(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/160933 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/12 (2006.01) *C08F 220/28* (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/061088

(22) 国際出願日: 2012 年 4 月 25 日(25.04.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-116096 2011 年 5 月 24 日(24.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精化株式会社 **(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西３４６番地の１ Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 博史 **(YAMAGUCHI, Hirofumi)** [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町１番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 森光 裕一郎 **(MORIMITSU, Yuichiro)** [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町１番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 中塚 昭男**(NAKATSUKA, Akio)** [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町１番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 鮫島 睦, 外**(SAMEJIMA, Mutsumi** et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見１丁目３番７号ＩＭＰビル青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, HU, 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, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/160933 A1

(54) **Title**: (METH)ACRYLIC ACID-BASED COPOLYMER

(54) 発明の名称 : （メタ）アクリル酸系共重合体

(57) **Abstract**: The present invention provides, at low cost, an HASE polymer having a higher thickening effect at a low usage quantity. More specifically, the present invention provides a (meth)acrylic acid-based copolymer obtained by polymerizing (meth)acrylic acid, an alkyl (meth)acrylate ester having 1 to 4 carbon atoms in the alkyl group and a (polyoxyethylene stearyl ether) (meth)acrylate ester.

(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を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：（メタ）アクリル酸系共重合体

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ションポリマー（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１００ｍＰａ・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１０，０００ｍＰａ・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ションポリマー（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１００ｍＰａ・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）。

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] 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）と組み合わさ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] 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]

$$CH_2=CRC(O)-(OCH_2CH_2)_n-OC_{18}H_{37} \qquad (I)$$

（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ｐＨ７．５に調整した際の２５℃における粘度が、１，０００～１００，０００ｍＰａ・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、５００～５０，０００ｍＰａ・ｓである。

発明の効果

[0009] 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。

[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ｔｅｒ

ｔ－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。

[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。

[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]

$$CH_2=CRC(O)-(OCH_2CH_2)_n-OC_{18}H_{37} \qquad (I)$$

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。

[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。

[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に塊状物となり、エマルシ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。

[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ー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ー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ンナトリウム等のＮーアシルサルコシン酸；Ｎーミリストイルー Ｎー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ー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ーステアリルエーテルリン酸等のリン酸エステル塩；ジー２ー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ーラウロイルグルタミン酸モノナトリウム、Ｎーステアロイルグルタミン酸ジナトリウム、Ｎーミリストイルー Ｌーグルタミン酸モノナトリウム等のＮーアシルグルタミン酸塩；ポリオキシエチレンーアルキルエーテルカルボン酸；ポリオキシエチレンーアルキルアリルエーテルカルボン酸塩；αー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ー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ーラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムが好適に用いられる。

[0021] 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、ペンター２－エチルヘキシル酸ジグリセロールソルビタン、テトラー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、α，α’－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ーセチルエーテル、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレンー２ー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ー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ー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ー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ー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ーエチレンジアミン縮合物類；ポリオキシエチレンーヒマシ油、ポリオキシエチレンー硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンー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ー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ー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ー硬化ヒマシ油マレイン酸等のポリオキシエチレンーヒマシ油硬化ヒマシ油誘導体；ポリオキシエチレンーソルビットミツロウ等のポリオキシエチレンーミツロウ／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ー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ーアルキルアミン；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ンオキシド；トリオレイルリン酸等が挙げられる。

[0022] 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（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。

[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。

[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。

[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、ポリオールの２置換以上の（メタ）アクリル酸エステル類；ポリオールの２置換以上のアリルエーテル類；フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、メタクリル酸アリル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、アジピン酸ジビニル、クロトン酸ビニル、１，５－ヘキサジエン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。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。

[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。

かくして、本発明にかかる（メタ）アクリル酸系共重合体が得られる。

[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。

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。

[0033] 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。

[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。

（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。

（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。

[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。

[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。

[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。

[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に置換した。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。

[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ション１を得た。なお、エマルション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。

[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、反応容器内を窒素雰囲気に置換した。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）０．０２ｇ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ション２を得た。なお、エマルション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。

[0047] ［実施例３］

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）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。

[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に置換した。その後、溶液の温度を７５℃に昇温した。

[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）０．０２ｇ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ション３を得た。なお、エマルション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。

[0051] ［実施例４］

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）５．１ｇを仕込み、２５℃で３０分間攪拌してモノマー混合物を得た。

[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に置換した。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。

[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）７．３ｇを仕込み、２５℃で３０分間攪拌してモノマー混合物を得た。

[0056] 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に置換した。その後、溶液の温度を７５℃に昇温した。

[0057] 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。

[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] ［実施例６］

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）１０．９ｇ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に置換した。その後、溶液の温度を７５℃に昇温した。

[0061] 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。

[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：ブレンマー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に置換した。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：ブレンマー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に置換した。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］

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に置換した。その後、溶液の温度を７５℃に昇温した。

[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。

[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＝〔$CH_2=CCH_3C(O)-(OCH_2CH_2)_{25}-OC_{22}H_{45}$〕：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に置換した。その後、溶液の温度を８５℃に昇温した。

[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。

[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]

	エマルション			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

[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。

[0083]

[表2]

	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]
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

[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。

[0085] [表3]

	粘度A	粘度B	粘度減少率
	[mPa・s]	[mPa・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

[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。

[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）

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

[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。

[0090]

[表5]

	粘度C [mPa・s]
比較例1	10，000
実施例4	10，000

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。

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]

$$CH_2=CRC(O)-(OCH_2CH_2)_n-OC_{18}H_{37} \qquad (I)$$

（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ｐＨ７．５に調整した際の２５℃における粘度が、１，０００～１００，０００ｍＰａ・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、５００～５０，０００ｍＰａ・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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/061088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
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. FIELDS SEARCHED

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

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

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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	Date of mailing of the international search report
09 May, 2012 (09.05.12)	22 May, 2012 (22.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer 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／ＪＰ２０１２／０６１０８８

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

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

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　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／ＪＰ） 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）　４Ｊ　３７０８ 河野　隆一朗 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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