(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5642078号
(P5642078)
(45)発行日　平成26年12月17日(2014.12.17)　(24)登録日　平成26年11月7日(2014.11.7)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 8/12 (2006.01)　C08F 8/12

請求項の数 9　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2011-535082(P2011-535082)
(86)(22)出願日　平成21年11月2日(2009.11.2)
(65)公表番号　特表2012-507618(P2012-507618A)
(43)公表日　平成24年3月29日(2012.3.29)
(86)国際出願番号　PCT/EP2009/064424
(87)国際公開番号　WO2010/052179
(87)国際公開日　平成22年5月14日(2010.5.14)
審査請求日　平成24年10月31日(2012.10.31)
(31)優先権主張番号　08168363.3
(32)優先日　平成20年11月5日(2008.11.5)
(33)優先権主張国　欧州特許庁(EP)

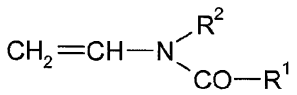
(73)特許権者　508020155
ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア
ＢＡＳＦ　ＳＥ
ドイツ連邦共和国　ルートヴィヒスハーフェン　(番地なし)
Ｄ－６７０５６　Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100112793
弁理士　高橋　佳大

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体を加水分解する方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
酸または塩基の存在下で、水性媒体中でビニルカルボン酸アミド単位を有する重合体を加熱することによって、当該ビニルカルボン酸アミド単位を有する重合体を加水分解する方法において、
管状反応器に、１．５～４０バールの圧力下で、ビニルカルボン酸アミド単位を有する重合体の水溶液または分散液と、塩基または酸の水溶液とを連続的に供給し、その際、前記塩基または酸は、ビニルカルボン酸アミド１当量当たり０．０５～１当量未満の量で使用され、
生じる混合物を、１００℃超～２５０℃までの温度で前記管状反応器に導通させ、放圧し、そして、冷却する
ことを特徴とする、方法。
【請求項２】
前記混合物を１２０～１８０℃の温度で前記管状反応器に導通する、
請求項１記載の方法。
【請求項３】
前記管状反応器は、直径対長さの比が１：１０～１：２００００である、
請求項１または２記載の方法。
【請求項４】
前記管状反応器は、直径対長さの比が１：２０～１：２０００である、

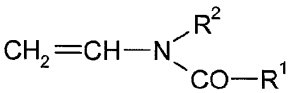
請求項１から３までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
前記混合物を少なくともほぼ栓流の形で前記管状反応器に導通させる、
請求項１から４までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
前記管状反応器中での前記混合物の滞留時間が１０秒～１時間である、
請求項１から５までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記のビニルカルボン酸アミド単位を有する重合体は、
（ｉ）式
【化１】



(I),

〔式中、R^1、R^2は、ＨまたはC_1～C_6－アルキルを表わす〕で示される少なくとも１種のモノマーおよび場合により
（ｉｉ）少なくとも１種の別のモノエチレン系不飽和モノマーおよび場合により
（ｉｉｉ）少なくとも２個の二重結合を分子内に有する少なくとも１種の架橋作用を有するモノマーを重合させることによって得られる、
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】
Ｎ－ビニルホルムアミドの単独重合体を加水分解する、
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】
Ｎ－ビニルホルムアミドの共重合体を加水分解する、
請求項１から７までのいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、酸または塩基の存在下で水性媒体中でのビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体の加熱によってビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体を加水分解する方法に関する。
【０００２】
米国特許第４３９３１７４号明細書Ａの記載から、アミド側鎖を有する重合体、例えばＮ－ビニルホルムアミドおよびＮ－ビニルアセトアミドの重合体を加水分解する方法は、公知である。加水分解は、加水分解すべき重合体の１当量に対して塩基、例えば苛性ソーダ液または苛性カリ液１～２当量、特に１．１～１．５当量の存在下で１１０～１７０℃の範囲内の温度で行なわれる。反応時間は、１時間～４８時間である。
【０００３】
欧州特許出願公開第００７１０５０号明細書の記載から、加水分解されたポリビニルホルムアミドは、公知であり、このポリビニルホルムアミドのホルミル基は、アミノ基の形成下に完全に、または２０～９０％加水分解されている、加水分解は、４０～１８０℃の温度で鉱酸または塩基０．０５～１．５当量の存在下で行われうる。加水分解は、特に７０～９０℃の温度範囲内で塩酸または苛性ソーダ液を有する水溶液中で行なわれる。
【０００４】
米国特許第４６２３６９９号明細書の記載から、ビニルホルムアミド単位を含有する重合体からのホルミル基の分離によってビニルアミン単位を含有する粉末状重合体を製造するための方法は、公知であり、この場合Ｎ－ビニルホルムアミドの粉末状重合体は、水最大５質量％の存在下で２００℃までの温度でガス状のハロゲン化水素酸と反応される。

【０００５】
欧州特許出願公開第０３３９３７１号明細書の記載から公知の方法により、メタノール中で懸濁された、ビニルアルコール単位およびビニルホルムアミド単位を含有する共重合体の粒子は、塩基または酸０．７～３当量、特に１～１．５当量の存在下で５０～８０℃の温度で加水分解される。この加水分解は、連続的に実施されてもよい。
【０００６】
米国特許第４９４３６７６号明細書の記載から、ポリビニルアミンを製造する方法は、公知であり、この場合ポリビニルホルムアミド、またはＮ－ビニルホルムアミドの共重合体は、２００～３２０℃の温度で１５～９０バールの圧力下で熱的に脱カルボニル化される。
【０００７】
米国特許第５４０１８０８号明細書および米国特許第５３２４７９２号明細書の記載から、ビニルアミン単位、ビニルホルムアミド単位およびアミジン単位を含有する三元共重合体または該三元共重合体の製造法は、公知であり、この場合ポリビニルホルムアミドは、９０℃を上廻り１７５℃を下廻る温度で、アンモニア５０質量％未満またはアルキルアミンを含有する水性媒体中で加水分解される。圧力は、反応成分が反応条件下で常に液相中に存在するように調節される。加水分解後、アンモニアまたはアミンは、水溶液から除去され、塩不含の重合体が得られる。
【０００８】
米国特許第５４９１１９９号明細書の記載から、ビニルアミン単位を含有する塩不含の重合体は、公知である。この重合体は、ビニルホルムアミド単位を含有する重合体を水性媒体中で周期律表の第ＶＩＩＩ族の遷移金属の群、バナジウム、クロム、マンガン、銅および亜鉛の存在下で５０～２２５℃の温度に加熱することによって得られる。
【０００９】
ドイツ連邦共和国特許出願公開第１９７１０２１２号明細書から公知の連続的方法により、Ｎ－ビニルホルムアミド重合体の含水粉末は、塩基または酸０．５～１．５当量の存在下で２０～１００℃の温度範囲内で、攪拌機関を有する、少なくとも２つの平行な回転する攪拌軸を装備した反応釜中で加水分解される。
【００１０】
本発明は、ビニルアミン単位を含有する化合物を製造するためのもう１つの方法を提供するという課題を基礎とする。部分的加水分解の場合、重合体の加水分解度は、定義された値に再現可能であるように調節され、極めて狭い範囲内でのみ変動するはずである。
【００１１】
この課題は、本発明によれば、管状反応器に高められた圧力下で連続的にビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体の水溶液または分散液および塩基または酸の水溶液を供給し、その際ビニルカルボン酸アミド１当量当たり塩基または酸０．１～１当量未満を使用し、この混合物を１００℃超～２５０℃までの温度で管状反応器に導通し、放圧し、および冷却する場合に、ビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体を水性媒体中で酸または塩基の存在下で加熱することによって、ビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体を加水分解する方法で解決される。
【００１２】
ビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体は、例えば公知技術水準に挙げられた刊行物の記載から公知である。このビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体は、
（ｉ）式
【化１】



(I),

〔式中、R^1、R^2は、ＨまたはC_1～C_6－アルキルを表わす〕で示される少なくとも１つ

のモノマー
および場合により
（ｉｉ）少なくとも１つの別のモノエチレン系不飽和モノマーおよび場合により
（ｉｉｉ）少なくとも２個の二重結合を分子内に有する少なくとも１つの架橋作用を有するモノマーを重合させることにより得られる。

【００１３】

式Ｉのモノマーの例は、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ－ビニル－Ｎ－エチルアセトアミド、Ｎ－ビニルプロピオンアミド、Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルプロピオンアミドおよびＮ－ビニルブチルアミドである。群（ｉ）のモノマーは、有利に専らホモ重合体に重合される。前記群の中の有利に使用されるモノマーは、Ｎ－ビニルホルムアミドである（この場合、式Ｉ中でR^1およびR^2は、Ｈである）。

【００１４】

更に、式Ｉのモノマーと別のエチレン系不飽和モノマーとの共重合体は、工業的に重要である。この共重合体は、
（ｉ）少なくとも１つのＮ－ビニルカルボン酸アミドを
（ｉｉ）少なくとも１つの別のモノエチレン系不飽和モノマーと一緒に共重合させることによって得られる。

【００１５】

群（ｉｉ）のモノマーの例は、α，β－エチレン系不飽和モノカルボン酸およびα，β－エチレン系不飽和ジカルボン酸とC_1～C_{30}－アルカノール、C_2～C_{30}－アルカンジオールおよびC_2～C_{30}－アミノアルコールとのエステル、α，β－エチレン系不飽和モノカルボン酸のアミドならびにそのＮ－アルキル誘導体およびＮ，Ｎ－ジアルキル誘導体、ビニル基アルコールおよびアリルアルコールとC_1～C_{30}－モノカルボン酸とのエステル、Ｎ－ビニルラクタム、ジアルキルジアリルアンモニウムハロゲン化物、α，β－エチレン系不飽和二重結合を有する窒素含有ヘテロ環式化合物、ビニル芳香族化合物、ビニルハロゲン化物、ビニリデンハロゲン化物、C_2～C_8－モノオレフィンおよびこれらの混合物である。

【００１６】

適当な代表例は、例えばメチル（メタ）アクリレート（ここで、この記載形式は、以下の本明細書中に記載と同様に「アクリレート」ならびに「メタクリレート」を符号化したものである）、メチルエタクリレート、エチル（メタ）アクリレート、エチルエタクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、第三ブチル（メタ）アクリレート、第三ブチルエタクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、１，１，３，３－テトラメチルブチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレートおよびこれらの混合物である。

【００１７】

更に、群（ｉｉ）の適当な付加的モノマーは、α，β－エチレン系不飽和モノカルボン酸およびα，β－エチレン系不飽和ジカルボン酸とアミノアルコール、特にC_2～C_{12}－アミノアルコールとのエステルである。このエステルは、アミン窒素にC_1～C_8－モノアルキル化またはC_1～C_8－ジアルキル化されていてもよい。このエステルの酸成分として、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸、モノブチルマレアートおよびこれらの混合物が適している。好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらの混合物が使用される。これには、例えばＮ－メチルアミノメチル（メタ）アクリレート、Ｎ－メチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートおよびＮ，Ｎ－ジメチルアミノシクロヘキシル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【００１８】
同様に、群（ｉｉ）のモノマーとして、前記の塩基性化合物と例えばC_1～C_8－アルキルクロリド、C_1～C_8－ジアルキルスルフェート、C_1～C_{16}－エポキシドまたは塩化ベンジルとの四級化生成物が適している。
【００１９】
更に、群（ｉｉ）のモノマーとして、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチルエタクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレートおよびこれらの混合物が適している。
【００２０】
群（ｉｉ）の適当な付加的モノマーは、さらにアクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（ｎ－ブチル）（メタ）アクリルアミド、第三ブチル（メタ）アクリルアミド、ｎ－オクチル（メタ）アクリルアミド、１，１，３，３－テトラメチルブチル（メタ）アクリルアミド、エチルヘキシル（メタ）アクリルアミドおよびこれらの混合物である。
【００２１】
更に、群（ｉｉ）の他のモノマーとして、Ｎ－［２－（ジメチルアミノ）エチル］アクリルアミド、Ｎ－［２－（ジメチルアミノ）エチル］メタクリルアミド、Ｎ－［３－（ジメチルアミノ）プロピル］アクリルアミド、Ｎ－［３－（ジメチルアミノ）プロピル］メタクリルアミド、Ｎ－［４－（ジメチルアミノ）ブチル］アクリルアミド、Ｎ－［４－（ジメチルアミノ）ブチル］メタクリルアミド、Ｎ－［２－（ジエチルアミノ）エチル］アクリルアミド、Ｎ－［２－（ジエチルアミノ）エチル］メタクリルアミドおよびこれらの混合物が適している。更に、前記化合物と例えばC_1～C_8－アルキルクロリド、C_1～C_8－ジアルキルスルフェート、C_1～C_{16}－エポキシドまたは塩化ベンジルとの四級化生成物、ならびにジメチルジアリルアンモニウムクロリドおよびジエチルジアリルアンモニウムクロリドが群（ｉｉ）のモノマーとしてこれに該当する。
【００２２】
群（ｉｉ）のモノマーの他の例は、α，β－エチレン系不飽和モノカルボン酸およびα，β－エチレン系不飽和ジカルボン酸のニトリル、例えばアクリルニトリルおよびメタクリルニトリル更に、群（ｉｉ）の適当なモノマーは、Ｎ－ビニルラクタムおよびその誘導体であり、この誘導体は、例えば１個以上のC_1～C_6－アルキル置換基（上記に定義したような）を有することができる。これには、例えばＮ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニル－５－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニル－５－エチル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニル－６－メチル－２－ピペリドン、Ｎ－ビニル－６－エチル－２－ピペリドン、Ｎ－ビニル－７－メチル－２－カプロラクタム、Ｎ－ビニル－７－エチル－２－カプロラクタムおよびこれらの混合物が挙げられる。
【００２３】
更に、群（ｉｉ）のモノマーとして、Ｎ－ビニルイミダゾールおよびアルキルビニルイミダゾール、殊にメチルビニルイミダゾール、例えば１－ビニル－２－メチルイミダゾール、３－ビニルイミダゾール－Ｎ－オキシド、２－ビニルピリジン－Ｎ－オキシドおよび４－ビニルピリジン－Ｎ－オキシドならびにベタイン系誘導体および前記モノマーの四級化生成物ならびにエチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデンおよびこれらの混合物が適している。
【００２４】
また、群（ｉｉ）の別のモノエチレン系不飽和モノマーとして、アニオン性モノマーがこれに該当する。このアニオン性モノマーは、場合により上記の中性モノマーおよび／またはカチオン性モノマーと共重合されてよい。

【００２５】
前記群のアニオン性モノマーの例は、エチレン系不飽和C_3～C_8－カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ジメタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、メチレンマロン酸、アリル酢酸、ビニル酢酸およびクロトン酸である。更に、前記群のモノマーとして、スルホ基を含有するモノマー、例えばビニルスルホン酸、アクリルアミド－２－メチル－プロパンスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸およびこれらのアルキル置換誘導体ならびにホスホン基を含有するモノマー、例えばビニルホスホン酸が適している。前記群のモノマーは、単独でかまたは相互に混合した形で、部分的にかまたは完全に中和された形で群（ｉ）のモノマーとの共重合の際に使用することができる。中和のために、例えばアルカリ金属塩基またはアルカリ土類金属塩基、アンモニア、アミンおよび／またはアルカノールアミンが使用される。このための例は、苛性ソーダ液、苛性カリ液、ソーダ、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化カルシウム、トリエタノールアミン、エタノールアミン、モルホリン、ジエチレントリアミンまたはテトラエチレンペンタミンである。

【００２６】
群（ｉｉ）の前記モノマーは、単独でかまたは任意の混合物の形でビニルカルボン酸アミドとの共重合の際に使用されてよい。典型的には、この群（ｉｉ）の前記モノマーは、１～９０モル％、有利に１０～８０モル％、殊に有利に１０～６０モル％の量で使用される。特に好ましいのは、例えば（ｉ）Ｎ－ビニルホルムアミドと（ｉｉ）アクリルニトリルとの共重合体、（ｉ）Ｎ－ビニルホルムアミドと（ｉｉ）アクリル酸、メタクリル酸および／またはこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩またはアンモニウム塩および場合によりアクリルニトリルおよび／またはメタクリルニトリルとの共重合体である。

【００２７】
更に、ビニルカルボン酸アミド共重合体の変性は、共重合の際に、１分子当たり少なくとも２個の二重結合を含有する群（ｉｉｉ）のモノマー、例えばトリアリルアミン、メチレンビスアクリルアミド、グリコールジアクリレート、グリコールジメタクリレート、グリセリントリアクリレート、ペンタエリトリットトリアリルエーテル、少なくとも２個所アクリル酸および／またはメタクリル酸でエステル化されたポリアルキレングリコールまたはポリオール、例えばペンタエリトリット、ソルビットまたはグルコースを使用することによって可能である。群（ｉｉｉ）のモノマーは、単独でかまたは群（ｉ）の少なくとも１つのモノマーまたは群（ｉ）および（ｉｉ）の少なくとも１つのモノマーで共重合されていてよい。重合の際に、前記の群の少なくとも１つのモノマーを使用する場合には、使用量は、使用された全モノマーに対して、２モル％まで、例えば０．００１～１モル％である。

【００２８】
更に、重合体の変性のために、前記架橋剤の使用と調節剤の添加とを組み合わせることは、重要である。典型的には、０．０００１～５モル％が使用される。刊行物に公知の全ての調節剤、例えば硫黄化合物、例えばメルカプトエタノール、２－エチルヘキシルチオグリコラート、チオグリコール酸およびドデシルメルカプタンならびに次亜燐酸ナトリウム、蟻酸またはトリブロモクロロメタンを使用することができる。

【００２９】
また、ビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体には、Ｎ－ビニルカルボン酸アミドのグラフト重合体、例えばポリアルキレングリコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルホルムアミド、多糖類、例えば澱粉、オリゴ糖類または単糖類上のＮ－ビニルホルムアミドのグラフト重合体が属する。グラフト重合体は、Ｎ－ビニルカルボン酸アミド、殊にＮ－ビニルホルムアミドを水性媒体中で少なくとも１つの記載されたグラフト主鎖の存在下で場合により共重合可能な別のモノマーと一緒にラジカル重合させることによって得られる。

【００３０】

ビニルカルボン酸アミド単位を含有する上記の単独重合体および共重合体は、溶液重合、沈殿重合、懸濁重合または乳化重合によって製造されてよい。好ましいのは、水性媒体中での溶液重合である。適当な水性媒体は、水および水と少なくとも１つの水混和性溶剤、例えばアルコール、例えばメタノール、エタノール、ｎ－プロパノールまたはイソプロパノールとの混合物である。前記のビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体は、例えば２０～２５０、有利に５０～１８０の範囲内のＫ値（ｐＨ７、０．５質量％の重合体濃度および２５℃の温度で５％の食塩水溶液中でＨ．Ｆｉｋｅｎｔｓｃｈｅｒにより測定した）を有する。

【００３１】

ビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体を加水分解するために、この重合体は、最初に水中に溶解されるかまたは分散される。この水溶液または分散液の重合体濃度は、例えば１～６０質量％、特に５～４５質量％である。次に、この重合体溶液は、塩基または酸の水溶液と一緒に管状反応器に供給される。双方の成分は、互いに別々に管状反応器中に計量供給されてもよいし、これら双方の成分は、特に管状反応器中への進入前に、例えば混合装置中で混合されてもよい。混合工程中、その後またはその前に、場合により水が供給されてよく、加水分解すべき溶液の粘度は、調節される。前記溶液の粘度は、例えば２０℃の温度で５０～２００００ｍＰａｓの範囲内にあり、特にこの粘度は、１００～７５００ｍＰａｓである。本発明による方法の１つの実施態様において、ビニルカルボン酸アミド単位を含有する重合体と塩基または酸との加水分解すべき混合物は、管状反応器中への進入前に例えば８０～１００℃の温度に加熱される。反応混合物を既に反応器中への計量供給前に加水分解のそれつどの温度に加熱することは、特に好ましい。次に、反応混合物は、反応器中にポンプ輸送され、この反応器中で１００℃超～２５０℃までの範囲内の温度で、この温度のためにもたらされ、または／および外部から圧力発生器、例えばポンプによってもたらされる高められた圧力下でこの場合に加水分解が実施され、反応器に導通される。管状反応器中の圧力は、例えば１～４０バールであり、多くの場合に１．５～１０バールの範囲内にある。管状反応器中の温度は、加水分解の際に多くに場合に１２０～１８０℃であり、好ましくは、１３０～１６０℃の範囲内にある。

【００３２】

塩基での加水分解の場合には、例えば周期律表の第１主族および第２主族の水酸化物、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムまたは水酸化バリウムの水溶液が使用される。特に、塩基としての水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムの水溶液が使用される。水溶液中の塩基の濃度は、例えば１０～５０質量％、特に２０～４０質量％である。

【００３３】

加水分解に適した酸は、例えば鉱酸、例えばハロゲン化水素の水溶液、硫酸、硝酸または燐酸、または脂肪族または芳香族スルホン酸、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸またはトルエンスルホン酸である。更に、加水分解のための酸としては、例えばなおＣ$_1$～Ｃ$_5$カルボン酸、例えば蟻酸、酢酸またはプロピオン酸が適している。

【００３４】

ビニルカルボン酸アミド１当量当たり、例えば塩基または酸０．０５当量～１当量未満が使用され、多くの場合に塩基または酸０．２～０．９当量が使用される。特に有利には、加水分解の場合には、苛性ソーダ液が使用される。

【００３５】

管状反応器中にポンプ輸送される、ビニルカルボン酸アミドと塩基または酸との混合物は、管状反応器をあたかも栓流の形で通過する。栓流ができるだけ近くへ来るようにするために、管状反応器は、少なくとも１つの混合エレメントを有する。多くの場合、この管状反応器は、複数、例えば２～５０個、特に３～３０個の混合エレメントを含む。

【００３６】

反応混合物は、連続的に管状反応器に導通され、この場合反応器に連続的に単位時間当たりに反応器の開始部に供給される量は、管状反応器の終端部で連続的に取り出され、お

よび放圧される。「連続的に」の表現は、管状反応器からの反応生成物のパルス的な取出しを含む。管状反応器中での反応混合物の滞留時間は、例えば１０秒～２時間、特に１～６０分である。

【００３７】

管状反応器を離れる反応混合物は、放圧前または放圧後に熱交換器により、例えば１０～８０℃の範囲内の温度に冷却されることができる。

【００３８】

次に、反応混合物は、中和されることができる。加水分解の際に塩基を使用する場合には、塩基は、酸で中和される。この場合、ｐＨ値は、例えば５．０～９．０の範囲内の値に調節される。中和の際に生じる中和熱は、例えば中和された反応混合物を熱交換器に導通することにより利用されることができる。本発明による方法によりそれぞれ選択された反応条件に依存して完全に、または部分的に加水分解されたビニルカルボン酸アミド重合体が得られる。重合体中に含有されているビニルカルボン酸アミド単位の加水分解度は、例えば１～１００モル％である。この加水分解度は、部分的な加水分解の場合に５～９８の範囲内、特に１０～９５モル％である。

【００３９】

加水分解の場合、式Ｉの化合物を重合導入して含有する重合体から基－ＣＯ－R^1の分離下にビニルアミン単位（ＩＩ）：

【化２】



(II),

〔式中、置換基R^1、R^2は、ＨまたはC_1～C_6アルキルを表わす〕が生じる。加水分解された重合体の分子量M_wは、例えば５０００～１５百万、多くの場合に１００００～５百万である（光散乱法により測定した）。

【００４０】

本発明による方法により、良好に再現可能な形式で部分的に加水分解されたポリビニルカルボン酸アミドを製造することができ、このポリビニルカルボン酸アミドは、非連続的に加水分解されたポリビニルカルボン酸アミドと比較して加水分解度における僅かな変動幅だけを有する。

【００４１】

本発明による方法により、特にＮ－ビニルホルムアミドの単独重合体またはＮ－ビニルホルムアミドの共重合体は、加水分解される。加水分解された重合体は、例えば製紙の際の定着剤、固化剤、フロック加工剤および保持剤として使用される。

【００４２】

重合体のＫ値は、Ｈ．Ｆｉｋｅｎｔｓｃｈｅｒ，Ｃｅｌｌｕｌｏｓｅ－Ｃｈｅｍｉｅ，第１３巻，５８～６４および７１～７４（１９３２）の記載により、２５℃の温度で５質量％の食塩水溶液中で、ｐＨ値７および０．５％の重合体濃度で測定したものである。

【００４３】

重合体の加水分解度は、加水分解されたビニルホルムアミド単位の％でのモル含分として定義されている。この加水分解度は、Ｄ．Ｈｏｅｒｎ ｅｔ ａｌ．，Ｐｒｏｇｒ．Ｃｏｌｌｏｉｄ ＆ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｅｉ．，第６５巻，２５１～２６４（１９７８）によりｐＨ値３．５での高分子電解質の滴定法によって測定された。

【実施例】

【００４４】

例

貯蔵容器から９０のＫ値を有するＮ－ビニルホルムアミドの単独重合体の２０質量％の水溶液の一定の流れ（M_wは、約３４００００であった）および表中にそれぞれ記載され

た、２５％の苛性ソーダ水溶液（モル％で、ビニルホルムアミド単位に対して）を混合装置中にポンプ輸送した。次に、反応混合物を１５バールの圧力で管状反応器中にポンプ輸送し、この場合この反応混合物は、熱交換器中で表中にそれぞれ記載された温度に加熱され、その際加水分解が実施された。使用された管状反応器は、長さ対直径の比１６０を有し、６個の混合エレメントを反応器に亘って分布するように含んでいた。管状反応器を通る反応混合物の貫流速度を、加水分解された重合体が管状反応器の終端部で望ましい加水分解度を有するように適合させた。この場合この加水分解度は、個々の実施例に対して同様に表中に記載されている。放圧直後および管状反応器からの生成物流の流出直後に、溶液を熱交換器により４０℃の温度に冷却し、加水分解生成物のｐＨ値が７．０であるように３０％の塩酸水溶液を添加した。最後に、もう１つの熱交換器を用いて中和熱を導出した。反応条件は、表中に記載されている。

【００４５】

それぞれ含有されている生成物を紙用の乾式固化剤として試験し、非連続的に加水分解されたポリビニルホルムアミドの試料と比較した。この場合、破裂圧、ＳＣＴ値およびＣＭＴ値に関連して、重大な差は、全く確認されなかった。特性を次の方法により測定した：

ＤＩＮ　ＩＳＯ　２７５８（６００ｋＰａまで）、ＤＩＮ　ＩＳＯ　２７５９（６００ｋＰａから）による破裂圧、

ＤＩＮ　５４５１８によるＳＣＴ（ストリップ圧縮抵抗の測定）、

ＤＩＮ　ＥＮ　２３０３５によるＣＭＴ（平面圧縮抵抗の測定）、

ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ　７２６３（実験室内で波形にされた段ボール紙に対する平面圧縮抵抗の測定）

【００４６】

【表１】

表

実施例 No.	温度	添加されたNaOH量 *)	滞留時間／加水分解時間	加水分解度 *)	固体含量
1	140°C	25%	21分	30%	16%
2	140°C	42%	19分	50%	18%
3	140°C	80%	25分	95%超	21%
4	130°C	44%	39分	50%	18%
5	160°C	38%	10分	50%	18%

*) 構造単位ビニルホルムアミドに対してモル%で

フロントページの続き

(74)代理人 100114292
弁理士 来間 清志
(74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
(74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
(74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者 マンフレート ヴィンター
ドイツ連邦共和国 ディッテルスハイム－ヘスロッホ ガルテンシュトラーセ １８
(72)発明者 ハーゲン ヴァイグル
ドイツ連邦共和国 ラーデンブルク ボーデルシュヴィングシュトラーセ １５ベー
(72)発明者 ハンス－ヨアヒム ヘーンレ
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ベールエッカーシュトラーセ ２７
(72)発明者 アンドレアス クラーマー
ドイツ連邦共和国 フリーデルスハイム アム ヴァインガルテン １０

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開２００２－１６１１１０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０２３８０９（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１４５９２６（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０３１７１７（ＪＰ，Ａ）
特表平１０－５０１５６１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ ８／１２