

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 18 年 8 月 17 日 (2006.8.17)

【公表番号】特表 2002-519457(P2002-519457A)

【公表日】平成 14 年 7 月 2 日 (2002.7.2)

【出願番号】特願 2000-557294(P2000-557294)

【国際特許分類】

C 0 8 G 85/00 (2006.01)

C 0 8 G 69/48 (2006.01)

C 0 8 G 81/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 85/00

C 0 8 G 69/48

C 0 8 G 81/00

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 6 月 22 日 (2006.6.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

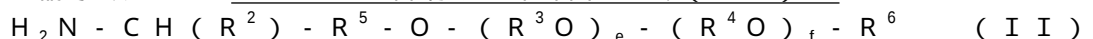
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 グラフトポリマーを製造する方法であって、(a)ペンダントなカルボン酸基を含有するポリアミド；および(b)アミノ基を含有する化合物の、実質的に水または有機溶媒の無い密な混合物を加熱することを含む、前記方法。

【請求項 2】 アミノ基を含有する化合物が式 (II)：

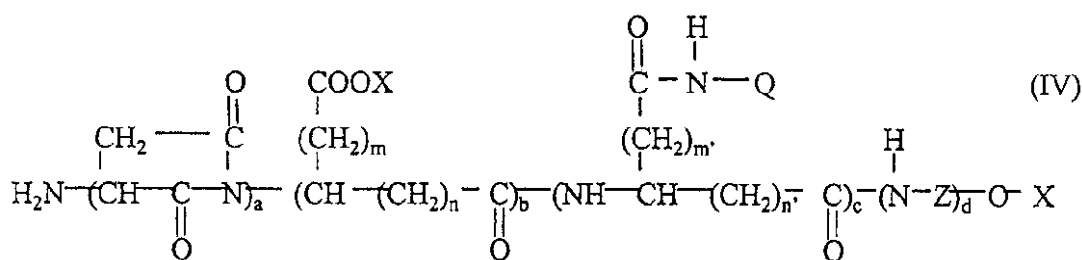


式中、 R^2 および R^6 は各々独立して、H、フェニル、置換フェニル、または C_1 から C_4 の直鎖または分岐したアルキルであり； R^5 はフェニレン、または C_1 から C_4 の直鎖または分岐したアルキレンであり； R^3 はエチレンであり； R^3O はランダムまたはブロック形態で存在し； e は 1 から 300 であり； R^4 はプロピレンであり； R^4O はランダムまたはブロック形態で存在し；および f は 0 から 180 であり；式 (II) の化合物は 600 から 25,000 の分子量をもつ、

を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 式 (IV)：

【化 1】



のポリマーであって、式中、

ポリマーは 5 から 1000 のモノマー単位を有し；

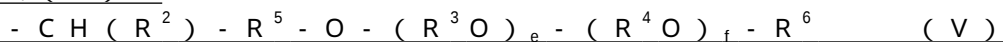
各 X は互いに独立して、水素、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、または置換アンモニウムであり；

各 - NH - Z - は、(i) - NH₂基および(ii) - CO₂Hまたは - SO₃H基を含有する化合物から誘導されるモノマー単位であり；

m、m'、nおよびn'は互いに独立して、0または1から20の整数であり；

a、b、c、dは各々、各単位のマフラクションを表わし、a + b + c + dは1と等しく、aは0から0.75の小数值であり；bは0から0.75の小数值であり；cは0.25から1の小数值であり；およびdは0から0.50の小数值であり；および

Qは式(V)：



式中、R²およびR⁶は各々独立して、H、フェニル、置換フェニル、またはC₁からC₄の直鎖または分岐したアルキルであり；R⁵はフェニレン、またはC₁からC₄の直鎖または分岐したアルキレンであり；R³はエチレンであり；R³Oはランダムまたはブロック形態で存在し；eは1から300であり；R⁴はプロピレンであり；R⁴Oはランダムまたはブロック形態で存在し；およびfは0から180であり；

および(VI)：



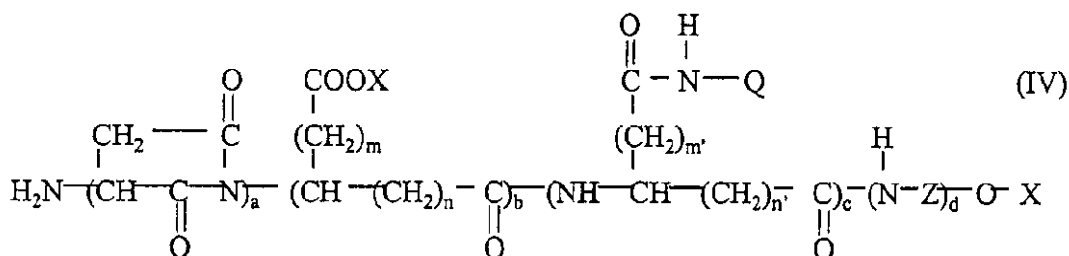
式中、各R'は互いに独立してHまたはメチルであり、R''は一価アルコールから得られる残基であり、およびxは式(VI)の基の分子量が600から25,000であるような値を有する、

から選択される部分である、

前記ポリマー。

【請求項4】有効量の式(IV)：

【化2】



式中、

ポリマーは5から1000のモノマー単位を有し；

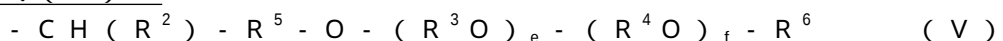
各Xは互いに独立して、水素、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、または置換アンモニウムであり；

各 - NH - Z - は、(i) - NH₂基および(ii) - CO₂Hまたは - SO₃H基を含有する化合物から誘導されるモノマー単位であり；

m、m'、nおよびn'は互いに独立して、0または1から20の整数であり；

a、b、c、dは各々、各単位のマフラクションを表わし、a + b + c + dは1と等しく、aは0から0.95の小数值であり；bは0から0.95の小数值であり；cは0.05から1の小数值であり；およびdは0から0.5の小数值であり；および

Qは式(V)：



式中、R²およびR⁶は各々独立して、H、フェニル、置換フェニル、またはC₁からC₄の直鎖または分岐したアルキルであり；R⁵はフェニレン、またはC₁からC₄の直鎖または分岐したアルキレンであり；R³はエチレンであり；R³Oはランダムまたはブロック形態で存在し；eは1から300であり；R⁴はプロピレンであり；R⁴Oはランダムまたはブロック形態で存在し；およびfは0から180であり；

および(VI)：



式中、各R'は互いに独立してHまたはメチルであり、R''は一価アルコールから得られる

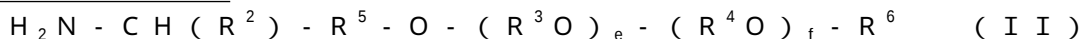
残基であり、およびxは式(VI)の基の分子量が600から25,000であるような値を有する、

から選択される部分である；

のポリマーをセメント結合剤を含むセメント組成物へ加えることを含む、適当な流動性をもつセメント組成物を製造するために必要とされる水の量を減じるための方法。

【請求項5】 グラフトポリマーであって、該グラフトポリマーを得るために(a)ペンダントなカルボン酸基を含有するポリアミド；および(b)アミノ基を含有する化合物、

ここにおいて、アミノ基を含有する該化合物が600~25,000の分子量を有し、且つ式(II)：



式中、 R^2 および R^6 は各々独立して、H、フェニル、置換フェニル、または C_1 から C_4 の直鎖または分岐したアルキルであり； R^5 はフェニレン、または C_1 から C_4 の直鎖または分岐したアルキレンであり； R^3 はエチレンであり； R^3O はランダムまたはブロック形態で存在し；eは1から300であり； R^4 はプロピレンであり； R^4O はランダムまたはブロック形態で存在し；およびfは0から180である；を有し、および

ここにおいて、ペンダントなカルボン酸基を含有する該ポリアミドおよびアミノ基を含有する該化合物が、該グラフトポリマーが少なくとも25%のグラフト密度を有するような相対的な量で存在する、

に対応する、の密な混合物を加熱することを含む方法によって生成される、前記グラフトポリマー。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0003】

ポリスクシンイミドおよびポリアスパルテートの潜在的に有用な誘導体の合成はまた、長い歴史をもつ。通常のアプローチは、スクシンイミド残基のイミド環の開環によるアミド結合を形成するためのエタノールアミン等の1級アミンの求核付加であり、ペンダント基をもつポリスクシンイミドを生成する(参照：米国特許3,846,380(Fujimoto et al))。ポリスクシンイミドは水に不溶であるから、反応は普通ジメチルホルムアミドまたはN-メチルピロリドン等の有機溶媒中に行なわれる。誘導されたポリスクシンイミドは、残るイミド環の緩和なアルカリ加水分解によって誘導化されたポリアスパルテートへ変換できる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

特開平7-172888(Nagatomo et al)は、ジメチルホルムアミド中または水中のポリスクシンイミドへの、エタノールアミンおよびタウリン等のモノアミンの求核付加によって製造される、ポリスクシンイミドおよびポリアスパルテートの誘導体を開示する。ポリアスパラギン酸およびこれらの誘導体を含むセメント混和材が開示され、そしてポルトランドセメントの流動へのいくつかの影響が開示されている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

分散剤は、セメント集塊岩を壊し、そして水を自由にすることによってセメントスラリーの流動特性を改善するために使用され、従って低粘度のスラリーを与え且つより低いポンプ圧で所望の流動状態が得られるようにする。V. S. Ramachandran, Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technology, Second Edition, Noyes Publications, 1995を引用してここに含める。硫酸化メラミンホルムアルデヒド縮合物 (SMF) および硫酸化ナフタレンホルムアルデヒド縮合物 (BNS) が分散剤として通常使用される。しかし、これらの化合物は、コンクリートのワーカビリティまたは減水の所望のレベルを達するために所望の量よりの多くの材料を要求する。さらに、これらの材料は、種々のタイプのコンクリート混和材 (例えば、ASTM C494等で示されるタイプ A およびタイプ F) に対して全域減水能を達成しない。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

図3は、例2で製造された誘導ポリアスパルテート、低MWポリオキシアルキレンアミンと高MWポリアスパルテートのグラフト体の赤外スペクトルである。 $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ の残りのイミドのシグナル、 1600 および 1650 cm^{-1} 付近のアミドのシグナル、 ~ 1400 および 1540 cm^{-1} のカルボキシルのシグナルおよび 1103 cm^{-1} のポリオキシアルキレン側鎖に伴う顕著なピークに注目；

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

図4は、例2、低MWポリオキシアルキレンアミンと高MWポリアスパルテートのグラフト体の効率的な熱合成、の生成物のゲル浸透クロマトグラフィープロフィールである。誘導体化されたポリアスパルテートは、約28分(ピーク1)で溶出し、残りの未反応ポリオキシアルキレンアミンは34から35分(ピーク2)で溶出した。塩は43分(ピーク3)で溶出した。ポリスクシンイミドまたはアスパラギン酸ナトリウムとの非効率な反応でうまくグラフト化されなかったポリオキシアルキレンアミンのピーク例の図5および7を比較せよ；

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

図5は、比較例1、中MWポリオキシアルキレンアミンの低MWポリスクシンイミドへのジメチルホルムアミド中の求核付加によるグラフト化、の生成物のゲル浸透クロマトグラフィープロフィールである。この反応で誘導されたポリアスパルテートは、22分と28分との間でダブルット(ピーク1)として溶出し、大量のポリオキシアルキレンアミンは未反応で残り、そして約34分で溶出する(ピーク2)；ピーク3、塩；

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

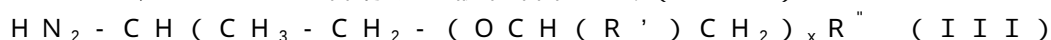
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

従って、さらなる態様において、本発明はグラフトポリマーを提供し、該グラフトポリマーを得るために (a) ペンダントなカルボン酸基を含有するポリアミド；および (b) アミノ基を含有する化合物、

ここにおいて、アミノ基を含有する該化合物は式 (III)：



式中、 R' は互いに独立して H またはメチルであり、 R'' は一価アルコールから得られる残基であり (例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等)、および x は式 (III) の化合物の分子量が 600 から 25,000 であるような値を有する、の密な混合物を加熱することを含む方法によって生成される。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

加熱工程が終わると、生成物は典型的には、油または固体の形で得られる。次いで、生成物はそのまま使用してもよい。この状態で、グラフトされなかったアスパラギン酸残基は典型的には、スクシンイミド残基、しかし水の添加でセメント材料に変換され、スクシンイミド残基は、水和セメント混合物のアルカリ性のためアスパルテート形へ開環される。開環時に、スクシンイミド残基の存在はポリマーにいくらかの増大した分散性を与えるであろう。代りに、生成物を、使用前にスクシンイミド残基のイミド環を開くために緩やかなアルカリ加水分解に付してもよい。そのような加水分解は、生成物 (水中、固体重量で 60% まで) を、NaOH、KOH またはそのような無機塩基、または簡単な有機塩基を用い、pH を 8 から 12、好ましくは 8 から 10 の範囲に保ちながら、温度 40 から 90、好ましくは 60 から 80、10 分から約 8 時間、好ましくは 1 から 2 時間の間処理することによって遂行されてもよく、または丁度生成物が溶かされ、そして pH が安定であれば、スクシンイミド残基の開環の結果として、もはや COOH 基は生じないことを示している。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0060

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0060】

典型的には、グラフト反応は 50 から約 100%、より典型的には 80 から約 100% の高いグラフト効率で進行する。本発明の関連において、用語グラフト効率は、

$$\text{GE} = A' / A \times 100$$

式中、GE はグラフト効率であり、A は反応に加えられたポリアスパラギン酸グラム当たりのアミノ基の当量数であり、および A' はポリアスパラギン酸にグラフトされたポリアスパラギン酸グラム当たりのアミノ基の当量数である、と定義される。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 6 2 】

アミノ基を含有する化合物を本発明によって生成されるポリアスパラギン酸にグラフトされるグラフトポリマーは、次いで部分的または全体的に中和されてもよいと理解されるべきである。従って、本方法によって生成される生成物は最終的に、アミノ基を含有する化合物にグラフトされないペンダントなカルボン酸基が塩の形態に留まり、またはこれらカルボキシル基の全てまたはいくらかが酸形態である形態を取ってもよい。この完全または部分的中和を、鉱酸または酢酸のような有機酸での通常の処理によって行なってもよい。最終の生成物が、鋼強化棒と接触するセメント混合物中で使用されるべきであるとき、硫酸のような塩化物を含有しない鉱酸を使用することが好ましい。

【 手 続 補 正 1 2 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 3

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 6 3 】

本発明の方法は、アミノ基を含有する化合物を、有機溶媒の使用を要することなく、ポリアスパラギン酸にグラフトされるグラフトポリマーを与える。本発明の方法はまた、有害な副生物または廃棄物の生成を回避する。

【 手 続 補 正 1 3 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 4

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 6 4 】

他の態様において、本発明は、アミノ基を含有する化合物をペンダントなカルボン酸基を含有するポリアスパラギン酸またはポリグルタミン酸等のポリアミドへ、少なくとも5%、好ましくは少なくとも10%、より好ましくは少なくとも20%のグラフト密度でグラフトする新規グラフトポリマーを提供する。この態様に関連して、ペンダントなカルボン酸基を含有するポリアミドは、グラフトポリマーを生成する方法に関連して上に記載および定義されたものと同じである。この態様において、また、ペンダントなカルボン酸基を含有するポリアミドはポリアスパラギン酸またはポリグルタミン酸であることが好ましい。

【 手 続 補 正 1 4 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 6 5

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 6 5 】

対照的に、アミノ基を含有する化合物は、グラフトポリマーを生成する方法に関連して上に定義されたように、一般式(II)および(III)のポリオキシアルキレンアミンを含むよう定義される。

【 手 続 補 正 1 5 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 8 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 8 9 】

D. セメント分散性:

セメントペーストのサンプルを、Ashgrove Iセメント500gを水と混合して、分散剤を加えられた水を含む水で、最終のセメント対水比0.35(W/W)を得るように混合すること

によって製造する。添加液を次いで、毎分700回転で1分間機械的混合器を使用してセメントペーストと混合する。フローは、ペースト300gを7.5 cm、60度ガラスファンネル (funnel) へ移すことによって測定する。時間に対してファンネルから流れたペーストの量を記録する。拡散は、円筒キャップ (直径4 cm、高さ7 cm) をペーストで充たし、開放端を23 cm×23 cmプレートで覆い、キャップを反対にし、次いでそれを水平面上に置くことによって測定する。キャップを上げて、平均広がり直径を記録する。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0090】

II. 例

製造例1. アスパラギン酸の乾燥、熱重合による低分子量 (MW) ポリスクシンイミドおよびポリアスパラギン酸ナトリウムの製造

600 mlビーカー中のアスパラギン酸 (Sigma Chemical Company) 100 gのサンプルを、J-Kem温度コントローラー、model 250の付いたオーブンに置き、温度を220 ± 1 に保つ。反応8時間後、サンプルを取りだし、冷やし、そしてサンプル瓶に置く。生成物は、ほぼ定量的 (理論の96%) に集められ、赤外分光によりポリスクシンイミドであることが示される (図1を見よ)。

ポリスクシンイミドのサンプルを、10 N NaOH滴加によるpH 10、60 で2時間緩和なアルカリ加水分解によってポリアスパルテート水溶液に変換する。溶液を蒸留水に対して透析 (Spectrapor tubing、1000の分子量の切り離し)、次いで凍結乾燥して、赤外スペクトルによっても示されるように、ポリアスパラギン酸ナトリウムを与える (図2を見よ)。ゲル浸透分子量は2700である。固相ペプチド合成による内部で作られたポリアスパルテートを標準品として使用する。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0091】

製造例2. ポリリン酸の存在下のアスパラギン酸の熱重合による高MWポリスクシンイミドおよびポリアスパルテートの製造

アスパラギン酸250 gのサンプルをパイレックス (登録商標) 焼付け皿 (10.5" x 15" x 2") に置き、100 に予備加熱する。次に、ポリリン酸 (Sigma Chemical、比重 = 2.06) 37.5 mlを加え、ペーストを形成するためホットプレート上80 でアスパラギン酸と手動で混合する。上昇した温度は、ポリリン酸をより低い粘性で、且つピペット分注可能にし、アスパラギン酸粉末と均一な混合を与えた。次いで焼付け皿を減圧オーブン (VWR) 中に、190 で、4.5時間、38 mm Hgの圧力で置く。生成物は皿を上昇し、セルロースフィルター (Whatman#3) に容易に集められ、蒸留水でおだやかな減圧下に洗浄される非常に軽い皮のような物質を形成する。ろ液のpHが中性になると、生成物ポリスクシンイミドは乾燥され、ほぼ定量的に得られる。ポリスクシンイミドは軽く、クリーム色である。それは分光的に測定してリン酸を含まない。

ポリスクシンイミドのサンプルを、80、pH 10で2時間10 N NaOH滴加によって加水分解する。生じる溶液を、蒸留水に対して透析し、次いで凍結乾燥し、IRスペクトルで示されるように、ポリアスパラギン酸ナトリウムを生じる。ゲル透過分子量は30,000である。市販ポリアスパルテート (Sigma Chemical) が標準品として使用される。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 9 7 】

例 4 . ポリアスパラギン酸およびポリオキシアルキレンアミンのグラフト類のセメントの分散剤としての利用

セメントへの混和剤としての本発明のグラフト化ポリアスパラギン酸の性能を評価する。ペーストサンプルを上記Cement Dispersancy sectionで記載されたように、10分間混合される例2の材料で処理されたサンプルを除いて、テスト前1分間混合し、次いで試験する。例1、2および3の生成物を精製することなく試験し、比較例1の生成物は精製およびスクシンイミド残基をアスパルテート形態に変換する緩やかなアルカリ加水分解後に試験される。すべてのセメントペーストを、セメントに対する水比0.35 (ww) で試験する。セメントペースト混合物のフローおよび広がりに関する効果の代表的な結果が以下の表に示される。

【手続補正19】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 図面の簡単な説明

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】 製造例1、アスパラギン酸の熱ポリマー、220、8時間、で製造されたポリスクシンイミドの赤外スペクトルである。

【図2】 製造例1で製造されたポリスクシンイミドの緩やかなアルカリ加水分解によって製造されたポリアスパルテートの赤外スペクトルである。

【図3】 例2で製造された誘導ポリアスパルテート、低MWポリオキシアルキレンアミンと高MWポリアスパルテートのグラフト体の赤外スペクトルである。

【図4】 例2、低MWポリオキシアルキレンアミンと高MWポリアスパルテートのグラフト体の効率的な熱合成、の生成物のゲル浸透クロマトグラフィープロファイルである。

【図5】 比較例1、中MWポリオキシアルキレンアミンの低MWポリスクシンイミドへのジメチルホルムアミド中の求核付加によるグラフト化、の生成物のゲル浸透クロマトグラフィープロファイルである。

【図6】 比較例1の精製された誘導ポリアスパルテート、中MWポリオキシアルキレンアミンの低MWポリスクシンイミドへのジメチルホルムアミド中の求核付加によるグラフト体、の赤外スペクトルである。

【図7】 比較例2の反応、低MWポリオキシアルキレンアミンを低MWポリスクシンイミドへ無溶媒で求核付加するグラフト化の試み、の生成物のゲル浸透クロマトグラフィープロファイルである。

【図8a】 比較例4の反応、アスパラギン酸ナトリウムとポリオキシアルキレンアミンとを180で熱処理により共重合化する試み、の生成物のゲル浸透クロマトグラフィープロファイルである。熱処理2時間後のサンプル。

【図8b】 比較例4の反応、アスパラギン酸ナトリウムとポリオキシアルキレンアミンとを180で熱処理により共重合化する試み、の生成物のゲル浸透クロマトグラフィープロファイルである。熱処理20.5時間後のサンプル。