

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グラフト基材としての水溶性ポリアルキレンオキシド (A) と、ビニルエステル成分 (B) の重合により形成される側鎖と、をベースとする両親媒性グラフトポリマーを含む洗剤組成物であって、

前記ポリマーが 3000 ~ 100,000 の平均分子量 M_w を有し、

A . グラフト基材としての 15 重量% ~ 70 重量% の水溶性ポリアルキレンオキシドと、
 B . 30 重量% ~ 85 重量% のビニルエステル成分のフリーラジカル重合により形成される側鎖であって

(B1) 70 ~ 100 重量% の酢酸ビニル及び / 又はプロピオン酸ビニルと、

(B2) 0 ~ 30 重量% の更なるエチレン性不飽和モノマーと、

から構成される側鎖と、

を含み、

前記ポリマーが、約 0.35 ~ 約 1.0 の極性分布の半値全幅を有する、洗剤組成物。

10

【請求項 2】

前記グラフトポリマーが、約 0.45 ~ 約 1 の極性分布の最大値を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記グラフトポリマーが、アルキレンオキシド単位 50 当たり平均 1 つ以下のグラフト部位を有する、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

20

【請求項 4】

前記グラフトポリマーが、3 以下の多分散性 M_w / M_n を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記グラフトポリマーが、10 重量% 未満の非グラフト化形態のポリビニルエステル (B) を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

前記グラフトポリマーが、30% 未満の非グラフト化ポリエチレングリコールを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

30

【請求項 7】

前記グラフトポリマーが、25 ~ 60 重量% のグラフト基材 (A) と、40 ~ 75 重量% のビニルエステル成分 (B) と、を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記グラフトポリマーのビニルエステル成分 (B) が、70 ~ 100 重量% の酢酸ビニル (B1) と、0 ~ 30 重量% の $C_1 \sim C_8$ アルキルアクリレート (B2) と、を含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

前記グラフトポリマーのポリアルキレンオキシド (A) が、 $C_2 \sim C_4$ アルキレンオキシドをベースとし、少なくとも 30 重量% の共重合形態のエチレンオキシドを含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 10】

前記グラフトポリマーのポリアルキレンオキシド (A) が、2000 ~ 15000 g / モルの平均分子量 M_n を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 11】

前記グラフトポリマーのポリアルキレンオキシド (A) が、2.5 以下の多分散性 M_w / M_n を有する、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

布地を請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物と接触させる工程を含む、布地の

50

洗濯方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフト基材としての水溶性ポリアルキレンオキシド(A)と、ビニルエステル成分(B)の重合により形成される側鎖と、をベースとする両親媒性グラフトポリマーを含む洗剤組成物であって、ポリマーが広い極性分布を有する、洗剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリアルキレンオキシド及びビニルエステル、特に酢酸ビニルをベースとするグラフトポリマーは、独国特許出願公告第1 077 430(B)号及び英国特許第922 457(B)号より既知である。これらは、ポリアルキレンオキシドの存在下でビニルエステルを重合することにより調製され、用いられる反応開始剤は、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、又はジアセチルペルオキシドである。これらの文献の実施例における方法は、全ての反応物質から溶液を調製することである。この溶液は、重合温度まで直接加熱されるか、又は一部のみがまず投入されて加熱されるか、又は、大部分が計量しながら供給される。第1の変形例では、酢酸メチル又はメタノールなどの溶媒が大量に存在する(ポリアルキレングリコール及びビニルエステルの量に基づいて100%又は72%)ことも可能である。更なる方法は、英国特許第922 457(B)号に単に言及されているだけであるが、グラフトポリマーの調製例には使用されていない。

10

20

【0003】

欧州特許出願公開第219 048(A)号及び同第285 037号によると、ポリアルキレンオキシド及びビニルエステルをベースとするグラフトポリマーは、合成繊維を含む生地洗净中、及び処理後における灰色化阻害剤として好適である。この目的のため、欧州特許出願公開第285 935(A)号及び同第285 038号でも、追加のグラフトモノマーとして、共重合化形態のメチルアクリレート又はN-ビニルピロリドンを含む、グラフトポリマーを推奨している。実施例で使用されるグラフトポリマーの調製には、特定のデータは示されておらず、独国特許出願公告第1 077 430(B)号及び英国特許第922 457(B)号に一般論として参照されているにすぎない。

【0004】

国際特許公開第2009/013202(A1)号の文献には、固形形態のコポリマーの調製プロセスが記載されており、このコポリマーは、少なくとも1種の溶媒の存在下における、30~80重量%のN-ビニルラクタム、10~50重量%の酢酸ビニル、及び10~50重量%のポリエーテルの混合物(ただし、合計が100重量%)の、フリーラジカル開始重合によって得られ、溶媒が押出成形機を用いて重合混合物から除去されることを特徴とする。

30

【0005】

国際特許公開第2007/138054(A1)号の文献は、グラフト基材としての水溶性ポリアルキレンオキシド(A)と、ビニルエステル成分(B)の重合により形成される側鎖とをベースとする両親媒性グラフトポリマーを含み、かかるポリマーが、アルキレンオキシド単位50個当たり平均1個のグラフト部位、及び3,000~100,000g/モルの平均分子量 M_w を有する、洗濯洗剤及び洗净組成物に関する。本発明は更に、洗濯洗剤及び洗净組成物への汚れ剥離/促進添加剤としての、これら両親媒性グラフトポリマーの使用に関する。

40

【0006】

独国特許出願公開第10 2006 055 473(A1)号の文献には、有機溶媒及びラジカル形成重合開始剤存在下における、還流条件下での、ポリエーテル、ビニルエステル、及び更に疎水性モノマーの変換による、ポリエーテル及びビニルエステルをベースとするグラフトポリマーの調製プロセスが記載されている。

【0007】

50

国際特許公開第2011/054789(A1)号の文献は、少なくとも1種の水溶性反応開始剤及び少なくとも1種の水溶性調節剤存在下における、水性媒体中のアクリル酸及び任意の水溶性モノエチレン不飽和モノマーのラジカル重合による、アクリル酸のホモ又はコポリマーの水溶液の生成方法に関し、この重合は連続プロセスで実施され、低分子構成成分は、重合後に得られる水性ポリマー溶液から少なくとも部分的に分離される。重合には、微細構造化ミキサー及び反応器が好ましくは用いられる。本プロセスには、微細構造を有する少なくとも1種の反応器及び/又はミキサーが好ましくは用いられる。

【0008】

独国特許出願公開第102 45 858(A1)号の文献は、少なくとも300g/モルの平均分子量を有するポリエーテルの存在下において、脂肪族C1~C24炭酸のビニルエステルのラジカル重合によって得られる、水溶性又は水分散性のフィルムを構築するグラフトポリマーの使用について記載している。

10

【0009】

国際特許公開第2009/133186(A1)号の文献は、ラジカル重合によるポリマーの連続製造方法であって、1つ以上のミキサー内で、少なくとも3種類の材料を微細構造物と共に混合し、その後、少なくとも1つの反応ゾーン内で重合させる方法に関する。

【0010】

独国特許出願公開第198 14 739(A1)号の文献は、ポリアルキレンオキシドベースのグラフトポリマーの、可溶化剤としての使用について記載している。このグラフトポリマーは、

20

a)ポリアルキレンオキシドと、

b)可溶化剤としての

b1)モノエチレン性不飽和C3~C8カルボン酸のC1~C30アルキルエステル

、

b2)脂肪族C1~C30カルボン酸のビニルエステル、

b3)C1~C30アルキルビニルエーテル、

b4)モノエチレン性不飽和C3~C8カルボン酸のN-C1~C12アルキル置換アミド、

b5)モノエチレン性不飽和C3~C8カルボン酸のN,N-C1~C12ジアルキル置換アミド、の群から選択される少なくとも1種のモノマーと、のグラフトによって得ることができる。

30

【0011】

国際特許公開第2007/138053(A1)号の文献は、グラフト基材としての水溶性ポリアルキレンオキシド(A)と、ビニルエステル成分(B)の重合により形成される側鎖と、をベースとする新規の両親媒性グラフトポリマーについて記載しており、かかるポリマーは、アルキレンオキシド単位50個当たり平均1個のグラフト部位、及び3,000~100,000g/モルの平均分子量 M_w を有する。この発明のプロセスは、使用される反応器が好ましくは攪拌槽である、セミバッチ式プロセスについて記載している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】独国特許出願公告第1 077 430(B)号

【特許文献2】英国特許第922 457(B)号

【特許文献3】欧州特許出願公開第219 048(A)号

【特許文献4】欧州特許出願公開第285 037号

【特許文献5】欧州特許出願公開第285 935(A)号

【特許文献6】欧州特許出願公開第285 038号

【特許文献7】独国特許出願公告第1 077 430(B)号

50

- 【特許文献 8】国際特許公開第 2009/013202 (A1) 号
 【特許文献 9】国際特許公開第 2007/138054 (A1) 号
 【特許文献 10】独国特許出願公開第 10 2006 055 473 (A1) 号
 【特許文献 11】国際特許公開第 2011/054789 (A1) 号
 【特許文献 12】独国特許出願公開第 102 45 858 (A1) 号
 【特許文献 13】国際特許公開第 2009/133186 (A1) 号
 【特許文献 14】独国特許出願公開第 198 14 739 (A1) 号
 【特許文献 15】国際特許公開第 2007/138053 (A1) 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0013】

ポリアルキレンオキシドをベースとするグラフトポリマーの調製プロセスは、考慮すべき安全面として熱除去が代表されるため、プロセスパラメータが制限される。この理由によって、より長い反応時間、例えば通常は数時間を要する。プロセスパラメータの制限を特徴とする、セミバッチ式プロセスによって得られる両親媒性グラフトポリマーは、構造の変化が限定される。その結果として、セミバッチ式で作製されたグラフトポリマーの性質は、極性分布が比較的狭いことである。

【0014】

より広い極性分布を有する両親媒性グラフトポリマーを含有する洗剤組成物の製造が望まれるであろう。広い極性分布を有するグラフトポリマーは、幅広い汚れを処理及び/又は懸濁させることによって、より広範な洗浄効果を提供する。狭い極性分布を有するグラフトポリマーは、洗浄効果がより限られる。

20

【課題を解決するための手段】

【0015】

一態様では、本開示は、グラフト基材としての水溶性ポリアルキレンオキシド (A) と、ビニルエステル成分 (B) の重合により形成される側鎖と、をベースとする両親媒性グラフトポリマーを含む洗剤組成物であって、ポリマーが 3000 ~ 100,000 の平均分子量 (M_w) を有し、ポリマーが、(A) グラフト基材としての 15 重量% ~ 70 重量% の水溶性ポリアルキレンオキシドと、(B) 30 重量% ~ 85 重量% のビニルエステル成分のフリーラジカル重合により形成される側鎖であって (B1) 70 ~ 100 重量% の酢酸ビニル及び/又はプロピオン酸ビニルと、(B2) 0 ~ 30 重量% の更なるエチレン性不飽和モノマーと、から構成される側鎖と、を含み、ポリマーが、0.35 ~ 1.0 の極性分布の半値全幅を有する、洗剤組成物を提供する。本発明の他の態様は、布地の洗濯方法を含む。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

図 1 ~ 図 7 では、以下の参照記号、つまり、A ポリアルキレンオキシド (流れ)、B ビニルエステル成分 (流れ)、C 反応開始剤 (流れ)、P 生成物 (流れ) を使用する。

【図 1】本発明による一プロセスを示す。図 1 では、ポリアルキレンオキシド (A) の供給が例示されており、この例におけるポリアルキレンオキシド (A) の量は合計量の 100% である。特に、成分 (A)、(B) 及び (C) は、流れの形態で供給される。これは、文字「A、B、C」及び矢印で示される。ポリアルキレンオキシド (A) 流れは、添加剤 (D) 流れと任意に組み合わせられて、第 1 管型反応器部分 (2) の第 1 供給側 (1) に流れ込む。更に、合計量の 25% のビニルエステル成分 (B) が、合計量の 50% の反応開始剤 (C) と共に、第 1 供給部 (1) に供給される。3つの流れが第 1 供給側 (1) で混合され、第 1 管型反応器部分 (2) に流入し続ける。この第 1 管型反応器部分 (2) において、重合が起こる。流れは、第 2 管型反応器部分 (2a) の第 2 供給側 (1a) に相当する、第 1 出口側 (3) の方向に流入し続ける。第 1 出口側 (3) において、合計量の 25% のビニルエステル成分 (B) が更に投入される。第 1 管型反応器部分 (2) の第 1 出口側 (3) より、再循環流れ (4) が、第 1 出口側 (3) から第 1 管型反応器部分 (2

40

50

の第1供給側(1)に移動する。図1では、5つの管型反応器部分(2、2a、2b、2c、2d)は直列に接続されており、最初の4つの管型反応器部分(2、2a、2b、2c)は、再循環流れ(4、4a、4b、4c)を有する。管型反応器部分(2、2a、2b、2c)の間において、合計量の25%の成分(B)が各供給側(1a、1b、1c)に流入し、一方、最初に合計量の50%の成分(C)が、最後の管型反応器部分(2d)の前に更に50%が、供給側(1、1d)に流入する。反応混合物が、最後の管型反応器部分(2d)を通過して出口側(3d)に流入、つまり流れた後、両親媒性グラフトポリマー(P)の所望の流れが得られる。

【図2】本発明による一プロセスを示す。図1とは対照的に、図2は、第1及び第3管型反応器部分(2、2b)のみが、出口側(3、3b)から供給側(1、1b)への再循環流れ(4、4a)を有する、直列に接続されている4つの管型反応器部分を示す。第1管型反応器部分(2)は、供給側(1)において、合計量の100%の成分(A)と、50%の成分(B)及び(C)が供給される。このプロセスの後の段階で、再度、成分(B)の50%が供給側(3a)に、(C)が供給側(3b)に供給される。

【図3】本発明による一プロセスを示す。図3では、4つの管型反応器部分が直列に接続されている。合計量の100%の成分(A)は、第1供給側(1)を通過して第1管型反応器部分(2)に流入する。これに加えて、合計量の50%の成分(B)及び(C)も、第1供給側(1)に供給される。このプロセスの後の段階で、それぞれが合計量の50%である、残りの成分(C)、(B)が供給側(3a)に共有される。この実施形態では、第1供給側(1)は、T2より低くT3より高い温度を有する。T2は、反応開始剤(C)分解の半減時間が500分間を超える温度である。T3は、反応混合物の融点である。管型部分は、反応開始剤(C)の分解半減時間が120分間より短い温度を有する。

【図4】サイズ排除クロマトグラフィーによって測定した分子量分布を示す。添加剤として非イオン性界面活性剤が使用される場合、これは、1000~3000g/モルの範囲の1つのピークとして観察できる。グラフトポリマーは、より大きい分子量において見られる。

【図5】GPECクロマトグラムを示す。勾配ポリマー溶出クロマトグラフィー(GPEC、W. J. Staal「Gradient Polymer Elution Chromatography」Ph. Thesis Eindhoven University of Technology, The Netherlands 1996に記載)を用いて、その化学組成に一致したコポリマーを分離する。GPECの分離機序は、沈殿/再溶解機序とカラム相互作用(吸収及び立体排除)によって制御される機序との組み合わせに基づく。GPECという名称は、特定の機序を指しておらず、単に手法(勾配溶出クロマトグラフィー)及び用途(ポリマー)について述べている。一般に、GPECの作用原理は以下のように説明できる。ポリマーサンプルを、良溶媒(テトラヒドロフラン)に溶解する。ポリマー溶液を、非溶媒、又は溶媒(水)/非溶媒(アセトニトリル)の組み合わせに注入する。初期条件は、ポリマー分子の溶解度が乏しく、相分離が起こる。ポリマーリッチ相及び高度に希釈された溶媒相の2相が形成される。相分離後、系内にポリマー分子が保持される。注入後、初期条件から良溶媒までの勾配が適用され、この勾配において、ポリマー分子の再溶解が起こる。再溶解点(溶媒又は非溶媒の体積分率で表される)は、ポリマー分子のモル質量及び化学組成に大きく依存する。ポリマー分子が再溶解すると、固定相との相互作用(カラム相互作用)によって、分離が更に制御される(Cools, Paul J. C. H.「Characterization of copolymers by gradient polymer elution chromatography」Ph. Thesis Eindhoven University of Technology, The Netherlands 1999に記載)。

【図6】極性及び極性分布の模式図を示す。

【図7】極性分布の計算を示す。

【図8】極性分布の計算を示す。

10

20

30

40

50

【図 9】実施例 24 の重合を実施するのに使用される反応器部分を示す。

【図 10】実施例 25 の重合を実施するのに使用される反応器部分を示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

両親媒性グラフトポリマー

本発明は、グラフト基材としての水溶性ポリアルキレンオキシド (A) と、ビニルエステル成分 (B) の重合により形成される側鎖と、をベースとする両親媒性グラフトポリマーを含む洗剤組成物であって、ポリマーが 3000 ~ 100,000 の平均分子量 (M_w) を有し、ポリマーが、(A) グラフト基材としての 15 重量% ~ 70 重量% の水溶性ポリアルキレンオキシドと、(B) 30 重量% ~ 85 重量% のビニルエステル成分のフリーラジカル重合により形成される側鎖であって (B1) 70 ~ 100 重量% の酢酸ビニル及び / 又はプロピオン酸ビニルと、(B2) 0 ~ 30 重量% の更なるエチレン性不飽和モノマーと、から構成される側鎖と、を含み、ポリマーが、0.35 ~ 1.0 の極性分布の半値全幅を有する、洗剤組成物に関する。

【0018】

ポリエチレングリコール (PEG) にグラフト化されたポリ酢酸ビニル (PVAc) のグラフトポリマーは、主に親水性部分としてのポリエチレングリコール及び疎水性部分としてのポリ酢酸ビニルの比率、及びそれら個々のグラフト化ポリマー鎖の量に依存する極性を有する、両親媒性 (amphiphilic) ポリマーである。ポリマー中の酢酸ビニル量が多くなると、ポリマーはより無極性になり、一方 PEG 量が増えると、ポリマーはより極性になる。これは、重合反応物中の PEG 及び VAc の比率によって調節できる。極性の分布は、GPC (勾配ポリマー溶出クロマトグラフィー) によって評価できる。現況技術によって調製されたポリマーが、基準としての PEG 及び PVAc に対する μ として記載される狭い極性分布を示す一方で、本発明のプロセスで調製された、同じポリエチレングリコール / 酢酸ビニル (PEG / VAc) 重量比のポリマーは、広い極性分布を示す。更に、現況技術によって調製されたポリマーが、基準としての PEG 及び PVAc に対する μ として記載される低い極性を示す一方で、本発明のプロセスで調製された、同じ PEG / VAc 重量比のポリマーは、高い極性を示し、すなわち全体的により親水性である。広い極性分布は、特にポリマーが洗剤組成物で使用される際に有利であり得る。広い極性分布を有するグラフトポリマーは、幅広い汚れを処理及び / 又は懸濁させることによって、より広範な洗浄効果を提供する。狭い極性分布を有するグラフトポリマーは、洗浄効果がより限られる。

【0019】

いくつかの態様では、グラフトポリマーは、0.35 ~ 1.0、特に 0.40 ~ 0.8、あるいは 0.50 ~ 0.75 である極性分布の半値全幅を有する。特定の態様では、グラフトポリマーは、0.35 ~ 1.0 である極性分布の半値全幅、及び 0.45 ~ 1 である極性分布の最大値を有する。いくつかの態様では、極性分布の最大値は 0.5 ~ 0.8 である。

【0020】

特定の態様では、本発明のグラフトポリマーは、平方根 σ^2 が 1.8 を超える極性分布を有する。いくつかの態様では、両親媒性グラフトポリマーは、平方根 σ^2 が 2.0 を超えるポリ酢酸ビニルの % で表される極性分布を有する。特に、両親媒性グラフトポリマーは、平方根 σ^2 が 2.0 を超え、平均値 μ が 5.0 未満のポリ酢酸ビニルの % で表される極性分布を有する。特定の態様では、平方根 σ^2 は 2.0 を超え、平均値 μ は 4.5 未満である。平方根 σ^2 及び平均値 μ の測定方法は、実施例に記載される。

【0021】

本発明のグラフトポリマーは、狭い分子量分布を特徴とし、そのため多分散性 M_w / M_n は、一般に 3、好ましくは 2.8、より好ましくは 2.5、更により好ましくは 2.3 である。最も好ましくは、その多分散性 M_w / M_n は 1.5 ~ 2.2 の範囲である。グラフトポリマーの多分散性は、例えば、標準として狭分布ポリメチルメタクリレ

ートを使用するゲル透過クロマトグラフィーにより測定することができる。

【0022】

本発明のグラフトポリマーの平均分子量 M_w は、3000～100,000、好ましくは6000～45,000、より好ましくは8000～30,000である。

【0023】

ポリアルキレンオキシド(A)

ポリアルキレンオキシドは、好ましくは水溶性であり、本発明において水溶性は、少なくとも50重量%が水に可溶性であるポリアルキレンオキシドを意味する。本発明におけるポリアルキレンオキシドは、ポリエチレングリコールと称することができる。

【0024】

グラフト基材(A)を形成するのに好適な水溶性ポリアルキレンオキシドは、原則として、少なくとも30重量%、好ましくは50重量%、より好ましくは少なくとも60重量%、更により好ましくは少なくとも75重量%の共重合されたエチレンオキシドを含む、C2～C4アルキレンオキシドをベースとする全てのポリマーである。ポリアルキレンオキシド(A)は、好ましくは2.5、より好ましくは1.5、更により好ましくは1.3の低い多分散性 M_w/M_n を有するのが好ましい。水溶性ポリアルキレンオキシド(A)は、1,000～20,000g/モル、好ましくは2,000～15,000g/モル、より好ましくは3,000～13,000g/モル、更にとりわけ5,000～10,000g/モル又は3,000～9,000g/モルでの平均分子量 M_n を有する。

【0025】

ポリアルキレンオキシド(A)は、遊離形態の、すなわちOH末端基を有する、対応するポリアルキレングリコールであってよいが、これらは一方又は両方の末端基において末端保護されていてもよい。好適な末端基は、例えば、C1～C25アルキル、フェニル、及びC1～C14アルキルフェニル基である。特に好適なポリアルキレンオキシド(A)の具体的な例としては、

(A1) 一方又は両方の末端基にて、特にC1～C25アルキル基で末端封鎖されてもよいが、好ましくはエーテル化されておらず、好ましくは1500～20,000g/モル、より好ましくは2500～15,000g/モルの平均モル質量 M_n を有するポリエチレングリコール；

(A2) エチレンオキシド及びプロピレンオキシド及び/又はブチレンオキシドのコポリマーであって、エチレンオキシド含量が少なくとも50重量%であり、これも同様に一方又は両方の末端基にて、特にC1～C25アルキル基で末端封鎖されていてもよいが、好ましくはエーテル化されておらず、好ましくは1500～20,000g/モル、より好ましくは2500～15,000g/モルの平均モル質量 M_n を有するコポリマー；

(A3) 特に2500～20,000の平均モル質量を有する鎖伸長生成物であって、200～5000の平均モル質量 M_n を有するポリエチレングリコール(A1)又は200～5,000g/モルの平均モル質量 M_n を有するコポリマー(A2)と、C2～C12ジカルボン酸若しくはジカルボン酸エステルとの、又はC6～C18ジイソシアネートとの反応によって得ることができる生成物が挙げられる。

【0026】

好ましいグラフト基材(A)はポリエチレングリコール(A1)である。

【0027】

分枝度が低いことに合致して、本発明のグラフトポリマーにおけるグラフト化アルキレンオキシド単位の、非グラフト化アルキレンオキシド単位に対するモル比は、0.002～0.05、好ましくは0.002～0.035、より好ましくは0.003～0.025、最も好ましくは0.004～0.02である。

【0028】

ビニルエステル成分(B)

本発明のグラフトポリマーの側鎖は、グラフト基材(A)の存在下におけるビニルエス

10

20

30

40

50

テル成分 (B) の重合により形成される。

【 0 0 2 9 】

ビニルエステル成分 (B) は、有利なことに、(B 1) 酢酸ビニル若しくはプロピオン酸ビニル、又は酢酸ビニルとプロピオン酸ビニルとの混合物から構成されてよく、特にビニルエステル成分 (B) としては酢酸ビニルが好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、グラフトポリマーの側鎖は、酢酸ビニル及び / 又はプロピオン酸ビニル (B 1) 並びに更なるエチレン性不飽和モノマー (B 2) を共重合させることにより形成することもできる。ビニルエステル成分 (B) 中のモノマー (B 2) の割合は、30重量%以下であってよく、これはグラフトポリマー中の (B 2) の含有量である24重量%に一致する。

10

【 0 0 3 1 】

好適なコモノマー (B 2) は、例えば、モノエチレン性不飽和カルボン酸及びジカルボン酸並びにそれらの誘導体、例えばエステル、アミド及び無水物、並びにスチレンである。当然ながら、異なるコモノマーの混合物を使用することも可能である。本発明の目的のために、化合物の前の接頭語である (メタ) は、それぞれの非置換の化合物及び / 又はメチル基で置換されている化合物を意味する。例えば、「(メタ) アクリル酸」は、アクリル酸及び / 又はメタクリル酸を意味し、(メタ) アクリレートは、アクリレート及び / 又はメタクリレートを意味し、(メタ) アクリルアミドは、アクリルアミド及び / 又はメタクリルアミドを意味する。

20

【 0 0 3 2 】

特定な例としては、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸の C 1 ~ C 1 2 アルキル及びヒドロキシ C 2 ~ C 1 2 アルキルエステル、(メタ) アクリルアミド、N - C 1 ~ C 1 2 アルキル (メタ) アクリルアミド (アルキル部分は分枝状であっても直鎖であってもよい)、N , N ジ (C 1 ~ C 6 アルキル) (メタ) アクリルアミド、マレイン酸、無水マレイン酸、並びにマレイン酸のモノ (C 1 ~ C 1 2 アルキル) エステルが挙げられる。好ましいモノマー (B 2) は、(メタ) アクリル酸及びヒドロキシエチルアクリレートの C 1 ~ C 8 アルキルエステルであり、特に好ましいのは (メタ) アクリル酸の C 1 ~ C 4 アルキルエステルである。極めて特に好ましいモノマー (B 2) は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、特に n - ブチルアクリレートである。

30

【 0 0 3 3 】

本発明のグラフトポリマーがビニルエステル成分 (B) の構成成分としてモノマー (B 2) を含むとき、(B 2) におけるグラフトポリマーの含有量は、好ましくは 0 . 5 ~ 20重量%、より好ましくは 1 ~ 15重量%、最も好ましくは 2 ~ 10重量%である。

【 0 0 3 4 】

また、本発明のグラフトポリマーは、ごく少量の非グラフト化ポリビニルエステル (B) も有する。一般に、10重量%、好ましくは 7 . 5重量%、より好ましくは 5重量%の非グラフト化ポリビニルエステル (B) を含む。

【 0 0 3 5 】

非グラフト化ポリビニルエステルが低含量であること及び成分 (A) と (B) とのバランスのよい割合のために、本発明のグラフトポリマーは、水又は水 / アルコール混合物 (例えば、25重量%ジエチレングリコールモノブチルエーテル水溶液) に可溶性である。それらは、最大 50 で水に可溶性であるグラフトポリマーについては、一般に 95、好ましくは 85、より好ましくは 75 であり、25重量%のジエチレングリコールモノブチルエーテル中の他のグラフトポリマーについては、一般に 90、好ましくは 45 ~ 85 である、明白な低曇点を有する。

40

【 0 0 3 6 】

いくつかの実施形態では、本発明のグラフトポリマーは、25 ~ 60重量%のグラフト基材 (A) と、40 ~ 75重量%のポリビニルエステル成分 (B) と、を含む。

【 0 0 3 7 】

50

図1では、サイズ排除クロマトグラフィーによって測定された分子量分布が示される。添加剤として非イオン性界面活性剤が使用される場合、1000～3000g/molの範囲の1つのピークとして観察できる。グラフトポリマーは、より大きい分子量において見られる。

【0038】

両親媒性グラフトポリマーの調製プロセス

本発明のグラフトポリマーは、酢酸ビニル及び/又はプロピオン酸ビニル(B1)及び所望により更なるエチレン性不飽和モノマー(B2)からなるビニルエステル成分(B)を、ポリアルキレンオキシド(A)、フリーラジカル形成反応開始剤(C)、及び所望により添加剤(D)の存在下で、反応開始剤(C)の分解半減時間が1～500分である平均重合温度において、供給側及び出口側を備え、少なくとも成分(A)～(C)の一部及び所望により(D)の流れを含む反応混合物が通過する、少なくとも1つの管型反応器部分中で重合する、連続プロセスによって得られる。連続プロセスの好ましい実施形態では、重合時間は最大2時間である。

10

【0039】

好ましくは、本発明によるプロセスにおいて、平均重合温度において存在するラジカルの局部的定常濃度は、時間が経っても実質的に一定であり、グラフトモノマー(B)は、反応混合物、つまり流れ中に常に低濃度(例えば5重量%以下)で存在する。これにより、反応を制御することができ、グラフトポリマーを、所望の低いグラフト化度及び所望の低多分散性を有する制御された方法で調製することができる。「平均重合温度」という用語は、本明細書では、プロセスは実質的に定温であるが、発熱性反応のために、好ましくは ± 10 、より好ましくは ± 5 の範囲内に維持される温度変化が存在し得ることを意図する。別の形態では、本プロセスを断熱的に実施でき、重合熱を用いて、所望の反応温度まで反応混合物を加熱する。

20

【0040】

本発明によると、平均重合温度でのフリーラジカル形成反応開始剤(C)は、2～500分、好ましくは6～300分、より好ましくは8～150分の分解半減期を有すべきである。好ましくは、平均重合温度は、適切に50～160、とりわけ60～140、特に65～110の範囲内であることが適切である。

【0041】

以下は、50～160の温度範囲における分解半減期が2～500分である好適な反応開始剤(C)の例である：

30

- 第三C4～C12ヒドロペルオキシド、例えば、クミルヒドロペルオキシド、第三アミルヒドロペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ヒドロペルオキシ)-ヘキサン、及び1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、

- C4～C12ジアルキルペルオキシド、例えば、ジクミルペルオキシド、2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチルヘキサン、第三ブチルクミルペルオキシド、
、
- ビス(第三ブチルペルオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジ(第三アミル)ペルオキシド、ジ(第三ブチル)ペルオキシド、2,5-ジ(第三ブチルペルオキシ)-2,5-ジメチル-3-ヘキシン、

40

- C4～C12ケトンペルオキシド、例えば、メチルエチルケトンペルオキシド、メチルイソプロピルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、及びメチルイソブチルケトンペルオキシド、

- C4～C12ジペルオキシケタール、例えば、ブチル4,4-ジ(第三ブチルペルオキシ)パレレート、1,1-ジ(第三ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、エチル3,3-ジ(第三アミルペルオキシ)ブタノエート、第三ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、エチル3,3-ジ(第三ブチルペルオキシ)ブチラート、1,1-ジ(第三ブチルペルオキシ)-シクロヘキサン、1,2-ジ(第三ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、及び2,2-ジ(第三ブチルペルオキシ)ブタン、

50

- 第三 C 4 ~ C 1 2 アルキルヒドロペルオキシド及び第三 (C 6 ~ C 1 2 アラルキル) ヒドロペルオキシドの O - C 2 ~ C 1 2 アシル化誘導体、例えば、第三アミルペルオキシアセテート、第三ブチルペルオキシアセテート、第三ブチルモノペルオキシマレエート、第三ブチルペルオキシイソブチレート、第三ブチルペルオキシピバレート、第三ブチルペルオキシネオヘプタノエート、第三ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、第三ブチルペルオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエート、第三ブチルペルオキシネオデカノエート、第三アミルペルオキシピバレート、第三アミルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、第三アミルペルオキシネオデカノエート、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、クミルペルオキシネオデカノエート、3 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ジメチルブチルペルオキシネオデカノエート、第三ブチルペルオキシベンゾエート、2 , 5 - ジ (2 - エチルヘキサノイルペルオキシ) - 2 , 5 - ジメチルヘキサノ、第三アミルペルオキシベンゾエート、及びジ第三ブチルジペルオキシフタレート、

- 第三 C 8 ~ C 1 0 アルキレンビスペルオキシドのジ - O - C 4 ~ C 1 2 アシル化誘導体、例えば、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (2 - エチルヘキサノイルペルオキシ) ヘキサノ、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサノ、及び 1 , 3 - ジ (2 - ネオデカノイルペルオキシイソプロピル) ベンゼン ; ジ (C 2 ~ C 1 2 アルカノイル) 及びジベンゾイルペルオキシド、例えば、ジアセチルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ニコハク酸ペルオキシド、ジカプリロイルペルオキシド、ジ (3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノイル) ペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ (4 - メチルベンゾイル) ペルオキシド、ジ (4 - クロロベンゾイル) ペルオキシド、及びジ (2 , 4 - ジクロロベンゾイル) ペルオキシド、

- 第三 C 4 ~ C 5 アルキルペルオキシ (C 4 ~ C 1 2 アルキル) カーボネート、例えば、第三アミルペルオキシ (2 - エチルヘキシル) カーボネート、第三ブチルペルオキシ (イソプロピル) カーボネート、及び第三ブチルペルオキシ (2 - エチルヘキシル) カーボネート、及びポリエーテルポリ第三ブチルペルオキシカーボネート、

ジ (C 2 ~ C 1 2 アルキル) ペルオキシジカーボネート、例えば、ジ (n - プロピル) ペルオキシジカーボネート、ジ (n - ブチル) ペルオキシジカーボネート、ジ (sec - ブチル) ペルオキシジカーボネート、及びジ (2 - エチルヘキシル) ペルオキシジカーボネート、

- アゾ化合物、例えば、2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル (A I B N)、2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)、2 , 2 ' - アゾビス [2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) プロピオンアミド]、1 , 1 ' - アゾビス (1 - シクロヘキサノカルボニトリル)、2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルバレロニトリル)、2 , 2 ' - アゾビス (N , N ' - ジメチレンイソブチロアミジン)、2 , 2 ' - アゾビス - (N , N ' - ジメチレンイソブチロアミジン)、2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン (methylpropioamide))、N - (3 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ビス (ヒドロキシメチル) プロピル) - 2 - [1 - (3 - ヒドロキシ - 1 , 1 - ビス - (ヒドロキシメチル) プロピルカルバモイル) - 1 - メチルエチルアゾ] - 2 - メチルプロピオンアミド、及び N - (1 - エチル - 3 - ヒドロキシプロピル) - 2 - [1 - (1 - エチル - 3 - ヒドロキシプロピルカルバモイル) - 1 - メチル - エチルアゾ] - 2 - メチルプロピオンアミド ; 2 , 2 ' - アゾビス (2 - シアノ - 2 - ブタン)、ジメチル - 2 , 2 ' - アゾビスジメチルイソブチレート、4 , 4 ' - アゾビス (4 - シアノペンタン酸)、1 , 1 ' - アゾビス (シクロヘキサノカルボニトリル (cyclohexanecarbonitrile))、2 - (第三ブチルアゾ) - 2 - シアノプロパン、2 , 2 ' - アゾビス [2 - メチル - N - (1 , 1) - ビス (ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル] プロピオンアミド、2 , 2 ' - アゾビス [2 - メチル - N - ヒドロキシエチル] プロピオンアミド、2 , 2 ' - アゾビス (N , N ' - ジメチレン - イソブチルアミジン) ジヒドロクロリド、2 , 2 ' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジヒドロクロリド、2 , 2 ' - アゾビス (N , N ' - ジメチレンイソブチルアミン)、2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチル - N - [1 , 1 - ビス (ヒドロキシメ

10

20

30

40

50

チル) - 2 - ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)、2, 2' - アゾビス(2 - メチル - N - [1, 1 - ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド)、2, 2' - アゾビス[2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2' - アゾビス(イソブチルアミド)二水和物、2, 2' - アゾビス(2, 2, 4 - トリメチルペンタン)、2, 2' - アゾビス(2 - メチルプロパン)、

- レドックス反応開始剤：酸化剤、例えば、ペルオキシ二硫酸の塩、過酸化水素、又は第三ブチルヒドロペルオキシドなどの有機過酸と、還元剤と、を含む、反応開始剤系を意味すると理解される。還元剤として、好ましくは、亜硫酸水素ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、アセトンの亜硫酸水素付加物から特に選択される、イオウ化合物が含まれる。更なる好適な還元剤は、亜リン酸、次亜リン酸塩及びホスフィン酸塩、ジ第三ブチル次亜硝酸塩及びジクミル次亜硝酸塩、並びに更にヒドラジン及びヒドラジン水和物、並びにアスコルビン酸などの、窒素及びリン化合物である。加えて、レドックス反応開始剤系は、鉄塩、バナジウム塩、銅塩、クロム塩、又はマンガン塩などの少量のレドックス金属塩の添加、例えば、アスコルビン酸/硫酸鉄(II)/ペルオキシ二硫酸ナトリウムのレドックス反応開始剤系を含み得る。

【0042】

上記反応開始剤は、任意の組み合わせでも使用できる。反応開始剤自体を使用してもよいし、又は溶媒に溶解してもよい。好適な溶媒に溶解した反応開始剤を使用することが好ましい。

【0043】

好ましい反応開始剤(C)は、第三C4 ~ C5アルキルヒドロペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、又はジ第三ブチルヒドロペルオキシドのO - C4 ~ C12アシル化誘導体であり、特に好ましいのは第三ブチルペルオキシピバレート及び第三ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエートである。120 超の温度に特に好適な更なる好ましい反応開始剤は、第三ブチルペルオキシベンゾエート、ジクミルペルオキシド、ジ第三ブチルペルオキシドであり、特に好ましいのはジ第三ブチルペルオキシドである。

【0044】

本発明の重合反応は、添加剤(D)の存在下で実施してよい。添加剤は、界面活性剤、例えば非イオン性界面活性剤、溶媒、希釈剤、充填剤、着色剤、レオロジー変性剤、架橋剤若しくは乳化剤、又はこれらの混合物からなる群から選択される。特に、添加剤は、使用のために本発明のグラフトポリマーの配合にも用いられ、そのため重合生成物中に残存し得る溶媒である。水溶性又は水混和性の溶媒を使用することが好ましい。好適な溶媒(D)の例として、一価アルコール、好ましくは脂肪族C1 ~ C16アルコール、より好ましくは脂肪族C2 ~ C12アルコール、最も好ましくはC2 ~ C4アルコール、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、sec - ブタノール及び第三ブタノール；多価アルコール、好ましくはC2 ~ C10(Cio)ジオール、より好ましくはC2 ~ C6ジオール、最も好ましくはC2 ~ C4アルキレングリコール、例えば、エチレングリコール及びプロピレングリコール；アルキレングリコールエーテル、好ましくはアルキレングリコールモノ(C1 ~ C12アルキル)エーテル及びアルキレングリコールジ(C1 ~ C6アルキル)エーテル、より好ましくはアルキレングリコールモノ - 及びジ(C1 ~ C2アルキル)エーテル、最も好ましくはアルキレングリコールモノ(C1 ~ C2アルキル)エーテル、例えば、エチレングリコールモノメチル及び - エチルエーテル、並びにプロピレングリコールモノメチル及び - エチルエーテル；ポリアルキレングリコール、好ましくは、2 ~ 20個のC2 ~ C4アルキレングリコール単位を有するポリ(C2 ~ C4アルキレン)グリコール、より好ましくは2 ~ 20個のエチレングリコール単位を有するポリエチレングリコール、及び2 ~ 10個のプロピレングリコール単位を有するポリプロピレングリコール、最も好ましくは2 ~ 15個のエチレングリコール単位を有するポリエチレングリコール、及び2 ~ 4個のプロピレングリコール単位を有するポリプロピレングリコール、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、及びトリプロピレングリコール；ポリアルキレングリコールモノエーテ

10

20

30

40

50

ル、好ましくは、2～20個のアルキレングリコール単位を有するポリ(C₂～C₄アルキレン)グリコールモノ(C₁～C₂₅アルキル)エーテル、より好ましくは、2～20個のアルキレングリコール単位を有するポリ(C₂～C₄アルキレン)グリコールモノ(C₁～C₂₀(C₂₀)アルキル)エーテル、最も好ましくは、3～20個のアルキレングリコール単位を有するポリ(C₂～C₃アルキレン)グリコールモノ(C₁～C₁₆アルキル)エーテル；カルボン酸エステル、好ましくはC₁～C₆カルボン酸のC₁～C_sアルキルエステル、より好ましくはC₁～C₃カルボン酸のC₁～C₄アルキルエステル、最も好ましくはC₂～C₃カルボン酸のC₂～C₄アルキルエステル、例えば、エチルアセテート及びエチルプロピオネート；好ましくは3～10個の炭素原子を有する脂肪族ケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、及びシクロヘキサノン；環状エーテル、特にテトラヒドロフラン及びジオキサンが挙げられる。

10

【0045】

これらの溶媒の好ましい例は、2～15個のエチレングリコール単位を有するポリエチレングリコール、2～6個のプロピレングリコール単位を有するポリプロピレングリコール、特にC₆～C₁₆アルコールのアルコキシル化生成物(アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル)である。

【0046】

重合は、全成分、特に成分Bが液体状であるような、圧力が0.2～20MPa(2～200バール)、好ましくは0.3～10MPa(3～100バール)の範囲である圧力下で好ましくは実施されるか、あるいは標準圧力下、又は減圧若しくは昇圧下で実施されてよい。使用されるモノマー(B)又は任意の添加剤(D)の沸点が、選択された圧力において高すぎるときは、冷却しながら重合が実施される。

20

【0047】

本発明の特定の態様では、70～100重量%の酢酸ビニル及び/又はプロピオン酸ビニル(B₁)並びに0～30重量%の更なるエチレン性不飽和モノマー(B₂)からなる、15～85重量%のビニルエステル成分(B)、15～70重量%の、平均分子量M_nが1000～20,000g/molであるポリアルキレンオキシド(A)、化合物(B)に基づいて0.1～3重量%のフリーラジカル形成反応開始剤(C)、並びに成分(A)、(B)及び(C)の合計に基づいて0～40重量%の添加剤(D)が用いられ、これらの合計は全部で100%である。

30

【0048】

特定の態様では、20～70重量%のビニルエステル成分(B)、25～60重量%の、平均分子量M_nが1000～20,000g/molである水溶性ポリアルキレンオキシド(A)、成分(B)に基づいて0.2～2.5重量%のフリーラジカル形成反応開始剤(C)、並びに成分(A)、(B)及び(C)の合計に基づいて0～30重量%の添加剤が用いられ、これらの合計は全部で100%である。

【0049】

洗濯洗剤及び洗浄組成物

本発明の洗濯洗剤及び本発明の洗浄組成物は、概して、特定の組成物全体に基づいて、0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%、より好ましくは0.25～2.5重量%の本発明の両親媒性グラフトポリマーを含む。

40

【0050】

更に、洗濯洗剤及び洗浄組成物は、一般に、界面活性剤、並びに適切な場合、洗浄物質、ビルダー及び更なる常習的な成分(例えば、コビルダー、錯化剤、漂白剤、標準化剤、灰色化阻害剤、移染阻害剤、酵素及び香料)としての他のポリマーを含む。

【0051】

本発明の両親媒性グラフトポリマーは、C₁₀～C₁₅アルキルベンゼンスルホネート(LAS)と、非イオン性、カチオン性、アニオン性又はこれらの混合物から選択される1つ以上の補助界面活性剤と、を含む、界面活性剤系を含む、洗濯洗剤又は洗浄組成物中で使用してよい。補助界面活性剤は、所望される効果に基づいて選択することができる。

50

1つの実施形態において、補助界面活性剤は、非イオン性界面活性剤、好ましくは C_{12} ～ C_{18} アルキルエトキシレートとして選択される。別の実施形態において、補助界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、好ましくは C_{10} ～ C_{18} アルキルアルコキシサルフェート(AE_xS)(式中、xは1～30である)として選択される。別の実施形態において、補助界面活性剤は、カチオン性界面活性剤、好ましくはジメチルヒドロキシエチルラウリルアンモニウムクロリドとして選択される。界面活性剤系が C_{10} ～ C_{15} アルキルベンゼンスルホネート(LAS)を含む場合、LASは、組成物の約9重量%～約25重量%、又は約13重量%～約25重量%、又は約15重量%～約23重量%の範囲の濃度で用いられる。

【0052】

界面活性剤系は、組成物の0重量%～約7重量%、約0.1重量%～約5重量%、又は約1重量%～約4重量%の、非イオン性補助界面活性剤、カチオン性補助界面活性剤、アニオン性補助界面活性剤及びこれらの任意の混合物から選択される補助界面活性剤を含んでよい。

【0053】

非イオン性補助界面活性剤の非限定例としては、ShellのNEODOL(登録商標)非イオン性界面活性剤などの C_{12} ～ C_{18} アルキルエトキシレート； C_6 ～ C_{12} アルキルフェノールアルコキシレート(アルコキシレート単位はエチレンオキシ単位とプロピレンオキシ単位との混合物)；BASFのPLURONIC(登録商標)などの C_{12} ～ C_{18} アルコール、及びエチレンオキシド/プロピレンオキシドブロックアルキルポリアミンエトキシレートとの C_6 ～ C_{12} アルキルフェノール縮合体；米国特許第6,150,322号で論じられるような C_{14} ～ C_{22} 中鎖分枝状アルコール、BA；米国特許第6,153,577号、同第6,020,303号及び同第6,093,856号で論じられるような C_{14} ～ C_{22} 中鎖分枝状アルキルアルコキシレート、BAE_x(xは1～30)；Lenadoの1986年1月26日発行の米国特許第4,565,647号で論じられるようなアルキル多糖類；特に米国特許第4,483,780号及び同第4,483,779号で論じられるようなアルキルポリグリコシド；米国特許第5,332,528号で論じられるようなポリヒドロキシ脂肪酸アミド；並びに米国特許第6,482,994号及び国際特許公開第01/42408号で論じられるようなエーテル末端保護ポリ(オキシアルキル化)アルコール界面活性剤が挙げられる。

【0054】

半極性非イオン性補助界面活性剤の非限定例としては、約10～約18個の炭素原子のアルキル部分1個と、約1～約3個の炭素原子を含有するアルキル部分及びヒドロキシアルキル部分からなる群から選択される部分2個と、を含有する水溶性アミノオキシド；約10～約18個の炭素原子のアルキル部分1個と、約1～約3個の炭素原子を含有するアルキル部分及びヒドロキシアルキル部分からなる群から選択される部分2個と、を含有する水溶性ホスフィンオキシド；並びに約10～約18個の炭素原子のアルキル部分1個と、約1～約3個の炭素原子のアルキル部分及びヒドロキシアルキル部分からなる群から選択される部分1個とを含有する水溶性スルホキシドが挙げられる。国際特許公開第01/32816号、米国特許第4,681,704号、及び同第4,133,779号を参照のこと。

【0055】

カチオン性補助界面活性剤の非限定的な例としては、米国特許第6,136,769号で論じられるようなアルコキシレート第四級アンモニウム(AQA)界面活性剤；米国特許第6,004,922号で論じられるようなジメチルヒドロキシエチル第四級アンモニウム；ジメチルヒドロキシエチルラウリルアンモニウムクロリド；国際特許公開特許第98/35002号、同第98/35003号、同第98/35004号、同第98/35005号及び同第98/35006号で論じられるようなポリアミンカチオン性界面活性剤；米国特許第4,228,042号、同第4,239,660号、同第4,260,529号及び同第6,022,844号で論じられるようなカチオン性エステル界面活性剤

10

20

30

40

50

；並びに米国特許第 6, 221, 825 号及び国際特許公開特許第 00/47708 号で論じられるようなアミノ界面活性剤、具体的にはアミドプロピルジメチルアミン (APA) などの、26 個までの炭素原子を有し得る第四級アンモニウム界面活性剤が挙げられる。

【0056】

本明細書で有用なアニオン性補助界面活性剤の非限定例としては、 $C_{10} \sim C_{20}$ 第一級分枝鎖及びランダムアルキルサルフェート (AS)； $C_{10} \sim C_{18}$ 第二級 (2, 3) アルキルサルフェート； $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルアルコキシサルフェート (AEXS) (式中、x は 1 ~ 30 である)；1 ~ 5 個のエトキシ単位を含む $C_{10} \sim C_{18}$ アルキルアルコキシカルボキシレート；米国特許第 6, 020, 303 号及び同第 6, 060, 443 号に記載されているような中鎖分枝状アルキルサルフェート；米国特許第 6, 008, 181 号及び同第 6, 020, 303 号に記載されているような中鎖分枝状アルキルアルコキシサルフェート；国際特許公開第 99/05243 号、同第 99/05242 号及び同第 99/05244 号に記載されているような変性アルキルベンゼンスルホネート (MLAS)；メチルエステルスルホネート (MES)；並びに α -オレフィンスルホネート (AOS) が挙げられる。

10

【0057】

本発明はまた、本発明の両親媒性グラフトポリマーと、 $C_8 \sim C_{18}$ 直鎖アルキルスルホネート界面活性剤及び補助界面活性剤を含む界面活性剤系と、を含む組成物にも関し得る。この組成物は、任意の形態、すなわち液体の形態；粉末、顆粒、粒塊、ペースト、錠剤、小袋、棒、ゲル等の固体；エマルジョン；二区画容器で供給される形式；噴霧又は泡洗剤；予め湿らせた拭取り布 (すなわち、MacKeyらの米国特許第 6, 121, 165 号で論じられるような、不織布材を組み合わせた洗浄組成物)；消費者により水で活性化される乾燥拭取り布 (すなわち、Fowlerらの米国特許第 5, 980, 931 号で論じられているもののような、不織布材を組み合わせた洗浄組成物)；及びその他の均質又は多相の消費者洗浄製品の形態であってよい。

20

【0058】

1 つの実施形態では、本発明の洗浄組成物は、液体又は固体の洗濯洗剤組成物である。別の実施形態では、本発明の洗浄組成物は、硬質表面洗浄組成物であり、好ましくはこの硬質表面洗浄組成物は不織布基材に含浸される。本明細書で使用する時、「含浸」とは、不織布基材の少なくとも一部分に硬質表面洗浄組成物が染み込むように、好ましくは硬質表面洗浄組成物が不織布基材に完全に染み渡るように、硬質表面洗浄組成物が不織布基材と接触して置かれることを意味する。洗浄組成物はまた、堅木、タイル、セラミック、プラスチック、革、金属、ガラス等の、様々な表面を洗浄するカーケア組成物で使用されてもよい。また、この洗浄組成物は、界面活性剤が遊離硬度に接触する、シャンプー組成物、身体洗浄剤、液体又は固体の石鹼及びその他の洗浄組成物等の、パーソナルケア組成物及びペットケア組成物、並びに石油掘削組成物等の硬度耐性界面活性剤系を必要とする全ての組成物に使用されるように設計することが可能である。

30

【0059】

別の実施形態では、洗浄組成物は、液体食器手洗い用組成物、固体自動食器洗い用組成物、液体自動食器洗い用組成物、及び自動食器洗い用組成物のタブ/単位用量形態のような食器洗浄組成物である。

40

【0060】

極めて典型的には、本明細書の洗浄組成物、例えば洗濯洗剤、洗濯洗剤添加剤、硬質表面洗浄剤、合成及び石鹼ベースの洗濯固形物、布地柔軟仕上げ剤、並びに布地処理用の液体、固体及び布地処理用の全ての種類の物品は、いくつかの補助剤を必要とするが、漂白添加剤のような単純に処方された特定の製品は、例えば酸素漂白剤及び本明細書に記載されるような界面活性剤のみを必要とし得る。適切な洗濯又は洗浄補助剤物質の包括的リストは、国際特許公開特許第 99/05242 号に見出すことができる。

【0061】

50

通常の洗浄補助剤としては、ビルダー、酵素、上述されていないポリマー、漂白剤、漂白活性化剤、触媒物質等が挙げられ、上に既に定義された物質を除く。本明細書のその他の洗浄補助剤としては、起泡促進剤、抑泡剤（消泡剤）等、各種の活性成分若しくは特殊な材料、例えば、上述した以外の分散性ポリマー（例えば、BASF Corp. 製、又は Rohm & Haas 製）、カラスペックル、シルバークレア、曇り防止剤及び/又は耐食剤、染料、充填剤、殺菌剤、アルカリ源、ヒドロトロップ、酸化防止剤、酵素安定化剤、プロ香料、香料、可溶化剤、キャリア、加工助剤、顔料、並びに液体製剤の場合、溶媒、キレート剤、移染阻害剤、分散剤、増白剤、抑泡剤、染料、構造弾性化剤（structure elasticizing agents）、布地柔軟仕上げ剤、磨耗防止剤、ヒドロトロップ、加工助剤、並びにその他の布地ケア剤、表面及びスキンケア剤を挙げることができる。このような他の洗浄補助剤及び使用量の好適な例は、米国特許第 5, 576, 282 号、同第 6, 306, 812 (B1) 号及び同第 6, 326, 348 (B1) 号に見出される。

10

【0062】

使用方法

本発明は、対象とする表面を洗浄するための方法を含む。本明細書で使用する時、「対象とする表面」としては、布地、食器、ガラス製品及びその他調理用表面、硬質表面、毛髪又は皮膚等の表面を挙げることができる。本明細書で使用する時、「硬質表面」は、硬木、タイル、セラミック、プラスチック、革、金属、ガラスなどの一般的家庭で見られる硬質表面を包含する。この方法は、修飾されたポリオール化合物を含む組成物が、原液の形態で、又は洗浄溶液で希釈されて、少なくとも対象とする表面の一部と接触し、次いで所望により、対象とする表面をすすぐ工程を含む。好ましくは、対象とする表面には、前述した任意のすすぎ工程の前に洗浄工程が実施される。本発明の目的のために、洗浄工程には、これらに限定されないが、擦ること、拭くこと及び機械的な攪拌が含まれる。

20

【0063】

当業者には理解されるように、本発明の洗浄組成物は、理想的には、ホームケア（硬質表面洗浄組成物）及び/又は洗濯用途における使用に適している。

【0064】

組成物溶液の pH は、洗浄される対象とする表面に対して最も相補的になるように、pH 約 5 ~ 約 11 の広い範囲にわたって選択される。皮膚及び毛髪洗浄のようなパーソナルケアの場合、かかる組成物の pH は、好ましくは pH 約 5 ~ 約 8 であり、洗濯洗浄組成物の場合は、pH 約 8 ~ 約 10 である。組成物は、好ましくは、溶液中約 200 ppm ~ 約 10,000 ppm の濃度で用いられる。水温は、好ましくは約 5 ~ 約 100 の範囲である。

30

【0065】

洗濯洗浄組成物で使用される場合、組成物は、好ましくは、溶液（又は洗浄液）中約 200 ppm ~ 約 10000 ppm の濃度で用いられる。水温は、好ましくは約 5 ~ 約 60 の範囲である。水対布地の割合は、好ましくは約 1 : 1 ~ 約 20 : 1 である。

【0066】

この方法は、本発明の組成物の一実施形態に含浸させた不織布基材と接触させる工程を含み得る。本願で使用する時、「不織布基材」は、適切な坪量、キャリア（厚さ）、吸収力及び強度特性を有する任意の従来通りに作られた不織布シート又はウェブを含み得る。好適な市販の不織布基材の例としては、DuPont より商品名 SONTARA（登録商標）及び James River Corp. より商品名 POLYWEB（登録商標）として販売されるものが挙げられる。

40

【0067】

当業者には理解されるように、本発明の洗浄組成物は、液体食器洗浄組成物での使用に理想的には適している。本発明の液体食器用組成物を使用するための方法は、汚れた食器を有効量、典型的には約 0.5 mL ~ 約 20 mL（処理される食器 25 当たり）の、水に希釈した本発明の液体食器洗浄組成物に接触させる工程を含む。

50

【0068】

試験方法

GPC

ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) : ポリマー分散度は、MZ Analy sen technik (Mainz, Germany) の SEC カラムセット (カラムタイプ MZ - Gel SD Plus、高度架橋スチレン/ジビニルベンゼンコポリマー、粒径 5 μm 、(第1カラム : L : 300 mm、ID : 8 mm、気孔率 : 100 ; 第2カラム : L : 300 mm、ID : 8 mm、気孔率 : 10e3 ; 第3カラム : L : 300 mm、ID : 8 mm、気孔率 : 10e5 ; 第4カラム : L : 300 mm、ID : 8 mm、気孔率 : 10e6)) ; 溶離剤 : テトラヒドロフラン、流速 : 1.00 mL / 分 ; 注入量 : 100.00 μL 、カラム温度 : 35、Polymer Standards Service (Mainz, Germany) の 374 g / モル ~ 2.180.000 g / モルの範囲のポリスチレン標準品を用いて校正された 0.1 ~ 0.2 重量% の範囲のサンプル濃度を用いるサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によって測定し、校正には Polymer Standards Service (Mainz, Germany) の WINGPC を用いた。

10

【0069】

GPEC

勾配ポリマー溶出クロマトグラフィー (GPEC) : 試験溶液は、ポリマーサンプルをテトラヒドロフラン (THF) 中に 10 g / L の濃度で溶解させることにより調製した。この溶液のうち、2 μL を HPLC 測定装置に注入した。寸法 4.6 x 50 mm 及び粒径 2.5 μm の Waters XBridge Hilic HPLC カラムを用いて、分離を実施した。溶離開始条件は 100% アセトニトリル (ACN) であり、0.3 mL の後、5.7 mL 以内で、60% / 40% の水 / アセトニトリルの組成まで直線的に組成を変更した。その後、0.3 mL 以内で、95% / 5% の水 / アセトニトリルまで組成を変更した。クロマトグラフカラムを、最後に記載した組成の溶離剤 1.5 mL を用いてすすぎ、0.3 mL 以内で初期条件までリセットした。体積流量は 3 mL / 分とし、カラム温度は 80 とした。検出には、蒸発光散乱検出器 (ELSD、Polymer Laboratories GmbH (Darmstadt) の型 PL - ELS 2100) を用いた (ELSD 条件 : 青色 LED 波長 = 480 nm、蒸発温度 = 85、ネブライザ温度 = 50、気体流 = 1.5 SLM (1 分当たりの標準リットル))。

20

30

【0070】

【表1】

表1 : カラム : Waters XBridge Hilic ; i. D. 4.6 mm、長さ 50 mm ; カラム温度 : 80 $^{\circ}\text{C}$ 、流速 : 3 mL / 分 ; 注入量 : 2 mL ; 濃度 : 10 mg / mL ; 勾配。

| 容積 | H ₂ O 重量 | ACN 重量 | 時間 (分) |
|------|---------------------|--------|--------|
| 0.15 | 0 | 100 | 0 |
| 0.45 | 0 | 100 | 0.1 |
| 6.15 | 60 | 40 | 2 |
| 6.25 | 95 | 5 | 2.033 |

40

【0071】

基準材料として、ポリエチレングリコール (分子量 $M_n = 6000$ g / モル、BASF SE から Pluriol (登録商標) E 6000 として入手可能)、及びポリ酢酸ビニル (分子量 50000 g / モル、Alfa Aesar Company (ポリ酢酸ビニル M.W. 約 50000、注文番号 A12732、ロット番号 10163914) から入手可能) を使用した。ポリエチレングリコール基準品の分子量が、両親媒性グラフトポリマーの合成にグラフト基材 (化合物 A) として用いるポリエチレングリコールのも

50

のと同じであることに留意する。

【0072】

グラフトポリマーサンプルのGPEC信号、並びに、基準化合物としてのポリエチレングリコール及びポリ酢酸ビニルのGPEC信号を解析することによって、両親媒性グラフトポリマーの相対極性及び極性分布を決定できる。生成物の極性を、非正規分布と見なすか(Modern Engineering Statistics, Thomas P. Ryan, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007)、又は極性分布の最大値及び極性分布の半値全幅をとって、GPECクロマトグラムの結果を解析することによって、定量化する。2つのホモポリマーを基準品として使用して、これらのクロマトグラムを、ポリ酢酸ビニルの%で表す極性分布に変換した。これは、ポリ酢酸ビニルが0のとき μ が0であり、ポリエチレングリコールが1のとき μ が1であることを意味する。

10

【0073】

ポリマーの極性分布の形状を描写するため、2次中心積率²、及びその平均値 μ を算出した。²の平方根は、連続単変量確率分布の標準偏差に類似する。異なるグラフトポリマーサンプルについて値を比較することによって、極性の期待値 μ 付近の幅の程度、つまり広がりを得ることができる。

【0074】

極性測定データを解析する、すなわち、GPEC法によって得られた結果を数値的結果に変換するための別の可能な方法は、幅の広さと高さの比、つまり、極性分布の最大値におけるピーク高さで除した極性分布の半値全幅を利用するものである。先に説明したように、これは、基準品及び2つのホモポリマー基準品間の最大広さと比較して、その結果を正規化する。

20

【0075】

白色度維持の判定方法及び結果(微量法で得た):洗濯を介してきれいな布地への汚れの再付着を防止することによる、白色度維持を評価する方法について記載する。

【0076】

全ての構成成分は原液として調製し、それぞれ10mLのバイアル瓶を最終洗濯溶液に混合する。次に、調製した洗濯溶液を、96ウェルのマイクロタイタープレート(1ウェル当たり150マイクロリットル)に移す。バイアル瓶1本当たり8ウェルを満たし、内部複製物は、プレート(MTP)全体に無作為に分散させる。1ウェルプレート当たり、それぞれ複製8つの12種類の生成物を試験する。各プレートには、ウェルプレートに配置されシリコンゴムで密封された、予め濡らした布地が入っている。9つの小型玉軸受を各ウェル内に入れ、続いて、20rpmで磁氣的に攪拌して、洗濯時間中の機械的ストレスを与える。実験を、2種類の異なる布地(予備洗浄かつFE予備処理済みポリエステル854、予備洗浄済みEmpirical Manufacturing CoのKnitted Cotton)に対して繰り返す。それぞれ、2種類の異なる汚れ組成物(油/カーボンブラック、粘土/油)を有する。布地を、MTPに合う形状に切断し、使用前に脱塩水が入ったコップに入れ、約30分間水に浸漬できる。次に、布地を取り出し、2枚のペーパータオルの間に置く。丸めることによって、過剰の水を布地からしぼり出し、布地が湿って/濡れているが、水がたれない状態にする。この布地の予備湿潤工程は、試験中に、毛細管力によって洗濯溶液が布地に染み込むことを避けるために重要である。洗濯時間は、室温にて、粘土/油混合物に関しては60分、カーボンブラック/油混合物に関しては30分である。洗濯後、室温にて、平坦な金属格子上で布地を乾燥させる。乾燥したら、Spectrolino色測定器を用いて、処理した全ての汚れについて各布地を測定して、基準サンプルに対する白色度を判定する。

30

40

【0077】

最終洗濯溶液は、洗剤原液、硬度溶液、人工原液、粘土/油又はカーボンブラックのいずれかの汚れ組成物(定義は以下を参照)からなる汚れ原液を組み合わせで調製する。最終洗濯溶液は、各150マイクロリットルウェル中、洗剤濃度3500ppm、硬度3.

50

4 ミリモル (3 : 1 Ca : Mg、20 US gpg)、ポリマー濃度 35 ppm、粘土 1500 ppm & 油 1000 ppm 混合物、又はカーボンブラック 500 ppm & 油 1000 ppm 混合物濃度を含んでいる。

【0078】

Arizona Test Dust (0 ~ 3) として定義される粘土は、Powder Technology Inc から購入した。カーボンブラック 1333 - 84 - 4 は Fisher Chemical から購入した。油混合物は、(12 % 人工的身体汚れ、12 % 食用油、76 % プロピレングリコール) と定められ、人工的身体汚れの組成物は、(パーム核脂肪酸 15 %、オレイン酸 15 %、パラフィン油 15 %、オリーブ油 15 %、大豆油 15 %、スクアレン 5 %、コレステロール (95 %) 5 %、ミリスチン酸 (95 %) 5 %、パルミチン酸 (95 %) 5 %、ステアリン酸 (90 % +) 5 %) と定められる。

10

【0079】

布地の予備洗浄「FEなし(布地向上剤抜きを意味する)」; WE Miniwasher (水 3.5 リットル) で 400 g の布地を次のように洗濯する、18.6 g の Ariel Compact 粉末洗剤を用いて 60 で短時間コースを 2 回、洗剤抜き 60 で短時間コースを 2 回、回転式乾燥機で乾燥。布地の予備洗浄「FE予備処理」; WE Miniwasher (水 3.5 リットル) で 400 g の布地を次のように洗濯する、18.6 g の Ariel Compact 粉末洗剤を用いて 60 で短時間コースを 2 回、短時間コースを 2 回、洗剤抜き 60 で短時間コースを 3 回、各主要洗浄液に 8.2 g の Lenor Concentrate を加え 40 で短時間コースを 3 回、8.2 g の Lenor Concentrate を最終すすぎ液に加え、40 で短時間コースを 1 回。回転式乾燥機で乾燥した。

20

【実施例】

【0080】

材料:

添加剤 D1 : 非イオン性 (NIO) 界面活性剤 1 : アルコキシル化単一分枝状 C10 ゲルベアルコール、曇点約 80 (EN 1890、方法 A に従って測定)、Lutensol XL100 として入手可能

添加剤 D2 : NIO 界面活性剤 2 : アルコキシル化単一分枝状 C10 ゲルベアルコール、曇点約 71 (EN 1890、方法 D に従って測定)、Lutensol XL70 として入手可能

30

添加剤 D3 : NIO 界面活性剤 3 : アルコキシル化単一分枝状 C10 ゲルベアルコール、曇点約 60 (EN 1890、方法 E に従って測定)、Lutensol XL50 として入手可能

ポリアルキレングリコール A : PEG 6000、分子量 Mn 6000 g / モルのポリエチレングリコール、例えば、Pluriol (登録商標) E6000 として入手可能。

反応開始剤 C : 第三ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート : 例えば、Akzo Nobel から「Trigonox 21 S」として入手可能。

40

【0081】

2 ~ 2 g として示される 8 つの管型反応器部分を用いて、重合を実施した。管型反応器部分 2 ~ 2 c の間隙容積はそれぞれ 45 mL であり、管型反応器部分 2 d ~ 2 g の間隙容積は 130 mL である。管型反応器部分 2 ~ 2 g の長さはそれぞれ 50 cm であり、管型反応器部分 2 ~ 2 c の内径は 1.2 cm、管型反応器部分 2 d ~ 2 g の内径は 2.3 cm である。これらの管型反応器部分は、Fluitec 社の SMX 静的ミキサーで満たされており、供給側として示される「入口」と、出口側として示される「出口」を有する。この構成で用いたポンプは、HNP Mikrosysteme GmbH 社から供給されるマイクロ環状ギアポンプとした。

【0082】

50

これらの管型反応器部分は、直列で操作されており、管型反応器部分2の出口が部分2aの供給側に接続されている。

【0083】

実施例1：管型反応器部分2の供給側に、172g/hのPEG 6000（成分A）、27.1g/hの85のLutensol（登録商標）XL 100（成分D）、及び64.5g/hの室温の酢酸ビニル（成分B）の混合物からなる流れを供給した。管型反応器部分2cの出口側の流れを、管型反応器部分2の供給側に、ギアポンプによって4500g/hの速度で再循環させた。9.6g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigono x（登録商標）21 S溶液（成分C）の流れを、ギアポンプのすぐ前（吸入側）でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分2～2cの温度は92とした。管型反応器部分2dの出口側の流れを、2dの供給側に接続された動的ミキサーに、ギアポンプによって4500g/hの速度で再循環させた（再循環した流れは、ギアポンプ 動的ミキサー 2dの供給側（feed seed）に入る）。64.5g/hの室温の酢酸ビニル（成分B）の流れを、ギアポンプのすぐ前（吸入側）でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分2dの温度は91とした。管型反応器部分2eの出口側の流れを、2eの供給側に接続された動的ミキサーに、ギアポンプによって4500g/hの速度で再循環させた（再循環した流れは、ギアポンプ 動的ミキサー 2eの供給側に入る）。64.5g/hの室温の酢酸ビニル（成分B）の流れを、ギアポンプのすぐ前（吸入側）でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分2eの温度は90.5とした。管型反応器部分2fの出口側の流れを、2eの供給側に接続された動的ミキサーに、ギアポンプによって4500g/hの速度で再循環させた（再循環した流れは、ギアポンプ 動的ミキサー 2fの供給側に入る）。64.5g/hの室温の酢酸ビニル（成分B）の流れを、ギアポンプのすぐ前（吸入側）でこの再循環流れに供給した。2fの温度は90.5とした。管型反応器部分2gの供給側に、9.6g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigono x（登録商標）21 S溶液（成分C）の流れを供給した。管型反応器部分2gの温度は100とし、2gの出口側における圧力は圧力制御バーで制御して、0.8MPa（8バール）で一定に維持した。

10

20

【0084】

実施例2：管型反応器部分2の供給側に、182g/hの85のPEG 6000（成分A）の流れ、28.6g/hの85のLutensol（登録商標）XL 100（成分D）の流れ、及び12.6g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigono x（登録商標）21 S溶液（成分C）の流れを供給した。273g/hの室温の酢酸ビニル（成分B）の流れを、管型反応器部分2aの供給側に供給した。管型反応器部分2～2gの温度は95とした。2gの出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.4MPa（4バール）で一定に維持した。

30

【0085】

実施例3：管型反応器部分2の供給側に、137g/hの85のPEG 6000（成分A）の流れ、21.6g/hの85のLutensol（登録商標）XL 100（成分D）の流れ、及び9.5g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigono x（登録商標）21 S溶液（成分C）の流れを供給した。205.5g/hの室温の酢酸ビニル（成分B）の流れを、管型反応器部分2aの供給側に供給した。管型反応器部分2～2gの温度は95とした。2gの出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.5MPa（5バール）で一定に維持した。

40

【0086】

実施例4：管型反応器部分2の供給側に、91g/hの85のPEG 6000（成分A）の流れ、14.3g/hの85のLutensol（登録商標）XL 100（成分D）の流れ、及び6.3g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigono x（登録商標）21 S溶液（成分C）の流れを供給した。136.5g/hの室温の酢酸ビニル（成分B）の流れを、管型反応器部分2aの供給側に供給した。管型反応器部分2～2gの温度は95とした。2gの出口側の圧力は、圧力制御バーで制

50

御して、0.6 MPa (6 パール) で一定に維持した。

【0087】

実施例5：管型反応器部分2の供給側に、167.7 g/hの85 のPEG 6000 (成分A)の流れ、26.4 g/hの85 のLutensol (登録商標) XL 100 (成分D)の流れ、及び20.8 g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigonox (登録商標) 21 S溶液 (成分C)の流れを供給した。管型反応器部分2eの出口側の流れを、管型反応器部分2の供給側に、ギアポンプによって600 g/hの速度で再循環させた。再循環流れにおいて、251.6 g/hの室温の酢酸ビニル (成分B)の流れを、ギアポンプのすぐ前 (管型反応器部分2e出口側と管型反応器部分2供給側との間) に供給した。管型反応器部分2~2gの温度は94 とした。2gの出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.6 MPa (6 パール) で一定に維持した。

10

【0088】

実施例6：管型反応器部分2の供給側に、167.7 g/hの85 のPEG 6000 (成分A)の流れ、26.4 g/hの85 のLutensol (登録商標) XL 100 (成分D)の流れ、及び20.8 g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigonox (登録商標) 21 S溶液 (成分C)の流れを供給した。管型反応器部分2cの出口側の流れを、管型反応器部分2の供給側に、ギアポンプによって180 g/hの速度で再循環させた。再循環流れにおいて、106.1 g/hの室温の酢酸ビニル (成分B)の流れを、ギアポンプのすぐ前 (管型反応器部分2c出口側と管型反応器部分2供給側との間) に供給した。管型反応器部分2~2gの温度は95 とした。管型反応器部分2d及び2fの供給側に、それぞれ72.7 g/hの室温の酢酸ビニル (成分B)の2つの流れを供給した。2gの出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.6 MPa (6 パール) で一定に維持した。

20

【0089】

実施例7：167.7 g/hの85 のPEG 6000 (成分A)の流れ、及び20.8 g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigonox (登録商標) 21 S溶液 (成分C)の流れを、管型反応器部分2の供給側に供給した。管型反応器部分2cの出口側の流れを、管型反応器部分2の供給側に、ギアポンプによって180 g/hの速度で再循環させた。再循環流れにおいて、106.1 g/hの室温の酢酸ビニル (成分B)の流れを、ギアポンプのすぐ前 (管型反応器部分2c出口側と管型反応器部分2供給側との間) に供給した。管型反応器部分2~2gの温度は95 とした。管型反応器部分2d及び2fの供給側に、それぞれ72.7 g/hの室温の酢酸ビニル (成分B)の2つの流れを供給した。2gの出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.6 MPa (6 パール) で一定に維持した。

30

【0090】

実施例8：167.7 g/hのPEG 6000と26.4 g/hのLutensol (登録商標) XL 100の85 の混合物からなる流れ、及び251.7 g/hの室温の酢酸ビニルの流れを、管型反応器部分2の供給側に供給した。管型反応器部分2cの出口の流れを、管型反応器部分2の供給側に、ギアポンプによって4500 g/hの速度で再循環させた。10.3 g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigonox (登録商標) 21 S溶液の流れを、部分2fの供給側に供給した。管型反応器部分2~2cの温度は93 とした。管型反応器部分2d~2gの温度は93 とした。2gの出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.6 MPa (6 パール) で一定に維持した。

40

【0091】

実施例9：167.7 g/hの85 のPEG 6000の流れ、及び251.7 g/hの室温の酢酸ビニルの流れを、管型反応器部分2の供給側に供給した。管型反応器部分2cの出口の流れを、管型反応器部分2の供給側に、ギアポンプによって4500 g/hの速度で再循環させた。10.3 g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量%

50

Trigonox (登録商標) 21 S 溶液の流れを、部分 2 f の供給側に供給した。管型反応器部分 2 ~ 2 c の温度は 93 とした。管型反応器部分 2 d ~ 2 g の温度は 93 とした。2 g の出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.6 MPa (6 バール) で一定に維持した。

【0092】

実施例 10 : 132.2 g/h の 85 の PEG 6000 の混合物からなる流れを、反応器部分 2 の供給側に供給した。198.3 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを部分 2 d の供給側に供給し、9.1 g/h の室温のトリプロピレングリコール中 25 重量% Trigonox (登録商標) 21 S 溶液の流れを管型反応器部分 2 c の供給側に供給した。管型反応器部分 2 d の出口の流れを、管型反応器部分 2 e の供給側に、ギアポンプによって 3200 g/h の速度で再循環させた。管型反応器部分 2 f の供給側に、7.2 g/h の室温のトリプロピレングリコール中 25 重量% Trigonox (登録商標) 21 S 溶液の流れを供給した。管型反応器部分 2 ~ 2 c の温度は 88 とした。管型反応器部分 2 d ~ 2 g の温度は 91 とした。2 g の出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.6 MPa (6 バール) で一定に維持した。

10

【0093】

実施例 11 : 182 g/h の 85 の PEG 6000 の流れ、及び 273 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを、部分 2 の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分 2 c の出口の流れを、管型反応器部分 2 の供給側に、ギアポンプによって 4500 g/h の速度で再循環させた。10 g/h の室温のトリプロピレングリコール中 25 重量% Trigonox (登録商標) 21 S 溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前 (吸入側) でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分 2 ~ 2 c の温度は 90 とした。管型反応器部分 2 d ~ 2 g の温度は 88 とした。2 g の出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.6 MPa (6 バール) で一定に維持した。

20

【0094】

実施例 12 : 182 g/h の 85 の PEG 6000 の流れ、及び 273 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを、部分 2 の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分 2 c の出口の流れを、管型反応器部分 2 の供給側に、ギアポンプによって 4500 g/h の速度で再循環させた。5 g/h の室温のトリプロピレングリコール中 25 重量% Trigonox (登録商標) 21 S 溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前 (吸入側) でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分 2 ~ 2 c の温度は 90 とした。管型反応器部分 2 d ~ 2 g の温度は 88 とした。2 g の出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.6 MPa (6 バール) で一定に維持した。

30

【0095】

実施例 13 : 178 g/h の 85 の PEG 6000 の流れ、及び 267 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを、部分 2 の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分 2 c の出口の流れを、管型反応器部分 2 の供給側に、ギアポンプによって 4500 g/h の速度で再循環させた。20 g/h の室温のトリプロピレングリコール中 25 重量% Trigonox (登録商標) 21 S 溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前 (吸入側) でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分 2 ~ 2 c の温度は 90 とした。管型反応器部分 2 d ~ 2 g の温度は 88 とした。2 g の出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.6 MPa (6 バール) で一定に維持した。

40

【0096】

実施例 14 : 303 g/h の 85 の PEG 6000 の流れ、及び 151.5 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを、部分 2 の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分 2 c の出口の流れを、管型反応器部分 2 の供給側に、ギアポンプによって 4500 g/h の速度で再循環させた。10 g/h の室温のトリプロピレングリコール中 25 重量% Trigonox (登録商標) 21 S 溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前 (吸入側) でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分 2 ~ 2 c の温度は 90 とした。管型反応器部分 2 d ~ 2 g の温度は 88 とした。2 g の出口側の圧力は、圧力制御

50

バーで制御して、0.6 MPa (6 パール) で一定に維持した。

【0097】

実施例15：303 g/hの85 のPEG 6000の流れ、及び151.5 g/hの室温の酢酸ビニルの流れを、部分2の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分2cの出口の流れを、管型反応器部分2の供給側に、ギアポンプによって9000 g/hの速度で再循環させた。10 g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigono x (登録商標) 21 S溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前(吸入側)でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分2~2cの温度は90 とした。管型反応器部分2d~2gの温度は88 とした。2gの出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.6 MPa (6 パール) で一定に維持した。

10

【0098】

実施例16：182 g/hの85 のPEG 6000の流れ、及び136.5 g/hの室温の酢酸ビニルの流れを、部分2の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分2cの出口の流れを、管型反応器部分2の供給側に、ギアポンプによって4500 g/hの速度で再循環させた。10 g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigono x (登録商標) 21 S溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前(吸入側)でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分2~2cの温度は92 とした。管型反応器部分2dの出口の流れを、2dの供給側に接続された動的ミキサーに、ギアポンプによって4500 g/hの速度で再循環させた(再循環した流れは、ギアポンプ 動的ミキサー 2dの供給側に入る)。136.5 g/hの室温の酢酸ビニルの流れを、ギアポンプのすぐ前(吸入側)でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分2d~2gの温度は93 とし、部分2gの出口側における圧力は、調整弁で0.6 MPa (6 パール) に制御した。

20

【0099】

実施例17：182 g/hの85 のPEG 6000の流れ、及び182 g/hの室温の酢酸ビニルの流れを、部分2の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分2cの出口の流れを、管型反応器部分2の供給側に、ギアポンプによって4500 g/hの速度で再循環させた。10 g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigono x (登録商標) 21 S溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前(吸入側)でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分2~2cの温度は92 とした。管型反応器部分2dの出口の流れを、2dの供給側に接続された動的ミキサーに、ギアポンプによって4500 g/hの速度で再循環させた(再循環した流れは、ギアポンプ 動的ミキサー 2dの供給側に入る)。91 g/hの室温の酢酸ビニルの流れを、ギアポンプのすぐ前(吸入側)でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分2d~2gの温度は93 とし、部分2gの出口側における圧力は、調整弁で0.5 MPa (5 パール) に制御した。

30

【0100】

実施例18：162.7 g/hのPEG 6000と25.6 g/hのLutensol XL100の85 の混合物からなる流れ、及び122 g/hの室温の酢酸ビニルの流れを、部分2の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分2cの出口の流れを、管型反応器部分2の供給側に、ギアポンプによって4500 g/hの速度で再循環させた。10 g/hの室温のトリプロピレングリコール中25重量% Trigono x (登録商標) 21 S溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前(吸入側)でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分2~2cの温度は92 とした。管型反応器部分2dの出口の流れを、2dの供給側に接続された動的ミキサーに、ギアポンプによって4500 g/hの速度で再循環させた(再循環した流れは、ギアポンプ 動的ミキサー 2dの供給側に入る)。122 g/hの室温の酢酸ビニルの流れを、ギアポンプのすぐ前(吸入側)でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分2d~2gの温度は93 とし、部分2gの出口側における圧力は、調整弁で0.5 MPa (5 パール) に制御した。

40

【0101】

50

実施例 19 : 261 g/h の 85 の PEG 6000 の流れ、及び 97.9 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを、部分 2 の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分 2 c の出口の流れを、管型反応器部分 2 の供給側に、ギアポンプによって 9600 g/h の速度で再循環させた。10 g/h の室温のトリプロピレングリコール中 25 重量% Trigono x (登録商標) 21 S 溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前 (吸入側) でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分 2 ~ 2 c の温度は 92 とした。管型反応器部分 2 d の出口の流れを、2 d の供給側に接続された動的ミキサーに、ギアポンプによって 9,600 g/h の速度で再循環させた (再循環した流れは、ギアポンプ動的ミキサー 2 d の供給側に入る)。97.9 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを、ギアポンプのすぐ前 (吸入側) でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分 2 d ~ 2 g の温度は 93 とし、部分 2 g の出口側における圧力は、調整弁で 0.5 MPa (5 パール) に制御した。

10

【0102】

実施例 20 : 258 g/h の 85 の PEG 6000 の流れ、及び 96.8 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを、部分 2 の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分 2 c の出口の流れを、管型反応器部分 2 の供給側に、ギアポンプによって 4500 g/h の速度で再循環させた。14.3 g/h の室温のトリプロピレングリコール中 25 重量% Trigono x (登録商標) 21 S 溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前 (吸入側) でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分 2 ~ 2 c の温度は 92 とした。管型反応器部分 2 d の出口の流れを、2 d の供給側に接続された動的ミキサーに、ギアポンプによって 4500 g/h の速度で再循環させた (再循環した流れは、ギアポンプ動的ミキサー 2 d の供給側に入る)。96.8 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを、ギアポンプのすぐ前 (吸入側) でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分 2 d ~ 2 g の温度は 93 とし、部分 2 g の出口側における圧力は、調整弁で 0.5 MPa (5 パール) に制御した。

20

【0103】

実施例 21 : 228 g/h の 85 の PEG 6000 の流れ、及び 114 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを、部分 2 の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分 2 c の出口の流れを、管型反応器部分 2 の供給側に、ギアポンプによって 4800 g/h の速度で再循環させた。12.7 g/h の室温のトリプロピレングリコール中 25 重量% Trigono x (登録商標) 21 S 溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前 (吸入側) でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分 2 ~ 2 c の温度は 92 とした。管型反応器部分 2 d の出口の流れを、2 d の供給側に接続された動的ミキサーに、ギアポンプによって 4800 g/h の速度で再循環させた (再循環した流れは、ギアポンプ動的ミキサー 2 d の供給側に入る)。114 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを、ギアポンプのすぐ前 (吸入側) でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分 2 d ~ 2 g の温度は 93 とし、部分 2 g の出口側における圧力は、調整弁で 0.5 MPa (5 パール) に制御した。

30

【0104】

実施例 22 : 180 g/h の 85 の PEG 6000 の流れ、及び 270 g/h の室温の酢酸ビニルの流れを、部分 2 の供給側に取り付けられた動的ミキサーに供給した。管型反応器部分 2 c の出口の流れを、管型反応器部分 2 の供給側に、ギアポンプによって 4500 g/h の速度で再循環させた。15 g/h の室温のトリプロピレングリコール中 25 重量% Trigono x (登録商標) 21 S 溶液の流れを、ギアポンプのすぐ前 (吸入側) でこの再循環流れに供給した。管型反応器部分 2 ~ 2 c の温度は 90 とした。管型反応器部分 2 d ~ 2 g の温度は 88 とした。2 g の出口側の圧力は、圧力制御バーで制御して、0.5 MPa (5 パール) で一定に維持した。

40

【0105】

実施例 23 : 反応器は、2、2 a 及び 2 b として示される 3 つの部分で構成される。部分 2 は、251 mL の間隙容積を有する、長さ 20 m、内径 4 mm の鋼管である。部分 2

50

a は、283 mL の間隙容積を有する、長さ10 m、内径6 mm の鋼管である。部分2 b は、283 mL の間隙容積を有する、長さ10 m、内径8 mm の鋼管である。これら3つの部分を油浴に漬けた。これらの管型反応器部分は、直列で操作されており、部分2の出口が部分2 a の供給側に接続され、部分2 a の出口が部分2 b の供給側に接続されている。255 g/h の PEG 6000、67 g/h の Lutensol (登録商標) XL 100、及び158 g/h かつ31.5 g のトリプロピレングリコール中25重量% Trigonox (登録商標) 21 S 溶液の60 の混合物からなる流れを、部分2の供給側に供給した。部分2 a の出口側の流れを、部分2の供給側に、ギアポンプによって696 g/h の速度で再循環させた。3つの反応器部分を漬けた油浴の温度は90 であった。部分2の圧力は0.69 MPa (6.9 パール)、部分2 a の圧力は0.64 MPa (6.4 パール)、部分2 b の圧力は0.39 MPa (3.9 パール) であった。

10

【0106】

実施例24:

材料:

ポリアルキレングリコール A : PEG 4000、分子量 Mn 4000 g/mol のポリエチレングリコール、例えば、Pluriol (登録商標) E 4000 として入手可能。

モノマー B : 酢酸ビニル及びブチルアクリレート

反応開始剤 C : 第三ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート: 例えば、Akzo Nobel から「Trigonox (登録商標) 21 S」として入手可能。

20

【0107】

2~2 h (図9参照) として示される8つの管型反応器部分を用いて、重合を実施した。管型反応器部分2、2 b、2 d、及び2 f の間隙容積はそれぞれ56.5 mL であり、管型反応器部分2 a、2 c、2 e、及び2 g の間隙容積は208 mL である。部分2 h は、内径6 mm、長さ2 m、容積56.5 mL を有する。管型反応器部分2~2 g の長さはそれぞれ50 cm であり、管型反応器部分2、2 b、2 d、及び2 f の内径は1.2 cm、管型反応器部分2 a、2 c、2 e、及び2 g の内径は2.3 cm である。これらの管型反応器部分は空であり、静的ミキサーなどの挿入物は使用せず、供給側として示される「入口」と、出口側として示される「出口」とを有する。この構成で用いるポンプは、Gather 社のギアポンプとした。

30

【0108】

これらの管型反応器部分を接続して、4つのループを直列に形成した。各ループは、2つの部分から構成され(ループ1:部分2及び2 a、ループ2:部分2 b及び2 c、ループ3:部分2 d及び2 e、ループ4:部分2 f及び2 g)、1つの部分の出口側を、ループを形成する第2の部分の供給側に再循環させた。各ループは、1つの大きい部分(すなわち、内径2.3 cm)及び1つの小さい部分(すなわち、内径1.2 cm)から構成された。

【0109】

管型反応器部分2 a の出口側の流れを、管型反応器部分2の供給側に、ギアポンプによって108 kg/h の速度で再循環させた。

40

【0110】

管型反応器部分2 c の出口側の流れを、管型反応器部分2 b の供給側に、ギアポンプによって108 kg/h の速度で再循環させた。

【0111】

管型反応器部分2 e の出口側の流れを、管型反応器部分2 d の供給側に、ギアポンプによって92 kg/h の速度で再循環させた。

【0112】

管型反応器部分2 g の出口側の流れを、管型反応器部分2 f の供給側に、ギアポンプによって80 kg/h の速度で再循環させた。

【0113】

50

管型反応器部分 2 の供給側に、

369 g/h の PEG 4000 (成分 A) からなる流れを供給した。

【0114】

それぞれ 123 g/h の室温の酢酸ビニルとブチルアクリレートとの混合物 (92 重量 % の酢酸ビニルと 8 重量 % のブチルアクリレート) (成分 B) の 2 つの流れを、それぞれ部分 2 a 及び 2 c の供給側にあるループ 1 及びループ 2 に供給した。

【0115】

室温のトリプロピレングリコール中 25 重量 % Trigono x (登録商標) 21 S 溶液 (成分 C) の 2 つの流れ (各 10.3 g/h) を、ギアポンプのすぐ後 (加圧側) でループ 1 及びループ 2 の再循環流れに供給した。

10

【0116】

また、室温のトリプロピレングリコール中 25 重量 % Trigono x (登録商標) 21 S 溶液 (成分 C) の 2 つの流れ (各 5.1 g/h) を、ギアポンプのすぐ後 (加圧側) でループ 3 及びループ 4 の再循環流れに供給した。

【0117】

管型反応器部分 2 ~ 2 g の温度は 105 とした。管型反応器部分 2 h の温度は 120 とした。

【0118】

2 h の出口側の圧力は、圧力調整弁で制御して、1.5 MPa (15 バール) で一定に維持した。

20

【0119】

(実施例 25)

材料:

ポリアルキレングリコール A: PEG 4000、分子量 Mn

4000 g/mol のポリエチレングリコール、例えば、Pluriol (登録商標) E 4000 として入手可能。

モノマー B: 酢酸ビニル及びブチルアクリレート

反応開始剤 C: 第三ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート: 例えば、Akzo Nobel から「Trigono x (登録商標) 21 S」として入手可能。

添加剤 D1: 非イオン性 (NIO) 界面活性剤 1: アルコキシル化単一分枝状 C10-ゲルベアルコール、曇点約 80 (EN 1890、方法 A に従って測定)、Lutensol (登録商標) XL100 として入手可能。

30

【0120】

2 ~ 2 h (図 10 参照) として示される 8 つの管型反応器部分を用いて、重合を実施した。管型反応器部分 2、2 b、2 d、及び 2 f の間隙容積はそれぞれ 56.5 mL であり、管型反応器部分 2 a、2 c、2 e、及び 2 g の間隙容積は 208 mL である。部分 2 h は、内径 6 mm、長さ 2 m、容積 56.5 mL を有する。管型反応器部分 2 ~ 2 g のそれぞれの長さは 50 cm であり、管型反応器部分 2、2 b、2 d、及び 2 f の内径は 1.2 cm、管型反応器部分 2 a、2 c、2 e、及び 2 g の内径は 2.3 cm である。これら管型反応器部分は空で、静的ミキサーなどの挿入物は使用せず、供給側として示される「入口」と、出口側として示される「出口」を有する。この構成で用いたポンプは、Gather 社のギアポンプとした。

40

【0121】

これら管型反応器部分を接続して、4 つのループを直列に形成した。各ループは、2 つの部分から構成し (ループ 1: 部分 2 及び 2 a、ループ 2: 部分 2 b 及び 2 c、ループ 3: 部分 2 d 及び 2 e、ループ 4: 部分 2 f 及び 2 g)、1 つの部分の出口側を、ループを形成する第 2 の部分の供給側に再循環させた。各ループは、1 つの大きい部分 (すなわち、内径 2.3 cm) と 1 つの小さい部分 (すなわち、内径 1.2 cm) から構成した。

【0122】

管型反応器部分 2 a の出口側の流れを、管型反応器部分 2 の供給側に、ギアポンプによ

50

って108 g / hの速度で再循環させた。

【0123】

管型反応器部分2cの出口側の流れを、管型反応器部分2bの供給側に、ギアポンプによって108 kg / hの速度で再循環させた。

【0124】

管型反応器部分2eの出口側の流れを、管型反応器部分2dの供給側に、ギアポンプによって92 kg / hの速度で再循環させた。

【0125】

管型反応器部分2gの出口側の流れを、管型反応器部分2fの供給側に、ギアポンプによって80 kg / hの速度で再循環させた。

10

【0126】

管型反応器部分2の供給側に、

423.4 g / hの80 のPEG 4000 (成分A)及び66.6 g / hのLutensol XL100 (成分D1)からなる流れを供給した。

【0127】

それぞれ212.8 g / hの室温の酢酸ビニル (成分B)の2つの流れを、それぞれ部分2a及び2cの供給側にあるループ1及びループ2に供給した。

【0128】

室温のトリプロピレングリコール中25重量% TrigonoX (登録商標) 21S溶液 (成分C)の2つの流れ (各27.1 g / h)を、ギアポンプのすぐ後 (加圧側)でループ1及びループ2の再循環流れに供給した。

20

【0129】

管型反応器部分2~2gの温度は105 とした。管型反応器部分2hの温度は120 とした。

【0130】

2hの出口側の圧力は、圧力調整弁で制御して、1.5 MPa (15 パール)で一定に維持した。

【0131】

比較実施例1:

PEG 6000 (40重量%) / 酢酸ビニル (60重量%)の組成のグラフトポリマーを、欧州特許出願公開第219048 (A)号に従ってセミバッチ式プロセスで調製する。

30

【0132】

比較実施例2

PEG 6000 (40重量%) / 酢酸ビニル (60重量%)の組成のグラフトポリマーを、国際特許公開第2007 / 138053 (A1)号に従ってセミバッチ式プロセスで調製する。

【0133】

比較実施例3

PEG 4000 (40重量%) / 酢酸ビニル (60重量%)の組成のグラフトポリマーを、国際特許公開第2007 / 138053 (A1)号に従ってセミバッチ式プロセスで調製する。

40

【0134】

データ

表2は、極性分布の最大値及び極性分布の半値全幅を特徴とする極性分布を示す。表2のデータは、上記GPC法を用いて収集した。

【0135】

【表 2】

表 2

| | 極性分布の最大値 | 半値全幅 |
|--------|----------|------|
| 実施例23 | 0.529 | 0.42 |
| 実施例1 | 0.502 | 0.43 |
| 実施例22 | 0.500 | 0.61 |
| 実施例12 | 0.556 | 0.50 |
| 実施例24 | 0.595 | 0.39 |
| 比較実施例1 | 0.407 | 0.28 |
| 比較実施例2 | 0.413 | 0.32 |
| 比較実施例3 | 0.700 | 0.28 |

10

【0136】

表3は、比較実施例2のポリマー並びに実施例1のポリマーにおける白色度の結果（汚れの再付着防止）を示す。洗剤組成物は、13%のC11.8アルキルベンゼンスルホネート、5%のゼオライト、30%の炭酸ナトリウム、17%の硫酸ナトリウム、30%の塩化ナトリウム、5%のその他/水を含んでいた。表3のデータは、上記の「白色度維持の判定方法及び結果」を用いて収集した。結果：文献で広く知られているCIE WISケールを用いる、Spectrolino測定によって得られたL*a*b*値より、WI又はWIとして表した。

【0137】

【表 3】

表 3

| 白色度の結果 (汚れの再付着防止) | ΔWI洗剤+ 比較実施例2 | ΔWI 洗剤+実施例1 (サンプル1*) | ΔWI 洗剤+ 実施例1 (サンプル2*) | ΔWI 洗剤+ 実施例1 (サンプル3*) |
|----------------------|------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| カーボンブラック/油混合物 | | | | |
| FE予備処理済みポリエステル | 0.0 | +0.4 | -0.7 | -0.1 |
| 綿 | 0.0 | +2.1 | +0.6 | +2.0 |
| 布地全体の平均 | 0.0 | +1.3 | -0.1 | +1.0 |
| 粘土/油混合物 | | | | |
| FE予備処理済みポリエステル | 0.0 | +1.1 | +0.3 | +0.7 |
| 綿 | 0.0 | +5.6 | +6.0 | +5.4 |
| 布地全体の平均 | 0.0 | +3.4 | +3.2 | +3.1 |
| 全体的白色度維持 | | | | |
| 布地/汚れ全体の平均 | 0.0 | +2.3 | +1.6 | +2.0 |

30

* サンプル1、2、及び3は、実施例1のポリマーの大規模生産からの異なるサンプルである。

40

【0138】

別の一連の実験では、表4の洗剤原材料を、脱イオンし3回濾過した600グラムのミリポア水に完全に溶解した。これを洗濯溶液と称する。

【0139】

【表4】

表4－洗剤処方

| 洗剤材料 | 濃度(ppm) |
|--------------------------------------|------------|
| C _{11,8} アルキルベンゼンスルホネート | 585 |
| C _{12~15} アルキルエトキシ(3)サルフェート | 57 |
| C _{14~15} アルキル-7-エトキシレート | 76 |
| ヒドロキシエタンジホスホン酸 | 37 |
| 炭酸ナトリウム | 1584 |
| 硫酸ナトリウム | 2111 |
| NaOH | pHを10.3に調整 |

10

【0140】

14 mLの洗濯溶液を20 mL容ガラスバイアル瓶に移す。366マイクロリットルの10%比較実施例2又は366マイクロリットルの10%実施例1(サンプル1)又は366マイクロリットルの10%実施例1(サンプル2)又は366マイクロリットルの10%実施例1(サンプル3)を加える。Teflonコーティングされた磁石を更なる攪拌のために加える。28マイクロリットルの1%硬度原液を洗濯溶液に加える。1%水硬度溶液は、以下の手順で調製した。

【0141】

1%硬度原液の調製：1 L容ビーカーに、168.09 gのCaCl₂・2H₂O及び116.22 gのMgCl₂・6H₂Oを加える。800 mLの脱イオン水を加える。攪拌子及び攪拌プレートを用いて、溶解しかつ溶液が透明になるまで攪拌する。溶液を1 L容メスフラスコに移し、メスアップする。攪拌子をフラスコに入れ、再度～5分間攪拌する。攪拌子と取り除き、再度メスアップする。溶液は、使用するまでプラスチックボトルで保存する。

20

【0142】

6.1マイクロリットルの人工的身体汚れを、20 mL容ガラスバイアル瓶中の洗濯溶液に加える。人工的身体汚れ組成物は、表5に従って調製した。

【0143】

【表5】

表5－人工的身体汚れ組成物。

30

| 成分 | 重量% | 供給元/識別 |
|------------|-----|--------------------------|
| パーム核脂肪酸 | 15 | Peter Cremer/RMS 25956 |
| オレイン酸 | 15 | Ch. Store/Riedel-de Haen |
| パラフィン油 | 15 | Ch. Store/Uvasol |
| オリーブ油 | 15 | GB |
| 大豆油 | 15 | GB |
| スクアレン | 5 | FLUKA |
| コレステロール95% | 5 | ALDRICH |
| ミリスチン酸95% | 5 | ALDRICH |
| パルミチン酸95% | 5 | SIGMA |
| ステアリン酸90%+ | 5 | SIGMA |
| 合計 | 100 | |

40

【0144】

42 mgの工業系汚れを、20 mL容ガラスバイアル瓶中の洗濯溶液に加える。この実験では、Powder Technology Incから購入したArizona Test Dust(0~3)、及びFisher Chemicalから購入したカーボンブラック1333-84-4を用いた。Empirical Manufacturing Company(Blue Ash, Cincinnati)から購入した9片の直径1.5 cmのポリエステル布地(PW19)及び9片の直径1.5 cm綿布地(CW120)を、20 mLガラスバイアル瓶の洗濯溶液中加入する。20 mL洗濯バイアル瓶を、Wrist Action Shaker Model 75(Burrell S

50

cientific (Pittsburgh, Pennsylvania)) にしっかりと固定する。タイマーを使用し、30分間洗濯を実施する。洗濯終了時に、ガラスバイアル瓶洗濯溶液中の内容物をブフナー漏斗に移す。布地ディスクを別の20mLバイアル瓶に移し、14mLのすすぎ溶液を加える。すすぎ溶液を再度調製するため、28マイクロリットルの1%硬度溶液を14mLの脱イオン濾過水に加える。バイアル瓶をWrist Action Shakerに固定し、3分間すすぎを行う。すすぎ終了時に、Wrist Action Shakerから取り外し、黒色プラスチック型板に布地を置く。少なくとも2時間風乾する。画像解析を用いて、白色度の減少について布地を評価する。CIELABを適切に変換し、白色度CIEとして報告する。CIE白色度は、最も一般的に使用される白色度の指標であり、通常は、屋外の日光を標準的に表すD65照明の下で行われる測定値のことを言う。完全に反射する非蛍光白色材料では、CIE白色度は100である。専門用語では、白色度は、(特定の照明条件下における近白色材料の)白色度の相対程度を表す単一の数値指標である。指標は、ほとんどの人が白色度が高いほど材料が白いと認識するように考案されたものである。

10

【0145】

結果：

【0146】

【表6】

表6—本実験で用いた工業系汚れArizona Test Dust+人工的身体汚れ(帯電した極性汚れ)

20

| PW19(ポリエステル) | ΔWI Vs洗剤+比較実施例2 |
|-------------------------|-------------------------|
| A:洗剤抜きポリマー | -25.9 |
| B:A+比較実施例2 | 0.0 |
| C:A+実施例1(サンプル1、2、3*の平均) | +4.1 |

* サンプル1、2、及び3は、実施例1のポリマーの大規模生産からの異なるサンプルである。

【0147】

【表7】

表7—本実験で用いた工業系汚れArizona Test Dust+人工的身体汚れ(帯電した極性汚れ)

30

| CW120(綿) | ΔWI Vs洗剤+比較実施例2 |
|-------------------------|-------------------------|
| A:洗剤抜きポリマー | -2.6 |
| B:A+比較実施例2 | 0.0 |
| C:A+実施例1(サンプル1、2、3*の平均) | +1.1 |

* サンプル1、2、及び3は、実施例1のポリマーの大規模生産からの異なるサンプルである。

【0148】

【表8】

表8—本実験で用いた工業系汚れカーボンブラック+人工的身体汚れ(帯電していない非極性汚れ)

40

| PW19(ポリエステル) | ΔWI Vs洗剤+比較実施例2 |
|-------------------------|-------------------------|
| A:洗剤抜きポリマー | -17.0 |
| B:A+比較実施例2(RD176949) | 0.0 |
| C:A+実施例1(サンプル1、2、3*の平均) | 0.4 |

* サンプル1、2、及び3は、実施例1のポリマーの大規模生産からの異なるサンプルである。

【0149】

50

【表 9】

表 9－本実験で用いた工業系汚れカーボンブラック＋人工的身体汚れ
(帯電していない非極性汚れ)

| CW120(綿) | ΔWI Vs洗剤＋比較実施例2 |
|-------------------------|-------------------------|
| A:洗剤抜きポリマー | -5.5 |
| B:A＋比較実施例2(RD176949) | 0.0 |
| C:A＋実施例1(サンプル1、2、3*の平均) | +1.1 |

* サンプル 1、2、及び 3 は、実施例 1 のポリマーの大規模生産からの異なるサンプルである。

10

【0150】

本明細書に開示した寸法及び値は、記載された正確な数値に厳密に限定されるものと理解されるべきではない。むしろ、特に断らないかぎり、そのような各寸法は、記載された値及びその値の周辺の機能的に同等の範囲の両方を意味するものとする。例えば、「40mm」として開示される寸法は、「約40mm」を意味するものである。

【0151】

任意の相互参照又は関連特許若しくは関連出願を包含する本明細書に引用される全ての文献は、明確に除外ないしは別の方法で限定されない限り、その全てを本明細書中に参照により組み込まれる。いずれの文献の引用も、こうした文献が本願で開示又は特許請求される任意の発明に対する先行技術であることを容認するものではなく、また、こうした文献が、単独で、あるいは他の任意の参照文献との任意の組み合わせにおいて、こうした発明のいずれかを参照、教示、示唆又は開示していることを容認するものでもない。更に、本文書において、用語の任意の意味又は定義の範囲が、参照により組み込まれた文書中の同様の用語の任意の意味又は定義と矛盾する場合には、本文書中で用語に割り当てられる意味又は定義に準拠するものとする。

20

【0152】

本発明の特定の実施形態が例示され記載されてきたが、本発明の趣旨及び範囲から逸脱することなくその他の様々な変更及び修正を実施できることが、当業者には自明であろう。したがって、本発明の範囲内にあるそのような全ての変更及び修正を添付の特許請求の範囲で扱うものとする。

30

【 図 1 】

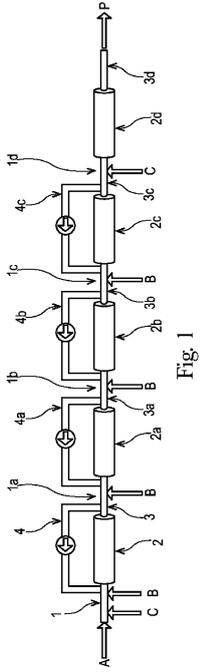


Fig. 1

【 図 2 】

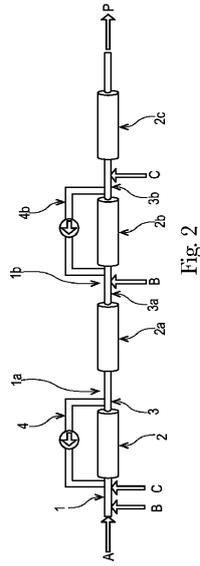


Fig. 2

【 図 3 】

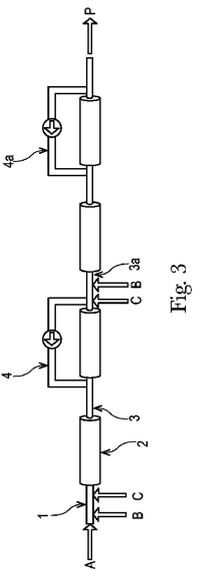


Fig. 3

【 図 4 】

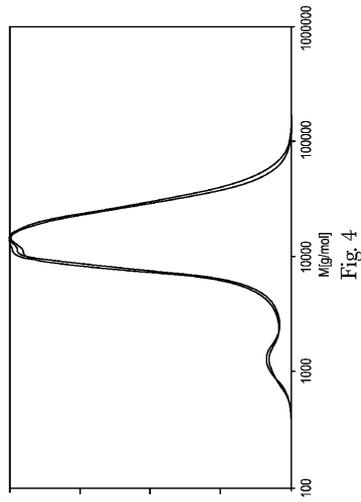
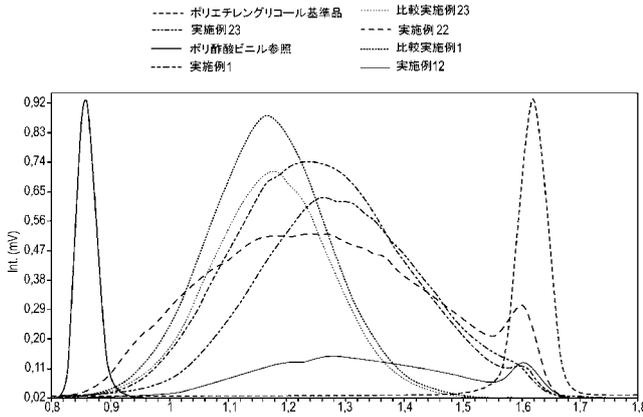
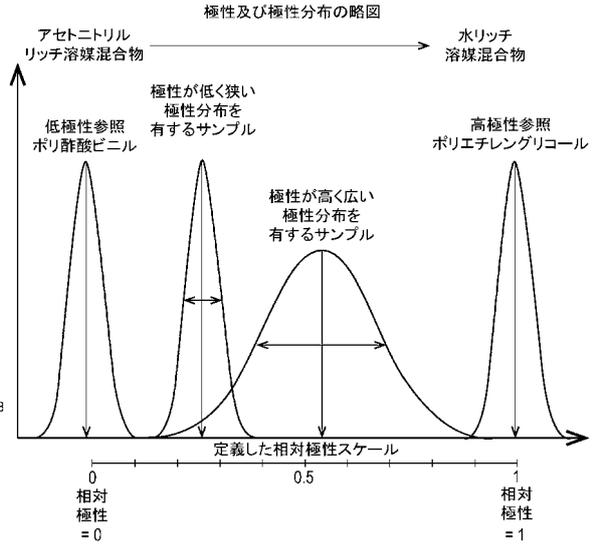


Fig. 4

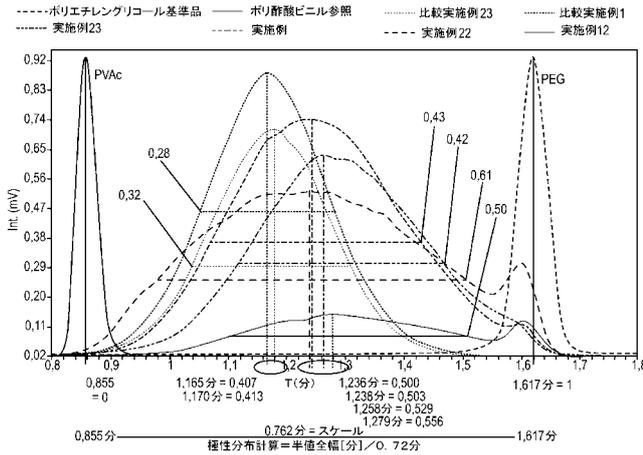
【 図 5 】



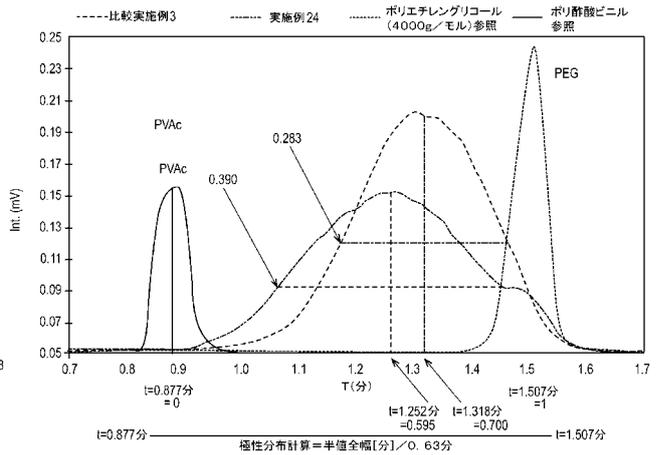
【 図 6 】



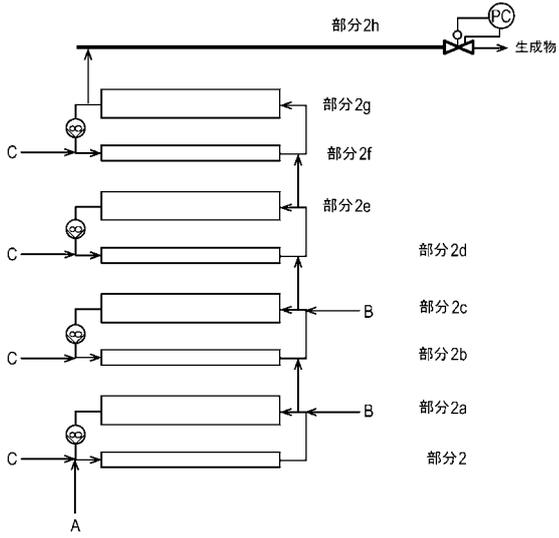
【 図 7 】



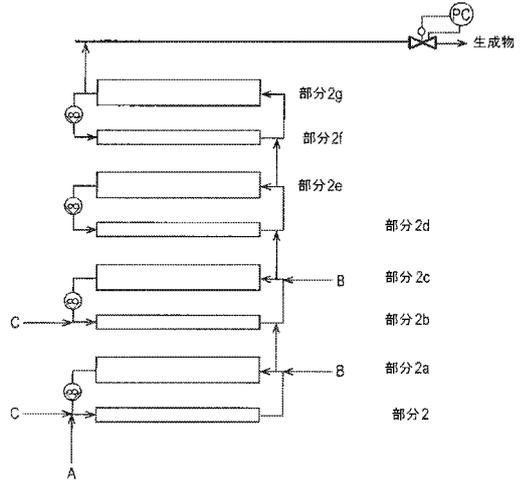
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/US2013/029781 |
|---|

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C11D3/37 ADD. 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) C11D 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) EPO-Internal, WPI Data | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | |
| X | US 2006/270582 A1 (BOECKH DIETER [DE] ET AL) 30 November 2006 (2006-11-30) paragraphs [0010], [0011], [0016], [0069], [0098], [0017]; claims; examples 1-3 ----- | 1-12 | | |
| X | WO 2007/138053 A1 (BASF AG [DE]; BOECKH DIETER [DE]; HERRERA TABOADA LIDCAY [BE]; KAVARNO) 6 December 2007 (2007-12-06) cited in the application graft polymers 1 and 4; claims 1-13; examples 7-9 ----- | 1-12 | | |
| A | WO 95/22593 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]) 24 August 1995 (1995-08-24) claims; examples ----- | 1-12 | | |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | | | |
| * Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table> | | | "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 | "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 |
| "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 | "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 | | Date of mailing of the international search report | | |
| 13 June 2013 | | 21/06/2013 | | |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Loiselet-Taisne, S | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/029781

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 2006270582 A1 | 30-11-2006 | BR PI0611337 A2 | 31-08-2010 |
| | | CA 2605451 A1 | 07-12-2006 |
| | | CN 101184835 A | 21-05-2008 |
| | | EP 1888734 A2 | 20-02-2008 |
| | | JP 2008540814 A | 20-11-2008 |
| | | US 2006270582 A1 | 30-11-2006 |
| | | WO 2006130575 A2 | 07-12-2006 |
| | | ZA 200709389 A | 26-11-2008 |
| WO 2007138053 A1 | 06-12-2007 | AT 474868 T | 15-08-2010 |
| | | AT 474906 T | 15-08-2010 |
| | | BR PI0711719 A2 | 29-11-2011 |
| | | BR PI0712159 A2 | 17-01-2012 |
| | | CA 2650067 A1 | 06-12-2007 |
| | | CA 2653880 A1 | 06-12-2007 |
| | | CN 101454364 A | 10-06-2009 |
| | | CN 101473025 A | 01-07-2009 |
| | | EG 25183 A | 11-10-2011 |
| | | EP 2024479 A1 | 18-02-2009 |
| | | EP 2029645 A1 | 04-03-2009 |
| | | ES 2349236 T3 | 29-12-2010 |
| | | ES 2349321 T3 | 29-12-2010 |
| | | JP 2009538946 A | 12-11-2009 |
| | | JP 2009538947 A | 12-11-2009 |
| | | KR 20090023374 A | 04-03-2009 |
| | | RU 2008142866 A | 10-07-2010 |
| | | US 2009176935 A1 | 09-07-2009 |
| | | US 2009298735 A1 | 03-12-2009 |
| | | WO 2007138053 A1 | 06-12-2007 |
| | | WO 2007138054 A1 | 06-12-2007 |
| | | ZA 200808921 A | 25-11-2009 |
| WO 9522593 A1 | 24-08-1995 | AU 1577295 A | 04-09-1995 |
| | | CA 2177057 A1 | 24-08-1995 |
| | | CZ 9602397 A3 | 11-12-1996 |
| | | DE 69501208 D1 | 22-01-1998 |
| | | DE 69501208 T2 | 02-04-1998 |
| | | EP 0745117 A1 | 04-12-1996 |
| | | ES 2110314 T3 | 01-02-1998 |
| | | HU 218497 B | 28-09-2000 |
| | | JP H09509203 A | 16-09-1997 |
| | | PL 316075 A1 | 23-12-1996 |
| | | SK 105996 A3 | 09-07-1997 |
| | | WO 9522593 A1 | 24-08-1995 |

フロントページの続き

| | | | | |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------|
| (51) Int. Cl. | | F I | | テーマコード (参考) |
| A 6 1 Q | 5/02 | (2006.01) | A 6 1 Q | 5/02 |
| A 6 1 Q | 19/10 | (2006.01) | A 6 1 Q | 19/10 |

(81) 指定国 AP (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP (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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1 . T E F L O N

(74) 代理人 100137523

弁理士 出口 智也

(74) 代理人 100176094

弁理士 箱田 満

(72) 発明者 フランク、フルスコッター

ドイツ連邦共和国バート、デュルクハイム、イム、ノンネンガルテン、1 1

(72) 発明者 ダレン、リース

イギリス国ニューカッスル、アポン、タイン、ウエスト、アロットメント、クローバーフィールド、1 6 7

(72) 発明者 ブライアン、ジョセフ、ローナン

アメリカ合衆国オハイオ州、フェアフィールド、レイク、ミシガン、ドライブ、5 5 1 6

(72) 発明者 ファイサル - アリ、エルトゥファイリ

ドイツ連邦共和国ルートウィヒスハーフェン、アン、デア、フロシュラッヘ、1 9

(72) 発明者 ライナー、アントン、ドブラウ

ドイツ連邦共和国シュトゥットガルト、フンスリュックシュトラッセ、2 1

F ターム (参考) 3B155 AA01 AA21 BB08 GA12 MA02 MA05

4C083 AD091 AD092 CC23 CC38 EE07

4H003 AB19 AB31 AC08 DA01 DA02 DA05 DA17 DC02 EA12 EA16

EA19 EA21 EA28 EB24 EB28 EB33 EB34 ED02 FA06

4J026 AB19 BA18 BA19 BA20 BB02 DB02 DB13 DB24 FA04 GA08