

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290125

(P2005-290125A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

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

C08F 20/06

C08F 22/02

F1

C08F 20/06

C08F 22/02

テーマコード (参考)

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-105064 (P2004-105064)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 0号
(22) 出願日	平成16年3月31日 (2004.3.31)	(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
		(74) 代理人	100076680 弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100091845 弁理士 持田 信二
		(74) 代理人	100098408 弁理士 義経 和昌
		(72) 発明者	石橋 洋一 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会 社研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸-不飽和二塩基酸共重合体の塩の製造法

## (57) 【要約】

【課題】 (メタ) アクリル酸と不飽和二塩基酸との共重合体の塩を高収率で得ることができる製造法の提供。

【解決手段】 以下の工程1及び2を有する、(メタ) アクリル酸-不飽和二塩基酸共重合体の塩の製造法。

工程1：(A) 不飽和二塩基酸と、(B) アンモニア、アミン、それらの塩及び4級アンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種とを、(A) 成分/(B) 成分(モル比) = 100/30 ~ 100/70で反応させる工程

工程2：工程1で得られた反応液に、(C) アクリル酸又はメタアクリル酸を添加し、連鎖移動剤の存在下で重合させる工程

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の工程 1 及び 2 を有する、アクリル酸又はメタクリル酸と不飽和二塩基酸との共重合体の塩（以下、（メタ）アクリル酸 - 不飽和二塩基酸共重合体の塩という）の製造法。

工程 1：（A）不飽和二塩基酸と、（B）アンモニア、アミン、それらの塩及び 4 級アンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種とを、（A）成分 / （B）成分（モル比） = 100 / 30 ~ 100 / 70 で反応させる工程

工程 2：工程 1 で得られた反応液に、（C）アクリル酸又はメタアクリル酸を添加し、連鎖移動剤の存在下で重合させる工程

## 【請求項 2】

10

（C）成分を、（A）成分に対し、（C）成分 / （A）成分（モル比） = 74 / 26 ~ 91 / 9 の割合で反応させる請求項 1 記載の製造法。

## 【請求項 3】

（メタ）アクリル酸 - 不飽和二塩基酸共重合体の塩の重量平均分子量（Mw）が 25000 ~ 60000 である請求項 1 又は 2 記載の製造法。

## 【請求項 4】

（A）成分が、マレイン酸無水物及びマレイン酸から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の製造法。

## 【請求項 5】

（B）成分がアンモニア又はその塩である請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の製造法。

20

## 【請求項 6】

連鎖移動剤が過酸化水素である請求項 1 ~ 5 いずれか記載の製造法。

## 【請求項 7】

電子材料用分散剤として用いられる請求項 1 ~ 6 いずれか記載の（メタ）アクリル酸 - 不飽和二塩基酸共重合体の塩の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電子材料用分散剤等として用いられる、（メタ）アクリル酸 - 不飽和二塩基酸共重合体の塩の製造法に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

マレイン酸無水物、マレイン酸等の不飽和二塩基酸の重合反応を促進させるためには、まず不飽和二塩基酸に対し等しい規定量のアルカリで初期中和を行うことが従来から知られており、例えば不飽和二塩基酸 1 モルに対し 2 モルの水酸化ナトリウムで初期中和を行う。しかし電磁気・光学用部材ファインセラミクス等の電子材料では、Na、K、Mg 等の金属イオンが混入すると、電磁気的特性に弊害が生じるため、これらに使用される薬剤は金属イオンを含まないものが望ましく、例えばアンモニアやアミン等が使用される。しかし、不飽和二塩基酸 1 モルに対し 2 モルのアンモニアで初期中和を試みると、不飽和二塩基酸とアンモニアが反応してイミンとなり、また重合工程においては未反応のアンモニアと連鎖移動剤である過酸化水素とが反応し、その結果完全に重合せず、目的とする（メタ）アクリル酸不飽和二塩基酸共重合体の塩の収率が低いという問題があった。

40

## 【0003】

一方、特許文献 1 には、（メタ）アクリル酸マレイン酸共重合体のアンモニウム塩又はアルカノールアミン塩の製造法として、（メタ）アクリル酸とマレイン酸を、過硫酸塩触媒の存在下で共重合させた後、中和する方法が開示されているが、マレイン酸モノマーは反応性が悪く、この方法では未反応のマレイン酸が残って完全な共重合体ができず、同様に（メタ）アクリル酸マレイン酸共重合体の塩の収率は低い。

## 【特許文献 1】特開昭 59 - 22639 号公報

## 【発明の開示】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明の課題は、(メタ)アクリル酸と不飽和二塩基酸との共重合体の塩を高収率で得ることができる製造法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明は、以下の工程1及び2を有する、アクリル酸又はメタクリル酸と不飽和二塩基酸との共重合体の塩(以下、(メタ)アクリル酸-不飽和二塩基酸共重合体の塩という)の製造法を提供する。

## 【0006】

工程1:(A)不飽和二塩基酸と、(B)アンモニア、アミン、それらの塩及び4級アンモニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも1種とを、(A)成分/(B)成分(モル比)=100/30~100/70で反応させる工程

工程2:工程1で得られた反応液に、(C)アクリル酸又はメタアクリル酸を添加し、連鎖移動剤の存在下で重合させる工程

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明の製造法によれば、高収率で(メタ)アクリル酸-不飽和二塩基酸共重合体の塩を製造することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

本発明の工程1において、(A)成分と(B)成分を、(A)成分/(B)成分(モル比)=100/30~100/70で反応させて部分中和を行うが、(A)成分の反応を向上させる観点から、(A)成分/(B)成分(モル比)=100/35~100/65が好ましく、100/40~100/60が更に好ましい。

## 【0009】

本発明の(A)成分の不飽和二塩基酸としては、マレイン酸無水物、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等を用いることができ、このうちマレイン酸無水物、マレイン酸が好ましい。

## 【0010】

本発明の(B)成分のアミンとしては、1級、2級又は3級のアルキルアミンやアルカノールアミンが挙げられ、具体的にはモノアルキル(アルキル基の炭素数1~3)アミン、ジアルキル(アルキル基の炭素数1~3)アミン、トリアルキル(アルキル基の炭素数1~3)アミン、モノアルカノール(アルカノールの炭素数1~3)アミン、ジアルカノール(アルカノールの炭素数1~3)アミン、トリアルカノール(アルカノールの炭素数1~3)アミン等が挙げられる。また、第4級アンモニウム塩としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化トリエチルメチルアンモニウム等が挙げられる。これら(B)成分の中では、作業性、分散剤として用いる際の分散性能の点で、アンモニア又はその塩が好ましく、アンモニアが更に好ましい。

## 【0011】

工程1の反応は、水系で行うことが好ましく、水中での(A)成分の濃度は、本発明の効果を発現する観点から、30~70重量%が好ましく、40~60重量%がより好ましい。また反応温度は40~70が好ましく、50~60がより好ましい。

## 【0012】

本発明の工程2においては、工程1で得られた反応液に、(C)成分を添加し、連鎖移動剤の存在下で重合させる。

## 【0013】

(C)成分の添加量は、本発明の製造法により得られる(メタ)アクリル酸-不飽和二塩基酸共重合体の塩を分散剤として用いる観点から、(A)成分に対し、(C)成分/(A)成分(モル比)=74/26~91/9となる割合が好ましく、74/26~90/

10

20

30

40

50

10 がより好ましく、80/20 ~ 88/12 が特に好ましい。

【0014】

工程2で用いられる連鎖移動剤としては、過酸化水素、メルカプトエタノール、イソプロピルアルコール、メルカプトプロピオン酸、四塩化炭素等が挙げられ、過酸化水素が好ましい。連鎖移動剤の添加量は、(A)成分と(C)成分の合計仕込みモル数に対して、30~60モル%が好ましく、33~53モル%が更に好ましい。

【0015】

工程2における反応温度は、本発明の効果を発現する観点から、90~110 が好ましく、94~106 がより好ましい。

【0016】

反応後は、好ましくは95~105 で熟成する。反応終了後、30~60 に冷却し、更に(B)成分の水溶液を添加し、pH6~8となるように調整することが好ましい。

【0017】

(メタ)アクリル酸 - 不飽和二塩基酸共重合体の塩の重量平均分子量(Mw)は、分散剤として用いる際の微粒化された粉体の高濃度スラリーを低粘度化し、分散剤添加量の影響を受けることなくほぼ一定の低粘度を保持させる観点から、25000~60000が好ましく、30000~58000が更に好ましく、35000~56000が特に好ましい。

尚、ここで重量平均分子量(Mw)は、実施例に記載された測定法により測定された値である。

【0018】

本発明の方法で得られる(メタ)アクリル酸 - 不飽和二塩基酸共重合体の塩は、分散剤、更には電子材料用分散剤として有用であり、特にアルミナ又はチタン酸バリウム等の電磁気・光学用部材ファインセラミクス無機顔料用の分散剤として有用である。

【実施例】

【0019】

以下の例において、共重合体の重量平均分子量、主共重合体の割合及び未反応モノマーの割合は以下の方法で測定した。

【0020】

<重量平均分子量及び主共重合体の割合>

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により、下記条件で測定した。

カラム: TSK P W X L + G 4000 P W X L + G 2500 P W X L (いずれも東ソー株式会社製)

カラム温度: 40

検出器: RI又はUV(210nm)、RIで重量平均分子量(Mw)を、またUVで主共重合体の割合を測定した。尚主共重合体でないポリアクリル酸共重合体の重量平均分子量(Mw)は5000~8000である。

溶離液: 0.2mol/L リン酸緩衝液/アセトニトリル(9/1)

流速: 1.0mL/min

注入量: 0.1mL

標準: ポリエチレングリコール

<未反応モノマーの割合>

NMR(核磁気共鳴装置、Varian社製、型番: AS400)にて、反応生成物中の未反応モノマーの割合を測定した。ここでいう未反応モノマーとは主にマレイン酸モノマーである。

【0021】

実施例1

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素導入管、滴下ロートを備えた反応容器に、(a)マレイン酸無水物78.5g及び(b)イオン交換水80.0gを仕込み、55 に加熱後、(c)28重量%アンモニア水溶液24.3gを滴下し、マレイン酸アンモニウム塩水

10

20

30

40

50

溶液とした。(d)マレイン酸/アンモニア = 100/50(モル比)。次に窒素気流下で100℃まで加熱した後、この温度を維持しながら、(e)80重量%アクリル酸水溶液360.5g及び(f)35重量%過酸化水素水溶液153.9gをそれぞれ別の滴下ロートから(g)3.5時間かけて滴下し重合反応を行った。滴下終了後、100℃で(h)10時間熟成し重合反応を完結させた。反応終了後、冷却し、約40℃を保持しながらpHが6~8となるように(i)28重量%アンモニア水溶液で中和して、(j)アクリル酸-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩を得た。

【0022】

実施例2~9

実施例1の(a)~(j)を表1の通り変更し、(メタ)アクリル酸-マレイン酸共重合体の塩を製造した。 10

【0023】

比較例1~3

実施例1の(a)~(j)を表1の通り変更し、(メタ)アクリル酸-マレイン酸共重合体の塩を製造した。

【0024】

比較例4

攪拌機、温度計、還流冷却管、窒素導入管、滴下ロートを備えた反応容器に、マレイン酸無水物78.5g及びイオン交換水80.0gを仕込み、100℃に昇温後、この温度を維持しながら、80重量%アクリル酸水溶液360.5g及び10重量%過硫酸アンモニウム水溶液47.5gをそれぞれ別の滴下ロートから4時間かけて滴下し重合反応を行った。滴下終了後、100℃で10時間熟成し重合反応を完結させた。反応終了後、冷却し、約40℃を保持しながらpHが6~8となるように28重量%アンモニア水溶液で中和して、アクリル酸-マレイン酸共重合体のアンモニウム塩を得た。 20

【0025】

実施例1~9及び比較例1~4の反応条件を表1に、反応結果を表2にまとめて示す。

【0026】

【表 1】

	(a)		(b)		(c)		(d)	(e)		(f)		(g)	(h)	(i)	(j)
	MA無水物	78.5g	イオン交換水	80.0g	28%アミン水溶液	24.3g		MA/アミン=100/50	80%AA水溶液	360.5g	35%過酸化水素水溶液				
2	同上	同上	同上	同上	同上	14.6g	MA/アミン=100/30	同上	同上	同上	177.2g	同上	同上	同上	同上
3	同上	同上	同上	同上	同上	33.9g	MA/アミン=100/70	同上	同上	同上	209.9g	同上	同上	同上	同上
4	同上	同上	同上	同上	同上	19.4g	MA/アミン=100/40	同上	同上	同上	233.2g	同上	同上	同上	同上
5	同上	同上	同上	同上	同上	26.7g	MA/アミン=100/55	同上	同上	同上	279.9g	同上	8時間	同上	同上
6	同上	115.4g	同上	120.1g	同上	32.2g	MA/アミン=100/45	同上	318.1g	同上	196.6g	4時間	同上	同上	同上
7	同上	41.6g	同上	50.3g	同上	9.0g	MA/アミン=100/35	同上	386.4g	同上	185.5g	3.5時間	10時間	同上	同上
8	同上	78.5g	同上	80.0g	同上	24.3g	MA/アミン=100/50	100%MAA	336.4g	同上	202.0g	同上	7時間	同上	MAA-MA共重合体のNH <sub>4</sub> 塩
9	同上	同上	同上	同上	同上	21.9g	MA/アミン=100/45	100%MAA	同上	同上	265.8g	同上	同上	同上	同上
1	同上	同上	同上	同上	-	-	MA/アミン=100/0	80%AA水溶液	360.5g	同上	177.2g	同上	10時間	同上	AA-MA共重合体のNH <sub>4</sub> 塩
2	同上	同上	同上	同上	28%アミン水溶液	97.2g	MA/アミン=100/200	同上	同上	同上	177.2g	同上	同上	同上	同上
3	同上	同上	同上	同上	-	-	MA/アミン=100/0	同上	同上	同上	175.3g	同上	同上	メチルトリethylアミン水溶液	同上
4	同上	同上	同上	同上	-	-	MA/アミン=100/0	同上	同上	10%過硫酸アンモニウム水溶液	47.5g	4時間	同上	28%アミン水溶液	同上

10

20

30

40

50

【表 2】

		仕込みモノマー比 (モル比)	重量平均 分子量 (Mw)	主共重合体 割合 (モル%)	未反応モノマー 割合 (モル%)
実 施 例	1	AA/MA=83/17	57500	91.6	0
	2	AA/MA=83/17	49400	92.5	0
	3	AA/MA=83/17	41200	90.9	0
	4	AA/MA=83/17	35700	91.7	0
	5	AA/MA=83/17	25300	91.8	0
	6	AA/MA=75/25	46800	90.9	0
	7	AA/MA=91/9	47200	91.1	0
	8	MAA/MA=83/17	48600	91.2	0
	9	MAA/MA=83/17	31900	91.4	0
比 較 例	1	AA/MA=83/17	41700	58.7	0
	2	AA/MA=83/17	45100	77.3	31
	3	AA/MA=83/17	49200	61.7	0
	4	AA/MA=83/17	24800	60.5	0

10

20

【0028】

表 1 及び 2 中、MA はマレイン酸、AA はアクリル酸、MAA はメタクリル酸を示す。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AJ02P AK24Q CA04 DA01 FA04 JA43