

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 69/653
C07C 67/62
C07C 67/24



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 03120074.5

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1228306C

[22] 申请日 2003.3.12 [21] 申请号 03120074.5
[30] 优先权
[32] 2002. 3. 12 [33] JP [31] 067544/2002
[71] 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 新谷恭宏
审查员 王勤耕

[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 王 健

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 (甲基)丙烯酸酯的阻聚方法
[57] 摘要

本发明提供一种(甲基)丙烯酸酯的阻聚方法，该方法中，作为阻聚剂为，将选自锰盐化合物、铜盐化合物、2，2，6，6-四甲基哌啶化合物及亚硝基化合物中的至少一种与 N-氧基化合物并用的同时，再使用酸类。与使用现有的阻聚剂相比，本发明的方法有相当高的阻聚效果。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯的阻聚方法，其中，作为阻聚剂为，将选自锰盐化合物、铜盐化合物、2,2,6,6-四甲基哌啶化合物及亚硝基化合物中的至少一种与 N-氧基化合物并用的同时，再使用酸类，所述酸类是选自羧酸类和羧酸酐类的至少一种，所述酸类相对于甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯为 0.0001~1 重量%。

2. 权利要求 1 所述的甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯的阻聚方法，其中，前述甲基丙烯酸酯是甲基丙烯酸羟基烷基酯。

3. 权利要求 1 所述的甲基丙烯酸酯和/或丙烯酸酯的阻聚方法，其中，前述丙烯酸酯是丙烯酸羟基烷基酯。

(甲基)丙烯酸酯的阻聚方法

技术领域

本发明涉及(甲基)丙烯酸酯的阻聚方法。

背景技术

在催化剂存在的条件下,使(甲基)丙烯酸与环氧化物反应制备(甲基)丙烯酸羟基烷基酯的过程中,因为原料(甲基)丙烯酸、目的生成物(甲基)丙烯酸羟基烷基酯具有聚合性不饱和基,通过光或热等容易聚合,所以防止它们的聚合是很重要的。作为该方法,一般是使用阻聚剂的方法,尝试使用了各种阻聚剂。作为其具体例,已知的有使用N-氧基化合物和亚硝基化合物等。例如,特公昭58-46496号公报中公开了为了防止 α , β -不饱和羧酸酯聚合,作为阻聚剂,使用2,2,5,5-四甲基-3-氧代吡咯烷-1-氧基、2,2,6,6-四甲基-4-乙酰氧基哌啶-1-氧基等N-氧基化合物的方法。另外,特开平5-194346号公报中公开了为了防止丙烯酸及其酯类等不饱和单体的聚合,作为阻聚剂,使用N-亚硝基-N-苯基-N-羟基胺的盐的方法。专利第2725638号公报中提出了为了防止(甲基)丙烯酸及其酯的聚合,作为阻聚剂,使用N-氧基化合物和选自锰盐化合物、铜盐化合物、2,2,6,6-四甲基哌啶化合物、亚硝基化合物中一种以上的方法。

但是,即使添加这些现有的阻聚剂,由于(甲基)丙烯酸羟基烷基酯在蒸馏中生成聚合物,包含蒸馏塔的制备装置不能长期操作等问题发生,其阻聚效果还不充分。

发明内容

本发明的课题是,提供比使用现有的阻聚剂的阻聚效果高的(甲基)丙烯酸酯的阻聚方法。

本发明人为了解决上述课题,进行了深入研究。结果发现,作为阻聚剂,通过使用选自锰盐化合物、铜盐化合物、2,2,6,6-四甲基哌啶化合物、亚硝基化合物中至少1种与N-氧基化合物并用的同

时，再使用酸类，可解决上述课题。

即，本发明的（甲基）丙烯酸酯的阻聚方法中，作为阻聚剂，使用选自锰盐化合物、酮盐化合物、2,2,6,6-四甲基哌啶化合物、亚硝基化合物中至少1种与N-氧基化合物并用的同时，再使用酸类。

另外，本发明所述的（甲基）丙烯酸酯的阻聚方法中，上述酸类为选自羧酸类和羧酸酐类的至少一种。

可适用于本发明的阻聚方法的（甲基）丙烯酸酯没有特别的限制，例如有，丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-甲基己酯、丙烯酸羟基烷基酯等丙烯酸酯类；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸羟基烷基酯等甲基丙烯酸酯类。

具体实施方式

首先，对可以较好地适用于本发明阻聚方法的（甲基）丙烯酸羟基烷基酯的制备过程进行简略说明。

首先，使（甲基）丙烯酸与环氧化物在催化剂存在的条件下发生加成反应。该加成反应的反应率多数不能达到100%，未反应的（甲基）丙烯酸或环氧化物等残留在反应终止时的反应液中是常见的。因此，在反应结束后要将上述反应液导入到为了从反应液中除去这些未反应原料等的工序中。并且，作为后续的最终阶段，进行蒸馏等精制，得到目的物（甲基）丙烯酸羟基烷基酯。

以下，对（甲基）丙烯酸与环氧化物在催化剂存在的条件下的加成反应工序进行说明。

实施本发明时，上述（甲基）丙烯酸与环氧化物的反应中的原料的添加量，相对于（甲基）丙烯酸1摩尔，优选环氧化物1摩尔以上，更优选1.0~10.0摩尔，进一步优选1.0~5.0摩尔，再进一步优选1.0~3.0摩尔，特别优选1.0~2.0摩尔。环氧化物的添加量不足1.0摩尔时，反应率降低，副产物增加而不可取。另外，环氧化物的添加量过多时，特别是超过10摩尔时，必须要有回收工序，从经济角度看不可取。

本发明中可使用的环氧化物没有特别的限制，但是优选碳数2~6、更优选碳数2~4的环氧化物，例如，可举环氧乙烷、环氧丙烷、

环氧丁烷，优选环氧乙烷、环氧丙烷。

本发明中，在催化剂存在下的（甲基）丙烯酸与环氧化物的反应，可按照此类反应中一般采用的方法进行。

例如，以批式进行反应的情况下，在（甲基）丙烯酸中导入液体状的环氧化物。（甲基）丙烯酸是固体的情况下，也可以在溶剂中溶解不饱和羧酸后导入环氧化物。此时，环氧化物一次全部、或者连续或间歇地添加均可以。在连续或间歇添加时，为了在此种反应中充分进行，也可以在环氧化物导入后连续进行反应，所谓的进行熟化，结束反应。另外，初期不必一次加入（甲基）丙烯酸，也可以分几次投入。

连续式反应的情况下，将（甲基）丙烯酸与液状的环氧化物连续投入管型、槽型等反应器内，连续地从反应液中取出液体。此时，催化剂可以与原料同进连续地供给，与反应液同时连续地取出，在管型之类的反应器的情况下，也可以将固体催化剂填充入反应器内使用，以所谓的固定床形式使用。另外，槽型反应器的情况下，也可以在反应器内使反应液与固体催化剂同时流动使用，以所谓的流动床形式使用。另外，它们连续反应的情况下，也可以以循环反应液的一部分的形式来使用。

对于将原料（甲基）丙烯酸与原料环氧化物向反应器内的投入，可以从各自的投入线管投入，也可以在投入反应器前，用配管、或线管混合器（line mixer）、混合罐等预先混合后投入。另外，对于将反应器出口液循环入反应器入口的情况、或回收再利用未反应的环氧化物或未反应的（甲基）丙烯酸的情况，也可将这些液体与原料（甲基）丙烯酸、原料环氧化物混合后投入反应器内。然而，对将（甲基）丙烯酸和环氧化物分别从各自的投入管投入到反应液中的情况，因为在（甲基）丙烯酸的投入口附近反应液中的摩尔比为（甲基）丙烯酸过剩，所以优选在投入反应器前用配管等预先混合各个原料后投入。

反应温度通常优选在 40~130℃ 的范围，更优选 50~100℃ 的范

围。反应温度若低于 40℃，反应进行变慢，脱离实用水平，另一方面，若反应温度高于 130℃，副产物过多，因为引起原料（甲基）丙烯酸、或目的产物（甲基）丙烯酸羟基烷基酯的聚合等而不可取。

该反应中，为了使反应温和地进行等等，也可以在溶剂中进行反应。作为溶剂，可以使用甲苯、二甲苯、庚烷、辛烷等一般的溶剂。反应时的体系内压力根据使用的原料的种类和混合比而异，一般在加压下进行。

本发明中，也可以进一步回收未反应的环氧化物、和 / 或未反应的（甲基）丙烯酸，作为（甲基）丙烯酸羟基烷基酯的反应原料再利用。这样，通过将未反应的回收原料作为反应原料再利用，可以谋求制备成本的进一步降低。另外，在回收的未反应原料中，也可以含有（甲基）丙烯酸羟基烷基酯，从控制产生反应热量的角度看，也可将（甲基）丙烯酸羟基烷基酯与回收原料混合后投入反应器中，但是当投入反应器的（甲基）丙烯酸羟基烷基酯的量较多时，因为二酯等的副产物的生成量增多，所以回收原料中所含的（甲基）丙烯酸羟基烷基酯的量相对于回收原料酸和新投入的原料酸的总量，用重量基准表示，优选在 4.0 倍以下，进一步优选 2.0 倍以下。更优选 1.0 倍以下。

本发明中，对于（甲基）丙烯酸和环氧化物反应中所用的催化剂没有特别的限制，可以使用此种反应一般使用的催化剂。具体来说，例如，优选使用选自氯化铬、乙酰丙酮铬、甲酸铬、醋酸铬、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铬化合物；铁粉、氯化铁、甲酸铁、醋酸铁、丙烯酸铁、甲基丙烯酸铁等铁化合物；具有三烷基胺类、吡啶等环状胺类及其季盐、叔胺基、季铵盐、吡啶鎓基等碱性官能基的树脂等胺化合物中的 1 种或 2 种以上。

实施本发明所用的上述催化剂的量没有特别的限定，但在用不均一催化剂的批反应的情况下，通常使用相对于原料（甲基）丙烯酸的 5~50 重量%的范围。优选使用 10~30 重量%的范围。另外，连续反应的情况下，用槽型反应器等流化床形式的情况下，相对于反应

液的体积, 通常使用 30~90vol%, 优选 50~80vol% 的范围。另外, 在用管型反应器等固定床形式的情况下, 通液含有液空间速度 (LHSV: h^{-1}) 优选 0.05~15、更优选 0.2~8 范围的反应原料的液体。另一方面, 均一催化剂的情况下, 相对于原料(甲基)丙烯酸, 通常使用 0.05~10 重量% 范围, 优选 0.1~3 重量% 范围。

本发明中, 对于得到的粗(甲基)丙烯酸羟基烷基酯, 也可根据必要进行进一步的精制。作为精制方法, 没有特别的限制, 例如有利用蒸馏的精制。更具体来说, 例如有, 使用常用的蒸馏塔、填充塔或泡罩塔、多空板塔等精馏塔的蒸馏, 但并不限于这些。另外, 也可并用蒸馏精制之外的其他精馏方法。蒸馏精制可以在(甲基)丙烯酸羟基烷基醚的蒸馏中一般使用的条件下进行。具体来说, 例如在 1~10hPa, 优选 2~7hPa 的压力下, 在 50~120℃, 优选 60~100℃ 的温度下蒸馏。另外, 如后述那样, 使用本发明中具有二酯生成抑制效果的酸类, 但蒸馏时若残留未反应的环氧化物, 它可与酸类反应, 二酯生成抑制效果降低。因此, 为了回避此种情况, 在减压下除去残留的未反应的环氧化物后, 再供给蒸馏较好。

本发明中, 作为阻聚剂, 将选自锰盐化合物、铜盐化合物、2,2,6,6-四甲基哌啶化合物、以及亚硝基化合物中的至少 1 种与 N-氧基化合物并用。

作为锰盐化合物, 没有特别的限制, 例如有, 二烷基二硫代氨基甲酸锰(烷基是甲基、乙基、丙基、丁基中的任一种, 可以相同, 也可以不同)、二苯基二硫代氨基甲酸锰、甲酸锰、醋酸锰、辛酸锰、环烷酸锰、高锰酸锰、乙二胺四醋酸的锰盐等。锰盐化合物可以只用 1 种, 也可以并用 2 种以上。

作为铜盐化合物, 没有特定的限制, 例如, 二烷基二硫代氨基甲酸铜(烷基是甲基、乙基、丙基、丁基中的任一种, 可以相同, 也可以不同), 二苯基二硫代氨基甲酸铜等。铜盐化合物可以只用 1 种, 也可以并用 2 种以上。

作为 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物, 没有特定的限制。例如有,

2,2,6,6-四甲基哌啶、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1,4-二羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶等。2,2,6,6-四甲基哌啶化合物可以只用1种,也可以并用2种以上。

作为亚硝基化合物没有特别的限定,例如有,亚硝基苯酚、N-亚硝基二苯胺、亚硝酸异戊酯、N-亚硝基-环己基羟胺、N-亚硝基-N-苯基羟胺及其盐等。亚硝基化合物可以只用1种,也可以并用2种以上。

作为N-氧基化合物没有特别的限定,例如有,2,2,4,4-四甲基丙撑亚胺-1-氧基、2,2-二甲基-4,4-二丙基丙撑亚胺-1-氧基、2,2,5,5-四甲基哌啶-1-氧基、2,2,5,5-四甲基-3-氧代哌啶-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-偶氮基-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-氧基化合物可以只用1种,也可以并用2种以上。

本发明中,作为阻聚剂,可以使用选自锰盐化合物、铜盐化合物、2,2,6,6-四甲基哌啶化合物、和亚硝基化合物中的至少1种以上与N-氧基化合物,也可根据必要并用除了它们以外的其他阻聚剂。作为其他阻聚剂没有特别的限定,可以使用一般所用的公知的阻聚剂,具体来说,例如有,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、甲酚、叔丁基儿茶酚等酚类化合物;N-异丙基-N'-苯基-对亚苯基二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对亚苯基二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对亚苯基二胺、N,N'-二苯基-对亚苯基二胺、N,N'-二-2-萘基-对亚苯基二胺等对亚苯基二胺类;硫代二苯胺、吩噻嗪等胺类化合物;二硫化四丁基秋兰姆、二硫化四丙基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四甲基秋兰姆等二硫化四烷基秋兰姆类;亚甲蓝等。这些其他阻聚剂

可以只用 1 种，也可以并用 2 种以上。这些其他阻聚剂可以只用 1 种，也可以并用 2 种以上。

另外，根据必要，如果在进一步并用分子态氧，能进一步提高阻聚效果。

阻聚剂的使用量，根据操作条件进行适宜调整，没有特别的限制，但使用的阻聚剂的总量，相对于（甲基）丙烯酸酯，优选 0.00001 ~ 1 重量%，更优选 0.00005 ~ 0.1 重量%，进一步优选 0.0001 ~ 0.05 重量%。各个阻聚剂的使用量，对于 N-氧基化合物，相对于（甲基）丙烯酸酯优选 0.00001 ~ 0.5 重量%，更优选 0.00005 ~ 0.1 重量%，进一步优选 0.0001 ~ 0.05 重量%。对于锰盐化合物，相对于（甲基）丙烯酸酯优选 0.00001 ~ 0.5 重量%，更优选 0.00005 ~ 0.1 重量%，进一步优选 0.0001 ~ 0.05 重量%。对于铜盐化合物，相对于（甲基）丙烯酸酯优选 0.00001 ~ 0.5 重量%，更优选 0.00005 ~ 0.1 重量%，进一步优选 0.0001 ~ 0.05 重量%。对于 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物，相对于（甲基）丙烯酸酯优选 0.00001 ~ 0.5 重量%，更优选 0.00005 ~ 0.1 重量%，进一步优选 0.0001 ~ 0.05 重量%。对于亚硝基化合物，相对于（甲基）丙烯酸酯优选 0.00001 ~ 0.5 重量%，更优选 0.00005 ~ 0.1 重量%，进一步优选 0.0001 ~ 0.05 重量%。阻聚剂的使用量若比上述范围小，有不能得到充分的阻聚效果的倾向，若比上述范围多，由于不经济而不可取。

阻聚剂只要添加的量能防止（甲基）丙烯酸酯的聚合，可以在（甲基）丙烯酸酯的制备全过程中的任意过程，以任意形态、方法进行添加，优选在反应过程、熟化过程、蒸馏过程，更优选在蒸馏过程等，进一步优选在除去残留的未反应环氧化物之后的蒸馏过程，再进一步优选在除去残留的未反应的（甲基）丙烯酸和环氧化物之后的蒸馏过程的容易引起聚合的任意过程中，使阻聚剂与（甲基）丙烯酸酯共存添加较好。

本发明中，同时使用上述阻聚剂和酸类。

作为酸类，没有特别的限制，例如有，乙二酸、乙二酸酐、络酸、琥珀酸、琥珀酸酐、富马酸、马来酸、马来酸酐、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、氧代甲苯酸、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、1,2,4-苯三羧酸、1,4,5,8-萘四羧酸、1,3,5,7-萘四羧酸、聚（甲基）丙烯酸、水杨酸、醋酸等羧酸类以及羧酸酐类。它们可以只使用1种，也可并用2种以上。

酸类可以1次全部投入（添加），但优选分2次以上投入。在反应过程中将酸类1次全部投入时，酸类的一部分或全部与环氧化物反应等，有可能酸类被耗费。并且，该酸类因为具有抑制二酯的生成的效果，所以由于耗费酸类，其效果就可能丧失（失活）。

因此，通过添加酸类，为了防止甚至抑制反应过程的二酯的生成，必须考虑失活成分，要添加过量的酸类。然而，若过量添加，蒸馏过程中的蒸馏底液的性状会恶化。另外，在蒸馏过程中将酸类1次全部投入的情况下，不能防止甚至抑制过程中的二酯的生成。另外，酸类的失活，通过（甲基）丙烯酸酯制备过程的热过程得到促进。因此，若分2次以上投入酸类时，因为酸类的总热过程变短，所以可抑制失活在相当低的水平。因此，工序中酸类丧失变少，可降低其添加量。结果，不会产生在蒸馏过程的蒸馏底液的性状恶化的问题，可以制备二酯含量更少的高品质的（甲基）丙烯酸酯。

将酸类分2次以上投入的情况下，对于其分割的次数没有特别的限定，但若考虑作业性，优选将酸类分2~10投入，特别优选分3次投入。

若列举将酸类分2次添加情况下的代表性的添加方法的例子（（甲基）丙烯酸与环氧化物的反应的情况），如下所述。另外，“反应前”是指导入环氧化物前。“起始原料”是指（甲基）丙烯酸（也可含有催化剂、阻聚剂等）。

(1) 将一部分添加到反应前的起始原料中, 将剩余的添加到反应中的反应液中。

(2) 将一部分添加到反应前的起始原料中, 在反应液的熟化阶段添加剩余的一部分。

(3) 将一部分添加到反应前的起始原料中, 在蒸馏反应生成物前添加剩余的一部分。

(4) 将一部分添加到反应中的反应液中, 在反应液的熟化阶段添加剩余的一部分。

(5) 将一部分添加到反应中的反应液中, 在蒸馏反应生成物前添加剩余的一部分。

(6) 在反应液的熟化阶段添加一部分, 在蒸馏反应生成物前添加剩余的一部分。

这些方法(1)~(6)中, 从有效防止甚至抑制二酯的副生成的方面看, 优选将酸类的一部分添加到反应前的初始原料中, 从反应开始时使酸类存在于反应液中的做法。特别优选使用方法(3)。

若列举将酸类分3次添加时的有代表性的添加方法的例子, 如下所述。

(7) 将一部分添加到反应前的初始原料中, 在反应中和反应液的熟化阶段添加剩余的部分。

(8) 将一部分添加到反应前的初始原料中, 在反应中和蒸馏反应生成物前添加剩余的部分。

(9) 将一部分添加到反应前的初始原料中, 在反应液的熟化阶段和蒸馏反应生成物前添加剩余的部分。

(10) 将一部分添加到反应中的反应液中, 在反应液的熟化阶段和蒸馏反应生成物前添加剩余的部分。

在这些方法(7)~(10)中, 优选使用方法(9)。

另外, 酸类的分割添加的方法, 并限定在上述方法(1)~(10)中, 将酸类分2次以上, 特别优选分3次以上进行分割, 只要使其总热过程缩短进行添加, 可以在(甲基)丙烯酸酯制备过程的全

过程的任意处添加酸类。

酸的总添加量没有特别的限制，但是相对于（甲基）丙烯酸酯，优选 0.0001 ~ 1 重量%，更优选 0.001 ~ 1 重量%，进一步优选 0.005 ~ 0.5 重量%。相对于（甲基）丙烯酸酯的酸的总添加量，若比 0.0001 重量%少，就有不能获得足够的阻聚效果的倾向，同时，有不能有效地抑制二酯的生成的倾向而不可取。另外，若比 1 重量%多，就有在蒸馏过程中容易引起蒸馏底液的性状恶化的倾向而不可取。

另外，在分 2 次以上添加酸类的情况下，在各个添加处的酸类的添加量必须规定在至少能得到酸类的效果的范围内。其范围也根据酸类的种类而异，不能一概而论。通常，相对于（甲基）丙烯酸酯优选 0.0001 ~ 1 重量%，更优选 0.001 ~ 1 重量%，进一步优选 0.005 ~ 0.5 重量%。

（甲基）丙烯酸与环氧化物进行反应的情况下，反应液中的环氧化物的浓度没有特定的限制，但环氧化物浓度过高时，因为容易引起酸类的失活，不能有效抑制二酯的副生成，所以优选将反应液中的环氧化物的浓度维持在 10 重量%以下，更优选 0.1 ~ 10 重量%，进一步优选 0.1 ~ 5 重量%范围进行反应较好。

另外，在（甲基）丙烯酸中添加环氧化物后再添加酸类的情况下，与上述相同的理由，反应液中的环氧化物的浓度在反应过程中优选在 10 重量%以下，更优选 5 重量%以下，进一步优选在 3 重量%后，或者反应时添加惰性溶剂（例如，戊烷、己烷、庚烷、辛烷、丙酮、甲基异丁基酮、醋酸乙酯、四氢呋喃、苯、甲苯、二甲苯等）将反应液中的环氧化物的浓度优选调整在 10 重量%以下，更优选 5 重量%以下，进一步优选在 3 重量%后，再添加酸类较好。

也因为这样的理由，如前所述，在反应开始前的初始原料中添加酸类，其后将反应液中的环氧化物的浓度优选维持在 10 重量%以下，更优选在 0.1 ~ 10 重量%，进一步优选 0.1 ~ 5 重量%范围进行反应较好。

上述方法中，为了将反应液中的环氧化物的浓度维持在 10 重量

% 以下，例如在初始原料中将液状的环氧化物每次少量地连续或者间歇地导入较好。

因此，本发明中，在前述方法（1）～（3）、（7）～（9），特别是方法（7）～（9）中，特别优选将反应液中的环氧化物的浓度边维持在 10 重量% 以下边进行反应。并且，通过这样做将得到的反应生成物蒸馏，能得到二酯含量更少，更高品质的羟基烷基酯。另外，因为能使酸类的总使用量减少，所以也能有效地防止蒸馏时蒸馏底液的性状恶化。

实施例

以下，通过本发明的实施例和比较例对本发明作更具体地说明，但本发明并不限于下述的实施例。另外，实施例中所用的丙烯酸羟乙酯，使用精制并且除去稳定剂的。

（实施例 1）

在玻璃制容器中加入丙烯酸羟乙酯 100g，再添加 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 0.002g（0.002 重量%）、醋酸锰 0.002g（0.002 重量%）、马来酸 0.1g（0.1 重量%）。然后，将玻璃制容器内减压至 4hPa 后，立刻浸渍到调整为 80℃ 的油浴中，在目视确认到聚合物产生时间的时候，经过 2.5 小时后，聚合物开始出现。结果示于表 1。

（实施例 2～13）

作为阻聚剂，替代 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、醋酸锰、马来酸，使用表 1 或表 2 所示的阻聚剂外，其他同实施例 1 进行操作。结果示于表 1 或表 2。

（比较例 1～14）

作为阻聚剂，替代 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、醋酸锰、马来酸，使用表 3 或表 4 所示的阻聚剂外，其他同实施例 1 进行操作。结果示于表 3 或表 4。

表1

	阻聚剂	添加量 (重量%)	聚合物出现 时间(小时)
实施例1	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 醋酸锰 马来酸	0.002 0.002 0.1	2.5
实施例2	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 二丁基二硫代氨基甲酸铜 马来酸	0.002 0.002 0.1	2.0
实施例3	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 马来酸	0.002 0.002 0.1	2.0
实施例4	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐 马来酸	0.002 0.002 0.1	2.5
实施例5	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐 富马酸酐	0.002 0.002 0.1	2.5
实施例6	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐 醋酸	0.002 0.002 0.1	2.5
实施例7	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐 水杨酸	0.002 0.002 0.1	2.5

表2

	阻聚剂	添加量 (重量%)	聚合物出现 时间(小时)
实施例8	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 醋酸锰 二丁基二硫代氨基甲酸铜 马来酸	0.001 0.001 0.001 0.1	2.0
实施例9	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 醋酸锰 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 马来酸	0.001 0.001 0.001 0.1	2.0
实施例10	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 醋酸锰 N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐 马来酸	0.001 0.001 0.001 0.1	2.0
实施例11	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 二丁基二硫代氨基甲酸铜 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 马来酸	0.001 0.001 0.001 0.1	1.8
实施例12	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 二丁基二硫代氨基甲酸铜 N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐 马来酸	0.001 0.001 0.001 0.1	2.0
实施例13	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐 马来酸	0.001 0.001 0.001 0.1	2.0

表3

	阻聚剂	添加量 (重量%)	聚合物出现 时间(小时)
比较例1	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 醋酸锰	0.002 0.002	1.3
比较例2	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 二丁基二硫代氨基甲酸铜	0.002 0.002	0.8
比较例3	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶	0.002 0.002	0.8
比较例4	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐	0.002 0.002	1.0
比较例5	马来酸	0.1	0.5以下
比较例6	富马酸酐	0.1	0.5以下
比较例7	醋酸	0.1	0.5以下
比较例8	水杨酸	0.1	0.5以下

表 4

	阻聚剂	添加量 (重量%)	聚合物出现 时间(小时)
比较例 9	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 醋酸锰 二丁基二硫代氨基甲酸铜	0.001 0.001 0.001	1.0
比较例 10	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 醋酸锰 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶	0.001 0.001 0.001	1.0
比较例 11	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 醋酸锰 N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐	0.001 0.001 0.001	1.0
比较例 12	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 二丁基二硫代氨基甲酸铜 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶	0.001 0.001 0.001	0.8
比较例 13	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 二丁基二硫代氨基甲酸铜 N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐	0.001 0.001 0.001	0.8
比较例 14	4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-1-氧基 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐	0.001 0.001 0.001	0.8

根据本发明，在制备（甲基）丙烯酸酯过程中，能充分防止原料（甲基）丙烯酸与目的生成物（甲基）丙烯酸酯的聚合，同时能充分抑制二酯的生成。