

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4201288号  
(P4201288)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日(2008.10.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 307/33 (2006.01)  
C08F 20/28 (2006.01)C07D 307/32  
C08F 20/28

G

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-75905  
 (22) 出願日 平成10年3月24日(1998.3.24)  
 (65) 公開番号 特開平11-269160  
 (43) 公開日 平成11年10月5日(1999.10.5)  
 審査請求日 平成17年3月24日(2005.3.24)

(73) 特許権者 000006035  
 三菱レイヨン株式会社  
 東京都港区港南一丁目6番41号  
 (72) 発明者 村田 直志  
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
 ヨン株式会社中央技術研究所内  
 (72) 発明者 池本 哲哉  
 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ  
 ヨン株式会社中央技術研究所内

審査官 守安 智

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 20/00

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸エステル、その製造方法、およびその(共)重合体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

-アセチル- -ブチロラクトンを還元し、次いで(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸クロリドによりエステル化する一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。

## 【化 1】



(ただし、式中のRは水素原子またはメチル基を示す)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

20

本発明は、高極性な官能基である - プチロラクトン環を含有するアクリル系モノマー、該アクリル系モノマーの製造方法、および該アクリル系モノマーを構成単位として含有する塗料、接着剤、粘着剤、インキ用レジン等に有用な(共)重合体に関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

化学的に安定で、しかも高極性な官能基である - プチロラクトン環を含有するアクリル系モノマーは、塗料、接着剤、粘着剤、インキ用レジン等の構成成分モノマーとして有用と考えられるにも関わらず、従来知られていなかった。また当然ながら、その製造方法、およびその(共)重合体も知られていない。

#### 【0003】

10

##### 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、塗料、接着剤、粘着剤、インキ用レジン等の構成成分モノマーとして有用な - プチロラクトン環を含有するアクリル系モノマー、該アクリル系モノマーの製造方法、および該アクリル系モノマーを構成単位として含有する(共)重合体を提供することにある。

#### 【0004】

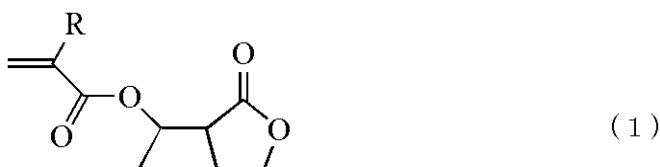
##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルの製造方法である。

#### 【0005】

##### 【化2】

20



(ただし、式中のRは水素原子またはメチル基を示す)

#### 【0006】

詳しくは、本発明は、 - アセチル - - プチロラクトンを還元し、次いで(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸クロリドによりエステル化する前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルの製造方法である。

30

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

- プチロラクトンそのものは、各種有機低分子や高分子の良好な溶媒でありながら水溶性も有することから、 - プチロラクトンを官能基として有する(メタ)アクリル酸エステルもこのような特異な性質を有することが期待できる。

#### 【0008】

また、 - プチロラクトン環は - プロピオラクトン環、 - バレロラクトン環や - カプロラクトン環のように環そのものに重合性がほとんどなく、化学的にも極めて安定な上に熱安定性がよいことから、 - プチロラクトンを官能基として有する(メタ)アクリル酸エステルも同様に優れた安定性を有することが期待できる。

40

#### 【0009】

本発明者らは、このような条件を満たすものとして、前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルを見出した。本発明の前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルとは、具体的には、一般式(1)中のRが水素原子の場合の1 - ( - プチロラクトン - 2 - イル)エチルアクリレート、および一般式(1)中のRがメチル基の場合の1 - ( - プチロラクトン - 2 - イル)エチルメタクリレートの2種類である。前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルの重合性を向上させるためには、前記一般式(1)中のRは水素原子が好ましい。

#### 【0011】

50

しかしながら、上述したような有用性が期待されるにもかかわらず、製造方法が知られていなかったので、このような - プチロラクトン環を含有する(メタ)アクリル酸エステルは、従来知られていなかった。

#### 【0012】

本発明者らは鋭意検討した結果、極めて短い工程で、前記一般式(1)で示される - プチロラクトン環を含有する(メタ)アクリル酸エステルを製造する方法を見い出した。ただし、本発明の前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルは、必ずしもこの製造方法に限定されるものではない。

#### 【0013】

すなわち本発明の第2は、 - アセチル - - プチロラクトンを還元し、次いで(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸クロリドによりエステル化する前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルの製造方法である。

#### 【0014】

- アセチル - - プチロラクトンを還元する方法は特に限定されないが、例えば、接触水素添加法、金属水素化物を作用させる方法等が挙げられる。この還元により得られる化合物は - (1 - ヒドロキシ)エチル - - プチロラクトンである。

#### 【0015】

前記の接触水素添加法により - アセチル - - プチロラクトンを還元する際に使用する触媒としては、例えばニッケル、鉄、白金、パラジウム、銅等を含む一般的な接触還元触媒が挙げられる。触媒の使用量は触媒活性や反応条件等により様々であり一概に言えないが、通常は - アセチル - - プチロラクトンに対して1000万分の1当量から10分の1当量存在させる。この還元方法の反応条件としては、反応圧力50KPa～15MPa、反応温度0～200が工業的に好ましい。

#### 【0016】

前記の金属水素化物を作用させて - アセチル - - プチロラクトンを還元する際に使用する金属水素化物としては、例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化リチウムアルミニウム、水素化ホウ素トリエチルリチウム、水素化ビス(2-メトキシエトキシ)ナトリウムアルミニウム等が挙げられる。これらの金属水素化物の使用量は一概には言えないが、通常は - アセチル - - プチロラクトンに対して0.2～2当量である。この還元方法は、通常、反応圧力50KPa～1MPa、反応温度-80～150で行われ、高圧を必要としないので装置的な制約が少ないという利点を有している。

#### 【0017】

- アセチル - - プチロラクトンの還元により得られた - (1 - ヒドロキシ)エチル - - プチロラクトンは、続いて(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸クロリドによりエステル化して前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルを製造する。得られた生成物は必要に応じて常法により精製してもよい。

#### 【0018】

- (1 - ヒドロキシ)エチル - - プチロラクトンを(メタ)アクリル酸によりエステル化する場合、エステル化反応の反応温度は通常-30～100である。この反応は原料アルコールが酸に不安定なため、エステル化触媒としては酸触媒ではなく縮合剤等を用いることが好ましい。縮合剤としては一般的なエステル化用の縮合剤であれば特に限定されないが、例えばN,N'-ジシクロヘキシリカルボジイミド、2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリウムクロリド、プロパンホスホン酸無水物等が挙げられる。この際、4-メチルアミノピリジンやトリエチルアミン等のアミン系塩基を併用してもよい。

#### 【0019】

- (1 - ヒドロキシ)エチル - - プチロラクトンを(メタ)アクリル酸エステルによりエステル化する場合、エステル交換反応の反応温度は通常20～120である。こ

10

20

30

40

50

の際に使用する(メタ)アクリル酸エステルとしては、エステル交換反応速度が速いアクリル酸メチルまたはメタアクリル酸メチルが好ましい。この反応の触媒としては、公知のエステル交換反応用の触媒を用いることができる。このようなエステル交換反応用触媒としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ-n-ブトキシアルミニウム、ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ-n-ブトキシジルコニウム、ジブチル錫オキシド、ジオクチル錫オキシド等が挙げられる。

## 【0020】

- (1-ヒドロキシ)エチル- - ブチロラクトンを(メタ)アクリル酸クロリドによりエステル化する場合、エステル化反応の反応温度は通常-80~100である。この際、反応系内に酸クロリドに対して当量以上の塩基触媒を加えることが望ましい。このような塩基触媒としては、生成する酸を中和するものであれば特に限定されないが、例えばトリエチルアミン、ピリジン、炭酸水素ナトリウム等が挙げられる。

10

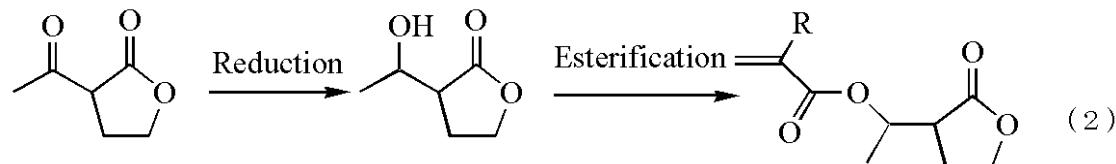
## 【0021】

すなわち本発明は、式(2)で示すとおり、安価な-アセチル- - ブチロラクトンを原料として、これを還元し、さらに(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、または(メタ)アクリル酸クロリドによりエステル化するという極めて短い工程で前記一般式(1)で示される-ブチロラクトンを含有する(メタ)アクリル酸エステルを製造するものである。

20

## 【0022】

## 【化3】



(ただし、式中のRは水素原子またはメチル基を示す)

## 【0023】

30

本発明の第3は、前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルを構成単位として含む(共)重合体であって、重量平均分子量が1,000~100,000である(共)重合体(以下、本発明の(共)重合体という)である。塗料、接着剤、粘着剤、インキ用レジン等の用途には、本発明の(共)重合体の重量平均分子量は1,000~100,000が好ましい。また、本発明の(共)重合体には前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルを構成単位として30~100モル%含むことが好ましい。本発明の(共)重合体の耐熱性を向上させるためには、前記一般式(1)中のRはメチル基が好ましい。

## 【0024】

40

本発明の(共)重合体は、前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルの単独重合体でも、前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルとその他のモノマーの共重合体でも構わない。本発明の(共)重合体が前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルとその他のモノマーの共重合体の場合、共重合体組成は特に限定されない。その他のモノマーとしては、前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルと共に重合が可能なものであれば特に限定されない。このようなモノマーとしては、例えば、メタクリル酸、スチレン、メチルメタクリレート、メバロノラクトンメタクリレート、2-メチルアダマンチルメタクリレート等が挙げられる。

## 【0025】

本発明の共重合体が、前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルと脂環式骨格を有するモノマーの共重合体の場合、この共重合体は、前記一般式(1)で示される

50

(メタ)アクリル酸エステル由来の高極性という性質に加えて、脂環式骨格を有するモノマー由来の疎水性と耐熱性をも有する。このような脂環式骨格を有するモノマーとしては、例えばシクロヘキシリ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペントジエニル(メタ)アクリレート、および、これらの置換体等が挙げられる。

#### 【0026】

本発明の(共)重合体の製造方法は、得られる(共)重合体が、前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルを構成単位として含む(共)重合体であって、重量平均分子量が1,000~100,000となる方法であれば特に限定されず、公知の重合方法を用いることができる。このような製造方法としては、例えばモノマー等を全て混合させて重合を開始させる一括重合法等が挙げられる。

10

#### 【0027】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。実施例における分析はガスクロマトグラフィー(以下GCという)およびNMRにより行った。純度はGCのピーク面積から次式により算出した。

$$\text{純度} (\%) = (A / B) \times 100$$

ここで、Aは目的生成物のピーク面積、Bは全ピーク面積の合計を表す。

また、実得収率は次式により算出した。

$$\text{実得収率} (\%) = (C / D) \times 100$$

20

ここで、Cは目的生成物のモル数(不純物を含む目的生成物の重量に純度を乗じ、目的生成物の分子量で除して算出)、Dは基準となる原料のモル数を表す。

#### 【0028】

また、共重合体の物性の測定は、以下の方法を用いて行った。

##### ・重量平均分子量

ゲル・パーミエイション・クロマトグラフィー(GPC)により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤にはクロロホルムを使用した。

##### ・構成単位の(共)重合組成

<sup>1</sup>H-NMRの測定を行い積分強度比から求めた。溶剤には重クロロホルムを使用した。

#### 【0029】

30

##### 【実施例1】

###### (1) - (1-ヒドロキシ)エチル- - ブチロラクトンの合成

攪拌機、滴下ロート、温度計、ジムロート冷却管を備えたガラスフラスコに、 - アセチル - - ブチロラクトン128g(1.0mol)、乾燥メタノール300mlを加え、氷冷しながら水素化ホウ素ナトリウム18.9g(0.5mol)を加えた。反応液は約30まで発熱した。3時間攪拌後、水100gを加え、さらに氷冷しつつ36.5%塩酸50g(0.5mol)を加えて中和した。これを濃縮してメタノールを留去し、酢酸エチル500mlで2回抽出し、有機層を無水硫酸マグネシウム30gで乾燥した。これを濾過し、濃縮して粗 - (1-ヒドロキシ)エチル- - ブチロラクトン110gを得た。これを蒸留により精製し、 - (1-ヒドロキシ)エチル- - ブチロラクトン46.2g(0.35mol)を得た。

40

#### 【0030】

得られた - (1-ヒドロキシ)エチル- - ブチロラクトンの純度は98%、実得収率は35%( - アセチル - - ブチロラクトン基準)であった。生成物の<sup>1</sup>H-NMRのスペクトルデータは以下の通りであった。

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) , 1.3(3H,d,J=5.9Hz), 1.98~2.05(1H,m), 2.23~2.37(1H,m), 2.50~2.57(1H,m), 3.89~3.94(1H,m), 4.21~4.25(1H,m), 4.37~4.44(1H,m)

#### 【0031】

###### (2) 1 - ( - ブチロラクトン - 2 - イル)エチルメタクリレートの合成

攪拌機、滴下ロート、温度計、ジムロート冷却管を備えたガラスフラスコに、 - (1 -

50

ヒドロキシ)エチル- - ブチロラクトン4.6g(0.35mol)、乾燥塩化メチレン300mlを仕込み、滴下ロートの一方にトリエチルアミン4.6.5g(0.46mol)、もう一方にメタクリル酸クロリド4.4g(0.42mol)を仕込み、ガラスフラスコの内部を窒素置換後、ドライアイス-アセトンバスで-60~-70に冷却した。ガラスフラスコ内を攪拌しながら、トリエチルアミンとメタクリル酸クロリドをメタクリル酸に対してトリエチルアミンが小過剰になるように調整しながら滴下した。滴下終了後、2時間攪拌を続けた。反応液を分液ロートにて水300mlで3回洗浄した後、硫酸マグネシウム30gを加えて乾燥し、濾過したろ液を濃縮して、粗1-( -ブチロラクトン-2-イル)エチルメタクリレート4.0gを得た。これをシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで精製し、1-( -ブチロラクトン-2-イル)エチルメタクリレート3.4g(0.17mol)を得た。  
10

## 【0032】

得られた1-( -ブチロラクトン-2-イル)エチルメタクリレートの純度は97%、実得収率は48.6%( - (1-ヒドロキシ)エチル- - ブチロラクトン基準)であった。この1-( -ブチロラクトン-2-イル)エチルメタクリレートは、syn体、anti体の混合物として得られ、その比は<sup>1</sup>H-NMRのスペクトルの積分値から、syn体が約20%、anti体が約80%であった。生成物の<sup>1</sup>H-NMRのスペクトルデータは以下のとおりであった。

syn体：

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)1.4(3H,d,J=5.9Hz),1.9(3H,s),2.33~2.46(2H,m),2.8(1H,dt,J=3.8Hz,J=9.0Hz),4.21~4.42(2H,m),5.28~5.39(1H,m),5.6(1H,s),6.1(1H,s)  
20

anti体：

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)1.4(3H,d,J=5.9Hz),1.9(3H,s),2.33~2.46(2H,m),2.9(1H,dt,J=3.8Hz,J=9.0Hz),4.21~4.42(2H,m),5.28~5.39(1H,m),5.6(1H,s),6.1(1H,s)

## 【0033】

## [実施例2]

窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、2-メチルアダマンチルメタクリレート23.4g、1-( -ブチロラクトン-2-イル)エチルメタクリレート29.8g、1,4-ジオキサン82.5g、アゾビスイソブチロニトリル3.8gを全量入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80に上げ、その温度で8時間重合させた。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍量のメタノール中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60で約40時間乾燥して37.2gの共重合体を得た。得られた共重合体の重量平均分子量は12,000であり、1-( -ブチロラクトン-2-イル)エチルメタクリレート構成単位の共重合組成は60モル%であった。  
30

## 【0034】

## 【発明の効果】

本発明の前記一般式(1)で示される -ブチロラクトン環を含有する(メタ)アクリル酸エステルは、塗料、接着剤、粘着剤、インキ用レジン等の構成成分モノマーとして幅広く活用できるものである。  
40

## 【0035】

また、本発明の製造方法によれば、安価な -アセチル- -ブチロラクトンを原料として、前記一般式(1)で示される -ブチロラクトンを含有する(メタ)アクリル酸エステルを極めて短い工程で製造することができる。

## 【0036】

さらに、本発明の前記一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸エステルを構成単位として含む(共)重合体であって、重量平均分子量が1,000~100,000である(共)重合体は、その構造中に高極性な -ブチロラクトン環を含有しており、塗料、接着剤、粘着剤、インキ用レジン等として有用である。