

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3610331号  
(P3610331)

(45) 発行日 平成17年1月12日(2005.1.12)

(24) 登録日 平成16年10月22日(2004.10.22)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

C08G 65/332

C08G 65/332

C04B 24/26

C04B 24/26

C08F 290/06

C08F 290/06

C08G 81/02

C08G 81/02

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2001-318036 (P2001-318036)

(22) 出願日

平成13年10月16日 (2001.10.16)

(65) 公開番号

特開2003-119279 (P2003-119279A)

(43) 公開日

平成15年4月23日 (2003.4.23)

審査請求日

平成14年2月22日 (2002.2.22)

(73) 特許権者 000210654

竹本油脂株式会社

愛知県蒲郡市港町2番5号

(74) 代理人 100081798

弁理士 入山 宏正

(72) 発明者 木之下 光男

愛知県蒲郡市港町2番5号 竹本油脂株式会社内

(72) 発明者 玉木 伸二

愛知県蒲郡市港町2番5号 竹本油脂株式会社内

審査官 中島 庸子

最終頁に続く

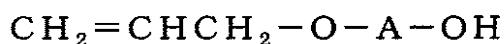
(54) 【発明の名称】アリルエーテルエステル単量体の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

過酸化物価が 5.0 meq / kg 以下となるよう精製処理した下記の式 1 で示される -アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンと、下記の式 2 で示される脂肪族モノカルボン酸とを、溶剤の非存在下に、酸化防止剤を存在させた加熱及び減圧条件下で、酸触媒を用いて、生成水を留去させつつエステル化反応させ、下記の式 3 で示されるアリルエーテルエステル単量体を得ることを特徴とするアリルエーテルエステル単量体の製造方法。

## 【式 1】

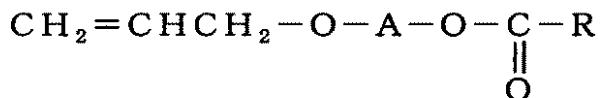


10

## 【式 2】



## 【式 3】



(式1～式3において、

R：炭素数1～6の脂肪族アルキル基

A：オキシエチレン単位のみ又はオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位との双方からなるオキシアルキレン単位の繰り返し数が2～250のポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基)

10

【請求項2】

過酸化物価が3.0 meq/kg以下となるよう精製処理した-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレンと脂肪族モノカルボン酸とをエステル化反応させる請求項1記載のアリルエーテルエステル単量体の製造方法。

【請求項3】

酸化アルミニウム及び/又は酸化マグネシウムを含有する吸着材を用いて精製処理した-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレンと脂肪族モノカルボン酸とをエステル化反応させる請求項1又は2記載のアリルエーテルエステル単量体の製造方法。

【請求項4】

-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレンと脂肪族モノカルボン酸とを、該-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン/該脂肪族モノカルボン酸=1/1.1～1/2.5(モル比)の割合で用いて、エステル化させた後、過剰の該脂肪族モノカルボン酸を留去する請求項1～3のいずれか一つの項記載のアリルエーテルエステル単量体の製造方法。

20

【請求項5】

酸化防止剤として、ハイドロキノン、ブチルヒドロキシトルエン及び亜リン酸トリフェニルから選ばれる一つ又は二つ以上を用い、該酸化防止剤を-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレンの0.005～0.15重量%に相当する量存在させる請求項1～4のいずれか一つの項記載のアリルエーテルエステル単量体の製造方法。

【請求項6】

30

-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレンと脂肪族モノカルボン酸とを、100～135の温度及び80～0.5kPaの圧力条件下で、エステル化反応させる請求項1～5のいずれか一つの項記載のアリルエーテルエステル単量体の製造方法。

【請求項7】

-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレンと脂肪族モノカルボン酸とを、100～135の温度範囲内にて徐々に或は段階的に昇温し、また80～0.5kPaの圧力範囲内にて徐々に或は段階的に減圧した条件下で、エステル化反応させる請求項1～5のいずれか一つの項記載のアリルエーテルエステル単量体の製造方法。

【請求項8】

酸触媒を、-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレンと脂肪族モノカルボン酸との合計量に対し0.1～1.5重量%の割合で用いる請求項1～7のいずれか一つの項記載のアリルエーテルエステル単量体の製造方法。

40

【請求項9】

-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレンとして、式1中のAがオキシエチレン単位のみからなる場合のものを用いる請求項1～8のいずれか一つの項記載のアリルエーテルエステル単量体の製造方法。

【請求項10】

脂肪族モノカルボン酸として、酢酸又はプロピオン酸を用いる請求項1～9のいずれか一つの項記載のアリルエーテルエステル単量体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

**【0001】****【発明の属する技术分野】**

本発明はアリルエーテルエステル単量体の製造方法に関する。 - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンと脂肪族モノカルボン酸とをエステル化反応させて、中間原料としてのアリルエーテルエステル単量体を製造しておき、次にこのアリルエーテルエステル単量体と、これと共に重合可能なビニル単量体とをラジカル共重合反応させてビニル共重合体とし、更にこのビニル共重合体に例えばポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルをグラフト反応させたグラフト共重合体やその塩を、分散剤、静電気防止剤、防曇剤、乳化剤、接着剤等として利用することが期待されている。この場合、ラジカル共重合反応やグラフト反応に供する原料の単量体、とりわけアリルエーテルエステル単量体の品質が、  
得られるグラフト共重合体やその塩を分散剤、静電気防止剤、防曇剤、乳化剤、接着剤等として用いたときの性能に大きな影響を及ぼす。中間原料としてのアリルエーテルエステル単量体の品質が悪いと、得られるグラフト共重合体やその塩を分散剤、静電気防止剤、防曇剤、乳化剤、接着剤等として用いても、所望の性能を発揮しないのである。本発明は、溶剤を用いることなく、高品質のアリルエーテルエステル単量体を製造できる方法に関する。  
10

**【0002】****【従来の技術】**

従来、前記のようなアリルエーテルエステル単量体は、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、ヘキサン等の有機溶剤を用いて、 - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンと脂肪族モノカルボン酸とをエステル化反応させることにより製造されている。ところが、上記のように有機溶剤を用いると、用いた有機溶剤を回収する必要がある。用いた有機溶剤の回収により回収設備の設置も含めてそれだけアリルエーテルエステルの製造コストが高くなり、またその性質上、作業者は好ましくない環境下での回収作業を強いられる。  
20

**【0003】**

そしてとりわけ、アリルエーテルエステル単量体の製造原料となる - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンとしては、アリルアルコールにアルキレンオキサイドを開環付加反応させたものを用い、通常はかくして開環付加反応させた - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンを工業的に量産しておき、その使用時まで、すなわち脂肪族モノカルボン酸とエステル化反応させてアリルエーテルエステル単量体を製造するときまで保存しておいたものを用いるが、かかる - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンを用いてアリルエーテルエステル単量体を製造すると、実際のところ、高品質のアリルエーテルエステル単量体を製造できない。  
30

**【0004】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明が解決しようとする課題は、溶剤を用いることなく、高品質のアリルエーテルエステル単量体を製造する点にある。

**【0005】****【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、前記の課題を解決するべく研究した結果、1) 高品質のアリルエーテルエステル単量体を製造するためには、その原料として高品質の - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンを用いることが肝要であること、2) 原料の - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンとしては、相当するアリルアルコールにアルキレンオキサイドを開環付加反応させたものを用い、通常はかくして開環付加反応させた - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンを工業的に量産しておき、その使用時まで、すなわち脂肪族モノカルボン酸とエステル化反応させてアリルエーテルエステル単量体を製造するときまで保存しておいたものを用いるが、かかる - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン中には、開環付加反応時の条件や開環付加反応後の精製条件により、過酸化物が副生して残留し、またとりわけ保存時の条件により、同様の過酸化物が副生し  
40  
50

て残留し、かかる過酸化物による過酸化物価が一定値を超えると、そのような - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンからは高品質のアリルエーテルエステル単量体を製造できること、以上の知見を得た。

## 【0006】

そこで本発明者らは、更に追究した結果、 - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンとして、過酸化物価が一定値以下となるよう精製処理したものを用い、かかる - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンと、脂肪族モノカルボン酸とを、溶剤の非存在下に、酸化防止剤を存在させた特定の条件下で、エステル化反応させると、高品質のアリルエーテルエステル単量体が得られることを見出した。

## 【0007】

すなわち本発明は、過酸化物価が 5.0 meq / kg 以下となるよう精製処理した下記の式 1 で示される - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンと、下記の式 2 で示される脂肪族モノカルボン酸とを、溶剤の非存在下に、酸化防止剤を存在させた加熱及び減圧条件下で、酸触媒を用いて、生成水を留去させつつエステル化反応させ、下記の式 3 で示されるアリルエーテルエステル単量体を得ることを特徴とするアリルエーテルエステル単量体の製造方法に係る。

## 【0008】

## 【式 1】



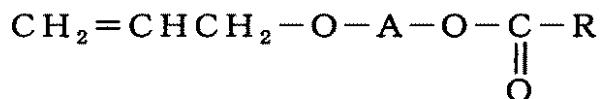
10

20

## 【式 2】



## 【式 3】



30

## 【0009】

式 1 ~ 式 3 において、

R : 炭素数 1 ~ 6 の脂肪族アルキル基

A : オキシエチレン単位のみ又はオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位との双方からなるオキシアルキレン単位の繰り返し数が 2 ~ 250 のポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

## 【0010】

本発明では、式 1 で示される - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンとして、過酸化物価が 5.0 meq / kg 以下、好ましくは 3.0 meq / kg 以下、更に好ましくは 2.0 meq / kg 以下となるよう精製処理したものを用いる。前記したように、式 1 で示される - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンは、相当するアリルアルコールにアルキレンオキサイドを開環付加反応させて得られるが、かかる開環付加反応物として得られる - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン中には、開環付加反応時の条件や開環付加反応後の精製条件により、過酸化物が副生して残留し、またとりわけその保存時の条件により同様の過酸化物が副生して残留する。そして、過酸化物価が 5.0 meq / kg を超えると、そのような - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンを式 2 で示される脂肪族モノカルボン酸とエステル化反応させても、高品質のアリルエ

40

50

ーテルエステル単量体は得られない。したがって本発明では、過酸化物価が 5.0 m e q / kg 以下、好ましくは 3.0 m e q / kg 以下、更に好ましくは 2.0 m e q / kg 以下となるよう精製処理した式 1 で示される - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンを、式 2 で示される脂肪族モノカルボン酸とのエステル化反応に供する。ここで、過酸化物価 (m e q / kg) は、日本油化学会制定の基準油脂分析試験法 (I) (1996 年版) に記載の方法に準じて測定される値である。

#### 【0011】

過酸化物価を下げるための精製処理方法としては、1) 吸着材を用いる方法、2) 還元剤を用いる方法、3) 中和する方法等が挙げられるが、1) の吸着材を用いる方法が好ましい。かかる吸着材にも各種が挙げられるが、酸化アルミニウム系吸着材、酸化マグネシウム系吸着材、酸化アルミニウム・酸化マグネシウム系吸着材、ケイ酸・酸化アルミニウム系吸着材、ケイ酸・酸化マグネシウム系吸着材等、いずれにしても酸化アルミニウム及び / 又は酸化マグネシウムを含有する吸着材を用いるのが好ましい。またかかる吸着材を用いて精製処理する方法にも各種が挙げられるが、過酸化物価が 5.0 m e q / kg を超える

- アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンを加温下に吸着材と接触させる方法が好ましい。例えば、過酸化物価が 5.0 m e q / kg を超える - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンを、100 前後の加温下に吸着材と混合した後、その混合物を加圧濾過し、濾液として、過酸化物価を 5.0 m e q / kg 以下に精製処理した - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンを得る。

#### 【0012】

かくして精製処理した式 1 で示される - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンにおいて、A には、1) オキシアルキレン単位がオキシエチレン単位のみからなるポリエチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基、2) オキシアルキレン単位がオキシエチレン単位とオキシプロピレン単位との双方からなるポリエチレンポリプロピレングリコールから全ての水酸基を除いた残基が含まれるが、A としては、ポリエチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基が好ましい。A がポリエチレンポリプロピレングリコールから全ての水酸基を除いた残基の場合、オキシエチレン単位とオキシプロピレン単位との結合様式はランダム結合及び / 又はブロック結合のいずれでもよい。A で示されるポリアルキレングリコールから全ての水酸基を除いた残基を構成するオキシアルキレン単位の繰り返し数は、2 ~ 250 とするが、7 ~ 95 とするのが好ましい。

#### 【0013】

以上説明した式 1 で示される - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンの具体例としては、1) - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシエチレン、2) - アリル - - ヒドロキシ - (ポリ) オキシエチレン (ポリ) オキシプロピレンが挙げられる。

#### 【0014】

式 2 で示される脂肪族モノカルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸が挙げられるが、なかでも酢酸、プロピオン酸が好ましい。

#### 【0015】

本発明では、以上説明したように、過酸化物価が 5.0 m e q / kg 以下となるよう精製処理した式 1 で示される - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンと、式 2 で示される脂肪族モノカルボン酸とを、溶剤の非存在下に、酸化防止剤を存在させた加熱及び減圧条件下で、酸触媒を用いて、生成水を留去させつつエステル化反応させ、式 3 で示されるアリルエーテルエステル単量体を得る。

#### 【0016】

反応系に存在させる酸化防止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ブチルヒドロキシトルエン、p-t-ブチルカテコール、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリブチル等が挙げられるが、なかでもハイドロキノン、ブチルヒドロキシトルエン、亜リン酸トリフェニルが好ましい。これらの酸化防止剤は 1 種若しくは 2 種以上の混合物を存在させることができる。また反応系におけるかかる酸化防止剤の存在量は、これによる酸化防止効果を好適に発揮させるため、式 1 で示される -

10

20

30

40

50

アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンの 0.005 ~ 0.15 重量% とするのが好ましい。

【0017】

エステル化反応時における加熱条件としては、100 ~ 135 とするのが好ましく、圧力条件としては、80 ~ 0.5 kPa とするのが好ましい。かかる加熱条件は前記の温度範囲内にて徐々に或は段階的に昇温し、また圧力条件は前記の圧力範囲内にて徐々に或は段階的に減圧する方法がより好ましい。

【0018】

エステル化反応では、触媒として酸触媒を用いる。かかる酸触媒としては、硫酸、パラトルエンスルホン酸、リン酸、メタンスルホン酸等を単独で或は混合して用いることができるが、なかでも硫酸単独又は硫酸とパラトルエンスルホン酸との混合酸が好ましい。酸触媒の使用量は、式1で示される - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンと式2で示される脂肪族モノカルボン酸との合計量に対して、0.1 ~ 1.5 重量% とするのが好ましい。

10

【0019】

エステル化反応に際して、式1で示される - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンと式2で示される脂肪族モノカルボン酸との原料比率は、式1で示される - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン / 式2で示される脂肪族モノカルボン酸 = 1 / 1.1 ~ 1 / 2.5 (モル比) とするのが好ましい。この場合、双方のエステル化反応後に、過剰分の脂肪族モノカルボン酸を留去する。

20

【0020】

以上説明した本発明に係るアリルエーテルエステル単量体の製造方法について、更に詳しく述べると、アリルエーテルエステル単量体として例えば - アリル - - アセチル - ポリオキシエチレンを製造する場合、過酸化物価が 5.0 meq / kg 以下となるよう精製処理した - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシエチレンと過剰の酢酸とを反応容器に仕込んだ後、該 - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシエチレンの仕込量に対し所定量の酸化防止剤を仕込み、更に酸触媒としての濃硫酸を仕込む。次に、反応系の温度を徐々に上昇させ、また圧力を徐々に減圧にした所定の温度及び圧力下に、生成水を水 / 酢酸の共沸蒸留により留去しつつ、エステル化反応を行なう。エステル化反応後、過剰分の酢酸を留去し、 - アリル - - アセチル - ポリオキシエチレンを得る。かくして得られるアリルエーテルエステル単量体には、上記の酸化防止剤及び酸触媒も含まれてくるが、これらを精製除去することなくそのまま、中間原料としてグラフト共重合体の製造に供することができる。

30

【0021】

本発明に係るアリルエーテルエステル単量体の製造方法では、過酸化物価が 5.0 meq / kg 以下となるよう精製処理した式1で示される - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレンと式2で示される脂肪族モノカルボン酸とのエステル化反応に際し、溶剤を使用しない。したがって、双方のエステル化反応後に溶剤を回収する必要がない。また本発明に係るアリルエーテルエステル単量体の製造方法によると、高品質の式3で示されるアリルエーテルエステル単量体を得ることができる。エステル化反応時の酸化劣化で生成するアリル位の付加物やポリエーテル鎖が切れて生成するグリコール或はそのエステル等の副生物の生成が殆どなく、高純度のアリルエーテルエステル単量体を得ることができる。本発明に係る製造方法で得たかかる高品質のアリルエーテルエステル単量体を中間原料として用いたグラフト共重合体及び / 又はその塩は、例えばセメント分散剤として所要の性能を発揮する。水硬性セメント組成物にスランプロスの少ない優れた流動性を付与でき、且つ水硬性セメント組成物を硬化させた硬化物に充分な圧縮強度及び凍結融解作用に対する充分な抵抗性を同時に付与できるのである。しかもその上、本発明に係る製造方法で得た高品質のアリルエーテルエステル単量体を中間原料として用い、セメント分散剤としてのグラフト共重合体及び / 又はその塩を製造するときに、溶剤を使用しない場合には、アリルエーテルエステル単量体の製造、ビニル共重合体の製造、グラフト共重

40

50

合体及び／又はその塩の製造の全てを溶剤を使用しないで行なうことができ、かかる場合には一貫して溶剤を回収する必要がない。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明に係るアリルエーテルエステル単量体の製造方法の実施形態としては、次の1)～5)が挙げられる。

1) 過酸化物価が6.5m eq/kgの-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(オキシエチレン単位の繰り返し数30、以下30モルという)オキシエチレン2.0モルと酸化アルミニウム・酸化マグネシウム系吸着材13.8gとを110の温度下で1時間混合し、80に冷却した後、混合物を濾過助材を用いて加圧濾過し、濾液として過酸化物価を0.9m eq/kgに精製処理した-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(30モル)オキシエチレンを得る。この-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(30モル)オキシエチレン1.0モルと酢酸1.6モルとを、溶剤を用いることなく、該-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(30モル)オキシエチレンの0.005重量%に相当する量のハイドロキノンを存在させた温度110～130で圧力50～3.0kPaの条件下に、触媒として該-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(30モル)オキシエチレンと該酢酸との合計量の0.20重量%に相当する量の硫酸を用い、生成水を留去させつつエステル化反応させた後、過剰分の酢酸を留去して、アリルエーテルエステル単量体(P-1)を得る方法。

【0023】

2) 過酸化物価が5.8m eq/kgの-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(9モル)オキシエチレン2.0モルと酸化アルミニウム・酸化マグネシウム系吸着材4.5gとを110の温度下で1時間混合し、80に冷却した後、混合物を濾過助材を用いて加圧濾過し、濾液として過酸化物価を0.7m eq/kgに精製処理した-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(9モル)オキシエチレンを得る。この-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(30モル)オキシエチレン1.0モルと酢酸1.6モルとを、溶剤を用いることなく、該-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(9モル)オキシエチレンの0.005重量%に相当する量のハイドロキノンを存在させた温度110～130で圧力50～3.0kPaの条件下に、触媒として該-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(9モル)オキシエチレンと該酢酸との合計量の0.20重量%に相当する量の硫酸を用い、生成水を留去させつつエステル化反応させた後、過剰分の酢酸を留去して、アリルエーテルエステル単量体(P-2)を得る方法。

【0024】

3) 過酸化物価が7.0m eq/kgの-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(65モル)オキシエチレン1.0モルと酸化アルミニウム・酸化マグネシウム系吸着材14.6gとを110の温度下で1時間混合し、80に冷却した後、混合物を濾過助材を用いて加圧濾過し、濾液として過酸化物価を1.3m eq/kgに精製処理した-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(65モル)オキシエチレンを得る。この-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(65モル)オキシエチレン1.0モルと酢酸1.6モルとを、溶剤を用いることなく、該-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(65モル)オキシエチレンの0.005重量%に相当する量のハイドロキノンを存在させた温度110～130で圧力50～3.0kPaの条件下に、触媒として該-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(65モル)オキシエチレンと該酢酸との合計量の0.30重量%に相当する量の硫酸を用い、生成水を留去させつつエステル化反応させた後、過剰分の酢酸を留去して、アリルエーテルエステル単量体(P-3)を得る方法。

【0025】

4) 過酸化物価が6.6m eq/kgの-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(90モル)オキシエチレン1.0モルと酸化アルミニウム・酸化マグネシウム系吸着材20.1gとを110の温度下で1時間混合し、80に冷却した後、混合物を濾過助材を用いて加圧濾過し、濾液として過酸化物価を1.2m eq/kgに精製処理した-アリル- - ヒドロキシ - ポリ(90モル)オキシエチレンを得る。この-アリル- - ヒドロキシ - ポ

10

20

30

40

50

リ(90モル)オキシエチレン1.0モルとプロピオン酸1.5モルとを、溶剤を用いることなく、該-アリル- - ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレンの0.005重量%に相当する量のハイドロキノンを存在させた温度115~130で圧力30~2.5kPaの条件下に、触媒として該-アリル- - ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレンと該プロピオン酸との合計量の0.30重量%に相当する量の硫酸を用い、生成水を留去させつつエステル化反応させた後、過剰分のプロピオン酸を留去して、アリルエーテルエステル単量体(P-4)を得る方法。

#### 【0026】

5) 過酸化物価が9.4mEq/kgの-アリル- - ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレンポリ(オキシプロピレン単位の繰り返し数20、以下20モルという)オキシプロピレン1.0モルと酸化アルミニウム・酸化マグネシウム系吸着材25.9gとを110の温度下で1時間混合し、80に冷却した後、混合物を濾過助材を用いて加圧濾過し、濾液として過酸化物価を1.6mEq/kgに精製処理した-アリル- - ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレン(20モル)オキシプロピレンを得る。この-アリル- - ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレン(20モル)1.0モルとプロピオン酸1.5モルとを、溶剤を用いることなく、該-アリル- - ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレンの0.010重量%に相当する量のブチルヒドロキシトルエンを存在させた温度115~130で圧力30~2.5kPaの条件下に、触媒として該-アリル- - ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレンと該プロピオン酸との合計量の0.50重量%に相当する量の硫酸/パラトルエンスルホン酸=6/4(重量比)の混合液を用い、生成水を留去させつつエステル化反応させた後、過剰分のプロピオン酸を留去して、アリルエーテルエステル単量体(P-5)を得る方法。

#### 【0027】

以下、本発明の構成及び効果をより具体的にするため、実施例等を挙げるが、本発明が該実施例に限定されるというものではない。尚、以下の実施例等において、別に記載しない限り、部は重量部を、また%は重量%を意味する。

#### 【0028】

##### 【実施例】

試験区分1(-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレンの調製)

##### ・ -アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(M-1)の調製

アリルアルコール116g(2.0モル)をオートクレーブに仕込み、触媒として水酸化カリウム粉末0.6gを加えた後、オートクレーブ内を充分に窒素で置換した。攪拌しながら、反応温度を115~125に維持して、酸化エチレン2640g(60モル)を圧入し、開環付加反応を行なった。開環付加反応後、同温度で1時間熟成した。反応物をフラスコに移し、ケイ酸・酸化アルミニウム系吸着材(協和化学工業社の商品名キヨワード700SL)28gを加え、110の温度下で1時間混合し、80に冷却した後、混合物を濾過助材(昭和化学工業社の商品名トプロバーライト)40gを用いて加圧濾過し、濾液として過酸化物価を0.4mEq/kgに精製処理した-アリル- - ヒドロキシ-ポリ(30モル)オキシエチレン(M-1)を得た。

#### 【0029】

##### ・ -アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(M-2)~(M-5)の調製

-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(M-1)と同様にして、-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(M-2)~(M-5)を調製した。以上で調製した各-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(M-1)~(M-5)の内容を表1にまとめて示した。

#### 【0030】

##### ・ -アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(m-1)の調製

-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(M-1)1000gを容量2Lのポリ容器に入れ、容器内に上部空間を残した状態で密封し、80で30日間保存する促進試験を行ない、-アリル- - ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(m-1)を調製

10

20

20

30

40

50

した。 - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (m - 1) の過酸化物価は 6.5 meq / kg に増えていた。

## 【0031】

・ - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (m - 2) ~ (m - 5) の調製  
- アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (M - 1) から - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (m - 1) を調製したことと同様にして、 - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (M - 2) ~ (M - 5) から - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (m - 2) ~ (m - 5) を調製した。以上で調製した各 - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (m - 1) ~ (m - 5) の内容を表 1 にまとめて示した。

10

## 【0032】

・ - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (MS - 1) の調製  
- アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (m - 1) 800 g をフラスコにとり、酸化アルミニウム・酸化マグネシウム系吸着材 (協和化学工業社の商品名キヨワード 300) 4 g を加え、110 の温度下で 1 時間混合し、80 に冷却した後、混合物を濾過助材 (昭和化学工業社の商品名トプロバーライト) 16 g を用いて加圧濾過し、濾液として過酸化物価を 0.9 meq / kg に精製処理した - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (MS - 1) を調製した。

## 【0033】

・ - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (MS - 2) ~ (MS - 5) の調製  
- アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (m - 1) から - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (MS - 1) を調製したことと同様にして、 - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (m - 2) ~ (m - 5) から - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (MS - 2) ~ (MS - 5) を調製した。以上で調製した各 - アリル - - ヒドロキシ - ポリオキシアルキレン (MS - 1) ~ (MS - 5) の内容を表 1 にまとめて示した。

20

## 【0034】

## 【表 1】

種類	式1で示される $\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン	過酸化物価 (meq/kg)
M-1	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(30モル)オキシエチレン	0.4
M-2	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(9モル)オキシエチレン	0.4
M-3	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(65モル)オキシエチレン	0.5
M-4	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレン	0.5
M-5	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレン -ポリ(20モル)オキシプロピレン	0.7
m-1	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(30モル)オキシエチレン	6.5
m-2	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(9モル)オキシエチレン	5.8
m-3	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(65モル)オキシエチレン	7.0
m-4	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレン	6.6
m-5	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレン -ポリ(20モル)オキシプロピレン	9.4
MS-1	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(30モル)オキシエチレン	0.9
MS-2	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(9モル)オキシエチレン	0.7
MS-3	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(65モル)オキシエチレン	1.3
MS-4	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレン	1.2
MS-5	$\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリ(90モル)オキシエチレン -ポリ(20モル)オキシプロピレン	1.6

30

## 【0035】

40

50

## 試験区分2(アリルエーテルエステル単量体の製造)

## 実施例1 {アリルエーテルエステル単量体(P-1)の製造}

反応容器に、試験区分1で調製した -アリル- -ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(MS-1)1378g(1.0モル)、酢酸96g(1.6モル)、ハイドロキノン0.069g、98%濃硫酸(以下濃硫酸は同じ濃度のものを使用)2.9gを仕込み、攪拌しながら徐々に昇温すると共に減圧し、エステル化反応により生成する水を水/酢酸共沸混合物として反応系外に留去しつつ、温度110~130、圧力50~3.0kPaの条件下で4時間エステル化反応を行なった。次いで、残存する過剰分の酢酸を更に圧力を下げて留去し、生成物を得た。この生成物を分析したところ、水酸基価0.7、カルボキシル価0.1、エステル化反応率(水酸基価から算出した、以下同じ)98%のアリルエーテルエステル単量体(P-1)であった。

## 【0036】

## ・実施例2~8 {アリルエーテルエステル単量体(P-2)~(P-8)の製造}

実施例1 {アリルエーテルエステル単量体(P-1)}と同様にして、実施例2~8 {アリルエーテルエステル単量体(P-2)~(P-8)の製造}を行なった。以上で製造した各アリルエーテルエステル単量体(P-1)~(P-8)の内容を表2及び表3にまとめて示した。

## 【0037】

## ・比較例1~5 {アリルエーテルエステル単量体(R-1)~(R-5)の製造}

-アリル- -ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(MS-1)~(MS-5)に代えて -アリル- -ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(m-1)~(m-5)を用いたこと以外は実施例1~5と同様にして、アリルエーテルエステル単量体(R-1)~(R-5)を製造した。

## 【0038】

## ・比較例6 {アリルエーテルエステル単量体(R-6)の製造}

酸化防止剤としてのハイドロキノンを用いないこと以外は、実施例1と同様にしてアリルエーテルエステル単量体(R-6)を製造した。

## 【0039】

## ・比較例7 {アリルエーテルエステル単量体(R-7)の製造}

エステル化触媒としての濃硫酸を用いないこと以外は、実施例1と同様にしてアリルエーテルエステル単量体(R-7)を製造した。以上で製造した各アリルエーテルエステル単量体(R-1)~(R-7)の内容を表4及び表5にまとめて示した。

## 【0040】

## 【表2】

区分	式3で示されるアリルエーテルエステル単量体		式1で示される $\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(PE)		式2で示される脂肪族モノカルボン酸(FA)	PE/FA(モル比)
	種類	A	種類	過酸化物価(meq/kg)		
実施例1	P-1	A-1	MS-1	0.9	メチル基	1/1.6
2	P-2	A-2	MS-2	0.7	メチル基	1/1.6
3	P-3	A-3	MS-3	1.3	メチル基	1/1.6
4	P-4	A-4	MS-4	1.2	エチル基	1/1.5
5	P-5	A-5	MS-5	1.6	エチル基	1/1.5
6	P-6	A-1	MS-1	0.9	エチル基	1/1.5
7	P-7	A-2	MS-2	0.7	プロピル基	1/1.4
8	P-8	A-3	MS-3	1.3	ブチル基	1/1.3

## 【0041】

10

20

30

40

50

表2及び表4において、

A-1: オキシエチレン単位の繰り返し数30のポリエチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

A-2: オキシエチレン単位の繰り返し数9のポリエチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

A-3: オキシエチレン単位の繰り返し数65のポリエチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

A-4: オキシエチレン単位の繰り返し数90のポリエチレングリコールから全ての水酸基を除いた残基

A-5: オキシエチレン単位の繰り返し数90及びオキシプロピレン単位の繰り返し数20のポリプロピレングリコールから全ての水酸基を除いた残基 10

【0042】

【表3】

区分	酸化防止剤		酸触媒		反応温度 (℃)	圧力 (kPa)	エステル化反応率 (%)
	種類	割合 (重量%)	種類	割合 (重量%)			
実施例1	I-1	0.005	c-1	0.20	110~130	50~3.0	98
2	I-1	0.005	c-1	0.20	110~130	50~3.0	99
3	I-1	0.005	c-1	0.30	110~130	50~3.0	97
4	I-1	0.005	c-1	0.30	115~130	30~2.5	96
5	I-2	0.010	c-2	0.50	115~130	30~2.5	96
6	I-2	0.010	c-2	0.50	115~130	30~2.5	98
7	I-2	0.010	c-2	0.60	120~130	12~2.5	97
8	I-3	0.015	c-2	0.60	125~130	10~2.5	97

【0043】

表3及び表5において、

I-1: ハイドロキノン

I-2: ブチルヒドロキシトルエン

I-3: 亜リン酸トリフェニル

c-1: 98%濃硫酸

c-2: 98%濃硫酸/パラトルエンスルホン酸=6/4(重量比)の混合酸

【0044】

【表4】

区分	式3で示されるアリルエーテルエステル単量体		式1で示される $\alpha$ -アリル- $\omega$ -ヒドロキシ-ポリオキシアルキレン(PE)		式2で示される脂肪族モノカルボン酸(FA)	PE/FA(モル比)
	種類	A	種類	過酸化物価(meq/kg)		
比較例1	R-1	A-1	m-1	6.5	メチル基	1/1.6
2	R-2	A-2	m-2	5.8	メチル基	1/1.6
3	R-3	A-3	m-3	7.0	メチル基	1/1.6
4	R-4	A-4	m-4	6.6	エチル基	1/1.5
5	R-5	A-5	m-5	9.4	エチル基	1/1.5
6	R-6	A-1	m-1	6.5	メチル基	1/1.6
7	R-7	A-1	m-1	6.5	メチル基	1/1.6

【0045】

【表5】

10

20

30

40

50

区分	酸化防止剤		酸触媒		反応温度 (°C)	圧力 (kPa)	エステル化反応率 (%)
	種類	割合 (重量%)	種類	割合 (重量%)			
比較例 1	I-1	0.005	c-1	0.20	110~130	50~3.0	87
2	I-1	0.005	c-1	0.20	110~130	50~3.0	88
3	I-1	0.005	c-1	0.30	110~130	50~3.0	86
4	I-1	0.005	c-1	0.30	115~130	30~2.5	85
5	I-2	0.010	c-2	0.50	115~130	30~2.5	80
6	I-1	なし	c-1	0.20	110~130	30~3.0	76
7	I-1	0.010	c-1	なし	110~130	50~3.0	12

10

## 【0046】

試験区分3(アリルエーテルエステル単量体を用いたセメント分散剤としてのグラフト共重合体又はその塩の製造)

## ・グラフト共重合体(D-1)の製造

無水マレイン酸176部(1.8モル)及び試験区分2で得たアリルエーテルエステル単量体(P-1)1420部(1.0モル)を反応容器に仕込み、攪拌しながら均一に溶解した後、雰囲気を窒素置換した。反応系の温度を温水浴にて80に保ち、アゾビスイソブチロニトリル4部を投入し反応を開始した。反応開始後、更にアゾビスイソブチロニトリルを合計で8部分割投入し、6時間ラジカル重合反応を行なって、ラジカル重合反応を完結した。得られたビニル共重合体を分析したところ、原料換算で無水マレイン酸/-アリル- -アセチル-ポリオキシエチレン(P-1)=64/36(モル比)の割合で有する数平均分子量が13500の共重合体であった。次いで、この共重合体100gとブチルアルコール1モル当たりエチレンオキサイド2モルとプロピレンオキサイド2モルとをブロック状に付加したポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル16部と、触媒としてトリブチルアミン0.8部とを反応容器に仕込み、雰囲気を窒素置換した。攪拌しながら100で4時間エステル化反応を行ない、グラフト共重合体(D-1)を得た。

20

## 【0047】

## ・グラフト共重合体(D-2)~(D-8)及び(DR-1)~(DR-7)の製造

グラフト共重合体(D-1)と同様にして、グラフト共重合体(D-2)~(D-8)及び(DR-1)~(DR-7)を得た。

30

## 【0048】

## ・グラフト共重合体の塩(D-9)の調製

前記のグラフト共重合体(D-1)100部を水148部に溶解して水性液とした。この水性液に20%水酸化ナトリウム水溶液16.7部を攪拌しながら徐々に加え、グラフト共重合体(D-1)を部分中和して、グラフト共重合体の塩(D-9)を調製した。

以上の各例で製造し、或は更に調製した各グラフト共重合体又はその塩(D-1)~(D-9)及び(DR-1)~(DR-7)の内容を表6にまとめて示した。

## 【0049】

## 【表6】

40

グラフト共重合体の種類	ビニル共重合体			グラフト共重合体		
	共重合比率(%)		数平均分子量			
	無水マレイン酸	アリルエーテルエステル単量体	*1	*2		
	モル%	種類	モル%			
D-1	64	P-1	36	13500	e-1	16
D-2	57	P-2	43	9800	e-1	30
D-3	67	P-3	33	17200	e-1	8
D-4	68	P-4	32	22700	e-2	5
D-5	70	P-5	30	23800	e-1	4
D-6	65	P-6	35	14100	e-1	15
D-7	56	P-7	44	10500	e-2	30
D-8	65	P-8	35	19300	e-2	7
D-9	64	P-1	36	13500	e-1	16
DR-1	64	R-1	36	11000	e-1	16
DR-2	57	R-2	43	6200	e-1	30
DR-3	67	R-3	33	13500	e-1	8
DR-4	68	R-4	32	18200	e-1	5
DR-5	70	R-5	30	19000	e-1	4
DR-6	64	R-6	36	8700	e-2	16
DR-7	64	R-7	36	*3	e-1	10

## 【0050】

表6において、

\*1：ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル及び／又はポリオキシアルキレンモノアルキルエステルの種類

\*2：第1工程で得た共重合体100重量部に対してグラフト反応させたポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル及び／又はポリオキシアルキレンモノアルキルエステルの重量部

\*3：ゲル化物が一部発生したので測定できなかった。

D-9：D-1のナトリウム塩

e-1：-ブチル-ヒドロキシジオキシエチレンジオキシプロピレン

e-2：-ブチロイル-ヒドロキシジオキシエチレンジオキシプロピレン

## 【0051】

試験区分4(コンクリートの調製及び評価)

・コンクリートの調製

表7に記載した調合条件で、各試験例のコンクリートを次のように調製した。50Lのパン型強制練りミキサーに普通ボルトランドセメント(比重=3.16、ブレーン値3300)、細骨材(大井川水系砂、比重=2.63)及び粗骨材(岡崎産碎石、比重=2.63)を順次投入して15秒間空練りした。次いで各試験例いずれも目標スランプが18±1cm、目標空気量が4.5±1%の範囲となるように、試験区分3で製造し或は更に調製したグラフト共重合体又はその塩から成るセメント分散剤を、セメントに対し固形分換算で0.1~1.5重量%の範囲で練り混ぜ水と共に添加して90秒間練り混ぜた。

## 【0052】

【表7】

水/セメント比(%)	細骨材率(%)	単位量(kg/m <sup>3</sup> )			
		水	セメント	細骨材	粗骨材
50	49	165	330	867	960

10

20

30

40

50

## 【0053】

## ・コンクリートの評価

調製した各試験例のコンクリートについて、スランプ、スランプ残存率、空気量、凍結融解耐久性指数及び圧縮強度を下記のように評価した。結果を表8及び表9にまとめて示した。

## 【0054】

・スランプ：練り混ぜ直後、60分静置後及び90分静置後に、JIS-A1101に準拠して測定した。

・スランプ残存率：(90分静置後のスランプ / 練り混ぜ直後のスランプ) × 100

・空気量：JIS-A1128に準拠して測定した。

・凍結融解耐久性指数：JIS-A1148の付属書2に準拠して測定し、ASTM-C666の耐久性指数で計算した数値を示した。この数値は、最大値が100で、100に近いほど、凍結融解作用に対する抵抗性が優れていることを示す。

・圧縮強度：JIS-A1108に準拠し、材齢3日と材齢28日を測定した。

## 【0055】

## 【表8】

試験例	グラフト共重合体等		練り混ぜ直後		60分静置後		90分静置後		スランプ残存率(%)
	種類	添加量	スランプ(cm)	空気量(%)	スランプ(cm)	空気量(%)	スランプ(cm)	空気量(%)	
1	D-1	0.20	18.8	4.6	18.2	4.5	17.7	4.5	94.1
2	D-2	0.18	18.4	4.4	17.4	4.4	16.9	4.3	91.8
3	D-3	0.22	18.5	4.5	18.2	4.6	18.0	4.4	97.3
4	D-4	0.24	18.7	4.8	18.4	4.6	18.0	4.5	96.3
5	D-5	0.25	18.3	4.5	17.9	4.4	16.5	4.2	90.2
6	D-6	0.20	18.4	4.6	17.8	4.4	16.9	4.3	91.8
7	D-7	0.19	18.6	4.8	17.6	4.6	17.0	4.4	91.3
8	D-8	0.23	18.4	4.7	17.8	4.5	16.7	4.4	90.7
9	D-9	0.21	18.3	4.4	17.7	4.2	16.8	4.1	91.8
10	DR-1	0.23	18.6	4.5	15.6	4.3	13.0	4.0	69.6
11	DR-2	0.21	18.3	4.4	17.1	4.3	12.1	4.1	66.1
12	DR-3	0.25	18.4	4.4	16.5	4.2	13.5	4.1	73.4
13	DR-4	0.28	18.7	4.7	16.3	4.5	13.2	4.3	70.6
14	DR-5	0.37	18.6	4.7	14.6	4.4	11.5	4.3	61.8
15	DR-6	0.23	18.5	4.5	15.4	4.3	12.4	4.1	67.0
16	DR-7	*4	*4	*4	—	—	—	—	—
17	*5	0.20	18.5	4.6	16.0	4.4	13.3	4.2	71.9

## 【0056】

表8において、

添加量：セメント100部に対する固形分換算の添加部

\*4：添加量を増やしても目標の流動性が得られなかつたので中止した。

\*5：ポリカルボン酸系セメント分散剤（竹本油脂社の商品名チューポールHP-11）

## 【0057】

## 【表9】

試験例	凍結融解耐久性指數 (300 サイクル)	圧縮強度 (N/mm <sup>2</sup> )	
		材齡 3 日	材齡 28 日
1	96.0	8.3	44.8
2	95.0	8.0	44.2
3	94.6	8.8	45.0
4	92.2	8.5	44.9
5	90.5	8.2	44.0
6	91.5	8.1	44.6
7	94.6	7.9	44.2
8	90.3	8.4	44.4
9	93.2	8.2	44.3
10	81.5	7.9	43.2
11	75.6	7.4	43.3
12	80.4	7.7	43.0
13	77.4	7.5	43.3
14	72.1	7.0	42.7
15	65.4	7.2	43.2
16	—	—	—
17	82.0	8.4	43.8

10

20

【 0 0 5 8 】

【発明の効果】

既に明らかのように、以上説明した本発明には、溶剤を用いないで高品質のアリルエーテルエステル単量体を製造することができるという効果がある。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-034565(JP,A)  
特開2002-114549(JP,A)  
特開2003-81670(JP,A)  
特開平02-138319(JP,A)  
特開平11-071151(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

C08G 65/332

C04B 24/26

C08F290/06

C08G 81/02