

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6710552号
(P6710552)

(45) 発行日 令和2年6月17日(2020.6.17)

(24) 登録日 令和2年5月29日(2020.5.29)

(51) Int.Cl.	F 1
C 07D 323/00	(2006.01) C 07D 323/00
C 10M 105/32	(2006.01) C 10M 105/32
C 10M 107/32	(2006.01) C 10M 107/32
C 08G 65/26	(2006.01) C 08G 65/26
C 10N 30/02	(2006.01) C 10N 30:02

請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-52102(P2016-52102)
(22) 出願日	平成28年3月16日(2016.3.16)
(65) 公開番号	特開2016-175898(P2016-175898A)
(43) 公開日	平成28年10月6日(2016.10.6)
審査請求日	平成31年3月5日(2019.3.5)
(31) 優先権主張番号	特願2015-57748(P2015-57748)
(32) 優先日	平成27年3月20日(2015.3.20)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)

(73) 特許権者	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(72) 発明者	横山 祐一郎 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三 洋化成工業株式会社内
(72) 発明者	中渕 敬士 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三 洋化成工業株式会社内

審査官 三上 晶子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】環状ポリエーテルエステル、それを含む潤滑油組成物及び環状ポリエーテルエステルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で示される環状ポリエーテルエステル、並びに一般式(1)において [R¹CO(OR²)_nO] で表される単位を一分子中に2個及び/又は3個有する環状ポリエーテルエステルを含むポリエーテル組成物。

【化 1】



(1)

10

[式中、R¹は水素原子の少なくとも1つがハロゲノ基、アセチル基、アルコキシ基又はフェノキシ基で置換されても良い炭素数2~21の2価の炭化水素基であり、R²は炭素数2~8の2価の炭化水素基であり、nは1~30の整数であり、n個あるR²は同じであっても異なっていても良い。]

【請求項 2】

一般式(1)におけるR¹が炭素数3~16の直鎖アルキレン基又は炭素数3~16の分岐アルキレン基であり、R²がフェニルエチレン基、炭素数2~4の直鎖アルキレン基及び炭素数3~4の分岐アルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基である請求項1に記載のポリエーテル組成物。

20

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のポリエーテル組成物を含む潤滑油組成物。

【請求項 4】

活性水素含有基を有さないラクトンと炭素数 2 ~ 8 のアルキレンオキサイドとを層状複水酸化物の存在下で反応させる工程を含み、層状複水酸化物が、一般式(2)で表される層状複水酸化物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の環状ポリエーテルエステルを含むポリエーテル組成物の製造方法。

【化 2】

10

[式中、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 1.0$ である。]

【請求項 5】

層状複水酸化物が、 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表される層状複水酸化物、及び / 又は $\text{Mg}_4\text{Al}_5(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ で表される層状複水酸化物である請求項 4 に記載のポリエーテル組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は環状ポリエーテルエステル、それを含む潤滑油組成物及び前記環状ポリエーテルエステルの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

アルコール類、フェノール類、アミン類及び有機カルボン酸等の活性水素を含有する化合物にアルキレンオキサイドを付加重合させて得られるポリエーテル化合物は、界面活性剤（乳化剤及び分散剤等）、溶剤、化学品中間体及びポリウレタン樹脂原料等として様々な工業分野で用いられており、なかでも鎖状のポリエーテルエステル化合物である脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルは、化粧品及び各種工業分野での乳化剤、家庭品分野での洗浄剤、分散剤及び油相成分調整剤並びに潤滑油基剤（例えば特許文献 1 参照）等として使われている。しかし、従来の鎖状のポリエーテルエステル化合物である脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルは流動性が十分ではなく、また剪断安定性が低いという課題があった。更に潤滑油に用いた場合には、その剪断安定性が十分ではないという課題があった。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【特許文献 1】特開 2005-225957 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】**

40

【0004】

本発明は、脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに比べ、流動性と剪断安定性に優れ、更に剪断安定性に優れる潤滑油を得ることができるポリエーテルエステルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

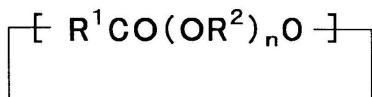
本発明者らは、前記の目的を達成すべく検討を行った結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、下記一般式(1)で示される環状ポリエーテルエステル、並びに一般式(1)において $[\text{R}^1\text{CO}(\text{OR}^2)_n\text{O}]$ で表される単位を一分子中に 2 個及び / 又は 3 個有する環状ポリエーテルエステルを含むポリエーテル組成物；それを含む潤滑油組成物

50

及び前記環状ポリエーテルエステルを含むポリエーテル組成物の製造方法である。

【0006】

【化1】



(1)

[式中、R¹は水素原子の少なくとも1つがハロゲノ基、アセチル基、アルコキシ基又はフェノキシ基で置換されても良い炭素数2～21の2価の炭化水素基であり、R²は炭素数2～8の2価の炭化水素基であり、nは1～30の整数であり、n個あるR²は同じであっても異なっていても良い。]

10

【発明の効果】

【0007】

本発明の環状ポリエーテルエステルは直鎖の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに比べ、流動性と剪断安定性に優れ、更に剪断安定性に優れる潤滑油を得ることができる。本発明の環状ポリエーテルエステルの製造方法は、前記のポリエーテルエステルを容易に得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

20

本発明は下記一般式(1)で示される環状ポリエーテルエステル、並びに一般式(1)において[R¹CO(OR²)_nO]で表される単位を一分子中に2個及び/又は3個有する環状ポリエーテルエステルを含むポリエーテル組成物である。

【0009】

一般式(1)において、R¹は水素原子の少なくとも1つがハロゲノ基、アセチル基、アルコキシ基又はフェノキシ基で置換されても良い炭素数2～21の炭化水素基である。

【0010】

炭素数2～21の炭化水素基としては、炭素数2～21のアルキレン基、炭素数2～21のアルケニレン基、炭素数6～21のアリーレン基及び炭素数7～21のアラルキレン基等が挙げられる。

30

【0011】

炭素数2～21のアルキレン基としては、炭素数2～21の直鎖アルキレン基(エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基及びヘンイコサニレン基)及び炭素数3～21の分岐アルキレン基(1-メチルエチレン基、2-メチルエチレン基、1-エチルエチレン基、2-エチルエチレン基、1-メチルプロピレン基、2-メチルプロピレン基、1,1-ジメチルプロピレン基、1-ヘキシルプロピレン基及び1-オクチルエチレン基等)及び炭素数4～21のシクロアルキレン基(シクロブチレン基、シクロペンチレン基、2-メチルシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、1,3-ジメチルシクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、1-エチルシクロペンチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロウンデシレン基、シクロドデシレン基、シクロトリデレン基、シクロテトラデシレン基、シクロペンタデシレン基、シクロヘキサデシレン基、シクロヘプタデシレン基、シクロオクタデシレン基、シクロノナデシレン基、シクロエイコシレン基、ノルボルニレン基、ジシクロヘンチレン基、イソプロピリデンジシクロヘキシレン基及びシクロヘキサンジメチレン基等)等が挙げられる。

40

【0012】

炭素数2～21のアルケニレン基としては、炭素数2～21の直鎖アルケニレン基(エテニレン基、プロペニレン基及びヘンイコセニレン基等)及び炭素数3～21の分岐アルケニレン基(1-エチルエテニレン基、1,2-ジメチルエテニレン基、1-ブチルエテニレン基、1-ヘキシルエテニレン基及び1-オクチルエテニレン基等)等が挙げられる

50

。

【0013】

炭素数6～21のアリーレン基としては、o-、p-又はm-フェニレン基、2,4-ナフチレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、フルオレニレン基及びピレニレン基等が挙げられる。

【0014】

炭素数7～21のアラルキレン基としては、フェニルメチレン基、ジフェニルメチレン基、フェニルエチレン基及びナフチルメチレン基等が挙げられる。

【0015】

これらの基の有する水素原子の少なくとも1つがハロゲノ基、アセチル基、アルコキシ基又はフェノキシ基で置換された基としては、1-ブロモ-トリメチレン基、1-アセチル-トリメチレン基、1-メトキシ-トリメチレン基及び1-フェノキシ-トリメチレン基等が挙げられる。10

【0016】

これらのうち、R¹としては、好ましくは炭素数3～16の直鎖アルキレン基及び炭素数3～16の分岐アルキレン基であり、トリメチレン基、ブチレン基、トリデセン基、ペンタデセン基、1-ヘキシリルプロピレン基、1-ヘキシリルブチレン基、1-ウンデシリルプロピレン基及び1-ウンデシリルブチレン基が更に好ましい。

【0017】

一般式(1)において、R²は通常炭素数2～8の2価の炭化水素基である。炭素数2～8の2価の炭化水素基のうち好ましいものとしては、フェニルエチレン基、炭素数2～4の直鎖アルキレン基(エチレン基、プロピレン基及びブチレン基等)及び炭素数3～4の分岐アルキレン基(メチルエチレン基、エチルエチレン基、メチルプロピレン基及び2-メチルプロピレン等)が挙げられ、更に好ましくは炭素数2～4の直鎖アルキレン基及び炭素数3～4の分岐アルキレン基であり、特に好ましくはエチレン基及びプロピレン基である。20

【0018】

一般式(1)において、nは1～30の整数であり、好ましくは5～20の整数である。。

n個のR²は同じであっても異なっていても良い。30

なお、nの値、n個あるR²の組成は、Polym. Chem., 2014, 5, 6905.に記載のマトリックス支援レーザー脱離イオン化法による飛行時間型質量分析(MALDI-TOF MSともいう)により測定分析することができる。

【0019】

本発明の環状ポリエーテルエステルとして、好ましいものとしては以下のものが挙げられる。

R¹がトリデセン基であり、R²がエチレン基であり、nが5～15である環状ポリエーテルエステル；

R¹がトリメチレン基であり、R²がエチレン基であり、nが3～9である環状ポリエーテルエステル；40

R¹がトリデセン基であり、R²がエチレン基及びプロピレン基であり、nが5～15である環状ポリエーテルエステル；

R¹がテトラデセン基であり、R²がエチレン基であり、nが5～15である環状ポリエーテルエステル。

【0020】

本発明の環状ポリエーテルエステルは、活性水素含有基を有さないラクトンと炭素数2～8のアルキレンオキサイドとを用いて、前記の活性水素含有基を有さないラクトンのオキシカルボニル基が有するカルボニルと酸素原子との間にオキシアルキレン基を挿入する反応(アルコキシリ化反応ともいう)を行うことで得ることができる。前記のアルコキシリ化反応は、活性水素含有基を有さないラクトンと炭素数2～8のアルキレンオキサイド50

とを、アルキレンオキサイドの開環付加反応及びアルコキシリ化反応等に用いられる触媒をアルコキシリ化反応の触媒として用いて行っても良い。

なお、一般式(1)において、nが異なる環状ポリエーテルエステルは、アルコキシリ化反応に用いる活性水素含有基を有さないラクトンと炭素数2~8のアルキレンオキサイドとの比率等を変えて反応を行うことで得ることができる。

また、前記のアルコキシリ化反応では、アルコキシリ化反応で生成した一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステルに対して、更に他の一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステルが挿入付加する副反応がおこる。そのため、前記のアルコキシリ化反応で得られた反応生成物には、一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステルの他に、一般式(1)において[$R^1CO(OR^2)_nO$]で表される単位を一分子中に2個及び/又は3個有する環状ポリエーテルエステルを含み、反応生成物は、一般式(1)において[$R^1CO(OR^2)_nO$]で表される単位を1~3個有する環状ポリエーテルエステルを主成分とするポリエーテル組成物となる。反応生成物に含まれる環状ポリエーテルの組成は、Polym. Chem., 2014, 5, 6905.に記載のMALDI-TOF MSにより分析し、確認することが出来る。10

また、反応生成物に含まれる本発明の一般式(1)で示される環状ポリエーテルエステルは、前記の合成方法で得られた環状ポリエーテルエステルの混合物を、更にゲル透過法及びシリカゲルカラムクロマトグラフィー等の公知の方法により分画精製を行うことで得ることが出来る。

【0021】

活性水素含有基を有さないラクトンとしては、1つの水酸基と1つのカルボキシリ基とを有し、前記の1つの水酸基と1つのカルボキシリ基とを除く他の活性水素含有基を有していない炭素数4~22のモノヒドロキシカルボン酸について水酸基とカルボキシリ基とを分子内脱水することで得られる環状エステルを用いることができる。

1つの水酸基と1つのカルボキシリ基とを除く他の活性水素含有基を有していない炭素数4~22のモノヒドロキシカルボン酸としては、炭素数4~22の直鎖ヒドロキシカルボン酸(3-ヒドロキシプロパン酸、4-ヒドロキシ酪酸、5-ヒドロキシペンタン酸、6-ヒドロキシヘキサン酸、15-ヒドロキシペンタデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸及び4-ヒドロキシ-2-ブテン酸等)及び炭素数3~22の分岐ヒドロキシカルボン酸(3-ヒドロキシブタン酸、5-ヒドロキシトリデカン酸、2-メチレン-4-ヒドロキシ酪酸、4-フェニル-4-ヒドロキシ酪酸、2,2-ジメチル-4-ヒドロキシ酪酸、4-ヘキシル-4-ヒドロキシ酪酸及び4-ヒドロキシ-2-メチル-2-ブテン酸等)等が挙げられる。30

なお、本発明において活性水素含有基としては水酸基、カルボキシリ基、メルカプト基及びアミノ基等が挙げられる。

活性水素含有基を有さないラクトンとしては、前記の炭素数4~22のヒドロキシカルボン酸の炭素原子に結合した水素原子のうち、少なくとも1つの水素原子がハロゲノ基、アセチル基、アルコキシ基又はフェノキシ基で置換されたヒドロキシカルボン酸が分子内脱水した構造を有するラクトンを用いることもできる。

前記の炭素数4~22のモノヒドロキシカルボン酸のうち、炭素原子に結合した水素原子の少なくとも1つがハロゲノ基で置換されたヒドロキシカルボン酸としては、2-ブロモ-4-ヒドロキシ酪酸等が挙げられ、アセチル基で置換されたヒドロキシカルボン酸としては、2-アセチル-4-ヒドロキシブタン酸等が挙げられ、アルコキシ基で置換されたヒドロキシカルボン酸としては、2-メトキシ-4-ヒドロキシ酪酸等が挙げられ、フェノキシ基で置換されたヒドロキシカルボン酸としては、2-フェニル-4-ヒドロキシ酪酸等が挙げられる。40

【0022】

活性水素含有基を有さないラクトンとして、好ましいものとしては、-ラクトン(-プロピオラクトン、-ブチロラクトン等)、-ラクトン(-ブチロラクトン等)、-ラクトン(-バレロラクトン等)、-ラクトン(-カプロラクトン等)、大50

環状ラクトン(エナントラクトン、ウンデカノラクトン、ドデカラクトン等)及び芳香族ラクトン(3,4-ジヒドロクマリン)等が挙げられる。

これらのラクトンは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0023】

活性水素含有基を有さないラクトンとの反応に用いる炭素数2~8のアルキレンオキサイド(以下、AOと略記する場合がある)としては、エチレンオキサイド、1,2-プロピレンオキサイド、オキセタン、1,2-、1,3-、1,4-又は2,3-ブチレンオキサイド及びスチレンオキサイド等が挙げられ、炭素数2~3のアルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、1,2-プロピレンオキサイド及びオキセタン)が好ましく、エチレンオキサイド及び1,2-プロピレンオキサイドが更に好ましい。

アルキレンオキサイドは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合、その結合形式はランダムであっても、ブロックであっても、その両方であっても良い。

【0024】

前記のアルコキシリ化反応を触媒を用いて行う場合、アルキレンオキサイドの開環付加反応及びアルコキシリ化反応等に用いられる触媒を用いることができる。アルコキシリ化反応に用いる触媒としては、金属(ホウ素、錫、ニッケル、亜鉛及びアルミニウム等)のハロゲン化物、無機酸(硫酸及びリン酸等)、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム、カリウム及びセシウム等)の水酸化物、アミン化合物(ジエチルアミン及びトリエチルアミン等)、特開2000-354763号公報に記載された酸化物複合体及びその焼成物並びに層状複水酸化物等が挙げられ、なかでも層状複水酸化物が好ましい。これらの触媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

なお、層状複水酸化物とは、2価の金属(Mg、Fe、Zn、Ca、Li、Ni、Co及びCu等)と3価の金属(Al、Fe及びMn等)の水酸化物とが複合して積層構造を形成した無機の層状化合物を意味し、通常、一般式が $[M^{2+}]_{1-a} [M^{3+}]_a [OH]_2] [A^{n-}]_{a/n} \cdot mH_2O$ 】[ここで、M²⁺は2価の金属、M³⁺は3価の金属、Aⁿ⁻はn価の陰イオン(HCO³⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、NO₂⁻及びNO₃⁻等)、m > 0である。]で表さる化合物であり、ハイドロタルサイト、モツコレイト、マナセイト、スティッヒタイト、パイロアウライト、タコバイト、イヤードライト及びメイキセナライト等が含まれる。これらの層状複水酸化物は、粘土鉱物として知られており、天然に産する鉱物に含まれたものを用いても良く、合成によって得られたものを用いても良い。

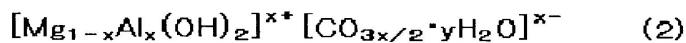
アルコキシリ化触媒として用いる層状複水酸化物は、そのまま用いてもこれを400~950(好ましくは400~700)で焼成したものを用いて良い。

【0025】

活性水素含有基を有さないラクトンと炭素数2~8のアルキレンオキサイドとの反応において、触媒として層状複水酸化物を用いる場合、層状複水酸化物としては、一般式(2)で示される層状複水酸化物が更に好ましい。

【0026】

【化3】



【0027】

一般式(2)中、x及びyは0 < x < 0.5、0 < y < 1.0である。

【0028】

一般式(2)で示される層状複水酸化物は、天然に産する鉱物に含まれたものを用いても良く、合成によって得られたものを用いても良く、市場から入手可能な層状複水酸化物としては、キーワード500(Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O)(協和化

10

20

30

40

50

学工業株式会社製、「キヨーワード」は同社の登録商標である。以下、「キヨーワード」を含む名称の製品について同じ。)、キヨーワード 1000 ($Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$) 等が挙げられる

【0029】

本発明の潤滑油組成物は、前記の一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステルを含む。

【0030】

本発明の潤滑油組成物において、前記の一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステルの含有量は潤滑油組成物の合計重量に基づいて 20~99 重量%が好ましく、60~99 重量%が更に好ましく、80~95 質量%が特に好ましい。

10

【0031】

本発明の潤滑油組成物に含まれる前記の一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステル以外の成分としては、一般式(1)において $[R^1CO(OR^2)_nO]$ で表される繰り返し単位を 2 個以上有する環状ポリエーテルエステル、粘度指数向上剤及び必要により用いられる潤滑油組成物に一般に用いられる他の添加物が含まれる。

粘度指数向上剤としては特開 2011-132285 号公報に記載のアクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルを構成単量体とする共重合体等が挙げられ、なかでも構造単量体として(メタ)アクリル酸アルキル並びに水酸基含有単量体、カルボキシル基含有単量体、リン酸エステル基含有単量体、ホスホノ基含有単量体及びスルホン酸基含有単量体からなる群から選ばれる 1 種以上の単量体を含有してなる共重合体が好ましい。

20

粘度指数向上剤の含有量は潤滑油組成物の合計重量に基づいて、1~40 重量%が好ましく、5~20 重量%が更に好ましい。

潤滑油組成物として一般に用いられる他の添加剤としては、有機リン酸エ斯特ル、酸化防止剤、滑剤、分散剤、防腐剤、防食剤、pH 調整剤及び溶剤等が挙げられる。

これらの他の添加剤の含有量は、本発明の潤滑油組成物の効果を損なわない範囲であれば特に制限はない。

【0032】

本発明の潤滑油組成物は、粘度指数向上剤及び必要により用いる他の添加物と前記の一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステルとを公知の混合攪拌装置を用いて混合することで得ることができる。前記の一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステルとしては、一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステルを含み、前記のアルコキシリ化反応で得られた反応生成物を、反応生成物に含まれる一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステル以外の成分とともにそのまま用いても良く、公知の方法で分画精製したものを用いても良い。

30

【0033】

本発明の製造方法は、活性水素含有基を有さないラクトンと炭素数 2~8 のアルキレンオキサイドとを層状複水酸化物の存在下で反応させる工程(以下、アルコキシリ化工程という)を含むことを特徴とする。

アルコキシリ化工程に用いる活性水素含有基を有さないラクトン及び炭素数 2~8 のアルキレンオキサイドは、前記の活性水素含有基を有さないラクトン及び炭素数 2~8 のアルキレンオキサイドと同じであり、好ましいものも同じである。

40

アルコキシリ化工程に用いる層状複水酸化物としては、層状複水酸化物と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

なお、本発明の製造方法により得たものが前記の一般式(1)で表される環状ポリエーテルであることは、Polym. Chem., 2014, 5, 6905. に記載の MALDI-TOF MS により確認することが出来る。

【0034】

本発明の製造方法において用いる層状複水酸化物は、公知の方法(特開平 6-322098 号公報に記載の方法等)による脱水処理をして用いることが好ましい。

50

脱水処理としては、常圧又は減圧下（好ましくは減圧下）において100～300（好ましくは140～200）にて1～4時間加熱する方法が挙げられる。

【0035】

本発明の製造方法で用いる層状複合水酸化物は、他の金属水酸化物又は金属アルコキシドで表面改質して用いてもよい。表面改質に用いる金属水酸化物としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが更に好ましい。金属アルコキシドとしては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のアルコキシドが好ましく、ナトリウムアルコキシド及びカリウムアルコキシドが更に好ましい。

【0036】

本発明の製造方法において、アルコキシル化工程で用いるアルキレンオキサイドの使用量は、一般式（1）におけるnの値に応じて調整することができるが、前記のラクトン1モルに対して、1～30モルが好ましく、5～20モルが特に好ましい。
10

本発明の製造方法において、アルコキシル化工程に用いる層状複合水酸化物の使用量は、環状ポリエーテルの収率等の観点から、反応に用いられるラクトンとアルキレンオキサイドとの合計重量に基づいて0.1～1.5重量%が好ましく、1～10重量%が更に好ましい。

【0037】

本発明の製造方法において、活性水素含有基を有さないラクトンと炭素数2～8のアルキレンオキサイドとのアルコキシル化工程は、反応溶媒を用いて行っても良い。反応溶媒としては、活性水素含有官能基を有さない有機溶剤を用いることができ、好ましくはトルエン、キシレン、ジオキサン、モノグライム及びジグライムが挙げられ、更に好ましくはトルエン、キシレンである。反応溶媒の使用量は0～50重量%が好ましく、0重量%（反応溶媒を用いない）が更に好ましい。
20

【0038】

本発明の製造方法において、アルコキシル化応工程での活性水素含有基を有さないラクトンと炭素数2～8のアルキレンオキサイドとの反応温度は、反応物の着色を抑制する等の観点から、80～200が好ましく、更に好ましくは140～200である。

【0039】

アルコキシル化工程での反応圧力は、-0.8～8.0kgf/cm²Gが好ましく、更に好ましくは-0.5～6.0kgf/cm²Gである。
30

【0040】

本発明の製造方法において、活性水素含有基を有さないラクトンと炭素数2～8のアルキレンオキサイドとのアルコキシル化工程は、温度制御装置及び攪拌装置の付属した耐圧反応容器にラクトン、アルキレンオキサイド層状複水酸化物を入れ、前記の温度及び圧力の条件下で攪拌することで行うことができる。

耐圧反応容器にラクトン、アルキレンオキサイド及び層状複水酸化物を入れる順序に特に制限はないが、ラクトンと層状複水酸化物を投入後にアルキレンオキサイドを滴下するのが好ましい。

【0041】

本発明の製造方法において、活性水素含有基を有さないラクトンは、脱水処理をしてからアルコキシル化工程で用いることが好ましい。脱水処理は、前記の層状複水酸化物の脱水処理と同様の条件で行うことができ、好ましい条件も同じである。脱水処理は反応を行う耐圧反応容器で行ってもよく、別の加熱装置で行っても良い。
40

【0042】

本発明の製造方法において、アルコキシル化工程は、必要により脱水処理したラクトンと層状複水酸化物とを耐圧反応容器に仕込み、容器内の温度を80～200に加熱し、その温度を維持したまま、容器内の圧力が-0.5～6kgf/cm²Gとなるように所定量のアルキレンオキサイドを導入し、アルキレンオキサイド投入終了後も温度を維持したまま攪拌を継続し、容器内の圧力が平衡に達するまで反応を行う方法等で行うことができる。
50

【0043】

本発明の製造方法において、活性水素含有基を有さないラクトンと炭素数2～8のアルキレンオキサイドとを層状複水酸化物の存在下で反応させてアルコキシリ化工程を行った後、更に公知の方法でろ過することによって未反応のラクトン分別工程を行っても良く、更にシリカゲルカラム等の公知の方法を用いて分離精製工程を行っても良い。

未反応のラクトン分別工程を行うことで前記の一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステルを含む環状ポリエーテルエステル組成物を得ることができ、更に分離精製を行うことで、一般式(1)で表される環状ポリエーテルエステルの単体を得ることが出来る。なお、未反応のラクトン分別工程においてろ過を行う際には、必要により珪藻土、セルロース系樹脂及び活性白土等のろ過助剤を用いてもよい。これらのろ過助剤を用いることによりろ過に要する時間を短縮することが可能である。10

【実施例】

【0044】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。。

なお、実施例中の部は重量部を示す。

【0045】

<実施例1>

攪拌及び温度調節機能の付いたステンレス製のオートクレーブに、15-ペンタデカノラクトン240部(1モル)及び「キヨーワード500」〔協和化学工業(株)製: Mg₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O〕24.2部(0.04モル)を投入し、減圧下で160にて3時間加熱し、脱水処理した。次いでエチレンオキサイド(以下、EOと略記する)264部(6モル)を180にて、ゲージ圧が1～5kgf/cm²となるように導入した。全量を導入した後、圧力が0.13kgf/cm²Gになるまで攪拌を継続して15-ペンタデカノラクトンとEOとの反応を行った。EOの付加反応に要した時間は8時間であった。反応混合物から触媒をろ別した後、MALDI-TOF MSによる分析を行ったところ、平均EO付加モル数6.0(n=6)である一般式(1)で表される本発明の環状ポリエーテル[環状ポリエーテル(1)]と、更に一般式(1)において[R¹CO(OR²)_nO]で表される繰り返し単位を2個有する環状ポリエーテルと3個有する環状ポリエーテルとを含むポリエーテル組成物であった。20

【0046】

<実施例2>

攪拌及び温度調節機能の付いたステンレス製のオートクレーブに、-ブチロラクトン86部(1モル)及び「キヨーワード1000」〔協和化学工業(株)製: Mg_{4.5}Al₂(OH)₁₃CO₃·3.5H₂O〕20.3部(0.04モル)を投入し、減圧下で100にて5時間加熱し、脱水処理した。次いでEO440部(10モル)を180にて、ゲージ圧が1～3kgf/cm²Gとなるように導入した。全量を導入した後、圧力が0.13kgf/cm²Gになるまで攪拌を継続して-ブチロラクトンとEOとの反応を行った。EOの付加反応に要した時間は6時間であった。反応混合物から触媒をろ別した後、MALDI-TOF MSによる分析を行ったところ、平均EO付加モル数10.0(n=10)である一般式(1)で表される本発明の環状ポリエーテル[環状ポリエーテル(2)]と、更に一般式(1)において[R¹CO(OR²)_nO]で表される繰り返し単位を2個有する環状ポリエーテルと3個有する環状ポリエーテルとを含むポリエーテル組成物であった。40

【0047】

<実施例3>

攪拌及び温度調節機能の付いたステンレス製のオートクレーブに、16-ヘキサデカノラクトン254部(1モル)及び「キヨーワード500」24.2部(0.04モル)を投入し、減圧下で160にて3時間加熱し、脱水処理した。次いでプロピレンオキサイド(以下、POと略記する)61部(1.05モル)を150にて、ゲージ圧が1～350

$\text{kg f/cm}^2 \text{G}$ となるように導入した。全量を導入した後、圧力が $0.13 \text{ kg f/cm}^2 \text{G}$ になるまで攪拌を継続して 16-ヘキサデカノラクトン と PO との反応を行った。 PO の付加反応に要した時間は 12 時間であった。次いで EO 220 部 (5 モル) を 180 にて、ゲージ圧が $1 \sim 3 \text{ kg f/cm}^2$ となるように導入し、全量を導入した後、更に圧力が $0.13 \text{ kg f/cm}^2 \text{G}$ になるまで攪拌を継続して EO の反応を行った。 EO の付加反応に要した時間は 7 時間であった。反応混合物から触媒をろ別した後、 MALDI-TOF MS による分析を行ったところ、平均 PO 付加モル数 1.0 、平均 EO 付加モル数 5.0 ($n = 6$) である一般式(1)で表される本発明の環状ポリエーテル [環状ポリエーテル(3)] と、更に一般式(1)において $[\text{R}^1\text{CO(OR}^2\text{)}_n\text{O}]$ で表される繰り返し単位を 2 個有する環状ポリエーテルと 3 個有する環状ポリエーテルとを含むポリエーテル組成物であった。

【0048】

<実施例4>

EO の投入量を 264 部 (6 モル) から $1,320$ 部 (30 モル) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして 15-ペンタデカノラクトン と EO との反応を行った。反応混合物から触媒をろ別した後、 MALDI-TOF MS による分析を行ったところ、平均 EO 付加モル数 30.0 ($n = 30$) である一般式(1)で表される本発明の環状ポリエーテル [環状ポリエーテル(4)] と、一般式(1)において $[\text{R}^1\text{CO(OR}^2\text{)}_n\text{O}]$ で表される繰り返し単位を 2 個有する環状ポリエーテルと 3 個有する環状ポリエーテルとを含むポリエーテル組成物であった。

【0049】

<比較例1>

攪拌及び温度調節機能の付いたステンレス製のオートクレーブに、ミリスチン酸メチル 242 部 (1 モル) 及び「キヨーワード 500」 24.2 部 (0.04 モル) を投入し、減圧下で 160 にて 3 時間加熱し、脱水処理した。次いで EO 264 部 (6 モル) を 180 にて、ゲージ圧が $1 \sim 5 \text{ kg f/cm}^2 \text{G}$ となるように導入した。全量を導入した後、圧力が $0.13 \text{ kg f/cm}^2 \text{G}$ になるまで攪拌を継続してミリスチン酸メチルへの EO の挿入付加反応を行った。 EO の付加反応に要した時間は 8 時間であった。反応混合物から触媒をろ別し、平均 EO 付加モル数 6.0 のミリスチン酸ポリオキシエチレンメチルエーテル (比較用鎖状ポリエーテルエステル 1) を得た。

【0050】

<比較例2>

攪拌及び温度調節機能の付いたステンレス製のオートクレーブに、プロピオン酸メチル 88 部 (1 モル) 及び「キヨーワード 1000」 20.3 部 (0.04 モル) を投入し、減圧下で 100 にて 5 時間加熱し、脱水処理を実施した。次いで EO 440 部 (10 モル) を 180 にて、ゲージ圧が $1 \sim 3 \text{ kg f/cm}^2 \text{G}$ となるように導入した。全量を導入した後、圧力が $0.13 \text{ kg f/cm}^2 \text{G}$ になるまで攪拌を継続してプロピオン酸メチルへの EO の挿入付加反応を行った。 EO の付加反応に要した時間は 6 時間であった。反応混合物から触媒をろ別し、平均 EO 付加モル数 10.0 のプロピオン酸ポリオキシエチレンメチルエーテル (比較用鎖状ポリエーテルエステル 2) を得た。

【0051】

<比較例3>

攪拌及び温度調節機能の付いたステンレス製のオートクレーブに、ペンタデシル酸メチル 254 部 (1 モル) 及び「キヨーワード 500」 24.2 部 (0.04 モル) を投入し、減圧下で 160 にて 3 時間加熱し、脱水処理した。次いで PO 61 部 (1.05 モル) を 150 にて、ゲージ圧が $1 \sim 3 \text{ kg f/cm}^2 \text{G}$ となるように導入した。全量を導入した後、圧力が $0.13 \text{ kg f/cm}^2 \text{G}$ になるまで攪拌を継続してペンタデシル酸メチルへの PO の挿入付加反応を行った。 PO の付加反応に要した時間は 12 時間であった。次いで EO 220 部 (5 モル) を 180 にて、ゲージ圧が $1 \sim 3 \text{ kg f/cm}^2$ となるように導入した。全量を導入した後、圧力が $0.13 \text{ kg f/cm}^2 \text{G}$ になるまで

10

20

30

40

50

搅拌を継続して更に EO の挿入付加反応を行った。 EO の付加反応に要した時間は 7 時間であった。反応混合物から触媒をろ別し、平均 PO 付加モル数 1.0、EO 付加モル数 5.0 のミリスチン酸ポリオキシアルキレンメチルエーテル（比較用鎖状ポリエーテルエステル 3）を得た。

【 0 0 5 2 】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 で得られた本発明の環状ポリエーテルエステルを含むポリエーテル組成物及び比較用ポリエーテルエステルについて、流動性（平均ろ過速度及び低温での流動性）及びせん断安定性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 3 】

[流動性の評価 1 (平均ろ過速度の測定)]

反応粗製物 1125 部を温度調節機能付搅拌槽に入れ、80℃に加温した。搅拌下、精製水 125 部を添加し、80℃に保持しながら 30 分間搅拌を続けた。次いでろ過助剤として、珪藻土（セライト社製、ハイフロスパーセル）2.5 部及びセルロースパウダー（本州製紙社製、K C フロック W - 50 ）7.5 部を添加し、80℃に保持しながら 30 分間搅拌を続けて懸濁物を作製した。加圧式ろ過器（アドバンテック社製、KST-47、有効ろ過面積 = 0.00125 m²）にセルロース・ポリエチレン 2 層濾紙（三菱化工機社製）をセットし、次いで懸濁物をろ過器に導入し、80℃加温下、窒素ガスを用いて圧力 0.2 MPa で加圧ろ過を行った。ろ過開始から一定時間毎にろ液の質量を測定することで単位時間当たりに増加したろ液の重量を記録し、その平均値とろ過面積とを用いて単位時間・単位ろ過面積あたりの処理速度 (kg / min · m²) を求め、これを平均ろ過速度とした。平均ろ過速度が速いほど液体状態での流動性（または、80℃での流動性ともいう）が良好であることを意味する。

【 0 0 5 4 】

[流動性の評価 2 (低温での流動性の評価)]

実施例 1 ~ 4 の環状ポリエーテルエステル及び比較例 1 ~ 3 の脂肪酸ポリオキシアルキレンメチルエーテルを、直径 30 mm、高さ 120 mm の試験管で下から 55 mm のところと 85 mm のところに線が入っている試験管の下の線まで入れ、5℃で 1 時間放置した後、試験管を倒し、中の試料が上の線まで流れてくるのに要した時間が 90 秒以内であるものを流動性ありとした。

【 0 0 5 5 】

[せん断安定性の評価]

JPI 5S-29-2006 で規定された方法に従い、実施例 1 ~ 4 の環状ポリエーテルエステル及び比較例 1 ~ 3 の脂肪酸ポリオキシアルキレンメチルエーテルのせん断安定性指数（%）を測定した。せん断安定性指数（%）は、粘度の変化量を表し、その値が低いほど粘度の変化がなく、せん断安定性に優れることを意味する。また、一般にせん断安定性の優れるポリエーテル化合物を用いた潤滑油組成物は、せん断安定性が良好となることが知られている。

【 0 0 5 6 】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
AO種	EO	EO	EO／PO	EO	EO	EO	EO／PO
平均ろ過速度 (kg/min/m ²)	8.4	7.6	10.2	4.2	6.2	5.6	6.8
低温での流動性	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし
せん断安定性 (%)	17	25	19	36	43	63	46

【 0 0 5 7 】

10

20

30

40

50

表1から本発明の環状ポリエーテルエステルは、直鎖の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに比べ、流動性と剪断安定性が優れることがわかる。環状構造にすることで分子末端同士の相互作用が無くなつたことで流動性と剪断安定性が向上したものと考えられる。なかでも、実施例1～3で得られた環状ポリエーテルは低温での流動性にも優れる。

【0058】

なお、表1中、AOはアルキレンオキサイド、EOはエチレンオキサイド、POはプロピレンオキサイドであり、EO/POはEOを付加した後、更にPOを付加したことを意味する。

【0059】

[潤滑油組成物の作製]

<実施例5>

特開2011-132285号公報の製造例1に記載の方法で得られた共重合体(A1)を特開2011-132285号公報の実施例1に記載の方法で混合溶解して作製した粘度指数向上剤(X-1)を作製し、実施例1で得られた環状ポリエーテルエステル(1)を含むポリエーテル組成物と粘度指数向上剤(X-1)との混合物の100において動粘度が7.0(mmol²/s)になる比率で、攪拌装置の付属した混合容器で均一になるまで攪拌混合し、本発明の潤滑油組成物を得た。

得られた潤滑油組成物について、前記評価方法で低温での流動性の評価を行い、流動性があることを確認した。

【0060】

<比較例4>

実施例4において、環状ポリエーテルエステル(1)を含むポリエーテル組成物を比較例1で作成した比較用ポリエーテルエステル(1)に変更したこと以外は実施例4と同様に行い、比較用潤滑油組成物を作成した。得られた比較用潤滑油組成物について、前記評価方法で低温での流動性の評価を行い、流動性がないことを確認した。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明の環状ポリエーテルエステルは直鎖の脂肪酸ポリオキシアルキレンアルキルエーテルに比べ、流動性とせん断安定性に優れる。このため、従来のポリエーテル化合物が用いられる用途である各種界面活性剤、化学品中間体、ポリウレタン樹脂原料、化粧品、潤滑油組成物、各種工業分野での乳化剤、家庭品分野での洗浄剤、分散剤あるいは油相成分調整剤等に好適に利用することができ、また、たんぱく質変性抑制剤やドラッグデリバリーシステム等に応用することもできる。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 10 N 30/06 (2006.01) C 10 N 30:06

(56)参考文献 中国特許出願公開第101186604(CN,A)
カナダ国特許出願公開第01221105(CA,A1)
米国特許第044704416(US,A)
仏国特許発明第00046623(FR,B1)
倉田武夫、栗田希美、17員環オキサラクトン類の合成とその香気評価、ファインケミカル、2008年2月、37(2), 43-49
Abdelmalek, O.; Dibi, A.; Labbassi, M., Molecular modeling conformational exploration of mixed (N, O and S) 8 membered medium heterocycles joined to a cyclohexene ring, Studii si Cercetari Stiintifice: Chimie si Inginerie Chimica, Biotehnologii, Industrie Alimentara (Universitatea Bacau), 2005年, 6(1), 25-34
Yorimitsu, Hideki; Nakamura, Tomoaki; Shinokubo, Hiroshi; Oshima, et al., Powerful Solvent Effect of Water in Radical Reaction: Triethylborane-Induced Atom-Transfer Radical Cyclization in Water, Journal of the American Chemical Society, 2000年, 122(45), 11041-11047
Philippon, Annie; Tao, Jingchao; Tetard, David; Degueil-Castaing, Marie; et al., Macro cyclic ethers by free radical cyclizations, Synthetic Communications, 1997年, 27(15), 2651-2682
Rudol'fi, T. A.; Shchedrina, M. M.; Dubrova, M. A.; Mindlin, L. O., Gas chromatographic behavior of fragrances on Apiezon L and 1,2,3-tris(-cyanoethoxy)propane. Determination of activity coefficients, Journal of Chromatography, 1986年, 365, 429-34
Stoll, M.; Rouve, A., Multimembered heterocyclic compounds. VIII. Higher mono- and polylactone rings, Helvetica Chimica Acta, 1935年, 18, 1087-1125

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07 D 20 1 / 00 - 519 / 00
C 08 G 65 / 26
C 10 M 10 1 / 00 - 177 / 00
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)