

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5274269号  
(P5274269)

(45) 発行日 平成25年8月28日(2013.8.28)

(24) 登録日 平成25年5月24日(2013.5.24)

(51) Int.Cl.

C08F 8/34 (2006.01)

F I

C08F 8/34

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2009-3161 (P2009-3161)  
 (22) 出願日 平成21年1月9日(2009.1.9)  
 (65) 公開番号 特開2010-159358 (P2010-159358A)  
 (43) 公開日 平成22年7月22日(2010.7.22)  
 審査請求日 平成24年1月10日(2012.1.10)

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100096828  
 弁理士 渡辺 敬介  
 (74) 代理人 100110870  
 弁理士 山口 芳広  
 (72) 発明者 見目 敬  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内  
 (72) 発明者 板橋 仁  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ヤノン株式会社内

審査官 松本 淳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン酸基とアミド基を有する重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) 下記化学式(2)

【化1】

—COOH

(2)

で示される構造を含む重合体と、

(ii) 下記化学式(3)

【化2】

H<sub>2</sub>N—B1—SO<sub>3</sub>H

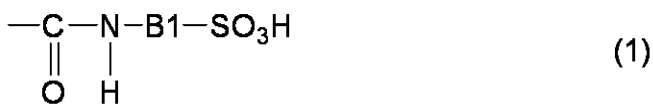
(3)

(式中、B1は置換基を有していてもよい炭素数1又は2のアルキレン構造もしくは置換基を有していてもよい芳香族環を表し、該アルキレン構造における置換基は、水酸基、炭素数1乃至12のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、芳香族環における置換基は、水酸基、炭素数1乃至12のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、また、隣接する炭素を含めて5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。)

で示される構造を有するスルホン酸基を含有するアミン化合物とを、

縮合剤として亜リン酸トリフェニルと亜リン酸トリエステル(エステルは、メチル、エチル、プロピルから選択される)とを併用して反応させ、下記化学式(1)

【化 3】



(式中、B 1 は、化学式 ( 3 ) における B 1 に準ずる。)

で示される構造を有する重合体を得ることを特徴とする重合体の製造方法。

【請求項 2】

上記化学式 ( 1 ) で示される構造を含む重合体がビニル系重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の重合体の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホン酸基とアミド基を有する重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

スルホン酸基を有する重合体は、様々な用途への応用が期待される。そして、スルホン酸基を含有する重合体の合成は、一般に、スルホン酸官能基を含有する特定のビニルモノマーを使用するものに限定されている。具体的なモノマーの例としては、スルホン化スチレン、あるいは AMP S ( 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 ) が挙げられる。例えば、特許文献 1 には、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸塩と、これと共重合可能な他のビニル系モノマーとの共重合体、または、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸と、これと共重合可能な他のビニル系モノマーとの共重合体を、アルカリ剤で処理した共重合体からなる電荷制御剤、およびこれを用いた電子写真用負帯電トナーが開示されている。

20

【0003】

また、本出願人は、スルホン酸基を有する重合体を製造する方法の提供や、スルホン酸基を有する重合体の提供を目的として、スルホン酸基とアミド基を有する重合体ならびにその製造方法を発明し、先に特許出願した ( 特許文献 2 ) 。特許文献 2 におけるスルホン酸とアミド基を有する重合体は、カルボキシル基を有する重合体とスルホン酸基を含有するアミン化合物とを縮合剤によりアミド化 ( 縮合反応 ) を行うことで製造される。しかしながら、上記製造において、縮合反応における縮合剤として用いられる亜リン酸トリフェニルは、反応の進行とともに分解生成物としてフェノールを生成する。フェノールは沸点が 181.8 であるため、蒸留等を用いて樹脂から除去することは困難である。そのため、重合体からフェノールを除去するためには、大量のエタノールやメタノールなどのアルコール溶媒を使用して、精製する工程が必要である。その結果、手間がかかり、コスト高になるという問題点を有していた。

30

【0004】

【特許文献 1】特開 2002 - 351147 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 350667 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、従来の技術における上記の問題点を解決することを課題としてなされたものである。即ち、本発明の課題は、スルホン酸基とアミド基を有する重合体を製造することにおいて、縮合剤として用いる亜リン酸トリフェニルの分解生成物として生成するフェノールの発生量を削減する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、従来の技術における上述の問題点を解決するために、スルホン酸基とア

50

ミド基を有する重合体の製造方法について鋭意検討した。その結果、縮合剤として、亜リン酸トリフェニルと亜リン酸トリエステル（エステルは、メチル、エチル、プロピルから選択される）とを併用して使用することにより、分解生成物として生成するフェノールの発生量を削減しつつ、且つ、亜リン酸トリフェニル単独で使用情况と同等の反応効率で重合体が製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

即ち、本発明は、( i ) 下記化学式 ( 2 )

【0008】

【化1】



10

で示される構造を含む重合体と、

( i i ) 下記化学式 ( 3 )

【0009】

【化2】



( 式中、B 1 は置換基を有していてもよい炭素数 1 又は 2 のアルキレン構造もしくは置換基を有していてもよい芳香族環を表し、該アルキレン構造における置換基は、水酸基、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、芳香族環における置換基は、水酸基、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、また、隣接する炭素を含めて 5 員環又は 6 員環の芳香族環を形成していてもよい。 )

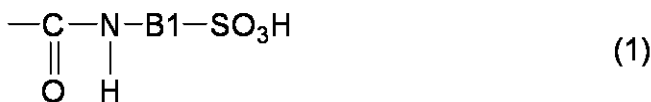
20

で示される構造を有するスルホン酸基を含有するアミン化合物とを、

縮合剤として亜リン酸トリフェニルと亜リン酸トリエステル（エステルは、メチル、エチル、プロピルから選択される）とを併用して反応させ、下記化学式 ( 1 )

【0010】

【化3】



30

( 式中、B 1 は、化学式 ( 3 ) における B 1 に準ずる。 )

で示される構造を有する重合体を得ることを特徴とする重合体の製造方法に関するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明により、スルホン酸基とアミド基を有する重合体の製造において、カルボキシル基を含有する重合体とスルホン酸基を含有するアミン化合物とを、縮合剤として亜リン酸トリフェニルと亜リン酸トリエステル（エステルは、メチル、エチル、プロピルから選択される）とを併用して使用することにより、分解生成物として生成するフェノールの発生量を削減しつつ、且つ、亜リン酸トリフェニル単独で用いた場合と同等の反応効率で縮合反応が進行できる。従来の方法に比べて、亜リン酸トリフェニルの使用量が削減できるため、分解生成物として生成するフェノールの発生量を削減される。そのため、重合体からフェノールを除去するための操作が低減できる。洗浄工程で煩雑な操作を伴わずに製造できることから、製造コストの大幅な低減が図られ、有用性の高い製造方法である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下に本発明について詳細に説明する。

【0013】

本発明のスルホン酸基とアミド基を有する重合体の製造方法は、広範囲の下記化学式 (

50

2 )

【 0 0 1 4 】

【 化 4 】

—COOH

(2)

で示すユニットを含む重合体に適用することができる。詳しくは、ビニル系重合体、エステル系重合体、エーテル系重合体、アミド系重合体、ウレタン系重合体やウレア系重合体に適用可能である。本発明に適用できる重合体の分子量としては、数平均分子量で1000乃至1000000の範囲である。数平均分子量で1000より小さい場合、重合体中の組成分布が広がる。そのため重合体中の組成に偏りができるため、反応並びに精製時において再現性がとりにくくなるため、好ましくない。また、数平均分子量で1000000より大きい場合には、一般に反応時において溶媒に溶解しにくくなるため、好ましくない。

10

【 0 0 1 5 】

上記重合体がビニル系重合体である場合には、化学式(2)で示されるカルボキシル基を有するユニットとしては、アクリル酸やメタクリル酸が挙げられる。この場合における重合体は、単独重合体であっても共重合体であってもよい。化学式(2)で示すカルボキシル基を有するユニットを含むビニル系重合体が共重合体である場合には、下記ビニル系モノマーとの共重合体であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

20

具体的には、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル酸；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き-メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸-2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体が挙げられる。

30

40

【 0 0 1 7 】

また、上記重合体がエステル系重合体である場合には、化学式(2)で示されるカルボキシル基を有するユニットを含むエステル系重合体としては、多価アルコール成分と多価カルボン酸成分とを重縮合させて生成されるエステル系重合体を用いることができる。前記エステル構造を含有する重合体を構成する多価アルコール成分としては下記の物が挙げられる。具体的には、例えば二価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0

50

)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールAが挙げられる。

10

## 【0018】

三価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼンが挙げられる。

## 【0019】

また多価カルボン酸成分としては、例えばフタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6~12のアルキル基で置換されたこはく酸若しくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物が挙げられる。

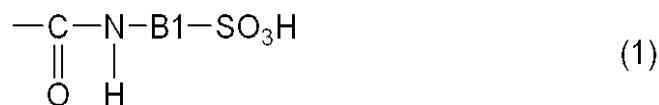
20

## 【0020】

本発明の重合体の製造方法において、前記化学式(2)で示すユニットを含む重合体とスルホン酸基を含有するアミン化合物を用いて、縮合剤として亜リン酸トリフェニルと亜リン酸トリエステル(エステルは、メチル、エチル、プロピルから選択される)とを併用して使用することで、

## 【0021】

## 【化5】



30

(式中、B1は置換基を有していてもよい炭素数1又は2のアルキレン構造もしくは置換基を有していてもよい芳香族環を表し、アルキレン構造における置換基としては、水酸基、炭素数1乃至12のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、芳香族環における置換基としては、水酸基、炭素数1乃至12のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、また、隣接する炭素を含めて5員環又は6員環の芳香族環を形成していてもよい。)

で示すユニットを含む重合体が製造される。

40

## 【0022】

本発明の重合体の製造方法において、アミド結合を形成する際に用いられるスルホン酸基を含有するアミン化合物(以降、アミン化合物と呼ぶことがある。)としては、下記化学式(3)

## 【0023】

## 【化6】



(式中、B1は置換基を有していてもよい炭素数1又は2のアルキレン構造もしくは置換基を有していてもよい芳香族環を表し、アルキレン構造における置換基としては、水酸基

50

、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、芳香族環における置換基としては、水酸基、炭素数 1 乃至 12 のアルキル基、アリール基又はアルコキシ基であり、また、隣接する炭素を含めて 5 員環又は 6 員環の芳香族環を形成していてもよい。

で示す化合物が適用できる。具体的には、2 - アミノエタンスルホン酸（別称としてタウリンと呼ばれることがある）、2 - アミノ - 2 - メチルプロパンスルホン酸や p - アミノベンゼンスルホン酸（別称としてスルファニル酸と呼ばれることがある）、m - アミノベンゼンスルホン酸、o - アミノベンゼンスルホン酸、m - トルイジン - 4 - スルホン酸、p - トルイジン - 2 - スルホン酸、4 - メトキシアニリン - 2 - スルホン酸、o - アニシジン - 5 - スルホン酸、p - アニシジン - 3 - スルホン酸、2, 4 - ジメチルアニリン - 6 - スルホン酸、3, 4 - ジメチルアニリン - 5 - スルホン酸、4 - イソプロピルアニリン - 6 - スルホン酸のアミノベンゼンスルホン酸誘導体、1 - ナフチルアミン - 4 - スルホン酸、1 - ナフチルアミン - 5 - スルホン酸、1 - ナフチルアミン - 6 - スルホン酸、1 - ナフチルアミン - 7 - スルホン酸、1 - ナフチルアミン - 8 - スルホン酸、2 - ナフチルアミン - 1 - スルホン酸、2 - ナフチルアミン - 5 - スルホン酸等のナフチルアミンスルホン酸誘導体が挙げられる。これらアミン化合物は単独で使用しても、また複数使用してもよい。アミン化合物の使用量は、所望する化学式 (1) のユニット量にもよるが、化学式 (2) に示すユニットに対して、0.1 乃至 5.0 倍モル量の範囲である。より好ましくは 0.1 乃至 2.0 倍モル量の範囲である。更に好ましくは 0.1 乃至 1.2 倍モル量の範囲である。

#### 【0024】

本発明の重合体の製造方法において、アミド結合を形成する際に用いられる縮合剤として、亜リン酸トリフェニルと亜リン酸トリエステル（エステルは、メチル、エチル、プロピルから選択される）とを併用して使用することを特徴とする。

#### 【0025】

亜リン酸トリフェニルと亜リン酸トリエステル（エステルは、メチル、エチル、プロピルから選択される）の合計使用量は、化学式 (2) に示すユニットに対して、0.1 乃至 10 倍モル量の範囲である。より好ましくは、0.1 倍乃至 5.0 倍モル量の範囲である。更に好ましくは、0.1 乃至 1.2 倍モル量の範囲である。また、亜リン酸トリフェニルと亜リン酸トリエステル（エステルは、メチル、エチル、プロピルから選択される）との割合は、モル量換算で、 $1 < \text{亜リン酸トリフェニルのモル量} / \text{亜リン酸トリエステルのモル量}$ （エステルは、メチル、エチル、プロピルから選択される）の範囲であることが好ましく、亜リン酸トリフェニルの使用量が少なくなれば、その削減した使用量だけフェノールの発生量を削減することができる。但し、1 より小さい場合には、反応速度が大幅に減少し、所望の重合体を得られなくなる場合があるため、好ましくない。

#### 【0026】

本発明の重合体の製造方法において、必要に応じ、溶媒を使用することができる。使用する溶媒は、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N, N - ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒類、ピリジン誘導体が挙げられる。特に好ましくは、N, N - ジメチルアセトアミド、ピリジンが用いられる。

#### 【0027】

本発明の重合体の製造方法において、アミド結合を形成する際には、窒素等の不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

#### 【0028】

本発明の重合体の製造方法において、アミド結合を形成する際における反応温度は、特に限定するものではないが、通常は 0 乃至溶媒の沸点温度の範囲で実施される。また、

10

20

30

40

50

本発明の方法において、反応時間は、通常、1乃至48時間の範囲であり、好ましくは1乃至10時間の範囲である。長すぎる反応時間は、生産効率を低下させるので好ましくない。

【0029】

本発明の重合体の製造方法において、製造された化学式(1)で示すユニットを有する重合体を含む反応混合物は、水、メタノール及びエタノールなどのアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類等の溶媒を用いて、反応液に均一且つ、製造された重合体に不溶な溶媒と混合し、再沈殿することにより、回収、精製することができる。

【0030】

10

本発明によれば、縮合剤として亜リン酸トリフェニルと亜リン酸トリエステル(エステルは、メチル、エチル、プロピルから選択される)とを併用して使用することにより、分解生成物として生成するフェノールの発生量を削減される。そのため、回収、精製された重合体中に含まれるフェノール量は、従来の亜リン酸トリフェニル単独で使用した場合と比べて、同一の洗浄条件の基では削減可能となる。そのため、洗浄工程で煩雑な操作を伴わずに製造できることから、製造コストの大幅な低減が図られ、有用性の高い製造方法である。

【実施例】

【0031】

以下に、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中で使用する部はすべて質量部を示す。

20

【0032】

以下に本発明で用いられる測定方法について示す。

【0033】

<重合体の分子量>

本発明により製造された重合体の分子量及び分子量分布はゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC)によって、ポリスチレン換算で算出され求めることができる。

【0034】

重合体をTHF(テトラヒドロフラン)に加え、室温で24時間静置した溶液を、ポア径が0.2µmの耐溶剤性メンブランフィルターで濾過してサンプル溶液とし、以下の条件で測定する。尚、サンプル調製は、重合体の濃度が0.4~0.6質量%になるようにTHFの量を調整する。

30

【0035】

装置 : 高速GPC HLC8120 GPC(東ソー社製)

カラム : Shodex KF-801、802、803、804、  
805、806、807の7連(昭和電工社製)

溶離液 : テトラヒドロフラン

流速 : 1.0ml/min

オープン温度 : 40.0

試料注入量 : 0.10ml

40

【0036】

また、重合体の分子量の算出にあたっては、標準ポリスチレン樹脂(東ソー社製TSKスタンダード ポリスチレン F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000、A-500)により作成した分子量校正曲線を使用する。

【0037】

<重合体の酸価>

本発明により製造された重合体の酸価は以下の方法により求められる。  
基本操作はJIS K-0070に基づく。

1) 重合体の粉碎品0.5~2.0gを精秤する。このときの質量をW(g)とする。

50

2) 300 ml のビーカーに試料を入れ、トルエン/エタノール (4/1) の混合液 150 ml を加え溶解する。

3) 0.1 mol/l の KOH のエタノール溶液を用い、電位差滴定測定装置を用いて滴定を行う (たとえば、京都電子株式会社の電位差滴定測定装置 AT-400 (winwork station) と ABP-410 電動ビュレットを用いての自動滴定が利用できる。 )。

4) この時の KOH 溶液の使用量を S (ml) とする。同時にブランクを測定して、この時の KOH の使用量を B (ml) とする。

5) 次式により酸価を計算する。f は KOH のファクターである。

$$\text{酸価 (mg KOH / g)} = \{ (S - B) \times f \times 5.61 \} / W$$

10

#### 【0038】

##### < 組成分析 >

本発明により製造された重合体の構造決定は以下の装置を用いて行った。

<sup>1</sup>H - NMR、<sup>13</sup>C - NMR

日本電子製 FT - NMR JNM - EX400 (使用溶媒 重クロロホルム)

#### 【0039】

##### < フェノール量の定量 >

本発明により製造された重合体中に残存するフェノール量の測定は、ガスクロマトグラフィー (GC) により、以下のようにして測定する。

#### 【0040】

20

重合体組成物約 500 mg を精秤しサンプルビンに入れる。これに精秤した約 15 g のアセトンを加えてフタをした後、よく混合し、均一に溶解させる。その後、ポア径が 0.2 μm の耐溶剤性メンブランフィルター「マエシヨリディスク」(東ソー社製)を用いて濾過を行い、濾液 2 μl をガスクロマトグラフィーで分析する。そして、予めフェノールを用いて作成した検量線により、残留フェノールの残存量を算出する。

#### 【0041】

測定装置及び測定条件は、下記の通りである。

GC: HP社 6890GC

カラム: HP社 INNOWax (200 μm × 0.40 μm × 25 m)

キャリアーガス: He (コンスタントプレッシャーモード: 20 psi)

30

オープン: (1) 50 で 10 分ホールド、(2) 10 / 分で 200 まで昇温、(3) 200 で 5 分ホールド

注入口: 200 、パルスドスプリットレスモード (20 40 psi、until 0.5 分)

スプリット比: 5.0 : 1.0

検出器: 250 (FID)

#### 【0042】

##### < 原料となる重合体の製造法 >

##### 調製例 1

ビニル系重合体であるスチレンアクリル酸共重合体 (樹脂 A) の製造:

40

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、メタノール 50 部、テトラヒドロフラン 200 部を仕込み、窒素気流下で還流した。

#### 【0043】

次に、以下のモノマーを混合し、モノマー混合液を調製した。

#### 【0044】

モノマー組成、混合比

・スチレン 95 部

・アクリル酸 5 部

#### 【0045】

このモノマー混合液に、さらに重合開始剤として 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチ

50



ルバレロニトリル)を3部混合し、前記反応容器に攪拌しながら滴下し、10時間保持した。その後、蒸留を行って溶剤を留去し、減圧下、50℃で乾燥した。得られた固形物を粉砕し、ビニル系重合体であるスチレンアクリル酸共重合体(樹脂A)を得た。

#### 【0046】

得られた樹脂Aの分子量は、前記記載の方法で測定を行い、数平均分子量( $M_n$ と記載することがある)は4500であり、重量平均分子量( $M_w$ と記載することがある)は16600であった。得られた樹脂Aの酸価は、前記記載の方法で測定を行い、40.2( $\text{mg KOH/g}$ )であり、樹脂A中に含まれるアクリル酸のユニット量としては、0.72( $\text{mmol/g}$ )であった。また、得られた樹脂Aの組成分析は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用い、前記記載の方法で測定を行った結果、スチレンアクリル酸共重合体(スチレンユニット:93mol%アクリル酸ユニット:7mol%)であることを確認した。

10

#### 【0047】

##### 調製例2

ビニル系重合体であるスチレンアクリル酸ブチルアクリル酸共重合体(樹脂B)の製造:

モノマー組成、混合比

- ・スチレン 75部
- ・アクリル酸ブチル 20部
- ・アクリル酸 5部

20

モノマー組成、混合比以外は、調製例1と同様の方法により、ビニル系重合体であるスチレンアクリル酸ブチルアクリル酸共重合体(樹脂B)を得た。得られた樹脂Bの分子量は、前記記載の方法で測定を行い、数平均分子量は4700であり、重量平均分子量は12200であった。得られた樹脂Bの酸価は、前記記載の方法で測定を行い、36.9( $\text{mg KOH/g}$ )であり、樹脂B中に含まれるアクリル酸のユニット量としては、0.66( $\text{mmol/g}$ )であった。また、得られた樹脂Bの組成分析は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用い、前記記載の方法で測定を行った結果、スチレン、アクリル酸ブチル、アクリル酸共重合体(スチレンユニット:74mol%、アクリル酸ブチルユニット:19mol%、アクリル酸ユニット:7mol%)であることを確認した。

30

#### 【0048】

##### 調製例3

ビニル系重合体であるスチレンメタクリル酸共重合体(樹脂C)の製造:

モノマー組成、混合比

- ・スチレン 93部
- ・メタクリル酸 7部

モノマー組成、混合比以外は、調製例1と同様の方法により、ビニル系重合体であるスチレンメタクリル酸共重合体(樹脂C)を得た。得られた樹脂Cの分子量は、前記記載の方法で測定を行い、数平均分子量は4900であり、重量平均分子量は13100であった。得られた樹脂Cの酸価は、前記記載の方法で測定を行い、39.0( $\text{mg KOH/g}$ )であり、樹脂C中に含まれるメタクリル酸のユニット量としては、0.70( $\text{mmol/g}$ )であった。また、得られた樹脂Cの組成分析は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ を用い、前記記載の方法で測定を行った結果、スチレンメタクリル酸共重合体(スチレンユニット:93mol%、メタクリル酸ユニット:7mol%)であることを確認した。

40

#### 【0049】

##### 〔実施例1〕

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、調製例1で得られたスチレンアクリル酸共重合体(スチレンユニット:93mol%、アクリル酸ユニット:7mol%)100部を加えた。次に、4-メトキシアニリン-2-スルホン酸18部を入れ、ジメチルアセトアミド100部、ピリジン6部を加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル22.2部(アクリル酸ユニットに対して1.0mol%)、亜リン酸トリエチ

50

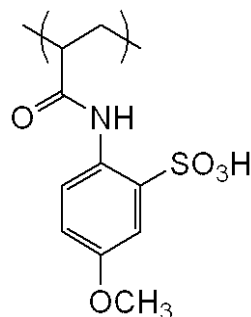
ル 2 . 4 部 ( アクリル酸ユニットに対して 0 . 2 m o l % ) を加え、 1 2 0 で 6 時間加熱した。

【 0 0 5 0 】

反応終了後、 1 規定の塩酸 1 2 0 0 部に再沈殿して回収した。得られた重合体を、 2 規定の塩酸 1 2 0 0 部にて洗浄を行った後、水 2 0 0 部で 2 回洗浄を行い、減圧乾燥させることで、化学式 ( 4 ) で示されるスルホン酸ユニットを含むビニル共重合体を得た。

【 0 0 5 1 】

【 化 7 】



(4)

10

【 0 0 5 2 】

得られた重合体を調製例 1 と同様の方法で分子量測定を行い、数平均分子量は 4 9 0 0 であり、重量平均分子量は 1 7 0 0 0 であった。また、得られた重合体の組成分析は、<sup>1</sup>H - NMR、<sup>13</sup>C - NMR を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式 ( 4 ) で示されるスルホン酸ユニット 7 m o l % を含むビニル系共重合体であることを確認した。

20

【 0 0 5 3 】

また、得られた重合体中に残存するフェノール量は、ガスクロマトグラフィーを用い、前記記載の方法で測定を行った結果、 1 . 2 質量 % 残存することを確認した。

【 0 0 5 4 】

〔 実施例 2 〕

実施例 1 において、亜リン酸トリフェニル 1 7 . 8 部 ( アクリル酸ユニットに対して 0 . 8 m o l % ) 、亜リン酸トリエチル 4 . 8 部 ( アクリル酸ユニットに対して 0 . 4 m o l % ) に変更する以外は実施例 1 と同様の方法を行うことで、化学式 ( 4 ) で示されるスルホン酸ユニットを含むビニル共重合体を得た。得られた重合体を調製例 1 と同様の方法で分子量測定を行い、数平均分子量は 4 8 0 0 であり、重量平均分子量は 1 6 8 0 0 であった。また、得られた重合体の組成分析は、<sup>1</sup>H - NMR、<sup>13</sup>C - NMR を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式 ( 4 ) で示されるスルホン酸ユニット 7 m o l % 、を含むビニル共重合体であることを確認した。

30

【 0 0 5 5 】

また、得られた重合体中に残存するフェノール量は、ガスクロマトグラフィーを用い、前記記載の方法で測定を行った結果、 0 . 9 質量 % 残存することを確認した。

【 0 0 5 6 】

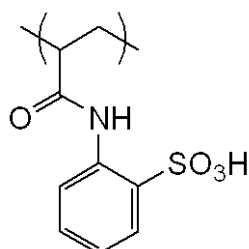
〔 実施例 3 〕

実施例 1 において、 4 - メトキシアニリン - 2 - スルホン酸 1 8 部を 2 - アミノベンゼンスルホン酸 1 5 部に変更する以外は実施例 1 と同様の方法を行うことで、化学式 ( 5 ) で示されるスルホン酸ユニットを含むビニル共重合体を得た。

40

【 0 0 5 7 】

## 【化 8】



(5)

## 【 0 0 5 8】

得られた重合体を調製例 1 と同様の方法で分子量測定を行い、数平均分子量は 4 9 0 0 であり、重量平均分子量は 1 7 2 0 0 であった。また、得られた重合体の組成分析は、<sup>1</sup>H - NMR、<sup>13</sup>C - NMR を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式 (5) で示されるスルホン酸ユニット 7 m o l %、を含むビニル共重合体であることを確認した。

10

## 【 0 0 5 9】

また、得られた重合体中に残存するフェノール量は、ガスクロマトグラフィーを用い、前記記載の方法で測定を行った結果、1 . 1 質量% 残存することを確認した。

## 【 0 0 6 0】

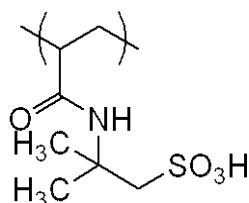
## 〔実施例 4〕

実施例 1 において、4 - メトキシアニリン - 2 - スルホン酸 1 8 部を 2 - アミノ - 2 - メチルプロパンスルホン酸 1 3 部に変更する以外は実施例 1 と同様の方法を行うことで、化学式 (6) で示されるスルホン酸ユニットを含むビニル共重合体を得た。

20

## 【 0 0 6 1】

## 【化 9】



(6)

30

## 【 0 0 6 2】

得られた重合体を調製例 1 と同様の方法で分子量測定を行い、数平均分子量は 4 7 0 0 であり、重量平均分子量は 1 7 0 0 0 であった。また、得られた重合体の組成分析は、<sup>1</sup>H - NMR、<sup>13</sup>C - NMR を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式 (6) で示されるスルホン酸ユニット 3 m o l %、を含むビニル共重合体であることを確認した。

## 【 0 0 6 3】

また、得られた重合体中に残存するフェノール量は、ガスクロマトグラフィーを用い、前記記載の方法で測定を行った結果、1 . 2 質量% 残存することを確認した。

## 【 0 0 6 4】

## 〔実施例 5〕

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、調製例 2 で得られたスチレンアクリル酸ブチルアクリル酸共重合体 (スチレンユニット: 7 4 m o l %、アクリル酸ブチルユニット: 1 9 m o l %、アクリル酸ユニット: 7 m o l %) 1 0 0 部を加えた。次に、2 - アミノ - 1 - ナフタレンスルホン酸 1 8 部を入れ、ジメチルアセトアミド 1 0 0 部、ピリジン 6 部を加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 2 0 . 4 部 (アクリル酸ユニットに対して 1 . 0 m o l %)、亜リン酸トリエチル 2 . 2 部 (アクリル酸ユニットに対して 0 . 2 m o l %) を加え、1 2 0 °C で 6 時間加熱した。

40

## 【 0 0 6 5】

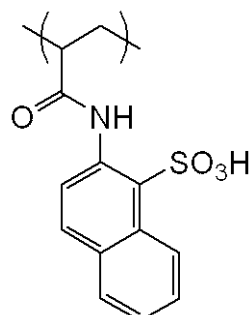
反応終了後、1 規定の塩酸 1 2 0 0 部に再沈殿して回収した。得られた重合体を、2 規

50

定の塩酸 1 2 0 0 部にて洗浄を行った後、水 2 0 0 部で 2 回洗浄を行い、減圧乾燥させることで、化学式 ( 7 ) で示されるスルホン酸ユニットを含むビニル共重合体を得た。

【 0 0 6 6 】

【 化 1 0 】



(7)

10

【 0 0 6 7 】

得られた重合体を調製例 1 と同様の方法で分子量測定を行い、数平均分子量は 4 5 0 0 であり、重量平均分子量は 1 2 3 0 0 であった。また、得られた重合体の組成分析は、<sup>1</sup>H - NMR、<sup>13</sup>C - NMR を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式 ( 7 ) で示されるスルホン酸ユニット 3 m o l % を含むビニル系共重合体であることを確認した。

【 0 0 6 8 】

また、得られた重合体中に残存するフェノール量は、ガスクロマトグラフィーを用い、前記記載の方法で測定を行った結果、1 . 0 質量% 残存することを確認した。

20

【 0 0 6 9 】

〔 実施例 6 〕

冷却管、攪拌機、温度計および窒素導入管の付いた反応槽中に、調製例 3 で得られたスチレンメタクリル酸共重合体 ( スチレンユニット : 9 3 m o l % 、メタクリル酸ユニット : 7 m o l % ) 1 0 0 部を加えた。次に、4 - メトキシアニリン - 2 - スルホン酸 1 7 部を入れ、ジメチルアセトアミド 1 0 0 部、ピリジン 6 部を加えて攪拌した後、亜リン酸トリフェニル 2 2 . 2 部 ( アクリル酸ユニットに対して 1 . 0 m o l % ) 、亜リン酸トリエチル 2 . 4 部 ( アクリル酸ユニットに対して 0 . 2 m o l % ) を加え、1 2 0 で 6 時間加熱した。1 2 0 で 6 時間加熱した。

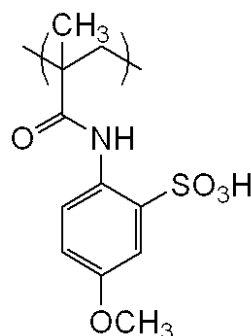
30

【 0 0 7 0 】

反応終了後、1 規定の塩酸 1 2 0 0 部に再沈殿して回収した。得られた重合体を、2 規定の塩酸 1 2 0 0 部にて洗浄を行った後、水 2 0 0 部で 2 回洗浄を行い、減圧乾燥させることで、化学式 ( 8 ) で示されるスルホン酸ユニットを含むビニル共重合体を得た。

【 0 0 7 1 】

【 化 1 1 】



(8)

40

【 0 0 7 2 】

得られた重合体を調製例 1 と同様の方法で分子量測定を行い、数平均分子量は 5 2 0 0 であり、重量平均分子量は 1 4 0 0 0 であった。また、得られた重合体の組成分析は、<sup>1</sup>H - NMR、<sup>13</sup>C - NMR を用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式 (

50

8)で示されるスルホン酸ユニット7mol%を含むビニル系共重合体であることを確認した。

【0073】

また、得られた重合体中に残存するフェノール量は、ガスクロマトグラフィーを用い、前記記載の方法で測定を行った結果、1.1質量%残存することを確認した。

【0078】

〔比較例1〕（実施例1、2に対する比較例）

実施例1において、亜リン酸トリフェニルを用いず、亜リン酸トリエチル14.3部（アクリル酸ユニットに対して1.2mol%）のみを用いることに変更する以外は実施例1と同様の方法を行った。得られた重合体の組成分析は、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、反応はほとんど進行しないことが確認された。

10

【0079】

〔比較例2〕（実施例1、2に対する比較例）

実施例1において、亜リン酸トリエチルを用いず、亜リン酸トリフェニル26.7部（アクリル酸ユニットに対して1.2mol%）のみを用いることに変更する以外は実施例1と同様の方法を行うことで、化学式(4)で示されるスルホン酸ユニットを含むビニル共重合体を得た。得られた重合体を調製例1と同様の方法で分子量測定を行い、数平均分子量は4900であり、重量平均分子量は17300であった。また、得られた重合体の組成分析は、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式(4)で示されるスルホン酸ユニット7mol%を含むビニル共重合体であることを確認した。

20

【0080】

また、得られた重合体中に残存するフェノール量は、ガスクロマトグラフィーを用い、前記記載の方法で測定を行った結果、1.6質量%残存することを確認した。

【0081】

〔比較例3〕（実施例3に対する比較例）

実施例3において、亜リン酸トリエチルを用いず、亜リン酸トリフェニル26.7部（アクリル酸ユニットに対して1.2mol%）のみを用いることに変更する以外は実施例1と同様の方法を行うことで、化学式(5)で示されるスルホン酸ユニットを含むビニル共重合体を得た。得られた重合体を調製例1と同様の方法で分子量測定を行い、数平均分子量は5000であり、重量平均分子量は17300であった。また、得られた重合体の組成分析は、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式(5)で示されるスルホン酸ユニット7mol%を含むビニル共重合体であることを確認した。

30

【0082】

また、得られた重合体中に残存するフェノール量は、ガスクロマトグラフィーを用い、前記記載の方法で測定を行った結果、1.6質量%残存することを確認した。

【0083】

〔比較例4〕（実施例4に対する比較例）

実施例4において、亜リン酸トリエチルを用いず、亜リン酸トリフェニル26.7部（アクリル酸ユニットに対して1.2mol%）のみを用いることに変更する以外は実施例1と同様の方法を行うことで、化学式(6)で示されるスルホン酸ユニットを含むビニル共重合体を得た。得られた重合体を調製例1と同様の方法で分子量測定を行い、数平均分子量は4800であり、重量平均分子量は17100であった。また、得られた重合体の組成分析は、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式(6)で示されるスルホン酸ユニット3mol%を含むビニル共重合体であることを確認した。

40

【0084】

また、得られた重合体中に残存するフェノール量は、ガスクロマトグラフィーを用い、

50

前記記載の方法で測定を行った結果、1.6質量%残存することを確認した。

【0085】

〔比較例5〕（実施例5に対する比較例）

実施例5において、亜リン酸トリエチルを用いず、亜リン酸トリフェニル24.5部（アクリル酸ユニットに対して1.2mol%）のみを用いることに変更する以外は実施例1と同様の方法を行うことで、化学式（7）で示されるスルホン酸ユニットを含むビニル共重合体を得た。得られた重合体を調製例1と同様の方法で分子量測定を行い、数平均分子量は4400であり、重量平均分子量は12100であった。また、得られた重合体の組成分析は、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式（7）で示されるスルホン酸ユニット3mol%を含むビニル共重合体であることを確認した。

10

【0086】

また、得られた重合体中に残存するフェノール量は、ガスクロマトグラフィーを用い、前記記載の方法で測定を行った結果、1.5質量%残存することを確認した。

【0087】

〔比較例6〕（実施例6に対する比較例）

実施例6において、亜リン酸トリエチルを用いず、亜リン酸トリフェニル25.9部（アクリル酸ユニットに対して1.2mol%）のみを用いることに変更する以外は実施例1と同様の方法を行うことで、化学式（8）で示されるスルホン酸ユニットを含むビニル共重合体を得た。得られた重合体を調製例1と同様の方法で分子量測定を行い、数平均分子量は5400であり、重量平均分子量は14200であった。また、得られた重合体の組成分析は、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMRを用い、前記記載の方法で測定を行った。その結果、化学式（8）で示されるスルホン酸ユニット7mol%を含むビニル共重合体であることを確認した。

20

【0088】

また、得られた重合体中に残存するフェノール量は、ガスクロマトグラフィーを用い、前記記載の方法で測定を行った結果、1.6質量%残存することを確認した。

【0091】

実施例、比較例の結果から、縮合剤として亜リン酸トリフェニルと亜リン酸トリエステルとを併用して使用することにより、生成するフェノールの発生量を削減しつつ、且つ、亜リン酸トリフェニル単独で用いた場合と同等の反応効率で重合体を製造できた。亜リン酸トリフェニルの使用量が削減できるため、分解生成物として生成するフェノールの発生量を削減することができる。そのため、同じ洗浄条件の基において、重合体中に残存するフェノール量が削減されることを確認できた。

30

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-154179(JP,A)  
特開2005-350667(JP,A)  
特開2006-022323(JP,A)  
特開2006-022325(JP,A)  
国際公開第2001/098376(WO,A1)  
特開平01-172409(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/00 - 246/00  
C08F 301/00  
C08G 63/00 - 64/42