

エステル交換法による高品位機能性アクリレート

High-quality Functional Acrylates Made by Transesterification

林 克則* *Katsunori Hayashi* 亀井淳一* *Junichi Kamei*

機能性アクリル酸エステル（以下アクリレートと略記する）は、塗料、接着剤、建材、電子材料、光学材料などに用いられる高分子材料の特性向上を目的として、幅広い用途分野で種々の化合物が使用されている。近年、電子材料分野へのアクリレートの使用量が増加し、従来にはなかった高品質化（低硫黄分、高純度等）の要求が高まっている。

アクリレートの工業的な製造法はエステル交換法と脱水エステル化法の2種類がある。従来は製造上の観点から一般的に脱水エステル化法が用いられてきたが、酸性触媒を使用するため、得られるアクリレートへの硫黄分の残存、不純物の生成・混入が起きる等の問題があった。そこで、中性触媒を使用するエステル交換法を適用し高品質化を図ることとした。

本報は、エステル交換法によりアクリレートを製造するにあたっての問題点および解決策、得られるアクリレートの品質に関してまとめたものである。

Functional esters (henceforth acrylate) are used as additive in the wide variety of fields to improve the characteristics of polymer materials such as paints, adhesives, and building, electronic, and optical materials. Recently, the volume of acrylate in electronic field has increased and the demand for high quality acrylate with low sulfur and high purity has also increased.

There are two major processes of manufacturing acrylate; transesterification and dehydration esterification. Dehydration esterification has been conventionally used for its convenience. However, there is a problem of impurity in acrylate by remaining sulfur because this process uses acid catalysts. Therefore, we investigated transesterification using neutral catalyst to develop high quality acrylate.

This report describes the method of transesterification and the quality of acrylate in the resulting products.

〔1〕 緒 言

塗料、接着剤、建材、電子・光学材料などに用いられる高分子材料の特性向上を目的として、種々のアクリレートおよびメタクリレート（メタクリル酸エステル）が使われている。近年、電子材料分野におけるUV硬化系の増大とともにアクリレートの使用量が増加し、従来にはなかった高品質化（低硫黄分、高純度等）の要求が高まっている。

アクリレートおよびメタクリレートの製造法は、エステル交換法と脱水エステル化法の2種類があり、各々の製造法により得られる製品の品質は異なる。図1、2に各々の製造法の一般的な製造フローおよび反応式を示す。

現在、ほとんどのアクリレート（およびメタクリレート）メーカーは、設備、運転方法の容易な脱水エステル化法を採用している。この方法は、パラトルエンスルホン酸（PTS）や

硫酸等の酸性触媒と、原料のアクリル酸（またはメタクリル酸）を過剰に用いるため、合成後それらを中和水洗で除去しても、得られるアクリレート（またはメタクリレート）中には酸性触媒・原料に起因する硫黄分・不純物が残存する。このため、品質の悪化（色相・酸価の経時変化）が起りやすいと考えられている。

一方、エステル交換法はプラントコストが高く運転も複雑であるため、本法を採用しているメーカーはほとんどない。また、原料低級アクリル酸エステルのポップコーン重合の防止が、量産化への技術課題となっている。

当社では、メタクリレートに関してはメタクリル酸メチルを原料としたエステル交換法による製造技術を確認し採用してきた。この方法は中性触媒を使用するため、残存硫黄分・不純物がなく、経時での品質安定性に優れる製品を作ることができる。また、一旦製造技術を確認すれば、中和水洗等の

*当社 化成事業部 化成開発部 五井開発グループ

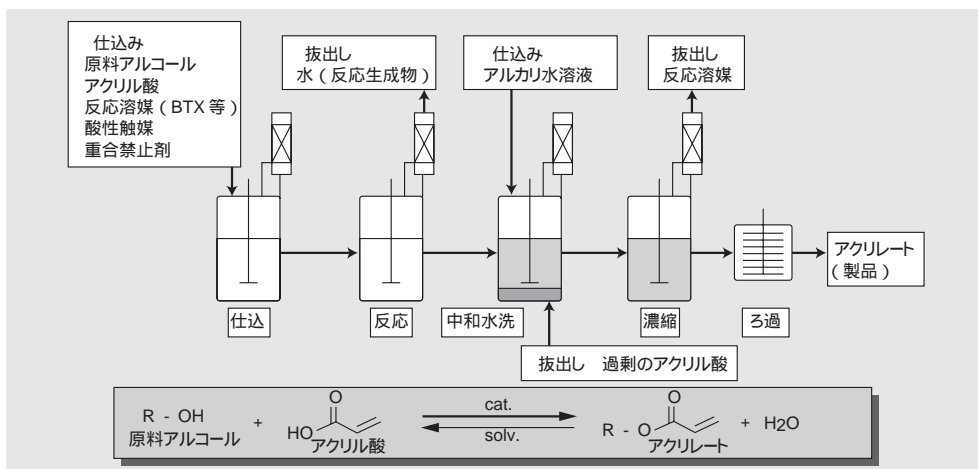


図1 脱水エステル化法製造フロー 酸触媒および中和水洗工程が必要となる。

Fig. 1 Manufacturing process of dehydration esterification

This process needs acid catalyst and an additional step to remove catalyst and acrylic acid.

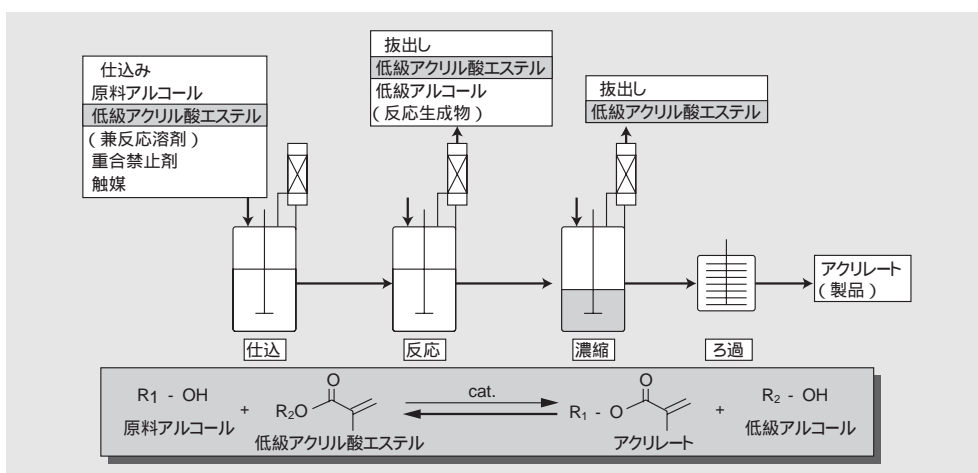


図2 エステル交換法製造フロー 低級アクリル酸エステルを留去する工程がある。

Fig. 2 Manufacturing process of transesterification

This process needs a step to remove lower alcohol and lower acrylic ester.

必要はなく、製造も短工程で済み、ランニングコストは低くなるという効果もある。そこで、メタクリレートより技術的難易度の高いアクリレートの製造法に、エステル交換法を適用する検討に着手した。

〔2〕 エステル交換法の問題点と解決策

エステル交換法では、反応時に副生する低級アルコールを原料の低級アクリル酸エステルと共沸させて留去する工程、合成後に過剰の低級アクリル酸エステルを留去する濃縮工程がある。これらの工程の際、蒸留塔内部で低級アクリル酸エステルのポップコーン重合が起きることがある。ポップコーン重合性は、低級アクリル酸エステルの方が低級メタクリル酸エステルよりも高く、アクリレートへのエステル交換法の適用はメタクリレートの場合よりも難しくなっている。ポップコーン重合物は、多孔質で嵩高い乳白色の固体で、ほとんどの有機溶媒に不溶である。ポップコーン重合が起きると、装置の閉塞から反応の停止、やがて設備破損・爆発へと繋がる危険な状態となる。この重合を抑制することが、安定操業を行う上で大きな課題となっている。

ポップコーン重合は、主に気相中で核となるポリマ（シード）が生成した後、それを起点として高温の重合熱を伴いながら、非常に速い速度で進行する¹⁾²⁾。このため、シードの生成防止が重要と考えられ、生成機構の解析や抑制技術の検討が行われてきているが十分には解明されていない³⁾⁴⁾。

以上のことから、アクリレートをエステル交換法にて製造するためには、低級アクリル酸エステルのポップコーン重合

抑制技術の確立が必要不可欠である。当社では、ポップコーン重合を防止するために、重合禁止剤の最適化（シード生成の禁止およびシード成長の抑止）および気相におけるビニル化合物濃度の低減に焦点をおいて検討を行い量産化技術を確立した。

〔3〕 エステル交換法品の特性

エステル交換法と脱水エステル化法の違いによる品質への影響として、電子材料用途への引き合いの多いジシクロペンタニルアクリレート（機能性アクリレート ファンクリル FA-513A）を例として特性比較を行った。それぞれの特性比較表および経時品質変化試験結果（60 における促進試験）を表1および図3、4に示す。

エステル交換法および脱水エステル化法によって製造したFA-513Aの一般的な特性はほぼ同等であったが、残存する硫黄分に差がみとめられた。さらに、エステル交換法品は、脱水エステル化法品よりも経時での色相・酸価の変化がともに少なく、経時品質安定性に優れることが明らかになった。この結果は、電子材料用途で使用の際、酸の遊離による電気特性等への影響や色相の変化が少ないという点で有利である。

〔4〕 硫黄分に関する検討

エステル交換法で製造したFA-513Aは脱水エステル化法で製造したそれよりも、経時品質安定性に優れることがわかった。原因としては、製品中に含まれる硫黄分と関連性のある可能性が考えられる。硫黄分は、脱水エステル化法で使用す

表 1 FA-513Aの特性例 硫黄分に差がある。

Table 1 Characteristics of FA-513A
Sulfur content differs by the processes.

項目	単位	エステル交換法	脱水エステル化法
純度 (ガスクロ法)	%	96.0以上	
色相	APHA	50以下	
水分	%	0.10以下	
酸価	mgKOH/g	1.0以下	
重合禁止剤	ppm	450 ~ 550	
硫黄分	ppm	1未満	約1,000

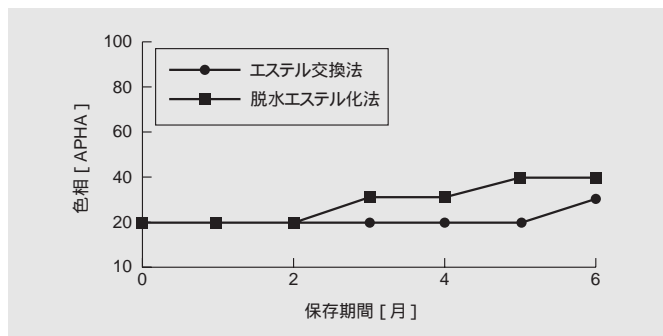


図3 FA-513Aの経時品質変化(色相) エステル交換法品は、色相の変化が小さい。

Fig. 3 Stability (color) of FA-513A
Color of acrylate by transesterification changes very little.

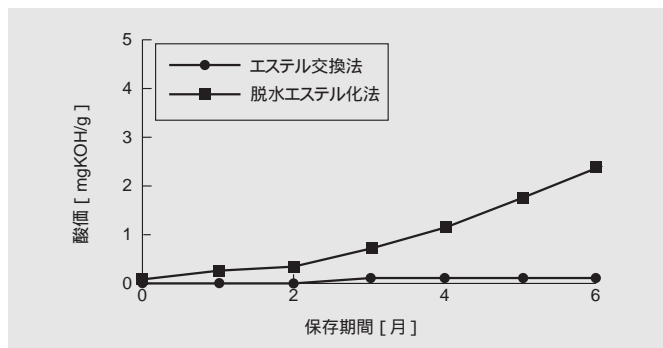


図4 FA-513Aの経時品質変化(酸価) エステル交換法品は、酸価の変化が小さい。

Fig. 4 Stability (acid value) of FA-513A
Acid value of acrylate by transesterification changes very little.

る触媒由来の副生成物と考え、単離・同定を行った。その結果、副生成物は原料アルコール(トリシクロデカノール)のトルエンスルホン酸エステル (a)(以下TCD-OTsとする)であることがわかった。

次に、TCD-OTsのFA-513Aの経時品質安定性への悪影響の機構を考察した。

図4に示した試験結果より、6ヶ月後の酸価と硫黄分測定値をPTS物質質量に換算すると、41.7 μ mol/g(酸価より換算)および31.1 μ mol/g(硫黄分分析値より換算)となる。この数値は、経時でFA-513Aに含有するTCD-OTsの加水分解に加え、遊離したPTSを触媒としてFA-513A自体の加水分解反応が起こり、アクリル酸の生成が起きていると考えられる。確認のため、エステル交換法にて製造したFA-513AにTCD-OTsを添

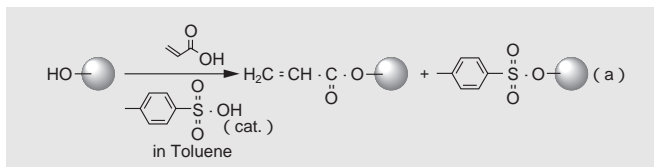


図5 脱水エステル化反応と含硫黄副生成物 (a)が副生する。

Fig. 5 By-product containing sulfur by dehydration esterification
The by-product has a structure indicated by (a).

加して経時品質安定性試験を行った結果、脱水エステル化により製造したFA-513Aとほぼ同様の品質変化(悪化)が認められた。

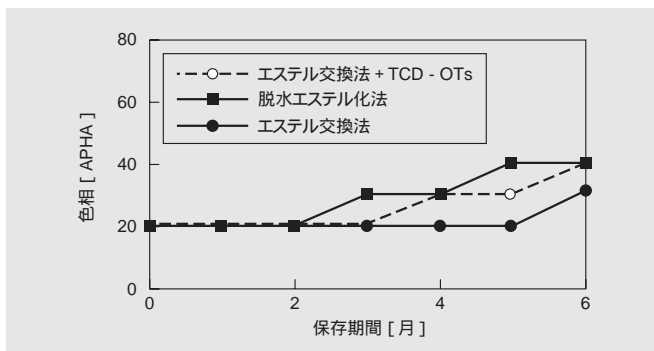


図6 エステル交換法FA-513A+TCD-OTsの経時品質変化(色相) TCD-OTsの添加により、エステル交換法品でも色相が悪化する。

Fig. 6 Stability (color) of FA-513A by transesterification with TCD-OTs
Color changes by adding TCD-OTs.

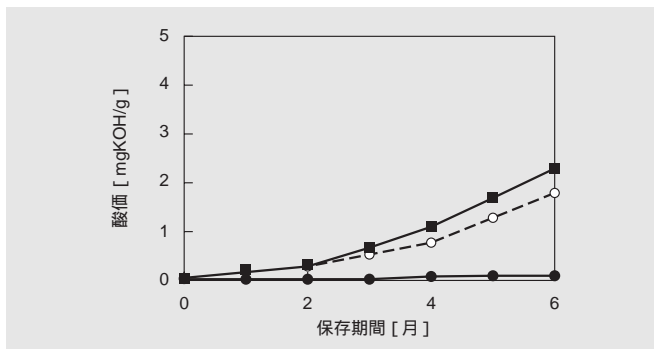


図7 エステル交換法FA-513A+TCD-OTsの経時品質変化(酸価) TCD-OTsの添加により、エステル交換法品でも酸価が悪化する。

Fig. 7 Stability (acid value) of FA-513A
Acid value changes by adding TCD-OTs.

〔5〕 金属腐食性

電子材料分野でのアクリレート使用の際に、金属腐食性がしばしば問題を生じる。金属腐食を起こす要因としては、アクリレート中に種々含有する元素(例えばナトリウム、カリウム、塩素、硫黄等)および酸(スルホン酸類、アクリル酸等)があげられる。そこで、エステル交換法および脱水エステル化法で製造したFA-513Aと、TCD-OTsを添加したエステル交換法品について金属腐食性の有無を確認した。脱水エステル化法品が銀への腐食を示すのに対し、エステル交換法品は金属腐食を起こさなかった。また、TCD-OTsを添加した工

エステル交換法品も脱水エステル化法品と同様の現象を起こしたため、TCD-OTsが金属腐食性の原因となっていることがわかった。

表2 FA-513Aによる金属腐食性 エステル交換法品は金属腐食しないが、TCD-OTsの添加により金属腐食が起きる。

Table 2 Metal corrosion by FA-513A

FA-513A by transesterification does not corrode metals, but FA-513A with TCD-OTs does corrode some kinds of metals.

品名	Au			Ag			Al			硫黄分 [ppm]
	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	
エステル交換法 + TCD-OTs						×				900
脱水エステル化法						×				1,300
エステル交換法										1未満

腐食なし, ×腐食確認

〔6〕皮膚一次刺激性 (P.I.I. Primary Irritation Index)

塗料・接着剤分野においてアクリレートを使用する際、P.I.I.が一つの指標となる。

表3 刺激性の程度

Table 3 Classification of irritancy

P.I.I.	皮膚刺激性の程度
0	刺激なし
0~2	軽度な刺激
2~5	中程度の刺激
5~8	激しい刺激

P.I.I.とは、皮膚への刺激・かぶれ等の指標であり、一般的にアクリレートは高いものが多い。TCD-OTsが残存する脱水エステル化法品は、経時で腐食性物質であるPT Sおよびアクリル酸を生成するためP.I.I.が高くなっていると考えられる。すなわち、エステル交換法で製造されるFA-513Aは脱水エステル化法で製造されるそれと比べP.I.I.が改善される可能

表5 新規開発品アクリレート特性比較 エステル交換法品は、脱水エステル化法品と比べ優れた特性を有している。

Table 5 Characteristics of newly developed acrylate

The acrylate by transesterification has better characteristics than that by dehydration esterification.

品名	FA-511A(S) ^{*1}		FA-512A(S) ^{*1}		FA-314A		FA-324A		FA-126A	
構造式										
製法	エステル交換	脱水エステル化	エステル交換	脱水エステル化	エステル交換	脱水エステル化	エステル交換	脱水エステル化	エステル交換	脱水エステル化
保存安定剤 ^{*2}	0.06 0.12	0.23 0.42	0.06 0.08	0.06 0.35	0.08 0.12	0.25 7.20	測定中	測定中	0.17 0.34	0.38 6.11
硫黄分 (ppm)	1未満	1,300	1未満	200	1未満	200	1未満	50	1未満	450
金属腐食性	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有
P.I.I.	1.8	4.3	2.2	3.7	1.8	2.7	測定中	測定中	5.0	5.5
拡販用途	配線版レジスト		電子・光学用塗料, 接着剤		配線版レジスト		電子・光学用塗料, 接着剤		塗料, 接着剤	

*1 脱水エステル化により製品化されている製品は、品名末尾に“S”をつけエステル交換品として区別化

*2 60 (0 6ヶ月)における酸価の変化

参考文献

- 高士 雄吉, 村谷 俊雄: ポブコーン重合 日本文理大学紀要 第26巻 第1号 1988.2
- 山本 清香, 辰巳 正和: ビニル化合物のポブコーンポリマ生成反

性がある。そこで、各々の方法により作成したFA-513AのP.I.I.測定を行った (OECDガイドラインNo.404に準拠)。

予想通り、エステル交換法で製造したFA-513Aは、脱水エステル化で製造したFA-513Aよりも、低いP.I.I.値を示すことが確認できた。なお後述する表5の結果より、FA-511A, 512A, 513A, 314Aは、エステル交換法品のP.I.I.が脱水エステル化法品よりも顕著に低くなっているが、FA-126Aおよびその他数種の化合物ではほとんど差が見られなかった。この要因は、アクリレートのアルコール残基の特性に起因するためと考えている。

表4 FA-513Aの皮膚一次刺激性確認結果 エステル交換法を用いることにより、P.I.I.が低くなる。

Table 4 P.I.I. and sulfur content

P.I.I. FA-513A by transesterification has lower sulfur than that by dehydration esterification.

エステル交換法		脱水エステル化法	
P.I.I.	硫黄分 [ppm]	P.I.I.	硫黄分 [ppm]
2.5	1未満	4.0	1,000

〔7〕結 言

エステル交換法によりアクリレートを製造するにあたっての問題点および解決策、得られるアクリレートの特徴に関して報告した。

今般、原料低級アクリル酸エステルのポブコーン重合を抑制し、エステル交換法にてアクリレートの製造をできるようになり、製法差からくる品質の違いを検証した。その結果、エステル交換法品は中性触媒を使用するため、製品中に硫黄分を含まず、色相および酸価の安定性と耐金属腐食性に優れ、皮膚一次刺激性の低い製品が得られることが確認できた。また脱水エステル化法品中に含有する硫黄分は、原料アルコールのトルエンスルホン酸エステルであり、種々問題を引き起こす原因物質であることを確認できた。

現在、表5に示した化合物を製品化し、用途分野毎にワーク中である。今後、さらに適用品種を拡大していく計画である。

応 技 苑 No.37 31-35 1983.10.20

3) 例えば M.S.Kharasch, et al., Ing. Eng. Chem., 39, 830 1947

4) 辰巳 正和, 山本 清香: ポブコーン重合における溶媒の添加効果日本化学会誌 (9) 1282-1287 1983

* 本報内の測定値は保証値ではありません。