

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3882250号

(P3882250)

(45) 発行日 平成19年2月14日(2007.2.14)

(24) 登録日 平成18年11月24日(2006.11.24)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 8/32 (2006.01)** CO8F 8/32  
**CO8F 8/48 (2006.01)** CO8F 8/48

請求項の数 8 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-26654	(73) 特許権者	000003300
(22) 出願日	平成9年2月10日(1997.2.10)		東ソー株式会社
(65) 公開番号	特開平10-101728		山口県周南市開成町4560番地
(43) 公開日	平成10年4月21日(1998.4.21)	(72) 発明者	原 靖
審査請求日	平成15年5月30日(2003.5.30)		山口県新南陽市政所4丁目6番6-404号
(31) 優先権主張番号	特願平8-209851		
(32) 優先日	平成8年8月8日(1996.8.8)	審査官	宮本 純
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリビニルイミダゾリンの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ニトリル基を含有する重合体とポリアミンを反応させ、ポリビニルイミダゾリン又はその塩を製造する方法において、金属酸化物及びカルボン酸の存在下で反応を行うことを特徴とするポリビニルイミダゾリンの製造法。

【請求項2】

ニトリル基を含有する重合体とポリアミンを反応させ、ポリビニルイミダゾリン又はその塩を製造する方法において、カルボン酸の存在下で行うことを特徴とするポリビニルイミダゾリンの製造法(ただし、ニトリル含有重合体およびアルキレンポリアミンを炭化水素系溶媒中でカルボキシル化された炭化水素ワックス又は重合脂肪酸系ポリアミド樹脂を用いて分散させて反応させる方法を除く。)

【請求項3】

ニトリル基を含有する重合体が、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの単独重合体又は共重合体であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の製造法。

【請求項4】

ポリアミンが下式(1)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の製造法。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は各々独立して、水素、脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族の基を意味する)

10

20

**【請求項 5】**

金属酸化物が、酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化銀、酸化カドミウム、酸化インジウム、酸化錫、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化レニウム、酸化鉛、又は希土類元素の酸化物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の製造法。

**【請求項 6】**

カルボン酸が、脂肪族飽和モノカルボン酸類、脂肪族飽和ジカルボン酸類、脂肪族不飽和カルボン酸類、炭素環式カルボン酸類、複素環式カルボン酸類、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸の重合体、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、又はトリフルオロ酢酸であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載の製造法。

10

**【請求項 7】**

反応温度が、60～300 の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の製造法。

**【請求項 8】**

反応を液相で実施することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載の製造法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

20

本発明は、ポリビニルイミダゾリンの製造法に関する。ポリビニルイミダゾリンは高分子凝集剤として有用な化合物である。

**【0002】****【従来の技術】**

アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの重合体とポリアミンを反応させ、ポリビニルイミダゾリン又はその塩を製造する方法には、触媒として硫黄を使用する方法が知られている（特公昭42-6271号公報）。硫黄を触媒とする方法は、100 以下の温度で反応が進行するものの、反応中に極めて毒性の高い硫化水素が副生する問題があった。

**【0003】**

また、ニトリル化合物とポリアミンを反応させ、イミダゾリン環を形成する方法として銅塩（特公平5-39943号公報）、亜鉛塩（特開昭62-195369号公報）を使用し、100 以上に加熱して反応させる方法が知られている。しかしながらこれらの方法においては、ニトリル基を1個又は2個有するニトリル化合物とポリアミンとの反応が進行することは知られているものの、例えば、分子中にニトリル基を多数有するアクリロニトリル（又はメタクリロニトリル）の重合体とポリアミンとの反応が進むかどうかは知られていない。アクリロニトリル（又はメタクリロニトリル）の重合体中には多数のニトリル基があり、加熱すると容易に熱分解することが広く知られている。

30

**【0004】**

したがって、ポリビニルイミダゾリンを製造する方法としては、硫黄触媒を使用する方法以外は知られていなかった。

40

**【0005】****【発明が解決しようとする課題】**

従来のポリビニルイミダゾリンの製造法は、上記したように、硫化水素が副生する問題があり、工業的に十分満足できるものではない。したがって、硫化水素を副生しない製造法の開発が望まれていた。

**【0006】****【課題を解決するための手段】**

本発明者は、ポリビニルイミダゾリンの製造法について鋭意検討した結果、触媒として金属酸化物、カルボン酸を使用することによって、硫化水素の発生も無く、そして意外にも、アクリロニトリル（又はメタクリロニトリル）の重合体の熱分解もなく、ポリビニルイ

50

ミダゾリンを製造できるという新規な事実を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、ニトリル基を含有する重合体とポリアミンを反応させ、ポリビニルイミダゾリン又はその塩を製造する方法において、金属酸化物及びカルボン酸の存在下で行うことを特徴とするポリビニルイミダゾリンの製造法である。

【0008】

以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

【0009】

本発明の方法において言う金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化銅、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化銀、酸化カドミウム、酸化インジウム、酸化錫、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化レニウム、酸化鉛、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム等の希土類元素の酸化物等が挙げられるが、その中でも活性、選択性が向上する酸化銅、酸化クロム、酸化マンガン、酸化亜鉛、酸化ニオブが特に好ましい。金属元素の酸化度には特に制限無く、例えば銅の場合は一価、二価のどちらを使用しても良い。また金属酸化物は水を含んだ形、例えば水酸化物として使用しても良い。さらに金属酸化物は担体に担持して使用しても良い。担体としては、シリカ、アルミナ等の酸化物、シリカ-アルミナ、珪藻土等の複合酸化物、活性炭、多孔質ガラス、セラミック等が使用できる。

10

【0010】

金属酸化物は他の金属酸化物と混合しても使用できる。例えば銅クロマイト、酸化銅-酸化亜鉛等も使用できる。

20

【0011】

本発明の方法においてカルボン酸に特に制限は無いが、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酢酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、2-エチルヘキサン酸等の脂肪族飽和モノカルボン酸類、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸類、アクリル酸、プロピオール酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、オレイン酸、エライジン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸類、ショウノウ酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフトエ酸、トルイル酸、ヒドロアトロパ酸、アトロパ酸、けい皮酸等の炭素環式カルボン酸類、フル酸、テン酸、ニコチン酸、イソニコチン酸等の複素環式カルボン酸類、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等の重合体や、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸等が例示される。本発明の方法においてカルボン酸は塩の形で使用しても一向に差し支えない。

30

【0012】

本発明において使用される触媒は、これらの金属酸化物及びカルボン酸又はカルボン酸である。また、金属酸化物とカルボン酸の比に特に制限はなく、この両方が存在すると反応は大きく加速される。

【0013】

なお本発明の方法における条件では、ポリアミン化合物が存在するため系中は強塩基性になり、金属酸化物とカルボン酸が反応して、金属のカルボン酸塩を形成することはない。

40

【0014】

本発明の方法において、触媒の形態に特に制限はなく、反応形式に応じて、金属酸化物触媒は粉末で使用しても良いし、成型して使用することもできる。金属酸化物は反応生成物のポリビニルイミダゾリンには溶解しないため、容易に分離でき、再使用が可能である。カルボン酸は金属酸化物と混合して使用しても良いし、原料に混合して使用しても良い。

【0015】

本発明の方法において、原料のニトリル基を含有する重合体として、アクリロニトリル又はメタクリロニトリルの単独重合体を使用しても良いし、共重合体も使用できる。アクリ

50

ロニトリル又はメタクリロニトリルと共重合できるモノマーとしては、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びこれらの塩類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、メチルビニルケトン、メチルイソプロペニルケトン等の不飽和ケトン類、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、(メタ)アクリルアミド及びそのアルキル置換体、ビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリロイルオキシエチルスルホン酸等の不飽和スルホン酸等及びこれらの塩類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロ

10

【0016】

本発明の方法において使用される原料のポリアミンは、1,2-ジアミンである。1,2-ジアミンは下式(1)で示される化合物である。

【0017】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、各々独立して、水素、脂肪族、芳香脂肪族又は芳香族の基を意味する)

20

1,2-ジアミンとしては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルピペラジン等のエチレンアミン、ジアミノプロパン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、ジアミノオクタン、ジアミノノナン、ジアミノデカン、シクロヘキシルエチレンジアミン、ベンジルエチレンジアミン、フェニルエチレンジアミン、メトキシフェニルエチレンジアミン、ジメチルフェニルエチレンジアミン、トリルエチレンジアミン、N-シクロヘキシルエチレンジアミン、N-ベンジルエチレンジアミン、N-フェニルエチレンジアミン、N-メトキシフェニルエチレンジアミン、N-ジメチルフェニルエチレンジアミン、N-トリルエチレンジアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、N-イソブチルエチレンジアミン、N-フェニルエチレンジアミン、N-(2-アミノエチル)エチレンジアミン等が例示される。

30

【0018】

本発明の方法において、ポリアミンとアクリロニトリル又はメタクリロニトリルの重合体は化学当量又は一方の過剰で反応を行うことができる。

【0019】

本発明の方法において、反応温度は、反応速度の向上、アミン類の分解抑制及びポリビニルイミダゾリンの収率向上のため、通常60~300の範囲で行われるが、70~250で行うことが更に好ましい。

【0020】

本発明の方法は通常液相で実施される。

40

【0021】

本発明の方法において、反応は原料を液体状、溶液状、懸濁状に保てれば良く、常圧、又は加圧下で行うことができる。この反応では、反応中にアンモニアが生成するため、加圧反応の場合は、圧力が上昇するが、このアンモニアは反応途中で除去することもできるし、反応が終了してから除去することもできる。反応温度が原料の沸点を越えている場合は、加圧下で反応を実施する、凝縮器を設ける、あるいは原料を少しずつ供給する等の方法をとることができる。

【0022】

本発明の方法においては、溶媒を使用してもしなくても良い。溶媒としては、水等イミダ

50

ゾリンを分解するものの使用は好ましくないが、反応条件に不活性なものであれば特に制限なく使用できる。

【0023】

本発明の方法は、連続反応で実施しても良いし、回分反応、半回分反応で実施しても良い。また固定床でも懸濁床でも反応できる。

【0024】

ポリビニルイミダゾリンは、酸と接触させることにより、容易に塩に変えることができる。具体的には、水溶性のポリビニルイミダゾリンに当量の塩酸水溶液を加えることによって、ポリビニルイミダゾリンの塩化物に変えることができる。

【0025】

本発明の方法においては、反応生成物のポリビニルイミダゾリンはそのまま精製しても良いし、塩の形で精製しても良い。

【0026】

【実施例】

以下、本発明を実施例にて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】

実施例 1

ポリアクリロニトリル（平均分子量 8 万 6 千）25 g，エチレンジアミン 60 g，活性亜鉛華 1.5 g，酢酸 1.5 g を 200 ml の電磁攪拌式ステンレス製オートクレーブに入れ、窒素置換した後、昇温を開始した。100 を越えると圧力が上昇し、130 で 0.3 MPa になった。そのまま昇温を続け 180 にした。オートクレーブの圧力は引き続き上昇し、5 時間後には 1.7 MPa になった。

【0028】

これを冷却し、粘調な赤色溶液を取り出し、アセトン中に注ぐと、淡黄色の固体となった。これを乾燥すると 48 g の淡黄色のポリビニルイミダゾリン粉末が得られた。メタノールに溶解し、濾過すると、不溶の活性亜鉛華 1.5 g が分離できた。

【0029】

実施例 2

溶媒として、N, N - ジメチルホルムアミド 40 g を使用し、活性亜鉛華の代わりに酸化ニオブを使用した他は実施例 1 と同じ方法でポリビニルイミダゾリンを製造した。180 到達から 5 時間で 1.6 MPa の圧力が上昇した。

【0030】

これを冷却し、アセトン中に注ぐと、淡黄色の固体となった。これを乾燥すると 39 g の淡黄色のポリビニルイミダゾリン粉末が得られた。

【0031】

実施例 3

ポリアクリロニトリル（平均分子量 8 万 6 千）26 g，エチレンジアミン 60 g，メタノール 40 g，酸化銅 1.5 g，プロピオン酸 1.5 g を 200 ml の電磁攪拌式ステンレス製オートクレーブに入れ、窒素置換した後、220 に昇温した。220 で 3.1 MPa になった。30 分後これを冷却し、粘調な褐色溶液を取り出した。これをアセトン中に注ぎ、乾燥すると、50 g の褐色固体が得られた。

【0032】

実施例 4

アクリロニトリル、スチレン共重合体（アクリロニトリル 25%）50 g，エチレンジアミン 60 g，活性亜鉛華 1.5 g，酢酸 1.5 g を 200 ml の電磁攪拌式ステンレス製オートクレーブに入れ、窒素置換した後、180 に昇温した。5 時間後の圧力は 1.0 MPa になった。

【0033】

これを冷却し、粘調な白色溶液を取り出した。これ水中に注ぐと、白色の固体となった。これを乾燥すると 56 g の白色のビニルイミダゾリンスチレン共重合体粉末が得られた。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 4 】

## 実施例 5

ポリアクリロニトリル（平均分子量 8 万 6 千）2 4 0 g , エチレンジアミン 1 2 0 0 g , 酢酸 1 4 4 g を 2 l のフラスコに入れ、窒素置換した後、昇温を開始した。9 0 で 1 2 時間加熱した後、これを冷却し、粘調な赤色溶液を取り出し、アセトン中に注ぐと、淡黄色の固体となった。これを乾燥すると一部が酢酸塩となった 5 7 5 g の淡黄色のポリビニルイミダゾリン粉末が得られた。

## 【 0 0 3 5 】

## 実施例 6

ポリアクリロニトリル（平均分子量 5 0 万）5 g , エチレンジアミン 5 0 g , 酢酸 1 g を 2 0 0 m l のフラスコに入れ、窒素置換した後、昇温を開始した。9 0 で 1 2 時間加熱した後、これを冷却し、粘調な赤色溶液を取り出し、アセトン中に注ぐと、白色の固体となった。これを乾燥すると一部が酢酸塩となった 1 0 g のポリビニルイミダゾリン粉末が得られた。

10

## 【 0 0 3 6 】

## 実施例 7

ポリアクリロニトリル（平均分子量 8 万 6 千）5 g , エチレンジアミン 1 0 g , n - ヘプタン 4 0 g , 酢酸 1 . 5 g を 2 0 0 m l のフラスコに入れ、窒素置換した後、9 5 に昇温した。9 5 で 9 時間反応させた後、これを冷却し、これをアセトン中に注ぎ、乾燥すると、9 g の白色固体が得られた。

20

## 実施例 8

アクリロニトリル、スチレン共重合体（アクリロニトリル 2 5 % ）2 5 g , 1 , 2 - プロパンジアミン 5 0 g , 2 - エチルエキサン酸 5 g を 2 0 0 m l のフラスコに入れ、窒素置換した後、1 3 0 に昇温した。これを冷却し、粘調な白色溶液を取り出した。これ水中に注ぐと、白色の固体となった。これを乾燥すると白色のメチルビニルイミダゾリン - スチレン共重合体粉末が得られた。

## 【 0 0 3 7 】

## 【 発明の効果 】

本発明は、硫化水素を副生せず、アクリロニトリル（又はメタクリロニトリル）の重合体の熱分解もないポリビニルイミダゾリンの製造法を提供するものであり、工業的に極めて有意義である。

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭61-083206(JP,A)  
特開昭61-083207(JP,A)  
特開昭58-096604(JP,A)  
特開昭62-034905(JP,A)  
特開昭62-195369(JP,A)  
特公昭42-009653(JP,B1)  
特公昭42-006271(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 8/32  
C08F 8/48  
CA(STN)  
REGISTRY(STN)