

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6600132号
(P6600132)

(45) 発行日 令和1年10月30日 (2019. 10. 30)

(24) 登録日 令和1年10月11日 (2019. 10. 11)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 8/40 (2006.01) CO8F 8/40
CO8F 220/06 (2006.01) CO8F 220/06

請求項の数 9 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-227561 (P2014-227561)	(73) 特許権者	590002035
(22) 出願日	平成26年11月7日 (2014. 11. 7)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公開番号	特開2015-101724 (P2015-101724A)		ROHM AND HAAS COMPA NY
(43) 公開日	平成27年6月4日 (2015. 6. 4)		アメリカ合衆国 19426 ペンシルバ ニア州 カレッジビル, アルコラ ロード 400
審査請求日	平成29年10月23日 (2017. 10. 23)	(74) 代理人	110000589
(31) 優先権主張番号	61/907, 702		特許業務法人センダ国際特許事務所
(32) 優先日	平成25年11月22日 (2013. 11. 22)	(72) 発明者	シー・ダミアン・ロドウスキ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19 335 ダウニングタウン ブルックウッ ド・ドライブ 389

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリルプロペンコポリマー及びその作製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (a) アクリル酸及び／又はその塩、並びに (b) メタクリル酸及び／又はその塩のリンの酸基含有テロマー化コポリマーであって、前記コポリマーは最大 20, 000 の重量平均分子量 (Mw) を有し、また、平均で (i) 19 から 74 重量% のメタクリル酸、メタクリル酸無水物、又はメタクリル酸の塩の共重合残基と、(ii) $-P(=O)(O^-)H$ 、 $-P(=O)(O^-)(O^-)$ 、 $-P(=O)(O^-)_2$ 及びそれらの組合せから選択されるリンの酸基と、(iii) 0 から 20 重量% の第 3 のビニルモノマーの共重合残基と、(iv) 25 から 80 重量% のアクリル酸、アクリル酸無水物、又はアクリル酸の塩の共重合残基と、を有する、リンの酸基含有テロマー化コポリマー、並びに (B) ハイポホスファイト、ホスファイト、及びそれらの混合物から選択されるリンの酸を含むコポリマー組成物であって、

(ii) 前記リンの酸基及び (B) 前記リンの酸の合計量は 1 ~ 20 重量% であり、
 前記テロマー化コポリマーは、(1) メタクリル酸、メタクリル酸無水物、又はメタクリル酸の塩、(2) アクリル酸、アクリル酸無水物、又はアクリル酸の塩、(3) リンの酸基生成性反応物、及び場合により (4) 第 3 のビニルモノマーという原材料から製造されるテロマー化コポリマーであり、

前記 (i)、(iii)、及び (iv) の各共重合残基の前記重量%は、前記原材料の総重量に基づいて、前記原材料に換算した前記各共重合残基の重量から計算されるパーセントであり、(ii) 前記リンの酸基及び (B) 前記リンの酸の合計量の前記重量%は、

10

20

前記原材料の総重量に基づいて、前記原材料に換算した (i i) 前記リンの酸基及び (B) 前記リンの酸の重量から計算されるパーセントであり、

前記テロマー化コポリマーは、プロペンの少なくとも 1 つの共重合残基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$) を含む、コポリマー組成物。

【請求項 2】

前記テロマー化コポリマーは、1,000 から 16,000 の重量平均分子量 (Mw) を有する、請求項 1 に記載のコポリマー組成物。

【請求項 3】

前記テロマー化コポリマーは、平均で (i v) 40 から 62 重量 % のアクリル酸、アクリル酸無水物、又はアクリル酸の塩の共重合残基を有し、前記共重合残基の前記重量 % は、(1) メタクリル酸、メタクリル酸無水物、又はメタクリル酸の塩、(2) アクリル酸、アクリル酸無水物、又はアクリル酸の塩、(3) リンの酸基生成性反応物、及び場合により (4) 第 3 のビニルモノマーという前記原材料の総重量に基づいて、前記原材料に換算した前記共重合残基の重量から計算されるパーセントである、請求項 1 に記載のコポリマー組成物。

【請求項 4】

(i i i) 前記第 3 のビニルモノマーは、イタコン酸、メタクリルアミド、アクリロルホリン、アクリルアミド、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル (メタ) アクリルアミド、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ ジアルキル (メタ) アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、スルホン化スチレン及びそのアルカリ金属塩、シアノスチレン、ヒドロキシスチレン、アクリロニトリル、イソプロピルアクリルアミド、 t -ブチルアクリルアミド、スルホン化アクリルアミド及びそのアルカリ金属塩から選択される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のコポリマー組成物。

【請求項 5】

前記テロマー化コポリマーは、前記テロマー化コポリマーの作製に使用するメタクリル酸、メタクリル酸無水物、メタクリル酸の塩、アクリル酸、アクリル酸無水物、アクリル酸の塩、及び前記第 3 のビニルモノマーという原材料の総重量に基づいて、75 重量 % から 100 重量 % の、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物、アクリル酸の塩、メタクリル酸の塩、及びプロペン ($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$) の全共重合残基を含み、前記全共重合残基の前記重量 % は、前記原材料に換算した前記共重合残基の重量から計算されるパーセントである、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のコポリマー組成物。

【請求項 6】

前記テロマー化コポリマーは、粉体、ペレット、顆粒、又は、非水性担体中でのこれらの懸濁液、から構成される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のコポリマー組成物。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のテロマー化コポリマー組成物を作製する方法であって、水性媒体中で (i) 19 から 74 重量 % のメタクリル酸又はその塩と、(i i) +1 酸化状態の少なくとも 1 つのリン原子を有する、1 から 20 重量 % のリンの酸基生成性反応物であって、前記リンの酸基は、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸及びその塩、ホスフィン酸及びその塩、フェニルホスフィン酸、アルキルホスフィネート、アルキルホスフォネート、ジアルキルホスフィネート及びそれらの組合せから選択される、リンの酸基生成性反応物と、(i i i) 0 から 20 重量 % の第 3 のビニルモノマーと、(i v) 25 から 80 重量 % のアクリル酸又はその塩と、を共重合化するステップであって、前記メタクリル酸又はその塩、前記アクリル酸又はその塩、前記リンの酸基生成性反応物、及び前記第 3 のビニルモノマーの重量 % は、前記メタクリル酸又はその塩、前記アクリル酸又はその塩、前記リンの酸基生成性反応物、及び前記第 3 のビニルモノマーの総重量に基づく、共重合化するステップと、前記テロマー化コポリマーを 175 °C から 230 °C に及ぶ温度まで気体を排出させるのに十分な時間熱処理し、それにより前記テロマー化コポリマーの脱カルボキシル化を促進するステップと、を含む方法。

【請求項 8】

前記テロマー化コポリマーの前記熱処理は、ラジカルクエンチ剤又は抗酸化剤の存在下で実施される、請求項 7 に記載のテロマー化コポリマー組成物の作製方法。

【請求項 9】

前記テロマー化コポリマーの前記熱処理は、せん断下で実施される、請求項 7 又は 8 に記載のテロマー化コポリマー組成物の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカン基又はオレフィン共重合残基を有するアクリル酸・メタクリル酸テロマー化コポリマー (telomeric copolymer)、及びその作製方法に関し、この作製方法は、(メタ)アクリル酸の少なくとも 1 つの重合残基を脱カルボキシル化するためにアクリル酸・メタクリル酸テロマー化コポリマーを加熱するステップを含む。

10

【背景技術】

【0002】

ポリ(アクリル酸)(pAA)は、ポリ(メタクリル酸)(pMAA)ほど高価ではない、ポリマー分散剤を作製するための原材料であり、多酸ポリマーである。2つの多酸ポリマー、pMAA及びpAAは、分散剤として異なる商業的使用法が見出されている。pMAAは、分散剤及び高压高温ボイラのスケール除去剤として使用され、pAAは、水冷却用分散剤及び洗剤用途として評価されている(工業用水調整ハンドブック(Handbook of Industrial Water Conditioning)、90～91頁、第8版、1980年、Betz Laboratories, Inc.、ペンシルバニア、Trevose)。

20

【0003】

メタクリル酸ポリマー又はコポリマーは、アクリル酸ポリマー又はコポリマーよりも熱安定性がある。したがって、pAA、又はpAAを含有するポリマー又はコポリマー中のあらゆるアクリル酸重合残基は、比較的低い温度で脱カルボキシル化される一方で、pMAA及びその重合残基は、温度が250℃超に達し、長時間維持されるまでは大規模に又は再現性良く脱カルボキシル化しない。しかし、pAAを175℃超の温度で熱処理すると、分子量の減少、分解(decomposition)、炭化(I. C. McNeil、ポリマーの分解及び安定性(Polymer Degradation and Stability)29(1990年)233～246頁)をもたらすことになり(degradationともいう)、このことがpAAの性能を損なう。

30

【0004】

公知の分散剤であるpAA及びpMAAのポリマー及びコポリマー自体は、軟鋼に対して腐食性であり、これらを中間体として利用又は官能化(即ちエステル化、アミド化、イミド化(imidiate)、アルキル化)する公知の方法には、水に溶解させるか、溶媒に分散させることを必要とするが、この方法は、水又は溶媒の除去は費用及び時間がかかるのでこれらの処理に対する柔軟性をかなり制限し、それによりpAA及びpMAAのポリマー及びコポリマーから有用な生成物を作製できる容易さが制限されることになる。更に、pAAポリマー及びコポリマー並びにpMAAポリマー及びコポリマーを従来の官能化方法のように熱処理すると(pMAAポリマー及びコポリマーはpAAポリマー及びコポリマーほどではないが)、加熱時に褐変又は炭化し、望ましくないポリマーの分解を生じることになる。

40

【0005】

最近、「Thermal properties and TGA-FTIR studies of polyacrylic and polymethacrylic acid doped with metal clusters」と題するCardenas等による論文(European Polymer Journal 36(20

50

00年)、1091~1099頁)は、アルケンが、金属クラスターの存在下、金属をドーピングした多酸ポリマーの熱分解時にポリアクリル酸の脱水素化を生じさせ得ることを開示した。Cardenasが使用する金属は、高価で有毒であり、これらの金属は全て、商業的な有用性がほとんどない。Cardenasの論文は、非毒性ポリマー若しくは金属クラスター不含ポリマー、又はいかなる有用な熱分解の最終生成物も開示していない。褐変又は炭化の回避、或いは任意のオレフィン残基を含有するいかなる再現可能なポリマーも論じられていない。

【0006】

更に、今まで、pAA若しくはpMAA又はそれらのコポリマーではなく、高価で毒性のある触媒及び他の複雑な化学方法の使用のみによって任意のアクリル又はビニルモノマーをオレフィンモノマーと重合化してきた。実際には、オレフィンとビニルモノマーと一緒に共重合する方法は、一般に依然として達成が困難である。したがって、オレフィン残基含有ビニル又はアクリルポリマーを提供することが非常に望ましいと思われる。本発明者等は、ポリマー骨格に安定な形態のオレフィン重合残基、即ちプロパン(—CH—CH(CH₃)—)のようなアルカンを有する、熱安定性があり毒性が低い多酸ポリマーを作製する単純な方法を提供する課題を解決しようとしてきた。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

1. 本発明は、アクリル酸及びメタクリル酸並びに／又はそれらの塩のリンの酸基含有テロマー化コポリマーを含むコポリマー組成物であって、該コポリマーは最大20,000、好ましくは1,000から16,000又はより好ましくは2,000以上の重量平均分子量(Mw)を有し、また、平均で(i)19から74重量%、若しくは好ましくは25から59重量%のメタクリル酸、無水物又はその塩の共重合残基と、(ii)ハイポホスファイト、ホスファイト、アルキルホスフィネート、アルキルホスフォネート、ジアルキルホスフィネート及びそれらの組合せから選択される、合計で1から20重量%、若しくは好ましくは4から15重量%のリンの酸基と、(iii)0から20重量%、若しくは好ましくは0から10重量%の第3のビニルモノマー共重合残基と、(iv)15から80重量%、若しくは好ましくは25から80重量%、若しくはより好ましくは40から62重量%のアクリル酸、無水物又はその塩の共重合残基と、を有し、全モノマー及びリンの酸基生成性反応物の重量%は、テロマー化コポリマーの作製に使用する反応物の総重量に基づくものであり、テロマー化コポリマーは、プロパンの少なくとも1つの共重合残基(—CH₂—CH(CH₃)—)を含む、コポリマー組成物を提供する。

【0008】

2. 本発明の項目1によれば、上記テロマー化コポリマーは、(iii)第3のビニルモノマーの共重合残基を含むことができ、この第3のビニルモノマーは、処理条件下で耐加水分解性である、又は望ましい流動特性をもたらすことができ、アクリルコモノマー又は他のビニルコモノマーから選択される。

【0009】

3. 本発明の項目2によれば、上記第3のビニルモノマーは、イタコン酸、メタクリルアミド、アクリロモルホリン、アクリルアミド、C₁~C₆アルキル(メタ)アクリルアミド、C₁~C₆ジアルキル(メタ)アクリルアミド、スチレン、α-メチルスチレン、スルホン化スチレン、例えばスチレンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩等、シアノスチレン、ヒドロキシスチレン、アクリロニトリル、イソプロピルアクリルアミド、t-ブチルアクリルアミド、スルホン化アクリルアミド、例えば2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸及びそのアルカリ金属塩等から選択される。

【0010】

4. 本発明の項目1、2又は3のいずれか一項によれば、上記テロマー化コポリマーは、テロマー化コポリマーを作製するのに使用するモノマーの総重量に基づく、75重量%から100重量%、又は好ましくは少なくとも80重量%のアクリル酸・メタクリル酸、

それらの無水物、それらの塩の共重合残基及びプロペン（ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ）を含む。

【0011】

5. 本発明の項目1、2、3又は4のいずれか一項によれば、上記テロマー化コポリマーは、粉体、ペレット、顆粒、又は、油、例えば植物油、グリコール（glycols）、ポリグリコール、エーテル、グリコールエーテル、グリコールエステル、グリム及びアルコール等の非水性担体におけるこれらの懸濁液から構成される。

【0012】

6. 別の態様では、本発明は、上記本発明の項目1、2、3、4又は5のいずれか一項のテロマー化コポリマーを作製する方法を含み、この方法は、水性媒体中で（i）19から74重量%、若しくは好ましくは25から59重量%のメタクリル酸又はその塩と、（ii）+1酸化状態の少なくとも1つのリン原子を有する、1から20重量%、若しくは好ましくは4から15重量%のリンの酸基含有反応物であって、該リンの酸基は、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸及びその塩、ホスフィン酸及びその塩、例えばフェニルホスフィン酸、アルキルホスフィネート、アルキルホスフォネート、ジアルキルホスフィネート及びそれらの組合せ等から選択される、リンの酸基含有反応物と、（iii）0から20重量%、若しくは好ましくは0から10重量%の第3のビニルモノマーと、（iv）15から80重量%、若しくは好ましくは25から80重量%、若しくはより好ましくは40から62重量%のアクリル酸又はその塩と、を共重合化するステップであって、全モノマー及びリンの酸基反応物の重量%は、テロマー化コポリマーの作製に使用する反応物の総重量に基づく、共重合化するステップと、及びテロマー化コポリマーを175℃から230℃、又は好ましくは180から220℃に及ぶ温度まで気体を排出させるのに十分な時間の間熱処理し、それによりテロマー化コポリマーを脱カルボキシ化するステップと、を含む。

【0013】

7. テロマー化コポリマーの熱処理は、ラジカルクエンチ及び又は抗酸化剤、例えば+1酸化リン、例えば次亜リン酸及びその塩、フェニルホスフィン酸及びその塩、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、フェニルチアジン等の存在下、或いはラジカルクエンチ剤、例えば、限定はしないが3，3，5，5-テトラメチルー1-ピロリンN-オキシドの存在下で実施される。

【0014】

8. 好ましくは、テロマー化コポリマーの熱処理は、せん断下で又は薄膜の形態のテロマー化コポリマーで実施する。

【0015】

9. 好ましくは、テロマー化コポリマーは、例えば噴霧乾燥又はオープン乾燥等によって事前に乾燥して、テロマー化コポリマーを熱処理する前に余分な水を除去する。

【0016】

テロマー化コポリマーは、1つ又は複数のメタクリル酸無水物基を含むことができる。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本明細書で使用する用語「水性」又は「水性媒体」は、水、又は混合物の総重量に基づく50重量%以上の水を含有する混合物、及びエタノール等の1つ又は複数の水混和性溶媒を指す。

【0018】

本明細書で使用する用語「カルボキシ酸」は、カルボン酸及びその塩を指す。

【0019】

本明細書で使用する用語「テロマー化コポリマーの作製に使用するモノマーの全重量に基づく」は、添加するモノマー、例えばテロマー化コポリマーの作製に使用するビニル又はアクリルモノマー等の全重量を指すが、テロマー化コポリマーの作製に使用する連鎖移動剤又はテロマー化する任意のリンの酸基含有反応物は指さない。

【0020】

本明細書で使用する用語「テロマー化コポリマーの作製に使用する反応物の全重量に基づく」は、添加するモノマー、例えばテロマー化コポリマーの作製に使用するビニル又はアクリルモノマー等の全重量を指し、同様にテロマー化コポリマーの作製に使用する、テロマー化するリンの酸基含有反応物も指す。

【0021】

本明細書で使用する用語「(メタ)アクリル酸重合化単位」は、重合化形態のアクリル酸又はメタクリル酸及び／又はそれらの塩を指す。

【0022】

本明細書で使用する用語「分子量」又は「Mw」は、アイソクラティックポンプ、真空脱ガス器、注入量可変オートサンプラ及びカラムヒータを備えるAgilent 1100 HPLCシステム(Agilent Technologies、カリフォルニア、Santa Clara)を使用して水性ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)によって決定した重量平均分子量を指す。検出器は、Refractive Index Agilent 1100 HPLC G1362Aであった。重量平均分子量の記録に使用したソフトウェアは、Agilent GPC-アドオンバージョンB.01.01を有するAgilent ChemStation(登録商標)、B.04.02バージョンであった。カラムセットは、TOSOH Bioscience TSKgel G2500PWx1 7.8mmID×30cm、7µmカラム(P/N08020)(TOSOH Bioscience USA カリフォルニア、South San Francisco)及びTOSOH Bioscience TSKgel GMPWx1 7.8mmID×30cm、13µm(P/N08025)カラムであった。MilliQ HPLC水中20mMリン酸緩衝液、pH約7.0を移動相として使用した。流量は、1.0ml/分であった。標準注入量は20µLであった。システムは、American Polymer Standards(オハイオ、Mentor)によるMp216からMp1,100,000及びMp900からMp1,100,000規格のポリ(アクリル酸)Na塩を使用して較正した。

【0023】

本明細書で使用する用語「³¹P NMR」又は「NMR」は、¹H周波数500MHz及び300MHzでそれぞれ動作するBruker AVANCE(登録商標)500分光計及びAVANCE(登録商標)300分光計(Bruker、マサチューセッツ、Billerica)のうち1つを使用して決定したNMRスペクトルを指す。全NMR試料は、溶液を生成するのにちょうど足りるだけのD₂Oが入った分析物ポリマー溶液を収容する直径5mmのNMR管内で調製した。NMR試料の作製には、粉状の0.3から0.35gの熱処理したポリマーを、50重量%水性腐食剤を含む0.6gのD₂O(Sigma-Aldrich、ミズーリ、St. Louis)に、リトマス紙で決定して6~8のpHを示すのに必要な量で添加した。³¹P NMRスペクトルは、¹Hデカップリングあり及び¹Hデカップリングなしで得た。定量³¹Pスペクトルは、逆ゲートパルスシーケンス(zgig30)を使用して15秒のリサイクル遅延で取得した。¹³Cスペクトルは、300MHzで、CH及びCH₂共鳴を確実に帰属するようにJ変調パルスシーケンスを使用してゲートッドデカップリングありで取得した。一回のランを、検査する各ポリマーに対して行った。

【0024】

本明細書で使用する用語「リンの酸基含有反応物」は、+1酸化状態のリン原子を有するリンの酸基、例えば次亜リン酸又はその塩等を有するあらゆる反応物を意味する。

【0025】

本明細書で使用する用語「リンの酸基含有テロマー化コポリマー」は、+1酸化状態又は+3酸化状態のリン原子を有するリンの酸基、例えばアルキル若しくはジアルキルホスフィネート(+1)又はアルキルホスフォネート(+3)等を有するコポリマーを意味し、リンの酸基には、例えばFirman等への米国特許第5,294,686号で定義

10

20

30

40

50

されるものを含む。

【0026】

本明細書で使用する用語「TGA」又は熱重量分析は、定義した温度傾斜（℃／分で定義する）に物質を加熱し、物質の加熱中に重量損失％を測定することによって、窒素ガス又は大気環境中の物質の温度で時間を関数とする重量損失により熱分解を決定する方法を指す。

【0027】

本明細書で使用する用語「重量％」は、重量パーセントを表す。

【0028】

列挙する全範囲は、包括的であり、組合せ可能である。例えば、開示する175℃から230℃、又は好ましくは180から220℃の温度は、175から230℃、180から230℃、175から220℃、180から220℃及び220から230℃の温度を含むことになる。

【0029】

別段に規定されていない限り、全ての温度及び圧力単位は、室温（22～23℃）であり、標準圧力である。

【0030】

括弧を含む全ての句は、括弧に入った事項の包含及びこの事項の不在のいずれか又は両方を示す。例えば、句「（メタ）アクリル酸」は、選択的にアクリル酸及びメタクリル酸を含む。

【0031】

本発明者等は、プロペンの共重合残基又はプロパン（ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ）を有するリンの酸基含有アクリル酸・メタクリル酸テロマー化コポリマーを発見した。本発明のテロマー化コポリマーは、安価に、アクリル酸のようなビニルモノマーとプロペン等のオレフィンとを共重合する必要なしに作製される。具体的には、本発明者等は、低価格な熱的方法により調製したプロペン（ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ）残基含有・リンの酸基含有（メタ）アクリル酸コポリマーを提供する。したがって、本発明者等は、驚くべきことに、二酸化炭素ガスを解放するようにテロマー化コポリマーを熱処理することによって、オレフィン基をアクリルポリマーに単純で安価に組み入れるという目標を達成した。具体的には、せん断下、例えば押出等の溶解処理によって、又は薄膜の形態のテロマー化コポリマーでアクリル酸・メタクリル酸のリンの酸基含有コポリマーを熱処理することで、（メタ）アクリル酸の共重合残基中のカルボン酸基又は塩基をそれらの対応するプロパン基（ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ）に変換して、テロマー化コポリマーを形成する。得られた本発明のテロマー化コポリマーは、公知のアクリル酸含有ポリマーよりもはるかに熱安定性があり、炭化水素と水性組成物とを適合可能又は混合可能にする分散剤として働く。本発明のテロマー化コポリマーは、水にほとんど結合せず、したがって限定的な腐食性及び改良されたポリマー取扱い特性を呈する。このようにして、本発明のテロマー化コポリマーは、熱安定度の増大をもたらし、これによりテロマー化コポリマーの安全な保管及び加工を可能にする。

【0032】

本発明のテロマー化コポリマーは、広い温度範囲にわたって熱安定性がある。このポリ（アクリル酸）又はポリ（メタクリル酸）類似体とは異なり、アクリル酸及びメタクリル酸並びに／又はそれらの塩のリンの酸基含有コポリマーは、ポリマーの分子量が減少することなく熱により生成できる。

【0033】

本発明のテロマー化コポリマーは、少なくとも1つのメタクリル酸無水物基、又は好ましくは2つ以上のそのような基を含有できる。

【0034】

本発明のテロマー化コポリマーは、炭素原子に結合し、 $31-\text{P}$ NMRによって決定

10

20

30

40

50

される、+1又は+3酸化状態の少なくとも1つのリン原子を平均してポリマー中に有し、その組成物中に遊離次亜リン酸、又は次亜リン酸ナトリウム (NaHP) 等の次亜リン酸の塩を含有できる。リンの酸基テロマー化コポリマーは、リンの酸基として、 P^{+3} 及び P^{+1} の結合形態を含む任意の群、例えばハイポホスファイト基、モノアルキルホスフォネート、アルキル又はジアルキルホスフィネート及びそれらの塩等から選択されるものを含有する。ポリマー中の少なくとも1つのリン原子は、末端基又はペンダント基としてコポリマーの炭素原子に結合する。リン原子は、ビニルポリマー骨格の置換基又は遊離ホスファイトを有する末端基、例えばモノアルキルホスフィネート (P^{+1}) 又はモノアルキルホスフォネート (P^{+3}) 等として出現できる。ポリマー骨格中の少なくとも1つのリン原子は、ビニルポリマー骨格の2つの置換基を有するジホスフィネート等のホスファイトとして炭素鎖に沿って2つの炭素原子に結合できる。そのようなリンの酸含有ポリマー基は、米国特許第5,294,686号及び第5,256,746号に記載されている。

10

【0035】

炭素に結合するリンに加えて、テロマー化コポリマー組成物は、遊離形態のホスファイト (PO_3^{2-}) も含むことができ、ホスファイトは、+3酸化状態のリン原子を含む。遊離ホスファイトの存在は、脱カルボキシル化後の炭素ラジカル中心のクエンチ、骨格プロパン基又はプロペンの共重合残基 ($-CH_2-CH(CH_3)-$) の生成、及びその後のいずれかのハイポホスファイトからホスフォネートへの変換の証拠となる。更に、熱処理前に存在するポリマーを超過してホスフォネート (P^{+3}) に結合するポリマーが発生することは、モノアルキルホスフィネートからモノアルキルホスフォネートへの変換、又は骨格プロパン基、若しくはプロペンの共重合残基 ($-CH_2-CH(CH_3)-$) の生成を意味する。本発明のポリマー組成物は、2つの炭素原子に結合する、ポリマー骨格中の少なくとも1つのリン原子を有するポリマーと、1つの炭素原子に結合する、ポリマー骨格中の少なくとも1つのリン原子を有するポリマーとの組合せを含むことができる。

20

【0036】

本発明によれば、本発明のリンの酸基含有 (メタクリル酸) (pMAA) ・ (アクリル酸) (pAA) テロマー化コポリマー出発物質は、次亜リン酸基又は次亜リン酸ナトリウム塩化合物の存在下、メタクリル酸 (MAA) 及びアクリル酸 (AA) の連鎖移動重合により、F i a r m a n 等への米国特許第5,294,686号に記載のもの等従来の水溶液重合方法によって調製でき、その後、溶液中又は乾燥形態のポリマーを175℃以上、最大230℃、好ましくは180℃以上、及び好ましくは最大220℃の温度で加熱する。アクリル酸基をプロペンの共重合残基 ($-CH_2-CH(CH_3)-$) に変換するための加熱時間は、より高温ではより短く、一般に約30秒から約2時間、又は好ましくは1分以上、又は好ましくは1時間以下、より好ましくは最大3分に及ぶ。200℃で30分間保持して事前乾燥させたポリマーに対し実験を行った。熱処理の温度は、テロマー化コポリマーの熱分解又は分子量減少を回避する必要性によってのみ制限されるが、時間及び温度は、効率及び低価格のために容易に最適化できる。当業者には理解されるように、熱処理工程を完全にできる速度は、(全ての他の事項が等しければ) 処理温度の上昇と共に増加する。

30

40

【0037】

本発明のテロマー化コポリマーの作製に使用する出発物質コポリマーを作製する際に使用される適切な第3のビニルモノマーは、処理 (せん断下での溶解) 条件下で耐加水分解性である任意のビニル若しくはアクリルモノマー、例えばイタコン酸、メタクリルアミド、アルキル又はジアルキル (メタ) アクリルアミド、アクリロニトリル及びメタクリロニトリル、アクリロモルホリン、スチレン等、或いは、使用時に望ましい流動特性をもたらすアクリル若しくはビニルモノマー、例えば $C_1 \sim C_6$ アルキル (メタ) アクリレート、例えばエチル (メタ) アクリレート等とすることができる。共重合化 (メタ) アクリルアミド又はそれらの (ジ) アルキルアミドを含有するコポリマーは、せん断下の溶解によって重合化、処理されると、アミド又はイミド含有基、例えばマロンアミド、マロンイミド

50

、スクシンアミド、スクシンイミド、アジパミド及び／又はアジピミド等を形成することになる。

【0038】

適切な第3のビニルモノマーの比率に関して、スチレン等、水溶性ではない任意の第3のビニルモノマーを過剰に添加すると、溶液重合が困難になり得る、又は緩慢な反応速度を呈するモノマー混合物がもたらされることになる。任意の第3のビニルモノマーを過剰に使用した場合、そのような高比率のメタクリル酸無水物基を得ることができず、そのような基によって付与される、対応する熱安定性を得られないことがある。

【0039】

本発明のテロマー化コポリマーの作製に使用するモノマーの比率は、(i) 19から74重量%、若しくは好ましくは25から59重量%のメタクリル酸又はその塩、(ii) +1酸化状態の少なくとも1つのリン原子を有する、1から20重量%、若しくは好ましくは4から15重量%のリンの酸基含有反応物であって、該リンの酸基は、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸及びその塩、ホスフィン酸及びその塩、例えばフェニルホスフィン酸、アルキルホスフィネート、アルキルホスフォネート、ジアルキルホスフィネート及びそれらの組合せ等から選択される、リンの酸基含有反応物、(iii) 0から20重量%若しくは好ましくは0から10重量%の第3のビニルモノマー、並びに(iv) 15から80重量%、又は好ましくは25から80重量%又はより好ましくは40から62重量%のアクリル酸又はその塩から構成され、全モノマー及びリンの酸基反応物の重量%は、テロマー化コポリマーの作製に使用する反応物の総重量に基づく。

【0040】

(ii) リンの酸基含有反応物を考慮しなければ、本発明のテロマー化コポリマーの作製に使用するモノマーの比率は、25重量%から80重量%、若しくは好ましくは25から60重量%の(iv) アクリル酸又はその塩、及び20から75重量%、若しくは好ましくは25から60重量%の(i) メタクリル酸又はその塩から構成され、全モノマーの重量%は、テロマー化コポリマーの作製に使用するモノマーの総重量に基づく。したがって、より多くのリンの酸基含有反応物をテロマー化コポリマーの作製に使用する場合、モノマー反応物(i)、(iii) 及び(iv) の残分は、(i) メタクリル酸若しくはその塩、又は(iii) 第3のビニルモノマーの量を減らすことにより構成されることになる。(i) メタクリル酸又はその塩の量が少なくとも25重量%である本発明のモノマー比率を下回ると、分子量の低下がテロマー化コポリマー中に観察される。(iv) アクリル酸又はその塩の量が少なくとも15重量%である本発明のモノマー比率を下回ると、テロマー化コポリマーの熱処理は、アルカン又はオレフィン共重合残基を再現性よく発生させるのに十分な脱カルボキシル化をもたらさない。

【0041】

テロマー化コポリマーの作製に使用するモノマーの総重量に基づく(i) メタクリル酸又はその塩及び(iv) アクリル酸又はその塩の両方の合計量が75重量%を超えない場合、得られたテロマー化コポリマーは、アルカン又はオレフィン共重合残基を再現性よく発生させるのに十分な脱カルボキシル化をもたらさない。熱処理されるポリ(アクリル酸-c o -メタクリル酸) テロマー化コポリマー物質中のリンの酸基は、コポリマーの作製に使用する反応物(即ちモノマー、リンの酸基含有化合物及び連鎖移動剤)の総重量に基づく、リン含有酸化化合物、例えばハイポホスファイト化合物又はその塩、例えば次亜リン酸ナトリウム等とすることができる。

【0042】

本発明のテロマー化コポリマーは、物質のせん断及び加熱を含むことができるあらゆる公知の溶解処理方法によって、ポリ(アクリル酸-c o -メタクリル酸) テロマー化コポリマー出発物質から調製できる。当業者には理解されるように、「せん断」は、せん断下で溶解する基材物質が処理中にせん断デバイス、要素又はミキサに対する抵抗性をもたらし、少なくとも一部の基材物質が処理中にせん断デバイス内に常時存在することを意味す

る。適切な溶解処理方法には、熱可塑性ポリマー、エラストマーポリマー又は熱硬化性ポリマー或いはそれらの組合せをせん断、混合、配合、処理又は製造するための、当技術分野で公知のあらゆる連続又はバッチ処理方法を含むことができる。方法には、例えば一軸押出機又は二軸押出機等による押出；一軸混練反応器若しくは二軸混練反応器、バンバリーミキサ又はBuss混練反応器又は一軸往復押出機／ミキサ等による混練；ワイパー式薄膜蒸発器又は液膜流下蒸発器槽等による蒸発；連続攪拌槽型反応器（CSTR）又は一軸ロータミキサ及び二軸ロータミキサ、例えばPLOUGHSHARE（登録商標）ミキサ（Littleford Day Inc.、ケンタッキー、Florence）、ダブルアームミキサ、シグマブレードミキサ又は縦型強力ミキサ／コンパウンダ等による加熱混合；ロールミル；Brabender Plasticorderによる処理を含む。1つ又は複数の孔を有する押出機又は混合槽が特に望ましい溶解ミキサであるが、必ずしも必要ではない。

10

【0043】

熱処理により、コポリマー出発物質は、溶解物を経て、冷却すると固体テロマー化コポリマーを形成するので、溶解物生成前の脱水押出、オープン乾燥、溶媒沈殿又は噴霧乾燥等、任意の脱水技法をテロマー化コポリマー生成前又はその間に使用してもよい。

【0044】

ポリ（アクリル酸－c o o－メタクリル酸）テロマー（即ち本発明のテロマー化コポリマーに変換されるもの）の熱処理中に放出された水の除去は、真空及び／又は不活性ガスパージ等の手段により実施できる。

20

【0045】

熱処理は、ラジカルクエンチ抗酸化剤、例えばブチルヒドロキシトルエン（BHT）、フェニルチアジン、3, 3, 5, 5－テトラメチルー1－ピロリンN－オキシド等の存在下で実施できる。他の適切なラジカルクエンチ抗酸化剤には、例えばAlbrecht等への米国特許第6, 573, 316号、例えば第3欄35行から第5欄25行に開示されるいずれかを含むことができる。

【0046】

使用するラジカルクエンチ抗酸化剤の量は、ポリ（アクリル酸－c o o－メタクリル酸）テロマー化コポリマー出発物質の固体総重量に基づく、0から10重量%、又は0から1重量%、例えば0.01から10重量%、若しくは0.05重量%から1重量%に及ぶことができる。

30

【0047】

多種多様な用途における多くの使用法が本発明のテロマー化コポリマーに存在する。そのようなポリマーは、洗剤組成物、特に粉末及び液体洗剤組成物のビルダー、スケール除去剤、様々なコーティング用途に向けた顔料分散剤等のポリマー分散剤、流体媒体中の粒子状物質を懸濁させる懸濁液、界面相溶化剤、スケール防止剤（例えばKerr等への米国特許第5, 604, 291号を参照）、並びに油回収、金属腐食等のための分散剤（例えばCookへの米国特許第5, 073, 299号を参照）として特に有用であり得る。更に、そのようなポリマーは、布地及び不織材料、例えば屋根板を葺くためのガラス繊維マット、断熱用詰め物材料等のためのポリマー結合剤としての利用法が見出される。

40

【0048】

本発明のリンの酸基含有テロマー化コポリマーは、ポリオール及びアミノポリオールとの反応性を示す。このような反応性により、そのようなテロマー化コポリマーは、ポリマー界面活性剤及び洗剤ビルダーの調製に関して非常に汎用性のある中間体になる。また、このような反応性により、本発明のテロマー化コポリマーは、デキストロース等の様々な架橋剤及び有機延長剤との熱硬化性結合剤、並びに顔料分散剤として有用になる。

【0049】

本発明のリンの酸基含有テロマー化コポリマーは、例えばポリオール、ポリアミン、アルカノールアミン、多糖又は還元糖と組み合わせた熱硬化性粉末結合剤として、並びに特に塩形態の顔料分散剤として多くの使用法が見出されている。

50

【0050】

以下の実施例は、本発明を例示する。別段に規定されていない限り、全ての部及び割合は、重量によるものであり、全ての温度は、℃である。

【0051】

以下の試験法を以下の実施例で使用する：

31-P NMR分光法：上記で定義した通りに実施。

COOH滴定：脱カルボキシル化の量を決定するために使用。滴定は、約0.5g（重量を最も近い0.001gまで記録）のポリマー試料をプラスチック試料カップに入れ、約10mlの脱イオン（DI）水を試料カップに添加することにより行う。この後、試料カップをRadiometer Analytical TitrLab（登録商標）865自動滴定装置（Radiometer Analytical SAS Cedex、フランス）上に置き、pH12までの0.5N KOHで滴定する。酸価を以下の計算から決定する：

【0052】

【数1】

$$\text{酸価} = \frac{(\text{滴定剤のml量}) \times (\text{滴定剤のN}) \times 56.1}{\text{試料のグラム数}}$$

【実施例】

【0053】

実施例1（合成）：Fiarmanへの米国特許第5,294,686号に記載の方法により調製し、重量平均分子量9000を有する、等モルのアクリル酸・メタクリル酸（モノマー重量に基づく54.4重量%のMAA、45.6重量%のAA）・次亜リン酸ナトリウムコテロマー水溶液を150℃で30分間オープン乾燥し、乳鉢と乳棒で粉碎し、次に200℃で30分間加熱した。ポリマーは、表1に示す各加熱間隔で特性決定する。

【0054】

【表1】

表1:実施例1のテロマー化コポリマー(50mol%AA/50mol%MAA)の加熱効果

物理特性	乾燥(150℃/30分)	加熱後(200℃/30分)
GPCMw	9000	9000
力価COOH/gミリ当量	12.3	9.4
外観	白色の薄片	白色の泡
31-PNMR	表1Aを参照	

【0055】

上記表1に示すように、分子量は、ポリ（アクリル酸-こ-メタクリル酸）コポリマー出発物質の熱処理後、ほぼ変化していない。一方、物質の力価、COOH/gミリ当量は、著しく減少している。このことは、CO₂の喪失を示唆する。しかし、コポリマーの熱処理後、Mw測定値又は外観、即ち炭化のいずれかによる識別可能な分解は存在しない。このことは、アクリル酸コポリマーとは異なる。驚くべきことに、1/2時間、200℃にさらしたテロマー化コポリマーは、白色且つ泡沫状であり、更にCO₂の遊離を強制する。脱カルボキシル化の更なるコンフォメーション及びプロパン基の生成は、熱分解前及び熱分解後の31-P nmrスペクトルにおいて明らかである。以下の表1Aを参照。

【0056】

【表 1 A】

表1A:pH6～7における実施例1のテロマー化コポリマーのスペクトル

	加熱前	加熱後	
吸収ppm	相対面積	相対面積	帰属
45－38ppm	59. 5	70. 5	ジアルキルホスフィネート
32－26ppm	24. 6	8. 2	モノアルキルホスフィネート
26－22ppm	1. 6	13. 3	モノアルキルホスフォネート
10－7ppm	9. 0	1. 4	NaHP
4－2ppm	5. 2	6. 5	PO ₃ (－2)

10

【0057】

上記表1Aの³¹P NMR結果は、組成物中のホスファイト含量が増大し、同時にハイポホスファイトが減少することを示す。同様に、22～26ppmにおけるモノアルキルホスフォネートの吸収は、200℃で加熱する前はほとんど存在せず、わずか1. 6mol%にすぎないが、加熱後は顕著であり、13. 3mol%である。ここで、帰属されるモノアルキルホスフォネートは、18～32ppmの³¹P領域によって定義するように約62のリンのモル含量である。4～2ppmにおけるホスファイトのピークは上昇しており、このことは、アクリル酸混合メタクリル酸無水物の脱カルボキシル化によって生じ、新たに生成されたプロパン基(－CH₂－CH(CH₃)－)によるラジカルクエンチによるリンの酸化を示唆する。図示しない¹³C NMRも、26. 7及び28. 9ppmで2つの新たな吸収の出現を示す。

20

【0058】

実施例2(合成)：合成実施例1の溶液コポリマーと同様に作製した70/30重量%のポリ(アクリル酸－c o o－メタクリル酸)ハイポホスファイトテロマー(26. 4mol%のMAA)を、Werner Mathis AG通気オープンで最初に150℃で30分間乾燥させ、次に200℃で30分間更に加熱した。以下の表2を参照。

【0059】

30

【表 2】

表2:重量%モノマーとして70AA/30MAAのテロマー化コポリマーの加熱効果

物理特性	乾燥(150℃/30分)	加熱後(200℃/30分)
GPCMw	8500	8500
力価COOH/gミリ当量	11. 5	11. 1
外観	白色の薄片	白色の泡
31-PNMR	表2Aを参照	

40

【0060】

上記表2に示すように、26. 4mol%のAAコポリマーは、炭化又は分解の兆候を示さず、Mwは一定である。更に、酸価は、脱カルボキシル化が存在するのでわずかに低下する。

【0061】

【表 2 A】

表2A:pH6～7における実施例2のポリマーのスペクトル

	加熱前	加熱後 (200°C/30分)	
吸収ppm	相対面積	相対面積	帰属
45-38ppm	68.8	71.6	ジアルキルホスフィネート
32-26ppm	21.3	14.6	モノアルキルホスフィネート
26-22ppm	1.0未満	6.2	モノアルキルホスフォネート
10-7ppm	5.9	3.0	NaHP
4-2ppm	4.0	4.6	PO ₃ (-2)

10

1. 周波数300MHzで得た³¹Pスペクトル

【0062】

上記表 2 A に示すように、³¹P NMR スペクトルは、ホスファイト含量が増大し、同時に（10～7 ppm）ハイポホスファイト基が減少することを示す。同様に、22～26 ppm におけるモノアルキルホスフォネートの吸収は、200℃で加熱する前はほとんど存在しない（＜1 mol %）が、加熱後は顕著である（全リンの＞6 mol %）。この組成物では、モノアルキルホスファイトの吸収は、一置換アルキルホスフィネート（アルキルホスフォネート）（alkyl phosphin(on)ate）に帰属される全面積の約 1/3 である。全体として、³¹P NMR データは、ポリマー骨格中に新たに生成されたプロペンの共重合残基単位（-CH₂-CH(CH₃)-）の存在によるラジカルクエンチによって生じた、ハイポホスファイトのホスファイトへの酸化及びモノアルキルホスフィネートのアルキルホスフォネートへの酸化の決定的な証拠を示す。

20

【0063】

比較例 1：ポリ（メタクリル酸）次亜リン酸ナトリウムコポリマーを上記合成実施例 1 に記載したように水溶液共重合化によって作製した。得られたテロマー化ポリマーを上記実施例 1 及び 2 と同じ熱処理ステップに供した。

30

【0064】

以下の表 3 に示すように、比較例のポリ（メタクリル酸）テロマー化ポリマーは、無水物の生成のために酸の力価が上昇し、³¹P NMR スペクトルが変化しないことを示した。このことは、テロマー化ホモポリマーの熱処理の際に明らかな脱カルボキシル化も、プロパン、又はプロペンの任意の共重合残基（-CH₂-CH(CH₃)-）の生成も起きなかったことを示す。このことは、熱処理は、アクリル酸-メタクリル酸混合無水物残基を優先的に脱カルボキシル化してプロペンの共重合残基（-CH₂-CH(CH₃)-）を生成するためだと予想される。

【表 3】

表3:NaHPP-MAAテロマー化ポリマーの加熱効果

40

物理特性	乾燥 150°C/30分	200°C/30分後
GPCMw	5200	5200
力価COOH/gミリ当量	10.6	11.2
外観	白色の薄片	白色の薄片
pH7におけるp- ³¹ P NMR スペクトル		変化なし

フロントページの続き

- (72)発明者 チャールズ・ジェイ・ランド
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19125 フィラデルフィア ミラー・ストリート 626
- (72)発明者 バリー・ウェインSTEIN
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19025 ドレシャー ブルーバード・レーン 419
- (72)発明者 ジェームズ・デフェリピス
アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19446 ランズデール ランプライター・ウェイ 520

審査官 中西 聡

- (56)参考文献 特開2014-181340 (JP, A)
特開平10-001512 (JP, A)
国際公開第2013/070581 (WO, A1)
特開昭60-174793 (JP, A)
国際公開第2013/070644 (WO, A1)
特開昭56-040616 (JP, A)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 6/00-246/00
CAplus/REGISTRY (STN)