

(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
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/157456 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 253/30 (2006.01) *C07C 255/23* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061649
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 7 日(07.05.2012)
- (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 2011-111932 2011 年 5 月 19 日(19.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 稔 (TANAKA Minoru) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 8 番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP). 安藤 裕史 (ANDO Yushi) [JP/JP]; 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 8 番地 東亜合成株式会社内 Aichi (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, 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, JP, 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, 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), ユーラシア (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: METHOD FOR MANUFACTURING 2-CYANOACRYLIC ACID

(54) 発明の名称: 2-シアノアクリル酸の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing 2-cyanoacrylic acid that makes it possible to obtain 2-cyanoacrylic acid at a high yield. The method for manufacturing 2-cyanoacrylic acid is characterized in comprising a gasification step for gasifying a 2-cyanoacrylate ester in a raw material tank, a pyrolysis step for introducing the 2-cyanoacrylate ester gas into a pyrolysis reactor and performing pyrolysis, and a recovery step for recovering the 2-cyanoacrylic acid generated in the pyrolysis step, the steps being in the stated order. The gas introduction rate in the pyrolysis step is 0.1 g/minute or more and 80 g/minute or less per square meter area of the inner surface of the pyrolysis reactor, and the pyrolysis temperature of the pyrolysis step is 550 to 850°C.

(57) 要約: 2-シアノアクリル酸を高い収率で得ることができる2-シアノアクリル酸の製造方法を提供すること。原料槽で2-シアノアクリル酸エステルをガス化するガス化工程と、前記2-シアノアクリル酸エステルのガスを熱分解反応器に導入し熱分解する熱分解工程と、前記熱分解工程で生成した2-シアノアクリル酸を回収する回収工程とをこの順で含み、前記熱分解工程におけるガスの導入速度が、熱分解反応器内面の表面積1m²当たり0.1g/分以上80g/分以下であり、かつ、前記熱分解工程の熱分解温度が550～850℃であることを特徴とする2-シアノアクリル酸の製造方法。

WO 2012/157456 A1

明 細 書

発明の名称： ２－シアノアクリル酸の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、２－シアノアクリル酸の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ２－シアノアクリル酸エステルを主成分とするシアノアクリレート系接着剤は、２－シアノアクリル酸エステルが微量の水分又は塩基性物質の存在により、容易にアニオン重合して急速に硬化するという性質を有するため、瞬間接着剤として広く各種産業界、医療分野、レジャー分野、更には一般家庭においても使用されている。しかしながら、従来のシアノアクリレート系接着剤は、常温における引張り接着強さには優れているが、剥離接着強さや衝撃接着強さは必ずしも十分ではなく、また耐熱性、耐水性についてもより高度な性能が求められており、それらについての更なる改良が望まれている。これは、従来のシアノアクリレート系接着剤は、２－シアノアクリル酸エステルのアニオン重合により得られる重合体を接着に利用するものであり、該アニオン重合により得られる重合体は架橋構造の無い線状高分子であるため、それに起因して前記の特性がもたらされていると推定されている。

[0003] これらの欠点を解決する方法として、酸性物質や各種ポリアクリル酸エステル、ゴム、ポリマー変性物等を配合することが報告されているが、それらは２－シアノアクリル酸エステルと共重合するものではないため、本質的な物性改良をもたらすことは困難である。

そのため、２－シアノアクリル酸エステルと共重合可能な多官能２－シアノアクリル酸エステルを配合し、２－シアノアクリル酸エステルと共重合させることにより、２－シアノアクリル酸エステル重合体に架橋構造を付与して改質するという方法が報告されている。また、２－シアノアクリル酸高級アルキルエステルを用いて柔軟性を付与する方法も報告されている。しかしながら、それらの多官能２－シアノアクリル酸エステル又は２－シアノアク

リル酸高級アルキルエステルは、現在の2-シアノアクリル酸エステルの工業的製造方法、すなわちシアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドとの縮合反応、及びその縮合物を解重合するという方法からでは製造が困難なものである。そこで、アントラセンやシクロペンタジエンと2-シアノアクリル酸エステルとのディールズアルダー反応を利用した方法が、多官能2-シアノアクリル酸エステルの製造に利用されたこともあるが、製造工程における反応性は低く、生成物の分離も容易ではないため工業的方法としては不適當な方法である。

[0004] 一方、これらの2-シアノアクリル酸エステル又は2-シアノアクリル酸高級アルキルエステルの製造に、2-シアノアクリル酸が利用できれば、通常のアクリル酸エステルの製造と同様に、2-シアノアクリル酸とアルコールとのエステル化反応、あるいは2-シアノアクリル酸から2-シアノアクリル酸クロライドを製造し、これとアルコールとを反応させることによって種々の2-シアノアクリル酸エステルを容易に得ることができる。

[0005] 2-シアノアクリル酸の製造方法として、特許文献1には、2-シアノアクリル酸エステルのモノマーを熱分解する方法が開示されている。また、特許文献2には、2-シアノアクリル酸エステルのポリマー又はオリゴマーを、200℃以上の温度で熱分解する方法が開示されている。これらの熱分解方法以外の方法として、特許文献3には、2-シアノアクリル酸エステルを有機酸とエステル交換反応させる方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：ドイツ特許公開第3415181号公報

特許文献2：国際公開WO1995/23131号公報

特許文献3：特開平8-325219号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献 1 に開示される 2-シアノアクリル酸の製造方法は、生成する 2-シアノアクリル酸の収率が低いという問題がある。また、特許文献 2 に開示される方法は、2-シアノアクリル酸エステルのポリマーを溶融等して、液体で熱分解反応器に滴下するため、生産性が低いという問題がある。更に、特許文献 1 及び 2 に記載の方法では、2-シアノアクリル酸エステルが高い反応性を有するため、熱分解反応器内で固化して反応器を閉塞させたり、灰化した残渣が熱分解反応器内に残るため、伝熱が悪くなり、熱分解効率が低下したりするという問題がある。また、これらを防止したり、過剰分解を抑えるために、多量のキャリアーガスとして二酸化硫黄等を使用しなければならないことから、危険を伴う。加えて、熱分解反応器として高価な石英管を使用しているため、工業化に適さないという問題がある。

一方、特許文献 3 には、熱分解反応以外の製造方法が記載されているが、エステル交換反応の時間が長く、生産性に問題がある。

[0008] 本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、2-シアノアクリル酸を高い収率で得ることができる 2-シアノアクリル酸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

[0009] 本発明者らは、2-シアノアクリル酸エステルを熱分解する工程を含む 2-シアノアクリル酸の製造方法において、原料槽で 2-シアノアクリル酸エステルをガス化して熱分解反応器に導入し、特定のガスの導入速度と特定の温度で熱分解することにより、2-シアノアクリル酸を高い収率で得ることができ、かつ、生産性にも優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0010] すなわち、本発明は次の通りである。

< 1 > 原料槽で 2-シアノアクリル酸エステルをガス化するガス化工程と、前記 2-シアノアクリル酸エステルのガスを熱分解反応器に導入し熱分解する熱分解工程と、前記熱分解工程で生成した 2-シアノアクリル酸を回収する回収工程とをこの順で含み、前記熱分解工程におけるガスの導入速度

が、熱分解反応器内面の表面積 1 m^2 当たり 0.1 g/分 以上 80 g/分 以下であり、かつ、前記熱分解工程の熱分解温度が $550 \sim 850^\circ\text{C}$ であることを特徴とする 2-シアノアクリル酸の製造方法、

＜2＞ 前記回収工程において、2-シアノアクリル酸の受器の温度が、前記原料槽の温度以上である、＜1＞に記載の2-シアノアクリル酸の製造方法、

＜3＞ 前記熱分解反応器が、金属製又はセラミックス製反応管である、＜1＞又は＜2＞に記載の2-シアノアクリル酸の製造方法、

＜4＞ 前記金属製反応管が、ステンレス製反応管である、＜3＞に記載の2-シアノアクリル酸の製造方法、

＜5＞ 前記熱分解工程の熱分解温度が、 $650 \sim 800^\circ\text{C}$ である、＜1＞～＜4＞いずれか1つに記載の2-シアノアクリル酸の製造方法、

＜6＞ 前記ガス化工程における原料槽の温度が $40 \sim 80^\circ\text{C}$ であり、圧力が $10 \sim 1,000 \text{ Pa}$ である、＜1＞～＜5＞いずれか1つに記載の2-シアノアクリル酸の製造方法、

＜7＞ 前記熱分解工程におけるガスの導入速度が、熱分解反応器内面の表面積 1 m^2 当たり $3 \sim 65 \text{ g/分}$ である、＜1＞～＜6＞いずれか1つに記載の2-シアノアクリル酸の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、2-シアノアクリル酸を高い収率で得ることができる2-シアノアクリル酸の製造方法を提供することができた。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に係る2-シアノアクリル酸の製造装置例を模式的に示す。

[図2]従来型の2-シアノアクリル酸の製造装置例を模式的に示す。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明に係る2-シアノアクリル酸の製造方法は、原料槽で2-シアノアクリル酸エステルをガス化するガス化工程と、前記2-シアノアクリル酸エステルのガスを熱分解反応器に導入し熱分解する熱分解工程と、前記熱分解

工程で生成した２シアノアクリル酸を回収する回収工程とを含み、前記熱分解工程におけるガスの導入速度が、熱分解反応器内面の表面積 1 m²当たり 0.1 g／分以上 80 g／分以下であり、かつ、前記熱分解工程の熱分解温度が 550～850℃である。

本発明の製造方法により得られる２シアノアクリル酸は、シアノアクリレート系接着剤の主成分である２シアノアクリル酸エステル、特に多官能２シアノアクリル酸エステル又は２シアノアクリル酸高級アルキルエステルの製造原料として有用である。

[0014] 本発明の２シアノアクリル酸の製造方法は、２シアノアクリル酸エステルをガス化して熱分解反応器に導入するため、熱分解反応器に付着する灰化した残渣が少なく、熱分解効率の低下が抑制される。また、２シアノアクリル酸エステルのガスを直接そのまま熱分解反応器に導入するため、生産性に優れるという効果を奏する。更に、多量のキャリアーガスを使用する必要がない。

上記回収工程において、２シアノアクリル酸の受器の温度が、２シアノアクリル酸エステルのガス化工程における原料槽の温度以上である場合は、より高い収率が得られる。

また、熱分解反応器が、金属製又はセラミックス製反応管である場合は、大型化が可能であり、工業化に適している。

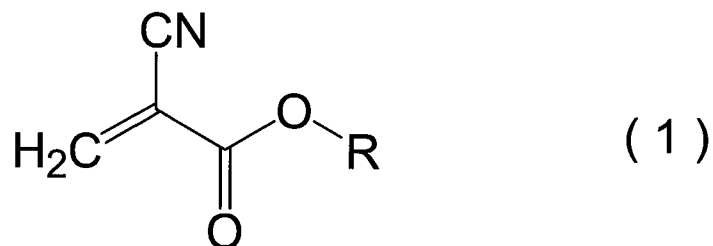
以下に、本発明を詳細に説明する。なお、数値範囲を表す「X～Y」の記載は、特に断りのない限り、「X以上Y以下」を意味する。すなわち、端点であるX及びYを含む数値範囲を意味する。

[0015] １．ガス化工程

ガス化工程は、原料槽で２シアノアクリル酸エステルをガス化する工程である。ガス化工程で用いられる２シアノアクリル酸エステルは、下記式（１）で示される化合物である。式（１）において、Rはハロゲン原子を有していてもよい炭素数が１～20の飽和又は不飽和の、直鎖型鎖状炭化水素基、分岐型鎖状炭化水素基、環状炭化水素基、又は芳香族炭化水素基である

。

[0016] [化1]



[0017] 2-シアノアクリル酸エステル具体例としては、2-シアノアクリル酸のメチル、エチル、クロロエチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、アリル、プロパギル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、アミル、2-メチル-3-ブテニル、3-メチル-3-ブテニル、2-ペンテニル、*n*-ヘキシル、6-クロロヘキシル、シクロヘキシル、フェニル、テトラヒドロフルフリル、2-ヘキセニル、4-メチル-ペンテニル、3-メチル-2-シクロヘキセニル、ノルボルニル、ヘプチル、シクロヘキサンメチル、シクロヘプチル、1-メチル-シクロヘキシル、2-メチル-シクロヘキシル、3-メチル-シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、*n*-オクチル、シクロオクチル、シクロペンタンメチル、2, 3-ジメチルシクロヘキシル、*n*-ノニル、イソノニル、オキシノニル、*n*-デシル、イソデシル、*n*-ドデシル、2-エトキシエチル、2-エトキシ-2-エトキシエチル、ブトキシ-エトキシ-エチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ヘキサフルオロイソプロピル、ラウリル、イソトリデシル、ミリスチル、セチル、ステアリル、オレイル、ベヘニル、ヘキシルデシル、オクチルドデシル、ベンジル、クロロフェニル、2-ペンチルオキシエチル、2-ヘキシルオキシエチル、2-シクロヘキシルオキシエチル、2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル、及び2-フェノキシエチル等が挙げられる。これらの中でも、原料コストの面から2-シアノアクリル酸アルキルエステルが好ましく、2-シアノアクリル酸低級アルキルエステル（炭素数1～6、好ましくは炭素数2～6、より好ましくは炭素数2～4、更に好ましくは炭素数2又は3）であ

ることがより好ましく、2-シアノアクリル酸エチルであることが更に好ましい。

[0018] 上記2-シアノアクリル酸エステルには、原料槽中の重合を防止するために、重合禁止剤を配合することが好ましい。重合禁止剤としては、一般にシアノアクリレート系接着剤に使用されるアニオン重合禁止剤や、ラジカル重合禁止剤を用いることができる。

アニオン重合禁止剤の具体例としては、二酸化硫黄、三フッ化ホウ素のような酸性ガス、メタンスルホン酸、ヒドロキシプロパンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸のようなスルホン酸化合物、三フッ化ホウ素エチルエーテル、三フッ化ホウ素フェノール、三フッ化ホウ素メタノール、三フッ化ホウ素n-ブチルエーテル、酢酸三フッ化ホウ素のような三フッ化ホウ素錯体、ポリリン酸、五酸化ニリン、アルキルリン酸エステルのようなリン酸化合物、ピロメリット酸、アコニット酸、シアノ酢酸、カプリン酸のような有機酸等が挙げられる。これらの中でも、減圧下で良好な安定性を示すことから、スルホン酸化合物、リン酸化合物及び有機酸が好ましい。

また、ラジカル重合禁止剤の具体例としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、ジ-tert-ブチルフェノール、及びtert-ブチルピロカテコール等が挙げられる。

重合禁止剤の添加量は特に限定されないが、2-シアノアクリル酸エステルに対して100～3,000ppmであることが好ましく、200～2,500ppmであることがより好ましく、300～2,000ppmであることが更に好ましい。添加量が上記範囲内であると、2-シアノアクリル酸エステルの重合が十分に抑制され、また、経済的であるので好ましい。

[0019] ガス化工程では、上記2-シアノアクリル酸エステルと、必要に応じて重合禁止剤とを原料槽に入れて、減圧下で加熱し、2-シアノアクリル酸エステルをガス化する。真空度は、10～1,000Paであることが好ましく、50～850Paであることがより好ましく、100～700Paであることが更に好ましい。また、原料槽の温度は、40～80℃であることが好

ましく、45～75℃であることがより好ましく、50～70℃であることが更に好ましい。真空度と、原料槽の温度が上記範囲内であれば、原料の2-シアノアクリル酸エステルの重合が抑制され、また2-シアノアクリル酸エステルのガス化を効率的に行うことができる。また、真空度と、原料槽の温度を変化させることにより、熱分解反応器に導入する2-シアノアクリル酸エステルのガスの速度を調整することができる。

[0020] 2. 熱分解工程

熱分解工程は、上記ガス化工程で得られた2-シアノアクリル酸エステルのガスを熱分解反応器に導入し、熱分解により目的物である2-シアノアクリル酸を得る工程である。熱分解工程に用いられる熱分解反応器は、高温下の反応に耐えられる反応器であれば特に限定されないが、石英製、金属製、又はセラミックス製反応管であることが好ましい。また、熱分解反応器を大型化する場合には、金属製又はセラミックス製反応管であることが好ましく、ステンレス製であることがより好ましい。その理由は、石英製の熱分解反応器は大型化が難しく、またステンレス製に比べ、熱伝導率が低く熱容量が大きいいため内温制御が難しいからである。内温制御が不十分であると、過剰分解や分解不良が起こり易く、選択率が低くなる傾向にある。更に、石英製の熱分解反応器は、灰化した2-シアノアクリル酸エステル（灰分）の付着が多く、長時間の反応により伝熱の悪化が懸念される。これに対し、ステンレス製の熱分解反応器は、大型化が容易であり、熱伝導率が高く熱容量が小さいため、内温制御がしやすい。その結果、過剰分解の発生が抑制され、高い選択率が得られる。更に、灰化した2-シアノアクリル酸エステルの付着が生じ難く、長時間反応させても伝熱の低下が生じ難い。

また、伝熱面積を大きくするために、上記熱分解反応器の内部に突起を設けることが好ましい。突起は、凸型、十字型等が挙げられるが、ビグリュウカラムのような突起が多くついた反応器は大型化が難しく、かつ、灰分が残留し易い。

なお、本発明において、熱分解反応で生成した粗製2-シアノアクリル酸

量を、熱分解反応器に導入した２シアノアクリル酸エステル量で除した値を転化率という。また、精製２シアノアクリル酸量を、再結晶化前の粗製２シアノアクリル酸量で除した値を選択率という。転化率と選択率を乗じた値を収率とする。算出方法の詳細は後述する。

[0021] ２シアノアクリル酸エステルのガスの導入速度は、上記熱分解反応器の内面の表面積 1 m²当たり 80 g／分以下である必要がある。また、0.1 g／分以上であることが好ましい。ガスの導入速度は、3～65 g／分であることがより好ましく、5～50 g／分であることが更に好ましい。前記ガスの導入速度が、80 g／分を超えると、転化率が低くなり、結果的に２シアノアクリル酸の収率が低下する。この導入速度は、前記した通り、真空度と原料槽の温度により調整することができる。また、下限は特に限定されないが、生産性の観点から0.1 g／分以上であることが好ましい。

[0022] 熱分解反応器の温度は、550～850℃であることが必要であり、600～800℃であることが好ましく、650～800℃であることがより好ましい。前記温度が550℃に満たないと、熱分解反応が十分に進行しない。一方、前記温度が850℃を超えると、過剰分解が起こり易く、２シアノアクリル酸の収率が低下する。

熱分解反応器はSUS304 [Ni (8～10.5%)、Cr (18～20%)]、SUS316 [Ni (10～14%)、Cr (16～18%)、Mo (2～3%)] のようなオーステナイト系、SUS403 [Cr (11.5～13%)] のようなマルテンサイト系、SUS405 [Cr (11.5～14.5%)、Al (0.1～0.3%)] のようなフェライト系、SUS630 [Ni (3～5%)、Cr (15～17.5%)、Cu (3～5%)、Nb (0.15～0.45%)] のような析出硬化系、更には耐熱性を付与するためにMoを加えたハステロイ (Haynes International Inc. の登録商標) やインコネル (Special Metals Corporationの登録商標) のいずれも使用できるが、耐熱性を付与するためにNiを含んだものが好ましい。これらの中で比較的

安価で加工し易い SUS 304 や SUS 316 が好ましく、長時間の高温下使用で脱 Ni が起こった場合には、外部から磁性測定で劣化を容易に判断できる。

[0023] 3. 回収工程

回収工程は、上記熱分解工程で生成した 2-シアノアクリル酸を回収する工程である。回収工程において、2-シアノアクリル酸の受器の温度は、原料槽の温度以上であることが好ましい。受器の温度を原料槽の温度以上とすることにより、未分解の 2-シアノアクリル酸エステルを受器外で捕集することができるため、選択率を向上させることができる。

回収工程での受器の温度と原料槽の温度との差は、 $\{(\text{受器の温度}) - (\text{原料槽の温度})\}$ が 0°C 以上であることが好ましく、 $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $0 \sim 25^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましく、受器と原料槽の温度が同じであることが特に好ましい。

2-シアノアクリル酸を回収した後は、未分解の 2-シアノアクリル酸エステル、及び熱分解で生成した副生成物（以下、代表例としてアルケンを例示することとする。）を回収することが好ましい。具体的には、図 1 では、トラップ 1 は -30°C で冷却して未分解の 2-シアノアクリル酸エステルを捕集し、トラップ 2 は液体窒素で冷却してアルケンガス及び／又は過剰分解で生じたアクリロニトリルを回収する。

[0024] 4. 粗製 2-シアノアクリル酸の精製

上記回収工程で得られた粗製 2-シアノアクリル酸は、常法に従い再結晶化することにより、精製 2-シアノアクリル酸とすることができる。具体的には、粗製 2-シアノアクリル酸をトルエン等に溶解した後、ろ過することにより、熱分解の副生成物である 2-シアノアクリル酸の重合物を除去する。その後、ろ液を冷却して 2-シアノアクリル酸の結晶を析出させ、これをトルエン等で洗浄して精製 2-シアノアクリル酸を得る。

[0025] 図を参照しながら、本発明について更に説明する。

図 1 は、本発明に好適に用いられる製造装置の一例を模式的に示したものである。図 1 に示す 2-シアノアクリル酸の製造装置 100 は、原料槽 1、熱分解反応器 5 及び受器 8 を少なくとも備える。原料槽 1 は、原料槽加熱器 2 によって所望の温度に加熱される。また、受器 8 は、受器加熱器 9 によって所望の温度に加熱される。更に、熱分解反応器 5 は、熱分解炉（電気ヒーター）6 によって所望の温度に加熱される。

原料槽 1 と熱分解反応器 5 とは、原料槽－熱分解反応器連結管 3 により連結されており、熱分解反応器 5 と受器 8 とは、熱分解反応器－受器連結管 7 によって連結されている。

また、熱分解反応器 5 には、内温測定用温度計 4 が備えられ、熱分解反応器 5 内の温度が測定できる。

受器 8 には、トラップ 1 10 が接続され、更に、トラップ 2 11 が接続されている。トラップ 1 10 及びトラップ 2 11 は、所望の温度に冷却されており、例えば、トラップ 1 10 の温度を -30°C とし、トラップ 2 11 を液体窒素で冷却することが例示される。また、トラップ 2 11 には、真空ポンプ 12 が接続されており、真空ポンプ 12 を稼働させることで、原料槽 1 ～トラップ 2 11 の全体が減圧される。

[0026] 原料槽 1 に原料である 2-シアノアクリル酸エステルを入れる。このとき、原料槽 1 に重合禁止剤を同時に添加することが好ましい。次に、熱分解炉 6 を所望の温度に加熱し、また、原料槽加熱器 2 及び受器加熱器 9 を所望の温度に加熱する。原料槽 1、熱分解反応器 5 及び受器 8 の温度が安定した後、真空ポンプ 12 を起動させることが好ましい。

真空ポンプ 12 を起動することにより、反応装置内の圧力が下がり、原料槽 1 の 2-シアノアクリル酸エステルがガス化し、熱分解反応器 5 に導入される。熱分解反応器 5 に導入された 2-シアノアクリル酸エステル（前記式（1）で表される化合物）は熱分解し、2-シアノアクリル酸と、アルケンに分解される。粗製 2-シアノアクリル酸は、受器 8 で回収される。なお、2-シアノアクリル酸は、2-シアノアクリル酸エステルよりも高い沸点を

有するため、受器 8 の温度を原料槽 1 の温度以上としても、2-シアノアクリル酸を析出させることができる。一方、副生するアルケン及び原料である 2-シアノアクリル酸エステルは、トラップ 1 10 及びトラップ 2 11 で冷却され、2-シアノアクリル酸エステルはトラップ 1 10 で、アルケンはトラップ 2 11 で回収される。

実施例

[0027] 以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

実施例 1

図 1 に示す原料槽 1 に 2-シアノアクリル酸エチル 1,000 g と、重合禁止剤として p-トルエンスルホン酸 1,000 ppm を入れた。長さ 300 mm の熱分解炉（電気ヒーター）6 の中に、内径 21.4 mm の SUS 316 製熱分解反応器 5（内表面積 0.0202 m²）を装填し、内温が 700 °C になるように加熱した。次に、原料槽 1 及び受器 8 の温度を 55 °C に設定し、原料槽 1 及び熱分解反応器 5 の温度が安定した後、真空ポンプ 12 を起動し、内圧が 400 ~ 467 Pa になるように真空度を調整した。暫くして受器 8 の内壁に淡黄色の粗製 2-シアノアクリル酸が析出してきた。5 時間の製造後に真空ポンプ 12 及び熱分解反応器 5 の加熱を停止し、受器 8 に生成した粗製 2-シアノアクリル酸を回収した。予め風袋を測定した原料槽 1 及び原料槽-熱分解反応器連結管 3 の重量を試験後の重量から引くことで、熱分解反応器 5 に導かれたガスの速度は 0.955 g/分と求めた。よって、内表面積 1 m² 当たりのガスの導入速度は 47.3 g/分であった。熱分解反応器-受器連結管 7 及び受器 8 の重量から風袋を差し引くと、粗製 2-シアノアクリル酸の収量は 113.8 g であった。また、熱分解反応器 5 は、重合物や灰化物の付着により、0.13 g 重量が増加していた。

導入した 2-シアノアクリル酸エチル量と、生成した粗製 2-シアノアクリル酸量を用いて、次のように転化率を求めた。

転化率 = (粗製 2-シアノアクリル酸量) ÷ (2-シアノアクリル酸エチル量) × 100

$$= 113.8 \text{ g} \div ((0.955 \text{ g/分}) \times 60 \text{ 分} \times 5 \text{ 時間}) \times 100$$

$$= 39.7\%$$

次に、得られた粗製 2-シアノアクリル酸を、80℃のトルエンに入れて 30 分間溶解した。溶解後、直ぐに MILLIPORE 製孔径 10 μm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) メンブレンフィルターでろ過し、過剰の熱分解で生成した 2-シアノアクリル酸の重合物を除去した。ろ液は 5℃の冷蔵庫で 1 日保管し、2-シアノアクリル酸を再結晶化させた。再結晶化後、トルエンをデカンテーションで除去し、40℃、267 Pa 以下で乾燥させ、精製 2-シアノアクリル酸 36.3 g を得た。得られた精製 2-シアノアクリル酸をプロトン NMR 分析した結果、純度は 99.9% 以上であった。

粗製 2-シアノアクリル酸量と、精製 2-シアノアクリル酸量から、次のように選択率を求めた。

$$\text{選択率} = (\text{精製 2-シアノアクリル酸量}) \div (\text{粗製 2-シアノアクリル酸量}) \times 100$$

$$= 91.3 \text{ g} \div 113.8 \text{ g} \times 100 = 80.2\%$$

また、上記転化率と選択率を乗じた値を、収率とした。つまり、実施例 1 の収率は 31.8% であった。

[0028] 実施例 2

熱分解反応器の内径を 38.9 mm (内表面積 0.0366 m²)、原料槽 1 及び受器 8 の温度を 60℃、内圧を 533~600 Pa、熱分解反応器 5 の温度を 800℃とした以外は実施例 1 と同様に操作した。熱分解反応器に導かれたガスの速度は 0.814 g/分であり、熱分解反応器内面の表面積 1 m² 当たり 22.2 g/分であった。5 時間の製造後に生成した粗製 2-シアノアクリル酸量は 109.7 g であり、熱分解反応器は 1.24 g 増加していた。また、再結晶化で得られた精製 2-シアノアクリル酸量は 78.6 g であった。

転化率：44.9%、選択率：71.7%、収率：32.2%であった。

[0029] 実施例3

実施例2と同じ内径38.9mmのSUS316製熱分解反応器5に、厚さ2mmのSUS316製の仕切りを十字に入れたものを用い（内表面積0.0833m²）、内圧を333～400Paとした以外は実施例1と同様に操作した。熱分解反応器に導かれたガスの速度は0.804g/分であり、熱分解反応器5内面の表面積1m²当たり9.65g/分であった。5時間の製造後に生成した粗製2-シアノアクリル酸量は123.9gであり、熱分解反応器は0.09g増加していた。また、再結晶化で得られた精製2-シアノアクリル酸量は95.4gであった。

転化率：51.4%、選択率：77.0% 収率：39.6%であった。

[0030] 実施例4

内圧を267～333Paとした以外は実施例3と同様に操作し、製造時間を20時間とした。熱分解反応器5に導かれたガスの速度は1.06g/分であり、熱分解反応器5内面の表面積1m²当たり12.7g/分であった。20時間の製造後に生成した粗製2-シアノアクリル酸量は644.8gであり、熱分解反応器5は0.29g増加していた。また、再結晶化で得られた精製2-シアノアクリル酸量は440.5gであった。

転化率：50.7%、選択率：68.3%、収率：34.6%であった。

[0031] 実施例5

実施例1の熱分解反応器5を内径33.6mmの石英製反応管の内部に突起を設けて内表面積0.0427m²としたビグリュウカラムに変更した。また、原料の2-シアノアクリル酸エチルを1,000gとし、原料槽1及び受器8の温度を60℃とし、内圧を200～267Paとした以外は、実施例1と同様に操作した。熱分解反応器5に導かれたガスの速度は0.980g/分であり、熱分解反応器5内面の表面積1m²当たり23.0g/分であった。5時間の製造後に生成した粗製2-シアノアクリル酸量は134.9gであり、熱分解反応器5は1.35g増加していた。また、再結晶化で得

られた精製2-シアノアクリル酸量は99.0gであった。

転化率：45.9%、選択率：73.4%、収率：33.7%であった。

[0032] 実施例6

実施例1の熱分解反応器5を内径20.0mmのムライト製反応管に変更し（内表面積0.0188m²）、内圧を533～600Paとした以外は実施例1と同様に操作した。熱分解反応器5に導かれたガスの速度は0.516g/分であり、熱分解反応器5内面の表面積1m²当たり27.4g/分であった。5時間の製造後に生成した粗製2-シアノアクリル酸量は55.0gであり、熱分解反応器5は0.23g増加していた。また、再結晶化で得られた精製2-シアノアクリル酸量は30.3gであった。

転化率：35.5%、選択率：55.0%、収率：19.5%であった。

[0033] 実施例7

実施例1の原料槽1の温度を55℃、受器6の温度を45℃とし、内圧を267～333Paとした以外は実施例1と同様に操作した。熱分解反応器5に導かれたガスの速度は0.94g/分であり、熱分解反応器5内面の表面積1m²当たり46.5g/分であった。5時間の製造後に生成した粗製2-シアノアクリル酸量は164.0gであり、熱分解反応器5は0.13g増加していた。粗製2-シアノアクリル酸は、全体的にウェット感があった。また、再結晶化で得られた精製2-シアノアクリル酸量は47.7gであった。

転化率：58.2%、選択率：29.1%、収率：16.9%であった。

[0034] 比較例1

熱分解温度を500℃とした以外は、実施例1と同様に操作した。熱分解反応器5に導かれたガスの速度は0.139g/分であり、熱分解反応器5内面の表面積1m²当たり3.3g/分であった。5時間の反応を行ったが、粗製2-シアノアクリル酸は生成しなかった（転化率：0%）。

[0035] 比較例2

原料槽1及び受器8の温度を60℃、内圧を200～267Pa、熱分解

反応器 5 の温度を 550℃とした以外は実施例 1 と同様に操作した。熱分解反応器 5 に導かれたガスの速度は 1.81 g/分であり、熱分解反応器内面の表面積 1 m²あたり 89.6 g/分であった。5 時間の製造後に生成した粗製 2-シアノアクリル酸量は 1.6 g であった（転化率：0.29%）。

[0036] 比較例 3

2-シアノアクリル酸エチル 1,000 g に p-トルエンスルホン酸 1,000 ppm を配合し、図 2 に示す滴下ポート 22 に入れた。原料の導入は、滴下ポート 22 の下部コック 23 をわずかに開いて調整した。また、熱分解で生成する 2-シアノアクリル酸ガスの移動のために、アルゴンをキャリアガス 21 として導入した。熱分解反応器 24 は実施例 5 と同じ石英製を使用し、内温が 700℃になるように熱分解炉 25 により加熱した。真空ポンプ 28 により反応装置内を減圧した。熱分解により生じた 2-シアノアクリル酸は、受器 26 に回収し、原料及び副生成物は、液体窒素で冷却したトラップ 27 にて回収した。

8 時間の製造後に真空ポンプ 28 及び熱分解反応器 24 の加熱を停止し、受器 26 に生成した粗製 2-シアノアクリル酸を回収した。予め風袋を測定した滴下ポート 22 の重量を試験後の重量から引くことで、熱分解反応器 24 に導入された 2-シアノアクリル酸エチルの導入速度は 0.09 g/分と求めた。よって、熱分解反応器 24 内面の表面積 1 m²あたりの導入速度は、2.1 g/分であった。連結管及び受器 26 の重量から風袋を差し引くと、生成した粗製 2-シアノアクリル酸量は 20.4 g であった。また、熱分解反応器 24 は 0.35 g 重量が増加していた。

次に、得られた粗製物を実施例 1 と同様に再結晶化させ、精製 2-シアノアクリル酸を得た。

転化率：47.4%、選択率：61.6%、収率：29.2%であった。

[0037] 比較例 4

熱分解温度を 870℃とした以外は、実施例 1 と同様に操作した。熱分解反応器 5 に導かれたガスの速度は 0.454 g/分であり、熱分解反応器 5

内面の表面積 1 m^2 当たり 12.4 g/分 であった。連結管及び受器 8 の重量から風袋を差し引くと、生成した粗製 2-シアノアクリル酸量は 14.8 g であり、褐色の着色が非常に強かった。また、熱分解反応器 5 は 0.24 g 重量が増加していた。

次に、得られた粗製物を実施例 1 と同様に再結晶化させたが、精製 2-シアノアクリル酸は得られなかった。つまり、熱分解工程で得られたものは 2-シアノアクリル酸及び 2-シアノアクリル酸エステルの重合物と判断される。

転化率： 10.8% 、選択率： 0.0% 、収率： 0.0% であった。

[0038] 実施例 1～5 に示した 2-シアノアクリル酸の製造方法は、目的物を比較的高収率で得ることができ、生産性に優れた製造方法であることがわかる。また、熱分解反応器が、金属製又はセラミックス製反応管である場合は、灰化した残渣が少なく、工業化に適していることがわかる。ムライト製熱分解反応器を使用した実施例 6 の収率は低い、内表面積が小さかったためであり、内表面積を大きくすることにより収率を上げることは可能である。実施例 7 では、2-シアノアクリル酸の受器の温度が、原料槽の温度以下であるために、当該受器内で未分解の 2-シアノアクリル酸エチルが凝縮する。そのため、転化率は高いものの、全体的にウェット感があり、選択率は低い。

一方、熱分解温度が 500°C の比較例 1 では、2-シアノアクリル酸が全く生成しなかった。また、比較例 2 のように、熱分解反応器内面の表面積 1 m^2 当たり 80 g/分 を超える 2-シアノアクリル酸エステルのガスを熱分解反応器内に導入した場合も、転化率が非常に低い。更に、比較例 3 のように、2-シアノアクリル酸エステルを液体で熱分解反応器に導入する方法では、導入速度が熱分解反応器内面の表面積 1 m^2 当たり 2.1 g/分 となり、生産性に劣ることがわかる。また、熱分解反応器への灰分の付着が大きく、連続運転の工業化には適さないことがわかる。

また、熱分解温度が 870°C の比較例 4 では、分解温度が高すぎて精製 2-シアノアクリル酸が全く生成しない。

産業上の利用可能性

[0039] 本発明は、２－シアノアクリル酸を効率よく製造することができ、更には、工業化にも適した方法である。得られた２－シアノアクリル酸は、特に多官能２－シアノアクリル酸エステル、又は２－シアノアクリル酸高級アルキルエステルの製造原料として有用である。

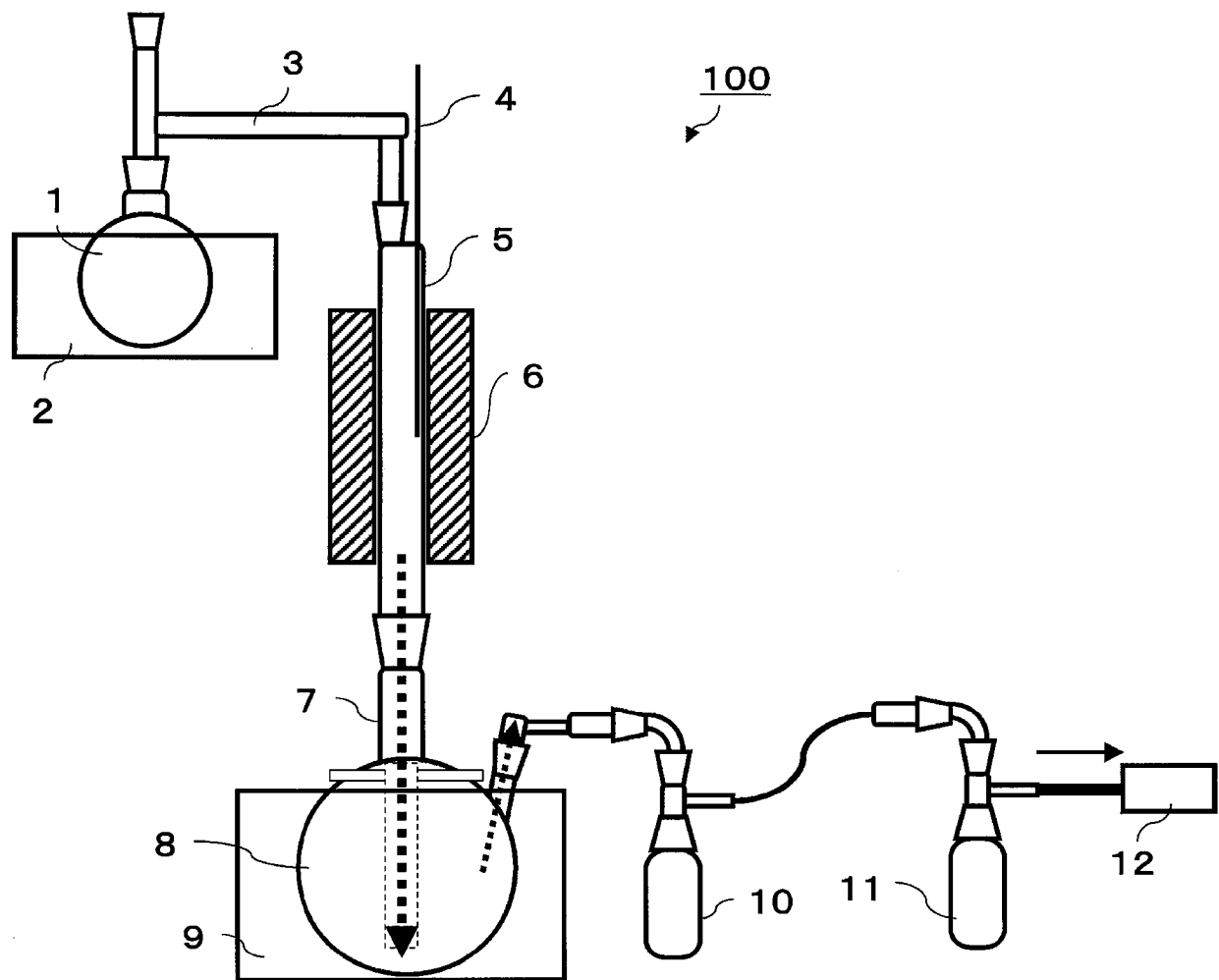
符号の説明

[0040] １：原料槽、２：原料槽加熱器、３：原料槽－熱分解反応器連結管、４：内温測定用温度計、５：熱分解反応器、６：熱分解炉（電気ヒーター）、７：熱分解反応器－受器連結管、８：受器、９：受器加熱器、１０：トラップ１、１１：トラップ２、１２：真空ポンプ、２１：キャリアーガス、２２：滴下ロート、２３：下部コック、２４：熱分解反応器、２５：熱分解炉、２６：受器、２７：トラップ、２８：真空ポンプ、１００：製造装置

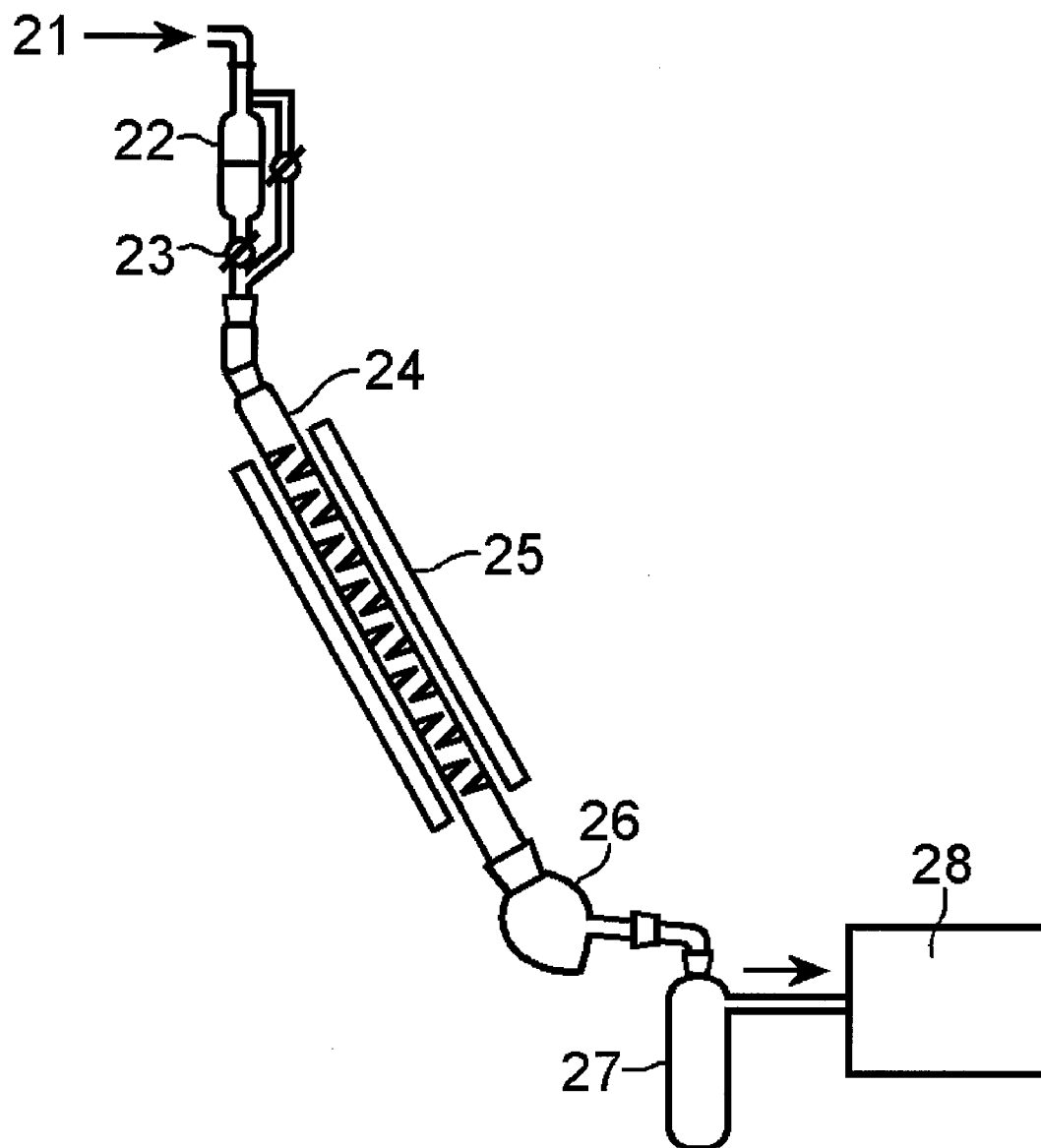
請求の範囲

- [請求項1] 原料槽で2-シアノアクリル酸エステルをガス化するガス化工程と、
前記2-シアノアクリル酸エステルのガスを熱分解反応器に導入し熱分解する熱分解工程と、
前記熱分解工程で生成した2-シアノアクリル酸を回収する回収工程とをこの順で含み、
前記熱分解工程におけるガスの導入速度が、熱分解反応器内面の表面積1 m²当たり0.1 g/分以上80 g/分以下であり、かつ、
前記熱分解工程の熱分解温度が550～850℃であることを特徴とする
2-シアノアクリル酸の製造方法。
- [請求項2] 前記回収工程において、2-シアノアクリル酸の受器の温度が、前記原料槽の温度以上である、請求項1に記載の2-シアノアクリル酸の製造方法。
- [請求項3] 前記熱分解反応器が、金属製又はセラミックス製反応管である、請求項1又は2に記載の2-シアノアクリル酸の製造方法。
- [請求項4] 前記金属製反応管が、ステンレス製反応管である、請求項3に記載の2-シアノアクリル酸の製造方法。
- [請求項5] 前記熱分解工程の熱分解温度が、650～800℃である、請求項1～4のいずれか1項に記載の2-シアノアクリル酸の製造方法。
- [請求項6] 前記ガス化工程における原料槽の温度が40～80℃であり、圧力が10～1,000 Paである、請求項1～5のいずれか1項に記載の2-シアノアクリル酸の製造方法。
- [請求項7] 前記熱分解工程におけるガスの導入速度が、熱分解反応器内面の表面積1 m²当たり3～65 g/分である、請求項1～6のいずれか1項に記載の2-シアノアクリル酸の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061649

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C253/30(2006.01)i, C07C255/23(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C253/30, C07C255/23, C07C51/09, C07C57/04

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAPLUS (STN), CASREACT (STN), JSTPLUS (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 3415181 A1 (HENKEL KGaA), 31 October 1985 (31.10.1985), claims; pages 3 to 4 (Family: none)	1-7
A	W.P.Ratchford, C.E.Rehberg and C.H.Fisher, Preparation of Acrylic and Methacrylic Acid by Pyrolysis of Their Alkyl Esters, Journal of American Chemical Society, vol.66, p1864-1866, 1944, p1864-1865	1-7
A	JP 8-325219 A (Toagosei Co., Ltd.), 10 December 1996 (10.12.1996), claims; paragraphs [0010] to [0011] & US 5703267 A & DE 19612188 A1	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 July, 2012 (26.07.12)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061649

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 1996/14292 A1 (SALDANE LTD.) , 17 May 1996 (17.05.1996) , claims & AU 3753195 A	1-7
A	WO 1995/23131 A1 (SALDANE LTD.) , 31 August 1995 (31.08.1995) , claims & AU 1424395 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))
 Int.Cl. C07C253/30 (2006.01) i, C07C255/23 (2006.01) i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))
 Int.Cl. C07C253/30, C07C255/23, C07C51/09, C07C57/04

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 2 年
 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 (STN), CASREACT (STN), JSTPlus (JDreamII)

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
A	DE 3415181 A1 (HENKEL KGaA) 1985.10.31, 特許請求の範囲, 第3 ～4頁 (ファミリーなし)	1～7
A	W. P. Ratchford, C. E. Rehberg and C. H. Fisher, Preparation of Acrylic and Methacrylic Acid by Pyrolysis of Their Alkyl Esters, Journal of American Chemical Society, vol.66, p1864-1866, 1944, p1864-1865	1～7

☒ 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日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 2 6 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日
 0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

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)
 杉江 渉
 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
A	JP 8-325219 A (東亜合成株式会社) 1996. 12. 10, 特許請求の範囲, 段落【0010】～【0011】 & US 5703267 A & DE 19612188 A1	1～7
A	WO 1996/14292 A1 (SALDANE LIMITED) 1996. 05. 17, 特許請求の範囲 & AU 3753195 A	1～7
A	WO 1995/23131 A1 (SALDANE LIMITED) 1995. 08. 31, 特許請求の範囲 & AU 1424395 A	1～7