

(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
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/017410 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/38 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)
B01F 17/52 (2006.01) *C11D 3/37* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069722
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 22 日(22.07.2013)
- (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 2012-162769 2012 年 7 月 23 日(23.07.2012) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4
番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤原 正裕(FUJIWARA Masahiro); 〒
4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 8 番地 東
亜合成株式会社内 Aichi (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ACRYLIC ACID-BASED POLYMER COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND USE THERE-
FOR

(54) 発明の名称: アクリル酸系重合体組成物及びその製造方法、並びにその用途

(57) Abstract: [Problem] To provide an acrylic acid-based polymer composition able to exhibit very excellent performance when used in such uses as pigment dispersants, detergents, and inorganic matter precipitation inhibitors, as well as a method of production for efficiently obtaining said polymer composition. [Solution] An acrylic acid-based polymer composition obtained by including acrylic acid and a phosphite compound and/or hypophosphite compound into a raw material component, 20 to 1,000 mass ppm phosphite ions being contained in relation to the solid content of the acrylic acid-based polymer. The acrylic acid-based polymer composition is obtained by adjusting polymerization conditions using the hypophosphite compound as a chain transfer agent, and may further be obtained by adding the phosphite compound after the conclusion of the polymerization reaction.

(57) 要約: 【課題】顔料分散剤、洗剤及び無機物析出抑制剤等の用途に用いた場合に非常に優れた性能を示すことができるアクリル酸系重合体組成物、及び当該重合体組成物を効率良く得るための製造方法を提供する。【解決手段】アクリル酸、並びに亜リン酸化合物及び／又は次亜リン酸化合物を原料成分に含んでなるアクリル酸系重合体組成物であって、当該アクリル酸系重合体の固形分に対して亜リン酸イオンを 20～1,000質量ppm含有するアクリル酸系重合体組成物。当該アクリル酸系重合体組成物は、連鎖移動剤として次亜リン酸化合物を用いて重合条件を調整することにより得られる。また、重合反応終了後に亜リン酸化合物を添加することにより得ても良い。



WO 2014/017410 A1

明 細 書

発明の名称：

アクリル酸系重合体組成物及びその製造方法、並びにその用途

技術分野

[0001] 本発明は、アクリル酸系重合体組成物及びその製造方法、並びにその用途に関する。さらに詳しくは、分散剤、洗剤および無機物析出抑制剤等に有用なアクリル酸系重合体組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリアクリル酸ソーダ等のアクリル酸系重合体は、顔料分散剤、洗剤ビルダー又は無機物析出抑制剤等の幅広い用途に使用される産業上重要な化合物であり、重量平均分子量 1,000～30,000 程度の低い分子量を有し、かつ分子量分布の狭いアクリル酸系重合体が好ましく用いられている。このような低分子量の重合体を得るためには連鎖移動剤を使用して分子量を調整することが一般的であり、メルカプト化合物、重亜硫酸化合物、次亜リン酸化合物、アルコール化合物等の各種連鎖移動剤が使用されている。

[0003] これらの中でも次亜リン酸ナトリウムを用いた場合には、分散性能等の良好な重合体を得られることが知られており、各種の重合体及びその製造方法が開示されている。

特許文献 1 には、金属の腐食及び／または水性系からのスケール沈積の抑制及び／または水性系中の粒子の分散の促進に有効な、新規なコテロマー化合物及びその製造方法が開示されている。

また、特許文献 2 には、連鎖移動剤として次亜リン酸ナトリウムを使用して製造された分散剤が、炭酸カルシウム粒子の分散において、初期粘度及びゲル化傾向の抑制の点で優れることが示されている。

一方、出願人も、イソプロピルアルコール水溶液を溶媒として用いて、次亜リン酸塩及び過硫酸塩の存在下でアクリル酸を含有する単量体を重合する工程を含む方法により得られるアクリル酸系重合体を開示し、これが炭酸カ

ルシウム用分散剤として良好な性能を発揮することを示している（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭60－174793号公報

特許文献2：特開2009－242784号公報

特許文献3：国際公開第2012／8294号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載された方法では、分子量の低い重合体を得るために次亜リン酸ナトリウム等の連鎖移動剤を多量に使用するため、例えば顔料分散剤として使用した場合などには顔料分散液の粘度が経時的に増粘するという問題があった。

また、特許文献2には次亜リン酸ナトリウムの使用量や重合反応時の温度条件等の具体的な記載が無く、これらの条件によっては、例えば顔料分散性等の性能が不十分となる場合があった。

[0006] 特許文献3は、次亜リン酸塩から生じる副生物である亜リン酸塩及びリン酸塩の含有量を低減するため、特定量以下の次亜リン酸塩でアクリル酸系重合体の重合をおこなうものである。しかしながら、例えばコート紙の製造等においては高光沢化を目的として炭酸カルシウム分散液の微粒化の要求が高まる傾向にあり、このような用途の分散剤として使用した際には、まだ分散性及び分散安定性の点において改善されるべき余地が残されるものであった。

[0007] 本発明の課題は、顔料分散剤、洗剤及び無機物析出抑制剤等の用途に用いた場合に非常に優れた性能を示すことができる分子量分布の狭い低分子量のアクリル酸系重合体組成物、並びに当該組成物を多量の連鎖移動剤を使用することなく、効率良く得るための製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討した結果、アクリル酸、並びに亜リン酸化合物及び／又は次亜リン酸化合物を原料成分に含んでなるアクリル酸系重合体組成物において、該アクリル酸系重合体組成物が特定量の亜リン酸イオンを含有することにより優れた分散性能を示すに至ることを知得し、本発明を完成した。

[0009] 本発明は以下の通りである。

〔１〕アクリル酸系重合体組成物の製造方法であって、前記重合体の全構成単量体単位１００質量部に対し、次亜リン酸化合物を０．５～４．５部使用し、かつ前記次亜リン酸化合物全量の１～５０質量％を単量体供給前に反応器へ投入することを特徴とするアクリル酸系重合体組成物の製造方法。

〔２〕重合溶媒として、水及びイソプロピルアルコールの混合溶液を使用することを特徴とする前記〔１〕に記載のアクリル酸系重合体組成物の製造方法。

〔３〕重合温度が６８～８２℃であることを特徴とする前記〔１〕又は〔２〕に記載のアクリル酸系重合体組成物の製造方法。

〔４〕アクリル酸、並びに亜リン酸化合物及び／又は次亜リン酸化合物を原料成分に含んでなるアクリル酸系重合体組成物であり、該重合体の固形分に対し亜リン酸イオンを２０～１，０００質量ｐｐｍ含むことを特徴とするアクリル酸系重合体組成物。

〔５〕前記亜リン酸化合物及び／又は次亜リン酸化合物を連鎖移動剤として用いることを特徴とする前記〔４〕に記載のアクリル酸系重合体組成物。

〔６〕前記重合体の固形分に対し、さらに次亜リン酸イオンを２００～５，０００質量ｐｐｍ含むことを特徴とする前記〔４〕又は〔５〕に記載のアクリル酸系重合体組成物。

〔７〕前記重合体の重量平均分子量が、３，０００～３０，０００であることを特徴とする前記〔４〕～〔６〕のいずれかに記載のアクリル酸系重合体組成物。

〔８〕前記〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の製造方法により得られるアクリル酸系重合体組成物、もしくは前記〔４〕～〔７〕のいずれか１つに記載のアクリル酸系重合体組成物を含む炭酸カルシウム用分散剤。

〔９〕前記〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の製造方法により得られるアクリル酸系重合体組成物、もしくは前記〔４〕～〔７〕のいずれか１つに記載のアクリル酸系重合体組成物を含む洗剤。

〔１０〕前記〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の製造方法により得られるアクリル酸系重合体組成物、もしくは前記〔４〕～〔７〕のいずれか１つに記載のアクリル酸系重合体組成物を含む無機物析出抑制剤。

発明の効果

[0010] 本発明のアクリル酸系重合体組成物は優れた分散性および分散安定性を有するため、炭酸カルシウム等の無機顔料分散剤、洗剤及び無機物析出抑制剤等の用途において優れた性能を発揮する。

また、本発明のアクリル酸系重合体組成物の製造方法によれば、前記アクリル酸系重合体を多量の連鎖移動剤等を用いることなく効率よく製造することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、特定量の亜リン酸イオンを含有するアクリル酸系重合体組成物及びその製造方法に関する。

以下、本発明について詳しく説明する。尚、本明細書において、「（共）重合体」とは、単独重合体及び／又は共重合体を意味し、「（メタ）アクリル」とは、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。

[0012] 本発明のアクリル酸系重合体組成物は、アクリル酸を必須構成単量体成分とするアクリル酸系重合体を含むものである。従って、アクリル酸の単独重合体でもよく、構成単量体の一部にアクリル酸を含む共重合体であってもよい。

アクリル酸以外の単量体（以下、「他の単量体」ともいう）としては、アクリル酸と共重合可能な単量体であれば、特に限定されない。具体的には、

ラジカル重合性を有するビニル系単量体（重合性不飽和化合物）が挙げられる。上記ビニル系単量体としては、例えば、アクリル酸以外のエチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和カルボン酸の中和塩、（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物、芳香族ビニル化合物、酸無水物、アミノ基含有ビニル化合物、アミド基含有ビニル化合物、スルホン酸基含有ビニル化合物、ポリオキシアルキレン基含有ビニル化合物、アルコキシ基含有ビニル化合物、シアノ基含有ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物、共役ジエン等が挙げられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらのうち、得られる分散剤の物性（分散安定性、着色抑制等）の面から（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物、及び、ポリオキシアルキレン基含有ビニル化合物が好ましい。

[0013] 上記アクリル酸以外のエチレン性不飽和カルボン酸としては、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水フタル酸をアルキルアルコールでハーフエステル化したもの、及び、無水イタコン酸をアルキルアルコールでハーフエステル化したもの等が挙げられる。

[0014] 上記エチレン性不飽和カルボン酸の中和塩としては、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びクロトン酸等のカルボキシル基が中和されたエチレン性不飽和カルボン酸塩が挙げられる。また、このエチレン性不飽和カルボン酸塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、及び、有機アミン塩等が挙げられる。

[0015] 上記（メタ）アクリル酸アルキルエステル化合物としては、（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*n*-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸*sec*-ブチル、（メタ）アクリル酸*tert*-ブチル、（メタ）アクリル酸*n*-ペンチル、（メタ）

) アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルペンチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)アクリル酸n-ドデシル、(メタ)アクリル酸n-オクタデシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジル等が挙げられる。

[0016] 上記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,4-ジイソプロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、tert-ブトキシスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ハロゲン化スチレン、スチレンスルホン酸、 α -メチルスチレンスルホン酸等が挙げられる。

[0017] 上記酸無水物単量体としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。

[0018] 上記アミノ基含有ビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸2-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸2-(ジ-n-プロピルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸2-ジエチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ジ-n-プロピルアミノ)プロピル、(メタ)アクリル酸3-ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸3-ジエチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸3-(ジ-n-プロピルアミノ)プロピル等が挙げられる。

[0019] 上記アミド基含有ビニル化合物としては、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

[0020] 上記スルホン酸基含有ビニル化合物としては、メタリルスルホン酸、アク

リルアミドー2-メチルー2-プロパンスルホン酸等が挙げられる。

[0021] 上記ポリオキシアルキレン基含有ビニル化合物としては、ポリオキシエチレン基、及び／または、ポリオキシプロピレン基を有するアルコールの（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0022] 上記アルコキシル基含有ビニル化合物としては、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-（n-プロポキシ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（n-ブトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸3-メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-エトキシプロピル、（メタ）アクリル酸2-（n-プロポキシ）プロピル、（メタ）アクリル酸2-（n-ブトキシ）プロピル等が挙げられる。

[0023] 上記シアノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル化合物としては、（メタ）アクリル酸シアノメチル、（メタ）アクリル酸1-シアノエチル、（メタ）アクリル酸2-シアノエチル、（メタ）アクリル酸1-シアノプロピル、（メタ）アクリル酸2-シアノプロピル、（メタ）アクリル酸3-シアノプロピル、（メタ）アクリル酸4-シアノブチル、（メタ）アクリル酸6-シアノヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルー6-シアノヘキシル、（メタ）アクリル酸8-シアノオクチル等が挙げられる。

[0024] 上記シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル等が挙げられる。

[0025] 上記ビニルエーテル化合物としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルー n-ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等が挙げられる。これらは、単独で用いてよいし2つ以上を組み合わせ用いてもよい。

ビニルエステル単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

[0026] 上記共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルー1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチルー1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチルー1, 3-オク

タジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、クロロプレン等が挙げられる。

[0027] その他、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系化合物；マレイン酸エステル化合物；イタコン酸エステル化合物；ビニルピリジン等のN-ビニル複素環化合物等が挙げられる。

[0028] これらの他の単量体のうち、好ましくは、無水マレイン酸、アクリルアミド-2-メチル-2-プロパンスルホン酸等である。これらの単量体をアクリル酸と併用することにより、例えば顔料分散剤に使用した際には顔料への吸着と溶媒への親和性に優れ、分散性を向上させることができる。

[0029] 上記アクリル酸系重合体の重合において、単量体がアクリル酸以外の他の単量体を含む場合、アクリル酸の含有量は、上記単量体全量100質量%に対して、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、更に好ましくは95質量%である。本発明では、特に好ましくは100質量%として単量体全量をアクリル酸とする場合である。アクリル酸の含有量が80質量%以上であると、得られる分散剤の水への溶解度を十分なものにすることができる。

[0030] 本発明におけるアクリル酸系重合体組成物では、原料成分として亜リン酸化合物及び／又は次亜リン酸化合物を用いる。具体的な化合物としては、亜リン酸及び次亜リン酸、並びにこれらのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、及びバリウム塩等が挙げられる。これらは、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうち得られるアクリル酸系重合体組成物の分散性等の性能が良好となる点から亜リン酸ナトリウム及び次亜リン酸ナトリウムがこのましく、中でも次亜リン酸ナトリウムが好ましい。

また、前記亜リン酸化合物及び／又は次亜リン酸化合物は、アクリル酸系重合体組成物の製造にける任意の工程で使用することができる。例えば、アクリル酸系重合体を得る重合反応において連鎖移動剤として使用しても良い。

し、重合反応終了後に添加混合しても良い。

[0031] 本発明のアクリル酸系重合体組成物は、当該アクリル酸系重合体の固形分に対して20～1,000質量ppmの亜リン酸イオンを含有する。当該亜リン酸イオンはアクリル酸系重合体組成物の製造における任意の工程で亜リン酸化合物を添加することによってその濃度を調整し得る。また、連鎖移動剤として次亜リン酸化合物を使用した場合には、その使用条件によって当該次亜リン酸化合物が酸化され亜リン酸イオンが副生する。本発明では、アクリル酸系重合体組成物中に含まれる亜リン酸イオンはその由来を問わない。

亜リン酸イオンが20質量ppm未満の場合、並びに1,000質量ppmを超える場合には、アクリル酸系重合体組成物の分散性や無機物析出抑制能等の性能が不十分となることがある。亜リン酸イオンの好ましい範囲は30～500質量ppmであり、より好ましい範囲は50～200質量ppmである。

[0032] 上記の通り、本発明では、アクリル酸系重合体組成物中の亜リン酸イオン濃度を20～1,000質量ppmとすることにより、優れた分散性や無機物析出抑制能等を発揮することが可能となる。

亜リン酸イオン濃度が分散性等の性能に及ぼす効果は定かではないが、少量の亜リン酸塩が存在することによって分散剤であるアクリル酸系重合体の吸着性能が向上するものと推定している。また、亜リン酸カルシウム等の亜リン酸塩は水に難溶の塩であるため、亜リン酸イオンが多量に存在する場合にはこれに由来する難溶解性化合物が形成されることにより分散性能が悪化するものと推察する。尚、本発明はこれらの機構に限定されるべきものではない。

[0033] 本発明のアクリル酸系重合体組成物は、当該アクリル酸系重合体の固形分に対して次亜リン酸イオンを200～5,000質量ppmの範囲で含有するのが好ましく、より好ましくは500～4,000質量ppmの範囲であり、さらに好ましくは1,000～3,000質量ppmである。

200質量ppm以上の場合は、アクリル酸系重合体組成物の分散性能等

が向上する傾向がある。例えば、次亜リン酸イオンとカルシウムイオンとからなる次亜リン酸カルシウムは、水への溶解度が比較的高い化合物である。このため、次亜リン酸イオンを含む重合体組成物を用いてカルシウム化合物を分散させる場合などには、カルシウム化合物の析出を抑制することができ、分散性能の向上に寄与するものと推定する。

一方、次亜リン酸イオン濃度が高すぎると組成物中に占める有効成分であるアクリル酸系重合体の割合が低下するため、5,000質量ppm程度を上限とするのが望ましい。

尚、当該次亜リン酸イオン濃度は、専ら後述する次亜リン酸化合物の使用量により調整することができる。

[0034] 本発明におけるアクリル酸系重合体の重量平均分子量(Mw)は3,000～30,000の範囲であることが好ましく、より好ましくは3,000～20,000の範囲であり、さらに好ましくは4,000～10,000の範囲である。重量平均分子量が3,000未満ではアクリル酸系重合体を分散剤等に用いた際に分散安定性が不十分となる場合があり、30,000を超えると分散に不適当な高分子量の重合体の割合が増加するために分散性が不足する場合がある。上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、ポリアクリル酸ナトリウム等の標準物質を用いて測定することができる。

[0035] 本発明におけるアクリル酸系重合体の製造方法では、連鎖移動剤として次亜リン酸化合物を使用する。その使用量は、単量体100質量部に対して、0.5～4.5質量部であり、好ましくは1.0～4.0質量部、より好ましくは1.5～3.5質量部である。次亜リン酸化合物の使用量が上記範囲内であると、重量平均分子量が3,000～30,000の重合体が効率的に得られる。また、アクリル酸系重合体組成物中の次亜リン酸イオンの濃度を好ましい範囲とすることができる。更に、次亜リン酸化合物の使用量を4.5質量部以下とすることにより、亜リン酸イオン濃度を1,000質量ppm以下に制御することが容易となる。

[0036] さらに、前記次亜リン酸化合物全量の 1 ～ 50 質量%に相当する分を単量体供給前に反応器へ投入することが必要である。好ましくは 5 ～ 40 質量%の範囲であり、より好ましくは 10 ～ 30 質量%の範囲である。

単量体供給前に、反応器へ次亜リン酸化合物をその全量の 1 質量%以上投入することにより、得られるアクリル酸系重合体組成物中の亜リン酸イオン濃度を本発明で規定する必要量（20 質量 ppm）に調整し易くなる。また、50 質量%以下とすることにより、得られるアクリル酸系重合体組成物中の亜リン酸イオン濃度を本発明で規定する上限値（1,000 質量 ppm）以下に調整し易くなる。

[0037] 上述の通り、無機顔料等の分散剤、洗剤ビルダー及び無機物析出抑制剤等の用途に用いられるアクリル酸系重合体は、重量平均分子量 3,000 ～ 30,000 程度の低分子量のアクリル酸系重合体が好ましく、また、その分子量分布はできるだけ狭いものであることが好ましい。

一方、例えば分子量 100,000 以上程度の分子量の高い重合体は、系の粘度を高めるのみならず、複数の分散質表面に吸着等することにより分散質粒子間を橋架けする場合があるため、分散にとって不適当な成分である。従って、上記のような高分子量成分はできる限り少ない方が好ましい。

[0038] アクリル酸系重合体の重合方法は特に制限されないが、水溶液重合法が好ましい。水溶液重合によれば、均一な溶液として分散剤を得ることができる。

水溶液重合の際の重合溶媒には、水、又は、水及び有機溶剤の混合液を使用することができる。水及び有機溶剤の混合液を使用する際の好ましい有機溶剤としては、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン等のケトン類が挙げられ、特に好ましくはイソプロピルアルコールである。

水／イソプロピルアルコール混合液は、反応溶媒及び連鎖移動剤として用いることができるため、亜リン酸化合物及び／又は次亜リン酸化合物を連鎖移動剤として用いた場合に、その使用量を低減することが可能であり好ましい。

[0039] イソプロピルアルコール水溶液のイソプロピルアルコール濃度は、好ましくは5質量%以上、90質量%以下であり、より好ましくは10～80質量%、更に好ましくは15～60質量%であり、特に好ましくは15～55質量%であり、20～50質量%若しくは30～50質量%とすることもできる。

イソプロピルアルコールの濃度が5質量%以上であれば、イソプロピルアルコールが有する連鎖移動剤としての連鎖移動効果が有効に作用する。また、イソプロピルアルコールの濃度が高くなれば、それに伴い連鎖移動効果の作用も優れるものとなる。

[0040] また、上記重合工程において、イソプロピルアルコールの使用量は、単量体100質量部に対して、好ましくは15～80質量部であり、より好ましくは45～75質量部である。イソプロピルアルコールの使用量が、15質量部以上であると、イソプロピルアルコールの連鎖移動効果が有効に作用する。また、80質量部以下であると、原料の溶解性が向上する。

[0041] 重合溶媒として水及びイソプロピルアルコールの混合液を使用した場合、重合反応終了後に反応系を減圧及び／又は反応系を加熱することにより、イソプロピルアルコールを系外へ留出させることができる。これにより、反応液からイソプロピルアルコールを留去することができる。また、留去されるイソプロピルアルコールは、通常、水との共沸混合物である。従って、上記濃縮工程において、イソプロピルアルコールは、水溶液として反応液から留去され、イソプロピルアルコール及び水を低減させた濃縮組成物となる。

[0042] また、上記濃縮工程におけるイソプロピルアルコールの留去の方法は、特に限定されない。例えば、反応系を減圧に供し、その内温をイソプロピルアルコールの共沸温度以上に保つことで水とイソプロピルアルコールとを系外へ留出させることができる。また、減圧にした薄膜蒸発機へ反応液を通液することにより、水とイソプロピルアルコールとを系外へ留出させてもよい。

[0043] 濃縮工程により、得られる濃縮組成物に含まれるイソプロピルアルコールの含有量は、好ましくは1質量%以下であり、より好ましくは質量5000

p p m以下であり、更に好ましくは2 0 0 0質量p p m以下、特に好ましくは1 0 0 0質量p p m以下である。

[0044] 又、重合反応では公知の重合開始剤を使用出来るが、特にラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。

ラジカル重合開始剤として、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム及び過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、*t*-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類、過酸化水素等の水溶性過酸化物、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド類、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド等の油溶性の過酸化物、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジハイドロクロライド等のアゾ化合物等が挙げられる。

上記した過酸化物系のラジカル重合開始剤は1種類のみ使用しても又は2種以上を併用してもよい。

上記した過酸化物系のラジカル重合開始剤の中でも、重合反応の制御が行い易い点より過硫酸塩類やアゾ化合物が好ましく、特に好ましくは過硫酸塩類である。

上記ラジカル重合開始剤は、例えば水性媒体等に希釈して、前記単量体とは別の供給口から反応器に供給する。

[0045] ラジカル重合開始剤の使用割合は特に制限されないが、アクリル酸系重合体を構成する全単量体の合計重量に基づいて、0.1~15重量%、特に0.5~10重量%の割合で使用することが好ましい。この割合を0.1重量%以上にすることにより(共)重合率を向上させることができ、15重量%以下とすることにより、得られる重合体の安定性を向上させ、分散剤等を使用した際に性能に優れたものとなる。

又、場合によっては、重合開始剤として水溶性レドックス系重合開始剤を使用して製造してもよい。レドックス系重合開始剤としては、酸化剤(例えば上記した過酸化物)と、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸アンモニウム、亜

硫酸ナトリウム、ヒドロサルファイトナトリウム等の還元剤や、鉄明礬、カリ明礬等の組合せを挙げることができる。

[0046] アクリル酸系重合体を得る際の重合反応における重合温度としては、68～82℃の範囲で行うのが好ましく、70～80℃の範囲がより好ましい。

重合温度を68℃以上にすることで、未反応単量体の量を低減することができる。また、高温、特に82℃を超えるような温度では、連鎖移動剤として次亜リン酸化合物を使用した場合に、これが亜リン酸化合物等へ酸化される。このため、重合温度を82℃以下とすることにより、アクリル酸系重合体組成物中の亜リン酸イオン濃度を本発明で規定する値以下に容易に制御することができる。尚、ここでいう重合温度とは、重合反応及びその後の熟成工程における温度も含むものである。

[0047] 上記重合反応は、バッチ式重合法でも連続式重合法でも構わない。バッチ式重合法の場合、単量体を含む原料（原料組成物）等を供給する工程の所要時間は、好ましくは2～12時間であり、より好ましくは3～8時間である。所要時間が2時間以上であると重合熱の除熱が容易になり、12時間以下だと生産性が高くなることから好ましい。

また、連続式重合法の場合、プロセスは多段CSTR（複数の反応槽を有する連続攪拌槽型反応器）によるのが好ましい。この場合、各反応槽の平均滞留時間は60～240分が好ましく、80～180分がより好ましい。平均滞留時間が60分以上であると、未反応の単量体を低減することができる。また、240分以下であると、反応槽のサイズを小さくすることができる。

[0048] 上記重合反応における具体的な操作方法是特に限定されない。例えば、以下の（１）～（３）の態様が挙げられる。

（１）反応容器に、所定量の重合溶媒（水又は水／アルコール等）を仕込み、保持しておく。そこへ、単量体、希釈用重合溶媒、及び連鎖移動剤からなる原料混合物、並びに、重合開始剤を滴下して重合反応を行う。

（２）単量体、重合溶媒及び連鎖移動剤からなる原料混合物を調製し、反応

容器に、上記原料混合物と重合開始剤とを滴下して、重合反応を行う。

(3) 反応容器に所定量の重合溶媒を仕込み、反応温度と同一温度又はそれに近い温度に昇温し保持しておく。そこへ、単量体、連鎖移動剤、及び重合開始剤を滴下して、重合反応を行う。

これらのうち、均一な重合体を得られることから上記(1)の態様が好ましい。

[0049] また、上記(1)の具体例としては、反応容器に、あらかじめ、所定量(全使用量の20～80質量%)の重合溶媒(水又は水／アルコール等)を反応温度と同一温度又はそれに近い温度により保持しておく。一方、上記反応容器に投入した残りの重合溶媒と、単量体と、連鎖移動剤(亜リン酸塩及び／または次亜リン酸塩)とからなる原料混合物を調製する。その後、上記反応容器に上記原料混合物と重合開始剤とを滴下して、重合反応を行う方法とすることができる。

[0050] 重合反応中の反応液のpHを調整したり、最終製品として得られたアクリル酸系重合体溶液のpHを調整するために、アルカリ剤(中和剤)が用いられる。具体的には、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化カルシウム及び水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、アンモニア、並びに、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミン等の有機アミン類等が挙げられ、これらの内の1種又は2種以上を用いることができる。

これらの塩基性化合物のうち、揮発成分の発生が少ない、アルカリ金属水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウムがより好ましい。

[0051] 本願発明によるアクリル酸系重合体組成物は、特定濃度の亜リン酸イオンを含むため、顔料分散剤、洗剤、無機物析出抑制剤等の用途において、優れた性能を発揮する。顔料分散剤としては各種顔料についての水系分散液を得るための分散剤として使用可能であるが、その中でも炭酸カルシウム等の無機顔料分散液を得るための分散剤として有用である。

[0052] 本発明のアクリル酸系重合体組成物を分散剤として用いて炭酸カルシウム

スラリーを得る場合、分散剤の配合量としては、特に限定されないが、炭酸カルシウム 100 質量部に対して、アクリル系重合体が 0.1 ~ 10.0 質量部、及び水系媒体が 25 ~ 100 質量部となるように配合することが好ましい。

そして、上記の通り配合した、炭酸カルシウム及びアクリル系重合体を含む分散剤の混合物を公知の方法により、湿式粉碎することにより、炭酸カルシウムスラリーを得ることができる。

[0053] 本発明のアクリル酸系重合体組成物を分散剤として用いた場合は、炭酸カルシウムの分散性に優れ、炭酸カルシウムを湿式粉碎して、炭酸カルシウムスラリーを得る場合の炭酸カルシウム用分散剤として好適に用いられる。本発明の分散剤を用いて得られる炭酸カルシウムスラリーは、初期粘度が低く、経時による粘度の顕著な上昇が抑制され、長期分散安定性に優れたスラリーとすることができる。

実施例

[0054] 以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。以下の記載において「部」は質量部を意味し、「%」は質量%を意味する。

また、各例において得られた重合体等の固形分濃度は、以下に記載の方法により測定した。

[0055] <固形分>

測定サンプル約 1 g を秤量 (a) し、次いで、通風乾燥機 155℃、30 分間乾燥後の残分を測定 (b) し、以下の式より算出した。測定には秤量ビンを使用した。その他の操作については、JIS K 0067-1992 (化学製品の減量及び残分試験方法) に準拠した。

$$\text{固形分 (\%)} = (b / a) \times 100$$

[0056] 実施例 1

攪拌機、コンデンサを備えたフラスコへ、イソプロピルアルコール (以下、「IPA」という) 濃度 36% の水溶液 500 g、次亜リン酸ナトリウム 3 g を仕込み 75℃ に保持した。このフラスコへ、アクリル酸 600 g、次

亜リン酸ナトリウム 17 g、IPA 濃度 36% の水溶液 270 g を混合した液、及び、15% 過硫酸ナトリウム水溶液 40 g を 4 時間かけて供給した。滴下終了後、反応液を 75℃ で 1 時間保持した。次いで、IPA 濃度が 1000 ppm 以下になるまで、脱イオン水を投入しながら IPA を減圧留去した。続いて、反応液を 75℃ に保持し、32% 水酸化ナトリウム水溶液と脱イオン水を供給した。このようにして、固形分濃度が 40%、PH が 6 のアクリル酸系重合体組成物 E1 を得た。

E1 の重量平均分子量 (Mw) を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した。GPC の測定条件は、HLC8020 システム (東ソー製) を使い、カラムは G4000PWx1、G3000PWx1、G2500PWx1 (東ソー製) を連結して使用し、溶離液は 0.1 M NaCl + リン酸バッファー (PH7) とし、検量線はポリアクリル酸 Na (創和科学製) を使用して作成した。測定の結果、Mw 6000 であった。

E1 の亜リン酸イオン含有量、リン酸イオン含有量を、³¹P-NMR で測定した。NMR 測定条件は、JNM-EC400 (日本電子製) を使い、溶媒に重水を使用した。H₃PO₄ を基準として 8.0 ppm 付近に次亜リン酸によるピーク、3.0 ppm 付近に亜リン酸によるピークが得られ、計算の結果、次亜リン酸イオン含有量は 1700 ppm、亜リン酸イオン含有量は 100 ppm であった。

[0057] <重質炭酸カルシウムの湿式粉碎試験>

E1 を 20 g、イオン交換水 320 g、及び重質炭酸カルシウム (丸尾カルシウム株式会社製「炭カル A」) 900 g を円筒形容器へ投入し、軽く攪拌して均一になじませた。次いで、メディア (1 mm Φ セラミックビーズ) 3330 g を上記円筒形容器へ投入し、1000 rpm で 50 分攪拌することで湿式粉碎した。200 目濾布を通してスラリーを回収し、イオン交換水を添加して固形分を 75% に調整した。このスラリーの湿式粉碎当日の粘度、および、25℃ で 7 日間静置後の粘度を、B 型粘度計を用いて、25℃、60 rpm の条件で測定した。湿式粉碎当日の粘度は 210 mPa・s、7

日後の粘度は $1800\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。このスラリーの $2\text{ }\mu\text{m}$ アンダー及び $1\text{ }\mu\text{m}$ アンダー積算値を、粒度分布測定装置セディグラフ5120（マイクロメリティックス社製）を用いて測定した。 $2\text{ }\mu\text{m}$ アンダー積算値は100%、 $1\text{ }\mu\text{m}$ アンダー積算値は84%であった。

[0058] <軽質炭酸カルシウムの分散試験>

E1を10g、イオン交換水230g、及び軽質炭酸カルシウムの粉末を770gを円筒形容器へ投入し、4000rpmで10分攪拌することで分散した。このスラリーの分散直後の粘度、及び25℃で7日静置後の粘度をB型粘度計を用いて25℃、60rpmの条件で測定した。分散直後の粘度は $290\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、7日後の粘度は $1100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0059] <泥土の分散－1>

大阪市内で採取した沖積粘性土からなる比重1.16、粘度 $940\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、pH7.0に調整した泥水200gへE1を1.5g添加し、5分間攪拌した。攪拌直後の粘度をB型粘度計を用いて25℃、60rpmの条件で測定した結果、 $30\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0060] <泥土の分散－2>

クレイ（三菱商事社、商品名「アマゾン88ノンプレディスパース」）1g、イオン交換水100g、及び13mgのE1を100mLメスシリンダーへ加え、マグネティックスターラーで10分間攪拌した。25℃で18時間静置した後、上澄み液を採取し380nmの吸光度を測定した。E1を用いた上澄み液の吸光度は1.2であった。

[0061] <カルシウムイオン補足能試験>

200 mg Ca/L の塩化カルシウム溶液100mL、及び4M塩化カルシウム溶液1mLに対し、E1を 200 mg-solid となるように添加し、水酸化ナトリウムでpH8.5に調整した。30℃で10分間放置した後、カルシウムイオンメーター（株式会社堀場製作所製、D-53及びカルシウムイオン電極6583-10C）で溶液に残存するカルシウムイオン濃度を測定し、補足されたカルシウムイオンを算出した。E1に捕捉されたカル

シウムイオンは $430 \text{ mg CaCO}_3/\text{g}$ であった。

[0062] <炭酸カルシウムスケール抑制試験>

$50 \text{ mg Ca}/\text{L}$ の塩化カルシウム溶液 100 mL に対し、E 1 を 200 mg-solid となるように添加し、水酸化ナトリウムで $\text{pH } 8.5$ に調整した。3%炭酸水素ナトリウム溶液を 10 g 加え、 70°C で3時間放置した。析出分を濾別し、濾液中のカルシウム濃度をEDTA滴定により求め、スケール抑制率を算出した。E 1 の炭酸カルシウムスケール抑制率は75%であった。

[0063] <洗浄力試験>

ドデシルベンゼンスルホン酸20%、珪酸ナトリウム10%、無水炭酸ナトリウム10%、無水硫酸ナトリウム40%及びE 1 を20%からなる洗剤組成物を調整した。攪拌式洗濯試験機へ名古屋市水1L及び洗剤組成物1gを添加し、 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ の人口汚染布（洗濯科学協会製）5枚を投入した。 25°C で5分間洗浄後、5分間すすぎを行った。布を乾燥させた後、表面反射率計により布の表面反射率を測定し、以下の式より洗浄率を算出したところ、洗浄率55%の値が得られた。

$$\text{洗浄率 (\%)} = (R_w - R_s) / (R_0 - R_s) \times 100$$

ここで、

R_w : 洗浄後の人口汚染布の表面反射率

R_s : 人口汚染布の表面反射率

R_0 : 汚染前の白布の表面反射率

[0064] 実施例2～4、6～7、9～19

原料供給量やその添加方法をはじめとする製造条件を表1～表3の通りとする以外は実施例1と同様の操作によりアクリル酸系重合体組成物E 2～E 4、E 6～E 7、E 9～E 19を得た。得られた各重合体組成物の物性値および評価結果についても表1～表3に記載した。

[0065] 実施例5及び8

実施例4及び7で得られた重合体組成物E 4及びE 7の各々に垂リン酸ナ

トリウム及び次亜リン酸ナトリウムを添加することにより、アクリル酸系重合体組成物 E 4 及び E 7 を得た。得られた各重合体組成物の物性値および評価結果について表 1 に記載した。

[0066] 比較例 1、2 及び 4～6

原料供給量やその添加方法をはじめとする製造条件を表 4 の通りとする以外は実施例 1 と同様の操作によりアクリル酸系重合体組成物 C 1、C 2 及び C 4～C 6 を得た。得られた各重合体組成物の物性値および評価結果についても表 4 に記載した。

[0067] 実施例 20 及び 21

比較例 2 で得られたアクリル酸系重合体組成物 C 2 に亜リン酸ナトリウムを添加することによりアクリル酸系重合体組成物 E 20 を、また同じく C 2 に亜リン酸ナトリウム及び次亜リン酸ナトリウムを添加することによりアクリル酸系重合体組成物 E 21 を得た。得られた各重合体組成物の物性値および評価結果について表 4 に記載した。

[0068] 比較例 3

比較例 2 で得られたアクリル酸系重合体組成物 C 2 に次亜リン酸ナトリウムを添加することによりアクリル酸系重合体組成物 C 3 を得た。得られた重合体組成物の物性値および評価結果について表 4 に記載した。

[0069]

[表1]

アクリル酸系重合体組成物		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
製造条件	IPA水溶液 (初期)	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
	次亜リン酸ナトリウム (初期)	500	500	500	500	500	500	500	E7に同じ	500
	アクリル酸	3	2	2	1	3	3	1		5
	次亜リン酸ナトリウム (連続)	600	600	600	600	600	600	600		600
	15%過硫酸ナトリウム水溶液	17	13	8	7	20	20	4		20
	IPA水溶液濃度	40	35	30	40	40	40	40		40
	IPA水溶液 (単量体希釈)	36	36	50	36	36	36	36		36
	次亜リン酸ナトリウム (全量)	270	270	270	270	270	270	270		270
	次亜リン酸ナトリウム (初期)	3.3	2.5	1.7	1.3	3.8	3.8	0.8		4.2
	過硫酸ナトリウム	15	13	20	13	13	13	20		20
	重合温度	1.0	0.9	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0
	単量体供給時間	75	80	70	75	75	75	75		75
	後添加	4	4	4	4	4	4	4		4
製品	固形分	-	-	-	-	(a)+(b)	-	-	(a)+(b)	-
	PH	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	Mw	6	5	7	6	6	6	6	6	6
	亜リン酸イオン濃度	6000	9000	6000	12000	12000	3700	18000	18000	3200
	次亜リン酸イオン濃度	100	80	60	40	150	400	25	150	800
	残アクリル酸濃度	1900	1500	1100	800	1500	3400	400	1500	4600
	2 μ mアガ-積算値	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
	1 μ mアガ-積算値	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	粉砕当日の入り-粘度	84	84	84	84	84	84	84	84	84
	7日後の入り-粘度	200	210	200	270	240	270	300	240	300
	分散直後の入り-粘度	1800	1900	1900	2600	2200	2600	3000	2100	3100
	分散直後の入り-粘度	290	290	290	340	310	350	370	320	380
	7日後の入り-粘度	1100	1100	1000	1700	1300	1800	2300	1300	2400
軽質炭酸加の 湿式粉砕試験	攪拌直後の粘度	30	29	30	38	33	38	43	33	42
	上澄みの吸光度	1.2	1.2	1.3	0.9	1.0	0.9	0.7	1.0	0.7
	Ca捕捉能	430	430	430	400	420	400	360	420	370
	炭酸加シムール抑制率	76	75	76	69	73	69	65	72	66
	洗浄力試験	56	56	57	49	52	49	46	53	46
	洗浄率									

[0070]

[表2]

アクリル酸系重合体組成物		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
		E10	E11	E12	E13	E14	E15
製造条件	IPA水溶液 (初期)	500	500	500	500	500	500
	次亜リン酸ナトリウム (初期)	1.5	7	0.5	9	3	3
	アクリル酸	600	600	600	600	600	600
	次亜リン酸ナトリウム (連続)	18.5	13	19.5	11	17	17
	15%過硫酸ナトリウム水溶液	40	40	40	40	40	40
	IPA水溶液濃度	36	36	36	36	25	60
	IPA水溶液 (単量体希釈)	270	270	270	270	270	270
	次亜リン酸ナトリウム (全量)	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
	次亜リン酸ナトリウム (初期)	8	35	3	45	15	15
	過硫酸ナトリウム	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
製品	重合温度	75	75	75	75	75	75
	単量体供給時間	4	4	4	4	4	4
	後添加	-	-	-	-	-	-
	固形分	40	40	40	40	40	40
	PH	6	6	6	6	6	6
	Mw	6000	6000	6000	6000	12000	3800
	亜リン酸イオン濃度	40	430	22	900	100	110
	次亜リン酸イオン濃度	2300	1400	2700	1200	2100	2100
	残アクリル酸濃度	<100	<100	<100	<100	<100	<100
	2 μ mアングラ-積算値	100	100	100	100	100	100
重質炭酸カルシウム湿式粉碎試験	1 μ mアングラ-積算値	84	84	84	84	84	84
	粉碎当日のスラリー粘度 (mPa・s)	260	270	290	290	240	230
	7日後のスラリー粘度 (mPa・s)	2700	2500	2900	3000	2300	2300
	分散直後のスラリー粘度 (mPa・s)	330	340	360	370	310	320
	7日後のスラリー粘度 (mPa・s)	1700	1800	2200	2300	1400	1400
	攪拌直後の粘度 (mPa・s)	36	37	42	43	33	34
	上澄みの吸光度	0.9	0.9	0.8	0.7	1.0	1.0
	Ca捕捉能	400	400	370	380	410	420
	スケール抑制試験 (mgCaCO ₃ /g)	70	70	66	65	73	72
	洗浄力試験	49	50	46	47	53	53

[0071]

[表3]

アクリル酸系重合体組成物		実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
製造条件	IPA水溶液 (初期)	E16	E17	E18	E19
	次亜リン酸ナトリウム (初期)	500	500	500	500
	アクリル酸	4	2	3	3
	次亜リン酸ナトリウム (連続)	600	600	600	600
	15%過硫酸ナトリウム水溶液	17	6	17	17
	IPA水溶液濃度	40	40	40	40
	IPA水溶液 (単量体希釈)	水のみ	70	36	36
	次亜リン酸ナトリウム (全量)	270	270	270	270
	次亜リン酸ナトリウム (初期)	3.5	1.3	3.3	3.3
	過硫酸ナトリウム	19	25	15	15
製品	重合温度	1.0	1.0	1.0	1.0
	単量体供給時間	75	75	65	83
	後添加	7	5	4	4
	固形分	-	-	-	-
	PH	40	40	40	40
	Mw	6	6	6	6
	亜リン酸イオン濃度	40000	2500	8000	4800
	次亜リン酸イオン濃度	180	60	40	800
	残アクリル酸濃度	2100	1100	3200	400
	2 μ mアグ-積算値	<100	<100	3000	<100
重質炭酸加の 湿式粉砕試験	1 μ mアグ-積算値	100	100	100	100
	粉砕当日の入り-粘度	84	84	84	84
	7日後の入り-粘度	280	240	260	290
	分散直後の入り-粘度	2400	2900	2700	3000
	7日後の入り-粘度	330	360	330	370
	攪拌直後の粘度	1900	1900	1700	2300
	上澄みの吸光度	41	61	37	42
	捕捉されたカルシウムイオン	0.8	0.8	0.9	0.7
	炭酸カルシウム抑制率	380	380	400	370
	洗浄率	68	67	69	66
洗浄力試験	洗浄率	47	47	49	46

[0072]

[表4]

アクリル酸系重合体組成物		比較例1	比較例2	実施例20	比較例3	実施例21	比較例4	比較例5	比較例6
		C1	C2	E20	C3	E21	C4	C5	C6
製造条件	IPA水溶液 (初期)	770	500				500	500	500
	次亜リン酸ナトリウム (初期)	0	0.5				5	3	3
	アクリル酸	600	600				600	600	600
	次亜リン酸ナトリウム (連続)	20	1.5				27	17	17
	15%過硫酸ナトリウム水溶液	40	40				40	40	40
	IPA水溶液濃度	36	36				36	36	36
	IPA水溶液 (単量体希釈)	0	270				270	270	270
	次亜リン酸ナトリウム (全量)	3.3	0.3				5.3	3.3	3.3
	次亜リン酸ナトリウム (初期)	0	25				16	15	15
	過硫酸ナトリウム	1.0	1.0				1.0	1.0	1.0
	重合温度	80	75				75	55	85
	単量体供給時間	4	4				4	4	4
	後添加	-	-				-	-	-
				(a)	(b)	(a)+(b)			
製品	固形分	40	40	40	40	40	40	40	40
	PH	4	6	6	6	6	6	6	6
	Mw	6000	20000	20000	20000	20000	2500	22000	4200
	亜リン酸イオン濃度	10	10	150	10	150	1300	10	3000
	次亜リン酸イオン濃度	5500	100	100	2000	2000	6000	6000	300
	残アクリル酸濃度	<100	<100	<100	<100	<100	<100	10000	<100
	2 μ m γ グ-積算値	100	100	100	100	100	100	100	100
	1 μ m γ グ-積算値	84	84	84	84	84	84	84	84
	粉碎当日の γ リ-粘度	370	420	300	370	250	400	410	400
	7日後の γ リ-粘度	5400	6200	3100	5600	2200	6600	5400	5600
重質炭酸カルシウム湿式粉砕試験	分散直後の γ リ-粘度	470	490	380	450	330	490	470	480
	7日後の γ リ-粘度	4200	4100	2500	3700	1300	4200	3900	4100
	攪拌直後の粘度	59	60	43	56	34	61	59	60
	上澄みの吸光度	0.5	0.4	0.7	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5
	捕捉された γ リ-イン	310	310	360	330	410	320	320	320
	炭酸カルシウム抑制率	59	59	65	61	72	60	61	60
	洗浄力試験	39	39	46	41	52	40	40	40

[0073] 表1～表4における製造条件の後添加欄の記号は、以下の意味を表す。

(a) : アクリル酸重合体組成物に亜リン酸ナトリウムを添加

(b) : アクリル酸重合体組成物に次亜リン酸ナトリウムを添加

[0074] 実施例 1 ～ 19 において示されたアクリル酸系重合体組成物 E 1 ～ E 19 は、いずれも本発明が規定する範囲の亜リン酸イオンを含有するものであり、これを分散剤、洗剤、無機物析出抑制剤等の用途に用いた場合には、良好な性能を発揮することが示された。

また、アクリル酸系重合体組成物 E 20 及び E 21 は、亜リン酸イオン濃度が本願規定量に満たないアクリル酸系重合体組成物 C 2 に対して亜リン酸化合物を追加で添加したものであるが、E 1 ～ E 19 と同様に各性能評価において良好な結果が得られた。

[0075] これに対して、連鎖移動剤である次亜リン酸ナトリウムを単量体供給前に反応器へ投入しなかった実験例である比較例 1、及び次亜リン酸ナトリウムの使用量が少ない比較例 2 では、いずれも得られたアクリル酸系重合体組成物中に含まれる亜リン酸イオンの濃度が低いため、分散性能、スケール抑制率、及び洗浄力等の各種性能に劣るものであった。重合温度が低いため次亜リン酸ナトリウムの酸化が進まず、結果として亜リン酸イオン濃度が低いものとなった比較例 5 も同様であった。

また、次亜リン酸ナトリウムの使用量が多い比較例 4、及び重合温度の高い比較例 6 では、いずれも得られたアクリル酸系重合体組成物中に含まれる亜リン酸イオンの濃度が高すぎるため、評価した各種性能において不十分な結果が得られた。

産業上の利用可能性

[0076] 本発明によれば、特定量の亜リン酸イオンを含有するアクリル酸系重合体組成物を効率よく得ることができる。さらに、当該アクリル酸系重合体組成物は、顔料分散剤、洗剤及び無機物析出抑制剤等の用途に用いた場合に非常に優れた性能を示す。

請求の範囲

- [請求項1] アクリル酸系重合体組成物の製造方法であって、前記重合体の全構成単量体単位 100 質量部に対し、次亜リン酸化合物を 0.5～4.5 部使用し、かつ前記次亜リン酸化合物全量の 1～50 質量%を単量体供給前に反応器へ投入することを特徴とするアクリル酸系重合体組成物の製造方法。
- [請求項2] 重合溶媒として、水及びイソプロピルアルコールの混合溶液を使用することを特徴とする請求項 1 に記載のアクリル酸系重合体組成物の製造方法。
- [請求項3] 重合温度が 68～82℃であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアクリル酸系重合体組成物の製造方法。
- [請求項4] アクリル酸、並びに亜リン酸化合物及び／又は次亜リン酸化合物を原料成分に含んでなるアクリル酸系重合体組成物であり、該重合体の固形分に対し亜リン酸イオンを 20～1,000 質量 ppm 含むことを特徴とするアクリル酸系重合体組成物。
- [請求項5] 前記亜リン酸化合物及び／又は次亜リン酸化合物を連鎖移動剤として用いることを特徴とする請求項 4 に記載のアクリル酸系重合体組成物。
- [請求項6] 前記重合体の固形分に対し、さらに次亜リン酸イオンを 200～5,000 質量 ppm 含むことを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載のアクリル酸系重合体組成物。
- [請求項7] 前記重合体の重量平均分子量が、3,000～30,000であることを特徴とする請求項 4～6 のいずれかに記載のアクリル酸系重合体組成物。
- [請求項8] 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られるアクリル酸系重合体組成物、もしくは請求項 4～7 のいずれか 1 項に記載のアクリル酸系重合体組成物を含む炭酸カルシウム用分散剤。
- [請求項9] 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られるアク

リル酸系重合体組成物、もしくは請求項 4 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のアクリル酸系重合体組成物を含む洗剤。

[請求項10] 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法により得られるアクリル酸系重合体組成物、もしくは請求項 4 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のアクリル酸系重合体組成物を含む無機物析出抑制剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069722

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/38(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C08L33/02(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)

C08F2/38, B01F17/52, C08L33/02, C11D3/37

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-287208 A (Rohm and Haas Co.), 11 October 1994 (11.10.1994), claims; paragraphs [0021], [0022], [0030]; table 1 & US 5294686 A & EP 618240 A1 & CN 1093091 A	1-10
A	JP 2012-17457 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), the entire specification & US 5294686 A & EP 618240 A1 & CN 1093091 A	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 August, 2013 (01.08.13)

Date of mailing of the international search report

13 August, 2013 (13.08.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069722

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 2000-80396 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 21 March 2000 (21.03.2000), the entire specification & US 6297336 B1 & EP 969024 A2 & CN 1196773 C	1-10
P,X P,A	WO 2013/031890 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 07 March 2013 (07.03.2013), paragraphs [0059], [0099] (Family: none)	1,3-7 2,8-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F2/38(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C08L33/02(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（I P C）） Int.Cl. C08F2/38, B01F17/52, C08L33/02, 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 1 9 2 2－1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 1 3 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 1 3 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 1 3 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）		
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	JP 6-287208 A (ローム アンド ハース カンパニー) 1994. 10. 11, 特許請求の範囲、[0021]、[0022]、[0030]、表 1 & US 5294686 A & EP 618240 A1 & CN 1093091 A	1-10
A	JP 2012-17457 A (株式会社日本触媒) 2012. 01. 26, 明細書全体 & US 5294686 A & EP 618240 A1 & CN 1093091 A	1-10
☒ 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 0 1 . 0 8 . 2 0 1 3	国際調査報告の発送日 1 3 . 0 8 . 2 0 1 3	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官（権限のある職員） 繁田 えい子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 9 3 4 2

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
A	JP 2000-80396 A (株式会社日本触媒) 2000. 03. 21, 明細書全体 & US 6297336 B1 & EP 969024 A2 & CN 1196773 C	1-10
PX PA	WO 2013/031890 A1 (株式会社日本触媒) 2013. 03. 07, [0059]、[0099] ファミリーなし	1, 3-7 2, 8-10