジフェニルジチオカルバミン酸カリウム、ジトリルジチオカルバミン酸カリウム、ジキシリルジチオカルバミン酸カリウム、ジビフェニルジチオカルバミン酸カリウム、ジナフチルジチオカルバミン酸カリウム、ジアントリルジチオカルバミン酸カリウム、ジフェナントリルジチオカルバミン酸カリウム、ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジフェニルエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルベンジルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジナフチルメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジベンジルジチオカルバミン酸カリウム、ジフェニルエチルジチオカルバミン酸カリウム、ジメチルベンジルジチオカルバミン酸カリウム、ジナフチルメチルジチオカルバミン酸カリウムなどのジチオカルバミン酸アルカリ金属塩；およびジメチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジエチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジプロピルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジブチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジメチルジチオカルバミン酸カルシウム、ジエチルジチオカルバミン酸カルシウム、ジプロピルジチオカルバミン酸カルシウム、ジブチルジチオカルバミン酸カルシウム、メチルエチルジチオカルバミン酸マグネシウム、メチルプロピルジチオカルバミン酸マグネシウム、エチルプロピルジチオカルバミン酸マグネシウム、メチルブチルジチオカル

バミン酸マグネシウム、メチルエチルジチオカルバミン酸カルシウム、メチルプロピルジチオカルバミン酸カルシウム、エチルプロピルジチオカルバミン酸カルシウム、メチルブチルジチオカルバミン酸カルシウム、ジフェニルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジトリルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジキシリルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジビフェニルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジナフチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジアントリルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジフェナントリルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジフェニルジチオカルバミン酸カルシウム、ジトリルジチオカルバミン酸カルシウム、ジキシリルジチオカルバミン酸カルシウム、ジビフェニルジチオカルバミン酸カルシウム、ジナフチルジチオカルバミン酸カルシウム、ジアントリルジチオカルバミン酸カルシウム、ジフェナントリルジチオカルバミン酸カルシウム、ジベンジルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジフェニルエチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジメチルベンジルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジナフチルメチルジチオカルバミン酸マグネシウム、ジベンジルジチオカルバミン酸カルシウム、ジフェニルエチルジチオカルバミン酸カルシウム、ジメチルベンジルジチオカルバミン酸カルシウム、ジナフチルメチルジチオカルバミン酸カルシウムなどのジチオカルバミン酸アルカリ土類金属塩が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのジチオカルバミン酸金属塩は、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。

[0142] ジチオカルバミン酸金属塩のなかでは、エステル交換反応後に水洗によって分離させて回収し、再利用することができることから、アルキル基の炭素数が1～4のジアルキルジチオカルバミン酸塩が好ましく、アルキル基の炭素数が1～4のジアルキルジチオカルバミン酸アルカリ金属塩がより好ましく、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジプロピルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジメチルジチオカルバミン酸カリウム、ジエチルジチオカルバミン酸カリウム、ジプロピルジチオカルバミン酸カリウムおよび

ジブチルジチオカルバミン酸カリウムがさらに好ましい。

[0143] チタン化合物としては、例えば、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラメトキシチタネート、テトラエトキシチタネート、テトラブトキシチタネート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。これらのチタン化合物は、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。

[0144] 金属アルコラートとしては、例えば、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、リチウムメチラート、リチウムエチラートなどのアルカリ金属アルコラート；カルシウムメチラート、カルシウムエチラート、マグネシウムメチラート、マグネシウムエチラートなどのアルカリ土類金属アルコラート；アルミニウムメチラート、アルミニウムエチラートなどのアルミニウムアルコラートなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの金属アルコラートは、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。

[0145] アクリル酸アルキルエステル1モルあたりのエステル交換触媒の量は、1，4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステ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、好ましくは0.01モル以下、より好ましくは0.005モル以下である。

[0146] 1，4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとを反応させる際には、アクリル酸アルキルエステルが重合することを抑制する観点から、重合防止剤の存在下で1，4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとを反応させることが好ましい。

[0147] 重合防止剤としては、第1の発明で用いられるものを例示することができる。重合禁止剤は、1種類のみで用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0148] アクリル酸アルキルエステル100質量部あたりの重合防止剤の量は、アクリル酸アルキルエステルの重合を抑制する観点から、好ましくは0.00

1 質量部以上、より好ましくは0.005 質量部以上、さらに好ましくは0.01 質量部以上であり、4-ヒドロキシブチルアクリレートの純度を高める観点から、好ましくは5 質量部以下、より好ましくは3 質量部以下、さらに好ましくは1 質量部以下である。

[0149] なお、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際には、有機溶媒を用いることができる。

[0150] 有機溶媒として、第1の発明で用いられるものを例示することができる。有機溶媒は、1種類のみで用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0151] 有機溶媒の量は、特に限定されないが、通常、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとの合計量100 質量部あたり5~200 質量部程度であればよい。

[0152] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステ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30℃以上、より好ましくは50℃以上であり、生成する4-ヒドロキシブチルアクリレートの重合を防止する観点から、好ましくは150℃以下である。

[0153] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なう際の雰囲気は、アクリル酸アルキル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。

[0154] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なう際の反応時間は、1, 4-ブタンジオールおよびアクリル酸アルキルエステルの量、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、エステル交換反応が完了するまでの時間が選択される。1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエス

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。

[0155] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応は、例えば、精留塔、流動床、固定床、反応蒸留塔などを用いて行なうことができるが、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、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステ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。

[0156] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の進行とともにアルコールが副生する。副生するアルコールは、通常、反応を進行させるために反応系外に除去することが好ましい。副生するアルコールは、例えば、アクリル酸エステルまたは適当な溶媒との共沸混合物として反応系外に除去することができる。

[0157] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なった後、生成した反応混合物から、反応に使用した有機溶媒、未反応のアクリル酸エステルおよびアルコールを留去することにより、目的化合物であるヒドロキシブチルアルコールを回収することができる。反応混合物からの未反応のアクリル酸エステルおよびアルコールの除去は、抽出処理によって行なうことができる。

[0158] より具体的には、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートは、例えば、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって得られた反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、4-ヒドロキシブチルアクリレートを水層に抽出させた後、当該水層と芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、当該水層に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを芳香族炭化水素化合物に抽出させることにより、回収することができる。

[0159] 反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合した場合には、反応混合物に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを水層に抽出させ、副生した1, 4-ブタンジオールジアクリレートなど

を脂肪族炭化水素化合物層に抽出させることができるので、当該水層を脂肪族炭化水素化合物層と分離することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含む水層を回収することができる。

[0160] 脂肪族炭化水素化合物としては、例えば、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-デカン、イソヘキサン、イソオクタン、イソデカンなどの炭素数が6～12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。なお、本願明細書において、脂肪族炭化水素化合物は、例えば、シクロヘキサンなどの脂環構造を有するものを含む概念のものである。水および脂肪族炭化水素化合物を含む抽出溶媒には、本発明の目的を阻害しない範囲内で芳香族炭化水素化合物が含まれていてもよい。

[0161] 前記抽出溶媒において、脂肪族炭化水素化合物および水の量は、反応混合物の量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、反応混合物に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを水層に抽出させ、脂肪族炭化水素化合物層と水層とを分離するのに適した量を適宜調整することが好ましい。また、前記抽出操作を行なう際の温度は、特に限定されないが、通常、5～50℃程度であることが好ましい。

[0162] なお、反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含む抽出溶媒とを混合し、4-ヒドロキシブチルアクリレートを水層に抽出させた後には、当該水層をイオン交換樹脂と接触させることが好ましい。このように前記水層をイオン交換樹脂と接触させた場合には、酸成分の含有率がより一層低い4-ヒドロキシブチルアクリレートを得ることができる。

[0163] イオン交換樹脂としては、例えば、四級アンモニウム塩に基づく塩基性基を有するアニオン交換樹脂、リン酸、カルボン酸、スルホン酸など酸に基づく酸基を有する酸性カチオン交換樹脂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。アニオン交換樹脂としては、強塩基性アニオン樹脂、弱塩基性アニオン樹脂、強塩基性カチオン樹脂と強塩基性アニオン樹脂との混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。酸性イオン交換樹脂としては、例えば、強酸性カチオン樹脂、弱酸性カチオン樹脂、強酸性カチオン樹脂と強塩基性アニオン樹脂との混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。これらのイオン交換樹脂のなかでは、酸成分の含有率がより一層低い4-ヒドロキシブチルアクリレートを得る観点から、アニオン交換樹脂が好ましい。

[0164] イオン交換樹脂の量は、その種類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が、通常、当該イオン交換樹脂と接触させる水層の量の0.0001～0.1容量倍程度であることが好ましい。

[0165] 次に、4-ヒドロキシブチルアクリレートが抽出された水層と、芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合することにより、当該水層に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを芳香族炭化水素化合物層に抽出させ、当該芳香族炭化水素化合物層を水層と分離することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含有する芳香族炭化水素化合物層を回収することができる。

[0166] 芳香族炭化水素化合物としては、例えば、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、キシレ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。なお、芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒には、本発明の目的を阻害しない範囲内で脂肪族炭化水素化合物、水などが含まれていてもよい。

[0167] 芳香族炭化水素化合物の量は、前記脂肪族炭化水素化合物層と分離された水層の量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、当該水層に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを芳香族炭化水素化合物層に抽出させ、芳香族炭化水素化合物層と水層とを分離するのに適した量を適宜調整することが好ましい。前記抽出操作を行なう際の温度は、特に限定されないが、通常、5～50℃程度であることが好ましい。

[0168] 前記芳香族炭化水素化合物層に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートは、例えば、芳香族炭化水素化合物を蒸発させるなどの方法によって

除去することにより、回収することができる。芳香族炭化水素化合物層に含まれている芳香族炭化水素化合物を除去する際の温度は、特に限定されないが、通常、20～150℃程度であることが好ましい。以上のようにして回収された4-ヒドロキシブチルアクリレートは、必要により、蒸留精製、洗浄などにより、高純度化させてもよい。

[0169] 一方、脂肪族炭化水素化合物層には、副生した1,4-ブタンジオールジアクリレートが含まれているが、当該1,4-ブタンジオールジアクリレート以外にもジアルキルスズオキシドが含まれている。したがって、ジアルキルスズオキシドの有効活用を図る観点から、蒸留、濃縮、洗浄などの方法により、脂肪族炭化水素化合物層からジアルキルスズオキシドを回収してもよい。

[0170] 本発明においては、回収されたジアルキルスズオキシドは、触媒活性があまり失活せずに維持されているので、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際にエステル交換触媒として再利用することができる。したがって、回収されたジアルキルスズオキシドは、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際にエステル交換触媒として再利用し、当該回収されたジアルキルスズオキシドの存在下で1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることができる。その際、回収されたジアルキルスズオキシドは、触媒活性を維持する観点から、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際の反応系内における含水率が1000ppm以下となるように乾燥させた後に、再利用することが好ましい。

[0171] このように本発明の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法によれば、回収されたジアルキルスズオキシドは、その触媒活性が失活するまで繰り返し使用することができるので、本発明の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法は、工業的生産性に優れている。

[0172] 以上のようにして回収された4-ヒドロキシブチルアクリレートは、必要

により、蒸留精製、洗浄などにより、高純度化させてもよい。

[0173] 本発明の製造方法によれば、酸成分であるアクリル酸の含有率が50 ppm以下、好ましくは30 ppm以下、より好ましくは15 ppm以下である4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造することができる。したがって、当該4-ヒドロキシブチルアクリレートは、酸成分であるアクリル酸の含有率が低いので、皮膚刺激性が低く、かぶれや炎症が発生しがたいことから、例えば、パップ剤などの医療用粘着剤、電子材料用コーティング剤、感光性樹脂組成物などの原料として有用である。

[0174] [第4の発明]

以下に第4の発明について説明する。

第4の本発明の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法は、前記したように、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する方法であり、エステル交換触媒としてジアルキルスズオキシドを用い、当該ジアルキルスズオキシドの存在下で1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させ、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートを含有する反応混合物を15～35℃の温度で抽出溶媒として脂肪族または脂環式炭化水素化合物および水を用いて抽出し、得られた脂肪族または脂環式炭化水素化合物層および水層のうち水層を15～65℃の温度で抽出溶媒として芳香族炭化水素化合物を用いて抽出し、得られた芳香族炭化水素化合物層および水層のうち芳香族炭化水素化合物層を回収することを特徴とする。

[0175] 本発明においては、まず、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる。

[0176] アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、式(I)：

[0177] [化8]



[0178] (式中、 R^1 は炭素数1～4のアルキル基を示す)

で表わされるアクリル酸アルキルエステル、式(IV)：

[0179] [化9]



[0180] (式中、 p は1～8の整数を示す)

で表わされる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。これらのアクリル酸アルキルエステルは、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。

[0181] 式(I)で表わされるアクリル酸アルキルエステルは、アルキル基の炭素数が1～4であるアクリル酸アルキルエステルである。式(I)で表わされるアクリル酸アルキルエステルにおいて、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基である。式(I)で表わされるアクリル酸アルキルエステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t er t -ブチルなどが挙げられ、これらのアクリル酸アルキルエステルは、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。式(I)で表わされるアクリル酸アルキルエステルのなかでは、生成する4-ヒドロキシブチルアクリレートとアクリル酸アルキルエステルとを効率よく分離する観点から、アルキル基の炭素数が1～3であるアクリル酸アルキルエステルが好ましく、アクリル酸メチルがより好ましい。

[0182] 式(IV)で表わされるアクリル酸アルキルエステルにおいて、 p は、1～8の整数であるが、好ましくは1～6の整数、より好ましくは1～4の整数、さらに好ましくは4である。

[0183] アクリル酸アルキルエステルのなかでは、生成する4-ヒドロキシブチルアクリレートとアクリル酸アルキルエステルとを効率よく分離する観点から、式(I)で表わされるアクリル酸アルキルエステルが好ましい。

[0184] 1, 4-ブタンジオール1モルあたりのアクリル酸アルキルエステルの量

は、反応速度を高める観点から、好ましくは0.5モル以上であり、未反応のアクリル酸アルキルエステルの量を低減させる観点から、好ましくは5モル以下、より好ましくは3モル以下である。

[0185] 本発明においては、エステル交換触媒としてジアルキルスズオキシドが用いられる。このようにエステル交換触媒としてジアルキルスズオキシドが用いられる点に本発明の特徴の1つがある。本発明では、触媒として触媒活性に優れているジアルキルスズオキシドが用いられているので、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造することができる。

[0186] ジアルキルスズオキシドとしては、例えば、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。これらのジアルキルスズオキシドは、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。これらのジアルキルスズオキシドのなかでは、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を促進させる観点から、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、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、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く、ジオクチルスズオキシドがさらに一層好ましい。

[0187] アクリル酸アルキルエステル1モルあたりのジアルキルスズオキシドの量は、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を促進させる観点から、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、4-ヒドロキシブチルアクリレートの不均化反応を抑制する観点から、好ましくは0.01モル以下、より好ましくは0.005モル以下である。

[0188] なお、4-ヒドロキシブチルアクリレートの不均化反応は、4-ヒドロキシブチルアクリレートが1,4-ブタンジオールジアクリレートと1,4-ブタンジオールに変化する反応である。

- [0189] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとを反応させる際には、アクリル酸アルキルエステルが重合することを抑制する観点から、重合防止剤の存在下で1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとを反応させることが好ましい。
- [0190] 重合防止剤としては、第1の発明で用いられるものを例示することができる。重合禁止剤は、1種類のみで用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。
- [0191] アクリル酸アルキルエステル100質量部あたりの重合防止剤の量は、アクリル酸アルキルエステルの重合を抑制する観点から、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.005質量部以上、さらに好ましくは0.01質量部以上であり、4-ヒドロキシブチルアクリレートの純度を高める観点から、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは1質量部以下である。
- [0192] なお、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際には、有機溶媒を用いることができる。
- [0193] 有機溶媒は、エステル交換反応の反応系内で1, 4-ブタンジオールおよびアクリル酸アルキルエステルに対して不活性な有機溶媒であることが好ましい。好適な有機溶媒としては、第1の発明で用いられるものを例示することができる。有機溶媒は、1種類のみで用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。
- [0194] 有機溶媒の量は、特に限定されないが、通常、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとの合計量100質量部あたり5～200質量部程度であればよい。
- [0195] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステ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30℃以上、より好ましくは50℃以上であり、生成する4-ヒドロキシブチルアクリレートの重合を防止する観点から、好ましくは150℃以下である。
- [0196] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換

反応を行なう際の雰囲気は、アクリル酸アルキル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。

[0197] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なう際の反応時間は、1, 4-ブタンジオールおよびアクリル酸アルキルエステルの量、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、エステル交換反応が完了するまでの時間が選択される。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。

[0198] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応は、例えば、精留塔、流動床、固定床、反応蒸留塔などを用いて行なうことができるが、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、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステ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。

[0199] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の進行とともにアルコールが副生する。副生するアルコールは、通常、反応を進行させるために反応系外に除去することが好ましい。副生するアルコールは、例えば、アクリル酸エステルまたは適当な溶媒との共沸混合物として反応系外に除去することができる。

[0200] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応後、生成した反応混合物から、反応に使用した有機溶媒、未反応のアクリル酸エステルおよびアルコールを留去することにより、目的化合物であるヒドロキシブチルアルコールを回収することができる。反応混合物からの未反応のアクリル酸エステルおよびアルコールの除去は、蒸留または抽出処理

によって行なうことができる。

[0201] 本発明においては、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートを含む反応混合物を15～35℃の温度で抽出溶媒として脂肪族または脂環式炭化水素化合物および水を用いて抽出する点にも本発明の特徴の1つがある。本発明では、抽出溶媒として脂肪族または脂環式炭化水素化合物および水が用いられ、前記反応混合物の抽出操作が特定温度で行なわれるので、エステル交換触媒としてアルキルスズオキシドが用いられているにもかかわらず、1, 4-ブタンジオールジアクリレートの副生量が少なく、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造することができる。

[0202] 本明細書において、脂肪族または脂環式炭化水素化合物は、脂肪族炭化水素化合物または脂環式炭化水素化合物を意味する。本明細書では、便宜上、脂肪族または脂環式炭化水素化合物と記載されているが、脂肪族炭化水素化合物および脂環式炭化水素化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、併用してもよい。

[0203] 脂肪族炭化水素化合物としては、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-デカン、イソヘキサン、イソオクタン、イソデカンなどの炭素数が6～12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。これらの脂肪族炭化水素化合物は、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。

[0204] 脂環式炭化水素化合物としては、例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタンなどの炭素数が6～12の脂環式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。これらの脂環式炭化水素化合物は、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。

[0205] 前記反応混合物100mL（ミリリットル）あたりの脂肪族または脂環式炭化水素化合物の量は、1, 4-ブタンジオールジアクリレートを効率よく

除去する観点から、好ましくは50 mL以上、より好ましくは100 mL以上、さらに好ましくは150 mL以上であり、4-ヒドロキシブチルアクリレートを経率よく抽出する観点から、好ましくは300 mL以下、より好ましくは250 mL以下、さらに好ましくは200 mL以下である。また、前記反応混合物100 mLあたりの水の量は、4-ヒドロキシブチルアクリレートを経率よく抽出する観点から、好ましくは20 mL以上、より好ましくは30 mL以上、さらに好ましくは40 mL以上であり、1, 4-ブタンジオールジアクリレートを経率よく除去する観点から、好ましくは100 mL以下、より好ましくは90 mL以下、さらに好ましくは80 mL以下である。

[0206] 前記反応混合物からの4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出は、前記反応混合物に脂肪族または脂環式炭化水素化合物および水を供給することによって行なうことができる。なお、前記反応混合物からの4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出は、前記反応混合物と脂肪族または脂環式炭化水素化合物と水とを均一な組成となるように混合した後、静置することにより、行なうことが好ましい。

[0207] 前記反応混合物から4-ヒドロキシブチルアクリレートを抽出する際の抽出温度は、4-ヒドロキシブチルアクリレートを経率よく抽出するとともに1, 4-ブタンジオールジアクリレートを経率よく除去する観点から、15℃以上、好ましくは20℃以上であり、エステル交換触媒として用いられるアルキルスズオキシドを経率よく除去する観点から、35℃以下、好ましくは30℃以下である。

[0208] 以上のようにして前記反応混合物に脂肪族または脂環式炭化水素化合物および水を供給し、前記反応混合物と脂肪族または脂環式炭化水素化合物と水とを混合し、抽出温度を所定の温度に調整し、静置することにより、水層と脂肪族または脂環式炭化水素化合物層とに分離する。4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび1, 4-ブタンジオールは、主として水層に抽出され、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、アクリル酸アルキルエステルおよ

びアルキルスズオキシドは、主として脂肪族または脂環式炭化水素化合物層に抽出される。

[0209] 前記脂肪族または脂環式炭化水素化合物層に含まれているアルキルスズオキシドは、回収することにより、エステル交換触媒として再利用することができる。エステル交換触媒として再利用する際には、回収されたアルキルスズオキシドは、触媒活性を維持する観点から、エステル交換反応を行なう系内の含水率が1000ppm以下となるように調整した後に用いることが好ましい。

[0210] また、前記脂肪族または脂環式炭化水素化合物層に含まれている1,4-ブタンジオールジアクリレートは、回収することにより、例えば、架橋剤などとして用いることができる。

[0211] 次に、前記脂肪族または脂環式炭化水素化合物層および前記水層のうち、水層を回収し、当該水層に含まれている1,4-ブタンジオールを除去するために、当該水層を15～65℃の温度で抽出溶媒として芳香族炭化水素化合物を用いて抽出し、得られた芳香族炭化水素化合物層および水層のうち芳香族炭化水素化合物層を回収する。

[0212] 本発明においては、前記水層を15～65℃の温度で抽出溶媒として芳香族炭化水素化合物を用いて抽出する点にも本発明の特徴の1つがある。本発明では、抽出溶媒として芳香族炭化水素化合物が用いられ、前記水層の抽出操作が特定温度で行なわれるので、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造することができる。

[0213] 芳香族炭化水素化合物としては、例えば、トルエン、ベンゼン、キシレン、エチルベンゼ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。これらの芳香族炭化水素化合物は、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。

[0214] 前記水層100mLあたりの芳香族炭化水素化合物の量は、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく抽出する観点から、好ましくは100mL以上、より好ましくは150mL以上、さらに好ましくは200mL以上で

あり、1, 4-ブタンジオールを効率よく除去する観点から、好ましくは500 mL以下、より好ましくは450 mL以下、さらに好ましくは400 mL以下である。

[0215] 前記水層からの4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出は、前記水層に芳香族炭化水素化合物を供給することによって行なうことができる。なお、前記水層からの4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出は、前記水層と芳香族炭化水素化合物とを均一な組成となるように混合した後、静置することにより、行なうことが好ましい。

[0216] 前記水層から4-ヒドロキシブチルアクリレートを抽出する際の抽出温度は、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく抽出する観点から、15℃以上であり、抽出溶媒として用いられる芳香族炭化水素化合物の飛散を抑制する観点から、65℃以下、好ましくは60℃以下である。

[0217] 以上のようにして抽出溶媒として芳香族炭化水素化合物を前記水層に供給し、水層と芳香族炭化水素化合物とを混合し、抽出温度を所定温度に調整し、静置することにより、水層と芳香族炭化水素化合物層とに分離する。4-ヒドロキシブチルアクリレートは、主として芳香族炭化水素化合物層に抽出され、1, 4-ブタンジオールは、主として水層に抽出される。

[0218] 前記水層に含まれている1, 4-ブタンジオールは、回収することにより、例えば、4-ヒドロキシブチルアクリレートなどの原料などとして再利用することができる。

[0219] 前記芳香族炭化水素化合物層に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートは、そのままの状態、すなわち芳香族炭化水素化合物を溶媒として用いて当該芳香族炭化水素化合物の溶液として用いることができるほか、当該芳香族炭化水素化合物層から芳香族炭化水素化合物を除去した後に用いてもよい。

[0220] 以上のようにして回収された4-ヒドロキシブチルアクリレートは、必要により、蒸留精製、洗浄などにより、高純度化させてもよい。例えば、4-ヒドロキシブチルアクリレートに1, 4-ブタンジオールが含まれている場

合、当該 1, 4-ブタンジオールは、水酸基を 2 個有することから、ポリイソシアネート化合物などの多官能化合物と反応し、架橋構造を形成するおそれがある。したがって、架橋構造を形成するのに適さない用途に 4-ヒドロキシブチルアクリレートが用いられる場合には、水などを用いて 4-ヒドロキシブチルアクリレートを洗浄することが好ましい。この場合、4-ヒドロキシブチルアクリレートに含まれている 1, 4-ブタンジオールの架橋反応を十分に抑制するためには、4-ヒドロキシブチルアクリレートにおける 1, 4-ブタンジオールの含有率が 0.1 質量%以下となるまで 4-ヒドロキシブチルアクリレートを洗浄することが好ましい。

[0221] 以上のようにして本発明の製造方法によって得られた 4-ヒドロキシブチルアクリレートは、例えば、自動車用塗料、建材用塗料、電子材料用コーティング剤、感光性樹脂組成物などの原料として有用である。

[0222] [第 5 の発明]

以下に第 5 の発明について説明する。

第 5 の本発明のヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法は、前記したように、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによってヒドロキシアルキルアクリレートを製造する方法であり、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に副生したアルコールを、多価アルコールを用いて回収することを特徴とする。

[0223] 本発明においては、まず、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる。

[0224] 多価アルコールは、アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応により、ヒドロキシアルキルアクリレートとなることから、目的とするヒドロキシアルキルアクリレートのアルキル基に対応するアルキル基を有する多価アルコールであることが好ましい。より具体的には、多価アルコールの炭素数は、目的とするヒドロキシアルキルアクリレートを製造する観点から、当該ヒドロキシアルキルアクリレートの炭素数と同一であることが好ましい。

[0225] 多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの炭素数2～8の脂肪族ジオール、グリセリンなどの炭素数3～8の脂肪族トリオ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。これらの多価アルコールは、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。これらの多価アルコールのなかでは、当該多価アルコールを容易に回収することができることから、炭素数2～4の脂肪族多価アルコールが好ましく、炭素数2～4の脂肪族ジオールがより好ましく、1, 4-ブタンジオールがさらに好ましい。

[0226] アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチ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。これらのアクリル酸アルキルエステルは、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。アクリル酸アルキルエステルのなかでは、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応後、生成したヒドロキシアルキルアクリレートと原料のアクリル酸アルキルエステルとを効率よく分離させる観点から、アルキル基の炭素数が1～4であるアクリル酸アルキルエステルが好ましく、アルキル基の炭素数が1～3であるアクリル酸アルキルエステルがより好ましく、アクリル酸メチルがさらに好ましい。

[0227] 多価アルコール1モルあたりのアクリル酸アルキルエステルの量は、反応速度を高める観点から、好ましくは0.5モル以上であり、未反応のアクリル酸アルキルエステルの残存量を低減させる観点から、好ましくは5モル以下、より好ましくは3モル以下である。

[0228] なお、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応は、有機溶媒の存在下で行なうことが好ましい。有機溶媒のなかでは、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応によって副生したアルコールを効率よく回収する観点から、多価アルコールに対して

非相溶の有機溶媒が好ましい。

[0229] したがって、本発明においては、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応によって副生したアルコールを効率よく回収する観点から、多価アルコールに対して非相溶の有機溶媒の存在下で当該多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることが好ましい。

[0230] 好適な多価アルコールに対して非相溶の有機溶媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタンなどの炭素数6～8の脂肪族炭化水素化合物、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭素数6～8の脂環式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。これらの有機溶媒は、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。前記有機溶媒のなかでは、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に副生したアルコールと当該有機溶媒とを共沸させることによって反応系から効率よく留去する観点から、炭素数6～8の脂環式炭化水素化合物が好ましく、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンがより好ましく、シクロヘキサンがさらに好ましい。

[0231] また、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に副生したアルコールと前記有機溶媒とを共沸させることによって当該副生したアルコールおよび当該有機溶媒を効率よくエステル交換反応の反応系内から留去する観点から、多価アルコールが炭素数2～6の脂肪族多価アルコールであり、当該多価アルコールに対して非相溶の有機溶媒が炭素数6～8の脂肪族炭化水素化合物および炭素数6～8の脂環式炭化水素化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、前記有機溶媒のなかでは炭素数6～8の脂環式炭化水素化合物がより好ましい。

[0232] 多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとの合計量100質量部あたりの有機溶媒の量は、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の際に副生したアルコールと当該有機溶媒とを共沸させる

ことによって当該副生したアルコールおよび当該有機溶媒を効率よくエステル交換反応の反応系内から留去する観点から、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上であり、当該有機溶媒と副生したアルコールとの分離効率を高める観点から、好ましくは300質量部以下、より好ましくは250質量部以下、さらに好ましくは200質量部以下である。

[0233] 本発明においては、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に、エステル交換触媒を用いることができる。

[0234] エステル交換触媒としては、例えば、モノメチル錫酸、モノブチル錫オキシド、モノブチル錫ヒドロキシクロリド、モノブチル錫トリオクトエート、モノブチル錫酸、モノブチル錫トリス（2-エチルヘキソエート）、ブチル錫トリクロリド、モノブチル錫トリメチレート、ジブチル錫ジラウレート、モノフェニル錫トリブロミド、ジメチル錫オキシド、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジブロミド、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジチオール、ジブチル錫ビス（2-エチルヘキソエート）、ジブチル錫スルフィド、トリブチル錫クロリド、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫オキシド、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジメトキシド、ジオクチル錫ジブトキシド、ジフェニル錫ジクロリド、ジフェニル錫スルフィド、ジフェニル錫ジクロリド、トリフェニル錫アセテート、テトラ-*n*-ブチル-1, 3-ジアセトキシジスタノキサン、テトラ-*n*-ブチル-1, 3-ジオクチルオキシジスタノキサン、テトラ-*n*-ブチル-1, 3-ジラウリルオキシジスタノキサンなどの有機錫化合物；テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラメトキシチタネート、テトラエトキシチタネートなどのチタン化合物、タリウム化合物、銅化合物、鉛化合物、クロム化合物などの遷移金属化合物；ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、リチウムメチラート、リチウムエチラートなどのアルカリ金属アルコラート；カルシウムメチラート、カルシウムエチラート、マグネシウムメチラート、マグネシウムエチラートなどのアルカリ土類金属アルコラート；アルミニウムメ

チラート、アルミニウムエチラートなどのアルミニウムアルコラート；水酸化リチウム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、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を促進させる観点から、アルキル基の炭素数が4～12のジアルキル錫オキシドが好ましく、アルキル基の炭素数が4～8のジアルキル錫オキシドがより好ましく、ジブチル錫オキシドおよびジオクチル錫オキシドがさらに好ましく、ジオクチル錫オキシドがさらに一層好ましい。

[0235] アクリル酸アルキルエステル1モルあたりのエステル交換触媒の量は、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステ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、生成するヒドロキシアルキルアクリレートの不均化反応を抑制する観点から、好ましくは0.01モル以下、より好ましくは0.005モル以下である。なお、ヒドロキシアルキルアクリレートの不均化反応は、ヒドロキシアルキルアクリレートが多価アルコールのジアクリレートと多価アルコールとに変化する反応である。

[0236] 多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応は、アクリル酸アルキルエステルが重合することを抑制する観点から、重合防止剤の存在下で行なうことが好ましい。

[0237] 重合防止剤としては、第1の発明で用いられるものを例示することができる。重合禁止剤は、1種類のみで用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0238] アクリル酸アルキルエステル100質量部あたりの重合防止剤の量は、アクリル酸アルキルエステルの重合を十分に抑制する観点から、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.005質量部以上、さらに好ましくは0.01質量部以上であり、生成するヒドロキシアルキルアクリレートの純度を高める観点から、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量

部以下、さらに好ましくは1質量部以下である。

[0239] 多価アルコールとアクリル酸アルキルエステ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30℃以上、より好ましくは50℃以上であり、生成するヒドロキシアルキルアクリレートの重合を防止する観点から、好ましくは150℃以下である。

[0240] 多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なう際の雰囲気は、アクリル酸アルキル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。

[0241] 多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応を行なう際の反応時間は、多価アルコールおよびアクリル酸アルキルエステルの量、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、当該エステル交換反応が完了するまでの時間が選択される。多価アルコールとアクリル酸アルキルエステ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。

[0242] 多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応は、例えば、精留塔、流動床、固定床、反応蒸留塔などを用いて行なうことができるが、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、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステ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で行なってもよい。

[0243] 多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の進行とともにアルコールが副生する。多価アルコールとアクリル酸アルキルエステ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、当該エステル

交換反応の際に副生したアルコールをエステル交換反応系から留去することが好ましい。

[0244] なお、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に、前記有機溶媒を用いた場合には、当該エステル交換反応の際に副生したアルコールは、当該有機溶媒とともにエステル交換反応系から留去することができる。留去された共沸混合物には、有価な副生したアルコールが含まれていることから、当該共沸混合物から副生したアルコールを回収することが好ましい。また、前記共沸混合物には、有価な有機溶媒が含まれていることから、当該共沸混合物から有機溶媒を回収し、例えば、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に用いられる有機溶媒などとして再利用することが好ましい。

[0245] 本発明においては、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に副生したアルコールを、多価アルコールを用いて回収する点に、大きな特徴の1つがある。このように多価アルコールを用いて副生したアルコールを回収した場合には、副生したアルコールには水がほとんど含まれないので、当該副生したアルコールを効率よく回収することができる。

[0246] 本発明においては、さらに、多価アルコールに対して非相溶の有機溶媒の存在下で当該多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させ、エステル交換反応の際に副生したアルコールおよび当該有機溶媒を含有する共沸混合物を当該エステル交換反応の反応系から留去した後、留去された共沸混合物と多価アルコールとを混合することが、副生したアルコールを効率よく回収する観点から好ましい。

[0247] 前記共沸混合物には、通常、副生したアルコールおよび多価アルコールに非相溶の有機溶媒が含まれている。前記共沸混合物と多価アルコールとを混合した場合には、この共沸混合物に含まれている副生したアルコールは、当該多価アルコールに抽出されるため、当該副生したアルコールおよび多価アルコールを含有するアルコール溶液と、当該多価アルコールに非相溶の有機

溶媒とに分離する。したがって、前記共沸混合物と多価アルコールとを混合することによって得られた混合物からアルコール溶液を分離することにより、副生したアルコールをアルコール溶液の状態で効率よく回収することができる。

[0248] 共沸混合物と多価アルコールとを混合する際に用いられる多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの炭素数2～8の脂肪族ジオール、グリセリンなどの炭素数3～8の脂肪族トリオ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。これらの多価アルコールは、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。これらの多価アルコールのなかでは、当該多価アルコールを容易に回収することができることから、炭素数2～4の脂肪族多価アルコールが好ましく、炭素数2～4の脂肪族ジオールがより好ましく、ブタンジオールがさらに好ましい。

[0249] また、共沸混合物と多価アルコールとを混合する際に用いられる多価アルコールは、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の際に用いられる多価アルコールと同一の種類であることが、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとを新たにエステル交換反応させる際に用いられる多価アルコールとして再利用することができることから好ましい。

[0250] 共沸混合物と混合される多価アルコールの量は、特に限定されないが、副生したアルコールを効率よく回収する観点から、共沸混合物100質量部あたり10～100質量部程度であることが好ましい。

[0251] なお、アルコール溶液に含まれている副生したアルコールは、当該アルコール溶液を減圧留去することにより、回収することができる。

[0252] アルコール溶液を減圧留去させる方法は、特に限定されないが、当該アルコール溶液を減圧留去させる方法の一例として、アルコール溶液を30～100℃の温度範囲内の適当な温度に加熱し、当該アルコール溶液の周囲雰囲気

気を500kPa以下に減圧させる方法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。アルコール溶液から副生したアルコールを留去した後の残渣には、主として多価アルコールが含まれている。当該残渣は、例えば、新たに多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に用いられる多価アルコールとして利用することができるほか、他の有機化合物を調製する際の原料などとして利用することができる。

[0253] このように、副生したアルコールおよび多価アルコールを含有するアルコール溶液から副生したアルコールを回収した後の残渣を多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に用いた場合には、副生したアルコールのみならず、回収した残渣を有効利用することができることから廃液量を低減させることができるので、本発明のヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法は、地球環境に優しい方法である。

[0254] 一方、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の終了後、生成した反応混合物には、本発明における目的化合物であるヒドロキシアルキルアクリレートが含まれている。多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の際に、副生したアルコール、多価アルコール、有機溶媒などは共沸混合物として反応系から留去される。したがって、この反応混合物には、主として目的化合物であるヒドロキシブチルアルコール、未反応のアクリル酸エステル、有機溶媒などが含まれている。この反応混合物は、その使用目的によってはそのままの状態で使用してもよいが、必要により、例えば、蒸留、抽出などの精製方法により、精製してもよい。

[0255] また、例えば、反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、当該反応混合物に含まれているヒドロキシアルキルアクリレートを水層に抽出させた後、当該水層と芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、当該水層に含まれているヒドロキシアルキルアクリレートを芳香族炭化水素化合物に抽出させることにより、ヒドロキシアルキ

ルアクリレートを回収してもよい。

[0256] 以上のようにして回収されたヒドロキシアルキルアクリレートは、必要により、蒸留精製、洗浄などにより、高純度化させてもよい。

[0257] 以上説明したように、本発明のヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法によれば、ヒドロキシアルキルアクリレートをエステル交換法によって製造する際に副生したアルコールを効率よく回収することができる。また、回収されたアルコールは、比較的純度が高いので、各種有機化合物を合成するときの原料として使用することができるほか、ボイラー用燃料などとして燃焼することができる。さらに、回収されたアルコールを燃焼する場合には、従来のようにアルコール水溶液を焼却するために廃水焼却炉などの特殊な焼却炉が不要であるのみならず、アルコール水溶液に含まれている水を焼却する必要がないため、エネルギーの消費量を低減させ、ひいてはランニングコストを低減させることができる。

[0258] [第6の発明]

以下に第6の発明について説明する。

(メタ)アクリル酸メチルは、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)アクリル酸メチルの重合を抑制するために、反応装置内に残存している(メタ)アクリル酸メチルを回収する方法として、(メタ)アクリル酸メチルを低温下で減圧蒸留によって回収する方法が考えられる。

[0259] しかしながら、(メタ)アクリル酸メチルを低温下で減圧蒸留によって回収する際、(メタ)アクリル酸メチルの沸点が低く、(メタ)アクリル酸メチルの蒸気圧が高いことから、(メタ)アクリル酸メチルの蒸気を凝縮器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)アクリル酸メチルを効率よく回収することができないのみならず、(メタ)アクリル酸メチルによる悪臭が発生するおそれがある。そこで、(メタ)アクリル酸メチ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器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。

[0260] そこで、本発明者らは、鋭意研究を重ねたところ、溶媒としてメチルアルコールの沸点以下の温度で当該メチルアルコールと共沸し、（メタ）アクリル酸メチルの沸点以下の温度で当該（メタ）アクリル酸メチルと共沸する共沸溶媒を用い、（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、生成した反応混合物を加熱し、反応装置内に存在している（メタ）アクリル酸メチルを前記共沸溶媒とともに共沸させた場合には、前記のような減圧操作を採らなくても、反応装置内に残存している（メタ）アクリル酸メチルを常圧下で効率よく当該反応装置から回収することができることを見出された。さらに回収された（メタ）アクリル酸メチルは、新たに（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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原料の（メタ）アクリル酸メチルとして用いることができることも見出された。

[0261] このように、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法によれば、あえて減圧操作を採る必要がなく常圧であっても、反応装置内に残存している（メタ）アクリル酸メチルを効率よく回収することができ、しかも回収された（メタ）アクリル酸メチルを再利用することができるので、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法は、工業的生産性に優れた方法である。

[0262] 本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法は、前記したように、原料として（メタ）アクリル酸メチルを用い、当該（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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ことにより、目的とする（メタ）アクリル酸エステルを製造する方法であり、反応装置として蒸留塔を有する反応装置を用い、当該反応装置内で（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、溶媒としてメチルアルコールの沸点以下の温度で当該メチルアルコールと共沸し、（メタ）アクリル酸メチルの沸点以下の温度で当該（メタ）アクリル酸メチルと共沸する共沸溶媒を用い、（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、蒸留塔の上部から未反応の（メタ）アクリル酸メチルを含有する蒸気を取り出すことを特徴とする。

[0263] 本発明においては、（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、反応装置として、蒸留塔を有する反応装置を用いる。

[0264] 蒸留塔を有する反応装置としては、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。蒸留塔の構造および型式にも特に限定がない。蒸留塔のなかでは、気液接触効率が低いものが好ましい。好適な蒸留塔としては、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。蒸留塔の理論段数は、（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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。

[0265] （メタ）アクリル酸メチルと目的とする（メタ）アクリル酸エステルに対応するアルコール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。

[0266] 本発明においては、まず、（メタ）アクリル酸メチルと、目的とする（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。

[0267] （メタ）アクリル酸メチルとアルコールとをエステル交換反応させる際に

用いるアルコールは、目的とする（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、前記アルコールには、目的とする（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、目的とする（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。

[0268] 目的とする（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（V）：

[0269] [化10]



[0270] （式中、 R^6 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 (VI) :

[0271] [化11]



[0272] (式中、 R^7 および R^8 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^9 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。

[0273] 目的とする（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（メタ）アクリル酸メチルの量は、（メタ）アクリル酸メチ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（メタ）アクリル酸メチ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。

[0274] （メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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。

[0275] 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。

[0276] 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、（メタ）アクリル酸メチル1モルあたりのエステル交換触媒の量は、（メタ）アクリル酸メチ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。

[0277] また、(メタ)アクリル酸メチ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、第1の発明で用いられるものを例示することができる。重合禁止剤は、1種類のみで用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0278] (メタ)アクリル酸メチル100質量部あたりの重合防止剤の量は、原料の(メタ)アクリル酸メチルおよび生成するアクリル酸アルキル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、生成する(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。

[0279] 反応装置内で(メタ)アクリル酸メチルと目的とする(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、溶媒としてメチルアルコールの沸点以下の温度で当該メチルアルコールと共沸し、(メタ)アクリル酸メチルの沸点以下の温度で当該(メタ)アクリル酸メチルと共沸する共沸溶媒を用いる。本発明においては、このように、溶媒としてメチルアルコールの沸点以下の温度で当該メチルアルコールと共沸し、(メタ)アクリル酸メチルの沸点以下の温度で当該(メタ)アクリル酸メチルと共沸する共沸溶媒が用いられているので、(メタ)アクリル酸メチルと目的とする(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、反応装置内に存在している(メタ)アクリル酸メチルを効率よく反応装置内から回収することができる。

[0280] なお、前記メチルアルコールは、(メタ)アクリル酸メチルと目的とする(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ときに副生するアルコールである。

[0281] メチルアルコールの沸点以下の温度で当該メチルアルコールと共沸し、(メタ)アクリル酸メチルの沸点以下の温度で当該(メタ)アクリル酸メチルと共沸する共沸溶媒としては、例えば、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、（メタ）アクリル酸メチ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。

[0282] 共沸溶媒の量は、特に限定されないが、通常、（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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。

[0283] 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。

[0284] （メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、共沸溶媒と副生するメチルアルコールとを共沸させることにより、反応装置に取り付けられている蒸留塔の上部、好ましくは塔頂から、副生したメチルアルコールの蒸気を除去することが好ましい。蒸留塔の塔頂温度は、共沸溶媒と副生したメチルアルコールとを反応装置から効率よく除去させる観点から、メチルアルコールと共沸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。

[0285] （メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、前記蒸留塔の上部から蒸気を取り出し、当該蒸気を凝縮させることにより、凝縮液としてメチルアルコールを回収することができる。この凝縮液の一部を蒸留塔に還流させ、当該凝縮液の残りを反応装置外に除去することにより、反応装置の加熱

温度を制御しなくても蒸留塔の上部の温度をメチルアルコールと共沸溶媒との共沸温度に容易に調整することができる。

[0286] 反応装置外に除去した凝縮液に水を添加することにより、凝縮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。凝縮液に添加する凝縮液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。

[0287] 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。

[0288] 凝縮液を上層と下層の2層に分離させる際には、例えば、デカンター、分液漏斗などの分離装置を用いることができる。

[0289] 分離した2層のうち、上層には主として共沸溶媒が含まれる。この上層に含まれる共沸溶媒は、(メタ)アクリル酸メチルと目的とする(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。

[0290] したがって、本発明においては、前記上層に含まれている共沸溶媒を有効利用する観点から、前記上層を蒸留塔に還流することが好ましい。前記上層を蒸留塔に供給する際、前記上層は、(メタ)アクリル酸メチ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、蒸留塔の中段部分に供給することが好ましい。なお、前記蒸留塔の中段部分は、多段蒸留塔の中央近辺の段を意味する。例えば、蒸留塔として、理論段数が15段の蒸留塔であれば、6～9段が蒸留塔の中段部分に該当する。

[0291] また、凝縮液の一部を蒸留塔に還流させることにより、蒸留塔の分留能力を高めることができる。蒸留塔の塔頂に還流させる凝縮液の量は、特に限定されないが、蒸留塔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、50～9

0質量％程度であることがより好ましい。

[0292] 蒸留塔の上部から取り出した蒸気の凝縮液の一部を蒸留塔の塔頂に還流させたとき、前記と同様にして凝縮液の残りに水を添加し、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、主として共沸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（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、（メタ）アクリル酸メチ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の中段部分に供給することが好ましい。

[0293] 一方、前記下層には、主としてメチル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、共沸溶媒および（メタ）アクリル酸メチルがそれぞれ1～10質量％程度の含有率で含まれている。

[0294] 前記下層を蒸留すれば、当該下層に含まれている共沸溶媒および（メタ）アクリル酸メチルは、メチルアルコールと共沸し、共沸物として当該下層から除去することができる。

[0295] 反応装置外に除去した凝縮液に水を添加し、上層と下層の2層に分離させ、分離した2層のうち下層をさらに蒸留塔を有する蒸留装置内に入れて蒸留させることが好ましい。この下層を蒸留させたとき、塔頂の温度を64℃以下に調整することにより、まず（メタ）アクリル酸メチルと副生したメチルアルコールと共沸溶媒を含有する蒸気を発生させ、その後、下層の温度を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したメチル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、いずれも蒸留塔の上部から取り出すことができる。

[0296] 前記下層は、蒸留塔を有する蒸留装置を用いて蒸留することができる。蒸留装置は、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の理論段数は、共沸溶媒、（メタ）アクリル酸メチルお

よびメチル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、（メタ）アクリル酸メチ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。

[0297] （メタ）アクリル酸メチルと副生したメチルアルコールと共沸溶媒を含む蒸気には、共沸溶媒、（メタ）アクリル酸メチルおよびメチル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（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、メチルアルコールおよび水と分離した後、（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、副生したメチル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。分離されたメチルアルコールおよび水は、例えば、反応装置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、メチル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メチルアルコールには、水分以外の不純物が含まれていないことから、当該メチルアルコールは、通常用いられているメチル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。

[0298] ところで、（メタ）アクリル酸メチルとアルコール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、原料の（メタ）アクリル酸メチルおよ

び生成する（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。

[0299] （メタ）アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応を行なう際の雰囲気は、原料の（メタ）アクリル酸メチルおよび生成する（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。

[0300] （メタ）アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応が進行するにしたがってメチル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、反応装置内の（メタ）アクリル酸メチルは、共沸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内の（メタ）アクリル酸メチルが消滅した場合には、蒸留塔の塔頂温度は、最終的には共沸溶媒の沸点に到達するようになる。したがって、（メタ）アクリル酸メチルの消滅は、当該蒸留塔の塔頂温度によって確認することができる。例えば、蒸留塔の塔頂温度が共沸溶媒とメチルアルコールの共沸温度よりも5℃程度高くなった時点で、（メタ）アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応を終了することができる。なお、（メタ）アクリル酸メチルとアルコール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。

[0301] （メタ）アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応を行なう際の反応時間は、（メタ）アクリル酸メチ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。

[0302] 以上のようにして（メタ）アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応を行なうことにより、目的とする（メタ）アクリル酸エステルを得ることができる。

[0303] 次に、（メタ）アクリル酸メチルと目的とする（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、蒸留塔の上部から未反応の（メタ）アクリル酸メチルを含有する蒸気を取り出す。本発明においては、このようにエステル交換反応後に、反応装置内の反応混合物をさらに加熱し、蒸留塔の上部から未反応の（メタ）アクリル酸メチルを含有する蒸気を取り出す点にも1つの大きな特徴がある。本発明では、前記操作が採られているので、原料として用いられる（メタ）アクリル酸メチルを反応装置から効率よく回収することができる。

[0304] （メタ）アクリル酸メチルとアルコールとのエステル交換反応の終了後に、反応装置内の反応混合物を加熱する際の温度は、用いられている共沸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、（メタ）アクリル酸メチ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、原料の（メタ）アクリル酸メチルおよび生成する（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、あるいは低い圧力であってもよい。

[0305] 反応装置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、反応装置の上部、好ましくは反応装置の塔頂部から反応装置の外部に取り出し、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。

[0306] 反応装置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から取り出すとき、当該蒸気に共沸溶媒の蒸気が含まれているため、共沸溶

媒が（メタ）アクリル酸メチルとともに反応装置から取り出され、反応装置内に存在している共沸溶媒の量が低減することから、（メタ）アクリル酸メチルと共沸溶媒とを効率よく共沸させるために、必要により、反応装置内に当該共沸溶媒を添加してもよい。当該共沸溶媒の添加量は、特に限定されず、通常、（メタ）アクリル酸メチルと前記共沸溶媒とを共沸させることができる量であればよい。

[0307] なお、（メタ）アクリル酸メチルと共沸溶媒とを共沸させる操作の終点は、特に限定がないが、反応装置内に残存している（メタ）アクリル酸メチルの量が少なくなるにしたがって共沸物の共沸温度が共沸溶媒の沸点に近づくので、（メタ）アクリル酸メチルの回収効率を高める観点から、前記共沸溶媒の沸点に到達するまで行なうことが好ましい。

[0308] 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（メタ）アクリル酸メチル、共沸溶媒およびエステル交換反応によって副生したメチルアルコールが含まれるが、副生したメチルアルコールの量が、回収された（メタ）アクリル酸メチルおよび共沸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、原料の（メタ）アクリル酸メチルとして有効利用することができる。

[0309] 目的化合物である（メタ）アクリル酸エステルは、反応装置内の反応混合物に存在しており、例えば、反応装置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共沸溶媒、微量の未反応の（メタ）アクリル酸メチルおよび副生したメチル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）アクリル酸メチル、共沸溶媒および副生したメチル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。

[0310] 以上のようにして（メタ）アクリル酸メチルを効率よく回収することがで

きる。

[0311] 前記（メタ）アクリル酸メチルは、悪臭物質であり、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必要となる。

[0312] これに対して、本発明によれば、エステル交換反応終了後に反応混合物中に残存している（メタ）アクリル酸メチルを大気圧下で共沸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（メタ）アクリル酸メチルが排出される量を極力少なくすることができる。

[0313] したがって、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法は、環境に配慮した環境に優しい製造方法であるといえる。

[0314] なお、前記反応装置には、必要により、反応装置に配設されている大気への排気口には、例えば、アルカリスクラバーなどを設置することにより、（メタ）アクリル酸メチルを吸収し、大気中に（メタ）アクリル酸メチルが放出されることを抑制してもよい。

[0315] 以上のようにして本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法によって得られた（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な化合物である。

[0316] また、目的とする（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の（メタ）アクリル酸メチ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方法は、目的とする（メタ）アクリル酸エステルに原料の（メタ）アクリル酸メチルが混入することを防止する方法としても有用である。

[0317] [第7の発明]

以下に第7の発明について説明する。

第7の本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法は、前記したように、原料として（メタ）アクリル酸メチルを用い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する方法であり、（メタ）アクリル酸メ

チルとアルコールとをエステル交換反応させる際に、反応溶媒としてイソヘキサンとシクロヘキサンとを併用することを特徴とする。

[0318] 本発明では、前記したように（メタ）アクリル酸メチルとアルコールとをエステル交換反応させる際に、反応溶媒としてイソヘキサンとシクロヘキサンとを併用する点に、大きな特徴の1つがある。このように反応溶媒としてイソヘキサンおよびシクロヘキサンを用いた場合には、例えば、蒸留塔が取り付けられた反応器などを用いて（メタ）アクリル酸メチルとアルコールとをエステル交換反応させ、蒸留塔の塔頂から排出された蒸気を凝縮させ、得られた凝縮液を上層と下層の2層に分離する。分離した上層には、主としてイソヘキサンおよび少量のメチルアルコールが含まれ、下層には、主としてメチルアルコールおよびイソヘキサンが含まれる。

[0319] 前記上層には主としてイソヘキサンおよび少量のメチルアルコールが含まれるので、当該上層を分離し、（メタ）アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応の反応系内に戻すことにより、（メタ）アクリル酸メチルを効率よく再利用することができる。

[0320] 一方、前記下層には、意外なことに、（メタ）アクリル酸メチルがほとんど含まれておらず、しかもシクロヘキサンもほとんど含まれていない。このように下層には（メタ）アクリル酸メチルがほとんど含まれていないことから、当該下層は、（メタ）アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応の反応系内に戻さずに、回収することができる。さらに、例えば、回収された下層を蒸留することにより、高純度のメチルアルコールを当該下層から取出すことができる。メチルアルコールが除去されたイソヘキサンは、（メタ）アクリル酸メチルと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再利用することができる。また、分離したメチルアルコールは、例えば、（メタ）アクリル酸メチルなどの化合物の原料、溶媒、燃料などとして有効に利用することができる。

[0321] このように、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法によれば、原料として使用される（メタ）アクリル酸メチルを有効に利用することがで

きるのみならず、反応溶媒として使用されるイソヘキサンを効率よく回収し、反応溶媒として再利用することができる。また、本発明の（メタ）アクリル酸エステル製造方法において、副生成物として生成するのは、ほぼメチルアルコールのみであり、当該メチルアルコールは、前記したように、（メタ）アクリル酸メチルなどの化合物の原料、溶媒、燃料などとして有効に利用することができる。

[0322] したがって、本発明によれば、原料として使用される（メタ）アクリル酸メチルおよび反応溶媒を有効活用することができるのみならず、原料の（メタ）アクリル酸メチルを反応系外に排出することを防止することができ、さらにメチルアルコール以外の副生成物がほとんど生成しないので、本発明の（メタ）アクリル酸エステルの製造方法は、地球環境に優しく、産業上の利用価値が高い将来性のある方法である。

[0323] （メタ）アクリル酸メチルとアルコールとをエステル交換反応させる際に用いるアルコールは、目的とする（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、アルコールは、目的とする（メタ）アクリル酸エステルが有するエステル基に応じて適宜選択される。

[0324] アルコールとしては、例えば、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、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、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などの式 (VII) :

[0325] [化12]



[0326] (式中、 R^{10} 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(VIII)：

[0327] [化13]



[0328] (式中、 R^{11} および R^{12} 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^{13} 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；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；エタンジオール、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、シクロヘキサン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。

[0329] アルコールの水酸基1当量あたりの(メタ)アクリル酸メチルの量は、(メタ)アクリル酸メチルと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(メタ)アクリル酸メチ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。

[0330] (メタ)アクリル酸メチルと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。エステル交換触媒としては、例えば、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。

[0331] (メタ)アクリル酸メチル1モルあたりのエステル交換触媒の量は、(メタ)アクリル酸メチ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0.0

0.01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0.01モル以下、より好ましくは0.005モル以下である。

[0332] また、(メタ)アクリル酸メチ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、第1の発明で用いられるものを例示することができる。重合禁止剤は、1種類のみで用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0333] (メタ)アクリル酸メチル100質量部あたりの重合防止剤の量は、原料の(メタ)アクリル酸メチルおよび生成するアクリル酸アルキル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、生成する(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。

[0334] 本発明においては、反応溶媒として、イソヘキサンおよびシクロヘキサンが用いられる。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、*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イソヘキサンおよび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。

[0335] 本発明では、このように反応溶媒としてイソヘキサンおよびシクロヘキサンが併用されているので、(メタ)アクリル酸メチルとアルコールとの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する際に、当該(メタ)アクリル酸メチルを効率よく利用することができる。

[0336] イソヘキサンとシクロヘキサンの質量比は、反応器の大きさ、蒸留塔の容積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。しかし、(メタ)アクリル酸メチ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、イソヘキサンとシクロヘキサンの質量比(イソヘキサン/シ

クロヘキサン)は、好ましくは10/90~70/30、より好ましくは15/85~60/40である。

[0337] 反応溶媒の量は、特に限定されず、通常、(メタ)アクリル酸メチルとアルコールの合計量100質量部あたり5~200質量部程度であればよい。

[0338] (メタ)アクリル酸メチルとアルコールとをエステル交換反応させる際に、例えば、反応器として蒸留塔を有する反応器を用いた場合には、当該蒸留塔内でイソヘキサンとシクロヘキサンとを分留することができる。

[0339] 前記蒸留塔の塔頂から排出された蒸気を凝縮させ、得られた凝縮液を上層と下層の2層に分離する。分離した上層には、主としてイソヘキサンが含まれ、下層には、主としてメチルアルコールおよびイソヘキサンが含まれるが、シクロヘキサンおよび(メタ)アクリル酸メチルはほとんど含まれない。凝縮液を上層と下層の2層に分離させるには、当該凝縮液を冷却すればよい。凝縮液の冷却温度は、凝縮液を上層と下層の2層に効率よく分離させる観点から、好ましくは0~30℃、より好ましくは0~25℃、さらに好ましくは0~20℃である。

[0340] 2層に分離した凝縮液のうち、上層には主としてイソヘキサンのほか少量のメチルアルコールが含まれる。この上層に含まれるイソヘキサンは本発明で反応溶媒として用いられるものであり、メチルアルコールは副生物であるので、イソヘキサンを有効利用する観点から、前記上層を蒸留塔に還流させることが好ましい。前記上層を蒸留塔に還流させる際には、(メタ)アクリル酸メチ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、当該上層を蒸留塔の中段部分に還流させることが好ましい。

[0341] 2層に分離した凝縮液のうち、下層には主として副生したメチルアルコールが含まれる。当該下層は、本質的にメチルアルコールを含有し、その他イソヘキサンおよび微量のシクロヘキサンが含まれる。前記下層は、例えば、蒸留精製などを行なうことにより、実質的にメチルアルコールとして有効使用することができる。

[0342] また、イソヘキサンは、大気圧における沸点が約62℃であるため、反応

溶媒として当該イソヘキサンを単独で用いた場合には、反応系内の反応温度が低くなるのに対し、本発明では、反応溶媒として大気圧における沸点が約 81℃であるシクロヘキサンが併用されているので、当該反応温度を 70℃以上に調整することができることから、(メタ)アクリル酸メチルとアルコールとを効率よくエステル交換反応させることができる。

[0343] (メタ)アクリル酸メチルとアルコール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、原料の(メタ)アクリル酸メチルおよび生成する(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 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。

[0344] (メタ)アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応を行なう際の雰囲気は、原料の(メタ)アクリル酸メチルおよび生成する(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。

[0345] (メタ)アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応を行なう際の反応時間は、(メタ)アクリル酸メチ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。(メタ)アクリル酸メチルとアルコール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。

[0346] (メタ)アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応は、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器などを用いて行なうことができるが、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、（メタ）アクリル酸メチルとアルコール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。

[0347] 本発明において、（メタ）アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応は、蒸留塔を有する反応器を用いて行なうことが好ましい。蒸留塔を有する反応器としては、例えば、反応釜と呼ばれる反応器の上部に蒸留塔を備えた反応器、蒸留缶を反応器として使用することも可能であるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。蒸留塔の構造および型式には特に限定がないが、蒸留塔は、気液接触効率が低いものであることが好ましい。好適な蒸留塔としては、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。蒸留塔の理論段数は、（メタ）アクリル酸メチルとアルコール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。

[0348] （メタ）アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応の進行とともにメチルアルコールが副生する。副生するメチルアルコールは、通常、反応を進行させるために反応系外に除去することが好ましい。副生するメチルアルコールは、前記したように、イソヘキサンとの共沸により、反応系外に除去することができる。メチルアルコールは、例えば、（メタ）アクリル酸メチルなどの化合物の原料、溶媒、燃料などとして有効に利用することができる。

[0349] （メタ）アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応は、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、アルコール、イソヘキサン、シクロヘキサン、必要により、エステル交換触媒および重合防止剤を反応器に仕込み、反応器の内容物を加熱し、還流させることによって行なうことができる。

[0350] 反応器として、蒸留塔を有する反応器を用いる場合には、例えば、蒸留塔の塔頂から蒸気を取り出し、当該蒸気の凝縮液をデカンター、分液漏斗などの分離装置を用いて2層に分離させることが好ましい。なお、前記凝縮液の

一部は、蒸留塔に還流させてもよい。蒸留塔の塔頂温度は、イソヘキサンとメチルアルコールとが効率よく共沸するようにするために、40～50℃に調節することが好ましい。

[0351] 2層に分離した凝縮液のうち、上層には本質的にイソヘキサンが含まれているので、当該上層を蒸留塔、例えば、蒸留塔の中段に供給し、下層には本質的にメチルアルコールが含まれているので、蒸留塔に戻さずに回収することが好ましい。

[0352] (メタ) アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応を行なった後、生成した反応混合物から、反応に使用した有機溶媒であるイソヘキサンおよびシクロヘキサン、未反応の(メタ) アクリル酸メチルおよびアルコールを留去することにより、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) アクリル酸メチルおよびアルコールの除去は、例えば、蒸留、抽出などによって行なうことができる。

[0353] 以上説明したように、本発明の製造方法によれば、(メタ) アクリル酸メチルとアルコールのエステル交換反応を行なう際に、反応溶媒としてイソヘキサンおよびシクロヘキサンが用いられるので、(メタ) アクリル酸メチルを効率よく利用することができる。

実施例

[0354] 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。

[0355] [第1の発明の実施例I]

実施例I-1

2 L容のガラス製の4口フラスコにオールダショウ20段、還流冷却器および気体導入管を取り付け、1, 4-ブタンジオール675 g (7.5モル)、アクリル酸メチル430 g (5.0モル)、シクロヘキサン101.39 gおよび重合防止剤としてフェノチアジン0.72 gを仕込んだ後、ジオクチルスズオキシド3.6 gをフラスコ内に添加し、酸素ガスを7体積%含

有する窒素ガスを20 mL/minの流量で吹き込みながら1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度で10時間反応させた。

[0356] 生成したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物をデカンター内に入れた後、水50 mLをデカンター内に連続添加し、分離したメタノール水溶液をデカンターから除去しながらメタノールの留出がほとんどなくなるまで1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度で反応させた。

[0357] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を88℃に加熱し、未反応のアクリル酸メチルをシクロヘキサンとの共沸によって留去することにより、反応混合物1109 gを得た。

[0358] 連続抽出（第1抽出）として、脈動型連続抽出塔（直径25 mm、長さ1.4 mの充填塔）の上部から前記で得られた反応混合物1109 gを50 mL/hの流量で、また純水を29.5 mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部からシクロヘキサンを87.8 mL/hの流量で供給し、塔内を20～25℃に加熱し、連続抽出することにより、副生した1, 4-ブタンジオールジアクリレートを含むシクロヘキサン層と、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび未反応の1, 4-ブタンジオールを含む水層とを得た。なお、シクロヘキサン層および水層には、不溶物は存在していなかった。

[0359] 連続抽出（第2抽出）として、前記で得られた水層1200 mLを連続抽出塔の上部から50 mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部から抽出溶媒としてトルエンを87.5 mL/hの流量で24時間かけて供給した。塔内を35～40℃に加熱し、連続抽出することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含むトルエン層と1, 4-ブタンジオールを含む水層とを得た。

[0360] 前記トルエン層に含まれているトルエン以外の成分をガスクロマトグラフィーによって調べたところ、当該成分には、4-ヒドロキシブチルアクリレート97.68質量%、1, 4-ブタンジオール2.01質量%、1, 4-

ブタンジオールジアクリレート 0.11 質量%が含まれていた。

[0361] 以上の結果から、エステル交換触媒としてジオクチルスズオキシドを用いることにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを収率よく製造することができる。

[0362] 実施例 1-2

2 L 容のガラス製の 4 口フラスコにオールダショウ 20 段、還流冷却器および気体導入管を取り付け、1, 4-ブタンジオール 675 g (7.5 モル)、アクリル酸メチル 430 g (5.0 モル)、シクロヘキサン 67.59 g および重合防止剤としてフェノチアジン 3.60 g を仕込んだ後、ジラウリルスズオキシド 4.73 g をフラスコ内に添加し、酸素ガスを 7 体積%含有する窒素ガスを吹き込みながら 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85℃の温度で 10 時間反応させた。

[0363] 生成したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物をデカンター内に入れ、水 50 mL をデカンター内に連続添加し、分離したメタノール水溶液をデカンターから除去しながらメタノールの留出がほとんどなくなるまで 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85℃の温度で反応させた。

[0364] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を 88℃に加熱し、未反応のアクリル酸メチルをシクロヘキサンとの共沸によって留去することにより、反応混合物 1156 g を得た。

[0365] 連続抽出（第 1 抽出）として、脈動型連続抽出塔の上部から前記で得られた反応混合物 1128 g を 50 mL/h の流量で、純水を 29.5 mL/h の流量で供給し、連続抽出塔の下部からシクロヘキサンを 89.8 mL/h の流量で 24 時間かけて供給し、塔内を 30～35℃に加熱し、連続抽出することにより、副生した 1, 4-ブタンジオールジアクリレートを含むシクロヘキサン層と、生成した 4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび未反応の 1, 4-ブタンジオールを含む水層とを得た。

[0366] 連続抽出（第 2 抽出）として、前記で得られた水層 1230 mL を連続抽出塔の上部から 50 mL/h の流量で供給し、連続抽出塔の下部から抽出溶

媒としてトルエンを87.5 mL/hの流量で24時間かけて供給した。塔内を35～40℃に加熱し、連続抽出することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含むトルエン層と1,4-ブタンジオールを含む水層とを得た。前記トルエン層に含まれているトルエン以外の成分における1,4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーによって調べたところ、その含有率は0.12質量%であった。

[0367] 以上の結果から、エステル交換触媒としてジラウリルスズオキシドを用いることにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを収率よく製造することができ、しかも4-ヒドロキシブチルアクリレートを加熱によって濃縮させても1,4-ブタンジオールがほとんど生成していないことがわかる。

[0368] 実施例1-3

2 L容のガラス製の4口フラスコ内にオールダショウ20段、還流冷却器および気体導入管を取り付け、1,4-ブタンジオール675 g (7.5モル)、アクリル酸メチル430 g (5.0モル)、シクロヘキサン67.5 gおよび重合防止剤としてフェノチアジン3.60 gを仕込んだ後、ジブチルスズオキシド2.49 gをフラスコ内に添加し、空気を吹き込みながら1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度で反応させた。

[0369] 生成したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物をデカンター内に入れ、水50 mLをデカンター内に連続添加し、分離したメタノール水溶液をデカンターから除去しながらメタノールの留出がほとんどなくなるまで1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度で反応させた。

[0370] 1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を88℃に加熱し、未反応のアクリル酸メチルをシクロヘキサンとの共沸によって留去することにより、反応混合物1138 gを得た。

[0371] 連続抽出（第1抽出）として、脈動型連続抽出塔の上部から前記で得られた反応混合物1115 gを50 mL/hの流量で、また純水を29.5 mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部からシクロヘキサンを89.8 mL

／hの流量で24時間かけて供給し、塔内を30～35℃に加熱し、連続抽出することにより、副生した1,4-ブタンジオールジアクリレートを含むシクロヘキサン層と、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび未反応の1,4-ブタンジオールを含む水層とを得た。

[0372] 連続抽出（第2抽出）として、前記で得られた水層1210mLを連続抽出塔の上部から50mL／hの流量で供給し、連続抽出塔の下部から抽出溶媒としてトルエンを87.5mL／hの流量で24時間かけて供給した。塔内を35～40℃に加熱し、連続抽出することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含むトルエン層と1,4-ブタンジオールを含む水層とを得た。前記トルエン層に含まれているトルエン以外の成分における1,4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーによって調べたところ、その含有率は0.11質量%であった。

[0373] 実施例I-4

実施例I-1において、ジオクチルスズオキシド2.36gの代わりに実施例I-1で回収したジオクチルスズオキシド2.36g（含水率：1000ppm以下）を用いたこと以外は、実施例I-1と同様の操作を行ない、反応開始から10時間経過した時点で反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートと1,4-ブタンジオールと1,4-ブタンジオールジアクリレートの3成分中に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は53.3質量%であった。

[0374] 実施例I-5

実施例I-4において、ジオクチルスズオキシド2.36gの代わりに実施例I-4で回収したジオクチルスズオキシド2.36g（含水率：1000ppm以下）を用いたこと以外は、実施例I-4と同様の操作を行ない、反応開始から10時間経過した時点で反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートと1,4-ブタンジオールと1,4-ブタンジオールジアクリレートとの3成分中に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は52.8質量%であった。

[0375] 実施例 I-6

実施例 I-5 において、ジオクチルスズオキシド 2.36 g の代わりに実施例 I-5 で回収したジオクチルスズオキシド 2.36 g（含水率：1000 ppm 以下）を用いたこと以外は、実施例 I-5 と同様の操作を行ない、反応開始から 10 時間経過した時点で反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートと 1,4-ブタンジオールと 1,4-ブタンジオールジアクリレートの 3 成分中に含まれている 4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は 54.3 質量%であった。

[0376] 実施例 I-7

実施例 I-6 において、ジオクチルスズオキシド 2.36 g の代わりに実施例 I-6 で回収したジオクチルスズオキシド 2.36 g（含水率：1000 ppm 以下）を用いたこと以外は、実施例 I-6 と同様の操作を行ない、反応開始から 10 時間経過した時点で反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートと 1,4-ブタンジオールと 1,4-ブタンジオールジアクリレートの 3 成分中に含まれている 4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は 52.5 質量%であった。

[0377] 実施例 I-8

実施例 I-7 において、ジオクチルスズオキシド 2.36 g の代わりに実施例 I-7 で回収したジオクチルスズオキシド 2.36 g（含水率：1000 ppm 以下）を用いたこと以外は、実施例 I-7 と同様の操作を行ない、反応開始から 10 時間経過した時点で反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートと 1,4-ブタンジオールと 1,4-ブタンジオールジアクリレートの 3 成分中に含まれている 4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は 52.6 質量%であった。

[0378] 実施例 I-9

実施例 I-8 において、ジオクチルスズオキシド 2.36 g の代わりに実施例 I-8 で回収したジオクチルスズオキシド 2.36 g（含水率：1000 ppm 以下）を用いたこと以外は、実施例 I-8 と同様の操作を行ない、

反応開始から10時間経過した時点で反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートと1,4-ブタンジオールと1,4-ブタンジオールジアクリレートの3成分中に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は52.8質量%であった。

[0379] 実施例 I-10

実施例 I-9 において、ジオクチルスズオキシド 2.36 g の代わりに実施例 I-9 で回収したジオクチルスズオキシド 2.36 g (含水率: 1000 ppm 以下) を用いたこと以外は、実施例 I-9 と同様の操作を行ない、反応開始から10時間経過した時点で反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートと1,4-ブタンジオールと1,4-ブタンジオールジアクリレートの3成分中に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は53.8質量%であった。

[0380] 実施例 I-11

実施例 I-10 において、ジオクチルスズオキシド 2.36 g の代わりに実施例 I-10 で回収したジオクチルスズオキシド 2.36 g (含水率: 1000 ppm 以下) を用いたこと以外は、実施例 I-10 と同様の操作を行ない、反応開始から10時間経過した時点で反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートと1,4-ブタンジオールと1,4-ブタンジオールジアクリレートの3成分中に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は53.0質量%であった。

[0381] 実施例 I-12

実施例 I-11 において、ジオクチルスズオキシド 2.36 g の代わりに実施例 I-11 で回収したジオクチルスズオキシド 2.36 g (含水率: 1000 ppm 以下) を用いたこと以外は、実施例 I-11 同様の操作を行ない、反応開始から10時間経過した時点で反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートと1,4-ブタンジオールと1,4-ブタンジオールジアクリレートの3成分中に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は52.1質量%であった。

[0382] 実施例 I-4 ~ I-12 の結果から、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の際に使用されたアルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のジアルキルスズオキシドは、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応後に回収し、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際にエステル交換触媒として繰り返し使用した場合であっても触媒活性を持続しているため、再利用することができることがわかる。

[0383] したがって、本発明の 4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法は、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に、エステル交換触媒としてアルキル基の炭素数が 4 ~ 18 のアルキルスズオキシドを繰り返し使用することができるので、触媒の有効活用を図ることができるという利点を有する。

[0384] 実施例 I-13

実施例 I-1 において、ジアルキルスズオキシドへの水分の影響を調べるために、ジオクチルスズオキシド 9 g と水 6 g（反応系内における含水率：0.5 質量%）を添加したこと以外は、実施例 I-1 と同様の操作を行なった。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、4-ヒドロキシブチルアクリレートと 1, 4-ブタンジオールと 1, 4-ブタンジオールジアクリレートの 3 成分中に含まれている 4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率が 48 質量%に到達するのに要する時間を測定したところ、9 時間であった。

[0385] 実施例 I-14

実施例 I-1 において、ジアルキルスズオキシドへの水分の影響を調べるために、ジオクチルスズオキシド 9 g と水 12 g（反応系内における含水率：1.0 質量%）を添加したこと以外は、実施例 I-1 と同様の操作を行なった。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、4-ヒドロキシブチルアクリレートと 1, 4-ブタンジオールと 1, 4-ブタンジオールジアクリレートの 3 成分中に含まれている 4-ヒドロキシブチルアクリレート

の含有率が48質量%に到達するのに要する時間を測定したところ、10.5時間であった。

[0386] 実施例 I-15

実施例 I-1 において、ジアルキルスズオキシドへの水分の影響を調べるために、ジオクチルスズオキシド9gと水24g（反応系内における含水率：2.0質量%）を添加したこと以外は、実施例 I-1 と同様の操作を行なった。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、4-ヒドロキシブチルアクリレートと1,4-ブタンジオールと1,4-ブタンジオールジアクリレートの3成分中に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率が48質量%に到達するのに要する時間を測定したところ、12.5時間であった。

[0387] 実施例 I-16

実施例 I-1 において、ジアルキルスズオキシドへの水分の影響を調べるために、ジオクチルスズオキシド9gと水36g（反応系内における含水率：3.0質量%）を添加したこと以外は、実施例 I-1 と同様の操作を行なった。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、4-ヒドロキシブチルアクリレートと1,4-ブタンジオールと1,4-ブタンジオールジアクリレートの3成分中に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率が48質量%に到達するのに要する時間を測定したところ、15時間であった。

[0388] 実施例 I-17

実施例 I-1 において、ジアルキルスズオキシドへの水分の影響を調べるために、ジオクチルスズオキシド9gと水1.2g（反応系内における含水率：0.1質量%）を添加したこと以外は、実施例 I-1 と同様の操作を行なった。得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析し、4-ヒドロキシブチルアクリレートと1,4-ブタンジオールと1,4-ブタンジオールジアクリレートの3成分中に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率が48質量%に到達するのに要する時間を測定したところ、7時

間であった。

[0389] 実施例 I-13～I-17の結果から、ジアルキルスズオキシドの存在下で1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に水分が存在する場合には、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応が阻害されることから、当該1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる反応系内における含水率は、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量% (1000 ppm) 以下であることがわかる。

[0390] 実施例 I-18

実施例 I-1において、エステル交換触媒の添加量による影響を調べるために、ジオクチルスズオキシドの量を0.18gに変更したこと以外は、実施例 I-1と同様の操作を行なった。その結果、実施例 I-1で得られた4-ヒドロキシブチルアクリレートと同量で4-ヒドロキシブチルアクリレートを調製するのに要する反応時間は40時間であった。

[0391] 以上の結果から、本発明の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法によれば、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造することができ、さらに当該エステル交換反応の際に使用されるエステル交換触媒を効率よく回収することができることがわかる。

[0392] [第2の発明の実施例II]

実施例II-1

2L容のガラス製の4口フラスコ内にオールダショウ20段、還流冷却器および気体導入管を取り付け、1,4-ブタンジオール675g (7.5モル)、メタクリル酸メチル500.6g (5.0モル)、シクロヘキサン101.39gおよび重合防止剤としてフェノチアジン0.72gを仕込んだ後、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.563g (0.0025モル)をフラスコ内に添加し、酸素ガスを7体積%含有する窒素ガスを20 mL/minの流量で吹き込みながら1,4-ブタンジオールとメタクリル酸

メチルとを 87℃の温度で 5 時間反応させた。

[0393] 生成したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物をデカンター内に入れた後、水 50 mL をデカンター内に連続添加し、分離したメタノール水溶液をデカンターから除去しながらメタノールの留出がほとんどなくなるまで 1, 4-ブタンジオールとメタクリル酸メチルとを 87℃の温度で反応させた。

[0394] 1, 4-ブタンジオールとメタクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を減圧下で 80℃に加熱し、シクロヘキサンおよび未反応のメタクリル酸メチルを留去することにより、反応混合物 1015 g を得た。

[0395] 前記で得られた反応混合物から溶媒を除く成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、当該成分中に 4-ヒドロキシブチルメタクリレート 49.65 質量%、1, 4-ブタンジオール 37.37 質量%および 1, 4-ブタンジオールジメタクリレート 12.45 質量%が含まれていた。

[0396] 以上の結果から、エステル交換触媒としてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いることにより、4-ヒドロキシブチルメタクリレートを効率よく製造することができることがわかる。

[0397] 実施例 II-2

2 L 容のガラス製の 4 口フラスコ内にオールダショウ 20 段、還流冷却器および気体導入管を取り付け、1, 4-ブタンジオール 675 g (7.5 モル)、メタクリル酸メチル 500.6 g (5.0 モル)、シクロヘキサン 101.39 g および重合防止剤としてフェノチアジン 0.72 g を仕込んだ後、ジエチルジチオカルバミン酸カリウム 0.500 g (0.0025 モル) をフラスコ内に添加し、酸素ガスを 7 体積%含有する窒素ガスを 20 mL/min の流量で吹き込みながら 1, 4-ブタンジオールとメタクリル酸メチルとを 85℃の温度で 10 時間反応させた。

[0398] 生成したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物をデカンター内に入れ、水 50 mL をデカンター内に連続添加し、分離したメタノール水溶液をデカンターから除去しながらメタノールの留出がほとんどなくなるまで 1,

4-ブタンジオールとメタクリル酸メチルとを85℃の温度で反応させた。

[0399] 1, 4-ブタンジオールとメタクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を減圧下で80℃に加熱し、シクロヘキサンおよび未反応のメタクリル酸メチルを留去することにより、反応混合物1010gを得た。

[0400] 前記で得られた反応混合物から溶媒を除く成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、当該成分中に4-ヒドロキシブチルメタクリレート49.15質量%、1, 4-ブタンジオール38.37質量%および1, 4-ブタンジオールジメタクリレート11.95質量%が含まれていた。

[0401] 以上の結果から、エステル交換触媒としてジエチルジチオカルバミン酸カリウムを用いることにより、4-ヒドロキシブチルメタクリレートを効率よく製造することができることがわかる。

[0402] 実施例II-3

3L容の分液ロートに実施例II-1で得られた反応混合物1000gおよびシクロヘキサン500gを仕込み、攪拌した後、純水500gで水洗し、静置することにより、反応混合物をシクロヘキサン層1064gと水層934gとに分離させた。

[0403] 次に、第1抽出操作として、脈動型連続抽出塔（直径25mm、長さ1.4mの充填塔）の上部から純水を50mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部から前記シクロヘキサン層1064gを50mL/hの流量で20時間かけて供給し、塔内を30～35℃に加熱し、連続抽出することにより、副生した1, 4-ブタンジオールジメタクリレートを含むシクロヘキサン層と、生成した4-ヒドロキシブチルメタクリレートおよび未反応の1, 4-ブタンジオールを含む水層とを得た。なお、シクロヘキサン層および水層には、不溶物は存在していなかった。

[0404] 第2抽出操作として、前記で得られた水層と第1抽出操作で得られた水層とを混合し、得られた混合物1200mLを連続抽出塔の上部から50mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部から抽出溶媒としてトルエンを87.5mL/hの流量で24時間かけて供給した。塔内を35～40℃に加熱

し、連続抽出することにより、4-ヒドロキシブチルメタクリレートを含むトルエン層と1,4-ブタンジオールを含む水層とを得た。

[0405] 前記トルエン層に含まれているトルエン以外の成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、当該成分中に1,4-ブタンジオールジメタクリレート0.08質量%が含まれていた。

[0406] 次に、第2抽出操作で得られたトルエン層1400gを2L容のガラス製の3口フラスコ内に仕込み、重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.008gを当該フラスコ内に添加し、このフラスコ内の底部における温度を74～85℃に調節し、280～20hPaの減圧下で14時間トルエンを留去することにより、4-ヒドロキシブチルメタクリレートを濃縮した。

[0407] 前記で得られた濃縮物に含まれている成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、当該成分中に4-ヒドロキシブチルメタクリレート98.57質量%、1,4-ブタンジオールジメタクリレート0.09質量%および1,4-ブタンジオール1.08質量%が含まれていた。

[0408] 以上の結果から、エステル交換触媒としてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用い、前記抽出操作を行なうことにより、4-ヒドロキシブチルメタクリレートを効率よく回収することができることがわかる。

[0409] 実施例II-4

2L容のガラス製の4口フラスコ内にオールダショウ20段、還流冷却器および気体導入管を取り付け、1,4-ブタンジオール675g(7.5モル)、アクリル酸メチル430g(5.0モル)、シクロヘキサン101.39gおよび重合防止剤としてフェノチアジン0.72gを仕込んだ後、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム0.563g(0.0025モル)をフラスコ内に添加し、酸素ガスを7体積%含有する窒素ガスを20mL/minの流量で吹き込みながら1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度で5時間反応させた。

[0410] 生成したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物をデカンター内に入

れ、水 50 mL をデカンター内に連続添加し、分離したメタノール水溶液をデカンターから除去しながらメタノールの留出がほとんどなくなるまで 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85℃ の温度で反応させた。

[0411] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を 88℃ に加熱し、未反応のアクリル酸メチルをシクロヘキサンとの共沸によって留去することにより、反応混合物 1109 g を得た。

[0412] 前記で得られた反応混合物から溶媒を除く成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、当該成分中に 4-ヒドロキシブチルアクリレート 39.25 質量%、1, 4-ブタンジオール 52.37 質量% および 1, 4-ブタンジオールジアクリレート 7.35 質量% が含まれていた。

[0413] 以上の結果から、エステル交換触媒としてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用いることにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造することができることがわかる。

[0414] 次に、第 1 抽出操作として、脈動型連続抽出塔（直径 25 mm、長さ 1.4 m の充填塔）の上部から前記で得られた反応混合物 1088 g を 50 mL/h の流量で、また純水を 29.5 mL/h の流量で供給し、連続抽出塔の下部からシクロヘキサンを 87.8 mL/h の流量で 22 時間かけて供給し、塔内を 30～35℃ に加熱し、連続抽出することにより、副生した 1, 4-ブタンジオールジアクリレートを含むシクロヘキサン層と、生成した 4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび未反応の 1, 4-ブタンジオールを含む水層とを得た。

[0415] 第 2 抽出操作として、前記で得られた水層 1200 mL を連続抽出塔の上部から 50 mL/h の流量で供給し、連続抽出塔の下部から抽出溶媒としてトルエンを 87.5 mL/h の流量で 24 時間かけて供給した。塔内を 35～40℃ に加熱し、連続抽出することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含むトルエン層と 1, 4-ブタンジオールを含む水層とを得た。前記トルエン層に含まれているトルエン以外の成分における 1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーによって調べたと

ころ、その含有率は0.11質量%であった。

[0416] 次に、第2抽出操作で得られたトルエン層1400gを2L容のガラス製の3口フラスコ内に仕込み、重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.008gを当該フラスコ内に添加し、このフラスコ内の底部における温度を74～85℃に調節し、280～20hPaの減圧下で14時間トルエンを留去することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを濃縮した。

[0417] 前記で得られた濃縮物に含まれている成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率が97.75質量%、1,4-ブタンジオールジアクリレートの含有率が0.14質量%、1,4-ブタンジオールの含有率が1.98質量%であった。

[0418] 以上の結果から、エステル交換触媒としてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを用い、前記抽出操作を行なうことにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく回収することができることがわかる。

[0419] 実施例II-5（回収触媒の1回目の再利用）

実施例II-3の第2抽出操作で得られた水層を濃縮することにより、1,4-ブタンジオールとジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとの混合物367gを回収した。

[0420] 次に、実施例II-1で用いられた1,4-ブタンジオールの代わりに、前記で回収された混合物367gを仕込み、さらに実施例II-1で用いられた1,4-ブタンジオールと同量となるように、新たな1,4-ブタンジオールを仕込んだ。その際、前記混合物にジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムが含まれていることから、エステル交換触媒を新たに添加しなかった。

[0421] その後、実施例II-1と同様にして1,4-ブタンジオールとメタクリル酸メチルとを87℃の温度で5時間反応させた。

[0422] 1,4-ブタンジオールとメタクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を減圧下で80℃に加熱し、未反応のメタクリル酸メチルを留去することにより、反応混合物1012gを得た。

- [0423] 前記で得られた反応混合物から溶媒を除く成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、当該成分中に4-ヒドロキシブチルメタクリレート49.35質量%、1,4-ブタンジオール37.97質量%および1,4-ブタンジオールジメタクリレート12.32質量%が含まれていた。
- [0424] 3 L容の分液ロートに実施例II-5で得られた反応混合物1000 gおよびシクロヘキサン500 gを仕込み、攪拌した後、純水500 gで水洗し、静置することにより、反応混合物をシクロヘキサン層1062 gと水層936 gとに分離させた。
- [0425] 次に、第1抽出操作として、脈動型連続抽出塔（直径25 mm、長さ1.4 mの充填塔）の上部から純水を50 mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部から前記シクロヘキサン層1062 gを50 mL/hの流量で20時間かけて供給し、塔内を30～35℃に加熱し、連続抽出することにより、副生した1,4-ブタンジオールジメタクリレートを含むシクロヘキサン層と、生成した4-ヒドロキシブチルメタクリレートおよび未反応の1,4-ブタンジオールを含む水層とを得た。なお、シクロヘキサン層および水層には、不溶物は存在していなかった。
- [0426] 第2抽出操作として、前記で得られた水層と第1抽出操作で得られた水層とを混合し、得られた混合物1200 mLを連続抽出塔の上部から50 mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部から抽出溶媒としてトルエンを87.5 mL/hの流量で24時間かけて供給した。塔内を35～40℃に加熱し、連続抽出することにより、4-ヒドロキシブチルメタクリレートを含むトルエン層と、1,4-ブタンジオールおよびジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを含む水層とを得た。
- [0427] 前記トルエン層に含まれているトルエン以外の成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、当該成分中に1,4-ブタンジオールジメタクリレート0.08質量%が含まれていた。
- [0428] 次に、第2抽出操作で得られたトルエン層1400 gを2 L容のガラス製の3口フラスコ内に仕込み、重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエ

ーテル 0.008 g を当該フラスコ内に添加し、このフラスコ内の底部における温度を 74～85℃に調節し、280～20 hPa の減圧下で 14 時間トルエンを留去することにより、4-ヒドロキシブチルメタクリレートを濃縮した。

[0429] 前記で得られた濃縮物に含まれている成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、当該成分中に 4-ヒドロキシブチルメタクリレート 98.4 質量%、1,4-ブタンジオールジメタクリレート 0.08 質量%および 1,4-ブタンジオール 1.25 質量%が含まれていた。

[0430] 以上の結果から、エステル交換触媒としてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを再利用し、前記抽出操作を行なった場合であっても、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく回収することができることがわかる。

[0431] 実施例II-6（回収触媒の2回目の再利用）

実施例II-5の抽出操作で得られた第2抽出操作によって得られた水層を濃縮することにより、1,4-ブタンジオールとジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムとの混合物 353 g を回収した。

[0432] 次に、実施例II-1において、実施例II-1で用いた 1,4-ブタンジオールの代わりに、前記で回収された混合物 353 g を用い、さらに実施例II-1で用いた 1,4-ブタンジオールと同量の新たな 1,4-ブタンジオールを用いたこと以外は、実施例II-1と同様の操作を行なった。なお、前記混合物にはジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムが含まれていることから、新たなエステル交換触媒を添加しなかった。

[0433] その後、実施例II-1と同様にして 1,4-ブタンジオールとメタクリル酸メチルとを 87℃の温度で 6 時間反応させた。

[0434] 1,4-ブタンジオールとメタクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を減圧下で 80℃に加熱し、未反応のメタクリル酸メチルを留去することにより、反応混合物 1018 g を得た。

[0435] 前記で得られた反応混合物から溶媒を除く成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、当該成分中に 4-ヒドロキシブチルメタクリレート 48

、 1,3 質量%、 1,4-ブタンジオール 39.71 質量%および 1,4-ブタンジオールジメタクリレート 11.82 質量%が含まれていた。

[0436] 以上の結果から、エステル交換触媒としてジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを2回再利用し、前記抽出操作を行なった場合であっても、4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく回収することができることがわかる。

[0437] したがって、各実施例で 1,4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の際に使用されたエステル交換触媒は、エステル交換反応後に抽出操作によって未反応の 1,4-ブタンジオールとともに回収し、1,4-ブタンジオールと（メタ）アクリル酸アルキルエステルとのエステル交換反応の際に繰り返して再利用しても触媒活性を維持するものであることがわかる。

[0438] このことから、本発明の 4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートの製造方法は、エステル交換触媒を繰り返して使用することができるので、エステル交換触媒の有効活用を図ることができることから、工業的生産性に優れた方法であることがわかる。

[0439] [第3の発明の実施例III]

実施例III-1

2 L 容のガラス製の 4 口フラスコにオールダショウ 20 段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に 1,4-ブタンジオール 675 g (7.5 モル)、アクリル酸メチル 430.45 g (5.0 モル)、シクロヘキサン 100 g および重合防止剤としてフェノチアジン 0.72 g を仕込んだ後、ジオクチルスズオキシド 3.61 g をフラスコ内に添加し、酸素ガスを 7 体積%含有する窒素ガスを 20 mL/min の流量で吹き込みながら 1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85℃の温度で 10 時間反応させることにより、反応混合物を得た。得られた反応混合物から溶媒を除く成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は 50.9 質量%、1,4-ブタンジオールの含有

率は37.9質量%、1,4-ブタンジオールジアクリレートの含有率は11.2質量%であった。

[0440] 次に、生成したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物をデカンター内に入れ、水50mLをデカンター内に連続添加し、分離したメタノール水溶液をデカンターから除去しながらメタノールの留出がほとんどなくなるまで1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度で反応させた。1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を88℃に加熱し、シクロヘキサンおよび未反応のアクリル酸メチルを共沸によって留去することにより、反応混合物1088gを得た。

[0441] 第1抽出操作として、脈動型連続抽出塔（直径：25mm、長さ：1.4mの充填塔）の上部から前記で得られた反応混合物1088gを50mL/hの流量で、純水を29.5mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部からシクロヘキサンを87.8mL/hの流量で22時間かけて供給し、塔内を30～35℃に加熱し、連続抽出することにより、副生した1,4-ブタンジオールジアクリレートを含むシクロヘキサン層と、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび未反応の1,4-ブタンジオールを含む水層とを得た。

[0442] 第2抽出操作として、前記で得られた水層1200mLを連続抽出塔の上部から50mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部から抽出溶媒としてトルエンを87.5mL/hの流量で24時間かけて供給した。塔内を35～40℃に加熱し、連続抽出することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含むトルエン層と1,4-ブタンジオールを含む水層とを得た。前記トルエン層に含まれているトルエン以外の成分における1,4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーによって調べたところ、その含有率は0.11質量%であった。

[0443] 次に、第2抽出操作で得られたトルエン層1400gを2L容のガラス製の3口フラスコ内に仕込み、重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.008gをフラスコ内に添加し、フラスコ内の底部における温度

を74～85℃に調整し、減圧度280～20hPaにて14時間トルエンを留去することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを濃縮した。次に得られた濃縮物を薄膜蒸留器で蒸留し、留出液の酸分を測定したところ、留出液におけるアクリル酸の含有率は0.0065質量%（65ppm）であった。

[0444] 実施例III-2

2L容のガラス製の4口フラスコ内にオールダショウ20段、還流冷却器および気体導入管を取り付け、1,4-ブタンジオール675g、アクリル酸メチル430.45g（5.0モル）、シクロヘキサン100gおよび重合防止剤としてフェノチアジン0.72gを仕込んだ後、ジオクチルスズオキシド3.00gをフラスコ内に添加し、酸素ガスを7体積%含有する窒素ガスを20mL/minの流量で吹き込みながら1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度で10時間反応させた。

[0445] 生成したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物をデカンター内に入れ、水50mLをデカンター内に連続添加し、分離したメタノール水溶液をデカンターから除去しながらメタノールの留出がほとんどなくなるまで1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度で反応させた。

[0446] 1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を減圧下で80℃に加熱し、シクロヘキサンおよび未反応のアクリル酸メチルを留去することにより、反応混合物1080gを得た。

[0447] 次に、第1抽出操作として、脈動型連続抽出塔（直径25mm、長さ1.4mの充填塔）の上部から前記で得られた反応混合物1080gを50mL/hの流量で、また純水を29.5mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部からシクロヘキサンを87.8mL/hの流量で22時間かけて供給し、塔内を30～35℃に加熱し、連続抽出することにより、副生した1,4-ブタンジオールジアクリレートを含むシクロヘキサン層と、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび未反応の1,4-ブタンジオールを含む水層とを得た。

[0448] 第2抽出操作として、前記で得られた水層1200 mLを連続抽出塔の上部から50 mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部から抽出溶媒としてトルエンを87.5 mL/hの流量で24時間かけて供給した。塔内を35～40℃に加熱し、連続抽出することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含むトルエン層と1,4-ブタンジオールを含む水層とを得た。前記トルエン層に含まれているトルエン以外の成分における1,4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーによって調べたところ、その含有率は0.10質量%であった。

[0449] 次に、第2抽出操作で得られたトルエン層1400 gを2 L容のガラス製の3口フラスコ内に仕込み、重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.008 gを当該フラスコ内に添加し、このフラスコ内の底部における温度を74～85℃に調節し、280～20 hPaの減圧下で14時間トルエンを留去することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを濃縮した。

[0450] 次に、第2抽出操作で得られたトルエン層1400 gを2 L容のガラス製の3口フラスコ内に仕込み、重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.008 gをフラスコ内に添加し、フラスコ内の底部における温度を74～85℃に調整し、減圧度280～20 hPaにて14時間トルエンを留去することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを濃縮した。次に得られた濃縮物を薄膜蒸留器で蒸留し、留出液の酸分を測定したところ、留出液におけるアクリル酸の含有率は0.0076質量%（76 ppm）であった。

[0451] 実施例III-3

2 L容のガラス製の4口フラスコ内にオールダショウ20段、還流冷却器および気体導入管を取り付け、1,4-ブタンジオール675 g、アクリル酸メチル430.45 g（5.0モル）、シクロヘキサン100 gおよび重合防止剤としてフェノチアジン0.72 gを仕込んだ後、ジオクチルスズオキシド3.80 gをフラスコ内に添加し、酸素ガスを7体積%含有する窒素

ガスを $20 \text{ mL} / \text{min}$ の流量で吹き込みながら 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85°C の温度で 5 時間反応させた。

[0452] 生成したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物をデカンター内に入れ、水 50 mL をデカンター内に連続添加し、分離したメタノール水溶液をデカンターから除去しながらメタノールの留出がほとんどなくなるまで 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85°C の温度で反応させた。

[0453] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を 88°C に加熱し、未反応のアクリル酸メチルをシクロヘキサンとの共沸によって留去することにより、反応混合物 1109 g を得た。

[0454] 次に、第 1 抽出操作として、脈動型連続抽出塔（直径 25 mm 、長さ 1.4 m の充填塔）の上部から前記で得られた反応混合物 1109 g を $50 \text{ mL} / \text{h}$ の流量で、また純水を $29.5 \text{ mL} / \text{h}$ の流量で供給し、連続抽出塔の下部からシクロヘキサンを $87.8 \text{ mL} / \text{h}$ の流量で 22 時間かけて供給し、塔内を $30 \sim 35^\circ\text{C}$ に加熱し、連続抽出することにより、副生した 1, 4-ブタンジオールジアクリレートを含むシクロヘキサン層と、生成した 4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび未反応の 1, 4-ブタンジオールを含む水層とを得た。

[0455] 次に、前記で得られた水層を $95 \text{ g} / \text{h}$ の流量で強塩基性アニオン交換樹脂〔オルガノ（株）製、商品名：アンバーライト IRA900JCL〕 16 g を充填したカラム内に滴下することにより、水層を強塩基性カチオン交換樹脂と接触させた。その後、第 2 抽出操作として、前記で得られた水層 1200 mL を連続抽出塔の上部から $50 \text{ mL} / \text{h}$ の流量で供給し、連続抽出塔の下部から抽出溶媒としてトルエンを $87.5 \text{ mL} / \text{h}$ の流量で 24 時間かけて供給した。塔内を $35 \sim 40^\circ\text{C}$ に加熱し、連続抽出することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含むトルエン層と 1, 4-ブタンジオールを含む水層とを得た。前記トルエン層に含まれているトルエン以外の成分における 1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーによって調べたところ、その含有率は $0.12 \text{ 質量\%}$ であった。

[0456] 次に、第2抽出操作で得られたトルエン層1400gを2L容のガラス製の3口フラスコ内に仕込み、重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.008gを当該フラスコ内に添加し、このフラスコ内の底部における温度を74～85℃に調節し、280～20hPaの減圧下で14時間トルエンを留去することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを濃縮した。

[0457] 第2抽出操作で得られたトルエン層1400gを2L容のガラス製の3口フラスコ内に仕込み、重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.008gをフラスコ内に添加し、フラスコ内の底部における温度を74～85℃に調整し、減圧度280～20hPaにて14時間トルエンを留去することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを濃縮した。次に得られた濃縮物を薄膜蒸留器で蒸留し、留出液の酸分を測定したところ、留出液におけるアクリル酸の含有率は0.0013質量%（13ppm）であった。

[0458] 実施例III-3の結果から、エステル交換触媒としてジオクチルスズオキシドを用い、さらに水層を塩基性イオン交換樹脂と接触させることにより、アクリル酸の含有率が15ppm以下である4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造することができることがわかる。

[0459] 実施例III-4

実施例III-1の第2抽出操作で得られた水層を濃縮することにより、1,4-ブタンジオールとジオクチルスズオキシドとの混合物340gを回収した。

[0460] 次に、実施例III-1で用いられた1,4-ブタンジオールの代わりに、前記で回収された混合物340gを仕込み、さらに実施例III-1で用いられた1,4-ブタンジオールと同量となるように、新たな1,4-ブタンジオールを仕込んだ。その際、前記混合物にジアルキルスズオキシドが含まれていることから、エステル交換触媒を新たに添加しなかった。

[0461] その後、実施例III-1と同様にして1,4-ブタンジオールとアクリル酸

メチルとを85℃の温度で10時間反応させた。

[0462] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を減圧下で88℃に加熱し、未反応のアクリル酸メチルを留去することにより、反応混合物1080gを得た。

[0463] 前記で得られた反応混合物から溶媒を除く成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、当該成分中に4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は50.1質量%、1, 4-ブタンジオールの含有率は37.3質量%および1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率は12.2質量%であった。

[0464] 第1抽出操作として、脈動型連続抽出塔（直径：25mm、長さ：1.4mの充填塔）の上部から前記で得られた反応混合物1088gを50mL/hの流量で、純水を29.5mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部からシクロヘキサンを87.8mL/hの流量で22時間かけて供給し、塔内を30～35℃に加熱し、連続抽出することにより、副生した1, 4-ブタンジオールジアクリレートを含むシクロヘキサン層と、生成した4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび未反応の1, 4-ブタンジオールを含む水層とを得た。

[0465] 前記で得られた水層を弱塩基性アニオン交換樹脂〔オルガノ（株）製、商品名：アンバーライトIRA98〕16gを充填したカラム内に前記で得られた水層を95g/hの流量で滴下することにより、水層を弱塩基性カチオン交換樹脂と接触させた。

[0466] 次に、第2抽出操作として、前記で得られた水層1200mLを連続抽出塔の上部から50mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部から抽出溶媒としてトルエンを87.5mL/hの流量で24時間かけて供給した。塔内を35～40℃に加熱し、連続抽出することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含むトルエン層と1, 4-ブタンジオールを含む水層とを得た。前記トルエン層に含まれているトルエン以外の成分における1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーによって調

べたところ、その含有率は0.11質量%であった。

[0467] 第2抽出操作で得られたトルエン層1400gを2L容のガラス製の3口フラスコ内に仕込み、重合防止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル0.008gを当該フラスコ内に添加し、このフラスコ内の底部における温度を74～85℃に調節し、280～20hPaの減圧下で14時間トルエンを留去することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを濃縮した。

[0468] 前記で得られた濃縮物に含まれている成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、当該成分中に4-ヒドロキシブチルアクリレート98.3質量%、1,4-ブタンジオールジアクリレート0.11質量%および1,4-ブタンジオール1.2質量%が含まれていた。次に得られた濃縮物を薄膜蒸留器で蒸留し、留出液の酸分を測定したところ、留出液におけるアクリル酸の含有率は0.0015質量%（15ppm）であった。

[0469] 以上の結果から、エステル交換触媒を再利用し、前記抽出操作を行なった場合であっても、酸性分の含有率が低い4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく回収することができることがわかる。

[0470] 実施例III-5

実施例III-1において、エステル交換触媒としてテトラメチルチタネート（純度：70質量%）6.14g（0.025モル）を用いたこと以外は、実施例III-1と同様の操作で1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度で10時間反応させることにより、反応混合物を得た。得られた反応混合物から溶媒を除く成分をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートの含有率は51.1質量%、1,4-ブタンジオールの含有率は36.5質量%、1,4-ブタンジオールジアクリレートの含有率は12.4質量%であった。

[0471] 次に、第1抽出操作として、脈動型連続抽出塔（直径：25mm、長さ：1.4mの充填塔）の上部から前記で得られた反応混合物1088gを50mL/hの流量で、純水を29.5mL/hの流量で供給し、連続抽出塔の下部からシクロヘキサンを87.8mL/hの流量で供給した。その結果、

連続抽出塔の反応混合物が白濁し、不溶物が析出したため、生成した 1, 4-ブタンジオールジアクリレートを当該反応混合物から分離することができなかった。

[0472] 実施例III-1～III-5の結果から、エステル交換触媒として錫化合物であるジアルキルスズオキシドを用いた場合には（実施例III-1～III-4）、エステル交換触媒としてテトラメチルチタネートを用いた場合と対比して（実施例III-5）、反応混合物から4-ヒドロキシブチルメタクリレートを容易に単離することができることがわかる。

[0473] 比較例III-1

実施例III-1において、触媒であるジオクチルスズオキシドを使用しなかったこと以外は、実施例III-1と同様の操作で1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを反応させ、反応開始から3時間経過後にメタノールの生成量を調べたが、メタノールが生成しておらず、反応混合物をガスクロマトグラフィーで分析したが、4-ヒドロキシブチルアクリレートの生成がまったく認められなかった。

[0474] 比較例III-2

2 L 容のガラス製の4口フラスコにオールダショウ20段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に1, 4-ブタンジオール67.6 g（7.5モル）、アクリル酸360.5 g（5.0モル）、シクロヘキササン400 gおよび重合防止剤としてフェノチアジン0.721 gを仕込んだ後、精製された98%硫酸3.6 gをフラスコ内に添加し、酸素ガスを7体積%含有する窒素ガスを20 mL/minの流量で吹き込みながら1, 4-ブタンジオールとアクリル酸とを85℃の温度に加熱し、共沸脱水により生成水を系外に除去し、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度で12時間反応させた。

[0475] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を10%水酸化ナトリウム水溶液で中和し、実施例III-1と同様に第1抽出操作および第2抽出操作を行なうことにより、4-ヒドロキシブチルア

クリレートのトルエン溶液を得た。

[0476] 次に、第2抽出操作で得られた4-ヒドロキシブチルアクリレートのトルエン溶液（トルエン層）1400gを2L容のガラス製の3口フラスコ内に仕込み、重合防止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.008gをフラスコ内に添加し、フラスコ内の底部における温度を74～85℃に調整し、減圧度280～20hPaにて14時間トルエンを留去することにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを濃縮した。

[0477] 次に得られた濃縮物を薄膜蒸留器で蒸留し、留出液の酸分を測定したところ、留出液におけるアクリル酸の含有率は0.075質量%（750ppm）であった。

[0478] 比較例III-2の結果から、アクリル酸メチルの代わりにアクリル酸を用い、エステル交換反応ではなく、エステル化反応によって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造した場合には、アクリル酸の含有率が50ppmを大幅に超えるため、アクリル酸の含有率が50ppm以下である4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造することができないことがわかる。

[0479] 以上の結果から、各実施例の製造方法によって得られた4-ヒドロキシブチルアクリレートは、当該4-ヒドロキシブチルアクリレートにおけるアクリル酸の含有率が50ppm以下であるので、皮膚刺激性が低く、かぶれや炎症が問題となる医療用粘着剤の原料に適しているのみならず、電子材料用コーティング剤、作業環境が重視される紫外線硬化、電子線硬化などによる感光性樹脂組成物などの原料として好適に使用することができることがわかる。

[0480] [第4の発明の実施例IV]

実施例IV-1

2L容のガラス製の4口フラスコにオールダショウ20段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に1,4-ブタンジオール676g（7.5モル）、アクリル酸メチル430.5g（5.0モル）、シクロヘキサン101gおよび重合防止剤としてフェノチアジン0.72gを仕

込んだ後、ジオクチルスズオキシド 3.62 g を添加し、酸素ガスを 7 体積 % 含有する窒素ガスを 20 mL / 分の流量で吹き込みながら 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85 °C の温度で 10 時間反応させた。

[0481] 生成したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物をデカンター内に入れた後、水 50 mL をデカンター内に連続添加し、分離したメタノール水溶液をデカンターから除去しながらメタノールの留出がほとんどなくなるまで 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85 °C の温度で反応させた。

[0482] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとの反応終了後、得られた反応液を 88 °C に加熱し、未反応のアクリル酸メチルをシクロヘキサンとの共沸によって留去することにより、反応混合物 1220 g を得た。

[0483] 第 1 抽出操作として、脈動型連続抽出塔 (25 mm ϕ $\times$ 1.4 m 充填塔) 全体の温度を 20 °C に維持しながら、当該連続抽出塔の上部から前記で得られた反応混合物 1220 g を 40 mL / h の流量で供給するとともに純水を 23.6 mL / h の流量で供給し、当該連続抽出塔の下部からシクロヘキサンを 70.2 mL / h の流量で 24 時間かけて供給し、連続抽出することにより、副生した 1, 4-ブタンジオールジアクリレートを含むシクロヘキサン層と、生成した 4-ヒドロキシブチルアクリレートおよび未反応の 1, 4-ブタンジオールを含む水層を得た。

[0484] 前記で得られた水層に含まれている 1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、第 1 抽出操作により、前記反応混合物からシクロヘキサン層への 1, 4-ブタンジオールジアクリレートの除去率が 98.58 % であることが確認された。

[0485] 次に、第 2 抽出操作として、脈動型連続抽出塔 (25 mm ϕ $\times$ 1.4 m 充填塔) 全体の温度を 20 °C に維持しながら、前記で得られた水層 1200 mL を連続抽出塔の上部から 30 mL / h の流量で供給し、連続抽出塔の下部から抽出溶媒としてトルエンを 100 mL / h の流量で 24 時間かけて供給した。その結果、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含むトルエン層と 1

， 4－ブタンジオールを含む水層とを得た。

[0486] 前記第1抽出操作で抽出された水層からトルエン層への4－ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、4－ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率は86.3%であった。

[0487] 次に、前記で得られたトルエン層を85℃に加熱しながら7時間かけて280hPaから20hPaまで減圧させて濃縮したところ、得られた濃縮物における1，4－ブタンジオールジアクリレートの含有率は0.61質量%であった。

[0488] 実施例IV－2

実施例IV－1において、第1抽出操作及び第2抽出操作を行なう際の脈動型連続抽出塔全体の温度を20℃から30℃に変更したこと以外は、実施例IV－1と同様の操作を行なった。

[0489] 前記操作を行なう際に、第1抽出操作で抽出された水層に含まれている1，4－ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、前記反応混合物からシクロヘキサン層への1，4－ブタンジオールジアクリレートの除去率が98.89%であることが確認された。

[0490] また、第2抽出操作により、第1抽出操作で抽出された水層からトルエン層への4－ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4－ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率は89.32%であった。

[0491] 次に、前記で得られたトルエン層を85℃に加熱しながら7時間かけて280hPaから20hPaまで減圧させて濃縮したところ、得られた濃縮物における1，4－ブタンジオールジアクリレートの含有率は、1.26質量%であった。

[0492] 実施例IV－3

実施例IV－1において、第1抽出操作及び第2抽出操作を行なう際の脈動型連続抽出塔全体の温度を20℃から35℃に変更したこと以外は、実施例I

V-1と同様の操作を行なった。

[0493] 前記操作を行なう際に、第1抽出操作で抽出された水層に含まれている1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、前記反応混合物からシクロヘキサン層への1, 4-ブタンジオールジアクリレートの除去率が98.93%であることが確認された。

[0494] また、第2抽出操作により、第1抽出操作で抽出された水層からトルエン層への4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率は90.46%であった。

[0495] 次に、前記で得られたトルエン層を85℃に加熱しながら7時間かけて280hPaから20hPaまで減圧させて濃縮したところ、得られた濃縮物における1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率は、1.94質量%であった。

[0496] 比較例IV-1

実施例IV-1において、第1抽出操作及び第2抽出操作を行なう際の脈動型連続抽出塔全体の温度を20℃から40℃に変更したこと以外は、実施例I V-1と同様の操作を行なった。

[0497] 前記操作を行なう際に、第1抽出操作で抽出された水層に含まれている1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、前記反応混合物からシクロヘキサン層への1, 4-ブタンジオールジアクリレートの除去率が98.94%であることが確認された。

[0498] また、第2抽出操作により、第1抽出操作で抽出された水層からトルエン層への4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率は91.62%であった。

[0499] 次に、前記で得られたトルエン層を85℃に加熱しながら7時間かけて2

80 hPaから20 hPaまで減圧させて濃縮したところ、得られた濃縮物における1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率は、3.60質量%であった。

[0500] 比較例IV-2

実施例IV-1において、第1抽出操作及び第2抽出操作を行なう際の脈動型連続抽出塔全体の温度を20℃から50℃に変更したこと以外は、実施例IV-1と同様の操作を行なった。

[0501] 前記操作を行なう際に、第1抽出操作で抽出された水層に含まれている1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、前記反応混合物からシクロヘキサン層への1, 4-ブタンジオールジアクリレートの除去率が98.94%であることが確認された。

[0502] また、第2抽出操作により、第1抽出操作で抽出された水層からトルエン層への4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率は92.86%であった。

[0503] 次に、前記で得られたトルエン層を85℃に加熱しながら7時間かけて280 hPaから20 hPaまで減圧させて濃縮したところ、得られた濃縮物における1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率は、4.04質量%であった。

[0504] 比較例IV-3

実施例IV-1において、第1抽出操作及び第2抽出操作を行なう際の脈動型連続抽出塔全体の温度を20℃から60℃に変更したこと以外は、実施例IV-1と同様の操作を行なった。

[0505] 前記操作を行なう際に、第1抽出操作で抽出された水層に含まれている1, 4-ブタンジオールジアクリレートの含有率をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、前記反応混合物からシクロヘキサン層への1, 4-ブタンジオールジアクリレートの除去率が98.94%であることが確認され

た。

[0506] また、第2抽出操作により、第1抽出操作で抽出された水層からトルエン層への4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率をガスクロマトグラフィーで分析したところ、4-ヒドロキシブチルアクリレートの抽出率は94.45%であった。

[0507] 次に、前記で得られたトルエン層を85℃に加熱しながら7時間かけて280hPaから20hPaまで減圧させて濃縮したところ、得られた濃縮物における1,4-ブタンジオールジアクリレートの含有率は、4.77質量%であった。

[0508] 以上の結果から、各実施例では、抽出溶媒として脂肪族または脂環式炭化水素化合物が用いられ、第1抽出操作の際の抽出温度が所定温度の範囲内にあることから、各比較例と対比して、1,4-ブタンジオールジアクリレートの残存量を大幅に低減させることができることがわかる。

[0509] また、各実施例では、第2抽出操作の際に抽出溶媒として芳香族炭化水素化合物が用いられ、抽出温度が所定温度に調整されていることから、4-ヒドロキシブチルアクリレートを90%以上の抽出率で安定して抽出させることができることがわかる。

[0510] したがって、各実施例の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法によれば、1,4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する際にエステル交換触媒としてアルキルスズオキシドが用いられているので4-ヒドロキシブチルアクリレートを効率よく製造することができ、当該アルキルスズオキシドが用いられているにもかかわらず1,4-ブタンジオールジアクリレートの副生量を低減させることができることがわかる。

[0511] 実験例

各実施例の第1抽出操作で得られたシクロヘキサン層（ジオクチルスズオキシド含有）と第2抽出操作で得られた水層（1,4-ブタンジオール含有）とをそれぞれ濃縮し、得られた濃縮液を用い、さらに1,4-ブタンジオール

ールおよびアクリル酸メチルを用いて実施例IV-1と同様の組成となるように各分量を調整した後、実施例IV-1と同様の操作を行なうことにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを調製した。その結果、1,4-ブタンジオールジアクリレートおよび1,4-ブタンジオールの含有率が低く、実施例IV-1と同様の抽出率で4-ヒドロキシブチルアクリレートが得られることが確認された。

[0512] 以上の結果から、各実施例の第1抽出操作で得られたシクロヘキサン層および第2抽出操作で得られた水層を再利用することができることから、廃棄の対象となる廃液の量を低減させることができるので、各実施例の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法は、いずれも環境保護の面でも優れていることがわかる。

[0513] [第5の発明の実施例V]

実施例V-1

2 L容のガラス製の4口フラスコにオールダショウ式蒸留塔(20段)、還流冷却器および空気導入管を取り付けた。このフラスコ内に1,4-ブタンジオール675 g(7.5モル)、アクリル酸メチル430.45 g(5.0モル)、シクロヘキサン100 gおよび重合防止剤としてフェノチアジン0.721 gを仕込んだ後、エステル交換触媒としてジオクチル錫オキシド3.61 gを当該フラスコ内に添加し、7体積%の濃度で酸素を含有する窒素ガスを20 mL/minの流量で吹き込みながら1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度でエステル交換反応させた。

[0514] なお、1,4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させる際に副生したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物は、随時、蒸留塔から取り出し、500 mL容のデカンター内に導入した。このデカンター内に1,4-ブタンジオール50 mLを徐々に添加し、分離したメタノールおよび1,4-ブタンジオールを含有するアルコール溶液をデカンターから取り出すことにより、このアルコール溶液200 gをシクロヘキサンから分離させた。

[0515] メタノールの留出がほとんどなくなるまで1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度でエステル交換反応させることにより、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとのエステル交換反応を終了し、反応混合物を得た。

[0516] 前記で得られた反応混合物を88℃に加熱し、未反応のアクリル酸メチルをシクロヘキサンとの共沸によって留去することにより、粗4-ヒドロキシブチルアクリレート1088gを得た。

[0517] 次に、前記で得られた粗4-ヒドロキシブチルアクリレートを抽出することによって回収し、さらに薄膜蒸留を行なうことにより、精製された4-ヒドロキシブチルアクリレート489gを得た。

[0518] 一方、デカンターから取り出したアルコール溶液200gを80℃に加熱し、徐々に減圧度を高め、最終的に減圧度を250kPaに調整することにより、メタノールを留去した。その結果、留出したメタノールの量は128.5gであり、残留した1, 4-ブタンジオールの量は70.5gであった。このことから、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させる際に副生したメタノールを効率よく回収することができることがわかる。

[0519] なお、回収したメタノールをガスクロマトグラフィーにて分析したところ、シクロヘキサンおよびアクリル酸メチルに帰属するピークが若干認められたものの、メタノールに帰属する顕著なピークが認められた。このことから、副生したメタノールを比較的純度が高い状態で容易に回収することができ、当該メタノールは、有機化合物を合成する際の原料のみならず、燃料として有効利用することができるものであることが確認された。

[0520] 実施例V-2

2L容のガラス製の4口フラスコにオールダショウ20段、還流冷却器および空気導入管を取り付けた。このフラスコ内に実施例V-1で回収した1, 4-ブタンジオール70.5gを添加した後、新しい1, 4-ブタンジオール604.5g、アクリル酸メチル430.45g、シクロヘキサン10

0 g および重合防止剤としてフェノチアジン 0.721 g を仕込み、エステル交換触媒としてジオクチル錫オキシド 3.61 g をこのフラスコ内に添加し、7 体積%の濃度で酸素を含有する窒素ガスを 20 mL/min の流量で吹き込みながら、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85℃の温度で反応させた。

[0521] なお、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させる際に副生したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物は、随時、蒸留塔から取り出し、500 mL 容のデカンター内に導入した。このデカンター内に1, 4-ブタンジオール 50 mL を徐々に添加し、分離したメタノールと1, 4-ブタンジオールとのアルコール溶液をデカンターから取り出すことにより、このアルコール溶液をシクロヘキサンから分離させた。

[0522] メタノールの留出がほとんどなくなるまで1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度でエステル交換反応させることにより、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとのエステル交換反応を終了し、反応混合物を得た。

[0523] 前記で得られた反応混合物を88℃に加熱し、未反応のアクリル酸メチルをシクロヘキサンとの共沸によって留去することにより、粗4-ヒドロキシブチルアクリレート 1088 g を得た。

[0524] 次に、前記で得られた粗4-ヒドロキシブチルアクリレートを抽出することによって回収し、さらに薄膜蒸留を行なうことにより、精製された4-ヒドロキシブチルアクリレート 483 g を得た。

[0525] 一方、デカンターから取り出したアルコール溶液 200 g を 80℃に加熱し、徐々に減圧度を高め、最終的に減圧度を 250 kPa に調整することにより、メタノールを留去した。その結果、留出したメタノールの量は 128.5 g であり、残留した1, 4-ブタンジオールの量は 70.5 g であった。このことから、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させる際に副生したメタノールを効率よく回収することができることがわかる。

[0526] なお、回収したメタノールをガスクロマトグラフィーにて分析したところ、シクロヘキサンおよびアクリル酸メチルに帰属するピークが若干認められたものの、メタノールに帰属する顕著なピークが認められた。このことから、副生したメタノールを比較的純度が高い状態で容易に回収することができ、当該メタノールは、有機化合物を合成する際の原料のみならず、燃料として有効利用することができるものであることが確認された。

[0527] 実施例 V-3

2 L 容のガラス製の 4 口フラスコにオールダショウ式蒸留塔（20 段）、還流冷却器および空気導入管を取り付けた。このフラスコ内に 1, 4-ブタンジオール 270.4 g（3.0 モル）、アクリル酸メチル 1033.1 g（12.0 モル）、シクロヘキサン 81 g および重合防止剤としてフェノチアジン 2.163 g を仕込んだ後、エステル交換触媒としてジオクチル錫オキシド 3.47 g を当該フラスコ内に添加し、7 体積%の濃度で酸素を含有する窒素ガスを 10 mL/min の流量で吹き込みながら 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85℃の温度でエステル交換反応させた。

[0528] なお、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させる際に副生したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物は、随時、蒸留塔から取り出し、500 mL 容のデカンター内に導入した。このデカンター内に 1, 4-ブタンジオール 43 mL を徐々に添加し、分離したメタノールおよび 1, 4-ブタンジオールを含有するアルコール溶液をデカンターから取り出すことにより、このアルコール溶液 436 g をシクロヘキサンから分離させた。

[0529] メタノールの留出がほとんどなくなるまで 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85℃の温度でエステル交換反応させることにより、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとのエステル交換反応を終了し、反応混合物を得た。

[0530] 前記で得られた反応混合物を 90℃に加熱し、未反応のアクリル酸メチルをシクロヘキサンとの共沸によって留去することにより、粗 1, 4-ブチル

ジアクリレート 1054 g を得た。

[0531] 次に、前記で得られた粗 1, 4-ブチルジアクリレートを抽出することによって回収し、シクロヘキサンを濃縮後さらに薄膜蒸留を行なうことにより、精製された 4-ヒドロキシブチルアクリレート 508 g を得た。

[0532] 一方、デカンターから取り出したアルコール溶液 436 g を 80℃ に加熱し、徐々に減圧度を高め、最終的に減圧度を 250 kPa に調整することにより、メタノールを留去した。その結果、留出したメタノールの量は 182.7 g であり、残留した 1, 4-ブタンジオールの量は 253 g であった。このことから、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させる際に副生したメタノールを効率よく回収することができることがわかる。

[0533] なお、回収したメタノールをガスクロマトグラフィーにて分析したところ、シクロヘキサンおよびアクリル酸メチルに帰属するピークが若干認められたものの、メタノールに帰属する顕著なピークが認められた。このことから、副生したメタノールを比較的純度が高い状態で容易に回収することができ、当該メタノールは、有機化合物を合成する際の原料のみならず、燃料として有効利用することができるものであることが確認された。

[0534] 実施例 V-4

2 L 容のガラス製の 4 口フラスコにオールダショウ式蒸留塔 (20 段)、還流冷却器および空気導入管を取り付けた。このフラスコ内に実施例 V-3 で回収した 1, 4-ブタンジオール 250.3 g、新しい 1, 4-ブタンジオール 20.1 g、アクリル酸メチル 1033.1 g、シクロヘキサン 81 g および重合防止剤としてフェノチアジン 2.163 g を仕込み、エステル交換触媒としてジオクチル錫オキシド 3.47 g を当該フラスコ内に添加し、7 体積% の濃度で酸素を含有する窒素ガスを 10 mL/min の流量で吹き込みながら 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを 85℃ の温度でエステル交換反応させた。

[0535] なお、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応

させる際に副生したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物は、随時、蒸留塔から取り出し、500 mL容のデカンター内に導入した。このデカンター内に1, 4-ブタンジオール50 mLを徐々に添加し、分離したメタノールおよび1, 4-ブタンジオールを含有するアルコール溶液をデカンターから取り出すことにより、このアルコール溶液437 gをシクロヘキサンから分離させた。

[0536] メタノールの留出がほとんどなくなるまで1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを85℃の温度でエステル交換反応させることにより、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとのエステル交換反応を終了し、反応混合物を得た。

[0537] 前記で得られた反応混合90℃に加熱し、未反応のアクリル酸メチルをシクロヘキサンとの共沸によって留去することにより、粗4-ヒドロキシブチルアクリレート1054 gを得た。

[0538] 次に、前記で得られた粗4-ヒドロキシブチルアクリレートを抽出することによって回収し、さらに薄膜蒸留を行なうことにより、精製された4-ヒドロキシブチルアクリレート508 gを得た。

[0539] 一方、デカンターから取り出したアルコール溶液436 gを80℃に加熱し、徐々に減圧度を高め、最終的に減圧度を250 kPaに調整することにより、メタノールを留去した。その結果、留出したメタノールの量は182.7 gであり、残留した1, 4-ブタンジオールの量は253 gであった。このことから、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させる際に副生したメタノールを効率よく回収することができることがわかる。

[0540] なお、回収したメタノールをガスクロマトグラフィーにて分析したところ、シクロヘキサンおよびアクリル酸メチルに帰属するピークが若干認められたものの、メタノールに帰属する顕著なピークが認められた。このことから、副生したメタノールを比較的純度が高い状態で容易に回収することができ、当該メタノールは、有機化合物を合成する際の原料のみならず、燃料とし

て有効利用することができるものであることが確認された。

[0541] 次に、残留している 1, 4-ブタンジオールを新たに 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させる際に原料の 1, 4-ブタンジオールとして使用したが、1, 4-ブタンジオールとアクリル酸メチルとを効率よくエステル交換反応させることができることが確認された。

[0542] 以上の結果から、本発明のアルキルジアクリレートの製造方法によれば、アルキルジアクリレートをエステル交換法によって製造する際に副生したアルコールを効率よく回収することができるのみならず、副生したアルコールから分離された多価アルコールは、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとを新たに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。

[0543] 実施例 V-5

2 L 容のガラス製の 4 口フラスコにオールダショウ 20 段、還流冷却器および空気導入管を取り付けた。このフラスコ内に 1, 6-ヘキサジオール 886.5 g (7.5 モル) を添加した後、アクリル酸メチル 430.45 g (5.0 モル)、シクロヘキサン 100 g および重合防止剤としてフェノチアジン 0.721 g を仕込み、エステル交換触媒としてジオクチル錫オキシド 3.61 g をこのフラスコ内に添加し、7 体積%の濃度で酸素を含有する窒素ガスを 20 mL/min の流量で吹き込みながら 1, 6-ヘキサジオールとアクリル酸メチルとを 85℃の温度で反応させた。

[0544] なお、1, 6-ヘキサジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させる際に副生したメタノールとシクロヘキサンとの共沸混合物は、随時、蒸留塔から取り出し、500 mL 容の加温可能なデカンター内に導入した。このデカンター内に 45℃に加温した 1, 6-ヘキサジオール 50 mL を徐々に添加し、分離したメタノールと 1, 6-ヘキサジオールとのアルコール溶液をデカンターから取り出すことにより、このアルコール溶液 200 g をシクロヘキサンから分離させた。

[0545] メタノールの留出がほとんどなくなるまで 1, 6-ヘキサジオールとア

クリル酸メチルとを85℃の温度でエステル交換反応させることにより、1, 6-ヘキサンジオールとアクリル酸メチルとのエステル交換反応を終了し、反応混合物を得た。

[0546] 前記で得られた反応混合物を88℃に加熱し、未反応のアクリル酸メチルをシクロヘキサンとの共沸によって留去することにより、粗6-ヒドロキシヘキシルアクリレート1285gを得た。

[0547] 次に、前記で得られた粗6-ヒドロキシヘキシルアクリレートを抽出することによって回収し、さらに薄膜蒸留を行なうことにより、精製された6-ヒドロキシヘキシルアクリレート242gを得た。

[0548] 一方、デカンターから取り出したアルコール溶液200gを80℃に加熱し、徐々に減圧度を高め、最終的に減圧度を250kPaに調整することにより、メタノールを留去した。その結果、留出したメタノールの量は115.9gであり、残留した1, 6-ヘキサンジオールの量は83.3gであった。このことから、1, 6-ヘキサンジオールとアクリル酸メチルとをエステル交換反応させる際に副生したメタノールを効率よく回収することができることがわかる。

[0549] なお、回収したメタノールをガスクロマトグラフィーにて分析したところ、シクロヘキサンおよびアクリル酸メチルに帰属するピークが若干認められたものの、メタノールに帰属する顕著なピークが認められた。このことから、副生したメタノールを比較的純度が高い状態で容易に回収することができ、当該メタノールは、有機化合物を合成する際の原料のみならず、燃料として有効利用できるものであることが確認された。

[0550] 以上の結果から、本発明のヒドロキシアルキルアクリレートの製造方法によれば、ヒドロキシアルキルアクリレートをエステル交換法によって製造する際に副生したアルコールを効率よく回収することができるのみならず、副生したアルコールから分離された多価アルコールは、多価アルコールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによってヒドロキシアルキルアクリレートを製造する際に再利用することができることがわか

る。

[0551] [第6の発明の実施例VI]

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。

[0552] 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生成する（メタ）アクリル酸エステル、共沸溶媒および（メタ）アクリル酸メチルの量は、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。

[0553] 実施例VI-1

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。より具体的には、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塔頂に還流させ、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。

[0554] 反応装置の蒸留塔の塔頂部から除去した凝縮液700g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。

- [0555] 前記下層の量は410gであり、当該下層には、メチルアルコール47.0質量% (193g)、シクロヘキサン0.5質量% (2g)、アクリル酸メチル3.6質量% (15g) および水48.9質量% (200g) が含まれていた。
- [0556] 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。
- [0557] 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。
- [0558] 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。
- [0559] 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。

[0560] 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%)。

[0561] 以上の結果から、実施例VI-1によれば、反応装置の蒸留塔の塔頂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。

[0562] 実施例VI-2

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1L容の四つ口フラスコを蒸留装置として用いた。当該反応装置のフラスコ内に、実施例VI-1で得られた下層を仕込んだ。

[0563] 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。

[0564] 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。

[0565] 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-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。

[0566] 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VI-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。

[0567] 以上の結果より、実施例VI-2によれば、実施例VI-1で回収された反応装置の蒸留塔の塔頂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。

[0568] 実施例VI-3

実施例VI-1で用いたのと同じ反応装置を用いた。当該反応装置のフラスコ内に、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1.76g、テトラメチルチタン0.72gおよびn-ヘキサン117g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。より具体的には、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塔頂に還流させ、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n-ヘキサンとの共沸温度である48~50℃に調整した。

[0569] 反応装置の蒸留塔の塔頂部から除去した凝縮液549gと水100g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。

- [0570] 前記下層の量は257gであり、当該下層には、メチルアルコール56.4質量%(145g)、n-ヘキサン1.6質量%(4g)、アクリル酸メチル3.1質量%(8g)および水38.9質量%(100g)が含まれていた。
- [0571] 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。
- [0572] 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86gであった。
- [0573] 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。
- [0574] 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。

[0575] 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 912 g 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%)。

[0576] 実施例 VI-4

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 2 L 容の四つ口フラスコを蒸留装置として用いた。当該反応装置のフラスコ内に、実施例 3 で得られた下層を仕込んだ。

[0577] 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 32 g であり、この留分 A の組成は、メチルアルコール 62.5 質量% (20 g)、アクリル酸メチル 25.0 質量% (8 g)、*n*-ヘキサン 12.5 質量% (4 g) 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。

[0578] 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 122 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% (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。

[0579] 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 *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。

[0580] 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 VI-3 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。

[0581] 実施例 VI-5

実施例 VI-1 で用いたのと同じ反応装置を用いた。当該反応装置のフラスコ内に、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、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塔頂に還流させ、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。

[0582] 反応装置の蒸留塔の塔頂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。

[0583] 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% (148 g)、シクロヘキサン 1.6 質量% (5 g)、アクリル酸メチル 3.3 質量% (10 g) および水 46.4 質量% (140 g) が含まれていた。

[0584] 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。

[0585] 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。

[0586] 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。

[0587] 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。

[0588] 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131gおよび1,4-ブタンジオール305g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。

[0589] 実施例VI-6

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蒸留装置として用いた。当該反応装置のフラスコ内に、実施例VI-5で得られた下層を仕込んだ。

[0590] 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。

[0591] 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。

[0592] 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。

[0593] 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VI-5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。

[0594] 実施例VI-7

実施例VI-1で使用したのと同じ反応装置内に、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VI-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178gであった。

[0595] 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175g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。

[0596] 次に、実施例VI-2と同様にしてデカンターの下層を蒸留し、留分A5g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VI-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%であった。

[0597] 実施例VI-8

実施例VI-1で使用したのと同じ反応装置内に、メタクリル酸メチル1041.2(10.4モル)、エチレングリコール248.3g(4.00モル)、フェノチアジン1.59および水酸化リチウム0.96gを仕込んだこと以外は、実施例VI-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235gであった。

[0598] 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233g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。

[0599] 次に、実施例VI-2と同様にしてデカンターの下層を蒸留し、留分A5g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VI-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%であった。

[0600] 実施例VI-9

実施例VI-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633.2g(6.20モル)を用いたこと以外は、実施例VI-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147gであった。

[0601] 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146g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。

[0602] 次に、実施例VI-2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VI-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。

[0603] 実施例VI-10

実施例VI-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805.0g(6.00モル)を用いたこと以外は、実施例VI-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140gであった。

[0604] 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。

[0605] 次に、実施例VI-2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VI-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。

[0606] 実施例VI-1 1

実施例VI-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VI-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。

[0607] 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。

[0608] 次に、実施例VI-2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VI-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。

[0609] 実施例VI-12

実施例VI-1において、アクリル酸メチル1006.7g(11.7モル)、トリメチロールプロパン402.5g(3.00モル)およびジオクチルスズオキサイド8.4gを用いたこと以外は、実施例VI-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216gであった。

[0610] 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214g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。

[0611] 次に、実施例VI-2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VI-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。

[0612] 実施例VI-13

実施例VI-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1041.5g(5.00モル)およびジオクチルスズオキサイド4.7gを用いたこと以外は、実施例VI-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117gであった。

[0613] 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11

6 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。

[0614] 次に、実施例VI-2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。引き続いて実施例VI-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。

[0615] 実施例VI-14

実施例VI-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892.1g(5.50モル)およびジオクチルスズオキサイド5.1gを用いたこと以外は、実施例VI-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123gであった。

[0616] 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122g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。

[0617] 次に、実施例VI-2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VI-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。

[0618] 比較例VI-1

実施例VI-1 で用いたのと同じ反応装置を用いた。当該反応装置のフラスコ内に、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 およびイソヘキサン 100 g を仕込んだ。

[0619] 次に、フラスコ内に 20 mL / 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塔頂に還流させ、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。

[0620] 反応装置外に除去した凝縮液 950 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、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。

[0621] 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。

[0622] 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 160 g であった。

[0623] 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 300 g であった。

[0624] 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。

[0625] 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。

[0626] 比較例VI-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。

[0627] 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塔頂に還流させ、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。

[0628] 反応装置の蒸留塔の塔頂部から除去した凝縮液700g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410gであり、当該下層には、メチルアルコール47.0質量%（193g）、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。

[0629] 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。

[0630] 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。

[0631] したがって、比較例 VI-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。

[0632] 以上の結果から、本発明の各実施例 VI-1 によれば、(メタ)アクリル酸メチ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(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(メタ)アクリル酸メチルは、(メタ)アクリル酸メチ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。

[0633] [第 7 の発明の実施例 VII]

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、アルコールを基準にし、目的とする(メタ)アクリル酸エステルの理論生成量に対する実際の生成量の比から求めた。また、メチルアルコール、シクロヘキサン、イソヘキサンおよび(メタ)アクリル酸メチルの各収量は、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 : 30 m)を用い、GC による面積百分率から求めた。

[0634] 実施例 VII-1

2 L 容のガラス製の 4 口フラスコにオールダーショウ 20 段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に、アクリル酸メチル 694 g (8.06 モル)、N, N-ジメチルアミノエチルアルコール 552 g (6.20 モル)、重合防止剤としてフェノチアジン 1.76 g、エステル交換触媒としてジブチルスズオキシド 22.1 g、反応溶媒としてイソヘキサン 20 g およびシクロヘキサン 60 g を仕込んだ。酸素ガスを 8 体積% 含有する窒素ガスを 20 mL/min の流量でフラスコ内に吹き込みながらフラスコ内の内容物を 83~94℃ に加熱し、大気圧下でエステル交換反応を開始した。

[0635] 蒸留塔の塔頂温度は、副生するメチルアルコールと反応溶媒であるイソヘキサンとの共沸温度である 45~46℃ が保たれるように塔頂の還流比を調節した。塔頂から系外に留出した凝縮液を 20℃ に冷却し、デカンターに導いた。

[0636] デカンター内で分離した 2 層のうち、上層のイソヘキサンを主成分とする層を蒸留塔の下から 10 段目に還流させた。メチルアルコールを主成分とする下層は、デカンターの分離界面が一定となるように連続的に取出した。取出した下層にはメチルアルコール以外にイソヘキサンが含まれていることから、反応系内におけるイソヘキサンの量が減少することを防止するために、取り出した下層に含まれているイソヘキサンと等量のイソヘキサンを反応系内に追加しながら反応温度を 83~94℃ に調整した。アクリル酸メチルと N, N-ジメチルアミノエチルアルコールのエステル交換反応は、反応開始から約 12 時間で終了した。

[0637] 生成したアクリル酸 N, N-ジメチルアミノエチルの収量は 852 g であり (収率: 96%)、反応溶液中のマイケル付加物の合計濃度は 0.02 質量% 以下であった。また、反応の際に取出したメチルアルコールを主成分とする下層には、メチルアルコール 54.7 質量%、シクロヘキサン 0.6 質量% およびイソヘキサン 44.7 質量% が含まれていたが、アクリル酸メチルの量は検出限界 (検出限界: 10 ppm) 以下であった。

[0638] 次に、前記下層をオールダーショウ 10 段の蒸留塔を用いて蒸留を行なった。当該蒸留塔の塔頂から沸点 45～50℃の留分を取出したところ、その留分には、イソヘキサン 82 重量%、メチルアルコール 17.6 重量%およびシクロヘキサン 0.4 質量%が含まれていた。この留分は、反応溶媒として使用することができた。また、前記フラスコ内の残液には、メチルアルコール 99.6 重量%、イソヘキサン 0.3 重量%およびシクロヘキサン 0.1 重量%が含まれていた。

[0639] 実施例VII-2

2 L 容のガラス製の 4 口フラスコにオールダーショウ 20 段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に、2-エチルヘキシルアルコール 781 g (6.00 モル)、アクリル酸メチル 672 g (7.80 モル)、4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド 0.55 g、エステル交換触媒としてテトラメトキシチタン 2.1 g、反応溶媒としてイソヘキサン 20 g およびシクロヘキサン 80 g を仕込んだ。酸素ガスを 8 体積%含有する窒素ガスを 20 mL/min の流量でフラスコ内に吹き込みながらフラスコ内の内容物を 90～110℃に加熱し、大気圧下でエステル交換反応を開始した。

[0640] 蒸留塔の塔頂温度は、副生するメチルアルコールと反応溶媒であるイソヘキサンとの共沸温度である 45～46℃に保つように塔頂の還流比を調節した。塔頂から系外に留出した凝縮液を 20℃に冷却し、デカンターに導いた。

[0641] デカンター内で分離した 2 層のうち、上層のイソヘキサンを主成分とする層を蒸留塔の下から 10 段目に還流させた。メチルアルコールを主成分とする下層は、デカンターの分離界面が一定となるように連続的に取出した。取出した下層にはメチルアルコール以外にイソヘキサンが含まれていることから、反応系内におけるイソヘキサンの量が減少することを防止するために、取り出した下層に含まれているイソヘキサンと等量のイソヘキサンを反応系内に追加しながら反応温度を 90～110℃に調整した。アクリル酸メチル

と2-エチルヘキシルアルコールのエステル交換反応は、反応開始から約6時間で終了した。

[0642] 生成したアクリル酸2-エチルヘキシルの収量は1078gであり（収率：98%）、反応溶液中のマイケル付加物の合計濃度は0.05質量%以下であった。また、反応の際に取出したメチルアルコールを主成分とする下層には、メチルアルコール54.7質量%、シクロヘキサン0.6質量%およびイソヘキサン44.7質量%が含まれていたが、アクリル酸メチルの量は検出限界（検出限界：10ppm）以下であった。

[0643] 次に、前記下層をオールダーショウ10段の蒸留塔を用いて蒸留を行なった。当該蒸留塔の塔頂から沸点45～50℃の留分を取出したところ、その留分には、イソヘキサン82重量%、メチルアルコール17.6重量%およびシクロヘキサン0.4質量%が含まれていた。この留分は、反応溶媒として使用することができた。また、前記フラスコ内の残液には、メチルアルコール99.6重量%、イソヘキサン0.3重量%およびシクロヘキサン0.1重量%が含まれていた。

[0644] 実施例VII-3

2L容のガラス製の4口フラスコにオールダーショウ20段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に、ベンジルアルコール659g（7.00モル）、アクリル酸メチル783g（9.1モル）、4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド0.52g、テトラメトキシチタン1.1g、イソヘキサン20gおよびシクロヘキサン80gを仕込んだ。酸素ガスを8体積%含有する窒素ガスを20mL/minの流量でフラスコ内に吹き込みながらフラスコ内の内容物を85～100℃に加熱し、大気圧下でエステル交換反応を開始した。

[0645] 蒸留塔の塔頂温度は、反応で副生するメチルアルコールと反応溶媒であるイソヘキサンとの共沸温度である45～46℃に保つように、塔頂の還流比を調節した。塔頂から系外に留出した凝縮液を20℃に冷却し、デカンターに導いた。

[0646] デカンター内で分離した2層のうち、上層のイソヘキサンを主成分とする層を蒸留塔の下から10段目に還流させた。メチルアルコールを主成分とする下層は、デカンターの分離界面が一定となるように連続的に取出した。取出した下層にはメチルアルコール以外にイソヘキサンが含まれていることから、反応系内におけるイソヘキサンの量が減少することを防止するために、取り出した下層に含まれているイソヘキサンと等量のイソヘキサンを反応系内に追加しながら反応温度を85～100℃に調整した。アクリル酸メチルとベンジルアルコールのエステル交換反応は、反応開始から約8時間で終了した。

[0647] 生成したアクリル酸ベンジルの収量は996gであり（収率：96%）、反応溶液中のマイケル付加物の合計濃度は0.1質量%以下であった。また、反応の際に取出したメチルアルコールを主成分とする下層には、メチルアルコール55.0質量%、シクロヘキサン0.6質量%およびイソヘキサン44.4質量%が含まれていたが、アクリル酸メチルの量は検出限界（検出限界：10ppm）以下であった。

[0648] 次に、前記下層をオールダーショウ10段の蒸留塔を用いて蒸留を行なった。当該蒸留塔の塔頂から沸点45～50℃の留分を取出したところ、その留分には、イソヘキサン82重量%、メチルアルコール17.6重量%およびシクロヘキサン0.4質量%が含まれていた。この留分は、反応溶媒として使用することができた。また、前記フラスコ内の残液には、メチルアルコール99.6重量%、イソヘキサン0.3重量%およびシクロヘキサン0.1重量%が含まれていた。

[0649] 実施例VII-4

2L容のガラス製の4口フラスコにオールダーショウ20段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に、2-メトキシエチルアルコール647g（8.50モル）、アクリル酸メチル951g（11.05モル）、4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド0.6g、ジブチルスズオキシド6.4g、イソヘキサン20g

およびシクロヘキサン 60 g を仕込んだ。酸素ガスを 8 体積%含有する窒素ガスを 20 mL/min の流量でフラスコ内に吹き込みながらフラスコ内の内容物を 85 ~ 100 °C に加熱し、大気圧下でエステル交換反応を開始した。

[0650] 蒸留塔の塔頂温度は、反応で副生するメチルアルコールと反応溶媒であるイソヘキサンとの共沸温度である 45 ~ 46 °C に保つように、塔頂の還流比を調節した。塔頂から系外に留出した凝縮液を 20 °C に冷却し、デカンターに導いた。

[0651] デカンター内で分離した 2 層のうち、上層のイソヘキサンを主成分とする層を蒸留塔の下から 10 段目に還流させた。メチルアルコールを主成分とする下層は、デカンターの分離界面が一定となるように連続的に取出した。取出した下層にはメチルアルコール以外にイソヘキサンが含まれていることから、反応系内におけるイソヘキサンの量が減少することを防止するために、取り出した下層に含まれているイソヘキサンと等量のイソヘキサンを反応系内に追加しながら反応温度を 85 ~ 100 °C に調整した。アクリル酸メチルと 2-メトキシエチルアルコールのエステル交換反応は、反応開始から約 12 時間で終了した。

[0652] 生成したアクリル酸 2-メトキシエチルの収量は 1051 g であり（収率：95%）、反応溶液中のマイケル付加物の合計濃度は 0.1 質量%以下であった。また、反応の際に取出したメチルアルコールを主成分とする下層には、メチルアルコール 54.9 質量%、シクロヘキサン 0.6 質量%およびイソヘキサン 44.5 質量%が含まれていたが、アクリル酸メチルの量は検出限界（検出限界：10 ppm）以下であった。

[0653] 次に、前記下層をオールダーショウ 10 段の蒸留塔を用いて蒸留を行なった。当該蒸留塔の塔頂から沸点 45 ~ 50 °C の留分を取出したところ、その留分には、イソヘキサン 82 重量%、メチルアルコール 17.6 重量%およびシクロヘキサン 0.4 質量%が含まれていた。この留分は、反応溶媒として使用することができた。また、前記フラスコ内の残液には、メチルアルコ

ール 99.6 重量%、イソヘキサン 0.3 重量%およびシクロヘキサン 0.1 重量%が含まれていた。

[0654] 実施例VII-5

2 L 容のガラス製の 4 口フラスコにオールダーショウ 20 段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に、テトラヒドロフルフリルアルコール 616 g (7.0 モル)、メタクリル酸メチル 911 g (9.1 モル)、4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド 0.6 g、ジブチルスズオキシド 6.4 g、イソヘキサン 30 g およびシクロヘキサン 70 g を仕込んだ。酸素ガスを 8 体積%含有する窒素ガスを 20 mL/min の流量でフラスコ内に吹き込みながらフラスコ内の内容物を 85~100℃に加熱し、大気圧下でエステル交換反応を開始した。

[0655] 蒸留塔の塔頂温度は、反応で副生するメチルアルコールと反応溶媒であるイソヘキサンとの共沸温度である 45~46℃に保つように、塔頂の還流比を調節した。塔頂から系外に留出した凝縮液を 20℃に冷却し、デカンターに導いた。

[0656] デカンター内で分離した 2 層のうち、上層のイソヘキサンを主成分とする層を蒸留塔の下から 10 段目に還流させた。メチルアルコールを主成分とする下層は、デカンターの分離界面が一定となるように連続的に取出した。取出した下層にはメチルアルコール以外にイソヘキサンが含まれていることから、反応系内におけるイソヘキサンの量が減少することを防止するために、取り出した下層に含まれているイソヘキサンと等量のイソヘキサンを反応系内に追加しながら反応温度を 85~100℃に調整した。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のエステル交換反応は、反応開始から約 12 時間で終了した。

[0657] 生成したメタクリル酸テトラヒドロフルフリルの収量は 1039 g であり (収率: 95%)、反応溶液中のマイケル付加物の合計濃度は 0.1 質量%以下であった。また、反応の際に取出したメチルアルコールを主成分とする

下層には、メチルアルコール 57.0 質量%、シクロヘキサン 0.5 質量% およびイソヘキサン 42.5 質量%が含まれていたが、メタクリル酸メチルの量は検出限界（検出限界：10 ppm）以下であった。

[0658] 次に、前記下層をオールダーショウ 10 段の蒸留塔を用いて蒸留を行なった。当該蒸留塔の塔頂から沸点 45～50℃の留分を取出したところ、その留分には、イソヘキサン 82 重量%、メチルアルコール 17.6 重量%およびシクロヘキサン 0.4 質量%が含まれていた。この留分は、反応溶媒として使用することができた。また、前記フラスコ内の残液には、メチルアルコール 99.6 重量%、イソヘキサン 0.3 重量%およびシクロヘキサン 0.1 重量%が含まれていた。

[0659] 実施例VII-6

2 L 容のガラス製の 4 口フラスコにオールダーショウ 20 段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に、テトラヒドロフルフリルアルコール 616 g（7.0 モル）、メタクリル酸メチル 911 g（9.1 モル）、4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド 0.6 g、ジブチルスズオキシド 6.4 g、イソヘキサン 40 g およびシクロヘキサン 60 g を仕込んだ。酸素ガスを 8 体積%含有する窒素ガスを 20 mL/min の流量でフラスコ内に吹き込みながらフラスコ内の内容物を 80～97℃に加熱し、大気圧下でエステル交換反応を開始した。

[0660] 蒸留塔の塔頂温度は、反応で副生するメチルアルコールと反応溶媒であるイソヘキサンとの共沸温度である 45～46℃に保つように、塔頂の還流比を調節した。塔頂から系外に留出した凝縮液を 20℃に冷却し、デカンターに導いた。

[0661] デカンター内で分離した 2 層のうち、上層のイソヘキサンを主成分とする層を蒸留塔の下から 10 段目に還流させた。メチルアルコールを主成分とする下層は、デカンターの分離界面が一定となるように連続的に取出した。取出した下層にはメチルアルコール以外にイソヘキサンが含まれていることから、反応系内におけるイソヘキサンの量が減少することを防止するために、

取り出した下層に含まれているイソヘキサンと等量のイソヘキサンを反応系内に追加しながら反応温度を85～100℃に調整した。メタクリル酸メチルとテトラヒドロフルフリルアルコールのエステル交換反応は、反応開始から約12時間で終了した。

[0662] 生成したメタクリル酸テトラヒドロフルフリルの収量は1039 gであり（収率：95%）、反応溶液中のマイケル付加物の合計濃度は0.1質量%以下であった。また、反応の際に取出したメチルアルコールを主成分とする下層には、メチルアルコール55.2質量%、シクロヘキサン0.3質量%およびイソヘキサン44.5質量%が含まれていたが、アクリル酸メチルの量は検出限界（検出限界：10 ppm）以下であった。

[0663] 次に、前記下層をオールダーショウ10段の蒸留塔を用いて蒸留を行なった。当該蒸留塔の塔頂から沸点45～50℃の留分を取出したところ、その留分には、イソヘキサン82重量%、メチルアルコール17.6重量%およびシクロヘキサン0.4質量%が含まれていた。この留分は、反応溶媒として使用することができた。また、前記フラスコ内の残液には、メチルアルコール99.6重量%、イソヘキサン0.3重量%およびシクロヘキサン0.1重量%が含まれていた。

[0664] 比較例VII-1

2 L容のガラス製の4口フラスコにオールダーショウ30段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に、2-メトキシエチルアルコール647 g（8.50モル）、アクリル酸メチル951 g（11.05モル）、4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド0.6 g、ジブチルスズオキシド6.4 gおよびシクロヘキサン200 gを仕込んだ。酸素ガスを8体積%含有する窒素ガスを20 mL/minの流量でフラスコ内に吹き込みながらフラスコ内の内容物を87～94℃に加熱し、大気圧下でエステル交換反応を開始した。

[0665] 蒸留塔の塔頂温度は、反応で副生するメチルアルコールと反応溶媒であるシクロヘキサンとの共沸温度である54～56℃に保つように、塔頂の還流

比を調節した。塔頂から系外に留出した凝縮液を 20℃に冷却し、デカンターに導いた。

[0666] デカンター内で分離した 2 層のうち、上層のシクロヘキサンを主成分とする層を蒸留塔の下から 10 段目に還流させた。メチルアルコールを主成分とする下層は、デカンターの分離界面が一定となるように連続的に取出した。取出した下層にはメチルアルコール以外にシクロヘキサンが含まれていることから、反応系内におけるシクロヘキサンの量が減少することを防止するために、取り出した下層に含まれているシクロヘキサンと等量のシクロヘキサンを反応系内に追加しながら反応温度を 87～94℃に調整した。アクリル酸メチルと 2-メトキシエチルアルコールのエステル交換反応は、反応開始から約 10 時間で終了した。

[0667] 生成したアクリル酸 2-メトキシエチルの収量は 1029 g であり（収率：93%）、反応溶液中のマイケル付加物の合計濃度は 0.2 質量%以下であった。また、反応の際に取出したメチルアルコールを主成分とする下層には、メチルアルコール 61 質量%、シクロヘキサン 30 質量%およびアクリル酸メチル 9 質量%が含まれていた。

[0668] 比較例 VII-2

2 L 容のガラス製の 4 口フラスコにオールダーショウ 30 段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に、2-メトキシエチルアルコール 647 g（8.50 モル）、アクリル酸メチル 951 g（11.05 モル）、4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド 0.6 g、ジブチルスズオキシド 6.4 g およびノルマルヘキサン 150 g を仕込んだ。酸素ガスを 8 体積%含有する窒素ガスを 20 mL/min の流量でフラスコ内に吹き込みながらフラスコ内の内容物を 82～91℃に加熱し、大気圧下でエステル交換反応を開始した。

[0669] 蒸留塔の塔頂温度は、反応で副生するメチルアルコールと反応溶媒であるノルマルヘキサンとの共沸温度である 49～51℃に保つように塔頂の還流比を調節した。塔頂から系外に留出した凝縮液を 20℃に冷却し、デカンタ

ーに導いた。

[0670] デカンター内で分離した2層のうち、上層のノルマルヘキサンを主成分とする層を蒸留塔の下から10段目に還流させた。メチルアルコールを主成分とする下層は、デカンターの分離界面が一定となるように連続的に取出した。取出した下層にはメチルアルコール以外にノルマルヘキサンが含まれていることから、反応系内におけるノルマルヘキサンの量が減少することを防止するために、取り出した下層に含まれているノルマルヘキサンと等量のノルマルヘキサンを反応系内に追加しながら反応温度を82～91℃に調整した。アクリル酸メチルと2-メトキシエチルアルコールのエステル交換反応は、反応開始から約11時間で終了した。

[0671] 生成したアクリル酸2-メトキシエチルの収量は1040gであり（収率：94%）、反応溶液中のマイケル付加物の合計濃度は0.2質量%以下であった。また、反応の際に取出したメチルアルコールを主成分とする下層には、メチルアルコール60質量%、ノルマルヘキサン35質量%およびアクリル酸メチル5質量%が含まれていた。

[0672] 比較例VII-3

2L容のガラス製の4口フラスコにオールダーショウ20段、還流冷却器および空気導入管を取り付け、当該フラスコ内に、2-メトキシエチルアルコール647g（8.50モル）、アクリル酸メチル951g（11.05モル）、4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド0.6g、ジブチルスズオキシド6.4gおよびイソヘキサン80gを仕込んだ。酸素ガスを8体積%含有する窒素ガスを20mL/minの流量でフラスコ内に吹き込みながらフラスコ内の内容物を72～82℃に加熱し、大気圧下でエステル交換反応を開始した。

[0673] 蒸留塔の塔頂温度は、反応で副生するメチルアルコールと反応溶媒であるイソヘキサンとの共沸温度である45～46℃に保つように、塔頂の還流比を調節した。塔頂から系外に留出した凝縮液を20℃に冷却し、デカンターに導いた。

- [0674] デカンター内で分離した2層のうち、上層のイソヘキサンを主成分とする層を蒸留塔の下から10段目に還流させた。メチルアルコールを主成分とする下層は、デカンターの分離界面が一定となるように連続的に取出した。取出した下層にはメチルアルコール以外にイソヘキサンが含まれていることから、反応系内におけるイソヘキサンの量が減少することを防止するために、取り出した下層に含まれているイソヘキサンと等量のイソヘキサンを反応系内に追加しながら反応温度を72～82℃に調整した。アクリル酸メチルと2-メトキシエチルアルコールのエステル交換反応は、反応開始から約17時間で終了した。
- [0675] 生成したアクリル酸2-メトキシエチルの収量は1040gであり（収率：94%）、反応溶液中のマイケル付加物の合計濃度は0.2質量%以下であった。また、反応の際に取出したメチルアルコールを主成分とする下層には、メチルアルコール55質量%およびイソヘキサン45質量%が含まれていたが、アクリル酸メチルは含まれていなかった。
- [0676] したがって、比較例VII-3の方法は、アクリル酸メチルと2-メトキシエチルアルコールのエステル交換反応を行なうのに長時間を要することから、工業的生産性に劣ることがわかる。
- [0677] 以上の結果より、各実施例によれば、原料として（メタ）アクリル酸メチルを用い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する際に、イソヘキサンとシクロヘキサンとが併用されていることから、反応温度を高めることができるので、反応時間を短縮させることができることがわかる。さらに、各実施例によれば、反応系外に取り出されたメチルアルコールには、原料の（メタ）アクリル酸メチルがほとんど混入しないことから、当該メチルアルコールは、例えば、（メタ）アクリル酸メチルなどの化合物の原料、溶媒、燃料などとして効率よく利用することができることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって4-ヒドロキシブチルアクリレートを製造する方法であって、アルキル基の炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドを含有するエステル交換触媒を用い、当該ジアルキルスズオキシドの存在下で1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際に、アクリル酸アルキルエステル1モルあたりの当該アルキル基の炭素数が4～18のジアルキルスズオキシドの量を0.00001～0.01モルに調整することを特徴とする4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法。
- [請求項2] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって得られた反応混合物と水および脂肪族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、4-ヒドロキシブチルアクリレートを水層に抽出させた後、当該水層と芳香族炭化水素化合物を含有する抽出溶媒とを混合し、当該水層に含まれている4-ヒドロキシブチルアクリレートを芳香族炭化水素化合物に抽出させることにより、4-ヒドロキシブチルアクリレートを回収する請求項1に記載の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法。
- [請求項3] 1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させることによって得られた4-ヒドロキシブチルアクリレートを含有する反応混合物からジアルキルスズオキシドを回収し、当該回収されたジアルキルスズオキシドを1, 4-ブタンジオールとアクリル酸アルキルエステルとをエステル交換反応させる際にエステル交換触媒として再利用する請求項1または2に記載の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法。
- [請求項4] アクリル酸アルキルエステルが式 (I) :

[化1]



(式中、R¹は炭素数1～4のアルキル基を示す)

で表わされるアクリル酸アルキルエステルである請求項1～3のいずれかに記載の4-ヒドロキシブチルアクリレートの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C67/03(2006.01)i, C07C67/58(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C67/03, C07C67/58, C07C69/54, C07B61/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAPLUS/REGISTRY (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 2003-155263 A (Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.), 27 May 2003 (27.05.2003), claims; paragraphs [0007], [0014], [0020] to [0024], [0031] to [0037] (Family: none)	1-4
Y	EP 663386 A1 (Rohm GmbH), 05 January 1995 (05.01.1995), claims; general formulae (I), (II), (IV); page 4, lines 10, 24 to 26; examples & DE 4401132 A	1-4

☒ 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
03 July, 2013 (03.07.13)

Date of mailing of the international search report
16 July, 2013 (16.07.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-63371 A (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 29 February 2000 (29.02.2000), claims; paragraphs [0025] to [0027]; examples (Family: none)	1-4
Y	JP 11-43466 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 February 1999 (16.02.1999), claims; paragraphs [0006], [0028], [0035] to [0036], [0095]; comparative example 3; example 5 & US 6087528 A & EP 881209 A1	1-4
A	JP 2007-161636 A (Nippon Kasei Chemical Co., Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), claims; paragraphs [0026], [0033] to [0038] (Family: none)	1-4
A	JP 2006-16322 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 January 2006 (19.01.2006), claims; paragraph [0012]; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2004-189650 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 08 July 2004 (08.07.2004), claims; paragraph [0017]; example 2 (Family: none)	1-4
A	JP 2000-159727 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 June 2000 (13.06.2000), claims; examples (Family: none)	1-4

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, C07C67/58(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C67/03, C07C67/58, C07C69/54, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-155263 A (日本化成株式会社) 2003.05.27, 請求の範囲、段落【0007】、【0014】、【0020】 - 【0024】、【0031】 - 【0037】 (ファミリーなし)	1 - 4
Y	EP 663386 A1 (Rohm GmbH) 1995.01.05, 請求の範囲、一般式 (I)、(I I)、(I V)、第4頁第10行、同頁第24~26行、実施例 & DE 4401132 A	1 - 4

☒ 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

0 3 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 7 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩井 好子

4 H

4 1 6 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-63371 A (大阪有機化学工業株式会社) 2000.02.29, 請求の範囲、段落【0025】－【0027】、実施例 (ファミリーなし)	1－4
Y	JP 11-43466 A (三菱化学株式会社) 1999.02.16, 請求の範囲、段落【0006】、【0028】、【0035】－【0036】、【0095】、比較例3、実施例5 & US 6087528 A & EP 881209 A1	1－4
A	JP 2007-161636 A (日本化成株式会社) 2007.06.28, 請求の範囲、段落【0026】【0033】－【0038】 (ファミリーなし)	1－4
A	JP 2006-16322 A (三菱レイヨン株式会社) 2006.01.19, 請求の範囲、段落【0012】、実施例 (ファミリーなし)	1－4
A	JP 2004-189650 A (三菱レイヨン株式会社) 2004.07.08, 請求の範囲、段落【0017】、実施例2 (ファミリーなし)	1－4
A	JP 2000-159727 A (三菱化学株式会社) 2000.06.13, 請求の範囲。実施例 (ファミリーなし)	1－4