

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-232103

(P2015-232103A)

(43) 公開日 平成27年12月24日(2015.12.24)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 79/02 (2006.01)		C O 8 L 79/02	4 H O O 3
C O 8 L 33/02 (2006.01)		C O 8 L 33/02	4 J O O 2
C 1 1 D 3/37 (2006.01)		C 1 1 D 3/37	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2014-120137 (P2014-120137)	(71) 出願人	000004628
(22) 出願日	平成26年6月11日 (2014.6.11)		株式会社日本触媒
			大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
		(74) 代理人	100122471
			弁理士 靱井 孝文
		(74) 代理人	100121636
			弁理士 吉田 昌靖
		(72) 発明者	道尧 大祐
			大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社
			日本触媒内
		F ターム (参考)	4H003 DA09 DA12 DA13 EB28 EB30
			EB34 FA07 FA37
			4J002 BG01X BH00X CM01W FD310 GT00

(54) 【発明の名称】 重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】優れたシリカスケール分散能を有する重合体組成物を提供する。

【解決手段】本発明の重合体組成物は、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドが付加したポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) と、ポリカルボン酸 (塩) (I I) とを含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドが付加したポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) と、ポリカルボン酸 (塩) (II) とを含む、重合体組成物。

【請求項 2】

前記ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) と前記ポリカルボン酸 (塩) (II) との含有比率が、質量比率で、 $(I) / (II) = 1 \sim 99 / 99 \sim 1$ である、請求項 1 に記載の重合体組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の重合体組成物を含む洗剤組成物。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、重合体組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

冷却水系、ボイラー水系、海水淡水化装置、パルプ溶解釜、黒液濃縮釜などでは、水中に含まれる硬度成分等がシリカ成分等と結合してスケールが生じる。スケールがその内壁に沈着していくと、熱効率の低下や局部腐食など、運転上種々の障害を生じることがある。

20

【0003】

そこで従来、いくつかのスケール防止剤が知られている (例えば特許文献 1) 。

【0004】

上記のようなスケール防止剤のスケール生成に対する抑制効果は、主として分散作用に起因することが開示されている。従来、スケール防止剤として様々な重合体組成物が報告されている。しかし、従来のスケール防止剤としての重合体組成物においては、スケール生成に対する抑制効果、特に、シリカスケールについてのスケール生成に対する抑制効果について改良の余地がある。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2009 - 28618 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明の課題は、優れたシリカスケールの分散能を有する重合体組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

40

【0007】

本発明の重合体組成物は、

ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドが付加したポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) と、ポリカルボン酸 (塩) (II) とを含む。

【0008】

好ましい実施形態においては、上記ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) と上記ポリカルボン酸 (塩) (II) との含有比率が、質量比率で、 $(I) / (II) = 1 \sim 99 / 99 \sim 1$ である。

【0009】

本発明の洗剤組成物は本発明の重合体組成物を含む。

50

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、優れたシリカスケール分散能を有する重合体組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書中で「酸（塩）」との表現がある場合は、酸および／または酸塩を意味する。「塩」としては、好ましくは、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；カルシウム塩、マグネシウム塩等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩；モノエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩等の有機アミン塩；などが挙げられる。「塩」は、1種のみであっても良いし、2種以上の混合物であっても良い。「塩」としては、より好ましくは、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩であり、さらに好ましくは、ナトリウム塩である。

10

【0012】

本明細書中で「（メタ）アクリル」との表現がある場合は、「アクリルおよび／またはメタクリル」を意味し、「（メタ）アクリレート」との表現がある場合は、「アクリレートおよび／またはメタクリレート」を意味し、「（メタ）アリル」との表現がある場合は、「アリルおよび／またはメタリル」を意味し、「（メタ）アクロレイン」との表現がある場合は、「アクロレインおよび／またはメタクロレイン」を意味する。

【0013】

20

A．ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物（I）

ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物（I）は、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドが付加したものである。具体的には、ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物（I）は、ポリアルキレンイミンの活性水素含有アミノ基にアルキレンオキシドが付加したものである。

【0014】

ポリアルキレンイミンは、エチレンイミン、プロピレンイミン、1,2-ブチレンイミン、2,3-ブチレンイミン、1,1-ジメチルエチレンイミン等のアルキレンイミンを常法により重合して得ることができる。ポリアルキレンイミンとしては、これらアルキレンイミンの単独重合体の他、これらアルキレンイミンの2種以上を混合して得られる。例えばエチレンイミンとプロピレンイミンとの混合物からなるポリアルキレンイミンが挙げられる。これらの中でも、本発明の効果をより発現させ得る点で、ポリエチレンイミンおよびポリプロピレンイミンが好ましい。

30

【0015】

ポリアルキレンイミンは重合により三次元に架橋され、通常、構造中に、第三アミノ基のほか、活性水素含有アミノ基である第一アミノ基および第二アミノ基が含まれる。

【0016】

ポリアルキレンイミンの平均窒素原子数としては、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは4～3000であり、より好ましくは6～1500であり、さらに好ましくは10～300である。

40

【0017】

ポリアルキレンイミンの質量平均分子量は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは100～100000であり、より好ましくは200～50000であり、さらに好ましくは500～10000である。

【0018】

ポリアルキレンイミンに付加されるアルキレンオキシドは、好ましくは、ポリアルキレンポリアミンの活性水素含有アミノ基の活性水素の当量を越えて結合する。

【0019】

ポリアルキレンイミンに付加されるアルキレンオキシドは、1種のみであっても良いし、2種以上であっても良い。2種以上のアルキレンオキシドがポリアルキレンイミンに付

50

加される場合は、ランダム形態に付加したものであっても良いし、ブロック形態に付加したものであっても良い。

【 0 0 2 0 】

アルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシド、1 - ブテンオキシド、2 - ブテンオキシド、トリメチルエチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラメチルエチレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、オクチレンオキシド、スチレンオキシド、1, 1 - ジフェニルエチレンオキシドなどが挙げられる。アルキレンオキシドとしては、これらの中でも、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドであり、より好ましくは、エチレンオキシドである。

10

【 0 0 2 1 】

アルキレンオキシドの付加重合数は、好ましくは1, 0 1 ~ 5 0 0 であり、より好ましくは2 ~ 5 0 0 であり、さらに好ましくは5 ~ 3 0 0 であり、特に好ましくは2 0 ~ 2 0 0 である。

【 0 0 2 2 】

ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) の質量平均分子量は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 0 であり、より好ましくは3 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 0 であり、さらに好ましくは5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 0 である。

【 0 0 2 3 】

ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) は、末端官能基を変換した末端基変換体であっても良い。このような末端基変換体としては、例えば、ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) の少なくとも1つ以上の末端の水酸基を、酢酸、無水酢酸等の炭素数2 ~ 2 2 の脂肪酸およびその酸無水物や、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸等のジカルボン酸などでエステル化したものが挙げられる。

20

【 0 0 2 4 】

ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) は、カルボキシル基、イソシアネート基、アミノ基、ハロゲン基等の基を複数有する架橋剤を反応させて得られる架橋体であっても良い。

【 0 0 2 5 】

ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) は、任意の適切な方法によって製造し得る。例えば、ポリアルキレンイミンの活性水素含有アミノ基に、アルキレンオキシドを反応触媒の存在下に付加重合させることで製造することができる。例えば、(a) 水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物もしくはアルコラート等の強アルカリ、またはアルキルアミン等を塩基触媒として用いるアニオン重合、(b) 金属および半金属のハロゲン化物、鉱酸、酢酸等を触媒として用いるカチオン重合、(c) アルミニウム、鉄、亜鉛等の金属アルコキシド、アルカリ土類化合物、ルイス酸等を組み合わせたものを用いる配位重合などにより製造することができる。ポリアルキレンイミンへのアルキレンオキシド等の付加は、例えば、質量平均分子量1 0 0 ~ 1 0 0 0 0 のポリアルキレンイミン1 0 0 質量部に対し、アルキレンオキシド1 0 0 0 ~ 5 0 0 0 質量部を使用し、温度1 0 0 ~ 2 0 0 、圧力2 ~ 1 0 k g / c m ² で、水酸化カリウムを反応触媒として加圧下に反応させて行うことができる。

30

40

【 0 0 2 6 】

ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) としては、任意の適切な市販品を採用しても良い。

【 0 0 2 7 】

B . ポリカルボン酸 (塩) (I I)

ポリカルボン酸 (塩) (I I) は、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸 (塩) 単量体および/またはモノエチレン性不飽和ジカルボン酸 (塩) またはその無水物である単量体を重合して得られる。

【 0 0 2 8 】

50

モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体としては、好ましくは、炭素数 3 ~ 8 個のモノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体である。このようなモノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体としては、例えば、アクリル酸（塩）、メタクリル酸（塩）、クロトン酸（塩）、イソクロトン酸（塩）、 α -ヒドロキシアクリル酸（塩）などが挙げられる。モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体は、1 種のみであっても良いし、2 種以上の混合物であっても良い。モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体としては、より好ましくは、アクリル酸（塩）、メタクリル酸（塩）であり、さらに好ましくはアクリル酸（塩）である。

【0029】

モノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）またはその無水物である単量体としては、好ましくは、炭素数 4 ~ 6 個のモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）またはその無水物である。このようなモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）またはその無水物である単量体としては、例えば、マレイン酸（塩）、イタコン酸（塩）、メサコン酸（塩）、フマル酸（塩）、シトラコン酸（塩）、これらの中で無水物の形を有し得るものはその無水物などが挙げられる。モノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）またはその無水物である単量体は、1 種のみであっても良いし、2 種以上の混合物であっても良い。モノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）またはその無水物である単量体としては、より好ましくは、マレイン酸（塩）、無水マレイン酸（塩）である。

【0030】

ポリカルボン酸（塩）（II）としては、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは、ポリアクリル酸（塩）、ポリメタクリル酸（塩）であり、より好ましくはポリアクリル酸（塩）である。

【0031】

ポリカルボン酸（塩）（II）の質量平均分子量は、本発明の効果をより発現させ得る点で、好ましくは 500 ~ 200000 であり、より好ましくは 1000 ~ 100000 であり、さらに好ましくは 2000 ~ 500000 であり、特に好ましくは 3000 ~ 100000 であり、最も好ましくは 4000 ~ 50000 である。

【0032】

ポリカルボン酸（塩）（II）は、任意の適切な方法によって製造し得る。例えば、モノエチレン性不飽和モノカルボン酸（塩）単量体および/またはモノエチレン性不飽和ジカルボン酸（塩）またはその無水物である単量体を重合開始剤等の存在下に重合させることで製造することができる。

【0033】

ポリカルボン酸（塩）（II）としては、任意の適切な市販品を採用しても良い。

【0034】

C. 重合体組成物

本発明の重合体組成物は、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドが付加したポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物（I）と、ポリカルボン酸（塩）（II）とを含む。

【0035】

本発明の重合体組成物中、ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物（I）とポリカルボン酸（塩）（II）との合計量の含有割合は、好ましくは 50 質量% ~ 100 質量% であり、より好ましくは 70 質量% ~ 100 質量% であり、さらに好ましくは 80 質量% ~ 100 質量% であり、特に好ましくは 90 質量% ~ 100 質量% である。本発明の重合体組成物中、ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物（I）とポリカルボン酸（塩）（II）との合計量の含有割合を上記範囲内に調整することにより、一層優れたシリカスケール分散能を有する重合体組成物を提供することができる。

【0036】

本発明の重合体組成物中、ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物（I）とポリカルボン酸（塩）（II）との含有比率は、質量比率で、好ましくは（I）/（II）

10

20

30

40

50

= 1 ~ 99 / 99 ~ 1 であり、より好ましくは (I) / (II) = 5 ~ 95 / 95 ~ 5 であり、さらに好ましくは (I) / (II) = 10 ~ 90 / 90 ~ 10 であり、さらに好ましくは (I) / (II) = 15 ~ 85 / 85 ~ 15 であり、さらに好ましくは (I) / (II) = 20 ~ 80 / 80 ~ 20 であり、特に好ましくは (I) / (II) = 25 ~ 75 / 75 ~ 25 であり、最も好ましくは (I) / (II) = 30 ~ 70 / 70 ~ 30 である。本発明の重合体組成物中、ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) とポリカルボン酸 (塩) (II) との含有比率を、質量比率で上記範囲内に調整することにより、一層優れたシリカスケール分散能を有する重合体組成物を提供することができる。

【0037】

本発明の重合体組成物は、例えば、ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) とポリカルボン酸 (塩) (II) と、必要に応じてその他の成分を、任意の適切な方法によって混合することによって得ることができる。

10

【0038】

D. 洗剤ビルダー

本発明の重合体組成物は、洗剤ビルダーとして用い得る。洗剤ビルダーは、衣料用、食器用、住居用、毛髪用、身体用、歯磨き用、および自動車用など、様々な用途の洗剤に添加されて使用され得る。

【0039】

E. 洗剤組成物

本発明におけるポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) または本発明の重合体組成物は、洗剤組成物に添加し得る。

20

【0040】

洗剤組成物に対するポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) の含有割合としては、任意の適切な含有割合を採用し得る。優れたビルダー性能を発揮し得るという観点からは、ポリアルキレンイミンアルキレンオキシド付加物 (I) の含有割合は、洗剤組成物の全量に対して、好ましくは 0.1 質量% ~ 15 質量% であり、より好ましくは 0.3 質量% ~ 10 質量% であり、さらに好ましくは 0.5 質量% ~ 5 質量% である。

【0041】

洗剤用途で用いられる洗剤組成物には、通常、洗剤に用いられる界面活性剤や添加剤が含まれる。

30

【0042】

界面活性剤や添加剤としては、任意の適切な界面活性剤や添加剤を採用し得る。

【0043】

洗剤組成物は、粉末洗剤組成物であっても良いし、液体洗剤組成物であっても良い。

【0044】

界面活性剤は、好ましくは、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、および両性界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種である。これらの界面活性剤の中から 2 種以上が併用される場合、アニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤との合計量が、界面活性剤の全量に対して、好ましくは 50 質量% 以上であり、より好ましくは 60 質量% 以上であり、さらに好ましくは 70 質量% 以上であり、特に好ましくは 80 質量% 以上である。

40

【0045】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルケニルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和脂肪酸塩、不飽和脂肪酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルリン酸エステルまたはその塩、アルケニルリン酸エステルまたはその塩などが挙げられる。これらのアニオン性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基は、メチル基などのアルキル基が分岐されたものであってもよい。

50

【 0 0 4 6 】

ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキサイドなどが挙げられる。これらのノニオン性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基は、メチル基などのアルキル基が分岐されたものであってもよい。

【 0 0 4 7 】

カチオン性界面活性剤としては、好ましくは、第 4 級アンモニウム塩などが挙げられる。

10

【 0 0 4 8 】

両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシル型両性界面活性剤、スルホベタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。これらのカチオン性界面活性剤、両性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基は、メチル基などのアルキル基が分岐されたものであってもよい。

【 0 0 4 9 】

界面活性剤の配合割合は、洗剤組成物の全量に対して、好ましくは 1 0 質量 % ~ 6 0 質量 % であり、より好ましくは 1 5 質量 % ~ 5 0 質量 % であり、さらに好ましくは 2 0 質量 % ~ 4 5 質量 % であり、特に好ましくは 2 5 質量 % ~ 4 0 質量 % である。界面活性剤の配合割合が少なすぎると、十分な洗浄力を発揮することができなくなるおそれがあり、界面活性剤の配合割合が多すぎると、経済性が低下するおそれがある。

20

【 0 0 5 0 】

添加剤としては、例えば、アルカリビルダー、キレートビルダー、カルボキシメチルセルロースナトリウムなどの汚染物質の再沈着を防止するための再付着防止剤、ベンゾトリアゾールやエチレン - チオ尿素などの汚れ抑制剤、ソイルリリース剤、色移り防止剤、柔軟剤、pH 調節のためのアルカリ性物質、香料、可溶化剤、蛍光剤、着色剤、起泡剤、泡安定剤、つや出し剤、殺菌剤、漂白剤、漂白助剤、酵素、染料、溶媒などが挙げられる。また、粉末洗剤組成物の場合にはゼオライトを配合することが好ましい。

【 0 0 5 1 】

洗剤組成物は、本発明におけるポリアルキレンイミンアルキレンオキサイド付加物 (I) または本発明の重合体組成物に加えて、他の洗剤ビルダーを含んでもよい。

30

【 0 0 5 2 】

他の洗剤ビルダーとしては、任意の適切な他の洗剤ビルダーを採用し得る。このような他の洗剤ビルダーとしては、例えば、炭酸塩、炭酸水素塩、珪酸塩などのアルカリビルダーや、トリポリリン酸塩、ピロリン酸塩、ボウ硝、ニトリロトリ酢酸塩、エチレンジアミンテトラ酢酸塩、クエン酸塩、(メタ)アクリル酸の共重合体塩、アクリル酸 - マレイン酸共重合体、フマル酸塩、ゼオライトなどのキレートビルダー、カルボキシメチルセルロースなどの多糖類のカルボキシル誘導体などが挙げられる。上記他の洗剤ビルダーに用いられる対塩としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の塩、アンモニウムの塩、アミンの塩などが挙げられる。

40

【 0 0 5 3 】

洗剤組成物中の、添加剤と他の洗剤用ビルダーの合計の配合割合は、好ましくは 0 . 1 質量 % ~ 5 0 質量 % であり、より好ましくは 0 . 2 質量 % ~ 4 0 質量 % であり、さらに好ましくは 0 . 3 質量 % ~ 3 5 質量 % であり、特に好ましくは 0 . 4 質量 % ~ 3 0 質量 % であり、最も好ましくは 0 . 5 質量 % ~ 2 0 質量 % 以下である。洗剤組成物中の添加剤と他の洗剤用ビルダーの合計の配合割合が 0 . 1 質量 % 未満であると、十分な洗剤性能を発揮することができなくなるおそれがあり、5 0 質量 % を超えると経済性が低下するおそれがある。

【 0 0 5 4 】

洗剤組成物の概念には、家庭用洗剤の合成洗剤、繊維工業その他の工業用洗剤、硬質表

50

面洗剤のほか、その成分の１つの働きを高めた漂白洗剤などの特定の用途にのみ用いられる洗剤も含まれる。

【００５５】

洗剤組成物が液体洗剤組成物である場合、液体洗剤組成物に含まれる水分量は、液体洗剤組成物の全量に対して、好ましくは０．１質量％～７５質量％であり、より好ましくは０．２質量％～７０質量％であり、さらに好ましくは０．５質量％～６５質量％であり、さらに好ましくは０．７質量％～６０質量％であり、特に好ましくは１質量％～５５質量％であり、最も好ましくは１．５質量％～５０質量％である。

【００５６】

洗剤組成物が液体洗剤組成物である場合、該洗剤組成物は、カオリン濁度が、好ましくは２００ｍｇ／Ｌ以下であり、より好ましくは１５０ｍｇ／Ｌ以下であり、さらに好ましくは１２０ｍｇ／Ｌ以下であり、特に好ましくは１００ｍｇ／Ｌ以下であり、最も好ましくは５０ｍｇ／Ｌ以下である。なお、カオリン濁度の測定方法としては、例えば、厚さ１０ｍｍの５０ｍｍ角セルに均一に攪拌した試料（液体洗剤）を仕込み、気泡を除いた後、日本電色株式会社製ＮＤＨ２０００（商品名、濁度計）を用いて２５でのＴｕｂｉｄｉｔｙ（カオリン濁度：ｍｇ／Ｌ）を測定する方法が挙げられる。

10

【００５７】

洗剤組成物に配合することができる酵素としては、例えば、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼなどが挙げられる。これらの酵素の中でも、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼ、アルカリセルラーゼが好ましい。

20

【００５８】

酵素の添加量は、洗剤組成物全量に対して、５質量％以下であることが好ましい。５質量％を超えると、洗浄力の向上が見られなくなり、経済性が低下するおそれがある。

【００５９】

アルカリビルダーとしては、例えば、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩などが挙げられる。キレートビルダーとしては、例えば、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、ＥＤＴＡ（エチレンジアミン四酢酸）、ＤＴＰＡ（ジエチレントリアミン五酢酸）、ＳＴＰＰ（トリポリリン酸ナトリウム）、クエン酸などが挙げられる。なお、本発明において必須に用いる重合体以外のその他の水溶性ポリカルボン酸系ポリマーを用いても良い。

30

【００６０】

洗剤組成物は、分散能に優れ、さらに長期間保存した場合の性能低下や低温で保持した場合の不純物析出などが生じにくい極めて高品質剤性能で安定性に優れた洗剤とすることができる。

【実施例】

【００６１】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「％」は「質量％」を意味する。また、本明細書において、「質量」は「重量」と読み替えても良い。

【００６２】

< 重合体の質量平均分子量（ M_w ）の測定方法 >

40

重合体の質量平均分子量（ M_w ）の測定は、下記条件にて行った。

装置：株式会社日立製作所 L-7000シリーズ

検出器：HITACHI RI Detector L-7490

カラム：東ソー株式会社製 TSK-guard column+TSK-GEL-M+ TSK-GEL-2500

カラム温度：４０

流速：０．４ｍＬ／ｍｉｎ

溶離液：ホウ酸１００ｍＭ（ｐＨ９．２）／アセトニトリル＝８０／２０（％）

検量線：ジーエルサイエンス株式会社製 POLYETHYLENE GLYCOL

50

【００６３】

< ポリマー中の残存アクリル酸の測定方法 >

ポリマー中の残存アクリル酸の測定は、下記条件にて行った。

装置：株式会社日立製作所 L - 7000 シリーズ

検出器：HITACHI RI Detector L - 7490

カラム：東ソー株式会社製 TSK-guard column + TSK-GEL - M + TSK-GEL - 2500

カラム温度：40

流速：0.4 mL/min

溶離液：ホウ酸 100 mM (pH 9.2) / アセトニトリル = 80 / 20 (%)

検量線：アクリル酸 10、50、100、500 ppm にて絶対検量線を作成。

10

【0064】

< シリカスケール分散能の評価方法 >

グリシン：67.56 g、塩化ナトリウム：52.60 g、および、48 質量% 水酸化ナトリウム：5.00 g に純水を加えて 600.0 g とし溶液 (1) とした。溶液 (1) : 60.0 g に、塩化カルシウム・2水和物：0.147 g、および、純水を加えて、1000.0 g とし、溶液 (2) とした。一方で、各重合体組成物の 0.10 質量% 水溶液を 10 g 程度調製し、溶液 (3) とした。試験管に、シリカスケールを想定したケイ酸塩としてタルク：0.30 g、溶液 (2) : 27.0 g、溶液 (3) : 3.0 g を入れ、ゴム栓で蓋をした。試験管をゆっくり上下に 60 往復反転させた。さらに、試験管の蓋を外してラップで上部を覆い、安定した場所に 30 分間静置した。試験液の上澄み液を 5 mL のホールピペットで採取し、1 cm セルに入れ、液の吸光度を UV 検出器 (波長 380 nm) で測定した。吸光度をシリカスケール分散能とみなした。吸光度が高いほどシリカスケール分散能が優れることを意味する。

20

【0065】

< 使用した重合体 >

DL453 : (株) 日本触媒製、アクアリック DL453、ポリアクリル酸ナトリウム、 $M_w = 50000$

【0066】

SP006 : (株) 日本触媒製、エポミン SP006、ポリエチレンイミン、 $M_w = 600$

30

【0067】

重合体 A : SP006 の末端 NH へのエチレンオキシド 20 モル付加体

【0068】

AS58 : (株) 日本触媒製、アクアリック AS58、ポリアクリル酸、 $M_w = 80000$

【0069】

P1000 : (株) 日本触媒製、ポリエチレンイミン、 $M_w = 70000$ 、

【0070】

重合体 B : 温度計、攪拌機を備えたガラス製セパラブルフラスコに、P1000 : 165 g および純水 : 151.3 g を仕込み、攪拌下で 90 に昇温した後、80 質量% アクリル酸水溶液 (以下、80% AA とも称する) : 93.2 g を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、さらに同温度を維持し、80% AA の滴下終了の 90 分後に 48 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 (以下、48% NaOH とも称する) : 34.5 g を 10 分かけて投入した。滴下終了後、さらに同温度を維持し 6 時間反応させた。その後、60 の乾燥機中で 14 日間静置することで、反応を熟成させ、アクリル酸ナトリウムがポリエチレンイミンにマイケル付加したポリマーである AM108 を得た。得られたポリマーの GPC 分析の結果から、質量平均分子量 $M_w = 270000$ 、未反応の残存アクリル酸は 0.7% であった。

40

【0071】

〔実施例 1〕

50

10 ml のスクリー管に、DL 453 の 10 質量%水溶液：1.5 g と重合体 A の 10 質量%水溶液：3.5 g を投入し、均一になるまで攪拌し、10 質量%の重合体組成物 (1) を得た。

評価結果を表 1 に示した。

【0072】

〔実施例 2〕

10 ml のスクリー管に、DL 453 の 10 質量%水溶液：3.0 g と重合体 A の 10 質量%水溶液：3.0 g を投入し、均一になるまで攪拌し、10 質量%の重合体組成物 (2) を得た。

評価結果を表 1 に示した。

10

【0073】

〔実施例 3〕

10 ml のスクリー管に、DL 453 の 10 質量%水溶液：3.5 g と重合体 A の 10 質量%水溶液：1.5 g を投入し、均一になるまで攪拌し、10 質量%の重合体組成物 (3) を得た。

評価結果を表 1 に示した。

【0074】

〔比較例 1〕

重合体 A の 10 質量%水溶液のみを、10 質量%の重合体組成物 (C 1) とした。

評価結果を表 1 に示した。

20

【0075】

〔比較例 2〕

DL 453 の 10 質量%水溶液のみを、10 質量%の重合体組成物 (C 2) とした。

評価結果を表 1 に示した。

【0076】

〔比較例 3〕

AS 58 の 10 質量%水溶液のみを、10 質量%の重合体組成物 (C 3) とした。

評価結果を表 1 に示した。

【0077】

〔比較例 4〕

重合体 B の 10 質量%水溶液のみを、10 質量%の重合体組成物 (C 4) とした。

評価結果を表 1 に示した。

30

【0078】

【表 1】

		分散液中の 重合体組成物 濃度 (p p m)	シリカスケール 分散能
実施例 1	DL 4 5 3 / 重合体 A = 3 0 / 7 0	1 0 0	0. 7 3 1
実施例 2	DL 4 5 3 / 重合体 A = 5 0 / 5 0	1 0 0	0. 7 3 0
実施例 3	DL 4 5 3 / 重合体 A = 7 0 / 3 0	1 0 0	0. 6 5 8
比較例 1	重合体 A	1 0 0	0. 3 1 5
比較例 2	DL 4 5 3	1 0 0	0. 4 0 1
比較例 3	AS 5 8	1 0 0	0. 1 9 9
比較例 4	重合体 B	1 0 0	0. 3 0 7

10

20

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明の重合体組成物は、例えば、スケール防止剤などの水処理剤に利用可能である。また、洗剤添加剤、顔料分散剤、各種分散剤などにも利用可能である。