(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C07C 69/54 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년09월13일
(11) 등록번호 10-0621460
(24) 등록일자 2006년08월31일

(21) 출원번호 10-2003-0036787
(22) 출원일자 2003년06월09일

(65) 공개번호 10-2003-0095328
(43) 공개일자 2003년12월18일

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00170516 2002년06월11일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이
일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1

(72) 발명자 이시다토쿠마사
일본국효고켄히메지시오츠쿠오츠쵸3쵸메29오츠아파트69-19

타카키히로유키
일본국효고켄히메지시요베쿠시모요베276-9화밀에이와203

우에무라마사히로
일본국효고켄히메지시아오야마1쵸메25-13

(74) 대리인 하상구
하영욱

심사관 : 오세주

(54) 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트 및 그 제조방법

요약

(과제) 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트의 함유량과 산성분의 함유량이 모두 적은 고품질의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트와, 그 새로운 제조방법을 제공한다.

(해결 수단) 촉매의 존재하에서 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드를 배치반응시켜서 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 제조하는 방법으로서, 양 원료의 투입에 대해서, 양 원료의 공급에 필요한 시간 중 공급된 원료의 온도가 40℃이상이 되는 전체 공급시간의 40%이상의 공급시간 동안, 그 때까지 반응기에 투입한 (메타)아크릴산의 합계량에 대한 알킬렌옥사이드의 합계량의 몰비가 1.0을 초과하도록 조정하는 방법에 의해, 불순물로서의 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트의 함유량이 0.1중량%이하이며, 또한 산성분의 함유량이 0.1중량%이하인 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 얻는다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은, 촉매의 존재하에서 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드를 반응시켜서 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 제조하는 방법 및 그 방법에 의해 얻어지는 고품질의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트에 관한 것이다.

종래부터, 촉매의 존재하에서 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드를 배치반응시키는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트의 제조방법에 있어서는, 반응기에 원료인 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드 및 촉매를 일괄적으로 투입하여 반응시키는 방법이나, 반응기에 원료인 (메타)아크릴산과 촉매를 투입해 두고, 그것에 알킬렌옥사이드를 순차적(연속적 또는 간헐적)으로 일정하게 또는 가변의 공급속도로 투입해서 반응시키는 방법이 일반적이었다. 이것은, 알킬렌옥사이드보다 (메타)아크릴산의 쪽이 높은 촉매용해능을 갖는 것, 및 알킬렌옥사이드를 단독으로 반응기에 초기 투입해서 가열하면 폭발의 위험성을 수반하기 때문에 이것에 대응하는 특별한 설비가 필요하게 되는 것, 등의 이유에 의하기 때문이며, 반응기에 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드 및 촉매를 일괄적으로 투입하여 반응시키는 전자의 방법에 있어서도, 엄밀하게는 (메타)아크릴산의 쪽이 알킬렌옥사이드보다 먼저 투입되고 있는 것이 실상이었다.

그러나, 상기의 어느 방법에 있어서나, 불순물로서, 디에스테르체인 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트(이하, 간단히 「디에스테르체」라고 하기도 함)나, 알킬렌옥사이드의 2부가체인 디알킬렌글리콜모노 (메타)아크릴레이트(이하, 간단히 「2부가체」라고도 함)가 부생하기 쉽다라는 문제가 있었다.

이들 부생물 중, 2부가체에 대해서는 증류로 제거가능하지만, 디에스테르체는 증류 등의 정제에 의해서도 제거하기 어려운 것이며, 반응 종료단계에서 그 함유량을 억제하는 것이 중요하게 된다. (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드의 반응에 있어서는, 촉매가 (메타)아크릴산으로 치환하고, 예를 들면 (메타)아크릴산크롬염과 같이 염을 형성함으로써 (메타)아크릴산을 활성화시켜서, 알킬렌옥사이드와의 반응을 촉진하는 것이지만, 반응의 진행과 함께 계내의 (메타)아크릴산 농도가 낮아지는 것에 의해, 촉매가 (메타)아크릴산이 아니라 생성된 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트로 치환하게 되어, 불균화 반응이 일어나서 디에스테르체가 부생한다라고 생각된다. 이 때문에, 전술한 종래의 방법에 있어서 디에스테르체의 부생을 억제하고자 하는 경우에는, 잔존하는 미반응의 (메타)아크릴산이 많은 단계에서 일찍 반응을 종료하는 방법이 채택되고 있었다. 그런데, 잔존한 산성분은 디에스테르체와 마찬가지로, 증류로 제거하는 것이 곤란하기 때문에, 상기 방법에서는 디에스테르체의 함유량은 저감할 수 있지만, 그것에 따라 산성분의 함유량이 증가하게 되는 것은 피할 수 없었다. 또, 본 명세서에 있어서, 산성분은 중화적정에 의해 측정될 수 있는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트중에 함유되는 모든 산분(酸分)을 의미하는 것으로 한다.

이와 같이, 지금까지의 기술에서는, 디에스테르체와 산성분을 동시에 저감하는 것은 곤란하며, 어느 한쪽만이 다량으로 함유되게 되어도, 제품순도가 저하하여 품질이 악화되어 버리는 것이 실상이었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그래서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트의 함유량과 산성분의 함유량이 모두 적은 고품질의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트와, 상기 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 얻을 수 있는 새로운 제조방법을 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의검토를 행했다. 그 결과, 특정의 조건하에서, 반응기내의 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드의 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)가 1.0을 초과하도록 하는 것에 의해, 반응기내에 잔존하는 산성분이 충분히 저감할 때까지 반응을 진행시켜도, 디에스테르체의 부생을 현격히 억제할 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

즉, 본 발명에 따른 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트는, 불순물로서의 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트의 함유량이 0.1중량%이하이며, 또한 산성분의 함유량이 0.1 중량%이하인 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따른 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트의 제조방법은, 촉매의 존재하에서 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드를 배치(batch)반응시켜서 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 제조하는 방법으로서, 양 원료의 투입에 대해서, 양 원료의

공급에 필요한 시간 중 공급된 원료의 온도가 40℃이상이 되는 전체 공급시간의 40%이상의 공급시간 동안, 그 때까지 반응기에 투입한 (메타)아크릴산의 합계량과 알킬렌옥사이드의 합계량의 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)가 1.0을 초과하도록 조정하는 것을 특징으로 한다.

이하, 본 발명의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트의 제조방법(이하, 본 발명의 제조방법이라고 함) 및 본 발명의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트에 대해서 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들의 설명에 한정되는 것은 아니고, 이하의 예시이외에 대해서도, 본 발명의 취지를 손상하지 않는 범위에서 적당히 변경 실시할 수 있다.

본 발명의 제조방법은, 촉매의 존재하에서 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드를 배치식으로 반응(배치반응)시켜서 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 얻는 방법이다. 구체적으로는, 예를 들면, 반응기에 촉매와 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드를 적절히 공급하여 반응을 진행시켜, 반응액중의 잔존 (메타)아크릴산량이 원하는 양으로 된 시점에서 반응을 종료시키도록 하는 것이 일반적이다. 또, 상기 반응은 발열반응이며, (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드가 촉매의 존재하, 소정의 반응온도하에서 공존하게 된 시점부터 반응을 개시하고, 냉각 등에 의해 반응액의 온도를 설정한 소정의 반응온도보다 낮추는 것에 의해 반응을 종료시키는 것으로 한다.

본 발명의 제조방법에 이용할 수 있는 알킬렌옥사이드로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 탄소수 2～6, 보다 바람직하게는 탄소수 2～4의 알킬렌옥사이드이며, 구체적으로는, 예를 들면, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 바람직하게는 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드가 좋다. 또, 본 발명에서 이용하는 (메타)아크릴산은 아크릴산 및/또는 메타크릴산을 의미한다. 또, 본 발명 및 본 명세서에 있어서, 목적 생성물인 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트, 및 부생성물이며 불순물로서의 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트나 디알킬렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트에 관해서는 이들 화합물명칭중의 「(메타)아크릴레이트」의 부분은 「아크릴레이트」 및 「메타크릴레이트」의 두가지 뜻을 갖는 것으로 하고, 상세하게는 원료인 상기 (메타)아크릴산이 아크릴산인 경우는 이것에 유래해서 「아크릴레이트」를 의미하는 것으로 하고, 메타크릴산인 경우는 이것에 유래해서 「메타크릴레이트」를 의미하는 것으로 한다.

본 발명의 제조방법에 있어서, (메타)아크릴산의 전체 공급량과 알킬렌옥사이드의 전체 공급량의 양관계는, (메타)아크릴산 1몰에 대해서, 알킬렌옥사이드가 1.0～10몰인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0～5.0몰, 더욱 바람직하게는 1.0～3.0몰, 특히 바람직하게는 1.0～2.0몰이다. (메타)아크릴산 1몰에 대해서, 알킬렌옥사이드가 1.0몰미만이면, 반응이 진행되기 어려워질 우려가 있는 한편, 알킬렌옥사이드가 10몰을 초과하면, 알킬렌옥사이드의 회수 공정 등이 필요하게 되어 경제적으로 불이익이 될 우려가 있다.

본 발명의 제조방법에 있어서는, 양 원료((메타)아크릴산 및 알킬렌옥사이드)의 투입에 대해서, 양 원료의 공급에 필요한 시간 중 공급된 원료의 온도가 40℃이상이 되는 전체 공급시간의 40%이상의 공급시간 동안, 그 때까지 반응기에 투입한 (메타)아크릴산의 합계량과 알킬렌옥사이드의 합계량의 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)가 1.0을 초과하도록 조정하는 것이 중요하다. 이것에 의해, 반응액중에 잔존하는 산성분이 충분히 저감할 때까지 반응을 진행시켜도, 디에스테르체의 부생을 현격히 억제할 수 있고, 디에스테르체의 함유량과 산성분의 함유량을 모두 저감하는 것이 가능해지는 것이다. 또한, 디에스테르체는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트의 중합촉진물질이기 때문에, 디에스테르체의 부생을 억제함으로써, 반응시에 일어날 수 있는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트의 중합도 억제할 수 있고, 반응기내 및 배관에서의 중합에 의한 폐색을 회피할 수 있는 등의 효과도 기대할 수 있다.

본 발명의 제조방법에 있어서, 양 원료의 공급에 필요한 시간 중 공급된 원료의 온도가 40℃이상이 되는 전체 공급시간은, 바꿔 말하면, 그 때까지 반응기내에 투입된 원료(반응액)의 온도가 40℃이상이 되었을 때, 상기 반응기내에 알킬렌옥사이드 및/또는 (메타)아크릴산을 공급할 때, 그 공급에 필요한 전체 시간(알킬렌옥사이드와 (메타)아크릴산의 양쪽을 동시에 공급하는 시간과 한쪽만을 공급하는 시간이 있는 경우에는, 그 합계의 시간)인 것이다. 또, 미리 40℃이상으로 가온해 둔 원료를 반응기내에 공급하는 경우에는, 그 공급에 필요한 시간도 또, 공급된 원료의 온도가 40℃이상이 되는 전체 공급시간에 포함하는 것이다.

본 발명의 제조방법에 있어서, 바람직하게는, 상기 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)가 상기 범위가 되도록 조정하는 것은, 양 원료의 공급에 필요한 시간 중 공급된 원료의 온도가 40℃이상이 되는 전체 공급시간의 60%이상의 공급시간 동안으로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는, 공급된 원료의 온도가 40℃이상이 되는 전체 공급시간 동안으로 하는 것이 바람직하다. 또, 공급된 원료의 온도가 40℃미만이어도, 상기 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)가 상기 범위가 되도록 조정하는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 형태로서는, 공급된 원료의 온도가 20℃이상인 전체 공급시간의 40%이

상, 바람직하게는 60%이상, 더욱 바람직하게는 100%의 공급시간 동안, 상기 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)를 상기 범위가 되도록 조정하는 것이 좋고, 가장 바람직한 형태로서는, 촉매와 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드가 반응기내에 공존하게 된 시점부터, 상기 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)를 상기 범위가 되도록 조정하는 것이 좋다.

본 발명의 제조방법에 있어서, 원료인 (메타)아크릴산 및 알킬렌옥사이드의 투입방법(순서)에 대해서는, 전술한 특정의 시간, 상기 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)가 1.0을 초과하는 투입방법이라면, 특별히 제한은 없다. 예를 들면, 반응기에 (메타)아크릴산의 일부 혹은 전량을 초기 투입해 두고, 그것에 알킬렌옥사이드 혹은 알킬렌옥사이드와 (메타)아크릴산의 나머지를 공급하도록 해도 좋다.

그 중에서도 특히, 본 발명에 있어서는, 알킬렌옥사이드 및/또는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 반응기에 투입한 후에 (메타)아크릴산의 공급을 개시하는 것이 바람직하다. 즉, 초기 투입의 단계에 있어서는, 원료인 (메타)아크릴산을 미리 투입해 두지 않고, 원료인 알킬렌옥사이드 및/또는 목적생성물인 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 투입해 두도록 하고, 적어도 (메타)아크릴산은, 상기 초기 투입의 단계후부터 공급을 개시하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 알킬렌옥사이드를 초기 투입해 두거나, 또는, 알킬렌옥사이드와 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 초기 투입해 두는 경우는, 상기 초기 투입후, (메타)아크릴산의 공급을 개시하거나, 또는, 초기 투입시의 알킬렌옥사이드의 양이 그 일부이면 (메타)아크릴산 및 나머지의 알킬렌옥사이드의 공급을 개시하도록 하는 것이 바람직하다. 또, 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 초기 투입해 두는 경우는, 상기 초기 투입후, (메타)아크릴산 및 알킬렌옥사이드의 공급을 개시하도록 하는 것이 바람직하다.

상술한, 알킬렌옥사이드 및/또는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 초기 투입해 두는 경우, 알킬렌옥사이드의 초기 투입량에 대해서는, 그 전체 공급량의 전부 혹은 일부를 투입해 두면 좋고, 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트의 초기 투입량에 대해서는, 제품 또는 앞서 행한 반응에서 얻어진 반응액을 반응기의 용량의 20vol%이하의 범위로 투입해 두면 좋다. 이것에 의해, 상기 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)가 1.0을 초과하도록 용이하게 조정할 수 있다. 또, 종래부터 일반적으로 행해지고 있는, 반응기에 (메타)아크릴산을 초기 투입하는 투입방법에 있어서는, 가장 바람직한 형태로서 전술한 촉매와 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드가 반응기내에 공존하게 된 시점부터 상기 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)가 1.0을 초과하도록 조정하는 형태를 취하는 것은 불가능하지만, 먼저 반응기에 투입되는 원료가 (메타)아크릴산이 아니라 알킬렌옥사이드가 되도록 하는 것에 의해, 전술의 가장 바람직한 형태가 가능하게 된다고 하는 이점도 있다. 또, 목적생성물인 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 초기 투입하는 것은 촉매의 용해성을 향상시키는 것을 목적으로 하기 때문이지만, 알킬렌옥사이드만을 초기 투입했을 때 가령 초기 투입의 단계에서 촉매가 완전히 용해되지 않은 상태이어도, 그 후의 (메타)아크릴산의 공급과 함께 서서히 용해시킬 수 있으므로, 아무런 지장이 없다.

본 발명의 제조방법에 있어서는, 양 원료의 투입에 있어서, 반응기내에 투입한 (메타)아크릴산의 합계량과 알킬렌옥사이드의 합계량의 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)가 1.0이하가 되는 단계를 포함하는 경우는, 그 단계 동안, 그 때까지 반응기내에 투입한 (메타)아크릴산의 합계량과 알킬렌옥사이드의 합계량의 총합이 반응 종료시까지 공급하는 (메타)아크릴산의 전체 공급량과 알킬렌옥사이드의 전체 공급량의 총합에 대해서 60중량%이하가 되도록 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 그 때까지 반응기내에 투입한 (메타)아크릴산의 합계량과 알킬렌옥사이드의 합계량의 총합이 반응 종료시까지 공급하는 (메타)아크릴산의 전체 공급량과 알킬렌옥사이드의 전체 공급량의 총합에 대해서 50중량%이하가 되도록 하는 것이 좋다. 상기 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)가 1.0이하가 되는 단계에 있어서는, 디에스테르체가 비교적 부생하기 쉬워지지만, 그 단계에서의 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드의 투입량의 총합을 상기 범위로 함으로써, 디에스테르체의 부생을 더욱 효과적으로 억제할 수 있다. (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드의 투입량의 총합이 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드의 전체 공급량의 총합에 대하여 60중량%를 초과하면, 디에스테르체를 충분히 억제할 수 없게 되는 일이 있다.

본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 및 알킬렌옥사이드의 투입(공급)은, 일괄 투입 및 순차 투입 (연속적인 투입 및/또는 간헐적인 투입) 중 어느 것이라도 좋지만, 바람직하게는, 초기 투입분에 대해서는 일괄 투입하는 것이 좋고, 그 후에 공급하는 분에 대해서는 순차 투입하는 것이 좋다. 또, 연속적인 투입이란 조금씩 연속적으로 투입하는 형태를 의미하고, 간헐적인 투입이란 펄스적 또는 단속적으로, 임의인 회수로 나누어서 투입하는 형태를 의미한다. 또, 연속적으로 투입을 하는 경우는, 투입 속도를 일정하게 한 상태로 투입 종료까지 진행시켜도 좋고, 도중에 적어도 1회속도를 변화시켜서 진행시켜도 좋고, 속도자체를 연속적으로 임의로 변화시키면서 진행시켜도 좋다. 단, 도중에 속도를 변화시키는 경우에는, 변경전에서 변경후로 속도를 저하시키는 것이 바람직하다.

또, (메타)아크릴산 및 알킬렌옥사이드를 투입할 때에는, 상온에서 투입해도 좋고, 그 시점에서의 계내의 온도를 변화시키지 않도록 소정의 온도까지 미리 가온한 후 투입해도 좋다.

또, (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드의 양쪽을 동시에 투입하는 경우에는, 각각 별도의 투입 라인으로부터 첨가해도 좋고, 반응기에 투입하기 전에, 배관, 라인믹서, 믹싱탱크 등에서 미리 혼합하고 나서 첨가해도 좋지만, 각각 별도의 투입 라인으로부터 첨가한 경우에는, 계내에 있어서의 알킬렌옥사이드와 (메타)아크릴산의 몰비에 치우침이 생길 우려가 있으므로, 바람직하게는, 반응기에 투입하기 전에 미리 혼합하고 나서 첨가하는 것이 좋다. 또, 각각 별도의 투입 라인으로부터 첨가하는 경우, 투입의 형태(일괄투입, 순차투입), 투입하는 원료의 온도, 투입 속도 등에 대해서는, 각 원료에서 반드시 같을 필요는 없다.

또, 본 발명의 제조방법에 있어서, (메타)아크릴산 및 알킬렌옥사이드의 전체 공급량을 모두 투입할 때까지 필요한 시간은 특별히 제한되는 것은 아니고, 반응의 진행상태나 생산성 등을 고려해서, 적절히 설정하면 된다.

본 발명의 제조방법에 있어서 이용할 수 있는 촉매로서는, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 예를 들면, 크롬(Cr)화합물, 철(Fe)화합물, 이트륨(Y)화합물, 란탄(La)화합물, 세륨(Ce)화합물, 텅스텐(W)화합물, 지르코늄(Zr)화합물, 티타늄(Ti)화합물, 바나듐(V)화합물, 인(P)화합물, 알루미늄(Al)화합물, 몰리브덴(Mo)화합물 및 아민화합물의 군에서 선택되는 적어도 1종을 함유하는 촉매인 것이 바람직하고, 균일계 촉매인 것이 보다 바람직하다. 특히, 촉매로서, 아민화합물과 이것 이외의 촉매를 병용하는 것에 의해, 촉매활성에 상승효과가 나타나며, 반응전화율이 높아지는 동시에, 반응선택율도 높아지는 등의 효과가 얻어진다.

상기 크롬(Cr)화합물은, 크롬(Cr)원자를 분자내에 갖는 화합물이며, 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 염화크롬, 아세틸아세톤크롬, 개미산크롬, 초산크롬, 아크릴산크롬, 메타크릴산크롬, 중 크롬산소다, 디부틸디티오카르바민산크롬 등을 들 수 있다.

상기 철(Fe)화합물은, 철(Fe)원자를 분자내에 갖는 화합물이며 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 철분, 염화철, 개미산철, 초산철, 아크릴산철, 메타크릴산철 등을 들 수 있다.

상기 이트륨(Y)화합물은, 이트륨(Y)원자를 분자내에 갖는 화합물이며 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 아세틸아세톤이트륨, 염화이트륨, 초산이트륨, 질산이트륨, 황산이트륨, 아크릴산이트륨 및 메타크릴산이트륨 등을 들 수 있다.

상기 란탄(La)화합물은, 란탄(La)원자를 분자내에 갖는 화합물이며 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 아세틸아세톤란탄, 염화란탄, 초산란탄, 질산란탄, 황산란탄, 아크릴산란탄 및 메타크릴산란탄 등을 들 수 있다.

상기 세륨(Ce)화합물은, 세륨(Ce)원자를 분자내에 갖는 화합물이며 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면 아세틸아세톤세륨, 염화세륨, 초산세륨, 질산세륨, 황산세륨, 아크릴산세륨 및 메타크릴산세륨 등을 들 수 있다.

상기 텅스텐(W)화합물은, 텅스텐(W)원자를 분자내에 갖는 화합물이며 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 염화텅스텐, 아크릴산텅스텐 및 메타크릴산텅스텐 등을 들 수 있다.

상기 지르코늄(Zr)화합물은, 지르코늄(Zr)원자를 분자내에 갖는 화합물이며 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면 아세틸아세톤지르코늄, 염화지르코늄, 초산지르코늄, 질산지르코늄, 황산지르코늄, 아크릴산지르코늄, 메타크릴산지르코늄, 지르코늄부톡시드, 지르코늄프로폭시드, 염화지르코닐, 초산지르코닐, 질산지르코닐, 아크릴산지르코닐 및 메타크릴산지르코닐 등을 들 수 있다.

상기 티타늄(Ti)화합물은, 티타늄(Ti)원자를 분자내에 갖는 화합물이며 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 염화티타늄, 질산티타늄, 황산티타늄, 티타늄메톡시드, 티타늄에톡시드, 티타늄프로폭시드, 티타늄이소프로폭시드, 아크릴산티타늄 및 메타크릴산티타늄 등을 들 수 있다.

상기 바나듐(V)화합물은, 바나듐(V)원자를 분자내에 갖는 화합물이며 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 아세틸아세톤바나듐, 염화바나듐, 나프텐산바나듐, 아크릴산바나듐 및 메타크릴산바나듐 등을 들 수 있다.

상기 인(P)화합물은, 인(P)원자를 분자내에 갖는 화합물이며 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 트리메틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리옥틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리톨루일포스핀 및 1,2-비스(디페닐포스핀)에탄 등의 알킬포스핀류 및 그 (메타)아크릴산염 등의 4급포스포늄염 등을 들 수 있다.

상기 알루미늄(Al)화합물은, 알루미늄(Al)원자를 분자내에 갖는 화합물이며 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 아세틸아세톤알루미늄, 염화알루미늄, 초산알루미늄, 질산알루미늄, 황산알루미늄, 알루미늄에톡시드, 알루미늄이소프로폭시드, 아크릴산알루미늄 및 메타크릴산알루미늄 등을 들 수 있다.

상기 몰리브덴(Mo)화합물은, 몰리브덴(Mo)원자를 분자내에 갖는 화합물이며 또한 반응액에 가용이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 염화몰리브덴, 초산몰리브덴, 아크릴산몰리브덴 및 메타크릴산몰리브덴 등을 들 수 있다.

상기 아민화합물은, 아민관능기를 분자내에 갖는 화합물이면, 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 트리알킬아민류, 피리딘 등의 환형 아민류 및 그 4급염 등의 균일계 아민화합물이나, 3급 아미노기, 4급 암모늄기 및 피리디늄기 등의 염기성 관능기를 적어도 1종 함유하는 염기성 음이온 교환수지 등의 불균일계 아민화합물을 들 수 있고, 바람직하게는, 3급 아미노기, 4급 암모늄기 및 피리디늄기 등의 염기성 관능기를 적어도 1종 함유하는 염기성 음이온 교환수지인 것이 좋고, 보다 바람직하게는, 3급 아미노기, 4급 암모늄기 및 피리디늄기에서 선택되는 적어도 1종의 관능기를 함유하는 염기성 음이온 교환수지인 것이 좋다.

또, 상기 촉매로서, 금속염 및 금속착체 등의 금속이온을 함유하는 균일계 금속촉매(예를 들면, 크롬화합물, 철화합물 등)를 이용하는 경우에는, 사용한 촉매를 회수하는 것이 가능해지고, 상기 회수한 촉매를 재이용할 수도 있다. 일반적으로, 부생물인 디에스테르체가 증가하면, 촉매가 활성을 잃어버릴 우려가 있는 것이지만, 본 발명의 제조방법에 있어서는 디에스테르체의 부생을 충분히 억제할 수 있으므로, 촉매의 회수 및 재이용을 효과적으로 행할 수 있는 것이다. 촉매의 회수는, 구체적으로는, 예를 들면, 금속염 및 금속착체 등의 금속이온을 함유하는 균일계 금속촉매와 함께, 음이온 교환수지(4급 포스포늄염, 3급 아미노기, 4급 암모늄기 및 피리디늄기 등의 염기성 관능기를 적어도 1종 함유하는 염기성 음이온 교환수지)를 공존시켜서 반응시키면, 반응의 진행과 함께 균일계 금속촉매를 음이온 교환수지에 흡착시킬 수 있으므로 (구체적으로는, 반응액중의 (메타)아크릴산의 농도가 0.10중량%부근에까지 저하했을 때 흡착될 수 있다.), 이 균일계 금속촉매가 흡착된 음이온 교환수지에 원료인 (메타)아크릴산을 접촉시켜서, 흡착한 균일계 금속촉매를 유리시키도록 하면 좋다.

본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 촉매의 사용량은, 특별히 한정되지 않지만, 균일계 촉매의 경우는, 원료 (메타)아크릴산의 전체 공급량에 대하여 0.001～10몰%의 범위에서 이용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.005～5몰%, 더욱 바람직하게는 0.01～3몰%의 범위에서 이용하는 것이 좋다. 0.001몰% 미만이면, 반응속도가 느려지기 때문에 반응시간이 길어져서 생산성이 저하할 우려가 있으며, 한편, 10몰%을 초과하면, 부생물의 반응선택성이 높아지는 경향이 있어서 바람직하지 못하다. 한편, 불균일계 촉매의 경우, 촉매의 사용량은, 특별히 한정되지 않지만, 원료 (메타)아크릴산의 전체 공급량에 대하여 5～80중량%의 범위에서 이용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10～70중량%의 범위에서 이용하는 것이 좋다. 또, 촉매량이 적어도 본 발명에 있어서의 디에스테르체의 억제효과가 손상되는 것은 아니므로, 촉매유래의 불순물의 부생을 저감한다고 하는 관점에서는, 촉매의 사용량은 상기 범위내에서 적으면 적을수록 좋다. 또, 촉매유래의 불순물로서는, 특별히 한정되지는 않지만, 구체적으로는, 예를 들면, 촉매로서 초산크롬을 이용한 경우에는 히드록시알킬아세테이트(예를 들면, 히드록시에틸아세테이트, 히드록시프로필아세테이트 등)가 있다.

본 발명의 제조방법에 있어서, 상기 촉매는, 그 전체 사용량을 반응기에 미리 투입해 두는 것이 일반적이지만, 이것에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 전체 사용량의 일부를 반응기에 초기 투입하고, 그 후, 반응의 진행 도중에 나머지를 추가해서 공급하도록 해도 좋다. 또, 상기 촉매가 균일계 촉매의 경우는, 양 원료 중 어느 하나에 미리 용해시켜 두고나서, 반응기에 투입하거나, 공급해도 좋고, 예를 들면, 초기 투입하는 경우에는, 반응기와는 별도의 용해조에서, 초기 투입하는 원료(바람직하게는 알킬렌옥사이드 및/또는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트이지만, 소정량의 (메타)아크릴산도 함유하고 있어도 좋다.)에 미리 용해시켜 두고, 반응기에 투입하도록 해도 좋다.

본 발명의 제조방법에 있어서는, 필요에 따라서, 반응시에 계내에 중합방지제를 첨가해도 좋다. 중합방지제로서는, 특별히 제한은 없고, 일반적으로 공업적으로 이용되는 것이면 사용가능하고, 구체적으로는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, tert-부틸하이드로퀴논, 2,6-디-tert-부틸하이드로퀴논, 2,5-디-tert-부틸하이드로퀴논, 2,4-디메틸-6-tert-부틸페놀, 하이드로퀴논모노메틸에테르 등의 페놀화합물; N-이소프로필-N'-페닐-파라-페닐렌디아민, N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-파라-페닐렌디아민, N-(1-메틸헵틸)-N'-페닐-파라-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-파라-페닐렌디아민, N,N'-디-2-나프틸-파라-페닐렌디아민 등의 파라페닐렌디아민류; 티오디페닐아민, 페노티아진 등의 아민화합물; 디부틸

디티오카르바민산구리, 디에틸디티오카르바민산구리, 디메틸디티오카르바민산구리 등의 디알킬디티오카르바민산구리염류; 2,2,4,4-테트라메틸아제티딘-1-옥실, 2,2-디메틸-4,4-디프로필아제티딘-1-옥실, 2,2,5,5-테트라메틸피롤리딘-1-옥실, 2,2,5,5-테트라메틸-3-옥소피롤리딘-1-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 6-아자-7,7-디메틸-스피로(4,5)데칸-6-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸-4-아세톡시피페리딘-1-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸-4-벤조일옥시피페리딘-1-옥실, 4,4',4''-트리스-(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실) 포스파이트 등의 N-옥실화합물; 등을 들 수 있다. 이들 중합방지제는 1종만 사용해도 좋고, 2종이상을 병용해도 좋다.

상기 중합방지제를 이용하는 경우, 그 첨가량은, 원료 (메타)아크릴산의 전체 공급량에 대하여, 0.0001～1중량%인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.001～0.5중량%인 것이 좋다. 또, 중합방지제의 첨가시기에 대해서는, 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 초기투입하는 성분과 함께 처음에 반응기내에 첨가해 두는 것이 좋다.

본 발명의 제조방법에 있어서는, 반응을 온화하게 진행시키는 것 등을 목적으로 해서, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위에서, 용매를 존재시켜서 반응을 행해도 좋다. 용매로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 톨루엔, 크실렌, 헵탄, 옥탄 등의 일반적인 용매의 1종 또는 2종이상을 이용할 수 있다.

본 발명의 제조방법에 있어서, (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드의 반응온도는, 통상은, 40～120℃의 범위가 바람직하고, 50～120℃의 범위가 보다 바람직하고, 50～110℃의 범위가 더욱 바람직하고, 50～100℃의 범위가 특히 바람직하다. 반응온도가 40℃미만이면, 반응속도의 저하가 현저하고, 반응시간이 길어져 생산성이 저하하는 경향이 있다. 한편, 반응온도가 120℃를 초과하면, 디에스테르체나 2부가체가 부생하기 쉬워질 우려가 있다.

또, 본 발명의 제조방법에 있어서는 반응온도에 상관없이 디에스테르체의 부생을 억제할 수 있는 것이지만, 더욱 효과적으로 억제하기 위해서는, 반응온도는, 상기 통상의 반응온도범위보다 5℃이상 낮은 범위로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5～50℃낮은 범위가 좋고, 더욱 바람직하게는 10～30℃낮은 범위가 좋다. 통상의 반응온도범위보다도 50℃를 초과해서 낮아지면, 2부가체가 부생하기 쉬워지는 경향이 있음과 동시에, 반응시간이 길어져 생산성이 저하할 우려가 있다.

본 발명의 제조방법에 있어서, 반응시의 계내압력은, 사용하는 원료의 종류나 그 사용비율에도 따르지만, 일반적으로는 가압하에서 행하는 것이 바람직하다.

본 발명의 제조방법에 있어서, 반응의 종료시기는, 계내에 잔존하는 미반응(메타)아크릴산이 충분히 소실된 시점으로 판단하면 좋고, 구체적으로는, 미반응(메타)아크릴산이 0.2중량%이하, 바람직하게는 0.1중량%이하로 된 시점에서 반응을 정지하는 것이 바람직하다. 또, 반응을 정지하기 위해서는, 냉각 등에 의해 반응액의 온도를 상기 반응온도로부터 신속하게 낮추도록 하면 좋다. 본 발명의 제조방법에 의하면, 디에스테르체의 부생을 효율적으로 억제할 수 있으므로, 미반응의 (메타)아크릴산이 충분히 소실될 때까지 반응을 진행시킬 수 있다. 그리고, 이것에 의해, 산성분의 함유량이 매우 적은 제품을 얻을 수 있는 것이다.

본 발명의 제조방법에 있어서는, 반응의 종료후, 이러한 종류의 반응에서 통상 행해지는 조작에 의해 미반응의 알킬렌옥사이드를 제거하고, 계속해서, 증류 등의 통상의 방법에 의해 정제를 행해서, 목적의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 얻도록 하면 좋다. 구체적으로는, 잔존하는 미반응의 알킬렌옥사이드를 감압하에서 제거한 후에, 예를 들면, 1～50hPa, 바람직하게는 1～20hPa의 압력하, 50～120℃, 바람직하게는 60～100℃의 온도에서 증류하면 좋다.

본 발명의 제조방법에 있어서는, 반응 종료후, 디에스테르 억제제를 첨가하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 반응 종료후에 진행하는 디에스테르체의 부생도 효과적으로 억제하고, 또한 디에스테르체를 저감할 수 있다. 디에스테르 억제제로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 옥살산, 무수옥살산, 말론산, 숙신산, 무수숙신산, 푸마르산, 말레산, 무수말레산, 살리실산, 옥탄산, 아디핀산, 세바신산, 테트라데칸디카르복실산, 1,2,4-부탄트리카르복실산, 1,3,6-헥산트리카르복실산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산, 1,2,3,4-펜탄테트라카르복실산, 1,6,7,12-도데칸테트라카르복실산, 안식향산, 오르소톨루일산, 메타톨루일산, 파라톨루일산, 프탈산, 무수프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 피로메리트산, 무수피로메리트산, 트리메리트산, 무수트리메리트산, 1,2,4-벤젠트리카르복실산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산, 1,3,5,7-나프탈렌테트라카르복실산, 폴리아크릴산 등의 카르복실산, 및 그 무수물; 글리세린, 디에틸렌글리콜, 트리메티롤프로판, 클레졸, 1,2,6-헥산트리올, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨, 2,3,4,5-테트라히드록시헥산, 크실리톨, 만니톨, 카테콜, 레졸신, 2,6-디히드록시톨루엔, tert-부틸카테콜, 피로가롤, 2,4-비스(히드록시메틸)페놀, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 1,3,5-트리히드록시벤젠, 2,4,6-트리스(히드록시메틸)페놀, 1,2,4,5-테트라히드록시벤젠 등의 다가알콜; 에틸렌

디아민4초산, 에틸렌디아민4프로피온산, 니트리로3초산, 이미노2초산, 1,2-디아미노시클로헥산4초산, 아세틸아세톤, 쿠페론, 옥신, 벤지딘, 디에틸디티오카르바민산 등의 금속킬레이트제; 등을 들 수 있다. 이들 디에스테르 억제제는 1종만 사용해도 좋고, 2종이상을 병용해도 좋다.

상기 디에스테르 억제제를 사용하는 경우, 그 첨가량은, 상기 촉매 1몰당 0.1～10몰로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5～5몰로 하는 것이 좋다. 촉매 1몰당 0.1몰미만이면, 디에스테르의 부생을 억제하는 효과가 충분히 발휘되지 못할 우려가 있는 한편, 10몰을 초과하면, 첨가한 디에스테르 억제제가 제품순도를 저하시킬 우려가 있으며, 특히 카르복실산류를 사용한 경우에는 얻어지는 제품에 함유되는 산성분의 함유량이 증가할 우려가 있다. 또, 디에스테르 억제제의 첨가시기에 대해서는, 반응 종료후이면 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 반응정지(냉각시작)직후, 증류개시시, 증류중 등의 때에, 1회, 혹은 복수회로 분할해서 첨가하도록 하면 좋은 것이지만, 바람직하게는, 반응정지 직후에 첨가하는 것이 좋다.

본 발명의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트는 불순물로서의 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트의 함유량이 0.1중량% 이하이며, 또한 산성분의 함유량이 0.1 중량%이하인 것이다. 이와 같이 디에스테르체 및 산성분의 함유량이 모두 낮은 본 발명의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트는, 상술한 본 발명의 제조방법에 의해 용이하게 얻을 수 있다. 상세하게는 일반적으로, 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트는, 그 종류로 따라(제조시에 사용하는 (메타)아크릴산 및 알킬렌옥사이드의 종류나 조합에 따라), 디에스테르체의 부생의 용이성이 다르고, 달성할 수 있는 디에스테르체 및 산성분의 함유량의 수준도 다르지만, 본 발명의 제조방법에 따르면, 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트의 종류에 상관없이, 적어도 상기 범위(디에스테르체와 산성분의 함유량이 모두 0.1중량% 이하)의 수준을 달성할 수 있는 것이다.

본 발명의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트로서는, 특별히 한정되지 않지만, 원료인 (메타)아크릴산으로서 아크릴산을 이용한 경우는, 예를 들면, 히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 원료인 (메타)아크릴산으로서 메타크릴산을 이용한 경우에는, 예를 들면 히드록시에틸메타크릴레이트, 히드록시프로필메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

본 발명에 있어서, 아크릴산과 에틸렌옥사이드를 반응시켜서 얻어지는 히드록시에틸아크릴레이트는 바람직한 형태의 하나이다. 이것은, 아크릴산과 에틸렌옥사이드의 반응에 있어서는 특히 디에스테르체가 부생하기 쉬우므로, 디에스테르체와 산성분의 함유량을 모두 상기 범위(디에스테르체와 산성분의 함유량이 모두 0.1중량% 이하)까지 저감하는 것은 매우 어려운 것이지만, 본 발명에 의하면 이것을 용이하게 달성할 수 있기 때문이다.

본 발명의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트가 메타크릴산과 알킬렌옥사이드를 반응시켜서 얻어지는 것(히드록시알킬메타크릴레이트)인 경우, 부생성물이며 불순물로서의 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트(즉 알킬렌글리콜 디메타크릴레이트)의 함유량은 0.08중량%이하이며, 또한 산성분의 함유량은 0.04중량%이하인 것이 바람직하다. 메타크릴산과 알킬렌옥사이드의 반응에 있어서는 디에스테르체의 부생은 비교적 발생하기 어려우므로, 히드록시알킬 메타크릴레이트의 경우는, 본 발명의 제조방법에 의해, 상기 범위(디에스테르체와 산성분의 함유량이 모두 0.1중량%이하)보다 더 엄격한 수준을 달성할 수 있는 것이다.

본 발명의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트에 있어서의 디에스테르체 및 산성분의 함유량에 대해서는, 히드록시알킬아크릴레이트의 경우(원료인 (메타)아크릴산으로서 아크릴산을 이용하는 경우)에는, 디에스테르체의 함유량이 0.08중량% 이하이며, 또한 산성분의 함유량이 0.1중량%이하인 것이 보다 바람직하고, 한편, 히드록시알킬 메타크릴레이트의 경우(원료인 (메타)아크릴산으로서 메타크릴산을 이용하는 경우)에는, 디에스테르체의 함유량이 0.05중량%이하이며, 또한 산성분의 함유량이 0.04중량%이하인 것이 보다 바람직하다. 이렇게, 디에스테르체 및 산성분의 함유량이 보다 바람직한 범위인 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트는, 상술한 제조방법에 있어서, 예를 들면 디에스테르 억제제의 사용 등, 더욱 바람직한 형태를 적용함으로써 용이하게 얻을 수 있다.

본 발명의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트는, 디에스테르체와 산성분의 함유량이 모두 매우 낮으므로, 예를 들면, 중합촉진물질인 디에스테르체에 의해 발생하는 겔화를 피하기 위해서, 혹은 산성분에 의해 발생하는 착색 등의 문제를 피하기 위해서, 지금까지 그 사용량이 제한되어 온 용도에 있어서도, 이들의 단점을 걱정하는 일없이, 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트의 효과를 충분히 발휘할 수 있는 양만 사용하는 것이 가능해진다. 본 발명의 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트는, 구체적으로는, 예를 들면, 자동차의 톱코트 등에 이용되는 아크릴계 도료나, 점착제 등의 용도에 있어서 적합하게 이용할 수 있다.

(실시예)

이하에, 실시예와 비교예에 의해, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 조금도 한정되는 것이 아니다. 또, 이하에서는, 편의상, 「리터」를 「L」로 기재한다.

(실시예1)

에틸렌옥사이드 282g, 촉매로서 초산크롬 2.10g, 및 중합방지제로서 페노티아진 0.42g을, 용량 1L의 교반기가 부착된 SUS-316제 오토클레이브에 투입하고, 그 내부를 질소가스로 치환한 후, 60℃로 승온하고, 내압을 1.0MPa로 했다. 계속해서, 아크릴산 420g을 2시간에 걸쳐서 거의 등속으로 공급하고(공급중의 에틸렌옥사이드/아크릴산의 몰비는 1.1이상으로 했다. 공급 종료후의 에틸렌옥사이드/아크릴산의 몰비는 1.1이었다.), 그 동안 60℃를 유지해서 반응시켰다. 아크릴산의 공급 종료후, 반응온도를 60℃로 일정하게 해서 중화적정에 의해 측정한 미반응 아크릴산의 양이 0.10중량%가 될 때까지 반응을 계속했다. 4.5시간 반응을 계속함으로써, 미반응 아크릴산이 0.10중량%가 되었으므로, 반응액을 냉각했다. 얻어진 반응액을 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 목적생성물인 히드록시에틸아크릴레이트농도는 91중량%, 디에스테르체인 에틸렌글리콜디아크릴레이트농도는 0.09중량%, 2부가체인 디에틸렌글리콜모노아크릴레이트농도는 7.2중량%이었다.

다음에, 얻어진 반응액을, 진공증류장치에 세트한 용량 1L의 유리제의 바닥이 둥근 플라스크에 옮기고, 공기를 10mL/분으로 버블링하면서, 진공도 2～10hPa, 내온 60～100℃에서 증류함으로써 정제하여, 히드록시에틸아크릴레이트 626g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸아크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 97.0중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디아크릴레이트의 함유량은 0.10중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.06중량%이었다.

(실시예2)

실시예1과 동일하게 해서 반응을 행한 후, 얻어진 반응액에 디에스테르 억제제로서 말레산을 0.8g첨가했다. 그 후, 실시예1과 동일하게 정제를 행하여, 히드록시에틸아크릴레이트 626g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸아크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 97.0중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디아크릴레이트의 함유량은 0.06중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.06중량%였다.

(실시예3)

히드록시에틸아크릴레이트 140g, 촉매로서 초산크롬 2.10g, 및 중합방지제로서 페노티아진 0.42g을, 용량 1L의 교반기가 부착된 SUS-316제 오토클레이브에 투입하고, 그 내부를 질소가스로 치환한 후, 60℃로 승온하고, 내압을 1.0MPa로 했다. 계속해서 에틸렌옥사이드 226g과 아크릴산 336g을 각각 2시간에 걸쳐 거의 등속으로 공급하고(공급중의 에틸렌옥사이드/아크릴산의 몰비는 1.0초과, 1.2이하로 했다. 공급 종료후의 에틸렌옥사이드/아크릴산의 몰비는 1.1이었다.), 그 동안에 60℃를 유지해서 반응시켰다. 에틸렌옥사이드 및 아크릴산의 공급 종료후, 반응온도를 60℃로 일정하게 해서, 중화적정에 의해 측정한 미반응 아크릴산량이 0.10중량%가 될 때까지 반응을 계속했다. 4.6시간 반응을 계속함으로써, 미반응 아크릴산이 0.10중량%가 되었으므로, 반응액을 냉각했다. 얻어진 반응액을 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 목적생성물인 히드록시에틸아크릴레이트농도는 91중량%, 디에스테르체인 에틸렌글리콜디아크릴레이트농도는 0.10중량%, 2부가체인 디에틸렌글리콜모노아크릴레이트농도는 6.8중량%이었다.

다음에, 얻어진 반응액을 실시예1과 동일하게 정제해서, 히드록시에틸아크릴레이트 626g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸아크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 97.1중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디아크릴레이트의 함유량은 0.10중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.06중량%이었다.

(실시예4)

실시예3과 동일하게 해서 반응을 행한 후, 얻어진 반응액에 디에스테르 억제제로서 살리실산을 1.0g첨가했다. 그 후, 실시예1과 동일하게 정제를 행해서, 히드록시에틸아크릴레이트 626g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸아크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 97.0중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디아크릴레이트의 함유량은 0.06중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.06중량%이었다.

(실시예5)

에틸렌옥사이드 22.6g, 히드록시에틸아크릴레이트 140g, 촉매로서 초산크롬 2.10g, 및 중합방지제로서 페노티아진 0.42g을 용량 1L의 교반기가 부착된 SUS-316제 오토클레이브에 투입하고, 그 내부를 질소가스로 치환한 후, 60℃로 승온하고, 내압을 1.0MPa로 했다. 계속해서, 에틸렌옥사이드 203.4g과 아크릴산 336g을 각각 2시간에 걸쳐 거의 등속으로 공급하고(공급중의 에틸렌옥사이드/아크릴산의 몰비는 1.1이상으로 했다. 공급 종료후의 에틸렌옥사이드/아크릴산의 몰비는 1.1이었다.), 그 동안에 60℃를 유지해서 반응시켰다. 에틸렌옥사이드 및 아크릴산의 공급 종료후, 반응온도를 60℃로 일정하게 해서 중화적정에 의해 측정한 미반응 아크릴산량이 0.10중량%가 될 때까지 반응을 계속했다. 4.5시간 반응을 계속함으로써, 미반응 아크릴산이 0.10중량%가 되었으므로, 반응액을 냉각했다. 얻어진 반응액을 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 목적생성물인 히드록시에틸아크릴레이트농도는 91중량%, 디에스테르체인 에틸렌글리콜디아크릴레이트농도는 0.10중량%, 2부가체인 디에틸렌글리콜모노아크릴레이트농도는 6.9중량%이었다.

다음에, 얻어진 반응액을 실시예1과 동일하게 정제해서 히드록시에틸아크릴레이트 626g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸아크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 97.0중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디아크릴레이트의 함유량은 0.10중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.06중량%이었다.

(실시예6)

실시예5와 동일하게 해서 반응을 행한 후, 얻어진 반응액에 디에스테르 억제제로서 프탈산을 1.0g첨가했다. 그 후, 실시예1과 동일하게 정제를 행해서 히드록시에틸아크릴레이트 626g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸아크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 97.0중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디아크릴레이트의 함유량은 0.06중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.06중량%이었다.

(실시예7)

에틸렌옥사이드 240.0g, 촉매로서 초산크롬 0.90g, 및 중합방지제로서 페노티아진 0.45g을 용량 1L의 교반기가 부착된 SUS-316제 오토클레이브에 투입하고, 그 내부를 질소가스로 치환한 후, 70℃로 승온하고, 내압을 1.0MPa로 했다. 계속해서 메타크릴산 448g을 2시간에 걸쳐 거의 등속으로 공급하고(공급중의 에틸렌옥사이드/메타크릴산의 몰비는 1.05이상으로 했다. 공급 종료후의 에틸렌옥사이드/메타크릴산의 몰비는 1.05이었다.), 그 동안 70℃를 유지해서 반응시켰다. 메타크릴산의 공급 종료후, 반응온도를 70℃로 일정하게 해서 중화적정에 의해 측정한 미반응 메타크릴산량이 0.10중량%가 될 때까지 반응을 계속했다. 3.5시간 반응을 계속함으로써, 미반응 메타크릴산이 0.10 중량%가 되었으므로, 반응액을 냉각했다. 얻어진 반응액을 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 목적생성물인 히드록시에틸메타크릴레이트농도는 95중량%, 디에스테르체인 에틸렌글리콜디메타크릴레이트농도는 0.05중량%, 2부가체인 디에틸렌글리콜모노메타크릴레이트농도는 4.2중량%이었다.

다음에, 얻어진 반응액을 실시예1과 동일하게 정제해서 히드록시에틸메타크릴레이트 648g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸메타크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 97.8중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 함유량은 0.06중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.03중량%이었다.

(실시예8)

실시예7과 동일하게 해서 반응을 행한 후, 얻어진 반응액에 디에스테르 억제제로서 말레산을 0.5g첨가했다. 그 후, 실시예1과 동일하게 정제를 행해서 히드록시에틸메타크릴레이트 648g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸메타크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 97.8중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 함유량은 0.05중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.03중량%이었다.

(실시예9)

메타크릴산 47.9g, 에틸렌옥사이드 20.0g, 히드록시에틸메타크릴레이트 95g, 촉매로서 초산크롬 0.90g, 및 중합방지제로서 페노티아진 0.45g을 용량 1L의 교반기가 부착된 SUS-316제 오토클레이브에 투입하고, 그 내부를 질소가스로 치환한 후, 70℃로 승온하고, 내압을 1.0MPa로 했다. 계속해서, 에틸렌옥사이드 220g과 메타크릴산 400.1g을 각각 2시간에 걸쳐서 거의 등속으로 공급하고(공급중의 에틸렌옥사이드/메타크릴산의 몰비는, 공급개시부터 0.6시간까지의 동안(전체 공급시간의 30%)은 0～1.0으로 하고, 0.6시간후부터 공급 종료까지의 동안(전체 공급시간의 70%)은 1.0초과, 1.05이하로 했다. 공급 종료후의 에틸렌옥사이드/메타크릴산의 몰비는 1.05이었다.), 그 동안에 70℃를 유지해서 반응시켰다. 에틸렌옥사이드 및 메타크릴산의 공급 종료후, 반응온도를 70℃로 일정하게 해서 중화적정에 의해 측정한 미반응 메타크릴산량이 0.10중량%가 될 때까지 반응을 계속했다. 4.0시간 반응을 계속함으로써 미반응 메타크릴산이 0.10중량%가 되었으므로, 반응액을 냉각했다. 얻어진 반응액을 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 목적생성물인 히드록시에틸메타크릴레이트농도는 95중량%, 디에스테르체인 에틸렌글리콜디메타크릴레이트농도는 0.07중량%, 2부가체인 디에틸렌글리콜모노메타크릴레이트농도는 4.5중량%이었다.

다음에, 얻어진 반응액을 실시예1과 동일하게 정제해서 히드록시에틸메타크릴레이트 648g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸메타크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 97.8중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 함유량은 0.08중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.03중량%이었다.

(실시예10)

실시예9와 동일하게 해서 반응을 행한 후, 얻어진 반응액에 디에스테르 억제제로서 살리실산을 0.7g첨가했다. 그 후, 실시예1과 동일하게 정제를 행해서 히드록시에틸메타크릴레이트 648g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸메타크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 97.8중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 함유량은 0.07중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.03중량%이었다.

(비교예1)

아크릴산 420g, 촉매로서 초산크롬 2.10g, 및 중합방지제로서 페노티아진 0.42g 을, 용량 1L의 교반기가 부착된 SUS-316제 오토클레이브에 투입하고, 그 내부를 질소가스로 치환한 후, 60℃로 승온하고, 내압을 1.0MPa로 했다. 계속해서, 에틸렌옥사이드 282g을 2시간에 걸쳐서 등속(0.55몰/hr)으로 공급하고(공급중의 에틸렌옥사이드/아크릴산의 몰비는, 공급개시부터 1.8시간까지의 동안(전체 공급시간의 90%)은 0～1.0으로 하고, 1.8시간후부터 공급 종료까지의 동안(전체 공급시간의 10%)은 1.0초과, 1.1이하로 했다. 공급 종료후의 에틸렌옥사이드/아크릴산의 몰비는 1.1이었다.), 그 동안에 60℃를 유지해서 반응시켰다. 에틸렌옥사이드의 공급 종료후, 반응온도를 60℃로 일정하게 해서 중화적정에 의해 측정한 미반응 아크릴산의 양이 0.10중량%가 될 때까지 반응을 계속했다. 5.5시간 반응을 계속함으로써, 미반응 아크릴산이 0.10중량%가 되었으므로, 반응액을 냉각했다. 얻어진 반응액을 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 목적생성물인 히드록시에틸아크릴레이트농도는 91중량%, 디에스테르체인 에틸렌글리콜디아크릴레이트농도는 0.38중량%, 2부가체인 디에틸렌글리콜모노아크릴레이트농도는 7.5중량%이었다.

다음에, 얻어진 반응액을 실시예1과 동일하게 정제해서 히드록시에틸아크릴레이트 626g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸아크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 96.7중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디아크릴레이트의 함유량은 0.40중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.06중량%이었다.

(비교예2)

비교예1과 동일하게 해서 반응을 행한 후, 얻어진 반응액에 디에스테르 억제제로서 말레산을 0.8g첨가했다. 그 후, 실시예1과 동일하게 정제를 행하여 히드록시에틸아크릴레이트 626g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸아크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 96.8중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디아크릴레이트의 함유량은 0.25중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.06중량%이었다.

(비교예3)

비교예1과 동일하게 해서 반응을 행한 후, 얻어진 반응액을, 실시예1과 동일한 증류조건이며 또한 실시예1보다 짧은 시간에서 정제하여, 히드록시에틸아크릴레이트 346g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸아크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 98.1중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디아크릴레이트의 함유량은 0.39중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.05중량%이었다.

(비교예4)

중화적정에 의해 측정한 미반응 아크릴산량이 0.80중량%가 될 때까지 반응을 계속하도록 한 것이외는, 비교예1과 동일하게 해서 반응을 행했다. 즉, 에틸렌옥사이드의 공급 종료후, 5.0시간 반응을 계속함으로써, 미반응 아크릴산이 0.80중량%가 되었으므로, 반응액을 냉각했다. 얻어진 반응액을 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 목적생성물인 히드록시에틸아크릴레이트농도는 91중량%, 디에스테르체인 에틸렌글리콜디아크릴레이트농도는 0.10중량%, 2부가체인 디에틸렌글리콜모노아크릴레이트농도는 6.9중량%이었다.

다음에, 얻어진 반응액을 실시예1과 동일하게 정제하여, 히드록시에틸아크릴레이트 626g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸아크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 96.6중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디아크릴레이트의 함유량은 0.21중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.40중량%이었다.

(비교예5)

메타크릴산 47.7g, 히드록시에틸메타크릴레이트 110g, 촉매로서 초산크롬 0.90g, 및 중합방지제로서 페노티아진 0.45g을 용량 1L의 교반기가 부착된 SUS-316제 오토클레이브에 투입하고, 그 내부를 질소가스로 치환한 후, 70℃로 승온하고, 내압을 1.0MPa로 했다. 계속해서, 메타크릴산 400.3g과 에틸렌옥사이드 240g을 각각 2시간에 걸쳐서 거의 등속으로 공급하고(공급중의 에틸렌옥사이드/메타크릴산의 몰비는 공급개시부터 1.4시간까지의 동안(전체 공급시간의 70%)은 0～1.0로 하고, 1.4시간후부터 공급 종료까지의 동안(전체 공급시간의 30%)은 1.0초과, 1.05이하로 했다. 공급 종료후의 에틸렌옥사이드/메타크릴산의 몰비는 1.05이었다.), 그 동안에 70℃를 유지해서 반응시켰다. 메타크릴산 및 에틸렌옥사이드의 공급 종료후, 반응온도를 70℃로 일정하게 해서 중화적정에 의해 측정한 미반응 메타크릴산량이 0.10중량%가 될 때까지 반응을 계속했다. 5.0시간 반응을 계속함으로써 미반응 메타크릴산이 0.10중량%가 되었으므로, 반응액을 냉각했다. 얻어진 반응액을 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 목적생성물인 히드록시에틸메타크릴레이트농도는 95중량%, 디에스테르체인 에틸렌글리콜디메타크릴레이트농도는 0.18중량%, 2부가체인 디에틸렌글리콜모노메타크릴레이트농도는 4.5중량%이었다.

다음에, 얻어진 반응액을 실시예1과 동일하게 정제하여, 히드록시에틸메타크릴레이트 648g을 얻었다.

얻어진 히드록시에틸메타크릴레이트를 가스크로마토그래피에 의해 분석한 결과, 그 순도는 97.6중량%이며, 불순물인 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 함유량은 0.20중량%이며, 중화적정에 의해 분석한 결과, 산성분의 함유량은 0.03중량%이었다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트의 함유량과 산성분의 함유량이 모두 적은 고품질의 히드록시알킬(메타)아크릴레이트와, 상기 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 용이하게 얻을 수 있는 새로운 제조방법을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

불순물로서의 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트의 함유량이 0.1중량%이하이며, 또한 산성분의 함유량이 0.1중량%이하인 것을 특징으로 하는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트 함유 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 아크릴산과 에틸렌옥사이드를 반응시켜서 얻어지는 것을 특징으로 하는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트 함유 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 메타크릴산과 알킬렌옥사이드를 반응시켜서 얻어지며, 불순물로서의 알킬렌글리콜 디(메타)아크릴레이트의 함유량이 0.08중량%이하이며, 또한 산성분의 함유량이 0.04중량%이하인 것을 특징으로 하는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트 함유 조성물.

청구항 4.

촉매의 존재하에서 (메타)아크릴산과 알킬렌옥사이드를 배치반응시켜서 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 제조하는 방법으로서,

양 원료의 투입에 대해서, 양 원료의 공급에 필요한 시간 중 공급된 원료의 온도가 40℃이상이 되는 전체 공급시간의 40% 이상의 공급시간 동안, 그 때까지 반응기에 투입한 (메타)아크릴산의 합계량과 알킬렌옥사이드의 합계량의 몰비(알킬렌옥사이드/(메타)아크릴산)가 1.0을 초과하도록 조정하는 것을 특징으로 하는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트의 제조방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 반응 종료후, 디에스테르 억제제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트의 제조방법.

청구항 6.

제4항에 있어서, 알킬렌옥사이드 및/또는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트를 반응기에 투입한 후에 (메타)아크릴산의 공급을 개시하는 것을 특징으로 하는 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트의 제조방법.