

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年2月11日(11.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/016540 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 263/18 (2006.01) C07C 263/16 (2006.01)
C07C 263/10 (2006.01) C07C 265/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/063932
- (22) 国際出願日: 2009年8月6日(06.08.2009)
- (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 2008-205738 2008年8月8日(08.08.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 西村 憲人(NISHIMURA, Norihito) [JP/JP]; 〒9693431 福島県会津若松市河東町東長原字長谷地111番地 昭和電工株式会社 東長原事業所内 Fukushima (JP). 萬谷 慎一(YOROZUYA, Shinichi) [JP/JP]; 〒9693431 福島県会津若松市河東町東長原字長谷地111番地 昭和電工株式会社 東長原事業所内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反
- 田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, 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(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR INHIBITING POLYMERIZATION OF ETHYLENICALLY UNSATURATED CARBOXYLIC ACID ESTER COMPOUND CONTAINING ISOCYANATE GROUP AND METHOD FOR PRODUCING ETHYLENICALLY UNSATURATED CARBOXYLIC ACID ESTER COMPOUND CONTAINING ISOCYANATE GROUP

(54) 発明の名称: イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法および製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for inhibiting polymerization of an ethylenically unsaturated carboxylic acid ester compound containing an isocyanate group. Also disclosed is a method for producing an ethylenically unsaturated carboxylic acid ester compound containing an isocyanate group using the polymerization inhibiting method. The method for inhibiting polymerization of an ethylenically unsaturated carboxylic acid ester compound containing an isocyanate group is characterized in that the oxygen gas (O₂) concentration of a liquid phase containing an ethylenically unsaturated carboxylic acid ester compound is not less than 0.5 mg/L. Preferably, the method is characterized in that gas containing oxygen gas (O₂) is introduced into the liquid phase. More preferably, the method is characterized in that the oxygen gas (O₂) concentration of the liquid phase is determined by means of an electrode immersed in the liquid phase.

(57) 要約: [課題]イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法および該重合抑制方法を用いたイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法を提供することを目的とする。[解決手段]本発明のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法は、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を含有する液相の酸素ガス(O₂)濃度が0.5mg/L以上であることを特徴とする。好ましくは、前記液相に酸素ガス(O₂)を含有する気体を導入することを特徴とする。さらに好ましくは、前記液相の酸素ガス(O₂)濃度を前記液相中に浸漬した電極により測定することを特徴とする。

WO 2010/016540 A1

明 細 書

発明の名称：

イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法および製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法および製造方法に関する。さらに詳しくは、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を含有する液相中の酸素ガス（ O_2 ）によりイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合を抑制する方法、および、前記重合抑制方法を用いたイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] エチレン性不飽和化合物は、熱、光およびその他の要因によりきわめて重合しやすく、製造工程および精製工程において、しばしば重合による高分子、オリゴマー等の異物が発生し、製造設備の故障の原因となっている。この異物がエチレン性不飽和化合物の製造工程および精製工程の製造タンク、蒸留塔および配管などに付着すると、異物による閉塞および可動設備の固着などが起こるだけでなく、エチレン性不飽和化合物の製造および精製にも支障をきたす。そして関連設備内に付着した異物の除去は、人力による作業によるために作業効率が悪く、その結果、長期間の運転停止を余儀なくされ、経済的損失が大きい。また、製品品質の低下の原因ともなる。

[0003] 一方、エチレン性不飽和化合物の重合防止方法として、分子状酸素が効果的であることは公知である。そこで、エチレン性不飽和化合物の製造設備内での異物の発生を抑制する重合防止方法としての、分子状酸素ガスの供給方法および管理方法などが数多く提案または実施されている。

[0004] 例えば、気相部の酸素濃度を測定管理することによる製造方法（特許文献

1)においては、実際に重合防止を行うことを目的とする液相部の酸素濃度を直接管理していないため、気液平衡に達しておらず液相部に十分な酸素が存在しているかどうかを検知できない。また、系中の酸素濃度を管理する製造方法（特許文献2）においては、液相部を製造装置から一部抜き出して酸素濃度を分析すると記載しているが、この際に気液平衡が崩れること、分析方法が開示されていないことから、実際の液相部の酸素濃度を正確に測定できているか否か不明である。

[0005] 以上より、エチレン性不飽和化合物の効果的な重合防止方法の出現が強く望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平9-67311号公報

特許文献2：特開2007-284355号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法および該重合抑制方法を用いたイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合特性を詳細に検討した結果、液相部の酸素ガス（ O_2 ）濃度を制御することがイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制に効果的であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、たとえば以下の[1]～[14]に関する。

[1] イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を含有する液相の酸素ガス（ O_2 ）濃度を0.5mg/L以上に管理すること

を特徴とするイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。

[2] 前記液相に酸素ガス (O₂) を含有する気体を導入することを特徴とする [1] に記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。

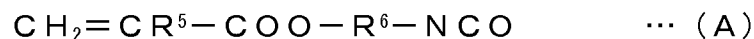
[3] 前記酸素ガス (O₂) を含有する気体が空気、希釈空気または希釈酸素であることを特徴とする [2] に記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。

[4] 液相中の酸素ガス (O₂) 濃度を測定するステップと、前記測定結果に基づき、導入する酸素ガス (O₂) を含有する気体による酸素ガス (O₂) 供給量を制御するステップとを有することを特徴とする [2] または [3] に記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。

[5] 前記液相の酸素ガス (O₂) 濃度を前記液相中に浸漬した電極により測定することを特徴とする [1] ~ [4] のいずれかに記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。

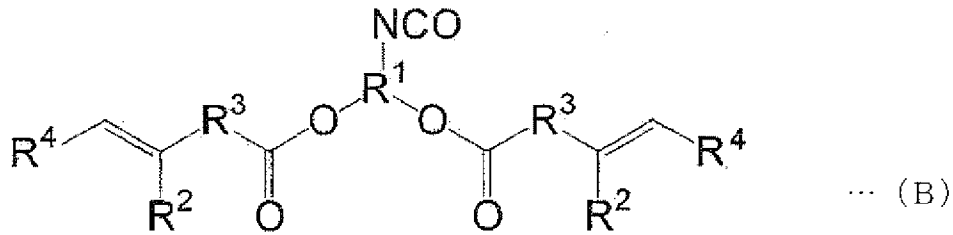
[6] 前記液相が蒸留工程のボトム液部であることを特徴とする [1] ~ [5] のいずれかに記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。

[7] 前記イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物が、下記式 (A) または (B) で表わされる化合物であることを特徴とする [1] ~ [6] のいずれかに記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。



(式中、R⁵は、水素原子またはメチル基を示し、R⁶は、炭素数1~10の分岐していてもよいアルキレン基、または、炭素数3~6のシクロアルキレン基の前後に炭素数0~3のアルキレン基を有する炭化水素基、または、炭素数6~8の芳香族炭化水素環を示す。)

[0009] [化1]



[0010] (式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖もしくは分岐の飽和脂肪族基を示し、R²はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を示し、R³はそれぞれ独立に炭素数が0～5である直鎖もしくは分岐のアルキレン基を示し、R⁴はそれぞれ独立に水素原子、炭素数が1～6である直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)

[8] 前記イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物が、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、2-(イソシアナトエチルオキシ)エチルメタクリレートまたは2-(イソシアナトエチルオキシ)エチルアクリレートである[7]に記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。

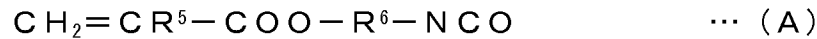
[9] 液相の水分会が5質量%以下であることを特徴とする[1]～[8]のいずれかに記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。

[10] [1]～[9]のいずれかに記載の重合抑制方法を含むことを特徴とするイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法。

[11] 下記式(a1)で表されるイソシアネート基を含む3-クロロプロピオン酸エステル誘導体を、塩基性窒素化合物の存在下で脱塩化水素する工程と、

液相の酸素ガス(O₂)濃度を0.5mg/L以上に管理する工程とを、含むことを特徴とする下記式(A)で表わされるイソシアネート基を含むエ

チレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法。

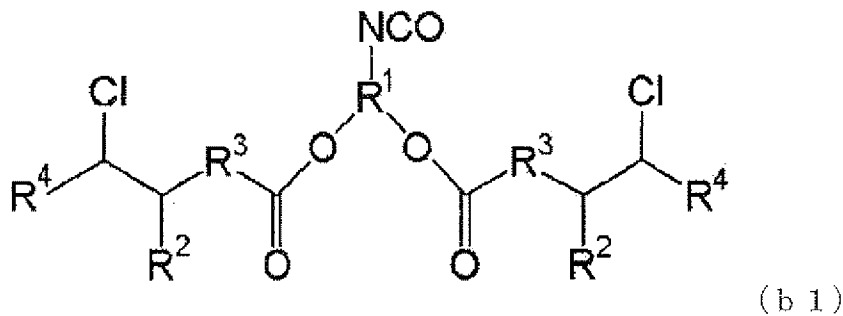


(式中、 R^5 は、水素原子またはメチル基を示し、 R^6 は、炭素数1～10の分岐していてもよいアルキレン基、または、炭素数3～6のシクロアルキレン基の前後に炭素数0～3のアルキレン基を有する炭化水素基、または、炭素数6～8の芳香族炭化水素環を示す。)

[12] 下記式(b1)で表されるイソシアネート化合物を、塩基性窒素化合物の存在下で脱塩化水素する工程と、

液相の酸素ガス(O_2)濃度を0.5mg/L以上に管理する工程とを、含むことを特徴とする下記式(B)で表わされるイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法。

[0011] [化2]

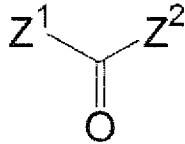


[0012] (式中、 R^1 は炭素数が1～10である直鎖もしくは分岐の飽和脂肪族基を示し、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を示し、 R^3 はそれぞれ独立に炭素数が0～5である直鎖もしくは分岐のアルキレン基を示し、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数が1～6である直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)

[0013]

素数が0～5である直鎖もしくは分岐のアルキレン基を示し、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数が1～6である直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはアリール基を示し、 Y^1 は水酸基、塩素原子、または R^6O- (R^6 は炭素数が1～6であるアルキル基を示す。)を示す。)

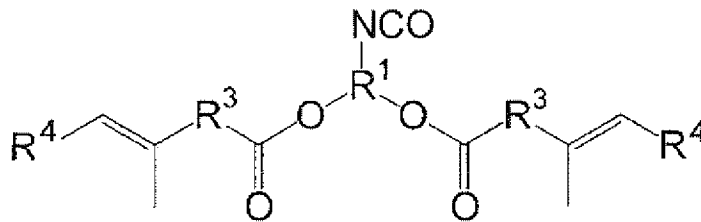
[0017] [化5]



… (b 5)

[0018] (式中、 Z^1 および Z^2 はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、 R^7O- (R^7 は炭素数が1～6である直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数が1～6である直鎖もしくは分岐のアルケニル基、または置換基を有していてもよいアリール基を示す。)、イミダゾール類の残基、またはピラゾール類の残基を示す。)

[0019] [化6]



… (B')

[0020] (式中、 R^1 、 R^3 、および R^4 は上記と同義である。)

[14] 前記液相の酸素ガス (O_2) 濃度を0.5 mg/L以上に管理する工程が、

液相中の酸素ガス (O_2) 濃度を測定するステップと、

前記測定結果に基づき、導入する酸素ガス (O_2) を含有する気体による酸素ガス (O_2) 供給量を制御するステップと、

液相に酸素ガス (O_2) を含有する気体を導入するステップとを、

有することを特徴とする [11] ~ [13] のいずれかに記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法。

発明の効果

[0021] イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を含有する液相の酸素ガス（ O_2 ）濃度を特定の濃度範囲となるように管理することにより、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合を抑制することができる。すなわち、酸素ガス（ O_2 ）の液中濃度を正確に測定することにより、測定値に基づき液相に供給される酸素ガス（ O_2 ）の量を制御して、液相の酸素ガス（ O_2 ）濃度を所望の範囲に保つことができ、効果的にイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合を抑制することができる。また、該重合抑制方法により、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を効率的に製造できる。

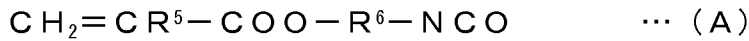
発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明について具体的に説明する。

[0023] なお、本明細書において「イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物」は、エチレン性不飽和基およびイソシアネート基を分子内に持つカルボン酸エステル化合物を意味し、以下「イソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物」ともいう。「（メタ）アクリロイル」はアクリロイルまたはメタクリロイルを意味し、その一部の水素原子が置換されているものも含む。

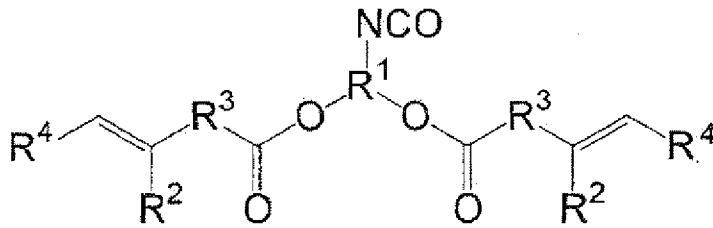
[0024] 本発明に係るイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法では、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を含有する液相の酸素ガス（ O_2 ）濃度を、特定の濃度範囲となるように管理する。

[0025] <イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物>
本発明で用いられるイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物は、室温付近で液体のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物であれば、特に限定されないが、たとえば下記式（A）または（B）で表わされる化合物が挙げられる。



(式中、 R^5 は、水素原子またはメチル基を示し、 R^6 は、炭素数1～10の分岐していてもよいアルキレン基、または、炭素数3～6のシクロアルキレン基の前後に炭素数0～3のアルキレン基を有する炭化水素基、または、炭素数6～8の芳香族炭化水素環を示す。)

[0026] [化7]



... (B)

[0027] (式中、 R^1 は炭素数が1～10である直鎖もしくは分岐の飽和脂肪族基を示し、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を示し、 R^3 はそれぞれ独立に炭素数が0～5である直鎖もしくは分岐のアルキレン基を示し、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数が1～6である直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)

上記イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の具体例としては、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-メタクリロイルオキシ-n-プロピルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシイソプロピルイソシアネート、4-メタクリロイルオキシ-n-ブチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシ-tert-ブチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシブチル-4-イソシアネート、2-メタクリロイルオキシブチル-3-イソシアネート、

2-メタクリロイルオキシブチル-2-イソシアネート、2-メタクリロイルオキシブチル-1-イソシアネート、5-メタクリロイルオキシ-n-ペンチルイソシアネート、6-メタクリロイルオキシ-n-ヘキシルイソシアネート、7-メタクリロイルオキシ-n-ヘプチルイソシアネート、2-(イソシアナトエチルオキシ)エチルメタクリレート、3-メタクリロイルオキシフェニルイソシアネート、4-メタクリロイルオキシフェニルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチ

ルイソシアネート、3-アクリロイルオキシ-n-プロピルイソシアネート、2-アクリロイルオキシイソプロピルイソシアネート、4-アクリロイルオキシ-n-ブチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシ-tert-ブチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシブチル-4-イソシアネート、2-アクリロイルオキシブチル-3-イソシアネート、2-アクリロイルオキシブチル-2-イソシアネート、2-アクリロイルオキシブチル-1-イソシアネート、5-アクリロイルオキシ-n-ペンチルイソシアネート、

6-アクリロイルオキシ-n-ヘキシルイソシアネート、7-アクリロイルオキシ-n-ヘプチルイソシアネート、2-(イソシアナトエチルオキシ)エチルアクリレート、3-アクリロイルオキシフェニルイソシアネート、4-アクリロイルオキシフェニルイソシアネート、1, 1-ビス(メタクリロイルオキシメチル)メチルイソシアネート、1, 1-ビス(メタクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)メチルイソシアネート、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、これらのアルキル基水素原子のフッ素置換体などが挙げられる。

[0028] これらの中では2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、4-メタクリロイルオキシ-n-ブチルイソシアネート、5-メタクリロイルオキシ-n-ペンチルイソシアネート、6-メタクリロイルオキシ-n-ヘキシルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、3-メタクリロイルオキシフェニルイソシアネート、4-メタクリロイルオキシフェニルイソシアネート、1, 1-ビス(メタクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、2-(イソシアナトエチルオキシ)エチルメタクリレート、2-(イソシアナトエチルオキシ)エチルアクリレートが好ましい。

[0029] <その他の成分>

本発明におけるイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を含む液相部あるいはその製造工程における液相部には、溶媒、重合防止剤等の任意成分が含まれていてもよい。重合防止剤として、たとえば、BHT(2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール)、キノンなどのフェノ

ール系重合防止剤、フェノチアジンなどの硫黄系重合防止剤、りん系重合防止剤、TEMPO（2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）などのN-オキシル化合物などが挙げられる。

[0030] <重合>

本発明における「重合」には、固形物の生成、液相部の固化（ガラス状、ゲル状）などの高分子の生成に加えて、固形物を生成しないイソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物の多量化（例えばオリゴマー化）も含む。このような重合は、一般的分析方法（例えばガスクロマトグラフ法、高速液体クロマトグラフ法、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法など）により、イソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物の減少量や、オリゴマーの生成量を定量することにより確認することができる。

[0031] <イソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物モノマーの残存率／減少率>

イソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物の減少率とは、イソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物のある時点の量を100%として、それ以後の熱・光などによる前記重合により、単量体のイソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物が単位時間当たりに減少する割合をいう。

[0032] イソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物の残存率は、 $\text{残存率}(\%) = 100(\%) - \text{減少率}(\%)$ により導き出すことができる。イソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物の重合抑制の観点からは、残存率は高い（100%に近い）こと、減少率は低い（0%に近い）ことが好ましい。温度・重合防止剤の量・不純物の量などにより、求められる残存率／減少率のレベルは異なるが、例えば、イソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物の製品としての室温付近の遮光保管条件では、減少率は1年間で通常10%以下、好ましくは5%以下、より好ましくは2%以下であることが望ましい。イソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物の製造時における減少率は、経済的または運転管理上の観点から低いことが好ましいが、例えば1時間当たり通常1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.3%以下

が望ましい。

[0033] <液相の水分量>

液相は、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の他、有機溶媒等主に有機化合物からなり、その含有する水分量は少ない方が良い。好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下である。

[0034] <酸素ガス (O₂) >

酸素ガス (O₂) が含有されている気体であれば、空気等特に制限なく用いることができるが、反応、保存への影響を考慮すると、乾燥した気体、例えば乾燥空気、乾燥酸素などを用いることが好ましい。また、乾燥空気等を乾燥窒素等で希釈した希釈空気等や、乾燥酸素等を乾燥窒素等で希釈した希釈酸素等を使用することも可能である。

[0035] <液相酸素ガス (O₂) 濃度の範囲>

液相に溶存する分子状酸素は、重合防止効果を発現するためにイソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物により消費されていく。この分子状酸素消費量よりも、液相部へ分子状酸素がとけ込む量が大きければ理論上充分であるが、溶存酸素ガス (O₂) 濃度の管理値を定める必要がある。

[0036] 液相部の酸素ガス (O₂) 濃度は高い方が好ましいが、実際には飽和濃度が存在するためそれ以上では管理が困難である。気液平衡、ヘンリーの法則により、飽和濃度は酸素分圧、イソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物の種類などにより異なるが、一般的有機化合物では大気圧、25℃、乾燥空気 (酸素ガス (O₂) 21容量%含有) 吹き込みの条件では飽和濃度は20～80mg/L程度である。一方、液相は、溶存酸素ガス (O₂) が実質的に存在していればエチレン性不飽和基の安定性に寄与できる。そこで、ラジカル発生によるイソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物の減少を抑えるために、本発明では、液相の酸素ガス (O₂) 濃度が0.5mg/L～80mg/L、好ましくは2mg/L～70mg/L、より好ましくは6mg/L～50mg/Lとなるように管理する。

- [0037] また、長期間の保存においては、上述の濃度で管理するために、あらかじめ酸素ガス (O_2) を液相中に含有させた後、密閉保管することが望ましい。この場合、例えば、あらかじめ液相中に $0.5 \text{ mg/L} \sim 80 \text{ mg/L}$ 、好ましくは $5 \text{ mg/L} \sim 70 \text{ mg/L}$ 、より好ましくは $10 \text{ mg/L} \sim 50 \text{ mg/L}$ の酸素ガス (O_2) を含有させておくことが望ましい。
- [0038] 上述のように液相部の酸素ガス (O_2) 濃度を管理する方法は、液相中の酸素ガス (O_2) 濃度を測定するステップと、前記測定結果に基づき、導入する酸素ガス (O_2) を含有する気体による酸素ガス (O_2) 供給量を制御するステップと、液相に酸素ガス (O_2) を含有する気体を導入するステップとを、有することが好ましい。
- [0039] <液相有機化合物の酸素ガス (O_2) 濃度測定方法>
液相の酸素ガス (O_2) 濃度を測定する方法としては、液中の酸素ガス (O_2) 濃度測定に用いられる一般的な方法を用いることができる。液相を直接測定することが望ましいが、液相の一部を、気液平衡の状態を維持したまま取り出して測定してもよい。
- [0040] 液相を直接測定する手段としては、特に水分が少ない有機溶媒中の溶存酸素ガス (O_2) 濃度測定として、市販の有機溶媒用溶存酸素計を用いることができる。例えば、ポーラロ方式電極として、セントラル科学株式会社製 UC-12-SOL 型を用いることができる。電極は、液相中に浸漬して液相の酸素ガス (O_2) 濃度を測定する。電極の校正用に、目的とするイソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物を含有する液中に乾燥空気を十分にバブリングしたのについて測定した値に対して、別の方法にて定量した値を用いる。別の方法としては、例えばガスクロマトグラフ (GC) 法を用いることができる。GC法の測定としての一例を以下に示す。
- [0041] 装置 : GC-9A (島津製作所株式会社製)
カラム : Porapak Q 50/80mesh 長さ0.5m、径3.0mm と Molecular Sieve 5A 30/60mesh長さ3m、径3.0mm の直列

キャリアガス：ヘリウム

検出器タイプ：TCD

温度：注入口200℃、カラム40℃一定、検出器150℃

検量線は、乾燥窒素にて希釈した乾燥空気を用いる。

[0042] <液相酸素ガス（O₂）濃度の測定結果に基づく、導入する酸素ガス（O₂）を含有する気体による酸素供給量の制御>

上述の方法により液相中の酸素ガス（O₂）濃度を測定し、測定結果に基づき、液相の酸素ガス（O₂）濃度が上述した濃度範囲となるよう、導入する酸素ガス（O₂）を含有する気体による酸素ガス（O₂）供給量を制御する。

[0043] ここで、液相中の酸素ガス（O₂）濃度を構成する因子としては、酸素ガス（O₂）含有ガス流量、酸素ガス（O₂）含有気体中の酸素濃度、および酸素ガス（O₂）の液相への溶解効率の因子が相互に関連していると考えられる。

[0044] したがって、導入する酸素ガス（O₂）を含有する気体による酸素ガス（O₂）供給量の制御手段としては上記因子を調整する一般的な方法を制限なく用いることが出来る。具体的には、溶解速度律速とならないための液相部吹き込みノズル形状の最適化などにより酸素ガスの溶解効率を設備的に改善することや、液相部に吹き込む酸素ガス（O₂）含有気体の酸素濃度管理により酸素ガス（O₂）含有気体中の酸素濃度を制御すること、ガス流量管理により液相に供給される酸素ガス（O₂）含有気体の量を制御すること、圧力管理により酸素ガスの液相への溶解効率を制御することなど一般的製造設備における自動管理方法を1種以上用いることが出来る。

[0045] 例えばガス流量管理を用いた酸素ガス（O₂）含有気体の供給酸素量の制御は、液相中の酸素ガス（O₂）濃度の現在値を測定し、その目的値と比較して低い場合にはPID制御（フィードバック制御の一種）などにより液相部に吹き込む酸素ガス（O₂）含有ガスの流量を一時的に上昇させることにより、目的とする酸素ガス（O₂）濃度とするための酸素供給量とすることができる。

[0046] このような管理方法により、液相部の溶存酸素ガス（O₂）を目的とする濃

度に管理することが出来る。

[0047] <酸素ガス (O₂) を含有する気体の液相への導入方法>

酸素ガス (O₂) を含有する気体を液相中へ導入できる方法であれば特に制限はないが、例えば工場の配管乾燥空気やポンベからガス導入管により酸素ガス (O₂) を含有する気体を液相へ導入することができる。

[0048] 液相温度および系内の圧力については、特に制限はなく、室温でも加熱下でも導入可能であり、また、大気圧下でも減圧下でも酸素ガス (O₂) を導入することができる。

[0049] <液相酸素ガス (O₂) 濃度管理が行われる工程>

液相酸素ガス (O₂) 濃度管理が行われる工程としては、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物が液相で存在する工程すべてが対象となる。特に管理すべき工程としては、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合可能性が高い工程（例えば加熱、反応、蒸留、製品貯蔵タンク等）や、液相中の溶存酸素ガス (O₂) 濃度が低下しやすい工程（減圧、蒸留等）などが挙げられる。従って、特に管理すべき液相としては、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を生成する反応槽の液部、イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を精製する蒸留工程のボトム液部などが挙げられる。また製品容器等（ドラム缶、タンクローリー車など）については、通常は溶存酸素ガス (O₂) 濃度を管理できる設備が設置困難なため、保管時の安定性向上のためには製品容器等に充填前に充分溶存酸素ガス (O₂) 濃度を高めた状態で充填することが好ましい。

[0050] <イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法>

イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物は、本発明の重合抑制方法を採用して、従来の製造方法により製造する。従来の製造方法としては例えば、「改訂製造工程図全集 I I」（化学工業社発行、通産省プロセスシート研究会）に従って、改良レッペ法、プロピレン直接酸

化法等により製造することができる。なお、上記イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物として好ましい（メタ）アクリロイル基含有イソシアネート化合物は、例えば特開2006-232797号公報および特開2007-55993号公報記載の方法で製造することができる。

[0051] イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法に、上記イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法を含むことができる。

[0052] 以下、具体的に説明する。

[0053] (1) 式(A)で表わされるイソシアネート基を含む（メタ）アクリル酸エステル誘導体（以下「化合物(A)」ともいう。）は、下記式(a1)で表わされる、イソシアネート基を含む3-クロロプロピオン酸エステル誘導体（以下「化合物(a1)」ともいう。）を、液相の酸素ガス(O₂)濃度を0.5mg/L以上に管理しながら、塩基性窒素化合物の存在下で脱塩化水素する工程を含む方法により製造することができる。

[0054]
$$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CHR}^5-\text{COO}-\text{R}^6-\text{NCO} \cdots (\text{a}1)$$

$$\text{CH}_2=\text{CR}^5-\text{COO}-\text{R}^6-\text{NCO} \cdots (\text{A})$$

式(A)および(a1)中、R⁵は、水素原子またはメチル基を示し、R⁶は、炭素数1~10の分岐していてもよいアルキレン基、または、炭素数3~6のシクロアルキレン基の前後に炭素数0~3のアルキレン基を有する炭化水素基、または、炭素数6~8の芳香族炭化水素環を示す。

[0055] 上記R⁶は、好ましくは炭素数1~10の分岐していてもよいアルキレン基であり、より好ましくは-CH₂-CH₂-（エチレン基）、-CH₂-CH₂-CH₂-（プロピレン基）であり、特に好ましくは-CH₂-CH₂-（エチレン基）である。

[0056] 上記化合物(a1)は、例えば、特開2006-232797号公報に記載の方法で製造することができる。

[0057] 脱塩化水素は、通常、塩基性化合物を共存させることにより行われる。こ

のような塩基性化合物としては、一般的に塩基性の窒素を有する化合物が用いられるが、該窒素上に水素原子が残っていると、原料および目的物のイソシアネート基と反応するおそれがあり、収率が低下することや窒素原子の塩基性が消失することがある。従って第3級窒素を有する塩基性窒素化合物を用いることが好ましい。

[0058] 本発明における脱塩化水素は、化合物(a 1)を合成した際の反応液をそのまま用いて実施してもよく、あるいは、合成した化合物(a 1)を、蒸留などの方法により精製してから実施してもよい。なお、工業的な面を考慮すれば、前者の方法は、工程を削減できるなどの利点を有している。

[0059] 上記脱塩化水素により得られた化合物(A)を含む生成物中に、塩基性窒素化合物が残留していると、該化合物(A)の重合反応が進行する原因となり得ることから、蒸留により分離精製することが好ましい。

[0060] 上記脱塩化水素は、理論的には、上記化合物(a 1)1モルに対して上記塩基性窒素化合物を1モル当量用いることで行うことができる。なお、塩基性窒素化合物を過剰に用いてもよいが、条件によっては残余の塩基性窒素化合物が重合反応を促進するおそれがある。一方、塩基性窒素化合物の使用量が過少の場合は、上記化合物(a 1)が残存し、反応が完結しないおそれがある。特に、イソシアネート化の際に発生した塩化水素などに由来するアルカリ分解性塩素が反応液中に多く含まれている場合は、このような状況になりやすい。

[0061] したがって、目的物である上記化合物(A)の単離収率が最大となる塩基性窒素化合物の使用量の最適値は、その反応条件などにより異なってくる。特に、上記化合物(a 1)を合成した際の反応液から該化合物(a 1)を分離精製することなく、該反応液をそのまま用いて脱塩化水素を行う場合は、さらに多くの要素が関連してくるため、塩基性窒素化合物の最適値を求めることが困難である。

[0062] このような場合は、たとえば、上記反応液中のアルカリ分解性塩素量を測定し、その測定量に応じて塩基性窒素化合物の使用量を決定することが望ま

しい。具体的には、上記アルカリ分解性塩素量を測定し、該アルカリ分解性塩素 1 モルに対して、塩基性窒素化合物を 0.5～10 モル当量、好ましくは 0.8～5.0 モル当量、さらに好ましくは 0.9～2.0 モル当量の範囲で用いて脱塩化水素を行うことにより、高い単離収率でイソシアネート基を含む（メタ）アクリル酸エステル誘導体を得ることができる。なお、本明細書における「アルカリ分解性塩素」とは、後述する分析条件で定量できる塩素のことをいう。

[0063] また、上記化合物（a 1）を合成した際の反応液を蒸留などにより精製処理してから脱塩化水素を行う場合は、得られた化合物（a 1）1 モルに対して塩基性窒素化合物を 0.5～10 モル当量、好ましくは 0.8～5.0 モル当量、さらに好ましくは 0.9～2.0 モル当量の範囲で用いることができる。

[0064] 本発明の製造方法における脱塩化水素は、塩基性窒素化合物の存在下、ある程度の温度に保つことによりなされる。反応温度は、高温であると生成物の化合物（A）が重合するおそれがあるので、40～120℃、好ましくは 40～100℃、より好ましくは 45～90℃であることが望ましい。

[0065] 反応時間は、反応温度、塩基性窒素化合物の塩基性の強さなどにより異なるが、通常、10分～40時間程度、好ましくは 30分～30時間、より好ましくは 1時間～10時間である。

[0066] 反応には、イソシアネート基と反応しない溶媒、たとえば、トルエン、キシレン等の炭化水素；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；塩化メチレン等の塩素系溶剤などの非プロトン性溶媒を用いることができる。溶媒についても生成物より沸点が低いものが好ましい。

[0067] 上記製造工程中、液相の酸素ガス（O₂）濃度を測定し、液相の酸素ガス（O₂）濃度が 0.5 mg/L 以上となるように液相中に酸素ガス（O₂）を導入する。ここで、液相の酸素ガス（O₂）濃度を 0.5 mg/L 以上となるように管理する方法としては、上述した方法と同様である。

[0068] 脱塩化水素後、必要に応じて塩酸塩を除去し、残余の塩基性窒素化合物を

分離した後、さらに上記化合物（A）を、蒸留、結晶化、抽出、カラム処理などの方法、好ましくは蒸留により単離する。蒸留時、生成物の重合を防止する目的として、製造工程と同様の方法で、液相の酸素ガス（O₂）濃度を0.5 mg/L以上に管理する。

[0069] 上記のようにして単離することにより、加水分解性塩素の含有量が300 ppm以下のイソシアネート基を含む（メタ）アクリル酸エステル誘導体が高収率で得られる。

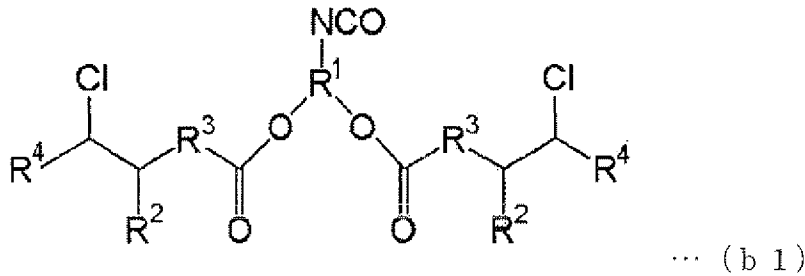
[0070] また、必要に応じてイソシアネート基を含む（メタ）アクリル酸エステル誘導体を上記塩基性窒素化合物で処理することにより、加水分解性塩素を低減させることができる。このときの塩基性窒素化合物は、加水分解性塩素1モルに対して0.1～10モル当量、好ましくは0.2～5モル当量、さらに好ましくは0.3～2モル当量の範囲の量で用いることができる。

[0071] 上記処理は、上記塩基性窒素化合物の存在下、ある程度の温度に保つことによりなされる。処理温度は、高温であると上記エステル誘導体が重合するおそれがあるので、10～120℃、好ましくは10～100℃、さらに好ましくは20～80℃であることが望ましい。また、製造工程と同様の方法で、液相の酸素ガス（O₂）濃度を0.5 mg/L以上に管理する。

[0072] （2）式（B）で表わされるイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物（以下「化合物（B）」ともいう）は、液相の酸素ガス（O₂）濃度を0.5 mg/L以上に管理しながら、下記式（b1）で表されるイソシアネート化合物（以下「化合物（b1）」ともいう）を、塩基性窒素化合物の存在下で脱塩化水素することにより、下記式（B）で表されるイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を得る工程を含む方法により製造することができる。

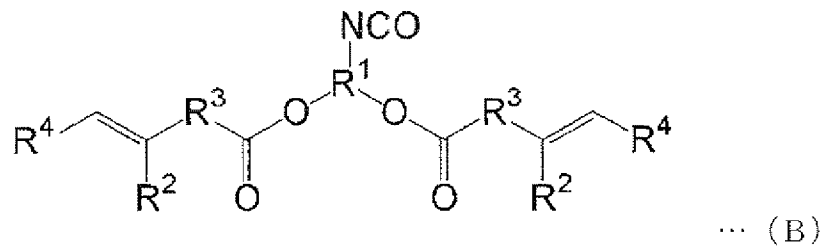
[0073]

[化8]



[0074] (式中、 R^1 は炭素数が1～10である直鎖もしくは分岐の飽和脂肪族基を示し、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を示し、 R^3 はそれぞれ独立に炭素数が0～5である直鎖もしくは分岐のアルキレン基を示し、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数が1～6である直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)

[0075] [化9]



[0076] (式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記と同義である。)

上記化合物 (b 1) は、例えば、特開2007-55993号公報に記載の方法で製造することができる。

[0077] 上記製造工程の反応温度は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は0～150℃、好ましくは20～100℃である。反応温度が低いと、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、反応温度が高いと、脱HCl反応により生成した不飽和結合が重合する可能性がある。

[0078] 上記製造工程において溶媒を使用するか否かは、使用する化合物の種類等に依存する。化合物 (b 1) が液体であるかまたは溶融する場合は、溶媒を使用しなくても反応を行うことができる。一方、化合物 (b 1) が固体であるかまたは溶融しない場合は、溶媒を使用して反応を行うことが望ましい。

[0079] 溶媒の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イ

ソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどの鎖状エーテル類；ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメンなどの芳香族系炭化水素類；プロパン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族系炭化水素類；塩化メチレン、1、2-ジクロロエタン、1、2-ジクロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類などが挙げられる。

[0080] 溶媒を使用する場合、その使用量は、通常は、化合物（b 1）および溶媒の合計量に対して化合物（b 1）が0.5～80質量%、好ましくは5～50質量%となる量である。使用する溶媒量が少ないと、反応を行う際の攪拌がうまく行かず、反応速度が遅くなる可能性がある。また、生成する塩の除去が困難となる可能性がある。一方、使用する溶媒量が多いと、反応には影響を与えないが、廃棄する溶媒量が増えるため、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

[0081] 上記製造工程で用いられる塩基性窒素化合物としては、塩基性の窒素を含有する一般的な化合物が使用できるが、塩基性の窒素に水素原子が残っていると、化合物（b 1）におけるイソシアネート基と反応する可能性があるため、その結果収率が低下するおそれがある。

[0082] したがって、塩基性窒素化合物としては、三級窒素を含有する塩基性窒素化合物が好ましい。また、脱HCl反応を効率良く行うためには、窒素原子に芳香環が直接結合したキノリンなどの弱塩基性窒素化合物では不十分であり、ある程度の塩基性の強さが必要である。よって、塩基性窒素化合物としては、三級窒素を含有し、三級窒素原子が、例えばアルキル基などの、芳香環以外の置換基を1個以上有していることが望ましい。また、三級窒素原子に置換されている芳香環は1個以下であることが望ましい。

[0083] 上記製造工程で用いられる塩基性窒素化合物の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルイソプロピルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルブチルア

ミン、ジメチルヘキシルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、テトラメチルジアミノメタン、ジメチルベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチル-1, 4-ジアミノブタン、テトラメチル-1, 3-ジアミノブタン、テトラメチル-1, 6-ジアミノヘキサン、ペンタメチルジエレントリアミン、1-メチルピペリジン、1-エチルピペリジン、N, N-メチルピペラジン、N-メチルモルフォリン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0.] -7-ウンデセン (DBU)、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン (DBN)、2, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (DABCO)、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、三級窒素を含有するイオン交換樹脂などが挙げられる。

[0084] これらの中でも、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、テトラメチレンジアミンが好ましい。また、上記の塩基性窒素化合物は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0085] 上記製造工程で用いられる塩基性窒素化合物の使用量は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は、上述した製造工程で得られた反応終了後の反応液に存在するアルカリ分解性塩素の量を測定し、測定の結果得られたアルカリ分解性塩素の量に対して0.5~10モル倍量、好ましくは0.8~5.0モル倍量、より好ましくは0.9~2.0モル倍量である。塩基性窒素化合物の使用量が少ないと、収率が低下する可能性がある。一方、塩基性窒素化合物の使用量が多いと、生成する化合物(B)の安定性が低下する可能性がある。また、工業的な生産に要する費用が高くなる。

[0086] なお、ここでいうアルカリ分解性塩素の量は、製造工程で得られた反応液をメタノール/水混合溶媒で希釈し、さらに水酸化ナトリウム水溶液を加え、次いで加熱を行い、その後、硝酸銀溶液を用いて電位差滴定法により測定することにより得られた値のことである。

[0087] 上記製造工程中、液相の酸素ガス(O₂)濃度を測定し、液相の酸素ガス(O₂)濃度が0.5mg/L以上となるように液相中に酸素ガス(O₂)を導入

する。ここで、液相の酸素ガス（ O_2 ）濃度を 0.5 mg/L 以上となるように管理する方法としては、上述した方法と同様である。

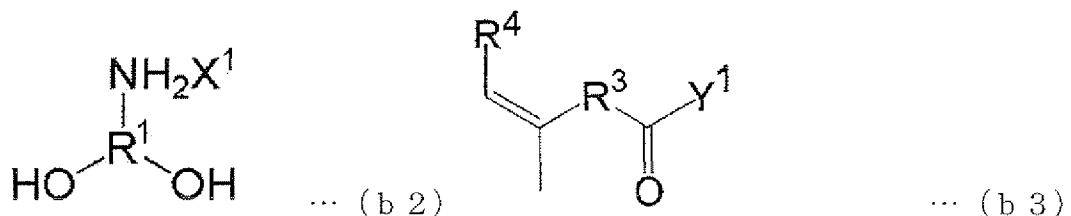
[0088] 上記製造工程で得られた化合物（B）は、一般的な操作、例えば濾過、抽出、再結晶、蒸留などにより精製できる。蒸留時、生成物の重合を防止する目的として、製造工程と同様の方法で、液相の酸素ガス（ O_2 ）濃度を 0.5 mg/L 以上に管理する。

[0089] （3）上記式（B）における R^2 がメチル基である、式（B'）で表わされるイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物（以下「化合物（B'）」ともいう。）は、液相の酸素ガス（ O_2 ）濃度を 0.5 mg/L 以上に管理しながら、下記式（b2）で表されるジヒドロキシアミン鉍酸塩化合物（以下「化合物（b2）」ともいう。）および下記式（b3）で表わされる化合物（以下「化合物（b3）」ともいう。）を反応させ、下記式（b4）で表わされるエステル化合物（以下「化合物（b4）」ともいう。）を得る工程、さらに化合物（b4）および下記式（b5）で表わされる化合物（以下「化合物（b5）」ともいう。）を反応させ、化合物（B'）を得る工程を含む方法によっても製造することができる。

[0090] [第1工程]

化合物（b2）および化合物（b3）から、化合物（b4）を得る工程。

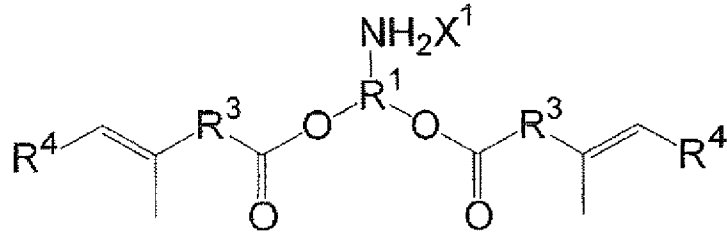
[0091] [化10]



[0092] （式中、 R^1 は炭素数が $1 \sim 10$ である直鎖もしくは分岐の飽和脂肪族基を示し、 X^1 は鉍酸を示し、 R^3 は炭素数が $0 \sim 5$ である直鎖もしくは分岐のアルキレン基を示し、 R^4 は水素原子、炭素数が $1 \sim 6$ である直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはアリール基を示し、 Y^1 は水酸基、塩素原子、または R^6O- （ R^6 は炭素数が $1 \sim 6$ であるアルキル基を示す。）

を示す。)

[0093] [化11]



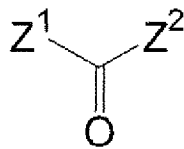
… (b 4)

[0094] (式中、R¹、R³、R⁴およびX¹は上記と同義である。R³、R⁴はいずれもそれぞれ独立である。)

[第2工程]

化合物 (b 4) および化合物 (b 5) から、化合物 (B′) を得る工程。

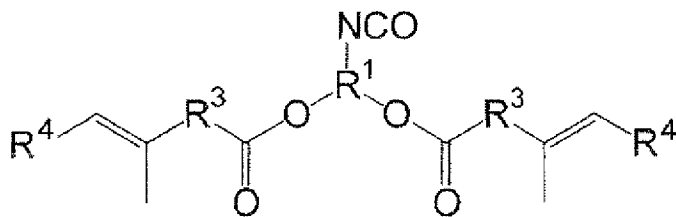
[0095] [化12]



… (b 5)

[0096] (式中、Z¹およびZ²はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、R⁷O- (R⁷は炭素数が1~6である直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数が1~6である直鎖もしくは分岐のアルケニル基、または置換基を有していてもよいアリール基を示す。)、イミダゾール類の残基、またはピラゾール類の残基を示す。)

[0097] [化13]



(B′)

[0098] (式中、R¹、R³、およびR⁴は上記と同義である。)

上記化合物 (b 2) は、例えば、特開2007-55993号公報に記載の方法で製造することができる。

[0099] (3-i) 第1工程

第1工程で用いられる化合物(b3)は、市販されているものを使用でき、容易に入手可能である。化合物(b3)の具体例としては、メタクリル酸、3-メチル-3-ブテノン酸、チグリン酸、4-メチル-4-ペンテン酸、 α -メチルシンナム酸、および上記カルボン酸の酸クロリド化合物、上記カルボン酸と炭素数1~6の直鎖もしくは分岐のアルコール化合物とからなるエステル化合物、例えばメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、シクロヘキシルエステルなどが挙げられる。

[0100] 化合物(b3)は、上記カルボン酸を、カルボン酸クロリド化合物としてから用いることもできる。カルボン酸をカルボン酸クロリド化合物にする方法は一般的に知られており、例えば、特公昭57-026497号公報、特開昭52-089617号公報、特開平11-199540号公報には、カルボン酸と、塩化チオニル、五塩化リン、またはホスゲン等と、からカルボン酸クロリド化合物を得る方法が開示されている。

[0101] 第1工程の反応温度は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は30~150℃、好ましくは50~120℃である。反応温度が低いと、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、反応温度が高いと、不純物が増える可能性があり、また、不飽和結合が重合する可能性がある。

[0102] 第1工程において溶媒を使用するか否かは、使用する化合物の種類等に依存する。化合物(b2)および/または化合物(b3)および/または化合物(b4)が、液体であるかまたは溶融する場合は、溶媒を使用しなくても反応を行うことができる。一方、化合物(b2)および/または化合物(b3)および/または化合物(b4)が、固体であるかまたは溶融しない場合は、溶媒を使用して反応を行うことが望ましい。

[0103] 溶媒の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジプロピル

エーテル、ジブチルエーテルなどの鎖状エーテル類；ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメンなどの芳香族系炭化水素類；プロパン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族系炭化水素類；塩化メチレン、1、2-ジクロロエタン、1、2-ジクロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類などが挙げられる。

[0104] 溶媒を使用する場合、その使用量は、通常は、化合物（b2）、化合物（b3）、および溶媒の合計量に対して化合物（b2）が1～50質量%、好ましくは5～30質量%、より好ましくは10～20質量%となる量である。使用する溶媒量が少ないと、反応を行う際の攪拌がうまく行かず、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、使用する溶媒量が多いと、反応には影響を与えないが、廃棄する溶媒量が増えるため、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

[0105] 化合物（b2）に対する化合物（b3）の量は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は2～10モル倍、好ましくは2～5モル倍である。化合物（b3）の使用量が少ないと、収率が低下する可能性があり、また不純物が多くなる可能性がある。一方、化合物（b3）の使用量が多いと、反応には何ら影響を与えないが、廃棄物が増えるため、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

[0106] 上記製造工程中、液相の酸素ガス（O₂）濃度を測定し、液相の酸素ガス（O₂）濃度が0.5mg/L以上となるように液相中に酸素ガス（O₂）を導入する。ここで、液相の酸素ガス（O₂）濃度を0.5mg/L以上となるように管理する方法としては、上述した方法と同様である。

[0107] 第1工程で得られた化合物（b4）は、一般的な操作、例えば抽出、再結晶、蒸留などにより精製できる。蒸留時、重合を防止する目的として、製造工程と同様の方法で、液相の酸素ガス（O₂）濃度を0.5mg/L以上に管理する。また、精製せずに次の第3工程の反応に使用することも可能である。

[0108] (3-i-i) 第2工程

第2工程の反応温度は、使用する化合物の種類によって異なるが、通常は30～150℃、好ましくは50～120℃である。反応温度が低いと、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、反応温度が高いと、不純物が増える可能性があり、また、不飽和結合が重合する可能性がある。

[0109] 第2工程において溶媒を使用するか否かは、使用する化合物の種類等に依存する。化合物(b4)が液体であるかまたは溶融する場合は、溶媒を使用しなくても反応を行うことができる。一方、化合物(b4)が固体であるかまたは溶融しない場合は、溶媒を使用して反応を行うことが望ましい。

[0110] 溶媒の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどの鎖状エーテル類；ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、クメンなどの芳香族系炭化水素類；プロパン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族系炭化水素類；塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロベンゼンなどのハロゲン系炭化水素類などが挙げられる。

[0111] 溶媒を使用する場合、その使用量は、通常は、化合物(b4)、化合物(b5)、および溶媒の合計量に対して、化合物(b4)が0.5～80質量%、好ましくは5～50質量%となる量である。使用する溶媒量が少ないと、反応を行う際の攪拌がうまく行かず、反応速度が遅くなる可能性がある。一方、使用する溶媒量が多いと、反応には影響を与えないが、廃棄する溶媒量が増えるため、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

[0112] 第2工程で使用される化合物(b5)におけるZ1およびZ2の具体例は、特開2007-55993号公報に記載のとおりである。また、化合物(b5)の2量体または3量体を使用することも可能である。

[0113] 化合物(b4)に対する化合物(b5)の使用量は、使用する化合物の種類によって異なるが、理論的には、化合物(b4)と、化合物(b5)との

反応は、1対1のモル比で進行する。しかし、反応を円滑に進行させるためには、化合物（b5）を過剰量使用することが望ましい。化合物（b4）に対する化合物（b5）の使用量は、通常は1～10モル倍、好ましくは1～5モル倍である。化合物（b5）の使用量が少ないと、未反応の化合物（b4）が残り、収率が低下する可能性がある。また、不純物が多くなる可能性がある。一方、化合物（b5）の使用量が多いと、反応には何ら影響を与えないが、特殊な除外装置等が必要となる可能性があり、また、環境に対する負荷が高くなる可能性がある。

[0114] 上記製造工程中、液相の酸素ガス（O₂）濃度を測定し、液相の酸素ガス（O₂）濃度が0.5mg/L以上となるように液相中に酸素ガス（O₂）を導入する。ここで、液相の酸素ガス（O₂）濃度を0.5mg/L以上となるように管理する方法としては、上述した方法と同様である。

[0115] 第2工程で得られた化合物（B'）は、一般的な操作、例えば抽出、再結晶、蒸留などにより精製できる。蒸留時、重合を防止する目的として、製造工程と同様の方法で、液相の酸素ガス（O₂）濃度を0.5mg/L以上に管理する。

実施例

[0116] 以下、本発明の実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら制限されるものではない。

[0117] 実施例における測定条件は以下の通りである。

[0118] <モノマー分析条件：ガスクロマトグラフ法>

カラム：J&W社 DB-1（長さ30m×内径0.32mm×膜厚1μm）

試料注入部温度：300℃

検出器温度：300℃

検出器：FID（水素炎式検出器）

昇温プログラム：50℃→10℃/分で昇温→320℃（5分間保持）

流量：1.2mL/分

試料希釈溶媒：塩化メチレン

[参考例 1]

アクリル酸メチルモノマー（純正化学株式会社製試薬）100 gを、ガス導入管（内径4 mmのガラス単管）、冷却コンデンサ（ガス出口は大気圧開放で、粒状塩化カルシウム管を取り付けたもの）、温度計、事前に校正済みの有機化合物用溶存酸素計（セントラル科学株式会社製UC-12-SOL型）を付けた300 mL容量のガラスフラスコに入れ、オイルバスにて100°Cに加熱した。ガス導入管より乾燥空気（酸素ガス（O₂）濃度21容量%）を1 mL/分で導入し、経時的にアクリル酸メチルモノマーの残存量をガスクロマトグラフ法により10時間まで定量したところ、平均して約0.12%/時間の割合で減少していた。このモノマーの減少分は熱により重合（オリゴマー化）したことに因る。この操作中の溶存酸素ガス（O₂）濃度の電極指示値は常に30～32 mg/Lの範囲であった。

[0119] [比較例 1]

乾燥空気の代わりに、乾燥窒素で20倍容量希釈した乾燥空気（酸素ガス（O₂）濃度1容量%）を用いた以外は参考例1に記載の方法で経時的にアクリル酸メチルモノマーの残存量を10時間まで評価したところ、平均して約0.75%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素ガス（O₂）濃度計による溶存酸素ガス（O₂）濃度の電極指示値は常に0.2～0.3 mg/Lの範囲であった。

[0120] [参考例 2]

アクリル酸メチルモノマーの代わりにアクリル酸メチルの反応液（アクリル酸メチル含量83質量%）を用いた以外は参考例1に記載の方法で経時的にアクリル酸メチルモノマーの残存量を10時間まで評価したところ、平均して約0.14%/時間の割合で減少していた。この操作中の溶存酸素ガス（O₂）濃度の電極指示値は常に28～29 mg/Lの範囲であった。

[0121] [参考例 3]

冷却コンデンサの先端のガス出口を、大気圧開放ではなく真空ポンプに繋

ぎ、水銀マンメータの指示値が100mmHgとなるようにニードル弁にて窒素で圧力調整した減圧反応装置とした以外は参考例1に記載の方法で経時的にアクリル酸メチルモノマーの残存量を10時間まで評価したところ、平均して約0.17%/時間の割合で減少していた。この操作中の溶存酸素ガス(O₂)濃度の電極指示値は常に4~5mg/Lの範囲であった。

[0122] [比較例2]

乾燥空気を導入する代わりに、乾燥窒素で20倍容量希釈した乾燥空気(酸素ガス(O₂)濃度1容量%)を用いた以外は参考例3に記載の方法で経時的にアクリル酸メチルモノマーの残存量を10時間まで評価したところ、平均して約0.89%/時間の割合で減少していた。この操作中の溶存酸素ガス(O₂)濃度電極指示値は常に0.1~0.2mg/Lの範囲であった。

[0123] [参考例4]

乾燥空気を1mL/分で導入する代わりに、乾燥窒素で5倍容量希釈した乾燥空気(酸素ガス(O₂)濃度4容量%)を5mL/分で導入した以外は参考例3に記載の方法で経時的にアクリル酸メチルモノマーの残存量を10時間まで評価したところ、平均して約0.21%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス(O₂)濃度の電極指示値は常に1.1~1.3mg/Lの範囲であった。

[0124] [実施例1]

アクリル酸メチルモノマーの代わりに2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工株式会社製カレンズAOI(登録商標)、ガスクロマトグラフ法による純度99.7%)を用いた以外は参考例3に記載の方法で経時的に2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートモノマーの残存量を10時間まで評価したところ、平均して約0.08%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス(O₂)濃度の電極指示値は常に6.5~7.0mg/Lの範囲であった。

[0125] [比較例3]

乾燥空気を導入する代わりに、乾燥窒素で20倍容量希釈した乾燥空気(

酸素ガス（ O_2 ）濃度 1 容量%）を用いた以外は実施例 1 に記載の方法で経時的に 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートモノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 1.1% / 時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極指示値は常に 0.1 ~ 0.3 mg / L の範囲であった。

[0126] [実施例 2]

イソシアネート基含有エチレン性不飽和化合物モノマーとして、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工株式会社製カレンズ A O I（登録商標）、ガスクロマトグラフ法による純度 99.7%）の代わりに、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの反応液（ガスクロマトグラフ法による純度 78.8%）を用いた以外は実施例 1 に記載の方法で経時的に 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートモノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 0.16% / 時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極指示値は常に 4.8 ~ 5.2 mg / L の範囲であった。

[0127] [比較例 4]

乾燥空気を導入する代わりに、乾燥窒素で 20 倍容量希釈した乾燥空気（酸素ガス（ O_2 ）濃度 1 容量%）を用いた以外は実施例 2 に記載の方法で経時的に 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートモノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 0.97% / 時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極指示値は常に 0.2 ~ 0.3 mg / L の範囲であった。

[0128] [実施例 3]

2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート（A O I）の反応液（ガスクロマトグラフ法による純度 78.8%）100 g を、ガス導入管（内径 4 mm のガラス単管）、アリーン氏式冷却コンデンサ（ガス出口は真空ポンプ、圧力調節弁、圧力計を設置したもの）、温度計、事前に校正済みの有機化合物用溶存酸素計（セントラル科学株式会社製 UC-12-SOL 型）を付

けた300mL容のガラスフラスコに入れ、100°Cのオイルバスにて加熱した。ガス導入管より乾燥空気（酸素ガス（O₂）濃度21容量%）を1mL/分で導入しながら、反応容器中を真空ポンプ、圧力調節弁により2.2kPaとした。このときの内液温度は92°Cで、冷却管にてAOIを還流させ、蒸留塔のボトム液と同様の状況とした。経時的にAOIモノマーの残存量をガスクロマトグラフ法により10時間まで定量したところ、平均して約0.58%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（O₂）濃度の電極指示値は常に1.8~2.0mg/Lの範囲であった。

[0129] [比較例5]

乾燥空気を導入する代わりに、乾燥窒素で10倍容量希釈した乾燥空気（酸素ガス（O₂）濃度2容量%）を用いた以外は実施例3に記載の方法で経時的にAOIモノマーの残存量を評価したところ、8時間で内液が固化し重合した。5時間の時点でのAOIモノマーの減少率は約0.97%/時間であった。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（O₂）濃度の電極指示値は常に0.1~0.2mg/Lの範囲であった。

[0130] [実施例4]

乾燥空気を1mL/分で導入する代わりに、乾燥窒素で5倍容量希釈した乾燥空気（酸素ガス（O₂）濃度4容量%）を5mL/分で導入した以外は実施例2に記載の方法で経時的に2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートモノマーの残存量を評価したところ、約0.35%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（O₂）濃度の電極指示値は常に0.9~1.2mg/Lの範囲であった。

[0131] [実施例5]

乾燥空気の代わりに、酸素ガス（O₂）濃度40容量%の希釈乾燥酸素（希釈ガス：乾燥窒素）を用いた以外は実施例2に記載の方法で経時的に2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートモノマーの残存量を評価したところ、約0.02%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計によ

る溶存酸素ガス (O_2) 濃度の電極指示値は常に $10 \sim 11 \text{ mg/L}$ の範囲であった。

[0132] [参考例 5]

減圧蒸留により取得したアクリル酸メチル (ガスクロマトグラフ法による純度 99.8%) 中の溶存酸素ガス (O_2) を、室温、大気中にて、事前に GC 法にて校正した有機溶剤用溶存酸素計 (セントラル科学株式会社製 UC-12-SOL 型) にて溶存酸素ガス (O_2) を測定したところ 0.3 mg/L であった。このアクリル酸メチルを SUS 製容器 (1 L 缶) に 0.8 kg 入れ、ガラス管にて乾燥空気 (酸素ガス (O_2) 濃度 21 容量%) を 1 L/分 の流速で吹き込み、 30 分おきに上記溶存酸素計にて溶存酸素ガス (O_2) 濃度を測定したところ、 1.5 時間以降は溶存酸素ガス (O_2) 濃度が 38 mg/L に安定した。この 1 L 缶にフタをして密閉し、 30°C 定温で保管した。 1 年間保管後のアクリル酸メチル残存量をガスクロマトグラフ法にて定量したところ、 1 年間で 99.4% 残存していた。このモノマーの減少分は保管時の重合 (オリゴマー化) に因る。このときの溶存酸素計による溶存酸素ガス (O_2) 濃度は 18 mg/L であった。

[0133] [比較例 6]

乾燥空気を吹き込まないでそのまま 1 L 缶にフタをして密閉した以外は、参考例 5 に記載の方法でアクリル酸メチルの保管を実施したところ、保管開始から 192 日目に容器内でアクリル酸メチルが重合し、その重合熱により容器口部から内容物が噴出していた。内容物は液体とポップコーン状固体 (重合物) が共存した状態であった。

[0134] [実施例 6]

減圧蒸留により取得した 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート (ガスクロマトグラフ法による純度 99.6%) を用いた以外は、参考例 5 に記載の方法で溶存酸素ガス (O_2) を測定したところ 0.3 mg/L であった。この 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートを SUS 製容器 (1 L 缶) に 1.0 kg 入れ、ガラス管にて乾燥空気 (酸素ガス (O_2) 濃度 21 容量%)

）を1 L／分の流速で吹き込み、30分おきに上記溶存酸素計にて溶存酸素ガス（O₂）濃度を測定したところ、1時間以降は溶存酸素ガス（O₂）濃度が41 mg／Lに安定した。この1 L缶にフタをして密閉し、30℃定温で保管した。1年間保管後の2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート残存量をガスクロマトグラフ法にて定量したところ、1年間で98.4%残存していた。このときの溶存酸素計による溶存酸素ガス（O₂）濃度は21 mg／Lであった。

[0135] [比較例7]

乾燥空気を吹き込まないでそのまま1 L缶にフタをして密閉した以外は、実施例6に記載の方法で2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの保管を実施したところ、保管開始から1年後の残存量は82.8%であった。このときの溶存酸素計による溶存酸素ガス（O₂）濃度は0.1 mg／Lであった。

[0136] [実施例7]

乾燥空気（酸素ガス（O₂）濃度21容量%）の代わりに、乾燥窒素で2倍希釈した乾燥空気（酸素ガス（O₂）濃度10容量%）を用いた以外は実施例6に記載の方法で実施したところ、希釈空気吹き込み開始から30分おきに上記溶存酸素計にて溶存酸素ガス（O₂）濃度を測定したところ、2.5時間以降は溶存酸素ガス（O₂）濃度が20 mg／Lに安定した。この1 L缶にフタをして密閉し、30℃定温で保管した。1年間保管後の2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート残存量をガスクロマトグラフ法にて定量したところ、1年間で93.2%残存していた。このときの溶存酸素計による溶存酸素ガス（O₂）濃度は7 mg／Lであった。

[0137] [実施例8]

トルエン250 mL、特開2006-232797号公報に記載の方法で得られた3-クロロプロピオン酸（2-イソシアナトエチル）エステル59 g（0.33 mol）、トリエチルアミン（沸点；89.4℃）50 g（0.49 mol）をガス導入管（内径4 mmのガラス単管）、冷却コンデンサ

(ガス出口は大気圧開放で、粒状塩化カルシウム管を取り付けたもの)、温度計、事前に校正済みの有機化合物用溶存酸素計(セントラル科学株式会社製UC-12-SOL型)を付けた三口フラスコに入れ、50°Cで6時間加熱攪拌した後、室温まで冷却し、生成した塩酸塩をろ過した。このときのろ液中のアクリロイルオキシエチルイソシアネートの収率は86%であった。この反応液にガス導入管より乾燥空気(酸素ガス(O₂)濃度21容量%)を1mL/分で導入しながら50°Cで10時間ホールドし、経時的にアクリロイルオキシエチルイソシアネートの残存量をガスクロマトグラフ法により定量したところ、平均して約0.07%/時間の割合で減少していた。このモノマーの減少分は熱により重合(オリゴマー化)したことに因る。この操作中の溶存酸素ガス(O₂)濃度の電極指示値は常に40~42mg/Lの範囲であった。

[0138] [比較例8]

乾燥空気の代わりに、乾燥窒素で20倍容量希釈した乾燥空気(酸素ガス(O₂)濃度1容量%)を用いた以外は実施例8に記載の方法でろ液中のアクリロイルオキシエチルイソシアネートの残存量を経時的に評価したところ、平均して約0.44%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス(O₂)濃度の電極指示値は常に0.2~0.3mg/Lの範囲であった。

[0139] [実施例9]

トルエン250mL、特開2006-232797号公報に記載の方法で得られた3-クロロプロピオン酸(2-イソシアナトエチル)エステル59g(0.33mol)、トリエチルアミン(沸点;89.4°C)50g(0.49mol)をガス導入管(内径4mmのガラス単管)、冷却コンデンサ(ガス出口は大気圧開放で、粒状塩化カルシウム管を取り付けたもの)、温度計、事前に校正済みの有機化合物用溶存酸素計(セントラル科学株式会社製UC-12-SOL型)を付けた三口フラスコに入れ、50°Cで6時間加熱攪拌した後、室温まで冷却し、生成したトリエチルアミン塩酸塩をろ過し

た。次いで、過剰のトリエチルアミンおよびトルエンを留去した後、蒸留（ $62\sim 67^{\circ}\text{C}/0.7\text{kPa}$ ）を4時間実施してアクリロイルオキシエチルイソシアネート（沸点： 200°C ） 39g （ 0.28mol ）を得た（収率 85% ）。反応及び蒸留を行っている間、ガス導入管より乾燥空気（酸素ガス（ O_2 ）濃度 21 容量%）を $1\text{mL}/\text{分}$ で導入し、溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極指示値は常に $42\sim 46\text{mg}/\text{L}$ の範囲であった。

[0140] [比較例 9]

乾燥空気の代わりに、乾燥窒素で 20 倍容量希釈した乾燥空気（酸素ガス（ O_2 ）濃度 1 容量%）を用いた以外は実施例 9 に記載の方法で反応及び蒸留を行ったところ、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート 36g （ 0.26mol ）を得た（収率 79% ）。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極指示値は常に $0.2\sim 3\text{mg}/\text{L}$ の範囲であった。

[0141] [実施例 10]

実施例 1 において 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの代わりに、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電気株式会社製 カレンズMOI（登録商標）、ガスクロマトグラフ法による純度 99.8% ）を用いた以外は実施例 1 に記載の方法で経時的にMOIモノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 $0.07\%/ \text{時間}$ の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極指示値は常に $6.6\sim 7.0\text{mg}/\text{L}$ の範囲であった。

[0142] [比較例 10]

実施例 10 において乾燥空気の代わりに、乾燥窒素で 20 倍容量希釈した乾燥空気（酸素ガス（ O_2 ）濃度 1 容量%）を導入した以外は実施例 10 に記載の方法で経時的にMOIモノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 $1.1\%/ \text{時間}$ の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極指示値は常に $0.1\sim 0.4\text{mg}/\text{L}$ の範囲であった。

[0143] [実施例 11]

実施例 3 において 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの反応液の代わりに、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工株式会社製カレンズMOI（登録商標）、ガスクロマトグラフ法による純度 99.8%）を用いた以外は実施例 3 に記載の方法で経時的にMOIモノマーの残存量をガスクロマトグラフ法により 10 時間まで定量したところ、平均して約 0.49%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（O₂）濃度の電極指示値は常に 2.0~2.2 mg/L の範囲であった。

[0144] [比較例 11]

実施例 11 において乾燥空気の代わりに、乾燥窒素で 10 倍容量希釈した乾燥空気（酸素ガス（O₂）濃度 2 容量%）を導入した以外は実施例 11 に記載の方法で経時的にMOIモノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 2.1%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（O₂）濃度の電極指示値は常に 0.1~0.3 mg/L の範囲であった。

[0145] [実施例 12]

実施例 10 において乾燥空気を 1 mL/分で導入する代わりに、乾燥窒素で 5 倍容量希釈した乾燥空気（酸素ガス（O₂）濃度 4 容量%）を 5 mL/分で導入した以外は実施例 10 に記載の方法で経時的にMOIモノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 0.28%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（O₂）濃度の電極指示値は常に 1.1~1.3 mg/L の範囲であった。

[0146] [実施例 13]

実施例 10 において乾燥空気の代わりに、酸素ガス（O₂）濃度 40 容量%の希釈乾燥酸素（希釈ガス：乾燥窒素）を用いた以外は実施例 10 に記載の方法で経時的にMOIモノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 0.02%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（O₂）濃度の電極指示値は常に 10~11 mg/L の範

困であった。

[0147] [実施例 1 4]

実施例 6 において 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの代わりに、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工株式会社製 カレンズ MO I（登録商標）、ガスクロマトグラフ法による純度 99.8%）を用いた以外は実施例 6 に記載の方法で事前にモノマー液の溶存酸素ガス（ O_2 ）を測定したところ 0.3 mg/L であった。この MO I 液を SUS 製容器（1 L 缶）に 1.0 kg 入れ、ガラス管にて乾燥空気（酸素ガス（ O_2 ）濃度 21 容量%）を 1 L/分の流速で吹き込み、30 分おきに上記溶存酸素計にて溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度を測定したところ、1 時間以降は溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度が 4.4 mg/L に安定した。この 1 L 缶にフタをして密閉し、30 °C 定温で保管した。1 年間保管後の MO I モノマーの残存量をガスクロマトグラフ法にて定量したところ、1 年間で 99.0% 残存していた。このときの溶存酸素計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度は 1.7 mg/L であった。

[0148] [比較例 1 2]

乾燥空気を吹き込まないでそのまま 1 L 缶にフタをして密閉した以外は、実施例 1 4 に記載の方法で MO I の保管を実施したところ、保管開始から 1 年後の残存量は 83.9% であった。このときの溶存酸素計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度は 0.2 mg/L であった。

[0149] [実施例 1 5]

実施例 1 において 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの代わりに、1,1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート（昭和電工株式会社製 カレンズ BE I（登録商標）、ガスクロマトグラフ法による純度 99.2%）を用いた以外は実施例 1 に記載の方法で経時的に BE I モノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 0.08%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極指示値は常に 6.5~6.7 mg/L の範囲であった。

[0150] [比較例 1 3]

実施例 15 において乾燥空気の代わりに、乾燥窒素で 20 倍容量希釈した乾燥空気（酸素ガス（ O_2 ）濃度 1 容量%）を導入した以外は実施例 15 に記載の方法で経時的に B E I モノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 1.3 % / 時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極指示値は常に 0.1 ~ 0.2 mg / L の範囲であった。

[0151] [実施例 16]

実施例 3 において 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの反応液の代わりに、1,1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート（昭和電工株式会社製カレンズ B E I（登録商標）、ガスクロマトグラフ法による純度 99.2 %）を用いた以外は実施例 3 に記載の方法で経時的に B E I モノマーの残存量をガスクロマトグラフ法により 10 時間まで定量したところ、平均して約 0.60 % / 時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極指示値は常に 1.7 ~ 1.9 mg / L の範囲であった。

[0152] [比較例 14]

実施例 16 において乾燥空気の代わりに、乾燥窒素で 10 倍容量希釈した乾燥空気（酸素ガス（ O_2 ）濃度 2 容量%）を導入した以外は実施例 16 に記載の方法で経時的に B E I モノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 2.3 % / 時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極指示値は常に 0.1 ~ 0.3 mg / L の範囲であった。

[0153] [実施例 17]

実施例 15 において乾燥空気を 1 mL / 分で導入する代わりに、乾燥窒素で 5 倍容量希釈した乾燥空気（酸素ガス（ O_2 ）濃度 4 容量%）を 5 mL / 分で導入した以外は実施例 15 に記載の方法で経時的に B E I モノマーの残存量を 10 時間まで評価したところ、平均して約 0.29 % / 時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス（ O_2 ）濃度の電極

指示値は常に1.3～1.5 mg/Lの範囲であった。

[0154] [実施例18]

実施例15において乾燥空気の代わりに、酸素ガス(O₂)濃度40容量%の希釈乾燥酸素(希釈ガス:乾燥窒素)を用いた以外は実施例15に記載の方法で経時的にBEIモノマーの残存量を10時間まで評価したところ、平均して約0.04%/時間の割合で減少していた。この操作中の酸素濃度計による溶存酸素ガス(O₂)濃度の電極指示値は常に9～10 mg/Lの範囲であった。

[0155] [実施例19]

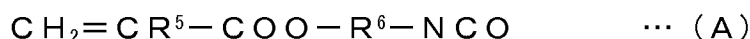
実施例6において2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの代わりに、1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート(昭和電工株式会社製カレンズBEI(登録商標)、ガスクロマトグラフ法による純度99.2%)を用いた以外は実施例6に記載の方法で事前にモノマー液の溶存酸素ガス(O₂)を測定したところ0.4 mg/Lであった。このBEI液をSUS製容器(1L缶)に1.0 kg入れ、ガラス管にて乾燥空気(酸素ガス(O₂)濃度21容量%)を1L/分の流速で吹き込み、30分おきに上記溶存酸素計にて溶存酸素ガス(O₂)濃度を測定したところ、1時間以降は溶存酸素ガス(O₂)濃度が39 mg/Lに安定した。この1L缶にフタをして密閉し、30°C定温で保管した。1年間保管後のBEIモノマーの残存量をガスクロマトグラフ法にて定量したところ、1年間で98.3%残存していた。このときの溶存酸素計による溶存酸素ガス(O₂)濃度は15 mg/Lであった。

[0156] [比較例15]

乾燥空気を吹き込まないでそのまま1L缶にフタをして密閉した以外は、実施例19に記載の方法でBEI液の保管を実施したところ、保管開始から1年後の残存量は80.4%であった。このときの溶存酸素計による溶存酸素ガス(O₂)濃度は0.1 mg/Lであった。

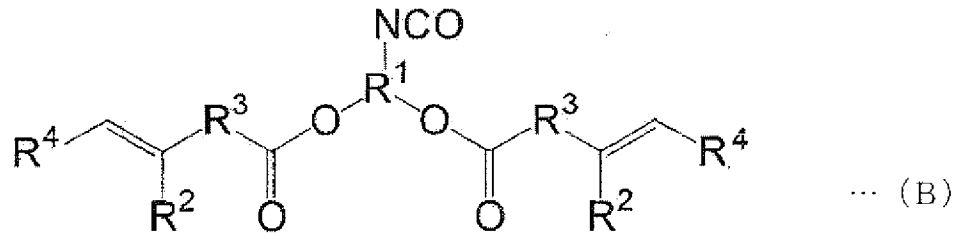
請求の範囲

- [請求項1] イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を含有する液相の酸素ガス（ O_2 ）濃度を 0.5 mg/L 以上に管理することを特徴とするイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。
- [請求項2] 前記液相に酸素ガス（ O_2 ）を含有する気体を導入することを特徴とする請求項1に記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。
- [請求項3] 前記酸素ガス（ O_2 ）を含有する気体が空気、希釈空気または希釈酸素であることを特徴とする請求項2に記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。
- [請求項4] 液相中の酸素ガス（ O_2 ）濃度を測定するステップと、前記測定結果に基づき、導入する酸素ガス（ O_2 ）を含有する気体による酸素ガス（ O_2 ）供給量を制御するステップとを有することを特徴とする請求項2または3に記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。
- [請求項5] 前記液相の酸素ガス（ O_2 ）濃度を前記液相中に浸漬した電極により測定することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。
- [請求項6] 前記液相が蒸留工程のボトム液部であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。
- [請求項7] 前記イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物が、下記式（A）または（B）で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。



(式中、 R^5 は、水素原子またはメチル基を示し、 R^6 は、炭素数1～10の分岐していてもよいアルキレン基、または、炭素数3～6のシクロアルキレン基の前後に炭素数0～3のアルキレン基を有する炭化水素基、または、炭素数6～8の芳香族炭化水素環を示す。)

[化1]



(式中、 R^1 は炭素数が1～10である直鎖もしくは分岐の飽和脂肪族基を示し、 R^2 はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を示し、 R^3 はそれぞれ独立に炭素数が0～5である直鎖もしくは分岐のアルキレン基を示し、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数が1～6である直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)

[請求項8] 前記イソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物が、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1, 1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、2-(イソシアナトエチルオキシ)エチルメタクリレートまたは2-(イソシアナトエチルオキシ)エチルアクリレートである請求項7に記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。

[請求項9] 液相の水分が5質量%以下であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の重合抑制方法。

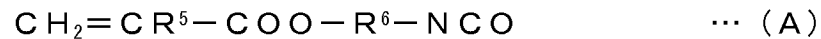
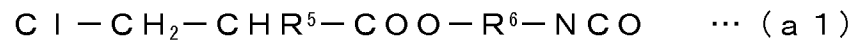
[請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載の重合抑制方法を含むことを特徴とするイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法。

[請求項11] 下記式(a1)で表されるイソシアネート基を含む3-クロロプロ

ピオン酸エステル誘導体を、塩基性窒素化合物の存在下で脱塩化水素する工程と、

液相の酸素ガス（O₂）濃度を0.5 mg/L以上に管理する工程とを、

含むことを特徴とする下記式（A）で表わされるイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法。



（式中、R⁵は、水素原子またはメチル基を示し、R⁶は、炭素数1～10の分岐していてもよいアルキレン基、または、炭素数3～6のシクロアルキレン基の前後に炭素数0～3のアルキレン基を有する炭化水素基、または、炭素数6～8の芳香族炭化水素環を示す。）

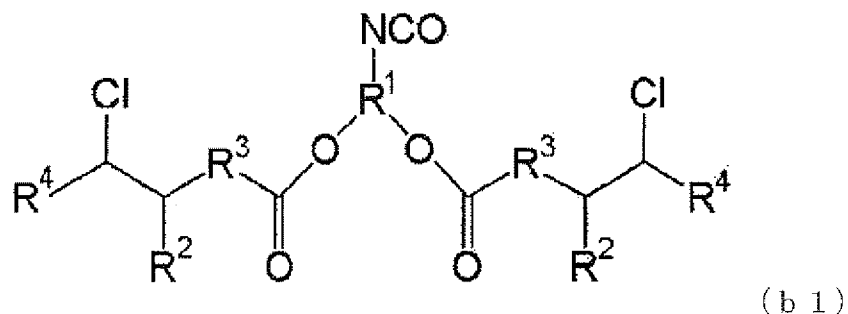
[請求項12]

下記式（b 1）で表されるイソシアネート化合物を、塩基性窒素化合物の存在下で脱塩化水素する工程と、

液相の酸素ガス（O₂）濃度を0.5 mg/L以上に管理する工程とを、

含むことを特徴とする下記式（B）で表わされるイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法。

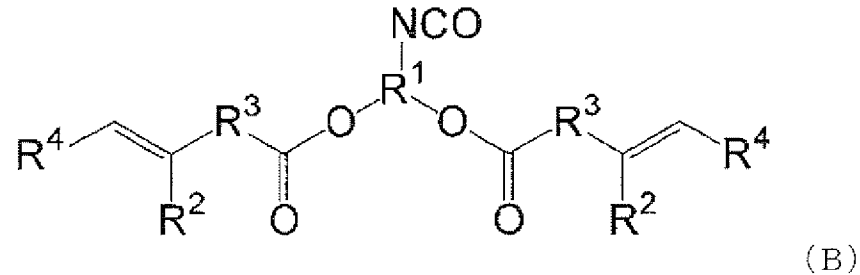
[化2]



（式中、R¹は炭素数が1～10である直鎖もしくは分岐の飽和脂肪族基を示し、R²はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を示し、R³はそれぞれ独立に炭素数が0～5である直鎖もしくは分岐のアルキレン基を示し、R⁴はそれぞれ独立に水素原子、炭素数が1～6で

ある直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはアリール基を示す。)

[化3]



(式中、R¹~R⁴は上記と同義である。)

[請求項13]

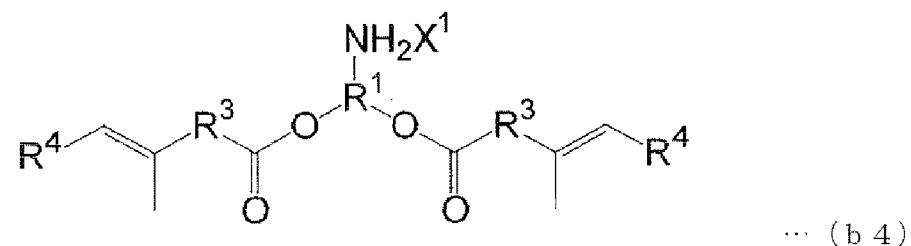
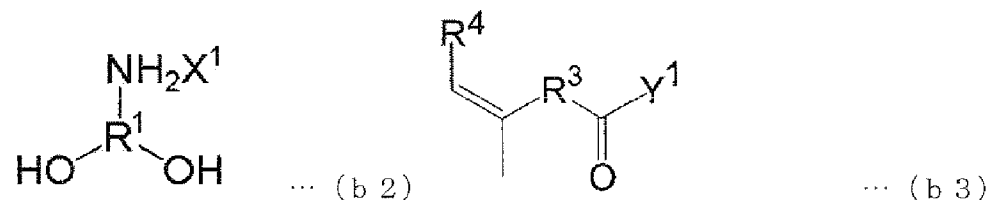
下記式 (b 2) で表されるジヒドロキシアミン鉱酸塩化合物、および下記式 (b 3) で表される化合物から、下記式 (b 4) で表されるエステル化合物を得る工程と、

下記式 (b 4) で表わされるエステル化合物、および下記式 (b 5) で表される化合物から、下記式 (B') で表されるイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物を得る工程と、

液相の酸素ガス (O₂) 濃度を 0.5 mg/L 以上に管理する工程とを、

含むことを特徴とするイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法。

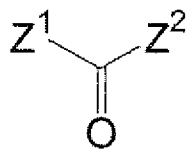
[化4]



(式 (b 2)、(b 3)、(b 4) 中、R¹は炭素数が 1~10 であ

る直鎖もしくは分岐の飽和脂肪族基を示し、X¹は鉱酸を示し、R³はそれぞれ独立に炭素数が0～5である直鎖もしくは分岐のアルキレン基を示し、R⁴はそれぞれ独立に水素原子、炭素数が1～6である直鎖もしくは分岐のアルキル基、またはアリール基を示し、Y¹は水酸基、塩素原子、またはR⁶O-（R⁶は炭素数が1～6であるアルキル基を示す。）を示す。）

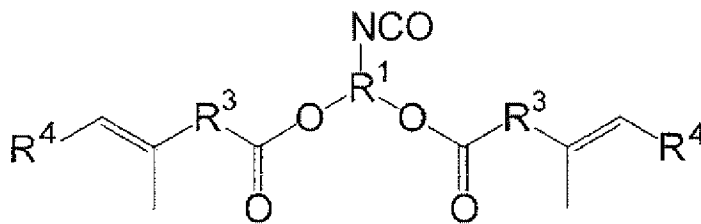
[化5]



… (b 5)

（式中、Z¹およびZ²はそれぞれ独立に、塩素原子、臭素原子、R⁷O-（R⁷は炭素数が1～6である直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数が1～6である直鎖もしくは分岐のアルケニル基、または置換基を有していてもよいアリール基を示す。）、イミダゾール類の残基、またはピラゾール類の残基を示す。）

[化6]



… (B')

（式中、R¹、R³、およびR⁴は上記と同義である。）

[請求項14]

前記液相の酸素ガス（O₂）濃度を0.5mg/L以上に管理する工程が、
液相中の酸素ガス（O₂）濃度を測定するステップと、
前記測定結果に基づき、導入する酸素ガス（O₂）を含有する気体による酸素ガス（O₂）供給量を制御するステップと、
液相に酸素ガス（O₂）を含有する気体を導入するステップとを、

有することを特徴とする請求項 11～13 のいずれかに記載のイソシアネート基を含むエチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/063932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C263/18(2006.01)i, C07C263/10(2006.01)i, C07C263/16(2006.01)i,
C07C265/04(2006.01)i

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)
C07C263/18, C07C263/10, C07C263/16, C07C265/04

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
X Y	JP 2006-232797 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 07 September, 2006 (07.09.06), Claims; Par. No. [0051]; examples & US 2007/0197762 A1 & EP 1745013 A & WO 2005/092842 A1 & KR 10-2007-0029163 A & CN 1934075 A	1-11, 14 1-14
X Y	JP 2005-60393 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 10 March, 2005 (10.03.05), Claims; Par. No. [0041]; examples & US 2006/0241319 A1 & GB 2456471 A & EP 1660438 A & WO 2005/012237 A1 & WO 2008/063893 A2 & TW 249523 B & KR 10-2006-0041299 A & CN 1829686 A	1-10 1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 24 August, 2009 (24.08.09)	Date of mailing of the international search report 08 September, 2009 (08.09.09)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/063932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-291188 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 26 October, 2006 (26.10.06), Claims; examples & US 2009/0054543 A1 & EP 1866357 A & WO 2006/103979 A1 & KR 10-2007-0119687 A & CN 101142252 A	1-14
Y	JP 2007-55993 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 08 March, 2007 (08.03.07), Claims; examples & US 2008/0132597 A1 & EP 1812381 A & WO 2006/049264 A1 & KR 10-2007-0085683 A & CN 101084186 A	1-14
Y	JP 2007-284355 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 01 November, 2007 (01.11.07), Claims; Par. No. [0018]; examples (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07C263/18(2006.01)i, C07C263/10(2006.01)i, C07C263/16(2006.01)i, C07C265/04(2006.01)i

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. C07C263/18, C07C263/10, C07C263/16, C07C265/04

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 1971-2009年
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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 請求項の番号
X Y	JP 2006-232797 A (昭和電工株式会社) 2006.09.07, 特許請求の範囲、【0051】、実施例 & US 2007/0197762 A1 & EP 1745013 A & WO 2005/092842 A1 & KR 10-2007-0029163 A & CN 1934075 A	1-11, 14 1-14

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な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</p>	<p>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</p>
--	---

国際調査を完了した日 24.08.2009	国際調査報告の発送日 08.09.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 安田 周史 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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 請求項の番号
X Y	JP 2005-60393 A (昭和電工株式会社) 2005. 03. 10, 特許請求の範囲、【0041】、実施例 & US 2006/0241319 A1 & GB 2456471 A & EP 1660438 A & WO 2005/012237 A1 & WO 2008/063893 A2 & TW 249523 B & KR 10-2006-0041299 A & CN 1829686 A	1-10 1-14
Y	JP 2006-291188 A (昭和電工株式会社) 2006. 10. 26, 特許請求の範囲、実施例 & US 2009/0054543 A1 & EP 1866357 A & WO 2006/103979 A1 & KR 10-2007-0119687 A & CN 101142252 A	1-14
Y	JP 2007-55993 A (昭和電工株式会社) 2007. 03. 08, 特許請求の範囲、実施例 & US 2008/0132597 A1 & EP 1812381 A & WO 2006/049264 A1 & KR 10-2007-0085683 A & CN 101084186 A	1-14
Y	JP 2007-284355 A (日本合成化学工業株式会社) 2007. 11. 01, 特許請求の範囲、【0018】、実施例 (ファミリーなし)	1-14