

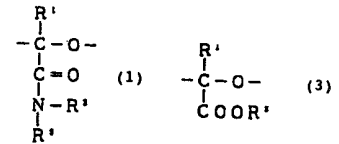
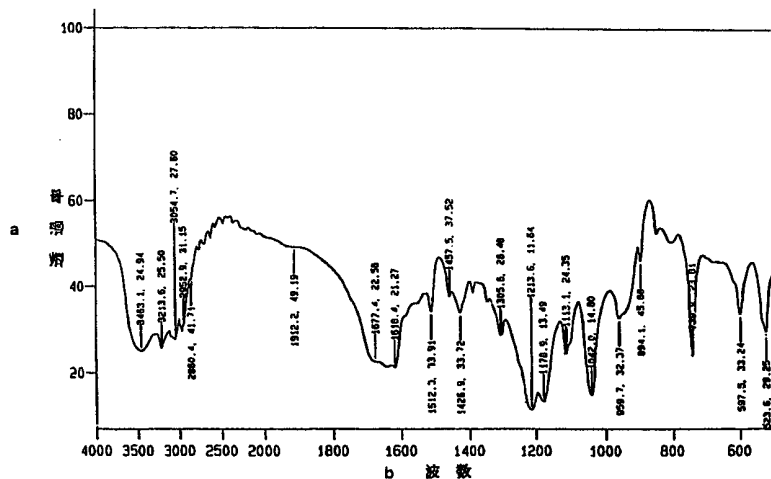


<p>(51) 国際特許分類 C08G 2/30, 2/14, C11D 3/37</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/31156</p> <p>(43) 国際公開日 1999年6月24日(24.06.99)</p>
---	-----------	--

<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05651</p> <p>(22) 国際出願日 1998年12月15日(15.12.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/349707 1997年12月18日(18.12.97) JP</p> <p>(71) 出願人 株式会社 日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)(JP/JP) 〒541-0043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 佐伯卓哉(SAEKI, Takuya) 〒564-0035 大阪府吹田市中の島町4-52 Osaka, (JP) 西林秀幸(NISHIBAYASHI, Hideyuki) 〒652-0897 兵庫県神戸市兵庫区駅南通5-1-2-3101 Hyogo, (JP) 山口 繁(YAMAGUCHI, Shigeru) 〒581-0872 大阪府八尾市郡川5-112-4 Osaka, (JP) 三浦 悟(MIURA, Satoru) 〒567-0023 大阪府茨木市西河原2-11-1-101 Osaka, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 松本武彦(MATSUMOTO, Takehiko) 〒545-0021 大阪府大阪市阿倍野区阪南町1丁目25番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
---	--

(54)Title: AMIDATED POLYACETALS, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND USE THEREOF

(54)発明の名称 アミド基含有ポリアセタール、その製造方法および用途



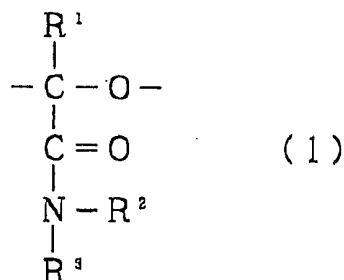
a...TRANSMITTANCE
b...WAVENUMBER

(57) Abstract

Amidated polyacetals having acetal structural units (1) represented by general formula (1) in the molecule. These acetals are usable as detergent builders in detergent compositions. These polyacetals are produced via transamidation reaction between esterified polyacetals having acetal structural units (3) represented by general formula (3) in the molecule and amines.

(57)要約

アミド基含有ポリアセタールは、下記一般式(1)で示されるアセタール構造単位(1)を分子内に有する。このアミド基含有ポリアセタールは、洗剤用ビルダーとして、洗剤組成物に用いることができる。



アミド基含有ポリアセタールの製造方法は、下記一般式(3)で示されるアセタール構造単位(3)を分子内に有するエステル基含有ポリアセタールとアミン類とをエステル-アミド交換反応させる方法である。



PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	MN モンゴル	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MW マラウイ	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	PL ポーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PT ポルトガル	
CY キプロス	KG キルギスタン	RO ルーマニア	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RU ロシア	
DE ドイツ	KR 韓国	SD スーダン	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SE スウェーデン	
EE エストニア	LC セントルシア		

明 細 書

アミド基含有ポリアセタール、その製造方法および用途

技 術 分 野

本発明は、生分解性を有し、耐加水分解性および洗浄力が高い、新規なアミド基含有ポリアセタール、その製造方法および用途に関する。

背 景 技 術

従来、種々のポリマーがその機能を利用してプラスチック等の分野で使用されているが、自然環境下で分解する性質（生分解性）を有するものは少ないのが現状である。

これらのポリマーのうち、カルボン酸エステル基等の置換基が主鎖に直結したポリアセタールは、優れた生分解性を有していることが知られている（特開昭54-52196号公報およびEP0384911A2公報）。しかしながら、カルボン酸エステル基を有するポリアセタールは、酸またはアルカリに対して不安定であり、容易に加水分解してしまうという問題がある。

また、カルボン酸塩が主鎖に直結したポリアセタールは、近年、洗剤用ビルダーとして用いられているが、その洗浄力をさらに高めることが望まれていた。

発 明 の 開 示

発明の目的

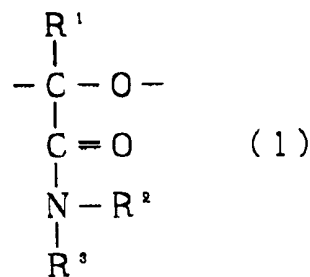
本発明が解決しようとする課題は、生分解性を有し、耐加水分解性および洗浄力が高い、新規なアミド基含有ポリアセタールおよびその用途と、このポリアセタールを容易に得させる製造方法とを提供することである。

発明の概要

発明者らは、上記課題を解決するため、ポリアセタールの主鎖に直結した置換基を、各種基に変換してみたところ、アミド基に変換することによって、耐加水

分解性が高まることを見出した。さらに、このアミド基に変換したポリアセタールの用途について、鋭意、研究を重ね、どろ汚れは勿論、油汚れに対しても高い洗浄力を有する洗剤用ビルダーとなることを見い出して、本発明を完成した。

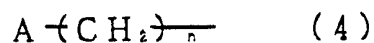
すなわち、本発明にかかるアミド基含有ポリアセタールは、下記一般式(1)で示されるアセタール構造単位(1)を分子内に有するアミド基含有ポリアセタールである。



(但し、 R^1 は、水素原子、メチル基、エチル基およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種である。 R^2 および R^3 は、いずれも、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、ベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基、下記一般式(2)で示されるアルコキシ基(2)および下記一般式(4)で示される置換アルキル基(4)から選ばれた少なくとも1種であり、同時に同じであってもよく、異なってもよい。前記アルキル基、アルケニル基およびベンゼン環は、いずれも、置換基を有していてもよい。)

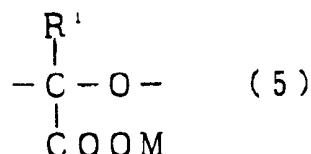


(但し、 R^4 は、水素原子、アルキル基およびベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基から選ばれた少なくとも1種である。 m は2～4であり、 n は1以上である。)



(但し、 A は、 SO_3H 、 SO_3Na 、 SH および NR^5R^6 から選ばれた少なくとも1種である。 R^5 および R^6 は、いずれも、水素原子、炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基およびベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基から選ばれた少なくとも1種であり、同時に同じであってもよく、異なってもよい。前記アルキル基、アルケニル基およびベンゼン環は、いずれも、置換基を有していてもよい。 n は1～4である。)

前記アミド基含有ポリアセタールは、下記一般式(5)で示されるグリオキシル酸塩構造単位(5)を分子内にさらに有するものであると、好ましい。



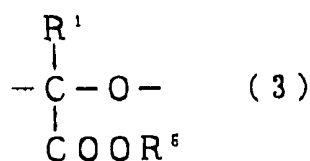
(但し、R¹は、水素原子、メチル基、エチル基およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種である。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれた少なくとも1種である。)

前記一般式(1)中、R²およびR³が、いずれも、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、ベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基および置換アルキル基(4)から選ばれた少なくとも1種であると、好ましい。

前記一般式(4)中、AがSO₃H、SO₃NaおよびSHから選ばれた少なくとも1種であると、好ましい。

前記一般式(1)中、R²およびR³のうちの少なくとも1つが、炭素数6~18の長鎖アルキル基、フェニル基およびナフチル基から選ばれた少なくとも1種であり、前記アセタール構造単位(1)の割合が全体の0.1~70重量%で、重量平均分子量が500~500,000であると、好ましい。

本発明にかかるアミド基含有ポリアセタールの製造方法は、下記一般式(3)で示されるアセタール構造単位(3)を分子内に有するエステル基含有ポリアセタールとアミン類とをエステル-アミド交換反応させる方法である。



(但し、R¹は、水素原子、メチル基、エチル基およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種である。R⁵は、炭素数1~4のアルキル基である。)

前記エステル基の一部をアミド基に変換し、残存するエステル基を加水分解反応させると、好ましい。

本発明にかかる洗剤用ビルダーは、上記アミド基含有ポリアセタールを含む。

本発明にかかる洗剤組成物は、界面活性剤と、上記アミド基含有ポリアセター

ルとを必須成分とする。

発明の詳細な説明

〔アミド基含有ポリアセタール〕

本発明にかかるアミド基含有ポリアセタールは、アセタール構造単位(1)を分子内に有するポリアセタールである。このポリアセタールは、生分解性を有し、アセタール構造単位(1)中にアミド基を有しているため、耐加水分解性および洗浄力が高い。アミド基含有ポリアセタールは、アセタール構造単位(1)に含まれる、後述のR²やR³等の基の種類や、後述の他の構造単位の種類によって、各種有機溶剤に可溶となったり、水に可溶となったりする。

アセタール構造単位(1)は、上記一般式(1)で表され、グリオキシル酸アミドや、その誘導体に由来する構造を有する。

一般式(1)中のR¹としては、水素原子、メチル基、エチル基およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種である。ハロゲン原子としては、たとえば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができ、1種のみ存在するほか、2種以上共存することもできる。これらのR¹のうち、水素原子が製造しやすいため好ましい。

一般式(1)中のR²およびR³は、いずれも、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、ベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基、アルコキシ基(2)および置換アルキル基(4)から選ばれた少なくとも1種であり、同時に同じであってもよく、異なってもよい。

炭素数1~18のアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基、ステアリル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基等を挙げることができ、1種のみ存在するほか、2種以上共存することもできる。上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。

炭素数2~18のアルケニル基としては、たとえば、エテニル基、プロベニル基、ブテニル基、イソブチレン基、アリル基、イソプロベニル基、ドデカニル基、オクタデカニル基等を挙げることができ、1種のみ存在するほか、2種以上共存することもできる。上記アルケニル基は、置換基を有していてもよい。

ベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基は、ベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族化合物から誘導される基であり、たとえば、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、フェナントレニル基、アントラセニル基、ナフチジル基等を挙げることができ、1種のみ存在するほか、2種以上共存することもできる。上記ベンゼン環は、置換基を有していてもよい。

アルコキシ基(2)は上記一般式(2)で示される。アルコキシ基(2)中のR'は、水素原子、アルキル基およびベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基から選ばれた少なくとも1種である。R'としては、たとえば、水素原子；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ベンジル基、ナフチル基等のベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基を挙げることができ、1種のみ存在するほか、2種以上共存することもできる。これらのうち、R'が、水素原子、メチル基、エチル基、ベンジル基およびナフチル基から選ばれた少なくとも1種であると、製造しやすい。

一般式(2)中のmは2~4である。lは1以上であり、好ましくは1~200である。lが200を超えるものは得られにくくなることがある。

置換アルキル基(4)は上記一般式(4)で示される。置換アルキル基(4)中のAは、SO₃H、SO₃Na、SHおよびNR⁶R⁷から選ばれた少なくとも1種である。R⁶およびR⁷は、いずれも、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基およびベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基から選ばれた少なくとも1種であり、同時に同じであってもよく、異なってもよい。前記アルキル基、アルケニル基およびベンゼン環は、いずれも、置換基を有していてもよい。nは1~4である。

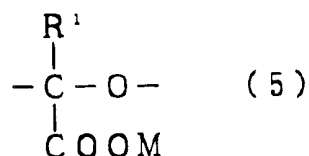
置換アルキル基(4)中のAが、SO₃HおよびSO₃Naから選ばれた少なくとも1種であると、水溶性ポリマーとして利用する場合に耐ゲル性が高まる。また、Aが、SHであると、重金属に対するキレート力が発現する。R⁶、R⁷が、水素原子、メチル基およびエチル基から選ばれた少なくとも1種であると、カチオン性が発現し、凝集性が高まる。

以上で説明したR⁶、R⁷のうちでも、R⁶およびR⁷が、いずれも、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、ベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基

および置換アルキル基(4)から選ばれた少なくとも1種であると、好ましい。 R^2 、 R^3 が、水素原子、メチル基およびエチル基から選ばれた少なくとも1種であると、水溶性が発現する。また、 R^2 、 R^3 が、長鎖アルキル基、ベンゼン環およびナフタレン環から選ばれた少なくとも1種を含む構造であると、親油性が高まり、フィルムやプラスチック等に用いた場合に耐水性が高まる。 R^2 、 R^3 が、長鎖アルキル基、ベンゼン環およびナフタレン環から選ばれた少なくとも1種を含む構造である場合に、アミド基含有ポリアセタールが、さらに、アセタール構造単位(1)以外に後述のグリオキシル酸塩構造単位(5)等をも含む重合体であると、界面活性と水溶性とを合わせもつようになる。

アセタール構造単位(1)のアミド基含有ポリアセタール中での割合については、特に限定はないが、好ましくはアミド基含有ポリアセタール全体の0.1重量%以上、さらに好ましくは、1重量%以上である。アセタール構造単位(1)の割合が0.1重量%未満であると、耐加水分解性および洗浄力が低下するとともに、 R^2 、 R^3 の種類によっては、水溶性(特に R^2 、 R^3 が水素原子、メチル基等の場合)、界面活性(特に、 R^2 、 R^3 が炭素数5~18のアルキル基、ベンジル基等の場合)、耐ゲル性(特に、 R^2 、 R^3 が SO_3H を含む基等の場合)、撥水性(特に、 R^2 、 R^3 が炭素数5~18のアルキル基、ベンジル基等の場合)等の物性が低下するおそれがある。

アミド基含有ポリアセタールは、上記アセタール構造単位(1)のみからなる単独重合体であってもよく、また、アセタール構造単位(1)と他の構造単位とを含む共重合体であってもよい。他の構造単位としては、たとえば、プロピレングリコール等のアルキレングリコールに由来する構造単位(アルキレングリコール構造単位)、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、1,3-ジオキサラン、グリオキシル酸エステル、グリオキシル酸塩等に由来するアセタール構造単位等を挙げることができる。これらのうちでも、下記一般式(5)で示されるグリオキシル酸塩に由来する構造単位(グリオキシル酸塩構造単位(5))は、水溶性を高める。



(但し、R¹は、水素原子、メチル基、エチル基およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種である。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれた少なくとも1種である。)

Mとしては、たとえば、カリウム原子、ナトリウム原子、カルシウム原子、マグネシウム原子、NH₄基、メチルアミン基等を挙げることができ、1種のみ存在するほか、2種以上共存することもできる。

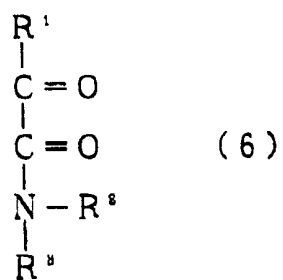
グリオキシル酸塩構造単位(5)のアミド基含有ポリアセタール中での割合については、特に限定はないが、好ましくはアミド基含有ポリアセタール全体の1~99重量%、さらに好ましくは5~90重量%、最も好ましくは30~70重量%である。

アミド基含有ポリアセタールが共重合体の場合は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。これらのうちでも、ランダム共重合体やブロック共重合体は、製造しやすい。

アミド基含有ポリアセタールの重量平均分子量については、特に限定はなく、好ましくは500~1,000,000であり、さらに好ましくは1,000~500,000である。

アミド基含有ポリアセタールの末端構造については、特に限定はないが、たとえば、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール等に由来するアルコキシ基等からなる末端構造を挙げることができる。

本発明のアミド基含有ポリアセタールは、以下に詳述する本発明の製造方法によって好ましく製造されるが、下記一般式(6)で示されるアミド基含有化合物(6)を必須成分として含む単量体を重合させる等の他の方法によって製造されても良い。



(但し、 R^1 、 R^2 および R^3 としては、上記で説明したものを挙げる事ができる。)

〔アミド基含有ポリアセタールの製造方法〕

本発明にかかるアミド基含有ポリアセタールの製造方法は、アセタール構造単位(3)を分子内に有するエステル基含有ポリアセタールとアミン類とをエステル-アミド交換反応させる方法であり、目的とするアミド基含有ポリアセタール以外に、副生成物としてアルコールが生成する。

本発明の製造方法で用いられるエステル基含有ポリアセタール中のアセタール構造単位(3)としては、上記一般式(3)で示されるものであれば、特に限定はなく、R¹としては、上記で説明したものを挙げる事ができる。R²は、炭素数1~4のアルキル基である。

炭素数1~4のアルキル基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げる事ができ、1種のみ存在するほか、2種以上共存することもできる。炭素数1~4のアルキル基のうち、反応性の高いメチル基が好ましい。

アセタール構造単位(3)のエステル基含有ポリアセタール中での割合については、特に限定はないが、好ましくはエステル基含有ポリアセタール全体の0.1重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上、最も好ましくは5重量%以上である。アセタール構造単位(3)の割合が0.1重量%未満であると、得られるアミド基含有ポリアセタールの耐加水分解性および洗浄力が低下するおそれがある。

エステル基含有ポリアセタールは、上記アセタール構造単位(3)のみからなる単独重合体であってもよく、また、アセタール構造単位(3)と他の構造単位とを含む共重合体であってもよい。他の構造単位としては、たとえば、プロピレングリコール等のアルキレングリコールに由来する構造単位(アルキレングリコール構造単位)、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、1,3-ジオキサラン、グリオキシル酸エステル、グリオキシル酸塩等に由来するアセタール構造単位(3)以外のアセタール構造単位等を挙げる事ができる。

エステル基含有ポリアセタールが共重合体の場合は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体のいずれでもよい。これらのうちでも、ランダム共重合体やブロック共重合体は、製造しやすい。

エステル基含有ポリアセタールの重量平均分子量については、特に限定はなく、好ましくは500～1,000,000であり、さらに好ましくは1,000～500,000である。

エステル基含有ポリアセタールの末端構造については、特に限定はないが、たとえば、脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール等に由来するアルコキシ基等からなる末端構造を挙げることができる。

エステル基含有ポリアセタールは、たとえば、特開昭54-52196号公報に記載される方法等で製造することができる。

本発明の製造方法で用いられるアミン類としては、窒素原子と直接結合した活性水素を少なくとも1個有する含窒素化合物であれば、特に限定はなく、共有結合のみからなる、いわゆるアミンでもよく、イオン結合を含むイオン性のアミンの塩でもよい。アミン類としては、たとえば、下記一般式(7)で示されるアミン(7)およびその塩を挙げることができる。



(但し、 R^2 および R^3 としては、上記で説明したものを挙げることができ、同時に同じであってもよく、異なってもよい。)

R^2 、 R^3 が、水素原子、メチル基およびエチル基から選ばれた少なくとも1種であると、得られるアミド基含有ポリアセタールは、水溶性を有するようになる。また、 R^2 、 R^3 が、長鎖アルキル基、ベンゼン環およびナフタレン環から選ばれた少なくとも1種を含む構造であると、得られるアミド基含有ポリアセタールの親油性が高まり、フィルムやプラスチック等に用いた場合に耐水性が高まる。 R^2 、 R^3 が、長鎖アルキル基、ベンゼン環およびナフタレン環から選ばれた少なくとも1種を含む構造である場合に、得られるアミド基含有ポリアセタールが、さらに、アセタール構造単位(1)以外に上記のグリオキシル酸塩構造単位(5)等をも含む重合体であると、界面活性と水溶性とを合わせもつようになる。

アミン(7)としては、たとえば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、アリルアミン等の脂肪族アミン；ジエタノールアミン等の水酸基含有アミン；アニリ

ン、ベンジルアミン、ナフチルアミンおよびこれらの芳香環が置換されている芳香族アミン；アミノメタンスルホン酸、タウリン、システアミン等の、アミノ基およびイオウやリン等の原子を有する酸性基を含有する脂肪族アミノ系両性化合物；ポリアルキレングリコールアミン；エチレンジアミン、N，N-ジメチルエチレンジアミン等のポリアミン等を挙げることができ、1種または2種以上使用される。上記アミノ系化合物に含まれる酸性基としては、スルホン酸基、メルカプト基、リン酸基等を挙げることができる。

アミン(7)が脂肪族アミノ系両性化合物の場合、その酸性基が SO_3H であると、得られるアミド基含有ポリアセタールは、水溶性ポリマーとして利用する時に耐ゲル性が高まり、その酸性基が SH であると、重金属に対するキレート力が発現する。

アミン(7)がポリアミンの場合、アミノ基に置換する基が、水素原子、メチル基およびエチル基から選ばれた少なくとも1種であると、得られるアミド基含有ポリアセタールは、カチオン性を有するようになり、凝集性が高まる。

アミン(7)の塩としては、たとえば、アミン(7)の塩酸塩、硫酸塩等の鉱酸の塩；アミン(7)の酢酸塩、プロピオン酸塩、アルキルスルホン酸塩等の有機酸の塩等を挙げることができ、1種または2種以上使用される。

アミン類の使用量については、特に限定はないが、エステル基含有ポリアセタール中に含まれるアセタール構造単位(3)1モルに対して、好ましくは0.001~2モル、さらに好ましくは0.1~1.1モルである。アミン類の使用量が0.0001モル未満であると、アミン類が少なすぎて、エステル-アミド交換反応しないおそれがある。他方、アミン類の使用量が2モルを超えると、未反応のアミン類を除去する工程が必要になる。

本発明の製造方法では、反応溶媒を用いてもよい。反応溶媒としては、原料であるエステル基含有ポリアセタールおよび生成物であるアミド基含有ポリアセタールと反応しないものであれば、特に限定はなく、たとえば、水；メタノール、エタノール等のアルコール；アセトン等のケトン；ジメチルホルムアルデヒド等のアミド；ジメチルスルホキサイド等のスルホキサイド；塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；ジオキサン等のエーテル；エステル；炭化水素等を挙げること

ができ、1種または2種以上使用される。

反応溶媒の使用量については、特に限定はないが、アミド基含有ポリアセタール100重量部に対して、好ましくは5～2000重量部、さらに好ましくは10～1000重量部である。反応溶媒の使用量が5重量部未満であると、反応系の粘度が高くなり、エステル-アミド交換反応が均一に進行しにくくなるおそれがある。他方、反応溶媒の使用量が2000重量部を超えると、エステル-アミド交換反応速度が遅くなるおそれがある。

エステル-アミド交換反応させるための反応温度については、特に限定はないが、好ましくは-50～150℃、さらに好ましくは0～100℃、最も好ましくは0～50℃である。反応温度が-50℃以下であると、エステル-アミド交換反応しないおそれがある。他方、反応温度が150℃を超えると、副反応が起こり、生成物であるアミド基含有ポリアセタールの収率が低下するおそれがある。

本発明の製造方法において、エステル-アミド交換反応は、アセタール構造単位(3)中のエステル基の全部をアミド基に交換させるものでもよく、その一部をアミド基に変換し、残りをエステル基のままにしておいてもよい。後者の場合、本発明の製造方法が、残存するエステル基を加水分解反応させてカルボン酸塩基に変換する工程をさらに含むものであると、好ましい。

エステル基の加水分解は、たとえば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム等の塩基性触媒の存在下、水を必須成分として含有し、適宜、水と混和する有機溶剤を含むことがある溶媒中で反応させることによって行われる。塩基性触媒の使用量については、特に限定はないが、好ましくは、残存するエステル基1モルに対して1～2モル、さらに好ましくは1.1～1.5モルである。塩基性触媒の使用量がエステル基1モルに対して1モル未満であると、エステル基の加水分解が十分に進行しないおそれがある。他方、エステル基1モルに対して2モルを超えると、アミド基まで加水分解されるおそれがある。

加水分解させるための反応温度については、特に限定はないが、好ましくは35～80℃、さらに好ましくは45～65℃である。反応温度が35℃以下であると、加水分解しないか、加水分解しても非常に反応速度が遅くなるおそれがある。

る。他方、反応温度が80℃を超えると、副反応が起こるおそれがある。

本発明の製造方法で用いる反応装置は、バッチ式であっても、連続式であってもよい。

〔アミド基含有ポリアセタールの用途〕

本発明のアミド基含有ポリアセタールは、たとえば、洗剤用ビルダー、セメントや顔料の分散剤、繊維処理剤、製紙用薬剤、水処理剤、凝集剤、粘着剤、セラミック等のバインダー、フィルム等の用途に用いることができる。以下に、洗剤用ビルダー、セメント分散剤、顔料分散剤、水処理剤の例について、詳しく述べる。

洗剤用ビルダーおよび洗剤組成物

本発明にかかる洗剤用ビルダーは前述のアミド基含有ポリアセタールを含む。洗剤用ビルダーは、界面活性剤とともに、洗剤組成物に配合される成分であり、洗浄性能が高く、生分解性を有し、分散性およびキレート能力に優れている。洗剤用ビルダーは、洗濯中において洗剤組成物を含む水溶液のpHを一定に保ち、水溶液中のカルシウムイオン等を捕捉し、被洗濯物から引き剥がした汚れを水溶液中に分散させ、汚れが被洗濯物に再付着するのを防止する働きがある。

洗剤用ビルダーに含まれるアミド基含有ポリアセタールとしては、前述のアミド基含有ポリアセタールであれば、特に限定はないが、アセタール構造単位(1)のR²およびR³のうちの少なくとも1つが、炭素数6~18の長鎖アルキル基、フェニル基およびナフチル基から選ばれた少なくとも1種であると好ましい。上記アミド基含有ポリアセタールが、前述のグリオキシル酸塩構造単位(5)をさらに含む共重合体であると、より好ましい。

洗剤用ビルダーに含まれるアミド基含有ポリアセタールを構成するアセタール構造単位(1)の割合は、好ましくは、アミド基含有ポリアセタール全体の0.1~70重量%、さらに好ましくは1~50重量%、最も好ましくは5~30重量%である。アセタール構造単位(1)の割合が、アミド基含有ポリアセタール全体の0.1重量%未満であると、アミド基を含有することによる界面活性が現れず、洗浄力が低下し、液体洗剤組成物に配合する場合は、その相溶性が低下するおそれがある。他方、アセタール構造単位(1)の割合が、アミド基含有

ポリアセタール全体の70重量%を超えると、金属キレート能や分散性が低下するおそれがある。

洗剤用ビルダーに含まれるアミド基含有ポリアセタールの重量平均分子量は、好ましくは、500～500,000、さらに好ましくは1,000～100,000、最も好ましくは2,000～50,000である。アミド基含有ポリアセタールの重量平均分子量が500未満であると、キレート能や分散性等のビルダー性能が低下するおそれがある。他方、アミド基含有ポリアセタールの重量平均分子量が500,000を超えると、製造しにくく、分散性が低下し、液体洗剤組成物に配合する場合は、その相溶性が低下するおそれがある。

洗剤用ビルダーは、アミド基含有ポリアセタール以外に、他のアセタール系重合体、ビニル系重合体等のポリマービルダー；プロテアーゼ、(アルカリ)リパーゼ、(アルカリ)セルラーゼ等の酵素；ケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩等のアルカリビルダー；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六酢酸)クエン酸等のキレートビルダー等を含むものでもよい。

洗剤用ビルダー中のアミド基含有ポリアセタールの配合割合については、特に限定はないが、好ましくは、洗剤用ビルダーの1～100重量%であり、さらに好ましくは5～80重量%である。アミド基含有ポリアセタールの配合割合が1重量%未満であると、分散性およびキレート能力が低下し、十分な洗剤性能を発揮できなくなるおそれがある。

洗剤用ビルダーは、液体洗剤組成物、粉末洗剤組成物のいずれに用いてもよいが、後述の界面活性剤と洗剤用ビルダーに含まれるアミド基含有ポリアセタールとの相溶性が優れるため、液体洗剤組成物では、これらを高い濃度で含む液体洗剤組成物を容易に調製することができる。

本発明にかかる洗剤組成物は、界面活性剤と前述のアミド基含有ポリアセタールとを必須成分とする。この洗剤組成物は、洗浄性能が高く、生分解性を有し、分散性およびキレート能力に優れるアミド基含有ポリアセタールを含むため、洗剤組成物を含む水溶液のpHが一定に保たれ、水溶液中のカルシウムイオン等が捕捉されるようになり、被洗濯物から引き剥がした汚れが水溶液中に分散するよ

うになって、汚れが被洗濯物に再付着することが防止される。

洗剤組成物に含まれるアミド基含有ポリアセタールとしては、前述の洗剤ビルダーで説明したアミド基含有ポリアセタールを好ましいものとして挙げるができる。

洗剤組成物に含まれる界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系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種を挙げることができ、これらの界面活性剤は1種または2種以上を使用することができる。

アニオン系界面活性剤としては、たとえば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 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、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたは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、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等を挙げるができる。

ノニオン系界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシアルキレンアルキルまたは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、アルキルグリコキッド、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等を挙げるができる。

カチオン系界面活性剤としては、たとえば、第4アンモニウム塩等を挙げることができる。

両性界面活性剤としては、たとえば、カルボキシル型またはスルホベタイン型両性界面活性剤等を挙げることができる。

洗剤組成物中の界面活性剤の配合割合については、特に限定はないが、好ましくは、洗剤組成物の10～60重量%であり、さらに好ましくは15～50重量%である。界面活性剤の配合割合が10重量%未満であると、十分な洗剤性能を発揮できなくなるおそれがある。他方、60重量%を超えると、経済性が低下する。

洗剤組成物中のアミド基含有ポリアセタールの配合割合については、特に限定

はないが、好ましくは、洗剤組成物の0.1～60重量%であり、さらに好ましくは1～30重量%である。アミド基含有ポリアセタールの配合割合が0.1重量%未満であると、十分な洗剤性能を発揮できなくなるおそれがある。他方、60重量%を超えると、経済性が低下する。

洗剤組成物は、界面活性剤およびアミド基含有ポリアセタール以外に、必要に応じて、プロテアーゼ、(アルカリ)リパーゼ、(アルカリ)セルラーゼ等の酵素；他のアセタール系重合体、ビニル系重合体等のポリマービルダー；ケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩等のアルカリビルダー；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六酢酸)クエン酸等のキレートビルダー；再付着防止剤；蛍光剤；漂白剤；香料；ゼオライト等のその他成分を含有してもよく、これらのその他成分は1種または2種以上を使用することができる。なお、液体洗剤組成物は、水を含んでいてもよく、含まないものでもよい。

酵素としては、アルカリリパーゼやアルカリセルラーゼ等のアルカリ液中で活性が高い酵素が好ましい。また、酵素の配合割合は、通常、洗剤組成物の0.01～5重量%である。酵素の配合割合が0.01重量%未満であると、十分な洗剤性能を発揮できなくなる。他方、5重量%を超えると、経済性が低下する。

洗剤組成物は、液体洗剤組成物、粉末洗剤組成物のいずれであってもよいが、界面活性剤とアミド基含有ポリアセタールとの相溶性に優れるため、液体洗剤組成物では、これらを高い濃度で含ませることができる。

洗剤用ビルダーや洗剤組成物に含まれるアミド基含有ポリアセタールとしては、前述の製造方法で得られたものが好ましい。

セメント分散剤

セメント分散剤は前述のアミド基含有ポリアセタールを含んでいる。

セメント分散剤に含まれるアミド基含有ポリアセタールは、前述のアミド基含有ポリアセタールであれば特に限定はないが、アセタール構造単位(1)とともに、グリオキシル酸塩構造単位(5)を含むものが好ましく、水に対する溶解性が優れるようになる。セメント分散剤に含まれるアミド基含有ポリアセタールの重量平均分子量は、好ましくは2,000～50,000である。

セメント分散剤をセメントモルタルやコンクリート等のセメント組成物に対して使用すると、アミド基含有ポリアセタールによって分散性が向上し、添加による大きな硬化遅延性をもたらすことなく、高い流動性を発揮し、かつ可使用時間を長くすることかできる性能を発揮するので、モルタル工事やコンクリート工事の作業性が著しく改善される。したがって、このセメント分散剤は、例えば、レディミクストコンクリートをはじめとするコンクリートの流動化剤として使用できる。特に、プラント同時添加型の高性能AE減水剤として高減水率配合のレディミクストコンクリートの製造を容易に実現できる。

セメント分散剤は、ポルトランドセメント、アルミナセメント、各種混合セメント等の水硬性セメントや、石膏等のセメント以外の水硬材料等の分散に用いることができる。

セメントに対するセメント分散剤の配合量は特に限定はないが、セメント100重量部に対して、セメント分散剤0.01～1.0重量部であると好ましい。

セメント分散剤の使用方法としては、例えば、練り混ぜ水に溶解させた後セメント組成物調整時に練り混ぜ水と同時に添加する方法、あるいは既に練り上がったセメント組成物に添加する方法がある。

セメント分散剤はコンクリート二次製品製造用高性能減水剤としても使用することができ、水を減らし、強度が高くなる。

セメント分散剤に含まれるアミド基含有ポリアセタールとしては、前述の製造方法で得られたものが好ましい。

顔料分散剤

顔料分散剤は前述のアミド基含有ポリアセタールを含んでいる。

顔料分散剤に含まれるアミド基含有ポリアセタールは、前述のアミド基含有ポリアセタールであれば特に限定はない。顔料分散剤はアミド基含有ポリアセタールを必須とし、これ以外の成分を含むものであってもよい。

顔料分散剤は、カオリン、クレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、サチンホワイト、水酸化マグネシウム等の顔料を水中に分散させるのに用いられる。

顔料分散剤に含まれるアミド基含有ポリアセタールは、前述のアミド基含有ポ

リアセタールであれば特に限定はないが、アセタール構造単位(1)とともに、グリオキシル酸塩構造単位(5)を含むものが好ましく、水に対する溶解性が優れ、分散性が向上するようになる。顔料分散剤に含まれるアミド基含有ポリアセタールの重量平均分子量は、好ましくは1,000~50,000である。

顔料に対する顔料分散剤の配合量は特に限定はないが、顔料100重量部に対して、顔料分散剤0.01~1.0重量部であると好ましい。

顔料分散剤は、アミド基含有ポリアセタールによって分散性に優れ、高濃度においても低粘度であり安定性に優れた分散液を調整し得る。そのため、紙用顔料の分散のために用いる分散剤として特に好ましく使用することができると共に、繊維加工、建材加工、塗料、窯業等の分野においても幅広く応用できるものである。

顔料分散剤に含まれるアミド基含有ポリアセタールとしては、前述の製造方法で得られたものが好ましい。

水処理剤

水処理剤は前述のアミド基含有ポリアセタールを含んでいる。

水処理剤に含まれるアミド基含有ポリアセタールは、前述のアミド基含有ポリアセタールであれば特に限定はない。水処理剤はアミド基含有ポリアセタールを必須とし、これ以外の成分を含むものであってもよい。

水処理剤は、アミド基含有ポリアセタールによってキレート能力およびスケール防止性能に優れるため、冷却水系、ボイラー系、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用いられる。

水処理剤に含まれるアミド基含有ポリアセタールは、前述のアミド基含有ポリアセタールであれば特に限定はないが、アセタール構造単位(1)とともに、グリオキシル酸塩構造単位(5)を含むものが好ましく、水に対する溶解性が優れ、分散性が向上するようになる。水処理剤に含まれるアミド基含有ポリアセタールの重量平均分子量は、好ましくは500~50,000である。

水に対する水処理剤の配合量は特に限定はないが、水1リットルに対して、水処理剤1~100mgであるのが好ましい。

水処理剤に含まれるアミド基含有ポリアセタールとしては、前述の製造方法で

得られたものが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、実施例7で得られた重合体Gのプロトン核磁気共鳴スペクトル測定結果を示す図である。

図2は、実施例7で得られた重合体Gの赤外線吸収スペクトル測定結果を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

－実施例 1－

グリオキシル酸メチルエステルを米国特許第 4 2 0 1 8 5 8 号公報に記載された方法で重合して、アセタール構造単位 X (一般式 (3) で、 R^1 = 水素原子、 R^6 = メチル基である構造単位) を繰り返し単位として有するポリグリオキシル酸メチルエステルを製造した。

次に、攪拌機、冷却器、温度計、窒素導入管および滴下ロートを備えた 100 ミリリットルの四ツ口フラスコに、上記で得られたポリグリオキシル酸メチルエステル 10.0 g とジオキササン 30.0 g とを添加し、ポリグリオキシル酸メチルエステルをジオキササンに溶解させた。フラスコ内部の温度を 30℃ 以下に保ちながら、得られた溶液に濃度 28% のアンモニア水 8.28 g を、30 分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間反応させて、得られた反応液をジエチルエーテルに投入して、再沈精製して、重合体 A を得た。

この重合体 A の重量平均分子量は、6,000 であった。その元素分析結果は、C: 33.9%、H: 4.37%、O: 43.65%、N: 18.08% であった。そのプロトン核磁気共鳴スペクトル (溶媒: 重 DMSO、基準物質: TMS、 δ 値) を測定したところ、5.1~5.3 (1H, \equiv C-H)、6.9~7.1 (2H, -NH₂) にピークが検出された。その赤外線吸収スペクトルを測定したところ、1100 cm⁻¹ (アセタール基)、1650~1700 cm⁻¹ 付近 (アミドのカルボニル基)、3100~3300 cm⁻¹ 付近 (アミド基の NH) に特性吸収が検出された。以上の結果から、重合体 A は、アセタール構造単位 A (一般式 (1) で、 $R^1 = R^2 = R^3$ = 水素原子である構造単位) を、繰り返し単位として有するアミド基含有ポリアセタールであると確認された。

重合体 A について、下記の溶解性試験を行った。その結果を表 1 に示す。

溶解性試験

スクリー管にサンプルを 0.5 g 加え、水 5 g を加えて、攪拌した後静置し

て、溶解性を調べた。次に、水を、メタノール、酢酸エチル、シクロヘキサン、トルエンに、それぞれ変更して、溶解性を調べた。溶解したものを○、溶解しないものを×と評価した。

－実施例 2－

実施例 1 において、アンモニア水の代わりにジメチルアミン 6 g を用いる以外は、実施例 1 と同様に反応させて、重合体 B を得た。

この重合体 B の重量平均分子量は、6,500 であった。そのプロトン核磁気共鳴スペクトル（溶媒：重 DMSO、基準物質：TMS、 δ 値）を測定したところ、3.0～3.1 (6H, 3H×2)、5.4～5.7 (1H, =C-H) にピークが検出された。その赤外線吸収スペクトルを測定したところ、1100 cm^{-1} (アセタール基)、1650 cm^{-1} 付近 (アミドのカルボニル基) に特性吸収が検出された。以上の結果から、重合体 B は、アセタール構造単位 B (一般式 (1) で、 R^1 =水素原子、 $R^2=R^3$ =メチル基である構造単位) を、繰り返し単位として有するアミド基含有ポリアセタールであると確認された。

重合体 B について、実施例 1 と同様にして、溶解性試験を行った。その結果を表 1 に示す。

－実施例 3－

実施例 1 において、アンモニア水の代わりにドデシルアミン 7.3 g を用いる以外は、実施例 1 と同様に反応させて、重合体 C を得た。

この重合体 C の重量平均分子量は、9,000 であった。そのプロトン核磁気共鳴スペクトル（溶媒：重 DMSO、基準物質：TMS、 δ 値）を測定したところ、0.7～0.9 (0.9H)、1.1～1.3 (6.6H)、3.6～3.8 (2.1H)、5.4～5.7 (1H)、7.3 付近 (0.3H) にピークが検出された。その赤外線吸収スペクトルを測定したところ、1100 cm^{-1} (アセタール基)、1630 cm^{-1} 付近 (アミドのカルボニル基)、1750 cm^{-1} 付近 (エステルのカルボニル基)、3200 cm^{-1} 付近 (アミド基の NH) に特性吸収が検出された。以上の結果から、重合体 C は、アセタール構造単位 C (一般式 (1) で、 $R^1=R^2$ =水素原子、 R^3 =ドデシル基である構造単位) と、アセタール構造単位 X (一般式 (3) で、 R^1 =水素原子、 R^6 =メチル基であ

る構造単位)とを、繰り返し単位として有するアミド基含有ポリアセタールであると確認された。なお、重合体C中、アセタール構造単位Cとアセタール構造単位Xとのモル比率は、アセタール構造単位C：アセタール構造単位X = 28 : 72であった。

重合体Cについて、実施例1と同様にして、溶解性試験を行った。その結果を表1に示す。

重合体Cについて、下記の耐加水分解性試験を行った。その結果を表2に示す。

耐加水分解性試験

アミド基含有ポリアセタール0.5gをフィルム状にし、標準緩衝液(pH = 9、ホウ酸塩水溶液)5gに入れ、室温で放置して、サンプルの様子を目視で観察した。サンプルに変化がないものを○、白濁したものを△、崩壊したものを×、細かく崩壊したものを××と評価した。

－実施例4－

攪拌機、冷却器、温度計、窒素導入管および2つの20ミリリットルの滴下ロートを備えた100ミリリットルの四ツ口フラスコを用意し、その一方の滴下ロートに実施例3で得られた重合体C 5gをアセトン10gに溶解させた溶液を加え、もう一方の滴下ロートに炭酸ナトリウム一水塩3.6gを15gの純水に溶解させ溶液を加えた。四ツ口フラスコ内を50℃に保ちながら、30分間かけて2つの滴下ロートから、それぞれの溶液を滴下し、得られた反応溶液を減圧乾燥して、重合体Dを得た。

この重合体Dの重量平均分子量は、8,600であった。そのプロトン核磁気共鳴スペクトル(溶媒：重水、基準物質：TMS、 δ 値)を測定したところ、0.7~0.9(0.9H)、1.1~1.7(6.6H)、5.2~5.4(1H)、7.1付近(0.3H)にピークが検出された。この結果から、重合体Dは、アセタール構造単位C(一般式(1))で、 $R^1 = R^2 =$ 水素原子、 $R^3 =$ ドデシル基である構造単位)と、グリオキシル酸塩構造単位Z(一般式(5))で、 $R^1 =$ 水素原子、 $M =$ ナトリウム原子である構造単位)とを、繰り返し単位として有するアミド基含有ポリアセタールであると確認された。なお、重合体D中、

アセタール構造単位Cとグリオキシル酸塩構造単位Zとのモル比率は、アセタール構造単位C：グリオキシル酸塩構造単位Z = 28：72であった。

重合体Dについて、下記の浸透性試験、液体洗剤組成に対する相溶性試験、洗淨力試験および生分解性試験を行った。これらの結果を表3に示す。

浸透性試験（界面活性試験）

アミド基含有ポリアセタール0.5gを500ミリリットルのビーカに秤取し、純水500gを加えて溶解させた水溶液に、人工汚染布（5cm×5cm、（財）洗濯科学協会製）1枚を浮かべ、ビーカの底に沈むまでの時間（秒）を3回測定し、3回の測定値の平均値を求めた。底に沈むまでの時間の短いものほど浸透性が高い。なお、純水に人工汚染布を浮かべ、底に沈むまでの時間を測定し、ブランクとした。

液体洗剤組成に対する相溶性試験

アミド基含有ポリアセタール5重量部と、ポリオキシエチレンラウリル硫酸ナトリウム10重量部、ソフタノール70H（株）日本触媒製）10重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム20重量部、エタノール10重量部および水45重量部からなる液体洗剤とを配合して、洗剤水溶液を調製し、25℃での相溶性を評価した。均一透明液体となったものを○；沈澱、濁り、分離を生じたものを×と評価した。

洗淨力試験

アミド基含有ポリアセタールを用いた洗剤水溶液1000mlに5cm×5cmの人工汚染布（（財）洗濯科学協会製湿式人工汚染布）を10枚入れ、ターゲットメーターにて100rpmで次の条件で洗淨した。

（洗淨条件）

洗剤濃度：0.05重量%

洗淨温度：25℃

洗淨時間：10分

水の硬度：3DH

すすぎ：水道水にて2分間

洗淨力は、洗淨前後の汚染布の反射率を色差計にて測定し、次式より洗淨率（

%)を算出した。ただし、表3に示したのは10枚の平均値である。

$$\text{洗淨率 (\%)} = \frac{[(\text{洗淨後の反射率}) - (\text{洗淨前の反射率})]}{[(\text{原布の反射率}) - (\text{洗淨前の反射率})]} \times 100$$

アミド基含有ポリアセタールを用いない洗剤水溶液での洗淨結果をブランクとし、その洗淨率は25%であった。

生分解性試験

生分解性は、OECDガイドラインに記載の修正MITI試験(I)法に準じて、生分解率(%)を測定して、評価した。

－実施例5－

実施例1において、アンモニア水の代わりにベンジルアミン4.3gを用いる以外は、実施例1と同様にして、重合体Eを得た。

この重合体Eの重量平均分子量は、7200であった。そのプロトン核磁気共鳴スペクトル(溶媒:重DMSO、基準物質:TMS、 δ 値)を測定したところ、3.2~3.4(2.3H)、4.0~4.3(0.5H)、5.7~6.0(1H)、7.0~7.3(1.5H)にピークが検出された。その赤外線吸収スペクトルを測定したところ、 1100 cm^{-1} (アセタール基)、 1620 cm^{-1} 付近(アミドのカルボニル基)、 1780 cm^{-1} 付近(エステルのカルボニル基)、 3300 cm^{-1} 付近(アミド基のNH)に特性吸収が検出された。以上の結果から、重合体Eは、アセタール構造単位E(一般式(1)で、 $R^1=R^2$ =水素原子、 R^3 =ベンジル基である構造単位)と、アセタール構造単位X(一般式(3)で、 R^1 =水素原子、 R^2 =メチル基である構造単位)とを、繰り返し単位として有するアミド基含有ポリアセタールであると確認された。なお、重合体E中、アセタール構造単位Eとアセタール構造単位Xとのモル比率は、アセタール構造単位E:アセタール構造単位X=26:74であった。

重合体Eについて、実施例1と同様にして、溶解性試験を行った。その結果を表1に示す。

重合体Eについて、実施例3と同様にして、耐加水分解性試験を行った。その結果を表2に示す。

- 実施例 6 -

実施例 4 において、実施例 3 で得られた重合体 C の代わりに実施例 5 で得られた重合体 E を用い、実施例 4 と同様に反応させて、重合体 F を得た。

この重合体 F の重量平均分子量は、7, 000 であった。そのプロトン核磁気共鳴スペクトル（溶媒：重水、基準物質：TMS、 δ 値）を測定したところ、4.0~4.3 (1H)、5.5~5.9 (2H)、6.9~7.4 (3H) にピークが検出された。以上の結果から、重合体 F は、アセタール構造単位 E（一般式 (1) で、 $R^1=R^2$ =水素原子、 R^3 =ベンジル基である構造単位）と、グリオキシル酸塩構造単位 Z（一般式 (5) で、 R^1 =水素原子、M=ナトリウム原子である構造単位）とを、繰り返し単位として有するアミド基含有ポリアセタールであると確認された。なお、重合体 F 中、アセタール構造単位 E とグリオキシル酸塩構造単位 Z とのモル比率は、アセタール構造単位 E : グリオキシル酸塩構造単位 Z = 25 : 75 であった。

重合体 F について、実施例 4 と同様にして、浸透性試験、液体洗剤組成に対する相溶性試験、洗浄力試験および生分解性試験を行った。これらの結果を表 3 に示す。

- 比較例 1 -

グリオキシル酸メチルエステルを米国特許第 4 2 0 1 8 5 8 号公報に記載される方法で重合して、アセタール構造単位 X（一般式 (3) で、 R^1 =水素原子、 R^2 =メチル基である構造単位）を繰り返し単位として有するポリグリオキシル酸メチルエステル（比較重合体 A）を製造した。

比較重合体 A について、実施例 1 と同様にして、溶解性試験を行った。その結果を表 1 に示す。

比較重合体 A について、実施例 3 と同様にして、耐加水分解性試験を行った。その結果を表 2 に示す。

- 比較例 2 -

攪拌機、冷却器、温度計、窒素導入管および 2 つの滴下ロートを備えたフラスコに、48%水酸化ナトリウム水溶液 0.9 g と純水 16 g とを添加した。一方の滴下ロートに比較例 1 で得られた比較重合体 A 10 g および塩化メチレン 5 g

の混合溶液を入れ、もう一方の滴下ロートに4.8%水酸化ナトリウム水溶液9.4gを入れた。フラスコ内温を50℃に加熱しながら、2つの滴下ロートから2時間かけて同時に滴下し、滴下後、50℃で1時間保ち、メタノール中で再沈させて、グリオキシル酸塩構造単位Z（一般式（5）で、R¹=水素原子、M=ナトリウム原子である構造単位）を繰り返し単位として有するポリグリオキシル酸ナトリウム（比較重合体B）を製造した。

比較重合体Bについて、実施例4と同様にして、浸透性試験、液体洗剤組成に対する相溶性試験、洗浄力試験および生分解性試験を行った。これらの結果を表3に示す。

比較重合体Bの浸透性、液体洗剤組成に対する相溶性および洗浄力は、重合体Dおよび重合体Fよりも、劣っている。なお、重合体Dおよび重合体Fの生分解率は、比較重合体Bの生分解率よりも低い。いずれも、生分解率60%以上であり、重合体Dおよび重合体Fは十分な生分解性を有している。

－実施例7－

実施例1と同様にして得られたポリグリオキシル酸メチルエステル30gを1,3-ジオキサラン100gに溶解させた溶液A、および、タウリン46.9gと水酸化ナトリウム15gとを水100gに溶解させた溶液Bを準備した。トリエチルアミン0.3g、水10gおよび1,3-ジオキサラン10gの混合溶液を60℃に加熱し、溶液Aおよび溶液Bを同時に滴下し、得られた反応液をエタノールに投入して、ろ過後、40℃で10時間、減圧乾燥して、重合体Gを得た。

この重合体Gの重量平均分子量は、10,500であった。そのプロトン核磁気共鳴スペクトル（溶媒：重水、 δ 値）を測定したところ、図1に示すように、5.0～5.4（1H）、2.95～3.15（1.54H）、3.4～3.7（1.54H）にピークが検出された。その赤外線吸収スペクトルを測定したところ、図2に示すように、600～700 cm⁻¹付近（アミド基のNH）、1100 cm⁻¹付近（アセタール基）、1180 cm⁻¹（スルホン酸のSO基）、1620 cm⁻¹付近（アミドのカルボニル基）、3000～3300 cm⁻¹付近（アミド基のNH）に特性吸収が検出された。以上の結果から、重合体Gは、アセ

タール構造単位G（一般式（1）で、 $R^1 = R^2 =$ 水素原子、 R^3 は、一般式（4）で、 $n = 2$ 、 $A = SO_3Na$ である構造単位）と、グリオキシル酸塩構造単位Z Z（一般式（5）で、 $R^1 =$ 水素原子、 $M = NH_2, C_2H_4, SO_3Na$ である構造単位）とを、繰り返し単位として有するアミド基含有ポリアセタールであると確認された。なお、重合体G中、アセタール構造単位Gとグリオキシル酸塩構造単位Z Zとのモル比率は、アセタール構造単位G：グリオキシル酸塩構造単位Z Z = 77：23であった。

重合体Gについて、実施例4と同様にして、溶解性試験を行った。その結果を表1に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 5	実施例 7	比較例 1
水	○	○	×	×	○	×
メタノール	○	○	×	×	×	×
酢酸エチル	×	○	○	○	×	×
シクロヘキサン	×	×	○	×	×	×
トルエン	×	×	○	○	×	×

表 2

	実施例 3	実施例 5	比較例 1
2時間後	○	○	△
1日後	○	○	×
2日後	○	○	××

表 3

	ブランク	実施例 4	実施例 6	比較例 2
浸透性試験 (秒)	43	16	18	31
液体洗剤組成に対する 相溶性試験 (25℃)	—	○	○	×
洗浄力試験 (%)	25	44	42	35
生分解性試験 (%)	—	75	73	83

産業上の利用可能性

本発明にかかるアミド基含有ポリアセタールは、新規であり、生分解性を有し、耐加水分解性および洗浄力が高い。

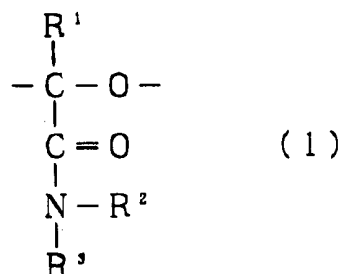
本発明にかかるアミド基含有ポリアセタールの製造方法は、上記ポリアセタールを容易に得させることができる。

本発明にかかる洗剤用ビルダーは、上記アミド基含有ポリアセタールを含むため、生分解性を有し、耐加水分解性および洗浄力が高く、分散性およびキレート能力に優れている。

本発明にかかる洗剤組成物は、上記アミド基含有ポリアセタールを含むため、生分解性を有し、耐加水分解性および洗浄力が高く、分散性およびキレート能力に優れ、汚れが被洗濯物に再付着することを防止できる。

請求の範囲

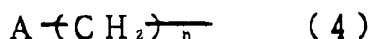
1. 下記一般式(1)で示されるアセタール構造単位(1)を分子内に有する、アミド基含有ポリアセタール。



(但し、 R^1 は、水素原子、メチル基、エチル基およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種である。 R^2 および R^3 は、いずれも、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、ベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基、下記一般式(2)で示されるアルコキシ基(2)および下記一般式(4)で示される置換アルキル基(4)から選ばれた少なくとも1種であり、同時に同じであってもよく、異なってもよい。前記アルキル基、アルケニル基およびベンゼン環は、いずれも、置換基を有していてもよい。)

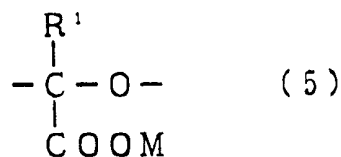


(但し、 R^4 は、水素原子、アルキル基およびベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基から選ばれた少なくとも1種である。 m は2~4であり、 n は1以上である。)



(但し、 A は、 SO_3H 、 SO_3Na 、 SH および NR^6R^7 から選ばれた少なくとも1種である。 R^6 および R^7 は、いずれも、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基およびベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基から選ばれた少なくとも1種であり、同時に同じであってもよく、異なってもよい。前記アルキル基、アルケニル基およびベンゼン環は、いずれも、置換基を有していてもよい。 n は1~4である。)

2. 下記一般式(5)で示されるグリオキシル酸塩構造単位(5)を分子内にさらに有する、請求項1に記載のアミド基含有ポリアセタール。



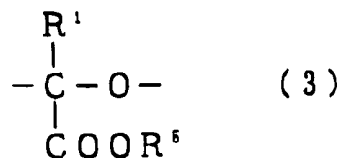
(但し、 R^1 は、水素原子、メチル基、エチル基およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種である。Mは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基および有機アミン基から選ばれた少なくとも1種である。)

3. 前記一般式(1)中、 R^2 および R^3 が、いずれも、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、ベンゼン環を少なくとも1個有する芳香族基および置換アルキル基(4)から選ばれた少なくとも1種である、請求項1または2に記載のアミド基含有ポリアセタール。

4. 前記一般式(4)中、Aが SO_3H 、 SO_3Na およびSHから選ばれた少なくとも1種である、請求項1から3までのいずれかに記載のアミド基含有ポリアセタール。

5. 前記一般式(1)中、 R^2 および R^3 のうちの少なくとも1つが、炭素数6~18の長鎖アルキル基、フェニル基およびナフチル基から選ばれた少なくとも1種であり、前記アセタール構造単位(1)の割合が全体の0.1~70重量%で、重量平均分子量が500~500,000である、請求項1から4までのいずれかに記載のアミド基含有ポリアセタール。

6. 下記一般式(3)で示されるアセタール構造単位(3)を分子内に有するエステル基含有ポリアセタールとアミン類とをエステル-アミド交換反応させる、アミド基含有ポリアセタールの製造方法。



(但し、 R^1 は、水素原子、メチル基、エチル基およびハロゲン原子から選ばれた少なくとも1種である。 R^5 は、炭素数1~4のアルキル基である。)

7. 前記エステル基の一部をアミド基に変換し、残存するエステル基を加水分解反応させる、請求項6に記載のアミド基含有ポリアセタールの製造方法。

8. 請求項1から5までのいずれかに記載のアミド基含有ポリアセタールを含

わ、洗剤用ビルダー。

9、界面活性剤と、請求項1から5までのいずれかに記載のアミド基含有ポリ
アセタールとを必須成分とする、洗剤組成物。

Fig. 1

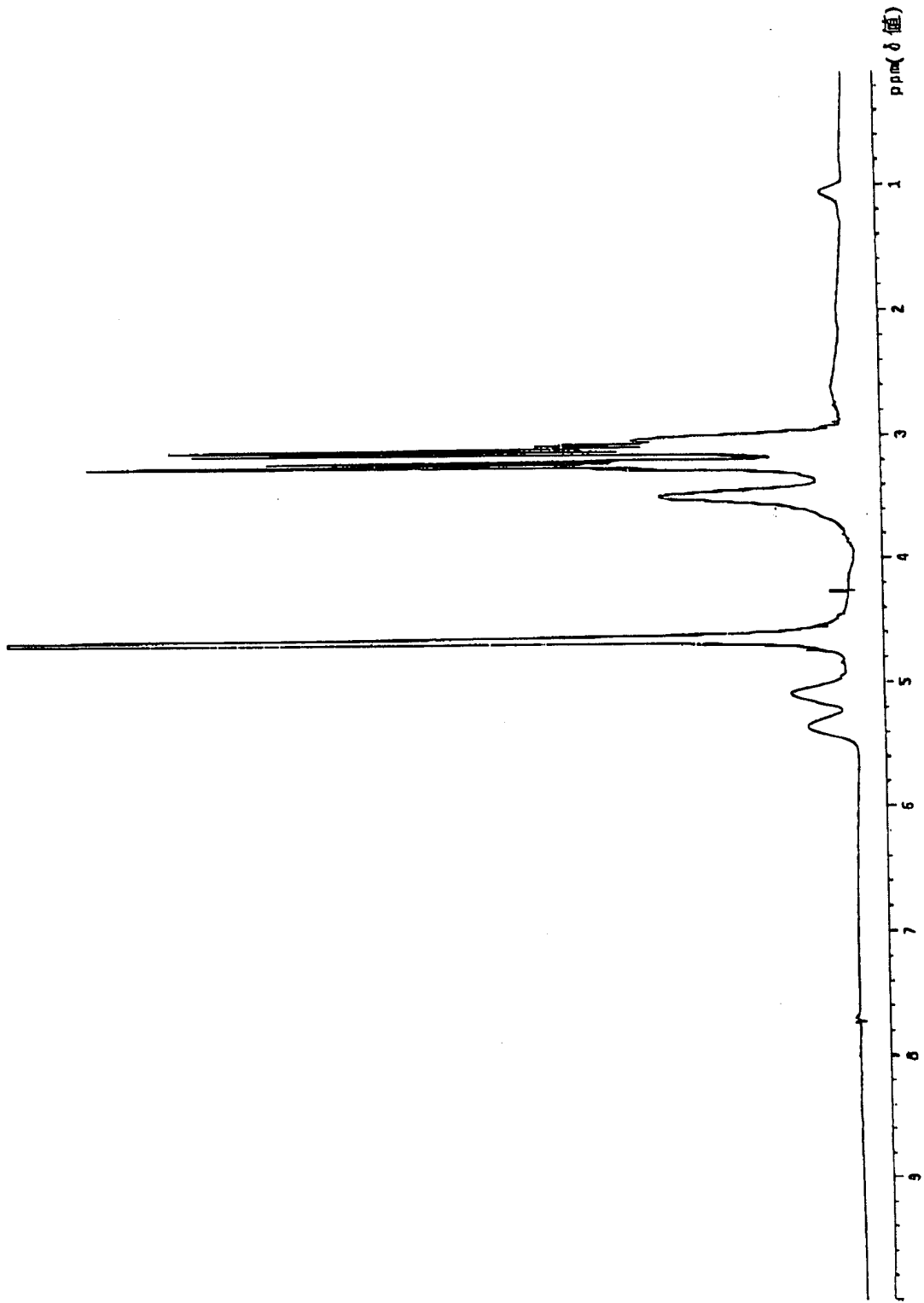
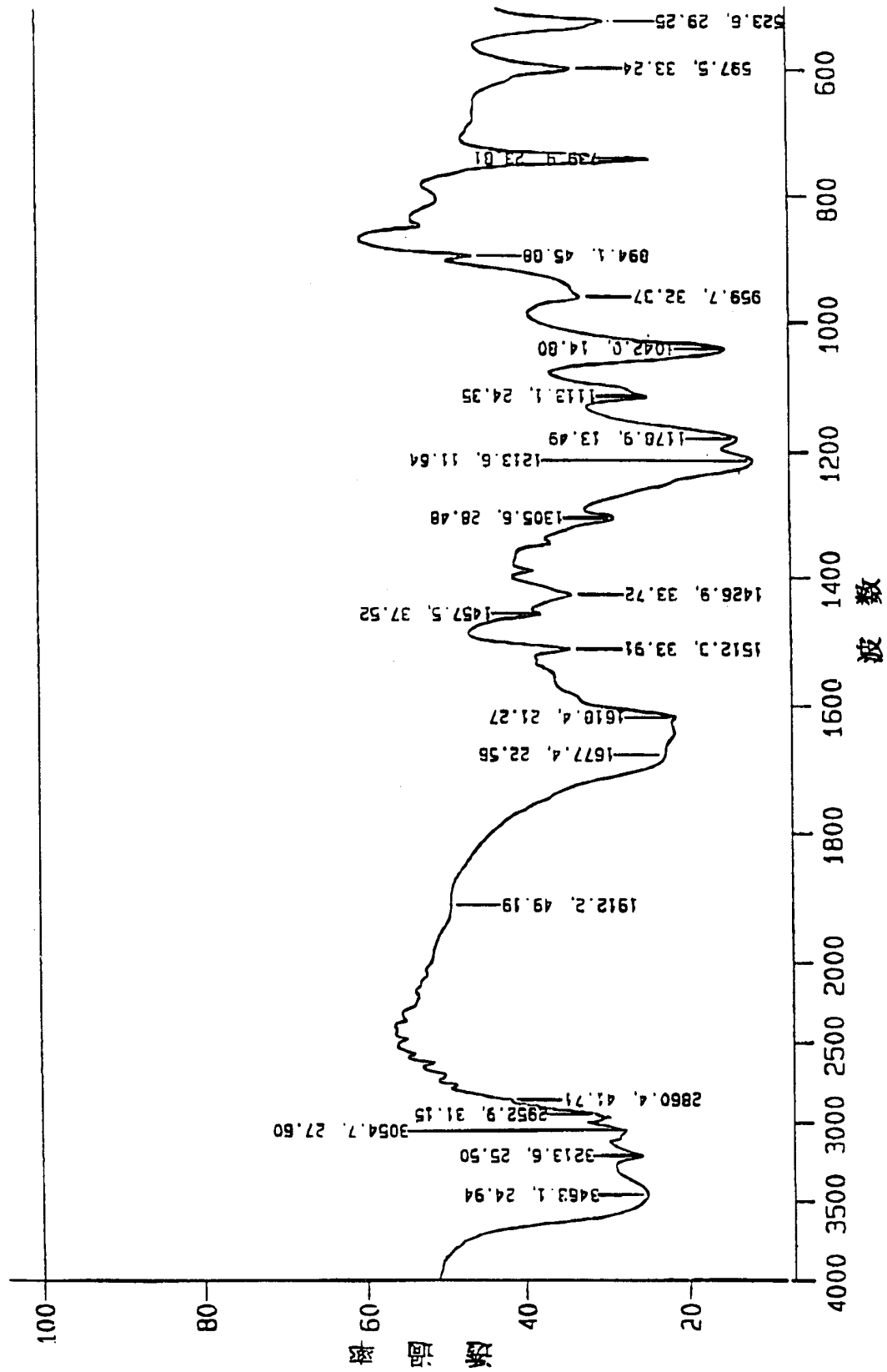


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/05651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.C1 ⁶ C08G2/30, C08G2/14, C11D3/37		
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.C1 ⁶ C08G2/00-2/38, C11D3/00-37		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE (STN), WPI/L (DIALOG)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP, 384911, A2 (MONSANTO COMPANY), 29 August, 1990 (29. 08. 90), Claims ; page 4, lines 13 to 46 (Family: none)	1-3, 8, 9 4-7
A	JP, 10-53648, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 February, 1998 (24. 02. 98), Claims ; Par. Nos. [0060] to [0062] & EP, 803521, A1	1-9
A	EP, 112738, A1 (SOCIETE NATIONALE AQUITAINE), 4 July, 1984 (04. 07. 84), Claims (Family: none)	1-9
A	JP, 54-52196, A (Monsanto Co.), 24 April, 1979 (24. 04. 79), Claims & US, 4144226, A	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&"	document member of the same patent family
"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		
Date of the actual completion of the international search 5 February, 1999 (05. 02. 99)	Date of mailing of the international search report 16 February, 1999 (16. 02. 99)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C 08 G 2/30, C 08 G 2/14, C 11 D 3/37

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.Cl⁶ C 08 G 2/00-2/38, C 11 D 3/00-37

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

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE (STN), WPI/L (DIALOG)

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 請求の範囲の番号
X A	EP, 384911, A2 (MONSANTO COMPANY) 29. 8月. 1990 (29. 08. 90), 特許請求の範囲, 公報第4頁第13-46行 (ファミリー無し)	1-3, 8, 9 4-7
A	JP, 10-53648, A (株式会社日本触媒) 24. 2月. 1998 (24. 02. 98), 特許請求の範囲, 第60-62段落 & EP, 803521, A1	1-9
A	EP, 112738, A1 (SOCIETE NATIONAL E AQUITAINE) 4. 7月. 84 (04. 07. 84), 特許請求の範囲 (ファミリー無し)	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
05. 02. 99

国際調査報告の発送日
16.02.99

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)
寺坂 真貴子
電話番号 03-3581-1101 内線 3459



4 J 9457

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 請求の範囲の番号
A	JP, 54-52196, A (モンサント・カンパニー) 2 4. 4月. 1979 (24. 04. 79), 特許請求の範囲 & US, 4144226, A	1-9