

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成26年6月5日(2014.6.5)

【公表番号】特表2012-511096(P2012-511096A)

【公表日】平成24年5月17日(2012.5.17)

【年通号数】公開・登録公報2012-019

【出願番号】特願2011-540002(P2011-540002)

【国際特許分類】

C 08 F 2/16 (2006.01)

C 08 F 290/06 (2006.01)

【F I】

C 08 F 2/16

C 08 F 290/06

【誤訳訂正書】

【提出日】平成26年4月14日(2014.4.14)

【誤訳訂正1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

計量供給装置と接続された重合反応器を包含する重合装置中での半連続的な運転様式におけるコポリマーの製造方法であって、その際、酸モノマーを計量供給装置に、並びにポリエーテルマクロモノマー、酸モノマー及び水を重合反応器にそのつど装入し、酸モノマーを計量供給装置から酸モノマー計量供給ラインを介して重合反応器に計量供給し、重合反応器への酸モノマーの計量供給の前及び／又は計量供給の間に、ラジカル重合開始剤を重合反応器に導入し、その結果、重合反応器中で、酸モノマー及びポリエーテルマクロモノマーがコポリマーの形成下でラジカル重合によって反応させられる水性媒体が形成され、総じて使用される酸モノマー対総じて使用されるポリエーテルマクロモノマーのモル比が、20：1～1：1であり、重合反応器に装入された酸モノマー対重合反応器に計量供給された酸モノマーのモル比が、3：1～1：10であり、その際、ラジカル重合の間、連続的に、コポリマーの部分量を含有する水性媒体を重合反応器から反応混合物ラインを介して導出し、該反応混合物ラインが混合装置を介して酸モノマー計量供給ラインと接続されており、導出されたコポリマーを含有する水性媒体を、混合装置中で、酸モノマーの計量供給の間、酸モノマーと混合し、かつ混合後に、酸モノマー計量供給ラインを介して重合反応器に返送する、前記方法。

【請求項2】

ラジカル重合開始剤としてレドックス開始剤系を使用し、かつラジカル重合の間、重合反応器中のコポリマーを含有する水性媒体の温度が5～40℃であり、その際、反応混合物ラインと接続された冷却装置によって、重合反応器から導出されたコポリマーを含有する水性媒体を少なくとも3℃冷却することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

ラジカル重合開始剤を、ラジカル重合の間、反応混合物ラインに導入することを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

混合装置が冷却装置の後方に接続されていることを特徴とする、請求項2又は3に記載の方法。

【請求項 5】

混合装置がスタティックミキサーとして存在することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

酸モノマーが、水溶液の形態で計量供給装置中に存在することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

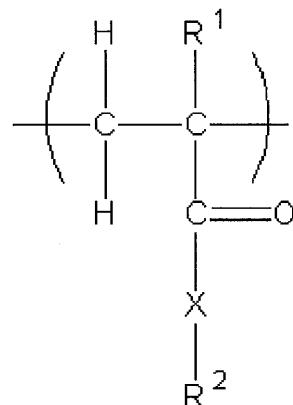
重合反応器中で、コポリマーを含有する水性媒体が、その上方に存在するガスと界面を形成し、その際、酸モノマーを、重合反応器に、この界面より上で計量供給することを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

酸モノマーの反応によって、一般式 (Ia)、(Ib)、(Ic) 及び / 又は (Id)

【化 1】

(Ia)



[式中、

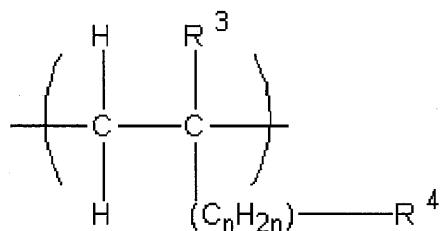
R¹は、同じであるか又は異なっており、並びに H 及び / 又は非分岐あるいは分岐した C₁ ~ C₄ - アルキル基によって表され；

Xは、同じであるか又は異なっており、並びに NH - (C_nH_{2n})、その際、n = 1、2、3 又は 4、及び / 又は O - (C_nH_{2n})、その際、n = 1、2、3 又は 4、及び / 又は存在しない単位によって表され；

R²は、同じであるか又は異なっており、並びに OH、SO₃H、PO₃H₂、O - PO₃H₂ 及び / 又はパラ置換 C₆H₄ - SO₃H によって表され、但し、Xが存在しない単位である場合、R²はOHによって表される]、

【化 2】

(Ib)



[式中、

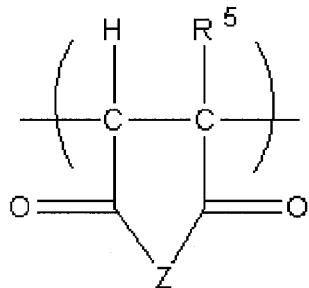
R³は、同じであるか又は異なっており、並びに H 及び / 又は非分岐あるいは分岐した C₁ ~ C₄ - アルキル基によって表され；

n = 0、1、2、3 又は 4、

R⁴は、同じであるか又は異なっており、並びに SO₃H、PO₃H₂、O - PO₃H₂ 及び / 又はパラ置換された存在する C₆H₄ - SO₃H によって表される]、

【化3】

(Ic)



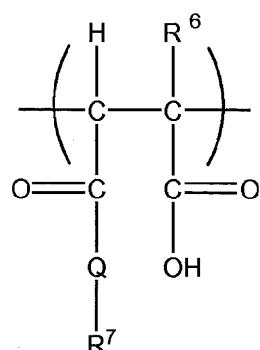
[式中、

R^5 は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表され；

Zは、同じであるか又は異なっており、並びにO及び/又はNHによって表される]、

【化4】

(Id)



[式中、

R^6 は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表され；

Qは、同じであるか又は異なっており、並びにNH及び/又はOによって表され；

R^7 は、同じであるか又は異なっており、並びにH、(C_nH_{2n}) $\sim SO_3H$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4、(C_nH_{2n}) $\sim OH$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4；(C_nH_{2n}) $\sim PO_3H_2$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4、(C_nH_{2n}) $\sim OPO_3H_2$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4、(C_6H_4) $\sim SO_3H$ 、(C_6H_4) $\sim PO_3H_2$ 、(C_6H_4) $\sim OPO_3H_2$ 及び/又は(C_mH_{2m}) $\sim O(A'O) - R^9$ 、その際、 $m = 0, 1, 2, 3$ 又は4、 $e = 0, 1, 2, 3$ 又は4、 $A' = C_{x'}H_{2x'}$ 、その際、 $x' = 2, 3, 4$ 又は5及び/又は $C_6H_5C(H) -$ 、 $= 1 \sim 350$ の整数、その際、 R^9 は、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐した $C_1 \sim C_4$ -アルキル基によって表される]に従った構造単位をコポリマー中で作製することを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

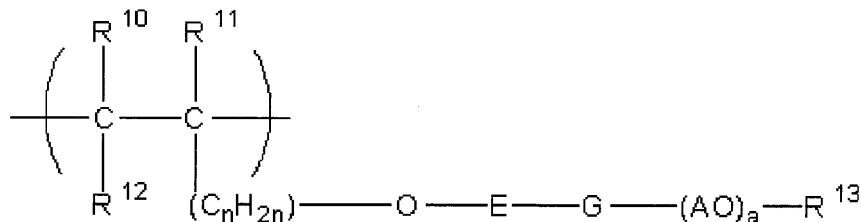
酸モノマーとして、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸の半エステル又はこれらの成分の複数のものからの混合物を使用することを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

ポリエーテルマクロモノマーの反応によって、一般式(IIda)、(IIIdb)及び/又は(IIdc)

【化5】

(IIIa)



[式中、

R¹⁰、R¹¹並びにR¹²は、そのつど同じであるか又は異なっており、かつ互いに無関係にH及び/又は非分岐あるいは分岐したC₁～C₄-アルキル基によって表され；

Eは、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐したC₁～C₆-アルケン基、シクロヘキシレン基、CH₂-C₆H₁₀、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在するC₆H₄及び/又は存在しない単位によって表され；

Gは、同じであるか又は異なっており、並びにO、NH及び/又はCO-NHによって表され、但し、Eが存在しない単位である場合、Gは存在しない単位としても存在し；

Aは、同じであるか又は異なっており、並びにC_xH_{2x}、その際、x=2、3、4及び/又は5及び/又はCH₂CH(C₆H₅)によって表され；

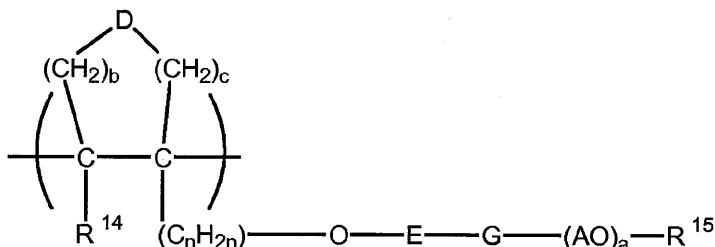
nは、同じであるか又は異なっており、並びに0、1、2、3、4及び/又は5によって表され；

aは、同じであるか又は異なっており、並びに2～350の整数によって表され；

R¹³は、同じであるか又は異なっており、H、非分岐あるいは分岐したC₁～C₄-アルキル基、CO-NH₂、及び/又はCOCH₃によって表される]、

【化6】

(IIIb)



[式中、

R¹⁴は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐したC₁～C₄-アルキル基によって表され；

Eは、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐したC₁～C₆-アルケン基、シクロヘキシレン基、CH₂-C₆H₁₀、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在するC₆H₄及び/又は存在しない単位によって表され；

Gは、同じであるか又は異なっており、並びに存在しない単位、O、NH及び/又はCO-NHによって表され、但し、Eが存在しない単位である場合、Gは存在しない単位としても存在し；

Aは、同じであるか又は異なっており、並びにC_xH_{2x}、その際、x=2、3、4及び/又は5及び/又はCH₂CH(C₆H₅)によって表され；

nは、同じであるか又は異なっており、並びに0、1、2、3、4及び/又は5によって表され；

aは、同じであるか又は異なっており、並びに2～350の整数によって表され；

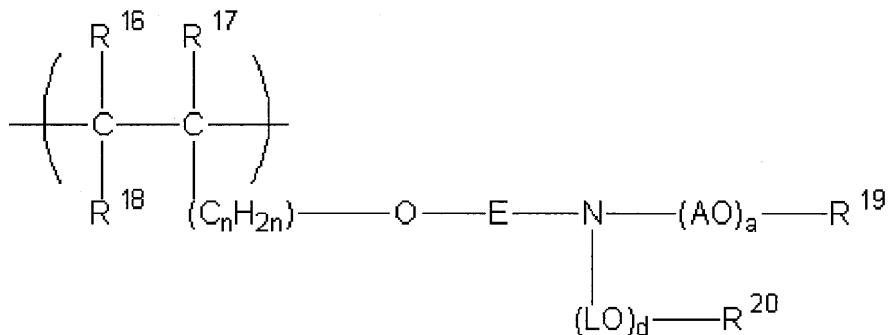
Dは、同じであるか又は異なっており、並びに存在しない単位、NH及び/又はOによっ

て表され、但し、Dが存在しない単位である場合、 $b = 0, 1, 2, 3$ 又は 4 並びに $c = 0, 1, 2, 3$ 又は 4 、その際、 $b + c = 3$ 又は 4 であり、かつ但し、DがNH及び/又はOである場合： $b = 0, 1, 2$ 又は $3, c = 0, 1, 2$ 又は 3 、その際、 $b + c = 2$ 又は 3 であり；

R¹⁵は、同じであるか又は異なっており、並びにH、非分岐あるいは分岐したC₁~C₄-アルキル基、CO-NH₂、及び/又はCOCH₃によって表される；

【化7】

(IIc)



[式中、

R¹⁶、R¹⁷並びにR¹⁸は、そのつど同じであるか又は異なっており、かつ互いに無関係にH及び/又は非分岐あるいは分岐したC₁~C₄-アルキル基によって表され；

Eは、同じであるか又は異なっており、並びに非分岐あるいは分岐したC₁~C₆-アルキレン基、シクロヘキシレン基、CH₂-C₆H₁₀、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在するC₆H₄によって表され；

Aは、同じであるか又は異なっており、並びにC_xH_{2x}、その際、x=2、3、4及び/又は5及び/又はCH₂CH(C₆H₅)によって表され；

nは、同じであるか又は異なっており、並びに0、1、2、3、4及び/又は5によって表され；

Lは、同じであるか又は異なっており、並びにC_xH_{2x}、その際、x=2、3、4及び/又は5及び/又はCH₂-CH(C₆H₅)によって表され；

aは、同じであるか又は異なっており、並びに2~350の整数によって表され；

dは、同じであるか又は異なっており、並びに1~350の整数によって表され；

R¹⁹は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐したC₁~C₄-アルキル基によって表され、

R²⁰は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐C₁~C₄-アルキル基によって表される]に従った構造単位をコポリマー中で作製することを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

前記一般式(IIa)において、aは、同じであるか又は異なっており、10~200の整数によって表される、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

ポリエーテルマクロモノマーとして、アルコキシ化イソプレノール及び/又はアルコキシ化ヒドロキシブチルビニルエーテル及び/又はアルコキシ化(メタ)アリルアルコール及び/又はビニル化メチルポリアルキレングリコールを使用することを特徴とする、請求項1から11までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】

前記アルコキシ化イソプレノール及び/又はアルコキシ化ヒドロキシブチルビニルエーテル及び/又はアルコキシ化(メタ)アリルアルコール及び/又はビニル化メチルポリアルキレングリコールのオキシアルキレン基の繰り返し単位数が、そのつど算術平均値4~

3 4 0であることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

ラジカル重合開始剤として、 H_2O_2 、 $FeSO_4$ 並びに還元剤を含むレドックス開始剤系を使用することを特徴とする、請求項 1 から 1 3までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 5】

水性媒体が、水溶液の形態で存在することを特徴とする、請求項 1 から 1 4までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 6】

総じて、コポリマーの全ての構造単位の少なくとも 45 モル%が、重合導入された酸モノマー及び重合導入されたポリエーテルマクロモノマーとして存在することを特徴とする、請求項 1 から 1 5までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 7】

溶解された形態で存在する連鎖移動剤を重合反応器に導入することを特徴とする、請求項 1 から 1 6までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 から 1 7までのいずれか 1 項に記載の方法に従って製造可能なコポリマー。

【請求項 1 9】

水硬性結合剤用又は潜在水硬性結合剤用の分散剤としての、請求項 1 8に記載のコポリマーの使用。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0041

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0041】

実施例

本発明を、合成例を手がかりにして詳説する。ポリマー 1

下記溶液 B のための供給装置を付加的に有する - 図 1 と同じように組み立てられた - ステンレス鋼製反応器中に、15.0 の温度を有する水 3360 kg と、80 の温度を有する溶融体中に存在するビニルオキシブチルポリエチレングリコール 3480 kg (4 - ヒドロキシブチルモノビニルエーテルにエチレンオキシド 129 モルを付加した生成物) を装入する。42.0 の混合温度が生じる。ポンプ(4)を始動させ、反応器の中味を、循環ライン(3)によりポンプ循環させることによって熱交換器(5)を介して 25.0 に冷却し、この際、冷却媒体の循環温度は、常に 10.0 である。