

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3940009号

(P3940009)

(45) 発行日 平成19年7月4日(2007.7.4)

(24) 登録日 平成19年4月6日(2007.4.6)

(51) Int. Cl.	F I
<b>CO8F 2/00 (2006.01)</b>	CO8F 2/00 A
<b>CO8F 2/44 (2006.01)</b>	CO8F 2/44 A
<b>CO8F 220/02 (2006.01)</b>	CO8F 220/02

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2002-73422 (P2002-73422)	(73) 特許権者	000195661
(22) 出願日	平成14年3月18日(2002.3.18)		住友精化株式会社
(65) 公開番号	特開2003-268009 (P2003-268009A)		兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(43) 公開日	平成15年9月25日(2003.9.25)	(74) 代理人	100095832
審査請求日	平成17年1月12日(2005.1.12)		弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	濱本 茂生
			兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
			化株式会社機能樹脂研究所内
		(72) 発明者	吉仲 正豊
			兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
			化株式会社機能樹脂研究所内
		審査官	大熊 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カルボキシル基含有水溶性重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

、 - 不飽和カルボン酸類と、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを、不活性溶媒中で、ラジカル重合開始剤の存在下に反応させるカルボキシル基含有水溶性重合体の製造方法において、 、 - 不飽和カルボン酸類の20～70モル%が未反応で残存する反応液中に、さらに当初の 、 - 不飽和カルボン酸類の量の3～60重量%の量の 、 - 不飽和カルボン酸類を添加して反応させることを特徴とするカルボキシル基含有水溶性重合体の製造方法。

【請求項2】

アルカリ金属炭酸塩の存在下に反応させる請求項1記載の製造方法。

10

【請求項3】

アルカリ金属炭酸塩が、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムである請求項2記載の製造方法。

【請求項4】

、 - 不飽和カルボン酸類が、アクリル酸またはアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの混合物である請求項1～3いずれか記載の製造方法。

【請求項5】

エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物が、ペンタエリスリトールテトラアシルエーテル、ジエチレングリコールジアシルエーテルまたはポリアシルサクコースである請求項1～4いずれか記載の製造方法。

20

**【請求項 6】**

0.2重量%中和粘稠液の粘度低下率が25%未満であり、かつその平衡粘度が20000~50000 mPa・sである、請求項1~5いずれか記載の製造方法により得られるカルボキシル基含有水溶性重合体。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、カルボキシル基含有水溶性重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、化粧品等の増粘剤、パップ剤等の保湿剤、乳化剤や懸濁物等の懸濁安定剤等として好適に使用しうるカルボキシル基含有水溶性重合体の製造方法に関する。

10

**【0002】****【従来の技術】**

カルボキシル基含有水溶性重合体としては、例えば、アクリル酸等の、 - 不飽和カルボン酸とポリアリルエーテルとの共重合体（米国特許第2923692号明細書）、  
、 - 不飽和カルボン酸とヘキサアリルトリメチレントリスルホンとの共重合体（米国特許第2958679号明細書）、  
、 - 不飽和カルボン酸とリン酸トリアリルとの共重合体（米国特許第3426004号明細書）、  
、 - 不飽和カルボン酸とグリシジルメタクリレート等の共重合体（特開昭58-84819号公報）、アクリル酸等の、  
、 - 不飽和カルボン酸とペンタエリスリトールアリルエーテルとの共重合体（米国特許第5342911号明細書、米国特許第5663253号明細書、米国特許第4996274号明細書）、アクリル酸等の、  
、 - 不飽和カルボン酸と、（メタ）アクリル酸エステルとペンタエリスリトールアリルエーテルとの共重合体（特公平5-39966号公報、特公昭60-12361号公報）等が知られている。これらのカルボキシル基含有水溶性重合体は、水に溶解させた後、アルカリで中和して中和粘稠液とすることにより、化粧品等の増粘剤、パップ剤等の保湿剤、乳化剤や懸濁物等の懸濁安定剤等の用途に用いられている。

20

**【0003】**

前記カルボキシル基含有水溶性重合体をこれらの用途に使用するためには、まず、カルボキシル基含有水溶性重合体の均一な水溶液を調製し、その後アルカリで中和して中和粘稠液とする必要がある。しかしながら、前記カルボキシル基含有水溶性重合体は、通常、微粉末であるため、水に溶解させる際に塊状物（ママコ）が生じやすい。いったんママコが生成すると、その表面にゲル状の層が形成されるため、その内部に水が浸透する速度が遅くなり、均一な水溶液を得ることが困難となるという欠点がある。

30

**【0004】**

したがって、カルボキシル基含有水溶性重合体の水溶液を調製する場合には、ママコの生成を防ぐために、カルボキシル基含有水溶性重合体の粉末を水中に高速攪拌下で徐々に添加するという生産効率が悪い操作を必要とし、場合によってはママコの生成を防止するために特殊な溶解装置を必要とする。

**【0005】**

一方、化粧品等の分野では、前記カルボキシル基含有水溶性重合体を高速攪拌下で溶解した後、アルカリで中和して中和粘稠液とし、よりなめらかな中和粘稠液を得るために、さらに高速攪拌を続けて使用している。しかしながら、高速攪拌を長く維持すると攪拌による剪断によって中和粘稠液の粘度が減少し、同じ増粘効果を得ようとするには、前記カルボキシル基含有水溶性重合体を多く使用しなければならないといった欠点がある。

40

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、その中和粘稠液の粘度低下率が小さく、低濃度であっても高粘度で、透明性や表面のなめらかさに優れたカルボキシル基含有水溶性重合体の製造方法を提供することを目的とする。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

50



ず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、サッカロース、ソルビトール等のポリオールの2置換以上のアクリル酸エステル類；これらポリオールの2置換以上のメタクリル酸エステル類；これらポリオールの2置換以上のアリルエーテル類；フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、メタクリル酸アリル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、アジピン酸ジビニル、クロトン酸ビニル、1,5-ヘキサジエン、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。中でも、高い粘度を有するカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液が得られ、乳化物、懸濁物等に高い懸濁安定性を付与することができることから、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテルまたはポリアリルサッカロースが好適に用いられる。

10

## 【0013】

エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物の使用量は、当初の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類100重量部に対して、0.15~2重量部、好ましくは0.3~1.5重量部であることが望ましい。得られるカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液の粘度の低下を防ぐ観点から、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物の使用量が0.15重量部以上であることが好ましい。また、得られるカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液中に不溶性のゲルが生成するのを防ぐ観点から、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物の使用量が2重量部以下であることが好ましい。

## 【0014】

本発明で用いられるラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、 $\alpha$ -アゾイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシサイド、クメンハイドロパーオキシサイド、第三級ブチルハイドロパーオキシサイド等を挙げることができる。中でも、取り扱いやすく、安定性に優れている観点から、 $\alpha$ -アゾイソブチロニトリルが好ましい。

20

## 【0015】

ラジカル重合開始剤の使用量は、当初の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類100モルに対して0.003~0.20モルであることが望ましい。適度な反応速度を維持して経済的である観点から、ラジカル重合開始剤の使用量が当初の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類100モルに対して0.003モル以上であることが好ましい。また、重合が著しく進行することなく、除熱が簡単であり、反応の制御が容易である観点から、ラジカル重合開始剤の使用量が当初の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類100モルに対して0.20モル以下であることが好ましい。

30

## 【0016】

本明細書にいう不活性溶媒とは、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類およびエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を溶解するが、得られるカルボキシル基含有水溶性重合体を溶解しない溶媒をいう。

## 【0017】

不活性溶媒としては、例えば、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、エチレンジクロライド、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上併用しても良い。中でも、人体への影響が比較的 low、安価で入手しやすい観点からノルマルヘキサンが好適に用いられる。

40

## 【0018】

なお、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類と、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを反応させる際には、ラジカル重合開始剤とともにアルカリ金属炭酸塩の存在下に反応させることが好ましい。このように、ラジカル重合開始剤とともにアルカリ金属炭酸塩の存在

50

下に反応させた場合には、得られるカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液の表面のなめらかさを向上させることができる。

【0019】

アルカリ金属炭酸塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等を挙げることができる。中でも、得られるカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液の粘度の低下が小さい観点から、炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムが好適に用いられる。

【0020】

アルカリ金属炭酸塩の使用量は、当初の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類100重量部に対して、0.001~1重量部であることが望ましい。得られるカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液の表面のなめらかさを向上しうる観点から、アルカリ金属炭酸塩の使用量が0.001重量部以上であることが好ましい。また、得られるカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液の粘度を維持する観点から、アルカリ金属炭酸塩の量が1重量部以下であることが好ましい。

10

【0021】

$\alpha$ -不飽和カルボン酸類と、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを反応させる際の雰囲気は、例えば、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気であることが好ましい。

【0022】

反応温度は、50~90℃、好ましくは55~75℃であることが望ましい。反応溶液の粘度上昇を抑制し、均一に攪拌しうる観点から、反応温度が50℃以上であることが好ましい。また、反応が急激に進行することなく、反応を制御しうる観点から、反応温度が90℃以下であることが好ましい。反応時間は、反応温度によって異なるので一概には決定することができないが、通常、0.5~5時間である。

20

【0023】

本発明においては、前記したように、当初の反応液中の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類の20~70モル%、好ましくは30~60モル%、さらに好ましくは30~50モル%が未反応で残存している反応液中に、さらに、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類を添加して反応させる点に最大の特徴がある。得られるカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液の粘度低下率を小さくする観点から、未反応の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類が当初の反応液中の、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類の20モル%以上である。また、同様に、得られるカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液の粘度低下率を小さくする観点から、未反応の、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類が当初の反応液中の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類の70モル%以下である。ここで、未反応の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類は、反応液中に残存する、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類を高速液体クロマトグラフィーにより定量することができる。

30

【0024】

添加する、 $\beta$ -不飽和カルボン酸類としては、当初の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類と同一の化合物でも異なる化合物でもよく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の、 $\beta$ -不飽和カルボン酸；アクリル酸ラウリル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸パルミチル、アクリル酸オレイル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸パルミチル、メタクリル酸オレイル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル等のアルキル基の炭素数が10~30の、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステル等を挙げることができる。これらは、 $\beta$ -不飽和カルボン酸単独で使用してもよく、 $\beta$ -不飽和カルボン酸とアルキル基の炭素数が10~30の、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アルキルエステルとを併用してもよい。中でも、安価で入手が容易であり、しかもカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液の透明性に優れることから、アクリル酸単独もしくはアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの混合物が好適に用いられる。

40

【0025】

$\beta$ -不飽和カルボン酸類の添加量は、当初の、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類の量の3~

50

60重量%、好ましくは5～50重量%、さらに好ましくは10～40重量%であることが望ましい。粘度低下率が小さく、低濃度であっても増粘性、透明性に優れた中和粘稠液を与えるカルボキシル基含有水溶性重合体を得られる観点から、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類の添加量が3重量%以上であることが好ましい。また、反応が進行し、カルボキシル基含有水溶性重合体析出しても、均一に攪拌しうる観点から、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類の添加量が60重量%以下であることが好ましい。

【0026】

なお、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類の添加は、一括で行っても良いし、複数回に分割して行っても良い。

【0027】

$\alpha$ -不飽和カルボン酸類を添加し、反応させる際の温度は、50～90℃、好ましくは55～75℃であることが望ましい。すなわち、最初に $\alpha$ -不飽和カルボン酸類と、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを、不活性溶媒中で、ラジカル重合開始剤の存在下に反応させた温度のまま、さらに $\alpha$ -不飽和カルボン酸類を添加すればよい。添加後の反応時間は、反応温度によって異なるので一概には決定することができないが、通常、0.5～5時間である。

【0028】

反応終了後、反応溶液を80～130℃に加熱し、不活性溶媒を揮散除去することにより白色微粉末のカルボキシル基含有水溶性重合体を得ることができる。短時間で乾燥しうる観点から、加熱温度が80℃以上であることが好ましい。また、得られたカルボキシル基含有水溶性重合体の溶解性が良好である観点から、加熱温度が130℃以下であることが好ましい。

【0029】

かくして得られたカルボキシル基含有水溶性重合体は、その0.2重量%中和粘稠液の粘度低下率が、25%未満、好ましくは15%未満であることが望ましい。化粧品等を生産する場合に安定した増粘性を確保でき、工業的生産において品質のパラツキを抑制する観点から、0.2重量%中和粘稠液の粘度低下率が25%未満であることが好ましい。なお、本発明における粘度低下率とは、後述する測定方法により測定した値をいう。

【0030】

また、本発明のカルボキシル基含有水溶性重合体は、その0.2重量%中和粘稠液の平衡粘度が、20000～50000 mPa·s、好ましくは25000～40000 mPa·sであることが望ましい。同じ増粘性を確保するためのカルボキシル基含有水溶性重合体の使用量が増大することなく経済的である観点から、平衡粘度が20000 mPa·s以上であることが好ましい。また、同じ増粘性を確保するためのカルボキシル基含有水溶性重合体の使用量が適度であり中和粘稠液が塩や光に対して長期安定性を有する観点から、平衡粘度が50000 mPa·s以下であることが好ましい。なお、本発明における平衡粘度とは、後述する測定方法により測定した値をいう。

【0031】

得られたカルボキシル基含有水溶性重合体を用いて中和粘稠液を調製する方法としては、特に限定されず、例えば、カルボキシル基含有水溶性重合体の濃度が、0.01～3重量%となるように水中に溶解させた後、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、トリエタノールアミン、ジソプロパノールアミン等のアミン類等のアルカリで、pHが6.5～7.5になるように中和すればよい。

【0032】

本発明のカルボキシル基含有水溶性重合体を用いて得られた中和粘稠液は、攪拌による剪断を受けにくく、粘度低下率が小さいものである。また、この中和粘稠液は、低濃度であっても高粘度で、透明性や表面のなめらかさに優れているので、化粧品等の特性を良好に保つことが出来る。

【0033】

本発明の製造方法により得られたカルボキシル基含有水溶性重合体が、前記したように優

10

20

30

40

50

れた性質を有する理由は、定かではないが、次のように推測することができる。すなわち、通常の製造方法においては、多くの架橋点から成長したポリマー鎖が絡み合った3次元構造を有するカルボキシル基含有水溶性重合体を得られる一方、本発明の製造方法によれば、重合の特定の段階でモノマーである、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸類をさらに添加することにより、前記した多くの架橋点から成長したポリマー鎖が絡み合った3次元構造の表面に、新たなポリマー鎖が絡み合った3次元構造を有するカルボキシル基含有水溶性重合体を得られるものと考えられる。したがって、攪拌による剪断により絡み合ったポリマー鎖がほぐれることに起因する中和粘稠液の粘度の低下が起こりにくく、また低濃度であっても高粘度になるものと考えられる。

【0034】

10

【実施例】

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0035】

実施例 1

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた500 mL容の四つ口フラスコに、アクリル酸40 g (0.56モル、38.1 mL)、メタクリル酸ラウリル0.2 g (0.0008モル)、炭酸ナトリウム0.08 g、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル0.25 g、 $\alpha$ -アゾビスイソブチロニトリル0.16 g (0.001モル)、ノルマルヘキサン177 g (264 mL)を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、60~65℃に保持して1時間反応させた。その時の、反応液中の未反応のアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの合計量は0.230モルであり、仕込んだアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの合計量に対して41モル%であった。

20

【0036】

引き続き、同温度で、アクリル酸10 g (0.14モル、9.5 mL)を添加し、同温度で3時間反応させた。

【0037】

反応終了後、生成したスラリーを90℃に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、白色微粉末のカルボキシル基含有水溶性重合体48 gを得た。

30

【0038】

実施例 2

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた500 mL容の四つ口フラスコに、アクリル酸40 g (0.56モル、38.1 mL)、炭酸カリウム0.08 g、ジエチレングリコールジアリルエーテル0.48 g、 $\alpha$ -アゾビスイソブチロニトリル0.16 g (0.001モル)、ノルマルヘキサン177 g (264 mL)を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、60~65℃に保持して1.5時間反応させた。その時の、反応液中の未反応のアクリル酸の量は0.174モルであり、仕込んだアクリル酸に対して31モル%であった。

40

【0039】

引き続き、同温度で、アクリル酸10 g (0.14モル、9.5 mL)を添加し、同温度で2.5時間反応させた。

【0040】

反応終了後、生成したスラリーを90℃に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、白色微粉末のカルボキシル基含有水溶性重合体48 gを得た。

【0041】

実施例 3

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた500 mL容の四つ口フラスコに

50

、アクリル酸 40 g (0.56 モル、38.1 mL)、メタクリル酸ラウリル 0.2 g (0.0008 モル)、炭酸ナトリウム 0.08 g、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル 0.25 g、 $\alpha$ -アゾビスイソブチロニトリル 0.16 g (0.001 モル)、ノルマルヘキサン 177 g (264 mL) を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、60 ~ 65 に保持して 1 時間反応させた。その時の、反応液中の未反応のアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの合計量は 0.230 モルであり、仕込んだアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの合計量に対して 41 モル%であった。

【0042】

引き続き、同温度で、アクリル酸 16 g (0.22 モル、15.2 mL) を添加し、同温度で 3 時間反応させた。

【0043】

反応終了後、生成したスラリーを 90 に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、白色微粉末のカルボキシル基含有水溶性重合体 55 g を得た。

【0044】

#### 実施例 4

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた 500 mL 容の四つ口フラスコに、アクリル酸 40 g (0.56 モル、38.1 mL)、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル 0.25 g、 $\alpha$ -アゾビスイソブチロニトリル 0.16 g (0.001 モル)、ノルマルヘキサン 177 g (264 mL) を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、60 ~ 65 に保持して 1.5 時間反応させた。その時の、反応液中の未反応のアクリル酸の量は 0.174 モルであり、仕込んだアクリル酸に対して 31 モル%であった。

【0045】

引き続き、同温度で、アクリル酸 10 g (0.14 モル、9.5 mL) を添加し、同温度で 2.5 時間反応させた。

【0046】

反応終了後、生成したスラリーを 90 に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、白色微粉末のカルボキシル基含有水溶性重合体 48 g を得た。

【0047】

#### 実施例 5

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた 500 mL 容の四つ口フラスコに、アクリル酸 40 g (0.56 モル、38.1 mL)、メタクリル酸ラウリル 0.2 g (0.0008 モル)、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル 0.25 g、 $\alpha$ -アゾビスイソブチロニトリル 0.16 g (0.001 モル)、ノルマルヘキサン 177 g (264 mL) を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、60 ~ 65 に保持して 2 時間反応させた。その時の、反応液中の未反応のアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの合計量は 0.118 モルであり、仕込んだアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの合計量に対して 21 モル%であった。

【0048】

引き続き、同温度で、アクリル酸 10 g (0.14 モル、9.5 mL) を添加し、同温度で 2 時間反応させた。

【0049】

反応終了後、生成したスラリーを 90 に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、白色微粉末のカルボキシル基含有水溶性重合体 48 g を得た。

【0050】

#### 比較例 1

10

20

30

40

50

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた500 mL容の四つ口フラスコに、アクリル酸40 g (0.56モル、38.1 mL)、炭酸ナトリウム0.08 g、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル0.25 g、 $\alpha$ -アゾビスイソブチロニトリル0.16 g (0.001モル)、ノルマルヘキサン177 g (264 mL)を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、60~65 に保持して5時間反応させた。

**【0051】**

反応終了後、生成したスラリーを90 に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、白色微粉末のカルボキシル基含有水溶性重合体38 gを得た。

10

**【0052】**

## 比較例2

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた500 mL容の四つ口フラスコに、アクリル酸40 g (0.56モル、38.1 mL)、メタクリル酸ラウリル0.2 g (0.0008モル)、炭酸ナトリウム0.08 g、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル0.25 g、 $\alpha$ -アゾビスイソブチロニトリル0.16 g (0.001モル)、ノルマルヘキサン177 g (264 mL)を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、60~65 に保持して0.5時間反応させた。その時の、反応液中の未反応のアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの合計量は0.404モルであり、仕込んだアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの合計量に対して72モル%であった。

20

**【0053】**

引き続き、同温度で、アクリル酸2 g (0.03モル、1.9 mL)を添加し、同温度で3.5時間反応させた。

**【0054】**

反応終了後、生成したスラリーを90 に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、白色微粉末のカルボキシル基含有水溶性重合体40 gを得た。

**【0055】**

## 比較例3

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた500 mL容の四つ口フラスコに、アクリル酸40 g (0.56モル、38.1 mL)、メタクリル酸ラウリル0.2 g (0.0008モル)、炭酸ナトリウム0.08 g、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル0.25 g、 $\alpha$ -アゾビスイソブチロニトリル0.16 g (0.001モル)、ノルマルヘキサン177 g (264 mL)を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、60~65 に保持して3.5時間反応させた。その時の、反応液中の未反応のアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの合計量は0.028モルであり、仕込んだアクリル酸とメタクリル酸ラウリルの合計量に対して5モル%であった。

30

40

**【0056】**

引き続き、同温度で、アクリル酸26 g (0.36モル、24.8 mL)を添加し、同温度で3時間反応させた。

**【0057】**

反応終了後、生成したスラリーを90 に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、白色微粉末のカルボキシル基含有水溶性重合体64 gを得た。

**【0058】**

実施例1~5および比較例1~3で得られたカルボキシル基含有水溶性重合体の物性として、その0.2重量%中和粘稠液の粘度低下率および平衡粘度、透明性ならびに表面のなめらかさを以下のようにして評価した。

50

## 【 0 0 5 9 】

(カルボキシル基含有水溶性重合体の物性評価)

(1) 粘度低下率および平衡粘度

2 L容のガラス製ビーカー(直径14 cm)にイオン交換水980 g、カルボキシル基含有水溶性重合体20 gを仕込み、高速攪拌機(TKホモディスパー f model; 特殊機化学製)で毎分5000回転の速度で3分間攪拌し、カルボキシル基含有水溶性重合体を溶解させた。得られた溶液を20~30℃で24時間放置した。次いで、2 L容のガラス製ビーカー(直径14 cm)に24時間放置した前記溶液100 g、イオン交換水857 gを仕込み、高速攪拌機で毎分2000回転の速度で1分間攪拌して全体を均一にさせた。引き続き、2重量%水酸化カリウム水溶液43 gを添加すると同時に、高速攪拌機の回転数を毎分5000回転まで上げ2分間攪拌混合した。得られた0.2重量%中和粘稠液(pH6.8)の粘度を、BL型回転粘度計を用い、ローターNo.4、毎分12回転、温度25℃の条件下、30秒後の粘度を測定した(攪拌2分後の粘度)。さらに、同様に13分間攪拌混合して、粘度を測定した(攪拌15分後の粘度)。得られた測定値から下記式より粘度低下率を算出した。また、平衡粘度は、前記攪拌15分後の粘度とした。

10

## 【 0 0 6 0 】

【数1】

$$\text{粘度低下率} = \frac{\text{攪拌2分後の粘度} - \text{攪拌15分後の粘度}}{\text{攪拌2分後の粘度}} \times 100$$

20

## 【 0 0 6 1 】

(2) 透明性

前記攪拌15分後の粘度を測定したカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液を1 cm × 1 cmのセルに入れ、425 nmの波長での透過率を測定した。なお、通常、透過率が96%以上であれば透明性に優れていると判断できる。

## 【 0 0 6 2 】

(3) 表面のなめらかさ

前記攪拌15分後の粘度を測定したカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液の表面を目視にて評価した。評価は、男女10人を評価パネルーとし、中和粘稠液の表面のなめらかさの評価について、良好であると感じたパネルーの人数を集計し、以下の評価基準に基づいて判定した。なお、通常、以下の評価基準で 以上であれば、表面のなめらかさに優れていると判断できる。

30

## 【 0 0 6 3 】

評価基準

- : 中和粘稠液の表面がなめらかであると感じた人数が10人
- : 中和粘稠液の表面がなめらかであると感じた人数が8~9人
- : 中和粘稠液の表面がなめらかであると感じた人数が7人以下

40

## 【 0 0 6 4 】

【表1】

	粘度 (mPa・s)		粘度低下率 (%)	透過率 (%)	表面の なめらかさ
	攪拌時間				
	2分間	15分間			
実施例 1	35000	31000	11.4	98	◎
実施例 2	32000	27500	14.1	99	◎
実施例 3	32000	30000	6.3	99	◎
実施例 4	32500	28000	13.8	99	○
実施例 5	32200	25000	22.4	97	○
比較例 1	28000	19000	32.1	95	△
比較例 2	29500	20000	32.2	96	○
比較例 3	23000	15000	34.8	97	△

10

20

## 【0065】

表1に示された結果から、実施例1～5で得られたカルボキシル基含有水溶性重合体の0.2重量%中和粘稠液の粘度低下率は25%未満であり、その平衡粘度は20000～50000mPa・sの範囲内にあることがわかる。一方、比較例1～3で得られたカルボキシル基含有水溶性重合体の0.2重量%中和粘稠液の粘度低下率は25%以上であり、平衡粘度は20000mPa・s以下であることがわかる。また、実施例1～5で得られたカルボキシル基含有水溶性重合体の0.2重量%中和粘稠液は、低濃度であっても高粘度で、透明性や表面のなめらかさに優れていることがわかる。

## 【0066】

## 【発明の効果】

本発明の製造方法により得られるカルボキシル基含有水溶性重合体の中和粘稠液は、粘度低下率が小さく、低濃度であっても高粘度で、透明性や表面のなめらかさに優れている。したがって、本発明の製造方法により得られるカルボキシル基含有水溶性重合体は、従来のものに比べて、化粧品等の分野に有効に利用することができる。

30

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05 - 132657 (JP, A)  
特公平02 - 062561 (JP, B2)  
特開平06 - 107720 (JP, A)  
特開2002 - 097205 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00-60

C08F220/00-70