

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 69/54 (2006.01)

C07C 67/26 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03142521.6

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100448839C

[22] 申请日 2003.6.11 [21] 申请号 03142521.6

[30] 优先权

[32] 2002.6.11 [33] JP [31] 170516/2002

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 石田德政 高木浩之 上村政宏

[56] 参考文献

US20020040125A1 2002.4.4

CN1313273A 2001.9.19

CN1293185A 2001.5.2

审查员 石继仙

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

权利要求书 1 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

(甲基)丙烯酸羟烷基酯的制备方法

[57] 摘要

本发明提供烷撑二醇二(甲基)丙烯酸酯含量和酸成分含量都少的高质量(甲基)丙烯酸羟烷基酯和其新的制备方法。为催化剂存在下使(甲基)丙烯酸与环氧化物间歇式反应制备(甲基)丙烯酸羟烷基酯的方法,对于两种原料的投料,在两种原料供给所需要的时间内供给的原料的温度为 40℃ 以上的全部供给时间的 40% 以上的供给时间期间,通过使到那时为止投入到反应器的环氧化物合计量相对于(甲基)丙烯酸的合计量的摩尔比调整为超过 1.0 的方法,得到杂质烷撑二醇二(甲基)丙烯酸酯的含量在 0.1 重量% 以下,且酸成分的含量在 0.1 重量% 以下的(甲基)丙烯酸羟烷基酯。

1. (甲基)丙烯酸羟烷基酯的制备方法,是在催化剂存在下使(甲基)丙烯酸与环氧化物间歇式反应制备(甲基)丙烯酸羟烷基酯的方法,其特征在于对于两种原料的投料,在两种原料供给所需要的时间内供给的原料的温度为 40℃ 以上的全部供给时间的 40% 以上的供给时间期间,到那时为止投入反应器的环氧化物合计量与(甲基)丙烯酸的合计量的摩尔比、即环氧化物/(甲基)丙烯酸调整到超过 1.0。

2. 权利要求 1 记载的(甲基)丙烯酸羟烷基酯的制备方法,其中反应结束后,添加二酯抑制剂。

3. 权利要求 1 或 2 记载的(甲基)丙烯酸羟烷基酯的制备方法,其中在将环氧化物和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯投料入反应器后开始供给(甲基)丙烯酸。

(甲基)丙烯酸羟烷基酯的制备方法

技术领域

本发明涉及在催化剂存在下使(甲基)丙烯酸与环氧化物反应制备(甲基)丙烯酸羟烷基酯的方法和由该方法得到的高质量(甲基)丙烯酸羟烷基酯。

背景技术

过去,在催化剂存在下使(甲基)丙烯酸与环氧化物间歇式反应制备(甲基)丙烯酸羟烷基酯的方法中,将作为反应原料的(甲基)丙烯酸与环氧化物和催化剂一次投料入反应器中反应的方法,或预先将作为原料的(甲基)丙烯酸和催化剂投料入反应器中,在其中逐次地(连续地或间歇地)以一定或可变的供给速度投入环氧化物反应的方法是常用的。这样,由于与环氧化物相比,(甲基)丙烯酸方面具有更高的催化剂溶解性能,以及如果环氧化物在初期单独投入反应器中并加热伴有爆炸的危险对此必须要特别的设备等原因,即使将(甲基)丙烯酸和环氧化物和催化剂一批投入反应器中反应的前者方法中,严格地讲实际情况是与环氧化物相比(甲基)丙烯酸一方先投入。

但是,上述任何一种方法中,存在容易副产作为杂质的二酯体烷撑二醇二(甲基)丙烯酸酯(以下简称为“二酯体”)或环氧化物的二加成体二烷撑二醇单(甲基)丙烯酸酯(下面简称为“二加成体”)的问题。

这些副产物中,对于二加成体可以通过蒸馏除去,但是二酯体通过蒸馏等精制也难以除去,在反应结束阶段抑制其含量变得很重要。

(甲基)丙烯酸和环氧化物的反应中,由于催化剂置换(甲基)丙烯酸,通过形成例如(甲基)丙烯酸铬盐之类的盐使(甲基)丙烯酸活化,促进了与环氧化物的反应,由于在反应进行的同时体系内(甲基)丙烯酸浓度变低,催化剂不仅置换(甲基)丙烯酸也置换生成的(甲

基)丙烯酸羟烷基酯,发生不均匀化反应,副产二酯体。因此,上述的现有方法中要抑制二酯体副产的情况下,采取将残余的未反应的(甲基)丙烯酸在很多阶段提前结束反应的方法。但是,由于残余的酸成分与二酯体一样,难以通过蒸馏除去,上述方法,虽然可以使二酯体的含量降低,但难以避免与此相伴的酸成分含量增加。另外,本说明书中,所谓酸成分,是指可通过中和滴定测定的(甲基)丙烯酸羟烷基酯中含有的全部酸成分。

这样,迄今为止的技术中,要同时降低二酯体与酸成分是困难的,现状是变成任意一方含量多制品纯度降低质量恶化。

因此,本发明欲解决的课题是本发明提供烷撑二醇二(甲基)丙烯酸酯的含量和酸成分含量同时低的高质量(甲基)丙烯酸羟烷基酯和可得到该(甲基)丙烯酸羟烷基酯的新的制备方法。

发明内容

本发明者,为解决上述课题进行了深入研究。其结果发现在特定条件下,通过使反应器内的环氧化物和(甲基)丙烯酸的摩尔比(环氧化物/(甲基)丙烯酸)超过1.0,将反应器内残存的酸成分充分降低而进行反应,可以显著地降低二酯体的副产,从而完成本发明。

即,本发明涉及的(甲基)丙烯酸羟烷基酯,其特征在于作为杂质的烷撑二醇二(甲基)丙烯酸酯的含量在0.1重量%以下,而且,酸成分的含量为0.1重量%以下。

本发明涉及的(甲基)丙烯酸羟烷基酯的制备方法,是在催化剂存在下使(甲基)丙烯酸与环氧化物间歇式反应制备(甲基)丙烯酸羟烷基酯的方法,其特征在于对于两种原料的投料,在供给两种原料需要的时间内供给的原料的温度为40℃以上的全部供给时间的40%以上的供给时间期间,到那时为止投入反应器中的环氧化物的合计量与(甲基)丙烯酸的合计量的摩尔比(环氧化物/(甲基)丙烯酸)调整为超过1.0。

具体实施方式

下面,对本发明的(甲基)丙烯酸羟烷基酯的制备方法(以下,

称为本发明制备方法)和本发明的(甲基)丙烯酸羟烷基酯详细说明,但本发明范围不限于这些说明,对于以下例示以外,在不损害本发明宗旨的范围内可以适宜变更实施。

本发明的制备方法,是在催化剂存在下使(甲基)丙烯酸与环氧化物间歇式反应(间歇反应)得到(甲基)丙烯酸羟烷基酯的方法。具体地,例如在反应器中适宜供给催化剂和(甲基)丙烯酸和环氧化物并进行反应,在反应液中残存(甲基)丙烯酸的量达到希望的量的时间点结束反应是常用的。另外,该反应是发热反应,(甲基)丙烯酸与环氧化物,在催化剂存在下,在规定的反应温度下共存的时间点开始反应,通过冷却等将反应液温度下降到比设定的规定的反应温度低而结束反应。

作为可以在本发明制备方法中使用的环氧化物,没有特别限制,优选碳原子数2~6,更优选碳原子数2~4的环氧化物,具体地,可以列举例如环氧乙烷,环氧丙烷,环氧丁烷等。其中特别优选环氧乙烷,环氧丙烷。另外,所谓本发明中使用的(甲基)丙烯酸,是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸。另外,本发明和本说明书中,关于目的产物(甲基)丙烯酸羟烷基酯和作为副产物杂质的烷撑二醇二(甲基)丙烯酸酯或二烷撑二醇单(甲基)丙烯酸酯,这些化合物名称中的“(甲基)丙烯酸酯”部分具有“丙烯酸酯”和“甲基丙烯酸酯”两个含义,详细地,作为原料的上述(甲基)丙烯酸是丙烯酸的情况下是指来源于其的“丙烯酸酯”,是甲基丙烯酸的情况下是指来源于其的“甲基丙烯酸酯”。

本发明制备方法中,(甲基)丙烯酸全部供给量和环氧化物的全部供给量的量关系为,相对于1摩尔(甲基)丙烯酸,环氧化物优选为1.0~10摩尔,更优选为1.0~5.0摩尔,进一步优选为1.0~3.0摩尔,特别优选为1.0~2.0摩尔。相对于1摩尔(甲基)丙烯酸,环氧化物如果不足1.0摩尔,有可能反应难以进行,另一方面,如果环氧化物超过10摩尔,必须要环氧化物的回收工序等,有可能经济上不利。

本发明制备方法中,对于两种原料((甲基)丙烯酸和环氧化物)

的投料，在两种原料的供给所需要的时间中供给的原料温度在 40℃ 以上的全部供给时间的 40 % 以上的供给时间期间，到那时为止将投入反应器的环氧化物的合计量与（甲基）丙烯酸的综合计量的摩尔比（环氧化物 / （甲基）丙烯酸）调整到超过 1.0 是重要的。由此，反应液中残存的酸成分充分降低并进行反应，可以显著地抑制二酯体的副产，二酯体的含量和酸成分的含量可以同时降低。而且，由于二酯体是（甲基）丙烯酸羟烷基酯的聚合促进物质，通过抑制二酯体的副产，也可以抑制反应时发生的（甲基）丙烯酸羟烷基酯的聚合，也可以期待避免反应器内和管道中由于聚合导致的堵塞。

本发明制备方法中，所谓两种原料供给所需时间内供给的原料温度在 40℃ 以上的全部供给时间，换言之，到那时为止反应器内投入的原料（反应液）的温度达到 40℃ 以上时，向该反应器内供给环氧化物和 / 或（甲基）丙烯酸时，其供给所需要的全部时间（具有环氧化物和（甲基）丙烯酸两方面同时供给的时间和仅供给一方的时间的情况下，为其合计数时间）。另外，向反应器内供给预先加热至 40℃ 以上的原料时，其供给所需要的时间还包含供给的原料温度达到 40℃ 以上的全部供给时间。

本发明制备方法中，优选地，两种原料的供给所需要的时间中供给的原料的温度达到 40℃ 以上的全部供给时间的 60 % 以上的供给时间期间，进一步优选地，供给的原料的温度达到 40℃ 以上的全部时间期间将上述摩尔比（环氧化物 / （甲基）丙烯酸）调整为上述范围。另外，供给的原料温度即使不足 40℃，优选将上述摩尔比（环氧化物 / （甲基）丙烯酸）调整在上述范围内，更优选的方式是供给的原料的温度为 20℃ 以上的全部供给时间的 40 % 以上、优选 60 % 以上、进一步优选 100 % 的供给时间期间，以将上述摩尔比（环氧化物 / （甲基）丙烯酸）调整到上述范围为宜，作为最优选的方式，可以从催化剂和（甲基）丙烯酸和环氧化物在反应器中共存的时间点开始，将上述摩尔比（环氧化物 / （甲基）丙烯酸）调整到上述范围。

本发明制备方法中，对于原料（甲基）丙烯酸和环氧化物的投料

方法(顺序),如果是上述特定的时间,上述摩尔比(环氧化物/(甲基)丙烯酸)超过 1.0 的投料方法,就没有特别限制。例如可以在反应器中初期预先投入(甲基)丙烯酸的一部分或全部,向其中供给环氧化物或环氧化物与(甲基)丙烯酸的其余部分。

其中,本发明中,优选将环氧化物和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯投入反应器中后开始供给(甲基)丙烯酸。即,初期投料阶段中,原料(甲基)丙烯酸不预先投料,将原料环氧化物和/或目的产物(甲基)丙烯酸羟烷基酯预先投入,优选至少(甲基)丙烯酸在上述初期投料阶段之后开始供给。具体地,初期预先将环氧化物投料,或者将环氧化物和(甲基)丙烯酸羟烷基酯初期预先投料的情况下,优选该初期投料后,开始(甲基)丙烯酸的供给,或者如果初期投料时的环氧化物的量为其一部分则开始(甲基)丙烯酸和剩余的环氧化物的供给。另外,初期预先投料(甲基)丙烯酸羟烷基酯的情况下,优选该初期投料后开始(甲基)丙烯酸和环氧化物的供给。

如上所述,环氧化物和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯初期预先投料的情况下,对于环氧化物的初期预先投料量,可以投料其全部供给量的全部或一部分,对于(甲基)丙烯酸羟烷基酯的初期投料量,可以将制品或前面进行的反应得到的反应液在反应器容量的 20vol% 以下的范围内投料,由此可以容易地将上述摩尔比(环氧化物/(甲基)丙烯酸)调整到超过 1.0。另外,从现有的一般进行的在反应器中将(甲基)丙烯酸初期预先投料的投料方法中,作为最优选方式如前所述,从催化剂和(甲基)丙烯酸与环氧化物共存于反应器中的时间点开始将上述摩尔比(环氧化物/(甲基)丙烯酸)调整到超过 1.0 的方式是不可能的,但通过在反应器中不先投入原料(甲基)丙烯酸而是环氧化物,具有可以实现前述的最佳方式的优点。另外,初期投入目的产物(甲基)丙烯酸羟烷基酯,可以达到使催化剂的溶解性提高的目的,但仅将环氧化物初期投入时在初期投入阶段催化剂即使是没有完全溶解的状态,由于其后在(甲基)丙烯酸的供给的同时可以缓缓溶解,也没关系。

本发明制备方法中，两种原料的投料中，包含投入反应器内的环氧化物的合计量与（甲基）丙烯酸的综合计量的摩尔比（环氧化物 / （甲基）丙烯酸）在 1.0 以下的阶段的情况下，该阶段期间，到那时为止投入反应器内的（甲基）丙烯酸的综合计量和环氧化物的综合计量的总和，相对于到反应结束时为止供给的（甲基）丙烯酸的全部供给量和环氧化物的全部供给量的总和优选为 60 重量%以下。更优选，到那时为止反应器内投入的（甲基）丙烯酸的综合计量和环氧化物的综合计量的总和，相对于到反应结束时供给的（甲基）丙烯酸的全部供给量和环氧化物的全部供给量的总和为 50 重量%以下。上述摩尔比（环氧化物 / （甲基）丙烯酸）在 1.0 以下的阶段中，虽然二酯体比较容易副产，通过使该阶段的（甲基）丙烯酸和环氧化物的投料量的总和在上述范围内，可以有效地抑制二酯体的副产。（甲基）丙烯酸和环氧化物的投料量的总和，相对于（甲基）丙烯酸和环氧化物的全部供给量总和如果超过 60 重量%，有不能充分抑制二酯体的情况。

本发明制备方法中，上述（甲基）丙烯酸和环氧化物的投料（供给），可以是一次投入或逐次投入（连续地投入和 / 或间歇地投入）中的任意一种，但是优选的是，对于初期投料部分以一次投入为宜，对于其后供给的部分以逐次投入为宜。另外，所谓连续地投入，是指一点一点地连续投入的方式，所谓间歇地投入是指脉冲地或断续地，分为任意次数投入的方式。另外，连续投入的情况下，可以是以一定的投入速度投料到结束，也可以在中途至少变化一次速度，也可以是速度本身连续地任意变化边进行。但是，在中途变化速度的情况下，优选从变更前到变更后是降低速度。

另外，在投入（甲基）丙烯酸和环氧化物时，可以常温下投入，也可以为了使在该时间点的体系内的温度不变化而预先加热至所期望的温度后再投入。

另外，（甲基）丙烯酸和环氧化物两者同时投入的情况下，可以从各自分别的投料管道添加，也可以在投入反应器前，在管道、管道混合器、混合罐等中预先混合后添加，但各自分别从投料管道添加的情

况下，由于体系内的环氧化物和（甲基）丙烯酸摩尔比有发生偏差的可能，因此优选在投入到反应器前预先混合后添加。另外，在各自分别从投料管道添加的情况下，对于投入方式（一次投入，逐次投入），投入原料的温度，投入速度等，各原料没有必要一定要相同。

另外，本发明制备方法中，直到将（甲基）丙烯酸和环氧化物的全部供给量投料结束所需要的时间，没有特别限制，可以考虑反应进行的情况或生产率等，适宜设定。

作为可以在本发明制备方法中使用的催化剂，没有特别限制，具体地，优选含有选自例如铬（Cr）化合物，铁（Fe）化合物，钇（Y）化合物，镧（La）化合物，铈（Ce）化合物，钨（W）化合物，锆（Zr）化合物，钛（Ti）化合物，钒（V）化合物，磷（P）化合物，铝（Al）化合物，钼（Mo）化合物和胺化合物中的至少一种的催化剂，更优选均相系的催化剂。特别地，作为催化剂，通过将胺化合物与除此以外的催化剂联合使用，发现催化剂活性有相乘的效果，可以得到不但反应转化率高，而且反应选择性变高等效果。

上述铬（Cr）化合物，是分子内具有铬（Cr）原子的化合物，而且，只要在反应液中可溶，就没有特别限制。具体地，可以列举例如氯化铬，乙酰丙酮铬，甲酸铬，乙酸铬，丙烯酸铬，甲基丙烯酸铬，重铬酸钠，二丁基二硫代氨基甲酸铬等。

上述铁（Fe）化合物，是分子内具有铁（Fe）原子的化合物，而且，只要在反应液中可溶，就没有特别限制。具体地，可以列举例如铁粉，氯化铁，甲酸铁，乙酸铁，丙烯酸铁，甲基丙烯酸铁等。

上述钇（Y）化合物，是分子内具有钇（Y）原子的化合物，而且，只要在反应液中可溶，就没有特别限制。具体地，可以列举例如，乙酰丙酮钇，氯化钇，乙酸钇，硝酸钇，硫酸钇，丙烯酸钇和甲基丙烯酸钇等。

上述镧（La）化合物，是分子内具有镧（La）原子的化合物，而且，只要在反应液中可溶，就没有特别限制。具体地，可以列举例如，乙酰丙酮镧，氯化镧，乙酸镧，硝酸镧，硫酸镧，丙烯酸镧和甲基丙

烯酸镧等。

上述铈 (Ce) 化合物, 是分子内具有铈 (Ce) 原子的化合物, 而且, 只要在反应液中可溶, 就没有特别限制。具体地, 可以列举例如, 乙酰丙酮铈, 氯化铈, 乙酸铈, 硝酸铈, 硫酸铈, 丙烯酸铈和甲基丙烯酸铈等。

上述钨 (W) 化合物, 是分子内具有钨 (W) 原子的化合物, 而且, 只要在反应液中可溶, 就没有特别限制。具体地, 可以列举例如, 氯化钨, 丙烯酸钨和甲基丙烯酸钨等。

上述锆 (Zr) 化合物, 是分子内具有锆 (Zr) 原子的化合物, 而且, 只要在反应液中可溶, 就没有特别限制。具体地, 可以列举例如, 乙酰丙酮锆, 氯化锆, 乙酸锆, 硝酸锆, 硫酸锆, 丙烯酸锆、甲基丙烯酸锆, 丁醇锆, 丙醇锆, 氯化氧锆, 乙酸氧锆, 硝酸氧锆, 丙烯酸氧锆和甲基丙烯酸氧锆等。

上述钛 (Ti) 化合物, 是分子内具有钛 (Ti) 原子的化合物, 而且, 只要在反应液中可溶, 就没有特别限制。具体地, 可以列举例如, 氯化钛, 硝酸钛, 硫酸钛, 甲醇钛, 乙醇钛, 丙醇钛, 异丙醇钛, 丙烯酸钛和甲基丙烯酸钛等。

上述钒 (V) 化合物, 是分子内具有钒 (V) 原子的化合物, 而且, 只要在反应液中可溶, 就没有特别限制。具体地, 可以列举例如, 乙酰丙酮钒, 氯化钒, 环烷酸钒, 丙烯酸钒和甲基丙烯酸钒等。

上述磷 (P) 化合物, 是分子内具有磷 (P) 原子的化合物, 而且, 只要在反应液中可溶, 就没有特别限制。具体地, 可以列举例如, 三甲基磷, 三丁基磷, 三辛基磷, 三苯基磷, 三甲苯基磷和 1, 2-二(二苯基磷) 乙烷等烷基磷类和其 (甲基) 丙烯酸盐等季磷鎓盐等。

上述铝 (Al) 化合物, 是分子内具有铝 (Al) 原子的化合物, 而且, 只要在反应液中可溶, 就没有特别限制。具体地, 可以列举例如, 乙酰丙酮铝, 氯化铝, 乙酸铝, 硝酸铝, 硫酸铝, 乙醇铝, 异丙醇铝, 丙烯酸铝和甲基丙烯酸铝等。

上述钼 (Mo) 化合物, 是分子内具有钼 (Mo) 原子的化合物,

而且，只要在反应液中可溶，就没有特别限制。具体地，可以列举例如，氯化钼，乙酸钼，丙烯酸钼和甲基丙烯酸钼等。

上述胺化合物，只要是分子内具有胺官能基的化合物，就没有特别限制。具体地，可以列举例如三烷基胺类，吡啶等环状胺类和其季盐等均相系的胺化合物，或含有叔胺基，季铵基和吡啶鎓基等碱性官能基中至少一种的碱性阴离子交换树脂等均相系胺化合物，优选为含有叔胺基，季铵基和吡啶鎓基等碱性官能基中至少一种的碱性阴离子交换树脂，更优选为含有选自叔胺基，季铵基和吡啶鎓基中至少一种官能基的碱性阴离子交换树脂。

另外，作为上述催化剂，使用含有金属盐和金属配合物等金属离子的均相系金属催化剂（例如，铬化合物，铁化合物等）的情况下，使用的催化剂可以回收，该回收的催化剂可以再利用。一般地，如果副产物二酯体增加，存在催化剂失活的可能，本发明制备方法中由于可以充分抑制二酯体的副产，催化剂的回收和再利用可以有效地进行。催化剂的回收，具体地，例如如果将含有金属盐和金属配合物等的金属离子的均相系金属催化剂，与阴离子交换树脂（含有至少一种季磷鎓盐，叔胺基，季铵基和吡啶鎓基等碱性官能基的碱性阴离子交换树脂）一起共存下反应，由于在反应进行的同时均相系金属催化剂可以吸附在阴离子交换树脂上（具体地，反应液中的（甲基）丙烯酸浓度降低至 0.10 重量% 左右时可以吸附），所以在吸附着该均相系金属催化剂的阴离子交换树脂上接触原料（甲基）丙烯酸，使吸附的均相系催化剂游离为宜。

本发明制备方法中，上述催化剂的使用量，没有特别限制，在均相系催化剂的情况下，相对于原料（甲基）丙烯酸的全部供给量，优选以 0.001~10 摩尔% 的范围使用，更优选以 0.005~5 摩尔%，进一步优选为 0.01~3 摩尔% 的范围使用。不足 0.001 摩尔% 时，反应速度变小反应时间变长存在生产率降低的可能，另一方面，如果超过 10 摩尔%，存在副产物的反应选择性提高的危险，所以不优选。另一方面，不均相系催化剂的情况下，催化剂的用量没有特别限制，相对于原料

(甲基)丙烯酸的全部供给量优选以 5~80 重量%的范围使用,更优选以 10~70 重量%的范围使用。另外,由于催化剂量即使少也不影响本发明中的二酯体的抑制效果,从减少来源于催化剂的杂质的副产的观点出发,催化剂的使用量可以在前述范围内尽量少为宜。另外,作为来自于催化剂的杂质,没有特别限制,具体地,例如作为催化剂使用乙酸铬的情况下为乙酸羟烷基酯(例如,乙酸羟乙酯,乙酸羟丙酯等)。

本发明制备方法中,上述催化剂,预先将其全部用量投料入反应器中是常用的,但不限于此,例如也可以在初期将全部使用量的一部分投入反应器中,然后,在反应进行中途将其余部分追加供给。另外,上述催化剂是均相系催化剂的情况下,可以预先溶解在两种原料的任意一种中后,投入或供给入反应器中,例如,在初期投料的情况下,在反应器之外的其它溶解槽中,可以预先溶解到初期投料的原料(优选为环氧化物和/或(甲基)丙烯酸羟烷基酯,也可以含有规定量的(甲基)丙烯酸)中然后投料入反应器中。

本发明制备方法中,根据需要可以在反应时向体系内添加阻聚剂。作为阻聚剂,没有特别限制,只要是一般工业中使用的就可以使用,具体地,可以列举例如氢醌,甲基氢醌,叔丁基氢醌,2,6-二叔丁基氢醌,2,5-二叔丁基氢醌,2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚,氢醌单甲基醚等酚化合物;N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺,N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺,N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺,N,N'-二苯基-对苯二胺,N,N'-二-2-萘基-对苯二胺等对苯二胺类;硫代二苯基胺,吩噻嗪等胺化合物;二丁基二硫代氨基甲酸铜,二乙基二硫代氨基甲酸铜,二甲基二硫代氨基甲酸铜等二烷基二硫代氨基甲酸铜盐类;2,2,4,4-四甲基氮杂环丁烷-1-氧基(oxy),2,2-二甲基-4,4-二丙基氮杂环丁烷-1-氧基,2,2,5,5-四甲基吡咯烷-1-氧基,2,2,5,5-四甲基-3-氧代吡咯烷-1-氧基,2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基,4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基,6-氮杂-7,7-二甲

基-螺(4,5)癸烷-6-氧基, 2,2,6,6-四甲基-4-乙酰氧基哌啶-1-氧基, 2,2,6,6-四甲基-4-苯甲酰氧基哌啶-1-氧基, 4,4',4''-三-(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)磷酸酯等 N-氧基(oxy)化合物等。这些阻聚剂可以仅使用 1 种,也可以 2 种或以上合用。

使用上述阻聚剂的情况下,其添加量,相对于原料(甲基)丙烯酸的全部供给量,优选为 0.0001~1 重量%,更优选为 0.001~0.5 重量%。另外,对于阻聚剂的添加时机,没有特别限制,优选与初期投料成分一起预先添加到反应器内。

本发明制备方法中,作为使反应温和进行的目的,在不损害本发明效果的范围内,可以在溶剂存在下进行反应。作为溶剂,具体地,可以使用 1 种或 2 种以上例如甲苯,二甲苯,庚烷,辛烷等常规溶剂。

本发明制备方法中,(甲基)丙烯酸和环氧化物的反应温度,通常优选为 40~120℃的范围,更优选为 50~120℃的范围,进一步优选为 50~110℃的范围,特别优选为 50~100℃的范围。反应温度不足 40℃时,反应速度显著下降,反应时间变长,有生产率降低的倾向。另一方面,如果反应温度超过 120℃,存在二酯体或二加成体容易副产的可能。

另外,本发明制备方法中,虽然与反应温度无关可以抑制二酯体的副产,但要进一步有效地抑制,反应温度优选比上述通常的反应温度范围低 5℃以上的范围内。更优选低 5~50℃的范围,进一步优选在低 10~30℃的范围内。如果比通常的反应温度低超过 50℃,有二加成体容易副产的倾向,同时存在反应时间变长生产率降低的危险。

本发明制备方法中,反应时体系内的压力,根据使用的原料和其使用的比例,一般优选在加压下进行。

本发明制备方法中,反应的结束时机,可以以体系内残存的未反应(甲基)丙烯酸充分消失的时间点来判断,具体地,在未反应的(甲基)丙烯酸在 0.2 重量%以下,优选 0.1 重量%以下的时间点停止反应。另外,停止反应,可以通过冷却等使反应液的温度从前述反应温度快

速地下降。根据本发明的制备方法，由于可以有效地抑制二酯体的副产，反应可以进行到未反应的（甲基）丙烯酸充分消失。而且，由此可以得到酸成分的含量极少的制品。

本发明制备方法中，反应结束后，通过该种反应中通常进行的操作除去未反应的环氧化物，然后，通过蒸馏等常规的方法进行精制，可以得到目的物（甲基）丙烯酸烷基酯。具体地，在减压下除去残存的未反应环氧化物后，可以在例如 1~50hPa，优选在 1~20hPa 的压力下，在 50~120℃，优选在 60~100℃ 进行蒸馏。

本发明的制备方法中，反应结束后，优选添加二酯体抑制剂。由此，也可以有效地抑制反应结束后进行的二酯体的副产，可以进一步地降低二酯体。作为二酯体抑制剂，具体地，可以列举例如选自草酸，草酸酐，丙二酸，琥珀酸，琥珀酸酐，富马酸，马来酸，马来酸酐，水杨酸，辛酸，己二酸，癸二酸，十四烷二羧酸，1, 2, 4-丁烷三羧酸，1, 3, 6-己烷三羧酸，1, 2, 3, 4-丁烷四羧酸，1, 2, 3, 4-戊烷四羧酸，1, 6, 7, 12-十二烷四羧酸，苯甲酸，邻甲苯酸，间甲苯酸，对甲苯酸，邻苯二甲酸，邻苯二甲酸酐，间苯二甲酸，对苯二甲酸，2, 6-萘二羧酸，均苯四甲酸，均苯四甲酸酐，偏苯三酸，偏苯三酸酐，1, 2, 4-苯三羧酸，1, 4, 5, 8-萘四羧酸，1, 3, 5, 7-萘四羧酸，聚丙烯酸等羧酸和其酸酐；甘油，二甘醇，三羟甲基丙烷，甲酚，1, 2, 6-己烷三醇，五赤藓醇，（二）五赤藓醇，2, 3, 4, 5-四羟基己烷，木糖醇（キシリトール），甘露糖醇，儿茶酚，间苯二酚，2, 6-二羟基甲苯，叔丁基儿茶酚，焦梧酚，2, 4-二（羟甲基）苯酚，1, 2, 4-三羟基苯，1, 3, 5-三羟基苯，2, 4, 6-三（羟甲基）苯酚，1, 2, 4, 5-四羟基苯等多元醇；乙二胺四醋酸，乙二胺四丙酸，硝基三醋酸，亚氨基二醋酸，1, 2-二氨基环己烷四醋酸，乙酰基丙酮，N-亚硝基苯胺，8-羟基喹啉，联苯胺，二乙基二硫代氨基甲酸等的金属螯合物等。这些二酯体抑制剂可以仅使用 1 种，也可以 2 种以上联合使用。

使用上述二酯体抑制剂的情况下，其添加量，每前述 1 摩尔催化

剂优选为 0.1~10 摩尔，更优选为 0.5~5 摩尔。如果每 1 摩尔催化剂不足 0.1 摩尔，存在不能充分发挥抑制二酯体副产效果的可能，另一方面，如果超过 10 摩尔，存在添加的二酯体抑制剂降低制品纯度的可能，特别是使用羧酸类的情况下，存在所得制品中含有的酸成分的含量增加的可能。另外，对于二酯体抑制剂的添加时机，只要是在反应结束后就没有特别限制，例如，反应刚停止（冷却开始）后，蒸馏开始时，蒸馏中等时，可以 1 次或分多次添加，优选反应刚停止后添加。

本发明的（甲基）丙烯酸羟烷基酯，作为杂质的烷撑二醇二（甲基）丙烯酸酯的含量在 0.1 重量% 以下，而且酸成分的含量在 0.1 重量% 以下。这样二酯体和酸成分的含量均低的本发明（甲基）丙烯酸羟烷基酯，可以通过上述的本发明制备方法容易地得到。详细地，一般，（甲基）丙烯酸羟烷基酯，根据其种类（制备时使用的（甲基）丙烯酸和环氧化物的种类和组合），二酯体副产的容易程度不同，产生的二酯体和酸成分的含量水平不同，但是根据本发明的制备方法，与（甲基）丙烯酸羟烷基酯的种类无关，可以达到至少上述范围（二酯体和酸成分的含量均在 0.1 重量% 以下）的水平。

作为本发明的（甲基）丙烯酸羟烷基酯，没有特别限制，作为原料（甲基）丙烯酸使用丙烯酸的情况下，例如可以列举丙烯酸羟乙酯，丙烯酸羟丙酯等，作为原料（甲基）丙烯酸使用甲基丙烯酸的情况下，可以列举例如甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟丙酯等。

本发明中，使丙烯酸和环氧乙烷反应得到丙烯酸羟乙酯是一个优选的方式。丙烯酸和环氧乙烷的反应中特别容易副产二酯体，所以二酯体和酸成分的含量同时降低到上述范围（二酯体和酸成分的含量同时在 0.1 重量% 以下）是非常困难的，但根据本发明这是容易实现的。

本发明的（甲基）丙烯酸羟烷基酯，是使甲基丙烯酸和环氧化物反应得到的（甲基丙烯酸羟烷基酯）的情况下，副产的杂质烷撑二醇二（甲基）丙烯酸酯（即烷撑二醇二甲基丙烯酸酯）的含量优选在 0.08 重量% 以下，且酸成分的含量在 0.04 重量% 以下。由于甲基丙烯酸与环氧化物的反应中二酯体的副产比较难发生，所以甲基丙烯酸羟烷基

酯的情况下，根据本发明的制备方法，可以达到比上述范围（二酯体和酸成分的含量同时在 0.1 重量% 以下）更严格的水平。

对于本发明的（甲基）丙烯酸羟烷基酯中的二酯体和酸成分的含量，丙烯酸羟烷基酯的情况下（作为原料（甲基）丙烯酸使用丙烯酸的情况），更优选二酯体的含量在 0.08 重量% 以下，而且酸成分的含量在 0.1 重量% 以下，另一方面，甲基丙烯酸羟烷基酯的情况下（作为原料（甲基）丙烯酸使用甲基丙烯酸的情况下），更优选二酯体的含量在 0.05 重量% 以下，而且酸成分的含量在 0.04 重量% 以下。在上述制备方法中，例如使用二酯体抑制剂等，而且通过使用进一步优选的方式，可以容易地得到二酯体和酸成分的含量在更优选范围内的（甲基）丙烯酸羟烷基酯。

本发明的（甲基）丙烯酸羟烷基酯，由于二酯体和酸成分的含量都极低，例如，由于避免了由聚合促进物质二酯体产生的胶体化，或者由于避免了由酸成分产生的着色等不好情况，因此即使在其使用量被限制的用途中，不用担心这些缺点，可以仅使用可以充分发挥（甲基）丙烯酸羟烷基酯效果的量。本发明的（甲基）丙烯酸羟烷基酯，具体地，例如适宜用做在汽车的外保护膜等中使用的丙烯酸系涂料或粘合剂等。

〔实施例〕

下面，通过实施例和比较例，进一步具体细说明本发明，但本发明并不因此有任何限制。另外，下面，为了方便，“升”写作“L”。

（实施例 1）

将 282g 环氧乙烷，2.10g 作为催化剂的乙酸铬和 0.42g 作为阻聚剂的吩噻嗪，投料入容量为 1L 的具有搅拌机的 SUS-316 制高压釜中，将其内部用氮气置换后，升温至 60℃，使内压为 1.0MPa。然后，将 420g 丙烯酸用 2 小时以基本相等的速度供给（供给中的环氧乙烷/丙烯酸的摩尔比在 1.1 以上。供给结束后的环氧乙烷/丙烯酸的摩尔比为 1.1.），在此期间维持 60℃ 进行反应。丙烯酸的供给结束后，反应温度定在 60℃，反应继续到通过中和滴定测定的未反应丙烯酸量为

0.10 重量%。继续反应 4.5 小时，由于未反应的丙烯酸变为 0.10 重量%，将反应液冷却。所得反应液通过气相色谱法分析，结果目的产物丙烯酸羟乙酯的浓度为 91 重量%，二酯体乙二醇二丙烯酸酯浓度为 0.09 重量%，二加成体二乙二醇单丙烯酸酯浓度为 7.2 重量%。

然后，将所得反应液转移至安装在真空蒸馏装置中的容量为 1L 的玻璃制圆底烧瓶中，通过以 10mL/分吹(bubbling)空气，同时在真空度 2~10hPa, 内温 60~100℃下蒸馏精制，得到 626g 丙烯酸羟乙酯。

将所得丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度为 97.0 重量%，杂质乙二醇二丙烯酸酯的含量为 0.10 重量%，通过中和滴定分析，酸成分的含量为 0.06 重量%。

(实施例 2)

与实施例 1 同样地进行反应后，在所得反应液中添加 0.8g 作为二酯体抑制剂的马来酸。然后，与实施例 1 同样地进行精制，得到 626g 丙烯酸羟乙酯。

将所得丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度 97.0 重量%，杂质乙二醇二丙烯酸酯的含量 0.06 重量%，通过中和滴定分析，酸成分含量为 0.06 重量%。

(实施例 3)

将 140g 丙烯酸羟乙酯, 2.10g 作为催化剂的乙酸铬和 0.42g 作为阻聚剂的吩噻嗪, 投料入容量为 1L 的具有搅拌机的 SUS-316 制高压釜中, 将其内部用氮气置换后, 升温至 60℃, 使内压为 1.0MPa. 然后, 将 226g 环氧乙烷和 336g 丙烯酸分别用 2 小内以基本相等的速度供给 (供给中的环氧乙烷/丙烯酸的摩尔比超过 1.0 在 1.2 以下. 供给结束后的环氧乙烷/丙烯酸的摩尔比为 1.1.), 在此期间维持 60℃并反应. 环氧乙烷和丙烯酸的供给结束后, 反应温度定在 60℃, 反应继续到通过中和滴定测定的未反应丙烯酸量为 0.10 重量%。继续反应 4.6 小时, 由于未反应的丙烯酸变为 0.10 重量%, 将反应液冷却。所得反应液通过气相色谱法分析, 目的产物丙烯酸羟乙酯的浓度为 91 重量%, 二酯体乙二醇二丙烯酸酯浓度为 0.10 重量%, 二加成体二乙二醇单丙烯酸

酯浓度为 6.8 重量%。

然后，将所得反应液与实施例 1 同样地精制，得到 626g 丙烯酸羟乙酯。

将所得丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度为 97.1 重量%，杂质乙二醇二丙烯酸酯的含量为 0.10 重量%，通过中和滴定分析，酸成分的含量为 0.06 重量%。

(实施例 4)

与实施例 3 同样地进行反应后，在所得反应液中添加 1.0g 作为二酯体抑制剂的水杨酸。然后，与实施例 1 同样地进行精制，得到 626g 丙烯酸羟乙酯。

将所得丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度 97.0 重量%，杂质乙二醇二丙烯酸酯的含量 0.06 重量%，通过中和滴定分析，酸成分含量为 0.06 重量%。

(实施例 5)

将 22.6g 环氧乙烷，140g 丙烯酸羟乙酯，2.10g 作为催化剂的乙酸铬和 0.42g 作为阻聚剂的吩噻嗪，投料入容量为 1L 的具有搅拌机的 SUS-316 制高压釜中，将其内部用氮气置换后，升温至 60℃，使内压为 1.0MPa。然后，将 203.4g 环氧乙烷和 336g 丙烯酸分别用 2 小时以基本相等的速度供给（供给中的环氧乙烷/丙烯酸的摩尔比在 1.1 以上。供给结束后的环氧乙烷/丙烯酸的摩尔比为 1.1。），在此期间维持 60℃并反应。环氧乙烷和丙烯酸的供给结束后，反应温度定在 60℃，反应继续到通过中和滴定测定的未反应丙烯酸量为 0.10 重量%。继续反应 4.5 小时，由于未反应的丙烯酸变为 0.10 重量%，将反应液冷却。所得反应液通过气相色谱法分析，结果目的产物丙烯酸羟乙酯的浓度为 91 重量%，二酯体乙二醇二丙烯酸酯浓度为 0.10 重量%，二加成体二乙二醇单丙烯酸酯浓度为 6.9 重量%。

然后，将所得反应液与实施例 1 同样地精制，得到 626g 丙烯酸羟乙酯。

将所得丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度为 97.0 重

量%，杂质乙二醇二丙烯酸酯的含量为 0.10 重量%，通过中和滴定分析，酸成分的含量为 0.06 重量%。

(实施例 6)

与实施例 5 同样地进行反应后，在所得反应液中添加 1.0g 作为二酯体抑制剂的邻苯二甲酸。然后，与实施例 1 同样地进行精制，得到 626g 丙烯酸羟乙酯。

将所得丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度 97.0 重量%，杂质乙二醇二丙烯酸酯的含量 0.06 重量%，通过中和滴定分析，酸成分含量为 0.06 重量%。

(实施例 7)

将 240.0g 环氧乙烷， 0.90g 作为催化剂的乙酸铬和 0.45g 作为阻聚剂的吩噻嗪，投料入容量为 1L 的具有搅拌机的 SUS-316 制高压釜中，将其内部用氮气置换后，升温至 70℃，使内压为 1.0MPa。然后，将 448g 甲基丙烯酸用 2 小时以基本相等的速度供给(供给中的环氧乙烷/甲基丙烯酸的摩尔比在 1.05 以上。供给结束后的环氧乙烷/丙烯酸的摩尔比为 1.05。)，在此期间维持 70℃ 并反应。甲基丙烯酸的供给结束后，反应温度定在 70℃，反应继续到通过中和滴定测定的未反应甲基丙烯酸量为 0.10 重量%。继续反应 3.5 小时，由于未反应的甲基丙烯酸变为 0.10 重量%，将反应液冷却。所得反应液通过气相色谱法分析，结果目的产物甲基丙烯酸羟乙酯的浓度为 95 重量%，二酯体乙二醇二甲基丙烯酸酯浓度为 0.05 重量%，二加成体二乙二醇单甲基丙烯酸酯浓度为 4.2 重量%。

然后，将所得反应液与实施例 1 同样地精制，得到 648g 甲基丙烯酸羟乙酯。

将所得甲基丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度为 97.8 重量%，杂质乙二醇二甲基丙烯酸酯的含量为 0.06 重量%，通过中和滴定分析，酸成分的含量为 0.03 重量%。

(实施例 8)

与实施例 7 同样地进行反应后，在所得反应液中添加 0.5g 作为二

酯体抑制剂的马来酸。然后，与实施例 1 同样地进行精制，得到 648g 甲基丙烯酸羟乙酯。

将所得甲基丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度 97.8 重量%，杂质乙二醇二甲基丙烯酸酯的含量 0.05 重量%，通过中和滴定分析，酸成分含量为 0.03 重量%。

(实施例 9)

将 47.9g 甲基丙烯酸，20.0g 环氧乙烷，95g 甲基丙烯酸羟乙酯，0.90g 作为催化剂的乙酸铬和 0.45g 作为阻聚剂的吩噻嗪，投料入容量为 1L 的具有搅拌机的 SUS-316 制高压釜中，将其内部用氮气置换后，升温至 70℃，使内压为 1.0MPa。然后，将 220g 环氧乙烷和 400.1g 甲基丙烯酸分别用 2 小时以基本相等的速度供给（供给中的环氧乙烷/甲基丙烯酸的摩尔比，从供给开始到 0.6 小时的期间（全部供给时间的 30%）为 0~1.0，从 0.6 小时到供给结束的期间（全部供给时间的 70%）超过 1.0 在 1.05 以下。供给结束后的环氧乙烷/甲基丙烯酸的摩尔比为 1.05。），在此期间维持 70℃并反应。环氧乙烷和甲基丙烯酸的供给结束后，反应温度定在 70℃，反应继续到通过中和滴定测定的未反应甲基丙烯酸量为 0.10 重量%。继续反应 4.0 小时，由于未反应的甲基丙烯酸变为 0.10 重量%，将反应液冷却。所得反应液通过气相色谱法分析，目的产物甲基丙烯酸羟乙酯的浓度为 95 重量%，二酯体乙二醇二甲基丙烯酸酯浓度为 0.07 重量%，二加成体二乙二醇单甲基丙烯酸酯浓度为 4.5 重量%。

然后，将所得反应液与实施例 1 同样地精制，得到 648g 甲基丙烯酸羟乙酯。

将所得甲基丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度为 97.8 重量%，杂质乙二醇二甲基丙烯酸酯的含量为 0.08 重量%，通过中和滴定分析，酸成分的含量为 0.03 重量%。

(实施例 10)

与实施例 9 同样地进行反应后，在所得反应液中添加 0.7g 作为二酯体抑制剂的水杨酸。然后，与实施例 1 同样地进行精制，得到 648g

甲基丙烯酸羟乙酯。

将所得甲基丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度 97.8 重量%，杂质乙二醇二甲基丙烯酸酯的含量 0.07 重量%，通过中和滴定分析，酸成分含量为 0.03 重量%。

（比较例 1）

将 420g 丙烯酸，2.10g 作为催化剂的乙酸铬和 0.42g 作为阻聚剂的吩噻嗪，投料入容量为 1L 的具有搅拌机的 SUS-316 制高压釜中，将其内部用氮气置换后，升温至 60℃，使内压为 1.0MPa。然后，将 282g 环氧乙烷用 2 小时以相等的速度（0.55 摩尔 / hr）供给（供给中的环氧乙烷 / 丙烯酸的摩尔比，从供给开始到 1.8 小时期间（全部供给时间的 90%）为 0~1.0，从 1.8 小时后到供给结束为止的期间（全部供给时间的 10%）超过 1.0 在 1.1 以下，供给结束后的环氧乙烷 / 丙烯酸的摩尔比为 1.1.），在此期间维持 60℃进行反应。环氧乙烷的供给结束后，反应温度定在 60℃，反应继续到通过中和滴定测定的未反应丙烯酸量为 0.10 重量%。继续反应 5.5 小时，由于未反应的丙烯酸变为 0.10 重量%，将反应液冷却。所得反应液通过气相色谱法分析，结果目的产物丙烯酸羟乙酯的浓度为 91 重量%，二酯体乙二醇二丙烯酸酯浓度为 0.38 重量%，二加成体二乙二醇单丙烯酸酯浓度为 7.5 重量%。

然后，将所得反应液与实施例 1 同样地精制，得到 626g 丙烯酸羟乙酯。

将所得丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度为 96.7 重量%，杂质乙二醇二丙烯酸酯的含量为 0.40 重量%，通过中和滴定分析，酸成分的含量为 0.06 重量%。

（比较例 2）

与比较例 1 同样地进行反应后，在所得反应液中添加 0.8g 作为二酯体抑制剂的马来酸。然后，与实施例 1 同样地进行精制，得到 626g 丙烯酸羟乙酯。

将所得丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析，结果其纯度 96.8 重量

%, 杂质乙二醇二丙烯酸酯的含量 0.25 重量%, 通过中和滴定分析, 酸成分含量为 0.06 重量%。

(比较例 3)

与比较例 1 同样地进行反应后, 将所得反应液在与实施例 1 同样的蒸馏条件下, 而且比实施例 1 更短的时间内精制, 得到 346g 丙烯酸羟乙酯。

将所得丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析, 结果其纯度 98.1 重量%, 杂质乙二醇二丙烯酸酯的含量 0.39 重量%, 通过中和滴定分析, 酸成分含量为 0.05 重量%。

(比较例 4)

除将反应继续到通过中和滴定测定的未反应丙烯酸量为 0.80 重量% 以外, 与比较例 1 同样地进行反应。即, 环氧乙烷供给结束后, 继续反应 5.0 小时, 由于未反应丙烯酸变为 0.80 重量%, 将反应液冷却。将所得反应液通过气相色谱法分析, 结果目的产物丙烯酸羟乙酯的浓度为 91 重量%, 二酯体乙二醇二丙烯酸酯浓度为 0.10 重量%, 二加成体二乙二醇单丙烯酸酯浓度为 6.9 重量%。

然后, 将所得反应液与实施例 1 同样地精制, 得到 626g 丙烯酸羟乙酯。

将所得丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析, 结果其纯度为 96.6 重量%, 杂质乙二醇二丙烯酸酯的含量为 0.21 重量%, 通过中和滴定分析, 酸成分的含量为 0.40 重量%。

(比较例 5)

将 47.7g 甲基丙烯酸, 110g 甲基丙烯酸羟乙酯, 0.90g 作为催化剂的乙酸铬和 0.45g 作为阻聚剂的吩噻嗪, 投料入容量为 1L 的具有搅拌机的 SUS-316 制高压釜中, 将其内部用氮气置换后, 升温至 70℃, 使内压为 1.0MPa。然后, 将 400.3g 甲基丙烯酸和 240g 环氧乙烷分别用 2 小时以基本相等的速度供给 (供给中的环氧乙烷/甲基丙烯酸的摩尔比, 从供给开始到 1.4 小时期间 (全部供给时间的 70%) 为 0~1.0, 从 1.4 小时后到供给结束期间 (全部供给时间的 30%) 超过 1.0

在 1.05 以下。供给结束后的环氧乙烷 / 甲基丙烯酸摩尔比为 1.05。), 在此期间维持 70℃ 并反应。甲基丙烯酸和环氧乙烷的供给结束后, 反应温度定在 70℃, 反应继续到通过中和滴定测定的未反应甲基丙烯酸量为 0.10 重量%。继续反应 5.0 小时, 由于未反应的甲基丙烯酸变为 0.10 重量%, 将反应液冷却。所得反应液通过气相色谱法分析, 结果目的产物甲基丙烯酸羟乙酯的浓度为 95 重量%, 二酯体乙二醇二甲基丙烯酸酯浓度为 0.18 重量%, 二加成体乙二醇单甲基丙烯酸酯浓度为 4.5 重量%。

然后, 将所得反应液与实施例 1 同样地精制, 得到 648g 甲基丙烯酸羟乙酯。

将所得甲基丙烯酸羟乙酯通过气相色谱法分析, 结果其纯度为 97.6 重量%, 杂质乙二醇二甲基丙烯酸酯的含量为 0.20 重量%, 通过中和滴定分析, 酸成分的含量为 0.03 重量%。

根据本发明, 可以提供烷撑二醇二(甲基)丙烯酸酯的含量和酸成分的含量都少的高质量(甲基)丙烯酸羟烷基酯, 以及可以容易地得到该(甲基)丙烯酸羟烷基酯的新的制备方法。