

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4197934号
(P4197934)

(45) 発行日 平成20年12月17日(2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日(2008.10.10)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 7 C	67/08	(2006.01)	C O 7 C 67/08
B O 1 D	3/00	(2006.01)	B O 1 D 3/00 B
B O 1 F	17/52	(2006.01)	B O 1 F 17/52
C O 7 C	69/54	(2006.01)	C O 7 C 69/54 Z
C O 7 C	231/02	(2006.01)	C O 7 C 231/02

請求項の数 4 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-370723 (P2002-370723)	(73) 特許権者	000004628 株式会社日本触媒
(22) 出願日	平成14年12月20日(2002.12.20)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2004-196752 (P2004-196752A)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
(43) 公開日	平成16年7月15日(2004.7.15)	(74) 代理人	100112025 弁理士 玉井 敬憲
審査請求日	平成16年5月6日(2004.5.6)	(72) 発明者	流 浩一郎 神奈川県川崎市川崎区浮島町10番12号 株式会社日本触媒内
		審査官	澤村 茂実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱水反応生成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルコール及び/又はアミンと(メタ)アクリル酸とを必須とする反応原料を脱水溶剤の存在下でエステル化及び/又はアミド化する脱水反応工程と、脱水溶剤を留去する溶剤留去工程とを含んでなる脱水反応生成物の製造方法であって、
該脱水反応工程で用いられる脱水溶剤の一部又は全部は、溶剤留去工程で留去したものであり、

該脱水反応生成物の製造方法は、該溶剤留去工程で留去した脱水溶剤中の(メタ)アクリル酸量により(メタ)アクリル酸の反応槽への投入量が調整されてなる

ことを特徴とする脱水反応生成物の製造方法。

10

【請求項2】

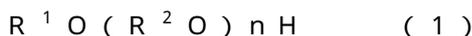
前記脱水反応生成物の製造方法は、脱水反応工程と溶剤留去工程が繰り返し行われてなり、

前記脱水反応工程は、反応槽と、脱水溶剤と水とを分離する水分離器とを必須として用いて行われ、

該水分離器における溶剤留去工程で留去した脱水溶剤は、次の脱水反応工程で用いられることを特徴とする請求項1記載の脱水反応生成物の製造方法。

【請求項3】

前記脱水反応生成物は、下記一般式(1)；



20

(式中、 R^1 は、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^2 は、同一又は異なって、炭素数2～18のオキシアルキレン基を表す。 n は、 R^2 で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、0～300の数である。)で表されるアルコールと、(メタ)アクリル酸のエステル化物である

ことを特徴とする請求項1又は2記載の脱水反応生成物の製造方法。

【請求項4】

前記脱水反応生成物は、セメント添加剤用重合体の製造原料として用いられることを特徴とする請求項1、2又は3記載の脱水反応生成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルコール及び/又はアミンと(メタ)アクリル酸とをエステル化及び/又はアミド化してなる脱水反応生成物の製造方法及びそれに用いられる脱水反応装置並びにそれらにより得られるセメント添加剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

脱水反応工程を含んでなる脱水反応生成物の製造方法は、エステル化やアミド化等の脱水反応を伴う反応により生成する各種のエステルやアミド等の製造に適用されている。このようなエステルやアミド等は、例えば、(メタ)アクリル酸エステル系単量体や(メタ)アクリル酸アミド系単量体等として、各種の重合体の製造原料として有用である。このよ

20

【0003】

ところで、脱水反応工程では、エステル化反応やアミド化反応等が化学平衡に達する反応であるゆえに、副生する生成水を反応系から除去しないと、すなわち生成水が反応系に溜まると、エステル化物やアミド化物等を生成する反応が進まなくなる。そのため、脱水溶剤を用い、これと生成水とを留出(共沸)させることにより生成水を取り除くことが行われる。例えば、留出物から生成水を分離除去し、脱水溶剤を反応系に還流させて反応を行

30

【0004】

従来の技術として、ポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸を特定の比率、特定の条件下でエステル化反応させて得たポリアルキレングリコール(メタ)アクリレートと、(メタ)アクリル酸とを共重合して得られるポリカルボン酸が、セメント混和剤に好適に用いられることが開示されている(例えば、特許文献1参照。)

このようなセメント混和剤は、セメント分散性能及びスランプ保持性能に優れるものであるが、例えば、その性能を適宜調整して各種の品種のものを同一の製造設備により製造する場合に、効率よく、かつ品質が均一で安定的に製造することができるよう工夫する余地があ

40

【0005】

すなわち製造コストを抑制しつつ、優れた品質の脱水反応生成物を安定的に製造することにより、優れた性能を発揮する脱水反応生成物を、より品質を高めて、かつコストを抑制して安定的に供給するように工夫する余地があった。

例えば、コンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められており、コンクリート建造物の製造に用いられるセメント組成物中のセメントの分散性を高めることによってこれらの性能が改善されることが知られていることから、より品質が高められ、かつコストが抑制されたコンクリート混和剤が安定的に供給されることが切望されている。

50

【0006】

【特許文献1】

特開平11-60302号公報(第1、2頁)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、アルコール及び/又はアミンと(メタ)アクリル酸とをエステル化及び/又はアミド化してなる脱水反応生成物の製造方法であって、品質が前品種によらずに安定化され、しかも生産性が向上されて効率よく脱水反応生成物を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、高品質の脱水反応生成物を効率よく製造するべく鋭意研究を進めた結果、アルコール及び/又はアミンと(メタ)アクリル酸とを必須とする反応原料を脱水溶剤の存在下でエステル化及び/又はアミド化する脱水反応工程と、脱水溶剤を留去する溶剤留去工程とを含んでなる脱水反応生成物の製造方法が、各種の重合体の製造原料、特にセメント添加剤用重合体の製造原料を製造する方法として有用であることにまず着目し、溶剤留去工程で留去した脱水溶剤を脱水反応工程で使用すると、すなわち脱水溶剤を再利用すると、効率的に製造コストを削減することができることに着目した。そして、脱水反応生成物の製造方法において脱水反応工程と溶剤留去工程を繰り返し行う場合に、溶剤留去工程で留去した脱水溶剤を次の脱水反応工程で用いると、生産性が向上されてより効率よく脱水反応生成物を製造することができることを見いだした。また、反応中に生じた水を脱水溶剤と共に留去させるときに反応原料である(メタ)アクリル酸等の低沸点物質も揮発し、溶剤留去工程で留去した脱水溶剤中に反応原料が混入することを見だし、該脱水溶剤中の反応原料の量を加味して、反応槽に投入する(メタ)アクリル酸量や反応槽に投入するアルコール量等を調整すると、すなわち溶剤留去工程で留去した脱水溶剤の組成により反応原料の反応槽への投入量を調整すると、品質が品種によらずに安定化され、同一の反応装置を用いて、数品種を効率よく安定的に製造することができることを見いだした。これにより、製品毎の反応装置が不要となり、同一種類の酸を用いる場合には、溶剤留去工程で留去した脱水溶剤をそのまま精製せずに次の脱水反応工程で用いることが可能となり、脱水溶剤の入れ替えや、脱水溶剤の精製(酸との分離)が不要となり、上記課題をみごとに解決することができることに想到した。

またこのような製造方法により得られる脱水反応生成物が高品質のものとなることから、これをセメント添加剤用重合体等の製造原料として好適に用いることができることも見だし、本発明に到達したものである。

【0009】

すなわち本発明は、アルコール及び/又はアミンと(メタ)アクリル酸とを必須とする反応原料を脱水溶剤の存在下でエステル化及び/又はアミド化する脱水反応工程と、脱水溶剤を留去する溶剤留去工程とを含んでなる脱水反応生成物の製造方法であって、上記脱水反応工程で用いられる脱水溶剤の一部又は全部は、溶剤留去工程で留去したものである脱水反応生成物の製造方法である。

以下に、本発明を詳述する。

【0010】

本発明の脱水反応生成物の製造方法は、脱水反応工程と、溶剤留去工程とを含んでなるが、脱水反応工程と溶剤留去工程が繰り返し行われることが好ましい。このような製造方法では、同一の反応装置を用いて、同一品種又は異なる品種が製造されることになる。

本発明では、上記脱水反応工程で用いられる脱水溶剤の一部又は全部が、溶剤留去工程で留去したものとなる。すなわち溶剤留去工程で留去した脱水溶剤を反応槽中に還流させたり、脱水反応工程が繰り返し行われる場合には、水分離器中の脱水溶剤を入れ替えずに次の反応において反応槽中に還流させたりすることになる。

【0011】

10

20

30

40

50

上記工程は、反応槽、コンデンサ及びこれらを接続する連結管を必須とする脱水反応装置を用いて行われることが好ましい。このような脱水反応装置により、反応槽により脱水反応を行いつつ、コンデンサを用いて凝縮液化操作を行うことができることとなる。また、脱水溶剤と水とを分離する水分離器を必須として用いて行われることが好ましい。このような形態では、水分離器を用いて、例えば、反応槽中で気化しコンデンサにより凝縮液化された留出物を脱水溶剤と生成水とに分離して生成水を除去することになる。

なお留出物とは、脱水反応工程やその他の工程により反応槽から留出されるものすべてを意味する。すなわち反応槽から留去される反応生成水や、水溶液の形態で仕込まれる原料からの生成水、必要に応じて生成水と共沸させるために用いられる脱水溶剤の他、留出された(メタ)アクリル酸等の反応原料等を含むものを意味し、その形態としては、ガス状、液状等が挙げられる。

10

【0012】

本発明の好ましい形態の1つとしては、脱水反応工程と溶剤留去工程が繰り返し行われ、上記脱水反応工程が、反応槽と、脱水溶剤と水とを分離する水分離器とを必須として用いて行われ、該水分離器における溶剤留去工程で留去した脱水溶剤が、次の脱水反応工程で用いられるという形態が挙げられる。

【0013】

本発明において、上述したような形態では、脱水反応工程では、(1)反応槽中で発生する生成水を取り除きやすくするために、反応液に脱水溶剤を混合し、該脱水溶剤と水とを共沸させることにより気化された留出物を生じさせる操作、(2)該留出物が反応槽とコンデンサとを接続する連結管を通過してコンデンサに入り、該コンデンサ中で留出物を凝縮液化させる操作、(3)凝縮液化された留出物をコンデンサに接続された水分離器中で脱水溶剤と水とに分離する操作、(4)分離された脱水溶剤を反応槽中に還流させる操作、等の操作が繰り返し行われることになる。このような操作を行う場合の装置構成を例示した概念図を図1に示す。

20

【0014】

図1では、反応槽、コンデンサ、水分離器及びポンプが設置され、それぞれを接続する配管が設けられた構成となっている。また、脱水溶剤タンク1及び2が設置され、脱水溶剤を反応槽に供給する配管と、コンデンサの洗浄等を行うための配管とが設けられている。この場合、脱水溶剤タンク1から脱水溶剤が反応槽に供給されて反応が開始された後、反応槽中で気化された留出物は連結管を通過してコンデンサに入り、コンデンサ中で凝縮液化された留出物が水分離器中で脱水溶剤と水とに分離されることにより、生成水が反応槽中から取り除かれると共に、脱水溶剤がポンプにより反応槽中に還流されることになる。

30

【0015】

本発明の脱水反応生成物の製造方法はまた、上記溶剤留去工程で留去した脱水溶剤の組成により反応原料の反応槽への投入量が調整されてなることが好ましい。例えば、アルコール及び/又はアミンと過剰量の(メタ)アクリル酸とを必須とする反応原料を脱水溶剤の存在下でエステル化及び/又はアミド化することにより、エステル及び/又はアミドと過剰分の(メタ)アクリル酸とを含む生成物を製造するエステル化及び/又はアミド化工程を行った後に、これに重合開始剤を添加して重合工程を行うことにより、効率的にセメント添加剤等に好適な重合体を製造することができるが、この場合に、溶剤留去工程で留去した脱水溶剤中には、脱水溶剤と共に揮発した(メタ)アクリル酸等の低沸点の反応原料が含まれることとなり、このような水分離器における脱水溶剤中の反応原料の量を加味して次に反応槽に投入する反応原料が調整されることになる。このように、上記溶剤留去工程で留去した脱水溶剤中の(メタ)アクリル酸量により(メタ)アクリル酸やアルコール及び/又はアミン等の反応槽への投入量が調整されることが好ましい。また、アルコール及び/又はアミンの量で調整する場合には、仕上がり量が変わるおそれがあり、また、他の副原料(触媒、脱水溶媒、禁止剤等)の量を変更する必要があることから、より好ましくは、上記溶剤留去工程で留去した脱水溶剤中の(メタ)アクリル酸量により(メタ)アクリル酸の反応槽への投入量が調整されることである。

40

50

なお、反応槽への投入量とは、反応槽に投入される原料の合計量を意味し、反応開始前の仕込み量だけでなく、反応終了後、例えば、溶剤留去前や溶剤留去後に投入される原料の量も含まれる。

【0016】

上記溶剤留去工程で留去した脱水溶剤の組成の測定方法としては、例えば、滴定による方法や、(高速)液体クロマトグラフィーによる方法等が挙げられる。また、上記反応原料の反応槽への投入量の調整方法としては、例えば、反応開始前の仕込み(メタ)アクリル酸量や、仕込みアルコール及び/又はアミン量等を適宜増減したり、反応終了後、例えば、溶剤留去前や溶剤留去後に投入する(メタ)アクリル酸量を調整したりすることにより行うことになる。

10

【0017】

上記エステル化及び/又はアミド化工程により製造されるエステル及び/又はアミドと過剰分の(メタ)アクリル酸とを含む生成物の品質は、該生成物を用いて製造される重合体の品質に影響を与えることになるが、エステル化及び/又はアミド化工程により製造される生成物の品質を評価する方法としては、生成物1g中の総カルボン酸量(KOHのmg換算)、いわゆるTCAV(Total Carboxylic Acid Value)を測定することにより行うことが好ましい。これにより、該生成物を用いて製造される重合体を含むセメント添加剤等の性能や品質を適切にかつ簡便に管理することが可能となる。

【0018】

本発明の脱水反応生成物の製造方法において、上記溶剤留去工程で留去した脱水溶剤の組成により反応原料の反応槽への投入量が調整されてなる場合の1形態を説明する。

表1は、エステル及び/又はアミドと過剰分の(メタ)アクリル酸とを含む生成物の4つの品種をA、B、C及びDとし、それぞれ(メタ)アクリル酸の反応槽への投入量が異なる場合に、これらを同一の反応装置を用いて繰り返し製造するとすると、前に製造した品種により(メタ)アクリル酸の反応槽への投入量がどのようになるかを概念的に示したものである。表中において、a、b、c及びdは、正数であり、(メタ)アクリル酸の反応槽への投入量を表し、また、x、x、x、y、y及びzは、正数であり、a、b、c及びdに対する(メタ)アクリル酸の調整量を表す。例えば、A、B、C及びDの品種を製造するために必要な(メタ)アクリル酸の量が多い順にA、B、C、Dであるとすると、Aの品種を製造した後に同じAの品種を製造する場合、(メタ)アクリル酸の反応槽への投入量はaとなり、Bの品種を製造した後に同じAの品種を製造する場合、(メタ)アクリル酸の反応槽への投入量はa+xとなり、また、Aの品種を製造した後に同じBの品種を製造する場合、(メタ)アクリル酸の反応槽への投入量はb-xとなる。なお脱水溶剤として、溶剤留去工程で留去したものをを用いないとすると、Aの品種を製造する場合には(メタ)アクリル酸の反応槽への投入量がaよりも多くなる。

20

30

【0019】

【表1】

品種	前品種			
	A	B	C	D
A	a	a+x	a+x'	a+x''
B	b-x	b	b+y	b+y'
C	c-x'	c-y	c	c+z
D	d-x''	d-y'	d-z'	d

10

【0020】

本発明の脱水反応生成物の製造方法においては、例えば、表1において、Cの品種を製造した後にBの品種を製造する場合、(1)反応開始前の仕込み量を「 $b + y$ 」とし、反応終了後に調整を行わない形態であってもよく、(2)反応開始前の仕込み量を「 $b - x$ 」とし、反応終了後、例えば、溶剤留去前や溶剤留去後に無条件で「 $x + y$ 」の原料を投入して、最終的に「 $b - x + x + y$ 」=「 $b + y$ 」の原料を反応槽に投入する形態でもよい。

すなわち(2)の形態においては、仕込み量を最小とし、調整分は分析・確認せずに前品種による調整量を無条件で投入することになる。例えば、アルコールと(メタ)アクリル酸とを反応させてエステルと(メタ)アクリル酸との混合物を得る場合、アルコールのモル量に対して(メタ)アクリル酸の投入モル量が過剰であれば、一部の(メタ)アクリル酸を脱水反応工程終了後に投入してもよい。具体的な数値で示すと、 $b = 3570$ (kg)、 $x = 60$ (kg)、 $y = 15$ (kg)、エステル(脱水反応生成物)になるメタクリル酸の量は、 1367 kgである。メタクリル酸の仕込み量は、 $b - x = 3510$ (kg)として、脱水反応工程終了後 $x + y = 75$ (kg)としても、初めから $b + y = 3585$ (kg)として仕込んでよく、脱水反応工程に大きな影響は与えない。

20

【0021】

上記エステル化及び/又はアミド化工程により、エステル及び/又はアミドと過剰分の(メタ)アクリル酸とを含む生成物を製造する場合、上述したように生産性を向上するために同一の反応装置を用いて数品種を繰り返し製造し、かつ酸が同一種類のときには、溶剤留去工程で留去した脱水溶剤、すなわち水分離器中の脱水溶剤をそのまま精製せずに用いることが好適である。この場合、溶剤留去工程で留去した脱水溶剤の組成により反応原料の反応槽への投入量が調整されていないと、例えば、重合体の品質を考慮して設定されるTCAVの値にバラツキが生じ、それに起因して重合体を含むセメント添加剤等の品質の安定性が充分ではなくなるおそれがある。本発明では、上記形態のように溶剤留去工程で留去した脱水溶剤の組成により反応原料の反応槽への投入量が調整されてなると、TCAVの値のバラツキが抑制されて重合体を含むセメント添加剤等の品質の安定性が向上すると共に、上記形態のように前品種を加味した(メタ)アクリル酸の反応槽への投入量を把握し、これにより反応原料の反応槽への投入量が調整されてなると、TCAVの値を調整する工程を省略することができ、これにより生産性を向上することも可能となる。

30

40

【0022】

本発明においては、上記脱水反応生成物が、セメント添加剤の製造原料として用いられることが好ましい。すなわち本発明の製造方法を用いて製造される脱水反応生成物をセメント添加剤の製造原料として用いることが好ましい。これにより、セメント添加剤の製造において、その性質や品質が低下することが抑制されて安定的に製造することが可能となる。

【0023】

50

以下では、本発明における反応装置や反応原料、反応方法等について説明する。上記反応槽とは、反応器や、反応容器、反応釜等と同じ意味内容で用いられるものであって、脱水反応を行うことができる容器であれば特に限定されるものではない。反応槽の形状は、特に限定されるものではない。多角型、円筒型等があるが、攪拌効率、取扱い性、汎用性等の点から円筒型が好ましい。また邪魔板の有無は問わない。反応槽の加熱方式は外部ジャケットにスチーム等の熱媒を接触させることによって加熱するものであっても良いし、反応槽の内部にコイル等の伝熱装置を備えていて加熱するものであっても良い。このような反応槽の内部の材質としては特に限定されず、公知の材質が使用できるが、例えば、SUS製、好ましくは、耐蝕性の点から、SUS304、SUS316、SUS316L、より好ましくは、SUS316、SUS316L等が挙げられる。また、反応槽の内部にガラスライニング加工等が施されて反応原料及び生成物に対して不活性なものとしてもよい。このような反応槽は、通常では脱水反応を均一に効率よく行うため攪拌機が備えられている。攪拌機は特に限定されるものではない。攪拌機は通常、電動モーター、軸、攪拌機から構成されるがその攪拌翼も形状を問わない。攪拌機としては、デスクタービン、ファンタービン、わん曲ファンタービン、矢羽根タービン、多段ファンタービン翼、ファウドラ翼、ブルマーゲン型、角度付き羽根、プロペラ型、多段翼、アンカー型、ゲート型、二重リボン翼、スクリュー翼、マックスブレンド翼等を挙げることができ、なかでも多段ファンタービン翼、ファウドラ翼が汎用性の点で好ましい。

10

【0024】

上記コンデンサの材質としては、SUS304、SUS316、SUS316L等のSUS製や炭素鋼(CS)等、公知のものが使用できる。ゲル状物の発生をより低減するために、内面を鏡面仕上げやガラスライニング加工されたコンデンサを使用できるが、加工やメンテナンスにかかるコストの点から、SUS304、SUS316、SUS316L、好ましくは、SUS316、SUS316L等のSUS製のコンデンサを用いることが好ましく、このようなコンデンサを用いた場合でも、本発明の作用効果を発揮させることができる。

20

【0025】

上記コンデンサの伝熱面積としては、反応槽の容積等によって異なるが、例えば、反応槽30m³では、50~500m²とすることが好ましい。より好ましくは、100~200m²である。このようなコンデンサに使用される冷却媒体としては、例えば、水やオイル等が挙げられる。

30

【0026】

上記水分離器の容積としては、反応槽の容積や留出物の留出量等によって異なるが、例えば、反応槽30m³では、1~20m³とすることが好ましい。より好ましくは、3~10m³である。このような水分離器としては、供給管がコンデンサに接続され、邪魔板を有する構造のもの、すなわち反応槽で発生したガス状留出物がコンデンサにより凝縮液化され、供給管を通過して、邪魔板より供給管側の水分離器内の室(A)に入り、室(A)では下相に生成水が溜まり、上相には脱水溶剤が溜まり、そして室(A)の上相に溜まった脱水溶剤は、邪魔板の上を越流して室(B)に入って溜まるような構造のものが好適である。室(A)に溜まった生成水は、生成水出口から除去され、また、室(B)に溜まった脱水溶剤は、脱水溶剤出口から抜き出されることになる。

40

【0027】

上記水分離器及びそれに備えられる供給管や邪魔板の材質としては特に限定されず、公知の材質が使用できるが、例えば、SUS製、好ましくは、耐蝕性の点から、SUS304、SUS316、SUS316L、より好ましくは、SUS316、SUS316L等が挙げられる。また、水分離器の内部にガラスライニング加工やテフロン(R)加工等が施されて反応原料及び生成物の腐食性に対して不活性なものとしてもよい。

【0028】

次に、脱水反応生成物を製造する方法として、脱水反応工程、溶剤留去工程を含み、必要に応じて中和工程を含んでなる方法について説明する。

50

上記脱水反応工程は、アルコール及び/又はアミンと(メタ)アクリル酸とを必須とする反応原料を脱水溶剤の存在下でエステル化及び/又はアミド化する工程である。これらの反応原料とされる化合物はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、本明細書中、上記のエステルやアミドをそれぞれエステル化物やアミド化物ともいう。

【0029】

上記エステル化反応に使用されるアルコールとしては、水酸基を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、アルコール類、フェノール類、ジオール類、3価以上のアルコール類、ポリオール類等が挙げられる。例えば、アルコール類としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、2-エチルブタノール、*n*-オクタノール、1-ドデカノール、1-オクタデカノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、アリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等の1級アルコール；*i*s*o*-プロピルアルコール、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、メチルアミルアルコール、2-オクタノール、ノニルアルコールや、日本触媒社製「ソフタノール(商品名)」等の炭素数12~14のアルコール等の2級アルコール；*t*e*r*t-ブタノール、*t*e*r*t-ペンタノール等の3級アルコール等が挙げられ、フェノール類としては、フェノール、クレゾール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等が挙げられ、ジオール類としては、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール、ジエタノールアミン、*N*-ブチルジエタノールアミン等が挙げられ、3価以上のアルコール類やポリオール類としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,3,5-ペンタントリオール、ペンタエリスリトール、グルコース、フラクトース、ソルビトール、グルコン酸、酒石酸、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0030】

上記アルコールとしてはまた、本発明により製造される脱水反応生成物をセメント添加剤用重合体の製造原料として用いる場合には、下記一般式(1)で表される化合物を含有することが好ましく、このような化合物は、アルコールにおける主成分として含有されることが好ましい。この場合、アルコール中には付加的にその他の成分を含んでいても含まなくてもよい。すなわち本発明の脱水生成物の製造方法において、上記脱水反応生成物は、下記一般式(1)で表されるアルコールと、(メタ)アクリル酸のエステル化物であることが好ましい。

【0031】



式(1)中、 R^1 は、炭素数1~30の炭化水素基を表す。 R^2O は、同一又は異なって、炭素数2~18、好ましくは炭素数2~8のオキシアルキレン基を表す。 n は、 R^2O で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、0~300、好ましくは2~300の数である。なお、平均付加モル数とは、当該化合物1モル中における当該繰り返し単位のモル数の平均値を意味する。

【0032】

上記 R^1 の炭素数が30を超えたり、上記 R^2O の炭素数が18を超えたりすると、エステル化物を製造原料として得られる重合体の水溶性が低下し、セメント添加剤等に用いる場合の用途性能、すなわちセメント分散性能等が低下するおそれがある。また、上記 n が300を超えると、一般式(1)で表される化合物と(メタ)アクリル酸との反応性が低下するおそれがある。

【0033】

上記 R^1 や R^2O の好適な炭素数の範囲は、エステル化物の使用用途により設定されることになる。例えば、エステル化物をセメント添加剤用重合体の製造原料として用いる場合には、 R^1 としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*

10

20

30

40

50

- ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、ウンデシル基、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、ヘンエイコシル基、ドコシル基等のアルキル基；フェニル基等のアリアル基；ベンジル基、ノニルフェニル基等のアルキルフェニル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；アルケニル基；アルキニル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～18の直鎖又は枝分かれ鎖のアルキル基及びアリアル基とすることが好ましい。より好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基である。

【0034】

上記R²Oとしては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシステレン基等が挙げられ、これらの中でも、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基が好ましい。なお、R²Oは、一般式(1)で表される化合物を構成する繰り返し単位であり、各繰り返し単位は同一であってもよく、異なってもよい。このうち、2種以上の異なる繰り返し単位を有する場合には、各繰り返し単位はブロック状に付加していてもよく、ランダム状に付加していてもよく、特に限定されるものではない。

10

【0035】

上記nの範囲についても、エステル化物の使用用途により設定されることになり、例えば、エステル化物をセメント添加剤用重合体の製造原料として用いる場合には、2～300とすることが好ましい。より好ましくは、5～200であり、更に好ましくは、8～150である。また、増粘剤等として用いる場合には、10～250とすることが好ましい。より好ましくは、50～200である。

20

【0036】

上記nが0の場合には、水との溶解性や沸点の点から、上記R¹は、炭素数4以上の炭化水素基であることが好ましい。すなわちnが0の場合には、特にメタノールやエタノール等のアルコールでは低沸点のため生成水と共に蒸発して生成水中に溶解することにより、当該アルコール原料の一部が反応系外に留去され、目的とするエステル化物の収率が低下することから、これを防止するためである。

【0037】

上記一般式(1)で表される化合物の過酸化価値としては、0.7meq/kg以下であることが好ましい。0.7meq/kgを超えると、エステル化工程時にゲルが発生し濾過による除去工程が必要になるおそれや、セメント添加剤用重合体を製造する際、共重合工程時に異常な分子量分布、ゲルの発生やゲル化をもたらしおそれがある。それらの結果、得られる重合体のセメント分散性能やスランプ保持性能が大きく低下することになる。より好ましくは、0.5meq/kg以下、更に好ましくは、0.3meq/kg以下である。

30

【0038】

上記一般式(1)で表されるアルコールとしては、例えば、メトキシ(ポリ)エチレングリコール、メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール、メトキシ(ポリ)プロピレングリコール、メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール、メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール、メトキシ(ポリ)ブチレングリコール、エトキシ(ポリ)エチレングリコール、エトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール、エトキシ(ポリ)プロピレングリコール、エトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール、エトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール、エトキシ(ポリ)ブチレングリコール、フェノキシ(ポリ)エチレングリコール、フェノキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール、フェノキシ(ポリ)プロピレングリコール、フェノキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール、フェノキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール、フェノキシ(ポリ)ブチレングリコー

40

50

ル、アルキルフェノキシ(ポリ)エチレングリコール、アルキルフェノキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール、アルキルフェノキシ(ポリ)プロピレングリコール、アルキルフェノキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)ブチレングリコール、アルキルフェノキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリコール、アルキルフェノキシ(ポリ)ブチレングリコール等が挙げられる。これらの中でも、セメント添加剤用重合体の製造原料として用いる場合には、エチレングリコール鎖を多く有するものが好ましい。

【0039】

上記アミド化反応に使用されるアミンとしては特に限定されず、例えば、アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン等の脂肪族第一アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジアミルアミン等の脂肪族第二アミン類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の脂肪族第三アミン類；アリルアミン、ジアリルアミン等の脂肪族不飽和アミン類；シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂環式アミン類；アニリン、モノメチルアニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアニリン等の芳香族モノアミン類；o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン等の芳香族ジアミン類；-ナフチルアミン、-ナフチルアミン等のアミノナフタリン類；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、ジプロピレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、テトラプロピレンペンタミン等のポリアルキレンポリアミン類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ポリエチレングリコール(モノ)アミン、ポリエチレングリコール(ジ)アミン等のオキシエチレンアミン類；尿素、チオ尿素等の尿素類；ポリエチレンイミン、ポリエチレンイミンへのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレンイミンへのプロピレンオキサイド付加物等の高分子類等が挙げられる。

【0040】

上記エステル化反応やアミド化反応では、(メタ)アクリル酸と共に、その他のカルボキシル基を有する不飽和単量体を用いることができる。カルボキシル基を有する不飽和単量体とは、少なくともカルボキシル基と不飽和結合を有する単量体である。具体的には、クロトン酸、チグリン酸、シトロネン酸、ウンデシレン酸、エライジン酸、エルカ酸、ソルビン酸、リノール酸等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0041】

上記エステル化反応やアミド化反応において、アルコールやアミドの転化率は、性能面からは必ずしも100%である必要はなく、好ましくは、90%以上、より好ましくは、95%以上、更に好ましくは、98%以上である。エステル化反応やアミド化反応を行う方法としては特に限定されず、公知の触媒、重合禁止剤及び必要に応じて公知の溶剤を用いて公知の方法により行うことができる。

【0042】

上記エステル化反応やアミド化反応に用いる触媒としては特に限定されず、公知のものを用いることができる。このような触媒としては、例えば、硫酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の酸触媒が挙げられる。また、エステル化反応やアミド化反応は、重合禁止剤の存在下で行われることが好ましい。このような重合禁止剤としては、公知のものを用いることができ、特に限定されず、例えば、ハイドロキノン、メトキノン等のキノン類；クペロン；フェノチアジン等が挙げられる。これらの触媒や重合禁止剤は、1種又は2種以上を用いることができる。また、エステル化反応やアミド化反応は、減圧下又は常圧下で行うことができる。

【0043】

上記脱水反応工程においては、エステル化及び/又はアミド化を脱水溶剤の存在下で行うことになる。これにより、エステル化反応やアミド化反応で生成する生成水を効率よく共

10

20

30

40

50

沸させることができることになる。このような脱水溶剤としては、水と共沸する溶剤であれば特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ジオキサン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、イソプロピルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、水との共沸温度が150以下であるものが好ましく、60~90であるものがより好ましい。このような脱水溶剤として具体的には、シクロヘキサン、トルエン、ジオキサン、ベンゼン、イソプロピルエーテル、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられる。水との共沸温度が150を超えると、反応時の反応系内の温度管理や留出物の凝縮液化処理等の制御等を含む取り扱い性が低下するおそれがある。

【0044】

上記脱水溶剤の使用量としては、反応原料であるアルコール、アミン及び酸の合計仕込み量を100質量%とすると、0.1~100質量%とすることが好ましい。100質量%を超えると、過剰に添加することに見合う効果が得られず、また、反応温度を一定に維持するために多くの熱量が必要となり、経済的な面から不利となるおそれがある。0.1質量%未満であると、生成水を効率よく共沸させることができなくなるおそれがある。より好ましくは、2~50質量%である。

【0045】

本発明の脱水反応生成物の製造方法では、脱水反応工程において酸触媒を用いた場合には、酸触媒及び(メタ)アクリル酸の一部又は全部を中和する中和工程を行うことが好ましい。これにより、触媒が活性を失い、エステル化反応やアミド化反応により得られる脱水反応生成物の加水分解が抑制され、重合に関与しない不純物の発生が抑制された結果、重合体の品質や性能の低下を抑制することが可能となる。

【0046】

上記中和工程の方法としては、例えば、エステル化反応やアミド化反応の終了後、酸触媒を中和剤で中和することにより行う方法が好ましい。

上記中和剤としては、酸触媒を中和できるものであれば特に制限はない。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の炭酸塩；アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類等を挙げることができ、これらが1種又は2種以上使用される。また、中和剤の形態としては特に限定されず、例えば、アルカリ水溶液の形態とすることが好ましい。

【0047】

上記中和工程では、酸触媒や(メタ)アクリル酸が中和されることになるが、酸触媒の全部と、(メタ)アクリル酸の一部が中和されるように設定することが好ましい。この場合、中和される(メタ)アクリル酸は、エステル化反応やアミド化反応後の残りの(メタ)アクリル酸を100質量%とすると、20質量%以下、好ましくは、0.1~10質量%であることが好ましい。なお、酸触媒と(メタ)アクリル酸とでは、酸触媒の方が酸強度が大きいため、酸触媒から中和されることになる。

【0048】

上記溶剤留去工程において、脱水溶剤の留去方法としては特に限定されず、例えば、脱水溶剤のみを留出するようにして留去してもよく、他の適当な添加剤を加えて留去してもよいが、水を用いて脱水溶剤と共沸させて留去することが好ましい。この場合、中和工程が行われたことにより、反応系内に酸触媒やアルカリが実質的に存在しないため、水を加えて昇温しても加水分解反応が起こらない。このような方法により、より低い温度で効率よく脱水溶剤を除去することができることになる。

【0049】

上記留去方法の条件としては、反応系内の脱水溶剤を好適に留出(蒸発)させるように設定すれば特に限定されず、例えば、溶剤留去中の反応槽内の液温(常圧下)としては、水を用いる場合には、通常80~120とすることが好ましい。より好ましくは、90~

10

20

30

40

50

110 である。また、水を用いない場合には、通常80～160 とすることが好ましい。より好ましくは、90～150 である。上記のいずれも場合にも、上記温度よりも低いと、脱水溶剤を蒸発させるのに十分な温度（熱量）とはならないおそれがあり、上記温度よりも高いと、重合を引き起こすおそれがある他、多くの熱量が大量の低沸点原料の蒸発に消費されるおそれがある。反応槽内の圧力としては、常圧下又は減圧下いずれで行ってもよいが、設備面から、常圧下で行うことが好ましい。

上記溶剤留去工程において用いる装置系としては、脱水反応工程で用いた装置系をそのまま使用することが好ましい。

【0050】

本発明の脱水反応生成物の製造方法により得られる脱水反応生成物は、各種の重合体、すなわちセメント添加剤やコンクリート混和剤、炭酸カルシウム、カーボンブラック、インク等の顔料分散剤、スケール防止剤、石膏・水スラリー用分散剤、石炭・水スラリー（CWM）用分散剤、増粘剤等の化学製品に用いられる重合体を製造するための製造原料として好適に適用されることになる。

10

【0051】

以下では、脱水反応生成物の製造方法により得られる脱水反応生成物を製造原料としてセメント分散剤用重合体を製造する方法や、該セメント分散剤用重合体を含有するセメント添加剤を製造する方法、該セメント添加剤を使用する方法について説明する。

【0052】

上記セメント分散剤用重合体としては、得られた脱水反応生成物と不飽和カルボン酸系単量体を必須成分とする単量体を重合して得られるポリカルボン酸系重合体が挙げられる。このようなポリカルボン酸系重合体の重合方法としては、特に制限はなく、例えば、重合開始剤を用いての溶液重合や塊状重合等の公知の重合方法を採用できる。

20

【0053】

上記不飽和カルボン酸系単量体としては例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、チグリン酸、シトロネン酸、ウンデシレン酸、エライジン酸、エルカ酸、ソルビン酸、リノール酸等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類；これらのジカルボン酸とアルコールのモノエステル類等を挙げることができ、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩を挙げることができる。

30

【0054】

ポリカルボン酸系重合体には、必要に応じて不飽和カルボン酸系単量体以外の単量体を共重合させることもできる。この様な単量体としては、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド等の不飽和アミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類やそれらの一価金属塩、二価金属塩、アルモニウム塩、有機アミン塩類；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；炭素数1～18、好ましくは1～15の脂肪族アルコールやベンジルアルコール等のフェニル基を有するアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル類；ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート；ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル等が挙げられる。

40

【0055】

上記ポリカルボン酸系重合体の分子量としては、例えば、500～1000000 であることが好ましい。より好ましくは、3000～500000 であり、更に好ましくは、5000～100000 であり、最も好ましくは7000～50000 である。

【0056】

上記ポリカルボン酸系重合体を含有するセメント分散剤では、良好なセメント分散性能及びスランプ保持性能を発揮することができるが、必要により、ポリカルボン酸系重合体以外の公知のセメント添加剤（セメント分散剤）を更に配合してもよい。

【0057】

50

上記セメント分散剤ではまた、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、消泡剤等を配合することができる。

このようにして得られるセメント分散剤は、セメントや水を含有するセメント組成物として、例えば、ポルトランドセメント、ビーライト高含有セメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬セメントや、石膏等のセメント以外の水硬性材料に用いられることになる。

【0058】

上記セメント分散剤の水硬性材料への添加量としては、従来のセメント分散剤に比較して少量の添加でも優れた効果を発揮することになるが、例えば、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、セメントの質量を100質量%とすると、0.001~5質量%となるような比率の量を練り混ぜの際に添加すればよい。0.001質量%未満であると、セメント分散剤の作用効果が十分に発揮されないおそれがあり、5質量%を超えると、その効果は実質的に頭打ちとなり、経済性の面からも不利となるおそれがある。より好ましくは、0.01~1質量%である。これにより、高減水率の達成、スランプロス防止性能の向上、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の作用効果を奏することになる。

【0059】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、これら実施例のみに限定されるものではない。なお、「部」は、特に断りのない限り「重量部」を意味し、「%」は、「質量%」を意味する。

【0060】

製造例1（溶剤留去工程で留出した脱水溶剤）

温度計、攪拌機、生成水分離器及び縦型多管式熱交換器（コンデンサ）各1個を備えた外部ジャケット付円筒型反応槽にメトキシポリ（ $n = 10$ ）エチレングリコール14500部、フェノチアジン5部、メタクリル酸7045部、パラトルエンスルホン酸水和物の70%水溶液680部及びシクロヘキサン1080部を順に仕込み、反応温度110~120でエステル化反応を行った。反応槽には、内径3.0m、高さ3.8mの円柱の上部と下部を楕円曲面（2対1）とした俵型の反応槽を用いた。コンデンサには、縦型固定管板式熱交換器を作製して用いた。コンデンサは、塔頂部にゲル化防止剤の溶液を噴霧できる構造となっている。

【0061】

反応槽とコンデンサとは連結管で結ばれている。反応槽で気化した留出ガスは、連結管を通じてコンデンサに到達して凝縮される。コンデンサで凝縮された凝縮液は水分離器に流入する。水分離器には邪魔板が備えられ、邪魔板を隔てて室（A）と室（B）とが設けられている。凝縮液は供給管を通して室（A）に流入する。室（A）にはシクロヘキサン3110部、室（B）にはシクロヘキサン530部を予め仕込んだ。このとき室（A）は邪魔板の上部まで満たされている。コンデンサより流入した凝縮液は分離器の室（A）で水層（下層）と油層（上層）に分離する。水層と油層の界面は高さを一定に保つように、水層の凝縮水を抜き出す。油層の凝縮液は邪魔板を超えて室（B）に溢れ出す。室（B）の液面高さを一定にするようにポンプで反応槽に戻す。反応槽に仕込んだシクロヘキサンは、気化してコンデンサで凝縮され、水分離器を通過して再び反応槽に戻り、エステル化反応中は循環することになる。

【0062】

別途、溶解槽にフェノチアジン0.3部とシクロヘキサン300部とを混合し、シクロヘキサンの還流開始（内温106）からエステル化反応終了までの間、コンデンサの塔頂部にモノポンプ（兵神装備社製）を用いてスプレーノズルから噴霧した。また、反応槽の連結部にもシクロヘキサンをスプレーノズルから噴霧して、メタクリル酸の重合を防止した。18時間でエステル化率が98.5%に達したのを確認した。得られたエステル化

10

20

30

40

50

反応液 26290 部に 65 以下で 4.2% 水酸化ナトリウム水溶液 4853 部を加えてパラトルエンスルホン酸全部とメタクリル酸の一部とを中和した。中和後 101 まで再び昇温して、シクロヘキサンを水との共沸を利用して留去した。シクロヘキサンを留去中、コンデンサの塔頂部へハイドロキノン 1 部を含む水 350 部を噴霧した。液温が 101 になったのを確認後、窒素を $18 \text{ Nm}^3 / \text{Hr}$ の流量で流してバブリングした。分離器内の室 (A) と室 (B) の液量は一定に保ち、留去した溶剤は溶剤保存タンクへ、共沸した留去水は別途設けたタンクへ移送した。

反応槽では、脱水反応生成物 (1) の水溶液 26450 部が得られた。

水分離器の脱水溶剤中のメタクリル酸濃度を調べたところ、3.1% であった。112 部のメタクリル酸が水分離器の溶剤中に溶解していることになる。

10

【0063】

製造例 2 ~ 製造例 5 (脱水反応生成物 (2) ~ (5) の製造例)

製造例 1 と同様の方法により、表 2 に示す合成条件で脱水反応生成物の水溶液 (2) ~ (5) を得た。移送終了後、水分離器の脱水溶剤の組成を調べたところ、表 3 に示される組成であった。なお、表 2 中の投入された原料における数値及び表 3 中の数値は、「重量部」を表す。

【0064】

【表 2】

投入場所	投入物	製造例1 脱水反応生成物 (1)	製造例2 脱水反応生成物 (2)	製造例3 脱水反応生成物 (3)	製造例4 脱水反応生成物 (4)	製造例5 脱水反応生成物 (5)
反応槽	メキシポリ(n=10) エチレングリコール	14500	-	-	12340	-
	メキシポリ(n=25) エチレングリコール	-	18000	18500	-	12170
	フェノチアジン	5	5	6	4	8
	アクリル酸	-	-	-	-	4050
	メタクリル酸	7080	3570	3010	5980	-
	パラトルエンスルホン酸 一水和物の70%水溶液	680	-	-	-	690
	パラトルエンスルホン酸 一水和物	-	240	240	-	-
	硫酸	-	-	-	375	-
	脱水溶剤(1)	1080	1206	1206	5350	1620
	フェノチアジン	0.3	0.5	0.5	0.5	2
溶解槽	脱水溶剤(2)	300	575	560	584	2060
	生成水	790	316	326	466	536
タンク	4.2%NaOH	4853	1426	1381	-	-
	11.4%NaOH	-	-	-	-	1805
	49.0%NaOH	-	-	-	967	-
反応槽	水	-	4100	3710	3810	1700
	ハイドロキノン	-	-	-	8	-
コンデンサ	ハイドロキノン	1	1	1	2	2
	水	350	356	356	680	2700
タンク	留出水	617	708	742	680	2820
	温度(°C)	110~120	110~120	110~120	85~100	85~100
反応	時間(時間)	18	40	60	24	17
	反応率(%)	98.5	99.0	99.5	99.5	99.7
反応槽	窒素バブリング温度(°C)	101	99	99	99	98

【 0 0 6 5 】

【 表 3 】

		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
水分離器	メタクリル酸	112	51	35	23	0
	アクリル酸	0	0	0	0	131
	他(シクロヘキサン等)	3529	3590	3606	3618	3510

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

50

実施例 1

製造例 1 に示す方法で脱水反応生成物 (1) を製造した後、反応槽を洗浄し、再び製造例 1 に示す脱水反応生成物 (1) を製造した。反応槽及び溶解槽に仕込む脱水溶剤 (1) 及び脱水溶剤 (2) には、先の製造例 1 実施後の溶剤留去工程で留去された脱水溶剤を一部含む溶剤保存タンク中のシクロヘキサンを使用した。この脱水溶剤はシクロヘキサンの他、メタクリル酸 2 . 0 %、メタクリル酸メチル 0 . 1 % 等が含まれていた。水分離器の脱水溶剤としては、先の製造例 1 での溶剤留去工程終了後のものをそのまま使用した。この脱水溶剤にはシクロヘキサンの他、メタクリル酸 3 . 1 %、メタクリル酸メチル 0 . 2 % 等が含まれていた。

得られた脱水反応生成物 (1) の T C A V (全カルボン酸価数) は、110 . 3 [mg K O H / g]、水分 = 17 . 4 [%] であり、それぞれ目標範囲内であった。

【 0 0 6 7 】

実施例 2

製造例 1 に示す方法で脱水反応生成物 (1) を製造した後、反応槽を洗浄し、製造例 3 に示す脱水反応生成物 (3) を製造した。反応槽及び溶解槽に仕込む脱水溶剤 (1) 及び脱水溶剤 (2) には、先の製造例 1 実施後の溶剤留去工程で留去された脱水溶剤を一部含む溶剤保存タンク中のシクロヘキサンを使用した。水分離器の脱水溶剤としては、先の製造例 1 での溶剤留去工程終了後のものをそのまま使用した。反応槽に仕込むメタクリル酸量は、前品種を考慮して調整した。すなわち次の通り計算した。

製造例 1 実施後、脱水溶剤の循環によって水分離器から反応槽に供給されるメタクリル酸の量は、表 3 より 112 部である。また、製造例 3 に示す脱水反応生成物 (3) を合成後、水分離器の脱水溶剤には 35 部のメタクリル酸が含まれる。水分離器の脱水溶剤中に含まれるメタクリル酸が反応槽へのメタクリル酸の仕込み量に影響することを考慮し、メタクリル酸仕込み量を 77 部減らすと 2933 部と計算される。溶剤保存タンク中のシクロヘキサンに含まれるメタクリル酸の量は 2 . 0 % であり、反応槽に脱水溶剤 (1) を 1206 部仕込むときには、メタクリル酸が約 24 部含まれることになる。また、溶解槽の脱水溶剤 (2) 560 部にはメタクリル酸が約 11 部含まれる。これらの量を考慮して反応槽へのメタクリル酸仕込み量を調整すれば、品質が更に安定になると考えられる。反応槽には 2930 部のメタクリル酸を仕込んでエステル化を行った。

得られた脱水反応生成物 (3) の T C A V を測定したところ、40 . 7 [mg K O H / g] であり、目標管理範囲である 39 . 9 ~ 41 . 1 [mg K O H / g] の範囲内であった。

【 0 0 6 8 】

実施例 3

製造例 1 に示す方法で脱水反応生成物 (1) を製造した後、反応槽を洗浄し、製造例 3 に示す脱水反応生成物 (3) を製造した。反応槽及び溶解槽に仕込む脱水溶剤 (1) 及び脱水溶剤 (2) には、先の製造例 1 実施後の溶剤留去工程で留去された脱水溶剤を一部含む溶剤保存タンク中のシクロヘキサンを使用した。水分離器の脱水溶剤としては、先の製造例 1 での溶剤留去工程終了後のものをそのまま使用した。反応槽に仕込むメタクリル酸量は、前品種を考慮せずに 3010 部とした。

得られた脱水反応生成物 (3) の T C A V を測定したところ、42 . 5 [mg K O H / g] であり、目標管理範囲である 39 . 9 ~ 41 . 1 [mg K O H / g] の範囲外となった。目標とする脱水反応生成物 (3) の T C A V の範囲とならなかったため、更にメタクリル酸と水を添加して組成を調整し、脱水反応生成物 (2) として使用した。

【 0 0 6 9 】

実施例 4

実施例 3 の後、前品種を考慮してメタクリル酸の仕込み量を調整することにした。脱水反応生成物 (1) ~ (4) を、(1) (3) (2) (4) (3) (2) (4) (3) (1) (2) (3) の順で製造して全て目標範囲内であった。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

比較例 1

製造例 5 を行うに当たって、反応槽、溶解槽、分離器に仕込むシクロヘキサンは、予め次の操作を行って、脱水溶剤からメタクリル酸を取り除いて使用した。即ち、脱水溶剤に溶存しているメタクリル酸の濃度を測定し、中和に必重量の水酸化ナトリウム水溶液を投入して 1 時間攪拌し、30 分間静置して、下層の中和水を抜き出して、上層の残存メタクリル酸濃度が 0 % であることを確認した。中和水は廃水とした。シクロヘキサンからメタクリル酸を除去するには、このような洗浄作業が必要となる他、分離器の溶剤の入れ替え作業が増えて生産性が低下し、廃水が発生した。

【0071】

実施例 5

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び円柱型還流冷却管を備えたガラスライニング製反応容器に、水 8380 部を仕込み、攪拌しながら、反応容器内を窒素ガスで置換し、窒素雰囲気下で水の温度を 80 まで加熱した。更に、実施例 2 で得られた脱水反応生成物 (3) 13300 部をメルカプトプロピオン酸 62 部に水 600 部を加えた水溶液とスタティックミキサー (ノリタケ社製、商品名「T8-15-4PT」) で混合しながら 4 時間かけて反応容器内に滴下し、この滴下開始と同時に重合開始剤として過硫酸アンモニウム 125 部を水 1000 部に溶解した水溶液を 5 時間かけて滴下した。重合開始剤の滴下終了後、更に 1 時間引き続いて反応温度を 80 に維持して重合反応を完結させ、49 % 水酸化ナトリウム水溶液 780 部及び水 3770 部を加えて pH 7.2 まで中和して、重量平均分子量 33000 の本発明の重合体水溶液 (1) を得た。

【0072】

【発明の効果】

本発明の脱水反応生成物の製造方法は、上述の構成よりなるので、脱水溶剤を再利用することにより、効率的に製造コストを削減することができる。また、品質が前品種によらずに安定化され、同一の反応装置を用いて、数品種を効率よく安定的に製造することができるうえ、製品毎の反応装置が不要となり、同一種類の酸を用いる場合には、溶剤留去工程で留去した脱水溶剤をそのまま精製せずに次の脱水反応工程で用いることが可能となり、脱水溶剤の入れ替えや、脱水溶剤の精製 (酸との分離) が不要となり、効率よく脱水反応生成物を製造することができる。このような脱水反応生成物は、セメント添加剤 (セメント分散剤) やコンクリート混和剤、炭酸カルシウム、カーボンブラック、インク等の顔料分散剤、スケール防止剤、石膏・水スラリー用分散剤、石炭・水スラリー (CWM) 用分散剤、増粘剤等の化学製品の製造原料として好適に用いることができるものである。

【図面の簡単な説明】

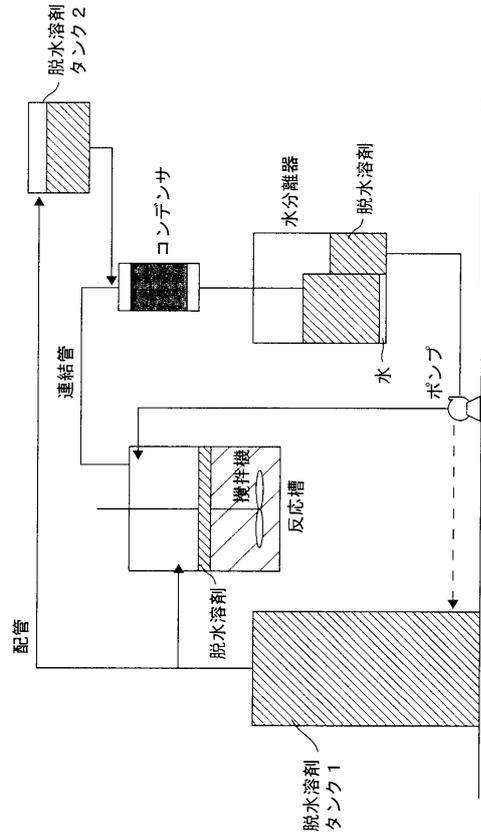
【図 1】本発明の脱水反応生成物の製造方法に用いられる脱水反応装置の装置構成を例示した概念図である。

10

20

30

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 233/09 (2006.01) C 0 7 C 233/09 B
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(56)参考文献 特開平03 - 034957 (JP, A)
特開2001 - 011017 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07B 31/00-63/04
C07C 1/00-409/44
C08G 65/00-67/04
B01D 3/00
B01F 17/52