

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 3 月 9 日 (09.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/025182 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 67/03 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014325
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 4 日 (04.08.2005)
- (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2004-249407 2004 年 8 月 30 日 (30.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中西秀男 (NAKANISHI, Hideo). 宇津井 智 (UTSUI, Satoshi).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 3 0 号 O A P タワー 2 6 階 Osaka (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, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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: PROCESS FOR PRODUCTION OF α, β -UNSATURATED CARBOXYLIC ESTERS AND α, β -UNSATURATED CARBOXYLIC ESTERS

(54) 発明の名称: α, β -不飽和カルボン酸エステル製造方法及び α, β -不飽和カルボン酸エステル

(57) Abstract: A process for the production of α, β -unsaturated carboxylic esters by reacting (A) an alcohol with (B) an α, β -unsaturated carboxylic acid or a lower alkyl ester thereof in the presence of (α) an inorganic porous substance carrying sulfonic acid groups; and α, β -unsaturated carboxylic esters obtained by the process which each have a sulfur content of 50ppm or below based on the weight of the carboxylic ester and each contain by-product ethers and by-product adducts in amounts of as small as 2 % by mole or below and as small as 1 % by mole or below respectively based on the molar amount of the carboxylic ester. Thus, the invention provides a process for the production of α, β -unsaturated carboxylic esters which is not accompanied by the generation of a large amount of waste; a process for the production of high-purity α, β -unsaturated carboxylic esters which little brings about by-products; and high-purity α, β -unsaturated carboxylic esters which little contain a catalyst residue and are reduced in the corrosiveness on metals.

(57) 要約: スルホン酸基担持無機多孔体 (α) の存在下に、アルコール (A) と α, β -不飽和カルボン酸またはその低級アルキルエステル (B) とを反応させる α, β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法並びにこの製造法で得られる硫黄原子含有量が α, β -不飽和カルボン酸エステルの重量に基づいて 50 ppm 以下、副生エステル化合物および副生付加生成物が α, β -不飽和カルボン酸エステルのモル数に基づいてそれぞれ 2 モル% 以下および 1 モル% 以下である α, β -不飽和カルボン酸エステル。多量の廃棄物が発生しない α, β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法、また、副生成物が少なく、高純度の α, β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法並びに触媒残査が少なく、金属への腐食性が少ない高純度の α, β -不飽和カルボン酸エステルを提供する。

明 細 書

α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法及び α , β -不飽和カルボン酸エステル

技術分野

[0001] 本発明は、 α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法および α , β -不飽和カルボン酸エステルに関する。詳しくは、固体酸を触媒として用いる α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法および得られた α , β -不飽和カルボン酸エステルに関する。

背景技術

[0002] 従来、アルコールと α , β -不飽和カルボン酸またはその低級エステルとを反応せしめて α , β -不飽和カルボン酸エステルを製造するための酸触媒としては、鉍酸(硫酸、リン酸など)およびスルホン酸(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など)が一般的に用いられている。

[0003] しかし、これらのブレンステッド酸を触媒として用いた場合は、反応後に、中和、水洗または吸着処理するなどの複雑な触媒除去工程が必要であり、多量の廃棄物が発生するとともに、得られたカルボン酸エステルに触媒残渣が残存し、その用途によっては接触する金属を腐食するという問題があった。

[0004] これらの問題を解決するものとして、種々の“固体酸”触媒を用いる α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法が提案されている。これらは不均一系触媒である“固体酸”を用いることで容易に反応生成物と触媒が分離でき、中和、水洗などによる廃棄物の発生を抑えるものである。

[0005] これらの固体酸触媒としては、イオン交換樹脂(スチレンージビニルベンゼン共重合体のスルホン化物など)(下記特許文献1及び2参照)、リントングステン酸などの固体超強酸(下記特許文献3参照)、スルホン酸含有フッ素樹脂(Du-Pont社“ナフィオン”など)などが提案されている。

[0006] しかし、これらの固体酸触媒は、 α , β -不飽和カルボン酸エステルのための触媒としていずれも触媒活性が満足できるものではなく、かつ副生成物が生成し易かった

。副生成物としては、脱離反応生成物(1分子のアルコールから水が脱離して生成するオレフィン)、エーテル化物(2分子のアルコールから脱水縮合して生成するエーテル)および付加生成物(α , β -不飽和基へアルコールが付加して生成する付加物など)があり、得られる α , β -不飽和カルボン酸エステルの純度が低いという問題点があった。

しかも、ブレンステッド酸の場合よりは少ないものの、触媒の分解によって溶出した硫黄酸化物などの酸成分が残存しやすいという問題点もあった。

特許文献1:米国特許第6087527号明細書

特許文献2:WO90/08127号パンフレット

特許文献3:米国特許第5827939号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、多量の廃棄物が発生しない α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法を提供することである。
- [0008] 本発明の他の目的は、副生成物が少なく、高純度の α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法を提供することである。
- [0009] 本発明の更に他の目的は、触媒残査が少なく、金属への腐食性が少ない α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法を提供することである。
- [0010] 本発明の更に他の目的は、上記製造方法で得られた高純度の α , β -不飽和カルボン酸エステルを提供することである。

発明の要約

- [0011] 本発明の α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造方法は、スルホン酸基担持無機多孔体(α)の存在下に、アルコール(A)と α , β -不飽和カルボン酸またはその低級アルキルエステル(B)とを反応させることからなる。
- [0012] 本発明の α , β -不飽和カルボン酸エステルは、スルホン酸基担持無機多孔体(α)の存在下に、アルコール(A)と α , β -不飽和カルボン酸またはその低級アルキルエステル(B)とを反応させて得られ、硫黄原子含有量が α , β -不飽和カルボン酸エステルの重量に基づいて50ppm以下、副生エーテル化合物および副生付加生

成物が α ， β －不飽和カルボン酸エステルのもル数に基づいてそれぞれ2もル%以下および1もル%以下である α ， β －不飽和カルボン酸エステルである。

発明の詳細な開示

[0013] 本発明において、アルコール(A) (以下、単に(A)と表記する場合がある)としては、1価アルコール(A1)および2価以上の多価アルコール(A2)が挙げられる。

[0014] (A1)としては以下のものが挙げられる。

(A11)飽和脂肪族1価アルコール[炭素数1～36の直鎖もしくは分岐のアルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ドデシルアルコール、トリデシルアルコール、テトラデシルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクタデシルアルコール、ノナデシルアルコール、2-デシルテトラデシルアルコール、2-テトラデシルオクタデシルアルコールなど];

(A12)不飽和脂肪族1価アルコール[炭素数2～36の直鎖もしくは分岐のアルコール、例えばビニルアルコール、(メタ)アリルアルコール、オクテニルアルコール、デセニルアルコール、ドデセニルアルコール、トリデセニルアルコール、ペンタデセニルアルコール、オレイルアルコール、ガドレイルアルコール、リノレイルアルコールなど];

(A13)脂環式1価アルコール[脂環基を有する総炭素数6～36のアルコール、例えばエチルシクロヘキシルアルコール、プロピルシクロヘキシルアルコール、オクチルシクロヘキシルアルコール、ノニルシクロヘキシルアルコール、アダマンチルアルコールなど];

(A14)1価フェノール類[フェノール環を有する総炭素数6～36のフェノール類、例えばフェノール、クレゾール、*t*-ブチルフェノール、スチレン化フェノール、ブロモフェノールなど];

(A15)窒素原子、硫黄原子および／またはハロゲン原子を有する1価アルコール[上記の(A11)～(A14)の一部を窒素原子、硫黄原子および／またはハロゲン原子含有基で置換したアルコール、例えばジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、モルホリノエタノール、2-クロロエタノールなど];

(A16)前記アルコール(A11)～(A15)のアルキレンオキシド(以下、AOと略記)[炭素数2～8のもの、例えばエチレンオキシド(以下、EOと略記)、プロピレンオキシド(以下、POと略記)、1, 2-または2, 3-ブチレンオキシド、テトラヒドロフランおよびスチレンオキシドなど]付加物(付加モル数1～50);
が挙げられる。

[0015] (A2)の具体例としては、

(A21)2価アルコール[炭素数2～12のアルキレングリコール(エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコールおよび1, 6-ヘキサンジオールなど)、重合度2～1, 000のポリアルキレングリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、およびポリブチレングリコールなど)、脂環式ジオール(脂環基を有する総炭素数6～36のジオール、例えば1, 4-シクロヘキサンジメタノールおよび水素添加ビスフェノールAなど)、およびこれらの2価アルコールのAO付加物(付加モル数1～50)およびビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびビスフェノールSなど)のAO付加物(付加モル数2～30)(AOは前述と同様のもの)];

(A22)3～8価またはそれ以上の脂肪族多価アルコール[アルカンポリオールおよびその分子内もしくは分子間脱水物(グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ソルビタン、ポリグリセリン、およびジペンタエリスリトール)、糖類およびその誘導体(蔗糖およびメチルグルコシドなど)、および上記脂肪族多価アルコールのAO付加物(付加モル数1～50)];

(A23)3～8価またはそれ以上の芳香環含有多価アルコール[トリスフェノール類(トリスフェノールPAなど)のAO付加物(付加モル数2～50)、ノボラック樹脂(フェノールノボラックおよびクレゾールノボラックなど)のAO付加物(付加モル数2～50)など];
が挙げられる。

[0016] (A)のうち好ましいものは1価アルコール(A1)もしくは2～8価の多価アルコールおよびそれらのAO付加物であり、さらに好ましいものは(A1)である。

(A1)のうち好ましいものは(A11)、(A12)、(A15)およびそれらのAO付加物であ

り、とりわけ好ましいものは、高純度の生成物が得られ易いという観点から(A11)のうちの炭素数8～32の飽和脂肪族1価アルコールおよびそのAO(特にEO)付加物である。

[0017] また、(A)に含まれる水酸基としては1級水酸基および2級水酸基が挙げられるが、好ましいのは1級水酸基である。

[0018] 本発明における α 、 β -不飽和カルボン酸またはその低級アルキルエステル(B)(以下、単に(B)と表記する場合がある)における α 、 β -不飽和カルボン酸(B1)としては、脂肪族 α 、 β -不飽和モノカルボン酸[(メタ)アクリル酸およびクロトン酸など]および脂肪族 α 、 β -不飽和ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸など)が挙げられる。

[0019] また α 、 β -不飽和カルボン酸の低級アルキルエステル(B2)としては、(B1)と炭素数1～4のアルキル基を有するアルコールから得られるエステル(メチルエステル、エチルエステルおよびイソプロピルエステルなど)が挙げられる。

[0020] (B)のうち、純度の高いエステルが得られるという観点から好ましいものは(B1)、さらに好ましいものは副生成物のうちの付加生成物の量が少ないという観点から、脂肪族 α 、 β -不飽和モノカルボン酸、特に好ましいものは得られた α 、 β -不飽和カルボン酸エステルの重合性が優れるという観点からアクリル酸およびメタクリル酸である。

[0021] 本発明におけるスルホン酸基担持無機多孔体(α)(以下、単に(α)と表記する場合がある)は、無機多孔体にスルホン酸基含有化合物を固定化して担持させたものであり、(A)と(B)のエステル化反応の触媒となるものである。

[0022] 無機多孔体としては、公知の無機多孔体が使用でき、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシアおよびジルコニアからなる群から選ばれる1種以上の無機物からなる無機多孔体が挙げられる。

[0023] 具体的には、シリカからなる無機多孔体としてはシリカゲル;アルミナからなる無機多孔体としてはアルミナゲルなど;シリカおよびアルミナからなる無機多孔体としてはゼオライトなど;その他の無機多孔体としては吸着剤として市販されているシリカーアルミナ系多孔体“キョーワード”(協和化学(株)製)および珪藻土など;が挙げられる。

これらのうち触媒活性の観点から好ましいものは、シリカ、アルミナ、ゼオライトおよび“キョーワード”であり、特に好ましいものはシリカゲルおよび“キョーワード”である。

[0024] 無機多孔体は通常は粒状物であり、その形状としては、不定形粒子、球状粒子またはペレット状などが挙げられる。

[0025] これらのうち球状粒子およびペレット状、特に球状粒子が、後述する流通法で反応させる際の圧力損失が小さい点で好ましい。

[0026] 無機多孔体の粒径は、 d_{50} (平均粒子径)として、好ましくは $1 \sim 8,000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 6,000 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $40 \sim 500 \mu\text{m}$ である。 $1 \mu\text{m}$ 以上にすることで取り扱いが容易になり、 $8,000 \mu\text{m}$ 以下が触媒活性の面で好ましい。本発明において d_{50} はJIS K1150に規定される粒度分布測定法において測定できる。

[0027] 無機多孔体の比表面積は、BET比表面積として、好ましくは $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $50 \sim 1,500\text{m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $100 \sim 800\text{m}^2/\text{g}$ である。 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが、触媒活性が高くなりかつ副反応が少なくなる点で好ましい。本発明においてBET比表面積はJIS K1150に規定される比表面積測定法により測定できる。

[0028] 無機多孔体のアスペクト比は、 $1.0 \sim 1.25$ が好ましく、さらに好ましくは $1.0 \sim 1.18$ 、特に好ましくは $1.0 \sim 1.11$ である。なお、アスペクト比とは粒子の最短直径に対する最長直径の比であり、 1.0 に近いほど真球状であることを表す。アスペクト比が $1.0 \sim 1.25$ の範囲であれば、後述する流通法で反応させる際の圧力損失が小さい点で好ましい。

[0029] 本発明においてアスペクト比は、粒子を顕微鏡観察し、その最短直径と最長直径を計測し、100個の粒子について平均することにより測定できる。

[0030] 無機多孔体にスルホン酸基を担持させる方法としては、無機多孔体を、スルホン酸基に変換可能なスルホン酸前駆体基含有化合物(s) (以下、単に(s)と表記する場合がある)と反応させ、その後スルホン酸前駆体基をスルホン酸基に変換する方法などが挙げられる。

[0031] (s)は、その分子中に、無機多孔体の表面の官能基と反応する基およびスルホン酸基に変換可能な基を有する化合物である。

- [0032] 無機多孔体の表面の官能基としては水酸基、アミノ基およびカルボキシル基などが挙げられる。好ましいのは無機多孔体の表面を修飾しやすいという観点から水酸基である。
- [0033] 一方、(s)が含有する、無機多孔体の表面の官能基と反応する基としては、表面の官能基が水酸基またはアミノ基の場合はトリアルコキシシリル基、グリシジル基およびカルボキシル基などが挙げられ、表面の官能基がカルボキシル基の場合はトリアルコキシシリル基、グリシジル基およびアミノ基などが挙げられる。
- [0034] これらのうち好ましいのは表面の官能基との反応が進行し易いという観点からトリアルコキシシリル基およびグリシジル基、特にトリアルコキシシリル基である。
- [0035] (s)が含有するスルホン酸基に変換可能なスルホン酸前駆体基としては、メルカプト基(酸化してスルホン酸基に変換)およびフェニル基(スルホン化してスルホフェニル基に変換)などが挙げられる。
- [0036] (s)の具体例としては、メルカプト基含有シランカップリング剤(メルカプトプロピルトリメトキシシランおよびメルカプトプロピルトリエトキシシランなど)、フェニル基含有シランカップリング剤(フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなど)およびフェニル基含有グリシジル化合物(フェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテルなど)が挙げられる。これらのうち好ましいものはメルカプト基含有シランカップリング剤である。
- [0037] シランカップリング剤と無機多孔体との反応は、種々の反応条件で行うことができる。例えば、シランカップリング剤を無機多孔体の重量に基づいて30～60重量%の割合で仕込み、溶剤の存在下に加熱攪拌し、シランカップリング剤中のトリアルコキシシリル基と無機多孔体の表面の官能基(水酸基など)を反応させた後、精製して得ることができる。
- [0038] 反応の際に用いる溶剤としては有機溶剤(トルエン、キシレン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトンおよび／または炭素数が1～4の低級アルコール等)を使用することができ、水とこれらの有機溶剤との混合溶剤でもよい。
- [0039] 水は無機多孔体表面の水酸基およびシランカップリング剤の活性を促進させるため少量使用の方が好ましく、水の割合はシランカップリング剤に対して3倍モル以

下が特に好ましい。

- [0040] また前記溶剤の使用量は無機多孔体の重量に基づいて、通常80～300%（以下において、%は特に限定しない限り重量%を表す）、好ましくは100～250%である。
- [0041] 反応温度は通常60～150℃であり、生成するアルコキシ基由来物質（例えばメタノール、エタノール等の低級アルコール）を除去しながら反応してもよい。
- [0042] 反応後は粒状物をろ過もしくは遠心分離機等を用いて分離・回収し、未反応物質（未反応シランカップリング剤など）除去のために、上記の有機溶剤で数回洗浄した後、減圧乾燥（通常100～120℃、10～20mmHgで3～5時間）させる。
- [0043] メルカプト基含有シランカップリング剤を反応させた後、メルカプト基をスルホン酸基に変換するには、溶剤の存在下に酸化反応を行う。用いる酸化剤としては種々の酸化剤、例えば硝酸、過酸化水素、次亜塩素酸塩、過マンガン酸カリウム、クロム酸または過酸化物質などが挙げられ、好ましいのは過酸化水素である。前記溶剤としてはアセトン、炭素数が1～4の低級アルコール、アセトニトリル、ピリジン、クロロホルムおよび／またはジクロロメタンなどが通常使用される。反応温度は通常0～100℃である。過酸化水素による酸化反応は米国特許5912385号明細書記載の反応条件でも行うことができる。
- [0044] フェニル基含有シランカップリング剤を反応させた後、フェニル基をスルホン化するには、種々のスルホン化方法が適用できる。スルホン化剤としては例えば濃硫酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、クロロ硫酸、フルオロ硫酸またはアミド硫酸等を用いる方法が挙げられる。この場合の溶剤としては酢酸、無水酢酸、酢酸エチル、アセトニトリル、ジクロロエタンおよび／または四塩化炭素などが使用できる。反応温度は通常－10～180℃である。
- [0045] 酸化反応またはスルホン化反応のいずれの場合でも反応後の精製処理操作として前述と同様の操作（分離・回収、洗浄および乾燥）を行うことによりスルホン酸基担持無機多孔体（ α ）が得られる。
- [0046] （ α ）の製造方法のうち好ましいのは、メルカプト基含有シランカップリング剤を無機多孔体に反応させた後、スルホン酸基に変換する方法である。
- [0047] （ α ）は、好ましくは5～250mgKOH/g、さらに好ましくは10～150mgKOH/g

、特に好ましくは15～100mgKOH/gの酸価を有する。

酸価が5mgKOH/g以上であることで触媒活性が向上し、少量の触媒でエステル化反応が進行し、酸価が250mgKOH/g以下であることで副反応が起こりにくくなる。

(α)の酸価の測定はイオン交換水に(α)を浸し、過剰の水酸化ナトリウムを加えて攪拌し、0.1N塩酸水溶液で中和滴定するという方法で測定できる。

[0048] (α)は、スルホン酸基を担持する前の無機多孔体と実質的に同じ形状であり、そのd50、BET比表面積およびアスペクト比の好ましい範囲も同様である。

[0049] (α)は、好ましくは1～8,000 μm 、さらに好ましくは10～6,000 μm 、特に好ましくは40～500 μm のd50を有する。1 μm 以上であることで取り扱いが容易になり、8,000 μm 以下であることが触媒活性の面で好ましい。

[0050] (α)は、好ましくは30 m^2/g 以上、さらに好ましくは50～1,500 m^2/g 、特に好ましくは100～800 m^2/g のBET比表面積を有する。30 m^2/g 以上であることが、触媒活性が高くなりかつ副反応が少なくなる点で好ましい。

[0051] (α)は、好ましくは1.0～1.25、さらに好ましくは1.0～1.18、特に好ましくは1.0～1.11のアスペクト比を有する球状粒子である。

アスペクト比が1.0～1.25の球状粒子であれば、後述する流通法で反応させる際の圧力損失が小さい点で好ましい。

[0052] 本発明の不飽和カルボン酸エステルの製造方法において、(A)と(B)を反応させる場合の(A)と(B)の当量比は、通常1:3～3:1、好ましくは1:2～2:1、さらに好ましくは1:1.5～1.5:1、特に好ましくは1:1.5～1:1.02である。

[0053] (A)または(B)のうち除去が容易な方を過剰に用い、反応完了後、過剰の(A)または(B)を除去するのが反応率向上の観点で有利である。

[0054] 本発明の不飽和カルボン酸エステルの製造方法において、不飽和基の重合を防止する目的で重合禁止剤を添加することもできる。

[0055] 重合禁止剤としては、フェノール系重合禁止剤(ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、クレゾール、ジ-tertブチルクレゾール、ジ-tertブチルフェノール、トリ-tertブチルフェノールなど)、およびアミン系重合禁止剤(フェノチアジン、ジ

フェニルアミン、アルキル化ジフェニルアミンなど)などが挙げられる。

これらのうち好ましいものはフェノール系重合禁止剤である。

[0056] 重合禁止剤の添加量は、(A)と(B)の総重量に基づいて通常0.001～2%、好ましくは0.01～1%、さらに好ましくは0.01～0.5%、特に好ましくは0.01～0.2%である。

[0057] (α)の使用量は(A)と(B)の総重量に対して、通常0.1～70%、好ましくは1～60%、さらに好ましくは2～50%、特に好ましくは3～40%である。

[0058] 0.1%以上用いることで効率的にエステル化反応が進行し、70%以下が経済面から好ましい。

[0059] また、(α)の使用量は、使用する(A)の当量に対する(α)中のスルホン酸基の当量の比が、好ましくは0.005～0.3、さらに好ましくは0.01～0.2となる添加量である。0.005以上であれば反応速度の観点から好ましく、0.3以下であれば副反応が抑制されるという観点から好ましい。

[0060] エステル化反応の形態としては、バッチ法または流通法のいずれの方法でも実施することができる。

[0061] バッチ法の場合は、(α)、(A)、(B)および必要により溶剤を反応槽の中に仕込み、加熱攪拌し、生成する水または低級アルコールを除去しながら反応を進行させる。反応完了後、反応生成物と(α)をデカンテーション、ろ過、遠心分離などによって分離する。(A)または(B)を過剰に用いた場合は、(α)を分離する前または分離後に過剰の原料を除去することで、不飽和カルボン酸エステルを得ることができる。

[0062] エステル化反応温度は、通常60～180℃、好ましくは80～160℃、さらに好ましくは100～140℃である。60℃以上が反応速度の観点から好ましく、180℃以下が副反応を抑制する観点から好ましい。

[0063] 反応時間は、通常10分～24時間、好ましくは30分～10時間、特に好ましくは1～5時間である。

[0064] 溶剤としては、炭化水素系溶剤(トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素など)、ケトン系溶剤(メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、およびエーテル系溶剤(テトラヒドロフランなど)などが使用できる。これらの反応溶剤のうち、反応生成

水を分離して除去し易いという観点から炭化水素系溶剤が好ましい。

[0065] 生成する水または低級アルコールを除去する方法としては、常圧または減圧下に溜去させる方法、分液や遠心分離する方法、モレキュラシーブス、硫酸マグネシウムなどの脱水剤と接触させる方法、水分離膜などの選択膜により膜分離する方法などが挙げられる。上記バッチ法の場合は、常圧または減圧下に溜去させる方法が好ましい。

[0066] 流通法の場合は、(α)を充填したカラム、固定床または流動床などに、所定の温度に温調した(A)と(B)の混合物を通液することでエステル化反応させることができる。

[0067] 1パス後の反応混合物を蒸留することにより不飽和カルボン酸エステルを得ることもできるが、反応率を高くすることができるという観点から、(α)の存在下に(A)と(B)とを反応させる工程(1)と、(A)と(B)との反応によって生成した水または低級アルコールを反応混合物から除去する工程(2)とからなる製造方法が好ましい。

[0068] 特に、工程(1)と工程(2)とを繰り返すことで反応率をさらに高めることができる。工程(1)において通液する(A)と(B)の混合物の温度は、通常60～180℃、好ましくは80～160℃、さらに好ましくは100～140℃である。60℃以上が反応速度の観点から好ましく、180℃以下が副反応を抑制する観点から好ましい。

[0069] 工程(1)における1パスあたりの平均通液時間(触媒と反応液の平均接触時間)は、通常0.1～60分、好ましくは0.2～10分、さらに好ましくは0.5～5分である。工程(2)における水または低級アルコールを除去する方法としては、連続式エバポレーターで溜去する方法、コンデンサーを付した反応槽などを用いて常圧または減圧下に溜去させる方法、並びに水分離膜、遠心分離もしくは脱水剤によって脱水する方法などが挙げられる。これらのうち、連続式エバポレーター、コンデンサーを付した反応槽およびそれらの併用が生産効率の観点から好ましい。

[0070] 工程(1)と工程(2)の繰返し回数は、通常1～500回、好ましくは3～200回、さらに好ましくは5～100回である。

[0071] 本発明の製造方法において、(B)および生成物の重合を禁止する目的で、反応液中に酸素を溶存させることもできる。酸素の供給源としては、酸素ガス、空気、および空気と窒素の混合気(以下、(混合気)と略記する場合がある)などが挙げられ、これ

らを反応液中に通気することで酸素を溶存させられる。これらのうち安全性の観点から、空気および混合気、特に混合気が好ましい。

[0072] 混合気の空気と窒素の混合体積比率は、通常1:9~9:1、好ましくは1:9~5:5、特に好ましくは2:8~4:6である。空気の比率を高めることで重合禁止効果が高まり、窒素の比率を高めることで生成物の着色が少なくなる点で好ましい。

[0073] 空気または混合気を通気量は、(A)と(B)の総和1kgあたり、好ましくは1~5,000 mL/分、さらに好ましくは20~1,000 mL/分、特に好ましくは30~500 mL/分である。

[0074] 空気または混合気を通気する方法としては、バッチ法の場合は反応槽下部からエステル化反応中に常時通気する方法が挙げられる。

[0075] 流通法の場合は、工程(1)、工程(2)およびそれらの途中の配管中通気する方法が挙げられるが、工程(2)において通気することが反応速度と重合禁止の両立の観点で特に好ましい。工程(2)においては、常時空気または混合気を通気しておくことが好ましい。

[0076] 本発明で得られる不飽和カルボン酸エステルの純度は、通常95%以上、好ましくは98%以上である。

[0077] 不純物としては、未反応アルコール、脱離反応生成物(1分子のアルコールから水が脱離して生成するオレフィンなど)、副生エーテル化合物(2分子のアルコールから脱水縮合して生成するエーテル)、副生付加生成物(α , β -不飽和基へアルコールが付加して生成する付加物など)および硫黄原子含有化合物(触媒の分解によって溶出した硫黄酸化物など)などが挙げられる。また、不純物ではないが添加物としての重合禁止剤が含まれる。

[0078] 未反応アルコールの含有量は、 α , β -不飽和カルボン酸エステルのモル数に基づいて通常5モル%以下、好ましくは2モル%以下である。

[0079] 脱離反応生成物の含有量は、 α , β -不飽和カルボン酸エステルのモル数に基づいて通常2モル%以下、好ましくは0.1モル%(検出限界)以下である。

[0080] 副生エーテル化合物および副生付加生成物の含有量は、 α , β -不飽和カルボン酸エステルのモル数に基づいてそれぞれ好ましくは2モル%以下(さらに好ましく

は1.5モル%以下)および1モル%以下(さらに好ましくは0.8モル%以下)である。

[0081] 硫黄原子含有化合物は、 α 、 β －不飽和カルボン酸エステル¹の重量に基づいて、硫黄原子含量(以下において、S含量と略記する)として、通常50ppm以下、好ましくは20ppm(検出限界)以下である。

[0082] 重合禁止剤としては、前述のフェノール系重合禁止剤およびアミン系重合禁止剤からなる群から選ばれる1種以上の重合禁止剤が挙げられる。

[0083] 重合禁止剤の含有量は α 、 β －不飽和カルボン酸エステル¹の重量に基づいて0.001～0.2%、好ましくは0.01～0.06%である。

[0084] なお、 α 、 β －不飽和カルボン酸エステル、未反応アルコール、脱離反応生成物、副生エーテル化物および副生付加生成物の含有量は、生成物の $^1\text{H-NMR}$ を測定して解析することにより定量できる。また、S含量は誘導結合高周波プラズマ発光分析装置(以下、ICP測定装置と略称する)“ICPS-8000”(島津製作所製)により定量できる。

[0085] 本発明の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルは、高純度であり、かつ、重合性の不飽和基を有するため各種のポリマーの原料モノマーとして好適に使用できる。

[0086] 本発明の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルをモノマーの1種として用いて得られるポリマーは、各種の樹脂、樹脂改質剤、粘着剤用バインダー、塗料用ビヒクル、潤滑油用粘度指数向上剤、潤滑油用流動点降下剤または各種添加剤として使用できる。

[0087] <実施例>

以下に実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、部はいずれも重量部を表す。

[0088] <スルホン酸基担持無機多孔体(α)の製造例>

(製造例1)

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計及び還流管を備えた反応容器に、あらかじめイオン交換水で洗浄後乾燥させたシリカゲル(“ワコーゲルC-100”:和光純薬工業株式会社製)200部並びに溶剤としてのトルエン400部および水10部を仕込んだ後、100～110℃に昇温した。次いで3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン100部加え、

環流下に8時間攪拌反応させた。その後さらに水15部を加えて8時間反応させた。反応混合物から固形分をろ別し、トルエン400部で3回、イソプロピルアルコール400部で3回の順で洗浄した後、120℃にて5時間減圧乾燥し、シランカップリング剤担持無機多孔体190部を得た。

- [0089] シランカップリング剤担持無機多孔体のうちの150部、溶剤としてのメタノール450部、および30%過酸化水素水150部を上記と同様の反応容器に仕込み、環流下に70℃で8時間反応させた。反応混合物から固形分をろ別し、当該固形分をメタノール400部で3回、0.1N硫酸400部で1回およびイオン交換水400部で3回の順で洗浄した後、120℃にて5時間減圧乾燥して、スルホン酸基担持無機多孔体からなる触媒($\alpha - 1$)を140部得た。 $(\alpha - 1)$ は、シリカゲルがスルホプロピル基を担持した構造であり、そのd50は230 μm 、BET比表面積は222 m^2/g 、酸価は37mgKOH/g、アスペクト比は1.89であった。

- [0090] (製造例2)

3-メルカプトプロピルトリメトキシシランの代わりにフェニルトリエトキシシランを200部使用した以外は製造例1と同様の方法でシランカップリング剤担持無機多孔体190部を得た。

- [0091] シランカップリング剤担持無機多孔体のうちの150部、溶剤としてのジクロロエタン180部を反応容器に仕込み、水冷下、17～23℃で三酸化硫黄10部を5時間かけて滴下し、その後40～50℃で3時間攪拌してスルホン化を行った。イオン交換水4部を加えて未反応の三酸化硫黄を硫酸に変換した後、反応混合物から固形分をろ別し、当該固形分をイソプロピルアルコール400部で3回およびイオン交換水400部で3回洗浄した後、120℃にて5時間減圧乾燥して触媒($\alpha - 2$)を140部得た。 $(\alpha - 2)$ は、シリカゲルがスルホフェニル基を担持した構造であり、そのd50は230 μm 、BET比表面積は215 m^2/g 、酸価は45mgKOH/g、アスペクト比は1.82であった。

- [0092] (製造例3)

触媒の担体としてシリカ-アルミナ系多孔体(“キョーワード700SN”:協和化学工業株式会社製)を200部使用した以外は製造例1と同様の方法で触媒($\alpha - 3$)を140部得た。 $(\alpha - 3)$ は、シリカ-アルミナ系多孔体がスルホプロピル基を担持した構

造であり、そのd50は $216\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $197\text{m}^2/\text{g}$ 、酸価は $85\text{mgKOH}/\text{g}$ 、アスペクト比は1.12であった。

[0093] (製造例4)

触媒の担体としてアルミナ(“活性アルミナ200”:ナカライテスク株式会社製)を200部使用した以外は製造例1と同様の方法で触媒($\alpha-4$)を140部得た。 $(\alpha-4)$ は、アルミナがスルホプロピル基を担持した構造であり、そのd50は $68\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $231\text{m}^2/\text{g}$ 、酸価は $52\text{mgKOH}/\text{g}$ 、アスペクト比は1.14であった。

[0094] (製造例5)

触媒の担体としてシリカゲル(CARiACT Q-6 含有粒子の粒子径範囲 $75-500\mu\text{m}$:富士シリシア化学株式会社製)を200部使用した以外は製造例1と同様の方法で触媒($\alpha-5$)を140部得た。 $(\alpha-5)$ は、シリカゲルがスルホプロピル基を担持した構造であり、そのd50は $220\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $287\text{m}^2/\text{g}$ 、酸価は $43\text{mgKOH}/\text{g}$ 、アスペクト比は1.02であった。

[0095] (製造例6)

触媒の担体としてシリカゲル(CARiACT Q-6 含有粒子の粒子径範囲 $45-75\mu\text{m}$:富士シリシア化学株式会社製)を200部使用した以外は製造例1と同様の方法で触媒($\alpha-6$)を140部得た。 $(\alpha-6)$ は、シリカゲルがスルホプロピル基を担持した構造であり、そのd50は $58\mu\text{m}$ 、BET比表面積は $320\text{m}^2/\text{g}$ 、酸価は $34\text{mgKOH}/\text{g}$ 、アスペクト比は1.02であった。

[0096] < α , β -不飽和カルボン酸エステルの製造>

(実施例1)

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、分水管を備えた反応容器に、ラウリルアルコール1,800部とメタクリル酸1,100部を仕込み(モル比1:1.3)、これに触媒($\alpha-1$)を580部および重合禁止剤としてヒドロキノン0.3部を加えた。反応温度 $115-125^\circ\text{C}$ にて生成水を分水管により連続的に系外へ除去しながら2時間エステル化反応させた。さらに $250-300\text{mmHg}$ の減圧下に $115-125^\circ\text{C}$ で1時間反応させ、次いで $10-20\text{mmHg}$ 、 $120-130^\circ\text{C}$ で過剰のメタクリル酸を留去した後、冷却し、触媒をデカンテーションで除去することで、本発明の不飽和カルボン酸エステル(E-1)

を2,500部得た。

[0097] ^1H -NMRでの解析の結果、(E-1)は、目的のメタクリル酸ラウリルエステル99.8モル%および未反応アルコール0.2モル%を含有し、脱離反応生成物、副生エーテル化物および副生付加生成物はいずれも検出限界以下(0.1モル%以下)であった。

[0098] また触媒から生成物中へのスルホン酸基由来成分の溶出量を調べるため、S含量をICP測定装置“ICPS-8000”(島津製作所製)により定量した結果、検出限界以下(20ppm以下)であった。

[0099] (実施例2~5)

下記表1記載の原料を表1記載の部数使用したこと以外は実施例1と同様にして実施例の2~5の α , β -不飽和カルボン酸エステル(E-2)、(E-3)、(E-4)および(E-5)を製造した。

生成物の分析結果を表2に示す。

[0100] (実施例6)

攪拌装置、加熱冷却装置、温度計、気体吹き込み口、コンデンサー、ピットを付した12Lステンレス製反応槽に、炭素数12および13のアルキルアルコールの混合物(“ドバノール23”;三菱化学株式会社製)5.7kg、メタクリル酸3.3kg(モル比1:1.3)および重合禁止剤としてハイドロキノン1gを仕込み、空気-窒素の混合気(1:2)を500ml/分で全工程を通して通気した。反応温度の115~125°Cまで昇温した後、ダイヤフラムポンプにて反応槽内の反応液を、触媒(α -5)1.8kgを充填したステンレス製固定床へ流速1.1L/分で連続的に通液し、吐出液を元の反応槽へと循環させ、反応槽では115~125°Cで常圧で生成した水を留去して脱水することで、反応液を循環しながら、反応と脱水工程を同時に連続的に1時間行った。

[0101] その後、反応槽内を250~300mmHgの減圧にして、さらに2時間、同様の反応と脱水を行い、エステル化反応を完結させた。次いで、反応液の全量を反応槽に戻し、10~20mmHg、120~130°Cの条件下、過剰のメタクリル酸を留去することで本発明の α , β -不飽和カルボン酸エステル組成物(E-6)を7.6kg得た。
尚、固定床での1パスあたりの反応液の平均滞留時間は2.5分であった。

また、エステル化反応における反応液全量の循環繰り返し回数は、固定床での流速から約18回と計算された。

生成物の分析結果を表2に示す。

[0102] (実施例7)

通液の流速3.1L/分、および、固定床での1パスあたりの平均滞留時間0.8分としたこと以外は実施例6と同様にして実施例7の α , β -不飽和カルボン酸エステル組成物(E-7)を製造した。

常圧における反応液全量の循環繰り返し回数は、固定床での流速と平均滞留時間から約50回と計算された。

生成物の分析結果を表2に示す。

[0103] (比較例1)

触媒としてポリスチレンスルホン酸型イオン交換樹脂“アンバーリスト16”(ローム&ハース社製)を表1記載の部数使用したこと以外は実施例1と同様にして比較例1の α , β -不飽和カルボン酸エステル(H-1)を製造した。“アンバーリスト16”のd50は720 μ m、BET比表面積は35m²/g、酸価は280mgKOH/g、アスペクト比は1.05であった。

生成物の分析結果を表2に示す。

[0104] (比較例2)

(B)としてアクリル酸を表1記載の部数使用したこと以外は比較例1と同様にして比較例2の α , β -不飽和カルボン酸エステル(H-2)を製造した。

生成物の分析結果を表2に示す。

[0105] (比較例3)

触媒として硫酸を表1記載の部数使用したこと以外は実施例1と同様にしてエステル化し、さらに水酸化ナトリウム水溶液で中和・分液し、イオン交換水にて水洗・分液処理することにより、比較例3の α , β -不飽和カルボン酸エステル(H-3)を得た。

生成物の分析結果を表2に示す。

[0106] [表1]

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
生成物の品名		E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	H-1	H-2	H-3
A	ラウリルアルコール	1,800	—	—	—	1,800	1,800	1,800	1,800
	ステアリルアルコール EO 4 モル付加物	—	1,800	—	—	—	—	—	—
	セチルアルコール	—	—	1,800	—	—	—	—	—
	ネオペンチルグリコール	—	—	—	1,800	—	—	—	—
B	メタクリル酸	1,100	450	—	—	1,100	1,100	—	1,100
	アクリル酸	—	—	700	2,870	—	—	910	—
ハイドロキノン		0.3	0.1	0.2	1.4	0.3	0.3	0.3	0.3
α	$\alpha-1$	580	—	—	—	—	—	—	—
	$\alpha-2$	—	450	—	—	—	—	—	—
	$\alpha-3$	—	—	500	—	—	—	—	—
	$\alpha-4$	—	—	—	930	—	—	—	—
	$\alpha-6$	—	—	—	—	580	—	—	—
アンバーリストー 16		—	—	—	—	—	580	580	—
硫酸		—	—	—	—	—	—	—	7.2

[0107] [表2]

	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
生成物の品名	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	H-1	H-2	H-3
主成分 (モル%)	99.8	99.9	99.6	98.8	99.8	99.2	99.7	89.1	88.1	98.9
未反応アルコール (モル%)	0.2	0.1	0.3	1.0	0.2	0.8	0.3	0.3	0.4	1.0
脱離反応生成物 (モル%)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.0	4.1	N.D.
副生エーテル化物 (モル%)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6.4	5.8	N.D.
副生付加生成物 (モル%)	N.D.	N.D.	0.1	0.2	N.D.	N.D.	N.D.	0.2	1.6	0.1
S 含量 (ppm)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	70	70	100

N.D. : 検出されず (検出限界以下)

[0108] 表2から分かるように、本発明の α 、 β - 不飽和カルボン酸エステルは、副生成物が少なく高純度であり、また、触媒残査も少ない。

産業上の利用可能性

[0109] 本発明は、多量の廃棄物が発生しない α , β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法、また、副生成物が少なく、高純度の α , β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法、更には触媒残査が少なく、金属への腐食性が少ない α , β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法を提供できる。また、本発明は、上記製造方法で得られた高純度の α , β －不飽和カルボン酸エステルを提供できる。従って、本発明は α , β －不飽和カルボン酸エステルの製造に有効に適用できる。

請求の範囲

- [1] スルホン酸基担持無機多孔体(α)の存在下に、アルコール(A)と α 、 β －不飽和カルボン酸またはその低級アルキルエステル(B)とを反応させる α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。
- [2] (A)が、1価アルコールもしくは2～8価の多価アルコールまたはそれらのアルキレンオキサイド付加物である請求項1記載の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。
- [3] (B)がアクリル酸またはメタクリル酸である請求項1または2記載の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。
- [4] (α)が、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシアおよびジルコニアからなる群から選ばれる1種以上の無機物からなる無機多孔体にスルホン酸基を担持させた粒状物である請求項1～3のいずれか記載の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。
- [5] (α)が、無機多孔体をスルホン酸前駆体基含有化合物(s)と反応させてスルホン酸前駆体基担持無機多孔体を得た後、スルホン酸前駆体基をスルホン酸基に変換して得られるスルホン酸基担持無機多孔体である請求項1～4のいずれか記載の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。
- [6] (α)が、1～8,000 μ mの平均粒径を有する粒状物である請求項1～5のいずれか記載の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。
- [7] (α)が、30m²/g以上のBET比表面積を有する請求項1～6のいずれか記載の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。
- [8] (α)が5～250mgKOH/gの酸価を有する請求項1～7のいずれか記載の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。
- [9] (α)が、1.0～1.25のアスペクト比を有する球状粒子である請求項1～8のいずれか記載の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。
- [10] (α)の存在下に(A)と(B)とを反応させる工程(1)と、(A)と(B)との反応によって生成した水または低級アルコールを反応混合物から除去する工程(2)とからなる請求項1～9のいずれか記載の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。

- [11] 工程(2)において、空気または空気と窒素からなる混合気体を、反応混合物中に通気する請求項10記載の α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの製造方法。
- [12] スルホン酸基担持無機多孔体(α)の存在下に、アルコール(A)と α 、 β －不飽和カルボン酸またはその低級アルキルエステル(B)とを反応させて得られ、硫黄原子含有量が α 、 β －不飽和カルボン酸エステルの重量に基づいて50ppm以下、副生エーテル化合物および副生付加生成物が α 、 β －不飽和カルボン酸エステルのモル数に基づいてそれぞれ2モル%以下および1モル%以下である α 、 β －不飽和カルボン酸エステル。
- [13] さらに、フェノール系重合禁止剤およびアミン系重合禁止剤からなる群から選ばれる1種以上の重合禁止剤を0.001～0.2重量%含有する請求項12記載の α 、 β －不飽和カルボン酸エステル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07C67/03 (2006.01), C07C69/54 (2006.01), C07B61/00 (2006.01)														
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) C07C67/03 (2006.01), C07C69/54 (2006.01), C07B61/00 (2006.01)														
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JOIS)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 11-152248 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 June, 1999 (08.06.99), Par. Nos. [0002] to [0005] (Family: none)</td> <td>12, 13 1-13</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 5-246947 A (Rohm and Haas Co.), 24 September, 1993 (24.09.93), Par. Nos. [0002] to [0004] & EP 552541 A1</td> <td>12, 13 1-13</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 6-298702 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 October, 1994 (25.10.94), Claims; Par. No. [0008] & EP 594008 A1 & US 5360926 A</td> <td>12, 13 1-13</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	JP 11-152248 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 June, 1999 (08.06.99), Par. Nos. [0002] to [0005] (Family: none)	12, 13 1-13	X Y	JP 5-246947 A (Rohm and Haas Co.), 24 September, 1993 (24.09.93), Par. Nos. [0002] to [0004] & EP 552541 A1	12, 13 1-13	X Y	JP 6-298702 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 October, 1994 (25.10.94), Claims; Par. No. [0008] & EP 594008 A1 & US 5360926 A	12, 13 1-13
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X Y	JP 11-152248 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 June, 1999 (08.06.99), Par. Nos. [0002] to [0005] (Family: none)	12, 13 1-13												
X Y	JP 5-246947 A (Rohm and Haas Co.), 24 September, 1993 (24.09.93), Par. Nos. [0002] to [0004] & EP 552541 A1	12, 13 1-13												
X Y	JP 6-298702 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 October, 1994 (25.10.94), Claims; Par. No. [0008] & EP 594008 A1 & US 5360926 A	12, 13 1-13												
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			* 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										
* 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 14 October, 2005 (14.10.05)		Date of mailing of the international search report 01 November, 2005 (01.11.05)												
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer												
Facsimile No.		Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014325

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-80082 A (Kao Corp.), 23 March, 1999 (23.03.99), Par. Nos. [0015] to [0019] (Family: none)	12, 13 1-13
Y	JP 11-319574 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 24 November, 1999 (24.11.99), Claims; Par. Nos. [0002], [0003]; example 2 (Family: none)	1-13
Y	ALVARO, M. et al., 'Single-step preparation and catalytic activity mesoporous MCM-41 and SBA-15 silicas functionalized with perfluoroalkylsulfonic acid groups analogous to Nefion', Chemical Communicatins, 21 April, 2004 (21.04.04), No.8, pages 956 to 957	1-13
Y	BOSSAERT, W.D. et al., 'Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysits for the Synthesis of Monoglycerides', Journal of Catalysis, 1999, Vol.182, No.1, pages 156 to 164	1-13
Y	Mitsuji OKITA et al., "Silica Meso Takotaijo deno Kyosanten to sono Shokubai Sayo", CSJ: The Chemical Society of Japan Dai 84 Kai Shunki Nen kai, 11 March, 2004 (11.03.04), page 453	1-13
Y	XINGDONG, Y. et al., 'Preparation and Catalytic Activity of SBA-15 Mesoporous Silica Functionalized with Sulfonic Acid Groups", CUIHUA XUEBAO, 2002, Vol.23, No.5, pages 435 to 438	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **C07C67/03** (2006.01), **C07C69/54** (2006.01), C07B61/00 (2006.01)

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 (IPC))

Int.Cl.⁷ **C07C67/03** (2006.01), **C07C69/54** (2006.01), C07B61/00 (2006.01)

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

JSTPlus(JOIS)

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
X Y	JP 11-152248 A(三菱化学株式会社)1999.06.08, 【0002】-【0005】 (ファミリーなし)	12, 13 1-13
X Y	JP 5-246947 A(ローム アンド ハース カンパニー)1993.09.24, 【0002】-【0004】 & EP 552541 A1	12, 13 1-13
X Y	JP 6-298702 A(住友化学工業株式会社)1994.10.25, 特許請求の範囲, 【0008】 & EP 594008 A1 & US 5360926 A	12, 13 1-13

☒ 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
14.10.2005国際調査報告の発送日
01.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
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)
吉良 優子
電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 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
X Y	JP 11-80082 A (花王株式会社) 1999.03.23, 【0015】-【0019】 (ファミリーなし)	12, 13 1-13
Y	JP 11-319574 A (旭化成工業株式会社) 1999.11.24, 特許請求の範囲, 【0002】【0003】, 実施例2 (ファミリーなし)	1-13
Y	ALVARO, M. et al. 'Single-step preparation and catalytic activity of mesoporous MCM-41 and SBA-15 silicas functionalized with perfluoroalkylsulfonic acid groups analogous to Nafion' Chemical Communications, 2004.04.21, No.8, p.956-957	1-13
Y	BOSSAERT, W.D. et al. 'Mesoporous Sulfonic Acids as Selective Heterogeneous Catalysts for the Synthesis of Monoglycerides' Journal of Catalysis, 1999, Vol.182, No.1, p.156-164	1-13
Y	沖田充司 等, 'シリカメゾ多孔体上での強酸点の構築とその触媒作用' 日本化学会第84春季年会, 2004.03.11, p.453	1-13
Y	XINGDONG, Y. et al. 'Preparation and Catalytic Activity of SBA-15 Mesoporous Silica Functionalized with Sulfonic Acid Groups' CUIHUA XUEBAO, 2002, Vol.23, No.5, p.435-438	1-13