(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4200638号
(P4200638)

(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		
C07C 67/29	(2006.01)	C07C	67/29	
B01J 27/02	(2006.01)	B01J	27/02	X
B01J 31/02	(2006.01)	B01J	31/02	103X
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300
C07C 69/54	(2006.01)	C07C	69/54	Z

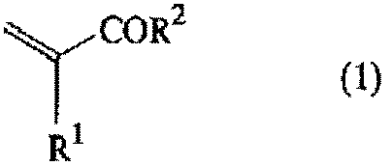
請求項の数 3　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2000-151373(P2000-151373)
(22)出願日　平成12年5月23日(2000.5.23)
(65)公開番号　特開2001-335537(P2001-335537A)
(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

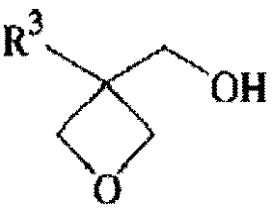
(54)【発明の名称】トリオールモノエステル化合物の製造法

(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】



(1)

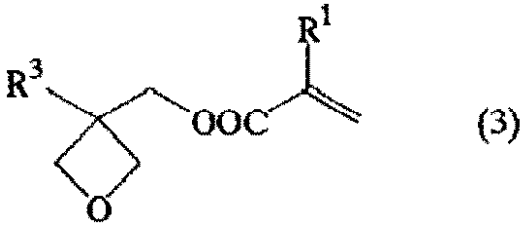
（式中、R^1は、水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、R^2は、アルコキシ基、又はハロゲン原子を表す。）
式（２）で表される３－ヒドロキシメチルオキセタン化合物を反応させて、
【化２】



(2)

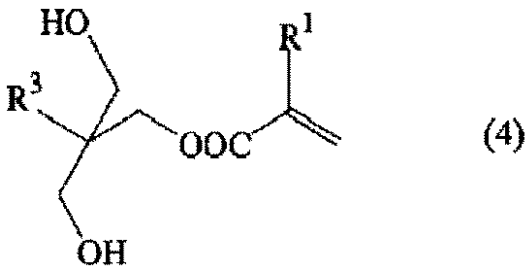
（式中、R^3は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、又はアリール基を表す。）

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、
【化３】



(3)

（式中、R^1、R^3は前記と同様である。）
次いで、この３－オキセタニルメチルエステル化合物を酸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法。
【化４】



(4)

（式中、R^1、R^3は前記と同様である。）
【請求項２】
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－オキセ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法。
【請求項３】
水を、３－オキセタニルメチルエステル化合物に対して１～３０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セ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。
【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セ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セタンを塩基存在下で反応させてアクリル酸の３－オキセ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，ｐｐ２３３５－２３３８（１９８７）〕。
【０００３】
しかし、この方法は、アクリル酸の３－オキセ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。

【０００４】

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．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，ｖｏｌ．８０，４１６２－４１６５（１９５８）、Ｂｕｌｌ.Ｓｏｃ．Ｃｈｉｍ．Ｆｒ．，１９６５，６９４－７００〕。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なかった。また、ジオキサンの毒性が高いと言う問題もあった。

【０００５】

【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。

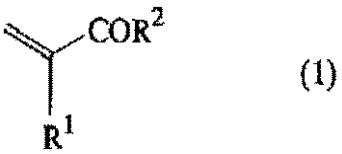
【０００６】

【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、

【０００７】

【化５】



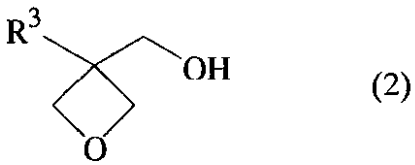
(1)

（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。）

【０００８】

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６】



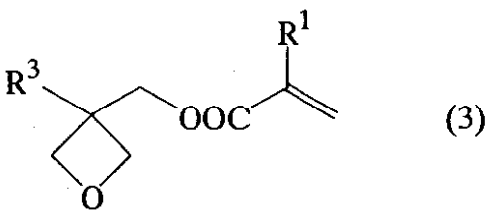
(2)

（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。）

【０００９】

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、

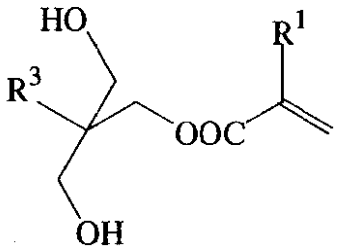
【化７】



(3)

（式中、R^1、R^3は前記と同様である。）

【００１０】
次いで、この３－オキセタニルメチルエステルエステル化合物を酸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法によって解決される。
【００１１】
【化８】



(4)

（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）アクリル酸ブロマイド等の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。
【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。
【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）アクリル酸ブ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。
【００１６】
前記式（２）で表される３－ヒドロキシメチルオキセタン化合物としては、
R^3が水素原子である３－ヒドロキシメチルオキセタンや、R^3がアルキル基である３－ア

ルキル－３－ヒドロキシメチルオキセタン（３－メチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン等）や、R^3がアルケニル基である３－アルケニル－３－ヒドロキシメチルオキセタンや、R^3がアリール基である３－アリール－３－ヒドロキシメチルオキセタンが挙げられる。３－ヒドロキシメチルオキセタン化合物の中では、３－アルキル－３－ヒドロキシメチルオキセタンが好ましい。

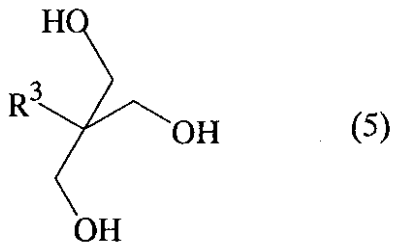
【００１７】

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．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。

【００１８】

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】



(5)

（式中、R^3は前記と同様である。）

【００１９】

トリオール化合物としては、例えば、R^3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、R^3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、R^3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。

【００２０】

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。

【００２１】

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。

【００２２】

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、ハイドロキノン、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。

【００２３】

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。

【００２４】

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。

【００２５】

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、酸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。

【００２６】

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１～３０倍モル、更には３～２０倍モル、特に３～１５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３～２０倍モル、更には３～１５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。

【００２７】

前記加水分解において、酸としては、有機酸又は無機酸が用いられる。この有機酸としては、酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等の炭素数１～３の脂肪族カルボン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸などが挙げられ、無機酸としては、硫酸、亜硫酸、硝酸、塩化水素酸、臭化水素酸などが挙げられる。有機酸の中ではｐ－トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸が好ましく、無機酸の中では硫酸が好ましい。酸の使用量は、３－オキセタニルメチルエステル化合物に対して０．１～１０モル％、更には０．５～５モル％であることが好ましい。

【００２８】

前記加水分解において、反応温度は、６０～１２０℃、更には７０～９０℃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セタンの製造〕

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セタン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－オキセタニルメチルエステルの製造〕

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セタン（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、及びハイドロキノン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－オキセ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－オキセタニルメチルエステル１５６．０ｇを得た。

【００３４】

〔トリメチロールプロパンモノメタクリレートの製造〕

１０００ｍｌ容フラスコに、メタクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチルエステル（純度９８％）１８４．２ｇ、水１８４．２ｇ、メタノール１８４．２ｇ、ｐ－トルエンスルホン酸１水和物１．９０ｇ、及び２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール１．１０ｇを入れ、８０℃で４３時間加熱攪拌して反応を行った。

【００３５】

反応終了後、反応液からメタノールを留去し、次いで酢酸エチル２００ｍｌ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１６４．２ｇを得た（収率７７．９％；純度９４．０％）。

【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〕

５００ｍｌ容フラスコに、メタクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチルエステル（

純度９８％）１８４．２ｇ、水９２．１ｇ、イソプロパノール１８４．２ｇ、硫酸１．９０ｇ、及びハイドロキノン１．１０ｇを入れ、９０℃で１７時間加熱攪拌して反応を行った。

【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２００ｍｌ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１５５．０ｇを得た（収率７３．９％；純度９４．５％）。

【００３８】

実施例３

〔アクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチルエステルの製造〕

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セタン（純度９７％）１１６．２ｇ、アクリル酸メチル１２９．２ｇ、チタンテトラブトキサイド０．６８ｇ、及びハイドロキノン０．７７ｇを入れ、窒素置換した後、バス温１５０℃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１００ｔｏｒｒになるように徐々に減圧した。

【００３９】

反応終了後、反応液に水２００ｍｌを添加し、酢酸エチル５００ｍｌでアクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチルエステル１５１．５ｇを抽出した（収率９１．８％）。次いで、得られた抽出液から溶媒を留去して（１０３℃、１０ｔｏｒｒ）、９８％の純度を有するアクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチルエステル１３６．２ｇを得た。

【００４０】

〔トリメチロールプロパンモノアクリレートの製造〕

５００ｍｌ容フラスコに、アクリル酸３－エチル－３－オキセタニルメチルエステル（純度９８％）１７０．２ｇ、水１７０．２ｇ、メタノール１７０．２ｇ、ｐ－トルエンスルホン酸１水和物１．９０ｇ、及び２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール３．３０ｇを入れ、８０℃で２４時間加熱攪拌して反応を行った。

【００４１】

反応終了後、反応液からメタノールを留去し、次いで酢酸エチル２００ｍｌ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アクリレート１５１．８ｇを得た（収率７６．５％；純度９３．０％）。

【００４２】

【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－オキセタニルメチルエステル化合物のオキセ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セ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。

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)