

(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
2019年8月22日(22.08.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/159643 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 65/329 (2006.01) *CHD 1/72* (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/002321

(22) 国際出願日: 2019年1月24日(24.01.2019)

(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 2018-024125 2018年2月14日(14.02.2018) JP
特願 2018-228092 2018年12月5日(05.12.2018) 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 堯 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). 西川 毅 (**NISHIKAWA, Tsuyoshi**); 〒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.

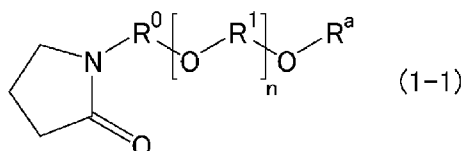
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** POLYALKYLENE GLYCOL-CONTAINING COMPOUND

(54) 発明の名称: ポリアルキレングリコール含有化合物



(57) **Abstract:** Provided is a polyalkylene glycol-containing compound which has more excellent detergency than conventional polyalkylene glycol-containing compounds. This polyalkylene glycol-containing compound is characterized by being represented by formula (1-1).

(57) 要約: 本発明は、従来のポリアルキレングリコール含有化合物よりも洗浄力に優れるポリアルキレングリコール含有化合物を提供する。本発明は、下記式(1-1)で表されることを特徴とするポリアルキレングリコール含有化合物である。



WO 2019/159643 A1

明 細 書

発明の名称： ポリアルキレングリコール含有化合物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアルキレングリコール含有化合物に関する。より詳しくは、洗剤等に有用なポリアルキレングリコール含有化合物に関する。

背景技術

[0002] ポリアルキレングリコール鎖を有する化合物は、その鎖長や構成するアルキレンオキシドを適宜調整することによって親水性や疎水性、柔軟性や立体反発等の特性が付与され、洗剤用ビルダー、洗剤、水処理剤、スケール防止剤、分散剤等、種々の用途に用いられている。

例えば特許文献 1 には、スケール防止剤、洗剤組成物、顔料分散剤として用いられる特定の構造で表されるポリアルキレングリコールが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 1 2 - 1 4 9 1 8 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記の通り、特許文献 1 には、洗剤組成物として用いられる特定の構造で表されるポリアルキレングリコールが開示されているものの、従来のポリアルキレングリコール含有化合物は、洗浄力においては改善の余地があった。

[0005] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、従来のポリアルキレングリコール含有化合物よりも洗浄力に優れるポリアルキレングリコール含有化合物を提供することを目的とする。

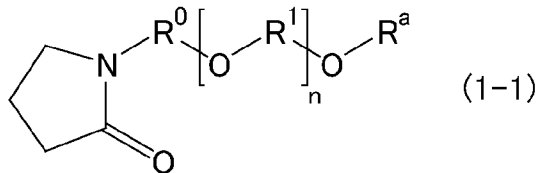
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、ポリアルキレングリコール含有化合物について種々検討したところ、ポリアルキレングリコール鎖末端に疎水基を有する特定の構造のポリ

アルキレングリコール含有化合物が従来のポリアルキレングリコール含有化合物よりも洗浄力に優れることを見だし、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。

[0007] すなわち第1の本発明は、下記式(1-1)；

[0008] [化1]



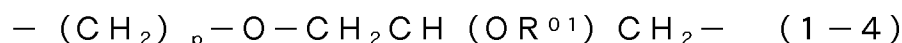
[0009] (式中、 R^0 は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^1 は、同一又は異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表す。 R^a は、炭素数1～20の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～20の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数1～20の、置換基を有していてもよい複素環基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1～300の数を表す。)で表されるポリアルキレングリコール含有化合物である。

[0010] 上記 R^a は、炭素数1～20のアルキル基、又は、式(1-2)；



(式中、 R^{a1} は、炭素数1～17のアルキル基若しくは複素環基又は炭素数6～17のアリール基を表す。 R^{a2} は、水素原子、又は、炭素数1～16の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～16の、置換基を有していてもよいアリール基、若しくは、炭素数1～16の、置換基を有していてもよい複素環基を表す。)で表される基であることが好ましい。

[0011] 上記 R^0 は、炭素数1～20のアルキレン基、下記式(1-4)；

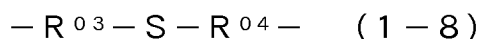


(式中、 R^{01} は、水素原子、又は、炭素数1～17の有機基を表す。 p は、0～10の数を表す。)で表される基、下記式(1-7)；



(式中、 p' は、0～5の数を表す。)で表される基、又は、下記式(1-

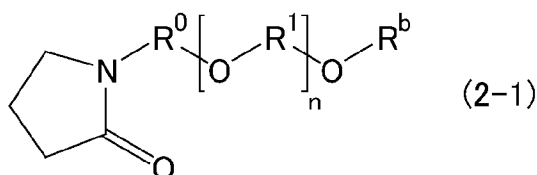
8) ;



(式中、 R^{03} 、 R^{04} は、同一又は異なって、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。) で表される基であることが好ましい。

[0012] また、第2の本発明は式(2-1) ;

[0013] [化2]



[0014] (式中、 R^0 は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^1 は、同一又は異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表す。 R^b は、炭素数21～50の有機基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1～300の数を表す。) で表されるポリアルキレングリコール含有化合物である。

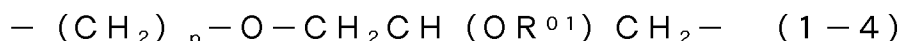
[0015] 上記 R^b は、下記式(2-2) ;



(式中、 R^{b1} は、炭素数1～47の有機基を表す。 R^{b2} は、水素原子又は炭素数1～46の有機基を表す。) で表される基であることが好ましい。

[0016] 上記 R^b は、炭素数21～30の、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、炭素数21～30の、置換基を有していてもよいアリール基であることが好ましい。

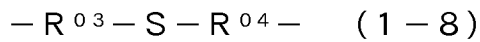
[0017] 上記 R^0 は、炭素数1～20のアルキレン基、下記式(1-4) ;



(式中、 R^{01} は、水素原子、又は、炭素数1～17の有機基を表す。 p は、0～10の数を表す。) で表される基、下記式(1-7) ;



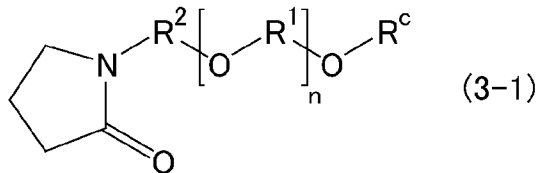
(式中、 p' は、0～5の数を表す。) で表される基、又は、下記式(1-8) ;



(式中、 R^{03} 、 R^{04} は、同一又は異なって、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。)で表される基であることが好ましい。

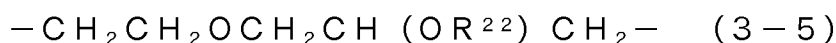
[0018] 更に、第3の本発明は式(3-1)；

[0019] [化3]



[0020] (式中、 R^2 は、炭素数21～100の2価の有機基を表す。 R^1 は、同一又は異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表す。 R^c は、炭素数1～50の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～50の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数1～50の、置換基を有していてもよい複素環基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1～300の数を表す。)で表されるポリアルキレングリコール含有化合物でもある。

[0021] 上記 R^2 は、下記式(3-5)；



(式中、 R^{22} は、炭素数16～95の有機基を表す。)で表される基であることが好ましい。

[0022] 本発明はまた、上記ポリアルキレングリコール含有化合物と該化合物以外のその他の成分とを含み、ポリアルキレングリコール含有化合物の含有量が、組成物100質量%に対して、1～99質量%である組成物でもある。

[0023] 本発明は更に、上記ポリアルキレングリコール含有化合物と該化合物以外の洗剤添加剤とを含む洗剤組成物でもある。

発明の効果

[0024] 本発明のポリアルキレングリコール含有化合物は、上述の構成よりなり、従来のポリアルキレングリコール含有化合物よりも洗浄力に優れるため、洗剤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。

本明細書中において単に「本発明」という場合には第1～第3の本発明に共通する事項を意味するものとする。

[0026] <第1の本発明>

第1の本発明のポリアルキレングリコール含有化合物（以下、第1の本発明のPAG化合物ともいう。）は上記式（1-1）で表される。

上記式（1-1）におけるR^aは、炭素数1～20の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～20の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数1～20の、置換基を有していてもよい複素環基である。

第1の本発明のPAG化合物は、皮脂等の汚れに含まれるカルボキシル基やエステル基と相互作用するピロリドン骨格と、ポリアルキレングリコール鎖末端にR^aで表される特定の構造の疎水性基とを有することにより、汚れ（特に油汚れ）との相互作用が強まり、また、水と油との界面張力を低減させることができるため、洗浄力が向上する。また、第1の本発明のPAG化合物は、上記構造を有することにより疎水性と親水性とのバランスに優れるため、親水性汚れと疎水性汚れが複合した複合汚れに対する洗浄力、再汚染防止能にも優れる。

[0027] 上記アルキル基の炭素数としては、2～19であることが好ましい。より好ましくは3～18であり、更に好ましくは4～17であり、一層好ましくは6～16、更に一層好ましくは8～15であり、特に好ましくは12～14である。

なお、上記アルキル基の炭素数には、置換基の炭素数も含むものとする。

以下において、置換基を有していてもよい炭化水素基等の炭素数についても

、置換基の炭素数が含まれるものとする。

[0028] 上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*−プロピル基、*n*−ブチル基、*n*−ペンチル基（アミル基）、*n*−ヘキシル基、*n*−ヘプチル基、*n*−オクチル基、*n*−ノニル基、*n*−デシル基、*n*−ウンデシル基、*n*−ドデシル基、*n*−トリデシル基、*n*−テトラデシル基、*n*−ペンタデシル基、*n*−ヘキサデシル基、*n*−ヘプタデシル基、*n*−オクタデシル基、*n*−ノナデシル基、*n*−エイコサニル基、*i*−プロピル基、*sec*−ブチル基、*i*−ブチル基、*t*−ブチル基、1−メチルブチル基、1−エチルプロピル基、2−メチルブチル基、*i*−アミル基、ネオペンチル基、1，2−ジメチルプロピル基、1，1−ジメチルプロピル基、*t*−アミル基、1，3−ジメチルブチル基、3，3−ジメチルブチル基、2−エチルブチル基、2−エチル−2−メチルプロピル基、1−メチルヘプチル基、2−エチルヘキシル基、1，5−ジメチルヘキシル基、*t*−オクチル基、分岐したノニル基、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、ステアリル基、イコシル基等の脂肪族アルキル基；シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基（C₇）、アダマンチル基（C₁₀）、シクロペンチルエチル基等の脂環式アルキル基が挙げられる。

上記アルキル基としては、脂肪族アルキル基が好ましい。

[0029] 上記アリール基の炭素数としては、6〜19であることが好ましい。より好ましくは6〜16であり、更に好ましくは6〜10であり、特に好ましくは6〜8である。

上記アリール基としては、例えば、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、トリチル基や、これら以外にフェニル基、ナフチル基等の芳香環に上記のアルキル基を有するもの等が挙げられる。

上記アリール基としては、フェニル基、ベンジル基が好ましい。

[0030] 上記複素環基の炭素数としては、1～19であることが好ましい。より好ましくは2～16であり、更に好ましくは2～10であり、特に好ましくは2～8である。

また複素環基としては、芳香族性を有する芳香族複素環基が好ましく、例えば、ピロール基、フラン基、チオフェン基、イミダゾール基、ピラゾール基、オキサゾール基、イソオキサゾール基、チアゾール基、イソチアゾール基、テトラゾール基、ピリジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、1, 2, 3-トリアジニル基、キノリニル基、イソキノリニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基、ブテリジニル基、クマリニル基、クロモニル基、1, 4-ベンゾジアゼピニル基、インドール基、ベンズイミダゾール基、ベンゾフラニル基、プリニル基、アクリジニル基、フェノキサジニル基、フェノチアジニル基等や、これら以外に芳香族複素環に上記のアルキル基を有するもの等が挙げられる。これらの中でもテトラゾール基、イミダゾール基が好ましい。

[0031] 上記アルキル基、アリール基、複素環基が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アシル基、スルホン酸基、アミノ基、リン酸基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基等が挙げられる。好ましくは水酸基、アルコキシ基である。

[0032] 上記R^aが、置換基を有するものである場合、下記式(1-2)；



(式中、R^{a1}は、炭素数1～17のアルキル基若しくは複素環基又は炭素数6～17のアリール基を表す。R^{a2}は、水素原子、又は、炭素数1～16の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～16の、置換基を有していてもよいアリール基、若しくは、炭素数1～16の、置換基を有していてもよい複素環基を表す。)で表される基であることが好ましい。

例えば、後述する第1の本発明のPAG化合物の(i)の製造方法の第2工程において、第1工程で得られた反応物に、グリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物を反応させることにより、 R^a が上記式(1-2)で表される基を有するPAG化合物を得ることができる。

[0033] 上記 R^{a1} におけるアルキル基、アリール基、複素環基の具体例は、上述した中に含まれる。

上記 R^{a1} のアルキル基の炭素数は、8～14であることが好ましく、より好ましくは12～14である。

上記 R^{a1} のアリール基の炭素数は、6～14であることが好ましく、より好ましくは6～12、更に好ましくは6～10、特に好ましくは6～8である。

上記 R^{a1} の複素環基の炭素数は、2～14であることが好ましく、より好ましくは2～12、更に好ましくは2～8である。

[0034] 上記 R^{a2} が、炭素数1～16の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～16の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数1～16の、置換基を有していてもよい複素環基である場合、下記式(1-3)；



(式中、 R^{a3} は、同一又は異なって、炭素数1～13のアルキル基、炭素数6～13のアリール基、又は、炭素数1～13の複素環基を表す。 m は、1～4の数である。)で表される基であることが好ましい。

例えば、後述する第1の本発明のPAG化合物の(i)の製造方法の第2工程において、第1工程で得られた反応物に、グリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物を反応させた際に、生成する $-CH_2CH(OH)CH_2-O-R^{a1}$ における水酸基に、更にグリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物が1分子反応した場合に、上記式(1-3)において m が1であるPAG化合物が生成する。このようにして得られたPAG化合物の水酸基に、更にグリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物が1分子反応する

と、 m が2であるPAG化合物が生成する。

[0035] R^{a3} におけるアルキル基、アリール基、複素環基の具体例は、上述した中に含まれる。

R^{a3} のアルキル基の炭素数として好ましくは4～13であり、より好ましくは8～12である。

R^{a3} のアリール基の炭素数として好ましくは6～13であり、より好ましくは6～10である。

R^{a3} の複素環基の炭素数として好ましくは1～13であり、より好ましくは2～10である。

上記 R^{a3} としては、炭素数1～13のアルキル基が好ましい。また、上記 R^{a3} としては、 R^{a1} と同様の基であることも好ましい。

上記 m としては、1であることが好ましい。

[0036] 上記式(1-1)における R^a としては、炭素数1～20のアルキル基、又は、 R^a が上記式(1-2)で表される基であって、 R^{a2} が水素原子である基が好ましく、より好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、更に好ましくは置換基を有しない直鎖又は分岐鎖の脂肪族アルキル基である。

[0037] 上記式(1-1)における R^1 は、「同一又は異なって」、炭素数2～20のアルキレン基を表すが、これは、ポリアルキレングリコール中に n 個存在する R^1 のアルキレン基が全て同一であってもよく、異なっていることもよいことを意味する。

上記式(1-1)中、 R^1O で表される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、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、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、スチレンオキシド等の炭素数2～8のアルキレンオキシドが挙げられる。より好ましくは、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、エチレンオキシド、プロピレンオキシドである。

また、上記ポリアルキレングリコールが、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、スチレンオキシド等の中から選ばれる任意の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。なお、親水性と疎水性ととのバランス確保のため、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。

[0038] 上記式(1-1)におけるnはオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1~300の数を表す。nとして好ましくは2~200であり、より好ましくは3~100、更に好ましくは5~50、特に好ましくは7~30である。

[0039] 上記式(1-1)におけるR^oは、炭素数1~20の2価の有機基を表す。

上記2価の有機基の炭素数としては、2~15であることが好ましい。より好ましくは2~10であり、更に好ましくは2~8であり、特に好ましくは2~5である。

上記2価の有機基としては特に制限されないが、置換基を有していてもよい、2価の炭化水素基であることが好ましい。

2価の炭化水素基としては、例えば、R^aについて述べた脂肪族アルキル基、脂環式アルキル基、アリール基等の1価の炭化水素基から水素原子を1つ引き抜いて得られる基等が挙げられる。

2価の炭化水素基が有していてもよい置換基の具体例は、上述のとおりであり、好ましくは水酸基、アルコキシ基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基である。

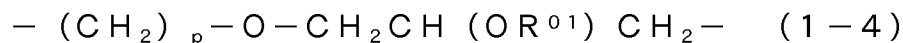
このような好ましい置換基を有する2価の炭化水素基としては、後述する下記式(1-4)、(1-7)、(1-8)で表される基が好ましい。

[0040] 上記2価の炭化水素基としては、脂肪族アルキル基若しくは脂環式アルキル基から水素原子を1つ引き抜いて得られるアルキレン基であることが好まし

い。

すなわち、 R^0 は、炭素数1～20のアルキレン基であることが好ましい。
上記アルキレン基としては、メチレン基、メチルメチレン基、エチレン基、
n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、
sec-ブチレン基、tert-ブチレン基、n-ペンチレン基、イソペン
チレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基
、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、トリデシレン
基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシ
レン基、オクタデシレン基等が挙げられる。

[0041] 上記2価の炭化水素基が置換基を有するものである場合、 R^0 は下記式(1-4)；



(式中、 R^{01} は、水素原子、又は、炭素数1～17の有機基を表す。 p は、
0～10の数を表す。)で表される基であることが好ましい。

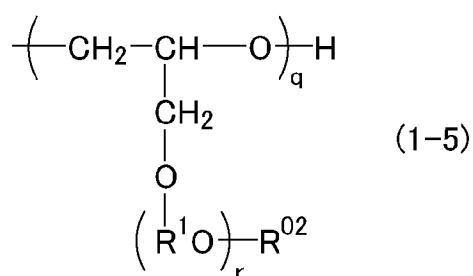
上記 p としては、1～8が好ましく、より好ましくは2～5である。

[0042] 上記 R^{01} における有機基は、置換基を有していてもよい炭化水素基が挙げら
れる。

上記炭化水素基としては、上述の脂肪族又は脂環式アルキル基、アリール基
等が挙げられる。炭化水素基が有していてもよい置換基の具体例は、上述の
とおりである。

上記炭素数1～17の有機基として好ましくは、下記式(1-5)；

[0043] [化4]



[0044] (式中、 R^{02} は、同一又は異なって、炭素数1～12のアルキル基を表す。

q は、1～2の数である。 R^1 は、同一又は異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表す。 r は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1～6の数である。) で表される基である。

上記式(1-5)の R^1 は、上記式(1)における R^1 と同様である。

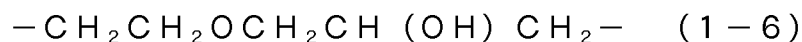
上記式(1-5)の R^{02} における炭素数1～12のアルキル基の具体例は、上記 R^a について述べた中に含まれる。

R^{02} のアルキル基の炭素数として好ましくは4～12であり、より好ましくは8～12である。また、上記 R^{02} としては、 R^a と同様の基であることも好ましい。

上記 q としては、1であることが好ましい。

[0045] 上記 R^0 が上記式(1-4)で表される基である場合、 R^{01} としては、水素原子であることが好ましい。

式(1-4)で表される基としては、下記式(1-6)；



で表される基であることが好ましい。

[0046] 上記 R^0 としては、上記式(1-6)で表される基、又は、炭素数1～20のアルキレン基であることが好ましい。上記アルキレン基の炭素数として好ましくは1～15であり、より好ましくは2～10であり、更に好ましくは2～8であり、特に好ましくは2～5である。

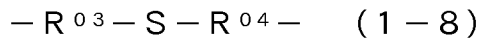
[0047] 上記2価の炭化水素基が置換基を有するものである場合、 R^0 が下記式(1-7)；



(式中、 p' は、0～5の数を表す。) で表される基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。

上記 p' としては、1～4が好ましく、より好ましくは1～3であり、最も好ましくは1である。

[0048] 上記2価の炭化水素基が置換基を有するものである場合、 R^0 が下記式(1-8)；



(式中、 R^{03} 、 R^{04} は、同一又は異なって、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。)で表される基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。

炭素数1～10のアルキレン基の具体例は上述のとおりである。

上記 R^{03} におけるアルキレン基の炭素数として好ましくは1～8であり、より好ましくは1～6であり、更に好ましくは1～4であり、最も好ましくは2である。

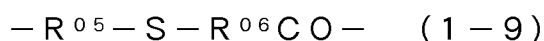
上記 R^{04} におけるアルキレン基の炭素数として好ましくは1～8であり、より好ましくは1～6であり、更に好ましくは1～4であり、最も好ましくは3である。

上記アルキレン基が有していてもよい置換基の具体例は、上述のとおりである。

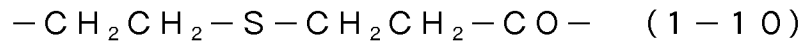
上記 R^{03} は、置換基を有しないアルキレン基が好ましい。より好ましくはメチレン基、メチルメチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*sec*-ブチレン基、*tert*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基であり、更に好ましくはメチレン基、メチルメチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基であり、特に好ましくはエチレン基である。

[0049] 上記 R^{04} は、カルボニル基、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基等の置換基を有する炭素数1～5のアルキレン基が好ましい。より好ましくは、カルボニル基を有する炭素数1～5のアルキレン基である。また、上記式(1-1)において、カルボニル基を有するアルキレン基は、ポリアルキレングリコール由来の酸素原子に R^{04} のカルボニル炭素が結合している形態であることが好ましい。 R^{04} におけるアルキレン基の好ましい形態は R^{03} と同様である。

[0050] 上記式(1-8)で表される基として好ましくは、下記式(1-9)；



(式中、 R^{05} は、炭素数1～10のアルキレン基を表す。 R^{06} は、炭素数1～9のアルキレン基を表す。)で表される基であり、更に好ましくは、下記式(1-10)；



で表される基である。

[0051] 第1の本発明のPAG化合物は、数平均分子量が500～100000であることが好ましい。より好ましくは600～50000であり、更に好ましくは650～10000、特に好ましくは700～5000である。PAG化合物の数平均分子量は、PAG化合物を構成する各構造単位の数及び各構造単位の数に基づき算出することができる。

[0052] 第1の本発明のPAG化合物は、式(1-1)の R^a で表される基の含有割合が、PAG化合物100質量%に対して、2.5～60質量%であることが好ましい。これにより、PAG化合物の疎水性がより好適な範囲となるため、皮脂等の汚れに対する相互作用がより向上する。より好ましくは3～50質量%であり、更に好ましくは4～40質量%である。

[0053] <第2の本発明>

第2の本発明のポリアルキレングリコール含有化合物(以下、第2の本発明のPAG化合物ともいう。)は上記式(2-1)で表される化合物である。上記式(2-1)における R^0 、 R^1 及び n は、上記式(1-1)における R^0 、 R^1 及び n と同様である。

[0054] 上記式(2-1)における R^b は、炭素数21～50の有機基である。

第2の本発明のPAG化合物も、皮脂等の汚れに含まれるカルボキシル基やエステル基と相互作用するピロリドン骨格と、ポリアルキレングリコール鎖末端に R^b で表される炭素数が特定の範囲である有機基とを有することにより、汚れとの相互作用が強まり、また、水と油との界面張力を低減させることができるため、洗浄力が向上する。

[0055] 上記有機基としては、置換基を有していてもよい炭化水素基や、ヘテロ原子を有していてもよい炭化水素基が挙げられる。

上記炭化水素基としては、脂肪族アルキル基、脂環式アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基等が挙げられる。

ヘテロ原子を有する炭化水素基としては、上述の複素環基等が挙げられる。

炭素数 21 ～ 50 の脂肪族アルキル基としては、例えば、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基、ペンタトリアコンチル基、テトラコンチル基、ペンタテトラコンチル基、ペンタコンチル基等が挙げられる。

炭素数 21 ～ 50 の脂環式アルキル基としては、例えば、シクロプロピルオクタデシル基、シクロブチルヘプタデシル基、シクロペンチルヘキサデシル基、シクロヘキシルペンタデシル基、シクロヘプチルテトラデシル基、シクロオクチルトリデシル基等の脂環式アルキル基が挙げられる。

[0056] 炭素数 21 ～ 50 のアルケニル基としては、例えば、エイコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニル基、テトラコセニル基、ペンタコセニル基、ヘキサコセニル基、ヘプタコセニル基、オクタコセニル基、ノナコセニル基、トリアコンテニル基、ペンタトリアコンテニル基、テトラコンテニル基、ペンタテトラコンテニル基、ペンタコンテニル基等が挙げられる。

[0057] 炭素数 21 ～ 50 のアルキニル基としては、例えば、エイコシニル基、ヘンイコシニル基、ドコシニル基、トリコシニル基、テトラコシニル基、ペンタコシニル基、ヘキサコシニル基、ヘプタコシニル基、オクタコシニル基、ノナコシニル基、トリアコンチニル基、ペンタトリアコンチニル基、テトラコンチニル基、ペンタテトラコンチニル基、ペンタコンチニル基等が挙げられる。

[0058] 炭素数 21 ～ 50 のアリール基としては、例えば、クォーターフェニル基、キンクフェニル基等、及び、これらの基やフェニル基、ナフチル基、フルオレニル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ジスチレン化フェニル基等の芳香環にアルキル基等が結合した基等

が挙げられる。

[0059] 上記炭素数 21～50 の有機基の炭素数として、好ましくは 21～40 であり、より好ましくは 21～35 であり、更に好ましくは 21～30 であり、一層好ましくは 21～28 であり、特に好ましくは 21～25 である。

[0060] 上記 R^b が、炭素数 21～30 の、置換基を有していてもよいアルキル基又は炭素数 21～30 の、置換基を有していてもよいアリール基である形態は、本発明の好ましい実施形態の 1 つである。

[0061] 上記 R^b が、置換基を有するものである場合、R^b は、下記式 (2-2) ;



(式中、R^{b1} は、炭素数 1～47 の有機基を表す。R^{b2} は、水素原子又は炭素数 1～46 の有機基を表す。) で表される基であることが好ましい。

例えば、後述する第 2 の本発明の PAG 化合物の (i) の製造方法の第 2 工程において、第 1 工程で得られた反応物に、グリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物を反応させることにより、R^b が上記式 (2-2) で表される基を有する PAG 化合物を得ることができる。

[0062] 上記式 (2-2) における R^{b1} は、炭素数 1～47 の有機基であり、R^{b2} は、水素原子、又は、炭素数 1～46 の有機基である。上記 R^{b2} が水素原子の場合、R^{b1} は炭素数 18～47 の有機基である。

上記有機基としては、脂肪族又は脂環式アルキル基、アリール基、複素環基等の炭化水素基が挙げられる。

炭素数 1～46 の脂肪族若しくは脂環式アルキル基、アリール基、複素環基の具体例は上述した中に含まれる。

上記炭化水素基が有していてもよい置換基の具体例は、上述のとおりである。

[0063] 上記 R^{b2} が炭素数 1～46 の有機基である場合、下記式 (2-3) ;



(式中、R^{b3} は、同一又は異なって、炭素数 1～43 のアルキル基を表す。

k は、1～11 の数である。) で表される基が好ましい。

例えば、後述する第2の本発明のPAG化合物の(i)の製造方法の第2工程において、第1工程で得られた反応物に、グリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物を反応させた際に、生成する $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{OR}^{\text{b1}}$ における水酸基に、更にグリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物が1分子反応した場合に、上記式(2-3)においてkが1であるPAG化合物が生成する。このようにして得られたPAG化合物の水酸基に、更にグリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物が1分子反応すると、kが2であるPAG化合物が生成する。

[0064] R^{b3} における炭素数1~43のアルキル基の具体例は、上述した中に含まれる。

R^{b3} のアルキル基の炭素数として好ましくは1~40であり、より好ましくは8~30である。また、上記 R^{b3} としては、 R^{b1} と同様の基であることも好ましい。

上記kとしては、1であることが好ましい。

[0065] 上記式(2-1)における R^{b} としては、炭素数21~50のアルキル基、又は、 R^{b} が上記式(2-2)で表される基であって、 R^{b2} が水素原子である基が好ましい。

[0066] 第2の本発明のPAG化合物は、数平均分子量が500~100000であることが好ましい。より好ましくは600~50000であり、更に好ましくは650~10000、特に好ましくは700~5000である。

[0067] 第2の本発明のPAG化合物は、式(2-1)の R^{b} で表される基の含有割合が、PAG化合物100質量%に対して、2.5~60質量%であることが好ましい。これにより、PAG化合物の疎水性がより好適な範囲となるため、皮脂等の汚れに対する相互作用がより向上する。より好ましくは3~50質量%であり、更に好ましくは4~40質量%である。

[0068] <第3の本発明>

第3の本発明のポリアルキレングリコール含有化合物(以下、第3の本発明のPAG化合物ともいう。)は上記式(3-1)で表される。

上記式（３－１）における R^1 及び n は、上記式（１－１）における R^1 及び n と同様である。

R^2 は、炭素数 $21 \sim 100$ の２価の有機基である。

R^3 は炭素数 $1 \sim 50$ の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数 $6 \sim 50$ の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数 $1 \sim 50$ の、置換基を有していてもよい複素環基である。

第３の本発明のＰＡＧ化合物は、皮脂等の汚れに含まれるカルボキシル基やエステル基と相互作用するピロリドン骨格と、ピロリドン骨格とポリアルキレングリコール鎖との間に R^2 で表される炭素数が特定の範囲である有機基とポリアルキレングリコール鎖末端に R^3 で表される特定の構造の疎水性基とを有することにより、汚れとの相互作用が強まり、また、水と油との界面張力を低減させることができるため、洗浄力が向上する。

[0069] 上記 R^3 におけるアルキル基、アリール基、複素環基の具体例は、上述のアルキル基、アリール基、複素環基の具体例に含まれる。

上記 R^3 における置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は、 $2 \sim 40$ であることが好ましく、より好ましくは $4 \sim 30$ であり、更に好ましくは $8 \sim 20$ であり、特に好ましくは $10 \sim 18$ であり、最も好ましくは $12 \sim 14$ である。

上記 R^3 における置換基を有していてもよいアリール基の炭素数は、 $6 \sim 40$ であることが好ましく、より好ましくは $6 \sim 30$ であり、更に好ましくは $6 \sim 25$ である。

上記 R^3 における置換基を有していてもよい複素環基の炭素数は、 $1 \sim 40$ であることが好ましく、より好ましくは $2 \sim 30$ であり、更に好ましくは $2 \sim 20$ である。

上記アルキル基、アリール基、複素環基が有していてもよい置換基の具体例は、上述のとおりであり、好ましくは水酸基、アルコキシ基、エーテル基である。

[0070] 上記 R^3 におけるアルキル基、アリール基、複素環基が置換基を有するもので

ある場合、 R° は、下記式（3-2）；



（式中、 $R^{\circ 1}$ は、炭素数1～47のアルキル基若しくは複素環基又は炭素数6～47のアリール基を表す。 $R^{\circ 2}$ は、水素原子、又は、炭素数1～46の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～46の、置換基を有していてもよいアリール基、若しくは、炭素数1～46の、置換基を有していてもよい複素環基を表す。）で表される基であることが好ましい。

例えば、後述する第3の本発明のPAG化合物の（i）の製造方法の第2工程において、第1工程で得られた反応物に、グリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物を反応させることにより、 R° が上記式（3-2）で表される基を有するPAG化合物を得ることができる。

[0071] 上記 $R^{\circ 1}$ におけるアルキル基、アリール基、複素環基の具体例は、上述した中に含まれる。

上記 $R^{\circ 1}$ のアルキル基の炭素数は、4～30であることが好ましく、より好ましくは8～20ある。

上記 $R^{\circ 1}$ のアリール基の炭素数は、6～30であることが好ましく、より好ましくは6～25である。

上記 $R^{\circ 1}$ の複素環基の炭素数は、1～30であることが好ましく、より好ましくは2～20ある。

[0072] 上記 $R^{\circ 2}$ が、炭素数1～46の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～46の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数1～46の、置換基を有していてもよい複素環基である場合、下記式（3-3）；



（式中、 $R^{\circ 3}$ は、同一又は異なって、炭素数1～43のアルキル基、炭素数6～43のアリール基、又は、炭素数1～43の複素環基を表す。 j は、1～10の数である。）で表される基であることが好ましい。

例えば、後述する第3の本発明のPAG化合物の（i）の製造方法の第2工

程において、第1工程で得られた反応物に、グリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物を反応させた際に、生成する $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{OR}^{\circ 1}$ における水酸基に、更にグリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物が1分子反応した場合に、上記式(3-3)においてjが1であるPAG化合物が生成する。このようにして得られたPAG化合物の水酸基に、更にグリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物が1分子反応すると、jが2であるPAG化合物が生成する。

[0073] $\text{R}^{\circ 3}$ におけるアルキル基、アリール基、複素環基の具体例は、上述した中に含まれる。

$\text{R}^{\circ 3}$ のアルキル基の炭素数として好ましくは4～30であり、より好ましくは8～20である。

$\text{R}^{\circ 3}$ のアリール基の炭素数として好ましくは6～30であり、より好ましくは6～25である。

$\text{R}^{\circ 3}$ の複素環基の炭素数として好ましくは1～30であり、より好ましくは2～20である。

上記 $\text{R}^{\circ 3}$ としては、炭素数12～14のアルキル基が好ましい。また、上記 $\text{R}^{\circ 3}$ としては、 $\text{R}^{\circ 1}$ と同様の基であることも好ましい。

上記jとしては、1～5であることが好ましい。より好ましくは1～2である。

[0074] 上記式(3-1)における R° としては、炭素数1～50の置換基を有していてもよいアルキル基が好ましく、より好ましくは置換基を有しない直鎖又は分岐鎖の脂肪族アルキル基である。

[0075] 上記式(3-1)における R^2 は、炭素数21～100の2価の有機基を表す。

[0076] 上記2価の有機基としては特に制限されないが、置換基を有していてもよい、2価の炭化水素基であることが好ましい。

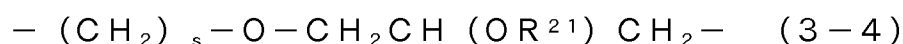
2価の炭化水素基としては、例えば、脂肪族アルキル基、脂環式アルキル基、アリール基等の1価の炭化水素基から水素原子を1つ引き抜いて得られる

基等が挙げられる。

炭素数 21 ～ 100 の脂肪族又は脂環式アルキル基の具体例は、上述した中に含まれる。

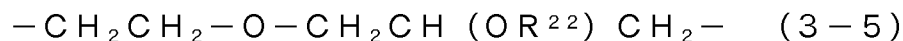
[0077] 上記 R^2 としては、置換基を有していてもよい脂肪族又は脂環式アルキレン基が好ましい。

上記 R^2 が、置換基を有するものである場合、下記式 (3-4) ；



(式中、 R^{21} は、炭素数 8 ～ 97 の有機基を表す。 s は、0 ～ 10 の数を表す。) で表される基であることが好ましい。上記 s として好ましくは 1 ～ 8 であり、より好ましくは 2 ～ 5 である。

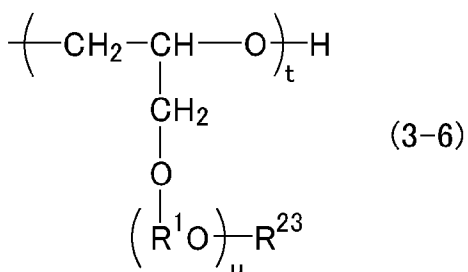
上記 R^2 としてより好ましくは下記式 (3-5) ；



(式中、 R^{22} は、炭素数 16 ～ 95 の有機基を表す。) で表される基である。

上記式 (3-4) の R^{21} における炭素数 8 ～ 97 の有機基、及び、式 (3-5) の R^{22} における炭素数 16 ～ 95 の有機基として好ましくは、下記式 (3-6) ；

[0078] [化5]



[0079] (式中、 R^{23} は、同一又は異なって、炭素数 1 ～ 92 のアルキル基を表す。

t は、1 ～ 16 の数である。 R^1 は、同一又は異なって、炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基を表す。 u は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1 ～ 46 の数である。) で表される基である。

R^1 は、上記式 (1-1) における R^1 と同様である。

R^{23} におけるアルキル基の炭素数として好ましくは3～18であり、より好ましくは4～14であり、更に好ましくは8～12である。また、上記 R^{23} としては、 R^o と同様の基であることも好ましい。

上記 t として好ましくは1～10であり、より好ましくは1～5であり、更に好ましくは1～3である。

上記 u として好ましくは1～30であり、より好ましくは1～20であり、更に好ましくは8～18である。

[0080] 第3の本発明のPAG化合物は、数平均分子量が500～100000であることが好ましい。より好ましくは600～50000であり、更に好ましくは650～10000、特に好ましくは700～5000である。

[0081] 第3の本発明のPAG化合物は、式(3-1)の R^o で表される基の含有割合が、PAG化合物100質量%に対して、2.5～60質量%であることが好ましい。これにより、PAG化合物の疎水性がより好適な範囲となるため、皮脂等の汚れに対する相互作用がより向上する。より好ましくは3～50質量%であり、更に好ましくは4～40質量%である。

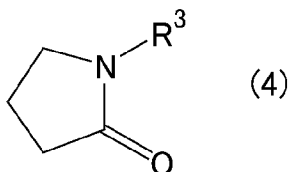
[0082] <本発明のPAG化合物の製造方法>

本発明のPAG化合物の製造方法は特に制限されないが、例えば、(i)ピロリドン骨格を有する化合物とアルキレンオキサイドを反応させる第1工程と、得られた反応物に疎水基を有する化合物(疎水性基含有化合物)とを反応させる第2工程とを行って製造する方法、(ii)ピロリドン骨格を有する化合物とポリアルキレングリコールの片末端に疎水基を有する化合物(疎水性基含有ポリアルキレングリコール)とを反応させる工程を行って製造する方法等が挙げられる。

[0083] 上記ピロリドン骨格を有する化合物(以下、ピロリドン骨格含有化合物ともいう。)は、下記式(4)；

[0084]

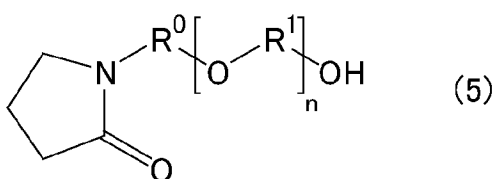
[化6]



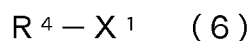
[0085] (式中、 R^3 は、水素原子、又は、炭素数1～20の有機基を表す。)で表される化合物が好ましい。

[0086] 第1の本発明のPAG化合物を上記(i)の方法により製造する場合、上記式(4)で表されるピロリドン骨格を有する化合物と、アルキレンオキシドとを反応させる第1工程と、第1工程で得られた下記式(5)；

[0087] [化7]



[0088] (式中、 R^0 は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^1 は、同一又は異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1～300の数を表す。)で表される化合物と、下記式(6)；



(式中、 R^4 は、炭素数1～20の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～20の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数1～20の、置換基を有していてもよい複素環基を表す。 X^1 は、水酸基と反応性を有する官能基を表す。)で表される疎水性基含有化合物とを反応させる第2工程とを行って製造することが好ましい。

[0089] 上記式(4)において、 R^3 は、水素原子、又は、炭素数1～20の有機基であるが、上記(i)の方法において炭素数1～20の有機基は、アルキレンオキシドと反応性を有する官能基を有するものであることが好ましい。上記(i i)の方法において炭素数1～20の有機基は、後述する式(7)で表

される化合物と反応性を有する官能基を有するものであることが好ましい。
上記官能基としては特に制限されないが、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、グリシジル基、アミノ基、スルホン酸基、リン酸基、ビニル基等の重合性不飽和基等が挙げられる。上記（i）の方法において好ましくは水酸基、エポキシ基、グリシジル基である。

[0090] 上記炭素数 1 ～ 20 の有機基としては、脂肪族アルキル基、脂環式アルキル基、アリール基等の炭化水素基に上記官能基が結合した基であることが好ましい。脂肪族アルキル基、脂環式アルキル基、アリール基の具体例及びこれらの好ましい炭素数の範囲は、上記式（1-1）の R^0 において述べたとおりである。

[0091] 上記式（4）で表されるピロリドン骨格を有する化合物として、具体的には、N-ヒドロキシエチルピロリドン、N-ヒドロキシプロピルピロリドン、N-ヒドロキシブチルピロリドン、N-ヒドロキシペンチルピロリドン、N-ヒドロキシヘキシルピロリドン等の 2-ピロリドンの窒素原子に炭素数 1 ～ 20 のヒドロキシアルキル基を有する化合物等が挙げられる。

式（4）で表されるピロリドン骨格を有する化合物として好ましくは N-ヒドロキシエチルピロリドン、N-ヒドロキシプロピルピロリドン、N-ヒドロキシブチルピロリドンである。

[0092] 上記式（5）において、 R^0 は、炭素数 1 ～ 20 の 2 価の有機基であるが、上記式（4）における R^3 がアルキレンオキシドと反応して生成した 2 価の有機基である。

[0093] 上記式（6）において、 R^4 は、炭素数 1 ～ 20 の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数 6 ～ 20 の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数 1 ～ 20 の、置換基を有していてもよい複素環基である。これらの基の具体例及び好ましい例は、上記式（1-1）の R^a において述べたとおりである。

上記式（6）における X^1 は、式（5）で表される化合物のポリアルキレングリコール末端の水酸基と反応性を有する官能基であれば特に制限されないが

、例えば、ハロゲン原子、エポキシ基、グリシジル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。X¹として好ましくはハロゲン原子、グリシジル基である。

上記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、好ましくは塩素である。

[0094] 上記式（6）で表される疎水性基含有化合物として、具体的には、炭素数1～20のハロゲン化アルキル等のハロゲン原子を有する疎水性基含有化合物；炭素数1～20のアルキルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物等が挙げられる。

炭素数1～20のハロゲン化アルキルとしては、メチルクロライド、エチルクロライド、プロピルクロライド、ブチルクロライド、ペンチルクロライド、ヘキシルクロライド、ヘプチルクロライド、オクチルクロライド、ノニルクロライド、デシルクロライド、ウンデシルクロライド、ドデシルクロライド（ラウリルクロライド）、トリデシルクロライド、テトラデシルクロライド、ペンタデシルクロライド、ヘキサデシルクロライド、ヘプタデシルクロライド、オクタデシルクロライド、ノナデシルクロライド、エイコサニルクロライド等が挙げられる。

これらの中でも好ましくは炭素数4～18のハロゲン化アルキルであり、ハロゲン化アルキルの炭素数としてより好ましくは8～16であり、更に好ましくは12～14である。

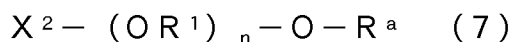
[0095] 炭素数1～20のアルキルグリシジルエーテルとしては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、ヘプチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、ヘキサデシルグリシジルエーテル、ヘプタデシルグリシジルエーテル等が挙げ

られる。

これらの中でも好ましくは炭素数 7 ～ 19 のアルキルグリシジルエーテルであり、アルキルグリシジルエーテルの炭素数としてより好ましくは 11 ～ 18 であり、更に好ましくは 15 ～ 17 である。

[0096] 上記式 (5) で表される化合物とグリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物とを反応させると、まず上記式 (1-1) において、 R^a が $-CH_2CH(OH)CH_2-OR^{a1}$ である化合物が生成する。このとき式 (1-1) で表される化合物が水酸基を有することとなり、この水酸基にさらにグリシジルエーテル基を有する疎水性基含有化合物が反応した場合、 R^a が上記式 (1-2) で表される基であって、 R^{a2} が式 (1-3) で表される構造となる。

[0097] 第 1 の本発明の PAG 化合物を上記 (ii) の方法により製造する場合、上記式 (4) で表されるピロリドン骨格を有する化合物と、下記式 (7) ;



(式中、 R^a は、炭素数 1 ～ 20 の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数 6 ～ 20 の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数 1 ～ 20 の、置換基を有していてもよい複素環基を表す。 R^1 は、同一又は異なって、炭素数 2 ～ 20 のアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1 ～ 300 の数を表す。 X^2 は、水素原子、又は、反応性官能基を表す。) で表される化合物とを反応させる工程を行うことが好ましい。

[0098] 上記式 (7) における R^1 、 R^a 及び n は、上記式 (1-1) における R^1 、 R^a 及び n と同様である。

[0099] 上記式 (7) における X^2 は、水素原子、又は、反応性官能基であり、式 (4) で表されるピロリドン骨格を有する化合物が有する R^3 で表される有機基と反応できる限り特に制限されないが、反応性官能基としては、ハロゲン原子、グリシジル基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、末端にチオール基を有する炭素数 1 ～ 10 の有機基等が挙げられる。 X^2 として好ましくは水素原

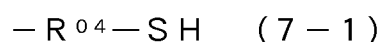
子、ハロゲン原子、グリシジル基、末端にチオール基を有する炭素数 1 ～ 10 の有機基であり、より好ましくは水素原子、グリシジル基、末端にチオール基を有する炭素数 1 ～ 10 の有機基である。

[0100] 式 (7) で表され、グリシジル基を有する化合物として、具体的には、アルコキシ基の炭素数が 1 ～ 20 であるアルコキシポリアルキレングリコールグリシジルエーテル等が挙げられる。

上記アルコキシポリアルキレングリコールグリシジルエーテルにおけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基（ラウリルオキシ基）、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ヘプタデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、ノナデシルオキシ基、エイコサニルオキシ基等が挙げられる。

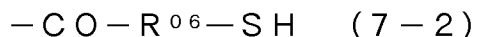
[0101] 上記 (i i) の方法において、式 (4) で表されるピロリドン骨格を有する化合物とアルコキシポリアルキレングリコールグリシジルエーテルとを反応させると、まず上記式 (1-1) において、 R^0 が式 (1-6) で表される基である化合物が生成する。このとき式 (1-1) で表される化合物は水酸基を有することとなり、この水酸基にさらにアルコキシポリアルキレングリコールグリシジルエーテルが反応した場合に、 R^0 が上記式 (1-4) で表される基であって、 R^{01} が式 (1-5) で表される構造となる。

[0102] 上記 X^2 における末端にチオール基を有する炭素数 1 ～ 10 の有機基として好ましくは、下記式 (7-1) ；

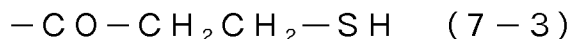


(式中、 R^{04} は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を表す。) で表される基である。置換基としては、カルボニル基、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基等が好ましく、より好ましくはカルボニル基である。

上記式（7-1）で表される基としてより好ましくは下記式（7-2）；



（式中、 R^{06} は、炭素数1～9のアルキレン基を表す。）で表される基であり、更に好ましくは下記式（7-3）；



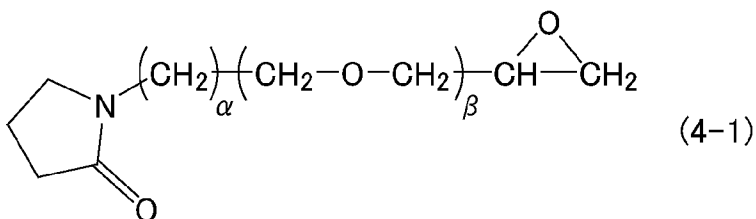
で表される基である。

上記 R^{04} 、 R^{06} は、式（1-8）における R^{04} 、式（1-9）における R^{06} と同様である。

[0103] 上記式（7）における X^2 が式（7-2）で表される基である化合物は、式（7）における X^2 が水素原子である化合物にメルカプトカルボン酸を反応させて得ることができる。上記メルカプトカルボン酸として具体的には、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、チオリンゴ酸等が挙げられる。好ましくは3-メルカプトプロピオン酸である。

[0104] 上記（i i）の方法において、上記式（7）の X^2 が水素原子である化合物を用いる場合、式（4）で表されるピロリドン骨格を有する化合物は、式（7）で表される化合物のポリアルキレングリコール末端の水酸基と反応性を有する官能基を有していればよいが、エポキシ基を有するものが好ましい。エポキシ基を有するピロリドン骨格含有化合物として好ましくは、下記式（4-1）；

[0105] [化8]



[0106] （式中、 α は、0～5の数を表す。 β は、0又は1を表す。）で表される化合物である。

上記式（4-1）における α 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又は1である。

上記式(4-1)における、 α 、 β の好ましい組み合わせは、 $(\alpha, \beta) = (1, 1)$ 、 $(1, 0)$ である。

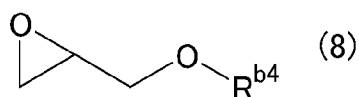
[0107] 上記式(4-1)で表される化合物は、例えば、N-ヒドロキシエチルピロリドン、N-ヒドロキシプロピルピロリドン、N-ヒドロキシブチルピロリドン、N-ヒドロキシペンチルピロリドン、N-ヒドロキシヘキシルピロリドン又は2-ピロリドン等のピロリドン骨格含有化合物と、該ピロリドン骨格含有化合物における窒素原子又は水素原子と反応性を有する官能基とエポキシ基とを有する化合物とを反応させて得ることができる。窒素原子又は水素原子と反応性を有する官能基としては、エポキシ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられ、好ましくはハロゲン原子である。エポキシ基とハロゲン原子とを有する化合物として好ましくはエピハロヒドリンであり、より好ましくはエピクロロヒドリンである。

[0108] 上記(i i)の方法において、上記式(7)の X^2 が末端にチオール基を有する炭素数1～10の有機基である化合物を用いる場合、式(4)で表されるピロリドン骨格を有する化合物は、ビニル基等の重合性不飽和基を有するものが好ましい、より好ましくはビニル基を有するピロリドン骨格含有化合物である。具体的には、N-ビニルピロリドン、1-(2-プロペニル)-2-ピロリドン等が挙げられる。好ましくはN-ビニルピロリドンである。

[0109] 第2の本発明のPAG化合物もまた、上記(i)の方法や(i i)の方法により製造することができる。中でも上記(i)の方法が好ましい。

上記(i)の方法により製造する場合、上述の第1の本発明のPAG化合物の製造方法と同様に第1工程を行い、第2工程において、上記式(5)で表される化合物と下記(8)；

[0110] [化9]



[0111] (式中、 R^{b4} は、炭素数18～47の有機基を表す。)で表される化合物と

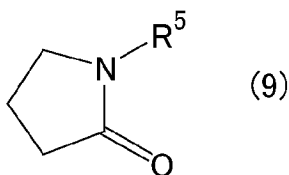
を反応させることが好ましい。

上記式（８）における R^{b4} は、式（２－２）における R^{b2} が水素原子である場合の R^{b1} と同様である。

上記式（５）で表される化合物と式（８）で表される化合物とを反応させると、まず上記式（２－１）において R^b が式（２－２）で表される基であって、 R^{b2} が水素原子である化合物が生成することになる。このとき、式（２－１）で表される化合物が水酸基を有することとなり、この水酸基にさらに式（８）で表される化合物が反応した場合、上記式（２－２）において R^{b2} が式（２－３）で表される構造となる。

[0112] 第３の本発明のＰＡＧ化合物もまた、上記（ｉ）の方法や（ｉｉ）の方法により製造することができ、（ｉ）の方法により製造する場合、第１工程において、下記式（９）；

[0113] [化10]



[0114] （式中、 R^5 は、炭素数２１～１００の有機基を表す。）で表される化合物とアルキレンオキシドとを反応させることが好ましい。

上記式（９）における R^5 は、炭素数２１～１００の有機基であるが、アルキレンオキシドと反応性を有する官能基を有するものであることが好ましい。官能基としては、式（４）の R^3 における官能基と同様の基が挙げられる。好ましくは水酸基である。

上記炭素数２１～１００の有機基としては、脂肪族アルキル基、脂環式アルキル基、アリール基等の炭化水素基に上記官能基が結合した基であることが好ましい。脂肪族アルキル基、脂環式アルキル基、アリール基の具体例及び好ましい例は、上記式（３－１）の R^2 において述べた脂肪族アルキル基、脂環式アルキル基、アリール基と同様である。

[0115] 上記式（９）で表される化合物として、具体的には、Ｎ－ヒドロキシヘンイ

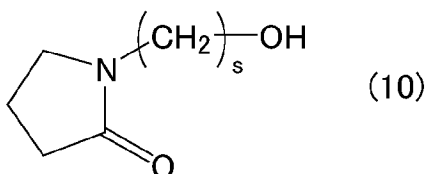
コシルピロリドン、N-ヒドロキシドコシルピロリドン、N-ヒドロキシペンタコシルピロリドン、N-ヒドロキシトリアコンチルピロリドン等の2-ピロリドンの窒素原子に炭素数21～100のヒドロキシアルキル基を有する化合物等が挙げられる。

[0116] 上記(i)の方法の第2工程では、第1工程で得られた成生物と上記式(6)で表される化合物を反応させることが好ましい。

[0117] 第3の本発明のPAG化合物は、上記(ii)の方法により製造することが好ましい。

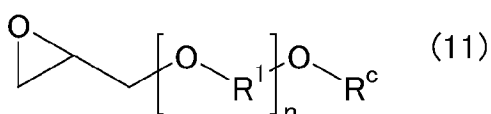
上記(ii)の方法では、上記式(10)；

[0118] [化11]



[0119] (式中、sは、0～10の数を表す。)で表される化合物と下記式(11)；

[0120] [化12]



[0121] (式中、R¹は、同一又は異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表す。

R^cは、炭素数1～50の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～50の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数1～50の、置換基を有していてもよい複素環基を表す。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1～300の数を表す。)で表される化合物とを反応させることが好ましい。

[0122] 上記式(10)におけるsは、上記式(3-4)におけるsと同様である。

上記式(11)におけるR¹、R^c及びnは、上記式(3-1)におけるR¹、R^c及びnと同様である。

[0123] 上記 (i i) の反応工程において、上記式 (10) で表される化合物と式 (11) で表される化合物とを反応させた場合、まず上記式 (3-1) において R^2 が、 $-(CH_2)_s-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ である化合物が生成することになる。このとき式 (3-1) で表される化合物は水酸基を有することとなり、この水酸基にさらに式 (11) で表される化合物が反応した場合、上記式 (3-1) において R^2 が式 (3-5) で表される基であって、 R^{22} が、上記式 (3-6) で表される構造となる。

[0124] 本発明の PAG 化合物の製造方法 (i) の第 2 工程における疎水性基含有化合物の使用量は特に制限されないが、第 1 工程で得られた反応物 100 モル% に対して、90～500 モル% であることが好ましい。より好ましくは 100～300 モル% である。

[0125] 本発明の第 1、第 2 の PAG 化合物の製造方法 (i i) における疎水性基含有ポリアルキレングリコールの使用量は、ピロリドン骨格を有する化合物 100 モル% に対して、90～500 モル% であることが好ましい。より好ましくは 100～300 モル% である。

また、本発明の第 3 の PAG 化合物の製造方法 (i i) における疎水性基含有ポリアルキレングリコールの使用量は、ピロリドン骨格を有する化合物 100 モル% に対して、90～1000 モル% であることが好ましい。より好ましくは 100～500 モル% である。

[0126] 上記本発明の PAG 化合物の製造方法における、(i) の方法の第 1 工程、第 2 工程、及び、上記 (i i) の方法の反応工程では、反応速度の観点から反応触媒を用いることが好ましい。反応触媒としては、硫酸、リン酸などの鉱酸、四塩化スズ、三フッ化ホウ素等のルイス酸等の酸触媒；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の塩基性触媒；重合触媒が挙げられる。好ましくは塩基性触媒、重合触媒である。

重合触媒としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス-2-(2-

イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が挙げられる。

上記(i i)の方法において、(ポリ)アルキレングリコール化合物として、ポリアルキレングリコール末端が水酸基である化合物やグリシジル基を有する化合物を用いる場合や、(i)の方法の第1工程、第2工程では、塩基性触媒を用いることが好ましい。塩基性触媒としてより好ましくは水酸化ナトリウムである。

上記(i i)の方法において、末端にチオール基を有する(ポリ)アルキレングリコール化合物を用いる場合には、水溶性アゾ系開始剤を用いることが好ましい。水溶性アゾ系開始剤としてより好ましくはアゾアミジン化合物である。

[0127] 上記(i)の方法の第1工程、第2工程、及び、上記(i i)の方法の反応工程における反応温度としては特に制限されないが、20～180℃が好ましく、より好ましくは30～160℃である。また、反応圧力としては、常圧から20Kg/cm²G以下が好ましく、より好ましくは1～10Kg/cm²Gである。

[0128] 上記(i)の方法の第1工程、第2工程、及び、上記(i i)の方法の反応工程では、窒素ガスなどの不活性ガスの雰囲気下で行なうことが好ましい。また、反応後に窒素ガスなどの不活性ガスの雰囲気下で保存してもよい。また、上記工程において、溶媒を用いてもよいが、無溶媒で反応を行うことが好ましい。

[0129] 本発明のPAG化合物の製造方法では、必要に応じて、上記(i)の方法の第1工程、第2工程、及び、上記(i i)の方法の反応工程の後または途中に、精製工程を設けてもよい。

精製工程としては、残存原料、副生成物、水分、触媒の残渣等を除去する工程や、触媒を中和する工程等が挙げられる。

触媒を中和する工程としては、例えば、水酸化ナトリウムおよび／または水

酸化カリウム存在下で反応した場合、その際の中和剤としては硫酸、酢酸、あるいは活性白土等の固体酸を使用することができる。

[0130] <本発明のPAG化合物を含む組成物>

本発明のPAG化合物を含む組成物は、本発明のPAG化合物を必須として含むものである。上記組成物は、本発明のPAG化合物以外に、未反応の原料、副生成物、触媒の残渣、溶媒等のその他の成分を含みうる。

[0131] 上記組成物における本発明のPAG化合物の含有量は、組成物100質量%に対して、1～99.9質量%であることが好ましい。より好ましくは1～99質量%である。

すなわち、本発明のポリアルキレングリコール含有化合物を含む組成物は、ポリアルキレングリコール含有化合物と該化合物以外のその他の成分とを含み、ポリアルキレングリコール含有化合物の含有量が、組成物100質量%に対して、1～99.9質量%である。ポリアルキレングリコール含有化合物の含有量として好ましくは30～99.9質量%であり、更に好ましくは50～99.9質量%である。

[0132] <本発明のPAG化合物の用途>

本発明のポリアルキレングリコール含有化合物は、洗剤用ビルダー、洗剤、水処理剤、スケール防止剤、分散剤等、種々の用途に用いられるが、好ましくは洗剤用ビルダー、洗剤等に用いられることが好ましい。上記ポリアルキレングリコール含有化合物を洗剤用ビルダー、洗剤添加剤、水処理剤、スケール防止剤又は分散剤として使用方法もまた本発明の1つである。

[0133] 本発明はまた、本発明のポリアルキレングリコール含有化合物と該化合物以外の洗剤添加剤とを含む洗剤組成物でもある。

本発明のポリアルキレングリコール含有化合物以外の洗剤添加剤としては、界面活性剤や通常洗剤に用いられる添加剤であれば特に制限されず、洗剤分野において従来公知の知見が適宜参照されうる。

また、上記洗剤組成物は、粉末洗剤組成物であってもよいし、液体洗剤組成物であってもよい。

- [0134] 上記界面活性剤は、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からなる群から選択される１種又は２種以上であることが好ましい。
- [0135] 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、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸又はエステル塩、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。
- [0136] 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、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキサイド等が好適である。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。
- [0137] 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好適である。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好適である。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。
- [0138] 上記界面活性剤の配合割合は、通常、洗剤組成物の全量に対して１０～６０質量％であり、好ましくは１５～５０質量％であり、更に好ましくは２０～４５質量％であり、特に好ましくは２５～４０質量％である。界面活性剤の配合割合が少なすぎると、十分な洗浄力を発揮できなくなる虞があり、界面

活性剤の配合割合が多すぎると、経済性が低下する虞がある。

実施例

[0139] 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。

[0140] <複合汚れ（油／タンパク質／泥／カーボンブラック）洗浄力評価>

（１）５ｃｍ×５ｃｍの湿式人工汚染布（財団法人洗濯科学協会頒布）の白色度を予め日本電飾工業社製の測色色差系ＳＥ６０００型を用いて、反射率にて測定した。

（２）塩化カルシウム二水和物７．３４ｇに純水を加えて２０ｋｇとし、硬水を調製した。

（３）２０ｍＬのスクリュ管に、各評価サンプルの固形分２％水溶液を１０ｇ調製した。

（４）洗剤成分として、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．５ｇ、硫酸ナトリウム純水２ｇ、炭酸ナトリウム０．５ｇをビーカーに量り取った。

（５）（４）のビーカーに（２）の硬水を加えて２ｋｇに調整し、洗浄液とした。

（６）ターゴットメーターを２５℃に設定し、各ポットに（５）の洗浄液５００ｍＬ、（３）のサンプル水溶液１．０ｇを投入し、１００ｒｐｍで２分間攪拌した。その後、汚染布５枚と浴比調整のための綿布（Ｔｅｓｔ ｆａｂｒｉｃｓ社製５ｃｍ×５ｃｍのＣＷ９８）１４．６ｇを入れ、１００ｒｐｍで１０分間攪拌した。（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。）

（７）各ポットから汚染布を取り出し、手で水を切り、（２）の硬水５００ｍＬをポットに入れ２５℃に調温し、１００ｒｐｍで４分間攪拌した。

（８）各ポットから汚染布を取り出し、手で水を切り、室温で一晩乾燥させた後、上記測色色差計にて再度、汚染布の白色度を反射率にて測定した。

(9) (8)と同様に、汚染されていない布（以下、白布とも称する）として、CW98の白色度を反射率にて測定した。

(10) 以上の測定結果から下式により洗浄率（洗浄力）を求めた。

$$\text{洗浄率 (\%)} = \left((\text{洗浄前の汚染布の白色度}) - (\text{洗浄後の汚染布の白色度}) \right) / \left((\text{洗浄前の汚染布の白色度}) - (\text{白布の白色度}) \right) \times 100$$

洗浄率の値が大きいほど、洗浄力が良好であることを意味する。

[0141] <複合汚れ（クレーカーボンブラック）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分間攪拌した。その後、綿布5枚を入れ、100rpmで10分間攪拌した。（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分間攪拌した。

(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。

[0142] ＜油－水界面張力低下能評価＞

油－水の界面張力が小さいほど、油の水への親和性が高くなり、油が洗浄水中へ分散しやすくなるため、洗浄力が向上する。油－水の界面張力は協和界面科学社製ＤＹ－５００システム（以下、ＤＹ－５００とも称する。）を用い、以下の手順に従って測定した。

（１）ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム０．４ｇに純水を加えて１０００ｇとし、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液（４００ｐｐｍ）を調整した。

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

（３）（２）のサンプル水溶液０．１６ｇに、（１）のラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液を加えて８０．０ｇとし、水相側の溶液とした。

（４）ガラス容器に（３）の溶液２０ｇを加え、そこに油相側の溶液としてパラフィン油３０．０ｇを、スポイトを用いて静かに加え、油－水の二相を形成させた。

（５）（４）で形成した二相溶液を２５℃に調温し、さらに２５℃を保持したまま１０分間静置した。

（６）静置後のサンプルの、油－水間の界面張力を、白金製プレートを用いて測定した。

[0143] ＜汚れとの相互作用強度評価＞

各サンプルと汚れ成分との相互作用強度は、Malvern社製Micro Cal ITC 200システム（以下、ITCとも称する。）を用い、各サンプルの水溶液を汚れ成分の水溶液に滴下した時に生じる熱量変化の絶対値を測定することにより評価した。

(1) 20 mL のスクリー管に、各評価サンプルの固形分 800 ppm 水溶液を 10 g 調製した。

(2) 別途、10 mL のスクリー管に、各汚れ成分の固形分 1 % 水溶液を 5 g 調整した。モデル的な汚れ成分としては、酢酸メチル、または、酢酸、または、アルキル脂肪酸等を選択した。

(3) ITC のサンプルセルに (1) で調整した各評価サンプルを仕込み、シリンジに (2) で調整した汚れ成分を仕込み滴定を開始した。測定条件としては、滴定回数が 19 回、セル温度が 25 °C、測定中にリファレンスセルにかかる電力が 5 μ cal、データ取り込み開始から最初の滴定までの時間が 60 秒、攪拌速度が 750 rpm、1 回あたりの滴定量が、1 回目は 0.4 μ L、2 ~ 19 回目は 2 μ L、1 回あたりの滴定時間が 4 秒、滴定の感覚時間が 150 秒、データの平均化時間が 5 秒とした。また、リファレンスとして、(1) のサンプル溶液の代わりに、純水を仕込んだものも測定した。

(4) 2 ~ 19 回目で生じた熱量変化の絶対値の最大値の総和を相互作用の強度とした。つまり、上記で求めた総和が大きいほど、相互作用が強いことを意味する。

[0144] <実施例 1>

温度計、攪拌機、原料導入管及び窒素導入管を備えた SUS 製オートクレーブ反応容器に、N-ヒドロキシエチルピロリドン（以下 HEP と称することがある。）374.6 g (2.9 mol)、反応触媒として水酸化ナトリウム 0.33 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 120 °C まで加熱した。そして安全圧下で 120 ± 5 °C を保持したままエチレンオキシド 1281.8 g (29.0 mol) を 3.5 時間かけて反応器内に導入し、導入後さらに 2 時間その温度を保持した。最後に、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、室温まで冷却した。こうして、HEP に平均 10 モルのエチレンオキシドが付加したポリアルキレングリコール含有化合物 (1) を得た。次に、温度計、還流管及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物 (1) 2.9

1 g (5.1 mmol)、反応触媒として水酸化ナトリウム0.30 g (7.5 mmol)、撹拌子を仕込み、マグネティックスターラーで撹拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。常圧下で80℃を保持したまま1-ラウリルクロライド1.36 g (6.6 mmol)を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で7.5時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、イオン交換水を加えてよく撹拌した。この分散溶液を、分液漏斗に移した後、n-ヘキサンで洗浄し、下相を抜き取ることで水相を回収した。この洗浄操作を3回繰り返した。回収した水相の溶媒をエバポレーションによって留去した。残存物にアセトニトリルを加え、不溶物を遠心分離によって分離した。遠心分離後の上澄み液を回収し、エバポレーションによってアセトニトリルを留去した。このようにして、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(4)を得た。

[0145] <実施例2>

温度計、撹拌機、原料導入管及び窒素導入管を備えたSUS製オートクレーブ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物(1)600 g (1.1 mol)を仕込み、撹拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で120℃まで加熱した。そして安全圧下で 120 ± 5 ℃を保持したままエチレンオキシド195.1 g (4.4 mol)を2.5時間かけて反応器内に導入し、導入後さらに1.5時間その温度を保持した。最後に、撹拌下に反応容器内を窒素置換し、室温まで冷却した。こうして、HEPに平均14.2 molのエチレンオキシドが付加したポリアルキレングリコール含有化合物(2)を得た。さらに、温度計、撹拌機、原料導入管及び窒素導入管を備えたSUS製オートクレーブ反応容器に、上記で製造したポリアルキレングリコール含有化合物(2)780.7 g (1.1 mol)を仕込み、撹拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で120℃まで加熱した。そして安全圧下で 120 ± 5 ℃を保持したままエチレンオキシド284.2 g (6.5 mol)を5.3時間かけて反応器内に導入し、導入後さらに4.2時間

その温度を保持した。最後に、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、室温まで冷却した。こうして、HEPに平均20.4 mmolのエキレンオキシドが付加したポリアルキレングリコール含有化合物(3)を得た。次に、温度計、還流管及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物(3) 2.25 g (2.2 mmol)、反応触媒として水酸化ナトリウム0.13 g (3.2 mmol)、攪拌子を仕込み、マグネティックスターラーで攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で80℃まで加熱した。常圧下で80℃を保持したまま1-ラウリルクロライド0.60 g (2.9 mmol)を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で7.5時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、イオン交換水を加えてよく攪拌した。この分散溶液を、分液漏斗に移した後、n-ヘキサンで洗浄し、下相を抜き取ることで水相を回収した。この洗浄操作を3回繰り返した。回収した水相の溶媒をエバポレーションによって留去した。残存物にアセトニトリルを加え、不溶物を遠心分離によって分離した。遠心分離後の上澄み液を回収し、エバポレーションによってアセトニトリルを留去した。このようにして、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(5)を得た。

[0146] <実施例3-1>

温度計、攪拌機、還流管及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物(1) 2.91 g (5.1 mmol)、反応触媒として水酸化ナトリウム0.30 g (7.5 mmol)を仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で60℃まで加熱した。常圧下で60℃を保持したままラウリルグリシジルエーテル1.23 g (5.1 mmol)を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で10時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(6-1)を得た。

[0147] <実施例4-1>

温度計、攪拌機、還流管及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物（１） 2.91 g（5.1 mmol）、反応触媒として水酸化ナトリウム 0.30 g（7.5 mmol）を仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で 60℃まで加熱した。常圧下で 60℃を保持したまま 2-エチルヘキシルグリシジルエーテル 0.95 g（5.1 mmol）を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で 10 時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物（7-1）を得た。

[0148] ＜実施例 5-1＞

温度計、攪拌機、還流管及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物（１） 2.91 g（5.1 mmol）、反応触媒として水酸化ナトリウム 0.30 g（7.5 mmol）を仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で 60℃まで加熱した。常圧下で 60℃を保持したままステアリルグリシジルエーテル 1.67 g（5.1 mmol）を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で 12 時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物（8-1）を得た。

[0149] ＜実施例 6-1＞

温度計、攪拌機、還流管及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物（３） 5.15 g（5.1 mmol）、反応触媒として水酸化ナトリウム 0.30 g（7.5 mmol）を仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で 60℃まで加熱した。常圧下で 60℃を保持したままラウリルグリシジルエーテル 1.23 g（5.1 mmol）を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で 12 時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物（9

－１）を得た。

[0150] ＜実施例 7－１＞

温度計、攪拌機、還流管及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、N－ヒドロキシエチルピロリドン（以下HEPと称することがある。）0.66g（5.1mmol）、反応触媒として水酸化ナトリウム0.30g（7.5mmol）を仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で60℃まで加熱した。常圧下で60℃を保持したままナガセケムテックス社製デナコールEX－171（ラウリルアルコールへの15molEO付加物グリシジルエーテル）4.60g（5.1mmol）を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で12時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物（10－1）を得た。

[0151] ＜実施例 8－１＞

温度計、攪拌機、還流管及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、N－ヒドロキシエチルピロリドン（以下HEPと称することがある。）0.66g（5.1mmol）、反応触媒として水酸化ナトリウム0.30g（7.5mmol）を仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で60℃まで加熱した。常圧下で60℃を保持したままナガセケムテックス社製デナコールEX－171（ラウリルアルコールへの15molEO付加物グリシジルエーテル）13.8g（15.3mmol）を反応容器内に5分間かけて加えた後、さらに窒素雰囲気下で24時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物（11－1）を得た。

[0152] ＜実施例 3－２＞

温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物（1）11.38g（20mmol）、触媒として水酸化ナトリウム0.52gを仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で120℃まで加熱し、常圧下でその温度

を1時間保持した。その後、80℃まで温度を下げてラウリルグリシジルエーテル5.12g(20mmol)を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で7時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(6-2)を得た。

[0153] <実施例4-2>

温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物(1)11.38g(20mmol)、触媒として水酸化ナトリウム0.52gを仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で120℃まで加熱し、常圧下でその温度を1時間保持した。その後、80℃まで温度を下げて2-エチルヘキシルグリシジルエーテル3.73g(20mmol)を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で7時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(7-2)を得た。

[0154] <実施例5-2>

温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物(1)11.38g(20mmol)、触媒として水酸化ナトリウム0.52gを仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で120℃まで加熱し、常圧下でその温度を1時間保持した。その後、80℃まで温度を下げてステアリルグリシジルエーテル6.53g(20mmol)を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で7時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(8-2)を得た。

[0155] <実施例6-2>

温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物(3)20.18g(20mmol)

o l)、触媒として水酸化ナトリウム0.52gを仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で120℃まで加熱し、常圧下でその温度を1時間保持した。その後、80℃まで温度を下げてラウリルグリシジルエーテル5.12g(20mmol)を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で7時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(9-2)を得た。

[0156] <実施例7-2>

温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン(HEP)12.92g(100mmol)、触媒として水酸化ナトリウム2gを仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で120℃まで加熱し、常圧下でその温度を1時間保持した。その後、80℃まで温度を下げてナガセケムテックス社製デナコールEX-171(ラウリルアルコールへの15mol EO付加物グリシジルエーテル)90.3g(100mmol)を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で7時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(10-2)を得た。

[0157] <実施例8-2>

温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン(HEP)12.92g(100mmol)、触媒として水酸化ナトリウム2gを仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で120℃まで加熱し、常圧下でその温度を1時間保持した。その後、80℃まで温度を下げてナガセケムテックス社製デナコールEX-171(ラウリルアルコールへの15mol EO付加物グリシジルエーテル)180.6g(200mmol)を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で20時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリア

ルキレングリコール含有化合物（１１－２）を得た。

[0158] ＜単量体（１）の合成例＞

温度計、攪拌機、還流管を備えた容量５００ｍｌのガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、１－（２－ヒドロキシエチル）－２－ピロリドン（以下、ＨＥＰとも称する）１０３．６６ｇ（０．９０ｍｏｌ）、エピクロロヒドリン（以下、ＥＣＨとも称する）２４９．８０ｇ（２．７０ｍｏｌ）を仕込み、攪拌機で攪拌下、４０℃まで加温した。その後、５０℃以下を維持したまま、顆粒状水酸化ナトリウム３６．０ｇ（０．９０ｍｏｌ）を１０回に分けて添加した。その後、顆粒状水酸化ナトリウム３６．０ｇ（０．９０ｍｏｌ）を２回に分けて添加し、５０℃を維持したまま、１時間攪拌した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、生成した塩を吸引濾過によって除去した。続いて、エバポレーションによって得られた粗生成物から残存エピクロロヒドリンを概ね除去した。その後、減圧蒸留によって残存エピクロロヒドリンを完全に除去し、エポキシ環を有するピロリドン化合物（以下、単量体（１）、または、ＨＥＰ－ＥＣＨ（ＥＣＨ－ＨＥＰ）とも称する。）を得た。

[0159] ＜単量体（２）の合成例＞

温度計、攪拌機、還流管を備えた容量２Ｌのガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、２－ピロリドン（以下、２Ｐｙとも称する）２９７．８９ｇ（３．５０ｍｏｌ）、エピクロロヒドリン９７１．４６ｇ（１０．５０ｍｏｌ）を仕込み、攪拌機で攪拌下、４５℃まで加温した。その後、５０℃以下を維持したまま、顆粒状水酸化ナトリウム１４０．０ｇ（３．５０ｍｏｌ）を１０回に分けて添加した。その後、顆粒状水酸化ナトリウム２１．０ｇ（０．５３ｍｏｌ）を２回に分けて添加し、５０℃を維持したまま、１時間攪拌した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、生成した塩を吸引濾過によって除去した。続いて、エバポレーションによって得られた粗生成物から残存エピクロロヒドリンを概ね除去した。その後、減圧蒸留によって残存エピクロロヒドリンを完全に除去し、エポキシ環を有するピロリドン化合物（以

下、単量体 (2)、または、 $2Py-ECH$ ($ECH-2Py$) とも称する。) を得た。

[0160] <実施例 9>

温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、日本乳化剤株式会社製ニューコール 2310 (炭素数 12~13 の第 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) 19.02 g (30 mmol)、触媒として水酸化カリウム 0.17 g (0.30 mmol) を仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で 155℃まで加熱し、常圧下でその温度を 1 時間保持した。その後、単量体 (1) 5.56 g (30 mmol) を反応容器内にシリンジで毎分 0.1 mL ずつ加えながら、窒素雰囲気下で 4 時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷することで、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物 (12) を得た。

[0161] <実施例 10>

温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、株式会社日本触媒製ソフトノール 90 (炭素数 12~14 の第 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。) 19.07 g (32 mmol)、触媒として水酸化カリウム 0.18 g (0.32 mmol) を仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で 155℃まで加熱し、常圧下でその温度を 1 時間保持した。その後、単量体 (1) 5.56 g (30 mmol) を反応容器内にシリンジで毎分 0.1 mL ずつ加えながら、窒素雰囲気下で 4 時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷することで、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物 (13) を得た。

[0162] <実施例 11>

温度計、攪拌機及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、日本乳化剤株式会社製ニューコール 2310 (炭素数 12~13 の第

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) 20.28 g (32 mmol)、触媒として水酸化カリウム0.18 g (0.32 mmol)を仕込み、攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で155℃まで加熱し、常圧下でその温度を1時間保持した。その後、単量体(2) 4.52 g (32 mmol)を反応容器内にシリンジで毎分0.1 mLずつ加えながら、窒素雰囲気下で4時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷することで、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(14)を得た。

[0163] <実施例12>

ジムロート冷却管付の水分定量受器、攪拌翼と攪拌シール付の攪拌器、ガラス保護管付温度センサーを備えたガラス製反応器内に、共沸溶媒のシクロヘキサン20.75 gとラウリルアルコールへのEO10モル付加物200 g (0.32 mol)、メルカプトプロピオン酸33.9 g (0.32 mol)、パラトルエンスルホン酸・一水和物4.68 g (24.6 mmol)、フェノチアジン0.12 g (0.59 mmol)を仕込んだ。水分定量受器をシクロヘキサンで満たした後、反応系内を攪拌しながら、還流するまで加温した。シクロヘキサンを加えることで反応系内の温度が $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$ になるように調整し、10時間攪拌した。その後、固化しないように攪拌しながら反応溶液を70℃程度に放冷し、3.12 g (23.4 mmol)の30%水酸化ナトリウム水溶液を速やかに反応器内に投入した。次に、イオン交換水220 gを加え、反応系内を攪拌しながら、還流するまで加温した。水分定量受器に溜まったシクロヘキサンを排液しながら、反応系内から完全に除去した。こうして、末端にチオール基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(15)を得た。別途、温度計、攪拌機、還流冷却管を備えた容量500 mLのガラス製セパラブルフラスコに純水を92.6 g仕込み、攪拌下で、10分間、窒素でバブリングを行った後、80℃に昇温した。続いて、N-ビニルピロリドン(以下、NVPと称することがある)20.

0 g (0.18 mol)、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオアミジン)ジヒドロクロライド(以下、V-50と称することがある)の5%水溶液を1.95 g (0.36 mmol)、上記の、末端にチオール基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(15)の50%水溶液を257.2 g (0.18 mol)をそれぞれ別の滴下口より滴下した。それぞれの滴下時間は、NVPが160分間、V-50が190分間、ポリアルキレングリコール含有化合物(15)が160分間とした。滴下終了までの間、温度は80℃を維持した。さらに同温度を、滴下終了後60分間にわたって維持して熟成を行い、重合を完結した。重合完結後、反応溶液を室温になるまで放冷し、末端に有機基を有するポリアルキレングリコール含有化合物(16)を得た。

[0164] <比較例1>

HEPに平均10モルのエキレンオキシドが付加したポリアルキレングリコール含有化合物(1)を転用した。

[0165] <比較例2>

HEPに平均20.4モルのエキレンオキシドが付加したポリアルキレングリコール含有化合物(3)を転用した。

[0166] 実施例1～12及び比較例1～2で得られたポリアルキレングリコール含有化合物(グラフト重合体)の構造について、上記式(1-1)、(2-1)又は(3-1)で表される化合物における R^0 、 R^1 、 R^2 、 R^a 、 R^b 、 R^c 及び n を表1又は2に示した。また、これらのポリアルキレングリコール含有化合物について、上記評価試験を行い、結果を表3に示した。

[0167]

[表1]

	ポリアルキレン グリコール 含有化合物	式	R ¹	R ²	R ³	R ^a	R ^b	R ^c	R ^d	n
実施例1	(4)	(1-1)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	-	-	-	10
実施例2	(5)	(1-1)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	-	-	-	20
実施例3	(6-1)又は(6-2)	(1-1)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₂ H ₂₅	-	-	-	10
実施例4	(7-1)又は(7-2)	(1-1)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₈ H ₁₇	-	-	-	10
実施例5	(8-1)又は(8-2)	(2-1)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	-	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₈ H ₃₇	-	10
実施例6	(9-1)又は(9-2)	(1-1)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₂ H ₂₅	-	-	-	20
実施例7	(10-1)又は(10-2)	(1-1)	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂	-	C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₂₅	-	-	-	15
実施例8	(11-1)又は(11-2)	(3-1)	-	-	C ₂ H ₅	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ OC ₁₂ H ₂₅	-	-	C ₁₂ H ₂₅	15
比較例1	(1)	(1-1)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-	-	-	10
比較例2	(3)	(1-1)	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	-	-	-	20

[0168] [表2]

	ポリアルキレン グリコール 含有化合物	式	R ⁰	R ¹	R ^a	n
実施例9	(12)	(1-1)	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ (OH)CH ₂	C ₂ H ₅	炭素数12～13のアルキル基	10
実施例10	(13)	(1-1)	CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ (OH)CH ₂	C ₂ H ₅	炭素数12～14の分岐アルキル基	9
実施例11	(14)	(1-1)	CH ₂ CH(OH)CH ₂	C ₂ H ₅	炭素数12～13のアルキル基	10
実施例12	(16)	(1-1)	CH ₂ (CH ₂ orCH)CH ₂ SCH ₂ CH ₂ CO	C ₂ H ₅	炭素数12～13のアルキル基	10

[0169]

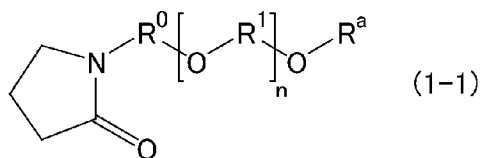
[表3]

	ポリアルキレン グリコール 含有化合物	複合汚れの洗浄力 (ポリマーなし: 9.5)
実施例1	(4)	24.7
実施例2	(5)	23.8
実施例3-2	(6-2)	25.4
実施例4-2	(7-2)	22.3
実施例5-2	(8-2)	21.1
実施例6-2	(9-2)	26.3
実施例7-2	(10-2)	24.9
実施例8-2	(11-2)	25.3
実施例9	(12)	26.8
実施例10	(13)	27.1
実施例11	(14)	26.7
実施例12	(16)	20.9
比較例1	(1)	13.3
比較例2	(3)	16.3

請求の範囲

[請求項1] 下記式（1－1）；

[化1]



（式中、 R^0 は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^1 は、同一又は異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表す。 R^a は、炭素数1～20の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～20の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数1～20の、置換基を有していてもよい複素環基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1～300の数を表す。）で表されることを特徴とするポリアルキレングリコール含有化合物。

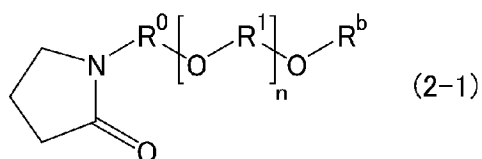
[請求項2] 前記 R^a は、炭素数1～20のアルキル基、又は、式（1－2）；



（式中、 R^{a1} は、炭素数1～17のアルキル基若しくは複素環基又は炭素数6～17のアリール基を表す。 R^{a2} は、水素原子、又は、炭素数1～16の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～16の、置換基を有していてもよいアリール基、若しくは、炭素数1～16の、置換基を有していてもよい複素環基を表す。）で表される基であることを特徴とする請求項1に記載のポリアルキレングリコール含有化合物。

[請求項3] 下記式（2－1）；

[化2]



（式中、 R^0 は、炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^1 は、同

ー又は異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表す。R^bは、炭素数21～50の有機基を表す。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1～300の数を表す。)で表されることを特徴とするポリアルキレングリコール含有化合物。

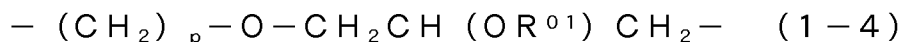
[請求項4] 前記R^bは、下記式(2-2)；



(式中、R^{b1}は、炭素数1～47の有機基を表す。R^{b2}は、水素原子又は炭素数1～46の有機基を表す。)で表される基であることを特徴とする請求項3に記載のポリアルキレングリコール含有化合物。

[請求項5] 前記R^bは、炭素数21～30の、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、炭素数21～30の、置換基を有していてもよいアリール基であることを特徴とする請求項3又は4に記載のポリアルキレングリコール含有化合物。

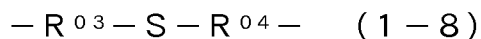
[請求項6] 前記R⁰は、炭素数1～20のアルキレン基、下記式(1-4)；



(式中、R⁰¹は、水素原子、又は、炭素数1～17の有機基を表す。pは、0～10の数を表す。)で表される基、下記式(1-7)；



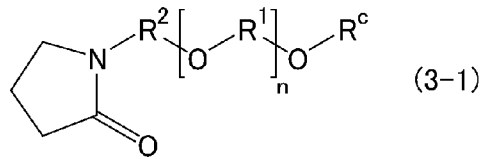
(式中、p'は、0～5の数を表す。)で表される基、又は、下記式(1-8)；



(式中、R⁰³、R⁰⁴は、同一又は異なって、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。)で表される基であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリアルキレングリコール含有化合物。

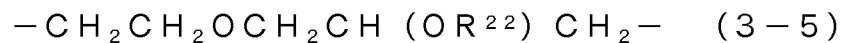
[請求項7] 下記式(3-1)；

[化3]



(式中、 R^2 は、炭素数21～100の2価の有機基を表す。 R^1 は、同一又は異なって、炭素数2～20のアルキレン基を表す。 R^c は、炭素数1～50の、置換基を有していてもよいアルキル基、炭素数6～50の、置換基を有していてもよいアリール基、又は、炭素数1～50の、置換基を有していてもよい複素環基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1～300の数を表す。)で表されることを特徴とするポリアルキレングリコール含有化合物。

[請求項8] 前記 R^2 は、下記式(3-5)；



(式中、 R^{22} は、炭素数16～95の有機基を表す。)で表される基であることを特徴とする請求項7に記載のポリアルキレングリコール含有化合物。

[請求項9] 請求項1～8に記載のポリアルキレングリコール含有化合物と該化合物以外のその他の成分とを含み、

ポリアルキレングリコール含有化合物の含有量が、組成物100質量％に対して、1～99質量％であることを特徴とする組成物。

[請求項10] 請求項1～8に記載のポリアルキレングリコール含有化合物と該化合物以外の洗剤添加剤とを含むことを特徴とする洗剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/002321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G65/329 (2006.01) i, C08G65/26 (2006.01) i, C11D1/72 (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. C08G65/00-67/04, C11D1/72

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	US 2015/0344461 A1 (ISP INVESTMENTS INC.) 03 December 2015, claims 1-2, paragraphs [0052]- [0057], [0205], [0305]-[0306], table 2, example 35 & WO 2014/116560 A1	1, 9-10 2-8
A	JP 2012-149186 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 09 August 2012, entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2014-091754 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 19 May 2014, entire text (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"I" 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 April 2019 (02.04.2019)

Date of mailing of the international search report

16 April 2019 (16.04.2019)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/002321

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-209534 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 24 November 2015, entire text (Family: none)	1-10
A	JP 01-502435 A (GAF CORPORATION) 24 August 1989, entire text & US 4801400 A, entire text & WO 1988/006586 A1	1-10
P, A	JP 2018-177918 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 15 November 2018, entire text & WO 2018/190158 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08G65/329(2006.01)i, C08G65/26(2006.01)i, C11D1/72(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. C08G65/00-67/04, C11D1/72

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 A	US 2015/0344461 A1 (ISP INVESTMENTS INC.) 2015.12.03, [請求項1] ~ [請求項2], [0052] ~ [0057], [0205], [0305] ~ [0306], [表2], 実施例35 & WO 2014/116560 A1	1, 9-10 2-8
A	JP 2012-149186 A (株式会社日本触媒) 2012.08.09, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2014-091754 A (株式会社日本触媒) 2014.05.19, 全文	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

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

02.04.2019

国際調査報告の発送日

16.04.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤井 明子

4 J

5813

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	(ファミリーなし)	
A	JP 2015-209534 A (株式会社日本触媒) 2015. 11. 24, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 01-502435 A (ジーエイエフ・コーポレーション) 1989. 08. 24, 全文 & US 4801400 A, 全文 & WO 1988/006586 A1	1 - 1 0
P, A	JP 2018-177918 A (信越化学工業株式会社) 2018. 11. 15, 全文 & WO 2018/190158 A1	1 - 1 0