(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
2019年9月12日(12.09.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/172365 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 33/02 (2006.01)　*C08F 2/38* (2006.01)
A61K 8/81 (2006.01)　*C08F 220/06* (2006.01)
A61Q 5/02 (2006.01)　*C08F 228/02* (2006.01)
A61Q 11/00 (2006.01)　*C08K 3/30* (2006.01)
A61Q 19/10 (2006.01)　*C11D 3/37* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/009053

(22) 国際出願日：　2019年3月7日(07.03.2019)

(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 2018-041839　2018年3月8日(08.03.2018)　JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(**NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 松本　理香 (**MATSUMOTO, Rika**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 佐野 友紀(**SANO, Yuki**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(**YASUTOMI & ASSOCIATES**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 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, JO, JP, KE, KG, KH, 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).

WO 2019/172365 A1

(54) **Title:** (METH)ACRYLIC ACID COPOLYMER-CONTAINING COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING (METH)ACRYLIC ACID COPOLYMER

(54) 発明の名称：（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物及び（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention provides a (meth)acrylic acid copolymer-containing composition which is able to sufficiently exhibit stability at low temperatures and calcium phosphate scale suppression ability at the same time. The present invention is a (meth)acrylic acid copolymer-containing composition which contains a (meth)acrylic acid copolymer that has a structural unit (a) derived from a (meth)acrylic acid (salt) and a structural unit (b) derived from a sulfonic acid monomer (B), and which is characterized in that: the copolymer contains the structural unit (b) at a ratio of 5-90% by mole relative to 100% by mole of all structural units, and has a weight average molecular weight of from 4,500 to 18,000; and the composition has a concentration of a sulfur atom-containing inorganic component, which is not incorporated in the copolymer, of 6,000 ppm or less in terms of sulfur atoms.

(57) 要約：本発明は、低温安定性とリン酸カルシウムスケール抑制能とをともに充分に発揮することができる（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物を提供する。本発明は、（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位（ａ）とスルホン酸系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）とを有する（メタ）アクリル酸系共重合体を含む組成物であって、該共重合体は、構造単位（ｂ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して、５～９０モル％であり、重量平均分子量が４，５００～１８，０００であり、該組成物は、共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度が６０００ｐｐｍ以下であることを特徴とする（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物である。

［続葉有］

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物及び（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物及び（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法に関する。より詳しくは、水処理剤等に有用な（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物及び（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] （メタ）アクリル酸系共重合体は、水溶性重合体であり、種々の分野において広く使用されているが、その中でも、低分子量のものはキレート能や分散性能に優れており、無機顔料や金属イオン等の分散剤；洗剤ビルダー；防食剤やスケール防止剤等の水処理剤等の各種用途に好適に使用されている。例えば、冷却水系やボイラー水系、海水淡水化装置、パルプ溶解釜、黒液濃縮釜等では、内壁に炭酸カルシウム、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、水酸化亜鉛、ケイ酸マグネシウム等の析出物（スケール）が付着し、熱効率の低下や局部腐食等の運転上の障害を生じることがあるが、そのスケールを抑制又は除去するために防食剤やスケール防止剤として（メタ）アクリル酸系共重合体が用いられている。

[0003] このような（メタ）アクリル酸系共重合体や製造方法について、例えば、特許文献１には、特定の構造の（メタ）アクリル酸系単量体（Ａ）由来の構成単位（ａ）および該（メタ）アクリル酸系単量体（Ａ）と共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体（Ｂ）由来の構成単位（ｂ）を有する共重合体であり、かつ、主鎖末端の少なくとも一方にスルホン酸基（但し、該スルホン酸基は、アンモニウム塩、アルカリ金属塩、もしくは有機アミン基の塩になっていてもよい。）を有している（メタ）アクリル酸系共重合体であって、前

記構成単位（ｂ）が、特定の構造の（メタ）アリルエーテル系単量体（Ｂ１）由来の構成単位（ｂ１）を少なくとも含み、かつ、前記構成単位（ａ）と前記構成単位（ｂ１）の相互割合が、前記構成単位（ａ）７０～９５モル％、前記構成単位（ｂ１）５～３０モル％である、ことを特徴とする（メタ）アクリル酸系共重合体が開示されている。

また特許文献２には、（メタ）アクリル酸系水溶性単量体を水溶液重合して（メタ）アクリル酸系重合体を製造するに際し、重合後の反応液中の重合体の単量体換算濃度が３８～７２重量％となるのに必要な（メタ）アクリル酸系水溶性単量体、重合開始剤及び次亜リン酸（塩）を水性媒体中に逐次導入して重合することを特徴とする（メタ）アクリル酸系水溶性重合体の製造方法が開示されている。

特許文献３及び４にも、水処理剤等に用いられる（メタ）アクリル酸系共重合体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００２－００３５３６号公報

特許文献2：特開平６－２６３８０３号公報

特許文献3：特開平６－２８７２０８号公報

特許文献4：特表２０１４－５１１４０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述のとおり、水処理剤等の用途に用いられる種々の（メタ）アクリル酸系共重合体が開示されているが、従来の（メタ）アクリル酸系共重合体を含む組成物は、低温保存した際に芒硝が析出しやすいものであったり、リン酸カルシウムスケール抑制において充分ではなかったり、低温安定性とリン酸カルシウムスケール抑制能との両立の点で充分ではなかった。特に、組成物中にいったん芒硝が析出すると、除くことは困難であるため、（メタ）アクリ

ル酸系共重合体の輸送や貯蔵、取り扱い性において、問題があった。

[0006] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、低温安定性とリン酸カルシウムスケール抑制能とをともに充分に発揮することができる（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、（メタ）アクリル酸系共重合体を含む組成物について種々検討したところ、組成物中の共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度を特定の範囲とすることにより、低温で保存した場合にも芒硝の析出を充分に抑制し、低温安定性に優れることを見出した。更に共重合体をスルホン酸系単量体由来の構造単位を特定の割合で有し、特定の範囲の重量平均分子量を有するものとすることにより、リン酸カルシウムスケール抑制能に優れることを見いだした。このように上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。

[0008] すなわち本発明は、（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位（ａ）とスルホン酸系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）とを有する（メタ）アクリル酸系共重合体を含む組成物であって、上記共重合体は、構造単位（ｂ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して、５～９０モル％であり、重量平均分子量が４，５００～１８，０００であり、上記組成物は、共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度が６０００ｐｐｍ以下である（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物である。

[0009] 上記共重合体は、構造単位（ｂ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して、１０～９０モル％であることが好ましい。

[0010] 上記共重合体は、構造単位（ａ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して、１０～９５モル％であることが好ましい。

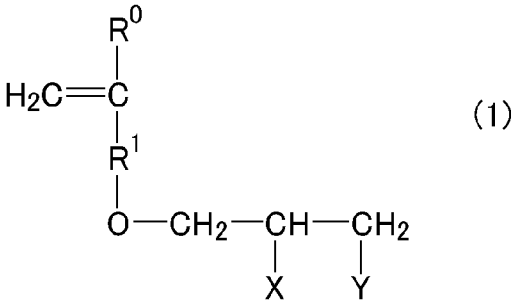
[0011] 上記共重合体は、（メタ）アクリル酸（塩）及びスルホン酸系単量体（Ｂ）以外のその他の単量体（Ｅ）由来の構造単位（ｅ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して０～２０モル％であることが好ましい。

[0012] 上記共重合体は、重量平均分子量が４，５００～１７，０００であることが

好ましい。

[0013] 上記スルホン酸系単量体（Ｂ）は、下記式（１）；

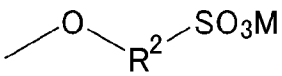
[0014] [化1]



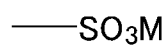
(1)

[0015] （式中、Ｒ^{0}は、水素原子又はメチル基を表す。Ｒ^{1}は、ＣＨ$_{2}$基、ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$基又は直接結合を表す。Ｘ、Ｙは、水酸基、下記式（２）又は（３）で表される構造のいずれか一つを表す（但し、Ｘ、Ｙの少なくとも一方は下記式（２）又は（３）で表される構造を表す）。

[0016] [化2]



(2)



(3)

[0017] （式（２）中、Ｒ^{2}は、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基、又は、置換基を有していてもよい炭素数６～１０のアリーレン基を表す。式（２）又は（３）中、Ｍは、水素原子、金属原子、アンモニウム基、有機アミン塩、有機アンモニウム基からなる群より選ばれる少なくとも１種を表す。））

で表される単量体であることが好ましい。

[0018] 上記共重合体は、リン原子含有基を有することが好ましい。

[0019] 上記共重合体は、次亜リン酸（塩）及び／又は亜リン酸（塩）由来の構造を有することが好ましい。

[0020] 上記組成物は、下記リン酸カルシウムスケール抑制試験におけるスケール抑制率が、４０％以上であることが好ましい。

＜リン酸カルシウムスケール抑制試験＞

共重合体（濃度１２ｍｇ／Ｌ）と、リン酸イオン（９ｍｇPO_4^{3-}／Ｌ）とを含み、カルシウム硬度（炭酸カルシウム換算）が５００ｍｇ$CaCO_3$／Ｌである試験液を６０℃で２４時間静置した後の残留リン酸イオン濃度を分析し、下記式により、リン酸カルシウムスケール抑制率を求める。

リン酸カルシウムスケール抑制率（％）＝１００×（Ｒ－Ｑ）／（Ｐ－Ｑ）

Ｐ：試験開始時（仕込み）の試験液中のリン酸イオン濃度（ｍｇ／Ｌ）

Ｑ：ブランク（共重合体未添加）の残留リン酸イオン濃度（ｍｇ／Ｌ）

Ｒ：残留リン酸イオン濃度（ｍｇ／Ｌ）。

[0021] 本発明はまた、上記（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物を含む水処理剤でもある。

[0022] 本発明はまた、上記（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物を含む洗浄剤でもある。

[0023] 本発明はさらに、（メタ）アクリル酸系共重合体を製造する方法であって、上記製造方法は、（メタ）アクリル酸（塩）とスルホン酸系単量体（Ｂ）とを含む単量体成分をリン原子含有化合物の存在下で重合させる工程を含み、上記単量体成分中のスルホン単量体酸系単量体（Ｂ）の割合が、全単量体成分１００モル％に対して、５～９０モル％であり、得られる共重合体の重量平均分子量が４，５００～１８，０００である（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法でもある。

[0024] 上記製造方法は、得られる共重合体の構造単位（ｂ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して、１０～９０モル％であることが好ましい。

[0025] 上記製造方法は、得られる共重合体の構造単位（ａ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して、１０～９５モル％であることが好ましい。

[0026] 上記製造方法は、得られる共重合体の（メタ）アクリル酸（塩）及びスルホン酸系単量体（Ｂ）以外のその他の単量体（Ｅ）由来の構造単位（ｅ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して０～２０モル％であることが好ましい。

[0027] 上記製造方法は、得られる共重合体の重量平均分子量が４，５００～１７，

０００であることが好ましい。

[0028] 上記重合工程においてスルホン酸系単量体（Ｂ）は、連続的に、２段階以上の滴下速度で反応器に滴下されることが好ましい。

[0029] 上記リン原子含有化合物は、次亜リン酸（塩）であることが好ましい。

発明の効果

[0030] 本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物は、上述の構成よりなり、低温安定性とリン酸カルシウムスケール抑制能とをともに充分に発揮することができるため、水処理剤等に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0031] 以下に本発明の好ましい形態について具体的に説明するが、本発明は以下の記載のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。なお、以下に記載される本発明の個々の好ましい形態を２又は３以上組み合わせた形態も、本発明の好ましい形態に該当する。また、特に断りのない限り、本明細書において「ｐｐｍ」は「質量ｐｐｍ」を意味するものとする。

[0032] ≪（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物≫

本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物（以下、本発明の組成物ともいう）は、（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位（ａ）とスルホン酸系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）とを有する（メタ）アクリル酸系共重合体を含み、共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度が６０００ｐｐｍ以下である。これにより、組成物中の芒硝の析出を充分に抑制することができる。

上記共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分とは、組成物に含まれる重合開始剤、連鎖移動剤等の未反応原料や副生成物等であって、硫黄原子を有する無機成分である。

共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度として好ましくは５５００ｐｐｍ以下であり、より好ましくは５０００ｐｐｍ以下であり、更に好ましくは４０００ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは３

０００ｐｐｍ以下である。

上記硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度としては、０ｐｐｍを超えることが好ましい。より好ましくは５００ｐｐｍ以上であり、更に好ましくは１０００ｐｐｍ以上であり、一層好ましくは１５００ｐｐｍ以上であり、特に好ましくは２０００ｐｐｍ以上である。

上記硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度が６０００ｐｐｍ以下である組成物は、例えば、共重合体の製造において、硫黄原子を有する重合開始剤、硫黄原子を有する連鎖移動剤の量を調節することにより得ることができる。

また、共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0033] 上記本発明の組成物は、上記リン酸カルシウムスケール抑制試験におけるスケール抑制率が、４０％以上であることが好ましい。より好ましくは６０％以上であり、更に好ましくは７０％以上であり、特に好ましくは８０％以上である。

[0034] 本発明の組成物は、（メタ）アクリル酸系共重合体の割合が、組成物１００質量％に対して、３０～７０質量％であることが好ましい。より好ましくは３５～６０質量％であり、更に好ましくは４０～５５質量％である。

[0035] 本発明の組成物のｐＨに関して、好ましくは１．５～６であり、より好ましくは５以下である。上記組成物のｐＨがこの範囲であると、低温安定性により優れるため好ましい。

[0036] ＜（メタ）アクリル酸系共重合体＞

上記（メタ）アクリル酸系共重合体は、構造単位（ｂ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して、５～９０モル％である。

上記構造単位（ｂ）の割合の下限として好ましい範囲は７．５モル％以上である。これにより、本発明の組成物がリン酸カルシウムスケール抑制能により優れるものとなる。より好ましくは１０モル％以上であり、更に好ましくは１２．５モル％以上であり、一層好ましくは１５モル％以上であり、より

一層好ましくは１７モル％以上であり、更に一層好ましくは１８モル％以上であり、特に好ましくは２０モル％以上である。また、上限は７０モル％以下であることが好ましい。より好ましくは６０モル％以下、更に好ましくは５０モル％以下であり、一層好ましくは４０モル％以下であり、特に好ましくは３０モル％以下である。

[0037] 上記（メタ）アクリル酸系共重合体における構造単位（ａ）の割合は、全構造単位１００モル％に対して、１０～９５モル％であることが好ましい。これにより、本発明の組成物は、カルシウム捕捉能により優れ、またリン酸カルシウムスケール抑制能にもより優れるものとなる。より好ましい下限は３０モル％以上であり、更に好ましくは４０モル％以上であり、一層好ましくは５０モル％以上であり、特に好ましくは６０モル％以上である。また、より好ましい上限は９０モル％以下であり、更に好ましくは８５モル％以下であり、一層好ましくは８３モル％以下であり、より一層好ましくは８２モル％以下であり、特に好ましくは８０モル％以下である。

[0038] 上記（メタ）アクリル酸系共重合体は、（メタ）アクリル酸（塩）及びスルホン酸系単量体（Ｂ）以外のその他の単量体（Ｅ）由来の構造単位（ｅ）を有していてもよく、構造単位（ｅ）の割合としては特に制限されないが、全構造単位１００モル％に対して０～２０モル％であることが好ましい。より好ましくは０～１０モル％であり、更に好ましくは０～５モル％であり、最も好ましくは０モル％である。

[0039] 上記（メタ）アクリル酸系共重合体は、リン原子含有基を有するものであることが好ましい。これにより、本発明の組成物は、水処理剤等に使用した場合、使用時のポリマー濃度を分析するためのマーカーとして利用可能である。また、耐熱性が向上する可能性がある。

より好ましくは、次亜リン酸（塩）、亜リン酸（塩）由来の構造、すなわち、次亜リン酸（塩）基、亜リン酸（塩）基を有するものであり、更に好ましくは次亜リン酸（塩）基を有するものである。

なお、上記次亜リン酸（塩）基は、次亜リン酸基又はこの塩を意味し、上記

亜リン酸（塩）基は、亜リン酸基又はこの塩を意味する。

リン原子含有基を有する（メタ）アクリル酸系共重合体は、例えば、共重合体の製造においてリン原子含有化合物を連鎖移動剤として用いることにより得ることができる。

また、例えば、次亜リン酸（塩）を連鎖移動剤として用いることにより、共重合体の主鎖末端に、次亜リン酸（塩）基を導入することができる。

上記主鎖末端の次亜リン酸（塩）基を有する構造単位の分析は、例えば、^{31}Ｐ－ＮＭＲ測定等により行うことができる。

なお、上記共重合体の製造において連鎖移動剤として、次亜リン酸（塩）のように反応部位を複数有する化合物を使用する場合、共重合体の分子末端以外にリンを含む構造単位が形成される場合があり得る（例えば、ホスフィン酸ナトリウム基は、分子末端以外にも－Ｐ（＝Ｏ）（ＯＮａ）－として分子内に取り込まれ得る。）。この場合であっても、^{31}Ｐ－ＮＭＲ等により分子末端のリンを含む構造単位を測定することは可能である。

[0040] 上記（メタ）アクリル酸系共重合体は、重量平均分子量が４，５００～１８，０００である。好ましくは４，５００以上１７，０００以下であり、より好ましくは１６，０００以下であり、更に好ましくは１５，０００以下であり、一層好ましくは１４，０００以下であり、特に好ましくは１３，０００以下である。

重量平均分子量としてより好ましくは５，０００以上であり、更に好ましくは５，５００以上であり、一層好ましくは６，０００以上であり、特に好ましくは６，５００以上である。

また上記共重合体における構造単位（ｂ）の割合が、２０モル％以上である場合には、共重合体の重量平均分子量が１０，０００～１５，０００と比較的大きい範囲であっても、リン酸カルシウムスケール抑制能をより充分に発揮することができる。

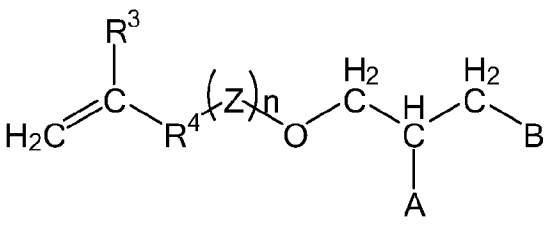
共重合体の重量平均分子量は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0041] 上記（メタ）アクリル酸系共重合体は、（メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位（ａ）を有するものである。（メタ）アクリル酸（塩）とは、アクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸塩を表す。これらの中でも、アクリル酸、アクリル酸塩が好ましい。これらの（メタ）アクリル酸（塩）は、１種を用いてもよく、２種以上を用いてもよい。

上記（メタ）アクリル酸（塩）における塩としては、金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩が挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属塩が好ましく、より好ましくは、ナトリウム塩である。これら（メタ）アクリル酸（塩）における塩は、１種であってもよいし、２種以上であってもよい。

[0042] 上記（メタ）アクリル酸系共重合体は、スルホン酸系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）を有するものである。上記スルホン酸系単量体（Ｂ）は、スルホン酸（塩）基とエチレン性不飽和炭化水素基を有するものであれば、特に制限されないが、例えば、３－（メタ）アリルオキシ－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸、２－（メタ）アリルオキシエチレンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、ｐ－スチレンスルホン酸、α－メチル－ｐ－スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルスルファミン酸、（メタ）アリルスルホン酸、イソプレンスルホン酸、４－（アリルオキシ）ベンゼンスルホン酸、１－メチル－２－プロペン－１－スルホン酸、１，１－ジメチル－２－プロペン－１－スルホン酸、３－ブテン－１－スルホン酸、１－ブテン－３－スルホン酸、２－アクリルアミド－１－メチルプロパンスルホン酸、２－アクリルアミドプロパンスルホン酸、２－アクリルアミド－ｎ－ブタンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－フェニルプロパンスルホン酸、２－（（メタ）アクリロイルオキシ）エタンスルホン酸、２－（メタ）アリルオキシエチレンスルホン酸や下記式（４）；

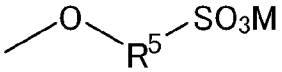
[0043] [化3]



(4)

[0044] （式（４）中、Ｒ^{3}は、水素原子又はメチル基を表す。Ｒ^{4}は、ＣＨ$_{2}$基、ＣＨ$_{2}$ＣＨ$_{2}$基又は直接結合を表す。Ｚは、同一若しくは異なって、炭素数２～２０のオキシアルキレン基を表す。ｎは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、１～３００の数を表す。Ａ、Ｂは、水酸基、下記式（５）又は（６）で表される構造のいずれか一つを表す（但し、Ａ、Ｂの少なくとも一方は下記式（５）又は（６）で表される構造を表す）。

[0045] [化4]



(5)

(6)

[0046] （式（５）中、Ｒ^{5}は、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基、又は、置換基を有していてもよい炭素数６～１０のアリーレン基を表す。式（５）又は（６）中、Ｍは、水素原子、金属原子、アンモニウム基、有機アミン塩、有機アンモニウム基からなる群より選ばれる少なくとも１種を表す。））で表される単量体等の（ポリ）アルキレングリコール含有不飽和スルホン酸等やこれらの塩が挙げられる。

[0047] 上記式（４）中、Ｚは、「同一若しくは異なって、」炭素数２～２０のオキシアルキレン基を表すが、これは、ポリアルキレングリコール中にｎ個存在するＺのオキシアルキレン基が全て同一であってもよく、異なっていてもよいことを意味する。

上記Ｚで表されるオキシアルキレン基は、アルキレンオキシド付加物であり、このようなアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、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、スチレンオキシド等の炭素数２～８のアルキレンオキシドが挙げられる。より好ましくは炭素数２～４のアルキレンオキシドであり、更に好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシドである。

親水性と疎水性とのバランス確保のため、ポリアルキレングリコール中のオキシアルキレン基として、オキシエチレン基を必須成分として有することが

好ましく、５０モル％以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、９０モル％以上がオキシエチレン基であることが更に好ましい。

[0048] 上記式（４）中、ｎは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、１～３００である。ｎとしては好ましくは２～１００であり、より好ましくは３～５５である。

[0049] 上記Ａ、Ｂの少なくとも一方として好ましくは式（６）で表される構造である。

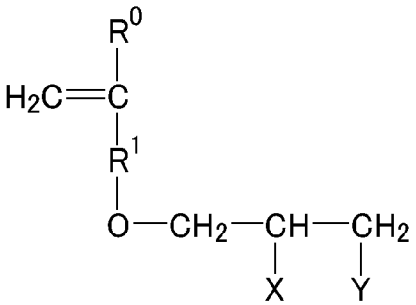
上記Ａ、Ｂのいずれか一方は水酸基であり、もう一方はスルホン酸（塩）基であることがより好ましい。更に好ましくはＡが水酸基であり、Ｂがスルホン酸（塩）基である。

上記式（５）における置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基、及び、置換基を有していてもよい炭素数６～１０のアリーレン基は、後述する式（２）における置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基、及び、置換基を有していてもよい炭素数６～１０のアリーレン基と同様である。

[0050] スルホン酸（塩）基における塩は、（メタ）アクリル酸（塩）における塩と同様のものが挙げられる。

上記スルホン酸系単量体（Ｂ）としては下記式（１）；

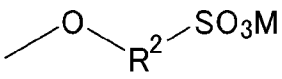
[0051] [化5]



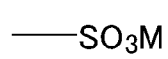
(1)

[0052] （式中、R^0は、水素原子又はメチル基を表す。R^1は、CH_2基、CH_2CH_2基又は直接結合を表す。Ｘ、Ｙは、水酸基、下記式（２）又は（３）で表される構造のいずれか一つを表す（但し、Ｘ、Ｙの少なくとも一方は下記式（２）又は（３）で表される構造を表す）。

[0053] [化6]



(2)



(3)

[0054] （式（２）中、Ｒ[2]は、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基、又は、置換基を有していてもよい炭素数６～１０のアリーレン基を表す。前記式（２）又は（３）中、Ｍは、水素原子、金属原子、アンモニウム基、有機アミン塩、有機アンモニウム基からなる群より選ばれる少なくとも１種を表す。））で表される単量体であることが好ましい。すなわち、上記共重合体は、上記式（１）で表される単量体由来の構造単位を有するものであることが好ましい。

上記Ｒ[0]として、好ましくは水素原子である。

上記Ｒ[1]として、好ましくはＣＨ$_2$基である。Ｒ[1]がＣＨ$_2$基であれば、本発明の効果をより効果的に発現させることができる。

[0055] 上記式（２）における炭素数１～１０のアルキレン基、炭素数６～１０のアリーレン基は、置換基を有していてもよく、置換基としては例えば、アルケニル基、アルコキシ基、水酸基、アシル基、エーテル基、アミド基、エステル基、ケトン基等が挙げられる。

なお上記アルキレン基、アリーレン基の炭素数は、上記置換基の炭素数も含むものとする。

上記アルキレン基としては、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基、ｎ－プロピレン基、イソプロピレン基、ｎ－ブチレン基、イソブチレン基、ｓｅｃ－ブチレン基、ｔｅｒｔ－ブチレン基、ｎ－ペンチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基等が挙げられる。

上記アルキレン基の炭素数として好ましくは１～８であり、より好ましくは１～４である。

上記アリーレン基としては、例えば、フェニル基；ベンジル基、１－フェニ

ルエチル基、２－フェニルエチル基、３－フェニルプロピル基、４－フェニルブチル基、スチリル基（Ｐｈ－ＣＨ＝Ｃ－基）、シンナミル基（Ｐｈ－ＣＨ＝ＣＨＣＨ$_2$－基）等のアリール基等から水素原子を１つ引き抜いて得られる基が挙げられる。

上記アリーレン基の炭素数として好ましくは６～８であり、より好ましくは６～７である。

上記Ｒ^{2}としては、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基が好ましい。

[0056] 上記Ｘ、Ｙの少なくとも一方として好ましくは式（３）で表される構造である。

上記Ｘ、Ｙのいずれか一方は水酸基であり、もう一方はスルホン酸（塩）基であることがより好ましい。更に好ましくはＸが水酸基であり、Ｙがスルホン酸（塩）基である。

上記スルホン酸系単量体（Ｂ）としては、３－（メタ）アリルオキシ－２－ヒドロキシ－１－プロパンスルホン酸又はその塩がより好ましい。３－（メタ）アリルオキシ－２－ヒドロキシ－１－プロパンスルホン酸は、加水分解しにくく、安定性に優れるため、環境性、安全性に優れる。また、３－（メタ）アリルオキシ－２－ヒドロキシ－１－プロパンスルホン酸は、例えば、ｐ－スチレンスルホン酸よりも経済性に優れる。

[0057] 上記（メタ）アクリル酸系共重合体は、（メタ）アクリル酸（塩）及びスルホン酸系単量体（Ｂ）以外のその他の単量体（Ｅ）由来の構造単位（ｅ）を有していてもよく、その他の単量体（Ｅ）としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、２－メチレングルタル酸、及びそれらの塩等の（メタ）アクリル酸以外のカルボキシル基含有単量体及びその塩；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、α－ヒドロキシメチルエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有アルキ

ル（メタ）アクリレート類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル等の（メタ）アクリル酸の炭素数１～１８のアルキル基のエステルである、アルキル（メタ）アクリレート類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びその４級化物等のアミノ基含有アクリレート；（メタ）アクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド等のアミド基含有単量体類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；スチレン等の芳香族ビニル系単量体類；マレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド誘導体；（メタ）アクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系単量体類；ビニルホスホン酸、（メタ）アリルホスホン酸等のホスホン酸基を有する単量体；（メタ）アクロレイン等のアルデヒド基含有ビニル系単量体類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、アリルアルコール、ビニルピロリドン等のその他官能基含有単量体類；ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、モノアルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、ビニルアルコール、（メタ）アリルアルコール、イソプレノール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドが１～３００モル付加した構造を有する単量体等のポリアルキレングリコール鎖含有単量体；等が挙げられる。これらその他の単量体についても、１種のみが単独で用いられてもよいし、２種以上が併用されてもよい。

[0058] ≪（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法≫

本発明はまた、（メタ）アクリル酸系共重合体を製造する方法であって、上記製造方法は、（メタ）アクリル酸（塩）とスルホン酸系単量体（Ｂ）とを含む単量体成分をリン原子含有化合物の存在下で重合させる工程を含み、上記単量体成分中のスルホン酸系単量体（Ｂ）の割合が、全単量体成分１００モル％に対して、５～９０モル％であり、得られる共重合体の重量平均分子量が４，５００～１８，０００である（メタ）アクリル酸系共重合体の製造

方法でもある。

単量体成分の具体例及び好ましい例、並びに、各単量体の好ましい割合は、上述のとおりである。

本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物の製造方法は、特に制限されないが、本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法により製造されることが好ましい。

[0059] 上記重合工程において、リン原子含有化合物を連鎖移動剤として用いることが好ましい。

リン原子含有化合物としては、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸（塩）（これらの水和物を含む）、亜リン酸、亜リン酸ナトリウム等の亜リン酸（塩）等が好ましい。これらの連鎖移動剤の存在下で、単量体成分を重合することにより、共重合体の主鎖末端に、リン原子含有基を導入することができる。これらの中でも、次亜リン酸（塩）を用いることがより好ましい。

[0060] 本発明の共重合体の製造におけるリン原子含有化合物の使用量としては、単量体（全単量体）の使用量１モルに対して、０．０１ｇ以上、１０ｇ以下であることが好ましく、０．１ｇ以上、８ｇ以下であることがより好ましい。更に好ましくは６ｇ以下であり、一層好ましくは５ｇ以下であり、特に好ましくは４ｇ以下である。

[0061] また、上記重合工程においてリン原子含有化合物以外の他の連鎖移動剤を併用することもできる。他の連鎖移動剤としては、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸等のチオール系連鎖移動剤；四塩化炭素、塩化メチレン等のハロゲン化物；イソプロピルアルコール、グリセリン等の、第２級アルコール；亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸（塩）；亜硫酸水素ナトリウム等の重亜硫酸（塩）；亜ジチオン酸ナトリウム等の亜ジチオン酸（塩）；ピロ亜硫酸カリウム等のピロ亜硫酸（塩）などが挙げられる。上記他の連鎖移動剤は、単独で使用されても、２種以上を併用されてもよい。

[0062] 上記他の連鎖移動剤の使用量としては、単量体（全単量体）の使用量１モル

に対して、５ｇ以下であることが好ましく、より好ましくは３ｇ以下であり、更に好ましくは１ｇ以下であり、最も好ましくは０ｇである。

[0063] 上記重合工程における、単量体成分の重合を開始する方法としては、特に制限されないが、例えば、重合開始剤を添加する方法、ＵＶを照射する方法、熱を加える方法、光開始剤存在下に光を照射する方法等が挙げられる。

上記重合工程において、重合開始剤を用いることが好ましい。

上記重合開始剤としては、例えば、過酸化水素；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩（２，２’－アゾビス－２－アミジノプロパン二塩酸塩）、２，２’－アゾビス［Ｎ－（２－カルボキシエチル）－２－メチルプロピオンアミジン］水和物、２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］、２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］二塩酸塩、２，２’－アゾビス（１－イミノ－１－ピロリジノ－２－メチルプロパン）二塩酸塩等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物；アスコルビン酸と過酸化水素、過硫酸塩と金属塩等の、酸化剤と還元剤とを組み合わせてラジカルを発生させる酸化還元型開始剤等が好適である。これらの重合開始剤のうち、残存単量体が減少する傾向にあることから、過酸化水素、過硫酸塩、アゾ系化合物が好ましく、より好ましくは過硫酸塩である。これらの重合開始剤は、単独で使用されてもよく、２種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0064] 上記重合開始剤の使用量としては、単量体（全単量体）の使用量１モルに対して、０．１ｇ以上、１０ｇ以下であることが好ましく、０．２ｇ以上、８ｇ以下であることがより好ましく、０．５ｇ以上、７ｇ以下であることが更に好ましい。

重合開始剤として過硫酸塩を使用する際に、使用量が上記範囲であれば、本

発明の組成物中の共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度をより好適な範囲とすることができる。

[0065] 上記重合工程において、溶媒を使用する場合、溶媒としては水性溶媒が好ましい。水性溶媒としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール（２－プロパノール）、ｎ－ブチルアルコール、ジエチレングリコール等のアルコール類、グリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール等が挙げられ、好ましくは水である。

単量体の溶媒への溶解性向上のため、必要に応じて、重合に悪影響を及ぼさない範囲で、任意の適切な有機溶媒を適宜加えてもよい。このような有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等の低級ケトン類；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；ジメチルホルムアルデヒド等のアミド類等が挙げられる。これらの溶媒は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

溶媒の使用量としては、単量体１００質量％に対して４０～３００質量％が好ましい。

[0066] 本発明の製造方法の重合工程において、各原料の添加方法は特に制限されず、反応器に一括して添加しても、逐次添加してもよいが、逐次添加することが好ましい。逐次添加として具体的には、連続的な添加（例えば、一定時間をかけて滴下する態様）であってもよいし、断続的な添加（例えば、各原料を複数回に分けて投入する態様）であってもよいし、両者を組み合わせた添加であってもよい。より好ましくは各原料を連続的に添加する方法である。

[0067] スルホン酸系単量体（Ｂ）の添加方法としては、連続的に反応器に滴下することが好ましい。より好ましくは連続的に２段階以上の滴下速度で反応器に滴下することである。すなわち、上記重合工程においてスルホン酸系単量体（Ｂ）が、連続的に、２段階以上の滴下速度で反応器に滴下される形態は、本発明の好ましい実施形態の１つである。

更に好ましくはスルホン酸系単量体（Ｂ）を２段階の滴下速度で反応器に滴

下することである。スルホン酸系単量体（Ｂ）を２段階の滴下速度で反応器に滴下することで、より組成の均一な共重合体を作製することが可能となる。特に好ましくは、スルホン酸系単量体（Ｂ）の使用量１００質量％に対して、１０～９０質量％を一定速度で滴下（１段目）をした後、残りのスルホン酸系単量体（Ｂ）を、滴下速度を下げたうえで、一定速度で滴下（２段目）を行うことである。２段目の滴下速度は、１段目の滴下速度１００％に対して、２０～７０％であることが好ましく、より好ましくは３０～６０％である。

[0068] 重合開始剤の添加方法としては、連続的に反応器に滴下することが好ましい。重合開始剤を連続的に反応器に滴下することにより、残存単量体量を低減させることが可能となる。より好ましくは連続的に２段階以上の滴下速度で反応器に滴下することであり、更に好ましくは２段階の滴下速度で反応器に滴下することである。特に好ましくは、重合開始剤の使用量１００質量％に対して、５～８０質量％を一定速度で滴下（１段目）をした後、残りの重合開始剤を、滴下速度を上げたうえで、一定速度で滴下（２段目）を行うことである。２段目の滴下速度は、１段目の滴下速度１００％に対して、１０５～２５０％であることが好ましく、より好ましくは１１０～２３０％である。

[0069] （メタ）アクリル酸（塩）、リン原子含有化合物の添加方法としては、連続的に反応器に滴下することが好ましい。より好ましくは使用量の全量を一定速度で滴下することである。

[0070] 重合時のｐＨに関して、好ましくは１．５～６であり、より好ましくは５以下である。この範囲であると、反応が効率的に進行するため好ましい。

ｐＨ調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中で、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム

等のアルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウムが特に好ましい。中和度は、重合中の酸基に対して０～７５ｍｏｌ％が好ましい。

[0071] 上記重合工程において、重合温度は、特に限定されるものではないが、５０～１５０℃の範囲内であれば、重合率がより向上するので好ましい。より好ましくは７０～１２０℃である。

[0072] 上記重合工程において、反応時間は、上記重合反応が完結するように、反応温度や、単量体成分、重合開始剤、及び、溶媒等の種類（性質）や組み合わせ、使用量等に応じて、適宜設定すればよい。

[0073] 上記共重合体の製造方法は、重合反応後に、共重合体を熟成する工程を含むことが好ましい。熟成工程を行うことにより、残存モノマー量を低減することができる。上記熟成工程における温度は特に制限されないが、５０～１５０℃であることが好ましい。より好ましくは、重合反応温度を維持することである。

上記熟成工程における熟成時間は特に制限されないが、１０分～５時間であることが好ましい。より好ましくは１５分～３時間である。

[0074] ≪（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物の用途≫

本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物は、凝固剤、凝集剤、印刷インク、接着剤、土壌調整（改質）剤、難燃剤、スキンケア剤、ヘアケア剤、シャンプー・ヘアースプレー・石鹸・化粧品用添加剤、アニオン交換樹脂、繊維・写真用フィルムの染料媒染剤や助剤、製紙における顔料展着剤、紙力増強剤、乳化剤、防腐剤、織物・紙の柔軟剤、潤滑油の添加剤、水処理剤、繊維処理剤、分散剤、洗剤用添加剤、スケール防止剤（スケール抑制剤）、金属イオン封止剤、増粘剤、各種バインダー、乳化剤等として用いることができる。

[0075] ＜水処理剤＞

本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物は、水処理剤用途に用いられることが好ましい。（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物を水処理剤として使用する方法もまた本発明の１つである。

本発明はまた、（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物を含む水処理剤でもある。

上記水処理剤には、必要に応じて、他の配合剤として、重合リン酸塩、ホスホン酸塩、防食剤、スライムコントロール剤、キレート剤、ｐＨ調整剤を用いてもよい。

上記水処理剤は、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止に有用である。また、性能、効果に影響しない範囲で、任意の適切な水溶性重合体を含んでもよい。

[0076] ＜洗剤又は洗浄剤＞

本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物は、洗剤又は洗浄剤用途に用いられることができる。上記（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物を洗剤又は洗浄剤として使用する方法もまた本発明の１つである。

本発明は、上記（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物を含む洗剤又は洗浄剤でもある。

上記（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物は、洗剤ビルダー等の洗剤添加剤として衣料用、食器用、住居用、毛髪用、身体用、歯磨き用及び自動車用など、様々な用途の洗剤に添加されて使用されうる。

[0077] 本発明はまた、上記（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物と該化合物以外の洗剤添加剤とを含む洗剤組成物でもある。

上記洗剤組成物は、（メタ）アクリル酸系共重合体の割合が、組成物１００質量％に対して、０．１～４０質量％であることが好ましい。より好ましくは０．３～３０質量％であり、更に好ましくは０．５～２０質量％である。

本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物以外の洗剤添加剤としては、界面活性剤や通常洗剤に用いられる添加剤であれば特に制限されず、洗剤分野において従来公知の知見が適宜参照されうる。

また、上記洗剤組成物は、粉末洗剤組成物であってもよいし、液体洗剤組成物であってもよい。

[0078] 上記界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオ

ン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選択される１種又は２種以上であることが好ましい。

[0079] アニオン性界面活性剤としては、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－スルホ脂肪酸又はエステル塩、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又はその塩、アルケニルリン酸エステル又はその塩等が好適である。これらのアニオン性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基には、メチル基等のアルキル基が分岐していてもよい。

[0080] ノニオン性界面活性剤としては、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又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、アルキルアミンオキサイド等が好適である。これらのノニオン性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基には、メチル基等のアルキル基が分岐していてもよい。

[0081] カチオン性界面活性剤としては、第４級アンモニウム塩等が好適である。また、両性界面活性剤としては、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等が好適である。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、メチル基等のアルキル基が分岐していてもよい。

[0082] 上記界面活性剤の配合割合は、通常、洗剤組成物の全量に対して１０～６０質量％であり、好ましくは１５～５０質量％であり、更に好ましくは２０～４５質量％であり、特に好ましくは２５～４０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できなくなる虞があり、界面活性剤の配合割合が多すぎると、経済性が低下する虞がある。

実施例

[0083] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみ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%」を意味するものとする。

[0084] 共重合体の重量平均分子量及び数平均分子量の測定並びに各種物性評価は、下記方法に従って行った。

[0085] ＜重量平均分子量及び数平均分子量の測定条件＞

共重合体の重量平均分子量および数平均分子量の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用い、以下の条件で測定した。

装置：東ソー株式会社製ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ

検出器：ＲＩ

カラム：昭和電工株式会社製　Ｓｈｏｄｅｘ　Ａｓａｈｉｐａｋ　ＧＦ－１Ｇ，ＧＦ－７１０－ＨＱ，ＧＦ－３１０－ＨＱをサンプルの入り口からこの順に連結

カラム温度：４０℃

流速：０．５ｍｌ／ｍｉｎ

較正曲線作成用標準物質：Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｔａｎｄａｒｄｓ社製ポリアクリル酸ナトリウム（ピークトップ分子量（Ｍｐ）＝９００～５８９，７００間で７種）、プロピオン酸ナトリウム（Ｍｐ＝９４）

較正曲線：上記標準物質のＭｐ値と溶出時間とを基礎にした３次式

溶離液：０．１Ｎ酢酸ナトリウム水溶液

[0086] ＜単量体量の測定＞

重合体中の未反応の単量体量は高速液体クロマトグラフィーを用い、以下の条件で測定した。

液体クロマトグラフィー測定条件

装置：Ｗａｔｅｒｓ社製　Ａｌｌｉａｎｃｅ　ｅ２６９５　Ｓｅｐａｒａｔｉｏｎｓ　Ｍｏｄｕｌｅ

検出器：Ｗａｔｅｒｓ社製　Ｐｈｏｔｏｄｉｏｄｅ　Ａｒｒａｙ　Ｄｅｔｅ

ｃｔｏｒ　２９９８、ＵＶ波長２００ｎｍ

カラム：昭和電工株式会社製　Ｓｈｏｄｅｘ　ＲＳｐａｋ　ＤＥ－４１３Ｌ

カラム温度：４０℃

流速：１．０ｍｌ／ｍｉｎ

検量線：各単量体を用いて作成

溶離液：０．１％リン酸水溶液

[0087] ＜共重合体中の単量体由来の構造単位量の計算＞

得られた共重合体中に含まれる各単量体由来の構造単位の割合の分析値は、未反応の単量体量の測定に基づき、重合反応で消費された単量体がすべて共重合体に転化したものとして算出した。

[0088] ＜固形分の測定＞

１２０℃に加熱したオーブンで共重合体（共重合体組成物１．２ｇに水２．０ｇを加えたもの）を２時間放置して乾燥処理した。乾燥前後の質量変化から、固形分（％）と、揮発成分（％）を算出した。

[0089] ＜ｐＨ測定＞

共重合体組成物のｐＨは、下記条件にて測定した。

装置：ＨＯＲＩＢＡ製ｐＨ　ＭＥＴＥＲ　Ｄ－５２

電極：ガラス電極

温度：２５℃

[0090] ＜共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度の測定＞

共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度Ｓは、下記条件で、イオンクロマトグラフィーを用いて定量した硫酸イオン濃度（ａ）、亜硫酸イオン濃度（ｂ）に基づき、以下の計算式にて算出した。

Ｓ＝ａ×（３２．１／９６．１）＋ｂ×（３２．１／８０．１）

イオンクロマトグラフィー測定条件

装置：東ソー株式会社製ＩＣ－２０１０

検出器：伝導度検出器

カラム：昭和電工株式会社製　Ｓｈｏｄｅｘ　ＩＣ　ＳＩ－９０Ｇ、ＳＩ－９０　４Ｅをサンプルの入り口からこの順に連結

カラム温度：２５℃

流速：１．２ｍｌ／ｍｉｎ

標品：硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム

溶離液：１ｍＭ炭酸ナトリウム＋４ｍＭ炭酸水素ナトリウム＋５％アセトン溶液

[0091] ＜リン酸カルシウムスケール抑制率（抑制能）の測定＞

ホウ酸緩衝液（ホウ酸（ナトリウム）濃度５０ｍＭ、塩化ナトリウム濃度８．３ｍＭ、ｐＨ＝８．６）、塩化カルシウム水溶液（カルシウム硬度（炭酸カルシウム換算、以下同様）＝２５００ｍｇＣａＣＯ$_3$／Ｌ）、リン酸緩衝液（リン酸水素二ナトリウム水溶液、リン酸イオン濃度１００ｍｇ／Ｌ）を、市販試薬と脱イオン水を用いて調整した。また実施例・比較例で得られた各（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物を脱イオン水で希釈し、固形分濃度１００ｍｇ／Ｌの組成物溶液を調整した。

２２５ｍＬの蓋付ガラス容器に、脱イオン水、ホウ酸緩衝液１０．０ｇ、塩化カルシウム水溶液２０．０ｇ、組成物溶液１２．０ｇ、リン酸緩衝液９．０ｇをこの順に添加し、ｐＨ＝８．６、組成物濃度が固形分換算で１２ｍｇ／Ｌ、カルシウム硬度＝５００ｍｇＣａＣＯ$_3$／Ｌ、リン酸イオン＝９ｍｇＰＯ４$^{3-}$／Ｌの試験液１００ｍＬを調製した。またブランクとして、組成物溶液の代わりに脱イオン水を加えたブランク試験液を調整した。

試験液を密封し、６０℃のウォーターバスで２４時間加温後、試験液を孔径０．４５μｍの濾紙で濾過し、濾液中の残留リン酸イオン濃度を分析した。

下記式（２）によって、リン酸カルシウムスケール抑制率を求めた。

リン酸カルシウムスケール抑制率（％）＝１００×（Ｒ－Ｑ）／（Ｐ－Ｑ）　（２）

Ｐ：試験開始時（仕込み）の試験液中のリン酸イオン濃度（ｍｇ／Ｌ）

Ｑ：ブランク（共重合体未添加）の残留リン酸イオン濃度（ｍｇ／Ｌ）

Ｒ：残留リン酸イオン濃度（ｍｇ／Ｌ）

[0092] ＜キレート能（カルシウムイオン捕捉能）の測定＞

容量１００ｃｃのビーカーに、０．００１ｍｏｌ／Ｌの塩化カルシウム水溶液５０ｇを採取し、共重合体を固形分換算で１０ｍｇ添加した。次に、この水溶液のｐＨを希水酸化ナトリウムで９～１１に調整した。その後、撹拌下、カルシウムイオン電極安定剤として、４ｍｏｌ／Ｌの塩化カリウム水溶液１ｍｌを添加した。

イオンアナライザー（ＥＡ９２０型，オリオン社製）及びカルシウムイオン電極（９３－２０型，オリオン社製）を用いて、遊離のカルシウムイオンを測定し、共重合体１ｇ当たり、炭酸カルシウム換算で何ｍｇのカルシウムイオンがキレートされたか（キレート能の１種であるカルシウムイオン捕捉能）を計算で求めた。カルシウムイオン捕捉能の単位は「ｍｇＣａＣＯ$_3$／ｇ」である。

[0093] ＜低温安定性試験＞

１０ｃｃスクリュー管に重合体水溶液５ｇを入れて５度に調温後、硫酸ナトリウムの粉体を耳かき先端量添加した。５度で２４時間静置後の芒硝析出量を目視で観察し、全液量に対する析出体積から、低温安定性を以下の基準で判定した。

析出体積０～４０％：〇（非常に良好）

析出体積４１～７０％：△（良好）

析出体積７１～１００％：×（悪い）

[0094] ＜実施例１＞

撹拌機、還流冷却管、温度計を備えた容量２．５ＬのＳＵＳ製セパラブルフラスコに、純水２９６．３ｇを予め仕込み、攪拌下、沸点まで昇温した。次いで、撹拌下、沸点還流状態の系中に、８０％アクリル酸水溶液（以下８０％ＡＡと略す）４９６．５ｇ、４０％３－アリルオキシ－２－ヒドロキシ－１－プロパンスルホン酸ナトリウム水溶液（以下４０％ＨＡＰＳと略す）６６０ｇ、４５％次亜リン酸ナトリウム水溶液（以下４５％ＳＨＰと略す）２

６．９ｇ、１５％過硫酸ナトリウム水溶液（以下１５％ＮａＰＳと略す）１７９．４ｇ、をそれぞれ別々に滴下した。滴下時間は、８０％ＡＡを１８０分間、４０％ＨＡＰＳを１４０分間、４５％ＳＨＰを１８０分間、１５％ＮａＰＳを２００分間滴下した。４０％ＨＡＰＳは２２０ｇを０－３０分に一定の滴下速度で連続的に滴下し、残り４４０ｇを３０－１４０分に一定の滴下速度で連続的に滴下した。１５％ＮａＰＳは８５．２ｇを０－１３０分に一定の滴下速度で連続的に滴下し、残り９４．２ｇを１３０－２００分に一定の滴下速度で連続的に滴下した。８０％ＡＡと４５％ＳＨＰはそれぞれの滴下時間の間、滴下速度は一定とし、連続的に滴下した。全ての滴下終了後、さらに３０分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、固形分濃度が４５．９％、ｐＨが３．４の重合体（１）の水溶液を得た。

[0095] ＜実施例２＞

初期仕込みの純水を２３１．２ｇに、８０％ＡＡ４０７．９ｇに、４０％ＨＡＰＳを７８０ｇに、４５％ＳＨＰを４２．４ｇに、１５％ＮａＰＳを１５９ｇに、４０％ＨＡＰＳ２６０ｇの滴下を０－３０分に、残りの４０％ＨＡＰＳ５２０ｇの滴下を３０－１４０分に、１５％ＮａＰＳ７５．５ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ８３．５ｇの滴下を１３０－２００分に変更した以外は、実施例１と同様の手法で反応を行い、固形分濃度が４６．２％、ｐＨが３．６の重合体（２）の水溶液を得た。

[0096] ＜実施例３＞

初期仕込みの純水を２４７．６ｇに、８０％ＡＡを４３０ｇに、４０％ＨＡＰＳを７３４．４ｇに、４５％ＳＨＰを２４．５ｇに、１５％ＮａＰＳを１６３．４ｇに、４０％ＨＡＰＳ３２６．４ｇの滴下を０－３０分に、残りの４０％ＨＡＰＳ４０８ｇの滴下を３０－１５５分に、１５％ＮａＰＳ７７．６ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ８５．８ｇの滴下を１３０－２００分に変更した以外は、実施例１と同様の手法で反応を行い、固形分濃度が４６．２％、ｐＨが３．６の重合体（３）の水溶液を得た。

[0097] ＜実施例４＞

初期仕込みの純水を２２１．８ｇに、８０％ＡＡを３６０ｇに、４０％ＨＡＰＳを６１４．９ｇに、４５％ＳＨＰを１１．４ｇに、１５％ＮａＰＳを１３６．８ｇに、４０％ＨＡＰＳを２７３．３ｇの滴下を０－４０分に、残りの４０％ＨＡＰＳ３４１．６ｇの滴下を４０－１４０分に、１５％ＮａＰＳ６５ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ７１．８ｇの滴下を１３０－２００分に変更した以外は、実施例１と同様の手法で反応を行い、固形分濃度が４５．５％、ｐＨが３．４の重合体（４）の水溶液を得た。

[0098] ＜実施例５＞

初期仕込みの純水を１８３．６ｇ、８０％ＡＡを３２４ｇ、４０％ＨＡＰＳを８４０．８ｇ、４５％ＳＨＰを４５．７ｇ、１５％ＮａＰＳを１２０ｇ、４０％ＨＡＰＳ４２０．４ｇの滴下を０－２０分に、残りの４０％ＨＡＰＳ４２０．４ｇの滴下を２０－６０分に、１５％ＮａＰＳ７２ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ４８ｇの滴下を１３０－２００分に、重合・熟成温度を８７度に変更した以外は、実施例１と同様の手法で反応を行い、固形分濃度が４６．８％、ｐＨが３．９の重合体（５）の水溶液を得た。

[0099] ＜実施例６＞

初期仕込みの純水を４５３．８ｇ、８０％ＡＡを６３６．６ｇ、４０％ＨＡＰＳを３１２．６ｇ、４５％ＳＨＰを９５．２ｇ、１５％ＮａＰＳを１０２．０ｇ、４０％ＨＡＰＳ１３８．９ｇの滴下を０－３０分に、残りの４０％ＨＡＰＳ１７３．７ｇの滴下を３０－１４０分に、１５％ＮａＰＳ４３．６ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ５８．４ｇの滴下を１３０－２００分に変更した以外は、実施例１と同様の手法で反応を行い、固形分濃度が４５．７％、ｐＨが２．８の重合体（６）の水溶液を得た。

[0100] ＜実施例７＞

初期仕込みの純水を４２７．４ｇ、８０％ＡＡを５７７．２ｇ、４０％ＨＡＰＳを４３２．０ｇ、４５％ＳＨＰを６７．３ｇ、１５％ＮａＰＳを９６．１ｇ、４０％ＨＡＰＳ１９２．０ｇの滴下を０－３０分に、残りの４０％Ｈ

ＡＰＳ２４０．０ｇの滴下を３０－１４０分に、１５％ＮａＰＳ４１．１ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ５５．０ｇの滴下を１３０－２００分に変更した以外は、実施例１と同様の手法で反応を行い、固形分濃度が４５．４％、ｐＨが３．１の重合体（７）の水溶液を得た。

[0101] ＜実施例８＞

初期仕込みの純水を４０２．５ｇ、８０％ＡＡを５４４．１ｇ、４０％ＨＡＰＳを５３６．３ｇ、４５％ＳＨＰを２３．４ｇ、１５％ＮａＰＳを９３．７ｇ、４０％ＨＡＰＳ２３８．４ｇの滴下を０－３０分に、残りの４０％ＨＡＰＳ２９７．９ｇの滴下を３０－１４０分に、１５％ＮａＰＳ４０．１ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ５３．６ｇの滴下を１３０－２００分に変更した以外は、実施例１と同様の手法で反応を行い、固形分濃度が４５．５％、ｐＨが３．３の重合体（８）の水溶液を得た。

[0102] ＜実施例９＞

初期仕込みの純水を２７８．６ｇ、８０％ＡＡを４０５．１ｇ、４０％ＨＡＰＳを８１７．６ｇ、４５％ＳＨＰを１８．７ｇ、１５％ＮａＰＳを８０．０ｇ、４０％ＨＡＰＳ３６３．４ｇの滴下を０－３０分に、残りの４０％ＨＡＰＳ４５４．２ｇの滴下を３０－１４０分に、１５％ＮａＰＳ３４．２ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ４５．８ｇの滴下を１３０－２００分に変更した以外は、実施例１と同様の手法で反応を行い、固形分濃度が４６．２％、ｐＨが３．８の重合体（９）の水溶液を得た。

[0103] ＜実施例１０＞

初期仕込みの純水を３２４．８ｇ、８０％ＡＡを４３１．５ｇ、４０％ＨＡＰＳを７３７．０ｇ、４５％ＳＨＰを５７．４ｇ、１５％ＮａＰＳを４９．２ｇ、４０％ＨＡＰＳ３２７．５ｇの滴下を０－３０分に、残りの４０％ＨＡＰＳ４０９．５ｇの滴下を３０－１００分に、１５％ＮａＰＳ２１．０ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ２８．２ｇの滴下を１３０－２００分に変更した以外は、実施例１と同様の手法で反応を行い、固形分濃度が４６．０％、ｐＨが３．７の重合体（１０）の水溶液を得た。

[0104] ＜比較例１＞

特開平６－２６３８０３号公報の実施例７に記載の以下の方法で比較重合体（１）を得た。

ＳＵＳ３１６製セパラブルフラスコにイオン交換水１４０ｇを仕込み、１００℃に昇温し、窒素置換後、８０％ＡＡ４７０ｇ、３７％アクリル酸ナトリウム水溶液１８９．５ｇ、４０％ＨＡＰＳ８１３ｇ、３５％ＮａＰＳ３３．５ｇ及び４５％ＳＨＰ１６．７ｇを各々、別々の滴下口より２時間かけて滴下した。滴下後１０分間熟成を行い、固形分濃度が５２．７％、ｐＨが４．０の比較重合体（１）の水溶液を得た。

[0105] ＜比較例２＞

撹拌機、還流冷却管、温度計を備えた容量２．５ＬのＳＵＳ製セパラブルフラスコに、純水４９８．３ｇを予め仕込み、撹拌下、沸点まで昇温した。次いで、撹拌下、沸点還流状態の系中に、８０％ＡＡ６５４．７ｇ、４０％ＨＡＰＳ２０８．６ｇ、４５％ＳＨＰ１３６．１ｇ、１５％ＮａＰＳ１０２．１ｇ、をそれぞれ別々に滴下した。滴下時間は、８０％ＡＡを１８０分間、４０％ＨＡＰＳを１４０分間、４５％ＳＨＰを１８０分間、１５％ＮａＰＳを２００分間滴下した。４０％ＨＡＰＳは４１．７ｇを０－１５分に一定の滴下速度で連続的に滴下し、残り１６６．９ｇを１５－１４０分に一定の滴下速度で連続的に滴下した。１５％ＮａＰＳは５６．２ｇを０－１３０分に一定の滴下速度で連続的に滴下し、残り４５．９ｇを１３０－２００分に一定の滴下速度で連続的に滴下した。８０％ＡＡと４５％ＳＨＰはそれぞれの滴下時間の間、滴下速度は一定とし、連続的に滴下した。全ての滴下終了後、さらに３０分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、固形分濃度が４５．１％、ｐＨが２．５の比較重合体（２）の水溶液を得た。

[0106] ＜比較例３＞

温度計、還流冷却器および撹拌機を備えた容量２．５ＬのＳＵＳ３１６製のセパラブルフラスコに、純水１４６．５ｇと、０．６％モール塩水溶液５．６ｇとを仕込み、撹拌下、８７℃に昇温した（初期仕込み）。次いで撹拌下

、８７℃一定状態の共重合反応系中に８０％ＡＡ４００．７ｇ、４０％ＨＡＰＳ６８４．３ｇ、１５％ＮａＰＳ２２８．３ｇ、３５％亜硫酸水素ナトリウム水溶液（以下３５％ＳＢＳと略す）１３０．５ｇおよび３５％過酸化水素水溶液（以下、３５％ＨＰと略す）４．１ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。それぞれの滴下時間は、８０％ＡＡを１８０分間、４０％ＨＡＰＳを１４０分間、３５％ＳＢＳを１７０分間、１５％ＮａＰＳを２００分間、および３５％ＨＰを５分間とした。また、滴下開始時間に関しては３５％ＨＰ以外はすべて同時に滴下を開始した。３５％ＨＰは他の原料の滴下開始１８５分後に一括投入した。４０％ＨＡＰＳは２０５．３ｇを０－３０分に一定の滴下速度で連続的に滴下し、残り４７９ｇを３０－１４０分に一定の滴下速度で連続的に滴下した。１５％ＮａＰＳは１０８．４ｇを０－１３０分に一定の滴下速度で連続的に滴下し、残り１１９．９ｇを１３０－２００分に一定の滴下速度で連続的に滴下した。８０％ＡＡと３５％ＳＢＳはそれぞれの滴下時間の間、滴下速度は一定とし、連続的に滴下した。全ての滴下終了後、さらに６０分間にわたって沸点還流状態を維持して重合を完結させ、固形分濃度が４６．３％、ｐＨが３．４の比較重合体（３）の水溶液を得た。

[0107] ＜比較例４＞

純水を２３９．５ｇに、８０％ＡＡを４４２．８ｇに、４０％ＨＡＰＳを６７０．４ｇに、１５％ＮａＰＳを１６４．０ｇに、３５％ＳＢＳを７９．１ｇに、３５％ＨＰを４．４ｇに、４０％ＨＡＰＳ１６７．６ｇの滴下を０－２０分に、残りの４０％ＨＡＰＳ５０２．８ｇの滴下を２０－１４０分に、１５％ＮａＰＳ７７．９ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ８６．１ｇの滴下を１３０－２００分に変更した以外は比較例３と同様にして反応を行い、固形分濃度が４５．８％、ｐＨが３．２の比較重合体（４）の水溶液を得た。

[0108] ＜比較例５＞

初期仕込みの純水を５３４．３ｇ、８０％ＡＡを７０９．６ｇ、４０％ＨＡ

ＰＳを２２６．２ｇ、４５％ＳＨＰを１９．４ｇ、１５％ＮａＰＳを１１０．７ｇ、４０％ＨＡＰＳ１００．６ｇの滴下を０－３０分に、残りの４０％ＨＡＰＳ１２５．６ｇの滴下を３０－１４０分に、１５％ＮａＰＳ４７．３ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ６３．４ｇの滴下を１３０－２００分に変更した以外は、比較例２と同様の手法で反応を行い、固形分濃度が４５．９％、ｐＨが２．３の比較重合体（５）の水溶液を得た。

[0109] ＜比較例６＞

純水を２０６．２ｇに、８０％ＡＡを５５２．９ｇに、４０％ＨＡＰＳを４１３．８ｇに、１５％ＮａＰＳを３６８．２ｇに、３５％ＳＢＳを５１．０ｇに、３５％ＨＰを２．４ｇに、４０％ＨＡＰＳ１２４．１ｇの滴下を０－３０分に、残りの４０％ＨＡＰＳ２８９．７ｇの滴下を３０－１４０分に、１５％ＮａＰＳ１５７．４ｇの滴下を０－１３０分に、残りの１５％ＮａＰＳ２１０．８ｇの滴下を１３０－２００分に変更した以外は比較例３と同様にして反応を行い、固形分濃度が４５．１％、ｐＨが１．８の比較重合体（６）の水溶液を得た。

[0110] 得られた重合体（１）～（１０）、及び、比較重合体（１）～（６）を用いて、上記の方法で、それぞれの重量平均分子量の測定、固形分の測定、共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度の測定、リン酸カルシウムスケール抑制率の測定、キレート能（カルシウムイオン捕捉能）の測定、低温安定性試験の評価を実施した。結果を表１に示す。

[0111]

[表1]

	共重合体中の構造単位（ｂ）の割合 (mol%)		共重合体の重量平均分子量	共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度（ppm）	リン酸カルシウムスケール抑制能	低温安定性	カルシウムイオン捕捉能 ($mgCaCO_3/g$)
	仕込み値	分析値					
実施例(1)	18.0	17.9	9000	3504	81%	○	180
実施例(2)	24.0	23.6	5500	3577	95%	○	140
実施例(3)	22.0	21.7	8100	3638	94%	○	150
実施例(4)	22.0	21.8	12600	3649	90%	○	150
実施例(5)	30.0	29.0	6000	2977	101%	○	70
実施例(6)	7.5	7.5	6000	1758	43%	○	230
実施例(7)	11.0	10.9	6900	1500	76%	○	290
実施例(8)	14.0	13.8	15500	1628	56%	○	220
実施例(9)	25.0	24.1	14700	1686	96%	○	200
実施例(10)	22.0	21.3	5500	1265	99%	○	170
比較例(1)	20.0	17.7	19000	1992	24%	○	160
比較例(2)	5.0	5.0	3000	2152	36%	○	210
比較例(3)	22.0	21.3	4600	6049	73%	×	130
比較例(4)	18.0	17.3	10500	8818	91%	×	120
比較例(5)	5.0	5.0	35900	1923	2%	○	300
比較例(6)	11.0	11.0	12200	9219	14%	×	220

[0112] 上記評価結果から、本発明の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物は、

従来の重合体組成物と比較して良好なリン酸カルシウムスケール抑制能と低温安定性とを有することが明らかとなった。

請求の範囲

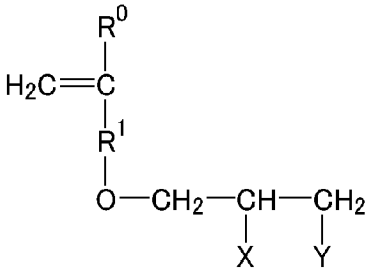
[請求項1] （メタ）アクリル酸（塩）由来の構造単位（ａ）とスルホン酸系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）とを有する（メタ）アクリル酸系共重合体を含む組成物であって、該共重合体は、構造単位（ｂ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して、５～９０モル％であり、重量平均分子量が４，５００～１８，０００であり、該組成物は、共重合体に組み込まれていない硫黄原子含有無機成分の硫黄原子換算濃度が６０００ｐｐｍ以下であることを特徴とする（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物。

[請求項2] 前記共重合体は、構造単位（ｂ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して、１０～９０モル％であることを特徴とする請求項１記載の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物。

[請求項3] 前記共重合体は、重量平均分子量が４，５００～１７，０００であることを特徴とする請求項１又は２記載の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物。

[請求項4] 前記スルホン酸系単量体（Ｂ）は、下記式（１）；

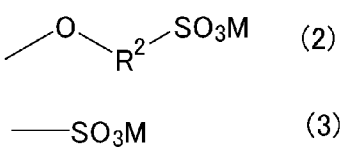
[化1]



(1)

（式中、R^0は、水素原子又はメチル基を表す。R^1は、CH_2基、CH_2CH_2基又は直接結合を表す。Ｘ、Ｙは、水酸基、下記式（２）又は（３）で表される構造のいずれか一つを表す（但し、Ｘ、Ｙの少なくとも一方は下記式（２）又は（３）で表される構造を表す）。

[化2]



（式（２）中、Ｒ^{2}は、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基、又は、置換基を有していてもよい炭素数６～１０のアリーレン基を表す。式（２）又は（３）中、Ｍは、水素原子、金属原子、アンモニウム基、有機アミン塩、有機アンモニウム基からなる群より選ばれる少なくとも１種を表す。））

で表される単量体であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物。

[請求項5] 前記共重合体は、リン原子含有基を有することを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物。

[請求項6] 前記共重合体は、次亜リン酸（塩）及び／又は亜リン酸（塩）由来の構造を有することを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物。

[請求項7] 前記組成物は、下記リン酸カルシウムスケール抑制試験におけるスケール抑制率が、４０％以上であることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物。

＜リン酸カルシウムスケール抑制試験＞

共重合体（濃度１２ｍｇ／Ｌ）と、リン酸イオン（９ｍｇＰＯ$_{4}^{3-}$／Ｌ）とを含み、カルシウム硬度（炭酸カルシウム換算）が５００ｍｇＣａＣＯ$_{3}$／Ｌである試験液を６０℃で２４時間静置した後の残留リン酸イオン濃度を分析し、下記式により、リン酸カルシウムスケール抑制率を求める。

リン酸カルシウムスケール抑制率（％）＝１００×（Ｒ－Ｑ）／（Ｐ－Ｑ）

Ｐ：試験開始時（仕込み）の試験液中のリン酸イオン濃度（ｍｇ／Ｌ

）

Ｑ：ブランク（共重合体未添加）の残留リン酸イオン濃度（ｍｇ／Ｌ）

Ｒ：残留リン酸イオン濃度（ｍｇ／Ｌ）。

[請求項8] 請求項１～７のいずれかに記載の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物を含むことを特徴とする水処理剤。

[請求項9] 請求項１～７のいずれかに記載の（メタ）アクリル酸系共重合体含有組成物を含むことを特徴とする洗浄剤。

[請求項10] （メタ）アクリル酸系共重合体を製造する方法であって、

該製造方法は、（メタ）アクリル酸（塩）とスルホン酸系単量体（Ｂ）とを含む単量体成分をリン原子含有化合物の存在下で重合させる工程を含み、

該単量体成分中のスルホン単量体酸系単量体（Ｂ）の割合が、全単量体成分１００モル％に対して、５～９０モル％であり、

得られる共重合体の重量平均分子量が４，５００～１８，０００であることを特徴とする（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法。

[請求項11] 前記製造方法は、得られる共重合体の構造単位（ｂ）の割合が、全構造単位１００モル％に対して、１０～９０モル％であることを特徴とする請求項１０記載の（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法。

[請求項12] 前記製造方法は、得られる共重合体の重量平均分子量が４，５００～１７，０００であることを特徴とする請求項１０又は１１に記載の（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法。

[請求項13] 前記重合工程においてスルホン酸系単量体（Ｂ）は、連続的に、２段階以上の滴下速度で反応器に滴下されることを特徴とする請求項１０～１２のいずれかに記載の（メタ）アクリル酸系共重合体の製造方法。

[請求項14] 前記リン原子含有化合物は、次亜リン酸（塩）であることを特徴とする請求項１０～１３のいずれかに記載の（メタ）アクリル酸系共重合

体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/009053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08L33/02(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61Q5/02(2006.01)i, A61Q11/00(2006.01)i, A61Q19/10(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i, C08F228/02(2006.01)i, C08K3/30(2006.01)i, C11D3/37(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)
Int.Cl. C08L33/02, A61K8/81, A61Q5/02, A61Q11/00, A61Q19/10, C08F2/38, C08F220/06, C08F228/02, C08K3/30, C11D3/37

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 2015-193529 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 November 2015, claims, examples & WO 2015/141667 A1	1-6, 10-14 7-9
Y	JP 2016-176029 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 06 October 2016, claims, paragraph [0001] (Family: none)	7-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 May 2019 (14.05.2019)	28 May 2019 (28.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/009053

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-217899 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 August 2004, claims, paragraph [0004] & US 2004/0127660 A1, claims, paragraph [0004] & EP 1433796 A1	7-9
Y	JP 2013-212435 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD., NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 17 October 2013, claims, paragraph [0074], examples & WO 2013/147112 A1 & TW 201348150 A & CN 104203842 A	7-8
A	JP 2015-25160 A (KURITA WATER INDUSTRIES LTD., NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 February 2015 & US 2016/0167997 A1 & WO 2015/012362 A1 & TW 201512109 A & CN 105408519 A & SG 11201600454Y A	1-14
A	JP 2011-72851 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 14 April 2011 (Family: none)	1-14
A	JP 2017-214495 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 07 December 2017 (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／００９０５３

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L33/02(2006.01)i, A61K8/81(2006.01)i, A61Q5/02(2006.01)i, A61Q11/00(2006.01)i, A61Q19/10(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i, C08F228/02(2006.01)i, C08K3/30(2006.01)i, C11D3/37(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.　C08L33/02, A61K8/81, A61Q5/02, A61Q11/00, A61Q19/10, C08F2/38, C08F220/06, C08F228/02, C08K3/30, C11D3/37

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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 2015-193529 A (株式会社日本触媒) 2015.11.05, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2015/141667 A1	1-6,10-14 7-9
Y	JP 2016-176029 A (株式会社日本触媒) 2016.10.06, 特許請求の範囲, [0001] (ファミリーなし)	7-9

☑ 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	国際調査報告の発送日
１４．０５．２０１９	２８．０５．２０１９

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　４１６６
松元　洋
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
Y	JP 2004-217899 A (株式会社日本触媒) 2004.08.05, 特許請求の範囲, [0004] & US 2004/0127660 A1, 特許請求の範囲, [0004] & EP 1433796 A1	7-9
Y	JP 2013-212435 A (栗田工業株式会社, 株式会社日本触媒) 2013.10.17, 特許請求の範囲, [0074], 実施例 & WO 2013/147112 A1 & TW 201348150 A & CN 104203842 A	7-8
A	JP 2015-25160 A (栗田工業株式会社, 株式会社日本触媒) 2015.02.05, & US 2016/0167997 A1 & WO 2015/012362 A1 & TW 201512109 A & CN 105408519 A & SG 11201600454Y A	1-14
A	JP 2011-72851 A (株式会社日本触媒) 2011.04.14, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2017-214495 A (株式会社日本触媒) 2017.12.07, (ファミリーなし)	1-14