

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 8 月 25 日(25.08.2011)



PCT



(10) 国際公開番号
WO 2011/102293 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/052858
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 10 日(10.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-033542 2010 年 2 月 18 日(18.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福村 考記 (FUKUMURA, Kouki) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 窪井 浩徳 (KUBOI, Hironori) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP). 福田 敬一 (FUKU-

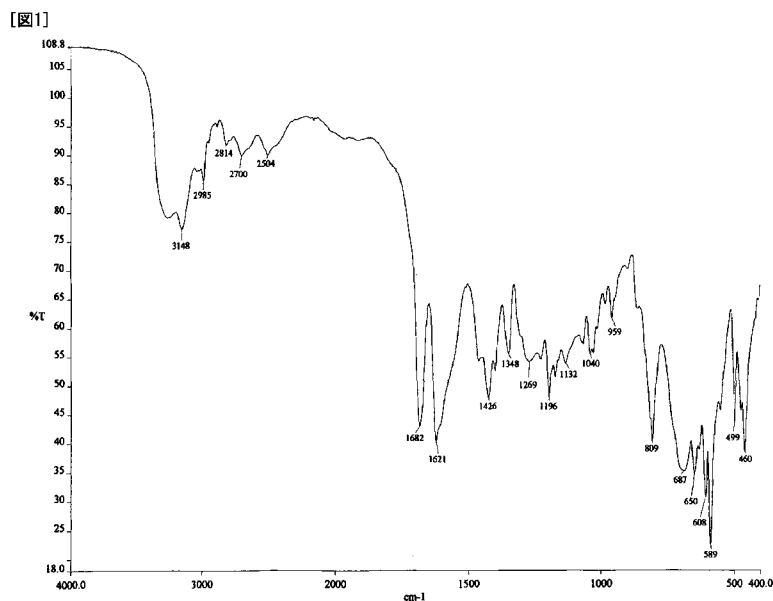
DA, Keiichi) [JP/JP]; 〒8368610 福岡県大牟田市浅牟田町 3 0 三井化学株式会社内 Fukuoka (JP).

- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外 (MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂 1 丁目 9 番 2 0 号 第 1 6 興和ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCTION OF POLYASPARTIC ACID PRECURSOR POLYMER AND POLYASPARTIC ACID SALTS

(54) 発明の名称: ポリアスパラギン酸前駆体ポリマーおよびポリアスパラギン酸塩の製造方法



(57) Abstract: Disclosed are: a process for the production of a precursor polymer of polyaspartic acid which comprises using a monomer that consists of maleamic acid and/or a reaction product between maleic anhydride and ammonia and polymerizing the monomer, characterized in that at least part of the carboxyl group of the monomer is in the form of a tertiary amine salt; and a process by which polyaspartic acid salts can be easily produced with industrial advantages at a low cost, characterized by treating the precursor polymer obtained by the above process with an aqueous solution of a base.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/102293 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

無水マレイン酸とアンモニアの反応物およびマレアミド酸から選択される少なくとも 1 種をモノマーとして用いて重合するポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法であって、該モノマー中のカルボキシル基の少なくとも一部が 3 級アミン塩であることを特徴とするポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法；および、この方法で得たポリアスパラギン酸前駆体ポリマーを塩基水溶液で処理することを特徴とする工業的に安価かつ容易なポリアスパラギン酸塩の製造方法が開示される。

明 細 書

発明の名称：

ポリアスパラギン酸前駆体ポリマーおよびポリアスパラギン酸塩の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアスパラギン酸塩の製造に有用なポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法、ならびに、それらを用いたポリアスパラギン酸塩の製造方法に関する。本発明によって製造されるポリアスパラギン酸塩は、キレート剤、スケール防止剤、洗剤用ビルダー、分散剤、肥料用添加剤などとして有用である。

背景技術

[0002] ポリアスパラギン酸およびその塩は、環境に適合する生分解性の水溶性ポリマーとして知られており、工業用途としてキレート剤、スケール防止剤、洗剤用ビルダー、分散剤としての代替が期待されている。また農業用途として、肥料に混合することにより作物の成長促進剤としての効果が知られていると共に、殺虫剤、殺菌剤としての価値も認められている。

[0003] ポリアスパラギン酸およびその塩の製造方法として、非特許文献 1 には、アスパラギン酸を 200℃で 2～3 時間加熱縮合させてポリコハク酸イミドを得、これを加水分解して分子量 10000 のポリアスパラギン酸を製造する方法が開示されている。特許文献 1 には、アスパラギン酸を窒素雰囲気下で 180℃以上の温度で 3～6 時間攪拌しながら流動床にて重合させてポリコハク酸イミドを得、これを加水分解してポリアスパラギン酸を製造する方法が開示されている。特許文献 2 には、アスパラギン酸を非水溶性溶媒中 200～230℃に加熱してポリコハク酸イミドを得、これをアルカリ水溶液で加水分解してポリアスパラギン酸塩を製造する方法が開示されている。その実施例 1 の記載では、重量平均分子量 (M_w) が 24000 のポリアスパラギン酸塩が得られている。

- [0004] 以上の各方法では、比較的容易に M_w が10000以上のポリアスパラギン酸およびその塩を製造できる。しかし、ポリコハク酸イミドが熔融せず固結する問題が有るので、それを粉碎する為に特殊な装置を用いたり、懸濁重合にする為に高沸点溶媒を用いるなどの工程上の煩雑さがある。また、原料であるアスパラギン酸が高価な点も工業的製法としては不利である。
- [0005] 一方、マレアミド酸または無水マレイン酸とアンモニアを原料としてポリコハク酸イミドを得、これを加水分解してポリアスパラギン酸を製造する方法が有る。例えば、特許文献3には、マレアミド酸を160～330℃の温度で加熱してポリコハク酸イミドを得る方法が開示されている。また、特許文献4には、無水マレイン酸を水溶媒中でアンモニア水と反応させ、その後少なくとも170℃の温度に加熱してポリコハク酸イミドを得、これを塩基加水分解してポリアスパラギン酸塩を製造する方法が開示されている。
- [0006] 以上の各方法は、比較的安価な無水マレイン酸とアンモニアを原料として使用するので工業的には有利な方法である。しかし、アスパラギン酸原料の場合と同様に、ポリコハク酸イミドの固結の問題が伴う。その問題を解消する為に、例えば前記特許文献3では、(1)ゼオライト、珪酸塩などの加工助剤の使用、(2)テトラヒドロナフタレン、界面活性剤などの希釈剤の使用、(3)スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの溶剤の使用が提案されている。しかし、(1)、(2)の方法では、加工助剤および希釈剤との分離が必要となり工程が煩雑である。また、(3)の方法も、再沈殿などの方法によりポリコハク酸イミドを取り出す必要があり工程が煩雑である。しかも、実施例記載のポリアスパラギン酸類の M_w は2000程度である。さらに、重合温度が高いためポリマーの着色が大きいことも問題となる。
- [0007] また、特許文献5には、アスパラギン酸または無水マレイン酸とアンモニアの反応物を水溶媒中で熱重合させ、加水分解によってポリアスパラギン酸塩を得ている。しかし、重合温度が150～300℃必要なので高圧反応となり、高圧反応用の反応機を使用しなければならない。さらに、得られるポリアスパラギン酸類の分子量に関して、 $M_w=500-10000$ （好まし

くは $M_w = 1000 - 5000$)と記載されており、 M_w が10000を超えるポリアスパラギン酸類を得るのは困難である。また、重合温度が高いのでポリマーの着色が大きいことも問題となる。

[0008] また、特許文献6、特許文献7および特許文献8には、マレアミド酸またはマレイン酸無水物とアンモニアの反応物の重合を連続重合装置によって行い、得られたポリコハク酸イミドを加水分解してポリアスパラギン酸塩を得る方法が開示されている。しかし、これらの方法では、塊状重合の困難さを克服する為に特殊な重合装置が必要となる。また滞留時間の制限により、得られるポリアスパラギン酸およびその塩の分子量に関して、 $M_w = 500 - 10000$ (好ましくは $M_w = 1000 - 5000$)と記載されており、 M_w が10000を超えるポリアスパラギン酸類を得るのは困難である。

[0009] 一方、特許文献9には、マレアミド酸、または無水マレイン酸とアンモニアとの反応物を、ビニル重合禁止剤および塩基性触媒の存在下で水素移動重合させるポリアスパラギン酸の製造法が開示されている。その実施例の記載では、触媒としてナトリウム *t*-ブトキシドまたは水酸化ナトリウムを用い、マレアミド酸をテトラヒドロフラン溶媒中でヒドロキノン存在下に重合させ、 $M_w > 20000$ のポリアスパラギン酸が得られると記載されている。しかし、実施例には詳細な記載が無いが、反応中に水が副生する旨の記載があることから、この反応においてもポリコハク酸イミドが生成しており、再沈殿による取り出しが必要になる等、煩雑な操作が避けられない。

[0010] 以上の各従来技術の課題から明らかなように、従来技術においては、安価なマレアミド酸または無水マレイン酸とアンモニアの反応物から工業的に容易にポリアスパラギン酸およびその塩を製造する満足のいく方法があるとは言いがたい。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：米国特許5057597号

特許文献2：特許3384420号公報

特許文献3：特開平6－145350号公開

特許文献4：特許3431154号公報

特許文献5：特許3419067号公報

特許文献6：特許3178955号公報

特許文献7：特許3683064号公報

特許文献8：特許3385587号公報

特許文献9：特開2000－290368号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc., 80, 3361 (1958)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明の目的は、マレアミド酸または無水マレイン酸とアンモニアの反応物から、工業的に安価かつ容易にポリアスパラギン酸塩を製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、鋭意検討の結果、安価な無水マレイン酸とアンモニアの反応物、およびマレアミド酸から選択される少なくとも1種のモノマーとして、特定種類のモノマーを使用することにより優れた効果が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0015] すなわち本発明は、無水マレイン酸とアンモニアの反応物およびマレアミド酸から選択される少なくとも1種をモノマーとして用いて重合するポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法であって、該モノマー中のカルボキシル基の少なくとも一部が3級アミン塩であることを特徴とするポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法である。

[0016] また本発明は、上記方法においてモノマーを重合させる際に、水または非プロトン性極性溶媒を添加することを特徴とするポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法である。

[0017] また本発明は、新規化合物であるマレアミド酸の３級アミン塩である。

[0018] さらに本発明は、上記方法で得られるポリアスパラギン酸前駆体ポリマーである。

[0019] さらに本発明は、上記方法で得たポリアスパラギン酸前駆体ポリマーを、塩基水溶液で処理することを特徴とするポリアスパラギン酸塩の製造方法である。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、安価な無水マレイン酸とアンモニアの反応物、およびマレアミド酸から選択される少なくとも１種をモノマーとして用いて重合する際に、該モノマー中のカルボキシル基を３級アミン塩とすることで、従来困難だった熔融状態での重合反応が可能となり、特殊な設備を用いずに容易に高分子量のポリアスパラギン酸前駆体ポリマーを製造できる。さらにモノマーを重合させる際に、水または非プロトン性極性溶媒を添加することで重合粘度をより低減化できるため、幅広い汎用設備の利用が可能である。また、比較的低温での重合が可能なることから、その前駆体ポリマーを塩基水溶液で処理することで容易に色相が優れたポリアスパラギン酸塩を製造できる。しかも、使用後の３級アミンは通常の方法で容易に回収可能なので、工業的な見地から非常に効果的な製造方法である。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例１のIRチャートである。

[図2]実施例１のNMRチャートである。

[図3]実施例３のIRチャートである。

[図4]実施例４のIRチャートである。

[図5]実施例５のIRチャートである。

[図6]実施例６のIRチャートである。

[図7]実施例７のIRチャートである。

[図8]実施例８のIRチャートである。

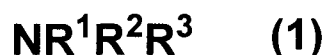
[図9]比較例１のIRチャートである。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の方法では、無水マレイン酸とアンモニアの反応物、およびマレアミド酸から選択される少なくとも１種をモノマーとして用いる。そして、このモノマー中のカルボキシル基の少なくとも一部が３級アミン塩を形成していることが必要である。

[0023] 無水マレイン酸とアンモニアの反応物、およびマレアミド酸は、公知の方法で容易に合成できる。これらはそれぞれ単独で用いても混合して用いてもよい。また、単離して用いてもよいし、単離操作をせず合成反応組成物のまま用いることもできる。これらモノマーを溶媒の存在下または不存在下に３級アミンと混合して反応させることで、モノマー中のカルボキシル基を３級アミン塩にすることができる。３級アミンは、モノマー中のカルボキシル基と塩を生成しうる３級アミンであれば特に制限はない。３級アミン塩を構成する３級アミンは、好ましくは下記一般式（１）

[0024] [化１]



[0025] [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、水素原子の一部がハロゲン原子、ヒドロキシ基および／または炭素数１～３のアルコキシ基で置換されてもよいアルキル基、若しくは、水素原子の一部が炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～３のアルコキシ基および／またはハロゲン原子で置換されてもよいアリール基を示し、それらは同一でも異なってもよい。また、 R^1 と R^2 および／または R^2 と R^3 が結合して３級の窒素原子または３級の窒素原子と他のヘテロ原子を含む環を形成してもよい。]

で表される化合物である。

[0026] 一般式（１）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 の定義中の「水素原子の一部がハロゲン原子、ヒドロキシ基および／または炭素数１～３のアルコキシ基で置換されてもよいアルキル基」は、直鎖、分岐状、環状の何れの形態のアルキル

基であってもよい。このアルキル基は、その水素原子の一部（通常 1 ～ 3 個の水素原子）が、ハロゲン原子、ヒドロキシ基および／または炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基で置換されてもよい。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n* - プロピロキシ基、イソプロピロキシ基が挙げられる。アルキル基としては、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* - ブチル基、*tert* - ブチル基、*n* - ペンチル基、*n* - ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基などが挙げられる。これらの中で、原料の入手し易さから炭素数 1 ～ 4 の低級アルキル基が好ましい。また、水素原子の一部が置換されたアルキル基としては、例えば、2, 2, 2 - トリフルオロエチル基、2 - ヒドロキシエチル基、2 - メトキシエチル基、3 - クロロプロピル基等が挙げられる。

[0027] 一般式 (1) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 の定義中の「水素原子の一部が炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基および／またはハロゲン原子で置換されてもよいアリール基」は、芳香族炭化水素系アリール基、ヘテロ芳香族系のアリール基の何れでもよい。このアリール基は、その水素原子の一部（通常 1 ～ 3 個の水素原子）が、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基および／またはハロゲン原子で置換されてもよい。炭素数 1 ～ 4 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、イソブチル基が挙げられる。炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n* - プロピロキシ基、イソプロピロキシ基が挙げられる。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基が挙げられる。また、水素原子の一部が置換されたアリール基としては、例えば、4 - メチルフェニル基、4 - メトキシフェニル基

、3-フルオロフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基等が挙げられる。

[0028] 一般式(1)において、「 R^1 と R^2 および／または R^2 と R^3 が結合して3級の窒素原子または3級の窒素原子と他のヘテロ原子を含む環を形成してもよい」とは、 R^1 と R^2 および／または R^2 と R^3 が結合して3級の窒素原子を1つまたはそれ以上含む環の形成、または3級の窒素原子と他のヘテロ原子を含む環の形成を意味する。3級の窒素原子を1つまたはそれ以上含む環としては、例えば、N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、キヌクリジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(以下「DABCO」と略す)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(以下「DBU」と略す)、N-メチルインドールが挙げられる。3級の窒素原子と他のヘテロ原子を含む環としては、例えば、N-メチルモルホリン、N-メチルチオモルホリンが挙げられる。

[0029] 3級アミン塩を構成する3級アミンは、モノマー中のカルボキシル基との塩の形成し易さから、塩基性が高い方が好ましい。具体的には、例えばプロトン化された3級アミンの共役酸の水中またはジメチルスルホキシド中での pK_a が8以上を示すものであることが好ましい。このような3級アミンの具体例としては、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、ジ(イソプロピル)エチルアミン、キヌクリジン、N-メチルピロリジン、N-メチルピペラジン、DABCO、DBU、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジンが挙げられる。これらの中で、工業的な入手し易さと回収の容易さから、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のトリアルキルアミンが好ましく、特にトリエチルアミンがより好ましい。

[0030] モノマーを溶媒の存在下に3級アミンと混合して反応させる場合、その溶媒に特に制限は無い。溶媒の具体例としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン等の炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン、クメン、メシチレン、クロルベンゼン、オルソジクロロベンゼン等の芳香族系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、アニソール、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチル

エーテル等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*n*-オクタノール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等のアルコール系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。ここで言う溶媒には、モノマーおよび／またはモノマーの3級アミン塩を溶解しない液体媒質も含まれる。反応温度は特に制限はないが、用いる3級アミンの沸点以下、溶媒を使用する場合は溶媒の沸点以下が好ましい。

[0031] モノマーと3級アミンを混合する際、モノマー中のカルボキシル基と3級アミンのモル比は、特に制限されない。ただし、少なくともカルボキシル基の一部が3級アミン塩になることが必要である。モノマー中のカルボキシル基：3級アミンのモル比は、通常は1：0.05～1.5、好ましくは1：0.15～1.2、より好ましくは1：0.3～1である。モノマーと3級アミンの混合方法に特に制限は無い。攪拌等によってモノマーと3級アミンが均一に接触できるとより好ましい。このような方法により、カルボキシル基の少なくとも一部が3級アミン塩である特定のモノマーを得ることができる。以下、これを「モノマーの3級アミン塩」と称す。

[0032] 生成したモノマーの3級アミン塩は、単離することなく、そのまま重合反応に使用できる。また必要であれば、ろ過や脱溶媒など通常の操作によって単離できる。

[0033] 本発明では、以上説明したモノマーの3級アミン塩を重合させることを特徴とする。その重合物はポリコハク酸イミドではなく、部分的にポリアスパラギン酸の3級アミン塩構造をもった新規なポリアスパラギン酸前駆体ポリマーである。そして、このポリアスパラギン酸前駆体ポリマーは、ポリコハク酸イミドと異なり明確な融点を持つので、融点より高い重合温度を設定すれば重合が流動可能な溶融状態で進行する。さらに、このポリアスパラギン酸前駆体ポリマーは3級アミン塩によるイオン対構造を持つので水溶性があ

り、水または非プロトン性極性溶媒を添加することで重合粘度を大きく低減化することができる。一方、従来技術では、通常モノマーを重合させるのでポリコハク酸イミドが生成し、そのポリコハク酸イミドは明確な融点を持たず熱分解するまで固体状態を保ち、かつ水溶性も無いので、重合中に固結するなどの問題が生じてしまう。

[0034] モノマーの3級アミン塩は、モノマー中のカルボキシル基の一部が3級アミン塩であればよい。ただし、3級アミン塩の割合が高い方が重合時の熔融粘度が低くなるので好ましい。通常は、モノマー中のカルボキシル基の総モル数の5モル%以上が3級アミン塩であり、好ましくは15モル%以上が3級アミン塩であり、より好ましくは30モル%以上が3級アミン塩である。

[0035] 重合反応は、溶媒の存在下、または不存在下で行うことができる。本発明の方法では特に溶媒は必要としないが、伝熱の均等性や放熱効率向上のために溶媒を使用することも問題ない。ここで言う溶媒とは、原料および／または重合物を溶解しない液体媒質も含まれる。溶媒を用いた重合形式としては、溶液重合、懸濁重合、2相重合などがある。溶媒は、反応に悪影響を及ぼさないものであればよく、特に制限は無い。溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン、クメン、ヘキサン等の炭化水素系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。特に、炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒など水にほとんど溶解しない溶媒は、アルカリ水溶液による処理でポリアスパラギン酸類を得る際に分液で容易に分離できるので好ましい。また各溶媒は、任意の比率で混合溶媒としても使用できる。

[0036] 重合反応には、必要に応じて触媒の使用も可能である。ただし、酸触媒は3級アミン塩が遊離する可能性があるので好ましくない。

[0037] また、重合反応の際に必要なに応じて、水または非プロトン性極性溶媒を添

加することもできる。本発明の方法で得られるポリアスパラギン酸前駆体ポリマーは溶融性に加えて水溶性があるため、水または非プロトン性極性溶媒の添加によって重合粘度をより低減化することが可能である。特に水を添加する態様は、重合粘度を低減化する効果が高く、かつその後の工程で分離の必要がないので最も好ましい。水または非プロトン性極性溶媒の添加は、重合反応前および／または重合反応中に行うことができる。添加する水または非プロトン性極性溶媒の量は特に制限はないが、通常、重合させるモノマーの総モル数（１００モル％）に対して１０～３００モル％が好ましい。この範囲の下限値は、重合粘度低減化の効果の点で意義がある。また上限値は、低減化の効果の向上にも限界がある点、及び、重合速度の低下を防止する点で意義がある。特に、重合反応前に水を添加する場合は、重合速度の低下を防止する点から、１０～１００モル％がより好ましい。水または非プロトン性極性溶媒は、その全量を一括して添加しても良いし、分割して添加しても良い。例えば、重合粘度の上昇時に随時水または非プロトン性極性溶媒を分割添加する態様は、重合粘度を常時低く抑えることができるので好ましい。

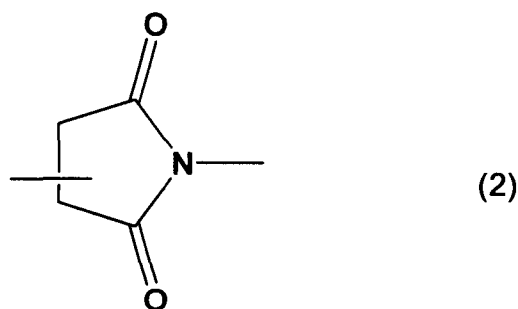
[0038] 重合温度は、反応が進行する温度でかつ得られるポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの融点より高ければ特に制限は無い。具体的には、３級アミンの種類や３級アミン塩の含有量に応じて重合温度を適宜設定すればよい。重合温度は、通常０℃～３５０℃、好ましくは５０℃～２００℃、より好ましくは８０℃～１４０℃である。重合温度を適度な範囲内に設定すれば、ポリマーの着色を防止し、かつ実用的な重合速度で重合物を溶融することによってポリマーの固結による問題を解決できる。

[0039] 重合時間は、目的とするポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの最適分子量、３級アミンの種類や３級アミン塩の含有量、重合温度などの条件に応じて適宜設定すればよい。通常１分から１００時間、好ましくは５分～３０時間、特に好ましくは１５分～１５時間である。重合時間を適度な範囲内に設定すれば、目的とするポリマーの最適分子量が得られ、原料の残存が少なく、また生産効率も良くなる。

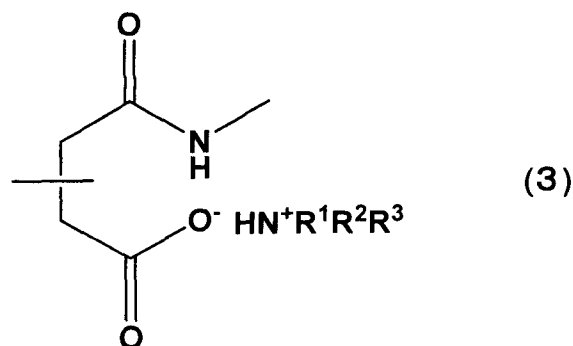
[0040] 重合方法はバジジ式もしくは連続のどちらでもよい。重合装置は特に制限無く、公知の装置を使用できる。

[0041] 本発明によって得られるポリアスパラギン酸前駆体ポリマーは、ポリコハク酸イミドではなく、部分的にポリアスパラギン酸の3級アミン塩構造をもった新規なポリアスパラギン酸前駆体ポリマーである。すなわち下記一般式(2)および(3)

[0042] [化2]



[0043] [化3]



[0044] [式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、前記一般式(1)と同じ意味を表す。]

で表される部分構造の両方を含有することを特徴とするポリアスパラギン酸前駆体ポリマーである。

[0045] これらの部分構造はIRによるイミドの吸収(1700 cm^{-1} 付近)と、アミドの吸収(1580 cm^{-1} 付近)並びにカルボキシル基の3級アミン塩の吸収($2700\sim 2250\text{ cm}^{-1}$ 付近の幅広い吸収)によって確認できる。

- [0046] 一般式（２）と一般式（３）の部分構造の比は特に制限は無い。ただし、一般式（３）の部分構造が多いほど、ポリマーの融点が低くなり、流動開始温度が低下するので好ましい。通常は、一般式（３）の部分構造の含有率が全部分構造に対して５％以上であり、好ましくは１５％以上であり、より好ましくは３０％以上である。一般式（３）で表される部分構造の含有率は、得られたポリアスパラギン酸前駆体ポリマー中の３級アミン量を 1H-NMR の積分比から算出することで求めることができる。
- [0047] ポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの分子量は、通常標準物質により分子量校正を行ったGPC分析によって求めることができる。また、この場合、ポリアスパラギン酸前駆体ポリマーそのもの、または塩基水溶液で処理しポリアスパラギン酸塩として求めることができる。
- [0048] ポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの分子量に特に制限は無い。その重量平均分子量（ M_w ）は、通常は $2000 \sim 100000$ 、好ましくは $5000 \sim 30000$ 、より好ましくは $7000 \sim 20000$ である。ポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの融点は、ポリマーの分子量、３級アミンの種類、３級アミン塩の含有量等によって決まるが、通常は $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 120^\circ\text{C}$ である。
- [0049] ポリアスパラギン酸前駆体ポリマーは、重合後冷却することでガラス状固体として得られる。重合時に溶媒を用いた場合は、デカント分離や溶媒留去などの通常の方法によって溶媒を除去し、ポリマーを取り出すことができる。また取り出すことなく、必要に応じて重合後、塩基水溶液処理によってポリアスパラギン酸塩に変換してもよい。
- [0050] ポリマーが所望の分子量になるまで重合反応を行った後、得られたポリアスパラギン酸前駆体ポリマーを塩基水溶液で処理することにより、ポリアスパラギン酸塩を得ることができる。塩基水溶液としては、３級アミンよりも塩基性が強い塩基を使用する。塩基水溶液の具体例としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩の水溶液が挙げられる。特に、 NaOH 、 KOH または LiOH の水溶液が好ましく、 NaOH の水溶

液がより好ましい。塩基の濃度は特に制限は無いが、通常は0.5～50質量%溶液が好ましい。場合によっては、あらかじめ重合組成物中に水を添加した後に、塩基または塩基水溶液を入れて処理することもできる。

[0051] 塩基水溶液の使用量は、ポリアスパラギン酸前駆体ポリマーをポリアスパラギン酸塩に変換するのに十分な量であればよい。通常、用いる塩基のモル数がポリアスパラギン酸前駆体ポリマー中のカルボキシル基およびイミド基を合わせたモル数の90～120%の範囲内であれば特に問題ない。塩基水溶液で処理する際の温度は、ポリマー主鎖の加水分解が起こらない温度であればよく、通常は10℃～120℃が好ましい。

[0052] この塩基水溶液での処理によって、ポリアスパラギン酸前駆体ポリマーから3級アミンが遊離して来る。この遊離した3級アミンは、分液、抽出、蒸留、ろ過など通常の操作で容易に分離回収でき、これを再利用できる。

[0053] 以上のようにして得たポリアスパラギン酸塩水溶液は、そのまま使用することもできるが、凍結乾燥などの手段で粉体として取り出すこともできる。また、適宜酸で中和してポリアスパラギン酸として取り出すこともできる。本発明の方法で得たポリアスパラギン酸塩は、通常の方法で得られるポリアスパラギン酸塩に較べて、水溶液の色相にも優れている。

[0054] なお、本発明に使用するマレアミド酸の3級アミン塩は、それ自体が新規化合物である。本発明に特に好適に使用出来るマレアミド酸の3級アミン塩としては、その3級アミンが下記一般式(4)

[0055] [化4]



[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、炭素数1～4の直鎖または分岐のアルキル基を示し、それらは同一でも異なってもよい。]

で表されるマレアミド酸の3級アミン塩が挙げられる。特に、マレアミド酸のトリエチルアミン塩が最も好ましい。

実施例

[0056] 以下に本発明の実施例を記載する。ただし本発明はこれらに制限されない。各物性の測定方法は以下の通りである。

[0057] (1) IR測定：

PERKIN-ELMER製 Spectrum One (商品名) を用い、以下の条件で反射法にて測定した。

- ・波長範囲：4000～400 cm^{-1}
- ・積算回数：16回
- ・分解能：4 cm^{-1}

[0058] (2) GPC分析：

以下の条件で測定した。

- ・使用カラム：shodex Ashahipak GF-7M HQ (商品名)
- ・溶離液：0.1M NaCl水溶液
- ・カラム温度：40℃
- ・流量：1ml/min
- ・検出器：RI
- ・分子量校正曲線の作成：

プルランの分子量標準品としてShodex STANDARD (商品名) P-5 ($M_p=5900$)、P-10 ($M_p=9600$)、P-20 ($M_p=21100$)、P-50 ($M_p=47100$) を用いて分子量校正曲線を作成した。

[0059] (3) 融点測定：

BUCHI社製融点測定器B-545型を用い、目視にて測定を行った。

[0060] (4) 流動開始温度の測定：

島津製作所製キャピラリーレオメーター CFT-500D (商品名) を用いて、サンプルポリマー0.8gを加熱体にて40℃で5分間予熱し、その後3℃/分にて昇温させながら100Kgfの加重をピストンに加え、溶融

ポリマーが流出し始めた温度を流動開始温度とした。ただし200℃を上限とした。

[0061] (5) Y I 値測定：

日本電色工業株式会社製分光色彩計SE-2000を用い、ポリアスパラギン酸塩の5%水溶液を透過測定用セルに入れ、3回の測定値の平均よりY I 値を算出した。

[0062] (6) 重合粘度の測定（攪拌トルク値の測定）：

東京理科機械製の攪拌モーターEYELA MAZELA Z（商品名）を用い、重合中の粘度変化を攪拌トルク値で表した。

[0063] <実施例1：マレアミド酸のトリエチルアミン塩の製造>

温度計、還流冷却管、機械攪拌機、滴下ロートを備えた500ml 4口フラスコを用いて、窒素雰囲気下、トルエン200g中にマレアミド酸115gを懸濁させ、この懸濁液を攪拌しながら室温でトリエチルアミン102gを加えた。次いで60℃まで加熱し、その温度を2時間保持し、その後冷却した。ロータリーエバポレーターを用いて冷却後の反応マスからトルエンを減圧下で留去し、さらさらの白色粉体188gを得た。

[0064] この白色粉体に対してIR測定を行い、マレアミド酸のトリエチルアミン塩が生成していることを確認した。そのIRチャートを図1に示す。またNMR測定を行い、¹H-NMRの積分比からトリエチルアミン塩化率が75%であることを確認した。そのデータを以下に示し、NMRチャートを図2に示す。

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400MHz) δ 1.51 (t, 6.76H, J = 7.2Hz), 2.99 (q, 4.46H, J = 7.2Hz), 5.82 (d, 1H, J = 13.2Hz), 6.15 (d, 1H, J = 13.2Hz), 7.39 (bs, 1H), 9.84 (bs, 1H)

[0065] <実施例2：マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造（溶媒使用の例）>

温度計、還流冷却管、機械攪拌機、滴下ロートを備えた500ml 4口フ

ラスコを用いて、窒素雰囲気下、実施例 1 で得たマレアミド酸のトリエチルアミン塩 80 g とキシレン 53 g を仕込み、攪拌しながら 120℃まで温度を上げ、その温度で 8.5 時間重合させた。重合前は白色スラリー状態であったが、重合反応が進むと熔融塩を経て赤褐色の熔融ポリマーが生成した。この重合反応中、ポリマーは固結することなく攪拌機によって攪拌されていた。次いで、30 g の水を添加して 60℃まで温度を下げ、さらに 50% NaOH 水 41 g を添加して 60～80℃で処理を行った。ポリマーが完全に水に溶解したのを確認した後、攪拌を止めて静置し、2 相分離させた。

[0066] 2 相分離液からトリエチルアミンを含むキシレン相を除き、55 質量%のポリアスパラギン酸ナトリウム水溶液を得た。このポリアスパラギン酸ナトリウムの重量平均分子量 (M_w) は 12000 であった。

[0067] <実施例 3 : マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造>

磁気攪拌子を備えた 100 ml の試験管に、マレアミド酸 3 g、キシレン 3 g およびトリエチルアミン 2.68 g (100 モル%/マレアミド酸) を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら加熱した。加熱途中でマレアミド酸がトリエチルアミン塩となって熔融したのを確認した後、100℃で 12 時間重合させた。重合中、ポリマーは熔融状態であった。このポリマー熔融液からキシレンをデカント分離して室温まで冷却し、赤橙色のガラス状ポリマーを得た。

[0068] この赤橙色のガラス状ポリマーに対して IR 測定を行い、ポリコハク酸イミド構造とポリアスパラギン酸の 3 級アミン塩の構造を持つポリアスパラギン酸前駆体ポリマーが生成していることを確認した。その IR チャートを図 3 に示す。また、このポリマーの NaOH 水溶液処理後の M_w は 10895 であった。

[0069] <実施例 4～8 : マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造 (トリエチルアミン量の影響)>

磁気攪拌子を備えた 100 ml の試験管各々に、マレアミド酸 10 g を仕

込み、トリエチルアミンをそれぞれ15、30、50、75、100モル％／マレアミド酸と量を変えて添加し、窒素雰囲気下、攪拌しながら加熱した。120℃で6時間重合させてそれぞれポリアスパラギン酸前駆体ポリマーを得た。各々の重合条件、重合時の状態、および各種物性値を表1にまとめて示す。また、図4～8に実施例4～8で得たポリマーのIRチャートをそれぞれ示す。

[0070] <比較例1：マレアミド酸の重合によるポリコハク酸イミドの製造>

トリエチルアミンを添加せず、また重合温度を130℃としたこと以外は、実施例4の方法と同じ条件で行ったところ、ポリコハク酸イミドを得た。重合条件、重合時の状態および得られたポリコハク酸イミドの各種物性値を表1にまとめて示す。また、図9にポリコハク酸イミドのIRチャートを示す。

[0071] <実施例9：マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造（無溶媒法の例）>

島津製作所製キャピラリーレオメーター CFT-500D（商品名）を用いて、実施例1で得たマレアミド酸のトリエチルアミン塩の粉体0.82gをシリンダー内に仕込み、130℃で2時間加熱し、ピストンで押出し熔融状態の赤橙色のポリマーを得た。これを10%NaOH水で処理し、5質量％のポリアスパラギン酸ナトリウム水溶液を得た。このポリアスパラギン酸ナトリウムのMwは9000であった。

[0072] <比較例2：マレアミド酸の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造（無溶媒法）>

原料をマレアミド酸に変更したこと以外は、実施例9の方法と同様に行ったところ、重合後ポリマーはストランド状で得られた。また、NaOH水溶液処理後のポリアスパラギン酸ナトリウムのMwは4800であった。

[0073] <実施例10：マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造>

温度計、還流冷却管、機械攪拌機、滴下ロートを備えた500ml4口フ

ラスコを用い、窒素雰囲気下、マレアミド酸60gとキシレン53gを仕込み、攪拌しながら加熱し、50℃でトリエチルアミン15.9g（30モル％／マレアミド酸）を添加し造塩した。さらに120℃まで温度を上げ、その温度で7時間重合させたところ、白色スラリー液から、熔融塩を経て赤褐色の熔融ポリマーが生成した。重合中、ポリマーは固結することなく攪拌機によって攪拌されていた。次いで、29gの水を添加し60℃まで温度を下げ、その後50％NaOH水41gを添加して60～80℃で処理を行った。ポリマーが完全に水に溶解したのを確認した後、攪拌を止めて静置し2相分離させた。分液によりトリエチルアミンを含むキシレン相を除き、55質量％のポリアスパラギン酸ナトリウム水溶液を得た。このポリアスパラギン酸ナトリウムのM_wは11700であった。

[0074] <比較例3：マレアミド酸の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造（溶媒使用の例）>

温度計、還流冷却管、機械攪拌機、滴下ロートを備えた300ml 4口フラスコを用い、窒素雰囲気下、マレアミド酸40gとキシレン40gを仕込み、攪拌しながら130℃まで温度を上げた。その温度で4.5時間重合させたところ、白色スラリー液から、赤橙色フォーム状重合物が生成し始め、重合1.5時間で固結して攪拌が止まった。そのまま3時間重合させたが固結状態は解消されなかった。冷却後、得られたフォーム状固体を粉砕し、NaOH水溶液で処理し、分液でキシレンを除き55質量％のポリアスパラギン酸ナトリウム水溶液を得た。このポリアスパラギン酸ナトリウムのM_wは9500であった。

[0075] <実施例11および12：マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造（3級アミン塩の含有量）>

添加するトリエチルアミンの量をそれぞれ26g（50モル％／マレアミド酸）および40g（75モル％／マレアミド酸）に変えたこと以外は、実施例10と同様にしてポリアスパラギン酸ナトリウム水溶液を得た。重合時のポリマーの状態、攪拌機の状態、および分子量を、実施例10および比較

例 3 と合わせて表 2 に示す。

- [0076] <実施例 13：マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造（高分子量の例）>

磁気攪拌子を備えた 100 ml の試験管に、マレアミド酸 2 g とトリエチルアミン 0.88 g（50 モル%/マレアミド酸）を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら加熱した。加熱途中でマレアミド酸がトリエチルアミン塩となって溶融したのを確認した後、140℃で4時間重合させた。重合中ポリマーは溶融状態であった。これを NaOH 水溶液で処理し、キシレン抽出でトリエチルアミンを除き、5 質量%のポリアスパラギン酸ナトリウム水溶液を得た。このポリアスパラギン酸ナトリウムの Mw は 14600 であった。

- [0077] <実施例 14～18：マレアミド酸の各種 3 級アミン塩の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造>

磁気攪拌子を備えた 100 ml の試験管に、キシレン 3 g、マレアミド酸 3 g および 15 モル%の各種 3 級アミン仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら 100℃で6時間重合させた。これを NaOH 水溶液で処理しポリアスパラギン酸ナトリウム水溶液を得た。使用した 3 級アミンの種類、pK 値、ポリマーの分子量を表 3 に示す。

- [0078] <比較例 4：マレアミド酸の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造>

3 級アミンを使用しなかったこと以外は、実施例 14 と同様に行ったところ、マレアミド酸は重合せず原料回収であった。結果を表 3 に示す。

- [0079] <実施例 19 および 20：マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造（色相の比較）>

磁気攪拌子を備えた 100 ml の試験管に、キシレン 3 g、マレアミド酸 3 g および 15 モル%のトリエチルアミンを仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃で15時間、または 100℃で12時間で重合させた。これを NaOH 水溶液で処理し、ポリアスパラギン酸ナトリウム水溶液を得た。このポリアスパラギン酸ナトリウムの Mw、および 5%水溶液の YI 値を表 4

に示す。

[0080] <比較例 5 : マレアミド酸の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造 (色相の比較) >

トリエチルアミンを使用せず、かつ 130℃で 12 時間重合させたこと以外は、実施例 19 と同様にしてポリアスパラギン酸ナトリウム水溶液を得た。このポリアスパラギン酸ナトリウムの Mw および 5 % 水溶液の YI 値を表 4 に示す。

[0081] <実施例 21 : マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造 (重合中の水の添加) >

温度計、還流冷却管、機械攪拌機、滴下ロートを備えた 500 ml 4 口フラスコを用い、窒素雰囲気下、マレアミド酸 60 g とキシレン 53 g を仕込み、攪拌しながら加熱し、80℃でトリエチルアミン 26 g (50 モル% / マレアミド酸) を添加し造塩した。さらに 120℃まで温度を上げて重合反応を開始した。この時点で白色スラリーから熔融塩状態に変化しており、機械攪拌機の攪拌トルク値は 0.05 N・m であった。さらに、重合の進行とともに赤橙色の熔融ポリマーが生成して粘度の上昇がみられ、重合開始から 2 時間の時点で、攪拌トルク値が 0.15 N・m まで上昇した。そこで、水 6.6 g (マレアミド酸に対して 70 モル%) を添加したところ粘度が下がり、トルク値は 0.05 N・m まで低下した。その後 6 時間重合させたが、トルク値は 0.1 N・m を超えなかった。次いで、29 g の水を添加し 60℃まで温度を下げ、その後 50 % NaOH 水 41 g を添加して 60 ~ 80℃で処理を行った。ポリマーが完全に水に溶解したのを確認した後、攪拌を止めて静置し 2 相分離させた。分液によりトリエチルアミンを含むキシレン相を除き、55 質量%のポリアスパラギン酸ナトリウム水溶液を得た。このポリアスパラギン酸ナトリウムの Mw は 9342 であった。

[0082] <実施例 22 : マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造 (重合前の水添加) >

水の添加を、重合前のマレアミド酸をトリエチルアミンで造塩した時点で

実施した以外は実施例 2 1 と同様に行ったところ、重合中攪拌トルク値は 0.1 N・m を超えなかった。得られたポリアスパラギン酸ナトリウムの Mw は 8 8 7 5 であった。

[0083] <実施例 2 3 : マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造 (水の分割添加) >

実施例 2 1 において、水を攪拌トルクが 0.1 N・m となった時点でマレアミド酸に対して 1 0 モル% ずつ添加する方法に変えた以外は同様に行ったところ、重合開始から 8 時間で 5 回水を添加し、重合中攪拌トルク値は 0.1 N・m を超えなかった。得られたポリアスパラギン酸ナトリウムの Mw は 1 0 8 3 9 であった。

[0084] <実施例 2 4 : マレアミド酸のトリエチルアミン塩の重合によるポリアスパラギン酸ナトリウムの製造 (重合中ジメチルホルムアミドの添加) >

実施例 2 1 において、水の代わりにジメチルホルムアミド 6.6 g (マレアミド酸に対して 1 8 モル%) を攪拌トルク値が 0.1 5 N・m になった時点で添加したところ、トルク値は 0.1 4 と僅かに下がった。さらにジメチルホルムアミド 1 9.1 g (マレアミド酸に対して 5 2 モル%) を追加で添加したところ、粘度が下がりトルク値は 0.0 5 N・m まで低下した。その後 6 時間で重合させたが、トルク値は 0.1 N・m を超えなかった。得られたポリアスパラギン酸ナトリウムの Mw は 9 4 5 4 であった。

[0085]

[表1]

表 1

	モノマー中トリ エチルアミン塩 含有量(モル% ノカルボキシル 基)	重合温度	重合時間	重合時のポリマーの 状態	ポリマー外 観	ポリマー中のポリ アスバリン塩部 分構造の含有量 (¹ H-NMRより 算出)	ポリマーの融点	ポリマー流 動開始温度	ポリマーをNaOH 水溶液で処理した ポリアスバリン 酸ナトリウムの分 子量(Mw)
実施例4	15	120°C	6h	固結フォーム状一部 溶解状態	赤褐色固体	0.12	187~198°C	105°C	10150
実施例5	30	120°C	6h	溶解状態	赤褐色固体	0.23	87~94°C	80°C	10920
実施例6	50	120°C	6h	溶解状態	赤褐色固体	0.34	65~69°C	64°C	10334
実施例7	75	120°C	6h	溶解状態	赤褐色固体	0.33	61~63°C	59°C	9920
実施例8	100	120°C	6h	溶解状態	赤褐色固体	0.4	61~63°C	63°C	10079
比較例1	0	130°C	6h	固結フォーム状態	赤褐色固体	0	327°C (分解)	流動せず	10215

[0086] [表2]

表 2

	モノマー中トリ エチルアミン塩 含有量 (%／カルボ キシル基)	重合温度	重合時のポリ マーの状態	重合時の攪拌 状態	攪拌モーターの トルク／N・m (Mw10000前 後での値)	得られたポリ アスパラギン酸 ナトリウムの 分子量(Mw)
実施例10	30	120℃	熔融状態	攪拌可能	0.37	11654
実施例11	50	120℃	熔融状態	攪拌可能	0.24	11336
実施例12	75	120℃	熔融状態	攪拌可能	0.13	12080
比較例3	0	130℃	固結状態	重合初期から 攪拌不可能	—	9500

[0087] [表3]

表 3

	使用した 3級アミン種別	使用した3級アミンの 共役酸水中でのpK値 (ただしDBUのみは ジメチルスルホキシド 中での値)	得られたポリアス パラギン酸ナトリウム の分子量(Mw)
実施例14	DBU	12	9535
実施例15	トリエチルアミン	10.75	6739
実施例16	DABCO	9.1	5578
実施例17	4-(N, N-ジメチ ルアミノ)ピリジン	9.68	5122
実施例18	ピリジン	5.67	1410
比較例4	無し	無し	重合せず

「DBU」: 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン
「DABCO」: 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン

[0088]

[表4]

表 4

	重合温度	重合時間	得られたポリアスパラギン酸ナトリウムの分子量(Mw)	5%ポリアスパラギン酸ナトリウム水溶液の色相(YI値)
実施例19	90℃	15h	9535	18
実施例20	100℃	12h	10207	21
比較例5	130℃	12h	10501	41

産業上の利用可能性

[0089] 本発明によって製造されるポリアスパラギン酸塩は、例えば、キレート剤、スケール防止剤、洗剤用ビルダー、分散剤、肥料用添加剤などの各種用途に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 無水マレイン酸とアンモニアの反応物およびマレアミド酸から選択される少なくとも1種をモノマーとして用いて重合するポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法であって、該モノマー中のカルボキシル基の少なくとも一部が3級アミン塩であることを特徴とするポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法。
- [請求項2] モノマー中のカルボキシル基の総モル数の15%以上が3級アミン塩である請求項1記載のポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法。
- [請求項3] モノマー中のカルボキシル基の総モル数の30%以上が3級アミン塩である請求項1記載のポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法。
- [請求項4] 3級アミン塩を構成する3級アミンが、下記一般式(1)
[化1]



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、水素原子の一部がハロゲン原子、ヒドロキシ基および／または炭素数1～3のアルコキシ基で置換されてもよいアルキル基、若しくは、水素原子の一部が炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基および／またはハロゲン原子で置換されてもよいアリール基を示し、それらは同一でも異なってもよい。また、 R^1 と R^2 および／または R^2 と R^3 が結合して3級の窒素原子または3級の窒素原子と他のヘテロ原子を含む環を形成してもよい。]

で表される化合物である請求項1記載のポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法。

- [請求項5] 3級アミンが、プロトン化された3級アミンの共役酸の水中またはジメチルスルホキシド中での pK_a が8.0以上を示すものである請

求項 1 記載のポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法。

[請求項6] 3級アミンが、トリアルキルアミンである請求項 5 記載のポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法。

[請求項7] 3級アミンが、トリエチルアミンである請求項 6 記載のポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法。

[請求項8] モノマーを重合させる際に、重合反応前および／または重合反応中に、水または非プロトン性極性溶媒を添加する請求項 1 記載のポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法。

[請求項9] 添加する水または非プロトン性極性溶媒のモル数が、重合させるモノマーの総モル数に対して 10～300%である請求項 8 記載のポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法。

[請求項10] 水または非プロトン性極性溶媒の添加を、分割添加により行う請求項 8 記載のポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法。

[請求項11] 水を添加する請求項 8 記載のポリアスパラギン酸前駆体ポリマーの製造方法。

[請求項12] マレアミド酸の 3 級アミン塩。

[請求項13] 3 級アミンが、下記一般式 (4)

[化2]



[式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、炭素数 1～4 の直鎖または分岐のアルキル基を示し、それらは同一でも異なってもよい。]

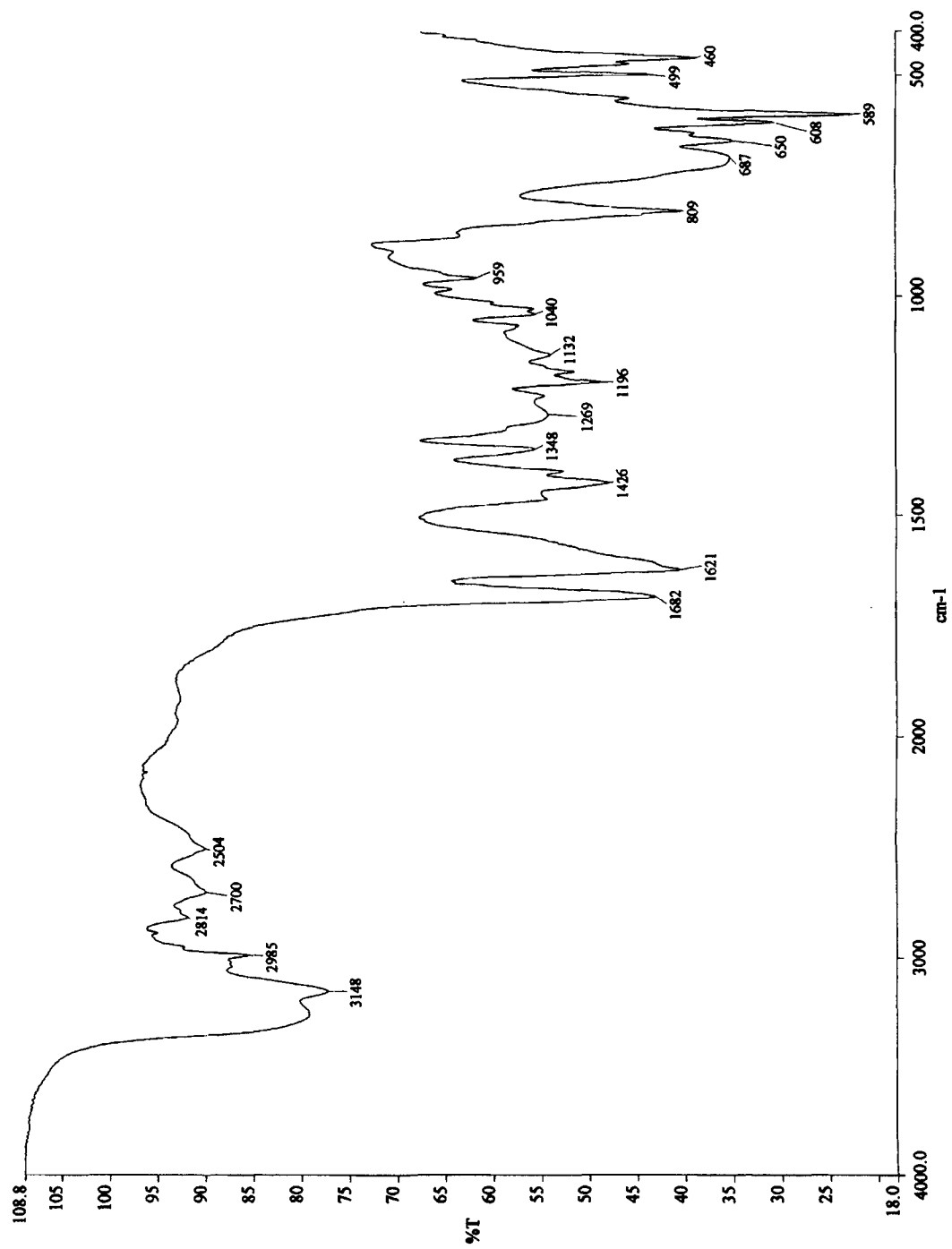
で表される化合物である請求項 12 記載のマレアミド酸の 3 級アミン塩。

[請求項14] マレアミド酸のトリエチルアミン塩。

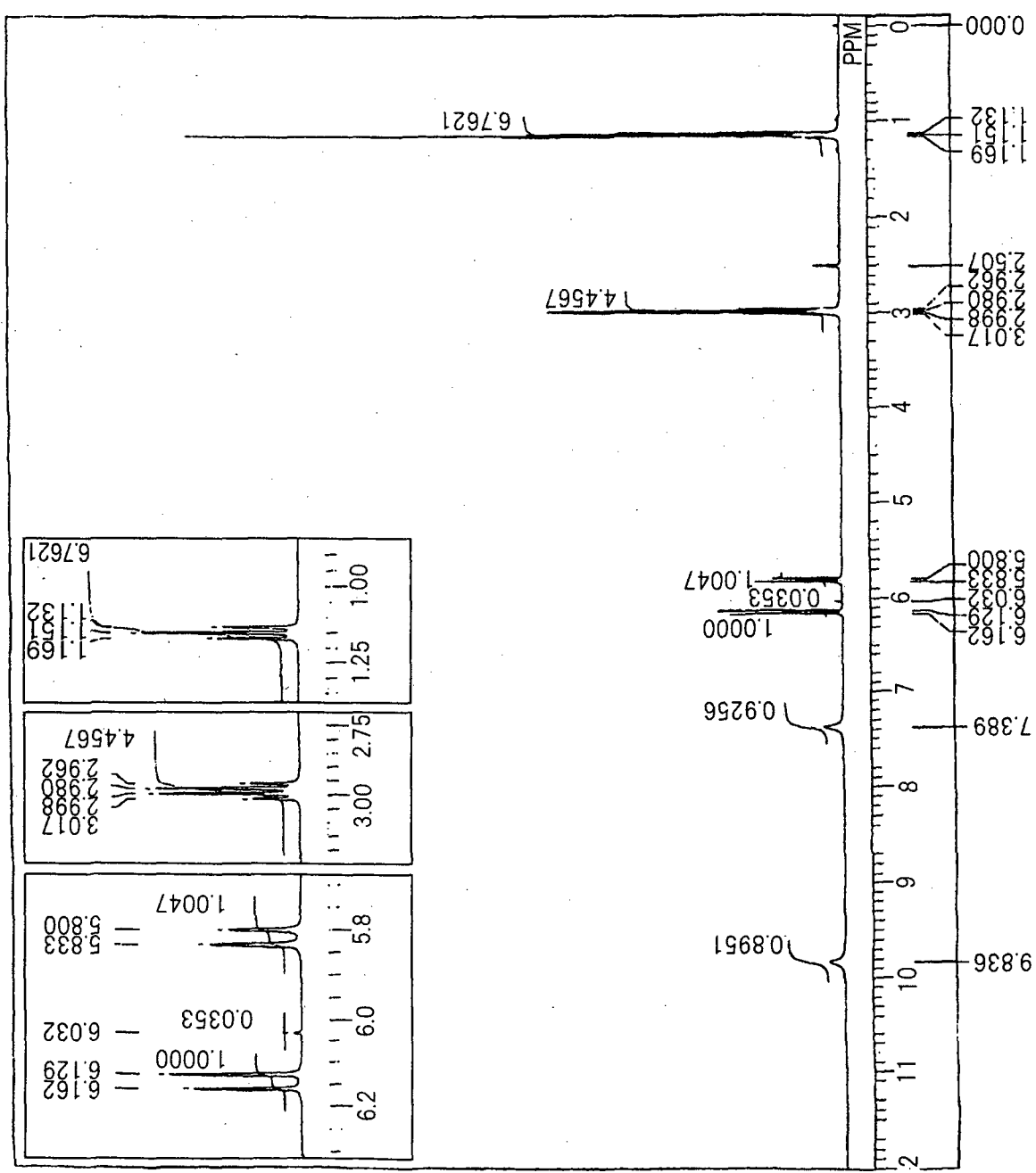
[請求項15] 請求項 1 記載の方法で得られるポリアスパラギン酸前駆体ポリマー。

[請求項16] 請求項1記載の方法で得たポリアスパラギン酸前駆体ポリマーを、塩基水溶液で処理することを特徴とするポリアスパラギン酸塩の製造方法。

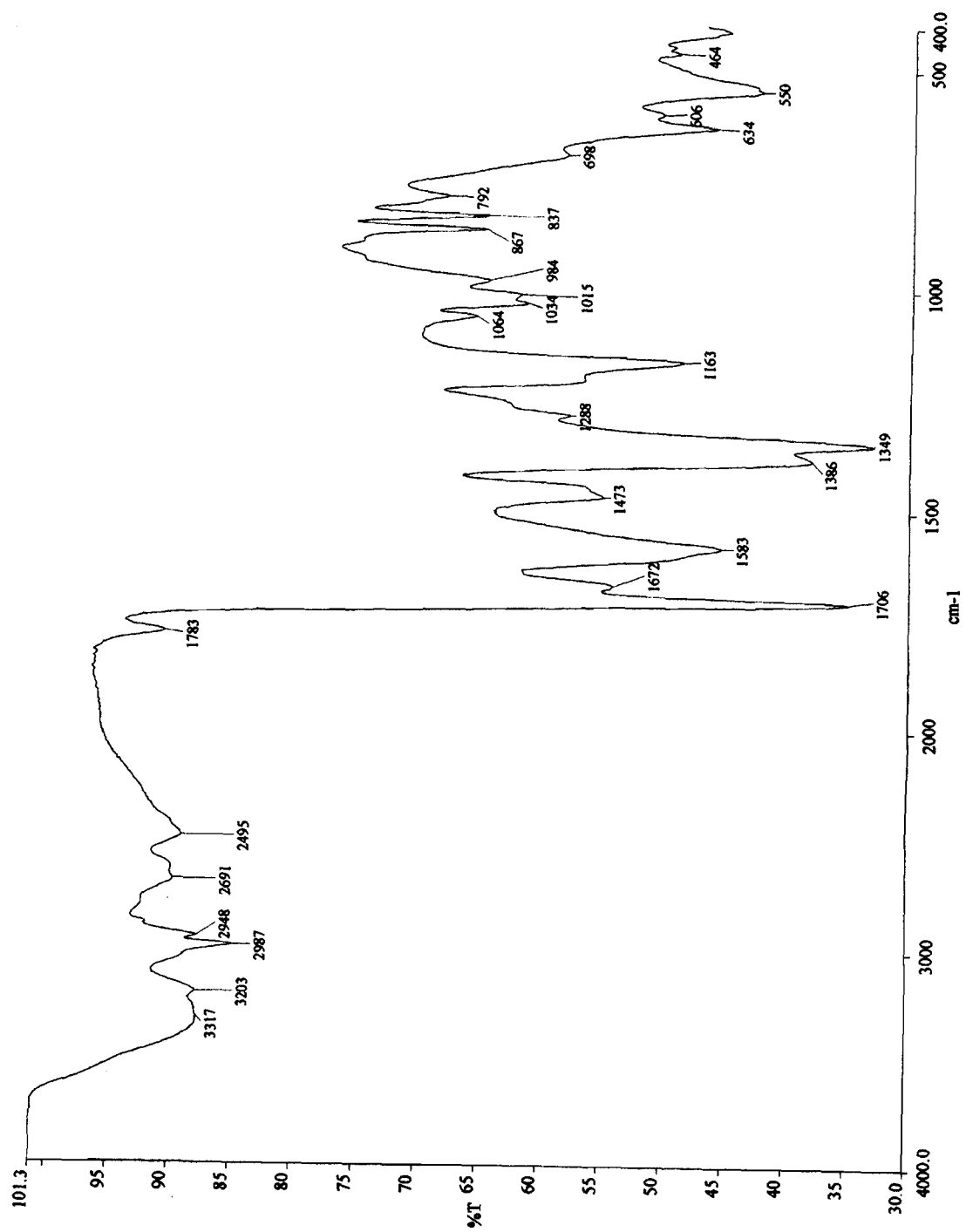
[図1]



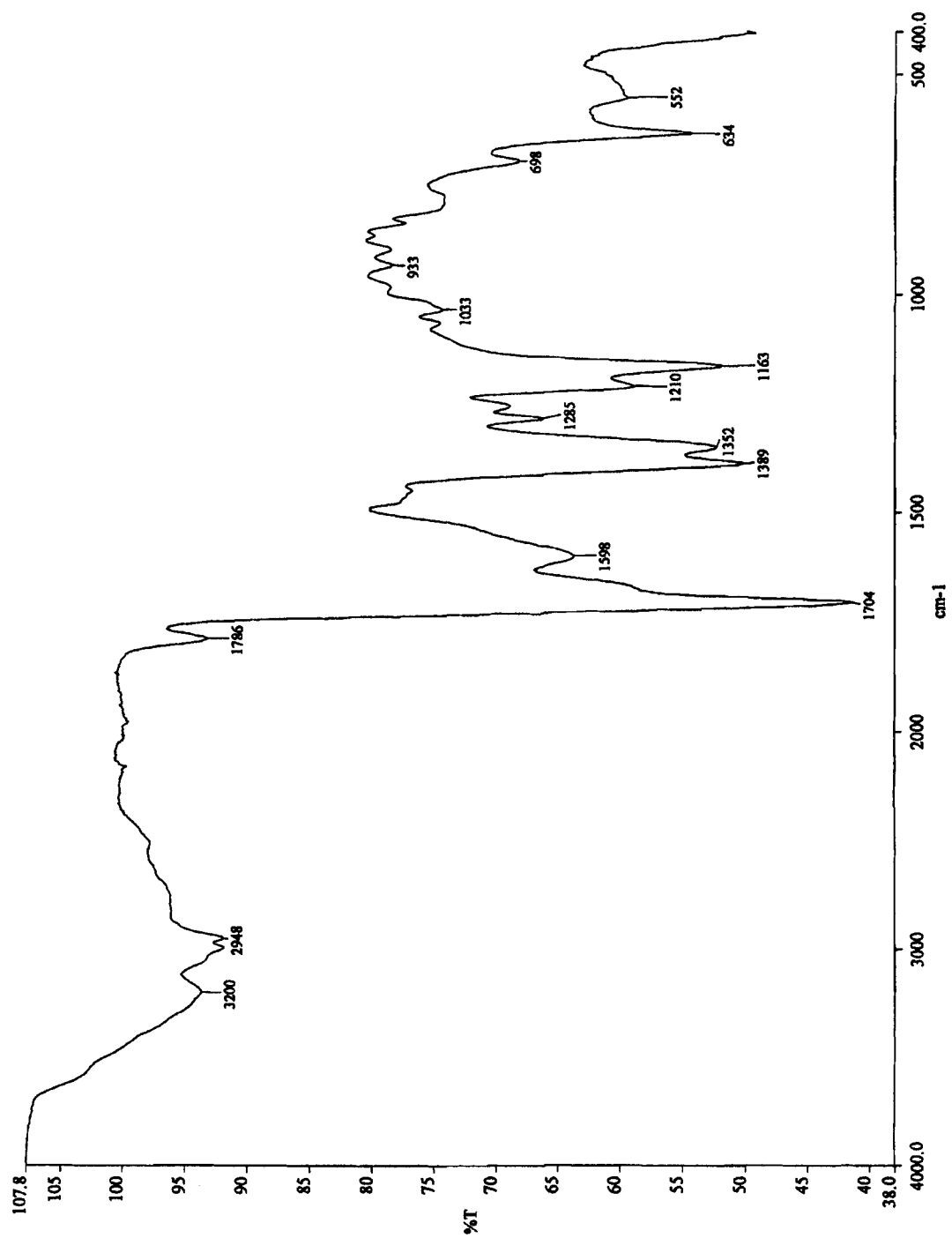
OBNUC 1H		
EXMOD MOM		
OFR		399.65 MHz
OBSET		124.00 KHz
OBFIN		10500.0 Hz
POINT		16384
FREQU		12019.2 Hz
SCANS		16
ACQTM		1.363 sec
PD		4.952 sec
PW1		5.0 us
IRN		
CTEMP		24.5 c
SLVNT DMSO		
EXREF		0.00 ppm
BF		0.10 Hz
RGAIN		13



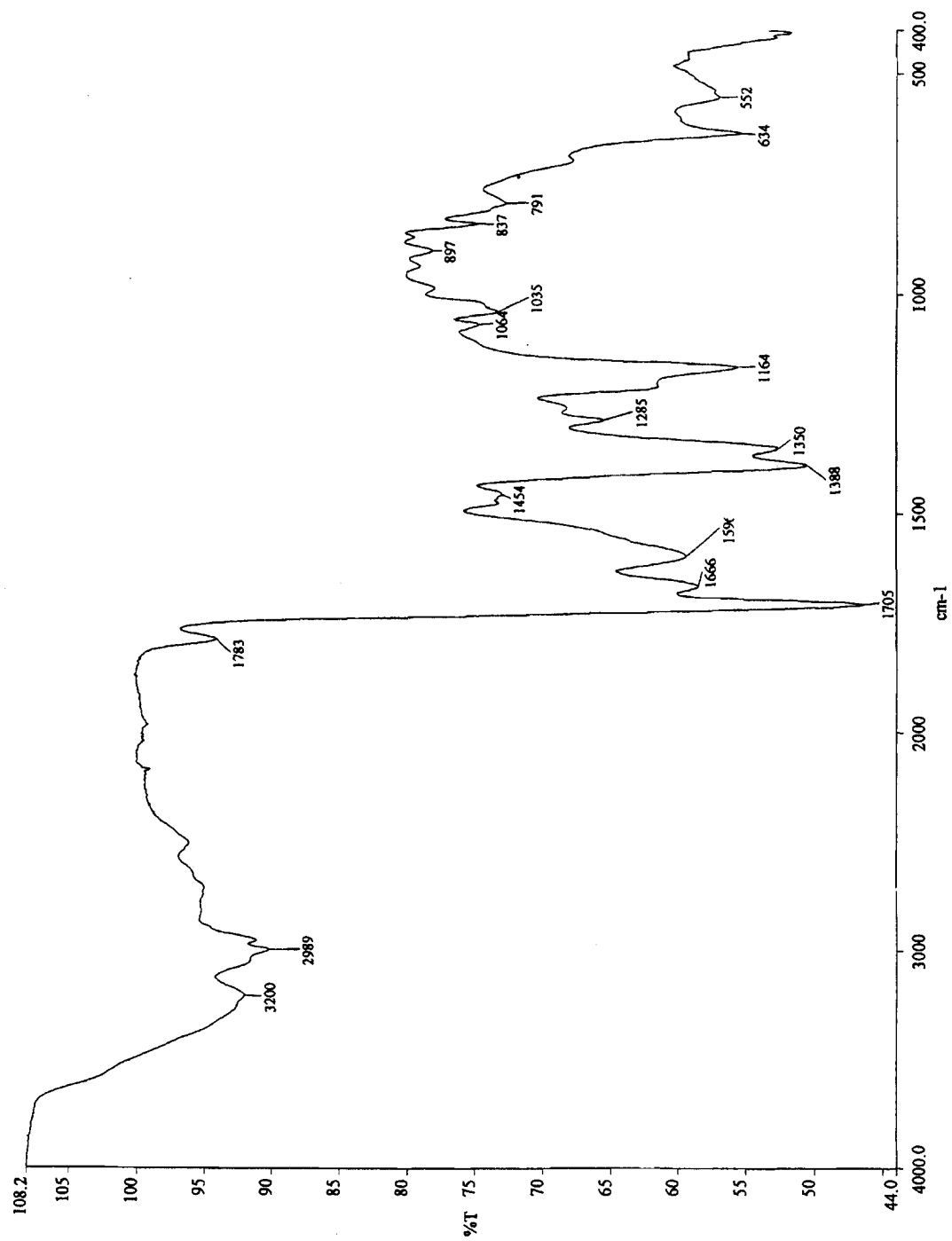
[3]



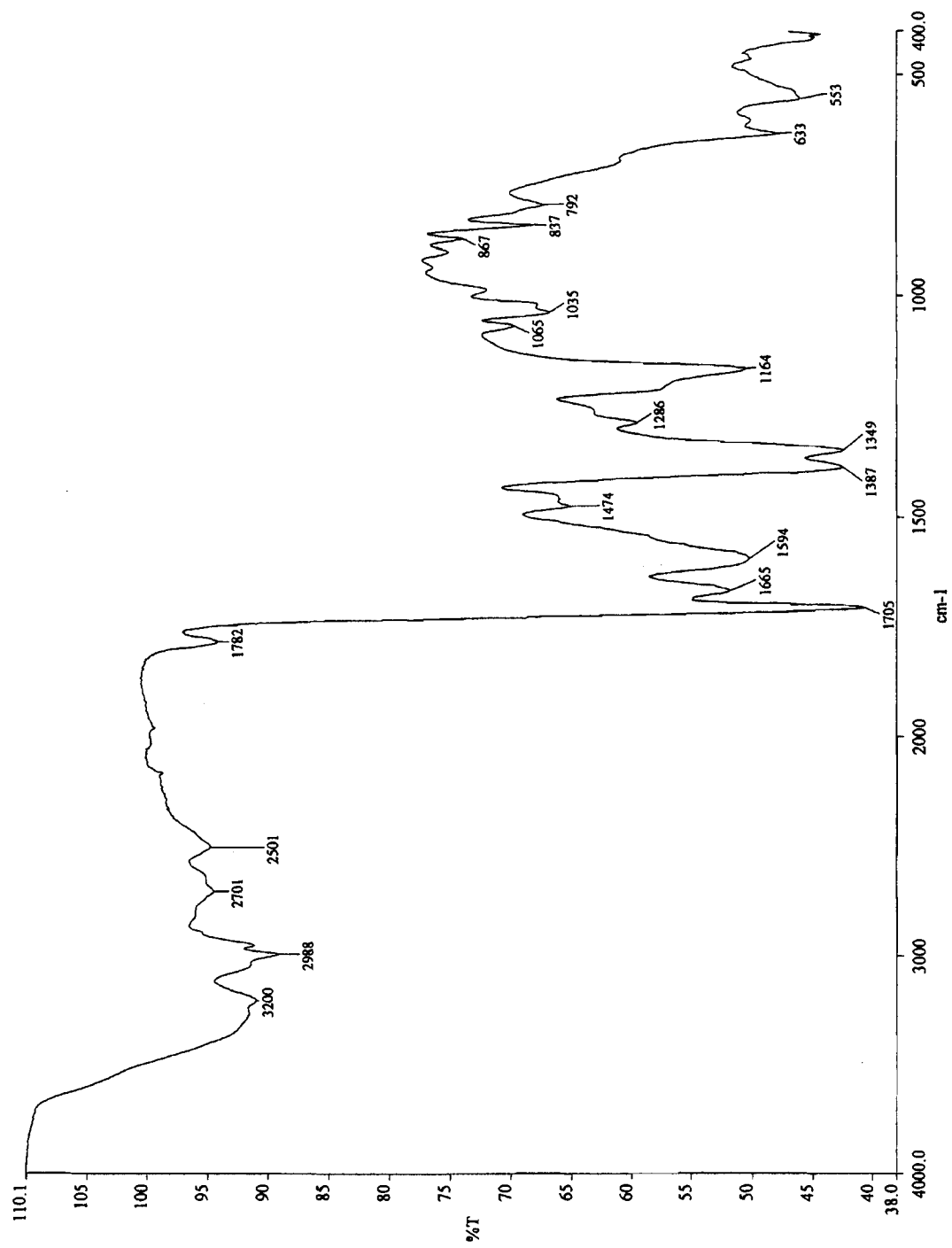
[図4]



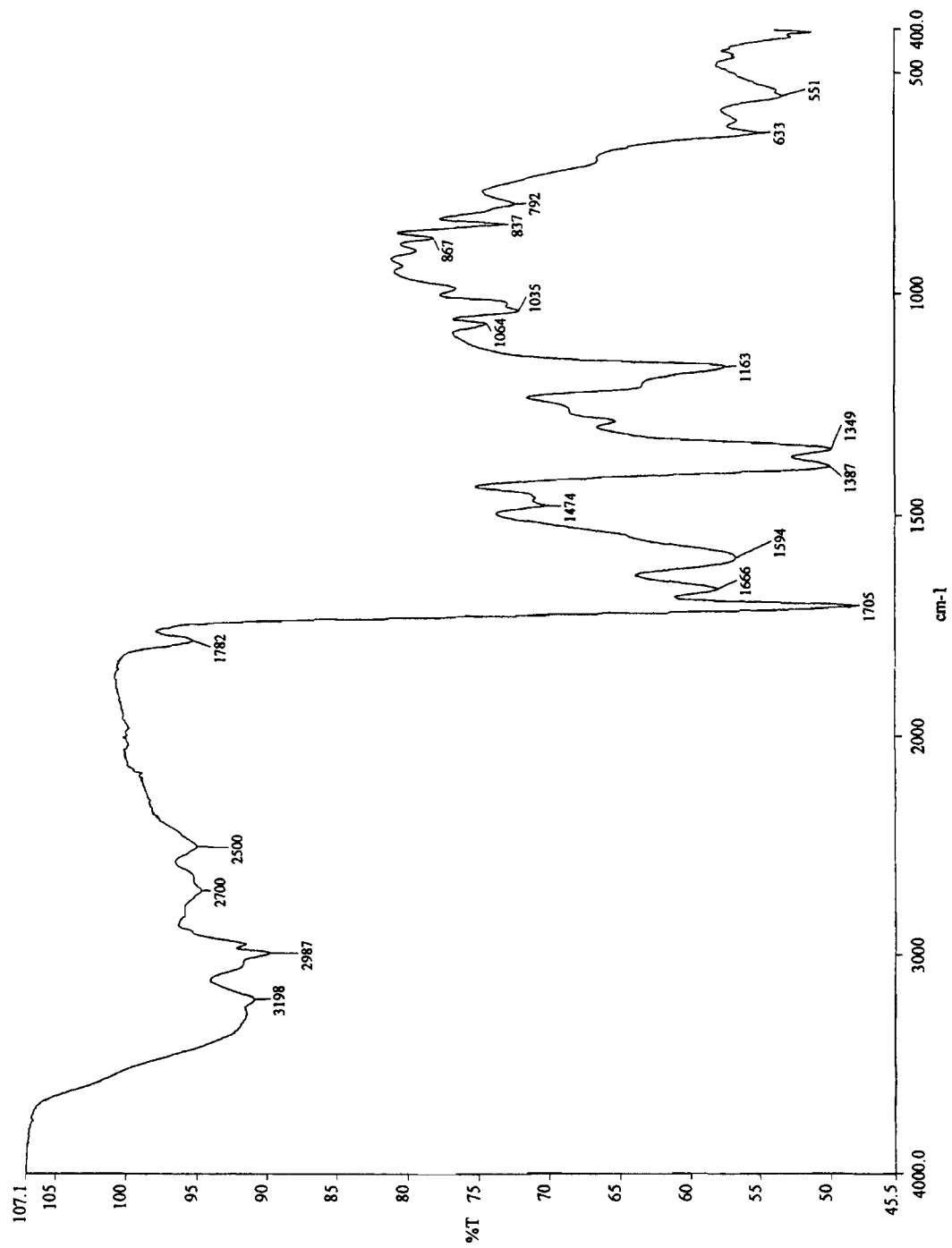
[図5]



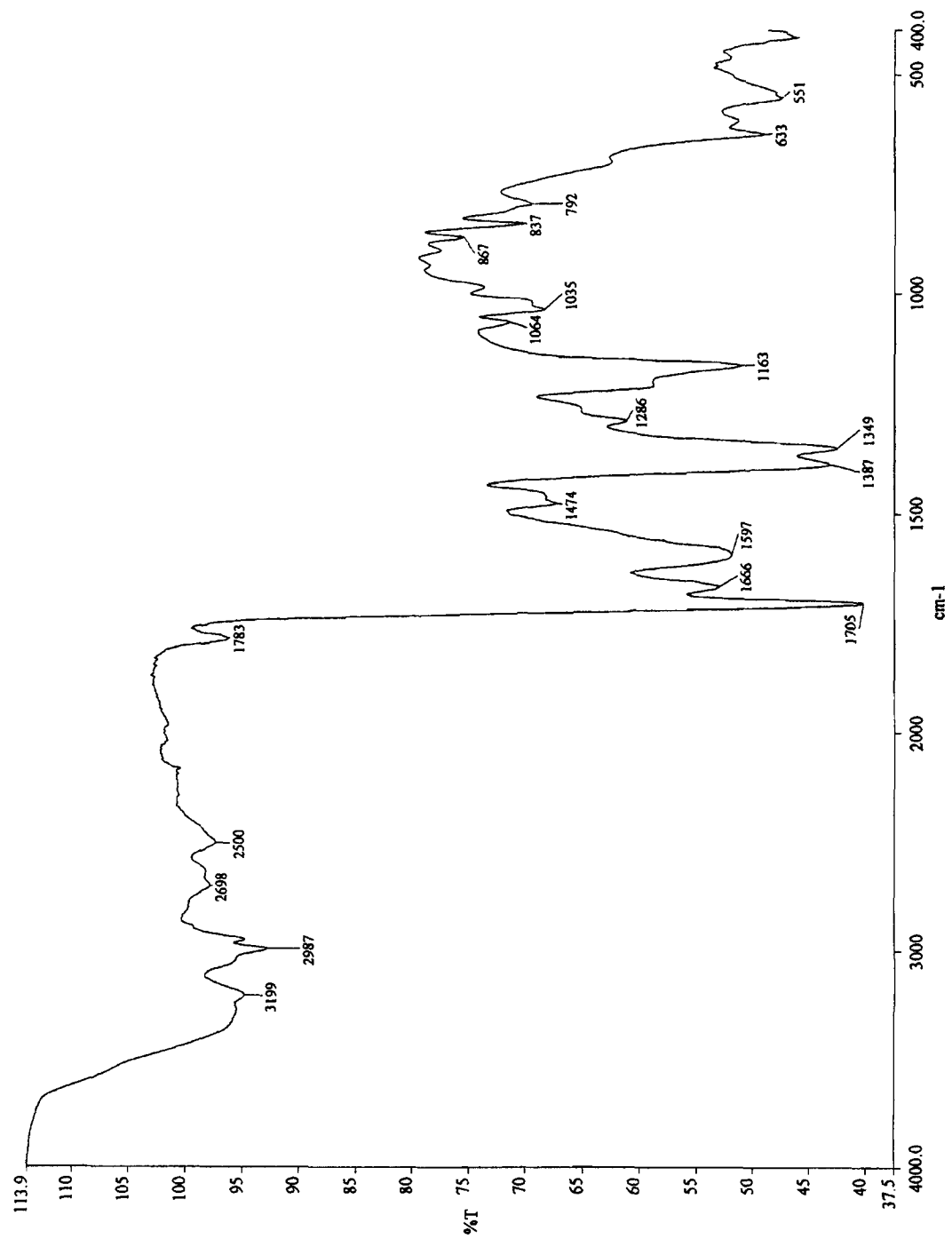
[図6]



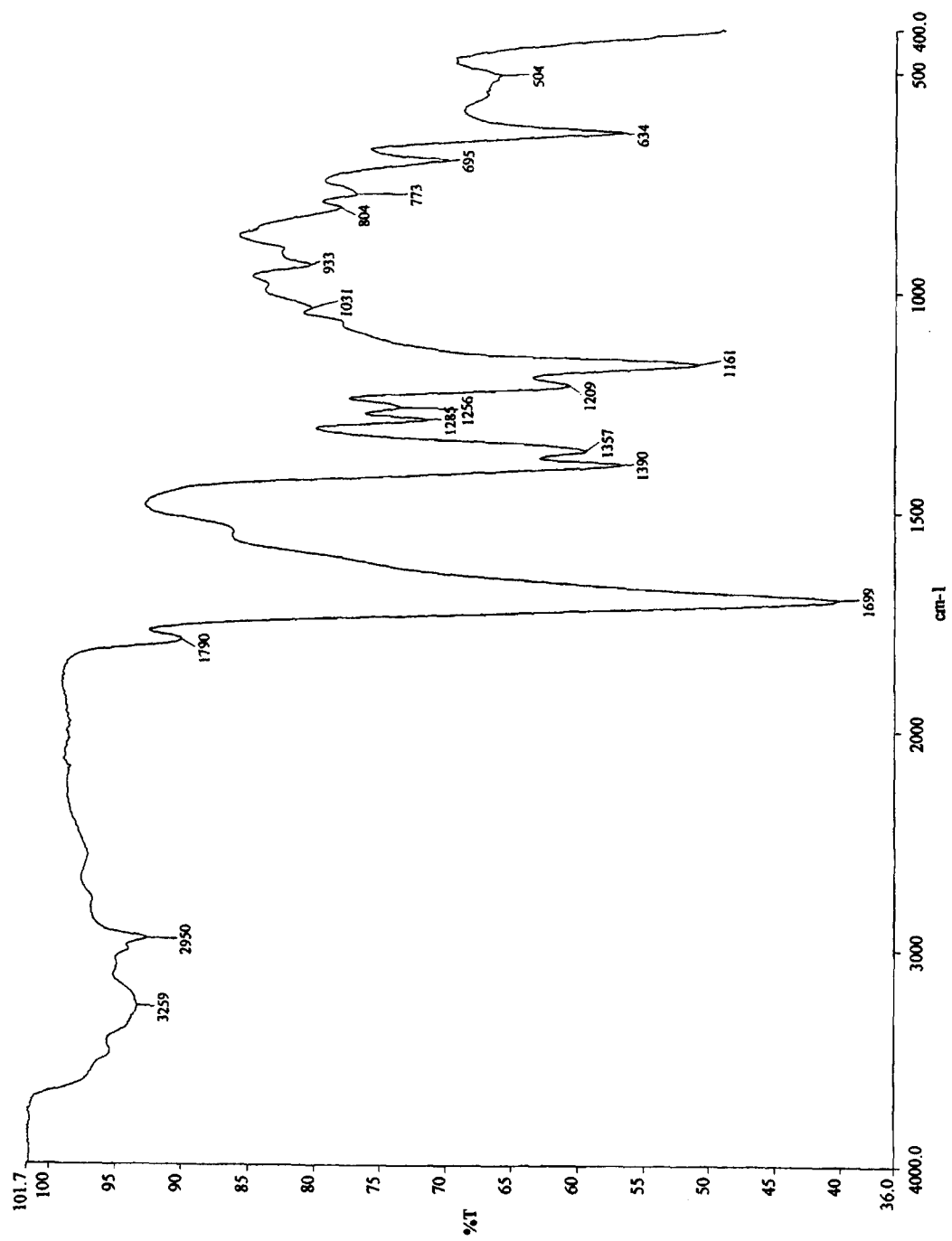
[図7]



[図8]



[9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/10 (2006.01) i, C08L101/16 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/10, C08L101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 63-255261 A (Katayama Chemical, Inc.), 21 October 1988 (21.10.1988), page 3, upper left column, lines 5 to 7 (Family: none)	12-14 1-11, 15, 16
A	JP 49-35325 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 01 April 1974 (01.04.1974), claims (Family: none)	1-16
A	JP 2000-517367 A (Bayer AG.), 26 December 2000 (26.12.2000), entire text & US 5739393 A & EP 927216 A & WO 1998/010008 A1	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 April, 2011 (05.04.11)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052858

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-212277 A (National Starch and Chemical Investment Holding Corp.), 02 August 2000 (02.08.2000), entire text & US 5962400 A & EP 1013696 A1	1-16
A	JP 2003-26802 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 29 January 2003 (29.01.2003), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 9-309952 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 02 December 1997 (02.12.1997), entire text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08G73/10(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G73/10, C08L101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 63-255261 A（株式会社片山化学工業研究所）1988. 10. 21, 3 頁 左上欄 5 - 7 行（ファミリーなし）	12-14 1-11, 15, 16
A	JP 49-35325 A（日本触媒化学工業株式会社）1974. 04. 01, 特許請求 の範囲（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2000-517367 A（バイエル・アクチエンゲゼルシャフト） 2000. 12. 26, 全文 & US 5739393 A & EP 927216 A & WO 1998/010008 A1	1-16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

大久保 智之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2000-212277 A (ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コーポレーション) 2000. 08. 02, 全文 & US 5962400 A & EP 1013696 A1	1-16
A	JP 2003-26802 A (三井化学株式会社) 2003. 01. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 9-309952 A (三井東圧化学株式会社) 1997. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-16