

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4944339号
(P4944339)

(45) 発行日 平成24年5月30日 (2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日 (2012.3.9)

(51) Int. Cl. F I
CO8F 220/42 (2006.01) CO8F 220/42
CO8F 8/12 (2006.01) CO8F 8/12
CO8F 218/04 (2006.01) CO8F 218/04
CO8F 220/04 (2006.01) CO8F 220/04
CO8F 220/06 (2006.01) CO8F 220/06

請求項の数 10 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-575664 (P2001-575664)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成13年4月10日 (2001.4.10)		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2004-513979 (P2004-513979A)		ア
(43) 公表日	平成16年5月13日 (2004.5.13)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/004082		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	W02001/077195		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成13年10月18日 (2001.10.18)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成20年4月10日 (2008.4.10)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	100 18 192.9	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成12年4月12日 (2000.4.12)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多官能性ポリマー、その製造方法及びその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多官能性ポリマーにおいて、

(a) α -アシルオキシアクリロニトリル、 α -ハロゲンアクリル酸、 α -アシルオキシアクリル酸エステル及び/又は α -ヒドロキシアクリル酸、

(b) モノエチレン系不飽和カルボン酸、

(c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル及び/又はビニルアルコール及び場合により

(d) モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー及び場合により

(e) エチレン系不飽和二重結合を少なくとも2つ有する架橋剤

の重合導入された単位を含有しており、少なくとも6のK値 (H. Fikentscherによる、アセトン中25及び1質量%のポリマー濃度で測定) を有しており、かつそのモノマー単位 (a) 及び (c) が所望の場合には部分的にか又は完全に加水分解されていることを特徴とする、多官能性ポリマー。

【請求項 2】

(a) α -アシルオキシアクリロニトリル、 α -ハロゲンアクリル酸、 α -アシルオキシアクリル酸エステル及び/又は α -ヒドロキシアクリル酸 2 ~ 98 mol %、

(b) モノエチレン系不飽和カルボン酸 少なくとも1つ 1 ~ 95 mol %、

(c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル及び/又はビニルアルコール 少なくとも

10

20

も 1 つ 1 ~ 9 0 mol %、

(d) モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー 0 ~ 2 0 mol % 及び

(e) エチレン系不飽和二重結合を少なくとも 2 つ有する架橋剤 0 ~ 1 0 mol % の重合導入された単位を含有しており、その際、mol % の記載の合計は常に 1 0 0 である、請求項 1 記載の多官能性ポリマー。

【請求項 3】

(a) α - アシルオキシアクリロニトリル、 α - ハロゲンアクリル酸、 α - アシルオキシアクリル酸エステル及び / 又は α - ヒドロキシアクリル酸 5 ~ 9 5 mol %、

(b) モノエチレン系不飽和カルボン酸少なくとも 1 つ 2 ~ 9 0 mol %、

(c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル及び / 又はビニルアルコール少なくとも 1 つ 2 ~ 7 0 mol % 及び

(d) モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー 0 ~ 1 5 mol %

の重合導入された単位を含有しており、その際、mol % の記載の合計は常に 1 0 0 である、請求項 1 又は 2 記載の多官能性ポリマー。

【請求項 4】

(a) α - アシルオキシアクリロニトリル、 α - ハロゲンアクリル酸、アシルオキシアクリル酸エステル及び / 又は α - ヒドロキシアクリル酸 1 0 ~ 9 0 mol %、

(b) モノエチレン系不飽和カルボン酸少なくとも 1 つ 5 ~ 8 0 mol %、

(c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル及び / 又はビニルアルコール少なくとも 1 つ 5 ~ 6 0 mol % 及び

(d) モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー 0 ~ 1 0 mol %

の重合導入された単位を重合導入されて含有しており、その際、mol % の記載の合計は常に 1 0 0 である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の多官能性ポリマー。

【請求項 5】

(a) α - ヒドロキシアクリル酸 5 ~ 9 5 mol %、

(b) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及び / 又は無水マレイン酸 2 ~ 9 0 mol % 及び

(c) 酢酸ビニル及び / 又はビニルアルコール 2 ~ 7 0 mol %

の重合導入された単位を含有しており、その際、mol % の記載の合計は常に 1 0 0 である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の多官能性ポリマー。

【請求項 6】

(a) α - ヒドロキシアクリル酸、

(b) モノエチレン系不飽和カルボン酸、

(c) 脂肪族飽和モノカルボン酸の部分的にか又は完全に加水分解されたビニルエステル及び場合により

(d) モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー及び場合により

(e) エチレン系不飽和二重結合を少なくとも 2 つ有する架橋剤

の重合導入された単位を含有しており、かつ少なくとも 6 の K 値 (H. Fikentscher による、水中 2 5 及び 1 質量 % のポリマー濃度で測定) を有している、多官能性ポリマー。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の多官能性ポリマーを製造する方法において、

(a) α - アシルオキシアクリロニトリル、 α - ハロゲンアクリル酸及び / 又はアシルオキシアクリル酸エステル、

(b) モノエチレン系不飽和カルボン酸、

(c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル及び場合により

(d) モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー及び場

10

20

30

40

50

合により

(e) エチレン系不飽和二重結合を少なくとも2つ有する架橋剤からなるモノマー混合物を、ラジカルを形成する重合開始剤の存在で共重合し、かつ所望の場合にはこうして得られることができたコポリマーの重合導入されたモノマー単位(a)及び(c)を、部分的にか又は完全に加水分解することの特徴とする、多官能性ポリマーの製造方法。

【請求項8】

(a) α -アシルオキシアクリロニトリル、 α -ハロゲンアクリル酸及び/又はアシルオキシアクリル酸エステル2~98mol%、

(b) モノエチレン系不飽和カルボン酸1~95mol%、

(c) 脂肪族モノカルボン酸のビニルエステル少なくとも1つ1~90mol%、(d) モノマー(a)~(c)と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー0~20mol%及び

(e) エチレン系不飽和二重結合を少なくとも2つ有する架橋剤0~10mol%からなるモノマー混合物を共重合し、その際、(a)~(e)の百分率の記載の合計は常に100であり、かつこうして得られることができたコポリマーの単位(a)及び(c)を、部分的にか又は完全に加水分解する、請求項7記載の方法。

【請求項9】

(a) α -アシルオキシアクリロニトリル、 α -クロロアクリル酸及び/又は α -アセトキシアクリル酸エステル5~95mol%、

(b) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及び/又は無水マレイン酸2~90mol%及び

(c) 酢酸ビニル2~70mol%

を共重合し、その際、mol%の記載の合計は常に100であり、かつコポリマーの重合導入された単位(a)及び(c)を、部分的にか又は完全に加水分解する、請求項7又は8記載の方法。

【請求項10】

洗浄剤及び清浄剤への添加剤として、多価金属イオンの結合のため、織物漂白及び製紙用の繊維の漂白の際の安定剤としての、請求項1から6までのいずれか1項記載の多官能性ポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、

(a) α -アシルオキシアクリロニトリル、 α -ハロゲンアクリル酸、 α -アシルオキシアクリル酸エステル及び/又は α -ヒドロキシアクリル酸、

(b) モノエチレン系不飽和カルボン酸、

(c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル及び/又はビニルアルコール及び場合により

(d) モノマー(a)~(c)と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー及び場合により

(e) エチレン系不飽和二重結合を少なくとも2つ有する架橋剤の重合導入された単位を含有している多官能性ポリマーに関する。

【0002】

US-A-2 728 746からは、場合によりエチレン、スチレン、アクリル酸又はメタクリル酸のような別のモノマーと一緒に、 α -アシルオキシアクリレートを重合し、かつ引き続いて重合導入された α -アシルオキシアクリレート-単位を塩基で加水分解することにより製造される α -ヒドロキシアクリル酸のポリマーが公知である。DE-A-24 31 823からは、ポリ- α -ヒドロキシアクリル酸の水溶性塩の製造方法が公知であり、その際、 α 、 β -ジクロロプロピオン酸は、熱的な塩化水素脱離により α -クロロアクリル酸へ変換され、引き続いて α -クロロアクリル酸は水溶液中で重合され、かつポリマーはアルカリ金属水酸

10

20

30

40

50

化物の水溶液又はアンモニアで処理される。こうして得られることができたポリ - α - ヒドロキシアクリル酸の水溶性塩は、例えば金属イオンのための金属イオン封鎖剤として及び洗剤若しくは清浄剤におけるビルダーとして使用される。

【 0 0 0 3 】

EP-A-381 261からは、非イオン界面活性剤及び炭酸塩、炭酸塩及び重炭酸塩 - ビルダーの混合物からなる分散した微粒子状相及びカルボキシル基を含有するポリマー、例えばマレイン酸及びアクリル酸からなるコポリマーを含有している非水系液体洗浄剤が公知である。カルボキシル基を含有するポリマーとして、詳細な説明中の記載によれば、ポリ - α - ヒドロキシアクリル酸も使用されることができ、液体洗浄剤は、それに加えて、漂白剤を含有してよい。

10

【 0 0 0 4 】

DE-A-31 39 091からは、塩の形のポリカルボン酸、アルカリヘプトエート又はアルカリグルコナート、アルカリ金属シリケート及び水酸化アルカリを含有しているリン酸塩不含有又はリン酸塩の乏しい洗浄剤及び清浄剤が公知である。ポリカルボン酸として、とりわけアクリル酸、 α - ヒドロキシアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、アルコニット酸、メチレンマロン酸及びシトラコン酸のポリマーが該当する。上記のカルボン酸の、相互の又はエチレン系不飽和化合物、例えばエチレン、プロピレン、ビニルエーテル、酢酸ビニル、フラン、アクロレイン、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸又はクロトン酸とのコポリマーも、適したポリカルボン酸である。EP-A-508 934からは、同様に、ヒドロキシアクリル酸のポリマーをビルダーとして含有してよい洗浄剤混合物が公知である。

20

【 0 0 0 5 】

EP-A-814 193からは、 α - ヒドロキシアクリル酸のホモポリマー又はコポリマー又はその水溶性塩、アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸のホモポリマー又はコポリマー及び別の成分としてジエチレントリアミンペンタ酢酸、ジエチレントトラミンヘキサ酢酸又はその水溶性塩を含有している過酸化剤用の漂白安定剤が公知である。3つの成分は、過酸化剤用の漂白安定剤として相乗作用を有する。

【 0 0 0 6 】

本発明は、 α - ヒドロキシカルボン酸をベースとする公知ポリマーに対して改善された作用を有する新規物質を提供するという課題に基づいている。

30

【 0 0 0 7 】

この課題は、本発明によれば、

(a) α - アシルオキシアクリロニトリル、 α - ハロゲンアクリル酸、 α - アシルオキシアクリル酸エステル及び / 又は α - ヒドロキシアクリル酸、

(b) モノエチレン系不飽和カルボン酸、

(c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル及び / 又はビニルアルコール及び場合により

(d) モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー及び場合により

(e) エチレン系不飽和二重結合を少なくとも2つ有する架橋剤

40

の重合導入された単位を含有しており、かつ少なくとも7のK値 (H. Fikentscherによる、アセトン中25 及び1質量%のポリマー濃度で測定) を有している多官能性ポリマーで解決される。

【 0 0 0 8 】

本発明の対象は、それに加えて、多官能性ポリマーの製造方法であり、その際、

(a) α - アシルオキシアクリロニトリル、 α - ハロゲンアクリル酸及び / 又は α - アシルオキシアクリル酸エステル、

(b) モノエチレン系不飽和カルボン酸、

(c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル及び場合により

(d) モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和のモノマー及び

50

場合により

(e) エチレン系不飽和二重結合を少なくとも2つ有する架橋剤からなるモノマー混合物は、ラジカルを形成する重合開始剤の存在で共重合され、かつこうして得られることができたコポリマーの重合導入されたモノマー単位(a)及び(c)は、部分的にか又は完全に加水分解される。

【0009】

好ましくは、

(a) α - アシルオキシアクリロニトリル、α - ハロゲンアクリル酸及び/又はα - アシルオキシアクリル酸エステル 2 ~ 98 mol %、

(b) モノエチレン系不飽和カルボン酸 1 ~ 95 mol %、

10

(c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル 1 ~ 90 mol % 及び場合により

(d) モノマー(a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー 0 ~ 20 mol % 及び

(e) エチレン系不飽和二重結合を少なくとも2つ有する架橋剤 0 ~ 10 mol % からなるモノマー混合物が共重合され、その際、(a) ~ (e) の百分率の記載の合計は常に100であり、かつこうして得られることができたコポリマーの単位a) 及び(c) は部分的にか又は完全に加水分解される。

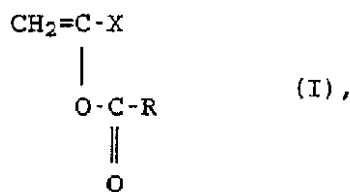
【0010】

α - アシルオキシアクリロニトリル及びα - アシルオキシアクリル酸エステルは、例えば、次の式：

20

【0011】

【化1】



[式中、X = -CN 又は $-\text{C}-\text{R}^1$,

30



R = H, C₁-C₆-アルキル, アリール及び

R¹ = OH, C₁-C₆-アルコキシ, C₁-C₆-アルキル, アリール及び C₅-C₈-シクロアルキル]

【0012】

を用いて特徴付けられることができる。

【0013】

α - アシルオキシアクリロニトリルの例は、α - アセトキシアクリロニトリル、α - プロピオニルオキシアクリロニトリル及びα - ブチルオキシアクリロニトリルである。

40

【0014】

式Iのα - アシルオキシアクリル酸エステル[ここで、X = CO - R¹ 及び R = C₁ ~ C₆ - アルキル]は、例えばα - アセトキシアクリル酸メチルエステル(R = CH₃、R¹ = OCH₃)、α - アセトキシアクリル酸エチルエステル(R = CH₃、R¹ = OC₂H₅)、α - アセトキシアクリル酸 - n - プロピルエステル(R = CH₃、R¹ = OCH₂CH₂CH₃)、α - アセトキシアクリル酸イソプロピルエステル(R = CH₃、R¹ = OCH(CH₃)₂)、α - アセトキシアクリル酸 - n - ブチルエステル(R = CH₃、R¹ = O(CH₂)₃CH₃)、α - アセトキシアクリル酸 - イソブチルエステル、α - アセトキシアクリル酸イソデシルエステル、α - プロピオニルオキシアクリル酸メチルエステル(R = C₂H₅、R¹ = OCH₃)、α - プロピオニルオキシアクリル酸エチルエ

50

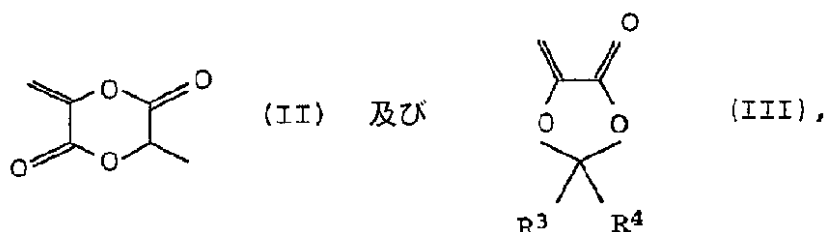
ステル ($R = C_2H_5$ 、 $R^1 = OC_2H_5$)、 α -ブチリルオキシアクリル酸メチルエステル ($R = C_3H_7$ 、 $R^1 = OCH_3$) 及び α -ブトキシアクリル酸エチルエステルである。

【0015】

α -アシルオキシアクリル酸エステルは、重合及び加水分解後に α -ヒドロキシアクリル酸単位を含有するポリマーが得られるような化合物でもあると理解すべきである。これには、例えば、式

【0016】

【化2】



10

【0017】

[式中、 R^3 及び R^4 は同じか又は異なり、かつ H 、 CH_3 、 Et 、 Pr 、 $i-Pr$ 、 $n-Bu$ 、 $i-Bu$ 、アリール又は置換アリールを表す] で示される環式アシルオキシアクリレートが属する。

20

【0018】

式 II の化合物は、環式アシルオキシアクリレート (3, 6-ビス(メチレン)-1, 4-ジオキサン-2, 5-ジオン) であり、かつ式 III の化合物は 5-メチレン-1, 3-ジオキサラン-4-オン-タイプの環式アセタールであり、そのアセタール成分は、例えばアルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド又はベンズアルデヒドにか若しくはケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン又はシクロヘキサノン (R^3 、 R^4 = アルキル、アラルキル) に由来する。

30

【0019】

適した α -ハロゲンアクリル酸は、例えば α -クロロアクリル酸及び α -ブromoアクリル酸である。

【0020】

多官能性ポリマーは、成分 (b) として、モノエチレン系不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、メサコン酸、アコニット酸、メチレンマロン酸及びシトラコン酸の重合導入された単位を含有している。好ましくは、モノマーのこのグループからアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及び無水マレイン酸が該当する。

【0021】

成分 (c) として、多官能性ポリマーは、重合導入された形の脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステルを含有している。ビニルエステルは、例えば、C-原子 2 ~ 18 個を有する一塩基性の飽和カルボン酸に由来する。このための例は、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ビニルイソブチラート、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル及びラウリン酸ビニルである。共重合は、例えば、ただ 1 つのビニルエステル又は 2 つの異なるビニルエステルからなる混合物、例えば酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニルからなる混合物又は酢酸ビニル及び酪酸ビニルからなる混合物も使用されてよい。好ましくは、モノマーのこのグループから酢酸ビニルが使用される。

40

【0022】

モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な他のモノエチレン系不飽和モノマーは、例えばア

50

クリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクロレイン、エチレン、イソブチレン、プロピレン、ジイソブテン、スチレン、アクリルアミド - 2 - メチル - プロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、N - ビニルピロリドン、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルイミダゾール、N - ビニルイミダゾリン、1 - ビニル - 2 - メチルイミダゾール、1 - ビニル - 2 - メチルイミダゾリン及びヒドロキシアルキル基中にC - 原子2 ~ 6個を有するモノエチレン系不飽和のC - 原子3 ~ 6個を有するエチレン系不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシ - n - プロピルアクリレート、ヒドロキシイソプロピルアクリレート及びヒドロキシイソブチルアクリレートである。遊離酸基を有するモノマー、例えばスルホン酸ビニルは、アルカリ塩及びアンモニウム塩の形で共重合の際に使用されることができる。

【0023】

少なくとも2つのエチレン系不飽和二重結合を有するグループ(e)のモノマーは、通常、架橋剤と呼ばれる。適した架橋剤は、例えば少なくとも二価の飽和アルコールのジアクリレート又はジメタクリレート、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 2 - プロピレングリコールジアクリレート、1, 2 - プロピレングリコールジメタクリレート、ブタンジオール - 1, 4 - ジアクリレート、ブタンジオール - 1, 4 - ジメタクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、3 - メチルペンタンジオールジアクリレート及び3 - メチルペンタンジオールジメタクリレートである。2つ以上のOH - 基を有するアルコールのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、例えばトリメチロールプロパントリアクリレート又はトリメチロールプロパントリメタクリレートも、架橋剤として使用されてよい。架橋剤の別のクラスは、それぞれ200 ~ 9000の分子量を有するポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコールのジアクリレート又はジメタクリレートである。ジアクリレート又はジメタクリレートの製造に使用されるポリエチレングリコール若しくはポリプロピレングリコールは、好ましくは、それぞれ400 ~ 2000の分子量を有する。エチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドのホモポリマーに加えて、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるブロックコポリマー又はエチレンオキシド - 及びプロピレンオキシド - 単位を統計学的分布で含有しているエチレンオキシド及びプロピレンオキシドからなるコポリマーも使用されることができる。エチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドのオリゴマー、例えばジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート及び/又はテトラエチレングリコールジメタクリレートも架橋剤の製造に適している。

【0024】

架橋剤として、それに加えて、エチレン系不飽和C₃ ~ C₆ - カルボン酸のビニルエステル、例えばビニルアクリレート、ビニルメタクリレート又はビニルイタコネートが適している。架橋剤として、それに加えて、少なくとも2つのカルボキシル基を有する飽和カルボン酸のビニルエステル並びに少なくとも二価のアルコールのジビニルエーテル及びポリビニルエーテル、例えばアジピン酸ジビニルエステル、ブタンジオールジビニルエーテル及びトリメチロールプロパントリビニルエーテルが適している。別の架橋剤は、エチレン系不飽和カルボン酸のアリルエステル、例えばアリルアクリレート及びアリルメタクリレート、多価アルコールのアリルエーテル、例えばペンタエリトリットリアリルエーテル、トリアリルサッカロース及びペンタアリルサッカロースである。それに加えて、架橋剤として、メチレンビスメタクリルアミド、ジビニルエチレン尿素、ジビニルプロピレン尿素、ジビニルベンゼン、ジビニルジオキサン、テトラアリルシラン及びテトラビニルシランが適している。

【 0 0 2 5 】

多官能性ポリマーは、好ましくは、 α - ヒドロキシアクリル酸の重合導入された単位 (a) 及び飽和モノカルボン酸の部分的にか又は完全に加水分解されたビニルエステルの単位 (c) を含有しており、かつ少なくとも 6 の K 値を有している (H. Fikentscher による、水中 2 5 及び 1 質量 % のポリマー濃度で測定) 。多官能性ポリマーは、例えば、
 (a) α - アシルオキシアクリロニトリル、 α - ハロゲンアクリル酸、 α - アシルオキシアクリル酸エステル及び / 又は α - ヒドロキシアクリル酸 2 ~ 9 8 mol % 、
 (b) モノエチレン系不飽和カルボン酸少なくとも 1 つ 1 ~ 9 5 mol % 、
 (c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル及び / 又はビニルアルコール少なくとも 1 つ 1 ~ 9 0 mol % 、
 (d) モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー 0 ~ 2 0 mol % 及び
 (e) エチレン系不飽和二重結合を少なくとも 2 つ含有する架橋剤 0 ~ 1 0 mol % の重合導入された単位を含有しており、その際、mol % の記載の合計は常に 1 0 0 である。

10

【 0 0 2 6 】

好ましくは該当する多官能性ポリマーは、
 (a) α - アシルオキシアクリロニトリル、 α - ハロゲンアクリル酸、 α - アシルオキシアクリル酸エステル及び / 又は α - ヒドロキシアクリル酸 5 ~ 9 5 mol % 、
 (b) モノエチレン系不飽和カルボン酸少なくとも 1 つ 2 ~ 9 0 mol % 、
 (c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル及び / 又はビニルアルコール少なくとも 1 つ 2 ~ 7 0 mol % 及び
 (d) モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー 0 ~ 1 5 mol % の重合導入された単位を含有しており、その際、mol % の記載の合計は常に 1 0 0 である。

20

【 0 0 2 7 】

特に好ましくは、
 (a) α - アシルオキシアクリロニトリル、 α - ハロゲンアクリル酸、 α - アシルオキシアクリル酸エステル及び / 又は α - ヒドロキシアクリル酸 1 0 ~ 9 0 mol % 、
 (b) モノエチレン系不飽和カルボン酸少なくとも 1 つ 5 ~ 8 0 mol % 、
 (c) 脂肪族飽和モノカルボン酸のビニルエステル及び / 又はビニルアルコール少なくとも 1 つ 5 ~ 6 0 mol % 及び
 (d) モノマー (a) ~ (c) と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー 0 ~ 1 0 mol % の重合導入された単位を含有しており、その際、mol % の記載の合計は常に 1 0 0 であるようなポリマーである。これらのポリマーは、たいてい、
 (a) α - ヒドロキシアクリル酸 5 ~ 9 5 mol % 、
 (b) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及び / 又は無水マレイン酸 2 ~ 9 0 mol % 及び
 (c) 酢酸ビニル及び / 又はビニルアルコール 2 ~ 7 0 mol % の重合導入された単位を含有しており、その際、mol % の記載の合計は常に 1 0 0 である。

30

40

【 0 0 2 8 】

多官能性ポリマーは、ラジカルを形成する重合開始剤の存在でのモノマー (a) ~ (e) の重合及び引き続いて重合導入されたモノマー単位 (a) 及び (c) の部分的又は完全な加水分解により製造される。重合導入されたモノマー単位 (a) の加水分解の際に、 α - ヒドロキシアクリル酸 - 単位が生じる。重合導入された α - アシルオキシアクリロニトリル - 単位から、例えば水性塩基の作用の場合に、 α - アシル基の脱離及びニトリル基の完全な加水分解下に、同様に塩の形の α - ヒドロキシアクリル酸 - 単位が得られる。 α - ハ

50

ハロゲンアクリル酸を重合導入されて含有するポリマーのアルカリ加水分解の際に、ハロゲン基の脱離により α -ヒドロキシアクリル酸-単位を含有するポリマーを生じる。 α -アシルオキシアクリル酸エステルを重合導入されて含有するポリマーは、同様に、エステル基の加水分解下に、 α -ヒドロキシアクリル酸-単位を含有するポリマーへと加水分解される。加水分解は、部分的にか又は完全に行われてよい。コポリマーの加水分解は、たいいてい、水溶性の又は少なくとも水中に分散可能なコポリマーを生じるように幅広く導かれる。加水分解度は、例えば10~100%、好ましくは50~100%である。

【0029】

モノマー(a)~(e)の重合は、溶液重合、沈殿重合又は乳化重合の技術に従い、公知方法に従って実施される。この重合は塊状でも行われる。重合温度は、例えば、50~150、好ましくは60~130の温度範囲内である。共重合は、常圧で、低下された圧力下又は高められた圧力下でも、例えば20barまでの圧力で実施されることができる。溶液重合に適した溶剤は、例えば炭化水素、例えばトルエン及びキシレン、 $C_1 \sim C_6$ -アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、イソブタノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ヘキサノール及びシクロヘキサノール又はケトン、例えばメチルエチルケトン及びアセトンである。

【0030】

乳化重合は、好ましくは水中で実施され、その際、場合により表面活性物質が、反応混合物に対して20質量%までの量で使用される。モノマーの重合に好ましい反応媒体は、アルコール、芳香族炭化水素及び水である。重合を開始するために、通常の開始剤、例えば過酸化物、例えば過安息香酸塩、ペルピバレート及びペルオクトエート、過酸化水素、過硫酸塩及びアゾ化合物、例えばアゾビスイソブチロニトリル又は水溶性アゾ化合物、例えば2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリドが使用される。重合は、場合により調節剤の存在で実施されることができる。調節剤として、公知の調節作用する物質全部が該当する。好ましくは使用される調節剤は、結合した形の硫黄、例えばドデシルメルカプタン、2-メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトエタノール及びメルカプトブタノールを含有する。重合の際に溶剤若しくは希釈剤が使用される場合には、反応混合物の固体含量は、例えば10~70質量%、好ましくは20~60質量%である。

【0031】

コポリマーは、重合に引き続いて、加水分解される。加水分解は、 α -ハロゲンアクリル酸を重合導入されて含有するポリマーを除いて、塩基性並びに酸性のpH-範囲内で実施されることができる。しかし、 α -ハロゲンアクリル酸単位を含有しているポリマーは、塩基でのみ加水分解されることができる。たいいていの場合に、加水分解可能な基1当量に、塩基又は酸1当量が必要である。しかし、塩基又は酸は、加水分解可能な基1当量当たり1.5当量まで、好ましくは1.2当量までの過剰量で使用されることができる。塩基の添加は、一度にか又は連続的に行われることができる。塩基も装入されてよく、かつ加水分解すべきポリマーは一度に添加されてよい。又は連続的にか又はバッチ式に計量供給されてよい。加水分解に適した塩基は、特にアルカリ金属水酸化物、例えばカセイソーダ又はカセイカリ、アンモニア又はアミンである。

【0032】

加水分解が酸で行われる場合には、加水分解すべき基1当量当たり既に触媒量、例えば0.01~0.1当量の酸で十分である。加水分解は、例えば20~220、好ましくは50~150の温度で実施されることができる。水の沸点を上回る温度で、圧密に密閉した装置中で運転される。重合が有機溶剤中で実施されている場合には、加水分解の間に一部又は全部の有機溶剤が留去されてよい。同様に、加水分解の間に、例えば α -アシルオキシアクリル酸エステル単位から遊離したアルコールは反応混合物から留去されてよい。

【0033】

ビニルアルコール単位への飽和モノカルボン酸のビニルエステルの重合導入された単位の

10

20

30

40

50

加水分解は、好ましくはアルカリ金属水酸化物で行われる。コポリマーは、好ましくはモノマー(c)として酢酸ビニルを重合導入して含有している。重合導入された単位(c)の加水分解は、部分的に、例えば10~99%までか又は完全に行われる。たいてい、加水分解されたコポリマーは、けん化されないビニルエステル単位50~0.1%をなお有している。

【0034】

たいてい、

a) α -アシルオキシアクリロニトリル、 α -ハロゲンアクリル酸及び/又はアシルオキシアクリル酸エステル2~98mol%、

b) モノエチレン系不飽和カルボン酸1~95mol%、

c) 脂肪族モノカルボン酸のビニルエステル少なくとも1つ1~90mol%、

d) モノマー(a)~(c)と共重合可能な別のモノエチレン系不飽和モノマー0~20mol%及び

e) エチレン系不飽和二重結合を少なくとも2つ有する架橋剤0~10mol%

からなるモノマー混合物が重合され、その際、(a)~(e)の百分率の記載の合計は常に100であり、かつ引き続いてこうして得られることができたコポリマーの単位(a)及び(c)は部分的にか又は完全に加水分解される。

【0035】

特に好ましくは、

(a) α -アシルオキシアクリロニトリル、 α -クロロアクリル酸及び/又は α -アセトキシアクリル酸エステル5~95mol%、

(b) アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及び/又は無水マレイン酸2~90mol%及び

(c) 酢酸ビニル2~70mol%

が共重合され、その際、mol%の記載の合計は常に100であり、かつ引き続いてコポリマーの重合導入された単位(a)及び(c)は部分的にか又は完全に加水分解される、一変法である。

【0036】

上記の多官能性ポリマーは、洗浄剤及び清浄剤への添加剤として、多価金属イオンの結合のため、織物漂白及び製紙用の繊維の漂白の際の安定剤として使用される。ポリマーは、洗浄剤における使用の際に、湯垢の抑制並びに一次洗浄作用の強化を達成し、かつ同時に漂白剤、例えば過ホウ酸塩又は過炭酸塩を安定化する。

【0037】

コポリマーは、洗浄剤及び清浄剤中で、それぞれ全配合物に対して、例えば1~20質量%、好ましくは2~10質量%の量で使用される。織物漂白及び紙料の漂白の際に使用される多官能性ポリマーの量は、水性漂白剤混合物に対して、例えば1~20質量%である。

【0038】

本発明によるコポリマーは、その上、多価金属イオン、例えばカルシウムイオン、鉄イオン、マンガンイオン及び銅イオン用の卓越した錯化剤である。

【0039】

コポリマーのK値は、H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13巻, 58-64及び71-74 (1932)に従って測定した。未けん化のコポリマーのK値測定を、アセトン中25 及び1質量%のポリマー濃度で行った。加水分解されたコポリマーのK値は、-コポリマーが完全に水溶性であった場合に-水中25 及び1質量%のポリマー濃度で測定した。

【0040】

他に注釈のない場合には(比較例2の場合のように)、加水分解の際に、全てのCOOH-基の完全なけん化及び中和に理論的に必要な塩基量のそれぞれ100%が使用された。

【0041】

例1:

10

20

30

40

50

α - アセトキシアクリル酸エチルエステル 8.2 mol %、アクリル酸 1.0 mol % 及び酢酸ビニル 8 mol % から製造されたターポリマー。

【0042】

攪拌機、還流冷却器、内部温度計並びに2つの滴下漏斗を備えていたガラスからなる250 mlの容積の複数の口を有するフラスコ中に、イソプロパノール25 gを装入し、かつ窒素雰囲気下に油浴中で85℃に加熱した。この温度に達すると同時に、 α - アセトキシアクリル酸エチルエステル7.2 g (0.04557 mol)、アクリル酸4 g (0.0556 mol) 及び酢酸ビニル4 g (0.00465 mol) からなる混合物からなるフィードを3時間かけて、及びt - ブチルペルオキシド3.2 g及びイソプロパノール20 gからなる混合物からなるフィードを同時に開始して6時間の期間に亘り計量供給した。共重合を85℃で実施した。開始剤添加の終了後、反応混合物を85℃でなお1.5時間後重合し、その後、イソプロパノール80 gの添加により希釈した。溶液は冷却の際に凝固した。溶液の固体含量は37.6%であった。コポリマーは19.1のK値を有していた(アセトン中25℃及び1質量%のポリマー濃度で測定)。

10

【0043】

加水分解：

還流冷却器、蒸留橋(Destillationsbruecke)、内部温度計及び馬蹄型攪拌機を備えていた1 lの容積の攪拌ポット中で、上記のポリマー溶液17.2 gを装入し、かつ油浴中で110℃の油浴温度で加熱した。25質量%のカセイソーダ水溶液13.4 g (NaOH 0.8375 mol)を添加し、かつ同時に、内部温度(反応混合物の温度)が100℃に上昇するまでイソプロパノールを留去した。濃厚な塊状物を水100 gの添加により希釈し、かつ更に2時間、100℃の温度で保持した。この時間をかけて、全部で水400 gを添加した。なお残留するイソプロパノールを、約700 mbarで減圧下に反応混合物から除去した。13.9%の固体含量を有する橙色の澄明な溶液が得られた。コポリマーは20.5のK値を有していた(1%水溶液中25℃で測定)。

20

【0044】

例2

α - アセトキシアクリル酸エチルエステル6.7 mol %、アクリル酸1.8 mol % 及び酢酸ビニル1.5 mol % から製造されたターポリマー。

【0045】

例1に記載された装置中に、イソプロパノール25 gを装入した。モノマーフィードは、 α - アセトキシアクリル酸エチルエステル6.4 g (0.04051 mol)、アクリル酸8 g (0.1111 mol) 及び酢酸ビニル8 g (0.0930 mol) からなっていた。開始剤フィードは、例1におけるように、イソプロパノール20 g中のt - ブチルペルオキシド3.2 gの溶液からなっていた。モノマーを3時間かけて、かつ開始剤を6時間かけて装入物に計量供給した。共重合を85℃で行った。後重合時間は2時間であった。その後、反応混合物をイソプロパノール13.8 gの添加により希釈した。28.6%の固体含量を有する室温で強く混濁した液体が得られた。コポリマーのK値は19.8であった(アセトン中の1%溶液中25℃で測定)。

30

【0046】

加水分解

上記の反応混合物23.8 gを、例1に記載されたように、加水分解し、その場合に25質量%のカセイソーダ水溶液14.5 g (NaOH 0.9063 mol)を添加し、かつ同時にイソプロパノールを留去した。約30分の加水分解後に、黄色の粘性のある塊状物を加熱し、これを水100 gで粗大懸濁液に希釈した。反応混合物の温度が100℃に上昇した後に、反応混合物をこの温度で2時間攪拌し、かつ水200 gと混合した。なお反応混合物中に残留するイソプロパノールを約700 mbarの圧力で混合物から留去した。23.2%の固体含量を有する淡赤色の混濁した溶液が生じた。コポリマーは、22.4のK値を有していた(水溶液中1質量%の濃度及び25℃で測定)。

40

【0047】

50

例 3

α - アセトキシアクリル酸エチルエステル 5.4 mol %、アクリル酸 1.7 mol % 及び酢酸ビニル 2.9 mol % から製造されたターポリマー。

【0048】

共重合を、例 1 の記載に類似して実施したが、しかしモノマーフィードとして α - アセトキシアクリル酸エチルエステル 5.6 g (0.03544 mol)、アクリル酸 8 g (0.1111 mol) 及び酢酸ビニル 1.6 g (0.01860 mol) を使用した。後重合時間は 2 時間であった。イソプロパノール 80 g で希釈した。36.2 % の固体含量を有する無色で澄明なポリマー溶液が得られた。コポリマーは 19.1 の K 値を有していた (アセトン中 2.5 及び 1 質量 % のポリマー濃度で測定)。

10

【0049】

加水分解

上記のポリマー溶液 178 g を、還流冷却器、蒸留橋、内部温度計及び馬蹄型攪拌機を備えていた 1 l の攪拌ポット中に装入し、かつ 100 °C の温度を有していた油浴中で加熱した。内部温度が 50 °C であると同時に、2.5 質量 % のカセイソーダ水溶液 137.6 g (NaOH 0.086 mol) を 15 分間かけて添加し、かつイソプロパノールを留去した。黄色の懸濁液が生じ、これを水 300 g の添加により希釈した。残りのイソプロパノールを、700 mbar の圧力及び 85 °C の温度で混合物から除去した。22.1 % の固体含量を有する橙 - 黄色の澄明なポリマー溶液が生じた。コポリマーは 22.4 の K 値を有していた (1 % の水溶液中 2.5 °C で測定)。

20

【0050】

例 4

α - アセトキシアクリル酸エチルエステル 5.4 mol %、アクリル酸 1.7 mol % 及び酢酸ビニル 2.9 mol % から製造されたターポリマー。

【0051】

例 3 のもとに記載された重合を、開始剤として脂肪族化合物中の 7.5 質量 % の溶液の形の t - ブチルペルピバレート 7.2 g 及びイソプロパノール 1.7 g からなる混合物を使用し、かつモノマーを 5 時間の期間に亘り及び開始剤を 6 時間の期間に亘り計量供給したことを除いて、繰り返した。2 時間の後重合時間及びイソプロパノール 80 g でのバッチの希釈後に、35.5 % の固体含量を有する無色の澄明なポリマー溶液が得られた。ポリマーは 13.4 の K 値を有していた (アセトン中の 1 % 溶液中 2.5 °C で測定)。

30

【0052】

加水分解

上記のポリマー溶液 116 g を、油浴を用いて 110 °C の内部温度に加熱した。温度が 50 °C に達すると同時に、2.5 質量 % の水酸化カリウム水溶液 125.2 g (KOH 0.05579 mol) をゆっくりと添加した。反応混合物を次いで 110 °C で 2 時間保持した。その後、イソプロパノールを 700 mbar の圧力及び 85 °C の温度で留去した。27.3 % の固体含量を有する橙 - 黄色の澄明なポリマー溶液が生じた。ポリマーの K 値は 13.3 であった (水溶液中 2.5 °C 及び 1 % のポリマー濃度で測定)。

【0053】

40

例 5

α - アセトキシアクリル酸エチルエステル 5.3 mol %、アクリル酸 3.3 mol % 及び酢酸ビニル 1.4 mol % から製造されたターポリマー。

【0054】

重合を例 1 に類似して実施したが、しかしモノマーフィードとして α - アセトキシアクリル酸エチルエステル 5.6 g (0.03544 mol)、アクリル酸 1.6 g (0.02222 mol) 及び酢酸ビニル 8 g (0.0930 mol) 及び開始剤フィードとしてイソプロパノール 5.5 g 中の t - ブチルペルオキシド 3.2 g を使用した。後重合時間は 2 時間であった。例 1 の規定の変更において、イソプロパノール 4.5 g を添加し、かつ 37.9 % の固体含量を有する黄色の澄明なポリマー溶液が得られた。コポリマーの K 値は 19.0 であった (

50

アセトン中の 1 % 溶液中 25 で測定)。

【0055】

加水分解

上記のポリマー溶液 180 g を、例 1 に記載された装置中で、110 に加熱した油浴中で加熱し、かつ 25 質量%のカセイソーダ水溶液 142 g (NaOH 0.8875 mol) の添加により、例 1 に記載された規定に従って加水分解した。同時にイソプロパノールを留去した。約 15 分後、黄色の懸濁液が得られ、これを水 200 g の添加により澄明な溶液に希釈した。残りのイソプロパノールを約 700 mbar の圧力下に 85 の温度で混合物から除去した。27.5 %の固体含量を有する濃黄色の澄明なポリマー溶液が生じた。コポリマーは 27.4 の K 値を有していた (1 %水溶液中 25 で測定)。

10

【0056】

例 6

α -アセトキシアクリル酸エチルエステル 44 mol %、アクリル酸 16 mol % 及び酢酸ビニル 40 mol % から製造されたターポリマー。

【0057】

例 1 に記載された重合を、モノマーフィードとして α -アセトキシアクリル酸エチルエステル 48 g (0.3038 mol)、アクリル酸 8 g (0.1111 mol) 及び酢酸ビニル 24 g (0.2791 mol) を使用し、かつ反応混合物を 2 時間後重合したことを除いて、繰り返した。35.0 %の固体含量を有する黄色の澄明なポリマー溶液が得られた。コポリマーは 29.7 の K 値を有していた (アセトン中の 1 %溶液中 25 で測定)。

20

【0058】

加水分解

イソプロパノール中の上記のコポリマー溶液 157 g を、還流冷却器、蒸留橋、内部温度計及び馬蹄型攪拌機を備えている 1 l の容積の攪拌ポット中で、80 の内部温度に加熱した。温度が 50 に達すると同時に、25 質量%のカセイソーダ水溶液 120 g (NaOH 0.75 mol) 及び水 200 g を同時にゆっくりと添加し、引き続いて、バッチを、水 300 g の添加により希釈した。加水分解の間に、イソプロパノールを留去した。残りのイソプロパノールを約 700 mbar の圧力及び 85 の温度下に反応混合物から除去した。13.0 %の固体含量を有する暗赤色の澄明な溶液が生じた。コポリマーは 26.7 の K 値を有していた (1 %水溶液中 25 で測定)。

30

【0059】

例 7

α -アセトキシアクリル酸エチルエステル 34 mol %、アクリル酸 15 mol % 及び酢酸ビニル 51 mol % から製造されたターポリマー。

【0060】

例 1 を、 α -アセトキシアクリル酸エチルエステル 40 g (0.2532 mol)、アクリル酸 8 g (0.1111 mol) 及び酢酸ビニル 32 g (0.373 mol) からなるモノマー混合物を使用し、かつ反応混合物を 2 時間後重合したことを除いて、繰り返した。黄色の澄明なポリマー溶液が生じ、これは 34.3 %の固体含量を有していた。コポリマーの K 値は 28.0 であった (アセトン中の 1 %溶液中 25 で測定)。

40

【0061】

加水分解

イソプロパノール中の上記のポリマー溶液 166 g を、例 1 に記載された加水分解用の装置中に装入し、かつ 80 の内部温度に加熱した。温度が 50 に達すると同時に、25 質量%のカセイソーダ水溶液 126.2 g (NaOH 0.7888 mol) 及びそれとは別に水 200 g を同時にゆっくりと添加し、引き続いて、バッチを、水 300 g の添加により希釈した。加水分解の間に、イソプロパノールを留去した。残りのイソプロパノールを 700 mbar の圧力及び 85 の温度下に除去した。赤褐色の軽く混濁した溶液が生じ、これは 14.2 %の固体含量を有していた。コポリマーの K 値は 24.9 であった (1 %水溶液中 25 で測定)。

50

【 0 0 6 2 】

比較例 1 :

α - アセトキシアクリル酸エチルエステル 3 1 mol % 及びアクリル酸 6 9 mol % から製造されたコポリマー。

【 0 0 6 3 】

還流冷却器、2つの滴下漏斗及び内部温度計を備えていたガラスからなる 2 5 0 m l の容積の複数の口を有するフラスコ中に、窒素雰囲気下にイソプロパノール 2 0 g を装入し、かつ油浴を用いて 8 5 の内部温度に加熱した。次いで、同時に、 α - アセトキシアクリル酸エチルエステル 3 9 . 5 g (0 . 2 5 mol)、アクリル酸 3 9 . 5 g (0 . 5 4 8 6 mol) 及びイソプロパノール 5 0 g からなる混合物からなるモノマーフィード及び 3 0 質量 % の過酸化水素 1 3 . 2 g 及び水 2 5 g からなる混合物からなる開始剤フィードを添加した。モノマーフィードを 3 時間かけて、かつ開始剤フィードを 6 時間かけて反応容器中へ計量供給した。開始剤フィードの終了後、反応混合物をなお 1 時間後重合した。淡黄色の澄明で高粘稠な塊状物が形成され、これをイソプロパノール 6 0 g 及び水 3 0 g の添加により、ほぼ無色の澄明で粘稠な溶液へと希釈した。溶液の固体含量は 5 2 . 0 % であった。コポリマーは、2 5 . 4 の K 値を有していた (アセトン中の 1 % 溶液中 2 5 で測定) 。

10

【 0 0 6 4 】

加水分解

上記で得られた反応混合物を、例 1 に記載された加水分解用の容器中で 8 0 の内部温度で、2 5 質量 % のカセイソーダ水溶液 1 7 6 g (N a O H 1 . 1 mol) の添加により加水分解した。カセイソーダを 1 5 分間かけて滴加した。同時に、内部温度が 1 0 0 に上昇するまで、イソプロパノールを留去し、引き続いて混合物を 1 0 0 の温度でなお 1 時間加熱した。次いでこれを淡黄色の粘稠な溶液が澄明になるまで水で希釈した。このために水約 1 5 0 g が必要であった。溶液は 4 4 . 5 g の固体含量を有していた。コポリマーは 3 4 . 0 の K 値を有していた (1 % 水溶液中 2 5 で測定) 。

20

【 0 0 6 5 】

比較例 2 :

α - アセトキシアクリル酸エチルエステルから製造されたホモポリマー。

【 0 0 6 6 】

撹拌機、還流冷却器、2つの滴下漏斗及び内部温度計を備えていたガラスからなる 2 5 0 m l の容積の複数の口を有するフラスコ中に、窒素雰囲気下にイソプロパノール 8 0 g 及び α - アセトキシアクリル酸エチルエステル 1 2 0 g (0 . 7 5 9 5 mol) を装入し、かつ油浴を用いて 8 5 の温度に加熱した。5 時間かけて 3 0 質量 % の過酸化水素 2 0 g 及び水 2 0 g からなる混合物を計量供給した。開始剤の添加後に、反応混合物をなお 1 . 5 時間後重合し、かつイソプロパノール 8 0 g 及び水 4 0 g の添加により希釈した。2 6 . 5 % の固体含量を有する α - アセトキシアクリル酸エチルエステルのホモポリマーの淡黄色で軽く混濁した粘稠な溶液が得られた。ポリマーは 2 7 . 5 の K 値を有していた (アセトン中の 1 % 溶液中 2 5 で測定) 。

30

【 0 0 6 7 】

加水分解

上記のホモポリマー溶液 1 7 0 g を、例 1 中で加水分解用に記載された装置中に装入し、7 0 の内部温度に加熱し、かつ 2 5 質量 % のカセイカリ水溶液 1 7 6 . 7 g (K O H 0 . 7 8 7 4 mol、理論的に完全けん化に必要な塩基量の 1 1 0 % に相当) を混合した。同時に、内部温度が 1 0 0 に上昇するまで、イソプロパノールを留去した。混合物を、次いで 1 0 0 でなお 2 時間攪拌し、かつ赤褐色の澄明な溶液が生じるまで僅かに水で希釈した。ポリマー溶液の固体含量は 2 8 . 6 % であった。こうして得られた α - ヒドロキシアクリル酸のホモポリマーは 1 9 . 7 の K 値を有していた (1 % 水溶液中 2 5 で測定) 。

40

【 0 0 6 8 】

50

比較例 3 :

α - アセトキシアクリル酸エチルエステル 3.5 mol % 及び酢酸ビニル 6.5 mol % から製造されたコポリマー。

【0069】

還流冷却器、2つの滴下漏斗及び内部温度計を備えていたガラスからなる250mlの容積の複数の口を有するフラスコ中に、窒素雰囲気下にトルエン25gを装入し、かつ油浴を用いて75の温度に加熱した。この温度に達すると同時に、同時に α - アセトキシアクリル酸エチルエステル40g (0.2532mol) 及び酢酸ビニル40g (0.4651mol) からなる混合物からなるモノマーフィード及びt - ブチルペルピバレート8.5g (脂肪族化合物中75質量%) 及びトルエン18gからなる混合物からなる開始剤フィードを添加した。モノマーの計量供給を5時間かけて行い、開始剤の計量供給を6時間かけて行った。開始剤フィードの終了後、混合物を75でなお2時間後重合し、かつアセトン80gの添加により希釈した。36.6%の固体含量を有する無色で澄明なポリマー溶液が生じた。コポリマーのK値は11.2であった(アセトン中の1%溶液中で25で測定)。

【0070】

加水分解

上記のポリマー溶液135gを、例1中で加水分解用に記載された装置中で50質量%のカセイカリ水溶液69.5g (KOH 0.6194mol) と混合し、かつ60で4時間攪拌した。その後、反応混合物を100の内部温度に加熱し、溶剤をゆっくりと留去し、かつ全部で水400gの添加により少しずつ希釈した。暗赤色の澄明なコポリマー溶液が生じた。溶液の固体含量は16.5%であった。コポリマーは11.0のK値を有していた(1%水溶液中25で測定)。

【0071】

実施例及び比較例により製造されたポリマーを、漂白安定化の際のそれらの作用、分散能及び灰分減少に関して、次の規定に従って試験した：

漂白安定化

試験を、次の組成(質量%) のリン酸塩不含の洗浄剤配合物中で行った：

ナトリウム - C₁₂ - アルキルベンゼンスルホネート (50質量%の水溶液) 16.7%

獣脂アルコール1molにエチレンオキシド1.1molの付加生成物 6.7%

過ホウ酸ナトリウム・4H₂O 16.7%

ゼオライトA 33.3%

質量比50:50のアクリル酸及びマレイン酸からなるコポリマー (MW = 50000) 2.92%

硫酸ナトリウム 22.68%

2,6 - ビス(アミノ - N, N - ジ酢酸 - メチル) - 4 - イソ - ドデシル - フェノール - テトラナトリウム塩又は比較化合物としてエチレンジアミンテトラ酢酸 - テトラナトリウム塩 (EDTA) 1%

洗浄剤濃度は、25° dH (ドイツ硬度) を有する水の使用下に6.2g/lであった。

分解は、60に温めた洗浄剤を含有する液へのCu²⁺ 5ppmの添加により開始した。

60で1h貯蔵後の残留過酸化物含量は、表中に漂白安定化として記載されている。

【0072】

カルシウム - 結合能の測定 (CCDK)

測定原理

炭酸カルシウムの沈殿に対して錯化剤又は分散剤が抑制する作用は、濁度滴定により測定される。検査すべき物質が装入され、かつ炭酸ナトリウムの存在で酢酸カルシウム溶液で滴定される。終点は、炭酸カルシウム - 沈殿物の形成により指示される。十分な量の炭酸ナトリウムの使用により、作用がカルシウムイオンの錯化のみではなくて、むしろ炭酸カルシウムの分散に基づく場合には、正確な結果が測定されることが保証される。即ち少な

10

20

30

40

50

すぎる炭酸ナトリウム量が使用される場合には、生成物の分散能が利用し尽くされない危険が存在し；この場合に滴定終点は、検査された化合物のカルシウム - 塩の沈殿により測定される。

【 0 0 7 3 】

滴定の間に、光透過率の変化を、光導波路光度計を用いて追跡する。後者の場合に、ガラス繊維を経て溶液へ導かれた光線が鏡で反射され、かつ反射する光の強度が測定される。

【 0 0 7 4 】

試薬

0 . 2 5 M $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ - 溶液

1 0 質量 % の Na_2CO_3 - 溶液

1 N NaOH - 溶液

1 質量 % の塩酸

実施

トリナトリウム塩の形の作用物質 1 g (W . S .) を、蒸留した H_2O 1 0 0 m l 中に溶解させる。引き続いて、1 0 質量 % の Na_2CO_3 - 溶液 1 0 m l を添加する。室温 (R T) 及び滴定の間に一定に保持された 1 1 の p H - 値及び 8 0 で 1 0 の p H - 値で、0 . 2 5 m $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ - 溶液で、連続的に 0 . 2 m l / min で自動滴定する。

【 0 0 7 5 】

計算

W . S . 量 [m g CaCO_3 / g] = $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ - 溶液の消費 [m l] $\times$ 2 5 .

自動滴定の場合に、滴定曲線の第 1 屈曲点が終点である。

【 0 0 7 6 】

灰分減少

ポリマーが湯垢を抑制する作用 (灰分減少) を、それぞれ次の洗浄剤配合物中で添加物として試験した：

【 0 0 7 7 】

【表 1】

洗浄剤配合物	質量部
線状ドデシルベンゼンスルホネート	6
$\text{C}_{12}\text{C}_{18}$ -アルキルスルフェート	2
7 EO を有する $\text{C}_{13}\text{C}_{15}$ -オキソアルコール	7
石けん	1
メタケイ酸 Na $\times$ 5,5 H_2O	3,5
ゼオライト A	36
炭酸 Na	12
テトラアセチルエチレンジアミン (TAED)	3,5
過ホウ酸 Na 一水和物	15
カルボキシメチルセルロース (CMC)	1,5
硫酸 Na	3
水	4,5
添加物	5

【 0 0 7 8 】

上記の洗浄剤配合物は、湯垢を抑制する作用に対して試験すべきコポリマーを 5 質量 % の量で含んでいた。こうして製造した洗浄剤配合物を用いて、木綿からなる試験布を洗浄した。洗浄プロセス後に、布の灰分を算出し、その場合に試験布 5 g を 7 0 0 の温度で 2 時間灰化した。

【 0 0 7 9 】

配合物 A 中の洗浄剤添加物の作用 (W) は、有効性 [%] で記載され、その際、0 % 作用

が湯垢抑制剤なしの灰分、即ち洗浄剤添加物なし（A - なし）に相当し、かつ100%作用が洗浄前の布の灰分（A - ゼロ）に相当する。

【0080】

添加物の作用Wは、次の数式に従って、算出された灰分（A - 添加物）から計算される：

【0081】

【数1】

$$W = \left(1 - \frac{(A - \text{添加物}) - (A - \text{ゼロ})}{(A - \text{なし}) - (A - \text{ゼロ})} \right) \times 100 [\%] \quad 10$$

【0082】

次の洗浄条件を選択した：

装置：Atlas社のLaunder-O-meter

洗浄サイクル数：15

洗浄液：250g

水硬度：4mmol/l（Ca：Mg = 4：1）

洗浄期間：60で30min（加熱時間を含めて）

液比：1：12.5

試験布：木綿チーズクロス（Baumwollnesselgewebe）

洗浄剤濃度：4.5g/l

灰 - ゼロ - 値：0.04質量%

EPMA 211 0.09質量%（スイス連邦共和国の材料試験機関St. Gallen、Schweiz）

灰分減少には、表に記載された結果が得られた。

【0083】

表

【0084】

【表2】

例番号	漂白安定化度 (Cu) [%]	CCDK [mg CaCO ₃ /g ポリマー]	灰分減少 [%]
1	87,7	670	30,26
2	91,4	685	27,35
3	89,4	635	18,72
4	77,7	500	44,16
5	85,6	660	33,31
6	85,6	580	23,66
7	89,9	500	44,2
比較例番号 2	92,2	250	-21,5
比較例番号 1	77,3	220	-4,9
比較例番号 3	66,6	165	19,3
ブラインド値（ポリ マー添加なし）	10	0	0

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I	
C 0 8 F	220/10	(2006.01)	C 0 8 F	220/10
C 0 8 F	220/26	(2006.01)	C 0 8 F	220/26
C 0 8 F	222/02	(2006.01)	C 0 8 F	222/02
C 0 8 F	222/06	(2006.01)	C 0 8 F	222/06
C 1 1 D	3/37	(2006.01)	C 1 1 D	3/37
D 0 6 L	1/12	(2006.01)	D 0 6 L	1/12
D 0 6 L	3/00	(2006.01)	D 0 6 L	3/00
D 2 1 C	9/10	(2006.01)	D 2 1 C	9/10
				Z

- (72)発明者 イーリス ラウ
ドイツ連邦共和国 ビュルシュタット ゲシュヴィスター - ショル - シュトラーセ 1 6
- (72)発明者 ヨハネス ペルナー
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ギンスターヴェーク 4
- (72)発明者 クリスティアン オット
ドイツ連邦共和国 シュパイヤー クライネ ガイラーガッセ 1
- (72)発明者 リヒャルト パウア
ドイツ連邦共和国 ムッターシュタット ネルケンシュトラーセ 1

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 独国特許出願公開第 3 0 0 5 6 9 9 (D E , A 1)
特開昭 6 2 - 2 5 3 6 9 7 (J P , A)
特表平 0 6 - 5 1 1 0 2 1 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 7 8 5 9 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 0 8 0 9 2 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 3 5 9 9 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 8 0 3 9 6 (J P , A)
特表 2 0 0 1 - 5 1 0 4 8 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08F 220/00 - 220/70
C08F 222/00 - 222/40
C11D 1/00 - 19/00