

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/196833 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/12 (2006.01) *C08F 26/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/014024

(22) 国際出願日: 2020年3月27日(27.03.2020)

(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 2019-061788 2019年3月27日(27.03.2019) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 柴田綾香 (SHIBATA, Ayaka);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 大島宏之 (OSHIMA, Hiroyuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 石井明宏 (ISHII, Akihiro); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER-SOLUBLE POLYMER

(54) 発明の名称: 水溶性重合体の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a water-soluble polymer according to the present invention includes a hydrolysis step in which an N-vinylcarboxylic acid amide (co)polymer is hydrolyzed, wherein the hydrolysis step includes a removal step for removing aldehydes from a hydrolysis reaction solution, and the removal step is started at the timing when the hydrolysis rate X(%) of the polymer is $0 \leq X \leq 40$.

(57) 要約: 本発明の水溶性重合体の製造方法は、N-ビニルカルボン酸アミド(共)重合体を加水分解する加水分解工程を含み、前記加水分解工程は、加水分解反応液中からアルデヒド類の除去を行う除去工程を含み、前記重合体の加水分解率X(%)が $0 \leq X \leq 40$ のタイミングで、前記除去工程を開始する。



WO 2020/196833 A1

明 細 書

発明の名称：水溶性重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は水溶性重合体の製造方法に関する。詳しくは、水溶性のN－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体の加水分解物を製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] ビニルアミン単位を含有する水溶性重合体は、従来品に対して卓越した効果を有する凝集剤、紙用薬剤としての利用が期待されている。該水溶性重合体は、N－ビニルカルボン酸アミド単独、または、それと他のエチレン性不飽和単量体を重合し、次いで、酸性または塩基性下で加水分解することにより得る方法が一般的である（特許文献1～3）。しかしながら、従来の方法においては、加水分解工程において加水分解物の水不溶化が生じやすく、品質の良い水溶性重合体を効率よく製造することが困難であった。水不溶化の主な原因のひとつは、未反応のN－ビニルカルボン酸アミドの単量体やN－ビニルカルボン酸アミドを製造する際の副生成物の分解によって発生するアルデヒド類がポリマーと反応し、架橋を形成することで生じることが分かっている。水不溶化を防止するには、アルデヒド類と反応する添加剤を加える方法が知られている（特許文献4～6）。しかし、これらの手法では水不溶化を十分に防止するために多量の添加剤を必要とし、コスト増加などの欠点があった。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：日本国公表特許公報「特公昭63－9523号公報」
特許文献2：日本国公開特許公報「特開昭62－74902号公報」
特許文献3：日本国公開特許公報「特開昭63－218718号公報」
特許文献4：日本国公開特許公報「特開平5－86115号公報」

特許文献5：日本国公開特許公報「特開平5－86127号公報」

特許文献6：日本国公開特許公報「特開平5－117313号公報」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、水不溶化を生じ難い加水分解物を製造する方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記の問題点につき鋭意検討を続けた結果、加水分解時に、例えば水への溶解度が低い気体等の気体を流通することで、水不溶化の原因物質であるアルデヒド類等の不純物が著しく減少し、加水分解物の水不溶化が防止されることを見出し、本発明に到達した。本発明は、以下の態様を有する。

[0006] すなわち、本発明は、N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を加水分解して得られる水溶性重合体の製造方法であって、N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を加水分解する加水分解工程を含み、前記加水分解工程は、加水分解反応液中からアルデヒド類の除去を行う除去工程を含み、前記N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体の加水分解率 X （％）が $0 \leq X \leq 40$ のタイミングで、前記除去工程を開始する、水溶性重合体の製造方法に関する。

発明の効果

[0007] 本発明の一態様によれば、水不溶化を生じ難い、加水分解物を製造する方法を提供できる。

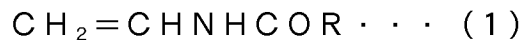
発明を実施するための形態

[0008] 本発明の水溶性重合体の製造方法は、N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を加水分解して得られる水溶性重合体の製造方法であって、N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を加水分解する加水分解工程（工程（11））を含み、前記加水分解工程は、加水分解反応液中からアルデヒド類の除去を行う除去工程を含み、前記N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体の

加水分解率X（％）が $0 \leq X \leq 40$ のタイミングで、前記除去工程を開始する。また、本発明の水溶性重合体の製造方法の一態様は、N－ビニルカルボン酸アミドを重合させて、N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を得る重合工程（工程（I））をさらに含み、前記加水分解工程において、前記重合工程で得られたN－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を加水分解してもよい。

[0009] （工程（I））

工程（I）では、N－ビニルカルボン酸アミドを重合させて、N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を得る。N－ビニルカルボン酸アミドとしては、例えば、以下の式（1）で示されるものが挙げられる。



（式中、Rは水素原子またはアルキル基（炭素数1～5）を表す。）

また、N－ビニルカルボン酸アミドとしては、N－ビニルホルムアミドおよびN－ビニルアセトアミドが挙げられる。中でも、N－ビニルカルボン酸アミド重合体の加水分解物を得る目的のために、重合体の加水分解性がより良いことからN－ビニルホルムアミドが好ましい。

[0010] 本発明の重合工程の一態様には、N－ビニルカルボン酸アミド単独またはN－ビニルカルボン酸アミドと他のビニル化合物との混合物が用いられる。ビニル化合物としてはN－ビニルカルボン酸アミドと共重合可能で、本発明に用いられる炭化水素系溶媒に実質的に不溶性である化合物が用いられる。ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドなどのビニル化合物が例示される。N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体とは、N－ビニルカルボン酸アミド単独の重合体、またはN－ビニルカルボン酸アミドと、当該N－ビニルカルボン酸アミドと共重合可能な他のビニル化合物との共重合体を意味する。

- [0011] N-ビニルカルボン酸アミド（A）を上記のビニル化合物（B）と共重合する場合は、（A）と（B）の共重合モル比はこの範囲に特に限定されるものではない。当該モル比は、例えば20：80～95：5、好ましくは30：70～90：10、更に好ましくは40：60～80：20である。
- [0012] 上記のN-ビニルカルボン酸アミドを含む単量体成分を重合する方法としては、塊状重合、水溶液沈殿重合、懸濁重合のいずれも行なうことができるが、単量体を溶媒中で重合させる方法が好ましい。水溶液中で重合する方法としては、単量体濃度5～20質量%の条件下溶液状で重合を開始し、重合体を沈殿物として得る方法、単量体濃度20～60質量%の条件下重合を開始し、重合体の含水ゲル状物または重合体の析出物として得る方法が例示される。
- [0013] また、本発明における懸濁重合法としては、一般的に油中水型の懸濁状態で重合させるものであって、原料単量体の水溶液濃度を、例えば5～95質量%、好ましくは20～80質量%とし、該水溶液に対して、例えば0.5～10質量倍、好ましくは1～5質量倍の水不溶性炭化水素溶媒が、分散媒として使用される。例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、パラフィンなどの鎖状飽和炭化水素、沸点65～250℃の石油留分好ましくは沸点80℃～180℃の石油留分、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素が挙げられる。
- [0014] 懸濁重合に際しては、更に、例えば、分散安定剤として、非乳化性油溶性高分子、または、一般的な界面活性剤が使用される。非乳化性油溶性高分子としては、エチルセルロースやヒドロキシエチルセルロース等の油溶性セルロース、オレフィン類と無水マレイン酸との付加物が例示される。また、界面活性剤としては、好ましくはHLB値が9以上程度のノニオン系界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等が用いられる。以上の分散安定剤の使用量は、分

散媒に対して、例えば0.01～5質量%、好ましくは0.05～3質量%である。

[0015] 以上の方法で得られた重合体は、例えば粒子状で得られるので、工程（11）で説明する加水分解およびヒドロキシルアミンによる処理が効率的に行なわれる。また、重合安定剤として塩化アンモニウム等の添加物を使用しても良い。これらの添加物は、全単量体に対して、例えば0.1～20質量%、好ましくは1～15質量%使用される。これらの添加物を後述するヒドロキシルアミンと併用することにより、ヒドロキシルアミン自体の添加量を少なくできる。

[0016] 次に重合開始剤としては、一般的なラジカル重合開始剤を用いることができるが、アゾ化合物が好ましい。特に好ましくは水溶性のアゾ化合物であり、2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパンの塩酸塩、硫酸塩および酢酸塩、アゾビス-N,N'-ジメチレンイソブチルアミジンの塩酸塩、硫酸塩および酢酸塩、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸のアルカリ金属塩およびアンモニウム塩などが例示される。ラジカル重合開始剤は、原料ビニル化合物に対して質量基準で例えば100～10000ppm、好ましくは、500～5000ppmの範囲で用いられる。

[0017] 重合温度は、例えば0～100℃であり、好ましくは30～100℃であり、pHは例えば5～9である。pHがこの範囲内であれば、N-ビニルカルボン酸アミド、特にN-ビニルホルムアミドの加水分解を防ぐことができる。また、重合時間は、0.5～10時間、好ましくは1～8時間である。なお、重合に際しては、重合熱が発生するので、例えば、重合系を冷却することにより、重合温度が前記範囲内に保持されるように調節する。

[0018] （工程（11））

工程（11）では、工程（1）で得られた重合体を加水分解する。工程（11）は、加水分解反応液中からアルデヒド類の除去を行う除去工程を含む。除去工程におけるアルデヒド類を除去するための具体的な方法としては、例えば、加水分解するときに気体を流通させる方法、減圧する方法、アルデ

ヒド類を抽出する方法、貧溶媒によってアルデヒド類を沈殿させる方法、アルデヒド類を吸着する方法等が挙げられる。中でも、加水分解するとき気体を流通させる方法が好ましい。気体を流通させることにより、水不溶化の原因物質であるアルデヒド類等の不純物を除去することができる。除去する対象の不純物は、例えば、揮発性不純物であり、中でもアルデヒド類を除去することがより好ましい。特に、工程（１）において精製していないＮ－ビニルカルボン酸アミドを用いてＮ－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を製造した場合、加水分解工程においてＮ－ビニルカルボン酸アミド製造時の副生成物の分解によってアルデヒド類が発生する。アルデヒド類を除去することにより得られる重合体の水溶性がより向上する。よって、本発明の水溶性重合体の製造方法によれば、水不溶化を生じ難いので、高品質な水溶性重合体の加水分解物を製造することができ、かつ、このような加水分解物を安定的に製造できる。

[0019] 工程（１１）における加水分解の具体的な態様は、例えば、工程（１）の重合後の反応液に、酸または塩基を用いて加熱下で加水分解を行なう方法が挙げられる。酸としては、例えば、塩化水素、臭化水素、フッ化水素、硫酸、硝酸、スルファミン酸、アルカンスルホン酸等が挙げられるが、好ましくは塩化水素であり、反応系の導入形態はガス状でも、塩酸水溶液状でもよい。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が使用され得る。

[0020] ここで、「重合後」とは、例えば、原料単量体の９０％以上、好ましくは９５％以上が重合した後をいう。残存単量体は加水分解によりアルデヒドを生じ、水不溶化の原因となるため、残存単量体をできるかぎり少なくことが好ましい。

[0021] 酸または塩基の使用量は、目的とする加水分解率に応じ適宜決定されるが、例えば目的とする加水分解率のアミド基の当量に対し１～２倍である。加水分解の温度は、Ｎ－ビニルホルムアミド重合体の場合、例えば、２０～１３０℃、好ましくは５０～１２０℃であり、更に好ましくは５０～８０℃である。Ｎ－ビニルアセトアミド重合体の場合、例えば５０～１５０℃、好ま

しくは90～150℃であり、より好ましくは90～140℃であり、更に好ましくは90～130℃である。副反応を抑制するため、低い温度で効率よく揮発性不純物を除去することが良い。必要に応じ加圧反応系で実施される。

[0022] 「揮発性」とは、20℃において飽和蒸気圧が2.4 kPa以上の物質を指す。

[0023] 工程(11)において除去工程を開始するタイミング、つまり、加水分解反応液中からアルデヒド類の除去を開始するタイミングは、加水分解率X(%)が $0 \leq X \leq 40$ であるときである。つまり、当該タイミングは、加水分解率が0%以上40%以下であるときである。また、当該タイミングは、0%以上30%以下であることが好ましい。このタイミングで加水分解反応液中からアルデヒド類の除去を開始することにより、加水分解物の水不溶化を防ぐことができる。

[0024] 加水分解物の水不溶化は、加水分解物とアルデヒド類とが反応して架橋を形成することで生じる。加水分解の開始当初は、N-ビニルカルボン酸アミド(共)重合体の加水分解に比べて、未反応のN-ビニルカルボン酸アミド単量体やN-ビニルカルボン酸アミド製造時の副生成物等の低分子化合物の加水分解が進みやすい。N-ビニルカルボン酸アミド単量体や副生成物の加水分解により発生したアルデヒド類を、N-ビニルカルボン酸アミド(共)重合体の加水分解物と反応する前に、系外に除去することで加水分解物の水不溶化を防ぐことができる。

[0025] 本発明の一態様によれば、加水分解時に反応液に気体を流通させることで、水不溶化の主要因となるアルデヒド類を効率よく系外に出すことができる。これにより、より高品質な加水分解物を安定的に製造することができる。

[0026] また、流通に用いる気体は、水への溶解度が低いものがより好ましい。加水分解時の重合体は水を多量に含んでおり、溶解度が高いと重合体中に吸収され、アルデヒド類を追い出すキャリアーガスとしての効果が低減する。

[0027] 気体の溶解度は水1mLに対して0.001～2mLがより好ましく、0

、0.001～1 mLがさらに好ましい。溶解度が水1 mLに対して0.001 mL以上であれば取り扱いが容易であり、溶解度が水1 mLに対して2 mL以下であればアルデヒド類の除去効果が高くなる。また、このような理由から、流通に用いる気体は、水への溶解度が2 mL / 1 mL H₂O以下である気体を少なくとも一種類含むことが好ましく、流通に用いる気体が水への溶解度が2 mL / 1 mL H₂O以下であることがより好ましい。つまり、流通に用いる気体が、水への溶解度が2 mL / 1 mL H₂O以下である気体を含めば、これに該当しない気体を含んでも好ましい態様の一態様であり、流通に用いる気体として、水への溶解度が2 mL / 1 mL H₂O以下である気体のみを用いることがより好ましい。

[0028] 具体的な気体として、例えば、水素、酸素、窒素、二酸化炭素が挙げられる。経済面および安全面から窒素が最も好ましい。また、気体は混合状態で用いても良い。例えば加水分解に用いる塩化水素ガスに水素を少量加えたものが挙げられる。

[0029] 加水分解工程においては、前述の通り、前記N-ビニルカルボン酸アミド（共）重合体と酸または塩基との接触によって加水分解を行なってもよい。この態様の場合、除去工程において気体の流通を開始するタイミングは、特に制限されないが、酸又は塩基の接触開始から、例えば60分以内であり、好ましくは40分以内、より好ましくは20分以内、さらに好ましくは10分以内、特に好ましくは接触と同時に気体の流通を開始する。接触開始から60分以内に気体の流通を開始することで、N-ビニルカルボン酸アミド単量体や副生成物の加水分解により発生したアルデヒド類を、N-ビニルカルボン酸アミド（共）重合体の加水分解物と反応する前に、系外に除去することができる。

[0030] 気体の流通速度は、有効線速度が5 mm / 分以上が好ましく、10 mm / 分以上がさらに好ましく、また、1500 mm / 分以下が好ましく、1200 mm / 分以下がさらに好ましい。有効線速度が5 mm / 分以上であれば、反応装置内に気体の滞留箇所ができず装置内全体にわたって気体を流通させ

ることができる。有効線速度が1500mm/分以下であれば現実的に無理なく気体を反応装置内に流通させることができる。気体の流通量は有効線速度と有効断面積と流通時間の積で表されるため、有効線速度が向上すると気体の流通量も増加する。気体の流通量は、反応装置の内容積を好ましくは1～20回、より好ましくは3～20回置換する量である。1回以上であることにより目的とする重合体の加水分解物の水不溶化防止の効果がより優れる。また、20回より多くしても20回と同程度の効果であるため、20回以下とすることで経済的に優れる。また、気体の流通量が前記範囲内であれば、経済的に重合体の加水分解物の水不溶化を防止できる。気体の流通によって得られる効果の一つとしては、例えば、揮発性不純物等の不純物を系外に積極的に追い出すことによるものと推定される。揮発性不純物としては、例えば、残存単量体およびN-ビニルカルボン酸を製造する際の副生成物が加水分解することによって生じるアルデヒド類等の不純物等が挙げられる。副生成物としてはN-(α -アルコキシエチル)ホルムアミド、N-(α -シアノエチル)ホルムアミド、N,N'-エチリデンビスホルムアミド等が考えられる。

[0031] 「不純物」とは、微量に含まれる物質を指す。

[0032] 「アルデヒド類」とは、アルデヒド及びアルデヒドの縮合物を指す。

[0033] 「気体線速度」とは、流通させる気体の一分あたりの使用ガス体積を反応装置の有効断面積で除した値をいう。

[0034] 「有効線速度」とは、流通させる気体のうち水への溶解度が2ml/1ml H₂O以下である気体の一分あたりの使用ガス体積を反応装置の有効断面積で除した値をいう。

[0035] 「有効断面積」とは、反応装置の断面積から攪拌機やガス導入管等の計装類の断面積を減じた値をいう。

[0036] 溶媒中で反応させる場合には、溶媒の揮散を防ぐ目的で冷却器を反応器につけても良い。その際、冷却器の温度としては、使用する溶媒に応じ適宜決定されるが、アルデヒド類の揮散が可能であり、なおかつ溶媒が系内に還流

される温度が目安である。目的とするアルデヒド類の揮散効果が向上することから、溶媒が揮散しない範囲で冷却器温度は高いほど好ましい。

[0037] 加水分解後の溶液中、または分散液中にアルデヒド捕捉剤としてヒドロキシルアミン等の添加物を使用してもよい。該添加の後、例えば、5分～4時間、特に好ましくは、30分～2時間、室温から重合反応温度付近で、溶液または、分散液を攪拌処理する。

[0038] 使用されるヒドロキシルアミンは、それ自身は空气中で不安定であるので、一般的には、硫酸塩、塩酸塩、硝酸塩のようなヒドロキシルアミン塩の形で添加される。ヒドロキシルアミンの添加効果としては、未反応のN-ビニルカルボン酸アミドの単量体と反応してオキシム等の安定な化合物に変化することによるものと推定される。従って原料単量体中にN-ビニルカルボン酸アミドと同様に、アルデヒド類を発生し得る不純物が含まれる場合には、ヒドロキシルアミンがこれらとも反応し、より水不溶化を防ぐ事ができる。ヒドロキシルアミンの添加量は、重合体中の残存単量体に対して例えば0.5～10倍モル、好ましくは1～3倍モルであり、ヒドロキシルアミンの塩を全重合体量に対し、例えば0.1～20質量%、好ましくは、1～10質量%を添加すればよい。

[0039] 以上の方法で得られた加水分解物は、そのまま、または中和処理し、溶媒脱水または分散媒と水の共沸蒸留等により溶媒と分離し、粉末状水溶性重合体として回収してもよい。

[0040] [まとめ]

本発明の一態様は下記の通りである。

(1) N-ビニルカルボン酸アミド(共)重合体を加水分解して得られる水溶性重合体の製造方法であって、N-ビニルカルボン酸アミド(共)重合体を加水分解する加水分解工程を含み、前記加水分解工程は、加水分解反応液中からアルデヒド類の除去を行う除去工程を含み、前記N-ビニルカルボン酸アミド(共)重合体の加水分解率 X (%)が $0 \leq X \leq 40$ のタイミングで、前記除去工程を開始する、水溶性重合体の製造方法。

(2) 前記除去工程において、気体を流通させることで、前記加水分解反応液中から前記アルデヒド類を除去する、(1)に記載の水溶性重合体の製造方法。

(3) 前記加水分解工程において、前記N-ビニルカルボン酸アミド(共)重合体を酸または塩基と接触させることで加水分解を行い、前記除去工程において、前記接触開始から60分以内に気体の流通を開始する(2)に記載の水溶性重合体の製造方法。

(4) 前記除去工程において流通させる気体が、水への溶解度が2 mL / 1 mL H₂O以下である気体を少なくとも一種類含む、(2)または(3)に記載の水溶性重合体の製造方法。

(5) 前記除去工程において流通させる気体の流通速度が、有効線速度5 mm / 分以上である(2)～(4)のいずれか一項に記載の水溶性重合体の製造方法。

(6) N-ビニルカルボン酸アミドを重合させて、前記N-ビニルカルボン酸アミド(共)重合体を得る重合工程をさらに含み、

前記加水分解工程において、前記重合工程で得られたN-ビニルカルボン酸アミド(共)重合体を加水分解する、(1)～(5)のいずれか一項に記載の水溶性重合体の製造方法。

(7) 前記重合工程では、N-ビニルカルボン酸アミドと、当該N-ビニルカルボン酸アミドと共重合可能な単量体と、を重合させる、(6)に記載の水溶性重合体の製造方法。

[0041] 本発明の別の態様は、下記の通りである。

<1> N-ビニルカルボン酸アミドを重合させる重合工程と、前記重合工程で得られた重合体を加水分解する加水分解工程と、を含み、前記加水分解工程において気体を流通させる水溶性重合体の製造方法。

<2> 前記重合工程では、N-ビニルカルボン酸アミドと、N-ビニルカルボン酸アミドと共重合可能な単量体と、を重合させる、<1>に記載の水溶性重合体の製造方法。

<3>前記加水分解工程では、酸または塩基を用いて加水分解を行なう、
<1>又は<2>に記載の水溶性重合体の製造方法。

<4>前記加水分解工程において気体を流通させることによって、揮発性不純物を除去する<1>～<3>のいずれか一項に記載の水溶性重合体の製造方法。

<5>前記揮発性不純物がアルデヒド類及びアルデヒド類の縮合物のうち少なくとも一つである<4>に記載の水溶性重合体の製造方法。

<6>前記加水分解工程において流通させる気体が、水への溶解度が2 mL / 1 mL H₂O以下である気体を少なくとも一種類含む、<1>～<5>のいずれか一項に記載の水溶性重合体の製造方法。

<7>前記加水分解工程において流通させる気体の水への溶解度が2 mL / 1 mL H₂O以下である、<1>～<6>のいずれか一項に記載の水溶性重合体の製造方法。

<8>前記加水分解工程における気体の流通速度が、有効線速度5 mm / 分以上である<1>～<7>のいずれか一項に記載の水溶性重合体の製造方法。

[0042] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0043] 以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に制約されない。また、水に対する溶解性の評価は以下の手法で行った。

[0044] (水に対する溶解性の評価)

乾燥した重合体試料1.5 gを500 gの水にて室温で4時間攪拌処理し、溶解させた場合の不溶解物の質量を測定し、下記基準により判定した。

◎0～10 g

○ 11 ~ 20 g

△ 21 ~ 100 g

× 101 g 以上

[0045] (N-ビニルカルボン酸アミド(共)重合体の加水分解率の測定方法)

加水分解反応液中から反応液を少量抜き出し、ろ過した後、固形分を80℃で2時間乾燥したポリマー試料2.5gを497.5gの純水にて室温で4時間攪拌溶解した。得られた0.5質量%水溶液を200mLビーカーに0.5g採取し、純水を加えて100gとした。0.1N塩酸水溶液を用いてpHを2.3に調整し、指示薬として0.1%トルイジンブルー溶液を3滴加えて、N/400ポリビニル硫酸カリウム溶液(PVSK)で滴定した。溶液の色が青から赤紫に変化し、赤紫色が10秒以上持続した時点を滴定終点とした。以下の式(2)によりイオン当量を求めた。

$$K_v = (a - b) \cdots (2)$$

K_v : イオン当量値 [meq/g]

a : 試料の滴定に要したPVSKの量 [mL]

b : ブランクの滴定に要したPVSKの量 [mL]

滴定により得られたイオン当量値を用いて、以下の式(3)から加水分解率を算出した。

$$X = (K_v \times 100) / \{1000 - (K_v \times 44) / 71 + K_v\} \cdots (3)$$

X : 加水分解率 [%]

K_v : イオン当量値 [meq/g]

[0046] (実施例1)

(工程(1))

攪拌機、冷却管、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた2Lの4ツ口フラスコに、飽和炭化水素(東燃ゼネラル石油(株)商品名「アイソパーM」)400g、ポリオキシエチレンオレイルエーテル(第一工業製薬(株)商品名「ノイゲンET140E」、HLB値=14.0)7g、水45g、

塩化アンモニウム 6 g を入れ、攪拌下 55℃ に昇温した。

[0047] 次に、窒素ガス気流下、2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン 2 塩酸塩 10 質量%水溶液 4.0 g を添加後、N-ビニルホルムアミド（純度 92.5%）130 g、PEG（和光純薬工業（株）商品名「ポリエチレングリコール 20,000」）4.2 g、水 30 g を混合した溶液を 3 時間かけて、攪拌下 55℃ に保持した上記分散液中に滴下した。その後、窒素ガス気流下攪拌下 57℃ で 2 時間反応を行った。

[0048] （工程（11））

以上の反応液 380 g を 2 L の四ツ口フラスコに移し、攪拌下 50℃ に保持した。次に、窒素ガスを有効線速度 60 mm/分で流通させながら 35 質量%塩酸水溶液 53 g を 1 時間かけて上記分散液中に滴下した。つまり、重合体と塩酸との接触開始と同時に窒素ガスの流通を開始した。この時、流した窒素ガスの量は 36 L であった。続いて 80℃ まで昇温し、攪拌下で 2 時間加水分解した。

[0049] 75℃ まで降温し、エタノール 90 g を加えて攪拌洗浄後、室温まで冷却してからろ過、乾燥を行い、水溶性重合体を回収した。

[0050] （実施例 2）

気体の有効線速度を 10 mm/分に変えた以外は実施例 1 と同様に操作して水溶性重合体の製造を行った。この時、流した窒素ガスの量は 6 L であった。その結果を表 1 に示す。

[0051] （実施例 3）

35 質量%塩酸水溶液の代わりに塩化水素/水素 = 95/5 混合ガス 53 g を 1 時間かけて流通させて加水分解を行った以外は、実施例 1 と同様に操作して水溶性重合体の製造を行った。この時、流した水素ガスの量は 36 L であった。その結果を表 1 に示す。

[0052] （実施例 4）

重合体を酸と接触させてから 10 分後に気体の流通を開始した以外は、実施例 1 と同様に操作して水溶性重合体の製造を行った。その結果を表 1 に示す。

す。

[0053] (実施例 5)

重合体を酸と接触させてから 30 分後に気体の流通を開始した以外は、実施例 1 と同様に操作して水溶性重合体の製造を行った。その結果を表 1 に示す。

[0054] (比較例 1)

加水分解時に気体を流通させず、実施例 1 と同様に操作して水溶性重合体の製造を行った。この時、反応装置内は気体で置換されていない。その結果を表 1 に示す。

[0055] (比較例 2)

重合体を酸と接触させてから 90 分後に気体の流通を開始した以外は、実施例 1 と同様に操作して水溶性重合体の製造を行った。その結果を表 1 に示す。

[0056]

[表1]

	気体	気体の 水溶解度 (mL/mL)	気体流通開始時刻	気体線 速度 (mm/分)	有効 線速度 (mm/分)	不溶解物の質量 (g)	溶解性	アルデヒド類の 除去開始時の 加水分解率(%)
実施例 1	窒素	0.023	酸接触と同時に	60	60	5	◎	0
実施例 2	窒素	0.023	酸接触と同時に	10	10	19	○	0
実施例 3	塩化水素/水素 (95/5 混合ガス)	0.021 (水素)	酸接触と同時に	1200	60	3	◎	0
実施例 4	窒素	0.023	酸接触 10 分後	60	60	7	◎	22
実施例 5	窒素	0.023	酸接触 30 分後	60	60	21	△	37
比較例 1	なし	—	—	—	—	183	×	—
比較例 2	窒素	0.023	酸接触 90 分後	60	60	135	×	45

[0057] 実施例 1 ～ 5 はいずれも N-ビニルカルボン酸アミド（共）重合体の加水分解率が 40%以下で気体の流通を開始しているため溶解性の良い重合体を得られた。一方、加水分解率が 45%で気体の流通を開始した比較例 2 は溶解性が悪かった。実施例 1 ～ 5 は水への溶解度が 2 mL/mL H₂O 以下である窒素または水素を流通させることでアルデヒドを追い出したため、溶解性の良い重合体を得られた。一方、気体を流通させなかった比較例 1 では系内にアルデヒドが残存し、重合体と架橋を形成したために不溶解となった。

請求の範囲

- [請求項1] N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を加水分解して得られる水溶性重合体の製造方法であって、
- N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を加水分解する加水分解工程を含み、
- 前記加水分解工程は、加水分解反応液中からアルデヒド類の除去を行う除去工程を含み、
- 前記N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体の加水分解率 X （％）が $0 \leq X \leq 40$ のタイミングで、前記除去工程を開始する、水溶性重合体の製造方法。
- [請求項2] 前記除去工程において、気体を流通させることで、前記加水分解反応液中から前記アルデヒド類を除去する、請求項1に記載の水溶性重合体の製造方法。
- [請求項3] 前記加水分解工程において、前記N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を酸または塩基と接触させることで加水分解を行い、
- 前記除去工程において、前記接触開始から60分以内に気体の流通を開始する請求項2に記載の水溶性重合体の製造方法。
- [請求項4] 前記除去工程において流通させる気体が、水への溶解度が2 mL／1 mL H_2O 以下である気体を少なくとも一種類含む、請求項2または3に記載の水溶性重合体の製造方法。
- [請求項5] 前記除去工程において流通させる気体の流通速度が、有効線速度5 mm／分以上である請求項2～4のいずれか一項に記載の水溶性重合体の製造方法。
- [請求項6] N－ビニルカルボン酸アミドを重合させて、前記N－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を得る重合工程をさらに含み、
- 前記加水分解工程において、前記重合工程で得られたN－ビニルカルボン酸アミド（共）重合体を加水分解する、請求項1～5のいずれか一項に記載の水溶性重合体の製造方法。

[請求項7] 前記重合工程では、N－ビニルカルボン酸アミドと、当該N－ビニルカルボン酸アミドと共重合可能な単量体と、を重合させる、請求項6に記載の水溶性重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/014024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/12 (2006.01) i; C08F 26/02 (2006.01) i
FI: C08F8/12; C08F26/02

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)

C08F8/12; C08F26/02

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

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 5-86127 A (MITSUBISHI KASEI CORP.) 06.04.1993 (1993-04-06) example 1	1, 6, 7 2-5
X A	JP 2012-77099 A (DAIYANITORIKKUSU KK.) 19.04.2012 (2012-04-19) example 1	1, 6, 7 2-5
X A	JP 2003-128724 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 08.05.2003 (2003-05-08) example 1	1, 6, 7 2-5

☐ 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

"I" 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

08 June 2020 (08.06.2020)

Date of mailing of the international search report

23 June 2020 (23.06.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/014024

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 5-86127 A	06 Apr. 1993	US 5464908 A example 1	
JP 2012-77099 A	19 Apr. 2012	(Family: none)	
JP 2003-128724 A	08 May 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/12(2006.01)i; C08F 26/02(2006.01)i FI: C08F8/12; C08F26/02														
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（IPC）） C08F8/12; C08F26/02														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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）														
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 5-86127 A（三菱化成株式会社）06.04.1993（1993 - 04 - 06） 実施例 1	1, 6, 7 2-5												
X A	JP 2012-77099 A（ダイニートリックス株式会社）19.04.2012（2012 - 04 - 19） 実施例 1	1, 6, 7 2-5												
X A	JP 2003-128724 A（三菱化学株式会社）08.05.2003（2003 - 05 - 08） 実施例 1	1, 6, 7 2-5												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 08.06.2020	国際調査報告の発送日 23.06.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岡谷 祐哉 4J 4672 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/014024

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	5-86127	A	06.04.1993	US	5464908	A	
Example 1							
JP	2012-77099	A	19.04.2012	(ファミリーなし)			
JP	2003-128724	A	08.05.2003	(ファミリーなし)			