

【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)

【FI】

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む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む水性媒体を、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、重合反応器中でのコポリマーを含む水性媒体の温度が 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む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】

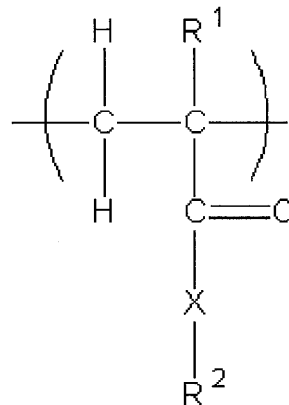
重合反応器中で、コポリマーを含有する水性媒体が、その上方に存在するガスと界面を形成し、その際、酸モノマーを、重合反応器に、この界面より上で計量供給することを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【請求項 8】

酸モノマーの反応によって、一般式 (I a)、(I b)、(I c) 及び / 又は (I d)

【化 1】

(Ia)



[ 式中、

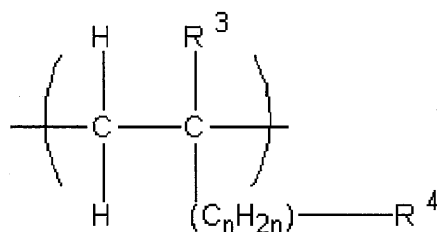
$\text{R}^1$  は、同じであるか又は異なっており、並びに H 及び / 又は非分岐あるいは分岐した  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基によって表され；

X は、同じであるか又は異なっており、並びに  $\text{NH} - (\text{C}_n\text{H}_{2n})$ 、その際、 $n = 1, 2, 3$  又は 4、及び / 又は  $\text{O} - (\text{C}_n\text{H}_{2n})$ 、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；

$\text{R}^2$  は、同じであるか又は異なっており、並びに  $\text{OH}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{O} - \text{PO}_3\text{H}_2$  及び / 又はパラ置換  $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$  によって表され、但し、X が存在しない単位である場合、 $\text{R}^2$  は  $\text{OH}$  によって表される ]、

【化 2】

(Ib)



[ 式中、

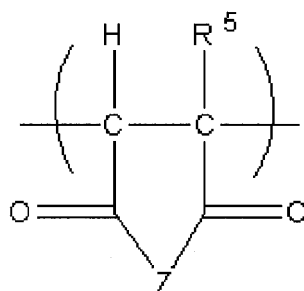
$\text{R}^3$  は、同じであるか又は異なっており、並びに H 及び / 又は非分岐あるいは分岐した  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基によって表され；

$n = 0, 1, 2, 3$  又は 4、

$\text{R}^4$  は、同じであるか又は異なっており、並びに  $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{O} - \text{PO}_3\text{H}_2$  及び / 又はパラ置換されて存在する  $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H}$  によって表される ]、

## 【化 3】

(1c)



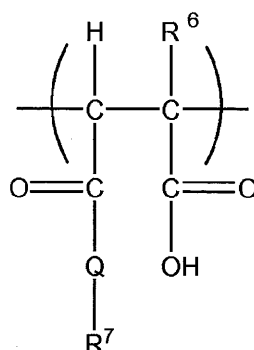
[ 式中、

$R^5$ 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】

(1d)



[ 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、 $(C_nH_{2n})-SO_3H$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4、 $(C_nH_{2n})-OH$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4； $(C_nH_{2n})-PO_3H_2$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4、 $(C_nH_{2n})-OPO_3H_2$ 、その際、 $n = 0, 1, 2, 3$ 又は4、 $(C_6H_4)-SO_3H$ 、 $(C_6H_4)-PO_3H_2$ 、 $(C_6H_4)-OPO_3H_2$ 及び/又は $(C_mH_{2m})_e-O-(A'O)-R^9$ 、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 $CH_2C(C_6H_5)H-$ 、 $x' = 1 \sim 350$ 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】

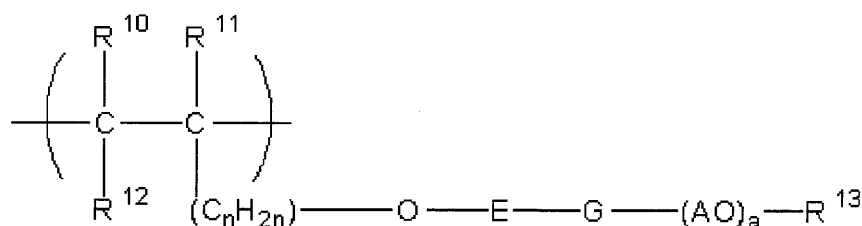
酸モノマーとして、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸の半エステル又はこれらの成分の複数のものからの混合物を使用することを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法。

## 【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(IIa)、(IIb)及び/又は(IIc)

## 【化5】

(IIa)



[ 式中、

$\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 並びに $\text{R}^{12}$ 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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキレン基、シクロヘキシレン基、 $\text{C}_2\text{H}_4 \sim \text{C}_6\text{H}_{10}$ 、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在する $\text{C}_6\text{H}_4$ 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 $\text{C}_x\text{H}_{2x}$ 、その際、 $x = 2, 3, 4$ 及び/又は5及び/又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ によって表され；

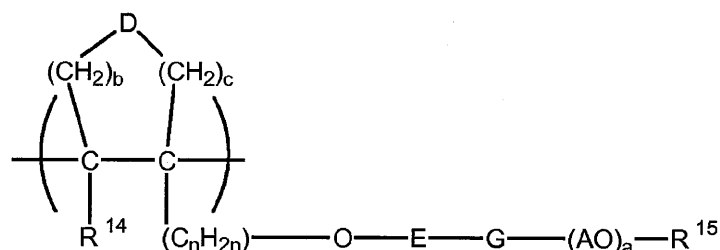
nは、同じであるか又は異なっており、並びに0、1、2、3、4及び/又は5によって表され；

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；

$\text{R}^{13}$ 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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基、CO-NH<sub>2</sub>、及び/又はCOCH<sub>3</sub>によって表される]、

## 【化6】

(IIb)



[ 式中、

$\text{R}^{14}$ 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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ -アルキレン基、シクロヘキシレン基、 $\text{C}_2\text{H}_4 \sim \text{C}_6\text{H}_{10}$ 、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在する $\text{C}_6\text{H}_4$ 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 $\text{C}_x\text{H}_{2x}$ 、その際、 $x = 2, 3, 4$ 及び/又は5及び/又は $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 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；

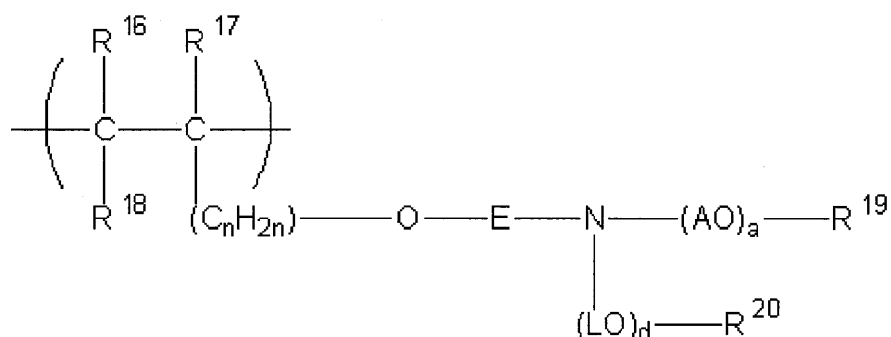
Dは、同じであるか又は異なっており、並びに存在しない単位、NH及び/又はOによ

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；

$R^{15}$ 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 $C_1 \sim C_4$ -アルキル基、 $CO-NH_2$ 、及び/又は $COCH_3$ によって表される；

【化7】

(IIc)



[式中、

$R^{16}$ 、 $R^{17}$ 並びに $R^{18}$ 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 $C_1 \sim C_4$ -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 $C_1 \sim C_6$ -アルキレン基、シクロヘキシレン基、 $CH_2-C_6H_{10}$ 、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在する $C_6H_4$ 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 $CH_2CH(C_6H_5)$ 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 $CH_2-CH(C_6H_5)$ 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 $2 \sim 350$ 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 $1 \sim 350$ の整数によって表され；

$R^{19}$ 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、

$R^{20}$ 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 $C_1 \sim C_4$ -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、 $10 \sim 200$ 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 4 5 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】0 0 4 1

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 4 1】

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  $3360\text{ kg}$  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  $3480\text{ kg}$  (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。