

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6210815号
(P6210815)

(45) 発行日 平成29年10月11日(2017.10.11)

(24) 登録日 平成29年9月22日(2017.9.22)

(51) Int. Cl.	F I
CO8F 16/30 (2006.01)	CO8F 16/30
CO7C 309/14 (2006.01)	CO7C 309/14 C S P
CO7C 303/32 (2006.01)	CO7C 303/32
CO8F 290/06 (2006.01)	CO8F 290/06

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-200413 (P2013-200413)	(73) 特許権者	000004628
(22) 出願日	平成25年9月26日 (2013.9.26)		株式会社日本触媒
(65) 公開番号	特開2015-67631 (P2015-67631A)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(43) 公開日	平成27年4月13日 (2015.4.13)	(72) 発明者	金谷 亜希
審査請求日	平成28年6月6日 (2016.6.6)		大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	佐野 友紀
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		審査官	渡辺 陽子

最終頁に続く

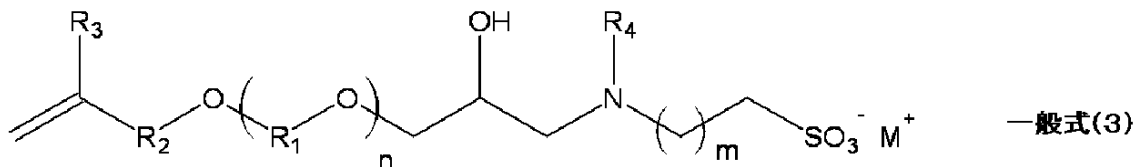
(54) 【発明の名称】 スルホン酸（塩）基とアミノ基とを含有する化合物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(3)で表される化合物。

【化1】

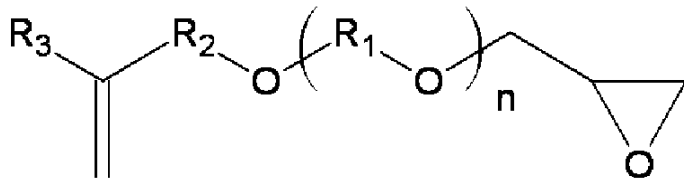


一般式(3)において、R₁は、同一若しくは異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表し、R₂はCH₂CH₂基、CH₂基または単結合を表わし、R₃は水素原子またはCH₃基を表し、R₄は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基を表し、nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1～50の数を表し、mは、0～10の数を表し、SO₃⁻M⁺はスルホン酸（塩）基を表す（但し、M⁺は1価の正電荷を持った単原子イオン又は多原子イオンを表す。）。

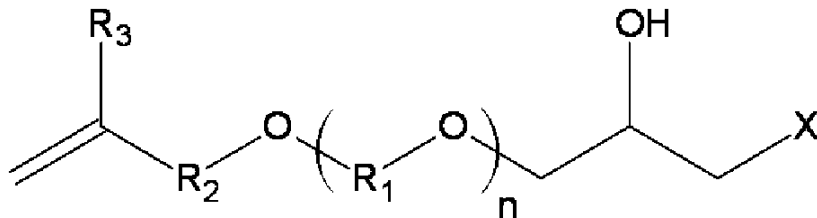
【請求項2】

下記一般式(1-1)または(1-2)で表される化合物と、下記一般式(4)で表される化合物とを反応させる工程を含む、スルホン酸（塩）基とアミノ基とを含有する化合物の製造方法。

【化2】



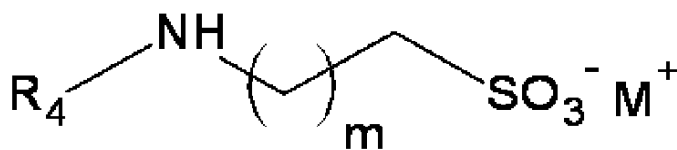
一般式(1-1)



一般式(1-2)

一般式(1-1)、(1-2)において、 R_1 は、同一若しくは異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表し、 R_2 は CH_2CH_2 基、 CH_2 基または単結合を表わし、 R_3 は水素原子または CH_3 基を表し、 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1～50の数を表す。一般式(1-2)において、 X はハロゲン原子を表す。

【化3】



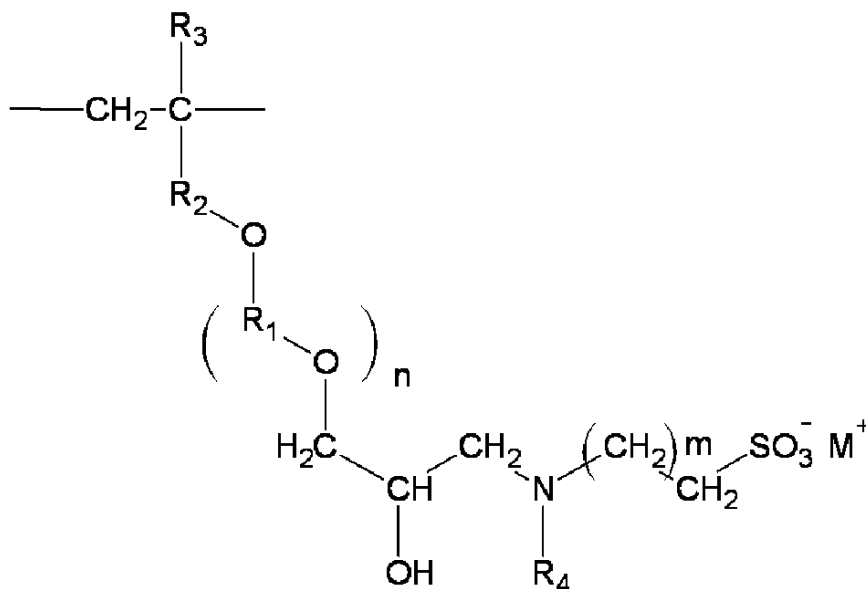
一般式(4)

一般式(4)において、 R_4 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基を表し、 m は、0～10の数を表し、 $SO_3^- M^+$ はスルホン酸(塩)基を表す(但し、 M^+ は1価の正電荷を持った単原子イオン又は多原子イオンを表す。)

【請求項3】

下記一般式(5)で表される構造単位を含む重合体。

【化4】



一般式(5)

一般式(5)において、 R_1 は、同一若しくは異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表し、 R_2 は CH_2CH_2 基、 CH_2 基または単結合を表わし、 R_3 は水素原子または CH_3 基を表し、 R_4 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10の

10

20

30

40

50

アリアル基を表し、 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、 $1 \sim 50$ の数
を表し、 m は、 $0 \sim 10$ の数を表し、 $\text{SO}_3 \cdot \text{M}^+$ はスルホン酸(塩)基を表す(但し、
 M^+ は1価の正電荷を持った単原子イオン又は多原子イオンを表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、スルホン酸(塩)基とアミノ基を含有する化合物およびその製造方法に関する。
より詳しくは、水処理剤等として有用な重合体の原料として用いることができるスル
ホン酸(塩)基とアミノ基を含有する化合物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

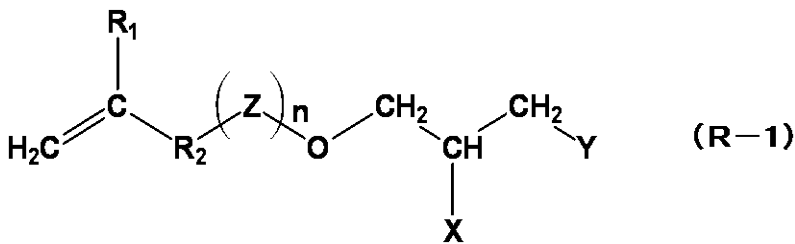
【0002】

従来より、スルホン酸(塩)基を含有する重合体は、水処理剤、分散剤など、幅広い分野
で用いられている(例えば、特許文献1)。

また、特許文献2には、(i)ポリアルキレングリコール系単量体(A)に由来する構造
単位(a)と、(ii)カルボキシル基含有単量体(B)に由来する構造単位(b)、と
を必須とするポリアルキレングリコール系重合体であって、上記ポリアルキレングリ
コール系単量体(A)は、下記一般式(R-1)；

【0003】

【化1】

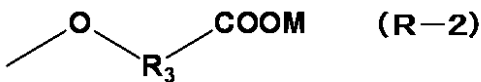


【0004】

(式中、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表す。 R_2 は、メチレン基、エチレン基又は直
接結合を表す。 Z は、同一若しくは異なって、炭素数2~20のオキシアルキレン基を表
す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、 $1 \sim 300$ の数
を表す。 X 、 Y は、水酸基、下記一般式(R-2)で表される構造、下記一般式(R-3)で表される
構造、で表される構造を表す(但し X 、 Y のいずれか一方は水酸基を表し、残りの一方は
下記一般式(R-2)で表される構造または下記一般式(R-3)で表される構造を表す
)。

【0005】

【化2】



【0006】

(上記一般式(R-2)において、 R_3 は、炭素数1~10の置換または無置換のアルキ
レン基、炭素数6~10の置換または無置換のアリーレン基を表す。上記一般式(R-2
)、(R-3)において、 M は、水素原子、金属原子、アンモニウム基、有機アミン塩(有
機アンモニウム基)を表す。)

で表される構造を有し、上記ポリアルキレングリコール系重合体は、上記重合体を形成す
る全単量体に由来する構造単位の総量100質量%に対して、構造単位(a)を1~99
質量%含み、構造単位(b)を1~99質量%含むことを特徴とするポリアルキレングリ

10

20

30

40

50

コール系重合体が開示されている。

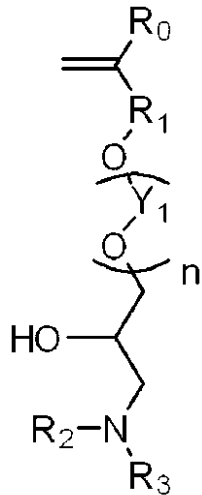
特許文献2には、上記ポリアルキレングリコール系重合体は、良好な耐ゲル化能を示すことが開示されている。

【0007】

一方、特許文献3には、下記一般式(R-4)で表されるアミノ基含有単量体が開示されている。

【0008】

【化3】



一般式(R-4)

10

20

【0009】

上記一般式(R-4)中、R₀は、水素原子またはCH₃基を表し、R₁は、CH₂基、CH₂CH₂基または単結合を表し、R₂、R₃は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~20の有機基を表し、Y₁は、同一若しくは異なって、炭素数2~20のアルキレン基を表し、nはオキシアルキレン基(-Y₁-O-)の平均付加モル数を表し、1~300の数を表す。

特許文献3には、一般式(R-4)で表されるアミノ基含有単量体は、各種ノニオン性単量体やカチオン性単量体と優れた共重合性を有することが開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2002-3536号公報

【特許文献2】特開2012-57096号公報

【特許文献3】特開2012-56911号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

上記特許文献2のポリアルキレングリコール系重合体は、高硬度下においても極めて良好な耐ゲル化能を示すことから、水処理剤用添加剤等への使用が提案されているものの、原料である上記一般式(R-1)で表される単量体は多くの不純物を含み、また、それらの不純物は、上記一般式(R-1)で表される単量体の精製で除去することは困難なことから、該ポリアルキレングリコール系重合体を水処理剤に配合する場合、該不純物またはそれに起因する不純物が大量に配合されることになる。

40

上記不純物は、水処理剤の性能に全く寄与しないばかりか、水処理剤の安定性や冷却水系の安定操業の観点から、該不純物を極力低減することが好ましい。

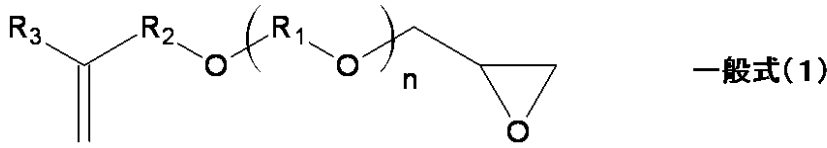
具体的には、上記一般式(R-1)で表される単量体には、中間体である下記一般式(1)で表される化合物の二重結合に、原料の亜硫酸水素ナトリウム等の重亜硫酸塩が付加した下記一般式(2)で表される化合物および/または下記一般式(1)で表される化合物

50

の二重結合とグリシジル基の両方に、該重亜硫酸塩が付加した化合物等が多量に含まれる。これらの化合物は、重合性の二重結合を有しないことから、重合後も不純物として存在し続けることになる。

【0012】

【化4】



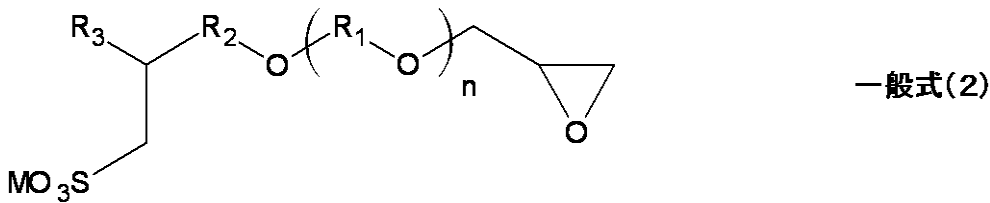
10

【0013】

一般式(1)において、 R_1 は、同一若しくは異なって、炭素数2~20のアルキレン基を表し、 R_2 は CH_2CH_2 基、 CH_2 基または単結合を表わし、 R_3 は水素原子または CH_3 基を表し、 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1~300の数を表す。

【0014】

【化5】



20

【0015】

一般式(2)において、 R_1 は、同一若しくは異なって、炭素数2~20のアルキレン基を表し、 R_2 は CH_2CH_2 基、 CH_2 基または単結合を表わし、 R_3 は水素原子または CH_3 基を表し、 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1~300の数を表し、 M は水素原子、金属原子、アンモニウム基または有機アミン基を表す。

【0016】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、一般式(2)で表される化合物のような、非重合性化合物の含有量を少なく設定することが可能であり、例えば、水処理剤用重合体の原料として好適に使用することが可能なスルホン酸基とアミノ基とを含有する化合物を提供することを目的とする。

30

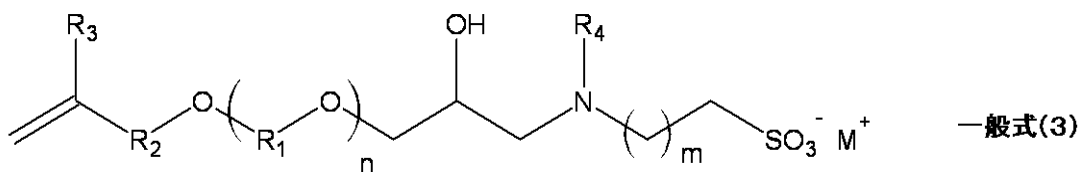
【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明者は、上記目的を達成する為に種々検討を行ない、本発明に想到した。すなわち本発明のスルホン酸(塩)基とアミノ基とを含有する化合物は、下記一般式(3)で表されるスルホン酸(塩)基とアミノ基とを含有する化合物である。

【0018】

【化6】



40

【0019】

一般式(3)において、 R_1 は、同一若しくは異なって、炭素数2~20のアルキレン基を表し、 R_2 は CH_2CH_2 基、 CH_2 基または単結合を表わし、 R_3 は水素原子または CH_3 基を表し、 R_4 は水素原子または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基を表し、 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、0~300の

50

数を表し、 m は、 $0 \sim 10$ の数を表し、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ はスルホン酸(塩)基を表す(但し、 M^+ は1価の正電荷を持った単原子イオン又は多原子イオンを表す。)

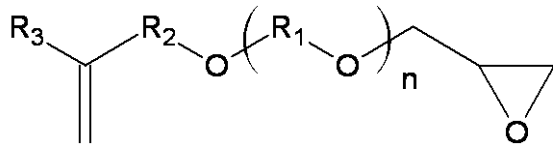
【0020】

本発明の別の局面からは、スルホン酸(塩)基とアミノ基とを含有する化合物の製造方法が提供される。すなわち、本発明のスルホン酸(塩)基とアミノ基とを含有する化合物の製造方法は、

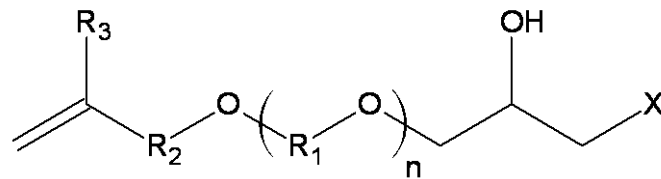
下記一般式(1-1)または(1-2)で表される化合物と、下記一般式(4)で表される化合物とを反応させる工程を含む、スルホン酸(塩)基とアミノ基とを含有する化合物の製造方法である。

【0021】

【化7】



一般式(1-1)



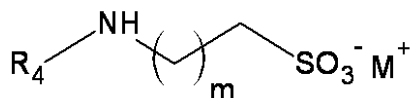
一般式(1-2)

【0022】

一般式(1-1)、(1-2)において、 R_1 は、同一若しくは異なって、炭素数 $2 \sim 20$ のアルキレン基を表し、 R_2 は CH_2CH_2 基、 CH_2 基または単結合を表わし、 R_3 は水素原子または CH_3 基を表し、 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、 $0 \sim 300$ の数を表す。一般式(1-2)において、 X はハロゲン原子を表す。

【0023】

【化8】



一般式(4)

【0024】

一般式(4)において、 R_4 は水素原子または炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基、炭素数 $6 \sim 10$ のアリール基を表し、 m は、 $0 \sim 10$ の数を表し、 $\text{SO}_3^- \text{M}^+$ はスルホン酸(塩)基を表す(但し、 M^+ は1価の正電荷を持った単原子イオン又は多原子イオンを表す。)

【発明の効果】

【0025】

本発明のスルホン酸(塩)基とアミノ基とを含有する化合物は、その製造原料として亜硫酸水素ナトリウム等の重亜硫酸塩を使用する必要がないから、所定の不純物の含有量が低いので、重合体原料として使用したときに、重合体に含まれる所定の不純物またはそれに起因する不純物の含有量を低く設定することができる。また、本発明のスルホン酸(塩)基とアミノ基とを含有する化合物を水処理剤用重合体の原料として用いると、該重合体は、良好なリン酸カルシウムのスケール抑制能を有する。よって、本発明のスルホン酸(塩)基とアミノ基とを含有する化合物は、例えば、水処理剤等の添加剤の原料として好ましく使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】実施例1で得られたスルホン酸(塩)基とアミノ基とを含有する単量体の $^1\text{H NMR}$

10

20

30

40

50

MRチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

[本発明の化合物]

本発明のスルホン酸(塩)基とアミノ基とを含有する化合物(以下、「本発明の化合物」とも言う)は、上記一般式(3)で表される構造を有している。

一般式(3)において、 R_1 は、同一若しくは異なって、炭素数2~20のアルキレン基を表し、 R_2 は CH_2CH_2 基、 CH_2 基または単結合を表わし、 R_3 は水素原子または CH_3 基を表し、 R_4 は水素原子または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基を表し、 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、0~300の数を表し、 m は、0~10の数を表し、 $SO_3^-M^+$ はスルホン酸(塩)基を表す(但し、 M^+ は1価の正電荷を持った単原子イオン又は多原子イオンを表す。)

【0028】

上記一般式(3)において、 R_2 が単結合である場合とは、上記一般式(3)の $H_2C=C(R_3)-R_2-O-$ において、 $H_2C=C(R_3)-O-$ で表されることを意味する。すなわち $H_2C=C(R_3)-R_2-$ は、 R_3 が CH_3 基、 R_2 が CH_2 基の場合はメタリル基、 R_3 が CH_3 基、 R_2 が CH_2CH_2 基の場合はイソプレニル基、 R_3 が CH_3 基、 R_2 が単結合の場合はイソプロベニル基、 R_3 が水素原子、 R_2 が CH_2 基の場合はアリル基、 R_3 が水素原子、 R_2 が CH_2CH_2 基の場合はブテニル基、 R_3 が水素原子、 R_2 が単結合の場合はビニル基を意味する。上記一般式(3)で表される単量体の重合性が良好になることから、 R_3 が CH_3 基であることが特に好ましい。

【0029】

上記一般式(3)における n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、0~300の数である。 n は、上記一般式(3)で表される化合物が用いられる用途に応じて、適宜選択すればよいが、上記一般式(3)で表される化合物を効率よく製造することができる観点から、 n は、0~100であることが好ましく、得られる共重合体のスケール抑制能がより向上する観点から、1~50であることがより好ましく、2~30であることがさらに好ましい。

【0030】

上記一般式(3)における m は、0以上、5以下であることが好ましく、1以上、3以下であることがより好ましい。

【0031】

上記一般式(3)における R_1 は、同一若しくは異なって、炭素数2~20のアルキレン基を表すが、上記一般式(3)で表される化合物の重合性が良好となることから、炭素数2~4のアルキレン基を、 R_1 の全量に対して、50~100モル%含むことが好ましく、80~100モル%含むことがより好ましく、90~100モル%含むことがさらに好ましい。

上記炭素数2~4のアルキレン基とは、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基である。エチレン基、プロピレン基であることが特に好ましい。アルキレン基は、1種でも2種以上でも構わない。2種以上の場合は、 $-R_1-O-$ の構造はランダムに連続していても、交互に連続していても、ブロック状に連続していても良い。

【0032】

上記一般式(3)における R_4 は、水素原子または炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基を表すが、上記一般式(3)で表される化合物の製造収率が良好になる傾向にあることから、水素原子または炭素数1~3のアルキル基であることが好ましく、炭素数1のアルキル基であることが特に好ましい。上記アルキル基は直鎖状であっても良いし、分岐していても良い。上記炭素数1~10のアルキル基は、水素原子の一部

10

20

30

40

50

又は全部が他の官能基で置換されていても良いし、無置換であっても良い。上記官能基としては、水酸基、アルコキシ基、スルホン酸（塩）基、カルボン酸（塩）基、エステル基等が例示される。

炭素数 6 ~ 10 のアリール基としては、置換または無置換のフェニル基等が例示される。置換基としては、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、スルホン酸（塩）基、カルボン酸（塩）基、エステル基等が例示される。

【 0 0 3 3 】

上記一般式（ 3 ）における $-SO_3^- M^+$ 基は、スルホン酸（塩）基を表し、 M^+ は 1 価の正電荷を持った単原子イオンまたは多原子イオンを表す。単原子イオンとしては、 H^+ ; Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等のアルカリ金属イオン、 Ag^+ 、 Cu^+ 等の遷移金属イオンが例示される。多原子イオンとしては、 H_3O^+ 、 NH_4^+ 、有機アミンのイオン等が例示される。なお、上記スルホン酸（塩）基とは、スルホン酸基またはスルホン酸塩基を表し、スルホン酸基とは、上記 M が H^+ の形態である。

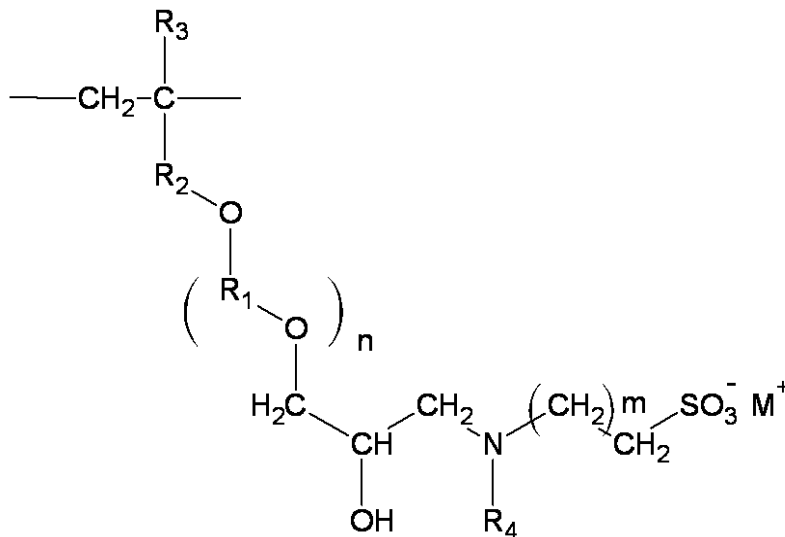
10

【 0 0 3 4 】

本発明の化合物を重合することにより、得られる重合体は、本発明の化合物に由来する構造単位を有することになる。本発明の化合物に由来する構造単位は、本発明の化合物に由来する構造単位の炭素炭素二重結合が単結合になった構造であり、下記一般式（ 5 ）で表すことができる。

【 0 0 3 5 】

【化 9】



一般式(5)

20

30

【 0 0 3 6 】

一般式（ 5 ）において、 R_1 は、同一若しくは異なって、炭素数 2 ~ 20 のアルキレン基を表し、 R_2 は CH_2CH_2 基、 CH_2 基または単結合を表わし、 R_3 は水素原子または CH_3 基を表し、 R_4 は水素原子または炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表し、 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、0 ~ 300 の数を表し、 m は、0 ~ 10 の数を表し、 $SO_3^- M^+$ はスルホン酸（塩）基を表す（但し、 M^+ は 1 価の正電荷を持った単原子イオン又は多原子イオンを表す。）。

40

[本発明の製造方法]

本発明の製造方法は、上記一般式（ 1 - 1 ）または（ 1 - 2 ）で表される化合物と、上記一般式（ 4 ）で表される化合物とを反応させる工程を含むことを特徴としている。

上記一般式（ 1 - 1 ）、（ 1 - 2 ）における R_1 、 R_2 、 R_3 、 n の態様および好ましい態様は、上記一般式（ 3 ）における R_1 、 R_2 、 R_3 、 n の態様および好ましい態様とそれぞれ同じである。

上記一般式（ 1 - 2 ）における X は、ハロゲン原子であり、塩素原子、臭素原子が例示される。

50

上記一般式(4)における R_4 、 M^+ 、 m の態様および好ましい態様は、上記一般式(3)における R_4 、 M^+ 、 m の態様および好ましい態様とそれぞれ同じである。

上記一般式(4)で表される化合物としては、具体的には、タウリン、メチルタウリン、エチルタウリン、 n -ブチルタウリン、 n -オクチルタウリンおよびこれらの塩等が例示される。塩としては、金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩である。

【0037】

上記一般式(1-1)で表される化合物と、上記一般式(4)で表される化合物との反応(以下、該反応を「反応I」とも言い、反応Iを行なう工程を「工程I」とも言う)は、溶媒非存在下に実施することが、効率よく反応が進行し、容積効率の観点からより好ましいが、溶媒の存在下でも実施できる。

使用できる溶媒としては、反応に悪影響を与えない限り特に制限はなく、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を挙げることができる。これらは一種のみを単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても良い。その使用量に特に制限はないが、一般式(1-1)で表される化合物に対して、通常は0.005~5倍質量の範囲であり、好ましくは0.01~3倍質量の範囲である。

【0038】

上記工程Iにおける、上記一般式(4)で表される化合物の使用量としては、上記一般式(1-1)で表される化合物に対し、モル比で、通常は一般式(1-1)で表される化合物/一般式(4)で表される化合物=2/1~1/2であり、好ましくは1.7/1~1/1.7であり、より好ましくは1.4/1~1/1.4である。

【0039】

工程Iの反応は、空気雰囲気下で行っても良いし、不活性ガス雰囲気下で行っても良い。また、減圧下、大気圧下、加圧下いずれでも実施できる。反応温度としては、通常は0~200であり、好ましくは15~150であり、より好ましくは30~100である。原料である上記一般式(1-1)で表される化合物の流動性の観点から、攪拌に問題が生じない温度で実施することが好ましい。また、反応時間としては、通常は0.1~50時間であり、好ましくは0.5~30時間であり、より好ましくは1~15時間である。

【0040】

上記一般式(1-2)で表される化合物と、上記一般式(4)で表される化合物との反応(以下、該反応を「反応II」とも言い、反応IIを行なう工程を「工程II」とも言う)は、溶媒非存在下に実施することが、効率よく反応が進行し、容積効率の観点からより好ましいが、溶媒の存在下でも実施できる。使用できる溶媒としては、反応に悪影響を与えない限り特に制限はなく、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類を挙げることができる。これらは一種のみを単独で使用しても良いし、二種以上を併用しても良い。その使用量に特に制限はないが、上記一般式(1-2)で表される化合物に対して、通常は0.005~5倍質量の範囲であり、好ましくは0.01~3倍質量の範囲である。

【0041】

上記工程IIにおける、上記一般式(4)で表される化合物の使用量としては、上記一般式(1-2)で表される化合物に対し、モル比で、通常は一般式(1-2)で表される化合物/一般式(4)で表される化合物=2/1~1/2であり、好ましくは1.7/1~1/1.7であり、より好ましくは1.4/1~1/1.4である。

【0042】

工程IIの反応は、空気雰囲気下で行っても良いし、不活性ガス雰囲気下で行っても良い。また、減圧下、大気圧下、加圧下いずれでも実施できる。反応温度としては、通常は0~200であり、好ましくは15~150であり、より好ましくは30~100

10

20

30

40

50

である。原料である上記一般式(1-2)で表される化合物の流動性の観点から、攪拌に問題が生じない温度で実施することが好ましい。また、反応時間としては、通常は0.1~50時間であり、好ましくは0.5~30時間であり、より好ましくは1~15時間である。

【0043】

工程IIの反応は、バッチで行っても、連続で行っても良く、例えば、槽型、管型反応器のいずれの装置でも実施することができる。工程IIの反応後、脱塩などの工程を行うことが好ましい。脱塩工程は沈降分離、遠心分離、ろ過、洗浄などにより実施することができ、特に限定されるものではない、脱塩工程の実施条件は、塩が充分に取り除かれるように適宜実施すれば良く、十分な分離速度が得られる点で、15~100の温度で実施することが好ましい。

10

【0044】

上記一般式(1-1)、(1-2)で表される化合物は、公知の方法で製造することが可能である。例えば、特開2012-56911号公報に記載の方法が好ましく用いられる。

例えば、上記一般式(1-1)で表される化合物は、(i)イソプレノール等の不飽和アルコールのアルキレンオキシド付加物に、アルカリ化合物とエピハロヒドリンを反応させる方法、(ii)イソプレノール等の不飽和アルコールのアルキレンオキシド付加物に、触媒存在下でエピハロヒドリンを反応させた反応物に、アルカリ化合物を反応させる方法、等により製造することができる。

20

【0045】

上記(i)の反応において、アルカリ化合物としては、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましい。

上記(i)の反応におけるアルカリ化合物の使用量は、通常はモル比で、不飽和アルコールのアルキレンオキシド付加物/アルカリ化合物=15/1~1/15であり、好ましくは5/1~1/5であり、より好ましくは3/1~1/3である。アルカリ化合物は水溶液の状態で使用しても良い。この場合、水(反応の進行に伴い副生する水も含む)を除去しながら反応を行っても良い。

上記(i)の反応におけるエピハロヒドリンの使用量は、通常はモル比で、不飽和アルコールのアルキレンオキシド付加物/エピハロヒドリン=1/1~1/15であり、好ましくは1/1~1/10であり、より好ましくは1/1~1/5である。

30

上記(i)の反応は、必要に応じて相間移動触媒及び/又は溶媒の存在下行われる。

【0046】

上記(ii)の方法における、不飽和アルコールのアルキレンオキシド付加物とエピハロヒドリンとの反応(「反応(ii-1)とも言う」)で使用する触媒は、酸でも塩基でも構わないが、酸が好ましい。酸としては、ルイス酸でもブレンステッド酸でも構わないが、ルイス酸が好ましい。ルイス酸としては、一般的にルイス酸と呼ばれるものは使用できるが、例えば、三フッ化ホウ素、四塩化錫、二塩化錫、塩化亜鉛、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、四塩化チタン、塩化マグネシウム、五塩化アンチモンなどが挙げられる。その使用量は、モル比で、通常は不飽和アルコールのアルキレンオキシド付加物/触媒=1/0.0001~1/0.1であり、好ましくは1/0.0005~1/0.05であり、より好ましくは1/0.001~1/0.03である。

40

反応(ii-1)におけるエピハロヒドリンの使用量は、通常はモル比で、不飽和アルコールのアルキレンオキシド付加物/エピハロヒドリン=1/1~1/30であり、好ましくは1/1~1/10であり、より好ましくは1/1~1/5である。

反応(ii-1)は、溶媒非存在下を実施することが、効率よく反応が進行し、容積効率の観点からより好ましいが、溶媒の存在下で実施しても良い。

【0047】

上記(ii)の方法における、反応(ii-1)の反応物とアルカリ化合物との反応(「反応(ii-2)とも言う」)におけるアルカリ化合物としては、特に限定されないが

50

、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましい。

上記 (i i - 2) の反応におけるアルカリ化合物の使用量は、通常はモル比で、反応 (i i - 1) の反応物 / アルカリ化合物 = 1 / 1 ~ 1 / 100 であり、好ましくは 1 / 1 ~ 1 / 50 であり、より好ましくは 1 / 1 ~ 1 / 20 である。アルカリ化合物は水溶液の状態で使用しても良い。

(i i - 2) の反応は、溶媒の存在下で実施しても良い。

なお、上記反応 (i i - 1) の反応物とは、具体的には、上記一般式 (1 - 2) で表される化合物である。すなわち、上記一般式 (1 - 2) で表される化合物は、上記反応 (i i - 1) の方法で製造することができる、

上記 (i)、(i i - 1)、(i i - 2) の反応における反応温度は、通常は 0 ~ 200 であり、好ましくは 15 ~ 150 であり、より好ましくは 30 ~ 100 である。上記エピハロヒドリンとしては、エピクロルヒドリン、エピブromoヒドリン、エピヨードヒドリン等が例示される。

【 0048 】

上記一般式 (1 - 1) で表される化合物は、上記のとおり、例えば、上記 (i)、(i i) の方法で製造することができるが、製造時に触媒を使用した場合には、そのまま触媒残存のまま、本発明の製造方法に使用しても良い。

本発明の製造方法に使用する上記一般式 (1 - 1) または (1 - 2) で表される化合物は、脱塩や過剰なエピハロヒドリンの除去などの工程を行ってから工程 I または工程 II に使用することが好ましい。脱塩工程は沈降分離、遠心分離、ろ過、洗浄などにより実施することができ、特に限定されるものではない。脱塩工程の実施条件は、塩が充分に取り除かれるように適宜実施すれば良く、十分な分離速度が得られる点で、15 ~ 100 の温度で実施することが好ましい。過剰なエピハロヒドリンは蒸留、蒸発操作などによって容易に取り除くことができる。上記 (i)、(i i - 1)、(i i - 2) の反応はバッチで行っても、連続で行っても良く、例えば、槽型、管型反応器のいずれの装置でも実施することができる。

本発明の製造方法は、上記一般式 (1 - 1) または (1 - 2) で表される化合物と、上記一般式 (4) で表される化合物とを反応させる工程を必須として含み、その他の工程を任意で含んでも良い。その他の工程としては、例えば反応溶媒を使用した場合に濃縮または反応溶媒の除去を行なう工程、水および / または有機溶剤で希釈する工程、残存原料を除去する工程、反応触媒を使用した場合に、該反応触媒を失活させる工程、重合禁止剤や着色防止剤等を添加する工程、酸またはアルカリを添加する工程等が例示される。

【 0049 】

[本発明の組成物]

本発明の化合物を含む組成物 (以下、「本発明の組成物」とも言う。) は、上記一般式 (3) で表される化合物を必須成分として含む。本発明の組成物は、上記一般式 (3) で表される化合物のみを含んでも良いが、他の成分を含んでもよい。本発明の組成物における、上記一般式 (3) で表される化合物の含有量は、本発明の組成物 100 質量% に対し、10 質量% 以上、100 質量% 以下であることが好ましく、15 質量% 以上、99 質量% 以下であることがより好ましい。

【 0050 】

本発明の組成物は、重合禁止剤を含んでもよく、重合禁止剤の含有量は、本発明の組成物に対し、0 ~ 5000 ppm であることが好ましく、0 ~ 4000 ppm であることがより好ましい。

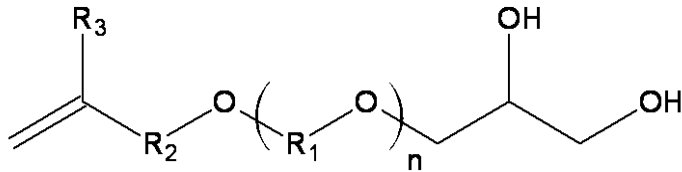
【 0051 】

本発明の組成物は、下記一般式 (6) で表される化合物の含有量が少ないことが好ましく、本発明の組成物における、上記一般式 (6) で表される化合物の含有量は、本発明の組成物に含まれる一般式 (3) で表わされる化合物 100 モル% に対し、0 モル% 以上、15 モル% 以下であることが好ましく、0 モル% 以上、10 モル% 以下であることがより

好ましく、0モル%以上、8モル%以下であることがさらに好ましい。

【0052】

【化10】



一般式(6)

【0053】

一般式(6)において、 R_1 は、同一若しくは異なって、炭素数2~20のアルキレン基を表し、 R_2 は CH_2CH_2 基、 CH_2 基または単結合を表わし、 R_3 は水素原子または CH_3 基を表し、 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、0~300の数を表す。

10

【0054】

本発明の組成物は、溶剤を含んでいてもよい。溶剤としては、水が好ましい。本発明の組成物における、溶剤の含有量は、本発明の組成物100質量%に対し、0質量%以上、90質量%以下であることが好ましく、0質量%以上、80質量%以下であることがより好ましい。

【0055】

本発明の組成物は、その他、アルカリ化合物や、上記以外の副生成物等を含んでいてもよい。

20

本発明の組成物は、好ましくは、上記本発明の製造方法で製造される。

【0056】

[本発明の化合物(組成物)の用途]

本発明の化合物(組成物)は、重合体の原料として好ましく使用することができる。すなわち、本発明の化合物は、単量体として使用することが好ましい。

本発明の化合物(組成物)は、二重結合に重亜硫酸塩が付加した非重合性化合物の含有量を少なく設定することが可能であることから、重合体原料として使用した場合、重合体組成物に含まれる該非重合性化合物の含有量を低くすることが可能となる。

本発明の化合物は、単独で重合体の原料としても良いが、他の単量体と共重合して重合体を製造しても良い。

30

上記他の単量体としては、アクリル酸、マレイン酸及びこれらの塩等のカルボキシル基含有単量体；(メタ)アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸及びこれらの塩等のスルホン酸基含有単量体；イソプレノールや(メタ)アリルアルコールのアルキレンオキシド付加物等のポリアルキレングリコール鎖含有単量体；ビニルピリジン等のアミノ基含有単量体；アクリルアミド、ビニルピロリドン等のアミド系単量体；アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル；イソブチレン、オクテン等のアルケン類；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニル類；スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル等；が例示される。

本発明のポリアルキレングリコール系単量体組成物は、任意の方法で重合すればよく、例えば、特開2012-57095号公報に記載の方法で重合体を製造することができる。なお、重合時には例えば連鎖移動剤等として重亜硫酸塩を使用することは可能であるが、重合反応中の不純物生成を抑制する観点から、過硫酸塩、過酸化物、有機過酸化物、アゾ化合物から選択される重合開始剤と併用することが好ましい。

40

本発明の化合物と他の単量体との重合比率は、任意であり、例えばモル比で100:0~1:99であるが、モル比で60:40~1:99が好ましく、50:50~2:98であることがより好ましい。

本発明の化合物に由来する構造単位(上記一般式(5)で表される構造単位)を有する重合体、本発明の化合物に由来する構造単位とその他の単量体に由来する構造単位をモル比で100:0~1:99、好ましくは60:40~1:99、より好ましくは50:50

50

～ 2 : 9 8 含む重合体も本発明に含まれる。

【実施例】

【 0 0 5 7 】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

< 一般式 (1 - 1) で表される化合物の定量 >

一般式 (1 - 1) で表される化合物の定量は、液体クロマトグラフィー (以下、「LC」という) により、下記条件で行なった。

測定装置 : W a t e r s 社製 2 6 9 5

カラム : F o r t i s (T y p e : P h e n y l 5 μ m , S i z e 4 . 6 m m I . D . × 1 5 0 m m)

溶離液 : 純水 / アセトニトリル = 5 / 5 (v o l %)

流速 : 0 . 5 m l / m i n

温度 : 4 0

検出器 : U V (2 1 0 n m)

試料調整 : 試料 0 . 5 % 溶液を、1 0 μ l 注入。

【 0 0 5 8 】

< 一般式 (3) で表される化合物の定量等 >

下記一般式 (3) で表される化合物の製造における、一般式 (6) で表される化合物の収率、および一般式 (1 - 1) で表される化合物の転化率は、LCにより下記の条件で定量した。

測定装置 : 日立ハイテクノロジーズ社製

カラム : 株式会社資生堂製 C A P C E L L P A K C 8 D D (5 μ m , S i z e 4 . 6 m m I . D . × 2 5 0 m m)

溶離液 : 1 0 m M リン酸ナトリウム (p H 6 . 8) / アセトニトリル = 5 5 / 4 5 (v o l %)

流速 : 1 m l / m i n

温度 : 4 0 . 0

検出器 : R I

試料調整 : 試料 1 % 溶液を、1 0 μ l 注入。

下記一般式 (3) で表される化合物の生成量は、(一般式 (1 - 1) で表される化合物の使用量) × (一般式 (1 - 1) で表される化合物の転化率) - (一般式 (6) で表される化合物の生成量) で算出した。

【 0 0 5 9 】

< 上記一般式 (3) で表される化合物の確認 >

試料を重水に溶解させ、¹H NMRにより、上記一般式 (3) で表される化合物の生成を確認した。

¹H NMRの測定条件 :

測定装置 : V a r i a n 製「U n i t y P l u s」4 0 0 M H z

¹H NMR (シングルパルス)、パルス角 4 5 °、パルス繰り返し時間 3 秒、積算回数 1 6 回。

【 0 0 6 0 】

< 重合体水溶液中の 3 - アリルオキシ - 2 - ヒドロキシ - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム等の定量 >

下記条件で、液体クロマトグラフィーを用いて行なった。

装置 : W a t e r s 社製 e 2 6 9 5

検出器 : W a t e r s 社製 U V 検出器 2 4 8 9

カラム : 昭和電工株式会社製 S h o d e x R S p a k D E - 4 1 3 L

流速 : 1 . 0 m l / m i n

10

20

30

40

50

カラム温度：40

移動相：0.1%リン酸水溶液。

【0061】

<重合体水溶液中の一般式(3)で表される単量体の定量>

測定装置：東ソー株式会社製 8020シリーズ

カラム：株式会社資生堂製 CAPCELL PAK C1 UG120 x 2本

温度：40.0

溶離液：0.01Mリン酸2水素ナトリウム水溶液/アセトニトリル = 49/51 (質量比) pH7

流速：1.0 mL/min.

検出器：RI。

【0062】

<重合体の重量平均分子量の測定>

装置：東ソー株式会社製 HLC-8320GPC

検出器：RI

カラム：昭和電工社製 SHODEX Asahipak GF-310-HQ, GF-710-HQ, GF-1G7B

カラム温度：40

流速：0.5 mL/min.

検量線：創和科学株式会社製 ポリアクリル酸標準

溶離液：0.1M酢酸ナトリウム水溶液/アセトニトリル = 75/25 (質量比)

<固形分の測定>

120 に加熱したオーブンで、重合体(組成物)を2時間放置して乾燥処理した。乾燥前後の重量変化から、固形分(%)と揮発成分(%)を算出した。

【0063】

<リン酸カルシウムのスケール抑制率>

225 mLのネジ口瓶に、脱イオン水、ホウ酸-ホウ酸ナトリウムpH緩衝液、塩化カルシウム水溶液、実施例・比較例で得られる重合体水溶液、リン酸ナトリウム水溶液をこの順に添加し、pH = 8.6、重合体濃度が固形分換算で7 mg/L、カルシウム硬度 = 150 mg CaCO₃/L、リン酸イオン = 10 mg PO₄³⁻/Lの試験液100 mLを調製した。密封した後、60、24時間の条件で静置した。試験液を孔径0.1 μmの濾紙で濾過し、濾液中の残留リン酸イオン濃度を分析した。

ブランクとして、上記の試験液から重合体を除いたブランク試験液を用意し、同様の操作を行って、残留リン酸イオン濃度を分析した。下記式によって、リン酸カルシウムスケール抑制率を求めた。

$$\text{リン酸カルシウムスケール抑制率} = 100 \times (R - Q) / (P - Q)$$

P：仕込みリン酸イオン濃度 (mg/L)

Q：ブランクの残留リン酸イオン濃度 (mg/L)

R：残留リン酸イオン濃度 (mg/L)。

【0064】

<一般式(1-1)で表される化合物の合成例>

攪拌翼、温度計、冷却管を備えた1L4つ口フラスコに、イソプレノールのエチレンオキシド平均10モル付加物(以下、「IPN10」とも称する。水酸基価106.5 (mg KOH/g))を347.4 g、エピクロルヒドリン338.4 g、48% NaOH 82.2 gを仕込み、50 に保ちながら6時間攪拌させて、反応させた。反応後、生成する塩を除去した後、残った有機層からエピクロルヒドリンと水を除去して、中間体(A) (上記一般式(1-1)において、nが平均10であり、R₁がCH₂CH₂基、R₂がCH₂CH₂基、R₃がCH₃基である構造の化合物、以下「IPEG10」という)を含む反応液355.8 gを得た。液体クロマトグラフィーによる分析の結果、中間体(A)が293.4 g、IPN10が21.6 g含まれていた。

10

20

30

40

50

【0065】

<実施例1>

攪拌翼、温度計、冷却管、滴下漏斗を備えた1L4つ口フラスコに、上記反応液を、中間体(A)が288.9gになるように仕込み、攪拌しながら、内温50に加温した。ここに、65%N-メチルタウリンナトリウム水溶液159.3g、純水47.6gの混合液を内温50を維持しながら、1時間かけてゆっくり滴下し、さらに5時間攪拌することにより、本発明の組成物(1)を得た。本発明の組成物(1)を¹H NMR、液体クロマトグラフィーにより評価して、目的の化合物(一般式(3))において、R₁がCH₂CH₂基、R₂がCH₂CH₂基、R₃がCH₃基、R₄がCH₃基、nが平均10、mが1である構造の化合物、以下「IPE T10」という)の生成を確認した。

なお、¹H NMRより炭素炭素二重結合を有さない副生成物の生成は、確認されなかった(0%)。液体クロマトグラフィーによりIPEG10の転化率は100%であった。本発明の組成物(1)の組成を、表1にまとめた。

【0066】

【表1】

	組成物に対する 各成分の質量%		一般式(3)の単量体に対する 各成分のモル%
	一般式(3)の単量体	溶剤	一般式(6)の化合物
実施例1	66.6	22.3	0.0

【0067】

<実施例2>

還流冷却器、攪拌機(パドル翼)を備えた容量300mLのガラス製セパラブルフラスコに、純水63.5g、0.6%モル塩水溶液0.9gを仕込み、攪拌しながら、87に昇温した。次に、攪拌下、80%アクリル酸水溶液(以下、「80%AA」とも称する。)を45.0g(0.5モル)、40%の3-アリルオキシ-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸ナトリウム水溶液(以下、「40%HAPS」とも称する。)を29.9g(0.055モル)、IPE T10が41.1g(0.055モル)となるように本発明の組成物(1)を、15%過硫酸水素ナトリウム水溶液(以下、「15%NaPS」とも称する。)を32.5g、35%亜硫酸水素ナトリウム水溶液(以下、「35%SB S」とも称する。)を20.9g、それぞれ別々のノズルより滴下した。各溶液は同時に滴下を開始した。各溶液の滴下時間は、80%AAは180分、40%HAPSは130分、本発明の組成物(1)は150分、15%NaPSは、14.2gを最初の120分、18.3gを引き続き70分の計190分、35%SB Sは170分とした。また、各溶液の滴下速度は一定とし、各溶液の滴下は連続的に行った。80%AAの溶液の滴下終了後、更に30分間、上記重合反応溶液を87に保持(熟成)して重合を終了した。このようにして、重合体(1)の水溶液を得た。重合体(1)の重量平均分子量は7000であった。

【0068】

<比較例1>

実施例1において、純水の仕込量を41.7gに、80%AAの滴下量を75.1g(0.83モル)に、40%HAPSの滴下量を99.8g(0.18モル)に、40%HAPSの滴下時間を20分で24.9g、その後120分で74.8gの計140分に、15%NaPSの滴下量を27.1gに、15%NaPSの滴下時間を130分で12.9g、その後70分で14.2gの計200分に、35%SB Sの滴下量を11.6gに、それぞれ変更し、本発明の組成物(1)を使用しない以外は、実施例1と同様にして、比較重合体(1)の水溶液を得た。

【0069】

<比較例2>

10

20

30

40

50

実施例 1 において、80% AA の滴下量を 54.0 g (0.6 モル) に、40% HAPS の滴下量を 35.9 g (0.066 モル) に、40% HAPS の滴下時間を 15 分で 9 g、その後 115 分で 26.9 g の計 130 分に、15% NaPS の滴下量を 39.0 g に、15% NaPS の滴下時間を 120 分で 17.1 g、その後 70 分で 22.0 g の計 190 分に、35% SBS の滴下量を 25.1 g に、それぞれ変更し、本発明の組成物 (1) を使用せずに、IPN10 を 34.7 g (0.066 モル) 使用し、IPN10 の滴下時間を 170 分とする以外は、実施例 1 と同様にして、比較重合体 (2) の水溶液を得た。

【0070】

< 実施例 3 >

重合体 (1) 及び比較重合体 (1)、(2) について、上記方法に従ってリン酸カルシウムのスケール抑制率 (%) を測定した。結果を表 2 にまとめた。

【0071】

【表 2】

重合体	ポリマー組成(モル比)		Mw	リン酸カルシウム スケール抑制率(%)
	AA/HAPS/IPET10	82/9/9		
重合体(1)	AA/HAPS/IPET10	82/9/9	7,000	99%以上
比較重合体(1)	AA/HAPS	82/18/0	10,500	53
比較重合体(2)	AA/HAPS/IPN10	82/9/9	3,000	82

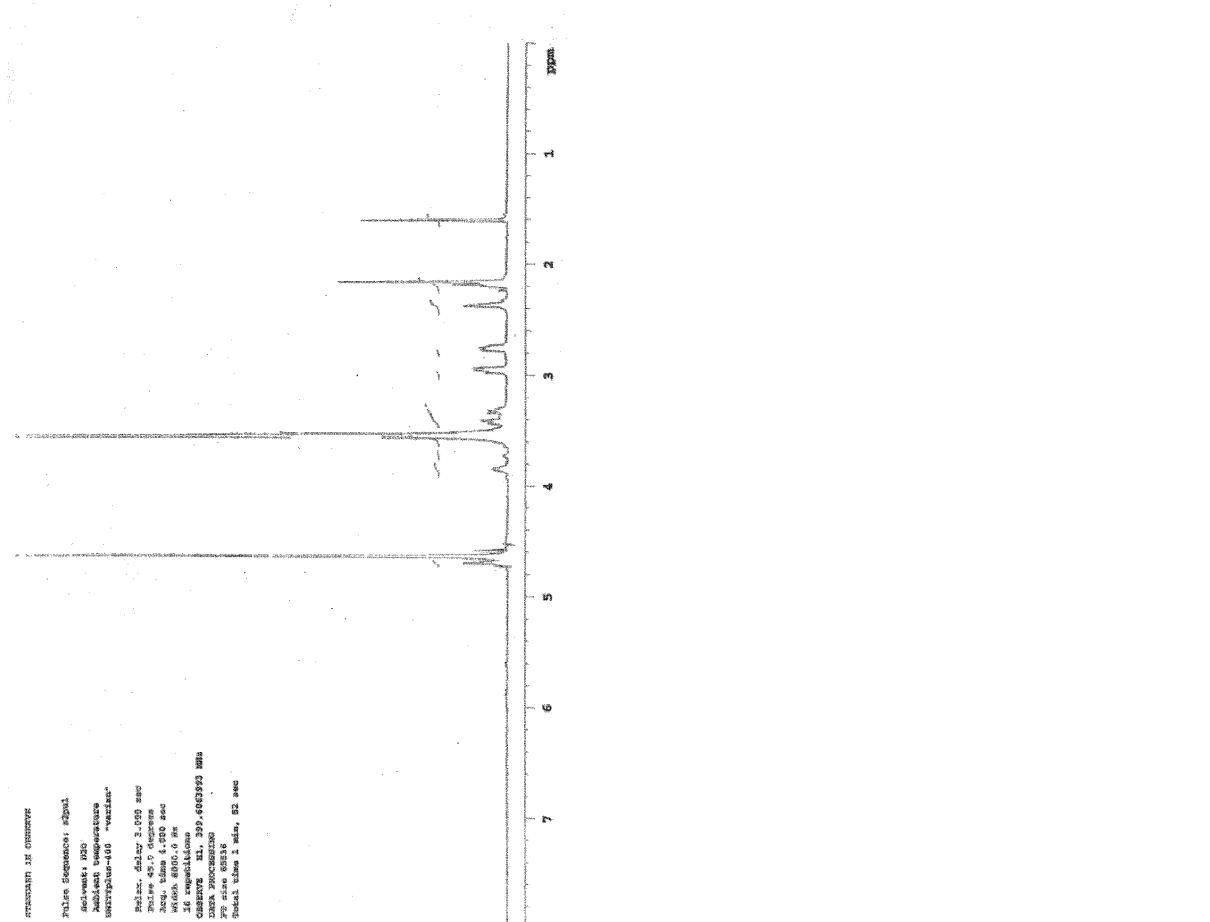
10

20

【0072】

表 2 から明らかのように、本発明の化合物を原料とする重合体は、従来の重合体と比較して、良好なリン酸カルシウムのスケール抑制能を有している。よって、本発明の単量体は、これらの重合体の原料として、好ましく使用できることが明らかとなった。

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-231261(JP,A)
特開2012-241094(JP,A)
特表2008-523162(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F6-246, 290, 299
C07C
CAplus/REGISTRY(STN)