(昭和41年1月28日受理)

α -シアノアクリル酸エステルの研究 (第6報)

シアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドとの反応

米 沢 正 次**・鈴木 重 成*
伊 藤 博 夫*・伊 藤 健 治*

Studies on α -Cyanoacrylate. VI.

Reaction of cyanoacetate with formaldehyde.

Masazi YONEZAWA,** Shigenari SUZUKI,*
Hirō ITO* and Kenji ITO*

In the presence of catalytic piperidine, various alkyl cyanoacetates were treated with formaldehyde using the corresponding alcohols as solvents in homogeneous and heterogeneous systems.

In homogeneous systems, the reaction velocities at 50°C decreased in the following order: methyl>ethyl>*n*-butyl>isobutyl>isopropyl. The reaction was first order in the concentration of catalyst and second order in the concentrations of the cyanoacetate and formaldehyde.

The activation energies were calculated to be: methyl 15.7, ethyl 14.6, isopropyl 13.9, *n*-butyl 14.6, and isobutyl 13.5 Kcal/mol, indicating the readiness of this type of reactions.

In heterogeneous systems, the reaction velocities at 50°C decreased in the following order: methyl>*n*-butyl>ethyl>isobutyl>isopropyl>cyclohexyl>2-ethylhexyl. The reaction was first order in the concentrations of catalyst and the cyanoacetate. The activation energies were calculated to be: methyl 15.3, ethyl 14.2, isopropyl 14.0, *n*-butyl 15.1, isobutyl 16.1, cyclohexyl 15.8, and 2-ethylhexyl 14.3 Kcal/mol.

It seems likely that this type of reaction proceeds through additive condensation.

I. 緒 言

α -シアノアクリル酸エステルの製造方法には、種々あるが、現在その主流となっているものは、シアノ酢酸エ

ステル (CNAcEs) とホルムアルデヒド (HCHO) との反応により生成する α -シアノアクリル酸エステルポリマーを減圧下で熱解重合する方法である。

筆者らは、その第1工程であるシアノ酢酸エステルと

* 東亜合成化学工業株式会社研究所 (名古屋市港区船見町 1-1)

* Research Laboratory, Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd. (1-1 Funami-cho, Minato-ku, Nagoya.)

** 東亜合成化学工業株式会社樹脂部 (東京都港区西新橋 1 丁目14-1)

** Plastics Department, Toa Gosei Chemical Industry Co., Ltd. (14-1 Nishishimbashi 1-chome, Minato-ku, Tokyo.)

ホルムアルデヒドとの反応について検討した。この反応は、工業的にはシアノ酢酸エステルとパラホルムアルデヒドとの不均一系反応であるが、反応そのものは、反応溶媒中に溶解しているホルムアルデヒドとシアノ酢酸エステルとの均一系反応と考えられるので、均一系、不均一系の2つの反応および α -シアノアクリル酸エステルの製造方法について検討した。

II. 実験方法

1. 原料調整

i. シアノ酢酸エステル 前報¹⁾の方法にて製造精製したものを使用した。

ii. ホルムアルデヒド 不均一系反応では、試薬1級品をそのまま使用し、均一系反応には、アルコール中へパラホルムアルデヒドを加熱溶解して不溶解分をろ別し均一液にし使用した。

iii. ピペリジン 試薬特級品を減圧下で再蒸留して使用した。

iv. その他 試薬1級または相当品をそのまま使用した。

2. 実験操作法

i. 均一系反応 還流冷却器、温度計、試料採取管およびかくはん機を付した内容積1lの4口フラスコ中に、予めホルムアルデヒドのアルコール溶液と等モルのシアノ酢酸エステルおよびピペリジンをホルムアルデヒド1モルに対し0.05~0.2cc程度添加し、所定温度にてかくはんしながら反応させて反応速度を求めた。

ii. 不均一系反応 i)と同様の反応器に等モルのパラホルムアルデヒドとシアノ酢酸エステルを入れ、反応溶媒としてアルコールを大量に加えて所定温度でしばらくかくはんし、パラホルムアルデヒドを懸濁させて反応を行ないその一部を採取し、未反応シアノ酢酸エステルより反応速度を求めた。

3. 分析法

i. 均一系反応 反応速度を求めるのには、未反応シアノ酢酸エステルおよび未反応ホルムアルデヒドの量より求める方法があるが、この反応はかなり速く迅速分析を必要とするから未反応ホルムアルデヒドを塩酸ヒドロキシルアミン法にて定量した。

ii. 不均一系反応 この系ではパラホルムアルデヒドが懸濁状態になって分散しておりパラホルムアルデヒドの正確なサンプリングはほとんど不可能であるから、やむを得ず未反応シアノ酢酸エステルを定量することにし、サンプリングは激しいかくはん下で行ない、これに既知量のメチルアルコールを加えてシアノ酢酸エステル

を抽出し、ガスクロマトグラフィーにより定量するとともに、精度をチェックするため、必要に応じて所定時間ごとに反応生成系物質の全量を急冷し反応の進行を抑制して後述のとおり全分析を行い未反応シアノ酢酸エステルを求めた。

a. ガスクロマトグラフィー 反応液中には、未反応パラホルムアルデヒドが微粉状になって分散しているので、できるだけ激しくかくはんし十分分散させながら、所定時間毎に5~10ccずつサンプリングし、ドライアイスで冷却して反応の進行を抑制し、メチルアルコール20ccを加えてシアノ酢酸エステルを抽出して、この抽出液に内部標準物質を加えて定量した。

次に測定条件を示す。

カラム・シリコン DC 550 (担体 C-22) 2m

カラム温度	メチルエステル	140°C
	エチルエステル	160
	イソプロピルエステル	160
	n-ブチルエステル	160
	イソブチルエステル	160
	シクロヘキシルエステル	140
	2-エチルヘキシルエステル	240

キャリアーガス He 50ml/min

内部標準物質	メチルエステル	トルエン
	エチルエステル	アクリル酸ブチル
	イソプロピルエステル	アクリル酸ブチル
	n-ブチルエステル	アクリル酸ブチル
	イソブチルエステル	アクリル酸ブチル
	シクロヘキシルエステル	トルエン
	2-エチルヘキシルエステル	ニトロベンゼン

図1にこれらのガスクロマトグラムを示す。

図 1

カラム シリコンDC-550 (担体 C-22) 2m
 カラム温度 200°C
 キャリヤーガス He 50ml/min
 プリッジ電流 200mA
 感度 2~32mV

b. 化学分析法によるパラホルムアルデヒドの分析

原料パラホルムアルデヒドは JISK-9065-1961 にて分析

した。

c. シアノ酢酸エステルの分析 原料シアノ酢酸エステルは a) の条件下、主成分をスケールオーバーさせて不純物の定量のみ実施した。

d. 合成反応生成系物質の全分析 反応率を求めるためにすでにのべた方法で未反応シアノ酢酸エステルを分析したが、サンプリングによるバラツキの心配があるので、必要に応じ全量を急冷して反応を停止させ、反応系生成物の全部を遠心分離機にかけて固形分と液とにわけ、固形分はアルコールで洗浄した洗液を液層とあわせ塩酸ヒドロキシルアミン法によりホルムアルデヒドを定量するとともに、a) 法の測定条件で、シアノ酢酸エステルを分析し、固形分については JISK-9065-1961 にて未反応パラホルムアルデヒドを分析してこれらの結果より総合して反応生成系の組成を求め、a) 法の分析結果と比較することにより正確を期した。

III. 実験結果の説明と考察

1. 均一系反応

i. 触媒の影響 メチロール化反応は、無触媒でも進むが、反応を促進させたり、完結させるためには触媒の添加が必要である。ホルムアルデヒド 1 モルに対し 0.025~0.075% の触媒を使用し、所要温度で反応時間と重合率との関係を探るため、これより触媒濃度の反応速度におよぼす影響について検討した。

すなわち、メチルアルコールを溶媒とし、シアノ酢酸メチルとホルムアルデヒドを等モル加え、均一系にて触媒としてピペリジンをそれぞれ、1.21, 2.42, 3.63 $\times 10^{-3}$ mol/l 加え、50°C にて反応時間と反応率との関係を探るため、図 2 の反応速度恒数と触媒濃度との関係を得た。これより図 3 のとおり反応速度は触媒濃度に関し 1 次になることがわかった。

図 2

図 3 触媒濃度と反応速度恒数との関係

ii. 動力学的検討 ホルムアルデヒドアルコール溶液に、これと等モルのシアノ酢酸エステルとピペリジンを所定量加え、40~70°C の温度範囲でかくはんしながら反応させ、所定時間毎にサンプリングして反応速度を求めたところ、次式に示すとおりシアノ酢酸エステル、ホルムアルデヒドの濃度について各 1 次の 2 次反応の速度式に適合することがわかった。

$$kt = x/1-x$$

ただし、 k : 反応速度恒数

t : 反応時間

x : ホルムアルデヒドの反応率

すなわち、初期反応の $x/1-x$ と反応時間(分)との間には、図 4, 5, 6 のとおり、いずれも直線関係があり、恒一性にすぐれた反応は 2 次であると推定される。これより求めた見掛けの活性化エネルギーは表 1 のとおりであ

図 4 CNAcEs と HCHO との均一反応

○ 70°C △ 60°C (イソプロピルのみ 59°C)
× 50°C ● 40°C
— メチル --- エチル - - - イソプロピル

図5 CNAcEs と HCHO との均一系反応

○ 70°C △ 60°C × 50°C
 — ノルマルブチル - - - イソブチル

図6 シアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドの均一系反応

った。

2. 不均一系反応 α -シアノアクリル酸エステルの工業的製造法はシアノ酢酸エステルとパラホルムアルデヒドとの不均一系反応である。筆者らはシアノ酢酸エステルとしてメチル、エチル、イソプロピル、ノルマルブチル、イソブチル、シクロヘキシルおよび2-エチルヘキシルの各エステルを使用し、これにパラホルムアルデヒドを等モルと触媒としてピペリジンを加え、さらに反応溶媒として使用エステルに対応するアルコールを入れ40~80°Cの反応温度で、はげしくかくはんしながら反応させ、所定時間ごとにサンプリングして反応率を求め動力学解析を行った。

すなわち、筆者らは、上記不均一系反応において、反応に寄与しているホルムアルデヒドは反応系中に溶解しているものだけであり、反応により消費されるホルムアルデヒドは系内に懸濁しているパラホルムアルデヒドより逐次補給されるので、反応初期におけるホルムアルデヒド濃度にはほとんど変化がないと推定し、シアノ酢酸エステル濃度 (mol/l) についての1次の反応速度式を適

用したところ、図7, 8, 9のとおり $\log 1/(1-x)$ と反応時間 (分) との間には直線関係があり、シアノ酢酸エステ

図7 CNAcEs と HCHO との不均一系反応

△ 60°C × 50°C ● 40°C (イソプロピルのみ 39°C)
 — メチル - - - エチル イソプロピル

図8 CNAcEs と HCHO との不均一系反応

○ 2-エチルヘキシル 70°C イソブチル 50
 △ n-ブチル 60.5 シクロヘキシル 51
 × イソブチル 59 2-エチルヘキシル 50
 シクロヘキシル 58 ● n-ブチル 43.5
 2-エチルヘキシル 60 イソブチル 40.5
 × n-ブチル 50 シクロヘキシル 40
 — × — n-ブチル — — — イソブチル
 — — — シクロヘキシル - - - 2-エチルヘキシル

図9 シアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドの不均一系反応

ル濃度に関し1次の速度式が適合することを知った。これは、筆者らの推論を裏付けるものでこれより求めた見掛けの活性化エネルギーは表2のとおりであった。

IV. 反応機構について

シアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドとの反応機構には、2つの型が考えられているが、未だその機構は解明されていない。

1. 付加縮合型反応

2. アニオン重合型反応

Mackeever ら²⁾はシアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドとのモル比が2:1の場合に大量の α, α' -ジシアノグルタル酸エステルが生成することを報告しており、G.H. Hawkins³⁾らはこの反応により生成したメチロール化物が α -シアノアクリル酸エステルとシアノ酢酸エステルに分解することを報告しているが、筆者らは、この α, α' -ジシアノグルタル酸エチルとホルムアルデヒドとのベンゼン-エチルアルコール均一系反応の見掛けの活性化エネルギーを求めたところ、16.3 kcal/molであった。

これに対し、シアノ酢酸エチルとホルムアルデヒドとの反応のそれは14.6 kcal/molであるところから α, α' -ジシアノグルタル酸エチルとホルムアルデヒドとの反応が、この反応の律速であると考ええる。

この α, α' -ジシアノグルタル酸エステルの生成経路にはこれが熱分解した場合にシアノ酢酸エステルと α -シアノアクリル酸エステルとに分解することから、その逆反応が考えられるので、 α -シアノアクリル酸エチルとシアノ酢酸エチルとを等モル混合し氷酢酸、ヒドロキノン添加または無添加にて150~170°Cで反応させたところ、 α -シアノアクリル酸エステルポリマーは生成したが、 α, α' -ジシアノグルタル酸エチルは得られなかった。

さらに、筆者らは、メチロール化反応直後の生成物を大量の酸性メチルアルコール中へ投入し、析出したものを十分アルコール洗浄してその分子量を氷点降下法(溶媒ジオキサン)で求めるとともに末端基法によりOH基を求め、これより反応機構を推察することにしたが、得られたポリマーの分子量はメチルエステルでは374、エチルエステルでは381で、モノマーの分子量の約3倍(3量体と4量体の混合物か)で分子端のOH基はわずか0.13%程度しか検出されなかった。

以上のことから、シアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドとの反応は、アニオン重合型である可能性はほとんどなく付加縮合型反応であると考ええる。

表1 シアノ酢酸エステルとホルムアルデヒドとの均一系反応

エステルと濃度 mol/l	触媒濃度 mol/l	1/T ×10 ³	反応速度 定数 k	tan α	活性化エネルギー Kcal/mol
メチルエステル					
1.521	2.42×10 ⁻⁸	3.195	1.33×10 ⁻⁴	3.435	15.7
		3.10	2.81× "		
		3.01	5.75× "		
エチルエステル					
1.462	2.34×10 ⁻⁸	3.10	1.89×10 ⁻⁴	3.20	14.6
		3.01	3.59× "		
		2.92	7.12× "		

イソプロピルエステル

1.398	2.20×10 ⁻⁸	3.10 3.005 2.92	5.14×10 ⁻⁵ 9.45× 1.81×10 ⁻⁴		3.04	13.9
-------	-----------------------	-----------------------	---	--	------	------

n-ブチルエステル

1.435	2.41×10 ⁻⁸	3.10 3.01 2.92	6.05×10 ⁻⁵ 1.22×10 ⁻⁴ 2.27×		3.19	14.6
-------	-----------------------	----------------------	---	--	------	------

イソブチルエステル

1.435	2.24×10 ⁻⁸	3.10 3.01 2.92	5.17×10 ⁻⁵ 9.01× 1.75×10 ⁻⁴		2.94	13.5
-------	-----------------------	----------------------	---	--	------	------

ただし、主原料の組成は CNAcEs/HCHO 1:1, 反応溶媒には CNAcEs に対応するアルコールを使用した。

表2 シアノ酢酸エステルとパラホルムアルデヒドとの不均一系反応

エステルと濃度 mol/l	HCHO 濃度 mol/l	触媒濃度 mol/l	1/T ×10 ³	反応速度 恒数 k	tan α	活性化エネルギー Kcal/mol
------------------	---------------------	---------------	-------------------------	-----------------	-------	----------------------

メチルエステル

2.801	2.331	1.76×10 ⁻⁸	3.142 3.20 3.25	3.03×10 ⁻⁵ 1.94× 1.03×		15.3
-------	-------	-----------------------	-----------------------	---	--	------

エチルエステル

2.582	2.145	1.67×10 ⁻⁸	3.11 3.10 3.17	3.56×10 ⁻⁵ 1.84× 1.14×	3.10	14.2
-------	-------	-----------------------	----------------------	---	------	------

イソプロピルエステル

2.498	2.081	1.69×10 ⁻⁸	3.01 3.10 3.20	1.88×10 ⁻⁵ 9.93×10 ⁻⁶ 4.90×	3.06	14.0
-------	-------	-----------------------	----------------------	---	------	------

n-ブチルエステル

2.381	1.988	1.51×10 ⁻⁸	3.00 3.10 3.16	4.63×10 ⁻⁵ 2.22× 1.38×	3.29	15.1
-------	-------	-----------------------	----------------------	---	------	------

イソブチルエステル

2.381	1.988	1.52×10 ⁻⁸	3.01 3.10 3.20	2.94×10 ⁻⁵ 1.52× 6.33×10 ⁻⁶	3.51	16.1
-------	-------	-----------------------	----------------------	---	------	------

シクロヘキシルエステル

2.351	1.953	1.53×10 ⁻⁸	3.02 3.10 3.20	1.74×10 ⁻⁵ 9.82×10 ⁻⁶ 4.17×	3.45	15.8
-------	-------	-----------------------	----------------------	---	------	------

2-エチルヘキシルエステル

2.251	1.872	1.43×10 ⁻⁸	2.915 3.01 3.10	1.11×10 ⁻⁵ 6.06×10 ⁻⁶ 3.05×	3.12	14.3
-------	-------	-----------------------	-----------------------	---	------	------

V. α-シアノアクリル酸エステルの製造条件

前報¹⁾でポリマーの熱解重合を、本報前節までのところで縮合反応機構を検討しおわったので、本項ではモノマーの製造方法についてのべる。

1. 触媒 この縮合反応は無触媒でも可能であるがアルカリ触媒の存在は好ましい。

触媒としては、ピペリジン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ピリジンなどについて検討したがいずれも有効でホルムアルデヒド1モルに対し0.05~0.5gで良い。

2. 溶媒 低級アルコール、ベンゼン、トリクレン、トルエンなどを検討したが、縮合反応には、パラホルムアルデヒドを溶解し易い低級アルコールが良く、生成水の除去にはベンゼン、トリクレン、トルエンなどが良い。

3. 脱水剤 縮合反応により生成する水の大部分はベンゼン、トルエンなどで除去できるが、ポリマー分子端に存在するヒドロキシル基は熱解重合を行なう際、水を形成するから、P₂O₅、無水酢酸、無水プロピオン酸などで脱水する。しかしながら、P₂O₅は過剰に入れるとポリマー分子より強制脱水し一部を炭化させ収率を悪くし、酸無水物はP₂O₅にくらべ温和であるがモノマーと共に留出する傾向がある。

4. 重合防止剤 脱水剤としてのP₂O₅、酸無水物は系内の水と反応して酸となり、生成モノマーのアニオン重合を防止する傾向があるとともに解重合触媒となり得るが、解重合して系内にある気相のモノマーのアニオン重合を防止するためには亜硫酸ガスまたは酸化窒素のごときガス状重合防止剤を必要とし、ラジカル重合防止剤としてはヒドロキノン、ピロガロールなどが有効である。

5. 反応温度 縮合温度は60~90°Cで十分であるが、熱解重合は180~250°C高真空下で実施すべきで、局部過熱は異常分解を誘発するから、DOP、TCPなど流動剤の添加が好ましい。

6. モノマーの精製 生成モノマー中の不純物は、亜硫酸ガス、酸化窒素の存在下高真空蒸留により除去できる。

以上の方法により、ホルムアルデヒドをベースにして70~90%の収率でα-シアノアクリル酸エステルが得られる。終りに、本報文の発表を許可された会社当局ならびに種々協力を頂いた研究所の諸兄に深く感謝致します。

文 献

- 1) 米沢, 鈴木, 伊藤, 有合化 24 580
- 2) Mackeever, USP 2,926,188 (1960)
- 3) G.H. Hawkins, 特公昭 39-17,966
- 4) 米沢, 鈴木, 伊藤, 有合化 25 240 (1967)