

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年11月15日 (15.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/129606 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 67/08 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)
C07C 67/62 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (74) 代理人: 野口 恭弘 (NOGUCHI, Yasuhiro); 〒1050001
東京都港区虎ノ門1丁目16番4号 アーバン虎ノ
門ビル 野口特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/059164
- (22) 国際出願日: 2007年4月27日 (27.04.2007)
- (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2006-132003 2006年5月10日 (10.05.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成
株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419
東京都港区西新橋1丁目14番1号 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING (METH)ACRYLATE ESTER

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル酸エステルの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a (meth)acrylate ester having excellent storage stability and thermal stability. The method for producing a (meth)acrylate ester is characterized by comprising a step (1) wherein a reaction liquid containing a (meth)acrylate ester is obtained through a dehydration esterification reaction of a (meth)acrylic acid and an alcohol in the presence of an acid catalyst; a step (2) wherein the thus-obtained reaction liquid is subjected to a neutralization process and a water rinsing process; and another step wherein a semicarbazide is added. Preferably, the step for adding a semicarbazide is composed of a step for adding a semicarbazide into the reaction liquid after the step (2) and a step for removing an organic solvent from the reaction liquid to which the semicarbazide has been added; or alternatively composed of a step for removing an organic solvent from the reaction liquid after the step (2), a step for adding a semicarbazide to the product obtained after the removal of the organic solvent, and a step for heating the product added with the semicarbazide.

(57) 要約: 本発明は、貯蔵安定性及び熱安定性に優れた(メタ)アクリル酸エステルの製造方法に関する。本発明の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法は、(メタ)アクリル酸とアルコールを酸触媒の存在下に脱水エステル化反応させ(メタ)アクリル酸エステルを含む反応液を得る工程(1)、得られた反応液に中和処理及び水洗処理を行う工程(2)、及び、セミカルバジドを添加する工程を含むことを特徴とする。また、本発明の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法は、前記セミカルバジドを添加する工程が、前記工程(2)の後の反応液にセミカルバジドを添加する工程及びセミカルバジドを添加した反応液から有機溶媒を除く工程であるか、又は、前記工程(2)の後の反応液から有機溶媒を除く工程、有機溶媒を除いた生成物にセミカルバジドを添加する工程及びセミカルバジドを添加した生成物を加熱する工程であることが好ましい。

WO 2007/129606 A1

明 細 書

(メタ)アクリル酸エステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、(メタ)アクリル酸エステルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] (メタ)アクリル酸エステルは、紫外線照射や電子線照射により硬化するため、光硬化性組成物の配合成分として、光学レンズや印刷インキ、コーティング剤及び接着剤等の各種工業用途に用いられている。

[0003] しかしながら、(メタ)アクリル酸エステルの貯蔵安定性や熱安定性が不良であると、不具合を生じることがある。

例えば、(メタ)アクリル酸エステルの貯蔵安定性が不良であると、保管中に重合反応が起きてポリマー分が生じたり、(メタ)アクリル酸エステルが分解して(メタ)アクリル酸等の酸分を発生することがある。

ポリマー分を含む(メタ)アクリル酸エステルの組成物は、硬化むらや濁りを生じるため、均一性や光透過性が重視される光学レンズ用途等では好適に使用することができない。

又、酸分が発生した(メタ)アクリル酸エステルは、臭気や装置腐食の問題に加え、耐水性が悪化するため、コーティング剤や接着剤用途に用いた場合に、硬化物が水分を吸収して、コーティング面の剥離や接着強度の低下を起こしてしまうことがある。

又、(メタ)アクリル酸エステルは、配合時に均一化のため加熱攪拌されたり、光硬化後に耐熱試験に曝されることがあるが、熱安定性不良な(メタ)アクリル酸エステルは、上記したようなポリマー分や酸分の発生に加え、着色を生じるために透明性が必須である光学レンズ用途等では到底使用することができない。

尚、本明細書中においては、アクリル酸及びメタクリル酸を総称して「(メタ)アクリル酸」と記載する。

[0004] (メタ)アクリル酸エステルの貯蔵安定性及び熱安定性が不良となる原因の一つとして、製品中に残留する不純物の影響が挙げられる。

(メタ)アクリル酸エステルは、通常(メタ)アクリル酸とアルコール類を酸触媒存在下にて脱水エステル化反応させ製造されているが、エステル化反応時には様々な不純物が副生する。このような不純物を除くため、通常、脱水エステル化後の反応液に対して、水やアルカリ水溶液による洗浄操作が施されるが、不純物の除去は必ずしも十分ではない。

[0005] このため、(メタ)アクリル酸エステル製造時の洗浄工程を強化する方法が種々検討されている。

例えば、特許文献1では、脱水エステル化後の反応生成物を中和処理した後、さらにアミン類で処理する方法が開示されている。

しかしながら、この方法によれば、反応生成物をアミン類で処理した後、該アミン類を反応生成物から除くため、引き続き反応生成物を酸性水溶液で洗浄しなければならず、反応生成物への酸性成分の混入することがある。よって、該方法においては、酸性水溶液での洗浄後に再度アルカリ水溶液での洗浄を行った後、軟水での洗浄を三回繰り返しており、工程が煩雑かつ長時間を要するため、生産性の低下が著しい。又、該処理を工業的に実施するならば、アルカリ水溶液及び酸性水溶液の双方に対して腐食されない特殊かつ高価な材質の洗浄槽を用いるか、アルカリ水溶液での処理と酸性水溶液での処理を別々の洗浄槽で実施しなければならず、工業的实施に好適とは言い難い。

[0006] 又、特許文献2では、(メタ)アクリル酸エステルを製造後の反応液を中和又は洗浄処理する際に、カチオン系界面活性剤を添加する方法が開示されており、この方法によれば、有機層と水層の界面付近での乳化を防止して、有機層と水層の分離時間を短くすることができ、その結果として効率的に不純物を除去することができることが開示されている。

しかしながら、特許文献2記載の方法は、有機層と水層の分離時間の短縮化に優れるものの、得られる(メタ)アクリル酸エステルの貯蔵安定性及び熱安定性が不十分なものであった。

[0007] 特許文献1:特開平6-219991号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特開2001-048831号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、貯蔵安定性及び熱安定性に優れる(メタ)アクリル酸エステルの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題は以下に記載の<1>又は<8>に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である<2>～<7>及び<9>と共に以下に記載する。

<1> (メタ)アクリル酸とアルコールを酸触媒の存在下有機溶媒中で脱水エステル化反応させ(メタ)アクリル酸エステルを含む反応液を得る工程(1)、及び、得られた反応液に中和処理及び水洗処理を行う工程(2)を含み、前記工程(2)の後の反応液にセミカルバジドを添加する工程及びセミカルバジドを添加した反応液から有機溶媒を除く工程を含むか、又は、前記工程(2)の後の反応液から有機溶媒を除く工程、有機溶媒を除いた生成物にセミカルバジドを添加する工程及びセミカルバジドを添加した生成物を加熱する工程を含むことを特徴とする(メタ)アクリル酸エステルの製造方法、

<2> 前記アルコールが多価アルコールである上記<1>に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法、

<3> 前記反応液、又は、前記有機溶媒を除いた生成物を加熱してセミカルバジドを添加する上記<1>又は<2>に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法、

<4> 前記反応液、又は、前記有機溶媒を除いた生成物を30～100℃に加熱してセミカルバジドを添加する上記<3>に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法、

<5> 前記工程(2)の後の反応液にセミカルバジドを添加する工程及びセミカルバジドを添加した反応液から有機溶媒を除く工程を含む上記<1>～<4>のいずれか1つに記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法、

<6> 前記有機溶媒を除く工程の後、濾過する工程を含む上記<1>～<5>のいずれか1つに記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法、

<7> セミカルバジドの添加量が、(メタ)アクリル酸エステルに対して、5～1,000

wtppmである上記<1>～<6>のいずれか1つに記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法、

<8> (メタ)アクリル酸とアルコールを酸触媒の存在下に脱水エステル化反応させ(メタ)アクリル酸エステルを含む反応液を得る工程(1)、得られた反応液に中和処理及び水洗処理を行う工程(2)、及び、セミカルバジドを添加する工程を含むことを特徴とする(メタ)アクリル酸エステルの製造方法、

<9> セミカルバジドの添加量が、(メタ)アクリル酸エステルに対して、5～1,000 wtppmである上記<8>に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。

発明の効果

- [0010] 本発明の製造方法により得られた(メタ)アクリル酸エステルは、貯蔵安定性及び熱安定性に優れ、より具体的には酸価上昇を抑制することができる。このため、得られた(メタ)アクリル酸エステルは、光硬化性組成物の配合成分として、光学レンズ、印刷インキ、コーティング剤及び接着剤等の各種工業用途に好適に使用できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0011] 本発明は、(メタ)アクリル酸とアルコールを酸触媒の存在下に脱水エステル化反応させ、得られた反応液を中和処理及び水洗処理を経た後に得られる反応液に、セミカルバジドを添加する(メタ)アクリル酸エステルの製造方法に関する。

本発明は、不純物が多く発生する、前記アルコールが多価アルコールである(メタ)アクリル酸エステルの製造に好ましく適用できる。前記アルコールが多価アルコールである場合は、前記反応液に、前記処理剤を30～100℃で添加・混合する方法が好ましい。

前記脱水エステル化反応は、有機溶媒中で行うことが好ましい。この場合、前記反応液に前記処理剤を添加した後、脱溶媒するのが好ましい。

- [0012] 前記特許文献1及び2記載の発明が、貯蔵安定性及び熱安定性の原因となる不純物を(メタ)アクリル酸エステルから除くという着想のもとなされたのに対して、本発明者らは、(メタ)アクリル酸エステル中の不純物を失活させてやればより簡便な方法により前記課題を解決できるのではないかとこの着想のもと種々の検討を行った結果、脱水エステル化反応液を中和処理及び水洗処理を経た後に得られる反応液に、特定

の処理剤を添加するという簡便な手段を行うことにより、(メタ)アクリル酸エステル製品の貯蔵安定性及び熱安定性が顕著に向上することを見出し、本発明を完成するに到ったのである。

以下、本発明を詳細に説明する。

[0013] 1. エステル化反応工程(1)

本発明では、まず(メタ)アクリル酸とアルコールを、酸触媒の存在下有機溶媒中で加熱・攪拌して脱水エステル化反応させ(メタ)アクリル酸エステルを含む反応液を得る工程(1)〔以下単に工程(1)ともいう〕を実施する。

この場合のアルコールとしては、種々の化合物が使用でき、具体的には以下に示すアルコール等が挙げられる。

〔1〕メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、シクロヘキサノール、*n*-ヘプチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソオクチルアルコール、*n*-ノニルアルコール、イソノニルアルコール等の一価アルキルアルコール及びこれらのアルキレンオキサイド付加物。

〔2〕フェノール、クロロフェノール、ブロモフェノール、フルオロフェノール、ナフトール、フェニルフェノール、クミルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェオールA、ビスフェノールF、チオビスフェノール及び4, 4'-スルホニルジフェノール等のフェノール性水酸基を有する化合物のアルキレンオキサイド付加物。

〔3〕エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類及びこれらのアルキレンオキサイド付加物。

〔4〕グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ポリグリセリン等のグリセリン及びこれらのアルキレンオキサイド付加物。

〔5〕ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等のポリオール及びこれらのアルキレンオキサイド付加物。

[6] トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート。

尚、上記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

[0014] 本発明は、上記したアルコールの中でも、得られる(メタ)アクリル酸エステル中に不純物が多く発生し易い、多価アルコールに好ましく適用できる。

また、本発明に用いることができるアルコールとしては、上記したアルコールの中でも、アルキレンオキサイド基を有しないアルコールであることが好ましい。

[0015] 脱水エステル化反応での(メタ)アクリル酸とアルコールの使用割合は、アルコールの水酸基1モルに対して(メタ)アクリル酸を0.8~2.0モルが好ましく、より好ましくは1.0~1.5モルである。この割合が0.8モル以上であると、脱水エステル化の反応時間を短縮でき、又、アルコール性水酸基が(メタ)アクリル酸エステルの(メタ)アクリロイル基にマイケル付加する等の副反応を抑制することができるため、製品純度に優れる。一方、2.0モル以下であると、(メタ)アクリル酸エステルの(メタ)アクリロイル基に(メタ)アクリル酸がマイケル付加する等の副反応を抑制することができるため、製品純度に優れ、又、脱水エステル化後に未反応アクリル酸を除去する操作が簡便である。

[0016] 脱水エステル化反応で使用する酸触媒としては、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸及び硫酸等が挙げられ、一種を単独で又は二種以上を任意に組み合わせて使用できる。酸触媒としては、硫酸を用いることが好ましい。

酸触媒の使用割合は、脱水エステル化に供されるアルコール性水酸基のモル数に対して0.05mol%~10mol%が好ましく、より好ましくは0.5~5mol%である。この割合が0.05mol%以上であると、実用的反応速度が十分得られ、一方10mol%以下であると、副反応を抑制でき、製品の純度に優れ、着色を抑制でき、精製工程での触媒の除去操作及び製品の脱色操作が簡便である。

[0017] 本発明では、脱水エステル化反応で生成する水との溶解度が低い有機溶媒を使用し、水を共沸させて留去しながら行うことが好ましい。好ましい有機溶媒としては、例えば、トルエン、ベンゼン及びキシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、シクロヘ

キサン及びヘプタン等の脂肪族炭化水素、並びにメチルエチルケトン及びシクロヘキサノン等のケトンが挙げられる。

有機溶媒は、基質の溶解性等を考慮して、一種を単独で使用しても又は二種以上を任意に組み合わせて使用しても良い。

有機溶媒の割合としては、反応液中に30～70重量%が好ましい。

[0018] エステル化反応温度としては、70～140℃が好ましい。反応温度が70℃以上であると、反応速度に優れ、又、140℃以下であるとエステル化時の不純物の副生量を抑制でき、ゲル化が起こらない。

[0019] 脱水エステル化反応では、(メタ)アクリロイル基の重合を防止する目的で、重合禁止剤を使用することが好ましく、さらには含酸素ガスを反応液に導入してもよい。重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、tert-ブチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェノール、ベンゾキノン、フェノチアジン等の有機系重合禁止剤、塩化銅及び硫酸銅等の無機系重合禁止剤、並びにジブチルジチオカルバミン酸銅等の有機塩系重合禁止剤等が挙げられる。重合禁止剤は、一種を単独で使用しても又は二種以上を任意に組み合わせて使用しても良い。重合禁止剤の割合としては、反応液中に5～20, 000wtppmが好ましく、より好ましくは25～3, 000wtppmである。

含酸素ガスとしては、例えば空気、酸素と窒素の混合ガス、酸素とヘリウムの混合ガス等が挙げられる。

[0020] 2. 中和処理及び水洗処理工程(2)

本発明では、前記工程(1)後の反応液に対して、中和処理及び水洗処理を行う工程(2)〔以下、単に工程(2)ということもある〕を実施する。以下、それぞれの方法について説明する。

[0021] 2-1. 中和処理

中和処理は、反応生成液中の未反応(メタ)アクリル酸及び酸性触媒等の酸性成分を除去する目的で行われ、通常、反応液とアルカリ水溶液を接触させて行われる。

中和処理は常法に従って行えばよく、例えば反応液にアルカリ水溶液を添加し、攪

拌、混合する方法等が挙げられる。

- [0022] 前記アルカリ成分としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属塩、並びにアンモニア等が挙げられる。アルカリ成分としては、一種を単独で使用しても又は二種以上を任意に組み合わせて使用しても良い。これらのうち、効果に優れ、安価でかつ入手の容易であるため、水酸化ナトリウムが好ましい。

この場合、アルカリ成分の量は通常、反応液の酸分に対してモル比で1倍以上、好ましくは1.1～2.0倍である。この添加量が、反応液の酸分に対してモル比で1倍以上では、酸分の中和が十分行うことができる。又、アルカリ水溶液の濃度は、1～25重量%であることが好ましく、より好ましくは10～25重量%である。この濃度が1重量%以上であると、中和処理後の排水量を抑制でき、又、25重量%以下であると、(メタ)アクリル酸エステルが重合するおそれがない。

- [0023] 攪拌、混合時間は、反応液の量、それに含まれる酸性成分の量及び目的等に応じて適宜設定すれば良いが、5分から120分程度が好ましい。

[0024] 2-2. 水洗処理

本発明においては、前記したエステル化反応液又は中和処理液に対して水洗処理を行う。水洗処理をどの時点で行うかは、使用する成分及び目的に応じて適宜選択することができる。又、水洗処理は複数回行ってもよい。

水洗処理は、常法に従って行えば良い。具体的には、前記エステル化反応で得られた反応液又は前記中和処理液に対して水または無機水溶液を添加し、攪拌、混合する方法等が挙げられる。

水洗工程においては、通常水を使用する。一方、有機層との分離を改善したり、高純度の製品が要求される場合には、無機水溶液を使用することが好ましく、具体的には、硫酸アンモニウム水溶液及び塩化アンモニウム水溶液等のアンモニウム塩水溶液、塩化ナトリウム等のナトリウム塩水溶液、並びに塩酸水溶液等の酸性水が挙げられる。

[0025] 2-3. その他

前記中和処理又は／及び水洗処理においては、必要に応じて加熱することができる。

加熱温度としては、30～80℃が好ましく、又、加熱時間としては、5分～5時間が好ましい。

前記中和処理又は／及び水洗処理で使用する水としては、蒸留水を使用することが好ましい。

加熱する場合においては、(メタ)アクリロイル基の重合を防止する目的で、重合禁止剤を使用することが好ましく、さらには含酸素ガスを反応液に導入してもよい。

重合禁止剤としては、前記と同様のものが挙げられ、その割合も、前記と同様の割合が挙げられる。

含酸素ガスとしては、前記と同様のものが挙げられる。

[0026] 3. セミカルバジドによる処理

本発明は、前記中和処理及び水洗処理を経た後に得られる反応液に、セミカルバジドを添加するものである。

本発明は、前記工程(2)の後の反応液にセミカルバジドを添加する工程及びセミカルバジドを添加した反応液から有機溶媒を除く工程を含むか、又は、

前記工程(2)の後の反応液から有機溶媒を除く工程、有機溶媒を除いた生成物にセミカルバジドを添加する工程及びセミカルバジドを添加した生成物を加熱する工程を含む(メタ)アクリル酸エステルの製造方法であることが好ましい。

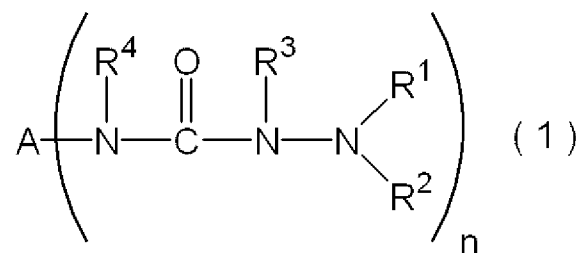
尚、以下においては、有機溶媒を除く操作を「脱溶媒」とも表現する。

[0027] 3-1. セミカルバジド

セミカルバジドは、セミカルバジド基を少なくとも1つ有する化合物である。

本発明に用いることができるセミカルバジドは、下記式(1)で表される化合物であることが好ましい。

[0028] [化1]



[0029] 式(1)中、 R^1 及び R^2 は、1価の有機基を表し、それぞれ同じであっても異なっていて

も良い。また、 R^1 及び R^2 は、置換又は無置換のアルキル基又はフェニル基であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ステアリル基、ベンジル基、及び、ヒドロキシエチル基等が例示できる。これらの中でも炭素数1～4の低級アルキル基であることがより好ましい。

式(1)中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表し、水素原子であることが好ましい。

式(1)中、Aは、水素原子又はn価の有機基を表す。Aはn価の有機基であることが好ましく、2価又は3価の有機基であることがより好ましい。

式(1)中、nは1以上の整数であり、1～3の整数であることが好ましく、2又は3であることがより好ましい。

前記n価の有機基としては、特に制限はないが、水素原子、炭素原子、窒素原子及び／又は酸素原子から構成された基であることが好ましく、脂肪族基又は脂環族基であることがより好ましい。

セミカルバジドは、1種を添加することも、2種以上を併用して使用することもできる。

[0030] セミカルバジド(以下、処理剤と称することもある)としては、種々の化合物が使用でき、イソシアネート化合物とN, N-ジ置換ヒドラジンの反応により得られる化合物を挙げることができる。

[0031] イソシアネート化合物としては、例えば1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 5-ペンタメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-(又は2, 4, 4)-トリメチル-1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)-シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート及びテトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ジイソシアネート; 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート及びナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート; これらジイソシアネートより誘導されるポリイソシアネート; 並びにn-ブチルイソシアネート、n-ヘキシルイソシアネート、n-オクチルイソシアネート及びフェニルイソシアネート等のモノイソシアネート等を挙げることができる。

[0032] これらイソシアネート化合物の内、脂肪族または脂環族ジイソシアネート及び、それより誘導されるポリイソシアネートが好ましい。これらイソシアネート化合物は2種以上を併用しても良い。

[0033] N, N-ジ置換ヒドラジンとしては、例えばN, N-ジメチルヒドラジン、N, N-ジエチルヒドラジン、N, N-ジプロピルヒドラジン、N, N-ジイソプロピルヒドラジン、N, N-ジステアリルヒドラジン、N-メチル-N-エチルヒドラジン、N-メチル-N-イソプロピルヒドラジン、N-メチル-N-ベンジルヒドラジン及びN, N-ジ(β -ヒドロキシエチル)ヒドラジン等が挙げられる。

[0034] イソシアネート化合物とN, N-ジ置換ヒドラジンとの反応は、溶媒の有無に関わらず行うことができる。溶媒を用いる場合イソシアネートに対して不活性な溶媒を用いる必要がある。

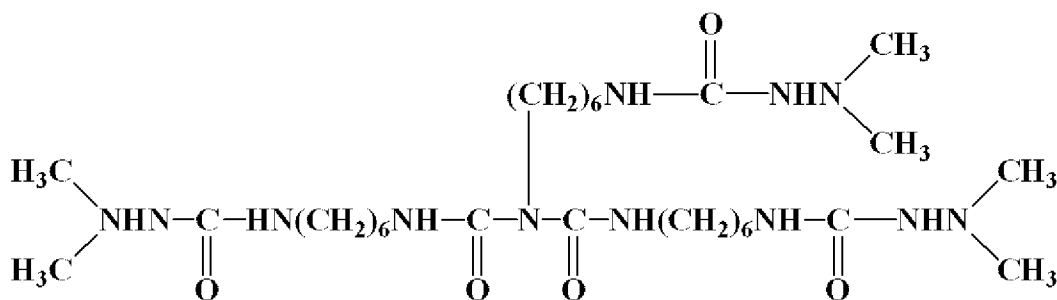
反応は、好ましくは $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ で行うことが出来るが、より好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ である。

イソシアネートとN, N-ジ置換ヒドラジンとは、ほぼ当量で反応させることが好ましい。

[0035] これらの中でも、酸価上昇抑制機能に優れ、入手が容易である点、前記した式(1)における R^1 及び R^2 が炭素数1~4の低級アルキル基であり、 R^3 及び R^4 が水素原子であるセミカルバジド基を有するセミカルバジドが好ましい。さらにこれらの利点に加え、後記する脱溶剤工程において、処理剤が蒸発しにくいとの理由で、前記した式(1)における R^1 及び R^2 が炭素数1~4の低級アルキル基であり、 R^3 及び R^4 が水素原子であるセミカルバジド基を有し、分子量が200以上の化合物がより好ましい。

当該化合物としては、1, 4-テトラメチレンビス-N, N-ジメチルセミカルバジド、1, 6-ヘキサメチレンビス-N, N-ジメチルセミカルバジド、1, 1, 1', 1'-テトラメチル-4, 4'-(メチレンジ-*p*-フェニレン)ジセミカルバジド及び下記化合物等が好ましい。

[0036] [化2]



[0037] 3-2. 処理剤の添加方法

まず、工程(2)の後の反応液にセミカルバジドを添加する工程、及びセミカルバジドを添加した反応液から有機溶媒を除く工程を含む(メタ)アクリル酸エステルの製造方法について説明する。

前記処理剤の添加のタイミングとしては、工程(2)を経た後であれば任意であり、具体的には、脱溶媒工程の前、又は、脱溶媒工程の最中が挙げられる。

[0038] この製造方法は、脱溶媒工程の前に処理剤を添加ことにより、脱溶媒工程と処理剤の添加工程を併せて1工程で行うことができ、処理剤の添加工程を省略することができるため好ましい。

加えて、最終的に得られる(メタ)アクリル酸エステルが、高粘度である場合やセミカルバジドの溶解性が不十分である場合は、最終製品にセミカルバジドを添加するとセミカルバジドの溶解や分散が不十分となる場合がある。この方法によれば、最終的に得られる(メタ)アクリル酸エステルが高粘度である場合でも、有機溶媒を含む低粘度状態でセミカルバジドを添加するため、セミカルバジドの溶解又は分散性に優れたものとなる点で好ましい。

[0039] 前記処理剤の添加方法としては、(メタ)アクリル酸エステルに、攪拌・混合しつつ添加する方法等が挙げられる。セミカルバジドは(メタ)アクリル酸エステルや有機溶媒に溶解し難いことが多いため、水中に分散させ添加することが好ましい。

前記処理剤の添加割合としては、(メタ)アクリル酸エステルに対して、2～10,000 wtppmが好ましく、5～3,000 wtppmがより好ましく、50～1,000 wtppmがさらに好ましい。この値が2 wtppm以上であると、セミカルバジドの効果を有効に発揮することができ、一方、10,000 wtppm以下であると、得られた(メタ)アクリル酸エステルへの溶解性に優れ、組成物として使用する場合、他の成分との相溶性にも優れたも

のとなる。

[0040] 該処理剤の添加においては、常温でも行うことができるが、必要に応じて加熱することができる。

特に、アルコールとして多価アルコールを使用する場合は、加熱することが好ましい。これは、アルコールとして多価アルコールを使用する場合は、得られる(メタ)アクリル酸エステルが高粘度物となり、処理剤を短時間で均一に配合することができるためである。

加熱温度及び加熱時間は、得られる(メタ)アクリル酸エステル及び目的に応じて適宜設定すれば良いが、加熱温度としては、30～100℃が好ましく、より好ましくは30～80℃であり、加熱時間として、5分～5時間が好ましく、より好ましくは30分～3時間である。

加熱する場合においては、(メタ)アクリロイル基の重合を防止する目的で、重合禁止剤を使用することが好ましく、さらには含酸素ガスを反応液に導入してもよい。

重合禁止剤としては、前記と同様のものが挙げられ、その割合も、前記と同様の割合が挙げられる。

含酸素ガスとしては、前記と同様のものが挙げられる。

[0041] 脱溶媒工程について説明すると、中和処理液又は水洗処理液は脱溶媒槽に移され、中和処理又は水洗処理で水層が分離された後の有機層中の有機溶媒が除去される。

脱溶媒処理は常法に従えば良く、例えば脱溶媒槽を減圧下に加熱して有機溶媒を除去する方法等が挙げられる。

脱溶媒槽の減圧度としては、使用する原料及び目的に応じて適宜設定すれば良く、好ましくは0.5～50kPaであり、有機溶媒の除去程度により徐々に減圧度を増す方法が好ましい。

加熱温度は、得られる(メタ)アクリル酸エステル、減圧度及び目的に応じて適宜設定すれば良いが、40～100℃が好ましく、より好ましくは60～80℃である。(メタ)アクリル酸エステルの熱重合を抑制するためには、温度を80℃以下に維持するのが好ましい。

脱溶媒工程においては、(メタ)アクリル酸エステルの熱重合を抑えるために、酸素を供給したり、重合禁止剤を添加することが好ましい。重合禁止剤としては、前記と同様のものが挙げられ、その割合も、前記と同様の割合が挙げられる。

[0042] 次に、工程(2)の後の反応液から有機溶媒を除く工程、有機溶媒を除いた生成物にセミカルバジドを添加する工程及びセミカルバジドを添加した生成物を加熱する工程を含む(メタ)アクリル酸エステルの製造方法について説明する。

当該工程により、セミカルバジドを単に添加する場合に対して、高粘度の(メタ)アクリル酸エステルに場合においては、加熱により粘度を低減してセミカルバジドの混合性を改善することができる。

[0043] 工程(2)の後の反応液から有機溶媒を除く工程は、前記した脱溶媒工程と同様の方法の方法に従えば良く、有機溶媒を除いた生成物に処理剤を添加する工程も、前記と同様の方法に従えば良い。

セミカルバジドを添加した生成物を加熱する工程において、加熱温度としては40～100℃が好ましく、より好ましくは40～80℃である。

[0044] さらに製品の品質が要求される場合には、脱溶媒工程の後、さらに濾過を行うことができる。

該濾過工程は、常法に従えば良く、加圧濾過することが好ましい。

加圧濾過の方法としては、例えば、濾紙を設置した濾過機に脱溶剤後の反応液を投入し、濾過機内に圧力をかけながら濾過を行う方法が挙げられる。この場合、脱溶剤後の反応液に濾過助剤を添加する方法、過濾紙表面に濾過助剤をプリコートする方法及びこれらを併用する方法が、濾過効率を向上させることができ好ましい。加圧で使用するガスとしては、窒素、含酸素ガス(例えば、酸素5容量%、窒素95容量%)及び空気等が挙げられる。

実施例

[0045] 以下に実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

[0046] [各種分析方法]

○酸価

JIS K-0070-1992に準じて、得られたアクリル酸エステルをエタノールに溶解

し、フェノールフタレインを指示薬として水酸化カリウム溶液で滴定した。試料の酸価を下式から算出した。

$$\text{酸価}[\text{mg-KOH/g}] = N \times T \times f \times 56.11 / W$$

N:アルコール性水酸化カリウム溶液の濃度[mol/L]

T:アルコール性水酸化カリウム溶液の滴定量[ml]

f:アルコール性水酸化カリウム溶液の力価

W:試料重量[g]

[0047] ○強制劣化試験

30mlガラス容器に得られたアクリル酸エステルを5g入れ、大気冷暗所で数日静置することで、アクリル酸エステルに含まれる水分濃度を1,000～3,000wtppmに調整した。

その後、アクリル酸エステルが入ったガラス容器を密封し、80℃に保ったヒーティングブロック中で144時間加熱した。放冷後に前記の方法で酸価を測定した。

[0048] ○実施例1

還流管を設置した500mLの側管付き四口フラスコに、ジペンタエリスリトール76.3g、アクリル酸190g、トルエン158g、硫酸4.0g、ハイドロキノンモノメチルエーテル(以下、MQという)0.51g及びハイドロキノン(以下、HQという)0.51gを投入し、含酸素ガス(酸素5容量%、窒素95容量%、以下同様)を吹き込みながら反応液温度80～110℃、反応系圧力400～760mmHgの範囲内で加熱攪拌した。生成する水をディーンスターク管にて系外に除去しながら5時間の脱水エステル化反応を行った。

反応終了後、反応液を40℃以下まで冷却し、トルエン及び水を添加して抽出洗浄を行った後、20wt%水酸化ナトリウム水溶液を添加して中和処理を行い、さらに水を添加して抽出洗浄を行った。

[0049] 得られた有機層は、目的物であるアクリル酸エステルがトルエン及び少量の水で希釈された状態であり、実質的に洗浄操作は終了している。これにMQを0.07gと1,6-ヘキサメチレンビス-N,N-ジメチルセミカルバジド(以下、HMSCという)をアクリル酸エステルに対して562wtppm添加し、添加し、含酸素ガスを吹き込みながら減圧下[665Pa;5mmHg]で60～80℃に加温してトルエンを留去した。

脱溶媒後の反応液を加圧下で濾過を行い、アクリル酸エステルを得た。

[0050] 得られたアクリル酸エステルについて酸価を測定した。さらに、貯蔵安定性及び加熱安定性を評価するため、強制劣化試験を行い、その後に酸価を測定した。それらの結果を表1に示す。

[0051] ○比較例1

実施例1において、HMSCを添加することなく、脱溶媒処理を行った。

脱溶媒後の反応液を加圧下で濾過を行い、アクリル酸エステルを得た。

得られたアクリル酸エステルについて酸価を測定し、強制劣化試験後に酸価を測定した。それらの結果を表1に示す。

[0052] [表1]

	処理剤		酸価(mg-KOH/g)	
	化合物	使用割合(wtppm)	製造直後	強制劣化後
実施例1	HMSC	562	0.02	0.27
比較例1	—	—	0.05	4.75

[0053] ○実施例2

前記実施例1において、HMSCを添加することなく、脱溶媒処理を行った。

トルエン留去後に得られた粗製品中へ、HMSCを実施例1と同様の割合で添加し、70℃にて1時間攪拌して均一混合させた。その後、加圧下で濾過を行った後、アクリル酸エステルを得た。

得られたアクリル酸エステルは、上記実施例1と同様に、強制劣化試験後の酸価が低いものであった。

[0054] ○実施例3及び4

実施例1において、脱溶媒工程でHMSCに替え、下記表2に記載した処理剤を所定量添加する以外は実施例1と同様の方法によりアクリレートを製造した。

脱溶媒後の反応液を加圧下で濾過を行い、アクリレートを得た。

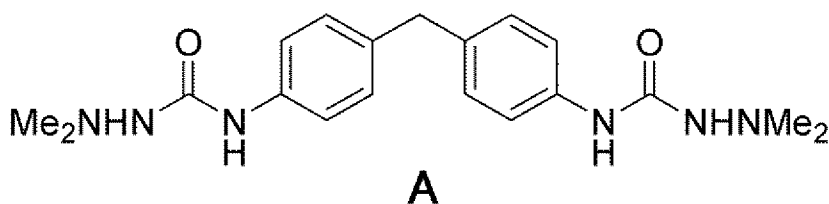
得られたアクリレートについて、製造直後及び強制劣化試験後の酸価を測定した。それらの結果を表2に示す。尚、表2において、化合物Aは下記に示すように、1, 1, 1', 1' - テトラメチル - 4, 4' - (メチレンジー p - フェニレン) ジセミカルバジドであり

、また、化合物Bは下記に示す化合物である。

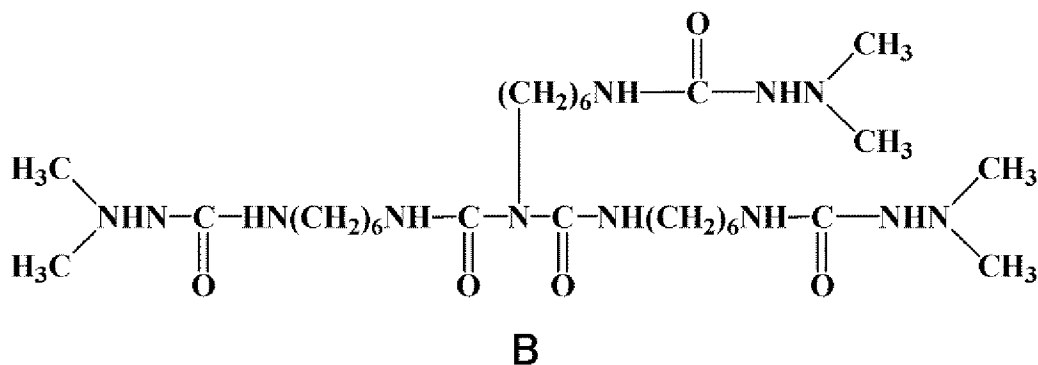
[0055] [表2]

	処理剤		酸価 (mg-KOH/g)	
	化合物	使用割合 (wtppm)	製造直後	強制劣化後
実施例3	化合物A	725	0.03	0.29
実施例4	化合物B	647	0.02	0.28

[0056] [化3]



[0057] [化4]



[0058] ○実施例5

実施例1と同様のフラスコに、ジトリメチロールプロパン133g、アクリル酸175g、トルエン169g、硫酸5.3g、MQ0.51g及びHQ0.51gを投入し、含酸素ガスを吹き込みながら反応温度80～110℃、反応系圧力400～760mmHgの範囲内で加熱攪拌した。生成する水をディーンスターク管にて系外に除去しながら5時間の脱水エステル化反応を行った。

反応終了後、反応液を実施例1と同様の方法により中和処理を行い、さらに水を添加して抽出洗浄を行った。

得られた有機層にMQを0.06gと、処理剤のHMSCをアクリル酸エステルに対し

て186wtppm添加し、含酸素ガスを吹き込みながら減圧下で60～80℃に加温してトルエンを留去した。

脱溶媒後の反応液を加圧下で濾過を行い、アクリル酸エステルを得た。

得られたアクリル酸エステルについて酸価を測定し、強制劣化試験後に酸価を測定した。それらの結果を表3に示す。

[0059] ○実施例6

実施例5において、HMSCに替え、表3に記載した処理剤を所定量添加する以外は実施例1と同様の方法によりアクリレートを製造した。

脱溶媒後の反応液を加圧下で濾過を行い、アクリレートを得た。

得られたアクリレートについて、製造直後及び強制劣化試験後の酸価を測定した。それらの結果を表3に示す。

[0060] ○比較例2

前記実施例5において、HMSCを添加することなく、脱溶媒処理を行った。

脱溶媒後の反応液を加圧下で濾過を行い、アクリル酸エステルを得た。

得られたアクリル酸エステルについて酸価を測定し、強制劣化試験後に酸価を測定した。それらの結果を表3に示す。

[0061] [表3]

	処理剤		酸価 (mg-KOH/g)	
	化合物	使用割合 (wtppm)	製造直後	強制劣化後
実施例5	HMSC	186	0.05	0.13
実施例6	化合物A	239	0.09	0.16
比較例2	—	—	0.05	2.19

[0062] ○実施例7

前記実施例5において、HMSCを添加することなく、脱溶媒処理を行った。

トルエン留去後に得られた粗製品中へ、HMSCを実施例5と同様の割合で添加し、70℃にて1時間攪拌して均一混合させた。その後、加圧下で濾過を行った後、アクリル酸エステルを得た。

得られたアクリル酸エステルは、上記実施例5と同様に、強制劣化後の酸価が低い

ものであった。

[0063] ○実施例8

前記実施例5において、HMSCを添加することなく、脱溶媒処理を行った。

トルエン留去後に得られた粗製品中へ、化合物Aを実施例6と同様の割合で添加し、70℃にて1時間攪拌して均一混合させた。その後、加圧下で濾過を行った後、アクリル酸エステルを得た。

得られたアクリル酸エステルは、上記実施例6と同様に、強制劣化後の酸価が低いものであった。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の製造方法は、(メタ)アクリル酸エステルの製造方法に利用できる。

さらに得られた(メタ)アクリル酸エステルは、光硬化性組成物の配合成分として、光学レンズ、印刷インキ、コーティング剤及び接着剤等の各種工業用途に好適に使用できる。

請求の範囲

- [1] (メタ)アクリル酸とアルコールを酸触媒の存在下有機溶媒中で脱水エステル化反応させ(メタ)アクリル酸エステルを含む反応液を得る工程(1)、及び、
得られた反応液に中和処理及び水洗処理を行う工程(2)を含み、
前記工程(2)の後の反応液にセミカルバジドを添加する工程及びセミカルバジドを添加した反応液から有機溶媒を除く工程を含むか、又は、
前記工程(2)の後の反応液から有機溶媒を除く工程、有機溶媒を除いた生成物にセミカルバジドを添加する工程及びセミカルバジドを添加した生成物を加熱する工程を含むことを特徴とする
(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。
- [2] 前記アルコールが多価アルコールである請求項1に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。
- [3] 前記反応液、又は、前記有機溶媒を除いた生成物を加熱してセミカルバジドを添加する請求項1又は2に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。
- [4] 前記反応液、又は、前記有機溶媒を除いた生成物を30～100℃に加熱してセミカルバジドを添加する請求項3に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。
- [5] 前記工程(2)の後の反応液にセミカルバジドを添加する工程及びセミカルバジドを添加した反応液から有機溶媒を除く工程を含む請求項1～4のいずれか1つに記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。
- [6] 前記有機溶媒を除く工程の後、濾過する工程を含む請求項1～5のいずれか1つに記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。
- [7] セミカルバジドの添加量が、(メタ)アクリル酸エステルに対して、5～1,000wtppmである請求項1～6のいずれか1つに記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。
- [8] (メタ)アクリル酸とアルコールを酸触媒の存在下に脱水エステル化反応させ(メタ)アクリル酸エステルを含む反応液を得る工程(1)、
得られた反応液に中和処理及び水洗処理を行う工程(2)、及び、
セミカルバジドを添加する工程を含むことを特徴とする
(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。

- [9] セミカルバジドの添加量が、(メタ)アクリル酸エステルに対して、5～1,000wtppmである請求項8に記載の(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C67/08(2006.01)i, C07C67/62(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C67/08, C07C67/62, C07C69/54, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-122820 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 May, 2001 (08.05.01), (Family: none)	1-9
A	JP 6-219991 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 09 August, 1994 (09.08.94), (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

"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
23 July, 2007 (23.07.07)

Date of mailing of the international search report
07 August, 2007 (07.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07C67/08(2006.01)i, C07C67/62(2006.01)i, C07C69/54(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C07C67/08, C07C67/62, C07C69/54, C07B61/00

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	1 9 2 2－1 9 9 6年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1－2 0 0 7年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 0 7年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 0 7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）

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 請求の範囲の番号
A	JP 2001-122820 A（日立化成工業株式会社）2001.05.08（ファミリーなし）	1-9
A	JP 6-219991 A（荒川化学工業株式会社）1994.08.09（ファミリーなし）	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ 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、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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

2 3 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 千弥子

4 H

9 3 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3