

(19) 日本国特許庁(JP)

**再公表特許(A1)**

(11) 国際公開番号

**W02012/160933**

発行日 平成26年7月31日 (2014. 7. 31)

(43) 国際公開日 **平成24年11月29日 (2012. 11. 29)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 220/12 (2006.01)</b>	C08F 220/12	4J100
<b>C08F 220/06 (2006.01)</b>	C08F 220/06	
<b>C08F 220/28 (2006.01)</b>	C08F 220/28	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

出願番号	特願2013-516263 (P2013-516263)	(71) 出願人	000195661 住友精化株式会社
(21) 国際出願番号	PCT/JP2012/061088		兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(22) 国際出願日	平成24年4月25日 (2012. 4. 25)	(74) 代理人	100081422 弁理士 田中 光雄
(31) 優先権主張番号	特願2011-116096 (P2011-116096)	(74) 代理人	100084146 弁理士 山崎 宏
(32) 優先日	平成23年5月24日 (2011. 5. 24)	(74) 代理人	100156122 弁理士 佐藤 剛
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100126789 弁理士 後藤 裕子
		(72) 発明者	山口 博史 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精 化株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸系共重合体

## (57) 【要約】

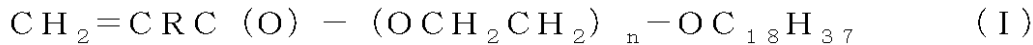
本発明は、安価に、少量でより高い増粘効果を有するHASEポリマーを提供する。より詳しくは、本発明は、(メタ)アクリル酸、アルキル基の炭素数が1~4である(メタ)アクリル酸アルキルエステル、および、(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアрилエーテル)エステルを重合することにより得られる(メタ)アクリル酸系共重合体を提供する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(メタ)アクリル酸、アルキル基の炭素数が 1 ~ 4 である (メタ)アクリル酸アルキルエステル、および、一般式 (I) :

## 【化 1】



(式中、R は水素原子またはメチル基を示し、n は 2 ~ 60 の整数を示す) で表される (メタ)アクリル酸 (ポリオキシエチレンステアリルエーテル) エステルを重合することにより得られる (メタ)アクリル酸系共重合体であって、

該 (メタ)アクリル酸系共重合体の 1 質量 % 水溶液を、6 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液により pH 7.5 に調整した際の 25 における粘度が、1,000 ~ 100,000 mPa・s であり、

該 (メタ)アクリル酸系共重合体 1 質量 %、および、ポリオキシエチレン (2) ラウリル硫酸ナトリウム 5.3 質量 % を含み、6 質量 % 水酸化ナトリウムにより pH を 7 ~ 7.5 に調整した水溶液の 25 における粘度が、500 ~ 50,000 mPa・s である、(メタ)アクリル酸系共重合体。

## 【請求項 2】

(メタ)アクリル酸 (ポリオキシエチレンステアリルエーテル) エステルの一般式 (I) における n が、20 ~ 40 である請求項 1 に記載の (メタ)アクリル酸系共重合体。

## 【請求項 3】

アルキル基の炭素数が 1 ~ 4 である (メタ)アクリル酸アルキルエステルが、(メタ)アクリル酸エチルである請求項 1 または 2 に記載の (メタ)アクリル酸系共重合体。

## 【請求項 4】

(メタ)アクリル酸 (ポリオキシエチレンステアリルエーテル) エステルの使用割合が、(メタ)アクリル酸およびアルキル基の炭素数が 1 ~ 4 である (メタ)アクリル酸アルキルエステルの総量 100 質量部に対して、2 ~ 26 質量部である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の (メタ)アクリル酸系共重合体。

## 【請求項 5】

アルキル基の炭素数が 1 ~ 4 である (メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用割合が、(メタ)アクリル酸 100 質量部に対して、70 ~ 900 質量部である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の (メタ)アクリル酸系共重合体。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の (メタ)アクリル酸系共重合体が水に分散した、(メタ)アクリル酸系共重合体水分散体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、(メタ)アクリル酸系共重合体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

アルカリ膨潤型エマルジョンポリマー (Alkali swellable emulsion polymer、以後 ASE ポリマーと略す場合がある) は、水等の溶媒の粘度を高めるのに用いられるポリマーである。ASE ポリマーは、通常、酸性ビニルモノマー、非イオン性ビニルモノマーの共重合体であり、まず、低い pH (例えば 4.5 以下) において低い粘度 (例えば 100 mPa・s 以下) を有する水性ポリマー分散液として調製される。次に、これを中和して増粘させた後、例えば、シャンプーやボディウォッシュなどの界面活性剤を含む物品のレオロジー改質を目的として、用いられる。しかしながら、ASE ポリマーは比較的低粘度 (例えばポリマー 1 質量 % を含む水溶液粘度が 10,000 mPa・s 以下) であるため、前記物品に所望の粘度を付与するのに要する ASE ポ

10

20

30

40

50

リマーの量が非常に多くなり、経済的に不利になる場合があった。

【0003】

一方、疎水的に変性されたアルカリ膨潤型エマルジョンポリマー (Hydrophobically modified alkali swellable emulsion polymer、以後HASEポリマーと略す場合がある) が知られており、前述のASEポリマーと同様、水等の溶液の粘度を高めるのに用いられるポリマーである。HASEポリマーは、通常、酸性ビニルモノマー、非イオン性ビニルモノマーおよび疎水基を有するモノマーの共重合体であり、疎水基を有するモノマーを共重合させている点がASEポリマーと異なる。HASEポリマーは、低いpH (例えば4.5以下) において低い粘度 (例えば100 mPa・s以下) を有する水性ポリマー分散液として調製されるが、これを中和すると、疎水基を有するモノマーによる疎水基会合を生じるため、通常、ASEポリマーよりも高粘度となることが知られている。その一例として、アルキルアクリルアミド含有エマルジョンコポリマーが開示されている (特許文献1参照)。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開昭59-089313号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

20

しかしながら、特許文献1に記載のHASEポリマーは、増粘効果が不十分で、より高い増粘効果を有するHASEポリマーが望まれている。

【0006】

また、一般に、HASEポリマーは高価であるので、その使用量を増やすことは経済的に好ましくない。それにより、HASEポリマーはこれまで別のレオロジー改質剤 (増粘剤) と組み合わせられて用いられてきたが、複数の材料を用いることは、商業規模の製造工程において望ましいものではない。これらの背景から、少ない使用量で高い増粘効果のあるHASEポリマーが求められていたが、これを満足させるようなHASEポリマーは報告されていない。

【0007】

30

本発明の目的は、安価に、少量でより高い増粘効果を有するHASEポリマーを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明にかかる(メタ)アクリル酸系共重合体は、(メタ)アクリル酸、アルキル基の炭素数が1~4である(メタ)アクリル酸アルキルエステル、および、一般式(I)：

【化1】



(式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、nは2~60の整数を示す) で表される(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル)エステルを重合することにより得られる(メタ)アクリル酸系共重合体であって、

40

該(メタ)アクリル酸系共重合体の1質量%水溶液を、6質量%水酸化ナトリウム水溶液によりpH7.5に調整した際の25における粘度が、1,000~100,000 mPa・sであり、

該(メタ)アクリル酸系共重合体1質量%、および、ポリオキシエチレン(2)ラウリル硫酸ナトリウム5.3質量%を含み、6質量%水酸化ナトリウムによりpHを7~7.5に調整した水溶液の25における粘度が、500~50,000 mPa・sである。

【発明の効果】

【0009】

50

本発明にかかる(メタ)アクリル酸系共重合体は、安価に製造することができ、少量でより高い増粘効果を付与することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明にかかる(メタ)アクリル酸系共重合体は、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、および、(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル)エステルを重合することにより得られる(メタ)アクリル酸系共重合体である。なお、本発明において、『(メタ)アクリル』とは『アクリル』および『メタクリル』を表し、『(メタ)アクリレート』とは『アクリレート』および『メタクリレート』を表す。

10

【0011】

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、アルキル基の炭素数が1~4である(メタ)アクリル酸アルキルエステルであり、具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチルが挙げられる。これらの(メタ)アクリル酸アルキルエステルの中でも、得られる(メタ)アクリル酸系共重合体の中和水溶液粘度の観点、容易に安価に入手できる観点から、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチルが好適に用いられる。これらの(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0012】

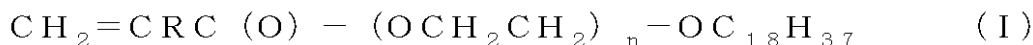
前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用割合は、前記(メタ)アクリル酸100質量部に対して、好ましくは70~900質量部であり、より好ましくは80~400質量部であり、さらに好ましくは100~200質量部である。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用割合が70質量部未満の場合、水中で反応させた場合に生成した(メタ)アクリル酸系共重合体の親水性が高すぎるために水分散体として得ることが困難となるおそれがある。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用割合が900質量部を超える場合、得られる(メタ)アクリル酸系共重合体の中和水溶液粘度が低くなるおそれがある。

30

【0013】

前記(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル)エステルは、一般式(I)で表される化合物である。

【化2】



式中、Rは水素原子またはメチル基を示し、nは2~60の整数を示す。

【0014】

前記(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル)エステルの中でも、得られる(メタ)アクリル酸系共重合体を用いて中和水溶液を調製した際、前記(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル)エステルの同量を用いたとしてnの違いによる後述の粘度特性を比較した場合、一般式においてnが10~60である化合物が好ましく、nが20~40である化合物がより好ましい。(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル)エステルは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0015】

前記(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル)エステルの使用割合は、前記(メタ)アクリル酸および前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルの総量100質量部に対して、好ましくは2~26質量部であり、より好ましくは5~20質量部であり、さらに好ましくは7~18質量部である。(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチ

50

レンステアリルエーテル) エステルの使用割合が2質量部未満の場合、得られる(メタ)アクリル酸系共重合体の中和水溶液粘度が低くなるおそれがある。また、(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル) エステルの使用割合が26質量部を超える場合、使用量に見合うだけの効果(高粘度化)が得られないおそれがある。

【0016】

本発明にかかる(メタ)アクリル酸系共重合体は、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、溶液重合法等の重合法により製造することができる。本明細書においては、一例として、乳化重合法による製造方法を詳細に説明する。

【0017】

前記乳化重合法としては、界面活性剤を含む水中において、ラジカル重合開始剤の存在下で、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、および、(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル) エステルを重合する方法が挙げられる。

10

【0018】

前記重合反応は、水中で行われる。水の使用割合としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、および(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル) エステルの合計100質量部に対して、好ましくは100~900質量部であり、より好ましくは120~600質量部であり、さらに好ましくは150~300質量部である。水の使用割合が100質量部未満の場合、(メタ)アクリル酸系共重合体が分散せず塊状物となり、エマルジョンとして得られなくなるおそれがある。また、水の使用割合が900質量部を超える場合、生産性が悪くなり、経済的に非効率的となるおそれがある。

20

【0019】

前記界面活性剤としては、特に限定されず、アニオン性、カチオン性、両性のイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤のいずれも使用することができる。前記界面活性剤の中でも、安価に入手できる観点や安全性の観点から、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤が好適に用いられる。

【0020】

前記アニオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム等の脂肪酸セッケン；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム等の高級アルキル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレン-ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレン-ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキルエーテル硫酸エステル塩；ラウロイルサルコシナトリウム等のN-アシルサルコシン酸；N-ミリストイル-N-メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ラウリルメチルタウリンナトリウム等の高級脂肪酸アミドスルホン酸塩；ポリオキシエチレン-オレイルエーテルリン酸ナトリウム、ポリオキシエチレン-ステアリルエーテルリン酸等のリン酸エステル塩；ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウム、モノラウロイルモノエタノールアミドポリオキシエチレンスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルポリプロピレングリコールスルホコハク酸ナトリウム等のスルホコハク酸塩；リニアドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、リニアドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、リニアドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸塩；硬化ヤシ油脂肪酸グリセリン硫酸ナトリウム等の高級脂肪酸エステル硫酸エステル塩；N-ラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、N-ステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、N-ミリストイル-L-グルタミン酸モノナトリウム等のN-アシルグルタミン酸塩；ポリオキシエチレン-アルキルエーテルカルボン酸；ポリオキシエチレン-アルキルアリルエーテルカルボン酸塩；-オレフィンスルホン酸塩；高級脂肪酸エステルスルホン酸塩；二級アルコール硫酸エステル塩；高級脂肪酸アルキロールアミド硫酸エステル塩；ラウロイルモノエタノールアミドコハク酸ナトリウム；N-パルミトイルアスパラギン酸ジトリエタノールアミン；カゼインナトリウム等が挙げられる。これらのアニオン性界面活性剤の中でも、使用時の溶解性や洗浄性の観点から、ポリオキシエチレン-ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナ

30

40

50

トリウムが好適に用いられる。

【 0 0 2 1 】

前記非イオン性界面活性剤は、例えば、親油性非イオン界面活性剤および親水性非イオン界面活性剤に分けられる。親油性非イオン界面活性剤としては、例えば、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノイソステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタントリオレエート、ペンタ - 2 - エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン、テトラ - 2 - エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類；モノ綿実油脂脂肪酸グリセリン、モノエルカ酸グリセリン、セスキオレイン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリン、 $\alpha$  - オレイン酸ピログルタミン酸グリセリン、モノステアリン酸グリセリンリンゴ酸等のグリセリンポリグリセリン脂肪酸類；モノステアリン酸プロピレングリコール等のプロピレングリコール脂肪酸エステル類；硬化ヒマシ油誘導体；グリセリンアルキルエーテル等が挙げられる。また、親水性非イオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレン - ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレン - ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレン - ソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレン - ソルビタンテトラオレエート等のポリオキシエチレン - ソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレン - ソルビットモノラウレート、ポリオキシエチレン - ソルビットモノオレエート、ポリオキシエチレン - ソルビットペンタオレエート、ポリオキシエチレン - ソルビットモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレン - グリセリンモノステアレート、ポリオキシエチレン - グリセリンモノイソステアレート、ポリオキシエチレン - グリセリントリイソステアレート等のポリオキシエチレン - モノオレエート等のポリオキシエチレン - グリセリン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレン - ジステアレート、ポリオキシエチレン - モノジオレエート、ジステアリン酸エチレングリコール等のポリオキシエチレン - 脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレン - ラウリルエーテル、ポリオキシエチレン - オレイルエーテル、ポリオキシエチレン - ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン - ベヘニルエーテル、ポリオキシエチレン - 2 - オクチルドデシルエーテル、ポリオキシエチレン - コレスタノールエーテル等のポリオキシエチレン - アルキルエーテル類；ポリオキシエチレン / ポリオキシプロピレン共重合体；ポリオキシエチレン / ポリオキシプロピレン - セチルエーテル、ポリオキシエチレン / ポリオキシプロピレン - 2 - デシルテトラデシルエーテル、ポリオキシエチレン / ポリオキシプロピレン - モノブチルエーテル、ポリオキシエチレン / ポリオキシプロピレン - 水添ラノリン、ポリオキシエチレン / ポリオキシプロピレン - グリセリンエーテル等のポリオキシエチレン / ポリオキシプロピレン - アルキルエーテル類；テトラポリオキシエチレン / テトラポリオキシプロピレン - エチレンジアミン等のテトラポリオキシエチレン / テトラポリオキシプロピレン - エチレンジアミン縮合物類；ポリオキシエチレン - ヒマシ油、ポリオキシエチレン - 硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレン - 硬化ヒマシ油モノイソステアレート、ポリオキシエチレン - 硬化ヒマシ油トリイソステアレート、ポリオキシエチレン - 硬化ヒマシ油モノピログルタミン酸モノイソステアリン酸ジエステル、ポリオキシエチレン - 硬化ヒマシ油マレイン酸等のポリオキシエチレン - ヒマシ油硬化ヒマシ油誘導体；ポリオキシエチレン - ソルビットミツロウ等のポリオキシエチレン - ミツロウ / ラノリン誘導体；ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸モノエタノールアミド、脂肪酸イソプロパノールアミド等のアルカノールアミド；ポリオキシエチレン - プロピレングリコール脂肪酸エステル；ポリオキシエチレン - アルキルアミン；ポリオキシエチレン - 脂肪酸アミド；ショ糖脂肪酸エステル；アルキルエトキシジメチルアミノキシド；トリオレイルリン酸等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

これらの界面活性剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

前記界面活性剤の使用割合は、前記水100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部であり、より好ましくは0.3~3質量部であり、さらに好ましくは0.5~2質量部である。界面活性剤の使用割合が0.1質量部未満の場合、重合の際に単量体である

10

20

30

40

50

(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル)エステルが水に均一に乳化されず、重合が不均一に進行し、得られる(メタ)アクリル酸系共重合体が所望の粘度特性を発揮しない、あるいは生成する(メタ)アクリル酸系共重合体が分散されずに塊状物となり、製造困難となるおそれがある。また、界面活性剤の使用割合が10質量部を超える場合、使用量割合に対する乳化効果が得られず、経済的でない。

#### 【0023】

前記ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩化合物；過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウリル等の過酸化物；クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド等の有機ヒドロペルオキシド；過酢酸、過安息香酸等の有機過酸；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-(4,5-ジヒドロイミダゾリル)プロパン、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロライド、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ系ラジカル重合開始剤等が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤の中でも、取り扱いの容易さの観点から、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムが好適に用いられる。これらのラジカル重合開始剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

#### 【0024】

前記ラジカル重合開始剤の使用割合は、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、および、(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル)エステルの総量100質量部に対して、好ましくは0.01~1質量部であり、より好ましくは0.015~0.5質量部であり、さらに好ましくは0.02~0.2質量部である。ラジカル重合開始剤の使用割合が0.01質量部未満の場合、重合反応に時間がかかり経済的でないだけでなく、重合反応が完結しないおそれがある。また、ラジカル重合開始剤の使用割合が1質量部を超える場合、重合反応速度が非常に速くなり、重合反応が制御できなくなるおそれがある。

20

#### 【0025】

前記重合反応の際の反応温度としては、好ましくは30~95であり、より好ましくは70~90であり、さらに好ましくは75~90である。反応温度が30未満の場合、重合反応に時間がかかり経済的でないだけでなく、重合反応が完結しないおそれがある。また、反応温度が95を超える場合、重合媒体である水の沸点に近くて重合熱の除去が難しいため、重合反応が制御できなくなるおそれがある。なお、重合反応時間は、反応温度等の因子により一概には決定できないが、通常、0.5~5時間に設定することが好ましい。

30

#### 【0026】

本発明にかかる(メタ)アクリル酸系共重合体は、前記(メタ)アクリル酸系共重合体の分子量を調整する観点、前記(メタ)アクリル酸系共重合体を用いた水溶液のレオロジー特性を調整する観点から、該共重合体を製造する際に、架橋剤、連鎖移動剤等の存在下に重合反応を行うことができる。

#### 【0027】

前記架橋剤としては、特に限定されないが、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であることが好ましい。前記架橋剤の具体例としては、ポリオール(2置換以上の(メタ)アクリル酸エステル類；ポリオール(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)が挙げられる。なお、前記ポリオールとは、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、ソルビトール等が挙げられる。これらの架橋剤の中でも、得られる(メタ)アクリル酸系共重合体を用いた中和粘稠液の粘度調整が容易である観点から、ペンタエリスリトール

40

50

ルテトラアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、リン酸トリアリル、ポリアリルサッカロース、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートが好適に用いられる。これらの架橋剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

#### 【0028】

前記架橋剤の使用割合としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、および、(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル)エステルの総量100質量部に対して、好ましくは0.01~2質量部であり、より好ましくは0.05~1.5質量部であり、さらに好ましくは0.1~1質量部である。架橋剤の使用割合が0.01質量部未満の場合、架橋剤の添加による共重合体の物性の変化が見られなくなり、実質的に意味を成さないおそれがある。また、架橋剤の使用割合が2質量部を超える場合、使用量に見合う効果が見られないおそれがある。

10

#### 【0029】

前記連鎖移動剤としては、特に限定されないが、エタンチオール、プロパンチオール、ドデカンチオール、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、ジメチルジチオカルバミン酸またはその塩、ジエチルジチオカルバミン酸またはその塩、L-システインまたはその塩、3-カルボキシプロパンチオール、イソプロパノール、次亜リン酸ナトリウム等が挙げられる。

#### 【0030】

前記連鎖移動剤の使用割合としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、および、(メタ)アクリル酸(ポリオキシエチレンステアリルエーテル)エステルの総量100質量部に対して、好ましくは0.01~2質量部であり、より好ましくは0.05~1.5質量部であり、さらに好ましくは0.1~1質量部である。連鎖移動剤の使用割合が0.01質量部未満の場合、連鎖移動剤の添加による共重合体の物性の変化が見られなくなり、実質的に意味を成さないおそれがある。また、連鎖移動剤の使用割合が2質量部を超える場合、使用量に見合う効果が見られないおそれがある。

20

かくして、本発明にかかる(メタ)アクリル酸系共重合体を得られる。

#### 【0031】

本発明にかかる(メタ)アクリル酸系共重合体は、該(メタ)アクリル酸系共重合体の1質量%水溶液を、6質量%水酸化ナトリウム水溶液によりpH7.5に調整した際の25における粘度(以下、粘度Aと表記する場合がある)が、1,000~100,000mPa・sであり、好ましくは10,000~70,000mPa・sであり、より好ましくは15,000~50,000mPa・sである。この粘度が、1,000mPa・s未満の場合、系に目的の粘度を持たせるのに要する共重合体の量が多くなり、経済的に不利となる。また、この粘度が、100,000mPa・sを超える場合、高い粘度により取り扱いが難しくなり、工業的に使用する場合において不利となる。

30

なお、粘度については、25に設定した恒温槽で測定用サンプルを2時間静置させた後、同温度において、BH型回転粘度計を用いて測定した値であり、詳細は後述の方法にて測定した。

#### 【0032】

また、本発明にかかる(メタ)アクリル酸系共重合体は、該(メタ)アクリル酸系共重合体1質量%、および、ポリオキシエチレン(2)ラウリル硫酸ナトリウム5.3質量%を含み、6質量%水酸化ナトリウムによりpHを7~7.5に調整した水溶液の25における粘度(以下、粘度Bと表記する場合がある)が、500~50,000mPa・sであり、好ましくは1,000~30,000mPa・sであり、より好ましくは5,000~20,000mPa・sである。この粘度が、500mPa・s未満の場合、系に目的の粘度を持たせるのに要する共重合体の量が多くなり、経済的に不利となる。また、この粘度が、50,000mPa・sを超える場合、高い粘度により取り扱いが難しくなり、工業的に使用する場合において不利となる。

40

#### 【0033】

50



また、粘度 A に対する粘度 B の粘度減少率（＝（粘度 A - 粘度 B）/ 粘度 A × 100）は、80% 以下であることが好ましく、70% 以下であることがより好ましい。粘度減少率が 80% 以下であれば、例えばシャンプー等の物品に利用した際に、簡便に所望の粘度に調製することが可能である。

#### 【0034】

上述の各粘度は、重合反応の際に、界面活性剤、モノマーの組成、重合開始剤および、反応温度を制御することで調整することができる。より具体的には、下記の傾向を参照して反応温度、界面活性剤の使用量、重合開始剤の使用量、および、各種モノマーのバランスを調整することで、上記各粘度の条件を満足する（メタ）アクリル酸系共重合体を調製することができる。

10

#### 【0035】

重合反応の反応温度を低く設定すると、得られる（メタ）アクリル酸系共重合体の粘度 A は低くなり、かつ、粘度 B が低くなる傾向がある。反応温度を高く設定すると、得られる（メタ）アクリル酸系共重合体の粘度 A が高くなり、かつ、粘度 B が高くなる傾向がある。

乳化重合反応で用いる界面活性剤の量を低く設定すると、得られる（メタ）アクリル酸系共重合体の粘度 A は低くなり、かつ、粘度 B が低くなる傾向がある。界面活性剤の量を高く設定すると、得られる（メタ）アクリル酸系共重合体の粘度 A は高くなり、かつ、粘度 B が高くなる傾向がある。

（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、および（メタ）アクリル酸（ポリオキシエチレンステアリルエーテル）エステルを含むモノマー混合物に含まれる（メタ）アクリル酸の割合を低く設定すると、得られる（メタ）アクリル酸系共重合体の粘度 A が低くなり、かつ、粘度 B が低くなる傾向がある。モノマー混合物に含まれる（メタ）アクリル酸の割合を高く設定すると、粘度 A が高くなり、かつ、粘度 B が高くなる傾向がある。

20

（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、および（メタ）アクリル酸（ポリオキシエチレンステアリルエーテル）エステルを含むモノマー混合物に含まれる（メタ）アクリル酸アルキルエステルの割合を低く設定すると、得られる（メタ）アクリル酸系共重合体の粘度 A が高くなり、かつ、粘度 B が高くなる傾向がある。モノマー混合液に含まれる（メタ）アクリル酸アルキルエステルの割合を高く設定すると、得られる（メタ）アクリル酸系共重合体の粘度 A が低くなり、かつ、粘度 B が低くなる傾向がある。

30

（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、および（メタ）アクリル酸（ポリオキシエチレンステアリルエーテル）エステルを含むモノマー混合物に含まれる（メタ）アクリル酸（ポリオキシエチレンステアリルエーテル）エステルの割合を低く設定すると、得られる（メタ）アクリル酸系共重合体の粘度 A が低くなり、かつ、粘度 B が低くなる傾向がある。モノマー混合物に含まれる（メタ）アクリル酸（ポリオキシエチレンステアリルエーテル）エステルの割合を高く設定すると、得られる（メタ）アクリル酸系共重合体の粘度 A が高くなり、かつ、粘度 B が高くなる傾向がある。

重合反応で用いる重合開始剤の量を低く設定すると、得られる（メタ）アクリル酸系共重合体の粘度 A が高く、かつ、粘度 B が高くなる傾向がある。重合開始剤の量を高く設定すると、得られる（メタ）アクリル酸系共重合体の粘度 A が低くなり、かつ、粘度 B が低くなる傾向がある。

40

#### 【0036】

本発明にかかる（メタ）アクリル酸系共重合体は、その主な使用目的から、水に分散された状態である（メタ）アクリル酸系共重合体水分散体であることが好ましい。

なお、前記乳化重合法により得られる（メタ）アクリル酸系共重合体は、水に分散された状態で容易に得ることができる。

前記（メタ）アクリル酸系共重合体水分散体における、（メタ）アクリル酸系共重合体の含有割合（濃度）は、製造する上での操作性および輸送する際のコストの観点から、好ましくは 5 ~ 50 質量% であり、より好ましくは 20 ~ 40 質量% である。

50

## 【0037】

本発明にかかる(メタ)アクリル酸系共重合体、および、(メタ)アクリル酸系共重合体水分散体は、特異な粘度特性を有するため、シャンプー、ボディウォッシュ、化粧品、ヘアジェル、クリーム、液体洗剤、アルコール消毒液、食器用洗剤、バスジェル、シャワージェル等の増粘剤等に使用することができる。従って、本発明は、本発明にかかる(メタ)アクリル酸系共重合体または(メタ)アクリル酸系重合体水分散体を含む水溶性増粘剤等も提供する。

本発明にかかる(メタ)アクリル酸系共重合体および(メタ)アクリル酸系共重合体水分散体を用いた増粘剤等は、特異な粘度特性により、界面活性剤存在下で、中性水溶液に、少量で高い増粘効果を付与することができることから、シャンプー、ボディウォッシュ、食器用洗剤、バスジェル、シャワージェル等の増粘剤等に使用することができる。

10

## 【0038】

以下、実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によってなんら限定されるものではない。

## 【0039】

## [実施例1]

密栓可能な、攪拌機を備えた100mL容ビーカーに、アクリル酸エチル(東京化成工業株式会社製)25g、メタクリル酸(東京化成工業株式会社製)17g、メタクリル酸(ポリオキシエチレン(30)ステアリルエーテル)エステル(日油株式会社製、商品名:ブレンマーPSE1300、一般式(I)において、Rがメチル基、nが30)0.7gを仕込み、25で30分間攪拌してモノマー混合物を得た。

20

## 【0040】

前記とは別に、攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計および冷却管を備えた300mL容のセパラブルフラスコ(反応容器)に、純水100g、ラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬工業株式会社製)0.6g、過硫酸アンモニウム(東京化成工業株式会社製)0.06gを仕込み、均一に攪拌、混合した。次に、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導入し、反応容器内を窒素雰囲気置換した。その後、溶液の温度を75に昇温した。

## 【0041】

前記モノマー混合物全量を滴下ロートに投入し、溶液の温度を75に保ちながら、モノマー混合物全量を1時間連続して滴下した。滴下終了後、過硫酸アンモニウム(東京化成工業株式会社製)0.02gを加え、溶液の温度を80に保ち、1.5時間反応させた。

30

## 【0042】

反応終了後、反応器を25まで冷却し、(メタ)アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルジョン1を得た。なお、エマルジョン1における(メタ)アクリル酸系共重合体の濃度は、29.4質量%であった。

## 【0043】

## [実施例2]

密栓可能な、攪拌機を備えた100mL容ビーカーに、アクリル酸エチル(東京化成工業株式会社製)25g、メタクリル酸(東京化成工業株式会社製)17g、メタクリル酸(ポリオキシエチレン(30)ステアリルエーテル)エステル(日油株式会社製、商品名:ブレンマーPSE1300、一般式(I)において、Rがメチル基、nが30)2.2gを仕込み、25で30分間攪拌してモノマー混合物を得た。

40

## 【0044】

前記とは別に、攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計および冷却管を備えた300mL容のセパラブルフラスコ(反応容器)に、純水100g、ラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬工業株式会社製)0.6g、過硫酸アンモニウム(東京化成工業株式会社製)0.06gを仕込み、均一に攪拌、混合した。次に、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導入し、反応容器内を窒素

50

雰囲気置換した。その後、溶液の温度を75 に昇温した。

【0045】

前記モノマー混合物全量を滴下ロートに投入し、溶液の温度を75 に保ちながら、モノマー混合物全量を1時間連続して滴下した。滴下終了後、過硫酸アンモニウム（東京化成工業株式会社製）0.02 gを加え、溶液の温度を80 に保ち、1.5時間反応させた。

【0046】

反応終了後、反応器を25 まで冷却し、（メタ）アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルジョン2を得た。なお、エマルジョン2における（メタ）アクリル酸系共重合体の濃度は、30.8質量%であった。

10

【0047】

[実施例3]

密栓可能な、攪拌機を備えた100 mL容ビーカーに、アクリル酸エチル（東京化成工業株式会社製）25 g、メタクリル酸（東京化成工業株式会社製）17 g、メタクリル酸（ポリオキシエチレン（30）ステアリルエーテル）エステル（日油株式会社製、商品名：ブレンマーPSE1300、一般式（I）において、Rがメチル基、nが30）3.6 gを仕込み、25 で30分間攪拌してモノマー混合物を得た。

【0048】

前記とは別に、攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計および冷却管を備えた300 mL容のセパラブルフラスコ（反応容器）に、純水100 g、ラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬工業株式会社製）0.6 g、過硫酸アンモニウム（東京化成工業株式会社製）0.06 gを仕込み、均一に攪拌、混合した。次に、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導入し、反応容器内を窒素雰囲気置換した。その後、溶液の温度を75 に昇温した。

20

【0049】

前記モノマー混合物全量を滴下ロートに投入し、溶液の温度を75 に保ちながら、モノマー混合物全量を1時間連続して滴下した。滴下終了後、過硫酸アンモニウム（東京化成工業株式会社製）0.02 gを加え、溶液の温度を80 に保ち、1.5時間反応させた。

【0050】

反応終了後、反応器を25 まで冷却し、（メタ）アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルジョン3を得た。なお、エマルジョン3における（メタ）アクリル酸系共重合体の濃度は、31.1質量%であった。

30

【0051】

[実施例4]

密栓可能な、攪拌機を備えた100 mL容ビーカーに、アクリル酸エチル（東京化成工業株式会社製）25 g、メタクリル酸（東京化成工業株式会社製）17 g、メタクリル酸（ポリオキシエチレン（30）ステアリルエーテル）エステル（日油株式会社製、商品名：ブレンマーPSE1300、一般式（I）において、Rがメチル基、nが30）5.1 gを仕込み、25 で30分間攪拌してモノマー混合物を得た。

40

【0052】

前記とは別に、攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計および冷却管を備えた300 mL容のセパラブルフラスコ（反応容器）に、純水100 g、ラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬工業株式会社製）0.6 g、過硫酸アンモニウム（東京化成工業株式会社製）0.06 gを仕込み、均一に攪拌、混合した。次に、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導入し、反応容器内を窒素雰囲気置換した。その後、溶液の温度を75 に昇温した。

【0053】

前記モノマー混合物全量を滴下ロートに投入し、溶液の温度を75 に保ちながら、モノマー混合物全量を1時間連続して滴下した。滴下終了後、過硫酸アンモニウム（東京化

50

成工業株式会社製) 0.02 gを加え、溶液の温度を80 に保ち、1.5時間反応させた。

【0054】

反応終了後、反応器を25 まで冷却し、(メタ)アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルション4を得た。なお、エマルション4における(メタ)アクリル酸系共重合体の濃度は、31.6質量%であった。

【0055】

[実施例5]

密栓可能な、攪拌機を備えた100 mL容ビーカーに、アクリル酸エチル(東京化成工業株式会社製) 25 g、メタクリル酸(東京化成工業株式会社製) 17 g、メタクリル酸(ポリオキシエチレン(30)ステアリルエーテル)エステル(日油株式会社製、商品名: プレンマーPSE1300、一般式(I)において、Rがメチル基、nが30) 7.3 gを仕込み、25 で30分間攪拌してモノマー混合物を得た。

10

【0056】

前記とは別に、攪拌機、窒素導入管、滴下ポート、温度計および冷却管を備えた300 mL容のセパラブルフラスコ(反応容器)に、純水100 g、ラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬工業株式会社製) 0.6 g、過硫酸アンモニウム(東京化成工業株式会社製) 0.06 gを仕込み、均一に攪拌、混合した。次に、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導入し、反応器内を窒素雰囲気置換した。その後、溶液の温度を75 に昇温した。

20

【0057】

前記モノマー混合物全量を滴下ポートに投入し、溶液の温度を75 に保ちながら、モノマー混合物全量を1時間連続して滴下した。滴下終了後、過硫酸アンモニウム(東京化成工業株式会社製) 0.02 gを加え、溶液の温度を80 に保ち、1.5時間反応させた。

【0058】

反応終了後、反応器を25 まで冷却し、(メタ)アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルション5を得た。なお、エマルション5における(メタ)アクリル酸系共重合体の濃度は、32.6質量%であった。

【0059】

30

[実施例6]

密栓可能な、攪拌機を備えた100 mL容ビーカーに、アクリル酸エチル(東京化成工業株式会社製) 25 g、メタクリル酸(東京化成工業株式会社製) 17 g、メタクリル酸(ポリオキシエチレン(30)ステアリルエーテル)エステル(日油株式会社製、商品名: プレンマーPSE1300、一般式(I)において、Rがメチル基、nが30) 10.9 gを仕込み、25 で30分間攪拌してモノマー混合物を得た。

【0060】

前記とは別に、攪拌機、窒素導入管、滴下ポート、温度計および冷却管を備えた300 mL容のセパラブルフラスコ(反応容器)に、純水100 g、ラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬工業株式会社製) 0.6 g、過硫酸アンモニウム(東京化成工業株式会社製) 0.06 gを仕込み、均一に攪拌、混合した。次に、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導入し、反応器内を窒素雰囲気置換した。その後、溶液の温度を75 に昇温した。

40

【0061】

前記モノマー混合物全量を滴下ポートに投入し、溶液の温度を75 に保ちながら、モノマー混合物全量を1時間連続して滴下した。滴下終了後、過硫酸アンモニウム(東京化成工業株式会社製) 0.02 gを加え、溶液の温度を80 に保ち、1.5時間反応させた。

【0062】

反応終了後、反応器を25 まで冷却し、(メタ)アクリル酸系共重合体が水に分散し

50

たエマルション6を得た。なお、エマルション6における(メタ)アクリル酸系共重合体の濃度は、33.9質量%であった。

【0063】

[実施例7]

密栓可能な、攪拌機を備えた100mL容ビーカーに、アクリル酸エチル(東京化成工業株式会社製)25g、メタクリル酸(東京化成工業株式会社製)17g、メタクリル酸(ポリオキシエチレン(9)ステアリルエーテル)エステル(日油株式会社製、商品名: プレンマーPSE400、一般式(I)において、Rがメチル基、nが9)1.6gを仕込み、25で30分間攪拌してモノマー混合物を得た。

【0064】

前記とは別に、攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計および冷却管を備えた300mL容のセパラブルフラスコ(反応容器)に、純水100g、ラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬工業株式会社製)0.6g、過硫酸アンモニウム(東京化成工業株式会社製)0.06gを仕込み、均一に攪拌、混合した。次に、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導入し、反応容器内を窒素雰囲気置換した。その後、溶液の温度を75に昇温した。

【0065】

前記モノマー混合物全量を滴下ロートに投入し、溶液の温度を75に保ちながら、モノマー混合物全量を1時間連続して滴下した。滴下終了後、過硫酸アンモニウム(東京化成工業株式会社製)0.02gを加え、溶液の温度を80に保ち、1.5時間反応させた。

【0066】

反応終了後、反応器を25まで冷却し、(メタ)アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルション7を得た。なお、エマルション7における(メタ)アクリル酸系共重合体の濃度は、30.0質量%であった。

【0067】

[実施例8]

密栓可能な、攪拌機を備えた100mL容ビーカーに、アクリル酸エチル(東京化成工業株式会社製)25g、メタクリル酸(東京化成工業株式会社製)17g、メタクリル酸(ポリオキシエチレン(9)ステアリルエーテル)エステル(日油株式会社製、商品名: プレンマーPSE400、一般式(I)において、Rがメチル基、nが9)3.6gを仕込み、25で30分間攪拌してモノマー混合物を得た。

【0068】

前記とは別に、攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計および冷却管を備えた300mL容のセパラブルフラスコ(反応容器)に、純水100g、ラウリル硫酸ナトリウム(和光純薬工業株式会社製)0.6g、過硫酸アンモニウム(東京化成工業株式会社製)0.06gを仕込み、均一に攪拌、混合した。次に、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導入し、反応容器内を窒素雰囲気置換した。その後、溶液の温度を75に昇温した。

【0069】

前記モノマー混合物全量を滴下ロートに投入し、溶液の温度を75に保ちながら、モノマー混合物全量を1時間連続して滴下した。滴下終了後、過硫酸アンモニウム(東京化成工業株式会社製)0.02gを加え、溶液の温度を80に保ち、1.5時間反応させた。

【0070】

反応終了後、反応器を25まで冷却し、(メタ)アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルション8を得た。なお、エマルション8における(メタ)アクリル酸系共重合体の濃度は、30.5質量%であった。

【0071】

[比較例1]

10

20

30

40

50

密栓可能な、攪拌機を備えた100mL容ビーカーに、アクリル酸エチル（東京化成工業株式会社製）25g、メタクリル酸（東京化成工業株式会社製）17gを仕込み、25で30分間攪拌してモノマー混合物を得た。

【0072】

前記とは別に、攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計および冷却管を備えた300mL容のセパラブルフラスコ（反応容器）に、純水100g、ラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬工業株式会社製）0.6g、過硫酸アンモニウム（東京化成工業株式会社製）0.06gを仕込み、均一に攪拌、混合した。次に、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導入し、反応容器内を窒素雰囲気置換した。その後、溶液の温度を75に昇温した。

10

【0073】

前記モノマー混合物全量を滴下ロートに投入し、溶液の温度を75に保ちながら、モノマー混合物全量を1時間連続して滴下した。滴下終了後、過硫酸アンモニウム（東京化成工業株式会社製）0.02gを加え、溶液の温度を80に保ち、1.5時間反応させた。

【0074】

反応終了後、反応器を25まで冷却し、（メタ）アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルション9を得た。なお、エマルション9における（メタ）アクリル酸系共重合体の濃度は、29.6質量%であった。

20

【0075】

[比較例2]

密栓可能な、攪拌機を備えた100mL容ビーカーに、アクリル酸エチル（東京化成工業株式会社製）25g、メタクリル酸（東京化成工業株式会社製）15.2g、エトキシ化ベヘニルメタクリレート（Rhodia社製、商品名：SIPOMER BEM、組成比 =  $[CH_2 = CCH_3C(O) - (OCH_2CH_2)_{2.5} - OC_{22}H_{45}] : 50$  質量%、メタクリル酸：25質量%、水：25質量%) 7.2gを仕込み、25で30分間攪拌してモノマー混合物を得た。

【0076】

前記とは別に、攪拌機、窒素導入管、滴下ロート、温度計および冷却管を備えた300mL容のセパラブルフラスコ（反応容器）に、純水98g、ラウリル硫酸ナトリウム（和光純薬工業株式会社製）0.6g、過硫酸アンモニウム（東京化成工業株式会社製）0.06gを仕込み、均一に攪拌、混合した。次に、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導入し、反応容器内を窒素雰囲気置換した。その後、溶液の温度を85に昇温した。

30

【0077】

前記モノマー混合物全量を滴下ロートに投入し、溶液の温度を85に保ちながら、モノマー混合物全量を1時間連続して滴下した。滴下終了後、過硫酸アンモニウム（東京化成工業株式会社製）0.02gを加え、溶液の温度を90に保ち、1.5時間反応させた。

【0078】

反応終了後、反応器を25まで冷却し、（メタ）アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルション10を得た。なお、エマルション10における（メタ）アクリル酸系共重合体の濃度は、31.1質量%であった。

40

【0079】

[評価]

(1)（メタ）アクリル酸系共重合体の1質量%水溶液を、6質量%水酸化ナトリウム水溶液によりpH7.5に調整した際の25における粘度（粘度A）

攪拌機を備えた200mL容のビーカーに、イオン交換水を仕込み、実施例または比較例により得られた（メタ）アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルションを滴下し、（メタ）アクリル酸系共重合体の濃度を1質量%に調整した後、5分間攪拌して均一溶液

50

とした。次に、6質量%水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7.5に調整し、測定用サンプルを調製した。なお、各測定サンプルの調製概略を表1に示す。

【0080】

【表1】

	エマルジョン			イオン交換水	6質量%水酸化ナトリウム水溶液
	番号	濃度 [質量%]	添加量 [g]	添加量 [g]	添加量 [g]
実施例1	1	29.4	6.8	193.2	5.2
実施例2	2	30.8	6.5	193.5	5.2
実施例3	3	31.1	6.4	193.6	4.8
実施例4	4	31.6	6.3	193.7	4.8
実施例5	5	32.6	6.1	193.9	4.5
実施例6	6	33.9	5.9	194.1	4.0
実施例7	7	30.0	6.7	193.3	6.7
実施例8	8	30.5	6.6	193.4	5.1
比較例1	9	29.6	6.8	193.2	5.5
比較例2	10	31.1	6.4	193.6	4.8

10

20

【0081】

25に設定した恒温槽で、測定用サンプルを2時間静置させた後、同温度において、BH型回転粘度計（芝浦システム株式会社製、VISMETRON VS-H1、回転数：20rpm）を用いて、測定用サンプルの粘度を測定した。なお、評価結果を表3に示す。

【0082】

(2)(メタ)アクリル酸系共重合体1質量%、および、ポリオキシエチレン(2)ラウリル硫酸ナトリウム5.3質量%を含み、6質量%水酸化ナトリウムによりpHを7~7.5に調整した水溶液の25における粘度(粘度B)

攪拌機を備えた200mL容のビーカーに、イオン交換水、新日本理化株式会社製の商品名：シノリンSPE1200K(ポリオキシエチレン(2)ラウリル硫酸ナトリウムを26.5質量%含有)を仕込み、実施例または比較例により得られた(メタ)アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルジョンを滴下し、5分間攪拌して均一溶液とした。次に、6質量%水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7~7.5に調整し、(メタ)アクリル酸系共重合体を1質量%含む測定用サンプルを調製した。なお、各測定サンプルの調製概略を表2に示す。

30

【0083】

【表 2】

	エマルション			イオン交換水	シノリン S P E 1 2 0 0 K	6 質量% 水酸化 ナトリウム水溶液
	番号	濃度 [ 質量 % ]	添加量 [ g ]	添加量 [ g ]	添加量 [ g ]	添加量 [ g ]
実施例 1	1	29.4	3.4	74.7	20	1.9
実施例 2	2	30.8	3.2	74.9	20	1.9
実施例 3	3	31.1	3.2	74.9	20	1.9
実施例 4	4	31.6	3.2	74.9	20	1.9
実施例 5	5	32.6	3.1	75.0	20	1.9
実施例 6	6	33.9	2.9	75.2	20	1.9
実施例 7	7	30.0	3.3	74.8	20	1.9
実施例 8	8	30.5	3.3	74.8	20	1.9
比較例 1	9	29.6	3.4	74.7	20	1.9
比較例 2	10	31.1	3.2	74.9	20	1.9

10

## 【0084】

25 に設定した恒温槽で、測定用サンプルを2時間静置させた後、同温度において、BH型回転粘度計（芝浦システム株式会社製、VISMETRON VS-H1、回転数：20rpm）を用いて、測定用サンプルの粘度を測定した。なお、評価結果を表3に示す。

20

## 【0085】

【表 3】

	粘度 A	粘度 B	粘度減少率
	[ m P a · s ]	[ m P a · s ]	[ % ]
実施例 1	1,800	800	55.6
実施例 2	15,000	4,600	69.3
実施例 3	26,000	7,900	69.6
実施例 4	32,000	10,000	68.8
実施例 5	41,000	17,000	58.5
実施例 6	40,000	18,000	55.0
実施例 7	3,500	2,000	42.9
実施例 8	8,500	3,000	64.7
比較例 1	240	40	83.3
比較例 2	65,000	1,100	98.3

30

## 【0086】

表3から、比較例1のメタクリル酸（ポリオキシエチレンステアリルエーテル）エステルを共重合させていない（メタ）アクリル酸系共重合体は、粘度が低いことがわかる。また、比較例2のメタクリル酸（ポリオキシエチレンステアリルエーテル）エステル以外の疎水性モノマーを共重合させた（メタ）アクリル酸系共重合体は、ポリオキシエチレン（2）ラウリル硫酸ナトリウムを含む水溶液を調製した際に（粘度B）、同量疎水性モノマーを添加している実施例3と比較して、低粘度となることがわかる。また、粘度減少率も高いことがわかる。

40

## 【0087】

（3）（メタ）アクリル酸系共重合体4質量%、および、ポリオキシエチレン（2）ラウリル硫酸ナトリウム5.3質量%を含み、6質量%水酸化ナトリウムによりpHを7~7.5に調整した水溶液の25における粘度（粘度C）

50



攪拌機を備えた200mL容のビーカーに、イオン交換水、新日本理化株式会社製の商品名：シノリンSPE1200K（ポリオキシエチレン（2）ラウリル硫酸ナトリウムを26.5質量%含有）を仕込み、比較例1により得られた（メタ）アクリル酸系共重合体が水に分散したエマルションを滴下し、5分間攪拌して均一溶液とした。次に、6質量%水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7～7.5に調整し、（メタ）アクリル酸系共重合体を4質量%含む測定用サンプルを調製した。なお、各測定サンプルの調製概略を表4に示す。

【0088】

【表4】

	エマルション			イオン交換水	シノリン SPE1200K	6質量%水酸化 ナトリウム水溶液
	番号	濃度 [質量%]	添加量 [g]	添加量 [g]	添加量 [g]	添加量 [g]
比較例1	9	29.6	13.5	58.8	20	7.7
実施例4	4	31.6	3.2	74.9	20	1.9

10

【0089】

25に設定した恒温槽で、測定用サンプルを2時間静置させた後、同温度において、BH型回転粘度計（芝浦システム株式会社製、VISMETRON VS-H1、回転数：20rpm）を用いて、測定用サンプルの粘度を測定した。なお、評価結果を表5に示す。

20

【0090】

【表5】

	粘度C [mPa·s]
比較例1	10,000
実施例4	10,000

30

ただし、実施例4は、粘度Bの値である。

【0091】

表5から、比較例1のメタクリル酸（ポリオキシエチレンステアリルエーテル）エステルを共重合させていない（メタ）アクリル酸系共重合体は、ポリオキシエチレン（2）ラウリル硫酸ナトリウムを含む水溶液を調製してその粘度を10,000mPa·sにするには、4質量%も必要とすることがわかった。つまり、本願発明にかかる（メタ）アクリル酸系共重合体は、少量の使用で、適度な高粘度水溶液を調製することが可能である。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061088

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C08F220/12(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F220/12, C08F220/06, C08F220/28		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 55-108411 A (Rohm and Haas Co.), 20 August 1980 (20.08.1980), claims; page 2, lower right column, lines 15 to 19; page 7, lower right column, line 13 to page 8, lower left column, line 10; page 9, upper right column, line 1 to page 10, upper left column, line 4; tables I-A, II & EP 13836 A1 & DE 2966865 D & MX 154020 A & AR 226833 A & NO 794228 A & AU 5421179 A & FI 794085 A & BR 7908623 A & CA 1188043 A & DK 1980 A & ZA 7907050 A & AT 6866 T & AU 531405 B & AT 6866 E	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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 09 May, 2012 (09.05.12)		Date of mailing of the international search report 22 May, 2012 (22.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/061088

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 60-170673 A (NOF Corp.), 04 September 1985 (04.09.1985), claims; page 4, lower left column, line 1 to page 5, upper right column, line 12; table 2 (Family: none)	1-5 6
A	JP 2009-001776 A (Rohm and Haas Co.), 08 January 2009 (08.01.2009), claims; paragraphs [0037] to [0043], [0046] to [0049] & US 2008/0306218 A1 & EP 2003152 A1 & DE 602008005520 D & CN 101323655 A & KR 10-2008-0108913 A & BRA PI0803024 & KR 10-2011-0007074 A & AU 2008202275 A	1-6
A	JP 11-152411 A (Rohm and Haas Co.), 08 June 1999 (08.06.1999), claims & US 6063857 A & EP 896027 A1 & DE 69800268 D & DE 69800268 T & AU 7619298 A & BR 9802609 A & NZ 331019 A & AU 749553 B & CA 2243306 A & ID 20646 A & CN 1208745 A & CA 2243306 A1	1-6
A	JP 61-228081 A (Rohm and Haas Co.), 11 October 1986 (11.10.1986), claims & EP 190892 A2 & DE 3682406 A & PH 24842 A & AU 5285586 A & CA 1285685 A & AT 69449 T & AU 593784 B & AT 69449 E	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 1 0 8 8									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F220/12(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i, C08F220/28(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F220/12, C08F220/06, C08F220/28											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2012年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2012年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2012年	日本国実用新案登録公報	1996-2012年	日本国登録実用新案公報	1994-2012年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2012年										
日本国実用新案登録公報	1996-2012年										
日本国登録実用新案公報	1994-2012年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X	JP 55-108411 A (ローム・アンド・ハース・コンパニー) 1980.08.20, 特許請求の範囲, 第2ページ右下欄15行目~19行目, 第7ページ右下欄13行目~第8ページ左下欄10行目, 第9ページ右上欄1行目~第10ページ左上欄4行目, 第I-A表, 第II表 & EP 13836 A1 & DE 2966865 D & MX 154020 A & AR 226833 A & NO 794228 A & AU 5421179 A & FI 794085 A & BR 7908623 A & CA 1188043 A & DK 1980 A & ZA 7907050 A & AT 6866 T & AU 531405 B & AT 6866 E	1-6									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 09.05.2012		国際調査報告の発送日 22.05.2012									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 河野 隆一郎	4 J   3708								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3457								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 2 / 0 6 1 0 8 8
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 60-170673 A (日本油脂株式会社) 1985.09.04, 特許請求の範囲, 第4ページ左下欄1行目~第5ページ右上欄12行目, 表2 (ファミリーなし)	1-5 6
A	JP 2009-001776 A (ローム アンド ハース カンパニー) 2009.01.08, 【特許請求の範囲】, 段落【0037】-【0043】, 【0046】-【0049】 & US 2008/0306218 A1 & EP 2003152 A1 & DE 602008005520 D & CN 101323655 A & KR 10-2008-0108913 A & BRA PI0803024 & KR 10-2011-0007074 A & AU 2008202275 A	1-6
A	JP 11-152411 A (ローム アンド ハース カンパニー) 1999.06.08, 【特許請求の範囲】 & US 6063857 A & EP 896027 A1 & DE 69800268 D & DE 69800268 T & AU 7619298 A & BR 9802609 A & NZ 331019 A & AU 749553 B & CA 2243306 A & ID 20646 A & CN 1208745 A & CA 2243306 A1	1-6
A	JP 61-228081 A (ローム・アンド・ハース・カンパニー) 1986.10.11, 特許請求の範囲 & EP 190892 A2 & DE 3682406 A & PH 24842 A & AU 5285586 A & CA 1285685 A & AT 69449 T & AU 593784 B & AT 69449 E	1-6

## フロントページの続き

(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, MD, RU, T J, TM), 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, R O, RS, 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, 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, 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, VN

(72)発明者 森光 裕一郎

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内

(72)発明者 中塚 昭男

兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内

Fターム(参考) 4J100 AJ02Q AL03P AL08R BA04R BA08R CA05 DA09 EA06 JA61

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。