



<p>(51) 国際特許分類6 C08B 37/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/02293</p> <p>(43) 国際公開日 1997年1月23日 (23.01.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01809</p> <p>(22) 国際出願日 1996年6月28日 (28.06.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/188612 1995年6月30日 (30.06.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ライオン株式会社(LION CORPORATION)[JP/JP] 〒130 東京都墨田区本所一丁目3番7号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 段ノ上幸弘(DANNOUE, Yukihiro)[JP/JP] 諸原 潔(MOROHARA, Kiyoshi)[JP/JP] 中山 清(NAKAYAMA, Kiyoshi)[JP/JP] 〒130 東京都墨田区本所一丁目3番7号 ライオン株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 池浦敏明, 外(IKEURA, Toshiaki et al.) 〒151 東京都渋谷区代々木一丁目58番10号 第一西脇ビル113号 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CN, DE, GB, KR, US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: POLYCARBOXYLIC ACID DERIVED FROM POLYSACCHARIDE COMPOSED OF ANHYDROUS GLUCOSE UNITS, SALTS THEREOF, AND PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF</p> <p>(54) 発明の名称 無水グルコースを構成単位とする多糖類から誘導されるポリカルボン酸あるいはその塩ならびにその製造方法</p> <p>(57) Abstract A polycarboxylic acid prepared by the oxidation of a polysaccharide composed of anhydrous glucose units and having a high carboxyl content and a weight-average molecular weight of 2000 or above; or salts thereof. This acid consumes 435 mg or above of alkali in terms of sodium hydroxide for neutralization of 1g of the same and exhibits a high chelating activity against polyvalent cations, thus being suitable for detergent builders. The acid can be prepared by oxidizing a polysaccharide with an oxidizing agent in the presence of a transition metal catalyst.</p>		

(57) 要約

無水グルコースを構成単位とする多糖類の酸化により誘導されるカルボキシル基含有量の高い、重量平均分子量が2000以上のポリカルボン酸あるいはその塩が記載されている。このポリカルボン酸は、その中和滴定に要するアルカリが、水酸化ナトリウム換算量で、435mg/g以上であり、多価カチオンに対する高いキレート力を有し、洗剤用ビルダーとして好適のものである。

前記ポリカルボン酸は、多糖類を、遷移金属触媒の存在下、酸化剤を用いて酸化することにより製造される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LR	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドヴァ共和国	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラビア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー			TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン			VN	ヴェトナム

明 細 書

無水グルコースを構成単位とする多糖類から誘導される

ポリカルボン酸あるいはその塩ならびにその製造方法

5 技術分野

本発明は、無水グルコースを構成単位とする多糖類の酸化により生成されたポリカルボン酸又はその塩及びその製造方法に関するものである。

背景技術

ポリアクリル酸や、アクリル酸とマレイン酸との共重合体等のポリカルボン酸は、分散剤、キレート剤あるいは凝集剤として用いられている。そして、これらのポリカルボン酸をキレート剤として用いる場合、その効果はカルボキシル基の含有量及び分子量の影響を受け、カルボキシル基の含有量が多く且つ分子量も大きい方が、優れた効果を発揮することが一般的に知られている。これらのポリカルボン酸のキレート能を、後述の実施例中に示す方法で測定した場合に、ポリアクリル酸は、Caイオンに対して、およそ300mg/gのキレート能を、また、アクリル酸とマレイン酸との共重合体は、およそ370mg/gのキレート能を示す。

しかしながら、ポリアクリル酸や、アクリル酸とマレイン酸との共重合体の様に、ビニル基を有する単量体を重合することによって得られるポリカルボン酸は、微生物による生分解がきわめて困難であるという問題を有していることもよく知られている。そこで、洗剤ビルダー等に有用なキレート剤を目指して、天然高分子である多糖類を酸化することで、

生分解が期待されるポリカルボン酸あるいはその塩を得ようとする試みが従来よりなされている。

特公昭49-1281号公報には、過ヨウ素酸と亜塩素酸を用いる2段階酸化法や次亜塩素酸塩を用いる1段階酸化法で、各種多糖類から、
5 ポリカルボン酸が得られることが開示されている。しかしながら、この公報に開示された方法で得られるポリカルボン酸中のカルボキシル基の量は、特殊な例を除き、単糖単位当たりの平均として2個を超えるものではない。カルボキシル基の含量が単糖単位当たり2個を超える特殊な例として、その実施例78に、モノカルボキシル化とうもろこしデンプン
10 ンをあらかじめ製造し、これを更に酸化する例が、そしてその実施例79及び80には、多糖類としてアルギン酸ナトリウムを用いる例が開示されている。しかしながら、これらの実施例においては、得られるポリカルボン酸の分子量に関してはなんら記載がなく、カルボキシル基の含有量と分子量の両者が明確に規定された構造のポリカルボン酸を提示す
15 るものではない。これら実施例中に記載の製造法においては、生成したジアルデヒド誘導体を亜塩素酸ナトリウムでジカルボン酸に酸化する際に多量の酢酸を使用しているが、このような酸性条件下では、多糖類は加水分解を受け、分子量が大きく低下することはよく知られている。しかも、この方法の場合、モノカルボキシル化デンプンをいったん製造して
20 てから更に酸化反応させることから、その製造工程が複雑になるという問題があり、一方、アルギン酸を原料とする場合には、経済性の面で問題がある。

特開昭60-226502号公報には、次亜塩素酸塩を酸化剤として

使用し、反応条件を制御することで、多糖類を酸化してポリカルボン酸を得る方法が開示されている。この方法で得られるポリカルボン酸は、分子量は十分高いものの、そのカルボキシル単位の含有割合は最大でも81%であり、単糖単位あたりに平均すると、カルボキシル基の含有量は2個未満であり、カルボキシル基の含有量と分子量の両者を同時に満足する構造のポリカルボン酸ではない。

特開昭62-247837号公報には、Pd等の金属触媒とBi等の促進剤を併用することで、多糖類を酸化してポリカルボン酸を得る方法が開示されているが、この方法は、多糖類の還元性末端を酸化するものであり、やはりそのカルボキシル基の含有量は、単糖単位あたりに平均すると2個を超えるものではない。

特開平4-175301号公報には、次亜臭素酸塩あるいは次亜ヨウ素酸塩の存在下で多糖類を酸化する方法が開示されている。この公報中には、生成物であるポリカルボン酸の構造を示唆するデータは開示されていないが、その明細書中に「ジカルボキシ多糖類又はポリカルボキシ糖類という用語は、本文中では大部分のC₂-C₃ジオール官能基が、開環を伴って、それぞれ二つのカルボキシル基に転化された多糖類を示すと理解される」という記載があるので、この公報のポリカルボン酸中に含まれるカルボキシル基の量は、単糖単位あたり平均値として最大2個であると考えられる。

特開平4-233901号公報には、デンプンあるいはデキストリンの酵素加水分解物を次亜塩素酸塩あるいは過ヨウ素酸塩で酸化する方法が開示されている。ここでは、酸化反応後に得られるポリカルボン酸の

構造、就中カルボキシル基の含有量に関する記載はない。また、分子量に関する明確な測定例も示されていないが、その実施例 5 に開示されているグルコシドユニットの分布を基に、引き続き酸化反応時に分子量の低下は生じず、しかも最大限に酸化されてユニット当たり 3 個のカルボキシル基が導入されたと仮定して算出しても、重量平均分子量は 9 1 5 にしかない。そして、より高分子量体が得られると考えられるデンプンやデキストリンを原料として使用した場合には、比較例 1 に示されているように、得られたポリカルボン酸の C a 封鎖能は、それぞれ 2 0 0 及び 2 2 5 と未だに低く、このことは、酸化生成物中のカルボキシル基の含有量が低いことを示すものである。

特表平 8 - 5 0 0 6 2 6 号公報には、四塩化炭素に懸濁させたジャガイモデンプンを四酸化二窒素で酸化した後、酸素で酸化する方法が示されている。この方法で得られるポリカルボン酸のカルボキシル基含有量は、グルコース単位当りの平均カルボキシル基数で約 1 程度と非常に低いものである。

以上、無水グルコースを構成単位とする多糖類を酸化して得られるポリカルボン酸及びその塩に関して、カルボキシル基の含有量が、無水グルコース単位当たり 2 個を超え、しかもその重量平均分子量が 2 0 0 0 以上であるものは知られていない。

20 発明の開示

本発明は、無水グルコースを構成単位とする多糖類から、カルボキシル基の含有量が高く、且つ分子量も大きなポリカルボン酸及びその塩を製造する方法及びその方法により得られるポリカルボン酸及びその塩を

提供することをその課題とする。

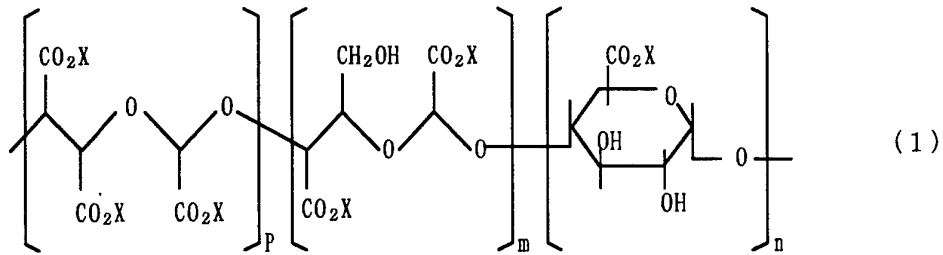
本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、無水グルコースを構成単位とする多糖類の酸化により誘導されるポリカルボン酸あるいはその塩であって、酸型のポリカルボン酸を中和滴定するに要するアルカリが、水酸化ナトリウム換算で、該ポリカルボン酸1 g当たり435 mg以上で、且つその分子量が、重量平均で2000以上であることを特徴とするポリカルボン酸あるいはその塩が提供される。

また、本発明によれば、遷移金属触媒の存在下、酸化剤を用いて、無水グルコースを構成単位とする多糖類の酸化反応を行うことを特徴とする、酸型のポリカルボン酸を中和滴定するに要するアルカリが、水酸化ナトリウム換算で、該ポリカルボン酸1 g当たり435 mg以上で、且つその分子量が、重量平均で2000以上であるポリカルボン酸あるいはその塩の製造方法が提供される。

本発明で得られるポリカルボン酸は、その構造が複雑なため、明確な構造式を示すことは困難であるが、デンプンを原料とした場合に、一般式で表示すると、下記の(1)式の様に表わされ、中和滴定に要する水酸化ナトリウムの量から推定すると、無水グルコース単位当たり、平均して2.1個以上のカルボキシル基を有するポリカルボン酸であると言える。

6



5

X ; H又は塩形成性陽イオン

$$\frac{3P + 2m + n}{1 + m + n} = 2.1 \sim 3.0$$

その理由は、例えば、無水グルコースのC₂-C₃結合が酸化開裂して生じる、無水グルコース当たり2個のカルボキシル基を有するポリカルボン酸（即ちジカルボキシル多糖、上記の構造式でP=0、n=0に相当する）の場合は、中和滴定に要する水酸化ナトリウムの量は、酸型のポリカルボン酸1g当たり、417mgにしかならないからである。

本発明のポリカルボン酸塩において、その塩としては、Na、K、Li等のアルカリ金属の塩やアンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン等のアミンの塩が挙げられるが、製造上の容易さからNa塩あるいはK塩が好ましい。また、カルボキシル基の一部だけが塩になっても良い。

本発明において、カルボキシル基の含有量を求める方法としては、後述するように、中和滴定法が用いられる。また、中和滴定の際に、酸型のポリカルボン酸を得る必要がある場合には、後述の、カチオン交換樹脂で処理する方法で実施される。また、分子量を求める方法は、これも後述するように、ポリアクリル酸を標準物質とするGPC法で実施される。

本発明のポリカルボン酸あるいはその塩を得るために用いられる多糖

類は、無水グルコースを構成単位とする多糖類であれば、特に限定されず、デンプン、デキストリン、セルロース、あるいはこれらの加水分解物、あるいはデンプンを分画して得られるアミロースやアミロペクチン等が挙げられ、これらは、2種以上の混合物で使用してもよい。そして、

5 これらの多糖類の起源も特に限定されず、例えば、デンプンの場合には、とうもろこしデンプン、小麦デンプン、米デンプン、タピオカデンプン等が、セルロースの場合には、針葉樹、広葉樹、綿等から得られるセルロースが用いられる。これらの多糖類のうち、入手の容易さや経済性の面より、デンプンあるいはセルロースの使用が好ましく、特に好ましく

10 用いられるのはデンプンである。

本発明のポリカルボン酸あるいはその塩は、特定の触媒と酸化剤の組み合わせを用いて無水グルコースを構成単位とする多糖類を酸化することによって得られる。すなわち、多糖類と遷移金属触媒の水分散液中に、液のpHを一定の範囲に保ちながら、酸化剤を添加することにより製造

15 することができる。

本発明で用いられる遷移金属触媒としては、Ru、Os、Rh、Ir、Pt、Pd等が挙げられるが、好ましくはルテニウム触媒又はオスミウム触媒である。これらの遷移金属触媒は、塩化物、硫化物、酸化物のような塩の形でも、あるいはメタルのままやメタルをカーボンやアルミナ

20 等の担体に担持させて用いてもかわまない。これらの遷移金属触媒の使用量は、多糖類の無水グルコース単位に対して、0.05モル%~10モル%、好ましくは、0.1モル%~7モル%、より好ましくは0.5~5モル%である。

本発明で用いる酸化剤としては、次亜ハロゲン酸塩（例えば、Na塩、K塩、Ca塩、Mg塩等）、サラシ粉、過ハロゲン酸塩、過硫酸塩、過酢酸等が挙げられるが、好ましくは、サラシ粉又は次亜ハロゲン酸塩が用いられ、特に次亜ハロゲン酸塩の使用が好ましい。これらの酸化剤の
5 使用量は、最終的に得ようとするポリカルボン酸中のカルボキシル基の含有量によって異なるが、多糖類の無水グルコース単位当たり、通常、3倍モル～12倍モル、好ましくは、4倍モル～9倍モルである。これらの酸化剤を、多糖類と遷移金属触媒の水分散液中に、添加することによって反応が行われる。酸化剤の添加方法は、特に規定されないが、通常、連続的にあるいは分割して添加される。反応時間は、特に規定され
10 ないが、通常、2～24時間、好ましくは3～18時間である。また反応温度も特に規定されないが、通常、5～50℃、好ましくは10～40℃である。

反応時の溶液のpHは、6～13、好ましくは7～12の範囲に保た
15 れる。pHの調節は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、あるいはアンモニア、アルキルアミン、アルカノールアミン等のアミン類を用いて行うことが出来るが、好ましくは、水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウムが用いられる。

前記の反応条件においては、多糖類の主鎖のグルコシド結合の切断が
20 比較的起りにくく、且つ、多糖類の水酸基が効率良く酸化されるため、目的とする酸型のポリカルボン酸を中和滴定するに要する水酸化ナトリウムが、ポリカルボン酸1g当たり、435mg以上で、且つ、重量平均分子量が2000以上の、ポリカルボン酸あるいはその塩を得ること

が出来る。ポリカルボン酸の分子量の上限は、重量平均分子量で、約50000程度である。このポリカルボン酸あるいはその塩は、分子量が高く、且つ、カルボキシル基の含有量が多いのでCaやMg等の多価カチオンに対するキレート力が高く、洗剤用ビルダーやスカム防止剤等に
5 好適に用いられる。

本発明による多糖類の酸化により生成されるポリカルボン酸において、その水酸化ナトリウム(NaOH)による中和滴定量及びその分子量は、用いる原料多糖類の種類、酸化剤の種類、触媒の種類及び反応条件等により変化するが、本発明の場合、一般的には、その中和滴定量は435
10 mg/g以上、特に、486mg/g~582mg/gであり、その分子量は、重量平均分子量で2000以上、好ましくは2,500~15,000である。本発明においては、特に、原料多糖類としてデンプンを用い、これを、ルテニウム触媒の存在下、次亜塩素酸塩又はサラシ粉で酸化してポリカルボン酸を生成するのが好ましい。

15 本発明においては、前記酸化反応で得られる酸化反応生成物は、これらを還元剤で処理することが好ましい。この還元剤を用いる処理により、酸化反応生成物の色調を改善することができる。酸化反応生成物は、黒色や褐色を示し、その色調の劣ったものであるが、これに還元剤処理を施すことにより、青色や黄色等の色調に改善することができる。

20 還元剤としては、使用された酸化剤よりも酸化還元電位の低いものであればよく、好ましくは、亜硫酸塩(ナトリウム塩やカリウム塩、アンモニウム塩等)や、亜ニチオン酸塩(ナトリウム塩やカリウム塩、アンモニウム塩等)、過酸化水素等が挙げられる。これらの還元剤の使用量

は、酸化反応終了後の反応系中に残存する酸化剤の量によって異なるが、一般的には、残存酸化剤に対して、0.3～10倍モル、好ましくは0.5～5倍モルである。

次に、ポリカルボン酸における、中和滴定量（以下においてはカルボキシル基含有量Aとも言う）及び分子量の測定法を以下に述べる。

[カルボキシル基含有量Aの測定]

酸型のポリカルボン酸約0.2g（絶乾燥量）を精秤して、200ml容のコニカルビーカーに秤り取り、イオン交換水約50mlを加えて溶解し、フェノールフタレインを指示薬として、1/10規定の水酸化ナトリウム標準液で滴定し、酸型のポリカルボン酸1gを中和するに要する水酸化ナトリウムのmgとして、カルボキシル基含有量Aを表示する。

カルボキシル基含有量Aを測定しようとするポリカルボン酸の一部又は全部が塩の形になっていることが明らかな場合には、以下の方法により、酸型のポリカルボン酸に変換する。すなわち、ポリカルボン酸塩の約1重量%水溶液を調製し、カチオン交換樹脂（DOWEX 50W-X8）を充填したカラム中に流し、カチオン交換を行うことにより、酸型のポリカルボン酸に変換する。なお、カチオン交換樹脂は、ポリカルボン酸塩の1重量%水溶液1g当たり10ml使用する。溶出液を、凍結乾燥あるいは減圧乾燥（40℃以下）することにより酸型のポリカルボン酸を粉末状で得る。

〔GPCによる分子量の測定〕

中和滴定に使用したのと同じのポリカルボン酸粉末約5mgを、0.3モル／リットル濃度のNaClを含む0.1モル／リットル濃度のリン酸緩衝液（pH7）5mlに溶解し、以下に示す条件で、GPCにより測定し、重量平均分子量で表示する。

使用カラム ; 東ソー（株）社製、

G-4000PW+G-2500PW

溶離液 ; 0.3モル／リットル濃度のNaClを含む

0.1モル／リットル濃度のリン酸緩衝液

10 (pH7)

溶離速度 ; 0.5ml／分

カラム温度 ; 40℃

サンプル注入量 ; 200μl

検量線 ; ポリサイエンス社製標準ポリアクリル酸Na（重

15 量平均分子量2100、5000、20000、

35000、165300）を使用

実施例

以下、本発明を実施例により詳述する。なお、以下において示す%は特記されない限り重量%である。

20 実施例1

攪拌機、酸化剤滴下ロート、水酸化ナトリウム水溶液滴下口、pH電極、温度計を取り付けた500ml容のセパラブルフラスコに、絶乾重量で10gのとうもろこしデンプンと、イオン交換水100g及びRu

C₁₃ · nH₂O (Ru含有量38重量%) 0.49g (デンプンの無水グルコース単位に対して3モル%) を秤りとった。次いで20℃の水浴で冷却し、内温が約20℃になった時点で、12重量%の次亜塩素酸Na水溶液230g (デンプンの無水グルコース単位に対して6倍モル) を、3時間にわたって添加した。この間、pHスタットを用いて、2規定の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、系内のpHを9にコントロールした。

次亜塩素酸Naの添加終了後、更に2時間攪拌を続けた後、約1リットルのエタノール中に、反応混合液をゆっくり注ぎ、反応生成物を沈殿させた。得られた沈殿を150mlのイオン交換水に溶解し、イオン交換水で5日間拡散透析を行って精製した後、凍結乾燥により、ポリカルボン酸Naの粉末7.5gを得た。

得られたポリカルボン酸Naについて、前述の方法で求めたそのカルボキシル基含有量Aは521mg、その重量平均分子量は5800であった。

また、以下に記載する方法で求めたCaイオンキレート能(CEC)は、410mg/gであった。

[Caイオンキレート能力(CEC)の測定]

オリオンリサーチ社製の0.1モル/リットル濃度のCaCl₂標準液を100倍に希釈することにより、CaCO₃として100ppmに相当するCa溶液を調製した。一方、試験するポリカルボン酸については、イオン交換水に溶解して、ポリカルボン酸Naとして、正確に1重量%となる水溶液を調製し、試験液とした。

Ca 溶液 100 ml を取り、4 モル／リットルの KCl 溶液 2 ml を加えた後、1 / 10 規定の NaOH で、pH を 10 に調整した。この水溶液を攪拌しながら、Ca イオン電極を用いて、Ca イオンの初期濃度を測定した。次いで、試験液 2 ml を正確に加え、再び pH を 10 に調整した後、Ca イオン電極を用いて Ca イオン濃度を測定した。Ca イオンの初期濃度から、試験液添加後の Ca イオン濃度を差し引き、この量が、キレートされた Ca イオンとして、ポリカルボン酸 Na の 1 g がキレートした Ca イオン量を、CaCO₃ の mg として表示した。

実施例 2

10 実施例 1 で示した 500 ml 容のセパラブルフラスコに、絶乾重量で 10 g のとうもろこしデンプンと、イオン交換水 50 g 及び RuCl₃ · nH₂O (Ru 含有量 38 重量%) 0.16 g (デンプンの無水グルコース単位に対して 1 モル%) を秤りとった。次いで 20℃ の水浴で冷却し、内温が約 20℃ になった時点で、12 重量% の次亜塩素酸 Na 水溶液 192 g (デンプンの無水グルコース単位に対して 5 倍モル) を、5 時間 にわたって添加した。この間、pH スタットを用いて、2 規定の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、系内の pH を 10 にコントロールした。

次亜塩素酸 Na の添加後、更に 2 時間攪拌を続け、以下実施例 1 と同様にして、ポリカルボン酸 Na を 7.8 g 得た。

20 得られたポリカルボン酸 Na におけるそのカルボキシル基含有量 A は 489 mg、その重量平均分子量は 8100、その CEC は 402 mg / g であった。

比較例 1

実施例2で得られたポリカルボン酸Naの3gを、イオン交換水50gに溶解し、1規定塩酸を用いてpHを3.0に調整した後、80℃の湯浴で加温しながら、2時間マグネティックスターラで攪拌して加水分解を行った。次いで室温まで冷却し、1規定の水酸化ナトリウムでpHを10に調整後、500mlのエタノール中に注いで沈澱させ、得られた沈澱をイオン交換水30mlに溶解し、イオン交換水で5日間拡散透析を行い、凍結乾燥により、加水分解されたポリカルボン酸Naを1.1g得た。

この加水分解されたポリカルボン酸Naにおけるそのカルボキシル基含有量Aは486mgであったが、その重量平均分子量は1200まで低下しており、そのCECも280mg/gまで低下した。

実施例3

$RuCl_3 \cdot nH_2O$ (Ru含有量38重量%)の代わりに、四酸化オスミウム0.47g (デンプンの無水グルコース単位当たり3モル%)を使用する以外は、実施例1と同様にして、ポリカルボン酸Naを6.8g得た。得られたポリカルボン酸Naにおけるそのカルボキシル基含有量Aは458mg、その重量平均分子量は4200であった。また、そのCECは、340mg/gであった。

実施例4

とうもろこしデンプンの代わりに、セルロースパウダー(試薬)10gを使用する以外は、実施例1と同様にして、ポリカルボン酸Naを8.2g得た。得られたポリカルボン酸Naにおけるそのカルボキシル基含有量Aは440mg、その重量平均分子量は6200であった。また、

そのCECは、365 mg/gであった。

実施例5～9

多糖類の種類、触媒の種類・量、次亜塩素酸Na (NaClO) の量、反応時のpH等の反応条件を変化させて、実施例1と同様にして、ポリカルボン酸Naを得た。得られた結果を、表1に示す。

なお、表1に示したカーボン担持RuのRu含有量は5重量%であり、触媒量及びNaClOの使用量はいずれも多糖類の無水グルコース単位当りの使用量である。

表-1

項目	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
反応条件	多糖類の種類	トウモロコシ デンプン	小麦 デンプン	アミロ ペクチン	トウモロコシ デンプン	トウモロコシ デンプン
	触媒の種類	RuCl ₃	RuCl ₃	カーボン担持 Ru	RuCl ₃	RuO ₂
	触媒量(モル%)	5	7	1	0.5	0.5
	NaClO(倍モル)	6	9	6	5	5
	pH	11	10	8	7	9
	温度(℃)	20	20	20	30	20
収量 (g)	7.8	7.4	8.3	8.1	7.9	
性状	カルボキシル基 含有量A (mg)	551	558	514	488	451
	重量平均 分子量	4300	2800	6200	3800	12500
性能	CEC (mgCaCO ₃ /g)	425	408	412	397	389

実施例 10

実施例 1 で示した 500 ml 容のセパラブルフラスコに、絶乾重量で 10 g のともろこしデンプンと、イオン交換水 90 g を添加して 20 °C の恒温水槽に入れて、攪拌を行い、ともろこしデンプンを分散させる。

- 5 次に、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ru 含有量 38 重量%) 0.49 g (デンプンの無水グルコース単位に対して 3 モル%) を添加し攪拌する。内温が約 20 °C になった時点で、13 重量% の次亜塩素酸ナトリウム水溶液 213 g (デンプンの無水グルコース単位に対して 6 倍モル) を、6 時間連続滴下した。この間、pH スタットを用いて、2 N 水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、系内の pH を 8 にコントロールした。

- 次亜塩素酸ナトリウム水溶液の滴下終了後、残存している次亜塩素酸ナトリウム濃度を測定したところ、1 重量% であった。次に残存している次亜塩素酸ナトリウム量の 1 倍モルに相当する亜硫酸ナトリウムを添加し、攪拌を行い溶解させる。溶解後、静置させて沈澱物を生じさせる。
- 15 生成した沈澱物を濾過 (フィルター細孔径: 0.1 μm) で除去した後、濾過液を 2 倍量のエタノール中にゆっくり注ぎ、反応物を沈殿させた。得られた沈殿物を 100 ml のイオン交換水に溶解し、イオン交換水で 5 日間拡散透析を行って精製した後、凍結乾燥により、ポリカルボン酸ナトリウムの粉末 7.2 g を得た。

- 20 得られたポリカルボン酸ナトリウムにおけるそのカルボキシル基含有量 A は 500 mg で、その重量平均分子量 4000 であり、その粉末の色調は淡青色であった。

なお、前記の実験において、亜硫酸ナトリウムを用いない以外は同じ操作を行い、ポリカルボン酸ナトリウムの粉末7.5gを得たが、このもののカルボキシル基含有量Aは500mgで、重量平均分子量は4000であり、その粉末の色調は黒色であった。

5 実施例 11

実施例10において亜硫酸ナトリウム量を変えた以外は同様の操作を行った。その結果を表2に示す。

表-2

10	亜硫酸ナトリウム (倍モル/対酸化剤)	0.5	2	5
	カルボキシル基含有 量A(mg)	500	500	500
15	重量平均分子量	4000	4000	4000
	粉末の色調	青緑色	ほとんど無色	ほとんど無色

20 実施例 12

実施例10において、 $RuCl_3 \cdot nH_2O$ (Ru含有量38重量%)の量を0.05g (デンプンの無水グルコース単位に対して0.3モル%)にした以外は同じ操作で反応を行った。

- 次亜塩素酸ナトリウム水溶液の滴下終了後、残存次亜塩素酸ナトリウム濃度が1.3%であった。次に残存している次亜塩素酸ナトリウム量の1倍モルに相当する亜硫酸ナトリウムを添加し、攪拌を行い溶解させる。溶解後、静置させて沈澱物を生じさせる。生成した沈澱物を濾過
- 5 (フィルター細孔径：0.1 μm) で除去した後、濾過液を2倍量のエタノール中にゆっくり注ぎ、反応物を沈殿させた。得られた沈殿物を100mlのイオン交換水に溶解し、イオン交換水で5日間拡散透析を行って精製した後、凍結乾燥により、ポリカルボン酸ナトリウムの粉末5.2gを得た。
- 10 得られたポリカルボン酸ナトリウムにおけるそのカルボキシル基含有量Aは450mgで、その重量平均分子量は2500であり、その粉末の色調は淡黄色であった。

実施例13

- 実施例10において、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ru含有量38重量%)
- 15 の量を1.6g (デンプンの無水グルコース単位に対して10モル%) にした以外は同じ操作で反応を行った。

- 次亜塩素酸ナトリウム水溶液の滴下終了後、残存次亜塩素酸ナトリウム濃度が1.2%であった。次に残存している次亜塩素酸ナトリウム量の2倍モルに相当する亜硫酸ナトリウムを添加し、攪拌を行い溶解させ
- 20 る。溶解後、静置させて沈澱物を生じさせる。生成した沈澱物を濾過 (フィルター細孔径：0.1 μm) で除去した後、濾過液を限外濾過器を用いて精製した後、凍結乾燥によりポリカルボン酸ナトリウムの粉末5.2gを得た。

得られたポリカルボン酸ナトリウムにおけるそのカルボキシル基含有量Aは520mgで、その重量平均分子量は4000であり、その粉末の色調は淡青色であった。

実施例14

- 5 実施例1に示した500ml容のセパラブルフラスコに、絶乾重量で10gのともろこしデンプンと、イオン交換水90gを添加して20℃の恒温水槽に入れて、攪拌を行い、ともろこしデンプンを分散させる。次に、 $RuCl_3 \cdot nH_2O$ (Ru含有量38重量%) 0.16g (デンプンの無水グルコース単位に対して1モル%) を添加し攪拌する。内温
- 10 が約20℃になった時点で、13重量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液213g (デンプンの無水グルコース単位に対して6倍モル) を、3時間連続滴下した。この間、pHスタットを用いて、2N水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、系内のpHを10にコントロールした。

- 次亜塩素酸ナトリウム水溶液の滴下終了後、残存している次亜塩素酸
- 15 ナトリウム濃度を測定したところ、0.5重量%であった。次に表3に示す還元剤を添加 (残存している次亜塩素酸ナトリウム量の5倍モルに相当する量) し、攪拌を行い溶解させる。溶解後、静置させて沈澱物を生じさせる。生成した沈澱物を濾過 (フィルター細孔径: 0.1 μ m) で除去した後、濾過液を2倍量のエタノール中にゆっくり注ぎ、反応物
- 20 を沈殿させた。得られた沈殿物を100mlのイオン交換水に溶解し、イオン交換水で5日間拡散透析を行って精製した後、凍結乾燥により、ポリカルボン酸ナトリウムを得た。得られた結果を表3に示す。

表-3

	還元剤	亜硫酸ナトリウム	亜ニチオン酸Na (ヒドロサルファイト)
5	カルボキシル基含有量A (mg)	460	460
	重量平均分子量	3000	3000
10	粉末の色調	淡青色	淡黄色

実施例15

実施例10の操作において、表4に示す如く、反応条件を変えて反応
 15 を行った。次亜塩素酸ナトリウム水溶液の滴下終了後、残存して次亜
 塩素酸ナトリウム量を測定し、残存している次亜塩素酸ナトリウム量の
 2倍モルに相当する亜硫酸ナトリウムを添加した。得られた結果を表4
 に示す。

表-4

5

10

15

20

実験No.	1	2	3	4	5	6	7	8
多精類の種類	とうもろこしデンプン	タピオカデンプン	ジャガイモデンプン	小麦デンプン	可溶性デンプン	アミロペクチン	セルロースパウダー	とうもろこしデンプン
触媒の種類	RuCl ₃	RuCl ₃	RuCl ₃	RuCl ₃	RuCl ₃	カーボン担持Ru	RuCl ₃	なし
触媒量* (モル%)	3	3	5	1	3	0.5	3	0
次亜塩素酸ナトリウム量* (倍モル)	3	6	6	1.2	5	6	6	6
次亜塩素酸ナトリウム滴下時間(hr)	3	6	1.8	6	5	1.5	3	3
反応時間 (°C)	20	20	20	40	5	20	20	20
反応pH	9	12	6	9	8	8	10	9
カルボキシシル基含有量A (mg)	513	517	537	517	501	450	460	312
重量平均分子量	3300	4200	6600	2700	3500	3600	5500	5000
粉末の色調	淡青色	淡青色	淡黄色	淡青色	淡青色	淡黄色	淡青色	無色

* 無水グルコース単位に対して

実施例 16

実施例 10 において、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の代わりに、四酸化オスミウム 0.47 g (デンプンの無水グルコース単位に対して 3 モル%) を用いる以外は、実施例 10 と同じ操作を行い、ポリカルボン酸ナトリウムを 6 g 得た。得られたポリカルボン酸ナトリウムのカルボキシル基含有量 A は 450 mg で、その重量平均分子量 3800 であり、その粉末の色調は淡黄色であった。

10

15

20

発明の効果

本発明によれば、カルボキシル基含有量が高くかつ分子量の大きいポリカルボン酸及びその塩を収率よく得ることができる。

本発明のポリカルボン酸及びその塩は、分散剤、キレート剤、凝集剤
5 等として使用し得るが、特に、そのカルボキシル基含有量が高く、Ca
やMg等の多価カチオンに対するキレート力が大きいので、洗剤用ビル
ダーやスカム防止剤として好適のものである。

10

15

20

請求の範囲

(1) 無水グルコースを構成単位とする多糖類の酸化により誘導されるポリカルボン酸あるいはその塩であって、酸型のポリカルボン酸を中和滴定するに要するアルカリが、水酸化ナトリウム換算で、該ポリカルボン酸 1 g 当たり 435 mg 以上で、且つその分子量が、重量平均で 2000 以上であることを特徴とするポリカルボン酸あるいはその塩。

(2) 無水グルコースを構成単位とする多糖類が、デンプンであって、酸型のポリカルボン酸を中和滴定するに要するアルカリが、水酸化ナトリウム換算で、該ポリカルボン酸 1 g 当たり 486 mg 以上で、且つ、重量平均分子量が 2000 以上である請求の範囲 1 に記載のポリカルボン酸あるいはその塩。

(3) 遷移金属触媒の存在下、酸化剤を用いて、無水グルコースを構成単位とする多糖類の酸化反応を行うことを特徴とする、酸型のポリカルボン酸を中和滴定するに要するアルカリが、水酸化ナトリウム換算で、該ポリカルボン酸 1 g 当たり 435 mg 以上で、且つその分子量が、重量平均で 2000 以上であるポリカルボン酸あるいはその塩の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01809

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08B37/00

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)

Int. Cl⁶ C08B37/00

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

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.
Y	JP, 60-226502, A (Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.), November 11, 1985 (11. 11. 85) (Family: none)	1 - 3
Y	JP, 62-247837, A (Roquette Freres SA.), October 28, 1987 (28. 10. 87) & US, 4985553, A	1 - 3

 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 document 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

"T" 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
August 27, 1996 (27. 08. 96)Date of mailing of the international search report
September 10, 1996 (10. 09. 96)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
Int. Cl ⁶ C08B37/00			
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))			
Int. Cl ⁶ C08B37/00			
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			
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 請求の範囲の番号	
Y	JP, 60-226502, A (三菱瓦斯化学株式会社), 11. 11月, 1985 (11. 11. 85), (ファミリーなし)	1-3	
Y	JP, 62-247837, A (ロケット フレール エス. アー.), 28. 10月. 1987 (28. 10. 87) & US, 4985553, A	1-3	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「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 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「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) 「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 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	27. 08. 96	国際調査報告の発送日	10.09.96
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 弘 實 謙 二 印	4C 7433 電話番号 03-3581-1101 内線 3454