

(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
2024年10月31日(31.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/225442 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 51/09 (2006.01) C07C 51/083 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) C07C 57/04 (2006.01)
C07C 51/44 (2006.01)

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/016469

(22) 国際出願日: 2024年4月26日(26.04.2024)

(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 2023-074625 2023年4月28日(28.04.2023) JP

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, 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).

(71) 出願人: 大阪有機化学工業株式会社 (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.) [JP/JP]; 〒5410052 大阪府大阪市中央区安土町一丁目8番15号 Osaka (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 赤石 良一 (AKAISHI, Ryoichi); 〒5820020 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 Osaka (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAOKI, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース青山特許事務所 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC ACID COMPOUND

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル酸化合物の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a (meth)acrylic acid compound using a hydroxycarboxylic acid and/or a polymer thereof as a raw material, the production method comprising at least a reaction step for heating and reacting a mixture comprising a hydroxycarboxylic acid and/or a polymer thereof, a basic catalyst, and a carboxylic anhydride to produce a (meth)acrylic acid compound.

(57) 要約: ヒドロキシカルボン酸および/またはその重合物を原料とする (メタ) アクリル酸化合物の製造方法であって、ヒドロキシカルボン酸および/またはその重合物と、塩基性触媒と、カルボン酸無水物とを含む混合物を加熱して反応させ (メタ) アクリル酸化合物を生じさせる反応工程を少なくとも含む、製造方法。



WO 2024/225442 A1

明 細 書

発明の名称：（メタ）アクリル酸化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、（メタ）アクリル酸化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] （メタ）アクリル酸化合物は、ポリ（メタ）アクリル酸樹脂の合成原料などとして広く使用されている化合物である。（メタ）アクリル酸化合物の製造方法として、3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を原料として用いる製造方法がこれまで検討されており、例えば、特定の3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を含む組成物を加熱および／または触媒と接触させて（メタ）アクリル酸を製造する方法（特許文献1）、所定量の3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を含む原料組成物を加熱して3-ヒドロキシカルボン酸の重合物のガス状分解物を生成させ、該分解物を脱水触媒と接触させて（メタ）アクリル酸を生成する方法（特許文献2）、3～20量体の3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を所定量含む原料組成物を加熱して（メタ）アクリル酸を生成する方法（特許文献3）などが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2014/002886号

特許文献2：特開2014-156449号

特許文献3：特開2014-156450号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を含む組成物から（メタ）アクリル酸を製造する従来既知の方法はいずれも、3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を分解すると共に脱水することなどによって、（メタ）アクリル酸を製造するもの

であり、強力な脱水触媒を使用する、高温での加熱などの過酷な反応条件が必要とされていた。

[0005] 本発明は、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体から（メタ）アクリル酸化合物を製造することが可能な、新規な製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らはヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体を含む組成物から（メタ）アクリル酸を製造する方法について鋭意検討を行った結果、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体と、塩基性触媒と、カルボン酸無水物とを含む混合物を加熱して反応させることによって、（メタ）アクリル酸化合物を製造することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち本発明は、下記〔1〕～〔15〕に関する。

〔1〕ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体を原料とする（メタ）アクリル酸化合物の製造方法であって、

ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体と、
塩基性触媒と、

を含む混合物を加熱して反応させ（メタ）アクリル酸化合物を生じさせる反応工程を少なくとも含む、

（1）該混合物がカルボン酸無水物をさらに含む、及び／又は、

（2）該原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合体の重量平均分子量が10,000以上である

製造方法。

〔2〕3-ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体を原料とする

（メタ）アクリル酸化合物の製造方法であって、

3-ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体と、
塩基性触媒と、

カルボン酸無水物と、

を含む混合物を加熱して反応させ（メタ）アクリル酸化合物を生じさせる反応工程を少なくとも含む、〔1〕に記載の製造方法。

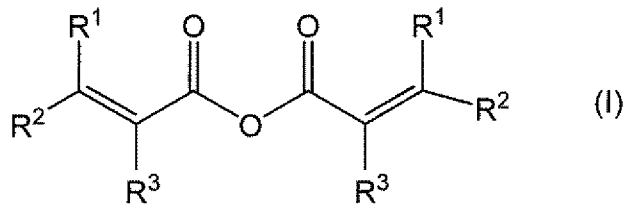
〔3〕前記ヒドロキシカルボン酸は、2-ヒドロキシカルボン酸および3-ヒドロキシカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1つである、〔1〕に記載の製造方法。

〔4〕前記カルボン酸無水物は（メタ）アクリル酸無水物である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の製造方法。

〔5〕前記（メタ）アクリル酸無水物は、

式（1）：

[化1]



[式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す]

で表される（メタ）アクリル酸無水物である〔4〕に記載の製造方法。

〔6〕前記塩基性触媒は、カルボン酸アルカリ金属塩、カルボン酸第4級アンモニウム塩、およびアンモニウムベタインからなる群から選択される、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の製造方法。

〔7〕前記塩基性触媒は、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸のアルカリ金属塩および脂肪族モノカルボン酸のアルカリ金属塩からなる群から選択される少なくとも1種のカルボン酸アルカリ金属塩である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の製造方法。

〔8〕前記塩基性触媒は、（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩および酢酸アルカリ金属塩からなる群から選択される少なくとも1種のカルボン酸アルカリ金属塩である、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の製造方法。

〔9〕前記混合物における、ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計100質量部に対する塩基性触媒の量は、0.1～20質量部である、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の製造方法。

〔10〕前記混合物における、ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計100質量部に対する、カルボン酸無水物の量は、1～50質量部である、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の製造方法。

〔11〕反応工程における加熱温度は80～220℃である、〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の製造方法。

〔12〕ヒドロキシカルボン酸は3-ヒドロキシプロピオン酸であり、カルボン酸無水物は、 $R^1 \sim R^3$ が水素原子、あるいは R^1 、 R^2 が水素原子であり R^3 がメチル基を表す式(1)で表される(メタ)アクリル酸無水物である、〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の製造方法。

〔13〕前記混合物は重合禁止剤をさらに含む、〔1〕～〔12〕のいずれかに記載の製造方法。

〔14〕前記混合物における溶媒の含有量は、該混合物の総量に基づいて0～50質量%である、〔1〕～〔13〕のいずれかに記載の製造方法。

〔15〕前記原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上であり、前記混合物における水の含有量は、該混合物の総量に基づいて0～15質量%である、〔1〕～〔14〕のいずれかに記載の製造方法。

〔16〕反応工程で生じた(メタ)アクリル酸化合物を留去する工程をさらに含む、〔1〕～〔15〕のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物から(メタ)アクリル酸化合物を製造することが可能な、新規な製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]製造例1で得た3-ヒドロキシプロピオン酸およびその重合体を含む原料(A)のHPLCチャートを示す図である。

[図2]実施例1で得た反応生成物(1)のHPLCチャートを示す図である。

[図3]実施例3で得た蒸留物のHPLCチャートを示す図である。

[図4]実施例3で得た蒸留物の¹H-NMRチャートを示す図である。

[図5]実施例3で得た反応生成物(3)のHPLCチャートを示す図である。

[図6]実施例3で得た反応生成物(3)の¹H-NMRチャートを示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更をすることができる。

[0011] 本発明の製造方法は、ヒドロキシカルボン酸および/またはその重合物を原料とする(メタ)アクリル酸化合物の製造方法であって、

ヒドロキシカルボン酸および/またはその重合物と、

塩基性触媒と、

を含む混合物を加熱して反応させ(メタ)アクリル酸化合物を生じさせる反応工程を少なくとも含み、

(1) 該混合物がカルボン酸無水物をさらに含む、及び/又は、

(2) 該原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上である

製造方法である。本発明の製造方法においては、上記の混合物を加熱することによって、原料であるヒドロキシカルボン酸および/またはその重合物と、塩基性触媒とが、場合によりカルボン酸無水物と共に反応し、(メタ)アクリル酸化合物を製造することが可能である。本発明の製造方法は、上記(1)を満たすものであってもよいし、(2)を満たすものであってもよいし、(1)及び(2)の両方を満たすものであってもよい。なお、ヒドロキシカルボン酸としては、2-ヒドロキシカルボン酸および3-ヒドロキシカルボン酸が挙げ

られる。本発明の製造方法では、(1)を満たす場合、2-ヒドロキシカルボン酸及びその重合体、3-ヒドロキシカルボン酸及びその重合体、2-ヒドロキシカルボン酸と3-ヒドロキシカルボン酸との重合体、並びにこれらの混合物を好適に用いることができる。また、(2)を満たす場合、重量平均分子量が10,000以上の2-ヒドロキシカルボン酸の重合体、重量平均分子量が10,000以上の3-ヒドロキシカルボン酸の重合体、重量平均分子量が10,000以上の2-ヒドロキシカルボン酸と3-ヒドロキシカルボン酸との重合体、および、これらの混合物を好適に用いることができる。

[0012] 本発明者らによれば、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体を原料とする(メタ)アクリル酸化合物の製造方法において、原料として用いるヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体から(メタ)アクリル酸化合物を与える反応は、(1)カルボン酸無水物がさらに含まれる場合、及び／又は、(2)原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合体の重量平均分子量が10,000以上である場合に、効率的に進行することがわかった。

[0013] 本発明の製造方法は、一態様において、3-ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体を原料とする(メタ)アクリル酸化合物の製造方法であって、

3-ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体と、

塩基性触媒と、

カルボン酸無水物と、

を含む混合物を加熱して反応させ(メタ)アクリル酸化合物を生じさせる反応工程を少なくとも含む、製造方法である。

[0014] 本発明の製造方法においては、上記の混合物を加熱することによって、原料であるヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体と、塩基性触媒と、カルボン酸無水物とが反応し、(メタ)アクリル酸化合物を製造することが可能である。まずは、(1)ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体と塩基性触媒とを含む混合物がカルボン酸無水物をさらに含む態様(1)について説明する。

[0015] (ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物)

ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物は、本発明の製造方法において、(メタ)アクリル酸化合物を与える原料となる成分である。本発明の製造方法においては、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物の少なくとも1種を用いればよく、ヒドロキシカルボン酸のみを使用してもよいし、ヒドロキシカルボン酸の重合体のみを使用してもよいし、ヒドロキシカルボン酸とヒドロキシカルボン酸の重合体との混合物を使用してもよい。ヒドロキシカルボン酸は、1種類のヒドロキシカルボン酸であってもよいし、2種以上のヒドロキシカルボン酸の混合物であってもよい。ヒドロキシカルボン酸の重合物も、1種類または2種以上のヒドロキシカルボン酸の重合物であってもよく、重合度も1種類であってもよいし、2種以上であってもよい。

[0016] 3-ヒドロキシカルボン酸は、カルボン酸基と、該カルボン酸基のカルボニル炭素の β 位にヒドロキシル基を少なくとも有する化合物であり、3-ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、3-ヒドロキシプロピオン酸、3-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシペンタン酸、3-ヒドロキシヘキサン酸、および、上記の3-ヒドロキシカルボン酸の炭素原子に結合する水素原子が、アルキル基等の置換基で置換された化合物が挙げられる。3-ヒドロキシカルボン酸の重合物とは、例えば、2以上の3-ヒドロキシカルボン酸が分子間エステル結合を介して互いに結合した多量体である。

[0017] 2-ヒドロキシカルボン酸は、カルボン酸基と、該カルボン酸基のカルボニル炭素の α 位にヒドロキシル基を少なくとも有する化合物であり、2-ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、2-ヒドロキシプロピオン酸、2-ヒドロキシブタン酸、2-ヒドロキシイソブタン酸、2-ヒドロキシペンタン酸、2-ヒドロキシヘキサン酸、および、上記の2-ヒドロキシカルボン酸の炭素原子に結合する水素原子が、アルキル基等の置換基で置換された化合物が挙げられる。2-ヒドロキシカルボン酸の重合物とは、例えば、2以上の2-ヒドロキシカルボン酸が分子間エステル結合を介して互いに結合した多量体である。

[0018] ヒドロキシカルボン酸の重合物は、2以上のヒドロキシカルボン酸が重合した重合物であればよく、例えば2以上のヒドロキシカルボン酸がエステル結合した多量体である。多量体の重合度や分布は特に限定されない。ヒドロキシカルボン酸の重合物は、1種類のヒドロキシカルボン酸から構成されてもよく、2種類以上のヒドロキシカルボン酸から構成されてもよく、ヒドロキシカルボン酸以外の構成単位を含んでいてもよい。ヒドロキシカルボン酸の重合物は（メタ）アクリル酸化合物を効率良く製造する観点からは、ヒドロキシカルボン酸のみを構成単位として含むことが好ましい。

[0019] 一実施形態において、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物と塩基性触媒とを含む混合物がカルボン酸無水物をさらに含む場合、該混合物に含まれ得るヒドロキシカルボン酸の重合物の重合度は特に限定されず、種々の重合度のものを原料として使用してよい。ヒドロキシカルボン酸の重合度は、入手性や製造性の観点からは、例えば2～30,000量体などであってよい。ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物の合計100質量部に対する、ヒドロキシカルボン酸の2～30,000量体の含有量は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。また、同様の観点から、3-ヒドロキシカルボン酸の好ましくは2～20,000量体、より好ましくは2～15,000量体、さらに好ましくは2～10,000量体の含有量は、ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計100質量部に対して、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計100質量部に対する各多量体の含有量は、例えばHPLCおよび¹H-NMR等から算出することができる。

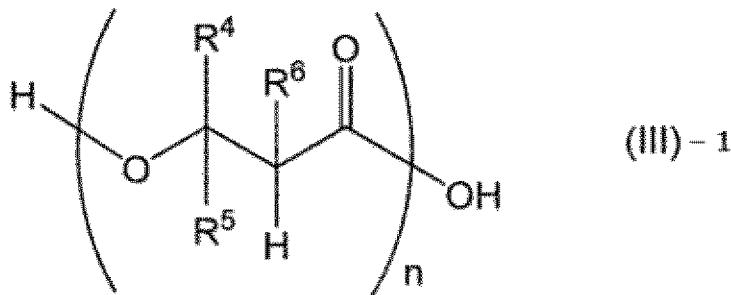
[0020] 好ましい一実施形態において、（メタ）アクリル酸化合物の製造効率の観点からは、ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計100質量部に対する、ヒドロキシカルボン酸の2～20量体の含有量は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。また、同様の観点から、ヒドロキシカルボン酸の好ましくは2～15

量体、より好ましくは2～10量体の含有量は、ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計100質量部に対して、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは90質量%以上である。ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計100質量部に対する各多量体の含有量は、例えばHPLCおよび¹H-NMR等から算出することができる。

[0021] 3-ヒドロキシカルボン酸およびその重合物は、例えば、

式(III)-1:

[化2]

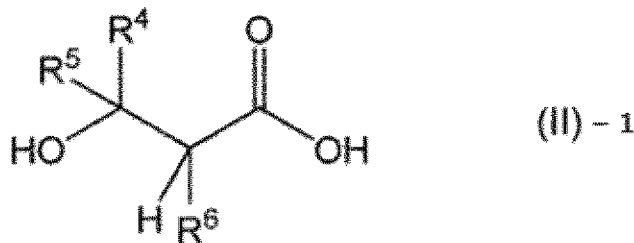


[式(III)-1中、R⁴～R⁶は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、nは1以上の整数を表す]

で表される化合物であってよい。

[0022] 式(III)-1中のnが1である場合、3-ヒドロキシカルボン酸は式(II)-1:

[化3]



[式(II)-1中、R⁴～R⁶は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す]

で表される。式(III)-1中のnが2以上である化合物は、式(III)-1で表される3-ヒドロキシカルボン酸の重合体である。

[0023] 式(11)-1および式(111)-1中の $R^4 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表す。炭素数1~3のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。 $R^4 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、好ましくは水素原子または炭素数1~2のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子またはメチル基を表し、さらに好ましくは水素原子を表す。好ましい一実施形態において、 R^5 、 R^6 は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表し、 R^4 は水素原子を表す。この場合、 R^5 、 R^6 は、好ましくは水素原子または炭素数1~2のアルキル基、より好ましくは水素原子またはメチル基、さらに好ましくは水素原子を表す。 $R^4 \sim R^6$ が水素原子を表す式(11)-1の3-ヒドロキシカルボン酸は、3-ヒドロキシプロピオン酸とも称される。

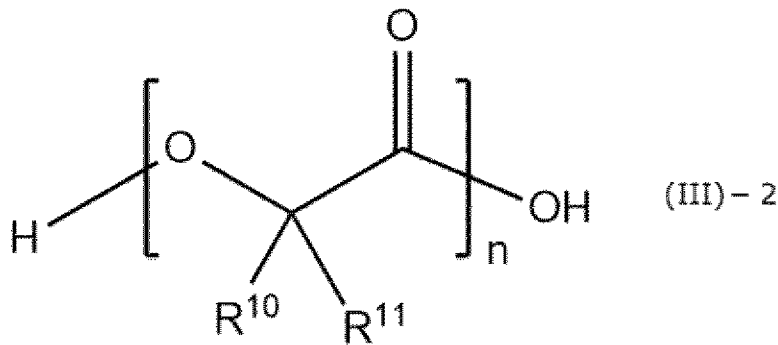
[0024] 式(111)-1中の n は1以上であれば特に限定されず、3-ヒドロキシカルボン酸およびその重合物には、通常、 n が異なる複数種の化合物または重合物が含まれていると考えられる。 n の上限は特に限定されず、例えば30,000以下、好ましくは20,000以下、より好ましくは10,000以下、9,000以下、8,000以下、7,000以下、5,000以下、3,000以下、1,000以下、500以下等であってよい。 n の上限は特に限定されないが、カルボン酸無水物をさらに含むことによる効果を高めやすい観点からは、例えば100以下、80以下、60以下、50以下、40以下、30以下等であってよい。本発明の好ましい一実施形態において、(メタ)アクリル酸化合物の製造効率の観点からは、式(111)-1で表される3-ヒドロキシカルボン酸およびその重合物において、3-ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計100質量部に対する、好ましくは $n=2 \sim 30,000$ 、より好ましくは $n=2 \sim 20,000$ 、さらに好ましくは $n=2 \sim 15,000$ 、さらにより好ましくは $2 \sim 10,000$ である式(111)-1で表される3-ヒドロキシカルボン酸の重合物の割合は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。また、カルボン酸無水物をさらに含むことによる効果を高めやすい

観点からは、3-ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計100質量部に対する、好ましくは $n=2\sim 20$ 、より好ましくは $n=2\sim 15$ 、さらに好ましくは $n=2\sim 10$ である式(111)-1で表される3-ヒドロキシカルボン酸の重合物の割合は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。

[0025] 2-ヒドロキシカルボン酸およびその重合物は、例えば、

式(111)-2:

[化4]



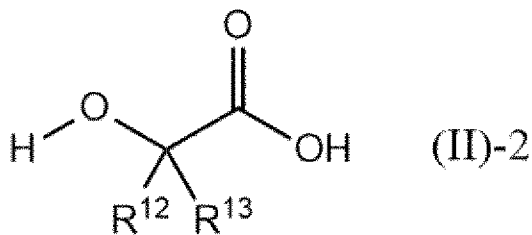
[式(111)-2中、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表し、 n は1以上の整数を表す]

で表される化合物であってよい。

[0026] 式(111)-2中の n が1である場合、2-ヒドロキシカルボン酸は式

(111)-2:

[化5]



[式(111)-2中、 R^{12} 、 R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表す]

で表される。式(111)-2中のnが2以上である化合物は、式(11)-2で表される2-ヒドロキシカルボン酸の重合体である。

[0027] 式(111)-2および式(111)-2中の $R^{10} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表す。炭素数1~3のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。 $R^{10} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、好ましくは水素原子または炭素数1~2のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子またはメチル基を表し、さらに好ましくは水素原子を表す。好ましい一実施形態において、 R^{10} 、 R^{11} は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表す。この場合、 R^{10} 、 R^{11} は、好ましくは水素原子または炭素数1~2のアルキル基、より好ましくは水素原子またはメチル基、さらに好ましくはメチル基を表す。 R^{12} が CH_2 、 R^{13} がメチル基を表す式(111)-2の2-ヒドロキシカルボン酸は、2-ヒドロキシイソブタン酸とも称される。

[0028] 式(111)-2中のnは1以上であれば特に限定されず、2-ヒドロキシカルボン酸およびその重合物には、通常、nが異なる複数種の化合物または重合物が含まれていると考えられる。nの上限は特に限定されず、例えば30,000以下、好ましくは20,000以下、より好ましくは10,000以下、9,000以下、8,000以下、7,000以下、5,000以下、3,000以下、1,000以下、500以下等であってよい。nの上限は特に限定されないが、カルボン酸無水物をさらに含むことによる効果を高めやすい観点からは、例えば100以下、80以下、60以下、50以下、40以下、30以下等であってよい。本発明の好ましい一実施形態において、(メタ)アクリル酸化合物の製造効率の観点からは、式(111)-2で表される2-ヒドロキシカルボン酸およびその重合物において、2-ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計100質量部に対する、好ましくは $n=2 \sim 30,000$ 、より好ましくは $n=2 \sim 20,000$ 、さらに好ましくは $n=2 \sim 15,000$ 、さらにより好ましくは $2 \sim 10,000$ である式(111)

−2で表される2-ヒドロキシカルボン酸の重合物の割合は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。また、カルボン酸無水物をさらに含むことによる効果を高めやすい観点からは、2-ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計100質量部に対する、好ましくは $n=2\sim 20$ 、より好ましくは $n=2\sim 15$ 、さらに好ましくは $n=2\sim 10$ である式(111)−2で表される2-ヒドロキシカルボン酸の重合物の割合は、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。

[0029] 本発明の製造方法は、別の一態様において、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物を原料とする(メタ)アクリル酸化合物の製造方法であって、

ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物と、
塩基性触媒と、

を含む混合物を加熱して反応させ(メタ)アクリル酸化合物を生じさせる反応工程を少なくとも含み、該原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上である、製造方法である。(2)原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上である態様(2)について次に説明する。

なお、原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上である場合には、混合物がカルボン酸無水物をさらに含まない場合であっても、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物から(メタ)アクリル酸化合物を製造することが可能であるが、該混合物がカルボン酸無水物をさらに含む場合には、より効率的に(メタ)アクリル酸化合物を製造することが可能である。

[0030] この態様において、原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上である。この特徴と矛盾しない限りにおいて、上記(1)の態様に関して述べたヒドロキシカルボン酸およびその重合物に関する特徴は、該(2)の態様にも同様にあてはまる。原料に含まれるヒドロキシ

カルボン酸の重合物の重量平均分子量は、カルボン酸無水物を添加しない場合の（メタ）アクリル酸化合物の生成効率の観点からは、好ましくは20,000以上、より好ましくは60,000以上、さらに好ましくは70,000以上、特に好ましくは100,000以上、最も好ましくは130,000以上である。ヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量の上限は特に限定されないが、例えば1,000,000以下、より好ましくは800,000以下等であってよい。

[0031] 原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上であるか否かは、例えば、原料として用いる3-ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物を測定試料として用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の重量平均分子量を測定することによって判断することができる。重量平均分子量の測定条件としては、実施例に記載の条件が挙げられる。

[0032] （ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物の製造方法）

ヒドロキシカルボン酸の製造方法は特に限定されず、公知の方法により製造できる。

[0033] 3-ヒドロキシカルボン酸の重合物の製造方法は特に限定されず、例えば、3-ヒドロキシカルボン酸を分子間結合させることにより化学合成してもよいし、発酵工程を経て製造された3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を使用することもできる。例えば、国際公開第2011/100608号に記載されるような方法で製造した、3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を使用することが可能である。

[0034] 3-ヒドロキシカルボン酸の重合物は、例えば、3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を製造する際に得られる3-ヒドロキシカルボン酸の重合物と他の副生成物等とを含む組成物の形態で、本発明の製造方法における混合物中に添加してもよい。

[0035] 3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を化学合成により製造する場合、3-ヒドロキシカルボン酸の脱水縮合法として、特許第6173314号、Jour

nal of Organic Chemistry, 26 (7), 2525-2528頁等に記載の公知の方法、および、後述する実施例の製造方法を用いることができる。

- [0036] 3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を、発酵工程を経て製造する場合、国際公開第2011/100608、国際公開第2002/42418などに記載の方法により3-ヒドロキシカルボン酸を製造し、得られた3-ヒドロキシカルボン酸を上述した脱水縮合法により脱水縮合することで製造できる。また、3-ヒドロキシカルボン酸の重合物を製造する他の方法として、Front. Bioeng. Biotechnol., 9:646995 (2021)に開示されているように、グルコースやグリセロールなどを原料として製造することもできる。
- [0037] 2-ヒドロキシカルボン酸の重合物の製造方法は特に限定されず、例えば、2-ヒドロキシカルボン酸を分子間結合させることにより化学合成してもよいし、発酵工程を経て製造された2-ヒドロキシカルボン酸の重合物を使用することもできる。
- [0038] 2-ヒドロキシカルボン酸の重合物は、例えば、2-ヒドロキシカルボン酸の重合物を製造する際に得られる2-ヒドロキシカルボン酸の重合物と他の副生成物等とを含む組成物の形態で、本発明の製造方法における混合物中に添加してもよい。
- [0039] 2-ヒドロキシカルボン酸の重合物を化学合成により製造する場合、2-ヒドロキシカルボン酸のラクチド誘導体を経由する重合として、国際公開第2010/071019号等に記載の方法、および、後述する実施例の製造方法を用いることができる。
- [0040] 2-ヒドロキシカルボン酸の重合物を、発酵工程を経て製造する場合、Applied and Environmental Microbiology, 2017, 83 (3), e02622-16などに記載の方法により2-ヒドロキシカルボン酸を製造し、得られた2-ヒドロキシカルボン酸を上述したラクチド誘導体を経由して重合することで製造できる。

[0041] 重量平均分子量が10,000以上であるヒドロキシカルボン酸の重合物の製造方法としては、特に限定されないが、実施例に記載の方法が挙げられる。

[0042] (塩基性触媒)

塩基性触媒は、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物を原料として(メタ)アクリル酸化合物を製造する際に触媒として作用する。塩基性触媒は、触媒として作用する塩基性物質であればよく、その分子構造中に塩基性部位を含む化合物であればよい。塩基性触媒は、特に限定されるものではなく、反応混合物に溶解するもの、溶解しないもののいずれも用いることができる。また、塩基性触媒の酸解離定数 pK_a は、0.5~4.0であることが好ましく、1~3.0であることがより好ましく、2~1.5であることがさらに好ましく、3~7であることが特に好ましい。 pK_a が一定以上の大きさである場合、反応効率がより向上し、 pK_a が一定以下の大きさである場合、意図しない反応(副反応)の発生を十分に抑制できる。本発明における塩基性触媒の pK_a は、共役酸の pK_a をいい、共役酸について酸塩基滴定を行うことによって求めることもできるが、化学便覧基礎編 改定4版の11-317頁~11-321頁に記載の表10・19に記載される pK_a を用いてもよい。具体的な塩基性触媒としては、例えば、カルボン酸塩、アミン、無機水酸化物、アンモニウム水酸化物、金属アミド、金属アルコキシド等が挙げられ、好ましくはカルボン酸塩が挙げられる。より具体的にはカルボン酸アルカリ金属塩(α , β -エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属塩、脂肪族カルボン酸アルカリ金属塩など)、カルボン酸第4級アンモニウム塩(α , β -エチレン性不飽和カルボン酸の第4級アンモニウム塩、脂肪族カルボン酸の第4級アンモニウム塩など)、アンモニウムベタイン、アルカリ金属水酸化物(例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなど)、アルカリ土類金属水酸化物(水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなど)、遷移金属水酸化物(水酸化銅など)、アルカリ金属炭酸塩(炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなど)、アルカリ土類金属炭酸塩(炭酸マグネシウム、炭酸カル

シウム、炭酸バリウムなど)、アルカリ金属炭酸水素塩(炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素リチウムなど)、アルカリ土類金属炭酸水素塩(炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウムなど)、アルコキシド(例えばカリウムメトキシド、ナトリウムメトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド)、アルカリ金属アミド(カリウムアミド、ナトリウムアミドなど)、アミン又はアンモニウム類(トリエチルアミンなどのアルキルアミン; N, N-ジメチルアニリンなどの第3級アリアルアミン)、ピリジンなどの複素環式アミン、第4級アンモニウム水酸化物などが挙げられる。

[0043] 好ましい一実施形態において、塩基性触媒は、好ましくは炭酸塩または炭酸水素塩であってよく、より好ましくは、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、およびアルカリ土類金属炭酸塩からなる群から選択される少なくとも1種以上であってよい。より具体的には、上述したものが挙げられる。

[0044] アルカリ金属塩として、炭酸塩または炭酸水素塩を用いる場合、後述するように、炭酸イオンまたは炭酸水素イオンは反応の際に二酸化炭素として反応系内から消失する、一方、残ったアルカリ金属イオンは目的とする α , β -エチレン性不飽和カルボン酸のアルカリ金属塩となり触媒として作用すると考えられる。

[0045] 好ましい一実施形態において、塩基性触媒は、好ましくはカルボン酸アルカリ金属塩であってよく、より好ましくは、 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸のアルカリ金属塩および脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩からなる群から選択される少なくとも1種であってよく、さらに好ましくは、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸のアルカリ金属塩および脂肪族モノカルボン酸のアルカリ金属塩からなる群から選択される少なくとも1種であってよい。 α , β -エチレン性不飽和カルボン酸のアルカリ金属塩としては、(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩が挙げられる。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、好ましくはナトリウムまたはカリウムである。より具体的には、(メタ)アクリル酸カリウム、(メタ)アクリル酸ナトリウム

ムが挙げられる。脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩としては、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等が挙げられる。

- [0046] カルボン酸アルカリ金属塩として、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸のアルカリ金属塩を用いる場合、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸のアルカリ金属塩由来の α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸が生成する。よって、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸のアルカリ金属塩における α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸の構造を、本発明の製造方法で得られる(メタ)アクリル酸化合物と同じ構造とすれば、本発明の製造方法で得られる(メタ)アクリル酸化合物に含まれ得る不純物の量を低減することができる。
- [0047] カルボン酸アルカリ金属塩として、好ましくは脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩、より好ましくは脂肪族モノカルボン酸のアルカリ金属塩を用いる場合、脂肪族(モノ)カルボン酸が副生成物として生成する。脂肪族(モノ)カルボン酸は、蒸留や水による洗浄等により除去しやすいため、本発明の製造方法で得られる(メタ)アクリル酸化合物に含まれ得る不純物の量を非常に少なくすることができる。
- [0048] したがって、塩基性触媒として、好ましくは α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸のアルカリ金属塩および脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩からなる群から選択される少なくとも一種を使用する場合、より好ましくは(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩および脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩からなる群から選択される少なくとも1種を使用する場合、本発明の製造方法で得られる(メタ)アクリル酸化合物に含まれ得る不純物の量を非常に少なくすることができるため好ましい。
- [0049] 別の好ましい一実施形態において、塩基性触媒は、好ましくはカルボン酸第4級アンモニウム塩であってもよく、より好ましくは、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の第4級アンモニウム塩および脂肪族カルボン酸の第4級アンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも1種であってもよく、さらに好ましくは、 α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸の第4級アンモニウム塩

および脂肪族モノカルボン酸の第4級アンモニウム塩からなる群から選択される少なくとも1種であってよい。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の第4級アンモニウム塩としては、(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩が挙げられる。このような第4級アンモニウム塩のアンモニウムイオンとしては、 $N^+(-R^a)_4$ [R^a は、それぞれ独立して、置換基(例えばベンジル基などの芳香族置換基)を有していてもよい炭化水素基、例えば置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基を表す]で表されるようなアンモニウムイオンが挙げられる。具体的なカルボン酸第4級アンモニウム塩としては、(メタ)アクリル酸テトラエチルアンモニウム、(メタ)アクリル酸テトラブチルアンモニウム、(メタ)アクリル酸ベンジルトリブチルアンモニウム、脂肪族カルボン酸テトラエチルアンモニウム、脂肪族カルボン酸テトラブチルアンモニウム、および脂肪族カルボン酸ベンジルトリブチルアンモニウム等が挙げられる。

[0050] 別の好ましい一実施形態において、塩基性触媒はアンモニウムベタインであってもよい。アンモニウムベタインとしては、トリメチルグリシン、トルエチルグリシン、トリブチルグリシン、 N -ラウリル- N 、 N -ジメチルグリシン、 N -(メタ)アクリロイルオキシエチル- N 、 N -ジメチルアンモニウム- α - N -メチルカルボキシベタイン、 N -(メタ)アクリロイルオキシエチル- N 、 N -ジメチルアンモニウム- α - N -メチルカルボキシベタインを含むビニル系共重合体などが挙げられる。

[0051] (カルボン酸無水物)

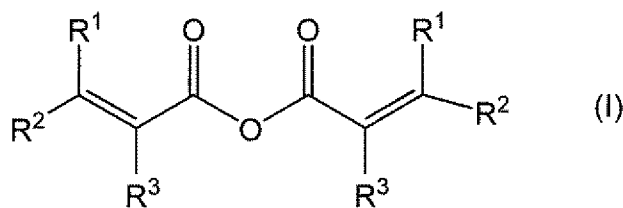
本発明の製造方法の一態様によれば、ヒドロキシカルボン酸および/またはその重合体と、塩基性触媒とを含む混合物は、カルボン酸無水物をさらに含む。なお、原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合体の重量平均分子量が10,000以上である場合には、カルボン酸無水物は必須の成分ではなく、上記混合物に含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。

[0052] カルボン酸無水物は、2つのカルボン酸が脱水縮合した化合物で、一般式： $R^b-CO-O-CO-R^{b'}$ [R^b および $R^{b'}$ は、それぞれ独立して、1価

の有機基を表す] で表される化合物である。本発明の製造方法において、カルボン酸無水物と塩基性触媒とが存在することにより、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物を原料として（メタ）アクリル酸化合物を生じる反応が進行すると考えられる。カルボン酸無水物は、特に限定されるものではなく、例えば、（メタ）アクリル酸無水物、酢酸無水物、プロピオン酸無水物、シュウ酸無水物、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、フタル酸無水物、および安息香酸無水物等が挙げられる。また、1種類のカルボン酸無水物を用いてもよく、2種類以上のカルボン酸無水物を用いてもよい。これらの中でも、入手の容易性や（メタ）アクリル酸化合物を効率良く製造する観点からは、（メタ）アクリル酸無水物を用いることが好ましく、後述する構造の（メタ）アクリル酸無水物を用いることがより好ましい。

[0053] カルボン酸無水物として（メタ）アクリル酸無水物を使用する好ましい一実施形態において、（メタ）アクリル酸無水物は、好ましくは、（メタ）アクリル酸骨格およびカルボン酸骨格を有する2つの化合物が脱水縮合した化合物である。本実施形態において、（メタ）アクリル酸化合物は、式（1）：

[化6]



[式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表す]

で表される化合物であることが好ましい。本明細書において、式（1）で表される（メタ）アクリル酸無水物を、「（メタ）アクリル酸無水物（1）」とも称する。本発明の製造方法の好ましい一実施形態において、（メタ）アクリル酸無水物（1）と塩基性触媒とが存在する場合、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物を原料として（メタ）アクリル酸化合物を生じる反応がより進行しやすくなると考えられる。

[0054] 式(1)中の $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表す。炭素数1~3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基またはイソプロピル基が挙げられる。 $R^1 \sim R^3$ は、製造されるアクリル酸化合物と対応する構造を有することが、得られるアクリル酸化合物の単離性、該化合物に含まれ得る不純物低減などの観点から好ましい。例えば、原料として使用する3-ヒドロキシカルボン酸および/またはその重合物が、上記の式(111)で表される場合、式(1)中の R^1 および R^2 は、それぞれ、式(111)中の R^4 および R^5 と同一であることが好ましく、式(1)中の R^3 は式(111)中の R^6 と同一であることが好ましい。 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に、好ましくは水素原子または炭素数1~2のアルキル基を表し、より好ましくは水素原子またはメチル基を表し、さらに好ましくは水素原子を表す。本発明の好ましい一実施形態において、 R^2 は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表し、 R^1 および R^3 は水素原子を表す。この場合、 R^2 は、好ましくは水素原子または炭素数1~2のアルキル基、より好ましくは水素原子またはメチル基、さらに好ましくは水素原子を表す。

[0055] (その他の成分)

ヒドロキシカルボン酸および/またはその重合物と、塩基性触媒とを含む混合物には、1種類またはそれ以上の他の成分が含まれていてもよい。他の成分としては、重合禁止剤などの添加剤、溶媒等が挙げられる。

[0056] 重合禁止剤としては、特に限定されないが、フェノール系化合物としては、例えば、ハイドロキノン、 p -メトキシフェノール、クレゾール、 t -ブチルカテコール、3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシトルエン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- t -ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6- t -ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6- t -ブチルフェノール)等、窒素含有化合物としては、例えば、ピペリジン-1-オキシル、ピロリジン-1-オキシル、2,2,6,6-テトラメチル-4-オキソピペリジン-1-オキシル、2,2,6,6-テトラメ

チルピペリジン-1-オキシル等のニトロキシド、フェノチアジン、3,7-ジオクチルフェノチアジン、3,7-ジクミルフェノチアジン、3,7-ジ-tert-ブチルフェノチアジン等のフェノチアジン誘導体、および遷移金属塩としては、例えば、ジアルキルジチオカルバミン酸銅（アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の何れかであり、同一であっても、異なってもよい）、酢酸銅、サリチル酸銅、チオシアン酸銅、硝酸銅、塩化銅、炭酸銅、水酸化銅、アクリル酸銅などの銅塩；ジアルキルジチオカルバミン酸マンガン（アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の何れかであり、同一であっても、異なってもよい）、ジフェニルジチオカルバミン酸マンガン、蟻酸マンガン、酢酸マンガン、オクタン酸マンガン、ナフテン酸マンガン、過マンガン酸マンガン、エチレンジアミン四酢酸のマンガン塩等が挙げられる。重合禁止剤を使用する場合、1種類の重合禁止剤を使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。混合物が重合禁止剤を含有する場合、反応工程で生じた（メタ）アクリル酸化合物の重合を抑制することができるため、（メタ）アクリル酸化合物の製造効率を向上させることが可能となり好ましい。また、生じ得る副生成物の重合を抑制することもできる。重合禁止剤は、好ましくはピペリジン-1-オキシル、ピロリジン-1-オキシル、2,2,6,6-テトラメチル-4-オキソピペリジン-1-オキシル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等のニトロキシド、フェノチアジン、3,7-ジオクチルフェノチアジン、3,7-ジクミルフェノチアジン、3,7-ジ-tert-ブチルフェノチアジン等のフェノチアジン誘導体であり、より好ましくは2,2,6,6-テトラメチル-4-オキソピペリジン-1-オキシル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルである。混合物が重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の含有量は、3-ヒドロキシカルボン酸の重合物100質量部に対して、好ましくは0.005~5質量部、より好ましくは0.01~2質量部、さらに好ましくは0.05~0.5質量部である。重合禁止剤の量が上記の下限以上である場合、（メタ）アクリル酸化合物の重合抑制効果を高めることができる。

- [0057] 本発明の製造方法における混合物は、溶媒を含有していてもよいし、含有していなくてもよい。混合物に含まれ得る溶媒としては、(メタ)アクリル酸化合物の生成を阻害しにくい観点から非プロトン性有機溶媒が好ましい。このような非プロトン性有機溶媒としては、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、トルエン、メチルエチルケトン、シクロペンタノンなどが挙げられる。該混合物における溶媒の含有量は、特に限定されず、例えば混合物の総量に基づいて0～80質量%であってよい。
- [0058] 本発明の好ましい一実施形態において、生成される(メタ)アクリル酸化合物の単離性の観点からは、混合物に含まれる溶媒、特に、生成される(メタ)アクリル酸化合物の沸点よりも低い沸点を有する溶媒の含有量は、該混合物の総量に基づいて好ましくは0～50質量%、より好ましくは0～30質量%、さらに好ましくは0～20質量%、さらにより好ましくは0～10質量%、とりわけ好ましくは0～5質量%である。
- [0059] 本発明の製造方法において反応させる、ヒドロキシカルボン酸および/またはその重合体と塩基性触媒とを含む混合物、あるいは、ヒドロキシカルボン酸および/またはその重合体と、塩基性触媒と、カルボン酸無水物とを含む混合物において、ヒドロキシカルボン酸およびその重合体の合計100質量部に対する塩基性触媒の量は、(メタ)アクリル酸化合物の収率向上の観点から、好ましくは0.01～20質量部、より好ましくは0.1～10質量部、さらに好ましくは0.5～5質量部である。
- [0060] また、ヒドロキシカルボン酸および/またはその重合体と、塩基性触媒と、カルボン酸無水物とを含む混合物において、ヒドロキシカルボン酸およびその重合体の合計100質量部に対する、式(1)で表されるカルボン酸無水物の量は、(メタ)アクリル酸化合物の収率向上の観点から、好ましくは0.1～50質量部、より好ましくは1～30質量部、さらに好ましくは5～20質量部である。
- [0061] 前記混合物において、ヒドロキシカルボン酸およびその重合体の合計量に対する、式(1)で表されるカルボン酸無水物の量は、(メタ)アクリル酸化合

物の収率向上の観点から、好ましくは0.05～25モル%、より好ましくは0.5～15モル%、さらに好ましくは2.5～10モル%である。

[0062] ((メタ)アクリル酸化合物の製造方法)

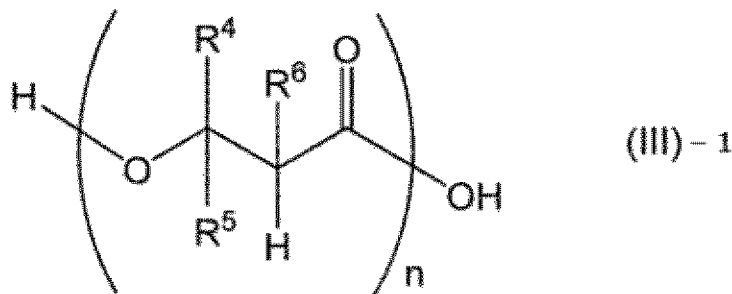
本発明の製造方法は、ヒドロキシカルボン酸および/またはその重合物と、塩基性触媒とを含む混合物を加熱して反応させ((メタ)アクリル酸化合物を生じさせる反応工程を少なくとも含み、

(1) 該混合物がカルボン酸無水物をさらに含む、及び/又は、

(2) 該原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上である

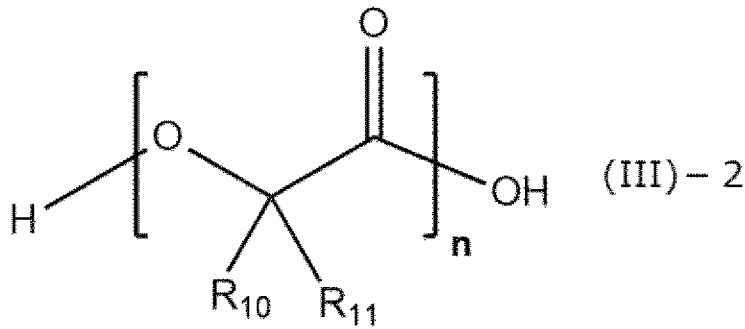
製造方法である。本発明の製造方法により生じる((メタ)アクリル酸化合物は、((メタ)アクリル酸骨格を有する化合物であれば特に限定されず、アクリル酸、メタクリル酸、およびこれらの少なくとも1つの水素原子が炭素数1～3のアルキル基で置換された化合物ならびにこれらの誘導体(例えば塩およびエステル)等であってよい。本発明の製造方法により生じる((メタ)アクリル酸化合物は、通常、原料として使用したヒドロキシカルボン酸の重合物に対応する構造を有する。例えば、ヒドロキシカルボン酸およびその重合物が式(III)-1:

[化7]



[式(III)-1中、 $R^4 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を表し、 n は1以上の整数を表す]

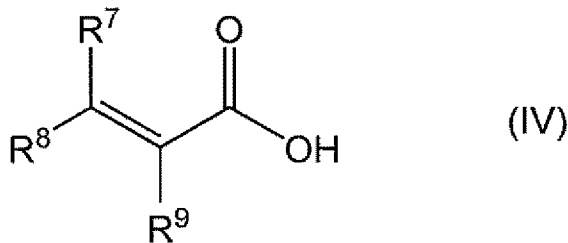
または、式(III)-2:



[式(III)-2中、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表し、 n は1以上の整数を表す]

で表される場合、本発明の製造方法により得られる(メタ)アクリル酸化合物は、式(IV)：

[化8]



[式(IV)中、 R^7 ~ R^9 は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表す]

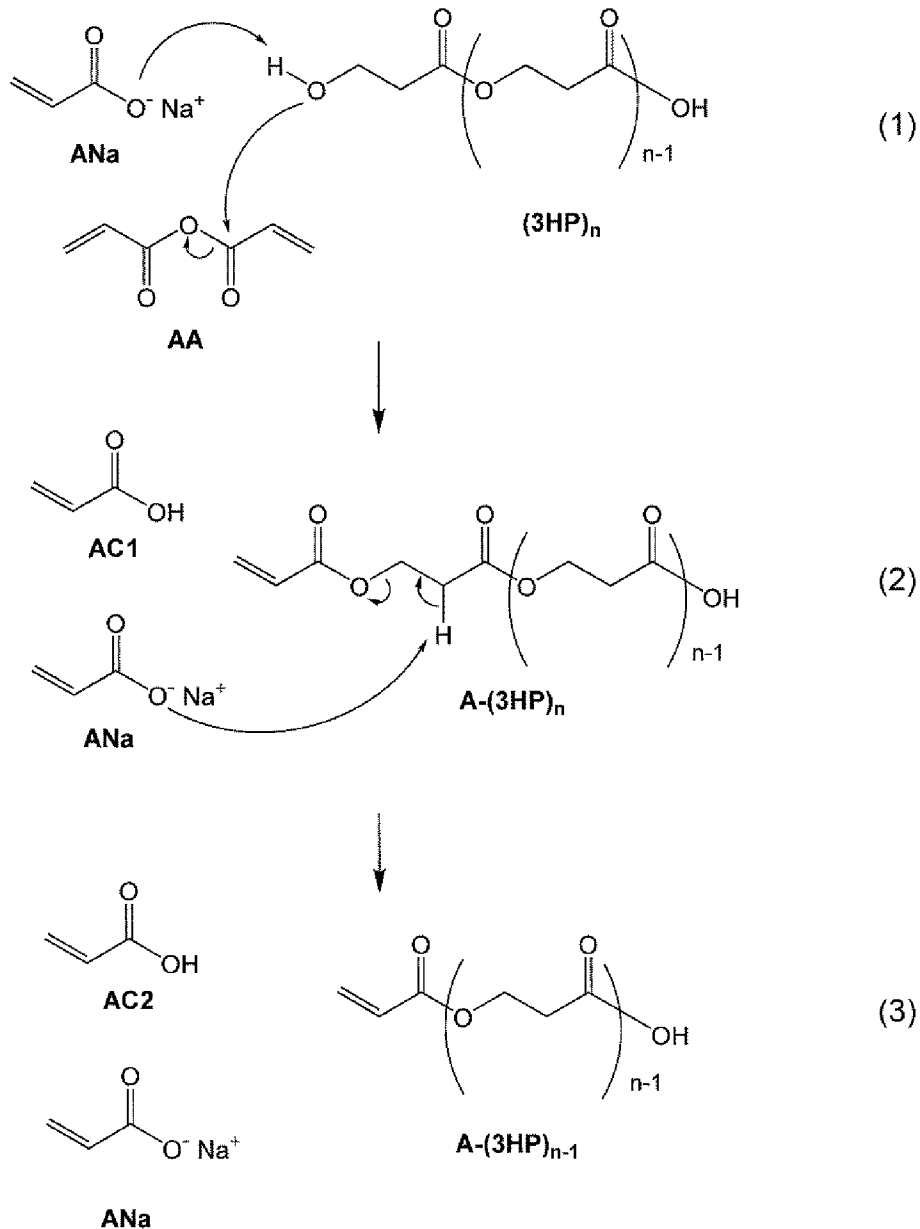
で表される化合物であると考えられる。式(IV)中の R^7 および R^9 は、それぞれ式(III)-1中の R^4 および R^5 に対応し、 R^9 は R^6 に対応すると考えられる。また、式(IV)中の R^8 は、式(III)-2中の R^{10} に対応し、 R^7 と R^8 は R^{11} に対応すると考えられる。なお、本発明の製造方法により得られる(メタ)アクリル酸化合物は、1種類の(メタ)アクリル酸化合物であってもよいし、2種以上の(メタ)アクリル酸化合物の混合物であってもよい。

[0063] 本発明の製造方法は、上記の反応工程を含む限り、その反応メカニズムは何ら限定されないが、例えば次のような反応メカニズムで反応工程が進行してい

ると考えられる。(1) 混合物がカルボン酸無水物をさらに含む場合、及び／又は、(2) 原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上である場合のそれぞれについて説明する。まず、(1) 混合物がカルボン酸無水物をさらに含む場合について説明する。

[0064] なお、以下の反応メカニズムでは、ヒドロキシカルボン酸が3-ヒドロキシカルボン酸の一種である3-ヒドロキシプロピオン酸であり、塩基性触媒がアクリル酸ナトリウムであり、カルボン酸無水物がアクリル酸無水物である場合を例として用いて説明するが、各成分がこれらに限定されることを意味するものではなく、該メカニズムは、他の3-ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物、他の塩基性触媒、および他のカルボン酸無水物の場合であっても同様に当てはまる。また、本発明の製造方法は、以下の反応メカニズムに何ら限定されるものではない。

[0065] [化9]



[0066] 上記の反応スキーム中、ANaはアクリル酸ナトリウムであり、(3HP)_nは3-ヒドロキシプロピオン酸またはその重合体であり、AAはアクリル酸無水物であり、ACはアクリル酸である。まず、(1)に示すように、ANaの負電荷A⁻が(3HP)_nの末端水酸基のプロトンに作用し、(3HP)_nの酸素原子上に生じた負電荷がAAのカルボニル炭素を攻撃し、(2)に示すAC1と、ANaと、A-(3HP)_nが生じる。なお、(1)において、

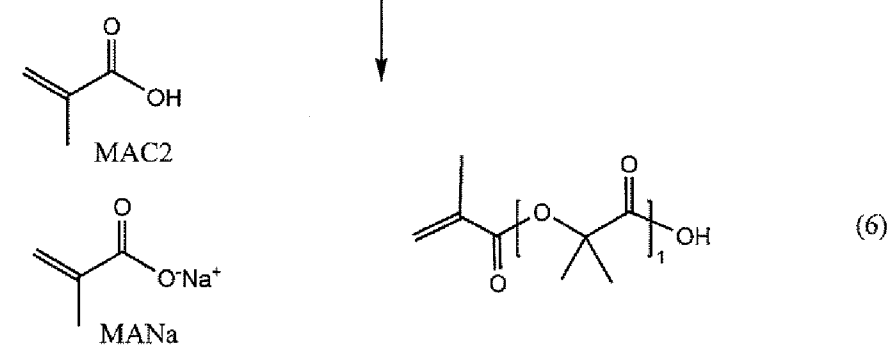
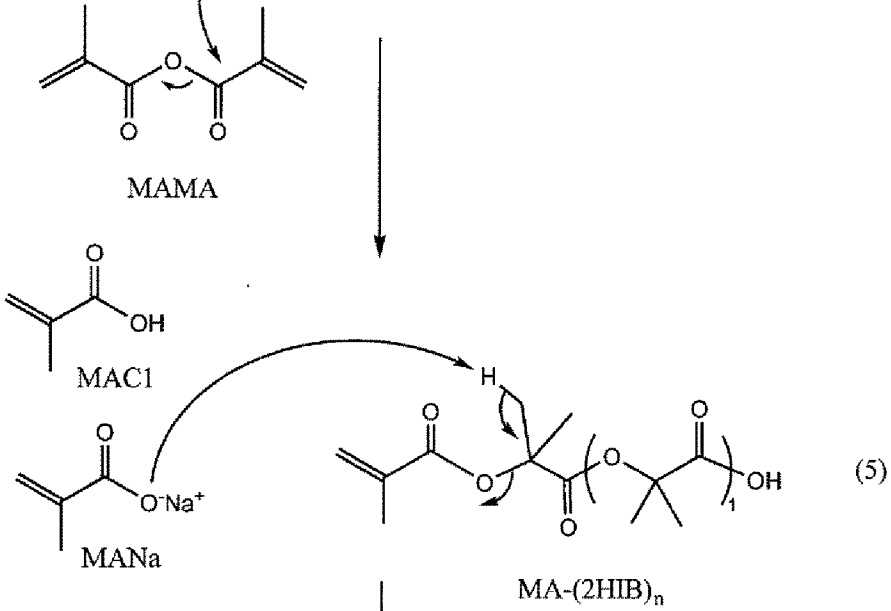
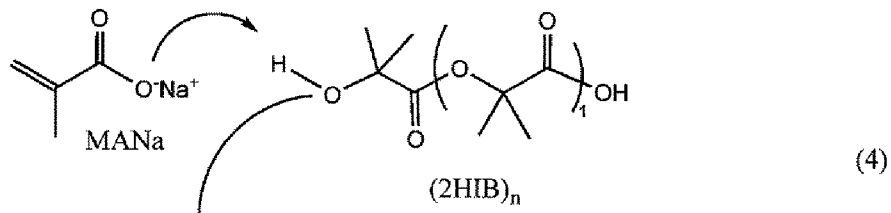
(3HP)_nの化学式は3HP-(3HP)_{n-1}として示している。次いで、(2)に示すように、A-(3HP)_nに、さらにANaの負電荷A⁻が作用し、(3)に示すAC2と、ANaと、A-(3HP)_{n-1}が生じる。次いで、上記の反応スキームには示していないが、(2)に示す反応と同様に、A-(3HP)_{n-1}に、さらにANaの負電荷A⁻が作用し、AC3と、ANaと、A-(3HP)_{n-2}が生じる。この反応が続くことにより、(3HP)_nのnが1つずつ小さくなり、アクリル酸が順次生成されることが考えられる。なお、上記の反応スキーム中の(1)では(3HP)_nの一方の水酸基がAAと反応しているが、(3HP)_nの両末端の水酸基がAAと反応し、A-(3HP)_n-Aとなっている場合でも、同様に反応が進行すると考えられる。また、上記の反応スキームにおいて、AAとANaが存在することによる相乗効果によって、ANaのみを用いて反応を行う場合などと比較して、より穏やかな条件で上記のような反応を進行させることができると考えられる。

[0067] 上記の反応では、(3)に示すA-(3HP)_{n-1}が、さらにAC2またはANaとマイケル付加反応しA-(3HP)_nに戻るような逆反応も起こり得ると考えられる。例えば、生じたAC2を反応系から取り除くことによって、このような逆反応を抑制することも可能であると考えられる。

[0068] (1)で反応する塩基性化合物(例えばANa)は、触媒量であればよく、(2)および(3)等において反応するANaは系中で順次生成される。そのため、本発明の製造方法において使用される塩基性化合物は(3HP)_nの末端水酸基のプロトンに作用する塩基性化合物であれば特に限定されず、種々の反応性を有するものを使用してもよいことが理解される。また、(メタ)アクリル酸無水物についても、例えば式(1)で表される化合物であってよく、その構造は特に限定されないことが理解されるが、用いる3-ヒドロキシカルボン酸の重合物に対応する(メタ)アクリル酸無水物を用いることによって、得られる生成物であるアクリル酸化合物を単一の化合物とすることができ、不純物をより低減できることが理解される。

[0069] 次に、ヒドロキシカルボン酸が2-ヒドロキシカルボン酸の一種である2-ヒドロキシイソ酪酸であり、塩基性触媒がメタクリル酸ナトリウムであり、カルボン酸無水物がメタクリル酸無水物である場合を例として用いて説明する。なお、上記と同様に、各成分がこれらに限定されることを意味するものではなく、該メカニズムは、他の2-ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物、他の塩基性触媒、および他のカルボン酸無水物の場合であっても同様に当てはまる。

[0070] [化10]

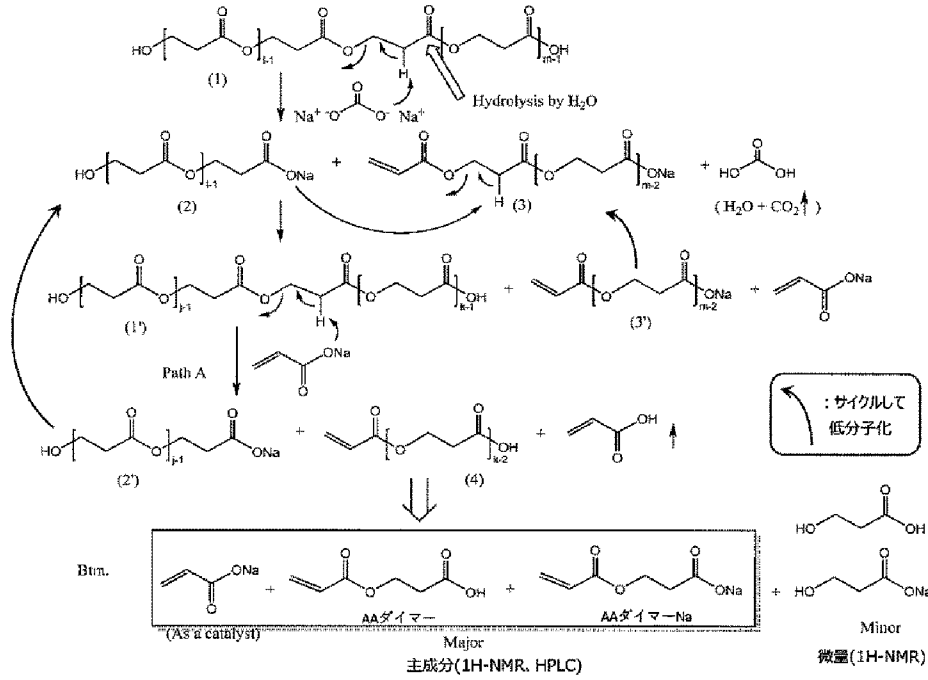


[0071] 上記の反応スキーム中、MANaはメタクリル酸ナトリウムであり、(2HIB)_nは2-ヒドロキシイソ酪酸またはその重合体であり、MAMAはメタクリル酸無水物であり、MACはメタクリル酸である。まず、(4)に示すように、MANaの負電荷MA⁻が(2HIB)_nの末端水酸基のプロトンに作用し、(2HIB)_nの酸素原子上に生じた負電荷がMAMAのカルボニル炭

素を攻撃し、(5)に示すMAC1と、MANaと、MA-(2HIB)_nが生じる。なお、(4)において、(2HIB)_nの化学式は2HIB-(2HIB)_{n-1}として示している。次いで、(5)に示すように、MA-(2HIB)_nに、さらにMANaの負電荷MA⁻が作用し、(6)に示すMAC2と、MANaと、MA-(2HIB)_{n-1}が生じる。次いで、上記の反応スキームには示していないが、(5)に示す反応と同様に、MA-(2HIB)_{n-1}に、さらにMANaの負電荷MA⁻が作用し、MAC3と、MANaと、MA-(2HIB)_{n-2}が生じる。この反応が続くことにより、(2HIB)_nのnが1つずつ小さくなり、メタクリル酸が順次生成され则认为られる。なお、上記の反応スキーム中の(4)では(2HIB)_nの一方の水酸基がMAMAと反応しているが、(2HIB)_nの両末端の水酸基がMAMAと反応し、MA-(2HIB)_n-MAとなっている場合でも、同様に反応が進行する则认为られる。また、上記の反応スキームにおいて、MAMAとMANaが存在することによる相乗効果によって、MANaのみを用いて反応を行う場合などと比較して、より穏やかな条件で上記のような反応を進行させることができると认为られる。

[0072] ここで、原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上である場合には、カルボン酸無水物が存在しない場合であっても、(メタ)アクリル酸化合物が得られることがわかった。この理由は明らかではないが、例えば次のようなメカニズムで反応が進行している则认为られる。なお、次の反応メカニズムでは、特定の化合物を例として用いて説明するが、各成分がこれらに限定されることを意味するものではない。また、本発明の製造方法は、以下の反応メカニズムに何ら限定されるものではない。

[0073] [化11]



[0074] 式(1)で表される重量平均分子量が10,000以上である3-ヒドロキシカルボン酸の重合体と、塩基性触媒(反応スキーム中では炭酸ナトリウム)とが反応すると、式(2)および式(3)で表される化合物が生じると考えられる。一方、アクリル酸無水物を使用しない場合、式(2')および(4)重合体は最終的に主成分(Major)あるいは微量成分(Minor)として残留する。このため、例えば、重量平均分子量が1,000である3-ヒドロキシカルボン酸の重合体と、重量平均分子量が10,000である3-ヒドロキシカルボン酸の重合体とを比較すると、同じ重さであれば後者の分子数(モル数)は前者の分子数の1/10になる。そのため、重量平均分子量が10,000である3-ヒドロキシカルボン酸の重合体においては、主成分(Major)および微量成分(Minor)としての残留物は重量平均分子量が1,000である3-ヒドロキシカルボン酸の重合体の1/10となり、アクリル酸の収率が増加すると考えられる。即ち、低分子量であるほど、主成分(Major)および微量成分(Minor)としての残留物が増え、アクリル酸の収率は減少する。このとき、水分が多いと、式(1)で示した重合体が加水分解され、重量平均分子量が低下して低分子量化が進行するため、主成分(Ma

j o r) および微量成分 (M i n o r) としての残留物が増え、収率が低下すると考えられる。

[0075] 本発明の製造方法において、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物と塩基性触媒とを含む混合物における水の含有量は低い方が好ましく、例えば水の含有量は、上記混合物の総量に基づいて好ましくは0～15質量%、より好ましくは0～10質量%、さらにより好ましくは0～5質量%である。

水の含有量が上記の上限以下である場合、得られる生成物である(メタ)アクリル酸化合物に含まれる水の量を低減することができ、生成物の取り扱い性が向上する。生成物である(メタ)アクリル酸化合物に含まれる水の量は、(メタ)アクリル酸化合物の総量に対して、好ましくは0.1質量%以下である。

また、原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上である場合には、水の量が上記の上限以下である場合、上記反応スキーム中での主成分(M a j o r) および微量成分(M i n o r) としての残留物をより低減することができると考えられる。

[0076] 本発明の製造方法は、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物と、塩基性触媒とを少なくとも含む混合物を加熱して反応させ(メタ)アクリル酸化合物を生じさせる反応工程を少なくとも含む。

[0077] 反応工程は、例えば、反応容器に入れた混合物を加熱することにより行ってよい。反応工程はバッチ式で行っても、連続式で行ってもよい。反応工程で生成した(メタ)アクリル酸は、重合しやすいため、このような重合を防止し、反応生成物の収率を向上する観点からは、反応工程で生じた(メタ)アクリル酸化合物を留去する工程を行うことが好ましい。例えば、反応工程と、生成する(メタ)アクリル酸の蒸留工程とを、同時に行うことがより好ましい。反応装置としては、例えば、攪拌機が付帯する反応器や、混合物の加熱と生成した(メタ)アクリル酸の留去との両方が可能である構成の反応装置(例えば、薄膜蒸留器を備える装置やクーゲルロールなど)が挙げられる。

[0078] 加熱条件は、ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体と、塩基性触媒とが、好ましくはカルボン酸無水物と共に反応し、(メタ)アクリル酸化合物が生じる限り特に限定されないが、反応効率の観点からは、好ましくは50℃以上、より好ましくは70℃以上、さらに好ましくは80℃以上、さらにより好ましくは90℃以上である。また、不要な副反応を抑制しやすい観点からは、加熱温度は、好ましくは300℃未満、より好ましくは250℃以下、さらに好ましくは220℃以下、さらにより好ましくは200℃以下、とりわけ好ましくは180℃以下、とりわけより好ましくは160℃以下、きわめて好ましくは140℃以下などであってよい。ヒドロキシカルボン酸の重合体から(メタ)アクリル酸化合物を製造する従来の製造方法では、加熱温度は300℃を超えるような高温であったが、本発明の製造方法によればより穏やかな条件でも(メタ)アクリル酸化合物を製造することが可能である。反応工程における加熱温度は、好ましくは、50～300℃、70～250℃、80～220℃、80～200℃、80～180℃、90～160℃、90～140℃などの範囲であってよい。本発明の好ましい一実施形態において、従来技術と比較してより穏やかな条件で反応を行う観点からは、反応工程における加熱温度は、好ましくは80～220℃、より好ましくは80～200℃、さらに好ましくは80～180℃、さらにより好ましくは90～160℃、とりわけ好ましくは90～140℃である。

[0079] 加熱時間は特に限定されず、反応の進行状況などによって適宜調整してよい。また、連続式で反応工程を行う場合には、加熱を行いながら、原料であるヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体を反応系に追加すると共に、生成された(メタ)アクリル酸化合物を反応系から取り出すことにより、反応工程を連続的に実施することも可能である。カルボン酸無水物を使用する場合には、反応によって消費されると考えられるカルボン酸無水物も共に反応系に追加することが好ましい。その場合も、加熱時間は特に限定されない。

[0080] 本発明の好ましい一態様において、本発明の製造方法は、反応工程で生じた(メタ)アクリル酸化合物を留去する工程をさらにも含む。生じた(メタ)アク

リル酸化合物を反応系中から留去することによって、(メタ)アクリル酸化合物を生じる方向へ反応の平衡をずらすことが可能になり、その結果、(メタ)アクリル酸化合物の収率を向上させることができる。すなわち、(メタ)アクリル酸化合物を留去する工程は、反応工程と同時に行うことが好ましい。

[0081] (メタ)アクリル酸化合物を留去する方法としては、蒸留、特に減圧蒸留があげられる。減圧蒸留における系内の圧力(減圧度)は、得られる(メタ)アクリル酸化合物の蒸気圧より低いことが好ましい。よって、減圧度の上限は、好ましくは101kPa以下、より好ましくは67kPa以下、さらにより好ましくは40kPa以下である。また、(メタ)アクリル酸化合物の重合体(特に二量体)などの高沸点成分が蒸留物に含まれにくくする観点から、減圧度の下限は、好ましくは1.3kPa以上、好ましくは6.7kPa以上、より好ましくは11kPa以上、さらにより好ましくは16kPa以上である。

[0082] 本発明の好ましい一実施形態によれば、本発明の製造方法により、不純物が少ない(メタ)アクリル酸化合物を製造することができる。例えば、本発明の製造方法による(メタ)アクリル酸化合物は、水分、プロピオン酸などの副生成物の含有量が少ない。

[0083] 本発明の製造方法によれば、新規な(メタ)アクリル酸化合物の製造方法を提供することができる。本発明の製造方法により製造された(メタ)アクリル酸化合物は、本発明の好ましい一実施形態において不純物が少なく、ポリ(メタ)アクリル酸等の樹脂等の製造において有用な原料として使用され得る。

実施例

[0084] 以下において、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。また、特記しない限り、以下の記載における「%」および「部」はそれぞれ、「質量%」および「質量部」を意味する。

[0085] [HPLC]

HPLCの測定条件は、カラム；YMC-pack ODS-AM-30 2 150mm×φ4.6mm S-5μm・120Å、温度40℃、流量1 mL/分、検出波長210nm、移動相；アセトニトリル/0.5wt%リン酸水溶液（比率1/1）、分析時間：25分である。

[0086] [¹H-NMR]

¹H-NMRの測定条件は、500MHz、25℃、溶媒；重クロロホルム、内部標準；テトラメチルシランである。

[0087] [GC]

GCの測定条件は、カラム；キャピラリーカラム007-1701 長さ25m 内径0.32mm 液相膜厚1μm (Quadex社製)、カラム温度；50℃(3分)→昇温10℃/分→100℃(0分)→昇温15℃/分→250℃(15分)、インジェクション温度；220℃、検出器(FID)温度；220℃、キャリアーガス；He、流量；2.23mL/分(入口圧85.0kPa)、スプリット比；50.0、分析時間25分である。

[0088] [GPC]

GPCの測定条件は、カラム；TSK-gel SuperAWH-H (4本) (東ソー(株)製)、移動相；N,N-ジメチルホルムアミド(0.03M臭化リチウム溶液)、恒温槽；40℃、流量；0.6mL/分、分析時間；30分である。Mwは標準ポリスチレンに換算した値である。

[0089] [製造例1：3-ヒドロキシプロピオン酸およびその重合体を含む原料(A)の合成]

30質量%の3-ヒドロキシプロピオン酸(以下、3-HPA)水溶液(東京化成工業(株)製)10g(33.3mmol)に、EDC·HCl(1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩)(東京化成工業(株)製)6.38g(33.3mmol)を水冷下で4分割して、30℃以下で添加した後、40℃で4時間攪拌した。3-HPAの消失をHPLCで確認後、反応液に対して4倍量の酢酸エチルを添加する抽出操作を4回実施し、抽出液を得た。抽出液を、エバポレーターを用いて湯浴55℃

で減圧濃縮することにより、3-HPAおよび／またはその重合体を含む原料 (A) 1.85 g を無色透明な油状物として得た。原料 (A) をHPLCにより分析した結果、3-HPAの重合体は2量体～10量体 ($n=2\sim 10$) が含まれており、原料 (A) における3-HPAの重合体 ($n=2\sim 10$) の占める割合が94質量%、3-HPAの占める割合が6質量%であった。HPLCにより分析した結果を、図1に示す。

また、 $^1\text{H-NMR}$ のプロトン比より、原料 (A) の分子量の平均値を算出した結果、3量体であった。この平均値に最も近い3-HPAの重合体の分子量は234 (3量体) であるため、以後では、原料 (A) は重量平均分子量 (M_w) が234の3量体であるとも記載する。

[0090] [製造例2：3-HPAおよびその重合体を含む原料 (B) の合成]

30質量%の3-ヒドロキシプロピオン酸水溶液10 g に代えて、製造例1で得られた原料 (A) 5 g (21.3 mmol) および蒸留水1.00 g を用い、EDC·HClの量を5.32 g (27.8 mmol) にしたこと以外は製造例1と同様にして、3-HPAおよびその重合体を含む原料 (B) 2.32 g を無色透明な油状物として得た。原料 (B) をHPLCにより分析した結果、原料 (B) には3-HPAの重合体が95質量%含まれており、3-HPAの重合体としては、4量体～15量体 ($n=4\sim 15$) が含まれていた。3-HPAの重合体 ($n=4\sim 15$) の中で各重合体の占める割合は、4量体；30%29%、6量体；25%24質量%、8および9量体の合計；33%31質量%、10量体以上の合計：4%16質量%であった。

また、上記の原料 (A) と同様にHPLCの面積比より原料 (B) の分子量の平均値を算出した結果、6.5量体であり、原料 (B) は重量平均分子量が522の7量体とする。

[0091] [製造例3：3-HPAの重合体を含む原料 (C) の合成]

β -プロピオラクトン (東京化成工業 (株) 製) 1.20 g (16.65 mmol)、N、N、N-トリメチルグリシンカルボキシレート (東京化成工業 (株) 製) 0.0019 g (0.016 mmol) をテトラヒドロフラン (以

下、THF) 11.8 gに溶解させ、50°Cで8時間攪拌した。その後、室温まで冷却して1週間静置し、析出した固体を濾別、乾燥させ、p-3HPの重合体を含む原料(C) 0.52 gを得た。原料(C)の重量平均分子量(Mw)をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したところ、Mwは20,700であった。この結果から、原料(C)は287量体であるとする。

[0092] [製造例4：3-HPAの重合体を含む原料(D)の合成]

β -プロピオラクトン5.00 g (63.39 mmol)、N、N、N-トリメチルグリシンカルボキシレート0.0081 g (0.0694 mmol)をTHF 50 gに溶解させ、室温で2ヶ月間静置した。その後、析出した固体を濾別、乾燥させ、p-3HPの重合体を含む原料(D) 1.76 gを得た。製造例3と同様に原料(D)のMwを測定したところ、Mwは74,600であった。この結果から、原料(D)は1,035量体であるとする。

[0093] [製造例5：3-HPAの重合体を含む原料(E)の合成]

β -プロピオラクトン20.00 g (277.55 mmol)、N、N、N-トリメチルグリシンカルボキシレート0.0406 g (0.3469 mmol)をTHF 300 gに溶解させ、50°Cで50時間攪拌した。その後、室温まで冷却して2か月間静置し、析出した固体を濾別、乾燥させ、p-3HPの重合体を含む原料(E) 0.52 gを得た。製造例3と同様に原料(E)のMwを測定したところ、Mwは139,700であった。この結果から、原料(E)は2,133量体であるとする。

[0094] [製造例6：3-HPAの重合体を含む原料(F)の合成]

β -プロピオラクトン25.00 g (364.94 mmol)、N、N、N-トリメチルグリシンカルボキシレート0.0406 g (0.3469 mmol)をTHF 200 gに溶解させ、室温で2ヶ月間静置した。析出した固体を濾別、乾燥させ、p-3HPの重合体を含む原料(F) 9.55 gを得た。得られた原料(F)は、THF、ジメチルホルムアミドに溶解せず、これら移動相とするGPC測定によるMwの測定ができなかった。そこで、原料(F)

を濾別した際に得られたろ液を上記同様の条件でGPCにより測定したところ、そのMwは643,000であった。そのため、得られた固体であるp-3HPのMwは少なくとも643,000以上であると考えられる。また、この結果から、原料(F)は少なくとも8,922量体であるとする。

[0095] [参考例1：各原料の熱分解温度の測定]

上記の各原料について、熱重量・示差熱同時分析(TG-DTA)装置により、重量減少が5%となる熱分解温度を測定した。重量減少が5%となる熱分解温度は、各原料に含まれる3-HPAの5%がアクリル酸となる温度であると考えられる。測定条件、および測定結果は下記の通りである。

<測定条件>

測定装置：

昇温条件：50℃～100℃；10℃/分、100℃；5分、100℃～400℃；10℃/分

<測定結果>

原料(A)：165℃

原料(B)：175℃

原料(C)：232℃

原料(D)：237℃

原料(E)：243℃

原料(F)：266℃

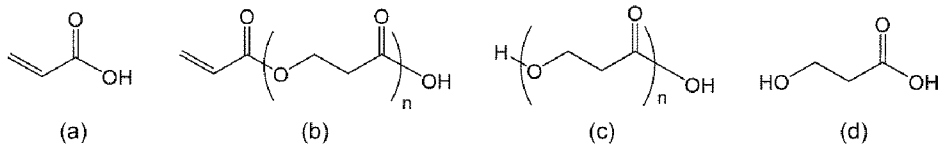
[0096] 上記の測定結果より、塩基性触媒とカルボン酸無水物とを含まない場合は、3-HPAの重合体を含む原料(A)～(F)からアクリル酸を製造するためには、高温・長時間の条件が必要であることが分かる。

[0097] [実施例1]

製造例1で得た3-HPAおよびその重合体を含む原料(A) 240mg、アクリル酸カリウム(日本触媒(株)製) 5.7mg、アクリル酸無水物(大阪有機化学工業(株)製) 50.3mg、および重合禁止剤(市販の4-ヒドロキシーTEMPO) 0.3mgを10mL容の耐圧容器に入れ、攪

拌しながら、100℃で1時間加熱し、反応生成物(1) 296 mgを得た。得られた反応生成物(1)をHPLCにより分析し、反応生成物(1)に含まれる下記化学式で表される(a)アクリル酸、(b)A-3-HPA重合体、(c)3-HPA重合体、(d)3-HPAの量を定量した。ただし、(b)については、アクリル酸(東京化成工業(株)製)を標品として定量した。定量した結果を表1に、HPLCのチャートを図2にそれぞれ示す。

[化12]



[0098] 実施例1の生成物のHPLC分析では、反応生成物(1)が移動相にすべて溶解し、不溶物は見られなかった。得られたアクリル酸は、原料(A)由来のものに加え、アクリル酸カリウムおよびアクリル酸無水物由来のものも含まれるため、本実施例における収率は、以下のようにして求めた。

収率(%) = (反応生成物に含まれるアクリル酸の重量) / ((原料(A)の重量 + アクリル酸カリウムの重量 + アクリル酸無水物の重量))

[0099] 図1と図2とを比較するとわかるように、反応生成物(1)に含まれるA-3-HPA重合体における重合度の分布と、原料(A)における3-HPA重合体の重合度の分布とを比較すると、反応生成物(1)においては、重合度の小さいものの含有量が原料(A)よりも増加していた。これは、3-HPA重合体のエステル結合が開裂してアクリル酸が生じる反応スキーム(2)に示すような反応が起こったことを示しているといえる。

[0100] [実施例2]

100℃で1時間の加熱後、さらに150℃で1時間の加熱を行った以外は実施例1と同様にして、実施例2に係る反応生成物(2)を製造した。結果を表1に示す。

[0101] [実施例3]

製造例1で得た原料(A) 1000mg、アクリル酸カリウム(アクリル酸のpKa 4.26) 24mg、アクリル酸無水物 200mg、重合禁止剤(4-ヒドロキシーTEMPO) 1mgを、クーゲルロール試料球に仕込み、回転しながら、減圧度25kPa~18kPa、ジャケット温度を125℃に設定し、125℃まで加熱した。次いで、該温度から2時間で194℃に達するように昇温しながら加熱することで、透明な蒸留物を取得した。この蒸留物をHPLCおよび¹H-NMRにより分析したところ、蒸留物にはアクリル酸 620mg (GC含量96.6%)が含まれていた。蒸留物のHPLCおよび¹H-NMRのチャートを図3および図4にそれぞれ示す。なお、HPLCチャートにおいて、図3に示されるピーク以外のピークは検出されなかった。また試料球内には反応生成物(3) 350mgが生成しており、反応生成物(3)をHPLCおよび¹H-NMRにより分析した。分析した結果を表1に、反応生成物(3)のHPLCおよび¹H-NMRのチャートを図5および図6にそれぞれ示す。なお、HPLCチャートにおいて、図5に示されるピーク以外のピークは検出されなかった。また、収率は、以下のようにして求めた。

収率(%) = (反応生成物に含まれるアクリル酸の重量 + 蒸留物中のアクリル酸の重量) / (原料(B)の重量 + アクリル酸カリウムの重量 + アクリル酸無水物の重量)

[0102] [実施例4]

圧力を20kPaから18kPaに変更すると共に、他の条件や組成を表1に示した内容に変更した以外は実施例3と同様にして、蒸留物と反応生成物(4)とを得、これらについて分析を行った。分析した結果を表1に示す。

[0103] [比較例1~3]

表1に示した条件に変更した以外は実施例1と同様にして、アクリル酸の製造と比較反応生成物(1)~(3)の分析を行った。結果を表1に示す。

[0104] [表1]

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	1	2	3		
組成	原料 (A)	240	240	1000	—	240	240	246	
	原料 (B)	—	—	—	1000	—	—	—	
	アクリル酸カリウム	5.7	5.7	24	19	4.8	5.7	—	
	アクリル酸無水物	50.3	50.3	200	131	—	—	—	
反応条件	温度 [°C]	100	100→150	125→194	125→200	220	100	100	
	時間 [hr]	1	1→1	2 (徐々に昇温)	2 (徐々に昇温)	1	1	1	
反応生成物の総量 [mg]		296	296	350	275	245	246	246	
構成 [mg]	アクリル酸	40	38	31	35	2	3	0	
	A-3-HPA重合体	62	101	43	32	3	0.5	0.5	
	3-HPA重合体	183	23	46	24	3	180	245	
	3-HPA	10	7	0	0	1	21	0	
	その他	1	127	230	184	236	42	0.5	
蒸留物 [mg]	アクリル酸	—	—	620	809	—	—	—	
アクリル酸	生成量 [mg]	40	38	651	844	2	3	0	
	収率 [%]	14	13	53	73	1	1	0	
仕込み総重量 [mg]		296	296	1,224	1,150	245	246	246	

[0105] 表1より、実施例1～4に記載の本発明の製造方法によれば、比較的低い温度でも反応が進行し、アクリル酸が生じていることが確認された。なお、各実施例では、反応の途中経過を確認する目的で、反応が完全に完了する前に加熱

を終了しており、反応生成物中に3-HPA重合体が残存している。したがって、例えば反応時間をより長くすることなどによって、反応収率をより向上できる。これに対し、比較例1～3の場合には、目的とする生成物であるアクリル酸はほとんど得られなかった。

[0106] 以下の実施例および比較例では、下記の条件で反応を行った際の重量減少率をTG-DTA装置により測定し、収率に相当するとした。

[0107] [実施例5]

製造例2で得た3-HPAおよびその重合体を含む原料(B) 100質量部、アクリル酸カリウム(日本触媒(株)製) 2質量部、アクリル酸無水物(大阪有機化学工業(株)製) 22質量部、をアルミニウム容器に10mg入れ、50℃から100℃まで5分かけて加熱し、次いで100℃で5分間維持し、次に150℃まで5分かけて加熱し、150℃で55分間加熱した(加熱条件1)。50～150℃での加熱時間は合計70分間であった。重量減少率より、収率は66.1%に相当する。

[0108] [実施例6-1]

原料(B)に代えて、製造例3で得た3-HPAおよびその重合体を含む原料(C)(Mw:20,700)を用い、アクリル酸無水物を用いなかったこと以外は実施例5と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は22.4%に相当する。

[0109] [実施例6-2]

アクリル酸無水物 5質量部をさらに用いたこと以外は実施例6-1と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は56.0%に相当する。

[0110] [実施例6-3]

アクリル酸無水物の量を10質量部に変更したこと以外は実施例6-2と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は85.5%に相当する。

[0111] [実施例6-4]

アクリル酸無水物の量を25質量部に変更したこと以外は実施例6-2と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は95.5%に相当する。

[0112] [実施例 6-5]

アクリル酸カリウムに代えて、3-ヒドロキシプロピオン酸ナトリウム（コスモ・バイオ（株）製）を用いたこと以外は実施例 6-1 と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は 10.2% に相当する。

[0113] [実施例 6-6]

アクリル酸カリウム 2 質量部と、さらに 3-ヒドロキシプロピオン酸ナトリウム（コスモ・バイオ（株）製） 2 質量部を用いたこと以外は実施例 6-1 と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は 35.0% に相当する。

[0114] [実施例 6-7]

アクリル酸無水物 9 質量部をさらに用いたこと以外は実施例 6-6 と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は 54.0% に相当する。

[0115] [実施例 6-8]

アクリル酸カリウムの量を 6 質量部に変更したこと以外は実施例 6-1 と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は 65.7% に相当する。

[0116] [実施例 6-9]

アクリル酸カリウムに代えて、炭酸カリウム（炭酸 K） 5 質量部を用いたこと以外は実施例 6-1 と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は 65.0% に相当する。

[0117] [比較例 5]

製造例 2 で得た 3-HPA およびその重合体を含む原料（B） 100 質量部のみを用いたこと以外は実施例 5 と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は 0.6% に相当する。

[0118] [比較例 6]

原料（B）に代えて、製造例 3 で得た 3-HPA およびその重合体を含む原料（C）のみを用いたこと以外は比較例 5 と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は 0.6% に相当する。

[0119] [実施例 7-1]

原料 (B) に代えて、製造例 4 で得た 3-HPA およびその重合体を含む原料 (D) (M_w : 74, 600) を用い、アクリル酸カリウムの量を 5 質量部とし、アクリル酸無水物を用いなかったこと以外は実施例 5 と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は 41.0% に相当する。

[0120] [実施例 7-2 a]

アクリル酸無水物 10 質量部をさらに用いたこと以外は実施例 7-1 と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は 87.8% に相当する。

[0121] [実施例 7-2 b]

加熱条件 1 に代えて、耐圧容器に入れた混合物を攪拌しながら加熱し、50°C から 100°C まで 5 分かけて加熱し、次いで 100°C で 5 分間維持し、次に 150°C まで 5 分かけて加熱し、150°C で 85 分間加熱する条件 (加熱条件 2) で加熱を行ったこと以外は、実施例 7-2 a と同様にして、反応生成物 7-2 b を得た。加熱条件 2 での、50~150°C での加熱時間は合計 85 分間であった。重量減少より、収率は 97.2% に相当する。

[0122] [実施例 7-2 c]

加熱条件 1 に代えて、耐圧容器に入れた混合物を攪拌しながら加熱し、50°C から 100°C まで 5 分かけて加熱し、次いで 100°C で 5 分間維持し、次に 150°C まで 5 分かけて加熱し、150°C で 135 分間加熱する条件 (加熱条件 3) で加熱を行ったこと以外は、実施例 7-2 a と同様にして、反応生成物 7-2 c を得た。加熱条件 3 での、50~150°C での加熱時間は合計 150 分間であった。重量減少より、収率は 98.3% に相当する。

[0123] [実施例 7-3 a~7-3 c]

アクリル酸カリウムに代えて炭酸カリウム 5 質量部を用いたこと、アクリル酸無水物を用いなかったこと以外は実施例 7-2 a~7-2 c と同様にして分析を行った。重量減少率より、7-3 a の収率は 55.7%、7-3 b の収率は 71.4%、7-3 c の収率は 80.9% に各々相当する。

[0124] [実施例 8-1]

原料（B）に代えて、製造例5で得た3-HPAおよびその重合体を含む原料（E）（Mw：139,700）を用い、アクリル酸カリウムの量を5質量部とし、アクリル酸無水物を用いなかったこと以外は実施例5と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は48.3%に相当する。

[0125] [実施例8-2a]

アクリル酸無水物 10質量部をさらに用いたこと以外は実施例8-1と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は91.0%に相当する。

[0126] [実施例8-2b]

加熱条件1に代えて、加熱条件2で加熱を行ったこと以外は、実施例8-2aと同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は97.2%に相当する。

[0127] [実施例8-2c]

加熱条件1に代えて、加熱条件3で加熱を行ったこと以外は、実施例8-2aと同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は97.2%に相当する。

[0128] [実施例8-3a~8-3b]

アクリル酸カリウムに代えて炭酸カリウム5質量部を用いたこと、アクリル酸無水物を用いなかったこと以外は実施例8-2a~8-2cと同様にして反応を行った。重量減少率より、8-3aの収率は59.9%、8-3bの収率は89.3%、8-3cの収率は97.7%に各々相当する。

[0129] [実施例9-1]

原料（B）に代えて、製造例5で得た3-HPAおよびその重合体を含む原料（F）（Mw：少なくとも643,000）を用い、アクリル酸カリウムの量を5質量部とし、アクリル酸無水物を用いなかったこと以外は実施例5と同様にして反応を行った。重量減少率より、収率は34.7%に相当する。

[0130] [実施例9-2a~2c]

アクリル酸無水物 11質量部をさらに用いたこと以外は実施例9-1と同様にして、反応を行った。重量減少率より、9-2aのアクリル酸の収率は

50.2%に相当する。また、加熱条件1を加熱条件2に変更したこと以外は上記と同様にして、反応を行った。重量減少率より、9-2bのアクリル酸の収率は77.3%に相当する。また、加熱条件1を加熱条件3に変更したこと以外は上記と同様にして分析を行った。重量減少率より、9-2cのアクリル酸の収率は98.2%に相当する。

[0131] [実施例9-3a~3c]

アクリル酸無水物の量を10質量部に変更し、アクリル酸カリウムに代えてアクリル酸亜鉛(11)を用いたこと以外は実施例9-2a~2cと同様にして反応を行った。重量減少率より、9-3aの収率は46.0%に、9-3bの収率は77.4%に、9-3cの収率は95.1%に各々相当する。

[0132] [実施例9-4a~4c]

アクリル酸カリウムに代えて炭酸カリウムを用いたこと以外は実施例9-1と同様にして、加熱条件1~3にて反応を行った。重量減少率より、9-4aの収率は67.2%に、9-4bの収率は92.4%に、9-4cの収率は96.6%に各々相当する。

[0133] [実施例9-5a~5c]

アクリル酸カリウムに代えて炭酸ナトリウムを用いたこと以外は実施例9-1と同様にして、加熱条件1~3にて反応を行った。重量減少率より、9-5aの収率は41.0%に、9-5bの収率は68.3%に、9-5cの収率は93.5%に各々相当する。

[0134] [実施例9-6a~6c]

水 20質量部を加えたこと以外は実施例9-5a~5cと同様にして反応を行った。重量減少率より、9-6aの収率は33.8%に、9-6bの収率は58.8%に、9-6cの収率は76.3%に各々相当する。

[0135] [実施例10]

原料(F) 0.500g、炭酸カリウム0.025gを容器中で混合し、減圧蒸留機にセットした。浴温：100~155℃、内圧：20.6~16.0

kPaの条件で約140分間加熱したところ、初期に炭酸ガスとみられるガスの発生があっ

た。その後、0.470gの留分を取得した。得られた留分をGC分析したところ、アクリル酸が97.0%含まれており、収率は94%となった。

[0136] 上記の実施例5～9、及び比較例5～6の条件及び結果を表2及び3にまとめる。

[表2]

	分子量	重合度	実施例										比較例				
			5	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-8	6-9	5	6			
原料 (A)	234	3															
原料 (B)	522	7	100												100		
原料 (C)	20,700	287		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			100
原料 (D)	74,600	1,035															
原料 (E)	153,700	2,133															
原料 (F)	643,000	8,922															
塩基性 触媒	アクリル酸K		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	3-ヒドロキシ プロピオン酸Na									2	2	2	2				
	炭酸K															5	
カルボン酸 無水物	アクリル酸無水物		22	5	10	25							9				
収率 (%)	加熱条件1		66.1	22.4	56.0	85.5	95.5	10.2	35.0	54.0	65.7	65.0	0.6	0.6			

[表3]

	分子量	重合度	実施例														
			7-1	7-2	7-3	8-1	8-2	8-3	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6			
原料 (A)	234	3															
原料 (B)	522	7															
原料 (C)	20,700	287															
原料 (D)	74,600	1,035	100	100	100												
原料 (E)	153,700	2,133				100	100	100									
原料 (F)	643,000	8,922							100	100	100	100	100	100	100	100	100
塩基性	アクリル酸K		5	5		5	5		5	5							
触媒	アクリル酸亜鉛 (I I)												5				
	炭酸K			5					5					5			
	炭酸Na														5	5	5
カルボン酸無水物	アクリル酸無水物			10				10						10			
	水																20
収率 (%)	加熱条件1		41.0	87.8	55.7	48.3	91.0	59.9	34.7	50.2	46.0	67.2	41.0	33.8			
	加熱条件2		-	97.2	71.4	-	97.2	89.3	-	77.3	77.4	92.4	68.3	58.8			
	加熱条件3		-	98.3	80.9	-	97.2	97.7	-	98.2	95.1	96.6	93.5	76.3			

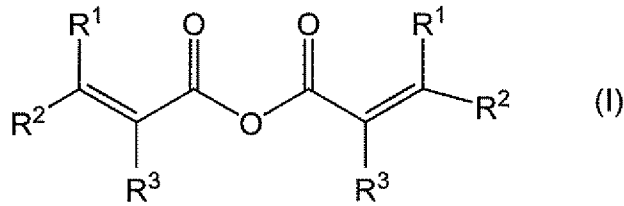
[0137] 表2及び3より、実施例5～9に記載の本発明の製造方法によれば、150℃程度の比較的低い温度でも反応が進行し、アクリル酸が生じていること

が確認された。例えば、3-ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合体と、塩基性触媒とを含む混合物が、カルボン酸無水物をさらに含む実施例5、6-2～6-4、6-7、7-2、8-2及び9-2～9-3の場合、原料の分子量に関わらずアクリル酸を得ることができた。また、原料に含まれる3-ヒドロキシカルボン酸の重合体の重量平均分子量が10,000以上である実施例6～9の場合には、カルボン酸無水物をさらに含まない場合であってもアクリル酸を得ることができた。これに対し、比較例5及び6の場合には、目的とする生成物であるアクリル酸はほとんど得られなかった。さらに、実施例9-5と実施例9-6とを比較すると、混合物中の水の含有量が少ない実施例9-5の方が、混合物中に水を含む実施例9-6よりも目的とする生成物であるアクリル酸の収率が高かった。加えて、原料と塩基性触媒の種類と比率が共通する実施例9-5cと実施例10とを比較すると、実施例9-5における重量減少率と実施例10におけるGC分析で測定したアクリル酸の収率がほぼ同じであることが確認できた。したがって、上記各実施例における重量減少率は収率に相当すると言える。

請求の範囲

- [請求項1] ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物を原料とする（メタ）アクリル酸化合物の製造方法であって、
 ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物と、
 塩基性触媒と、
を含む混合物を加熱して反応させ（メタ）アクリル酸化合物を生じさせる反応工程を少なくとも含み、
 （1）該混合物がカルボン酸無水物をさらに含む、及び／又は、
 （2）該原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上である
製造方法。
- [請求項2] 3-ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物を原料とする（メタ）アクリル酸化合物の製造方法であって、
 3-ヒドロキシカルボン酸および／またはその重合物と、
 塩基性触媒と、
 カルボン酸無水物と、
を含む混合物を加熱して反応させ（メタ）アクリル酸化合物を生じさせる反応工程を少なくとも含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記ヒドロキシカルボン酸は、2-ヒドロキシカルボン酸および3-ヒドロキシカルボン酸からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記カルボン酸無水物は（メタ）アクリル酸無水物である、請求項2に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記（メタ）アクリル酸無水物は、
式（1）：

[化1]



[式 (I) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を表す]

で表される (メタ) アクリル酸無水物である請求項 4 に記載の製造方法。

[請求項6] 前記塩基性触媒は、カルボン酸アルカリ金属塩、カルボン酸第 4 級アンモニウム塩、およびアンモニウムベタインからなる群から選択される、請求項 1 に記載の製造方法。

[請求項7] 前記塩基性触媒は、 α , β -エチレン性不飽和モノカルボン酸のアルカリ金属塩および脂肪族モノカルボン酸のアルカリ金属塩からなる群から選択される少なくとも 1 種のカルボン酸アルカリ金属塩である、請求項 1 に記載の製造方法。

[請求項8] 前記塩基性触媒は、(メタ) アクリル酸アルカリ金属塩および酢酸アルカリ金属塩からなる群から選択される少なくとも 1 種のカルボン酸アルカリ金属塩である、請求項 1 に記載の製造方法。

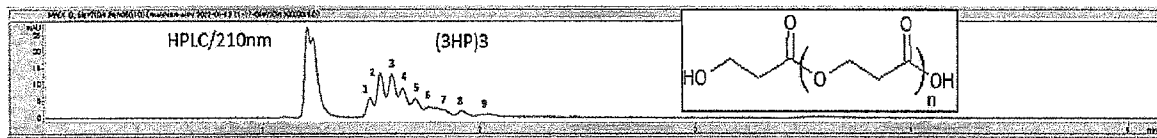
[請求項9] 前記混合物における、ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計 100 質量部に対する塩基性触媒の量は、0.1～20 質量部である、請求項 1 に記載の製造方法。

[請求項10] 前記混合物における、ヒドロキシカルボン酸およびその重合物の合計 100 質量部に対する、カルボン酸無水物の量は、1～50 質量部である、請求項 2 に記載の製造方法。

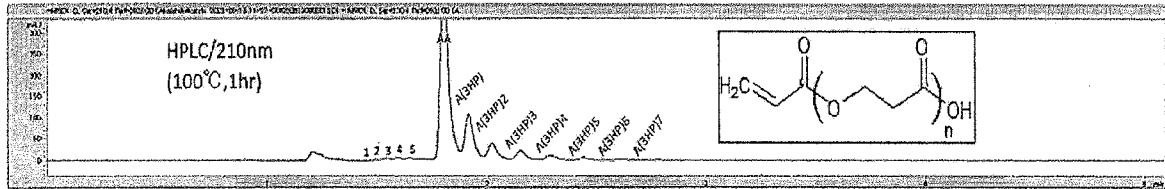
[請求項11] 反応工程における加熱温度は 80～220℃である、請求項 1 に記載の製造方法。

- [請求項12] ヒドロキシカルボン酸は3-ヒドロキシプロピオン酸であり、カルボン酸無水物は、 $R^1 \sim R^3$ が水素原子を表す式(1)で表される(メタ)アクリル酸無水物である、請求項2に記載の製造方法。
- [請求項13] 前記混合物は重合禁止剤をさらに含む、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項14] 前記混合物における溶媒の含有量は、該混合物の総量に基づいて0~50質量%である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項15] 前記原料に含まれるヒドロキシカルボン酸の重合物の重量平均分子量が10,000以上であり、前記混合物における水の含有量は、該混合物の総量に基づいて0~15質量%である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項16] 反応工程で生じた(メタ)アクリル酸化合物を留去する工程をさらに含む、請求項1~15のいずれかに記載の製造方法。

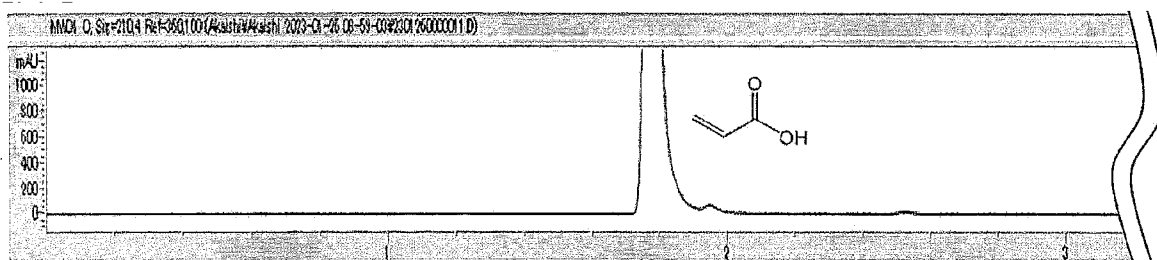
[図 1]

規則 26,
10.06.2024

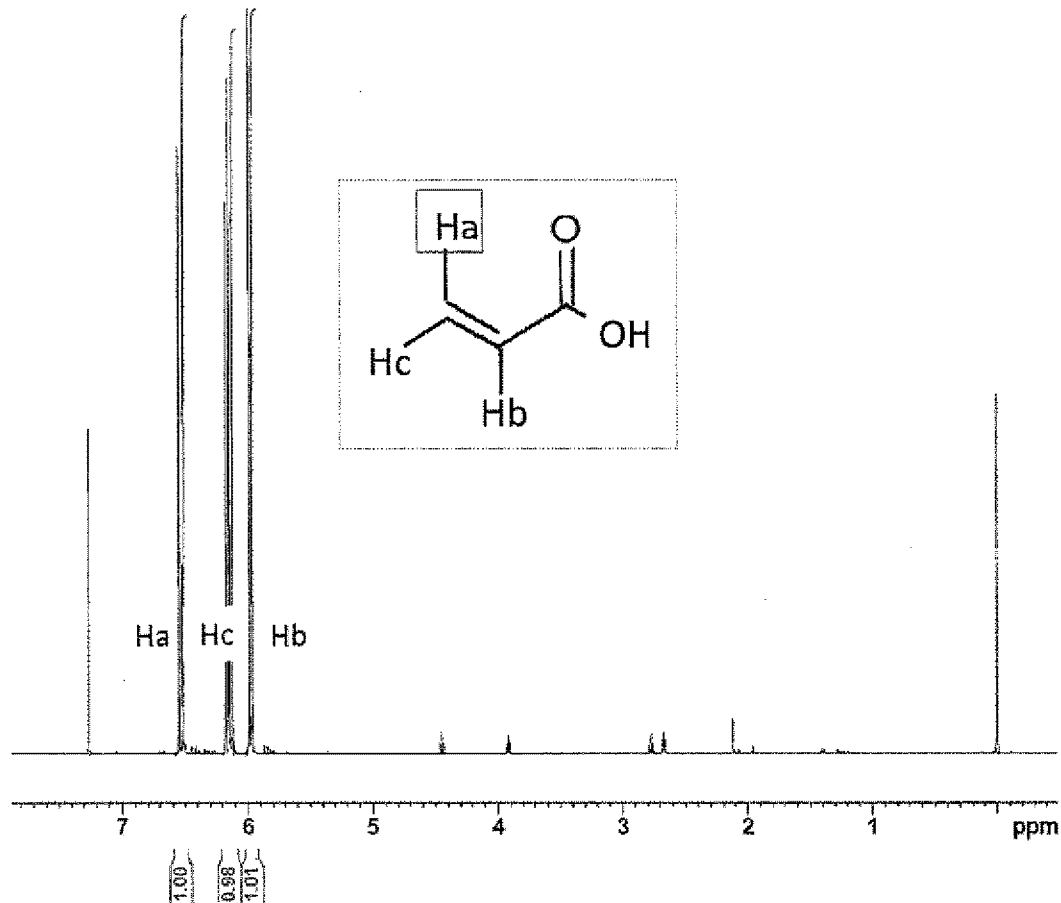
[図 2]

規則 26,
10.06.2024

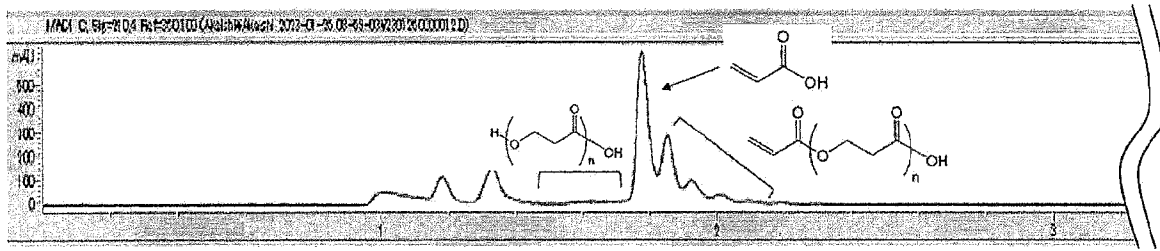
[図 3]

規則 26,
10.06.2024

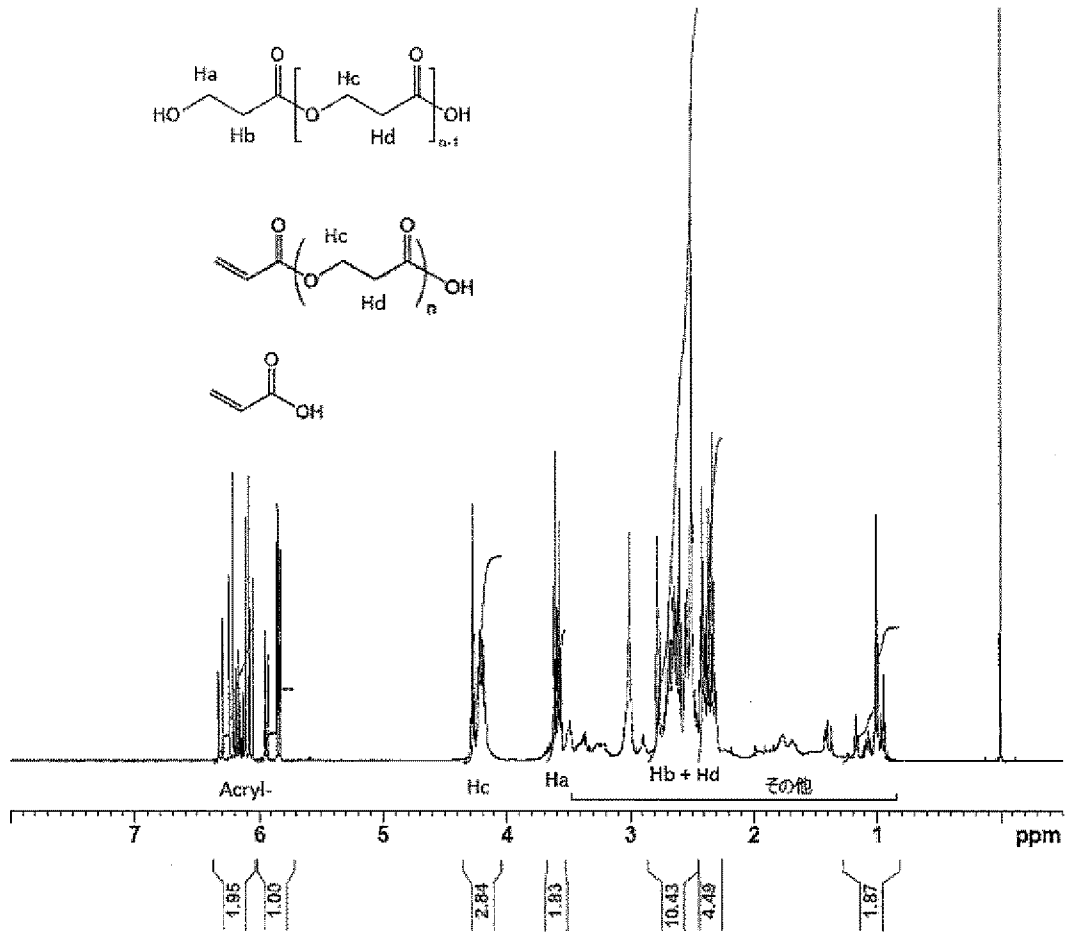
[図 4]



[図 5]



[図 6]

規則 26,
10.06.2024

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07C 51/09</i> (2006.01)i; <i>C07B 61/00</i> (2006.01)i; <i>C07C 51/44</i> (2006.01)i; <i>C07C 51/083</i> (2006.01)i; <i>C07C 57/04</i> (2006.01)i FI: C07C51/09; C07C57/04; C07C51/44; C07B61/00 300; C07C51/083		
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) C07C51/09; C07B61/00; C07C51/44; C07C51/083; C07C57/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 3487101 A (LONZA LTD.) 30 December 1969 (1969-12-30) claims, column 2, lines 45-50, column 3, example 1	1, 3, 6-9, 11, 13, 14, 16 2, 4, 5, 10, 12, 15
X	US 2020/0377440 A1 (NOVOMER, INC.) 03 December 2020 (2020-12-03) abstract, claims 1, 6, 10, examples 2, 3	1, 3, 6-9, 11, 13-16
X	WO 2010/071019 A1 (KYUSHU INST TECH) 24 June 2010 (2010-06-24) claims 6, 7, paragraphs [0065], [0068], examples 8, 9, 11-14	1, 3, 11, 13-16
P, X	WO 2023/234688 A1 (LG CHEM, LTD.) 07 December 2023 (2023-12-07) claims, manufacturing example 1, examples 1-4	1, 3, 11, 13-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 17 July 2024		Date of mailing of the international search report 30 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/016469

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	3487101	A	30 December 1969	GB	1028808	A	
				FR	1411337	A	
				BE	653162	A	
				CH	430691	A	
				NL	6410781	A	
				SE	325563	B	
				DK	112943	B	
				ES	304086	A	

US	2020/0377440	A1	03 December 2020	WO	2019/006377	A1	
				EP	3645494	A1	
				CN	111032610	A	

WO	2010/071019	A1	24 June 2010	(Family: none)			

WO	2023/234688	A1	07 December 2023	KR	10-2023-0166952	A	
				CN	117794889	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 51/09(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 51/44(2006.01)i; C07C 51/083(2006.01)i; C07C 57/04(2006.01)i FI: C07C51/09; C07C57/04; C07C51/44; C07B61/00 300; C07C51/083		
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（IPC）） C07C51/09; C07B61/00; C07C51/44; C07C51/083; C07C57/04		
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 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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)		
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
X A	US 3487101 A (LONZA LTD.) 30.12.1969 (1969 - 12 - 30) 特許請求の範囲、第2欄45～50行、第3欄、実施例1	1, 3, 6-9, 11, 13, 14, 16 2, 4, 5, 10, 12, 15
X	US 2020/0377440 A1 (NOVOMER, INC.) 03.12.2020 (2020 - 12 - 03) 要約、請求項1、6、10、実施例2、3	1, 3, 6-9, 11, 13-16
X	WO 2010/071019 A1 (国立大学法人九州工業大学) 24.06.2010 (2010 - 06 - 24) 請求項6、7、段落0065、0068、実施例8、9、11～14	1, 3, 11, 13-16
P, X	WO 2023/234688 A1 (LG CHEM, LTD.) 07.12.2023 (2023 - 12 - 07) 特許請求の範囲、製造例1、実施例1～4	1, 3, 11, 13-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 17.07.2024	国際調査報告の発送日 30.07.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 土橋 敬介 4H 3839 電話番号 03-3581-1101 内線 3492	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/016469

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	3487101	A	30.12.1969	GB	1028808	A	
				FR	1411337	A	
				BE	653162	A	
				CH	430691	A	
				NL	6410781	A	
				SE	325563	B	
				DK	112943	B	
				ES	304086	A	

US	2020/0377440	A1	03.12.2020	WO	2019/006377	A1	
				EP	3645494	A1	
				CN	111032610	A	

WO	2010/071019	A1	24.06.2010	(ファミリーなし)			

WO	2023/234688	A1	07.12.2023	KR	10-2023-0166952	A	
				CN	117794889	A	
