(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
2018年12月13日(13.12.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/225680 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 283/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/021354

(22) 国際出願日： 2018年6月4日(04.06.2018)

(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 2017-112689 2017年6月7日(07.06.2017) JP
特願 2017-151736 2017年8月4日(04.08.2017) 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: 道 尭 大 祐 (**MICHITAKA, Daisuke**); 〒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, 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).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）
— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第19条(1)）

WO 2018/225680 A1

(54) **Title:** GRAFT POLYMER

(54) 発明の名称： グラフト重合体

(57) **Abstract:** The present invention provides a graft polymer which is superior to conventional graft polymers in anti-resoiling effect against combined fouling substances including hydrophobic substances and hydrophilic substances. The present invention relates to a graft polymer obtained by polymerizing a monomer ingredient comprising an N-vinyllactam-based monomer (B) with a polyether compound (A), the graft polymer being characterized in that the polyether compound (A) has a C_{1-30} hydrocarbon group as at least one terminal and that the content of structural units (b) derived from the N-vinyllactam-based monomer (B) in the graft polymer is greater than 0.3 parts by mass but not greater than 1.5 parts by mass per part by mass of the polyether compound (A).

(57) 要約：本発明は、従来のグラフト重合体よりも疎水性物質と親水性物質を含む複合汚れに対する再汚染防止能に優れるグラフト重合体を提供する。 本発明は、ポリエーテル化合物（Ａ）に、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分を重合してなるグラフト重合体であって、該ポリエーテル化合物（Ａ）は、少なくとも一の末端に炭素数１～３０の炭化水素基を有し、該グラフト重合体は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の割合が、ポリエーテル化合物（Ａ）１質量部に対して、０．３質量部より大きく、１．５質量部以下であることを特徴とするグラフト重合体である。

明　細　書

発明の名称 ： グラフト重合体

技術分野

[0001] 本発明は、グラフト重合体に関する。より詳しくは、洗剤、洗浄剤、スケール防止剤、分散剤、増粘剤、粘着剤、接着剤、表面コーティング剤、架橋剤、保湿剤等に有用なグラフト重合体に関する。

背景技術

[0002] 従来、アクリル酸等の不飽和カルボン酸系単量体を重合して得られる重合体や、他の単量体との共重合体、ポリエーテル化合物に、アクリル酸等の不飽和カルボン酸系単量体、酢酸ビニル又は（メタ）アクリル酸エステルをグラフト重合して得られるグラフト重合体等が、洗剤、洗浄剤、スケール防止剤、各種無機物や有機物の分散剤、増粘剤、粘着剤、接着剤、表面コーティング剤、架橋剤、保湿剤等の種々の用途に広く使用されている。近年では、グラフト重合体を改良したものとして、ポリエーテル化合物にＮ－ビニルピロリドンをグラフト重合する試みもなされている。

[0003] このようなグラフト重合体に関して、特許文献１には、ポリエーテル化合物（Ａ）に、Ｎ－ビニルピロリドン（Ｂ）を含む単量体成分を重合してなる水溶性重合体であって、該Ｎ－ビニルピロリドン（Ｂ）は、該ポリエーテル化合物（Ａ）１重量部に対して０．０１～０．３重量部である水溶性重合体が開示されている。また、特許文献２には、少なくとも５０モル％のエチレンオキシドを含むアルキレンオキシド成分を重合させてなる数平均分子量２００以上のポリエーテル化合物（Ａ）に、Ｎ－ビニルピロリドン（ｂ１）を必須としモノエチレン性不飽和単量体（ｂ２）を含むことがあるグラフト成分（Ｂ）が、（Ａ）の１重量部に対して（Ｂ）が０．１～１．２重量部となるようにグラフト重合されてなり、前記モノエチレン性不飽和単量体（ｂ２）は、カルボキシル基含有モノエチレン性不飽和単量体（ｂ２－１）（但し、該単量体（ｂ２－１）は、加水分解によりカルボン酸（塩）となる構造を有

する単量体であってもよい）および／またはカチオン性のモノエチレン性不飽和単量体（ｂ２－２）からなり、かつ、前記カルボキシル基含有モノエチレン性不飽和単量体（ｂ２－１）が前記加水分解によりカルボン酸（塩）となる構造を有する単量体を含む場合は、前記構造を有する単量体の加水分解により生じるカルボキシル基（但し、カルボン酸塩である場合もカルボキシル基とみなす）を含めて、前記単量体（ｂ２－１）由来の全構造単位の５０モル％以上の構造単位がカルボキシル基を有している、グラフト重合体が開示されている。

特許文献３には、（Ａ）モノエチレン性不飽和単位を有さないポリマーのグラフトベースを有し、かつ（Ｂ）特定の構造の環式Ｎ－ビニルアミドの重合によって形成されるポリマーの側鎖を含有し、その際、全重合体中の側鎖（Ｂ）の割合が≧６０質量％であるグラフト重合体が開示されている。また、特許文献４には、（Ａ）モノエチレン性不飽和単位を有さないポリマーのグラフトベース及び（Ｂ）それぞれ少なくとも１つの窒素含有複素環を有する２つの異なるモノエチレン性不飽和モノマー（Ｂ１）及び（Ｂ２）のコポリマーから形成されるポリマーの側鎖を含有し、その際、全重合体中の側鎖（Ｂ）の割合が５５質量％より大きいグラフト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２００６－３３６０００号公報

特許文献2：特開２００１－１０６７４３号公報

特許文献3：特表２００５－５０９０６４号公報

特許文献4：特表２００５－５０９０６５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述のように、様々なグラフト重合体が開発され、疎水性汚れに対する再汚染防止能について報告されているが、従来のグラフト重合体には泥等の親水

性物質と皮脂や煤等の疎水性物質とが複合的に組み合わさった複合汚れに対する再汚染防止能が充分でないという課題があった。

[0006] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、従来のグラフト重合体よりも疎水性物質と親水性物質を含む複合汚れに対する再汚染防止能に優れるグラフト重合体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、グラフト重合体について種々検討したところ、少なくとも一の末端に炭素数１～３０の炭化水素基を有するポリエーテル化合物に対して特定の比率でＮ－ビニルラクタム系単量体を重合させたグラフト重合体が、従来のグラフト重合体よりも複合汚れに対する再汚染防止能に優れることを見いだし、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、ポリエーテル化合物（Ａ）に、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分を重合してなるグラフト重合体であって、上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、少なくとも一の末端に炭素数１～３０の炭化水素基を有し、上記グラフト重合体は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の割合が、ポリエーテル化合物（Ａ）１質量部に対して、０．３質量部より大きく、１．５質量部以下であるグラフト重合体である。

[0009] 上記グラフト重合体は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の割合が、ポリエーテル化合物（Ａ）１質量部に対して、０．３１～１．５質量部であることが好ましい。

[0010] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、少なくとも一の末端の炭化水素基がアルキル基であることが好ましい。

[0011] 上記少なくとも一の末端の炭化水素基の炭素数が２～２４であることが好ましい。

[0012] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、オキシアルキレン基を有する化合物であり、該化合物（Ａ）１分子当たりのオキシアルキレン基の平均付加モル数が

１～１００モルであることが好ましい。

[0013] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、オキシアルキレン基を有する化合物であり、上記化合物（Ａ）１分子当たりのオキシアルキレン基の平均付加モル数が４．５～１００モルであることが好ましい。

[0014] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、下記式（１）；

$R^1-[X-(A^1O)_p-R^2]_q$ （１）

（式（１）中、R^1は、炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。R^2は、同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。Ｘは、２価の連結基を表す。A^1Oは、同一又は異なって、炭素数２～２０のオキシアルキレン基を表す。ｐは、A^1Oの平均付加モル数を表し、１～１００の数である。ｑは、１～６の数である。）で表される化合物であることが好ましい。

[0015] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（１）におけるA^1Oが、エチレンオキシド（ＥＯ）又はプロピレンオキシドであることが好ましい。

[0016] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（１）におけるR^1が、炭素原子数４～２２の炭化水素基であることが好ましい。

[0017] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（１）におけるR^1が、アルキル基又はアルケニル基であることが好ましい。

[0018] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、エチレンオキシド（ＥＯ）及び炭素数３～２０のアルキレンオキシド（A^2O）由来の構造単位を有するものであることが好ましい。

[0019] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、A^2Oの平均付加モル数は、ＥＯの平均付加モル数１モルに対して０．０１～１モルであることが好ましい。

[0020] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、下記式（３）；

$R^1-[X-(EO)_{p'}-(A^2O)_r-R^2]_{q'}$ （３）

（式（３）中、R^1は、炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。R^2は、同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。Ｘは、２価の連結基を表す。ＥＯは、オキシエチレン基を表す。A^2Oは、同一

又は異なって、炭素数３～２０のオキシアルキレン基を表す。化合物（Ａ）１分子当たりのオキシエチレン基の平均付加モル数（ｓ^1）は、ｑ’個存在するｐ’の総和で表され、４．１～３００である。化合物（Ａ）１分子当たりの、炭素数３～２０のオキシアルキレン基の平均付加モル数（ｓ^2）は、ｑ’個存在するｒの総和で表され、０．０１ｓ^1～ｓ^{1}である。ｑ’は、１～６の数である。）で表される化合物であることが好ましい。

[0021] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（３）におけるＲ^{1}が、炭素原子数４～２２の炭化水素基であることが好ましい。

[0022] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（３）におけるＲ^{1}が、アルキル基又はアルケニル基であることが好ましい。

[0023] 本発明はまた、上記グラフト重合体を製造する方法であって、上記製造方法は、ポリエーテル化合物（Ａ）と、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分とをグラフト重合させる工程を含み、上記重合工程は、溶媒の使用量が、ポリエーテル化合物（Ａ）と単量体成分との合計１００質量部に対して、１０質量部以下であるグラフト重合体の製造方法でもある。

発明の効果

[0024] 本発明のグラフト重合体は、上述の構成よりなり、従来のグラフト重合体よりも疎水性物質と親水性物質を含む複合汚れに対する再汚染防止能に優れるため、洗剤、洗浄剤用途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

[0025] 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。

[0026] ＜グラフト重合体＞

本発明のグラフト重合体は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）由来のＮ－ビニルラクタム基を有することにより、泥等の親水性物質に対する吸着性、

分散性に優れる。また、本発明のグラフト重合体は、炭素数１～３０の炭化水素基を有するポリエーテル化合物（Ａ）は適度な疎水性を有するため、該化合物由来の構造することにより、油や煤等の疎水性物質に対する吸着性、分散性に優れる。

本発明のグラフト重合体は、上記ポリエーテル化合物（Ａ）１質量部に対して、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の割合が、０．３質量部より大きく、１．５質量部以下である。これにより、Ｎ－ビニルラクタム構造とポリエーテル化合物由来の構造とのバランスが好適となり、泥等と皮脂や煤等とが複合的に組み合わさった複合汚れに対する再汚染防止能、分散能、洗浄力に高い性能を発揮することができる。

上記複合汚れが付着した基材としては、繊維、布、陶器、ガラス、金属、プラスチック等が挙げられ、繊維としては、綿、ポリエステル、ナイロン、アクリル、ウール、レーヨン、アセテート、ポリウレタン等が挙げられる。本発明のグラフト重合体は、特にこれらの基材に付着した複合汚れに対して優れた再汚染防止能を発揮する。

さらに、本発明のグラフト重合体は、このような構造を有することにより、疎水性汚れに対する再汚染防止能や染色布の洗浄等における染料の移染防止能にも優れる。構造単位（ｂ）の割合として好ましくは０．３１～１．５質量部であり、より好ましくは０．３５～１．２質量部であり、更に好ましくは０．３８～１．０質量部であり、特に好ましくは０．４１～０．７０質量部であり、最も好ましくは０．４３～０．６７質量部である。

[0027] 本発明のグラフト重合体は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分を重合してなるグラフト重合体であって、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）以外のその他の単量体（Ｅ）由来の構造単位を有していてもよい。

上記グラフト重合体は、その他の単量体（Ｅ）由来の構造単位の割合が、ポリエーテル化合物（Ａ）１質量部に対して、０～０．２０質量部であることが好ましい。より好ましくは０～０．１０質量部であり、更に好ましくは０～０．０５質量部であり、最も好ましくは０質量部である。上記好ましい範

囲であれば、複合汚れに対する再汚染防止能をより高いレベルで維持することが可能になる。

[0028] ＜ポリエーテル化合物（Ａ）＞

上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、少なくとも一の末端に炭素数１～３０の炭化水素基を有するものである限り、特に制限されないが、下記式（１）；

$R^1-[X-(A^1O)_p-R^2]_q$ （１）

（式（１）中、R^1は、炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。R^2は、同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。Ｘは、２価の連結基を表す。A^1Oは、同一又は異なって、炭素数２～２０のオキシアルキレン基を表す。ｐは、A^1Oの平均付加モル数を表し、１～１００の数である。ｑは、１～６の数である。）で表される化合物であることが好ましい。

[0029] 上記式（１）におけるA^1Oは、炭素数２～２０のオキシアルキレン基を表す。上記アルキレン基の炭素数として好ましくは２～１５であり、より好ましくは２～１０であり、更に好ましくは２～５であり、特に好ましくは２～３であり、最も好ましくは２である。これらの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、例えば、エチレンオキシド（ＥＯ）、プロピレンオキシド（ＰＯ）、イソブチレンオキシド、１－ブテンオキシド、２－ブテンオキシド、トリメチルエチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラメチルエチレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、オクチレンオキシド、スチレンオキシド、１，１－ジフェニルエチレンオキシド等が挙げられる。このようなアルキレンオキシドの中でも好ましくは、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。

[0030] 本発明におけるポリエーテル化合物（Ａ）が有する（ポリ）アルキレングリコール鎖の長さ（化合物（Ａ）１分子当たりのオキシアルキレン基の平均付加モル数）は、１～１００であることが好ましい。上記平均付加モル数が１

００以下であれば、ポリエーテル化合物（Ａ）の粘度が好適な範囲となり、グラフト重合体の製造が容易になる。より好ましくは３～７０であり、更に好ましくは４．５～５０であり、一層好ましくは５～４０であり、特に好ましくは７～３０であり、最も好ましくは９～２０である。

[0031] ポリエーテル化合物（Ａ）が、式（１）で表される化合物である場合、化合物（Ａ）１分子当たりのオキシアルキレン基の平均付加モル数は、式（１）に存在するオキシアルキレン基の総数、すなわち、ｑ個存在するｐの総和で表される。

ｑは１～６の数であり、ｑが２以上である場合、上記式（１）で表されるポリエーテル化合物（Ａ）は、上述のR^1で表される炭化水素基の異なる炭素原子に、上記式（１）の－Ｘ－（A^1O）$_p$－R^2で表される基がそれぞれ結合している構造を有するのであって、－Ｘ－（A^1O）$_p$－R^2で表される基を繰り返し単位とする繰り返し構造を有するものではない。ｑが２以上である場合、Ｘ－（A^1O）$_p$－R^2で表される基は、それぞれ同一であってもよく、異なっていてもよい。上記ｑは、好ましくは１～４であり、より好ましくは１～２であり、最も好ましくは１である。

ｐは１～１００であることが好ましい。より好ましくは３～７０であり、更に好ましくは５～４０であり、特に好ましくは７～３０である。

[0032] 上記式（１）におけるR^1は、炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。R^1における炭化水素基の炭素原子数として好ましくは２～２４である。炭素原子数が２以上であれば、ポリエーテル化合物（Ａ）の疎水性がより好適な範囲となり、疎水性汚れに対する再汚染防止能がより向上する。また、炭素原子数が２４以下であれば、重合体の運動性が低下することによる疎水性汚れに対する吸着性が低下することをより充分に抑制することができる。炭素原子数としてより好ましくは４～２２であり、更に好ましくは５～２０であり、特に好ましくは６～１８であり、一層好ましくは７～１６であり、最も好ましくは８～１４である。

上記式（１）におけるR^1は、末端の炭化水素基の炭素原子数にばらつきがあ

る場合がある。この場合、R^1の炭化水素基の炭素数は平均の炭素原子数を意味し、平均の炭素原子数の好ましい範囲も上記の通りである。

[0033] 上記炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、２－エチルヘキシル基、イソオクチル基、ノニル基、２，３，５－トリメチルヘキシル基、デシル基、ウンデシル基、４－エチル－５－メチルオクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、１－ヘキシル－ヘプチル基等の直鎖又は分岐鎖のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル及びシクロオクチル等の環状のアルキル基；ビニル基、アリル基、１－ブテニル基、２－ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ドデセニル基、オクタデセニル基等の直鎖又は分岐鎖のアルケニル基；フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ｏ－，ｍ－若しくはｐ－トリル基、２，３－若しくは２，４－キシリル基、メシチル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニリル基、ベンズヒドリル基及びピレニル基等のアリール基等が挙げられる。

[0034] 上記R^1は、アルキル基又はアルケニル基であることが好ましい。より好ましくは、アルキル基であり、更に好ましくは直鎖のアルキル基である。R^1が、芳香環を有しないものであれば、分解された場合にも環境に対する有害性が小さく、本発明のグラフト重合体が環境中に排出された場合にも環境に対する影響をより充分に抑制することができる。また、R^1が直鎖のアルキル基であれば、グラフト重合体の結晶性がより良好なものとなり、グラフト重合体の溶液としたときの粘性が好適なものとなる。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデ

シル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、１－ヘキシル－ヘプチル基等の炭素数１～３０の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好ましい。

[0035] R^2は、同一又は異なって水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。R^2が炭素原子数１～３０の炭化水素基である場合、炭化水素基としては、上述のR^1と同様の炭化水素基が好ましい。

R^2は、水素原子であることが好ましい。

[0036] 上記式（１）のＸにおける２価の連結基としては、下記式（２）；

$-Y_k-Z-$　（２）

（式中、Ｙは、ｐ－フェニレン基又はカルボニル基を表す。Ｚは、－Ｏ－、－Ｓ－、$-SO_2-$、－ＮＨ－のいずれかを表す。ｋは、０又は１である。）で表される基であることが好ましい。

上記式（１）で表される化合物中にｑ個存在するＸの２価の連結基は全て同一であってもよく、異なっていてもよい。

上記ｋは０であることが好ましい。上記Ｚは－Ｏ－であることが好ましい。すなわち上記Ｘは、－Ｏ－であることが好ましい。

[0037] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、エチレンオキシド（ＥＯ）及び炭素数３～２０のアルキレンオキシド（A^2O）由来の構造単位を有するものであることが好ましい。

また、上記ポリエーテル化合物（Ａ）は、A^2Oの平均付加モル数が、ＥＯの平均付加モル数１モルに対して０．１～１モルであることが好ましい。

上記ポリエーテル化合物（Ａ）が、少なくとも一の末端に炭素数１～３０の炭化水素基を有し、かつ、エチレンオキシド（ＥＯ）及び炭素数３～２０のアルキレンオキシド（A^2O）由来の構造単位を有し、A^2Oの平均付加モル数が、ＥＯの平均付加モル数１モルに対して０．１～１モルである形態もまた、本発明の好ましい実施形態の１つである。以下において、このような構造のポリエーテル化合物（Ａ）を、ポリエーテル化合物（Ａ’）ともいう。

特許文献３及び４では洗剤における色移り防止について報告されているが、近年、環境意識の高まりや節水等の観点から、洗浄力等に優れるのみならず

、少量の水ですすぎを行えるよう過剰な泡立ちを抑制することも求められている。従来のグラフト重合体は、親水性物質と疎水性物質とを含む複合汚れの再汚染防止能と、泡立ち抑制との両立において充分ではなかった。これに対して、ポリエーテル化合物（A’）が上記のような構造であることにより、グラフト重合体の水への溶解性が好適な範囲となり、破泡性（消泡性）が向上し、泡立ちをより充分に抑制することができる。また、グラフト重合体において、A^2Oの平均付加モル数が多すぎると複合汚れの再汚染防止能及びグラフト効率が低下するおそれがあるが、A^2Oの平均付加モル数が上記範囲であれば、破泡性（消泡性）に優れ、かつ、複合汚れの再汚染防止能及びグラフト効率の低下もより充分に抑制することができる。

[0038] 上記ポリエーテル化合物（A）が、ポリエーテル化合物（A’）である場合、ポリエーテル化合物（A’）１質量部に対して、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（B）由来の構造単位（b）の割合は、０．０１～１．５質量部であってもよい。これにより、Ｎ－ビニルラクタム構造とポリエーテル化合物由来の構造とのバランスが好適となり、泥等と皮脂や煤等とが複合的に組み合わさった複合汚れに対する再汚染防止能、分散能、洗浄力に高い性能を発揮することができる。

すなわち、ポリエーテル化合物（A）に、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（B）を含む単量体成分を重合してなるグラフト重合体であって、上記ポリエーテル化合物（A）は、少なくとも一の末端に炭素数１～３０の炭化水素基を有し、かつ、エチレンオキシド（ＥＯ）及び炭素数３～２０のアルキレンオキシド（A^2O）由来の構造単位を有し、A^2Oの平均付加モル数は、ＥＯの平均付加モル数１モルに対して０．０１～１モルであり、上記グラフト重合体は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（B）由来の構造単位（b）の割合が、ポリエーテル化合物（A）１質量部に対して、０．０１～１．５質量部であるグラフト重合体もまた、本発明の１つである。

[0039] 上記ポリエーテル化合物（A）が、ポリエーテル化合物（A’）である場合、構造単位（b）の割合として好ましくは０．１～１．２質量部であり、よ

り好ましくは０．２～１．０質量部であり、更に好ましくは０．３～０．８質量部であり、特に好ましくは０．４～０．７質量部であり、最も好ましくは０．４３～０．６７質量部である。

[0040] 上記ＥＯの平均付加モル数１モルに対するＡ^{2}Ｏの平均付加モル数として好ましくは０．０１～１であり、より好ましくは０．０５～０．８であり、更に好ましく０．１～０．６であり、特に好ましくは０．２～０．４であり、最も好ましくは０．２５～０．３６である。

[0041] 上記ポリエーテル化合物（Ａ’）が有するポリエチレングリコール鎖の長さ（化合物（Ａ’）１分子当たりのオキシエチレン基の平均付加モル数）は、４．１～３００であることが好ましい。上記平均付加モル数が３００以下であれば、ポリエーテル化合物（Ａ’）の粘度が好適な範囲となり、グラフト重合体の製造が容易になる。より好ましくは４．２～１００であり、更に好ましくは４．３～６０であり、一層好ましくは４．５～５０質量部であり、特に好ましくは４．８～３０であり、最も好ましくは５．０～２０である。

[0042] 上記ポリエーテル化合物（Ａ’）は、下記式（３）；

$$R^{1}-[X-(EO)_{p'}-(A^{2}O)_{r}-R^{2}]_{q'} \quad (3)$$

（式（３）中、Ｒ^{1}は、炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。Ｒ^{2}は、同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。Ｘは、２価の連結基を表す。ＥＯは、オキシエチレン基を表す。Ａ^{2}Ｏは、同一又は異なって、炭素数３～２０のオキシアルキレン基を表す。化合物（Ａ）１分子当たりのオキシエチレン基の平均付加モル数（ｓ^{1}）は、ｑ’個存在するｐ’の総和で表され、４．１～３００である。化合物（Ａ’）１分子当たりの、炭素数３～２０のオキシアルキレン基の平均付加モル数（ｓ^{2}）は、ｑ’個存在するｒの総和で表され、０．０１ｓ^{1}～ｓ^{1}である。ｑ’は、１～６の数である。）で表される化合物であることが好ましい。

[0043] 式（３）において、化合物（Ａ’）１分子当たりのオキシエチレン基の平均付加モル数（ｓ^{1}）は、ｑ’個存在するｐ’の総和で表され、４．１～３００である。

q’は、１～６の数であり、好ましくは１～４であり、より好ましくは１～２であり、最も好ましくは１である。

p’は、s^1が上記好ましい範囲となる限り特に制限されないが、同一又は異なって、０．１～３００であることが好ましい。より好ましくは０．３～１００であり、更に好ましくは０．５～５０であり、一層好ましくは０．８～３０であり、特に好ましくは１．０～２０であり、最も好ましくは５．０～１５である。

[0044] 式（３）において、化合物（A’）１分子当たりの、炭素数３～２０のオキシアルキレン基の平均付加モル数（s^2）は、q’個存在するｒの総和で表され、０．０１s^1～s^1である。

s^2としては、上述のＥＯの平均付加モル数１モルに対するA^2Oの平均付加モル数の好ましい範囲にs^1を乗じた範囲であることが好ましい。

q’は、s^2が上記好ましい範囲となる限り特に制限されないが、同一又は異なって、０．００１～３００であることが好ましい。より好ましくは０．００３～１００であり、更に好ましくは０．００５～５０であり、一層好ましくは０．００８～３０であり、特に好ましくは０．０１～２０であり、最も好ましくは０．０５～１５である。

[0045] 式（３）において$-(EO)_{p'}-(A^2O)_r-$で表されるＥＯ鎖、A^2O鎖の付加形態は、特に限定されず、ブロック状であっても、ランダム状でもよい。

[0046] 上記式（３）におけるA^2Oは、同一又は異なって、炭素数３～２０のオキシアルキレン基を表す。上記アルキレン基の炭素数として好ましくは３～１５である。これにより、グラフト重合体の破泡性がより向上し、泡立ちをより充分に抑制することができる。より好ましくは３～１０であり、更に好ましくは３～８であり、特に好ましくは３～５であり、最も好ましくは３である。これらの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の具体例は上記A^1Oにおいて述べたとおりである。アルキレンオキシドの中でも好ましくは、プロピレンオキシド、ブチレン

オキシドであり、最も好ましくは、プロピレンオキシドである。

プロピレンオキシド（酸化プロピレン）は、工業的に入手しやすく、安価であるため、上記炭素数３～２０のオキシアルキレン基がオキシプロピレン基である形態は、本発明の好ましい実施形態の１つである。

[0047] 上記式（３）におけるR^1は、炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。R^1における炭化水素基の炭素原子数として好ましくは２～２４である。炭素原子数が２以上であれば、ポリエーテル化合物（Ａ’）の疎水性がより好適な範囲となり、疎水性汚れに対する再汚染防止能がより向上する。また、炭素原子数が２４以下であれば、重合体の運動性が低下することによる疎水性汚れに対する吸着性が低下することをより充分に抑制することができる。炭素原子数としてより好ましくは４～２２であり、更に好ましくは５～２０であり、特に好ましくは６～１８であり、一層好ましくは７～１６であり、最も好ましくは８～１４である。

上記式（３）におけるR^1は、末端の炭化水素基の炭素原子数にばらつきがある場合がある。この場合、R^1の炭化水素基の炭素数は平均の炭素原子数を意味し、平均の炭素原子数の好ましい範囲も上記の通りである。上記炭化水素基の具体例は、式（１）のR^1の炭化水素基と同様である。

[0048] 上記式（３）におけるR^1は、アルキル基又はアルケニル基であることが好ましい。より好ましくは、直鎖又は分岐鎖のアルキル基である。アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、２－エチルヘキシル基、イソオクチル基、２，３，５－トリメチルヘキシル基、４－エチル－５－メチルオクチル基、１－ヘキシル－ヘプチル基等の炭素数１～３０の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好ましい。

[0049] 上記式（３）におけるR^2は、同一又は異なって水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。R^2が炭素原子数１～３０の炭化水素基である場合、炭化水素基としては、上述のR^1と同様の炭化水素基が好ましい。

R^2は、水素原子であることが好ましい。

上記式（３）のＸにおける２価の連結基は上記式（２）で表される構造であることが好ましい。

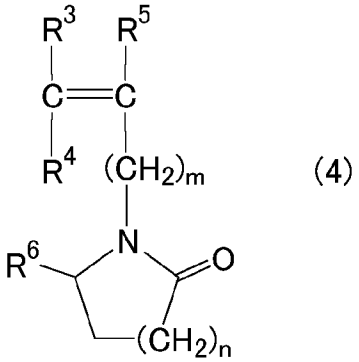
[0050] 上記ポリエーテル化合物（Ａ）を得る方法としては、得られるポリエーテル化合物（Ａ）が少なくとも一の末端に炭素数１～３０の炭化水素基を有するものであれば特に限定されない。例えば、上記アルキレンオキシド成分を、重合の開始点となる被反応化合物の存在下、通常の方法で重合することにより得ることができる。上記被反応化合物としては、環状エーテルの重合開始点となる化合物であれば特に限定されず、例えば、アルコール類、アミン類、ヒドロキシルアミン類、カルボン酸類等が挙げられ、中でも、アルコール類、アミン類が好適である。アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、ｎ－ブタノール等の炭素数１～３０の１級脂肪族アルコール；フェノール、イソプロピルフェノール、オクチルフェノール、ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ノニルフェノール、ナフトール等の芳香族アルコール；イソプロピルアルコールやｎ－パラフィンを酸化して得られるアルコール等の炭素数３～３０の２級アルコール；ｔｅｒｔ－ブタノール等の炭素数４～３０の３級アルコール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、プロピレングリコール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類；ソルビトール等のポリオール類等が挙げられ、アミン類としては、例えば、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン等が挙げられる。なお、これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0051] 上記重合方法としては特に限定されず、例えば、（１）アルカリ金属の水酸化物、アルコラート等の強アルカリや、アルキルアミン等を塩基触媒として用いるアニオン重合方法、（２）金属又は半金属のハロゲン化物、鉱酸、酢酸等を触媒として用いるカチオン重合方法、（３）アルミニウム、鉄、亜鉛等の金属のアルコキシド、アルカリ土類化合物、ルイス酸等を組み合わせたものを用いる配位重合方法等を適宜選択すればよい。

[0052] ＜Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）＞

上記Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）は、環状Ｎ－ビニルラクタム構造を有する単量体であれば特に制限されないが、下記式（４）；

[0053] [化1]



(4)

[0054] （式中、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}は、同一又は異なって、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキル基を表す。ｍは、０～４の整数を表す。ｎは、１～３の整数を表す。）で表される構造であることが好ましい。

上記Ｒ^{3}～Ｒ^{6}におけるアルキル基の炭素数としては、１～６が好ましく、より好ましくは１～４である。上記アルキル基として更に好ましくはメチル基、エチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

上記Ｒ^{3}～Ｒ^{6}における置換基としては、特に制限されないが、カルボキシル基、スルホン酸基及びこれらのエステルや塩；アミノ基、水酸基等が挙げられる。

Ｒ^{3}～Ｒ^{5}としては水素原子であることが好ましい。Ｒ^{6}としては水素原子又はメチル基であることが好ましく、より好ましくは水素原子である。

ｍとしては、０～２の整数であることが好ましく、より好ましくは０～１の整数であり、最も好ましくは０である。

ｎとしては、１又は２であることが好ましく、より好ましくは１である。

[0055] 上記式（４）で表される化合物としては、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニル－５－メチルピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、１－（２－プロペニル）－２－ピロリドン等が挙げられ、１種又は２種以上を用いることができる。Ｎ－ビニルラクタムとしては、ピロ

リドン環を有する不飽和単量体が好ましい。より好ましくはＮ－ビニルピロリドンである。

[0056] ＜その他の単量体（Ｅ）＞

本発明のグラフト重合体は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分を重合してなるグラフト重合体であり、上記単量体成分は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）以外のその他の単量体（Ｅ）を含んでいてもよい。

その他の単量体（Ｅ）は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）共重合することができる限り、特に制限されないが、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、チグリン酸、３－メチルクロトン酸、２－メチル－２－ペンテン酸、イタコン酸等；これらの１価金属塩、２価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等の不飽和モノカルボン酸系単量体；マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、フマル酸等や、それらの１価金属塩、２価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩等、それらの無水物、ハーフエステル、又は、ハーフアミン等の不飽和ジカルボン酸系単量体；２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－アリルオキシ－１－プロパンスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－ブテンスルホン酸などのスルホン酸基を有する単量体；ビニルホスホン酸、（メタ）アリルホスホン酸などのホスホン酸基を有する単量体；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等の（メタ）アクリル酸と炭素数１～１８のアルコールとのエステル化により得られるアルキル（メタ）アクリレート類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートまたはその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、スチレンスルホン酸、１－ビニルイミダゾール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；（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、イソプレノール等の不飽和アルコール類等が挙げられる。

[0057] ＜グラフト重合体の製造方法＞

本発明のグラフト重合体の製造は特に制限されないが、ポリエーテル化合物（Ａ）及び単量体成分（Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）とその他の単量体（Ｅ））を重合することにより製造することができ、ポリエーテル化合物、単量体成分の具体例及び好ましい例は、上述のとおりである。

上記重合は、塊状重合（バルク重合）により行うことが好ましい。具体的には、上記重合反応における溶媒の使用量が、反応系の全量に対して１０質量％以下であることが好ましい。

本発明はまた、上記グラフト重合体を製造する方法であって、上記製造方法は、ポリエーテル化合物（Ａ）と、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分とをグラフト重合させる工程を含み、上記重合工程は、溶媒の使用量が、ポリエーテル化合物（Ａ）と単量体成分との合計１００質量部に対して、１０質量部以下であるグラフト重合体の製造方法でもある。

[0058] 本発明のグラフト重合体は、ポリエーテル化合物（Ａ）及び単量体成分を重合開始剤の存在下で重合する方法により製造することが好ましい。

重合開始剤としては特に限定されないが、有機過酸化物が好適である。有機過酸化物としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、３，３，５－トリメチルシクロヘキサノンパーオ

キサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類；ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、２，５－ジメチルヘキサン－２，５－ジハイドロパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、２－（４－メチルシクロヘキシル）－プロパンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類；ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、α，α’－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ｐ－ジイソプロピルベンゼン、α，α’－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ｐ－イソプロピルヘキシン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン－３等のジアルキルパーオキサイド類；

[0059] ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシラウレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソフタレート、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシビバレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルシクロヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシマレイン酸、クミルパーオキシオクトエート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシビバレート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、クミルパーオキシネオヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチル－パーオキシ－ｉｓｏ－プロピルモノカーボネート等のパーオキシエステル類；ｎ－ブチル－４，４－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）バレエート、２，２－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ブタン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－

ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、２，２－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）オクタン等のパーオキシケタール類；

[0060] アセチルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、３，３，５－トリメチルシクロヘキサノイルパーオキサイド、サクシニックアシッドパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ｍ－トルイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類；ジ－イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ－ｎ－プロピルパーオキシジカーボネート、ビス－（４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ－メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ（３－メチル－３－メトキシブチル）パーオキシジカーボネート、ジ－アリルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類；アセチルシクロヘキシルスルファニルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシアリルカーボネート等のその他の有機過酸化物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0061] これらの重合開始剤の中でも、本発明では、少なくとも脂肪族を含む有機過酸化物を使用することが好適であり、これにより、例えば、グラフト効率が充分に向上され、効率的に上記水溶性重合体を得ることが可能となる。中でも、重合工程における反応温度や、保存時の温度管理の点等を考慮すると、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチル－パーオキシ－ｉｓｏ－プロピルモノカーボネート及び／又はｔｅｒｔ－ブチル－パーオキシ－ベンゾエートを用いることが特に好適である。

なお、上記少なくとも脂肪族を含む有機過酸化物に、他の重合開始剤（例えば、芳香族を含む有機過酸化物等）や連鎖移動剤、還元剤を併用することもできるが、この場合、他の重合開始剤や連鎖移動剤、還元剤の使用量として

は、上記少なくとも脂肪族を含む有機過酸化物１００重量部に対して、３００重量部以下とすることが好適である。より好ましくは、１００重量部以下である。

[0062] 上記重合開始剤の使用量は特に限定されないが、例えば、重合に使用する全単量体成分１００重量部に対して０．１～３０重量部とすることが好ましい。０．１重量部以上であれば、ポリエーテル化合物（Ａ）への重合率をより向上させ、収率をより向上させることができ、３０重量部以下であれば、例えば重合開始剤として有機過酸化物を用いる場合には、経済性に優れた製法とすることができる。より好ましくは３～２０重量部であり、更に好ましくは５～１０重量部である。

上記重合開始剤の添加方法としては特に限定されず、初期一括仕込みしてもよいし、滴下、分割投入等の連続投入方法によることとしてもよいが、常温で液状である開始剤が、溶媒を用いずとも滴下が可能であり、添加方法の制限を受けにくいため、好ましい。また、重合開始剤を単独で反応容器へ導入してもよく、ポリエーテル化合物（Ａ）や単量体成分、溶媒等と予め混合しておいてもよい。

[0063] 上記重合では、溶媒を使用してもよいが、水は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体を分解させ、２－ピロリドン等のラクタム化合物を発生させるので好ましくない。その他、溶媒としては、例えば、原料として使用される単量体の溶媒への連鎖移動定数ができるだけ小さいものが好ましい。このような溶媒としては、例えば、イソブチルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類；エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル等のジエーテル類；酢酸、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノアルキルエーテルの酢酸エステル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルの

酢酸エステル等の酢酸系化合物；等が挙げられ、これらを単独で使用してもよいし、２種以上を併用して使用してもよい。なお、上記アルコール類及びジエーテル類中のアルキル基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

[0064] 上記溶媒の使用量は特に限定されないが、例えば、反応系全体を１００重量部とすると、２０重量部以下とすることが好ましい。２０重量部を超えると、例えば、上記単量体成分のグラフト効率を充分なものとすることができないおそれがある。上記重合工程において、溶媒の使用量が上記好ましい範囲である形態もまた、本発明の好適な形態の１つである。より好ましくは０重量部、すなわち実質的に無溶媒とすることであり、これにより、例えば、グラフト効率を格段に高めることが可能となり、各種性能により優れた重合体が得られることとなる。このように、上記重合工程が、無溶媒下で行うものである形態もまた、本発明の好適な形態の１つである。なお、上記溶媒は、初期一括仕込みしてもよく、逐次添加してもよい。

[0065] 上記重合時の反応温度としては特に限定されないが、１１０～１５０℃とすることが好適であり、より好ましくは１２０～１４０℃である。

上記重合時の反応圧力としては特に限定されず、例えば、常圧（大気圧）下、減圧下、加圧下のいずれであってもよい。なお、簡便かつ低コストに重合を行うことができる点で、常圧（大気圧）下とすることが好適である。

また上記重合は、例えば、窒素ガス、アルゴンガス、二酸化炭素ガス等の不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましいが、これらに限定されるものではない。

[0066] ＜グラフト重合体の用途＞

本発明のグラフト重合体の一般的な用途としては、例えば、洗剤用添加剤、スケール防止剤、各種無機物や有機物の分散剤、増粘剤、粘着剤、接着剤、表面コーティング剤、架橋剤、保湿剤等が挙げられる。

実施例

[0067] 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「重量部」を、「％」は「質量％」を意味するものとする。

[0068] ＜綿布に対する複合汚れ（クレー－カーボンブラック）の再汚染防止能評価＞

（１）綿布（Ｔｅｓｔ　ｆａｂｒｉｃｓ社製ＣＷ９８）を５ｃｍ×５ｃｍに裁断し、白布を作成した。この白布を予め日本電飾工業社製の測色色差系ＳＥ６０００型を用いて、白色度を反射率にて測定した。

（２）塩化カルシウム二水和物１．４７ｇに純水を加えて２０ｋｇとし、硬水を調製した。

（３）２０ｍＬのスクリュー管に、各評価サンプルの固形分１％水溶液を１０ｇ調製した。

（４）４％ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムを１００ｇ調製し、界面活性剤水溶液とした。

（５）ターゴットメーターを２５℃に設定し、各ポットに（２）の硬水１Ｌ、（３）のサンプル水溶液５．０ｇ、（４）の界面活性剤水溶液５．０ｇ、カーボンブラック（財団法人洗濯科学協会製）０．２５ｇ、およびクレー（ＪＩＳ試験用粉体１－１１種（関東ローム焼成品））０．５０ｇをポットに入れ、１００ｒｐｍで１分間撹拌した。その後、綿布５枚を入れ、１００ｒｐｍで１０分間撹拌した。（リファレンスとして、（３）のサンプル溶液の代わりに純水を添加したものを併せて評価した。）

（６）手で白布の水を切り、（２）の硬水１Ｌをポットに入れ２５℃に調温し、１００ｒｐｍで２分間撹拌した。

（７）白布に当て布をして、アイロンでしわを伸ばしながら乾燥させた後、上記測色色差計にて再度綿布の白色度を反射率にて測定した。

（８）以上の測定結果から下式により再汚染防止率（再汚染防止能）を求めた。

再汚染防止率（％）＝（洗浄後の白色度）／（洗浄前の白色度）×１００

再汚染防止率の値が大きいほど、再汚染防止能が良好であることを意味する

。

[0069] ＜ポリエステル布に対する複合汚れ（クレー－カーボンブラック）の再汚染防止能評価＞

（１）ポリエステル布（Ｔｅｓｔ　ｆａｂｒｉｃｓ社製ＰＷ１９）を５ｃｍ×５ｃｍに裁断し、白布を作成した。この白布を予め日本電飾工業社製の測色色差系ＳＥ６０００型を用いて、白色度を反射率にて測定した。

（２）塩化カルシウム二水和物１．４７ｇに純水を加えて２０ｋｇとし、硬水を調製した。

（３）２０ｍＬのスクリュー管に、各評価サンプルの固形分１％水溶液を１０ｇ調製した。

（４）４％ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムを１００ｇ調製し、界面活性剤水溶液とした。

（５）ターゴットメーターを２５℃に設定し、各ポットに（２）の硬水１Ｌ、（３）のサンプル水溶液５．０ｇ、（４）の界面活性剤水溶液５．０ｇ、カーボンブラック（財団法人洗濯科学協会製）０．２５ｇ、およびクレー（ＪＩＳ試験用粉体１－１１種（関東ローム焼成品））０．５０ｇをポットに入れ、１００ｒｐｍで１分間撹拌した。その後、綿布５枚を入れ、１００ｒｐｍで１０分間撹拌した。（リファレンスとして、（３）のサンプル溶液の代わりに純水を添加したものを併せて評価した。）

（６）手で白布の水を切り、（２）の硬水１Ｌをポットに入れ２５℃に調温し、１００ｒｐｍで２分間撹拌した。

（７）白布に当て布をして、アイロンでしわを伸ばしながら乾燥させた後、上記測色色差計にて再度綿布の白色度を反射率にて測定した。

（８）以上の測定結果から下式により再汚染防止率（再汚染防止能）を求めた。

再汚染防止率（％）＝（洗浄後の白色度）／（洗浄前の白色度）×１００

再汚染防止率の値が大きいほど、再汚染防止能が良好であることを意味する。

[0070] ＜複合汚れ（カーボンブラック－クレー）の分散能評価＞

（１）５００ｍＬビーカーに塩化カルシウム二水和物２．９４ｇを入れ、純水を入れて５００ｇとし、硬水を調製した。

（２）２０ｍＬのスクリュー管に、各評価サンプルの固形分０．１％水溶液を１０ｇ調製した。

（３）１Ｌビーカーにグリシン７．５１ｇ、エタノール１．１８ｇ、４８％ＮａＯＨ７．００ｇを入れ、純水を入れて１０００ｇとし、ｐＨ１０．５のグリシン緩衝液を調製した。

（４）次いで、内径１６ｍｍの３０ｍＬ試験管を評価サンプル数準備し、それぞれにカーボンブラック０．０３ｇ、ＪＩＳ１１種クレー０．３０ｇ、（１）の硬水１．５０ｇ、（２）のサンプル水溶液１．５０ｇ、および（３）のグリシン緩衝液を２７．０ｇずつ投入し、セプタムでキャップした。このようにして、各試験管中にカーボンブラック１０００ｐｐｍ、クレー１００００ｐｐｍ、サンプル固形分５０ｐｐｍを含む懸濁水溶液を調製した。

（５）各試験管をゆっくり６０往復反転させた後、キャップを外して水平で安定した場所で１時間静置した。１時間後の上澄みを、ホールピペットを用いて５ｍＬ採取した。

（６）この上澄みの３８０ｎｍの吸光度を、島津製作所社製紫外可視分光光度計ＵＶ－１８００を用いて測定した。この吸光度を分散能とした。吸光度の値が大きいほど分散能が高いことを意味する。

[0071] ＜泡立ち抑制評価＞

（１）５００ｍＬビーカーに塩化カルシウム二水和物１．６９ｇを入れ、純水を入れて１０００ｇとし、硬度１００ｐｐｍ（炭酸カルシウム換算）の硬水を調製した。

（２）２０ｍＬのスクリュー管に、各評価サンプルの固形分０．１％水溶液を１０ｇ調製した。

（３）１０％ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム（１０％花王社製エマール２０Ｃ）を１００ｇ調製し、１０％界面活性剤水溶液とし

た。

（４）１００ｍＬのスクリュー管に、（１）の硬水１９．４ｇ、（２）のサンプル水溶液０．５０ｇ、（３）の界面活性剤水溶液０．１０ｇを量りとり、マグネティックスターラーチップで泡立たないように撹拌した。このようにして、各スクリュー管中に、硬度９７ｐｐｍ、サンプル２５ｐｐｍ、界面活性剤５００ｐｐｍを含む水溶液を調整した。（リファレンスとして、（２）のサンプル水溶液の代わりに純水を添加したものを併せて評価した。）

（５）（４）で調整した各スクリュー管中の水溶液の液面の高さを記録した。

（６）各スクリュー管を１秒間に約１回のペースで６０往復反転させた後、水平で安定した場所に設置し、各スクリュー管中の泡面の高さを記録した。

（７）以上の測定結果から下式により泡高さを求めた。

泡高（ｃｍ）＝撹拌後の泡面の高さ－撹拌前の液面の高さ

泡抑制率（％）＝（純水の泡高－サンプルの泡高）／（純水の泡高）×１００

泡抑制率の値が大きいほど、泡抑制能が良好であることを意味する。

[0072] ＜実施例１－１＞

温度計、還流冷却器、撹拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、日本乳化剤株式会社製ニューコール１８２０（炭素数１８の直鎖型第１級アルコールに酸化エチレンを平均２０モル付加した化合物であり、以下、ＮＣ１８２０とも称する）１３５．４ｇを仕込み、撹拌下、１２８℃に昇温した。次いで撹拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）９７５０μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）９０．２ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃

に保持して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水５８．３ｇを添加した。このようにして、固形分８０％の重合体１を得た。本重合体１－１は複合汚れ（カーボンブラック－クレー）の分散能に優れていた。

[0073] ＜実施例１－２＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、株式会社日本触媒製ソフタノール２００（炭素数１２～１４の直鎖型第２級アルコールに酸化エチレンを平均２０モル付加した化合物であり、以下、ＳＦＴ２００とも称する。）１６８．５ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）７８００μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）７２．２ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水６１．７ｇを添加した。このようにして、固形分８０％の重合体１－２を得た。

[0074] ＜実施例１－３＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、株式会社日本触媒製ソフタノール９０（炭素数１２～１４の直鎖型第２級アルコールに酸化エチレンを平均９モル付加した化合物であり、以下、ＳＦＴ９０とも称する。）１３５．４ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）９７５０μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）９０．２ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度と

した。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水５８．３ｇを添加した。このようにして、固形分７９％の重合体１－３を得た。

[0075] ＜実施例１－４＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、株式会社日本触媒製ソフタノール９０（炭素数１２～１４の直鎖型第２級アルコールに酸化エチレンを平均９モル付加した化合物であり、以下、ＳＦＴ９０とも称する。）１６８．５ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）７８００μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）７２．２ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水６１．７ｇを添加した。このようにして、固形分８０％の重合体１－４を得た。

[0076] ＜実施例１－５＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、日本乳化剤株式会社製ニューコール２３１０（炭素数１２～１３の直鎖型第１級アルコールに酸化エチレンを平均１０モル付加した化合物であり、以下、ＮＣ２３１０とも称する）１６８．５ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）７８００μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）７２．２ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一

定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水６１．７ｇを添加した。このようにして、固形分７８％の重合体１－５を得た。

[0077] ＜実施例１－６＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、日本乳化剤株式会社製ニューコール１０２０（２－エチルヘキシルアルコールに酸化エチレンを平均２０モル付加した化合物であり、以下、ＮＣ１０２０とも称する）１６８．５ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）７８００μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）７２．２ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２５５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水６１．７ｇを添加した。このようにして、固形分７９％の重合体１－６を得た。

[0078] ＜比較例１－１＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、株式会社日本触媒製ソフタノール９０（炭素数１２～１４の直鎖型第２級アルコールに酸化エチレンを平均９モル付加した化合物であり、以下、ＳＦＴ９０とも称する。）２１６．６ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）５８５０μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）５４．２ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度と

した。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水６８．９ｇを添加した。このようにして、固形分７９％の重合体１－７を得た。

[0079] ＜比較例１－２＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、和光純薬工業社製ポリエチレングリコール６００（数平均分子量６００のポリエチレングリコール）８４．２ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）３９００μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）３６．１ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水３０．９ｇを添加した。このようにして、固形分８０％の重合体１－８を得た。

[0080] 実施例１－１～１－６及び比較例１－１、１－２で得られたグラフト重合体について、ポリエーテル化合物の構造及びポリエーテル化合物に対するＮ－ビニルピロリドンの重合比率を表１に示した。更にこれらの重合体について複合汚れの再汚染防止能を測定し、結果を表２に示した。

[0081]

[表1]

	重合体	ポリエーテル化合物の構造		N-ビニルピロリドンの重合比率（ポリエーテル化合物1質量部に対する比）	
		オキシアルキレン基の平均付加モル数	末端炭化水素基の炭素数	ポリエーテル化合物	N-ビニルピロリドン
実施例1-1	重合体1-1	20	18	1	0.67
実施例1-2	重合体1-2	20	13	1	0.43
実施例1-3	重合体1-3	9	13	1	0.67
実施例1-4	重合体1-4	9	13	1	0.43
実施例1-5	重合体1-5	10	12	1	0.43
実施例1-6	重合体1-6	20	8	1	0.43
比較例1-1	重合体1-7	9	13	1	0.25
比較例1-2	重合体1-8	14	0	1	0.43

[0082]

[表2]

	重合体	綿布に対する複合汚れの再汚染防止能（%）
実施例1-1	重合体1-1	42.7
実施例1-2	重合体1-2	39.8
実施例1-3	重合体1-3	40.7
実施例1-4	重合体1-4	41.9
実施例1-5	重合体1-5	44.4
実施例1-6	重合体1-6	40.0
比較例1-1	重合体1-7	38.5
比較例1-2	重合体1-8	37.8
純水	—	29.5

[0083] ＜実施例２－１＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、炭素数１２～１４の直鎖型第２級アルコールに酸化エチレンを平均１２モル付加した後、さらに酸化プロピレンを平均３モル付加した化合物８４．２ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）３９００μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）３６．１ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。このようにして、固形分９９．１％の重合体２－１を得た。

[0084] ＜実施例２－２＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、炭素数１２～１４の直鎖型第２級アルコールに酸化エチレンを平均７モル付加した後、さらに酸化プロピレンを平均２．５モル付加した化合物５４．１ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）３９００μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称

する）３６．１ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。このようにして、固形分９８．２％の重合体２－２を得た。

[0085] ＜比較例２－１＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、２－エチルヘキシルアルコールに酸化エチレンを平均６モル付加した化合物２１６．６ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）５８５０μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）５４．２ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水６８．９ｇを添加した。このようにして、固形分８０．１％の重合体２－３を得た。

[0086] ＜比較例２－２＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、和光純薬工業社製ポリエチレングリコール６００（数平均分子量６００のポリエチレングリコール）８４．２ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）３９００μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）３６．１ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９

５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水３０．９ｇを添加した。このようにして、固形分８０．０％の重合体２－４を得た。

[0087] ＜比較例２－３＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、炭素数１２～１４の直鎖型第２級アルコールに酸化エチレンを平均７モル付加した化合物１３５．４ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）９７５０μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）９０．２ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水５８．３ｇを添加した。このようにして、固形分７７．８％の重合体２－５を得た。

[0088] ＜比較例２－４＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、炭素数１２～１４の直鎖型第２級アルコールに酸化エチレンを平均９モル付加した化合物を１３５．４ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）９７５０μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）９０．２ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持

して熟成し重合を完結せしめた。その後、純水５８．３ｇを添加した。このようにして、固形分７９．２％の重合体２－６を得た。

[0089] ＜比較例２－５＞

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製の５００ｍＬセパラブルフラスコに、炭素数１２～１４の直鎖型第２級アルコールに酸化エチレンを平均１５モル付加した化合物８４．２ｇを仕込み、攪拌下、１２８℃に昇温した。次いで攪拌下、１２８℃で一定状態の重合反応系中にジ－ｔ－ブチルパーオキサイド（以下、ＰＢＤとも称する）３９００μＬ、Ｎ－ビニルピロリドン（以下、ＮＶＰとも称する）３６．１ｇをそれぞれ別個の滴下ノズルより滴下した。ＰＢＤの滴下開始のタイミングを反応開始とした。それぞれの滴下時間及び滴下シーケンスについては、ＰＢＤは反応開始から１９５分間で一定速度、ＮＶＰは反応開始の２０分後から２２５分間で一定速度とした。すべての滴下終了後、さらに７０分間に渡って反応溶液を１２８℃に保持して熟成し重合を完結せしめた。このようにして、固形分９９．４％の重合体２－７を得た。

[0090] 実施例２－１、２－２及び比較例２－１～２－５で得られたグラフト重合体について、ポリエーテル化合物の構造及びポリエーテル化合物に対するＮ－ビニルピロリドンの重合比率を表３に示した。これらの重合体について複合汚れの再汚染防止能を、上記複合汚れ（クレー－カーボンブラック）の再汚染防止能評価における綿布をポリエステル布（Ｔｅｓｔ　ｆａｂｒｉｃｓ社製ＰＷ１９）に変更して測定し、結果を表４に示した。更にこれらの重合体について泡立ち抑制評価を行い、結果を表４に示した。

[0091]

[表3]

	重合体	ポリエーテル構造				N-ビニルピロリドンの重合比率（ポリエーテル化合物1質量部に対する比）
		酸化エチレン(EO)鎖長(mol)	酸化プロピレン(PO)鎖長(mol)	PO/EO	末端疎水基の炭素数	
実施例2-1	重合体2-1	12	3	0.25	12-14	0.43
実施例2-2	重合体2-2	7	2.5	0.36	12-14	0.67
比較例2-1	重合体2-3	6	0	0	8	0.25
比較例2-2	重合体2-4	14	0	0	0	0.43
比較例2-3	重合体2-5	7	0	0	12-14	0.67
比較例2-4	重合体2-6	9	0	0	12-14	0.67
比較例2-5	重合体2-7	15	0	0	12-14	0.43

[0092]

[表4]

	重合体	ポリエステル布に対する複合汚れの再汚染防止能(%)	泡抑制能	
			泡高 (cm)	泡抑制率 (%)
実施例2-1	重合体2-1	88.2	1.7	60.7
実施例2-2	重合体2-2	88.0	1.7	60.7
比較例2-1	重合体2-3	85.7	2.9	32.1
比較例2-2	重合体2-4	81.3	2.9	31.0
比較例2-3	重合体2-5	—	2.6	39.3
比較例2-4	重合体2-6	88.5	2.2	48.8
比較例2-5	重合体2-7	89.7	2.0	52.4
純水	—	65.5	4.2	0.0

請求の範囲

[請求項1] ポリエーテル化合物（Ａ）に、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分を重合してなるグラフト重合体であって、

該ポリエーテル化合物（Ａ）は、少なくとも一の末端に炭素数１～３０の炭化水素基を有し、

該グラフト重合体は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の割合が、ポリエーテル化合物（Ａ）１質量部に対して、０．３質量部より大きく、１．５質量部以下であることを特徴とするグラフト重合体。

[請求項2] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、オキシアルキレン基を有する化合物であり、該化合物（Ａ）１分子当たりのオキシアルキレン基の平均付加モル数が１～１００モルであることを特徴とする請求項１に記載のグラフト重合体。

[請求項3] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、オキシアルキレン基を有する化合物であり、該化合物（Ａ）１分子当たりのオキシアルキレン基の平均付加モル数が４．５～１００モルであることを特徴とする請求項１又は２に記載のグラフト重合体。

[請求項4] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、下記式（１）；

$R^1-[X-(A^1O)_p-R^2]_q$ （１）

（式（１）中、R^1は、炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。R^2は、同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。Ｘは、２価の連結基を表す。A^1Oは、同一又は異なって、炭素数２～２０のオキシアルキレン基を表す。ｐは、A^1Oの平均付加モル数を表し、１～１００の数である。ｑは、１～６の数である。）で表される化合物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グラフト重合体。

[請求項5] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（１）におけるA^1Oが、エチレンオキシド（ＥＯ）又はプロピレンオキシドであることを特徴

とする請求項１～４のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項6] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（１）におけるR^1が、炭素原子数４～２２の炭化水素基である請求項１～５のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項7] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（１）におけるR^1が、アルキル基又はアルケニル基である請求項１～６のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項8] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、エチレンオキシド（ＥＯ）及び炭素数３～２０のアルキレンオキシド（A^2O）由来の構造単位を有するものであることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項9] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、A^2Oの平均付加モル数が、ＥＯの平均付加モル数１モルに対して０．０１～１モルであることを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項10] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、下記式（３）；

$$R^1-[X-(EO)_{p'}-(A^2O)_{r}-R^2]_{q'} \quad (3)$$

（式（３）中、R^1は、炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。R^2は、同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。Ｘは、２価の連結基を表す。ＥＯは、オキシエチレン基を表す。A^2Oは、同一又は異なって、炭素数３～２０のオキシアルキレン基を表す。化合物（Ａ）１分子当たりのオキシエチレン基の平均付加モル数（s^1）は、ｑ’個存在するｐ’の総和で表され、４．１～３００である。化合物（Ａ）１分子当たりの、炭素数３～２０のオキシアルキレン基の平均付加モル数（s^2）は、ｑ’個存在するｒの総和で表され、０．０１s^1～s^1である。ｑ’は、１～６の数である。）で表される化合物であることを特徴とする請求項１～９のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項11] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（３）におけるR^1が、炭

素原子数４～２２の炭化水素基である請求項１～１０のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項12] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（３）におけるR^1が、アルキル基又はアルケニル基である請求項１～１１のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれかに記載のグラフト重合体を製造する方法であって、

該製造方法は、ポリエーテル化合物（Ａ）と、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分とをグラフト重合させる工程を含み、

該重合工程は、溶媒の使用量が、ポリエーテル化合物（Ａ）と単量体成分との合計１００質量部に対して、１０質量部以下であることを特徴とするグラフト重合体の製造方法。

補正された請求の範囲
[2018年10月5日(05.10.2018)国際事務局受理]

[請求項1] [補正後] ポリエーテル化合物（Ａ）に、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分を重合してなるグラフト重合体であって、
該ポリエーテル化合物（Ａ）は、少なくとも一の末端に炭素数４～３０の炭化水素基を有し、
該グラフト重合体は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の割合が、ポリエーテル化合物（Ａ）１質量部に対して、０．３質量部より大きく、１．５質量部以下であることを特徴とするグラフト重合体。

[請求項2] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、オキシアルキレン基を有する化合物であり、該化合物（Ａ）１分子当たりのオキシアルキレン基の平均付加モル数が１～１００モルであることを特徴とする請求項１に記載のグラフト重合体。

[請求項3] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、オキシアルキレン基を有する化合物であり、該化合物（Ａ）１分子当たりのオキシアルキレン基の平均付加モル数が４．５～１００モルであることを特徴とする請求項１又は２に記載のグラフト重合体。

[請求項4] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、下記式（１）；

$$R^1-[X-(A^1O)_p-R^2]_q \quad (1)$$

（式（１）中、R^1は、炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。R^2は、同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。Ｘは、２価の連結基を表す。A^1Oは、同一又は異なって、炭素数２～２０のオキシアルキレン基を表す。ｐは、A^1Oの平均付加モル数を表し、１～１００の数である。ｑは、１～６の数である。）で表される化合物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グラフト重合体。

[請求項5] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（１）におけるA^1Oが、エチレンオキシド（ＥＯ）又はプロピレンオキシドであることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項6] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（１）におけるR^1が、炭素原子数４～２２の炭化水素基である請求項１～５のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項7] [補正後]前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（１）におけるR^1が、炭素原子数６～１８の炭化水素基である請求項１～５のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項8] [補正後] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（１）におけるR^1が、アルキル基又はアルケニル基である請求項１～７のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項9] [補正後] ポリエーテル化合物（Ａ）に、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分を重合してなるグラフト重合体であって、該ポリエーテル化合物（Ａ）は、少なくとも一の末端に炭素数１～３０の炭化水素基を有し、該グラフト重合体は、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）由来の構造単位（ｂ）の割合が、ポリエーテル化合物（Ａ）１質量部に対して、０．３質量部より大きく、１．５質量部以下であることを特徴とするグラフト重合体であって、前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、エチレンオキシド（ＥＯ）及び炭素数３～２０のアルキレンオキシド（A^2O）由来の構造単位を有するものであり、

該ポリエーテル化合物（Ａ）は、A^2Oの平均付加モル数が、ＥＯの平均付加モル数１モルに対して０．０１～１モルであることを特徴とするグラフト重合体。

[請求項10] [補正後]前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、下記式（３）；

$$R^1-[X-(EO)_{p'}-(A^2O)_{r}-R^2]_{q'} \quad (3)$$

（式（３）中、R^1は、炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。R^2は、同一又は異なって、水素原子又は炭素原子数１～３０の炭化水素基を表す。Ｘは、２価の連結基を表す。ＥＯは、オキシエチレン基を表す。A^2Oは、同一又は異なって、炭素数３～２０のオキシアルキレン基を表す。化合物（Ａ）１分子当たりのオキシエチレン基の平均付加モル数（s^1）は、ｑ’個存在するｐ’の総和で表され、４．１～３００である。化合物（Ａ）１分子当たりの、炭素数３～２０のオキシアルキレン基の平均付加モル数（s^2）は、ｑ’個存在するｒの総和で表され、０．０１s^1～s^1である。ｑ’は、１～６の数である。）で表される化合物であることを特徴とする請求項９に記載のグラフト重合体。

[請求項11] [補正後] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（３）におけるR^1が、炭素原子数４～２２の炭化水素基である請求項９又は１０に記載のグラフト重合体。

[請求項12] [補正後] 前記ポリエーテル化合物（Ａ）は、上記式（３）におけるR^1が、アルキル基又はアルケニル基である請求項９～１１のいずれかに記載のグラフト重合体。

[請求項13] [補正後] 請求項１～８のいずれかに記載のグラフト重合体を製造する方法であって、該製造方法は、ポリエーテル化合物（Ａ）と、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分とをグラフト重合させる工程を含み、

該重合工程は、溶媒の使用量が、ポリエーテル化合物（Ａ）と単量体成分との合計１００質量部に対して、１０質量部以下であることを特徴とするグラフト重合体の製造方法。

[請求項14] [追加] 請求項９～１２のいずれかに記載のグラフト重合体を製造する方法であって、該製造方法は、ポリエーテル化合物（Ａ）と、Ｎ－ビニルラクタム系単量体（Ｂ）を含む単量体成分とをグラフト重合させる工程を含み、

該重合工程は、溶媒の使用量が、ポリエーテル化合物（Ａ）と単量体成分との合計１００質量部に対して、１０質量部以下であることを特徴とするグラフト重合体の製造方法。

条約第１９条（１）に基づく説明書

請求項１：出願時明細書段落［００３２］を根拠として、ポリエーテル化合物（Ａ）の少なくとも一の末端の炭化水素基の炭素数の下限値を４に限定する補正を行った。

請求項７：出願時明細書段落［００３２］を根拠として、式（１）のR^1における炭化水素基の炭素原子数を６～１８に限定する請求項に変更する補正を行った。

請求項８：出願時の請求項７の項番号を繰り下げ、引用する請求項の番号を変更する補正を行った。

請求項９：出願時の請求項１に出願時の請求項８及び９に記載の発明特定事項を追加した請求項に変更する補正を行った。

請求項１０～１３：引用する請求項の番号を変更する補正を行った。

請求項１４：請求項９～１２のいずれかに記載のグラフト重合体の製造方法の請求項であって、出願時の請求項１３に記載の発明特定事項を含む請求項を追加した。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/021354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08F283/06(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. C08F283/06

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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	JP 2013-040279 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 28 February 2013, claims, paragraphs [0006], [0009], [0011]-[0020], [0038], each example (Family: none)	1-13
A	JP 2001-106743 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 17 April 2001, entire specification & US 6447696 B1, entire specification	1-13
A	JP 2006-336000 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 14 December 2006, entire specification & WO 2006/132385 A1, entire specification & CN 101171273 A	1-13

☐ 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 02 August 2018 (02.08.2018)	Date of mailing of the international search report 14 August 2018 (14.08.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２１３５４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F283/06(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.　C08F283/06

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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	JP 2013-040279 A (株式会社日本触媒) 2013.02.28, [特許請求の範囲], [0006], [0009], [0011]-[0020], [0038], [各実施例] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-106743 A (株式会社日本触媒) 2001.04.17, [明細書全体] & US 6447696 B1, [明細書全体]	1-13
A	JP 2006-336000 A (株式会社日本触媒) 2006.12.14, [明細書全体] & WO 2006/132385 A1, [明細書全体] & CN 101171273 A	1-13

☐　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
０２．０８．２０１８	１４．０８．２０１８

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　６１９１
横山　法緒
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７