

【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 25 年 1 月 17 日 (2013.1.17)

【公表番号】特表 2012-511095 (P2012-511095A)

【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 2011-540001 (P2011-540001)

【国際特許分類】

C 0 8 F 2/10 (2006.01)

B 0 1 F 17/52 (2006.01)

B 0 1 F 17/42 (2006.01)

B 0 1 F 17/14 (2006.01)

【F I】

C 0 8 F 2/10

B 0 1 F 17/52

B 0 1 F 17/42

B 0 1 F 17/14

【手続補正書】

【提出日】平成 24 年 11 月 22 日 (2012.11.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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 10 : 1 ~ 1 : 10 であり、かつ酸モノマーの計量供給を、総じて計量供給される酸モノマーの少なくとも 70 モル % が一定の計量供給速度又は限られた範囲で変化する計量供給速度で 5 ~ 19 分以内に計量供給されるという条件下で行い、その際、限られた範囲で変化する計量供給速度とは、最大添加速度が最小添加速度より最大で 3 倍高いことを意味する、半連続的な運転様式におけるコポリマーの製造方法。

【請求項 2】

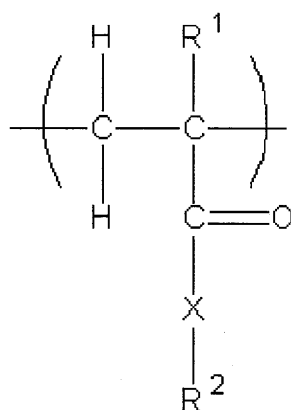
総じて計量供給される酸モノマーの少なくとも 85 モル % を一定の計量供給速度又は限られた範囲で変化する計量供給速度で 7 ~ 17 分以内に計量供給し、その際、限られた範囲で変化する計量供給速度とは、最大添加速度が最小添加速度より最大で 1.7 倍高い、有利には最大で 1.15 倍高いことを意味する、ことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

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】

(la)



[式中、

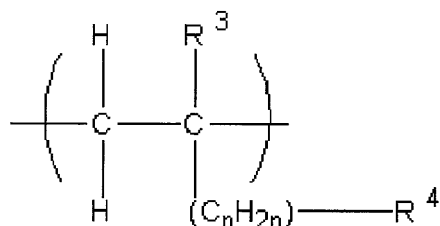
R^1 は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基によって表され；

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；

R^2 は、同じであるか又は異なっており、並びに OH 、 SO_3H 、 PO_3H_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、 R^2 は OH によって表される]、

【化 2】

(lb)



[式中、

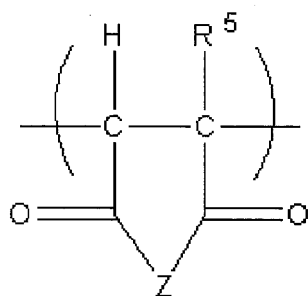
R^3 は、同じであるか又は異なっており、並びにH及び/又は非分岐あるいは分岐した $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルキル基によって表され；

$n=0, 1, 2, 3$ 又は4、

R^4 は、同じであるか又は異なっており、並びに SO_3H 、 PO_3H_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】

(lc)



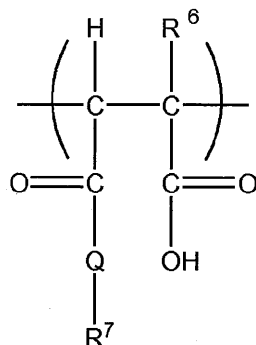
[式中、

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、 $(C_nH_{2n})-SO_3H$ 、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又は2に記載の方法。

【請求項4】

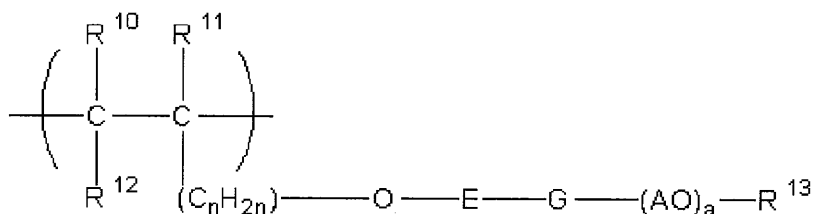
酸モノマーとして、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸の半エステル又はこれらの成分の複数のものからの混合物を使用することを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

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、

R^{10} 、 R^{11} 並びに 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 $C_1 \sim C_4$ -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、シクロヘキシル基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在する C_6H_4 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 (有利には $x = 2$) 及び / 又は $CH_2CH(C_6H_5)$ によって表され；

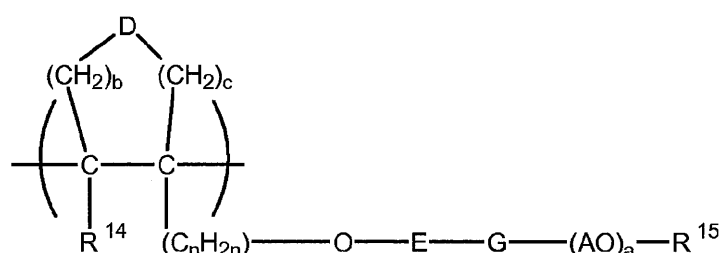
n は、同じであるか又は異なっており、並びに 0、1、2、3、4 及び / 又は 5 によって表され；

a は、同じであるか又は異なっており、2 ~ 350 (有利には 10 ~ 200) の整数によって表され；

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 $C_1 \sim C_4$ - アルキル基、CO - NH_2 、及び / 又は COCH₃ によって表される]、

【化 6】

(IIb)



[式中、

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 $C_1 \sim C_4$ - 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、シクロヘキシル基、 $CH_2 - C_6H_{10}$ 、オルト、メタあるいはパラ置換されて存在する C_6H_4 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 $CH_2CH(C_6H_5)$ 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；

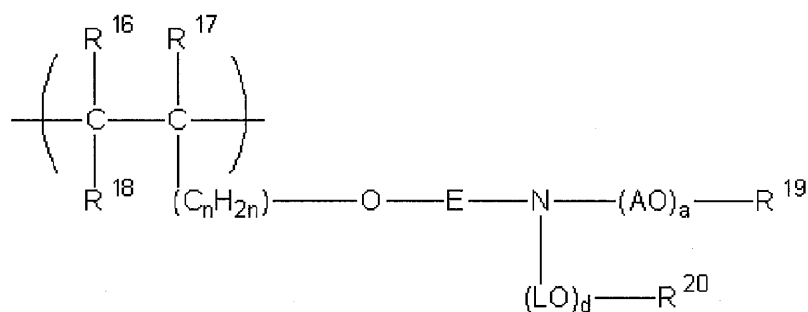
a は、同じであるか又は異なっており、並びに 2 ~ 350 の整数によって表され；

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；

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 COCH₃ 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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -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、シクロヘキシル基、 $\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{10}$ 及び/又はオルト、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 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 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；

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 $\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 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1～350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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -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 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -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4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

ポリエーテルマクロモノマーとして、有利には算術平均値4～340のオキシアルキレン基を有するビニルエーテルを使用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】

ビニルエーテルが、有利には算術平均値7～300のオキシアルキレン基を有するアルコキシ化1,4-ジヒドロキシブチル-1-ビニルエーテルとして存在することを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

ポリエーテルマクロモノマーとして、有利にはそのつど算術平均値4～300のオキシアルキレン基を有する、アルコキシ化イソプレノール及び/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5までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

水性媒体を、反応中に冷却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】

H_2O_2 を含有するレドックス開始剤系をラジカル重合開始剤として使用し、かつ酸モノ

マーの計量供給前に水性媒体のpH値は4.6～14.0であり、並びに水性媒体の温度は5～50であり、かつ総じて計量供給される酸モノマーの70モル%の計量供給後に水性媒体のpH値は4.8～6.2であり、並びに水性媒体の温度は20～70であ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】

酸モノマーの計量供給前に水性媒体の温度は10～29、有利には15～25であり、かつ総じて計量供給される酸モノマーの70モル%の計量供給後に水性媒体の温度は20～49、有利には25～39であることを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

ラジカル重合開始剤として、還元剤と一緒に用いられる、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ を含有するレドックス開始剤系を使用し、その際、還元剤は、有利には亜硫酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸の二ナトリウム塩、2-ヒドロキシ-2-スルホナト酢酸の二ナトリウム塩、ナトリウムヒドロキシメタンスルフィネート、アスコルビン酸及び/又はイソアスコルビン酸の形態で存在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13】

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12までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

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%、有利には少なくとも80モル%を、酸モノマー及びポリエーテルマクロモノマーの重合導入によって作製することを特徴とする、請求項1から13までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

有利には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14までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

請求項1から15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17】

水硬性結合剤用及び/又は潜在水硬性結合剤用の分散剤としての、請求項16に記載のコポリマーの使用。