

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6400878号  
(P6400878)

(45) 発行日 平成30年10月3日(2018.10.3)

(24) 登録日 平成30年9月14日(2018.9.14)

(51) Int.Cl.		F I
CO8F 2/01	(2006.01)	CO8F 2/01
CO8F 2/10	(2006.01)	CO8F 2/10
CO8F 290/06	(2006.01)	CO8F 290/06

請求項の数 8 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2018-514712 (P2018-514712)	(73) 特許権者	000004628
(86) (22) 出願日	平成29年4月27日 (2017.4.27)		株式会社日本触媒
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/016824		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02017/188400	(74) 代理人	100122471
(87) 国際公開日	平成29年11月2日 (2017.11.2)		弁理士 初井 孝文
審査請求日	平成30年6月27日 (2018.6.27)	(74) 代理人	100121636
(31) 優先権主張番号	特願2016-90750 (P2016-90750)		弁理士 吉田 昌靖
(32) 優先日	平成28年4月28日 (2016.4.28)	(72) 発明者	岡田 篤
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
早期審査対象出願		(72) 発明者	小林 信弘
			大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		審査官	渡辺 陽子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 共重合体の製造方法

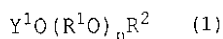
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)50重量%~99重量%と、一般式(2)で表される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構造単位(II)1重量%~50重量%と、該単量体(a)および/または該単量体(b)と共重合可能な単量体(c)由来の構造単位(III)0重量%~49重量%(ただし、構造単位(I)、構造単位(II)、および構造単位(III)の合計は100重量%である)とを有する共重合体の製造方法であって、

導電率が0.1μS/cm~100μS/cmの純水を製造する純水製造工程と、該共重合体を製造するための反応釜に該純水を、樹脂、または、水中で不動態を形成する物質を材質とする移送配管によって導入する純水移送工程と、該反応釜中で、該単量体(a)、単量体(b)および単量体(c)の重合を行う重合工程とを含み、該純水移送工程において、該純水が該移送配管から該反応釜側に導入される箇所での該純水の導電率を0.1μS/cm~100μS/cmの範囲内とすることを特徴とする、共重合体の製造方法。

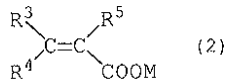
【化1】



(一般式(1)中、Y<sup>1</sup>はCH<sub>2</sub>=CR<sup>0</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-を表し、R<sup>0</sup>は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表し、mは0~2の整数であり、R<sup>1</sup>Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表し、nはオキシアルキレン基の平均付加

モル数であって0より大きく500以下であり、 $R^2$ は水素原子または炭素数1～30の炭化水素基を表す。)

【化2】



(一般式(2)中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ は、同一または異なって、水素原子またはメチル基であり、Mは、水素原子、金属原子、アンモニウム基または有機アンモニウム基を表す。)

【請求項2】

前記移送配管の材質が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステルおよびテフロン(登録商標)からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む樹脂、または、クロム、アルミニウムおよびチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む合金、から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の製造方法。

10

【請求項3】

前記純水移送工程において、移送配管の長さ $L$ (m)と、純水の流速 $V$ (m/秒)と、移送配管の内半径 $R$ (m)とが、 $1.0 \times 10^2$ 秒/m<sup>2</sup> ( $L/V$ )/( $2 \times R$ )  
 $3.0 \times 10^5$ 秒/m<sup>2</sup>の関係性を有する、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

前記一般式(1)中の $Y^1$ を構成する $R^0$ が、水素原子またはメチル基である、請求項1から3のいずれかに記載の製造方法。

20

【請求項5】

前記不飽和モノカルボン酸系単量体(b)が(メタ)アクリル酸系単量体である、請求項1から4までのいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】

前記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)と前記不飽和モノカルボン酸系単量体(b)との割合が、重量比で、{該単量体(b)/(該単量体(a)+該単量体(b))}×100 5.8である、請求項1から5までのいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】

前記共重合体の重量平均分子量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で、10000～300000である、請求項1から6までのいずれかに記載の製造方法。

30

【請求項8】

同じ条件で前記共重合体の製造を少なくとも3回行ったとき、得られる共重合体の重量平均分子量がそれぞれ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で、10000～300000の範囲内であり、得られる共重合体の重量平均分子量の変動係数CVが、0.04以下である、請求項1から7までのいずれかに記載の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、共重合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

各種の重合体や共重合体の製造プラントにおいて、重合用水を用いる場合、一般に、移送配管を通じて重合釜に重合用水を導入する。

【0003】

重合用水としては、一般に、工業用水、純水(脱イオン処理、蒸留処理、逆浸透膜処理

50

などの処理をおこなって不純物を減少させた水)などが用いられる。特に、不純物の少ない重合用水が求められる製造プラントにおいては、まず、純水製造工程によって不純物の少ない重合用水を準備する(例えば、特許文献1参照)。

【0004】

ところが、同じような純水を用いても、製造対象の重合体や共重合体の種類によって、重合再現性が高いこともあれば、重合再現性が低いこともあり、安定的に高品質の製造物(共重合体)を製造することに支障が出ることがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2011-98267号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特に、本発明者は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和モノカルボン酸系単量体由来の構造単位を必須に含む特定の共重合体の製造において、上記のように、同じような純水を用いても、製造対象の重合体や共重合体の種類によって、重合再現性が高いこともあれば、重合再現性が低いこともあり、安定的に共重合体を製造することに支障が出やすいことを、実際の製造プラントにおけるプラント運転の際に経験した。例えば、セメント分散剤用途にこれらの共重合体を使用した際に、重合再現性がセメント分散性能に悪影響を及ぼすことが分かっている。このような問題を解消するための手段について検討を行った。

【0007】

すなわち、本発明の課題は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和モノカルボン酸系単量体由来の構造単位を必須に含む特定の共重合体の製造において、純水製造工程によって不純物の少ない重合用水を準備し、かつ、純水移送工程の配管に特定材質のものをを用いた場合に、安定的に共重合体を製造することができ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】

【0008】

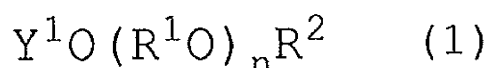
本発明の共重合体の製造方法は、

一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I)50重量%~99重量%と、一般式(2)で表される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構造単位(II)1重量%~50重量%と、該単量体(a)および/または該単量体(b)と共重合可能な単量体(c)由来の構造単位(III)0重量%~49重量%(ただし、構造単位(I)、構造単位(II)、および構造単位(III)の合計は100重量%である)とを有する共重合体の製造方法であって、

導電率が $0.1\mu\text{S}/\text{cm} \sim 100\mu\text{S}/\text{cm}$ の純水を製造する純水製造工程と、該共重合体を製造するための反応釜に該純水を、樹脂、または、水中で不動態を形成する物質を材質とする移送配管によって導入する純水移送工程と、該反応釜中で、該単量体(a)、単量体(b)および単量体(c)の重合を行う重合工程とを含み、該純水移送工程において、該純水が該移送配管から該反応釜側に導入される箇所での該純水の導電率を $0.1\mu\text{S}/\text{cm} \sim 100\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲内とすることを特徴とする。

【0009】

【化1】



(一般式(1)中、 $Y^1$ は $\text{CH}_2 = \text{CR}^0 - (\text{CH}_2)_m -$ を表し、 $R^0$ は水素原子また

10

20

30

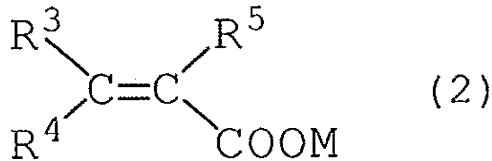
40

50

は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基を表し、 $m$  は 0 ~ 2 の整数であり、 $R^1 O$  は炭素数 2 ~ 18 のオキシアルキレン基の 1 種または 2 種以上を表し、 $n$  はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって 0 より大きく 500 以下であり、 $R^2$  は水素原子または炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を表す。)

【0010】

【化2】



10

(一般式(2)中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ は、同一または異なって、水素原子またはメチル基であり、 $M$ は、水素原子、金属原子、アンモニウム基または有機アンモニウム基を表す。)

【0011】

一つの実施形態においては、上記材質が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステルおよびテフロン(登録商標)からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む樹脂、または、クロム、アルミニウムおよびチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む合金、から選ばれる少なくとも1種である。

【0012】

一つの実施形態においては、上記純水移送工程において、移送配管の長さ $L$ (m)と、純水の流速 $V$ (m/秒)と、移送配管の内半径 $R$ (m)とが、 $1.0 \times 10^2$  秒/m<sup>2</sup> ( $L/V$ )/( $2 \times R$ )  $3.0 \times 10^5$  秒/m<sup>2</sup> の関係を有する。

20

【0013】

一つの実施形態においては、上記一般式(1)中の $Y^1$ を構成する $R^0$ が、水素原子またはメチル基である。

【0014】

一つの実施形態においては、上記不飽和モノカルボン酸系単量体(b)が(メタ)アクリル酸系単量体である。

【0015】

一つの実施形態においては、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)と上記不飽和モノカルボン酸系単量体(b)との割合が、重量比で、{該単量体(b)}/(該単量体(a)+該単量体(b))}  $\times 100$  5.8 である。

30

【0016】

一つの実施形態においては、上記共重合体の重量平均分子量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で、10000~300000 である。

【0017】

一つの実施形態においては、同じ条件で上記共重合体の製造を少なくとも3回行ったとき、得られる共重合体の重量平均分子量がそれぞれ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で、10000~300000 の範囲内であり、得られる共重合体の重量平均分子量の変動係数 $CV$ が、0.04 以下である。

40

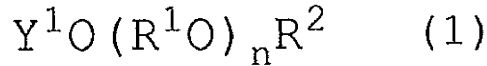
【0018】

本発明の別の局面によれば、共重合体が提供される。この共重合体は、重量平均分子量が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で、10000~300000 であり、該重量平均分子量の変動係数 $CV$ が、0.04 以下であり、一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構造単位(I) 50 重量%~99 重量%と、一般式(2)で表される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)由来の構造単位(II) 1 重量%~50 重量%と、該単量体(a)および/または該単量体(b)と共重合可能な単量体(c)由来の構造単位(III) 0

50

重量% ~ 49重量% (ただし、構造単位 (I)、構造単位 (II)、および構造単位 (III) の合計は100重量%である) とを有する。

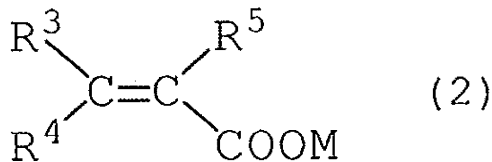
【化3】



(一般式(1)中、 $Y^1$ は $CH_2=CR^0-(CH_2)_m-$ を表し、 $R^0$ は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表し、 $m$ は0~2の整数であり、 $R^1O$ は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表し、 $n$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって0より大きく500以下であり、 $R^2$ は水素原子または炭素数1~30の炭化水素基を表す。)

10

【化4】



(一般式(2)中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ は、同一または異なって、水素原子またはメチル基であり、 $M$ は、水素原子、金属原子、アンモニウム基または有機アンモニウム基を表す。)

20

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体由来の構造単位と不飽和モノカルボン酸系単量体由来の構造単位を必須に含む特定の共重合体の製造において、純水製造工程および純水移送工程によって不純物の少ない重合用水を準備して用いた場合に、安定的に共重合体を製造することができる方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本明細書中で「(メタ)アクリル」との表現がある場合は、「アクリルおよび/またはメタクリル」を意味し、「(メタ)アクリレート」との表現がある場合は、「アクリレートおよび/またはメタクリレート」を意味し、「(メタ)アリル」との表現がある場合は、「アリルおよび/またはメタリル」を意味し、「(メタ)アクロレイン」との表現がある場合は、「アクロレインおよび/またはメタクロレイン」を意味する。また、本明細書中で「酸(塩)」との表現がある場合は、「酸および/またはその塩」を意味する。また、本明細書中で「質量」との表現がある場合は、従来一般に重さの単位として慣用されている「重量」と読み替えてもよく、逆に、本明細書中で「重量」との表現がある場合は、重さを示すSI系単位として慣用されている「質量」と読み替えてもよい。

30

【0021】

本明細書において、構造単位の含有割合や単量体の含有割合などを算出する際、不飽和カルボン酸系単量体(b)が塩の形態を採っている場合(すなわち、カルボン酸塩)は、塩の形態を採っていないものとして算出することとする。例えば、アクリル酸ナトリウムの場合は、アクリル酸として算出する。

40

【0022】

本発明の共重合体の製造方法は、特定の共重合体(後に詳述する)の製造方法であって、純水製造工程と純水移送工程と重合工程を含む。

【0023】

本発明の共重合体の製造方法においては、純水製造工程と純水移送工程と重合工程を含んでいれば、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の工程を含んでいてもよい。例えば、本発明の共重合体の製造方法において、純水製造工程と純水移送工程の間に

50

、純水保管工程を含んでいてもよい。また、純水製造工程を経て製造された購入品としての純水を純水移送工程（または純水保管工程）に供してもよい。

【0024】

純水製造工程においては、導電率が $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ の純水を製造する。なお、本明細書にいう「純水」とは、工業用水や水道水に対し、脱イオン処理、蒸留処理、逆浸透膜処理などの処理を行って不純物を減少させた水である。また、本明細書において、導電率は水温25で測定した値である。

【0025】

純水製造工程は、導電率が $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ の純水を製造することができる工程であれば、任意の適切な工程を採用し得る。例えば、各種製造プラントにおいて導入されている純水製造工程を採用し得る。

10

【0026】

純水製造工程で製造される純水の導電率は、 $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、好ましくは $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 80 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、より好ましくは $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 60 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、さらに好ましくは $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 40 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、特に好ましくは $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 20 \mu\text{S}/\text{cm}$ である。

【0027】

純水移送工程においては、純水製造工程で製造された純水を、重合工程が行われる反応釜に移送する。

【0028】

純水移送工程においては、移送は、移送配管によって行われる。すなわち、純水製造工程で製造された純水が移送配管中を移動する。

20

【0029】

移送配管の材質は、樹脂、または、水中で不動態を形成する物質であり、好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステルおよびテフロン（登録商標）からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む樹脂、または、クロム、アルミニウムおよびチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む合金、から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは、ステンレス鋼（オーステナイト系ステンレス鋼、オーステナイト・フェライト系ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼、マルテンサイト系ステンレス鋼）であり、さらに好ましくは、SUS304、SUS316などのオーステナイト系ステンレス鋼である。特定の共重合体（後に詳述する）の製造において、純水製造工程によって不純物の少ない重合用水を準備して用い、かつ、移送配管の材質としてこのようなものを採用することにより、安定的に共重合体を製造することができる。

30

【0030】

不動態とは、金属表面に生成する安定的な酸化被膜のことであり、不動態の生成により、移送配管の腐食や金属分の溶出が抑制される。

【0031】

このように移送配管の材質として特定のものを使用する必要がある理由は、移送配管から溶出する微量の不純物も特定の重合体の製造安定性を阻害するためと考えられる。移送配管が、微量不純物の混入に大きく影響することに着目し、その影響を抑制し得たことが、本発明の成果のひとつである。

40

【0032】

特定材質で作られた移送配管を使用することによって、安定的に共重合体を製造することは可能であるが、より安定的に製造するためには、移送配管の長さや内径や外径、さらに、移送時の流速等についてできるだけ不純物の混入を避けるような条件を選択することが好ましい。

【0033】

移送配管の長さや内径や移送時の流速は、製造プラントの規模等によって、任意の適切な大きさを採用し得る。移送配管の長さとしては、好ましくは $1\text{m} \sim 500\text{m}$ であり、よ

50

り好ましくは1 m ~ 300 mであり、さらに好ましくは1 m ~ 200 mである。移送配管の内径としては、好ましくは10 mm ~ 100 mmであり、より好ましくは13 mm ~ 100 mmであり、さらに好ましくは15 mm ~ 100 mmである。移送時の流速としては、好ましくは0.1 m/秒 ~ 10 m/秒であり、より好ましくは0.2 m/秒 ~ 10 m/秒であり、さらに好ましくは0.4 m/秒 ~ 10 m/秒である。

#### 【0034】

移送配管の条件を選択する際の指標としては、純水接触時間パラメータ(CT)が採用できる。これは、純水が1メートル長の移送配管を通過する際に移送配管と接触する表面積および時間から算出されるパラメータであり、下記計算式により算出される。

$$\text{純水接触時間パラメータ(CT)} = T / S$$

$$T = L / V$$

$$S = 2 \times R$$

T : 移送配管1メートルあたりの純水が移送配管に接触する時間

S : 移送配管1メートルあたりの純水接触表面積

L : 移送配管長(純水が移送配管と接触する長さ)

V : 流速

R : 移送配管半径

流速Vの測定方法としては公知の測定方法を用いればよい。例えば、(i)市販の電磁流速計やプロペラ式流速計などの流速計を配管流路中に設置し測定する方法、(ii)配管中を流れる水の流量を測定した後、下記の式より流速を算出する方法、などが挙げられる。

$$\text{流速(m/秒)} = \text{流量(m}^3/\text{秒)} / \text{配管断面積(m}^2\text{)}$$

また、流量を測定する方法についても公知の測定方法を用いればよい。例えば、(i)市販の電磁流量計や超音波流量計などの流量計を配管流路中に設置し測定する方法、(ii)一定時間中に配管より排出された水の体積を実測し、単位時間当たりの流量を算出する方法、などが挙げられる。

#### 【0035】

純水接触時間パラメータ(CT)は、好ましくは $1.0 \times 10^2$  秒/m<sup>2</sup> ~  $3.0 \times 10^5$  秒/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは $1.2 \times 10^2$  秒/m<sup>2</sup> ~  $2.5 \times 10^5$  秒/m<sup>2</sup>であり、さらに好ましくは $1.2 \times 10^2$  秒/m<sup>2</sup> ~  $1.5 \times 10^5$  秒/m<sup>2</sup>である。純水接触時間パラメータ(CT)を $3.0 \times 10^5$  秒/m<sup>2</sup>以下とすることにより、移送配管からの不純物混入を抑制することができ、より安定的に共重合体を重合することができると考えられる。一方、樹脂、または、水中で不動態を形成する物質を材質とする移送配管を用いる本発明によれば、純水接触時間パラメータ(CT)が $1.0 \times 10^2$  秒/m<sup>2</sup>以上であっても、安定的に共重合体を重合することができる。純水接触時間パラメータ(CT)を大きくすることができれば、配管デザインの自由度が高くなる点で有利である。なお、流速Vは、瞬間流速を意味する。また、本製造方法で移送される純水の70体積%以上において純水接触時間パラメータ(CT)が上記範囲内であることが好ましく、90体積%以上において純水接触時間パラメータ(CT)が上記範囲内であることがより好ましく、95体積%以上において純水接触時間パラメータ(CT)が上記範囲内であることがさらに好ましく、100体積%において純水接触時間パラメータ(CT)が上記範囲内であることが特に好ましい。

#### 【0036】

重合工程は、反応釜中において、重合によって、特定の共重合体(後に詳述する)を製造する工程である。重合工程において用いられる反応釜には、純水移送工程で用いられる移送配管が導入される。反応釜の材質としては、反応釜からの金属分や不純物分の溶出が少ないものを用いるのが好ましく、具体的にはステンレスや Hastelloy を用いて製造されたもの、あるいは表面をガラスライニングされたものが用いられる。

#### 【0037】

本発明においては、純水が移送配管から反応釜側に導入される箇所での該純水の導電率

10

20

30

40

50

を測定し、 $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲内とする。純水が移送配管から反応釜側に導入される箇所での該純水の導電率を $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲内とすることにより、特定の共重合体（後に詳述する）の製造において、純水製造工程によって不純物の少ない重合用水を準備して用いた場合に、安定的に共重合体を製造することができる。特定の共重合体（後に詳述する）以外の重合体や共重合体の製造であれば、純水が移送配管から反応釜側に導入される箇所での該純水の導電率が $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲内から外れていても、安定的に共重合体を製造し得る。しかしながら、特定の共重合体（後に詳述する）の製造においては、純水が移送配管から反応釜側に導入される箇所での該純水の導電率が $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲内に収まっていないと、安定的に共重合体を製造することができない。すなわち、後に詳述する特定の共重合体の製造を安定的に行うためには、純水製造工程において導電率が $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ の純水を製造し、それを純水移送工程において、樹脂、または、水中で不動態を形成する物質を材質とする移送配管によって反応釜に導入し、さらに、該純水が該移送配管から該反応釜側に導入される箇所での該純水の導電率を $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲内としなければ、安定的に共重合体を製造することができない。

10

## 【0038】

純水が移送配管から反応釜側に導入される箇所での該純水の導電率は、 $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、好ましくは $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 80 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、より好ましくは $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 60 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、さらに好ましくは $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 40 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、特に好ましくは $0.1 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 20 \mu\text{S}/\text{cm}$ である。

20

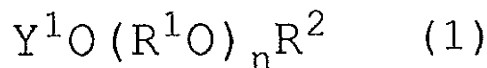
## 【0039】

重合工程は、単量体（a）、単量体（b）および単量体（c）を含む単量体組成物を重合する工程であり、当該工程においては、反応釜中において、重合によって、特定の共重合体を製造する。この特定の共重合体は、一般式（1）で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）由来の構造単位（I）50重量%～99重量%と、一般式（2）で表される不飽和モノカルボン酸系単量体（b）由来の構造単位（II）1重量%～50重量%と、該単量体（a）および/または該単量体（b）と共重合可能な単量体（c）由来の構造単位（III）0重量%～49重量%（ただし、構造単位（I）、構造単位（II）、および構造単位（III）の合計は100重量%である）を有する共重合体である。

30

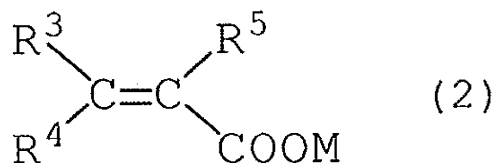
## 【0040】

## 【化5】



## 【0041】

## 【化6】



40

## 【0042】

一般式（1）で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

## 【0043】

一般式（2）で表される不飽和モノカルボン酸系単量体（b）は、1種のみであっても

50

よいし、2種以上であってもよい。

【0044】

単量体(c)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0045】

構造単位(I)/構造単位(II)/構造単位(III) = 50 ~ 99 / 1 ~ 50 / 0 ~ 49 (重量%)であり、好ましくは、構造単位(I)/構造単位(II)/構造単位(III) = 55 ~ 98 / 2 ~ 45 / 0 ~ 40 (重量%)であり、より好ましくは、構造単位(I)/構造単位(II)/構造単位(III) = 60 ~ 97 / 3 ~ 40 / 0 ~ 30 (重量%)である。ただし、構造単位(I)、構造単位(II)、および構造単位(III)の合計は100重量%である。

10

【0046】

構造単位(I)と構造単位(II)との割合は、好ましくは、モル比で、構造単位(I) < 構造単位(II)であり、より好ましくは、モル比で、構造単位(I)/構造単位(II) = 0.95であり、さらに好ましくは、モル比で、構造単位(I)/構造単位(II) = 0.90であり、特に好ましくは、モル比で、構造単位(I)/構造単位(II) = 0.85であり、最も好ましくは、モル比で、構造単位(I)/構造単位(II) = 0.80である。

【0047】

一般式(1)中、 $Y^1$ は $CH_2 = CR^0 - (CH_2)_m -$ を表し、 $R^0$ は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を表し、mは0~2の整数である。好ましくは、 $R^0$ は、水素原子またはメチル基である。

20

【0048】

$Y^1$ としては、例えば、ビニル基( $CH_2 = CH -$ 基)、1-メチル-1-ビニル基( $CH_2 = C(CH_3) -$ 基)、2-プロペニル基(アリル基)( $CH_2 = CHCH_2 -$ 基)、2-メチル-2-プロペニル基(メタリル基)( $CH_2 = C(CH_3) - CH_2 -$ 基)、3-メチル-3-ブテニル基(イソプレニル基)( $CH_2 = C(CH_3) - CH_2CH_2 -$ 基)などが挙げられる。これらの中でも、好ましくは、ビニル基、2-プロペニル基(アリル基)、2-メチル-2-プロペニル基(メタリル基)、3-メチル-3-ブテニル基(イソプレニル基)であり、より好ましくは、2-メチル-2-プロペニル基(メタリル基)、3-メチル-3-ブテニル基(イソプレニル基)であり、さらに好ましくは、3-メチル-3-ブテニル基(イソプレニル基)である。

30

【0049】

一般式(1)中、 $R^1O$ は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上を表す。上記オキシアルキレン基の炭素数は、好ましくは2~8であり、より好ましくは2~4である。

【0050】

$R^1O$ としては、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシスチレン基が挙げられる。これらの中でも、好ましくは、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基であり、より好ましくは、オキシエチレン基、オキシプロピレン基である。なお、2以上の異なる $R^1O$ 構造が存在する場合、これらの異なる $R^1O$ 構造は、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態で存在していてもよい。なお、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましい。より具体的には、全オキシアルキレン基100モル%に対し、50モル%以上がオキシエチレン基であることが好ましく、80モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることが特に好ましく、100モル%がオキシエチレン基であることが特に好ましい。

40

【0051】

一般式(1)中、nはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって0より大きく500以下である。nは、好ましくは2~250であり、より好ましくは3~200であり、

50

さらに好ましくは4～150であり、特に好ましくは5～75である。なお、「平均付加モル数」とは、化合物1モル中において付加しているオキシアルキレン基のモル数の平均値を意味する。

【0052】

一般式(1)中、 $R^2$ は水素原子または炭素数1～30の炭化水素基を表す。

【0053】

炭素原子数1～30の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～30のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素数7～30のアラルキル基が挙げられる。

【0054】

炭素数1～30のアルキル基としては、直鎖、分岐、または環状のアルキル基のいずれでもよく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基(アミル基)、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコサニル基、*i*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、*i*-アミル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルプロピル基、*t*-アミル基、1,3-ジメチルブチル基、3,3-ジメチルブチル基、2-エチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、1,5-ジメチルヘキシル基、*t*-オクチル基、分岐したノニル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基(C7)、アダマンチル基(C10)、シクロペンチルエチル基等の直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。炭素数1～30のアルキル基としては、好ましくは、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、イソブチル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基である。また、炭素数1～30のアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基がより好ましい。

【0055】

炭素数6～30のアリール基としては、例えば、フェニル基、アルキルフェニル基、アルキルフェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基が挙げられる。また、炭素数6～30のアリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましい。

【0056】

炭素数7～30のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基、スチリル基(Ph-CH=C-基)、シンナミル基(Ph-CH=CHCH<sub>2</sub>-基)、1-ベンゾシクロブテニル基、1,2,3,4-テトラヒドロナフチル基が挙げられる。

【0057】

一般式(1)中、 $R^2$ が、置換の炭素数6～30のアリール基、置換の炭素数7～30のアラルキル基の場合、該置換基としては、例えば、炭素数1～3のアルキル基、炭素数6～10のアリール基が挙げられる。

【0058】

一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)としては、具体的には、ポリエチレングリコールモノ(3-メチル-3-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(3-メチル-2-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(2-メチル-3-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(2-メチル-2-ブテニル)エーテル、ポリエチレングリコールモノ(1,1-ジメチル-2-プロペニル)エーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ(3-メチル-

10

20

30

40

50

3 - ブテニル) エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ(3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、1 - プロポキシポリエチレングリコールモノ(3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ(3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、1 - オクチルオキシポリエチレングリコールモノ(3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ(3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ(3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ(3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ(2 - メチル - 2 - プロペニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ビニル酸素にオキシプロピレン基やオキシブチレン基が結合したビニルオキシプロピルポリエチレングリコールやビニルオキシブチルポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノ(2 - プロペニル) エーテル等が挙げられる。

10

## 【0059】

一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)としては、好ましくは、アリルアルコール、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール、2 - メチル - 2 - プロペン - 1 - オール(メタリルアルコール)、ビニルアルコールにアルキレンオキシドを付加させた化合物であり、より好ましくは、ポリエチレングリコールモノ(3 - メチル - 3 - ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ(2 - メチル - 2 - プロペニル) エーテルである。

20

## 【0060】

一般式(2)中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ は、同一または異なって、水素原子またはメチル基である。

## 【0061】

一般式(2)中、Mは、水素原子、金属原子、アンモニウム基、または有機アンモニウム基を表す。

## 【0062】

一般式(2)で表される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)は、好ましくは、(メタ)アクリル酸系単量体である。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩、有機アミン塩を挙げることができる。共重合性の点から、一般式(2)で表される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)としては、好ましくは、(メタ)アクリル酸および/またはこれらの塩であり、より好ましくは、アクリル酸および/またはこれらの塩である。

30

## 【0063】

不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)と不飽和モノカルボン酸系単量体(b)との割合は、重量比で、好ましくは、 $\{ \text{該単量体}(b) / (\text{該単量体}(a) + \text{該単量体}(b)) \} \times 100$  5.8である。

## 【0064】

単量体(a)および/または単量体(b)と共重合可能な単量体(c)としては、具体的には、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ならびにこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩、有機アミン塩等の不飽和ジカルボン酸系単量体；上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素原子数1~30のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素原子数1~30のアミンとのハーフアミド、ジアミド類；上記アルコールやアミンに炭素原子数2~18のアルキレンオキシドを1~500モル付加させたアルキル(ポリ)アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸系単量体とのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素原子数2~18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル

40

50

、ジエステル類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアルコールとのエステル類；炭素数1～30のアルコールに炭素数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルコキシ（ポリ）アルキレングリコールと（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類とのエステル類；（ポリ）エチレングリコールモノメタクリレート、（ポリ）プロピレングリコールモノメタクリレート、（ポリ）ブチレングリコールモノメタクリレート等の、（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類への炭素原子数2～18のアルキレンオキシドの1～500モル付加物類；マレアミド酸と炭素原子数2～18のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2～5000のポリアルキレングリコールとのハーフアミド類；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の二官能（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、ならびにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アンモニウム塩、および有機アミン塩；メチル（メタ）アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのアミド類；スチレン、*m*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メチルスチレン等のビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1,5-ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート等のアルカンジオールモノ（メタ）アクリレート類；ブタジエン、イソブレン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン等のジエン類；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、*N,N*-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；（メタ）アクリロニトリル、*o*-クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸メチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；（メタ）アリルアルコール、グリシジル（メタ）アリルエーテル等のアリル類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス-（プロピルアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサン-ビス-（ジプロピレンアミノマレインアミド酸）、ポリジメチルシロキサン-（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサン-（1-プロピル-3-メタクリレート）、ポリジメチルシロキサン-ビス-（1-プロピル-3-アクリレート）、ポリジメチルシロキサン-ビス-（1-プロピル-3-メタクリレート）等のシロキサン誘導體；等が挙げられる。単量体（c）としては、これらの中でも、好ましくは、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、および/またはこれらの塩等の不飽和ジカルボン酸系単量体であり、より好ましくは、

マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、および/またはこれらの塩等の、不飽和ジカルボン酸系単量体である。

【0065】

共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で、好ましくは10000～300000であり、より好ましくは10000～100000であり、さらに好ましくは10000～80000であり、特に好ましくは10000～70000である。

【0066】

共重合体は、重量平均分子量の変動係数CVが、好ましくは0.04以下であり、さらに好ましくは0.03以下である。変動係数CVについては、後に詳述する。変動係数CVとは、ばらつきの指標であり、値が小さいほど重合再現性が高いことを示している。実プラントにおいては、バッチ間の重量平均分子量の変動係数CVに適用すればよく、好ましくは、連続した3バッチの変動係数CVに適用するのがよい。1つの実施形態においては、同じ条件で上記共重合体の製造を少なくとも3回行ったとき、得られる共重合体の重量平均分子量がそれぞれ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリエチレングリコール換算で10000～300000（好ましくは10000～100000であり、より好ましくは10000～80000であり、さらに好ましくは10000～70000）の範囲内であり、得られる共重合体の重量平均分子量の変動係数CVが、0.04以下（好ましくは0.03以下）である。

【0067】

重合工程においては、反応釜中において、重合によって、共重合体を製造する。具体的には、共重合体の原料となる単量体を、反応釜中において重合させて製造する。より具体的には、例えば、一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)と一般式(2)で表される不飽和モノカルボン酸系単量体(b)とを必須成分として含む単量体成分を共重合させて製造する。なお、例えば、一般式(1)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(a)の代わりに、アルキレンオキシドまたはポリアルキレングリコールを付加する前の単量体、すなわち、3-メチル-3-ブテン-1-オール、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール等の不飽和アルコールを用い、これを重合開始剤の存在下で単量体(b)と共重合させた後（必要に応じ、これら単量体と共重合可能なその他の単量体(c)をさらに共重合させてもよい）、アルキレンオキシドを付加するか、あるいは、アルコキシポリアルキレングリコールを反応させる方法によっても共重合体を得ることができ、この方法も、重合工程において採用し得る。

【0068】

共重合の方法は、水を必須の溶媒とする溶液重合等の任意の適切な方法で行なうことができる。溶液重合は、回分式でも連続式でも行なうことができる。溶液重合で使用し得る溶媒としては、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサンの環状エーテル化合物；などが挙げられる。溶液重合で使用し得る溶媒としては、好ましくは、水である。

【0069】

単量体成分の重合を行う場合は、重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2,2-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2,2-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤；等を使用し得る。これらの重合開始剤は、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタ二亜硫酸塩、次亜リン酸ナトリウム、モール塩等のFe(II)塩、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸(塩)、エリソルビン酸(塩)等の促進剤を併用することでも

10

20

30

40

50

きる。これらの併用形態の中でも、過酸化水素や過硫酸アンモニウムとL-アスコルビン酸（塩）等の促進剤との組み合わせが好ましい。これらの重合開始剤や促進剤は、それぞれ1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

**【0070】**

低級アルコール、エステル化合物、またはケトン化合物を溶媒に含む溶液重合を行う場合、重合開始剤として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；などを用い得る。このような重合開始剤を用いる場合、アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水-低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々の重合開始剤または重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

10

**【0071】**

単量体成分の重合の際の反応温度としては、用いられる重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められる。このような反応温度としては、好ましくは0以上であり、より好ましくは30以上であり、さらに好ましくは50以上であり、また、好ましくは100以下であり、より好ましくは90以下であり、さらに好ましくは80以下である。

**【0072】**

単量体成分の反応容器（反応釜）への投入方法としては、任意の適切な方法を採用し得る。このような投入方法としては、例えば、全量を反応容器（反応釜）に初期に一括投入する方法、全量を反応容器（反応釜）に分割若しくは連続投入する方法、一部を反応容器（反応釜）に初期に投入し、残りを反応容器（反応釜）に分割若しくは連続投入する方法等が挙げられる。また、反応途中で各単量体の反応容器（反応釜）への投入速度を連続的又は段階的に変えて、各単量体の単位時間あたりの投入質量比を連続的又は段階的に変化させてもよい。なお、重合開始剤は反応容器（反応釜）に初めから仕込んで良く、反応容器（反応釜）へ滴下しても良く、また目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。なお、反応容器（反応釜）に初期仕込まれる水、単量体成分投入の際に用いられる水、重合開始剤、促進剤、連鎖移動剤（後述）等の添加剤投入の際に用いられる水も、上記純水製造工程で得られた純水であることが好ましく、すなわち、重合工程で用いられる水すべてが、上記純水製造工程で得られた純水であることが好ましい。

20

30

**【0073】**

単量体成分の重合の際には、好ましくは、連鎖移動剤を用い得る。連鎖移動剤を用いると、得られる共重合体の分子量調整が容易となる。連鎖移動剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

**【0074】**

連鎖移動剤としては、任意の適切な連鎖移動剤を採用し得る。このような連鎖移動剤としては、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；イソプロパノール等の第2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸、およびその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）や、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸、およびその塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）の低級酸化物およびその塩；などが挙げられる。

40

**【0075】**

製造された共重合体は、取り扱い性の観点から、共重合体の製造後の反応溶液のpHを5以上に調整しておくことが好ましい。この場合、重合率向上のため、pH5未満で重合を行い、重合後にpHを5以上に調整することが好ましい。pHの調整は、例えば、1価金属または2価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン；などのア

50

ルカリ性物質を用いて行うことができる。

【0076】

製造された共重合体は、製造によって得られた溶液に対して、必要に応じて、濃度調整を行うこともできる。

【0077】

製造された共重合体は、溶液の形態でそのまま使用してもよいし、あるいは、カルシウム、マグネシウム等の2価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥させたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥させたりすることにより粉体化して使用してもよい。

【0078】

共重合する際の各単量体の反応釜への投入方法としては、重合工程において、不飽和モノカルボン酸系単量体 (b) の反応釜への累積投入割合 (単量体 (b) の全投入量に対する、投入済みの単量体 (b) の重量%) に対し、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (a) の反応釜への累積投入割合 (単量体 (a) の全投入量に対する、投入済みの単量体 (a) の重量%) が多い時点が存在することが好ましい。具体的には以下の方法が例示される。

(i) 単量体 (a) の全量を重合開始前に反応釜に一括投入し、重合開始剤の反応釜への投入開始以後に単量体 (b) の全量を反応釜に分割もしくは連続投入する方法。

(ii) 単量体 (a) の全量と単量体 (b) の一部を重合開始前に反応釜に投入し、重合開始剤の反応釜への投入開始以後に単量体 (b) の残りを反応釜に分割もしくは連続投入する方法。

(iii) 単量体 (a) の一部を重合開始前に反応釜に投入し、重合開始剤の反応釜への投入開始以後に単量体 (a) の残りと単量体 (b) の全量を反応釜に分割もしくは連続投入する方法。

(iv) 単量体 (a) の一部と単量体 (b) の一部を重合開始前に反応釜に投入し、重合開始剤の反応釜への投入開始以後に単量体 (a) の残りと単量体 (b) の残りを反応釜に分割もしくは連続投入し、かつ、単量体 (a) の反応釜への投入終了時点に対して単量体 (b) の反応釜への投入終了時点が遅れる方法。

(v) 単量体 (a) の一部と単量体 (b) の一部を重合開始前に反応釜に投入し、重合開始剤の反応釜への投入開始以後に単量体 (a) の残りと単量体 (b) の残りを反応釜に分割もしくは連続投入し、かつ、単量体 (b) の反応釜への累積投入割合 (単量体 (b) の全投入量に対する、投入済みの単量体 (b) の重量%) に対し、単量体 (a) の反応釜への累積投入割合 (単量体 (a) の全投入量に対する、投入済みの単量体 (a) の重量%) が多い時点が存在する方法。

(vi) 重合開始剤の反応釜への投入開始以後に単量体 (a) の全量と単量体 (b) の全量を反応釜に分割もしくは連続投入し、かつ、単量体 (b) の反応釜への累積投入割合 (単量体 (b) の全投入量に対する、投入済みの単量体 (b) の重量%) に対し、単量体 (a) の反応釜への累積投入割合 (単量体 (a) の全投入量に対する、投入済みの単量体 (a) の重量%) が多い時点が存在する方法。

【0079】

上記 (i) ~ (vi) に例示する方法により、単量体 (a) の重合性が単量体 (b) の重合性に対して低いにもかかわらず、単量体 (a) と単量体 (b) とを効率的に共重合させることが可能となる。なお、単量体 (c) の反応釜への投入方法は特に限定されず、全量を反応釜に初期に一括投入する方法、全量を反応釜に分割もしくは連続投入する方法、一部を反応釜に初期に投入し、残りを反応釜に分割もしくは連続投入する方法のいずれでもよい。さらに、単量体 (b) および単量体 (c) の中和率は特に限定されず、重合開始剤、連鎖移動剤等に影響を及ぼさないように中和率を変えればよい。このような条件下にて重合反応を行い、反応終了後、必要に応じて中和、濃度調整を行う。

【0080】

共重合体を製造する際に用いる各単量体の比率は、単量体 (a) および単量体 (b) を

10

20

30

40

50

必須とするものであれば、特に限定はなく、好ましくは、単量体 ( a ) / 単量体 ( b ) / 単量体 ( c ) = 5 0 ~ 9 9 / 1 ~ 5 0 / 0 ~ 4 9 ( 重量 % ) であり、より好ましくは、単量体 ( a ) / 単量体 ( b ) / 単量体 ( c ) = 5 5 ~ 9 8 / 2 ~ 4 5 / 0 ~ 4 0 ( 重量 % ) であり、さらに好ましくは、単量体 ( a ) / 単量体 ( b ) / 単量体 ( c ) = 6 0 ~ 9 7 / 3 ~ 4 0 / 0 ~ 3 0 ( 重量 % ) である。ただし、単量体 ( a )、単量体 ( b )、および単量体 ( c ) の合計は 1 0 0 重量 % である。

【実施例】

【 0 0 8 1 】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。なお、特に明記しない限り、部とある場合は重量部を意味し、%とある場合は重量%を意味する。また、本明細書において「重量」とは、重さを意味する「質量」と同義である。したがって、「重量」を「質量」と読み替えても良いし、「質量」を「重量」と読み替えても良い。

10

【 0 0 8 2 】

< G P C 測定条件 >

下記の条件で測定した。

使用カラム：東ソー社製、T S K guard column S W X L + T S K gel G 4 0 0 0 S W X L + G 3 0 0 0 S W X L + G 2 0 0 0 S W X L

溶離液：水 1 0 9 9 9 g、アセトニトリル 6 0 0 1 g の混合溶媒に酢酸ナトリウム三水合物 1 1 5 . 6 g を溶解し、さらに酢酸で p H 6 . 0 に調整した溶液を使用。

20

サンプル打ち込み量：1 0 0 μ L

流速：1 . 0 m L / m i n

カラム温度：4 0

検出器：日本ウォーターズ社製、2 4 1 4 示差屈折検出器

解析ソフト：日本ウォーターズ社製、E m p o w e r S o f t w a r e + G P C オプション

較正曲線作成用標準物質：ポリエチレングリコール [ ピークトップ分子量 ( M p ) 2 7 2 5 0 0、2 1 9 3 0 0、1 0 7 0 0 0、5 0 0 0 0、2 4 0 0 0、1 2 6 0 0、7 1 0 0、4 2 5 0、1 4 7 0 ]

較正曲線：上記ポリエチレングリコールの M p 値と溶出時間とを基礎にして 3 次式で作成した。

30

サンプル：重合体水溶液を上記溶離液で重合体濃度が 0 . 5 重量 % となるように溶解させたものをサンプルとした。

【 0 0 8 3 】

< 分子量の解析 >

得られた R I クロマトグラムにおいて、ポリマー溶出直前・溶出直後のベースラインにおいて平らに安定している部分を直線で結び、ポリマーを検出・解析した。ただし、モノマー、モノマー由来の不純物等がポリマーピークの一部重なって測定された場合、それらとポリマーとの重なり部分の最凹部において垂直分割してポリマー部とモノマー部とを分離し、ポリマー部のみの分子量・分子量分布を測定した。ポリマー部とそれ以外とが完全に重なり分離できない場合はまとめて計算した。

40

【 0 0 8 4 】

< 導電率 >

2 5 の恒温槽にて調温したサンプル水を、H O R I B A 社製の低電気導電率用セル「 3 5 5 1 - 1 0 D 」を装着した H O R I B A 社製の p H メーター「 D - 5 4 」を用いて、導電率を測定した。

【 0 0 8 5 】

< 重合再現性の評価 >

同じ条件の重合を 3 回行い、得られた共重合体の重量平均分子量の変動係数 C V を下記式によって求めた。

50

【 0 0 8 6 】

【 数 1 】

$$m = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad \sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - m)^2$$

$$CV = \sigma / m$$

10

**N: 試行回数****x: 重量平均分子量**

【 0 0 8 7 】

得られた変動係数 CV に基づき、下記の基準によって重合再現性の評価を行った。変動係数 CV とは、ばらつきの指標であり、値が小さいほど重合再現性が高いことを示している。変動係数 CV の値は、好ましくは 0.04 以下であり、さらに好ましくは 0.03 以下である。実プラントにおいては、バッチ間の重量平均分子量の変動係数 CV に適用すればよく、好ましくは、連続した 3 バッチの変動係数 CV に適用するのがよい。なお、表 1 においては、変動係数 CV が、0.03 以下である場合を最良 ( ) とし、0.03 を超えて 0.04 以下である場合を良 (○) とした。また、0.04 を超えて 0.05 以下の場合を、0.05 を超えて 0.06 以下である場合を x、0.06 を超える場合を x x とした。

20

【 0 0 8 8 】

〔 実施例 1 〕

( 純水製造工程 )

導電率が 154.8 μS/cm の水道水を、蒸留水製造装置 (RFD342NA、ADVANTEC 社製) を用い、前処理カートリッジフィルター (RF000141、アドバンテック社製) を 1 本、イオン交換樹脂カートリッジ (RF000131、アドバンテック社製) を 2 本、中空糸フィルター (RF000220、アドバンテック社製) を 1 本、1 L/min の流量で通過させることにより、導電率が 0.67 μS/cm である純水 (1) を製造した。

30

( 純水保管工程 )

上記純水製造工程で製造した純水 (1) を、ポリプロピレン製容器に 10 kg 保管した。

( 純水移送工程 )

上記純水保管工程で保管した純水 (1) を、ポンプ A (鶴見製作所製、FP-5S) を用いて SUS304 製の移送配管 (内径 10.5 mm、長さ 10 m) に流速 1.0 m/秒 で 1 時間循環させた。循環後に移送配管から排出した純水 (1) の導電率は 0.80 μS/cm であった。この移送条件における純水接触時間パラメータ (CT) は 1.1 × 10<sup>5</sup> 秒 / m<sup>2</sup> であった。

40

なお、純水接触時間パラメータ (CT) の算出方法は下記の通りである。

純水を移送配管に流速 1.0 m/秒 で 1 時間循環させたことから移送配管長 (純水が移送配管と接触する長さ) は、

$$L = 1.0 \text{ (m/秒)} \times 3600 \text{ (秒)} = 3600 \text{ (m)} \text{ となり、}$$

$$T = L / V = 3600 / 1 = 3600 \text{ (秒)}$$

50

$$S = 2 \times R = 2 \times 3.14 \times (0.0105 / 2) = 0.03297 \text{ (m}^2\text{)}$$

$$CT = T / S = 3600 / 0.03297 = 1.1 \times 10^5 \text{ (秒/m}^2\text{)}$$

(重合工程)

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器(反応釜)に、上記純水移送工程において排出した純水(1)96.4g、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキサイドを50モル付加した不飽和アルコール225.0gを仕込み、攪拌下に反応容器(反応釜)を窒素置換し、窒素雰囲気下で58に昇温した後、そこへ過酸化水素2%水溶液11.9gを一括で添加した。アクリル酸18.1gを純水(1)4.0gに溶解させた水溶液を4時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、3-メルカプトプロピオン酸1.2g、L-アスコルビン酸0.5gを純水(1)41.1gに溶解させた水溶液を4.5時間かけて滴下した。その後、60分間引き続いて58に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50以下に降温し、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH4からpH7になるように中和し、共重合体(1)を得た。

10

結果を表1に示した。

【0089】

〔実施例2〕

純水移送工程に用いるSUS304製の移送配管をSUS316製の移送配管(内径10.5mm、長さ10m)に変更することで、循環後に移送配管から排出した純水(2)の導電率が0.83 $\mu$ S/cmとなった以外は、実施例1と同様に行い、共重合体(2)

20

【0090】

〔実施例3〕

純水移送工程に用いるSUS304製の移送配管をポリ塩化ビニル製の移送配管(内径10.0mm、長さ10m)に変更することで、循環後に移送配管から排出した純水(3)の導電率が0.75 $\mu$ S/cmとなった以外は、実施例1と同様に行い、共重合体(3)を得た。

【0091】

〔実施例4〕

(純水製造工程)

実施例1の純水製造工程で製造した導電率が0.67 $\mu$ S/cmである純水(1)と、導電率が154.8 $\mu$ S/cmである水道水を質量比で9/1で混合させることにより、導電率が18.50 $\mu$ S/cmである純水(4)を製造した。

30

(純水保管工程)

上記純水製造工程で製造した純水(4)を、ポリプロピレン製容器に10kg保管した。

(純水移送工程)

上記純水保管工程で保管した純水(4)を、ポンプAを用いてSUS304製の移送配管(内径10.5mm、長さ10m)に流速1.0m/秒で1時間循環させた。循環後に移送配管から排出した純水(4)の導電率は18.58 $\mu$ S/cmであった。

40

(重合工程)

重合に用いる純水を上記の移送配管から排出した純水(4)に変更した以外は、実施例1と同様の重合を行い、共重合体(4)を得た。結果を表1に示した。

【0092】

〔実施例5〕

(純水製造工程)

実施例1の純水製造工程で製造した導電率が0.67 $\mu$ S/cmである純水(1)と、導電率が154.8 $\mu$ S/cmである水道水を質量比で8/2で混合させることにより、導電率が34.39 $\mu$ S/cmである純水(5)を製造した。

(純水保管工程)

50

上記純水製造工程で製造した純水(5)を、ポリプロピレン製容器に10kg保管した。

(純水移送工程)

上記純水保管工程で保管した純水(5)を、ポンプAを用いてSUS304製の移送配管(内径10.5mm、長さ10m)に流速1.0m/秒で1時間循環させた。循環後に移送配管から排出した純水(5)の導電率は35.82 $\mu$ S/cmであった。

(重合工程)

重合に用いる純水を上記の移送配管から排出した純水(5)に変更した以外は、実施例1と同様の重合を行い、共重合体(5)を得た。結果を表1に示した。

【0093】

[実施例6]

実施例1の純水移送工程において、SUS304製配管内を循環させる時間を2時間に延長した。循環後に移送配管から排出した純水(1-b)の導電率は0.82 $\mu$ S/cmであった。この移送条件における純水接触時間パラメータ(CT)は2.2 $\times 10^5$ 秒/ $m^2$ であった。

なお、純水接触時間パラメータ(CT)の算出方法は下記の通りである。純水を移送配管に流速1.0m/秒で2時間循環させたことから移送配管長(純水が移送配管と接触する長さ)は、

$$L = 1.0 \text{ (m/秒)} \times 7200 \text{ (秒)} = 7200 \text{ (m)} \text{ となり、}$$

$$T = L / V = 7200 / 1 = 7200 \text{ (秒)}$$

$$S = 2 \times R = 2 \times 3.14 \times (0.0105 / 2) = 0.03297 \text{ (m}^2\text{)}$$

$$CT = T / S = 7200 / 0.03297 = 2.2 \times 10^5 \text{ (秒/m}^2\text{)}$$

重合に用いる純水を上記の移送配管から排出した純水(1-b)に変更した以外は、実施例1と同様の重合を行い、共重合体(6)を得た。結果を表1に示した。

【0094】

[実施例7]

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器(反応釜)に、実施例1の純水移送工程において、SUS304製の移送配管を用いて移送した純水(1)96.4g、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール225.0gを仕込み、攪拌下に反応容器(反応釜)を窒素置換し、窒素雰囲気下で58 $^{\circ}$ Cに昇温した。続いて、アクリル酸18.1gを純水(1)4.0gに溶解させた水溶液を4時間で、過硫酸アンモニウム5.0gを純水(1)15.0gに溶解させた水溶液を4.5時間で、3-メルカプトプロピオン酸1.3gとL-アスコルビン酸0.5gを純水(1)30.0gに溶解させた水溶液を4.5時間で、それぞれ同時に一定速度で滴下した。その後、60分間引き続いて58 $^{\circ}$ Cに温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50 $^{\circ}$ C以下に降温し、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH4からpH7になるように中和し、共重合体(7)を得た。結果を表1に示した。

【0095】

[実施例8]

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器(反応釜)に、実施例1の純水移送工程において、SUS304製の移送配管を用いて移送した純水(1)96.4g、3-メチル-3-ブテン-1-オールにエチレンオキシドを50モル付加した不飽和アルコール225.0gを仕込み、攪拌下に反応容器(反応釜)を窒素置換し、窒素雰囲気下で58 $^{\circ}$ Cに昇温した。続いて、アクリル酸18.1gを純水(1)4.0gに溶解させた水溶液を4時間で、過酸化水素2%水溶液1.75gを純水(1)18.3gに溶解させた水溶液を4.5時間で、3-メルカプトプロピオン酸0.85gとL-アスコルビン酸0.09gを純水(1)30.0gに溶解させた水溶液を4.5時間で、それぞれ同時に一定速度で滴下した。その後、60分間引き続いて58 $^{\circ}$ Cに温度を維持して重合反応を完結させ、温度を50 $^{\circ}$ C以下に降温し、30%水酸化ナト

10

20

30

40

50

リウム水溶液でpH4からpH7になるように中和し、共重合体(8)を得た。結果を表1に示した。

【0096】

〔実施例9〕

水道水を蒸留することによって得られた導電率 $0.40\mu\text{S}/\text{cm}$ の純水を、ポンプB(在原製作所製、 $40\times 25\text{IFWM}$ 型)を用いてSUS304製移送配管(内径 $28\text{mm}$ 、長さ $75\text{m}$ )を $3\text{m}/\text{秒}$ の流速で25秒間で移送した。この配管から採取された純水(6)の導電率は $0.40\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。また、この移送条件における純水接触時間パラメータ(CT)は $2.8\times 10^2\text{秒}/\text{m}^2$ であった。

なお、純水接触時間パラメータ(CT)の算出方法は下記の通りである。  
純水を移送配管に流速 $3.0\text{m}/\text{秒}$ で25秒間で移送したことから移送配管長(純水が移送配管と接触する長さ)は、

$$L = 3.0 (\text{m}/\text{秒}) \times 25 (\text{秒}) = 75 (\text{m}) \text{ となり、}$$

$$T = L / V = 75 / 3 = 25 (\text{秒})$$

$$S = 2 \times R = 2 \times 3.14 \times (0.028 / 2) = 0.08792 (\text{m}^2)$$

$$CT = T / S = 25 / 0.08792 = 2.8 \times 10^2 (\text{秒}/\text{m}^2)$$

重合に用いる純水を上記の純水(6)に変更した以外は、実施例1と同様の重合を行い、共重合体(9)を得た。結果を表1に示した。

【0097】

〔実施例10〕

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器(反応釜)に、実施例1に記載の純水製造工程、純水保管工程、純水移送工程を経て得られた純水(1)  $122.8\text{g}$ 、メタリルアルコールにエチレンオキサイドを50モル付加した不飽和アルコール  $205.3\text{g}$  を仕込み、攪拌下に反応容器(反応釜)を窒素置換し、窒素雰囲気下で $65^\circ\text{C}$ に昇温した後、そこへ過酸化水素2%水溶液  $20.0\text{g}$ を一括で添加した。アクリル酸  $33.4\text{g}$ を純水(1)  $8.0\text{g}$ に溶解させた水溶液を3時間かけて滴下した。アクリル酸水溶液を滴下し始めると同時に、3-メルカプトプロピオン酸  $0.9\text{g}$ 、L-アスコルビン酸  $0.5\text{g}$ を純水(1)  $25.3\text{g}$ に溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、60分間引き続いて $65^\circ\text{C}$ に温度を維持して重合反応を完結させ、温度を $50^\circ\text{C}$ 以下に降温し、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH7になるように中和し、共重合体(10)を得た。結果を表1に示した。

【0098】

〔実施例11〕

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器(反応釜)に、実施例1に記載の純水製造工程、純水保管工程、純水移送工程を経て得られた純水(1)  $170.0\text{g}$ 、ジエチレングリコールモノビニルエーテルにエチレンオキサイドを23モル付加した不飽和アルコール(エチレンオキサイド付加モル数合計25モル)  $91.5\text{g}$ を仕込み、攪拌下に反応容器(反応釜)を窒素置換し、窒素雰囲気下で $40^\circ\text{C}$ に昇温した。続いて、過酸化水素2%水溶液  $35.0\text{g}$ を1時間45分で、アクリル酸  $22.7\text{g}$ を純水(1)  $10.0\text{g}$ に溶解させた水溶液を1時間30分で、3-メルカプトプロピオン酸  $0.8\text{g}$ 、L-アスコルビン酸  $0.9\text{g}$ を純水(1)  $70.0\text{g}$ に溶解させた水溶液を1時間45分で、それぞれ同時に一定速度で滴下した。その後、60分間引き続いて $40^\circ\text{C}$ に温度を維持して重合反応を完結させた。その後、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH7になるように中和し、共重合体(11)を得た。結果を表1に示した。

【0099】

【表 1】

	共重合体	純水製造工程で 製造した純水の 導電率	移送配管材質	移送配管で の循環時間	移送配管から 排出した 純水の導電率	質量平均分子量 <3回>	重合再現性	
		( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		(時間)	( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )		CV	評価
実施例 1	(1)	0.67	SUS304	1	0.80	21200	0.010	◎
						21400		
						21700		
実施例 2	(2)	0.67	SUS316	1	0.83	21500	0.012	◎
						21900		
						21300		
実施例 3	(3)	0.67	ポリ塩化ビニル	1	0.75	21500	0.010	◎
						21300		
						21000		
実施例 4	(4)	18.50	SUS304	1	18.58	21600	0.015	◎
						21300		
						22100		
実施例 5	(5)	34.39	SUS304	1	35.82	21700	0.035	○
						23500		
						22000		
実施例 6	(6)	0.67	SUS304	2	0.82	21500	0.015	◎
						20800		
						20900		
実施例 7	(7)	0.67	SUS304	1	0.80	21400	0.013	◎
						21800		
						22100		
実施例 8	(8)	0.67	SUS304	1	0.80	29500	0.014	◎
						30100		
						29100		
実施例 9	(9)	0.40	SUS304	-	0.40	21700	0.018	◎
						21700		
						20900		
実施例 10	(10)	0.67	SUS304	1	0.80	31200	0.009	◎
						30800		
						31500		
実施例 11	(11)	0.67	SUS304	1	0.80	30500	0.019	◎
						31200		
						29800		

## 【0100】

## 〔比較例 1〕

実施例 1 において、重合工程に用いる純水 (1) を水道水 (導電率は  $154.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) に変更した以外は、実施例 1 と同様に行い、共重合体 (C1) を得た。

結果を表 2 に示した。

## 【0101】

## 〔比較例 2〕

実施例 1 において、純水移送工程に用いる SUS304 製の移送配管を炭素鋼製の移送配管 (内径  $10.5 \text{ mm}$ 、長さ  $10 \text{ m}$ ) に変更することで、循環後に移送配管から排出した純水 (1) の導電率が  $0.97 \mu\text{S}/\text{cm}$  となった以外は、実施例 1 と同様に行い、共

10

20

30

40

50

重合体 (C2) を得た。

結果を表 2 に示した。

【0102】

〔比較例 3〕

比較例 2 の純水移送工程において、炭素鋼製配管内を循環させる時間を 2 時間に延長した。循環後に移送配管から排出した純水 (1 - c) の導電率は  $1.25 \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。重合に用いる純水を上記の移送配管から排出した純水 (1 - c) に変更した以外は、実施例 1 と同様の重合を行い、共重合体 (C3) を得た。結果を表 2 に示した。

【0103】

〔比較例 4〕

実施例 10 において、重合工程で用いる純水 (1) の代わりに、水道水に変更した以外は、実施例 10 と同様に行い、共重合体 (C4) を得た。結果を表 2 に示した。

【0104】

〔比較例 5〕

実施例 10 において、重合工程で用いる純水 (1) の代わりに、炭素鋼製の移送配管を用いて得られた純水を用いた以外は、実施例 10 と同様に行い、共重合体 (C5) を得た。結果を表 2 に示した。

【0105】

〔参考例 1〕

(純水製造工程)

導電率が  $154.8 \mu\text{S}/\text{cm}$  の水道水を、蒸留水製造装置 (RFD342NA、ADVANTEC 社製) を用い、前処理カートリッジフィルター (RF000141、アドバンテック社製) を 1 本、イオン交換樹脂カートリッジ (RF000131、アドバンテック社製) を 2 本、中空糸フィルター (RF000220、アドバンテック社製) を 1 本、 $1 \text{ L}/\text{min}$  の流量で通過させることにより、導電率が  $0.67 \mu\text{S}/\text{cm}$  である純水 (1) を製造した。

(純水保管工程)

上記純水製造工程で製造した純水 (1) を、ポリプロピレン製容器に  $10 \text{ kg}$  保管した。

(純水移送工程)

上記純水保管工程で保管した純水 (1) を、ポンプ A を用いて SUS304 製の移送配管 (内径  $10.5 \text{ mm}$ 、長さ  $10 \text{ m}$ ) に流速  $1.0 \text{ m}/\text{秒}$  で 1 時間循環させた。循環後に移送配管から排出した純水 (1) の導電率は  $0.80 \mu\text{S}/\text{cm}$  であった。

(重合工程)

温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器 (反応釜) に、上記純水移送工程において排出した純水 (1)  $150.0 \text{ g}$  を仕込み、攪拌下に反応容器 (反応釜) を窒素置換し、窒素雰囲気下で  $80^\circ\text{C}$  まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル (エチレンオキシドの平均付加モル数 45 個)  $108.8 \text{ g}$ 、メタクリル酸  $10.6 \text{ g}$ 、および上記純水移送工程において排出した純水 (1)  $65.5 \text{ g}$  を混合し、30% 水酸化ナトリウム水溶液  $0.3 \text{ g}$ 、さらに連鎖移動剤としてメルカプトプロピオン酸  $0.6 \text{ g}$  を均一に混合することにより、単量体混合物水溶液を調製した。この単量体混合物水溶液を 4 時間かけて滴下するとともに、過硫酸アンモニウム  $0.8 \text{ g}$  を上記純水移送工程において排出した純水 (1)  $49.2 \text{ g}$  に溶解させた水溶液を 5 時間かけて滴下した。その後 1 時間引き続いて  $80^\circ\text{C}$  に温度を維持し、溶液重合反応を完結させた。そして、30% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 4 から pH 7 になるように中和し、共重合体 (R1) を得た。

結果を表 2 に示した。

【0106】

〔参考例 2〕

参考例 1 において、重合工程に用いる純水 (1) を水道水 (導電率は  $154.8 \mu\text{S}/$

10

20

30

40

50

cm)に変更した以外は、参考例1と同様に行い、共重合体(R2)を得た。

結果を表2に示した。

【0107】

〔参考例3〕

参考例1において、純水移送工程に用いるSUS304製の移送配管を炭素鋼製の移送配管(内径10.5mm、長さ10m)に変更することで、循環後に移送配管から排出した純水(1)の導電率が0.97 $\mu$ S/cmとなった以外は、参考例1と同様に行い、共重合体(R3)を得た。

結果を表2に示した。

【0108】

【表2】

	共重合体	純水製造工程で製造した純水の導電率 ( $\mu$ S/cm)	移送配管材質	移送配管での循環時間 (時間)	移送配管から排出した純水の導電率 ( $\mu$ S/cm)	質量平均分子量 <3回>	重合再現性	
							CV	評価
比較例1	(C1)	-	-	-	154.8 (水道水)	24100 ----- 23000 ----- 25800	0.047	△
比較例2	(C2)	0.67	炭素鋼	1	0.97	23200 ----- 24800 ----- 22000	0.051	×
比較例3	(C3)	0.67	炭素鋼	2	1.25	25100 ----- 23700 ----- 21400	0.065	××
比較例4	(C4)	-	-	-	154.8 (水道水)	34500 ----- 36900 ----- 32300	0.054	×
比較例5	(C5)	0.67	炭素鋼	1	0.97	34700 ----- 32500 ----- 30900	0.048	△
参考例1	(R1)	0.67	SUS304	1	0.80	26600 ----- 26100 ----- 26700	0.010	◎
参考例2	(R2)	-	-	-	154.8 (水道水)	28200 ----- 28500 ----- 28900	0.010	◎
参考例3	(R3)	0.67	炭素鋼	1	0.97	26700 ----- 27000 ----- 27400	0.011	◎

【0109】

実施例1~11に示すように、純水製造工程で、導電率が0.1 $\mu$ S/cm~100 $\mu$ S/cmである水を、不動態を形成する材質であるSUS製配管あるいは塩化ビニル製配管で移送した場合には、重合再現性が優れる結果となった。他方、比較例1および4に示すように、純水製造工程で、導電率が0.1 $\mu$ S/cm~100 $\mu$ S/cmでない水(水道水; 導電率154.8 $\mu$ S/cm)を使用する場合には、重合再現性が劣る結果となった。また、比較例2、3および5に示すように、純水製造工程で、導電率が0.1 $\mu$ S/cm~100 $\mu$ S/cmである水を使用しても、また、移送配管から排出した水の導電率が0.1 $\mu$ S/cm~100 $\mu$ S/cmであっても、樹脂、または、水中で不動態を形成する物質を材質としない炭素鋼製配管で移送した場合には、重合再現性が劣る結果となっ

10

20

30

40

50

た。

また、実施例 1 および 6 から明らかなように、不動態を形成する材質である SUS 製配管を用いた場合は、移送配管と純水の接触時間が長くなっても重合安定性の低下は少なかった。一方、比較例 2 および 3 から明らかなように、炭素鋼製配管を用いた場合は、移送配管と純水の接触時間が長くなることにより、重合安定性が大きく低下した。

【0110】

他方、参考例 1 ~ 3 に示すように、本発明で規定する特定の共重合体以外の重合体や共重合体を製造するにあたっては、純水製造工程での導電率や、移送配管の材質は共重合体の再現性には影響しないことが判る。

すなわち、表 1 および 2 の実施例・比較例に示すように、本発明で規定する特定の共重合体を製造するにあたっては、純水製造工程において導電率が  $0.1 \mu S / cm \sim 100 \mu S / cm$  の純水を製造し、それを純水移送工程において特定の材質の移送配管によって反応釜に導入しなければ、安定的に共重合体を製造することができないことが判る。他方、参考例 1 ~ 3 に示すように、本発明で規定する特定の共重合体以外の重合体や共重合体を製造するにあたっては、重合に用いる純水を上記のように厳密に調整しなくても、共重合体の再現性には影響しないことが判る。

【産業上の利用可能性】

【0111】

本発明の製造方法で得られる共重合体は、例えば、セメント混和剤等に利用することができる。

10

20

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-91580(JP,A)  
特開2010-77428(JP,A)  
特開2007-197519(JP,A)  
特開2003-268015(JP,A)  
特開2003-137922(JP,A)  
特開2006-97007(JP,A)  
国際公開第2010/024448(WO,A1)  
国際公開第2011/040575(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F2, 290, 299