

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/148301 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 301/30 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07D 303/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056245
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 11 日(11.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-060041 2013 年 3 月 22 日(22.03.2013) JP
特願 2013-225341 2013 年 10 月 30 日(30.10.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村田 直志(MURATA, Naoshi); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹研究所内 Hiroshima (JP). 森 浩幸(MORI, Hiroyuki); 〒7390693 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社大竹研究所内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 2 丁目 1 0 番 1 号
- 虎ノ門ツインビルディング西棟 1 1 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシ 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, KM, 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 PRODUCING GLYCIDYL (METH)ACRYLATE

(54) 発明の名称: グリシジル (メタ) アクリレートの製造方法

(57) Abstract: Provided is glycidyl (meth)acrylate which is reduced in the content of impurities including chlorine. This process comprises reacting epichlorohydrin with an alkali metal (meth)acrylate in the presence of a catalyst to produce glycidyl (meth)acrylate, the process including a step in which the reaction is conducted while making a Brønsted acid present in the reaction system in an amount of 0.0001-0.08 mol per mol of the alkali metal (meth)acrylate.

(57) 要約: 塩素を含む不純物含有量の少ないグリシジル (メタ) アクリレートを提供する。エピクロロヒドリンと (メタ) アクリル酸アルカリ金属塩とを触媒存在下で反応させてグリシジル (メタ) アクリレートを製造する方法であって、反応系内にブレンステッド酸を、(メタ) アクリル酸アルカリ金属塩 1 モル当たり 0.0001 モル以上 0.08 モル以下存在させて前記反応を行う工程を含むグリシジル (メタ) アクリレートの製造方法。



WO 2014/148301 A1

明 細 書

発明の名称： グリシジル（メタ）アクリレートの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、グリシジル（メタ）アクリレートの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 代表的なグリシジル（メタ）アクリレートの合成方法として、エピクロロヒドリンを原料に用いる方法が挙げられる。その方法は大別すると以下の2つの方法に分類される。

[0003] 1つ目は、エピクロロヒドリンと（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩とを触媒の存在下で反応させてグリシジル（メタ）アクリレートを合成する方法である（特許文献1）。2つ目は、エピクロロヒドリンと（メタ）アクリル酸とを触媒の存在下で反応させ、その後アルカリ水溶液で閉環反応させてグリシジル（メタ）アクリレートを合成する方法である（特許文献2）。特許文献1に記載の方法は、特許文献2に記載の方法よりも収率が高い。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7-2818号公報

特許文献2：特開平7-118251号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、原料のエピクロロヒドリンは反応性に富むエポキシ基を有するため、多くの副反応が進行する。特に蒸留では分離されにくい塩素を含む不純物が副生されるため、その抑制が課題である。そのため、グリシジル（メタ）アクリレートの合成方法において、多数知られる副生物を簡便かつ低コストな方法で低減することが望まれている。

[0006] 本発明は、塩素を含む不純物含有量の少ないグリシジル（メタ）アクリレートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は以下の〔１〕から〔５〕に係る発明である。

[0008] 〔１〕エピクロロヒドリンと（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩とを触媒存在下で反応させてグリシジル（メタ）アクリレートを製造する方法であって、

反応系内にブレンステッド酸を、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩１モル当たり０．０００１モル以上０．０８モル以下存在させて前記反応を行う工程を含むグリシジル（メタ）アクリレートの製造方法。

[0009] 〔２〕ブレンステッド酸が、カルボン酸及びスルホン酸の少なくとも一方である〔１〕に記載のグリシジル（メタ）アクリレートの製造方法。

[0010] 〔３〕ブレンステッド酸が、（メタ）アクリル酸、安息香酸、酢酸及びメタンスルホン酸からなる群から選択される少なくとも一種である〔２〕に記載のグリシジル（メタ）アクリレートの製造方法。

[0011] 〔４〕前記反応により得られた反応液を水洗し、水洗後の液を静置して有機洗浄層を分離する工程と、前記有機洗浄層の液を蒸留する工程と、を含む〔１〕から〔３〕のいずれかに記載のグリシジル（メタ）アクリレートの製造方法。

[0012] 〔５〕不純物が全塩素量として５００ppm以下含まれるグリシジル（メタ）アクリレート。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、塩素を含む不純物含有量の少ないグリシジル（メタ）アクリレートを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明に係る方法は、エピクロロヒドリンと（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩とを触媒存在下で反応させてグリシジル（メタ）アクリレートを製造する方法であって、反応系内にブレンステッド酸を、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩１モル当たり０．０００１モル以上０．０８モル以下存在させて前記反応を行う工程を含む。本発明ではエピクロロヒドリンと（メタ）ア

クリル酸アルカリ金属塩との反応において、ブレンステッド酸を前記範囲内の量で存在させることにより、塩化プロペニル（メタ）アクリレート等の塩素を含む不純物の副生が抑制される。これにより、蒸留では分離しにくい塩素を含む不純物含有量の少ないグリシジル（メタ）アクリレートを得ることができる。また、本発明に係る方法は、前記反応を行う反応工程以外に、前記反応により得られた反応液を水洗し、水洗後の液を静置して有機洗浄層を分離する水洗工程と、前記有機洗浄層の液を蒸留する蒸留工程とをさらに含むことができる。以下、本発明に係る方法の各工程の詳細を示す。

[0015] [反応工程]

本発明に係る方法は、エピクロロヒドリンと（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩とを触媒存在下で反応させる工程を含む。本発明において、グリシジル（メタ）アクリレートはエピクロロヒドリンと（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩との反応により製造される。この反応において、本発明ではブレンステッド酸を、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩 1 モル当たり 0.0001 モル以上 0.08 モル以下存在させる。ブレンステッド酸としては、反応液への溶解性、取扱いの容易さの観点から、カルボン酸及びスルホン酸の少なくとも一方であることが好ましい。さらに、ブレンステッド酸としては、入手容易さ、価格の観点から、（メタ）アクリル酸、安息香酸、酢酸及びメタンスルホン酸からなる群から選択される少なくとも一種であることがより好ましい。なお、（メタ）アクリル酸はメタクリル酸またはアクリル酸を示し、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩はメタクリル酸アルカリ金属塩またはアクリル酸アルカリ金属塩を示す。

[0016] （メタ）アクリル酸アルカリ金属塩としては、特に限定されないが、例えば（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸カリウム、（メタ）アクリル酸リチウム等を用いることができる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0017] （メタ）アクリル酸アルカリ金属塩は、（メタ）アクリル酸とアルカリ金属水酸化物との中和により調製することができる。アルカリ金属水酸化物と

しては特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が好ましい。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0018] (メタ) アクリル酸とアルカリ金属水酸化物との混合比率は、(メタ) アクリル酸 1 モルに対してアルカリ金属水酸化物が 0.9 ~ 1.1 モルであることが好ましく、0.95 ~ 1.05 モルであることがより好ましく、0.99 ~ 1.01 モルであることがさらに好ましい。得られる反応液が中性に近いほどグリシジル(メタ) アクリレート合成時の副反応が抑制される。この際、(メタ) アクリル酸をアルカリ金属水酸化物より僅かに余剰に混合すると、エピクロロヒドリンとの反応において、ブレンステッド酸として(メタ) アクリル酸を本発明の量の範囲内で存在させることができるため好ましい。また、アルカリ金属水酸化物を(メタ) アクリル酸より僅かに余剰に混合すると、(メタ) アクリル酸の臭気を抑制できるため工業的には好ましい。しかしながら、余剰のアルカリ成分がエピクロロヒドリンとの反応において副反応を誘発する場合がある。この課題に対しても、本発明に係るブレンステッド酸を存在させる方法は効果がある。なお、調製した(メタ) アクリル酸アルカリ金属塩がアルカリ金属水酸化物を含む場合には、ブレンステッド酸がアルカリ金属水酸化物により中和されることを考慮して、(メタ) アクリル酸アルカリ金属塩 1 モル当たり 0.0001 モル以上 0.08 モル以下ブレンステッド酸が存在するように、ブレンステッド酸を添加する。各原料の仕込み量から、中和されるアルカリ金属水酸化物の量を算出することができるので、アルカリ金属水酸化物の中和に必要なブレンステッド酸の量も算出することができる。

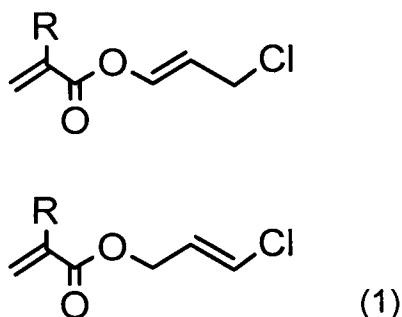
[0019] (メタ) アクリル酸とアルカリ金属水酸化物とを中和する際には溶媒を使用してもよい。溶媒としては、溶解性の観点からメタノール等のアルコールや水を用いることが好ましい。溶媒を用いた場合には、中和後に溶媒を除去することができる。溶媒の除去方法としては公知の方法を用いることができる。例えば蒸留やスプレードライヤー等を使用することができる。

[0020] 中和の際の反応液の温度は、重合抑制と冷却効率の観点から、 -10°C 以上 80°C 以下が好ましい。重合抑制のために重合防止剤を添加しても良い。

[0021] 本発明では、エピクロロヒドリンと（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩とを触媒存在下で反応させる際に、ブレンステッド酸を、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩 1 モル当たり 0.0001 モル以上 0.08 モル以下存在させる。ブレンステッド酸を 0.0001 モル以上存在させることにより副反応が十分に抑制される。また、ブレンステッド酸を 0.08 モル以下存在させることにより、低コストを実現でき、また副反応が十分に抑制される。前記工程において、ブレンステッド酸を（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩 1 モル当たり 0.001 モル以上 0.075 モル以下存在させることが好ましく、 0.005 モル以上 0.07 モル以下存在させることがより好ましく、 0.01 モル以上 0.05 モル以下存在させることがさらに好ましい。なお、反応系内に存在する、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩に対するブレンステッド酸の量は、各原料の仕込み量から算出することができる。

[0022] 特に、前記範囲内でブレンステッド酸を存在させることにより、塩素を含む不純物の生成が抑制される。塩素を含む不純物としては、主に、下記式（1）で示される塩化プロペニル（メタ）アクリレート、及び 1, 3-ジクロロ-2-プロパノールが挙げられる。

[0023] [化1]



[0024] 前記式（1）において R は水素またはメチル基を示す。特に、前記式（1

）で示される塩化プロペニル（メタ）アクリレートはグリシジル（メタ）アクリレートとの沸点差が小さいため、蒸留では分離することができず、製品に混入する。原料仕込み時にブレンステッド酸を添加し、ブレンステッド酸を存在させることにより、特に前記式（１）で示される塩化プロペニル（メタ）アクリレート等の副生量を低減できることを本発明者らは見出した。塩化プロペニル（メタ）アクリレートは、アルカリ性化合物が微量存在すると増加することが確認されており、ブレンステッド酸は微量存在するアルカリ性化合物を中和する効果があると考えられる。

[0025] 反応系内に存在させるブレンステッド酸は、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩の調製時に余剰に（メタ）アクリル酸を用いることで存在させても良いし、反応開始前または反応前期の時点で反応系内にブレンステッド酸を添加しても良い。本発明において反応前期とは、原料化合物を混合した時点から、加熱を開始し、所定の反応温度に達し、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩基準の転化率が50mol%以下の時点までを示す。

[0026] エピクロロヒドリンと（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩との反応は、触媒存在下で行われる。触媒としては、例えば4級アンモニウム塩、それを有するイオン交換樹脂等を使用することができる。4級アンモニウム塩としては、例えばテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド等のテトラアルキルアンモニウム塩を使用することができる。イオン交換樹脂としては、市販の強塩基性陰イオン交換樹脂を使用することができる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0027] エピクロロヒドリンと（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩との反応、および（メタ）アクリル酸とアルカリ金属水酸化物との中和反応においては、重合を抑制するために重合禁止剤を用いることができる。重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、パラメトキシフェノール等のフェノール系、フ

エノチアジン等のアミン系、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 (HO-TEMPO) 等のN-オキシル系等を使用することができる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。また、重合を防止するため、反応時に酸素又は空気をバブリングすることが好ましい。

[0028] エピクロロヒドリンと(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩との反応における反応温度は、使用する触媒の量に応じて適宜選択することができるが、40℃以上150℃以下が好ましく、50℃以上140℃以下がより好ましい。反応温度が40℃以上であることにより、十分な反応速度が得られる。また、反応温度が150℃以下であることにより、副生成物の生成を抑制することができる。

[0029] エピクロロヒドリンと(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩との反応において用いられるエピクロロヒドリンと(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩とのモル比は、特に限定されないが、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩1モルに対してエピクロロヒドリンが1.0モル以上20.0モル以下であることが好ましく、1.5モル以上10.0モル以下であることがより好ましい。エピクロロヒドリンが1.0モル以上であることにより、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩基準の転化率を向上させることができる。また、エピクロロヒドリンが20.0モル以下であることにより、反応1バッチ当たりの収量を高めることができる。

[0030] エピクロロヒドリンと(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩との反応において用いられる触媒の量は、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩1モルに対して0.01モル以上10モル以下が好ましく、0.05モル以上5モル以下がより好ましい。触媒の量が(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩1モルに対して0.01モル以上であることにより、十分な反応速度が得られる。また、触媒の量が(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩1モルに対して10モル以下であることにより、副生成物の生成を抑制することができる。

[0031] エピクロロヒドリンと(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩との反応におい

て用いられる重合禁止剤の量は、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩の質量に対して10質量ppm以上10000質量ppm以下が好ましく、50質量ppm以上5000質量ppm以下がより好ましい。重合禁止剤の量が10質量ppm以上であることにより、十分に重合を抑制することができる。また、重合禁止剤の量が10000質量ppm以下であることにより、製品の着色等による品質低下の発生を抑制することができる。

[0032] 〔水洗工程〕

本発明に係る方法は、エピクロロヒドリンと（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩との反応により得られる反応液を水洗し、水洗後の液を静置して有機洗浄層を分離する工程を含むことが好ましい。反応が終了した反応液中には、グリシジル（メタ）アクリレートその他、アルカリ金属塩化物、触媒、余剰のエピクロロヒドリン、副生成物等が存在する。該反応液を洗浄水で水洗することにより、アルカリ金属塩化物、触媒および特定の副生成物を水層に溶解し、分離除去することができる。

[0033] 水洗に使用される洗浄水としては、水またはアルカリ性化合物を溶解した水溶液を用いることができる。アルカリ性化合物としては、特に限定されないが、例えばアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩等が挙げられる。具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。洗浄水に含まれるアルカリ性化合物の量は、洗浄水を構成する水100質量部に対して0質量部以上50質量部以下が好ましく、0.1質量部以上30質量部以下がより好ましく、0.2質量部以上20質量部以下がさらに好ましい。アルカリ性化合物の量が前記範囲内であることにより、副生成物の生成を十分に抑制することができる。

[0034] 水洗工程で使用される洗浄水の量は、アルカリ金属塩化物および触媒等を十分に溶解できる量が好ましい。具体的には、洗浄水の量は、反応で仕込んだ（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩1molに対して160g以上、20

00 g 以下が好ましく、180 g 以上、1500 g 以下がより好ましい。洗浄水の量が160 g 以上であることにより、十分にアルカリ金属塩化物および触媒等を溶解することができる。また、洗浄水の量が2000 g 以下であることにより、生産性が向上する。

[0035] 水洗の際には、公知の攪拌方法により攪拌することができる。例えば、攪拌翼を備えた攪拌機を用いて反応液と洗浄水とを十分に攪拌し、混合することができる。攪拌時間は特に限定されず、例えば3分以上、60分以下とすることができる。

[0036] 反応液と洗浄水とを攪拌して混合した後、静置することにより、洗浄有機層と水層とに分離することができる。洗浄有機層の液は次の蒸留工程で精製することができる。

[0037] [蒸留工程]

本発明に係る方法は、前記洗浄有機層の液を蒸留する工程を含むことができる。洗浄有機層の液を蒸留することにより、高純度のグリシジル（メタ）アクリレートを得ることができる。洗浄有機層の液の蒸留は公知の方法で行うことができる。より高純度のグリシジル（メタ）アクリレートを得る観点から、塔を使用した精留を行うことが好ましい。蒸留はバッチ式でも連続式でもよいが、バッチ式での精密蒸留について以下に説明する。

[0038] グリシジル（メタ）アクリレートは重合性のモノマーであるため、減圧下、より低い温度で蒸留を行うことにより重合を抑制することができる。前記観点から蒸留釜の温度は160℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましい。一方、蒸留効率の観点から蒸留釜の温度は60℃以上が好ましく、70℃以上がより好ましい。また、減圧度は、減圧限界の観点から0.1 kPa以上が好ましく、0.5 kPa以上がより好ましい。一方、温度を下げる観点から、減圧度は50 kPa以下が好ましく、30 kPa以下がより好ましい。

[0039] 重合を抑制するために、公知の重合防止剤を蒸留釜内および塔内に供給することができる。重合防止剤としては、例えばヒドロキノン、パラメトキ

シフェノール等のフェノール系、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド（H O-T E M P O）等のN-オキシド系等を使用することができる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。また、重合を防止するため、蒸留時に酸素又は空気をバブリングすることが好ましい。

[0040] 塔を使用した精留操作では、公知の方法を使用することができる。塔には棚段、充填材を使用した充填塔など公知の装置を使用することができる。蒸留操作においては還留比を制御することで純度を上げることができる。具体的には、純度と生産性を確保できる観点から、還留比は0.1～1.0の範囲が好ましく、0.3～3の範囲がより好ましい。

[0041] 本発明に係る方法によれば、不純物が全塩素量として500ppm以下含まれるグリシジル（メタ）アクリレートを得ることができる。すなわち、本発明に係る方法によれば、塩素（Cl）を含む化合物（不純物）が、合計の塩素（Cl）の量として500ppm以下含まれるグリシジル（メタ）アクリレートを得ることができる。ここで、不純物には塩素を含む不純物と、塩素を含まない不純物とが存在する。しかしながら、塩素を含む不純物には蒸留によっても除去されにくいものがあり、これらは最終的に不純物として残留するため、本発明ではグリシジル（メタ）アクリレート中に含まれる全塩素量として不純物の含有量を示す。なお、蒸留後の蒸留留出液中には、不純物に含まれる塩素以外の塩素はほぼ存在しない。該グリシジル（メタ）アクリレートは、不純物が全塩素量として450ppm以下含まれてもよく、不純物が全塩素量として400ppm以下含まれてもよく、不純物が全塩素量として300ppm以下含まれてもよい。なお、グリシジル（メタ）アクリレートに含まれる全塩素量としての不純物の量は少ない方が好ましく、0ppmであってもよい。また、全塩素量は、試料燃焼装置QF-02（商品名、三菱化学（株）製）を用いて、蒸留留出液を100～900℃まで昇温して燃焼し、吸収管にガスを吸収させた後、IC（イオンクロマトグラフィー）で分析することにより定量した値である。

実施例

[0042] 以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例および比較例における各化合物の分析には、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いた。

[0043] [全塩素量測定方法]

試料燃焼装置QF-02（商品名、三菱化学（株）製）を用いて、蒸留留出液を100～900℃まで昇温して燃焼し、吸収管にガスを吸収させた後、IC（イオンクロマトグラフィー）で分析することにより全塩素量を測定した。

[0044] （実施例1）

メタクリル酸387.4g（4.5mol）に重合禁止剤としてHO-TEMPOのベンゾイルエステル体を0.04g溶解した。この溶液と、水酸化ナトリウム180g（4.5mol）を水420gに溶解した水溶液とを混合した。この混合液を熱風により噴霧乾燥した。これにより、メタクリル酸ナトリウムを得た。なお、このメタクリル酸ナトリウム中には、メタクリル酸は検出されなかった。

[0045] 温度計、エア導入管、攪拌翼および冷却管を備えた50mlフラスコを用意した。該フラスコに、前記メタクリル酸ナトリウム4.435g（0.041mol）、触媒としてのテトラメチルアンモニウムクロライド0.0185g（0.00017mol）、重合禁止剤としてのHO-TEMPOのベンゾイルエステル体0.0005g、エピクロロヒドリン19.8g（0.214mol）、およびメタクリル酸0.073g（0.000842mol）を添加した。フラスコ内に空気を10ml／分で導入しつつ、反応液を攪拌しながらオイルバスで反応液を90℃まで加熱した。反応液の温度が90℃になってからさらに3時間、反応液の温度が89～91℃となるように加熱を続けた。その後反応液を室温まで冷却し、ろ過してろ液をGC分析した。塩化プロペニルメタクリレート（CPMA）の面積百分率は0.046%、グリシドールの面積百分率は0.756%、1,3-ジクロロ-2-

プロパノール（DCP）の面積は0.035%であった。高沸点不純物（ジエステル、トリエステル、およびクロロヒドリンプロピルメタクリレートの合計）の面積百分率は4.523%、グリシジルメタクリレート（GMA）の面積百分率は93.6%であった。

[0046] その後、得られた反応液を水洗した。具体的には、まず、反応液に0.57質量%水酸化ナトリウム水溶液8.8gを混合した。混合液を、攪拌翼を備えたガラス容器中で250rpmの攪拌速度で15分間攪拌し、反応液を洗浄した。その後分液ロート中に移液して30分間静置し、分層した。さらに水洗により得られた洗浄有機層の液を蒸留した。具体的には、洗浄有機層の液21gをフラスコに仕込み、単蒸留を行った。余剰のエピクロロヒドリンを留出回収した後、内温94～124℃、塔頂温度71～85℃、圧力1.33～2.95kPaで本留を留出させた。これにより、蒸留留出液4gを得た。得られた蒸留留出液をGC分析した。CPMAの面積百分率は0.046%、グリシドールの面積百分率は0.076%、DCPの面積は0.002%であった。高沸点不純物の面積百分率は0.000%、GMAの面積百分率は99.8%であった。また、前記全塩素量測定により、前記蒸留留出液には不純物が全塩素量として214ppm含まれていることが確認された。

[0047] （実施例2～13および比較例1～5）

反応工程における原料仕込み時に添加するブレンステッド酸の種類と量を表1に示す値に変更した以外は、実施例1と同様にして反応、水洗及び蒸留を行い、GC分析および全塩素量測定を行った。結果を表1に示す。

[0048]

[表1]

	ブレン ステッド酸 種類	ブレンステッ ド酸(mol)/ メタクリル酸 ナトリウム (mol)	ブレンス テッド酸 含有量 (対メタクリ ル酸ナトリ ウム)(%)	反応液				蒸留留出液						
				CPMA (GC面 積%)	グリシ ドール (GC面 積%)	DCP (GC面 積%)	高沸点 成分 (GC面 積%)	GMA (GC面 積%)	CPMA (GC面 積%)	グリシ ドール (GC面 積%)	DCP (GC面 積%)	高沸点 成分 (GC面 積%)	GMA (GC面 積%)	全 塩素量 (ppm)
実施例1	メタクリル酸	0.0205	2.1	0.046	0.756	0.035	4.523	93.6	0.046	0.076	0.002	0.000	99.8	214
実施例2	メタクリル酸	0.0102	1.0	0.051	1.477	0.011	5.158	92.1	0.051	0.148	0.002	0.000	99.6	218
実施例3	メタクリル酸	0.0309	3.1	0.061	0.441	0.056	4.301	95.1	0.061	0.044	0.009	0.000	99.9	345
実施例4	メタクリル酸	0.0411	4.1	0.021	0.196	0.120	4.148	95.3	0.021	0.020	0.018	0.000	99.9	275
実施例5	メタクリル酸	0.0500	5.0	0.021	0.200	0.256	4.085	94.5	0.021	0.020	0.039	0.000	99.9	486
実施例6	メタクリル酸	0.0010	0.1	0.079	1.046	0.012	4.283	93.6	0.079	0.105	0.002	0.000	99.4	336
実施例7	安息香酸	0.0050	0.5	0.076	0.805	0.014	2.953	94.3	0.076	0.081	0.002	0.000	99.8	304
実施例8	安息香酸	0.0098	1.0	0.059	0.996	0.044	4.017	94.1	0.059	0.100	0.007	0.000	99.9	284
実施例9	安息香酸	0.0488	4.9	0.022	0.989	0.127	5.755	93.6	0.022	0.100	0.020	0.000	99.9	264
実施例10	酢酸	0.0050	0.5	0.085	1.167	0.036	3.491	93.6	0.085	0.117	0.006	0.000	99.9	376
実施例11	酢酸	0.0098	1.0	0.070	1.155	0.060	4.579	93.0	0.070	0.116	0.009	0.000	99.9	353
実施例12	酢酸	0.0488	4.9	0.024	1.615	0.208	4.598	93.5	0.024	0.162	0.032	0.000	99.9	405
実施例13	メタンスルホン酸	0.0098	1.0	0.027	0.149	0.045	2.288	96.7	0.027	0.015	0.007	0.000	99.9	157
比較例1	—	0	0	0.196	0.992	0.030	3.897	93.7	0.196	0.099	0.002	0.000	99.4	823
比較例2	メタクリル酸	0.0822	8.2	0.019	0.214	0.824	5.953	92.6	0.019	0.021	0.127	0.000	99.8	1387
比較例3	酢酸	0.1000	10.0	0.020	0.445	1.457	4.880	86.7	0.020	0.045	0.224	0.000	99.8	2358
比較例4	メタンスルホン酸	0.1000	10.0	0.023	0.422	1.788	3.027	82.7	0.023	0.042	0.275	0.000	99.8	2893
比較例5	安息香酸	0.1000	10.0	0.020	0.408	0.999	8.045	76.085	0.020	0.041	0.154	0.000	99.9	1387

[0049] この出願は、2013年3月22日に出願された日本出願特願2013-60041、および2013年10月30日に出願された日本出願特願2013-225341を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0050] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明に係る方法により製造されるグリシジル（メタ）アクリレートは、各種塗料、接着剤、粘着剤、各種反応性モノマー等に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] エピクロロヒドリンと（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩とを触媒存在下で反応させてグリシジル（メタ）アクリレートを製造する方法であって、
- 反応系内にブレンステッド酸を、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩 1 モル当たり 0.0001 モル以上 0.08 モル以下存在させて前記反応を行う工程を含むグリシジル（メタ）アクリレートの製造方法。
- [請求項2] ブレンステッド酸が、カルボン酸及びスルホン酸の少なくとも一方である請求項 1 に記載のグリシジル（メタ）アクリレートの製造方法。
- [請求項3] ブレンステッド酸が、（メタ）アクリル酸、安息香酸、酢酸及びメタンスルホン酸からなる群から選択される少なくとも一種である請求項 2 に記載のグリシジル（メタ）アクリレートの製造方法。
- [請求項4] 前記反応により得られた反応液を水洗し、水洗後の液を静置して有機洗浄層を分離する工程と、前記有機洗浄層の液を蒸留する工程と、を含む請求項 1 に記載のグリシジル（メタ）アクリレートの製造方法。
- [請求項5] 不純物が全塩素量として 500 ppm 以下含まれるグリシジル（メタ）アクリレート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D301/30(2006.01)i, C07D303/16(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)

C07D301/30, C07D303/16, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-126453 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 10 June 2010 (10.06.2010), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 7-118251 A (NOF Corp.), 09 May 1995 (09.05.1995), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 7-2818 A (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 06 January 1995 (06.01.1995), entire text & US 5380884 A	1-5

☒ 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
02 April, 2014 (02.04.14)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056245

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-21380 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 04 February 1982 (04.02.1982), entire text (Family: none)	1-5
X A	JP 9-301966 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 25 November 1997 (25.11.1997), example 1 (Family: none)	5 1-4
X A	JP 9-132571 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 20 May 1997 (20.05.1997), example 1 (Family: none)	5 1-4
X A	JP 9-59269 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 04 March 1997 (04.03.1997), example 1 (Family: none)	5 1-4
X A	JP 8-188575 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 23 July 1996 (23.07.1996), example 1 (Family: none)	5 1-4
X A	JP 5-92962 A (Elf Atochem S.A.), 16 April 1993 (16.04.1993), example 1 & US 5481012 A	5 1-4
X A	FORT, Y. et al, Synthesis of epoxy (meth) acrylic esters by selective epoxidation of unsaturated (meth)acrylic esters using the system H ₂ O ₂ - Na ₂ WO ₄ under phase transfer catalysis, Tetrahedron, 1992, Vol.48, No.24, p. 5099-5110, tables 1, 3	5 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. C07D301/30(2006.01)i, C07D303/16(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. C07D301/30, C07D303/16, 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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

CAplus/REGISTRY(STN), JSTplus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

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	JP 2010-126453 A（株式会社日本触媒）2010.6.10, 全文 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 7-118251 A（日本油脂株式会社）1995.5.9, 全文 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 7-2818 A（大阪有機化学工業株式会社）1995.1.6, 全文 & US 5380884 A	1-5

☒ 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 2 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 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）

早川 裕之

4 P

4 5 0 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 2

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 57-21380 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1982. 2. 4, 全文 (ファミリーなし)	1-5
X A	JP 9-301966 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1997. 11. 25, 実施例 1 等 (ファミリーなし)	5 1-4
X A	JP 9-132571 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1997. 5. 20, 実施例 1 等 (ファミリーなし)	5 1-4
X A	JP 9-59269 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1997. 3. 4, 実施例 1 等 (ファミリーなし)	5 1-4
X A	JP 8-188575 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1996. 7. 23, 実施例 1 等 (ファミリーなし)	5 1-4
X A	JP 5-92962 A (エルフ・アトケム・エス・アー) 1993. 4. 16, 実施例 1 等 & US 5481012 A	5 1-4
X A	FORT, Y. et al, Synthesis of epoxy (meth)acrylic esters by selective epoxidation of unsaturated (meth)acrylic esters using the system H2O2 - Na2WO4 under phase transfer catalysis, Tetrahedron, 1992, Vol. 48, No. 24, p. 5099-5110, テーブル 1, 3 等	5 1-4