(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3830182号
(P3830182)
(45)発行日　平成18年10月4日(2006.10.4)　(24)登録日　平成18年7月21日(2006.7.21)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 69/54	(2006.01)	C07C	69/54	Z
C07C 67/60	(2006.01)	C07C	67/60	
C07C 69/533	(2006.01)	C07C	69/533	
C07B 63/02	(2006.01)	C07B	63/02	Z
		C07B	63/02	A

請求項の数 6　(全 12 頁)

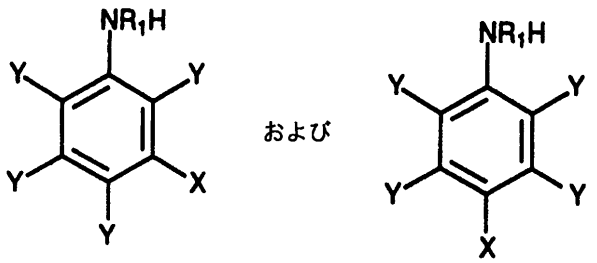
(21)出願番号　特願平7-245384
(22)出願日　平成7年8月30日(1995.8.30)
(65)公開番号　特開平8-193051
(43)公開日　平成8年7月30日(1996.7.30)
審査請求日　平成14年8月28日(2002.8.28)
(31)優先権主張番号　371,176
(32)優先日　平成7年1月11日(1995.1.11)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590002035
ローム　アンド　ハース　カンパニー
ROHM AND HAAS COMPANY
アメリカ合衆国　１９１０６－２３９９
ペンシルバニア州　フィラデルフィア，インディペンデンス　モール　ウエスト　１００
(74)代理人　100073139
弁理士　千田　稔
(74)代理人　100101281
弁理士　辻永　和徳

最終頁に続く

(54)【発明の名称】α，β－不飽和エステルを精製する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
α，β－不飽和カルボン酸エステル中の１以上のアルデヒドのレベルを低減する方法であって、
（ａ）α，β－不飽和カルボン酸エステルを、
（１）１以上のアルデヒドのモル数を基準として１～１００モル比の、次式：
【化１】



（式中、ＸはＮＲ$_1$Ｒ$_2$であり、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$及びＹは、独立して、水素、Ｃ$_1$～Ｃ$_4$アルキル、フェニル又はナフチルから選択される）
を有するフェニレンジアミン；及び
（２）フェニレンジアミンの当量を基準として１～１５００当量比の、Ｃ$_1$～Ｃ$_4$カルボ

ン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸又はこれらの混合物から選択される酸；
と混合して、処理されたエステル混合物を形成し；
（ｂ）処理されたエステル混合物を、２０℃～１５０℃の温度に１００時間以下保持する；
工程を含む方法。
【請求項２】
処理されたエステル混合物を、水性塩基中和及び水性洗浄する工程を更に含む請求項１に記載の方法。
【請求項３】
工程（ｂ）の保持に続いて、処理されたエステル混合物を蒸留する工程を更に含む請求項１に記載の方法。
【請求項４】
水性塩基中和及び水性洗浄工程に続いて、処理されたエステル混合物を蒸留する工程を更に含む請求項２に記載の方法。
【請求項５】
α，β－不飽和カルボン酸エステルが、C_3～C_{10}カルボン酸とC_1～C_{10}アルコールとの１以上のエステルから選択される請求項１に記載の方法。
【請求項６】
フェニレンジアミンが、メター－フェニレンジアミン、パラ－フェニレンジアミン又は２，４－ジアミノトルエンから選択される請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
本発明は、α，β－不飽和カルボン酸エステル、特にアクリル酸又はメタクリル酸（以下において、「（メタ）アクリル酸」と称する）エステルにおけるカルボニル含有不純物を減少させる方法に関するものである。かかるエステルを製造する方法であって、酸化工程、例えばプロピレン、イソブチレン、ｔｅｒｔ－ブタノール、メタアクロレイン、アクロレイン、またはイソブチルアルデヒドの気相酸化によりアクリル酸又はメタクリル酸を得、次にそのそれぞれの（メタ）アクリル酸エステルにエステル化する工程を含む方法によると、アルデヒド及びケトン、例えばベンズアルデヒド、フルフラール、プロトアネモニン、メタアクロレイン及びアクロレインのようなカルボニル含有不純物を相当量含む生成混合物が得られることが知られている。これらの不純物は、引き続く反応においてα，β－不飽和エステルと反応したり、引き続く反応においてエステルと反応させることを意図する他の反応物質と相互作用を起こしたり、反応して着色不純物を形成したり、或いは引き続く反応を直接妨害する可能性があるので、望ましくない。更に、これらの不純物は、エステルの引き続く精製を妨げる可能性がある。これらの理由によって、エステル、特に（メタ）アクリル酸エステルからこれらの不純物を除去することが非常に望ましい。
【０００２】
（メタ）アクリル酸のようなα，β－不飽和カルボン酸から、アルデヒド及びケトンのようなカルボニル不純物を除去するためにアミンを用いることが知られている。残念ながら、α，β－不飽和カルボン酸から不純物を除去するのに有効なアミンは、α，β－不飽和エステルから不純物を減少又は除去するのには必ずしも有効ではない。例えば、アニリンは、アクリル酸からカルボニル不純物を減少させるのに非常に有効であるが、ブチルアクリレート中の不純物を減少させるのには全く有効でないことが分かった。参照文献である特開昭５２－２３０１７においては、R^1－ＮＨ－Ｒ－ＮＨ－R^2のタイプのポリアミンの存在下で蒸留することによって、（メタ）アクリル酸及びエステルを精製する方法が開示されている。この方法は、中性条件を用いることが必要であり、Ｒがフェニレン基である場合には、この方法は、アミノ基が互いに直に隣接している（即ち、１，２又はオルト位置である）場合にしか有効ではない。特開昭５２－２３０１７においては、教示されているように、ジアミンとカルボニル不純物との間に形成される環状化合物は、１，２－の位置関係を有するもの以外のジアミノフェニレンからは得られないので、オルト隣接が必

要である。したがって、例えば、メタ－及びパラ－フェニレンジアミンは、それらの低いコスト及び入手容易性の理由のためにこのようなジアミンを用いることが有利であるのにも拘わらず、特に排除されている。

【０００３】

本発明によって解決しようとする問題は、α，β－不飽和エステル、特に（メタ）アクリル酸エステルにおける不純物を減少させて、高い純度のα，β－不飽和エステルを、効率的で且つ低いコストの工程で与える方法を提供することである。

【０００４】

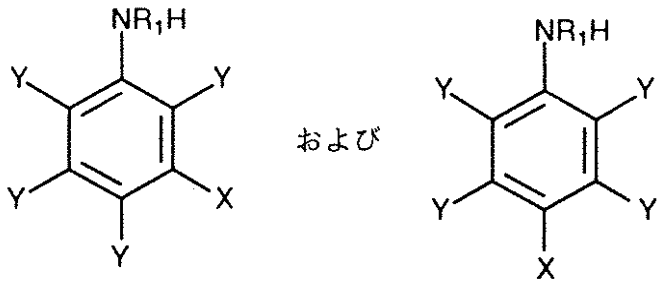
本発明者らは、エステルを、酸、通常は無機酸又はアクリル酸又はメタクリル酸のようなカルボン酸の存在下で、１以上の選択されたフェニレンジアミンによって処理することにより、カルボニル含有不純物を、α，β－不飽和カルボン酸エステル、例えば（メタ）アクリル酸エステルから、実質的に減少させるか又は完全に除去することができることを見出した。処理されたエステル混合物は、場合によっては、水性塩基による酸中和工程、水洗浄及び蒸留にかけることができる。本発明者らの発見によって、α，β－不飽和エステルを精製するための新規で低コストで簡単で効率的な方法が提供される。すなわち、本発明はカルボニル不純物を含むα，β－不飽和カルボン酸エステルを精製する方法であって、

（ａ）カルボニル不純物を含むα，β－不飽和カルボン酸エステルを、

（１）カルボニル不純物のモル数を基準として１～１００モル比の、次式：

【０００５】

【化２】



【０００６】

（式中、ＸはＮＲ$_1$ Ｒ$_2$ であり、Ｒ$_1$ 、Ｒ$_2$ 及びＹは、独立して、水素、Ｃ$_1$ ～Ｃ$_4$ アルキル、フェニル又はナフチルから選択される）

を有するフェニレンジアミン；及び

（２）フェニレンジアミンの当量を基準として１～１５００当量比の、Ｃ$_1$ ～Ｃ$_4$ カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸又はこれらの混合物から選択される酸；

と混合して、処理されたエステル混合物を形成し；

（ｂ）処理されたエステル混合物を、２０℃～１５０℃の温度に１００時間以下保持する；

工程を含む方法を提供する。

【０００７】

本発明は、また、処理されたエステル混合物を水性塩基中和及び水性洗浄する、工程を任意に含む。また、任意の工程である酸中和及び水性洗浄工程とともにまたはこれを含まずに、実質的にカルボニルを含まないα，β－不飽和カルボン酸エステルを単離するための好ましい方法として、処理されたエステル混合物を蒸留することができる。

【０００８】

（詳細な説明）

本発明を用いて精製することのできるα，β－不飽和カルボン酸エステル（以下、「エステル」と称する）としては、Ｃ$_3$ ～Ｃ$_{10}$－α，β－不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸

、メタクリル酸、２－ブテン酸、シクロヘキセノイック酸、マレイン酸又はイタコン酸と、C_1～C_{10}アルコール、例えばメタノール、エタノール、ノルマル及びイソ－プロパノール、ブチルアルコール類、例えばノルマル、イソ、ｓｅｃ及びｔｅｒｔ－ブタノール、シクロヘキサノール、オクタノール、エチルヘキサノール、グリコール類及びデカノールとから製造されるものが挙げられる。好ましいエステルは、C_3～C_5カルボン酸とC_1～C_5アルコールとから製造されるものであり、より好ましくはメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート及びブチルメタクリレートであり、商業的な重要性及び生産量の大きさのため、これらの中で最も好ましいものはエチルアクリレート及びブチルアクリレートである。

【０００９】

エステルは、生のままか、或いは溶液中、即ち、ベンゼン、トルエン、キシレン又はエチルベンゼンのような芳香族溶媒及びｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン又はシクロヘキサンのような炭化水素溶媒のような水不溶性有機溶媒中に溶解して処理することができる。好ましい溶媒としては、ベンゼン、トルエン及びキシレンが挙げられるが、生のエステルを処理して溶媒の使用を避けることが好ましい。フェニレンジアミン及び酸の添加順序は、カルボニル不純物除去の有効性には重要ではないと考えられる。エステルは、バッチ法で、即ち、ジアミン及び酸をエステルに加え、攪拌又は振とうによって混合し、水性塩基処理を行い、次に、所望の場合には水性洗浄を行い、次に所望の場合には蒸留することによって処理することができ、あるいは、連続法、即ち、エステル、ジアミンおよび酸成分をミキサーに導入し、これらを攪拌又は振とうしながら連続的に混合し、混合物を静置容器中に供給して、ここで層を分離し、エステル及び水性層を別々に且つ連続的に容器から回収することによって処理することができる。エステルから分離した後、１以上の水溶液は、廃棄するか、又は更なるエステルを処理するのに用いることができる。水溶液は、また、フレッシュな水溶液と混合し、エステルを抽出することができる。

【００１０】

１以上の重合禁止剤、例えばヒドロキノン（ＨＱ）、ＨＱのモノメチルエーテル、メチレンブルー、フェノチアジン、銅サリチレート又は銅ジアルキルジチオカルバメートの存在は、本方法に悪影響を与えるものではない。

【００１１】

多くのアミンは、エステル中のカルボニル含有不純物を減少させるのに有効でない。例えば、アルキルアミンは、一般に、おそらくは過度に塩基性であるために比較的有効ではないことが分かった。アニリンもまた、酸の存在下及び不存在下の両方で有効でないことが分かった。本発明の有効なジアミンは、上記に示したものであり、例えば、メタ－フェニレンジアミン、パラ－フェニレンジアミン及び２，４－ジアミノトルエンを特に包含するものであり、これらは、その低コスト及び入手容易性のために好ましい。これらのジアミンの１以上を組み合わせて用いることができるが、一般にこれらは単独で用いる。本発明のジアミンは、酸の存在下において、エステル中のカルボニル不純物と複合体化して縮合生成物を形成すると考えられ、これらの生成物は、溶液から沈殿するか、あるいは、上記の水性塩基処理及び洗浄及び／又は蒸留によってエステルから分離することができる。

【００１２】

フェニレンジアミンの置換位置において用いることのできるC_1～C_4アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、ｎ－及びイソ－プロピル及びｎ－、ｓｅｃ－及びイソ－ブチル基が挙げられる。本発明のジアミンと共に用いるのに有効であることが分かった酸としては、上記に記載のものが挙げられ、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ポリアクリル酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸及びトルエンスルホン酸が挙げられる。スルホン酸は、遊離して用いるか、あるいは、アンバーリスト１５及びアンバーリスト１６イオン交換樹脂のような強酸性イオン交換樹脂の酸基として結合した状態で用いることができる。これらの酸の中で、アクリル酸及びメタクリル酸が、それらの入手容易性及び殆どの不飽和エステルとの相溶性のために好ましい。用いる酸の比は、ジアミン中の全アミンの当量を基準とするものであり、最大でアミンの１５００当量比までの大過剰であってよい。

大きな比では、相当のレベル、例えば流れの約１０重量％以下のアクリル酸のような酸を含むエステル流が得られる。好ましい酸の比は、酸の当量のアミン当量に対する比が、約５～１０００、より好ましくは約１０～８００である。選択した酸がエステル又はその溶液中に非混和性である場合、即ち、強酸性イオン交換樹脂中におけるように、スルホン酸のような酸がポリマー支持体に結合して不均一系を形成する場合には、エステル又はエステル溶液からの酸の分離は容易となる。

【００１３】

エステルの処理のための温度は、約２０℃乃至エステルの標準沸点以下の範囲であり、１５０℃未満でなければならない。好ましい処理温度は、エステルに応じて約４０～１２０℃の範囲であり、その標準沸点を超えない温度である。より好ましい処理温度は、フェニレンジアミンとカルボニル化合物との反応速度が効率的であり、エステル分解及び副生成物の形成速度が高くない６０～９０℃の範囲である。

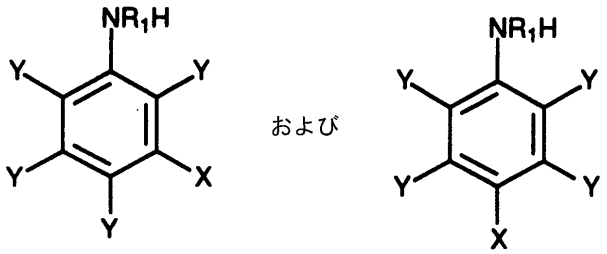
【００１４】

十分な時間が与えられてアミンとカルボニル含有不純物との反応が完了した後（１００時間以下）、処理されたエステルを、任意に、例えば炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウム、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム及び同様の塩基から選択される塩基の水溶液と接触させることができる。塩基の水溶液は、塩基の当量対添加した酸のそれぞれの当量が少なくとも１．１の範囲で塩基が過剰の当量で存在するような組成のものである。十分な接触時間により、攪拌条件下で酸触媒の中和が行われる。処理されたエステルは、塩基で中和された場合には、次に水で洗浄される。処理されたエステルの直接の蒸留又は塩基中和及び洗浄後の処理されたエステルの蒸留を公知の方法で行うことにより、カルボニル含有不純物を実質的に含まない高度に生成されたエステルを得ることができる。

本発明は、以下の態様を包含する。

１）カルボニル不純物を含むα，β－不飽和カルボン酸エステルを精製する方法であって、（ａ）カルボニル不純物を含むα，β－不飽和カルボン酸エステルを、（１）カルボニル不純物のモル数を基準として１～１００モル比の、次式：

【化２】



（式中、ＸはＮＲ$_1$Ｒ$_2$であり、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$及びＹは、独立して、水素、Ｃ$_1$～Ｃ$_4$アルキル、フェニル又はナフチルから選択される）を有するフェニレンジアミン；及び（２）フェニレンジアミンの当量を基準として１～１５００当量比の、Ｃ$_1$～Ｃ$_4$カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸又はこれらの混合物から選択される酸；と混合して、処理されたエステル混合物を形成し；

（ｂ）処理されたエステル混合物を、２０℃～１５０℃の温度に１００時間以下保持する；工程を含む方法。

２）処理されたエステル混合物を、水性塩基中和及び水性洗浄する工程を更に含む１）に記載の方法。

３）工程（ｂ）の保持に続いて、処理されたエステル混合物を蒸留する工程を更に含む１）に記載の方法。

４）水性塩基中和及び水性洗浄工程に続いて、処理されたエステル混合物を蒸留する工程を更に含む２）に記載の方法。

５）α，β－不飽和カルボン酸エステルが、Ｃ$_3$～Ｃ$_{10}$カルボン酸とＣ$_1$～Ｃ$_{10}$アルコールとの１以上のエステルから選択される１）に記載の方法。

６）α，β－不飽和カルボン酸エステルが、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルから選択される５）に記載の方法。
７）α，β－不飽和カルボン酸エステルが、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート又はブチルメタクリレートから選択される６）に記載の方法。
８）フェニレンジアミンが、メタ－フェニレンジアミン、パラ－フェニレンジアミン又は２，４－ジアミノトルエンから選択される１）に記載の方法。
９）C_1～C_4カルボン酸が、アクリル酸又はメタクリル酸から選択される１）に記載の方法。
１０）スルホン酸が、メタンスルホン酸又はトルエンスルホン酸から選択される１）に記載の方法。
１１）スルホン酸が、強酸性イオン交換樹脂の酸である１）に記載の方法。
１２）１）に記載の方法によって製造されるα，β－不飽和カルボン酸エステル。
１３）２）に記載の方法によって製造されるα，β－不飽和カルボン酸エステル。
１４）３）に記載の方法によって製造されるα，β－不飽和カルボン酸エステル。
１５）４）に記載の方法によって製造されるα，β－不飽和カルボン酸エステル。

【００１５】
（実施例）
以下の実施例によって本発明を説明する。

【００１６】
（概要）
本発明のα，β－不飽和カルボン酸エステルの良好な代表例として、ノルマル－ブチルアクリレート（ＢＡ）を選択した。ＢＡは、アクリル酸とブチルアルコールとの酸触媒エステル化によって調製し、アクリル酸（ＡＡ）は酸化によってプロピレンから調製した。それぞれの実験日において、試験目的のために、アクリル酸１部をブチルアクリレート９９部に加えることによって新しいＢＡ／ＡＡ原料溶液を調製した。代表的なＢＡ／ＡＡ原料溶液試料の分析によって、フルフラール５１ｐｐｍ及びベンズアルデヒド（ＰｈＣＨＯ）３８ｐｐｍの存在が示された。具体的なＢＡ／ＡＡ原料溶液の分析値は、必要に応じ記載された。

【００１７】
較正条件下におけるガス／液クロマトグラフィー（ＧＬＣ）によってカルボニル不純物の分析を行った。１００ｐｐｍ以下の量では、数ｐｐｍ程度の不純物レベルが、±１ｐｐｍという測定誤差で検出可能であった。

【００１８】
（比較実施例Ｃ１及びＣ２）
ＢＡ／ＡＡ原料溶液の試料に、混合されたアルデヒドのモル量に対して１０倍モル比に相当する量で記載されたアミンを加えた。次に、アミンで処理された溶液を攪拌しながら６０℃に加熱した。この温度で４時間保持した後、それぞれの溶液を２３℃に冷却し、次にガス／液クロマトグラフィーによってフルフラール及びベンズアルデヒド含量に関して分析した。アミン不使用、ｎ－ブチルアミン使用（Ｃ１）及びアニリン使用（Ｃ２）の比較例に関する分析結果を表１に要約する。これらにより、カルボニル不純物の減少は全くないか少ししかなく（＜１０％）、したがって、不飽和酸中のカルボニル不純物の減少におけるこれらのアミンの公知の有効性とは異なり、カルボニル不純物を減少させるのには有効でないことが示された。

【００１９】
【表１】

表　　１

アミンを用いないもの及び１０倍モル比のアミンを用いた６０℃における
ＢＡ／ＡＡ原料溶液の処理

実施例　アミン番号		カルボニル不純物の残留レベル ppm±1		カルボニル不純物の減少率 %	
		フルフラール	ＰｈＣＨＯ	フルフラール	ＰｈＣＨＯ
	なし	５１	３８	－	－
Ｃ１	ブチルアミン	５２	３７	０	３
Ｃ２	アニリン	４７	３６	８	５

【００２０】

（比較実施例Ｃ３～Ｃ６）

比較実施例Ｃ３～Ｃ６においては、比較実施例Ｃ１及びＣ２と同様の方法で、但し酸の不存在下で処理を行った。これらの試験のためのＢＡ溶液は、１００％ブチルアクリレートからなっており、酸を加えなかった。これらの比較試験の結果を表２に示す。表においては、酸の不存在下においては、Ｃ３（ブチルアミン）を除いて、カルボニル不純物の減少が実質的になかった（１０％未満）ことが示された。（ブチルアミンは、酸の不存在下で有効であったが、酸の存在下では極めて有効性が低かった（Ｃ１）。また、これは、マイケル付加及びアミド基転移反応（ｔｒａｎｓａｍｉｄａｔｉｏｎ）を介して副生成物を生成する一因となることが知られている。

【００２１】

【表２】

表　2

アミンを用いないもの及び１０倍モル比の種々のアミンを用いた
６０℃における酸の不存在下でのブチルアクリレートの処理

実施例番号	アミン	カルボニル不純物の残留レベル ppm±1		カルボニル不純物の減少率 %	
		フルフラール	ＰｈＣＨＯ	フルフラール	ＰｈＣＨＯ
	なし	５１	３８	－	－
Ｃ３	ｎ－ブチルアミン	１７	３４	６７	１１
Ｃ４	アニリン	４８	３５	６	８
Ｃ５	ｐ－フェニレンジアミン	４９	３５	４	５
Ｃ６	２，４－ジアミノトルエン	４８	３５	６	５

【００２２】
（実施例１及び２）
実施例１及び２は、それぞれアミンとしてパラーフェニレンジアミン及び２，４－ジアミノトルエンを用い、ＢＡ／ＡＡ原料溶液中にアクリル酸を存在させた他は比較実施例１及び２に関して上述したのと同じように行った。これらのアミンの、ＢＡ／ＡＡ原料溶液中のカルボニル不純物の減少における有効性の結果を表３に示す。これらの試験条件下において、それぞれ、実質的に、フルフラールについては３９％及び６１％の減少、ベンズアルデヒドについては１１％及び２９％の減少がみられた。
【００２３】
【表３】

表　3

アミンを用いないもの及び１０倍モル比の種々のフェニレンジアミン類を用いた６０℃におけるＢＡ／ＡＡ原料溶液の処理

実施例番号	アミン	カルボニル不純物の残留レベル ppm±1		カルボニル不純物の減少率 %	
		フルフラール	ＰｈＣＨＯ	フルフラール	ＰｈＣＨＯ
	なし	５１	３８	－	－
１	ｐ－フェニレンジアミン	３１	３４	３９	１１
２	２，４－ジアミノトルエン	２０	２７	６１	２９

【００２４】

（実施例３）

実施例３においては、ＢＡ／ＡＡ原料溶液を、１０当量の２，４－ジアミノトルエンの存在下で９０℃に加熱した他は実施例１及び２と同様の方法で処理を行った。より高い温度のために、追加の重合禁止剤（ヒドロキノンのメチルエーテル；ＭｅＨＱ、１００ｐｐｍ）を加え、試験時間中においてはモノマー溶液に空気をスパージするという注意を払った。原料溶液の分析によって、フルフラール及びＰｈＣＨＯをそれぞれ４７ｐｐｍ及び４３ｐｐｍ含んでいることが示された。処理後の混合物の分析によって、フルフラール及びＰｈＣＨＯをそれぞれ６ｐｐｍ及び１ｐｐｍ未満含んでおり、それぞれのアルデヒドの減少率は８７％及び９８％以上であることが示された。

【００２５】

（比較実施例Ｃ７～Ｃ９及び実施例４～７）

ＢＡの試料に酸を加え（但し、Ｃ７については酸を加えなかった）、次に、アルデヒド及びプロトアネモニン（ＰＴＡ）のモル量に対して１０倍モル比（実施例７においては６０倍モル比）に相当する量のメター－フェニレンジアミン（ＭＰＤ）を加えた。比較実施例Ｃ８はＭＰＤを含まず、実施例４は１０重量％のＡＡを含む。それぞれの溶液を室温で２４時間攪拌した。次に、それぞれの溶液を、フルフラール及びＰｈＣＨＯ含量に関してガス／液クロマトグラフィーによって分析した。これらの比較実施例及び実施例において得られた分析結果を表４に示す。

【００２６】

これらの試験において用いたＢＡの処理前の分析によって、フルフラール、ＰｈＣＨＯ及びＰＴＡをそれぞれ、３３、８及び６ｐｐｍ含んでいることが示された。１０モル比のＭＰＤの存在下で酸を用いない比較実施例（Ｃ７）は、カルボニル不純物の減少は少ししか示されなかった（１５％未満）。ここでも、このアミンが酸の不存在下で有効でないことが示された）。通常の量の酸の存在下でアミンを用いない比較実施例（Ｃ８及びＣ９）においても、カルボニル不純物の減少はほとんど示されなかった（６％未満。ある種のアミンの不存在下で酸単独では有効ではないことが示された）。ＭＰＤと記載された酸の両方が存在する実施例４－７においては、カルボニル含有量の実質的な低下がみられた。

【００２７】

【表４】

表　4

２３℃におけるカルボニル不純物含有ＢＡの酸及びＭＰＤ処理の効果

実施例番号	アミン[1]	酸[2]	カルボニル不純物の残留レベルｐｐｍ±1[3]		カルボニル不純物の減少率％	
			フルフラール	ＰｈＣＨＯ	フルフラール	ＰｈＣＨＯ
	なし	なし	３３	８	－	－
Ｃ７	ＭＰＤ	なし	３０	７	９	１３
Ｃ８	なし	H_2SO_4	３２	８	３	０
Ｃ９	なし	ＩＥＲ	３１	８	６	０
４	ＭＰＤ	ＡＡ	１２	５	６４	３８
５	ＭＰＤ	H_2SO_4	６	５	８２	３８
６	ＭＰＤ	ＩＥＲ	２３	７	３０	１３
７	ＭＰＤ[4]	ＩＥＲ	９	６	７３	２５

1　特記のない限り、アミンを１０モル比で加えた

2　酸濃度（ＢＡ／ＡＡ溶液基準）　H_2SO_4、７００ｐｐｍ；ＩＥＲ（スルホン酸樹脂、４．８ｍｅｑH^+／ｇ）、０．３４重量％；ＡＡ、１０重量％

3　１日攪拌後の最終レベル

4　６０モル比でＭＰＤを加えた

【００２８】

（実施例８：カルボニル含有ブチルアクリレートの処理及び蒸留）

通常のブチルアクリレート試料の分析によって、フルフラール３２ｐｐｍ及びＰｈＣＨＯ　８ｐｐｍの存在が示された。ＢＡ中のアルデヒドのモルレベルに対して１０倍モル比に相当する量のＭＰＤをＢＡ試料に加えた。次に、アクリル酸１部及びアミン添加ブチルアクリレート９９部を加え、雰囲気温度で攪拌することによって、反応溶液（２．５ｋｇ）を調製した。２４時間後の反応溶液試料の分析によって、フルフラール１２ｐｐｍ及びＰｈＣＨＯ　５ｐｐｍの存在が示された。更に３日間攪拌された溶液の分析によって、フルフラール１ｐｐｍ未満及びＰｈＣＨＯ　２ｐｐｍの存在が示された。ＭＰＤのレベルを増加させ、全添加量が、出発時のアルデヒドのモルレベルに対して２０倍モル比に相当する量になるようにした。２４時間攪拌した後の分析によって、フルフラールは検出されず、ＰｈＣＨＯ　２ｐｐｍの存在が示された。次に、溶液を炭酸ナトリウム（添加したアクリル酸に対して１．２モル比）で中和し、脱イオン水で３回洗浄した。２０ｍｍＨｇの圧力において、２０ｃｃ／分の空気スパージを行って（禁止剤を活性化させるため）、５トレーＯｌｄｅｒｓｈａｗカラム中で２回にわけてバッチ蒸留を行うによって、有機層を更に精製した。望ましくないポリマーの形成の度合いを減少させるために、蒸留の前にフェノチアジン禁止剤１０００ｐｐｍを加えた。それぞれの部分に関する初留物質を廃棄し、残りの留出物を回収し分析した。いずれのバッチにおいても、蒸留物試料の分析によって、アクリル酸、フルフラールおよびＰｈＣＨＯは検出されない（１ｐｐｍ未満）ことが示さ

れた。

フロントページの続き

(72)発明者　ウイリアム・バウアー・ジュニア
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１９００６、ハンティングドン・バリー、ウィンスロップ・ロード　２０４６
(72)発明者　ネルソン・アイバン・クイロス
アメリカ合衆国ペンシルバニア州１８９６９、テルフォード、コブラー・コート　１１１
(72)発明者　リタ・カリナ・アプマシス
アメリカ合衆国ニューヨーク州１００２７、ニューヨーク、リバーサイド・ドライブ　５６０、アパートメント　７－Ｂ

審査官　山田　泰之

(56)参考文献　特開平０５－３３９１９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 69/54
C07C 67/60
C07C 69/533
C07B 63/02