

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6195461号
(P6195461)

(45) 発行日 平成29年9月13日(2017.9.13)

(24) 登録日 平成29年8月25日(2017.8.25)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 35/00	(2006.01)	CO8L 35/00	
CO8L 29/10	(2006.01)	CO8L 29/10	
BO1F 17/52	(2006.01)	BO1F 17/52	
CO2F 5/00	(2006.01)	CO2F 5/00	620B
CO2F 5/10	(2006.01)	CO2F 5/10	620F
請求項の数 11 (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2013-72377 (P2013-72377)
 (22) 出願日 平成25年3月29日(2013.3.29)
 (65) 公開番号 特開2014-196399 (P2014-196399A)
 (43) 公開日 平成26年10月16日(2014.10.16)
 審査請求日 平成27年12月4日(2015.12.4)

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 110002239
 特許業務法人後藤特許事務所
 (72) 発明者 中野 真人
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内
 (72) 発明者 佐野 友紀
 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
 日本触媒内
 審査官 中村 英司

最終頁に続く

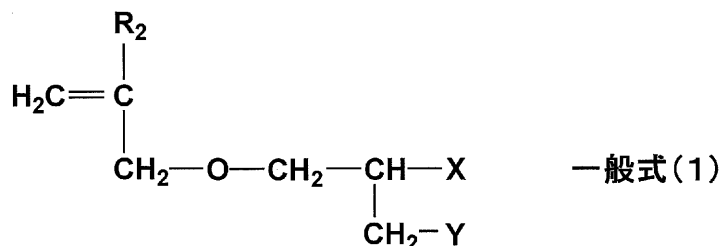
(54) 【発明の名称】 マレイン酸系共重合体組成物およびその製造方法およびその用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

全単量体由来の構造単位100モル%に対して、15モル%以上、85モル%以下の下記一般式(1)で表される単量体に由来する構造単位(a)、15モル%以上、85モル%以下のマレイン酸(塩)由来の構造単位(b)、を必須構造単位として有し、その他の単量体に由来する構造単位(e)の割合が0モル%以上、15モル%以下である共重合体であって、重量平均分子量が1000~4000、分散度が2.0~10.0であるマレイン酸系共重合体を含み、過酸化水素の含有量が0~500ppmであり、前記マレイン酸系共重合体の含有量が40~60質量%であり、水の含有量が40~60質量%であることを特徴とするマレイン酸系重合体組成物。

【化1】



一般式(1)中、R₂は、水素原子またはメチル基を表し、XおよびYは、それぞれ独立

に水酸基またはスルホン酸（塩）基を表す（但し、X、Yのうち少なくとも一方はスルホン酸（塩）基を表す）。

【請求項2】

前記マレイン酸系共重合体の、下記耐ゲル性試験により得られるゲル化度が0.100以下である、請求項1に記載のマレイン酸系重合体組成物。

（耐ゲル性試験）

（1）トールピーカーに、純水とほう酸 - ほう酸ナトリウム pH 緩衝液とマレイン酸系共重合体水溶液と塩化カルシウム溶液とを順に加え、マレイン酸系共重合体を固形分濃度で100 mg / L 含み、カルシウム濃度が100 mg CaCO₃ / L、pH 8.5の試験液を調製する。

（2）（1）のトールピーカーをポリ塩化ビニリデンフィルムでシールして90の恒温槽に1時間静置する。

（3）攪拌してから、試験液を光路長5 cmの石英セルに入れ、分光光度計を用いて、UV波長380 nmでの吸光度（a）を測定する。ブランクとして、前記試験液から塩化カルシウム溶液を除いた試験液を用意し、同様の操作を行って吸光度（b）を測定し、下記の式よりゲル化度を求める。

ゲル化度 = (a) - (b)

【請求項3】

前記マレイン酸系共重合体の、下記カルシウムイオン捕捉能の測定方法により得られるカルシウムイオン捕捉能が140 mg CaCO₃ / g 以上である、請求項1又は2に記載のマレイン酸系重合体組成物。

（カルシウムイオン捕捉能の測定方法）

（1）ピーカーに、0.001 mol / Lの塩化カルシウム水溶液50 gを採取し、前記マレイン酸系共重合体を固形分換算で10 mg 添加する。

（2）次に、（1）の水溶液のpHを希水酸化ナトリウムで9～11に調整する。

（3）その後、（2）に攪拌下、カルシウムイオン電極安定剤として、4 mol / Lの塩化カリウム水溶液1 mlを添加する。

（4）イオンアナライザー及びカルシウムイオン電極を用いて、遊離のカルシウムイオンを測定し、マレイン酸系共重合体1 g 当たり、炭酸カルシウム換算で何mgのカルシウムイオンがキレートされたかを計算で求め、算出された値をカルシウムイオン捕捉能とする。

【請求項4】

前記マレイン酸系共重合体の、下記炭酸カルシウムの分散性の測定方法により得られる炭酸カルシウムの分散性が2.00以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載のマレイン酸系重合体組成物。

（炭酸カルシウムの分散性の測定方法）

（1）試験管に炭酸カルシウム0.3 gを入れた後、炭酸カルシウムを含めて合計30.3 gとなるようにほう酸 - ほう酸ナトリウム pH 緩衝液と純水とマレイン酸系共重合体水溶液とを順に加えて、マレイン酸系共重合体を固形分濃度で100 mg / L 含む、pH 8.5の分散性試験液を調製する。

（2）（1）の試験管に蓋をして密封した後、試験管を振って炭酸カルシウムを均一に分散させる。

（3）試験管を室温で30分間静置した後、分散液の上澄みを5 mL 採取する。

（4）上記採取した液をUV分光光度計を用いて、波長380 nmの条件で1 cmセル吸光値を測定し、この値を炭酸カルシウム分散性とする。

【請求項5】

前記マレイン酸系共重合体の重量平均分子量Mwが2000～3000である、請求項1～4のいずれか1項に記載のマレイン酸系重合体組成物。

【請求項6】

全単量体100モル%に対して、15モル%以上、85モル%以下の下記一般式（1）で

10

20

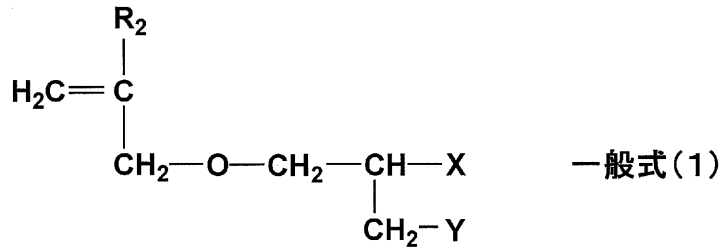
30

40

50

表される単量体と、15モル%以上、85モル%以下のマレイン酸(塩)とを必須として、過硫酸塩の存在下で共重合して前記マレイン酸系共重合体を得ることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載のマレイン酸系重合体組成物の製造方法。

【化2】



10

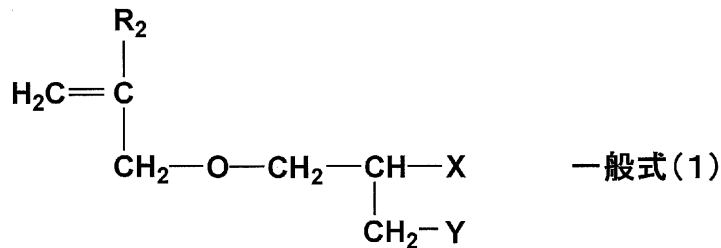
一般式(1)中、 R_2 は、水素原子またはメチル基を表し、 X および Y は、それぞれ独立に水酸基またはスルホン酸(塩)基を表す(但し、 X 、 Y のうち少なくとも一方はスルホン酸(塩)基を表す)。

【請求項7】

全単量体由来の構造単位100モル%に対して、15モル%以上、85モル%以下の下記一般式(1)で表される単量体由来する構造単位(a)、15モル%以上、85モル%以下のマレイン酸(塩)由来の構造単位(b)、を必須構造単位として有し、その他の単量体由来する構造単位(e)の割合が0モル%以上、15モル%以下である共重合体であって、重量平均分子量が1000~4000、分散度が2.0~10.0であるマレイン酸系共重合体を含み、過酸化水素の含有量が0~500ppmであることを特徴とする水処理剤。

20

【化3】



30

一般式(1)中、 R_2 は、水素原子またはメチル基を表し、 X および Y は、それぞれ独立に水酸基またはスルホン酸(塩)基を表す(但し、 X 、 Y のうち少なくとも一方はスルホン酸(塩)基を表す)。

【請求項8】

前記マレイン酸系共重合体の、下記耐ゲル性試験により得られるゲル化度が0.100以下である、請求項7に記載の水処理剤。

(耐ゲル性試験)

(1) トールピーカーに、純水とほう酸-ほう酸ナトリウムpH緩衝液とマレイン酸系共重合体水溶液と塩化カルシウム溶液とを順に加え、マレイン酸系共重合体を固形分濃度で100mg/L含み、カルシウム濃度が100mgCaCO₃/L、pH8.5の試験液を調製する。

40

(2) (1)のトールピーカーをポリ塩化ビニリデンフィルムでシールして90の恒温槽に1時間静置する。

(3) 攪拌してから、試験液を光路長5cmの石英セルに入れ、分光光度計を用いて、UV波長380nmでの吸光度(a)を測定する。ブランクとして、前記試験液から塩化カルシウム溶液を除いた試験液を用意し、同様の操作を行って吸光度(b)を測定し、下記の式よりゲル化度を求める。

ゲル化度 = (a) - (b)

50

【請求項 9】

前記マレイン酸系共重合体の、下記カルシウムイオン捕捉能の測定方法により得られるカルシウムイオン捕捉能が $140 \text{ mg CaCO}_3 / \text{g}$ 以上である、請求項 7 又は 8 に記載の水処理剤。

(カルシウムイオン捕捉能の測定方法)

(1) ビーカーに、 0.001 mol/L の塩化カルシウム水溶液 50 g を採取し、前記マレイン酸系共重合体を固形分換算で 10 mg 添加する。

(2) 次に、(1) の水溶液の pH を希水酸化ナトリウムで $9 \sim 11$ に調整する。

(3) その後、(2) に攪拌下、カルシウムイオン電極安定剤として、 4 mol/L の塩化カリウム水溶液 1 ml を添加する。

(4) イオンアナライザー及びカルシウムイオン電極を用いて、遊離のカルシウムイオンを測定し、マレイン酸系共重合体 1 g 当たり、炭酸カルシウム換算で何 mg のカルシウムイオンがキレートされたかを計算で求め、算出された値をカルシウムイオン捕捉能とする。

10

【請求項 10】

前記マレイン酸系共重合体の、下記炭酸カルシウムの分散性の測定方法により得られる炭酸カルシウムの分散性が 2.00 以上である、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の水処理剤。

(炭酸カルシウムの分散性の測定方法)

(1) 試験管に炭酸カルシウム 0.3 g を入れた後、炭酸カルシウムを含めて合計 30.3 g となるようにほう酸 - ほう酸ナトリウム pH 緩衝液と純水とマレイン酸系共重合体水溶液とを順に加えて、マレイン酸系共重合体を固形分濃度で 100 mg/L 含む、pH 8.5 の分散性試験液を調製する。

20

(2) (1) の試験管に蓋をして密封した後、試験管を振って炭酸カルシウムを均一に分散させる。

(3) 試験管を室温で 30 分間静置した後、分散液の上澄みを 5 mL 採取する。

(4) 上記採取した液を UV 分光光度計を用いて、波長 380 nm の条件で 1 cm セル吸光値を測定し、この値を炭酸カルシウム分散性とする。

【請求項 11】

前記マレイン酸系共重合体の重量平均分子量 M_w が $2000 \sim 3000$ である、請求項 7 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の水処理剤。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、スケール防止剤、分散剤等に好適に用いられるマレイン酸系共重合体組成物およびその製造方法、および該組成物の用途に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、ポリアクリル酸やポリマレイン酸などの水溶性重合体のうち、低分子量のものは、無機顔料や金属イオンなどの分散剤やスケール防止剤などに好適に用いられている。例えば特許文献 1 には、マレイン酸 (a) $50 \sim 74.9$ 重量% 及び他の水溶性不飽和単量体 (b) $50 \sim 25.1$ 重量% (但しマレイン酸 (a) と他の水溶性不飽和単量体 (b) の合計量は 100 重量% である。) からなる単量体成分を、該単量体成分に対して、鉄イオン、バナジウム原子含有イオン、銅イオンからなる群から選択される 1 種以上の金属イオン $0.5 \sim 500 \text{ ppm}$ 存在下、重合触媒として単量体 1 モル当り $5 \sim 100 \text{ g}$ の過酸化水素を用い、pH 2 未満且つ、単量体成分中の全酸基の中和度が 1 モル% 以上にて、水溶液重合させることを特徴とするマレイン酸系共重合体の製造方法が開示されている。上記製造方法で製造されたマレイン酸系共重合体は、水処理剤、洗剤ビルダー、各種キレート剤として有用であることが開示されている。

40

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平3-124711号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記の通り、種々の重合体（組成物）が開発されているものの、例えば水処理用途においては、熱交換器等における炭酸カルシウムの発生・沈着による熱交換効率の低下の問題が大きくなってきている。そこで炭酸カルシウムを発生し難くするためのカルシウムイオン捕捉能、発生した炭酸カルシウムが沈着し難くするための炭酸カルシウムの分散性、および硬度成分（カルシウムイオン等）の存在下でも析出し難い性能（耐ゲル性）が、従来より優れた重合体の要求が高まっている。

10

そこで、本発明は、カルシウムイオン捕捉能、炭酸カルシウムの分散性、耐ゲル性が良好な共重合体組成物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

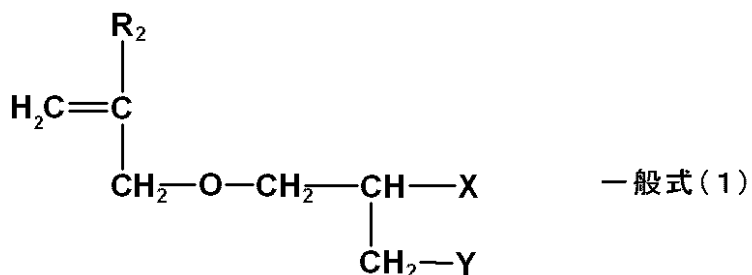
本発明者らは、上記目的を達成するために様々な共重合体組成物について鋭意検討を行なった結果、特定のマレイン酸系共重合体が、優れたカルシウムイオン捕捉能、炭酸カルシウムの分散性、耐ゲル性を有することを知得した。上記知見に基づいて、本発明を完成した。

20

すなわち、本発明の共重合体組成物は、全単量体由来の構造単位100モル%に対して、15モル%以上、85モル%以下の下記一般式（1）で表される単量体に由来する構造単位（a）、15モル%以上、85モル%以下のマレイン酸（塩）由来の構造単位（b）、を必須構造単位として有する共重合体であって、重量平均分子量が500～4,000であるマレイン酸系共重合体を含み、過酸化水素の含有量が0～500ppmであることを特徴とするマレイン酸系重合体組成物である。

【0006】

【化1】



30

【0007】

一般式（1）中、R₂は、水素原子またはメチル基を表し、XおよびYは、それぞれ独立に水酸基またはスルホン酸（塩）基を表す（但し、X、Yのうち少なくとも一方はスルホン酸（塩）基を表す）。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明の共重合体は、良好なカルシウムイオン捕捉能、炭酸カルシウムの分散性、耐ゲル性を示すことから、水処理剤、特に炭酸カルシウム沈着防止剤に好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

50

【 0 0 1 0 】

〔マレイン酸系共重合体組成物〕

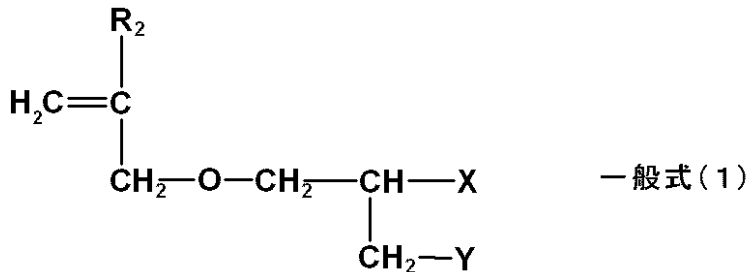
本発明のマレイン酸系共重合体組成物（以下、「本発明の組成物」ともいう。）は、マレイン酸系共重合体を含む（以下、本発明の組成物の必須成分であるマレイン酸系共重合体を、「本発明の共重合体」ともいう）。

【 0 0 1 1 】

本発明の共重合体は、下記一般式（1）で表される単量体に由来する構造単位（a）を特定の割合で有することを必須としている。

【 0 0 1 2 】

【化2】



10

【 0 0 1 3 】

一般式（1）中、 R_2 は、水素原子またはメチル基を表し、 X および Y は、それぞれ独立に水酸基またはスルホン酸（塩）基を表す（但し、 X 、 Y のうち少なくとも一方はスルホン酸（塩）基を表す）。

20

スルホン酸（塩）とは、スルホン酸、スルホン酸塩をいう。

スルホン酸塩における塩とは、金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩である。具体的には、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；マグネシウム塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩；鉄の塩等の遷移金属塩；モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等のアルコールアミン塩；モノエチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩等のアルキルアミン塩；エチレンジアミン塩、トリエチレンジアミン塩等のポリアミン等の有機アミンの塩；等が挙げられる。

30

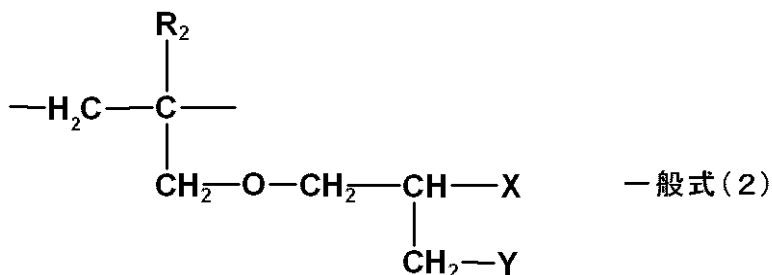
一般式（1）中、 X 、 Y のうちいずれか一方がスルホン酸（塩）基であることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

上記一般式（1）で表される単量体に由来する構造単位（a）は、具体的には下記一般式（2）で表される。

【 0 0 1 5 】

【化3】



40

【 0 0 1 6 】

一般式（2）中、 R_2 は、水素原子またはメチル基を表し、 X および Y は、それぞれ独立に水酸基またはスルホン酸（塩）基を表す（但し、 X 、 Y のうち少なくとも一方はスルホン酸（塩）基を表す）。

本発明の共重合体が「一般式（1）で表される単量体に由来する構造単位（a）」を有す

50

るとは、最終的に得られた重合体が、上記一般式(2)で表される構造単位を含むことを意味する。

本発明の共重合体が一般式(1)で表される単量体に由来する構造単位(a)を所定量有することにより、耐ゲル性が向上する。構造単位(a)はエステル基やアミド基を含まないため、重合体の製造工程や、重合体を含む諸製品の製造工程における条件下においても安定性が高いことから、効率よく耐ゲル性を向上することが可能である。

【0017】

本発明の共重合体は、一般式(1)で表される単量体に由来する構造単位(a)を全単量体由来の構造単位100モル%に対して、15モル%以上、85モル%以下の割合で有する。本発明において、全単量体由来の構造単位とは、上記一般式(1)で表される単量体由来の構造単位(a)、マレイン酸(塩)に由来する構造単位(b)、その他の単量体由来の構造単位(e)をいう。上記一般式(1)で表される構造単位(a)が上記範囲内であれば、共重合体の耐ゲル性とカルシウムイオン捕捉能と炭酸カルシウム分散性が良好になる傾向にある。構造単位(a)が上記範囲より低いと、共重合体の耐ゲル性が低下する傾向にある。全単量体由来の構造単位100モル%に対する構造単位(a)の割合は、より好ましくは20モル%以上、60モル%以下であり、さらに好ましくは30モル%以上、55モル%以下であり、特に好ましくは40モル%以上、50モル%以下である。

10

【0018】

<マレイン酸(塩)由来の構造単位>

本発明の共重合体は、マレイン酸(塩)(単量体(B)ともいう)に由来する構造単位(b)を特定の割合で有することを必須としている。

マレイン酸(塩)とは、マレイン酸、マレイン酸塩をいう。マレイン酸塩とは、一方のカルボキシル基が中和されており、他方のカルボキシル基が酸型である形態(一塩)と、両方のカルボキシル基が中和されている形態(二塩)との両方をいう。マレイン酸(塩)における塩とは、上記スルホン酸塩における塩と同様である。同様に、マレイン酸(塩)としては、マレイン酸のナトリウム塩、カリウム塩が特に好ましい。

20

【0019】

マレイン酸(塩)に由来する構造単位(b)とは、マレイン酸(塩)の不飽和二重結合が単結合になった構造であり、例えばマレイン酸(塩)がマレイン酸二ナトリウムの場合、構造単位(b)は、 $-CH(COONa)-CH(COONa)-$ 、で表すことができる。本発明の共重合体が「マレイン酸(塩)に由来する構造単位(b)」を有するとは、最終的に得られた重合体が、マレイン酸(塩)の不飽和二重結合を単結合に置き換えた構造単位を含むことを意味する。

30

【0020】

本発明の共重合体は、マレイン酸(塩)に由来する構造単位(b)を全単量体由来の構造単位100モル%に対して、15モル%以上、85モル%以下の割合で有することを必須としている。本発明において、全単量体由来の構造単位とは、上記の通り、上記一般式(1)で表される単量体に由来する構造単位(a)、マレイン酸(塩)に由来する構造単位(b)、その他の単量体由来の構造単位(e)をいう。

40

マレイン酸(塩)に由来する構造単位(b)が上記範囲内であれば、共重合体の耐ゲル性とカルシウムイオン捕捉能と炭酸カルシウムの分散性が優れたものとなる傾向にある。全単量体由来の構造単位100モル%に対する構造単位(b)の割合は、好ましくは40モル%以上、80モル%以下であり、さらに好ましくは45モル%以上、70モル%以下であり、特に好ましくは50モル%以上、60モル%以下である。マレイン(塩)に由来する構造単位(b)が上記範囲より低いと、共重合体のカルシウムイオン捕捉能と炭酸カルシウムの分散性が低下する傾向にある。

【0021】

<その他の単量体由来の構造単位>

本発明の共重合体は、上記一般式(1)で表される構造単位(a)、マレイン酸(塩)に

50

由来する構造単位 (b) に加え、その他の単量体 (単量体 (E) と同じ) に由来する構造単位 (e) を有していても良い。

その他の単量体は、上記一般式 (1) で表される構造単位 (a) および / またはマレイン酸 (塩) と共重合可能な単量体であることが好ましい。

その他の単量体は塩であっても良く、その場合の塩は、上記スルホン酸塩における塩と同様である。同様に、塩である場合には、ナトリウム塩、カリウム塩が特に好ましい。

【 0 0 2 2 】

その他の単量体由来の構造単位 (e) とは、その他の単量体の不飽和二重結合が単結合になった構造であり、例えば単量体 (E) がアクリル酸メチルの場合、その他の単量体由来する構造単位 (e) は、 $-CH_2-CH(COOCCH_3)-$ 、で表すことができる。本発明の共重合体が「その他の単量体由来する構造単位 (e)」を有するとは、最終的に得られた重合体が、その他の単量体の重合反応に供する不飽和二重結合を単結合に置き換えた構造単位を含むことを意味する。

10

【 0 0 2 3 】

本発明の共重合体は、その他の単量体由来する構造単位 (e) を全単量体由来の構造単位 1 0 0 モル% に対して、0 モル% 以上、1 5 モル% 以下の割合で有していても良い。本発明において、全単量体由来の構造単位とは上記の通りである。その他の単量体由来する構造単位 (e) が上記範囲内を超えた場合、カルシウムイオン捕捉能と炭酸カルシウムの分散性が低下する傾向にある為、好ましくない。全単量体由来の構造単位 1 0 0 モル% に対する構造単位 (e) の割合は、好ましくは 0 モル% 以上、1 0 モル% 以下であり、さらに好ましくは 0 モル% 以上、5 モル% 以下であり、特に好ましくは 0 モル% 以上、3 モル% 以下である。

20

【 0 0 2 4 】

その他の単量体 (E) としては、特に限定されるものではなく、所望の効果によって適宜選択される。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -ヒドロキシアクリル酸、 α -ヒドロキシメチルアクリル酸及びその誘導体等の不飽和モノカルボン酸及びこれらの塩等；イタコン酸、フマル酸、2-メチレングルタル酸等の、単量体 (B) 以外の不飽和ジカルボン酸及びこれらの塩；ビニルスルホン酸、1-(メタ)アクリルアミド-1-プロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-プロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルスルホン酸、イソプレンスルホン酸、およびこれらの塩等の単量体 (A) 以外のスルホン酸基含有単量体；(メタ)アリルアルコール、イソプレノールにアルキレンオキシドを付加した単量体、アルコキシアルキレングリコールの(メタ)アクリル酸エステル等のポリアルキレングリコール鎖含有単量体；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルオキサゾリドン等のN-ビニル単量体；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアミド系単量体；(メタ)アリルアルコール、イソプレノール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等の水酸基含有単量体；ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル系単量体；スチレン、インデン、ビニルアニリン等のビニルアリール単量体、イソブチレン、酢酸ビニル；ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の複素環式芳香族炭化水素基とアミノ基を有するビニル芳香族系アミノ基含有単量体およびこれらの4級化物や塩；ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、アミノエチルメタクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類およびこれらの4級化物や塩；ジアルルアミン、ジアルルジメチルアミン等のアリルアミン類およびこれらの4級化物や塩；(i)(メタ)アリルグリシジルエーテル、イソプレニルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルのエポキシ環に、(ii)ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジn-ブチ

30

40

50

ルアミン等のジアルキルアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン、イミノジ酢酸、グリシン等のアミノカルボン酸、モルホリン、ピロール等の環状アミン類等のアミンを反応させることにより得られる単量体およびこれらの4級化物や塩等、が挙げられる。

また、上記他の単量体(E)は、1種を単独で使用してもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0025】

<マレイン酸系共重合体の分子量>

本発明の共重合体の重量平均分子量Mwは、500~4000、好ましくは1000~3500、より好ましくは2000~3000である。重量平均分子量が上記範囲内であれば、マレイン酸系共重合体は、カルシウムイオン捕捉能と炭酸カルシウムの分散性と耐ゲル性とが向上する傾向にある。そのため、スケール防止剤などの用途に、より一層好適に用いることができる。マレイン酸系共重合体の重量平均分子量が500未満の場合には、構造単位(a)を有しない重合体の割合が増加すること等に起因して耐ゲル性が低下する傾向にある。

10

【0026】

また、本発明の共重合体の分散度(Mw/Mn)は、1.5~10.0、好ましくは1.8~6.0、より好ましくは2.0~3.0である。分散度が1.5未満の場合には合成が煩雑となる。一方、分散度が10.0を超える場合には、性能上有効な成分が減少するので性能が低下する傾向にある。

20

【0027】

なお、上記重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、後述の実施例に記載した方法で測定する。

【0028】

<(共)重合体の耐ゲル性>

本発明における耐ゲル性とは、以下の耐ゲル性試験により評価される。

(耐ゲル性試験)

(1) 500mLのトールビーカーに、純水とほう酸-ほう酸ナトリウムpH緩衝液と共重合体水溶液と塩化カルシウム溶液とを順に加え、(共)重合体を固形分濃度で100mg/L含み、カルシウム濃度が100mgCaCO₃/L、pH8.5の試験液を各々調製する。

30

(2) (1)のトールビーカーをポリ塩化ビニリデンフィルムでシールして90℃の恒温槽に1時間静置する。

(3) 沈殿の発生有無により耐ゲル性を評価する。沈殿が生じた場合、耐ゲル性は著しく低いと言える。

(4) 沈殿が生じなかった場合については、攪拌してから、試験液を光路長5cmの石英セルに入れ、分光光度計(島津製作所製UV1800)を用いて、UV波長380nmでの吸光度(a)を測定する。ブランクとして、上記の試験液から塩化カルシウム溶液を除いた試験液を用意し、同様の操作を行って吸光度(b)を測定し、下記の式よりゲル化度を求める。

40

ゲル化度 = (a) - (b)

ゲル化度の数値が小さいほど耐ゲル性が高いこととなる。本発明の共重合体は、ゲル化度が0.100以下であることが好ましい。上記範囲であることにより、Ca存在下においても、水処理剤等の添加剤として好ましく使用することができる。より好ましくは0.050以下であり、さらに好ましくは0.010以下である。

【0029】

<(共)重合体のカルシウムイオン捕捉能>

本発明の共重合体は、良好なカルシウム捕捉能を発現するものである。カルシウムイオン捕捉能(mgCaCO₃/g)とは、水溶性重合体1gが捕捉するカルシウムイオンを炭酸カルシウムの量で換算したmg数として定義され、水溶性重合体が水中のカルシウムイ

50

オンをどれだけ多く捕捉するかを示す指標である。例えば、水処理剤に添加したときに、水中のカルシウムイオンを捕捉したり、スケールの元となる結晶核に吸着することによりスケールの生成や成長を抑制することが可能となる。

本発明において、カルシウムイオン捕捉能は、以下に記載する方法で測定される値である。

【0030】

(カルシウム捕捉能の測定方法)

(1) 容量100ccのビーカーに、0.001mol/Lの塩化カルシウム水溶液50gを採取し、(共)重合体を固形分換算で10mg添加する。

(2) 次に、(1)の水溶液のpHを希水酸化ナトリウムで9~11に調整する。

(3) その後、(2)に攪拌下、カルシウムイオン電極安定剤として、4mol/Lの塩化カリウム水溶液1mlを添加する。

(4) イオンアナライザー(EA920型、オリオン社製)及びカルシウムイオン電極(93-20型、オリオン社製)を用いて、遊離のカルシウムイオンを測定し、共重合体1g当たり、炭酸カルシウム換算で何mgのカルシウムイオンがキレートされたか(キレート能の1種であるカルシウムイオン捕捉能)を計算で求める。なお、カルシウムイオン捕捉能の単位は「mgCaCO₃/g」である。

【0031】

本発明の共重合体は、カルシウムイオン捕捉能は、140mgCaCO₃/g以上であることが好ましい。上記範囲であることにより、Ca存在下においても、水処理剤等の添加剤として好ましく使用することができる。より好ましくは150mgCaCO₃/g以上、さらに好ましくは160mgCaCO₃/g以上である。カルシウムイオン捕捉能の上限に特に制限はないが、例えば500mgCaCO₃/g以下である。

【0032】

<炭酸カルシウムの分散性>

本発明の共重合体は、良好な炭酸カルシウムの分散性を発現するものである。良好な炭酸カルシウムの分散性を発現することにより、冷却水系における炭酸カルシウムスケールの生成や成長、熱交換器への沈着を抑制することが可能となる。

本発明において、炭酸カルシウムの分散性は、下記の方法および条件で測定される値である。

(炭酸カルシウムの分散性の測定方法)

(1) 試験管(IWAKI GLASS製:直径18mm,高さ180mm)に炭酸カルシウム(和光純薬社製,和光1級)0.3gを入れた後、炭酸カルシウムを含めて合計30.3gとなるようにほう酸-ほう酸ナトリウムpH緩衝液と純水と(共)重合体水溶液とを順に加えて、(共)重合体を固形分濃度で100mg/L含む、pH8.5の分散性試験液を調製する。

(2) (1)の試験管に蓋をして密封した後、試験管を振って炭酸カルシウムを均一に分散させる。

(3) 試験管を室温(約20℃)で30分間静置した後、分散液の上澄みをホールピペットで5mL採取する。

(4) 上記採取した液をUV分光光度計(島津製作所製 UV 1800)を用いて、波長380nmの条件で1cmセル吸光値(ABS)を測定し、この値を炭酸カルシウム分散性とする。

【0033】

炭酸カルシウム分散性の値が大きいほど分散性が高いこととなる。本発明の共重合体は、炭酸カルシウムの分散性は、2.00以上であることが好ましい。上記範囲であることにより、水処理剤等の添加剤として好ましく使用することができる。より好ましくは2.10以上であり、さらに好ましくは2.20以上である。

【0034】

本発明の共重合体組成物は、本発明の共重合体を必須として含有し、本発明の共重合体

のみを含んでいても良いが、その他に、重合開始剤残渣、残存単量体、重合時の副生成物、水分から選ばれる1以上を含有してもよい。本発明の共重合体組成物は、本発明の共重合体組成物100質量%に対し、本発明の共重合体を1~100質量%含有することが好ましい。好ましい共重合体組成物の形態の一つは、共重合体を40~60質量%含有し、水を40~60質量%含有する形態である。

【0035】

後述のとおり、本発明の共重合体は、重合時に極力過酸化水素の使用量を低減して製造することが好ましい。極力過酸化水素の使用量を低減することにより、マレイン酸(塩)が重合する際に、過酸化水素により脱炭酸することを抑制できる為、得られる共重合体のカルシウムイオン捕捉能を向上させることができるからである。よって、本発明の共重合体組成物は、過酸化水素の含有量が低いことを特徴としている。

本発明の共重合体組成物の過酸化水素含有量は、共重合体組成物に対し、0ppm以上、500ppm以下である。好ましくは、0ppm以上、300ppm以下であり、より好ましくは、0ppm以上、100ppm以下である。上記範囲であれば、水処理用途でスライムコントロール剤と共に配合した際に、性能が向上する傾向にある。

【0036】

後述のとおり、本発明の共重合体は、重合開始剤として過硫酸塩を使用することが好ましい。過硫酸塩を使用することにより、残存単量体を低くできる傾向にある。よって、本発明の共重合体組成物は、過硫酸塩の残渣である硫酸塩を含むことが好ましい。本発明の共重合体組成物は、硫酸塩を、共重合体組成物の固形分に対し、1~15質量%含むことが好ましい。より好ましくは、2質量%以上、11質量%以下であり、さらに好ましくは、4質量%以上、7質量%以下である。

【0037】

本発明の共重合体組成物は、共重合体組成物の高硬度条件下での耐ゲル性が向上する傾向にあることから、上記一般式(1)で表わされる単量体の含有量(通常は残存した上記一般式(1)で表わされる単量体の含有量)が、共重合体組成物の固形分に対し15質量%以下であることが好ましく、2質量%以下であることがより好ましい。

本発明の共重合体組成物は、共重合体組成物の高硬度条件下でのカルシウムイオン捕捉能と炭酸カルシウムの分散性が向上する傾向にあることから、マレイン酸(塩)の含有量(通常は残存した上記一般式(1)で表わされる単量体の含有量)が、共重合体組成物の固形分に対し12000ppm以下であることが好ましく、6000ppm以下であることがより好ましい。

【0038】

[マレイン酸系共重合体の製造方法]

<単量体組成>

本発明の共重合体の製造方法は、全単量体(単量体(A)、(B)、(E)の合計)使用量100モル%に対して、15モル%以上、85モル%以下の一般式(1)で表される単量体(単量体(A))、全単量体の使用量100モル%に対して、15モル%以上、85モル%以下のマレイン酸(塩)(単量体(B))を必須として共重合することが好ましい。

本発明の共重合体の製造方法においては、上記単量体(A)、単量体(B)は、それぞれ1種を用いても、2種以上を用いても構わない。本発明の共重合体の製造方法においては、上記単量体(A)、単量体(B)以外に、必要に応じ、上記その他の単量体(E)を更に共重合させてもよい。

本発明の共重合体の製造方法における単量体(E)の使用割合は、全単量体(単量体(A)、(B)、(E)の合計)100モル%に対して、0モル%以上、15モル%以下とすることが好ましい。上記任意成分である単量体(E)を使用する場合も、1種を使用しても2種以上を使用しても良い。

本発明の共重合体の製造方法は、得られる共重合体がより好ましいカルシウムイオン捕捉能と炭酸カルシウムの分散性と耐ゲル性とを発現するという観点から、上記共重合体を製

10

20

30

40

50

造する際に用いる各単量体の組成比は、全単量体100モル%に対して、上記単量体(A)が20モル%以上、60モル%以下、上記単量体(B)が40モル%以上、80モル%以下、上記単量体(E)を、0モル%以上、10モル%以下とすることがより好ましい。さらに好ましくは、上記単量体(A)が30モル%以上、55モル%以下、上記単量体(B)が45モル%以上、70モル%以下、上記単量体(E)が0モル%以上、5モル%以下であり、特に好ましくは、上記単量体(A)が40モル%以上、50モル%以下、上記単量体(B)が50モル%以上、60モル%以下、上記単量体(E)が0モル%以上、3モル%以下である。なお、上記単量体(A)、(B)及び(E)の合計量は100モル%としている。

【0039】

<開始剤>

本発明の共重合体の製造方法は、上記単量体(A)、(B)、(E)(単量体組成物ということがある。)を重合開始剤の存在下で重合することが好ましい。

上記開始剤としては、公知のものを使用することができ、例えば、過酸化水素；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物等が好適である。これらの重合開始剤のうち、得られる重合体の耐ゲル性が向上する傾向にあることから、また、残存単量体を低減できる傾向にあることから、過硫酸塩を使用することが好ましい。

また、上記のとおり、マレイン酸(塩)が重合する際に、反応系に過酸化水素が存在すると、脱炭酸することに起因して、得られる共重合体のカルシウムイオン捕捉能が低下する傾向にある。よって、過酸化水素の使用量は、極力低減することが好ましい。

開始剤の使用量は、単量体(A)、(B)ならびに必要なであれば他の単量体(E)の共重合を開始できる量であれば特に制限されないが、以下に特に記載する場合を除き、単量体(A)、(B)ならびに必要なであれば他の単量体(E)からなる全単量体成分1モルに対して、20g以下、好ましくは1~15g、より好ましくは5~10gであることが好ましい。

【0040】

<連鎖移動剤>

本発明の共重合体の製造方法は、必要に応じ、重合に悪影響を及ぼさない範囲内で、重合体の分子量調整剤として連鎖移動剤を用いても良い。連鎖移動剤としては、具体的には、メルカプトエタノール、3-メルカプトプロピオン酸等の、チオール系連鎖移動剤；塩化メチレン、プロモトリクロロエタン等の、ハロゲン化物；イソプロパノール、グリセリン等の、第2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸、及びその塩(次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等)や、亜硫酸、重亜硫酸、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸、及びその塩(以下、「重亜硫酸(塩)類」ともいい、具体的には、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等が例示される)等の、低級酸化物およびその塩などが挙げられる。上記連鎖移動剤は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

連鎖移動剤を使用すると、製造される共重合体が必要以上に高分子量化することを抑制し、低分子量の共重合体を効率よく製造することができるという利点がある。

本発明の製造方法において、連鎖移動剤を使用する場合、その添加量は、単量体(A)、(B)ならびに必要なであれば他の単量体(E)が良好に重合する量であれば制限されないが、以下に特に記載する場合を除き、好ましくは単量体(A)、(B)、ならびに必要なであれば他の単量体(E)からなる全単量体成分1モルに対して、1~20g、好ましくは1.5~10g、より好ましくは2~4gである。

【0041】

<その他の添加剤>

本発明の共重合体の製造方法において、上記単量体を水溶液中で重合する際に重合反応系に用いることのできる開始剤や連鎖移動剤以外の他の添加剤としては、本発明の作用効果に影響を与えない範囲で適当な添加剤を適量加えることができる。その他の添加剤としては、例えば、重金属濃度調整剤、pH調整剤などが用いられる。

上記重金属濃度調整剤は、特に制限されるべきものではなく、多価金属化合物または単体が利用できる。具体的には、硫酸バナジル、水酸化銅(II)、硫酸第二鉄アンモニウム等の多価金属酸化物；銅粉末、鉄粉末等を挙げることができる。

本発明の共重合体の製造方法においては、得られる(メタ)アクリル酸系共重合体の重金属イオン濃度が0.05~10ppmであることが望ましいことから、上記重金属濃度調整剤を必要に応じて適量添加するのが望ましい。

10

【0042】

<重合溶媒>

上記重合工程は、無溶媒で行っても良いが、重合反応の制御が容易であることから、重合溶媒を使用することが好ましい。重合溶媒としては水性溶媒を用いることが好ましい。特に水を80質量%以上、有機溶剤を20質量%以下の割合で含む水性溶媒がより好ましく、さらに好ましくは水である。水性溶媒に用いられる有機溶剤としては、メタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジエチルホルムアルデヒド等のアミド類、ジエチルエーテル等のエーテル類等の1種または2種以上を挙げることができる。

【0043】

上記重合工程では、重合溶媒を使用する場合には、重合終了後の重合体の固形分濃度が35質量%以上となるような使用量で用いることが好ましく、40質量%以上となるような使用量で用いることがより好ましい。固形分濃度が35質量%未満では、分子量分布が広がる傾向にある。固形分濃度は、初期仕込みおよび滴下により反応器に供給される各原材料の質量により調節することができる。

20

【0044】

<重合温度>

上記単量体の重合における重合温度は、特に限定はされない。効率よく重合体を製造できることから、重合温度は50以上であることが好ましく、70以上であることがより好ましい。また重合温度は150以下であることが好ましく、140以下であることがより好ましい。重合温度が25未満の場合には、分子量の上昇、不純物が増加する。そのほか、重合時間が長くかかりすぎるため、生産性が低下する。

30

【0045】

<反応系の圧力、反応雰囲気>

上記単量体の重合に際して、反応系内の圧力は、特に限定されない。常圧(大気圧)下、減圧下、加圧下の何れの圧力下であってもよい。常圧(大気圧)下で重合を行うと、加圧装置や減圧装置を併設する必要がなく、また耐圧製の反応容器や配管を用いる必要がない。このため、製造コストの観点からは、常圧(大気圧)が好ましい。すなわち、得られるマレイン酸系共重合体の使用目的によって、適宜最適な圧力条件を設定すればよい。

反応系内の雰囲気は、空気雰囲気のままで行ってもよいが、不活性雰囲気とするのがよい。例えば、重合開始前に系内を窒素などの不活性ガスで置換することが望ましい。これにより、反応系内の雰囲気ガス(例えば、酸素ガスなど)が液相内に溶解し、重合禁止剤として作用することが防止できる。その結果、開始剤(過硫酸塩等)が失活して低減するのが防止され、より残存単量体の低減が可能となる。

40

【0046】

<原料の添加条件>

重合に際しては、重合開始剤、連鎖移動剤その他の添加剤は、これらの一部又は全部を予め適当な溶媒(好ましくは被滴下液用の溶媒と同種の溶媒)に溶解し、重合開始剤溶液および連鎖移動剤溶液その他の添加剤溶液として、それぞれを反応容器内に仕込んだ(水性の)溶媒(必要があれば所定の温度に調節したもの)に対して、所定の滴下時間に渡って連続的に滴下しながら重合することが好ましい。

50

単量体は、一部又は全部を予め適当な溶媒に溶解し、所定の滴下時間に渡って連続的に滴下しながら重合しても良いが、使用量の一部又は全部を重合開始前に反応器に仕込んで良い（初期仕込み）。残存単量体が減少することから、単量体の使用量の80～100%を初期仕込みすることが好ましい。

さらに水性の溶媒の一部についても、反応系内の容器に予め仕込んでなる初期仕込みの溶媒とは別に、後から滴下してもよい。ただし、本発明の製造方法は、これらに制限されない。例えば、滴下方法に関しては、連続的に滴下しても、断続的に何度かに小分けして滴下してもよい。また、すべての滴下成分を同じように滴下せずとも、滴下成分ごとに開始時や終了時をずらせたり、滴下時間を短縮させたり延長させてもよい。このように、本発明の製造方法は、本発明の作用効果を損なわない範囲で適当に変更可能である。また、溶液の形態で各成分を滴下する場合には、反応系内の重合温度と同程度まで滴下溶液を加熱しておいてもよい。こうしておくこと、重合温度を一定に保持する場合に、温度変動が少なく温度調整が容易である。

【0047】

また、重合の際の滴下成分のうち、重合開始剤として過硫酸塩を使用する場合における、過硫酸塩（溶液）の滴下終了時間は、単量体（A）の滴下終了時間よりも1～600分、好ましくは1～450分、より好ましくは1～360分遅らせることが好ましい。これにより、重合終了後に残存する単量体成分量を低減できるなど、残存モノマーに起因する不純物を格段に低減することができる。

【0048】

ここで、過硫酸塩（溶液）の滴下終了時間が単量体（A）の滴下終了時間よりも1分未満しか遅くすることができない場合には、重合終了後に単量体成分が残存する場合がある。かような場合としては、過硫酸塩（溶液）の滴下終了と単量体（A）の滴下終了が同時である場合や、過硫酸塩（溶液）の滴下終了の方が単量体（A）の滴下終了よりも早い場合が含まれる。こうした場合には、不純物の形成を有効かつ効果的に抑制するのが困難となる傾向にある。一方、過硫酸塩（溶液）の滴下終了時間が単量体（A）の滴下終了時間よりも600分を超えて遅い場合には、重合終了後に過硫酸塩またはその分解物が残存し、不純物を形成する恐れがある。

【0049】

<重合時間>

共重合の際の原料の総添加時間（単量体、重合開始剤のいずれか（初期仕込みしたものを除く）を反応器に添加を開始した時点から、添加を完了した時点まで）は、60～600分、好ましくは75～450分、より好ましくは90～360分とすることが好ましい。総添加時間が60分未満の場合には、共重合体の重量平均分子量が高くなる傾向にある。一方、総添加時間が600分を越える場合には、共重合体の生産性が低下し、使用用途が制限される場合がある。

【0050】

<重合濃度>

上記単量体、重合開始剤、および任意であるが連鎖移動剤の全量の滴下が終了した時点での水溶液中の固形分濃度（すなわち単量体、重合開始剤、および連鎖移動剤の全量の重合固形分濃度）は、好ましくは35質量%以上、より好ましくは40～70質量%、更に好ましくは42～65質量%である。このように重合反応終了時の固形分濃度が35質量%以上であれば、高濃度かつ一段で重合を行うことができる。そのため、効率よく低分子量のマレイン酸系共重合体を得ることができる。例えば、従来の製造方法では場合によっては必要であった濃縮工程を省略することができる。それゆえ、その製造効率を大幅に上昇させたものとすることができる。その結果、マレイン酸系共重合体の生産性が大幅に向上し、製造コストの上昇も抑制することが可能となる。

【0051】

<熟成工程>

本発明の重合体の製造方法は、全ての使用原料の添加が終了した以後に、単量体の重合率

10

20

30

40

50

を上げること等を目的として熟成工程を設けても良い。熟成時間は、通常1～120分間、好ましくは5～90分間、より好ましくは10～60分間である。熟成時間が1分間未満の場合には、熟成不十分につき単量体成分が残ることがあり、残存単量体に起因する不純物を形成し性能低下などを招くおそれがある。一方、熟成時間が120分間を超える場合には、重合体溶液の着色の恐れがある。

【0052】

また、熟成工程における好ましい重合体溶液の温度は、上記重合温度と同様の範囲である。したがって、ここでの温度も一定温度（好ましくは上記滴下が終了した時点での温度）で保持してもよいし、熟成中に経時的に温度を変化させてもよい。

【0053】

<重合後の工程>

本発明の共重合体の製造方法では、得られるマレイン酸系共重合体のカルボン酸の中和度（カルボン酸最終中和度）は、重合が終了した後に、必要に応じて、後処理として適当なアルカリ成分を適宜添加することによって所定の範囲に設定されても良い。

【0054】

<その他の製造条件>

本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体は、バッチ式で製造されてもよいし、連続式で製造されてもよい。

【0055】

[本発明の共重合体、共重合体組成物の用途]

本発明の共重合体（または共重合体組成物）は、洗剤組成物、水処理剤（スケール防止剤、防食剤等）、繊維処理剤、分散剤、漂白剤安定化剤、金属イオン封止剤、増粘剤、各種バインダー、乳化剤、スキンケア剤、ヘアケア剤等として用いられうる。

【0056】

<水処理剤>

本発明の共重合体組成物は、水処理剤に用いることができる。該水処理剤には、必要に応じて、他の配合剤として、重合リン酸塩、ホスホン酸塩、防食剤、スライムコントロール剤、キレート剤を用いても良い。

【0057】

上記水処理剤は、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、逆浸透膜処理装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止に有用である。また、性能、効果に影響しない範囲で、任意の適切な水溶性重合体を含んでもよい。

【0058】

本発明の共重合体組成物は、そのまま水処理剤として使用することができる。本発明の水処理剤の全ての原料に占める本発明の共重合体組成物の使用量は、1～100質量%であることが好ましい。

本発明の水処理剤は、本発明の共重合体を1～100質量%含有することが好ましい。本発明の水処理剤は、過酸化水素の含有量が0ppm以上、500ppm以下であることが好ましく、0ppm以上、300ppm以下であることがより好ましく、0ppm以上、100ppm以下であることがさらに好ましい。

【0059】

<洗剤組成物>

本発明の共重合体組成物は、洗剤組成物の原料に使用することができる。洗剤組成物中、本発明の共重合体の配合量は0.1～20重量%が好ましく、0.5～15重量%がより好ましい。界面活性剤の配合量は5～70重量%が好ましく、20～60重量%がより好ましい。

【0060】

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤のいずれも使用可能である。アニオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケ

10

20

30

40

50

ニル硫酸塩、 - オレフィンスルホン酸塩、 - スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカ
ンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボ
ン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N - アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアル
ケニルリン酸エステルまたはその塩を挙げることができる。ノニオン界面活性剤としては
、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキ
ルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付
加物、シヨ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、
アルキルアミノオキサイドを挙げることができる。両性界面活性剤としては、カルボキシ
型またはスルホベタイン型両性界面活性剤を挙げることができる。カチオン界面活性剤と
しては、第4級アンモニウム塩を挙げることができる。

10

【0061】

本発明の洗剤組成物には、必要に応じて、酵素、アルカリビルダー、キレートビルダー
、再付着防止剤、蛍光剤、漂白剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合すること
もできる。

【0062】**< 繊維処理剤 >**

本発明の共重合体組成物は、繊維処理剤に用いることができる。該繊維処理剤は、染色剤
、過酸化物および界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つと、本発明の共重合
体組成物を含む。

本発明の繊維処理剤は、繊維処理における精練、染色、漂白、ソーピングの工程で使用す
ることができる。染色剤、過酸化物および界面活性剤としては繊維処理剤に通常使用され
るものが挙げられる。

20

本発明の繊維処理剤は、本発明の共重合体組成物を該繊維処理剤の固形分に対して5 ~ 1
00質量%含んでいることが好ましい。

【0063】**< 無機顔料分散剤 >**

本発明の共重合体組成物は、無機顔料分散剤に用いることができる。

本発明の無機顔料分散剤中における、本発明の共重合体組成物の含有量は、無機顔料分散
剤全体に対して、好ましくは5 ~ 100質量%である。

本発明の無機顔料分散剤は、必要に応じて他の配合剤として、ポリビニルアルコール等の
任意の適切な水溶性重合体、縮合リン酸およびその塩、ホスホン酸およびその塩等を含ん
でいてもよい。本発明の無機顔料分散剤は、水等の溶剤を含んでも良い。

30

【0064】

上記無機顔料分散剤は、紙コーティングに用いられる重質ないしは軽質炭酸カルシウム
、クレーの無機顔料の分散剤として良好な性能を発揮し得る。例えば、無機顔料分散剤を
無機顔料に少量添加して水中に分散することにより、低粘度でしかも高流動性を有し、かつ、
それらの性能の経日安定性が良好な、高濃度炭酸カルシウムスラリーのような高濃度
無機顔料スラリーを製造することができる。

【0065】

上記無機顔料分散剤を無機顔料の分散剤として用いる場合、該無機顔料分散剤の使用量
は、無機顔料100質量部に対して、0.05 ~ 2.0質量部が好ましい。該無機顔料分散
剤の使用量が上記範囲内にあることによって、十分な分散効果を得ることが可能となり
、添加量に見合った効果を得ることが可能となり、経済的にも有利となり得る。

40

【実施例】**【0066】**

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限
定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「
質量%」を意味するものとする。

また、単量体の定量、共重合体の重量平均分子量の測定及び評価は、下記方法に従って行
なった。

50

【 0 0 6 7 】

< 単量体の定量方法 >

単量体等の含有量の測定は、下記条件で、液体クロマトグラフィーを用いて行なった。

装置：株式会社日立製作所製 L - 7 0 0 0 シリーズ

検出器：株式会社日立製作所製 UV 検出器 L - 7 4 0 0

カラム：昭和電工株式会社製 Shodex RSpak DE - 4 1 3 L、DE - G

流量：1 . 0 ml / min

カラム温度：4 0

移動相：0 . 1 % リン酸水溶液。

【 0 0 6 8 】

< 重量平均分子量の測定条件 >

重合体の分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用い、以下の条件で測定した。

装置：東ソー株式会社製 HLC - 8 3 2 0 GPC

検出器：RI

カラム：昭和電工株式会社製 Shodex Asahipak GF - 3 1 0 - HQ ,
GF - 7 1 0 - HQ , GF - 1 G 7 B

カラム温度：4 0

流速：0 . 5 ml / min

検量線：創和科学株式会社製 POLYACRYLIC ACID STANDARD

溶離液：0 . 1 N 酢酸ナトリウム水溶液。

【 0 0 6 9 】

< 固形分の測定 >

1 2 0 に加熱したオープンで本発明の共重合体（本発明の共重合体組成物 1 . 2 g に水 2 . 0 g を加えたもの）を 2 時間放置して乾燥処理した。乾燥前後の質量変化から、固形分（%）と、揮発成分（%）を算出した。

【 0 0 7 0 】

< 耐ゲル性の測定 >

前述の耐ゲル性試験により、測定した。

【 0 0 7 1 】

< カルシウムイオン捕捉能の測定 >

前述のカルシウムイオン捕捉能の測定方法により、測定した。

【 0 0 7 2 】

< 炭酸カルシウムの分散性 >

前述の炭酸カルシウムの分散性の測定方法により、測定した。

【 0 0 7 3 】

< 実施例 1 >

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量 2 . 5 L の SUS 3 1 6 製のセパラブルフラスコに、1 0 0 質量% 無水マレイン酸（以下、1 0 0 % M A n と称す）1 7 2 . 1 g と、4 0 質量% 3 - アリルオキシ - 2 - ヒドロキシ - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム水溶液（以下、4 0 % H A P S と称す）9 5 6 . 0 g を仕込み、攪拌下、沸点還流状態になるまで昇温した（初期仕込み）。

次いで攪拌下、沸点還流状態の重合反応系中に 1 5 質量% 過硫酸ナトリウム水溶液（以下、1 5 % N a P S と称す）1 7 1 . 9 g を滴下ノズルより滴下した。1 5 % N a P S の滴下時間は、9 0 分間とした。1 5 % N a P S は滴下時間の間、滴下速度は一定とし、連続的に滴下した。

滴下終了後、さらに 6 0 分間に渡って反応溶液を沸点還流状態に保持して熟成し重合を完結せしめた。このようにして本発明の共重合体組成物（重合体組成物（1））を得た（含まれる共重合体を重合体（1）とする）。

【 0 0 7 4 】

10

20

30

40

50

< 実施例 2 >

実施例 1 において、M A n を 2 2 2 . 7 g、4 0 % H A P S を 8 2 5 . 0 g、1 5 % N a P S を 2 5 2 . 3 g、1 5 % N a P S の滴下時間を 3 6 0 分間に変更した以外は実施例 1 と同様にして、重合体組成物 (2) を得た (含まれる共重合体を重合体 (2) とする) 。
【 0 0 7 5 】

< 比較例 1 >

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えた容量 2 . 5 L の S U S 3 1 6 製のセパラブルフラスコに、純水 6 . 1 g と、モール塩 0 . 0 3 6 5 g と、1 0 0 % M A n 2 3 0 . 4 g と、4 0 % H A P S 8 5 3 . 3 g を仕込み、攪拌下、沸点還流状態になるまで昇温した (初期仕込み) 。

次いで攪拌下、沸点還流状態の重合反応系中に 3 5 質量 % 過酸化水素 (以下、3 5 % H P と称す) 2 1 0 . 2 g を滴下ノズルより滴下した。3 5 % H P の滴下時間は、1 2 0 分間とした。滴下液は滴下時間の間、滴下速度は一定とし、連続的に滴下した。

滴下終了後、さらに 3 0 分間に渡って反応溶液を沸点還流状態に保持して熟成した。このようにして比較重合体組成物 (比較重合体組成物 (1)) を得た (含まれる比較重合体を比較重合体 (1) とする) 。

【 0 0 7 6 】

< 比較例 2 >

比較例 1 において、初期仕込みに 4 8 質量 % 水酸化ナトリウム (以下、4 8 % N a O H と称す) 3 9 1 . 7 g を追加し、純水を 2 3 3 . 7 g、モール塩を 0 . 0 4 2 g、M A n を 4 6 0 . 6 g、4 0 % H A P S を未添加、3 5 % H P を 2 5 2 . 2 g、3 5 % H P の滴下時間を 1 3 0 分間に変更し、熟成後に 4 8 % N a O H 1 5 6 . 7 g を添加したこと以外は比較例 1 と同様にして、比較重合体組成物 (2) を得た (含まれる比較共重合体を比較重合体 (2) とする) 。

上記重合体組成物 (1)、(2)、比較重合体組成物 (1)、(2) について、カルシウムイオン捕捉能、耐ゲル性、炭酸カルシウムの分散性を評価した結果を表 1 にまとめた。なお、表中のカルシウムイオン捕捉能の単位は「m g C a C O 3 / g」である。

【 0 0 7 7 】

【表 1】

	標造単位(a) (モル%)	標造単位(b) (モル%)	Mw	固形分 (質量%)	残存HP (ppm、 対組成物)	残存HAPS (質量%、 対固形分)	残存マレイン酸 (質量%、 対固形分)	カルシウムイオン 捕捉能	耐ゲル性	炭酸カルシウム 分散性
重合体組成物(1)	50	50	3,000	51.6	0	12.6	0.4	140	0.006	2.24
重合体組成物(2)	40	60	2,500	52.6	0	1.7	0.6	166	0.002	2.12
比較重合体組成物(1)	40	60	2,500	51.5	3,000	0.2	<0.2	131	0.004	1.91
比較重合体組成物(2)	0	100	1,000	50.7	830	—	1.6	319	沈殿発生	0.07

【 0 0 7 8 】

上記評価結果から、本発明の共重合体組成物は、従来の共重合体組成物と比較して優れたカルシウムイオン捕捉能、耐ゲル性、炭酸カルシウムの分散性を有することが明らかとなった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 7 9 】

本発明の共重合体組成物は、良好なカルシウムイオン捕捉能、炭酸カルシウムの分散性、耐ゲル性を有する。したがって、水処理剤 (特に炭酸カルシウム沈着防止剤)、分散剤等の添加剤に用いた場合に特に優れた性能を発揮できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 2 F 5/10 6 2 0 G

(56)参考文献 特開昭58-147413(JP,A)
特開平03-060798(JP,A)
特開2000-355615(JP,A)
特表2011-503246(JP,A)
米国特許出願公開第2010/0275396(US,A1)
特開昭59-000391(JP,A)
特開2006-347784(JP,A)
特開2012-224680(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0