

(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
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104496 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 71/02 (2006.01) C08K 5/39 (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) C08K 5/40 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01) C08K 5/47 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086283
- (22) 国際出願日: 2016年12月6日(06.12.2016)
- (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 2015-246680 2015年12月17日(17.12.2015) JP
- (71) 出願人: 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: 山口 登(YAMAGUCHI, Noboru); 〒1020073 東京都千代田区九段北1丁目13番5号 住友精化株式会社内 Tokyo (JP). 井戸 亨(IDO, Toru); 〒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). 田代 あみ菜(TASHIRO, Amina); 〒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: 市川 恒彦(ICHIKAWA, Tsunehiko); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町1丁目5番7号 西村ビル3階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYALKYLENE OXIDE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアルキレンオキシド組成物

(57) Abstract: An aqueous solution and an aqueous dispersion of a composition that contains a polyalkylene oxide, a phenolic anti-oxidant and a sulfur-containing amine compound according to the present invention is not susceptible to deterioration of the stability of the polyalkylene oxide even in cases where an alkali is contained therein. With respect to the above-described composition, it is preferable that both the content of the phenolic antioxidant and the content of the sulfur-containing amine compound are set to 0.001-5 parts by mass relative to 100 parts by mass of the polyalkylene oxide; and it is also preferable that the amount of the sulfur-containing amine compound is set to 20-200 parts by mass relative to 100 parts by mass of the phenolic antioxidant.

(57) 要約: ポリアルキレンオキシド、フェノール系酸化防止剤および硫黄含有アミン化合物を含む組成物の水溶液および水分散液は、アルカリを含む場合においてもポリアルキレンオキシドの安定性が損なわれにくい。上記組成物において、フェノール系酸化防止剤および硫黄含有アミン化合物の含有量は、いずれも、ポリアルキレンオキシド100質量部に対して0.001～5質量部に設定するのが好ましく、また、フェノール系酸化防止剤100質量部に対する硫黄含有アミン化合物の割合は、20～200質量部に設定するのが好ましい。



WO 2017/104496 A1

明 細 書

発明の名称：ポリアルキレンオキシド組成物

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、特に、ポリアルキレンオキシド組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリアルキレンオキシドは、増粘剤、凝集剤、紙処理剤、樹脂改質剤、界面活性剤および医薬品等の各種用途に使用されている。例えば、特許文献1には、ポリアルキレンオキシドを含む水溶液を抄紙用粘剤として使用できることが開示されており、また、特許文献2には、ポリアルキレンオキシドを増粘剤として使用できることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-191423号公報

特許文献2：特開平10-125226号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、ポリアルキレンオキシドは、その特性を利用した新たな用途への展開が期待されている。ポリアルキレンオキシドの各種特性を有効に発揮させることができる新たな用途として、例えば、マイニング用途、セメント用途および染色用途等の工業用用途が考えられる。これらの用途においては、使用環境や配合処方によってポリアルキレンオキシドをアルカリとの共存下で使用する必要のある場合がある。しかし、本発明者らは、アルカリとの共存下において、ポリアルキレンオキシドの安定性が損なわれることを確認した。

[0005] 本発明は、ポリアルキレンオキシドの水溶液や水分散液がアルカリを含む場合など、ポリアルキレンオキシドとアルカリとの共存状態において、ポリアルキレンオキシドの安定性を改善するものである。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、ポリアルキレンオキシドとともにフェノール系酸化防止剤と硫黄含有アミン化合物とを用いた場合、アルカリとの共存下でのポリアルキレンオキシドの安定性が損なわれにくいことを見出した。
- [0007] 本発明の組成物は、ポリアルキレンオキシドと、フェノール系酸化防止剤と、硫黄含有アミン化合物とを含む。ここで用いられる硫黄含有アミン化合物は、例えば、メルカプトベンゾイミダゾール類、チオ尿素類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類およびチアゾール類からなる群より選択された少なくとも一種である。
- [0008] 本発明の組成物において、フェノール系酸化防止剤の含有量は、通常、ポリアルキレンオキシド100質量部に対して0.001～5質量部である。
- [0009] 本発明の組成物において、硫黄含有アミン化合物の含有量は、通常、ポリアルキレンオキシド100質量部に対して0.001～5質量部である。
- [0010] 本発明の組成物において、フェノール系酸化防止剤100質量部に対する硫黄含有アミン化合物の割合は、通常、20～200質量部である。
- [0011] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物は、ポリアルキレンオキシドとアルカリとの共存状態の組成のために用いられた場合において、ポリアルキレンオキシドの安定性を改善することができる。
- [0012] 他の観点に係る本発明は、水溶液に関するものである。本発明の水溶液は、本発明のポリアルキレンオキシド組成物を含む。この水溶液の一形態は、アルカリをさらに含む。
- [0013] さらに他の観点に係る本発明は、水分散液に関するものである。本発明の水分散液は、本発明のポリアルキレンオキシド組成物を含む。この水分散液の一形態は、アルカリをさらに含む。
- [0014] 本発明の他の目的または効果は、以下の詳細な説明において触れる。

発明を実施するための形態

- [0015] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物は、ポリアルキレンオキシドと、

フェノール系酸化防止剤と、硫黄含有アミン化合物とを必須成分として含む組成物である。本発明のポリアルキレンオキシド組成物は、上述の必須成分以外の成分（任意成分）を含んでいてもよい。

[0016] [ポリアルキレンオキシド]

本発明のポリアルキレンオキシド組成物に含まれる必須成分であるポリアルキレンオキシドは、アルキレンオキシドの重合体である。

[0017] ポリアルキレンオキシドを構成するアルキレンオキシドの例としては、炭素数2～4の脂肪族アルキレンオキシド、すなわち、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドが挙げられる。このうち、炭素数2～3の脂肪族アルキレンオキシド、すなわち、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドが好ましい。プロピレンオキシドとしては、通常、1，2-プロピレンオキシドまたは1，3-プロピレンオキシドを用いることができ、また、両者を併用することもできる。ブチレンオキシドとしては、通常、1，2-ブチレンオキシド、2，3-ブチレンオキシドまたはイソブチレンオキシドを用いることができ、また、これらのうちの任意のものを組合わせて使用することもできる。

[0018] ポリアルキレンオキシドは、一種のみのアルキレンオキシドを用いて構成されたものであってもよいし、二種以上のアルキレンオキシドを用いて構成されたものであってもよい。二種以上のアルキレンオキシドを用いたポリアルキレンオキシドは、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。

[0019] 好ましいポリアルキレンオキシドの具体例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリブチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体、エチレンオキシド-ブチレンオキシド共重合体およびプロピレンオキシド-ブチレンオキシド共重合体等が挙げられる。これらの例のポリアルキレンオキシドは、二種以上のアルキレンオキシドを用いた共重合体の場合、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。

[0020] ポリアルキレンオキシドの分子量は、粘度平均分子量として10万～1,500万が好ましく、20万～1,000万がより好ましい。

[0021] ポリアルキレンオキシドは、公知の方法、例えば、アルカリ又は金属触媒の存在下でアルキレンオキシドを重合させる方法により製造できる。また、ポリアルキレンオキシドとしては、例えば、住友精化株式会社の製品名「PEO」シリーズ、ダウ・ケミカル社の製品名「POLYOX」シリーズ、明成化学工業株式会社の製品名「Alkox」シリーズまたは日本ゼオン株式会社の製品名「ゼオスパン」シリーズ等の市販品を使用することもできる。

[0022] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物において、ポリアルキレンオキシドは、二種以上のものを併用することもできる。

[0023] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物におけるポリアルキレンオキシドの含有割合（配合割合）は、70質量%以上（例えば、70～99.9質量%）が好ましく、80質量%以上（例えば、80～99.9質量%）がより好ましく、90質量%以上（例えば、90～99.9質量%）が特に好ましい。

[0024] [フェノール系酸化防止剤]

本発明のポリアルキレンオキシド組成物に含まれる必須成分であるフェノール系酸化防止剤としては、公知のフェノール系酸化防止剤を使用することができ、例えば、ジブチルヒドロキシルエン（BHT）、ジブチルヒドロキシアニソール（BHA）、オクタデシル-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル）エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、テトラキス[メチレン-3-（3,5-ジ

ーtert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、
 3,9-ビス[2-(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-
 メチルフェニル)-プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル]-2,
 4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、株式会社ADEKAより製品名「アデカスタブAO」シリーズとして市販されている各種
 のフェノール系化合物およびBASF社より製品名「IRGANOX」シ
 リーズとして市販されている各種化合物のうちフェノール系化合物に該当する
 化合物等を挙げることができる。

[0025] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物において、フェノール系酸化防止
 剤は、二種以上のものを併用することもできる。

[0026] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物におけるフェノール系酸化防止剤
 の含有量(配合量)は、ポリアルキレンオキシド100質量部に対して、0
 .001~5質量部が好ましく、0.01~2質量部がより好ましく、0.
 05~1質量部が特に好ましい。フェノール系酸化防止剤の上記含有量を0
 .001質量部以上とすることで、アルカリとの共存下におけるポリアルキ
 レンオキシドの安定性が向上する傾向がある。一方、フェノール系酸化防止
 剤の上記含有量を5質量部以下とすることで、アルカリとの共存下における
 ポリアルキレンオキシドの安定性と原料コストとのバランスを高めやすい傾
 向がある。

[0027] [硫黄含有アミン化合物]

本発明のポリアルキレンオキシド組成物の必須成分である硫黄含有アミン
 化合物、すなわち、硫黄原子含有アミン化合物は、分子内に1以上の硫黄原
 子を含むアミン化合物である。硫黄含有アミン化合物としては、例えば、2
 -メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトメチルベンゾイミダゾー
 ル、4-メルカプトメチルベンゾイミダゾール、5-メルカプトメチルベン
 ゾイミダゾールおよびこれらの塩(例えば、亜鉛塩等)等のメルカプトベン
 ゾイミダゾール類;2-メルカプトベンゾチアゾール、2-ベンゾチアゾリ
 ルジスルフィド、2-メルカプトベンゾチアゾール亜鉛塩、N-シクロヘキ

シルー 2-ベンゾチアゾールスルフェナミド、N-オキシジエチレンー 2-ベンゾチアゾールスルフェナミド、2-メルカプトベンゾチアゾールナトリウム塩および 2-(4-モルフォリニルジチオ)ベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール類等のチアゾール類；エチレンチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、ジラウリルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素およびトリメチルチオ尿素等のチオ尿素類；テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドおよびテトラメチルチウラムモノスルフィド等のチウラム類；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛、エチルフェニルジチオカルバミン酸亜鉛、ペンタメチレンジチオカルバミン酸ピペリジン塩、ジエチルジチオカルバミン酸テルル、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ナトリウム、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルおよび N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水合物等のジチオカルバミン酸塩類；チアゾール類、イソチアゾール類、チアミン、メルカプトベンゾオキサゾールおよび 1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール等が挙げられる。これらの硫黄含有アミン化合物のうち、アルカリとの共存下におけるポリアルキレンオキシドの安定性の観点で、メルカプトベンゾイミダゾール類、チオ尿素類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類およびチアゾール類が好ましく、メルカプトベンゾイミダゾール類、チオ尿素類およびチアゾール類が特に好ましい。

[0028] 硫黄含有アミン化合物は、公知の方法により合成したものを使用することができ、また、市販品を使用することもできる。市販品としては、例えば、大内新興化学株式会社の製品名「ノクセラー」および「ノクラック」の各シリーズ、川口化学工業株式会社の製品名「アクセル」および「アンテージ」の各シリーズ並びに三新化学工業株式会社の製品名「サンセラー」シリーズ等が挙げられる。

- [0029] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物において、硫黄含有アミン化合物は二種以上のものを併用することもできる。
- [0030] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物における硫黄含有アミン化合物の含有量（配合量）は、ポリアルキレンオキシド100質量部に対して、0.001～5質量部が好ましく、0.01～2質量部がより好ましく、0.05～1質量部が特に好ましい。硫黄含有アミン化合物の含有量を0.001質量部以上とすることで、アルカリとの共存下におけるポリアルキレンオキシドの安定性が向上する傾向がある。一方、硫黄含有アミン化合物の含有量を5質量部以下とすることで、アルカリとの共存下におけるポリアルキレンオキシドの安定性と原料コストとのバランスを高めやすい傾向がある。
- [0031] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物における、フェノール系酸化防止剤100質量部に対する硫黄含有アミン化合物の割合は、20～200質量部が好ましく、50～150質量部がより好ましく、80～120質量部が特に好ましい。或いは、本発明のポリアルキレンオキシド組成物における、フェノール系酸化防止剤1モルに対する硫黄含有アミン化合物の割合は、0.5～1.5モルが好ましく、0.8～1.2モルがより好ましい。フェノール系酸化防止剤に対する硫黄含有アミン化合物の割合を上記範囲に制御することにより、アルカリとの共存下におけるポリアルキレンオキシドの安定性が向上する傾向がある。
- [0032] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物は、各種の添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤以外の酸化防止剤、紫外線吸収剤、フィラー、着色剤（例えば、顔料および染料等）、防腐剤、防錆剤、界面活性剤、溶剤（例えば、有機溶剤）、流動性向上剤（例えば、シリカ等）、粘度調整剤（例えば、親水性のシリカおよび水溶性高分子等）および電解質等を挙げることができる。これらの添加剤は、二種以上のものが併用されてもよい。本発明のポリアルキレンオキシド組成物における添加剤の含有量は、通常、その用途等に応じて適宜設定することができる。
- [0033] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物は、性状が特に限定されるもので

はなく、例えば、25℃、1気圧において粉粒状または固形状であってもよいし、液体または溶液若しくは分散液等の液状であってもよい。

[0034] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物は、各種の方法により製造することができる。粉粒状または固形状のポリアルキレンオキシド組成物は、例えば、所要の成分を一度にまたは段階的にドライブレンドする方法により調製することができる。一方、液状のポリアルキレンオキシド組成物は、例えば、所要の成分をドライブレンドすることで調製された組成物を溶媒または分散媒に投入・混合して溶解または分散する方法や、溶媒または分散媒に対して所要の成分を一度にまたは段階的に個別に投入・混合して溶解または分散する方法により調製することができる。液状のポリアルキレンオキシド組成物を調製するための後者の方法においては、例えば、ポリアルキレンオキシドの溶液または分散液を調製し、この溶液または分散液にフェノール系酸化防止剤および硫黄含有アミン化合物等を適宜配合する方法を採ることができる。液状のポリアルキレンオキシド組成物は、調製時に用いる溶媒または分散媒を制御することにより、或いは、調製後に溶媒または分散媒を適宜除去することにより、濃度を調整することができる。

[0035] 粉粒状または固形状のポリアルキレンオキシド組成物は、液状のポリアルキレンオキシド組成物から溶媒または分散媒を除去、乾燥することで調製することもできる。

[0036] 液状のポリアルキレンオキシド組成物を調製するために用いられる溶媒または分散媒は、水や各種の有機媒体であり、特に限定されない。ここで使用可能な水は、通常、イオン交換水や純水等の精製水が好ましいが、ポリアルキレンオキシド組成物の用途によっては水道水や工業用水であってもよい。一方、ここで使用可能な有機媒体の例としては、メタノールおよびエタノール等のアルコール類、炭酸エチレンおよび炭酸プロピレン等のエステル類、アセトンおよびメチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミド、クロロホルムおよびジクロロエタン等の極性溶媒等を

挙げることができる。有機媒体は、二種以上のものが併用されてもよい。

[0037] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物は、増粘剤、凝集剤、紙処理剤、樹脂改質剤、界面活性剤または医薬品等の各種用途に使用することができる。例えば、製紙用粘剤等の製紙用途、バインダー等の電子材料用途、染色用前処理剤等の染色用途、セメント用途およびマイニング用途において好適である。特に、本発明のポリアルキレンオキシド組成物は、アルカリとの共存下におけるポリアルキレンオキシドの安定性を改善することができるため、染色用途、セメント用途およびマイニング用途等のアルカリの使用が必要な用途において好適である。

[0038] 本発明のポリアルキレンオキシド組成物を含む水溶液および水分散液は、染色用途等のアルカリの使用が必要な用途において用いられる場合、それぞれ、所要のアルカリをさらに含む水溶液および水分散液として調製することもできる。このような水溶液および水分散液は、そのまま染色用途等のアルカリの使用が必要な用途に適用することができる。アルカリをさらに含む水溶液または水分散液を調製するために用いられるアルカリは、硫黄含有アミン化合物以外のものであれば特に限定されるものではなく、例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素カリウムや炭酸水素ナトリウム等の炭酸水素塩およびアンモニア等の無機塩基並びにアミンや尿素等の有機塩基等が挙げられる。アルカリをさらに含む水溶液または水分散液の調製において、二種以上のアルカリが併用されてもよい。アルカリをさらに含む水溶液または水分散液におけるアルカリの含有量（配合量）は、それらの用途に応じて適宜選択することができるが、通常は0.1～15質量%が好ましい。

実施例

[0039] 以下に、本発明を実施例、比較例および参考例に基づいて具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0040] [実施例1]

粘度平均分子量 80 万のポリエチレンオキシド 29.94 質量部、ジブチルヒドロキシルエン (BHT) 0.03 質量部および 2-メルカプトベンゾイミダゾール (川口化学工業株式会社製) 0.03 質量部をドライブレンドし、ポリアルキレンオキシド組成物 (1) を製造した。

[0041] 1,000 mL プラスチック製ビーカーに 3% 炭酸水素ナトリウム水溶液 970 質量部を入れ、平板 (幅 80 mm、縦 25 mm) を用いて先端周速 1.0 m/s の条件で攪拌を開始した。これに対して得られたポリアルキレンオキシド組成物 (1) 30 質量部を投入し、同じ条件を維持しながら攪拌を 3 時間継続してアルカリ含有水溶液を製造した。

[0042] [実施例 2]

粘度平均分子量 80 万のポリエチレンオキシド 29.94 質量部、ジブチルヒドロキシルエン (BHT) 0.03 質量部および 2-メルカプトベンゾチアゾール (東京化成工業株式会社製) 0.03 質量部をドライブレンドし、ポリアルキレンオキシド組成物 (2) を製造した。そして、ポリアルキレンオキシド組成物 (1) 30 質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物 (2) 30 質量部を用いた点を除いて実施例 1 と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0043] [実施例 3]

粘度平均分子量 80 万のポリエチレンオキシド 29.94 質量部、ジブチルヒドロキシルエン (BHT) 0.03 質量部およびエチレンチオ尿素 (東京化成工業株式会社製) 0.03 質量部をドライブレンドし、ポリアルキレンオキシド組成物 (3) を製造した。そして、ポリアルキレンオキシド組成物 (1) 30 質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物 (3) 30 質量部を用いた点を除いて実施例 1 と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0044] [実施例 4]

粘度平均分子量 80 万のポリエチレンオキシド 29.94 質量部、ジブチルヒドロキシルエン (BHT) 0.03 質量部およびテトラエチルチウラ

ムジスルフィド（東京化成工業株式会社製）0.03質量部をドライブレンドし、ポリアルキレンオキシド組成物（4）を製造した。そして、ポリアルキレンオキシド組成物（1）30質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物（4）30質量部を用いた点を除いて実施例1と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0045] [実施例5]

粘度平均分子量80万のポリエチレンオキシド29.94質量部、ジブチルヒドロキシルエン（BHT）0.03質量部およびジメチルジチオカルバミン酸亜鉛（川口化学工業株式会社製）0.03質量部をドライブレンドし、ポリアルキレンオキシド組成物（5）を製造した。そして、ポリアルキレンオキシド組成物（1）30質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物（5）30質量部を用いた点を除いて実施例1と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0046] [実施例6]

粘度平均分子量80万のポリエチレンオキシド29.94質量部、ジブチルヒドロキシルエン（BHT）0.03質量部およびジエチルジチオカルバミン酸亜鉛（川口化学工業株式会社製）0.03質量部をドライブレンドし、ポリアルキレンオキシド組成物（6）を製造した。そして、ポリアルキレンオキシド組成物（1）30質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物（6）30質量部を用いた点を除いて実施例1と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0047] [実施例7]

粘度平均分子量80万のポリエチレンオキシド29.94質量部、ジブチルヒドロキシルエン（BHT）0.03質量部およびN,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物（和光純薬工業株式会社製）0.03質量部をドライブレンドし、ポリアルキレンオキシド組成物（7）を製造した。そして、ポリアルキレンオキシド組成物（1）30質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物（7）30質量部を用いた点を除いて実

施例 1 と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0048] [実施例 8]

粘度平均分子量 80 万のポリエチレンオキシド 29.955 質量部、ジブチルヒドロキシルエン (BHT) 0.03 質量部および 2-メルカプトベンゾイミダゾール (川口化学工業株式会社製) 0.015 質量部をドライブレンドし、ポリアルキレンオキシド組成物 (8) を製造した。そして、ポリアルキレンオキシド組成物 (1) 30 質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物 (8) 30 質量部を用いた点を除いて実施例 1 と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0049] [実施例 9]

粘度平均分子量 80 万のポリエチレンオキシド 29.82 質量部、ジブチルヒドロキシルエン (BHT) 0.03 質量部およびテトラエチルチウラムジスルフィド (東京化成工業株式会社製) 0.15 質量部をドライブレンドし、ポリアルキレンオキシド組成物 (9) を製造した。そして、ポリアルキレンオキシド組成物 (1) 30 質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物 (9) 30 質量部を用いた点を除いて実施例 1 と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0050] [実施例 10]

粘度平均分子量 80 万のポリエチレンオキシド 29.67 質量部、ジブチルヒドロキシルエン (BHT) 0.03 質量部およびテトラエチルチウラムジスルフィド (東京化成工業株式会社製) 0.3 質量部をドライブレンドし、ポリアルキレンオキシド組成物 (10) を製造した。そして、ポリアルキレンオキシド組成物 (1) 30 質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物 (10) 30 質量部を用いた点を除いて実施例 1 と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0051] [比較例 1]

2-メルカプトベンゾイミダゾールを使用しなかった点を除いて実施例 1 と同様に操作し、ポリアルキレンオキシド組成物 (11) を製造した。そし

て、ポリアルキレンオキシド組成物（１）３０質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物（１１）３０質量部を用いた点を除いて実施例１と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0052] [比較例２]

２－メルカプトベンゾイミダゾール０．０３質量部に代えて２，４，６－トリス（３’，５’－ジ－*tert*－ブチル－４’－ヒドロキシベンジルメシチレン（ＢＡＳＦ社製）０．０３質量部を用いた点を除いて実施例１と同様に操作し、ポリアルキレンオキシド組成物（１２）を製造した。そして、ポリアルキレンオキシド組成物（１）３０質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物（１２）３０質量部を用いた点を除いて実施例１と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0053] [比較例３]

２－メルカプトベンゾイミダゾール０．０３質量部に代えてヘキサメチレンテトラミン（三菱ガス化学株式会社製）０．０３質量部を用いた点を除いて実施例１と同様に操作し、ポリアルキレンオキシド組成物（１３）を製造した。そして、ポリアルキレンオキシド組成物（１）３０質量部に代えて得られたポリアルキレンオキシド組成物（１３）３０質量部を用いた点を除いて実施例１と同様に操作し、アルカリ含有水溶液を製造した。

[0054] [参考例１]

比較例１で製造したポリアルキレンオキシド組成物（１１）と同様のポリアルキレンオキシド組成物（１４）を製造した。

[0055] １，０００ｍＬプラスチック製ビーカーに水９７０質量部を入れ、平板（幅８０ｍｍ、縦２５ｍｍ）を用いて先端周速１．０ｍ／ｓの条件で攪拌を開始した。これに対して得られたポリアルキレンオキシド組成物（１４）３０質量部を投入し、同じ条件を維持しながら攪拌を３時間継続して水溶液を製造した。

[0056] [安定性評価]

実施例１～１０および比較例１～３で製造したアルカリ含有水溶液並びに

参考例 1 で製造した水溶液のそれぞれを 500 mL 容のポリエチレン容器に個別に入れ、製造直後の安定性および経時的安定性を粘度の測定結果に基づいて評価した。経時的安定性は、40℃、75%RH の環境に調整した恒温恒湿器（ESPEC 社の型番「PR-2ST」）内で封をしたポリエチレン容器を保持し、製造から 7 日後、13 日後、21 日後、28 日後、60 日後および 75 日後の各時点において評価した。

[0057] 各アルカリ水溶液および水溶液の粘度は、ポリエチレン容器を 25℃の恒温槽に 30 分程度浸した後、B 型回転粘度計（TOKIMEC 社製の「ローター No. 2」）を用いて回転数 12 rpm、3 分、25℃の条件で測定した。

[0058] 結果を表 1 に示す。表 1 において、粘度保持率は、下記の算式により求めたものである。粘度保持率が高いほど、経時的安定性が高いことを示す。

[0059] [数1]

$$\text{粘度保持率(\%)} = [\text{各時点での粘度}[\text{mPa}\cdot\text{s}] / \text{製造直後の粘度}[\text{mPa}\cdot\text{s}]] \times 100$$

[0060]

[表1]

表 1

		製造直後	7日後	13日後	21日後	28日後	60日後	75日後
実施例1	粘度[mPa・s]	266	222	235	219	216	221	219
	粘度保持率[%]	100	83	88	82	81	83	82
	pH	8.86	—	8.80	—	8.92	9.22	9.06
実施例2	粘度[mPa・s]	240	225	225	210	210	210	205
	粘度保持率[%]	100	94	94	88	88	88	85
	pH	9.01	9.03	9.06	8.98	9.11	8.99	9.22
実施例3	粘度[mPa・s]	235	210	215	215	210	210	210
	粘度保持率[%]	100	89	91	91	89	89	89
	pH	9.01	9.04	9.10	8.99	9.12	8.98	9.25
実施例4	粘度[mPa・s]	360	200	200	185	185	185	170
	粘度保持率[%]	100	56	56	51	51	51	47
	pH	9.00	9.04	9.04	8.96	9.11	8.98	9.24
実施例5	粘度[mPa・s]	240	215	190	160	135	130	110
	粘度保持率[%]	100	90	79	67	56	54	46
	pH	9.02	9.05	9.11	8.97	9.08	8.98	9.22
実施例6	粘度[mPa・s]	235	215	210	195	190	170	160
	粘度保持率[%]	100	91	89	83	81	72	68
	pH	9.00	9.03	9.08	8.97	9.08	8.97	9.19
実施例7	粘度[mPa・s]	235	220	210	195	190	170	160
	粘度保持率[%]	100	94	89	83	81	72	68
	pH	9.00	9.05	9.09	8.97	9.10	8.98	9.25
実施例8	粘度[mPa・s]	240	210	230	210	215	220	210
	粘度保持率[%]	100	88	96	88	90	92	88
	pH	9.00	9.07	8.97	9.01	9.16	9.08	9.18
実施例9	粘度[mPa・s]	350	210	195	195	205	170	170
	粘度保持率[%]	100	60	56	56	59	49	49
	pH	8.98	9.04	8.93	8.96	9.12	8.98	9.05
実施例10	粘度[mPa・s]	355	210	185	200	195	210	170
	粘度保持率[%]	100	59	52	56	55	59	48
	pH	9.01	9.04	8.92	8.98	9.11	8.96	9.05
比較例1	粘度[mPa・s]	354	132	39	19	13	5	6
	粘度保持率[%]	100	37	11	5	4	1	2
	pH	8.84	—	8.83	—	8.86	9.08	8.96
比較例2	粘度[mPa・s]	341	101	36	21	14	6	10
	粘度保持率[%]	100	30	11	6	4	2	3
	pH	8.82	—	8.85	—	8.85	9.08	8.93
比較例3	粘度[mPa・s]	345	162	59	32	13	10	12
	粘度保持率[%]	100	47	17	9	4	3	3
	pH	8.84	—	8.82	—	8.88	9.17	8.96
参考例1	粘度[mPa・s]	396	309	283	283	266	241	239
	粘度保持率[%]	100	78	71	71	67	61	60
	pH	7.23	—	7.12	—	7.87	6.76	7.04

請求の範囲

- [請求項1] ポリアルキレンオキシドと、フェノール系酸化防止剤と、硫黄含有アミン化合物とを含むポリアルキレンオキシド組成物。
- [請求項2] 前記硫黄含有アミン化合物が、メルカプトベンゾイミダゾール類、チオ尿素類、チウラム類、ジチオカルバミン酸塩類およびチアゾール類からなる群より選択された少なくとも一種である、請求項1に記載のポリアルキレンオキシド組成物。
- [請求項3] 前記フェノール系酸化防止剤の含有量が、前記ポリアルキレンオキシド100質量部に対して0.001～5質量部である、請求項1に記載のポリアルキレンオキシド組成物。
- [請求項4] 前記硫黄含有アミン化合物の含有量が、前記ポリアルキレンオキシド100質量部に対して0.001～5質量部である、請求項1に記載のポリアルキレンオキシド組成物。
- [請求項5] 前記フェノール系酸化防止剤100質量部に対する前記硫黄含有アミン化合物の割合が20～200質量部である、請求項1に記載のポリアルキレンオキシド組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド組成物を含む、ポリアルキレンオキシド水溶液。
- [請求項7] アルカリをさらに含む、請求項6に記載のポリアルキレンオキシド水溶液。
- [請求項8] 請求項1～5のいずれかに記載のポリアルキレンオキシド組成物を含む、ポリアルキレンオキシド水分散液。
- [請求項9] アルカリをさらに含む、請求項8に記載のポリアルキレンオキシド水分散液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L71/02(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/36(2006.01)i, C08K5/39(2006.01)i, C08K5/40(2006.01)i, C08K5/47(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)

C08L71/02, C08K5/13, C08K5/36, C08K5/39, C08K5/40, C08K5/47

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-132705 A (Meisei Chemical Works, Ltd.), 20 May 1997 (20.05.1997), claim 1; paragraph [0018]; table 2 (Family: none)	1-5 1-9
X Y	JP 45-6944 B1 (Nippon Carbide Industries Co., Inc.), 10 March 1970 (10.03.1970), claim 1; page 4, lower right column, lines 35 to 40; table 1 (Family: none)	1-5 1-9

☒ 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
01 February 2017 (01.02.17)

Date of mailing of the international search report
14 February 2017 (14.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-537003 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 02 December 2010 (02.12.2010), claim 1; paragraphs [0131], [0132]; table 1 & US 2009/0054283 A1 claim 1; paragraph [0124]; table 1 & EP 2181182 A1 & CN 101784645 A	1-5 1-9
Y	JP 45-19396 B1 (Seitetsu Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 02 July 1970 (02.07.1970), claim 1; page 1, left column, lines 27 to 31; page 6, left column, line 30 to right column, line 1; page 6, right column, lines 20 to 32; table 1 (Family: none)	1-9
Y A	JP 10-204183 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 04 August 1998 (04.08.1998), paragraph [0016] & WO 1998/032785 A1	6-9 1-5
A	JP 45-19395 B1 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 02 July 1970 (02.07.1970), table 2 (Family: none)	1-9
A	JP 46-43473 B1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 December 1971 (23.12.1971), table 2 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L71/02(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/36(2006.01)i, C08K5/39(2006.01)i,
C08K5/40(2006.01)i, C08K5/47(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. C08L71/02, C08K5/13, C08K5/36, C08K5/39, C08K5/40, C08K5/47

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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 Y	JP 9-132705 A (明成化学工業株式会社) 1997.05.20, 請求項1, [0018], [表2] (ファミリーなし)	1-5 1-9
X Y	JP 45-6944 B1 (日本カーバイド工業株式会社) 1970.03.10, 請求項1, p4 右下欄 35行~40行、第1表 (ファミリーなし)	1-5 1-9

☑ 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

01.02.2017

国際調査報告の発送日

14.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

6289

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 Y	JP 2010-537003 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2010.12.02, 請求項1, [0131], [0132], [表1] & US 2009/0054283 A1, claim1, [0124], TABLE1 & EP 2181182 A1 & CN 101784645 A	1-5 1-9
Y	JP 45-19396 B1 (製鉄化学工業株式会社) 1970.07.02, 請求項1, p1 の左欄 27~31 行, p6 左欄 30 行~右欄 1 行, p6 右欄 20~32 行, 第1表 (ファミリーなし)	1-9
Y A	JP 10-204183 A (住友精化株式会社) 1998.08.04, [0016] & WO 1998/032785 A1	6-9 1-5
A	JP 45-19395 B1 (三井石油化学工業株式会社) 1970.07.02, 表2 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 46-43473 B1 (住友化学工業株式会社) 1971.12.23, 第2表 (ファミリーなし)	1-9