

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4200637号
(P4200637)

(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 I

C O 7 C 67/29 (2006.01)
B O 1 J 31/10 (2006.01)
C O 7 B 61/00 (2006.01)
C O 7 C 69/54 (2006.01)

C O 7 C 67/29
 B O 1 J 31/10 X
 C O 7 B 61/00 3 O O
 C O 7 C 69/54 Z

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-151372 (P2000-151372)
 (22) 出願日 平成12年5月23日 (2000.5.23)
 (65) 公開番号 特開2001-335536 (P2001-335536A)
 (43) 公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)
 審査請求日 平成18年1月23日 (2006.1.23)

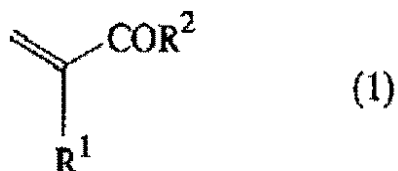
(73) 特許権者 000000206
 宇部興産株式会社
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100068526
 弁理士 田村 恭生
 (74) 代理人 100156085
 弁理士 新免 勝利
 (72) 発明者 弘津 健二
 山口県宇部市大字小串1978番地の5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 (72) 発明者 竹林 浩二
 山口県宇部市大字小串1978番地の10
 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリオールモノエステル化合物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

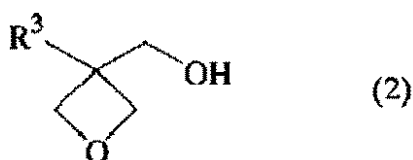
式(1)で表されるアクリル酸化合物と、
 【化1】



(式中、 R^1 は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 R^2 は、 アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

10

式(2)で表される3-ヒドロキシメチルオキセタン化合物を反応させて、
 【化2】

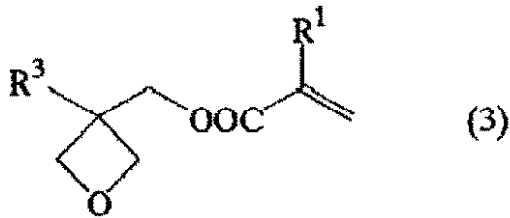


(式中、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基を表す。)

式(3)で表される3-オキセタニルメチルエステル化合物を生成させ、

20

【化 3】

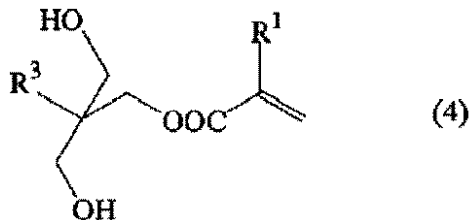


(式中、 R^1 、 R^3 は前記と同様である。)

次いで、この 3 - オキシタニルメチルエステル化合物をカチオン交換樹脂の存在下で加水分解して、式 (4) で表されるトリオールモノエステル化合物を生成させることを特徴とする、トリオールモノエステル化合物の製造方法。

10

【化 4】



(式中、 R^1 、 R^3 は前記と同様である。)

【請求項 2】

20

水と均一相を形成する低沸点の有機溶媒を存在させて、3 - オキシタニルメチルエステル化合物を加水分解する、請求項 1 記載のトリオールモノエステル化合物の製造方法。

【請求項 3】

水を、3 - オキシタニルメチルエステル化合物に対して 1 ~ 50 倍モルの範囲で反応液が均一になるように用いる、請求項 1 記載のトリオールモノエステル化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル酸化合物と 3 - ヒドロキシメチルオキシタン化合物から対応するトリオールモノエステル化合物、例えば、(メタ)アクリル酸とトリメチロールアルカンとのモノエステルを製造する方法に関する。このようなトリオールモノエステル化合物は、架橋可能なアクリル酸エステル構造(アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等)を含む、有機溶媒に可溶な熱可塑性樹脂の原料として非常に有用なものである。なお、本発明で(メタ)アクリル酸はアクリル酸又はメタクリル酸を意味する。

30

【0002】

【従来の技術】

アクリル酸化合物と 3 - ヒドロキシメチルオキシタン化合物から対応するトリオールモノエステル化合物、例えば、置換アクリル酸とトリメチロールメタンとのモノエステルを製造する方法としては、アクリル酸クロライドと 3 - メチル - 3 - ヒドロキシメチルオキシタンを塩基存在下で反応させてアクリル酸の 3 - オキシタニルメチルエステルを生成させ、次いでこのエステルを三フッ化ホウ素・エーテル錯体の存在下で対応するオルトエステルに転位させ、そしてこのオルトエステルに置換基を導入して置換アクリル酸のオルトエステルに誘導し、最後に置換アクリル酸のオルトエステルを酸存在下で加水分解する方法が知られている [Tetrahedron Letters, vol. 28, No. 21, pp 2335 - 2338 (1987)]。

40

【0003】

しかし、この方法は、アクリル酸の 3 - オキシタニルメチルエステルを三フッ化ホウ素・エーテル錯体の存在下で対応するオルトエステルに転位させた後に(必要に応じて置換基を導入して)、このオルトエステルを酸存在下で加水分解するもので、全体として非常に煩雑な方法である。また、オルトエステルの加水分解収率が不明であるが、オルトエステ

50

ルへの転位反応を経由するために必然的に目的物の収率が低下し、更に三フッ化ホウ素・エーテル錯体はその調製及び回収等の点で工業的に用いるには好ましくないという問題がある。

【 0 0 0 4 】

一方、オキセタン化合物のオキセタン環を加水分解する方法としては、水 - ジオキサン混合溶媒を用いて酸存在下で加水分解する方法が知られている〔 J . A m . C h e m . S o c . , v o l . 8 0 , 4 1 6 2 - 4 1 6 5 (1 9 5 8) 、 B u l l . S o c . C h i m . F r . , 1 9 6 5 , 6 9 4 - 7 0 0 〕。しかし、この方法は原料のオキセタン化合物がエステル結合を有するものではなく、オキセタン環を有するエステル化合物について、エステル結合部分の加水分解を抑えてオキセタン環を選択的に加水分解する方法は知られてい

10

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アクリル酸化合物と 3 - ヒドロキシメチルオキセタン化合物から、煩雑なオルトエステルへの転位反応を経由することなく、対応するトリオールモノエステル化合物を容易にかつ収率よくそして効率的に製造できる方法を提供することを課題とする。

【 0 0 0 6 】

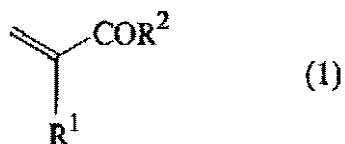
【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、式 (1) で表されるアクリル酸化合物と式 (2) で表される 3 - ヒドロキシメチルオキセタン化合物を反応させて、

20

【 0 0 0 7 】

【化 5 】

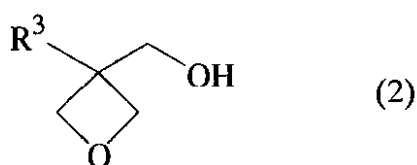


(式中、 R^1 は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、 R^2 は、 アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。)

【 0 0 0 8 】

【化 6 】

30



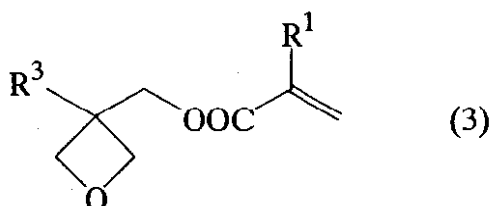
(式中、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基を表す。)

【 0 0 0 9 】

式 (3) で表される 3 - オキセタニルメチルエステル化合物を生成させ、

【化 7 】

40



(式中、 R^1 、 R^3 は前記と同様である。)

【 0 0 1 0 】

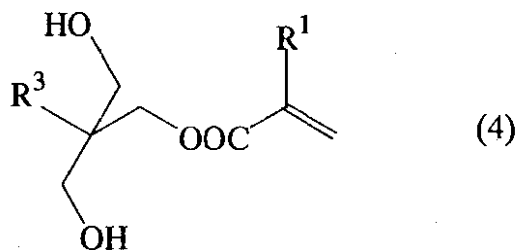
次いで、この 3 - オキセタニルメチルエステル化合物をカチオン交換樹脂の存在

50

下で加水分解して、式(4)で表されるトリオールモノエステル化合物を生成させることを特徴とする、トリオールモノエステル化合物の製造方法によって解決される。

【0011】

【化8】



10

(式中、 R^1 、 R^3 は前記と同様である。)

【0012】

【発明の実施の形態】

前記の式(1)で表されるアクリル酸化合物としては、(メタ)アクリル酸等の R^2 が水酸基であるアクリル酸類や、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の R^2 がアルコキシ基であるアクリル酸エステル類や、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸プロマイド等の R^2 がハロゲン原子であるアクリル酸ハライド類が挙げられる。これらの中では、 R^2 がアルコキシ基であるアクリル酸エステル類が特に好ましい。なお、アルコキシ基としては炭素数1~6(特に炭素数1~2)のアルコキシ基が好ましく、ハロゲン原子としては塩素原子又は臭素原子が好ましい。

20

【0013】

前記式(1)で表されるアクリル酸化合物において、 R^1 は、水素原子、アルキル基、又はアリール基であるが、その中では、水素原子、アルキル基が好ましい。アルキル基の中では炭素数1~6(特に炭素数1)のアルキル基が好ましく、アリール基の中では炭素数6~8(特に炭素数6)のアリール基が好ましい。なおアルキル基は反応に関与しない置換基を有していてもよく、反応に関与しないヘテロ原子を炭素鎖に含んでいてもよい。アリール基も反応に関与しない置換基を有していてもよく、反応に関与しないヘテロ原子を置換基の炭素鎖又は芳香環に含んでいてもよい。

30

【0014】

従って、本発明で用いられるアクリル酸化合物としては、 R^1 が水素原子又はメチル基である、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸ハライドが好ましく、中でも(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸プロマイドが更に好ましい。

【0015】

前記の式(2)で表される3-ヒドロキシメチルオキセタン化合物において、 R^3 は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基であるが、このアルキル基としては炭素数1~6(特に炭素数1~2)のアルキル基が好ましく、アルケニル基としては炭素数3~6(特に炭素数3~4)のアルケニル基が好ましく、アリール基としては炭素数6~10(特に炭素数6~7)のアルケニル基が好ましい。これらのアルキル基やアルケニル基は反応に関与しない置換基を有していてもよく、反応に関与しないヘテロ原子を炭素鎖に含んでいてもよい。また、アリール基も反応に関与しない置換基を有していてもよく、反応に関与しないヘテロ原子を置換基の炭素鎖又は芳香環に含んでいてもよい。

40

【0016】

3-ヒドロキシメチルオキセタン化合物、例えば、3-アルキル-3-ヒドロキシメチルオキセタンは、トリオール化合物とジアルキルカーボネートを触媒存在下でエステル交換反応させて相当する環状カーボネートを生成させ、次いでこの環状カーボネートを熱分解(脱炭酸)して相当するオキセタン化合物を生成させる方法により製造される〔J. Am

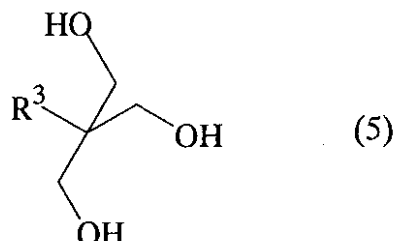
50

. Chem. Soc., 79, 3455 (1957)]。このとき、エステル交換反応の温度は50～200、更には70～150、特に80～130の範囲であることが好ましく、脱炭酸反応の温度は100～300、更には150～250であることが好ましい。

【0017】

前記方法において、トリオール化合物としては、式(5)で表される化合物が好適に挙げられる。

【化9】



10

(式中、R³は前記と同様である。)

【0018】

トリオール化合物としては、例えば、R³が水素原子又はアルキル基である1,1,1-トリメチロールアルカン(1,1,1-トリメチロールメタン、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン等)や、R³がアルケニル基である1,1,1-トリメチロールアルケン(1,1,1-トリメチロール-3-ブテン等)や、R³がアリール基である(トリメチロール)アリールメタン(トリメチロールベンジル等)などが挙げられる。なお、前記方法において、ジアルキルカーボネートとしては、炭素数1～4の低級アルキル基を有するものが好ましいが、中でもジメチルカーボネートが更に好ましい。

20

【0019】

また、前記方法において、エステル交換反応の触媒としては、アルカリ金属のアルコラート(ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド等)、アルカリ金属の炭酸塩(炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等)、アルカリ金属の水酸化物(水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)、アルカリ土類金属のアルコラート(マグネシウムメトキシド等)、アルカリ土類金属の炭酸塩(炭酸マグネシウム等)、アルカリ土類金属の水酸化物(水酸化マグネシウム等)、脂肪族3級アミン(トリエチルアミン、トリブチルアミン等)、脂肪族アンモニウム塩(テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド等)などが少なくとも一種用いられる。その使用量は、トリオール化合物に対して0.00001～0.1倍モル、更には0.00005～0.01倍モル、特に0.0001～0.05倍モルであることが好ましい。

30

【0020】

前記アクリル酸化合物と3-ヒドロキシメチルオキセタン化合物との反応は、アクリル酸化合物が前記アクリル酸類の場合には酸触媒又はルイス酸触媒の存在下で、アクリル酸化合物が前記アクリル酸エステル類の場合には酸触媒又はルイス酸触媒の存在下で、アクリル酸化合物が前記アクリル酸ハライド類の場合には塩基存在下で行うことが好ましい。

40

【0021】

このとき、アクリル酸化合物の使用量は3-ヒドロキシメチルオキセタン化合物に対して1～2倍モルであることが好ましく、反応温度は100～200で、反応雰囲気は不活性ガス雰囲気下であることが好ましい。反応圧力は、アクリル酸化合物としてアクリル酸類又はアクリル酸エステル類を用いる場合には生成する水又はアルキルアルコールを抜き出すために減圧であることが好ましい。なお、反応の際には、ヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、フェノチアジ

50

ン等の重合禁止剤をオキセタン化合物に対して1～10モル%程度添加しておくことが好ましい。

【0022】

前記酸触媒としては、硫酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機スルホン酸が用いられ、ルイス酸触媒としては、チタンアルコキサイド(チタンテトラブトキサイド、チタンテトライソプロポキサイド等)、スズアルコキサイド(スズテトラメトキサイド等)が用いられ、塩基としては、ナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイド等のアルカリ金属アルコキサイド、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩が用いられる。酸触媒、ルイス酸触媒、又は塩基の使用量は、オキセタン化合物に対して1～10モル%であることが好ましい。

10

【0023】

反応終了後、生成した3-オキセタニルメチルエステル化合物(前記式(3)で表される)、例えば、メタクリル酸3-エチル-3-オキセタニルメチルエステルなどは通常の抽出や蒸留などにより分離される。

【0024】

次いで、得られた3-オキセタニルメチルエステル化合物は、カチオン交換樹脂の存在下で加水分解される。この加水分解においては、水と均一相を形成する有機溶媒(反応溶媒)を、3-オキセタニルメチルエステル化合物に対して0.1～10重量倍、更には1～3重量倍存在させることが好ましい。このような溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等の水と均一相を形成する低沸点の有機溶媒が好ましい。

20

【0025】

前記加水分解で、水は、3-オキセタニルメチルエステル化合物に対して1～50倍モル、更には5～50倍モルの範囲で反応液が均一になるように用いることが好ましい。特に、前記有機溶媒を3-オキセタニルメチルエステル化合物に対して1～3重量倍の範囲で用いて、3-オキセタニルメチルエステル化合物に対して1～50倍モル、更には5～50倍モルの範囲で反応液が均一になるように水を用いることが好ましい。

【0026】

前記カチオン交換樹脂としては、強酸性、弱酸性、キレート性のカチオン交換樹脂が挙げられる。具体的には、例えば、デュオライトC20S、C20、C20L、C20HC、XE636、C26A、C264H、C433、C476(以上、住友化学製)、アンバーライトIR-122、IR-120B、IR-124、IR-200C、IR-201B、IR-252、IRC-76、IRC-718、IR-118(以上、オルガノ製)などが挙げられる。

30

【0027】

前記カチオン交換樹脂は、硫酸、硝酸、塩化水素酸等の無機酸で予め処理して、H⁺型にして用いることが好ましい。その使用量は、該樹脂を反応器中で懸濁させてバッチ式で反応させる場合、3-オキセタニルメチルエステル化合物に対して0.1～10重量%、更には0.2～5重量%であることが好ましい。また、該樹脂をカラム型の反応器に充填して連続式で反応させる場合は、SVが0.1～10hr⁻¹、更には0.1～1.0hr⁻¹となるような範囲で該樹脂を用いることが好ましい。

40

【0028】

前記加水分解において、反応温度は室温～100℃、更には40～80℃の範囲で、反応溶媒に応じて適宜選択されることが好ましい。また、この加水分解においても、前記と同様の割合で重合禁止剤を添加しておくことが好ましい。反応圧力や反応雰囲気は特に制限されず、例えば、常圧下、大気中でもよい。

【0029】

反応終了後、生成した目的のトリオールモノエステル化合物(前記式(4)で表される; トリメチロールプロパンモノメタクリレートなど)は、反応液から蒸留等で反応溶媒を除去し、次いで抽出溶媒を用いて抽出し、更に得られた抽出液から抽出溶媒を蒸留等で除去

50

することにより、高純度品として容易に分離することができる。この抽出溶媒には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステルや、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン等のハロゲン化低級アルキルなどが好ましく用いられる。

【0030】

【実施例】

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、生成物はガスクロマトグラフィーにより分析した。

【0031】

参考例

〔3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタンの製造〕

10

蒸留装置を備えた500ml容フラスコに、炭酸ジメチル126.1g、1,1,1-トリメチロールプロパン134.2g、炭酸カリウム0.07gを入れ、バス温120で400torrにて4時間全還流した。次いで、30torrに減圧して同温度で低沸物を留去した後、常圧に戻してバス温220で約8時間脱炭酸反応を行った。

反応終了後、10torrに減圧して蒸留し、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン93.2gを得た(収率77.8%)。このものはガスクロマトグラフィーによる面積百分率で97.0%の純度を有していた。

【0032】

実施例1

〔メタクリル酸3-エチル-3-オキシタニルメチルエステルの製造〕

20

蒸留装置を備えた500ml容フラスコに、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシタン(純度97%)116.2g、メタクリル酸メチル130.2g、チタンテトラブトキサイド0.68g、及びヒドロキノン0.33gを入れ、窒素置換した後、バス温160で、生成する低沸物を留去しながら反応を行った。この間、反応圧力は反応開始8時間後に60torrになるように徐々に減圧した。

【0033】

反応終了後、反応液に水200mlを添加し、酢酸エチル500mlでメタクリル酸3-エチル-3-オキシタニルメチルエステル164.5gを抽出した(収率92.1%)。次いで、得られた抽出液から溶媒を留去して(110、10torr)、98%の純度を有するメタクリル酸3-エチル-3-オキシタニルメチルエステル156.0gを得た。

30

【0034】

〔トリメチロールプロパンモノメタクリレートの製造〕

予め硝酸で処理してH⁺型とした強酸性カチオン交換樹脂(アンバーライトIR200C;オルガノ製)100mlをカラム(30×500mm)に充填して60に加温した。このカラムに、メタクリル酸3-エチル-3-オキシタニルメチルエステル(純度98%)188.0g、水752.0g、イソプロパノール376.0g、及びヒドロキノン1.08gを混合した液をSV0.5hr⁻¹で供給して23時間反応を行った。

【0035】

反応終了後、反応液からイソプロパノールを留去し、次いで酢酸エチル300mlで3回抽出し、最後に得られた抽出液から酢酸エチルを留去して、トリメチロールプロパンモノメタクリレート135.6gを得た(収率79.6%;純度93.5%)。

40

【0036】

実施例2

〔トリメチロールプロパンモノメタクリレートの製造〕

実施例1において、ヒドロキノン量を0.54gに変え、SVを0.2hr⁻¹に変えたほかは、実施例1と同様にして55時間反応を行った。

【0037】

反応終了後、反応液からイソプロパノールを留去し、次いで酢酸エチル300mlで3回抽出し、最後に得られた抽出液から酢酸エチルを留去して、トリメチロールプロパンモノ

50

メタクリレート 144.9 g を得た (収率 91.8 % ; 純度 96.5 %)。

【0038】

比較例 1

〔トリメチロールプロパンモノメタクリレートの製造〕

500 ml 容フラスコに、メタクリル酸 3 - エチル - 3 - オキシタニルメチルエステル (純度 98 %) 184.2 g、水 92.1 g、イソプロパノール 184.2 g、硫酸 1.90 g、及びヒドロキノン 1.10 g を入れ、90 で 17 時間加熱攪拌して反応を行った。

【0039】

反応終了後、反応液からイソプロパノールを留去し、次いで酢酸エチル 200 ml で 3 回抽出し、最後に得られた抽出液から酢酸エチルを留去して、トリメチロールプロパンモノメタクリレート 155.0 g を得た (収率 73.9 % ; 純度 94.5 %)。

10

【0040】

【発明の効果】

本発明により、アクリル酸化合物と 3 - ヒドロキシメチルオキシタン化合物から、煩雑なオルトエステルへの転位反応を経由することなく、対応するトリオールモノエステル化合物を容易にかつ収率よく製造することができる。本発明は、オルトエステルを経由する方法に比べて 3 - オキシタニルメチルエステル化合物のオキシタン環を単に加水分解する非常に簡便な方法であり、更に、該化合物のエステル結合部分の加水分解を抑えてオキシタン環を選択的に加水分解する非常に効率的な方法である。また、本発明では、抽出、蒸留 (溶媒留去) 等の簡単な操作で高純度の目的物を容易に得ることができる。

20

フロントページの続き

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開平10-140019(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 67/29

C07C 69/54

CAplus(STN)

CASREACT(STN)

REGISTRY(STN)