

【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26年10月30日 (2014.10.30)

【公表番号】特表2014-524498(P2014-524498A)

【公表日】平成26年9月22日 (2014.9.22)

【年通号数】公開・登録公報2014-051

【出願番号】特願2014-526416(P2014-526416)

【国際特許分類】

C 0 8 F 2/18 (2006.01)

C 0 8 F 12/00 (2006.01)

C 0 8 L 25/04 (2006.01)

C 0 8 K 3/34 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 2/18

C 0 8 F 12/00 5 1 0

C 0 8 L 25/04

C 0 8 K 3/34

【手続補正書】

【提出日】平成26年8月18日 (2014.8.18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 2 8 】

式 (1) の極性モノマーの例としては、以下に限られないが、アクリル酸 (R^1 、 R^2 および R^3 は H を表し、 R^4 はカルボン酸基を表す)、メタクリル酸 (R^1 および R^2 は H を表し、 R^3 はメチルを表し、 R^4 はカルボン酸基を表す)、プロピルアクリル酸 (R^1 および R^2 は H を表し、 R^3 はイソプロピルを表し、 R^4 はカルボン酸基を表す)、マレイン酸 (R^1 および R^3 はカルボン酸基を表し、 R^2 および R^4 は H を表す)、シトラコン酸 (R^1 および R^3 はカルボン酸基を表し、 R^2 および R^4 の一方は H を表し、他方はメチルを表す)、イタコン酸 (R^1 および R^2 は H を表し、 R^3 はカルボン酸基で置換されたメチルを表し、 R^4 はカルボン酸基を表す)、メサコン酸 (R^1 はメチルを表し、 R^2 および R^3 はカルボン酸基を表し、 R^4 は H を表す)、アクリルアミド (R^1 、 R^2 および R^3 は H を表し、 R^4 は C 原子を通じて結合されるアミド基を表す)、メタクリルアミド (R^1 および R^2 は H を表し、 R^3 はメチルを表し、 R^4 は C 原子を通じてされるアミド基を表す)、ビニルピロリジノン (R^1 、 R^2 および R^3 は H を表し、 R^4 はピロリジノンを表す)、N - ビニルホルムアミド (R^1 、 R^2 および R^3 は H を表し、 R^4 は N 原子を通じて結合されるアミド基を表す)、ビニルピリジン (R^1 、 R^2 および R^3 は H を表し、 R^4 はピリジンを表す)、2 - ヒドロキシエチルアクリレート (R^1 、 R^2 および R^3 は H を表し、 R^4 はヒドロキシル基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート (R^1 および R^2 は H を表し、 R^3 はメチルを表し、 R^4 はヒドロキシル基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル (R^1 、 R^2 および R^3 は H を表し、 R^4 はヒドロキシル基で置換されたエチルエーテルを表す)、2 - アミノエチルアクリレート (R^1 、 R^2 および R^3 は H を表し、 R^4 はアミン基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2 - アミノエチルビニルエーテル (R^1 、 R^2 および R^3 は H を表し、 R^4 はアミン基で置換されたエチルエーテルを表す)、無水シトラコン酸 (R^1 はメチルを表し、 R^2 および R^4 は、それらが結合する炭素原子と共に環を形成し、そ

の環はO原子を含有し、 R^3 はHを表す)、無水イタコン酸(R^1 および R^2 はHを表し、 R^3 および R^4 は、それらが結合する炭素原子と共に環を形成し、その環はO原子を含有する)および無水マレイン酸(R^1 および R^3 はHを表し、 R^2 および R^4 は、それらが結合する炭素原子と共に環を形成し、その環はO原子を含有する)が挙げられる。

【手続補正2】

【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】

工程d)

工程c)により得られた逆相エマルジョンは水性媒質中に懸濁される。この水性媒質は、攪拌しながら、逆相エマルジョンに添加してもよい。水性媒質は懸濁安定剤を含有する。当業者により認識されるように、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリエチレングリコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミドだけでなく、ポリ(メタ)アクリル酸、リン酸または(ピロ)リン酸、マレイン酸、エチレンジアミン四酢酸等の塩などのどのような従来の懸濁安定剤を使用してもよい。適切な塩としては、アンモニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩が挙げられる。そのような塩の都合のよい塩は、リン酸三カルシウムである。安定剤がポリビニルアルコール系であることが好ましい。安定剤の量は、水の質量に基づいて、0.05から1.2質量%、好ましくは0.15から0.8質量%で様々であることが適しているであろう。水性媒質およびプレポリマー組成物の間の体積比は、幅広い範囲で様々であってよいことが、当業者により認識されよう。適切な体積比としては、1:1から1:10(プレポリマー組成物:水性媒質)が挙げられる。最適な比は、経済的な検討事項によって決定される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

乳化剤を使用しない、水膨張性ポリマービーズの調製プロセスであって、

a) スチレンと、炭素-炭素二重結合を含有する極性モノマーとを含む、乳化剤を含まないモノマー組成物を提供する工程、

b) 前記モノマー組成物を半重合させて、前記スチレンと、前記極性モノマーと、それらのコポリマーとを含むプレポリマー組成物を得る工程、

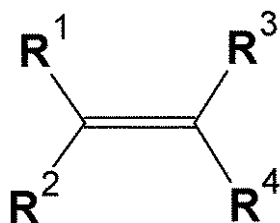
c) 前記プレポリマー組成物に、改質剤を含まないナノクレイの水性ディスパーションを添加して、逆相エマルジョンを得る工程、

d) 工程c)により得られた前記逆相エマルジョンを水性媒質中に懸濁させて、懸濁された液滴の水性懸濁液を生成する工程、および

e) 工程d)により得られた前記懸濁液の前記液滴中のモノマーを重合させる工程、を有してなるプロセス。

【請求項2】

前記極性モノマーが、式(1)



(1)

のコモノマーにより表され、式中、

R^1 は、Hまたは1から3のC原子を有するアルキルを表し、

R^2 は、Hまたはカルボン酸を表し、

R^3 は、Hまたは1から6のC原子を有する必要に応じて置換されたアルキルを表し、

R^4 は、カルボン酸基(COOH)、C原子を通じて結合されるカルボン酸アミド基(C(O)NH_2)、N原子を通じて結合されるカルボン酸アミド(NHC(O)H)、N-ピロリジノン基(構造)、ピリジン基(構造)、極性基 R^7 により置換された2から4のC原子を有するカルボン酸アルキルエステル基(式中、 R^7 は、ヒドロキシル基(OH)、アミン基(NH_2)またはカルボン酸基(COOH)を表す)、および極性基 R^8 により置換された1から3のC原子を有するエーテル基(式中、 R^8 は、ヒドロキシル基(OH)、第一級、第二級または第三級アミン基(NR^5R^6 、式中、 R^5 および R^6)またはカルボン酸基(COOH)を表す)からなる群より選択される極性基を表し、

R^2 および R^4 は、それらが結合するC原子と共に環を形成してもよく、 R^3 および R^4 は、それらが結合するC原子と共に環を形成してもよい、

請求項1記載のプロセス。

【請求項3】

前記極性コモノマーが、アクリル酸(R^1 、 R^2 および R^3 はHを表し、 R^4 はカルボン酸基を表す)、メタクリル酸(R^1 および R^2 はHを表し、 R^3 はメチルを表し、 R^4 はカルボン酸基を表す)、プロピルアクリル酸(R^1 および R^2 はHを表し、 R^3 はイソプロピルを表し、 R^4 はカルボン酸基を表す)、マレイン酸(R^1 および R^3 はカルボン酸基を表し、 R^2 および R^4 はHを表す)、シトラコン酸(R^1 および R^3 はカルボン酸基を表し、 R^2 および R^4 の一方はHを表し、他方はメチルを表す)、イタコン酸(R^1 および R^2 はHを表し、 R^3 はカルボン酸基で置換されたメチルを表し、 R^4 はカルボン酸基を表す)、メサコン酸(R^1 はメチルを表し、 R^2 および R^3 はカルボン酸基を表し、 R^4 はHを表す)、アクリルアミド(R^1 、 R^2 および R^3 はHを表し、 R^4 はC原子を通じて結合されるアミド基を表す)、メタクリルアミド(R^1 および R^2 はHを表し、 R^3 はメチルを表し、 R^4 はC原子を通じて結合されるアミド基を表す)、ビニルピロリジノン(R^1 、 R^2 および R^3 はHを表し、 R^4 はピロリジノンを表す)、N-ビニルホルムアミド(R^1 、 R^2 および R^3 はHを表し、 R^4 はN原子を通じて結合されるアミド基を表す)、ビニルピリジン(R^1 、 R^2 および R^3 はHを表し、 R^4 はピリジンを表す)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(R^1 、 R^2 および R^3 はHを表し、 R^4 はヒドロキシル基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(R^1 および R^2 はHを表し、 R^3 はメチルを表し、 R^4 はヒドロキシル基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル(R^1 、 R^2 および R^3 はHを表し、 R^4 はヒドロキシル基で置換されたエチルエーテルを表す)、2-アミノエチルアクリレート(R^1 、 R^2 および R^3 はHを表し、 R^4 はアミン基で置換されたカルボン酸のエチルエステルを表す)、2-アミノエチルビニルエーテル(R^1 、 R^2 および R^3 はHを表し、 R^4 はアミン基で置換されたエチルエーテルを表す)、無水シトラコン酸(R^1 はメチルを表し、 R^2 および R^4 は、それらが結合する炭素原子と共に環を形成し、その環はO原子を含有し、 R^3 はHを表す)、無水イタコン酸(R^1 および R^2 はHを表し、 R^3 および R^4 は、それらが結合する炭素原子と共に環を形成し、その環はO原子を含有する)および無水マレイン酸(R^1

および R^3 は H を表し、 R^2 および R^4 は、それらが結合する炭素原子と共に環を形成し、その環は O 原子を含有する) からなる群より選択される、請求項 2 記載のプロセス。

【請求項 4】

前記極性モノマーが 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートであり、前記モノマー組成物中のスチレンと 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートの質量比が 99 : 1 から 70 : 30、好ましくは 95 : 5 から 85 : 15 である、請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 5】

前記極性モノマーがメタクリル酸であり、前記モノマー組成物中のスチレンとメタクリル酸の質量比が 99 : 1 から 90 : 10、好ましくは 98 : 2 から 94 : 6 である、請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 6】

前記極性モノマーがアクリル酸であり、前記モノマー組成物中のスチレンとアクリル酸の質量比が 99 : 1 から 90 : 10、好ましくは 98 : 2 から 94 : 6 である、請求項 1 記載のプロセス。

【請求項 7】

前記改質剤を含まないナノクレイが、未改質のナトリウム・モンモリロナイト・ナノクレイであり、該ナノクレイの量が、前記モノマー組成物中のモノマーの総質量に対して 0.1 ~ 10 質量%、好ましくは 0.1 ~ 1.5 質量%、より好ましくは 0.1 ~ 1.0 質量%、より好ましくは 0.3 ~ 1.0 質量%、さらにより好ましくは 0.5 ~ 1.0 質量% である、請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 8】

前記モノマー組成物が、ジビニルベンゼン、
、
- アルカジエン、例えば、イソブレン、ブタンジオール、ペンタンジオールまたはヘキサンジオールなどのジオールとのアクリル酸またはメタクリル酸のジエステルから好ましくは選択される架橋剤をさらに含む、請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 9】

工程 b) が、30 ~ 120 分の期間に亘り 80 ~ 90 の温度で、好ましくは 75 ~ 90 分の期間に亘り 85 ~ 90 の温度で、前記モノマー組成物を加熱する工程を含む、請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 10】

工程 b) により得られる前記プレポリマー組成物が、前記モノマーに基づいて、20 から 55 % の、該モノマーからコポリマーへの転化率を有する、請求項 1 から 9 いずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 11】

工程 e) が、大気圧において、180 ~ 360 分間、好ましくは 225 ~ 250 分間の期間に亘り 85 ~ 90 の温度で、工程 d) により得られた前記懸濁液を加熱する工程を含む、請求項 1 から 10 いずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 12】

工程 a) ~ e) が同じ反応装置内で行われる、請求項 1 から 11 いずれか 1 項記載のプロセス。

【請求項 13】

請求項 1 から 10 いずれか 1 項記載のプロセスにより得られる水膨張性ポリマービーズ。

【請求項 14】

スチレンと、炭素 - 炭素二重結合を含有する極性モノマーとのコポリマー、および改質剤を含まないナノクレイを含む、水膨張性ポリマービーズ。

【請求項 15】

請求項 13 または 14 記載の水膨張性ポリマービーズを膨張させることによって得られる膨張したポリマービーズ。