

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4837166号  
(P4837166)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int. Cl. F 1  
**CO8F 293/00 (2006.01)** CO8F 293/00  
**CO8G 65/334 (2006.01)** CO8G 65/334

請求項の数 8 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2000-325535 (P2000-325535)                  (22) 出願日 平成12年10月25日(2000.10.25)                  (65) 公開番号 特開2002-128889 (P2002-128889A)                  (43) 公開日 平成14年5月9日(2002.5.9)                  審査請求日 平成19年2月2日(2007.2.2)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000174541                  堺化学工業株式会社                  大阪府堺市堺区戎島町5丁2番地</p> <p>(73) 特許権者 390033628                  中国塗料株式会社                  広島県大竹市明治新開1番7</p> <p>(74) 代理人 100103218                  弁理士 牧村 浩次</p> <p>(72) 発明者 官田 勝治                  大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内</p> <p>(72) 発明者 和知 都司雄                  大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内</p>
---	--

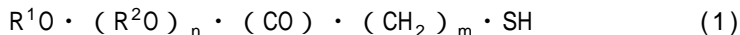
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】メルカプト脂肪酸とポリオキシアルキレン化合物とのエステルおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)



〔式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20であって置換基を有していてもよいフェニル基のいずれかを示し、R<sup>2</sup>は炭素数1~4のアルキレン基を示し、mは1~10の数を示し、nは3を超え22.7以下の数を示す。〕で表される、メルカプト脂肪酸とポリオキシアルキレン化合物とのモノエステルの存在下に、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のエステル、スチレン、スチレン誘導体、ビニルエステル類、          、          -不飽和カルボン酸および          、          -不飽和カルボン酸のエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種のビニル重合性モノマーをラジカル重合させることを特徴とする共重合体の製造方法。

10

【請求項2】

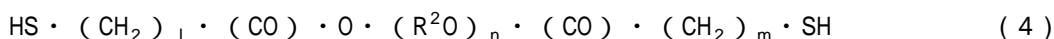
前記mが1~3の数である請求項1に記載の共重合体の製造方法。

【請求項3】

前記nが3を超え10以下の数である請求項1または請求項2に記載の共重合体の製造方法。

【請求項4】

一般式(4)



20

〔式(4)中、 $R^2$ は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 $l$ および $m$ は独立して1～10の数  
を示し、 $n$ は3を超え13.1以下の数を示す。〕で表される、メルカプト脂肪酸とポリ  
オキシアルキレン化合物とのビスエステルが存在下に、(メタ)アクリル酸、(メタ)  
アクリル酸のエステル、スチレン、スチレン誘導体、ビニルエステル類、  
、-不飽和  
カルボン酸および、-不飽和カルボン酸のエステルからなる群から選ばれる少なくと  
も1種のビニル重合性モノマーをラジカル重合させることを特徴とする共重合体の製造方  
法。

【請求項5】

前記一般式(4)を構成するメルカプト脂肪酸の $l$ および $m$ がそれぞれ独立して1～3  
の数である請求項4に記載の共重合体の製造方法。

10

【請求項6】

前記一般式(4)を構成するポリオキシアルキレン基の $n$ が3を超え10以下の数であ  
る請求項4または請求項5に記載の共重合体の製造方法。

【請求項7】

請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法で得られた共重合体。

【請求項8】

請求項4～6のいずれか1項に記載の製造方法で得られた共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

20

本発明は、メルカプト脂肪酸とポリオキシアルキレン化合物とのエステルおよびその製法  
に関する。さらに詳しくは、本発明は末端にチオール基を有する脂肪酸とポリオキシアル  
キレン化合物との新規なエステル(以下、「メルカプト脂肪酸エステル」という。)およ  
びそのメルカプト脂肪酸エステルの製法に関する。

【0002】

かかるメルカプト脂肪酸エステルは、広範囲な用途を有する有用な化合物である。

【0003】

【発明の技術的背景】

従来知られている(ポリ)チオールエステル化合物として、例えばペンタエリスリトール  
テトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メ  
ルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート  
)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)などがある。これら公  
知の(ポリ)チオールエステル化合物は、活性なチオール基による作用に基づく広範囲な  
用途を有する。例えば合成樹脂の原料、加硫剤等の原料、酸化防止剤、重合調整剤、金属  
錯体生成剤、架橋剤、薬物原料などとして多方面で使用されている。

30

【0004】

一例を挙げると特許第2541582号公報には、含硫ウレタン樹脂の合成原料などの用途を有  
するジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)を代表とする一連の新  
規な(ポリ)チオールエステルが開示されている。しかしながら、この特許公報にはアル  
キレングリコールのメルカプト脂肪酸モノエステル、ならびにポリオキシアルキレン基の  
平均付加モル数が分布を有するポリアルキレングリコールのメルカプト脂肪酸ビスエス  
テルについては、記載も示唆もされていない。

40

【0005】

また特開昭54-8642号公報には、ヘキサン-1,6-ビス(2-メルカプトアセテート)が開示  
されている。しかしながら、上記の公知(ポリ)チオールエステル化合物は、水に対する  
溶解性の点で劣るという問題がある。例えば、ポリアルキレングリコールのメルカプト脂  
肪酸エステルの範疇に含まれるジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネ  
ート)は、水への溶解性について充分とはいえない。したがって水溶性が向上したチオール  
エステル化合物は、従来の公知(ポリ)チオール化合物では困難であった用途あるいは利  
用方法にも途を開くと期待され、このようなチオール化合物の出現が切望されていた。

50

## 【 0 0 0 6 】

本発明者らは、従来のチオール化合物が水への溶解性に劣るという問題点を解決するため鋭意検討した結果、ポリオキシアルキレン化合物の新規なメルカプト脂肪酸エステル類が、水への溶解性が改善され他の共重合性モノマーとの共重合性に優れることなどを見出して本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明の目的】

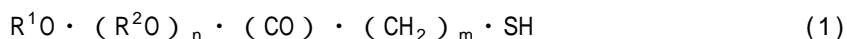
本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、水への溶解性が改善された新規なメルカプト脂肪酸エステル類およびその製造方法を提供することを目的とする。

10

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明の概要】

本発明に係るメルカプト脂肪酸とポリオキシアルキレン化合物とのモノエステルは、一般式(1)



〔式(1)中、 $R^1$ は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20であって置換基を有していてもよいフェニル基のいずれかを示し、 $R^2$ は炭素数1~4のアルキレン基を示し、 $m$ は1~10の数を示し、 $n$ は1~30の数を示す。〕で表される。

20

## 【 0 0 0 9 】

前記モノエステルにおいて、一般式(1)を構成するメルカプト脂肪酸の $m$ は1~3の数であるのが好ましい。また一般式(1)を構成するポリオキシアルキレン基の $n$ は3~10の数であるのが好ましい。

さらに一般式(1)で表されるメルカプト脂肪酸とポリオキシアルキレン化合物とのモノエステルの製造方法は、一般式(2)



〔式中、 $R^1$ は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20であって置換基を有していてもよいフェニル基のいずれかを示し、 $R^2$ は炭素数1~4のアルキレン基を示し、 $n$ は1~30の数を示す。〕で表されるポリオキシアルキレン化合物と、一般式(3)

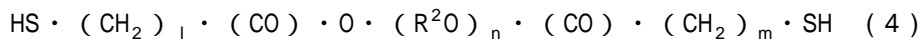
30



〔式中、 $m$ は1~10の数を示す〕で表されるメルカプト脂肪酸とを反応させることを特徴としている。

## 【 0 0 1 0 】

本発明に係るメルカプト脂肪酸とポリオキシアルキレン化合物とのビスエステルは、一般式(4)



〔式中、 $R^2$ は炭素数1~4のアルキレン基を示し、 $l$ および $m$ は独立して1~10の数を示し、 $n$ は3を超え30以下の数を示す。〕で表される。

40

## 【 0 0 1 1 】

前記ビスエステルにおいて一般式(4)を構成するメルカプト脂肪酸の $l$ および $m$ はそれぞれ独立して1~3の数であることが好ましく、また一般式(4)を構成するポリオキシアルキレン基の $n$ は、3を超え10以下の数であることが好ましい。

さらに、一般式(4)で表されるメルカプト脂肪酸とポリオキシアルキレン化合物とのビスエステルの製造方法は、一般式(2a)



〔式(2a)中、 $R^1$ は水素原子、 $R^2$ は炭素数1~4のアルキレン基を示し、 $n$ は3を超え30以下の数を示す。〕で表されるポリオキシアルキレン化合物と、一般式(3)、(3a)



50



〔式(3)中、 $m$ は1～10の数を示し、式(3a)中、 $l$ は1～10の数を示す。〕で表されるメルカプト脂肪酸とを反応させることを特徴とする。

【0012】

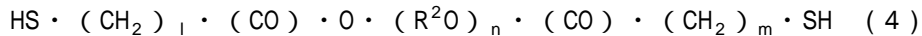
【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るメルカプト脂肪酸のポリオキシアルキレン化合物とのモノエステルおよびビスエステル、その製造方法ならびにその用途について詳細に説明する。これらのモノエステルおよびビスエステルは、それぞれ次の一般式(1)および(4)で表される。

【0013】



〔式中、 $\text{R}^1$ は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20であって置換基を有していてもよいフェニル基のいずれかを示し、 $\text{R}^2$ は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 $m$ は1～10の数を示し、 $n$ は1～30の数を示す。〕



〔式中、 $\text{R}^2$ は炭素数1～4のアルキレン基を示し、 $l$ および $m$ は独立して1～10の数を示し、 $n$ は3を超え30以下の数を示す。〕

本発明に係る上記一般式(1)または(4)で表される新規なモノエステルもしくはビスエステル(以下、これらをまとめて「本エステル」、「本化合物」などともいう。)は、従来の公知チオールエステルと比較すると、次の構造上の特徴を具えている。本化合物は反応活性なチオール基を分子内に1～2個有する。さらに、親水性を有するポリオキシアルキレン基部分の伸縮により化合物全体の親水性を加減することができる。とくに $n$ が3より大きいポリオキシアルキレン基の導入により、本化合物の親水性を増すことができる。また、この基とメルカプト脂肪酸由来のポリメチレン基と合わせて、分子量が大きい化合物にすることも可能である。さらに置換基として導入する極性基の種類および割合を調整することにより、本化合物の特性は融通性に富むものとなる。その結果、反応性の豊かなチオール基を有し水への親和性が良好である本エステルは、酸化防止剤、重合調整剤、金属錯体生成剤などとして利用できるうえに、合成樹脂用原料、加硫剤用原料、薬物原料など他の化合物の合成原料、あるいは多種多様な利用が可能な活性物質として有用である。

【0014】

本発明に係る上記一般式(1)および(4)でそれぞれ表されたモノエステルおよびビスエステルにおいて、 $\text{R}^1$ は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20であって置換基を有していてもよいフェニル基を示す。

炭素数1～20のアルキル基の中には、メチル基、エチル基のほか、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基は、直鎖のほか分岐を有していても良い。また、上記アルキル基中の水素原子の一部は、ヒドロキシル基、ヒドロキシルアルキル基、アルコキシル基、ポリオキシアルキレン基、アミノ基、N-置換アミノ基、アミド基、N-置換アミド基、エポキシ基、スルファニル基、ハロゲン基などの官能基によりさらに置換されていてもよい。これら官能基の導入により、メルカプト脂肪酸エステルの特性をさらに変化させることができる。とくに合成の容易さ、あるいは入手の容易さから炭素数1～10のアルキル基が好ましい。

【0015】

炭素数2～20のアルケニル基は、ビニル基、イソプロペニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、エイコセニル基などが挙げられ、直鎖のほか分岐を有していてもよい。これらアルケニル基は、無置換のアルケニル基のほか、上記アルキル基の場合と同様の官能基によりさらに置換されていてもよい。な

10

20

30

40

50

かでも合成の容易さ、あるいは入手の容易さから炭素数2~10のアルケニル基が好ましい。

【0016】

炭素数6~20であって置換基を有していてもよいフェニル基には、フェニル基自体のほか、上記した直鎖または分岐を有するアルキル基、アルケニル基などの置換基を有するフェニル基が含まれる。これらの置換基の中には、酸素、窒素、硫黄、燐原子等を有する炭素数1~14のアルキル基、アルケニル基なども含まれる。さらにこれらの置換基は、ベンゼン環の一つの炭素原子にあってもよく、あるいはベンゼン環の異なる炭素原子上にあってもよい。なかでも合成の容易さ、あるいは入手の容易さから、置換基のないフェニル基または炭素数1~10のアルキル基もしくはアルケニル基により置換されたフェニル基が好ましい。具体的には、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、トリル基、キシル基、メシチル基、クメニル基、スチリル基、シンナミル基などが例示されるが、これらに限定されるものではない。

10

【0017】

R<sup>2</sup>は炭素数1~4のアルキレン基を示し、具体的にはメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、エチルエチレンなどが挙げられる。

上記一般式(1)または(4)で示されるメルカプト脂肪酸エステルにおいて、メルカプト脂肪酸骨格に由来する部分のlおよびmはそれぞれ独立して1~10の数であり、このようなメルカプト脂肪酸エステルを誘導しうるメルカプト脂肪酸として具体的には、例えばメルカプト酢酸(lまたはm=1)からメルカプトプロピオン酸(同左2)、メルカプト酪酸(同左3)、メルカプト吉草酸(同左4)、メルカプトヘキサ酸(同左5)、メルカプトヘプタン酸(同左6)、メルカプトオクタン酸(同左7)、メルカプトノナン酸(同左8)、メルカプトカプリン酸(同左9)、メルカプトウンデカン酸(同左10)などが挙げられる。これらの中で、lまたはm=1~3のメルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メルカプト酪酸が好ましく用いられる。

20

【0018】

ポリオキシアルキレン化合物由来であるポリオキシアルキレン基の連鎖長を表すnは、後記するようにポリオキシアルキレン基の平均付加モル数をも意味する。nは、モノエステルの場合には1~30、ビスエステルの場合には3を超え30以下の数である。とくに、一般式(1)で示されるメルカプト脂肪酸モノエステルにおいて、nが3~10であるモノ

30

エステル、あるいは一般式(4)で示されるメルカプト脂肪酸ビスエステルにおいて、nが3を超え10以下の数であるビスエステルが好ましく使用される。分子内に親水部分であるオキシエチレン基を有していても、モノ-またはジ オキシエチレングリコール、あるいはモノ-またはジ オキシエチレングリコールのエステルでは親水性は充分ではなく、メルカプト脂肪酸エステルがさらなる親水性を示すためには、ポリオキシエチレン基などの平均付加モル数、すなわちnが、3より大きいポリオキシアルキレン基がより有効であることを本発明者は見出した。したがって、用途または必要に応じて、このポリオキシアルキレン基の長さを調節することにより、メルカプト脂肪酸エステルの特性、とくに親水性を変化させることもできる。

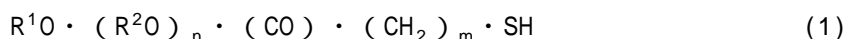
40

【0019】

製造方法

本発明に係るモノエステル(式(1)で示される)は、次式(2)で示されるポリオキシアルキレン化合物と、次式(3)で示されるメルカプト脂肪酸とを、ならびに本発明に係るビスエステル(式(4)で示される)は、次式(2a)で示されるポリオキシアルキレン化合物、好ましくはポリオキシアルキレングリコールと、次式(3)、(3a)で示されるメルカプト脂肪酸とを、例えば酸あるいはアルカリ触媒の存在下でそれぞれ、エステル化させて製造することができる。

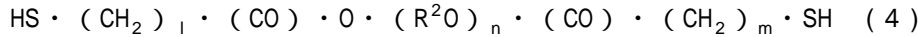
【0020】



〔式(1)中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数2~20のアルケニル基

50

、炭素数6～20であって置換基を有していてもよいフェニル基のいずれかを示し、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキレン基を示し、mは1～10の数を示し、nは1～30の数を示す。]



〔式(4)中、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキレン基を示し、lおよびmは独立して1～10の数を示し、nは3を超え30以下の数を示す。〕



〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20であって置換基を有していてもよいフェニル基のいずれかを示し、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキレン基を示し、nは1～30の数を示す。〕



〔式中、R<sup>1</sup>は水素原子、R<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキレン基を示し、nは3を超え30以下の数を示す。〕



〔式(3)中、mは1～10の数を示し、式(3a)中、lは1～10の数を示す。〕

ポリオキシアルキレン化合物(2)1モルに対してメルカプト脂肪酸(3)を0.98～1.5モル、好ましくは1.0～1.1モル反応させる。ポリオキシアルキレン化合物(2a)1モルに対してメルカプト脂肪酸(3)、(3a)を1.96～3モル、好ましくは2～2.2モル反応させる。

#### 【0021】

メルカプト脂肪酸としては、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸など市販品を使用してもよく、あるいは対応する脂肪酸にチオール基を導入して合成して用いてもよい。またメルカプト脂肪酸の遊離酸のほか、その酸無水物、またはその酸ハロゲン化物、例えば塩化物、臭化物なども上記エステル化反応に好ましく用いることができる。

#### 【0022】

同様にポリオキシアルキレン化合物(2)またはポリオキシアルキレン化合物(2a)としては、通常入手できる市販品を使用してもよく、あるいはアルコールもしくはグリコールとエチレンオキサイドとを反応させてポリオキシエチレングリコールを合成して用いてもよい。その際、一般にエチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドの付加モル数が均一でないことから、アルキレンオキサイドの付加モル数の異なる種々のポリオキシアルキレングリコール(2)または(2a)の混合物を生じる。例えばテトラエチレングリコールの合成をおこなう場合、エチレンオキサイドの付加モル数(n)は、通常n=1～10の分布を示し、その中で含有率の最も多い成分はn=4であるテトラエチレングリコール(C4)となる。またヘキサエチレングリコールの合成をおこなう場合、その付加モル数(n)は通常C2～C16の分布を示し、その中で含有率の多い成分はC6となる。

#### 【0023】

単一のポリオキシエチレングリコールから生成したメルカプト脂肪酸エステルを利用しなければならぬ場合には、ポリオキシエチレングリコール混合物から所望する成分を分離して用いればよいが、この場合には一般にその経済性は低下する。しかしながら通常の利用に利用する場合は、種々のアルキレンオキサイド付加モル数のポリオキシアルキレングリコールの混合物として使用するのが通常である。したがって上記のように平均付加モル数(n)が上記の範囲にある限り、成分に分布のあるポリオキシアルキレングリコールを使用してエステルを製造してもよい。この場合、例えばエチレングリコールのほかジエチレングリコールのエステルが含まれていても、性能に何ら悪影響を与えない限り、成分に分布がある混合物のまま製造できるので生産性が高い。

#### 【0024】

酸触媒としては、例えば、硫酸、塩酸などの鉱酸のほか、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等のごときアルカンスルホン酸；ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等のごとき芳香族スルホン酸；エチレンスルホン酸、テトラエチレンスルホン酸等のごときアル

10

20

30

40

50

キレンスルホン酸；アリーレンジスルホン酸；などが挙げられる。入手の容易さから、硫酸、p-トルエンスルホン酸などが好ましい。かかる触媒の使用量は、特に制限するものではないが、通常、反応用の原料混合物に対して0.001～10重量%、好ましくは0.01～3重量%である。

#### 【0025】

このようなエステル化反応は、溶媒の非存在下でおこなってもよく、あるいは溶媒の存在下でおこなってもよい。溶剤を使用する場合には、用いるメルカプト脂肪酸(3)およびポリオキシアルキレン化合物(2)、(2a)と反応しない限り、特にその種類などは限定されない。

例えば、ヘプタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、シクロヘプタン等の脂環族炭化水素類；キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類；クロロホルム、モノクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；が挙げられる。本発明においては、これらの溶媒のなかで特に原料と反応しない無極性の溶媒がより好ましく、その目的には、例えばトルエン、ベンゼン、ヘキサンなどの炭化水素類；あるいはクロロホルム、モノクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素類；が例示される。

#### 【0026】

酸触媒の存在下でのエステル化反応は、通常、原料物質を攪拌しながら常圧下で、反応温度を60～200、好ましくは90～140に維持して副生する水を反応系外に除去しながらおこなわれる。反応時間は反応温度などの条件により左右されるが、通常数時間程度である。副生する水を系外に除去するために水と共沸する溶媒（例えばベンゼン、トルエンなど）を用いたり、モレキュラーシーブス等の脱水剤を用いる方法が好ましく挙げられる。

#### 【0027】

生成したエステルは、水洗可能な場合には、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、アンモニアなどのアルカリ性物質の水溶液で中和し、水洗してもよい。水洗ができない場合には、粗生成物の酸価相当量のアミンを加えて中和し、使用した溶剤で洗浄することもできる。次いで溶媒を溜去した後、濾過して所望の生成物を分取することができる。

#### 【0028】

#### 用途

本発明に係るメルカプト脂肪酸エステル(1)、(4)は、含硫ポリウレタン樹脂などの合成樹脂の原料、エポキシ樹脂用の硬化剤、重合調整剤、樹脂の改質、架橋あるいは酸化の防止に利用される。これにとどまらず該エステルは、加硫剤、架橋剤、酸化防止剤、金属錯体生成剤、潤滑油添加剤、生化学的薬物などに広い用途を有する有用な化合物である。

#### 【0029】

本発明に係る上記メルカプト脂肪酸エステル(1)、(4)は、水あるいは水系媒体への溶解性に優れるため、水あるいは水を主体とする媒体、エマルジョン塗料中に添加して均一な溶解組成物とすることができる。

本発明に係る上記メルカプト脂肪酸エステル(1)、(4)を水または水を主とする媒体に、あるいはエマルジョン塗料中に添加する場合、その添加量は、得られる組成物全量に対して0.5～50重量%、好ましくは1～10重量%が望ましい。このような組成物にさらにアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、あるいは水溶性アミンを添加することにより弱アルカリ性、たとえばpH7.5～9に調整して使用することもできる。

#### 【0030】

#### 【発明の効果】

本発明に係るメルカプト脂肪酸モノエステル(1)、メルカプト脂肪酸ビスエステル(4)は、多方面に用途を有する有用な新規化合物である。すなわち水への溶解性が高い上記メルカプト脂肪酸エステル類は、従来以上にその用途を一層拡大することが可能である。

#### 【0031】

例えば、上記エステル類を水あるいは水を主体とする媒体、例えばエマルジョン塗料中に添加して好適に利用することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

【実施例】

以下、本発明に係るメルカプト脂肪酸エステルおよびその製造方法をさらに実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【 0 0 3 3 】

【実施例 1】

ポリエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)(化合物1)の合成  
 温度計、水分離器を備えた四つ口フラスコに3-メルカプトプロピオン酸531.6g(5.01  
 モル)とポリエチレングリコール(平均分子量196.9、 $n = 4.1$ )492.3g(2.50モル)、p  
 -トルエンスルホン酸19.1gおよびトルエン797.4gを仕込み、100~125 で5時間反応させ  
 て発生する水を系外に除去した。発生した水の量は90.0gであった。反応系を室温まで  
 冷却し、10%の炭酸ナトリウム水溶液330gで洗浄した後、265gの水で2回水洗した。つ  
 ぎにトルエンを減圧溜去した後に濾過して、淡黄色の透明液体であるポリエチレングリ  
 コールビス(3-メルカプトプロピオネート)( $n=4.1$ )、815g(2.19モル)を得た。合成し  
 たエステルの分析結果は以下のとおりであった。

10

【 0 0 3 4 】

元素分析: イオウ (S) %

測定値 16.85% 計算値 17.19%

屈折率  $n_D^{25}$  1.4921 (25°C)

20

純度 98.0% (SH%の測定値から求めた)

IR 2890、1730、1140  $\text{cm}^{-1}$ 

【 0 0 3 5 】

【実施例 2】

1-メトキシポリエチレングリコール(3-メルカプトプロピオネート)(化合物2)の合成  
 温度計、水分離器を備えた四つ口フラスコに3-メルカプトプロピオン酸21.4g(0.20モ  
 ル)と1-メトキシポリオキシエチレン 68-オール(平均分子量1033.3、 $n = 22.7$ )208.  
 7g(0.20モル)、p-トルエンスルホン酸4.3gおよびトルエン161gを仕込み、100~125  
 で5時間反応させ、反応中に発生する水を系外に除去した。発生した水の量は3.9gで  
 あった。トルエンを減圧溜去し、反応系を室温まで冷却し、t-C12~C14アミン4.96gで中  
 和した後、淡黄色ペースト状の目的物、1-メトキシポリエチレングリコール(3-メルカ  
 プトプロピオネート)( $n=22.7$ )、234.8gを得た。

30

【 0 0 3 6 】

元素分析: イオウ (S) %

測定値 2.61% 計算値 2.75%

屈折率  $n_D^{38}$  1.4669 (38°C)

40

融点 (°C) 32 (メルト終了)

純度 95.0% (SH%の測定値から求めた)

IR 2890、1740、1110  $\text{cm}^{-1}$ 

【 0 0 3 7 】

【実施例 3】

ポリエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)(化合物3)の合成  
 実施例1と同様に3-メルカプトプロピオン酸およびポリエチレングリコール(平均分子  
 量596.0、 $n = 13.1$ )などを用いて、実施例1と同様に反応をおこなって、透明粘稠な液  
 体のポリエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)( $n = 13.1$ )を得た。

50



【 0 0 3 8 】

元素分析： イオウ (S) %

測定値 7.57% 計算値 7.97%

屈折率  $n_D^{25}$  1.4828 (25°C)

純度 95.0% (SH%の測定値から求めた)

IR 2870、1740、1120  $\text{cm}^{-1}$ CS-20 (化合物 1) 使用ポリマー

10

【 0 0 3 9 】

【実施例 4】

共重合体 A の製造

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、加熱・冷却ジャケットを備えた反応容器にキシレン400重量部を仕込み、窒素を吹き込みながら85 の温度条件下に加熱攪拌を行った。同温度を保持しつつ滴下装置から上記反応容器内に i - ブチルメタクリレート237重量部、メチルメタクリレート98重量部、エチルアクリレート39重量部、化合物 1 を20重量部、2,2' - アゾビスイソブチロニトリル 4 重量部の混合物を 2 時間かけて滴下した。その後同温度で 4 時間攪拌を行ったのち、2,2' - アゾビスイソブチロニトリル 1 重量部を加えてさらに 4 時間攪拌を行った。次いで2,2' - アゾビスイソブチロニトリル 1 重量部を加え、さらに同温度で 8 時間攪拌を行い、無色透明の共重合体 A 溶液を得た。

20

【 0 0 4 0 】

得られたポリマー溶液の加熱残分 (105 の熱風乾燥機中で 3 時間乾燥後の加熱残分) は、49.7wt%であり、また25 における粘度は113cps、GPCにより測定した数平均分子量 (Mn) は3483、重量平均分子量 (Mw) は6310であった。

GPCの測定条件は以下の通りである。

装置：東ソー社製 HLC-8120GPC

カラム：東ソー社製, Super H2000+H4000, 6mm I.D.15cm

溶離液：THF

検出器：RI

カラム恒温槽温度：40

30

【 0 0 4 1 】

【実施例 5】

共重合体 B の製造

実施例 4 における前記共重合体 A の製造において滴下成分の混合物の組成を表 1 に示すように変えた以外は、実施例 4 と同様にして共重合体 B を得て、上記と同様にその共重合体 (溶液) の物性値を測定した。

【 0 0 4 2 】

その結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 3 】

40

【表 1】

配 合 成 分		共重合体 A	共重合体 B
溶 媒	キシレン	400.0	400.0
滴下成分	i-ブチルメタクリレート	237.0	
	i-ブチルアクリレート		237.0
	メチルメタクリレート	98.0	98.0
	エチルアクリレート	39.0	39.0
	化合物 1	20.0	20.0
	2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	4.0	4.0
追加触媒	2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	2.0	2.0
合 計		800.0	800.0
生成物の 性状	加熱残分 (wt%)	49.7	49.3
	粘度 (cps, 25℃)	113	42
	Mn	3483	3058
	Mw	6310	6395
	Mw/Mn	1.81	2.09

10

20

## 【 0 0 4 4 】

このようにして製造された共重合体は、ポリオキシアルキレン単位をビニル重合性重合体中に含むブロック共重合体である。このようなブロック(共)重合体は、本発明のメルカプト脂肪酸およびポリオキシアルキレン化合物の存在下にビニル重合性のモノマーをラジカル重合することにより製造することができる。

ビニル重合性のモノマーは、上記目的のために各種のものを用いることができ、例えば、(メタ)アクリル酸およびそのエステルなどの誘導体；スチレンおよびスチレン誘導体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、シトラコン酸などの、-不飽和カルボン酸およびそのエステルなどの誘導体；

30

などのビニル重合性化合物を挙げることができる。

## 【 0 0 4 5 】

このようにして得られるブロック共重合体は、ビニル(共)重合体よりなるブロック成分およびポリオキシアルキレンのブロック成分より構成されている。また本発明の化合物のうち、1官能性のメルカプト化合物であるメルカプト脂肪酸とポリオキシアルキレン化合物とのエステルを用いた場合、そのブロック(共)重合体は、A-B型のブロック構造を主成分とし、2官能性のメルカプト脂肪酸とポリオキシアルキレン化合物とのエステルを用いた場合、そのブロック(共)重合体は、A-B-A型のブロック構造を主成分とすることが推察される。

## 【 0 0 4 6 】

かかるポリオキシアルキレン単位を重合体のブロック成分とするポリマーは、ポリオキシアルキレン単位の存在によりポリマーの親水度を増加させることができる。例えばコーティング材料として用いた場合、「汚れ(雨だれ跡の汚染など)」防止性の付与、または水中での薬剤の徐放を効果的に制御できるような材料として使用することができる。特に水棲生物の付着防止のために使用される防汚塗料用の樹脂としては好適な材料である。

40

## フロントページの続き

- (72)発明者 立石 速水  
大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内
- (72)発明者 川崎 徳明  
大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内
- (72)発明者 中村 直哉  
広島県大竹市明治新開1番地の7 中国塗料株式会社内
- (72)発明者 坪井 誠  
広島県大竹市明治新開1番地の7 中国塗料株式会社内

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平03-163134(JP,A)  
特開昭53-072623(JP,A)  
特開2002-121549(JP,A)  
特開昭64-090167(JP,A)  
特公昭46-002353(JP,B1)  
特開2002-201280(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F 293/00  
C08G 65/334  
CA/REGISTRY(STN)