

(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  
2022年10月13日(13.10.2022)



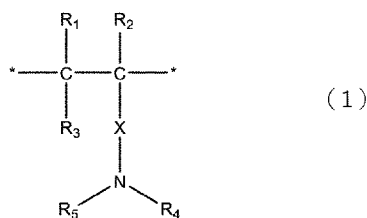
(10) 国際公開番号

WO 2022/215652 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 220/18 (2006.01) CIID 3/37 (2006.01)  
C08F 220/28 (2006.01) D06M 15/27 (2006.01)  
C08F 220/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/016634
- (22) 国際出願日: 2022年3月31日(31.03.2022)
- (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 2021-063855 2021年4月5日(05.04.2021) JP  
特願 2021-156858 2021年9月27日(27.09.2021) 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: 服部 真美 (HATTORI, Masami); 〒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). 山本 一裕 (YAMAMOTO, Kazuhiro); 〒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). 松本 理香 (MATSUMOTO, Rika); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒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, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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).

(54) Title: AMINO-GROUP-CONTAINING COPOLYMER

(54) 発明の名称: アミノ基含有共重合体



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an amino group-containing copolymer having excellent soil release characteristics and a method for producing a soil release agent in which said amino group-containing copolymer is used. The present invention is an amino-group-containing copolymer characterized by containing structural units (a) derived from an amino-group-containing monomer represented by general formula (1), structural units (b) derived from a monomer having a polyalkylene glycol chain, and structural units (c) derived from a (meth)acrylic acid ester that contains an aryl group that optionally has a substituent, the structural units (a) derived from an amino-group-containing monomer representing 5–50 wt% of 100 mass% of all structural units.



添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

---

(57) 要約：本発明は、ソイルリリース性に優れるアミノ基含有共重合体及びそれを用いたソイルリリース剤の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、一般式（1）で表されるアミノ基含有単量体由来の構造単位（a）と、ポリアルキレングリコール鎖を有する単量体由来の構造単位（b）と置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステル由来の構造単位（c）とを含むことを特徴とするアミノ基含有共重合体であって、アミノ基含有単量体由来の構造単位（a）の割合が、全構造単位100質量%に対して5～50重量%であることを特徴とする、アミノ基含有共重合体である。

## 明 細 書

**発明の名称**：アミノ基含有共重合体

### 技術分野

[0001] 本発明は、アミノ基含有共重合体に関する。より詳しくは、液体洗剤や、粉末洗剤等の洗剤用途に有用なアミノ基含有共重合体に関する。

### 背景技術

[0002] 衣服に付着する皮脂汚れなどについて、繊維に吸着する化合物にてあらかじめ繊維に処理を行うことにより洗濯時に汚れがとれやすくなる効果が期待できる。このような機能はソイルリリース性と呼ばれている。

ソイルリリース性を示す様々な化合物が提案されている。例えば特許文献1には、1～3級アミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステルと、疎水性基を有する不飽和結合含有モノマーから構成されるポリマーが、木綿布の汚れ放出効果に優れることが開示されている。

例えば特許文献2には、4級アンモニウム基と親水性基を有するポリマーを含む組成物に綿布の汚れ剥離効果があることが開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5014739号公報

特許文献2：特表平11-505568号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] アミノ基を含有するポリマーによるソイルリリース性は上述のように開示されている。しかしながら特に皮脂汚れが吸着しやすいポリエステル繊維などについて、ソイルリリース性においてはさらに改善の余地があった。

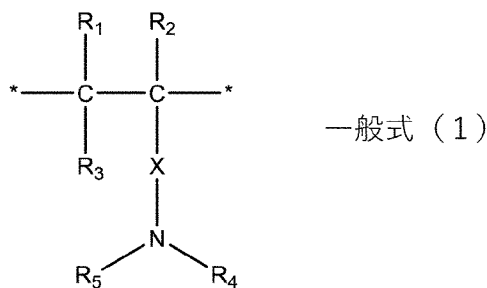
本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、ソイルリリース性に優れたアミノ基含有共重合体及びそれを用いたソイルリリース剤の製造方法を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記目的を達成する為に種々検討を行ない、本発明に想到した。

すなわち本開示は、下記一般式（1）で表されるアミノ基含有単量体由来の構造単位（a）と、ポリアルキレングリコール鎖を有する単量体に由来する構造単位（b）と置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位（c）とを含むことを特徴とするアミノ基含有共重合体であって、アミノ基含有単量体由来の構造単位（a）の割合が、全構造単位100質量%に対して5～50質量%であることを特徴とする、アミノ基含有共重合体である。

[0006] [化1]



[0007] 一般式（1）において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、 $R_4$ 、 $R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12の有機基を表し、 $X$ は2価の連結基を表す。ただし、アスタリスクは、一般式（1）で表される構造単位が結合している同種もしくは異種の他の構造単位に含まれる原子を表す。

[0008] 上記ポリアルキレングリコール鎖を有する単量体に由来する構造単位（b）の割合は、全構造単位100質量%に対して5～70重量%であることが好ましい。

[0009] 上記置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位（c）の割合が、全構造単位100質量%に対して10～70重量%であることが好ましい。

[0010] 上記アミノ基含有共重合体は、重量平均分子量が4000以上、50000

0以下であることが好ましい。

[0011] 本発明はまた、上記アミノ基含有共重合体を含むソイルリリース剤でもある。

[0012] 本発明は更に、上記アミノ基含有共重合体をソイルリリース剤として使用する方法でもある。

[0013] 本発明は更に、ソイルリリース剤を製造する方法であって、上記製造方法は、上記アミノ基含有共重合体と界面活性剤とを混合する工程を含む、ソイルリリース剤の製造方法でもある。

### 発明の効果

[0014] 本開示のアミノ基含有共重合体はソイルリリース性に優れるため、特にポリエステル等の繊維製品に使用する洗剤等に好適に用いることが出来る。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

[0016] [本開示のアミノ基含有共重合体]

本開示のアミノ基含有共重合体（以下、本開示の共重合体ともいう。）は、以下記載のアミノ基含有単量体由来の構造単位（a）、ポリアルキレングリコール鎖を有する単量体由来の構造単位（b）、置換基を有していてもよいアリアル基を含む（メタ）アクリル酸エステル由来の構造単位（c）とを含み、構造単位（a）の割合が全構造単位100質量%に対して5～50質量%であることを特徴とする共重合体である。

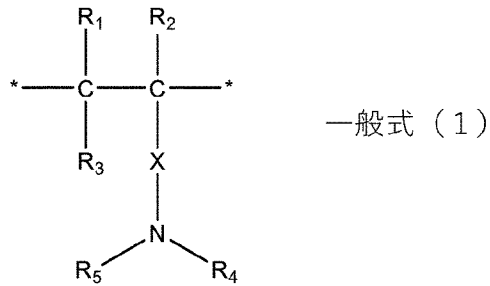
本開示の共重合体はこのような構造を有することにより、ソイルリリース性に優れ、更に、抗菌性、再汚染防止性にも優れる。

[0017] <アミノ基含有単量体由来の構造単位（a）>

本開示のアミノ基含有単量体由来の構造単位（a）は、下記一般式（1）で表される構造単位である。

[0018]

[化2]



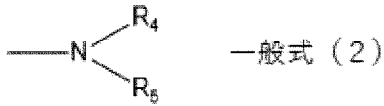
一般式 (1) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1～5 のアルキル基を表し、 $R_4$ 、 $R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1～12 の有機基を表し、 $X$ は 2 価の連結基を表す。ただし、アスタリスクは、一般式 (1) で表される構造単位が結合している同種もしくは異種の他の構造単位に含まれる原子を表す。

なお、本開示において、「同種の他の構造単位に含まれる原子」とは、例えば一般式 (1) で表される構造単位であれば、別の一般式 (1) で表される構造単位に含まれる原子であることを表し、「異種の他の構造単位に含まれる原子」とは、例えば一般式 (1) で表される構造単位であれば、一般式 (1) で表される構造単位以外の構造単位に含まれる原子であることを表す。上記アミノ基含有単量体由来の構造単位は、一般式 (1) において、 $-X-$ が、直接結合、又は  $-C(=O)-O-$  又は  $-C(=O)-N(-H)-$  又は  $-C(=O)-O-(CH_2)_n-$  ( $n$ は 1～5) 又は  $-C(=O)-N(-H)-(CH_2)_n-$  ( $n$ は 1～5) で表される構造単位を含むことが好ましい。特に、 $-X-$ は、 $-C(=O)-O-(CH_2)_n-$  であることが好ましく、 $n=1\sim3$  であることがより好ましく、 $n=2$  が特に好ましい。

[0019] 上記アミノ基含有単量体由来の構造は、例えばエチレン性不飽和基と下記一般式 (2) で表される第 1～3 級アミノ基、又は、第 1～3 級アミノ基の酸による中和物とを有する単量体をラジカル重合することにより形成することができるが、これに限定されない。

[0020]

[化3]



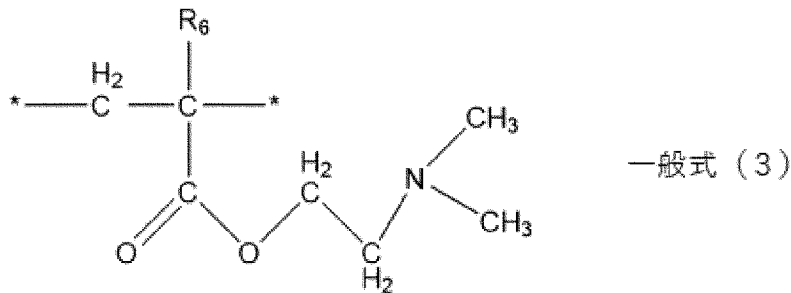
上記一般式 (2) の  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  は上記一般式 (1) の  $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$  と同じである。

[0021] 上記アミノ基含有単量体由来の構造単位 (a) は、例えばアミノ基含有単量体をラジカル重合することで形成される。上記アミノ基含有単量体としては、具体的には、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート等のN, N-ジアルキルアミノ基含有 (メタ) アクリレート類及び、これらの塩酸、酢酸等の酸による中和物；N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル (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, N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等のN, N-ジアルキルアミノ基含有 (メタ) アクリルアミド類及びこれらの塩酸、酢酸等の酸による中和物；モノメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、モノエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、モノメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、モノエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸2- (tert-ブチルアミノ) エチル等のモノアルキルアミノ基含有 (メタ) アクリレート類及びこれらの塩酸、酢酸等の酸による中和物；モノメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、モノエチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、モノメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、モノエチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等のモノアルキルアミノ基含有 (メタ) アクリルアミド類及びこれらの塩酸、酢酸等の酸による中和物；(メタ) アクリル酸-2-アミノエチル等の(メタ) アクリル酸とアルカノールアミンとのエステル類及びこれらの塩酸、酢酸等の酸による中和物；N, N-ジアリルメチルアミン及びこれの塩酸、酢酸等の酸による中和物；アリルアミン及びこれの塩酸、酢酸等の酸による中和物；1-アリル

オキシ-3-ジブチルアミノ-2-オール、1-アリルオキシ-3-ジエタノールアミノ-2-オール等の炭素数2~8の環状エーテル含有基を有する不飽和単量体と炭素数1~24のアミン化合物との付加反応物及びこれの塩酸、酢酸等の酸による中和物等が挙げられる。

[0022] 上記アミノ基含有単量体由来の構造単位 (a) としては、特にN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート由来の構造単位である下記一般式(3)であることが好ましい。

[0023] [化4]



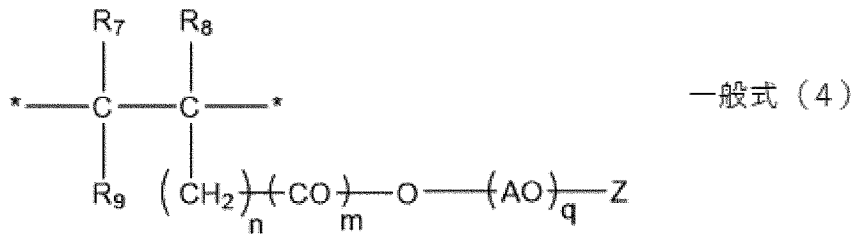
上記一般式(3)のR<sub>6</sub>は水素原子又はメチル基を表す。ただし、アスタリスクは、一般式(3)で表される構造単位が結合している同種もしくは異種の他の構造単位に含まれる原子を表す。最も好ましくは、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート由来の構造単位である。

[0024] 本開示の共重合体における、アミノ基含有単量体由来の構造単位(a)の含有量は、本開示の共重合体を構成するすべての単量体に由来する構造単位(以下、全構造単位ともいう。)100質量%に対し、5質量%以上、50質量%以下、好ましくは7質量%以上、45質量%以下、より好ましくは、8質量%以上、40質量%以下、特に好ましくは10質量%以上、30質量%以下であり、最も好ましくは、15質量%以上、25質量%以下である。上記範囲であることにより、ソイルリリース性を付与したい繊維等の基材に作用することができるカチオン性部位の割合が適度になり、本開示の洗剤用添加剤の性能が向上する傾向にある。

[0025] <ポリアルキレングリコール鎖を有する単量体に由来する構造単位(b)> 本開示のポリアルキレングリコール鎖を有する単量体に由来する構造単位(

b) は、構造中にポリアルキレングリコール鎖を含有することを特徴とする。該構造単位 (b) は例えば下記一般式 (4) で表される。

[0026] [化5]



式中、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキル基を表し、 $\text{Z}$ は、水素原子、炭素数1～30の炭化水素基、又は、水酸基並びにカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基及びこれらの塩を表す。 $\text{A}$ は、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基を表す。 $q$ は、 $(\text{AO})$ の平均付加モル数を表し、1～200の数である。 $n$ は、0～4の数を表す。 $m$ は0又は1を表す。

[0027] 上記 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数1～5のアルキル基であり、置換基は、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基及びこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも1種の親水性基が好ましい。

[0028] 上記アルキル基として好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基であり、より好ましくはメチル基、エチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

$\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ 、 $\text{R}_9$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は、メチル基であることが好ましい。より好ましくは $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_9$ が水素原子であって、 $\text{R}_8$ が水素原子又はメチル基である。更に好ましくは、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_9$ が水素原子であって、 $\text{R}_8$ がメチル基である。

[0029]  $\text{Z}$ は、水素原子、炭素数1～30の炭化水素基、又は、水酸基並びにカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、アミノ基及びこれらの塩を表す。上記

炭化水素基としては、特に制限されず、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等の鎖状炭化水素基、アリール基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基等の環状炭化水素基が挙げられる。上記炭化水素基は、分岐を有していてもよく、分岐を有する場合の炭化水素基の炭素数は、主鎖及び分岐鎖の合計の炭素数を意味する。

[0030] 上記アルキル基としては、例えば、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ステアリル基、イコシル基等が挙げられる。

[0031] 上記アルケニル基としては、例えば、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、イコセニル基等が挙げられる。上記アルキニル基としては、例えば、エチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、ヘプチニル基、オクチニル基、ノニニル基、デシニル基、ドデシニル基、オクタデシニル基、イコシニル基等が挙げられる。

[0032] 上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ベンジル基、メチルフェニル基、1-メトキシ-4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ブチルメチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ジブチルフェニル基、ビフェニル基、ビフェニルメチル基、ビフェニルエチル基、ナフチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル等が挙げられる。

[0033] 上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。上記シクロアルケニル基としては、例えば、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0034] 上記炭化水素基として、好ましくはアルキル基、アルケニル基であり、より好ましくはアルキル基である。上記炭化水素基の炭素数として好ましくは2

～20であり、より好ましくは2～15であり、更に好ましくは2～10であり、特に好ましくは2～5である。

上記Zとして好ましくは、水素原子、メチル基である。

[0035] Aは、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基を表す。置換基は水酸基並びにカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、第2級又は3級アミノ基及びこれらの塩の基からなる群より選択される少なくとも1種の親水性基が好ましい。

(AO)<sub>q</sub>で表されるポリアルキレングリコール中にq個存在するAOのオキシアルキレン基が全て同一であってもよく、異なってもよい。

上記Aで表されるアルキレン基は、炭素数2～10であることが好ましく、より好ましくは、炭素数2～4である。

[0036] AOで表されるオキシアルキレン基としては、例えば、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン、オキシイソブチレン、オキシ2,3-ブチレン、オキシスチレン、及び炭素数2～10のオキシアルキレン等が挙げられる。より好ましくは、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン等の炭素数2～4のアルキレンオキシドであり、更に好ましくは、オキシエチレン、オキシプロピレンである。なお、AOで表されるオキシアルキレン基は、アルキレンオキシドの付加反応により形成される基に限られない。また、上記ポリアルキレングリコールが、2種類以上のアルキレンオキシド付加物である場合、ランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であってもよい。ポリアルキレングリコール中のオキシアルキレン基として、オキシエチレン基を必須成分として有することが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることが更に好ましい。

[0037] 上記qは、AOの平均付加モル数を表し、1～200の数である。好ましくは1～180であり、より好ましくは2～150であり、更に好ましくは2～100であり、一層好ましくは2～80であり、特に好ましくは2～50である。

[0038] 上記  $n$  は 0～4 の数を表し、 $m$  は 0 又は 1 を表す。

$n$  として好ましくは 0～3 であり、より好ましくは 0～2 であり、更に好ましくは 0 である。 $m$  としてより好ましくは 1 である。

[0039] 上記ポリアルキレングリコール鎖を有する構造単位 (b) は、例えばポリアルキレングリコール鎖を有する単量体をラジカル重合することで形成される。

上記ポリアルキレングリコール鎖を有する単量体として具体的には例えば、(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート；メトキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)プロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート等や、ビニルアルコール、(メタ)アリルアルコール、3-メチル-3-ブテン-1-オール(イソプレノール)、3-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-2-オール、2-メチル-2-ブテン-1-オール、2-メチル-3-ブテン-1-オールのいずれかにアルキレンオキシドを 10～100 モル付加した化合物等の(ポリ)アルキレングリコール系単量体；が好ましい。特に(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシ(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレートが好ましい。

[0040] 本開示の共重合体における、ポリアルキレングリコール鎖を有する構造単位 (b) の含有量は、本開示の共重合体を構成するすべての単量体に由来する構造単位 100 質量%に対し、5 質量%以上、70 質量%以下が好ましく、より好ましくは 20 質量%以上、70 質量%以下、さらに好ましくは、30 質量%以上、70 質量%以下、特に好ましくは 40 質量%以上、65 質量%以下、最も好ましくは、45 質量%以上、60 質量%以下である。上記範囲であることにより、親水性部位の割合が適度になり、本開示の洗剤用添加剤の性能が向上する傾向にある。

[0041] <置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位（c）>

本開示の置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位（c）は、構造中に置換基を有していてもよいアリール基を含有する（メタ）アクリル酸エステルに由来することを特徴とする。置換基は疎水性基であることが好ましく、炭素数1～18の炭化水素基もしくは、炭素数6～30のアリール基であることが好ましい。

[0042] 上記置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位（c）は、例えば置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルをラジカル重合することで形成される。構造中に置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルは、（メタ）アクリル酸と置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリールアルコールとのエステル類があげられる。上記炭素数6～30のアリールアルコールとしてはフェノール、ベンジルアルコール、メチルフェニルアルコール（o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール）、クレオソール、エチルフェニルアルコール、プロピルフェニルアルコール、ブチルフェニルアルコール、ブチルメチルフェニルアルコール、ジメチルフェニルアルコール、ジエチルフェニルアルコール、ジブチルフェニルアルコール、ヒドロキシビフェニル、4-ヒドロキシメチルビフェニル、3-ヒドロキシメチルビフェニル、4-ヒドロキシエチルビフェニル、3-ヒドロキシエチルビフェニル、ナフトール、1-ヒドロキシメチル-ナフトレン、1-ヒドロキシエチル-ナフトレン、2-ヒドロキシメチル-ナフトレン、2-ヒドロキシエチル-ナフトレン等が挙げられる。

[0043] 上記アリール（メタ）アクリレートとしては、例えば、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-エチルフェニル（メタ）アクリレート、プロピルフェニル（メタ）アクリレート、ブチルフェニル（メタ）アクリレート、ペンチルフェニル（メタ）アクリレート、ヘキシルフェニル（メタ）アクリレート、ブチルメチルフェニル（メタ）アクリレート

、ジメチルフェニル（メタ）アクリレート、ジエチルフェニル（メタ）アクリレート、ジブチルフェニル（メタ）アクリレート、2-フェニルエチル（メタ）アクリレート、4-メチルフェニル（メタ）アクリレート、4-メチルベンジル（メタ）アクリレート、1-メトキシ-4-メチルフェニル（メタ）アクリレート、2-（2-メチルフェニル）エチル（メタ）アクリレート、2-（3-メチルフェニル）エチル（メタ）アクリレート、2-（4-メチルフェニル）エチル（メタ）アクリレート、2-（4-プロピルフェニル）エチル（メタ）アクリレート、ビフェニルメチル（メタ）アクリレート、ビフェニルエチル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、ナフチルメチル（メタ）アクリレート、ナフチルエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。中でも好ましくはフェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートである。

[0044] 本開示の共重合体における、置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位（c）の含有量は、本開示の共重合体を構成するすべての単量体に由来する構造単位100質量%に対し、10質量%以上、70質量%以下、好ましくは15質量%以上、65質量%以下、より好ましくは、15質量%以上、60質量%以下、更に好ましくは15質量%以上、55質量%以下であり、一層好ましくは15質量%以上、50質量%以下であり、特に好ましくは20質量%以上、45質量%以下であり、最も好ましくは、20質量%以上、40質量%以下である。上記範囲であることにより疎水性部位の割合が適度になり、本開示の洗剤用添加剤の性能が向上する傾向にある。

[0045] <その他の単量体由来の構造単位（d）>

本開示のアミノ基含有共重合体は、アミノ基含有単量体由来の構造単位（a）と、ポリアルキレングリコール鎖を有する単量体に由来する構造単位（b）と置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位（c）以外のその他の単量体由来の構造単位（d）を有していてもよい。

- [0046] 他の単量体としては特に制限されないが、例えば、不飽和カルボン酸系単量体；アリール基を含まない（メタ）アクリル酸エステル；エチレン、プロピレン等の炭素数2～4のオレフィン系単量体、塩化ビニル等のハロゲン化ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、アクリロニトリル等が挙げられる。
- [0047] 上記不飽和カルボン酸系単量体としては、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、イタコン酸等及びこれらの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、又は、ハーフエステル等の不飽和ジカルボン酸系単量体が挙げられる。これらの中でも好ましくは（メタ）アクリル酸、マレイン酸及びこれらの塩であり、より好ましくは（メタ）アクリル酸である。
- [0048] 上記アリール基を含まない（メタ）アクリル酸エステルとしては、アリール基を有しないアルコールと（メタ）アクリル酸とのエステルであればよく、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート、n-ラウリル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニルメタクリレート等が挙げられる。
- [0049] その他の単量体として好ましくは不飽和カルボン酸系単量体であり、本開示の共重合体が不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位を有する形態もまた、本発明の好ましい実施形態の1つである。

[0050] 本開示の共重合体における、その他の単量体由来の構造単位の含有量は、本開示の共重合体を構成するすべての単量体に由来する構造単位100質量%に対し、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることが特に好ましく、1質量%以下であることが最も好ましい。

[0051] 本開示の共重合体における、不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位の含有量は、本開示の共重合体を構成するすべての単量体に由来する構造単位100質量%に対し、0~10質量%であることが好ましく、より好ましくは0~6質量%である。上記範囲であることにより分散基の割合が適度になり、本開示の洗剤用添加剤の性能が向上する傾向にある。

本開示の共重合体が不飽和カルボン酸系単量体由来の構造単位を全構造単位100質量%に対して1~6質量%有する形態もまた、本発明の好ましい実施形態の1つである。

[0052] <本開示の共重合体の物性等>

本開示のアミノ基含有共重合体は、重量平均分子量(Mw)が4000以上、500000以下であることが好ましく、6000以上、400000以下であることがより好ましく、10000以上、300000以下であることがさらに好ましい。さらには、10000以上、200000以下が特に好ましく、10000以上、100000以下が最も好ましい。上記範囲であることにより、本開示の共重合体のソイルリリース性能がより向上する傾向にある。

[0053] [本開示のアミノ基含有共重合体の製造方法]

本開示のアミノ基含有共重合体の製造方法は特に制限されないが、単量体成分を重合することにより製造することができ、単量体成分の具体例及び好ましい例、並びに、各単量体の好ましい割合は、上述のとおりである。

本開示のアミノ基含有共重合体の製造方法もまた、本発明の1つである。

[0054] 上記アミノ基含有共重合体の製造方法は、例えば、アミノ基含有単量体又はその前駆体及び、ポリアルキレングリコール鎖を有する単量体又はその前駆

体及び、置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルを重合する工程（以下重合工程）を含む。上記重合工程における、単量体成分の重合を開始する方法としては、例えば、重合開始剤を添加する方法、UVを照射する方法、熱を加える方法、光重合開始剤存在下に光を照射する方法等が挙げられる。特に、重合開始剤を用いることが好ましい。

[0055] 上記重合開始剤としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、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(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物、アスコルビン酸と過酸化水素、過硫酸塩と金属塩等の、酸化剤と還元剤とを組み合わせラジカルを発生させる酸化還元型開始剤等がある。なかでも残存単量体が減少する傾向にあることから、過硫酸塩、アゾ系化合物が好ましく、より好ましくはアゾ系化合物である。これらの重合開始剤は、単独で使用されてもよく、2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0056] 上記重合開始剤の使用量としては、構造単位を構成する単量体合計の使用量に対して、0.01質量%以上、10質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以上、8質量%以下であることがより好ましく、0.03質量%以上、7質量%以下であることが更に好ましく、0.04質量%以上、4質量%以下が最も好ましい。

[0057] 上記重合工程では、必要に応じて重合体の分子量調整剤として連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤としては、チオグリコール酸（メルカプト酢酸）、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸（チオ乳酸）、4-メルカプトブタン酸、チオリンゴ酸及びこれらの塩等のメルカプトカルボン酸やメルカプトエタノール、チオグリセロール、2-メルカプトエタンスルホン酸等、四塩化炭素、塩化メチレン、ブロモホルム、ブロモトリク

ロロエタン等のハロゲン化物、イソプロパノール、グリセリン等の第2級アルコール、亜リン酸、次亜リン酸、次亜リン酸塩及びこれらの水和物等；亜硫酸水素（塩）や亜硫酸水素（塩）を発生し得る化合物（重亜硫酸（塩）、ピロ亜硫酸（塩）、亜ジチオン酸（塩）、亜硫酸（塩）等）等が挙げられる。中でもメルカプト基を有する化合物が好ましく、より好ましくはカルボキシル基を有するメルカプト基含有化合物である。

[0058] 本開示の共重合体の製造における連鎖移動剤の使用量としては、構造単位を構成する単量体合計の使用量100モル%に対して、0.1モル%以上、20モル%以下が好ましく、より好ましくは0.2モル%以上、15モル%以下であり、更に好ましくは0.3モル%以上、10モル%以下であり、最も好ましくは0.5モル%以上、5モル%以下である。

[0059] 重合時に使用される溶媒は、使用する単量体成分、重合開始剤、連鎖移動剤、製造後の共重合体を溶解できるものから必要に応じて選択することが出来る。特に制限はないが、水、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、フェノキシエタノール等の炭素数1~8のアルコール類、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類が好ましく用いられる。中でも好ましくは水、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコールであり、これらの2種類以上の混合物を用いても良い。

[0060] 上記重合工程において、重合温度としては、40℃以上であることが好ましく、また、150℃以下であることが好ましい。より好ましくは45℃以上であり、更に好ましくは50℃以上である。また、より好ましくは100℃以下であり、更に好ましくは90℃以下である。

[0061] 上記重合工程において単量体成分及び、重合開始剤、連鎖移動剤の反応容器への投入方法は特に限定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割又は連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割又は連続投入する方法等が挙げられる。好ましくは、後述する溶媒を初期に仕込み、単量体成分、重合開始剤、連鎖移動剤

を連続投入する方法である。

[0062] また単量体成分は酢酸、プロピオン酸等の有機酸、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸で中和を行ったのち、重合を行ってもよい。

[0063] 重合で得られる共重合体は、そのまま液体洗剤用添加剤等の洗剤添加剤として用いることができるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いてもよい。アルカリ性物質としては、一価金属又は二価金属の水酸化物、炭酸塩等の無機塩、アンモニア、有機アミンが使用出来る。また反応終了後に必要に応じて共重合体の濃度調整を行うこともできる。

[0064] [本開示のアミノ基含有共重合体の用途]

本開示のアミノ基含有共重合体は、ソイルリリース剤、抗菌剤および再汚染防止剤用途に用いられる。

ソイルリリース剤、抗菌剤および再汚染防止剤は、洗剤の添加剤として用いることが出来る。例えば、ソイルリリース剤、抗菌剤および再汚染防止剤が使われるのは繊維や硬質表面を対象とした洗剤である。ここでいう洗剤とは家庭用の衣料用、台所用、住居用、繊維工業用、その他の工業用洗剤も含まれる。

本発明は更に、上記アミノ基含有共重合体をソイルリリース剤、抗菌剤又は再汚染防止剤として使用する方法でもある。

上記方法において、上記アミノ基含有共重合体を洗濯対象に接触させることが好ましい。

本発明はまた、ソイルリリース剤を製造する方法であって、該製造方法は、上記アミノ基含有共重合体と界面活性剤とを混合する工程を含む、ソイルリリース剤の製造方法でもある。

[0065] [本開示のソイルリリース剤]

本開示のソイルリリース剤は、本開示のアミノ基含有共重合体を含むソイルリリース剤である。ソイルリリース性とは後述する実施例に記載の方法にて測定できる洗浄力性能である。本開示のソイルリリース剤は、浸漬条件、洗濯条件のいずれにおいても効果を発揮することが出来る。

[0066] 本開示のソイルリリース剤は、本開示のアミノ基含有共重合体単独であってもよく、本開示のアミノ基含有共重合体の他に、通常洗剤に用いられる添加剤であれば特に制限されず含むことも出来る。本開示のソイルリリース剤は、上記アミノ基含有共重合体が0.1～100質量%含まれることが好ましい。上記添加剤としては例えば、界面活性剤があり、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤があげられる。

[0067] 上記界面活性剤以外の添加剤としては、カルボキシメチルセルロースナトリウム等の再付着防止剤、色移り防止剤、柔軟剤、pH調節のためのアルカリ性物質、香料、可溶化剤、蛍光剤、着色剤、起泡剤、泡安定剤、つや出し剤、殺菌剤、漂白剤、漂白助剤、酵素、染料、溶媒等が挙げられる。粉末洗剤組成物の場合には、ゼオライトを配合することも好ましい。

[0068] [本開示の抗菌剤]

本開示の抗菌剤は、上記アミノ基含有共重合体を含むものであり、優れた抗菌性能を発揮する。抗菌性能とは、後述する実施例に記載の方法にて評価ができる、抗菌剤で処理した繊維等の基材における抗菌性能である。本開示の抗菌剤は、上記アミノ基含有共重合体が0.1～100質量%含まれることが好ましい。抗菌性能とは、殺菌（微生物を殺す）、静菌（微生物の繁殖を抑える）、滅菌、消毒、制菌、除菌、防腐、防カビ等の性能を有することをいい、対象となる微生物は、細菌、真菌である。

[0069] 上記細菌としては、大腸菌、緑膿菌、サルモネラ菌、モラクセラ菌、レジオネラ菌等のグラム陰性菌；黄色ブドウ球菌、クロストリジウム属細菌等のグラム陽性菌が挙げられる。上記真菌としてはカンジダ菌、ロドトルラ、パン酵母等の酵母類；赤カビ、黒カビ等のカビ類が挙げられる。

[0070] 本開示の抗菌剤がこのような上記アミノ基含有共重合体を含むことで抗菌性が発揮される理由は以下のように推定される。本発明の抗菌剤を、微生物に作用させると、上記アミノ基含有共重合体が有する上記一般式（1）で表される構造単位由来のカチオン性基がマイナスの電荷を有する微生物の表面に

吸着する。さらにアミノ基含有共重合体が有する疎水基が細胞膜部分と親和性を示し、細胞膜と相互作用することにより、細胞膜を構成する脂質等の間の相互作用を破壊し、及び／又は、膜に結合しているタンパク質等の機能を阻害することにより、細胞が破壊され、及び／又は、細胞の生理活性が阻害され、微生物が死滅することが推定される。

[0071] 本開示の抗菌剤は、本開示のアミノ基含有共重合体単独であってもよく、本開示のアミノ基含有共重合体の他に、通常の洗剤組成物に用いられる添加剤であれば特に制限されず含むことも出来る。本開示の抗菌剤は、上記アミノ基含有共重合体が0.1～100質量%含まれることが好ましい。上記添加剤としては例えば、界面活性剤があり、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤があげられる。

[0072] 上記界面活性剤以外の添加剤としては、その他の抗菌剤やカルボキシメチルセルロースナトリウム等の再付着防止剤、色移り防止剤、柔軟剤、pH調節のためのアルカリ性物質、香料、可溶化剤、蛍光剤、着色剤、起泡剤、泡安定剤、つや出し剤、殺菌剤、漂白剤、漂白助剤、酵素、染料、溶媒等が挙げられる。粉末洗剤組成物の場合には、ゼオライトを配合することも好ましい。

[0073] [本開示の再汚染防止剤]

本開示の再汚染防止剤は、上記アミノ基含有共重合体を含むものであり、優れた再汚染防止能を発揮する。本開示の再汚染防止剤は、上記アミノ基含有共重合体が0.1～100質量%含まれることが好ましい。

[0074] 本開示の再汚染防止剤は、洗剤組成物に添加して使用することができる。洗剤組成物の形態としては、特に制限はなく、液状、固形、粉末等の形態であってよい。

[0075] 本開示の洗剤組成物は、ソイルリリース剤、抗菌剤、再汚染防止剤以外に洗剤組成物に使用される種々の成分を含んでいてよい。洗剤組成物に含まれる成分としては、界面活性剤、及び通常洗剤組成物に使用する洗剤用添加剤を使用することができる。

- [0076] 上記界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤のいずれであってもよく、1種又は2種以上を使用することができる。
- [0077] アニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルケニルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸又はそのエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和脂肪酸塩、不飽和脂肪酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルリン酸エステル又はその塩、アルケニルリン酸エステル又はその塩等が好適である。これらのアニオン性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基には、メチル基等のアルキル基が分岐していてもよい。
- [0078] ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミド又はそのアルキレンオキサイド付加物、シヨ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキッド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミンオキサイド等が挙げられる。これらのノニオン性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基には、メチル基等のアルキル基が分岐していてもよい。
- [0079] カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩等が挙げられる。また、両性界面活性剤としては、カルボキシル型両性界面活性剤、スルホベタイン型両性界面活性剤等が挙げられる。これらのカチオン性界面活性剤、両性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基は、メチル基等のアルキル基が分岐していてもよい。
- [0080] 上記界面活性剤の含有量は、洗剤組成物の総量に対して10～60質量%であると好ましく、15～50質量%であるとより好ましく、20～45質量%であると更に好ましく、25～40質量%であると特に好ましい。界面活性剤の含有量が、洗剤組成物の総量に対して10～60質量%であると洗浄

力と経済性とを両立できる傾向にある。

### 実施例

[0081] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

[0082] <共重合体の重量平均分子量測定>

共重合体の重量平均分子量 (Mw) は、GPC (ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー) により測定した。

測定条件、装置などは以下の通りである。

装置：東ソー社製 EcoSEC HLC-8320GPC

検出器：示差屈折率計 (RI) 検出器

カラム：東ソー社製 TSK gel  $\alpha$ -M、 $\alpha$ -2500

カラム温度：40℃

流速：0.8 mL/min

注入量：20  $\mu$ L (試料濃度0.5 wt%の溶離液調製溶液)

検量線：ジーエルサイエンス社製 ポリエチレングリコール、Mw = 194、410、615、1020、1450、3860、8160、16100、21160、49930、67600、96100、205500、542500、942000

較正曲線次数：3

GPCソフト：東ソー社製 EcoSEC-WS

溶離液：0.5 M酢酸 + 0.2 M硝酸Na / アセトニトリル = 50 / 50 (v / v)

[0083] <ソイルリリース性評価1>

実施例1～9で製造した共重合体1～9について、以下の方法によりソイルリリース性評価を行った。

(1) 硬水の調整塩化カルシウム2水和物8.39 g、塩化マグネシウム6水和物2.9 gをビーカーにはかりとり、イオン交換水を加え1000 gと

し、硬度母液とした。

炭酸水素ナトリウム 1.54 g、0.1 N 塩化水素 10 g、上記硬度母液 200 g をビーカーに入れ、イオン交換水で希釈して 2000 g とした硬水を調整した。

#### (2) 布の前処理方法

Style 730 (Test fabric 社製 ポリエステル繊維) を 5 × 5 cm に裁断したものを用意した。上記 (1) に記載の硬水を用いてエマルゲン 108 (花王社製) 1000 ppm、かつ実施例で得られた共重合体の含有量が 33 ppm になるように調整した水溶液 360 g を、マグネティックスターラーで攪拌しながら、上記布 6 g を添加し 10 分間攪拌した。攪拌後、イオン交換水 360 g を使用してすすぎを 3 分間行った後、脱水し、1 日間風乾した。

#### (3) 汚染布の作成

オリーブオイル 61.5 g、オレイン酸 37 g、酸化鉄 (III) 1 g、オイルレッド 0.5 g を混合し、油脂汚染液を作成した。50 μL の汚染液を、上記前処理方法 1 で得られたポリマー処理布に滴下し、1 時間放置した後、余計な油脂を濾紙で挟んでふき取り、汚染布を作成した。

#### (4) 洗浄力評価

##### (4) - 1 : 界面活性剤水溶液の作成

エマルゲン 108 (花王社製) 10 g をビーカーに測りとり、イオン交換水を加えて 100 g とし、10% 界面活性剤溶液を調製した。

##### (4) - 2 : 1% 共重合体水溶液調製

共重合体濃度が 1% となるようにイオン交換水を用いて希釈を行い、1% 共重合水溶液を調製する。調製した水溶液に適当な濃度の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、pH 7.5 ~ 8.5 に調製した。

##### (4) - 3 : 洗浄力試験

ターゴットメーターを 25°C にセットし、ポットに (1) の硬水を 493.3 g、(4) - 1 の界面活性剤溶液 5.0 g 入れ、ポット中の共重合体濃度

が33ppmとなるように(4)-2の1%共重合体水溶液1.7gを入れて混合した。予め色差観測装置(Vervide社製:DigieyeでZ値を測定した汚染布5枚、浴比調整布(綿白布)とを合わせて16.7gポットに入れて、120rpmで10分間攪拌して洗浄した。ポットの水を捨て、イオン交換水500gを使用してすすぎ1回を3分間行った後、布を脱水し1日間風乾させた。風乾後、色差計にて再度、洗浄後の汚染布のZ値を測定し、下記式により洗浄率を求めた。得られた洗浄率に基づき、以下の判定基準で洗浄力を評価した。

洗浄率の計算式

$$\text{洗浄率 (\%)} = ((Z_s - Z_w) / (Z_s - Z_o)) \times 100$$

Z<sub>s</sub>は評価前の汚染布のZ値を表し、Z<sub>w</sub>は評価後の汚染布のZ値を表し、Z<sub>o</sub>は汚染前の白布のZ値を表す。

◎：洗浄率90%以上

○：洗浄率60%以上、90%未満

×：洗浄率60%未満

#### [0084] <ソイルリリース性評価2>

実施例10~21で製造した共重合体10~20について、以下の方法によりソイルリリース性評価を行った。

(布の前処理方法)

(1)-1：硬度母液の調製

塩化カルシウム2水和物8.39g、塩化マグネシウム6水和物2.9gをビーカーにはかりとり、イオン交換水を加え1000gとした。

(1)-2：硬水の調製

炭酸水素ナトリウム1.54g、0.1N塩化水素10g、硬度母液(1)-1; 200gをビーカーに入れてイオン交換水で希釈して2000gとした。

(1)-3

ポリエステルタフタ(株式会社色染社製 ポリエステル繊維)を5×5cm

に裁断したものを用意した。(1) - 2の硬水を用いてエマルゲン108 (花王社製) 1000 ppm、かつ実施例で得られた共重合体を33 ppmに調整した水溶液55 gを準備し、上記布2.7 gを添加し、ローラー型シェーカーで10分間攪拌した。攪拌後、すすぎを3分間行った後脱水し、1日間風乾した。

(汚染布の作成)

オリーブオイル61.5 g、オレイン酸37 g、酸化鉄(III) 1 g、オイルレッド0.5 gを混合し、油脂汚染液を作成した。この汚染液を15  $\mu$  L、上記前処理方法1で得られたポリマー処理布に滴下し、40°Cで1時間放置し汚染布を作成した。

(洗浄力評価)

(2) - 1 : 界面活性剤水溶液の作成

エマルゲン108 (花王社製) 10 gをビーカーに測りとり、イオン交換水を加えて100 gとし、10%界面活性剤溶液を調製した。

(2) - 2 : 洗浄力試験

ターゲットメーターを25°Cにセットし、ポットに(1) - 2の硬水を498.8 g、(1) - 3の界面活性剤溶液0.85 g入れ、ポット中の共重合体濃度が7.3 ppmとなるように1%共重合体水溶液を入れて混合した。予め分光色差計(日本電色工業社製SE6000)でZ値を測定した汚染布5枚、浴比調整布とを合わせて16.7 gポットに入れて、120 rpmで10分間攪拌して洗浄した。ポットの水を捨て、すすぎ1回を3分間行った後、布を脱水し1日間風乾させた。

風乾後、色差計にて再度、洗浄後の汚染布のZ値を測定し、上記式により洗浄率を求めた。得られた洗浄率に基づき、以下の判定基準で洗浄力を評価した。結果を表5に示す。

◎ : 洗浄率87%以上

○ : 洗浄率85%以上、87%未満

× : 洗浄率85%未満

## [0085] &lt;再汚染防止評価&gt;

(1) 界面活性剤溶液として、エマルゲン108（花王社製、PAE）をイオン交換水で希釈し、10%溶液を作成した。

## (2) 硬度母液の調製

塩化カルシウム2水和物5.90g、塩化マグネシウム6水和物2.72gをビーカーにはかりとり、イオン交換水を加え100gとした。

## (3) 炭酸水素ナトリウム水溶液の調製

炭酸水素ナトリウム1.54g、0.1N塩化水素10gをビーカーに入れてイオン交換水で希釈して100gとした。

## (4) 白布の色目測定

再汚染防止評価で用いた白布の白度は評価前に色差計（日本電色工業社製：SE-6000）で反射率を測定した。

## (5) 洗浄力評価

ターゴットメーターを25℃にセットし、イオン交換水891.3g、硬度母液1.2gと炭酸水素ナトリウム水溶液4.5g、界面活性剤水溶液2.25g、固形分換算で1%の重合体水溶液0.75gをポットに入れて120rpmで3分間攪拌した。その後、カーボンブラック（三菱ケミカル製カーボンブラック#10）0.05gを入れ、綿メリヤス（染色試材株式会社製 綿布）5枚、またはStyle7305枚と、浴比調整布（綿白布）とを合わせて30gを入れ、120rpmで10分間攪拌して洗浄した。ポットの水を捨て、すすぎ2回を行った後、白布を脱水した。

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、上記色差計にて再度、白布の白度を反射率にて測定した。

以上の測定結果から、下記式により再汚染防止率を求めた。

$$\text{再汚染防止率 (\%)} = [ (\text{洗浄後の白色度}) / (\text{原白布の白色度}) ] \times 100$$

再汚染防止能は以下の基準で判定した。

ポリマー未添加条件に対する再汚染防止率が+1.0%以上：◎

ポリマー未添加条件に対する再汚染防止率が+0.5%以上1.0%未満：  
○

ポリマー未添加条件に対する再汚染防止率が+0.5%未満：×

[0086] <抗菌性評価>

(1) 硬水の調整

塩化カルシウム2水和物8.39g、塩化マグネシウム6水和物2.9gをビーカーにはかりとり、イオン交換水を加え1000gとし、硬度母液とした。

炭酸水素ナトリウム1.54g、0.1N塩化水素10g、上記硬度母液200gをビーカーに入れ、イオン交換水で希釈して20000gとした硬水を調整した。

(2) 布の前処理方法

StyIe730を5×5cmに裁断したものを用意した。上記(1)に記載の硬水を用いて実施例で得られた共重合体の含有量が100ppmになるように調整した水溶液55gを70ccマヨネーズ瓶に入れ、次いでStyIe730を5.5g投入し、1時間攪拌した。攪拌後、脱水し、1日間風乾した。

(3) 抗菌性試験

前処理した試験布の抗菌性をJIS L 1902:2015(繊維製品の抗菌性試験方法の菌液吸収法)によって評価した。抗菌性の評価には黄色ぶどう球菌(Staphylococcus aureus NBRC 12732)を用い、混釈平板培養法によって生菌数を測定し、抗菌性能を評価した。抗菌性能は未処理の木綿100%の試験布との比較にて行い、黄色ぶどう球菌に対する抗菌性は以下の式で表される抗菌活性値にて評価した。

抗菌活性値 = {log(対照試料・培養後生菌数) - log(対照試料・接種直後生菌数)} - {log(試験試料・培養後生菌数) - log(試験試料・接種直後生菌数)}

抗菌性の評価は以下の基準で判定した。

抗菌活性値が2.5以上：◎

抗菌活性値が2.0以上2.5未満：○

抗菌活性値が2.0未満：×

[0087] <製造例1>

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製のセパラブルフラスコに、エタノール65gを仕込み、攪拌下、100ml/minで60分間窒素フローした後、70℃に昇温した。窒素フローを50ml/minにした後、攪拌下、70℃一定状態の重合反応系中に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数23、新中村化学製の商品名「M-230G」、以下、PGM23Eともいう）78.3g、ジメチルアミノエチルアクリレート（富士フィルム和光純薬社製、以下、DAMともいう。）20.3g、エタノール（富士フィルム和光純薬社製）42.2g、酢酸（富士フィルム和光純薬社製）7.4gからなるモノマー溶液1；ベンジルメタクリレート（富士フィルム和光純薬社製、以下、BnMAともいう。）36.5gからなるモノマー溶液2；2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（富士フィルム和光純薬社製の商品名「V-65」）の3%エタノール溶液50.4gからなる開始剤水溶液をそれぞれ別々の滴下ノズルより滴下した。滴下時間に関して、モノマー溶液と開始剤水溶液は同時に滴下を開始し、モノマー溶液1、2は180分間、開始剤水溶液は240分間滴下した。

全滴下終了後、さらに60分間反応溶液を70℃に保持して熟成し、重合を完結させ、共重合体1を得た。

[0088] <製造例2～6、8～11>

製造例1において、使用する溶剂量、モノマー量、及び開始剤量を表1の組成、分子量になるように変更した以外は製造例1と同じ方法にて製造し、共重合体2～6、8～11を得た。

[0089] <製造例7>

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製のセパラブルフラスコに、エ

タノール65gを仕込み、攪拌下、100ml/minで60分間窒素フローした後、70℃に昇温した。窒素フローを50ml/minにした後、攪拌下、70℃一定状態の重合反応系中に、PGM23E71.6g、DAM27.0g、エタノール42.4g、酢酸9.8g、メルカプトプロピオン酸（SC有機化学製、以下、MPAともいう）0.47gからなるモノマー溶液1；BnMA36.5gからなるモノマー溶液2；V-65の7%エタノール溶液47.1gからなる開始剤水溶液をそれぞれ別々の滴下ノズルより滴下した。滴下時間に関して、モノマー溶液と開始剤水溶液は同時に滴下を開始し、モノマー溶液1、2は180分間、開始剤水溶液は240分間滴下した。

全滴下終了後、さらに60分間反応溶液を70℃に保持して熟成し、重合を完結させ、共重合体7を得た。

[0090] <製造例12>

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製のセパラブルフラスコに、エタノール62.3gを仕込み、攪拌下、100ml/minで60分間窒素フローした後、70℃に昇温した。窒素フローを50ml/minにした後、攪拌下、70℃一定状態の重合反応系中に、DAM20.3g、エタノール11.8g、酢酸7.3gからなるモノマー溶液1；PGM23E72.2g、メタクリル酸（以下、MAAともいう。）6.0g、エタノール33.5gからなるモノマー溶液2；BnMA36.5gからなるモノマー溶液3；‘V-65の3.5%エタノール溶液50.1gからなる開始剤水溶液をそれぞれ別々の滴下ノズルより滴下した。滴下時間に関して、モノマー溶液と開始剤水溶液は同時に滴下を開始し、モノマー溶液1、2、3は180分間、開始剤水溶液は240分間滴下した。

全滴下終了後、さらに60分間反応溶液を70℃に保持して熟成し、重合を完結させ、共重合体12を得た。

[0091] <製造例13~21>

製造例12において、使用する溶剂量、モノマー量、及び開始剤量を表1の

組成、分子量になるように変更した以外は製造例 1 2 と同じ方法にて製造し、共重合体 1 3 ~ 2 1 を得た。

[0092] [表1]

|       | 質量% |        |      |     | Mw      |
|-------|-----|--------|------|-----|---------|
|       | DAM | PGM23E | BnMA | MAA |         |
| 製造例1  | 15  | 57     | 28   | 0   | 25,000  |
| 製造例2  | 21  | 52     | 28   | 0   | 32,000  |
| 製造例3  | 10  | 62     | 28   | 0   | 38,000  |
| 製造例4  | 21  | 51     | 28   | 0   | 70,000  |
| 製造例5  | 24  | 47     | 29   | 0   | 200,000 |
| 製造例6  | 20  | 52     | 28   | 0   | 26,000  |
| 製造例7  | 21  | 51     | 28   | 0   | 13,000  |
| 製造例8  | 30  | 42     | 27   | 0   | 24,000  |
| 製造例9  | 40  | 32     | 28   | 0   | 35,000  |
| 製造例10 | 20  | 58     | 22   | 0   | 23,000  |
| 製造例11 | 15  | 58     | 27   | 0   | 44,000  |
| 製造例12 | 15  | 54     | 27   | 4   | 22,000  |
| 製造例13 | 26  | 40     | 30   | 3   | 20,000  |
| 製造例14 | 16  | 59     | 20   | 5   | 23,000  |
| 製造例15 | 31  | 54     | 10   | 5   | 27,000  |
| 製造例16 | 11  | 54     | 31   | 4   | 21,000  |
| 製造例17 | 21  | 63     | 10   | 5   | 26,000  |
| 製造例18 | 11  | 64     | 20   | 5   | 24,000  |
| 製造例19 | 21  | 54     | 20   | 5   | 24,000  |
| 製造例20 | 20  | 41     | 35   | 3   | 23,000  |
| 製造例21 | 30  | 42     | 25   | 3   | 25,000  |

## [0093] &lt;比較製造例 1 &gt;

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製のセパラブルフラスコに、2-ブタノン 33.3 g を仕込み、DAM 10.00 g、ラウリルアクリレート（以下、LAともいう。）6.67 g、PGM23E 33.33 g、V-65 を 0.80 g 投入し、窒素雰囲気下で一定時間攪拌した。その溶液を 60°C 付近まで昇温し、60°C で 7 時間保持することで重合・熟成した。そこに 2-ブタノン 200.0 g を加えて希釈した後、室温まで降温した。この反応溶液を n-ヘキサン 4000.0 g 中に滴下して再沈殿精製し、沈殿物を乾燥して比較共重合体 1 を得た。

## [0094] &lt;比較製造例 2 &gt;

温度計、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製のセパラブルフラスコに、エタノール 900 g を仕込み、DAM 17.8 g、ラウリルメタクリレート（

以下、LMAともいう。) 7. 2 g、6. 6%V-65を10. 6 g投入し、窒素雰囲気下で一定時間攪拌した。その溶液を60℃付近まで昇温し、60℃で8時間保持することで重合・熟成した。そこにエタノール50. 0 gを加えて希釈した後、室温まで降温した。この反応溶液をイオン交換水2000. 0 g中に滴下して再沈殿精製し、沈殿物を乾燥して比較共重合体2を得た

[0095] 製造例1～9で製造した共重合体1～9を使用した実施例1～9及び、比較例1として、ポリマーを使用しない系について、ソイルリリース性評価1を行った結果を表2に示す。

[0096] [表2]

|      | 共重合体   | ソイルリリース性評価1 |
|------|--------|-------------|
| 実施例1 | 共重合体1  | ◎           |
| 実施例2 | 共重合体2  | ◎           |
| 実施例3 | 共重合体3  | ○           |
| 実施例4 | 共重合体4  | ◎           |
| 実施例5 | 共重合体5  | ◎           |
| 実施例6 | 共重合体6  | ◎           |
| 実施例7 | 共重合体7  | ○           |
| 実施例8 | 共重合体8  | ○           |
| 実施例9 | 共重合体9  | ○           |
| 比較例1 | ポリマーなし | ×           |

[0097] 製造例10、11、13～17、19～21で製造した共重合体10、11、13～17、19～21を使用した実施例10、11、13～17、19～21及び、比較例2として、比較製造例2について、ソイルリリース性評価2を行った結果を表3に示す。

[0098] [表3]

|       | 共重合体   | ソイルリリース性評価2 |
|-------|--------|-------------|
| 実施例10 | 製造例10  | ◎           |
| 実施例11 | 製造例11  | ◎           |
| 実施例13 | 製造例13  | ○           |
| 実施例14 | 製造例14  | ○           |
| 実施例15 | 製造例15  | ◎           |
| 実施例17 | 製造例17  | ◎           |
| 実施例19 | 製造例19  | ○           |
| 実施例20 | 製造例20  | ◎           |
| 実施例21 | 製造例21  | ○           |
| 比較例2  | 比較製造例2 | ×           |

[0099] 表 2、3 で示すとおり、本開示の共重合体は、ソイルリリース性に優れることが明らかとなった。

[0100] 製造例で製造した共重合体を使用し、綿に対する再汚染防止性を行った結果を実施例 22～30 に、比較製造例 1 で製造した比較共重合体 1 を使用した評価結果を比較例 3 として表 4 に示す。

[0101] [表4]

|       | 共重合体   | 綿に対する再汚染防止性 |
|-------|--------|-------------|
| 実施例22 | 製造例1   | ◎           |
| 実施例23 | 製造例3   | ◎           |
| 実施例24 | 製造例7   | ◎           |
| 実施例25 | 製造例10  | ○           |
| 実施例26 | 製造例11  | ◎           |
| 実施例27 | 製造例12  | ◎           |
| 実施例28 | 製造例14  | ○           |
| 実施例29 | 製造例16  | ◎           |
| 実施例30 | 製造例20  | ◎           |
| 比較例3  | 比較製造例1 | ×           |

[0102] また、製造例で製造した共重合体を使用し、ポリエステルに対する再汚染防止性を行った結果を実施例 31～47 に、比較製造例 1 で製造した比較共重合体 1 を使用した評価結果を比較例 4 として表 5 に示す。

[0103]

[表5]

|       | 共重合体   | ポリエステルに対する<br>再汚染防止性 |
|-------|--------|----------------------|
| 実施例31 | 製造例1   | ◎                    |
| 実施例32 | 製造例3   | ◎                    |
| 実施例33 | 製造例7   | ◎                    |
| 実施例34 | 製造例8   | ◎                    |
| 実施例35 | 製造例9   | ◎                    |
| 実施例36 | 製造例10  | ◎                    |
| 実施例37 | 製造例11  | ◎                    |
| 実施例38 | 製造例12  | ◎                    |
| 実施例39 | 製造例13  | ◎                    |
| 実施例40 | 製造例14  | ◎                    |
| 実施例41 | 製造例15  | ◎                    |
| 実施例42 | 製造例16  | ◎                    |
| 実施例43 | 製造例17  | ◎                    |
| 実施例44 | 製造例18  | ○                    |
| 実施例45 | 製造例19  | ◎                    |
| 実施例46 | 製造例20  | ◎                    |
| 実施例47 | 製造例21  | ◎                    |
| 比較例4  | 比較製造例1 | ×                    |

[0104] 製造例で製造した共重合体を使用した実施例48～56、及び、比較例5として、ポリマーを使用しない系について、抗菌性評価を行った結果を表6に示す。

[0105] [表6]

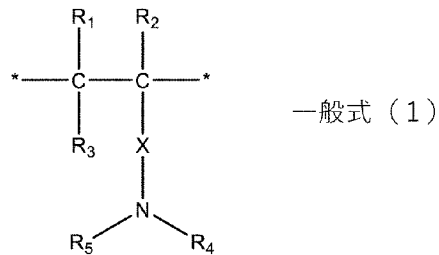
|       | 共重合体   | 抗菌性 |
|-------|--------|-----|
| 実施例48 | 製造例1   | ◎   |
| 実施例49 | 製造例3   | ◎   |
| 実施例50 | 製造例7   | ◎   |
| 実施例51 | 製造例9   | ◎   |
| 実施例52 | 製造例17  | ◎   |
| 実施例53 | 製造例18  | ◎   |
| 実施例54 | 製造例19  | ◎   |
| 実施例55 | 製造例20  | ◎   |
| 実施例56 | 製造例21  | ◎   |
| 比較例5  | ポリマーなし | ×   |

[0106] 表4～6で示すとおり、本開示の共重合体は、再汚染防止性及び抗菌性にも優れることが明らかになった。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表されるアミノ基含有単量体由来の構造単位（a）と、ポリアルキレングリコール鎖を有する単量体に由来する構造単位（b）と置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位（c）とを含むことを特徴とするアミノ基含有共重合体であって、アミノ基含有単量体由来の構造単位（a）の割合が、全構造単位100質量%に対して5～50重量%であることを特徴とする、アミノ基含有共重合体。

[化1]



（一般式（1）において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、 $R_4$ 、 $R_5$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～12の有機基を表し、 $X$ は2価の連結基を表す。ただし、アスタリスクは、一般式（1）で表される構造単位が結合している同種もしくは異種の他の構造単位に含まれる原子を表す。）

[請求項2] 前記ポリアルキレングリコール鎖を有する単量体に由来する構造単位（b）の割合が、全構造単位100質量%に対して5～70重量%であることを特徴とする、請求項1に記載のアミノ基含有共重合体。

[請求項3] 前記置換基を有していてもよいアリール基を含む（メタ）アクリル酸エステルに由来する構造単位（c）の割合が、全構造単位100質量%に対して10～70重量%であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のアミノ基含有共重合体。

[請求項4] 前記アミノ基含有共重合体は、重量平均分子量が4000以上、50

0000以下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アミノ基含有共重合体。

[請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のアミノ基含有共重合体を含むことを特徴とするソイルリリース剤。

[請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載のアミノ基含有共重合体をソイルリリース剤として使用する方法。

[請求項7] ソイルリリース剤を製造する方法であって、  
該製造方法は、請求項1～4のいずれかに記載のアミノ基含有共重合体と界面活性剤とを混合する工程を含むことを特徴とする、ソイルリリース剤の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/016634

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |  |   |
|--|--|---|
| <i>C08F 220/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/28</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/34</i> (2006.01)i; <i>C11D 3/37</i> (2006.01)i; <i>D06M 15/27</i> (2006.01)i<br>FI: C08F220/34; C08F220/18; C11D3/37; D06M15/27; C08F220/28  |  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |  |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>  |  |   |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C08F220/18; C08F220/28; C08F220/34; C11D3/37; D06M15/27   |  |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022  |  |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)   |  |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |   |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No.   |
| X<br>A   | WO 2018/135370 A1 (DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) 26 July 2018 (2018-07-26)<br>claims, synthesis examples 1-4 | 1-4<br>5-7  |
| X<br>A   | JP 2014-206700 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 30 October 2014 (2014-10-30)<br>claims, table 1            | 1-4<br>5-7  |
| X<br>A   | JP 2010-134419 A (JSR CORP.) 17 June 2010 (2010-06-17)<br>claims, paragraphs [0112], [0115]                  | 1-4<br>1-7  |
| A  | JP 2015-502414 A (BASF SE) 22 January 2015 (2015-01-22)<br>claims, examples                                  | 1-7   |
| A  | WO 2020/111078 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 04 June 2020 (2020-06-04)<br>claims, examples                  | 1-7   |
| P, X   | JP 2021-195456 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 27 December 2021 (2021-12-27)<br>claims, examples               | 1-7   |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |   |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |  |   |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>07 June 2022</b>   |  | Date of mailing of the international search report<br><b>14 June 2022</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>   |  | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/016634**

| Patent document cited in search report |             |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) |                 |    | Publication date (day/month/year) |
|--|-------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-----------------|----|-----------------------------------|
| WO                                     | 2018/135370 | A1 | 26 July 2018                      | CN                      | 110114702       | A  |                                   |
| -----                                  |             |    |                                   |                         |                 |    |                                   |
| JP                                     | 2014-206700 | A  | 30 October 2014                   | (Family: none)          |                 |    |                                   |
| -----                                  |             |    |                                   |                         |                 |    |                                   |
| JP                                     | 2010-134419 | A  | 17 June 2010                      | KR                      | 10-2010-0048874 | A  |                                   |
| -----                                  |             |    |                                   |                         |                 |    |                                   |
|  |             |    |                                   | CN                      | 101726999       | A  |                                   |
| -----                                  |             |    |                                   |                         |                 |    |                                   |
| JP                                     | 2015-502414 | A  | 22 January 2015                   | US                      | 2014/0287974    | A1 |                                   |
|  |             |    |                                   | claims, examples        |                 |    |                                   |
|  |             |    |                                   | WO                      | 2013/060706     | A1 |                                   |
|  |             |    |                                   | EP                      | 2771446         | A1 |                                   |
|  |             |    |                                   | KR                      | 10-2014-0091560 | A  |                                   |
|  |             |    |                                   | CN                      | 104145012       | A  |                                   |
| -----                                  |             |    |                                   |                         |                 |    |                                   |
| WO                                     | 2020/111078 | A1 | 04 June 2020                      | (Family: none)          |                 |    |                                   |
| -----                                  |             |    |                                   |                         |                 |    |                                   |
| JP                                     | 2021-195456 | A  | 27 December 2021                  | (Family: none)          |                 |    |                                   |
| -----                                  |             |    |                                   |                         |                 |    |                                   |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br/>                 C08F 220/18(2006.01)i; C08F 220/28(2006.01)i; C08F 220/34(2006.01)i; C11D 3/37(2006.01)i;<br/>                 D06M 15/27(2006.01)i<br/>                 FI: C08F220/34; C08F220/18; C11D3/37; D06M15/27; C08F220/28</p>  |  |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
|---|--|----------------|-----------------|---|---------------------------------|---|--|---|---|---|---------------------------|--------|--|------------|---|---|-----|---|--|-----|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br/>                 C08F220/18; C08F220/28; C08F220/34; C11D3/37; D06M15/27</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>   |  |                | 日本国実用新案公報       | 1922 - 1996年  | 日本国公開実用新案公報                     | 1971 - 2022年                                    | 日本国実用新案登録公報  | 1996 - 2022年  | 日本国登録実用新案公報   | 1994 - 2022年  |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| 日本国実用新案公報   | 1922 - 1996年   |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| 日本国公開実用新案公報   | 1971 - 2022年   |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| 日本国実用新案登録公報   | 1996 - 2022年   |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| 日本国登録実用新案公報   | 1994 - 2022年   |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の<br/>カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する<br/>請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X<br/>A</td> <td>WO 2018/135370 A1（株式会社DNPファインケミカル）26.07.2018（2018-07-26）<br/>特許請求の範囲、合成例1-4</td> <td>1-4<br/>5-7</td> </tr> <tr> <td>X<br/>A</td> <td>JP 2014-206700 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）30.10.2014（2014-10-30）<br/>特許請求の範囲、表1</td> <td>1-4<br/>5-7</td> </tr> <tr> <td>X<br/>A</td> <td>JP 2010-134419 A（JSR株式会社）17.06.2010（2010-06-17）<br/>特許請求の範囲、[0112],[0115]</td> <td>1-4<br/>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-502414 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ）22.01.2015（2015-01-22）<br/>特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/111078 A1（株式会社日本触媒）04.06.2020（2020-06-04）<br/>請求の範囲、実施例</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table> |  |                | 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                  | X<br>A  | WO 2018/135370 A1（株式会社DNPファインケミカル）26.07.2018（2018-07-26）<br>特許請求の範囲、合成例1-4 | 1-4<br>5-7  | X<br>A  | JP 2014-206700 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）30.10.2014（2014-10-30）<br>特許請求の範囲、表1 | 1-4<br>5-7                | X<br>A | JP 2010-134419 A（JSR株式会社）17.06.2010（2010-06-17）<br>特許請求の範囲、[0112],[0115] | 1-4<br>1-7 | A | JP 2015-502414 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ）22.01.2015（2015-01-22）<br>特許請求の範囲、実施例 | 1-7 | A | WO 2020/111078 A1（株式会社日本触媒）04.06.2020（2020-06-04）<br>請求の範囲、実施例 | 1-7 |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| X<br>A  | WO 2018/135370 A1（株式会社DNPファインケミカル）26.07.2018（2018-07-26）<br>特許請求の範囲、合成例1-4   | 1-4<br>5-7     |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| X<br>A  | JP 2014-206700 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）30.10.2014（2014-10-30）<br>特許請求の範囲、表1    | 1-4<br>5-7     |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| X<br>A  | JP 2010-134419 A（JSR株式会社）17.06.2010（2010-06-17）<br>特許請求の範囲、[0112],[0115]     | 1-4<br>1-7     |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| A   | JP 2015-502414 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ）22.01.2015（2015-01-22）<br>特許請求の範囲、実施例  | 1-7            |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| A   | WO 2020/111078 A1（株式会社日本触媒）04.06.2020（2020-06-04）<br>請求の範囲、実施例               | 1-7            |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>   |  |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>  |  |                | * 引用文献のカテゴリー    | “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | “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 | “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 | “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                                     | “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 | “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） | “&” 同一パテントファミリー文献   | “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                                 |            |   |   |     |   |  |     |
| * 引用文献のカテゴリー  | “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの              |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| “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   | “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                              |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| “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  | “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          |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| “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）   | “&” 同一パテントファミリー文献  |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| “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  |  |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>07.06.2022</p>   | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.06.2022</p>  |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)<br/>〒100-8915<br/>日本国<br/>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>  | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>牟田 博一 4J 3343</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p> |                |                 |   |                                 |   |  |   |   |   |                           |        |  |            |   |   |     |   |  |     |



国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/016634

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献 |                 |    | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-------------|-----------------|----|-----|
| WO   | 2018/135370 | A1 | 26.07.2018 | CN          | 110114702       | A  |     |
| JP   | 2014-206700 | A  | 30.10.2014 | (ファミリーなし)   |                 |    |     |
| JP   | 2010-134419 | A  | 17.06.2010 | KR          | 10-2010-0048874 | A  |     |
|      |             |    |            | CN          | 101726999       | A  |     |
| JP   | 2015-502414 | A  | 22.01.2015 | US          | 2014/0287974    | A1 |     |
|      |             |    |            | 請求項、実施例     |                 |    |     |
|      |             |    |            | WO          | 2013/060706     | A1 |     |
|      |             |    |            | EP          | 2771446         | A1 |     |
|      |             |    |            | KR          | 10-2014-0091560 | A  |     |
|      |             |    |            | CN          | 104145012       | A  |     |
| WO   | 2020/111078 | A1 | 04.06.2020 | (ファミリーなし)   |                 |    |     |
| JP   | 2021-195456 | A  | 27.12.2021 | (ファミリーなし)   |                 |    |     |