

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5431349号
(P5431349)

(45) 発行日 平成26年3月5日(2014.3.5)

(24) 登録日 平成25年12月13日(2013.12.13)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 65/333 (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01)C08G 65/333
C08G 73/02

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2010-534454 (P2010-534454)
 (86) (22) 出願日 平成20年11月17日 (2008.11.17)
 (65) 公表番号 特表2011-504529 (P2011-504529A)
 (43) 公表日 平成23年2月10日 (2011.2.10)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2008/065671
 (87) 國際公開番号 WO2009/065805
 (87) 國際公開日 平成21年5月28日 (2009.5.28)
 審査請求日 平成23年11月15日 (2011.11.15)
 (31) 優先権主張番号 07121398.7
 (32) 優先日 平成19年11月23日 (2007.11.23)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155
 ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf
 e n, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 10009483
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アミノ基含有ポリマーのアルコキシ化方法

(57) 【特許請求の範囲】

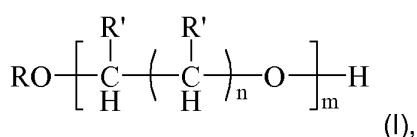
【請求項 1】

N H₂ 基及び場合によってはN H₂ 基を有する少なくとも1種のモノマー単位を含有する第1のポリマーをアルコキシ化するための方法において、その際、第1のポリマーは、ポリアルキレンイミン、ポリビニルアミン、ポリエーテルアミン、又はアミノ基含有ポリアミドであって、かつ、少なくとも500g/molの分子量M_wを有し、

(a) 溶剤を含有する反応混合物中で、第1のポリマーとアルキレンオキシドを、それぞれのN H₂ 基及びそれの場合によるN H₂ 基(これは2個のN H₂ 基として換算される)のアルコキシ化の平均度合いが0.75~1.25になるまで反応させ、

(b) 式(I)

【化1】



[式中、Rは1~20個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり、それぞれのR'は独立して、1~20個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基又は水素であり、それぞれnは独立して1~5であり、かつmは5~40である]の第2のポリマーを、工程(a)の反応混合物に添加し；

(c) 工程 (b) の反応混合物から溶剤を少なくとも部分的に除去し；かつ
 (d) さらに、工程 (c) の反応混合物とアルキレンオキシドを、与えられた温度で、第1のポリマーのそれぞれのNH基及びそれぞれの場合によるNH₂基（これは2個のNH基として換算される）のアルコキシ化の平均度合いが2～40になるまで反応させる工程を含む、前記方法。

【請求項2】

第1ポリマーがポリエチレンイミンである、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

アルキレンオキシドがエチレンオキシドである、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

溶剤が水を含む、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

式(I)中、Rは1～10個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基である、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

式(I)中において、R'が独立してメチル又は水素である、請求項1から5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

式(I)中のnが1である、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

式(I)中のmが5～30である、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

工程(c)中において、溶剤を少なくとも部分的に蒸留により除去する、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

工程(d)中の第1のポリマーのアルコキシ化の平均度合いが2～20である、請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

工程(d)を、55～160の範囲の温度で実施する、請求項1から10までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

工程(d)を、塩基触媒の存在下で実施する、請求項1から11までのいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、NH基及び場合によってはNN₂基を有する少なくとも1種のモノマー単位を含有するポリマーのアルコキシ化方法及び当該方法から得ることが可能なポリマー組成物に関する。

【0002】

アルコキシ化アミン含有化合物はよく知られており、かつ、例えば洗浄剤組成物の成分として使用される。

【0003】

アルコキシ化アミン含有化合物の製造は、例えばH.L. Sanders et. al., Journal of the American Oil Chemists Society 46 (1969), 167-170に記載されている。ここでは、脂肪族アミンのエトキシ化が記載されている。

【0004】

エトキシ化アミンの機序は、触媒として機能するが、さらにホフマン脱離を生じる四級化窒素化合物を生じ、その結果、着色及び悪臭のある生成物を招く副生成物を生じる。

【0005】

10

20

30

40

50

アミンのアルコキシ化に付随する他の問題は、第1の付加工程において、ヒドロキシアルキル基がアミノ基と反応し、かつ引き続いての付加工程において（アルコキシ化度>1）、ヒドロキシ基のみが含まれ、増加したアルコキシ化度を伴うより高い粘性値を生じさせる。したがって、アミンのアルコキシ化はしばしば多段階工程反応として実施される。

【0006】

エトキシ化アミノ官能化ポリマーの場合には、WO-A 99/16811中において漂白剤、例えばNaBH₄の使用が、着色特性を増加させうることが記載されている。

【0007】

前記のように、アミン含有ポリマーのアルコキシ化に付随する他の問題は、実際に、生じる生成物が、製造中で困難性を生じさせる増加した粘度を有しうることである。

10

【0008】

WO-A 97/23546では、この問題は、通常の溶剤を使用することにより解決されている。これは、好ましいアルコキシ化生成物を得た後に溶剤を除去しなければならないといった欠点を生じる。結果として、このような方法に関する空時収量は低くなる。

【0009】

したがって、これらの欠点を少なくとも部分的に排除する方法を提供することが求められる。

【0010】

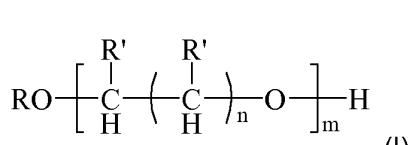
したがって、本発明の対象は、このような方法の提供である。

20

【0011】

この問題は、NH基及び場合によってはNN₂基を有する少なくとも1種のモノマーを含有する第1のポリマーをアルコキシ化するための方法によって解決され、その際、第1のポリマーは、少なくとも500g/molの分子量M_wを有し、この方法は、
(a) 溶剤を含有する反応混合物中で第1ポリマーをアルキレンオキシドと、それぞれのNH基及びそれぞれの場合によるNN₂基、この場合、これは2個のNH基として換算する、のアルコキシ化の平均度合いが0.75~1.25になるまで反応させ、
(b) 式(I)

【化1】



30

[式中、Rは1~20個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり、それぞれR'は独立して1~20個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基又は水素であり、それぞれnは独立して1~5であり、かつmは5~40である]の第2ポリマーを、工程(a)の反応混合物に添加し；

(c) 工程(b)の反応混合物から溶剤を少なくとも部分的に除去し；かつ

(d) さらに工程(c)の反応混合物をアルキレンオキシドと、与えられた温度で、第1ポリマーのそれぞれのNH基及びそれぞれの場合によるNN₂基、この場合、これは2個のNH基として換算する、のアルコキシ化の平均度合いが2~40になるまで反応させる工程を含む。

40

【0012】

式(I)による第2ポリマーの使用が、ポリマー組成物を形成することにより、アルコキシ化第1ポリマーの粘度を低下させることができ、その結果、アルコキシ化の第2工程において、第1工程中で使用された溶剤が必要とされず、かつ少なくとも部分的に工程(c)中で除去することができることが見出された。

【0013】

これはより高い空時収量を生じさせ、それというのも、工程(d)中のアルコキシ化が、通常の溶剤を使用することなく実施され（痕跡量が保持される場合はあったとしても）

50

、かつアルコキシ化されてもよい添加された第2ポリマーが、洗浄剤組成物において有用な組成物中に残留しうるためである。

【0014】

しかしながら、式(I)の第2ポリマーは、アルコキシル化されていてもよい1個のみのヒドロキシ基を有し、かつ第1ポリマーが、NH基及び場合によるNH₂を有する少なくとも1種のモノマー単位を含むことから、アルコキシ化された第2ポリマーの量(質量%)は、アルコキシ化の度合いの増加を伴って減少する。

【0015】

本発明による第1ポリマーのアルコキシ化の方法は、(a)溶剤を含む反応混合物中で第1ポリマーとアルキレンオキシドを、それぞれのNH基及びそれの場合によるNN₂基、この場合、これは2個のNH基として換算する、のアルコキシ化の平均度合いが0.75~1.25、好ましくは0.8~1.0、特に0.85~0.95になるまで反応させる工程(a)を含む。

【0016】

第1ポリマーは、NH基及び場合によるNH₂基を有する少なくとも1種のモノマーを含有し、かつ少なくとも500g/モルの分子量M_wを有する。

【0017】

より好ましい分子量M_wは、500g/モル~1000000g/モルの範囲、さらに好ましくは500g/モル~10000g/モルの範囲である。

【0018】

NH基及び場合によるNH₂基を有する少なくとも1種のモノマーの存在によって、第1のポリマーは、第1のモノマー単位の反復モチーフの頻度に依存する多くのNH基を含む。

【0019】

典型的なポリマーはポリアルキレンイミン、ポリビニルアミン、ポリエーテルアミン及びアミノ基含有ポリアミドである。

【0020】

好ましい第1ポリマーは、ポリエチレンイミン又はアミノ基含有するポリアミドである。

【0021】

工程(a)において、多かれ少なかれ全てのNH基は、第1のヒドロキシアルキル基によりアルコキシル化される。第1級アミン基は2個のアルキレンオキシドと一緒に反応することができることから、この基は2個のNK基であるとみなす。しかしながら、アルコキシ化は統計的な方法であることから、第1のアルコキシ化工程(a)は、結果として、0.75~1.25のアルコキシ化の平均度合いを生じるか、あるいは、前記に示す好ましい度合いを生じる。

【0022】

この工程において、溶剤の存在は重要ではない。したがって、反応混合物は溶剤を含有する。この反応工程(a)に関して、通常の溶剤を使用することができる。好ましくは、溶剤は水を含有する。さらに、溶剤は水であってもよい。

【0023】

本発明の方法におけるアルコキシ化は、アルキレンオキシドを用いて実施する。アルキレンオキシドは、好ましくは、アルキレン基が2~5個の炭素原子を有するアルキレンオキシドである。例はエチレンオキシド及びプロピレンオキシドである。好ましくは、アルキレンオキシドはエチレンオキシドである。

【0024】

第1のアルコキシ化工程(a)を完了した後に、式(I)

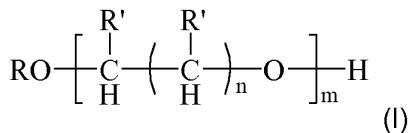
10

20

30

40

【化2】



の第2ポリマーを工程(b)に添加する。式(I)中の変数は以下の意味を有する。

【0025】

Rは1~20個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基であり、それぞれR'は独立して1~20個の炭素原子又は水素であり、それぞれnは独立して1~5であり、かつmは5~40である。 10

【0026】

本発明の意味の範囲内において、用語「ポリマー」は、詳細に定義されているようなポリマーを含むポリマー混合物をも包含するものであり、その際、このポリマーは好ましくは、混合物の主要成分であり、混合物の全質量に対して好ましくは少なくとも50質量%、より好ましくは少なくとも75質量%である。

【0027】

好ましくは、Rは式(I)において、1~10個の炭素原子を有する直鎖又は分枝のアルキル基である。より好ましいRは、1~4個の炭素原子を有するアルキル基である。さらに好ましくはRは、メチルである。 20

【0028】

好ましくはそれぞれのR'は、独立してメチル又は水素である。

【0029】

好ましくはそれぞれのnは同じであるか、かつより好ましくはnは1である。

【0030】

R'及びnの定義は、反復モチーフを有するモノマー単位中において生じ、その際、それぞれの単位は好ましくは同一であるか、あるいは、2個又はそれ以上の異なるモノマー単位である。より多くのモノマー単位が存在する場合には、これは専ら2種の異なるモノマー単位が存在し、その際、異なるモノマー単位は、ランダムに又はブロックごとに分散されていていてもよい。 30

【0031】

好ましくは、式(I)中のmは5~30である。

【0032】

好ましくは、式(I)の第2のポリマーの分子量Mwは300~3000g/molである。

【0033】

式(I)の第2ポリマーを添加した後において、溶剤を少なくとも部分的に工程(c)中で除去することができる。

【0034】

この除去は、真空下及び/又は加熱下における蒸留を含む従来公知の方法により実施することができる。 40

さらにストリッピングガスを溶剤の除去のために使用することができる。場合により、吸着材料、たとえばモレキュラーシーブ又はゼオライトを使用することができる。

【0035】

好ましくは、溶剤は完全に除去される。しかしながら、部分的に、好ましくは溶剤の残留量がppmの範囲である程度に除去するものであってもよい(1000ppmを下廻る)。

【0036】

本発明の方法の工程(d)において、工程(c)で得られた反応混合物は、さらにアルキレンオキシドと、与えられた温度で、第1ポリマーのそれぞれのNH基及びそれぞれの 50

場合による NH_2 基、この場合、これは 2 個の NH 基として換算する、のアルコキシ化の平均度合いが 2 ~ 4 0 になるまで反応させる。

【0037】

アルコキシ化のより好ましい平均度合いは 2 ~ 2 0 である。

【0038】

工程 (d) 中の与えられた反応温度は、好ましくは 5 5 ~ 1 6 0 の範囲である。

【0039】

好ましくは、温度は 8 0 ~ 1 2 0 の範囲である。

【0040】

工程 (d) 中のアルコキシ化は、好ましくは塩基触媒の存在下で実施され、この場合、
これは一般に知られた技術であり、かつこれは水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムであ
ってもよい。

10

【0041】

工程 (d) 中でのさらなる反応前において、塩基性触媒を添加する。触媒は、工程 (c)
の後であるか、あるいは工程 (b) と (c) との間又は工程 (a) と (b) との間において添加
することができる。さらに、工程 (c) 中で少なくとも部分的な除去を開始し、
触媒を添加し、かつ溶剤の少なくとも部分的な除去を完了することができる、その結果、
工程 (c) 中で触媒の添加を実施する。

【0042】

本発明のもう一つの目的は、第 1 ポリマー及び第 2 ポリマーのアルコキシ化生成物を含
む、本発明の方法から得ることが可能なポリマー組成物である。

20

【0043】

このポリマー組成物は、アルコキシ化生成物を分離することなく洗浄剤組成物中で使用
することができる。

【0044】

第 2 のポリマーのアルコキシ化生成物は、第 1 のポリマーのアルコキシ化生成物の全量
に対して 1 ~ 1 0 質量 % である。

【0045】

実施例

例 1 (PEI 5000-10 EO/NH-7 PO/NH)

30

1 0 1 2 . 7 g の Lupasol G100^(R) (BASF AG Ludwigshafen (Germany)) を、これは、
平均分子量 5 0 0 0 g / モルを有するポリエチレンイミン (PEI 5000) 5 0 質量 % を含む
水性溶液であり、2 1 のオートクレーブ中で、8 0 で、5 バールまでの窒素を用いてフ
ラッシュする。

【0046】

温度を 1 2 0 まで上昇させ、かつ 4 6 6 . 3 g のエチレンオキシドを、3 1 0 分に亘
って添加する。反応混合物を 2 時間に亘って攪拌する。得られた生成物を冷却し、窒素で
フラッシュし、かつ脱ガスすることで、黄色の粘性の液体が生じる (1 4 7 2 g)。

【0047】

1 6 8 . 7 g の液体を、1 4 . 8 8 g の KOH 溶液 (4 0 質量 %) 及び 1 7 . 8 5 g の
Pluriol A 350 E^(R) (BASF AG, Ludwigshafen (Germany)) 、これは、平均分子量 3 5 0
g / モルを有するポリエチレングリコールのモノメチルエーテルである、と一緒に組み合
わせた。得られた混合物を、窒素を用いてフラッシュし、かつ 7 0 ~ 1 2 0 の温度に
増加させながら 2 0 バールで 3 時間に亘ってバキュームし、水を除去した。この後に 5 8
6 g のエチレンオキシドを 1 4 5 で添加し、かつ、6 0 分に亘って反応させた。引き続
いて、5 7 6 g のポリエチレンオキシドを 1 4 5 で添加し、かつ 6 0 分に亘って反応さ
せた。ポリマー組成物を 8 0 に冷却し、かつ窒素でフラッシュして 1 2 6 0 g の生成物
を生じた。

40

【0048】

例 2

50

動的粘度 [m P a s] を、装置HAAKE Rheostress RS 150、円錐板法を用いて測定した。

【 0 0 4 9 】

【表 1 】

ポリマー	100 °C	120 °C	140 °C
PEI 5000 + 1 EO/NH	28000	8400	約 6000
PEI 5000 + 1 EO/NH + 15 質量 % Pluriol A 350 E	3800	1300	620

【 0 0 5 0 】

10

例 3

ジエチレントリアミン + アジピン酸 (3 6 : 3 5) + 3 0 E O / N H からのポリマー
ジエチレントリアミン及びアジピン酸 (3 6 : 3 5 モル比) を水性溶液 (7 3 %) の形で縮合することによって得られた 1 3 7 9 . 2 g のポリマーを、オートクレーブ中に 7 0 で導入し、かつ 5 バールまで窒素でフラッシュした。温度を 9 0 まで上昇させ、かつ 2 1 0 . 6 g のエチレンオキシドを少量ずつ 3 . 5 時間に亘って添加した。反応を完了するために、混合物をさらに 3 時間に亘って攪拌した。黄色の粘性液体が得られ (1 5 6 5 g、 7 6 . 7 % 水中) 、これは N H 結合当たり 0 . 9 のエチレンオキシドを有するジエチレントリアミンとアジピン酸からのポリマーから構成される。沃素価 (iodine color number) は 1 . 4 (水中 1 0 %) であった。

20

【 0 0 5 1 】

得られたポリマー (1 7 9 . 2 g) をオートクレーブ中に導入し、かつ 9 . 2 9 g の水酸化カリウム (水中 5 0 % 溶液) 及び 2 7 . 5 g の Pluriol A 1000 E (BASF AG, Ludwig shafen (Germany)) 、これは、平均分子量 1 0 0 0 g / モルを有するポリエチレングリコールのモノメチルエーテルである、と一緒にした。得られた混合物を、窒素を用いてフラッシュし、かつ 9 0 まで温度を増加させながら 2 0 バールで 2 時間に亘ってバキュームし、水を除去した。 7 9 2 g のエチレンオキシドを 9 0 で添加した。この混合物は、3 時間に亘って後反応可能であった。ポリマー組成物を 8 0 に冷却し、かつ窒素でフラッシュした。褐色固体が得られ (9 5 0 g) 、これは N H 結合 1 モル当たり 3 0 モルのエチレンオキシドを有するジエチレントリアミン及びアジピン酸からのポリマーから構成されている。

30

【 0 0 5 2 】

例 4

動的粘度 [m P a s] を、装置HAAKE Rheostress RS 150、円錐板法を用いて測定した。

【 0 0 5 3 】

【表 2 】

ポリマー	100°C	130°C
DETA+ADS (36:35)+0,9 EO/NH	105 000	15 000
DETA+ADS (36:35)+0,9 EO/NH+ 20 質量 % Pluriol A 1000E	47 000	約 4000

40

【 0 0 5 4 】

例 5

ジエチレントリアミン + アジピン酸 (5 : 4) + 5 . 3 E O / N H からのポリマー
ジエチレントリアミン及びアジピン酸 (モル比 5 : 4) を、水性溶液 (6 9 %) の形で縮合することによって得られた 1 3 7 3 . 5 g のポリマーを、オートクレーブ中に 7 0 で導入し、かつ 5 バールまで窒素でフラッシュした。温度は 9 0 まで増加させ、かつ 3 0 3 g のエチレンオキシドを少量ずつ 3 時間に亘って添加した。反応を完了するために、混合物をさらに 1 時間に亘って攪拌した。黄色の粘性液体が得られ (1 6 6 0 g 、 6 7 %)

50

水中)、これはN H結合当たり0.9のエチレンオキシドを有するジエチレントリアミンとアジピン酸からのポリマーから構成される。

【0055】

得られたポリマー(375g)を、オートクレーブ中に導入し、26.5gの水酸化カリウム(水中40%溶液)及び76.8gのPluriol A 1000 E(BASF AG, Ludwigshafen(Germany))、これは、平均分子量1000g/molを有するポリエチレングリコールのモノメチルエーテルと一緒にした。得られた混合物を、窒素を用いてフラッシュし、かつ温度を90まで増加させながら20mバールで2時間に亘ってバキュームし、水を除去した。344.8gのエチレンオキシドを、90で少量ずつ2時間に亘って添加した。この混合物は、3時間に亘って後反応可能であった。ポリマー組成物を80に冷却し、かつ窒素を用いてフラッシュした。褐色固体が得られ(690g)、これはN H結合1モル当たり5.3モルのエチレンオキシドを有するジエチレントリアミンとアジピン酸からのポリマーから構成される。沃素価は1.0(水中10%)であった。

フロントページの続き

(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト
(72)発明者 ディーター ベック
ドイツ連邦共和国 リンブルガーホーフ ツェッペリンヴェーク 3
(72)発明者 シュテファン フレンツェル
ドイツ連邦共和国 マンハイム テー 6.31/32
(72)発明者 クリストイアン ピットナー
ドイツ連邦共和国 ベンスハイム ニーベルンゲンシュトラーセ 26
(72)発明者 アンドレア ミスケ
ドイツ連邦共和国 シュパイアー ズィークベルトシュトラーセ 5
(72)発明者 ウルリッヒ アネン
ドイツ連邦共和国 ハスロッホ エドゥアルト-ヨースト-シュトラーセ 4 ベー
(72)発明者 ヴィルフリート ザガー
ドイツ連邦共和国 ムターシュタット アイゼンバーンシュトラーセ 78
(72)発明者 ゾフィア エーベルト
ドイツ連邦共和国 マンハイム リヒャルト-ヴァーグナー-シュトラーセ 53
(72)発明者 アンドレアス アイヒホアン
ドイツ連邦共和国 エラーシュタット シュパイラー シュトラーセ 10

審査官 岩田 行剛

(56)参考文献 国際公開第97/023546 (WO, A1)
国際公開第2006/108857 (WO, A1)
特表2008-534727 (JP, A)
国際公開第95/032272 (WO, A1)
特表平10-500717 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 08 G 65 / 333
C 08 G 65 / 48
C 08 G 69 / 48
C 08 G 73 / 02
C 11 D 3 / 37