

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7058267号
(P7058267)

(45)発行日 令和4年4月21日(2022.4.21)

(24)登録日 令和4年4月13日(2022.4.13)

(51)国際特許分類

C 07 C	67/343 (2006.01)	F I	C 07 C	67/343
C 07 C	69/54 (2006.01)		C 07 C	69/54 Z
C 07 B	61/00 (2006.01)		C 07 B	61/00 3 0 0
B 01 J	27/232 (2006.01)		B 01 J	27/232 Z
B 01 J	27/28 (2006.01)		B 01 J	27/28 Z

請求項の数 43 (全28頁)

(21)出願番号 特願2019-520366(P2019-520366)

(86)(22)出願日 平成29年10月11日(2017.10.11)

(65)公表番号 特表2019-532073(P2019-532073 A)

(43)公表日 令和1年11月7日(2019.11.7)

(86)国際出願番号 PCT/GB2017/053075

(87)国際公開番号 WO2018/069702

(87)国際公開日 平成30年4月19日(2018.4.19)

審査請求日 令和2年10月9日(2020.10.9)

(31)優先権主張番号 1617534.1

(32)優先日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(33)優先権主張国・地域又は機関

英国(GB)

(73)特許権者 500460209

ミツビシケミカルユーケーリミテッド
MITSUBISHI CHEMICAL
UK LIMITED

イギリス国 TS231LE ピリンガム

ニュー ロード カッセル ワークス

(74)代理人 100105957

弁理士 恩田 誠

(74)代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣

(74)代理人 100142907

弁理士 本田 淳

(74)代理人 100152489

弁理士 中村 美樹

(72)発明者 イーストハム、グラハム ロナルド

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するためのプロセスおよびそのための触媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の存在下で、ホルムアルデヒドまたはその供給源をカルボン酸エステルと反応させることによる、エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するためのプロセスであって、第2塩基性金属塩を生成し、前記第2塩基性金属塩を：a)二酸化炭素(CO₂)、およびb)炭酸ジメチルのうちの少なくとも一方と接触させて、前記塩基性金属メチル炭酸塩共反応物を再生する工程を含み、前記ホルムアルデヒドまたはその供給源は、前記カルボン酸エステルと溶解した塩基性金属塩と一緒に含有する液相を収容した反応器に、前記液相の前記ホルムアルデヒドまたはその供給源と比較して前記カルボン酸エステルをモル過剰に維持するために適した速度で添加される、プロセス。

【請求項2】

前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルである請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

前記a)では二酸化炭素(CO₂)にさらにメタノールを加える、請求項1に記載のプロセス。

【請求項4】

前記二酸化炭素(CO₂)のうちの少なくとも一部が、副生成物二酸化炭素(CO₂)である、請求項1～3のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 5】

二酸化炭素 (CO_2) が使用される場合、前記第 2 塩基性金属塩を二酸化炭素 (CO_2) と接触させる前記工程が、メタノールの存在下で実施される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記メタノールのうちの少なくとも一部が、副生成物メタノールである、請求項 5 に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記プロセスが、連続式プロセスである、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 8】

反応が、前記液相中に溶解した反応物および共反応物とともに実施される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記塩基性金属メチル炭酸塩共反応物が、第 I 族または第 II 族金属メチル炭酸塩である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記塩基性金属メチル炭酸塩共反応物が、メチル炭酸セシウムである、請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記第 2 塩基性金属塩が、以下の式：



[式中、M は、前記塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の金属であり、R 3 は、水素または C 1 ~ C 4 アルキル基] の金属カルボン酸塩、または、以下の式： $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^4)(\text{COOM})$ [式中、M は、前記塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の金属であり、R 4 は水素または C 1 ~ C 4 アルキル基] の金属カルボン酸塩である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記 R 3 はメチル基である、請求項 11 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記 R 4 はメチル基である、請求項 11 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記第 2 塩基性金属塩が、第 I 族または第 II 族金属塩である、請求項 11 に記載のプロセス。

【請求項 15】

前記第 2 塩基性金属塩が、第 I 族または第 II 族金属のプロピオン酸塩およびメタクリル酸塩のうちの少なくとも一方である、請求項 14 に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記第 2 塩基性金属塩が、プロピオン酸セシウムまたはメタクリル酸セシウムである、請求項 11 ~ 15 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記第 2 塩基性金属塩を、a) 二酸化炭素 (CO_2) 、および b) 炭酸ジメチルのうちの少なくとも一方と接触させる工程が、250 未満の温度で実施される、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 18】

前記第 2 塩基性金属塩を、a) 二酸化炭素 (CO_2) 、および b) 炭酸ジメチルのうちの少なくとも一方と接触させる前記工程が、大気圧 ~ 2000 psi の圧力で実施される、請求項 1 ~ 17 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 19】

前記 a) では二酸化炭素 (CO_2) にさらにメタノールを加える、請求項 17 または 18 に記載のプロセス。

10

20

30

40

50

【請求項 20】

前記ホルムアルデヒドの供給源が、ホルマリン（ホルムアルデヒド、メタノール、水）、低分子量ポリホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒド）、気体状ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒドヘミアセタール（アルコホルム（*a l c o f o r m*））、トリオキサンもしくは無水ホルムアルデヒド、もしくは蒸留乾燥プロセスからのホルムアルデヒド、または水の濃度がホルムアルデヒド濃度の30重量%より小さいその他のホルムアルデヒド源から選択される、請求項1～19のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 21】

前記その他のホルムアルデヒド源の水の濃度はホルムアルデヒド濃度の20重量%より小さい、請求項1～20のいずれか一項に記載のプロセス。

10

【請求項 22】

前記蒸留乾燥プロセスからの前記ホルムアルデヒドが、ホルムアルデヒド含有生成物がメタノールとの錯体として回収され、かつ水同伴化合物を含むように、前記水同伴化合物の存在下でホルムアルデヒド溶液を蒸留することを含むプロセスによって得られるホルムアルデヒド含有生成物である、請求項20または21に記載のプロセス。

【請求項 23】

前記水同伴化合物はプロピオン酸メチルである、請求項22に記載のプロセス。

【請求項 24】

前記プロセスが、1種以上の溶媒をさらに含む、請求項1～23のいずれか一項に記載のプロセス。

20

【請求項 25】

前記溶媒が非プロトン性である、請求項24に記載のプロセス。

【請求項 26】

前記溶媒が、非プロトン性プロトン受容性溶媒または非プロトン性忌光性溶媒である、請求項25に記載のプロセス。

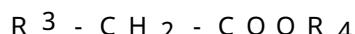
【請求項 27】

前記溶媒が、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド（D M A c）、ジエチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ピリジン、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、アセトン、2-ブタノン、3-ペンタノン、アセトフェノン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、テトラヒドロチオフェン1,1-ジオキシド（スルホラン）、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジグリム、ベンゼン、シクロヘキサン、キシレンまたはトルエンから選択される、請求項26に記載のプロセス。

30

【請求項 28】

前記カルボン酸エステル反応物が、以下の式：



[式中、R₄は、アルキル基であり、R₃は、水素またはC₁～C₄アルキル基である]のものである、請求項1～27のいずれか一項に記載のプロセス。

40

【請求項 29】

前記R₄はメチル基である、請求項28に記載のプロセス。

【請求項 30】

前記R₃はメチル基である、請求項28に記載のプロセス。

【請求項 31】

前記プロセスが、請求項1～30のいずれか一項に記載のプロセスの前に、第1塩基性金属塩共反応物の存在下でホルムアルデヒドまたはその供給源をカルボン酸エステルと反応させる初期工程を含む、請求項1～30のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 32】

前記第1塩基性金属塩共反応物が、第I族または第II族金属塩である、請求項31に記載のプロセス。

50

【請求項 3 3】

前記第1塩基性金属塩共反応物が、第I族または第II族金属の、酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、メチル炭酸塩、アルコキシド(メトキシド、t-ブトキシド等)、フッ化物およびリン酸塩から選択される、請求項3_2に記載のプロセス。

【請求項 3 4】

前記第1塩基性金属塩共反応物が、酸化カリウム、酸化セシウム、酸化ナトリウム、酸化ルビジウム、酸化バリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化ルビジウム、水酸化バリウム、リン酸カリウム、リン酸セシウム、リン酸ナトリウム、リン酸ルビジウム、リン酸バリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ルビジウムメトキシド、ナトリウムt-ブトキシド、カリウムt-ブトキシド、ルビジウムt-ブトキシド、セシウムt-ブトキシド、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化ルビジウム、フッ化セシウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸ルビジウム、炭酸バリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム、および炭酸水素バリウムから選択される、請求項3_3に記載のプロセス。

10

【請求項 3 5】

前記プロセスが、脱水工程をさらに含む、請求項1～3_4のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 3 6】

前記脱水工程は前記第2塩基性金属塩をa)二酸化炭素(CO₂)、およびb)炭酸ジメチルのうちの少なくとも一方と接触させる工程よりも後で行われる、請求項3_5に記載のプロセス。

20

【請求項 3 7】

前記第2塩基性金属塩をa)二酸化炭素(CO₂)、およびb)炭酸ジメチルのうちの少なくとも一方に接触させる工程の前に、前記脱水工程が実施され得る、請求項3_6に記載のプロセス。

【請求項 3 8】

前記a)では二酸化炭素(CO₂)にさらにメタノールを加える、請求項3_6または3_7に記載のプロセス。

【請求項 3 9】

前記脱水工程が、前記液相をメタノールに溶解させ、続いて得られた溶液をモレキュラーシーブに通過させるか、または前記液相をフラッシュ蒸留することによって実施される、請求項3_5、3_6または3_7のいずれか一項に記載のプロセス。

30

【請求項 4 0】

前記カルボン酸エステルが、非環式である、請求項1～3_9のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 4 1】

前記塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の存在下で、ホルムアルデヒドまたはその供給源をカルボン酸エステルと反応させることによる、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成するプロセス中に生成される第2塩基性金属塩から塩基性金属メチル炭酸塩共反応物を再生するための、a)二酸化炭素(CO₂)、およびb)炭酸ジメチルのうちの少なくとも一方の使用方法であって、前記ホルムアルデヒドまたはその供給源は、前記カルボン酸エステルと溶解した塩基性金属塩とを一緒に含有する液相を収容した反応器に、前記液相の前記ホルムアルデヒドまたはその供給源と比較して前記カルボン酸エステルをモル過剰に維持するために適した速度で添加される、a)二酸化炭素(CO₂)、およびb)炭酸ジメチルのうちの少なくとも一方の使用方法。

40

【請求項 4 2】

前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルである、請求項4_1に記載の使用方法。

【請求項 4 3】

前記a)では二酸化炭素(CO₂)にさらにメタノールを加える、請求項4_1または4_2

50

に記載の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩基の存在下で、カルボン酸エステルをホルムアルデヒドまたはその供給源と縮合させることにより、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、特に、不飽和カルボン酸エステル、より詳細にはアクリル酸エステル（例えば、（アルク（alk））アクリル酸アルキルエステル特に（メタ）アクリル酸アルキル（例えば、（メタ）アクリル酸メチル））を生成するためのプロセス、特に、限定されるものではないが、このような塩基の存在下で、プロピオン酸アルキルエステル、例えばプロピオン酸メチルをホルムアルデヒドまたはその供給源と縮合させることにより、（メタ）アクリル酸のアルキルエステル、例えば、メタクリル酸メチルを生成するためのプロセスに関する。本発明は、特に、メタクリル酸メチル（MMA）の生成に関する。

10

【背景技術】

【0002】

このようなエステルは、式 $R^3 - CH_2 - COOR^4$ [式中、 R^3 および R^4 は、各々独立して、アクリル系化合物の技術分野において公知の好適な置換基、例えば、アルキル基、特に、低級アルキル基（例えば、1 ~ 4 個の炭素原子を含むもの）である] のアルカン酸エステルを、ホルムアルデヒドなどの好適なメチレン供給源と反応させることにより生成することができる。したがって、例えば、メタクリル酸のアルキルエステル、特にメタクリル酸メチルは、プロピオン酸メチルとメチレン供給源としてのホルムアルデヒドとの接触反応により生成することができる。

20

【0003】

上に述べたように、公知の MMA の生成方法は、ホルムアルデヒドを使用したプロピオン酸メチル（MEP）から MMA への接触転化である。米国特許第 6544924 号明細書には、シリカに担持された触媒の存在下における、アルカン酸エステル、特にプロピオン酸メチルとホルムアルデヒドとの接触反応による、エチレン性不飽和酸エステルの生成が記載されている。この触媒を用いた、プロピオン酸メチル、メタノールおよびホルマリンからのメタクリル酸メチル（MMA）の生成は、350 で実施されており、その結果として MMA および MA の収率は 3 ~ 12 % となり、MMA および MA に対する選択性は 88 ~ 97 % となった。

30

【0004】

エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するために使用される触媒の触媒効率は、時間の経過とともに低下し得ることが知られている。

特許文献 1 には、塩基の存在下でラクトンおよびホルムアルデヒドを加熱することによる、- メチレンラクトンおよび - 置換ヒドロカルビリデンを生成するためのプロセスが記載されている。塩基は、最高 500 までの高温で酸素 (O_2) と接触させることによって再生することができる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第 00 / 58298 号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

高温の使用は、経済的に不利である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の第 1 の態様によれば、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の存在下で、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源をカルボン酸エステルと反応させることによる、エチレン

50

性不飽和カルボン酸エステル、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するためのプロセスであって、第2塩基性金属塩を生成し、第2塩基性金属塩を：

- a) 二酸化炭素 (CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに / または
- b) 炭酸ジメチル

と接触させて、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物を再生する工程を含むプロセスが提供される。

【0008】

有利には、上記の塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の存在下での、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源のカルボン酸エステルとの反応は、副生成物として二酸化炭素 (CO₂) を生成する。そのため、好適には、第1の態様で使用される二酸化炭素 (CO₂) のうちの少なくとも一部は、副生成物二酸化炭素 (CO₂) である。10

【0009】

好ましくは、二酸化炭素 (CO₂) が使用される場合、第2塩基性金属塩を二酸化炭素 (CO₂) と接触させる工程は、メタノールの存在下で実施され得る。CO₂ が炭酸ジメチルと共に使用される場合、炭酸ジメチルは反応後にメタノール源として作用するため、メタノールの使用は任意選択的である。そのため、本発明のプロセスは、第2塩基性金属塩を：

- a) 二酸化炭素 (CO₂) および
- b) 炭酸ジメチルと、任意選択的にメタノールの存在下で接触させて、
塩基性金属メチル炭酸塩共反応物を再生する工程を含む。

【0010】

有利には、上記の塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の存在下での、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源のカルボン酸エステルとの反応は、副生成物としてメタノールを生成する。そのため、好適には、メタノールのうちの少なくとも一部は、使用される場合、このような副生成物メタノールである。20

【0011】

本発明のエチレン性不飽和カルボン酸エステル、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するためのプロセスは、バッチまたは連続式プロセスであり得る。好ましくは、プロセスは、連続式プロセスである。

【0012】

反応は、固 / 液相、液相、液 / 気相またはこれらの組合せで実施され得る。好ましくは、反応は、液相で実施される。したがって、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源、カルボン酸エステル、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物、および第2塩基性金属塩のうちの任意の1つ以上は、液相中に溶解されることができ、典型的には、少なくともホルムアルデヒドまたはその好適な供給源、カルボン酸エステル、および塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、液相中に溶解し、より典型的には、各成分または任意の上述の成分の少なくとも 80% w / w がその中に溶解し、最も典型的には、少なくとも 90% w / w、特に少なくとも 95% w / w、最も特に各成分または任意の上述の成分は完全に液相中に溶解している。30

塩基性金属メチル炭酸塩共反応物

好ましくは、本明細書にて、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成に使用される塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、プロピオン酸メチルなどのカルボン酸エステルを脱プロトン化するのに十分に塩基性である任意のこのような共反応物であってもよい。より好ましくは、共反応物は、反応温度で液相中で非常に有能である。典型的には、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、第I族または第II族金属メチル炭酸塩である。誤解を避けるために述べると、本明細書において使用される場合、第I族金属とは、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb) およびセシウム (Cs) を意味する。誤解を避けるために述べると、本明細書において使用される場合、第II族金属とは、ベリリウム (Be)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) を意味する。好ましくは、第I族または第II族金属は40

10

20

30

40

50

、カリウム(Ｋ)、セシウム(Ｃｓ)、ルビジウム(Ｒｂ)またはバリウム(Ｂａ)から選択され、より好ましくは、セシウム(Ｃｓ)またはルビジウム(Ｒｂ)から選択される。最も好ましくは、第Ⅰ族または第Ⅱ族金属は、セシウム(Ｃｓ)から選択される。

【0013】

好ましくは、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、メチル炭酸カリウム、メチル炭酸ナトリウム、メチル炭酸セシウム、メチル炭酸ルビジウムまたはメチル炭酸バリウム、より好ましくはメチル炭酸セシウム、またはメチル炭酸ルビジウム、最も好ましくはメチル炭酸セシウムから選択され得る。

【0014】

好適な塩基性金属メチル炭酸塩共反応物としては、セシウム(Ｃｓ)またはルビジウム(Ｒｂ)のメチル炭酸塩が挙げられる。有利には、本発明の塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、本発明の反応生成物への転化率および選択性が著しく高い。

10

【0015】

好適な塩基性第Ⅰ族または第Ⅱ族金属メチル炭酸塩共反応物は、最高300の温度、より典型的には最高250の温度、最も好ましくは最高200の温度で液相に少なくとも一部が溶解する第Ⅰ族または第Ⅱ族金属メチル炭酸塩共反応物である。

【0016】

塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、任意の好適な形態で、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成の際、液相中に存在し得る。好ましくは、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、液相中に典型的には溶解、実質的に完全に溶解させることができるか、または液相および塩基性金属メチル炭酸塩共反応物と一緒にスラリーの形態とすることができます、その場合、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の一部は液相中に溶解しており、一部は不溶、したがって固体形態のままである。より好ましくは、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は液相中に実質的に完全に溶解している。

20

【0017】

エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するための連続的な反応は、反応物の一部と共に固相または気相で行うことができるが、好ましくは反応物を液相に溶解させて行う。

【0018】

エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するためのバッチ反応は、反応物の一部と共に固相または気相で行うことができるが、好ましくは反応物を液相に溶解させて行う。理論に束縛されるものではないが、バッチ反応において、液相および塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成の開始時点と一緒にスラリーの形態にあってもよいが、反応が進行するに従い、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の溶解性がより高いメタノールが生成されるため、液相中に溶解することができる塩基性金属メチル炭酸塩共反応物が増加し、そのため、反応終了時には塩基性金属メチル炭酸塩共反応物が液相中で高濃度になり得る。誤解を避けるために述べると、液相中に溶解される塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の量は、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成が行われる温度にある場合に液相中に溶解される量を意味する。

30

【0019】

一実施形態では、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成にて使用される塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、液相で完全に飽和している。好ましくは、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物が液相中で完全に飽和している場合、不溶形態で存在する任意の塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、溶解している塩基性金属メチル炭酸塩共反応物が反応するに従い、液相に溶解することができる場合もある。

40

【0020】

好ましくは、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物のうちの少なくとも一部は、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成の際、液相中に溶解している。

第2 塩基性金属塩

本発明のプロセスは、第2塩基性金属塩を生成する。第2塩基性金属塩は、典型的には、カルボン酸エステル反応物の対応する金属塩および／またはエチレン性不飽和カルボン酸

50

エステル生成物、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステル生成物の対応する金属塩である。誤解を避けるために述べると、第2塩基性金属塩は、反応中に存在する任意の金属、例えば塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の形態で導入されるような任意の金属を含み得る。第2塩基性金属塩は、1種以上の金属を含み得る。第2塩基性金属塩は、カルボン酸エステル反応物の金属塩およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル生成物の金属塩の一方または両方を含み得、より好ましくは本明細書において第2塩基性金属塩は、カルボン酸エステル反応物の金属塩およびエチレン性不飽和カルボン酸エステル生成物の金属塩の両方を含む。

【0021】

したがって、第2塩基性金属塩がカルボン酸エステル反応物の対応する金属塩である場合、第2塩基性金属塩は、典型的には、以下の式：



[式中、Mは金属メチル炭酸塩共反応物の金属であり、R₃は水素またはC₁～C₄アルキル基、好ましくはメチル基である]の金属カルボン酸塩である。

【0022】

したがって、第2塩基性金属塩がエチレン性不飽和カルボン酸エステル生成物、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステル生成物の対応する金属塩である場合、第2塩基性金属塩は、典型的には、以下の式：



[式中、Mは塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の金属であり、R₄は水素またはC₁～C₄アルキル基、好ましくはメチル基である]の金属カルボン酸塩である。

【0023】

好ましくは、第2塩基性金属塩は、第I族または第II族塩基性金属塩である。より好ましくは、第2塩基性金属塩は、第I族または第II族金属プロピオン酸塩および/またはメタクリル酸塩である。誤解を避けるために述べると、第I族および第II族金属は、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物に関して定義される。好ましくは、第2塩基性金属塩は、プロピオン酸カリウム、プロピオン酸セシウム、プロピオン酸ルビジウム、プロピオン酸バリウム、メタクリル酸カリウム、メタクリル酸セシウム、メタクリル酸ルビジウム、またはメタクリル酸バリウムから、より好ましくは、プロピオン酸セシウム、プロピオン酸ルビジウム、メタクリル酸セシウム、またはメタクリル酸ルビジウムから選択される。最も好ましくは、第2塩基性金属塩は、プロピオン酸セシウムおよび/またはメタクリル酸セシウムから選択される。

【0024】

典型的には、第2塩基性金属塩の金属は、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の金属と同じである。

第2塩基性金属塩は、任意の好適な形態で、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成の際、液相中に存在し得る。好ましくは、第2塩基性金属塩は、液相中に典型的には溶解、実質的に完全に溶解させることができるか、または液相および第2塩基性金属塩と一緒にスラリーの形態とすることができる、その場合、第2塩基性金属塩の一部は液相中に溶解しており、一部は不溶であり、したがって固体形態のままである。より好ましくは、第2塩基性金属塩は液相中に実質的に完全に溶解している。

【0025】

好ましくは、第2塩基性金属塩の少なくとも一部は液相にある。

第2塩基性金属塩はまた、反応において共反応物として機能し得る。しかし、第I族または第II族金属カルボン酸塩などの塩基性金属カルボン酸塩は、本発明のプロセスのための比較的貧弱な塩基であり、特に工業的規模で、許容可能な反応速度を可能にするのに十分なカルボン酸エステル反応物の脱プロトン化をもたらすことができない。したがって、本発明のプロセスは、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに/または炭酸ジメチルと接触させて、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物を再生する工程を含む。塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、第2塩基性金属塩よりも

10

20

30

40

50

より塩基性であるため、許容可能な反応速度を可能にするのに十分なカルボン酸エステル反応物の脱プロトン化をもたらすことができる。したがって、驚くべきことに、本発明のプロセスは、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源をカルボン酸エステルと反応させることにより、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成を可能にし、より商業的に利用可能になるということが見出された。

【 0 0 2 6 】

第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに/または炭酸ジメチルと接触させる工程は、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の再生をもたらす。したがって、そのため、再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物と同じである。

10

【 0 0 2 7 】

好ましくは、再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、第I族または第II族金属メチル炭酸塩である。好ましくは、再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、メチル炭酸カリウム、メチル炭酸ナトリウム、メチル炭酸セシウム、メチル炭酸ルビジウムまたはメチル炭酸バリウム、より好ましくはメチル炭酸セシウム、またはメチル炭酸ルビジウム、最も好ましくはメチル炭酸セシウムから選択され得る。

【 0 0 2 8 】

好ましくは、再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、メチル炭酸セシウムである。再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、任意の好適な形態で、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成の際、液相中に存在し得る。好ましくは、再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、液相中に典型的には溶解、実質的に完全に溶解させることができるか、または液相および再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物を一緒にスラリーの形態とすることができる、その場合、再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の一部は液相中に溶解しており、一部は不溶であり、したがって固体形態のままである。より好ましくは、再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は液相中に実質的に完全に溶解している。

20

【 0 0 2 9 】

好ましくは、再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の少なくとも一部は液相にある。有利には、本明細書で定義されたような、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに/または炭酸ジメチルと接触させる工程によって生成された再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物生成物は、第2塩基性金属塩よりもより塩基性であり、そのため、カルボン酸エステル反応物の脱プロトン化をより良好にもたらすことができる。したがって、驚くべきことに、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに/または炭酸ジメチルと接触させる工程により生成された再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、カルボン酸エステル反応物の十分な脱プロトン化を引き起こすのに十分に塩基性であるということが、本発明者らにより見出された。好ましくは、本明細書で、連続式プロセスの間の塩基性金属の少なくとも30%は、酸エステルを生成物にさらに転化するための塩基性金属メチル炭酸塩の形態である。

30

【 0 0 3 0 】

好ましくは、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに/または炭酸ジメチルと接触させる工程は、約250未満の温度で実施される。好ましくは、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに/または炭酸ジメチルと接触させる工程は、約100～250、より好ましくは約130～220、最も好ましくは約150～200の温度で実施される。

40

【 0 0 3 1 】

好ましくは、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに/または炭酸ジメチルと接触させる工程は、圧力下で実施される。好ましくは、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)および/または炭酸ジメチルと接触させる工

50

程は、大気圧近傍～2000 psi、より好ましくは約100 psi～1000 psi、最も好ましくは約200 psi～750 psiの圧力で実施される。

【0032】

存在する場合、メタノールは、反応器にさらに添加されてもよいか、またはエチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成の際にその形成のために液相中に存在してもよく、またはホルムアルデヒド供給源としてホルムアルデヒドヘミアセタール（アルコフォーム）の使用のために液相中に存在してもよい。

【0033】

有利には、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに／または炭酸ジメチルと接触させる工程は、カルボン酸エステル反応物の生成がもたらされる場合がある。例えば、メタノールの存在下で二酸化炭素(CO₂)が使用される場合、対応するメチルエステル反応物が生成され得る。例えば、炭酸ジメチルが使用される場合、対応するメチルエステル反応物が生成され得る。例えば、二酸化炭素(CO₂)および炭酸ジメチルが使用される場合、対応するメチルエステル反応物が生成され得る。

10

【0034】

有利には、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに／または炭酸ジメチルと接触させる工程により生成されるカルボン酸エステルは、リサイクルして反応に戻すことができる。

20

【0035】

存在する場合、メタノールの量は、典型的には、1モルの塩基性金属メチル炭酸塩共反応物当たり、0.5～500モルのメタノール、好ましくは1モルの塩基性金属メチル炭酸塩共反応物当たり、1～50モルのメタノール、より好ましくは1モルの塩基性金属メチル炭酸塩共反応物当たり、2～10モルのメタノール、1モルの塩基性金属メチル炭酸塩共反応物当たり、5～10モルのメタノールの範囲にある。

【0036】

好ましくは、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに／または炭酸ジメチルと接触させる工程は、約5分～24時間の時間をかけて、より好ましくは約30分～12時間の時間をかけて、最も好ましくは約1時間～3時間の時間をかけて実施され得る。

30

【0037】

第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに／または炭酸ジメチルと接触させる工程は、プロセス中に1回または複数回実施され得る。例えば、エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するためのバッチ反応では、反応の最後に一度、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに／または炭酸ジメチルと接触させててもよい。第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに／または炭酸ジメチルと接触させる工程に続いて、バッチ反応の最後に得られた再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物を液相から抽出し、および／または精製し、例えばさらなるプロセスにて使用してもよい。エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するための連続式反応では、反応を許容可能な速度で進行させるのに適した任意の適切な回数および時間間隔で、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに／または炭酸ジメチルと接触させててもよい。あるいは、またはさらに、エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するための連続式反応では、連続的に、第2塩基性金属塩を二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに／または炭酸ジメチルと接触させててもよい。

40

【0038】

塩基性金属メチル炭酸塩共反応物は、再生した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物と同じである。したがって、二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに／または炭酸ジメチルと接触させることにより第2塩基性金属塩から塩基性金属メチル炭酸塩共反応物が再生され得るという点で、本発明の共反応物は、触媒的に機能し得る。した

50

がって、驚くべきことに、プロセスは、触媒的に実施され得ることが、本発明者らによって見出された。プロセスを触媒的に実施できることは、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の再生がプロセスを連続的に進行させる連続式プロセスにおいて特に有利である。

【0039】

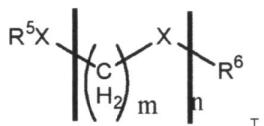
上記塩基性金属メチル炭酸塩共反応物、第2の塩基性金属および/または再生した塩基性金属メチル炭酸塩は、液相中に存在する金属の総固形分重量を基準として、液相中に存在する金属全体の90~100重量%、例えば、液相中に存在する金属全体の95、99、99.5または99.9重量%、より好ましくは、液相中に存在する金属全体の実質的に100重量%を提供し得る。典型的には、エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するための液相中において、本明細書に定義した塩基性金属塩以外の種類の金属は痕跡程度を超えて存在せず、具体的には、第I族または第II族金属塩以外の種類の金属は液相中に存在せず、より具体的には、本明細書においてより詳細に定義する第I族または第II族金属塩以外の種類の金属は存在しない。

ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドの好適な供給源は、式I:

【0040】

【化1】



10

20

【0041】

[式中、R⁵およびR⁶は、独立して、C₁~C₁₂炭化水素またはHから選択され、XはOであり、nは1~100の整数であり、mは1である]の化合物であり得る。

好適には、R⁵およびR⁶は、独立して、本明細書で定義されたようなC₁~C₁₂アルキル、アルケニルもしくはアリールまたはH、より好ましくは、C₁~C₁₀アルキルまたはH、最も好ましくは、C₁~C₆アルキルまたはH、特に、メチルまたはHから選択される。好ましくは、nは1~10、より好ましくは1~5、特に1~3の整数である。

しかしながら、トリオキサンを含む他のホルムアルデヒド供給源を使用してもよい。

30

【0042】

したがって、ホルムアルデヒドの好適な供給源は、ホルムアルデヒド供給源を提供し得る任意の平衡状態にある組成物(equilibrium composition)を含む。このようなものの例としては、メチラール(1,1ジメトキシメタン)、トリオキサン、ポリオキシメチレンR₁-O-(CH₂-O)_i-R₂ [式中、R₁および/またはR₂はアルキル基または水素であり、i=1~100である]、パラホルムアルデヒド、ホルマリン(ホルムアルデヒド、メタノール、水)および他の平衡状態にある組成物、例えばホルムアルデヒド、メタノールおよびプロピオン酸メチルの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。しかしながら、30%を超える水を含むホルムアルデヒド供給源は、本発明の反応に使用されないか、または少なくとも本発明の反応に使用するのに好ましくない。

40

【0043】

典型的には、ポリオキシメチレンは、ホルムアルデヒドおよびメタノールの高級ホルマールもしくはヘミホルマール、CH₃-O-(CH₂-O)_i-CH₃(「ホルマール-i」)もしくはCH₃-O-(CH₂-O)_i-H(「ヘミホルマール-i」) [式中、i=1~100、好ましくは1~5、特に1~3である]であるか、または少なくとも1個のメチル以外の末端基を有する他のポリオキシメチレンである。したがって、ホルムアルデヒドの供給源は、式R₃₁-O-(CH₂-O-)_iR₃₂ [式中、R₃₁およびR₃₂は、同一であっても異なっていてもよい基であり、少なくとも1つはC₂~C₁₀アルキル基から選択され、例えば、R₃₁=イソブチル、R₃₂=メチルである]で表される

50

ポリオキシメチレンであってもよい。

【 0 0 4 4 】

ホルマリンはホルムアルデヒドの供給原料として使用することができるが、一般には、反応に使用する前に脱水される。好ましくは、ホルマリンという用語は、ホルムアルデヒド：メタノール：水を 25～65 重量% : 0.01～25 重量% : 25～70 重量% の比率で混合した混合物を意味する。より好ましくは、ホルマリンという用語は、ホルムアルデヒド：メタノール：水を 30～60 重量% : 0.03～20 重量% : 35～60 重量% の比率で混合した混合物を意味する。最も好ましくは、ホルマリンという用語は、ホルムアルデヒド：メタノール：水を 35～55 重量% : 0.05～18 重量% : 42～53 重量% の比率で混合した混合物を意味する。

10

【 0 0 4 5 】

好ましくは、ホルムアルデヒドの好適な供給源は、ホルマリン（ホルムアルデヒド、メタノール、水）、低分子量ポリホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒド）、気体状ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒドヘミアセタール（アルコホルム（alcohol））、トリオキサン、無水ホルムアルデヒドもしくは蒸留乾燥プロセスからのホルムアルデヒド、または水の濃度がホルムアルデヒド濃度の 30 重量% より小さい、より好ましくは 20 重量% より小さいその他のホルムアルデヒド源から選択することができ、より好ましくは、低分子量ポリホルムアルデヒド（パラホルムアルデヒド）、ホルムアルデヒドヘミアセタール（アルコホルム）または無水ホルムアルデヒドから選択することができ、最も好ましくは、ホルムアルデヒドヘミアセタール（アルコホルム）または無水ホルムアルデヒドから選択することができ、特に、ホルムアルデヒドの好適な供給源は、ホルムアルデヒドヘミアセタール（アルコホルム）、特に、ホルムアルデヒドヘミアセタール（アルコホルム）を使用することが好ましい。ホルムアルデヒドの好適な供給源は、国際公開第 9964387 号パンフレットに記載されているような蒸留乾燥プロセスによって生成することができ、その場合、それは、ホルムアルデヒド、メタノールおよび低レベルの水に加えて、溶媒、最も好適には蒸留脱水を助けるために使用されるプロピオン酸メチルを含み得る。

20

【 0 0 4 6 】

国際公開第 9964387 号パンフレットに記載されており、本発明のホルムアルデヒド供給源として好適なホルムアルデヒド含有生成物は、ホルムアルデヒド、水およびメタノールを含むホルムアルデヒド溶液から得られ、ここで上記ホルムアルデヒド含有生成物は、上記ホルムアルデヒド溶液よりも実質的に少ない水を含む。ホルムアルデヒド含有生成物は、ホルムアルデヒド含有生成物がメタノールとの錯体として回収され、また典型的には水同伴化合物を含むように、プロピオン酸メチルなどの水同伴化合物の存在下でホルムアルデヒド溶液を蒸留することを含むプロセスによって得られる。ホルムアルデヒドの蒸留プロセスは、ホルムアルデヒド含有生成物が本発明のプロセスに直接供給されるよう、本発明のプロセスと一体化されてもよい。有利には、プロピオン酸メチルおよびホルムアルデヒドおよびメタノールは全てこののような反応性蒸留生成物流から供給され得るよう、プロピオン酸メチルもまた、このホルムアルデヒド供給源中に存在し得る。

30

【 0 0 4 7 】

好ましくは、反応混合物は、例えば、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源と、カルボン酸エステルとを含み、約 5 重量% (w/w) 未満の水を含有する混合物である。より好ましくは、反応混合物は、例えば、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源と、カルボン酸エ斯特ルとを含み、約 2 重量% 未満の水を含有する混合物である。最も好ましくは、反応混合物は、例えば、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源と、カルボン酸エス

40

【 0 0 4 8 】

好ましくは、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源は、約 15 重量% (w/w) 未満

50

、より好ましくは約5%w/w未満、最も好ましくは約1%w/w未満の水含有量を有し得る。好ましくは、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源は本質的に無水である。

【0049】

特定の実施形態において、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源は、ホルムアルデヒドヘミアセタール（アルコホルム）である。有利には、ホルムアルデヒドヘミアセタール（アルコホルム）を使用することによって無水ホルムアルデヒドが得られる。

溶媒

上に詳述したように、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源およびカルボン酸エステルならびに第1塩基性金属塩共反応物、第2塩基性金属塩、および/または増加した塩基性金属塩共反応物は、好ましくは、液相中に溶解している。この液体相は、反応溶媒を含み得る。

【0050】

したがって、本発明のプロセスは、任意選択的に、1種以上の溶媒をさらに含み得る。

好ましくは、溶媒は、完全にまたは実質的に非プロトン性である。好適な非プロトン性溶媒は、Josef Barthel, Heiner-J. Gores, Georg Schmeer and Rudolf Wachter著「Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology」、Topics in Current Chemistry, Vol. 111, page 33, 1983のpp112~114に、「Aprotic protophilic solvents」、「Aprotic protophobic solvents」、「Low permittivity electron donor solvents」および「Inert solvents」と題した表A-1に記載されている。好ましくは、溶媒は非プロトン性プロトン受容性（protophilic）溶媒または非プロトン性忌光性溶媒、より好ましくは、非プロトン性プロトン受容性溶媒である。好ましくは、溶媒は、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド（DMAc）、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン（DMPU）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMEUまたはDMI）、3-メチル-2-オキサゾリジノン、炭酸プロピレン、ジエチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ピリジン、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゼニトリル、アセトン、2-ブタノン、3-ペンタノン、アセトフェノン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、テトラヒドロチオフェン1,1-ジオキシド（スルホラン）、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、炭酸ジメチル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジグリム、ベンゼン、シクロヘキサン、キシレンまたはトルエンから選択される。より好ましくは、溶媒は、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド（DMAc）、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン（DMPU）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMEUまたはDMI）、3-メチル-2-オキサゾリジノン、ジエチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ピリジン、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゼニトリル、アセトン、2-ブタノン、3-ペンタノン、アセトフェノン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、テトラヒドロチオフェン1,1-ジオキシド（スルホラン）、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンまたはジグリムから選択される。最も好ましくは、溶媒は、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド（DMAc）、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン（DMPU）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMEUまたはDMI）、3-メチル-2-オキサゾリジノン、ジエチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ピリジン、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、テトラヒドロチオフェン1,1-ジオキシド（スルホラン）、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンまたはジグリムから選択される。最も好ましくは、溶媒は、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド（DMAc）、1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン（DMPU）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMEUまたはDMI）、3-メチル-2-オキサゾリジノン、ジエチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ピリジン、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンまたはテトラヒドロチオフェン1,1-ジオキ

10

20

30

40

50

シド(スルホラン)から選択される。

【0051】

存在する場合、メタノールは、ホルムアルデヒドの供給源からの反応混合物へ導入され得る。しかしながら、これらのアルコールは、典型的には、上に詳述した溶媒と一緒に使用すべきであり、液相中に、液相の総重量を基準として、約50重量%未満、好ましくは約45重量%未満、より好ましくは約20重量%未満の量で存在すべきである。

【0052】

有利には、本明細書に記載した溶媒を使用することにより反応速度を向上させることができる。

反応物

カルボン酸エステル反応物は、環式または非環式であり得る。好ましくは、カルボン酸エステル反応物は、非環式である。好ましくは、カルボン酸エステル反応物は、以下の式：
 $R_3 - CH_2 - COOR_4$

[式中、R₄は、アルキル基、好ましくはC₁～C₄アルキル基、より好ましくはメチル基であり、R₃は、水素またはC₁～C₄アルキル基、好ましくはメチル基である]のものである。

【0053】

したがって、本発明の第2の態様によれば、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の存在下で、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源を非環式カルボン酸エステルと反応させることによる、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するためのプロセスであって、第2塩基性金属塩を生成し、第2塩基性金属塩を：

a) 二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに／または

b) 炭酸ジメチル

と接触させて、

塩基性金属メチル炭酸塩共反応物を再生する工程を含むプロセスが提供される。

【0054】

好ましくは、本発明の任意の態様によるカルボン酸エステルはプロピオン酸メチルである。
 生成物

好ましくは、本発明のプロセスにより生成されるエチレン性不飽和カルボン酸エステルは、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピルもしくはメタクリル酸ブチルまたはメタクリル酸の金属塩から選択され、最も好ましくは、メタクリル酸メチルまたはメタクリル酸の金属塩から選択される。

【0055】

本発明のプロセスは、メタクリル酸のアルキルエステルの生成に特に好適である。好適には、メタクリル酸のエステルは、典型的には、塩基性金属塩の存在下で、対応するプロピオン酸エステルとホルムアルデヒドまたはその好適な供給源との反応から生成される、(C₁～C₄)メタクリル酸アルキル、好ましくは、プロピオン酸メチルから生成されるメタクリル酸メチル(MMA)である。

【0056】

有利には、本発明のプロセスは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルを生成するホルムアルデヒドまたはその好適な供給源と非環式カルボン酸エステルとの反応において生成する望ましくない副生成物の量が著しく少ないことが見出された。

【0057】

有利には、本発明のプロセスの生成物であるエチレン性不飽和カルボン酸エステルに対する選択性は、転化率が増大すると普通であれば低下することが予想されるが、実質的に低下しないことが示された。典型的には、先行技術のプロセスにおいては、選択性は転化率の増大に伴い低下する。その理由は、理論に束縛されるものではないが、上述したように転化率が高くなると反応中に生成する望ましくない副生成物が増加するためである。ところが、本発明のプロセスにおいて生成する望ましくない副生成物の量は著しく少なく、し

10

20

30

40

50

たがって、驚くべきことに、本発明のプロセスは、転化率を向上させると同時に、生成物であるエチレン性不飽和カルボン酸エステルの選択性を維持するかまたは向上させることが見出された。

【 0 0 5 8 】

さらに、本発明の主な副生成物は、メタクリル酸エステルのメタノール付加物（3-メトキシイソ酪酸メチル）またはメタクリル酸のメタノール付加物の塩基金属塩（3-メトキシイソ酪酸金属塩）である。これらは、塩基を触媒とする反応（in situで、または別個のプロセスのいずれかで）によって容易に対応するメタクリル酸エステルに転化することができる。したがって、これらの副生成物は、不可逆な選択性の低下を招くものではなく、必然的に、反応全体における選択性を求める際に差し引いて考えることができる。 10

【 0 0 5 9 】

エチレン性不飽和カルボン酸エステル、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの、未反応のカルボン酸エステル反応物からの分離および／または精製は、当該技術分野において公知の任意の好適な方法により行うことができる。

【 0 0 6 0 】

好ましくは、バッチプロセスにおいて、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルを除去する工程は、反応の最後に実施される。

【 0 0 6 1 】

好ましくは、連続的な反応において、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルを除去する工程は、プロセス全体を通じて任意の好適な時間に実施されてもよく、または連続方式にて実施されてもよい。 20

反応条件

本発明のプロセスは、任意選択的に、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の存在下で、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源とカルボン酸エステルとの反応より前に初期工程を含み得る。好ましくは、本発明のプロセスは、任意選択的に、本発明の第1または第2の態様によるプロセスの前に、第1塩基性金属塩共反応物の存在下でホルムアルデヒドまたはその好適な供給源をカルボン酸エステルと反応させる初期工程を含み得る。

【 0 0 6 2 】

好ましくは、第1塩基性金属塩共反応物は、第I族または第II族金属の塩であり得る。好ましくは、第1塩基性金属塩共反応物は、第I族または第II族金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、メチル炭酸塩、アルコキシド（メトキシド、t-ブトキシド等）、フッ化物およびリン酸塩から選択され得、より好ましくは、第1塩基性金属塩共反応物は、第I族または第II族金属のメトキシド、炭酸塩またはメチル炭酸塩から選択される。誤解を避けるために述べると、本明細書において使用される場合、第I族金属とは、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）およびセシウム（Cs）を意味する。誤解を避けるために述べると、本明細書において使用される場合、第II族金属とは、ベリリウム（Be）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）を意味する。好ましくは、第I族金属または第II族金属は、カリウム（K）、セシウム（Cs）、ルビジウム（Rb）またはバリウム（Ba）から選択され、より好ましくは、セシウム（Cs）またはルビジウム（Rb）から選択される。最も好ましくは、第I族または第II族金属は、セシウム（Cs）から選択される。 30

【 0 0 6 3 】

好ましくは、第1塩基性金属塩共反応物は、酸化カリウム、酸化セシウム、酸化ナトリウム、酸化ルビジウム、酸化バリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化ルビジウム、水酸化バリウム、リン酸カリウム、リン酸セシウム、リン酸ナトリウム、リン酸ルビジウム、リン酸バリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ルビジウムメトキシド、ナトリウムt-ブトキシド、カリウムt-ブトキシド、ルビジウムt-ブトキシド、セシウムt-ブトキシド、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、 40

フッ化ルビジウム、フッ化セシウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸ナトリウム、炭酸ルビジウム、炭酸バリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム、炭酸水素バリウム、より好ましくはセシウムメトキシド、ルビジウムメトキシド、炭酸セシウム、炭酸ルビジウム、最も好ましくは炭酸セシウムから選択され得る。

【0064】

好ましくはエチレン性不飽和カルボン酸エステル、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成は、約300未満、より好ましくは約280未満、最も好ましくは約240未満、特に約190未満、例えば、約80～250、より好ましくは約100～200、特に約120～190の温度で実施され得る。有利には、本発明のプロセスは、気相反応で行うと述べられている先行技術において通常想定されているであろう温度よりも低い温度で実施することができる。プロピオン酸メチル(MeP)をホルムアルデヒドと反応させる工業的プロセスにおいて、プロピオン酸メチル(MeP)の脱プロトン化が高温で行われることを考えると、これは特に驚くべきことである。

10

【0065】

好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成は、約5～2000psi、より好ましくは、約10～1000psi、最も好ましくは、大気圧近傍すなわち14～500psiの圧力で実施され得る。典型的には、圧力は、所与の温度で反応物が液相に溶解して維持されるように選択され得る。

20

【0066】

試薬は、反応器に独立して供給しても、予め混合してから供給してもよい。

ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源は、カルボン酸エステルと溶解した塩基性金属塩と一緒に含む液相を入れた反応器に、任意の好適な速度で添加され得る。典型的には、バッチプロセスにおいて、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源は、カルボン酸エステルと溶解した塩基性金属塩と一緒に含む液相を入れた反応器に、上記ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源と比較してカルボン酸エステルをモル過剰に維持するのに適した速度で添加される。

【0067】

本明細書において使用される「モル過剰」とは、特に断りのない限り、液相中に存在するホルムアルデヒドまたはその好適な供給源およびカルボン酸エステルの総量を基準として、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源が、カルボン酸エステルの量よりも少なくとも1モル%少ない量、好ましくは少なくとも5モル%少ない量、より好ましくは少なくとも10モル%少ない量で存在することを意味する。

30

【0068】

例えば、バッチプロセスにおいて、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源は、カルボン酸エステルに対し約1～10mol% / 分となる速度で反応器に添加され得る。

好ましくは、カルボン酸エステルに対するホルムアルデヒドまたはその好適な供給源のモル比は、プロセス持続時間の全体を通して約1：100～1：2、より好ましくは約1：50～1：5に維持される。

40

【0069】

好ましくは、バッチ反応において、液相に添加されるカルボン酸エステルに対する塩基性金属塩のモル比は約5：1～0.2：1であり、より好ましくは、モル比は約2：1～0.4：1であり、最も好ましくは、モル比は約2：1～0.5：1である。

【0070】

好ましくは、カルボン酸エステル、塩基性金属塩および任意選択的な溶媒から構成される液相は、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源を添加する前に、反応が実施されることになる温度付近まで加熱される。好ましくは、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源は、液相と混合する前に、反応が実施されることになる温度付近まで加熱される。カルボン酸エステル、塩基性金属塩および任意選択的な溶媒から構成される液相を、反応が実

50

施されることになる温度のプラスマイナス 30 の範囲内の温度に加熱することができる
ことが当業者に理解されるであろう。

【 0 0 7 1 】

典型的には、連続式プロセスを行う間、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源は、カルボン酸エステルと溶解した塩基性金属塩と一緒に含む液相が入った反応器に、液相中の上記ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源と比較してカルボン酸エステルがモル過剰に維持される速度で添加される。連続式反応において、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源は、カルボン酸エステルおよび溶解した塩基性金属塩を含む液相に、さらなるカルボン酸エステル反応物および／または塩基性金属塩と一緒に供給することができる。

【 0 0 7 2 】

誤解を避けるために述べるが、連続式反応について言及する場合に使用される用語「モル過剰」は、バッチ反応に関し上に述べた意味と同義である。

好ましくは、連続式反応において、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源は、1 . 1 : 1 ~ 1 : 1 のモル比でカルボン酸エステルと一緒に反応器に供給され得る。

【 0 0 7 3 】

好ましくは、連続式反応において、液相中における塩基性金属塩対カルボン酸エステルのモル比は、5 : 1 ~ 0 . 2 : 1 、より好ましくは約 2 : 1 ~ 0 . 4 : 1 、最も好ましくは約 2 : 1 ~ 0 . 5 : 1 に維持され得る。

【 0 0 7 4 】

有利には、バッチまたは連続式反応のいずれにおいても、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源を上に述べたような方法で反応器に添加すると、驚くべきことに、転化率の向上をもたらす。有利には、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源を上に述べたような方法で反応器に添加すると、驚くべきことに、ホルムアルデヒドの蓄積が制限され、したがって、望ましくない副生成物を生成する望ましくない副反応が低減される。

【 0 0 7 5 】

有利には、理論に束縛されるものではないが、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源を、カルボン酸エステルと溶解した塩基性金属メチル炭酸塩共反応物および任意選択的な溶媒と一緒に含む液相に添加すると、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物が触媒となってホルムアルデヒドが分解する任意のリスクを伴うことなく、ホルムアルデヒドを反応温度まで加熱することが可能になる。

【 0 0 7 6 】

バッチ反応において、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の存在下における反応物の接触時間は、温度、圧力および塩基性金属塩の濃度に依存するが、典型的には、2 分間 ~ 12 時間、より好ましくは 5 分間 ~ 8 時間、最も好ましくは 10 分間 ~ 4 時間である。

【 0 0 7 7 】

連続式反応において反応器内の平均滞留時間は、上に説明したバッチ反応の接触時間に対応させることができる。

本発明のプロセスに使用される塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の量は必ずしも重要ではなく、採用するプロセスの実施可能性に応じて決定されるであろう。しかしながら、一般に、塩基の量は、最大の選択性および収率で実施されるように選択されるであろう。それでも尚、当業者は、最小量の塩基でも、許容される反応速度を可能にするのに十分なカルボン酸エステルの脱プロトン化をもたらすのに十分であるべきであると理解するであろう。

【 0 0 7 8 】

本発明のプロセスに使用されるかまたは供給される試薬の相対量は幅広い範囲で変化させることができるが、一般に、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源のカルボン酸エステルに対するモル比は、1 : 20 ~ 2 : 1 、より好ましくは 1 : 10 ~ 1 . 5 : 1 、最も好ましくは 1 : 5 ~ 1 . 2 : 1 の範囲内である。最も好ましい比は、ホルムアルデヒドの形態と、塩基がホルムアルデヒド系の化学種からホルムアルデヒドを遊離させる能力とに依存するであろう。そのため、R₃1O - (CH₂-O-)_iR₃2 における R₃1 および R₃2 の一方または両方が H である反応性が非常に高いホルムアルデヒド系物質には比

10

20

30

40

50

較的低い比率が必要であり、その場合は、典型的には、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源のカルボン酸エステルに対するモル比は1：9～1：1の範囲にある。反応性が低いホルムアルデヒド系物質、例えば、R 3 1 および R 3 2 がどちらも H ではない、例えば、C H 3 O - C H 2 - O C H 3 、またはトリオキサンの場合、その比率をより高くすることが最も好ましく、典型的には、1：9～20：1である。

【0079】

本発明の任意の態様によるプロセスは、任意選択的に、1種以上のアルコールをさらに含み得る。好ましくは、本発明の塩基性反応において使用される任意選択的なアルコールはメタノールである。メタノールの量は重要ではない。一般に、メタノールの使用量は(メタノールが反応溶媒としても選択される場合を除いて)、一部のホルムアルデヒド供給源中にメタノールが存在することが可能になるように、実施可能な限り低い量に抑えられるが、所望により、別の溶媒またはさらなる溶媒を使用することもできる。

10

【0080】

反応中に存在する場合、アルコールのカルボン酸エステルに対するモル比は、典型的には、20：1～1：20の範囲、好ましくは3：1～1：10の範囲、最も好ましくは2：1～1：5の範囲にある。

【0081】

反応中に存在する場合、メタノールのカルボン酸エステルに対するモル比は、典型的には、20：1～1：20の範囲、好ましくは3：1～1：10の範囲、最も好ましくは2：1～1：5の範囲にある。

20

乾燥剤

上に述べたように、ホルムアルデヒド供給源に起因して、水も反応混合物中に存在する場合がある。ホルムアルデヒドの供給源に応じて、反応を行う前にそこから水の一部または全部を除去することが必要な場合がある。上に述べたように、ホルムアルデヒド供給源中よりも水の量を少なく維持することは、反応効率および/または後段の生成物の精製に有利であり得る。

【0082】

したがって、本発明のプロセスは、任意選択的に、1種以上の乾燥剤をさらに含み得る。好適な乾燥剤としては、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム、モレキュラーシーブ(各種細孔径)、酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カリウム、オキサゾリジン、一般式R C (O R')₃のオルトエステル、酸化アルミニウム、シリカゲル、活性炭素、モンモリロナイトおよびこれらの混合物が挙げられる。

30

【0083】

あるいは、またはさらに、本発明のプロセスは、任意選択的に、脱水工程を含み得る。好ましくは、第2塩基性金属塩を、二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに/または炭酸ジメチルと接触させる工程の前、または第2塩基性金属塩を、二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに/または炭酸ジメチルと接触させる工程の後、より好ましくは第2塩基性金属塩を、二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに/または炭酸ジメチルと接触させる工程の前に、任意選択的な脱水工程は、実施され得る。

40

【0084】

脱水工程は、使用する場合、任意の好適な方法によって実施され得る。一実施形態では、脱水工程は、使用する場合、液相をメタノール中に溶解させ、続いて得られた溶液をモレキュラーシーブに通すことにより実施され得る。代替的実施形態では、脱水工程は、使用する場合、フラッシュ蒸留により実施され得る。

【0085】

連続式プロセスでは、脱水工程は、使用する場合、任意選択的に二酸化炭素(CO₂)捕捉工程を含み得る。有利には、二酸化炭素(CO₂)捕捉工程の使用は、捕捉した二酸化炭素(CO₂)は、本発明のプロセス中にリサイクルされ得ることを意味する。例えば、フラッシュ蒸留を使用する場合、二酸化炭素(CO₂)捕捉工程は、フラッシュ蒸留を実

50

施した後に、含まれ得る。

定義

本明細書において使用される場合、用語「アルキル」は、特に断りのない限り、C₁～C₁₂アルキルを意味し、メチル基、エチル基、エテニル基、プロピル基、プロペニル基、ブチル基、ブテニル基、ペンチル基、ペンテニル基、ヘキシル基、ヘキセニル基およびヘプチル基が含まれ、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基およびヘキシル基が含まれる。特に断りのない限り、炭素原子数が十分である場合、アルキル基は、直鎖または分枝鎖であってもよく、環式、非環式または一部環式／一部非環式であってもよく、非置換であってもよく、または、ハロ、シアノ、ニトロ、-OR₁₉、-OC(O)R₂₀、-C(O)R₂₁、-C(O)OR₂₂、-NR₂₃R₂₄、-C(O)NR₂₅R₂₆、-SR₂₉、-C(O)SR₃₀、-C(S)NR₂₇R₂₈、非置換もしくは置換アリール、もしくは非置換もしくは置換Het[式中、R₁₉～R₃₀]は、この場合および本明細書全体において、各々独立して、水素、ハロ、非置換もしくは置換アリールもしくは非置換もしくは置換アルキルを表すか、または、R₂₁に関しては、ハロ、ニトロ、シアノおよびアミノを表す]から選択される1種以上の置換基で置換されているか、もしくはこれらを末端に有していてもよく、および/または1個以上の(好ましくは4個未満の)酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子、もしくはシラノ基もしくはジアルキルケイ素基もしくはこれらの混合物が挿入されていてもよい。好ましくは、アルキル基は非置換であり、好ましくは直鎖であり、好ましくは飽和である。

【0086】

用語「アルケニル」は、その中の少なくとも1個の炭素炭素結合が不飽和であることが異なる上述の「アルキル」であり、したがって、この語はC₂～C₁₂アルケニル基に関する語であると理解すべきである。

【0087】

用語「アルク(alk)」またはそれに類する用語は、それに反する情報がなければ、上述の「アルキル」の定義に従い解釈される。

本明細書において使用される「アリール」という語には、フェニル、シクロペンタジエニルおよびインデニルアニオンならびにナフチルなどの、5～10員環、好ましくは5～8員環の炭素環式芳香族基または擬似芳香族基が含まれ、これらの基は、非置換であってもよく、または非置換もしくは置換アリール、アルキル(この基は、それ自身が本明細書に定義したように非置換であっても置換されても末端基を有していてもよい)、Het(この基は、それ自身が本明細書に定義したように非置換であっても置換されても末端基を有していてもよい)、ハロ、シアノ、ニトロ、OR₁₉、OC(O)R₂₀、C(O)R₂₁、C(O)OR₂₂、NR₂₃R₂₄、C(O)NR₂₅R₂₆、SR₂₉、C(O)SR₃₀もしくはC(S)NR₂₇R₂₈[式中、R₁₉～R₃₀]は、各々独立して、水素、非置換もしくは置換アリール、もしくはアルキル(このアルキル基は、それ自身が本明細書に定義したように非置換であっても置換されても末端基を有していてもよい)を表すか、または、R₂₁に関しては、ハロ、ニトロ、シアノまたはアミノを表す]から選択される1種以上の置換基で置換されてもよい。

【0088】

本明細書において使用される場合、用語「ハロ」は、クロロ基、ブロモ基、ヨード基またはフルオロ基、好ましくは、クロロ基またはフルオロ基を意味する。

本明細書において使用される場合、用語「Het」には、4～12員環系、好ましくは4～10員環系が含まれ、この環は、窒素、酸素、硫黄およびこれらの混合物から選択される1個以上のヘテロ原子を含み、この環はまた、二重結合を含まないかまたは1個以上の二重結合を含むか、または非芳香族性、部分芳香族性または全芳香族性の性質を有していてもよい。この環系は、単環、二環または縮合環であってもよい。本明細書において規定する各「Het」基は、非置換であってもよく、またはハロ、シアノ、ニトロ、オキソ、アルキル(このアルキル基は、それ自身が本明細書に定義したように非置換であっても置換されても末端基を有していてもよい)、-OR₁₉、-OC(O)R₂₀、-C(

10

20

30

40

50

O) R 2 1、 - C(O)OR 2 2、 - N(R 2 3)R 2 4、 - C(O)N(R 2 5)R 2 6、 - SR 2 9、 - C(O)SR 3 0 もしくは - C(S)N(R 2 7)R 2 8 [式中、 R 1 9 ~ R 3 0 は、各々独立して、水素、非置換もしくは置換アリール、もしくはアルキル(このアルキル基は、それ自身が本明細書に定義したように非置換であっても置換されていても末端基を有していてもよい)を表すか、またはR 2 1 に関しては、ハロ、ニトロ、アミノまたはシアノを表す]から選択される1種以上の置換基で置換されていてもよい。したがって、用語「Het」には、任意選択的に置換された、アゼチジニル、ピロリジニル、イミダゾリル、インドリル、フラニル、オキサゾリル、イソキサゾリル、オキサジアゾリル、チアゾリル、チアジアゾリル、トリアゾリル、オキサトリアゾリル、チアトリアゾリル、ピリダジニル、モルホリニル、ピリミジニル、ピラジニル、キノリニル、イソキノリニル、ピペリジニル、ピラゾリル、およびピペラジニルなどの基が含まれる。Hetの置換が起こるのは、Het環の炭素原子上であってもよいし、適切であれば、ヘテロ原子のうちの1個以上の上であってもよい。

【0089】

「Het」基はまた、Nオキシドの形態であってもよい。

本明細書において使用される場合、用語「塩基」または「塩基性」は、特に断りのない限り、水素(プロトン)と、または他の化学種の空軌道と共有結合を形成することができる少なくとも1対の利用可能な電子対を有する化学種または分子種を意味する。塩基はブレンステッド塩基であってもルイス塩基であってもよい。誤解を避けるために述べると、ブレンステッド塩基とは、酸または対応する分子種もしくは化学種から水素(プロトン)を受け取ることができる化学種または分子種(すなわち水素受容体)である。誤解を避けるために述べると、ルイス塩基とは、電子対を供与することができ、したがって、ルイス酸に配位し、それによってルイス付加体(Lewis adduct)を生成することができる化学種または分子種である。

【0090】

本明細書において使用される場合、用語「均一」は、特に断りのない限り、反応物、塩基性金属塩、存在する場合は溶媒などの成分が全て同じ相にあるプロセスを意味する。

本明細書において使用される場合、用語「不均一」は、特に断りのない限り、反応物、塩基性金属塩、存在する場合は溶媒などの成分のうちの1種以上が残りの成分とは異なる相にあるプロセスを意味する。

【0091】

本明細書において使用される場合、用語「バッチプロセス」は、特に断りのない限り、反応条件下に生成物が得られるように、特定の量の反応物を反応させるプロセスを意味する。この反応は、一般に、反応物が使い果たされるまで継続される。

【0092】

本明細書において使用される場合、用語「連続式プロセス」は、特に断りのない限り、反応開始後のプロセスの最中に、反応物が反応器に供給され、生成物が反応器から抜き出されるプロセスを意味する。この反応は一般に、反応器の運転を停止するまで継続される。

【0093】

本明細書において使用される場合、用語「共反応物」は、特に断りのない限り、反応中に他の反応物と共に消費される成分を意味する。

本発明のさらなる態様によると、塩基性金属メチル炭酸塩共反応物の存在下で、ホルムアルデヒドまたはその好適な供給源をカルボン酸エステルと反応させることによる、エチレン性不飽和カルボン酸エステル、好ましくは、エチレン性不飽和カルボン酸エステルの生成中に生成される第2塩基性金属塩から塩基性金属メチル炭酸塩共反応物を再生するための、a)二酸化炭素(CO₂)、および任意選択的にメタノール、ならびに/またはb)炭酸ジメチルの使用が提供される。

【0094】

ここで本発明の実施形態を以下に示す非限定的な実施例および図を参照しながら説明するが、これらは例示のみを目的とするものである。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】温度に対するプロピオン酸セシウムの転化率のプロットを示す。

【図2】二酸化炭素の圧力に対するプロピオン酸セシウムの転化率のプロットを示す。

【図3】温度に対するメタクリル酸セシウムの転化率のプロットを示す。

【図4】温度に対するセシウム塩の転化率のプロットを示す。

【図5】二酸化炭素の圧力に対するメタクリル酸セシウムの転化率のプロットを示す。

【図6】二酸化炭素の圧力に対するセシウム塩の転化率のプロットを示す。

【発明を実施するための形態】

【0096】

10

実施例

実施例1

メチル炭酸セシウム（約57%のプロピオン酸セシウム、22%のメタクリル酸セシウムおよび21%のメチル炭酸セシウムを含む）の存在下での、ホルムアルデヒドとプロピオン酸メチルとの反応からの不揮発性塩の出口混合物をオートクレーブに充填した。オートクレーブに、40バールの圧力までゆっくりと二酸化炭素を圧入し、次いで密閉した。混合物を180℃の反応温度まで2時間加熱し、次いで室温まで冷却した。残圧をゆっくりと解放した。出口混合物を、d₄-メタノール中で¹Hおよび¹³C{¹H}NMR分光法を用いて分析した。

【0097】

20

結果を表1に示す。

【0098】

【表1】

表1

実験番号	項目	メチル炭酸 セシウム /%	プロピオン酸 セシウム /%	メタクリル酸 セシウム /%
1	不揮発性塩	21	57	22
2	実験1の終了	64	17	20
3	実験2の終了	81	5	14
4	実験3の終了	87	1	12
5	実験4の終了	93	微量	7

30

【0099】

結果は、5回の再生実験の後、実質的に全てのプロピオン酸セシウムがメチル炭酸セシウムに転化されることを示している。

実施例2

40

プロピオン酸セシウムを9mLのメタノールに溶解させ、5mmol溶液を生成し、反応器に添加した。次いで、反応器に、CO₂を、15バールの圧力まで充填し、密閉した。反応混合物を1時間の時間をかけて160℃の温度まで加熱した（2℃/分の温度勾配）。反応混合物がこの温度に達すると、反応を放置して2時間にわたり進めた。メチル炭酸セシウムへの転化率を測定した。

実施例3～9

変更可能な塩基性金属塩、CO₂圧および温度を表2に従って使用したという点を除いて、実施例2を繰り返した。

【0100】

50

【表2】

表2

実施例番号	反応開始時の塩基性金属塩	CO ₂ 圧力/バール	温度/℃	反応時間/時間	金属メチル炭酸塩への転化率/%
2	CsP	15	160	2	36
3	CsP	40	160	2	43
4	CsP	40	180	2	71
5	CsP*	40	200	2	88
6	RbP	40	200	2	81
7	KP	40	200	2	88
8	CsMA	40	200	2	63
9	CsP*	40	160	2	29

*2mLのDMAcを用いた反応実験

10

【0101】

全ての実施例が、塩基性金属塩の再生、すなわち金属プロピオン酸塩またはメタクリル酸塩からの金属メチル炭酸塩の形成が可能であることを示す。

プロピオン酸セシウムを用いた再生実験

20

さらなる再生反応を、メタノール中のプロピオン酸セシウムの試料で実施した。

反応転化率に対するそれらの効果について調べた反応変数は：

1. 反応温度および

2. CO₂圧であった。

【0102】

各組のデータについて、報告されている転化率は反応出口溶液のNMR分析に基づいている。

実施例10

CsPからCsMCへの転化率に対する反応温度の影響の試験（実験1～6）

CsPからCsMCへの転化率の反応温度依存性を調べた。全ての反応は、1:50のモル比のCsP:MeOHおよび2時間の反応時間で、25バールのCO₂圧で実施された。各実験ごとに温度を変えて、120、140、160、180、200および220の各々で反応を行った（それぞれ実験1～6）。結果を、図1に示す。

30

【0103】

図1に示すように、120では転化は起こらないが、反応温度が上昇するにつれて転化は着実に増加し、180で72%の転化率でピークに達する。温度が180を超えると転化率が低下する。

実施例11

CsPからCsMCへの転化率に対するCO₂圧の影響の試験（実験7～13）

次に考慮される変数は、反応開始時にオートクレーブに充填されたCO₂圧であった。全ての反応は、1:50のモル比のCsP:MeOH、160の反応温度、および2時間の反応時間で実施された。各実験ごとに圧力を変えて、10、15、20、25、30、35および39バールの各々で反応を行った（それぞれ実験7～13）。CO₂を添加した後、ガスはメタノール溶媒に溶解するため、圧力は常に低下した。反応混合物の温度が上昇するにつれて、反応器圧力は予想通りに上昇した。二酸化炭素の圧力について報告された値は全て、内容物が室温にある場合の実験の開始時にオートクレーブに充填された圧力に関するものである。結果を、図2に示す。

40

【0104】

図2に示すように、CO₂充填圧力が上昇する場合に、プロピオン酸セシウムからメチル炭酸セシウムへのより多くの転化が達成された。

50

転化においては、一般的な上昇傾向がある。CsP実験において圧力を10から40バールに上昇させると、転化率が10%上昇した。

メタクリル酸セシウムを用いた再生実験

プロピオン酸セシウムの反応転化率に対するそれらの影響について試験された反応変数はまた、メタクリル酸セシウムの転化率について試験された。

【0105】

各組のデータについて、報告されている転化率は反応出口溶液のNMR分析に基づいてい

実施例12

メタノール中のメタクリル酸セシウムの溶液の反応に対する温度の影響の試験（実験14
～19）

CsMAからCsMCへの転化率の反応温度依存性は、最初に調べる変数であった。全ての反応は、1:50のモル比のCsMA:MeOHおよび2時間の反応時間で、25バールのCO₂圧で実施された。各実験ごとに温度を変えて、120、140、160、180、200および220の各々で反応を行った（それぞれ実験14～19）。結果を、図3に示す。

【0106】

図3に示すように、120では転化は起こらないが、反応温度が上昇するにつれて転化は着実に増加し、200で60%の転化率でピークに達する。温度が200を超えると転化率が低下する。

【0107】

2つのセシウム塩（メタクリル酸塩およびプロピオン酸塩）の転化度に対する温度の影響を図4で比較する。

実施例13

メタノール中のメタクリル酸セシウムの溶液の反応に対するCO₂圧の影響の試験（実験20～22）

次に考慮される変数は、反応開始時にオートクレーブに充填されたCO₂圧であった。全ての反応は、1:50のモル比のCsMA:MeOH、160の反応温度、および2時間の反応時間で実施された。各実験ごとに圧力を変えて、10、15、20、25、30、35および39バールの各々で反応を行った（それぞれ実験20～22）。二酸化炭素の圧力について報告された値は全て、内容物が室温にある場合の実験の開始時にオートクレーブに充填された圧力に関するものである。結果を、図5に示す。

【0108】

図5に示すように、実験の開始時に添加された3つのCO₂圧（25バール、35バールおよび39バール）については、メタクリル酸セシウムの転化度の変化はほとんど観察されなかった。

【0109】

セシウム塩、プロピオン酸セシウムおよびメタクリル酸セシウムの転化率に対する二酸化炭素圧力の影響の比較を図6に示す。

実施例14

複数のセシウム塩で実施した再生実験（実験23～24）

反応触媒としてCsMCを用いたMePとホルムアルデヒドの縮合反応からの実際の出口混合物は、CsMCに転化し戻す必要のあるCs塩の混合物を含有するであろう。

【0110】

プロピオン酸セシウムとメタクリル酸セシウムとの混合物を用いて実験を実施し、それらが利用可能なメタノールおよび二酸化炭素についての再生反応において競合するかどうかを決定した。CsPおよびCsMAからCsMCへの転化率%は、CsPとCsMAの1:1モル混合物を含有するメタノール溶液を用いて実施した。実験は、25バールのCO₂を用いて、2時間の反応時間にわたって行われた。実験は160および180で実施した。これらの実験からの結果を表3に示す。

10

20

30

40

50

【0111】

【表3】

表3

実験番号	温度/°C	実験 23 および 24 からの混合物		単一成分系実験	
		CsMA の 転化率%	CsP の 転化率%	CsMA の 転化率%	CsP の 転化率%
23	160	20 %	48 %	17 %	51 %
24	180	37 %	75 %	42 %	71 %

10

【0112】

表3の結果は、実験誤差の範囲内で、プロピオン酸セシウム塩およびメタクリル酸セシウム塩の転化レベルが混合塩実験であり、単一塩実験で観察されたものと同様であることを示している。

実施例 15

炭酸ジメチルを使用した再生実験

1 L のハステロイ製オートクレーブに、プロピオン酸メチル (62.04 g, 0.70 モル)、メトキシ炭酸セシウム (56.57 g, 0.27 モル)、N、N-ジメチルアセトアミド (127.10 g, 1.46 モル) および炭酸ジメチル (68.47 g, 0.76 モル) を添加した。次いでオートクレーブを密閉し、圧力試験をした後、160 まで加熱した。この温度で、メチルアルコールム (55 重量% ホルムアルデヒド、36.90 mL, 0.68 モル) を 1.23 mL / 分の速度で 30 分間にわたって添加した。次いでオートクレーブをさらに 90 分間加熱した後、室温まで冷却した。

20

【0113】

次いでオートクレーブの内容物を真空蒸留してジメチルアセトアミドより低い沸点を有する全ての揮発性化合物を除去した。これにより、反応残留物としてジメチルアセトアミドおよびセシウム塩が残る。揮発性化合物を秤量し、Agilent GC を使用して分析した。これにより、揮発性化合物中のメタクリル酸メチルのモル数を測定することができた。

30

【0114】

真空蒸留からの残留物を、プロピオン酸メチル (62.04 g, 0.70 モル) と炭酸ジメチル (68.47 g, 0.76 モル) との混合物中に懸濁させ、この混合物をオートクレーブ用の供給材料とした。次いでこの混合物を用いて最初の実験と同じ方法でオートクレーブ実験を行った。

【0115】

このようにして全体で 7 回の実験を行い (実験 1 ~ 7)、各サイクルで生成した MMA のモル数と累積モル数を表4に示す。

【0116】

40

50

【表4】

表4

サイクル数	生成した MMA のモル
1	0.08
2	0.12
3	0.06
4	0.13
5	0.13
6	0.14
7	0.13
生成された MMA の 累積モル	0.79

10

【0117】

表4から観察できることは、0.27モルのセシウム触媒、メトキシ炭酸セシウムで開始して、これらのリサイクル実験で0.79モルのMMAが生成されたことである。これは、触媒が7回のリサイクル実験にわたって3回完全にリサイクルされたこと、およびサイクル数が増加しても各サイクルで生成されるMMAの量に明らかな減少がないことを示している。

20

結論

プロピオン酸セシウムおよびメタクリル酸セシウムを含有する单一成分系および多成分系の両方を使用して、多数のメチル炭酸セシウム再生実験が行われた。多数の結論を、実験結果から引き出すことができる。

【0118】

プロピオン酸セシウムおよびメタクリル酸セシウムを用いた実験の両方において、反応温度を上昇させると、転化レベルが低下するプラトー温度まで転化レベルが上昇する。

プロピオン酸セシウムおよびメタクリル酸セシウムを用いた実験の両方において、実験の開始時に添加される二酸化炭素の圧力を上昇させると、転化率の上昇がもたらされる。

30

【0119】

それらが混合系の一部として再生された場合、プロピオン酸セシウムおよびメタクリル酸セシウムは、反応溶液中に存在する二酸化炭素とメタノールに対する競合の兆候を見せない。

【0120】

本明細書と同時にまたは先に提出され、本明細書と共に公衆の閲覧に付された、本出願に関連するあらゆる論文および文書に注目されたい。このような論文および文書の内容を全て参照により本明細書の一部を構成するものとしてここに援用する。

【0121】

本明細書（添付の特許請求の範囲、要約および図面を含む）に開示したあらゆる特徴、および/またはこのように開示された任意の方法もしくはプロセスのあらゆるステップは、このような特徴および/またはステップの少なくとも一部が互いに排他的な組合せでない限り、任意の組合せで組み合わせることができる。

40

【0122】

本明細書（添付の特許請求の範囲、要約、および図面を含む）に開示した各特徴は、別段の定めが明記されていない限り、同一、均等、または類似の目的を果たす代替的な特徴に置き換えることができる。したがって、別段の定めが明記されていない限り、ここに開示された各特徴は、包括的な一連の均等または類似の特徴の一例に過ぎない。

【0123】

本発明は上述の実施形態の詳細に制限されない。本発明は、本明細書（添付の特許請求の

50

範囲、要約、および図面を含む)に開示された特徴の任意の新規な1つもしくは任意の新規な組合せ、またはこのように開示された任意の方法もしくはプロセスの工程の任意の新規な1つもしくは任意の新規な組合せに拡張される。

【図面】

【図1】

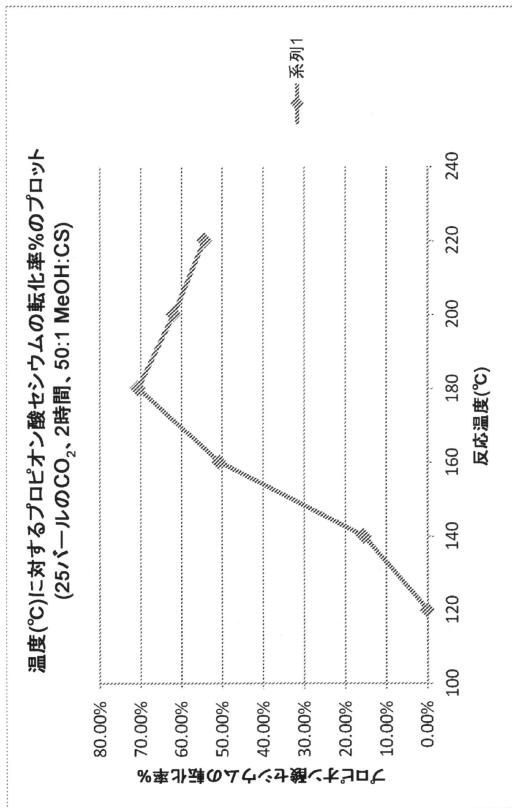


図1

【図2】

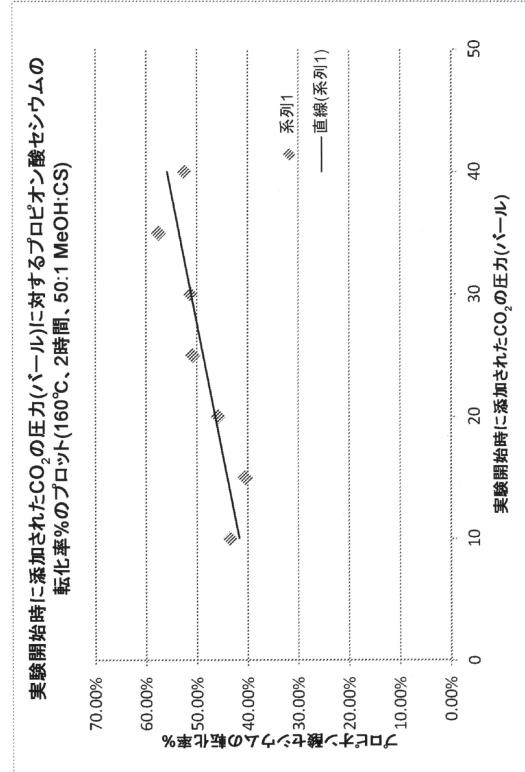


図2

【図3】

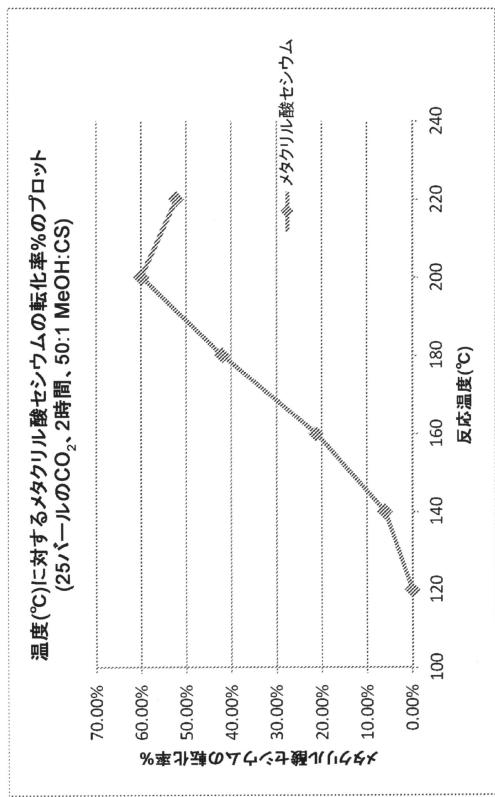


図3

【図4】

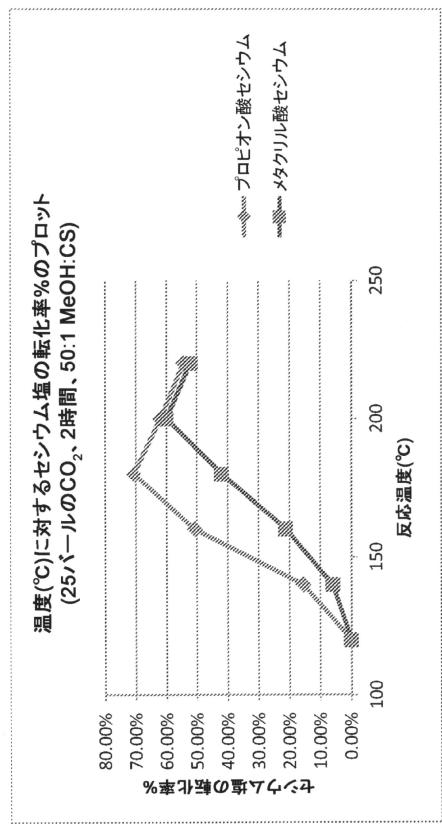


図4

【図5】

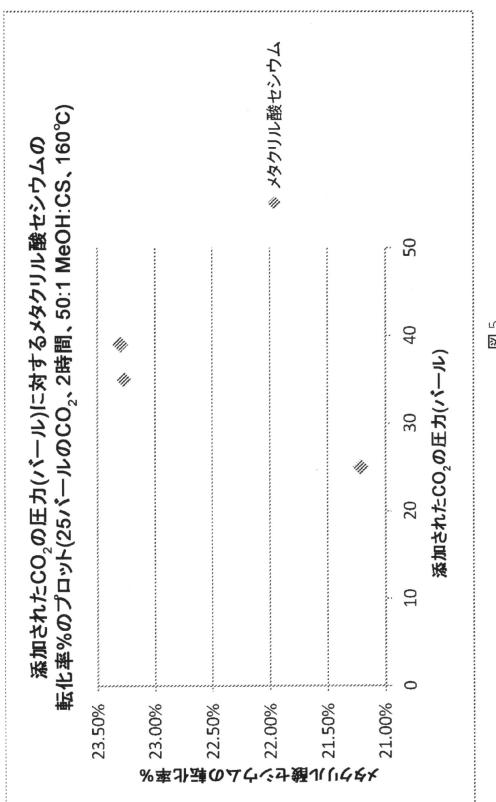


図5

【図6】

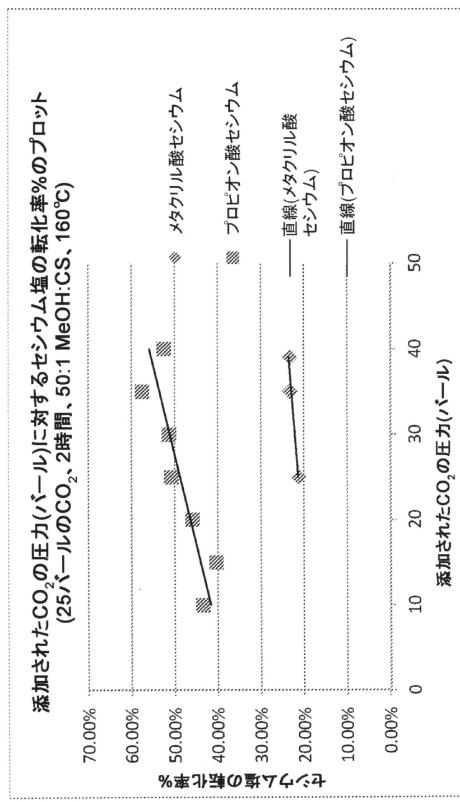


図6

フロントページの続き

イギリス国 T S 1 0 4 R F レッドカー ウィルトン ウィルトン センター

(72)発明者 イゴー、ジョナサン エインズリー

イギリス国 L 6 9 7 Z D リバプール クラウン ストリート ユニバーシティ オブ リバプール
デパートメント オブ ケミストリー

(72)発明者 ボーモント、マイケル

イギリス国 L 6 9 7 Z D リバプール クラウン ストリート ユニバーシティ オブ リバプール
デパートメント オブ ケミストリー

審査官 阿久津 江梨子

(56)参考文献 特表 2 0 0 5 - 5 2 6 8 5 5 (J P , A)

特表 2 0 0 2 - 5 1 1 3 3 6 (J P , A)

中国特許出願公開第 1 2 9 9 2 9 8 (C N , A)

特表 2 0 0 2 - 5 4 0 2 0 1 (J P , A)

米国特許第 4 9 9 0 6 6 2 (U S , A)

Michael Beaumont , Towards a low temperature, liquid phase methyl methacrylate process through mechanism-guided process design , The University of Liverpool Repository , 2016 年09月01日 , pp. 1-160 , [検索日2022.02.24] , インターネット , URL:<https://liverpool.ac.uk/2037982/>

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B名)

C 0 7 C 6 7 / 3 4 3

C 0 7 C 6 9 / 5 4

B 0 1 J 2 7 / 2 3 2

B 0 1 J 2 7 / 2 8

C 0 7 B 6 1 / 0 0