報 文

エピクロルヒドリン誘導体に関する研究(第9報)

グリシジルエステルの合成法(その1)

吉 野 道 夫・柴 田 満 太・宮 内 堂 之 助

日本油脂株式会社油脂研究所(尼崎市大浜町 1-56)

Studies on the Derivatives of Epichlorohydrin. IX.

Synthesis of Glycidyl Esters (Part 1)

Michio YOSHINO, Mitsuta SHIBATA and Einosuke MIYAUCHI

Nippon Oils & Fats Co., Ltd. Oils & Fats Research Laboratory (56, 1-chōme Ōhama-chō, Amagasaki-shi)

For the synthesis of glycidyl methacrylate (GMA), the two-step method, which consists of the preparation of 3-chloro-2-oxypropyl methacrylate (MACE) by the reaction of epichlorohydrin (ECH) with methacrylic acid (MA) and the followed dehydrochlorination of MACE was investigated.

Among the tested catalysts, triethylbenzylammonium chloride (TEBAC) was most effective and other quaternary ammonium salts, which contain bulky groups, were less effective than TEBAC on the 1st-step reaction. Tertiary amines, such as triethyl amine or pyridin, were effective catalysts, but they were also less effective than TEBAC.

Solvents showed no desirable effect on the 1st-step reaction.

The higher the reaction temperature, the more the acid conversion was, but the decrease in double bond was observed at 110°C.

The predominant reaction in the 1st-step was affected by the mixing method of reactants. The method dropping the ECH into MA was better than the method dropping the MA into ECH.

The yield of distilled MACE was 92.3%.

The dehydrochlorination of MACE, the 2nd-step, was investigated by means of "epoxides interchange method". By using phenyl glycidyl ether as a dehydrochlorinating agent and TEBAC as a catalyst, GMA was obtained in about 74% yield. Without TEBAC the yield decreased to 55%.

1 緒 言

グリシジルエステルの合成は一般に脂肪酸セッケンと大過剰のエピクロルヒドリン(ECH)とを触媒存在下に反応させる方法(1式)が報告されている^{1)~5)}が、ECHをセッケンに対して8倍当量以上も使用しなければならない。

また Kester ら¹⁾はグリシドと脂肪酸クロリドとの反応でグリシジルエステルを収率よく得ているが、グリシドが高価であるために、工業的な製造にこの方法を適用するには困難がある。

ECHと有機酸とを反応させて有機酸のクロルヒドリンエステルとし、このクロルヒドリンエステルの脱塩化水素によってグリシジルエステルを合成する方法(2式および3式)についてはほとんど研究報告がなく、わずかに報告されているものも特許^{6),7)}であり、収率が

低い。

著者らは(2)式および(3)式によるグリシジルエステルの合成法を再検討し、新しい合成法を確立することを目的として本研究を開始した。

本報ではまずメタクリル酸を対象として、主として(2)式のクロルヒドリンエステルの合成条件、すなわち触媒の種類、溶媒、反応温度、ECHとメタクリル酸とのモル比および反応方法などの各因子の影響について調べた。とくに触媒の種類については、第四アンモニウム塩、アミン、金属塩化物およびメタクリル酸セッケンについて触媒効果を比較し、トリエチルベンジルアンモニウムクロリドが最も有効であることを認めた。(2)式によるクロルヒドリンエステルの合成条件を確立したのちに、(3)式の検討を行ない、脱塩化水素剤としてフェニルグリシジルエーテルを用いて容易にグリシジルメタクリレートを合成しうることを見いだした。

脱塩化水素剤としてグリシジルエーテルを用いる方法は、グリシジルエステル合成の有望な新しい方法であり、今後研究の価値あるものと考えられる。

2 実 験

2.1 原 料

2.1.1 エピクロロヒドリン (ECH)

Solvay & Cie 社の製品で、オキシラン酸素含有量 17.1% (理論値 17.29%)、屈折率 n_D^{20} 1.438 のものを用いた。

2.1.2 メタクリル酸 (MA)

三菱レーヨン株式会社の製品で、酸価 647 (純度換算 99%)、臭素価 182.4 (理論値 185.7) のものを用いた。

2.1.3 触 媒

2.1.3.1 トリエチルベンジルアンモニウムクロリド (TEBAC) トリエチルアミンにいくぶん過剰のベンジルクロリドを混合し、70°C に加熱したのち冷却して、析出した結晶をベンゼンで洗浄し、100 mmHg の圧力で 90°C に加熱して 3 hr 乾燥したものを用いた。塩素含有量は 15.5% (純度換算 99.6%) であった。

2.1.3.2 トリエチルオキシエチルアンモニウムトシレート (TEHT) およびジメチルドデシルオキシエチルアンモニウムトシレート (DMDHT) それぞれの対応するアミン、すなわちトリエチルアミンおよびジメチルドデシルアミンを含むエタノールに溶解し、*p*-トルエンスルホン酸で中和した溶液に、エチレンオキシドを吹き込む方法⁹⁾で調製した。それぞれの窒素含有量は 4.2% (計算値 4.4%) および 3.0% (計算値 3.3%) であった。

2.1.3.3 メタクリル酸ナトリウム (MAS) メチルメタクリレートに当量の水酸化ナトリウム水溶液 (濃度 25%) を滴下してケン化したのち、25 mmHg の圧力下、60°C 以下で乾燥して調製した。このものの水分 0.3%、臭素価 142 (計算値 148) であった。

2.1.4 フェニルグリシジルエーテル

当社の製品で、オキシラン酸素 10.3% (計算値 10.7)、屈折率 n_D^{20} 1.5287 のものを用いた。

2.2 実験方法

2.2.1 メタクリル酸クロロヒドリンエステル (MA CE) の合成

カキマゼ機、温度計、還流冷却器および滴下漏斗をつけた 300 ml の四ツ口フラスコに MA 1 mol と触媒 0.02 mol を仕込み 所定温度に加熱し、これに ECH 1 mol ないし 1.1 mol を 30 min で滴下し、滴下終了後さらに反応を続け、一定時間ごとにサンプリングする。サンプルの酸価を測定して反応を追跡し、反応率がほぼ 90% に達したのち反応を終了した。一部の実験ではいくらか方法を変えたものもある。

2.2.2 グリシジルメタクリレート合成

温度計、ガス吹込管および精留管 (ガラス製ラッシュヒリングを充てんした長さ 30 cm の充填塔) を付けた 1 l 三ツ口フラスコに、MACE 1 mol、フェニルグリシジルエーテル 1.5 mol、TEBAC 0.03 mol を仕込み、さらに重合防止剤としてヒドロキノン 2 g を添加し、窒素ガスを吹き込みながら、3 ないし 5 mmHg の圧力下で 80°C ないし 90°C に加熱し、所定沸点範囲の留出物をとった。

2.2.3 分析方法

2.2.3.1 酸価 油脂試験法⁹⁾に準ずる。

2.2.3.2 オキシラン酸素 ジオキサン-塩酸法¹⁰⁾による。

2.2.3.3 臭素価 メタクリル酸メチルの二重結合測定法¹¹⁾に準じて、臭素酸カリ-臭化カリ水溶液を用いて測定し、試料 100 g に付加する臭素の g 数で表わした。

3 実験結果および考察

3.1 MACE の合成

MA と ECH との反応条件について実験した結果は Table-1 のとおりである。なお Table-1 では錯そうを避けるため、反応時間 60 min または 30 min だけの酸価を示した。反応の途中経過については、以下の各項で図によって説明する。

3.1.1 触媒の効果について

第三アミンとして脂肪族のトリエチルアミン (TEA)、芳香族のピリジンを選び、第四アンモニウム塩として TEBAC、陰イオン部分に *p*-トルエンスルホン酸基を有する TEHT、さらに長鎖アルキル基を有する DMDHT を選んで触媒効果を比較した。この結果は Fig.-1 に示す。まず第四アンモニウム塩では TEBAC が最も効果があり、陰イオン部分に *p*-トルエンスルホン酸基のような bulky な原子団を有する TEHT が TEBAC より効果が劣り、さらに陽イオン部分にもドデシル基のような長鎖アルキル基がはいった DMDHT は TEHT よりさらに触媒効果が劣っている。

第三アミンでは、ピリジンより塩基性の強い TEA の方が触媒効果が強いように予測されたが、実験結果は逆にピリジンの方が有効であった。反応温度 110°C の場

Table-1 Conditions of reactions between ECH and MA, and acid values of the products.

Exp. ^{a)} No.	Catalyst ^{b)} (mol)	ECH (mol)	MA (mol)	Solvent ^{c)}	Reacting ^{d)} method	Temp. ^{e)} (°C)	Time (min)	A.V. of products at 60 min
1	TEBAC 0.02	1.0	1.0	—	E	100	60	15.2
2	TEHT "	"	"	—	"	"	120	35.0
3	DMDHT "	"	"	—	"	"	"	51.7
4	Pyridin "	"	"	—	"	"	"	32.2
5	TEA "	"	"	—	"	"	"	65.7
6	Pyridin "	"	"	—	"	110	80	20.0
7	TEA "	"	"	—	"	"	"	25.4
8	FeCl ₃ "	"	"	—	"	100	90	35.3
9	FeCl ₃ "	"	"	—	"	70	100	35.6
10	SnCl ₄ "	"	"	—	"	100	90	176
11	MAS "	"	"	—	"	"	120	249
12	TEBAC "	"	"	Water	"	"	"	88.4
13	TEBAC "	"	"	Benzene	"	"	"	64.3
14	TEBAC "	"	"	Dioxane	"	"	"	26.6
15	TEBAC "	"	"	DMF ^{g)}	"	"	60	19.4
16	TEBAC "	"	"	—	"	80	120	69.6
17	TEBAC "	"	"	—	"	110	40	18.7 ^{f)}
18	TEBAC "	"	"	—	M	100	60	29.8
19	TEBAC "	"	"	—	E	"	"	15.8
20	TEBAC "	"	"	—	"	"	30	19.6 ^{f)}
21	TEBAC "	1.02	"	—	"	"	"	14.2 ^{f)}
22	TEBAC "	1.10	"	—	"	"	"	4.0 ^{f)}

a) All experiments were carried out in the presence of 0.04 g of hydroquinone. b) TEBAC means triethylbenzylammonium chloride, TEHT: triethyl hydroxyethyl ammonium tosylate, DMDHT: dimethyl dodecyl hydroxyethyl ammonium tosylate, TEA: triethyl amine, MAS: sodium methacrylate. c) Amounts of solvent were 87 g. d) E means that epichlorohydrin was dropped into methacrylic acid and M means the reverse. e) The time represents the reaction time subsequent to dropping. f) A.V. at 30 minutes. g) Dimethylformamide.

合でも同じ傾向が示されている。TEA の場合, Burness¹²⁾のいうように ECH と TEA との直接の反応が起こっているとすれば触媒効果が低下する原因ともなりうるが, この点については詳しく検討するには至らなかった。

Fig-1 Catalytic effects of tertiary amines and quaternary ammonium salts.

つぎにエポキシ基の開環触媒としてしばしば用いられるルイス酸型触媒の塩化第二鉄および四塩化スズを用いてみた。この結果は **Fig-2** に示すように, ある程度反応が進行したのちは酸がまったく消費されず, 反応を続けても酸価はほとんど低下しなかった。この場合オキシラン酸素も同時に測定したが, 反応時間 30 min においてオキシラン酸素の消費率は Exp. 8 では 97.7%, Exp. 10 では 70.9% となっており, 酸価から求めた反応率との差が現われており, その差はそれぞれ 9.4% と 29.2% であった。これはおそらく MACE の OH 基への ECH の付加または付加重合が起こったためであると考えられる。塩化第二鉄の場合副反応を抑制する目的で反応温度を 70°C に下げて実験した (Exp. 9) が, 酸価からの反応率の曲線がゆるやかになっただけで, オキシラン酸素からの反応率の方が依然として 8.2% 大きく認められ, 副反応は防止できなかった。

まったく別の触媒として MAS も試用してみたが, **Fig-2** に示すように触媒効果は非常に小さかった。

以上の結果, ECH と MA との反応で MACE を作る触媒としては, TEBAC が実験した中で最も有効であ

ることを認めた。

3.1.2 溶媒の効果

つぎに溶媒の影響について調べた。この目的は工業的にメチルメタクリレートからメタクリル酸を得る場合, メタクリル酸が溶液として得られるかあるいはメタクリ

Fig-2 Effects of other catalysts.

ル酸中に溶媒が混入してくる可能性があると考えられるために実験した。

Fig.-3 の結果を **Fig.-1** の Exp. 1 と比べると明らかに、溶媒の存在は負の効果を示している。とくに水およびベンゼンの影響が大きく、ジメチルホルムアミドが最も悪影響は少なかった。水共存の場合が飽和曲線の形を示し、反応の進行が認められないのはおそらく水による ECH の加水分解が起こっているためであろう。ほかの 3 種の溶媒では、反応は遅くなってはいるが反応を続ければ一応 90% 以上の反応率に達するものと推定される。しかしいずれにしても溶媒の存在は反応を遅らせるので好ましくない。

Fig.-3 Effects of solvents.

3.1.3 反応温度の影響

反応温度の影響は **Fig.-4** に示すように、80°C になるとかなり反応速度が遅くなる。反応温度は高いほどよいが、反応時間 40 min における臭素価を測定した結果、86.2 (80°C)、85.6 (100°C) および 83.0 (110°C) となっており、反応前の臭素価 86.6 に比べ 110°C の場合が低下している。すなわちわずかに重合の傾向が出ている。したがって反応温度は 100°C が適当であると判断した。

Fig.-4 Effects of reaction temperatures.

3.1.4 反応方式について

以上の実験はすべて MA 中に ECH を滴下する反応

方式を採用したが、ECH 中に MA を滴下する方式との比較をしてみた。

MA が反応初期から過剰に存在する場合には、生成した MACE と MA との副反応 ((4) 式) が予測され、また逆に ECH が反応初期から過剰に存在する場合には、MACE と ECH との副反応 ((5) 式) が予測される。

(4) 式が起こるとすれば ECH より MA の消費の方が大となり、(5) 式が起これば逆に MA より ECH の消費の方が大となるはずである。

Exp. 18 および Exp. 19 で MA 滴下方式と ECH 滴下方式の比較を行ない、**Fig.-5** および **Fig.-6** の結果を得た。

Fig.-5 Conversions of reactants when the reaction was carried out by dropping MA into ECH.

Fig.-6 Conversions of reactants when the reaction was carried out by dropping ECH into MA.

いずれの場合にも MA より ECH の方が多く消費されており、実験した条件では (4) 式の副反応はほとんど起こらず、Schechter ら¹³⁾が第四アモニウムヒドロキシドを触媒としてグリシジルエーテルとカプリル酸との反応について調べた結果と同様に、副反応としては (5) 式のエーテル化反応が優先していることがわかる。しかし Schechter らは酸がほとんど消費されたのちに (5) 式の反応が起こるとしているのに対し、本実験では酸が存在しているときからすでに副反応が併発していると考えられ、この点が異なった結果となっている。

一方両反応方式の比較をすると、MA 滴下の場合の

方が副反応が多いことが明白に示されている。やはり MA 滴下方式では ECH が常に大過剰に存在しているので、(5) 式が起りやすい状態にあるためであろう。したがって反応方式としては ECH を滴下する方が好ましい。

3.1.5 ECH の過剰率について

前項までの結果から反応率 95% で MA と ECH との反応を行なうことができることがわかったが、反応生成物の酸価がまだ 10 以上残っているの、酸価をさらに低下させる目的で ECH を過剰に用いて反応を試みた。この結果は Table-2 に示す。

Table-2 Effect of excess ECH.

Exp. No.	Excess of ECH (%)	A.V.	Conversion of acid (%)	Conversion of ECH (%)
20	0	19.6	93.3	94.9
21	2	14.2	94.1	95.1
22	10	4.0	98.5	99.6

Temp. 100°C, time 30 min, TEAC 0.02 mol/mol

Table-2 から、ECH を過剰に用いると酸価が低下し、過剰率 10% で酸価は 4 にまで低下することができた。この場合は ECH 過剰反応ではあるが前項のように反応初期から過剰 ECH が存在する状態ではないために、酸価からの反応率とオキシラン酸素からの反応率との差は、前項の MA 滴下反応方式ほど大きくは現われなかった。

3.2 MACE の蒸留結果

つぎに反応生成物を蒸留して得た MACE の性状を調べた。すなわち MA 2 mol に TEAC 0.04 mol を混合し、100°C に加熱しこれに ECH 2.2 mol を 30 min で滴下し、滴下終了後さらに 30 min 反応を続けて、酸価 4.5 の反応生成物を得た。これを圧力 3.5 mmHg で窒素気流下に減圧蒸留し、bp 101~103°C の留分 330 g を得た (収率 92.3%)。このものの赤外線吸収スペクトルは Fig-7 に示すように、ビニル基 (1620 cm⁻¹)、水酸基 (3330, 1100 cm⁻¹) およびエステル結合 (1710,

1160 cm⁻¹) に帰属すると考えられる吸収が示されている。

また Table-3 の分析結果からも前記留出物は MACE であることが確認された。

Table-3 Analysis of MACE

	Found	Calcd.
S. V.	620	628
OH. V.	619	628
Br. V.	88.1	89.5
Cl content (%)	20.2	19.9
n_D^{25}	1.4730	—

3.3 MACE の脱塩化水素による GMA の合成

MACE の脱塩化水素を水酸化ナトリウム水溶液で行なうことをまず試みたが、エステル基の加水分解が起こるために、この方法による脱塩化水素は成功しなかった。

ここで著者らは脱塩化水素試剤としてエポキシ化合物を用いる方法を試みた。すなわち (6) 式のような反応による方法で、以下これをエポキシド交換法と呼ぶことにする。

(6) 式は平衡反応であるから右辺へ反応を進めるためには、(IE) あるいは (IIH) のいずれかを除去しなければならない。本実験は (IH) が MACE であり (IE) が GMA であるから、上記反応を右へ進行させるには GMA を留出除去させればよいことになる。この場合 (IIE) としては GMA より沸点の高いエポキシ化合物を選べば、(6) 式の 4 種の化合物中では (IE) に相当する GMA が最も沸点の低いものとなるからこれを留出させればよいことになる。ここで著者らは (IIE) と

してフェニルグリシジルエーテルを選んだ。触媒としては MACE の合成触媒として用いた TEAC を使用して、(6) 式による GMA 合成の可能性の有無を調べた。

実験方法は 2.2.2 に記したように、簡単な減圧蒸留と同じである。原料 MACE は 3.2 の蒸留 MACE および蒸留前の粗 MACE を用いた。実験結果は Table-4 に示したとおりである。

Table-4 の各実験の Fr.2 は bp および分析結果から明らかに GMA である。

Fig-7 IR spectrum of MACE.

Table-4 Synthesis of glycidyl methacrylate (GMA) by dehydrochlorination of MACE (epoxides interchange method).

Exp. No.	MACE (mol)	PGE ^{c)} (mol)	Catalyst ^{d)} (mol)	Fraction No.	Boiling Point (°C/mmHg)	Yield ^{e)} (%)	Br. V.	S.V.	Oxirane oxygen (%)	Cl (%)
23	1 ^{a)}	1.5	0.03	1	35~50/5	1.0	107	359	—	—
				2	50~58/4	74.2	106	384	10.7	0.8
24	1 ^{b)}	1.5	0.03	1	28~50/3	1.0	115	354	—	—
				2	50~62/3	59.2	109	375	10.4	0.2
				3	62~68/3	2.6	110	334	—	—
25	1 ^{b)}	1.5	0	1	30~50/3	3.5	110	341	—	—
				2	50~57/3	55.2	106	376	10.5	0.3
				3	57~64/3	3.7	110	336	—	—

a) Distilled MACE was used. b) Crude MACE was used. c) Phenyl glycidyl ether. d) TEBAC was used as a catalyst. e) Weight percentage of distillate to 1 mol GMA.

まず Exp. 23 は蒸留精製した MACE およびフェニルグリシジルエーテルを用いて実験したが、GMA を 74.2% の収率で得ることができた。ここで粗 MACE を用いてみた (Exp. 24) が、この場合には収率が 59.2% とかなり低下はしたが、GMA が明らかに取得されている。粗 MACE 中にはすでに MACE 合成時の触媒として TEBAC が存在しているので最後の Exp. 25 では触媒を新たに追加することなく実験し、(6) 式が起りうるかどうかを調べてみた。その結果は **Table-4** からわかるように、やはり GMA の生成が確認された。しかし Exp. 24 に比べると収率が低くなっており、(6) 式を行なわせるには触媒を追加した方がよいことがわかった。

Table-4 の各留分中には塩素含有化合物が混入していることが示されているが、これは実験に用いた充テン塔では分留能力が不十分なために、MACE あるいは 2-オキシ-3-クロロプロピルフェニルエーテルが GMA とともに留出したためである。

以上の実験結果から、MACE をエポキシド交換法によって脱塩化水素すればかなり収率よく GMA が得られることがわかり、(2) 式による MACE の生成率が高いことを考えると、このエポキシド交換法は GMA の新しい合成法として、今後検討する価値のある方法であ

る。

また本報のような不飽和有機酸だけではなく、比較的沸点の低い飽和酸グリシジルエステルの合成にも有効であろう。

終わりに本研究の発表を許可していただきました当社佐藤社長に深く感謝いたします。

(昭和41年7月26日受理)

文 献

- 1) E.B. Kester, C.J. Caizer, M.E. Lazar *J. Org. Chem.*, **8**, 550 (1943)
- 2) G. Maerker, J.F. Carmichael, W.S. Port, *J. Org. Chem.*, **26**, 2681 (1961)
- 3) G. Maerker *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 194 (1961)
- 4) 岩倉, 松崎, 高分子化学, **17**, 187 (1960)
- 5) *U.S.*, 2, 524,432
- 6) *U.S.*, 2, 895,947
- 7) *Ger.*, 708,463
- 8) 山本, 角田, 難波, 油化学, **11**, 646 (1962)
- 9) 油化学協会編, “油脂化学便覧”, p. 336 (1958) 丸善
- 10) S. Siggia, “Quantitative Organic Analysis” p. 238 (1963), John Wiley and Sons, Inc., New York
- 11) JIS K-6716
- 12) D.M. Burness, *J. Org. Chem.*, **29**, 1862 (1964)
- 13) L. Schechter, J. Wynster, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 86 (1956)