

## 臭素の有効利用研究 (第2報)

p-スチレンスルホン酸ナトリウム及びp-スチレンスルホン酸アンモニウムの製造と利用

服	部	達	夫
木	原	啓	一
玉	林	範	三
大	庭	良	爾
田	中	哲	夫
小	田	康	弘
桂	川	寛	二

## Studies on the Further New Uses of Bromine (Part II)

Sodium and Ammonium p-Styrenesulfonates; Preparation and Uses

Tatsuo HATTORI  
Keiichi KIHARA  
Hanzo TAMABAYASHI  
Ryoji OHBA  
Tetsuo TANAKA  
Yasuhiro ODA  
Kanzi KATSURAGAWA

An improved method for the preparation of sodium and ammonium p-styrenesulfonates has been developed, which involves sulfonation of  $\beta$ -bromoethylbenzene followed by alkaline dehydrobromination of the resulting sulfonic acid. p-Styrenesulfonates thus obtained easily polymerize and copolymerize with various vinyl monomers to yield polymers, unique properties, of which have been a subject of numerous reports.

Known preparative methods and uses of sodium and ammonium p-styrenesulfonates are briefly reviewed.

## 1. はじめに

Wiley らが, p-スチレンスルホン酸塩の合成及び重合の報告を行なってから25年が経過した。その間, アクリル繊維の染色改良剤としての優れた性能が認められ, 製造及び利用に関する多数の報告がなされている。

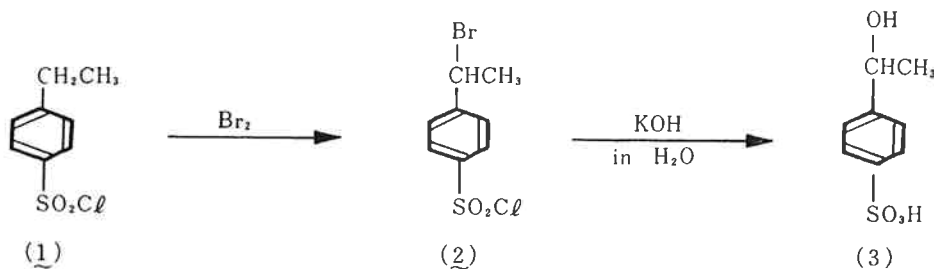
筆者らは, 臭素誘導体を製造中間体とする, p-スチレ

ンスルホン酸ナトリウムの工業化への改良研究及びその誘導体とも言える p-スチレンスルホン酸アンモニウムの合成研究を行うと共に, 現在もそれらの利用の可能性につき検討を続けている。これまでの報告をまじえ, 製造法及び利用法につき記す。

Wiley らは<sup>1)</sup>, まず p-エチルベンゼンスルホニルクロリド(1)を臭素化して容易に得られる p- $\alpha$ -プロモエチ

ルベンゼンスルホニルクロリド(2)を原料として、p-スチレンスルホン酸塩の合成を試みた。しかしこのものを、種々の条件下でアルカリを用いて脱ハロゲン化水素

反応を試みているが、p-スチレンスルホン酸塩を得ることが出来ず、得たものは p- $\alpha$ -ヒドロキシエチルベンゼンスルホン酸(3)及びその誘導体であった。



次に彼らは<sup>2)</sup>、p- $\alpha$ -プロモエチルベンゼンスルホニルクロリドのかわりに、p- $\beta$ -プロモエチルベンゼンスルホニルクロリドを用いてアルカリで脱ハロゲン化水素反応を行い、p-スチレンスルホン酸塩を得ることに成功した。彼らはまず p-スチレンスルホン酸・p-トルイジン塩を融点 182~183°C の固体として単離した。次にこの塩に、水酸化カリウムを加え、ついでエーテルで p-トルイジンを抽出し、除去して p-スチレンスルホン酸カリウムを得た。更に彼らは、p-スチレンスルホン酸カリ

ウムを過硫酸カリウムと亜硫酸水素ナトリウムをラジカル開始剤として重合し重合物を得た。

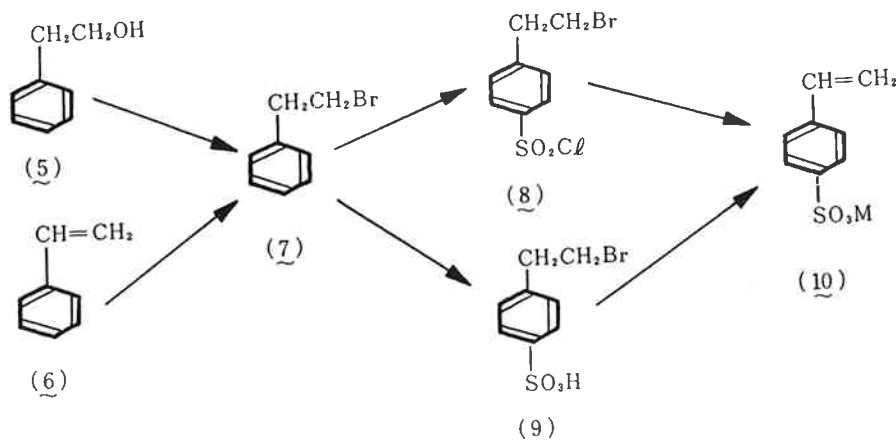
なお、p-スチレンスルホン酸誘導体の簡単な合成法として、Wolter らは<sup>3)4)</sup>、スチレンに塩化チオニルを反応させてスチレンスルホニルクロリドを得たと報告しているが、後に Gilbertson らは<sup>5)</sup> この反応による生成物は Wolter らの報告のスチレンスルホニルクロリドではなく、2-フェニルエチレンスルホニルクロリド(4)であることを報告している。



## 2. p-スチレンスルホン酸塩の製造法

Wiley らが<sup>6)</sup>、p- $\beta$ -プロモエチルベンゼンスルホニルクロリドの脱ハロゲン化水素により p-スチレンスルホン

酸塩を得てより類似の工程が良いと考えられ、この製造法に関連する多数の特許出願がなされている。製造プロセスは次の如くであるが、以下各工程に別けて記す。



### [1] $\beta$ -ハロエチルベンゼンの製造法

$\beta$ -ハロエチルベンゼンの製造法としては、 $\beta$ -フェニルアルコールを原料とする場合と、スチレンを原料とする場合の二方法がある。 $\beta$ -フェニルアルコール(5)を原料とする場合には、 $\beta$ -クロロエチルベンゼン及び $\beta$ -プロモエチルベンゼンが製造出来、中間体として利用出来

る。このうち  $\beta$ -プロモエチルベンゼン(7)について、Slota らは<sup>6)</sup>  $\beta$ -フェニルアルコールに臭化水素酸を反応させて96.5%の収量で、又 Koton らは<sup>7)</sup> 三臭化リンを反応させ78%の収量で得たと述べている。

次にスチレンを出発原料とする場合には、 $\beta$ -クロロエチルベンゼンは製造出来ない。 $\beta$ -プロモエチルベンゼン

のみ、臭化水素がラジカル反応により二重結合へ逆マルコニコフ付加反応を行うという特異性を利用して製造することが出来る。この特異的なラジカル付加反応を行うための触媒について種々の報告がある。Mamedov らは<sup>8)</sup>、過酸化ベンゾイルを触媒に用いてベンゼン溶媒中で反応を行い85%の収量でβ-プロモエチルベンゼンを得ている。又別の報告では<sup>9)</sup>、過酸化ラウロイルを触媒に用いてペンタン溶媒中で反応を行い80%の収量で得られることが述べられている。du Pont 社は<sup>10)</sup>、酸素を触媒として98.5%の収量で得ている。Dow 社は<sup>11)12)</sup>、光を触媒に用い、四塩化炭素溶媒中で反応を行うと99%の収量で得られ、更に2900~3000 Å以下の光を除いた光を用いると、99%以上の収量で得られたと述べている。又Dow 社は<sup>13)</sup>、光のかわりのエネルギー源として、β, γ, X線, 電子線を用いて97%の収量で得られたと述べている。ただし、スチレンへの臭化水素付加反応による製造法の場合、イオン付加反応によるα-プロモエチルベンゼンが副生しやすい。このようなα-プロモエチルベンゼンを不純物として含む混合物よりβ-プロモエチルベンゼンを取得する方法として、酸化亜鉛を触媒として125°Cでα-プロモエチルベンゼンを分解する方法もある<sup>14)</sup>。この両方法の経済性を比較すると、β-フェネチルアルコールを原料に用いる方法は製造法が簡単でありハロゲン化剤が安価であるが、β-フェネチルアルコールが高価である。スチレンを原料に用いる方法は、スチレンは安価であるが、製造に高度な技術を要し、ハロゲン化剤及び触媒が高価であり、それぞれ一長一短を有する。しかし現在は、β-フェネチルアルコールが高価なため、スチレンを原料とする方法が優れていると考えられる。なお筆者らは、スチレンへの無水臭化水素のラジカル付加反応につき検討し、無水臭化水素の製造及びその利用を国内で初めて工業化することに成功した。

## (2) β-プロモエチルベンゼンスルホン酸の製造法

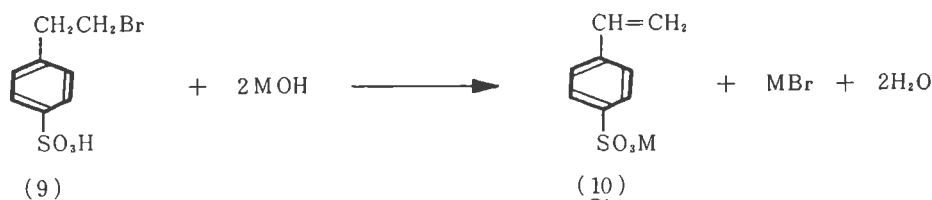
Wiley らは、β-プロモエチルベンゼンをクロルスルホン酸でβ-プロモエチルベンゼンスルホニルクロリドとし、スチレンスルホン酸塩の製造中間体とした。その後Dow 社は<sup>15)</sup>、クロルスルホン酸を用いる方法につき検討を行い、β-プロモエチルベンゼンに対して三倍モル以上のクロルスルホン酸を使用しないと良い収量でβ-プロ

モエチルベンゼンスルホニルクロリドが得られないこと、次にβ-プロモエチルベンゼンスルホニルクロリドの精製が困難で、蒸留で精製しなければ良質のp-スチレンスルホン酸塩が得られない等の欠点があることを指摘している。そこでクロルスルホン酸に変え、三酸化イオウをスルホン化剤に用いることにより、クロルスルホン酸を用いる場合の欠点を克服している。つまり三酸化イオウは、β-プロモエチルベンゼンに対し理論量使用すればよく、β-プロモエチルベンゼンスルホン酸の精製は、不純物を有機溶媒で抽出することにより可能となり、そのようにして精製したβ-プロモエチルベンゼンスルホン酸にアルカリ水溶液を反応させると容易に脱ハロゲン化水素が起こり、高収率でビニルベンゼンスルホン酸塩が得られると述べておる。引続き同様な方法の改良及び連続法についても特許出願<sup>16)</sup>を行っている。筆者らは<sup>17)</sup>、β-プロモエチルベンゼンを三酸化イオウでスルホン化する場合、有機溶剤に可溶性の不純物の生成量が多く、収率低下を共にしていることを認め、触媒量の有機カルボン酸を添加することにより副生成物を抑え、β-プロモエチルベンゼンスルホン酸の収量を増加させることが出来た。なお前記のDow社の精製方法では、有機溶媒に抽出される不純物は除去出来るが、β-プロモエチルベンゼンスルホン酸と同様に水に可溶性の不純物は除去出来ない。三協化学は<sup>18)</sup>水に可溶性の不純物の除去法として、まず過剰の硫酸を水に不溶性の硫酸カルシウム又は硫酸バリウムとして除き、次にβ-プロモエチルベンゼンスルホン酸カリウムとして取出し、精製を行うことが出来ると述べている。このようにβ-プロモエチルベンゼンスルホン酸の製造法は、三酸化イオウによるβ-プロモエチルベンゼンのスルホン化法へと変わった。

## [3] p-スチレンスルホン酸アルカリ金属塩の製造法

Wiley らは、β-プロモエチルベンゼンスルホニルクロリドを、メタノール溶媒中で水酸化カリウムと反応させて脱臭化水素反応及び酸クロリドの加水分解反応を同時に行い、p-スチレンスルホン酸塩を得た。

Dow 社は<sup>15)</sup>は、β-プロモエチルベンゼンスルホン酸(9)を水溶液中でアルカリと反応させてp-スチレンスルホン酸塩(10)を得た。使用したアルカリは、水酸化ナ



トリウム, 水酸化カリウム, 水酸化カルシウム, 水酸化バリウム, 炭酸ナトリウム, 炭酸カリウムである。

三洋化成は<sup>19)</sup>、この脱ハロゲン化水素反応をイソプロパノールを含む溶媒中に行なって良い収量で p-スチレンスルホン酸カリウムを得ている。又メタノール、エタノール、イソプロパノールを含む溶媒中でも<sup>20)</sup>高い純度の p-スチレンスルホン酸塩を良い収量で得たと述べている。筆者らも、β-プロモエチルベンゼンスルホン酸の脱臭化水素反応につき検討を行い、アルコール溶媒を用いることなく、高い純度の p-スチレンスルホン酸ナトリウムを収率よく得ることが出来た。

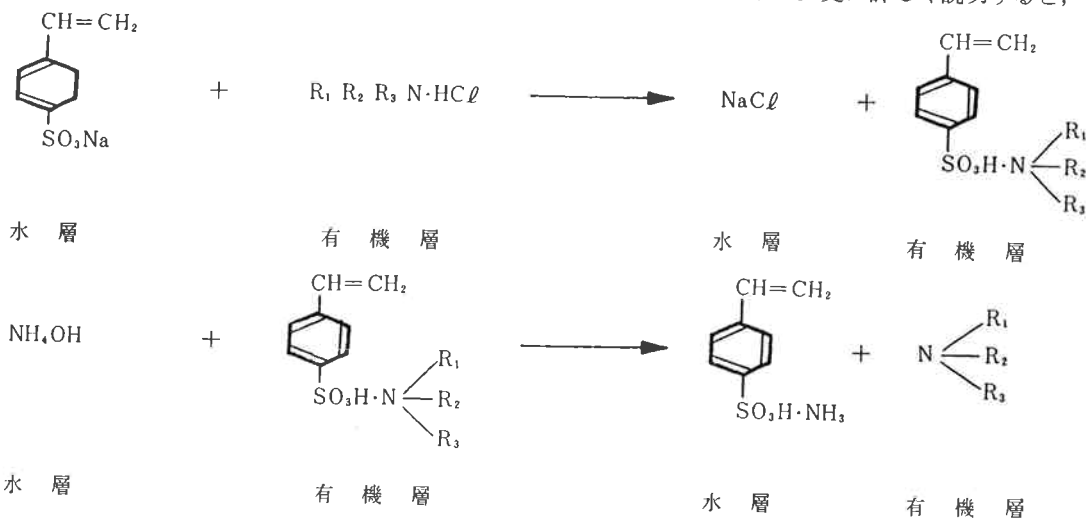
#### [4] p-スチレンスルホン酸アンモニウムの製造法

p-スチレンスルホン酸塩の合成法として、β-プロモエ



出した塩化ナトリウムを除き、ついでアセトン溶液にアンモニアを加えて p-スチレンスルホン酸アンモニウムを得ることが出来た。又アセトンの他に、メタノール、エタノールも使用することが出来る。

第2の方法は、p-スチレンスルホン酸・アミン塩が有機溶媒に溶解しやすい性質を利用したものである。特に



(i)アミンを溶解した有機溶媒に、鉍酸を加えて鉍酸・アミン塩を作る。(ii)水に溶解させた p-スチレンスルホン酸ナトリウムとこの溶液を振り混ぜると、p-スチレンスルホン酸は有機溶媒に抽出されてアミン塩となり、鉍酸のナトリウム塩が水層に残る。(iii)この水層を除き、次にアンモニア水を加えると、p-スチレンスルホン酸アンモニウムが水層に抽出され、有機溶媒中には、アミンのみが残る。このようなイオン交換液を使用することにより、イオン交換樹脂を用いるような方法では予期できぬ高純度の製品が高収率で得られ、工業的な製造も可能であることを見出すことが出来た。なお筆者ら

は、p-スチレンスルホン酸を脱臭化水素出来る塩基の合成法については先に記した。アンモニアのように脱ハロゲン化水素出来ない塩基についての合成法は知られていなかったため、筆者らは p-スチレンスルホン酸アンモニウムの製造法につき検討を行った<sup>21)22)23)</sup>。

第1の方法は、p-スチレンスルホン酸が有機溶媒に溶解する性質を利用したものである。p-スチレンスルホン酸ナトリウムは、アセトンにほとんど溶解しない。この混合溶液に塩酸ガスを吹込むと、塩化ナトリウムが固体として析出するために次式の平衡が右辺にずれて p-スチレンスルホン酸のアセトン溶液を得ることが出来る。析

炭素数の多いアミンを使用すると、アミン及び p-スチレンスルホン酸・アミン塩が水に不溶である。このようなアミンを溶解させた水と混ざり合わない有機溶媒をイオン交換液として使用すると次式の如く p-スチレンスルホン酸ナトリウムから、p-スチレンスルホン酸アンモニウムが製造出来る。更に詳しく説明すると、

は、このようなイオン交換液を用いることにより、アンモニウム以外の塩も同様に製造出来ることを見出した<sup>24)</sup>。

#### [5] p-スチレンスルホン酸塩の精製法

先に述べたように、β-ハロエチルベンゼンスルホン酸を苛性アルカリで脱ハロゲン化水素反応を行う場合、副生成物としてハロゲン化アルカリが生成する。又 β-ハロエチルベンゼンスルホン酸に含まれる不純物からくるものも含まれてくる。このような副生物を除くための精製法について、Grabiel らは<sup>25)</sup>、p-スチレンスルホン酸塩とハロゲン化アルカリの水に対する相互溶解度を測定

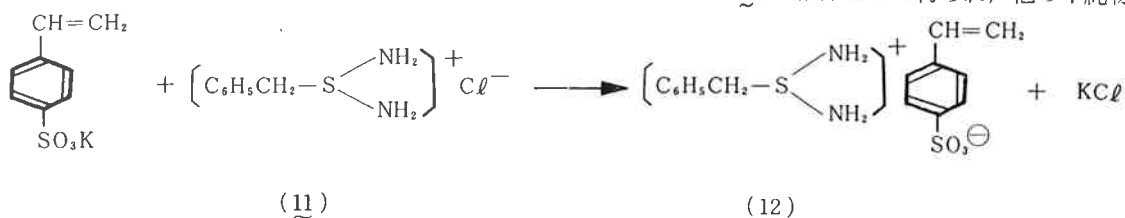
し、水を溶媒として再結晶により精製が可能であることを示唆している。更に三協化学は次の三方法による精製法につき述べている。第1の方法は<sup>26)</sup>、過ハロゲン化酸を用いる方法である。塩化ナトリウムを含む p-スチレンスル

ホン酸ナトリウム水溶液に、過塩素酸を加えると過塩素酸ナトリウムが固体として析出する。この固体を取除き、塩化水素を減圧下除去すると、p-スチレンスル



ホン酸が得られる。これにアルカリを加えて p-スチレンスルホン酸塩にする。これにより90%の回収率で、95%純度の p-スチレンスルホン酸カリウムを得ている。第2の方法は<sup>27)</sup>、有機溶剤と水の混合溶媒を用い、これらに不溶なハロゲン化アルキルを除去する方法である。水とメタノール、エタノール、アセトン等の混合溶媒に、p-スチレンスルホン酸塩を溶解させ、不純物のハロゲン

化アルカリを固体として析出させる。固体を取り除くと、95%以上の純度のものが得られている。第3の方法は<sup>28)</sup>、スルホン酸の分析試薬として知られているチウロニウム塩を用いる方法である。p-スチレンスルホン酸カリウムに、S-ベンジルチウロニウムクロライド(11)を反応させると p-スチレンスルホン酸・S-ベンジルチウロニウム塩(12)が結晶として得られ、他の不純物から精製



出来る。この塩をアルコール中で酢酸カリウムと反応させ、p-スチレンスルホン酸カリウムは75%の回収率で、100%の純度であったと述べられている。

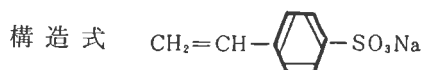
[6] p-スチレンスルホン酸塩の重合禁止剤

p-スチレンスルホン酸塩は、非常に重合しやすいモノマーである。したがって、製造、貯蔵、運搬時に重合を防ぐことが必要である。そのため多数の重合禁止剤の使用が有効であることが報告されている。重合禁止剤として、アルカリ金属水酸化物<sup>29)</sup>、チオ硫酸塩<sup>30)</sup>、亜硝酸塩<sup>31)</sup>、フェノチアジン<sup>32)</sup>、ハイドロキノンモノメチルエーテル<sup>20)</sup>、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン<sup>33)</sup>、等が効果のあることが述べられている。

3. p-スチレンスルホン酸ナトリウム及び p-スチレンスルホン酸アンモニウムの一般的性質及び重合性

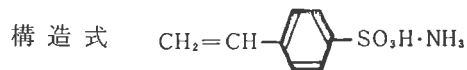
[1] 一般的性質

(1) p-スチレンスルホン酸ナトリウム



分子量	206.20		
形状	白色結晶		
分解温度	330°C		
毒性	LD <sub>50</sub> (マウス経口), 16.0g (40%オリブ油)/kg 以上		
溶解度	溶媒		
	p-スチレンスルホン酸ナトリウム		
	wt%		
	水	22.2%	20°C
	水	28.0"	40°C
	水	38.0"	60°C
	メタノール	5.0"	20°C
	DMF	8.5"	20°C
	アセトン	0 "	20°C
	ベンゼン	0 "	20°C

(2) p-スチレンスルホン酸アンモニウム



分子量 201.24  
形状 白色リン片状結晶

分解温度	300°C		
毒性	LD <sub>50</sub> (マウス経口), 6.70 g (20%水溶液)/kg		
溶解度	溶媒	p-スチレンスルホン酸アンモニウム wt%	温度
	水	22.4%	20°C
	水	33.6%	40°C
	水	43.3%	60°C
	メタノール	13.0%	20°C
	DMF	27.7%	20°C

## 〔2〕 重合性

p-スチレンスルホン酸塩は、通常のラジカル開始剤により容易にラジカル重合する。ジメチルスルホキシド溶液中での p-スチレンスルホン酸ナトリウムの均質ラジカル重合により得られた重合速度定数比  $K_p K_t^{-1/2}$  は、 $0.4 \ell^{\frac{1}{2}} \text{mole}^{-\frac{1}{2}} \text{sec}^{-\frac{1}{2}}$  (45°C)<sup>34)</sup> であり、スチレンのそれの<sup>35)</sup>約10倍である。又 p-スチレンスルホン酸ナトリウムの水溶液中での  $K_p K_t^{-1/2}$  は、4.5 (45°C), 2.0 (50°C)  $\ell^{\frac{1}{2}} \text{mole}^{-\frac{1}{2}} \text{sec}^{-\frac{1}{2}}$ <sup>36)</sup> であり、ジメチルスルホキシド溶媒中でのその約10倍の値である。次にポリスチレンスルホン酸ナトリウムの分子量は光散乱によって、固有粘度との関係が求められている<sup>37)</sup>。Mark-Houwink 式における定数を Table 1 に示す。このような種々の分

Table 1 Constants for Mark-Houwink Equation for Sodium Poly (styrenesulfonate) in Aqueous Solution at 25°C

$$[\eta] = KM^a$$

Salt	Conc. M	K × 10 <sup>4</sup>	a
NaCl	4.17	2.04	0.5
"	0.5	1.86	0.64
"	0.1	1.78	0.68
"	0.05	1.39	0.72
"	0.02	1.01	0.78
"	0.01	0.28	0.89
"	0.005	0.23	0.93

子量のポリスチレンスルホン酸ナトリウムは、重合処方を変えることにより容易に得ることが出来る。筆者らが製造した p-スチレンスルホン酸ナトリウム (純度 87.6 wt%<sup>\*1)</sup> 20 wt% 水溶液を用い、65°C において、重合触媒の過硫酸アンモニウムの濃度を変化させて行った例を Table 2 に示した。このように粘度平均分子量 10万～

\*1) 他の不純物は、NaBr 2.5 wt%, NaOH 0.3 wt%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 wt%, H<sub>2</sub>O 9.5 wt% である。

\*2) 他の不純物は、NH<sub>4</sub>Br 2.0 wt% である。

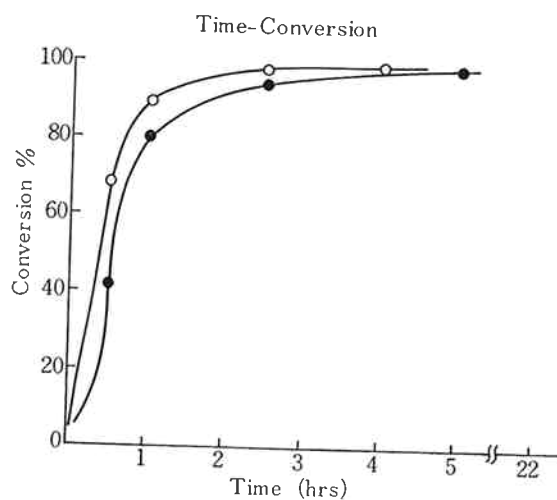
Table 2 Polymerization of Sodium p-styrenesulfonate<sup>\*1)</sup> with various concentration of ammonium persulfonate (APS) in aqueous solution at 65°C.

APS conc. wt% in H <sub>2</sub> O	reaction time	viscosity <sup>*2)</sup> C.P.	$\bar{M}$
0.0125	5 hrs	37500	130 × 10 <sup>4</sup>
0.025	"	6320	120 × "
0.05	"	1960	80 × "
0.1	"	495	36 × "
0.25	3 hrs	147	17 × "
0.5	"	44	8.5 × "

\*1) Purity 87.6%, 20 wt% in Aqueous solution

\*2) B type viscometer at 25°C

130万のものを得ることが出来る。次にやはり筆者らの製造した、p-スチレンスルホン酸ナトリウム (純度 87.6 wt%<sup>\*1)</sup> 及び p-スチレンスルホン酸アンモニウム (純度 98.0 wt%<sup>\*2)</sup> の 20 wt% 水溶液を、65°C において重合させた時の経時変化を Fig. 1 に示した。この場合の



○ sodium styrene sulfonate (purity 87.6%)

● ammonium styrene sulfonate (purity 98.0%)

Fig. 1 Polymerization of sodium styrene sulfonate and ammonium styrene sulfonate reaction temperature 65°C

重合触媒は過硫酸アンモニウムで、濃度は 0.025 wt% である。

次に p-スチレンスルホン酸塩は、単独でよく重合するのみならず、種々の他のモノマーと良く共重合する。

Table 3 Monomer Reactivity Ratios of Sodium Styrene Sulfonate

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	solvent	temp. °C	refrence
Sodium styrenesulfonate	acrylonitrile	$1.20 \pm 0.10$	$0.10 \pm 0.02$	H <sub>2</sub> O (pH 3)	45°C	35)
"	"	$1.40 \pm 0.04$	$0.05 \pm 0.01$	" (pH 7)	45°C	35)
"	acrylic acid	$1.0 \pm 0.02$	$0.10 \pm 0.02$	"	70°C	36)
"	sodium acrylate	$2.3 \pm 1.2$	$0.34 \pm 0.23$	"	70°C	36)

p-スチレンスルホン酸ナトリウムの共重合における反応性比を Table 3 に示した。又 p-スチレンスルホン酸ナトリウムの Alfrey-Price 式の共重合パラメーター Q と e は、ジメチルスルホキシド溶媒中、 $e = -0.38$ ,  $Q = 0.44$ , 水溶媒中、 $e = -0.59$ ,  $Q = 2.49$  である。

#### 4. p-スチレンスルホン酸ナトリウムの利用例

Wiley らが、p-スチレンスルホン酸塩を合成する以前に、架橋ポリスチレンをスルホン化して得られるスルホン化ポリスチレンがカチオン交換樹脂として用いられていた。しかし p-スチレンスルホン酸塩がモノマーとして利用出来るようになってから、スルホン酸基を重合物中に導入する場合、重合物をスルホン化する他に、重合によりスルホン基を導入することが可能となり、以後多数の利用方法が報告されている。これらの利用に関する総説<sup>38)</sup>, <sup>39)</sup>も出されているので詳細はそれらにゆずり、若干の説明を行う。

##### [1] p-スチレンスルホン酸ナトリウム単独重合物の利用例

Rohm and Haas 社<sup>40)</sup>は、ポリビニルベンゼンスルホン酸が消化性潰瘍の治療剤となると述べている。彼らは、ポリビニルベンゼンスルホン酸ナトリウムは胃及び十二指腸の粘膜に特有の結合親和性を有することを見出した。この重合体は非保持性の物質に比べ5~10倍も長く胃中に保持される。そのためスルホン酸重合体は損傷した組織に結合又は付着して、それ以上刺激又はただれるのを保護する、保護被膜又は障壁として作用し治療させると考えている。又この重合体は循環するリンパ又は血液中に系統的に吸収されず、経口的に投与された重合体は、すべて糞便中に排泄され、処置された動物のどの組織又は器管内にも吸収された重合体はなかったと述べている。次に彼らの行った実施例を示す。

水 (700 ml) 中のビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム (144 g) の溶液を過硫酸アンモニウム (0.3 g) で処理し、80°C で20時間加熱する。標準的な仕上げをすると、195,000 の粘度平均分子量を有するポリビニルベンゼ

ンスルホン酸ナトリウムが得られた。50 mg/kg 経口でシェイラットに91%制御を示した。160 mg/kg でヒスタミンモットにおいて36%制御を与えた。100 mg/kg でステロイドラットにおいて41%制御を与えた。砂糖中10 mg, 50 mg, 及び 200 mg/kg で35日間モットに給与したとき重大な病理を示さなかった。特に胃腸管に刺激がなくまた死亡した動物がなかった。

次に p-スチレンスルホン酸ナトリウムの高分子量重合体は優れた凝集剤となることが報告されており、この性質を利用して写真用エマルジョン中のゼラチンの硬化剤として用いられることが述べられている<sup>42)</sup>。

次にポリ p-スチレンスルホン酸ナトリウムに、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリドのような強高分子電解質を混合すると、ポリイオンコンプレックスが生成する<sup>43)</sup>。このポリイオンコンプレックスは大きな誘導率をもつため選択透過性を持つ膜<sup>44)</sup><sup>45)</sup>、バッテリーのセパレーター<sup>46)</sup>、として用いられることが述べられている。更にポリ (N-ビニルピロリドン) との混合物は、大変粘調な水溶液となるので、医薬の粘度調節に用いられるとも述べられている<sup>46)</sup>。

##### [2] p-スチレンスルホン酸ナトリウムの共重合体としての利用

重合物中にスルホン酸基を導入するために、p-スチレンスルホン酸ナトリウムの高い重合性を利用した報告が多い。先に Rohm & Haas 社のポリスチレンスルホン酸ナトリウムの消化性潰瘍の治療剤の例を紹介したが、彼らは又、p-スチレンスルホン酸ナトリウムとスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等多数の共重合物が同様の目的に使用出来ると述べている。

p-スチレンスルホン酸ナトリウムが初めて共重合モノマーとして利用されたのは、アクリル繊維の染色改良剤としてである。アクリル繊維は、その優れた繊維としての特性を持ちながら、染色が困難であることに欠点があった。Dow 社は<sup>48)</sup>、アクリロニトリルにスチレンスルホン酸ナトリウムを共重合させ、アセテート染料、塩基性染料、建築染料で染色を行ない、老化堅牢度及び日光堅牢度が充分で優れた強度特性及び伸張度特性の繊維が

得られたと述べている。更に du pont 社は<sup>49)</sup> 塩基性染料で容易に染色出来かつ色彩安定性を有するアクリロニトリル繊維について研究を行い、p-スチレンスルホン酸ナトリウムを共重合し、アニオン染色座席となるスルホン酸基の導入量が重合体 1 kg 当り酸性度40~90ミリ当量の範囲で前記の目的を達したと述べている。又このようなアクリロニトリルの共重合モノマーとしての利用のみならず、p-スチレンスルホン酸ナトリウムの共重合物をブレンドして用いた報告もある<sup>50)</sup>。なおアクリル繊維以外にも、ビニリデンシアナイド、ポリプロピレン、ポリエステル、セルロース等の染色改良への応用及び帯電性が改良された報告<sup>51)</sup>が見られる。

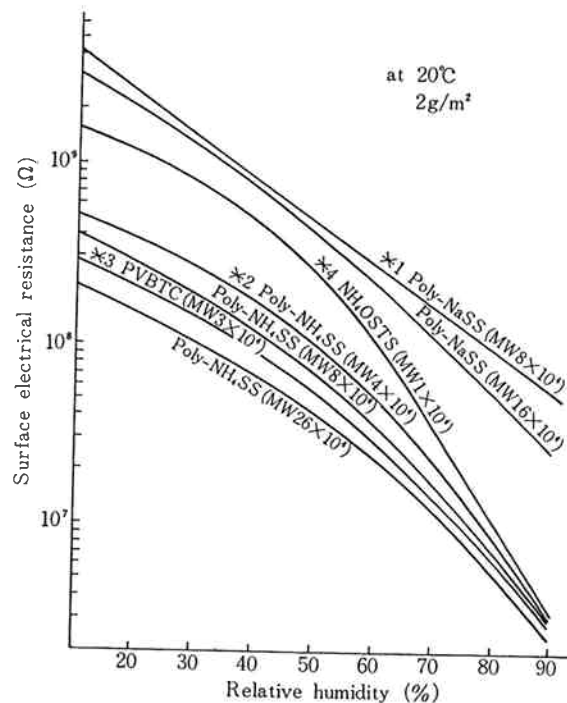
次に水に不溶のビニルモノマーを、水中で p-スチレンスルホン酸ナトリウムと共重合させると、ラテックスを形成する。du pont 社は<sup>52)</sup>、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルに p-スチレンスルホン酸ナトリウムを共重合させることにより、広い pH 領域にわたり、凍結安定性及び機械安定性が良く、塗料の展色剤として優れたエマルジョンが得られたことを報告している。エマルジョンへの応用例は総説<sup>39)</sup>に詳しく記されているが、今後更にエマルジョン塗料、エマルジョン接着剤、セメント、モルタル混和剤等への利用の可能性が拡大されてゆくものと考えられる。又合成樹脂中に共重合モノマーとして添加し、樹脂の帯電性、吸湿性、染色性が改良されたとの報告も見られる<sup>53)</sup>。

最後に水溶性モノマーとの共重合物で水溶性の共重合物としては、アクリルアミドとの共重合物が優れた凝集剤<sup>54)</sup>となること、又清浄剤<sup>55)</sup>、乳化剤<sup>56)</sup>、水処理剤<sup>57)</sup>等への応用も見られる。

## 5. p-スチレンスルホン酸アンモニウムの利用

p-スチレンスルホン酸アルカリ金属塩は、製造法が見出されから数多くの利用研究がなされてきたが、p-スチレンスルホン酸アンモニウムは、製造法も知られておらず、利用研究の報告もなされていなかった。それは、アルカリ金属塩と同様な反応で簡単に製造出来ないこと、及び p-スチレンスルホン酸の対イオンの変化により特に優れた性能があらわれることが予想されなかったためであろう。巴川製紙所は<sup>58)</sup>、オリゴスチレンのスルホン化物について研究を行ない、そのアンモニウム塩及びリチウム塩がナトリウム塩及びカリウム塩に対して優れた帯電防止性能があることを述べている。近年ファクシミリ等の静電記録方法が普及して記録紙用の低抵抗処理剤が求められており、この分野で先のオリゴスチレンのスルホン化物のアンモニウム塩(分子量1万程度)が

アニオン系の代表的なものと言われてきた。このものは低毒性であるにもかかわらず、スルホン化度、分子量等に問題があるためか高性能を示さず、結局従来の4級アンモニウム系が低抵抗処理剤の主流として使われてきた。しかし筆者らは、p-スチレンスルホン酸アンモニウムを原料として使用することにより、前述の欠点を改良することが出来、アニオン系としては予期出来ぬ高性能品が得られることを見出した。以下ポリ、p-スチレンスルホン酸アンモニウム系導電処理剤の特徴を更に詳しく述べる。各種低抵抗処理剤を上質紙上に 2 g/m<sup>2</sup> 塗布した時の、20°C における相対湿度と表面電気抵抗の測定値を Fig. 2 に示す。図から明らかなように、ポリ-



- \*1 poly sodium styrene sulfonate
- \*2 poly ammonium styrene sulfonate
- \*3 poly vinylbenzyl trimethyl ammonium chloride
- \*4 ammonium oligostyrene sulfonate

Fig. 2 Surface electric resistance

p-スチレンスルホン酸ナトリウムに較べ、ポリ p-スチレンスルホン酸アンモニウムが優れた性能を示すこと、次にポリ p-スチレンスルホン酸アンモニウムは、分子量を調整する事で4級アンモニウム系(ポリ、p-ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド)並の高導電性能が得られることがわかる。このようなナトリウム塩とアンモニウム塩との差は、Table 4 に示す保水能(Water-holding Capacity)がアンモニウム塩が4級アンモニウム系とほぼ同等の値を示す事が第一の理由と考えている。又オリゴスチレンスルホン酸アンモニウムと



Table 4 Comparison of water holding capacity

relative humidity		water holding capacity (g·H <sub>2</sub> O/g·samle)			
		20%	35%	60%	90%
Sample	M <sub>1</sub> W				
Poly-NH <sub>4</sub> SS* <sup>1)</sup>	4 × 10 <sup>4</sup>	0.06	0.11	0.19	0.95
"	8 × "	0.05	0.12	0.19	0.88
"	26 × "	0.06	0.13	0.19	0.91
Poly-NaSS* <sup>2)</sup>	8 × "	0.001	0.005	0.04	0.72
"	16 × "	0.001	0.005	0.04	0.93
PVBCT* <sup>3)</sup>	3 × "	0.05	0.14	0.22	0.81

\* 1) ammonium poly styrene sulfonate

\* 2) Sodium poly styrene sulfonate

\* 3) poly p-vinylbenzyltrimethylammonium chloride

のちがいは、フィルム形成性が良い事、スルホン酸基がスチレン残基に確実に一個づつ結合していることがあげられよう。

ポリ p-スチレンスルホン酸アンモニウム系 導電処理剤塗工紙は、通常の使用条件では充分な耐熱性を示し、加熱によって導電性が低下したり、着色する事はない。またブロッキング性、耐水性に関しても別に問題はなく、充分紙用導電処理剤としての付帯条件を具備している。特に紙薬品にはアニオン系のものが多く、4級アンモニウム系導電処理剤を用いれば相溶性との関係上併用薬品の種類、配合法に制限が多いが、ポリ p-スチレンスルホン酸アンモニウム系ではこの点での問題は少ない。

## 6. まとめ

以上述べてきたように、p-スチレンスルホン酸塩は、優れた性能、高い利用価値が知られていながらほとんど工業的に利用されていなかった。その原因は、主としてこれまで経済的な製造がなされていなかったことによるものと考えられる。筆者らは、当社の製品の臭素を中間体として有効に利用し、経済的な製造法の確立をはかることが出来た。昭和55年春には、p-スチレンスルホン酸ナトリウムを工業製品として供給出来る。近年特に高機能商品が求められているが、p-スチレンスルホン酸ナトリウムがそれらの要求に答えてゆくものと期待している。

## 文 献

- 1) R. H. Wiley and C. C. Ketterer; *J. Org. Chem.*, **18**, 1372 (1953).
- 2) R. H. Wiley, N. R. Smith and C. C. Ketterer; *J.*

*Am. Chem. Soc.*, **76**, 720 (1954).

3) G. Wolter et al.; *Brit. Pat.*, 987, 543, (1965).

4) G. Wolter et al.; *Ger. Pat.*, 46, 259, (1966).

5) B. M. Gulbertson and S. Dietz; *J. Chem. Soc., C*, 992 (1968).

6) K. H. Slotta and W. Alter; *Ber.*, **64B**, 1510 (1931).

7) Koton, Mitin, *Zhm Obshaket Khim*, **25**, 1469 (1955).

8) *Chemical Abstract*, **58**, 4453d (1963).

9) "実験化学講座", **20**, 195.

10) E. I. du Pont de Nemours and Co.; *U. S. Pat.*, 3, 321, 536, (1967).

11) The Dow Chemical Co.; *Brit. Pat.*, 825, 476, (1957).

12) The Dow Chemical Co.; *Ger. Pat.*, 1, 240, 059, (1967).

13) The Dow Chemical Co.; *Brit. Pat.*, 882, 546, (1961).

14) E. I. du Pont de Nemours and Co.; *U. S. Pat.*, 3, 058, 892, (1962).

15) The Dow Chemical Co.; "特公昭35-14220".

16) The Dow Chemical Co.; "特公昭38-20570".

17) 東洋曹達; "特開昭49-95940".

18) 三協化学; "特開昭51-138644".

19) 三洋化成; "特公昭49-46610".

20) 三洋化成; "特開昭47-17731".

21) 東洋曹達; "特開昭51-4140".

22) 東洋曹達; "特公昭53-35938".

23) 東洋曹達; "特公昭53-35939".

24) 東洋曹達; "特開昭52-116438".

25) C. E. Grabiell, Leo R. Morris and P. J. Sienknecht

- and R. N. Farris; to The Dow Chemical Co., **52**, (10), 845 (1960).
- 26) 三協化学 ; “特開昭51—138645”.
- 27) 三協化学 ; “特開昭51—138646”.
- 28) 三協化学 ; “特開昭51—138647”.
- 29) The Dow Chemical Co.; *U. S. Pat.*, **3**, 221, 047, (1967).
- 30) The Dow Chemical Co.; *U. S. Pat.*, **3**, 088, 971, (1963).
- 31) E. I. du Pont de Nemours and Co.; *U. S. Pat.*, **2**, 822, 385, (1958).
- 32) The Dow Chemical Co.; *U. S. Pat.*, **3**, 088, 972, (1963).
- 33) 東洋曹達 ; “特開昭52—23039”.
- 34) Z. Izumi et al.; *J. Polym. Sci.*, Part A, **3**, 2721 (1965).
- 35) G. H. Olive et al.; *Macromol. Chem.*, **37**, 71 (1960).
- 36) Z. Izumi et al.; *J. Polym. Sci.*, Part A, **1**, 705 (1963).
- 37) C. E. Grobiel et al.; *J. Polym. Sci.*, **59**, 425 (1962).
- 38) D. A. Kangas; *Functional Monomers*, Chapter 4, Sulfonic Acids and Sulfonate Monomers.
- 39) 大庭ら ; “高分子加工”, **28**, (8), 388 (1979).
- 40) Rohm and Haas Co.; “特開昭52—96748”.
- 41) The Dow Chemical Co.; *U. S. Pat.*, **3**, 340, 238, (1967).
- 42) 富士フィルム ; “特公昭42—12550”.
- 43) A. S. Michaels et al.; *J. Phys. Chem.*, **69**, 1447 (1965).
- 44) The Dow Chemical Co.; *U. S. Pat.*, **3**, 276, 598, (1966).
- 45) Amicon Corp.; *U. S. Pat.*, **3**, 467, 604, (1969).
- 46) Amicon Corp.; *U. S. Pat.*, **3**, 419, 430, (1968).
- 47) The Dow Chemical Co.; *U. S. Pat.*, **3**, 331, 798, (1967).
- 48) The Dow Chemical Co.; “特公昭33—5347”.
- 49) E. I. du Pont de Nemours and Co.; “特公昭35—4235”.
- 50) The Dow Chemical Co.; *U. S. Pat.*, **3**, 026, 287, (1962).
- 51) E. I. du Pont de Nemours and Co.; *U. S. Pat.*, **3**, 377, 199, (1968).
- 52) E. I. du Pont de Nemours and Co.; *U. S. Pat.*, **3**, 316, 200, (1967).
- 53) 巴川製紙所 ; “特公昭39—25776”.
- 54) The Dow Chemical Co.; *U. S. Pat.*, **2**, 909, 508, (1959).
- 55) Azoplate Corp.; *U. S. Pat.*, **3**, 289, 577, (1966).
- 56) 東洋レーヨン ; “特公昭48—6392”.
- 57) Chemed Corp.; *U. S. Pat.*, **4**, 048, 066, (1977).
- 58) 巴川製紙所 ; “特公昭51—12587”.