

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 2 月 27 日 (27.02.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/016382 A1

(51) 国際特許分類: **C08J 3/12, C08F 20/06**

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07909

(22) 国際出願日: 2002 年 8 月 2 日 (02.08.2002)

(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 2001-241648 2001 年 8 月 9 日 (09.08.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精
化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒675-0145 兵庫県 加古郡 播磨町宮西
346 番地の 1 Hyogo (JP).

機能樹脂研究所内 Hyogo (JP). 吉仲 正豊 (YOSHI-
NAKA, Masatoyo) [JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県 姫路市
飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社 機能樹脂研
究所内 Hyogo (JP). 川北 知紀 (KAWAKITA, Tomoki)
[JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県 姫路市 飾磨区入船町 1 番
地 住友精化株式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-6591
大阪府 大阪市 中央区 大手前一丁目 7 番 3 1 号 OMM
ビル 5 階 私書箱 2 6 号 細田国際特許事務所内 Osaka
(JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 濱本 茂生
(HAMAMOTO, Shigeki) [JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県
姫路市 飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PARTICLE OF CROSSLINKED CARBOXYLATED POLYMER

(54) 発明の名称: 架橋型カルボキシル基含有重合体粒子

(57) Abstract: Particles of a crosslinked carboxylated polymer having a mean particle diameter of 20 to 800 μm which are obtained by: compression-molding a reaction product obtained by polymerizing an α, β -unsaturated carboxylic acid with a compound having two or more ethylenically unsaturated groups in an inert solvent in the presence of a free-radical polymerization initiator; subsequently pulverizing the molding; and classifying the particles. The polymer particles are usable as, e.g., a thickener for cosmetics, moisturizing agent for poultices, or suspension stabilizer for emulsions or suspensions.

(57) 要約:

α , β -不飽和カルボン酸類と、エチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物
とを、不活性溶媒中で、ラジカル重合開始剤の存在下、重合させることにより得
られる生成物を圧縮成形後、粉碎、分級してなる、中位粒子径が 20 ~ 800 μm
の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子。該架橋型カルボキシル基含有重合体
粒子は、化粧品等の増粘剤、パップ剤等の保湿剤、乳化物や懸濁物等の懸濁安定
剤等として使用されうる。



WO 03/016382 A1

明 細 書

架橋型カルボキシル基含有重合体粒子

技術分野

本発明は、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子に関する。さらに詳しくは、化粧品等の増粘剤、パップ剤等の保湿剤、乳化物や懸濁物等の懸濁安定剤等として好適に使用しうる架橋型カルボキシル基含有重合体粒子に関する。

背景技術

架橋型カルボキシル基含有重合体としては、例えば、アクリル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸とポリアリルエーテルとの共重合体（米国特許第2,923,692号明細書）、 α 、 β -不飽和カルボン酸とヘキサアリルトリメチレントリスルホンとの共重合体（米国特許第2,958,679号明細書）、 α 、 β -不飽和カルボン酸とリン酸トリアリルとの共重合体（米国特許第3,426,004号明細書）、 α 、 β -不飽和カルボン酸とグリシジルメタクリレート等との共重合体（特開昭58-84819号公報）、アクリル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸とペンタエリスリトールアリルエーテルとの共重合体（米国特許第5,342,911号明細書、米国特許第5,663,253号明細書および米国特許第4,996,274号明細書）、アクリル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸と、（メタ）アクリル酸エステルとペンタエリスリトールアリルエーテルとの共重合体（特公平5-39966号公報および特公昭60-12361号公報）等が知られている。これらの架橋型カルボキシル基含有重合体は、水に分散、膨潤させた後、アルカリで中和して中和粘稠液とすることにより、化粧品等の増粘剤、パップ剤等の保湿剤、乳化物や懸濁物等の懸濁安定剤等の用途に用いられている。

前記架橋型カルボキシル基含有重合体をこれらの用途に使用するためには、まず、架橋型カルボキシル基含有重合体の均一な水分散液を調製し、その後アルカリで中和して中和粘稠液とする必要がある。しかしながら、前記架橋型カルボキシル基含有重合体は、通常、微粉末であるため、水に分散させる際に塊状物（ママコ）が生じやすい。いったんママコが生成すると、その表面にゲル状の層が形成されるため、その内部に水が浸透する速度が遅くなり、均一な水分散液を得ることが困難となるという欠点がある。

したがって、架橋型カルボキシル基含有重合体の水分散液を調製する場合には、ママコの生成を防ぐために、架橋型カルボキシル基含有重合体の粉末を水中に高速攪拌下で徐々に添加するという生産効率が悪い操作を必要とし、場合によってはママコの生成を防止するために特殊な溶解装置を必要とする。

また、前記架橋型カルボキシル基含有重合体は、微粉末でかつ帯電しやすいため、粉立ちが激しい。したがって、前記架橋型カルボキシル基含有重合体には、取り扱いが難しいばかりでなく、作業環境上好ましくないという欠点もある。

一方、水への分散、溶解性が改良された架橋型カルボキシル基含有重合体としては、特殊な界面活性剤の存在下、不活性溶媒中、アクリル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸とペンタエリスリトールアリルエーテルとを共重合させた共重合体（特開平6-199969号公報）、析出重合中に水、アルコール等の溶媒を添加し、析出してきた小粒子を顆粒状に造粒するか、または析出重合させた後に、水、アルコール等の溶媒で造粒したポリ（メタ）アクリル酸またはその塩類（特開平3-89458号公報）等が知られている。

しかしながら、これら架橋型カルボキシル基含有重合体は、水への分散性が改善されているものの、未だ十分であるとはいえない。また、架橋型カルボキシル基含有重合体の水分散液が不均一である場合、表面のなめらかさ、増粘性および透明性に優れた中和粘稠液を得るためには、引き続き、アルカリで中和して中和粘稠液を得る際に、長時間攪拌する必要があるため、生産性に劣るという欠点がある。

ある。

発明の開示

本発明の目的は、水への分散性に優れ、取り扱いが容易で、その水分散液をアルカリで中和して得られる中和粘稠液が表面のなめらかさ、増粘性および透明性に優れた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子を提供することにある。

本発明は、 α 、 β -不飽和カルボン酸類と、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを、不活性溶媒中で、ラジカル重合開始剤の存在下、重合させることによって得られた生成物を圧縮成形後、粉碎、分級してなる、中位粒子径が20～800 μm の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子に関する。

発明を実施するための最良の形態

本明細書にいう「中位粒子径」とは、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子を篩で分級したときに各篩上に残っている架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の重量を順次積算して得られた積算重量が、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の全重量の50重量%に達したときの篩の目開きに相当する粒子径をいう。より具体的には、JIS-Z8801-1982に規定された7つの標準篩（目開き850 μm 、500 μm 、355 μm 、300 μm 、250 μm 、180 μm 、106 μm ）および受け皿を用意し、目開きの小さい篩から目開きの大きい篩を順次積層し、一番目開きの大きい篩に架橋型カルボキシル基含有重合体粒子100gを入れ、ロータップ式篩振動器を用いて10分間振動させ、各篩上に残った架橋型カルボキシル基含有重合体粒子を秤量し、順次積算して得られた積算重量が架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の全重量の50重量%に達したときの篩の目開きに相当する粒子径を次式により算出して求められた粒子径を中位粒子径とする。

$$\text{中位粒子径}(\mu\text{m}) = \left(\frac{50 - A}{C - A} \right) \times (D - B) + B$$

(式中、Aは、目開きの粗い篩から順次篩上に残った架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の重量を積算し、積算重量が架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の全重量の50重量%未満であり、かつ50重量%に最も近い篩までの積算値(g)である。Bは、Aの積算値を求めた時の篩の目開き(μm)である。Cは、目開きの粗い篩から順次篩上に残った架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の重量を積算し、積算重量が、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の全重量の50重量%以上であり、かつ50重量%に最も近い篩までの積算値(g)である。Dは、Cの積算値を求めた時の篩の目開き(μm)である。)

本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は、20～800 μm 、好ましくは100～700 μm 、より好ましくは150～600 μm である。架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径が20 μm 未満の場合、水への分散性が悪くなり、表面のなめらかさ、増粘性および透明性に優れた中和粘稠液を得ようとする場合、アルカリで中和する際に、長時間攪拌する必要がある、さらに、粉立ちが激しくなって取り扱いにくくなる。また、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径が800 μm を超える場合、水への分散性は良好であるが、水との親和性が悪くなり、アルカリで中和した中和粘稠液中に不溶性のゲルが生成する。

本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の嵩密度は、0.2～0.6 g/mL、好ましくは0.25～0.6 g/mL、より好ましくは0.3～0.55 g/mLであることが望ましい。架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の嵩密度が0.2 g/mL未満の場合、粉立ちが激しくなって取り扱いにくくなるおそれがある。また、嵩密度が0.6 g/mLを超える場合、水に分散させる際に、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子が完全に分散するのに長時間を要するだけでなく、得られる中和粘稠液の表面のなめらかさが悪化するおそれがある。

ここで、本明細書にいう「嵩密度」とは、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の重量と、該重量の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の容積との比をいう。より具体的には、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子 10 g を 50 mL 容の空のメスシリンダーの上部 5 cm の高さから 20 秒間以内で投入した後、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の占める容積 (mL) を測定し、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の重量 10 g を、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の占める容積 (mL) で除することにより算出した値をいう。

本発明で用いられる架橋型カルボキシル基含有重合体は、 α , β -不飽和カルボン酸類と、エチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物とを、不活性溶媒中で、ラジカル重合開始剤の存在下で重合させることによって製造することができる。

前記 α , β -不飽和カルボン酸類としては、特に限定されず、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等の α , β -不飽和カルボン酸；アクリル酸ラウリル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸パルミチル、アクリル酸オレイル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸パルミチル、メタクリル酸オレイル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ベヘニル等のアルキル基の炭素数が 10～30 の α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられ、これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

なお、 α , β -不飽和カルボン酸は、それ単独で用いてもよく、アルキル基の炭素数が 10～30 の α , β -不飽和カルボン酸アルキルエステルとを併用してもよい。中でも、安価で入手が容易であり、中和粘稠液の透明性に優れた架橋型カルボキシル基含有重合体を得ることができることから、アクリル酸を単独で用いるか、またはアクリル酸とメタクリル酸ラウリルとの混合物を用いることが好ましい。

α , β -不飽和カルボン酸類の使用量は、後述する不活性溶媒 100 容量部に対して 6~25 容量部、好ましくは 8~22 容量部、さらに好ましくは 13~20 容量部であることが望ましい。 α , β -不飽和カルボン酸類の使用量が 6 容量部未満の場合、得られる架橋型カルボキシル基含有重合体の中和粘稠液の透明性が悪化するおそれがある。また、 α , β -不飽和カルボン酸類の使用量が 25 容量部を超える場合、反応が進行するにつれ、架橋型カルボキシル基含有重合体が析出し均一に攪拌することが困難となり、得られる架橋型カルボキシル基含有重合体の中和粘稠液の表面のなめらかさが悪化するおそれがある。

前記エチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物としては、特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、サッカロース、ソルビトール等のポリオール、2 置換以上のアクリル酸エステル類；前記ポリオールの 2 置換以上のメタクリル酸エステル類；前記ポリオールの 2 置換以上のアリルエーテル類；フタル酸ジアリル、リン酸トリアリル、メタクリル酸アリル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレート、アジピン酸ジビニル、クロトン酸ビニル、1, 5-ヘキサジエン、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。中でも、少量で高い増粘性を有する中和粘稠液が得られ、乳化物、懸濁物等に高い懸濁安定性を付与することができることから、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルおよびポリアリルサッカロースが好ましい。

エチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物の使用量は、 α , β -不飽和カルボン酸類 100 重量部に対して、0.15~2 重量部、好ましくは 0.3~1.5 重量部であることが望ましい。エチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物の使用量が 0.15 重量部未満の場合、得られる架橋型カルボキシル基含有重合体の中和粘稠液の粘度が低下するおそれがある。また、エチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物の使用量が 2 重量部を超える場合、得られる架橋型カルボキシ

ル基含有重合体の中和粘稠液中に不溶性のゲルが生成しやすくなるおそれがある。

前記ラジカル重合触媒としては特に限定されず、例えば、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、第三級ブチルハイドロパーオキサイド等を挙げることができる。

ラジカル重合触媒の使用量は、 α , β -不飽和カルボン酸類100重量部に対して、0.01~0.45重量部、好ましくは0.01~0.35重量部であることが望ましい。ラジカル重合触媒の使用量が0.01重量部未満の場合、反応速度が遅くなるため経済的でなくなるおそれがある。また、ラジカル重合触媒の使用量が0.45重量部を超える場合、得られる架橋型カルボキシル基含有重合体の中和粘稠液の表面のなめらかさが悪化するおそれがある。

本明細書にいう「不活性溶媒」とは、 α , β -不飽和カルボン酸類およびエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を溶解するが、得られる架橋型カルボキシル基含有重合体を溶解しない溶媒をいう。

不活性溶媒としては、例えば、ノルマルペンタン、ノルマルヘキサン、イソヘキサン、ノルマルヘプタン、ノルマルオクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、エチレンジクロライド、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、品質が安定しており入手が容易である観点から、エチレンジクロライドおよびノルマルヘキサンが好ましい。

α , β -不飽和カルボン酸類と、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを反応させる際の雰囲気は、例えば、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス

雰囲気であることが好ましい。

反応温度は、反応溶液の粘度上昇を抑制し、得られる架橋型カルボキシル基含有重合体の中和粘稠液の表面のなめらかさを向上させる観点から、50～90℃、好ましくは55～75℃であることが望ましい。

反応時間は、反応温度によって異なるので一概には決定することができないが、通常、2～10時間である。

反応終了後、反応溶液を80～130℃に加熱し、不活性溶媒を揮散除去することにより白色微粉末の架橋型カルボキシル基含有重合体を得ることができる。加熱温度は、80℃未満の場合、乾燥に長時間を要するおそれがあり、130℃を超える場合、得られる架橋型カルボキシル基含有重合体の中和粘稠液の表面のなめらかさが悪化するおそれがある。

かくして得られる架橋型カルボキシル基含有重合体を、圧縮成形後、粉碎、分級することにより、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子が得られる。

本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の製造方法は、110℃で3時間放置した後の減量（以下、「乾燥減量」という）が7重量％以下である架橋型カルボキシル基含有重合体を圧縮成形後、粉碎、分級する工程を含んでいる。かかる製造方法の具体例としては、乾燥減量が7重量％以下の架橋型カルボキシル基含有重合体を適度な大きさに圧縮成形した後、粉碎して所望の中位粒子径に分級する方法等が挙げられる。

前記圧縮成形する際に用いられる圧縮成形装置としては、特に限定されず、例えば、小型電動ポンプ油圧式プレス機、ロールプレス式圧縮成形機、押出成形機等の一般に使用されている圧縮成形装置を使用することができる。

圧縮成形する際の圧縮圧力は、特に限定されず、使用する成形機の機種、架橋型カルボキシル基含有重合体の組成、乾燥減量、圧縮温度等に応じて、任意に設定することができるが、通常、ゲージ圧で9～150MPa、好ましくは14～100MPaであることが望ましい。圧縮圧力が9MPa未満の場合、架橋型カ

ルボキシル基含有重合体が十分に圧縮成形されず、得られる圧縮成形体が脆くなり、微粉含量が多くなるおそれがある。また、圧縮圧力が150 MPaを超える場合、得られる架橋型カルボキシル基含有重合体粒子に、ガラス状の親水性が悪い部分が生成するおそれがある。

圧縮成形された架橋型カルボキシル基含有重合体の成形体の大きさおよび形状は、圧縮成形装置によって異なるが、例えば、小型電動ポンプ油圧式プレス機では、高さ5 mm、直径25 mm程度の円柱状である。また、ロールプレス式圧縮成形機では、厚さ1～10 mm程度の板状である。

次に、架橋型カルボキシル基含有重合体の圧縮成形体を粉砕する。

粉砕する際に用いられる粉砕装置としては、特に限定されず、例えば、ピンミル型粉砕機、ハンマーミル型粉砕機、ジェットミル型粉砕機等の一般に使用されている粉砕機を使用することができる。

かくして粉砕し、次いで、所望の中位粒子径を有する粒子が得られるように、所望の目開きの篩を用いて分級して粗粉を取り除くことにより、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子が得られる。

本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子は、特定の中位粒子径を有するため、微粉末状の架橋型カルボキシル基含有重合体と比べママコが発生しにくく、水への分散性に優れ、粉立ちが少なく作業性に優れている。また、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子を水に分散した後、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミン等のアルカリで中和することにより、短時間で表面のなめらかさ、増粘性および透明性に優れた中和粘稠液が得られる。

以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた500mL容の四つ口フラスコに、アクリル酸60g（57.1mL）、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル0.48g、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル0.009g、エチレンジクロライド375g（300mL）を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、70～75℃に保持して3時間反応させた。

反応終了後、生成したスラリーを110℃に加熱して、エチレンジクロライドを留去し、白色微粉末の架橋型カルボキシル基含有重合体60gを得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体の中位粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所の商品名SALD-2000J、分散媒ノルマルヘキサン）で測定した結果11 μ mであり、また、嵩密度は0.17g/mLであった。

得られた架橋型カルボキシル基含有重合体2gを、5mm×25mm ϕ の型枠内に敷き詰め、小型電動ポンプ油圧式プレス機（理研精機株式会社の商品名CDM-20）により14.7MPa（ゲージ圧）の圧縮圧力で圧縮成形し、円柱型の架橋型カルボキシル基含有重合体のタブレット2gを得た。このタブレット25個（合計50g）を作製した。

得られた架橋型カルボキシル基含有重合体のタブレットを回転数が7000rpmに設定されたピンミル型粉砕器（ホソカワミクロン株式会社の商品名ファインインパクトミル）に1g/秒の速度で投入し、粉砕した。得られた粉砕物50gを目開き1000 μ mの篩で粗粉を取り除き、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子37.5gを得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は、531 μ mであり、嵩密度は0.38g/mLであった。

実施例2

実施例 1 と同様の方法で得られた架橋型カルボキシル基含有重合体のタブレット 25 個（合計 50 g）を回転数が 7000 rpm に設定されたピンミル型粉砕器（ホソカワミクロン株式会社の商品名ファインインパクトミル）に 1 g/秒の速度で投入し、粉砕した。得られた粉砕物 50 g を目開き 500 μm の篩で粗粉を取り除き、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子 32.4 g を得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は、225 μm であり、嵩密度は 0.34 g/mL であった。

実施例 3

実施例 1 と同様の方法で得られた架橋型カルボキシル基含有重合体のタブレット 25 個（50 g）を回転数が 7000 rpm に設定されたピンミル型粉砕器（ホソカワミクロン株式会社の商品名ファインインパクトミル）に 1 g/秒の速度で投入し、粉砕した。得られた粉砕物 50 g を目開き 300 μm の篩で粗粉を取り除き、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子 5.8 g を得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は、151 μm であり、嵩密度は 0.31 g/mL であった。

実施例 4

実施例 1 において、圧縮圧力を 24.5 MPa（ゲージ圧）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子 36 g を得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は 549 μm であり、嵩密度は 0.44 g/mL であった。

実施例 5

実施例 1 において、圧縮圧力を 34.3 MPa（ゲージ圧）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子 33 g

を得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は $560\mu\text{m}$ であり、嵩密度は 0.48g/mL であった。

実施例 6

実施例 1 において、圧縮圧力を 49MPa （ゲージ圧）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子 30g を得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は $581\mu\text{m}$ であり、嵩密度は 0.52g/mL であった。

実施例 7

実施例 1 において、圧縮圧力を 73.5MPa （ゲージ圧）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子 28g を得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は $596\mu\text{m}$ であり、嵩密度は 0.53g/mL であった。

実施例 8

実施例 1 において、圧縮圧力を 98MPa （ゲージ圧）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子 25g を得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は $609\mu\text{m}$ であり、嵩密度は 0.59g/mL であった。

実施例 9

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた 500mL 容の四つ口フラスコに、アクリル酸 57.6g （ 54.9mL ）、メタクリル酸ラウリル 2.4g （ 2.8mL ）、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル 0.30g 、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル 0.20g 、ノルマルヘキサン 275

0 g (410.4 mL) を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、60～65℃に保持して4時間反応させた。

反応終了後、生成したスラリーを90℃に加熱して、ノルマルヘキサンを留去し、白色微粉末の架橋型カルボキシル基含有重合体59 gを得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体の中位粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所の商品名SALD-2000J、分散媒ノルマルヘキサン）で測定した結果、17 μmであり、また、嵩密度は0.13 g/mLであった。

得られた架橋型カルボキシル基含有重合体を実施例1と同様に圧縮成形、粉碎、分級して、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子43 gを得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は409 μmであり、嵩密度は0.34 g/mLであった。

実施例10

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた500 mL容の四つ口フラスコに、アクリル酸57.3 g (54.6 mL)、ポリアリルサッカロース0.41 g、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル0.1 g、エチレンジクロライド525 g (420 mL) を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、70～75℃に保持して3時間反応させた。

反応終了後、生成したスラリーを110℃に加熱して、エチレンジクロライドを留去し、白色微粉末の架橋型カルボキシル基含有重合体57 gを得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体の中位粒子径は15 μmであり、また、嵩密

度は 0.17 g/mL であった。

得られた架橋型カルボキシル基含有重合体を実施例 1 と同様に圧縮成形、粉碎、分級して、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子 41 g を得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は、509 μm であり、嵩密度は 0.39 g/mL であった。

比較例 1

実施例 4 において、架橋型カルボキシル基含有重合体の粉碎物を分級しない以外は実施例 1 と同様にして架橋型カルボキシル基含有重合体粒子 50 g を得た。中位粒子径は 820 μm であり、嵩密度は 0.63 g/mL であった。

比較例 2

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた 500 mL 容の四つ口フラスコに、アクリル酸 60 g (57.1 mL)、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル 0.48 g、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル 0.009 g、エチレンジクロライド 375 g (300 mL) を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、70 ~ 75 $^{\circ}\text{C}$ に保持して 3 時間反応させた。

反応終了後、生成したスラリーを 110 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して、エチレンジクロライドを留去し、白色微粉末の架橋型カルボキシル基含有重合体 60 g を得た。得られた架橋型カルボキシル基含有重合体の中位粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（株式会社島津製作所の商品名 SALD-2000J、分散媒ノルマルヘキサン）で測定した結果、11 μm であり、また、嵩密度は 0.17 g/mL であった。

比較例 3

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管および冷却管を備えた500mL容の四つ口フラスコに、アクリル酸60g（57.1mL）、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル0.48g、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル0.009g、エチレンジクロライド375g（300mL）を仕込んだ。引き続き、均一に攪拌、混合した後、反応容器の上部空間、原料および溶媒中に存在している酸素を除去するために、溶液中に窒素ガスを吹き込んだ。次いで、窒素雰囲気下、70～75℃に保持して3時間反応させた。

反応終了後、50℃で、エタノール6gとエチレンジクロライド10gの混合溶媒を生成したスラリーに加え、110℃に加熱して、エタノールとエチレンジクロライドを留去し、白色顆粒状の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子60gを得た。得られた白色顆粒状の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中位粒子径は98 μ mであり、嵩密度は0.21g/mLであった。

〔架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の物性評価〕

各実施例および各比較例で得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の物性を以下の方法に基づいて評価した。その結果を表1に示す。

（1）分散性

1L容のビーカーにイオン交換水483.3gを入れ、4枚羽根パドル翼（翼径50mm）を備えた攪拌機を用い、毎分500回転で攪拌しながら、架橋型カルボキシル基含有重合体粒子2.5gを約10秒間かけて徐々に投入した。投入後15分経過後攪拌を停止し、ママコの生成の有無を目視にて評価した。

（2）中和粘稠液の表面のなめらかさ

前記（1）で得られた水分散液に6重量%水酸化ナトリウム水溶液14.2gを加え、CTFA（ザ・コスメティック・トイレタリ・アンド・フラグランス・アソシエーション）に準拠した攪拌翼で1時間攪拌して架橋型カルボキシル基含

有重合体粒子の中和粘稠液を得た。

得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中和粘稠液の表面を目視にて評価した。評価は男女10人を評価パネラーとし、中和粘稠液の表面のなめらかさについて良好であると感じた人数を集計し、以下の評価基準に基づいて判定した。なお、通常の場合、以下の基準でB以上であれば、表面のなめらかさに優れていると判断できる。

〔評価基準〕

S：中和粘稠液の表面がなめらかであると感じた人数が10人

A：中和粘稠液の表面がなめらかであると感じた人数が8～9人

B：中和粘稠液の表面がなめらかであると感じた人数が5～7人

C：中和粘稠液の表面がなめらかであると感じた人数が4人以下

(3) 粘度

前記(2)で得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中和粘稠液を、B型回転粘度計を用い、ローターNo. 7、毎分20回転、温度25℃の条件下で測定した。なお、通常の場合、25℃における粘度が42000 mPa・s以上であれば粘度が高いと判断することができる。

(4) 透明性

前記(2)で得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の中和粘稠液を1 cm×1 cmのセルに入れ、425 nmの波長の光線の透過率を測定した。なお、通常の場合、透過率が94%以上であれば透明性に優れていると判断することができる。

表 1

実施例 番号	分散性 (ママコの有無)	中和粘稠液の表 面のなめらかさ	粘度 (mPa・s)	透明性 [透過率(%)]
1	なし	A	4 8 0 0 0	9 9
2	なし	S	4 8 0 0 0	9 9
3	なし	S	4 8 0 0 0	9 9
4	なし	A	4 8 0 0 0	9 9
5	なし	A	4 8 0 0 0	9 9
6	なし	A	4 8 0 0 0	9 9
7	なし	A	4 8 0 0 0	9 9
8	なし	B	4 8 0 0 0	9 9
9	なし	A	4 4 0 0 0	9 9
10	なし	A	4 5 0 0 0	9 4
比較例 1	なし	C	4 8 0 0 0	9 9
2	あり	A	4 8 0 0 0	9 9
3	なし	C	4 0 0 0 0	9 2

表 1 に示された結果から、実施例 1 ～ 1 0 で得られた架橋型カルボキシル基含有重合体粒子は、水への分散性に優れているため、その水分散液を、アルカリで中和して得られた中和粘稠液は、表面のなめらかさ、増粘性および透明性に優れていることがわかる。

以上説明したように、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子は、特定の中位粒子径を有するので、水への分散性に優れ、取り扱いが容易で、その水分散液をアルカリで中和して得られる中和粘稠液の表面のなめらかさ、増粘性およ

び透明性に優れているという効果が発現される。

また、従来の微粉末の架橋型カルボキシル基重合体を用いた場合には、水分散液をアルカリで中和する際に、長時間、例えば、10時間程度攪拌しないと表面のなめらかさ、増粘性および透明性に優れた中和粘稠液が得られない。これに対して、本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子によれば、特定の中位粒子径を有するので、均一な水分散液が容易に得られ、アルカリで中和する際に、短時間、例えば、1時間程度攪拌するだけで、表面のなめらかさ、増粘性および透明性に優れた中和粘稠液を得ることができる。

産業上の利用可能性

本発明の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子は、化粧品等の増粘剤、パップ剤等の保湿剤、乳化物や懸濁物等の懸濁安定剤等として好適に使用することができる。

請求の範囲

1. α , β -不飽和カルボン酸類と、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを、不活性溶媒中で、ラジカル重合開始剤の存在下、重合させることにより得られる生成物を圧縮成形後、粉砕、分級してなる、中位粒子径が20～800 μm の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子。
2. 嵩密度が、0.2～0.6 g/mLである請求項1記載の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子。
3. α , β -不飽和カルボン酸類が、アクリル酸またはアクリル酸とメタクリル酸ラウリルとの混合物である請求項1記載の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子。
4. エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物がペンタエリスリトールテトラアリルエーテルまたはポリアリルサッカロースである請求項1記載の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子。
5. 乾燥減量が7重量%以下の架橋型カルボキシル基含有重合体を圧縮成形後、粉砕、分級する工程を含む請求項1記載の架橋型カルボキシル基含有重合体粒子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08J3/12, C08F20/06

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.Cl⁷ C08J3/12-3/16, C08F2/00-2/60, 20/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-349687 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 10-130324 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims & EP 876888 A & CN 1206365 A & US 6100305 A & WO 98/17453 A	1-5
A	JP 8-143680 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 June, 1996 (04.06.96), Claims (Family: none)	1-5

☒ 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 document 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
09 October, 2002 (09.10.02)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2002 (05.11.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07909

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-287311 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 11 October, 1994 (11.10.94), Claims & WO 94/05722 A & EP 657488 A & US 5521231 A	1-5
A	JP 6-107720 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 19 April, 1994 (19.04.94), Claims & EP 590988 B & US 5629395 A & ES 2105124 T2 & KR 298515 B	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ C08J3/12, C08F20/06		
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 ⁷ C08J3/12-3/16, C08F2/00-2/60, 20/06		
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002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)		
WPI/L		
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
A	JP 11-349687 A (株式会社日本触媒) 1999. 1 2. 21 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 10-130324 A (株式会社日本触媒) 1998. 0 5. 19 特許請求の範囲 & EP 876888 A&CN 1206365 A&US 6100305 A&WO 98/17453 A	1-5
☒ 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、一般的な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	
09. 10. 02	05.11.02	
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 J 9543
日本国特許庁 (ISA/JP)	吉澤 英一	
郵便番号 100-8915	電話番号 03-3581-1101	内線 3493
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		

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	J P 8-143680 A (三菱化学株式会社) 1996. 0 6. 04 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	J P 6-287311 A (三菱レイヨン株式会社) 1994. 10. 11 特許請求の範囲&WO 94/05722 A&EP 65748 8 A&US 5521231 A	1-5
A	J P 6-107720 A (住友精化株式会社) 1994. 0 4. 19 特許請求の範囲&EP 590988 B&US 5629395 A&ES 2105124 T2&KR 298515 B	1-5