

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4567362号
(P4567362)

(45) 発行日 平成22年10月20日(2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月13日(2010.8.13)

(51) Int.Cl.

C07D 307/33 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

C07D 307/32
C07B 61/00 300

請求項の数 8 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-115747 (P2004-115747)
 (22) 出願日 平成16年4月9日 (2004.4.9)
 (65) 公開番号 特開2005-298393 (P2005-298393A)
 (43) 公開日 平成17年10月27日 (2005.10.27)
 審査請求日 平成19年1月23日 (2007.1.23)

(73) 特許権者 000205638
 大阪有機化学工業株式会社
 大阪府大阪市中央区安土町1丁目7番20号
 (74) 代理人 100095832
 弁理士 細田 芳徳
 (72) 発明者 今康 敏貴
 大阪府柏原市片山町18番8号 大阪有機
 化学工業株式会社内
 (72) 発明者 杉浦 豊幸
 大阪府柏原市片山町18番8号 大阪有機
 化学工業株式会社内
 (72) 発明者 渡辺 哲也
 大阪府柏原市片山町18番8号 大阪有機
 化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸エステルの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(I):

【化 1】



10

(式中、R¹は水素原子またはメチル基、Mはアルカリ金属原子を示す)
 で表される(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩と、式(II):



(式中、Xはハロゲン原子、R²は式(IV):

【化2】

(式中、R³ は式(IVa):

【化3】

10

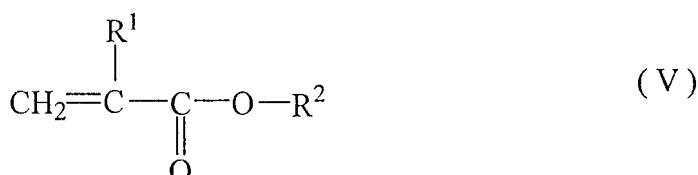
(式中、R⁴ ~ R⁷ は水素原子、mは1を示す)で表される基を示す)

で表される基を示す)

で表されるカルボニル化合物とを、第4級アンモニウム塩からなる相間移動触媒の存在下
、30~100で反応させることを特徴とする式(V):

【化4】

20

(式中、R¹ および R² は前記と同じ)

で表される(メタ)アクリル酸エステルの製造法。

30

【請求項2】

カルボニル化合物1モルあたり0.8~5モルの割合で(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩を用いる請求項1記載の製造法。

【請求項3】

相間移動触媒の量が、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩1モルあたり0.00001~1モルである請求項1又は2記載の製造法。

【請求項4】

N-オキシラジカル系化合物、フェノール系化合物、キノン系化合物、銅化合物、アミノ化合物およびヒドロキシアミン系化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種の重合防止剤の存在下で、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩とカルボニル化合物とを反応させる請求項1~3いずれか記載の製造法。

40

【請求項5】

重合防止剤が、N-オキシラジカル系化合物およびフェノール系化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項4記載の製造法。

【請求項6】

N-オキシラジカル系化合物が、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルおよび/または4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルである請求項5記載の製造法。

【請求項7】

フェノール系化合物が、p-メトキシフェノールである請求項5記載の製造法。

50

【請求項 8】

重合防止剤を(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩100重量部に対して、0.00001~1重量部の割合で用いる請求項4~7いずれか記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、(メタ)アクリル酸エステルの製造法に関する。さらに詳しくは、レジスト、塗料、接着剤、イオン交換樹脂、被覆材料などに好適に使用しうる(メタ)アクリル酸エステルの製造法に関する。

【背景技術】

10

【0002】

-メタクリロイルオキシ--ブチロラクトンに代表される(メタ)アクリル酸エステルの製造法としては、例えば、(A)(メタ)アクリル酸と1位をハロゲンに置換したラクトン類とを反応させる方法(例えば、特許文献1~2参照)、(B)(メタ)アクリル酸クロリドと、1位をヒドロキシリル基に置換したラクトン類およびカルボン酸無水物とを反応させる方法(例えば、特許文献3~4および非特許文献1参照)、(C)(メタ)アクリル酸と、1位をヒドロキシリル基に置換したラクトン類とを脱水剤の存在下で脱水縮合反応させる方法(例えば、特許文献5~6参照)などが提案されている。

【0003】

20

しかし、前記(A)および(B)の方法には、一般に、非常に高価な酸ハライドや助触媒を必要とし、副生物が生成しやすく、未反応の酸ハライドやアルコールが残存することがあり、またトリエチルアミンやピリジンなどのハロゲン化水素をトラップするための有機塩基類が大過剰で必要となるため、原料コストが嵩むだけでなく、反応生成物の何倍ものアミン含有廃棄物が副生するという欠点がある。さらに、前記(A)の方法では、副生した重合体などの不純物の除去が困難な場合がある。

【0004】

また、前記(C)の方法には、例えば、ジシクロヘキシリカルボジミドなどの脱水剤を用いた場合、有機溶媒や水にも溶けない嵩高い固体尿素廃棄物が反応生成物と同量で副生するという欠点がある。

【0005】

30

また、前記方法以外にも、生成した(メタ)アクリル酸エステルを含む反応混合物から溶媒を留去した後、得られた粗生成物をカラムで精製する方法が提案されている(例えば、特許文献3参照)。しかし、この方法には、例えば、シリカゲルカラムなどの充填剤を用いる場合、精製すべき基質に対して約30倍以上の多量の充填剤が必要であるとともに、精製に長時間を要するため、工業的規模で処理をするのには効率的ではないという欠点がある。

【0006】

40

また、他の精製方法として、蒸留により精製する方法がある。しかし、前記(メタ)アクリル酸エステルの製造法で得られた粗生成物や副生成物が熱安定性に劣ることがあり、また目的化合物である(メタ)アクリル酸エステルは、その沸点が高く、熱重合性を有するため、大規模で単蒸留をするのには長時間の高温加熱を必要とすることから、工業的規模で単蒸留により精製することは好ましくない。

【0007】

【特許文献1】特開平10-274852号公報

【特許文献2】特開2002-30067号公報

【特許文献3】特開平10-212283号公報

【特許文献4】特開2000-212221号公報

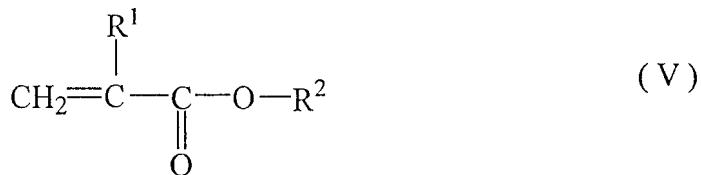
【特許文献5】特開平10-239846号公報

【特許文献6】特開2002-3533号公報

【非特許文献1】ジャーナル・オブ・フォトポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジ

50

【化4】



【0017】

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じ)

10

で表される(メタ)アクリル酸エステルの製造法
に関する。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、式(V)で表される(メタ)アクリル酸エステルを高純度で工業的規模で容易に効率よく製造することができるという効果が奏される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明に用いられる(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩は、式(I)で表される化合物である。式(I)において、 R^1 は、水素原子またはメチル基である。Mは、アルカリ金属原子である。アルカリ金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられるが、好ましくはナトリウムおよびカリウムである。

20

【0024】

また、本発明に用いられるカルボニル化合物は、式(II)で表される化合物である。式(II)において、 R^2 は、式(III)で表される基または式(IV)で表される基を示す。

【0025】

式(III)で表される基において、mは1または2を示す。式(IV)で表される基において、 R^3 は、式(IVa)で表される基または式(IVb)で表される基を示す。

【0026】

式(IVa)で表される基において、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子または置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシ基を示す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシ基において、置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子が挙げられる。mは、前記したように、1または2を示す。

30

【0027】

式(IVb)で表される基において、 R^4 および R^5 は、前記と同じである。 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～6のアルキル基またはアルコキシ基を示す。nは、0または1を示す。

【0028】

40

式(II)で表されるカルボニル化合物の好適な代表例としては、-プロモ- - プチロラクトン、-クロロ- - プチロラクトン、-プロモ- - メチル- - プチロラクトン、-プロモ- - ジメチル- - プチロラクトン、-クロロ- - メチル- - プチロラクトン、-プロモ- - メトキシ- - プチロラクトン、-クロロ- - ジメチル- - プチロラクトン、-クロロ- - メトキシ- - プチロラクトン、2-プロモコハク酸無水物、2-プロモグルタル酸無水物などが挙げられる。

【0029】

(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩の量は、反応を効率よく進行させる観点から、カルボニル化合物1モルあたり、好ましくは0.8～5モル、より好ましくは1～2モルである。

50

【0030】

(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩とカルボニル化合物との反応は、有機溶媒中で行うことができる。

【0031】

有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物；n-ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素化合物；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素化合物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのなかでは、トルエンおよびメチルイソブチルケトンが好ましく、トルエンがより好ましい。

10

【0032】

有機溶媒の量は、特に限定されないが、通常、カルボニル化合物100重量部に対して、好ましくは0～1000重量部、より好ましくは100～500重量部である。

【0033】

なお、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩とカルボニル化合物との反応を相間移動触媒の存在下で行なうことが、その反応を容易にかつ効率よく進行させる観点から好ましい。

【0034】

相間移動触媒としては、例えば、テトラメチルアンモニウムプロマイド、テトラメ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プロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、トリn-オクチルメチルアンモニウムプロマイド、トリn-オクチルメチルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムプロマイド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラn-ブチルアンモニウムプロマイド、テトラn-ブチルアンモニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩；テトラエチルホスホニウムプロマイド、テトラn-ブチルホスホニウムプロマイド、テトラフェニルホスホニウムプロマイド、トリフェニルベンジルホスホニウムプロマイド、テトラエチルホスホニウムクロライド、テトラn-ブチルホスホニウムクロライド、テトラフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリフェニルメチルホスホニウムクロライド、トリフェニルメチルホスホニウムクロライドなどの第4級ホスホニウム塩；18-クラウン-6-エーテル、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル、ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテル、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6-エーテルなどのクラウンエーテルなどが挙げられ、これらは、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

20

【0035】

相間移動触媒のなかでは、テトラエチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムプロマイドなどの第4級アンモニウム塩が容易に入手しうる観点から好ましい。

【0036】

相間移動触媒の量は、反応を迅速に進行させるとともに収率を向上させる観点から、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩1モルあたり、好ましくは0.00001～1モル、より好ましくは0.0001～0.1モル、さらに好ましくは0.0005～0.05モルである。

30

【0037】

また、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩とカルボニル化合物との反応は、重合防止剤の存在下で行なうことが(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩および生成する(メタ)アクリル酸エステルの重合を抑制する観点から好ましい。

【0038】

重合防止剤としては、例えば、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルなどのN-オキシラジカル系化合物；

40

50

パラメトキシフェノール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-N,N-ジメチルアミノ-p-クレゾール、2,4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、4-tert-ブチルカテコール、4,4'-チオ-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのフェノール系化合物；ベンゾキノン、ハイドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノンなどのキノン系化合物；塩化第一銅、ジメチルジチオカルバミン酸銅などの銅化合物；フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、フェニル--ナフチルアミン、N,N'-ジ-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミンなどのアミノ化合物；1,4-ジヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジンなどのヒドロキシアミン系化合物などが挙げられ、これらは、それぞれ単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0039】

重合防止剤のなかでは、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩および(メタ)アクリル酸エステルの重合を効果的に抑制することができることから、N-オキシラジカル系化合物およびフェノール系化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種が好ましい。N-オキシラジカル系化合物のなかでは、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルおよび4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシルが好ましく、これらは、それぞれ単独で用いてもよく、併用してもよい。また、フェノール系化合物のなかでは、パラメトキシフェノールが好ましい。

【0040】

前記重合防止剤は、さらに、他の重合防止剤と併用することもできる。他の重合防止剤と併用した場合には、両者併用による相乗効果として、優れた重合抑制効果を期待することができる。

【0041】

重合防止剤の量は、重合抑制効果を充分に発現させ、(メタ)アクリル酸エステルを高純度かつ高収率で得る観点から、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩100重量部に対して、好ましくは0.00001~1重量部、より好ましくは0.0001~0.5重量部、さらに好ましくは0.0001~0.1重量部である。

【0042】

(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩とカルボニル化合物との反応温度は、特に限定はないが、通常、反応速度を高め、収率を向上させるとともに、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩および(メタ)アクリル酸エステルの熱安定性を考慮して、好ましくは-30~150、より好ましくは0~100、さらに好ましくは30~80である。

【0043】

(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩とカルボニル化合物との反応時間は、特に限定されないが、通常、0.5~10時間程度である。反応の終点は、例えば、反応混合物をガスクロマトグラフィや高速液体クロマトグラフィなどによって容易に確認することができる。

【0044】

かくして式(V)で表される(メタ)アクリル酸エステルを含む反応混合物が得られる。好適な(メタ)アクリル酸エステルの代表例としては、-(メタ)アクリロイルオキシ-ブチルラクトン、-(メタ)アクリロイルオキシ-メチル-ブチロラクトン、-(メタ)アクリロイルオキシ-ジメチル-ブチロラクトン、2-(メタ)アクリロイルオキシコハク酸無水物、2-(メタ)アクリロイルオキシグルタル酸無水物などが挙げられる。

【0045】

なお、得られた反応混合物に含まれている式(V)で表される(メタ)アクリル酸エステ

10

20

30

40

50

ルが重合するのを防止するために、例えば、空気、酸素ガスなどの気体を適量で反応混合物に吹き込んでもよい。

【0046】

得られた反応混合物には、式(V)で表される(メタ)アクリル酸エステルのみならず、生成した塩が含まれているので、その塩を除去することが好ましい。かかる塩は、得られた反応混合物に、水またはアルカリ性水溶液を添加し、その塩を溶解させた後、有機層を水層と分液することにより、容易に除去することができる。

【0047】

アルカリ性水溶液としては、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどの水溶液が挙げられる。アルカリ性水溶液のpHは、収率を高めるとともに操作性を向上させる観点から、7~10であることが好ましい。

10

【0048】

さらに、生成した(メタ)アクリル酸エステルの純度を高めるために、前記で得られた有機層を濃縮した後、薄膜蒸留することが好ましい。

【0049】

有機層の濃縮は、例えば、減圧下で有機層を加熱し、有機層に含まれている有機溶媒を除去することにより、(メタ)アクリル酸エステルが高濃度となるまで行うことができる。有機層を濃縮する際には、(メタ)アクリル酸エステルが重合するのを防止するために、前記重合防止剤を適量で添加したり、混合液内に空気などを吹き込むことが好ましい。濃縮時の温度は、(メタ)アクリル酸エステルの熱安定性を考慮すれば低いことが好ましいが、あまりにも低い場合には、有機溶媒の除去に長時間を要したり、不純物を十分に除去できなくなる傾向があるので、通常、20~100程度であることが好ましい。

20

【0050】

有機層を濃縮した後に行われる薄膜蒸留は、従来の単蒸留による精製と比べて、加熱された面に被蒸留物を均一な薄膜に形成させることによって短時間の加熱で蒸発させるとともに、連続的に被蒸留物を供給することができることから、精製の際に長時間の高温加熱を要しないため、精製した(メタ)アクリル酸エステルが熱重合することを抑制することができる。薄膜蒸留の際には、一般に用いられている薄膜蒸留機を用いることができる。薄膜蒸留は、1~1000Paの圧力で10~150の温度で行うことが好ましい。

【0051】

30

かくして、式(V)で表される(メタ)アクリル酸エステルを高純度かつ高収率で得ることができる。

【実施例】

【0052】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0053】

各実施例において、(メタ)アクリル酸エステルの収率および純度は、ガスクロマトグラフィ(以下、GCという)分析装置[(株)島津製作所製、GC-14B型ガスクロマトグラフ、検出器FID、カラムキャビラリーDB-1701:30m]およびゲルパーキエーションクロマトグラフィ(以下、GPCという)分析装置(東ソー(株)製、HLC8220GPC)を用いて分析した。また、収率は、出発物質である式(II)で表されるカルボニル化合物を基準にして求められた理論生成量に対する実際の生成量の比率である。純度は、前記GCおよびGPC分析による面積百分率から求められた値である。

40

【0054】

実施例1

サンプル投入口、冷却器、温度計および攪拌機を備えた3L容のガラス製反応釜内に、メタクリル酸ナトリウム294g(2.72mol)、-ブロモ-ブチロラクトン420g(2.55mol)、トルエン1260g、テトラエチルアンモニウムプロマイド10.7g(0.027モル)および4-アセトアミノ-2,2,6,6-テトラメチ

50

ルピペリジン - N - オキシル 6.3 mg を仕込み、70 ~ 80 まで昇温し、同温度で 2 時間熟成させ、メタクリル酸ナトリウムと - プロモ - - ブチロラクトンとの反応を行った。

【0055】

反応終了後、得られた反応混合物を G C で分析した結果、 - メタクリロイルオキシ - - ブチロラクトンへの転化率は 99.8 % 以上であった。

【0056】

次に、この反応混合物を室温にまで冷却した後、室温で水 6.30 mL を添加して攪拌し、副生した臭化ナトリウムを溶解させ、有機層と水層とを分液した。この有機層に、重合防止剤として 4 - アセトアミノ - 2,2,6,6 - テトラメチルピペリジン - N - オキシル 6.3 mg を添加し、50 ~ 1500 Pa の減圧下で 30 ~ 80 の温度で濃縮し、粗 - メタクリロイルオキシ - - ブチロラクトン 4.12 g を得た。さらに 100 Pa の減圧下で粗 - メタクリロイルオキシ - - ブチロラクトン 4.12 g を薄膜蒸留機で精製し、精製された - メタクリロイルオキシ - - ブチロラクトンを得た。

10

【0057】

得られた - メタクリロイルオキシ - - ブチロラクトンの G C 純度は、98.5 %、紫外線検出による G P C 面積百分率純度は、99.94 %、示差屈折率検出による G P C 面積百分率純度は、99.86 %、高分子量成分の含有量は 0.06 % (紫外線検出) および 0.14 % (示差屈折率検出) であった。

【0058】

20

実施例 2

実施例 1において、メタクリル酸ナトリウム 2.94 g (2.72 mol) の代わりに、アクリル酸カリウム 3.00 g (2.72 mol) を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。その結果、G C 純度が 99.1 %、紫外線検出による G P C 面積百分率純度が 99.44 %、示差屈折率検出による G P C 面積百分率純度が 97.66 %、高分子量成分の含有量が 0.55 % (紫外線検出) および 2.34 % (示差屈折率検出) である - アクリロイルオキシ - - ブチロラクトンが得られた。

【0059】

以上の結果から、各実施例の方法によれば、高純度を有する式(V) で表される (メタ) アクリル酸エステルを高収率で工業的規模で大量に効率よく製造することができることがわかる。

30

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明の製造法によれば、レジスト、塗料、接着剤、イオン交換樹脂、被覆材料などに好適に使用しうる (メタ) アクリル酸エステルを工業的規模で製造することができる。

フロントページの続き

審査官 安藤 倫世

(56)参考文献 特開平10-274852(JP, A)
特開2002-030067(JP, A)
カナダ国特許出願公開第02139379(CA, A1)
特開平07-002818(JP, A)
特開平03-047150(JP, A)
社団法人日本化学会編, 第4版実験化学講座22有機合成IV-酸・アミノ酸・ペプチド-, 丸善株式会社発行, 1992年, 第49-50頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 307/33
C07B 61/00
CA/CAS REACT/REGISTRY(STN)