

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-37837

(P2008-37837A)

(43) 公開日 平成20年2月21日(2008.2.21)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 0 7 C 67/08 (2006.01)	C 0 7 C 67/08	4 H 0 0 6
C 0 7 C 69/54 (2006.01)	C 0 7 C 69/54 Z	4 H 0 3 9
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2006-217700 (P2006-217700)	(71) 出願人	000006035
(22) 出願日	平成18年8月10日 (2006.8.10)		三菱レイヨン株式会社
			東京都港区港南一丁目6番41号
		(72) 発明者	村田 直志
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
			ヨン株式会社中央技術研究所内
		(72) 発明者	安齋 竜一
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
			ヨン株式会社中央技術研究所内
		Fターム(参考)	4H006 AA02 AC48 BA68 BA82 BA85
			BN10
			4H039 CA66 CD10 CD30

(54) 【発明の名称】モノエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】多価アルコールとカルボン酸とを脱水エステル化反応させてカルボン酸モノエステルを製造する方法において、不純物であるカルボン酸ジエステルの生成を抑制し、選択率よくカルボン酸モノエステルを製造する方法を提供する。

【解決手段】 平均細孔径が200以下の固体酸触媒の存在下で多価アルコールとカルボン酸とを脱水エステル化反応させてカルボン酸モノエステルを製造する方法。前記脱水エステル化反応の際に、固体酸触媒の乾燥質量に対し70質量%～1000質量%の水を反応系内に存在させることを特徴とする前記方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

平均細孔径が 200 以下の固体酸触媒の存在下で多価アルコールとカルボン酸とを脱水エステル化反応させてカルボン酸モノエステルを製造する方法。

【請求項 2】

前記脱水エステル化反応の際に、固体酸触媒の乾燥質量に対し 70 質量% ~ 1000 質量%の水を反応系内に存在させることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

【0001】

本発明は、多価アルコールとカルボン酸から脱水エステル化反応（脱水縮合反応）によりモノエステルを製造する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

多価アルコールとカルボン酸から脱水エステル化反応でカルボン酸モノエステルを選択的に得る方法はいくつか提案されている。

【0003】

例えば特許文献 1 には酸触媒存在下、カルボン酸と過剰のグリコールとを反応させる方法が記載されている。酸触媒は、硫酸、塩酸、p - トルエンスルホン酸、塩化アルミニウム、イオン交換樹脂などが記載されている。

20

【0004】

特許文献 2 にはアルカンジオールと（メタ）アクリル酸とを反応させて、ヒドロキシアルキルモノ（メタ）アクリレートを製造する方法において、炭化水素溶媒を存在させ、酸性イオン交換樹脂を触媒とし、反応開始時および/または反応過程において水を酸性イオン交換樹脂の 1 重量%以上存在させる方法が記載されている。

【特許文献 1】特開昭 48 - 29881**【特許文献 2】特開平 11 - 193262****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】**

30

【0005】

特許文献 1 の方法では不純物としてカルボン酸ジエステルが多く生成するという問題がある。特許文献 2 の方法においても、ジエステルが生成するため、洗浄工程等によりジエステルを除去する必要があり、製造コストが増大する問題がある。また、特許文献 1、2 記載の方法では、エチレングリコール等の炭素鎖の短い多価アルコールの場合、酸性条件下でアルコール同士の脱水縮合物が副生し、これに由来する不純物が大量に生成するという問題がある。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、平均細孔径が一定以下の固体酸触媒を使用することで、モノエステル選択率を極めて高くすることが出来ることを見出した。

40

【0007】

本発明の第 1 の要旨は、平均細孔径が 200 以下の固体酸触媒の存在下で多価アルコールとカルボン酸とを脱水エステル化反応させてカルボン酸モノエステルを製造する方法である。

【0008】

本発明の第 2 の要旨は、前記脱水エステル化反応の際に、前記固体酸触媒の乾燥質量に対し 70 質量% ~ 1000 質量%の水を反応系内に存在させることを特徴とする前記方法である。

50

【発明の効果】

【0009】

本発明の方法によれば、多価アルコールとカルボン酸との脱水エステル化反応により極めて高い選択率および低コストでモノエステル体を合成することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明で用いる多価アルコールとしては特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール等のアルカンジオール類、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類等が挙げられる。

10

【0011】

本発明で用いるカルボン酸としては特に限定されないが、例えば酢酸、プロピオン酸、ブタン酸等の飽和脂肪族カルボン酸類、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の不飽和脂肪族カルボン酸類、安息香酸等の芳香族カルボン酸類が挙げられる。

【0012】

前記多価アルコールと前記カルボン酸との間で脱水エステル化を行ってカルボン酸モノエステルを製造するが、本発明は、活性と選択性の兼ね合いから、酢酸、アクリル酸、メタクリル酸のモノエステル製造に好適である。

20

【0013】

触媒として用いる固体酸は、固体でありながらブレンステッド酸またはルイス酸の性質を示すものであり、水中に固体触媒を浸漬させ、塩基性水溶液を添加していき、初期に中性を示すこと等をもって判断することができる。

【0014】

固体酸としては、例えばスルホン酸基を含有する強酸性イオン交換樹脂や、シリカ、シリカルミナ等の担体上に金属を担持させたり、スルホン酸基を導入した固体酸等が挙げられる。

【0015】

固体酸触媒（以下、単に触媒という）の平均細孔径は、200以下であり、モノエステル選択率向上のためには、100以下が好ましい。平均細孔径を小さくすることで細孔内部に入ったモノエステルのジエステル化を抑制し、ジエステル副生量を低減することができる。触媒として酸性イオン交換樹脂を用いる場合、触媒として通常使用されるポーラス型ではなくゲル型が好ましい。ゲル型の場合、反応時の平均細孔径は、例えば架橋度により調節することができる。架橋度が高いと平均細孔径が小さくなるため、架橋度6%以上が好ましく、8%以上がより好ましい。なお、後述する方法で求めた乾燥時の平均細孔径が0であっても、高温の反応液中では微小な細孔が生成していると推測している。

30

【0016】

触媒の使用量は、反応液の0.001質量%～20質量%が好ましく、より好ましくは0.01質量%～10質量%である。触媒量は少ないほど選択率が高くなり、多いほど反応速度が速くなる傾向がある。

40

【0017】

原料モル比は、多価アルコール/カルボン酸が0.1/1～10/1であることが好ましい。原料モル比は少ないと生産性が高くなり、大きいと反応時間が短縮される。

【0018】

脱エステル化反応の際に、触媒の乾燥質量に対し70～1000質量%の水を反応系内に存在させることが好ましく、70～200質量%がより好ましい。本発明において触媒の乾燥質量とは、触媒を100で5時間以上1000Pa以下で減圧乾燥した後の質量のことをいう。水をこの範囲で存在させることにより、モノエステルの選択率を高めることが出来る。水の量が多いとジエステルやエーテル系の不純物が減少し、少ないと反応速

50

度が速くなる。反応開始後、反応終了まで系内が70以上である時間帯の80%以上で反応系内に70～1000質量%の水を存在させ、維持することが好ましい。

【0019】

反応温度は常圧で50～120が好ましく、60～105がより好ましい。反応速度を上げるためには高いほうが好ましく、反応液中の水の気化によるモノエステル選択率の悪化を抑制するためには低いほうが好ましい。

【0020】

反応には溶媒を用いることが出来る。溶媒としてはエステル化に不活性なものであれば特に限定されないが、モノエステル選択率を向上させるためにはモノエステルを溶解する比較的低極性な溶媒が好ましい。例えば、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられる。

10

【0021】

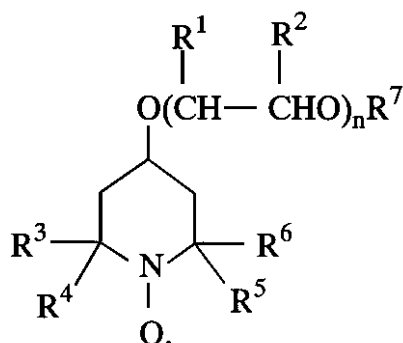
溶媒使用量は、原料である多価アルコールおよびカルボン酸に対し10容量%～200容量%が好ましい。少ないと生産性が高くなり、多いと選択率が高くなる。

【0022】

用いるカルボン酸が(メタ)アクリル酸エステル等、重合性の不飽和脂肪族カルボン酸エステル類の場合、重合防止剤を添加することで、反応中の重合を防止することが出来る。使用できる重合防止剤は特に限定されないが、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル等のキノン化合物、ヒドロキシ-N,N'-ジイソプロピルパラフェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチルパラフェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)パラフェニレンジアミン、フェノチアジン等のアミン系化合物、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル等のN-オキシル系化合物、あるいは下記の式で例示されるN-オキシル系化合物等が挙げられる。

20

【化1】



30

【0023】

(式中、 $n = 0 \sim 18$ であり、 R^1 および R^2 が共に水素原子であるか、もしくは、 R^1 、 R^2 の一方が水素原子であり、他方がメチル基である。また、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は直鎖状あるいは分岐状のアルキル基であり、 R^7 は水素原子又は(メタ)アクリロイル基である。)

40

重合防止剤は、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。

【0024】

反応形式はバッチでも連続でも良く、反応装置は公知のものを使用することが出来る。触媒層はカラム充填式でも反応釜内に固定床として設置しても、流動床で使用しても良い。

【実施例】

50

【 0 0 2 5 】

以下、本発明を実施例によって詳しく説明するが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 6 】

ヒドロキシエチルメタクリレート（モノエステル）の選択率、メタクリル酸の転化率は、下記式から算出した。

【 0 0 2 7 】

モノエステル選択率（％）＝ $A / (A + B + C) \times 100$ 。

【 0 0 2 8 】

メタクリル酸転化率（％）＝ $(D - E) / D \times 100$ 。

【 0 0 2 9 】

ただし、Aは、生成したヒドロキシエチルメタクリレートのモル数であり、Bは、生成したジエテングリコールモノメタクリレートのモル数であり、Cは、生成したエチレングリコールジメタクリレート（ジエステル）のモル数であり、Dは、仕込んだメタクリル酸のモル数であり、Eは、未反応のメタクリル酸のモル数である。A、B、C、およびEは、反応液のガスクロマトグラフィー分析によって求めた。

10

【 0 0 3 0 】

系内に存在する水の量は、使用前の触媒中の水、反応で発生する水および添加した水の和から、留出した水の量を引いた値として求めた。使用前の触媒中の水は、触媒の質量から乾燥質量を引いて求めた。反応で発生する水の量は、消失したメタクリル酸のモル数（ $D - E$ ） $\times 18$ とした。留出した水の量は、溶剤（トルエン）との共沸でディーンスタークにたまった水の量を測って求めた。

20

【 0 0 3 1 】

触媒の平均細孔径は、Micromeritics社製自動比表面積／細孔分布測定装置Tristar 3000（商品名）を用いて、窒素ガス吸着法に基づく定容法により測定した。触媒は100で5時間減圧乾燥したものを測定した。相対圧（吸着平衡圧／飽和蒸気圧）を上昇させる方向での窒素吸着量の変化（吸着等温線）をもとにBJH平均細孔径を算出した。吸着ピークの現れないものは平均細孔径0（細孔なし）とした。

【 0 0 3 2 】

[実施例 1]

冷却菅、温度計、空気導入管、ディーンスタークを備えた500mlガラスフラスコに、エチレングリコール31.05g（EG、0.5mol）、メタクリル酸47.35g（0.55mol）、強酸性イオン交換樹脂（アンバーライトIR124：ゲル型、架橋度12％、細孔無し、）40g（内、使用前の触媒中の水22g、乾燥質量18g）、HO-TEMPO0.086g、ハイドロキノン0.086g、トルエン200gを添加し、水をポンプで2g/hrの速度で添加しながら100で加熱攪拌し、生成する水はトルエンと共沸させてディーンスターク装置にて除去した。

30

【 0 0 3 3 】

5時間後、メタクリル酸転化率は87.3％、モノエステル選択率は95.8％となった。この時、ジエステルの生成量は2.1mol％（仕込みエチレングリコール基準）となった。結果をまとめて表1に示した。また、触媒の乾燥質量に対する系内に存在している水の量〔質量％〕を表2に示した。

40

【 0 0 3 4 】

[実施例 2]

メタクリル酸の量を64.57g（0.75mol）とした以外は実施例1と同様の操作でヒドロキシエチルメタクリレートを合成した。結果を表1および2に示す。

【 0 0 3 5 】

[実施例 3]

触媒を強酸性イオン交換樹脂（アンバーライトIR120B：ゲル型、架橋度8％、細孔無し）20g（内、使用前の触媒中の水10g、乾燥質量10g）とし、反応時間を7時間とした以外は実施例1と同様の操作でヒドロキシエチルメタクリレートを合成した。

50

結果を表 1 および 2 に示す。

【 0 0 3 6 】

[比較例 1]

触媒を強酸性イオン交換樹脂 (R C P 1 6 0 M、ハイポラス型、平均細孔径 2 6 4) 2 0 g (内、使用前の触媒中の水 1 0 g、乾燥質量 1 0 g) とした以外は実施例 1 と同様の操作でヒドロキシエチルメタクリレートを合成した。結果を表 1 および 2 に示す。

【 0 0 3 7 】

[比較例 2]

触媒を強酸性イオン交換樹脂 (アンバーリスト 1 5 d r y、ハイポラス型、平均細孔径 2 8 6 、) 1 0 g (内、使用前の触媒中の水 0 g、乾燥質量 1 0 g)、とし、反応を 1 0 0 / 5 2 0 ~ 6 0 0 t o r r で減圧加熱攪拌して 2 時間行った以外は実施例 1 と同様の操作でヒドロキシエチルメタクリレートを合成した。結果を表 1 および 2 に示す。

10

【 0 0 3 8 】

[比較例 3]

反応を 1 1 0 で加熱攪拌して 2 時間行った以外は比較例 2 と同様の操作でヒドロキシエチルメタクリレートを合成した。結果を表 1 および 2 に示す。

【 表 1 】

	EG [mol]	メタクリル酸 [mol]	平均細孔径 [Å]	メタクリル酸 転化率 [%]	モノエステル 選択率 [%]	ジエステル [mol%]
実施例1	0. 5	0. 55	0	87. 3	95. 8	2. 1
実施例2	0. 5	0. 75	0	84. 5	96. 6	2. 2
実施例3	0. 5	0. 75	0	84. 9	96. 2	2. 9
比較例1	0. 5	0. 75	264	86. 3	94. 5	4. 4
比較例2	0. 5	0. 75	286	93. 9	82. 6	7. 4
比較例3	0. 5	0. 75	286	93. 9	82. 6	7. 4

20

30

【表 2】

	系内の水の量／乾燥質量[%]の経時変化					
時間[hr]	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
0	122	122	100	100	0	0
1	102	127	104	75	47	45
2	94	103	73	57	17	11
3	106	94	71	47	0	—
4	114	94	65	55	—	—
5	126	93	70	55	—	—
6	—	89	95	51	—	—
7	—	93	114	44	—	—
8	—	96	—	47	—	—

10

【0039】

実施例 1～3 においては、モノエステル選択率が高く、副生するジエステル量が少なかった。これに対し、比較例 1～3 においては、モノエステル選択率が低く、ジエステル量が多かった。

20

【産業上の利用可能性】

【0040】

本発明の方法で多価アルコールとカルボン酸の脱水縮合反応を実施することにより、高い選択率でモノエステル体を合成することが可能となる。これにより従来のモノエステル製造法に比べ精製工程でのロスを低減し、精製負荷の少ない工程となり、工業的に安価にモノエステル体を製造することが可能となった。