

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5611049号
(P5611049)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl. F I
C O 9 K 3/00 (2006.01) C O 9 K 3/00 1 O 3 G

請求項の数 14 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2010-533576 (P2010-533576)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成20年11月13日 (2008. 11. 13)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2011-503312 (P2011-503312A)		ア
(43) 公表日	平成23年1月27日 (2011. 1. 27)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/065447		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/062994		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年5月22日 (2009. 5. 22)		
審査請求日	平成23年11月10日 (2011. 11. 10)	(74) 代理人	100061815
(31) 優先権主張番号	07120725.2		弁理士 矢野 敏雄
(32) 優先日	平成19年11月14日 (2007. 11. 14)	(74) 代理人	100099483
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 増粘剤分散液の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和カルボン酸と、
b) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和疎水性モノマーと、
c) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和会合性モノマーと

を含むモノマー組成物から水性増粘剤分散液を製造する方法であって、

(i) 少なくとも部分的に重合されたプレエマルションを、前記モノマー組成物のうちの 10 ~ 80 質量% 分 から製造する工程と、

(i i) 前記モノマー組成物のうちの残部を、一括で、前記少なくとも部分的に重合されたプレエマルションに添加し、かつ、レドックス開始剤系を用いてラジカル重合を開始させる工程と

を含む方法。

【請求項 2】

工程 (i) において、前記少なくとも部分的に重合されたプレエマルションが、熱的に活性化可能な開始剤またはレドックス開始剤の存在下において製造される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 (i) において、前記少なくとも部分的に重合されたプレエマルションが、モノマー供給法によって製造される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

10

20

工程 (i) において、開始剤の全部が、最初に導入される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

工程 (i i) において、前記ラジカル重合が、前記レドックス開始剤系の還元剤成分を添加することによって開始され、この場合、前記レドックス開始剤系の酸化剤成分は、事前に添加されており、かつ／または、工程 (i) からの過剰な開始剤が、前記レドックス開始剤系の酸化剤成分として機能する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

工程 (i i) において、前記ラジカル重合が、前記レドックス開始剤系の酸化剤成分および前記レドックス開始剤系の還元剤成分を同時に添加することによって開始される、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 7】

工程 (i i) において、前記少なくとも部分的に重合されたプレエマルションを、前記ラジカル重合を開始する前に、前記モノマー組成物のうちの前記残部の存在下において少なくとも 1 時間膨潤させる、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

工程 (i i) において、前記モノマー組成物のうちの前記残部が、前記少なくとも部分的に重合されたプレエマルションに対して工程 (i) の完了後 1 時間以内に添加され、かつ、当該添加の完了後に、前記ラジカル重合が即座に開始される、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 9】

前記エチレン性不飽和疎水性モノマーが、 $C_1 \sim C_9$ - アルキル (メタ) アクリレート、ジエン、ビニル芳香族化合物、(メタ) アクリロニトリル、およびそれらの混合物から選択される、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

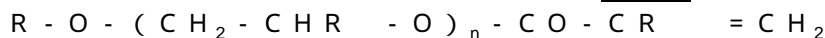
【請求項 10】

前記エチレン性不飽和会合性モノマーが、 $C_{10} \sim C_{30}$ - アルキル (メタ) アクリレートおよびエチレン性不飽和界面活性剤モノマーから選択される、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

前記エチレン性不飽和界面活性剤モノマーが、以下の一般式：

30



[式中、

R は、 $C_6 \sim C_{30}$ - アルキルであり、

R は、水素またはメチルであり、

R は、水素またはメチルであり、かつ、

n は、2 ~ 100 の数である] を有する、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記エチレン性不飽和カルボン酸が、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、およびマレイン酸から選択される、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

40

前記少なくとも部分的に重合されたプレエマルションの製造、および／または、前記モノマー組成物のうちの前記残部の重合が、アニオン性乳化剤および／または非イオン性乳化剤の存在下において行われる、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項に記載の方法によって得られる増粘剤分散液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、増粘剤分散液、すなわち、増粘剤として好適なアルカリ - 可溶性コポリマーの水性分散液、を製造する方法に関する。さらに、本発明は、このような方法において入

50

手可能な増粘剤分散液、並びに紙サイズ剤、織物捺染糊、薬物、化粧組成物、洗剤、洗浄剤、または食品のレオロジーを変更するためのその使用に関する。

【0002】

「アルカリ - 可溶性」とは、当該分散液にアルカリを添加することにより、分散されたコポリマー粒子の溶解または膨潤、並びに増粘および粘度増加が生じることを意味する。この増粘効果を達成するために、当該コポリマーは、疎水性モノマーのユニットと共にエチレン性不飽和カルボン酸の共重合されたユニットを含む。

【0003】

アルカリ - 可溶性増粘剤の特定の形態は、会合性増粘剤である。当該会合性増粘剤は、疎水性の側基または界面活性剤類似の側基を有する。それらは、親水性媒体中において、それら自身および他の疎水性物質、例えば、界面活性剤ミセル、顔料、バインダー粒子、または充填剤など、の両方と相互作用可能であり、並びに非共有結合網目構造を形成することができる。それらにより、得られる会合性網目構造は、媒体を増粘するかまたはゲル化する。

【0004】

欧州特許出願公開第0013836号は、(i) 20 ~ 69.5 質量%の(メタ)アクリル酸、(ii) 0.5 ~ 25 質量%の、RがHまたはCH₃であり、nが少なくとも2であり、並びにR⁰がC₈ ~ C₃₀-アルキルである式CH₂=C(R)-C(O)-O-(CH₂CH₂O)_n-R⁰のモノマー、および(iii) 少なくとも30 質量%のC₁ ~ C₄-アルキル(メタ)アクリレートを含むエマルジョンコポリマーについて開示している。当該コポリマーは、アルカリによる中和の後、コーティング剤、洗剤などの増粘剤として機能する。

【0005】

国際公開第99/65958号には、不飽和カルボン酸の反応生成物、エチレン性単不飽和モノマーの反応生成物、および疎水性アルコキシル化マクロモノマーの反応生成物を含むアルカリ - 可溶性増粘剤について記載されている。当該エチレン性単不飽和モノマーは、メチル基を有しており、それは、好ましくはアクリル酸メチルである。これらのポリマーは、報告によれば、pH 4.5 ~ 6.0 でも可溶性となり、したがって、化粧品に好適である。

【0006】

国際公開第2006/016035号は、着色水性調製物中の増粘剤としての、水 - 可溶性アクリルポリマーの使用に関する。当該アクリルポリマーは、カルボキシル官能性を有するエチレン性不飽和モノマーと、エチレン性不飽和非イオン性モノマーと、10 ~ 24 個の炭素原子を有する疎水性非芳香族分岐鎖の末端を有するエチレン性不飽和オキシアルキル化モノマーとから成る。

【0007】

通常、増粘剤分散液はバッチ重合によって製造される。バッチ重合は、最適な増粘効果のために所望される高転換率および高分子量のコポリマーを製造するという利点がある。バッチ重合の欠点は、重合過程が制御困難であり、そのため、バッチ間の再現性が不十分な場合があるという事実にある。その上、工業規模におけるバッチ重合は、バッチ重合の場合に最初に装入される重合性化合物の量が多く、予期しない重合経過の場合に爆発反応を生じる場合があるという、安全性の問題も抱えている。

【0008】

本発明の目的は、上記において説明した問題を克服することである。

【0009】

当該目的は、

- a) 少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸と、
 - b) 少なくとも1種のエチレン性不飽和疎水性モノマーと
- を含むモノマー組成物から水性増粘剤分散液を製造する方法であって、
- (i) 少なくとも部分的に重合されたプレエマルジョンが、10 ~ 80 質量%、好ましく

は40～70質量%のモノマー組成物から製造され、

(ii)モノマー組成物の残り全部が、少なくとも部分的に重合されたプレエマルジョンに加えられ、ラジカル重合が開始される、
方法により、本発明に従って達成される。

【0010】

工程(i)において、少なくとも部分的に重合されたプレエマルジョンは、通常、熱的に活性化可能な開始剤またはレドックス開始剤の存在下において製造される。熱的に活性化可能な開始剤の使用が好ましい。

【0011】

好適な熱的に活性化可能なラジカル開始剤は、主として、ペルオキシタイプおよびアゾタイプのものである。このようなものとしては、とりわけ、過酸化水素、過酢酸、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルヒドロペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(ヒドロペルオキシ)ヘキサン、過安息香酸、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルペルアセテート、ジラウロイルイルペルオキシド、ジカプリロイルペルオキシド、ジステアロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジデシルペルオキシジカーボネート、ジエイコシルペルオキシジカーボネート、ジ-t-ブチルペルベンゾエート、アゾビス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、アンモニウムペルスルフェート、カリウムペルスルフェート、ナトリウムペルスルフェート、およびナトリウムペルホスフェートが挙げられる。

【0012】

工程(i)における未反応部分が、工程(ii)における重合の開始のために、レドックス開始剤系の酸化剤成分として機能し得る熱的に活性化可能なラジカル開始剤の使用が好都合である。ペルスルフェート(ペルオキシジスルフェート)、特にナトリウムペルスルフェートが最も好ましい。

【0013】

乳化重合を実施する場合、開始剤は、重合反応を開始するために適当な量において使用される。当該開始剤は、通常、使用されるモノマーの総質量に対して、約0.01～3質量%の量において使用される。開始剤の量は、使用されるモノマーの総質量に対して、好ましくは約0.05～2質量%、特に0.1～1質量%である。

【0014】

乳化重合は、通常、35～140℃で行われる。乳化重合は、バッチ法として、あるいは供給法の形態でも実施可能である。重合開始剤の少なくとも一部と、適切であればモノマーの一部とを、最初に導入して重合温度まで加熱し、次いで、残りの重合混合物を、通常は複数の別個の供給を介して、重合反応を維持するために連続的にまたは段階的に導入するモノマー供給手法が好ましい。好ましくは、当該モノマー供給は、モノマーエマルジョンの形態で実施される。当該モノマー供給と並行して、さらなる重合開始剤を計量供給することができる。

【0015】

好ましい実施形態では、工程(i)において、開始剤の全量が最初に導入され、すなわち、当該モノマー供給と並行してのさらなる開始剤の計量添加は行われない。驚いたことに、この手法により、増粘剤の特に高い透明化および増粘性能が得られることが見出された。

【0016】

したがって、好ましい実施形態においては、熱的に活性化可能なラジカル重合開始剤全量が最初に導入され、並びにモノマー混合物は、好ましくはモノマーエマルジョンの形態で供給され得る。モノマー混合物の供給を開始する前に、初期導入物を、熱的に活性化可能なラジカル重合開始剤の活性化温度まで、またはより高い温度まで昇温させる。活性化温度は、10時間後に開始剤の半分が不活化する温度と考えられている。

【 0 0 1 7 】

この方法において得られる少なくとも部分的に重合されたプレエマルジョンの重合度は、通常、80%より高く、特に95%より高く、特に好ましくは99%より高い。次いで、当該モノマー組成物の残り全部を、好ましくはモノマーエマルジョンの形態で、当該少なくとも部分的に重合されたプレエマルジョンに添加して、ラジカル重合を開始する。

【 0 0 1 8 】

当該重合は、様々な方法において開始可能である。例えば、熱的に活性化可能なラジカル開始剤、例えば上記で指定されたものなど、を使用することができる。工程(i)からの消費されていない熱的に活性化可能な開始剤は、重合開始に十分であるかまたは貢献し得る。熱的に活性化可能なラジカル開始剤を使用する場合、当該開始は、適切であれば、重合温度まで加熱することによって実施される。

10

【 0 0 1 9 】

好ましい実施形態において、工程(ii)における重合を開始するために、レドックス開始剤系が使用される。

【 0 0 2 0 】

レドックス開始剤系は、少なくとも1種の酸化剤成分と少なくとも1種の還元剤成分を含む。好適な酸化剤成分としては、例えば、ペルオキシドおよび/またはヒドロペルオキシド、例えば、過酸化水素、tert-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルフェニルヒドロペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、およびジアセチルペルオキシドが挙げられる。過酸化水素が好ましい。

20

【 0 0 2 1 】

好適な還元剤成分としては、例えば、セリウム塩、マンガン塩、または鉄(II)塩、亜硫酸アルカリ金属、アスコルビン酸、重亜硫酸アセトン付加体、および/またはヒドロキシメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩が挙げられる。鉄(II)塩およびアスコルビン酸の組み合わせが好ましい。

【 0 0 2 2 】

好適な実施形態では、工程(ii)において、ラジカル重合は、レドックス開始剤系の還元剤成分を添加することによって開始される。この場合、レドックス開始剤系の酸化剤成分は、事前に添加されている。あるいは、工程(i)からの過剰な開始剤も、レドックス開始剤系の酸化剤成分としての役割を果たし得る。還元剤成分は、様々な方法で添加可能である。例えば、還元剤成分は、一度に全量を添加することもできるし、ある期間に渡って連続的な供給として添加することもできる。

30

【 0 0 2 3 】

別の好適な実施形態では、工程(ii)において、ラジカル重合は、レドックス開始剤の酸化剤成分とレドックス開始剤の還元剤成分の、実質的に同時の添加を介して開始される。開始剤およびレドックス開始剤系の成分は、重合反応を開始するために適当な量において使用される。

【 0 0 2 4 】

工程(ii)において、少なくとも部分的に重合されたプレエマルジョンを、ラジカル重合を開始する前に、モノマー組成物の残りの存在下において、少なくとも1時間、例えば2~24時間、膨潤させておくことが好都合であり得る。

40

【 0 0 2 5 】

大抵の場合、工程(ii)において、モノマー組成物の残りは、少なくとも部分的に重合されたプレエマルジョンに1時間以内に添加されるであろうし、添加完了後に、ラジカル重合は即座に開始されるであろう。

【 0 0 2 6 】

当該モノマー組成物は、得られるコポリマーがアルカリ可溶性となるように、適切な割合のエチレン性不飽和カルボン酸を含む。その一方で、当該モノマー組成物は、得られるコポリマーが、酸性および中性のpH範囲において実質的に水不溶性となり、比較的粘

50

性の分散液を形成するために適切な割合のエチレン性不飽和疎水性モノマーを含む。アルカリ範囲において溶解しているコポリマーは、特に界面活性剤の存在下において、好ましくは透明性の高い溶液を形成し、溶解しているポリマー性増粘剤の疎水性の構成成分は、当該溶液に高い適合性を付与する。好ましくは、工程(i)および工程(ii)におけるモノマー混合物の組成は同じである。しかしながら、当該組成は、工程(i)および工程(ii)における1種以上のモノマーの濃度をお互いに対して変えることにより、あるいは工程(i)または工程(ii)の一方において特定のモノマーのみを使用することにより、お互いに異なってもよい。任意の場合において、工程(i)および工程(ii)におけるモノマー組成物は、各場合において、両方のプレエマルジョンポリマー並びに最終的なコポリマーがアルカリ可溶性であるが酸性および中性pH範囲においては不溶性であるように作製される。

10

【0027】

エチレン性不飽和疎水性モノマーは、好ましくは、 $C_1 \sim C_9$ -アルキル(メタ)アクリレート、ジエン、ビニル芳香族化合物、(メタ)アクリロニトリル、およびそれらの混合物から選択される。

【0028】

$C_1 \sim C_9$ -アルキル(メタ)アクリレートにおけるアルキル基は、直鎖状または分岐鎖状であってもよい。好適な $C_1 \sim C_9$ -アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレートが挙げられる。

20

【0029】

好適なジエンは、好ましくは、共役した $C_4 \sim C_8$ -ジエン、例えば、特にブタジエンジおよびイソプレンなど、である。

【0030】

好適なビニル芳香族化合物としては、スチレンおよびメチルスチレンが挙げられる。

【0031】

好ましい実施形態において、エチレン性不飽和疎水性モノマーは、
b1) 少なくとも1種の $C_1 \sim C_2$ -アルキルメタクリレートと、
b2) アルキルアクリレートのアルキル基の数にわたるアルキル鎖長の平均が少なくとも2.1である、少なくとも1種の $C_2 \sim C_9$ -アルキルアクリレート、特に $C_2 \sim C_4$ -アルキルアクリレートとを含む。

30

【0032】

質量比b1):b2)は、好ましくは2:1~1:15である。

【0033】

好適な $C_1 \sim C_2$ -アルキルメタクリレートとしては、メチルメタクリレートおよびエチルメタクリレートが挙げられ、中でもメチルメタクリレートが特に好ましい。

【0034】

好適な $C_2 \sim C_9$ -アルキルアクリレートとしては、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、およびイソノニルアクリレートが挙げられる。 $C_2 \sim C_4$ -アルキルアクリレートのタイプと量は、 $C_2 \sim C_9$ -アルキルアクリレートユニットのアルキル基の数により特定のアルキル鎖長の平均が得られるように選択される。好ましくは、アルキル鎖長の平均は、少なくとも2.1であり、特に2.1~4.0である。平均アルキル鎖長は、アルキル基部分の最も長いアルキル鎖における炭素の数(すなわち、例えば、エチルでは2、*n*-ブチルでは4)に、 $C_2 \sim C_9$ -アルキルアクリレートの総量に対する当該アルキルアクリレートのモル分率を掛け、個々の寄与率を加えることによって計算される。

40

【0035】

好ましくは、当該 $C_2 \sim C_9$ -アルキルアクリレートは、少なくとも*n*-ブチルアクリレ

50

ートを含み、特に、 n -ブチルアクリレートとエチルアクリレートの混合物を含む。好ましくは、当該コポリマーは、当該コポリマーの総質量に対して5～85質量%の n -ブチルアクリレートの共重合ユニットを含み、この場合、10質量%超～60質量%の範囲が好ましく、15質量%～45質量%の範囲が特に好ましい。

【0036】

好ましい実施形態において、当該モノマー組成物は、さらに、少なくとも1種のエチレン性不飽和会合性モノマーを含む。会合性モノマーは、疎水性または界面活性剤類似の側基を有し、それらは、親水性媒体中において、それら自身並びに他の疎水性物質、例えば、界面活性剤ミセル、顔料、バインダー粒子、または充填剤など、の両方と相互作用可能であり、並びに非共有結合網目構造を形成することができる。

10

【0037】

エチレン性不飽和会合性モノマーは、例えば、 $C_{10} \sim C_{30}$ -アルキル(メタ)アクリレートおよびエチレン性不飽和界面活性剤モノマーから選択される。

【0038】

会合性モノマーとして好適である非イオン性エチレン性不飽和界面活性剤モノマーは、それ自体が公知である。これらとしては、例えば、

(a) エチレン性単不飽和イソシアネートと非イオン性界面活性剤とのウレタン基含有反応生成物

(b) エチレン性不飽和カルボン酸と非イオン性界面活性剤とのエステル

(c) 非イオン界面活性剤のアリルエーテル

20

が挙げられる。

【0039】

好適な非イオン性界面活性剤は、好ましくはアルコキシ化された $C_6 \sim C_{30}$ -アルコール、例えば、脂肪アルコールアルコキシレートまたはオキシアルコールアルコキシレートなど、である。アルコール1モルに対して、少なくとも1種の $C_2 \sim C_4$ -アルキレンオキシドが、少なくとも2モル、例えば2～100モル、好ましくは3～20モル、使用される。異なるアルキレンオキシドユニットは、ブロック状に配置することもできるし、またはランダムな分布で存在することもできる。好ましくは、アルキレンオキシドとして、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが使用される。

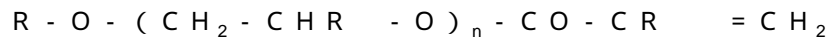
【0040】

30

好適な非イオン性界面活性剤のさらなる種類は、 $C_6 \sim C_{14}$ -アルキル鎖と5～30モルのエチレンオキシドユニットとを有するアルキルフェノールエトキシレートである。

【0041】

好ましい実施形態において、非イオン性エチレン性不飽和界面活性剤モノマーは、一般式：



[式中、 R は、 $C_6 \sim C_{30}$ -アルキルであり、好ましくは $C_8 \sim C_{22}$ -アルキルであり、

R は、水素またはメチルであり、好ましくは水素であり、

R は、水素またはメチルであり、好ましくはメチルであり、並びに

n は2～100の整数であり、好ましくは3～50である]を有する。

40

【0042】

括弧内の繰り返し単位は、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドに由来する。 R の意味するところは、各繰り返し単位において、他の繰り返し単位から独立している。異なるアルキレンオキシドユニットをブロック状に配置することもできるし、またはランダムな分布で存在することもできる。

【0043】

その上、当該モノマー組成物は、多エチレン性不飽和モノマーを含むことができる。使用可能な多エチレン性不飽和モノマーは、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼンなどである。

50

【 0 0 4 4 】

当該エチレン性不飽和カルボン酸は、概して、3～8個の炭素原子を有するエチレン性単不飽和モノカルボン酸もしくはジカルボン酸である。好適なエチレン性不飽和カルボン酸は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、およびマレイン酸から選択される。これらの中で、メタクリル酸が特に好ましい。

【 0 0 4 5 】

通常、当該モノマー組成物は、

- a) 10～75質量%、好ましくは20～50質量%のエチレン性不飽和カルボン酸と、
 - b) 5～90質量%、好ましくは15～80質量%のエチレン性不飽和疎水性モノマーと、
 - c) 0～50質量%、好ましくは1～10質量%のエチレン性不飽和会合性モノマーと、
 - d) 0～9質量%の多エチレン性不飽和モノマーと
- を含む。

10

【 0 0 4 6 】

少なくとも部分的に重合されたプレエマルションの製造および/または残りの当該モノマー組成物の重合は、概して、アニオン性乳化剤および/または非イオン性乳化剤の存在下において行われる。

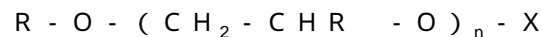
【 0 0 4 7 】

典型的な乳化剤は、アニオン性エマルション、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ナトリウムトリデシルエーテルスルフェート、ジオクチルスルホスクシネートのナトリウム塩、およびアルキルアリールポリエーテルスルホネートのナトリウム塩など、並びに非イオン性エマルション、例えば、アルキルアリールポリエーテルアルコールおよびエチレンオキシド-プロピレンオキシドコポリマーなど、である。

20

【 0 0 4 8 】

好ましい乳化剤は、一般式：



[式中、R は、 $C_6 \sim C_{30}$ -アルキルであり、

R は、水素またはメチルであり、

X は、水素または SO_3M であり、

M は、水素またはアルカリ金属であり、並びに

n は、2～100の数である] を有する。

30

【 0 0 4 9 】

当該コポリマー分散液は、化学脱臭にかけてもよい。当該化学脱臭において、実際の乳化重合が完了していれば、さらなる開始剤、例えばレドックス開始剤、が添加される。化学脱臭に好適なレドックス開始剤は、酸化剤成分として、例えば、少なくとも1種の有機ペルオキシドおよび/またはヒドロペルオキシド、例えば、過酸化水素、tert-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルフェニルヒドロペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、およびジアセチルペルオキシドなど、並びに還元剤成分として、例えば、亜硫酸アルカリ金属、アスコルビン酸、重亜硫酸アセトン付加体、および/またはヒドロキシメタンスルフィン酸のアルカリ金属塩など、を含み、ただし、鉄(II)塩を、好ましくは錯化形態で、触媒として加えてもよい。

40

【 0 0 5 0 】

当該コポリマー分散液は、概して、25～70質量%、特に約30～50質量%の固形分を有する。

【 0 0 5 1 】

中和されていない形態で、当該コポリマー分散液は、比較的低い粘度を有する。したがって、取り扱いが容易であり、問題なくポンプで計量供給または循環させることができる。例えば、pH 5超、好ましくはpH 6超、特にpH 8～10、に中和することにより、当該コポリマーは可溶性となり、水性媒体の粘度は著しく増加する。この場合、好ましく

50

は増粘剤中の酸性基の50モル%超が中和される。好適な中和剤は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、アミン、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、並びに他のアルカリ性物質などである。

【0052】

本発明による増粘剤は、紙サイズ剤、織物捺染糊、薬物、化粧組成物、洗剤、洗浄剤、または食品のレオロジーの変更に好適である。特に好ましいのは、液体洗剤および洗浄剤における使用であり、特に透明な液体洗剤または洗浄剤組成物における使用である。

【0053】

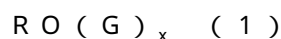
当該液体洗剤または洗浄剤は、増粘剤の他に、界面活性剤を含み、この場合、アニオン性、非イオン性、カチオン性、および/または両性界面活性剤が使用可能である。適用の見地から、アニオン性界面活性剤と非イオン性界面活性剤との混合物が好ましい。液体洗剤または洗浄剤の界面活性の総含有量は、液体洗剤または洗浄剤の総量に対して、好ましくは5~60質量%であり、特に好ましくは15~40質量%である。

【0054】

使用される非イオン性界面活性剤は、好ましくは8~18個の炭素原子を有し、並びにアルコール1モルに対するエチレンオキシド(EO)が平均1~12モルの、好ましくはアルコキシ化された、有利にはエトキシ化された、特に第一級アルコールであり、この場合、アルコール基は、直鎖状であってもよく、または好ましくは2位においてメチル分岐していてもよく、あるいは、通常、オキソアルコール基に存在するように、直鎖状の基とメチル分岐した基との混合物であってもよい。しかしながら、特に好ましいのは、12~18個の炭素原子を有する天然原料のアルコール、例えば、ココナッツアルコール、パームアルコール、獣脂脂肪アルコール、またはオレイルアルコールなど、に由来する直鎖状の基を有し、並びにアルコール1モルに対してEOが平均2~8モルのアルコールエトキシレートである。好ましいエトキシ化アルコールとしては、例えば、3のEO、4のEO、または7のEOを有するC₁₂~C₁₄-アルコール、7のEOを有するC₉~C₁₁-アルコール、3のEO、5のEO、7のEO、または8のEOを有するC₁₃~C₁₅-アルコール、3のEO、5のEO、または7のEOを有するC₁₂~C₁₈-アルコール、並びこれらの混合物、例えば、3のEOを有するC₁₂~C₁₄-アルコールと7のEOを有するC₁₂~C₁₈-アルコールとの混合物、が挙げられる。エトキシ化の言及された度合いは、特定の生成物に対する整数または分数であり得る統計的平均値である。好ましいアルコールエトキシレートは、狭い同族体分布(狭範エトキシレート、NRE(narrow range ethoxylates))を有する。これらの非イオン性界面活性剤に加えて、12を超えるEOを有する脂肪アルコールを使用することも可能である。それらの例としては、14のEO、25のEO、30のEO、または40のEOを有する獣脂脂肪アルコールが挙げられる。分子中にEO基とPO基とを一緒に有する非イオン性界面活性剤を使用することも可能である。これに関して、EO-POブロックユニットまたはPO-EOブロックユニットを有するブロックコポリマーを使用することが可能であるが、EO-PO-EOコポリマーまたはPO-EO-POコポリマーも使用可能である。当然のことながら、混合アルコキシ化非イオン性界面活性剤を使用することも可能であり、この場合、EOユニットおよびPOユニットは、ブロック状ではなく、むしろランダムな分布である。そのような生成物は、脂肪アルコールのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの同時作用により入手可能である。

【0055】

その上、使用可能なさらなる非イオン性界面活性剤として、一般式(1)：



[式中、Rは、第一級直鎖であるかまたはメチル分岐しており、特に、8~22個、好ましくは12~18個の炭素原子を有する2-メチル分岐した脂肪族基であり、Gは、5または6個の炭素原子を有するグリコシドユニットであり、好ましくはグルコースである]のアルキルグリコシドも挙げられる。モノグリコシドおよびオリゴグリコシドの分布を示すオリゴマー化度Xは、1~10の間の任意の所望の値であり、好ましくは、Xは1、2

10

20

30

40

50

～ 1 . 4 である。

【 0 0 5 6 】

唯一の非イオン性界面活性剤としてまたは他の非イオン性界面活性剤との組み合わせのどちらかにおいて使用される、好ましく使用される非イオン性界面活性剤のさらなる種類としては、例えば、特開昭 5 8 / 2 1 7 5 9 8 号に記載されているような、または、好ましくは国際公開第 9 0 / 1 3 5 3 3 号に記載された方法によって製造されるような、好ましくはアルキル鎖中に 1 ～ 4 個の炭素原子を有する、アルコキシ化された、好ましくはエトキシ化されたあるいはエトキシ化およびプロポキシ化された脂肪酸アルキルエステル、特に脂肪酸メチルエステルが挙げられる。

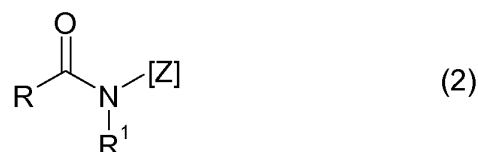
【 0 0 5 7 】

アミノオキシドタイプ、例えば、N - ココアルキル - N , N - ジメチル - アミノオキシドおよび N - タロウアルキル - N , N - ジヒドロキシエチルアミノオキシド、の非イオン性界面活性剤、並びに脂肪酸アルカノールアミドタイプの非イオン性界面活性剤も好適であり得る。これらの非イオン性界面活性剤の量は、好ましくはエトキシ化脂肪アルコールの量以下であり、特にその半量以下である。

【 0 0 5 8 】

さらなる好適な界面活性剤としては、式 (2) :

【 化 1 】

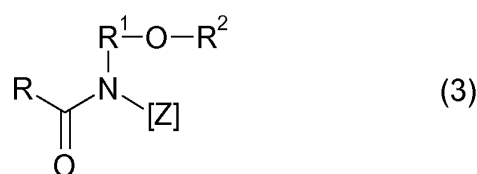


[式中、R C (= O) は、6 ～ 2 2 個の炭素原子を有する脂肪族アシル基であり、R¹ は、水素、1 ～ 4 個の炭素原子を有するアルキルもしくはヒドロキシアシル基であり、[Z] は、3 ～ 1 0 個の炭素原子および 3 ～ 1 0 個のヒドロキシル基を有する直鎖状もしくは分岐鎖状のポリヒドロキシアシル基である] のポリヒドロキシ脂肪酸アミドが挙げられる。ポリヒドロキシ脂肪酸アミドは、アンモニア、アルキルアミン、またはアルカノールアミンによる、還元糖の還元的アミノ化、並びに続く脂肪酸、脂肪酸アルキルエステル、または脂肪酸クロリドによるアシル化によって通常得られる公知の物質である。

【 0 0 5 9 】

ポリヒドロキシ脂肪酸アミドの基は、式 (3) :

【 化 2 】



[式中、R は、7 ～ 1 2 個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキルもしくはアルケニル基であり、R¹ は、2 ～ 8 個の炭素原子を有する直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状のアルキレン基または 6 ～ 8 個の炭素原子を有するアリーレン基であり、R² は、1 ～ 8 個の炭素原子を有する直鎖状、分岐鎖状、もしくは環状のアルキル基またはアリール基またはオキシ - アルキル基であり、この場合、C₁ ～ C₄ - アルキルまたはフェニル基が好ましく、[Z] は、アルキル鎖が少なくとも 2 つのヒドロキシル基で置換されている直鎖状ポリヒドロキシアシル基、あるいはこれらの基のアルコキシ化、好ましくはエトキシ化もしくはプロキシ化誘導体である] の化合物も含む。[Z] は、好ましくは、糖、例えば、グルコース、フルクトース、マルトース、ラクトース、ガラクトース、マンノース、またはキシロースなど、の還元的アミノ化によって得られる。次いで、N - アルコキシ - または N - アリールオキシ - 置換化合物は、例えば、国際公開第 9 5 / 0 7 3 3

10

20

30

40

50

1号に従い、触媒としてのアルコキシドの存在下において、脂肪酸メチルエステルと反応させることにより、所望のポリヒドロキシ脂肪酸アミドに変えることができる。

【0060】

液体洗剤または洗浄剤の非イオン性界面活性剤の含有量は、各場合において、当該組成物の総量に対して、好ましくは、5～30質量%、好ましくは7～20質量%、特に9～15質量%である。

【0061】

使用されるアニオン性界面活性剤は、例えば、スルホネートおよびスルフェートタイプのものである。好適なスルホネートタイプの界面活性剤としては、好ましくは $C_9 \sim C_{13}$ -アルキルベンゼンスルホネート、オレフィンスルホネート、すなわち、アルケンスルホネートおよびヒドロキシアルカンスルホネートの混合物、並びに、例えば、ガス状三酸化硫黄によるスルホン化およびその後のスルホン化生成物のアルカリまたは酸性加水分解によって末端もしくは内部二重結合を有する $C_{12} \sim C_{18}$ -モノオレフィンから得られるようなジスルホネートが挙げられる。例えば、スルホ塩素化またはスルホ酸化およびその後の加水分解または中和により $C_{12} \sim C_{18}$ -アルカンから得られるアルカンスルホネートも好適である。同様に、-スルホ脂肪酸（エステルスルホネート）のエステル、例えば、水素化されたココナツ脂肪酸、パーム核油脂肪酸、または獣脂脂肪酸の-スルホン化メチルエステルも好適である。

【0062】

さらなる好適なアニオン性界面活性剤は、硫酸化脂肪酸グリセロールエステルである。脂肪酸グリセロールエステルは、1～3モルの脂肪酸とモノグリセロールとのエステル化による製造において得られるような、または0.3～2モルのグリセロールとトリグリセリドとのトランスエステル化中に得られるような、モノ-、ジ-、およびトリエステル、並びにそれらの混合物を意味するとして理解されるべきである。この場合、好ましい硫酸化脂肪酸グリセロールエステルは、6～22個の炭素原子を有する飽和脂肪酸、例えば、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、またはベヘン酸など、の硫酸化生成物である。

【0063】

アルキル（またはアルケニル）スルフェートは、 $C_{12} \sim C_{18}$ -脂肪アルコール、例えば、ココナツ脂肪アルコール、獣脂脂肪アルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、またはステアリルアルコール、あるいは $C_{10} \sim C_{20}$ -オキソアルコールの硫酸半エステルの、好ましくはアルカリ金属塩、特にナトリウム塩であり、並びにこれらの鎖長の第二級アルコールの半エステルのものである。さらに、脂肪性化学原料をベースとする同等の化合物に対して類似の分解挙動を有する、合成の石油化学ベースの直鎖アルキル基を含む指定された鎖長のアルキル（またはアルケニル）スルフェートが好ましい。洗浄の観点から、 $C_{12} \sim C_{16}$ -アルキルスルフェートおよび $C_{12} \sim C_{15}$ -アルキルスルフェート、並びに $C_{14} \sim C_{15}$ -アルキルスルフェートが好ましい。例えば、米国特許明細書第3,234,258号または同第5,075,041号に従って製造されるか、またはDAN（登録商標）の名前でShell Oil Company社から市販されている製品として入手可能な、2,3-アルキルスルフェートも好適なアニオン性界面活性剤である。

【0064】

1～6molのエチレンオキシドでエトキシ化された直鎖状または分岐鎖状の $C_7 \sim C_{21}$ -アルコールの硫酸モノエステル、例えば、平均3.5モルのエチレンオキシド（EO）を有する2-メチル分岐 $C_9 \sim C_{11}$ -アルコールまたは1～4つのEOを有する $C_{12} \sim C_{18}$ -脂肪アルコールなど、も好適である。それらは、その高い発泡挙動により、清浄剤中において比較的少量のみ、例えば、1～5質量%の量において使用される。

【0065】

さらなる好適なアニオン性界面活性剤は、またアルキルスルホコハク酸の塩であり、当該塩は、スルホサクシネートまたはスルホコハク酸エステルとも呼ばれ、アルコール、好

10

20

30

40

50

ましくは脂肪アルコール、特にエトキシ化された脂肪性アルコール、と共にスルホコハク酸のモノエステルおよび／またはジエステルを構成する。好ましいスルホサクシネートは、 $C_8 \sim C_{18}$ -脂肪アルコール基またはその混合物を含む。特に好ましいスルホサクシネートは、エトキシ化された脂肪アルコールに由来する脂肪アルコール基を含む。これに関して、特に好ましいのは、狭い同族体分布を有するエトキシ化された脂肪アルコールに由来する脂肪アルコール基を有するスルホサクシネートである。好ましくはアルキル（またはアルケニル）鎖中に8～18個の炭素原子を有するアルキル（またはアルケニル）コハク酸またはその塩を使用することも同様に可能である。

【0066】

特に好ましいアニオン性界面活性剤は石鹼である。飽和および不飽和脂肪酸石鹼、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、（水素化された）エルカ酸、およびベヘン酸の塩、並びに、特に天然脂肪酸、例えば、ココナッツ油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、オリーブ油脂肪酸、または獣脂脂肪酸、に由来する石鹼混合物が好適である。

10

【0067】

石鹼を含むアニオン性界面活性剤は、それらのナトリウム塩、カリウム塩、またはアンモニウム塩の形態で、並びに有機塩基の可溶性塩、例えば、モノ-、ジ-、もしくはトリエタノールアミンなどとして、存在し得る。好ましくは、当該アニオン界面活性剤は、それらのナトリウム塩またはカリウム塩の形態で、特にナトリウム塩の形態で存在する。

【0068】

好ましい液体洗剤または洗浄剤中のアニオン性界面活性剤の含有量は、各場合において、当該組成物の総量に対して2～30質量％であり、好ましくは4～25質量％、特に5～22質量％である。特に好ましくは、脂肪酸石鹼の量は、少なくとも2質量％、特に好ましくは少なくとも4質量％、特に好ましくは少なくとも6質量％である。

20

【0069】

当該液体洗剤または洗浄剤の粘度は、通例の標準的な方法によって（例えば、ブルックフィールド粘度計LV-T-IIにより、20rpm、20℃、スピンドル3において）測定することができ、並びに当該粘度は、好ましくは100～5000mPasの範囲である。好ましい組成物は、300～4000mPasの粘度を有し、特に、1000～3000mPasの値が好ましい。

30

【0070】

増粘剤および界面活性剤に加えて、当該液体洗剤または洗浄剤は、当該液体洗剤または洗浄剤の用途および／または美容的特性をさらに改善するための、さらなる成分を含んでもよい。原則として、好ましい組成物は、増粘剤および界面活性剤に加えて、ビルダー、漂白剤、漂白活性剤、酵素、電解質、非水性溶媒、pH増加剤、芳香剤、香気担体、蛍光剤、染料、抑泡剤、ハイドロトロブ剤、シリコーン油、再付着防止剤、蛍光増白剤、黒ずみ防止剤、収縮防止剤、防しわ剤、色移り防止剤、抗菌活性成分、殺菌剤、防かび剤、酸化防止剤、腐食防止剤、帯電防止剤、アイロン掛け助剤、疎化剤および含浸剤、膨潤剤および滑り防止剤、並びにUV吸収剤の群から1つ以上の物質を含む。

【0071】

当該液体洗剤または洗浄剤中に存在し得るビルダーは、特に、ケイ酸塩、ケイ酸アルミニウム（特にゼオライト）、特に好ましくは透明液体洗剤の場合、炭酸塩、有機ジカルボン酸およびポリカルボン酸の塩、およびこれらの物質の混合物である。

40

【0072】

有機ビルダーとして好適な低分子量ポリカルボン酸塩は、例えば、 $C_4 \sim C_{20}$ -ジ-、トリ-、およびテトラカルボン酸、例えば、コハク酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、並びに $C_2 \sim C_{16}$ -アルキル基または-アルキレン基を有するアルキル-およびアルキレンコハク酸など、 $C_4 \sim C_{20}$ -ヒドロキシカルボン酸、例えば、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、グルタル酸、クエン酸、ラクトビオン酸、およびスクロースモノ-、ジ-、およびトリカルボン酸など、アミノボ

50

リカルボキシレート、例えば、ニトリロ三酢酸、メチルグリシン二酢酸、アラニン二酢酸、エチレンジアミン四酢酸、およびセリン二酢酸など、ホスホン酸の塩、例えば、ヒドロキシエタンジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホネート）、およびジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスフェート）である。

【0073】

有機的なビルダーとして好適なオリゴマー性またはポリマー性ポリカルボキシレートは、例えば、

欧州特許出願公開第0451508号および欧州特許出願公開第0396303号に記載されているようなオリゴマー酸、

95質量%までの量における群(i)由来の

60質量%までの量における群(ii)由来の

20質量%までの量における群(iii)由来の

エチレン性単不飽和モノマーがコモノマーとして共重合された形態で存在する、不飽和 $C_4 \sim C_8$ -ジカルボキシル酸のコポリマーおよびターポリマーが挙げられる。

【0074】

この場合、好適な不飽和 $C_4 \sim C_8$ -ジカルボン酸は、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、およびシトラコン酸である。好ましいのは、マレイン酸である。

【0075】

群(i)は、エチレン性単不飽和 $C_3 \sim C_8$ -モノカルボン酸、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、およびビニル酢酸など、を含む。群(i)から、アクリル酸およびメタクリル酸を使用することが好ましい。

【0076】

群(ii)は、エチレン性単不飽和 $C_2 \sim C_{22}$ -オレフィン、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル基を有するビニルアルキルエーテル、スチレン、 $C_1 \sim C_8$ -カルボン酸のビニルエステル、(メタ)アクリルアミド、およびビニルピロリドンを含む。群(ii)からは、 $C_2 \sim C_6$ -オレフィン、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル基を有するビニルアルキルエーテル、酢酸ビニル、およびプロピオン酸ビニルを使用することが好ましい。

【0077】

群(iii)は、 $C_1 \sim C_8$ -アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、 $C_1 \sim C_8$ -アミンの(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、およびビニルイミダゾールを含む。

【0078】

群(ii)のポリマーが、共重合した形態のビニルエステルを含む場合、これらも、ビニルアルコール構造ユニットを与えるように部分的または完全に加水分解された形態で存在していてもよい。好適なコポリマーおよびターポリマーは、例えば、米国特許第3,887,806号およびスウェーデン特許出願公開第4313909号により公知である。

【0079】

有機ビルダーとして好適なジカルボン酸のコポリマーは、好ましくは、マレイン酸およびアクリル酸の、質量比10:90~95:5におけるコポリマーであり、特に好ましくは10,000~150,000のモル質量を有する、質量比30:70~90:10のそれらであり、

マレイン酸、アクリル酸、および $C_1 \sim C_3$ -カルボン酸のビニルエステルの、質量比10(マレイン酸):90(アクリル酸+ビニルエステル)~95(マレイン酸):10(アクリル酸+ビニルエステル)におけるターポリマーであり、この場合、アクリル酸とビニルエステルの質量比は、20:80~80:20の範囲で変わり得、特に好ましくは、マレイン酸、アクリル酸、および酢酸ビニルもしくはプロピオン酸ビニルの、質量比20(マレイン酸):80(アクリル酸+ビニルエステル)~90(マレイン酸):10(アクリル酸+ビニルエステル)におけるターポリマーであり、この場合、アクリル酸とビニルエステルの質量比は、30:70~70:30の範囲で変わり得、

10

20

30

40

50

マレイン酸と $C_2 \sim C_8$ -オレフィンとのモル比40:60~80:20におけるコポリマーであり、この場合、マレイン酸とエチレン、プロピレン、またはイソブタンとのモル比50:50におけるコポリマーが特に好ましい。

【0080】

低分子量炭水化物または水素化された炭水化物における不飽和カルボン酸のグラフト重合体も、有機ビルダーとして同様に好適であり、これについては、米国特許第5,227,446号、独国特許出願公開第4415623号、独国特許出願公開第4313909号を参照のこと。

【0081】

この場合、好適な不飽和カルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、およびビニル酢酸、並びにグラフト化されるべき成分に対して40~95質量%の量においてグラフト化されているアクリル酸およびマレイン酸の混合物が挙げられる。

10

【0082】

変性のため、グラフト化されるべき成分に対してさらに30質量%までのさらなるエチレン性単不飽和モノマーが、共重合された形態で存在していてもよい。好適な変性モノマーは、群(i i)および(i i i)における前述のモノマーである。

【0083】

好適なグラフト塩基としては、分解多糖、例えば、酸または酵素により分解されたデンプン、イヌリン、またはセルロースなど、還元された(水素化または還元的アミノ化)分解多糖、例えば、マンニトール、ソルビトール、アミノソルビトールおよび、グルカミンなど、並びに $M_w = 5000$ までのモル質量を有するポリアルキレングリコール、例えば、ポリエチレングリコールなど、エチレンオキシド/プロピレンオキシドまたはエチレンオキシド/ブチレンオキシドのブロックコポリマー、エチレンオキシド/プロピレンオキシドまたはエチレンオキシド/ブチレンオキシドのランダムコポリマー、アルコキシ化された単塩基性または多塩基性 $C_1 \sim C_{22}$ -アルコールが挙げられる。なお、米国特許第4,746,456号を参照のこと。

20

【0084】

この群から、グラフト化分解デンプンもしくは分解還元デンプンおよびグラフト化ポリエチレンオキシドを使用することが好ましく、この場合、グラフト重合において、グラフト成分に対して20~80質量%のモノマーが使用される。グラフト化では、マレイン酸とアクリル酸の質量比90:10~10:90における混合物を使用することが好ましい。

30

【0085】

有機ビルダーとしてのポリグリオキシル酸については、例えば、欧州特許第0001004号、米国特許第5,399,286号、独国特許出願公開第106355号、および欧州特許出願公開第0656914号に記載されている。ポリグリオキシル酸の末端基は、種々の構造を有し得る。

【0086】

有機ビルダーとしてのポリアミドカルボン酸および変性ポリアミドカルボン酸は、例えば、欧州特許出願公開第0454126号、欧州特許第0511037号、国際公開第94/01486号、および欧州特許出願公開第0581452号により公知である。

40

【0087】

好ましくは、使用される有機ビルダーはさらに、ポリアスパラギン酸、あるいはアスパラギン酸とさらなるアミノ酸、 $C_4 \sim C_{25}$ -モノカルボン酸もしくはジカルボン酸、および/または $C_4 \sim C_{25}$ -モノアミンもしくはジアミンとの共縮合物でもある。リン含有酸中で製造された、 $C_6 \sim C_{22}$ -モノカルボン酸もしくはジカルボン酸または $C_6 \sim C_{22}$ -モノアミンもしくはジアミンによって変性されたポリアスパラギン酸を使用することが特に好ましい。

【0088】

50

有機ビルダーとして、クエン酸とヒドロキシカルボン酸またはポリヒドロキシ化合物との縮合物は、例えば、国際公開第93/22362号および国際公開第92/16493号により公知である。このタイプのカルボニル基含有縮合物は、通常、10,000まで、好ましくは5000までのモル質量を有する。

【0089】

水中で H_2O_2 を生成して漂白剤として機能する化合物の中で、過ホウ酸ナトリウム四水和物および過ホウ酸ナトリウム一水和物は特に重要である。使用可能なさらなる漂白剤としては、例えば、過炭酸ナトリウム、ペルオキシピロリン酸塩、クエン酸塩過水和物、および H_2O_2 を生成する過酸塩もしくは過酸、例えば、過安息香酸塩、ペルオキシフタル酸塩、二過アゼライン酸、フタロイミノ過酸、または二過ドデカン二酸が挙げられる。

10

【0090】

60 以下の温度で洗浄する際に改善された漂白作用を達成するため、漂白活性化剤を洗浄剤または清浄剤中に組み入れることができる。使用可能な漂白活性化剤は、過加水分解条件下において、好ましくは1~10個の炭素原子、特に2~4個の炭素原子を有する脂肪族ペルオキシカルボン酸、および/または場合により置換される過安息香酸を生成するような化合物である。指定された数の炭素原子を有するO-および/またはN-アシル基並びに/あるいは場合により置換されるベンゾイル基を有する物質が好適である。ポリアクリル化アルキレンジアミン、特にテトラアセチルエチレンジアミン(TAED)、アシル化トリアジン誘導体、特に1,5-ジアセチル-2,4-ジオキソヘキサヒドロ-1,3,5-トリアジン(DADHT)、アシル化グリコールウリル、特にテトラアセチルグリコールウリル(TAGU)、N-アシルイミド、特にN-ノナノイルスクシンイミド(NOSI)、アシル化フェノールスルホネート、特にn-ノナノイルもしくはイソノナノイルオキシベンゼンスルホネート(n-またはiso-NOS)、カルボン酸無水物、特に無水フタル酸、アシル化多価アルコール、特にトリアセチン、エチレングリコールジアセテート、および2,5-ジアセトキシ-2,5-ジヒドロフランが好ましい。

20

【0091】

従来の漂白活性化剤に加え、またはこれらに代えて、いわゆる漂白触媒を当該液体洗浄剤または清浄剤に組み入れることができる。これらの物質は、漂白を促進する遷移金属塩もしくは遷移金属錯体、例えば、Mn-、Fe-、Co-、Ru-、またはMo-セレン錯体もしくはカルボニル錯体である。窒素含有三脚型配位子を有するMn、Fe、Co、Ru、Mo、Ti、V、およびCu錯体、並びにCo-、Fe-、Cu-、およびRu-アミン錯体を漂白触媒として使用することも可能である。

30

【0092】

好適な酵素は、特に、加水分解酵素の種類のもの、例えば、プロテアーゼ、エステラーゼ、リパーゼ、または脂肪分解酵素、アミラーゼ、セルラーゼ、および他のグリコシル加水分解酵素、および当該酵素の混合物である。これらの加水分解酵素は全て、洗浄の際に、シミ、例えば、タンパク質含有、脂肪含有、デンプン含有のシミおよび黒ずみの除去に貢献する。セルラーゼおよび他のグリコシル加水分解酵素は、保色性並びにピリングおよびマイクロフィブリルを除去することによる織物の柔軟性の増加に貢献し得る。酸化還元酵素は、漂白または色移り防止のために使用することもできる。バチルス・ズブチルス(Bacillus subtilis)、バチルス・リケニホルミス(Bacillus licheniformis)、ストレプトミセス・グリセウス(Streptomyces griseus)、およびフミコラ・インソレンス(Humicola insolens)などの細菌株または菌から得られる酵素活性成分が、特に好適である。サブリシン系のタンパク分解酵素、特に、バシラス・レンツス(Bacillus lentus)に由来するタンパク分解酵素を使用することが特に好適である。この場合、酵素の混合物、例えば、プロテアーゼとアミラーゼの混合物、プロテアーゼとリパーゼまたは脂肪分解酵素の混合物、プロテアーゼとセルラーゼの混合物、セルラーゼとリパーゼまたは脂肪分解酵素の混合物、プロテアーゼとアミラーゼとリパーゼまたは脂肪分解酵素の混合物、プロテアーゼとリパーゼまたは脂肪分解酵素とセルラーゼの混合物、しかしながら

40

50

、特に、プロテアーゼおよび/またはリパーゼ含有混合物、または脂肪分解酵素との混合物が重要である。そのような脂肪分解酵素の例は、公知のクチナーゼである。場合によっては、ペルオキシダーゼまたはオキシダーゼも好適であることがわかっている。好適なアミラーゼとしては、特に、 α -アミラーゼ、イソアミラーゼ、プルランナーゼ、ペクチナーゼが挙げられる。使用されるセルラーゼは、好ましくは、セロビオヒドロラーゼ、エンドグルカナーゼ、およびセロビーアーゼとも呼ばれる β -グルコシダーゼ、およびこれらの混合物である。セルラーゼの様々なタイプは、カルボキシメチルセルロース分解酵素 (CMCase) 活性およびアビセラゼ活性において異なるため、セルラーゼの特定の混合によって、所望の活性を達成することができる。

【0093】

10

酵素を担体に吸着させることにより、酵素を早すぎる分解から保護することができる。酵素、酵素混合物、または酵素顆粒の割合は、例えば、約 0.1 ~ 5 質量%、好ましくは 0.12 ~ 2 質量%であり得る。

【0094】

多数の様々な塩が、無機塩の群に由来する電解質として使用可能である。好ましいカチオンは、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンであり、好ましいアニオンは、ハロゲン化物イオンおよび硫酸イオンである。製造の観点から、当該組成物に NaCl または $MgCl_2$ を使用することが好ましい。組成物中の電解質の割合は、通常、約 0.5 ~ 5 質量%である。

【0095】

20

液体洗剤または洗浄剤において使用可能な非水性溶媒は、一価アルコールもしくは多価アルコール、アルカノールアミン、またはグリコールエーテルの群に由来するが、ただし、それらが、言及された濃度範囲において水と混和する場合に限る。好ましくは、当該溶媒は、エタノール、 n -プロパノールもしくはイソプロパノール、ブタノール、グリコール、プロパンジオールもしくはブタンジオール、グリセロール、ジグリコール、プロピルジグリコールもしくはブチルジグリコール、ヘキシレンジグリコール、エチレンジグリコールメチルエーテル、エチレンジグリコールエチルエーテル、エチレンジグリコールプロピルエーテル、エチレンジグリコールモノ- n -ブチルエーテル、ジエチレンジグリコールメチルエーテル、ジエチレンジグリコールエチルエーテル、プロピレンジグリコールメチルエーテルもしくはプロピレンジグリコールエチルエーテルもしくはプロピレンジグリコールプロピルエーテル、ジプロピレンジグリコールモノメチルエーテルもしくはジプロピレンジグリコールエチルエーテル、ジイソプロピレンジグリコールモノメチルエーテルもしくはジイソプロピレンジグリコールエチルエーテル、メトキシトリグリコール、エトキシトリグリコール、またはブトキシトリグリコール、イソブトキシエトキシ-2-プロパノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、プロピレンジグリコール- t -ブチルエーテル、およびこれらの溶媒の混合物から選択される。非水性溶媒は、液体洗剤または洗浄剤中において、約 0.5 ~ 10 質量%の量において使用することができるが、好ましくは約 12 質量%未満、特に 9 質量%未満の量において使用することができる。

30

【0096】

液体洗剤または洗浄剤の pH を所望の範囲に調整するために、pH 増加剤を使用することが適切な場合もある。この場合、すべての公知の酸またはアルカリが使用可能であるが、ただし、それらの使用が、適用に関連する理由または生態学的理由や、あるいは消費者保護の観点から、不適当でない場合に限られる。通常、これら増加剤の量は、配合組成の総量の約 7 質量%を超えない。

40

【0097】

当該液体洗剤または洗浄剤の美的印象を改善するため、それらを好適な染料で着色することができる。好ましい染料は、当業者であれば全く容易に選択することができ、高い保存安定性を有し、当該組成物中の他の成分および光に対する感応性を有せず、並びに織物繊維にシミを付けることがないようにこれらに対して顕著な直染性を有しない。

【0098】

50

当該液体洗剤または洗浄剤において使用可能な好適な抑泡剤は、例えば、石鹼、パラフィン、またはシリコン油であり、これらは、適切であれば、担体材料に適用することができる。

【0099】

好適な再沈着防止剤は、防汚剤とも呼ばれ、例えば、メチルセルロースおよびメチルヒドロキシプロピルセルロースなどの非イオン性セルロースエーテルであり、これらは、各場合において、当該非イオン性セルロースエーテルに対して15～30質量%のメトキシ基および1～15質量%のヒドロキシプロピル基を有する。好適な汚れ解放ポリマーは、例えば、エチレングリコールおよび/またはプロピレングリコールを有するポリエチレンオキシドと芳香族ジカルボン酸もしくは芳香族および脂肪族ジカルボン酸とのポリエステル、一方の末端が二価アルコールおよび/または多価アルコールでキャップされたポリエチレンオキシドとジカルボン酸とのポリエステル、特にエチレンテレフタレートおよび/またはポリエチレングリコールテレフタレートのポリマー、あるいはそれらのアニオン性および/または非イオン性変性誘導体である。これらの中で、フタル酸ポリマーおよびテレフタル酸ポリマーのスルホン化誘導体が特に好ましい。このタイプのポリエステルは、例えば、米国特許第3,557,039号、英国特許第1,154,730号、欧州特許出願公開第0,185,427号、同第0,241,984号、同第0,241,985号、同第0,272,033号、および米国特許第5,142,020号により公知である。さらなる好適な汚れ解放ポリマーとしては、ポリアルキレンオキシドのビニルエステルおよび/またはアクリルエステルの両親媒性グラフトポリマーもしくはコポリマーであり（米国特許第4,746,456号、同第4,846,995号、独国特許出願公開第3,711,299号、米国特許第4,904,408号、同第4,846,994号、および同第4,849,126号を参照のこと）、または、例えば、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、またはカルボキシメチルセルロースなどの変性セルロースである。

【0100】

処理された織布の黒ずみおよび黄ばみを除去するために、蛍光増白剤（いわゆる増白剤）を液体洗剤または洗浄剤に添加することができる。このような物質は、繊維に付着して、不可視的な紫外線をよりも長い波長の可視光線へと変換することにより、増白効果および疑似増白効果をもたらすが、この場合、日光から吸収された紫外線は淡青色蛍光として放出され、灰色または黄色に着色した洗濯物の黄色の色調と一緒に純白を生じる。好適な化合物は、例えば、4,4'-ジアミノ-2,2'-スチルベンジスルホン酸（フラボン酸）、4,4'-ジスチリルピフェニレン、メチルウンベリフェロン、クマリン、ジヒドロキノリン、1,3-ジアリールピラゾリン、ナフタルイミド、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、およびベンゾイミダゾール系、並びに複素環によって置換されたピレン誘導体の種類の物質である。当該蛍光増白剤は、通常、最終的な組成物に対して0.03～0.3質量%の量において使用される。

【0101】

黒ずみ防止剤は、繊維から分離した汚れを、洗液中に懸濁させておく作用、したがって、汚れの再付着を防止する作用を有する。このために好適なのは、ほとんどの有機系の水溶性コロイド、例えば、ニカワ、ゼラチン、デンプンもしくはセルロースのエーテルスルホン酸の塩、またはセルロースもしくはデンプンの酸性硫酸エステルの塩である。酸基を有する水溶性ポリアミドも、このために好適である。その上、可溶性デンプン調製物および上記以外のデンプン製品、例えば、デンプン分解物、アルデヒドデンプンなどが使用可能である。ポリビニルピロリドンも使用可能である。しかしながら、セルロースエーテル、例えば、カルボキシメチルセルロース（Na塩）、メチルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、および混合エーテル、例えば、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、メチルカルボキシメチルセルロースなど、並びにそれらの混合物を、当該組成物に対して0.1～5質量%の量において使用することが好ましい。

【0102】

織布、特にレーヨン、ビスコースレーヨン、コットン、およびそれらの混合物から製造された織布は、個々の繊維が繊維の方向に対して直角に曲げられたり、たたまれたり、加圧されたり、絞られたりすることに弱いため、シワを生じる傾向があり、このために、当該組成物は、合成の防シワ剤を含んでいてもよい。このようなものとしては、例えば、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸アルキロールエステル、脂肪酸アルキロールアミド、または脂肪酸アルコール（これらはほとんどがエチレンオキシドと反応する）をベースとする合成生成物、あるいはレシチンまたは変性リン酸エステルをベースとする生成物が挙げられる。

【0103】

微生物を抑制するために、液体洗剤または洗浄剤は、抗細菌活性成分を含んでいてもよい。この場合、静菌剤と殺菌剤、静真菌剤と殺真菌剤などでは、抗細菌スペクトルと作用メカニズムに違いがある。これらの群のうち重要な物質は、例えば、ベンザルコニウムクロリド、アルキルアリールスルホネート、ハロフェノール、およびフェノール水銀アセテートである。

【0104】

酸素の作用および他の酸化プロセスが原因の、液体洗剤もしくは洗浄剤および/または処理された織布における望ましくない変化を防止するために、当該組成物は酸化防止剤を含んでいてもよい。この種類の化合物としては、例えば、置換されたフェノール、ヒドロキノン、ピロカテキン、および芳香族アミン、並びに有機スルフィド、ポリスルフィド、ジチオカルバメート、亜リン酸塩、およびホスホネートが挙げられる。

【0105】

当該組成物にさらなる帯電防止剤をさらに添加することにより、衣服のより快適な装着性が得られる。帯電防止剤は、表面伝導率を増加させ、それによって形成された電荷の放電を改善することができる。外部帯電防止剤は、一般的に、少なくとも1つの親水性配位子分子を有する物質であり、多かれ少なかれ表面に吸湿性の膜を与える。これらのほとんどの界面活性帯電防止剤は、窒素含有帯電防止剤（アミン、アミド、第四級アンモニウム化合物）、リン含有帯電防止剤（リン酸エステル）、および硫黄含有帯電防止剤（アルキルスルホネート、アルキルスルフェート）に分類することができる。外部添加帯電防止剤は、例えば、仏国特許出願公開第1,156,513号、英国特許第873,214号、および同第839,407号の特許出願に記載されている。以上の文献で開示されているラウリル（またはステアリル）ジメチルベンジルアンモニウムクロリドが、織布のための帯電防止剤として、またはさらに柔軟化効果を達成する洗剤用の添加剤として好適である。

【0106】

水分吸収能、すなわち処理された織布の再湿潤性を改善するために、並びに処理された織布のアイロンがけを容易にするために、当該液体洗剤または洗浄剤に例えばシリコン誘導体を使用可能である。これらは、それらの制泡特性により、当該組成物の洗い流し挙動をさらに改善する。好ましいシリコン誘導体としては、例えば、ポリジアルキルシロキサンまたはアルキルアリールシロキサンが挙げられ、これらのアルキル基は、1～5個の炭素原子を有し、部分的にまたは完全にフッ素化されている。好ましいシリコンは、ポリジメチルシロキサンであり、これは、適切であれば誘導化することができ、アミノ官能化または四級化されるか、またはSi-OH結合、Si-H結合、および/またはSi-Cl結合を有し得る。25℃における好ましいシリコンの粘度は、100～100,000 mPa・sの範囲にあり、これらのシリコンは、当該組成物の総量に対して0.2～5質量%の量において使用することができる。

【0107】

最後に、液体洗剤または洗浄剤は、処理された織布に付着して繊維の光安定性を向上させるUV吸収剤も含み得る。これらの所望の特性を有する化合物としては、例えば、非照射性不活化の結果として有効となる、2位および/または4位に置換基を有するベンゾフェノンの化合物または誘導体は挙げられる。さらに、置換ベンゾトリアゾール、適切であれば2位にシアノ基を有する、3位においてフェニル置換されたアクリレート（ケイ皮酸

10

20

30

40

50

誘導体)、サリチレート、有機Ni錯体、および天然物質、例えば、ウンベリフェロンおよび内在性ウロカニン酸も、好適である。

【0108】

重金属によって触媒作用される洗剤成分の分解を避けるため、重金属と錯体を形成する物質を使用することが可能である。好適な重金属錯体形成剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)およびニトリロ三酢酸(NTA)のアルカリ金属塩、またはメチルグリシン二酢酸(MGDA)、並びにアニオン性高分子電解質のアルカリ金属塩、例えばポリマレイン酸塩およびポリスルホン酸塩が挙げられる。

【0109】

錯体形成剤の好ましい種類は、ホスホネートであり、これは、好ましい液体洗剤または洗剤中に、0.01~2.5質量%、好ましくは0.02~2質量%、特に0.03~1.5質量%の量において存在する。これらの好ましい化合物としては、特に、有機ホスホン酸塩、例えば、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸(HEDP)、アミノトリ(メチレンホスホン酸)(ATMP)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)(DTPMPまたはDETPMP)、および2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸(PBS-AM)が挙げられるが、これらは、一般的に、それらのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩の形態で使用される。

【0110】

得られる水性液体洗剤または洗剤は、沈殿物を全く含まず、すなわち、好ましい実施形態において、それらは、透明であるか、または少なくとも半透明である。好ましくは、当該水性液体洗剤または洗剤は、少なくとも30%、好ましくは50%、特に好ましくは75%、最も好ましくは90%の可視光線透過率を有する。あるいは、本発明による増粘剤を、不透明な洗剤または洗剤に組み込むことができる。

【0111】

これらの構成成分に加えて、水性洗剤または洗剤は、分散粒子を含んでいてもよく、それらの最も大きい空間的広がりである直径は、0.01~10,000μmである。

【0112】

粒子は、マイクロカプセル並びに顆粒、コンパウンド、および香料入りのビーズであってもよく、マイクロカプセルが好ましい。

【0113】

「マイクロカプセル」なる用語は、少なくとも1つの連続する外被、特にポリマー製の外被によって封じ込まれた、少なくとも1つの固体コアまたは液体コアを含む凝集体を意味すると理解される。通常、これらは、乳化およびコアセルベーションもしくは界面重合の後に被膜形成ポリマーが、封入される材料上に析出する製造過程において、当該ポリマーによって封じ込まれた、微細に分散された液相または固相である。当該微視的小カプセルは、粉末のように乾燥することができる。シングルコアマイクロカプセル以外に、マイクロスフェアとも呼ばれるマルチコア凝集物も公知であり、これは、連続する外被材料中に2つ以上のコアを有する。シングルコアまたはマルチコアのマイクロカプセルを、さらなる第二、第三などの外被によってさらに封じ込めることができる。連続した外被を有するシングルコアのマイクロカプセルが好ましい。当該外被は、天然材料、半合成材料、または合成材料から成り得る。天然外被材料としては、例えば、アラビアゴム、寒天、アガロース、マルトデキストリン、アルギン酸およびその塩、例えば、アルギン酸ナトリウムまたはアルギン酸カルシウムなど、脂肪および脂肪酸、セチルアルコール、コラーゲン、キトサン、レシチン、ゼラチン、アルブミン、シュラック、多糖、例えば、デンプンまたはデキストランなど、スクロース、並びにワックスが挙げられる。半合成外被材料としては、とりわけ、化学的変性セルロース、特にセルロースエステルおよびセルロースエーテル、例えば、酢酸セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、およびカルボキシメチルセルロースなど、並びにデンプン誘導体、特にデンプンエーテルおよびデンプンエステルが挙げられる。合成外被材料としては、例えば、ポリアクリレート、ポリアミド、ポリビニルアルコール、またはポリ

ビニルピロリドンなどのポリマーが挙げられる。水性液体洗剤または洗浄剤における、敏感な化学的または物理的に不適合な成分並びに揮発性成分（＝活性成分）は、マイクロカプセルの内部に、保存および輸送に安定な方法で封入することができる。例えば、蛍光増白剤、界面活性剤、錯体形成剤、漂白剤、漂白活性剤、染料、香料、酸化防止剤、ビルダー、酵素、酵素安定化剤、抗菌活性成分、黒ずみ防止剤、再付着防止剤、pH増量剤、電解質、抑泡剤、およびUV吸収剤が、マイクロカプセル中に存在してもよい。

【0114】

マイクロカプセルはさらに、カチオン性界面活性剤、ビタミン、タンパク質、防腐剤、洗浄力増強剤、または真珠光沢付与剤も含み得る。マイクロカプセルの充填物は、固体または溶液もしくはエマルションもしくは懸濁液の形態における液体であり得る。

10

【0115】

当該マイクロカプセルは、製造の有効範囲内で任意の所望の形態を有し得るが、好ましくは、およそ球状である。粒子の最大の広がりに沿った直径は、それらの内部に存在する成分および用途に応じて、 $0.01\mu\text{m}$ （カプセルとして視認不可能）～ $10,000\mu\text{m}$ であり得る。 $100\mu\text{m}$ ～ $7000\mu\text{m}$ の範囲、特に $400\mu\text{m}$ ～ $5000\mu\text{m}$ の範囲の直径を有する可視のマイクロカプセルが好ましい。当該マイクロカプセルは、公知の方法によって入手することができ、コアセルベーションおよび界面重合が最も重要であると考えられる。使用可能なマイクロカプセルは、商業的に入手可能な、界面活性剤に対して安定なマイクロカプセル全てであり、例えば、市販品の製品（それぞれコーティング材料を括弧内に記載）、Hallcrest Microcapsules（ゼラチン、アラビアゴム）、Coletica Thalaspheeres（海洋性コラーゲン）、Lipotec Millicapsules（アルギン酸、寒天）、Induchem Unispheres（ラクトース、微晶質セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース）；Unicerin C30（ラクトース、微晶質セルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース）、Kobo Glycospheres（加工デンプン、脂肪酸エステル、リン脂質）、Softspheres（加工寒天）、およびKuh's Probio1 Nanospheres（リン脂質）である。

20

【0116】

あるいは、コア-外被構造を有さない粒子も使用可能であるが、この場合、活性成分は、マトリックス形成材料のマトリックス内に分散されている。そのような粒子は、「スペckル」とも称される。

30

【0117】

好ましいマトリックス形成材料は、アルギン酸塩である。アルギン酸塩ベースのスペckルを製造するため、封入されるべき活性成分も含む水性アルギン酸塩溶液または封入されるべき活性成分を Ca^{2+} イオンまたは Al^{3+} イオンを含む沈殿浴に滴下し浴内で固まらせる。

【0118】

あるいは、アルギン酸塩の代わりに、他のマトリックス形成材料を使用することができる。マトリックス形成材料の例としては、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリメタクリレート、ポリリシン、ポリオキサマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリエトキシオキサゾリン、アルブミン、ゼラチン、アカシア、キトサン、セルロース、デキストラン、Ficoll（登録商標）、デンプン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒアルロン酸、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、脱アセチル化キトサン、デキストランスルフェート、およびこれら物質の誘導体を含む。これらの物質では、例えば、ゲル化ポリアニオン-ポリカチオン相互作用または高分子電解質-金属イオン相互作用を介してマトリックス形成が生じる。これらのマトリックス形成材料による粒子の製造は、それ自体公知である。

40

【0119】

当該粒子は、水性液体洗剤または洗浄剤中に安定して分散し得る。安定とは、当該組成

50

物が、クリーム化または沈降することなく、少なくとも4週間、好ましくは少なくとも6週間にわたって、室温および40℃で安定であることを意味する。本発明による増粘剤は、粘度を増加させることにより、粒子の沈降の動力学遅延を引き起こし、したがって、懸濁状態におけるそれらの安定化をもたらす。

【0120】

マイクロカプセルまたはスペckルからの活性物質の放出は、通常、それらを含む当該組成物の適用の際に、機械的、熱的、化学的、または酵素作用による外被またはマトリックスの崩壊によって生じる。

【0121】

本発明による洗剤または洗浄剤は、織布および/または硬質表面を洗浄するために使用することができる。本発明による洗浄剤は、食器洗い用洗剤もしくは食洗機用洗剤、例えば金属製、塗装木材製、またはプラスチック製の織物でない表面のための多目的洗浄剤、あるいはセラミック製品、例えば、磁器製品、タイルなど、のための洗浄剤の形態であり得る。当該洗剤または洗浄剤は、液体またはペーストとして配合してもよい。

【0122】

液体洗剤または洗浄剤を製造するために、界面活性剤、増粘剤、および任意選択の成分を、お互いに任意の所望の順序で組み合わせることができる。例えば、酸性成分、例えば、直鎖アルカンスルホネート、クエン酸、ホウ酸、ホスホン酸、脂肪アルコールエーテルスルフェートなど、を最初に導入してもよく、それらに非イオン性界面活性を加えてもよい。続いて、塩基、例えば、NaOH、KOH、トリエタノールアミン、またはモノエタノールアミンを添加し、続いて、添加する場合は脂肪酸を添加する。続いて、残りの成分と水性液体洗剤または洗浄剤の溶媒を当該混合物に添加する。次いで、本発明による増粘剤を添加し、適切であれば、pHを、例えば、8~9.5の値に調整する。

【0123】

適切であれば、最後に分散される粒子を添加し、混合により、水性液体洗剤または洗浄剤中に均一に分散させることができる。

【0124】

下記の実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

【0125】

比較例1：一段階の乳化重合プロセスにおける増粘剤の製造

アンカー型攪拌機(150rpm)、還流冷却器、内部サーモセンサー、および計量装置を備えた4リットルのHWS容器から成る攪拌装置において、478.73gの脱イオン水(脱塩水)と10.71gの乳化剤Texapon NSO(ラウリルエーテル硫酸ナトリウム; 28%濃度水溶液)を初期装入物として混合した。

【0126】

この溶液に、75℃で、16.29gの7%濃度のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液を加え、当該混合物を75℃で5分間攪拌した。次いで、75℃でさらに攪拌しながら、714gの完全に脱イオン化した水(脱塩水)、モノマー(183.67gのメタクリル酸および420gのエチルアクリレート)、および乳化剤(21.43gの、28%濃度水溶液のTexapon NSO)から成るエマルションを、2時間かけて一定量で秤量供給した。次に、当該反応混合物を75℃でさらに1時間攪拌し、その後、室温に戻した。室温で、0.3gの4%濃度Dissolvine(登録商標) E-FE-6溶液(鉄II塩溶液)および12gの5%濃度の過酸化水素溶液を加え、90gの1%濃度のアスコルビン酸溶液を30分かけて一定量で秤量供給した。

【0127】

比較例2：一段階の乳化重合プロセスにおける会合性増粘剤の製造

アンカー型攪拌機(150rpm)、還流冷却器、内部サーモセンサー、および計量装置を備えた4リットルのHWS容器から成る攪拌装置において、736.73gの脱イオン水(脱塩水)と10.71gの乳化剤Texapon NSO(28%濃度水溶液)を初期装入物として混合した。

【 0 1 2 8 】

この溶液に、75 で、4.23 g の7%濃度のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液を加え、当該混合物を75 で5分間攪拌した。次いで、75 でさらに攪拌しながら、457.04 g の完全に脱イオン化した水(脱塩水)、モノマー(183.67 g のメタクリル酸および360 g のエチルアクリレート、15 g のLutensol(登録商標)AT25メタクリレート[$= (C_{16-18}) - (EO)_{25}$ メタクリレート]、45 g のメチルメタクリレート)、および10.71 g の水中において28%濃度の乳化剤Texapon NSOから成るエマルジョンを、2時間かけて一定量で秤量供給し、同時に、12.06 g の7%濃度のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液を2時間かけて秤量供給した。次に、当該反応混合物を75 でさらに1時間攪拌し、その後、室温に戻した。室温で、0.3 g の4%濃度Dissolvine(登録商標)E-FE-6溶液(鉄II塩溶液)および12 g の5%濃度の過酸化水素溶液を加え、90 g の1%濃度のアスコルビン酸溶液を30分かけて一定量で秤量供給した。

10

【 0 1 2 9 】

比較例3：一段階の乳化重合プロセスにおける会合性増粘剤の製造

アンカー型攪拌機(150 rpm)、還流冷却器、内部サーモセンサー、および計量装置を備えた4リットルのHWS容器から成る攪拌装置において、736.73 g の脱イオン水(脱塩水)と10.71 g の水中において28%濃度の水溶液の乳化剤Texapon NSOを初期装入物として混合した。

20

【 0 1 3 0 】

この溶液に、75 で、4.23 g の7%濃度のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液を加え、当該混合物を75 で5分間攪拌した。次いで、75 でさらに攪拌しながら、457.04 g の完全に脱イオン化した水(脱塩水)、モノマー(183.67 g のメタクリル酸および300 g のエチルアクリレート、60 g のn-ブチルアクリレート、15 g のLutensol(登録商標)AT25メタクリレート[$= (C_{16-18}) - (EO)_{25}$ メタクリレート]、45 g のメチルメタクリレート)、10.71 g の水中において28%濃度の水溶液の乳化剤Texapon NSOから成るエマルジョンを、2時間かけて一定量で秤量供給し、同時に、12.06 g の7%濃度のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液を2時間かけて秤量供給した(エマルジョンの供給とペルオキシ二硫酸ナトリウムの供給とを組み合わせる)。次に、当該反応混合物を75 でさらに1時間攪拌し、その後、室温に戻した。室温で、0.3 g の4%濃度のDissolvine(登録商標)E-FE-6溶液(鉄II塩溶液)および12 g の5%濃度の過酸化水素溶液を加え、90 g の1%濃度のアスコルビン酸溶液を30分かけて一定量で秤量供給した。

30

【 0 1 3 1 】

実施例1：レドックス/部分バッチ法を使用した会合性増粘剤分散液の本発明による製造

アンカー型攪拌機(175 rpm)、還流冷却器、内部サーモセンサー、および計量装置を備えた2リットルのHWS容器から成る攪拌装置において、540.17 g の脱イオン水(脱塩水)と8.21 g の水中において28%濃度の水溶液の乳化剤Texapon NSOを初期装入物として混合した。

40

【 0 1 3 2 】

この溶液に、75 で、12.49 g の7%濃度のペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液を加え、当該混合物を75 で5分間攪拌した。次いで、75 でさらに攪拌しながら、429.91 g の完全に脱イオン化した水(脱塩水)、モノマー(140.82 g のメタクリル酸、138.0 g のエチルアクリレート、138.0 g のn-ブチルアクリレート、11.5 g のLutensol(登録商標)AT25メタクリレート[$= (C_{16-18}) - (EO)_{25}$ メタクリレート]、34.5 g のメチルメタクリレート)、および16.73 g の水中において28%濃度の水溶液の乳化剤Texapon NSOから成るエマルジョンの50%を、1時間かけて秤量供給した。次に、当該反応混合物を75 でさらに1時間攪拌した。重合完了後、当該エマルジョンの残り(50%)を加え、当該混合

50

物を60 で1時間、後攪拌した。0.23gの4%濃度Dissolvine（登録商標）E-FE-6溶液（鉄II塩溶液）および9.2gの5%濃度の過酸化水素溶液を加えた。11.5gの1%濃度のアスコルビン酸溶液を2時間かけて一定量で秤量供給した。次いで、当該混合物を室温まで冷却する。

【0133】

下記の表1b～1dに一覧した実施例2～実施例21の本発明による他の分散液は、類似の方法により製造した。供給材料の定量的データは、反応性モノマー100部あたりの部で与えられる（100モノマーあたりの部；pphm）。分散液を特徴付ける際に、以下の値を測定した。

【0134】

固形分：分散液を140 で30分間乾燥させ、初期質量に対する乾燥残量の比率からパーセンテージとして固形分を特定した。

【0135】

粒子サイズ：分散液を0.01%に希釈し、Malvern Instruments社のHigh Performance Particle Sizer 5001（HPPS）において光散乱法により粒子サイズを測定した。

【0136】

LT値：分散液を0.01%に希釈し、粒子サイズの測定値として、純水との比較における分散液の光透過率（LT）をHach DR/2010により光学的に測定した。

【0137】

MMA中のPLEX（登録商標）6877-O：メチルメタクリレート中において25%濃度の、エトキシ化（25モルのEO）されたC₁₆-C₁₈-脂肪アルコール混合物のメタクリル酸エステル

NaPS：ペルオキシ二硫酸ナトリウム

n.d.：非検出

【0138】

【表1】

第1a表：

増粘剤分散液	比較例1	比較例2	比較例3
n-ブチルアクリレート（pphm）	--	--	10
アクリル酸エチル（pphm）	70	60	50
メタクリル酸（pphm）	30	30	30
PLEX® 6877-O MMA中において25%濃度	--	10	10
Texapon NSO 初期供給／E供給（pphm）	0,5/1	0,5/0,5	0,5/0,5
NaPS 初期装入における（pphm）	0,19	0,05	0,05
NaPS供給（pphm）	--	0,14	0,14
重合温度（℃）	75	75	75
固形分（%）	30,5	30,2	30,4
粒子サイズ（nm）	74	66	62
LD - 0,01%濃度（%）	97	98	98

【0139】

【 表 2 】

第1b表：膨潤させて重合した、本発明により製造された増粘剤分散液

増粘剤分散液	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
n-ブチルアクリレート (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
アクリル酸エチル (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
メタクリル酸 (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
PLEX 6877-O	10	10	10	10	10	10	10
MMA中において25%濃度 (pphm)							
Texapon NSO	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1
初期供給/E供給 (pphm)							
NaPS 初期装入における (pphm)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
NaPS -供給 (pphm)	--	--	--	--	--	--	--
NaPSの添加 (pphm)	--	--	--	--	--	--	--
過酸化水素の添加 (pphm)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
アスコルビン酸 (pphm)	0,025	0,015	0,15	0,15	0,15	0,15	0,1
重合温度 (°C)	75	75	75	75	75	75	75
残りのモノマーエマルジョンの添加 (分)	60	5	5	5	5	5	5
膨潤 (分)	60	約 55	約 45	約 35	約 30	約 25	約 45
部分バッチの出口温度 (°C)	60	23	30	40	50	60	30
固形分 (%)	30,6	30,6	30,5	30,3	30,5	30,7	30,6
粒子サイズ (nm)	62	64	64	66	64	64	63
LD - 0,01%濃度 (%)	98	98	98	98	98	98	98

【 0 1 4 0 】

10

20

30

40

【表 3】

第1表：本発明により製造され、膨潤させて重合した増粘剤分散液

増粘剤分散液	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
n-ブチルアクリレート (pphm)	30	30	30	30		60	35
アクリル酸エチル (pphm)	30	30	30	30	60		35
メタクリル酸 (pphm)	30	30	30	30	30	30	30
アクリル酸 (pphm)	--	--	--	--	--	--	--
PLEX 6877-O	10	10	10	10	10	10	--
MMA中において25%濃度 (pphm)							
Texapon NSO	0,5/1	0,5/2	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1
初期供給／E供給 (pphm)							
NaPS 初期装入における (pphm)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
NaPS -供給 (pphm)	--	--	--	--	--	--	--
NaPSの添加 (pphm)	--	0,1	-	0,1	0,1	0,1	0,1
過酸化水素の添加 (pphm)	0,1	--	0,1	--	--	--	--
アスコルビン酸 (pphm)	0,05	0,15	0,025	0,15	0,15	0,15	0,15
重合温度 (°C)	75	75	75	75	75	75	75
残りのモノマーエマルジョンの添加 (分)	5	5	5	5	60	60	60
膨潤 (分)	60	60	60	60	60	60	60
部分バッチの出口温度 (°C)	60	60	60	50	60	60	60
固形分 (%)	30,3	30,6	30,6	29,5	30,5	29,8	30,1
粒子サイズ (nm)	55	67	62	66	77	74	66
LD - 0,01%濃度 (%)	98	98	98	97	98	96	97

【 0 1 4 1 】

【表 4】

第1d表：本発明により製造され、膨潤させてレドックス／部分バッチ重合した増粘剤分散液

増粘剤分散液	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
n-ブチルアクリレート (pphm)	--	70	30	50	30	60	30
アクリル酸エチル (pphm)	70	--	20	--	30	--	20
メタクリル酸 (pphm)	30	30	40	40	40	40	30
アクリル酸 (pphm)	--	--	--	--	--	--	10
PLEX 6877-O	--	--	10	10	--	--	10
MMA中において25%濃度 (pphm)							
Texapon NSO	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1	0,5/1
初期供給／E供給 (pphm)							
NaPS 初期装入における (pphm)	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
NaPS -供給 (pphm)							
NaPSの添加 (pphm)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
過酸化水素の添加 (pphm)	--	--	--	--	--	--	--
アスコルビン酸 (pphm)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
重合温度 (°C)	75	75	75	75	75	75	75
残りのモノマーエマルジョンの添加 (分)	60	60	60	60	60	60	60
膨潤 (分)	60	60	60	60	60	60	60
部分バッチの出口温度 (°C)	60	60	60	60	60	60	60
固形分 (%)	30,0	30,2	30,5	29,3	30,2	28,6	30,2
粒子サイズ (nm)	73	64	74	75	72	64	87
LD - 0,01%濃度 (%)	97	98	96	96	97	?	?

【0142】

液体洗剤の製造

以下のストック配合を製造した（最終的配合に対する質量％）：

10

20

30

40

【表 5】

	配合1	配合2
Lutensit® A-LBS (99% ; 酸性型の直鎖アルキルスルホネート)	17,92	13,44
Lutensol® AO 7 (非イオン性界面活性剤)	20	10
ココナッツ脂肪酸Edenor K8-18	8,5	8,5
KOH	5	4,38
クエン酸ナトリウム二水和物	3	3
1, 2-プロピレングリコール	8	8
エタノール	2	2
水	qs	qs

10

【 0 1 4 3 】

上記の成分を混合し、水により 90 質量%まで到達させ、すなわち、10 質量%の配合ギャップを残した。ストック配合は、KOHによって pH 8.6 に調整した。

【 0 1 4 4 】

(増粘されていない) 参照配合では、ストック配合は、水により 100 質量%まで到達させた。増粘された試験配合では、分散液の固形分を考慮に入れて、最終的な配合に対して 1.5 質量%の増粘剤濃度が実現されるように、ストック配合を、増粘剤分散液と水により 100 質量%に到達させた。粘度測定の前に、当該配合を少なくとも 5 時間置いた。

20

【 0 1 4 5 】

低剪断粘度の測定

DIN 51550、DIN 53018、DIN 53019 による使用説明書を考慮して、スピンドル No. 62 を使用した毎分 20 回転数の回転速度でブルックフィールド粘度計 RV-03 型を使用した場合、約 1000 mPa s の粘度が測定された。

【 0 1 4 6 】

透過率は、23、440 nm において、%で測定した。実測値は、増粘されていない参照配合の透過率に対するパーセンテージとして得られる。

30

【 0 1 4 7 】

その結果を第 2 表および第 3 表に要約する。

【 0 1 4 8 】

第2表：増粘剤分散液の応用技術的評価：1. 5質量%の増粘剤を有する配合1

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
%における透過率	79	92	98	99	100	100	100	100	100	99	100	99	99
粘度 (mPas)	760	880	976	1280	1216	1216	1193	1200	1216	1312	1408	1504	1280

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
%における透過率	99	78	99	87	75	97	96	98	94	92	96
粘度 (mPas)	1520	896	1456	1216	996	1168	1488	1392	1584	1408	1344

第3表：増粘剤分散液の応用技術的評価：1. 5質量%の増粘剤を有する配合2

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
%における透過率	82	93	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
粘度 (mPas)	1100	1152	1456	1632	1808	1904	1888	1904	1904	2096	1960	2208	1632

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
%における透過率	100	79	97	98	74	95	97	99	95	94	97
粘度 (mPas)	2224	1232	2000	1792	1252	1584	1920	2032	1850	1990	2020

フロントページの続き

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ラインホルト ヨット ライラー

ドイツ連邦共和国 ダンシュタット - シャウエルンハイム ヴァスガウリング 4

(72)発明者 カーティ シュミット

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン ヤーコブ - ビンダー - シュトラーセ 16

審査官 古妻 泰一

(56)参考文献 特開昭55 - 108411 (JP, A)

特開2001 - 151807 (JP, A)

特開2000 - 313846 (JP, A)

特公昭47 - 003731 (JP, B1)

特開昭54 - 006089 (JP, A)

特開2006 - 083381 (JP, A)

特開2006 - 299260 (JP, A)

特開2000 - 355603 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/00