

(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 I
CO 8 G 65/333 (2006.01) CO 8 G 65/333
CO 8 G 73/02 (2006.01) CO 8 G 73/02

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2010-534454 (P2010-534454)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成20年11月17日 (2008.11.17)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2011-504529 (P2011-504529A)		ア
(43) 公表日	平成23年2月10日 (2011.2.10)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/065671		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/065805		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年5月28日 (2009.5.28)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成23年11月15日 (2011.11.15)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	07121398.7	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成19年11月23日 (2007.11.23)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(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】

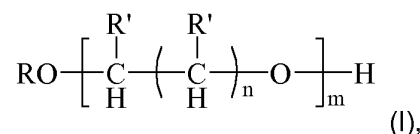
【請求項 1】

NH基及び場合によってはNH₂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】

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 NaBH_4 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。

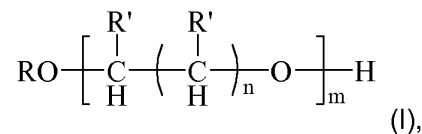
【0011】

20

この問題は、NH基及び場合によっては NN_2 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500 g / モルの分子量 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 NN_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 NN_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 ~ 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を見出された。

【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、アルコシ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、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種モノマーを含有し、かつ少なくとも500g/molの分子量M_wを有する。

【0017】

より好ましい分子量M_wは、500g/mol~100000g/molの範囲、さらに好ましくは500g/mol~10000g/mol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シ化される。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)

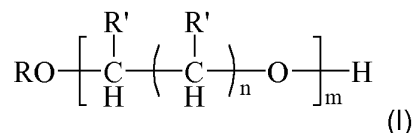
10

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) 中において、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 ~ 3000 g / モルである。

【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 (1000 ppm 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2～40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2～20である。

【0038】

工程(d)中の与えられた反応温度は、好ましくは55～160の範囲である。

【0039】

好ましくは、温度は80～120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)の間又は工程(a)と(b)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可能であり、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1～10質量%である。

【0045】

実施例

例1 (PEI 5000-10 EO/NH-7 PO/NH)

30

1012.7 gのLupasol G100^(R) (BASF AG Ludwigshafen (Germany))を、これは、平均分子量5000 g / モルを有するポリエチレンイミン (PEI 5000) 50質量%を含む水性溶液であり、2 lのオートクレーブ中で、80℃で、5パールまでの窒素を用いてフラッシュする。

【0046】

温度を120℃まで上昇させ、かつ466.3 gのエチレンオキシドを、310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 (1472 g)。

【0047】

168.7 gの液体を、14.88 gのKOH溶液 (40質量%) 及び17.85 gのPluriol A 350 E^(R) (BASF AG, Ludwigshafen (Germany))、これは、平均分子量350 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70～120℃の温度に増加させながら20パールで3時間に亘ってバキュームし、水を除去した。この後に586 gのエチレンオキシドを145℃で添加し、かつ、60分に亘って反応させた。引き続いて、576 gのポリエチレンオキシドを145℃で添加し、かつ60分に亘って反応させた。ポリマー組成物を80℃に冷却し、かつ窒素でフラッシュして1260 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 】

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 パ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と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。

【 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, Ludwigshafen (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 パールで 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。

【 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

【 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 %) の形での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 パ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 %

水中)、これはNH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とからのポリマーから構成される。

【0055】

得られたポリマー(375 g)を、オートクレーブ中に導入し、26.5 gの水酸化カリウム(水中40%溶液)及び76.8 gのPluriol A 1000 E(BASF AG, Ludwigshafen (Germany))、これは、平均分子量1000 g/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20 mバールで2時間に亘ってバキュームし、水を除去した。344.8 g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(690 g)、これはNH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 . 3 1 / 3 2
- (72)発明者 クリティアン ビットナー
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ッセ 2 6
- (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ッセ 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 - シュトラッセ 4 ベー
- (72)発明者 ヴィルフリート ザーガー
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ッセ 7 8
- (72)発明者 ソフィア エーベルト
ドイツ連邦共和国 マンハイム リハルト - ヴァーグナー - シュトラッセ 5 3
- (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 シュトラッセ 1 0

審査官 岩田 行剛

- (56)参考文献 国際公開第 9 7 / 0 2 3 5 4 6 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 6 / 1 0 8 8 5 7 (W O , A 1)
特表 2 0 0 8 - 5 3 4 7 2 7 (J P , A)
国際公開第 9 5 / 0 3 2 2 7 2 (W O , A 1)
特表平 1 0 - 5 0 0 7 1 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 6 5 / 3 3 3
C 0 8 G 6 5 / 4 8
C 0 8 G 6 9 / 4 8
C 0 8 G 7 3 / 0 2
C 1 1 D 3 / 3 7