



<p>(51) 国際特許分類6 C08F 20/04, 22/02, 2/44, C08G 61/02, C11D 3/20, 3/37, B01F 17/52</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/48938</p> <p>(43) 国際公開日 1999年9月30日(30.09.99)</p>												
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01389</p> <p>(22) 国際出願日 1999年3月19日(19.03.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/72697</td> <td>1998年3月20日(20.03.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/266011</td> <td>1998年9月21日(21.09.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/314597</td> <td>1998年11月5日(05.11.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平10/347379</td> <td>1998年12月7日(07.12.98)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-0041 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松尾 茂(MATSUO, Shigeru)[JP/JP] 清野美勝(SEINO, Yoshikatsu)[JP/JP] 〒745-0843 山口県徳山市新宮町1番1号 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p>		特願平10/72697	1998年3月20日(20.03.98)	JP	特願平10/266011	1998年9月21日(21.09.98)	JP	特願平10/314597	1998年11月5日(05.11.98)	JP	特願平10/347379	1998年12月7日(07.12.98)	JP	<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/72697	1998年3月20日(20.03.98)	JP												
特願平10/266011	1998年9月21日(21.09.98)	JP												
特願平10/314597	1998年11月5日(05.11.98)	JP												
特願平10/347379	1998年12月7日(07.12.98)	JP												
<p>(54)Title: UNSATURATED CARBOXYLIC ACID POLYMER, BIODEGRADABLE BUILDER, AND DETERGENT COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 不飽和カルボン酸重合体および生分解性ビルダーならびに洗剤組成物</p> <p>(57) Abstract An unsaturated carboxylic acid polymer which has a calcium-trapping ability of 150 mg-CaCO₃/g or higher, a degree of 28-day biodegradation of 40 % or higher, and a number-average molecular weight of 500 to 1,000,000; a process for producing an unsaturated carboxylic acid polymer which comprises copolymerizing an unsaturated carboxylic acid or a salt thereof with a quinone in the presence of a polymerization initiator; a builder comprising the polymer; a detergent composition comprising the builder and a surfactant; and a dispersant comprising the polymer. The polymer is excellent in the ability to trap calcium ions and biodegradability and is highly useful as a material for a builder.</p>														

(57)要約

カルシウム捕捉能が150mgCaCO₃/g以上であり、かつ28日生分解率が40%以上であるとともに、数平均分子量500~1,000,000の不飽和カルボン酸重合体。不飽和カルボン酸またはその塩とキノン類とを重合開始剤の存在下に共重合させる不飽和カルボン酸重合体の製造法、並びに、該重合体からなるビルダー、該ビルダーと界面活性剤を含有する洗剤組成物、該重合体からなる分散剤。本発明の不飽和カルボン酸重合体はカルシウムイオンの捕捉能力に優れ、かつ生分解性にも優れたビルダーの材料として有用性が高い。また、該重合体からなるビルダー、該ビルダーと界面活性剤からなる洗剤組成物および分散剤を提供できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN キニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW キニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

不飽和カルボン酸重合体および生分解性ビルダーならびに洗剤組成物 技術分野

本発明は、新規な不飽和カルボン酸重合体とその製造法およびその用途に関する。さらに詳しくは、洗浄力と生分解性に共に優れた性能を有する不飽和カルボン酸重合体と、その効果的な製造法、並びに該重合体を構成成分として含有する生分解性ビルダー、洗剤組成物、分散剤に関する。

背景技術

従来、界面活性剤を主たる構成成分とする洗剤においては、界面活性剤の補助成分としてビルダーを配合することにより、洗浄能力を高めることが行われている。このビルダーとしては、水に添加した際にアルカリ性を示す無機化合物や、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体などが知られている。前者の例としては、ナトリウムまたはカリウムの炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、ポリリン酸塩、ケイ酸塩およびゼオライトなどがあり、後者の例としては、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸などがある。

これらのビルダーの中では、洗浄効果、経済性及び作業性などの面から、リン酸塩、ポリリン酸塩及びゼオライトが多量に使用されている。しかしながら、リン酸塩やポリリン酸塩は、湖沼や河川の富栄養化の原因となり、また、ゼオライトは堆積するなど、環境保護の面で種々の問題を有している。

そこで、従来と同様にビルダーとしての性能、特にキレート能力（カルシウムイオン捕捉能）に優れたものであると同時に、環境保護の面から重要性の高い生分解性に優れていて、自然界に長期間残存することのない、いわゆる環境にやさしい、しかも経済的に有利なビルダー

の開発が望まれている。

このような要請に応じて、特開平5-239127号公報においては、キレート能力と生分解性を共に有するビルダーとして使用するのに適した重合体として、その重合体自体にはキレート能力は殆どないが、生分解性を有する低分子量成分を含有する水溶性オリゴマー主鎖同士を、ポリエチレングリコール、クエン酸、酒石酸等の架橋剤により、生分解可能なエステル基又はアミド基を介して結合して分子量を増大させた架橋重合体を提案している。ところが、この架橋重合体は、低分子量化することで生分解性を高めているが、直鎖状のポリアクリル酸自体は生分解され難く、生分解の困難な高分子量の直鎖状ポリアクリル酸を少なからず含有することから、生分解性が十分に高いものではない。また、この架橋重合体の製造工程においても、オリゴマーを重合する工程と架橋する工程との2段階で行う必要があり、特定の架橋剤を用いる必要もあることから、製造工程が煩雑であるという難点を有している。

また、特開昭50-80377号公報においては、アクリル酸、アクロレインの重合体や、その変性物もしくは共重合体をビルダーとして使用することが提案されているが、キレート能力と生分解性のいずれについても十分でないという難点を有している。

そこで、キレート能力に優れるとともに高い生分解性を有するビルダー用に適した重合体と、その効率的な製造方法の開発が要望されている。

また、無機顔料分散剤の分野では、ポリアクリル酸ソーダなどが分散スラリー液の粘度低下や粘度安定性の向上のために用いられているが、ポリアクリル酸には生分解性がないことから、生分解性を有して長期間自然界に残存することがなく、しかも経済的に有利な分散

剤の開発が望まれている。

本発明は、キレート能力に優れ、かつ生分解性を有するビルダーとして用いるのに適した不飽和カルボン酸重合体と、その効率のよい製造法、並びに該重合体を構成成分として含有する洗剤用ビルダー、洗剤組成物および分散剤を提供することを目的とするものである。

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、分子鎖中に特定の化学構造を有する不飽和カルボン酸重合体が、キレート能力に優れ、かつ生分解性を有し、しかも簡単なプロセスで効率よく製造することができるので経済的にも有利であることを見出し、さらにこの重合体がビルダーとして有用性が高く、洗剤用組成物や分散剤として有用性が高いことを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

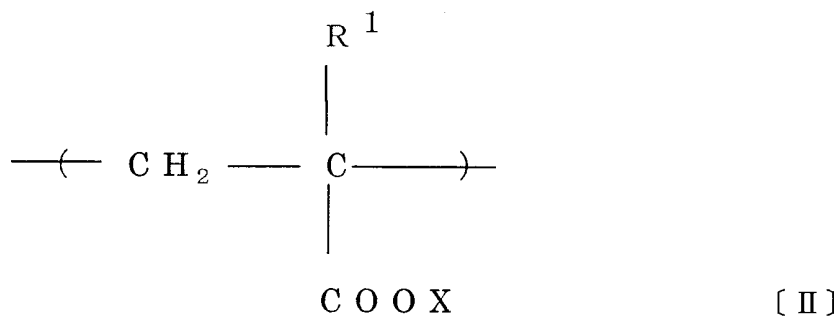
1. カルシウムイオン捕捉能が 150 mg CaCO₃ / g 以上であり、かつ 28 日生分解率が 40 % 以上であるとともに、数平均分子量が 500 ~ 1,000,000 である不飽和カルボン酸重合体。
2. 下記一般式〔I〕、



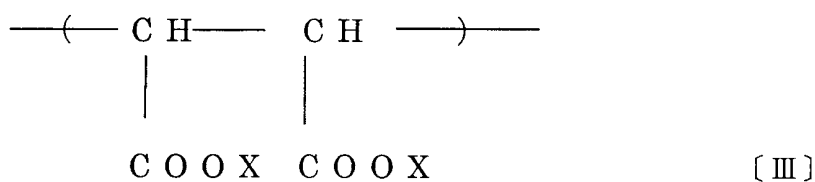
〔式〔I〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Yは水素原子またはCOOX基を示し、R¹は水素原子またはメチル基を示す〕で表される不飽和カルボン酸またはその塩と

キノン類とを、重合開始剤の存在下に共重合して製造された数平均分子量が500～1,000,000の不飽和カルボン酸重合体。

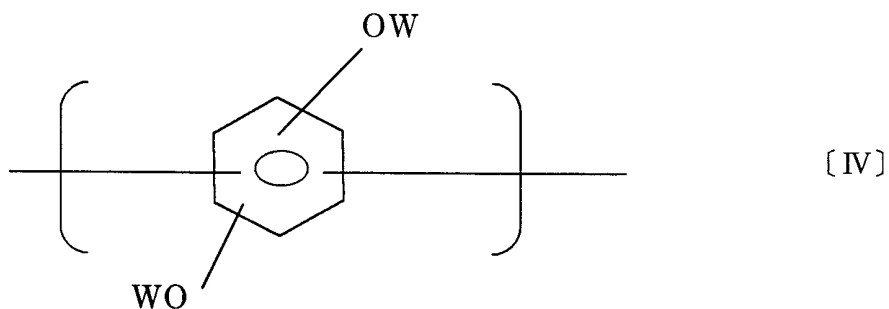
3. 下記一般式〔II〕、



〔式〔II〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、R¹は水素原子またはメチル基を示す〕で表される繰返し単位(1)と、下記一般式〔III〕、



〔式〔III〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す〕で表される繰返し単位(2)および下記一般式〔IV〕、



〔式〔IV〕中、Wは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す〕で表される繰返し単位(3)を有し、数平均分子量が500～1,000,000である不飽和カルボン酸重合体。

4. 繰返し単位(1)の含有割合が30～99.5モル%の範囲、繰返し単位(2)の含有割合が0～60モル%の範囲、繰返し単位(3)の含有割合が0.5～20モル%の範囲の組成からなる前記3記載の不飽和カルボン酸重合体。

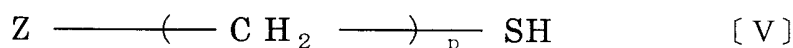
5. 前記一般式〔I〕で表される不飽和カルボン酸またはその塩とキノロン類とを、重合開始剤の存在下に共重合させることからなる不飽和カルボン酸重合体の製造法。

6. キノン類が、ヒドロキノンまたはベンゾキノンである前記5記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

7. 重合開始剤として、(a)過酸化水素と、(b)鉄イオン、銅イオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、アスコルビン酸およびサッカリンの群から選択される少なくとも1種の還元剤とを組合せてなる重合開始剤を用いる、前記5または6記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

8. 重合開始剤として、アゾ系重合開始剤を用いる、前記5または6記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

9. さらに、連鎖移動剤として、一般式〔V〕、



〔式〔V〕中、Zは水酸基またはアミノ基を示し、pは1～6の整数を示す〕で表される化合物を、原料単量体の全量に対して、0.1～

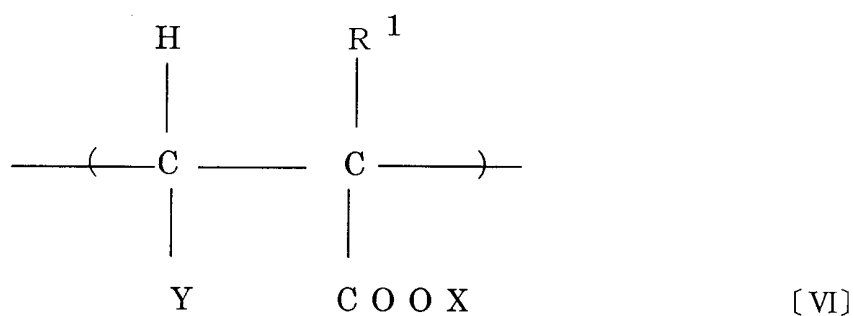
20モル%の量比で用いて共重合を行う、前記5～8のいずれかに記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

10. 前記1～4のいずれかに記載の不飽和カルボン酸重合体を構成成分として含有する生分解性ビルダー。

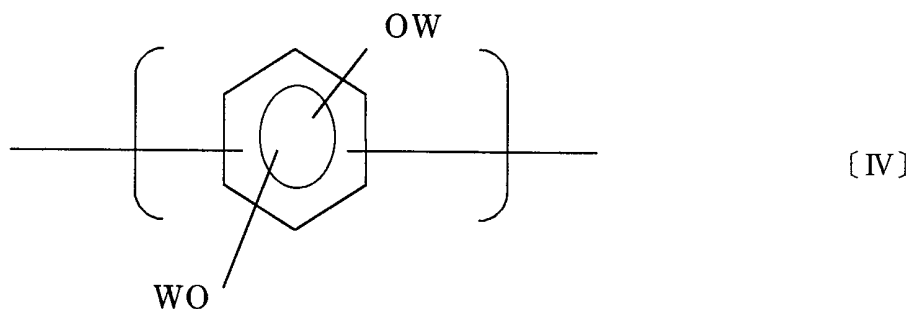
11. 前記1～4のいずれかに記載の不飽和カルボン酸重合体と界面活性剤を構成成分として含有する洗剤組成物。

12. 前記1～4のいずれかに記載の不飽和カルボン酸重合体をアルカリで中和した重合体からなる分散剤。

13. 下記一般式 (VI)、



[式 (VI) 中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Yは水素原子またはCOOX基を示し、R¹は水素原子またはメチル基を示す] で表される繰返し単位 (1) と、下記一般式 [IV]、



〔式〔IV〕中、Wは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す〕で表される繰返し単位（2）を含有し、数平均分子量が500～1,000,000の不飽和カルボン酸共重合体と、界面活性剤を含有する洗剤組成物。

14. 不飽和カルボン酸共重合体として、該共重合体中の繰返し単位（2）の含有割合が、0.5～20モル%であるものを用いる前記13記載の洗剤組成物。

15. 界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、硫酸アルキル塩、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩、硫酸アルキルポリオキシエチレンエーテル塩および高級アルコール硫酸エステル塩の群から選択される1種または2種以上の界面活性剤を用いる前記13又は14に記載の洗剤組成物。

16. 不飽和カルボン酸共重合体と界面活性剤との配合割合が、重量比において、1:4～1:30である前記13～15のいずれかに記載の洗剤組成物。

17. さらに、酵素、蛍光増白剤および制泡剤を含有させてなる前記13～16のいずれかに記載の洗剤組成物。

発明を実施するための最良の形態

本発明の不飽和カルボン酸重合体は、そのカルシウムイオン捕捉能が $150\text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ 以上であり、かつ28日生分解率が40%以上、好ましくは60%以上であるとともに、数平均分子量が500～1,000,000である不飽和カルボン酸重合体である。これまで、カルシウムイオン捕捉能に優れた不飽和カルボン酸重合体が種々開発されているが、既知の不飽和カルボン酸重合体においては、上記のようなカルシウムイオン捕捉能と28日生分解率の値を共に満

足するものが得られるには至っていない。

そして、本発明の不飽和カルボン酸重合体は、前記一般式〔I〕で表される不飽和カルボン酸またはその塩とキノン類を、重合開始剤の存在下に共重合体して製造した数平均分子量が、500～1,000,000の不飽和カルボン酸重合体である。

さらに、この不飽和カルボン酸重合体は、前記前記一般式〔II〕で表される繰返し単位(1)と、前記一般式〔III〕で表される繰返し単位(2)、および前記一般式〔IV〕で表される繰返し単位(3)を有するものが好ましい。そして、これら各繰返し単位の含有割合が、繰返し単位(1)の含有割合が30～99.5モル%の範囲、繰返し単位(2)の含有割合が0～60モル%の範囲、繰返し単位(3)の含有割合が0.5～20モル%、好適には0.5～15モル%の範囲の組成からなる三元系共重合体であるものが好ましい。

この不飽和カルボン酸重合体における各構造単位の組成比については、上記繰返し単位(1)の含有割合が30モル%未満であると、生分解性が低下することがあり、またこれが99.5モル%を超えると、生分解性およびカルシウムイオン捕捉能が低下することがあり、上記繰返し単位(2)の含有割合が60モル%を超えると、未反応物の混入量の増加を招くようになることがある。さらに、繰返し単位(3)の含有割合が0.5モル%未満であると、生分解性が十分に高い共重合体が得られず、またこれが20モル%を超えると、カルシウムイオン捕捉能の低下を招くようになる。このようなことから、上記範囲内の組成となるようすることが望ましいのである。

また、この重合体の数平均分子量については、500～1,000,000の範囲、好ましくは1,000～100,000の範囲、さらに好ましくは1,000～50,000の範囲であり、この数平均分

子量が500未満であると、これをビルダーとして用いる際にキレート能力が十分に得られず、一方、これが1,000,000を超えるものでは、生分解性の低下を招くようになる。

本発明の不飽和カルボン酸重合体は、前記の繰返し単位を含有するものであるが、さらにこれら一般式で表される構造単位とは異なる、他の不飽和化合物に基づく構造単位を、本発明の目的を阻害しない範囲内、例えばその含有割合が1～30モル%の範囲内において導入した化学構造を有するものであってもよい。このような不飽和化合物としては、例えば、フマル酸、アクロレイン、ビニルアセテート、アクリル酸アルキルエステル、マレイン酸ハーフエステルなどが挙げられる。

つぎに、本発明の不飽和カルボン酸重合体の製造法については、前記一般式〔I〕で表される不飽和カルボン酸またはその塩と、キノン類を、重合開始剤の存在下に共重合する方法によることができる。

そして、前記一般式〔I〕で表される不飽和カルボン酸としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などが好適に用いられ、これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。この不飽和カルボン酸として2種以上を混合して用いる場合、例えば、マレイン酸0～60モル%に対して、アクリル酸を30～99.5モル%の割合で混合して用いることができる。また、これら不飽和カルボン酸はその無水物であってもよい。さらにその塩としては、アルカリ金属塩またはアンモニウム塩が用いられる。

また、キノン類としては、p-ヒドロキシフェノール、o-ヒドロキシフェノール、m-ヒドロキシフェノール、2-メトキシヒドロキノン、テトラメチルヒドロキノン、p-ベンゾキノン、o-ベンゾキノン、トルキノン、ナフトキノン、アントラキノン、メトキノンなど

を用いることができる。これらの中でも、p-ヒドロキシフェノールおよびp-ベンゾキノンが特に好ましい。

さらに、上記不飽和カルボン酸またはその塩とキノン類との反応を行う際に用いる重合開始剤としては、例えば、過酸化水素と還元剤とを組合せたものや、過カルボン酸、過マレイン酸などが用いられる。ここで用いられる還元剤としては、鉄イオン、銅イオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、アスコルビン酸、サッカリンなどが好ましい。これら重合開始剤の使用割合は、原料の単量体の全量に対して、0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%である。

また、この重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、テトラメチルチウラムジスルフィドなどを用いてもよい。これらアゾ系重合開始剤の使用割合は、原料単量体の全量に対して、0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%である。これら重合開始剤の使用割合は、上記範囲未満であると、十分に高い分子量の重合体が得られないことがあり、また上記の範囲を超えても、それに見合う効果は得られないからである。

また、不飽和カルボン酸またはその塩とベンゾキノンとの反応を行う際に、連鎖移動剤を用いてもよい。この連鎖移動剤としては、前記一般式〔V〕で表される化合物が好適に用いられる。この一般式〔V〕で表される化合物としては、例えば、メルカプトエチルアルコール、メルカプトプロピルアルコール、メルカプトブチルアルコール、アミノエタンチオールなどが挙げられる。これら化合物の中でも、メルカプトエチルアルコールがとくに好適である。そして、この連鎖移動剤の使用量は、原料単量体の全量に対して、通常1～20重量%、好ましくは3～15重量%の範囲とする。この添加量が1重量%未満では、

その添加効果が不十分であり、また20重量%を超えると、得られる重合体のキレート能力が不十分となることがあるからである。

この不飽和カルボン酸重合体の製造にあたっては、通常、無溶媒または水溶媒を用いる。溶媒として、非水溶媒を用いてもよい。この非水溶媒としては、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、酢酸エチル、N-メチルピロリドン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジオキサンなどが用いられる。この反応では、水溶媒において重合するのが好ましいが、非水溶媒を用いる場合には、アセトンが好ましい。

そして、この場合の反応条件は、大気圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、好ましくは大気圧 $\sim 5 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ において、 $30 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲から適宜選定することができる。重合時間については、原料化合物の種類や重合温度により左右されるが、通常、5分間 ~ 20 時間、好ましくは1 ~ 4 時間である。具体的には重合反応時に重合開始剤を原料を入れた反応器に5分 ~ 4 時間、好ましくは10分 ~ 3 時間かけて加えて重合する。別の方法として重合開始剤と共重合モノマーを反応器に5分 ~ 4 時間、好ましくは10分 ~ 3 時間かけて加えて重合する。さらに、重合開始剤と共重合モノマー及びその共重合モノマーをと等モル量もしくは任意量の水酸化ナトリウム水溶液を反応器に5分 ~ 4 時間、好ましくは10分 ~ 3 時間かけて加えて重合する。

このようにして得られた不飽和カルボン酸重合体からなる本発明の生分解性ビルダーは、キレート能力に優れるとともに、生分解性を有し、洗浄剤ビルダーとして好適に用いることができる。

また、この不飽和カルボン酸重合体を界面活性剤と併用することによって、生分解性を有する洗剤組成物を得ることができる。このよう

な界面活性成分としては、例えば陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤などを用いることができる。

この洗剤組成物における上記ビルダーと界面活性剤の配合割合は、洗剤組成物の全量に対して、前者を5～50重量%、後者を10～50重量%とすることが好ましく、残部は酵素、漂白剤、無機系ビルダー（例えばゼオライト、炭酸ナトリウム）などを適宜配合してなるものが好適に用いられる。

本発明の前記12から17で述べた他の洗剤組成物のビルダー成分として用いる不飽和カルボン酸共重合体は、前記の一般式〔VI〕で表される繰返し単位（1）と、一般式〔IV〕で表される繰返し単位（2）を含有し、数平均分子量が500～1,000,000の不飽和カルボン酸共重合体である。この不飽和カルボン酸共重合体における一般式〔IV〕で表される繰返し単位（2）の含有割合は、0.5～20モル%の範囲であるものが好ましく、またこの繰返し単位（2）はランダムに繰返し単位（1）に結合した共重合体が好適に用いられる。それは、この繰返し単位（2）含有割合が0.5モル%未満であると、得られる不飽和カルボン酸共重合体の界面活性剤との相溶性が充分でなく、またこの構造単位の含有割合が20モル%を超えると、キレート能力すなわちカルシウムイオンの捕捉能力が低下するようになることから、上記範囲内とするのが望ましいのである。

この不飽和カルボン酸共重合体は、前記一般式〔VI〕で表される繰返し単位（1）と、一般式〔IV〕で表される繰返し単位（2）を含有するものが好適に用いられるが、これら繰返し単位の他に、これら以外の不飽和化合物に基づく繰返し単位を、本発明の目的を阻害しない範囲、たとえば1～30モル%の範囲内で含有させた共重合体を用い

てもよい。このような不飽和化合物としては、例えば、イタコン酸、クロトン酸、 α -ヒドロキシアクリル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸およびこれらのアルカリ金属塩やアンモニウム塩、炭素数1～12のアルコールのエステル類、酢酸ビニル、アクロレインなどが挙げられる。

また、この不飽和カルボン酸共重合体の数平均分子量については、500～1,000,000の範囲、好ましくは1,000～100,000の範囲、さらに好ましくは1,000～50,000の範囲である。この数平均分子量が500未満であると、これをビルダー成分として用いる際にキレート能力が十分に得られず、一方、これが1,000,000を超えるものでは、界面活性剤との相溶性が十分に得られなくなるからである。

つぎに、これら不飽和カルボン酸共重合体を製造する方法については、前記一般式〔I〕で表される不飽和カルボン酸またはその塩と、ハイドロキノンまたはベンゾキノン類を、重合開始剤の存在下に共重合させることにより、効率よく製造することができる。

つぎに、本発明の洗剤組成物を製造する際には、主たる構成成分である前記不飽和カルボン酸共重合体からなるビルダー成分と、上記界面活性剤成分との配合割合を、それらの重量比において1：4～1：30、好ましくは1：8～1：20とし、さらに、その洗浄能力の向上のために、一般に用いられる酵素や蛍光増白剤、制泡剤を配合するとよい。

このようにして得られる本発明の洗剤組成物は、これに含有される上記不飽和カルボン酸共重合体からなるビルダー成分の含有率が組成物全量に対して、0.1～20重量%、好ましくは2～5重量%の組成を有するものが好適である。このビルダー成分の含有率が0.1重

量%未満であると、洗浄性能の向上効果が十分に発現しないことがあり、また、20重量%を越える割合で配合してもそれ以上に洗浄性能が向上するという事にはならないので、前記範囲内の含有率としてあるものが好適に用いられる。また、上記の酵素や蛍光増白剤、制泡剤の配合割合は、洗剤組成物全量に対して、それぞれ0.1~5.0重量%としてあるものが好適である。

上記の陰イオン性界面活性剤としては、例えば脂肪酸石ケン、アルキルエーテルカルボン酸塩、N-アシルアミノ酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、アルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩などが好適に用いられる。

また、陽イオン性界面活性剤としては、脂肪族アミン塩、脂肪族四級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩などが好適である。

さらに、非イオン性界面活性剤としては、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、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪

酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアミノオキシドなどが好ましい。

そして、両性界面活性剤としては、例えばカルボキシベタイン型化合物、アミノカルボン酸塩、イミダゾリニウムベタインなどが好適である。

また、本発明の不飽和カルボン酸重合体は、常法によりアルカリ、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液で中和することによって、不飽和カルボン酸単量体を主鎖とする数平均分子量が1,000～100,000の親水性重合体として得られる。この重合体は、その化学構造から生分解性に優れているので、紙などのコーティング剤に用いられる炭酸カルシウム、クレイなどの無機顔料用の環境負荷の小さい分散剤として有用性の高いものである。

このようなコーティング剤を調製するにあたっては、炭酸カルシウムやクレイなどの無機顔料100重量部に対して、この分散剤を0.05～2.0重量部の割合で添加し、これを水中に分散することにより得ることができる。そして、この分散剤を用いることによって、コーティング剤を低粘度でしかも高流動性にすることができる。この場合、分散剤を単独で用いてもよいし、これに他の配合剤、例えばポリビニルアルコールなどを併用してもよい。

また、本発明の不飽和カルボン酸重合体は、キレート能力に優れることから、冷却水系、ボイラー水系等の装置におけるスケールの付着防止剤としても有用性の高いものである。

【実施例】

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。下記の実施例においては、重合体の数平均分子量、¹H-NMR、カルシウムイオン捕捉能、生分解率、洗浄力および分散性を、以下の方法により求めた。

(1) 数平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、ポリ
アクリル酸を標準物質として測定した。

測定条件としては、日本分光社製：GPC-900装置〔検出器：内
蔵示差屈折計、カラム：Shodex Asahipak (GF-7M HQ 及び GF-310
HQ)〕を用い、移動相はアセトニトリル／1ミリモル濃度の NaH_2PO_4
及び7ミリモル濃度の $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 3/7$ 、カラム温度40℃、流速
0.7ミリリットル／分間、注入量200マイクロリットルとした。

(2) $^1\text{H-NMR}$

日本電子社製：GX-270装置を用い、重水の溶媒で重合体濃度を
5%未満とした溶液を直径5mmの試験管に入れ、室温、270MHz
z、NONモードにて、50回の積算により行った。

(3) カルシウムイオン捕捉能

200ミリリットルのビーカーに、精秤した重合体20mgを入れ、
さらに塩化カルシウム0.1規定、塩化カリウム0.1規定、アンモ
ニア0.4規定とを含有するCaイオン濃度40ppmの水溶液100
gを入れて溶解し、この水溶液中の二価のCaイオン濃度を、Ca
イオン電極を用いて測定した。そして、重合体1gによって捕捉され
る CaCO_3 に換算し、 Ca^{2+} 捕捉能 ($\text{mg} \cdot \text{CaCO}_3 / \text{g}$) と
して表した。

(4) 生分解率

生分解率の測定は、JIS規格K6950に準じて、重合体の活性汚
泥による28日間の分解率を測定し、TOC (全有機炭素量) から算
出した。

(5) 洗浄力

人工污垢として、下記組成のものを調製した。

有機汚垢成分 69.7 重量部

焼成粘度 29.8 重量部

カーボンブラック 0.5 重量部

上記有機汚垢成分は、下記物質を所定割合で含有するものを使用した。

オレイン酸 28.3 重量部

トリオレイン 15.6 重量部

コレステロールオレイン 12.2 重量部

流動パラフィン 2.5 重量部

スクワレン 2.5 重量部

コレステロール 1.6 重量部

ゼラチン 7.0 重量部

計 69.7 重量部

つぎに、この人工汚垢を用い、水溶媒系湿式法にて清浄布から汚染布を作成し、これを 5 cm × 5 cm に裁断して、反射率が 38 ~ 43 % のものを作製し、洗浄前の表面反射率を測定後、下記条件において洗浄試験を行った。

試験機 Terg-O-Tometer

回転数 120 rpm

水の硬度 90 ppm (CaCO₃ 換算)

洗液量 900 ミリリットル

洗浄温度 30 °C

洗剤濃度 0.067 %

浴比 30 倍

洗浄時間 10 分間

すすぎ時間 3 分を 2 回

乾燥濾紙にはさんでアイロン乾燥

ついで、洗浄後の布（洗浄布）の表面反射率を測定し、次式から洗浄力を求めた。

$$\text{洗浄力 (\%)} = [(\text{汚垢布の } K/S - \text{洗浄布の } K/S) / (\text{汚垢布の } K/S - \text{清浄布の } K/S)] \times 100$$

〔この式において、 $K/S = (1 - R)^2 / 2R$ (Kubelka-Munk の式) であり、 R は、布の表面反射率を示す。〕

(6) 分散能（吸光度）

重合体濃度 10 重量 ppm、活性白土 1 重量% の水溶液 100 ミリリットルを 10 分間攪拌し、100 ミリリットルメスシリンダーに入れて、14 時間静置した。その後、上澄み液 5 ミリリットルを採取して、400 nm の吸光度を測定して、分散能とした。

〔実施例 1〕

攪拌装置、熱電対を備えた容量 500 ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸 19.6 g、水酸化ナトリウム 8.0 g、水 30 g を入れ、110℃まで加熱した。これに、無水マレイン酸 78.4 g、60%過酸化水素水 56.6 g、アクリル酸 72.0 g および *p*-メトキシフェノール 6.2 g の溶液ならびに水酸化ナトリウム 72 g および水 78 g の溶液を、30 分かけてセパラブルフラスコ内に、攪拌下、それぞれ同時に滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間同温度にて加熱、攪拌を続けた。反応終了後、凍結乾燥により固体を得た。得られた重合体の性状、収量および収率を第 1 表に示す。

〔実施例 2〕

攪拌装置、熱電対を備えた容量 500 ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸 19.6 g、水酸化ナトリウム 8.0 g、水 30 g を入れ、110℃まで加熱した。これに、無水マレイン酸 78.4 g、60%過酸化水素水 56.6 g、アクリル酸 72.0 g および

p-メトキシフェノール 6.2 g の溶液ならびに水酸化ナトリウム 7.2 g、メルカプトフェノール 19.5 g および水 58.5 g の溶液を、30分かけてセパラブルフラスコ内に、攪拌下、それぞれ同時に滴下した。滴下終了後、さらに1時間同温度にて加熱、攪拌を続けた。反応終了後、凍結乾燥により固体を得た。得られた重合体の性状、収量および収率を第1表に示す。

〔実施例3〕

p-メトキシフェノール 6.2 g の代わりにレゾルシノール 5.5 g を使用した以外は、実施例1と同様にして実施した。得られた重合体の性状、収量および収率を第1表に示す。

〔実施例4〕

p-メトキシフェノール 6.2 g の代わりにp-フェノキシフェノール 9.3 g を使用した以外は、実施例1と同様にして実施した。得られた重合体の性状、収量および収率を第1表に示す。

〔比較例1〕

攪拌装置、熱電対を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸 1.96 g、水酸化ナトリウム 0.8 g および水 2 g を入れ、100℃まで加熱した。これに、無水マレイン酸 13.72 g、60%過酸化水素水 6.35 g およびアクリル酸 11.52 g の溶液ならびに水酸化ナトリウム 12 g および水 12 g の溶液を、30分かけてセパラブルフラスコ内に、攪拌下、それぞれ同時に滴下した。滴下終了後、さらに2時間同温度にて加熱、攪拌を続けた。反応終了後、凍結乾燥により固体を得た。得られた重合体の性状、収量および収率を第1表に示す。

〔実施例5～6〕

実施例2および3で得られた重合体を水酸化ナトリウムにてpH10

の水溶液とした後、凍結乾燥により得た固体重合体をビルダーとして使用した洗剤組成物について洗浄力の評価を行った。結果を第2表に示す。

なお、表中に洗剤組成物成分として表示してある、LASは直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムを示し、ASはアルキル硫酸ナトリウム示し、PEGはポリエチレングリコールを示す略称であり、以下の表中においても同様に表示した。

〔比較例2～3〕

実施例5、6でビルダーとして用いた重合体に代え、A型ゼオライトを使用した以外は、実施例5、6と同様に行った。結果を第2表に示す。

〔実施例7〕

攪拌装置、熱電対を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、水3gを入れ、つぎにp-ベンゾキノン1.3gを入れて、これを110℃に加熱した。ついで、これに、無水マレイン酸11.8gと60重量%濃度の過酸化水素水6.8gより合成した過マレイン酸溶液とアクリル酸8.6gとの混合液と、50重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液19.2gに2-メルカプトエチルアルコール2.6gを加えた水溶液とを、それぞれ50分間かけて、攪拌下に同時に滴下した。これら各溶液の滴下終了後、さらに1時間にわたり110℃において、攪拌下に反応を続けた。

この反応終了後、得られた反応生成物を凍結乾燥することによって、固体の重合体34.4g（収率92%）を得た。

ここで得られた重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、ポリアクリル酸を標準物質として測定した数平均分子量は、3,150であった。また、重量平均分子量は、

18,000であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分解性の評価を第3表に示す。

〔実施例8〕

実施例7において用いたp-ベンゾキノンの使用量を2.6gとした他は、実施例7と同様にして、不飽和カルボン酸重合体を得た。重合体の収量は、35.2g（収率91%）であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は、2,700であり、重量平均分子量は、18,000であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分解性の評価を第3表に示す。

〔実施例9〕

実施例7において用いた過マレイン酸溶液に代えて、60重量%濃度の過酸化水素水10.2gを用いて合成した過マレイン酸溶液を用いた他は、実施例7と同様にして、不飽和カルボン酸重合体を得た。重合体の収量は、32.9g（収率88%）であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は、1,310であり、重量平均分子量は、7,000であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分解性の評価を第3表に示す。

〔実施例10〕

実施例9において用いたp-ベンゾキノンの使用量を2.6gとした他は、実施例9と同様にして、不飽和カルボン酸重合体を得た。重合体の収量は、35.9g（収率93%）であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は、1,050であり、重量平均分子量は、5,500であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分解性の評価を第3表に示す。

〔実施例11〕

攪拌装置および還流冷却器を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸9.8gと、p-ベンゾキノン0.54gおよびアセトン5gを入れ、このセパラブルフラスコを110℃のオイルバスにより、20分間、加熱攪拌した。

ついで、この加熱攪拌中のセパラブルフラスコに、アクリル酸7.2gとアセトン3gとの混合溶液および重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.96gをアセトン5gに溶解させた溶液を、それぞれ30分かけて滴下し、さらに2時間にわたり加熱攪拌を継続して、これらを反応させた。この結果、不飽和カルボン酸重合体17.1g（収率95%）を得た。

反応終了後、反応生成物に水を加え、さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH値を9に調節した。

ここで得られた重合体の数平均分子量は2,830であり、重量平均分子量は、17,900であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分解性の評価を第3表に示す。

〔実施例12〕

実施例11において用いたp-ベンゾキノンの使用量を0.27gとした他は、実施例11と同様にして、不飽和カルボン酸重合体を得た。重合体の収量は、16.2g（収率91%）であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は4,150であり、重量平均分子量は、18,700であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分

解性の評価を第3表に示す。

〔実施例13〕

攪拌装置および還流冷却器を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸9.8gと、p-ベンゾキノン0.27gおよびアセトン5gを入れ、このセパラブルフラスコを110℃のオイルバスにより、20分間、加熱攪拌した。

ついで、この加熱攪拌中のセパラブルフラスコに、アクリル酸7.2gと、連鎖移動剤として2-メルカプトエチルアルコール1.95gをアセトン3gに溶解させた溶液、および重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.96gをアセトン5gに溶解させた溶液を、それぞれ30分かけて滴下し、さらに2時間にわたり加熱攪拌を継続して、これらを反応させた。この結果、不飽和カルボン酸重合体18.3g（収率93%）を得た。

反応終了後、反応生成物に水を加え、さらに水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH値を9に調節した。

ここで得られた重合体の数平均分子量は6,750であり、重量平均分子量は、22,100であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分解性の評価を第3表に示す。

〔実施例14〕

攪拌装置、熱電対および還流冷却器を備えた容量300ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸29.4gおよび水30ミリリットルを入れ、これを冷却しながら、水酸化ナトリウム24.0gを溶解させた水溶液20ミリリットルをゆっくりと加えた。

つぎに、このセパラブルフラスコ中に、アクリル酸21.6gと、p-ベンゾキノン1.62g、および過酸化水素と組み合わせて用いる

還元剤として塩化第一鉄・4水和塩 90 mg を加え、60℃のオイルバスにより加熱攪拌した。ついで、このセパラブルフラスコ中に、60重量%濃度の過酸化水素溶液 17.0 g を1時間かけて滴下し、さらに60℃において3時間攪拌して反応させた。

反応終了後、反応生成物を凍結乾燥して固体を得た。得られた重合体の収量は61.4 g (収率88%)であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は、2,240であり、重量平均分子量は、16,500であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分解性の評価を第3表に示す。

[実施例15]

実施例14において用いた塩化第一鉄・4水和塩の添加量を30 mg とした他は、実施例14と同様にして、不飽和カルボン酸重合体を得た。重合体の収量は、63.4 g (収率91%)であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は、3,910であり、重量平均分子量は、37,400であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分解性の評価を第3表に示す。

[実施例16]

実施例14において用いた塩化第一鉄・4水和塩に代えて、アスコルビン酸 270 mg を用いた他は、実施例14と同様にして、不飽和カルボン酸重合体を得た。重合体の収量は、60.0 g (収率86%)であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は2,710であり、重量平均分子量は、18,200であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分

解性の評価を第3表に示す。

〔実施例17〕

攪拌装置、熱電対および還流冷却器を備えた容量300ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸17.64gおよび水30ミリリットルを入れた。ついで、これを冷却しながら、水酸化ナトリウム21.6gを溶解させた水溶液20ミリリットルをゆっくりと加えた。

つぎに、このセパラブルフラスコ中に、アクリル酸21.6gと、アクロレイン6.72g、p-ベンゾキノン1.62g、および過酸化水素と組み合わせて用いる還元剤として塩化第一鉄・4水和塩10mgを加え、60℃のオイルバスにより加熱攪拌した。ついで、このセパラブルフラスコ中に、60重量%濃度の過酸化水素溶液17.0gを1時間かけて滴下し、さらに60℃において、3時間攪拌して反応させた。

反応終了後、反応生成物を凍結乾燥して固体を得た。得られた重合体の収量は55.5g（収率93%）であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は2,000であり、重量平均分子量は、61,000であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分解性の評価を第3表に示す。

〔実施例18〕

攪拌装置、熱電対および還流冷却器を備えた容量300ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸17.64g、p-ベンゾキノン1.62gおよびアセトン10gを入れた。ついで、このセパラブルフラスコを110℃のオイルバスにより加熱しながら攪拌した後、これに、アクリル酸21.6gと、アクロレイン6.72gおよ

びアセトン10gの混合溶液と、アゾビスイソブチロニトリル1.5gをアセトン10gに溶解させた溶液とを、同時に、0.5時間かけて滴下し、さらに2時間にわたり加熱攪拌下に反応を行った。

反応終了後、反応生成物を水酸化ナトリウムで中和した後、凍結乾燥して固体を得た。得られた重合体の収量は49.0g（収率82%）であった。

ここで得られた重合体の数平均分子量は4,730であり、重量平均分子量は、53,600であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分解性の評価を第3表に示す。

〔比較例4〕

攪拌装置、熱電対を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸1.96gと、水酸化ナトリウム0.8gおよび水2gを入れ、これを100℃に加熱した。

ついで、これに、無水マレイン酸13.7gと60重量%濃度の過酸化水素水6.35gおよびアクリル酸11.52gからなる溶液と、水酸化ナトリウム12gと水12gからなる溶液を、攪拌下に、それぞれ30分間かけて同時に滴下した。

これら溶液の滴下終了後、得られた反応生成物を凍結乾燥することによって、マレイン酸とアクリル酸との共重合体37.5g（収率94%）を得た。

ここで得られた共重合体の数平均分子量は8,360であり、重量平均分子量は、49,100であった。

得られた重合体についてのカルシウム捕捉能力の評価結果および生分解性の評価を第3表に示す。

〔実施例19〕

実施例 7 において得られた重合体を水溶液とした後、水酸化ナトリウムを加えてその液性を pH 10 に調整し、これをビルダーとして用いた。

ついで、このビルダー 20 重量部に対して、界面活性剤として、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム 25 重量部と、アルキル硫酸ナトリウム 10 重量部、この他の添加剤として珪酸ナトリウム 10 重量部、ポリエチレングリコール 2 重量部、炭酸ナトリウム 15 重量部、硫酸ナトリウム 5 重量部および水 13 重量部を配合して、洗剤組成物を調製した。

得られた洗剤組成物の組成と洗浄力評価結果を第 4 表に示す。

〔実施例 20～30〕

実施例 8～実施例 18 において得られた重合体を、それぞれ水溶液とした後、水酸化ナトリウムを加えてその液性を pH 10 に調整し、これらをビルダーとして用いた。

つぎに、これらビルダーそれぞれにつき、第 4 表に示す組成割合において、界面活性剤などを配合して、洗剤組成物を調製した。

得られた洗剤組成物の組成と洗浄力評価結果を第 4 表に示す。

〔比較例 4～5〕

(1) 洗剤組成物の調製

ビルダーとして、従来から用いられている A 型ゼオライトを用い、これに第 4 表に示す組成割合で界面活性剤などを配合し、2 種の洗剤組成物を調製した。

得られた洗剤組成物の組成と洗浄力評価結果を第 4 表に示す。

〔実施例 31～42〕

実施例 7～実施例 18 において得られた重合体を、それぞれその濃度が 10 ppm となるように水に溶解し、さらにこれに活性白土をその

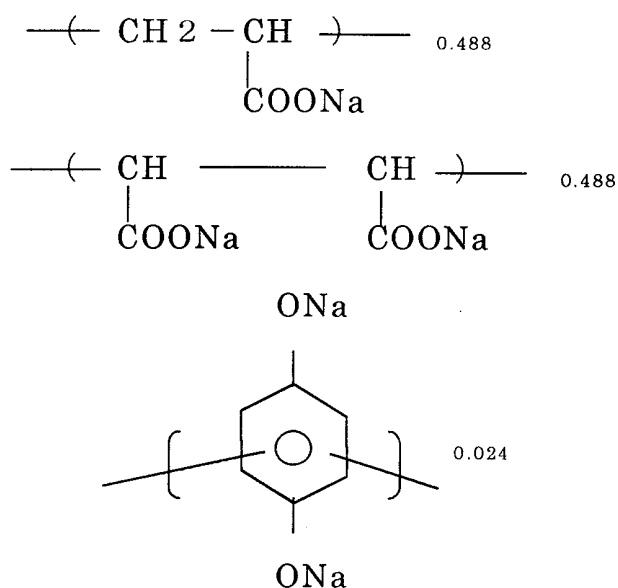
濃度が1重量%となるように水に溶解させた分散液を調製した。得られた分散液についての分散性能の評価結果を第5表に示す。なお、この重合体のみを分散剤として用いた場合の吸光度は、0.100であり、ブランクテストにおいては、吸光度は、0.000であった。

〔実施例43〕

攪拌装置、熱電対を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸5.88gを入れ、これに水酸化ナトリウム4.8gを水9gに溶解させた溶液を添加した。ついで、これにアクリル酸4.3g、ヒドロキノン0.32gおよび塩化第一鉄・4水塩30mgを入れて、60℃に加熱した。つぎに、これに、60重量%濃度の過酸化水素水3.4gを15分間かけて滴下した。滴下終了後、60℃で3時間にわたり攪拌下に反応させた。

反応終了後、生成物を凍結乾燥することにより重合体を得た。重合体の収量は13.8g（収率98%）であった。

ここで得られた重合体について、再沈殿による精製した後に行った¹H-NMRによる分析結果より、6.7～7.0ppmにキノン骨格に由来するピークが確認され、このものの重合体鎖にキノン骨格が導入されていることが判明した。また、¹³C-NMRによる分析結果からは、ベンゼン環とアクリル酸またはマレイン酸の残基に基づく構造単位との結合に由来する炭素原子の吸収ピークが確認された。これら分析結果から、ここで得られた重合体の化学構造は下記のとおりであると認められた。



また、ここで得られた重合体の性状については、第6表中に示したとおりであった。

〔実施例44〕

実施例43において用いた塩化第一鉄・4水塩に代えて、塩化第二鉄・6水塩を30mg使用した他は、実施例43と同様にした。重合体の収量は、13.5g（収率96%）であった。

ここで得られた重合体の化学構造は、実施例43と同一であった。また、この重合体の性状については、第6表中に示したとおりであった。

〔実施例45〕

実施例43において用いた塩化第一鉄・4水塩に代えて、硫酸第一鉄・7水塩を20mg使用した他は、実施例43と同様にした。重合体の収量は、13.3g（収率94%）であった。

ここで得られた重合体の化学構造は、実施例43と同一であった。ま

た、この重合体の性状については、第6表中に示したとおりであった。

〔実施例46〕

実施例43において用いたヒドロキノンに代えて、p-ベンゾキノン0.31gを使用した他は、実施例43と同様にした。重合体の収量は、13.1g（収率93%）であった。

ここで得られた重合体の化学構造は、実施例43と同一であった。また、この重合体の性状については、第6表中に示したとおりであった。

〔実施例47〕

攪拌装置、熱電対を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸5.88gを入れ、これに水酸化ナトリウム4.8gを水9gに溶解させた溶液を添加した。ついで、これにアクリル酸4.3gと、p-ベンゾキノン0.31gを順次加えて、100℃に加熱した。つぎに、これに、2,2-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド0.98gを水5gに溶解させた溶液を15分間かけて滴下した。滴下終了後、100℃において3時間にわたり、攪拌下に反応させた。

反応終了後、生成物を凍結乾燥することにより重合体を得た。重合体の収量は、14.6g（収率97%）であった。

ここで得られた重合体の化学構造は、実施例43と同一であった。また、この重合体の性状については、第6表中に示したとおりであった。

〔比較例6〕

攪拌装置、熱電対を備えた容量100ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸1.96gを入れ、これに水酸化ナトリウム0.8gを水2gに溶解させた溶液を添加して、これを100℃まで加熱した。ついで、これに無水マレイン酸13.7gと60重量%濃度の過酸化水素水6.35gおよびアクリル酸11.52gとの溶液

と、水酸化ナトリウム 12 g を水 12 g に溶解させた溶液とを、それぞれ 30 分間かけて、攪拌下に、同時に滴下した。

反応終了後、生成物を凍結乾燥することにより重合体を得た。ここで得られた重合体の性状については、第 6 表中に示したとおりであった。

〔実施例 48～52〕

実施例 43～47 において得られた重合体を、それぞれ水酸化ナトリウム水溶液により pH 値が 10 となるように調整し、凍結乾燥して得られた重合体をビルダーとして用いて、第 7 表に示す組成の洗剤組成物を製造し、その洗浄力の評価を行った。結果を第 7 表に示す。

〔比較例 7〕

比較例 6 で得られた重合体につき、実施例 48～52 と同様にして洗剤組成物を製造し、その洗浄力の評価を行った。結果を第 7 表に示す。

〔実施例 53～57〕

実施例 43～47 において得られた重合体を、それぞれその濃度が 10 ppm となるように水に溶解し、さらに、これに活性白土をその濃度が 1 重量% となるように水に溶解させた分散液を調整した。これら分散液につき、分散能の評価を行った。結果を第 8 表に示す。

〔比較例 8〕

分散剤としての重合体を添加することなく、実施例 53～57 と同じ活性白土を用いて分散液を調整し、分散能の評価を行った。結果を第 8 表に示す。

〔参考例 1〕

(1) 不飽和カルボン酸共重合体の製造

攪拌装置、熱電対を備えた容量 500 ミリリットルのセパラブルフラスコに、無水マレイン酸 98 g と、水酸化ナトリウム 88 g および水

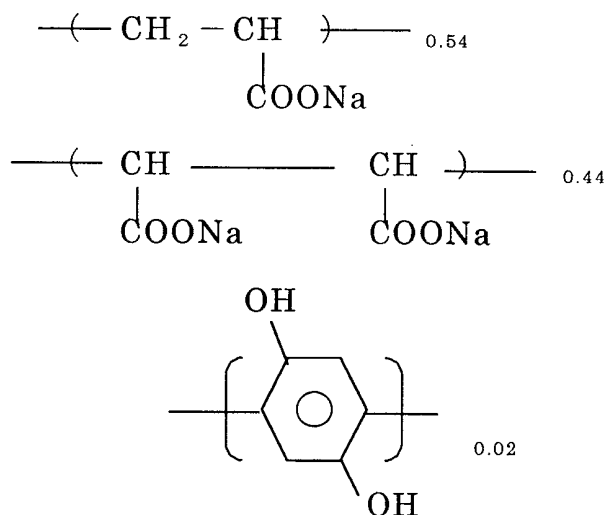
100 g を入れて反応させ、マレイン酸塩とした。つぎに、このフラスコに、アクリル酸 86.4 g と p-ベンゾキノン 5.4 g を入れ、110℃に加熱した。

つぎに、このフラスコ内の溶液を攪拌しながら、60重量%濃度の過酸化水素水 56.6 g を20分間かけて滴下した。そして、滴下終了後、110℃において、3時間にわたり攪拌下に反応させた。

ついで、反応終了後に、得られた反応生成物を凍結乾燥することによって、固体の不飽和カルボン酸共重合体 349.8 g (収率98%) を得た。

ここで得られた不飽和カルボン酸共重合体について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、ポリアクリル酸を標準物質として測定した数平均分子量は、6,500であった。

また、ここで得られた共重合体について行った ^{13}C -NMR および ^1H -NMR の測定結果より、下記、



で表される繰返し単位からなる不飽和カルボン酸共重合体であること

が確認された。

(2) カルシウムイオン捕捉能力の評価

上記(1)で得られた不飽和カルボン酸共重合体20mgを、内容積200ミリリットルのビーカーに入れ、ついで、これに塩化カルシウム0.1規定、塩化カリウム0.1規定、アンモニア0.4規定を含有するカルシウムイオン濃度40ppmの水溶液100gを入れて、これらを溶解させた。

つぎに、カルシウムイオン電極を用いて、この水溶液中の二価のカルシウムイオン濃度を測定し、この重合体1gによって捕捉される炭酸カルシウム(単位;mg)に換算し、この値をカルシウムイオン捕捉能力とした。この測定の結果、上記(1)で得られた不飽和カルボン酸共重合体のカルシウムイオン捕捉能力は、252mg/gであった。

[参考例2]

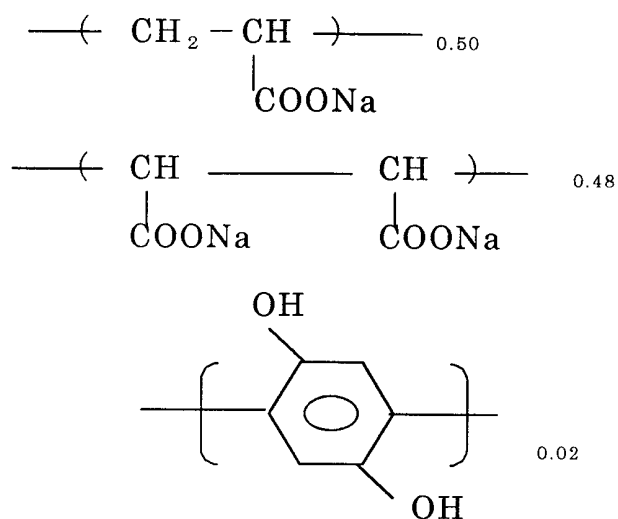
(1) 不飽和カルボン酸重合体の製造

攪拌装置、熱電対を備えた容量1000ミリリットルのセパラブルガラスコに、無水マレイン酸98gと、水酸化ナトリウム80gおよび水150gを入れて反応させ、マレイン酸塩とした。つぎに、このガラスコに、アクリル酸72.0gとヒドロキノン5.5gおよび塩化第二鉄4水塩20mgを入れ、80℃に加熱した。

つぎに、このガラスコ内の溶液を攪拌しながら、これに60重量%濃度の過酸化水素水56.6gを、15分間かけて滴下した。そして、滴下終了後、80℃において、3時間にわたり攪拌下に反応させた。ついで、反応終了後、得られた反応生成物を凍結乾燥することにより、固体の不飽和カルボン酸重合体245g(収率96%)を得た。

ここで得られた不飽和カルボン酸共重合体のGPC法により測定した数平均分子量は、11,200であった。

また、ここで得られた共重合体について行った ^{13}C -NMRおよび ^1H -NMRの測定結果より、下記、



で表される繰返し単位からなる不飽和カルボン酸共重合体であることが確認された。

(2) カルシウムイオン捕捉能力の評価

上記(1)で得られた不飽和カルボン酸共重合体のカルシウムイオン捕捉能力を、参考例1の(2)と同様にして測定した結果、240 mg/gであった。

[実施例58]

(1) 洗剤組成物の調製

参考例1の(1)において得られた不飽和カルボン酸共重合体を水溶液とした後、水酸化ナトリウムを加えてその液性をpH9に調整し、これをビルダーとして用いた。

ついで、このビルダー2重量部に対して、界面活性剤として、ポリオ

キシエチレンアルキルエーテル 50 重量部、溶解助剤としてエタノール 2 重量部、アルカリ調整剤としてエタノールアミン 5 重量部および水 41 重量部を配合して、洗剤組成物を調製した。

(2) 洗剤組成物の洗浄力評価

つぎに、上記(1)で得られた洗剤組成物の洗浄力の評価試験を行った。その結果、上記(1)で調製した洗剤組成物の洗浄力は、60%であった。

この洗剤組成物の組成と洗浄力評価の結果を第9表に示す。

[実施例59]

(1) 洗剤組成物の調製

参考例1の(1)で得られた不飽和カルボン酸共重合体の配合割合を5重量%とし、水の配合割合を38重量%とした他は、実施例58の(1)と同様にして洗剤組成物を調製した。

(2) 洗剤組成物の洗浄力評価

上記(1)で調製した洗剤組成物について、その洗浄力の評価試験を行った。

この洗剤組成物の組成と洗浄力評価結果を第9表に示す。

[実施例60]

(1) 洗剤組成物の調製

参考例2の(1)で得られた不飽和カルボン酸共重合体をビルダー成分として用いた他は、実施例58の(1)と同様にして洗剤組成物を調製した。

(2) 洗剤組成物の洗浄力評価

上記(1)で調製した洗剤組成物について、その洗浄力の評価試験を行った。

この洗剤組成物の組成と洗浄力評価結果を第9表に示す。

〔実施例 6 1〕

(1) 洗剤組成物の調製

参考例 2 の (1) で得られた不飽和カルボン酸共重合体の配合割合を 5 重量%とし、水の配合割合を 3 8 重量%とした他は、実施例 5 8 の (1) と同様にして洗剤組成物を調製した。

(2) 洗剤組成物の洗浄力評価

上記 (1) で調製した洗剤組成物について、その洗浄力の評価試験を行った。

この洗剤組成物の組成と洗浄力評価結果を第 9 表に示す。

〔比較例 9〕

(1) 洗剤組成物の調製

ビルダー成分を配合することなく、水の配合割合を 4 3 重量%とした他は、実施例 5 8 の (1) と同様にして洗剤組成物を調製した。

(2) 洗剤組成物の洗浄力評価

上記 (1) で得られた洗剤組成物について、その洗浄力の評価試験を行った。

この洗剤組成物の組成と洗浄力評価結果を第 9 表に示す。

〔実施例 6 2〕

攪拌装置、熱電対を備えた 1 0 0 ミリリットルのセパラブルフラスコに無水マレイン酸 5.88g を入れこれに水 7 g に水酸化ナトリウム 4.8 g を溶解させた水溶液を添加する。更に、アクリル酸 4.3g をこの混合水溶液に入れ、そしてヒドロキノン 0. 64g を入れ、FeCl₂、15mg を入れ 80℃に加熱した。これに 60%過酸化水素水を 60 分要して攪拌下に滴下した。滴下終了後さらに 3 時間同温度で加熱攪拌を続けた。反応終了後、凍結乾燥により固体を得た。得られた重合体の性状を第 1 0 及び 1 1 表に及びその重合体を用いた洗剤の組成及び性状を

第 1 2 表に示す。

[比較例 1 0]

ヒドロキノンを使用しなかった以外は実施例 6 2 と同様にして実施した。得られた重合体の性状を第 1 0 及び 1 1 表に示す。

[実施例 6 3]

FeCl_2 、5mg にした以外は実施例 6 2 と同様にして実施した。得られた重合体の性状を第 1 0 及び 1 1 表に及びその重合体を用いた洗剤の組成及び性状を第 1 2 表に示す。

[実施例 6 4]

過酸化水素添加時間を 120 分にし、総反応時間を 3 時間にし FeCl_2 、1mg にした以外は実施例 6 2 と同様にして実施した。得られた重合体の性状を第 1 0 及び 1 1 表に及びその重合体を用いた洗剤の組成及び性状を第 1 2 表に示す。

[実施例 6 5]

過酸化水素添加時間を 120 分にし、総反応時間を 3 時間にし FeCl_2 、0.5mg にした以外は実施例 6 2 と同様にして実施した。得られた重合体の性状を第 1 0 及び 1 1 表に及びその重合体を用いた洗剤の組成及び性状を第 1 2 表に示す。

[実施例 6 6]

過酸化水素添加時間を 120 分にし、総反応時間を 3 時間にした以外は実施例 6 3 と同様にして実施した。得られた重合体の性状を第 1 0 及び 1 1 表に及びその重合体を用いた洗剤の組成及び性状を第 1 2 表に示す。

[実施例 6 7]

還流冷却器を有する 1 0 0 0 m l のセパラブルフラスコにマレイン酸モノナトリウム塩 1 3 8 g、塩化第一鉄・4 水和塩 1 5 m g、ヒ

ドロキノン 11.0 g、水 60 g を入れ 100 °C のオイルバスで加熱した。次に 60 % 過酸化水素水 56.6 g、アクリル酸 72.0 g、水酸化ナトリウム 40 g と水 60 の溶液をそれぞれ同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間加熱撹拌を続けた。冷却後凍結乾燥により固体を得た。得られた重合体の性状を第 10 及び 11 表に及びその重合体を用いた洗剤の組成及び性状を第 12 表に示す。

[実施例 68]

還流冷却器を有する 1000 ml のセパラブルフラスコにマレイン酸モノナトリウム塩 138 g、塩化第一鉄・4水和塩 15 mg、ヒドロキノン 11.0 g、水 60 g を入れ 100 °C のオイルバスで加熱した。次に 60 % 過酸化水素水 56.6 g、アクリル酸 86.4 g、水酸化ナトリウム 48 g と水 7 g の溶液をそれぞれ同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間加熱撹拌を続けた。冷却、凍結乾燥により固体を得た。得られた重合体の性状を第 10 及び 11 表に及びその重合体を用いた洗剤の組成及び性状を第 12 表に示す。

[比較例 11、12]

実施例の重合体に代えて A 型ゼオライトを用いて第 12 表に示す配合割合の洗剤組成物を使用した。洗剤の性状を第 12 表に示す。

第1表

	キノン類 添加量 (モル%)	重合体 収量 (g)	重合体 収率 (%)	数平均 分子量	重量平均 分子量	Ca ²⁺ 捕捉能 (mg/g)	生分 解率 (%)	分散能
実施例1	2.5	226	89	5,900	26,600	213	65	0.122
実施例2	2.5	257	94	4,100	10,800	180	86	0.095
実施例3	2.5	228	90	6,700	34,900	195	70	0.101
実施例4	2.5	239	93	5,800	27,200	220	74	0.095
比較例1	—	37.5	94	8,360	49,100	251	5	0.113

第2表

		実施例5	実施例6	比較例2	比較例3
洗剤組成物成分 重量%	LAS	25	20	25	20
	AS	10	10	10	10
	ノニオン界面活性剤	—	5	—	5
	実施例2の重合体	20	—	—	—
	実施例3の重合体	—	20	—	—
	A型ゼオライト	—	—	20	20
	ケイ酸ナトリウム	10	10	10	10
	PEG	2	2	2	2
	炭酸ナトリウム	20	15	15	15
	硫酸ナトリウム	—	5	5	5
	水	残部	残部	残部	残部
洗浄力 (%)		63	66	50	52

第3表

実施例 比較例	収量 (g)	収率 (%)	数平均分 子量	重量平均 分子量	Ca ²⁺ 補足能 (mg/g)	生分解 率 (%)
実施例 7	34.4	92	3,150	18,000	220	85
実施例 8	35.2	90	2,700	16,500	200	90
実施例 9	32.9	88	1,310	7,000	215	88
実施例 10	35.9	93	1,050	5,500	205	92
実施例 11	17.1	95	2,830	17,900	160	90
実施例 12	16.2	91	4,150	16,700	200	76
実施例 13	18.3	98	8,750	22,100	210	68
実施例 14	61.4	88	2,240	16,500	252	73
実施例 15	63.4	91	3,910	37,400	273	64
実施例 16	60.0	86	2,710	16,200	221	69
実施例 17	55.5	93	2,000	61,000	200	87
実施例 18	49.0	82	4,730	53,600	205	69
比較例 4	37.5	94	8,360	49,100	251	5

第4表(1)

実施例(比較例)		19	20	21	22	23	24	25	26
洗剤組成物成分 重量%	ビルダー	20	20	20	20	20	20	20	20
	LAS	25	20	25	20	25	20	25	20
	AS	10	5	10	5	10	5	10	5
	ノニオン界面活性剤	-	-	-	-	-	-	-	-
	A型ゼオライト	-	-	-	-	-	-	-	-
	ケイ酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10	10	10
	PEG	2	2	2	2	2	2	2	2
	炭酸ナトリウム	15	15	15	15	15	15	15	15
	硫酸ナトリウム	5	5	5	5	5	5	5	5
	水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
洗浄力(%)		66	64	66	65	66	66	65	66

第4表(2)

実施例(比較例)		27	28	29	30	(4)	(5)
洗剤組成物成分重量%	ビルダー	20	20	20	20	-	-
	LAS	25	20	25	20	25	20
	AS	10	5	10	5	10	10
	ノニオン界面活性剤	-	-	-	-	-	5
	A型ゼオライト	-	-	-	-	20	20
	ケイ酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10
	PEG	2	2	2	2	2	2
	炭酸ナトリウム	15	15	15	15	15	15
	硫酸ナトリウム	5	5	5	5	5	5
	水	残部	残部	残部	残部	残部	残部
洗浄力(%)		64	65	66	65	50	52

第5表

実施例	使用した重合体	吸光度
実施例 3 1	実施例 7 の重合体	0. 1 3 0
実施例 3 2	実施例 8 の重合体	0. 1 2 5
実施例 3 3	実施例 9 の重合体	0. 1 3 5
実施例 3 4	実施例 1 0 の重合体	0. 1 1 0
実施例 3 5	実施例 1 1 の重合体	0. 1 2 3
実施例 3 6	実施例 1 2 の重合体	0. 1 4 0
実施例 3 7	実施例 1 3 の重合体	0. 1 3 3
実施例 3 8	実施例 1 4 の重合体	0. 1 2 1
実施例 3 9	実施例 1 5 の重合体	0. 1 1 5
実施例 4 0	実施例 1 6 の重合体	0. 0 9 9
実施例 4 1	実施例 1 7 の重合体	0. 1 0 5
実施例 4 2	実施例 1 8 の重合体	0. 1 1 8

第6表

実施例 比較例	収量 (g)	収率 (%)	数平均分 子量	重量平均 分子量	Ca ²⁺ 補足能 (mg/g)	生分解 率 (%)
実施例 4 3	13.8	98	2,300	24,600	238	83
実施例 4 4	13.5	96	1,920	14,400	224	78
実施例 4 5	13.3	94	1,900	10,400	230	80
実施例 4 6	13.1	93	2,100	22,600	220	75
実施例 4 7	14.6	97	4,900	188,000	250	70
比較例 6	37.5	94	8,360	49,100	251	5

第7表

実施例（比較例）		48	49	50	51	52	(7)
洗剤組成 物成分 (重量%)	ビルダー	20	20	20	20	20	-
	L A S	25	20	25	20	25	20
	A S	10	5	10	5	10	10
	ノニオン界面活性剤	-	-	-	-	-	5
	A型ゼオライト	-	-	-	-	-	20
	ケイ酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10
	P E G	2	2	2	2	2	2
	炭酸ナトリウム	15	15	15	15	15	15
	硫酸ナトリウム	5	5	5	5	5	5
	水	残部	残部	残部	残部	残部	残部
洗浄力 (%)		66	64	65	66	65	52

第8表

実施例	使用した重合体	吸光度
実施例 5 3	実施例 4 3の重合体	0. 1 4 1
実施例 5 4	実施例 4 4の重合体	0. 1 3 7
実施例 5 5	実施例 4 5の重合体	0. 1 3 5
実施例 5 6	実施例 4 6の重合体	0. 1 3 0
実施例 5 7	実施例 4 7の重合体	0. 1 3 9
比較例 8	比較例 6の重合体	0. 0 0 5

第9表

実施例 (比較例)		58	59	60	61	(9)
洗剤組成物成分 (重量%)	ビルダー	2	5	2	5	-
	ポリオキシエチレン アルキルエーテル	50	50	50	50	50
	エタノール	2	2	2	2	2
	エタノールアミン	5	5	5	5	5
	水	残部	残部	残部	残部	残部
洗浄力 (%)		60	62	61	62	52

第10表-1

	キノン類		収量	収率	数平均分子量	重量平均分子量
	種類	モル %	g	%		
実施例 62	ヒドロキノン	5	13.7	94	2200	40000
実施例 63	ヒドロキノン	5	14.1	97	2600	27000
実施例 64	ヒドロキノン	5	13.8	95	2600	23300
実施例 65	ヒドロキノン	5	14.3	98	3500	34000
実施例 66	ヒドロキノン	5	14.0	96	2500	47000
実施例 67	ヒドロキノン	5	223.5	92	2400	11000
実施例 68	ヒドロキノン	5	235.6	90	2600	14000
比較例 10			35.9	94	8360	49100

第10表-2

	Ca 捕捉能	生分解率
	mg / g	%
実施例 62	273	83
実施例 63	260	87
実施例 64	296	82
実施例 65	291	86
実施例 66	270	83
実施例 67	320	81
実施例 68	330	80
比較例 10	251	5

第11表

	吸光度
実施例 62 の重合体	0.140
実施例 63 の重合体	0.139
実施例 64 の重合体	0.142
実施例 65 の重合体	0.143
実施例 66 の重合体	0.138
実施例 67 の重合体	0.139
実施例 68 の重合体	0.140
ブランク	0.000

第 12 表

		実施例							比較例	
		62	63	64	65	66	67	68	11	12
洗 剤 組 成 物 重 量 %	L A S	25	20	25	20	25	20	25	25	20
	A S	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	ニオン性界面活性剤	—	5	—	5	—	5	—	—	5
	実施例 62 の重合体	20	—	—	—	—	—	—	—	—
	実施例 63 の重合体	—	20	—	—	—	—	—	—	—
	実施例 64 の重合体	—	—	20	—	—	—	—	—	—
	実施例 65 の重合体	—	—	—	20	—	—	—	—	—
	実施例 66 の重合体	—	—	—	—	20	—	—	—	—
	実施例 67 の重合体	—	—	—	—	—	20	—	—	—
	実施例 68 の重合体	—	—	—	—	—	—	20	—	—
	A型ゼオライト	—	—	—	—	—	—	—	20	20
	珪酸ナトリウム	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	PEG	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	炭酸ナトリウム	20	15	20	15	20	15	20	20	15
	硫酸ナトリウム	—	5	—	5	—	5	—	—	5
水	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
洗浄力 (%)		64	63	65	66	63	64	62	50	52

L S A : 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

A S : アルキル硫酸ナトリウム

P E G : ポリエチレングリコール

産業上の利用可能性

本発明の不飽和カルボン酸重合体は、カルシウムイオン捕捉能力に優れ、かつ生分解性にも優れた洗剤用ビルダーとして有用性の高いものである。また、この不飽和カルボン酸重合体と界面活性を含有する洗剤組成物は、高い洗浄力と生分解性を有している。さらに、この不飽和カルボン酸重合体からなる分散剤は、分散性と生分解性のいずれにも優れた性能を有している。

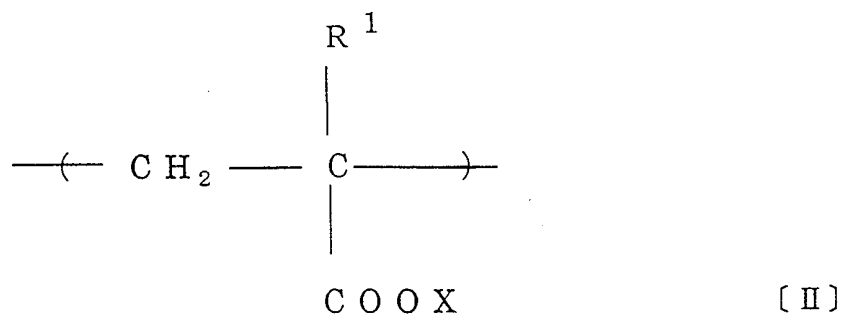
請求の範囲

1. カルシウムイオン捕捉能が $150 \text{ mg CaCO}_3 / \text{g}$ 以上であり、かつ28日生分解率が40%以上であるとともに、数平均分子量が $500 \sim 1,000,000$ である不飽和カルボン酸重合体。
2. 下記一般式〔I〕、



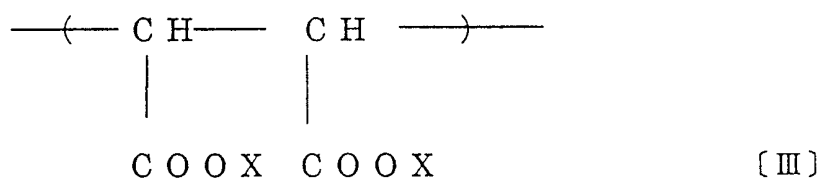
〔式〔I〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Yは水素原子またはCOOX基を示し、 R^1 は水素原子またはメチル基を示す〕で表される不飽和カルボン酸またはその塩とキノン類とを、重合開始剤の存在下に共重合して製造された数平均分子量が $500 \sim 1,000,000$ の不飽和カルボン酸重合体。

3. 下記一般式〔II〕、

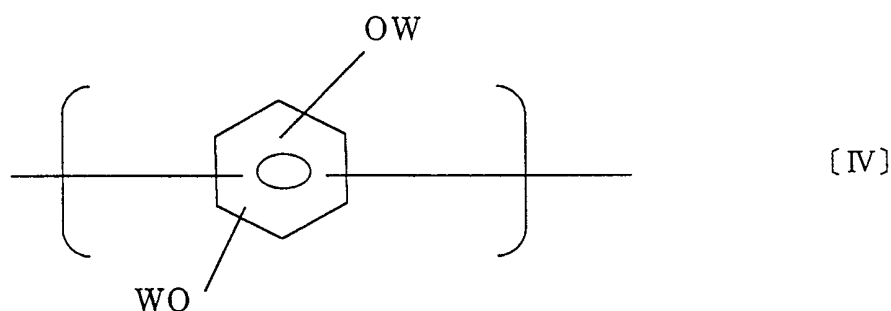


〔式〔II〕中、Xは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム

基を示し、R¹ は水素原子またはメチル基を示す] で表される繰返し単位 (1) と、下記一般式 [III]、



[式 [III] 中、X は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す] で表される繰返し単位 (2) および下記一般式 [IV]、



[式 [IV] 中、W は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す] で表される繰返し単位 (3) を有し、数平均分子量が 500 ~ 1,000,000 である不飽和カルボン酸重合体。

4. 繰返し単位 (1) の含有割合が 30 ~ 99.5 モル% の範囲、繰返し単位 (2) の含有割合が 0 ~ 60 モル% の範囲、繰返し単位 (3) の含有割合が 0.5 ~ 2.0 モル% の範囲の組成からなる請求項 3 記載の不飽和カルボン酸重合体。

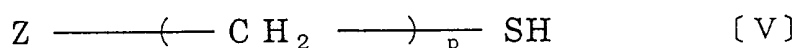
5. 前記一般式 [I] で表される不飽和カルボン酸またはその塩とキノロン類とを、重合開始剤の存在下に共重合させることからなる不飽和カルボン酸重合体の製造法。

6. キノン類が、ハイドロキノンまたはベンゾキノンである請求項 5 記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

7. 重合開始剤として、(a) 過酸化水素と、(b) 鉄イオン、銅イオン、亜鉛イオン、ニッケルイオン、アスコルビン酸およびサッカリンの群から選択される少なくとも 1 種の還元剤とを組合せてなる重合開始剤を用いる、請求項 5 または 6 記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

8. 重合開始剤として、アゾ系重合開始剤を用いる、請求項 5 または 6 記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

9. さらに、連鎖移動剤として、一般式 [V]、



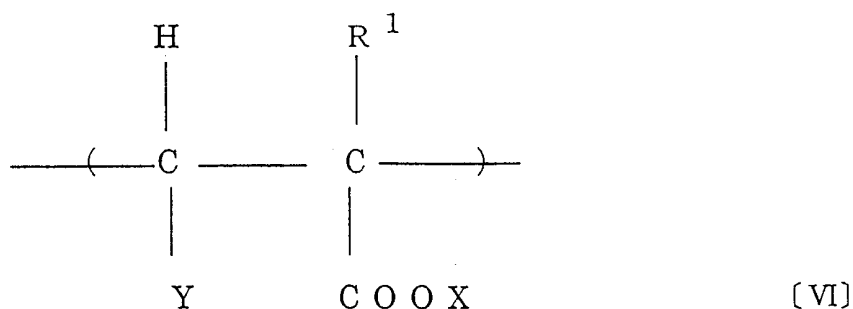
[式 [V] 中、Z は水酸基またはアミノ基を示し、p は 1 ~ 6 の整数を示す] で表される化合物を、原料単量体の全量に対して、0.1 ~ 20 モル%の量比で用いて共重合を行う、請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の不飽和カルボン酸重合体の製造法。

10. 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の不飽和カルボン酸重合体を構成成分として含有する生分解性ビルダー。

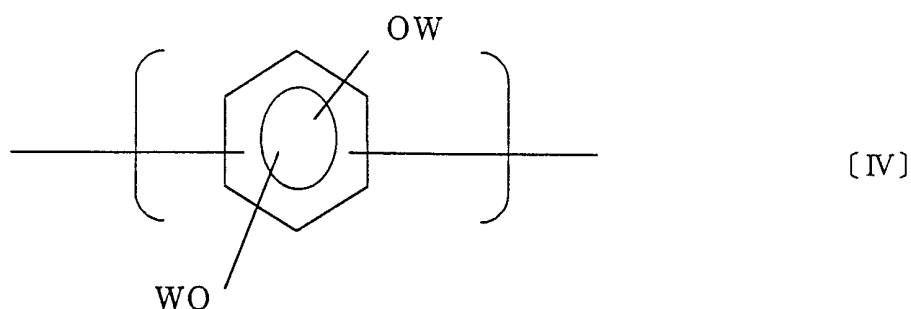
11. 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の不飽和カルボン酸重合体と界面活性剤を構成成分として含有する洗剤組成物。

12. 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の不飽和カルボン酸重合体をアルカリで中和した重合体からなる分散剤。

13. 下記一般式 (VI)、



[式 (VI) 中、X は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示し、Y は水素原子または C O O X 基を示し、R¹ は水素原子またはメチル基を示す] で表される繰返し単位 (1) と、下記一般式 [IV]、



[式 [IV] 中、W は水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を示す] で表される繰返し単位 (2) を含有し、数平均分子量が 500 ~ 1,000,000 の不飽和カルボン酸共重合体と、界面活性剤を含有する洗剤組成物。

14. 不飽和カルボン酸共重合体として、該共重合体中の繰返し単位 (2) の含有割合が、0.5 ~ 20 モル% であるものを用いる請求項 13 記載の洗剤組成物。

15. 界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、硫酸アルキル塩、硫酸アルキルポリオキシエチレン塩、硫酸アルキルポリオキシエチレンエーテル塩および高級アルコール硫酸エステル塩の群から選択される 1 種または 2 種以上の界面

活性剤を用いる請求項 13 又は 14 に記載の洗剤組成物。

16. 不飽和カルボン酸共重合体と界面活性剤との配合割合が、重量比において、1 : 4 ~ 1 : 30 である請求項 13 ~ 15 のいずれかに記載の洗剤組成物。

17. さらに、酵素、蛍光増白剤および制泡剤を含有させてなる請求項 13 ~ 16 のいずれかに記載の洗剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F20/04, 22/02, 22/44, C08G61/02, C11D3/20, 3/37, B01F17/52

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 C08F20/04-20/06, 22/02, 220/04-220/06, 120/04-120/06, 222/02, 122/02, 2/44, C08G61/02, C11D3/20, 3/37

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.
X	JP, 9-324018, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 16 December, 1997 (16. 12. 97), Claims 1 to 10 ; Par. Nos. [0014] to [0021], [0025] to [0031], [0046] to [0052], [0070], Tables & EP, 891992, A & WO, 9738029, A	1, 10-12
EX	JP, 10-195137, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 July, 1998 (28. 07. 98), Claims 1 to 6 ; Par. Nos. [0010] to [0028], [0040] to [0049], [0060], Tables (Family: none)	1, 10-12
X	JP, 9-52915, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 25 February, 1997 (25. 02. 97), Claims 1 to 7 ; Par. Nos. [0001], [0036] to [0047], [0056] to [0061], [0065] to [0080], [0121], Tables	1, 10-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C.
 See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
16 June, 1999 (16. 06. 99)Date of mailing of the international search report
29 June, 1999 (29. 06. 99)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01389

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-507797, A (Chemische Fabrik Stockhausen GmbH.), 20 August, 1996 (20. 08. 96), Claims 1 to 23 ; page 23, 3rd line from the bottom to page 26, 7th line from the bottom & DE, 4300772, A & WO, 9415798, A & EP, 682676, A	1, 10-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01389

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(1) The subject matters of claims 1 to 3 pertain to polymers which are different chemical substances (although there is a possibility that the polymers are the same, specific means are apparently different), and differ in the main part. (2) There is no relationship between the polymers of claims 1 and 3 and the processes for polymer production of claims 5 to 9. Because of (1) and (2), there is no matter common to these claims in the meaning of Rule 13.2(2) of the Regulations under the PCT.

Therefore, it is obvious that claims 1 to 9 do not comply with the requirement of unity of invention and, hence, claims 1 to 17 also do not comply with the requirement of unity of invention.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest** The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁶ C08F 20/04, 22/02, 2/44, C08G61/02, C11D 3/20, 3/37, B01F17/52		
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 C08F 20/04~20/06, 22/02, 220/04~220/06, 120/04~120/06, 222/02, 122/02, 2/44, C08G 61/02, C11D 3/20, 3/37		
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
X	JP, 9-324018, A (出光興産株式会社), 16. 12月 1997 (16. 12. 97), 特許請求の範囲第1~10項, 段 落 [0014] ~ [0021], 段落 [0025] ~ [003 1], 段落 [0046] ~ [0052], 段落 [0070] の表 &EP, 891992, A &WO, 9738029, A	1, 10~1 2
EX	JP, 10-195137, A (出光興産株式会社), 28. 7月 1998 (28. 07. 98), 特許請求の範囲第1~6項, 段落 [0010] ~ [0028], 段落 [0040] ~ [0049], 段落 [0060] の表, (ファミリーなし)	1, 10~1 2
<input checked="" 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」 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 「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 16. 06. 99	国際調査報告の発送日 <div style="text-align: right; font-size: 1.2em; font-weight: bold;">29.06.99</div>	
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100-8915 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) 川上 美秀 印	4 J 7824
電話番号 03-3581-1101 内線 3493		

C (続き) . 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
X	JP, 9-52915, A (株式会社日本触媒), 25. 2月19 97 (25. 02. 97), 特許請求の範囲第1~7項, 段落 [0 001], 段落 [0036] ~ [0047], 段落 [0056] ~ [0061], 段落 [0065] ~ [0080], 段落 [012 1] の表 (ファミリーなし)	1, 10~1 2
X	JP, 8-507797, A (ケミッシェ・ファブリク・ストック ハウゼン・ゲーエムベーハー), 20. 8月1996 (20. 0 8. 96), 特許請求の範囲第1~23項, 第23頁下から3行~ 第26頁下から7行 &DE, 4300772, A &WO, 9415798, A &EP, 682676, A	1, 10~1 2

第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (PCT 17 条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であって PCT 規則 6.4(a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(1) 請求の範囲 1 と請求の範囲 2 と請求の範囲 3 の発明は、いずれも異なる重合体 (同一となる可能性があるものの特定の手段が明白に異なっている。) の化学物質発明であって、主要部が異なっていることから、また (2) 請求の範囲 1、3 の重合体の発明と請求の範囲 5～9 の重合体の製造方法は関係がないことから、それらは PCT 規則 13.2 の第 2 の文章の意味における共通の事項がない。

よって、請求の範囲 1～9 は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかであり、それ故に請求の範囲 1～17 の発明も単一性の要件を満たしていない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。