(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-523345
(P2024-523345A)
(43)公表日　令和6年6月28日(2024.6.28)

(51)国際特許分類		FI		テーマコード（参考）
C08F 283/06	*(2006.01)*	C08F	283/06	ZBP　4H003
C11D 1/72	*(2006.01)*	C11D	1/72	4J026
C11D 3/37	*(2006.01)*	C11D	3/37	4J200
C11D 3/20	*(2006.01)*	C11D	3/20	
C11D 3/386	*(2006.01)*	C11D	3/386	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全298頁）　最終頁に続く

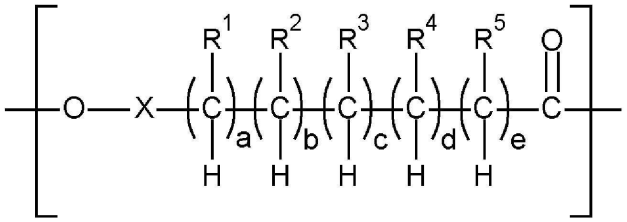
(21)出願番号　特願2023-577558(P2023-577558)
(86)(22)出願日　令和4年6月13日(2022.6.13)
(85)翻訳文提出日　令和5年12月15日(2023.12.15)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/065983
(87)国際公開番号　WO2022/263354
(87)国際公開日　令和4年12月22日(2022.12.22)
(31)優先権主張番号　21180319.2
(32)優先日　令和3年6月18日(2021.6.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(31)優先権主張番号　21182316.6
(32)優先日　令和3年6月29日(2021.6.29)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA
最終頁に続く

(71)出願人　508020155
ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
BASF SE
ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィッヒスハーフェン・アム・ライン カール－ボッシュ－ストラーセ 38
Carl－Bosch－Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
(74)代理人　110002572
弁理士法人平木国際特許事務所
(72)発明者　フーファー，ステファン
ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　生分解性グラフトポリマー

(57)【要約】
グラフトポリマー、その調製並びに洗浄用組成物及び農芸化学的組成物などにおけるその使用並びにこれらの組成物であって、このグラフトポリマーは、ポリマー主鎖（A）として、重量平均分子量Mwが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、生分解性が従来のポリアルキレンオキシドポリマーよりも大幅に優れる、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーと、前記ポリマー主鎖A上にグラフトされたポリマー側鎖とを含み、前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）少なくとも１種のビニルエステルモノマーから選択される少なくとも１種のモノマー（Ｂ１）及びｉｉ）モノマーＢ１と重合可能な任意選択的な少なくとも１種の更なるオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）を重合させることにより得ることができる。
【選択図】なし

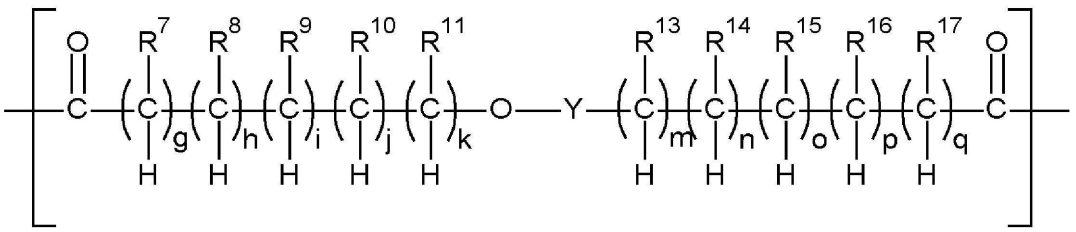
【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）グラフト基体としてのポリマー主鎖及び（Ｂ）前記ポリマー主鎖Ａにグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、
前記ポリマー主鎖（Ａ）は、
重量平均分子量M_wが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含む、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーであって、前記ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、１～５１個の一般式（Ｉ）：
【化１】



(I)

（式中、
・　左側の－Ｏ－単位は、前記ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており、
・　右側の－ＣＯ－単位は、前記ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ａ～ｅの合計は１～５であり、
・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の前記炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素を含み、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）から選択される少なくとも１種のモノマー及びｉｉ）モノマーＢ１と重合可能な任意選択的な少なくとも１種の更なるオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）を重合させることにより得ることができる、
グラフトポリマー。
【請求項２】
前記ポリマー主鎖Ａにおいて、
・　R^1は水素原子又はメチル基を表し、
・　R^2、R^3は水素原子を表し、
・　ｄ、ｅは０であり、
・　ａは１であり、
・　ｂ、ｃは０又は１の整数を表し、ｂ～ｃの合計は０又は２であり、
・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２又は４個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα位にある前記炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、それ以外の１個又は３個の炭素原子は、それぞれ２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位にある炭素原子

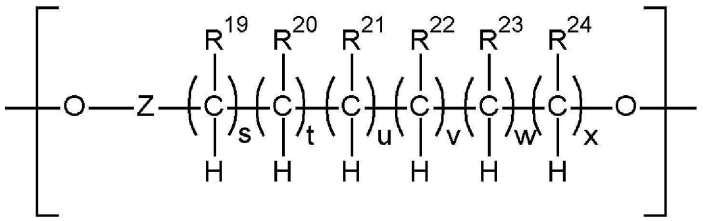
に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
請求項１に記載のグラフトポリマー。
【請求項３】
前記ポリマー主鎖Ａにおいて、
・　R^1は水素原子又はメチル基を表し、
・　ｂ、ｃ、ｄ、ｅは０であり、
・　ａは１であり、
・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある前記炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の炭素原子は２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
請求項１に記載のグラフトポリマー。
【請求項４】
前記ポリマー主鎖Ａにおけるエーテル基の数対エステル基の数の比は、４～１００である、請求項１～３のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。
【請求項５】
前記ポリマー主鎖Ａにおいて、これは、１～２５個の一般式（ＩＩ）：
【化２】



(II)

（式中、
・　左側の－ＣＯ－単位は、前記ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合してエステル単位を形成しており、
・　右側の－ＣＯ－単位は、前記ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　R^7、R^8、R^9、R^{10}、R^{11}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋ、ｍ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑは、互いに独立に、０又は１の整数であり、ｇ～ｋの合計は１～５であり、ｍ～ｑの合計は１～５であり、
・　Ｙは、０～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内の前記炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素と、
式（Ｉ）及び（ＩＩ）の構造要素の－ＣＯ－単位とエステル結合を形成するのに適した数の一般式（ＩＩＩ）：

【化３】



(III)

（式中、
・　左側の－Ｏ－単位は、前記ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており、
・　右側の－Ｏ－単位は、前記ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　ｓ、ｔ、ｕ、ｖ、ｗ、ｘは、互いに独立に、０又は１の整数であり、ｓ～ｘの合計は２～６であり、
・　Ｚは、０～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内の前記炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）のポリアルキレンオキシド単位と、
を含み、
但し、式（Ｉ）の構造要素と合わせたエステル基の総数は、前記ポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関し規定したエステル基の最大数を超えない、請求項１～４のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。
【請求項６】
前記ポリマー主鎖Ａにおいて、
・　R^{13}、R^{19}は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
・　R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{14}、R^{15}、R^{20}、R^{21}、R^{24}は水素原子を表し、
・　ｇ、ｈ、ｐ、ｑ、ｖ、ｗは０であり、
・　ｋ、ｍ、ｓ、ｘは１であり、
・　ｉ、ｊ、ｎ、ｏ、ｔ、ｕは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ｉ～ｊの合計は０又は２であり、ｎ～ｏの合計は０又は２であり、ｔ～ｕの合計は０又は２であり、
・　Ｙは、３～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Ｚは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個又は４個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある前記炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの１個又は３個の炭素原子は、それぞれ２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
請求項１～５のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。
【請求項７】
前記ポリマー主鎖Ａにおいて、
・　R^{13}、R^{19}は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
・　R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{14}、R^{15}、R^{20}、R^{21}、R^{24}は水素原子を表し、
・　ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑ、ｔ、ｕ、ｖ、ｗは０であり、
・　ｋ、ｍ、ｓ、ｘは１であり、

・　Ｙは、３～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Ｚは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある前記炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの１個の炭素原子は、２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
請求項１～６のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。
【請求項８】
　前記ポリマー主鎖Ａにおいて、構造要素（Ｉ）の数対構造要素（ＩＩ）の数の比は、０．５～８である、請求項１～７のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。
【請求項９】
　前記ポリマー主鎖Ａにおいて、構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）は、前記ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの分子量の８０～１００％を構成する、請求項１～８のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。
【請求項１０】
　（Ａ）グラフト基体としてのポリマー主鎖及び（Ｂ）前記ポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、
前記ポリマー主鎖（Ａ）は、
ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（ＰＡＧ－ＤＯ）、
ｉｉ）ＰＡＧのジカルボン酸（ＰＡＧ－ＤＣ）及び／又は
ｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸モノオール（ＰＡＧ－ＭＣ）
並びに化合物ｉｉ）に加えて存在することができる、任意選択的な他の非高分子ジカルボン酸化合物
を含む縮合により得ることができ、
少なくともｉｉｉ）から選択される化合物が存在するか、又はｉ）及びｉｉ）のみが存在する場合は、少なくとも２個の内部エステル基が存在するかのいずれかであり、
前記ＰＡＧは、１，２－アルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド若しくは２，３－ペンテンオキシドから選択される少なくとも１種のモノマーを重合することにより得られるものであるか；１，４－ジオール若しくはその環状若しくはオリゴマー類似体から選択される少なくとも１種のモノマーを重合することにより得られるものであるか、若しくは前記ＰＡＧはこの種の１，４－ジオールのポリマーエーテルをベースとするものであるか；１，６－ジオール若しくはその環状若しくはオリゴマー類似体から選択される少なくとも１種のモノマーを重合することにより得られるものであるか、若しくは前記ＰＡＧはこの種の１，６－ジオールのポリマーエーテルをベースとするものであるか；又はこれらの任意の混合物のいずれかを任意の比で重合することにより、特定のポリマー単位のブロックとして、若しくは統計的ポリマー構造体として、若しくは特定のモノマーの１若しくは複数のホモブロックと、１種を超えるモノマーを含む１若しくは複数の統計的ブロックとを含むポリマー、並びにこれらの任意の組合せのいずれか、例えば、異なるモノマーの幾つかの異なるブロックを有するポリマー、又は２種の異なるモノマーのブロックを有するポリマー、２種以上のモノマーの統計的混合物のブロックを有するポリマーなどとして得られ、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）から選択される少なくとも１種のモノマー及びｉｉ）モノマーＢ１と重合可能な任意選択的な少なくとも１種の更なるオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）をラジカル重合させることにより得ることができる、
グラフトポリマー。
【請求項１１】

前記ポリマー主鎖Ａは、重量平均分子量Ｍｗが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６、好ましくは２～４、より好ましくは２．２～３．５であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、前記化合物ｉｉｉ）に加えて、更なる低分子量ジ炭酸を含むことができる、請求項１０に記載のグラフトポリマー。

【請求項１２】

（Ａ）ポリマー主鎖Ａ及び（Ｂ）前記ポリマー主鎖Ａにグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、

ポリマー主鎖Ａは、共有結合性エステル結合によって結合している少なくとも１種、好ましくは少なくとも２種、より好ましくは少なくとも３種の異なるポリマー副単位から得ることができ：任意選択的に更なる低分子量ジカルボン酸化合物を含み、前記ポリマー主鎖は、

ａ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）の少なくとも１種のモノオールモノ炭酸（ＰＡＧ－ＭＣ）の、それ自体とのエステル化反応；

ｂ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）の少なくとも１種のジオール（ＰＡＧ－ＤＯ）と、末端基として２個の炭酸を含む、すなわち、前記ＰＡＧ）の両末端に炭酸基を含む、少なくとも１種のＰＡＧ（ＰＡＧ－ＤＣ）とのエステル化反応；又は

ｃ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）の少なくとも１種のモノオールモノ炭酸（ＰＡＧ－ＭＣ）と、ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）の少なくとも１種のジオール（ＰＡＧ－ＤＯ）及び末端基として２個の炭酸を含む、すなわち、前記ＰＡＧの両末端に炭酸基を含む少なくとも１種のＰＡＧ（ＰＡＧ－ＤＣ）とのエステル化反応；

により得ることができ、

任意選択的に、ａ）、ｂ）及びｃ）のそれぞれの中に、前記化合物「ＰＡＧ－ＤＣ」に加えて、少なくとも１種の低分子量ジ炭酸が含まれていてもよく；

前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）から選択される少なくとも１種のモノマー及びｉｉ）モノマーＢ１と重合可能な任意選択的な少なくとも１種の更なるオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）をラジカル重合させることにより得ることができる、

グラフトポリマー。

【請求項１３】

前記ポリマー主鎖は、選択肢ｃ）による前記反応から得ることができる、請求項１２に記載のグラフトポリマー。

【請求項１４】

請求項１０～１３のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、

前記ＰＡＧ－ＤＯ、ＰＡＧ－ＤＣ及びＰＡＧ－ＭＣの前記ＰＡＧは、１種、２種、３種、４種又はそれを超える種類の異なるアルキレンオキシドモノマー、好ましくは３種のみ、より好ましくは２種のみ、最も好ましくは１種のみからなるＰＡＧ単位から独立に選択することができ、

１種を超えるアルキレンオキシドモノマーが含まれる場合、前記ＰＡＧの構造は、ブロックコポリマー、ランダムポリマー又はブロック単位（各ブロックは、ホモブロックであるか又はそれ自体がランダムブロックである）及び２種以上のアルキレンオキシドから構成される統計的／ランダム部分が混ざった構造を含むポリマーであり、

前記アルキレンオキシドは、好ましくは、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド、２，３－ペンテンオキシド又はＣ５～Ｃ１０－アルキレンオキシド、好ましくはＣ２～Ｃ４、より好ましくはＣ２及びＣ３、最も好ましくはＣ２のみのアルキレンオキシドの群から選択され；

各ＰＡＧ単位は、ブロックポリマー、ランダムポリマー又はブロック－ランダム構造が混ざったポリマーであり得、

１種を超えるＰＡＧ－ＤＯ、ＰＡＧ－ＤＣ及び／又はＰＡＧ－ＭＣが使用された場合、各

ＰＡＧ－ＤＯ、ＰＡＧ－ＤＣ及びＰＡＧ－ＭＣは、前記ＰＡＧ単位について記載した構造から独立に選択され得る、グラフトポリマー。
【請求項１５】
請求項１～１４のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）を、０．２％超、好ましくは１重量％超（前記グラフトポリマーの総重量に対し）含む、グラフトポリマー。
【請求項１６】
請求項１～１５のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
前記ポリマー主鎖（Ａ）を２０～９５重量％と、前記ポリマー側鎖（Ｂ）を５～８０重量％（前記グラフトポリマーの総重量に対し）とを含む、グラフトポリマー。
【請求項１７】
請求項１～１６のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
前記ポリマー主鎖Ａを、４０～８５重量％、より好ましくは５０～８０重量％、更に好ましくは５５～７５重量％と、前記ポリマー側鎖（Ｂ）を、１５～６０重量％、好ましくは２０～５０重量％、より好ましくは２０～５０重量％、更に好ましくは２５～４５重量％（前記グラフトポリマーの総重量に対し）と、を含み、前記ポリマー主鎖は、好ましくは、ＰＡＧ単位としてのエチレンオキシドのみからなる、グラフトポリマー。
【請求項１８】
請求項１～１７のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
重量平均分子量Ｍｗが、５００～５０００００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは２０００～２０００００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは５０００～１０００００ｇ／ｍｏｌ、更に好ましくは７５００～５００００ｇ／ｍｏｌである、グラフトポリマー。
【請求項１９】
請求項１～１８のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
多分散度Ｍｗ／Ｍｎが１．２～６、好ましくは好ましくは４以下、より好ましくは３．５以下、更に好ましくは３以下、最も好ましくは１．５～２．５の範囲にある、グラフトポリマー。
【請求項２０】
請求項１～１９のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）及び前記モノマー（Ｂ１）とは異なる任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）を含み、好ましくは、ビニルエステルモノマー（Ｂ１）の総量の少なくとも１０重量パーセントは、好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、最も好ましくは酢酸ビニルから選択され、ビニルエステルの残量は、他の任意の公知のビニルエステルとなり得、ビニルエステルとして、好ましくは少なくとも８０重量パーセント、更に好ましくは少なくとも９０重量パーセントは、酢酸ビニルが使用され、最も好ましくは、基本的に酢酸ビニルのみ（すなわち、約１００重量％又は１００重量％でさえある）が使用される、グラフトポリマー。
【請求項２１】
請求項１～２０のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
前記任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）は、本明細書に定義したモノマーＢ２ａ及びモノマーＢ２ｂから選択され、
Ｂ２は、好ましくは、Ｎ－ビニルラクタム、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｃ１～Ｃ８－アルキル基で置換されたこれらの誘導体、例えば、３－メチル－、４－メチル－又は５－メチル－Ｎ－ビニルピロリドンから、好ましくはＮ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムから、より好ましくはＮ－ビニルピロリドンから選択され、
Ｂ２ｂは、好ましくはアクリル酸及びこれらの誘導体、例えば、置換基が、前記アクリル酸の２－又は３－位の炭素原子上にあり、互いに独立に、Ｃ１～Ｃ４－アルキル、－ＣＮ

及び－ＣＯＯＨからなる群から選択される、置換アクリル酸、例えばメタクリル酸から選択される、カルボン酸の、塩及びエステルから好ましく選択され、前記塩は、好ましくは、これらの酸と、アルカノールアミン、例えば、好ましくはエタノールアミンとの塩であり、前記エステルは、好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸のエステル、特により好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸と、Ｃ１～Ｃ１０－アルカノール、より好ましくはＣ１～Ｃ６－アルカノールとのエステルである、グラフトポリマー。

【請求項２２】

請求項１～２１のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、

ビニルエステルモノマー（Ｂ１）の量は、少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）の１～１００重量％、好ましくは３０～１００重量％、より好ましくは６０～１００重量％、最も好ましくは８０～１００重量％であり、前記少なくとも１種のビニルエステルモノマーは、好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、最も好ましくは酢酸ビニルから選択され、

前記任意選択的な少なくとも１種の更なるモノマー（Ｂ２）、好ましくは、Ｂ２ａ－モノマー（本明細書に定義したもの）のみ、より好ましくはＮ－ビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみの量は、０～９９％、好ましくは０～７０重量％、より好ましくは０～４０重量％、最も好ましくは０～２０重量％である、グラフトポリマー。

【請求項２３】

請求項１～２２のいずれか一項に記載の少なくとも１種のグラフトポリマーを得るためのプロセスであって、

ｉ）少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）と、

ｉｉ）モノマーＢ１と重合可能な任意選択的な少なくとも１種の更なるオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）と、

を、少なくとも１種のポリマー主鎖（Ａ）の存在下に、好適なラジカル開始剤を使用するラジカル重合によって重合させる、プロセス。

【請求項２４】

請求項２３に記載のプロセスであって、

前記少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）の量は、モノマーＢの総量の重量％を基準として、１～１００重量％、好ましくは３０～１００重量％、より好ましくは６０～１００重量％、最も好ましくは８０～１００重量％であり、前記少なくとも１種のビニルエステルモノマーは、好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、最も好ましくは酢酸ビニルから選択され、ビニルエステルの残量は、他の任意の公知のビニルエステルとなり得、ビニルエステルとして、モノマーＢ１の総重量の、好ましくは少なくとも８０重量パーセント、更に好ましくは少なくとも９０重量パーセントは、酢酸ビニルが使用され、最も好ましくは、基本的に酢酸ビニルのみ（すなわち、約１００重量％又は１００重量％でさえある）が使用され、

前記任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）は、本明細書に定義したモノマーＢ２ａ及びモノマーＢ２ｂから選択され、

－　Ｂ２ａは、好ましくは、－Ｎ－ビニルラクタム、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｃ１～Ｃ８－アルキル基で置換されたこれらの誘導体、例えば、３－メチル－、４－メチル－又は５－メチル－Ｎ－ビニルピロリドンから、好ましくはＮ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムから、より好ましくはＮ－ビニルピロリドンから選択され、

－　Ｂ２ｂは、好ましくはアクリル酸及びこれらの誘導体、例えば、置換基が、前記アクリル酸の２－又は３－位の炭素原子上にあり、互いに独立に、Ｃ１～Ｃ４－アルキル、－ＣＮ及び－ＣＯＯＨからなる群から選択される、置換アクリル酸、例えばメタクリル酸から選択される、カルボン酸の、塩及びエステルから好ましく選択され、前記塩は、好ましくは、これらの酸と、アルカノールアミン、例えば、好ましくはエタノールアミンとの塩

であり、前記エステルは、好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸のエステル、特により好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸と、Ｃ１～Ｃ１０－アルカノール、より好ましくはＣ１～Ｃ６－アルカノールとのエステルであり、
（Ｂ２）の量は、モノマーＢの総量を基準として、０～９９％、好ましくは０～７０重量％、より好ましくは０～４０重量％、最も好ましくは０～２０重量％である、プロセス。
【請求項２５】
前記モノマーＢ２は、Ｎ－ビニルラクタム、好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみである、請求項２３又は２４に記載のプロセス。
【請求項２６】
請求項２３～２５のいずれか一項に記載のプロセスであって、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）を得るために、少なくとも１種のモノマー（Ｂ１）と前記任意選択的な少なくとも１種の更なるモノマー（Ｂ２）とを、少なくとも１種のポリマー主鎖（Ａ）と、フリーラジカル形成性開始剤（Ｃ）と、所望により、構成成分（Ａ）、（Ｂ１）、任意選択的な（Ｂ２）及び（Ｃ）の総和を基準として最大５０重量％の少なくとも１種の有機溶媒（Ｄ）と、の存在下において、前記開始剤（Ｃ）の分解半減期が４０～５００分となる平均重合温度で、反応混合物中の、未変換のグラフトモノマー（Ｂ１）及び任意選択的な（Ｂ２）及び開始剤（Ｃ）の割合が、前記ポリマー主鎖（Ａ）に対し常に定量的に不足した状態に維持されるような形で重合させることを含む、プロセス。
【請求項２７】
請求項１～２２のいずれか一項に記載の少なくとも１種のグラフトポリマー又は請求項２３～２６のいずれか一項に記載のプロセスにより得ることができる少なくとも１種のグラフトポリマーの、
洗浄用組成物、布地ケア及びホームケア製品、業務用清掃用製品、化粧品又はパーソナルケア製品、原油用エマルジョンブレーカーなどの油田用配合物、インクジェットインク用顔料分散体及び前記グラフトポリマーを含有するインク、電気メッキ製品、セメント系組成物、ラッカー、塗料、農芸化学的配合物中における使用。
【請求項２８】
洗浄用組成物中及び／又は布地ケア及びホームケア製品中、好ましくは洗浄用組成物中における、請求項２７に記載の使用であって、前記洗浄用組成物は、好ましくは、洗濯用洗剤配合物又は食器洗浄用洗剤配合物である、使用。
【請求項２９】
前記洗浄用組成物は、少なくとも１種の酵素、好ましくは、リパーゼ、ヒドロラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、マンナナーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、キシラナーゼ、デオキシリボヌクレアーゼ、ディスパーシン、ペクチナーゼ、オキシドレダクターゼ、クチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼのうちの１種又は複数種から選択される酵素、より好ましくは上に述べた種類の少なくとも２種を追加で含む、請求項２８に記載の使用。
【請求項３０】
前記洗浄用組成物、例えば、布地ケア及びホームケア製品並びに業務用（Ｉ＆Ｉ）清掃用製品は、油性及び脂肪性汚れを除去するため、粘土などの固体汚れを除去するため、布地表面の黒ずみ汚れを防止するため、再汚染を低減若しくは回避するため、並びに／又はスケーリング防止剤としてのものである、請求項２８又は２９のいずれか一項に記載の使用。
【請求項３１】
前記少なくとも１種のグラフトポリマーは、前記洗浄用組成物中に、それぞれ、このような組成物又は製品の総重量に対し、約０．１重量％～約２０重量％、好ましくは約０．２５重量％～１５重量％、より好ましくは約０．５重量％～約１０重量％、更に好ましくは約１重量％～約５重量％の濃度、最も好ましくは３重量％以下の量で存在し、このような洗浄用組成物又は製品は、任意選択的に、界面活性剤系を約１重量％～約７０重量％を更に含む、請求項２８～３０のいずれか一項に記載の使用。

【請求項３２】
請求項１～２２のいずれか一項に記載の少なくとも１種のグラフトポリマー又は請求項２３～２６のいずれか一項に記載のプロセスにより得ることができる少なくとも１種のグラフトポリマーを含む洗浄用組成物、好ましくは洗濯用洗剤配合物又は食器洗浄用洗剤配合物であって、前記少なくとも１種のグラフトポリマーは、前記洗浄用組成物中に、前記少なくとも１種のグラフトポリマーが、このような組成物又は製品の総重量に対し、約０．０１％～約２０％、好ましくは約０．０５％～１５％、より好ましくは約０．１％～約１０％、最も好ましくは約０．５％～約５％の範囲の量で存在する濃度で存在する、洗浄用組成物。
【請求項３３】
少なくとも１種の酵素、好ましくは１種又は複数種の、リパーゼ、ヒドロラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、マンナナーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、キシラナーゼ、デオキシリボヌクレアーゼ、ディスパーシン、ペクチナーゼ、オキシドレダクターゼ、クチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼから選択される酵素、より好ましくは上に述べた種類の少なくとも２種を含む、請求項３２に記載の洗浄用組成物。
【請求項３４】
２－フェノキシエタノールからなる群から選択される抗菌剤を更に含み；好ましくは、前記抗菌剤を前記組成物の２ｐｐｍ～５重量％の範囲の量で含み；より好ましくは、フェノキシエタノールを０．１～２％含む、請求項３２又は３３に記載の洗浄用組成物。
【請求項３５】
４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテルを、それぞれ前記組成物の重量の０．００１～３％、好ましくは０．００２～１％、より好ましくは０．０１～０．６％の濃度で含む、請求項３２～３４のいずれか一項に記載の洗浄用組成物。
【請求項３６】
請求項３２～３５のいずれか一項に記載の洗浄用組成物を微生物による汚染又は増殖から保護する方法であって、２－フェノキシエタノールからなる群から選択される抗菌剤を、溶媒として水を含む水性組成物である前記組成物に添加することを含む、方法。
【請求項３７】
布地を洗濯する又は硬質表面を清掃する方法であって、布地又は硬質表面を、請求項３２～３６のいずれか一項に記載の洗浄用組成物で処理することを含み、前記組成物は、４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテルを含み、好ましくは４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテルを、それぞれ前記組成物の重量に対し０．００１～３％、好ましくは０．００２～１％、より好ましくは０．０１～０．６％の濃度で含む、方法。
【請求項３８】
請求項１～２２のいずれか一項に記載の少なくとも１種のグラフトポリマー又は請求項２３～２６のいずれか一項に記載のプロセスにより得ることができる少なくとも１種のグラフトポリマーと、少なくとも１種の農芸化学的活性成分と、を含む農芸化学的組成物であって、好ましくは、前記グラフトポリマーを、前記農芸化学的組成物の総重量を基準として０．５～１０重量％の量で含む、農芸化学的組成物。
【請求項３９】
前記組成物は、顆粒水和剤若しくは水和剤（粉末）の形態にあるか、又は少なくとも１つの液相と、更に、任意選択的な少なくとも１つの分散相と、を含む組成物の形態にある、請求項３８に記載の農芸化学的組成物。
【請求項４０】
植物病原性真菌及び／又は望ましくない植物の生育及び／又は昆虫若しくはダニによる望ましくない攻撃を防除するため、並びに／又は植物の生育を調整するための方法であって、請求項３８又は３９のいずれか一項に記載の農芸化学的組成物を、特定の有害生物、その生息地、又は前記特定の有害生物から保護されるべき植物、土壌並びに／又は望まし

くない植物及び／若しくは有用な植物並びに／又はその生息地に作用させる、方法。
【請求項４１】
無脊椎有害生物を駆除又は防除する方法であって、前記有害生物又はその食糧供給源、生息地若しくは繁殖地を、殺有害生物有効量の、請求項３８又は３９のいずれか一項に記載の農芸化学的組成物と接触させることを含む、方法。
【請求項４２】
生育している植物を無脊椎有害生物による攻撃又は寄生から保護する方法であって、植物又は前記植物が生育している土壌若しくは水を、殺有害生物有効量の、請求項３８又は３９のいずれか一項に記載の農芸化学的組成物と接触させることを含む、方法。
【請求項４３】
種子１００ｋｇ当たり０．１ｇ～１０ｋｇの量の、請求項３８又は３９のいずれか一項に記載の農芸化学的組成物を含む、種子。
【請求項４４】
無脊椎有害生物による寄生又は感染から動物を治療又は保護するための方法であって、前記動物を、殺有害生物剤的有効量の、請求項３８又は３９のいずれか一項に記載の農芸化学的組成物と接触させることを含む、方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、その上にグラフトされたポリマー側鎖（Ｂ）を有するグラフト基体としてのポリマー主鎖（Ａ）を含む、新規なグラフトポリマーに関する。
【０００２】
ポリマー主鎖（Ａ）は、構成単位として、ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（「ＰＡＧ」）、ｉｉ）ＰＡＧのジ炭酸及び／又はｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸－モノオール（上に述べた化合物ｉ）、ｉｉ）及びｉｉｉ）に関し言及したヒドロキシル基及びカルボキシル基は全てＰＡＧの末端基である）を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマー（「ＰＡＧ－エステル」ポリマー）であり、ｉ）及びｉｉｉ）のみが存在する場合は、ＰＡＧ－エステルポリマー内に少なくとも２個の内部エステル基が存在し、そのようなポリマー主鎖は、好ましくは、重量平均分子量Ｍｗが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、化合物ｉｉｉ）に加えて更なる低分子量ジ炭酸が含まれていてもよい。
【０００３】
このポリマー主鎖（Ａ）は、構成単位ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（「ＰＡＧ」）、ｉｉ）ＰＡＧのジ炭酸及び／又はｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸－モノオール（上に述べた化合物ｉ）、ｉｉ）及びｉｉｉ）に関し言及したヒドロキシル基及びカルボキシル基は全てＰＡＧの末端基である）を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマー（「ＰＡＧ－エステル」ポリマー）と表すこともでき、ｉ）及びｉｉｉ）のみが存在する場合は、ＰＡＧ－エステルポリマー内に少なくとも２個の内部エステル基が存在し、化合物ｉｉ）に加えて更なる低分子量ジ炭酸が含まれていてもよい。
【０００４】
ポリマー主鎖（Ａ）に結合しているポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）ビニルエステルモノマー（Ｂ１）及び更なるモノマー（Ｂ２）から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができる。
【０００５】
このようなＰＡＧ－エステルポリマーをベースとする本発明のグラフトポリマーは、従来のポリアルキレンオキシドポリマーをベースとする従来のグラフトポリマーと比較して非常に高い生分解性を示す。
【０００６】
更に本発明は、この種のグラフトポリマーを得るためのプロセスにも関し、このプロセ

スは、好ましくはフリーラジカル重合により実施される。
【０００７】
更に本発明は、この種のグラフトポリマーの、例えば、布地ケア及びホームケア製品並びに香料の配合物における使用に関する。
【０００８】
本発明はまた、この種のグラフトポリマーを含む、布地ケア及びホームケア製品自体並びに少なくとも１種の香料の配合物自体にも関する。
【背景技術】
【０００９】
ポリアルキレンオキシドは幅広い用途を有する重要なポリマーである。その中でも、これらは、溶媒、粘稠性向上剤、乳化剤、分散剤、保護コロイド、可塑剤、離型剤に加えて、接着剤やグラフトポリマーなどの多様なポリマーの製造における成分又は原料として使用されている。様々な技術的用途以外にも、これらは例えば、化粧料又は洗浄及び清掃（ｗａｓｈｉｎｇ　ａｎｄ　ｃｌｅａｎｉｎｇ）剤などの様々な消費者製品にも使用されている。
【００１０】
これらはまた、以下に例示する更なるグラフトポリマーを製造するための主成分としても広く使用されている。
【００１１】
しかし、この種の消費者製品は使用後に一定量が洗い流されてしまい、もしこれらに生分解性が付与されていない場合、或いは下水処理場で取り除かれなかった場合は、最終的に河川や海洋中でマイクロプラスチックとなる可能性がある。本発明の過程で、ポリアルキレンオキシドは、分子量が数百ｇ／ｍｏｌ～最大数千ｇ／ｍｏｌの範囲では生分解性が低下することが認められた。しかしながら、本発明により記載するポリマーは、好ましくはラジカルグラフト重合により製造され、先行技術と比較して生分解性が向上している。
【００１２】
様々な国で、特に化粧品におけるマイクロプラスチックを禁止するための取り組みが既に始まっている。こうした不溶性マイクロプラスチックの禁止に留まらず、消費者製品に使用される可溶性ポリマーに対する将来的な要件に関し、熱心な意見交換が行われている。したがって、この種の用途に用いるためのより高い生分解性を有する成分を見極めることが強く望まれている。ポリエチレングリコール主鎖を有する、ラジカルにより生成したグラフトポリマーでさえも、ポリエチレングリコール主鎖が上に述べた範囲内の分子量を有する場合、特に、分子量が数千ｇ／ｍｏｌを超える場合は、廃水中においてごく限られた生分解性しか示さない。
【００１３】
M_wが６００ｇ／ｍｏｌである低分子量ポリエチレンオキシドは容易に生分解するが、一方で、M_wが６０００ｇ／ｍｏｌであるポリエチレンオキシドは不十分な生分解性しか示さない。ＢＡＳＦ社のＰｌｕｒｉｏｌ（登録商標）Ｅ６００に関する安全データシートの２０２１年１月５日付の改訂版２．０．では、M_w＝６００ｇ／ｍｏｌのポリエチレングリコールのＯＥＣＤ　３０１Ａに準拠して測定されたＤＯＣ値（溶存有機炭素）は７０％を超えることが確認されている。それとは対照的に、M_w＝６０００ｇ／ｍｏｌであるポリエチレングリコールの場合、ＢＡＳＦ社のＰｌｕｒｉｏｌ（登録商標）Ｅ６０００Ｐｅｌｌｅｔに関する安全データシートの２０１８年８月１０日付けの改訂版２．０には、生分解性が不十分でしかないと述べられており、ＯＥＣＤ　３０１Ｂに準拠するCO_2の生成量は、理論値（６０ｄ）に対しわずか１０～２０％である。
【００１４】
古典的なポリアルキレンオキシドは、両末端にＯＨ基を有するオキシアルキレン基のポリマー鎖を含む。一方、先行技術においては、特定の特性を示し、特定の用途に用いることが可能な、官能基化された末端基を有するポリアルキレンオキシドも知られている。
【００１５】

このような従来のポリアルキレンオキシドをベースとするグラフトポリマーは生分解性が驚くほど低いことが認められており、これは、純粋なポリアルキレンオキシドの生分解性を元に算出した予想される生分解度よりも大幅に低くなることが多い。

【００１６】

このような従来のポリアルキレンオキシドをベースとするグラフトポリマーの生分解性は、一般に、未修飾ポリアルキレンオキシド及び未修飾ポリアルキレングリコールと比較すると、重合性モノマーがこのような主鎖上にラジカルグラフト化することによって、ポリアルキレンオキシド（多くの場合、２つのヒドロキシ末端基を有するポリアルキレンオキシドが用いられ、したがってこのようなヒドロキシル基を有するポリアルキレンオキシドは、一般に「ポリアルキレングリコール」と称される）の修飾度が増加するに従い（すなわち、主鎖上の側鎖数が増加するに従い）、低下する。その理由の一部として、ポリアルキレンオキシド／グリコールの分解がそれぞれの末端基から開始し、その後、ポリマー鎖に沿って分解が続くと思われるため、生分解機構が阻害されることが挙げられる。つまり、ポリマー側鎖が主鎖上にグラフトされることによって、主鎖の炭素原子上に分岐が追加されると、分解が妨げられ、完全に停止してしまう可能性もある。その結果として、グラフト化の度合いが高くなるほど（すなわち、主鎖に結合している側鎖が増えるほど）、そのようなグラフトポリマーの生分解度が低くなると考えられる。生憎なことに、一般に、分岐度が高い方が、所望の用途における性能が高くなることも認められている。その理由は、未修飾の主鎖と、グラフトポリマーの側鎖を構成することになる（結合していない／グラフト化していない）ホモポリマーとの単純混合物の別々の特性と比較して、新しくできるグラフトポリマーに特定の特性を発揮させるには、側鎖の量を増やすだけで、主鎖の化学構造が十分に変化するためである。

【００１７】

したがって、優れた適用性能を有する好適なグラフトポリマーと、未修飾の主鎖（すなわち、未修飾のポリアルキレンオキシド／グリコール）の生分解度という相反する特性を組み合わせるという難題は現時点において解決していない。

【００１８】

したがって、グラフト基体の生分解性を改善すると共に、グラフトポリマーの全体的な構造を維持する、つまり、適用性能を維持するか又は向上さえさせることによって、このようなポリアルキレンオキシドをベースとするグラフトポリマーの生分解を改善することが求められていた。

【００１９】

したがって本発明は、グラフト基体の生分解性を改善することと、そのような改善されたグラフト基体をベースとするグラフトポリマーであって、このグラフトポリマー自体が、「標準的な」ポリアルキレンオキシドポリマーをベースとする類似のグラフトポリマーよりも生分解性が向上しており、それでも尚、標的とする様々な用途における性能は同等であるか又は向上さえしているようなグラフトポリマーを提供することと、に関する。

【００２０】

ポリアルキレンオキシドエステルに関する先行技術

中国特許出願公開第１１０４９８９１５Ａ号明細書には、エステル基で官能基化されたヒドロキシ化合物、例えば、２，２－ジメチル－３－ヒドロキシプロピオン酸メチルをエチレンオキシドと重合させることにより、オメガヒドロキシポリエチレンオキシドアルファエステル中間生成物とし、次いでこれを加水分解することにより、対応するオメガヒドロキシアルファカルボキシポリエチレンオキシドとする、オメガヒドロキシアルファカルボキシポリエチレンオキシドの調製が開示されている。このＣＯＯＨ末端基は、例えば、生物学又は医療分野にそれらを使用することを目的として、修飾ポリエチレンオキシドを形成する際に、他の分子との反応部位としての役割を果たすと述べられている。

【００２１】

米国特許第２，５８５，４４８号明細書には、ＯＨ末端基の一方又は両方が芳香族又は脂肪族カルボン酸でエステル化されたポリエチレンオキシドが記載されている。モノ－及

びジエステルが可塑剤として有用であると述べられている。

【００２２】

他の文書は、通常、オキソクラウンエーテルと呼ばれる環状ポリエーテルエステルに関するものである。オキソクラウンエーテルは、環内に少なくとも１個のエステル基を有する環状ポリアルキレンオキシドである。

【００２３】

特開昭５５－１４３９８１号明細書には、通常、オキソクラウンエーテルと呼ばれる環状ポリエーテルエステルの調製が開示されている。ここに述べられているオキソクラウンエーテルは、２～９個のエーテル基及び１～２個のエステル基を有する環状エステルである。これらは、多段階合成により合成されており、ポリエチレンオキシドから出発して、これを金属ナトリウムを用いてポリエチレンオキシドのモノナトリウム塩に変換し、ブロモ酢酸ナトリウムを添加しながら臭化ナトリウムを脱離させ、更に、得られたカルボキシレート基に、塩化ｐ－トルエンスルホニル（塩化トシルとも呼ばれる）を脱離基として添加し、ω－ヒドロキシ－α－トシルエステルを、鋳型となる金属イオンの存在下に、トシル基を脱離しながら分子内環化させることによって対応するオキソクラウンエーテルを得ている。オキソクラウンエーテルは、例えば、有機合成、分離、分析、生化学及び製薬において、主にアルカリ金属及びアルカリ土類金属陽イオンの錯形成剤として使用されると述べられている。

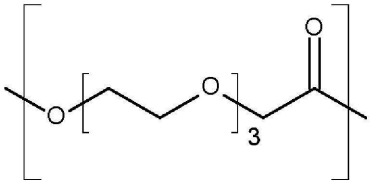
【００２４】

Ｙ．Ｎａｋａｔｓｕｊｉ ｅｔ ａｌ．，Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ（１９８１）４２－４４にも、３～５個のエーテル基及び１個のエステル基を有するオキソクラウンエーテルの調製が記載されている。ポリエチレンオキシドを、金属ナトリウム及びブロモ酢酸と反応させることにより、末端にメタンカルボキシレート基を有するポリエチレンオキシドが得られ、次いでこれがメタノールでエステル化される。得られたω－ヒドロキシ－α－メチルエステルは、次いで分子内エステル交換により直接環化させることによって対応するオキソクラウンエーテルにされるか、又は鹸化することによって末端カルボン酸基及びＯＨ基を有するポリエチレンオキシドとし、次いで脱水により分子内環化されるかのいずれかである。

【００２５】

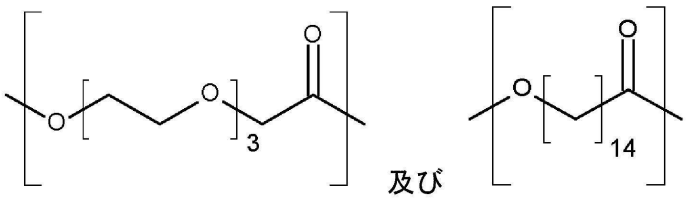
Ｌ．ｖａｎ ｄｅｒ Ｍｅｅ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．Ｐａｒｔ Ａ，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍ．４４（７）（２００６）２１６６－２１７６には、トリエチレングリコールをブロモ酢酸ｔ－ブチルで臭化ナトリウムを脱離させながら変換し、得られたｔ－ブチルエステルを二塩化コバルトの存在下に環化させることによる、２－オキサ－１２－クラウン－４－エーテルの調製が開示されている。更に著者らは、得られた２－オキサ－１２－クラウン－４－エーテルを開環重合することと、２－オキサ－１２－クラウン－４－エーテル及びω－ペンタデカノラクトンを、触媒としてのＮｏｖｏｚｙｍ４３５及びベンジルアルコールの存在下に共重合させることにより、

【化１】



単位又は

【化２】



単位の混合物のいずれかを含む線状ポリマーとすることと、を開示している。オキソクラウンエーテルは、親水性ポリエステルを合成するための非常に興味深いモノマーであると述べられている。

【００２６】

末端基が官能基化されたポリアルキレンオキシド及びオキソクラウンエーテル以外にも、オキシアルキレン鎖内に官能基化された基を有する直鎖ポリアルキレンオキシドも、先行技術において知られている。

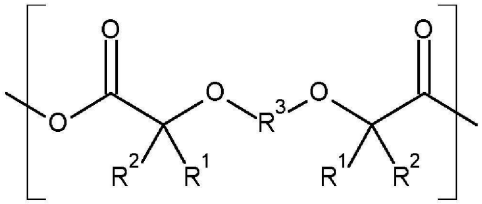
【００２７】

米国特許出願公開第２０１１／０，２０７，６３４号明細書には、カルボキシレート末端基を有するポリアルキレンオキシドの調製が開示されており、このポリアルキレンオキシド鎖は正確に１個のエステル基を含むことができる。ポリマー鎖内にカルボキシレート末端基及び１個のエステル基を有するポリアルキレンオキシドは、ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシド出発物質を、遷移金属触媒の存在下に、水素を脱離させながら塩基と反応させることにより調製される。エーテルカルボキシレートは、低刺激性アニオン性界面活性剤に有用であると述べられている。

【００２８】

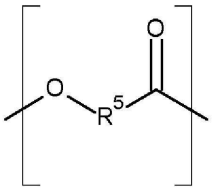
国際公開第２００１／０１２，２０３号パンフレットは、動物組織間に用いられる滅菌済み癒着防止バリアとして有用な新しい種類の外科用ポリマーに関するものであり、これは、第１繰り返し単位：

【化３】



（式中、R^1及びR^2は、独立に、水素又は$C_{1\sim8}$アルキル基であり、R^3は、$C_{2\sim12}$アルキレン基又は繰り返し単位が最大２０００であるオキシアルキレン基である）と、繰り返し単位が最大２０００であるオキシアルキレン基又は二価の単位：

【化４】



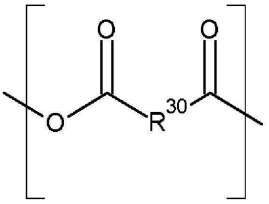
（式中、R^5は、最大１７個の炭素原子を有する特定のアルキレン基、３個の炭素原子及び１個の酸素原子を有する特定のオキシアルキレン基、３～７個のCH_2基及び１個のケト基を有する特定のケト単位又は２～６個のCH_2基及び１個の－Ｏ－ＣＯ－基を有する

特定のアルキルエステル基である）のいずれかである第２繰り返し単位と、を有するポリオキサエステルから形成されている。

【００２９】

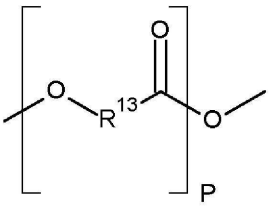
米国特許第６，１４７，１６８号明細書、米国特許第６，２２４，８９４号明細書、欧州特許第０，７７１，８３２号明細書及び欧州特許第０，７７１，８４９号明細書には、国際公開第２００１／０１２，２０３号パンフレットに規定されている繰り返し単位と、追加の第３繰り返し単位、とりわけ、二価単位：

【化５】



（式中、R^{30}は、二価のアルキレン、アリーレン又はアリールアルキレン基である）であるか又は二価単位：

【化６】



（式中、R^{13}は、最大１７個の炭素原子を有する特定のアルキレン基、３個の炭素原子及び１個の酸素原子を有する特定のオキシアルキレン基、３～７個のCH_2基及び１個のケト基を有する特定のケト基又は２～６個のCH_2基及び１個の－Ｏ－ＣＯ－基を有する特定のアルキルエステル基であり、Ｐは、ポリマーの数平均分子量が確実に１，０００，０００未満となるような整数である）であると述べられている第３繰り返し単位と、を含む、更なる外科用ポリマーが開示されている。

【００３０】

ここに引用した、オキシアルキレン鎖内に官能基化された基を有する直鎖ポリアルキレンオキシドに関する文書には、このような種類の官能基化されたポリアルキレンオキシドの具体的な用途、例えば、低刺激性アニオン性界面活性剤としてのその使用又は外科用器具の製造のための使用が述べられているが、環境問題、特にこの種のポリマーの生分解性については触れられていない。更に、これらの合成には、予め製造し、単離し、精製しておかなければならない少なくとも２種の単離された構成成分、例えば、ジカルボン酸及びジオールが必要であり、そのために製造が複雑化する。

【００３１】

ポリルアキレン（ｐｏｌｙｌａｋｙｌｅｎｅ）オキシド上のグラフトポリマーに関する先行技術

国際公開第２００７／１３８０５３号パンフレットには、グラフト基体としての水溶性ポリアルキレンオキシド（Ａ）とビニルエステル成分（Ｂ）を重合させることにより形成される側鎖とをベースとする両親媒性グラフトポリマーが開示されており、前記ポリマーは、アルキレンオキシド５０単位当たり平均１個未満のグラフト部位を有し、平均モル質量Ｍが３０００～１０００００である。しかし、国際公開第２００７／１３８０５３号パンフレットには、ブロックコポリマーをベースとする主鎖材料については記載されていない。更に、国際公開第２００７／１３８０５３号パンフレットには、当該明細書に開示さ

れている各グラフトポリマーの生分解性（ｂｉｏｄｅｇｒａｄａｂｉｌｉｔｙ）（「生分解（ｂｉｏｄｅｇｒａｄａｔｉｏｎ）」とも称する）に関する開示も含まれていない。

【００３２】

Ｙ．Ｚｈａｎｇ ｅｔ ａｌ．Ｊ．Ｃｏｌｌ．Ｉｎｔｅｒ．Ｓｃｉ ２００５，２８５，８０は、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ^{TM}型の主鎖をベースとする特定のグラフトポリマーの合成及び特性評価に関するものである。ジオキサン中、ビニルピロリドンのフリーラジカル重合をＰｌｕｒｏｎｉｃへの連鎖移動と同時に行うことによって、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ、すなわちポリ（エチレンオキシド）－ｂ－ポリ（プロピレンオキシド）－ｂ－ポリ（エチレンオキシド）（ＰＥＯ－ＰＰＯ－ＰＥＯ）ブロックコポリマーにポリ（ビニルピロリドン）がグラフトされる。しかし、Ｙ．Ｚｈａｎｇには、各グラフトポリマーのポリマー側鎖がビニルエステルモノマーをベースとするものであるとは開示されていない。更に、Ｙ．Ｚｈａｎｇは、当該文献に開示されているグラフトポリマーの生分解性についても一切開示していない。Ｙ．Ｚｈａｎｇには、このようなグラフトポリマーを布地ケア及びホームケア製品中に使用することに関する開示も含まれていない。

【００３３】

国際公開第０３／０４２２６２号パンフレットは、（Ａ）モノエチレン性不飽和単位を含まないポリマーグラフト骨格と、（Ｂ）それぞれ窒素含有複素環を含む２種の異なるモノエチレン性不飽和モノマー（Ｂ１）及び（Ｂ２）の共重合体から形成されるポリマー側鎖とを含むグラフトポリマーであって、側鎖（Ｂ）の量の比率はポリマー全体の３５～５５重量％であるグラフトポリマーに関する。しかし、国際公開第０３／０４２２６２号パンフレットによるグラフトポリマーは、主鎖上にグラフトされている各ポリマー側鎖が、ビニルエステルモノマーをベースとするものではない。それ以外にも、国際公開第０３／０４２２６２号パンフレットには、当該明細書に開示されているグラフトポリマーの生分解性に関する開示がない。

【００３４】

米国特許第５，３１８，７１９Ａ号明細書は、ビルダー（ｂｕｉｌｄｉｎｇ）特性、皮膜形成防止性、分散性及び結晶成長のスレッショルド抑制（ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ ｃｒｙｓｔａｌ ｉｎｈｉｂｉｔｉｎｇ）性を有する新規な種類の生分解性水溶性グラフトコポリマーであって、ポリアルキレンオキシド及び／又はポリアルコキシ化された材料を含む生分解性基材にグラフトされた、（ａ）酸官能性モノマーと、（ａ）と共重合可能な任意選択的な（ｂ）他の水溶性モノエチレン性不飽和モノマーとを含む、グラフトコポリマーに関する。しかし、米国特許第５，３１８，７１９Ａ号明細書には、各グラフトポリマー内にブロックコポリマー主鎖を使用することは開示されていない。更に、前記グラフトポリマーの各側鎖は、アクリル酸又はメタクリル酸などの酸官能性モノマーを多量に含むことが必須である。この種の酸モノマーは、本発明に関しては有用ではない。

【００３５】

ポリエチレングリコール及びポリアルキレングリコール上の他のグラフトポリマーは、国際公開第００－１８３７５号パンフレットからも知られており、これは、酢酸ビニルを用いたラジカル重合により修飾されたＰＥＧを使用しているが、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルカプロラクタム及び（メタ）アクリル酸などの更なるモノマーを使用することも特許請求されている。好ましい実施形態においては、酢酸ビニルがグラフトされたＰＥＧも例示されており、次いでこれを加水分解することにより、「ポリビニルアルコールで修飾された」ＰＥＧが得られ、その主な用途は、剤型を得るための医薬用コーティング剤、医薬用結合剤ポリマー又は皮膜形成剤である。

【００３６】

米国特許出願公開第２０１９－０３９０１４２Ａ１号明細書からは、主鎖としてのポリアルキレングリコールとグラフトされるモノマーとしてのビニルピロリドン及び酢酸ビニル（重合後に酢酸ビニルの加水分解を行わない）とから構成されることを除いて、国際公開第００－１８３７５号パンフレットのものと類似しているこの種のグラフトポリマーの、洗剤における使用が知られている。

【００３７】
米国特許第６８６７２６２Ｂ１号明細書には、油田のパイプライン内でガスハイドレートの生成防止に使用するためのグラフトポリマーであって、ポリアルキレングリコール、ポリエーテル又は主鎖中に少なくとも１個のヘテロ原子を有するポリマー上に、少なくともビニルラクタム、好ましくはビニルカプロラクタムがグラフトされており、任意選択的なグラフトモノマーとしてビニルエステルを更に含む、グラフトポリマーが開示されている。
【００３８】
国際公開第２００７０５１７４２Ａ１号パンフレットには、生分解性を有し得る、油田用途におけるガスハイドレート生成防止剤として、及び洗剤添加剤として、様々な用途に用いられる、ビニルラクタム及びそれよりも少量の酢酸ビニルをポリエチレングリコールにグラフトした形態のグラフトポリマーを調製するためのプロセスが開示されている。生分解が達成されたと言われているが、その数値は開示されていない。
【００３９】
国際公開第９１／１９７７８号パンフレットからは、グラフトポリマーが洗剤に使用されることが知られており、このグラフトポリマーは、グラフトされるモノマーとしてのモノエチレン性カルボン酸を、主鎖、例えば、アルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、グリセリン、ポリグリセリン又は上に述べた化合物と多価カルボン酸若しくは多価イソシアネートとの反応生成物上にグラフトすることにより得られる。
【００４０】
国際公開第２００７１３８０５４Ａ１号パンフレットには、洗剤に使用するための、酢酸ビニルをＰＥＧにグラフトしたポリマーが開示されている。
【００４１】
洗剤組成物は、概して、当該技術分野においてよく知られており、多くの異なる問題に対処するために多くの異なる方法で配合することができる。洗濯物を洗浄する過程で発生する問題の一つが、一般に発生する再汚染であり、その結果として布地が黒ずみ、例えば、欧州特許出願公開第３２６６８５８Ａ１号明細書に記載されているように、これを回避しようと努められている。
【００４２】
従来のポリアルキレンオキシドをベースとするグラフトポリマーは、例えば、欧州特許第２７８８４６７号明細書でも、自動食器洗浄用途において、例えば、硬質表面を乾燥させやすくするため使用されており；食器手洗い洗浄用配合物にも同様にこの種のグラフトポリマーが配合されている。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００４３】
目的
本発明の目的は、ホームケア及び洗濯用途、概して洗浄用途、農芸化学的配合物、並びに従来のポリアルキレンオキシドポリマー上にグラフトされたグラフトポリマーを使用する試験が行われてきた又は使用されると仮定されてきた他の典型的な用途などの、それらの典型的な用途に使用されるグラフトポリマーであって、従来のポリアルキレンオキシドをベースとする製品と同一又は少なくとも非常に類似した適用特性を有するが、より高い生分解性を有するグラフトポリマーを調製するために、ポリアルキレンオキシド、特にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ－１，２－ブチレンオキシド及びポリテトラヒドロフランの代替となり得る新規な種類の化合物を見出すことにあった。
【００４４】
並行して出願された欧州特許出願第２１１８０２３９．２号明細書には、ポリアルキレンオキシドを選択的に酸化した後にエステル化を行うことによる、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの調製が記載されている。これらのポリアルキレンオキシドエステル

ポリマーは、本発明のグラフトポリマーのグラフト基体としての役割を果たす。

【００４５】

本発明の目的はまた、このような新規なポリアルキレンオキシドエステルポリマーをベースとするグラフトポリマーであって、好ましくは、公知のポリアルキレンオキシド型ポリマーをベースとするグラフトポリマーと比較して生分解性が改善されている、グラフトポリマーを製造することにあった。

【００４６】

本発明の目的は、ビニルエステルモノマー及び任意選択的な他のビニルモノマーを重合させることにより得られるポリマーなどのポリマー側鎖をポリアルキレンオキシドエステルポリマー上にグラフトすることによって、このような新規なポリアルキレンオキシドエステルポリマーをベースとする新規なグラフトポリマーを提供することにあった。

【００４７】

更に本発明の目的は、この新規な化合物が様々な用途、特に洗剤用途の分野に有用であることを示すことにもあった。

【００４８】

更に、これらの新規なグラフトポリマーは、生分解性に関する有益な特性を有することに加えて、好ましくは、洗浄用組成物、布地ケア及びホームケア組成物、香料配合物、顔料分散物その他同種のものなどの組成物中に使用された場合の、その洗浄挙動、その分散特性及び／又は安定化特性に関しても、有益な特性を示すべきである。

【００４９】

所望される典型的な特性は、液体及び固形洗濯用配合物に適用した場合に、洗浄された布地の黒ずみ汚れが低減されるように、このグラフトポリマーが黒ずみ汚れ抑制性を示すことである。

【００５０】

本開示の他の箇所で言及するが、本明細書において使用される構成単位「ＰＡＧのジ炭酸」の製造については公知である。

【００５１】

しかしながら、ＰＡＧのモノオールモノ炭酸、すなわち、一方の末端にヒドロキシル基を有し、他方の末端に炭酸基を有するポリアルキレンオキシドポリマーの製造については知られていない。このようなプロセス及びこのような化合物は、既に述べた他の同時出願である欧州特許出願第２１１８０２３９．２号明細書の主題であり、本出願においてはこの新規な化合物を利用するので、このような構造及び製造プロセスを、当該明細書全体を参照することにより本明細書に援用する。

【００５２】

本明細書において使用される、グラフト基体自体としてのＰＡＧ－エステルポリマー主鎖は当業者に未だ知られていないが、この種の生成物を生成するためのプロセス及び生成物自体については、同じく既に述べた同時出願された特許出願である欧州特許出願第２１１８０２３９．２号明細書の主題であり、本出願においてはこの新規な化合物を利用するので、このような構造及び製造プロセスを、当該明細書全体を参照することにより本明細書に援用する。

【００５３】

本明細書において使用される冠詞「ａ」及び「ａｎ」が特許請求の範囲又は実施形態で使用される場合、これらは、特許請求された又は記載された対象の１又は複数を意味することが理解される。本明細書において使用される「含む（ｉｎｃｌｕｄｅ）」及び「含む（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」という用語は、非限定的であることを意味し、したがって、これらの単語の後に述べられた具体的な項目以上のものを包含する。

【００５４】

本開示の組成物は、本開示の構成要素「を含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅ）」（すなわち、他の成分を含有する）か、「から基本的になる（ｃｏｎｓｉｓｔ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｏｆ）」（主として記載した成分を含むか又はほぼ記載した成分のみを含み、主として不

純物に限られる他の成分はごく少量のみである）か、又は「からなる（ｃｏｎｓｉｓｔ ｏｆ）」（すなわち、言及した成分のみを含有し、それに加えて、技術的環境では回避できない不純物に限り含まれていてもよく、好ましくは言及した成分のみを含有する）ことができる。

【００５５】

同様に、「～を実質的に含まない（ｓｕｂｓｔａｎｔｉａｌｌｙ ｆｒｅｅ ｏｆ…）」又は「～を実質的に含まない（ｓｕｂｓｔａｎｔｉａｌｌｙ ｆｒｅｅ ｆｒｏｍ…）」又は「～を基本的に含まない（（ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ／ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ） ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ ｎｏ…）」という用語を本明細書において使用することができ；これは、指定された物質が、最低でも、組成物の一部を構成するようにそこに意図的に添加されたものではなく、又は、好ましくは、分析により検出可能な水準では存在しないことを意味する。これは、指定された物質が、意図的に含有させた他の物質のうちの１種に含まれる不純物としてのみ存在する組成物を包含することを意味している。指定された材料は、たとえ存在するとしても、組成物の重量の１％未満の水準で存在し得、０．１％未満であっても、０．０１％未満であっても、０％であってさえもよい。

【００５６】

本明細書において使用される「約」という用語は、例えば、「約Ｘ％」などとして記載された場合、正確な数値「Ｘ」と、Ｘ（この計算では、Ｘを１００％と設定する）からマイナス５～プラス５％、好ましくはマイナス２～プラス２％、より好ましくはマイナス１～プラス１％、更に好ましくはマイナス０．５～プラス０．５％のずれ及びそれよりも小さいずれを含む、Ｘの小さいずれと、を包含する。言うまでもなく、与えられた数値Ｘ自体が既に「１００％」である場合（例えば、純度など）、「約」という用語は、明らかに「１００」よりも小さい方へのずれを意味し得、したがって、確実に「１００」よりも小さい方へのずれのみを意味する。

【００５７】

別段の指定がない限り、全ての構成成分又は組成物の量（ｌｅｖｅｌ）は、その構成成分又は組成物の活性物質の部分に関するものであり、不純物、例えば、この種の構成成分又は組成物の市販の供給源中に存在し得る残留溶媒又は副生成物は除く。

【００５８】

別段の指定がない限り、本明細書における温度は全て摂氏度（℃）である。別段の指定がない限り、本明細書における測定は全て２０℃の大気圧下で実施される。本開示の全ての実施形態において、特に明記しない限り、百分率は全て組成物全体の重量による。特に明記しない限り、比は全て重量比である。

【課題を解決するための手段】

【００５９】

解決策

本発明の目的は、（Ａ）グラフト基体としてのポリマー主鎖及び（Ｂ）ポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、

前記ポリマー主鎖（Ａ）は、

ｉ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のジオール、

ｉｉ）ＰＡＧのジカルボン酸及び／又は

ｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸モノオール

並びに化合物ｉｉ）に加えて存在することができる、任意選択的な他の非高分子ジカルボン酸化合物

を含む縮合により得ることができ、

少なくともｉｉｉ）から選択される化合物が存在するか、又はｉ）及びｉｉ）のみが存在する場合は、少なくとも２個の内部エステル基が存在するかのいずれかであり、

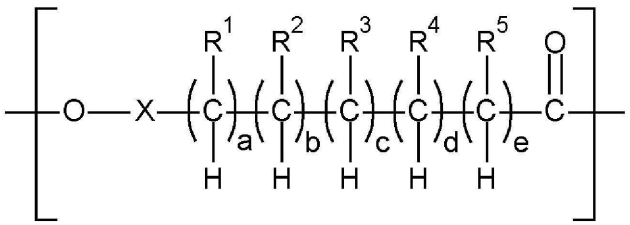
このＰＡＧは、１，２－アルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド若しくは２，３－ペンテンオキシドから選択される少なくとも１種のモノマ

ーを重合することにより得られるものであるか；１，４－ジオール若しくはその環状若しくはオリゴマー類似体から選択される少なくとも１種のモノマーを重合することにより得られるものであるか、若しくはＰＡＧはこの種の１，４－ジオールのポリマーエーテルをベースとするものであるか；１，６－ジオール若しくはその環状若しくはオリゴマー類似体から選択される少なくとも１種のモノマーを重合することにより得られるものであるか、若しくはＰＡＧはこの種の１，６－ジオールのポリマーエーテルをベースとするものであるか；又はこれらの任意の混合物のいずれかを任意の比で重合することにより、特定のポリマー単位のブロックとして、若しくは統計的ポリマー構造体として、若しくは特定のモノマーの１若しくは複数のホモブロックと、１種を超えるモノマーを含む１若しくは複数の統計的ブロックとを含むポリマー、並びにこれらの任意の組合せのいずれか、例えば、異なるモノマーの幾つかの異なるブロックを有するポリマー、又は２種の異なるモノマーのブロックを有するポリマー、２種以上のモノマーの統計的混合物のブロックを有するポリマーなどとして得られ、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）ビニルエステルモノマー（Ｂ１）から選択される少なくとも１種のモノマー及びｉｉ）任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）を重合させることにより得ることができる、
グラフトポリマーにより達成される。

【００６０】

代替的な実施形態において、ＰＡＧ－エステルをベースとするグラフトポリマーは、（Ａ）グラフト基体としてのポリマー主鎖及び（Ｂ）ポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、
前記ポリマー主鎖（Ａ）は、重量平均分子量M_wが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、１～５１個の一般式（Ｉ）：

【化７】



(I)

（式中、
・　左側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており、
・　右側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ａ～ｅの合計は１～５であり、
・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖（ｄｉｒｅｃｔ　ｃｈａｉｎ）内に２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素を含む、
ポリアルキレンオキシドエステルポリマーであり、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）ビニルエステルモノマー（Ｂ１）から選択される少なく

とも１種のモノマー及びｉｉ）任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）を重合させることにより得ることができる、
グラフトポリマーである。
【発明を実施するための形態】
【００６１】
本発明によるグラフトポリマーは、例えば、洗浄用組成物並びに／又は布地ケア及びホームケア製品並びに／又は農芸化学的配合物中に使用することができる。これらを用いることにより、この種の組成物又は製品中における、例えば、再汚染及びシミの除去に関する再汚染防止性能及び洗浄性能、再汚染又は黒ずみ汚れ又は固形物の付着の回避又は低減、農芸化学的組成物中への活性物質の分散、結晶成長の抑制などが、先行技術による対応するポリマー又はグラフトポリマーと比較して少なくとも同等となり、好ましくは向上さえする。これらはまた、ガスハイドレート生成の抑制、顔料分散体の安定性の向上、表面の疎水化、この種の表面における微生物の増殖の低減及び／又は臭気の抑制に有利に使用することができるが、これは、グラフト化に使用したモノマーＢにもある程度依存し、したがって、特定の用途の特定の要求に応じて性能が調整され；この種のモノマーの置換パターンは、先行技術の単純なＰＥＧ及びポリアルキレングリコールをベースとする類似のグラフトポリマーから導くことも可能である。
【００６２】
本発明によるグラフトポリマーは、特定の種類の用途に応じた性能を示すことだけでなく、この種の組成物又は製品中に使用すると、既知のグラフトポリマーと比較して、生分解性が向上する。
【００６３】
本発明による生分解性が向上したグラフトポリマーは、洗浄及び清掃用組成物に有利に使用することができ、その場合、これらは、界面活性剤による繊維製品又は硬質表面からの疎水性汚れの除去を助け、したがって、配合物の洗浄及び清掃性能を向上させる。更にこれらは、除去された汚れを洗浄又は清掃液中により良好に分散させ、被洗浄又は被清掃材料表面の再汚染を防ぐ。
【００６４】
他の実施形態において、これらは農芸化学的活性成分を含む農芸化学的配合物中に使用することができ；このような農芸化学的配合物において、グラフトポリマーは、例えば、農芸化学的活性物質に作用し、例えば、（半）結晶性活性物質及び／若しくは配合成分自体の結晶成長を回避若しくは低減するか、又は配合物自体に作用することによって、このような配合物を分散させ、沈降を回避し、乳化及び／又は安定化させる役割を果たす。
【００６５】
「ポリマー（主鎖）」、「グラフト基体」及び「ＰＡＧ－エステル」及び「ＰＡＧ－エステルポリマー」という用語は、本明細書において互換的に使用され、これらは全て、本発明のグラフトポリマーのグラフト基体としての役割を果たす、並行して出願された欧州特許出願第２１１８０２３９．２号明細書に開示されており、本明細書にも詳述されているポリアルキレンオキシドエステルを意味する。
【００６６】
ＰＡＧ－エステルの特性
本発明のポリマー主鎖として使用されるポリアルキレンオキシドエステル（ＰＡＧ－エステル）は、その重量平均分子量M_w、その多分散度ＰＤ、そのエーテル基の数、そのエステル基の数及び少なくとも１つの構造要素（Ｉ）の存在によって特徴付けられる。
【００６７】
本発明のポリマー主鎖として使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーの重量平均分子量M_wは、５００～５００００ｇ／ｍｏｌである。M_wには、ポリマー全体の分子量に寄与する個々の鎖の質量が含まれており、より大きな分子はより小さな分子よりも質量が高いことが考慮されている。これは、液相－固相サイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）を行い、参照セルに対する示差屈折率を検出することにより求められ、単位は

既知の分子量のポリマーを用いて校正される。次いで、クロマトグラムの曲線の変化に基づき、計算法を用いてM_wを算出する。この種の方法は、当該技術分野において周知である。重量平均分子量M_wは、好ましくは≧７５０ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは≧１０００ｇ／ｍｏｌ、特に好ましくは≧２０００ｇ／ｍｏｌ、特に非常に好ましくは≧３０００ｇ／ｍｏｌ、最も好ましくは≧４０００ｇ／ｍｏｌであり、好ましくは≦４５０００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは≦４００００ｇ／ｍｏｌ、特に好ましくは≦３５０００ｇ／ｍｏｌ、特に非常に好ましくは≦２５０００ｇ／ｍｏｌ、最も好ましくは≦１５０００ｇ／ｍｏｌである。

【００６８】

重量平均分子量M_wは、分子量の平均値でしかなく、個々の分子のモル重量の分布に関する情報を持たないため、本発明のポリマー主鎖として使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーを、更に多分散度ＰＤにより規定する。多分散度ＰＤは、M_w/M_nと定義され、M_nは、通常の算術平均、すなわち個々の分子の分子量の平均値を表す数平均分子量である。本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの多分散度ＰＤは、２～６、好ましくは≧２．５より好ましくは≧３であり、且つ好ましくは≦５である。

【００６９】

数平均分子量M_nは、好ましくは２５０～２００００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは≧５００ｇ／ｍｏｌ、且つ特に好ましくは≧１０００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは≦１５０００ｇ／ｍｏｌ、特に好ましくは≦１００００ｇ／ｍｏｌである。

【００７０】

生分解性は、有機物質が、微生物由来の酵素の作用により分解されてより単純な物質になる能力である。この分解過程で酸素が消費され、二酸化炭素が発生する。どちらも決められた試験により測定することができる。世界中で受け入れられている試験がＯＥＣＤ３０１化学品テストガイドラインとして発行されている。具体的な試験方法に応じて、標準化された条件下で分解する間の溶存有機炭素（ＤＯＣ）、二酸化炭素発生又は酸素消費が経時的に測定される。

【００７１】

ＯＥＣＤの測定に基づくと、本発明において本発明のポリマー主鎖Ａとして使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、たとえ重量平均分子量Ｍｗが２００００ｇ／ｍｏｌであってさえも、通常、１ヵ月以内に７０～９０％が生分解されることが可能であり、一方、従来のポリアルキレンオキシドポリマーは、２０％未満の値又はそれどころか１０％未満の値にしか到達しない。

【００７２】

ＰＡＧ－エステルの詳細な構造

本発明のグラフトポリマーのポリマー主鎖（Ａ）は、構成単位として、ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（「ＰＡＧ」）、ｉｉ）ＰＡＧのジ炭酸及び／又はｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸－モノオール（上に述べた化合物ｉ）、ｉｉ）及びｉｉｉ）に関し言及したヒドロキシル基及びカルボキシル基は全てＰＡＧの末端基である）を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマー（「ＰＡＧ－エステル」ポリマー）であり、ｉ）及びｉｉｉ）のみが存在する場合は、ＰＡＧ－エステルポリマー内に少なくとも２個の内部エステル基が存在し、そのようなポリマー主鎖は、好ましくは、重量平均分子量Ｍｗが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、化合物ｉｉｉ）に加えて更なる低分子量ジ炭酸が含まれていてもよい。

【００７３】

このポリマー主鎖（Ａ）は、構成単位ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（「ＰＡＧ」）、ｉｉ）ＰＡＧのジ炭酸及び／又はｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸－モノオール（上に述べた化合物ｉ）、ｉｉ）及びｉｉｉ）に関し言及したヒドロキシル基及びカルボキシル基は全てＰＡＧの末端基である）を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマー（「ＰＡＧ－エステル」ポリマー）と表すこともでき、ｉ）及びｉｉｉ）のみが存在する場合は

、ＰＡＧ－エステルポリマー内に少なくとも２個の内部エステル基が存在し、化合物ｉｉ）に加えて更なる低分子量ジ炭酸が含まれていてもよい。

【００７４】

ＰＡＧ－エステルは、共有結合性エステル結合によって結合している少なくとも１つ、好ましくは少なくとも２つ、より好ましくは最小３つの異なるポリマー副単位（ｓｕｂｕｎｉｔ）を含み、この構造は、以下に示す３つの選択肢のいずれかによって形成されている：

一実施形態においては、エステル結合を形成する２種の化合物として、
ｉ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のモノオールモノ炭酸が、
ｉｉ）それぞれ、それ自体と；
縮合し、
他の実施形態においては、エステル結合を形成する２種の化合物として、
ｉ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のジオールと、
ｉｉ）末端基として２個の炭酸を含むＰＡＧ、すなわち、ＰＥＧ（又はそれぞれＰＡＧ）の両端の炭酸基と；
が縮合し、
第３の実施形態においては、上の両実施形態の混合物が用いられ、すなわち、
ｉ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のモノオールモノ炭酸と、
ｉｉ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のジオール及び
ｉｉｉ）末端基として２個の炭酸を含むＰＡＧ、すなわち、ＰＥＧ（又はそれぞれＰＡＧ）の両端の炭酸基と；
が縮合する。

【００７５】

この第３の実施形態としては、必要とされる３種全ての化合物、すなわち、ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のモノオールモノ炭酸、ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のジオール及びＰＡＧ－ジ炭酸を含む混合物の使用を例示することができる。このような混合物は、例えば、不完全な酸化により、ＰＡＧ－ジオールを部分酸化させることによって１段階で調製することができ、すなわち、酸化を数時間経過した後に停止することにより、これら３種の構成成分を含む混合物が直接得られる。

【００７６】

他方、言うまでもなく、必要とされる出発物質を添加して具体的な構成を有するようにした混合物からＰＡＧ－エステルを得ることも可能である。

【００７７】

好ましくは、本発明のグラフトポリマーを得るための主鎖として使用されるＰＡＧ－エステルを得るために好ましい選択肢は、第３の実施形態の合成経路である。

【００７８】

更に、言うまでもなく、上に述べた３つの実施形態の反応に１種を超える特定のＰＡＧ－ポリマーを使用することも可能であり、これも本発明に包含される。したがって、上に定義した３つの実施形態全てにおいて、例えば、ＰＥＧと他のＰＡＧとを「ＰＡＧ」部分として用いて、例えば、ＰＥＧのジオールをＰＥＧ以外のＰＡＧのジ酸と組み合わせるか、又はＰＥＧのモノオール－モノ酸をＰＥＧ以外のＰＡＧのモノオール－モノ酸と組み合わせるか、又はＰＥＧのモノオール－モノ酸と、ＰＥＧ以外のＰＡＧのモノオール－モノ酸並びにＰＥＧ以外のＰＡＧのジ酸及び／若しくはＰＥＧのジ酸との混合物とすることなども可能である。言うまでもなく、考えられ得る組合せの全てが可能であって、本発明の概念に包含されることを意味しており、したがって、結果として得られるポリマー主鎖の親水性／疎水性を目的に合わせて調整することが可能であり、したがって、このようなＰＡＧ－エステルポリマー主鎖を使用して所望のグラフトポリマーの特性を目的に合わせて調整するための更なる変量が与えられる。

【００７９】

本明細書において使用される「ＰＡＧ」は、本明細書において定義する任意の形態のポ

リアルキレンオキシドポリマーであるが；但し、「ＰＡＧ」が「ＰＥＧ」（すなわち、「ＰＥＧ」として一般に知られてる、エチレンオキシドのみから調製されたＰＡＧであり、純粋なエチレンオキシドホモポリマーを指す）と直接対比させて使用される場合に限り、「ＰＡＧ」は、ＰＥＧ以外の他のＰＡＧを意味することを意図している。

【００８０】

そのようなＰＥＧ以外のＰＡＧは、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はＣ１０以下のより高級なアルキレンオキシドから、又は２種以上のＣ２～Ｃ１０アルキレンオキシドの混合物、例えば、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの混合物から誘導することができる。

【００８１】

ＰＡＧは、モノマーが１種のみの形態のアルキレンオキシドから、又はモノマーが２種、３種、４種若しくはそれを超える形態のアルキレンオキシドからなるものとすることができ、したがってこれは、例えば、２種以上のアルキレンオキシドのブロックコポリマー、例えば、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの、ブロックポリマー若しくはランダムポリマーのいずれかであるポリマー、又はブロック単位（各ブロックは、ホモブロックであるか又はそれ自体がランダムブロックである）及び統計的／ランダム部分が混ざった構造を含むポリマーとなり得る。

【００８２】

「ジブロック（ｔｗｏ－ｂｌｏｃｋ）」ＰＡＧは、２つの異なるブロック（ポリマー副単位）を有し、これに従い、「トリブロック」ＰＡＧは、３つの異なるブロック（ポリマー副単位）を有し、他も同様である。この種のブロックコポリマー内の個々のブロック数は限定されず、したがって、「ｎ－ブロックコポリマー」は、ｎ個の異なるブロック（ポリマー副単位）を含む。個々のブロック（ポリマー副単位）内のこのようなブロックのサイズ／長さは変化し得る。ブロックの最小の長さ／サイズは、２種の個々のモノマー（最小単位として）に基づく。

【００８３】

ＰＡＧ－エステルを製造するための酸化に用いられるＰＡＧの場合、グラフト基体として使用されるポリマーは、１種を超える異なるモノマー（単一種のモノマー単位）から構成されており、その場合、ＰＡＧのポリマー鎖は、第１の単一種のモノマー単位のブロックが、第１のモノマー単位とは異なる第２の単一種のモノマー単位のブロックに結合しているブロックの形態とすることができ；このようなポリマー鎖は、２つを超えるブロック、例えば、３つ、４つ、５つ又はそれを超えるブロックを含むことができ、このようなブロック及びブロック構造は全て標準的な手段によって得ることができる。単一種のモノマー単位のブロックに替えて、各ブロックが、１種を超えるモノマー単位から構成されていてもよく、モノマーはそのような特定のブロック内に統計的に分布し；言うまでもなく、単一種のモノマー単位から構成されたブロックと、１種を超える単一種のモノマー単位から構成されたブロックとの組合せを標準的な手段により得ることも可能であり；上に述べた可能性から考えられ得るこの種の組合せは全て、原則として可能であり、標準的な手段により得ることができ；好ましい構造は、容易に得られるという理由から、単一種のモノマー単位から構成されるＰＡＧ、又は１種を超えるモノマー単位の統計的混合物から調製されるＰＡＧ、又は２つ若しくは３つのブロック若しくはそれを超えるブロックから調製されるＰＡＧ（３ブロック以下が好ましく、２ブロック以下のみものが更に好ましい）であり、好ましくは、２つ以上のブロックが、それぞれ、１ブロック当たり１種のみの単一種のモノマー単位から構成される。

【００８４】

例えば、２種の異なる単一種のモノマー単位を有するジブロック構造から構成されるＰＡＧを製造することを意図し、各ブロックが異なる単一種のモノマー単位のホモポリマーブロックとなるように意図していても、このようなブロックはそれでも尚「不純構造（ｄｉｒｔｙ　ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）」を含む可能性がある：第１ブロックの重合に使用された未反応のモノマーが残存してしまうことで、２つのブロック間に存在する境界がはっき

りとしなくなり、第２ブロックの始点が「不純」構造を含む可能性がある、すなわち、第１ブロックに使用されたモノマー単位のうち、第１ブロックを重合させている時間に反応しなかった数個が、第２モノマー単位を重合させようとして反応領域に添加したときに初めて反応したものを含む可能性があることは当業者に理解されている。このような不純構造は、シェルである第１ブロックになる第１モノマー単位の反応を停止させず、反応容器から未反応の第１モノマー単位を除去することなく、第１ブロックの重合が「完了」した（ほぼ完了しただけ）後に、第２のモノマー単位を添加することによって反応を継続し、中断もせず、その間に清掃を行うこともなく、重合を継続した場合に得られる。商業的な理由から、中断／清掃を行うことなく重合を継続することが好ましく、したがって、好ましい構造はこのような不純構造を含むことになる。他の実施形態においては、不純構造を含まないことが好ましい。

【００８５】

全体として、酸化に用いられるＰＡＧがＨＯ－ＣＨ$_2$－末端基を有するか又はカルボン酸基に酸化できるもののみであることが重要である。

【００８６】

本発明の好ましい実施形態は、（Ａ）グラフト基体としてのＰＡＧ－エステルポリマー主鎖及び（Ｂ）ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、

前記ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖（Ａ）は、

ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（ＰＡＧ－ジオール又はＰＡＧ－ＤＯ）を、

ｉｉ）末端基としてジ炭酸を含むＰＡＧ（ＰＡＧ－ＤＣ）と縮合させることによって得ることができ；

このＰＡＧは、それぞれ、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド、２，３－ペンテンオキシド又はＣ５～Ｃ１０－アルキレンオキシド、好ましくはＣ２～Ｃ４、より好ましくはＣ２及びＣ３、最も好ましくはＣ２のみのアルキレンオキシドの群から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができ；

前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）ビニルエステルモノマー（Ｂ１）及びｉｉ）更なるモノマー（Ｂ２）から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができる；

グラフトポリマーに関する。

【００８７】

本発明の他の好ましい実施形態は、（Ａ）グラフト基体としてのＰＡＧ－エステルポリマー主鎖及び（Ｂ）ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、

前記ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖（Ａ）は、

ｉ）ポリアルキレンオキシドのモノオールモノ炭酸（ＰＡＧ－ＭＣ）を、

ｉｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（ＰＡＧ－ＤＯ）及び

ｉｉｉ）末端基としてジ炭酸を含むＰＡＧ（ＰＡＧ－ＤＣ）と、を縮合させることにより得ることができ；各ＰＡＧは、それぞれ、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド、２，３－ペンテンオキシド又はＣ５～Ｃ１０－アルキレンオキシド、好ましくはＣ２～Ｃ４、より好ましくはＣ２及びＣ３、最も好ましくはＣ２のみのアルキレンオキシドの群から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができ；

前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）ビニルエステルモノマー（Ｂ１）及びｉｉ）更なるモノマー（Ｂ２）から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができる；

グラフトポリマーに関する。

【００８８】

本発明の他の好ましい実施形態は、（Ａ）グラフト基体としてのＰＡＧ－エステルポリ

マー主鎖及び（Ｂ）ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、
前記ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖（Ａ）は、
ｉ）ポリアルキレンオキシドのモノオールモノ炭酸（ＰＡＧ－ＭＣ）；
を縮合させることによって得ることができ、
このＰＡＧは、それぞれ、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド、２，３－ペンテンオキシド又はＣ５～Ｃ１０－アルキレンオキシド、好ましくはＣ２～Ｃ４、より好ましくはＣ２及びＣ３、最も好ましくはＣ２のみのアルキレンオキシドの群から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができ；
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）好ましくは酢酸ビニルであるビニルエステルモノマー（Ｂ１）及びｉｉ）更なるモノマー（Ｂ２）から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができる；
グラフトポリマーに関する。

【００８９】

上に述べた３つの好ましい実施形態においては、以下に示す出発物質：ＰＡＧ（１）－ジオール、ＰＡＧ（２）－ジ炭酸、ＰＡＧ（３）－モノオール－モノ炭酸の中から選択することによりポリマー主鎖の構造を得ることも可能であり、したがって、これらは本発明に包含され、ここで、ＰＡＧ（１）、ＰＡＧ（２）及びＰＡＧ（３）は異なるポリアルキレンオキシドであり；例えば、ＰＡＧ（１）は純粋なＰＥＧであってもよく、ＰＡＧ（２）はＥＯ－ＰＯ－ポリマーであってもよく、ＰＡＧ（３）はＥＯ－ブチレンオキシド－ポリマーであってもよい。言うまでもなく、各ＰＡＧは、任意の量及び任意の比（ＰＡＧを得るために１種を超えるアルキレンオキシドが選択された場合）のＣ２～Ｃ１２－アルキレンオキシドで構成されるように、個々に選択することができる。

【００９０】

上に定義した３つの好ましい実施形態に関し、一般的に及び具体的に、本発明によるグラフトポリマー内のポリマー主鎖（Ａ）対ポリマー側鎖（Ｂ）の比は、特定の値に限定されない。当業者に知られている任意の比を用いることができる。しかしながら、グラフトポリマーは、ポリマー側鎖（Ｂ）を０．２重量％超（グラフトポリマーの総重量に対し）含むことが理解される。好ましくは、グラフトポリマーは、ポリマー側鎖（Ｂ）（グラフトポリマーの総重量に対し）を１重量％超含む。より好ましくは、グラフトポリマーは、ブロックコポリマー主鎖（Ａ）を２０～９５重量％及びポリマー側鎖（Ｂ）を５～８０重量％（グラフトポリマーの総重量に対し）含む。

【００９１】

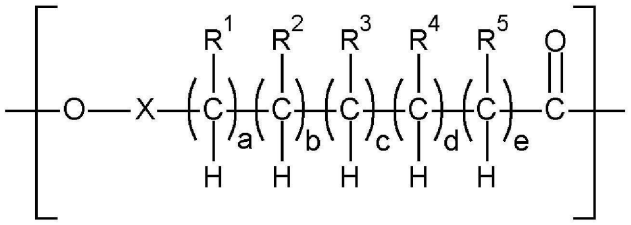
上に定義した３つの好ましい実施形態に関し、好ましくは及び具体的には、グラフトポリマーは、ＰＡＧ－ポリマー主鎖、好ましくはＰＥＧ－ポリマー（Ａ）を、４０～８５重量％、より好ましくは５０～８０重量％、更に好ましくは５５～７５重量％と、ポリマー側鎖（Ｂ）を、好ましくは１５～６０重量％、より好ましくは２０～５０重量％、更に好ましくは２０～５０重量％、一層好ましくは２５～４５重量％と、を含む（グラフトポリマーの総重量に対する）。

【００９２】

好ましい実施形態において、使用されるＰＡＧは、基本的にエチレンオキシドをベースとする、ＰＥＧなどである。
より好ましい実施形態において、ＰＡＧ－エステルポリマーの調製（ＰＡＧのモノオール－モノ炭酸、ＰＡＧ－ジ炭酸及びＰＡＧ－ジオールの３種の化合物を介する）に使用されるＰＡＧは、７０重量パーセント超、更に好ましくは９０重量パーセント超がエチレンオキシドをベースとし、最も好ましくは、ホモポリエチレンオキシドである、すなわち、「ＰＥＧ」であり、それにより、本発明のグラフトポリマーの調製に使用されるＰＡＧ－エステルポリマーは、純粋にＰＥＧのみをベースとし、ＰＡＧ内に他のアルキレンオキシドを含まないものとなる。

【００９３】
本発明によるグラフトポリマーは、当業者に知られている任意の分子量を有することができる。しかしながら、好ましいグラフトポリマーの重量平均分子量M_wは、１０００～５００００００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは２０００～２０００００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは５０００～１０００００ｇ／ｍｏｌ、更に好ましくは７５００～５００００ｇ／ｍｏｌとすることが好ましく、言うまでもなく、例えば、１０００～５００００ｇ／ｍｏｌ、５０００～５００００ｇ／ｍｏｌ、２０００～５００００ｇ／ｍｏｌなど、様々な下限値を同じく様々な上限値と組み合わせることが可能であり、このようなあらゆる組合せが本発明に包含される。
【００９４】
本発明によるグラフトポリマーは、好ましくは多分散度が低く、６以下である。好ましくは、グラフトポリマーの多分散度M_w／M_nは、＜４、好ましくは＜３．５、より好ましくは＜３、最も好ましくは１．２～２．５の範囲にある（M_w＝重量平均分子量、M_n＝数平均分子量であり；多分散度は無単位である［ｇ／ｍｏｌ／ｇ／ｍｏｌ］）。M_w及び／又はM_nのそれぞれの値は、実験項において後述する通りに決定することができる。
【００９５】
本発明によるグラフトポリマー内に含まれるポリマー主鎖（Ａ）は、主鎖のそれぞれの末端基が末端封止されていても末端封止されていなくても（未封止）よい。したがって、本発明において、ポリマー主鎖（Ａ）の一方又は両方の末端基を任意選択的に末端封止することが可能であり、好ましくは、ポリマー主鎖（Ａ）は、両方の末端基が末端封止されておらず、又は、ポリマー主鎖（Ａ）が末端封止されている場合は、末端封止は好ましくはC_1～C_{25}－アルキル基により行われ、これは、採用したＰＡＧの実際の末端基ｐｆに応じて、エーテル基として主鎖に結合するか、又はエステル基内で結合する。このような末端封止は公知の手段を用いて実施することでき、通常、グラフト重合を実施する前に実施される。
【００９６】
ＰＡＧ－ポリマーは、グラフトポリマー全体の特性、特に水溶性に影響を与える親水性エチレングリコール単位を様々な量で含むことができる。
【００９７】
概して、ＥＯ含有量を高くすると、親水性が高くなり、したがって、水溶性が高くなることが認められている。
【００９８】
また、ＥＯ含有量を高くすると、生分解性も高くなる。
【００９９】
したがって、本発明において、高い親水性が所望される場合は、ＥＯを中～高含有量にすることが好ましく、ＥＯ含有量を高くすることがより好ましい。
【０１００】
他の実施形態において、本発明のグラフトポリマーのグラフト基体として使用するためのＰＡＧ－エステルの構造は、
重量平均分子量Ｍｗが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、１～５１個の一般式（Ｉ）：

【化８】



(I)

（式中、
・　左側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており、
・　右側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1\sim12}$アルキル基を表し、
・　ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ａ～ｅの合計は１～５であり、
・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1\sim12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素を含む、
ポリアルキレンオキシドエステルポリマーである。

【０１０１】

本発明に使用される、驚くほど高い生分解性を可能にするポリアルキレンオキシドエステルポリマーに決定的に重要な特徴は、ポリアルキレンオキシドポリマー鎖内にエステル基が存在することである。それ自体でも少なくともかなりの生分解性を示すポリアルキレンオキシド単位が、エステル基と互いに結合している。ポリアルキレンオキシド単位自体はエーテル基及びアルキレン基を交互に含むので、本ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、アルキレン基と互いに結合しているエーテル基及びエステル基を含むポリマーと説明することもできる。念のため、「ポリアルキレンオキシド」という用語は、１個の炭素原子が－Ｏ－ＣＨ２－Ｏ－のように２つのエーテル基と連結しているアセタール単位もケタール単位も包含しないことを指摘しておく。これは、ポリアルキレンオキシドという用語の一般的な用法と一致しており、当業者に知られている。

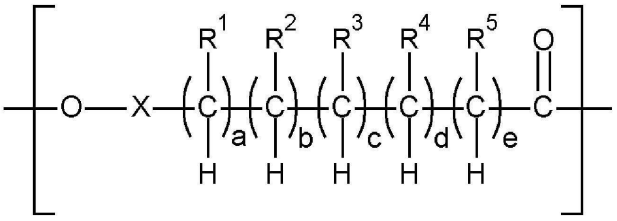
【０１０２】

本文書に関連する「エーテル基」という用語は、その両側が炭素原子に結合している－Ｏ－単位であって、この炭素原子は、互いに独立に、酸化数が－２、－１又は０であり、更に水素原子又は他の炭素原子に結合している、－Ｏ－単位を規定するものであり、例えば、メチル基の場合は－２であり、無置換アルキレン基の場合は－１であり、アルファアルキル置換アルキレン基の場合は０である。これと同様に、「エステル基」という用語は、－ＣＯ－単位であって、一方の側が、酸化数が－３、－２、－１又は０である炭素原子に結合しており、例えば、メチル基の場合は－３、ポリマー鎖内の他の炭素原子に更に結合している無置換アルキレン基の場合は－２、ポリマー鎖内の他の炭素原子に更に結合しているアルファアルキル置換アルキレン基の場合若しくは更に－Ｏ－基に結合している無置換アルキレン基の場合は－１、－Ｏ－基に結合しているアルファアルキル置換アルキレン基の場合は０であり、もう一方の側が、－Ｏ－単位に結合しており、－Ｏ－単位の反対側は、今度は、酸化数が－２、－１又は０である炭素原子に結合している、－ＣＯ－単位を規定するものである。

【０１０３】

具体的には、本発明に使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、これは、１～５１個の一般式（Ｉ）：

【化９】



(I)

（式中、

・　左側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており，

・　右側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、

・　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、

・　ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ａ～ｅの合計は１～５であり、

・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素を含む。

【０１０４】

上に１０～５６０個と規定したエーテル基の数及び上に２～５１個と規定したエステル基の数は、個々のポリアルキレンオキシドエステルポリマー分子に関するものである。重量平均分子量M_wが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であるポリアルキレンオキシドエステルポリマーから構成される特定のポリアルキレンオキシドエステルポリマー分子のエーテル基及びエステル基の数は、多分散度ＰＤに応じて個々の分布を示す。したがって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、通常、異なる数のエステル基及びエーテル基を有するポリアルキレンオキシドエステルポリマー分子を含む。

【０１０５】

当業者の知識を用いて分析により求めることができる重量平均分子量M_w、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの多分散度ＰＤ及びエーテル基とエステル基との比に基づき、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーのエーテル基及びエステル基の平均個数を求めることができる。

【０１０６】

式（Ｉ）の左側の－Ｏ－単位及び右側の－ＣＯ－単位に結合している、ポリマーの隣接する単位は、更なるアルキレン基、エーテル基及びエステル基を含むか、又は言及した－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位とそれぞれ一緒になって、規定した範囲内の総数のエーテル基及びエステル基を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーが形成されるような数のエステル基を形成している。

【０１０７】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基は、主として、このようなポリマーの末端を形成するのに適した任意の末端基とすることができる。好適な末端基の例は、－ＯＨ、－ＣＯＯＨ、１級、２級若しくは３級アミン基、分岐又は直鎖アルキル基、アラル

キル基、芳香族基、ヒドロキシアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アミド基、ウレタン基、カルバミド基、キサントゲン酸基、ジチオカルバメート基又はカルバメート基である。しかしながら、通常、－ＯＨ、－ＣＯＯＨ、カルボキシル基、ヒドロキシアルキル基及びアルキル基が好ましく、特に－ＯＨ及び－ＣＯＯＨが好ましい。

【０１０８】

式（Ｉ）中のR^1、R^2、R^3、R^4、R^5は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1\sim12}$アルキル基を表す。アルキル基は直鎖であってもよく、$C_{3\sim12}$アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖であってもよい。好ましい$C_{1\sim12}$アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、R^2、R^3、R^4及びR^5は、水素原子を表し、R^1は、水素原子又は$C_{1\sim12}$アルキル基を表す。より好ましくは、R^1は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す。

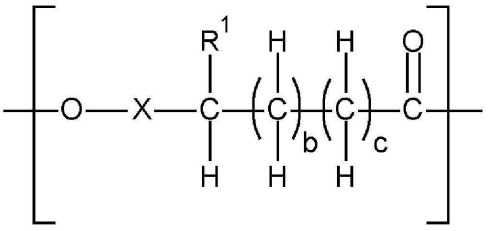
【０１０９】

添字ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ａ～ｅの合計は１～５である。好ましくは、ａ、ｂ、ｃは１であり、ｄ、ｅは０である。より好ましくは、ａは１であり、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、０である。

【０１１０】

式（Ｉ）に基づく特に好ましい構造要素は、一般式（Ｉａ）：

【化１０】



(Ia)

（式中、

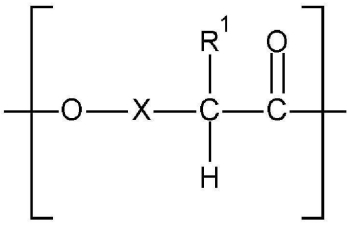
・　R^1は、水素原子又は$C_{1\sim12}$アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、

・　ｂ、ｃは、０又は１の整数を表し、ｂ～ｃの合計は０又は２である）の要素である。

【０１１１】

式（Ｉａ）に基づく更に特に好ましい構造要素は、一般式（Ｉｂ）：

【化１１】



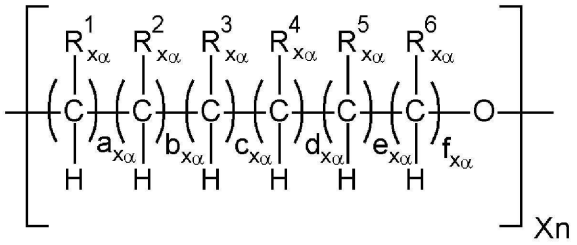
(Ib)

（式中、
・　Ｒ^{1}は、水素原子又はＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す）の要素である。

【０１１２】

（Ｉ）中の単位Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に、Ｃ$_{2}$～$_{6}$アルキレン単位と表すこともできる２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個のＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基のいずれかを含む。好ましい単位Ｘは、一般式（Ｉｃ）：

【化１２】



(Ic)

（式中、
・　αは、各繰り返し単位の連続番号（ｒｕｎｎｉｎｇ　ｃｏｕｎｔ）を規定する１～Ｘｎの添字を表し、
・　Ｒ^{1}$_{xα}$、Ｒ^{2}$_{xα}$、Ｒ^{3}$_{xα}$、Ｒ^{4}$_{xα}$、Ｒ^{5}$_{xα}$、Ｒ^{6}$_{xα}$は、互いに独立に、且つαが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、水素原子又はＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基を表し、
・　ａ$_{xα}$、ｂ$_{xα}$、ｃ$_{xα}$、ｄ$_{xα}$、ｅ$_{xα}$、ｆ$_{xα}$は、互いに独立に、且つαが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、０又は１の整数を表し、ａ$_{xα}$～ｆ$_{xα}$の合計は２～６であり、
・　Ｘｎは、４～１００の整数を表す）で表すことができる。

【０１１３】

例えばＲ^{1}$_{xα}$などの基及び例えばａ$_{xα}$などの添字に含まれる小文字ｘは、これらが単位Ｘに関連していることを示している。繰り返し単位の数であるＸｎの大文字Ｘも同じことを示している。更に、例えばＲ^{1}$_{xα}$などの基及び例えばａ$_{xα}$などの添字に含まれる小文字αは、基及び添字がそれぞれ独自の子番号（ｓｕｂ－ｎｕｍｂｅｒ）を有することを明示するものであり、ポリアルキレンオキシド単位Ｘ内で、基及び添字がアルキレンオキシド単位毎に変化し得ることを示唆している。例えば、連続番号が１であるアルキレ

ンオキシド単位のR^{1}_{x1}基は水素原子となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位のR^{1}_{x2}はメチル基となり得、他も同様である。同様に、これも一例として理解すべきであるが、連続番号が１であるアルキレンオキシド単位の添字c_{x1}は０となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位のc_{x2}は１となり得、他も同様である。

【０１１４】

式（Ｉｃ）中の$R^{1}_{x\alpha}$、$R^{2}_{x\alpha}$、$R^{3}_{x\alpha}$、$R^{4}_{x\alpha}$、$R^{5}_{x\alpha}$、$R^{6}_{x\alpha}$基中の$C_{1\sim12}$アルキル基は直鎖であってもよく、$C_{3\sim12}$アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖となり得る。好ましい$C_{1\sim12}$アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、$R^{2}_{x\alpha}$、$R^{3}_{x\alpha}$、$R^{4}_{x\alpha}$、$R^{5}_{x\alpha}$及び$R^{6}_{x\alpha}$は、水素原子を表し、$R^{1}_{x\alpha}$は、水素原子又は$C_{1\sim12}$アルキル基を表す。より好ましくは、$R^{1}_{x\alpha}$は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは、水素原子を表す。

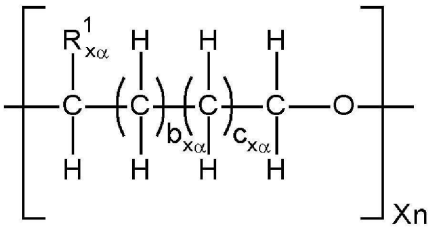
【０１１５】

添字$a_{x\alpha}$、$b_{x\alpha}$、$c_{x\alpha}$、$d_{x\alpha}$、$e_{x\alpha}$、$f_{x\alpha}$は、互いに独立に、０又は１の整数を表し、$a_{x\alpha}$～$f_{x\alpha}$の合計は２～６である。好ましくは、$a_{x\alpha}$、$b_{x\alpha}$、$c_{x\alpha}$、$f_{x\alpha}$は１であり、$d_{x\alpha}$、$e_{x\alpha}$は０である。より好ましくは、$a_{x\alpha}$、$f_{x\alpha}$は１であり、$b_{x\alpha}$、$c_{x\alpha}$、$d_{x\alpha}$、$e_{x\alpha}$は０である。

【０１１６】

特に好ましい単位Ｘは、一般式（Ｉｄ）：

【化１３】



(Id)

（式中、

・　$R^{1}_{x\alpha}$は、水素原子又は$C_{1\sim12}$アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、

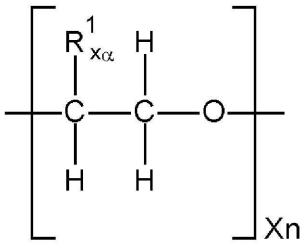
・　$b_{x\alpha}$、$c_{x\alpha}$は、０又は１の整数を表し、ｂ～ｃの合計は０又は２であり、

・　Ｘｎは、４～１００の整数を表す）の単位である。

【０１１７】

式（Ｉｄ）をベースとする更に特に好ましい単位Ｘは、一般式（Ｉｅ）：

【化１４】



(Ie)

（式中、
・　$R^{1}_{x\alpha}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、
・　Ｘｎは、４～１００の整数を表す）の単位である。

【０１１８】

式（Ｉｃ）中の繰り返し単位の数Ｘｎは、４～１００の整数である。これは、好ましくは≧５、より好ましくは≧８特に好ましくは≧１０であり、且つ好ましくは≦７５、より好ましくは≦５０である。

【０１１９】

単位Ｘ中のアルキレンオキシド単位は、異なる基$R^{1}_{x\alpha}$～$R^{6}_{x\alpha}$という点で、及び異なる添字$a_{x\alpha}$～$f_{x\alpha}$という点で、単位Ｘと同一であってもよいし、又は互いに異なっていてもよいことを強調して明記する。このことに関しては、式（Ｉｃ）において、各繰り返し単位の連続番号に基づき、添字ｘαを用いて、各基の子番号を例えば$R^{1}_{x\alpha}$のように指定し、各添字の子番号を例えば$a_{x\alpha}$のように指定することを既に明示した。

【０１２０】

更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーにおける各構造要素（Ｉ）についても、１つを超える要素（Ｉ）が存在する場合は、他の１つ若しくは複数と同一であってもよいし、又は他の１つ若しくは複数と異なっていてもよいことを強調して明記する。

【０１２１】

構造要素（Ｉ）の異なる部分、例えば、基、添字及び単位Ｘは、それらの一般的な値及び好ましい値を含め、既に上に述べた通りである。以下の段落は、これらの部分の特定の好ましい組合せに関する。

【０１２２】

特に好ましいポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、
・　R^{1}が水素原子又はメチル基を表し、
・　R^{2}、R^{3}が水素原子を表し、
・　ｄ、ｅが０であり、
・　ａが１であり、
・　ｂ、ｃが、０又は１の整数を表し、ｂ～ｃの合計が０又は２であり、
・　Ｘが、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２又は４個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα位にある炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、それ以外の１個又は３個の炭素原子は、それぞれ２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
構造要素（Ｉ）を含む。

【０１２３】
これは特に、構造要素（Ｉ）が$Ｃ_2$－単位のみから形成されているか、$Ｃ_4$－単位のみから形成されているか、又はこれらの混合物から形成されているそれぞれのポリマーに関する。各$Ｃ_2$－単位及び$Ｃ_4$－単位には、水素原子のみ、又は水素原子及び１個のメチル基のいずれかが結合することができる。$Ｃ_2$－単位又は$Ｃ_4$－単位中にメチル基が存在する場合、これは、－Ｏ－単位に対しα位の炭素原子に結合しており、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない。
【０１２４】
この種の要素は、典型的には、エチレンオキシドモノマー、プロピレンオキシドモノマー、テトラヒドロフランモノマー又はこれらの混合物をベースとする。式（Ｉ）内のプロピレンオキシドをベースとする－ＣＨＣ$Ｈ_3$－$Ｃ Ｈ_2$－Ｏ－単位及びテトラヒドロフランをベースとする－$Ｃ Ｈ_2$－$Ｃ Ｈ_2$－$Ｃ Ｈ_2$－$Ｃ Ｈ_2$－Ｏ－単位においては、構造要素（Ｉ）が、要素（Ｉ）の境界領域に、メチル基を有しない１又は複数の$Ｃ_2$－をベースとする単位を含む場合に有利となり得る。これは、まずプロピレンオキシド又はテトラヒドロフランを重合させ、その後、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランの添加を停止し、エチレンオキシドを供給して重合を完了させることによって両末端に$Ｃ_2$－をベースとする単位を得ることにより、容易に達成することができる。次いで、得られたポリアルキレンオキシドを、更に後述するように処理することによって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造単位（Ｉ）を形成することができる。ここに述べた製造プロセスを用いることにより、エチレンオキシドは、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランと共重合し、境界領域において、それぞれ－ＣＨＣ$Ｈ_3$－$Ｃ Ｈ_2$－Ｏ－単位及び－$Ｃ Ｈ_2$－$Ｃ Ｈ_2$－$Ｃ Ｈ_2$－$Ｃ Ｈ_2$－Ｏ－単位が、－$Ｃ Ｈ_2$－$Ｃ Ｈ_2$－Ｏ－単位と交互に現れる不規則構造が生じ、その結果として、それぞれ－ＣＨＣ$Ｈ_3$－$Ｃ Ｈ_2$－Ｏ－単位及び－$Ｃ Ｈ_2$－$Ｃ Ｈ_2$－$Ｃ Ｈ_2$－$Ｃ Ｈ_2$－Ｏ－単位から－$Ｃ Ｈ_2$－$Ｃ Ｈ_2$－Ｏ－単位への移行がはっきりとしなくなる場合がある。このような作用は当該技術分野においてよく知られており、対応する交互構造は、「不純構造」と呼ばれることもある。
【０１２５】
他の特に好ましいポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、
・　$Ｒ^1$が水素原子又はメチル基を表し、
・　ｂ、ｃ、ｄ、ｅが０であり、
・　ａが１であり、
・　Ｘが、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の炭素原子は２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
構造要素（Ｉ）を含む。
【０１２６】
これは特に、構造要素（Ｉ）がエチレンオキシド及びプロピレンオキシドをベースとする$Ｃ_2$－単位のみから形成されている、それぞれのポリマーに関する。
【０１２７】
特に、重量平均分子量$Ｍ_w$がより低い、１０００ｇ／ｍｏｌ未満などのポリアルキレンオキシドエステルポリマーの場合、ポリマーがこれに替えて環状構造を有することもあるが、全体としては、非環状構造を有する。
【０１２８】
以下に示す非環状ポリアルキレンオキシドエステルポリマーが特に好ましく、その基及び添字は式（Ｉ）及び（Ｉｃ）に関連する：
【０１２９】

【表１】

A)	M_w [g/mol]	は	500 - 50000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$, $R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100

【０１３０】
【表２】

B)	M_w [g/mol]	は	500 - 50000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$	は	H 又はメチル
	$R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100

【０１３１】

【表３】

C)	M_w [g/mol]	は	500 - 50000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$	は	H 又はエチル
	$R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$	は	両方共 0 又は両方共 1 のいずれか
	$R^2{}_{x\alpha}$, $R^3{}_{x\alpha}$	は	H
	$d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100

【０１３２】
【表４】

D)	M_w [g/mol]	は	500 - 50000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a, b, c	は	1
	R^1, R^2, R^3	は	H
	d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$, $R^2{}_{x\alpha}$, $R^3{}_{x\alpha}$, $R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100

【０１３３】
上にＢ）として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、Ｘ単位の２つの境界又はその付近にあるＲ$^{1}{}_{x\alpha}$基は、好ましくはＨであり、一方、単位Ｘ中の残りのＲ$^{1}{}_{x\alpha}$基は、好ましくはメチルである。これは、典型的には、プロピレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。
【０１３４】
上にＣ）として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、Ｘ単位の２つの境界又はその付近にある添字$b_{x\alpha}$及び$c_{x\alpha}$は、好ましくは０であり、一方、単位Ｘ中の残りの$b_{x\alpha}$及び$c_{x\alpha}$は、好ましくは１である。これは、典型的には、１，２－ブチレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。
【０１３５】
既に上に述べたように、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、１０～

５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、その場合、これは、１～５１個の式（Ｉ）の構造要素を含む。疑義を避けるために、上に述べたエーテル基及びエステル基の量は、式（Ｉ）の構造要素内に存在する各基を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマー全体に関するものであることを強調しておく。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、エーテル基を、好ましくは≧１５、より好ましくは≧２０、特に好ましくは≧３０個含み、且つ好ましくは≦５００、より好ましくは≦４００、特に好ましくは≦３５０個含む。これは、エステル基を、好ましくは≧３、より好ましくは≧４、特に好ましくは≧５個含み、且つ好ましくは≦４１、より好ましくは≦３１、特に好ましくは≦２１、特に非常に好ましくは≦１５個含む。

【０１３６】

エーテル基の数対エステル基の数の比は、好ましくは４～１００、より好ましくは≧５、特に好ましくは≧１０、特に非常に好ましくは≧１５、且つ好ましくは≦７５、より好ましくは≦５０、特に好ましくは≦４０、特に非常に好ましくは≦３５である。

【０１３７】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造要素（Ｉ）の数は、１～５１、好ましくは≧２、より好ましくは≧３、特に好ましくは≧４、特に非常に好ましくは≧５であり、且つ好ましくは≦４１、より好ましくは≦３１、特に好ましくは≦２１、特に非常に好ましくは≦１５、最も好ましくは≦９である。

【０１３８】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、構造要素（Ｉ）に加えて、その両末端にある、１種若しくは複数種の更なるアルキレンオキシド要素又は１種若しくは複数種の他の構造要素を含む各末端基によって、完全に形成することができる。好ましくは、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、その要素の端部に－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位を有する更なるアルキレンオキシド要素を含み、他の要素の－ＣＯ－単位及び－Ｏ－単位と一緒になってエステル基を形成している。

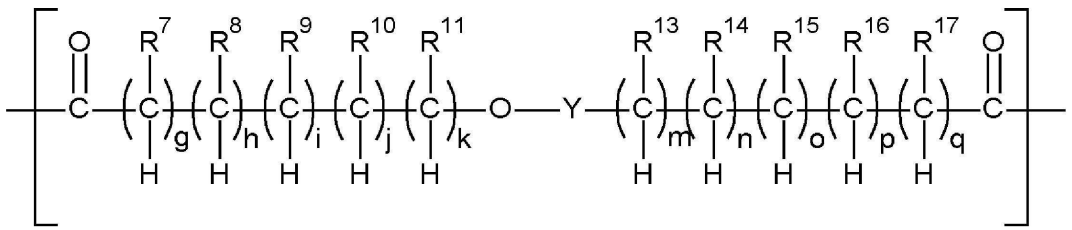
【０１３９】

構造要素（Ｉ）と一緒に又は他の構造要素と一緒にエステル基を形成する構造要素は、このような構造要素の１つの末端側に、少なくとも１個の－Ｏ－単位又は少なくとも１個の－ＣＯ－単位のいずれかを含む。その場合、－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位は、形式上、エステル単位を形成する。このような更なるアルキレンオキシド単位の構造要素は、好ましくは、このような構造要素の末端に、２個の－ＣＯ－単位又は２個の－Ｏ－単位のいずれかを含む。エステル基は、形式上、１個の－Ｏ－単位及び１個の－ＣＯ－単位を必要とするので、その末端に－Ｏ－単位及び１個の－ＣＯ－単位を有する構造要素の数は、有利には均衡がとれているはずである。

【０１４０】

既に上に述べたように、構造要素（Ｉ）に加えてこのような更なる構造要素を追加で含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーが好ましい。具体的には、構造要素（Ｉ）に加えて、更に１～２５個の一般式（ＩＩ）：

【化１５】

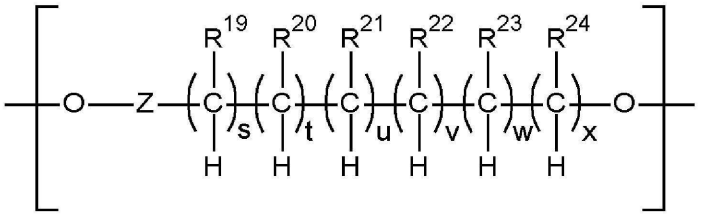


(II)

（式中、

・　左側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合してエステル単位を形成しており、

・　右側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　R^{7}、R^{8}、R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋ、ｍ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑは、互いに独立に、０又は１の整数であり、ｇ～ｋの合計は１～５であり、ｍ～ｑの合計は１～５であり、
・　Ｙは、０～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素と、
式（Ｉ）及び（ＩＩ）の構造要素の－ＣＯ－単位とエステル結合を形成するのに適した数の、一般式（ＩＩＩ）：
【化１６】



(III)

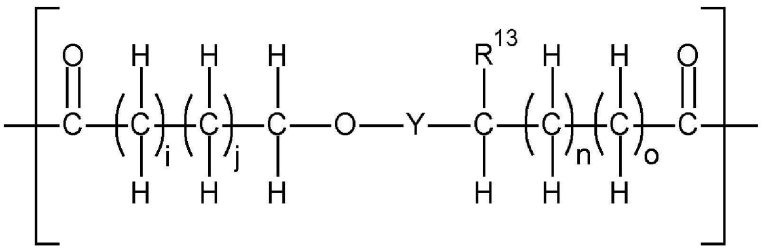
（式中、
・　左側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており、
・　右側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　ｓ、ｔ、ｕ、ｖ、ｗ、ｘは、互いに独立に、０又は１の整数であり、ｓ～ｘの合計は２～６であり、
・　Ｚは、０～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）のポリアルキレンオキシド単位と、を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーが好ましく、
但し、式（Ｉ）の構造要素と合わせたエステル基の総数は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関し規定したエステル基の最大数を超えない。
【０１４１】
　構造要素（ＩＩ）の各端は、例えば、構造要素（Ｉ）の－Ｏ－単位を含む側、構造要素（ＩＩＩ）、他の任意のポリアルキレンオキシドの－Ｏ－単位を含む側、又は構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）若しくは（ＩＩＩ）のいずれでも表されない、ポリマーの他の構造要素、に結合することができる。言うまでもなく、（ＩＩ）の一方の末端側がポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基に結合することも可能である。同様に、構造要素（ＩＩＩ）の各端は、例えば、構造要素（Ｉ）の－ＣＯ－単位を含む側、構造要素（ＩＩ）、他の任意のポリアルキレンオキシドの－ＣＯ－単位を含む側、又は構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）若しくは（ＩＩＩ）のいずれでも表されない、ポリマーの他の構造要素、に結合することができる。言うまでもなく、（ＩＩＩ）の一方の末端側がポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基に結合することも可能である。

【０１４２】
式（ＩＩ）中のＲ^{7}、Ｒ^{8}、Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{13}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}、Ｒ^{16}、Ｒ^{17}基は、互いに独立に、水素原子又はＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基を表す。アルキル基は直鎖であってもよく、Ｃ$_{3}$～$_{12}$アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖であってもよい。好ましいＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、Ｒ^{7}、Ｒ^{8}、Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}、Ｒ^{16}、Ｒ^{17}は、水素原子を表し、Ｒ^{13}は、水素原子又はＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基を表す。より好ましくは、Ｒ^{13}は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す。

【０１４３】
式（ＩＩ）中の添字ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋ、ｍ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ｇ～ｋの合計は１～５であり、ｍ～ｑの合計は１～５である。好ましくは、ｉ、ｊ、ｋ、ｍ、ｎ、ｏは１であり、ｇ、ｈ、ｐ、ｑは０である。より好ましくは、ｋ、ｍは１であり、ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑは０である。

【０１４４】
式（ＩＩ）に基づく特に好ましい構造要素は、一般式（ＩＩａ）：

【化１７】

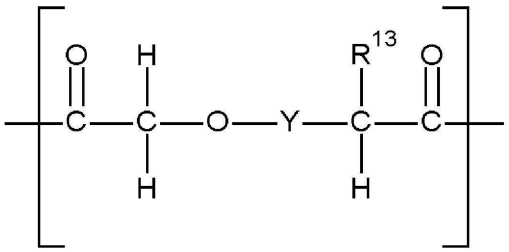


(IIa)

（式中、
・　Ｒ^{13}は、水素原子又はＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、
・　ｉ、ｊ、ｎ、ｏは、０又は１の整数であり、ｉ～ｊの合計は０又は２であり、ｎ～ｏの合計は０又は２である）の要素である。

【０１４５】
式（ＩＩａ）に基づく更に特に好ましい構造要素は、一般式（ＩＩｂ）：

【化１８】



(IIb)

（式中、
・　R^{13}は、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す）の要素である。

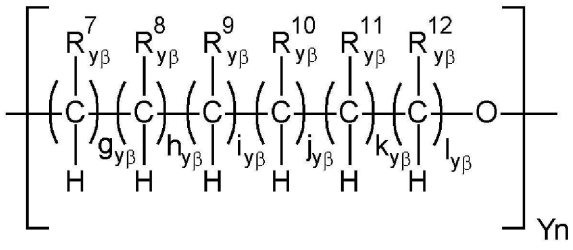
【０１４６】

式（ＩＩ）中の単位Ｙは、０～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に、$C_{2～6}$アルキレン単位と表すこともできる２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む。

【０１４７】

好ましい単位Ｙは、一般式（ＩＩｃ）：

【化１９】



(IIc)

（式中、
・　βは、各繰り返し単位の連続番号を規定する１～Ｙｎの添字を表し、
・　$R^{7}_{y\beta}$、$R^{8}_{y\beta}$、$R^{9}_{y\beta}$、$R^{10}_{y\beta}$、$R^{11}_{y\beta}$、$R^{12}_{y\beta}$は、互いに独立に、且つβが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　$g_{y\beta}$、$h_{y\beta}$、$i_{y\beta}$、$j_{y\beta}$、$k_{y\beta}$、$l_{y\beta}$は、互いに独立に、且つβが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、０又は１の整数を表し、$g_{y\beta}$～$l_{y\beta}$の合計は２～６であり、
・　Ｙｎは、０～９９の整数を表す）で表すことができる。

【０１４８】

式（ＩＩｃ）中の例えば$R^{7}_{y\beta}$などの基及び例えば$g_{y\beta}$などの添字に含まれる小文字ｙは、これらが単位Ｙに関連していることを示している。繰り返し単位の数であるＹｎの大文字Ｙも同じことを示唆している。更に、例えば$R^{7}_{y\beta}$などの基及び例えば$g_{y\beta}$などの添字に含まれる小文字βは、基及び添字がそれぞれ独自の子番号を有することを明示するものであり、ポリアルキレンオキシド単位Ｙ内で、基及び添字がアルキレンオキシ

ド単位毎に変化し得ることを示唆している。例えば、連続番号が１であるアルキレンオキシド単位の$R^{7}{}_{y1}$基は水素原子となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位の$R^{7}{}_{y2}$はメチル基となり得、他も同様である。同様に、これも一例として理解すべきであるが、連続番号が１であるアルキレンオキシド単位の添字i_{y1}は０となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位のi_{y2}は１となり得、他も同様である。

【０１４９】

式（ＩＩｃ）中の$R^{7}{}_{y\beta}$、$R^{8}{}_{y\beta}$、$R^{9}{}_{y\beta}$、$R^{10}{}_{y\beta}$、$R^{11}{}_{y\beta}$、$R^{12}{}_{y\beta}$基中のＣ１～１２アルキル基は、直鎖であってもよく、Ｃ３～１２の場合は直鎖又は分岐鎖となり得る。好ましいＣ１～１２アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、$R^{8}{}_{y\beta}$、$R^{9}{}_{y\beta}$、$R^{10}{}_{y\beta}$、$R^{11}{}_{y\beta}$、$R^{12}{}_{y\beta}$は、水素原子を表し、$R^{7}{}_{y\beta}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基を表す。より好ましくは、$R^{7}{}_{y\beta}$は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは、水素原子を表す。

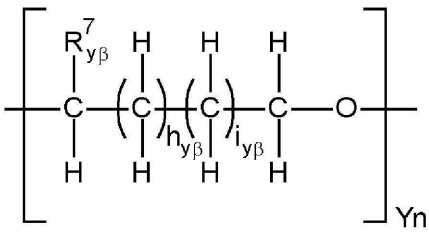
【０１５０】

式（ＩＩｃ）中の添字$g_{y\beta}$、$h_{y\beta}$、$i_{y\beta}$、$j_{y\beta}$、$k_{y\beta}$、$l_{y\beta}$は、互いに独立に、０又は１の整数を表し、$g_{y\beta}$～$l_{y\beta}$の合計は２～６である。好ましくは、$g_{y\beta}$、$h_{y\beta}$、$i_{y\beta}$、$l_{y\beta}$は１であり、$j_{y\beta}$、$k_{y\beta}$は０である。より好ましくは、$g_{y\beta}$、$l_{y\beta}$は１であり、$h_{y\beta}$、$i_{y\beta}$、$j_{y\beta}$、$k_{y\beta}$は０である。

【０１５１】

特に好ましい単位Ｙは、一般式（ＩＩｄ）：

【化２０】



(IId)

（式中、

・　$R^{7}{}_{y\beta}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、

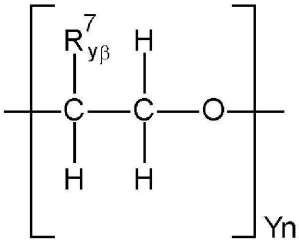
・　$h_{y\beta}$、$i_{y\beta}$は、０又は１の整数を表し、$h_{y\beta}$～$i_{y\beta}$の合計は０又は２であり、

・　Ｙｎは、０～９９の整数を表す）の単位である。

【０１５２】

式（ＩＩｄ）に基づく更に特に好ましい単位Ｙは、一般式（ＩＩｅ）：

【化２１】



(IIe)

（式中、
・　$R^{7}_{y\beta}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、
・　Ｙｎは、０～９９の整数を表す）の単位である。

【０１５３】

式（ＩＩｃ）中の繰り返し単位の数Ｙｎは０～９９の整数である。これは、好ましくは≧１、より好ましくは≧３、特に好ましくは≧７、特に非常に好ましくは≧９であり、且つ好ましくは≦７４、より好ましくは≦４９である。

【０１５４】

単位Ｙ中のアルキレンオキシド単位は、異なる基$R^{7}_{y\beta}$～$R^{12}_{y\beta}$という点で、及び異なる添字$g_{y\beta}$～$l_{y\beta}$という点で、単位Ｙ内で同一であってもよいし、又は互いに異なっていてもよいことを強調して明記する。このことに関しては、式（ＩＩｃ）において、各繰り返し単位の連続番号に基づき、添字ｙβを用いて、各基の子番号を例えば$R^{7}_{y\beta}$のように指定し、各添字の子番号を例えば$g_{y\beta}$のように指定することを既に明示した。

【０１５５】

更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーにおける各構造要素（ＩＩ）についても、１つを超える要素（ＩＩ）が存在する場合は、他の１つ若しくは複数と同一であってもよいし、又は他の１つ若しくは複数と異なっていてもよいことを強調して明記する。

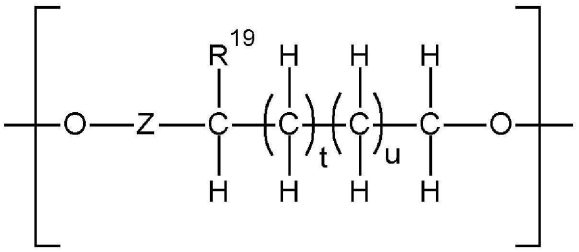
【０１５６】

式（ＩＩＩ）中のR^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}は、互いに独立に、水素原子又はＣ１～１２アルキル基を表す。アルキル基は直鎖であってもよく、Ｃ３～１２アルキルの場合は直鎖又は分岐であってもよい。好ましいＣ１～１２アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、式（ＩＩＩ）中のR^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}は、水素原子を表し、R^{19}は水素原子又はＣ１～１２アルキル基を表す。より好ましくは、R^{19}は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す。

【０１５７】

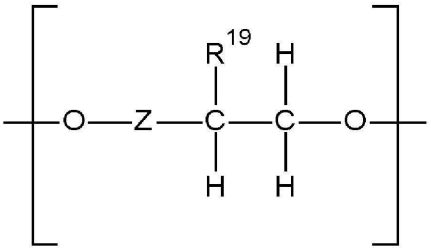
式（ＩＩＩ）中の添字ｓ、ｔ、ｕ、ｖ、ｗ、ｘは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ｘの合計は２～６である。好ましくは、ｓ、ｔ、ｕ、ｘは１であり、ｖ、ｗは０である。より好ましくは、ｓ、ｘは１であり、ｔ、ｕ、ｖ、ｗは０である。

【０１５８】
式（ＩＩＩ）に基づく特に好ましい構造要素は、一般式（ＩＩＩａ）：
【化２２】



(IIIa)

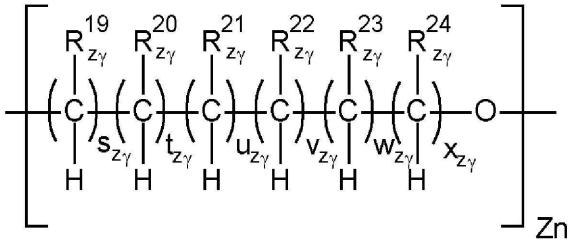
（式中、
・　Ｒ１９は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、
・　ｔ、ｕは、０又は１の整数を表し、ｔ～ｕの合計は０又は２である）の要素である。
【０１５９】
式（ＩＩＩａ）に基づく更に特に好ましい構造要素は、一般式（ＩＩＩｂ）：
【化２３】



(IIIb)

（式中、
・　Ｒ１９は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す）の要素である。
【０１６０】
（ＩＩＩ）中の単位Ｚは、０～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に、Ｃ２～６アルキレン単位と表すこともできる２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個のＣ１～１２アルキル基のいずれかを含む。
【０１６１】
好ましい単位Ｚは、一般式（ＩＩＩｃ）：

【化２４】



(IIIc)

（式中、
・　γは、各繰り返し単位の連続番号を規定する１～Ｚｎの添字を表し、
・　$R^{19}_{z\gamma}$、$R^{20}_{z\gamma}$、$R^{21}_{z\gamma}$、$R^{22}_{z\gamma}$、$R^{23}_{z\gamma}$、$R^{24}_{z\gamma}$は、互いに独立に、且つγが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、水素原子又はＣ１～１２アルキル基を表し、
・　$s_{z\gamma}$、$t_{z\gamma}$、$u_{z\gamma}$、$v_{z\gamma}$、$w_{z\gamma}$、$x_{z\gamma}$は、互いに独立に、且つγが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、０又は１の整数を表し、$s_{z\gamma}$～$x_{z\gamma}$の合計は２～６であり、
・　Ｚｎは、０～１００の整数を表す）で表すことができる。

【０１６２】

式（ＩＩＩｃ）中の例えば$R^{19}_{z\gamma}$などの基及び例えば$s_{z\gamma}$といった添字に含まれる小文字ｚは、これらが単位Ｚに関連していることを示している。繰り返し単位の数であるＺｎの大文字Ｚも同じことを示唆している。更に、例えば$R^{19}_{z\gamma}$などの基及び例えば$s_{z\gamma}$などの添字に含まれる小文字γは、基及び添字がそれぞれ独自の子番号を有することを明示するものであり、ポリアルキレンオキシド単位Ｚ内で、基及び添字がアルキレンオキシド単位毎に変化し得ることを示唆している。例えば、連続番号が１であるアルキレンオキシド単位のR^{19}_{z1}基は水素原子となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位のR^{19}_{z2}はメチル基となり得、他も同様である。同様に、これも一例として理解すべきであるが、連続番号が１であるアルキレンオキシド単位の添字u_{z1}は０となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位のu_{z2}は１となり得、他も同様である。

【０１６３】

式（ＩＩＩｃ）中の$R^{19}_{z\gamma}$、$R^{20}_{z\gamma}$、$R^{21}_{z\gamma}$、$R^{22}_{z\gamma}$、$R^{23}_{z\gamma}$、$R^{24}_{z\gamma}$基中のＣ１～１２アルキル基は直鎖であってもよく、Ｃ３～１２アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖となり得る。好ましいＣ１～１２アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、$R^{20}_{z\gamma}$、$R^{21}_{z\gamma}$、$R^{22}_{z\gamma}$、$R^{23}_{z\gamma}$、$R^{24}_{z\gamma}$は水素原子を表し、$R^{19}_{z\gamma}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基を表す。より好ましくは、$R^{19}_{z\gamma}$は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは、水素原子を表す。

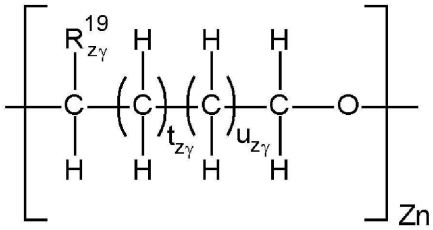
【０１６４】

式（ＩＩＩｃ）中の添字$s_{z\gamma}$、$t_{z\gamma}$、$u_{z\gamma}$、$v_{z\gamma}$、$w_{z\gamma}$、$x_{z\gamma}$は、互いに独立に、０又は１の整数を表し、$s_{z\gamma}$～$x_{z\gamma}$の合計は２～６である。好ましくは、$s_{z\gamma}$、$t_{z\gamma}$、$u_{z\gamma}$、$x_{z\gamma}$は１であり、$v_{z\gamma}$、$w_{z\gamma}$は０である。より好ましくは、$s_{z\gamma}$、$x_{z\gamma}$は１であり、$t_{z\gamma}$、$u_{z\gamma}$、$v_{z\gamma}$、$w_{z\gamma}$は０である。

【０１６５】

特に好ましい単位Ｚは、一般式（ＩＩＩｄ）：

【化２５】



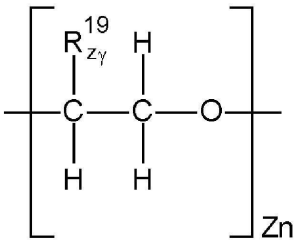
(IIId)

（式中、
・　$R^{19}{}_{z\gamma}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、
・　$t_{z\gamma}$、$u_{z\gamma}$は、０又は１の整数を表し、$t_{z\gamma}$～$u_{z\gamma}$の合計は０又は２であり、
・　Ｚｎは、０～１００の整数を表す）の単位である。

【０１６６】

式（ＩＩＩｄ）に基づく更に特に好ましい単位Ｚは、一般式（ＩＩＩｅ）：

【化２６】



(IIIe)

（式中、
・　$R^{19}{}_{z\gamma}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、
・　Ｚｎは、０～１００の整数を表す）の単位である。

【０１６７】

式（ＩＩＩｃ）中の繰り返し単位の数Ｚｎは、０～１００の整数である。これは、好ましくは≧２、より好ましくは≧４、特に好ましくは≧８、特に非常に好ましくは≧１０であり、且つ好ましくは≦７５、より好ましくは≦５０である。

【０１６８】

単位Ｚ中のアルキレンオキシド単位は、異なる基$R^{19}{}_{z\gamma}$～$R^{24}{}_{z\gamma}$という点で、及び異なる添字$s_{z\gamma}$～$x_{z\gamma}$という点で、単位Ｚ内で同一であってもよいし、又は互いに異なっていてもよいことを強調して明記する。このことに関しては、式（ＩＩＩｃ）において、各繰り返し単位の連続番号に基づき、添字ｚγを用いて、各基の子番号を例えば$R^{19}{}_{z\gamma}$のように指定し、各添字の子番号を例えば$s_{z\gamma}$のように指定することを既に明示した。

【０１６９】

更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーにおける各構造要素（ＩＩＩ）につい

ても、１つを超える要素（ＩＩＩ）が存在する場合は、他の１つ若しくは複数と同一であってもよいし、又は他の１つ若しくは複数と異なっていてもよいことを強調して明記する。

【０１７０】

構造要素（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の異なる部分、例えば、基、添字並びに単位Ｘ及びＹは、それらの一般的な値及び好ましい値を含め、既に上に述べた通りである。以下の段落はこれらの部分の特定の好ましい組合せに関する。

【０１７１】

特に好ましくは、構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、

・　R^{13}、R^{19}が互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
・　R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{14}、R^{15}、R^{20}、R^{21}、R^{24}が水素原子を表し、
・　ｇ、ｈ、ｐ、ｑ、ｖ、ｗが０であり、
・　ｋ、ｍ、ｓ、ｘが１であり、
・　ｉ、ｊ、ｎ、ｏ、ｔ、ｕが、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ｉ～ｊの合計が０又は２であり、ｎ～ｏの合計が０又は２であり、ｔ～ｕの合計が０又は２であり、
・　Ｙが、３～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Ｚは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個又は４個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの１個又は３個の炭素原子はそれぞれ２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない。

【０１７２】

これは特に、構造要素（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）がC_2－単位のみから形成されているか、C_4－単位のみから形成されているか、又はこれらの混合物から形成されているそれぞれのポリマーに関する。各C_2－単位及びC_4－単位には、水素原子のみ、又は水素原子及び１個のメチル基のいずれかが結合することができる。C_2－単位又はC_4－単位中にメチル基が存在する場合、これは、－Ｏ－単位に対しα位の炭素原子に結合しており、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない。

【０１７３】

この種の要素は、典型的には、エチレンオキシドモノマー、プロピレンオキシドモノマー、テトラヒドロフランモノマー又はこれらの混合物をベースとする。式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）内のプロピレンオキシドをベースとする$-CHCH_3-CH_2-O-$単位及びテトラヒドロフランをベースとする$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$単位においては、構造要素（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）が、各要素の境界領域に、メチル基を有しない１又は複数のＣ２－をベースとする単位を含む場合に有利となり得る。これは、まずプロピレンオキシド又はテトラヒドロフランを重合させ、その後、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランの添加を停止し、エチレンオキシドを供給して重合を完了させることによって両末端にC_2－をベースとする単位を得ることにより、容易に達成することができる。次いで、得られたポリアルキレンオキシドを、更に後述するように処理することによって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造単位（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）を形成することができる。ここに述べた製造プロセスを用いることにより、エチレンオキシドは、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランと共重合し、境界領域において、それぞれ$-CHCH_3-CH_2-O-$単位及び$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$単位が、$-CH_2-CH_2-O-$単位と交互に現れる不規則構造が生じ、その結果として、それぞれ$-CHCH_3-CH_2-O-$単位及び$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$単位から$-CH_2-CH_2-O-$単位への移行がはっきりとしなくなる場合がある。このような作用は当該技術分野においてよく知られており、対応する交互構造は、

「不純構造」と呼ばれることもある。

【０１７４】

他の特に好ましいポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、

・　R^{13}、R^{19}が互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、

・　R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{14}、R^{15}、R^{20}、R^{21}、R^{24}が水素原子を表し、

・　ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑ、ｔ、ｕ、ｖ、ｗが０であり、

・　ｋ、ｍ、ｓ、ｘが１であり、

・　Ｙは、３～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Ｚは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある炭素原子のうちの１個が２個の水素原子を含むか、又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの１個の炭素原子が２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない。

【０１７５】

これは特に、構造要素（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）がエチレンオキシド及びプロピレンオキシドをベースとするC_2－単位のみから形成されている、それぞれのポリマーに関する。

【０１７６】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造要素（ＩＩ）の数は、１～２５、好ましくは≧２、より好ましくは≧３、特に好ましくは≧４、特に非常に好ましくは≧５、最も好ましくは≧６であり、且つ好ましくは≦２３、より好ましくは≦２２、特に好ましくは≦２０、特に非常に好ましくは≦１７である。要素（Ｉ）及び（ＩＩ）の総数は、エステル基の総数がポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関し規定されたエステル基の最大数を超えないように適合される。

【０１７７】

要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）からエステル基を形成させるには、１つの要素の端に位置する－Ｏ－単位及び他の要素の端に位置する－ＣＯ－単位が必要であるため、好ましくは、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーを形成する要素内のこのような－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位の総数を、意図された量のエステル基が形成されるように調整する。余剰となり得る－Ｏ－単位又は－ＣＯ－単位は、例えば、ポリマーの末端基又は他の構造要素に結合していてもよい。要素（Ｉ）中の－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位の数は既に均衡がとれており、要素（ＩＩ）は－ＣＯ－単位のみを提供するので、要素（ＩＩＩ）は、好ましくは、式（Ｉ）及び（ＩＩ）の構造要素の－ＣＯ－単位とエステル結合を形成するのに適した数で存在する。より好ましくは、要素（ＩＩ）の数及び要素（ＩＩＩ）の数の比は、０．８～１．２、特に好ましくは≧０．９、特に非常に好ましくは≧０．９５であり、且つ特に好ましくは≦１．１、特に非常に好ましくは≧１．０５、最も好ましくは１である。余剰の－Ｏ－単位又は－ＣＯ－単位は、例えば、末端基又は他の構造要素に結合していてもよい。

【０１７８】

本発明に使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、有利には、モノマーのエステル化により生成するので、容易に入手可能なモノマーを使用することが好ましい。好適なモノマーは、特に、既に構造要素（Ｉ）を含むモノマーであり、例えば、この要素（Ｉ）のモノマーは、一端に－Ｏ－単位の前駆体としてのヒドロキシ基を含み、一端に－ＣＯ－単位の前駆体としてのカルボン酸、カルボン酸アルキルエステル又はカルボキシレート（例えば、－ＣＯＯＮａなど）基を含む。たとえ要素（Ｉ）のモノマーを、高純度で大量に調製することができたとしても、要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）のモノマーの混合物を得る方が容易である。したがって、このような混合物をベースとするポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）を含む。このようなモノマー混合物の組成物をベースとする場合、構造要素（Ｉ）の数対構造要素（

ＩＩ）の数の比が０．５～８であるポリアルキレンオキシドエステルポリマーが好ましく、０．７～６の比がより好ましく、０．８５～４．７の比が特に好ましい。

【０１７９】

既に上に述べたように、本発明に使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、末端基以外にも、（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）とは異なる更なるポリアルキレンオキシド要素又は更に異なる構造要素も含むことができる。（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）とは異なる更なるポリアルキレンオキシド要素は、例えば、２つのエーテル基間の直接結合している鎖内に６個を超える炭素原子を有するアルキレン単位を有する要素であり得る。他の構造要素は、例えば、構造要素（ＩＩＩ）以外のジオール、構造要素（ＩＩ）以外のジカルボン酸、又は構造要素（Ｉ）以外のアルファ－ヒドロキシ－オメガカルボン酸、例えば、セバシン酸又はテレフタル酸をベースとするものであってもよい。一般に、構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量M_nの５０～１００％、好ましくは７０～１００％、より好ましくは８０～１００％、特に好ましくは９０～１００％、特に非常に好ましくは９５～１００％、最も好ましくは９８～１００％を構成する。構造要素の性質、したがって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの組成は、例えば、エステル結合を加水分解し、構造単位を、ガスクロマトグラフィー、ＨＰＬＣ、ＮＭＲその他同種のものなどの慣用されている分析方法を用いて決定することができる。

【０１８０】

ポリマーの両側に末端基が存在するため、たとえポリマーが（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）以外の要素を含まなくても、構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の量は、通常、少なくともポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量M_nの１００％よりも僅かに少なくなる。しかしながら、特に－ＯＨ基が末端基として存在する場合は、水素原子の分子質量がポリアルキレンオキシドエステルポリマーの分子量と比較して非常に小さいという数量的な効果のため、分析測定の精度を考慮すれば、１００％の値を達成することができる。

【０１８１】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中に要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）以外の要素が存在してもよいが、好ましくは、要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）に加えて２つの末端基のみが含まれる。

【０１８２】

特に好ましい構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）をベースとするポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、次に示すポリマーであり、これらの基及び添字は、式（Ｉ）、（Ｉｃ）、（ＩＩ）、（ＩＩｃ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＩＩｃ）に関連する：

【０１８３】

【表５】

A)	M_w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$, $R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100
	k, m	は	1
	R^{11}, R^{13}	は	H
	g, h, i, j, n, o, p, q	は	0
	$g_{y\beta}$, $l_{y\beta}$	は	1
	$R^7{}_{y\beta}$, $R^{12}{}_{y\beta}$	は	H
	$h_{y\beta}$, $i_{y\beta}$, $j_{y\beta}$, $k_{y\beta}$	は	0
	Yn	は	3 - 99
	s, x	は	1
	R^{19}, R^{24}	は	H
	t, u, v, w	は	0
	$s_{z\gamma}$, $x_{z\gamma}$	は	1
	$R^{19}{}_{z\gamma}$, $R^{24}{}_{z\gamma}$	は	H
	$t_{z\gamma}$, $u_{z\gamma}$, $v_{z\gamma}$, $w_{z\gamma}$	は	0
	Zn	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 Mn を基準とする(I)＋(II)＋(III)の分子量の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は-COOH

【０１８４】

【表６】

B)	M_w [g/mol]	は	500 - 50000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$	は	H 又はメチル
	$R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100
	k, m	は	1
	R^{11}, R^{13}	は	H
	g, h, i, j, n, o, p, q	は	0
	$g_{y\beta}$, $l_{y\beta}$	は	1
	$R^7{}_{y\beta}$	は	H 又はメチル
	$R^{12}{}_{y\beta}$	は	H
	$h_{y\beta}$, $i_{y\beta}$, $j_{y\beta}$, $k_{y\beta}$	は	0
	Yn	は	3 - 99
	s, x	は	1
	R^{19}, R^{24}	は	H
	t, u, v, w	は	0
	$s_{z\gamma}$, $x_{z\gamma}$	は	1
	$R^{19}{}_{z\gamma}$	は	H 又はメチル
	$R^{24}{}_{z\gamma}$	は	H
	$t_{z\gamma}$, $u_{z\gamma}$, $v_{z\gamma}$, $w_{z\gamma}$	は	0
	Zn	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 Mn を基準とする(I)＋(II)＋(III)の分子量の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は-COOH

【０１８５】

【表７】

C)	M_w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$	は	H 又はエチル
	$R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100
	k, m	は	1
	R^{11}, R^{13}	は	H
	g, h, i, j, n, o, p, q	は	0
	$g_{y\beta}$, $l_{y\beta}$	は	1
	$R^7{}_{y\beta}$	は	H 又はエチル
	$R^{12}{}_{y\beta}$	は	H
	$h_{y\beta}$, $i_{y\beta}$, $j_{y\beta}$, $k_{y\beta}$	は	0
	Yn	は	3 - 99
	s, x	は	1
	R^{19}, R^{24}	は	H
	t, u, v, w	は	0
	$s_{z\gamma}$, $x_{z\gamma}$	は	1
	$R^{19}{}_{z\gamma}$	は	H 又はエチル
	$R^{24}{}_{z\gamma}$	は	H
	$t_{z\gamma}$, $u_{z\gamma}$, $v_{z\gamma}$, $w_{z\gamma}$	は	0
	Zn	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 Mn を基準とする(I)+(II)+(III)の分子量の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は-COOH

【０１８６】

【表８】

D)	M_w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a, b, c	は	1
	R^1, R^2, R^3	は	H
	d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$, $R^2{}_{x\alpha}$, $R^3{}_{x\alpha}$, $R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100
	i, j, k, m, n, o	は	1
	R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}, R^{15}	は	H
	g, h, p, q	は	0
	$g_{y\beta}$, $h_{y\beta}$, $i_{y\beta}$, $l_{y\beta}$	は	1
	$R^7{}_{y\beta}$, $R^8{}_{y\beta}$, $R^9{}_{y\beta}$, $R^{12}{}_{y\beta}$	は	H
	$j_{y\beta}$, $k_{y\beta}$	は	0
	Yn	は	3 - 99
	s, t, u, x	は	1
	R^{19}, $R^{20}{}_{z\gamma}$, $R^{21}{}_{z\gamma}$, R^{24}	は	H
	v, w	は	0
	$s_{z\gamma}$, $t_{z\gamma}$, $u_{z\gamma}$, $x_{z\gamma}$	は	1
	$R^{19}{}_{z\gamma}$, $R^{20}{}_{z\gamma}$, $R^{21}{}_{z\gamma}$, $R^{24}{}_{z\gamma}$	は	H
	$v_{z\gamma}$, $w_{z\gamma}$	は	0
	Zn	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 Mn を基準とする(I)+(II)+(III)の分子量の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は-COOH

【０１８７】

上にＢ）として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、Ｘ、Ｙ及びＺ単位の２つの境界又はその付近にある$R^1{}_{x\alpha}$、$R^7{}_{y\beta}$及び$R^{19}{}_{z\gamma}$基は、好ましくはＨであり、一方、Ｘ、Ｙ及びＺ単位中の残りの$R^1{}_{x\alpha}$、$R^7{}_{y\beta}$及び$R^{19}{}_{z\gamma}$は、好ましくはメチルである。これは、典型的には、プロピレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。

【０１８８】

上にＣ）として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、Ｘ、Ｙ及びＺ単位の２つの境界又はその付近にある$R^1{}_{x\alpha}$、$R^7{}_{y\beta}$及び$R^{19}{}_{z\gamma}$基は、好ましくはＨであり、一方、Ｘ、Ｙ及びＺ単位中の残りの$R^1{}_{x\alpha}$、$R^7{}_{y\beta}$及び$R^{19}{}_{z\gamma}$は、

好ましくはエチルである。これは、典型的には、１，２－ブチレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。

【０１８９】

本発明のグラフトポリマーを得るためのポリマー主鎖Ａとして使用される、別々の実施形態として上に規定したＰＡＧ－エステル／ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの一般構造の定義は、どちらも本発明の一体の（ｉｎｔｅｇｒａｌ）部分であり；両方の定義は大部分が重複しているが、第２の構造の定義はより包括的であり、有機化学用語を用いて定義されており、一方、第１の構造の定義はより狭義的であり、高分子化学の専門用語を用いていることを特に強調しておく。この後者の高分子用語はまた、有機化学用語よりも高分子化学用語に精通している読者に明確に理解させる役割を果たすことを意図している。それでもやはり、本発明のグラフトポリマーは両方の構造を含んでおり、決して本発明をいずれか一方の構造の定義に限定することを意図しておらず；更に、どちらも本発明のポリマー主鎖（Ａ）の実施形態である。

【０１９０】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマー／ＰＡＧ－エステルポリマーは、ポリマーを構築する各構造要素のブロックをエステル化することにより容易に調製することができ、一方、エステル化されるブロックは、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基となることが意図されている場合は、ブロック内に少なくとも１個のエステル化可能な末端基を含み、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの内側の基となることが意図されている場合は、ブロック内に２個のエステル化可能な末端基を含む。原則として、エステル化可能な末端基としては、基本的にエステル化可能な基として通常知られている基を使用することができる。しかしながら、後に－ＣＯＯ－エステル基の－Ｏ－部分を形成することになるエステル化可能な末端基は、例えば、－ＯＨであり、後に－ＣＯＯ－エステル基の－ＣＯ－部分を形成することになるエステル化可能な末端基は、例えば、－ＣＯＯＨ、例えば、－ＣＯＯＣＨ３基などの－ＣＯＯＲ（Ｒは１～１２個のＣ原子を有する炭化水素基である）又は陽イオンが好ましくはナトリウム又はカリウムなどのアルカリ金属であるカルボキシレートであり、好ましくは－ＣＯＯＨ及び－ＣＯＯＮａである。

【０１９１】

完全を期すために、原則として、５００００ｇ／ｍｏｌを超える、例えば、１００００ｇ／ｍｏｌ又はそれさえも超える重量平均分子量Ｍｗを有するポリアルキレンオキシドエステルポリマーも、対応するブロックをエステル化することにより容易に調製できることを明記しておく。

【０１９２】

このことに関連して、構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド、又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物を、５０～２５０℃の温度及び０．１ｋＰａ　ａｂｓ～１ＭＰａ　ａｂｓの圧力で、エステル化触媒の存在下にエステル化する、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの調製に好ましいプロセスが見出された。

【０１９３】

構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ末端基及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシドは、様々な方法で合成することができる。可能なものの一つは、２個の１級ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシドを部分酸化し、１個の１級ＯＨ末端基及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド成分（これを「モノ酸」と称し、「ＰＡＧ－モノ炭酸」の場合は「ＰＡＧ－ＭＣ」とも称する）を、例えば、真空蒸留によって２個のＯＨ末端基を有する未変換のポリアルキレンオキシド（「ジオール」と称し、「ＰＡＧ－ジオール」の場合は「ＰＡＧ－ＤＯ」と称する）及び２個のＣＯＯＨ末端基を有する完全に酸化されたポリアルキレンオキシド（「ジ酸」と称し、「ＰＡＧ－ジ炭酸」の場合は「ＰＡＧ－ＤＣ」とも称する）から分離することである。他の可能性は、例えば、金属ナトリウム及びブロモ酢酸をポリアルキレンオキシドに加え、得られ

たカルボン酸ナトリウム末端基を処理して対応するカルボン酸末端基とすることにより、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有する特定のポリアルキレンオキシドを合成するものである。しかしながら、どちらの方法も、真空蒸留や複雑な合成ステップがあるため、そのプロセスステップという意味では複雑であるものの、構造単位（Ｉ）の含有量が高いポリアルキレンオキシドエステルポリマーが望まれる場合は妥当であり得る。

【０１９４】

更に、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーを調製するための他のプロセス及びより好ましいプロセスであって、

ａ）構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

ｂ）構造要素（ＩＩ）を含み、２個のＣＯＯＨ末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

ｃ）構造要素（ＩＩＩ）を含み、２個の１級ＯＨ末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

を５０～２５０℃の温度及び０．１ｋＰａ　ａｂｓ～１ＭＰａ　ａｂｓの圧力で、エステル化触媒の存在下にエステル化する、プロセスが見出された。

【０１９５】

本発明により、２個の１級ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシドを部分酸化することによって、構成成分ａ）～ｃ）の混合物を容易に生成できることが更に認められた。このような部分酸化を更に以下に説明する。説明の完全を期すために、構成成分ａ）～ｃ）の混合物は、言うまでもなく、個々の構成成分を混合することによっても調製することができることを述べておく。

【０１９６】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマーのエステル基は、通常、エステル化可能な末端基を有するポリアルキレンオキシドブロックのエステル化によって形成され、各エステル基を得るためには、－ＯＨ基などの１個の－Ｏ－含有末端基と、－ＣＯＯＨ基などの１個の－ＣＯ－含有末端基とが必要であるため、これらの量は等しいか又はほぼ等しいことが好ましい。しかしながら、一方の種類が少し過剰である場合、これは、（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）以外の、－Ｏ－基又は－ＣＯ－基に連結することができる要素に吸収されることができる。更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの２つの末端基が、このような基の２つに結合することもできる。このことに基づけば、ＯＨ末端基の数対ＣＯＯＨ末端基の数の比は、好ましくは０．９～１．１、より好ましくは≧０．９５、特に好ましくは≧０．９８、更に特に好ましくは≧０．９９であり、且つより好ましくは≦１．０５、特に好ましくは≦１．０２、更に特に好ましくは≦１．０１である。

【０１９７】

各ポリアルキレンオキシドブロックのエステル化は、一般に、工業的に知られている、例えば、米国特許第６，３１０，２３５号明細書又は米国特許第５，３２４，８５３号明細書に記載されている方法により実施することができる。この誘導源（ｅｄｕｃｔ）は、エステル化触媒の存在下にエステル化され、好ましくは、この誘導源のＯＨ末端基の数対ＣＯＯＨ末端基の数が、目標の範囲内になるように提供される。

【０１９８】

通常、様々な種類のエステル化触媒を使用することができる。これらは酸性触媒、両性触媒及び塩基性触媒に大別することができる。酸性触媒の代表的なものとして、鉱酸、例えば、硫酸及びリン酸並びに有機スルホン酸、例えば、メタンスルホン酸及びｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸（ｔｒｉｆｌｕｏｒｍｅｔｈａｎｓｕｌｆｏｎｓａｅｕｒｅ）が挙げられる。更なる酸性触媒は、酸性固体、例えば、ゼオライト、特にＴｉ－ゼオライト、種々の酸化物、混合金属酸化物、硫酸化酸化物、酸性イオン交換樹脂、プロトン性ヘテロポリオキソアニオン（ｐｒｏｔｏｎｉｃ　ｈｅｔｅｒｏｐｏｌｙｏｘｏａｎｉｏｎ）、ヘテロポリオキソアニオンの塩、酸性粘土及びリン酸塩とすることもできる。代表的な塩基性触媒は、例えば、ＺｎＯ、La_2O_3、ThO_2、ZrO_2、

ハイドロタルサイト、ヒドロキシアパタイト、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、塩基性ゼオライト及びＶｅｒｋａｄｅ塩基又はグアニジンのような固体超塩基である。可能な両性触媒としては、亜鉛（ＩＩ）、スズ（ＩＩ）及びスズ（ＩＶ）の酸化物が挙げられる。更に、元素周期律表の第４族の金属陽イオンから誘導されたルイス酸触媒、例えば、Ｔｉ（ＶＩ）及びＺｒ（ＩＶ）などのＴｉ及びＺｒ化合物、例えば、元素周期律表の第３族金属陽イオンから誘導されたルイス酸触媒、例えば、Ｓｃ（ＩＩＩ）化合物又は元素周期律表の第５族金属陽イオンから誘導されたルイス酸触媒、例えば、Ａｌ（ＩＩＩ）化合物も有用である。しかしながら、元素周期律表の第１２及び１５族の金属陽イオン、例えば、Ｓｎ（ＩＶ）、Ｓｎ（ＩＩ）、Ｚｎ（ＩＩ）及びＢｉ（ＩＩＩ）を含む触媒も挙げられる。対応する陰イオンは、通常、アルコキシレート、例えば、イソプロポキシレート及びイソブチレート、アルカノエート、アラルキルカルボキシレート、ハロゲン、サルフェート、ｐ－トルエンスルホネート又はメタンスルホネートなどの有機スルホネート、アミドメタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート又はトリフルオロメタンスルホンイミドから選択することができる。

【０１９９】

エステル化触媒は、通常、エステル化される化合物全体を基準として０．０２～１０重量％の範囲、好ましくは≧０．０５重量％、より好ましくは≧０．１重量％，且つ好ましくは≦５重量％、より好ましくは≦２重量％の慣用量で使用される。

【０２００】

エステル化は、溶媒の非存在下又は存在下に行うことができる。溶媒の存在下に実施される場合、反応条件下で不活性な有機溶媒を使用することが好ましい。そのようなものとして、例えば、脂肪族炭化水素、ハロゲン化脂肪族炭化水素、芳香族及び置換芳香族炭化水素又はエーテルが挙げられる。好ましくは、溶媒は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、リグロイン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン及びこれらの混合物から選択される。水と共沸混合物を形成する好適な溶媒は、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、アルキル芳香族化合物、トルエン又はキシレンである。好適な高沸点を有するハロゲン化化合物も有用である。

【０２０１】

エステル化は、５０～２５０℃、好ましくは≧７０℃、より好ましくは≧８０℃、且つ好ましくは≦２２０℃、より好ましくは≦２００℃の温度で実施される。エステル化触媒が有機酸又は鉱酸である場合、エステル化は、通常、５０～１６０℃の範囲の温度で実施される。エステル化触媒が金属含有触媒である場合、エステル化は、通常、８０～２５０℃の範囲の温度で実施される。圧力に関しては、エステル化は、真空から大気圧を超える圧力までの０．１ｋＰａ　ａｂｓ～１ＭＰａ　ａｂｓの範囲の幅広い圧力範囲で実施することができる。好ましくは、≦０．５ＭＰａ　ａｂｓ、より好ましくは≦０．２ＭＰａ　ａｂｓで実施される。

【０２０２】

エステル化は、不活性気体の非存在下又は存在下に実施することができる。不活性気体とは、一般に、決められた反応条件下で、反応に関与する出発物質、試薬、溶媒又は結果として得られる生成物との反応に一切関わらない気体を意味すると理解される。

【０２０３】

エステル化プロセスを実施するのに適した反応器は、原則として、エステル化反応に適したあらゆる反応器である。その例として撹拌槽が挙げられる。

【０２０４】

エステル化には、通常、１～２４時間の反応時間、より典型的には２～１２時間が必要であり、これは主として誘導源の性質、触媒の種類及び量並びに反応温度に依存する。

【０２０５】

得られたポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、必須ではないが、通常は、意図された純度に応じてワークアップに付される。ワークアップを行う場合は、通常、ポリア

ルキレンオキシドエステルポリマー以外の構成成分、特にエステル化触媒が除去される。エステル化触媒を含まないポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、一般に、製品の品質にとって重要である。不均一触媒は、通常、濾過又は遠心分離のような物理的方法により除去することができる。均一触媒は、通常、固定イオン交換装置を用いて除去することができる。

【０２０６】

好ましい実施形態においては、触媒は除去されず、ポリアルキレンオキシドポリマー中に残存する。この実施形態は、触媒の使用量が、本明細書に開示する範囲の下限に近い～非常に下限に近い場合に好ましい。

【０２０７】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの分子量は、エステル化される化合物のＯＨ末端基対ＣＯＯＨ末端基の比によって容易に調節することができる。簡単に言うと、この比が正確に１：１である比から外れるほど、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー内に形成されるエステル基が少なくなる。実際、これは、例えば、ジオール構成成分又はジ酸構成成分、理想的には、この誘導源のうちの１種を反応混合物に添加することによって実施することができる。しかしながら、他のモノオール又はモノカルボン酸を添加してもこの目的は果たせる。

【０２０８】

他のポリアルキレンオキシド化合物でエステル化されないポリアルキレンオキシド化合物の末端基は、通常、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基を形成する。したがって、ポリアルキレンオキシド化合物のエステル化されなかった－ＯＨ末端基は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの－ＯＨ末端基になり、ポリアルキレンオキシド化合物のエステル化されなかった－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＲ又は－ＣＯＯＭ末端基は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＲ又は－ＣＯＯＭ末端基となる（Ｒは、通常、１～１２個のＣ原子を有する炭化水素基、例えば、メチル基であり、Ｍは、通常、アルカリ金属、例えば、ナトリウム又はカリウムである）。

【０２０９】

説明の完全を期すために、構造要素（Ｉ）を含むブロック又は構造要素（Ｉ）～（ＩＩＩ）以外に、エステル化可能な末端基を有する他の要素も、特にこのような他の要素も含む必要があるポリアルキレンオキシドエステルポリマーを製造しようとする場合は、存在させることができることを述べておく。この種の他の要素の例が、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に６個を超える炭素原子を有するアルキレン単位を有するポリアルキレンオキシド要素である。

【０２１０】

既に上に述べたように、いわゆる「モノ酸」、「ジ酸」及び「ジオール」を含む構成成分ａ）～ｃ）の混合物は、２個の１級ＯＨ末端基を有す対応するポリアルキレンオキシド（「ジオール」）を部分酸化することによって容易に製造することができる。こうすることにより、構造要素（Ｉ）をより高い含有量で含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーが求められている場合は、それ以外の構成成分（いわゆる「ジ酸」及び「ジオール」）の少なくとも一部を分離することにより、構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（いわゆる「モノ酸」）又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物をより高い含有量で得る方法も可能になり、したがって、自由度が高くなる。

【０２１１】

好ましいプロセスにおいて、エステル化に使用される、構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物は、２個の１級ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物を、酸素を用いて、２０～１００℃の温度及び０．０１～２ＭＰａ　ａｂｓの酸素分圧で、水及び白金、パラジウム又は金を含む不均一触媒の存在下に部分酸化することによって生成させたものである。

【０２１２】
目的のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの組成及び構造に応じて、上に述べたように部分酸化によって調製された、構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物は、言うまでもなく、他の構成成分、例えば、構造要素（ＩＩ）を含み、２個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド、構造要素（ＩＩＩ）を含み、２個のＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド、ＯＨ基及び／若しくはＣＯＯＨ基を有する他の任意のポリアルキレンオキシド又は他の任意のエステル化可能な構造要素とブレンドすることができる。

【０２１３】
より好ましいプロセスにおいて、エステル化に使用される構成成分ａ）～ｃ）の混合物は、２個の１級ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物を、酸素を用いて、２０～１００℃の温度及び０．０１～２ＭＰａ　ａｂｓの酸素分圧で、水及び白金、パラジウム又は金を含む不均一触媒の存在下に部分酸化することによって製造され、この酸化反応は、ＯＨ末端基の数対ＣＯＯＨ末端基の数の比が０．９～１．１の範囲に到達した後に停止される。

【０２１４】
部分酸化の出発物質として使用される２個の１級ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシドは、当該技術分野において知られている方法によって容易に調製することができる。ＯＨ末端基からＣＯＯＨ末端基へ酸化するためには１級ＯＨ基が存在することが必要である。例えば、ポリエチレンオキシドは、有利には、エチレンオキシドを重合させることによって調製することができる。同様に、ポリプロピレンオキシド及びポリ－１，２－ブチレンオキシドは、有利には、それぞれプロピレンオキシド及び１，２－ブチレンオキシドを重合させることによって調製することができるが、一方の末端に２級ＯＨ基が存在するため、通常、重合終了時にエチレンオキシドを末端に共重合させることによって外側の領域にエチレンオキシド単位が形成され、一方で、内側の領域はそれぞれプロピレンオキシド及び１，２－ブチレンオキシド単位を含むものとなる。更に、ポリテトラヒドロフランは、有利には、テトラヒドロフランを重合させることによって調製することができる。

【０２１５】
部分酸化プロセスは、水の存在下に実施される。水は、－ＯＨ末端基から－ＣＯＯＨ末端基への酸化を様々な形で促進する。例えば、懸濁触媒を使用する場合、水は、反応混合物中におけるその懸濁を向上させ、更に、反応混合物の粘度も低下させる。液相中の水の含有量は、好ましくは５０～９５重量％、好ましくは≧６０重量％、好ましくは≦９０重量％、より好ましくは≦８０重量％に維持される。

【０２１６】
部分酸化プロセスに使用される触媒は、活性成分として白金、パラジウム又は金、好ましくは白金を含む不均一触媒である。通常、活性金属は担体上に固定される。担体として様々な異なる材料を使用することができる。その例として、無機酸化物、例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、二酸化チタン、酸化ケイ素、無機ケイ酸塩、例えばケイ酸アルミニウム又は炭が挙げられる。言うまでもなく、異なる担体の混合物を使用することも可能である。担体として炭を使用することが好ましい。

【０２１７】
活性成分として白金を有する好ましい触媒は、一般に、白金を、各場合の不均一触媒の総質量を基準として０．１重量％～１０重量％、好ましくは≧０．５重量％、より好ましくは≧１重量％、更に好ましくは≧４重量％、且つ好ましくは≦８重量％、より好ましくは≦６重量％含む。より好ましくは、炭上に白金を１～１０重量％、特に４～１０重量％含む不均一触媒が使用される。

【０２１８】
使用される触媒は、白金、パラジウム又は金以外に更なる金属も含むことができる。「

更なる金属」という用語は、スカンジウム（原子番号２１）から始まりポロニウム（原子番号８４）で終わる元素周期律表の第３～１６族の第４～６周期の金属を意味すると理解される。好ましくは、更なる金属の総含有量は、白金の質量を基準として、０～１００重量％、好ましくは０～３０重量％、より好ましくは０～１０重量％、更に好ましくは０～１重量％、特に０～０．１重量％である。特に、カドミウム、鉛及びビスマスの総含有量は、白金の質量を基準として、好ましくは０～１重量％、より好ましくは０～０．５重量％、特に好ましくは０～０．１重量％、更に好ましくは０～０．０５重量％、特に０～０．０１重量％である。したがって、触媒は、好ましくは、更なる金属を意図的に添加することなく調製される。

【０２１９】

担持された不均一触媒は、様々な幾何学形状及び大きさで、例えば、粉末又は成形物として使用することができる。粉体触媒は、例えば、懸濁方式で作用させることができる。固定床方式の場合は、成形物、例えば、ペレット、円柱体、中空円筒体、球体又は押出物又は錠剤を使用することが好ましい。その場合、成形物は、通常、公知の方法により反応器内に固定される。触媒成形物の場合、その平均粒子径は、好ましくは１～１０ｍｍである。

【０２２０】

しかしながら、好ましくは、粉体形態の触媒が使用される。この場合、粉体触媒は、反応器内に懸濁されている。反応系から流出させないように、本明細書においては、通常、懸濁触媒を保持するためにフィルタが使用される。慣用されているフィルタの一例が、クロスフローフィルタである。

【０２２１】

触媒粒子の幾何学的形状及び大きさに関わらず、白金は、一般に、ｘ線回折により測定された平均径が０．１～５０ｎｍである粒子の形態にある。しかしながら、それよりも小さい又は大きい粒子であってもよい。

【０２２２】

担持された不均一触媒の製造においては、一般に、米国特許第２０２０／０１７，７４５号明細書に記載されているものなどの好適な方法によって、白金が担体に適用される。

【０２２３】

担持された不均一触媒は、一般に、ＤＩＮ　ＩＳＯ　９２７７：２０１４－０１に従い測定されたＢＥＴ表面積が、≧１ｍ２／ｇ且つ≦１００００ｍ２／ｇである。担体として炭素を使用した場合、ＢＥＴ表面積は、好ましくは、≧５００ｍ２／ｇ且つ≦１００００ｍ２／ｇの範囲にある。

【０２２４】

好ましい白金系触媒は、通常、部分酸化されるポリアルキレンオキシド１ｇ当たり、白金の量が０．１～５０ｍｇ、好ましくは≧１ｍｇ且つ好ましくは≦２０ｍｇとなるように適用される。

【０２２５】

ポリアルキレンオキシド供給原料の水溶液中のｐＨは中性なので、酸化開始時のｐＨは、通常、７又は７付近である。ＣＯＯＨ基が形成された結果として、ｐＨが徐々に低下し、したがって、酸化終了に近づくにつれて、一般に、１又は３の値になる。

【０２２６】

しかしながら、部分酸化は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムなどの塩基の存在下に実施することもできる。塩基性条件とすることによって酸化能力が高くなり、カルボン酸の替わりにカルボン酸塩（カルボキシレート）が形成される。エステル化プロセスの説明において既に上に述べたように、カルボキシレートもそのままエステル化に使用することができる。

【０２２７】

塩基性化合物が存在しない場合は、直接カルボン酸が形成される。それにより、（ｉ）追加の化学物質（塩基及び外部からの酸）の使用並びに（ｉｉ）塩基及び外部からの酸か

ら形成された塩の廃棄が省ける。

【０２２８】

部分酸化プロセスに使用される酸化媒体は分子状酸素である。酸素は純粋な形態とするか又は他の気体で希釈するかのいずれかで、例えば、空気又はＯ２／Ｎ２混合物の形態で添加される。好ましくは、気体状酸素の含有量を、≧９０体積％、より好ましくは≧９５体積％、更に好ましくは≧９９体積％、特に≧９９．５体積％として使用される。非常に高濃度の又は純粋な酸素を使用することにより、オフガスを比較的少量に維持することが可能になる。

【０２２９】

酸素の反応器内での分散を促進するために、微細な気泡の形態で、例えば、フリットを通過させて計量供給すると有利である。

【０２３０】

酸化における酸素分圧は、０．０１～２ＭＰａ、好ましくは≧０．０２ＭＰａ、より好ましくは≧０．０５ＭＰａ、且つ好ましくは≦１ＭＰａ、より好ましくは≦０．３ＭＰａである。

【０２３１】

酸化は、２０～１００℃、好ましくは≧３０℃、より好ましくは≧４０℃、且つ好ましくは≦８０℃、より好ましくは≦７０℃の温度で実施される。

【０２３２】

部分酸化プロセスの実施に好適な反応器は、原則として、発熱性気体／液体反応の実施に適したあらゆる反応器である。その例として、撹拌槽、トリクルベッド反応器及び気泡塔反応器が挙げられる。反応熱を除去するために、反応器は、通常、冷却装置を備えている。反応器の種類及び触媒の性質に応じて、冷却装置は、有利には、反応器内部に冷却要素を備えるか又は反応器外部の外部回路に冷却要素を備える。例えば、撹拌槽は、好ましくは内部冷却要素を備え、一方、気泡塔には、例えば、外部回路に冷却要素を組み込む方がより有利である。

【０２３３】

触媒が成形物の形態にある場合、これは、通常反応器内に固定床の形態で固定される。この目的には、トリクルベッド反応器が特に有用な選択肢であり、その場合、触媒は、床形態で導入することができる。しかしながら、触媒成形物を撹拌槽型反応器で使用することも可能である。その場合、触媒成形物を、仕切りの中、例えば、ワイヤーかご内に固定すると有利である。

【０２３４】

粉末状触媒の好ましい使用としては、反応混合物中に懸濁した形態が有利である。この目的に好ましい反応器は、例えば、撹拌槽又は気泡塔である。粉末状触媒の沈降を防止するために、液体反応混合物に応じた混合を行うことが必要である。撹拌槽では、これは通常、撹拌機を使用することによって達成される。気泡塔の場合、混合は、通常、輸送ポンプを備える外部回路を介して達成される。原則として、気泡塔は、液体回路に関しては、上昇方向又は降下方向のどちらで運転することもできるが、通常、下降方向がより有利である。

【０２３５】

部分酸化プロセスにおいては、半連続式又は連続式運転が可能である。どちらの場合においても、酸素は、所望の分圧を確保するために、反応器に連続的に又は少なくとも断続的に供給されるが、連続的に供給することが好ましい。

【０２３６】

半連続式運転においては、反応を開始する前に、反応器にまず触媒と一緒に全量の水性反応体混合物が投入され、酸化反応を行う間は、新たな反応体は供給されず、液体反応混合物の抜き出しも行われない。反応器は酸化反応終了後まで空にならない。

【０２３７】

連続式運転においても、同様に、液体反応混合物が触媒と一緒に反応器内に存在するが

、少量の液体反応物を常時抜き出し、対応する量の水性反応物を供給する。ここで懸濁触媒が使用された場合、液体反応混合物は、有利には、濾過器具、例えば、クロスフローフィルタを用いて反応器から除去される。

【０２３８】

部分酸化されたポリアルキレンオキシドは、いずれにせよ（ｉｎ　ａｎｙ　ｅｖｅｎｔ）、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシドを含むことになっているため、酸化反応は、一部の１級ＯＨ基が未酸化のままであり、他が既にＣＯＯＨ基に酸化されるような形で実施しなくてはならない。これは、部分酸化されたポリアルキレンオキシドが所望の量で存在する程度まで酸化が行われたら酸化反応を停止することによって容易に達成することができる。分子量が数百ｇ／ｍｏｌしかない低分子量ポリアルキレンオキシドを除いて、１級ＯＨ基がＣＯＯＨ基に酸化される確率は、ポリアルキレンオキシドの他の末端基が既に酸化されているか否かとは無関係である。酸化の最初は、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（「モノ酸」と称する）が主に生成する。その量が増加するにつれて他方のＯＨ基も酸化される確率も上昇するため、２個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（「ジ酸」と称する）も形成される。

【０２３９】

半連続式運転の場合、更なる酸化を停止させる最も簡単な手法は、酸素の供給を適時に停止することである。少なくとも、反応器内に存在する酸素は消費されることになる。このような酸素供給の停止と組み合わせることができる追加の操作は、例えば、反応器内の酸素の一部を置き換えるために不活性気体を追加で供給すること、酸素分圧が自然に低下するように反応器内の全圧を低下させること、又は反応液を、例えば冷却装置を介して反応器から抜き出すことによって冷却することである。しかしながら、最も有効な手段は、酸素供給を停止することである。

【０２４０】

酸化反応の進行には何時間も要し、「モノ酸」が高含有量で存在する時間範囲が十分に長いため、このような酸化反応の進行の邪魔は非常に容易に制御することができる。部分酸化反応を停止すべき時間範囲は様々な方法で決定することができる。まず、温度、酸素分圧、触媒の性質及び量などの規定の条件下における部分酸化の所要時間を、酸化を異なる時間で停止し、反応生成物の組成を分析する予備試験により決定することができる。次いで、目的の組成物を得るために必要な酸化時間を推定することができる。部分酸化を制御するための他の可能性として、酸化により吸収される酸素の指標として、反応器に供給する酸素の量を測定することが挙げられる。次いで、誘導源であるポリアルキレンオキシド中に存在するＯＨ基の量及びそれをＣＯＯＨ基に酸化する化学量論量により酸化の程度を計算することができる。他の方法は、経時的に試料を採取し、それらを例えば滴定し、既に形成されたＣＯＯＨ基の指標として酸価を測定することにより分析することである。最後に重要なことであるが、導電率、誘電率又はインピーダンスの測定などの物理的測定をその場で行うことも挙げられ、これらは言うまでもなく、事前に校正しておくことが必要である。

【０２４１】

連続式運転の場合、酸化の程度は、反応条件下における混合物の反応器内の滞留時間によって容易に調整することができる。

【０２４２】

既に上に述べたように、酸化反応には多くの時間を要する。５０％前後のＯＨ基を部分酸化する場合の通常の反応時間は、３～２０時間前後、好ましくは≧４時間、より好ましくは≧５時間、好ましくは≦１８時間、より好ましくは≦１５時間である。

【０２４３】

説明の完全を期すために、主反応としてのＯＨ基からＣＯＯＨ基への酸化以外に、程度は少ないが酸化による分解も起こることを述べておく必要がある。このような酸化分解においては、少量のアルキレンオキシド単位が完全に酸化される可能性がある。それに起因

して、部分酸化されたアルキレンオキシドの内側の鎖長が部分酸化を行う前の誘導源であるアルキレンオキシドと比較して、長さがわずかに短くなることが避けられない。

【０２４４】

反応終了後、反応混合物は、通常、反応器から除去され、触媒から分離される。懸濁触媒を使用する場合は、濾過により除去することが賢明である。或いは、反応終了後に懸濁触媒を反応器の底に沈降させて、上澄み液を除去することも可能である。遠心分離を用いて触媒を分離することも可能である。除去された触媒は、一般に、更なるワークアップを行うことなく再使用することができる。水又は水の少なくとも大部分は、通常、例えば、薄膜蒸発装置による蒸留によって除去される。部分酸化されたポリアルキレンオキシドは、次いでエステル化ステップに使用することができる。

【０２４５】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、従来のポリアルキレンオキシドポリマーの幅広い用途においてこれらを代替することができる。

【０２４６】

このようなポリアルキレンオキシドエステルポリマーを含む生成物又はこのようなポリアルキレンオキシドエステルポリマーを用いて生成させた生成物は、従来のポリアルキレンオキシドポリマーを含む類似の生成物又はこれを用いて生成させた生成物よりも生分解性が大幅に優れる。

【０２４７】

本発明のポリマー主鎖Ａとして使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、ポリアルキレンオキシド、特にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ－１，２－ブチレンオキシド及びポリテトラヒドロフランの通常の用途、例えば、香料のカプセル化において、並びにホームケア及び洗濯用途に使用するためのグラフトポリマーの調製において、これらを代替することが可能な、新規な種類のポリマーであるポリアルキレンオキシドエステルポリマーの適用特性の一部は、従来のポリアルキレンオキシドより向上することさえある。この新規な種類のポリマーの最大の利点は、環境保護への寄与に重要となり得る生分解性が大幅に向上していることにあり、その理由は、特に、このポリアルキレンオキシドエステルポリマーが、ホームケア及び洗濯用途において、従来のポリアルキレンオキシドを容易に代替できることにある。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーはその用途において安全であり、且つ耐久性がある。

【０２４８】

更に本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、容易に入手可能な出発物質から２段階プロセスで容易に高収率で製造することができる。

【０２４９】

このことはポリアルキレンオキシドエステルポリマーをベースとするグラフトポリマーにも当てはまり、このグラフトポリマーを以下に詳述する。

【０２５０】

グラフトポリマー

本発明のグラフトポリマーは、ＰＡＧ－エステル／ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの２つの構造の定義を用いて上に定義したポリマー主鎖（Ａ）と、ポリマー主鎖に結合しているポリマー側鎖（Ｂ）とを含み、ポリマー側鎖（Ｂ）は、少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）と、モノマー（Ｂ１）とは異なる任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）とを含み、ビニルエステルモノマー（Ｂ１）の総量の好ましくは少なくとも１０重量パーセントは、好ましくは、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは、酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルであり、ビニルエステルの残量は、他の任意の公知のビニルエステルとすることができるが、最も好ましくは、このような他のビニルエステルは存在しない。

【０２５１】

本発明によるグラフトポリマーに含まれるポリマー側鎖（Ｂ）に関しては、ポリマー側

鎖（Ｂ）が少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）と、モノマー（Ｂ１）とは異なる任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）とをラジカル重合させることにより得ることが好ましく、好ましくは、ビニルエステルモノマー（Ｂ１）の総量の少なくとも１０重量パーセントは、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニルから選択され、より好ましくは酢酸ビニルであり、ビニルエステルの残量は、他の任意の公知のビニルエステルとすることができる。

【０２５２】

好ましくは、ビニルエステルとして、酢酸ビニル及び／又はプロピオン酸ビニルのみが使用され、より好ましくは、使用されるビニルエステルの少なくとも８０重量パーセント、更に好ましくは少なくとも９０重量パーセントが酢酸ビニルであり、最も好ましくは基本的に酢酸ビニルのみ（すなわち、約１００重量％又は１００重量％でさえある）が使用される。

【０２５３】

ビニルエステルモノマー（Ｂ１）として、酢酸ビニル又はプロピオン酸ビニル以外に、当業者に知られている他の任意のビニルエステル、例えば、吉草酸ビニル、ピバル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル（例えば、ＶＥＯＶＡ９及びＶＥＯＶＡ１０）、デカン酸ビニル又は安息香酸ビニルを使用することができる。ビニルエステルは、好ましくは、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは、酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルである。

【０２５４】

モノマー（Ｂ１）とは異なる任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）としては、原則として、モノマー（Ｂ１）と重合可能な、例えば、以下にＢ２ａ）及びＢ２ｂ）として定義する任意のモノマーを使用することができる：

【０２５５】

モノマーＢ２ａ）は、以下から選択される：

－　Ｎ－ビニルラクタム、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｃ１～Ｃ８－アルキル基で置換されたこれらの誘導体、例えば、３－メチル－、４－メチル－又は５－メチル－Ｎ－ビニルピロリドン；

－　Ｎ－ビニルアミド、例えば、Ｎ－ビニルホルムアミド及び重合後に加水分解を行うことにより得ることができるそのＮ－ビニルアミン、Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルアセトアミド及びその誘導体。

【０２５６】

好ましいモノマーＢ２ａ）は、ビニルラクタム、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、３－メチル－Ｎ－ビニルピロリドン、４－メチル－Ｎ－ビニルピロリドン、５－メチル－Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン及びＮ－ビニルカプロラクタムである。

【０２５７】

より好ましいモノマーＢ２ａ）は、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムである。

【０２５８】

特に好ましいモノマーＢ２ａ）は、Ｎ－ビニルピロリドンである。

【０２５９】

好適なモノマーＢ２ｂ）は、以下に示す通りである：

カルボン酸の塩、エステル及びアミド、例えば、アクリル酸及びこれらの誘導体、例えば、置換基がアクリル酸の２位又は３位の炭素原子上にあり、互いに独立に、Ｃ１～Ｃ４－アルキル、－ＣＮ及び－ＣＯＯＨからなる群から選択される、置換アクリル酸。好ましい塩は、これらの酸とアルカノールアミン、例えば、エタノールアミンとの塩である。

【０２６０】

これらのモノマーＢ２ｂ）としては、例えば、以下に示すものが挙げられる：

－　アクリル酸、例えばアクリル酸自体又はその無水物、メタクリル酸、エチルアクリル酸、３－シアノアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、無水マレイン酸又はそ

のハーフエステル、イタコン酸又はそのハーフエステル；
－　アクリルアミド、例えば、アクリルアミド自体、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－１－プロピルアクリルアミド、Ｎ－２－プロピルアクリルアミド、Ｎ－ブチルアクリルアミド、Ｎ－２－ブチルアクリルアミド、Ｎ－ｔ－ブチルアクリルアミド、Ｎ－オクチルアクリルアミド、Ｎ－ｔ－オクチルアクリルアミド、Ｎ－オクタデシルアクリルアミド、Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－ドデシルアクリルアミド、ラウリルアクリルアミド、ステアリルアクリルアミド、Ｎ－２－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－３－ヒドロキシプロピルアクリルアミド、Ｎ－２－ヒドロキシプロピルアクリルアミド；
－　メタクリルアミド、例えば、メタクリルアミド自体、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ－１－プロピルメタクリルアミド、Ｎ－２－プロピルメタクリルアミド、Ｎ－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－２－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－ｔ－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－オクチルメタクリルアミド、Ｎ－ｔ－オクチルメタクリルアミド、Ｎ－オクタデシルメタクリルアミド、Ｎ－フェニルメタクリルアミド、Ｎ－ドデシルメタクリルアミド、Ｎ－ラウリルメタクリルアミド、ステアリル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド；
－　更なるアミド、例えば、エタクリルアミド、マレイミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジイミド；
－　アミノアルキル（メタ）アクリルアミド、例えば、（ジメチルアミノ）メチル（メタ）アクリルアミド、２－（ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、２－（ジメチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、２－（ジエチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、３－（ジメチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、３－（ジエチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、３－（ジメチルアミノ）ブチル（メタ）アクリルアミド、４－（ジメチルアミノ）ブチル（メタ）アクリルアミド、８－（ジメチルアミノ）オクチル（メタ）アクリルアミド、１２－（ジメチルアミノ）ドデシル（メタ）アクリルアミド、又はこのアミンを、例えば、塩化メチル、塩化エチル、硫酸ジメチル若しくは硫酸ジエチルで４級化したこれらの類似体、例えば、３－（トリメチルアンモニウム）プロピル（メタ）アクリルアミドクロリドなど；
－　アクリル酸エステル、例えば、アクリル酸Ｃ１～Ｃ１８－アルキルエステル、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸２，３－ジヒドロキシプロピル、アクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、アクリル酸２，３－ジヒドロキシプロピル、アクリル酸２－メトキシエチル、アクリル酸２－メトキシプロピル、アクリル酸３－メトキシプロピル、アクリル酸２－エトキシエチル、アクリル酸２－エトキシプロピル、アクリル酸３－エトキシプロピル、モノアクリル酸グリセリル、アルキレングリコールアクリル酸エステル又は合計２～２００個のＥＯ単位及び／若しくはＰＯ単位及び／若しくはＥＯ／ＰＯ単位を有し、鎖末端にヒドロキシ基、アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基若しくはアルコキシ基、例えば、メトキシ基若しくはエトキシ基を有するポリアルキレングリコールのアクリル酸エステル（「ＥＯ」は「エチレンオキシド」を意味し、「ＰＯ」はプロピレンオキシドを意味する）；
－　メタクリル酸エステル、例えば、メタクリル酸Ｃ１～Ｃ１８－アルキルエステル、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸２，３－ジヒドロキシプロピル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸３－ヒド

ロキシプロピル、メタクリル酸２，３－ジヒドロキシプロピル、メタクリル酸２－メトキシエチル、メタクリル酸２－メトキシプロピル、メタクリル酸３－メトキシプロピル、メタクリル酸２－エトキシエチル、メタクリル酸２－エトキシプロピル、メタクリル酸３－エトキシプロピル、モノメタクリル酸グリセリルに加えて、アルキレングリコールメタクリル酸エステル又は合計２～２００個のＥＯ単位及び／若しくはＰＯ単位及び／若しくはＥＯ／ＰＯ単位を有し、鎖末端にヒドロキシ基、アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基若しくはアルコキシ基、例えば、メトキシ基若しくはエトキシ基を有するポリアルキレングリコールメタクリル酸エステル；

－　エタクリル酸エステル、例えば、エタクリル酸Ｃ１～Ｃ１８－アルキルエステル、例えば、エタクリル酸メチル、エタクリル酸エチル、エタクリル酸ｎ－ブチル、エタクリル酸イソブチル、エタクリル酸ｔ－ブチル、エタクリル酸２－エチルヘキシル、エタクリル酸デシル、エタクリル酸２－ヒドロキシエチル、エタクリル酸２－メトキシエチル、エタクリル酸２－メトキシエチル、エタクリル酸２－エトキシエチル；

－　（メタ）アクリル酸アミノ－Ｃ１～Ｃ１８－アルキルエステル、例えば、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノブチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノブチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノヘキシル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノオクチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノドデシル、又はこのアミンを、例えば、塩化メチル、塩化エチル、硫酸ジメチル若しくは硫酸ジエチルで４級化したこれらの類似体；

－　アルキルエステル、例えば、マレイン酸と、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、アルキレングリコール又は合計２～２００個のＥＯ単位及び／若しくはＰＯ単位及び／若しくはＥＯ／ＰＯ単位を有し、鎖末端にヒドロキシ基、アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基若しくはアルコキシ基、例えば、メトキシ基若しくはエトキシ基を有するポリアルキレングリコールとの均一又は混合ジエステル；

－　Ｃ１～Ｃ４０直鎖、Ｃ３～Ｃ４０分岐鎖又はＣ３～Ｃ４０炭素環式カルボン酸のアルキルエステル；

－　ビニルエーテル、例えば、メチル、エチル、ブチル又はドデシルビニルエーテル；

－　アリルアルコールと、ポリエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド並びに／又は２～２００個のＥＯ単位及び／若しくはＰＯ単位及び／若しくはＥＯ／ＰＯ単位を有し、鎖末端にヒドロキシ基、アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基若しくはアルコキシ基、例えば、メトキシ基若しくはエトキシ基を有するポリ（エチレンオキシド－ｃｏ－プロピレンオキシド）とのエーテル；

－　Ｎ－ビニルオキサゾリン、例えば、Ｎ－ビニルオキサゾリン、Ｎ－ビニルメチルオキサゾリン、Ｎ－ビニルエチルオキサゾリン、Ｎ－ビニルプロピルオキサゾリン、Ｎ－ビニルブチルオキサゾリン、Ｎ－ビニルフェニルオキサゾリン；

－　ハロゲン化物、例えば、ハロゲン化ビニル又はハロゲン化アリル、例えば、塩化ビニル、塩化アリル、塩化ビニリデン；

－　オレフィン性不飽和炭化水素、例えば、少なくとも１個の炭素－炭素二重結合を有する炭化水素、例えば、スチレン、アルファ－メチルスチレン、ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、シクロヘキサジエン、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、ビニルトルエン；

－　スルホン酸、例えば、不飽和スルホン酸、例えば、アクリルアミドプロパンスルホン酸など、より好ましくはこれらの塩、例えば、スチレンスルホン酸塩；

－　メチルビニルケトン、ビニルフラン、アリルアルコール。

【０２６１】

好ましいモノマーＢ２ｂ）は、これらの酸、特に好ましくはアクリル酸及びメタクリル

酸の塩及びエステルである。
【０２６２】
特に非常に好ましいモノマーＢ２ｂ）は、これらの酸、特に好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸のエステル、特により好ましくはＣ１～Ｃ１０－アルカノール、好ましくはＣ１～Ｃ６－アルカノールとのエステルである。
【０２６３】
特に好ましい実施形態においては、モノマーＢ２として、Ｂ２ａモノマーのみが存在し；更に好ましい実施形態においては、Ｎ－ビニルピロリドンのみがモノマーＢ２として存在する。
【０２６４】
少なくとも１種の任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）の場合、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくはビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみが、本発明によるグラフトポリマー内のポリマー側鎖（Ｂ）を調製するために使用され、必須のビニルエステルモノマー（Ｂ１）対前記更なるモノマー（Ｂ２）の比は、当業者に知られている任意の値とすることができるが；ビニルエステルモノマー（Ｂ１）の量は、通常、１重量％以上である（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対する）。その結果として、好ましくは、ポリマー側鎖（Ｂ）は、最も好ましくは酢酸ビニルであるモノマー（Ｂ１）を１～１００重量％、より好ましくは３０～１００重量％と、任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）としてのＢ２モノマー、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンを０～９９重量％、より好ましくは０～７０重量パーセントとをラジカル重合させることにより得ることができる。
【０２６５】
好ましくは、本発明に関連するポリマー側鎖（Ｂ）は、
（Ｂ１）好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルである少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）を、３０～１００重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対し）、好ましくは６０～１００重量％、より好ましくは８０～１００重量％と、
（Ｂ２）更なるモノマー（Ｂ２）としての、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくはビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみである、少なくとも任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）を、０～７０重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対し）、好ましくは０～４０重量％、より好ましくは０～２０重量％と、
をフリーラジカル重合させることにより得られる。
【０２６６】
したがって、本発明のグラフトポリマーは、上に詳述したＰＡＧ－エステル／ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの２つの構造の定義により上に定義したポリマー主鎖（Ａ）と、このポリマー主鎖に結合しているポリマー側鎖（Ｂ）と、からなり、ポリマー側鎖（Ｂ）は、
（Ｂ１）好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルである少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）を、３０～１００重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対し）、好ましくは６０～１００重量％、より好ましくは８０～１００重量％と、
（Ｂ２）更なるモノマー（Ｂ２）としての、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくはビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみである、少なくとも任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）を、０～７０重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対し）、好ましくは０～４０重量％、より好ましくは０～２０重量％と、
である。
【０２６７】
本発明のグラフトポリマーは、ビニルエステルから、例えば、酢酸ビニルのみが使用さ

れる場合はポリ酢酸ビニルから、並びに／又は更なるモノマーが使用される場合は、ビニルエステル及び他のモノマーのホモ－及びコポリマーから形成されている、一定量のグラフトされなかったポリマー（「グラフトされなかった側鎖」）を含み得る。このようなグラフトされなかった酢酸ビニルホモ－及びコポリマーの量は、反応条件に応じて高くも低くもなり得るが、低下させること、したがって低いことが好ましい。こうして低下させることにより、グラフトされる側鎖の量が好ましくは増加する。このような低下は、好適な反応条件、例えば、ビニルエステル及びラジカル開始剤の投入量並びにこれらの相対的な量に加えて存在する主鎖に対する量により達成することができる。これは本分野の当業者に一般に知られている。特に酢酸ビニルなどのビニルエステルのホモポリマーは、水溶液中に５００ｐｐｍという低さで存在していても濁りが生じることが知られているため、グラフトされないビニルエステルポリマーのこのような量を低く維持することにより、ポリマー溶液の清澄度も向上する。

【０２６８】

本発明のグラフトポリマーは、そのグラフト化度（ポリマー主鎖（Ａ）上にポリマー側鎖（Ｂ）がグラフト化した部位の数）により特徴付けることができる。グラフト化度は、反応条件に応じて高くも低くもなり得る。好ましくは、グラフト化度は低い。

【０２６９】

グラフト化度及びグラフトされないポリマーの量の調整は、対象とする具体的な分野における性能、例えば、特定の（例えば、洗剤）配合物、適用分野又は洗浄などの所望の性能を最適化するために行うことができる。

【０２７０】

本発明に関連して更に好ましくは、ポリマー側鎖（Ｂ）は、好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルである少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）を１００重量％（使用されたモノマーの総量に対し）としてラジカル重合させることにより得られる。

【０２７１】

本発明に関連して、ポリマー側鎖（Ｂ）を得るための対応する重合プロセスにおいて、より好ましくは、少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）及び任意選択的に存在する少なくとも任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくは、任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）としてのビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみ以外のモノマーは使用されない。

【０２７２】

しかしながら、好ましい実施形態において、（Ｂ１）に従うモノマー及び任意選択的な好ましいＮ－ビニルラクタム（Ｂ２ａ）以外に何らかの更なる高分子モノマーが存在する場合、この種のモノマー（Ｂ１及びＢ２ａとしての少なくとも１種のＮ－ビニルラクタム以外）は、ポリマー側鎖（Ｂ）を得るために使用されるモノマーの総量の１％未満の量で存在する。最も好ましくは、前記追加のモノマーの量は、０．５重量％未満、更に好ましくは０．０１重量％未満であり、最も好ましくは、モノマー（Ｂ１）及び任意選択的な少なくとも任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくは（Ｂ２）としてのビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみ以外に更なるモノマーは存在しない。

【０２７３】

本発明のグラフトポリマーは、本発明が標的とする様々な応用分野にうまく使用されるように、以下に示す特性の少なくとも１つ、好ましくは２つ以上を有する：

ａ）ある一定水準の生分解であって、このような生分解性は本明細書内の他の箇所で定義するように試験される。商業的に有用な生分解を示すためには、生分解度は、５６日以内に少なくとも２５パーセント、好ましくは少なくとも３０％、より好ましくは少なくとも４０％、更に好ましくは少なくとも６０％、例えば、３５、４５、５５、６０、６５、７５、８０、８５以上から１００％まで（全ての百分率は固形分全体を基準とする重量％で

ある）となり、最も好ましくは、２８日以内の百分率が、上に述べた百分率、好ましい百分率、より好ましい百分率などのいずれかとなる必要がある。
ｂ）本発明が一般に標的とする適用分野に通常存在する水性環境中でポリマーを使用することができるように、ポリマーがある程度の水溶性を示すことが必要である。好ましくは、本発明のポリマーは、このような分野において様々な配合物に典型的に使用されている水性配合物、例えば、食器洗浄、自動食器洗浄、硬質表面の清掃、布地の洗浄、布地ケア、農芸化学的配合物などの環境中で、中程度から良好な溶解性、より好ましくは良好な溶解性を示すことが必要である。
ｃ）ポリマー溶液の粘度は、適度に高い固体ポリマー濃度で、製造中及び製造後に取り扱いができ、且つ使用者に提供できるものであることが必要であり、これは例えば、溶媒、典型的には、水及び有機溶媒を含む水溶液、水のみ、又は有機溶媒のみに溶解された「純粋な」（その場合、通常は液体である）製品とすることができ、そのようなポリマー又はポリマー溶液の粘度は、通常の技術的プロセスステップ、例えば、流し込み、ポンプ送液、計量供給（ｄｏｓｉｎｇ）などを可能にする範囲にある。したがって、粘度は、ポリマー含有量（溶液中のポリマーの総固体含有量を基準とし、これは、ポリマー溶液の総重量に含まれる乾燥ポリマーの重量パーセントで定義される）が、好ましくは少なくとも１０重量％、より好ましくは少なくとも２０、更に好ましくは少なくとも４０重量％、最も好ましくは少なくとも５０重量％、例えば、少なくとも６０、７０、８０重量％又は９０重量％であってさえも、好ましくは約４０００ｍＰａｓ未満まで、より好ましくは最大３５００ｍＰａｓ、更に好ましくは最大３０００ｍＰａｓ、例えば、最大４５００、３７５０、３２５０、２７５０又はそれどころか最大２６００又はそれよりも低い、例えば、２５００、２０００、１７５０、１５００、１２５０、１０００、７５０、５００、２５０、２００、１５０又は１００ｍＰａｓの範囲にあることが必要である。粘度は２５℃又は高温のいずれか、例えば、５０℃の温度又は６０℃でさえ測定することができる。それにより、ポリマー溶液を商業規模で適切に取り扱うことが可能になる。言うまでもなく、添加される溶媒の量に応じて、溶媒の量が増加すると粘度は低下し、その逆も同様であることは明らかであり、したがって、所望に応じて調整することが可能になる。測定される粘度が測定温度に依存することも明白であり、例えば、所与の固体含有量を有する、例えば、８０重量％の所与のポリマーの粘度は、より低い温度で測定するとより高くなり、より高い温度で測定するとより低くなるであろう。好ましい実施形態において、溶媒を追加していない調製したままのポリマーの固体含有量は、７０～９９重量％の間、より好ましくは７５～８５重量％の間にある。より好ましい実施形態において、溶媒を追加していない調製したままのポリマーの固体含有量は、７０～９９重量％の間、より好ましくは７５～９５重量％の間にあり、６０℃で測定された粘度は３０００ｍＰａｓ未満、より好ましくは３２５０未満であり、更には２７５０未満、２６００未満、２５００未満、２０００未満、１７５０未満、１５００未満、１２５０未満、１０００未満、７５０未満、５００未満又は２５０ｍＰａｓ未満でさえある。

【０２７４】

これらの要件を達成するために、本発明のグラフトポリマーのこうした特性をどのように達成するかについて、以下の指針を示すことができる：
生分解性は、概して、以下に示す条件の少なくとも１つと共に高くなる：
・　ポリマー主鎖（Ａ）の分子量が、より高い分子量と比較して、より低い；
・　主鎖にグラフトされるポリマー側鎖（モノマーＢ）の重量百分率が、より高い重量百分率と比較して、より低い。

【０２７５】

言うまでもなく、更なる基準として、特定のグラフトポリマーの個々の性能を評価し、それにより、特定の適用分野の個々の配合物毎に等級付けを行う必要がある。グラフトポリマーは多岐にわたる有用性を示すため、網羅的な概説を行うことはできないが、本出願及び実施例には、具体的な所望の特性を有する有用なグラフトポリマーを調製及び選択する方法並びに所望の要求に合わせて特性を調整する方法に関する指針を示す。

【０２７６】
ホームケア及び特に布地ケアの分野に用いられるこのような基準の一つは、言うまでもなく、洗浄における性能、例えば、特定の物質のシミを有する特定の素材を規定の洗浄手順に付すことである。
【０２７７】
実施例においては、布地の洗浄、すなわち、一般的な布地ケアの分野に適用するための幾つかの指針を示す。
【０２７８】
農芸化学的配合物に関する実施例でも、有用且つ安定な農芸化学的活性物質の配合物を得るためにこのようなグラフトポリマーをどのように使用できるかに関する指針を示す。
【０２７９】
同様に、他の分野の他の活性成分も、本明細書に示す全体的な指針に従い、同様の方法で配合することができる。本発明のグラフトポイルマース（ｐｏｙｌｍｅｒｓ）をこのように使用するための直接的な手法は、言うまでもなく、まず、従来のグラフトポリマーを、従来のポリアルキレングリコールをベースとすることを除いて類似の組成を有するものに置き換え、次いで、本明細書に示す教示に従い、本発明のグラフトポリマーの特性を特定の要求に合わせて微調整することである。
【０２８０】
定められた生分解度、水溶性及び粘度（すなわち、取扱い性）を有するポリマーに対する個々の要求に応じて、そのようなポリマーがどのようにして得られるかが、本明細書における一般的及び具体的な教示によって導かれることになるが、提示した特定の実施例に限定することは意図されていない。
【０２８１】
グラフトポリマーの製造プロセス
本発明の他の主題は、先に記載した本発明のグラフトポリマーを調製するためのプロセスにある。本発明による少なくとも１種のグラフトポリマーを得るためのプロセスにおいて、少なくとも１種のモノマー（Ｂ１）及び任意選択的に少なくとも１種の更なるモノマー（Ｂ２）、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくはビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみの（Ｂ２）が、少なくとも１種のブロックコポリマー主鎖（Ａ）の存在下に重合される。
【０２８２】
したがって、本発明のグラフトポリマーは、ＰＡＧ－エステル／ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの２つの構造の定義により上に定義したポリマー主鎖（Ａ）を使用し、以下に示すモノマーを所与の量で使用してラジカル重合させることによってポリマー側鎖（Ｂ）をポリマー主鎖に結合させることにより調製される：
（Ｂ１）少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）を３０～１００重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対する）、好ましくは６０～１００重量％、より好ましくは８０～１００重量％及び、
（Ｂ２）更なるモノマー（Ｂ２）としての少なくとも１種の任意選択的な少なくとも１種の更なるモノマー（Ｂ２）、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくはビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみを０～７０重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対する）、好ましくは０～４０重量％、より好ましくは０～２０重量％。
【０２８３】
ポリエチレングリコール－ポリマー主鎖などのポリマー主鎖がポリマー側鎖によってグラフトされるグラフトプロセス自体は、原則として、当業者に知られていることに留意されたい。これに関連する当業者に知られている任意のプロセスを、原則として、本発明に採用することができる。
【０２８４】
本発明のプロセスにおいて、ポリマー側鎖（Ｂ）は、好ましくはラジカル重合により得られる。

【０２８５】
ラジカル重合自体も当業者に知られている。当業者はまた、本発明のプロセスをラジカル形成性初期（Ｃ）及び／又は少なくとも１種の溶媒（Ｄ）の存在下に実施できることを理解している。当業者は各構成成分自体も理解している。
【０２８６】
本発明に関連して使用される「ラジカル重合」は、フリーラジカル重合以外に、精密ラジカル重合などのその変形も含む。好適な制御機構は、ＲＡＦＴ、ＮＭＰ又はＡＴＲＰであり、これらはそれぞれ、好適な制御剤と共に当業者に知られている。
【０２８７】
更に好ましくは、本発明によるプロセスは、ポリマー側鎖（Ｂ）を得ることを目的として、少なくとも１種のＰＡＧ－エステル主鎖（Ａ）と、フリーラジカル形成性開始剤（Ｃ）と、所望により、構成成分（Ａ）、（Ｂ１）、任意選択的な（Ｂ２）及び（Ｃ）の総和を基準として５０重量％以下の少なくとも１種の有機溶媒（Ｄ）と、の存在下において、ビニルエステルから、好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルである少なくとも１種のモノマー（Ｂ１）と、モノマーＢ１と重合可能なオレフィン性不飽和モノマーから選択され、好ましくはモノマーＢ２ａから選択され、より好ましくはＮ－ビニルラクタムであり、より好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみである、任意選択的な１種又は複数種の更なるモノマー（Ｂ２）とを、開始剤（Ｃ）の分解半減期が４０～５００分となる平均重合温度で、反応混合物中の、未変換のグラフトモノマー（Ｂ１）及び任意選択的な（Ｂ２）及び開始剤（Ｃ）の割合が、ＰＡＧ－エステル主鎖（Ａ）に対し常に定量的に不足した状態に維持されるような形で重合させることを含む、方法により実施される。
【０２８８】
（（フリー）ラジカル形成性）開始剤（Ｃ）の量は、一般に知られている任意の量とすることができるが、好ましくは、各場合におけるポリマー側鎖（Ｂ）を基準として０．１～５重量％，特に０．３～３．５重量％である。
【０２８９】
本発明によるプロセスの場合、好ましくは、平均重合温度で存在するラジカルの定常状態濃度は実質的に一定であり、グラフトモノマー（Ｂ１）又は（Ｂ２）は、反応混合物中に、常時低濃度（例えば、５重量％以下）でしか存在しない。それにより、反応を制御することが可能になり、グラフトポリマーを、所望の低い多分散度で制御下に調製することができる。
【０２９０】
重合温度の開始時点から多量の又は全量のモノマーを存在させながら、確実に安全に温度制御するためには、温度制御するための追加の効率的な手段を用いことが賢明であり、したがって好ましい。これは、外部又は内部冷却によって実施することができ；このような冷却は、熱交換器などの内部又は外部冷却器によるか、又は溶媒若しくは溶媒混合物の沸点で操作を行う場合は還流冷却器を使用して実施することができる。
【０２９１】
ラジカル濃度及び利用可能な重合性モノマーの量を制御すれば、温度の少なくとも一部は重合反応の生長によって制御されるため、ラジカル及びモノマーを常に低濃度に維持すればこのような温度制御は重要な問題にならない可能性もある。但し、重合を実施する規模に応じて、規模がより大きければその重要性ははるかに高くなる。
【０２９２】
言うまでもなく、重合混合物の表面に対する体積の比が非常に高くなるのに十分なほど、規模が大きくなった場合は、重合反応の規模に応じて、上に説明したこのような追加の冷却が必要となる場合もある。しかしながら、これは、商業規模の重合を行う当業者に一般に知られており、したがって、要求に適合させることが可能である。
【０２９３】

「平均重合温度」という用語は、本明細書においては、プロセスが実質的に等温であるが、反応の発熱性により温度変動があり得、好ましくは＋／－１０℃の範囲内、より好ましくは＋／－５℃の範囲内に維持されることを意味することを意図している。

【０２９４】

本発明によれば、平均重合温度における（ラジカル形成性）開始剤（Ｃ）の分解半減期は、４０～５００分、好ましくは５０～４００分、より好ましくは６０～３００分とすることが必要である。

【０２９５】

本発明によれば、開始剤（Ｃ）並びにグラフトモノマー（Ｂ２）及び／又は（Ｂ２）は、有利には、未分解の開始剤並びにグラフトモノマー（Ｂ１）及び／又は（Ｂ２）が反応混合物中に実質的に一定の低い濃度で存在するように添加される。反応混合物全体における未分解の開始剤の割合は、モノマー添加時に計量添加された開始剤の総量を基準として、好ましくは≦１５重量％、特に≦１０重量％である。

【０２９６】

平均重合温度は、適切には５０～１４０℃の範囲、好ましくは６０～１２０℃の範囲、より好ましくは６５～１１０℃の範囲にある。

【０２９７】

５０～１４０℃の温度範囲における分解半減期が２０～５００分である好適な開始剤（Ｃ）の例を以下に示す：

－　ｔｅｒｔ－Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$－アルキルヒドロペルオキシド及びｔｅｒｔ－（Ｃ$_9$～Ｃ$_{12}$－アラルキル）ヒドロペルオキシド、例えば、過酢酸ｔｅｒｔ－ブチル、モノペルオキシマレイン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシイソ酪酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオヘプタン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオデカン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－アミル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－アミル、ペルオキシネオデカン酸ｔｅｒｔ－アミル、ペルオキシネオデカン酸１，１，３，３－テトラメチルブチル、ペルオキシネオデカン酸クミル、ペルオキシ安息香酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ安息香酸ｔｅｒｔ－アミル及びジペルオキシフタル酸ジ－ｔｅｒｔ－ブチルのＯ－Ｃ$_2$～Ｃ$_{12}$－アシル化誘導体；

－　ｔｅｒｔ－Ｃ$_8$～Ｃ$_{14}$－アルキレンビスペルオキシド、例えば、２，５－ジメチル－２，５－ジ（２－エチルヘキサノイルペルオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン及び１，３－ジ（２－ネオデカノイルペルオキシイソプロピル）ベンゼンのジ－Ｏ－Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$－アシル化誘導体；

－　ジ（Ｃ$_2$～Ｃ$_{12}$－アルカノイル）及びジベンゾイルペルオキシド、例えば、ジアセチルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジコハク酸ペルオキシド、ジカプリロイルペルオキシド、ジ（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）ペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ（４－メチルベンゾイル）ペルオキシド、ジ（４－クロロベンゾイル）ペルオキシド及びジ（２，４－ジクロロベンゾイル）ペルオキシド；

－　ペルオキシ（Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$－アルキル）炭酸ｔｅｒｔ－Ｃ$_4$～Ｃ$_5$－アルキル、例えば、ペルオキシ（２－エチルヘキシル）炭酸ｔｅｒｔ－アミル；

－　ペルオキシ二炭酸ジ（Ｃ$_2$～Ｃ$_{12}$－アルキル）、例えば、ペルオキシ二炭酸ジ（ｎ－ブチル）及びペルオキシ二炭酸ジ（２－エチルヘキシル）。

【０２９８】

平均重合温度に応じた、特に好適な開始剤（Ｃ）の例は以下の通りである：

－　平均重合温度５０～６０℃：

ペルオキシネオヘプタン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオデカン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－アミル、ペルオキシネオデカン酸ｔｅｒｔ－アミル、ペルオキシネオデカン酸１，１，３，３－テトラメチルブチル、ペルオキシネオデカン酸ク

ミル、１，３－ジ（２－ネオデカノイルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ペルオキシジ炭酸ジ（ｎ－ブチル）及びペルオキシジ炭酸ジ（２－エチルヘキシル）；
－　平均重合温度６０～７０℃：
ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオヘプタン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオデカン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－アミル及びジ（２、４－ジクロロベンゾイル）ペルオキシド；
－　平均重合温度７０～８０℃：
ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオヘプタン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－アミル、過酸化ジプロピオニル、過酸化ジカプリロイル、過酸化ジデカノイル、過酸化ジラウロイル、過酸化ジ（２，４－ジクロロベンゾイル）及び２，５－ジメチル－２，５－ジ（２－エチルヘキサノイルペルオキシ）ヘキサン；
－　平均重合温度８０～９０℃：
ペルオキシイソ酪酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－アミル、過酸化ジプロピオニル、過酸化ジカプリロイル、過酸化ジデカノイル、過酸化ジラウロイル、過酸化ジ（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）、過酸化ジベンゾイル及び過酸化ジ（４－メチルベンゾイル）；
－　平均重合温度９０～１００℃：
ペルオキシイソ酪酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル、モノペルオキシマレイン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－アミル、過酸化ジベンゾイル及び過酸化ジ（４－メチルベンゾイル）；
－　平均重合温度１００～１１０℃：
モノペルオキシマレイン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシイソ酪酸ｔｅｒｔ－ブチル及びペルオキシ（２－エチルヘキシル）炭酸ｔｅｒｔ－アミル；
－　平均重合温度１１０～１２０℃：
モノペルオキシマレイン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル及びペルオキシ（２－エチルヘキシル）炭酸ｔｅｒｔ－アミル。
【０２９９】
好ましい開始剤（Ｃ）は、ｔｅｒｔ－Ｃ$_4$～Ｃ$_5$－アルキルヒドロペルオキシドのＯ－Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$－アシル化誘導体、特に好ましくはペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－ブチル及びペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチルである。
【０３００】
特に有利な重合条件は、開始剤（Ｃ）及び重合温度を正確に調整することによって容易に設定することができる。例えば、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－ブチルを使用した場合の好ましい平均重合温度は６０～８０℃であり、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチルの場合は８０～１００℃である。
【０３０１】
本発明の重合反応は、好ましくは少量である、有機溶媒（Ｄ）の存在下に実施することができる。当然のことながら、異なる溶媒（Ｄ）の混合物を使用することも可能である。水溶性又は水混和性溶媒を使用することが好ましい。
【０３０２】
溶媒（Ｄ）が希釈剤として使用される場合は、概して、各場合における構成成分（Ａ）、（Ｂ１）、任意選択的な（Ｂ２）及び（Ｃ）の総和を基準として、１～４０重量％、好ましくは１～３５重量％、より好ましくは１．５～３０重量％、最も好ましくは２～２５重量％で使用される。
【０３０３】
好適な溶媒（Ｄ）の例としては、以下に示すものが挙げられる：
－　一価アルコール、好ましくは脂肪族Ｃ$_1$～Ｃ$_{16}$－アルコール、より好ましくは脂肪族Ｃ$_2$～Ｃ$_{12}$－アルコール、最も好ましくはＣ$_2$～Ｃ$_4$－アルコール、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール及びｔｅｒｔ

－ブタノール；
－　多価アルコール、好ましくはC_2～C_{10}－ジオール、より好ましくはC_2～C_6－ジオール、最も好ましくはC_2～C_4－アルキレングリコール、例えば、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール及び１，３－プロピレングリコール；
－　アルキレングリコールエーテル、好ましくは、アルキレングリコールモノ（C_1～C_{12}－アルキル）エーテル及びアルキレングリコールジ（C_1～C_6－アルキル）エーテル、より好ましくは、アルキレングリコールモノ－及びジ（C_1～C_2－アルキル）エーテル、最も好ましくは、アルキレングリコールモノ（C_1～C_2－アルキル）エーテル、例えば、エチレングリコールモノメチル及び－エチルエーテル並びにプロピレングリコールモノメチル及び－エチルエーテル；
－　ポリアルキレングリコール、好ましくは２～２０個のC_2～C_4－アルキレングリコール単位を有するポリ（C_2～C_4－アルキレン）グリコール、より好ましくは２～２０個のエチレングリコール単位を有するポリエチレングリコール及び２～１０個のプロピレングリコール単位を有するポリプロピレングリコール、最も好ましくは２～１５個のエチレングリコール単位を有するポリエチレングリコール及び２～４個のプロピレングリコール単位を有するポリプロピレングリコール、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコール；
－　ポリアルキレングリコールモノエーテル、好ましくは２～２０個のアルキレングリコール単位を有するポリ（C_2～C_4－アルキレン）グリコールモノ（C_1～C_{25}－アルキル）エーテル、より好ましくは２～２０個のアルキレングリコール単位を有するポリ（C_2～C_4－アルキレン）グリコールモノ（C_1～C_{20}－アルキル）エーテル、最も好ましくは３～２０個のアルキレングリコール単位を有するポリ（C_2～C_3－アルキレン）グリコールモノ（C_1～C_{16}－アルキル）エーテル；
－　カルボン酸エステル、好ましくはC_1～C_6－カルボン酸のC_1～C_8－アルキルエステル、より好ましくはC_1～C_3－カルボン酸のC_1～C_4－アルキルエステル、最も好ましくはC_2～C_3－カルボン酸のC_2～C_4－アルキルエステル、例えば、酢酸エチル及びプロピオン酸エチル；
－　好ましくは３～１０個の炭素原子を有する脂肪族ケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン及びシクロヘキサノン；
－　環状エーテル、特にテトラヒドロフラン及びジオキサン。

【０３０４】
溶媒（Ｄ）は、有利には、本発明のグラフトポリマーを（例えば、洗浄及び清掃用組成物用として）配合する際にも使用される溶媒であり、したがって、重合生成物中に残留してもよい。

【０３０５】
このような溶媒の好ましい例は、２～１５個のエチレングリコール単位を有するポリエチレングリコール、２～６個のプロピレングリコール単位を有するポリプロピレングリコール、特にC_6～C_8－アルコールのアルコキシ化物（アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル）である。

【０３０６】
本明細書においては、分岐度の高いC_8～C_{16}－アルコールのアルコキシ化物が特に好ましく、それにより、４０～７０℃で自由流動性を有し、ポリマー含有量が非常に低いポリマー混合物を、比較的低い粘度で配合することが可能になる。アルコールのアルキル鎖中及び／又はポリアルコキシレート部分（少なくとも１種のプロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はイソブチレンオキシド単位を共重合させたもの）内に分岐が存在してもよい。このようなアルコキシ化物の特に好適な例は、１～１５ｍｏｌのエチレンオキシドでアルコキシ化された２－エチルヘキサノール又は２－プロピルヘプタノール、１～１５ｍｏｌのエチレンオキシド及び１～３ｍｏｌのプロピレンオキシドでアルコキシ化されたC_{13}／C_{15}オキソアルコール又はC_{12}／C_{14}若しくはC_{16}／C_{18}脂肪アルコールであり、１～１５ｍｏｌのエチレンオキシド及び１～３ｍｏｌのプロピレンオキシドで

アルコキシ化された２－プロピルヘプタノールが好ましい。

【０３０７】

一実施形態において、使用される溶媒（Ｄ）は水のみであり、ラジカル開始剤は本明細書において後に開示する少量の有機溶媒に溶解させる。

【０３０８】

他の実施形態において、重合は、本明細書において後に開示するラジカル開始剤の導入に必要な溶媒のみを使用することを除いて、溶媒（Ｄ）を使用せずに実施される。

【０３０９】

少量の有機溶媒を使用してもよく、好ましくは、例えば、水には溶解しないが、この種の有機溶媒にのみ妥当な程度で溶解し得るラジカル開始剤並びにグラフトモノマー（Ｂ１）及び／又は（Ｂ２）を導入するために使用される。好適な有機溶媒は、イソプロパノール、エタノール、１，２－プロパンジオール及び／若しくはトリプロピレングリコール並びに／又は他の好適なアルコール、又はかなり安価であり、大規模使用に利用可能な１－メトキシ－２－プロパノールのような有機溶媒、又は酢酸エチル、メチルエチルケトンのような溶媒その他同種のものとすることができ、イソプロパノール、１，２－プロパンジオール、１－メトキシ－２－プロパノール、酢酸エチル及び／又はトリプロピレングリコールが好ましい共溶媒であり、酢酸エチル及びトリプロピレングリコールが更に好ましく、好ましくは、反応には、ラジカル開始剤並びに／又はグラフトモノマー（Ｂ１）及び／若しくは（Ｂ２）の溶媒としてのみ、可能な限り少量で導入され、好ましくはラジカル開始剤のみのために導入される。

【０３１０】

このように、アルコール又は他の有機溶媒の総量を水と比較して少なくする場合、この種の有機溶媒は、最終ポリマー中に残留してもよく、好ましくは、溶媒全体の総量を基準として１重量パーセント未満、好ましくは０．５重量パーセント未満、より好ましくは０．１重量パーセント未満残留してもよい。

【０３１１】

大気圧下における沸点が１１０℃未満の溶媒の場合、このような溶媒は、高温若しくは真空蒸留又は蒸気若しくは窒素などの気体によるストリッピング、好ましくは水蒸気によるストリッピングにより、全て常圧で又は減圧下で、部分的に又は基本的に完全に除去することができ、一方、沸点がより高い溶媒は、通常、得られたポリマー生成物中に留まることになる。したがって、１－メトキシ－２－プロパノール、１，２－プロパンジオール及びトリプロピレングリコールのような溶媒は、ポリマー生成物中に留まることになり、したがって、これらの量は、ラジカル開始剤を可能な限り高濃度で使用することによって可能な限り最小限に抑える必要がある。

【０３１２】

ラジカル開始剤は、好ましくは、上に述べた溶媒のうちの１種の高濃度溶液の形態で使用される。言うまでもなく、濃度はラジカル開始剤の溶解度に依存する。この濃度は、重合反応に導入される有機溶媒を可能な限り少なくできるように、可能な限り高くすることが好ましい。

【０３１３】

最も好ましい実施形態において、使用される溶媒（Ｄ）は水のみであり、ラジカル開始剤は本明細書において後に開示する少量の有機溶媒に溶解させる。本発明によるプロセスにおいて、ＰＡＧ－エステル主鎖（Ａ）、グラフトモノマー（Ｂ１）及び任意選択的な（Ｂ２）、開始剤（Ｃ）及び適切であれば溶媒（Ｄ）は、通常、反応器内で選択された平均重合温度に加熱される。

【０３１４】

本発明によれば、重合は、反応器内に常時過剰のポリマー主鎖（Ａ）及び形成されたグラフトポリマー（Ｂ）が存在するように実施される。ポリマー対グラフトされていないモノマー及び開始剤の定量的な比は、概して≧１０：１、好ましくは≧１５：１、より好ましくは≧２０：１である。

【０３１５】
本発明による重合プロセスは、原則として様々な種類の反応器で実施することができる。
【０３１６】
使用される反応器は、好ましくは撹拌槽であり、ここにまず最初にポリマー主鎖（Ａ）の全部又は一部が、適切であればグラフトモノマー（Ｂ１）及び（Ｂ２）、開始剤（Ｃ）並びに溶媒（Ｄ）の一部、概して、具体的な総量の１５重量％までと一緒に投入され、重合温度に加熱され、（Ｂ）、（Ｃ）及び適切であれば（Ｄ）の残量のが、好ましくは別々に計量添加される。（Ｂ）、（Ｃ）及び適切であれば（Ｄ）の残量は、好ましくは≧２時間、より好ましくは≧４時間、最も好ましくは≧５時間の期間をかけて計量添加される。
【０３１７】
モノマーＢ１を超えて及び／又は１種を超えるモノマーＢ２が使用される場合、この種のモノマーは、いずれかのモノマーの１又は複数の混合物のいずれかとして、例えば、全てのビニルエステルを一つの混合物とし、全てのモノマーＢ２を他の混合物として添加することができ；このような異なる混合物は、同じ又は異なる時間枠内で、好ましくは並行して添加することができる。
【０３１８】
特に好ましい、その変形形態である実質的に無溶媒のプロセスにおいては、ポリマー主鎖（Ａ）の全量が最初に溶融物として投入され、グラフトモノマー（Ｂ１）及び適切であれば（Ｂ２）と、これに加えて、好ましくは溶媒（Ｄ）の１種の１０～５０重量％溶液の形態で存在する開始剤（Ｃ）とが計量添加され、温度は、選択された平均重合温度が、重合中、とりわけ＋／－１０℃の範囲、特に＋／－５℃の範囲内に維持されるように制御される。
【０３１９】
更なる特に好ましい変形形態である低溶媒プロセスにおける手順は、反応混合物の粘度を制限するために重合時に溶媒（Ｄ）が計量添加されることを除いて、上に述べた通りである。重合が進行した後段の時点で初めて溶媒の計量添加を開始することも、又は少量ずつ添加することも可能である。
【０３２０】
重合は、標準圧力又は減圧若しくは高圧下に影響を受けることができる。選択された圧力において、使用されるモノマー（Ｂ１）若しくは（Ｂ２）又は任意の希釈剤（Ｄ）の沸点を超えている場合、重合は還流冷却しながら実施される。
【０３２１】
本重合反応の後に後重合プロセスステップを追加することができる。そのために、更なる量の開始剤（溶媒中に溶解されている）を０．５時間超且つ最長３時間、好ましくは約１～２時間、より好ましくは約１時間の期間にわたり添加することができ、ラジカル開始剤及びその開始剤用の溶媒は、典型的には、且つ好ましくは、本重合反応の溶媒と同一である。言うまでもなく、異なるラジカル開始剤及び／又は異なる溶媒を使用することもできる。
【０３２２】
後重合と本重合との間に一定の期間を置いて、本重合反応を進行させたままにし、その後、更なるラジカル開始剤の添加を開始することにより後重合反応を開始させることができる。
【０３２３】
後重合プロセスステップの温度は、本重合反応と同じであってもよいし（本発明においてはこれが好ましい）、又は上昇させてもよい。上昇させる場合は、通常、約５～４０℃、好ましくは１０～２０℃高くすることができる。
【０３２４】
大気圧下における沸点が約１１０℃未満の溶媒の場合、このような溶媒は、高温若しくは真空蒸留又は蒸気若しくは窒素などの気体によるストリッピング、好ましくは水蒸気に

よるストリッピングにより、全て常圧で又は減圧下で、部分的に又は基本的に完全に除去することができ、一方、沸点がより高い溶媒は、通常、得られたポリマー生成物中に留まることになる。したがって、このような高沸点溶媒は、通常、ポリマー生成物中に留まることになり、したがってその量は、例えば、ラジカル開始剤濃度を可能な限り高濃度にし、重合時間をより長くし、後重合反応ステップを行うなどして、可能な限り最小限に抑える必要がある。

【０３２５】

本発明のグラフトポリマーは、濃縮又は乾燥手段に付すことができる。得られたグラフトポリマー溶液は、溶媒の一部を除去して固体ポリマー濃度を増加させることによって濃縮することができる。これは、高温又は真空蒸留などの蒸留プロセスを所望の固体含有量に達するまで実施することにより達成することができる。この種のプロセスは、精製ステップと組み合わせることができ、その場合は、得られたグラフトポリマー溶液から所望の量の溶媒を除去することによって、揮発性溶媒及び／又は未反応の揮発性モノマーなどの揮発性構成成分の一部又は全部を除去することにより、精製される。

【０３２６】

本重合及び任意選択的な後重合ステップ並びに任意選択的な精製ステップの後に、グラフトポリマー溶液を、乾燥手段、例えば、回転ドラム乾燥（ｒｏｌｌｅｒ－ｄｒｕｍ ｄｒｙｉｎｇ）、噴霧乾燥、真空乾燥又は凍結乾燥、好ましくは、主にコスト面の理由から、噴霧乾燥に付すことにより、グラフトポリマー溶液を濃縮又は乾燥させることもできる。このような乾燥プロセスはまた、凝集プロセス、例えば、噴霧凝集（ｓｐｒａｙ－ａｇｇｌｏｍｅｒａｔｉｏｎ）又は流動床乾燥機による乾燥と組み合わせることもできる。

【０３２７】

ＰＡＧ－エステルをベースとするグラフトポリマー／ポリアルキレンオキシドポリマーのポリマー主鎖としての用途

原則として、本発明のグラフトポリマーは、同一又は非常に類似した組成を有する（ポリマー主鎖及びグラフトされたモノマーの量という点で、特に、グラフトされたモノマーの種類及び量が、従来のＰＥＧ又はＰＥＧ以外のＰＡＧをベースとするグラフトポリマーと類似しているか又は同等であるか又はそれどころかほぼ同一である）従来のグラフトポリマーと置き換えて、任意の用途に使用することができる。このような用途の例を以下に示す：

【０３２８】

化粧料、パーソナルケア

この種の組成物及び配合物としては、シャンプー、ローション、ジェル、スプレー、石鹸、メークアップ用パウダー、口紅、ヘアスプレーが挙げられる。

【０３２９】

技術的用途

この種の組成物及び配合物としては、任意の種類の接着剤、非水系及び好ましくは水系の液体配合物又は固形配合物、典型的には固体又は液体を他の液体又は固体中に分散させることが必要とされる、油田用途や自動車用途などにおける任意の種類の分散物中の分散剤としての使用が挙げられる。

【０３３０】

ラッカー、塗料及び着色剤配合物

この種の組成物及び配合物としては、非水系及び好ましくは水系のラッカー並びに着色剤、塗料、仕上げ剤が挙げられる。

【０３３１】

農業用配合物

この種の組成物及び配合物としては、液体又は固体環境中に農芸化学的活性物質を含む配合物及び組成物が挙げられる。

【０３３２】

香料配合物

この種の組成物及び配合物としては、液体又は固体組成物中に、その香りのプロファイルを長時間にわたり維持するために、香料が均一に分散するように及び／又はその安定性が保持されるように溶解又は分散させる配合物が挙げられ；香料を経時的に放出する組成物、例えば、長時間放出する又は遅れて放出する配合物も包含される。

【０３３３】

したがって、本発明の他の主題は、グラフトポリマーの、布地ケア及びホームケア製品中における使用、化粧用及びパーソナルケア配合物中における使用、原油用エマルジョンブレーカーとしての使用、インクジェットインク用顔料分散体などの技術用途における使用、電気メッキ用配合物中における使用、セメント系組成物中における使用、農芸化学的配合物中における、例えば、分散剤、結晶成長抑制剤及び／又は可溶化剤としての使用、ラッカー及び着色剤配合物中における使用、好ましくは、農芸化学的組成物及び洗浄用組成物並びに布地ケア及びホームケア製品中における使用、特に、油性及び脂肪性汚れの除去を向上するための、粘土などの固体汚れを除去するための、布地表面の黒ずみ汚れを防止するための、並びに／又はスケール防止剤のための、好ましくは、洗濯用洗剤配合物及び／又は食器洗浄用洗剤配合物であり、より好ましくは液体洗濯用洗剤配合物及び／又は液体食器手洗い洗浄用洗剤配合物である、洗浄用組成物中における使用、或いは、特に、農芸化学的組成物中に、分散剤、結晶成長抑制剤及び／又は可溶化剤として使用するための使用にある。

【０３３４】

したがって本発明の他の主題は、上に定義した少なくとも１種のグラフトポリマーを含む、洗浄用組成物、布地ケア及びホームケア製品、業務用清掃用製品、化粧品又はパーソナルケア製品、原油用エマルジョンブレーカーなどの油田用配合物、インクジェットインク用顔料分散体及びグラフトポリマーを含有するインク、電気メッキ製品、セメント系組成物、ラッカー又は塗料並びに農芸化学的配合物用分散剤にある。

【０３３５】

好ましい実施形態において、これは、上に定義した少なくとも１種のグラフトポリマーを含む洗浄用組成物並びに／又は布地ケア及びホームケア製品並びに／又は業務用清掃用製品である。特にこれは、油性及び脂肪性汚れの除去を向上するための洗浄用組成物、好ましくは、洗濯用洗剤配合物及び／又は食器手洗い洗浄用洗剤配合物、より好ましくは液体洗濯用洗剤配合物及び／又は液体食器手洗い洗浄用洗剤配合物である。

【０３３６】

一実施形態において、本発明において同じく好ましくは、洗浄用組成物は更に（上に定義した少なくとも１種のグラフトポリマー以外に）、少なくとも１種の、好ましくは、リパーゼ、ヒドロラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼのうちの１種又は複数種並びに上に示した種類のうちの少なくとも２種の組合せから選択される、酵素を含む。

【０３３７】

したがって、本発明の他の主題は、上に定義した少なくとも１種のグラフトポリマーを含む布地ケア及びホームケア製品並びに業務用（Ｉ＆Ｉ）清掃用製品などの洗浄用組成物、特に、油性及び／又は脂肪性汚れを除去するための洗浄用組成物にある。

【０３３８】

本明細書に記載する少なくとも１種のグラフトポリマーは、前記本発明の洗浄用組成物中に、こうした組成物の総重量に対し０．１～１０、好ましくは約０．２５％～５％、より好ましくは約０．５％～約３％、最も好ましくは約１％～約３％の濃度で存在し、このような洗浄用組成物は、約１重量％～約７０重量％の界面活性剤系を更に含んでいてもよく、好ましくはこれを更に含む。

【０３３９】

好ましくは、こうした本発明の洗浄用組成物は、布地ケア及びホームケア製品又は業務用（Ｉ＆Ｉ）清掃用製品、好ましくは、布地ケア及びホームケア製品、より好ましくは、

少なくとも１種の本発明のポリマーを含み、任意選択的に少なくとも１種の界面活性剤又は界面活性剤系を更に含み、汚れの除去、分散及び／若しくは乳化を向上させ、並びに／又は被処理面を改質する及び／若しくは被処理面の白度を維持する、洗濯用洗剤又は食器手洗い洗浄用洗剤である。

【０３４０】

更に好ましくは、少なくとも１種の本発明のグラフトポリマーを含み、任意選択的に少なくとも１種の界面活性剤又は界面活性剤系を更に含む本発明の洗浄用組成物は、洗濯及び食器手洗い洗浄用途の中でも一次洗浄（すなわち、汚れの除去）を目的とするものであり、更に具体的には、布地及び食器の汚れなどの油性及び脂肪性汚れの除去を目的とするものであり、これらは更に、リパーゼ、ヒドロラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼ並びに上述の種類の酵素うち少なくとも２種の組合せからなる一覧から選択される少なくとも１種の酵素を含むことができる。

【０３４１】

本明細書に記載する少なくとも１種のグラフトポリマー及び／又は上に詳述した本発明のプロセスにより得られた若しくは得ることができる少なくとも１種のグラフトポリマーは、前記本発明の組成物及び製品中に、それぞれこの種の組成物又は製品の総重量に対する重量％で、約０．０５％～約２０％、好ましくは０．０５～１０％、より好ましくは約０．１％～８％、更に好ましくは約０．２％～約６％、一層好ましくは約０．２％～約４％の濃度で、最も好ましくは最大２％の量で存在し、更に、言及した下限値のいずれか及び上限値のいずれか及びその間のあらゆる数値を選択することにより生成するあらゆる範囲も含み；この組成物又は製品は、更に界面活性剤系を、組成物又は製品の約１重量％～約７０重量％で含むことができ、好ましくは含む。

【０３４２】

更に好ましくは、上に詳述した少なくとも１種の本発明のグラフトポリマー及び／又は上に詳述した本発明のプロセスにより得られた若しくは得ることができる少なくとも１種のグラフトポリマーを、上の段落で規定した量で含み、任意選択的に少なくとも１種の界面活性剤又は界面活性剤系を、組成物又は製品の約１重量％～約７０重量％の量で更に含む、本明細書において上に詳述した本発明の組成物又は製品は、洗濯用途において一次洗浄（すなわち、汚れの除去）を行うためのものであり、更に、リパーゼ、ヒドロラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、マンナナーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、キシラナーゼ、デオキシリボヌクレアーゼ、ディスパーシン（ｄｉｓｐｅｒｓｉｎ）、ペクチナーゼ、オキシドレダクターゼ、クチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼから選択される少なくとも１種の酵素、より好ましくは、上述の種類のうち少なくとも２種を含むことができる。

【０３４３】

本発明の一実施形態において、本発明のグラフトポリマーは、粒子状の汚れ並びに／又は油性及び脂肪性汚れの除去に加えて、好ましくは洗濯物のケアにおける白度維持のために用いることができる。他の好ましい実施形態において、本発明のグラフトポリマーは、布地の黒ずみ汚れを低減するため（黒ずみ汚れ防止）に使用することができる。

【０３４４】

好ましい一実施形態において、本発明の洗浄用組成物は、液体又は固形洗濯用洗剤組成物である。

【０３４５】

他の好ましい実施形態において、本発明の洗浄用組成物は、食器手洗い洗浄用又は自動食器洗浄機用の液体又は固形（例えば、粉末又は錠剤／単位用量）洗剤組成物、好ましくは液体食器手洗い洗浄用洗剤組成物である。

【０３４６】

他の実施形態において、本発明の洗浄用組成物は、硬質木材、タイル、セラミック、プラスチック、皮革、金属、ガラスなどの様々な表面の洗浄に使用することができる硬質表

面洗浄用組成物である。

【０３４７】

他の実施形態において、洗浄用組成物は、シャンプー組成物、身体洗浄料、液体又は固形石鹸などの化粧品、パーソナルケア及びペットケア用組成物に使用されるように設計されている。

【０３４８】

一実施形態において、本発明のグラフトポリマーは、界面活性剤主剤としてのＣ１０～Ｃ１５アルキルベンゼンスルホン酸塩（ＬＡＳ）と、非イオン性、カチオン性、両性、両イオン性若しくは他のアニオン性界面活性剤又はこれらの混合物から選択される１種又は複数種の追加の界面活性剤とを含む界面活性剤系を含む、洗浄用組成物に利用することができる。

【０３４９】

更なる実施形態において、本発明のグラフトポリマーは、界面活性剤主剤としての１～５個のエトキシ単位を含むＣ８～Ｃ１８直鎖又は分枝アルキルエーテル硫酸エステル塩と、非イオン性、カチオン性、両性、両イオン性若しくは他のアニオン性界面活性剤又はこれらの混合物から選択される１種又は複数種の追加の界面活性剤とを含む、任意の種類の洗濯用洗剤などの洗浄用組成物に利用することができる。

【０３５０】

更なる実施形態において、本発明のグラフトポリマーは、界面活性剤主剤としての５～１０個のエトキシ単位を含むＣ１２～Ｃ１８アルキルエトキシレート界面活性剤と、アニオン性、カチオン性、両性、両イオン性若しくは他の非イオン性界面活性剤又はこれらの混合物から選択される１種又は複数種の追加の界面活性剤と、を含む、任意の種類の洗濯用洗剤などの洗浄用組成物に利用することができる。

【０３５１】

本発明の一実施形態において、本グラフトポリマーは、それぞれが少なくとも１種の界面活性剤、好ましくは少なくとも１種のアニオン性界面活性剤を更に含む、好ましくは洗濯用又は食器洗浄用配合物、より好ましくは、液体洗濯用又は食器手洗い洗浄用洗剤配合物などの洗浄用組成物の構成成分である。

【０３５２】

更なる実施形態において、本発明は、本明細書において上に記載したグラフトポリマーを含む組成物も包含し、このような組成物は、好ましくは洗剤組成物であり、このような組成物は、本明細書において後に開示する、好ましくは２－フェノキシエタノールからなる群から選択される抗菌剤を更に含み、より好ましくは、前記抗菌剤を、組成物の２ｐｐｍ～５重量％の範囲の量で含み；更に好ましくは、フェノキシエタノールを０．１～２％含む。

【０３５３】

更なる実施形態において、本発明はまた、水性組成物を微生物による汚染又は増殖から保護する方法も包含し、このような組成物は、本明細書において上に記載したグラフトポリマーを含み、このような組成物は、好ましくは洗剤組成物であり、このような方法は、本明細書において後に開示する本開示の抗菌剤から選択される少なくとも１種の抗菌剤を添加することを含み、このような抗菌剤は、好ましくは２－フェノキシエタノールである。

【０３５４】

更なる実施形態において、本発明はまた、組成物、好ましくは洗浄用組成物、より好ましくは液体洗濯用洗剤組成物又は液体食器手洗い用組成物、更に好ましくは液体洗濯用洗剤組成物又は液体洗濯用柔軟剤組成物も包含し、このような組成物は、それぞれ本明細書において上に記載したグラフトポリマー及び／又はポリマー主鎖を含み、このような組成物は、４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテルを、それぞれ組成物の重量に対し、０．００１～３％、好ましくは０．００２～１％、より好ましくは０．０１～０．６％の濃度で更に含む。

【０３５５】
更なる実施形態において、本発明はまた、布地を洗濯する又は硬質表面を洗浄する方法も包含し、この方法は、布地又は硬質表面を洗浄用組成物で、より好ましくは液体洗濯用洗剤組成物又は液体食器手洗い用組成物で、更に好ましくは液体洗濯用洗剤組成物又は液体洗濯用柔軟剤組成物で処理することを含み、このような組成物は、それぞれ本明細書において上に記載したグラフトポリマー及び／又はポリマー主鎖を含み、このような組成物は、４、４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテルを更に含む。
【０３５６】
これらの実施形態における追加の界面活性剤剤及び更なる成分の選択は、用途及び所望の利益に依存し得る。
【０３５７】
洗浄用組成物、配合物及びその成分の説明
本明細書において使用される「洗浄用組成物」という語句は、汚れた材料の洗浄用に設計された組成物及び配合物を含む。そのような組成物及び配合物としては、任意の種類の汚れた材料又は表面を洗浄するために設計されたものが挙げられる。
【０３５８】
「業務用清掃」用組成物としては、業務用清掃で使用するために設計された清掃用組成物、例えば、タイル、カーペット、ＰＶＣ表面、木材表面、金属表面、ラッカー塗装面を含む任意の種類の表面用の硬質表面清掃剤などの、任意の種類の汚れた材料又は表面の清掃剤に使用するためのものが挙げられる。
【０３５９】
「布地ケア及びホームケア用組成物」としては、洗濯洗浄用組成物及び洗剤、布地柔軟化組成物、布地高機能化組成物、布地清涼化組成物、洗濯物予洗い用洗剤、洗濯物前処理剤、洗濯補助剤、スプレー製品、ドライクリーニング剤又は組成物、洗濯物濯ぎ用添加剤、洗浄用添加剤、濯ぎ後の布地処理剤、アイロン掛け補助剤、食器洗浄用組成物、硬質表面洗浄用組成物、単位用量配合物、遅延送達配合物、多孔質基材又は不織シートの上又は内部に含まれる洗剤並びに本明細書の教示を鑑みて当業者に明らかとなり得る他の好適な形態が挙げられるが、これらに限定されない。こうした組成物は、洗濯前処理剤、洗濯後処理剤として使用してもよく、又は、洗濯作業の濯ぎ又は洗浄サイクル中、好ましくは洗濯又は食器洗い作業の洗浄サイクル中に添加してもよい。
【０３６０】
本発明の洗浄用組成物は、任意の形態、即ち、液体形態；粉末、顆粒、凝集体、ペースト、錠剤、小袋、棒状体、ジェルなどの固形物；エマルジョン；２つ又は複数の区画を有する容器で送達される種類のもの；単相若しくは多相の単位用量；スプレー又は泡洗剤；湿潤ワイプシート（すなわち、洗浄用組成物を、Ｍａｃｋｅｙらによる米国特許第６，１２１，１６５号明細書に述べられているものなどの不織材料と組み合わせたもの）；使用者若しくは消費者が水で濡らして活性化させるドライワイプシート（すなわち、Ｆｏｗｌｅｒらによる米国特許第５，９８０，９３１号明細書に述べられているものなどの、洗浄用組成物を不織材料と組み合わせたもの）；その他の均質、不均質又は単相若しくは多相の洗浄用製品の形態とすることができる。
【０３６１】
本発明の液体洗浄用組成物は、好ましくは５０～１００００ｍＰａ・ｓの粘度を有し、液体食器手洗い洗浄用（ｍａｎｕａｌ　ｄｉｓｈ　ｗａｓｈ　ｃｌｅａｎｉｎｇ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ）組成物（又は液体食器手洗い洗浄用組成物（ｍａｎｕａｌ　“ｄｉｓｈ　ｗａｓｈ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ”））は、２０　１／ｓ及び２０℃で、好ましくは１００～１００００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは２００～５０００ｍＰａ・ｓ、最も好ましくは５００～３０００ｍＰａ・ｓの粘度を有し、液体洗濯洗浄用組成物は、２０　１／ｓ及び２０℃で、好ましくは５０～３０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは１００～１５００ｍＰａ・ｓ、最も好ましくは２００～１０００ｍＰａ・ｓの粘度を有する。
【０３６２】

本発明の液体洗浄用組成物は、任意の好適なｐＨ値を有し得る。好ましくは、組成物のｐＨは４～１４に調整される。より好ましくは、組成物は、６～１３、更に好ましくは６～１０、最も好ましくは７～９のｐＨを有する。組成物のｐＨは、当該技術分野において公知のｐＨ調整成分を使用して調整することができ、これは、２５℃の脱塩水中で製品濃度を１０％として測定したものである。例えば、ＮａＯＨを使用してもよく、ＮａＯＨの実際の重量％は変化し得、例えばｐＨ８．０などの所望のｐＨに整えることができる。本発明の一実施形態では、アミン類、好ましくはアルカノールアミン、より好ましくはトリエタノールアミンを使用することによって７を超えるｐＨに調整してもよい。

【０３６３】

布地ケア及びホームケア製品並びに業務用清掃用配合物など、より具体的には洗濯及び食器手洗い洗浄用洗剤などの洗浄用組成物は、当業者に公知である。それぞれの用途に関連する当業者に公知の任意の組成物などは、特にこうした組成物をその使用分野で使用する場合、少なくとも１種の本発明のポリマー、好ましくは少なくとも１種のポリマーをこうした組成物内で特定の性質を発現させるのに好適な量で含めることによって、本発明に関連させて使用することができる。

【０３６４】

本発明の一態様は、洗剤配合物、特に液体洗剤配合物、好ましくは濃縮液体洗剤配合物又は洗濯用の単回用量剤としての本発明のポリマーの使用にもある。

【０３６５】

本発明の洗浄用組成物は、洗浄補助剤（本明細書では「補助剤」と省略されることもある）を含有してもよく、好ましくはこれを含有し、こうした補助剤は、好ましくは上に定義された界面活性剤系に追加される。

【０３６６】

好適な洗浄補助剤としては、ビルダー、コビルダー、構造化剤又は増粘剤、粘土汚れ除去／再汚染防止剤、高分子汚れ放出剤、高分子分散剤などの分散剤、高分子油脂洗浄剤、可溶化剤、キレート剤、酵素、酵素安定化系、漂白化合物、漂白剤、漂白活性化剤、漂白触媒、蛍光増白剤、悪臭抑制剤、顔料、染料、乳白剤、色調補正剤、色移り防止剤、キレート剤、起泡促進剤、抑泡剤（消泡剤）、着色粒子（ｃｏｌｏｒ　ｓｐｅｃｋｌｅ）、銀製品手入れ剤、曇り防止及び／又は腐食抑制剤、アルカリ化剤、ｐＨ調整剤、ｐＨ緩衝剤、ヒドロトロープ剤、スクラブ粒子、抗菌剤、酸化防止剤、柔軟剤、担体、加工助剤、香料前駆体並びに香料が挙げられる。

【０３６７】

液体洗浄用組成物は、追加で、レオロジー制御／調整剤、皮膚軟化剤、保湿剤、皮膚若返り活性物質及び溶媒のうち少なくとも１種を含むことができ、好ましくはそれを含む。

【０３６８】

固形組成物は、追加で、充填剤、漂白剤、漂白活性化剤及び触媒材料のうち少なくとも１種を含むことができ、好ましくはこれを含む。

【０３６９】

この種の洗浄補助剤及び使用量の好適な例が、国際公開第９９／０５２４２号パンフレット、米国特許第５，５７６，２８２号明細書、米国特許第６，３０６，８１２Ｂ１号明細書及び米国特許第６，３２６，３４８Ｂ１号明細書に記載されている。

【０３７０】

当業者は、洗浄作用のある界面活性剤には、汚れた材料の洗浄、汚れの除去又は洗濯に有益な任意の界面活性剤又は界面活性剤混合物が包含されることを理解するであろう。

【０３７１】

したがって、布地ケア及びホームケア製品並びに業務用清掃用配合物など、より具体的には洗濯及び食器手洗い洗浄用洗剤などの本発明の洗浄用組成物は、好ましくは、上で説明し、後により詳細に説明する界面活性剤系を追加で含み、より好ましくは更に補助剤も含む。

【０３７２】

界面活性剤系は、１種の界面活性剤から、又はアニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びこれらの混合物から選択される界面活性剤の組合せから構成することができる。当業者らは、洗剤用界面活性剤系には、汚れた材料の洗浄、汚れの除去又は洗濯に有益な任意の界面活性剤又は界面活性剤混合物が包含されることを理解するであろう。

【０３７３】

本発明の洗浄用組成物は、好ましくは、界面活性剤系を、所望の洗浄性を付与するのに十分な量で含む。幾つかの実施形態において、洗浄用組成物は、界面活性剤系を、組成物の重量の約１％～約７０％含む。他の実施形態において、液体洗浄用組成物は、界面活性剤系を、組成物の重量の約２％～約６０％含む。更なる実施形態において、洗浄用組成物は、界面活性剤系を、組成物の重量の約５％～約３０％含む。界面活性剤系は、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、両性界面活性剤及びこれらの混合物から選択される、洗浄作用のある界面活性剤を含むことができる。

【０３７４】

（ａ）洗濯用組成物

洗濯用配合物において、アニオン性界面活性剤は、通常、こうした配合物に含まれる界面活性剤の中で、最大の圧倒的に高い割合を占める。したがって、好ましくは、洗濯に使用するための本発明の洗浄用組成物は、少なくとも１種のアニオン性界面活性剤と、任意選択的に、本明細書に記載する界面活性剤の種類のいずれかから、好ましくは非イオン性界面活性剤及び／又は両性界面活性剤及び／又は両イオン性界面活性剤及び／又はカチオン性界面活性剤から選択される更なる界面活性剤と、を含む。

【０３７５】

本明細書において有用な２種以上の界面活性剤の組合せにも用いることができる、アニオン性界面活性剤の非限定的な例としては、Ｃ９～Ｃ２０直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（ＬＡＳ）、Ｃ１０～Ｃ２０　１級、分枝鎖及びランダムアルキル硫酸エステル塩（ＡＳ）；Ｃ１０～Ｃ１８　２級（２，３）アルキル硫酸エステル塩；Ｃ１０～Ｃ１８アルキルアルコキシ硫酸エステル塩（ＡＥｘＳ）（ｘは１～３０である）；１～５個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルアルコキシカルボン酸塩；米国特許第６，０２０，３０３号明細書及び同第６，０６０，４４３号明細書に記載されている内部分枝アルキル硫酸エステル塩；米国特許第６，００８，１８１号明細書及び同第６，０２０，３０３号明細書に記載されている内部分枝アルキルアルコキシ硫酸エステル塩；国際公開第９９／０５２４３号パンフレット、同第９９／０５２４２号パンフレット及び同第９９／０５２４４号パンフレットに記載されている修飾アルキルベンゼンスルホン酸塩（ＭＬＡＳ）；メチルエステルスルホン酸塩（ＭＥＳ）；並びにα－オレフィンスルホン酸塩（ＡＯＳ）が挙げられる。

【０３７６】

好適なアニオン性界面活性剤の好ましい例は、C_8～C_{12}アルキル硫酸エステルの、C_{12}～C_{18}脂肪族アルコールエーテル硫酸エステルの、C_{12}～C_{18}脂肪族アルコールポリエーテル硫酸エステルの、エトキシ化C_4～C_{12}アルキルフェノール（エトキシ化：エチレンオキシド３～５０ｍｏｌ／ｍｏｌ）の硫酸ハーフエステルの、C_{12}～C_{18}アルキルスルホン酸の、C_{12}～C_{18}スルホ脂肪酸アルキルエステル、例えば、C_{12}～C_{18}スルホ脂肪酸メチルエステルの、Ｃ１０～Ｃ１８アルキルアリールスルホン酸、好ましくはｎ－Ｃ１０～Ｃ１８アルキルベンゼンスルホン酸の、Ｃ１０～Ｃ１８アルキルアルコキシカルボキシレートの、並びに例えばC_8～C_{24}カルボン酸などのセッケンの、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩である。上に述べた化合物のアルカリ金属塩が好ましく、ナトリウム塩が特に好ましい。

【０３７７】

本発明の一実施形態において、アニオン性界面活性剤は、ｎ－Ｃ１０～Ｃ１８－アルキルベンゼンスルホン酸から、及び脂肪アルコールポリエーテル硫酸エステル塩、本発明に

関しては、特に、エトキシ化Ｃ１２～Ｃ１８－アルカノール（エトキシ化：エチレンオキシド１～５０ｍｏｌ／ｍｏｌ）の硫酸ハーフエステル塩、好ましくはｎ－Ｃ１２～Ｃ１８アルカノールの硫酸ハーフエステル塩から選択される。

【０３７８】

本発明の一実施形態において、分岐（即ち、合成）Ｃ１１～Ｃ１８－アルカノール（エトキシ化：エチレンオキシド１～５０ｍｏｌ／ｍｏｌ）から誘導されたアルコールポリエーテル硫酸エステル塩を用いることもできる。

【０３７９】

好ましくは、Ｃ１２～Ｃ１８－脂肪アルコールをベースとするアルコキシ化アルキル硫酸エステル塩のアルコキシ化基又は分岐（即ち、合成）Ｃ１１～Ｃ１８アルコールをベースとするアルコキシ化アルキル硫酸エステル塩のアルコキシ化基は、どちらの種類においてもエトキシ化基であり、任意のアルコキシ化アルキル硫酸エステル塩の平均エトキシ化度は、１～５、好ましくは１～３である。

【０３８０】

好ましくは、本発明の洗濯用洗剤配合物は、上に述べた１種又は複数種のアニオン性界面活性剤を、他の成分並びに水及び／又は溶媒を含む具体的な組成物全体を基準として、少なくとも１重量％～５０重量％、好ましくは約２重量％以上～約３０重量％以下の範囲、より好ましくは３重量％以上～２５重量％以下の範囲、最も好ましくは５重量％以上～２５重量％以下の範囲で含む。

【０３８１】

本発明の好ましい実施形態においては、アニオン性界面活性剤は、Ｃ１０～Ｃ１５直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、１～５個のエトキシ単位を有するＣ１０～Ｃ１８アルキルエーテル硫酸エステル塩及びＣ１０～Ｃ１８アルキル硫酸エステル塩から選択される。

【０３８２】

１種を超える他の界面活性剤と組み合わせて用いることもできる非イオン性界面活性剤の非限定的な例としては、以下が挙げられる：Ｃ８～Ｃ１８アルキルエトキシレート、例えば、Ｓｈｅｌｌからの非イオン性界面活性剤であるＮＥＯＤＯＬ（登録商標）；ＢＡＳＦからのＰＬＵＲＯＮＩＣ（登録商標）などのエチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックアルコキシレート；米国特許第６，１５３，５７７号明細書、米国特許第６，０２０，３０３号明細書及び米国特許第６，０９３，８５６号明細書に述べられているＣ１４～Ｃ２２内部分岐アルキルアルコキシレートＢＡＥｘ（ｘは１～３０）；１９８６年１月２６日に発行されたＬｌｅｎａｄｏによる米国特許第４，５６５，６４７に述べられているアルキル多糖；具体的には、米国特許第４，４８３，７８０号明細書及び米国特許第４，４８３，７７９号明細書に述べられているアルキルポリグリコシド；米国特許第５，３３２，５２８号明細書に述べられているポリヒドロキシ脂肪酸アミド；並びに米国特許第６，４８２，９９４号明細書及び国際公開第０１／４２４０８号パンフレットに述べられているエーテル末端ポリ（オキシアルキル化）アルコール界面活性剤。

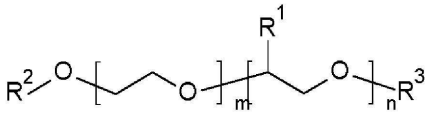
【０３８３】

好ましい非イオン性界面活性剤の例は、特に、アルコキシ化アルコール及びアルコキシ化脂肪アルコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの二元及び多元ブロックコポリマー並びにソルビタンとエチレンオキシド又はプロピレンオキシドとの反応生成物であり、更には、アルキルフェノールエトキシレート、アルキルグリコシド、ポリヒドロキシ脂肪酸アミド（グルカミド）である。（追加の）両性界面活性剤の例は、いわゆるアミンオキシドである。

【０３８４】

アルコキシ化アルコール及びアルコキシ化脂肪アルコールの好ましい例は、例えば、一般式（Ａ）：

【化２７】



[式(A)]

（式中の可変要素を以下のように定義する：
Ｒ１は、直鎖Ｃ１～Ｃ１０アルキルから選択され、好ましくはエチル、特に好ましくはメチルであり、
Ｒ２は、Ｃ８～Ｃ２２アルキル、例えば、ｎ－Ｃ８Ｈ１７、ｎ－Ｃ１０Ｈ２１、ｎ－Ｃ１２Ｈ２５、ｎ－Ｃ１４Ｈ２９、ｎ－Ｃ１６Ｈ３３又はｎ－Ｃ１８Ｈ３７から選択され、
Ｒ３は、Ｃ１～Ｃ１０－アルキル、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、イソペンチル、ｓｅｃ－ペンチル、ネオペンチル、１，２－ジメチルプロピル、イソアミル、ｎ－ヘキシル、イソヘキシル、ｓｅｃ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、２－エチルヘキシル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル又はイソデシルから選択され、
ｍ及びｎは、０～３００の範囲にあり、ｎ及びｍの合計は少なくとも１である）の化合物である。好ましくは、ｍは１～１００の範囲内にあり、ｎは０～３０の範囲内にある。

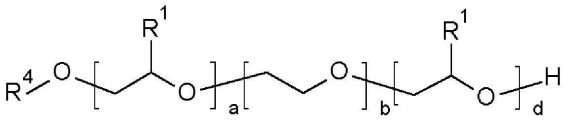
【０３８５】

本明細書において、一般式（Ａ）の化合物は、ブロックコポリマー又はランダムコポリマーとすることができ、ブロックコポリマーが好ましい。

【０３８６】

アルコキシ化アルコール及びアルコキシ化脂肪アルコールの他の好ましい例は、例えば、一般式（Ｂ）：

【化２８】



[式(B)]

（式中の可変要素を以下のように定義する：
Ｒ^{1}は、同一であるか又は異なり、直鎖Ｃ$_{1}$～Ｃ$_{4}$－アルキルから選択され、好ましくは、それぞれの場合において同一であり、エチル、特に好ましくはメチルであり、
Ｒ^{4}は、Ｃ$_{6}$～Ｃ$_{20}$－アルキル、特にｎ－Ｃ$_{8}$Ｈ$_{17}$、ｎ－Ｃ$_{10}$Ｈ$_{21}$、ｎ－Ｃ$_{12}$Ｈ$_{25}$、ｎ－Ｃ$_{14}$Ｈ$_{29}$、ｎ－Ｃ$_{16}$Ｈ$_{33}$、ｎ－Ｃ$_{18}$Ｈ$_{37}$から選択され、
ａは、０～６の範囲、好ましくは１～６の範囲の数であり、
ｂは、０～２０の範囲、好ましくは４～２０の範囲の数であり、
ｄは、４～２５の範囲の数である）の化合物である。

【０３８７】

好ましくは、ａ及びｂのうち少なくとも１つは０を超える。

【０３８８】

本明細書において、一般式（Ｂ）の化合物は、ブロックコポリマー又はランダムコポリマーとすることができ、ブロックコポリマーが好ましい。

【０３８９】

更に好適な非イオン性界面活性剤は、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドから構成される二元及び多元ブロックコポリマーから選択される。更なる好適な非イオン性界面活性剤は、エトキシ化又はプロポキシル化されたソルビタンエステルから選択される。アルキルフェノールエトキシレート又はアルキルポリグリコシド又はポリヒドロキシ脂肪酸

アミド（グルカミド）も同様に適している。好適な更なる非イオン性界面活性剤の概説が、欧州特許出願公開第Ａ－０８５１０２３号明細書及び独国特許出願公開第Ａ－１９８１９１８７号明細書に記載されている。

【０３９０】

２種以上の異なる非イオン性界面活性剤の混合物も当然のことながら存在していてもよい。

【０３９１】

本発明の好ましい実施形態において、非イオン性界面活性剤は、Ｃ１２／１４及びＣ１６／１８脂肪族アルコールアルコキシレート（ａｌｋｏｈｏｌａｌｋｏｘｙｌａｔｅｓ）、Ｃ１３／１５オキソアルコールアルコキシレート、Ｃ１３アルコールアルコキシレート並びに２－プロピルヘプチルアルコールアルコキシレートから選択され、
これらはそれぞれ、３～１５個のエトキシ単位、好ましくは５～１０個のエトキシ単位又は１～３個のプロポキシ単位及び２～１５個のエトキシ単位を含む。

【０３９２】

１種を超える他の界面活性剤と組み合わせて用いることもできる両性界面活性剤の非限定的な例としては、以下が挙げられる：約８～約１８個の炭素原子を有する１つのアルキル部分と、約１～約３個の炭素原子を含むアルキル部分及びヒドロキシアルキル部分からなる群から選択される２つの部分とを含む水溶性アミンオキシド；並びに約１０～約１８個の炭素原子を含む１つのアルキル部分と、約１～約３個の炭素原子を有するアルキル部分及びヒドロキシアルキル部分からなる群から選択される部分とを含む水溶性スルホキシド。国際公開第０１／３２８１６号パンフレット、米国特許第４，６８１，７０４号明細書及び米国特許第４，１３３，７７９号明細書を参照されたい。好適な界面活性剤としては、いわゆるアミンオキシド、例えばラウリルジメチルアミンオキシド（「ラウラミンオキシド」）が挙げられる。

【０３９３】

両性界面活性剤の好ましい例は、アミンオキシドである。好ましいアミンオキシドは、アルキルジメチルアミンオキシド又はアルキルアミドプロピルジメチルアミンオキシド、より好ましくはアルキルジメチルアミンオキシド、特にヤシ油アルキルジメチルアミノオキシドである。アミンオキシドは、直鎖又は内部分岐アルキル部分を有することができる。典型的な直鎖アミンオキシドとしては、１つのＲ１＝Ｃ８～１８アルキル部分と、Ｃ１～Ｃ３アルキル基及びＣ１～Ｃ３ヒドロキシアルキル基からなる群から選択される２つのＲ２及びＲ３部分とを含む水溶性アミンオキシドが挙げられる。好ましくは、アミンオキシドは、式：
Ｒ１－Ｎ（Ｒ２）（Ｒ３）－Ｏ
（式中、Ｒ１は、Ｃ８～１８アルキルであり、Ｒ２及びＲ３は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、２－ヒドロキシエチル、２－ヒドロキシプロピル及び３－ヒドロキシプロピルからなる群から選択される）を特徴とする。直鎖アミンオキシド界面活性剤としては、特に、直鎖Ｃ１０～Ｃ１８アルキルジメチルアミンオキシド及び直鎖Ｃ８～Ｃ１２アルコキシエチルジヒドロキシエチルアミンオキシドが挙げられる。好ましいアミンオキシドとしては、直鎖Ｃ１０、直鎖Ｃ１０～Ｃ１２及び直鎖Ｃ１２～Ｃ１４アルキルジメチルアミンオキシドが挙げられる。本明細書において使用される「内部分岐（ｍｉｄ－ｂｒａｎｃｈｅｄ）」は、アミンオキシドが、ｎ１個の炭素原子を有する１つのアルキル部分を有し、このアルキル部分上に、ｎ２個の炭素原子を有する１つのアルキル分岐を有することを意味する。このアルキル分岐は、アルキル部分の窒素に対するα炭素上に位置する。アミンオキシドのこの種の分岐は当該技術分野において内部（ｉｎｔｅｒｎａｌ）アミンオキシドとしても知られている。ｎ１及びｎ２の炭素原子数の総和は、１０～２４、好ましくは１２～２０、より好ましくは１０～１６である。１つのアルキル部分の炭素原子数（ｎ１）は、この１つのアルキル部分と１つのアルキル分岐が対称となるように、１つのアルキル分岐の炭素原子数（ｎ２）とほぼ等しくなることが必要である。本明細書において使用される「対称」とは、本明細書において使用するための内部分岐アミンオキシド

の少なくとも５０重量％、より好ましくは少なくとも７５重量％～１００重量％の（ｎ１－ｎ２）の炭素原子数が５以下、好ましくは４以下、最も好ましくは０～４であることを意味する。アミンオキシドは、Ｃ１～Ｃ３アルキル、Ｃ１～Ｃ３ヒドロキシアルキル基又は平均約１～約３個のエチレンオキシド基を含むポリエチレンオキシド基から独立に選択される２つの部分を更に含む。好ましくは、この２つの部分はＣ１～Ｃ３アルキルから選択され、より好ましくは、両方共、Ｃ１アルキルとして選択される。

【０３９４】

本発明の好ましい実施形態においては、両性界面活性剤は、Ｃ８～Ｃ１８アルキル－ジメチルアミンオキシド及びＣ８～Ｃ１８アルキル－ジ（ヒドロキシエチル）アミンオキシドから選択される。

【０３９５】

洗浄用組成物は、１種を超える他の界面活性剤と組み合わせて用いることもできる両イオン性界面活性剤も含むことができる。

【０３９６】

好適な両イオン性界面活性剤としては、ベタイン、例えば、アルキルベタイン、アルキルアミドベタイン、アミドアゾリニウム（ａｍｉｄａｚｏｌｉｎｉｕｍ）ベタイン、スルホベタイン（ＩＮＣＩ：スルタイン（Ｓｕｌｔａｉｎｅ））に加えて、ホスホベタインが挙げられる。好適なベタイン及びスルホベタインは、以下の通りである（ＩＮＣＩに従って示す）：アーモンドアミドプロピルベタイン（Ａｌｍｏｎｄ ａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、アプリコットアミドプロピルベタイン（Ａｐｒｉｃｏｔａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、アボカドアミドプロピルベタイン（Ａｖｏｃａｄａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、ババスアミドプロピルベタイン（Ｂａｂａｓｓｕａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、ベヘナミドプロピルベタイン（Ｂｅｈｅｎａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、ベヘニルベタイン（Ｂｅｈｅｎｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、カノーラアミドプロピルベタイン（Ｃａｎｏｌ・ａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、カプリル／カプラミドプロピルベタイン（Ｃａｐｒｙｌ／Ｃａｐｒａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、カルニチン（Ｃａｒｎｉｔｉｎｅ）、セチルベタイン（Ｃｅｔｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、コカミドエチルベタイン（Ｃｏｃａｍｉｄｏｅｔｈｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、コカミドプロピルベタイン（Ｃｏｃａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、コカミドプロピルヒドロキシスルタイン（Ｃｏｃａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ Ｈｙｄｒｏｘｙｓｕｌｔａｉｎｅ）、ココベタイン（Ｃｏｃｏ ｂｅｔａｉｎｅ）、ココヒドロキシスルタイン（Ｃｏｃｏ Ｈｙｄｒｏｘｙｓｕｌｔａｉｎｅ）、ココ／オレアミドプロピルベタイン（Ｃｏｃｏ／Ｏｌｅａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、ココスルタイン（Ｃｏｃｏ Ｓｕｌｔａｉｎｅ）、デシルベタイン（Ｄｅｃｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、ジヒドロキシエチルオレイルグリシン（Ｄｉｈｙｄｒｏｘｙｅｔｈｙｌ Ｏｌｅｙｌ Ｇｌｙｃｉｎａｔｅ）、ジヒドロキシエチルダイズアルキルグリシン（Ｄｉｈｙｄｒｏｘｙｅｔｈｙｌ Ｓｏｙ Ｇｌｙｃｉｎａｔｅ）、ジヒドロキシエチルステアリルグリシン（Ｄｉｈｙｄｒｏｘｙｅｔｈｙｌ Ｓｔｅａｒｙｌ Ｇｌｙｃｉｎａｔｅ）、ジヒドロキシエチル牛脂アルキルグリシン（Ｄｉｈｙｄｒｏｘｙｅｔｈｙｌ Ｔａｌｌｏｗ Ｇｌｙｃｉｎａｔｅ）、ジメチコンプロピルＰＧベタイン（Ｄｉｍｅｔｈｉｃｏｎｅ Ｐｒｏｐｙｌ ｏｆ ＰＧ－ｂｅｔａｉｎｅ）、エルカミドプロピルヒドロキシスルタイン（Ｅｒｕｃａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ Ｈｙｄｒｏｘｙｓｕｌｔａｉｎｅ）、水添牛脂アルキルベタイン（Ｈｙｄｒｏｇｅｎａｔｅｄ Ｔａｌｌｏｗ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、イソステアラミドプロピルベタイン（Ｉｓｏｓｔｅａｒａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、ラウラミドプロピルベタイン（Ｌａｕｒａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、ラウリルベタイン（Ｌａｕｒｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、ラウリルヒドロキシスルタイン（Ｌａｕｒｙｌ Ｈｙｄｒｏｘｙｓｕｌｔａｉｎｅ）、ラウリルスルタイン（Ｌａｕｒｙｌ Ｓｕｌｔａｉｎｅ）、乳脂脂肪酸アミドプロピルベタイン（Ｍｉｌｋａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、ミンク油脂肪酸アミドプロピルベタイン（Ｍｉｎｋａｍｉｄｏｐｒｏｐ

ｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、ミリスタミドプロピルベタイン（Ｍｙｒｉｓｔａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、ミリスチルベタイン（Ｍｙｒｉｓｔｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、オレアミドプロピルベタイン（Ｏｌｅａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、オレアミドプロピルヒドロキシスルタイン（Ｏｌｅａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ Ｈｙｄｒｏｘｙｓｕｌｔａｉｎｅ）、オレイルベタイン（Ｏｌｅｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、オリーブアミドプロピルベタイン（Ｏｌｉｖａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、パーム油脂肪酸アミドプロピルベタイン（Ｐａｌｍａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、パルミタミドプロピルベタイン（Ｐａｌｍｉｔａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、パルミトイルカルニチン（Ｐａｌｍｉｔｏｙｌ Ｃａｒｎｉｔｉｎｅ）、パーム核油脂肪酸アミドプロピルベタイン（Ｐａｌｍ Ｋｅｒｎｅｌａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、ポリテトラフルオロエチレンアセトキシプロピルベタイン（Ｐｏｌｙｔｅｔｒａｆｌｕｏｒｏｅｔｈｙｌｅｎｅ Ａｃｅｔｏｘｙｐｒｏｐｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、リシノレイン酸アミドプロピルベタイン（Ｒｉｃｉｎｏｌｅａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、セサミドプロピルベタイン（Ｓｅｓａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、ダイズ油脂肪酸アミドプロピルベタイン（Ｓｏｙａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、ステアラミドプロピルベタイン（Ｓｔｅａｒａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、ステアリルベタイン（Ｓｔｅａｒｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、牛脂脂肪酸アミドプロピルベタイン（Ｔａｌｌｏｗａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）、タロウアミドプロピルヒドロキシスルタイン（Ｔａｌｌｏｗａｍ ｉｄｏｐｒｏｐｙｌ Ｈｙｄｒｏｘｙｓｕｌｔａｉｎｅ）、牛脂ベタイン（Ｔａｌｌｏｗ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、牛脂ジヒドロキシエチルベタイン（Ｔａｌｌｏｗ Ｄｉｈｙｄｒｏｘｙｅｔｈｙｌ ｏｆ ｂｅｔａｉｎｅ）、ウンデシレンアミドプロピルベタイン（Ｕｎｄｅｃｙｌｅｎａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）及びコムギ胚芽油脂肪酸アミドプロピルベタイン（Ｗｈｅａｔ Ｇｅｒｍａｍｉｄｏｐｒｏｐｙｌ ｂｅｔａｉｎｅ）。

【０３９７】

好ましいベタインは、例えばＣ$_{12}$～Ｃ$_{18}$アルキルベタイン及びスルホベタインである。両イオン性界面活性剤は、好ましくはベタイン界面活性剤、より好ましくはコカミドプロピルベタイン界面活性剤である。

【０３９８】

１種を超える他の界面活性剤と組み合わせて用いることもできるカチオン性界面活性剤の非限定的な例としては：最大２６個の炭素原子を有し得る４級アンモニウム界面活性剤が挙げられ、そのようなものとして、米国特許第６，１３６，７６９号明細書に述べられているアルコキシ化４級アンモニウム（ＡＱＡ）界面活性剤；米国特許第６，００４，９２２号明細書に述べられているジメチルヒドロキシエチル４級アンモニウム；ジメチルヒドロキシエチルラウリルアンモニウムクロリド；国際公開第９８／３５００２号パンフレット、国際公開第９８／３５００３号パンフレット、国際公開第９８／３５００４号パンフレット、国際公開第９８／３５００５号パンフレット及び国際公開第９８／３５００６号パンフレットに述べられているポリアミンカチオン性界面活性剤；米国特許第４，２２８，０４２号明細書、米国特許第４，２３９，６６０号明細書、米国特許第４，２６０，５２９号明細書及び米国特許第６，０２２，８４４号明細書に述べられているカチオン性エステル界面活性剤；並びに米国特許第６，２２１，８２５及び国際公開第００／４７７０８号パンフレットに述べられているアミノ界面活性剤、具体的にはアミドプロピルジメチルアミン（ＡＰＡ）が挙げられる。

【０３９９】

本発明による組成物は、少なくとも１種のビルダーを含むことができる。本発明に関連して、ビルダーと、他の箇所で「コビルダー」と称される成分とは区別しないものとする。ビルダーの例は、本明細書において、以後、錯形成剤とも称する錯形成剤、イオン交換化合物及び沈殿剤である。ビルダーは、クエン酸塩（ｃｉｔｒａｔｅ）、リン酸塩（ｐｈｏｓｐｈａｔｅ）、ケイ酸塩（ｓｉｌｉｃａｔｅ）、炭酸塩（ｃａｒｂｏｎａｔｅ）、ホ

スホン酸塩（ｐｈｏｓｐｈｏｎａｔｅ）、アミノカルボン酸塩（ａｍｉｎｏ　ｃａｒｂｏｘｙｌａｔｅ）及びポリカルボン酸塩（ｐｏｌｙｃａｒｂｏｘｙｌａｔｅ）から選択される。

【０４００】

本発明に関連するクエン酸塩という用語は、クエン酸のモノアルカリ金属塩及びジアルカリ金属塩、特にーナトリウム塩及び好ましくは三ナトリウム塩、クエン酸のアンモニウム塩又は置換アンモニウム塩に加えて、クエン酸を含む。クエン酸塩は、無水化合物として又は水和物として、例えば、クエン酸ナトリウム二水和物として使用することができる。クエン酸塩の量は、クエン酸三ナトリウム無水物を基準として算出する。

【０４０１】

リン酸塩という用語は、メタリン酸ナトリウム、オルトリン酸ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム及びポリリン酸塩、例えば、トリポリリン酸ナトリウムを含む。しかしながら、好ましくは、本発明による組成物は、リン酸塩及びポリリン酸塩を含まず、これにはリン酸水素塩も含まれ、例えば、リン酸三ナトリウム、トリポリリン酸五ナトリウム及びメタリン酸六ナトリウムを含まない（「リン酸塩フリー」）。本発明に関連する範囲内における、リン酸塩及びポリリン酸塩に関する「含まない」は、重量分析により求められたリン酸塩及びポリリン酸塩全体の含有量が、各組成物の１０ｐｐｍ～０．２重量％の範囲にあることを意味すると理解すべきである。

【０４０２】

炭酸塩という用語は、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属炭酸水素塩を含み、ナトリウム塩が好ましい。Na_2CO_3が特に好ましい。

【０４０３】

ホスホン酸塩は、例えば、ヒドロキシアルカンホスホン酸塩及びアミノアルカンホスホン酸塩である。ヒドロキシアルカンホスホン酸塩の中では、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸塩（ＨＥＤＰ）がビルダーとして特に重要である。これはナトリウム塩として使用することが好ましく、二ナトリウム塩は中性であり、四ナトリウム塩はアルカリ性である（ｐＨ９）。好適なアミノアルカンホスホン酸塩は、好ましくはエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸塩（ＥＤＴＭＰ）、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸塩（ＤＴＰＭＰ）に加えて、これらのより高級な類似体である。これらは、好ましくは、中性で反応する（ｎｅｕｔｒａｌｌｙ　ｒｅａｃｔｉｎｇ）ナトリウム塩の形態、例えば、ＥＤＴＭＰの六ナトリウム塩として又はＤＴＰＭＰの七及び八ナトリウム塩として使用される。

【０４０４】

アミノカルボン酸塩及びポリカルボン酸塩の例は、ニトリロトリ酢酸塩、エチレンジアミンテトラ酢酸塩、ジエチレントリアミンペンタ酢酸塩、トリエチレンテトラアミンヘキサ酢酸塩、プロピレンジアミン四酢酸、エタノール－ジグリシン、メチルグリシンジ酢酸塩及びグルタミンジ酢酸塩である。アミノカルボン酸塩及びポリカルボン酸塩という用語は、これらのそれぞれの無置換又は置換アンモニウム塩及びアルカリ金属塩、例えば、ナトリウム塩、特に、それぞれの完全に中和された化合物も含む。

【０４０５】

本発明に関連するケイ酸塩としては、特に、二ケイ酸ナトリウム及びメタケイ酸ナトリウム、アルミノケイ酸塩、例えば、ゼオライト及び層状ケイ酸塩など、特に、式α－$Na_2Si_2O_5$、β－$Na_2Si_2O_5$及びδ－$Na_2Si_2O_5$を有するものが挙げられる。

【０４０６】

本発明による組成物は、上に述べていない物質から選択される１種又は複数種のビルダーを含むこともできる。ビルダーは、例えば、α－ヒドロキシプロピオン酸及び酸化デンプンである。

【０４０７】

本発明の一実施形態において、ビルダーは、ポリカルボン酸塩から選択される。「ポリ

カルボン酸塩」という用語は、非高分子多価カルボン酸塩、例えば、コハク酸、C_2～C_{16}アルキルジコハク酸塩、C_2～C_{16}アルケニルジコハク酸塩、エチレンジアミンＮ，Ｎ’－ジコハク酸、酒石酸二酢酸エステル塩（ｔａｒｔａｒｉｃ ａｃｉｄ ｄｉａｃｅｔａｔｅ）、アルカリ金属マロン酸塩、酒石酸モノ酢酸エステル塩（ｔａｒｔａｒｉｃ ａｃｉｄ ｍｏｎｏａｃｅｔａｔｅ）、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸及びシクロペンタンテトラカルボン酸を含む。

【０４０８】

ポリカルボン酸塩のオリゴマー又はポリマーは、例えば、ポリアスパラギン酸、又は特に、（メタ）アクリル酸ホモポリマー又は（メタ）アクリル酸コポリマーのアルカリ金属塩である。

【０４０９】

好適なコモノマーは、モノエチレン性不飽和ジカルボン酸、例えば、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸及びシトラコン酸である。好適なポリマーは、特にポリアクリル酸であり、好ましくは、重量平均分子量M_wが２０００～４００００ｇ／ｍｏｌの範囲、好ましくは２０００～１００００ｇ／ｍｏｌの範囲、特に３０００～８０００ｇ／ｍｏｌの範囲にあるポリアクリル酸である。他の好適なポリカルボキシレートコポリマーは、特に、アクリル酸とメタクリル酸とのコポリマー及びアクリル酸又はメタクリル酸とマレイン酸及び／又はフマル酸とのコポリマーである。

【０４１０】

モノエチレン性不飽和C_3～C_{10}モノ若しくはC_4～C_{10}ジカルボン酸又はこれらの無水物、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸及びシトラコン酸からなる群から選択される少なくとも１種のモノマーと、以下に列挙するものなどの少なくとも１種の親水又は疎水変性されたコモノマーとのコポリマーを使用することも可能である。

【０４１１】

好適な疎水性コモノマーは、例えば、イソブテン、ジイソブテン、ブテン、ペンテン、ヘキサン及びスチレン、１０個以上の炭素原子を有するオレフィン又はその混合物、例えば、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－ヘキサデセン、１－オクタデセン、１－エイコセン、１－ドコセン、１－テトラコセン及び１－ヘキサコセン、C_{22}－α－オレフィン、C_{20}～C_{24}－α－オレフィンと１分子当たり平均１２～１００個の炭素原子を有するポリイソブテンとの混合物などである。

【０４１２】

好適な親水性コモノマーは、スルホネート基又はホスホネート基を有するモノマーに加えて、ヒドロキシル官能性又はアルキレンオキシド基を有する非イオン性モノマーである。その例として：アリルアルコール、イソプレノール、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリ（プロピレンオキシド－ｃｏ－エチレンオキシド）（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリブチレングリコール（メタ）アクリレート及びエトキシポリ（プロピレンオキシド－ｃｏ－エチレンオキシド）（メタ）アクリレートを挙げることができる。この場合のポリアルキレングリコールは、１分子当たり３～５０個、特に５～４０個、とりわけ１０～３０個のアルキレンオキシド単位を含むことができる。

【０４１３】

本明細書において特に好ましいスルホン酸基含有モノマーは、１－アクリルアミド－１－プロパンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－プロパンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、２－メタクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、３－メタクリルアミド－２－ヒドロキシプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸、２－ヒドロキシ－３－（２－プロペニルオキシ）プロパンスルホン酸、２－メチ

ル－２－プロペン－１－スルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、３－スルホプロピルアクリレート、２－スルホエチルメタクリレート、３－スルホプロピルメタクリレート、スルホメタクリルアミド、スルホメチルメタクリルアミド及び前記酸の塩、例えば、これらのナトリウム、カリウム又はアンモニウム塩である。

【０４１４】

特に好ましいホスホネート基含有モノマーは、ビニルホスホン酸及びその塩である。

【０４１５】

更に、両性ポリマーをビルダーとして使用することもできる。

【０４１６】

本発明による組成物、特に固形配合物の場合は、ビルダーを、例えば、合計０．１～７０重量％、好ましくは１０～５０重量％、好ましくは２０重量％以下の範囲で含むことができる。本発明による液体配合物は、好ましくは、ビルダーを０．１～８重量％の範囲で含む。

【０４１７】

本発明による配合物は、１種又は複数種のアルカリ源（ａｌｋａｌｉ　ｃａｒｒｉｅｒ）を含むことができる。アルカリ源は、例えば、アルカリ性のｐＨが所望される場合、ｐＨを確実に少なくとも９にする。例えば、上に述べたアルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩及びアルカリ金属メタケイ酸塩に加えて、アルカリ金属水酸化物も適している。好ましいアルカリ金属は、各場合において、カリウムであり、ナトリウムが特に好ましい。本発明の一実施形態においては、アミン、好ましくはアルカノールアミン、より好ましくはトリエタノールアミンを使用して、ｐＨを＞７に調整する。

【０４１８】

本発明の一実施形態において、本発明による洗濯用配合物は、少なくとも１種の酵素を更に含む。

【０４１９】

有用な酵素は、例えば、リパーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼ並びに上述の種類の少なくとも２種の組合せから選択される１種又は複数種の加水分解酵素である。

【０４２０】

この種の酵素は、洗浄に有効な量を提供するのに十分な水準で組み込むことができる。好ましい量は、活性酵素が本発明による洗剤組成物の０．００１重量％～５重量％の範囲となる量である。酵素と一緒に、例えば、カルシウムイオン、ホウ酸、ボロン酸、プロピレングリコール及び短鎖カルボン酸などの酵素安定化系も使用することができる。本発明に関連する短鎖カルボン酸は、１分子当たり１～３個の炭素原子を有するモノカルボン酸から、及び１分子当たり２～６個の炭素原子を有するジカルボン酸から選択される。好ましい例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、コハク酸、$HOOC(CH_2)_3COOH$、アジピン酸及び上に述べたものの少なくとも２種の混合物に加えて、それぞれのナトリウム及びカリウム塩である。

【０４２１】

好ましくは、この少なくとも１種の酵素は洗剤酵素である。

【０４２２】

一実施形態において、この酵素は、オキシドレダクターゼ（ＥＣ　１）、トランスフェラーゼ（ＥＣ　２）、ヒドロラーゼ（ＥＣ　３）、リアーゼ（ＥＣ　４）、イソメラーゼ（ＥＣ　５）又はリガーゼ（ＥＣ　６）に分類されるものである。このＥＣ番号の割り当ては、１９９３～１９９９年に出版された補遺を含む、国際生化学分子生物学連合（Ｎｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ　Ｃｏｍｍｉｔｔｅｅ　ｏｆ　ｔｈｅ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｕｎｉｏｎ　ｏｆ　Ｂｉｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ａｎｄ　Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｂｉｏｌｏｇｙ）の勧告による酵素命名法（Ｅｎｚｙｍｅ　Ｎｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ，　Ｒｅｃｏｍｍｅｎｄａｔｉｏｎｓ）（１９９２）に準ずる。好ましくは、酵素はヒドロラー

ゼ（ＥＣ　３）である。
【０４２３】
好ましい実施形態において、酵素は：
プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、マンナナーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ、ペルオキシダーゼ、キシラナーゼ、クチナーゼ、ペクチン酸リアーゼ、ケラチナーゼ、レダクターゼ、オキシダーゼ、フェノールオキシダーゼ、リポキシゲナーゼ、リグニナーゼ、プルラナーゼ、タンナーゼ、ペントサナーゼ、マラナーゼ、ベータ－グルカナーゼ、アラビノシダーゼ、ヒアルロニダーゼ、コンドロイチナーゼ、ラッカーゼ、ヌクレアーゼ、デオキシリボヌクレアーゼ、ホスホジエステラーゼ、フィターゼ、カルボヒドラーゼ、ガラクタナーゼ、キサンタナーゼ、キシログルカナーゼ、オキシドレダクターゼ、ペルヒドロラーゼ、アミノペプチダーゼ、アスパラギナーゼ、カルボヒドラーゼ、カルボキシペプチダーゼ、カタラーゼ、キチナーゼ、シクロデキストリングリコシルトランスフェラーゼ、アルファ－ガラクトシダーゼ、ベータ－ガラクトシダーゼ、グルコアミラーゼ、アルファ－グルコシダーゼ、ベータ－グルコシダーゼ、インベルターゼ、リボヌクレアーゼ、トランスグルタミナーゼ、及びディスパーシン（ｄｉｓｐｅｒｓｉｎ）並びに上に述べた種類の少なくとも２種の組合せからなる群から選択される。より好ましくは、酵素は、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、マンナナーゼ、キシラナーゼ、デオキシリボヌクレアーゼ、ディスパーシン、ペクチナーゼ、オキシドレダクターゼ及びクチナーゼ並びに上に述べた種類の少なくとも２種の組合せからなる群から選択される。最も好ましくは、酵素は、プロテアーゼ、好ましくは、セリンプロテアーゼ、より好ましくは、サブチリシンプロテアーゼである。
【０４２４】
好ましくは、プロテアーゼは、欧州特許第１９２１１４７Ｂ１号明細書の配列番号２２との配列相同性が少なくとも９０％であり、アミノ酸置換Ｒ１０１Ｅ（ＢＰＮ残基の番号付けに従う）を有するプロテアーゼである。好ましくは、アミラーゼは、国際公開第２０２１０３２８８１Ａ１号パンフレットの配列番号５４との配列相同性が少なくとも９０％であるアミラーゼである。
【０４２５】
このような酵素は、本組成物に、有益な効果、好ましくは一次洗浄効果及び／又は黒ずみ汚れ防止若しくはピリング防止効果（例えば、セルラーゼの場合）のような二次洗浄効果を達成するために有効な量を提供するのに十分な水準で組み込むことができる。好ましくは、酵素は、組成物中に、酵素タンパク質が組成物の重量の約０．０００１％～約５％、好ましくは約０．０００１％～約２％、より好ましくは約０．０００１％～約１％、更に好ましくは約０．００１％～約０．５％となる水準で存在する。
【０４２６】
好ましくは、酵素含有組成物は、酵素安定化系を更に含む。
【０４２７】
好ましくは、本明細書に記載する酵素含有組成物は、酵素安定化系を、組成物の重量に対し約０．００１％～約１０％、約０．００５％～約８％又は約０．０１％～約６％含む。酵素安定化系は、酵素に適合する任意の安定化系とすることができる。
【０４２８】
好ましくは、酵素安定化系は、ポリオール（好ましくは、１，３－プロパンジオール、エチレングリコール、グリセロール、１，２－プロパンジオール又はソルビトール）、無機塩（好ましくは、ＣａＣｌ２、ＭｇＣｌ２又はＮａＣｌ）、短鎖（好ましくは、Ｃ１～Ｃ３）カルボン酸又はその塩（好ましくは、ギ酸、ギ酸塩（好ましくは、ギ酸ナトリウム）、酢酸、酢酸塩又は乳酸塩）、ホウ酸塩、ホウ酸、ボロン酸（好ましくは、４－ホルミルフェニルボロン酸（４－ＦＰＢＡ））、ペプチドアルデヒド、ペプチドアセタール及びペプチドアルデヒドハイドロサルファイト付加物からなる群から選択される少なくとも１種の化合物を含む。好ましくは、酵素安定化系は、塩、ポリオール及び短鎖カルボン酸か

らなる群から選択される化合物の少なくとも２種の組合せ、ホウ酸塩、ホウ酸、ボロン酸（好ましくは、４－ホルミルフェニルボロン酸（４－ＦＰＢＡ））、ペプチドアルデヒド、ペプチドアセタール及びペプチドアルデヒドハイドロサルファイト付加物からなる群から選択される好ましくは１種又は複数種の化合物を含む。特に、組成物中にプロテアーゼが存在する場合、好ましくは、ホウ酸塩、ホウ酸、ボロン酸（好ましくは、４－ＦＰＢＡ）、ペプチドアルデヒド（好ましくは、Ｚ－ＶＡＬ－Ｈ又はＺ－ＧＡＹ－Ｈのようなペプチドアルデヒド）、ペプチドアセタール及びペプチドアルデヒドハイドロサルファイト付加物から選択されるプロテアーゼ阻害剤を添加することができる。

【０４２９】

本発明による組成物は、１種又は複数種の漂白剤（ブリーチ剤）を含むことができる。

【０４３０】

好ましいブリーチ剤は、無水の又は例えば一水和物として若しくは四水和物としての若しくはいわゆる二水和物の過ホウ酸ナトリウム、無水の又は例えば一水和物としての過炭酸ナトリウム及び過硫酸ナトリウムから選択され、この「過硫酸（ｐｅｒｓｕｌｆａｔｅ）」という用語は、各場合において、過酸H_2SO_5の塩に加えてペルオキソ二硫酸塩も含む。

【０４３１】

これに関連して、アルカリ金属塩は、各場合において、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属過ホウ酸水素塩及びアルカリ金属過硫酸水素塩とすることもできる。しかしながら、各場合において、二アルカリ金属塩が好ましい。

【０４３２】

本発明による配合物は、１種又は複数種の漂白触媒を含む。漂白触媒は、オキサジリジニウム系漂白触媒、漂白促進性遷移金属塩又は遷移金属錯体、例えば、マンガン－、鉄－、コバルト－、ルテニウム－又はモリブデン－サレン錯体又はカルボニル錯体などから選択することができる。マンガン、鉄、コバルト、ルテニウム、モリブデン、チタン、バナジウム及び銅の、窒素含有三脚配位子との錯体に加えて、コバルト－、鉄－、銅－及びルテニウム－アミン錯体も漂白触媒として使用することができる。

【０４３３】

本発明による配合物は、１種又は複数種の漂白活性化剤、例えば、テトラアセチルエチレンジアミン、テトラアセチルメチレンジアミン、テトラアセチルグリコールウリル、テトラアセチルヘキシレンジアミン、アシル化フェノールスルホン酸塩、例えば、ｎ－ノナノイル－又はイソノナノイルオキシベンゼンスルホン酸塩など、Ｎ－メチルモルホリニウムアセトニトリル塩（「ＭＭＡ塩」）、トリメチルアンモニウムアセトニトリル塩、Ｎ－アシルイミド、例えば、Ｎ－ノナノイルスクシンイミドなど、１，５－ジアセチル－２，２－ジオキソヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン（「ＤＡＤＨＴ」）又はニトリルクワット（ｎｉｔｒｉｌｅ　ｑｕａｔ）（トリメチルアンモニウムアセトニトリル塩）を含むことができる。

【０４３４】

本発明による配合物は、１種又は複数種の腐食抑制剤を含むことができる。この場合、これは金属の腐食を抑制する化合物を含むと理解すべきである。好適な腐食抑制剤の例は、トリアゾール、特にベンゾトリアゾール、ビスベンゾトリアゾール、アミノトリアゾール、アルキルアミノトリアゾールに加えて、フェノール誘導体、例えば、ヒドロキノン、ピロカテコール、ヒドロキシヒドロキノン、没食子酸、フロログルシノール又はピロガロールなどである。

【０４３５】

本発明の一実施形態において、本発明による配合物は、腐食抑制剤を０．１～１．５重量％の範囲の総量で含む。

【０４３６】

本発明による配合物は、更なる洗浄性ポリマー及び／又はソイルリリースポリマーも含むことができる。

【０４３７】
追加の洗浄性ポリマーとしては、これらに限定されるものではないが、「多官能性ポリエチレンイミン」（例えば、ＢＡＳＦの Ｓｏｋａｌａｎ（登録商標）ＨＰ２０）及び／又は「多官能性ジアミン」（例えば、ＢＡＳＦの Ｓｏｋａｌａｎ（登録商標）ＨＰ９６）を挙げることができる。このような多官能性ポリエチレンイミンは、典型的には、重量平均分子量M_wが３０００～２５００００ｇ／ｍｏｌの範囲、好ましくは５０００～２０００００ｇ／ｍｏｌの範囲、より好ましくは８０００～１０００００ｇ／ｍｏｌの範囲、より好ましくは８０００～５００００ｇ／ｍｏｌの範囲、より好ましくは１００００～３００００ｇ／ｍｏｌの範囲、最も好ましくは１００００～２００００ｇ／ｍｏｌの範囲にあるエトキシ化ポリエチレンイミンである。好適な多官能性ポリエチレンイミンは、エチレンオキシド側鎖を、材料の総重量を基準として、８０重量％～９９重量％、好ましくは８５重量％～９９重量％、より好ましくは９０重量％～９８重量％、最も好ましくは９３重量％～９７重量％又は９４重量％～９６重量％有する。エトキシ化ポリエチレンイミンは、典型的には、ポリエチレンイミンのコア及びポリエチレンオキシドのシェルをベースとする。好適なポリエチレンイミンコア分子は、重量平均分子量M_wが５００～５０００ｇ／ｍｏｌの範囲にあるポリエチレンイミンである。好ましくは、分子量が５００～１０００ｇ／ｍｏｌであるものが使用され、更に好ましくは、M_wは６００～８００ｇ／ｍｏｌである。その場合、エトキシ化ポリマーは、ＮＨ官能基当たり平均５～５０個、好ましくは１０～３５個、更に好ましくは２０～３５個のエチレンオキシド（ＥＯ）単位を有する。

【０４３８】
好適な多官能性ジアミンは、典型的には、更に４級化されており、任意選択的に硫酸化されている、エトキシ化Ｃ２～Ｃ１２アルキレンジアミン、好ましくはヘキサメチレンジアミンである。典型的な多官能性ジアミンの重量平均分子量M_wは、２０００～１００００ｇ／ｍｏｌの範囲、より好ましくは３０００～８０００ｇ／ｍｏｌの範囲、最も好ましくは４０００～６０００ｇ／ｍｏｌの範囲にある。本発明の好ましい実施形態において、更に４級化及び硫酸化されたエトキシ化ヘキサメチレンジアミンを用いることができ、これは、ＮＨ基当たり平均１０～５０個、好ましくは１５～４０個、更に好ましくは２０～３０個のエチレンオキシド（ＥＯ）基を含み、好ましくは、２個のカチオン性アンモニウム基及び２個のアニオン性サルフェート基を有する。

【０４３９】
本発明の好ましい実施形態において、洗浄用組成物は、洗濯用洗剤の洗浄性能、好ましくは汚れ除去能力、特にポリエステル布帛上の粒子汚れの一次洗浄力などを改善するために、少なくとも１種の多官能性ポリエチレンイミン及び／又は少なくとも１種の多官能性ジアミンを含有し得る。上の記載による多官能性ポリエチレンイミン又は多官能性ジアミン又はこれらの混合物は、洗濯用洗剤及び洗浄用組成物に、他の成分及び水及び／又は溶媒を含む具体的な組成物全体を基準として、概して０．０５～１５重量％、好ましくは０．１～１０重量％、より好ましくは０．２５～５重量％、更にはは２重量％以下という少ない量で添加することができる。

【０４４０】
したがって、本発明の一態様は、（ｉ）少なくとも１種の本発明ポリマーと、（ｉｉ）多官能性ポリエチレンイミン及び多官能性ジアミン及びこれらの混合物から選択される少なくとも１種の化合物と、を含む、洗濯用洗剤組成物、特に、液体洗濯用洗剤にある。

【０４４１】
本発明の一実施形態において、少なくとも１種の本発明ポリマーと、（ｉｉ）多官能性ポリエチレンイミン及び多官能性ジアミン及びこれらの混合物から選択される少なくとも１種の化合物との比は、１０：１～１：１０、好ましくは５：１～１：５、より好ましくは３：１～１：３である。

【０４４２】
本発明ポリマーを含む洗濯用配合物は、少なくとも１種の抗菌剤も含むことができる。

【０４４３】
抗菌剤は、微生物を死滅させるか又はその増殖若しくは繁殖を阻害する化合物である。微生物は細菌、酵母又はカビであり得る。防腐剤は、汚染微生物を死滅させるか又はその増殖を阻害することによって製品及び組成物の本来の性能、特性及び完全性を維持するために、水性製品及び組成物に添加することができる抗菌剤である。
【０４４４】
この組成物／配合物は、特許国際公開第２０２１／１１５９１２Ａ１号パンフレット（「Ｆｏｒｍｕｌａｔｉｏｎｓ ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ ａ ｈｙｄｒｏｐｈｏｂｉｃａｌｌｙ ｍｏｄｉｆｉｅｄ ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅｉｍｉｎｅ ａｎｄ ｏｎｅ ｏｒ ｍｏｒｅ ｅｎｚｙｍｅｓ」）の３５～３９頁に列挙されている１種又は複数種の抗菌剤及び／又は防腐剤を含むことができる。
【０４４５】
以下に示す抗菌剤及び／又は防腐剤はいずれも、洗浄用組成物並びに布地ケア及びホームケア製品用として、具体的には洗濯用配合物用として特に興味深いものである：
４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテル（他の名称：５－クロロ－２－（４－クロロフェノキシ）フェノール（Ｄｉｃｌｏｓａｎ、ＤＣＰＰ）、Ｔｉｎｏｓａｎ（登録商標）ＨＰ １００（１，２－プロピレングリコール中ＤＣＰＰ３０重量％）；２－フェノキシエタノール（他の名称：フェノキシエタノール、メチルフェニルグリコール、フェノキセトール、エチレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、２－（フェノキシ）エタノール、２－フェノキシ－１－エタノール）；２－ブロモ－２－ニトロプロパン－１，３－ジオール（他の名称：２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール、ブロノポール）；グルタルアルデヒド（他の名称：１，５－ペンタンジアール、ペンタン－１，５－ジアール、グルタラール、グルタルジアルデヒド）；グリオキサール（他の名称：エタンジアール、オキシルアルデヒド、１，２－エタンジアール）；５－ブロモ－５－ニトロ－１，３－ジオキサン（他の名称：５－ブロモ－５－ニトロ－ｍ－ジオキサン、Ｂｒｏｎｉｄｏｘ（登録商標））；フェノキシプロパノール（他の名称：プロピレングリコールフェニルエーテル、フェノキシイソプロパノール１－フェノキシ－２－プロパノール、２－フェノキシ－１－プロパノール）；グルコプロタミン（Ｇｌｕｃｏｐｒｏｔａｍｉｎｅ）（化学的説明：グルタミン酸及びアルキルプロピレンジアミンの反応生成物、他の名称：グルコプロタミン５０）；シクロヘキシルヒドロキシルジアゼニウム－１－オキシド、カリウム塩（他の名称：Ｎ－シクロヘキシル－ジアゼニウムジオキシド、カリウムＨＤＯ、Ｘｙｌｉｇｅｎｅ）；ギ酸（他の名称：メタン酸、Ｐｒｏｔｅｃｔｏｌ（登録商標）ＦＭ、Ｐｒｏｔｅｃｔｏｌ（登録商標）ＦＭ ７５、Ｐｒｏｔｅｃｔｏｌ（登録商標）ＦＭ ８５、Ｐｒｏｔｅｃｔｏｌ（登録商標）ＦＭ ９９、Ｌｕｔｅｎｓｏｌ（登録商標）ＦＭ）及びその塩（例えば、ギ酸ナトリウム）；テトラヒドロ－３，５－ジメチル－１，３，５－チアジアジン－２－チオン（他の名称：３，５－ジメチル－１，３－５－チアジアジナン－２－チオン、ダゾメット；２，４－ジクロロベンジルアルコール（他の名称：ジクロロベンジルアルコール、２，４－ジクロロ－ベンゼンメタノール、（２，４－ジクロロ－フェニル）－メタノール、ＤＣＢＡ）；１－プロパノール（他の名称：ｎ－プロパノール、プロパン－１－オール、ｎ－プロピルアルコール；１，３，５－トリス－（２－ヒドロキシエチル）－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン（他の名称：ヘキシヒドロトリアジン（ｈｅｘｙｈｙｄｒｏｔｒｉａｚｉｎ）、トリス（ヒドロエチル）－ヘキシヒドロトリアジン（ｈｅｘｙｈｙｄｒｏｔｒｉａｚｉｎ）、ヘキシヒドロ（ｈｅｘｙｈｙｄｒｏ）－１，３－５－トリス（２－ヒドロキシエチル）－ｓ－トリアジン、２，２’，２’’－（ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－１，３，５－トリイル）トリエタノール；２－ブチル－ベンゾ［ｄ］イソチアゾール－３－オン（「ＢＢＩＴ」）；２－メチル－２Ｈ－イソチアゾール－３－オン（「ＭＩＴ」）；２－オクチル－２Ｈ－イソチアゾール－３－オン（「ＯＩＴ」）；５－クロロ－２－メチル－２Ｈ－イソチアゾール－３－オン（「ＣＩＴ」又は「ＣＭＩＴ」）；５－クロロ－２－メチル－２Ｈ－イソチアゾール－３－オン（「ＣＭＩＴ」）と２－メチル－２Ｈ－イソチ

アゾール－３－オン（「ＭＩＴ」）との混合物（ＣＭＩＴ／ＭＩＴの混合物）；１，２－ベンズイソチアゾール－３（２Ｈ）－オン（「ＢＩＴ」）；ヘキサ－２，４－ジエン酸（慣用名「ソルビン酸」）及びその塩、例えば、ソルビン酸カルシウム、ソルビン酸ナトリウム；（Ｅ，Ｅ）－ヘキサ－２，４－ジエン酸カリウム（ソルビン酸カリウム）；乳酸及びその塩；Ｌ－（＋）－乳酸；特に、乳酸ナトリウム；安息香酸及びその安息香酸の塩、例えば、安息香酸ナトリウム、安息香酸アンモニウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、ＭＥＡ－安息香酸、安息香酸カリウム；サリチル酸及びその塩、例えば、サリチル酸カルシウム、サリチル酸マグネシウム、サリチル酸ＭＥＡ、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、サリチル酸ＴＥＡ；塩化ベンザルコニウム、臭化ベンザルコニウム、サッカリン酸ベンザルコニウム（ｂｅｎｚａｌｋｏｎｉｕｍ　ｓａｃｃｈａｒｉｎａｔｅ）；塩化ジデシルジメチルアンモニウム（「ＤＤＡＣ」）；Ｎ－（３－アミノプロピル）－Ｎ－ドデシルプロパン－１，３－ジアミン（「ジアミン」）；過酢酸；過酸化水素。

【０４４６】

少なくとも１種の抗菌剤又は防腐剤を、本発明の組成物に組成物の総重量に対し０．００１～１０％の濃度で添加することができる。

【０４４７】

好ましくは、本組成物は、２－フェノキシエタノールを０．１～２％の濃度で、又は４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテル（ＤＣＰＰ）を０．００５～０．６％の濃度で含有する。

【０４４８】

本発明はまた、本発明による水性組成物を、微生物による汚染又は増殖から保護する方法を包含し、この方法は、少なくとも１種の抗菌剤又は防腐剤、好ましくは２－フェノキシエタノールを添加することを含む。

【０４４９】

本発明はまた、４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテル（ＤＣＰＰ）を含有する固形洗濯用洗剤（例えば、粉末、顆粒、カプセル、錠剤、棒状体など）、液体洗濯用洗剤、柔軟剤又は濯ぎ後処理剤で処理した後の繊維製品に抗菌効果を付与する方法にも関する。

【０４５０】

本発明による配合物はまた、水及び／又は追加の有機溶媒、例えば、エタノール又はプロピレングリコールも含むことができる。

【０４５１】

更なる任意選択的な成分は、粘度調整剤、カチオン性界面活性剤、起泡促進又は抑泡剤（ｆｏａｍ　ｒｅｄｕｃｉｎｇ　ａｇｅｎｔ）、香料、染料、蛍光増白剤及び色移り防止剤とすることができるが、これらに限定されない。

【０４５２】

（ｂ）食器洗浄用組成物

本発明の他の態様は、上に記載した少なくとも１種の本発明ポリマーを含む食器洗浄用組成物にもある。

【０４５３】

したがって、本発明の一態様は、上に記載した本発明ポリマーの、食器手洗い洗浄用又は自動食器洗浄用途などの食器洗浄用途における使用にもある。

【０４５４】

本発明による食器洗浄用組成物は、液体、半液体、クリーム、ローション、ジェル又は固形組成物の形態とすることができ、固形の実施形態は、例えば、粉末及び錠剤を包含する。液体組成物は、典型的には食器手洗い洗浄用途に好ましく、一方、固形配合物及び小袋配合物（小袋は液体成分に加えて固体も含有し得る）は、典型的には自動食器洗浄用組成物に好ましいが、世界の一部の地域では、液体自動食器洗浄用組成物も用いられているため、当然ながら、これも「食器洗浄用組成物」という用語に包含される。

【０４５５】
食器洗浄用組成物は、飲用及び他のグラス、ビーカー、皿並びに深鍋及び平鍋などの調理器具並びにフォーク、スプーン、ナイフなどといったカトラリーなどの食器類並びに金属及びガラス表面に直接的又は間接的に適用することが意図されている。
【０４５６】
食器類、金属及び／又はガラス表面を洗浄する本発明の方法は、好ましくは液体形態にある食器洗浄用組成物を、直接又は洗浄用具を用いて、すなわち希釈せずに表面に適用するステップを含む。組成物は、適用前に大幅に希釈することなく（そのまま）、被処理表面に直接適用するか、且つ／又は食器用布巾（ｄｉｓｈ　ｃｌｏｔｈ）、スポンジ又は食器洗浄ブラシなどの洗浄器具若しくは洗浄用具に適用する。洗浄器具又は用具は、好ましくは、そこに組成物を送り出す前又は後に湿らせる。本発明の方法において、組成物は、希釈形態で適用することもできる。
【０４５７】
少なくとも１種の本発明ポリマーを含む本発明の配合物は、無希釈でも希釈して適用しても優れた洗浄性能を発揮する、すなわち、極めて優れた脱脂性を示す。本発明のポリマーが存在することにより、たとえ使用される界面活性剤の量が従来の組成物よりも少なくてさえも、食器類、金属及び／又はガラス表面から脂肪及び／又は油性の汚れを除去するための労力が低減される。
【０４５８】
好ましくは、本組成物は、優れた油脂洗浄（脱脂）性能、泡持ち及び／又は低温曝露時の粘度調整のしやすさが得られるように配合され、好ましくは少なくとも２つ、より好ましくは３つ全ての性能が、本発明の食器洗浄用組成物に存在する。本発明の食器手洗い洗浄用組成物の任意選択的な（好ましくは存在する）更なる利点としては、汚れの除去、ツヤ出し及び／又は手の保護が挙げられ、より好ましくは、この更なる利点の少なくとも２つ、最も好ましくは３つ全てが本発明の食器洗浄用組成物に存在する。
【０４５９】
本発明の一実施形態において、本発明のポリマーは、少なくとも１種の界面活性剤、好ましくは少なくとも１種のアニオン性界面活性剤を追加で含む食器手洗い洗浄用配合物の一構成成分である。
【０４６０】
本発明の他の実施形態において、本発明のポリマーは、少なくとも１種のアニオン性界面活性剤並びに好ましくは両性界面活性剤及び／又は両イオン性界面活性剤から選択される少なくとも１種の他の界面活性剤を追加で含む、食器手洗い洗浄用配合物の一構成成分である。本発明の好ましい実施形態において、食器手洗い洗浄用配合物は、洗剤組成物の起泡力、洗浄力及び／又は低刺激性を支援するために、少なくとも１種の両性界面活性剤、好ましくはアミンオキシド又は少なくとも１種の両イオン性界面活性剤、好ましくはベタイン又はこれらの混合物を含む。
【０４６１】
好適なアニオン性界面活性剤の例は、洗濯用組成物に関して既に上に説明した通りである。食器洗浄用組成物に好ましいアニオン性界面活性剤は、Ｃ１０～Ｃ１５直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、１～５個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエーテル硫酸エステル塩及びＣ１０～Ｃ１８アルキル硫酸エステル塩から選択される。
【０４６２】
好ましくは、本発明の食器手洗い洗浄用洗剤配合物は、上に述べた１種又は複数種のアニオン性界面活性剤を、他の成分並びに水及び／又は溶媒を含む具体的な組成物全体を基準として、少なくとも１重量％～５０重量％の範囲、好ましくは約３重量％以上～約３５重量％以下の範囲、より好ましくは５重量％以上～３０重量％以下の範囲、最も好ましくは５重量％以上～２０重量％以下の範囲で含む。
【０４６３】
本発明の食器洗浄用組成物は、少なくとも１種の両性界面活性剤を含み得る。

【０４６４】
食器洗浄用組成物に好適な両性界面活性剤の例は、洗濯用組成物に関して既に上に説明した通りである。
【０４６５】
食器洗浄用組成物に好ましい両性界面活性剤は、Ｃ８～Ｃ１８アルキル－ジメチルアミンオキシド及びＣ８～Ｃ１８アルキル－ジ（ヒドロキシエチル）アミンオキシドから選択される。
【０４６６】
本発明の食器手洗い洗浄用洗剤組成物は、好ましくは、両性界面活性剤、好ましくはアミンオキシド界面活性剤を、組成物の１重量％～１５重量％、好ましくは２重量％～１２重量％、より好ましくは３重量％～１０重量％含む。好ましくは、本発明の組成物は、アニオン性界面活性剤とアルキルジメチルアミンオキシドとの混合物を、約１０未満：１、より好ましくは約８未満：１、より好ましくは約５：１～約２：１の重量比で含む。
【０４６７】
両性界面活性剤を加えることにより、食器洗浄用組成物に良好な起泡性が付与される。
【０４６８】
本発明の食器洗浄用組成物は、少なくとも１種の両イオン性界面活性剤を含み得る。
【０４６９】
食器洗浄用組成物に好適な両イオン性界面活性剤の例は、洗濯用組成物に関し既に上に説明した通りである。
【０４７０】
食器洗浄用組成物に好ましい両イオン性界面活性剤は、ベタイン界面活性剤から、より好ましくはコカミドプロピルベタイン界面活性剤から選択される。
【０４７１】
本発明の好ましい実施形態では、両イオン性界面活性剤はコカミドプロピルベタインである。
【０４７２】
本発明の食器手洗い洗浄用洗剤は、任意選択的に、両イオン性界面活性剤、好ましくはベタイン界面活性剤を、組成物の１重量％～１５重量％、好ましくは２重量％～１２重量％、より好ましくは３重量％～１０重量％含む。
【０４７３】
本発明の食器洗浄用組成物は、少なくとも１種のカチオン性界面活性剤を含み得る。
【０４７４】
食器洗浄用組成物に好適なカチオン性界面活性剤の例は、洗濯用組成物に関して既に上に説明した通りである。
【０４７５】
カチオン性界面活性剤が組成物中に存在する場合、これは有効量で存在し、より好ましくは、組成物の０．１重量％～５重量％、好ましくは０．２重量％～２重量％で存在する。
【０４７６】
本発明の食器洗浄用組成物は、少なくとも１種の非イオン性界面活性剤を含み得る。
【０４７７】
食器洗浄用組成物に好適な非イオン性界面活性剤の例は、洗濯用組成物に関して既に上に説明したものである。
【０４７８】
好ましい非イオン性界面活性剤は、ゲルベアルコールと、アルコール１モル当たり２～１８モル、好ましくは２～１５モル、より好ましくは５～１２モルのエチレンオキシドとの縮合生成物である。本明細書において使用するのに好ましい他の非イオン性界面活性剤としては、脂肪アルコールポリグリコールエーテル、アルキルポリグルコシド及び脂肪酸グルカミドが挙げられる。

【０４７９】
本発明の食器手洗い用洗剤組成物は、平均アルコキシ化度が２～６、好ましくは３～５である直鎖又は分岐アルコキシ化非イオン性Ｃ１０アルキル界面活性剤を、組成物の０．１重量％～１０重量％、好ましくは０．３重量％～５重量％、より好ましくは０．４重量％～２重量％含むことができる。好ましくは、直鎖又は分岐Ｃ１０アルコキシ化非イオン性界面活性剤は、平均エトキシ化度が２～６、好ましくは３～５である分岐Ｃ１０エトキシ化非イオン性界面活性剤である。好ましくは、本組成物は、分岐Ｃ１０エトキシ化非イオン性界面活性剤を、直鎖又は分岐Ｃ１０アルコキシ化非イオン性界面活性剤全体の６０重量％～１００重量％、好ましくは８０重量％～１００重量％、より好ましくは１００重量％含む。直鎖又は分岐Ｃ１０アルコキシ化非イオン性界面活性剤は、好ましくは、平均エトキシ化度が３～５である２－プロピルヘプチルエトキシ化非イオン性界面活性剤である。平均エトキシ化度が４である好適な２－プロピルヘプチルエトキシ化非イオン性界面活性剤は、ＢＡＳＦ　ＳＥ（Ｌｕｄｗｉｇｓｈａｆｅｎ，Ｇｅｒｍａｎｙ）から市販されているＬｕｔｅｎｓｏｌ（登録商標）ＸＰ４０である。平均エトキシ化度が３～５である２－プロピルヘプチルエトキシ化非イオン性界面活性剤を使用すると、泡の高さ及び泡持ちが向上する。

【０４８０】
したがって、本発明の一態様は、（ｉ）少なくとも１種の本発明のポリマーと、（ｉｉ）平均エトキシ化度が３～５である少なくとも１種の更なる２－プロピルヘプチルエトキシ化非イオン性界面活性剤と、を含む食器手洗い洗浄用洗剤組成物、特に液体食器手洗い洗浄用洗剤組成物にある。

【０４８１】
本発明による食器手洗い洗浄用組成物は、液体食器手洗い洗浄用洗剤組成物と水とを確実に相溶させるための少なくとも１種のハイドロトロープ剤を有効量で含むことができる。

【０４８２】
本明細書において使用するのに好適なハイドロトロープ剤としては、アニオン性ハイドロトロープ剤、特に、キシレンスルホン酸ナトリウム、カリウム及びアンモニウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、カリウム及びアンモニウム、クメンスルホン酸ナトリウム、カリウム及びアンモニウム並びにこれらの混合物並びに米国特許第３，９１５，９０３号明細書に開示されている関連化合物が挙げられる。

【０４８３】
本発明の液体食器手洗い洗浄用洗剤組成物は、典型的には、ハイドロトロープ剤又はその混合物を、液体洗剤組成物全体の０．１重量％～１５重量％、好ましくは液体食器手洗い洗浄用組成物全体の１重量％～１０重量％、最も好ましくは２重量％～５重量％含む。

【０４８４】
本発明の食器洗浄用組成物は、少なくとも１種の有機溶媒を含み得る。

【０４８５】
有機溶媒の例は、Ｃ４～Ｃ１４エーテル及びジエーテル、グリコール、アルコキシ化グリコール、Ｃ６～Ｃ１６グリコールエーテル、アルコキシ化芳香族アルコール、芳香族アルコール、脂肪族分岐アルコール、アルコキシ化脂肪族分岐アルコール、アルコキシ化直鎖Ｃ１～Ｃ５アルコール、直鎖Ｃ１～Ｃ５アルコール、アミン、Ｃ８～Ｃ１４アルキル及びシクロアルキル炭化水素及びハロ炭化水素並びにこれらの混合物である。

【０４８６】
溶媒が存在する場合、液体食器洗浄用組成物は、溶媒を、液体洗剤組成物の０．０１重量％～２０重量％、好ましくは０．５重量％～１５重量％、より好ましくは１重量％～１０重量％、最も好ましくは１重量％～５重量％含む。この溶媒は、水などの水性液体担体と組み合わせて使用することができ、又は水性液体担体を存在させずに使用することもできる。溶媒の量がより多い系では、粘度の絶対値は低下する可能性があるが、粘度プロファイルに局所的な極大点が存在する。

【０４８７】
本明細書における食器洗浄用組成物は、水を含む水性液体担体を３０重量％～９０重量％を更に含むことができ、その中に、他の必須の及び任意選択的な成分がその中に溶解、分散又は懸濁している。より好ましくは、本発明の組成物は、水性液体担体を４５重量％～８５重量％、更に好ましくは６０重量％～８０重量％含む。しかしながら、水性液体担体は、室温（２５℃）で液体であるか、又は液体担体に溶解することができ、不活性増量剤の機能以外の何らかの機能を果たすことができる他の材料も含むことができる。
【０４８８】
本発明の食器洗浄用組成物は、少なくとも１種の電解質を含み得る。
【０４８９】
好適な電解質は、好ましくは無機塩から、更に好ましくは１価の塩から、最も好ましくは塩化ナトリウムから選択される。
【０４９０】
本発明による食器手洗い洗浄用組成物は、電解質を、組成物の０．１重量％～５重量％、好ましくは０．２重量％～２重量％含むことができる。
【０４９１】
本発明ポリマーを含む食器手洗い洗浄用配合物は、少なくとも１種の抗菌剤も含むことができる。
【０４９２】
食器洗浄用組成物に好適な抗菌剤の例は、洗濯用組成物に関して既に上に説明した通りである。
【０４９３】
抗菌剤は、本発明の食器手洗い洗浄用配合物に、組成物の総重量に対し０．０００１重量％～１０重量％の濃度で添加することができる。好ましくは、この配合物は、４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテルを、０．０１重量％～５重量％、より好ましくは０．１重量％～２重量％の濃度の２－フェノキシエタノール及び／又は０．００１重量％～１重量％、より好ましくは０．００２重量％～０．６重量％（全ての場合において、組成物の総重量に対する）の濃度で含む。
【０４９４】
更なる成分は、コンディショニングポリマー、洗浄性ポリマー、表面改質ポリマー、汚れ凝集（ｓｏｉｌ　ｆｌｏｃｃｕｌａｔｉｎｇ）ポリマー、レオロジー調整ポリマー、酵素、構造化剤、ビルダー、キレート剤、環状ジアミン、構造化剤、エモリエント剤、保湿剤、皮膚若返り活性物質、カルボン酸、スクラブ粒子、漂白剤及び漂白活性化剤、香料、悪臭抑制剤、顔料、染料、乳白剤、ビーズ、真珠光沢粒子、マイクロカプセル、抗菌剤、ＮａＯＨなどのｐＨ調整剤、モノエタノールアミンなどのアルカノールアミン、緩衝手段などであるが、これらに限定されない。
【０４９５】
本発明のポリマーは生分解性であり、また、特に洗浄用配合物のｐＨは通常約７以上であり、それに加えて、このような洗浄用配合物は、シミ及び汚れに存在する、洗浄用組成物によって除去する必要がある油脂、タンパク質、多糖類などの生分解性の材料（ｓｔｕｆｆ）を分解することを目的として酵素も含むことが多いので、本発明の生分解性ポリマーの配合を何らかの形で考慮することが必要である。このような好適な配合物は原則として知られており、固形並びに液体及び半液体の配合物があり、固形の場合、酵素及びポリマーはコーティングで分離するか又は別々の粒子を混ぜ合わせて加えることができ、液体及び半液体の場合、ポリマー及び酵素を異なる区画、例えば、複数の室を有する小袋又は複数の室を有するボトルの異なる区画の中に別々に配合することができ、各室から各構成成分が、個々の使用箇所に応じた適正な量で確実に適用されるように、予め定められた量の液体が同時に注ぎ出される。このような複数の区画を有する小袋及びボトルなども当業者に知られている。
【０４９６】

（ｃ）一般的な洗浄用組成物及び配合物
好ましい実施形態において、本発明によるグラフトポリマーは、洗濯用洗剤に使用される。
【０４９７】
本発明による液体洗濯洗剤は、
少なくとも１種の本発明のポリマーを０．０５～２０％と、
界面活性剤を１～５０％と、
ビルダー、コビルダー及び／又はキレート剤を０．１～４０％と、
他の補助剤を０．１～５０％と、
水を、全体が１００％となる量と、
から構成される。
【０４９８】
本発明による好ましい液体洗濯用洗剤は：
少なくとも１種の本発明ポリマーを０．２～６％と、
Ｃ１０～Ｃ１５－ＬＡＳ及び１～５個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエーテル硫酸エステル塩から選択されるアニオン性界面活性剤を５～４０％と、
３～１０個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエトキシレートから選択されるノニオイック（ｎｏｎｉｏｉｃ）界面活性剤を１．５～１０％と、
Ｃ１０～Ｃ１８ジ－及びトリカルボン酸、ヒドロキシジ－及びヒドロキシトリカルボン酸並びにポリカルボン酸から選択される可溶性有機ビルダー／コビルダーを２～２０％と、
洗剤に適した少なくとも１種の酵素と、好ましくは更に酵素安定化系とを含む酵素系を０．０５～５％と、
エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール又はプロピレングリコールから選択されるモノ－又はジオールを０．５～２０％と、
他の補助剤を０．１～２０％と、
水を、全体が１００％となる量と、
から構成される。
【０４９９】
本発明による固形洗濯用洗剤（例えば、粉末、顆粒又は錠剤など）は：
少なくとも１種の本発明ポリマーを０．０５～２０％と、
界面活性剤を１～５０％と、
ビルダー、コビルダー及び／又はキレート剤を０．１～８０％と、
増量剤を０～５０％と、
漂白活性化剤を０～４０％と、
他の補助剤及び／又は水を０．１～３０％と、
から構成され、
成分の合計は１００％になる。
【０５００】
本発明による好ましい固形洗濯用洗剤は：
少なくとも１種の本発明ポリマーを０．２～６％と、
Ｃ１０～Ｃ１５－ＬＡＳ、Ｃ１０～Ｃ１８アルキル硫酸エステル塩及び１～５個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエーテル硫酸エステル塩から選択されるアニオン性界面活性剤を５～３０％と、
３～１０個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエトキシレートから選択される非イオン性界面活性剤を１．５～７．５％と、
炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ゼオライト、可溶性ケイ酸塩、硫酸ナトリウムから選択される無機ビルダーを５～５０％と、
Ｃ１０～Ｃ１８ジ－及びトリカルボン酸、ヒドロキシジ－及びヒドロキシトリカルボン酸並びにポリカルボン酸から選択されるコビルダーを０．５～１５％と、
洗剤に適した少なくとも１種の酵素と、好ましくは更に酵素安定化系とを含む酵素系を０

．１～５％と、
エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール又はプロピレングリコールから選択されるモノ－又はジオールを０．５～２０％と、
他の補助剤を０．１～２０％と、
水を全体が１００％となる量と、
から構成される。
【０５０１】
好ましい実施形態において、本発明によるポリマーは、食器手洗い洗浄用洗剤に使用される。
【０５０２】
本発明による液体食器手洗い洗浄用洗剤は：
少なくとも１種の本発明のポリマーを０．０５～１０％と、
界面活性剤を１～５０％と、
他の補助剤を０．１～５０％と、
水を、全体が１００％となる量と、
から構成される。
【０５０３】
本発明による液体食器手洗い洗浄用洗剤は：
少なくとも１種の本発明のポリマーを０．２～５％と、
Ｃ１０～Ｃ１５－ＬＡＳ、１～５個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエーテル硫酸エステル塩及びＣ１０～Ｃ１８アルキル硫酸エステル塩から選択されるアニオン性界面活性剤を５～４０％と、
コカミドプロピルベタインを２　１０％と、
ラウラミンオキシドを０～１０％と、
非イオン性界面活性剤、好ましくはＣ１０ゲルベアルコールアルコキシレートを０～２％と、
酵素、好ましくはアミラーゼと、好ましくは更に酵素安定化系とを０～５％と、
エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール又はプロピレングリコールから選択されるモノ－又はジオールを０．５～２０％と、
他の補助剤を０．１～２０％と、
水を全体が１００％となる量と、
から構成される。
【０５０４】
上に開示した及び以下に開示する液体配合物は、言及した他の全ての成分に加えて、２－フェノキシエタノールを０～２％、好ましくは約１％含むことができる。
【０５０５】
上に開示した及び以下に開示する液体配合物は、言及した他の全ての成分に加えて、４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエテ（ｈｙｄｒｏｘｙｄｉｐｈｅｎｙｌｅｔｈｅ）を、０～０．２％、好ましくは約０．１５％含むことができる。漂白剤を含まない固形洗濯用組成物は、言及した他の全ての成分に加えて、４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエテ（ｈｙｄｒｏｘｙｄｉｐｈｅｎｙｌｅｔｈｅ）を、０～０．２％、好ましくは約０．１５％含むことができる。
【０５０６】
上に開示した及び以下に開示する液体配合物は、言及した他の全ての成分に加えて、本明細書において上に開示したものから選択される１種又は複数種の酵素、より好ましくは、プロテアーゼ及び／又はアミラーゼを含むことができ、更に好ましくは、このプロテアーゼは、欧州特許第１９２１１４７Ｂ１号明細書の配列番号２２との配列相同性が少なくとも９０％であり、アミノ酸置換Ｒ１０１Ｅ（ＢＰＮ残基の番号付けに従う）を有するプロテアーゼであり、このアミラーゼは、国際公開第２０２１０３２８１Ａ１号パンフレットの配列番号５４との配列相同性が少なくとも９０％であるアミラーゼであり、この種

の酵素は、好ましくは、配合物中に、酵素タンパク質が、組成物の重量の約０．０００１％～約５％、好ましくは約０．０００１％～約２％、より好ましくは約０．０００１％～約１％更に好ましくは約０．００１％～約０．５％となる水準で存在する。

【０５０７】

以下の表に、世界の様々な地域及び国で通常採用されている典型的な洗浄条件に対応する典型的な組成物に相当する、特定の種類の一般的な洗浄用組成物を示す。このような配合物に、少なくとも１種の本発明ポリマーを、本明細書に概説した適切な量で添加することができる。

【０５０８】

ここに示した組成物のうち、本発明のグラフトポリマーを含まないものは、比較用組成物である。本発明のグラフトポリマーが、特に本明細書に好ましい範囲、より好ましい範囲などと記載した範囲の量で含まれる場合、その組成物は、本発明の範囲に含まれるものとみなされる。

【０５０９】

【表９】

本発明による洗濯用洗剤組成物の一般的な配合：

成分	基本の液体配合物の成分範囲
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸	0 - 30 %
ヤシ油脂肪酸	1 - 12 %
脂肪アルコールエーテル硫酸エステル塩	0 - 25 %
NaOH 又はモノ若しくはトリエタノールアミン	pH 7.5 - 9.0 まで
アルコールエトキシレート	3 - 10 %
1,2-プロピレングリコール	1 - 10 %
エタノール	0 - 4 %
クエン酸ナトリウム	0 - 8 %
水	100 %までの残量

【０５１０】

【表１０】

本発明による基本の液体洗濯用配合物:

活性物質						
(数字: 活性物質の%)	F1	F2	F3	F4	F5	F6
アルコールエトキシレート 7EO	5.40	10.80	12.40	7.30	1.60	7.60
ヤシ油脂肪酸 K12-18	2.40	3.10	3.20	3.20	3.50	6.40
脂肪アルコールエーテル硫酸エステル塩	5.40	8.80	7.10	7.10	5.40	14.00
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸	5.50	0.00	14.50	15.50	10.70	0.00
1,2 プロパンジオール	6.00	3.50	8.70	8.70	1.10	7.80
トリエタノールアミン	0	0	0	0	0	0
モノエタノールアミン	0	0	4.00	4.30	0.30	0
NaOH	2.20	1.10	0	0	0	1.00
グリセロール	0	0.80	3.00	2.80	0	0
エタノール	2.00	0	0	0	0.38	0.39
クエン酸 Na	3.00	2.80	3.40	2.10	7.40	5.40
本発明ポリマー (総量)	0 - 5	0 - 5	0 – 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5
プロテアーゼ	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1
アミラーゼ	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5
セルラーゼ	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3
リパーゼ	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2
マンナナーゼ	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2
ペクチン酸リアーゼ (Pectat Lyase)	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3
水	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量

【０５１１】

【表１１】

本発明による基本の液体洗濯用配合物（続き）：

活性物質								
(数字: 活性物質の%)	**F7**	**F8**	**F9**	**F10**	**F11**	**F12**	**F13**	**F14**
アルコールエトキシレート 7EO	3.80	0.30	13.30	8.00	5.70	20.00	9.20	29.00
ヤシ油脂肪酸 K12-18	2.80	3.00	1.70	1.80	2.50	5.00	8.60	10.40
脂肪アルコールエーテル硫酸エステル塩	2.80	4.50	3.90	4.10	0	10.00	22.20	0
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸	6.30	5.43	11.45	5.90	10.10	10.00	28.00	27.00
1,2 プロパンジオール	0.50	0	2.50	0.40	6.00	10.00	7.00	7.00
トリエタノールアミン	0	0	0	8.10	0	0	0	0
モノエタノールアミン	0.40	1.80	0	0	0	0	8.00	7.00
NaOH	0	0	2.20	0	3.30	1.50	0	0
グリセロール	0	0.60	0.20	1.90	0	0	7.00	10.00
エタノール	0	0	1.84	0	0	0	0	0
クエン酸 Na	4.60	3.30	3.30	1.40	0	1.50	0	0
本発明ポリマー (総量)	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5	0 - 5
プロテアーゼ	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 3	0 - 3	0 - 3
アミラーゼ	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5	0 - 0,5
セルラーゼ	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3
リパーゼ	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2
マンナナーゼ	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2	0 - 0,2
ペクチン酸リアーゼ	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3	0 - 0,3
水	**100 までの残量**	**100 までの残量**	**100 までの残量**	**100 までの残量**	**100 までの残量**	**100 までの残量**	**100 までの残量**	**100 までの残量**

【０５１２】

【表１２】

本発明による基本の粉末洗濯用配合物：

	漂白剤を含まない粉末					
アルコールエトキシレート 7EO	0.6	0	1	0	0	5.2
ヤシ油脂肪酸 K12-18	1.2	0	0	0	0	0
脂肪アルコールエーテル硫酸エステル塩	1.5	0	0	0	0	6
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸	12.1	11.2	13.6	21.9	18.7	12.7
漂白活性化剤	0	0	0	0	0	0
過炭酸塩	0	0	0	0	0	0
酢酸 Na	0	0	0	0.1	0	0.1
クエン酸 Na	0	0	0	0	0	14
ケイ酸 Na	27.9	5.8	6.6	2	15	20.3
炭酸 Na	17.2	35	37.3	30.1	37	1
リン酸 Na	0	0	0	14	0.3	0
炭酸水素 Na	0.7	0.9	0.5	2.7	0.4	10.5
ゼオライト 4A	4.2	0.1	5.1	10.2	1.8	11.6
HEDP	0	0	0	0	0	0.13
MGDA	0	1.1	0	0	0	0
セルラーゼ	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
リパーゼ	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4
マンナナーゼ	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4
プロテアーゼ	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5
アミラーゼ	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
硫酸 Na	30.8	1.3	33	11	22	3
塩化 Na	0.2	43	0.1	0	0.1	0.1
蛍光増白剤	0.02	0		0.1	0.06	
本発明ポリマー (総量)	1	0	0.2	2	0.5	3

【０５１３】

【表１３】

本発明による基本の粉末洗濯用配合物（続き）:

	漂白剤含有粉末					
アルコールエトキシレート 7EO	1.2	5	4	0.5	0.5	0
ヤシ油脂肪酸 K12-18	0	0	0	0.3	0	0.6
脂肪アルコールエーテル硫酸エステル塩	0	3.9	4.4	1.6	0	0
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸	7.6	12.1	11.5	12.2	6.5	10.4
漂白活性剤	0.2	9.5	9.5	0.5	0.8	2.2
過炭酸塩	3.6	19.4	16.6	2.2	11.5	5.8
酢酸 Na	0	6.7	7.1	0.3	1	0.7
クエン酸 Na	0	1.6	8.2	0.3	0.9	1.7
ケイ酸 Na	3.6	11.3	16.4	10.2	9.1	16.5
炭酸 Na	21.6	8.7	1.4	8	22.9	14.8
リン酸 Na	0	0	0	0	0	0
炭酸水素 Na	0.2	2.8	1.6	0.8	0.5	0.5
ゼオライト 4A	1.6	1.4	2.4	1.6	1.8	2.3
HEDP	0	0.27	0.16	0	0	0.17
MGDA	0	0	0	0	0	0
セルラーゼ	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
リパーゼ	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4
マンナナーゼ	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4	0 - 0.4
プロテアーゼ	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5	0 - 1.5
アミラーゼ	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5	0 - 0.5
硫酸 Na	51	4	6	57	38	37
塩化 Na	1	1	0.5	1.2	0.2	1
蛍光増白剤		0.29	0.1	0.23	0.13	0.19
本発明ポリマー (総量)	2.2	9.2	2.2	0.7		0.4

【０５１４】

【表１４】

本発明による基本の液体食器手洗い洗浄用配合物：

成分	MDW.1	MDW.2	MDW.3	MDW.4	MDW.5	MDW.6	MDW.7	MDW.8
直鎖 C_{12}-C_{14} アルキルベンゼンスルホン酸	8	0	6	0	6	0	6	0
C_{12}-C_{14} 脂肪アルコール×２EO硫酸エステル塩	8	16	6	12	6	12	6	12
コカミドプロピルベタイン	0	0	4	4	0	0	2	2
ラウラミンオキシド	0	0	0	0	4	4	2	2
2-プロピルヘプタノール×４EO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
本発明ポリマー(総量)	1	1	1	1	1	1	1	1
エタノール	2	2	2	2	2	2	2	2
2-フェノキシエタノール (防腐剤)	1	1	1	1	1	1	1	1
塩化ナトリウム	1	1	1	1	1	1	1	1
脱塩水	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量
水酸化ナトリウム	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量

【０５１５】

更なる典型的な液体洗剤配合物ＬＤ１、ＬＤ２及びＬＤ３を次の３つの表に示す：

【０５１６】

【表１５】

液体洗剤 1-LD1 強力洗剤

液体洗剤配合物	
アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C_{10}-C_{13}) LAS	9.5%
7 モルの EO と反応させた C_{13}/C_{15}-オキソアルコール	4,5%
1,2-プロピレングリコール	6%
エタノール	2%
ヤシ脂肪酸カリウム石鹸	2.4%
NaOH	2.2%
ラウリルエーテル硫酸エステル塩 (Texapon)	5.0%
クエン酸ナトリウム	3%
Sokalan HP 20	2%
本発明ポリマー又は比較品	2%
水	100 までの残量%

【０５１７】

【表１６】

液体洗剤 2-LD2 温和な洗剤

液体洗剤配合物	
アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C_{10}-C_{13})	5.5%
7 モルの EO と反応させた C_{13}/C_{15}-オキソアルコール	5.4%
1,2-プロピレングリコール	6%
エタノール	2%
ヤシ脂肪酸カリウム石鹸	2.4%
モノエタノールアミン	2.5%
ラウリルエーテル硫酸エステル塩	5.4%
クエン酸ナトリウム	3%
Sokalan HP96	2%
本発明ポリマー又は比較品	2%
水	100 までの残量%

【０５１８】

【表１７】

液体洗剤 3-LD3 温和なバイオベースの洗剤

液体洗剤配合物	
MGDA	5.5%
APG、分岐 C13 グルコシド	3.5%
1,2-プロピレングリコール	6%
エタノール	2%
ヤシ脂肪酸カリウム石鹸	4.4%
NaOH	2.2%
ラウリルエーテル硫酸エステル塩	9.5%
クエン酸ナトリウム	3%
本発明ポリマー又は比較品	2%
水	100 までの残量%

【０５１９】

好ましくは、各洗濯用洗剤、洗浄用組成物並びに／又は布地ケア及びホームケア製品中、少なくとも１種のグラフトポリマーは、このような組成物又は製品の総重量に対し約０．０１％～約２０％の範囲、好ましくは約０．０５％～１５％の範囲、より好ましくは約０．１％～約１０％の範囲、最も好ましくは約０．５％～約５％の範囲の量で存在する。

【０５２０】

本開示全体を通して記載されている特定の実施形態は、本発明に本発明の一部として包含され；特定の実施形態の「任意選択的な」、「好ましい」、「より好ましい」、「更に好ましい」又は「最も好ましい」選択肢として本明細書に開示されている更なる様々な選択肢は、個別に且つ独立して（このような独立した選択が、その特徴の性質に由来して不可能でない限り、又はそのような独立した選択が明示的に除外されていない限り）選択され、それを他の任意の実施形態の範囲内で組み合わせることができ（他のこのような選択肢及び優先度も個別に且つ独立して選択することができる場合）、このような可能な組合せのそれぞれ及び全てが、本発明の一部として、個々の実施形態として含まれる。

【０５２１】

農芸化学的組成物

本発明はまた、農芸化学的活性成分及び本発明によるグラフトポリマーを含む農芸化学的組成物にも関する。

【０５２２】

「農芸化学的活性成分」という用語は、農芸化学的配合物に所望の生物活性を付与する物質を指す。典型的には、農芸化学的活性成分は、有害生物防除剤である。農芸化学的活性成分は、殺真菌剤、殺虫剤、殺線虫剤、除草剤、薬害軽減剤、硝化抑制剤、ウレアーゼ阻害剤、植物生長調整剤、微量栄養素、生物農薬及び／又は生長調整剤（ｇｒｏｗｔｈ ｒｅｇｕｌａｔｏｒ）から選択することができる。一実施形態において、農芸化学的活性成分は殺虫剤である。他の実施形態において、農芸化学的活性成分は殺真菌剤である。更なる他の実施形態において、農芸化学的活性成分は除草剤である。当業者はこのような農薬に精通しており、これらは例えば、Ｐｅｓｔｉｃｉｄｅ Ｍａｎｕａｌ，１６ｔｈ Ｅｄ．（２０１３），Ｔｈｅ Ｂｒｉｔｉｓｈ Ｃｒｏｐ Ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ Ｃｏｕｎｃｉｌ，Ｌｏｎｄｏｎに記載されている。好適な殺虫剤は、カーバメート、有機リン化合物（ｏｒｇａｎｏｐｈｏｓｐｈａｔｅ）、有機塩素系殺虫剤、フェニルピラゾール、ピレスロイド、ネオニコチノイド、スピノシン、アベルメクチン、ミルベマイシン、幼若ホルモン類縁体、ハロゲン化アルキル、有機スズ化合物、ネライストキシン類縁体、ベンゾイルウレア、ジアシルヒドラジン、ＭＥＴＩ殺ダニ剤に分類される殺虫剤、及びクロルピ

クリン、ピメトロジン、フロニカミド、クロフェンテジン、ヘキシチアゾックス、エトキサゾール、ジアフェンチウロン、プロパルギット、テトラジホン、クロルフェナピル、ＤＮＯＣ、ブプロフェジン、シロマジン、アミトラス、ヒドラメチルノン、アセキノシル、フルアクリピリム、ロテノン又はこれらの誘導体などの殺虫剤である。好適な殺真菌剤は、ジニトロアニリン、アリルアミン、アニリノピリミジン、抗生物質、芳香族炭化水素、ベンゼンスルホンアミド、ベンズイミダゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾフェノン、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアジン、カルバミン酸ベンジル、カーバメート、カルボキサミド、カルボン酸ジアミド、クロロニトリル、シアノアセトアミドオキシム、シアノイミダゾール、シクロプロパンカルボキサミド、ジカルボキシイミド、ジヒドロジオキサジン、ジニトロフェニルクロトナート、ジチオカーバメート、ジチオラン、エチルホスホナート、エチルアミノチアゾールカルボキサミド、グアニジン、ヒドロキシ－（２－アミノ）ピリミジン、ヒドロキシアニリド、イミダゾール、イミダゾリノン、無機物質、イソベンゾフラノン、メトキシアクリレート、メトキシカーバメート、モルホリン、Ｎ－フェニルカーバメート、オキサゾリジンジオン、オキシイミノアセテート、オキシイミノアセタミド、ペプチジルピリミジンヌクレオシド、フェニルアセトアミド、フェニルアミド、フェニルピロール、フェニルウレア、ホスホナート、ホスホロチオレート、フタラミン酸、フタルイミド、ピペラジン、ピペリジン、プロピオンアミド、ピリダジノン、ピリジン、ピリジニルメチルベンズアミド、ピリミジンアミン、ピリミジン、ピリミジノンヒドラゾン、ピロロキノリノン、キナゾリノン、キノリン、キノン、スルファミド、スルファモイルトリアゾール、チアゾールカルボキサミド、チオカーバメート、チオファネート、チオフェンカルボキサミド、トルアミド、トリフェニルスズ化合物、トリアジン、トリアゾールに分類される殺真菌剤である。好適な除草剤は、アセトアミド、アミド、アリールオキシフェノキシプロピオネート、ベンズアミド、ベンゾフラン、安息香酸、ベンゾチアジアジノン、ビピリジウム、カルバメート、クロロアセトアミド、クロロカルボン酸、シクロヘキサンジオン、ジニトロアニリン、ジニトロフェノール、ジフェニルエーテル、グリシン、イミダゾリノン、イソキサゾール、イソキサゾリジノン、ニトリル、Ｎ－フェニルフタルイミド、オキサジアゾール、オキサゾリジンジオン、オキシアセトアミド、フェノキシカルボン酸、フェニルカルバメート、フェニルピラゾール、フェニルピラゾリン、フェニルピリダジン、ホスフィン酸、ホスホロアミデート、ホスホロジチオエート、フタラメート、ピラゾール、ピリダジノン、ピリジン、ピリジンカルボン酸、ピリジンカルボキサミド、ピリミジンジオン、ピリミジニル（チオ）ベンゾエート、キノリンカルボン酸、セミカルバゾン、スルホニルアミノカルボニルトリアゾリノン、スルホニルウレア、テトラゾリノン、チアジアゾール、チオカルバメート、トリアジン、トリアジノン、トリアゾール、トリアゾリノン、トリアゾロカルボキサミド、トリアゾロピリミジン、トリケトン、ウラシル、ウレアに分類される除草剤である。好適な植物生長調整剤は、アンチオーキシン類、オーキシン類、サイトカイニン類、落葉剤、エチレン調節剤（ｅｔｈｙｌｅｎｅ　ｍｏｄｕｌａｔｏｒ）、エチレン放出剤、ジベレリン、生長阻害剤、モルファクチン、矮化剤、生長促進剤及び更なる未分類の植物生長調整剤である。好適な微量栄養素は、ホウ素、亜鉛、鉄、銅、マンガン、塩素及びモリブデンを含む化合物である。好適な硝化抑制剤は、リノール酸、アルファ－リノール酸、ｐ－クマル酸メチル、フェルラ酸メチル、３－（４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸メチル（ＭＨＰＰ）、カランジン、ブラキアラクトン、ｐ－ベンゾキノンソルゴレオン、２－クロロ－６－（トリクロロメチル）－ピリジン（ニトラピリン又はＮ－ｓｅｒｖｅ）、ジシアンジアミド（ＤＣＤ、ＤＩＤＩＮ）、リン酸３，４－ジメチルピラゾール（ＤＭＰＰ、ＥＮＴＥＣ）、４－アミノ－１，２，４－トリアゾール塩酸塩（ＡＴＣ）、１－アミド－２－チオ尿素（ＡＳＵ）、２－アミノ－４－クロロ－６－メチルピリミジン（ＡＭ）、２－メルカプト－ベンゾチアゾール（ＭＢＴ）、５－エトキシ－３－トリクロロメチル－１，２，４－チオジアゾール（テラゾール、エトリジアゾール）、２－スルファニルアミドチアゾール（ＳＴ）、チオ硫酸アンモニウム（ＡＴＵ）、３－メチルピラゾール（３－ＭＰ）、３，５－ジメチルピラゾール（ＤＭＰ）、１，２，４－トリアゾールチオ尿素（ＴＵ）、Ｎ－（１Ｈ－ピラゾリル

－メチル）アセトアミド、例えば、Ｎ－（（３（５）－メチル－１Ｈ－ピラゾール－１－イル）メチル）アセトアミド及びＮ－（１Ｈ－ピラゾリル－メチル）ホルムアミド、例えば、Ｎ－（（３（５）－メチル－１Ｈ－ピラゾール－１－イル）メチルホルムアミド、Ｎ－（４－クロロ－３（５）－メチル－ピラゾール－１－イルメチル）－ホルムアミド、Ｎ－（３（５），４－ジメチル－ピラゾール－１－イルメチル）－ホルムアミド、ニーム、ニームの成分を原料とする生成物、シアンアミド、メラミン、ゼオライト粉末、カテコール、ベンゾキノン、ナトリウムテルタボード（ｔｅｒｔａｂｏａｒｄ）、硫酸亜鉛、２－（３，４－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－１－イル）コハク酸（以下、「ＤＭＰＳＡ１」と称する）及び／又は２－（４，５－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－１－イル）コハク酸（以下、「ＤＭＰＳＡ２」と称する）及び／又はこれらの誘導体及び／又はこれらの塩；３，４－ジメチルピラゾールのグリコール酸付加塩（グリコール酸３，４－ジメチルピラゾリウム、以下、「ＤＭＰＧ」と称する）及び／又はその異性体及び／又はその誘導体；３，４－ジメチルピラゾールのクエン酸付加塩（クエン酸３，４－ジメチルピラゾリウム、以下、「ＤＭＰＣ」と称する）及び／又はその異性体及び／又はその誘導体；３，４－ジメチルピラゾールの乳酸付加塩（乳酸３，４－ジメチルピラゾリウム、以下、「ＤＭＰＬ」と称する）及び／又はその異性体及び／又はその誘導体；３，４－ジメチルピラゾールのマンデル酸付加塩（マンデル酸３，４－ジメチルピラゾリウム、以下、「ＤＭＰＭ」と称する）及び／又はその異性体及び／又はその誘導体；１，２，４－トリアゾール（以下、「ＴＺ」と称する）及び／又はその誘導体及び／又はその塩；４－クロロ－３－メチルピラゾール（以下、「ＣｌＭＰ」と称する）及び／又はその異性体及び／又はその誘導体及び／又はその塩；ジシアンジアミド、尿素及びホルムアルデヒドの付加反応物又はトリアゾニル（ｔｒｉａｚｏｎｙｌ）－ホルムアルデヒド－ジシアンジアミド付加物；２－シアノ－１－（（４－オキソ－１，３，５－トリアジナン－１－イル）メチル）グアニジン、１－（（２－シアノグアニジノ）メチル）尿素；２－シアノ－１－（（２－シアノグアニジノ）メチル）グアニジン；リン酸３，４－ジメチルピラゾール；アリルチオ尿素及び塩素酸塩である。想定されるウレアーゼ阻害剤の例としては、Ｎ－（ｎ－ブチル）チオリン酸トリアミド（ＮＢＰＴ、Ａｇｒｏｔａｉｎ）、Ｎ－（ｎ－プロピル）チオリン酸トリアミド（ＮＰＰＴ）、２－ニトロフェニルリン酸トリアミド（２－ＮＰＴ）、当業者に知られている更なるＮＸＰＴ、ホスホロジアミド酸フェニル（ＰＰＤ／ＰＰＤＡ）、ヒドロキノン、チオ硫酸アンモニウム並びにＮＢＰＴ及びＮＰＰＴの混合物（例えば、米国特許第８，０７５，６５９号明細書参照）が挙げられる。このようなＮＢＰＴ及びＮＰＰＴの混合物は、ＮＢＰＴを、活性物質の総量を基準として４０～９５％重量％、好ましくは６０～８０％重量％の量で含むことができる。このような混合物はＬＩＭＵＳとして市販されており、これは、ＮＢＰＴを約１６．９重量％と、ＮＰＰＴを約５．６重量％と、溶媒及び補助剤を含む他の成分を約７７．５重量％とを含む組成物である。一実施形態において、農芸化学的活性物質は殺真菌剤であり、好ましくは以下の群の１種又は複数種である：フルキサピロキサド、アゾキシストロビン、メフェントリフルコナゾール又はクロロタロニル。他の実施形態において、農芸化学的活性物質は除草剤であり、好ましくはアトラジンである。

【０５２３】

農芸化学的組成物は、典型的には、生物学的、例えば、有害生物防除的有効量の農芸化学的活性成分を含む。「有効量」という用語は、栽培植物上の有害な真菌の防除又は材料の保護に十分であり、且つ処理された植物に実質的な損傷を与えない、組成物又は農芸化学的活性成分の量を指す。そのような量は広い範囲で変化し得、防除すべき真菌種、処理される栽培植物又は材料、気候条件及び使用する具体的な農芸化学的活性成分などの様々な要素に依存する。

【０５２４】

農芸化学的組成物は、典型的には、農芸化学的活性成分を、農芸化学的組成物の総重量を基準として、１～７０重量％、好ましくは１０～５０重量％、より好ましくは２０～４５重量％の濃度で含む。農芸化学的組成物は、典型的には、農芸化学的活性成分を、農芸

化学的組成物の総重量を基準として、少なくとも５重量％、農芸化学的活性成分を、好ましくは少なくとも１５重量％、より好ましくは少なくとも２５重量％、最も好ましくは少なくとも３５重量％含む。農芸化学的組成物は、典型的には、農芸化学的活性成分を、農芸化学的組成物の総重量を基準として、最大９５重量％、好ましくは最大６５重量％、より好ましくは最小で４５重量％含む。活性物質は、９０％～１００％、好ましくは９５％～１００％の純度（ＮＭＲスペクトルに基づく）で使用される。

【０５２５】

農芸化学的組成物は、本発明によるグラフトポリマーを含む。農芸化学的組成物中のグラフトポリマーの濃度は、典型的には、農芸化学的組成物の総重量を基準として、０．５～２０重量％、好ましくは０．５～１０重量％、より好ましくは１～８重量％である。グラフトポリマーの濃度は、典型的には、農芸化学的組成物の総重量を基準として、最大１５重量％、より好ましくは最大９重量％、最も好ましくは最大７重量％である。グラフトポリマーの濃度は、典型的には、農芸化学的組成物の総重量を基準として、少なくとも２重量％、好ましくは少なくとも２．５重量％である。

【０５２６】

本発明によるグラフトポリマーは、典型的には、農芸化学的組成物中に、特に農芸化学的組成物が水性農芸化学的組成物である場合は、溶解された形態で存在する。

【０５２７】

グラフトポリマーは、特に、農芸化学的組成物が固形組成物などの非水性組成物であるか又は連続有機相を有する農芸化学的組成物である場合、分散粒子などの固体粒子として存在することができる。

【０５２８】

農芸化学的組成物中の農芸化学的活性成分対グラフトポリマーの重量比は、典型的には５：１～３０：１、好ましくは７：１～２０：１である。

【０５２９】

農芸化学的組成物は、慣用されている任意の種類の農芸化学的組成物、例えば、溶液、エマルジョン、懸濁液、微粉（ｄｕｓｔ）、粉末、ペースト、顆粒、加圧成形物（ｐｒｅｓｓｉｎｇ）、カプセル及びこれらの混合物とすることができる。組成物の種類には、例えば、サスペンジョン剤（ｓｕｓｐｅｎｓｉｏｎ）（例えば、ＳＣ、ＯＤ、ＦＳ）、乳剤（例えば、ＥＣ）、エマルジョン（例えば、ＥＷ、ＥＯ、ＥＳ、ＭＥ）、カプセル剤（例えば、ＣＳ、ＺＣ）、ペースト剤、固形燻蒸剤（ｐａｓｔｉｌｌｅ）、水和剤又は水和性微粉剤（ｗｅｔｔａｂｌｅ　ｄｕｓｔ）（例えば、ＷＰ、ＳＰ、ＷＳ、ＤＰ、ＤＳ）、加圧成形物（例えば、ＢＲ、ＴＢ、ＤＴ）、粒剤（例えば、ＷＧ、ＳＧ、ＧＲ、ＦＧ、ＧＧ、ＭＧ）、殺虫用品（ｉｎｓｅｃｔｉｃｉｄａｌ　ａｒｔｉｃｌｅ）（例えば、ＬＮ）及び種子などの植物繁殖材料を処理するためのゲル状製剤（例えば、ＧＦ）がある。これらの組成物及び更なる組成物の種類は、「Ｃａｔａｌｏｇｕｅ　ｏｆ　ｐｅｓｔｉｃｉｄｅ　ｆｏｒｍｕｌａｔｉｏｎ　ｔｙｐｅｓ　ａｎｄ　ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　ｃｏｄｉｎｇ　ｓｙｓｔｅｍ」，Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ　Ｍｏｎｏｇｒａｐｈ　Ｎｏ．２，６ｔｈ　Ｅｄ．Ｍａｙ　２００８，ＣｒｏｐＬｉｆｅ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌに定義されている。好ましい配合物の種類は、サスペンジョン剤、水和剤又は水和性微粉材並びに粒剤、特に、サスペンジョン剤であり、ＳＣ剤が最も好ましい。

【０５３０】

本組成物は、例えば、Ｍｏｌｌｅｔ　ａｎｄ　Ｇｒｕｂｅｍａｎｎ，Ｆｏｒｍｕｌａｔｉｏｎ　ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，Ｗｉｌｅｙ　ＶＣＨ，Ｗｅｉｎｈｅｉｍ，２００１；又はＫｎｏｗｌｅｓ，Ｎｅｗ　ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔｓ　ｉｎ　ｃｒｏｐ　ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ　ｐｒｏｄｕｃｔ　ｆｏｒｍｕｌａｔｉｏｎ，Ａｇｒｏｗ　Ｒｅｐｏｒｔｓ　ＤＳ２４３，Ｔ＆Ｆ　Ｉｎｆｏｒｍａ，Ｌｏｎｄｏｎ，２００５に記載されているような公知の方法によって調製される。本農芸化学的組成物は、典型的には、グラフトポリマーを農芸化学的活性成分と接触させることにより調製される。農芸化学的組成物の場合、この方法は、典型的には、農芸化学的活性成分を水と接触させることによってミルベースを形

成することを含む。次いでこのプレミックスを、典型的には、磨砕（ｇｒｉｎｄｉｎｇ）又は粉砕（ｍｉｌｌｉｎｇ）に付すことによって最終懸濁物を形成する。グラフトポリマーはミルベースに添加しても最終懸濁物に添加してもよい。

【０５３１】

農芸化学的組成物が粒剤である場合、これは、典型的には、農芸化学的活性成分、グラフトポリマー、増量剤及び典型的には５重量％までの水を含むプレミックスを調製し、次いでプレミックスを押出すことにより得られる。次いで押出物は、乾燥され、粒剤に変換される。

【０５３２】

農芸化学的組成物に添加することができる好適な助剤は、溶媒、液体担体、固体担体又は増量剤、界面活性剤、分散剤、乳化剤、湿潤剤、アジュバント、可溶化剤、浸透促進剤、保護コロイド、接着剤、増粘剤、保湿剤、撥水剤、誘引剤、摂餌刺激物質、相溶化剤、殺細菌剤、凍結防止剤、消泡剤、着色剤、結晶成長抑制剤、粘着性付与剤及び結合剤である。

【０５３３】

好適な溶媒及び液体担体は、水及び有機溶媒、例えば、鉱油の中～高沸点留分、例えば、ケロシン、軽油；植物又は動物由来の油；脂肪族、環状及び芳香族炭化水素、例えば、トルエン、パラフィン、テトラヒドロナフタレン、アルキル化ナフタレン；アルコール類、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール；グリコール類；ＤＭＳＯ；ケトン類、例えば、シクロヘキサノン；エステル類、例えば、乳酸エステル、炭酸エステル、脂肪酸エステル、ガンマ－ブチロラクトン；脂肪酸；ホスホン酸エステル；アミン類；アミド類、例えば、Ｎ－メチルピロリドン、脂肪酸ジメチルアミド；並びにこれらの混合物である。

【０５３４】

好適な固体担体又は増量剤は、鉱物質土類（ｍｉｎｅｒａｌ　ｅａｒｔｈ）、例えば、ケイ酸塩、シリカゲル、タルク、カオリン、石灰石、石灰、胡粉、粘土、ドロマイト、珪藻土、ベントナイト、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム；多糖類、例えば、セルロース、デンプン；肥料、例えば、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、尿素；植物由来の製造物、例えば、穀粉、樹皮粉、木粉、堅果殻粉及びこれらの混合物である。

【０５３５】

好適な界面活性剤は、界面活性化合物、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性及び両性界面活性剤、ブロックポリマー、高分子電解質並びにこれらの混合物である。このような界面活性剤は、乳化剤、分散剤、可溶化剤、湿潤剤、浸透促進剤、保護コロイド又はアジュバントとして使用することができる。界面活性剤の例が、ＭｃＣｕｔｃｈｅｏｎ’ｓ，Ｖｏｌ．１：Ｅｍｕｌｓｉｆｉｅｒｓ　＆　Ｄｅｔｅｒｇｅｎｔｓ，ＭｃＣｕｔｃｈｅｏｎ’ｓ　Ｄｉｒｅｃｔｏｒｉｅｓ，Ｇｌｅｎ　Ｒｏｃｋ，ＵＳＡ，２００８（Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｅｄ．又はＮｏｒｔｈ　Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｅｄ．）に記載されている。

【０５３６】

好適なアニオン性界面活性剤は、スルホネート、サルフェート、ホスフェート、カルボキシレートのアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウム塩及びこれらの混合物である。スルホネートの例は、アルキルアリールスルホネート、ジフェニルスルホネート、アルファ－オレフィンスルホネート、リグニンスルホネート、脂肪酸及び油のスルホネート、エトキシ化アルキルフェノールのスルホネート、アルコキシ化アリールフェノールのスルホネート、縮合ナフタレンのスルホネート、ドデシル及びトリデシルベンゼンのスルホネート、ナフタレン及びアルキルナフタレンのスルホネート、スルホサクシネート又はスルホサクシナメートである。サルフェートの例は、脂肪酸及び油のサルフェート、エトキシ化アルキルフェノールのサルフェート、アルコールのサルフェート、エトキシ化アルコールのサルフェート又は脂肪酸エステルのサルフェートである。ホスフェートの例は、

リン酸エステルである。カルボキシレートの例は、アルキルカルボキシレート及びカルボキシル化アルコール又はアルキルフェノールエトキシレートである。

【０５３７】

好適な非イオン性界面活性剤は、アルコキシレート、Ｎ－置換脂肪酸アミド、アミンオキシド、エステル、糖系界面活性剤、高分子界面活性剤及びこれらの混合物である。アルコキシレートの例は、１～５０当量でアルコキシ化されたアルコール、アルキルフェノール、アミン、アミド、アリールフェノール、脂肪酸又は脂肪酸エステルなどの化合物である。アルコキシ化には、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド、好ましくはエチレンオキシドを用いることができる。Ｎ－置換脂肪酸アミドの例は、脂肪酸グルカミド又は脂肪酸アルカノールアミドである。エステルの例は、脂肪酸エステル、グリセリンエステル又はモノグリセリドである。糖系界面活性剤の例は、ソルビタン、エトキシ化ソルビタン、スクロース及びグルコースエステル又はアルキルポリグルコシドである。高分子界面活性剤の例は、ビニルピロリドン、ビニルアルコール又は酢酸ビニルの単独又は共重合体である。

【０５３８】

好適なカチオン性界面活性剤は、第４級界面活性剤、例えば、１つ若しくは２つの疎水性基を有する第４級アンモニウム化合物又は長鎖１級アミンの塩である。好適な両性界面活性剤は、アルキルベタイン及びイミダゾリンである。好適なブロックポリマーは、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドのブロックを含むＡ－Ｂ若しくはＡ－Ｂ－Ａ型のブロックポリマー又はアルカノール、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドを含むＡ－Ｂ－Ｃ型のブロックポリマーである。好適な高分子電解質は、多価酸又は多価塩基である。多価酸の例は、ポリアクリル酸のアルカリ金属塩又は多価酸　型ポリマーである。多価塩基の例は、ポリビニルアミン又はポリエチレンアミンである。

【０５３９】

好適なアジュバントは、それ自体の有害生物防除活性は無視できるほどであるか又はそれどころか全く持たない場合さえあるが、標的上で化合物Ｉの生物学的性能を高める化合物である。その例は、界面活性剤、鉱物又は植物油及び他の補助剤である。更なる例が、Ｋｎｏｗｌｅｓ，Ａｄｊｕｖａｎｔｓ ａｎｄ ａｄｄｉｔｉｖｅｓ，Ａｇｒｏｗ Ｒｅｐｏｒｔｓ ＤＳ２５６，Ｔ＆Ｆ Ｉｎｆｏｒｍａ ＵＫ，２００６，ｃｈａｐｔｅｒ ５に記載されている。好適な増粘剤は、多糖類（例えば、キサンタンガム、カルボキシメチルセルロース）、アノーガニック（ａｎｏｒｇａｎｉｃ）粘土（有機変性又は未変性）、ポリカルボキシレート及びケイ酸塩である。好適な殺細菌剤は、ブロノポール及びイソチアゾリノン誘導体、例えば、アルキルイソチアゾリノン及びベンズイソチアゾリノンである。好適な凍結防止剤は、エチレングリコール、プロピレングリコール、尿素及びグリセリンである。好適な消泡剤は、シリコーン、長鎖アルコール及び脂肪酸の塩である。好適な着色剤（例えば、赤色、青色又は緑色）は、低水溶性顔料及び水溶性染料である。その例が、無機着色剤（例えば、酸化鉄、酸化チタン、ヘキサシアノ鉄酸塩）及び有機着色剤（例えば、アリザリン、アゾ及びフタロシアニン着色剤）である。好適な粘着付与剤又は結合剤は、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリレート、生物由来（ｂｉｏｌｏｇｉｃａｌ）又は合成ワックス及びセルロースエーテルである。

【０５４０】

組成物の種類及びその調製方法の例を以下に示す：

ｉ）水溶剤（ＳＬ、ＬＳ）

農芸化学的活性物質１０～６０重量％、湿潤剤（例えば、アルコールアルコキシレート）５～１５重量％、グラフトポリマー１～１５重量％を、水及び／又は水溶性溶媒（例えば、アルコール）に、全体が１００重量％となるように溶解する。活性物質は水で希釈すると溶解する。

【０５４１】

ｉｉ）水和剤（ｄｉｓｐｅｒｓｉｂｌｅ ｃｏｎｃｅｎｔｒａｔｅ）（ＤＣ）

農芸化学的活性成分５～２５重量％、グラフトポリマー１～１０重量％、任意選択的な更なる分散剤（例えば、ポリビニルピロリドン）を、有機溶媒（例えば、シクロヘキサノン）に、全体が１００重量％となるように溶解する。水で希釈すると分散液となる。

【０５４２】

ｉｉｉ）乳剤（ＥＣ）

農芸化学的活性成分１５～７０重量％、グラフトポリマー１～１５重量％、乳化剤（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム及びヒマシ油エトキシレート）５～１０重量％を、水不溶性有機溶媒（例えば、芳香族炭化水素）に、全体が１００重量％となるように溶解する。水で希釈すると乳濁液となる。

【０５４３】

ｉｖ）エマルジョン（ＥＷ、ＥＯ、ＥＳ）

農芸化学的活性成分５～４０重量％、グラフトポリマー１～１５重量％及び乳化剤（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム及びヒマシ油エトキシレート）１～１０重量％を、水不溶性有機溶媒（例えば、芳香族炭化水素）２０～４０重量％に溶解する。この混合物を、乳化装置を用いて、全体が１００重量％となるように水に導入し、均質な乳濁液にする。水で希釈すると乳濁液となる。

【０５４４】

ｖ）サスペンジョン剤（ＳＣ、ＯＤ、ＦＳ）

撹拌型ボールミル内で、農芸化学的活性成分２０～６０重量％に、グラフトポリマーを１～１０重量％、任意選択的な更なる分散剤及び湿潤剤（例えば、リグノスルホン酸ナトリウム及びアルコールエトキシレート）、増粘剤（例えば、キサンタンガム）０．１～２重量％並びに全体が１００重量％となる水を添加して粉末状に粉砕することにより、微細な活性物質の懸濁物にする。水で希釈すると、活性物質の安定な懸濁液となる。ＦＳ型の場合は、４０重量％以下の結合剤（例えば、ポリビニルアルコール）を添加する。

【０５４５】

ｖｉ）顆粒水和剤及び水溶性粒剤（ＷＧ、ＳＧ）

農芸化学的活性成分５０～８０重量％に、全体が１００重量％となるように、グラフトポリマー、任意選択的な更なる分散剤及び湿潤剤（例えば、リグノスルホン酸ナトリウム及びアルコールエトキシレート）を添加して微粉砕し、技術的装置（例えば、押出、噴霧塔、流動床）を用いることにより、顆粒水和剤又は水溶性粒剤を調製する。水で希釈すると、活性物質の安定な分散液又は溶液となる。

【０５４６】

ｖｉｉ）水和剤（粉末）及び水溶性粉剤（ＷＰ、ＳＰ、ＷＳ）

農芸化学的活性成分５０～８０重量％に、グラフトポリマー及び任意選択的な更なる分散剤（例えば、リグノスルホン酸ナトリウム）１～５重量％、湿潤剤（例えば、アルコールエトキシレート）１～３重量％並びに全体が１００重量％となる固体担体（例えば、シリカゲル）を加えて、ロータ・ステータ型ミルで粉砕する。水で希釈すると、活性物質の安定な分散液又は溶液となる。

【０５４７】

ｖｉｉｉ）ゲル状製剤（ＧＷ、ＧＦ）

撹拌型ボールミル内で、農芸化学的活性成分５～２５重量％に、グラフトポリマー及び任意選択的な更なる分散剤（例えば、リグノスルホン酸ナトリウム）３～１０重量％、増粘剤（例えば、カルボキシメチルセルロース）１～５重量％並びに全体が１００重量％となる水を加えて、粉末状に粉砕することにより、微細な活性物質の懸濁物を得る。水で希釈すると、活性物質の安定なゲルとなる。

【０５４８】

ｉｖ）マイクロエマルジョン（ＭＥ）

農芸化学的活性成分５～２０重量％を、有機溶媒のブレンド（例えば、脂肪酸ジメチルアミド及びシクロヘキサノン）５～３０重量％、界面活性剤のブレンド（例えば、アルコールエトキシレート及びアリールフェノールエトキシレート）１０～２５重量％、グラフ

トポリマー１～２５重量％及び全体が１００％となる水に添加する。この混合物を１時間撹拌すると、熱力学的に安定なマイクロエマルジョンが自然に生成する。

【０５４９】

ｉｖ）マイクロカプセル剤（ＣＳ）

農芸化学的活性成分５～５０重量％、水不溶性有機溶媒（例えば、芳香族炭化水素）０～４０重量％、アクリル系モノマー（例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸及びジ又はトリアクリレート）２～１５重量％を含む油相を、保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）の水溶液中に分散させる。ラジカル開始剤によりラジカル重合を開始させることによって、ポリ（メタ）アクリレートのマイクロカプセルが形成される。別法として、農芸化学的活性成分５～５０重量％、水不溶性有機溶媒（例えば、芳香族炭化水素）０～４０重量％及びイソシアネートモノマー（例えば、ジフェニルメテン－４，４’－ジイソシアネート）含む油相を、保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）を含む水溶液中に分散させる。ポリアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン）を添加することにより、ポリ尿素マイクロカプセルが形成される。モノマーの量は１～１０重量％である。重量％はＣＳ組成物全体に関する。次いでこのマイクロカプセルを水性組成物中に分散させることができる。この目的のために、マイクロカプセル１～４０重量％を、グラフトポリマー並びに任意選択的な更なる分散剤及び湿潤剤（例えば、リグノスルホン酸ナトリウム及びアルコールエトキシレート）２～１０重量％、増粘剤（例えば、キサンタンガム）０．１～２重量％並びに全体が１００％となる水と混合することにより、ＣＳ製剤を得る。

【０５５０】

ｉｘ）粉剤（ＤＰ、ＤＳ）

農芸化学的活性成分１～１０重量％を微粉砕し、グラフトポリマー１～２０重量％及び全体が１００重量％となる固体担体（例えば、微粉カオリン）と緊密に混合する。

【０５５１】

ｘ）粒剤（ＧＲ、ＦＧ）

農芸化学的活性成分０．５～３０重量％を微粉砕し、グラフトポリマー１～２０重量％及び全体が１００重量％となる固体担体（例えば、ケイ酸塩）と合わせる。押出、噴霧乾燥又は流動床により造粒を行う。

【０５５２】

ｘｉ）微量散布用液体製剤（ｕｌｔｒａ－ｌｏｗ ｖｏｌｕｍｅ ｌｉｑｕｉｄ）（ＵＬ）

農芸化学的活性成分１～５０重量％及びグラフトポリマー１～３０重量％を、全体が１００重量％となる有機溶媒（例えば、芳香族炭化水素）に溶解する。

【０５５３】

ｉ）～ｘｉ）型の組成物は、任意選択的に、更なる補助剤、例えば、殺細菌剤０．１～１重量％、凍結防止剤５～１５重量％、消泡剤０．１～１重量％及び着色剤０．１～１重量％を含むことができる。

【０５５４】

一実施形態において、農芸化学的組成物は、サスペンジョン剤、好ましくはＳＣ剤である。

【０５５５】

農芸化学的サスペンジョン剤は、通常、農芸化学的活性成分を、農芸化学的サスペンジョン剤の総重量を基準として、１～６５重量％、好ましくは１０～６０重量％、より好ましくは２０～５０重量％、最も好ましくは３０～５０重量％の濃度で含む。

【０５５６】

農芸化学的サスペンジョン剤は、農芸化学的活性物質の少なくとも一部を、好ましくは水性連続相である連続相中に懸濁された固体粒子として含む。したがって、農芸化学的サスペンジョン剤は、好ましくは、水を、それぞれサスペンジョン剤の総重量を基準として、少なくとも５重量％、好ましくは少なくとも１０重量％、より好ましくは少なくとも１５重量％、最も好ましくは少なくとも２０重量％、特に好ましくは少なくとも２５重量％

、例えば、少なくとも３０重量％、特に少なくとも４０重量％含む、水性農芸化学的サスペンジョン剤である。農芸化学的組成物は、水を、それぞれサスペンジョン剤の総重量を基準として、水を最大９５重量％、好ましくは最大８０重量％、より好ましくは最大７０重量％、最も好ましくは水を最大６０重量％、例えば、最大５０重量％含むことができる。

【０５５７】

農芸化学的活性成分は、典型的には、水にほとんど溶解しない。農芸化学的活性物質の水溶性は、２０℃及びｐＨ７において、１０ｇ／ｌ以下、好ましくは１ｇ／ｌ以下、より好ましくは０．５ｇ／ｌ以下、最も好ましくは０．１ｇ／ｌ以下であり得る。

【０５５８】

農芸化学的活性成分は、農芸化学的サスペンジョン剤中に懸濁された粒子の形態で存在する。粒子は、動的光散乱技法によって決定される粒子径分布で特徴付けることができる。好適な動的光散乱測定装置は、とりわけ、Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００の商品名で製造されているものである。粒子は、通常、Ｄ５０値と略記されるその中位径で特徴付けることができる。Ｄ５０値は、粒子集団の体積の半分がこの直径よりも小さい、特定の粒子径を表す。Ｄ５０値は、典型的には、ＩＳＯ　１３３２０：２００９に準拠して決定される。粒子のＤ５０値は、０．０５μｍ～３０μｍ、好ましくは０．１μｍ～２０μｍ、より好ましくは０．５～２０μｍ、最も好ましくは０．５μｍ～１５μｍ、特に好ましくは０．５μｍ～１０μｍとすることができる。粒子のＤ５０値は、典型的には、少なくとも０．７５μｍ、好ましくは少なくとも１μｍであり、上限値は、好ましくは２μｍ以下である。

【０５５９】

懸濁している粒子は、２０℃で固体である結晶性粒子又は非晶質粒子の形態で存在することができる。

【０５６０】

典型的には、農芸化学的活性成分の総重量を基準として、農芸化学的活性成分の少なくとも５０重量％、好ましくは少なくとも７０重量％、より好ましくは少なくとも９０重量％は、農芸化学的サスペンジョン剤中に固体粒子として存在することができる。

【０５６１】

農芸化学的サスペンジョン剤は、殺真菌剤、殺虫剤、殺線虫剤、除草剤、薬害軽減剤、微量栄養素、生物農薬、硝化抑制剤、ウレアーゼ阻害剤及び／又は生長調整剤から選択することができる更なる活性成分を含むことができる。この更なる活性成分は、農芸化学的サスペンジョン剤中に溶解形態で又は懸濁粒子として存在することができる。更なる活性成分の濃度は、典型的には、農芸化学的サスペンジョン剤の総重量を基準として、１～５０重量％、好ましくは１０～２５重量％である。

【０５６２】

農芸化学的サスペンジョン剤は、原則として任意のｐＨで調製することができる。好ましくは、本発明による農芸化学的サスペンジョン剤のｐＨは、９未満、より好ましくは４～８である。

【０５６３】

農芸化学的サスペンジョン剤は、典型的には、増粘剤を含む。「増粘剤」という用語は、通常、無機粘土（有機変性又は未変性）、例えば、ベントナイト、アタパルジャイト、ヘクトライト及びスメクタイト粘土並びにケイ酸塩（例えば、コロイド状含水マグネシウムケイ酸塩、コロイド状含水アルミニウムケイ酸塩、コロイド状含水アルミニウムマグネシウムケイ酸塩、含水非晶質二酸化ケイ素）；並びに有機粘土、例えば、ポリカルボキシレート（例えば、ポリ（メタ）アクリレート及び変性ポリ（メタ）アクリレート）、多糖類（例えば、キサンタンガム、アガロース、ラムザンガム、プルラン、トラガントガム、カロブビーンガム、グァーガム、タラガム、ホエランカム（Ｗｈｅｌａｎ　ｃｕｍ）、カゼイン、デキストリン、ジウタンガム、セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース）、ポリビニルエーテル、ポリビニ

ルピロリドン、ポリプロピレンオキシド－ポリエチレンオシド（ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅ　ｏｃｉｄｅ）縮合物，ポリ酢酸ビニル，無水マレイン酸，ポリプロピレングリコール、ポリアクリロニトリルブロックコポリマー、タンパク質並びに炭水化物を指す。

【０５６４】

本発明はまた、本発明によるグラフトポリマーの、農芸化学的活性成分を懸濁液などの農芸化学的組成物中に分散させるための使用にも関する。

【０５６５】

章：好ましい農芸化学的組成物－実施形態

以下に示す好ましい農芸化学的組成物の実施形態は、本発明によるグラフトポリマーを、農芸化学的組成物中に農芸化学的活性成分を分散させるか又は配合する目的で使用する本発明を例示するものであり、これは、それ自体の、及び組合せでの、その好ましい実施形態を表すものである：

【０５６６】

一実施形態において、農芸化学的組成物は、本明細書において定義したグラフトポリマーと、少なくとも１種の農芸化学的活性成分、好ましくは本明細書に述べたいずれかの好ましい活性物質と、を含み、より好ましくは、組成物は懸濁物であり、更に好ましくは、組成物は連続水相を含み、グラフトポリマーは、好ましくは溶解形態で存在する。

【０５６７】

上に述べた実施形態の好ましい実施形態において、組成物は、農芸化学的活性成分を懸濁粒子の形態で含む。

【０５６８】

本章において上に述べた実施形態のいずれかの組成物は、農芸化学的活性成分を、農芸化学的組成物の総重量を基準として、好ましくは１～６０重量％含み、農芸化学的活性成分の水溶性は、好ましくは２０℃で５ｇ／ｌ以下、好ましくは２０℃で１ｇ／ｌ以下であり、及び／又はグラフトポリマーを、農芸化学的組成物の総重量を基準として０．５～１０重量％含む。

【０５６９】

代替的な実施形態において、農薬は、本明細書に定義したグラフトポリマー及び少なくとも１種の農芸化学的活性成分、好ましくは本明細書に述べたいずれかの好ましい活性物質を含み、より好ましくは、組成物は懸濁物であり、更に好ましくは、組成物は連続水相を含み、グラフトポリマーは、好ましくは少なくとも一部が溶解形態で存在し、農芸化学的活性成分を懸濁粒子の形態で含む。

【０５７０】

本章において上に述べた実施形態の組成物は、農芸化学的活性成分を、農芸化学的組成物の総重量を基準として、好ましくは１～６０重量％含み、農芸化学的活性成分の水溶性は、好ましくは２０℃で５ｇ／ｌ以下、好ましくは２０℃で１ｇ／ｌ以下であり、及び／又はグラフトポリマーを、農芸化学的組成物の総重量を基準として０．５～１０重量％含む。

【０５７１】

本章において上に述べた２つの実施形態の組成物は、顆粒水和剤又は水和剤（粉末）の形態にある。

【０５７２】

本発明には、本章において上に述べた実施形態のいずれかによる農芸化学的組成物を調製するための方法であって、農芸化学的活性成分をグラフトポリマーと接触させるステップを含む、方法が更に包含される。

【０５７３】

本発明には、植物病原性真菌及び／若しくは望ましくない植物の生育及び／若しくは昆虫若しくはダニによる望ましくない攻撃を防除するため、並びに／又は植物の生長を調整するための方法であって、農芸化学的組成物を開示する本章において上に述べた実施形態のいずれかに定義した農芸化学的組成物を、特定の有害生物、その生息地若しくは特定の

有害生物から保護すべき植物、土壌及び／若しくは望ましくない植物、並びに／又は有用な植物及び／若しくはその生息地に作用させる、方法が更に包含される。

【０５７４】

本発明には、無脊椎有害生物を駆除又は防除するための方法が更に包含され、この方法は、前記有害生物又はその食糧供給源、生息地若しくは繁殖地に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含み、この農芸化学的組成物は、このような組成物を開示する本章において上に述べた実施形態のいずれかに定義した農芸化学的組成物である。

【０５７５】

本発明には、生育する植物を無脊椎有害生物による攻撃又は寄生から保護するための方法が更に包含され、この方法は、植物又は植物が生育する土壌若しくは水に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含み、この農芸化学的組成物は、このような組成物を開示する本章において上に述べた実施形態のいずれかに定義した農芸化学的組成物である。

【０５７６】

本発明には、農芸化学的組成物を、種子１００ｋｇ当たり０．１ｇ～１０ｋｇの量で含む種子も包含され、この農芸化学的組成物は、このような組成物を開示する本章において上に述べた実施形態のいずれかに定義したものである。

【０５７７】

本発明には、動物を無脊椎有害生物による寄生又は感染から治療又は保護するための方法であって、動物に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含む、方法も包含され、この農芸化学的組成物は、このような組成物を開示する本章において上に述べた実施形態のいずれかに定義したものである。

【０５７８】

植物繁殖材料、特に種子を処理する目的には、通常、種子処理用溶液（ＬＳ）、サスポエマルジョン（ＳＥ）、種子処理用フロアブル剤（ＦＳ）、乾燥種子処理用粉末（ＤＳ）、種子処理用スラリー状水和剤（ＷＳ）、種子処理用水溶性粉剤（ＳＳ）、種子処理用エマルジョン（ＥＳ）、乳剤（ＥＣ）及びゲル状製剤（ＧＦ）が使用される。対象の組成物を２～１０倍に希釈することにより得られる使用準備済の調製物は、活性物質の濃度が０．０１～６０重量％、好ましくは０．１～４０重量％となる。施用は、播種前又は播種中に実施することができる。植物繁殖材料、とりわけ種子に、農芸化学的組成物を施用するための方法としては、繁殖材料への粉衣、被覆、ペレット化、散粉、浸漬及び植溝施用（ｉｎ－ｆｕｒｒｏｗ　ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎ）法が挙げられる。好ましくは、農芸化学的組成物は、植物繁殖材料に、発芽を誘導しない方法で、例えば、種子粉衣、ペレット化及び散粉により施用される。

【０５７９】

本発明はまた、植物病原性真菌及び／若しくは望ましくない植物の生育及び／若しくは昆虫若しくはダニによる望ましくない攻撃を防除するため、並びに／又は植物の生長を調整するための方法であって、農芸化学的組成物を、特定の有害生物、その生息地若しくは特定の有害生物から保護すべき植物、土壌及び／若しくは望ましくない植物、並びに／又は有用な植物及び／若しくはその生息地に作用させる、方法にも関する。

【０５８０】

一実施形態において、この方法は、植物病原性真菌を防除するためのものである。他の実施形態において、この方法は、望ましくない植生を防除するためのものである。他の実施形態において、この方法は、昆虫又はダニによる望ましくない付着を抑制するためのものである。

【０５８１】

これらの方法は、典型的には、農芸化学的組成物を用いて、保護すべき植物、それが生育する場所、植物病原性真菌及び／又は望ましくない植物の生育及び／又は昆虫若しくはダニによる望ましくない攻撃を処理することを含む。

【０５８２】
好適な処理方法としては、とりわけ、土壌処理、種子処理、植溝施用、葉面施用が挙げられる。土壌処理法としては、土壌潅注、点滴灌漑（土壌への点滴施用）、根、塊茎又は球根の浸漬又は土壌注入が挙げられる。種子処理法としては、種子粉衣、種子被覆、種子散粉、種子浸漬及び種子ペレット化が挙げられる。植溝施用には、通常、耕作地に植溝を作るステップ、植溝に種子を播種するステップ、植溝に殺有害生物活性化合物を施用するステップ及び植溝を埋め戻すステップが含まれる。
【０５８３】
植物保護に用いる場合の農芸化学的活性物質の施用量は、所望の効果の種類に応じて、１ヘクタール当たり０．００１～２ｋｇ、好ましくは１ヘクタール当たり０．００５～２ｋｇ、より好ましくは１ヘクタール当たり０．０５～０．９ｋｇ、特に１ヘクタール当たり０．１～０．７５ｋｇである。
【０５８４】
材料又は貯蔵生産物の保護に使用する場合、活性物質の施用量は施用範囲及び所望の効果の種類に応じて異なる。材料の保護に慣用されている施用量は、被処理材料１立方メートル当たり活性物質０．００１ｇ～２ｋｇ、好ましくは０．００５ｇ～１ｋｇである。
【０５８５】
種子などの植物繁殖材料の処理、例えば、種子に散粉、被覆又は灌注する処理においては、概して、植物繁殖材料（好ましくは種子）１００キログラム当たりの活性物質の量を、０．１～１０００ｇ、好ましくは１～１０００ｇ、より好ましくは１～１００ｇ、最も好ましくは５～１００ｇとすることが必要である。
【０５８６】
様々な種類の油、湿潤剤、アジュバント、肥料又は微量栄養素及び更なる有害生物防除剤（例えば、除草剤、殺虫剤、殺真菌剤、成長調整剤、薬害軽減剤）を、農芸化学的組成物に添加してプレミックスとしてもよいし、又は適切であれば、使用直前まで添加しない（タンクミックス）。これらの薬剤は、本発明による組成物と、１：１００～１００：１、好ましくは１：１０～１０：１の重量比で混合することができる。
【０５８７】
使用者は、通常、本発明による農芸化学的組成物を、予備計量装置（ｐｒｅｄｏｓａｇｅ　ｄｅｖｉｃｅ）、背負い式散布器、散布用タンク、散布航空機又は灌漑システムから施用する。通常、農芸化学的組成物は、水、緩衝剤及び／又は更なる補助剤を用いて所望の施用濃度になるように調合され、こうすることにより、本発明による使用準備済の散布液又は農芸化学的組成物が得られる。通常、使用準備済の散布液は、農学的に有用な面積１ヘクタール当たり２０～２０００リットル、好ましくは５０～４００リットル施用される。
【０５８８】
本発明はまた、無脊椎有害生物を駆除又は防除するための方法であって、有害生物又はその食糧供給源、生息地若しくは繁殖地に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含む方法と；生育する植物を無脊椎有害生物による攻撃又は寄生から保護するための方法であって、植物又は植物が生育する土壌若しくは水に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含む、方法と；動物を無脊椎有害生物による寄生又は感染から治療又は保護するための方法であって、動物に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含む、方法と、にも関する。
【０５８９】
本発明による無脊椎有害生物は、典型的には、クモ形類、軟体動物又は昆虫、好ましくは昆虫である。
【０５９０】
一実施形態によれば、本発明による組成物の個々の構成成分、例えば、キットの構成要素又は２成分若しくは３成分混合物の構成要素を、使用者自身が散布用タンク内で混合してもよく、適切であれば更なる補助剤を添加することができる。

【０５９１】
更なる実施形態において、本発明による組成物の個々の構成成分又は一部がプレミックスされた構成成分のいずれかを、使用者が散布用タンク内で混合してもよく、適切であれば更なる補助剤を添加することができる。
【０５９２】
更なる実施形態においては、本発明による組成物の個々の構成成分又は一部がプレミックスされた構成成分のいずれかを、一緒に（例えば、タンクで混合した後）又は連続して施用することができる。
【０５９３】
以下に示す実施例により、本発明の範囲を限定することなく本発明を更に説明することとする。
【実施例】
【０５９４】
ポリマーの測定
Ｋ値は、希釈されたポリマー溶液の相対粘度を測定したものであり、平均分子量の相対的な尺度となる。特定のポリマーの平均分子量が増加すると、Ｋ値も上昇する傾向にある。Ｋ値は、Ｈ．Ｆｉｋｅｎｔｓｃｈｅｒ ｉｎ ”Ｃｅｌｌｕｌｏｓｅｃｈｅｍｉｅ”，１９３２，１３，５８の方法に従い、２３℃における３重量％のＮａＣｌ溶液中、ポリマー濃度をポリマー１％として測定される。
【０５９５】
ポリマー主鎖Ａとして使用するためのポルアルキレンオキシド（ｐｏｌａｌｋｙｌｅｎｅ ｏｘｉｄｅ）ポリマー（エステル化された混合物）の数平均分子量Ｍｎ、重量平均分子量Ｍｗ及び多分散度Ｍｗ／Ｍｎを、ゲル浸透クロマトグラフィーにより、テトラヒドロフラン中で測定した。移動相（溶出液）として、ジエタノールアミン０．０３５ｍｏｌ／Ｌを含むテトラヒドロフランを使用した。エステル化されたポリマーのテトラヒドロフラン中の濃度を２．０ｍｇ／ｍＬとした。これを濾過（孔径０．２μｍ）した後、この溶液１００μＬをＧＰＣシステムに注入した。分離には４本の異なるカラム（６０℃に加熱）を使用した（ＳＤＶ プレカラム、ＳＤＶ １０００Ａ、ＳＤＶ １００００００Ａ、ＳＤＶ １０００００００Ａ）。ＧＰＣシステムは流量を１ｍＬ／分として運転した。検出システムとしてＤＲＩ Ａｇｉｌｅｎｔ １１００を使用した。校正には分子量Ｍｎが１０６～１３７８０００ｇ／ｍｏｌのポリ（エチレングリコール）（ＰＥＧ）標準物質（ＰＬ）を使用した。
【０５９６】
本発明のグラフトポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）及び多分散度Ｍｗ／Ｍｎを、ゲル浸透クロマトグラフィーにより、テトラヒドロフラン中で測定した。移動相（溶出液）として、ジエタノールアミン０．０３５ｍｏｌ／Ｌを含むテトラヒドロフランを使用した。グラフトポリマーのテトラヒドロフラン中の濃度を２．０ｍｇ／ｍＬとした。これを濾過（孔径０．２μｍ）した後、この溶液１００μＬをＧＰＣシステムに注入した。分離には４本の異なるカラム（６０℃に加熱）を使用した（ＳＤＶ プレカラム、ＳＤＶ １０００Ａ、ＳＤＶ １００００００Ａ、ＳＤＶ １０００００００Ａ）。ＧＰＣシステムは流量を１ｍＬ／分として運転した。検出システムとしてＤＲＩ Ａｇｉｌｅｎｔ １１００を使用した。校正には分子量Ｍｎが１０６～１３７８０００ｇ／ｍｏｌのポリ（エチレングリコール）（ＰＥＧ）標準物質（ＰＬ）を使用した。
【０５９７】
ポリマー主鎖Ａとして使用するためのポリアルキレンオキシドポリマーの生分解性は、ＯＥＣＤ ３０１Ｂ ｍａｎｏｍｅｔｒｉｃ ｒｅｓｐｉｒｏｍｅｔｒｙ法を用いて廃水中３連で試験した。３０ｍｇ／ｍＬの被験物質を、Ｍａｎｎｈｅｉｍ（Ｇｅｒｍａｎｙ）の廃水処理場から採取した水に接種し、密閉フラスコ内で２５℃で２８日間インキュベートする。この期間内に消費された酸素を、ＯｘｉＴｏｐ Ｃ（ＷＴＷ）を使用してフラスコ内の圧力変化として測定する。発生したＣＯ２をＮａＯＨ溶液を用いて吸収させる。被

験物質が生分解性される間に微生物集団によって消費された酸素の量を、ブランクを用いて補正した後、理論的酸素要求量（「ＴｈＯＤ」）に対する百分率で表す。

【０５９８】

廃水中におけるグラフトポリマーの生分解を、ＯＥＣＤ　３０１Ｆ　ｍａｎｏｍｅｔｒｉｃ　ｒｅｓｐｉｒｏｍｅｔｒｙ法を用いて３連で試験した。３０ｍｇ／ｍＬの被験物質を、Ｍａｎｎｈｅｉｍ　Ｗａｓｔｅｗａｔｅｒ　Ｔｒｅａｔｍｅｎｔ　Ｐｌａｎｔから採取した廃水に接種し、密閉フラスコ内で２５℃で２８日間インキュベートする。この期間内に消費された酸素を、ＯｘｉＴｏｐ　Ｃ（ＷＴＷ）を使用してフラスコ内の圧力変化として測定する。発生したＣＯ２をＮａＯＨ溶液を用いて吸収させる。被験物質が生分解性される間に微生物集団によって消費された酸素の量を、ブランクを用いて補正した後、ＴｈＯＤ（理論的酸素要求量）に対する％で表す。

【０５９９】

ポリマー主鎖Ａとして使用するためのポリアルキレンオキシドポリマー　－　合成

実施例１～１０　－　ＰＡＧの酸化

実施例１～１０において、２個の１級ＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（「ジオール」と呼ばれる）を酸化することにより、少なくとも２個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（「ジ酸」と呼ばれる）並びに１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（「モノ酸」と呼ばれる）と、任意選択的に、その残りである２個の１級ＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシドも含む混合物を得た。この混合物は次に示すように調製した。

【０６００】

炭上白金（Ｃ上５．０重量％Ｐｔ、水分含有量：５９．７重量％、２８３ｇ、Ｐｔ２９．２ｍｍｏｌ）を２個の１級ＯＨ末端基を含むポリアルキレンオキシド（詳細は表１参照）及び水（詳細は表１参照）を含むポリアルキレンオキシドの混合物中に懸濁させ、５２℃に加熱し、８００ｒｐｍで撹拌した。混合物を撹拌しながら、酸素をガラスフリットを備えたガラス管を介して通気（２０ｎＬ／ｈ）し、温度を６０℃まで上昇させた。酸素供給量及び温度を表１に記載した時間維持し、次いで酸素供給を停止し、混合物を室温まで冷却した。濾過して液相から固体を分離し、濾過ケークを温水５００ｍＬで洗浄した。洗浄水を濾液と混合した。液体混合物から薄膜蒸発装置（全体の高さ：８７．２ｃｍ、直径：３．５４ｃｍ、液膜の高さ（ｗｉｐｅｄ　ｈｅｉｇｈｔ）：４３ｃｍ、供給量：４．０ｍＬ／分、４４℃、１．８ｋＰａ　ａｂｓ、６００ｒｐｍ）を用いて水を蒸発させることにより除去した。薄膜蒸発装置の残留液（ｓｕｍｐ　ｐｒｏｄｕｃｔ）を分析した。水酸基価を測定することによりＯＨ基の含有量を求め、酸価を測定することによりＣＯＯＨ基の含有量を求めた。この酸価から部分酸化におけるポリアルキレンオキシドの転化率を導いた。

【０６０１】

Ｍｗ値が２００ｇ／ｍｏｌである低分子量ポリアルキレンオキシドをベースとする、部分酸化された混合物については、ジオール、モノ酸及びジ酸の分布をガスクロマトグラフィーにより測定した。そのために、部分酸化されたポリアルキレンオキシドの乾燥試料０．１ｇをＮ－メチル－Ｎ－（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド１ｇと一緒に８０℃に加熱し、この温度を１時間維持した。次いで、結果として生成した混合物をガスクロマトグラフィーで分析した。４００ｇ／ｍｏｌ以上であるポリアルキレンオキシドをベースとする他の混合物については、分布は、各ＯＨ基がジオールの一部であるか又はモノ酸の一部であるかに関わらず等しい確率で酸化されると仮定して、ＯＨ基及びＣＯＯＨ基の総含有量から算出した。それぞれの値を表１に示す。

【０６０２】

実施例１１～２１及び２２　－　エステル化

実施例１１～２１は、実施例１～１０から得られた酸化されたポリアルキレンオキシド混合物のエステル化及びそれにより得られたポリアルキレンオキシドエステルポリマーの生分解性の決定に関する。実施例２２は、従来のポリエチレンオキシド（「ＰＥＧ」）の

生分解性を決定する比較例に関する。

【０６０３】

実施例１１～２１において、実施例１～１０に記載した酸化手順により得られたポリアルキレンオキシド混合物９８ｇを、以下、誘導源混合物と称し（詳細は表２ａ及び２ｂ参照）、水２ｇをエステル化触媒（詳細は表２ａ及び２ｂ参照）と混合し、表２ａ及び２ｂに記載されている期間にわたり１ｋＰａ　ａｂｓの減圧下で加熱し、温度を１２５℃から開始してゆっくりと昇温し、１４５℃で終了した。

【０６０４】

次いで、得られたエステル化された混合物を分析し、Ｋ値、数平均モル質量Ｍｎ及び分子量分布Ｍｗを上に記載したように求めた。生分解性を、上に記載したＯＥＣＤ　３０１Ｂ分解試験により決定した。

【０６０５】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマー内のエステル基及びエーテル基の平均数を、各ポリアルキレンオキシドエステルポリマー及び先行する酸化ステップに使用した各ポリアルキレンオキシドの推定平均分子量から推定した。各ポリアルキレンオキシドエステルポリマーについては、分子規模で見た平均分子量の良好な指標である数平均分子量Ｍｎを用いた。先行する酸化ステップに使用した各ポリアルキレンオキシドに関しては、これに替えて、分子平均分子量（ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　ａｖｅｒａｇｅ　ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　ｗｅｉｇｈｔ）Ｍｗを用いることができる。その理由は、ポリエチレンオキシドは、典型的には多分散度ＰＤが低く、１を僅かに上回るので、Ｍｗ及びＭｎがごく僅かしか違わないためである。

【０６０６】

部分酸化されたポリエチレンオキシド（酸化されたＯＨ基の比が５０％前後のものに関する）の使用に基づくポリアルキレンオキシドエステルポリマー内のエステル基の数を以下のように推定した。まず、構造単位の個数を、（１）２個の末端基を考慮し、１８ｇ／ｍｏｌを補正したポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量Ｍｎを、（２）エステル化された構造要素の平均分子量で除することにより推定した。後者は、使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗから、エステル化により水が分離することを考慮して１８ｇ／ｍｏｌを引き、１構造要素当たり各－ＣＨ２－単位から算術平均で１個の－ＣＯ－単位が形成されることを考慮し、１６ｇ／ｍｏｌを足して２ｇ／ｍｏｌを引くことにより求めた。式（Ｉ）の構造要素の場合は、１構造要素当たり正確に１個であり、式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の構造要素の組合せの場合は、２個及び０個であり、平均するとやはり１個になる。次に、実施例のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの各エステル基が２個の構造要素を連結させ、それにより、エステル基の数よりも構造要素の数が１個多くなることを考慮して、構造単位の数から１を引く。

【０６０７】

上に述べた推算を実施例１２に関し具体的に説明する。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量Ｍｎは２４００ｇ／ｍｏｌであったため、２３８２ｇ／ｍｏｌという値が得られる。エステル化に用いた構造要素の平均分子量は（４００－４）ｇ／ｍｏｌ＝３９６ｇ／ｍｏｌであった。ここから、構造単位の平均個数は２３８２／３９６＝６．０となり、したがって、エステル基の平均数は５．０となる。或いはこれは数式：

【数１】

$$\frac{(2400-18)}{(400-4)}-1=5.0$$

で表せる。

【０６０８】

部分酸化されたポリエチレンオキシド（酸化されたＯＨ基の比が５０％前後のものに関する）の使用に基づくポリアルキレンオキシドエステルポリマー内のエーテル基の数を以

下のように推定した。まず、（１）形式上は重合時にポリエチレンオキシド１分子当たり１個の水分子が付加されることによって末端基が形成されることを考慮し、使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗから１８ｇ／ｍｏｌを引いてから、（２）－ＣＨ２ＣＨ２－Ｏ－単位の分子量である４４ｇ／ｍｏｌで除することにより、使用したポリエチレンオキシドのエチレンオキシド単位の数を求めた。次に、各ポリエチレンオキシドのエーテル基の数がエチレンオキシド単位の数よりも１個少ないことを考慮して、エチレンオキシド単位の数から１を引く。その結果が、ポリエチレンオキシドのエーテル基の平均数である。次に、更にこの数に、上に記載したように求めたポリアルキレンオキシドエステルポリマーの構造単位の数を乗じる。

【０６０９】

上に述べた推算を実施例１２に関し具体的に説明する。使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗは４００ｇ／ｍｏｌであったため、３８２ｇ／ｍｏｌという値が得られる。これを４４ｇ／ｍｏｌで除することにより、－ＣＨ２ＣＨ２－Ｏ－単位の数は８．７個となり、結果的に、ポリエチレンオキシド中のエーテル単位の平均数は７．７となる。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの構造単位の平均数を上で６．０と見積もったので、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーのエーテル基の平均数は４６となる。或いは数式：

【数２】

$$\left[\frac{400-18}{44}-1\right]\times\frac{2400-18}{400-4}=46$$

で表せる。

【０６１０】

完全に酸化されたポリエチレンオキシド（酸化されたＯＨ基の割合が９５～１００％前後であるものに関する）の使用に基づく、したがって、ジオールを第２構成成分として添加することが必要であった実施例の場合も、エステル基及びエーテル基の数の推定は、上に記載した方法と同様の方法で行ったが、その主要な違いは、計算に使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗを、酸化に使用したポリアルキレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗとジオール構成成分として使用したポリアルキレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗとの算術平均値としたことである。この手法は、両方の構造単位がポリアルキレンオキシドエステルポリマー内に均等に分布しているという単純化された仮定に基づいている。

【０６１１】

この修正推定を、Ｍｗ＝６００ｇ／ｍｏｌであるポリエチレンオキシドがほぼ完全に酸化され、ジオール構成成分としてＭｗ＝１５００ｇ／ｍｏｌであるポリエチレンオキシドを使用した実施例１４に関し具体的に説明する。このエステル基の推定に関する式は以下の通りであり、

【数３】

$$\frac{4100-18}{[(600+1500)\times0.5]-4}-1=2.9$$

エーテル基の推定に関する式は以下の通りである。

【数４】

$$\left\{\frac{[(600+1500)\times0.5]-18}{44}-1\right\}\times\frac{4100-18}{[(600+1500)\times0.5]-4}=88$$

【０６１２】
実施例１１～２１で得られたポリアルキレンオキシドエステルポリマーはいずれも、重量平均分子量Ｍｗが４０５０から１８３００ｇ／ｍｏｌにさえ及んでいたが、生分解性は、２８日後におけるＣＯ２生成の理論値に対する測定値で７３～８９％の範囲であった。Ｍｗ＝８７２０ｇ／ｍｏｌである従来のポリエチレンオキシドは、Ｍｗ値が１００００ｇ／ｍｏｌを十分に下回るにも関わらず、２８日以内のＣＯ２生成で測定した生分解性は、それよりも非常に劣る１６％の値しか示さないこととは対照的である。
【０６１３】
それに加えて、使用したポリアルキレンオキシドエステルポリマーの生分解性は、従来のＰＥＧ　９０００ポリマーよりもはるかに優れており、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの生分解度は７３～７９％と高く、従来のＰＥＧ　９０００ポリマーは１６％と非常に低い。
【０６１４】
更なる実施例２３～２９についても生分解性を試験した。これを、ポリマー主鎖－表３に示す。
【０６１５】

【表１８】

ポリマー主鎖 -表 1- PAG の酸化　　実施例 1～10

実施例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
出発物質の記述子		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
ポリアルキレンオキシドの種類 #1 及び分子平均分子量 M_w [g/mol]		EO 200	EO 400	EO 600	EO 600	EO 1000	EO 1000	EO 1500	EO 1500	EO 2000	EO 2000
エーテル基の平均数		3-4	8	12	12	21	21	33	33	44	44
ポリアルキレンオキシドの量 [g]		1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
水の量 [g]		3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500
酸化時間 [h]		6	6,5	35	8,5	45	10	62	11	85	12,5
生成物中の比 [%]	ジ酸	30	25	94	26	97	25	96	24	98	24
	モノ酸	37	50	5.8	50	3.1	50	3.9	50	2.0	50
	ジオール #2	28	25	0.1	24	0.0	25	0.0	26	0.0	27
酸化された OH 基の比 [%] #2		48.8	49,7	97.0	51.5	98.4	49.8	98.0	49,4	99.0	48.5
物理的性状		液体	液体	液体	液体	固体	ペースト	固体	固体	固体	固体
水酸基価 [mg KOH/g]		231.0	117.1	< 2	79.1	< 2	48.0	2.3	32	< 2	22.7
酸価 [mg KOH/g]		268.3	136.8	173.8	91.7	106.2	54.4	70.2	37.1	51.8	26.0

#1 EO = ポリエチレンオキシド/EOPOEO = $-CH_2CH_2OH$ 末端基を有するポリプロピレンオキシド

#2 モノ－及びジ酸の割合に基づき算出

【０６１６】

【表１９】

ポリマー主鎖-表 2a- PAG-エステルへのエステル化　実施例 11～20

実施例	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
ポリマー主鎖の記述子	B1	B2	B3	B3.2	B4	B5	B6	B7	B8	B9
分類 #1	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.
誘導源の記述子	A1	A2	A3	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
誘導源の入手先	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
エステル化触媒 #2,3	0.2 wt.-% 触媒 1	0.3 wt-% 触媒 2	0.15 wt-% 触媒 3	0.2 wt-% 触媒 3	0.1 wt.-% 触媒 1	0.25 wt-% 触媒 2	0.3 wt-% 触媒 2	0.2 wt.-% 触媒 1	0.15 wt.-% 触媒 1	0.2 wt-% 触媒 3
更なるジオール #4	---	---	550 g PEG 600	370 g PEG 1500	---	234 g PEG 400	---	565 g PEG 1500	---	290 g PEG 1000
反応時間 [h]	5.5	6	8.5	10	8.0	5.0	5.5	8	5	7
K 値	9.9	13.6	23.3	26.6	26.7	28.6	30.5	32	29	33.5
物理的性状	液体	液体	液体	ペースト	液体	ペースト	固体	固体	固体	固体
M_n [g/mol]	1580	2400	3600	4100	4350	3700	4230	5150	4940	6400
M_w [g/mol]	4050	5450	10 600	13 600	14 820	14 470	13 700	16 850	16 100	18 300
PD (= M_w/M_n)	2.56	2.27	2.94	3.32	3.41	3.91	3.24	3.27	3.26	2.86
ポリマー内のエーテル基の平均数 #5	25	46	73	88	89	77	90	112	108	139
ポリマー内のエステル基の平均数 #5	7.0	5.0	5.0	2.9	6.3	4.3	3.2	2.4	2.3	3.3
OECD 301B に準ずる 28 日後の生分解 [%] #6	89	86.5	80.6	82.6	83.5	79	75	73	76	74

【０６１７】

【表２０】

ポリマー主鎖 - 表 2a に関する注記:

#1 inv. = 発明品 / comp. = 比較品

#2 触媒 1 = チタン酸テトライソブチル / 触媒 2 = メタンスルホン酸 / 触媒 3 = オクタン酸亜鉛

#3 wt.-% 誘導源の混合物及び水の総和に対する。

#4 PEG = ポリエチレングリコール = 2 個の 1 級 OH 末端基を有するポリエチレンオキシド

#5 実施例 11～22 の説明に記載した通りに算出。

#6 百分率の値は、理論値に対する CO_2 の生成に関する。

【０６１８】

【表２１】

ポリマー主鎖 －表 2b－ 実施例 21～22

実施例	実施例 21	実施例 22
ポリマー主鎖の記述子	B10	--
分類 #1	inv.	comp.
誘導源の記述子	A10	
誘導源混合物の入手先 #4	実施例 10	PEG 9000
エステル化触媒 #2,3	0.2 wt.-% 触媒 1	---
更なるジオール #4	---	---
反応時間 [h]	4.5	---
K 値	30.4	25,4
物理的性状	固体	固体
M_n [g/mol]	5400	6830
M_w [g/mol]	16 630	8720
PD (= M_w/M_n)	3.08	1.28
ポリマー内のエーテル基の平均数 #5	119	203
ポリマー内のエステル基の平均数 #5	1.7	---
OECD 301B に準ずる 28 日後の生分解[%] #6	79	16

#1 inv. = 発明品 / comp. = 比較品

#2 触媒 1 ＝ チタン酸テトライソブチル/ 触媒 2 ＝ メタンスルホン酸 / 触媒 3 ＝ オクタン酸亜鉛

#3 wt.-% 誘導源の混合物及び水の総和に対する。

#4 PEG = ポリエチレングリコール = 2 個の 1 級 OH 末端基を有するポリエチレンオキシド

#5 実施例 11～22 の説明に記載した通りに算出。

#6 百分率の値は、理論値に対するCO_2の生成に関する。

【０６１９】

【表２２】

ポリマー主鎖 -表 3; PAG-エステルへのエステル化; 実施例 23～29

実施例	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
分類 #1	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	comp.
ポリマー主鎖の記述子	B16	B17	B18	B19	B20	B21	
誘導源混合物の入手先#2	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	PEG 9000
M_n [g/mol]	3700	4230	5150	4940	6400	5400	6830
OECD 301B に準ずるポリマー主鎖の 28 日後の生分解[%]	79	75	73	76	74	79	16

#1 inv. = 発明品 / comp. = 比較品

#2 PEG = ポリエチレングリコール = 2 個の 1 級 OH 末端基を有するポリエチレンオキシド

【０６２０】

グラフトポリマー実施例

以下に示す（一般的な）手順は、グラフトポリマー－表１に更に示す出発物質（「誘導源」）並びに比及び量を使用して実施した。

【０６２１】

比較例１の手順：ポリ（エチレングリコール）上への酢酸ビニルのグラフト重合 － （比較例１；ＣＥ２及び３は、グラフトポリマー表１に示す各量のモノマーを用いたことを除いて、以下に従い調製した）

窒素雰囲気中、撹拌機及び還流冷却器を備えた重合槽に、まずポリ（エチレングリコール）６００ｇを投入し、９０℃で溶融させた。

【０６２２】

トリプロピレングリコール２３．６ｇに溶解したペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル４．８ｇを含む供給原料１を、撹拌槽に９０℃で６時間１０分間かけて投入した。最初の１０分間で供給原料１の５．５６％を投入し、残りは６時間かけて一定の供給速度で投入した。供給原料１の供給を開始してから１０分後に、供給原料２（酢酸ビニル４００ｇ）の投入を開始し、９０℃で６時間にわたり一定の供給速度で投入した。供給原料１及び２が完了したら、温度を９５℃に昇温し、トリプロピレングリコール１５．７０ｇに溶解したペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル３．１６ｇからなる供給原料３を、９５℃で５６分以内に一定の流量で供給した。供給原料の添加が完了したら混合物を９５℃で１時間撹拌した。

残存している量のモノマーを９５℃、５００ｍｂａｒで１時間真空蒸留することにより除去した。

【０６２３】

グラフトポリマー － 一般合成（以下のグラフトポリマー－表１に詳細を示す）

実施例Ｇ１～Ｇ２０のそれぞれにおいて、ステンレス鋼製アンカー型撹拌羽根（及び他の２つの頸部）を備えた２．５Ｌの槽にポリマー主鎖Ａ５００ｇを投入し、９０℃に加熱した。ビニルモノマーの投入を開始し、一定の供給速度で６時間継続した。同時に、開始剤であるペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔ－ブチルを、２６％のトリプロピレングリコール溶液として、一定の供給速度で投入し、合計６時間４５分間継続した。次いで反応を完了させるために、温度を１０５℃に昇温し、更に９０分間撹拌した。最後に、窒素を

速度６Ｌ　Ｎ２／ｈで供給しながら１１５℃で９０分間揮発性成分をストリッピングした後、６０℃、４０ｍｂａｒで約１時間真空蒸留することによって揮発性物質の除去を完了した。

【０６２４】

グラフトポリマー－表１に、モノマー組成、ポリマー主鎖Ａ対モノマーＢの比及生分解試験の結果などの更なる詳細を、グラフトポリマー／ポリマー組成物を得るために使用した重合の基本的な関係及びＯＥＣＤ　３０１Ｆ分解試験の結果と一緒に示す。

【０６２５】

【表２３】

実施例	グラフトポリマーの記述子	分類	誘導源の入手先	誘導源の記述子	モノマー VM 1	モノマー VM 2	比 B/VM1/VM2	開始剤 [g]	物理的性状 20℃	Mn g/mol	Mw g/mol	生分解度 [%]
実施例 30	G1	inv	実施例 11	B1	酢酸ビニル	-	50/50/0	67	液体	2950	7200	69
実施例 31	G2	inv	実施例 12	B2	酢酸ビニル	ラウリン酸ビニル	55/40/5	61	液体	3980	9780	75
実施例 32	G3	inv	実施例 13	B3	酢酸ビニル	-	60/40	54	液体	5100	18040	80,6
実施例 33	G4	inv	実施例 13	B3	酢酸ビニル	-	40/60	58	液体	6800	22900	
実施例 34	G5	inv	実施例 15	B4	プロピオン酸ビニル	-	55/45	55	液体	7350	26850	69,5
実施例 35	G6	inv	実施例 15	B4	酢酸ビニル	ラウリン酸ビニル	58/37/5	60		7740	26480	74
実施例 36	G7	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	-	40/60	57	ペースト	7950	29400	65
実施例 37	G8	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	オクタン酸ビニル	60/30/10	63	液体	6880	27460	73
実施例 38	G9	inv	実施例 17	B6	酢酸ビニル	-	50/50	57	ペースト	7560	25780	69
実施例 39	G10	inv	実施例 17	B6	酢酸ビニル	ラウリン酸ビニル	60/30/10	61	ペースト	7150	25120	74
実施例 40	G11	inv	実施例 17	B6	プロピオン酸ビニル	-	65/35	50	ペースト	6440	21900	64
実施例 41	G12	inv	実施例 20	B9	酢酸ビニル	-	45/55	55	液体	13500	34650	62
実施例 42	G13	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	-	75/25	48	ペースト	4950	17160	67
実施例 43	G14	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	オクタン酸ビニル	78/15/7	50	ペースト	4790	16900	65
実施例 44	比較例 C1	comp	comp	PEG 4000	酢酸ビニル	-	50/50	62	固体	6300	10010	23
実施例 45	比較例 C2	comp	comp	PEG 6800	酢酸ビニル	-	40/60	55	固体	9970	16930	14
実施例 46	比較例 C3	comp	comp	PEG 6000	酢酸ビニル	-	40/60	55	固体	10350	17280	28

【０６２６】

【表２４】

実施例	グラフトポリマーの記述子	分類	誘導源の入手先	誘導源の記述子	モノマー VM 1	モノマー VM 2	比 B/VM1/VM2	開始剤 [g]	物理的性状 20℃	Mn g/mol	Mw g/mol	生分解度 [%]
実施例 47	G15	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	ビニルピロリドン	60/30/10	61	液体	3980	9780	75
実施例 48	G16	inv	実施例 15	B4	プロピオン酸ビニル	-	55/45	55	液体	7350	26850	69,5
実施例 49	G17	inv	実施例 15	B4	酢酸ビニル	ラウリン酸ビニル	58/37/5	60		7740	26480	74
実施例 50	G18	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	-	40/60	57	ペースト	7950	29400	65
実施例 51	G19	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	オクタン酸ビニル	60/30/10	63	液体	6880	27460	73
実施例 52	G20	inv	実施例 17	B6	酢酸ビニル	-	50/50	57	ペースト	7560	25780	69

【０６２７】

「誘導源」：数字は、上の実験項に記載したＰＡＧ－エステルの製造に関する実験番号である。

【０６２８】

生分解度がより高い実施例に関しては、生分解試験結果を少なくとも１回反復することにより検証した。示した結果はこれらの少なくとも２回の数値の平均値である。

【０６２９】

グラフトポリマーの性能試験

グラフトポリマーの性能評価は洗濯及び洗浄実験により得ることができる。洗濯実験は

、洗濯機で行うこともできるし、或いはモデル化された洗濯実験を実施するためのラウンダオメーター（Ｌａｕｎｄｅｒｏｍｅｔｅｒ）又はターゴトメーター（Ｔｅｒｇｏｔｏｍｅｔｅｒ）のような装置で実施することもできる。再汚染防止効果を試験する場合、グラフトポリマーを含む洗剤組成物の存在下に白布を汚染布と一緒に洗浄し、白布の洗浄前後の反射率（ｒｅｍｉｓｓｉｏｎ）を測定した。汚れ除去効果を試験する場合、グラフトポリマーを含む洗剤組成物の存在下に汚染布を洗浄し、汚染布の洗浄前後の反射率を測定した。グラフトポリマーの添加量は、洗剤組成物の０．５～５重量％となるように選択した。洗剤の投入量は、洗浄液の１５００～４５００ｐｐｍの範囲となるように選択した。洗浄試験における水の硬度（洗浄液中のＣａ２＋及びＭｇ２＋濃度）を硬度１～３ｍｍｏｌの間に設定した。洗浄温度を２０℃～４０℃の間になるように選択した。

【０６３０】

洗浄性能

分解性を有するグラフトポリマー試料の洗浄性能（一次洗浄性能、二次洗浄性能である黒ずみ汚れ防止／再汚染防止）を、ラウンダオメーター（１Ｌビーカー）にて、供試液体洗剤ＬＤ１（下表の組成参照）２．５ｇ／Ｌ及び本発明ポリマーをいずれも２．０％含む硬度１４°ｄＨ（２．５ｍｍｏｌ／Ｌ；Ｃａ：Ｍｇ：ＨＣＯ３　４：１：８）の水を使用して洗浄液を調製することにより試験した。

【０６３１】

以下に示す洗剤表１～３において、グラフトポリマーに差を生じさせるために３種の液体洗剤配合物を選択した。

【０６３２】

【表２５】

洗剤表 1: 液体洗剤 1 - LD1(強力洗剤)

液体洗剤配合	
アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C_{10}-C_{13}) LAS	9.5%
7 モルの EO と反応させた C_{13}/C_{15}-オキソアルコール	4,5%
1,2 プロピレングリコール	6%
エタノール	2%
ヤシ脂肪酸カリウム石鹸	2.4%
NaOH	2.2%
ラウリルエーテル硫酸エステル塩 (Texapon)	5.0%
クエン酸ナトリウム	3%
Sokalan HP20	2%
本発明ポリマー 又は比較品	2%
水	100 までの残量%

【０６３３】

【表２６】

洗剤表 2: 液体洗剤 2 - LD2（温和な洗剤）

液体洗剤配合	
アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C_{10}-C_{13})	5.5%
7 モルの EO と反応させた C_{13}/C_{15}-オキソアルコール	5.4%
1,2 プロピレングリコール	6%
エタノール	2%
ヤシ脂肪酸カリウム石鹸	2.4%
モノエタノールアミン	2.5%
ラウリルエーテル硫酸エステル塩	5.4%
クエン酸ナトリウム	3%
Sokalan HP96	2%
本発明ポリマー又は比較品	2%
水	100 までの残量%

【０６３４】

【表２７】

洗剤表 3: 液体洗剤 3 - LD3（温和なバイオベースデターレント）

液体洗剤配合	
MGDA	5.5%
APG, 分岐 C13 グルコシド	3.5%
1,2-プロピレングリコール	6%
エタノール	2%
ヤシ脂肪酸カリウム石鹸	4.4%
NaOH	2.2%
ラウリルエーテル硫酸エステル塩	9.5%
クエン酸ナトリウム	3%
本発明ポリマー又は比較品	2%
水	100 までの残量%

【０６３５】

第１の試験基準（一次洗浄性能）は、主として除去困難なシミ（ｗｆｋ　２０Ｄ）である皮脂洗浄性能に着目して選択した。この試験は２枚の比較的大型の１０ｃｍ×１０ｃｍの布（ｗｆｋ　２０Ｄ）で実施した。

【０６３６】

他の基準は、特に回避することが望まれている、綿布その他の布の黒ずみ性（ｇｒｅｙｉｎｇ　ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ）に関連するものとした（黒ずみ汚れ防止）。

【０６３７】

黒ずみ汚れ防止試験も、１Ｌのビーカーを備えたラウンダオメーター（ＳＤＬ　Ａｔｌａｓ，Ｉｎｃ．からのＬＰ２型）で実施した。１回の洗浄サイクル（６０分）で、洗浄液（０．２５Ｌ）を、１枚の複合人工汚染布（ｍｕｌｔｉ－ｓｔａｉｎ　ｍｏｎｉｔｏｒ）（ＭＳ１）及び綿のバラスト布２．５ｇ（浴比１：１０）と一緒に２５℃で運転した。１サイクル後、複合人工汚染布を水で濯ぎ洗いし、続いて周囲温度である室温で一晩乾燥させた。複合人工汚染布ＭＳ１及びＭＳ２（以下参照）は、それぞれ８種及び４種の標準化された汚れを有する、それぞれ５．０×５．０ｃｍ及び４．５×４．５ｃｍの寸法の布帛の両端を、ポリエステル製の支持体上に縫い付けたものである。

【０６３８】

洗浄性能（一次洗浄性能）評価に使用した複合標準人工汚染布：

ＭＳ１：

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－１０：綿上の着色剤を含む乳脂肪

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－６２：綿上の着色ラード

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－７８：綿上の顔料を含む大豆油

ＥＭＰＡ　１１２：綿上のココア

ＥＭＰＡ　１４１／１：綿上の口紅

ＥＭＰＡ　１２５：綿上の界面活性剤及びリパーゼの作用を受けやすい汚れ

ｗｆｋ２０Ｄ：ポリエステル／綿混布上の顔料及び皮脂系脂肪

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－７０：綿上のチョコレート／ムースクリーム

ＭＳ２：

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－１０：綿上の着色剤を含む乳脂肪

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－６２：綿上の着色ラード

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－６１：綿上の着色牛脂

ＣＦＴ　ＰＣ－Ｓ－０４：ポリエステル／綿（６５／３５）を着色されたオリーブ油に浸したもの。

【０６３９】

色測定を用いて総合的な洗浄の度合いを評価した。標準汚染布上のシミの反射率の値は、４６０ｎｍのＵＶカットオフフィルターを備えた積分球式反射率計（ｓｐｈｅｒｅ　ｒｅｆｌｅｃｔａｎｃｅ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒ）（Ｄａｔａｃｏｌｏｒ，ＵＳＡからのＳＦ　５００型、波長範囲３６０～７００ｎｍ、光学ジオメトリｄ／８°）を使用して測定した。ここでは、ＣＩＥ－Ｌａｂによる色空間の分類を利用して、明度Ｌ＊、赤－緑色軸に関するａ＊値及び黄－緑色軸に関するｂ＊値を洗浄前後に測定し、標準汚染布の８種のシミについて平均値を求めた。色値の変化（デルタＥ、ΔＥ）値については定義されており、色評価手段によって以下の式ΔＥ＝Δデルタ　ａ＊２＋Δデルタ　ｂ＊２＋Δデルタ　Ｌ＊２に従い自動的に算出され、達成された洗浄効果の尺度となる。全ての実験を３回繰り返し、平均値を得た。

【０６４０】

デルタＥ値が高いほど洗浄性に優れることを示している。どのシミも、当業者であれば目視で１単位の差を認識できる。訓練された者でなくても、２単位であれば容易に認識することができる。ＭＳ１の８種のシミの及び選択した単一種のシミに対する配合物のΔＥ値を「洗浄試験－表１」に示す。ΔＥ値の計算はソフトウェアに基づいており、自動的に行われる。ラウンダオメーターの結果の方が洗浄性能が良好になる傾向にある。

【０６４１】

【表２８】

洗浄試験 － 表1a:人工汚染布のラウンダオメーターによる試験結果 － 配合 LD1

実施例	使用したグラフトポリマー	ΔEの合計	ΔE (CFT C-S- 62)	ΔE (wfk20D)	ΔE (EMPA141/1)	EMPA/SBL			粘土スラリー		
						綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計	綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計
53	実施例 44	143	34.0	12.6	13.3	25.3	22.8	48.1	24.4	20.3	44.7
54	実施例 45	147	33.5	13.6	15.1	27.3	23.0	50.3	25.1	22.7	47.8
55	実施例 30	145	33.0	13.0	14.5	24.9	24.4	49.3	24.3	23.6	47.9
56	実施例 31	149	34.0	13.5	13.9	23.1	26.4	49.5	19.5	27.1	46.6
57	実施例 32	147	35.0	13.2	15.6	25.0	23.5	48.5	20.7	25.6	46.3
58	実施例 33	154	37.2	15.5	17.0	27.0	25.2	52.2	24.9	26.3	51.2
59	実施例 34	146	32.7	12.0	13.5	22,4	24.6	47.0	24.0	25.8	49.8
60	実施例 35	149	34.5	14.6	15.9	22.7	28.4	51.1	24.1	26.0	50.1
61	実施例 36	151	35.5	16.6	14.7	26.0	27.1	53.1	23.9	26.9	50.8
62	実施例 37	149	33.5	13.5	14.5	22.0	25.7	47.7	25.6	22.4	48.0
63	実施例 38	149	36.0	15.5	13.9	25.5	26.2	51.7	24.4	25.7	50.1
64	実施例 39	150	36.0	14.0	16.6	23.9	25.3	49.2	23.7	24.9	48.6
65	実施例 40	147	34.0	15.5	16.0	22.1	23.7	45.8	23.2	25.9	49.1
66	実施例 41	146	33.8	13.0	14.5	26.5	25.3	51.4	25.7	24.9	50.6

【０６４２】

【表２９】

洗浄試験 -表 1b- 配合 LD2

実施例	使用したグラフトポリマー	ΔEの合計	ΔE (CFT C-S- 62)	ΔE (wfk20D)	ΔE (EMPA 141/1)	EMPA/SBL			粘土スラリー		
						綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計	綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計
67	実施例 44	138	31.0	11.6	12.3	22.4	21.2	43.6	23.7	18.9	42.6
68	実施例 45	143	32.5	13.0	13.1	25.1	22.0	45.1	23.0	21.4	44.4
69	実施例 30	141	32.0	12.5	12.5	23.9	21.9	45.8	23.6	21,7	44.3
70	実施例 31	145	33.0	13.0	13.4	22.1	24.0	44.1	19.7	24.8	44.5
71	実施例 32	143	33.4	13.0	14.6	22.8	21.9	44.7	19.3	24.2	43.5
72	実施例 33	151	36.0	14.6	15.0	25.4	24.9	50.3	23.1	24.7	47.8
73	実施例 34	149	32.0	12.8	13.5	21,0	21.4	42.4	23.1	23.3	46.4
74	実施例 35	145	32.5	14.0	13.9	22.5	24.9	47.4	23.0	24.5	47.5
75	実施例 36	148	35.0	15.3	14.0	24.2	25.0	49.2	22.7	25.0	47.7
76	実施例 37	146	31.5	12.8	13.7	22.4	23.5	45.5	23.9	23.1	47.0
77	実施例 38	146	34.0	14.7	13.0	23.7	25.8	49.5	21.9	23.6	45.5
78	実施例 39	147	33,8	13.0	14.6	23.0	24.1	47.1	21.0	24.6	45.6
79	実施例 40	144	33.0	14.5	14.0	22.6	22.0	44.6	21.3	24.5	45.8
80	実施例 41	143	32.5	13.5	12.5	25.0	24.6	49.6	23.9	23.0	46.9

【０６４３】

【表３０】

洗浄試験 -表 1c- 配合 LD3

実施例	使用したグラフトポリマー	ΔEの合計	ΔE (CFT C-S- 62)	ΔE (wfk20D)	ΔE (EMPA 141/1)	EMPA/SBL			粘土スラリー		
						綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計	綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計
81	実施例 44	139	33.0	11.5	12.6	26.0	23.7	49.7	25.6	21.3	46.9
82	実施例 45	143	33.8	13.0	14.0	27.0	23.8	50.8	25.8	22.6	48.4
83	実施例 30	142	32.6	12.0	13.4	24.7	25.7	50.4	24.6	23.0	47.6
84	実施例 31	145	33.0	13.2	13.0	23.6	26.6	50.2	21.6	27.5	49.1
85	実施例 32	145	33.5	12.6	13.9	24.0	25.2	49.2	21.0	26.8	47.8
86	実施例 33	150	36.0	14.1	14.9	27.7	25.0	52.7	25.4	27.4	52.8
87	実施例 34	144	32.9	12.8	13.0	22,1	24.3	46.4	25.6	26.4	52.0
88	実施例 35	147	32.5	12.9	14.4	24,3	27.8	52.1	24.0	25.9	49.9
89	実施例 36	148	33.5	14.4	13.1	26.4	28.1	54.5	23.7	27.2	50.9
90	実施例 37	146	33.7	13.0	13.2	23.3	26.0	49.3	25.0	23.2	48.2
91	実施例 38	146	34.3	14.5	13.3	26.7	26.0	52.7	24.6	26.1	50.7
92	実施例 39	147	34.0	13.4	15.2	23.7	27.8	51.5	24.1	25.9	50.0
93	実施例 40	145	33.2	14.1	14.3	23.0	24.4	47.4	23.9	26.0	49.9
94	実施例 41	144	33.8	13.5	13.7	25.4	26.9	52.3	25.7	24.9	50.6
95	実施例 42	143	31.7	13.1	13.1	22.3	23.4	45.7	24.9	26.2	51.1
96	実施例 43	142	32.7	13.0	12.0	23.6	24.6	48.2	26.0	24.9	509

【０６４４】

以下に示すように、ラウンダオメーターを使用し、先行技術の化合物と比較することによって、本発明のグラフトポリマーの黒ずみ汚れ防止性が優れていることが示された：数枚の試験白布を、汚染布ＥＭＰＡ　１０１／ＳＢＬ　２００４及び２０個の鋼球と一緒に、２種以上の式（Ｉ）の化合物又は比較用化合物を含む選択された組成物を含む４０℃の水中で洗浄した。洗浄液のｐＨ値を８．０に調整した。使用した２種以上の化合物及び比較用化合物を含む組成物の概要を表１に示す。洗浄後、試験布を濯ぎ、遠心脱水して乾燥させた。

【０６４５】

この洗浄サイクルを新たな汚染布及び新たな洗浄液を用いて２回繰り返した。３回目の洗浄後、試験布を濯ぎ、遠心脱水し、空気中で乾燥させた。

【０６４６】

洗浄条件を以下に示す（公開特許出願から採用）：

【０６４７】

【表３１】

洗浄条件を次の表2に示す。

表2: 洗浄条件:

試験設備	ラウンダオメーター LP2型、SDL Atlas Inc., USA
洗浄液	250 ml
洗浄時間/温度	40℃で20min
投入量	試験化合物1g/L
浴比	1 : 10
試験設備	ラウンダオメーター LP2型、SDL Atlas Inc., USA
洗浄サイクル	3
水の硬度	2.5 mmol/l Ca^{2+} : Mg^{2+} : HCO_3^- 4:1:8
布の汚れ	2.5 g EMPA 101[5)] 2.5 g SBL 2004[6)] 2.5 g 粘土スラリー[7)]
試験布+汚染布の合計	20 g
試験白布、各10×10cm	wfk 10A, wfk 80A, wfk12A, EMPA 221[1)] wfk 20A[2)] wfk 30A[3)] EMPA 406 [4)]

[1)] 綿布: wfk 10A、反射率81.8%; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland wfk 80A、反射率85.7%; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland wfk 12A、反射率94.4%; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland EMPA 221、反射率87.1%; 製造者: EMPA Testmateriallen AG, Sankt Gallen, Schweiz
[2)]wfk 20A ポリエステル/綿、反射率83.4%; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland
[3)]wfk 30A ポリエステル、反射率81.2%; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland
[4)]EMPA 406 ポリアミド、反射率77.1%; 製造者: EMPA Testmateriallen AG, Sankt Gallen, Schweiz
[5)]EMPA 101 カーボンブラック/オリーブ油; 製造者: 製造者: EMPA Testmateriallen AG, Sankt Gallen, Schweiz
[6)]SBL 2004、汚れを負荷したシート; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland
[7)]粘土、落花生油、鉱油及び水の混合物

【０６４８】

洗浄前後の汚染布の反射率値を、Ｆａ．Ｄａｔａｃｏｌｏｒ（Ｅｌｒｅｐｈｏ　２０００）からの分光計を用いて４６０ｎｍで測定することにより、黒ずみ汚れ防止性を決定した。結果はデルタデルタ値であり、これは、ポリマーを含まない結果と比較して改善された反射率を意味する。ΔＥ値が高いほど性能が高い。結果の概要は上の表にも示した。この結果から、２種以上の式（Ｉ）の化合物を含む本発明の組成物は、先行技術の化合物と

比較して黒ずみ汚れ防止性に優れていると推測することができる。

【０６４９】

農芸化学的配合物の実験項

農芸化学的実施例１：グラフトポリマーＧＸ

ステップ１：ポリエチレングリコールモノカルボン酸の調製

出発物質としてＰＥＧ　６００を使用し、基本的に、ＰＡＧ－エステルポリマーの実験項に概要を示した実施例１～１０の手順に従った。

【０６５０】

ステップ２：ポリエーテルエステルＢＸの調製

ステップ１で得られたポリエチレングリコールモノカルボン酸（１００．０ｇ、純度９８％、水２％、Ｋ値：１０．４、酸値４７．６８ｍｇＫＯＨ／ｇ）を、オクタン酸スズ触媒０．４ｇと混合し、１００ｍｂａｒに減圧し、温度を１２５から１４５℃に昇温して９６時間加熱した。エステル化反応の進行に伴う酸価及びＫ値を監視した。Ｋ値は２０．２となり、ＭＷは約３０００～４０００となった。

【０６５１】

ステップ３：グラフトポリマーＧＸの調製

グラフトポリマーＧＸは、ステップ２で得られたポリエーテルエステルＢＸを酢酸ビニルと反応させることにより調製した。この目的のために、ポリエーテルエステル（ＢＸ）５００ｇをステンレス鋼製アンカー型撹拌羽根（及び他の２つの頸部）を備えた３Ｌの槽に投入し、９５℃に加熱した。次いで、酢酸ビニル８００ｇを槽に７．５時間かけて適切な供給速度で投入した。酢酸ビニルの投入開始と同時に、開始剤であるペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔ－ブチルをトリプロピレングリコール中２７．８重量％溶液として、５９ｇの量を８．５時間かけて槽に投入した。次いで反応を完了させるために、反応混合物の温度を９５℃で３時間維持した。最後に、１２０℃で窒素を４Ｌ　Ｎ２／ｈの速度で供給しながら揮発性成分をストリッピングした。次いで、得られた反応混合物を６０℃でデカンテーションした。得られたグラフトポリマーの残留モノマー含有量は０．１６重量％であった。

【０６５２】

実施例２

アゾキシストロビン、アトラジン、クロロタロニル、フルキサピロキサド、ジフルフェニカン、テルブチラジン及びメフェントリフルコナゾールから選択される農芸化学的活性成分を４０重量％、グラフトポリマーＧＸを２．５％又は５重量％、ケイ素系消泡剤を０．３重量％及び水（１００重量％までの残量）を含む組成物を、分散機（Ｌａｕ　ＧｍｂＨ，ＧｅｒｍａｎｙによるＤＡＳ　２００）内でガラス球（直径：２又は３ｍｍ）と一緒に、分散粒子の粒子径のＤ９０値が最大１０μｍ、Ｄ５０値が最大３μｍ、Ｄ１０値が最大１μｍであることを特徴とする粒子径分布に到達するように磨砕することによって、表Ｘ１によるＳＣ剤ＳＣ１～ＳＣ７を調製した。測定は実施例３に記載するように実施した。

【０６５３】

【表３２】

表 X1: SC 剤 SC1～SC7 の活性成分及びグラフトポリマーの濃度

SC 剤	活性成分の濃度	グラフトポリマーGX の濃度
SC1	アゾキシストロビン (40 wt%)	2.5 wt%
SC2	アゾキシストロビン (40 wt%)	5 wt%
SC3	アトラジン (40 wt%)	2.5 wt%
SC4	アトラジン (40 wt%)	5 wt%
SC5	クロロタロニル(40 wt%)	2.5 wt%
SC6	クロロタロニル(40 wt%)	5 wt%
SC7	フルキサピロキサド(40 wt%)	5 wt%

【０６５４】

実施例３：

ＳＣ剤ＳＣ１～ＳＣ７の粒子径分布を調製直後及び２週間インキュベートした後に分析した。ＣＩＰＡＣ　ＭＴ　４６．３に従い、２０～２５℃、５４℃又は－１０／＋４０℃の温度サイクル（温度を１２時間維持；総インキュベート時間１４日間）のいずれかでインキュベーションを実施した。１０ｍｌの体積の各ＳＣ剤をスクリューキャップ及びポリエチレンインサートを有する４０ｍｌのガラスボトルに装入し、指定された温度（＋／－２℃）のオーブン内で定められた期間保持した。次いで、ボトルをオーブンから取り出し、２０～２５℃に達した後、更に分析を行った。

【０６５５】

粒子径測定を、ＣＩＰＡＣ　ＭＴ　１８７に従い以下に示すように実施した。体積１．０ｍｌの各ＳＣ剤を完全に脱塩した水９ｍｌにマグネチックスターラーを使用して撹拌しながら加えた。この希釈した試料の所定量を、Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒ　Ｓｉｚｅｒ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｎｇ　Ｕｎｉｔ（Ｈｙｄｒｏ　ＭＶ）に、レーザーの遮蔽光量（ｌａｓｅｒ　ｓｈａｄｏｗｉｎｇ）が６％（＋／－１．５％）に達するまで加えた。分散装置内で、試料を完全に脱塩した水１２０ｍｌで希釈し、分析用の６３２．８ｎｍのレーザー（４ｍＷ　Ｈｅ－Ｎｅ）を使用するＭａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００（Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｐａｎａｎａｌｙｔｉｃａｌ　ＧｍｂＨ，Ｇｅｒｍａｎｙ）の測定セルにポンプで送液した。試料及び希釈に使用した完全に脱塩した水は２０～２５℃とした。Ｄ１０、Ｄ５０及びＤ９０値を含む粒子径分布を当該技術分野において知られているフラウンホーファーモデルを用いて計算した。例えば、ＩＳＯ　１３３２０－１：１９９９（Ｅ）を参照されたい。

【０６５６】

表Ｘ２～Ｘ５にこれらの測定結果をまとめる。

【０６５７】

【表３３】

表 X2: SC 剤 SC1 及び SC2 の粒子径測定値

測定時	SC1		SC2	
開始時	D10	0,56 μm	D10	0,54 μm
	D50	1,33 μm	D50	1,25 μm
	D90	4,15 μm	D90	3,11 μm
20-25℃、14 日後	D10	0,53 μm	D10	0,54 μm
	D50	1,17 μm	D50	1,23 μm
	D90	2,54 μm	D90	2,93 μm

【０６５８】

【表３４】

表 X3: SC 剤 SC3 及び SC4 の粒子径測定値

測定時	SC3		SC4	
開始時	D10	0,94 μm	D10	0,83 μm
	D50	2,20 μm	D50	1,88 μm
	D90	5,19 μm	D90	4,67 μm
-10/+40℃、14 日後	D10	0,76 μm	D10	0,83 μm
	D50	1,9 μm	D50	1,9 μm
	D90	4,92 μm	D90	4,68 μm

【０６５９】

【表３５】

表 X4: SC 剤 SC5 及び SC6 の粒子径測定値

	SC5		SC6	
開始時	D10	0,64 μm	D10	0,61 μm
	D50	1,85 μm	D50	1,77 μm
	D90	5,88 μm	D90	5,68 μm
-10/+40℃、14 日後	D10	0,71 μm	D10	0,52 μm
	D50	2,13 μm	D50	1,45 μm
	D90	5,73 μm	D90	3,56 μm

【０６６０】

【表３６】

表 X5: SC 剤 SC7 の粒子径測定値

	SC7	
開始時	D10	0,63 μm
	D50	1,66 μm
	D90	4,29 μm
rt、14 日後	D10	0,65 μm
	D50	1,73 μm
	D90	4,36 μm
54℃、14 日後	D10	0,67 μm
	D50	1,84 μm
	D90	5,10 μm

【０６６１】

実施例４：

ＳＣ剤ＳＣ１～ＳＣ７のＣＩＰＡＣ　ＭＴ　１６１に従う懸濁性及びブルーミング（ｂｌｏｏｍｉｎｇ）を以下に示すように測定した。ＳＣ剤の試料を調製直後又は実施例３に記載したインキュベーション後に分析した。ＳＣ剤をそれぞれ計５ｇをメスシリンダー１００ｍｌに装入し、ＣＩＰＡＣ　ｗａｔｅｒ　Ｄで満たして全体で１００ｇになるようにした。水を加えた際の「ブルーミング」、すなわち、均質に分布している程度を評価する。シリンダーを１０回、１８０°回転させることにより再び均質化させてから、３０分間静置する。次いで、上から１０分の９を取り除き、残りの１０分の１を重量測定によって評価し、懸濁性を求める。結果を表Ｘ６にまとめる。

【０６６２】

ブルーミングは以下に示す度合いに従いランク付けを行った：１は、均質であり；３は、シリンダーに完全に行き渡ったが、完全に均質ではないことを意味し（＜２０％）；５は、ＳＣ剤が分散せず、上方又は下方のいずれかに残っていることを意味し、したがって、２及び３はその中間である。

【０６６３】

結果を表Ｘ６～Ｘ９にまとめる。

【０６６４】

【表３７】

表 X6: SC1 及び SC2 の懸濁性及びブルーミング

開始時	SC1	SC2
ブルーミング	2	2
30 min 後の懸濁性	95,7%	95,6%
20 - 25 ℃、14 日後		
ブルーミング	2	2
30 min 後の懸濁性	96,3%	94,6%

【０６６５】
【表３８】

表 X7: SC3 及び SC4 の懸濁性及びブルーミング

開始時	SC3	SC4
ブルーミング	3	2-3
30 min 後の懸濁性	94,8%	95,1%
-10/+40 ℃、14 日後		
ブルーミング	2-3	2-3
30 min 後の懸濁性	97,2%	94,4%

【０６６６】
【表３９】

表 X8: SC5 及び SC6 の懸濁性及びブルーミング

開始時	SC5	SC6
ブルーミング	2	2
30 min 後の懸濁性	95,5%	95,1%
-10/+40℃、14 日後		
ブルーミング	3	2-3
30 min 後の懸濁性	88,7%	96,2%

【０６６７】

【表４０】

表 X9: SC7 の懸濁性及びブルーミング

開始時	SC7
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	94,4%
20 - 25 ℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	96%
54 ℃、14 日後	
ブルーミング	2-3
30 min 後の懸濁性	95,5%

【０６６８】
更なる結果を次の表に示す。
【０６６９】
表中、左上の隅には分散剤として使用したポリマーを記載する。例えば、「実施例３４」は実施例３４のポリマーである。
【０６７０】
右上の隅には、使用したポリマーの量を記載する。例えば、「分散剤５％ｗ．ｓ．」は、ポリマーを分散剤として、それを試験する配合物中に固体の総重量に対し５重量パーセントの濃度で使用したことを意味する。
【０６７１】
表中、粒子径、ブルーミング及び懸濁物の安定性などに関し測定された値は、農芸化学的用途に関する実施例に関する本章の上の実施例２、３及び４に記載したように測定した。
【０６７２】

【表４１】

アゾキシストロビン

実施例 32	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,54
	D50	1,25
	D90	3,06
rt、14 日後	D10	0,53
	D50	1,23
	D90	2,93
-10/+40℃、14 日後	D10	0,60
	D50	1,46
	D90	3,09
54℃、14 日後	D10	0,52
	D50	1,23
	D90	2,74
実施例 30	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,59
	D50	1,37
	D90	3,28
rt、14 日後	D10	0,57
	D50	1,33
	D90	3,09
-10/+40℃、14 日後	D10	0,63
	D50	1,69
	D90	3,64
54℃、14 日後	D10	0,58
	D50	1,33
	D90	2,93
実施例 33	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,56
	D50	1,27
	D90	2,8
rt、14 日後	D10	0,56
	D50	1,26
	D90	2,74
実施例 34	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,82
	D50	2,18
	D90	4,70
rt、14 日後	D10	0,72
	D50	1,76
	D90	3,88
実施例 41	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,54
	D50	1,25
	D90	3,06
rt、14 日後	D10	0,52
	D50	1,22
	D90	2,97
-10/+40℃、14 日後	D10	0,60
	D50	1,43
	D90	2,98
54℃、14 日後	D10	0,74
	D50	2,34
	D90	5,84
実施例 38	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,55
	D50	1,28
	D90	3,03
rt、14 日後	D10	0,51
	D50	1,18
	D90	2,72
-10/+40℃、14 日後	D10	0,62
	D50	1,69
	D90	3,73
54℃、14 日後	D10	0,5
	D50	1,14
	D90	2,49
実施例 47	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,63
	D50	1,41
	D90	3,06
rt、14 日後	D10	0,68
	D50	1,5
	D90	3,2
実施例 43	**分散剤 5% w.s.**	
		µm

【０６７３】

【表４２】

開始時	D10	0,62
	D50	1,38
	D90	3,07
rt、14 日後	D10	0,62
	D50	1,37
	D90	3,02
54℃、14 日後	D10	0,47
	D50	0,94
	D90	2,48
実施例 49	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,63
	D50	1,46
	D90	3,36
rt、14 日後	D10	0,63
	D50	1,45
	D90	3,33
-10/+40℃、14 日後	D10	0,68
	D50	1,79
	D90	3,98
54℃、14 日後	D10	0,63
	D50	1,48
	D90	3,26
実施例 35	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,62
	D50	1,43
	D90	3,29
rt、14 日後	D10	0,62
	D50	1,42
	D90	3,2
-10/+40℃、14 日後	D10	0,70
	D50	2,04
	D90	6,08
実施例 31	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,57
	D50	1,31
	D90	3,09
rt、14 日後	D10	0,57
	D50	1,28
	D90	2,9

-10/+40℃、14 日後	D10	0,68
	D50	2,06
	D90	9,18
実施例 37	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,6
	D50	1,31
	D90	2,96
rt、14 日後	D10	0,59
	D50	1,29
	D90	2,93
-10/+40℃、14 日後	D10	0,68
	D50	1,65
	D90	3,47
54℃、14 日後	D10	0,60
	D50	1,3
	D90	2,77
実施例 51	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,61
	D50	1,32
	D90	2,99
rt、14 日後	D10	0,58
	D50	1,28
	D90	2,92
-10/+40℃、14 日後	D10	0,66
	D50	1,57
	D90	3,2
54℃、14 日後	D10	0,59
	D50	1,3
	D90	2,8
実施例 40	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,59
	D50	1,31
	D90	3,14
rt、14 日後	D10	0,62
	D50	1,36
	D90	3,36
-10/+40℃、14 日後	D10	0,64
	D50	1,53

【０６７４】

【表４３】

	D90	3,51
54℃、14 日後	D10	0,56
	D50	1,05
	D90	2,05
実施例 48	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,56
	D50	1,25
	D90	2,95
rt、14 日後	D10	0,53
	D50	1,18
	D90	2,73
-10/+40℃、14 日後	D10	0,61
	D50	1,36
	D90	2,88
54℃、14 日後	D10	0,53
	D50	1,15
	D90	2,49

テルブチラジン

実施例 32	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,76
	D50	1,76
	D90	4,46
rt、14 日後	D10	0,75
	D50	1,69
	D90	3,86
54℃、14 日後	D10	0,8
	D50	1,81
	D90	4,18
実施例 30	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,78
	D50	1,82
	D90	4,89
rt、14 日後	D10	0,78
	D50	1,79
	D90	4,5
54℃、14 日後	D10	0,82
	D50	1,88

	D90	4,53
実施例 33	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,77
	D50	1,77
	D90	4,53
rt、14 日後	D10	0,78
	D50	1,75
	D90	4,16
54℃、14 日後	D10	0,80
	D50	1,85
	D90	4,39
実施例 34	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,96
	D50	2,26
	D90	4,83
実施例 41	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,74
	D50	1,69
	D90	3,99
rt、14 日後	D10	0,76
	D50	1,68
	D90	3,84
54℃、14 日後	D10	0,79
	D50	1,75
	D90	3,86
実施例 38	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,741
	D50	1,68
	D90	3,94
rt、14 日後	D10	0,76
	D50	1,7
	D90	4,11
54℃、14 日後	D10	0,78
	D50	1,76
	D90	3,98
実施例 47	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,92
	D50	2,32
	D90	6,35

【０６７５】

【表４４】

実施例 43	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,95
	D50	2,39
	D90	5,79
実施例 49	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,78
	D50	1,77
	D90	3,91
rt、14 日後	D10	0,79
	D50	1,78
	D90	3,88
-10/+40℃、14 日後	D10	0,92
	D50	2,43
	D90	6,2
54℃、14 日後	D10	0,84
	D50	1,89
	D90	4,14
実施例 35	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,84
	D50	2,02
	D90	4,77
rt、14 日後	D10	0,83
	D50	1,97
	D90	4,49
-10/+40℃、14 日後	D10	0,91
	D50	2,51
	D90	5,87
54℃、14 日後	D10	0,89
	D50	2,12
	D90	4,8
実施例 31	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,77
	D50	1,73
	D90	3,85
rt、14 日後	D10	0,79
	D50	1,74
	D90	3,78
-10/+40℃、14 日後	D10	0,90
	D50	2,41
	D90	6,96
54℃、14 日後	D10	0,84
	D50	1,85
	D90	3,95

ジフルフェニカン

実施例 30	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,781
	D50	2,00
	D90	5,33
rt、14 日後	D10	0,75
	D50	1,89
	D90	4,50
-10/+40℃、14 日後	D10	0,8
	D50	2,37
	D90	5,81
54℃、14 日後	D10	0,77
	D50	2,15
	D90	4,84
実施例 33	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,80
	D50	2,08
	D90	5,44
rt、14 日後	D10	0,77
	D50	1,98
	D90	4,75
54℃、14 日後	D10	0,78
	D50	2,24
	D90	5,07
実施例 41	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,77
	D50	1,98
	D90	5,14
rt、14 日後	D10	0,74
	D50	1,86
	D90	4,39

【０６７６】

【表４５】

-10/+40℃、14日後	D10	0,79
	D50	2,28
	D90	5,52
54℃、14日後	D10	0,76
	D50	2,11
	D90	4,78
実施例38	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,78
	D50	2,00
	D90	5,11
rt、14日後	D10	0,74
	D50	1,89
	D90	4,46
54℃、14日後	D10	0,78
	D50	2,18
	D90	4,93
実施例47	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,81
	D50	2,05
	D90	4,68
実施例43	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	1,00
	D50	2,05
	D90	4,71
実施例49	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,78
	D50	2,04
	D90	4,94
rt、14日後	D10	0,77
	D50	2,04
	D90	4,74
-10/+40℃、14日後	D10	0,85
	D50	2,64
	D90	6,58
54℃、14日後	D10	0,82
	D50	2,38
	D90	5,37
実施例35	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,83
	D50	2,18
	D90	5,53
rt、14日後	D10	0,80
	D50	2,10
	D90	4,99
-10/+40℃、14日後	D10	0,86
	D50	2,65
	D90	7,10
54℃、14日後	D10	0,84
	D50	2,42
	D90	5,56
実施例31	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,76
	D50	1,95
	D90	4,75
rt、14日後	D10	0,75
	D50	1,95
	D90	4,59
-10/+40℃、14日後	D10	0,83
	D50	2,52
	D90	6,23
54℃、14日後	D10	0,78
	D50	2,21
	D90	5,01

メフェントリフルコナゾール

実施例32	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,63
	D50	1,44
	D90	3,45
rt、14日後	D10	0,63
	D50	1,42
	D90	3,30
-10/+40℃、14日後	D10	0,72
	D50	1,70
	D90	3,56
54℃、14日後	D10	0,70
	D50	1,52

【０６７７】

【表４６】

	D90	3,28
実施例 30	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,65
	D50	1,48
	D90	3,86
rt、14 日後	D10	0,64
	D50	1,42
	D90	3,27
-10/+40℃、14 日後	D10	0,76
	D50	2,08
	D90	4,87
54℃、14 日後	D10	0,70
	D50	1,52
	D90	3,30
実施例 41	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,612
	D50	1,39
	D90	3,31
rt、14 日後	D10	0,62
	D50	1,39
	D90	3,22
-10/+40℃、14 日後	D10	0,74
	D50	1,82
	D90	3,86
54℃、14 日後	D10	0,69
	D50	1,49
	D90	3,20
実施例 49	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,86
	D50	2,50
	D90	4,66
rt、14 日後	D10	0,82
	D50	2,34
	D90	4,51
-10/+40℃、14 日後	D10	0,89
	D50	2,68
	D90	5,15
54℃、14 日後	D10	0,90
	D50	2,76
	D90	5,45

懸濁性及びブルーミング:

a)アゾキシストロビン 40%w.s.

実施例 32	**分散剤 5% w.s.**
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,3
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,8
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	97,5
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	101,4
実施例 30	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,7
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,6
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,1
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,2
実施例 33	
開始時	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	100,6

【０６７８】

【表４７】

rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	97,5
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	82,3
実施例 34	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,7
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	96,9
実施例 41	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	101,0
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,2
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,8
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,1
実施例 38	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	101,0
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,0
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2

30 min 後の懸濁性	97,8
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	101,0
実施例 47	
開始時	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	101,5
rt、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,5
実施例 43	
開始時	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	97,5
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	97,6
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,5
実施例 49	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,4
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,4
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	91,5
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,2
実施例 35	

【０６７９】

【表４８】

開始時	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,9
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	81,0
実施例 31	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,3
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,4
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	81,2
実施例 37	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,2
rt、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,7
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	94,2
54℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	100,4
実施例 51	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,0

rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,1
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,7
54℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	100,7
実施例 40	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,2
rt、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,7
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,7
54℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	100,9
実施例 48	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,4
rt、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,3
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	100,3
54℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	100,0

【０６８０】

【表４９】

b)テルブチラジン 40%w.s.

	分散剤 5% w.s.
実施例 32	
開始時	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,6
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	98,2
	分散剤 5% w.s.
実施例 30	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,4
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,4
54℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	99,2
	分散剤 5% w.s.
実施例 33	
開始時	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	100,1
rt、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,3
54℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,1

	分散剤 5% w.s.
実施例 41	
開始時	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,5
rt、14 日後	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,3
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,5
	分散剤 5% w.s.
実施例 38	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,3
rt、14 日後	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	100,5
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,1
	分散剤 5% w.s.
実施例 47	
開始時	
ブルーミング	4,5
30 min 後の懸濁性	100,8
	分散剤 5% w.s.
実施例 43	
開始時	
ブルーミング	5
30 min 後の懸濁性	99,3
	分散剤 5% w.s.
実施例 49	
開始時	

【０６８１】

【表５０】

ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	4
30 min 後の懸濁性	99,7
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	4
30 min 後の懸濁性	93,1
54℃、14 日後	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,0
	分散剤 5% w.s.
実施例 35	
開始時	
ブルーミング	4,5
30 min 後の懸濁性	100,3
rt、14 日後	
ブルーミング	4
30 min 後の懸濁性	99,4
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	4
30 min 後の懸濁性	99,7
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	98,2
	分散剤 5% w.s.
実施例 31	
開始時	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,9
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	90,4
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,1

c)ジフルフェニカン 40%ws

	分散剤 5% w.s.
実施例 30	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,8
rt、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,2
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	93,8
54℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	97,9
	分散剤 5% w.s.
実施例 33	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	99,5
	分散剤 5% w.s.
実施例 41	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,0
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	97,8
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1

【０６８２】

【表５１】

30 min 後の懸濁性	95,7
54℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	97,8
	分散剤 5% w.s.
実施例 38	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,4
	分散剤 5% w.s.
実施例 47	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	98,0
	分散剤 5% w.s.
実施例 43	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,4
	分散剤 5% w.s.
実施例 49	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,4
rt、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	97,3
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	94,9
54℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	96,5
	分散剤 5% w.s.

実施例 35	
開始時	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	98,9
rt、14 日後	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	97,8
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	95,2
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	96,4
	分散剤 5% w.s.
実施例 31	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	98,8
rt、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	96,5
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	89,6
54℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	96,5

d)メフェントリフルコナゾール 40%ws

	分散剤 5% w.s.
実施例 32	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	100,1
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5

【０６８３】

【表５２】

30 min 後の懸濁性	100,0
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,2
54℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,3
	分散剤 5% w.s.
実施例 30	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	99,5
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	97,0
54℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	99,6
	分散剤 5% w.s.
実施例 41	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	100,3

rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,0
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	98,7
54℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,0
	分散剤 5% w.s.
実施例 49	
開始時	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	96,8
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	98,4
54℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,6

【手続補正書】
【提出日】令和5年12月19日(2023.12.19)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、その上にグラフトされたポリマー側鎖（Ｂ）を有するグラフト基体としてのポリマー主鎖（Ａ）を含む、新規なグラフトポリマーに関する。
【０００２】
ポリマー主鎖（Ａ）は、構成単位として、ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（「ＰＡＧ」）、ｉｉ）ＰＡＧのジ炭酸及び／又はｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸－モノオール（上に述べた化合物ｉ）、ｉｉ）及びｉｉｉ）に関し言及したヒドロキシル基及びカルボキシル基は全てＰＡＧの末端基である）を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマー（「ＰＡＧ－エステル」ポリマー）であり、ｉ）及びｉｉｉ）のみが存在する場合は、ＰＡＧ－エステルポリマー内に少なくとも２個の内部エステル基が存在し、そのようなポリマー主鎖は、好ましくは、重量平均分子量Ｍｗが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、化合物ｉｉｉ）に加えて更なる低分子量ジ炭酸が含まれていてもよい。
【０００３】
このポリマー主鎖（Ａ）は、構成単位ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（「ＰＡＧ」）、ｉｉ）ＰＡＧのジ炭酸及び／又はｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸－モノオール（上に述べた化合物ｉ）、ｉｉ）及びｉｉｉ）に関し言及したヒドロキシル基及びカルボキシル基は全てＰＡＧの末端基である）を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマー（「ＰＡＧ－エステル」ポリマー）と表すこともでき、ｉ）及びｉｉｉ）のみが存在する場合は、ＰＡＧ－エステルポリマー内に少なくとも２個の内部エステル基が存在し、化合物ｉｉ）に加えて更なる低分子量ジ炭酸が含まれていてもよい。
【０００４】
ポリマー主鎖（Ａ）に結合しているポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）ビニルエステルモノマー（Ｂ１）及び更なるモノマー（Ｂ２）から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができる。
【０００５】
このようなＰＡＧ－エステルポリマーをベースとする本発明のグラフトポリマーは、従来のポリアルキレンオキシドポリマーをベースとする従来のグラフトポリマーと比較して非常に高い生分解性を示す。
【０００６】
更に本発明は、この種のグラフトポリマーを得るためのプロセスにも関し、このプロセスは、好ましくはフリーラジカル重合により実施される。
【０００７】
更に本発明は、この種のグラフトポリマーの、例えば、布地ケア及びホームケア製品並びに香料の配合物における使用に関する。
【０００８】
本発明はまた、この種のグラフトポリマーを含む、布地ケア及びホームケア製品自体並びに少なくとも１種の香料の配合物自体にも関する。
【背景技術】
【０００９】

ポリアルキレンオキシドは幅広い用途を有する重要なポリマーである。その中でも、これらは、溶媒、粘稠性向上剤、乳化剤、分散剤、保護コロイド、可塑剤、離型剤に加えて、接着剤やグラフトポリマーなどの多様なポリマーの製造における成分又は原料として使用されている。様々な技術的用途以外にも、これらは例えば、化粧料又は洗浄及び清掃（ｗａｓｈｉｎｇ　ａｎｄ　ｃｌｅａｎｉｎｇ）剤などの様々な消費者製品にも使用されている。

【００１０】

これらはまた、以下に例示する更なるグラフトポリマーを製造するための主成分としても広く使用されている。

【００１１】

しかし、この種の消費者製品は使用後に一定量が洗い流されてしまい、もしこれらに生分解性が付与されていない場合、或いは下水処理場で取り除かれなかった場合は、最終的に河川や海洋中でマイクロプラスチックとなる可能性がある。本発明の過程で、ポリアルキレンオキシドは、分子量が数百ｇ／ｍｏｌ～最大数千ｇ／ｍｏｌの範囲では生分解性が低下することが認められた。しかしながら、本発明により記載するポリマーは、好ましくはラジカルグラフト重合により製造され、先行技術と比較して生分解性が向上している。

【００１２】

様々な国で、特に化粧品におけるマイクロプラスチックを禁止するための取り組みが既に始まっている。こうした不溶性マイクロプラスチックの禁止に留まらず、消費者製品に使用される可溶性ポリマーに対する将来的な要件に関し、熱心な意見交換が行われている。したがって、この種の用途に用いるためのより高い生分解性を有する成分を見極めることが強く望まれている。ポリエチレングリコール主鎖を有する、ラジカルにより生成したグラフトポリマーでさえも、ポリエチレングリコール主鎖が上に述べた範囲内の分子量を有する場合、特に、分子量が数千ｇ／ｍｏｌを超える場合は、廃水中においてごく限られた生分解性しか示さない。

【００１３】

M_wが６００ｇ／ｍｏｌである低分子量ポリエチレンオキシドは容易に生分解するが、一方で、M_wが６０００ｇ／ｍｏｌであるポリエチレンオキシドは不十分な生分解性しか示さない。ＢＡＳＦ社のＰｌｕｒｉｏｌ（登録商標）Ｅ６００に関する安全データシートの２０２１年１月５日付の改訂版２．０．では、M_w＝６００ｇ／ｍｏｌのポリエチレングリコールのＯＥＣＤ　３０１Ａに準拠して測定されたＤＯＣ値（溶存有機炭素）は７０％を超えることが確認されている。それとは対照的に、M_w＝６０００ｇ／ｍｏｌであるポリエチレングリコールの場合、ＢＡＳＦ社のＰｌｕｒｉｏｌ（登録商標）Ｅ６０００Ｐｅｌｌｅｔに関する安全データシートの２０１８年８月１０日付けの改訂版２．０には、生分解性が不十分でしかないと述べられており、ＯＥＣＤ　３０１Ｂに準拠するCO_2の生成量は、理論値（６０ｄ）に対しわずか１０～２０％である。

【００１４】

古典的なポリアルキレンオキシドは、両末端にＯＨ基を有するオキシアルキレン基のポリマー鎖を含む。一方、先行技術においては、特定の特性を示し、特定の用途に用いることが可能な、官能基化された末端基を有するポリアルキレンオキシドも知られている。

【００１５】

このような従来のポリアルキレンオキシドをベースとするグラフトポリマーは生分解性が驚くほど低いことが認められており、これは、純粋なポリアルキレンオキシドの生分解性を元に算出した予想される生分解度よりも大幅に低くなることが多い。

【００１６】

このような従来のポリアルキレンオキシドをベースとするグラフトポリマーの生分解性は、一般に、未修飾ポリアルキレンオキシド及び未修飾ポリアルキレングリコールと比較すると、重合性モノマーがこのような主鎖上にラジカルグラフト化することによって、ポリアルキレンオキシド（多くの場合、２つのヒドロキシ末端基を有するポリアルキレンオキシドが用いられ、したがってこのようなヒドロキシル基を有するポリアルキレンオキシ

ドは、一般に「ポリアルキレングリコール」と称される）の修飾度が増加するに従い（すなわち、主鎖上の側鎖数が増加するに従い）、低下する。その理由の一部として、ポリアルキレンオキシド／グリコールの分解がそれぞれの末端基から開始し、その後、ポリマー鎖に沿って分解が続くと思われるため、生分解機構が阻害されることが挙げられる。つまり、ポリマー側鎖が主鎖上にグラフトされることによって、主鎖の炭素原子上に分岐が追加されると、分解が妨げられ、完全に停止してしまう可能性もある。その結果として、グラフト化の度合いが高くなるほど（すなわち、主鎖に結合している側鎖が増えるほど）、そのようなグラフトポリマーの生分解度が低くなると考えられる。生憎なことに、一般に、分岐度が高い方が、所望の用途における性能が高くなることも認められている。その理由は、未修飾の主鎖と、グラフトポリマーの側鎖を構成することになる（結合していない／グラフト化していない）ホモポリマーとの単純混合物の別々の特性と比較して、新しくできるグラフトポリマーに特定の特性を発揮させるには、側鎖の量を増やすだけで、主鎖の化学構造が十分に変化するためである。

【００１７】

したがって、優れた適用性能を有する好適なグラフトポリマーと、未修飾の主鎖（すなわち、未修飾のポリアルキレンオキシド／グリコール）の生分解度という相反する特性を組み合わせるという難題は現時点において解決していない。

【００１８】

したがって、グラフト基体の生分解性を改善すると共に、グラフトポリマーの全体的な構造を維持する、つまり、適用性能を維持するか又は向上さえさせることによって、このようなポリアルキレンオキシドをベースとするグラフトポリマーの生分解を改善することが求められていた。

【００１９】

したがって本発明は、グラフト基体の生分解性を改善することと、そのような改善されたグラフト基体をベースとするグラフトポリマーであって、このグラフトポリマー自体が、「標準的な」ポリアルキレンオキシドポリマーをベースとする類似のグラフトポリマーよりも生分解性が向上しており、それでも尚、標的とする様々な用途における性能は同等であるか又は向上さえしているようなグラフトポリマーを提供することと、に関する。

【００２０】

ポリアルキレンオキシドエステルに関する先行技術

中国特許出願公開第１１０４９８９１５Ａ号明細書には、エステル基で官能基化されたヒドロキシ化合物、例えば、２，２－ジメチル－３－ヒドロキシプロピオン酸メチルをエチレンオキシドと重合させることにより、オメガヒドロキシポリエチレンオキシドアルファエステル中間生成物とし、次いでこれを加水分解することにより、対応するオメガヒドロキシアルファカルボキシポリエチレンオキシドとする、オメガヒドロキシアルファカルボキシポリエチレンオキシドの調製が開示されている。このＣＯＯＨ末端基は、例えば、生物学又は医療分野にそれらを使用することを目的として、修飾ポリエチレンオキシドを形成する際に、他の分子との反応部位としての役割を果たすと述べられている。

【００２１】

米国特許第２，５８５，４４８号明細書には、ＯＨ末端基の一方又は両方が芳香族又は脂肪族カルボン酸でエステル化されたポリエチレンオキシドが記載されている。モノ－及びジエステルが可塑剤として有用であると述べられている。

【００２２】

他の文書は、通常、オキソクラウンエーテルと呼ばれる環状ポリエーテルエステルに関するものである。オキソクラウンエーテルは、環内に少なくとも１個のエステル基を有する環状ポリアルキレンオキシドである。

【００２３】

特開昭５５－１４３９８１号明細書には、通常、オキソクラウンエーテルと呼ばれる環状ポリエーテルエステルの調製が開示されている。ここに述べられているオキソクラウンエーテルは、２～９個のエーテル基及び１～２個のエステル基を有する環状エステルであ

る。これらは、多段階合成により合成されており、ポリエチレンオキシドから出発して、これを金属ナトリウムを用いてポリエチレンオキシドのモノナトリウム塩に変換し、ブロモ酢酸ナトリウムを添加しながら臭化ナトリウムを脱離させ、更に、得られたカルボキシレート基に、塩化ｐ－トルエンスルホニル（塩化トシルとも呼ばれる）を脱離基として添加し、ω－ヒドロキシ－α－トシルエステルを、鋳型となる金属イオンの存在下に、トシル基を脱離しながら分子内環化させることによって対応するオキソクラウンエーテルを得ている。オキソクラウンエーテルは、例えば、有機合成、分離、分析、生化学及び製薬において、主にアルカリ金属及びアルカリ土類金属陽イオンの錯形成剤として使用されると述べられている。

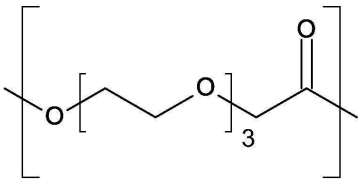
【００２４】

Ｙ．Ｎａｋａｔｓｕｊｉ ｅｔ ａｌ．，Ｓｙｎｔｈｅｓｉｓ（１９８１）４２－４４にも、３～５個のエーテル基及び１個のエステル基を有するオキソクラウンエーテルの調製が記載されている。ポリエチレンオキシドを、金属ナトリウム及びブロモ酢酸と反応させることにより、末端にメタンカルボキシレート基を有するポリエチレンオキシドが得られ、次いでこれがメタノールでエステル化される。得られたω－ヒドロキシ－α－メチルエステルは、次いで分子内エステル交換により直接環化させることによって対応するオキソクラウンエーテルにされるか、又は鹸化することによって末端カルボン酸基及びＯＨ基を有するポリエチレンオキシドとし、次いで脱水により分子内環化されるかのいずれかである。

【００２５】

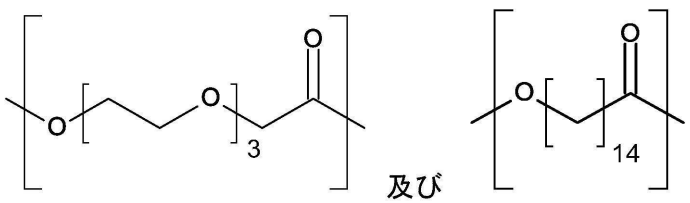
Ｌ．ｖａｎ ｄｅｒ Ｍｅｅ ｅｔ ａｌ．，Ｊ．Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉ．Ｐａｒｔ Ａ，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍ．４４（７）（２００６）２１６６－２１７６には、トリエチレングリコールをブロモ酢酸ｔ－ブチルで臭化ナトリウムを脱離させながら変換し、得られたｔ－ブチルエステルを二塩化コバルトの存在下に環化させることによる、２－オキサ－１２－クラウン－４－エーテルの調製が開示されている。更に著者らは、得られた２－オキサ－１２－クラウン－４－エーテルを開環重合することと、２－オキサ－１２－クラウン－４－エーテル及びω－ペンタデカノラクトンを、触媒としてのＮｏｖｏｚｙｍ４３５及びベンジルアルコールの存在下に共重合させることにより、

【化１】



単位又は

【化２】



単位の混合物のいずれかを含む線状ポリマーとすることと、を開示している。オキソクラウンエーテルは、親水性ポリエステルを合成するための非常に興味深いモノマーであると述べられている。

【００２６】

末端基が官能基化されたポリアルキレンオキシド及びオキソクラウンエーテル以外にも

、オキシアルキレン鎖内に官能基化された基を有する直鎖ポリアルキレンオキシドも、先行技術において知られている。

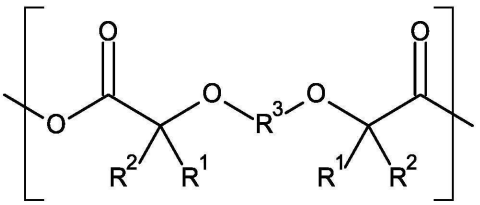
【００２７】

米国特許出願公開第２０１１／０，２０７，６３４号明細書には、カルボキシレート末端基を有するポリアルキレンオキシドの調製が開示されており、このポリアルキレンオキシド鎖は正確に１個のエステル基を含むことができる。ポリマー鎖内にカルボキシレート末端基及び１個のエステル基を有するポリアルキレンオキシドは、ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシド出発物質を、遷移金属触媒の存在下に、水素を脱離させながら塩基と反応させることにより調製される。エーテルカルボキシレートは、低刺激性アニオン性界面活性剤に有用であると述べられている。

【００２８】

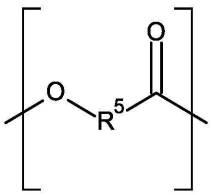
国際公開第２００１／０１２，２０３号パンフレットは、動物組織間に用いられる滅菌済み癒着防止バリアとして有用な新しい種類の外科用ポリマーに関するものであり、これは、第１繰り返し単位：

【化３】



（式中、R^1及びR^2は、独立に、水素又は$C_{1\sim8}$アルキル基であり、R^3は、$C_{2\sim12}$アルキレン基又は繰り返し単位が最大２０００であるオキシアルキレン基である）と、繰り返し単位が最大２０００であるオキシアルキレン基又は二価の単位：

【化４】

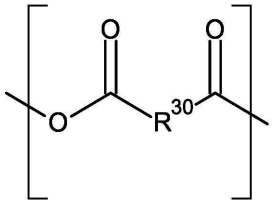


（式中、R^5は、最大１７個の炭素原子を有する特定のアルキレン基、３個の炭素原子及び１個の酸素原子を有する特定のオキシアルキレン基、３～７個のCH_2基及び１個のケト基を有する特定のケト単位又は２～６個のCH_2基及び１個の－Ｏ－ＣＯ－基を有する特定のアルキルエステル基である）のいずれかである第２繰り返し単位と、を有するポリオキサエステルから形成されている。

【００２９】

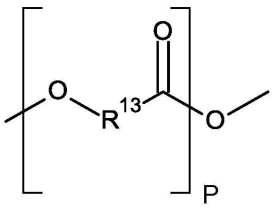
米国特許第６，１４７，１６８号明細書、米国特許第６，２２４，８９４号明細書、欧州特許第０，７７１，８３２号明細書及び欧州特許第０，７７１，８４９号明細書には、国際公開第２００１／０１２，２０３号パンフレットに規定されている繰り返し単位と、追加の第３繰り返し単位、とりわけ、二価単位：

【化５】



（式中、Ｒ３０は、二価のアルキレン、アリーレン又はアリールアルキレン基である）であるか又は二価単位：

【化６】



（式中、Ｒ１３は、最大１７個の炭素原子を有する特定のアルキレン基、３個の炭素原子及び１個の酸素原子を有する特定のオキシアルキレン基、３～７個のＣＨ$_2$基及び１個のケト基を有する特定のケト基又は２～６個のＣＨ$_2$基及び１個の－Ｏ－ＣＯ－基を有する特定のアルキルエステル基であり、Ｐは、ポリマーの数平均分子量が確実に１，０００，０００未満となるような整数である）であると述べられている第３繰り返し単位と、を含む、更なる外科用ポリマーが開示されている。

【００３０】

ここに引用した、オキシアルキレン鎖内に官能基化された基を有する直鎖ポリアルキレンオキシドに関する文書には、このような種類の官能基化されたポリアルキレンオキシドの具体的な用途、例えば、低刺激性アニオン性界面活性剤としてのその使用又は外科用器具の製造のための使用が述べられているが、環境問題、特にこの種のポリマーの生分解性については触れられていない。更に、これらの合成には、予め製造し、単離し、精製しておかなければならない少なくとも２種の単離された構成成分、例えば、ジカルボン酸及びジオールが必要であり、そのために製造が複雑化する。

【００３１】

ポリルアキレン（ｐｏｌｙｌａｋｙｌｅｎｅ）オキシド上のグラフトポリマーに関する先行技術

国際公開第２００７／１３８０５３号パンフレットには、グラフト基体としての水溶性ポリアルキレンオキシド（Ａ）とビニルエステル成分（Ｂ）を重合させることにより形成される側鎖とをベースとする両親媒性グラフトポリマーが開示されており、前記ポリマーは、アルキレンオキシド５０単位当たり平均１個未満のグラフト部位を有し、平均モル質量Ｍが３０００～１０００００である。しかし、国際公開第２００７／１３８０５３号パンフレットには、ブロックコポリマーをベースとする主鎖材料については記載されていない。更に、国際公開第２００７／１３８０５３号パンフレットには、当該明細書に開示されている各グラフトポリマーの生分解性（ｂｉｏｄｅｇｒａｄａｂｉｌｉｔｙ）（「生分解（ｂｉｏｄｅｇｒａｄａｔｉｏｎ）」とも称する）に関する開示も含まれていない。

【００３２】

Ｙ．Ｚｈａｎｇ ｅｔ ａｌ．Ｊ．Ｃｏｌｌ．Ｉｎｔｅｒ．Ｓｃｉ ２００５，２８５，８０は、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ^{TM}型の主鎖をベースとする特定のグラフトポリマーの合成及び特性評価に関するものである。ジオキサン中、ビニルピロリドンのフリーラジカル重

合をＰｌｕｒｏｎｉｃへの連鎖移動と同時に行うことによって、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ、すなわちポリ（エチレンオキシド）－ｂ－ポリ（プロピレンオキシド）－ｂ－ポリ（エチレンオキシド）（ＰＥＯ－ＰＰＯ－ＰＥＯ）ブロックコポリマーにポリ（ビニルピロリドン）がグラフトされる。しかし、Ｙ．Ｚｈａｎｇには、各グラフトポリマーのポリマー側鎖がビニルエステルモノマーをベースとするものであるとは開示されていない。更に、Ｙ．Ｚｈａｎｇは、当該文献に開示されているグラフトポリマーの生分解性についても一切開示していない。Ｙ．Ｚｈａｎｇには、このようなグラフトポリマーを布地ケア及びホームケア製品中に使用することに関する開示も含まれていない。

【００３３】

国際公開第０３／０４２２６２号パンフレットは、（Ａ）モノエチレン性不飽和単位を含まないポリマーグラフト骨格と、（Ｂ）それぞれ窒素含有複素環を含む２種の異なるモノエチレン性不飽和モノマー（Ｂ１）及び（Ｂ２）の共重合体から形成されるポリマー側鎖とを含むグラフトポリマーであって、側鎖（Ｂ）の量の比率はポリマー全体の３５～５５重量％であるグラフトポリマーに関する。しかし、国際公開第０３／０４２２６２号パンフレットによるグラフトポリマーは、主鎖上にグラフトされている各ポリマー側鎖が、ビニルエステルモノマーをベースとするものではない。それ以外にも、国際公開第０３／０４２２６２号パンフレットには、当該明細書に開示されているグラフトポリマーの生分解性に関する開示がない。

【００３４】

米国特許第５，３１８，７１９Ａ号明細書は、ビルダー（ｂｕｉｌｄｉｎｇ）特性、皮膜形成防止性、分散性及び結晶成長のスレッショルド抑制（ｔｈｒｅｓｈｏｌｄ　ｃｒｙｓｔａｌ　ｉｎｈｉｂｉｔｉｎｇ）性を有する新規な種類の生分解性水溶性グラフトコポリマーであって、ポリアルキレンオキシド及び／又はポリアルコキシ化された材料を含む生分解性基材にグラフトされた、（ａ）酸官能性モノマーと、（ａ）と共重合可能な任意選択的な（ｂ）他の水溶性モノエチレン性不飽和モノマーとを含む、グラフトコポリマーに関する。しかし、米国特許第５，３１８，７１９Ａ号明細書には、各グラフトポリマー内にブロックコポリマー主鎖を使用することは開示されていない。更に、前記グラフトポリマーの各側鎖は、アクリル酸又はメタクリル酸などの酸官能性モノマーを多量に含むことが必須である。この種の酸モノマーは、本発明に関しては有用ではない。

【００３５】

ポリエチレングリコール及びポリアルキレングリコール上の他のグラフトポリマーは、国際公開第００－１８３７５号パンフレットからも知られており、これは、酢酸ビニルを用いたラジカル重合により修飾されたＰＥＧを使用しているが、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、ビニルカプロラクタム及び（メタ）アクリル酸などの更なるモノマーを使用することも特許請求されている。好ましい実施形態においては、酢酸ビニルがグラフトされたＰＥＧも例示されており、次いでこれを加水分解することにより、「ポリビニルアルコールで修飾された」ＰＥＧが得られ、その主な用途は、剤型を得るための医薬用コーティング剤、医薬用結合剤ポリマー又は皮膜形成剤である。

【００３６】

米国特許出願公開第２０１９－０３９０１４２Ａ１号明細書からは、主鎖としてのポリアルキレングリコールとグラフトされるモノマーとしてのビニルピロリドン及び酢酸ビニル（重合後に酢酸ビニルの加水分解を行わない）とから構成されることを除いて、国際公開第００－１８３７５号パンフレットのものと類似しているこの種のグラフトポリマーの、洗剤における使用が知られている。

【００３７】

米国特許第６８６７２６２Ｂ１号明細書には、油田のパイプライン内でガスハイドレートの生成防止に使用するためのグラフトポリマーであって、ポリアルキレングリコール、ポリエーテル又は主鎖中に少なくとも１個のヘテロ原子を有するポリマー上に、少なくともビニルラクタム、好ましくはビニルカプロラクタムがグラフトされており、任意選択的なグラフトモノマーとしてビニルエステルを更に含む、グラフトポリマーが開示されてい

る。
【００３８】
国際公開第２００７０５１７４２Ａ１号パンフレットには、生分解性を有し得る、油田用途におけるガスハイドレート生成防止剤として、及び洗剤添加剤として、様々な用途に用いられる、ビニルラクタム及びそれよりも少量の酢酸ビニルをポリエチレングリコールにグラフトした形態のグラフトポリマーを調製するためのプロセスが開示されている。生分解が達成されたと言われているが、その数値は開示されていない。
【００３９】
国際公開第９１／１９７７８号パンフレットからは、グラフトポリマーが洗剤に使用されることが知られており、このグラフトポリマーは、グラフトされるモノマーとしてのモノエチレン性カルボン酸を、主鎖、例えば、アルキレングリコール、ポリアルキレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、グリセリン、ポリグリセリン又は上に述べた化合物と多価カルボン酸若しくは多価イソシアネートとの反応生成物上にグラフトすることにより得られる。
【００４０】
国際公開第２００７１３８０５４Ａ１号パンフレットには、洗剤に使用するための、酢酸ビニルをＰＥＧにグラフトしたポリマーが開示されている。
【００４１】
洗剤組成物は、概して、当該技術分野においてよく知られており、多くの異なる問題に対処するために多くの異なる方法で配合することができる。洗濯物を洗浄する過程で発生する問題の一つが、一般に発生する再汚染であり、その結果として布地が黒ずみ、例えば、欧州特許出願公開第３２６６８５８Ａ１号明細書に記載されているように、これを回避しようと努められている。
【００４２】
従来のポリアルキレンオキシドをベースとするグラフトポリマーは、例えば、欧州特許第２７８８４６７号明細書でも、自動食器洗浄用途において、例えば、硬質表面を乾燥させやすくするため使用されており；食器手洗い洗浄用配合物にも同様にこの種のグラフトポリマーが配合されている。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００４３】
目的
本発明の目的は、ホームケア及び洗濯用途、概して洗浄用途、農芸化学的配合物、並びに従来のポリアルキレンオキシドポリマー上にグラフトされたグラフトポリマーを使用する試験が行われてきた又は使用されると仮定されてきた他の典型的な用途などの、それらの典型的な用途に使用されるグラフトポリマーであって、従来のポリアルキレンオキシドをベースとする製品と同一又は少なくとも非常に類似した適用特性を有するが、より高い生分解性を有するグラフトポリマーを調製するために、ポリアルキレンオキシド、特にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ－１，２－ブチレンオキシド及びポリテトラヒドロフランの代替となり得る新規な種類の化合物を見出すことにあった。
【００４４】
並行して出願された欧州特許出願第２１１８０２３９．２号明細書には、ポリアルキレンオキシドを選択的に酸化した後にエステル化を行うことによる、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの調製が記載されている。これらのポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、本発明のグラフトポリマーのグラフト基体としての役割を果たす。
【００４５】
本発明の目的はまた、このような新規なポリアルキレンオキシドエステルポリマーをベースとするグラフトポリマーであって、好ましくは、公知のポリアルキレンオキシド型ポリマーをベースとするグラフトポリマーと比較して生分解性が改善されている、グラフトポリマーを製造することにあった。

【００４６】
本発明の目的は、ビニルエステルモノマー及び任意選択的な他のビニルモノマーを重合させることにより得られるポリマーなどのポリマー側鎖をポリアルキレンオキシドエステルポリマー上にグラフトすることによって、このような新規なポリアルキレンオキシドエステルポリマーをベースとする新規なグラフトポリマーを提供することにあった。
【００４７】
更に本発明の目的は、この新規な化合物が様々な用途、特に洗剤用途の分野に有用であることを示すことにもあった。
【００４８】
更に、これらの新規なグラフトポリマーは、生分解性に関する有益な特性を有することに加えて、好ましくは、洗浄用組成物、布地ケア及びホームケア組成物、香料配合物、顔料分散物その他同種のものなどの組成物中に使用された場合の、その洗浄挙動、その分散特性及び／又は安定化特性に関しても、有益な特性を示すべきである。
【００４９】
所望される典型的な特性は、液体及び固形洗濯用配合物に適用した場合に、洗浄された布地の黒ずみ汚れが低減されるように、このグラフトポリマーが黒ずみ汚れ抑制性を示すことである。
【００５０】
本開示の他の箇所で言及するが、本明細書において使用される構成単位「ＰＡＧのジ炭酸」の製造については公知である。
【００５１】
しかしながら、ＰＡＧのモノオールモノ炭酸、すなわち、一方の末端にヒドロキシル基を有し、他方の末端に炭酸基を有するポリアルキレンオキシドポリマーの製造については知られていない。このようなプロセス及びこのような化合物は、既に述べた他の同時出願である欧州特許出願第２１１８０２３９．２号明細書の主題であり、本出願においてはこの新規な化合物を利用するので、このような構造及び製造プロセスを、当該明細書全体を参照することにより本明細書に援用する。
【００５２】
本明細書において使用される、グラフト基体自体としてのＰＡＧ－エステルポリマー主鎖は当業者に未だ知られていないが、この種の生成物を生成するためのプロセス及び生成物自体については、同じく既に述べた同時出願された特許出願である欧州特許出願第２１１８０２３９．２号明細書の主題であり、本出願においてはこの新規な化合物を利用するので、このような構造及び製造プロセスを、当該明細書全体を参照することにより本明細書に援用する。
【００５３】
本明細書において使用される冠詞「ａ」及び「ａｎ」が特許請求の範囲又は実施形態で使用される場合、これらは、特許請求された又は記載された対象の１又は複数を意味することが理解される。本明細書において使用される「含む（ｉｎｃｌｕｄｅ）」及び「含む（ｉｎｃｌｕｄｉｎｇ）」という用語は、非限定的であることを意味し、したがって、これらの単語の後に述べられた具体的な項目以上のものを包含する。
【００５４】
本開示の組成物は、本開示の構成要素「を含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅ）」（すなわち、他の成分を含有する）か、「から基本的になる（ｃｏｎｓｉｓｔ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｏｆ）」（主として記載した成分を含むか又はほぼ記載した成分のみを含み、主として不純物に限られる他の成分はごく少量のみである）か、又は「からなる（ｃｏｎｓｉｓｔ　ｏｆ）」（すなわち、言及した成分のみを含有し、それに加えて、技術的環境では回避できない不純物に限り含まれていてもよく、好ましくは言及した成分のみを含有する）ことができる。
【００５５】
同様に、「～を実質的に含まない（ｓｕｂｓｔａｎｔｉａｌｌｙ　ｆｒｅｅ　ｏｆ…）

」又は「～を実質的に含まない（ｓｕｂｓｔａｎｔｉａｌｌｙ　ｆｒｅｅ　ｆｒｏｍ…）」又は「～を基本的に含まない（（ｃｏｎｔａｉｎｉｎｇ／ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ）　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｎｏ…）」という用語を本明細書において使用することができ；これは、指定された物質が、最低でも、組成物の一部を構成するようにそこに意図的に添加されたものではなく、又は、好ましくは、分析により検出可能な水準では存在しないことを意味する。これは、指定された物質が、意図的に含有させた他の物質のうちの１種に含まれる不純物としてのみ存在する組成物を包含することを意味している。指定された材料は、たとえ存在するとしても、組成物の重量の１％未満の水準で存在し得、０．１％未満であっても、０．０１％未満であっても、０％であってさえもよい。

【００５６】

本明細書において使用される「約」という用語は、例えば、「約Ｘ％」などとして記載された場合、正確な数値「Ｘ」と、Ｘ（この計算では、Ｘを１００％と設定する）からマイナス５～プラス５％、好ましくはマイナス２～プラス２％、より好ましくはマイナス１～プラス１％、更に好ましくはマイナス０．５～プラス０．５％のずれ及びそれよりも小さいずれを含む、Ｘの小さいずれと、を包含する。言うまでもなく、与えられた数値Ｘ自体が既に「１００％」である場合（例えば、純度など）、「約」という用語は、明らかに「１００」よりも小さい方へのずれを意味し得、したがって、確実に「１００」よりも小さい方へのずれのみを意味する。

【００５７】

別段の指定がない限り、全ての構成成分又は組成物の量（ｌｅｖｅｌ）は、その構成成分又は組成物の活性物質の部分に関するものであり、不純物、例えば、この種の構成成分又は組成物の市販の供給源中に存在し得る残留溶媒又は副生成物は除く。

【００５８】

別段の指定がない限り、本明細書における温度は全て摂氏度（℃）である。別段の指定がない限り、本明細書における測定は全て２０℃の大気圧下で実施される。本開示の全ての実施形態において、特に明記しない限り、百分率は全て組成物全体の重量による。特に明記しない限り、比は全て重量比である。

【課題を解決するための手段】

【００５９】

解決策

本発明の目的は、（Ａ）グラフト基体としてのポリマー主鎖及び（Ｂ）ポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、

前記ポリマー主鎖（Ａ）は、

ｉ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のジオール、

ｉｉ）ＰＡＧのジカルボン酸及び／又は

ｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸モノオール

並びに化合物ｉｉ）に加えて存在することができる、任意選択的な他の非高分子ジカルボン酸化合物

を含む縮合により得ることができ、

少なくともｉｉｉ）から選択される化合物が存在するか、又はｉ）及びｉｉ）のみが存在する場合は、少なくとも２個の内部エステル基が存在するかのいずれかであり、

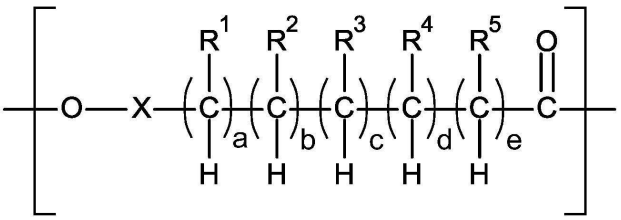
このＰＡＧは、１，２－アルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド若しくは２，３－ペンテンオキシドから選択される少なくとも１種のモノマーを重合することにより得られるものであるか；１，４－ジオール若しくはその環状若しくはオリゴマー類似体から選択される少なくとも１種のモノマーを重合することにより得られるものであるか、若しくはＰＡＧはこの種の１，４－ジオールのポリマーエーテルをベースとするものであるか；１，６－ジオール若しくはその環状若しくはオリゴマー類似体から選択される少なくとも１種のモノマーを重合することにより得られるものであるか、若しくはＰＡＧはこの種の１，６－ジオールのポリマーエーテルをベースとするもので

あるか；又はこれらの任意の混合物のいずれかを任意の比で重合することにより、特定のポリマー単位のブロックとして、若しくは統計的ポリマー構造体として、若しくは特定のモノマーの１若しくは複数のホモブロックと、１種を超えるモノマーを含む１若しくは複数の統計的ブロックとを含むポリマー、並びにこれらの任意の組合せのいずれか、例えば、異なるモノマーの幾つかの異なるブロックを有するポリマー、又は２種の異なるモノマーのブロックを有するポリマー、２種以上のモノマーの統計的混合物のブロックを有するポリマーなどとして得られ、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）ビニルエステルモノマー（Ｂ１）から選択される少なくとも１種のモノマー及びｉｉ）任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）を重合させることにより得ることができる、
グラフトポリマーにより達成される。

【００６０】

代替的な実施形態において、ＰＡＧ－エステルをベースとするグラフトポリマーは、（Ａ）グラフト基体としてのポリマー主鎖及び（Ｂ）ポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、
前記ポリマー主鎖（Ａ）は、重量平均分子量M_wが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、１～５１個の一般式（Ｉ）：

【化７】



(I)

（式中、
・　左側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており、
・　右側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ａ～ｅの合計は１～５であり、
・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖（ｄｉｒｅｃｔ　ｃｈａｉｎ）内に２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素を含む、
ポリアルキレンオキシドエステルポリマーであり、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）ビニルエステルモノマー（Ｂ１）から選択される少なくとも１種のモノマー及びｉｉ）任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）を重合させることにより得ることができる、
グラフトポリマーである。

【発明を実施するための形態】

【００６１】

本発明によるグラフトポリマーは、例えば、洗浄用組成物並びに／又は布地ケア及びホ

ームケア製品並びに／又は農芸化学的配合物中に使用することができる。これらを用いることにより、この種の組成物又は製品中における、例えば、再汚染及びシミの除去に関する再汚染防止性能及び洗浄性能、再汚染又は黒ずみ汚れ又は固形物の付着の回避又は低減、農芸化学的組成物中への活性物質の分散、結晶成長の抑制などが、先行技術による対応するポリマー又はグラフトポリマーと比較して少なくとも同等となり、好ましくは向上さえする。これらはまた、ガスハイドレート生成の抑制、顔料分散体の安定性の向上、表面の疎水化、この種の表面における微生物の増殖の低減及び／又は臭気の抑制に有利に使用することができるが、これは、グラフト化に使用したモノマーＢにもある程度依存し、したがって、特定の用途の特定の要求に応じて性能が調整され；この種のモノマーの置換パターンは、先行技術の単純なＰＥＧ及びポリアルキレングリコールをベースとする類似のグラフトポリマーから導くことも可能である。

【００６２】

本発明によるグラフトポリマーは、特定の種類の用途に応じた性能を示すことだけでなく、この種の組成物又は製品中に使用すると、既知のグラフトポリマーと比較して、生分解性が向上する。

【００６３】

本発明による生分解性が向上したグラフトポリマーは、洗浄及び清掃用組成物に有利に使用することができ、その場合、これらは、界面活性剤による繊維製品又は硬質表面からの疎水性汚れの除去を助け、したがって、配合物の洗浄及び清掃性能を向上させる。更にこれらは、除去された汚れを洗浄又は清掃液中により良好に分散させ、被洗浄又は被清掃材料表面の再汚染を防ぐ。

【００６４】

他の実施形態において、これらは農芸化学的活性成分を含む農芸化学的配合物中に使用することができ；このような農芸化学的配合物において、グラフトポリマーは、例えば、農芸化学的活性物質に作用し、例えば、（半）結晶性活性物質及び／若しくは配合成分自体の結晶成長を回避若しくは低減するか、又は配合物自体に作用することによって、このような配合物を分散させ、沈降を回避し、乳化及び／又は安定化させる役割を果たす。

【００６５】

「ポリマー（主鎖）」、「グラフト基体」及び「ＰＡＧ－エステル」及び「ＰＡＧ－エステルポリマー」という用語は、本明細書において互換的に使用され、これらは全て、本発明のグラフトポリマーのグラフト基体としての役割を果たす、並行して出願された欧州特許出願第２１１８０２３９．２号明細書に開示されており、本明細書にも詳述されているポリアルキレンオキシドエステルを意味する。

【００６６】

ＰＡＧ－エステルの特性

本発明のポリマー主鎖として使用されるポリアルキレンオキシドエステル（ＰＡＧ－エステル）は、その重量平均分子量M_w、その多分散度ＰＤ、そのエーテル基の数、そのエステル基の数及び少なくとも１つの構造要素（Ｉ）の存在によって特徴付けられる。

【００６７】

本発明のポリマー主鎖として使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーの重量平均分子量M_wは、５００～５００００ｇ／ｍｏｌである。M_wには、ポリマー全体の分子量に寄与する個々の鎖の質量が含まれており、より大きな分子はより小さな分子よりも質量が高いことが考慮されている。これは、液相－固相サイズ排除クロマトグラフィー（ＳＥＣ）を行い、参照セルに対する示差屈折率を検出することにより求められ、単位は既知の分子量のポリマーを用いて校正される。次いで、クロマトグラムの曲線の変化に基づき、計算法を用いてM_wを算出する。この種の方法は、当該技術分野において周知である。重量平均分子量M_wは、好ましくは≧７５０ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは≧１０００ｇ／ｍｏｌ、特に好ましくは≧２０００ｇ／ｍｏｌ、特に非常に好ましくは≧３０００ｇ／ｍｏｌ、最も好ましくは≧４０００ｇ／ｍｏｌであり、好ましくは≦４５０００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは≦４００００ｇ／ｍｏｌ、特に好ましくは≦３５０００ｇ／ｍｏｌ

、特に非常に好ましくは≦２５０００ｇ／ｍｏｌ、最も好ましくは≦１５０００ｇ／ｍｏｌである。

【００６８】

重量平均分子量M_wは、分子量の平均値でしかなく、個々の分子のモル重量の分布に関する情報を持たないため、本発明のポリマー主鎖として使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーを、更に多分散度ＰＤにより規定する。多分散度ＰＤは、M_w/M_nと定義され、M_nは、通常の算術平均、すなわち個々の分子の分子量の平均値を表す数平均分子量である。本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの多分散度ＰＤは、２～６、好ましくは≧２．５より好ましくは≧３であり、且つ好ましくは≦５である。

【００６９】

数平均分子量M_nは、好ましくは２５０～２００００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは≧５００ｇ／ｍｏｌ、且つ特に好ましくは≧１０００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは≦１５０００ｇ／ｍｏｌ、特に好ましくは≦１００００ｇ／ｍｏｌである。

【００７０】

生分解性は、有機物質が、微生物由来の酵素の作用により分解されてより単純な物質になる能力である。この分解過程で酸素が消費され、二酸化炭素が発生する。どちらも決められた試験により測定することができる。世界中で受け入れられている試験がＯＥＣＤ３０１化学品テストガイドラインとして発行されている。具体的な試験方法に応じて、標準化された条件下で分解する間の溶存有機炭素（ＤＯＣ）、二酸化炭素発生又は酸素消費が経時的に測定される。

【００７１】

ＯＥＣＤの測定に基づくと、本発明において本発明のポリマー主鎖Ａとして使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、たとえ重量平均分子量Ｍｗが２００００ｇ／ｍｏｌであってさえも、通常、１ヵ月以内に７０～９０％が生分解されることが可能であり、一方、従来のポリアルキレンオキシドポリマーは、２０％未満の値又はそれどころか１０％未満の値にしか到達しない。

【００７２】

ＰＡＧ－エステルの詳細な構造

本発明のグラフトポリマーのポリマー主鎖（Ａ）は、構成単位として、ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（「ＰＡＧ」）、ｉｉ）ＰＡＧのジ炭酸及び／又はｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸－モノオール（上に述べた化合物ｉ）、ｉｉ）及びｉｉｉ）に関し言及したヒドロキシル基及びカルボキシル基は全てＰＡＧの末端基である）を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマー（「ＰＡＧ－エステル」ポリマー）であり、ｉ）及びｉｉｉ）のみが存在する場合は、ＰＡＧ－エステルポリマー内に少なくとも２個の内部エステル基が存在し、そのようなポリマー主鎖は、好ましくは、重量平均分子量Ｍｗが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、化合物ｉｉｉ）に加えて更なる低分子量ジ炭酸が含まれていてもよい。

【００７３】

このポリマー主鎖（Ａ）は、構成単位ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（「ＰＡＧ」）、ｉｉ）ＰＡＧのジ炭酸及び／又はｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸－モノオール（上に述べた化合物ｉ）、ｉｉ）及びｉｉｉ）に関し言及したヒドロキシル基及びカルボキシル基は全てＰＡＧの末端基である）を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマー（「ＰＡＧ－エステル」ポリマー）と表すこともでき、ｉ）及びｉｉｉ）のみが存在する場合は、ＰＡＧ－エステルポリマー内に少なくとも２個の内部エステル基が存在し、化合物ｉｉ）に加えて更なる低分子量ジ炭酸が含まれていてもよい。

【００７４】

ＰＡＧ－エステルは、共有結合性エステル結合によって結合している少なくとも１つ、好ましくは少なくとも２つ、より好ましくは最小３つの異なるポリマー副単位（ｓｕｂｕｎｉｔ）を含み、この構造は、以下に示す３つの選択肢のいずれかによって形成されてい

る：
一実施形態においては、エステル結合を形成する２種の化合物として、
ｉ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のモノオールモノ炭酸が、
ｉｉ）それぞれ、それ自体と；
縮合し、
他の実施形態においては、エステル結合を形成する２種の化合物として、
ｉ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のジオールと、
ｉｉ）末端基として２個の炭酸を含むＰＡＧ、すなわち、ＰＥＧ（又はそれぞれＰＡＧ）の両端の炭酸基と；
が縮合し、
第３の実施形態においては、上の両実施形態の混合物が用いられ、すなわち、
ｉ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のモノオールモノ炭酸と、
ｉｉ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のジオール及び
ｉｉｉ）末端基として２個の炭酸を含むＰＡＧ、すなわち、ＰＥＧ（又はそれぞれＰＡＧ）の両端の炭酸基と；
が縮合する。
【００７５】
この第３の実施形態としては、必要とされる３種全ての化合物、すなわち、ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のモノオールモノ炭酸、ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）のジオール及びＰＡＧ－ジ炭酸を含む混合物の使用を例示することができる。このような混合物は、例えば、不完全な酸化により、ＰＡＧ－ジオールを部分酸化させることによって１段階で調製することができ、すなわち、酸化を数時間経過した後に停止することにより、これら３種の構成成分を含む混合物が直接得られる。
【００７６】
他方、言うまでもなく、必要とされる出発物質を添加して具体的な構成を有するようにした混合物からＰＡＧ－エステルを得ることも可能である。
【００７７】
好ましくは、本発明のグラフトポリマーを得るための主鎖として使用されるＰＡＧ－エステルを得るために好ましい選択肢は、第３の実施形態の合成経路である。
【００７８】
更に、言うまでもなく、上に述べた３つの実施形態の反応に１種を超える特定のＰＡＧ－ポリマーを使用することも可能であり、これも本発明に包含される。したがって、上に定義した３つの実施形態全てにおいて、例えば、ＰＥＧと他のＰＡＧとを「ＰＡＧ」部分として用いて、例えば、ＰＥＧのジオールをＰＥＧ以外のＰＡＧのジ酸と組み合わせるか、又はＰＥＧのモノオール－モノ酸をＰＥＧ以外のＰＡＧのモノオール－モノ酸と組み合わせるか、又はＰＥＧのモノオール－モノ酸と、ＰＥＧ以外のＰＡＧのモノオール－モノ酸並びにＰＥＧ以外のＰＡＧのジ酸及び／若しくはＰＥＧのジ酸との混合物とすることなども可能である。言うまでもなく、考えられ得る組合せの全てが可能であって、本発明の概念に包含されることを意味しており、したがって、結果として得られるポリマー主鎖の親水性／疎水性を目的に合わせて調整することが可能であり、したがって、このようなＰＡＧ－エステルポリマー主鎖を使用して所望のグラフトポリマーの特性を目的に合わせて調整するための更なる変量が与えられる。
【００７９】
本明細書において使用される「ＰＡＧ」は、本明細書において定義する任意の形態のポリアルキレンオキシドポリマーであるが；但し、「ＰＡＧ」が「ＰＥＧ」（すなわち、「ＰＥＧ」として一般に知られてる、エチレンオキシドのみから調製されたＰＡＧであり、純粋なエチレンオキシドホモポリマーを指す）と直接対比させて使用される場合に限り、「ＰＡＧ」は、ＰＥＧ以外の他のＰＡＧを意味することを意図している。
【００８０】
そのようなＰＥＧ以外のＰＡＧは、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はＣ１０

以下のより高級なアルキレンオキシドから、又は２種以上のＣ２～Ｃ１０アルキレンオキシドの混合物、例えば、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの混合物から誘導することができる。

【００８１】

ＰＡＧは、モノマーが１種のみの形態のアルキレンオキシドから、又はモノマーが２種、３種、４種若しくはそれを超える形態のアルキレンオキシドからなるものとすることができ、したがってこれは、例えば、２種以上のアルキレンオキシドのブロックコポリマー、例えば、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの、ブロックポリマー若しくはランダムポリマーのいずれかであるポリマー、又はブロック単位（各ブロックは、ホモブロックであるか又はそれ自体がランダムブロックである）及び統計的／ランダム部分が混ざった構造を含むポリマーとなり得る。

【００８２】

「ジブロック（ｔｗｏ－ｂｌｏｃｋ）」ＰＡＧは、２つの異なるブロック（ポリマー副単位）を有し、これに従い、「トリブロック」ＰＡＧは、３つの異なるブロック（ポリマー副単位）を有し、他も同様である。この種のブロックコポリマー内の個々のブロック数は限定されず、したがって、「ｎ－ブロックコポリマー」は、ｎ個の異なるブロック（ポリマー副単位）を含む。個々のブロック（ポリマー副単位）内のこのようなブロックのサイズ／長さは変化し得る。ブロックの最小の長さ／サイズは、２種の個々のモノマー（最小単位として）に基づく。

【００８３】

ＰＡＧ－エステルを製造するための酸化に用いられるＰＡＧの場合、グラフト基体として使用されるポリマーは、１種を超える異なるモノマー（単一種のモノマー単位）から構成されており、その場合、ＰＡＧのポリマー鎖は、第１の単一種のモノマー単位のブロックが、第１のモノマー単位とは異なる第２の単一種のモノマー単位のブロックに結合しているブロックの形態とすることができ；このようなポリマー鎖は、２つを超えるブロック、例えば、３つ、４つ、５つ又はそれを超えるブロックを含むことができ、このようなブロック及びブロック構造は全て標準的な手段によって得ることができる。単一種のモノマー単位のブロックに替えて、各ブロックが、１種を超えるモノマー単位から構成されていてもよく、モノマーはそのような特定のブロック内に統計的に分布し；言うまでもなく、単一種のモノマー単位から構成されたブロックと、１種を超える単一種のモノマー単位から構成されたブロックとの組合せを標準的な手段により得ることも可能であり；上に述べた可能性から考えられ得るこの種の組合せは全て、原則として可能であり、標準的な手段により得ることができ；好ましい構造は、容易に得られるという理由から、単一種のモノマー単位から構成されるＰＡＧ、又は１種を超えるモノマー単位の統計的混合物から調製されるＰＡＧ、又は２つ若しくは３つのブロック若しくはそれを超えるブロックから調製されるＰＡＧ（３ブロック以下が好ましく、２ブロック以下のみものが更に好ましい）であり、好ましくは、２つ以上のブロックが、それぞれ、１ブロック当たり１種のみの単一種のモノマー単位から構成される。

【００８４】

例えば、２種の異なる単一種のモノマー単位を有するジブロック構造から構成されるＰＡＧを製造することを意図し、各ブロックが異なる単一種のモノマー単位のホモポリマーブロックとなるように意図していても、このようなブロックはそれでも尚「不純構造（ｄｉｒｔｙ　ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ）」を含む可能性がある：第１ブロックの重合に使用された未反応のモノマーが残存してしまうことで、２つのブロック間に存在する境界がはっきりとしなくなり、第２ブロックの始点が「不純」構造を含む可能性がある、すなわち、第１ブロックに使用されたモノマー単位のうち、第１ブロックを重合させている時間に反応しなかった数個が、第２モノマー単位を重合させようとして反応領域に添加したときに初めて反応したものを含む可能性があることは当業者に理解されている。このような不純構造は、シェルである第１ブロックになる第１モノマー単位の反応を停止させず、反応容器から未反応の第１モノマー単位を除去することなく、第１ブロックの重合が「完了」した

（ほぼ完了しただけ）後に、第２のモノマー単位を添加することによって反応を継続し、中断もせず、その間に清掃を行うこともなく、重合を継続した場合に得られる。商業的な理由から、中断／清掃を行うことなく重合を継続することが好ましく、したがって、好ましい構造はこのような不純構造を含むことになる。他の実施形態においては、不純構造を含まないことが好ましい。

【００８５】

全体として、酸化に用いられるＰＡＧがＨＯ－ＣＨ$_2$－末端基を有するか又はカルボン酸基に酸化できるもののみであることが重要である。

【００８６】

本発明の好ましい実施形態は、（Ａ）グラフト基体としてのＰＡＧ－エステルポリマー主鎖及び（Ｂ）ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、

前記ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖（Ａ）は、

ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（ＰＡＧ－ジオール又はＰＡＧ－ＤＯ）を、

ｉｉ）末端基としてジ炭酸を含むＰＡＧ（ＰＡＧ－ＤＣ）と縮合させることによって得ることができ；

このＰＡＧは、それぞれ、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド、２，３－ペンテンオキシド又はＣ５～Ｃ１０－アルキレンオキシド、好ましくはＣ２～Ｃ４、より好ましくはＣ２及びＣ３、最も好ましくはＣ２のみのアルキレンオキシドの群から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができ；

前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）ビニルエステルモノマー（Ｂ１）及びｉｉ）更なるモノマー（Ｂ２）から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができる；

グラフトポリマーに関する。

【００８７】

本発明の他の好ましい実施形態は、（Ａ）グラフト基体としてのＰＡＧ－エステルポリマー主鎖及び（Ｂ）ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、

前記ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖（Ａ）は、

ｉ）ポリアルキレンオキシドのモノオールモノ炭酸（ＰＡＧ－ＭＣ）を、

ｉｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（ＰＡＧ－ＤＯ）及び

ｉｉｉ）末端基としてジ炭酸を含むＰＡＧ（ＰＡＧ－ＤＣ）と、を縮合させることにより得ることができ；各ＰＡＧは、それぞれ、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド、２，３－ペンテンオキシド又はＣ５～Ｃ１０－アルキレンオキシド、好ましくはＣ２～Ｃ４、より好ましくはＣ２及びＣ３、最も好ましくはＣ２のみのアルキレンオキシドの群から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができ；

前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）ビニルエステルモノマー（Ｂ１）及びｉｉ）更なるモノマー（Ｂ２）から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができる；

グラフトポリマーに関する。

【００８８】

本発明の他の好ましい実施形態は、（Ａ）グラフト基体としてのＰＡＧ－エステルポリマー主鎖及び（Ｂ）ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、

前記ＰＡＧ－エステルポリマー主鎖（Ａ）は、

ｉ）ポリアルキレンオキシドのモノオールモノ炭酸（ＰＡＧ－ＭＣ）；

を縮合させることによって得ることができ、

このＰＡＧは、それぞれ、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブ

チレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド、２，３－ペンテンオキシド又はＣ５～Ｃ１０－アルキレンオキシド、好ましくはＣ２～Ｃ４、より好ましくはＣ２及びＣ３、最も好ましくはＣ２のみのアルキレンオキシドの群から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができ；
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）好ましくは酢酸ビニルであるビニルエステルモノマー（Ｂ１）及びｉｉ）更なるモノマー（Ｂ２）から選択される少なくとも１種のモノマーを重合させることによって得ることができる；
グラフトポリマーに関する。

【００８９】

上に述べた３つの好ましい実施形態においては、以下に示す出発物質：ＰＡＧ（１）－ジオール、ＰＡＧ（２）－ジ炭酸、ＰＡＧ（３）－モノオール－モノ炭酸の中から選択することによりポリマー主鎖の構造を得ることも可能であり、したがって、これらは本発明に包含され、ここで、ＰＡＧ（１）、ＰＡＧ（２）及びＰＡＧ（３）は異なるポリアルキレンオキシドであり；例えば、ＰＡＧ（１）は純粋なＰＥＧであってもよく、ＰＡＧ（２）はＥＯ－ＰＯ－ポリマーであってもよく、ＰＡＧ（３）はＥＯ－ブチレンオキシド－ポリマーであってもよい。言うまでもなく、各ＰＡＧは、任意の量及び任意の比（ＰＡＧを得るために１種を超えるアルキレンオキシドが選択された場合）のＣ２～Ｃ１２－アルキレンオキシドで構成されるように、個々に選択することができる。

【００９０】

上に定義した３つの好ましい実施形態に関し、一般的に及び具体的に、本発明によるグラフトポリマー内のポリマー主鎖（Ａ）対ポリマー側鎖（Ｂ）の比は、特定の値に限定されない。当業者に知られている任意の比を用いることができる。しかしながら、グラフトポリマーは、ポリマー側鎖（Ｂ）を０．２重量％超（グラフトポリマーの総重量に対し）含むことが理解される。好ましくは、グラフトポリマーは、ポリマー側鎖（Ｂ）（グラフトポリマーの総重量に対し）を１重量％超含む。より好ましくは、グラフトポリマーは、ブロックコポリマー主鎖（Ａ）を２０～９５重量％及びポリマー側鎖（Ｂ）を５～８０重量％（グラフトポリマーの総重量に対し）含む。

【００９１】

上に定義した３つの好ましい実施形態に関し、好ましくは及び具体的には、グラフトポリマーは、ＰＡＧ－ポリマー主鎖、好ましくはＰＥＧ－ポリマー（Ａ）を、４０～８５重量％、より好ましくは５０～８０重量％、更に好ましくは５５～７５重量％と、ポリマー側鎖（Ｂ）を、好ましくは１５～６０重量％、より好ましくは２０～５０重量％、更に好ましくは２０～５０重量％、一層好ましくは２５～４５重量％と、を含む（グラフトポリマーの総重量に対する）。

【００９２】

好ましい実施形態において、使用されるＰＡＧは、基本的にエチレンオキシドをベースとする、ＰＥＧなどである。
より好ましい実施形態において、ＰＡＧ－エステルポリマーの調製（ＰＡＧのモノオール－モノ炭酸、ＰＡＧ－ジ炭酸及びＰＡＧ－ジオールの３種の化合物を介する）に使用されるＰＡＧは、７０重量パーセント超、更に好ましくは９０重量パーセント超がエチレンオキシドをベースとし、最も好ましくは、ホモポリエチレンオキシドである、すなわち、「ＰＥＧ」であり、それにより、本発明のグラフトポリマーの調製に使用されるＰＡＧ－エステルポリマーは、純粋にＰＥＧのみをベースとし、ＰＡＧ内に他のアルキレンオキシドを含まないものとなる。

【００９３】

本発明によるグラフトポリマーは、当業者に知られている任意の分子量を有することができる。しかしながら、好ましいグラフトポリマーの重量平均分子量M_wは、１０００～５０００００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは２０００～２０００００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは５０００～１０００００ｇ／ｍｏｌ、更に好ましくは７５００～５００００ｇ／ｍｏｌとすることが好ましく、言うまでもなく、例えば、１０００～５００００ｇ／ｍｏｌ、５

０００～５００００ｇ／ｍｏｌ、２０００～５００００ｇ／ｍｏｌなど、様々な下限値を同じく様々な上限値と組み合わせることが可能であり、このようなあらゆる組合せが本発明に包含される。

【００９４】

本発明によるグラフトポリマーは、好ましくは多分散度が低く、６以下である。好ましくは、グラフトポリマーの多分散度M_w/M_nは、＜４、好ましくは＜３．５、より好ましくは＜３、最も好ましくは１．２～２．５の範囲にある（M_w＝重量平均分子量、M_n＝数平均分子量であり；多分散度は無単位である［ｇ／ｍｏｌ／ｇ／ｍｏｌ］）。M_w及び／又はM_nのそれぞれの値は、実験項において後述する通りに決定することができる。

【００９５】

本発明によるグラフトポリマー内に含まれるポリマー主鎖（Ａ）は、主鎖のそれぞれの末端基が末端封止されていても末端封止されていなくても（未封止）よい。したがって、本発明において、ポリマー主鎖（Ａ）の一方又は両方の末端基を任意選択的に末端封止することが可能であり、好ましくは、ポリマー主鎖（Ａ）は、両方の末端基が末端封止されておらず、又は、ポリマー主鎖（Ａ）が末端封止されている場合は、末端封止は好ましくはC_1～C_{25}－アルキル基により行われ、これは、採用したＰＡＧの実際の末端基ｐｆに応じて、エーテル基として主鎖に結合するか、又はエステル基内で結合する。このような末端封止は公知の手段を用いて実施することでき、通常、グラフト重合を実施する前に実施される。

【００９６】

ＰＡＧ－ポリマーは、グラフトポリマー全体の特性、特に水溶性に影響を与える親水性エチレングリコール単位を様々な量で含むことができる。

【００９７】

概して、ＥＯ含有量を高くすると、親水性が高くなり、したがって、水溶性が高くなることが認められている。

【００９８】

また、ＥＯ含有量を高くすると、生分解性も高くなる。

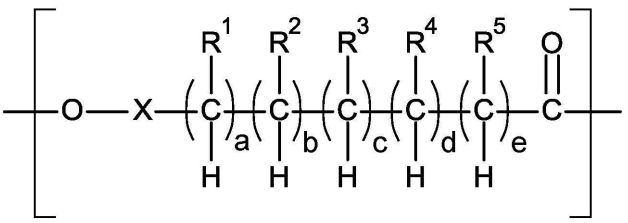
【００９９】

したがって、本発明において、高い親水性が所望される場合は、ＥＯを中～高含有量にすることが好ましく、ＥＯ含有量を高くすることがより好ましい。

【０１００】

他の実施形態において、本発明のグラフトポリマーのグラフト基体として使用するためのＰＡＧ－エステルの構造は、
重量平均分子量Ｍｗが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、１～５１個の一般式（Ｉ）：

【化８】



(I)

（式中、
・　左側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており、
・　右側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、

・　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　a、b、c、d、eは、互いに独立に、0又は1の整数を表し、a～eの合計は1～5であり、
・　Xは、4～100個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、2個の－O－単位間に直接結合している鎖内に2～6個の炭素原子を含み、2個の－O－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、2個の水素原子又は1個の水素原子及び1個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素を含む、
ポリアルキレンオキシドエステルポリマーである。

【0101】

本発明に使用される、驚くほど高い生分解性を可能にするポリアルキレンオキシドエステルポリマーに決定的に重要な特徴は、ポリアルキレンオキシドポリマー鎖内にエステル基が存在することである。それ自体でも少なくともかなりの生分解性を示すポリアルキレンオキシド単位が、エステル基と互いに結合している。ポリアルキレンオキシド単位自体はエーテル基及びアルキレン基を交互に含むので、本ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、アルキレン基と互いに結合しているエーテル基及びエステル基を含むポリマーと説明することもできる。念のため、「ポリアルキレンオキシド」という用語は、1個の炭素原子が－O－CH2－O－のように2つのエーテル基と連結しているアセタール単位もケタール単位も包含しないことを指摘しておく。これは、ポリアルキレンオキシドという用語の一般的な用法と一致しており、当業者に知られている。

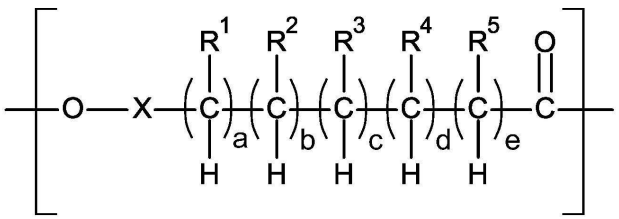
【0102】

本文書に関連する「エーテル基」という用語は、その両側が炭素原子に結合している－O－単位であって、この炭素原子は、互いに独立に、酸化数が－2、－1又は0であり、更に水素原子又は他の炭素原子に結合している、－O－単位を規定するものであり、例えば、メチル基の場合は－2であり、無置換アルキレン基の場合は－1であり、アルファアルキル置換アルキレン基の場合は0である。これと同様に、「エステル基」という用語は、－CO－単位であって、一方の側が、酸化数が－3、－2、－1又は0である炭素原子に結合しており、例えば、メチル基の場合は－3、ポリマー鎖内の他の炭素原子に更に結合している無置換アルキレン基の場合は－2、ポリマー鎖内の他の炭素原子に更に結合しているアルファアルキル置換アルキレン基の場合若しくは更に－O－基に結合している無置換アルキレン基の場合は－1、－O－基に結合しているアルファアルキル置換アルキレン基の場合は0であり、もう一方の側が、－O－単位に結合しており、－O－単位の反対側は、今度は、酸化数が－2、－1又は0である炭素原子に結合している、－CO－単位を規定するものである。

【0103】

具体的には、本発明に使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、アルキレン基と互いに結合している10～560個のエーテル基及び2～51個のエステル基を含み、これは、1～51個の一般式（I）：

【化9】



(I)

（式中、
・　左側の－O－単位は、ポリマーの隣接する単位の－CO－単位に結合してエステル単

位を形成しており，
・　右側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}は、互いに独立に、水素原子又はＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基を表し、
・　ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ａ～ｅの合計は１～５であり、
・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個のＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素を含む。

【０１０４】

上に１０～５６０個と規定したエーテル基の数及び上に２～５１個と規定したエステル基の数は、個々のポリアルキレンオキシドエステルポリマー分子に関するものである。重量平均分子量Ｍ$_{w}$が５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であるポリアルキレンオキシドエステルポリマーから構成される特定のポリアルキレンオキシドエステルポリマー分子のエーテル基及びエステル基の数は、多分散度ＰＤに応じて個々の分布を示す。したがって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、通常、異なる数のエステル基及びエーテル基を有するポリアルキレンオキシドエステルポリマー分子を含む。

【０１０５】

当業者の知識を用いて分析により求めることができる重量平均分子量Ｍ$_{w}$、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの多分散度ＰＤ及びエーテル基とエステル基との比に基づき、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーのエーテル基及びエステル基の平均個数を求めることができる。

【０１０６】

式（Ｉ）の左側の－Ｏ－単位及び右側の－ＣＯ－単位に結合している、ポリマーの隣接する単位は、更なるアルキレン基、エーテル基及びエステル基を含むか、又は言及した－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位とそれぞれ一緒になって、規定した範囲内の総数のエーテル基及びエステル基を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーが形成されるような数のエステル基を形成している。

【０１０７】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基は、主として、このようなポリマーの末端を形成するのに適した任意の末端基とすることができる。好適な末端基の例は、－ＯＨ、－ＣＯＯＨ、１級、２級若しくは３級アミン基、分岐又は直鎖アルキル基、アラルキル基、芳香族基、ヒドロキシアルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、アミド基、ウレタン基、カルバミド基、キサントゲン酸基、ジチオカルバメート基又はカルバメート基である。しかしながら、通常、－ＯＨ、－ＣＯＯＨ、カルボキシル基、ヒドロキシアルキル基及びアルキル基が好ましく、特に－ＯＨ及び－ＣＯＯＨが好ましい。

【０１０８】

式（Ｉ）中のＲ^{1}、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}は、互いに独立に、水素原子又はＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基を表す。アルキル基は直鎖であってもよく、Ｃ$_{3}$～$_{12}$アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖であってもよい。好ましいＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、Ｒ^{2}、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}及びＲ^{5}は、水素原子を表し、Ｒ^{1}は、水素原子又はＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基を表す。より好ましくは、Ｒ^{1}は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブ

チル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す。

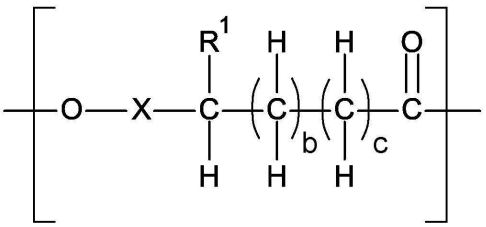
【０１０９】

添字ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ａ～ｅの合計は１～５である。好ましくは、ａ、ｂ、ｃは１であり、ｄ、ｅは０である。より好ましくは、ａは１であり、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、０である。

【０１１０】

式（Ｉ）に基づく特に好ましい構造要素は、一般式（Ｉａ）：

【化１０】



(Ia)

（式中、

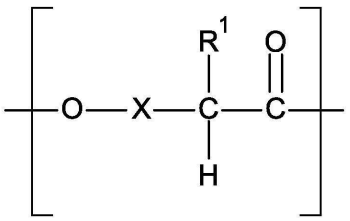
・　Ｒ^{1}は、水素原子又はＣ$_{1～12}$アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、

・　ｂ、ｃは、０又は１の整数を表し、ｂ～ｃの合計は０又は２である）の要素である。

【０１１１】

式（Ｉａ）に基づく更に特に好ましい構造要素は、一般式（Ｉｂ）：

【化１１】



(Ib)

（式中、

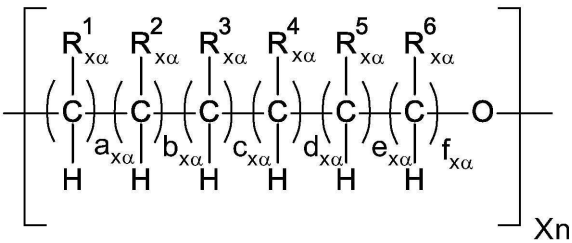
・　Ｒ^{1}は、水素原子又はＣ$_{1～12}$アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す）の要素である。

【０１１２】

（Ｉ）中の単位Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に、Ｃ$_{2～6}$アルキレン単位と表すこともできる２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互

いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個のＣ１～１２アルキル基のいずれかを含む。好ましい単位Ｘは、一般式（Ｉｃ）：

【化１２】



(Ic)

（式中、

・　αは、各繰り返し単位の連続番号（ｒｕｎｎｉｎｇ　ｃｏｕｎｔ）を規定する１～Ｘｎの添字を表し、

・　$R^{1}_{x\alpha}$、$R^{2}_{x\alpha}$、$R^{3}_{x\alpha}$、$R^{4}_{x\alpha}$、$R^{5}_{x\alpha}$、$R^{6}_{x\alpha}$は、互いに独立に、且つαが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、水素原子又はＣ１～１２アルキル基を表し、

・　$a_{x\alpha}$、$b_{x\alpha}$、$c_{x\alpha}$、$d_{x\alpha}$、$e_{x\alpha}$、$f_{x\alpha}$は、互いに独立に、且つαが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、０又は１の整数を表し、$a_{x\alpha}$～$f_{x\alpha}$の合計は２～６であり、

・　Ｘｎは、４～１００の整数を表す）で表すことができる。

【０１１３】

例えば$R^{1}_{x\alpha}$などの基及び例えば$a_{x\alpha}$などの添字に含まれる小文字ｘは、これらが単位Ｘに関連していることを示している。繰り返し単位の数であるＸｎの大文字Ｘも同じことを示している。更に、例えば$R^{1}_{x\alpha}$などの基及び例えば$a_{x\alpha}$などの添字に含まれる小文字αは、基及び添字がそれぞれ独自の子番号（ｓｕｂ－ｎｕｍｂｅｒ）を有することを明示するものであり、ポリアルキレンオキシド単位Ｘ内で、基及び添字がアルキレンオキシド単位毎に変化し得ることを示唆している。例えば、連続番号が１であるアルキレンオキシド単位のR^{1}_{x1}基は水素原子となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位のR^{1}_{x2}はメチル基となり得、他も同様である。同様に、これも一例として理解すべきであるが、連続番号が１であるアルキレンオキシド単位の添字c_{x1}は０となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位のc_{x2}は１となり得、他も同様である。

【０１１４】

式（Ｉｃ）中の$R^{1}_{x\alpha}$、$R^{2}_{x\alpha}$、$R^{3}_{x\alpha}$、$R^{4}_{x\alpha}$、$R^{5}_{x\alpha}$、$R^{6}_{x\alpha}$基中のＣ１～１２アルキル基は直鎖であってもよく、Ｃ３～１２アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖となり得る。好ましいＣ１～１２アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、$R^{2}_{x\alpha}$、$R^{3}_{x\alpha}$、$R^{4}_{x\alpha}$、$R^{5}_{x\alpha}$及び$R^{6}_{x\alpha}$は、水素原子を表し、$R^{1}_{x\alpha}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基を表す。より好ましくは、$R^{1}_{x\alpha}$は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは、水素原子を表す。

【０１１５】

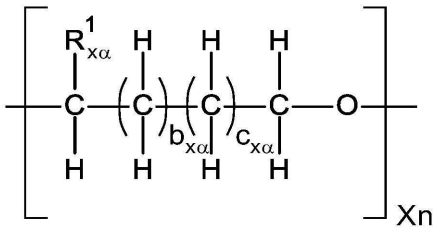
添字$a_{x\alpha}$、$b_{x\alpha}$、$c_{x\alpha}$、$d_{x\alpha}$、$e_{x\alpha}$、$f_{x\alpha}$は、互いに独立に、０又は１の整数を表し、$a_{x\alpha}$～$f_{x\alpha}$の合計は２～６である。好ましくは、$a_{x\alpha}$、$b_{x\alpha}$、$c_{x\alpha}$、$f_{x\alpha}$は１であり、$d_{x\alpha}$、$e_{x\alpha}$は０である。より好ましくは、$a_{x\alpha}$、$f_{x\alpha}$は１であ

り、$b_{x\alpha}$、$c_{x\alpha}$、$d_{x\alpha}$、$e_{x\alpha}$は０である。

【０１１６】

特に好ましい単位Ｘは、一般式（Ｉｄ）：

【化１３】



(Id)

（式中、

・　$R^{1}_{x\alpha}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、

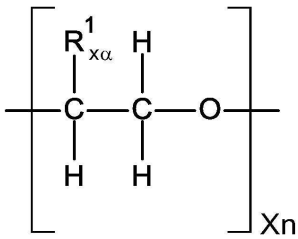
・　$b_{x\alpha}$、$c_{x\alpha}$は、０又は１の整数を表し、ｂ～ｃの合計は０又は２であり、

・　Ｘｎは、４～１００の整数を表す）の単位である。

【０１１７】

式（Ｉｄ）をベースとする更に特に好ましい単位Ｘは、一般式（Ｉｅ）：

【化１４】



(Ie)

（式中、

・　$R^{1}_{x\alpha}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、

・　Ｘｎは、４～１００の整数を表す）の単位である。

【０１１８】

式（Ｉｃ）中の繰り返し単位の数Ｘｎは、４～１００の整数である。これは、好ましくは≧５、より好ましくは≧８特に好ましくは≧１０であり、且つ好ましくは≦７５、より好ましくは≦５０である。

【０１１９】

単位Ｘ中のアルキレンオキシド単位は、異なる基$R^{1}_{x\alpha}$～$R^{6}_{x\alpha}$という点で、及び異なる添字$a_{x\alpha}$～$f_{x\alpha}$という点で、単位Ｘと同一であってもよいし、又は互いに異なっていてもよいことを強調して明記する。このことに関しては、式（Ｉｃ）において、各繰り返し単位の連続番号に基づき、添字ｘαを用いて、各基の子番号を例えば$R^{1}_{x\alpha}$のように指定し、各添字の子番号を例えば$a_{x\alpha}$のように指定することを既に明示した。

【０１２０】
更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーにおける各構造要素（Ｉ）についても、１つを超える要素（Ｉ）が存在する場合は、他の１つ若しくは複数と同一であってもよいし、又は他の１つ若しくは複数と異なっていてもよいことを強調して明記する。
【０１２１】
構造要素（Ｉ）の異なる部分、例えば、基、添字及び単位Ｘは、それらの一般的な値及び好ましい値を含め、既に上に述べた通りである。以下の段落は、これらの部分の特定の好ましい組合せに関する。
【０１２２】
特に好ましいポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、
・　R^1が水素原子又はメチル基を表し、
・　R^2、R^3が水素原子を表し、
・　ｄ、ｅが０であり、
・　ａが１であり、
・　ｂ、ｃが、０又は１の整数を表し、ｂ～ｃの合計が０又は２であり、
・　Ｘが、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２又は４個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα位にある炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、それ以外の１個又は３個の炭素原子は、それぞれ２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
構造要素（Ｉ）を含む。
【０１２３】
これは特に、構造要素（Ｉ）がC_2－単位のみから形成されているか、C_4－単位のみから形成されているか、又はこれらの混合物から形成されているそれぞれのポリマーに関する。各C_2－単位及びC_4－単位には、水素原子のみ、又は水素原子及び１個のメチル基のいずれかが結合することができる。C_2－単位又はC_4－単位中にメチル基が存在する場合、これは、－Ｏ－単位に対しα位の炭素原子に結合しており、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない。
【０１２４】
この種の要素は、典型的には、エチレンオキシドモノマー、プロピレンオキシドモノマー、テトラヒドロフランモノマー又はこれらの混合物をベースとする。式（Ｉ）内のプロピレンオキシドをベースとする$-CHCH_3-CH_2-O-$単位及びテトラヒドロフランをベースとする$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$単位においては、構造要素（Ｉ）が、要素（Ｉ）の境界領域に、メチル基を有しない１又は複数のC_2－をベースとする単位を含む場合に有利となり得る。これは、まずプロピレンオキシド又はテトラヒドロフランを重合させ、その後、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランの添加を停止し、エチレンオキシドを供給して重合を完了させることによって両末端にC_2－をベースとする単位を得ることにより、容易に達成することができる。次いで、得られたポリアルキレンオキシドを、更に後述するように処理することによって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造単位（Ｉ）を形成することができる。ここに述べた製造プロセスを用いることにより、エチレンオキシドは、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランと共重合し、境界領域において、それぞれ$-CHCH_3-CH_2-O-$単位及び$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$単位が、$-CH_2-CH_2-O-$単位と交互に現れる不規則構造が生じ、その結果として、それぞれ$-CHCH_3-CH_2-O-$単位及び$-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$単位から$-CH_2-CH_2-O-$単位への移行がはっきりとしなくなる場合がある。このような作用は当該技術分野においてよく知られており、対応する交互構造は、「不純構造」と呼ばれることもある。
【０１２５】

他の特に好ましいポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、
・　R^1が水素原子又はメチル基を表し、
・　ｂ、ｃ、ｄ、ｅが０であり、
・　ａが１であり、
・　Ｘが、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の炭素原子は２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
構造要素（Ｉ）を含む。

【０１２６】

これは特に、構造要素（Ｉ）がエチレンオキシド及びプロピレンオキシドをベースとするC_2－単位のみから形成されている、それぞれのポリマーに関する。

【０１２７】

特に、重量平均分子量M_wがより低い、１０００ｇ／ｍｏｌ未満などのポリアルキレンオキシドエステルポリマーの場合、ポリマーがこれに替えて環状構造を有することもあるが、全体としては、非環状構造を有する。

【０１２８】

以下に示す非環状ポリアルキレンオキシドエステルポリマーが特に好ましく、その基及び添字は式（Ｉ）及び（Ｉｃ）に関連する：

【０１２９】

【表１】

A)	M_w [g/mol]	は	500 - 50000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$, $R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100

【０１３０】

【表２】

B)	M_w [g/mol]	は	500 - 50000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$	は	H 又はメチル
	$R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100

【０１３１】
【表３】

C)	M_w [g/mol]	は	500 - 50000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$	は	H 又はエチル
	$R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$	は	両方共 0 又は両方共 1 のいずれか
	$R^2{}_{x\alpha}$, $R^3{}_{x\alpha}$	は	H
	$d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100

【０１３２】

【表４】

D)	M_w [g/mol]	は	500 - 50000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a, b, c	は	1
	R^1, R^2, R^3	は	H
	d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$, $R^2{}_{x\alpha}$, $R^3{}_{x\alpha}$, $R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100

【０１３３】
上にＢ）として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、Ｘ単位の２つの境界又はその付近にあるＲ$^{1}{}_{x\alpha}$基は、好ましくはＨであり、一方、単位Ｘ中の残りのＲ$^{1}{}_{x\alpha}$基は、好ましくはメチルである。これは、典型的には、プロピレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。
【０１３４】
上にＣ）として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、Ｘ単位の２つの境界又はその付近にある添字$b_{x\alpha}$及び$c_{x\alpha}$は、好ましくは０であり、一方、単位Ｘ中の残りの$b_{x\alpha}$及び$c_{x\alpha}$は、好ましくは１である。これは、典型的には、１，２－ブチレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。
【０１３５】
既に上に述べたように、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、その場合、これは、１～５１個の式（Ｉ）の構造要素を含む。疑義を避けるために、上に述べたエーテル基及びエステル基の量は、式（Ｉ）の構造要素内に存在する各基を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマー全体に関するものであることを強調しておく。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、エーテル基を、好ましくは≧１５、より好ましくは≧２０、特に好ましくは≧３０個含み、且つ好ましくは≦５００、より好ましくは≦４００、特に好ましくは≦３５０個含む。これは、エステル基を、好ましくは≧３、より好ましくは≧４、特に好ましくは≧５個含み、且つ好ましくは≦４１、より好ましくは≦３１、特に好ましくは≦２１、特に非常に好ましくは≦１５個含む。
【０１３６】
エーテル基の数対エステル基の数の比は、好ましくは４～１００、より好ましくは≧５、特に好ましくは≧１０、特に非常に好ましくは≧１５、且つ好ましくは≦７５、より好ましくは≦５０、特に好ましくは≦４０、特に非常に好ましくは≦３５である。
【０１３７】
ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造要素（Ｉ）の数は、１～５１、好ましくは≧２、より好ましくは≧３、特に好ましくは≧４、特に非常に好ましくは≧５であり、且つ好ましくは≦４１、より好ましくは≦３１、特に好ましくは≦２１、特に非常に好ましくは≦１５、最も好ましくは≦９である。
【０１３８】
ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、構造要素（Ｉ）に加えて、その両末端に

ある、１種若しくは複数種の更なるアルキレンオキシド要素又は１種若しくは複数種の他の構造要素を含む各末端基によって、完全に形成することができる。好ましくは、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、その要素の端部に－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位を有する更なるアルキレンオキシド要素を含み、他の要素の－ＣＯ－単位及び－Ｏ－単位と一緒になってエステル基を形成している。

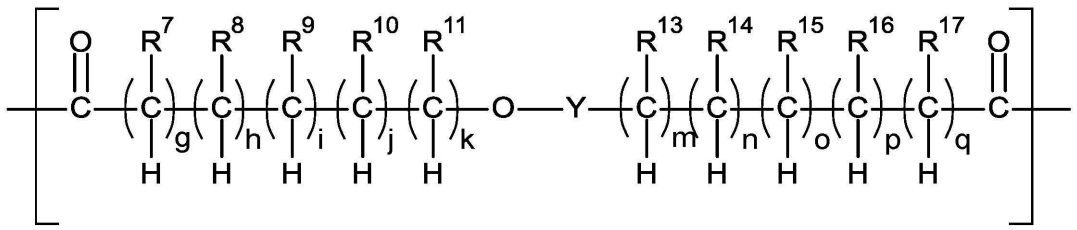
【０１３９】

構造要素（Ｉ）と一緒に又は他の構造要素と一緒にエステル基を形成する構造要素は、このような構造要素の１つの末端側に、少なくとも１個の－Ｏ－単位又は少なくとも１個の－ＣＯ－単位のいずれかを含む。その場合、－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位は、形式上、エステル単位を形成する。このような更なるアルキレンオキシド単位の構造要素は、好ましくは、このような構造要素の末端に、２個の－ＣＯ－単位又は２個の－Ｏ－単位のいずれかを含む。エステル基は、形式上、１個の－Ｏ－単位及び１個の－ＣＯ－単位を必要とするので、その末端に－Ｏ－単位及び１個の－ＣＯ－単位を有する構造要素の数は、有利には均衡がとれているはずである。

【０１４０】

既に上に述べたように、構造要素（Ｉ）に加えてこのような更なる構造要素を追加で含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーが好ましい。具体的には、構造要素（Ｉ）に加えて、更に１～２５個の一般式（ＩＩ）：

【化１５】



(II)

（式中、

・　左側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合してエステル単位を形成しており、

・　右側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、

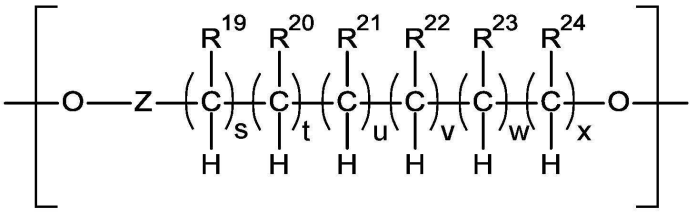
・　R^{7}、R^{8}、R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、

・　ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋ、ｍ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑは、互いに独立に、０又は１の整数であり、ｇ～ｋの合計は１～５であり、ｍ～ｑの合計は１～５であり、

・　Ｙは、０～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素と、

式（Ｉ）及び（ＩＩ）の構造要素の－ＣＯ－単位とエステル結合を形成するのに適した数の、一般式（ＩＩＩ）：

【化１６】



(III)

（式中、
・　左側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており、
・　右側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　ｓ、ｔ、ｕ、ｖ、ｗ、ｘは、互いに独立に、０又は１の整数であり、ｓ～ｘの合計は２～６であり、
・　Ｚは、０～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）のポリアルキレンオキシド単位と、を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーが好ましく、
但し、式（Ｉ）の構造要素と合わせたエステル基の総数は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関し規定したエステル基の最大数を超えない。

【０１４１】

構造要素（ＩＩ）の各端は、例えば、構造要素（Ｉ）の－Ｏ－単位を含む側、構造要素（ＩＩＩ）、他の任意のポリアルキレンオキシドの－Ｏ－単位を含む側、又は構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）若しくは（ＩＩＩ）のいずれでも表されない、ポリマーの他の構造要素、に結合することができる。言うまでもなく、（ＩＩ）の一方の末端側がポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基に結合することも可能である。同様に、構造要素（ＩＩＩ）の各端は、例えば、構造要素（Ｉ）の－ＣＯ－単位を含む側、構造要素（ＩＩ）、他の任意のポリアルキレンオキシドの－ＣＯ－単位を含む側、又は構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）若しくは（ＩＩＩ）のいずれでも表されない、ポリマーの他の構造要素、に結合することができる。言うまでもなく、（ＩＩＩ）の一方の末端側がポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基に結合することも可能である。

【０１４２】

式（ＩＩ）中のR^{7}、R^{8}、R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}基は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表す。アルキル基は直鎖であってもよく、$C_{3～12}$アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖であってもよい。好ましい$C_{1～12}$アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、R^{7}、R^{8}、R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}は、水素原子を表し、R^{13}は、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表す。より好ましくは、R^{13}は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又は

メチル、最も好ましくは水素原子を表す。

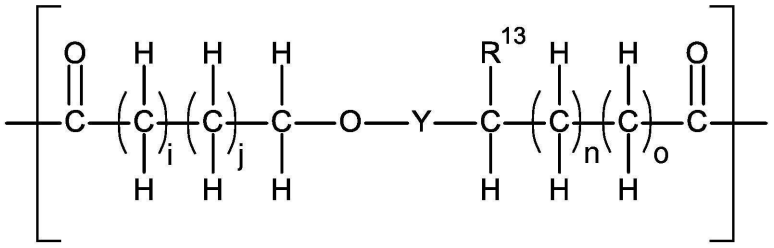
【０１４３】

式（ＩＩ）中の添字ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋ、ｍ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ｇ～ｋの合計は１～５であり、ｍ～ｑの合計は１～５である。好ましくは、ｉ、ｊ、ｋ、ｍ、ｎ、ｏは１であり、ｇ、ｈ、ｐ、ｑは０である。より好ましくは、ｋ、ｍは１であり、ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑは０である。

【０１４４】

式（ＩＩ）に基づく特に好ましい構造要素は、一般式（ＩＩａ）：

【化１７】



(IIa)

（式中、

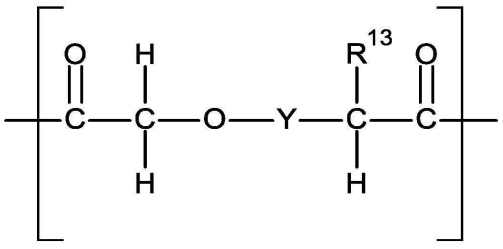
・　Ｒ１３は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、

・　ｉ、ｊ、ｎ、ｏは、０又は１の整数であり、ｉ～ｊの合計は０又は２であり、ｎ～ｏの合計は０又は２である）の要素である。

【０１４５】

式（ＩＩａ）に基づく更に特に好ましい構造要素は、一般式（ＩＩｂ）：

【化１８】



(IIb)

（式中、

・　Ｒ１３は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す）の要素である。

【０１４６】

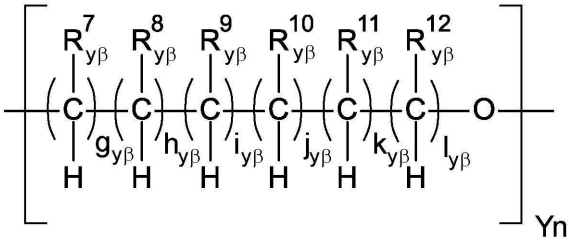
式（ＩＩ）中の単位Ｙは、０～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に、Ｃ２～６アルキレン単位と表すこともできる２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、

互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個のＣ１～１２アルキル基のいずれかを含む。

【０１４７】

好ましい単位Ｙは、一般式（ＩＩｃ）：

【化１９】



(IIc)

（式中、

・　βは、各繰り返し単位の連続番号を規定する１～Ｙｎの添字を表し、

・　$R^{7}_{y\beta}$、$R^{8}_{y\beta}$、$R^{9}_{y\beta}$、$R^{10}_{y\beta}$、$R^{11}_{y\beta}$、$R^{12}_{y\beta}$は、互いに独立に、且つβが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、水素原子又はＣ１～１２アルキル基を表し、

・　$g_{y\beta}$、$h_{y\beta}$、$i_{y\beta}$、$j_{y\beta}$、$k_{y\beta}$、$l_{y\beta}$は、互いに独立に、且つβが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、０又は１の整数を表し、$g_{y\beta}$～$l_{y\beta}$の合計は２～６であり、

・　Ｙｎは、０～９９の整数を表す）で表すことができる。

【０１４８】

式（ＩＩｃ）中の例えば$R^{7}_{y\beta}$などの基及び例えば$g_{y\beta}$などの添字に含まれる小文字ｙは、これらが単位Ｙに関連していることを示している。繰り返し単位の数であるＹｎの大文字Ｙも同じことを示唆している。更に、例えば$R^{7}_{y\beta}$などの基及び例えば$g_{y\beta}$などの添字に含まれる小文字βは、基及び添字がそれぞれ独自の子番号を有することを明示するものであり、ポリアルキレンオキシド単位Ｙ内で、基及び添字がアルキレンオキシド単位毎に変化し得ることを示唆している。例えば、連続番号が１であるアルキレンオキシド単位のR^{7}_{y1}基は水素原子となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位のR^{7}_{y2}はメチル基となり得、他も同様である。同様に、これも一例として理解すべきであるが、連続番号が１であるアルキレンオキシド単位の添字i_{y1}は０となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位のi_{y2}は１となり得、他も同様である。

【０１４９】

式（ＩＩｃ）中の$R^{7}_{y\beta}$、$R^{8}_{y\beta}$、$R^{9}_{y\beta}$、$R^{10}_{y\beta}$、$R^{11}_{y\beta}$、$R^{12}_{y\beta}$基中のＣ１～１２アルキル基は、直鎖であってもよく、Ｃ３～１２の場合は直鎖又は分岐鎖となり得る。好ましいＣ１～１２アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、$R^{8}_{y\beta}$、$R^{9}_{y\beta}$、$R^{10}_{y\beta}$、$R^{11}_{y\beta}$、$R^{12}_{y\beta}$は、水素原子を表し、$R^{7}_{y\beta}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基を表す。より好ましくは、$R^{7}_{y\beta}$は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは、水素原子を表す。

【０１５０】

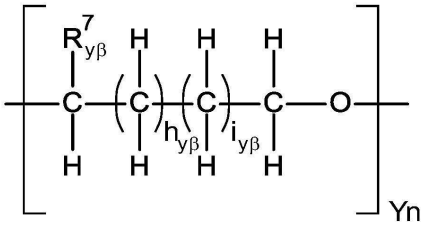
式（ＩＩｃ）中の添字$g_{y\beta}$、$h_{y\beta}$、$i_{y\beta}$、$j_{y\beta}$、$k_{y\beta}$、$l_{y\beta}$は、互いに独立に、０又は１の整数を表し、$g_{y\beta}$～$l_{y\beta}$の合計は２～６である。好ましくは、$g_{y\beta}$

、ｈｙβ、ｉｙβ、ｌｙβは１であり、ｊｙβ、ｋｙβは０である。より好ましくは、ｇｙβ、ｌｙβは１であり、ｈｙβ、ｉｙβ、ｊｙβ、ｋｙβは０である。

【０１５１】

特に好ましい単位Ｙは、一般式（ＩＩｄ）：

【化２０】



(IId)

（式中、

・　$R^{7}_{y\beta}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、

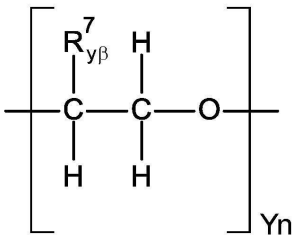
・　ｈｙβ、ｉｙβは、０又は１の整数を表し、ｈｙβ～ｉｙβの合計は０又は２であり、

・　Ｙｎは、０～９９の整数を表す）の単位である。

【０１５２】

式（ＩＩｄ）に基づく更に特に好ましい単位Ｙは、一般式（ＩＩｅ）：

【化２１】



(IIe)

（式中、

・　$R^{7}_{y\beta}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、

・　Ｙｎは、０～９９の整数を表す）の単位である。

【０１５３】

式（ＩＩｃ）中の繰り返し単位の数Ｙｎは０～９９の整数である。これは、好ましくは≧１、より好ましくは≧３、特に好ましくは≧７、特に非常に好ましくは≧９であり、且つ好ましくは≦７４、より好ましくは≦４９である。

【０１５４】

単位Ｙ中のアルキレンオキシド単位は、異なる基$R^{7}_{y\beta}$～$R^{12}_{y\beta}$という点で、及び異なる添字ｇｙβ～ｌｙβという点で、単位Ｙ内で同一であってもよいし、又は互いに異なっていてもよいことを強調して明記する。このことに関しては、式（ＩＩｃ）において、各繰り返し単位の連続番号に基づき、添字ｙβを用いて、各基の子番号を例えばR^{7}

ｙβのように指定し、各添字の子番号を例えばｇｙβのように指定することを既に明示した。

【０１５５】

更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーにおける各構造要素（ＩＩ）についても、１つを超える要素（ＩＩ）が存在する場合は、他の１つ若しくは複数と同一であってもよいし、又は他の１つ若しくは複数と異なっていてもよいことを強調して明記する。

【０１５６】

式（ＩＩＩ）中のＲ^{19}、Ｒ^{20}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}、Ｒ^{23}、Ｒ^{24}は、互いに独立に、水素原子又はＣ$_{1\sim12}$アルキル基を表す。アルキル基は直鎖であってもよく、Ｃ$_{3\sim12}$アルキルの場合は直鎖又は分岐であってもよい。好ましいＣ$_{1\sim12}$アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、式（ＩＩＩ）中のＲ^{19}、Ｒ^{20}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}、Ｒ^{23}、Ｒ^{24}は、水素原子を表し、Ｒ^{19}は水素原子又はＣ$_{1\sim12}$アルキル基を表す。より好ましくは、Ｒ^{19}は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシルを表し、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す。

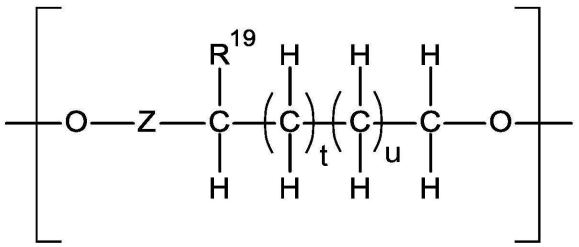
【０１５７】

式（ＩＩＩ）中の添字ｓ、ｔ、ｕ、ｖ、ｗ、ｘは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ｘの合計は２～６である。好ましくは、ｓ、ｔ、ｕ、ｘは１であり、ｖ、ｗは０である。より好ましくは、ｓ、ｘは１であり、ｔ、ｕ、ｖ、ｗは０である。

【０１５８】

式（ＩＩＩ）に基づく特に好ましい構造要素は、一般式（ＩＩＩａ）：

【化２２】



(IIIa)

（式中、

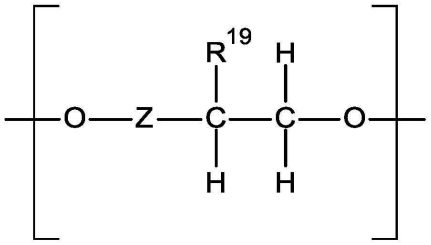
・　Ｒ^{19}は、水素原子又はＣ$_{1\sim12}$アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、

・　ｔ、ｕは、０又は１の整数を表し、ｔ～ｕの合計は０又は２である）の要素である。

【０１５９】

式（ＩＩＩａ）に基づく更に特に好ましい構造要素は、一般式（ＩＩＩｂ）：

【化２３】



(IIIb)

（式中、
・　Ｒ１９は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表す）の要素である。

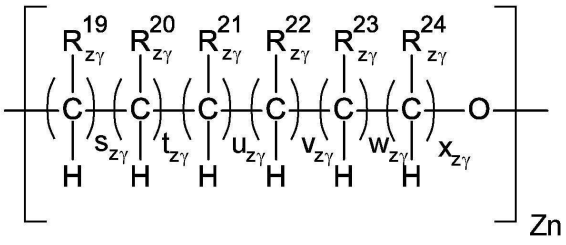
【０１６０】

（ＩＩＩ）中の単位Ｚは、０～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に、Ｃ２～６アルキレン単位と表すこともできる２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個のＣ１～１２アルキル基のいずれかを含む。

【０１６１】

好ましい単位Ｚは、一般式（ＩＩＩｃ）：

【化２４】



(IIIc)

（式中、
・　γは、各繰り返し単位の連続番号を規定する１～Ｚｎの添字を表し、
・　$R^{19}{}_{z\gamma}$、$R^{20}{}_{z\gamma}$、$R^{21}{}_{z\gamma}$、$R^{22}{}_{z\gamma}$、$R^{23}{}_{z\gamma}$、$R^{24}{}_{z\gamma}$は、互いに独立に、且つγが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、水素原子又はＣ１～１２アルキル基を表し、
・　$s_{z\gamma}$、$t_{z\gamma}$、$u_{z\gamma}$、$v_{z\gamma}$、$w_{z\gamma}$、$x_{z\gamma}$は、互いに独立に、且つγが各繰り返し単位の連続番号であることを考慮し、０又は１の整数を表し、$s_{z\gamma}$～$x_{z\gamma}$の合計は２～６であり、
・　Ｚｎは、０～１００の整数を表す）で表すことができる。

【０１６２】

式（ＩＩＩｃ）中の例えば$R^{19}{}_{z\gamma}$などの基及び例えば$s_{z\gamma}$といった添字に含まれる小文字ｚは、これらが単位Ｚに関連していることを示している。繰り返し単位の数であるＺｎの大文字Ｚも同じことを示唆している。更に、例えば$R^{19}{}_{z\gamma}$などの基及び例えば$s_{z\gamma}$などの添字に含まれる小文字γは、基及び添字がそれぞれ独自の子番号を有することを明示するものであり、ポリアルキレンオキシド単位Ｚ内で、基及び添字がアルキレンオキシド単位毎に変化し得ることを示唆している。例えば、連続番号が１であるアルキ

レンオキシド単位の$R^{19}{}_{z1}$基は水素原子となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位の$R^{19}{}_{z2}$はメチル基となり得、他も同様である。同様に、これも一例として理解すべきであるが、連続番号が１であるアルキレンオキシド単位の添字u_{z1}は０となり得、一方、連続番号が２であるアルキレンオキシド単位のu_{z2}は１となり得、他も同様である。

【０１６３】

式（ＩＩＩｃ）中の$R^{19}{}_{z\gamma}$、$R^{20}{}_{z\gamma}$、$R^{21}{}_{z\gamma}$、$R^{22}{}_{z\gamma}$、$R^{23}{}_{z\gamma}$、$R^{24}{}_{z\gamma}$基中のＣ１～１２アルキル基は直鎖であってもよく、Ｃ３～１２アルキルの場合は直鎖又は分岐鎖となり得る。好ましいＣ１～１２アルキル基は、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル及びｎ－ドデシルである。好ましくは、$R^{20}{}_{z\gamma}$、$R^{21}{}_{z\gamma}$、$R^{22}{}_{z\gamma}$、$R^{23}{}_{z\gamma}$、$R^{24}{}_{z\gamma}$は水素原子を表し、$R^{19}{}_{z\gamma}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基を表す。より好ましくは、$R^{19}{}_{z\gamma}$は、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシルを表し、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは、水素原子を表す。

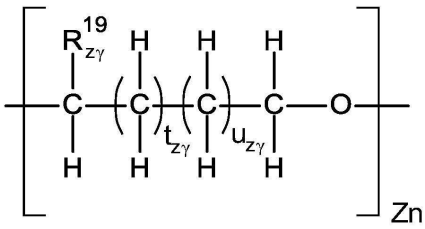
【０１６４】

式（ＩＩＩｃ）中の添字$s_{z\gamma}$、$t_{z\gamma}$、$u_{z\gamma}$、$v_{z\gamma}$、$w_{z\gamma}$、$x_{z\gamma}$は、互いに独立に、０又は１の整数を表し、$s_{z\gamma}$～$x_{z\gamma}$の合計は２～６である。好ましくは、$s_{z\gamma}$、$t_{z\gamma}$、$u_{z\gamma}$、$x_{z\gamma}$は１であり、$v_{z\gamma}$、$w_{z\gamma}$は０である。より好ましくは、$s_{z\gamma}$、$x_{z\gamma}$は１であり、$t_{z\gamma}$、$u_{z\gamma}$、$v_{z\gamma}$、$w_{z\gamma}$は０である。

【０１６５】

特に好ましい単位Ｚは、一般式（ＩＩＩｄ）：

【化２５】



(IIId)

（式中、

・　$R^{19}{}_{z\gamma}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、

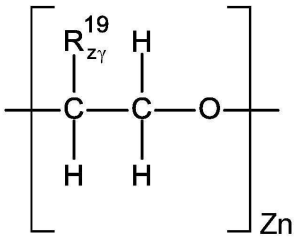
・　$t_{z\gamma}$、$u_{z\gamma}$は、０又は１の整数を表し、$t_{z\gamma}$～$u_{z\gamma}$の合計は０又は２であり、

・　Ｚｎは、０～１００の整数を表す）の単位である。

【０１６６】

式（ＩＩＩｄ）に基づく更に特に好ましい単位Ｚは、一般式（ＩＩＩｅ）：

【化２６】



(IIIe)

（式中、
・　$R^{19}{}_{z\gamma}$は、水素原子又はＣ１～１２アルキル基、より好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル、ｎ－ノニル、ｎ－デシル、ｎ－ウンデシル又はｎ－ドデシル、特に好ましくは、水素原子、メチル、エチル、ｎ－プロピル又はｎ－デシル、特に非常に好ましくは、水素原子又はメチル、最も好ましくは水素原子を表し、
・　Ｚｎは、０～１００の整数を表す）の単位である。

【０１６７】

式（ＩＩＩｃ）中の繰り返し単位の数Ｚｎは、０～１００の整数である。これは、好ましくは≧２、より好ましくは≧４、特に好ましくは≧８、特に非常に好ましくは≧１０であり、且つ好ましくは≦７５、より好ましくは≦５０である。

【０１６８】

単位Ｚ中のアルキレンオキシド単位は、異なる基$R^{19}{}_{z\gamma}$～$R^{24}{}_{z\gamma}$という点で、及び異なる添字$s_{z\gamma}$～$x_{z\gamma}$という点で、単位Ｚ内で同一であってもよいし、又は互いに異なっていてもよいことを強調して明記する。このことに関しては、式（ＩＩＩｃ）において、各繰り返し単位の連続番号に基づき、添字ｚγを用いて、各基の子番号を例えば$R^{19}{}_{z\gamma}$のように指定し、各添字の子番号を例えば$s_{z\gamma}$のように指定することを既に明示した。

【０１６９】

更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーにおける各構造要素（ＩＩＩ）についても、１つを超える要素（ＩＩＩ）が存在する場合は、他の１つ若しくは複数と同一であってもよいし、又は他の１つ若しくは複数と異なっていてもよいことを強調して明記する。

【０１７０】

構造要素（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の異なる部分、例えば、基、添字並びに単位Ｘ及びＹは、それらの一般的な値及び好ましい値を含め、既に上に述べた通りである。以下の段落はこれらの部分の特定の好ましい組合せに関する。

【０１７１】

特に好ましくは、構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）を含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、
・　R^{13}、R^{19}が互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
・　R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{14}、R^{15}、R^{20}、R^{21}、R^{24}が水素原子を表し、
・　ｇ、ｈ、ｐ、ｑ、ｖ、ｗが０であり、
・　ｋ、ｍ、ｓ、ｘが１であり、
・　ｉ、ｊ、ｎ、ｏ、ｔ、ｕが、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ｉ～ｊの合計が０又は２であり、ｎ～ｏの合計が０又は２であり、ｔ～ｕの合計が０又は２であり、
・　Ｙが、３～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Ｚは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個又は４個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに

独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの１個又は３個の炭素原子はそれぞれ２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない。

【０１７２】

これは特に、構造要素（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）が$Ｃ_{2}$－単位のみから形成されているか、$Ｃ_{4}$－単位のみから形成されているか、又はこれらの混合物から形成されているそれぞれのポリマーに関する。各$Ｃ_{2}$－単位及び$Ｃ_{4}$－単位には、水素原子のみ、又は水素原子及び１個のメチル基のいずれかが結合することができる。$Ｃ_{2}$－単位又は$Ｃ_{4}$－単位中にメチル基が存在する場合、これは、－Ｏ－単位に対しα位の炭素原子に結合しており、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない。

【０１７３】

この種の要素は、典型的には、エチレンオキシドモノマー、プロピレンオキシドモノマー、テトラヒドロフランモノマー又はこれらの混合物をベースとする。式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）内のプロピレンオキシドをベースとする$－ＣＨＣＨ_{3}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｏ－$単位及びテトラヒドロフランをベースとする$－Ｃ Ｈ_{2}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｏ－$単位においては、構造要素（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）が、各要素の境界領域に、メチル基を有しない１又は複数の$Ｃ２－$をベースとする単位を含む場合に有利となり得る。これは、まずプロピレンオキシド又はテトラヒドロフランを重合させ、その後、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランの添加を停止し、エチレンオキシドを供給して重合を完了させることによって両末端に$Ｃ_{2}－$をベースとする単位を得ることにより、容易に達成することができる。次いで、得られたポリアルキレンオキシドを、更に後述するように処理することによって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造単位（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）を形成することができる。ここに述べた製造プロセスを用いることにより、エチレンオキシドは、それぞれプロピレンオキシド及びテトラヒドロフランと共重合し、境界領域において、それぞれ$－ＣＨＣＨ_{3}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｏ－$単位及び$－Ｃ Ｈ_{2}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｏ－$単位が、$－Ｃ Ｈ_{2}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｏ－$単位と交互に現れる不規則構造が生じ、その結果として、それぞれ$－ＣＨＣＨ_{3}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｏ－$単位及び$－Ｃ Ｈ_{2}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｏ－$単位から$－Ｃ Ｈ_{2}－Ｃ Ｈ_{2}－Ｏ－$単位への移行がはっきりとしなくなる場合がある。このような作用は当該技術分野においてよく知られており、対応する交互構造は、「不純構造」と呼ばれることもある。

【０１７４】

他の特に好ましいポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、

・　$Ｒ^{１３}$、$Ｒ^{１９}$が互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
・　$Ｒ^{９}$、$Ｒ^{１０}$、$Ｒ^{１１}$、$Ｒ^{１４}$、$Ｒ^{１５}$、$Ｒ^{２０}$、$Ｒ^{２１}$、$Ｒ^{２４}$が水素原子を表し、
・　ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑ、ｔ、ｕ、ｖ、ｗが０であり、
・　ｋ、ｍ、ｓ、ｘが１であり、
・　Ｙは、３～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Ｚは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、このアルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある炭素原子のうちの１個が２個の水素原子を含むか、又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの１個の炭素原子が２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位の炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない。

【０１７５】

これは特に、構造要素（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）がエチレンオキシド及びプロピレンオキシドをベースとする$Ｃ_{2}－$単位のみから形成されている、それぞれのポリマーに関する。

【０１７６】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中の構造要素（ＩＩ）の数は、１～２５、好

ましくは≧２、より好ましくは≧３、特に好ましくは≧４、特に非常に好ましくは≧５、最も好ましくは≧６であり、且つ好ましくは≦２３、より好ましくは≦２２、特に好ましくは≦２０、特に非常に好ましくは≦１７である。要素（Ｉ）及び（ＩＩ）の総数は、エステル基の総数がポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関し規定されたエステル基の最大数を超えないように適合される。

【０１７７】

要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）からエステル基を形成させるには、１つの要素の端に位置する－Ｏ－単位及び他の要素の端に位置する－ＣＯ－単位が必要であるため、好ましくは、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーを形成する要素内のこのような－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位の総数を、意図された量のエステル基が形成されるように調整する。余剰となり得る－Ｏ－単位又は－ＣＯ－単位は、例えば、ポリマーの末端基又は他の構造要素に結合していてもよい。要素（Ｉ）中の－Ｏ－単位及び－ＣＯ－単位の数は既に均衡がとれており、要素（ＩＩ）は－ＣＯ－単位のみを提供するので、要素（ＩＩＩ）は、好ましくは、式（Ｉ）及び（ＩＩ）の構造要素の－ＣＯ－単位とエステル結合を形成するのに適した数で存在する。より好ましくは、要素（ＩＩ）の数及び要素（ＩＩＩ）の数の比は、０．８～１．２、特に好ましくは≧０．９、特に非常に好ましくは≧０．９５であり、且つ特に好ましくは≦１．１、特に非常に好ましくは≧１．０５、最も好ましくは１である。余剰の－Ｏ－単位又は－ＣＯ－単位は、例えば、末端基又は他の構造要素に結合していてもよい。

【０１７８】

本発明に使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、有利には、モノマーのエステル化により生成するので、容易に入手可能なモノマーを使用することが好ましい。好適なモノマーは、特に、既に構造要素（Ｉ）を含むモノマーであり、例えば、この要素（Ｉ）のモノマーは、一端に－Ｏ－単位の前駆体としてのヒドロキシ基を含み、一端に－ＣＯ－単位の前駆体としてのカルボン酸、カルボン酸アルキルエステル又はカルボキシレート（例えば、－ＣＯＯＮａなど）基を含む。たとえ要素（Ｉ）のモノマーを、高純度で大量に調製することができたとしても、要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）のモノマーの混合物を得る方が容易である。したがって、このような混合物をベースとするポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）を含む。このようなモノマー混合物の組成物をベースとする場合、構造要素（Ｉ）の数対構造要素（ＩＩ）の数の比が０．５～８であるポリアルキレンオキシドエステルポリマーが好ましく、０．７～６の比がより好ましく、０．８５～４．７の比が特に好ましい。

【０１７９】

既に上に述べたように、本発明に使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、末端基以外にも、（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）とは異なる更なるポリアルキレンオキシド要素又は更に異なる構造要素も含むことができる。（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）とは異なる更なるポリアルキレンオキシド要素は、例えば、２つのエーテル基間の直接結合している鎖内に６個を超える炭素原子を有するアルキレン単位を有する要素であり得る。他の構造要素は、例えば、構造要素（ＩＩＩ）以外のジオール、構造要素（ＩＩ）以外のジカルボン酸、又は構造要素（Ｉ）以外のアルファ－ヒドロキシ－オメガカルボン酸、例えば、セバシン酸又はテレフタル酸をベースとするものであってもよい。一般に、構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量M_nの５０～１００％、好ましくは７０～１００％、より好ましくは８０～１００％、特に好ましくは９０～１００％、特に非常に好ましくは９５～１００％、最も好ましくは９８～１００％を構成する。構造要素の性質、したがって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの組成は、例えば、エステル結合を加水分解し、構造単位を、ガスクロマトグラフィー、ＨＰＬＣ、ＮＭＲその他同種のものなどの慣用されている分析方法を用いて決定することができる。

【０１８０】

ポリマーの両側に末端基が存在するため、たとえポリマーが（Ｉ）、（ＩＩ）及び（Ｉ

ＩＩ）以外の要素を含まなくても、構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の量は、通常、少なくともポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量M_nの１００％よりも僅かに少なくなる。しかしながら、特に－ＯＨ基が末端基として存在する場合は、水素原子の分子質量がポリアルキレンオキシドエステルポリマーの分子量と比較して非常に小さいという数量的な効果のため、分析測定の精度を考慮すれば、１００％の値を達成することができる。

【０１８１】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマー中に要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）以外の要素が存在してもよいが、好ましくは、要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）に加えて２つの末端基のみが含まれる。

【０１８２】

特に好ましい構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）をベースとするポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、次に示すポリマーであり、これらの基及び添字は、式（Ｉ）、（Ｉｃ）、（ＩＩ）、（ＩＩｃ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＩＩｃ）に関連する：

【０１８３】

【表５】

A)	M_w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$, $R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100
	k, m	は	1
	R^{11}, R^{13}	は	H
	g, h, i, j, n, o, p, q	は	0
	$g_{y\beta}$, $l_{y\beta}$	は	1
	$R^7{}_{y\beta}$, $R^{12}{}_{y\beta}$	は	H
	$h_{y\beta}$, $i_{y\beta}$, $j_{y\beta}$, $k_{y\beta}$	は	0
	Yn	は	3 - 99
	s, x	は	1
	R^{19}, R^{24}	は	H
	t, u, v, w	は	0
	$s_{z\gamma}$, $x_{z\gamma}$	は	1
	$R^{19}{}_{z\gamma}$, $R^{24}{}_{z\gamma}$	は	H
	$t_{z\gamma}$, $u_{z\gamma}$, $v_{z\gamma}$, $w_{z\gamma}$	は	0
	Zn	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 Mn を基準とする(I)＋(II)＋(III)の分子量の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は-COOH

【０１８４】

【表６】

B)	M_w [g/mol]	は	500 - 50000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$	は	H 又はメチル
	$R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100
	k, m	は	1
	R^{11}, R^{13}	は	H
	g, h, i, j, n, o, p, q	は	0
	$g_{y\beta}$, $l_{y\beta}$	は	1
	$R^7{}_{y\beta}$	は	H 又はメチル
	$R^{12}{}_{y\beta}$	は	H
	$h_{y\beta}$, $i_{y\beta}$, $j_{y\beta}$, $k_{y\beta}$	は	0
	Yn	は	3 - 99
	s, x	は	1
	R^{19}, R^{24}	は	H
	t, u, v, w	は	0
	$s_{z\gamma}$, $x_{z\gamma}$	は	1
	$R^{19}{}_{z\gamma}$	は	H 又はメチル
	$R^{24}{}_{z\gamma}$	は	H
	$t_{z\gamma}$, $u_{z\gamma}$, $v_{z\gamma}$, $w_{z\gamma}$	は	0
	Zn	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 Mn を基準とする(I)＋(II)＋(III)の分子量の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は-COOH

【０１８５】

【表７】

C)	M_w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a	は	1
	R^1	は	H
	b, c, d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$	は	H 又はエチル
	$R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100
	k, m	は	1
	R^{11}, R^{13}	は	H
	g, h, i, j, n, o, p, q	は	0
	$g_{y\beta}$, $l_{y\beta}$	は	1
	$R^7{}_{y\beta}$	は	H 又はエチル
	$R^{12}{}_{y\beta}$	は	H
	$h_{y\beta}$, $i_{y\beta}$, $j_{y\beta}$, $k_{y\beta}$	は	0
	Yn	は	3 - 99
	s, x	は	1
	R^{19}, R^{24}	は	H
	t, u, v, w	は	0
	$s_{z\gamma}$, $x_{z\gamma}$	は	1
	$R^{19}{}_{z\gamma}$	は	H 又はエチル
	$R^{24}{}_{z\gamma}$	は	H
	$t_{z\gamma}$, $u_{z\gamma}$, $v_{z\gamma}$, $w_{z\gamma}$	は	0
	Zn	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 Mn を基準とする(I)+(II)+(III)の分子量の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は-COOH

【０１８６】

【表８】

D)	M_w [g/mol]	は	500 - 50 000
	エーテル基の数	は	10 - 560
	エステル基の数	は	2 - 51
	a, b, c	は	1
	R^1, R^2, R^3	は	H
	d, e	は	0
	$a_{x\alpha}$, $b_{x\alpha}$, $c_{x\alpha}$, $f_{x\alpha}$	は	1
	$R^1{}_{x\alpha}$, $R^2{}_{x\alpha}$, $R^3{}_{x\alpha}$, $R^6{}_{x\alpha}$	は	H
	$d_{x\alpha}$, $e_{x\alpha}$	は	0
	Xn	は	4 - 100
	i, j, k, m, n, o	は	1
	R^9, R^{10}, R^{11}, R^{13}, R^{14}, R^{15}	は	H
	g, h, p, q	は	0
	$g_{y\beta}$, $h_{y\beta}$, $i_{y\beta}$, $l_{y\beta}$	は	1
	$R^7{}_{y\beta}$, $R^8{}_{y\beta}$, $R^9{}_{y\beta}$, $R^{12}{}_{y\beta}$	は	H
	$j_{y\beta}$, $k_{y\beta}$	は	0
	Yn	は	3 - 99
	s, t, u, x	は	1
	R^{19}, $R^{20}{}_{z\gamma}$, $R^{21}{}_{z\gamma}$, R^{24}	は	H
	v, w	は	0
	$s_{z\gamma}$, $t_{z\gamma}$, $u_{z\gamma}$, $x_{z\gamma}$	は	1
	$R^{19}{}_{z\gamma}$, $R^{20}{}_{z\gamma}$, $R^{21}{}_{z\gamma}$, $R^{24}{}_{z\gamma}$	は	H
	$v_{z\gamma}$, $w_{z\gamma}$	は	0
	Zn	は	4 - 100
	(I)の数 / (II)の数の比	は	0.5 - 8
	ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量 Mn を基準とする(I)+(II)+(III)の分子量の比率	は	95 - 100
	末端基		-OH 又は-COOH

【０１８７】

上にＢ）として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、Ｘ、Ｙ及びＺ単位の２つの境界又はその付近にある$R^1{}_{x\alpha}$、$R^7{}_{y\beta}$及び$R^{19}{}_{z\gamma}$基は、好ましくはＨであり、一方、Ｘ、Ｙ及びＺ単位中の残りの$R^1{}_{x\alpha}$、$R^7{}_{y\beta}$及び$R^{19}{}_{z\gamma}$は、好ましくはメチルである。これは、典型的には、プロピレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。

【０１８８】

上にＣ）として述べたポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関しては、Ｘ、Ｙ及びＺ単位の２つの境界又はその付近にある$R^1{}_{x\alpha}$、$R^7{}_{y\beta}$及び$R^{19}{}_{z\gamma}$基は、好ましくはＨであり、一方、Ｘ、Ｙ及びＺ単位中の残りの$R^1{}_{x\alpha}$、$R^7{}_{y\beta}$及び$R^{19}{}_{z\gamma}$は、

好ましくはエチルである。これは、典型的には、１，２－ブチレンオキシドの重合から出発し、その末端にエチレンオキシドを共重合させる、この種の要素の調製に基づいている。

【０１８９】

本発明のグラフトポリマーを得るためのポリマー主鎖Ａとして使用される、別々の実施形態として上に規定したＰＡＧ－エステル／ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの一般構造の定義は、どちらも本発明の一体の（ｉｎｔｅｇｒａｌ）部分であり；両方の定義は大部分が重複しているが、第２の構造の定義はより包括的であり、有機化学用語を用いて定義されており、一方、第１の構造の定義はより狭義的であり、高分子化学の専門用語を用いていることを特に強調しておく。この後者の高分子用語はまた、有機化学用語よりも高分子化学用語に精通している読者に明確に理解させる役割を果たすことを意図している。それでもやはり、本発明のグラフトポリマーは両方の構造を含んでおり、決して本発明をいずれか一方の構造の定義に限定することを意図しておらず；更に、どちらも本発明のポリマー主鎖（Ａ）の実施形態である。

【０１９０】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマー／ＰＡＧ－エステルポリマーは、ポリマーを構築する各構造要素のブロックをエステル化することにより容易に調製することができ、一方、エステル化されるブロックは、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基となることが意図されている場合は、ブロック内に少なくとも１個のエステル化可能な末端基を含み、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの内側の基となることが意図されている場合は、ブロック内に２個のエステル化可能な末端基を含む。原則として、エステル化可能な末端基としては、基本的にエステル化可能な基として通常知られている基を使用することができる。しかしながら、後に－ＣＯＯ－エステル基の－Ｏ－部分を形成することになるエステル化可能な末端基は、例えば、－ＯＨであり、後に－ＣＯＯ－エステル基の－ＣＯ－部分を形成することになるエステル化可能な末端基は、例えば、－ＣＯＯＨ、例えば、－ＣＯＯＣＨ３基などの－ＣＯＯＲ（Ｒは１～１２個のＣ原子を有する炭化水素基である）又は陽イオンが好ましくはナトリウム又はカリウムなどのアルカリ金属であるカルボキシレートであり、好ましくは－ＣＯＯＨ及び－ＣＯＯＮａである。

【０１９１】

完全を期すために、原則として、５００００ｇ／ｍｏｌを超える、例えば、１００００ｇ／ｍｏｌ又はそれさえも超える重量平均分子量Ｍｗを有するポリアルキレンオキシドエステルポリマーも、対応するブロックをエステル化することにより容易に調製できることを明記しておく。

【０１９２】

このことに関連して、構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド、又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物を、５０～２５０℃の温度及び０．１ｋＰａ　ａｂｓ～１ＭＰａ　ａｂｓの圧力で、エステル化触媒の存在下にエステル化する、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの調製に好ましいプロセスが見出された。

【０１９３】

構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ末端基及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシドは、様々な方法で合成することができる。可能なものの一つは、２個の１級ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシドを部分酸化し、１個の１級ＯＨ末端基及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド成分（これを「モノ酸」と称し、「ＰＡＧ－モノ炭酸」の場合は「ＰＡＧ－ＭＣ」とも称する）を、例えば、真空蒸留によって２個のＯＨ末端基を有する未変換のポリアルキレンオキシド（「ジオール」と称し、「ＰＡＧ－ジオール」の場合は「ＰＡＧ－ＤＯ」と称する）及び２個のＣＯＯＨ末端基を有する完全に酸化されたポリアルキレンオキシド（「ジ酸」と称し、「ＰＡＧ－ジ炭酸」の場合は「ＰＡＧ－ＤＣ」とも称する）から分離することである。他の可能性は、例えば、金属ナトリウム及びブロモ酢酸をポリアルキレンオキシドに加え、得られ

たカルボン酸ナトリウム末端基を処理して対応するカルボン酸末端基とすることにより、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有する特定のポリアルキレンオキシドを合成するものである。しかしながら、どちらの方法も、真空蒸留や複雑な合成ステップがあるため、そのプロセスステップという意味では複雑であるものの、構造単位（Ｉ）の含有量が高いポリアルキレンオキシドエステルポリマーが望まれる場合は妥当であり得る。

【０１９４】

更に、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーを調製するための他のプロセス及びより好ましいプロセスであって、

ａ）構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

ｂ）構造要素（ＩＩ）を含み、２個のＣＯＯＨ末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

ｃ）構造要素（ＩＩＩ）を含み、２個の１級ＯＨ末端基を有する、ポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物と、

を５０～２５０℃の温度及び０．１ｋＰａ　ａｂｓ～１ＭＰａ　ａｂｓの圧力で、エステル化触媒の存在下にエステル化する、プロセスが見出された。

【０１９５】

本発明により、２個の１級ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシドを部分酸化することによって、構成成分ａ）～ｃ）の混合物を容易に生成できることが更に認められた。このような部分酸化を更に以下に説明する。説明の完全を期すために、構成成分ａ）～ｃ）の混合物は、言うまでもなく、個々の構成成分を混合することによっても調製することができることを述べておく。

【０１９６】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマーのエステル基は、通常、エステル化可能な末端基を有するポリアルキレンオキシドブロックのエステル化によって形成され、各エステル基を得るためには、－ＯＨ基などの１個の－Ｏ－含有末端基と、－ＣＯＯＨ基などの１個の－ＣＯ－含有末端基とが必要であるため、これらの量は等しいか又はほぼ等しいことが好ましい。しかしながら、一方の種類が少し過剰である場合、これは、（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）以外の、－Ｏ－基又は－ＣＯ－基に連結することができる要素に吸収されることができる。更に、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの２つの末端基が、このような基の２つに結合することもできる。このことに基づけば、ＯＨ末端基の数対ＣＯＯＨ末端基の数の比は、好ましくは０．９～１．１、より好ましくは≧０．９５、特に好ましくは≧０．９８、更に特に好ましくは≧０．９９であり、且つより好ましくは≦１．０５、特に好ましくは≦１．０２、更に特に好ましくは≦１．０１である。

【０１９７】

各ポリアルキレンオキシドブロックのエステル化は、一般に、工業的に知られている、例えば、米国特許第６，３１０，２３５号明細書又は米国特許第５，３２４，８５３号明細書に記載されている方法により実施することができる。この誘導源（ｅｄｕｃｔ）は、エステル化触媒の存在下にエステル化され、好ましくは、この誘導源のＯＨ末端基の数対ＣＯＯＨ末端基の数が、目標の範囲内になるように提供される。

【０１９８】

通常、様々な種類のエステル化触媒を使用することができる。これらは酸性触媒、両性触媒及び塩基性触媒に大別することができる。酸性触媒の代表的なものとして、鉱酸、例えば、硫酸及びリン酸並びに有機スルホン酸、例えば、メタンスルホン酸及びｐ－トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸（ｔｒｉｆｌｕｏｒｍｅｔｈａｎｓｕｌｆｏｎｓａｅｕｒｅ）が挙げられる。更なる酸性触媒は、酸性固体、例えば、ゼオライト、特にＴｉ－ゼオライト、種々の酸化物、混合金属酸化物、硫酸化酸化物、酸性イオン交換樹脂、プロトン性ヘテロポリオキソアニオン（ｐｒｏｔｏｎｉｃ　ｈｅｔｅｒｏｐｏｌｙｏｘｏａｎｉｏｎ）、ヘテロポリオキソアニオンの塩、酸性粘土及びリン酸塩とすることもできる。代表的な塩基性触媒は、例えば、ＺｎＯ、La_2O_3、ThO_2、ZrO_2、

ハイドロタルサイト、ヒドロキシアパタイト、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、塩基性ゼオライト及びＶｅｒｋａｄｅ塩基又はグアニジンのような固体超塩基である。可能な両性触媒としては、亜鉛（ＩＩ）、スズ（ＩＩ）及びスズ（ＩＶ）の酸化物が挙げられる。更に、元素周期律表の第４族の金属陽イオンから誘導されたルイス酸触媒、例えば、Ｔｉ（ＶＩ）及びＺｒ（ＩＶ）などのＴｉ及びＺｒ化合物、例えば、元素周期律表の第３族金属陽イオンから誘導されたルイス酸触媒、例えば、Ｓｃ（ＩＩＩ）化合物又は元素周期律表の第５族金属陽イオンから誘導されたルイス酸触媒、例えば、Ａｌ（ＩＩＩ）化合物も有用である。しかしながら、元素周期律表の第１２及び１５族の金属陽イオン、例えば、Ｓｎ（ＩＶ）、Ｓｎ（ＩＩ）、Ｚｎ（ＩＩ）及びＢｉ（ＩＩＩ）を含む触媒も挙げられる。対応する陰イオンは、通常、アルコキシレート、例えば、イソプロポキシレート及びイソブチレート、アルカノエート、アラルキルカルボキシレート、ハロゲン、サルフェート、ｐ－トルエンスルホネート又はメタンスルホネートなどの有機スルホネート、アミドメタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート又はトリフルオロメタンスルホンイミドから選択することができる。

【０１９９】

エステル化触媒は、通常、エステル化される化合物全体を基準として０．０２～１０重量％の範囲、好ましくは≧０．０５重量％、より好ましくは≧０．１重量％，且つ好ましくは≦５重量％、より好ましくは≦２重量％の慣用量で使用される。

【０２００】

エステル化は、溶媒の非存在下又は存在下に行うことができる。溶媒の存在下に実施される場合、反応条件下で不活性な有機溶媒を使用することが好ましい。そのようなものとして、例えば、脂肪族炭化水素、ハロゲン化脂肪族炭化水素、芳香族及び置換芳香族炭化水素又はエーテルが挙げられる。好ましくは、溶媒は、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、リグロイン、石油エーテル、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン及びこれらの混合物から選択される。水と共沸混合物を形成する好適な溶媒は、芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、アルキル芳香族化合物、トルエン又はキシレンである。好適な高沸点を有するハロゲン化化合物も有用である。

【０２０１】

エステル化は、５０～２５０℃、好ましくは≧７０℃、より好ましくは≧８０℃、且つ好ましくは≦２２０℃、より好ましくは≦２００℃の温度で実施される。エステル化触媒が有機酸又は鉱酸である場合、エステル化は、通常、５０～１６０℃の範囲の温度で実施される。エステル化触媒が金属含有触媒である場合、エステル化は、通常、８０～２５０℃の範囲の温度で実施される。圧力に関しては、エステル化は、真空から大気圧を超える圧力までの０．１ｋＰａ　ａｂｓ～１ＭＰａ　ａｂｓの範囲の幅広い圧力範囲で実施することができる。好ましくは、≦０．５ＭＰａ　ａｂｓ、より好ましくは≦０．２ＭＰａ　ａｂｓで実施される。

【０２０２】

エステル化は、不活性気体の非存在下又は存在下に実施することができる。不活性気体とは、一般に、決められた反応条件下で、反応に関与する出発物質、試薬、溶媒又は結果として得られる生成物との反応に一切関わらない気体を意味すると理解される。

【０２０３】

エステル化プロセスを実施するのに適した反応器は、原則として、エステル化反応に適したあらゆる反応器である。その例として撹拌槽が挙げられる。

【０２０４】

エステル化には、通常、１～２４時間の反応時間、より典型的には２～１２時間が必要であり、これは主として誘導源の性質、触媒の種類及び量並びに反応温度に依存する。

【０２０５】

得られたポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、必須ではないが、通常は、意図された純度に応じてワークアップに付される。ワークアップを行う場合は、通常、ポリア

ルキレンオキシドエステルポリマー以外の構成成分、特にエステル化触媒が除去される。エステル化触媒を含まないポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、一般に、製品の品質にとって重要である。不均一触媒は、通常、濾過又は遠心分離のような物理的方法により除去することができる。均一触媒は、通常、固定イオン交換装置を用いて除去することができる。

【０２０６】

好ましい実施形態においては、触媒は除去されず、ポリアルキレンオキシドポリマー中に残存する。この実施形態は、触媒の使用量が、本明細書に開示する範囲の下限に近い～非常に下限に近い場合に好ましい。

【０２０７】

ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの分子量は、エステル化される化合物のＯＨ末端基対ＣＯＯＨ末端基の比によって容易に調節することができる。簡単に言うと、この比が正確に１：１である比から外れるほど、ポリアルキレンオキシドエステルポリマー内に形成されるエステル基が少なくなる。実際、これは、例えば、ジオール構成成分又はジ酸構成成分、理想的には、この誘導源のうちの１種を反応混合物に添加することによって実施することができる。しかしながら、他のモノオール又はモノカルボン酸を添加してもこの目的は果たせる。

【０２０８】

他のポリアルキレンオキシド化合物でエステル化されないポリアルキレンオキシド化合物の末端基は、通常、本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの末端基を形成する。したがって、ポリアルキレンオキシド化合物のエステル化されなかった－ＯＨ末端基は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの－ＯＨ末端基になり、ポリアルキレンオキシド化合物のエステル化されなかった－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＲ又は－ＣＯＯＭ末端基は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＲ又は－ＣＯＯＭ末端基となる（Ｒは、通常、１～１２個のＣ原子を有する炭化水素基、例えば、メチル基であり、Ｍは、通常、アルカリ金属、例えば、ナトリウム又はカリウムである）。

【０２０９】

説明の完全を期すために、構造要素（Ｉ）を含むブロック又は構造要素（Ｉ）～（ＩＩＩ）以外に、エステル化可能な末端基を有する他の要素も、特にこのような他の要素も含む必要があるポリアルキレンオキシドエステルポリマーを製造しようとする場合は、存在させることができることを述べておく。この種の他の要素の例が、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に６個を超える炭素原子を有するアルキレン単位を有するポリアルキレンオキシド要素である。

【０２１０】

既に上に述べたように、いわゆる「モノ酸」、「ジ酸」及び「ジオール」を含む構成成分ａ）～ｃ）の混合物は、２個の１級ＯＨ末端基を有す対応するポリアルキレンオキシド（「ジオール」）を部分酸化することによって容易に製造することができる。こうすることにより、構造要素（Ｉ）をより高い含有量で含むポリアルキレンオキシドエステルポリマーが求められている場合は、それ以外の構成成分（いわゆる「ジ酸」及び「ジオール」）の少なくとも一部を分離することにより、構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（いわゆる「モノ酸」）又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物をより高い含有量で得る方法も可能になり、したがって、自由度が高くなる。

【０２１１】

好ましいプロセスにおいて、エステル化に使用される、構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物は、２個の１級ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物を、酸素を用いて、２０～１００℃の温度及び０．０１～２ＭＰａ　ａｂｓの酸素分圧で、水及び白金、パラジウム又は金を含む不均一触媒の存在下に部分酸化することによって生成させたものである。

【０２１２】
目的のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの組成及び構造に応じて、上に述べたように部分酸化によって調製された、構造要素（Ｉ）を含み、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物は、言うまでもなく、他の構成成分、例えば、構造要素（ＩＩ）を含み、２個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド、構造要素（ＩＩＩ）を含み、２個のＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド、ＯＨ基及び／若しくはＣＯＯＨ基を有する他の任意のポリアルキレンオキシド又は他の任意のエステル化可能な構造要素とブレンドすることができる。

【０２１３】
より好ましいプロセスにおいて、エステル化に使用される構成成分ａ）～ｃ）の混合物は、２個の１級ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシド又はこのようなポリアルキレンオキシドの混合物を、酸素を用いて、２０～１００℃の温度及び０．０１～２ＭＰａ　ａｂｓの酸素分圧で、水及び白金、パラジウム又は金を含む不均一触媒の存在下に部分酸化することによって製造され、この酸化反応は、ＯＨ末端基の数対ＣＯＯＨ末端基の数の比が０．９～１．１の範囲に到達した後に停止される。

【０２１４】
部分酸化の出発物質として使用される２個の１級ＯＨ末端基を有する対応するポリアルキレンオキシドは、当該技術分野において知られている方法によって容易に調製することができる。ＯＨ末端基からＣＯＯＨ末端基へ酸化するためには１級ＯＨ基が存在することが必要である。例えば、ポリエチレンオキシドは、有利には、エチレンオキシドを重合させることによって調製することができる。同様に、ポリプロピレンオキシド及びポリ－１，２－ブチレンオキシドは、有利には、それぞれプロピレンオキシド及び１，２－ブチレンオキシドを重合させることによって調製することができるが、一方の末端に２級ＯＨ基が存在するため、通常、重合終了時にエチレンオキシドを末端に共重合させることによって外側の領域にエチレンオキシド単位が形成され、一方で、内側の領域はそれぞれプロピレンオキシド及び１，２－ブチレンオキシド単位を含むものとなる。更に、ポリテトラヒドロフランは、有利には、テトラヒドロフランを重合させることによって調製することができる。

【０２１５】
部分酸化プロセスは、水の存在下に実施される。水は、－ＯＨ末端基から－ＣＯＯＨ末端基への酸化を様々な形で促進する。例えば、懸濁触媒を使用する場合、水は、反応混合物中におけるその懸濁を向上させ、更に、反応混合物の粘度も低下させる。液相中の水の含有量は、好ましくは５０～９５重量％、好ましくは≧６０重量％、好ましくは≦９０重量％、より好ましくは≦８０重量％に維持される。

【０２１６】
部分酸化プロセスに使用される触媒は、活性成分として白金、パラジウム又は金、好ましくは白金を含む不均一触媒である。通常、活性金属は担体上に固定される。担体として様々な異なる材料を使用することができる。その例として、無機酸化物、例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、二酸化チタン、酸化ケイ素、無機ケイ酸塩、例えばケイ酸アルミニウム又は炭が挙げられる。言うまでもなく、異なる担体の混合物を使用することも可能である。担体として炭を使用することが好ましい。

【０２１７】
活性成分として白金を有する好ましい触媒は、一般に、白金を、各場合の不均一触媒の総質量を基準として０．１重量％～１０重量％、好ましくは≧０．５重量％、より好ましくは≧１重量％、更に好ましくは≧４重量％、且つ好ましくは≦８重量％、より好ましくは≦６重量％含む。より好ましくは、炭上に白金を１～１０重量％、特に４～１０重量％含む不均一触媒が使用される。

【０２１８】
使用される触媒は、白金、パラジウム又は金以外に更なる金属も含むことができる。「

更なる金属」という用語は、スカンジウム（原子番号２１）から始まりポロニウム（原子番号８４）で終わる元素周期律表の第３～１６族の第４～６周期の金属を意味すると理解される。好ましくは、更なる金属の総含有量は、白金の質量を基準として、０～１００重量％、好ましくは０～３０重量％、より好ましくは０～１０重量％、更に好ましくは０～１重量％、特に０～０．１重量％である。特に、カドミウム、鉛及びビスマスの総含有量は、白金の質量を基準として、好ましくは０～１重量％、より好ましくは０～０．５重量％、特に好ましくは０～０．１重量％、更に好ましくは０～０．０５重量％、特に０～０．０１重量％である。したがって、触媒は、好ましくは、更なる金属を意図的に添加することなく調製される。

【０２１９】

担持された不均一触媒は、様々な幾何学形状及び大きさで、例えば、粉末又は成形物として使用することができる。粉体触媒は、例えば、懸濁方式で作用させることができる。固定床方式の場合は、成形物、例えば、ペレット、円柱体、中空円筒体、球体又は押出物又は錠剤を使用することが好ましい。その場合、成形物は、通常、公知の方法により反応器内に固定される。触媒成形物の場合、その平均粒子径は、好ましくは１～１０ｍｍである。

【０２２０】

しかしながら、好ましくは、粉体形態の触媒が使用される。この場合、粉体触媒は、反応器内に懸濁されている。反応系から流出させないように、本明細書においては、通常、懸濁触媒を保持するためにフィルタが使用される。慣用されているフィルタの一例が、クロスフローフィルタである。

【０２２１】

触媒粒子の幾何学的形状及び大きさに関わらず、白金は、一般に、ｘ線回折により測定された平均径が０．１～５０ｎｍである粒子の形態にある。しかしながら、それよりも小さい又は大きい粒子であってもよい。

【０２２２】

担持された不均一触媒の製造においては、一般に、米国特許第２０２０／０１７，７４５号明細書に記載されているものなどの好適な方法によって、白金が担体に適用される。

【０２２３】

担持された不均一触媒は、一般に、ＤＩＮ　ＩＳＯ　９２７７：２０１４－０１に従い測定されたＢＥＴ表面積が、≧１ｍ２／ｇ且つ≦１００００ｍ２／ｇである。担体として炭素を使用した場合、ＢＥＴ表面積は、好ましくは、≧５００ｍ２／ｇ且つ≦１００００ｍ２／ｇの範囲にある。

【０２２４】

好ましい白金系触媒は、通常、部分酸化されるポリアルキレンオキシド１ｇ当たり、白金の量が０．１～５０ｍｇ、好ましくは≧１ｍｇ且つ好ましくは≦２０ｍｇとなるように適用される。

【０２２５】

ポリアルキレンオキシド供給原料の水溶液中のｐＨは中性なので、酸化開始時のｐＨは、通常、７又は７付近である。ＣＯＯＨ基が形成された結果として、ｐＨが徐々に低下し、したがって、酸化終了に近づくにつれて、一般に、１又は３の値になる。

【０２２６】

しかしながら、部分酸化は、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムなどの塩基の存在下に実施することもできる。塩基性条件とすることによって酸化能力が高くなり、カルボン酸の替わりにカルボン酸塩（カルボキシレート）が形成される。エステル化プロセスの説明において既に上に述べたように、カルボキシレートもそのままエステル化に使用することができる。

【０２２７】

塩基性化合物が存在しない場合は、直接カルボン酸が形成される。それにより、（ｉ）追加の化学物質（塩基及び外部からの酸）の使用並びに（ｉｉ）塩基及び外部からの酸か

ら形成された塩の廃棄が省ける。

【０２２８】

部分酸化プロセスに使用される酸化媒体は分子状酸素である。酸素は純粋な形態とするか又は他の気体で希釈するかのいずれかで、例えば、空気又はＯ２／Ｎ２混合物の形態で添加される。好ましくは、気体状酸素の含有量を、≧９０体積％、より好ましくは≧９５体積％、更に好ましくは≧９９体積％、特に≧９９．５体積％として使用される。非常に高濃度の又は純粋な酸素を使用することにより、オフガスを比較的少量に維持することが可能になる。

【０２２９】

酸素の反応器内での分散を促進するために、微細な気泡の形態で、例えば、フリットを通過させて計量供給すると有利である。

【０２３０】

酸化における酸素分圧は、０．０１～２ＭＰａ、好ましくは≧０．０２ＭＰａ、より好ましくは≧０．０５ＭＰａ、且つ好ましくは≦１ＭＰａ、より好ましくは≦０．３ＭＰａである。

【０２３１】

酸化は、２０～１００℃、好ましくは≧３０℃、より好ましくは≧４０℃、且つ好ましくは≦８０℃、より好ましくは≦７０℃の温度で実施される。

【０２３２】

部分酸化プロセスの実施に好適な反応器は、原則として、発熱性気体／液体反応の実施に適したあらゆる反応器である。その例として、撹拌槽、トリクルベッド反応器及び気泡塔反応器が挙げられる。反応熱を除去するために、反応器は、通常、冷却装置を備えている。反応器の種類及び触媒の性質に応じて、冷却装置は、有利には、反応器内部に冷却要素を備えるか又は反応器外部の外部回路に冷却要素を備える。例えば、撹拌槽は、好ましくは内部冷却要素を備え、一方、気泡塔には、例えば、外部回路に冷却要素を組み込む方がより有利である。

【０２３３】

触媒が成形物の形態にある場合、これは、通常反応器内に固定床の形態で固定される。この目的には、トリクルベッド反応器が特に有用な選択肢であり、その場合、触媒は、床形態で導入することができる。しかしながら、触媒成形物を撹拌槽型反応器で使用することも可能である。その場合、触媒成形物を、仕切りの中、例えば、ワイヤーかご内に固定すると有利である。

【０２３４】

粉末状触媒の好ましい使用としては、反応混合物中に懸濁した形態が有利である。この目的に好ましい反応器は、例えば、撹拌槽又は気泡塔である。粉末状触媒の沈降を防止するために、液体反応混合物に応じた混合を行うことが必要である。撹拌槽では、これは通常、撹拌機を使用することによって達成される。気泡塔の場合、混合は、通常、輸送ポンプを備える外部回路を介して達成される。原則として、気泡塔は、液体回路に関しては、上昇方向又は降下方向のどちらで運転することもできるが、通常、下降方向がより有利である。

【０２３５】

部分酸化プロセスにおいては、半連続式又は連続式運転が可能である。どちらの場合においても、酸素は、所望の分圧を確保するために、反応器に連続的に又は少なくとも断続的に供給されるが、連続的に供給することが好ましい。

【０２３６】

半連続式運転においては、反応を開始する前に、反応器にまず触媒と一緒に全量の水性反応体混合物が投入され、酸化反応を行う間は、新たな反応体は供給されず、液体反応混合物の抜き出しも行われない。反応器は酸化反応終了後まで空にならない。

【０２３７】

連続式運転においても、同様に、液体反応混合物が触媒と一緒に反応器内に存在するが

、少量の液体反応物を常時抜き出し、対応する量の水性反応物を供給する。ここで懸濁触媒が使用された場合、液体反応混合物は、有利には、濾過器具、例えば、クロスフローフィルタを用いて反応器から除去される。

【０２３８】

部分酸化されたポリアルキレンオキシドは、いずれにせよ（ｉｎ　ａｎｙ　ｅｖｅｎｔ）、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシドを含むことになっているため、酸化反応は、一部の１級ＯＨ基が未酸化のままであり、他が既にＣＯＯＨ基に酸化されるような形で実施しなくてはならない。これは、部分酸化されたポリアルキレンオキシドが所望の量で存在する程度まで酸化が行われたら酸化反応を停止することによって容易に達成することができる。分子量が数百ｇ／ｍｏｌしかない低分子量ポリアルキレンオキシドを除いて、１級ＯＨ基がＣＯＯＨ基に酸化される確率は、ポリアルキレンオキシドの他の末端基が既に酸化されているか否かとは無関係である。酸化の最初は、１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（「モノ酸」と称する）が主に生成する。その量が増加するにつれて他方のＯＨ基も酸化される確率も上昇するため、２個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（「ジ酸」と称する）も形成される。

【０２３９】

半連続式運転の場合、更なる酸化を停止させる最も簡単な手法は、酸素の供給を適時に停止することである。少なくとも、反応器内に存在する酸素は消費されることになる。このような酸素供給の停止と組み合わせることができる追加の操作は、例えば、反応器内の酸素の一部を置き換えるために不活性気体を追加で供給すること、酸素分圧が自然に低下するように反応器内の全圧を低下させること、又は反応液を、例えば冷却装置を介して反応器から抜き出すことによって冷却することである。しかしながら、最も有効な手段は、酸素供給を停止することである。

【０２４０】

酸化反応の進行には何時間も要し、「モノ酸」が高含有量で存在する時間範囲が十分に長いため、このような酸化反応の進行の邪魔は非常に容易に制御することができる。部分酸化反応を停止すべき時間範囲は様々な方法で決定することができる。まず、温度、酸素分圧、触媒の性質及び量などの規定の条件下における部分酸化の所要時間を、酸化を異なる時間で停止し、反応生成物の組成を分析する予備試験により決定することができる。次いで、目的の組成物を得るために必要な酸化時間を推定することができる。部分酸化を制御するための他の可能性として、酸化により吸収される酸素の指標として、反応器に供給する酸素の量を測定することが挙げられる。次いで、誘導源であるポリアルキレンオキシド中に存在するＯＨ基の量及びそれをＣＯＯＨ基に酸化する化学量論量により酸化の程度を計算することができる。他の方法は、経時的に試料を採取し、それらを例えば滴定し、既に形成されたＣＯＯＨ基の指標として酸価を測定することにより分析することである。最後に重要なことであるが、導電率、誘電率又はインピーダンスの測定などの物理的測定をその場で行うことも挙げられ、これらは言うまでもなく、事前に校正しておくことが必要である。

【０２４１】

連続式運転の場合、酸化の程度は、反応条件下における混合物の反応器内の滞留時間によって容易に調整することができる。

【０２４２】

既に上に述べたように、酸化反応には多くの時間を要する。５０％前後のＯＨ基を部分酸化する場合の通常の反応時間は、３～２０時間前後、好ましくは≧４時間、より好ましくは≧５時間、好ましくは≦１８時間、より好ましくは≦１５時間である。

【０２４３】

説明の完全を期すために、主反応としてのＯＨ基からＣＯＯＨ基への酸化以外に、程度は少ないが酸化による分解も起こることを述べておく必要がある。このような酸化分解においては、少量のアルキレンオキシド単位が完全に酸化される可能性がある。それに起因

して、部分酸化されたアルキレンオキシドの内側の鎖長が部分酸化を行う前の誘導源であるアルキレンオキシドと比較して、長さがわずかに短くなることが避けられない。

【０２４４】

反応終了後、反応混合物は、通常、反応器から除去され、触媒から分離される。懸濁触媒を使用する場合は、濾過により除去することが賢明である。或いは、反応終了後に懸濁触媒を反応器の底に沈降させて、上澄み液を除去することも可能である。遠心分離を用いて触媒を分離することも可能である。除去された触媒は、一般に、更なるワークアップを行うことなく再使用することができる。水又は水の少なくとも大部分は、通常、例えば、薄膜蒸発装置による蒸留によって除去される。部分酸化されたポリアルキレンオキシドは、次いでエステル化ステップに使用することができる。

【０２４５】

本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、従来のポリアルキレンオキシドポリマーの幅広い用途においてこれらを代替することができる。

【０２４６】

このようなポリアルキレンオキシドエステルポリマーを含む生成物又はこのようなポリアルキレンオキシドエステルポリマーを用いて生成させた生成物は、従来のポリアルキレンオキシドポリマーを含む類似の生成物又はこれを用いて生成させた生成物よりも生分解性が大幅に優れる。

【０２４７】

本発明のポリマー主鎖Ａとして使用されるポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、ポリアルキレンオキシド、特にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリ－１，２－ブチレンオキシド及びポリテトラヒドロフランの通常の用途、例えば、香料のカプセル化において、並びにホームケア及び洗濯用途に使用するためのグラフトポリマーの調製において、これらを代替することが可能な、新規な種類のポリマーであるポリアルキレンオキシドエステルポリマーの適用特性の一部は、従来のポリアルキレンオキシドより向上することさえある。この新規な種類のポリマーの最大の利点は、環境保護への寄与に重要となり得る生分解性が大幅に向上していることにあり、その理由は、特に、このポリアルキレンオキシドエステルポリマーが、ホームケア及び洗濯用途において、従来のポリアルキレンオキシドを容易に代替できることにある。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーはその用途において安全であり、且つ耐久性がある。

【０２４８】

更に本発明のポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、容易に入手可能な出発物質から２段階プロセスで容易に高収率で製造することができる。

【０２４９】

このことはポリアルキレンオキシドエステルポリマーをベースとするグラフトポリマーにも当てはまり、このグラフトポリマーを以下に詳述する。

【０２５０】

グラフトポリマー

本発明のグラフトポリマーは、ＰＡＧ－エステル／ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの２つの構造の定義を用いて上に定義したポリマー主鎖（Ａ）と、ポリマー主鎖に結合しているポリマー側鎖（Ｂ）とを含み、ポリマー側鎖（Ｂ）は、少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）と、モノマー（Ｂ１）とは異なる任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）とを含み、ビニルエステルモノマー（Ｂ１）の総量の好ましくは少なくとも１０重量パーセントは、好ましくは、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは、酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルであり、ビニルエステルの残量は、他の任意の公知のビニルエステルとすることができるが、最も好ましくは、このような他のビニルエステルは存在しない。

【０２５１】

本発明によるグラフトポリマーに含まれるポリマー側鎖（Ｂ）に関しては、ポリマー側

鎖（Ｂ）が少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）と、モノマー（Ｂ１）とは異なる任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）とをラジカル重合させることにより得ることが好ましく、好ましくは、ビニルエステルモノマー（Ｂ１）の総量の少なくとも１０重量パーセントは、酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニルから選択され、より好ましくは酢酸ビニルであり、ビニルエステルの残量は、他の任意の公知のビニルエステルとすることができる。

【０２５２】

好ましくは、ビニルエステルとして、酢酸ビニル及び／又はプロピオン酸ビニルのみが使用され、より好ましくは、使用されるビニルエステルの少なくとも８０重量パーセント、更に好ましくは少なくとも９０重量パーセントが酢酸ビニルであり、最も好ましくは基本的に酢酸ビニルのみ（すなわち、約１００重量％又は１００重量％でさえある）が使用される。

【０２５３】

ビニルエステルモノマー（Ｂ１）として、酢酸ビニル又はプロピオン酸ビニル以外に、当業者に知られている他の任意のビニルエステル、例えば、吉草酸ビニル、ピバル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル（例えば、ＶＥＯＶＡ９及びＶＥＯＶＡ１０）、デカン酸ビニル又は安息香酸ビニルを使用することができる。ビニルエステルは、好ましくは、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは、酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルである。

【０２５４】

モノマー（Ｂ１）とは異なる任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）としては、原則として、モノマー（Ｂ１）と重合可能な、例えば、以下にＢ２ａ）及びＢ２ｂ）として定義する任意のモノマーを使用することができる：

【０２５５】

モノマーＢ２ａ）は、以下から選択される：

－　Ｎ－ビニルラクタム、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｃ１～Ｃ８－アルキル基で置換されたこれらの誘導体、例えば、３－メチル－、４－メチル－又は５－メチル－Ｎ－ビニルピロリドン；

－　Ｎ－ビニルアミド、例えば、Ｎ－ビニルホルムアミド及び重合後に加水分解を行うことにより得ることができるそのＮ－ビニルアミン、Ｎ－ビニル－Ｎ－メチルアセトアミド及びその誘導体。

【０２５６】

好ましいモノマーＢ２ａ）は、ビニルラクタム、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、３－メチル－Ｎ－ビニルピロリドン、４－メチル－Ｎ－ビニルピロリドン、５－メチル－Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン及びＮ－ビニルカプロラクタムである。

【０２５７】

より好ましいモノマーＢ２ａ）は、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムである。

【０２５８】

特に好ましいモノマーＢ２ａ）は、Ｎ－ビニルピロリドンである。

【０２５９】

好適なモノマーＢ２ｂ）は、以下に示す通りである：

カルボン酸の塩、エステル及びアミド、例えば、アクリル酸及びこれらの誘導体、例えば、置換基がアクリル酸の２位又は３位の炭素原子上にあり、互いに独立に、Ｃ１～Ｃ４－アルキル、－ＣＮ及び－ＣＯＯＨからなる群から選択される、置換アクリル酸。好ましい塩は、これらの酸とアルカノールアミン、例えば、エタノールアミンとの塩である。

【０２６０】

これらのモノマーＢ２ｂ）としては、例えば、以下に示すものが挙げられる：

－　アクリル酸、例えばアクリル酸自体又はその無水物、メタクリル酸、エチルアクリル酸、３－シアノアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、無水マレイン酸又はそ

のハーフエステル、イタコン酸又はそのハーフエステル；
－　アクリルアミド、例えば、アクリルアミド自体、Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－１－プロピルアクリルアミド、Ｎ－２－プロピルアクリルアミド、Ｎ－ブチルアクリルアミド、Ｎ－２－ブチルアクリルアミド、Ｎ－ｔ－ブチルアクリルアミド、Ｎ－オクチルアクリルアミド、Ｎ－ｔ－オクチルアクリルアミド、Ｎ－オクタデシルアクリルアミド、Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－ドデシルアクリルアミド、ラウリルアクリルアミド、ステアリルアクリルアミド、Ｎ－２－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－３－ヒドロキシプロピルアクリルアミド、Ｎ－２－ヒドロキシプロピルアクリルアミド；
－　メタクリルアミド、例えば、メタクリルアミド自体、Ｎ－メチルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド、Ｎ－エチルメタクリルアミド、Ｎ－１－プロピルメタクリルアミド、Ｎ－２－プロピルメタクリルアミド、Ｎ－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－２－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－ｔ－ブチルメタクリルアミド、Ｎ－オクチルメタクリルアミド、Ｎ－ｔ－オクチルメタクリルアミド、Ｎ－オクタデシルメタクリルアミド、Ｎ－フェニルメタクリルアミド、Ｎ－ドデシルメタクリルアミド、Ｎ－ラウリルメタクリルアミド、ステアリル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリルアミド；
－　更なるアミド、例えば、エタクリルアミド、マレイミド、フマル酸モノアミド、フマル酸ジイミド；
－　アミノアルキル（メタ）アクリルアミド、例えば、（ジメチルアミノ）メチル（メタ）アクリルアミド、２－（ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、２－（ジメチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、２－（ジエチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、３－（ジメチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、３－（ジエチルアミノ）プロピル（メタ）アクリルアミド、３－（ジメチルアミノ）ブチル（メタ）アクリルアミド、４－（ジメチルアミノ）ブチル（メタ）アクリルアミド、８－（ジメチルアミノ）オクチル（メタ）アクリルアミド、１２－（ジメチルアミノ）ドデシル（メタ）アクリルアミド、又はこのアミンを、例えば、塩化メチル、塩化エチル、硫酸ジメチル若しくは硫酸ジエチルで４級化したこれらの類似体、例えば、３－（トリメチルアンモニウム）プロピル（メタ）アクリルアミドクロリドなど；
－　アクリル酸エステル、例えば、アクリル酸Ｃ１～Ｃ１８－アルキルエステル、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ｎ－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸２，３－ジヒドロキシプロピル、アクリル酸２－ヒドロキシエチル、アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、アクリル酸２，３－ジヒドロキシプロピル、アクリル酸２－メトキシエチル、アクリル酸２－メトキシプロピル、アクリル酸３－メトキシプロピル、アクリル酸２－エトキシエチル、アクリル酸２－エトキシプロピル、アクリル酸３－エトキシプロピル、モノアクリル酸グリセリル、アルキレングリコールアクリル酸エステル又は合計２～２００個のＥＯ単位及び／若しくはＰＯ単位及び／若しくはＥＯ／ＰＯ単位を有し、鎖末端にヒドロキシ基、アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基若しくはアルコキシ基、例えば、メトキシ基若しくはエトキシ基を有するポリアルキレングリコールのアクリル酸エステル（「ＥＯ」は「エチレンオキシド」を意味し、「ＰＯ」はプロピレンオキシドを意味する）；
－　メタクリル酸エステル、例えば、メタクリル酸Ｃ１～Ｃ１８－アルキルエステル、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ｎ－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ｔ－ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸２，３－ジヒドロキシプロピル、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル、メタクリル酸２－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸３－ヒド

ロキシプロピル、メタクリル酸２，３－ジヒドロキシプロピル、メタクリル酸２－メトキシエチル、メタクリル酸２－メトキシプロピル、メタクリル酸３－メトキシプロピル、メタクリル酸２－エトキシエチル、メタクリル酸２－エトキシプロピル、メタクリル酸３－エトキシプロピル、モノメタクリル酸グリセリルに加えて、アルキレングリコールメタクリル酸エステル又は合計２～２００個のＥＯ単位及び／若しくはＰＯ単位及び／若しくはＥＯ／ＰＯ単位を有し、鎖末端にヒドロキシ基、アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基若しくはアルコキシ基、例えば、メトキシ基若しくはエトキシ基を有するポリアルキレングリコールメタクリル酸エステル；

－　エタクリル酸エステル、例えば、エタクリル酸Ｃ１～Ｃ１８－アルキルエステル、例えば、エタクリル酸メチル、エタクリル酸エチル、エタクリル酸ｎ－ブチル、エタクリル酸イソブチル、エタクリル酸ｔ－ブチル、エタクリル酸２－エチルヘキシル、エタクリル酸デシル、エタクリル酸２－ヒドロキシエチル、エタクリル酸２－メトキシエチル、エタクリル酸２－メトキシエチル、エタクリル酸２－エトキシエチル；

－　（メタ）アクリル酸アミノ－Ｃ１～Ｃ１８－アルキルエステル、例えば、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノブチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノブチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノヘキシル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノオクチル、（メタ）アクリル酸Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノドデシル、又はこのアミンを、例えば、塩化メチル、塩化エチル、硫酸ジメチル若しくは硫酸ジエチルで４級化したこれらの類似体；

－　アルキルエステル、例えば、マレイン酸と、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ｎ－ブタノール、２－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、アルキレングリコール又は合計２～２００個のＥＯ単位及び／若しくはＰＯ単位及び／若しくはＥＯ／ＰＯ単位を有し、鎖末端にヒドロキシ基、アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基若しくはアルコキシ基、例えば、メトキシ基若しくはエトキシ基を有するポリアルキレングリコールとの均一又は混合ジエステル；

－　Ｃ１～Ｃ４０直鎖、Ｃ３～Ｃ４０分岐鎖又はＣ３～Ｃ４０炭素環式カルボン酸のアルキルエステル；

－　ビニルエーテル、例えば、メチル、エチル、ブチル又はドデシルビニルエーテル；

－　アリルアルコールと、ポリエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド並びに／又は２～２００個のＥＯ単位及び／若しくはＰＯ単位及び／若しくはＥＯ／ＰＯ単位を有し、鎖末端にヒドロキシ基、アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基若しくはアルコキシ基、例えば、メトキシ基若しくはエトキシ基を有するポリ（エチレンオキシド－ｃｏ－プロピレンオキシド）とのエーテル；

－　Ｎ－ビニルオキサゾリン、例えば、Ｎ－ビニルオキサゾリン、Ｎ－ビニルメチルオキサゾリン、Ｎ－ビニルエチルオキサゾリン、Ｎ－ビニルプロピルオキサゾリン、Ｎ－ビニルブチルオキサゾリン、Ｎ－ビニルフェニルオキサゾリン；

－　ハロゲン化物、例えば、ハロゲン化ビニル又はハロゲン化アリル、例えば、塩化ビニル、塩化アリル、塩化ビニリデン；

－　オレフィン性不飽和炭化水素、例えば、少なくとも１個の炭素－炭素二重結合を有する炭化水素、例えば、スチレン、アルファ－メチルスチレン、ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、シクロヘキサジエン、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン、イソブテン、ビニルトルエン；

－　スルホン酸、例えば、不飽和スルホン酸、例えば、アクリルアミドプロパンスルホン酸など、より好ましくはこれらの塩、例えば、スチレンスルホン酸塩；

－　メチルビニルケトン、ビニルフラン、アリルアルコール。

【０２６１】

好ましいモノマーＢ２ｂ）は、これらの酸、特に好ましくはアクリル酸及びメタクリル

酸の塩及びエステルである。
【０２６２】
特に非常に好ましいモノマーＢ２ｂ）は、これらの酸、特に好ましくはアクリル酸及びメタクリル酸のエステル、特により好ましくはＣ１～Ｃ１０－アルカノール、好ましくはＣ１～Ｃ６－アルカノールとのエステルである。
【０２６３】
特に好ましい実施形態においては、モノマーＢ２として、Ｂ２ａモノマーのみが存在し；更に好ましい実施形態においては、Ｎ－ビニルピロリドンのみがモノマーＢ２として存在する。
【０２６４】
少なくとも１種の任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）の場合、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくはビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみが、本発明によるグラフトポリマー内のポリマー側鎖（Ｂ）を調製するために使用され、必須のビニルエステルモノマー（Ｂ１）対前記更なるモノマー（Ｂ２）の比は、当業者に知られている任意の値とすることができるが；ビニルエステルモノマー（Ｂ１）の量は、通常、１重量％以上である（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対する）。その結果として、好ましくは、ポリマー側鎖（Ｂ）は、最も好ましくは酢酸ビニルであるモノマー（Ｂ１）を１～１００重量％、より好ましくは３０～１００重量％と、任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）としてのＢ２モノマー、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンを０～９９重量％、より好ましくは０～７０重量パーセントとをラジカル重合させることにより得ることができる。
【０２６５】
好ましくは、本発明に関連するポリマー側鎖（Ｂ）は、
（Ｂ１）好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルである少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）を、３０～１００重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対し）、好ましくは６０～１００重量％、より好ましくは８０～１００重量％と、
（Ｂ２）更なるモノマー（Ｂ２）としての、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくはビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみである、少なくとも任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）を、０～７０重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対し）、好ましくは０～４０重量％、より好ましくは０～２０重量％と、
をフリーラジカル重合させることにより得られる。
【０２６６】
したがって、本発明のグラフトポリマーは、上に詳述したＰＡＧ－エステル／ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの２つの構造の定義により上に定義したポリマー主鎖（Ａ）と、このポリマー主鎖に結合しているポリマー側鎖（Ｂ）と、からなり、ポリマー側鎖（Ｂ）は、
（Ｂ１）好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルである少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）を、３０～１００重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対し）、好ましくは６０～１００重量％、より好ましくは８０～１００重量％と、
（Ｂ２）更なるモノマー（Ｂ２）としての、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくはビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみである、少なくとも任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）を、０～７０重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対し）、好ましくは０～４０重量％、より好ましくは０～２０重量％と、
である。
【０２６７】
本発明のグラフトポリマーは、ビニルエステルから、例えば、酢酸ビニルのみが使用さ

れる場合はポリ酢酸ビニルから、並びに／又は更なるモノマーが使用される場合は、ビニルエステル及び他のモノマーのホモ－及びコポリマーから形成されている、一定量のグラフトされなかったポリマー（「グラフトされなかった側鎖」）を含み得る。このようなグラフトされなかった酢酸ビニルホモ－及びコポリマーの量は、反応条件に応じて高くも低くもなり得るが、低下させること、したがって低いことが好ましい。こうして低下させることにより、グラフトされる側鎖の量が好ましくは増加する。このような低下は、好適な反応条件、例えば、ビニルエステル及びラジカル開始剤の投入量並びにこれらの相対的な量に加えて存在する主鎖に対する量により達成することができる。これは本分野の当業者に一般に知られている。特に酢酸ビニルなどのビニルエステルのホモポリマーは、水溶液中に５００ｐｐｍという低さで存在していても濁りが生じることが知られているため、グラフトされないビニルエステルポリマーのこのような量を低く維持することにより、ポリマー溶液の清澄度も向上する。

【０２６８】

本発明のグラフトポリマーは、そのグラフト化度（ポリマー主鎖（Ａ）上にポリマー側鎖（Ｂ）がグラフト化した部位の数）により特徴付けることができる。グラフト化度は、反応条件に応じて高くも低くもなり得る。好ましくは、グラフト化度は低い。

【０２６９】

グラフト化度及びグラフトされないポリマーの量の調整は、対象とする具体的な分野における性能、例えば、特定の（例えば、洗剤）配合物、適用分野又は洗浄などの所望の性能を最適化するために行うことができる。

【０２７０】

本発明に関連して更に好ましくは、ポリマー側鎖（Ｂ）は、好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルである少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）を１００重量％（使用されたモノマーの総量に対し）としてラジカル重合させることにより得られる。

【０２７１】

本発明に関連して、ポリマー側鎖（Ｂ）を得るための対応する重合プロセスにおいて、より好ましくは、少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）及び任意選択的に存在する少なくとも任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくは、任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）としてのビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみ以外のモノマーは使用されない。

【０２７２】

しかしながら、好ましい実施形態において、（Ｂ１）に従うモノマー及び任意選択的な好ましいＮ－ビニルラクタム（Ｂ２ａ）以外に何らかの更なる高分子モノマーが存在する場合、この種のモノマー（Ｂ１及びＢ２ａとしての少なくとも１種のＮ－ビニルラクタム以外）は、ポリマー側鎖（Ｂ）を得るために使用されるモノマーの総量の１％未満の量で存在する。最も好ましくは、前記追加のモノマーの量は、０．５重量％未満、更に好ましくは０．０１重量％未満であり、最も好ましくは、モノマー（Ｂ１）及び任意選択的な少なくとも任意選択的な更なるモノマー（Ｂ２）、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくは（Ｂ２）としてのビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみ以外に更なるモノマーは存在しない。

【０２７３】

本発明のグラフトポリマーは、本発明が標的とする様々な応用分野にうまく使用されるように、以下に示す特性の少なくとも１つ、好ましくは２つ以上を有する：

ａ）ある一定水準の生分解であって、このような生分解性は本明細書内の他の箇所で定義するように試験される。商業的に有用な生分解を示すためには、生分解度は、５６日以内に少なくとも２５パーセント、好ましくは少なくとも３０％、より好ましくは少なくとも４０％、更に好ましくは少なくとも６０％、例えば、３５、４５、５５、６０、６５、７５、８０、８５以上から１００％まで（全ての百分率は固形分全体を基準とする重量％で

ある）となり、最も好ましくは、２８日以内の百分率が、上に述べた百分率、好ましい百分率、より好ましい百分率などのいずれかとなる必要がある。
ｂ）本発明が一般に標的とする適用分野に通常存在する水性環境中でポリマーを使用することができるように、ポリマーがある程度の水溶性を示すことが必要である。好ましくは、本発明のポリマーは、このような分野において様々な配合物に典型的に使用されている水性配合物、例えば、食器洗浄、自動食器洗浄、硬質表面の清掃、布地の洗浄、布地ケア、農芸化学的配合物などの環境中で、中程度から良好な溶解性、より好ましくは良好な溶解性を示すことが必要である。
ｃ）ポリマー溶液の粘度は、適度に高い固体ポリマー濃度で、製造中及び製造後に取り扱いができ、且つ使用者に提供できるものであることが必要であり、これは例えば、溶媒、典型的には、水及び有機溶媒を含む水溶液、水のみ、又は有機溶媒のみに溶解された「純粋な」（その場合、通常は液体である）製品とすることができ、そのようなポリマー又はポリマー溶液の粘度は、通常の技術的プロセスステップ、例えば、流し込み、ポンプ送液、計量供給（ｄｏｓｉｎｇ）などを可能にする範囲にある。したがって、粘度は、ポリマー含有量（溶液中のポリマーの総固体含有量を基準とし、これは、ポリマー溶液の総重量に含まれる乾燥ポリマーの重量パーセントで定義される）が、好ましくは少なくとも１０重量％、より好ましくは少なくとも２０、更に好ましくは少なくとも４０重量％、最も好ましくは少なくとも５０重量％、例えば、少なくとも６０、７０、８０重量％又は９０重量％であってさえも、好ましくは約４０００ｍＰａｓ未満まで、より好ましくは最大３５００ｍＰａｓ、更に好ましくは最大３０００ｍＰａｓ、例えば、最大４５００、３７５０、３２５０、２７５０又はそれどころか最大２６００又はそれよりも低い、例えば、２５００、２０００、１７５０、１５００、１２５０、１０００、７５０、５００、２５０、２００、１５０又は１００ｍＰａｓの範囲にあることが必要である。粘度は２５℃又は高温のいずれか、例えば、５０℃の温度又は６０℃でさえ測定することができる。それにより、ポリマー溶液を商業規模で適切に取り扱うことが可能になる。言うまでもなく、添加される溶媒の量に応じて、溶媒の量が増加すると粘度は低下し、その逆も同様であることは明らかであり、したがって、所望に応じて調整することが可能になる。測定される粘度が測定温度に依存することも明白であり、例えば、所与の固体含有量を有する、例えば、８０重量％の所与のポリマーの粘度は、より低い温度で測定するとより高くなり、より高い温度で測定するとより低くなるであろう。好ましい実施形態において、溶媒を追加していない調製したままのポリマーの固体含有量は、７０～９９重量％の間、より好ましくは７５～８５重量％の間にある。より好ましい実施形態において、溶媒を追加していない調製したままのポリマーの固体含有量は、７０～９９重量％の間、より好ましくは７５～９５重量％の間にあり、６０℃で測定された粘度は３０００ｍＰａｓ未満、より好ましくは３２５０未満であり、更には２７５０未満、２６００未満、２５００未満、２０００未満、１７５０未満、１５００未満、１２５０未満、１０００未満、７５０未満、５００未満又は２５０ｍＰａｓ未満でさえある。

【０２７４】

これらの要件を達成するために、本発明のグラフトポリマーのこうした特性をどのように達成するかについて、以下の指針を示すことができる：
生分解性は、概して、以下に示す条件の少なくとも１つと共に高くなる：
・　ポリマー主鎖（Ａ）の分子量が、より高い分子量と比較して、より低い；
・　主鎖にグラフトされるポリマー側鎖（モノマーＢ）の重量百分率が、より高い重量百分率と比較して、より低い。

【０２７５】

言うまでもなく、更なる基準として、特定のグラフトポリマーの個々の性能を評価し、それにより、特定の適用分野の個々の配合物毎に等級付けを行う必要がある。グラフトポリマーは多岐にわたる有用性を示すため、網羅的な概説を行うことはできないが、本出願及び実施例には、具体的な所望の特性を有する有用なグラフトポリマーを調製及び選択する方法並びに所望の要求に合わせて特性を調整する方法に関する指針を示す。

【０２７６】
ホームケア及び特に布地ケアの分野に用いられるこのような基準の一つは、言うまでもなく、洗浄における性能、例えば、特定の物質のシミを有する特定の素材を規定の洗浄手順に付すことである。
【０２７７】
実施例においては、布地の洗浄、すなわち、一般的な布地ケアの分野に適用するための幾つかの指針を示す。
【０２７８】
農芸化学的配合物に関する実施例でも、有用且つ安定な農芸化学的活性物質の配合物を得るためにこのようなグラフトポリマーをどのように使用できるかに関する指針を示す。
【０２７９】
同様に、他の分野の他の活性成分も、本明細書に示す全体的な指針に従い、同様の方法で配合することができる。本発明のグラフトポイルマース（ｐｏｙｌｍｅｒｓ）をこのように使用するための直接的な手法は、言うまでもなく、まず、従来のグラフトポリマーを、従来のポリアルキレングリコールをベースとすることを除いて類似の組成を有するものに置き換え、次いで、本明細書に示す教示に従い、本発明のグラフトポリマーの特性を特定の要求に合わせて微調整することである。
【０２８０】
定められた生分解度、水溶性及び粘度（すなわち、取扱い性）を有するポリマーに対する個々の要求に応じて、そのようなポリマーがどのようにして得られるかが、本明細書における一般的及び具体的な教示によって導かれることになるが、提示した特定の実施例に限定することは意図されていない。
【０２８１】
グラフトポリマーの製造プロセス
本発明の他の主題は、先に記載した本発明のグラフトポリマーを調製するためのプロセスにある。本発明による少なくとも１種のグラフトポリマーを得るためのプロセスにおいて、少なくとも１種のモノマー（Ｂ１）及び任意選択的に少なくとも１種の更なるモノマー（Ｂ２）、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくはビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみの（Ｂ２）が、少なくとも１種のブロックコポリマー主鎖（Ａ）の存在下に重合される。
【０２８２】
したがって、本発明のグラフトポリマーは、ＰＡＧ－エステル／ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの２つの構造の定義により上に定義したポリマー主鎖（Ａ）を使用し、以下に示すモノマーを所与の量で使用してラジカル重合させることによってポリマー側鎖（Ｂ）をポリマー主鎖に結合させることにより調製される：
（Ｂ１）少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）を３０～１００重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対する）、好ましくは６０～１００重量％、より好ましくは８０～１００重量％及び、
（Ｂ２）更なるモノマー（Ｂ２）としての少なくとも１種の任意選択的な少なくとも１種の更なるモノマー（Ｂ２）、好ましくはＢ２ａモノマーのみ、より好ましくはビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみを０～７０重量％（（Ｂ１）及び（Ｂ２）の総和に対する）、好ましくは０～４０重量％、より好ましくは０～２０重量％。
【０２８３】
ポリエチレングリコール－ポリマー主鎖などのポリマー主鎖がポリマー側鎖によってグラフトされるグラフトプロセス自体は、原則として、当業者に知られていることに留意されたい。これに関連する当業者に知られている任意のプロセスを、原則として、本発明に採用することができる。
【０２８４】
本発明のプロセスにおいて、ポリマー側鎖（Ｂ）は、好ましくはラジカル重合により得られる。

【０２８５】
ラジカル重合自体も当業者に知られている。当業者はまた、本発明のプロセスをラジカル形成性初期（Ｃ）及び／又は少なくとも１種の溶媒（Ｄ）の存在下に実施できることを理解している。当業者は各構成成分自体も理解している。
【０２８６】
本発明に関連して使用される「ラジカル重合」は、フリーラジカル重合以外に、精密ラジカル重合などのその変形も含む。好適な制御機構は、ＲＡＦＴ、ＮＭＰ又はＡＴＲＰであり、これらはそれぞれ、好適な制御剤と共に当業者に知られている。
【０２８７】
更に好ましくは、本発明によるプロセスは、ポリマー側鎖（Ｂ）を得ることを目的として、少なくとも１種のＰＡＧ－エステル主鎖（Ａ）と、フリーラジカル形成性開始剤（Ｃ）と、所望により、構成成分（Ａ）、（Ｂ１）、任意選択的な（Ｂ２）及び（Ｃ）の総和を基準として５０重量％以下の少なくとも１種の有機溶媒（Ｄ）と、の存在下において、ビニルエステルから、好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから選択され、最も好ましくは酢酸ビニルである少なくとも１種のモノマー（Ｂ１）と、モノマーＢ１と重合可能なオレフィン性不飽和モノマーから選択され、好ましくはモノマーＢ２ａから選択され、より好ましくはＮ－ビニルラクタムであり、より好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみである、任意選択的な１種又は複数種の更なるモノマー（Ｂ２）とを、開始剤（Ｃ）の分解半減期が４０～５００分となる平均重合温度で、反応混合物中の、未変換のグラフトモノマー（Ｂ１）及び任意選択的な（Ｂ２）及び開始剤（Ｃ）の割合が、ＰＡＧ－エステル主鎖（Ａ）に対し常に定量的に不足した状態に維持されるような形で重合させることを含む、方法により実施される。
【０２８８】
（（フリー）ラジカル形成性）開始剤（Ｃ）の量は、一般に知られている任意の量とすることができるが、好ましくは、各場合におけるポリマー側鎖（Ｂ）を基準として０．１～５重量％，特に０．３～３．５重量％である。
【０２８９】
本発明によるプロセスの場合、好ましくは、平均重合温度で存在するラジカルの定常状態濃度は実質的に一定であり、グラフトモノマー（Ｂ１）又は（Ｂ２）は、反応混合物中に、常時低濃度（例えば、５重量％以下）でしか存在しない。それにより、反応を制御することが可能になり、グラフトポリマーを、所望の低い多分散度で制御下に調製することができる。
【０２９０】
重合温度の開始時点から多量の又は全量のモノマーを存在させながら、確実に安全に温度制御するためには、温度制御するための追加の効率的な手段を用いことが賢明であり、したがって好ましい。これは、外部又は内部冷却によって実施することができ；このような冷却は、熱交換器などの内部又は外部冷却器によるか、又は溶媒若しくは溶媒混合物の沸点で操作を行う場合は還流冷却器を使用して実施することができる。
【０２９１】
ラジカル濃度及び利用可能な重合性モノマーの量を制御すれば、温度の少なくとも一部は重合反応の生長によって制御されるため、ラジカル及びモノマーを常に低濃度に維持すればこのような温度制御は重要な問題にならない可能性もある。但し、重合を実施する規模に応じて、規模がより大きければその重要性ははるかに高くなる。
【０２９２】
言うまでもなく、重合混合物の表面に対する体積の比が非常に高くなるのに十分なほど、規模が大きくなった場合は、重合反応の規模に応じて、上に説明したこのような追加の冷却が必要となる場合もある。しかしながら、これは、商業規模の重合を行う当業者に一般に知られており、したがって、要求に適合させることが可能である。
【０２９３】

「平均重合温度」という用語は、本明細書においては、プロセスが実質的に等温であるが、反応の発熱性により温度変動があり得、好ましくは＋／－１０℃の範囲内、より好ましくは＋／－５℃の範囲内に維持されることを意味することを意図している。

【０２９４】

本発明によれば、平均重合温度における（ラジカル形成性）開始剤（Ｃ）の分解半減期は、４０～５００分、好ましくは５０～４００分、より好ましくは６０～３００分とすることが必要である。

【０２９５】

本発明によれば、開始剤（Ｃ）並びにグラフトモノマー（Ｂ２）及び／又は（Ｂ２）は、有利には、未分解の開始剤並びにグラフトモノマー（Ｂ１）及び／又は（Ｂ２）が反応混合物中に実質的に一定の低い濃度で存在するように添加される。反応混合物全体における未分解の開始剤の割合は、モノマー添加時に計量添加された開始剤の総量を基準として、好ましくは≦１５重量％、特に≦１０重量％である。

【０２９６】

平均重合温度は、適切には５０～１４０℃の範囲、好ましくは６０～１２０℃の範囲、より好ましくは６５～１１０℃の範囲にある。

【０２９７】

５０～１４０℃の温度範囲における分解半減期が２０～５００分である好適な開始剤（Ｃ）の例を以下に示す：

－　ｔｅｒｔ－Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$－アルキルヒドロペルオキシド及びｔｅｒｔ－（Ｃ$_9$～Ｃ$_{12}$－アラルキル）ヒドロペルオキシド、例えば、過酢酸ｔｅｒｔ－ブチル、モノペルオキシマレイン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシイソ酪酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオヘプタン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオデカン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－アミル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－アミル、ペルオキシネオデカン酸ｔｅｒｔ－アミル、ペルオキシネオデカン酸１，１，３，３－テトラメチルブチル、ペルオキシネオデカン酸クミル、ペルオキシ安息香酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ安息香酸ｔｅｒｔ－アミル及びジペルオキシフタル酸ジ－ｔｅｒｔ－ブチルのＯ－Ｃ$_2$～Ｃ$_{12}$－アシル化誘導体；

－　ｔｅｒｔ－Ｃ$_8$～Ｃ$_{14}$－アルキレンビスペルオキシド、例えば、２，５－ジメチル－２，５－ジ（２－エチルヘキサノイルペルオキシ）ヘキサン、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン及び１，３－ジ（２－ネオデカノイルペルオキシイソプロピル）ベンゼンのジ－Ｏ－Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$－アシル化誘導体；

－　ジ（Ｃ$_2$～Ｃ$_{12}$－アルカノイル）及びジベンゾイルペルオキシド、例えば、ジアセチルペルオキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジコハク酸ペルオキシド、ジカプリロイルペルオキシド、ジ（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）ペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ（４－メチルベンゾイル）ペルオキシド、ジ（４－クロロベンゾイル）ペルオキシド及びジ（２，４－ジクロロベンゾイル）ペルオキシド；

－　ペルオキシ（Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$－アルキル）炭酸ｔｅｒｔ－Ｃ$_4$～Ｃ$_5$－アルキル、例えば、ペルオキシ（２－エチルヘキシル）炭酸ｔｅｒｔ－アミル；

－　ペルオキシ二炭酸ジ（Ｃ$_2$～Ｃ$_{12}$－アルキル）、例えば、ペルオキシ二炭酸ジ（ｎ－ブチル）及びペルオキシ二炭酸ジ（２－エチルヘキシル）。

【０２９８】

平均重合温度に応じた、特に好適な開始剤（Ｃ）の例は以下の通りである：

－　平均重合温度５０～６０℃：

ペルオキシネオヘプタン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオデカン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－アミル、ペルオキシネオデカン酸ｔｅｒｔ－アミル、ペルオキシネオデカン酸１，１，３，３－テトラメチルブチル、ペルオキシネオデカン酸ク

ミル、１，３－ジ（２－ネオデカノイルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、ペルオキシジ炭酸ジ（ｎ－ブチル）及びペルオキシジ炭酸ジ（２－エチルヘキシル）；
－　平均重合温度６０～７０℃：
ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオヘプタン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオデカン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－アミル及びジ（２、４－ジクロロベンゾイル）ペルオキシド；
－　平均重合温度７０～８０℃：
ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシネオヘプタン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－アミル、過酸化ジプロピオニル、過酸化ジカプリロイル、過酸化ジデカノイル、過酸化ジラウロイル、過酸化ジ（２，４－ジクロロベンゾイル）及び２，５－ジメチル－２，５－ジ（２－エチルヘキサノイルペルオキシ）ヘキサン；
－　平均重合温度８０～９０℃：
ペルオキシイソ酪酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－アミル、過酸化ジプロピオニル、過酸化ジカプリロイル、過酸化ジデカノイル、過酸化ジラウロイル、過酸化ジ（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）、過酸化ジベンゾイル及び過酸化ジ（４－メチルベンゾイル）；
－　平均重合温度９０～１００℃：
ペルオキシイソ酪酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル、モノペルオキシマレイン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－アミル、過酸化ジベンゾイル及び過酸化ジ（４－メチルベンゾイル）；
－　平均重合温度１００～１１０℃：
モノペルオキシマレイン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシイソ酪酸ｔｅｒｔ－ブチル及びペルオキシ（２－エチルヘキシル）炭酸ｔｅｒｔ－アミル；
－　平均重合温度１１０～１２０℃：
モノペルオキシマレイン酸ｔｅｒｔ－ブチル、ペルオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル及びペルオキシ（２－エチルヘキシル）炭酸ｔｅｒｔ－アミル。
【０２９９】
好ましい開始剤（Ｃ）は、ｔｅｒｔ－Ｃ$_4$～Ｃ$_5$－アルキルヒドロペルオキシドのＯ－Ｃ$_4$～Ｃ$_{12}$－アシル化誘導体、特に好ましくはペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－ブチル及びペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチルである。
【０３００】
特に有利な重合条件は、開始剤（Ｃ）及び重合温度を正確に調整することによって容易に設定することができる。例えば、ペルオキシピバル酸ｔｅｒｔ－ブチルを使用した場合の好ましい平均重合温度は６０～８０℃であり、ペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチルの場合は８０～１００℃である。
【０３０１】
本発明の重合反応は、好ましくは少量である、有機溶媒（Ｄ）の存在下に実施することができる。当然のことながら、異なる溶媒（Ｄ）の混合物を使用することも可能である。水溶性又は水混和性溶媒を使用することが好ましい。
【０３０２】
溶媒（Ｄ）が希釈剤として使用される場合は、概して、各場合における構成成分（Ａ）、（Ｂ１）、任意選択的な（Ｂ２）及び（Ｃ）の総和を基準として、１～４０重量％、好ましくは１～３５重量％、より好ましくは１．５～３０重量％、最も好ましくは２～２５重量％で使用される。
【０３０３】
好適な溶媒（Ｄ）の例としては、以下に示すものが挙げられる：
－　一価アルコール、好ましくは脂肪族Ｃ$_1$～Ｃ$_{16}$－アルコール、より好ましくは脂肪族Ｃ$_2$～Ｃ$_{12}$－アルコール、最も好ましくはＣ$_2$～Ｃ$_4$－アルコール、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ｓｅｃ－ブタノール及びｔｅｒｔ

－ブタノール；
－　多価アルコール、好ましくはC_2～C_{10}－ジオール、より好ましくはC_2～C_6－ジオール、最も好ましくはC_2～C_4－アルキレングリコール、例えば、エチレングリコール、１，２－プロピレングリコール及び１，３－プロピレングリコール；
－　アルキレングリコールエーテル、好ましくは、アルキレングリコールモノ（C_1～C_{12}－アルキル）エーテル及びアルキレングリコールジ（C_1～C_6－アルキル）エーテル、より好ましくは、アルキレングリコールモノ－及びジ（C_1～C_2－アルキル）エーテル、最も好ましくは、アルキレングリコールモノ（C_1～C_2－アルキル）エーテル、例えば、エチレングリコールモノメチル及び－エチルエーテル並びにプロピレングリコールモノメチル及び－エチルエーテル；
－　ポリアルキレングリコール、好ましくは２～２０個のC_2～C_4－アルキレングリコール単位を有するポリ（C_2～C_4－アルキレン）グリコール、より好ましくは２～２０個のエチレングリコール単位を有するポリエチレングリコール及び２～１０個のプロピレングリコール単位を有するポリプロピレングリコール、最も好ましくは２～１５個のエチレングリコール単位を有するポリエチレングリコール及び２～４個のプロピレングリコール単位を有するポリプロピレングリコール、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコール；
－　ポリアルキレングリコールモノエーテル、好ましくは２～２０個のアルキレングリコール単位を有するポリ（C_2～C_4－アルキレン）グリコールモノ（C_1～C_{25}－アルキル）エーテル、より好ましくは２～２０個のアルキレングリコール単位を有するポリ（C_2～C_4－アルキレン）グリコールモノ（C_1～C_{20}－アルキル）エーテル、最も好ましくは３～２０個のアルキレングリコール単位を有するポリ（C_2～C_3－アルキレン）グリコールモノ（C_1～C_{16}－アルキル）エーテル；
－　カルボン酸エステル、好ましくはC_1～C_6－カルボン酸のC_1～C_8－アルキルエステル、より好ましくはC_1～C_3－カルボン酸のC_1～C_4－アルキルエステル、最も好ましくはC_2～C_3－カルボン酸のC_2～C_4－アルキルエステル、例えば、酢酸エチル及びプロピオン酸エチル；
－　好ましくは３～１０個の炭素原子を有する脂肪族ケトン、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン及びシクロヘキサノン；
－　環状エーテル、特にテトラヒドロフラン及びジオキサン。

【０３０４】
溶媒（Ｄ）は、有利には、本発明のグラフトポリマーを（例えば、洗浄及び清掃用組成物用として）配合する際にも使用される溶媒であり、したがって、重合生成物中に残留してもよい。

【０３０５】
このような溶媒の好ましい例は、２～１５個のエチレングリコール単位を有するポリエチレングリコール、２～６個のプロピレングリコール単位を有するポリプロピレングリコール、特にC_6～C_8－アルコールのアルコキシ化物（アルキレングリコールモノアルキルエーテル及びポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル）である。

【０３０６】
本明細書においては、分岐度の高いC_8～C_{16}－アルコールのアルコキシ化物が特に好ましく、それにより、４０～７０℃で自由流動性を有し、ポリマー含有量が非常に低いポリマー混合物を、比較的低い粘度で配合することが可能になる。アルコールのアルキル鎖中及び／又はポリアルコキシレート部分（少なくとも１種のプロピレンオキシド、ブチレンオキシド又はイソブチレンオキシド単位を共重合させたもの）内に分岐が存在してもよい。このようなアルコキシ化物の特に好適な例は、１～１５ｍｏｌのエチレンオキシドでアルコキシ化された２－エチルヘキサノール又は２－プロピルヘプタノール、１～１５ｍｏｌのエチレンオキシド及び１～３ｍｏｌのプロピレンオキシドでアルコキシ化されたC_{13}／C_{15}オキソアルコール又はC_{12}／C_{14}若しくはC_{16}／C_{18}脂肪アルコールであり、１～１５ｍｏｌのエチレンオキシド及び１～３ｍｏｌのプロピレンオキシドで

アルコキシ化された２－プロピルヘプタノールが好ましい。

【０３０７】

一実施形態において、使用される溶媒（Ｄ）は水のみであり、ラジカル開始剤は本明細書において後に開示する少量の有機溶媒に溶解させる。

【０３０８】

他の実施形態において、重合は、本明細書において後に開示するラジカル開始剤の導入に必要な溶媒のみを使用することを除いて、溶媒（Ｄ）を使用せずに実施される。

【０３０９】

少量の有機溶媒を使用してもよく、好ましくは、例えば、水には溶解しないが、この種の有機溶媒にのみ妥当な程度で溶解し得るラジカル開始剤並びにグラフトモノマー（Ｂ１）及び／又は（Ｂ２）を導入するために使用される。好適な有機溶媒は、イソプロパノール、エタノール、１，２－プロパンジオール及び／若しくはトリプロピレングリコール並びに／又は他の好適なアルコール、又はかなり安価であり、大規模使用に利用可能な１－メトキシ－２－プロパノールのような有機溶媒、又は酢酸エチル、メチルエチルケトンのような溶媒その他同種のものとすることができ、イソプロパノール、１，２－プロパンジオール、１－メトキシ－２－プロパノール、酢酸エチル及び／又はトリプロピレングリコールが好ましい共溶媒であり、酢酸エチル及びトリプロピレングリコールが更に好ましく、好ましくは、反応には、ラジカル開始剤並びに／又はグラフトモノマー（Ｂ１）及び／若しくは（Ｂ２）の溶媒としてのみ、可能な限り少量で導入され、好ましくはラジカル開始剤のみのために導入される。

【０３１０】

このように、アルコール又は他の有機溶媒の総量を水と比較して少なくする場合、この種の有機溶媒は、最終ポリマー中に残留してもよく、好ましくは、溶媒全体の総量を基準として１重量パーセント未満、好ましくは０．５重量パーセント未満、より好ましくは０．１重量パーセント未満残留してもよい。

【０３１１】

大気圧下における沸点が１１０℃未満の溶媒の場合、このような溶媒は、高温若しくは真空蒸留又は蒸気若しくは窒素などの気体によるストリッピング、好ましくは水蒸気によるストリッピングにより、全て常圧で又は減圧下で、部分的に又は基本的に完全に除去することができ、一方、沸点がより高い溶媒は、通常、得られたポリマー生成物中に留まることになる。したがって、１－メトキシ－２－プロパノール、１，２－プロパンジオール及びトリプロピレングリコールのような溶媒は、ポリマー生成物中に留まることになり、したがって、これらの量は、ラジカル開始剤を可能な限り高濃度で使用することによって可能な限り最小限に抑える必要がある。

【０３１２】

ラジカル開始剤は、好ましくは、上に述べた溶媒のうちの１種の高濃度溶液の形態で使用される。言うまでもなく、濃度はラジカル開始剤の溶解度に依存する。この濃度は、重合反応に導入される有機溶媒を可能な限り少なくできるように、可能な限り高くすることが好ましい。

【０３１３】

最も好ましい実施形態において、使用される溶媒（Ｄ）は水のみであり、ラジカル開始剤は本明細書において後に開示する少量の有機溶媒に溶解させる。本発明によるプロセスにおいて、ＰＡＧ－エステル主鎖（Ａ）、グラフトモノマー（Ｂ１）及び任意選択的な（Ｂ２）、開始剤（Ｃ）及び適切であれば溶媒（Ｄ）は、通常、反応器内で選択された平均重合温度に加熱される。

【０３１４】

本発明によれば、重合は、反応器内に常時過剰のポリマー主鎖（Ａ）及び形成されたグラフトポリマー（Ｂ）が存在するように実施される。ポリマー対グラフトされていないモノマー及び開始剤の定量的な比は、概して≧１０：１、好ましくは≧１５：１、より好ましくは≧２０：１である。

【０３１５】
本発明による重合プロセスは、原則として様々な種類の反応器で実施することができる。
【０３１６】
使用される反応器は、好ましくは撹拌槽であり、ここにまず最初にポリマー主鎖（Ａ）の全部又は一部が、適切であればグラフトモノマー（Ｂ１）及び（Ｂ２）、開始剤（Ｃ）並びに溶媒（Ｄ）の一部、概して、具体的な総量の１５重量％までと一緒に投入され、重合温度に加熱され、（Ｂ）、（Ｃ）及び適切であれば（Ｄ）の残量のが、好ましくは別々に計量添加される。（Ｂ）、（Ｃ）及び適切であれば（Ｄ）の残量は、好ましくは≧２時間、より好ましくは≧４時間、最も好ましくは≧５時間の期間をかけて計量添加される。
【０３１７】
モノマーＢ１を超えて及び／又は１種を超えるモノマーＢ２が使用される場合、この種のモノマーは、いずれかのモノマーの１又は複数の混合物のいずれかとして、例えば、全てのビニルエステルを一つの混合物とし、全てのモノマーＢ２を他の混合物として添加することができ；このような異なる混合物は、同じ又は異なる時間枠内で、好ましくは並行して添加することができる。
【０３１８】
特に好ましい、その変形形態である実質的に無溶媒のプロセスにおいては、ポリマー主鎖（Ａ）の全量が最初に溶融物として投入され、グラフトモノマー（Ｂ１）及び適切であれば（Ｂ２）と、これに加えて、好ましくは溶媒（Ｄ）の１種の１０～５０重量％溶液の形態で存在する開始剤（Ｃ）とが計量添加され、温度は、選択された平均重合温度が、重合中、とりわけ＋／－１０℃の範囲、特に＋／－５℃の範囲内に維持されるように制御される。
【０３１９】
更なる特に好ましい変形形態である低溶媒プロセスにおける手順は、反応混合物の粘度を制限するために重合時に溶媒（Ｄ）が計量添加されることを除いて、上に述べた通りである。重合が進行した後段の時点で初めて溶媒の計量添加を開始することも、又は少量ずつ添加することも可能である。
【０３２０】
重合は、標準圧力又は減圧若しくは高圧下に影響を受けることができる。選択された圧力において、使用されるモノマー（Ｂ１）若しくは（Ｂ２）又は任意の希釈剤（Ｄ）の沸点を超えている場合、重合は還流冷却しながら実施される。
【０３２１】
本重合反応の後に後重合プロセスステップを追加することができる。そのために、更なる量の開始剤（溶媒中に溶解されている）を０．５時間超且つ最長３時間、好ましくは約１～２時間、より好ましくは約１時間の期間にわたり添加することができ、ラジカル開始剤及びその開始剤用の溶媒は、典型的には、且つ好ましくは、本重合反応の溶媒と同一である。言うまでもなく、異なるラジカル開始剤及び／又は異なる溶媒を使用することもできる。
【０３２２】
後重合と本重合との間に一定の期間を置いて、本重合反応を進行させたままにし、その後、更なるラジカル開始剤の添加を開始することにより後重合反応を開始させることができる。
【０３２３】
後重合プロセスステップの温度は、本重合反応と同じであってもよいし（本発明においてはこれが好ましい）、又は上昇させてもよい。上昇させる場合は、通常、約５～４０℃、好ましくは１０～２０℃高くすることができる。
【０３２４】
大気圧下における沸点が約１１０℃未満の溶媒の場合、このような溶媒は、高温若しくは真空蒸留又は蒸気若しくは窒素などの気体によるストリッピング、好ましくは水蒸気に

よるストリッピングにより、全て常圧で又は減圧下で、部分的に又は基本的に完全に除去することができ、一方、沸点がより高い溶媒は、通常、得られたポリマー生成物中に留まることになる。したがって、このような高沸点溶媒は、通常、ポリマー生成物中に留まることになり、したがってその量は、例えば、ラジカル開始剤濃度を可能な限り高濃度にし、重合時間をより長くし、後重合反応ステップを行うなどして、可能な限り最小限に抑える必要がある。

【０３２５】

本発明のグラフトポリマーは、濃縮又は乾燥手段に付すことができる。得られたグラフトポリマー溶液は、溶媒の一部を除去して固体ポリマー濃度を増加させることによって濃縮することができる。これは、高温又は真空蒸留などの蒸留プロセスを所望の固体含有量に達するまで実施することにより達成することができる。この種のプロセスは、精製ステップと組み合わせることができ、その場合は、得られたグラフトポリマー溶液から所望の量の溶媒を除去することによって、揮発性溶媒及び／又は未反応の揮発性モノマーなどの揮発性構成成分の一部又は全部を除去することにより、精製される。

【０３２６】

本重合及び任意選択的な後重合ステップ並びに任意選択的な精製ステップの後に、グラフトポリマー溶液を、乾燥手段、例えば、回転ドラム乾燥（ｒｏｌｌｅｒ－ｄｒｕｍ ｄｒｙｉｎｇ）、噴霧乾燥、真空乾燥又は凍結乾燥、好ましくは、主にコスト面の理由から、噴霧乾燥に付すことにより、グラフトポリマー溶液を濃縮又は乾燥させることもできる。このような乾燥プロセスはまた、凝集プロセス、例えば、噴霧凝集（ｓｐｒａｙ－ａｇｇｌｏｍｅｒａｔｉｏｎ）又は流動床乾燥機による乾燥と組み合わせることもできる。

【０３２７】

ＰＡＧ－エステルをベースとするグラフトポリマー／ポリアルキレンオキシドポリマーのポリマー主鎖としての用途

原則として、本発明のグラフトポリマーは、同一又は非常に類似した組成を有する（ポリマー主鎖及びグラフトされたモノマーの量という点で、特に、グラフトされたモノマーの種類及び量が、従来のＰＥＧ又はＰＥＧ以外のＰＡＧをベースとするグラフトポリマーと類似しているか又は同等であるか又はそれどころかほぼ同一である）従来のグラフトポリマーと置き換えて、任意の用途に使用することができる。このような用途の例を以下に示す：

【０３２８】

化粧料、パーソナルケア

この種の組成物及び配合物としては、シャンプー、ローション、ジェル、スプレー、石鹸、メークアップ用パウダー、口紅、ヘアスプレーが挙げられる。

【０３２９】

技術的用途

この種の組成物及び配合物としては、任意の種類の接着剤、非水系及び好ましくは水系の液体配合物又は固形配合物、典型的には固体又は液体を他の液体又は固体中に分散させることが必要とされる、油田用途や自動車用途などにおける任意の種類の分散物中の分散剤としての使用が挙げられる。

【０３３０】

ラッカー、塗料及び着色剤配合物

この種の組成物及び配合物としては、非水系及び好ましくは水系のラッカー並びに着色剤、塗料、仕上げ剤が挙げられる。

【０３３１】

農業用配合物

この種の組成物及び配合物としては、液体又は固体環境中に農芸化学的活性物質を含む配合物及び組成物が挙げられる。

【０３３２】

香料配合物

この種の組成物及び配合物としては、液体又は固体組成物中に、その香りのプロファイルを長時間にわたり維持するために、香料が均一に分散するように及び／又はその安定性が保持されるように溶解又は分散させる配合物が挙げられ；香料を経時的に放出する組成物、例えば、長時間放出する又は遅れて放出する配合物も包含される。

【０３３３】

したがって、本発明の他の主題は、グラフトポリマーの、布地ケア及びホームケア製品中における使用、化粧用及びパーソナルケア配合物中における使用、原油用エマルジョンブレーカーとしての使用、インクジェットインク用顔料分散体などの技術用途における使用、電気メッキ用配合物中における使用、セメント系組成物中における使用、農芸化学的配合物中における、例えば、分散剤、結晶成長抑制剤及び／又は可溶化剤としての使用、ラッカー及び着色剤配合物中における使用、好ましくは、農芸化学的組成物及び洗浄用組成物並びに布地ケア及びホームケア製品中における使用、特に、油性及び脂肪性汚れの除去を向上するための、粘土などの固体汚れを除去するための、布地表面の黒ずみ汚れを防止するための、並びに／又はスケール防止剤のための、好ましくは、洗濯用洗剤配合物及び／又は食器洗浄用洗剤配合物であり、より好ましくは液体洗濯用洗剤配合物及び／又は液体食器手洗い洗浄用洗剤配合物である、洗浄用組成物中における使用、或いは、特に、農芸化学的組成物中に、分散剤、結晶成長抑制剤及び／又は可溶化剤として使用するための使用にある。

【０３３４】

したがって本発明の他の主題は、上に定義した少なくとも１種のグラフトポリマーを含む、洗浄用組成物、布地ケア及びホームケア製品、業務用清掃用製品、化粧品又はパーソナルケア製品、原油用エマルジョンブレーカーなどの油田用配合物、インクジェットインク用顔料分散体及びグラフトポリマーを含有するインク、電気メッキ製品、セメント系組成物、ラッカー又は塗料並びに農芸化学的配合物用分散剤にある。

【０３３５】

好ましい実施形態において、これは、上に定義した少なくとも１種のグラフトポリマーを含む洗浄用組成物並びに／又は布地ケア及びホームケア製品並びに／又は業務用清掃用製品である。特にこれは、油性及び脂肪性汚れの除去を向上するための洗浄用組成物、好ましくは、洗濯用洗剤配合物及び／又は食器手洗い洗浄用洗剤配合物、より好ましくは液体洗濯用洗剤配合物及び／又は液体食器手洗い洗浄用洗剤配合物である。

【０３３６】

一実施形態において、本発明において同じく好ましくは、洗浄用組成物は更に（上に定義した少なくとも１種のグラフトポリマー以外に）、少なくとも１種の、好ましくは、リパーゼ、ヒドロラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼのうちの１種又は複数種並びに上に示した種類のうちの少なくとも２種の組合せから選択される、酵素を含む。

【０３３７】

したがって、本発明の他の主題は、上に定義した少なくとも１種のグラフトポリマーを含む布地ケア及びホームケア製品並びに業務用（Ｉ＆Ｉ）清掃用製品などの洗浄用組成物、特に、油性及び／又は脂肪性汚れを除去するための洗浄用組成物にある。

【０３３８】

本明細書に記載する少なくとも１種のグラフトポリマーは、前記本発明の洗浄用組成物中に、こうした組成物の総重量に対し０．１～１０、好ましくは約０．２５％～５％、より好ましくは約０．５％～約３％、最も好ましくは約１％～約３％の濃度で存在し、このような洗浄用組成物は、約１重量％～約７０重量％の界面活性剤系を更に含んでいてもよく、好ましくはこれを更に含む。

【０３３９】

好ましくは、こうした本発明の洗浄用組成物は、布地ケア及びホームケア製品又は業務用（Ｉ＆Ｉ）清掃用製品、好ましくは、布地ケア及びホームケア製品、より好ましくは、

少なくとも１種の本発明のポリマーを含み、任意選択的に少なくとも１種の界面活性剤又は界面活性剤系を更に含み、汚れの除去、分散及び／若しくは乳化を向上させ、並びに／又は被処理面を改質する及び／若しくは被処理面の白度を維持する、洗濯用洗剤又は食器手洗い洗浄用洗剤である。

【０３４０】

更に好ましくは、少なくとも１種の本発明のグラフトポリマーを含み、任意選択的に少なくとも１種の界面活性剤又は界面活性剤系を更に含む本発明の洗浄用組成物は、洗濯及び食器手洗い洗浄用途の中でも一次洗浄（すなわち、汚れの除去）を目的とするものであり、更に具体的には、布地及び食器の汚れなどの油性及び脂肪性汚れの除去を目的とするものであり、これらは更に、リパーゼ、ヒドロラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼ並びに上述の種類の酵素うち少なくとも２種の組合せからなる一覧から選択される少なくとも１種の酵素を含むことができる。

【０３４１】

本明細書に記載する少なくとも１種のグラフトポリマー及び／又は上に詳述した本発明のプロセスにより得られた若しくは得ることができる少なくとも１種のグラフトポリマーは、前記本発明の組成物及び製品中に、それぞれこの種の組成物又は製品の総重量に対する重量％で、約０．０５％～約２０％、好ましくは０．０５～１０％、より好ましくは約０．１％～８％、更に好ましくは約０．２％～約６％、一層好ましくは約０．２％～約４％の濃度で、最も好ましくは最大２％の量で存在し、更に、言及した下限値のいずれか及び上限値のいずれか及びその間のあらゆる数値を選択することにより生成するあらゆる範囲も含み；この組成物又は製品は、更に界面活性剤系を、組成物又は製品の約１重量％～約７０重量％で含むことができ、好ましくは含む。

【０３４２】

更に好ましくは、上に詳述した少なくとも１種の本発明のグラフトポリマー及び／又は上に詳述した本発明のプロセスにより得られた若しくは得ることができる少なくとも１種のグラフトポリマーを、上の段落で規定した量で含み、任意選択的に少なくとも１種の界面活性剤又は界面活性剤系を、組成物又は製品の約１重量％～約７０重量％の量で更に含む、本明細書において上に詳述した本発明の組成物又は製品は、洗濯用途において一次洗浄（すなわち、汚れの除去）を行うためのものであり、更に、リパーゼ、ヒドロラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、マンナナーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、キシラナーゼ、デオキシリボヌクレアーゼ、ディスパーシン（ｄｉｓｐｅｒｓｉｎ）、ペクチナーゼ、オキシドレダクターゼ、クチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼから選択される少なくとも１種の酵素、より好ましくは、上述の種類のうち少なくとも２種を含むことができる。

【０３４３】

本発明の一実施形態において、本発明のグラフトポリマーは、粒子状の汚れ並びに／又は油性及び脂肪性汚れの除去に加えて、好ましくは洗濯物のケアにおける白度維持のために用いることができる。他の好ましい実施形態において、本発明のグラフトポリマーは、布地の黒ずみ汚れを低減するため（黒ずみ汚れ防止）に使用することができる。

【０３４４】

好ましい一実施形態において、本発明の洗浄用組成物は、液体又は固形洗濯用洗剤組成物である。

【０３４５】

他の好ましい実施形態において、本発明の洗浄用組成物は、食器手洗い洗浄用又は自動食器洗浄機用の液体又は固形（例えば、粉末又は錠剤／単位用量）洗剤組成物、好ましくは液体食器手洗い洗浄用洗剤組成物である。

【０３４６】

他の実施形態において、本発明の洗浄用組成物は、硬質木材、タイル、セラミック、プラスチック、皮革、金属、ガラスなどの様々な表面の洗浄に使用することができる硬質表

面洗浄用組成物である。

【０３４７】

他の実施形態において、洗浄用組成物は、シャンプー組成物、身体洗浄料、液体又は固形石鹸などの化粧品、パーソナルケア及びペットケア用組成物に使用されるように設計されている。

【０３４８】

一実施形態において、本発明のグラフトポリマーは、界面活性剤主剤としてのＣ１０～Ｃ１５アルキルベンゼンスルホン酸塩（ＬＡＳ）と、非イオン性、カチオン性、両性、両イオン性若しくは他のアニオン性界面活性剤又はこれらの混合物から選択される１種又は複数種の追加の界面活性剤とを含む界面活性剤系を含む、洗浄用組成物に利用することができる。

【０３４９】

更なる実施形態において、本発明のグラフトポリマーは、界面活性剤主剤としての１～５個のエトキシ単位を含むＣ８～Ｃ１８直鎖又は分枝アルキルエーテル硫酸エステル塩と、非イオン性、カチオン性、両性、両イオン性若しくは他のアニオン性界面活性剤又はこれらの混合物から選択される１種又は複数種の追加の界面活性剤とを含む、任意の種類の洗濯用洗剤などの洗浄用組成物に利用することができる。

【０３５０】

更なる実施形態において、本発明のグラフトポリマーは、界面活性剤主剤としての５～１０個のエトキシ単位を含むＣ１２～Ｃ１８アルキルエトキシレート界面活性剤と、アニオン性、カチオン性、両性、両イオン性若しくは他の非イオン性界面活性剤又はこれらの混合物から選択される１種又は複数種の追加の界面活性剤と、を含む、任意の種類の洗濯用洗剤などの洗浄用組成物に利用することができる。

【０３５１】

本発明の一実施形態において、本グラフトポリマーは、それぞれが少なくとも１種の界面活性剤、好ましくは少なくとも１種のアニオン性界面活性剤を更に含む、好ましくは洗濯用又は食器洗浄用配合物、より好ましくは、液体洗濯用又は食器手洗い洗浄用洗剤配合物などの洗浄用組成物の構成成分である。

【０３５２】

更なる実施形態において、本発明は、本明細書において上に記載したグラフトポリマーを含む組成物も包含し、このような組成物は、好ましくは洗剤組成物であり、このような組成物は、本明細書において後に開示する、好ましくは２－フェノキシエタノールからなる群から選択される抗菌剤を更に含み、より好ましくは、前記抗菌剤を、組成物の２ｐｐｍ～５重量％の範囲の量で含み；更に好ましくは、フェノキシエタノールを０．１～２％含む。

【０３５３】

更なる実施形態において、本発明はまた、水性組成物を微生物による汚染又は増殖から保護する方法も包含し、このような組成物は、本明細書において上に記載したグラフトポリマーを含み、このような組成物は、好ましくは洗剤組成物であり、このような方法は、本明細書において後に開示する本開示の抗菌剤から選択される少なくとも１種の抗菌剤を添加することを含み、このような抗菌剤は、好ましくは２－フェノキシエタノールである。

【０３５４】

更なる実施形態において、本発明はまた、組成物、好ましくは洗浄用組成物、より好ましくは液体洗濯用洗剤組成物又は液体食器手洗い用組成物、更に好ましくは液体洗濯用洗剤組成物又は液体洗濯用柔軟剤組成物も包含し、このような組成物は、それぞれ本明細書において上に記載したグラフトポリマー及び／又はポリマー主鎖を含み、このような組成物は、４，４'－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテルを、それぞれ組成物の重量に対し、０．００１～３％、好ましくは０．００２～１％、より好ましくは０．０１～０．６％の濃度で更に含む。

【０３５５】
更なる実施形態において、本発明はまた、布地を洗濯する又は硬質表面を洗浄する方法も包含し、この方法は、布地又は硬質表面を洗浄用組成物で、より好ましくは液体洗濯用洗剤組成物又は液体食器手洗い用組成物で、更に好ましくは液体洗濯用洗剤組成物又は液体洗濯用柔軟剤組成物で処理することを含み、このような組成物は、それぞれ本明細書において上に記載したグラフトポリマー及び／又はポリマー主鎖を含み、このような組成物は、４、４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテルを更に含む。
【０３５６】
これらの実施形態における追加の界面活性剤剤及び更なる成分の選択は、用途及び所望の利益に依存し得る。
【０３５７】
洗浄用組成物、配合物及びその成分の説明
本明細書において使用される「洗浄用組成物」という語句は、汚れた材料の洗浄用に設計された組成物及び配合物を含む。そのような組成物及び配合物としては、任意の種類の汚れた材料又は表面を洗浄するために設計されたものが挙げられる。
【０３５８】
「業務用清掃」用組成物としては、業務用清掃で使用するために設計された清掃用組成物、例えば、タイル、カーペット、ＰＶＣ表面、木材表面、金属表面、ラッカー塗装面を含む任意の種類の表面用の硬質表面清掃剤などの、任意の種類の汚れた材料又は表面の清掃剤に使用するためのものが挙げられる。
【０３５９】
「布地ケア及びホームケア用組成物」としては、洗濯洗浄用組成物及び洗剤、布地柔軟化組成物、布地高機能化組成物、布地清涼化組成物、洗濯物予洗い用洗剤、洗濯物前処理剤、洗濯補助剤、スプレー製品、ドライクリーニング剤又は組成物、洗濯物濯ぎ用添加剤、洗浄用添加剤、濯ぎ後の布地処理剤、アイロン掛け補助剤、食器洗浄用組成物、硬質表面洗浄用組成物、単位用量配合物、遅延送達配合物、多孔質基材又は不織シートの上又は内部に含まれる洗剤並びに本明細書の教示を鑑みて当業者に明らかとなり得る他の好適な形態が挙げられるが、これらに限定されない。こうした組成物は、洗濯前処理剤、洗濯後処理剤として使用してもよく、又は、洗濯作業の濯ぎ又は洗浄サイクル中、好ましくは洗濯又は食器洗い作業の洗浄サイクル中に添加してもよい。
【０３６０】
本発明の洗浄用組成物は、任意の形態、即ち、液体形態；粉末、顆粒、凝集体、ペースト、錠剤、小袋、棒状体、ジェルなどの固形物；エマルジョン；２つ又は複数の区画を有する容器で送達される種類のもの；単相若しくは多相の単位用量；スプレー又は泡洗剤；湿潤ワイプシート（すなわち、洗浄用組成物を、Ｍａｃｋｅｙらによる米国特許第６，１２１，１６５号明細書に述べられているものなどの不織材料と組み合わせたもの）；使用者若しくは消費者が水で濡らして活性化させるドライワイプシート（すなわち、Ｆｏｗｌｅｒらによる米国特許第５，９８０，９３１号明細書に述べられているものなどの、洗浄用組成物を不織材料と組み合わせたもの）；その他の均質、不均質又は単相若しくは多相の洗浄用製品の形態とすることができる。
【０３６１】
本発明の液体洗浄用組成物は、好ましくは５０～１００００ｍＰａ・ｓの粘度を有し、液体食器手洗い洗浄用（ｍａｎｕａｌ　ｄｉｓｈ　ｗａｓｈ　ｃｌｅａｎｉｎｇ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ）組成物（又は液体食器手洗い洗浄用組成物（ｍａｎｕａｌ　“ｄｉｓｈ　ｗａｓｈ　ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ”））は、２０　１／ｓ及び２０℃で、好ましくは１００～１００００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは２００～５０００ｍＰａ・ｓ、最も好ましくは５００～３０００ｍＰａ・ｓの粘度を有し、液体洗濯洗浄用組成物は、２０　１／ｓ及び２０℃で、好ましくは５０～３０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは１００～１５００ｍＰａ・ｓ、最も好ましくは２００～１０００ｍＰａ・ｓの粘度を有する。
【０３６２】

本発明の液体洗浄用組成物は、任意の好適なｐＨ値を有し得る。好ましくは、組成物のｐＨは４～１４に調整される。より好ましくは、組成物は、６～１３、更に好ましくは６～１０、最も好ましくは７～９のｐＨを有する。組成物のｐＨは、当該技術分野において公知のｐＨ調整成分を使用して調整することができ、これは、２５℃の脱塩水中で製品濃度を１０％として測定したものである。例えば、ＮａＯＨを使用してもよく、ＮａＯＨの実際の重量％は変化し得、例えばｐＨ８．０などの所望のｐＨに整えることができる。本発明の一実施形態では、アミン類、好ましくはアルカノールアミン、より好ましくはトリエタノールアミンを使用することによって７を超えるｐＨに調整してもよい。

【０３６３】

布地ケア及びホームケア製品並びに業務用清掃用配合物など、より具体的には洗濯及び食器手洗い洗浄用洗剤などの洗浄用組成物は、当業者に公知である。それぞれの用途に関連する当業者に公知の任意の組成物などは、特にこうした組成物をその使用分野で使用する場合、少なくとも１種の本発明のポリマー、好ましくは少なくとも１種のポリマーをこうした組成物内で特定の性質を発現させるのに好適な量で含めることによって、本発明に関連させて使用することができる。

【０３６４】

本発明の一態様は、洗剤配合物、特に液体洗剤配合物、好ましくは濃縮液体洗剤配合物又は洗濯用の単回用量剤としての本発明のポリマーの使用にもある。

【０３６５】

本発明の洗浄用組成物は、洗浄補助剤（本明細書では「補助剤」と省略されることもある）を含有してもよく、好ましくはこれを含有し、こうした補助剤は、好ましくは上に定義された界面活性剤系に追加される。

【０３６６】

好適な洗浄補助剤としては、ビルダー、コビルダー、構造化剤又は増粘剤、粘土汚れ除去／再汚染防止剤、高分子汚れ放出剤、高分子分散剤などの分散剤、高分子油脂洗浄剤、可溶化剤、キレート剤、酵素、酵素安定化系、漂白化合物、漂白剤、漂白活性化剤、漂白触媒、蛍光増白剤、悪臭抑制剤、顔料、染料、乳白剤、色調補正剤、色移り防止剤、キレート剤、起泡促進剤、抑泡剤（消泡剤）、着色粒子（ｃｏｌｏｒ　ｓｐｅｃｋｌｅ）、銀製品手入れ剤、曇り防止及び／又は腐食抑制剤、アルカリ化剤、ｐＨ調整剤、ｐＨ緩衝剤、ヒドロトロープ剤、スクラブ粒子、抗菌剤、酸化防止剤、柔軟剤、担体、加工助剤、香料前駆体並びに香料が挙げられる。

【０３６７】

液体洗浄用組成物は、追加で、レオロジー制御／調整剤、皮膚軟化剤、保湿剤、皮膚若返り活性物質及び溶媒のうち少なくとも１種を含むことができ、好ましくはそれを含む。

【０３６８】

固形組成物は、追加で、充填剤、漂白剤、漂白活性化剤及び触媒材料のうち少なくとも１種を含むことができ、好ましくはこれを含む。

【０３６９】

この種の洗浄補助剤及び使用量の好適な例が、国際公開第９９／０５２４２号パンフレット、米国特許第５，５７６，２８２号明細書、米国特許第６，３０６，８１２Ｂ１号明細書及び米国特許第６，３２６，３４８Ｂ１号明細書に記載されている。

【０３７０】

当業者は、洗浄作用のある界面活性剤には、汚れた材料の洗浄、汚れの除去又は洗濯に有益な任意の界面活性剤又は界面活性剤混合物が包含されることを理解するであろう。

【０３７１】

したがって、布地ケア及びホームケア製品並びに業務用清掃用配合物など、より具体的には洗濯及び食器手洗い洗浄用洗剤などの本発明の洗浄用組成物は、好ましくは、上で説明し、後により詳細に説明する界面活性剤系を追加で含み、より好ましくは更に補助剤も含む。

【０３７２】

界面活性剤系は、１種の界面活性剤から、又はアニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、両性界面活性剤及びこれらの混合物から選択される界面活性剤の組合せから構成することができる。当業者らは、洗剤用界面活性剤系には、汚れた材料の洗浄、汚れの除去又は洗濯に有益な任意の界面活性剤又は界面活性剤混合物が包含されることを理解するであろう。

【０３７３】

本発明の洗浄用組成物は、好ましくは、界面活性剤系を、所望の洗浄性を付与するのに十分な量で含む。幾つかの実施形態において、洗浄用組成物は、界面活性剤系を、組成物の重量の約１％～約７０％含む。他の実施形態において、液体洗浄用組成物は、界面活性剤系を、組成物の重量の約２％～約６０％含む。更なる実施形態において、洗浄用組成物は、界面活性剤系を、組成物の重量の約５％～約３０％含む。界面活性剤系は、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両イオン性界面活性剤、両性界面活性剤、両性界面活性剤及びこれらの混合物から選択される、洗浄作用のある界面活性剤を含むことができる。

【０３７４】

（ａ）洗濯用組成物

洗濯用配合物において、アニオン性界面活性剤は、通常、こうした配合物に含まれる界面活性剤の中で、最大の圧倒的に高い割合を占める。したがって、好ましくは、洗濯に使用するための本発明の洗浄用組成物は、少なくとも１種のアニオン性界面活性剤と、任意選択的に、本明細書に記載する界面活性剤の種類のいずれかから、好ましくは非イオン性界面活性剤及び／又は両性界面活性剤及び／又は両イオン性界面活性剤及び／又はカチオン性界面活性剤から選択される更なる界面活性剤と、を含む。

【０３７５】

本発明の一実施形態において、本発明による洗濯用配合物は、少なくとも１種の酵素を更に含む。

【０３７６】

有用な酵素は、例えば、リパーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼ並びに上述の種類の少なくとも２種の組合せから選択される１種又は複数種の加水分解酵素である。

【０３７７】

この種の酵素は、洗浄に有効な量を提供するのに十分な水準で組み込むことができる。好ましい量は、活性酵素が本発明による洗剤組成物の０．００１重量％～５重量％の範囲となる量である。酵素と一緒に、例えば、カルシウムイオン、ホウ酸、ボロン酸、プロピレングリコール及び短鎖カルボン酸などの酵素安定化系も使用することができる。本発明に関連する短鎖カルボン酸は、１分子当たり１～３個の炭素原子を有するモノカルボン酸から、及び１分子当たり２～６個の炭素原子を有するジカルボン酸から選択される。好ましい例は、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、コハク酸、$HOOC(CH_2)_3COOH$、アジピン酸及び上に述べたものの少なくとも２種の混合物に加えて、それぞれのナトリウム及びカリウム塩である。

【０３７８】

好ましくは、この少なくとも１種の酵素は洗剤酵素である。

【０３７９】

一実施形態において、この酵素は、オキシドレダクターゼ（ＥＣ　１）、トランスフェラーゼ（ＥＣ　２）、ヒドロラーゼ（ＥＣ　３）、リアーゼ（ＥＣ　４）、イソメラーゼ（ＥＣ　５）又はリガーゼ（ＥＣ　６）に分類されるものである。このＥＣ番号の割り当ては、１９９３～１９９９年に出版された補遺を含む、国際生化学分子生物学連合（Ｎｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ　Ｃｏｍｍｉｔｔｅｅ　ｏｆ　ｔｈｅ　Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｕｎｉｏｎ　ｏｆ　Ｂｉｏｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　ａｎｄ　Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　Ｂｉｏｌｏｇｙ）の勧告による酵素命名法（Ｅｎｚｙｍｅ　Ｎｏｍｅｎｃｌａｔｕｒｅ，　Ｒ

ｅｃｏｍｍｅｎｄａｔｉｏｎｓ）（１９９２）に準ずる。好ましくは、酵素はヒドロラーゼ（ＥＣ　３）である。

【０３８０】

好ましい実施形態において、酵素は：
プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、マンナナーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、ペクチナーゼ、ラクターゼ、ペルオキシダーゼ、キシラナーゼ、クチナーゼ、ペクチン酸リアーゼ、ケラチナーゼ、レダクターゼ、オキシダーゼ、フェノールオキシダーゼ、リポキシゲナーゼ、リグニナーゼ、プルラナーゼ、タンナーゼ、ペントサナーゼ、マラナーゼ、ベータ－グルカナーゼ、アラビノシダーゼ、ヒアルロニダーゼ、コンドロイチナーゼ、ラッカーゼ、ヌクレアーゼ、デオキシリボヌクレアーゼ、ホスホジエステラーゼ、フィターゼ、カルボヒドラーゼ、ガラクタナーゼ、キサンタナーゼ、キシログルカナーゼ、オキシドレダクターゼ、ペルヒドロラーゼ、アミノペプチダーゼ、アスパラギナーゼ、カルボヒドラーゼ、カルボキシペプチダーゼ、カタラーゼ、キチナーゼ、シクロデキストリングリコシルトランスフェラーゼ、アルファ－ガラクトシダーゼ、ベータ－ガラクトシダーゼ、グルコアミラーゼ、アルファ－グルコシダーゼ、ベータ－グルコシダーゼ、インベルターゼ、リボヌクレアーゼ、トランスグルタミナーゼ、及びディスパーシン（ｄｉｓｐｅｒｓｉｎ）並びに上に述べた種類の少なくとも２種の組合せからなる群から選択される。より好ましくは、酵素は、プロテアーゼ、アミラーゼ、リパーゼ、セルラーゼ、マンナナーゼ、キシラナーゼ、デオキシリボヌクレアーゼ、ディスパーシン、ペクチナーゼ、オキシドレダクターゼ及びクチナーゼ並びに上に述べた種類の少なくとも２種の組合せからなる群から選択される。最も好ましくは、酵素は、プロテアーゼ、好ましくは、セリンプロテアーゼ、より好ましくは、サブチリシンプロテアーゼである。

【０３８１】

好ましくは、プロテアーゼは、欧州特許第１９２１１４７Ｂ１号明細書の配列番号２２との配列相同性が少なくとも９０％であり、アミノ酸置換Ｒ１０１Ｅ（ＢＰＮ残基の番号付けに従う）を有するプロテアーゼである。好ましくは、アミラーゼは、国際公開第２０２１０３２８８１Ａ１号パンフレットの配列番号５４との配列相同性が少なくとも９０％であるアミラーゼである。

【０３８２】

このような酵素は、本組成物に、有益な効果、好ましくは一次洗浄効果及び／又は黒ずみ汚れ防止若しくはピリング防止効果（例えば、セルラーゼの場合）のような二次洗浄効果を達成するために有効な量を提供するのに十分な水準で組み込むことができる。好ましくは、酵素は、組成物中に、酵素タンパク質が組成物の重量の約０．００００１％～約５％、好ましくは約０．００００１％～約２％、より好ましくは約０．０００１％～約１％、更に好ましくは約０．００１％～約０．５％となる水準で存在する。

【０３８３】

好ましくは、酵素含有組成物は、酵素安定化系を更に含む。

【０３８４】

好ましくは、本明細書に記載する酵素含有組成物は、酵素安定化系を、組成物の重量に対し約０．００１％～約１０％、約０．００５％～約８％又は約０．０１％～約６％含む。酵素安定化系は、酵素に適合する任意の安定化系とすることができる。

【０３８５】

好ましくは、酵素安定化系は、ポリオール（好ましくは、１，３－プロパンジオール、エチレングリコール、グリセロール、１，２－プロパンジオール又はソルビトール）、無機塩（好ましくは、ＣａＣｌ２、ＭｇＣｌ２又はＮａＣｌ）、短鎖（好ましくは、Ｃ１～Ｃ３）カルボン酸又はその塩（好ましくは、ギ酸、ギ酸塩（好ましくは、ギ酸ナトリウム）、酢酸、酢酸塩又は乳酸塩）、ホウ酸塩、ホウ酸、ボロン酸（好ましくは、４－ホルミルフェニルボロン酸（４－ＦＰＢＡ））、ペプチドアルデヒド、ペプチドアセタール及びペプチドアルデヒドハイドロサルファイト付加物からなる群から選択される少なくとも１

種の化合物を含む。好ましくは、酵素安定化系は、塩、ポリオール及び短鎖カルボン酸からなる群から選択される化合物の少なくとも２種の組合せ、ホウ酸塩、ホウ酸、ボロン酸（好ましくは、４－ホルミルフェニルボロン酸（４－ＦＰＢＡ））、ペプチドアルデヒド、ペプチドアセタール及びペプチドアルデヒドハイドロサルファイト付加物からなる群から選択される好ましくは１種又は複数種の化合物を含む。特に、組成物中にプロテアーゼが存在する場合、好ましくは、ホウ酸塩、ホウ酸、ボロン酸（好ましくは、４－ＦＰＢＡ）、ペプチドアルデヒド（好ましくは、Ｚ－ＶＡＬ－Ｈ又はＺ－ＧＡＹ－Ｈのようなペプチドアルデヒド）、ペプチドアセタール及びペプチドアルデヒドハイドロサルファイト付加物から選択されるプロテアーゼ阻害剤を添加することができる。

【０３８６】

本発明ポリマーを含む洗濯用配合物は、少なくとも１種の抗菌剤も含むことができる。

【０３８７】

抗菌剤は、微生物を死滅させるか又はその増殖若しくは繁殖を阻害する化合物である。微生物は細菌、酵母又はカビであり得る。防腐剤は、汚染微生物を死滅させるか又はその増殖を阻害することによって製品及び組成物の本来の性能、特性及び完全性を維持するために、水性製品及び組成物に添加することができる抗菌剤である。

【０３８８】

この組成物／配合物は、特許国際公開第２０２１／１１５９１２Ａ１号パンフレット（「Ｆｏｒｍｕｌａｔｉｏｎｓ ｃｏｍｐｒｉｓｉｎｇ ａ ｈｙｄｒｏｐｈｏｂｉｃａｌｌｙ ｍｏｄｉｆｉｅｄ ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅｉｍｉｎｅ ａｎｄ ｏｎｅ ｏｒ ｍｏｒｅ ｅｎｚｙｍｅｓ」）の３５～３９頁に列挙されている１種又は複数種の抗菌剤及び／又は防腐剤を含むことができる。

【０３８９】

以下に示す抗菌剤及び／又は防腐剤はいずれも、洗浄用組成物並びに布地ケア及びホームケア製品用として、具体的には洗濯用配合物用として特に興味深いものである：４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテル（他の名称：５－クロロ－２－（４－クロロフェノキシ）フェノール（Ｄｉｃｌｏｓａｎ、ＤＣＰＰ）、Ｔｉｎｏｓａｎ（登録商標）ＨＰ １００（１，２－プロピレングリコール中ＤＣＰＰ３０重量％）；２－フェノキシエタノール（他の名称：フェノキシエタノール、メチルフェニルグリコール、フェノキセトール、エチレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、２－（フェノキシ）エタノール、２－フェノキシ－１－エタノール）；２－ブロモ－２－ニトロプロパン－１，３－ジオール（他の名称：２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール、ブロノポール）；グルタルアルデヒド（他の名称：１，５－ペンタンジアール、ペンタン－１，５－ジアール、グルタラール、グルタルジアルデヒド）；グリオキサール（他の名称：エタンジアール、オキシルアルデヒド、１，２－エタンジアール）；５－ブロモ－５－ニトロ－１，３－ジオキサン（他の名称：５－ブロモ－５－ニトロ－ｍ－ジオキサン、Ｂｒｏｎｉｄｏｘ（登録商標））；フェノキシプロパノール（他の名称：プロピレングリコールフェニルエーテル、フェノキシイソプロパノール１－フェノキシ－２－プロパノール、２－フェノキシ－１－プロパノール）；グルコプロタミン（Ｇｌｕｃｏｐｒｏｔａｍｉｎｅ）（化学的説明：グルタミン酸及びアルキルプロピレンジアミンの反応生成物、他の名称：グルコプロタミン５０）；シクロヘキシルヒドロキシルジアゼニウム－１－オキシド、カリウム塩（他の名称：Ｎ－シクロヘキシル－ジアゼニウムジオキシド、カリウムＨＤＯ、Ｘｙｌｉｇｅｎｅ）；ギ酸（他の名称：メタン酸、Ｐｒｏｔｅｃｔｏｌ（登録商標）ＦＭ、Ｐｒｏｔｅｃｔｏｌ（登録商標）ＦＭ ７５、Ｐｒｏｔｅｃｔｏｌ（登録商標）ＦＭ ８５、Ｐｒｏｔｅｃｔｏｌ（登録商標）ＦＭ ９９、Ｌｕｔｅｎｓｏｌ（登録商標）ＦＭ）及びその塩（例えば、ギ酸ナトリウム）；テトラヒドロ－３，５－ジメチル－１，３，５－チアジアジン－２－チオン（他の名称：３，５－ジメチル－１，３－５－チアジアジナン－２－チオン、ダゾメット；２，４－ジクロロベンジルアルコール（他の名称：ジクロロベンジルアルコール、２，４－ジクロロ－ベンゼンメタノール、（２，４－ジクロロ－フェニル）－メタノール、ＤＣＢＡ）；１－プ

ロパノール（他の名称：ｎ－プロパノール、プロパン－１－オール、ｎ－プロピルアルコール；１，３，５－トリス－（２－ヒドロキシエチル）－ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン（他の名称：ヘキシヒドロトリアジン（ｈｅｘｙｈｙｄｒｏｔｒｉａｚｉｎ）、トリス（ヒドロエチル）－ヘキシヒドロトリアジン（ｈｅｘｙｈｙｄｒｏｔｒｉａｚｉｎ）、ヘキシヒドロ（ｈｅｘｙｈｙｄｒｏ）－１，３－５－トリス（２－ヒドロキシエチル）－ｓ－トリアジン、２，２’，２’’－（ヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン－１，３，５－トリイル）トリエタノール；２－ブチル－ベンゾ［ｄ］イソチアゾール－３－オン（「ＢＢＩＴ」）；２－メチル－２Ｈ－イソチアゾール－３－オン（「ＭＩＴ」）；２－オクチル－２Ｈ－イソチアゾール－３－オン（「ＯＩＴ」）；５－クロロ－２－メチル－２Ｈ－イソチアゾール－３－オン（「ＣＩＴ」又は「ＣＭＩＴ」）；５－クロロ－２－メチル－２Ｈ－イソチアゾール－３－オン（「ＣＭＩＴ」）と２－メチル－２Ｈ－イソチアゾール－３－オン（「ＭＩＴ」）との混合物（ＣＭＩＴ／ＭＩＴの混合物）；１，２－ベンズイソチアゾール－３（２Ｈ）－オン（「ＢＩＴ」）；ヘキサ－２，４－ジエン酸（慣用名「ソルビン酸」）及びその塩、例えば、ソルビン酸カルシウム、ソルビン酸ナトリウム；（Ｅ，Ｅ）－ヘキサ－２，４－ジエン酸カリウム（ソルビン酸カリウム）；乳酸及びその塩；Ｌ－（＋）－乳酸；特に、乳酸ナトリウム；安息香酸及びその安息香酸の塩、例えば、安息香酸ナトリウム、安息香酸アンモニウム、安息香酸カルシウム、安息香酸マグネシウム、ＭＥＡ－安息香酸、安息香酸カリウム；サリチル酸及びその塩、例えば、サリチル酸カルシウム、サリチル酸マグネシウム、サリチル酸ＭＥＡ、サリチル酸ナトリウム、サリチル酸カリウム、サリチル酸ＴＥＡ；塩化ベンザルコニウム、臭化ベンザルコニウム、サッカリン酸ベンザルコニウム（ｂｅｎｚａｌｋｏｎｉｕｍ　ｓａｃｃｈａｒｉｎａｔｅ）；塩化ジデシルジメチルアンモニウム（「ＤＤＡＣ」）；Ｎ－（３－アミノプロピル）－Ｎ－ドデシルプロパン－１，３－ジアミン（「ジアミン」）；過酢酸；過酸化水素。

【０３９０】

少なくとも１種の抗菌剤又は防腐剤を、本発明の組成物に組成物の総重量に対し０．００１～１０％の濃度で添加することができる。

【０３９１】

好ましくは、本組成物は、２－フェノキシエタノールを０．１～２％の濃度で、又は４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテル（ＤＣＰＰ）を０．００５～０．６％の濃度で含有する。

【０３９２】

本発明はまた、本発明による水性組成物を、微生物による汚染又は増殖から保護する方法を包含し、この方法は、少なくとも１種の抗菌剤又は防腐剤、好ましくは２－フェノキシエタノールを添加することを含む。

【０３９３】

本発明はまた、４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテル（ＤＣＰＰ）を含有する固形洗濯用洗剤（例えば、粉末、顆粒、カプセル、錠剤、棒状体など）、液体洗濯用洗剤、柔軟剤又は濯ぎ後処理剤で処理した後の繊維製品に抗菌効果を付与する方法にも関する。

【０３９４】

本発明による配合物はまた、水及び／又は追加の有機溶媒、例えば、エタノール又はプロピレングリコールも含むことができる。

【０３９５】

更なる任意選択的な成分は、粘度調整剤、カチオン性界面活性剤、起泡促進又は抑泡剤（ｆｏａｍ　ｒｅｄｕｃｉｎｇ　ａｇｅｎｔ）、香料、染料、蛍光増白剤及び色移り防止剤とすることができるが、これらに限定されない。

【０３９６】

（ｂ）食器洗浄用組成物

本発明の他の態様は、上に記載した少なくとも１種の本発明ポリマーを含む食器洗浄用

組成物にもある。

【０３９７】

したがって、本発明の一態様は、上に記載した本発明ポリマーの、食器手洗い洗浄用又は自動食器洗浄用途などの食器洗浄用途における使用にもある。

【０３９８】

本発明による食器洗浄用組成物は、液体、半液体、クリーム、ローション、ジェル又は固形組成物の形態とすることができ、固形の実施形態は、例えば、粉末及び錠剤を包含する。液体組成物は、典型的には食器手洗い洗浄用途に好ましく、一方、固形配合物及び小袋配合物（小袋は液体成分に加えて固体も含有し得る）は、典型的には自動食器洗浄用組成物に好ましいが、世界の一部の地域では、液体自動食器洗浄用組成物も用いられているため、当然ながら、これも「食器洗浄用組成物」という用語に包含される。

【０３９９】

食器洗浄用組成物は、飲用及び他のグラス、ビーカー、皿並びに深鍋及び平鍋などの調理器具並びにフォーク、スプーン、ナイフなどといったカトラリーなどの食器類並びに金属及びガラス表面に直接的又は間接的に適用することが意図されている。

【０４００】

食器類、金属及び／又はガラス表面を洗浄する本発明の方法は、好ましくは液体形態にある食器洗浄用組成物を、直接又は洗浄用具を用いて、すなわち希釈せずに表面に適用するステップを含む。組成物は、適用前に大幅に希釈することなく（そのまま）、被処理表面に直接適用するか、且つ／又は食器用布巾（ｄｉｓｈ　ｃｌｏｔｈ）、スポンジ又は食器洗浄ブラシなどの洗浄器具若しくは洗浄用具に適用する。洗浄器具又は用具は、好ましくは、そこに組成物を送り出す前又は後に湿らせる。本発明の方法において、組成物は、希釈形態で適用することもできる。

【０４０１】

少なくとも１種の本発明ポリマーを含む本発明の配合物は、無希釈でも希釈して適用しても優れた洗浄性能を発揮する、すなわち、極めて優れた脱脂性を示す。本発明のポリマーが存在することにより、たとえ使用される界面活性剤の量が従来の組成物よりも少なくてさえも、食器類、金属及び／又はガラス表面から脂肪及び／又は油性の汚れを除去するための労力が低減される。

【０４０２】

好ましくは、本組成物は、優れた油脂洗浄（脱脂）性能、泡持ち及び／又は低温曝露時の粘度調整のしやすさが得られるように配合され、好ましくは少なくとも２つ、より好ましくは３つ全ての性能が、本発明の食器洗浄用組成物に存在する。本発明の食器手洗い洗浄用組成物の任意選択的な（好ましくは存在する）更なる利点としては、汚れの除去、ツヤ出し及び／又は手の保護が挙げられ、より好ましくは、この更なる利点の少なくとも２つ、最も好ましくは３つ全てが本発明の食器洗浄用組成物に存在する。

【０４０３】

本発明の一実施形態において、本発明のポリマーは、少なくとも１種の界面活性剤、好ましくは少なくとも１種のアニオン性界面活性剤を追加で含む食器手洗い洗浄用配合物の一構成成分である。

【０４０４】

本発明の他の実施形態において、本発明のポリマーは、少なくとも１種のアニオン性界面活性剤並びに好ましくは両性界面活性剤及び／又は両イオン性界面活性剤から選択される少なくとも１種の他の界面活性剤を追加で含む、食器手洗い洗浄用配合物の一構成成分である。本発明の好ましい実施形態において、食器手洗い洗浄用配合物は、洗剤組成物の起泡力、洗浄力及び／又は低刺激性を支援するために、少なくとも１種の両性界面活性剤、好ましくはアミンオキシド又は少なくとも１種の両イオン性界面活性剤、好ましくはベタイン又はこれらの混合物を含む。

【０４０５】

好適なアニオン性界面活性剤の例は、洗濯用組成物に関して既に上に説明した通りであ

る。食器洗浄用組成物に好ましいアニオン性界面活性剤は、Ｃ１０～Ｃ１５直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、１～５個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエーテル硫酸エステル塩及びＣ１０～Ｃ１８アルキル硫酸エステル塩から選択される。

【０４０６】

好ましくは、本発明の食器手洗い洗浄用洗剤配合物は、上に述べた１種又は複数種のアニオン性界面活性剤を、他の成分並びに水及び／又は溶媒を含む具体的な組成物全体を基準として、少なくとも１重量％～５０重量％の範囲、好ましくは約３重量％以上～約３５重量％以下の範囲、より好ましくは５重量％以上～３０重量％以下の範囲、最も好ましくは５重量％以上～２０重量％以下の範囲で含む。

【０４０７】

本発明の食器洗浄用組成物は、少なくとも１種の両性界面活性剤を含み得る。

【０４０８】

食器洗浄用組成物に好適な両性界面活性剤の例は、洗濯用組成物に関して既に上に説明した通りである。

【０４０９】

食器洗浄用組成物に好ましい両性界面活性剤は、Ｃ８～Ｃ１８アルキル－ジメチルアミンオキシド及びＣ８～Ｃ１８アルキル－ジ（ヒドロキシエチル）アミンオキシドから選択される。

【０４１０】

本発明の食器手洗い洗浄用洗剤組成物は、好ましくは、両性界面活性剤、好ましくはアミンオキシド界面活性剤を、組成物の１重量％～１５重量％、好ましくは２重量％～１２重量％、より好ましくは３重量％～１０重量％含む。好ましくは、本発明の組成物は、アニオン性界面活性剤とアルキルジメチルアミンオキシドとの混合物を、約１０未満：１、より好ましくは約８未満：１、より好ましくは約５：１～約２：１の重量比で含む。

【０４１１】

両性界面活性剤を加えることにより、食器洗浄用組成物に良好な起泡性が付与される。

【０４１２】

本発明ポリマーを含む食器手洗い洗浄用配合物は、少なくとも１種の抗菌剤も含むことができる。

【０４１３】

食器洗浄用組成物に好適な抗菌剤の例は、洗濯用組成物に関して既に上に説明した通りである。

【０４１４】

抗菌剤は、本発明の食器手洗い洗浄用配合物に、組成物の総重量に対し０．０００１重量％～１０重量％の濃度で添加することができる。好ましくは、この配合物は、４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテルを、０．０１重量％～５重量％、より好ましくは０．１重量％～２重量％の濃度の２－フェノキシエタノール及び／又は０．００１重量％～１重量％、より好ましくは０．００２重量％～０．６重量％（全ての場合において、組成物の総重量に対する）の濃度で含む。

【０４１５】

更なる成分は、コンディショニングポリマー、洗浄性ポリマー、表面改質ポリマー、汚れ凝集（ｓｏｉｌ　ｆｌｏｃｃｕｌａｔｉｎｇ）ポリマー、レオロジー調整ポリマー、酵素、構造化剤、ビルダー、キレート剤、環状ジアミン、構造化剤、エモリエント剤、保湿剤、皮膚若返り活性物質、カルボン酸、スクラブ粒子、漂白剤及び漂白活性化剤、香料、悪臭抑制剤、顔料、染料、乳白剤、ビーズ、真珠光沢粒子、マイクロカプセル、抗菌剤、ＮａＯＨなどのｐＨ調整剤、モノエタノールアミンなどのアルカノールアミン、緩衝手段などであるが、これらに限定されない。

【０４１６】

本発明のポリマーは生分解性であり、また、特に洗浄用配合物のｐＨは通常約７以上であり、それに加えて、このような洗浄用配合物は、シミ及び汚れに存在する、洗浄用組成

物によって除去する必要がある油脂、タンパク質、多糖類などの生分解性の材料（ｓｔｕｆｆ）を分解することを目的として酵素も含むことが多いので、本発明の生分解性ポリマーの配合を何らかの形で考慮することが必要である。このような好適な配合物は原則として知られており、固形並びに液体及び半液体の配合物があり、固形の場合、酵素及びポリマーはコーティングで分離するか又は別々の粒子を混ぜ合わせて加えることができ、液体及び半液体の場合、ポリマー及び酵素を異なる区画、例えば、複数の室を有する小袋又は複数の室を有するボトルの異なる区画の中に別々に配合することができ、各室から各構成成分が、個々の使用箇所に応じた適正な量で確実に適用されるように、予め定められた量の液体が同時に注ぎ出される。このような複数の区画を有する小袋及びボトルなども当業者に知られている。

【０４１７】

（ｃ）一般的な洗浄用組成物及び配合物

好ましい実施形態において、本発明によるグラフトポリマーは、洗濯用洗剤に使用される。

【０４１８】

本発明による液体洗濯洗剤は、

少なくとも１種の本発明のポリマーを０．０５～２０％と、

界面活性剤を１～５０％と、

ビルダー、コビルダー及び／又はキレート剤を０．１～４０％と、

他の補助剤を０．１～５０％と、

水を、全体が１００％となる量と、

から構成される。

【０４１９】

本発明による好ましい液体洗濯用洗剤は：

少なくとも１種の本発明ポリマーを０．２～６％と、

Ｃ１０～Ｃ１５－ＬＡＳ及び１～５個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエーテル硫酸エステル塩から選択されるアニオン性界面活性剤を５～４０％と、

３～１０個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエトキシレートから選択されるノニオイック（ｎｏｎｉｏｉｃ）界面活性剤を１．５～１０％と、

Ｃ１０～Ｃ１８ジ－及びトリカルボン酸、ヒドロキシジ－及びヒドロキシトリカルボン酸並びにポリカルボン酸から選択される可溶性有機ビルダー／コビルダーを２～２０％と、

洗剤に適した少なくとも１種の酵素と、好ましくは更に酵素安定化系とを含む酵素系を０．０５～５％と、

エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール又はプロピレングリコールから選択されるモノ－又はジオールを０．５～２０％と、

他の補助剤を０．１～２０％と、

水を、全体が１００％となる量と、

から構成される。

【０４２０】

本発明による固形洗濯用洗剤（例えば、粉末、顆粒又は錠剤など）は：

少なくとも１種の本発明ポリマーを０．０５～２０％と、

界面活性剤を１～５０％と、

ビルダー、コビルダー及び／又はキレート剤を０．１～８０％と、

増量剤を０～５０％と、

漂白活性化剤を０～４０％と、

他の補助剤及び／又は水を０．１～３０％と、

から構成され、

成分の合計は１００％になる。

【０４２１】

本発明による好ましい固形洗濯用洗剤は：

少なくとも１種の本発明ポリマーを０．２～６％と、
Ｃ１０～Ｃ１５－ＬＡＳ、Ｃ１０～Ｃ１８アルキル硫酸エステル塩及び１～５個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエーテル硫酸エステル塩から選択されるアニオン性界面活性剤を５～３０％と、
３～１０個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエトキシレートから選択される非イオン性界面活性剤を１．５～７．５％と、
炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ゼオライト、可溶性ケイ酸塩、硫酸ナトリウムから選択される無機ビルダーを５～５０％と、
Ｃ１０～Ｃ１８ジ－及びトリカルボン酸、ヒドロキシジ－及びヒドロキシトリカルボン酸並びにポリカルボン酸から選択されるコビルダーを０．５～１５％と、
洗剤に適した少なくとも１種の酵素と、好ましくは更に酵素安定化系とを含む酵素系を０．１～５％と、
エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール又はプロピレングリコールから選択されるモノ－又はジオールを０．５～２０％と、
他の補助剤を０．１～２０％と、
水を全体が１００％となる量と、
から構成される。

【０４２２】

好ましい実施形態において、本発明によるポリマーは、食器手洗い洗浄用洗剤に使用される。

【０４２３】

本発明による液体食器手洗い洗浄用洗剤は：
少なくとも１種の本発明のポリマーを０．０５～１０％と、
界面活性剤を１～５０％と、
他の補助剤を０．１～５０％と、
水を、全体が１００％となる量と、
から構成される。

【０４２４】

本発明による液体食器手洗い洗浄用洗剤は：
少なくとも１種の本発明のポリマーを０．２～５％と、
Ｃ１０～Ｃ１５－ＬＡＳ、１～５個のエトキシ単位を含むＣ１０～Ｃ１８アルキルエーテル硫酸エステル塩及びＣ１０～Ｃ１８アルキル硫酸エステル塩から選択されるアニオン性界面活性剤を５～４０％と、
コカミドプロピルベタインを２　１０％と、
ラウラミンオキシドを０～１０％と、
非イオン性界面活性剤、好ましくはＣ１０ゲルベアルコールアルコキシレートを０～２％と、
酵素、好ましくはアミラーゼと、好ましくは更に酵素安定化系とを０～５％と、
エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール又はプロピレングリコールから選択されるモノ－又はジオールを０．５～２０％と、
他の補助剤を０．１～２０％と、
水を全体が１００％となる量と、
から構成される。

【０４２５】

上に開示した及び以下に開示する液体配合物は、言及した他の全ての成分に加えて、２－フェノキシエタノールを０～２％、好ましくは約１％含むことができる。

【０４２６】

上に開示した及び以下に開示する液体配合物は、言及した他の全ての成分に加えて、４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエテ（ｈｙｄｒｏｘｙｄｉｐｈｅｎｙｌｅｔｈｅ）を、０～０．２％、好ましくは約０．１５％含むことができる。漂白剤を含まない

固形洗濯用組成物は、言及した他の全ての成分に加えて、４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエテ（ｈｙｄｒｏｘｙｄｉｐｈｅｎｙｌｅｔｈｅ）を、０～０．２％、好ましくは約０．１５％含むことができる。

【０４２７】

上に開示した及び以下に開示する液体配合物は、言及した他の全ての成分に加えて、本明細書において上に開示したものから選択される１種又は複数種の酵素、より好ましくは、プロテアーゼ及び／又はアミラーゼを含むことができ、更に好ましくは、このプロテアーゼは、欧州特許第１９２１１４７Ｂ１号明細書の配列番号２２との配列相同性が少なくとも９０％であり、アミノ酸置換Ｒ１０１Ｅ（ＢＰＮ残基の番号付けに従う）を有するプロテアーゼであり、このアミラーゼは、国際公開第２０２１０３２８８１Ａ１号パンフレットの配列番号５４との配列相同性が少なくとも９０％であるアミラーゼであり、この種の酵素は、好ましくは、配合物中に、酵素タンパク質が、組成物の重量の約０．０００１％～約５％、好ましくは約０．００００１％～約２％、より好ましくは約０．０００１％～約１％更に好ましくは約０．００１％～約０．５％となる水準で存在する。

【０４２８】

以下の表に、世界の様々な地域及び国で通常採用されている典型的な洗浄条件に対応する典型的な組成物に相当する、特定の種類の一般的な洗浄用組成物を示す。このような配合物に、少なくとも１種の本発明ポリマーを、本明細書に概説した適切な量で添加することができる。

【０４２９】

ここに示した組成物のうち、本発明のグラフトポリマーを含まないものは、比較用組成物である。本発明のグラフトポリマーが、特に本明細書に好ましい範囲、より好ましい範囲などと記載した範囲の量で含まれる場合、その組成物は、本発明の範囲に含まれるものとみなされる。

【０４３０】

【表９】

本発明による洗濯用洗剤組成物の一般的な配合：

成分	基本の液体配合物の成分範囲
直鎖アルキルベンゼンスルホン酸	0 - 30 %
ヤシ油脂肪酸	1 - 12 %
脂肪アルコールエーテル硫酸エステル塩	0 - 25 %
NaOH 又はモノ若しくはトリエタノールアミン	pH 7.5 - 9.0 まで
アルコールエトキシレート	3 - 10 %
1,2-プロピレングリコール	1 - 10 %
エタノール	0 - 4 %
クエン酸ナトリウム	0 - 8 %
水	100 %までの残量

【０４３１】

【表１０】

本発明による基本の液体食器手洗い洗浄用配合物：

成分	MDW.1	MDW.2	MDW.3	MDW.4	MDW.5	MDW.6	MDW.7	MDW.8
直鎖 C_{12}-C_{14} アルキルベンゼンスルホン酸	8	0	6	0	6	0	6	0
C_{12}-C_{14} 脂肪アルコール×2 EO 硫酸エステル塩	8	16	6	12	6	12	6	12
コカミドプロピルベタイン	0	0	4	4	0	0	2	2
ラウラミンオキシド	0	0	0	0	4	4	2	2
2-プロピルヘプタノール×4 EO	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
本発明ポリマー (総量)	1	1	1	1	1	1	1	1
エタノール	2	2	2	2	2	2	2	2
2-フェノキシエタノール（防腐剤）	1	1	1	1	1	1	1	1
塩化ナトリウム	1	1	1	1	1	1	1	1
脱塩水	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量	100 までの残量
水酸化ナトリウム	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量	pH 8 になる量

【０４３２】

好ましくは、各洗濯用洗剤、洗浄用組成物並びに／又は布地ケア及びホームケア製品中、少なくとも１種のグラフトポリマーは、このような組成物又は製品の総重量に対し約０．０１％～約２０％の範囲、好ましくは約０．０５％～１５％の範囲、より好ましくは約０．１％～約１０％の範囲、最も好ましくは約０．５％～約５％の範囲の量で存在する。

【０４３３】

本開示全体を通して記載されている特定の実施形態は、本発明に本発明の一部として包含され；特定の実施形態の「任意選択的な」、「好ましい」、「より好ましい」、「更に好ましい」又は「最も好ましい」選択肢として本明細書に開示されている更なる様々な選択肢は、個別に且つ独立して（このような独立した選択が、その特徴の性質に由来して不可能でない限り、又はそのような独立した選択が明示的に除外されていない限り）選択され、それを他の任意の実施形態の範囲内で組み合わせることができ（他のこのような選択肢及び優先度も個別に且つ独立して選択することができる場合）、このような可能な組合せのそれぞれ及び全てが、本発明の一部として、個々の実施形態として含まれる。

【０４３４】

農芸化学的組成物

本発明はまた、農芸化学的活性成分及び本発明によるグラフトポリマーを含む農芸化学的組成物にも関する。

【０４３５】

「農芸化学的活性成分」という用語は、農芸化学的配合物に所望の生物活性を付与する物質を指す。典型的には、農芸化学的活性成分は、有害生物防除剤である。農芸化学的活性成分は、殺真菌剤、殺虫剤、殺線虫剤、除草剤、薬害軽減剤、硝化抑制剤、ウレアーゼ阻害剤、植物生長調整剤、微量栄養素、生物農薬及び／又は生長調整剤（ｇｒｏｗｔｈ ｒｅｇｕｌａｔｏｒ）から選択することができる。一実施形態において、農芸化学的活性成分は殺虫剤である。他の実施形態において、農芸化学的活性成分は殺真菌剤である。更なる他の実施形態において、農芸化学的活性成分は除草剤である。当業者はこのような農薬に精通しており、これらは例えば、Ｐｅｓｔｉｃｉｄｅ Ｍａｎｕａｌ，１６ｔｈ Ｅｄ．（２０１３），Ｔｈｅ Ｂｒｉｔｉｓｈ Ｃｒｏｐ Ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ Ｃｏｕｎｃｉｌ，Ｌｏｎｄｏｎに記載されている。好適な殺虫剤は、カーバメート、有機リン化合物（ｏｒｇａｎｏｐｈｏｓｐｈａｔｅ）、有機塩素系殺虫剤、フェニルピラゾール、ピレスロイド、ネオニコチノイド、スピノシン、アベルメクチン、ミルベマイシン、幼若ホルモン類縁体、ハロゲン化アルキル、有機スズ化合物、ネライストキシン類縁体、ベンゾイルウレア、ジアシルヒドラジン、ＭＥＴＩ殺ダニ剤に分類される殺虫剤、及びクロルピクリン、ピメトロジン、フロニカミド、クロフェンテジン、ヘキシチアゾックス、エトキサゾール、ジアフェンチウロン、プロパルギット、テトラジホン、クロルフェナピル、ＤＮＯＣ、ブプロフェジン、シロマジン、アミトラス、ヒドラメチルノン、アセキノシル、フルアクリピリム、ロテノン又はこれらの誘導体などの殺虫剤である。好適な殺真菌剤は、ジニトロアニリン、アリルアミン、アニリノピリミジン、抗生物質、芳香族炭化水素、ベンゼンスルホンアミド、ベンズイミダゾール、ベンゾイソチアゾール、ベンゾフェノン、ベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアジン、カルバミン酸ベンジル、カーバメート、カルボキサミド、カルボン酸ジアミド、クロロニトリル、シアノアセトアミドオキシム、シアノイミダゾール、シクロプロパンカルボキサミド、ジカルボキシイミド、ジヒドロジオキサジン、ジニトロフェニルクロトナート、ジチオカーバメート、ジチオラン、エチルホスホナート、エチルアミノチアゾールカルボキサミド、グアニジン、ヒドロキシ－（２－アミノ）ピリミジン、ヒドロキシアニリド、イミダゾール、イミダゾリノン、無機物質、イソベンゾフラノン、メトキシアクリレート、メトキシカーバメート、モルホリン、Ｎ－フェニルカーバメート、オキサゾリジンジオン、オキシイミノアセテート、オキシイミノアセタミド、ペプチジルピリミジンヌクレオシド、フェニルアセトアミド、フェニルアミド、フェニルピロール、フェニルウレア、ホスホナート、ホスホロチオレート、フタラミン酸、フタルイミド、ピペラジン、ピペリジン、プロピオンアミド、ピリダジノン、ピリジン、ピリジニルメチルベンズアミド、ピリミジンアミン、ピリミジン、ピリミジノンヒドラゾン、ピロロキノリノン、キナゾリノン、キノリン、キノン、スルファミド、スルファモイルトリアゾール、チアゾールカルボキサミド、チオカーバメート、チオファネート、チオフェンカルボキサミド、トルアミド、トリフェニルスズ化合物、トリアジン、トリアゾールに分類される殺真菌剤である。好適な除草剤は、アセトアミド、アミド、アリールオキシフェノキシプロピオネート、ベンズアミド、ベンゾフラン、安息香酸、ベンゾチアジアジノン、ビピリジウム、カルバメート、クロロアセトアミド、クロロカルボン酸、シクロヘキサンジオン、ジニトロアニリン、ジニトロフェノール、ジフェニルエーテル、グリシン、イミダゾリノン、イソキサゾール、イソキサゾリジノン、ニトリル、Ｎ－フェニルフタルイミド、オキサジアゾール、オキサゾリジンジオン、オキシアセトアミド、フェノキシカルボン酸、フェニルカルバメート、フェニルピラゾール、フェニルピラゾリン、フェニルピリダジン、ホスフィン酸、ホスホロアミデート、ホスホロジチオエート、フタラメート、ピラゾール、ピリダジノン、ピリジン、ピリジンカルボン酸、ピリジンカルボキサミド、ピリミジンジオン、ピリミジニル（チオ）ベンゾエート、キノリンカルボン酸、セミカルバゾン、スルホニルアミノカルボニルトリアゾリノン、スルホニルウレア、テトラゾリノン、チアジアゾール、チオカルバメート、トリアジン、トリアジノン、トリアゾール、トリアゾリノン、トリアゾロカルボキサミド、トリアゾロピリミジン、トリケトン、ウラシル、ウレアに分類される除草剤である。好適な植物生長調整剤は、アンチオ

ーキシン類、オーキシン類、サイトカイニン類、落葉剤、エチレン調節剤（ｅｔｈｙｌｅｎｅ　ｍｏｄｕｌａｔｏｒ）、エチレン放出剤、ジベレリン、生長阻害剤、モルファクチン、矮化剤、生長促進剤及び更なる未分類の植物生長調整剤である。好適な微量栄養素は、ホウ素、亜鉛、鉄、銅、マンガン、塩素及びモリブデンを含む化合物である。好適な硝化抑制剤は、リノール酸、アルファ－リノール酸、ｐ－クマル酸メチル、フェルラ酸メチル、３－（４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸メチル（ＭＨＰＰ）、カランジン、ブラキアラクトン、ｐ－ベンゾキノンソルゴレオン、２－クロロ－６－（トリクロロメチル）－ピリジン（ニトラピリン又はＮ－ｓｅｒｖｅ）、ジシアンジアミド（ＤＣＤ、ＤＩＤＩＮ）、リン酸３，４－ジメチルピラゾール（ＤＭＰＰ、ＥＮＴＥＣ）、４－アミノ－１，２，４－トリアゾール塩酸塩（ＡＴＣ）、１－アミド－２－チオ尿素（ＡＳＵ）、２－アミノ－４－クロロ－６－メチルピリミジン（ＡＭ）、２－メルカプト－ベンゾチアゾール（ＭＢＴ）、５－エトキシ－３－トリクロロメチル－１，２，４－チオジアゾール（テラゾール、エトリジアゾール）、２－スルファニルアミドチアゾール（ＳＴ）、チオ硫酸アンモニウム（ＡＴＵ）、３－メチルピラゾール（３－ＭＰ）、３，５－ジメチルピラゾール（ＤＭＰ）、１，２，４－トリアゾールチオ尿素（ＴＵ）、Ｎ－（１Ｈ－ピラゾリル－メチル）アセトアミド、例えば、Ｎ－（（３（５）－メチル－１Ｈ－ピラゾール－１－イル）メチル）アセトアミド及びＮ－（１Ｈ－ピラゾリル－メチル）ホルムアミド、例えば、Ｎ－（（３（５）－メチル－１Ｈ－ピラゾール－１－イル）メチルホルムアミド、Ｎ－（４－クロロ－３（５）－メチル－ピラゾール－１－イルメチル）－ホルムアミド、Ｎ－（３（５），４－ジメチル－ピラゾール－１－イルメチル）－ホルムアミド、ニーム、ニームの成分を原料とする生成物、シアンアミド、メラミン、ゼオライト粉末、カテコール、ベンゾキノン、ナトリウムテルタボード（ｔｅｒｔａｂｏａｒｄ）、硫酸亜鉛、２－（３，４－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－１－イル）コハク酸（以下、「ＤＭＰＳＡ１」と称する）及び／又は２－（４，５－ジメチル－１Ｈ－ピラゾール－１－イル）コハク酸（以下、「ＤＭＰＳＡ２」と称する）及び／又はこれらの誘導体及び／又はこれらの塩；３，４－ジメチルピラゾールのグリコール酸付加塩（グリコール酸３，４－ジメチルピラゾリウム、以下、「ＤＭＰＧ」と称する）及び／又はその異性体及び／又はその誘導体；３，４－ジメチルピラゾールのクエン酸付加塩（クエン酸３，４－ジメチルピラゾリウム、以下、「ＤＭＰＣ」と称する）及び／又はその異性体及び／又はその誘導体；３，４－ジメチルピラゾールの乳酸付加塩（乳酸３，４－ジメチルピラゾリウム、以下、「ＤＭＰＬ」と称する）及び／又はその異性体及び／又はその誘導体；３，４－ジメチルピラゾールのマンデル酸付加塩（マンデル酸３，４－ジメチルピラゾリウム、以下、「ＤＭＰＭ」と称する）及び／又はその異性体及び／又はその誘導体；１，２，４－トリアゾール（以下、「ＴＺ」と称する）及び／又はその誘導体及び／又はその塩；４－クロロ－３－メチルピラゾール（以下、「ＣｌＭＰ」と称する）及び／又はその異性体及び／又はその誘導体及び／又はその塩；ジシアンジアミド、尿素及びホルムアルデヒドの付加反応物又はトリアゾニル（ｔｒｉａｚｏｎｙｌ）－ホルムアルデヒド－ジシアンジアミド付加物；２－シアノ－１－（（４－オキソ－１，３，５－トリアジナン－１－イル）メチル）グアニジン、１－（（２－シアノグアニジノ）メチル）尿素；２－シアノ－１－（（２－シアノグアニジノ）メチル）グアニジン；リン酸３，４－ジメチルピラゾール；アリルチオ尿素及び塩素酸塩である。想定されるウレアーゼ阻害剤の例としては、Ｎ－（ｎ－ブチル）チオリン酸トリアミド（ＮＢＰＴ、Ａｇｒｏｔａｉｎ）、Ｎ－（ｎ－プロピル）チオリン酸トリアミド（ＮＰＰＴ）、２－ニトロフェニルリン酸トリアミド（２－ＮＰＴ）、当業者に知られている更なるＮＸＰＴ、ホスホロジアミド酸フェニル（ＰＰＤ／ＰＰＤＡ）、ヒドロキノン、チオ硫酸アンモニウム並びにＮＢＰＴ及びＮＰＰＴの混合物（例えば、米国特許第８，０７５，６５９号明細書参照）が挙げられる。このようなＮＢＰＴ及びＮＰＰＴの混合物は、ＮＢＰＴを、活性物質の総量を基準として４０～９５％重量％、好ましくは６０～８０％重量％の量で含むことができる。このような混合物はＬＩＭＵＳとして市販されており、これは、ＮＢＰＴを約１６．９重量％と、ＮＰＰＴを約５．６重量％と、溶媒及び補助剤を含む他の成分を約７７．５重量％とを含む組成物である。一実施形態にお

いて、農芸化学的活性物質は殺真菌剤であり、好ましくは以下の群の１種又は複数種である：フルキサピロキサド、アゾキシストロビン、メフェントリフルコナゾール又はクロロタロニル。他の実施形態において、農芸化学的活性物質は除草剤であり、好ましくはアトラジンである。

【０４３６】

農芸化学的組成物は、典型的には、生物学的、例えば、有害生物防除的有効量の農芸化学的活性成分を含む。「有効量」という用語は、栽培植物上の有害な真菌の防除又は材料の保護に十分であり、且つ処理された植物に実質的な損傷を与えない、組成物又は農芸化学的活性成分の量を指す。そのような量は広い範囲で変化し得、防除すべき真菌種、処理される栽培植物又は材料、気候条件及び使用する具体的な農芸化学的活性成分などの様々な要素に依存する。

【０４３７】

農芸化学的組成物は、典型的には、農芸化学的活性成分を、農芸化学的組成物の総重量を基準として、１～７０重量％、好ましくは１０～５０重量％、より好ましくは２０～４５重量％の濃度で含む。農芸化学的組成物は、典型的には、農芸化学的活性成分を、農芸化学的組成物の総重量を基準として、少なくとも５重量％、農芸化学的活性成分を、好ましくは少なくとも１５重量％、より好ましくは少なくとも２５重量％、最も好ましくは少なくとも３５重量％含む。農芸化学的組成物は、典型的には、農芸化学的活性成分を、農芸化学的組成物の総重量を基準として、最大９５重量％、好ましくは最大６５重量％、より好ましくは最小で４５重量％含む。活性物質は、９０％～１００％、好ましくは９５％～１００％の純度（ＮＭＲスペクトルに基づく）で使用される。

【０４３８】

農芸化学的組成物は、本発明によるグラフトポリマーを含む。農芸化学的組成物中のグラフトポリマーの濃度は、典型的には、農芸化学的組成物の総重量を基準として、０．５～２０重量％、好ましくは０．５～１０重量％、より好ましくは１～８重量％である。グラフトポリマーの濃度は、典型的には、農芸化学的組成物の総重量を基準として、最大１５重量％、より好ましくは最大９重量％、最も好ましくは最大７重量％である。グラフトポリマーの濃度は、典型的には、農芸化学的組成物の総重量を基準として、少なくとも２重量％、好ましくは少なくとも２．５重量％である。

【０４３９】

本発明によるグラフトポリマーは、典型的には、農芸化学的組成物中に、特に農芸化学的組成物が水性農芸化学的組成物である場合は、溶解された形態で存在する。

【０４４０】

グラフトポリマーは、特に、農芸化学的組成物が固形組成物などの非水性組成物であるか又は連続有機相を有する農芸化学的組成物である場合、分散粒子などの固体粒子として存在することができる。

【０４４１】

農芸化学的組成物中の農芸化学的活性成分対グラフトポリマーの重量比は、典型的には５：１～３０：１、好ましくは７：１～２０：１である。

【０４４２】

農芸化学的組成物は、慣用されている任意の種類の農芸化学的組成物、例えば、溶液、エマルジョン、懸濁液、微粉（ｄｕｓｔ）、粉末、ペースト、顆粒、加圧成形物（ｐｒｅｓｓｉｎｇ）、カプセル及びこれらの混合物とすることができる。組成物の種類には、例えば、サスペンジョン剤（ｓｕｓｐｅｎｓｉｏｎ）（例えば、ＳＣ、ＯＤ、ＦＳ）、乳剤（例えば、ＥＣ）、エマルジョン（例えば、ＥＷ、ＥＯ、ＥＳ、ＭＥ）、カプセル剤（例えば、ＣＳ、ＺＣ）、ペースト剤、固形燻蒸剤（ｐａｓｔｉｌｌｅ）、水和剤又は水和性微粉剤（ｗｅｔｔａｂｌｅ　ｄｕｓｔ）（例えば、ＷＰ、ＳＰ、ＷＳ、ＤＰ、ＤＳ）、加圧成形物（例えば、ＢＲ、ＴＢ、ＤＴ）、粒剤（例えば、ＷＧ、ＳＧ、ＧＲ、ＦＧ、ＧＧ、ＭＧ）、殺虫用品（ｉｎｓｅｃｔｉｃｉｄａｌ　ａｒｔｉｃｌｅ）（例えば、ＬＮ）及び種子などの植物繁殖材料を処理するためのゲル状製剤（例えば、ＧＦ）がある。これら

の組成物及び更なる組成物の種類は、「Ｃａｔａｌｏｇｕｅ ｏｆ ｐｅｓｔｉｃｉｄｅ ｆｏｒｍｕｌａｔｉｏｎ ｔｙｐｅｓ ａｎｄ ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ ｃｏｄｉｎｇ ｓｙｓｔｅｍ」，Ｔｅｃｈｎｉｃａｌ Ｍｏｎｏｇｒａｐｈ Ｎｏ．２，６ｔｈ Ｅｄ．Ｍａｙ ２００８，ＣｒｏｐＬｉｆｅ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌに定義されている。好ましい配合物の種類は、サスペンジョン剤、水和剤又は水和性微粉材並びに粒剤、特に、サスペンジョン剤であり、ＳＣ剤が最も好ましい。

【０４４３】

本組成物は、例えば、Ｍｏｌｌｅｔ ａｎｄ Ｇｒｕｂｅｍａｎｎ，Ｆｏｒｍｕｌａｔｉｏｎ ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，Ｗｉｌｅｙ ＶＣＨ，Ｗｅｉｎｈｅｉｍ，２００１；又はＫｎｏｗｌｅｓ，Ｎｅｗ ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔｓ ｉｎ ｃｒｏｐ ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ ｐｒｏｄｕｃｔ ｆｏｒｍｕｌａｔｉｏｎ，Ａｇｒｏｗ Ｒｅｐｏｒｔｓ ＤＳ２４３，Ｔ＆Ｆ Ｉｎｆｏｒｍａ，Ｌｏｎｄｏｎ，２００５に記載されているような公知の方法によって調製される。本農芸化学的組成物は、典型的には、グラフトポリマーを農芸化学的活性成分と接触させることにより調製される。農芸化学的組成物の場合、この方法は、典型的には、農芸化学的活性成分を水と接触させることによってミルベースを形成することを含む。次いでこのプレミックスを、典型的には、磨砕（ｇｒｉｎｄｉｎｇ）又は粉砕（ｍｉｌｌｉｎｇ）に付すことによって最終懸濁物を形成する。グラフトポリマーはミルベースに添加しても最終懸濁物に添加してもよい。

【０４４４】

農芸化学的組成物が粒剤である場合、これは、典型的には、農芸化学的活性成分、グラフトポリマー、増量剤及び典型的には５重量％までの水を含むプレミックスを調製し、次いでプレミックスを押出すことにより得られる。次いで押出物は、乾燥され、粒剤に変換される。

【０４４５】

農芸化学的組成物に添加することができる好適な助剤は、溶媒、液体担体、固体担体又は増量剤、界面活性剤、分散剤、乳化剤、湿潤剤、アジュバント、可溶化剤、浸透促進剤、保護コロイド、接着剤、増粘剤、保湿剤、撥水剤、誘引剤、摂餌刺激物質、相溶化剤、殺細菌剤、凍結防止剤、消泡剤、着色剤、結晶成長抑制剤、粘着性付与剤及び結合剤である。

【０４４６】

好適な溶媒及び液体担体は、水及び有機溶媒、例えば、鉱油の中～高沸点留分、例えば、ケロシン、軽油；植物又は動物由来の油；脂肪族、環状及び芳香族炭化水素、例えば、トルエン、パラフィン、テトラヒドロナフタレン、アルキル化ナフタレン；アルコール類、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール；グリコール類；ＤＭＳＯ；ケトン類、例えば、シクロヘキサノン；エステル類、例えば、乳酸エステル、炭酸エステル、脂肪酸エステル、ガンマ－ブチロラクトン；脂肪酸；ホスホン酸エステル；アミン類；アミド類、例えば、Ｎ－メチルピロリドン、脂肪酸ジメチルアミド；並びにこれらの混合物である。

【０４４７】

好適な固体担体又は増量剤は、鉱物質土類（ｍｉｎｅｒａｌ ｅａｒｔｈ）、例えば、ケイ酸塩、シリカゲル、タルク、カオリン、石灰石、石灰、胡粉、粘土、ドロマイト、珪藻土、ベントナイト、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム；多糖類、例えば、セルロース、デンプン；肥料、例えば、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、尿素；植物由来の製造物、例えば、穀粉、樹皮粉、木粉、堅果殻粉及びこれらの混合物である。

【０４４８】

好適な界面活性剤は、界面活性化合物、例えば、アニオン性、カチオン性、非イオン性及び両性界面活性剤、ブロックポリマー、高分子電解質並びにこれらの混合物である。このような界面活性剤は、乳化剤、分散剤、可溶化剤、湿潤剤、浸透促進剤、保護コロイド又はアジュバントとして使用することができる。界面活性剤の例が、ＭｃＣｕｔｃｈｅｏ

ｎ’ｓ，Ｖｏｌ．１：Ｅｍｕｌｓｉｆｉｅｒｓ　＆　Ｄｅｔｅｒｇｅｎｔｓ，ＭｃＣｕｔｃｈｅｏｎ’ｓ　Ｄｉｒｅｃｔｏｒｉｅｓ，Ｇｌｅｎ　Ｒｏｃｋ，ＵＳＡ，２００８（Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ　Ｅｄ．又はＮｏｒｔｈ　Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｅｄ．）に記載されている。

【０４４９】

好適なアニオン性界面活性剤は、スルホネート、サルフェート、ホスフェート、カルボキシレートのアルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウム塩及びこれらの混合物である。スルホネートの例は、アルキルアリールスルホネート、ジフェニルスルホネート、アルファ－オレフィンスルホネート、リグニンスルホネート、脂肪酸及び油のスルホネート、エトキシ化アルキルフェノールのスルホネート、アルコキシ化アリールフェノールのスルホネート、縮合ナフタレンのスルホネート、ドデシル及びトリデシルベンゼンのスルホネート、ナフタレン及びアルキルナフタレンのスルホネート、スルホサクシネート又はスルホサクシナメートである。サルフェートの例は、脂肪酸及び油のサルフェート、エトキシ化アルキルフェノールのサルフェート、アルコールのサルフェート、エトキシ化アルコールのサルフェート又は脂肪酸エステルのサルフェートである。ホスフェートの例は、リン酸エステルである。カルボキシレートの例は、アルキルカルボキシレート及びカルボキシル化アルコール又はアルキルフェノールエトキシレートである。

【０４５０】

好適な非イオン性界面活性剤は、アルコキシレート、Ｎ－置換脂肪酸アミド、アミンオキシド、エステル、糖系界面活性剤、高分子界面活性剤及びこれらの混合物である。アルコキシレートの例は、１～５０当量でアルコキシ化されたアルコール、アルキルフェノール、アミン、アミド、アリールフェノール、脂肪酸又は脂肪酸エステルなどの化合物である。アルコキシ化には、エチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド、好ましくはエチレンオキシドを用いることができる。Ｎ－置換脂肪酸アミドの例は、脂肪酸グルカミド又は脂肪酸アルカノールアミドである。エステルの例は、脂肪酸エステル、グリセリンエステル又はモノグリセリドである。糖系界面活性剤の例は、ソルビタン、エトキシ化ソルビタン、スクロース及びグルコースエステル又はアルキルポリグルコシドである。高分子界面活性剤の例は、ビニルピロリドン、ビニルアルコール又は酢酸ビニルの単独又は共重合体である。

【０４５１】

好適なカチオン性界面活性剤は、第４級界面活性剤、例えば、１つ若しくは２つの疎水性基を有する第４級アンモニウム化合物又は長鎖１級アミンの塩である。好適な両性界面活性剤は、アルキルベタイン及びイミダゾリンである。好適なブロックポリマーは、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドのブロックを含むＡ－Ｂ若しくはＡ－Ｂ－Ａ型のブロックポリマー又はアルカノール、ポリエチレンオキシド及びポリプロピレンオキシドを含むＡ－Ｂ－Ｃ型のブロックポリマーである。好適な高分子電解質は、多価酸又は多価塩基である。多価酸の例は、ポリアクリル酸のアルカリ金属塩又は多価酸　型ポリマーである。多価塩基の例は、ポリビニルアミン又はポリエチレンアミンである。

【０４５２】

好適なアジュバントは、それ自体の有害生物防除活性は無視できるほどであるか又はそれどころか全く持たない場合さえあるが、標的上で化合物Ｉの生物学的性能を高める化合物である。その例は、界面活性剤、鉱物又は植物油及び他の補助剤である。更なる例が、Ｋｎｏｗｌｅｓ，Ａｄｊｕｖａｎｔｓ　ａｎｄ　ａｄｄｉｔｉｖｅｓ，Ａｇｒｏｗ　Ｒｅｐｏｒｔｓ　ＤＳ２５６，Ｔ＆Ｆ　Ｉｎｆｏｒｍａ　ＵＫ，２００６，ｃｈａｐｔｅｒ　５に記載されている。好適な増粘剤は、多糖類（例えば、キサンタンガム、カルボキシメチルセルロース）、アノーガニック（ａｎｏｒｇａｎｉｃ）粘土（有機変性又は未変性）、ポリカルボキシレート及びケイ酸塩である。好適な殺細菌剤は、ブロノポール及びイソチアゾリノン誘導体、例えば、アルキルイソチアゾリノン及びベンズイソチアゾリノンである。好適な凍結防止剤は、エチレングリコール、プロピレングリコール、尿素及びグリセリンである。好適な消泡剤は、シリコーン、長鎖アルコール及び脂肪酸の塩である。好

適な着色剤（例えば、赤色、青色又は緑色）は、低水溶性顔料及び水溶性染料である。その例が、無機着色剤（例えば、酸化鉄、酸化チタン、ヘキサシアノ鉄酸塩）及び有機着色剤（例えば、アリザリン、アゾ及びフタロシアニン着色剤）である。好適な粘着付与剤又は結合剤は、ポリビニルピロリドン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリレート、生物由来（ｂｉｏｌｏｇｉｃａｌ）又は合成ワックス及びセルロースエーテルである。

【０４５３】

組成物の種類及びその調製方法の例を以下に示す：

ｉ）水溶剤（ＳＬ、ＬＳ）

農芸化学的活性物質１０～６０重量％、湿潤剤（例えば、アルコールアルコキシレート）５～１５重量％、グラフトポリマー１～１５重量％を、水及び／又は水溶性溶媒（例えば、アルコール）に、全体が１００重量％となるように溶解する。活性物質は水で希釈すると溶解する。

【０４５４】

ｉｉ）水和剤（ｄｉｓｐｅｒｓｉｂｌｅ　ｃｏｎｃｅｎｔｒａｔｅ）（ＤＣ）

農芸化学的活性成分５～２５重量％、グラフトポリマー１～１０重量％、任意選択的な更なる分散剤（例えば、ポリビニルピロリドン）を、有機溶媒（例えば、シクロヘキサノン）に、全体が１００重量％となるように溶解する。水で希釈すると分散液となる。

【０４５５】

ｉｉｉ）乳剤（ＥＣ）

農芸化学的活性成分１５～７０重量％、グラフトポリマー１～１５重量％、乳化剤（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム及びヒマシ油エトキシレート）５～１０重量％を、水不溶性有機溶媒（例えば、芳香族炭化水素）に、全体が１００重量％となるように溶解する。水で希釈すると乳濁液となる。

【０４５６】

ｉｖ）エマルジョン（ＥＷ、ＥＯ、ＥＳ）

農芸化学的活性成分５～４０重量％、グラフトポリマー１～１５重量％及び乳化剤（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム及びヒマシ油エトキシレート）１～１０重量％を、水不溶性有機溶媒（例えば、芳香族炭化水素）２０～４０重量％に溶解する。この混合物を、乳化装置を用いて、全体が１００重量％となるように水に導入し、均質な乳濁液にする。水で希釈すると乳濁液となる。

【０４５７】

ｖ）サスペンジョン剤（ＳＣ、ＯＤ、ＦＳ）

撹拌型ボールミル内で、農芸化学的活性成分２０～６０重量％に、グラフトポリマーを１～１０重量％、任意選択的な更なる分散剤及び湿潤剤（例えば、リグノスルホン酸ナトリウム及びアルコールエトキシレート）、増粘剤（例えば、キサンタンガム）０．１～２重量％並びに全体が１００重量％となる水を添加して粉末状に粉砕することにより、微細な活性物質の懸濁物にする。水で希釈すると、活性物質の安定な懸濁液となる。ＦＳ型の場合は、４０重量％以下の結合剤（例えば、ポリビニルアルコール）を添加する。

【０４５８】

ｖｉ）顆粒水和剤及び水溶性粒剤（ＷＧ、ＳＧ）

農芸化学的活性成分５０～８０重量％に、全体が１００重量％となるように、グラフトポリマー、任意選択的な更なる分散剤及び湿潤剤（例えば、リグノスルホン酸ナトリウム及びアルコールエトキシレート）を添加して微粉砕し、技術的装置（例えば、押出、噴霧塔、流動床）を用いることにより、顆粒水和剤又は水溶性粒剤を調製する。水で希釈すると、活性物質の安定な分散液又は溶液となる。

【０４５９】

ｖｉｉ）水和剤（粉末）及び水溶性粉剤（ＷＰ、ＳＰ、ＷＳ）

農芸化学的活性成分５０～８０重量％に、グラフトポリマー及び任意選択的な更なる分散剤（例えば、リグノスルホン酸ナトリウム）１～５重量％、湿潤剤（例えば、アルコー

ルエトキシレート）１～３重量％並びに全体が１００重量％となる固体担体（例えば、シリカゲル）を加えて、ロータ・ステータ型ミルで粉砕する。水で希釈すると、活性物質の安定な分散液又は溶液となる。

【０４６０】

ｖｉｉｉ）ゲル状製剤（ＧＷ、ＧＦ）

撹拌型ボールミル内で、農芸化学的活性成分５～２５重量％に、グラフトポリマー及び任意選択的な更なる分散剤（例えば、リグノスルホン酸ナトリウム）３～１０重量％、増粘剤（例えば、カルボキシメチルセルロース）１～５重量％並びに全体が１００重量％となる水を加えて、粉末状に粉砕することにより、微細な活性物質の懸濁物を得る。水で希釈すると、活性物質の安定なゲルとなる。

【０４６１】

ｉｖ）マイクロエマルジョン（ＭＥ）

農芸化学的活性成分５～２０重量％を、有機溶媒のブレンド（例えば、脂肪酸ジメチルアミド及びシクロヘキサノン）５～３０重量％、界面活性剤のブレンド（例えば、アルコールエトキシレート及びアリールフェノールエトキシレート）１０～２５重量％、グラフトポリマー１～２５重量％及び全体が１００％となる水に添加する。この混合物を１時間撹拌すると、熱力学的に安定なマイクロエマルジョンが自然に生成する。

【０４６２】

ｉｖ）マイクロカプセル剤（ＣＳ）

農芸化学的活性成分５～５０重量％、水不溶性有機溶媒（例えば、芳香族炭化水素）０～４０重量％、アクリル系モノマー（例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸及びジ又はトリアクリレート）２～１５重量％を含む油相を、保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）の水溶液中に分散させる。ラジカル開始剤によりラジカル重合を開始させることによって、ポリ（メタ）アクリレートのマイクロカプセルが形成される。別法として、農芸化学的活性成分５～５０重量％、水不溶性有機溶媒（例えば、芳香族炭化水素）０～４０重量％及びイソシアネートモノマー（例えば、ジフェニルメテン－４，４’－ジイソシアネート）含む油相を、保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）を含む水溶液中に分散させる。ポリアミン（例えば、ヘキサメチレンジアミン）を添加することにより、ポリ尿素マイクロカプセルが形成される。モノマーの量は１～１０重量％である。重量％はＣＳ組成物全体に関する。次いでこのマイクロカプセルを水性組成物中に分散させることができる。この目的のために、マイクロカプセル１～４０重量％を、グラフトポリマー並びに任意選択的な更なる分散剤及び湿潤剤（例えば、リグノスルホン酸ナトリウム及びアルコールエトキシレート）２～１０重量％、増粘剤（例えば、キサンタンガム）０．１～２重量％並びに全体が１００％となる水と混合することにより、ＣＳ製剤を得る。

【０４６３】

ｉｘ）粉剤（ＤＰ、ＤＳ）

農芸化学的活性成分１～１０重量％を微粉砕し、グラフトポリマー１～２０重量％及び全体が１００重量％となる固体担体（例えば、微粉カオリン）と緊密に混合する。

【０４６４】

ｘ）粒剤（ＧＲ、ＦＧ）

農芸化学的活性成分０．５～３０重量％を微粉砕し、グラフトポリマー１～２０重量％及び全体が１００重量％となる固体担体（例えば、ケイ酸塩）と合わせる。押出、噴霧乾燥又は流動床により造粒を行う。

【０４６５】

ｘｉ）微量散布用液体製剤（ｕｌｔｒａ－ｌｏｗ ｖｏｌｕｍｅ ｌｉｑｕｉｄ）（ＵＬ）

農芸化学的活性成分１～５０重量％及びグラフトポリマー１～３０重量％を、全体が１００重量％となる有機溶媒（例えば、芳香族炭化水素）に溶解する。

【０４６６】

ｉ）～ｘｉ）型の組成物は、任意選択的に、更なる補助剤、例えば、殺細菌剤０．１～

１重量％、凍結防止剤５～１５重量％、消泡剤０．１～１重量％及び着色剤０．１～１重量％を含むことができる。

【０４６７】

一実施形態において、農芸化学的組成物は、サスペンジョン剤、好ましくはＳＣ剤である。

【０４６８】

農芸化学的サスペンジョン剤は、通常、農芸化学的活性成分を、農芸化学的サスペンジョン剤の総重量を基準として、１～６５重量％、好ましくは１０～６０重量％、より好ましくは２０～５０重量％、最も好ましくは３０～５０重量％の濃度で含む。

【０４６９】

農芸化学的サスペンジョン剤は、農芸化学的活性物質の少なくとも一部を、好ましくは水性連続相である連続相中に懸濁された固体粒子として含む。したがって、農芸化学的サスペンジョン剤は、好ましくは、水を、それぞれサスペンジョン剤の総重量を基準として、少なくとも５重量％、好ましくは少なくとも１０重量％、より好ましくは少なくとも１５重量％、最も好ましくは少なくとも２０重量％、特に好ましくは少なくとも２５重量％、例えば、少なくとも３０重量％、特に少なくとも４０重量％含む、水性農芸化学的サスペンジョン剤である。農芸化学的組成物は、水を、それぞれサスペンジョン剤の総重量を基準として、水を最大９５重量％、好ましくは最大８０重量％、より好ましくは最大７０重量％、最も好ましくは水を最大６０重量％、例えば、最大５０重量％含むことができる。

【０４７０】

農芸化学的活性成分は、典型的には、水にほとんど溶解しない。農芸化学的活性物質の水溶性は、２０℃及びｐＨ７において、１０ｇ／ｌ以下、好ましくは１ｇ／ｌ以下、より好ましくは０．５ｇ／ｌ以下、最も好ましくは０．１ｇ／ｌ以下であり得る。

【０４７１】

農芸化学的活性成分は、農芸化学的サスペンジョン剤中に懸濁された粒子の形態で存在する。粒子は、動的光散乱技法によって決定される粒子径分布で特徴付けることができる。好適な動的光散乱測定装置は、とりわけ、Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００の商品名で製造されているものである。粒子は、通常、Ｄ５０値と略記されるその中位径で特徴付けることができる。Ｄ５０値は、粒子集団の体積の半分がこの直径よりも小さい、特定の粒子径を表す。Ｄ５０値は、典型的には、ＩＳＯ　１３３２０：２００９に準拠して決定される。粒子のＤ５０値は、０．０５μｍ～３０μｍ、好ましくは０．１μｍ～２０μｍ、より好ましくは０．５～２０μｍ、最も好ましくは０．５μｍ～１５μｍ、特に好ましくは０．５μｍ～１０μｍとすることができる。粒子のＤ５０値は、典型的には、少なくとも０．７５μｍ、好ましくは少なくとも１μｍであり、上限値は、好ましくは２μｍ以下である。

【０４７２】

懸濁している粒子は、２０℃で固体である結晶性粒子又は非晶質粒子の形態で存在することができる。

【０４７３】

典型的には、農芸化学的活性成分の総重量を基準として、農芸化学的活性成分の少なくとも５０重量％、好ましくは少なくとも７０重量％、より好ましくは少なくとも９０重量％は、農芸化学的サスペンジョン剤中に固体粒子として存在することができる。

【０４７４】

農芸化学的サスペンジョン剤は、殺真菌剤、殺虫剤、殺線虫剤、除草剤、薬害軽減剤、微量栄養素、生物農薬、硝化抑制剤、ウレアーゼ阻害剤及び／又は生長調整剤から選択することができる更なる活性成分を含むことができる。この更なる活性成分は、農芸化学的サスペンジョン剤中に溶解形態で又は懸濁粒子として存在することができる。更なる活性成分の濃度は、典型的には、農芸化学的サスペンジョン剤の総重量を基準として、１～５０重量％、好ましくは１０～２５重量％である。

【０４７５】
農芸化学的サスペンジョン剤は、原則として任意のｐＨで調製することができる。好ましくは、本発明による農芸化学的サスペンジョン剤のｐＨは、９未満、より好ましくは４～８である。
【０４７６】
農芸化学的サスペンジョン剤は、典型的には、増粘剤を含む。「増粘剤」という用語は、通常、無機粘土（有機変性又は未変性）、例えば、ベントナイト、アタパルジャイト、ヘクトライト及びスメクタイト粘土並びにケイ酸塩（例えば、コロイド状含水マグネシウムケイ酸塩、コロイド状含水アルミニウムケイ酸塩、コロイド状含水アルミニウムマグネシウムケイ酸塩、含水非晶質二酸化ケイ素）；並びに有機粘土、例えば、ポリカルボキシレート（例えば、ポリ（メタ）アクリレート及び変性ポリ（メタ）アクリレート）、多糖類（例えば、キサンタンガム、アガロース、ラムザンガム、プルラン、トラガントガム、カロブビーンガム、グァーガム、タラガム、ホエランカム（Ｗｈｅｌａｎ　ｃｕｍ）、カゼイン、デキストリン、ジウタンガム、セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース）、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリプロピレンオキシド－ポリエチレンオシド（ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅ　ｏｃｉｄｅ）縮合物，ポリ酢酸ビニル，無水マレイン酸，ポリプロピレングリコール、ポリアクリロニトリルブロックコポリマー、タンパク質並びに炭水化物を指す。
【０４７７】
本発明はまた、本発明によるグラフトポリマーの、農芸化学的活性成分を懸濁液などの農芸化学的組成物中に分散させるための使用にも関する。
【０４７８】
章：好ましい農芸化学的組成物－実施形態
以下に示す好ましい農芸化学的組成物の実施形態は、本発明によるグラフトポリマーを、農芸化学的組成物中に農芸化学的活性成分を分散させるか又は配合する目的で使用する本発明を例示するものであり、これは、それ自体の、及び組合せでの、その好ましい実施形態を表すものである：
【０４７９】
一実施形態において、農芸化学的組成物は、本明細書において定義したグラフトポリマーと、少なくとも１種の農芸化学的活性成分、好ましくは本明細書に述べたいずれかの好ましい活性物質と、を含み、より好ましくは、組成物は懸濁物であり、更に好ましくは、組成物は連続水相を含み、グラフトポリマーは、好ましくは溶解形態で存在する。
【０４８０】
上に述べた実施形態の好ましい実施形態において、組成物は、農芸化学的活性成分を懸濁粒子の形態で含む。
【０４８１】
本章において上に述べた実施形態のいずれかの組成物は、農芸化学的活性成分を、農芸化学的組成物の総重量を基準として、好ましくは１～６０重量％含み、農芸化学的活性成分の水溶性は、好ましくは２０℃で５ｇ／ｌ以下、好ましくは２０℃で１ｇ／ｌ以下であり、及び／又はグラフトポリマーを、農芸化学的組成物の総重量を基準として０．５～１０重量％含む。
【０４８２】
代替的な実施形態において、農薬は、本明細書に定義したグラフトポリマー及び少なくとも１種の農芸化学的活性成分、好ましくは本明細書に述べたいずれかの好ましい活性物質を含み、より好ましくは、組成物は懸濁物であり、更に好ましくは、組成物は連続水相を含み、グラフトポリマーは、好ましくは少なくとも一部が溶解形態で存在し、農芸化学的活性成分を懸濁粒子の形態で含む。
【０４８３】
本章において上に述べた実施形態の組成物は、農芸化学的活性成分を、農芸化学的組成物の総重量を基準として、好ましくは１～６０重量％含み、農芸化学的活性成分の水溶性

は、好ましくは２０℃で５ｇ／ｌ以下、好ましくは２０℃で１ｇ／ｌ以下であり、及び／又はグラフトポリマーを、農芸化学的組成物の総重量を基準として０．５～１０重量％含む。

【０４８４】

本章において上に述べた２つの実施形態の組成物は、顆粒水和剤又は水和剤（粉末）の形態にある。

【０４８５】

本発明には、本章において上に述べた実施形態のいずれかによる農芸化学的組成物を調製するための方法であって、農芸化学的活性成分をグラフトポリマーと接触させるステップを含む、方法が更に包含される。

【０４８６】

本発明には、植物病原性真菌及び／若しくは望ましくない植物の生育及び／若しくは昆虫若しくはダニによる望ましくない攻撃を防除するため、並びに／又は植物の生長を調整するための方法であって、農芸化学的組成物を開示する本章において上に述べた実施形態のいずれかに定義した農芸化学的組成物を、特定の有害生物、その生息地若しくは特定の有害生物から保護すべき植物、土壌及び／若しくは望ましくない植物、並びに／又は有用な植物及び／若しくはその生息地に作用させる、方法が更に包含される。

【０４８７】

本発明には、無脊椎有害生物を駆除又は防除するための方法が更に包含され、この方法は、前記有害生物又はその食糧供給源、生息地若しくは繁殖地に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含み、この農芸化学的組成物は、このような組成物を開示する本章において上に述べた実施形態のいずれかに定義した農芸化学的組成物である。

【０４８８】

本発明には、生育する植物を無脊椎有害生物による攻撃又は寄生から保護するための方法が更に包含され、この方法は、植物又は植物が生育する土壌若しくは水に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含み、この農芸化学的組成物は、このような組成物を開示する本章において上に述べた実施形態のいずれかに定義した農芸化学的組成物である。

【０４８９】

本発明には、農芸化学的組成物を、種子１００ｋｇ当たり０．１ｇ～１０ｋｇの量で含む種子も包含され、この農芸化学的組成物は、このような組成物を開示する本章において上に述べた実施形態のいずれかに定義したものである。

【０４９０】

本発明には、動物を無脊椎有害生物による寄生又は感染から治療又は保護するための方法であって、動物に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含む、方法も包含され、この農芸化学的組成物は、このような組成物を開示する本章において上に述べた実施形態のいずれかに定義したものである。

【０４９１】

植物繁殖材料、特に種子を処理する目的には、通常、種子処理用溶液（ＬＳ）、サスポエマルジョン（ＳＥ）、種子処理用フロアブル剤（ＦＳ）、乾燥種子処理用粉末（ＤＳ）、種子処理用スラリー状水和剤（ＷＳ）、種子処理用水溶性粉剤（ＳＳ）、種子処理用エマルジョン（ＥＳ）、乳剤（ＥＣ）及びゲル状製剤（ＧＦ）が使用される。対象の組成物を２～１０倍に希釈することにより得られる使用準備済の調製物は、活性物質の濃度が０．０１～６０重量％、好ましくは０．１～４０重量％となる。施用は、播種前又は播種中に実施することができる。植物繁殖材料、とりわけ種子に、農芸化学的組成物を施用するための方法としては、繁殖材料への粉衣、被覆、ペレット化、散粉、浸漬及び植溝施用（ｉｎ－ｆｕｒｒｏｗ　ａｐｐｌｉｃａｔｉｏｎ）法が挙げられる。好ましくは、農芸化学的組成物は、植物繁殖材料に、発芽を誘導しない方法で、例えば、種子粉衣、ペレット化及び散粉により施用される。

【０４９２】
本発明はまた、植物病原性真菌及び／若しくは望ましくない植物の生育及び／若しくは昆虫若しくはダニによる望ましくない攻撃を防除するため、並びに／又は植物の生長を調整するための方法であって、農芸化学的組成物を、特定の有害生物、その生息地若しくは特定の有害生物から保護すべき植物、土壌及び／若しくは望ましくない植物、並びに／又は有用な植物及び／若しくはその生息地に作用させる、方法にも関する。
【０４９３】
一実施形態において、この方法は、植物病原性真菌を防除するためのものである。他の実施形態において、この方法は、望ましくない植生を防除するためのものである。他の実施形態において、この方法は、昆虫又はダニによる望ましくない付着を抑制するためのものである。
【０４９４】
これらの方法は、典型的には、農芸化学的組成物を用いて、保護すべき植物、それが生育する場所、植物病原性真菌及び／又は望ましくない植物の生育及び／又は昆虫若しくはダニによる望ましくない攻撃を処理することを含む。
【０４９５】
好適な処理方法としては、とりわけ、土壌処理、種子処理、植溝施用、葉面施用が挙げられる。土壌処理法としては、土壌潅注、点滴灌漑（土壌への点滴施用）、根、塊茎又は球根の浸漬又は土壌注入が挙げられる。種子処理法としては、種子粉衣、種子被覆、種子散粉、種子浸漬及び種子ペレット化が挙げられる。植溝施用には、通常、耕作地に植溝を作るステップ、植溝に種子を播種するステップ、植溝に殺有害生物活性化合物を施用するステップ及び植溝を埋め戻すステップが含まれる。
【０４９６】
植物保護に用いる場合の農芸化学的活性物質の施用量は、所望の効果の種類に応じて、１ヘクタール当たり０．００１～２ｋｇ、好ましくは１ヘクタール当たり０．００５～２ｋｇ、より好ましくは１ヘクタール当たり０．０５～０．９ｋｇ、特に１ヘクタール当たり０．１～０．７５ｋｇである。
【０４９７】
材料又は貯蔵生産物の保護に使用する場合、活性物質の施用量は施用範囲及び所望の効果の種類に応じて異なる。材料の保護に慣用されている施用量は、被処理材料１立方メートル当たり活性物質０．００１ｇ～２ｋｇ、好ましくは０．００５ｇ～１ｋｇである。
【０４９８】
種子などの植物繁殖材料の処理、例えば、種子に散粉、被覆又は灌注する処理においては、概して、植物繁殖材料（好ましくは種子）１００キログラム当たりの活性物質の量を、０．１～１０００ｇ、好ましくは１～１０００ｇ、より好ましくは１～１００ｇ、最も好ましくは５～１００ｇとすることが必要である。
【０４９９】
様々な種類の油、湿潤剤、アジュバント、肥料又は微量栄養素及び更なる有害生物防除剤（例えば、除草剤、殺虫剤、殺真菌剤、成長調整剤、薬害軽減剤）を、農芸化学的組成物に添加してプレミックスとしてもよいし、又は適切であれば、使用直前まで添加しない（タンクミックス）。これらの薬剤は、本発明による組成物と、１：１００～１００：１、好ましくは１：１０～１０：１の重量比で混合することができる。
【０５００】
使用者は、通常、本発明による農芸化学的組成物を、予備計量装置（ｐｒｅｄｏｓａｇｅ　ｄｅｖｉｃｅ）、背負い式散布器、散布用タンク、散布航空機又は灌漑システムから施用する。通常、農芸化学的組成物は、水、緩衝剤及び／又は更なる補助剤を用いて所望の施用濃度になるように調合され、こうすることにより、本発明による使用準備済の散布液又は農芸化学的組成物が得られる。通常、使用準備済の散布液は、農学的に有用な面積１ヘクタール当たり２０～２０００リットル、好ましくは５０～４００リットル施用される。

【０５０１】
本発明はまた、無脊椎有害生物を駆除又は防除するための方法であって、有害生物又はその食糧供給源、生息地若しくは繁殖地に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含む方法と；生育する植物を無脊椎有害生物による攻撃又は寄生から保護するための方法であって、植物又は植物が生育する土壌若しくは水に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含む、方法と；動物を無脊椎有害生物による寄生又は感染から治療又は保護するための方法であって、動物に、殺有害生物有効量の農芸化学的組成物を接触させることを含む、方法と、にも関する。
【０５０２】
本発明による無脊椎有害生物は、典型的には、クモ形類、軟体動物又は昆虫、好ましくは昆虫である。
【０５０３】
一実施形態によれば、本発明による組成物の個々の構成成分、例えば、キットの構成要素又は２成分若しくは３成分混合物の構成要素を、使用者自身が散布用タンク内で混合してもよく、適切であれば更なる補助剤を添加することができる。
【０５０４】
更なる実施形態において、本発明による組成物の個々の構成成分又は一部がプレミックスされた構成成分のいずれかを、使用者が散布用タンク内で混合してもよく、適切であれば更なる補助剤を添加することができる。
【０５０５】
更なる実施形態においては、本発明による組成物の個々の構成成分又は一部がプレミックスされた構成成分のいずれかを、一緒に（例えば、タンクで混合した後）又は連続して施用することができる。
【０５０６】
以下に示す実施例により、本発明の範囲を限定することなく本発明を更に説明することとする。
【実施例】
【０５０７】
ポリマーの測定
Ｋ値は、希釈されたポリマー溶液の相対粘度を測定したものであり、平均分子量の相対的な尺度となる。特定のポリマーの平均分子量が増加すると、Ｋ値も上昇する傾向にある。Ｋ値は、Ｈ．Ｆｉｋｅｎｔｓｃｈｅｒ ｉｎ ”Ｃｅｌｌｕｌｏｓｅｃｈｅｍｉｅ”，１９３２，１３，５８の方法に従い、２３℃における３重量％のＮａＣｌ溶液中、ポリマー濃度をポリマー１％として測定される。
【０５０８】
ポリマー主鎖Ａとして使用するためのポルアルキレンオキシド（ｐｏｌａｌｋｙｌｅｎｅ ｏｘｉｄｅ）ポリマー（エステル化された混合物）の数平均分子量Ｍｎ、重量平均分子量Ｍｗ及び多分散度Ｍｗ／Ｍｎを、ゲル浸透クロマトグラフィーにより、テトラヒドロフラン中で測定した。移動相（溶出液）として、ジエタノールアミン０．０３５ｍｏｌ／Ｌを含むテトラヒドロフランを使用した。エステル化されたポリマーのテトラヒドロフラン中の濃度を２．０ｍｇ／ｍＬとした。これを濾過（孔径０．２μｍ）した後、この溶液１００μＬをＧＰＣシステムに注入した。分離には４本の異なるカラム（６０℃に加熱）を使用した（ＳＤＶ プレカラム、ＳＤＶ １０００Ａ、ＳＤＶ １０００００Ａ、ＳＤＶ １０００００００Ａ）。ＧＰＣシステムは流量を１ｍＬ／分として運転した。検出システムとしてＤＲＩ Ａｇｉｌｅｎｔ １１００を使用した。校正には分子量Ｍｎが１０６～１３７８０００ｇ／ｍｏｌのポリ（エチレングリコール）（ＰＥＧ）標準物質（ＰＬ）を使用した。
【０５０９】
本発明のグラフトポリマーの数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）及び多分散度Ｍｗ／Ｍｎを、ゲル浸透クロマトグラフィーにより、テトラヒドロフラン中で測定し

た。移動相（溶出液）として、ジエタノールアミン０．０３５ｍｏｌ／Ｌを含むテトラヒドロフランを使用した。グラフトポリマーのテトラヒドロフラン中の濃度を２．０ｍｇ／ｍＬとした。これを濾過（孔径０．２μｍ）した後、この溶液１００μＬをＧＰＣシステムに注入した。分離には４本の異なるカラム（６０℃に加熱）を使用した（ＳＤＶ　プレカラム、ＳＤＶ　１０００Ａ、ＳＤＶ　１０００００Ａ、ＳＤＶ　１０００００００Ａ）。ＧＰＣシステムは流量を１ｍＬ／分として運転した。検出システムとしてＤＲＩ　Ａｇｉｌｅｎｔ　１１００を使用した。校正には分子量Ｍｎが１０６～１３７８０００ｇ／ｍｏｌのポリ（エチレングリコール）（ＰＥＧ）標準物質（ＰＬ）を使用した。

【０５１０】

ポリマー主鎖Ａとして使用するためのポリアルキレンオキシドポリマーの生分解性は、ＯＥＣＤ　３０１Ｂ　ｍａｎｏｍｅｔｒｉｃ　ｒｅｓｐｉｒｏｍｅｔｒｙ法を用いて廃水中３連で試験した。３０ｍｇ／ｍＬの被験物質を、Ｍａｎｎｈｅｉｍ（Ｇｅｒｍａｎｙ）の廃水処理場から採取した水に接種し、密閉フラスコ内で２５℃で２８日間インキュベートする。この期間内に消費された酸素を、ＯｘｉＴｏｐ　Ｃ（ＷＴＷ）を使用してフラスコ内の圧力変化として測定する。発生したＣＯ２をＮａＯＨ溶液を用いて吸収させる。被験物質が生分解性される間に微生物集団によって消費された酸素の量を、ブランクを用いて補正した後、理論的酸素要求量（「ＴｈＯＤ」）に対する百分率で表す。

【０５１１】

廃水中におけるグラフトポリマーの生分解を、ＯＥＣＤ　３０１Ｆ　ｍａｎｏｍｅｔｒｉｃ　ｒｅｓｐｉｒｏｍｅｔｒｙ法を用いて３連で試験した。３０ｍｇ／ｍＬの被験物質を、Ｍａｎｎｈｅｉｍ　Ｗａｓｔｅｗａｔｅｒ　Ｔｒｅａｔｍｅｎｔ　Ｐｌａｎｔから採取した廃水に接種し、密閉フラスコ内で２５℃で２８日間インキュベートする。この期間内に消費された酸素を、ＯｘｉＴｏｐ　Ｃ（ＷＴＷ）を使用してフラスコ内の圧力変化として測定する。発生したＣＯ２をＮａＯＨ溶液を用いて吸収させる。被験物質が生分解性される間に微生物集団によって消費された酸素の量を、ブランクを用いて補正した後、ＴｈＯＤ（理論的酸素要求量）に対する％で表す。

【０５１２】

ポリマー主鎖Ａとして使用するためのポリアルキレンオキシドポリマー　－　合成実施例１～１０　－　ＰＡＧの酸化

実施例１～１０において、２個の１級ＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（「ジオール」と呼ばれる）を酸化することにより、少なくとも２個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（「ジ酸」と呼ばれる）並びに１個の１級ＯＨ及び１個のＣＯＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシド（「モノ酸」と呼ばれる）と、任意選択的に、その残りである２個の１級ＯＨ末端基を有するポリアルキレンオキシドも含む混合物を得た。この混合物は次に示すように調製した。

【０５１３】

炭上白金（Ｃ上５．０重量％Ｐｔ、水分含有量：５９．７重量％、２８３ｇ、Ｐｔ２９．２ｍｍｏｌ）を２個の１級ＯＨ末端基を含むポリアルキレンオキシド（詳細は表１参照）及び水（詳細は表１参照）を含むポリアルキレンオキシドの混合物中に懸濁させ、５２℃に加熱し、８００ｒｐｍで撹拌した。混合物を撹拌しながら、酸素をガラスフリットを備えたガラス管を介して通気（２０ｎＬ／ｈ）し、温度を６０℃まで上昇させた。酸素供給量及び温度を表１に記載した時間維持し、次いで酸素供給を停止し、混合物を室温まで冷却した。濾過して液相から固体を分離し、濾過ケークを温水５００ｍＬで洗浄した。洗浄水を濾液と混合した。液体混合物から薄膜蒸発装置（全体の高さ：８７．２ｃｍ、直径：３．５４ｃｍ、液膜の高さ（ｗｉｐｅｄ　ｈｅｉｇｈｔ）：４３ｃｍ、供給量：４．０ｍＬ／分、４４℃、１．８ｋＰａ　ａｂｓ、６００ｒｐｍ）を用いて水を蒸発させることにより除去した。薄膜蒸発装置の残留液（ｓｕｍｐ　ｐｒｏｄｕｃｔ）を分析した。水酸基価を測定することによりＯＨ基の含有量を求め、酸価を測定することによりＣＯＯＨ基の含有量を求めた。この酸価から部分酸化におけるポリアルキレンオキシドの転化率を導いた。

【０５１４】
Ｍｗ値が２００ｇ／ｍｏｌである低分子量ポリアルキレンオキシドをベースとする、部分酸化された混合物については、ジオール、モノ酸及びジ酸の分布をガスクロマトグラフィーにより測定した。そのために、部分酸化されたポリアルキレンオキシドの乾燥試料０．１ｇをＮ－メチル－Ｎ－（トリメチルシリル）トリフルオロアセトアミド１ｇと一緒に８０℃に加熱し、この温度を１時間維持した。次いで、結果として生成した混合物をガスクロマトグラフィーで分析した。４００ｇ／ｍｏｌ以上であるポリアルキレンオキシドをベースとする他の混合物については、分布は、各ＯＨ基がジオールの一部であるか又はモノ酸の一部であるかに関わらず等しい確率で酸化されると仮定して、ＯＨ基及びＣＯＯＨ基の総含有量から算出した。それぞれの値を表１に示す。

【０５１５】
実施例１１～２１及び２２　－　エステル化
実施例１１～２１は、実施例１～１０から得られた酸化されたポリアルキレンオキシド混合物のエステル化及びそれにより得られたポリアルキレンオキシドエステルポリマーの生分解性の決定に関する。実施例２２は、従来のポリエチレンオキシド（「ＰＥＧ」）の生分解性を決定する比較例に関する。

【０５１６】
実施例１１～２１において、実施例１～１０に記載した酸化手順により得られたポリアルキレンオキシド混合物９８ｇを、以下、誘導源混合物と称し（詳細は表２ａ及び２ｂ参照）、水２ｇをエステル化触媒（詳細は表２ａ及び２ｂ参照）と混合し、表２ａ及び２ｂに記載されている期間にわたり１ｋＰａ　ａｂｓの減圧下で加熱し、温度を１２５℃から開始してゆっくりと昇温し、１４５℃で終了した。

【０５１７】
次いで、得られたエステル化された混合物を分析し、Ｋ値、数平均モル質量Ｍｎ及び分子量分布Ｍｗを上に記載したように求めた。生分解性を、上に記載したＯＥＣＤ　３０１Ｂ分解試験により決定した。

【０５１８】
ポリアルキレンオキシドエステルポリマー内のエステル基及びエーテル基の平均数を、各ポリアルキレンオキシドエステルポリマー及び先行する酸化ステップに使用した各ポリアルキレンオキシドの推定平均分子量から推定した。各ポリアルキレンオキシドエステルポリマーについては、分子規模で見た平均分子量の良好な指標である数平均分子量Ｍｎを用いた。先行する酸化ステップに使用した各ポリアルキレンオキシドに関しては、これに替えて、分子平均分子量（ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　ａｖｅｒａｇｅ　ｍｏｌｅｃｕｌａｒ　ｗｅｉｇｈｔ）Ｍｗを用いることができる。その理由は、ポリエチレンオキシドは、典型的には多分散度ＰＤが低く、１を僅かに上回るので、Ｍｗ及びＭｎがごく僅かしか違わないためである。

【０５１９】
部分酸化されたポリエチレンオキシド（酸化されたＯＨ基の比が５０％前後のものに関する）の使用に基づくポリアルキレンオキシドエステルポリマー内のエステル基の数を以下のように推定した。まず、構造単位の個数を、（１）２個の末端基を考慮し、１８ｇ／ｍｏｌを補正したポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量Ｍｎを、（２）エステル化された構造要素の平均分子量で除することにより推定した。後者は、使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗから、エステル化により水が分離することを考慮して１８ｇ／ｍｏｌを引き、１構造要素当たり各－ＣＨ２－単位から算術平均で１個の－ＣＯ－単位が形成されることを考慮し、１６ｇ／ｍｏｌを足して２ｇ／ｍｏｌを引くことにより求めた。式（Ｉ）の構造要素の場合は、１構造要素当たり正確に１個であり、式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）の構造要素の組合せの場合は、２個及び０個であり、平均するとやはり１個になる。次に、実施例のポリアルキレンオキシドエステルポリマーの各エステル基が２個の構造要素を連結させ、それにより、エステル基の数よりも構造要素の数が１個多くなることを考慮して、構造単位の数から１を引く。

【０５２０】
上に述べた推算を実施例１２に関し具体的に説明する。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの数平均分子量Ｍｎは２４００ｇ／ｍｏｌであったため、２３８２ｇ／ｍｏｌという値が得られる。エステル化に用いた構造要素の平均分子量は（４００－４）ｇ／ｍｏｌ＝３９６ｇ／ｍｏｌであった。ここから、構造単位の平均個数は２３８２／３９６＝６．０となり、したがって、エステル基の平均数は５．０となる。或いはこれは数式：
【数１】

$$\frac{(2400-18)}{(400-4)}-1=5.0$$

で表せる。
【０５２１】
部分酸化されたポリエチレンオキシド（酸化されたＯＨ基の比が５０％前後のものに関する）の使用に基づくポリアルキレンオキシドエステルポリマー内のエーテル基の数を以下のように推定した。まず、（１）形式上は重合時にポリエチレンオキシド１分子当たり１個の水分子が付加されることによって末端基が形成されることを考慮し、使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗから１８ｇ／ｍｏｌを引いてから、（２）－ＣＨ２ＣＨ２－Ｏ－単位の分子量である４４ｇ／ｍｏｌで除することにより、使用したポリエチレンオキシドのエチレンオキシド単位の数を求めた。次に、各ポリエチレンオキシドのエーテル基の数がエチレンオキシド単位の数よりも１個少ないことを考慮して、エチレンオキシド単位の数から１を引く。その結果が、ポリエチレンオキシドのエーテル基の平均数である。次に、更にこの数に、上に記載したように求めたポリアルキレンオキシドエステルポリマーの構造単位の数を乗じる。
【０５２２】
上に述べた推算を実施例１２に関し具体的に説明する。使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗは４００ｇ／ｍｏｌであったため、３８２ｇ／ｍｏｌという値が得られる。これを４４ｇ／ｍｏｌで除することにより、－ＣＨ２ＣＨ２－Ｏ－単位の数は８．７個となり、結果的に、ポリエチレンオキシド中のエーテル単位の平均数は７．７となる。ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの構造単位の平均数を上で６．０と見積もったので、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーのエーテル基の平均数は４６となる。或いは数式：
【数２】

$$\left[\frac{400-18}{44}-1\right]\times\frac{2400-18}{400-4}=46$$

で表せる。
【０５２３】
完全に酸化されたポリエチレンオキシド（酸化されたＯＨ基の割合が９５～１００％前後であるものに関する）の使用に基づく、したがって、ジオールを第２構成成分として添加することが必要であった実施例の場合も、エステル基及びエーテル基の数の推定は、上に記載した方法と同様の方法で行ったが、その主要な違いは、計算に使用したポリエチレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗを、酸化に使用したポリアルキレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗとジオール構成成分として使用したポリアルキレンオキシドの分子平均分子量Ｍｗとの算術平均値としたことである。この手法は、両方の構造単位がポリアルキレンオキシドエステルポリマー内に均等に分布しているという単純化された仮定に基づいている。
【０５２４】
この修正推定を、Ｍｗ＝６００ｇ／ｍｏｌであるポリエチレンオキシドがほぼ完全に酸

化され、ジオール構成成分としてＭｗ＝１５００ｇ／ｍｏｌであるポリエチレンオキシドを使用した実施例１４に関し具体的に説明する。このエステル基の推定に関する式は以下の通りであり、

【数３】

$$\frac{4100-18}{[(600+1500)\times 0.5]-4}-1=2.9$$

エーテル基の推定に関する式は以下の通りである。

【数４】

$$\left\{\frac{[(600+1500)\times 0.5]-18}{44}-1\right\}\times\frac{4100-18}{[(600+1500)\times 0.5]-4}=88$$

【０５２５】

実施例１１～２１で得られたポリアルキレンオキシドエステルポリマーはいずれも、重量平均分子量Ｍｗが４０５０から１８３００ｇ／ｍｏｌにさえ及んでいたが、生分解性は、２８日後におけるＣＯ２生成の理論値に対する測定値で７３～８９％の範囲であった。Ｍｗ＝８７２０ｇ／ｍｏｌである従来のポリエチレンオキシドは、Ｍｗ値が１００００ｇ／ｍｏｌを十分に下回るにも関わらず、２８日以内のＣＯ２生成で測定した生分解性は、それよりも非常に劣る１６％の値しか示さないこととは対照的である。

【０５２６】

それに加えて、使用したポリアルキレンオキシドエステルポリマーの生分解性は、従来のＰＥＧ　９０００ポリマーよりもはるかに優れており、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの生分解度は７３～７９％と高く、従来のＰＥＧ　９０００ポリマーは１６％と非常に低い。

【０５２７】

更なる実施例２３～２９についても生分解性を試験した。これを、ポリマー主鎖－表３に示す。

【０５２８】

【表１１】

ポリマー主鎖 -表 1- PAG の酸化　　実施例 1～10

実施例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
出発物質の記述子		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
ポリアルキレンオキシドの種類 #1 及び分子平均分子量 M_w [g/mol]		EO 200	EO 400	EO 600	EO 600	EO 1000	EO 1000	EO 1500	EO 1500	EO 2000	EO 2000
エーテル基の平均数		3-4	8	12	12	21	21	33	33	44	44
ポリアルキレンオキシドの量 [g]		1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
水の量 [g]		3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500	3500
酸化時間 [h]		6	6,5	35	8,5	45	10	62	11	85	12,5
生成物中の比 [%]	ジ酸	30	25	94	26	97	25	96	24	98	24
	モノ酸	37	50	5.8	50	3.1	50	3.9	50	2.0	50
	ジオール #2	28	25	0.1	24	0.0	25	0.0	26	0.0	27
酸化された OH 基の比 [%] #2		48.8	49,7	97.0	51.5	98.4	49.8	98.0	49,4	99.0	48.5
物理的性状		液体	液体	液体	液体	固体	ペースト	固体	固体	固体	固体
水酸基価 [mg KOH/g]		231.0	117.1	< 2	79.1	< 2	48.0	2.3	32	< 2	22.7
酸価 [mg KOH/g]		268.3	136.8	173.8	91.7	106.2	54.4	70.2	37.1	51.8	26.0

#1 EO = ポリエチレンオキシド/EOPOEO = $-CH_2CH_2OH$ 末端基を有するポリプロピレンオキシド

#2 モノ－及びジ酸の割合に基づき算出

【０５２９】

【表１２】

ポリマー主鎖-表 2a- PAG-エステルへのエステル化　実施例 11～20

実施例	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
ポリマー主鎖の記述子	B1	B2	B3	B3.2	B4	B5	B6	B7	B8	B9
分類 #1	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.
誘導源の記述子	A1	A2	A3	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
誘導源の入手先	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
エステル化触媒 #2,3	0.2 wt.-% 触媒 1	0.3 wt-% 触媒 2	0.15 wt-% 触媒 3	0.2 wt-% 触媒 3	0.1 wt.-% 触媒 1	0.25 wt-% 触媒 2	0.3 wt-% 触媒 2	0.2 wt.-% 触媒 1	0.15 wt.-% 触媒 1	0.2 wt-% 触媒 3
更なるジオール #4	---	---	550 g PEG 600	370 g PEG 1500	---	234 g PEG 400	---	565 g PEG 1500	---	290 g PEG 1000
反応時間 [h]	5.5	6	8.5	10	8.0	5.0	5.5	8	5	7
K 値	9.9	13.6	23.3	26.6	26.7	28.6	30.5	32	29	33.5
物理的性状	液体	液体	液体	ペースト	液体	ペースト	固体	固体	固体	固体
M_n [g/mol]	1580	2400	3600	4100	4350	3700	4230	5150	4940	6400
M_w [g/mol]	4050	5450	10 600	13 600	14 820	14 470	13 700	16 850	16 100	18 300
PD (= M_w/M_n)	2.56	2.27	2.94	3.32	3.41	3.91	3.24	3.27	3.26	2.86
ポリマー内のエーテル基の平均数 #5	25	46	73	88	89	77	90	112	108	139
ポリマー内のエステル基の平均数 #5	7.0	5.0	5.0	2.9	6.3	4.3	3.2	2.4	2.3	3.3
OECD 301B に準ずる 28 日後の生分解 [%] #6	89	86.5	80.6	82.6	83.5	79	75	73	76	74

【０５３０】

【表１３】

ポリマー主鎖 - 表 2a に関する注記:

#1 inv. = 発明品 / comp. = 比較品

#2 触媒 1 = チタン酸テトライソブチル / 触媒 2 = メタンスルホン酸 / 触媒 3 = オクタン酸亜鉛

#3 wt.-% 誘導源の混合物及び水の総和に対する。

#4 PEG = ポリエチレングリコール = 2 個の 1 級 OH 末端基を有するポリエチレンオキシド

#5 実施例 11～22 の説明に記載した通りに算出。

#6 百分率の値は、理論値に対する CO_2 の生成に関する。

【０５３１】

【表１４】

ポリマー主鎖 －表 2b－ 実施例 21～22

実施例	実施例 21	実施例 22
ポリマー主鎖の記述子	B10	--
分類 #1	inv.	comp.
誘導源の記述子	A10	
誘導源混合物の入手先 #4	実施例 10	PEG 9000
エステル化触媒 #2,3	0.2 wt.-% 触媒 1	---
更なるジオール #4	---	---
反応時間 [h]	4.5	---
K 値	30.4	25,4
物理的性状	固体	固体
M_n [g/mol]	5400	6830
M_w [g/mol]	16 630	8720
PD (= M_w/M_n)	3.08	1.28
ポリマー内のエーテル基の平均数 #5	119	203
ポリマー内のエステル基の平均数 #5	1.7	---
OECD 301B に準ずる 28 日後の生分解[%] #6	79	16

#1 inv. = 発明品 / comp. = 比較品

#2 触媒 1 ＝ チタン酸テトライソブチル/ 触媒 2 ＝ メタンスルホン酸 / 触媒 3 ＝ オクタン酸亜鉛

#3 wt.-% 誘導源の混合物及び水の総和に対する。

#4 PEG = ポリエチレングリコール = 2 個の 1 級 OH 末端基を有するポリエチレンオキシド

#5 実施例 11～22 の説明に記載した通りに算出。

#6 百分率の値は、理論値に対するCO_2の生成に関する。

【０５３２】

【表１５】

ポリマー主鎖 -表 3; PAG-エステルへのエステル化; 実施例 23～29

実施例	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29
分類 #1	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	inv.	comp.
ポリマー主鎖の記述子	B16	B17	B18	B19	B20	B21	
誘導源混合物の入手先#2	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	PEG 9000
M_n [g/mol]	3700	4230	5150	4940	6400	5400	6830
OECD 301B に準ずるポリマー主鎖の 28 日後の生分解[%]	79	75	73	76	74	79	16

#1 inv. = 発明品 / comp. = 比較品

#2 PEG = ポリエチレングリコール = 2 個の 1 級 OH 末端基を有するポリエチレンオキシド

【０５３３】

グラフトポリマー実施例

以下に示す（一般的な）手順は、グラフトポリマー－表１に更に示す出発物質（「誘導源」）並びに比及び量を使用して実施した。

【０５３４】

比較例１の手順：ポリ（エチレングリコール）上への酢酸ビニルのグラフト重合 － （比較例１；ＣＥ２及び３は、グラフトポリマー表１に示す各量のモノマーを用いたことを除いて、以下に従い調製した）

窒素雰囲気中、撹拌機及び還流冷却器を備えた重合槽に、まずポリ（エチレングリコール）６００ｇを投入し、９０℃で溶融させた。

【０５３５】

トリプロピレングリコール２３．６ｇに溶解したペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル４．８ｇを含む供給原料１を、撹拌槽に９０℃で６時間１０分間かけて投入した。最初の１０分間で供給原料１の５．５６％を投入し、残りは６時間かけて一定の供給速度で投入した。供給原料１の供給を開始してから１０分後に、供給原料２（酢酸ビニル４００ｇ）の投入を開始し、９０℃で６時間にわたり一定の供給速度で投入した。供給原料１及び２が完了したら、温度を９５℃に昇温し、トリプロピレングリコール１５．７０ｇに溶解したペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔｅｒｔ－ブチル３．１６ｇからなる供給原料３を、９５℃で５６分以内に一定の流量で供給した。供給原料の添加が完了したら混合物を９５℃で１時間撹拌した。

残存している量のモノマーを９５℃、５００ｍｂａｒで１時間真空蒸留することにより除去した。

【０５３６】

グラフトポリマー － 一般合成（以下のグラフトポリマー－表１に詳細を示す）

実施例Ｇ１～Ｇ２０のそれぞれにおいて、ステンレス鋼製アンカー型撹拌羽根（及び他の２つの頸部）を備えた２．５Ｌの槽にポリマー主鎖Ａ５００ｇを投入し、９０℃に加熱した。ビニルモノマーの投入を開始し、一定の供給速度で６時間継続した。同時に、開始剤であるペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔ－ブチルを、２６％のトリプロピレングリコール溶液として、一定の供給速度で投入し、合計６時間４５分間継続した。次いで反応を完了させるために、温度を１０５℃に昇温し、更に９０分間撹拌した。最後に、窒素を

速度６Ｌ　Ｎ２／ｈで供給しながら１１５℃で９０分間揮発性成分をストリッピングした後、６０℃、４０ｍｂａｒで約１時間真空蒸留することによって揮発性物質の除去を完了した。

【０５３７】

グラフトポリマー－表１に、モノマー組成、ポリマー主鎖Ａ対モノマーＢの比及生分解試験の結果などの更なる詳細を、グラフトポリマー／ポリマー組成物を得るために使用した重合の基本的な関係及びＯＥＣＤ　３０１Ｆ分解試験の結果と一緒に示す。

【０５３８】

「誘導源」：数字は、上の実験項に記載したＰＡＧ－エステルの製造に関する実験番号である。

【０５３９】

生分解度がより高い実施例に関しては、生分解試験結果を少なくとも１回反復することにより検証した。示した結果はこれらの少なくとも２回の数値の平均値である。

【０５４０】

【表１６】

実施例	グラフトポリマーの記述子	分類	誘導源の入手先	誘導源の記述子	モノマー VM 1	モノマー VM 2	比 B/VM1/VM2	開始剤 [g]	物理的性状 20℃	Mn g/mol	Mw g/mol	生分解度 [%]
実施例 30	G1	inv	実施例 11	B1	酢酸ビニル	-	50/50/0	67	液体	2950	7200	69
実施例 31	G2	inv	実施例 12	B2	酢酸ビニル	ラウリン酸ビニル	55/40/5	61	液体	3980	9780	75
実施例 32	G3	inv	実施例 13	B3	酢酸ビニル	-	60/40	54	液体	5100	18040	80,6
実施例 33	G4	inv	実施例 13	B3	酢酸ビニル	-	40/60	58	液体	6800	22900	
実施例 34	G5	inv	実施例 15	B4	プロピオン酸ビニル	-	55/45	55	液体	7350	26850	69,5
実施例 35	G6	inv	実施例 15	B4	酢酸ビニル	ラウリン酸ビニル	58/37/5	60		7740	26480	74
実施例 36	G7	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	-	40/60	57	ペースト	7950	29400	65
実施例 37	G8	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	オクタン酸ビニル	60/30/10	63	液体	6880	27460	73
実施例 38	G9	inv	実施例 17	B6	酢酸ビニル	-	50/50	57	ペースト	7560	25780	69
実施例 39	G10	inv	実施例 17	B6	酢酸ビニル	ラウリン酸ビニル	60/30/10	61	ペースト	7150	25120	74
実施例 40	G11	inv	実施例 17	B6	プロピオン酸ビニル	-	65/35	50	ペースト	6440	21900	64
実施例 41	G12	inv	実施例 20	B9	酢酸ビニル	-	45/55	55	液体	13500	34650	62
実施例 42	G13	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	-	75/25	48	ペースト	4950	17160	67
実施例 43	G14	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	オクタン酸ビニル	78/15/7	50	ペースト	4790	16900	65
実施例 44	比較例 C1	comp	comp	PEG 4000	酢酸ビニル	-	50/50	62	固体	6300	10010	23
実施例 45	比較例 C2	comp	comp	PEG 6800	酢酸ビニル	-	40/60	55	固体	9970	16930	14
実施例 46	比較例 C3	comp	comp	PEG 6000	酢酸ビニル	-	40/60	55	固体	10350	17280	28

【０５４１】

【表１７】

実施例	グラフトポリマーの記述子	分類	誘導源の入手先	誘導源の記述子	モノマー VM 1	モノマー VM 2	比 B/VM1/VM2	開始剤 [g]	物理的性状 20℃	Mn g/mol	Mw g/mol	生分解度 [%]
実施例 47	G15	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	ビニルピロリドン	60/30/10	61	液体	3980	9780	75
実施例 48	G16	inv	実施例 15	B4	プロピオン酸ビニル	-	55/45	55	液体	7350	26850	69,5
実施例 49	G17	inv	実施例 15	B4	酢酸ビニル	ラウリン酸ビニル	58/37/5	60		7740	26480	74
実施例 50	G18	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	-	40/60	57	ペースト	7950	29400	65
実施例 51	G19	inv	実施例 16	B5	酢酸ビニル	オクタン酸ビニル	60/30/10	63	液体	6880	27460	73
実施例 52	G20	inv	実施例 17	B6	酢酸ビニル	-	50/50	57	ペースト	7560	25780	69

【０５４２】

グラフトポリマーの性能試験

グラフトポリマーの性能評価は洗濯及び洗浄実験により得ることができる。洗濯実験は、洗濯機で行うこともできるし、或いはモデル化された洗濯実験を実施するためのラウンダオメーター（Ｌａｕｎｄｅｒｏｍｅｔｅｒ）又はターゴトメーター（Ｔｅｒｇｏｔｏｍｅｔｅｒ）のような装置で実施することもできる。再汚染防止効果を試験する場合、グラフトポリマーを含む洗剤組成物の存在下に白布を汚染布と一緒に洗浄し、白布の洗浄前後の反射率（ｒｅｍｉｓｓｉｏｎ）を測定した。汚れ除去効果を試験する場合、グラフトポリマーを含む洗剤組成物の存在下に汚染布を洗浄し、汚染布の洗浄前後の反射率を測定し

た。グラフトポリマーの添加量は、洗剤組成物の０．５～５重量％となるように選択した。洗剤の投入量は、洗浄液の１５００～４５００ｐｐｍの範囲となるように選択した。洗浄試験における水の硬度（洗浄液中のＣａ２＋及びＭｇ２＋濃度）を硬度１～３ｍｍｏｌの間に設定した。洗浄温度を２０℃～４０℃の間になるように選択した。

【０５４３】

洗浄性能

分解性を有するグラフトポリマー試料の洗浄性能（一次洗浄性能、二次洗浄性能である黒ずみ汚れ防止／再汚染防止）を、ラウンダオメーター（１Ｌビーカー）にて、供試液体洗剤ＬＤ１（下表の組成参照）２．５ｇ／Ｌ及び本発明ポリマーをいずれも２．０％含む硬度１４°ｄＨ（２．５ｍｍｏｌ／Ｌ；Ｃａ：Ｍｇ：ＨＣＯ３　４：１：８）の水を使用して洗浄液を調製することにより試験した。

【０５４４】

以下に示す洗剤表１～３において、グラフトポリマーに差を生じさせるために３種の液体洗剤配合物を選択した。

【０５４５】

【表１８】

洗剤表 1: 液体洗剤 1 - LD1（強力洗剤）

液体洗剤配合	
アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C_{10}-C_{13}) LAS	9.5%
7 モルの EO と反応させた C_{13}/C_{15}-オキソアルコール	4,5%
1,2 プロピレングリコール	6%
エタノール	2%
ヤシ脂肪酸カリウム石鹸	2.4%
NaOH	2.2%
ラウリルエーテル硫酸エステル塩 (Texapon)	5.0%
クエン酸ナトリウム	3%
Sokalan HP20	2%
本発明ポリマー 又は比較品	2%
水	100 までの残量%

【０５４６】

【表１９】

洗剤表 2: 液体洗剤 2 - LD2（温和な洗剤）

液体洗剤配合	
アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (C_{10}-C_{13})	5.5%
7 モルの EO と反応させた C_{13}/C_{15}-オキソアルコール	5.4%
1,2 プロピレングリコール	6%
エタノール	2%
ヤシ脂肪酸カリウム石鹸	2.4%
モノエタノールアミン	2.5%
ラウリルエーテル硫酸エステル塩	5.4%
クエン酸ナトリウム	3%
Sokalan HP96	2%
本発明ポリマー又は比較品	2%
水	100 までの残量%

【０５４７】

【表２０】

洗剤表 3: 液体洗剤 3 - LD3（温和なバイオベースデターレント）

液体洗剤配合	
MGDA	5.5%
APG, 分岐 C13 グルコシド	3.5%
1,2-プロピレングリコール	6%
エタノール	2%
ヤシ脂肪酸カリウム石鹸	4.4%
NaOH	2.2%
ラウリルエーテル硫酸エステル塩	9.5%
クエン酸ナトリウム	3%
本発明ポリマー又は比較品	2%
水	100 までの残量%

【０５４８】

第１の試験基準（一次洗浄性能）は、主として除去困難なシミ（ｗｆｋ　２０Ｄ）である皮脂洗浄性能に着目して選択した。この試験は２枚の比較的大型の１０ｃｍ×１０ｃｍの布（ｗｆｋ　２０Ｄ）で実施した。

【０５４９】

他の基準は、特に回避することが望まれている、綿布その他の布の黒ずみ性（ｇｒｅｙｉｎｇ　ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ）に関連するものとした（黒ずみ汚れ防止）。

【０５５０】

黒ずみ汚れ防止試験も、１Ｌのビーカーを備えたラウンダオメーター（ＳＤＬ　Ａｔｌａｓ，Ｉｎｃ．からのＬＰ２型）で実施した。１回の洗浄サイクル（６０分）で、洗浄液（０．２５Ｌ）を、１枚の複合人工汚染布（ｍｕｌｔｉ－ｓｔａｉｎ　ｍｏｎｉｔｏｒ）（ＭＳ１）及び綿のバラスト布２．５ｇ（浴比１：１０）と一緒に２５℃で運転した。１サイクル後、複合人工汚染布を水で濯ぎ洗いし、続いて周囲温度である室温で一晩乾燥させた。複合人工汚染布ＭＳ１及びＭＳ２（以下参照）は、それぞれ８種及び４種の標準化された汚れを有する、それぞれ５．０×５．０ｃｍ及び４．５×４．５ｃｍの寸法の布帛の両端を、ポリエステル製の支持体上に縫い付けたものである。

【０５５１】

洗浄性能（一次洗浄性能）評価に使用した複合標準人工汚染布：

ＭＳ１：

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－１０：綿上の着色剤を含む乳脂肪

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－６２：綿上の着色ラード

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－７８：綿上の顔料を含む大豆油

ＥＭＰＡ　１１２：綿上のココア

ＥＭＰＡ　１４１／１：綿上の口紅

ＥＭＰＡ　１２５：綿上の界面活性剤及びリパーゼの作用を受けやすい汚れ

ｗｆｋ２０Ｄ：ポリエステル／綿混布上の顔料及び皮脂系脂肪

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－７０：綿上のチョコレート／ムースクリーム

ＭＳ２：

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－１０：綿上の着色剤を含む乳脂肪

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－６２：綿上の着色ラード

ＣＦＴ　Ｃ－Ｓ－６１：綿上の着色牛脂

ＣＦＴ　ＰＣ－Ｓ－０４：ポリエステル／綿（６５／３５）を着色されたオリーブ油に浸したもの。

【０５５２】

色測定を用いて総合的な洗浄の度合いを評価した。標準汚染布上のシミの反射率の値は、４６０ｎｍのＵＶカットオフフィルターを備えた積分球式反射率計（ｓｐｈｅｒｅ　ｒｅｆｌｅｃｔａｎｃｅ　ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｅｒ）（Ｄａｔａｃｏｌｏｒ，ＵＳＡからのＳＦ　５００型、波長範囲３６０～７００ｎｍ、光学ジオメトリｄ／８°）を使用して測定した。ここでは、ＣＩＥ－Ｌａｂによる色空間の分類を利用して、明度Ｌ＊、赤－緑色軸に関するａ＊値及び黄－緑色軸に関するｂ＊値を洗浄前後に測定し、標準汚染布の８種のシミについて平均値を求めた。色値の変化（デルタＥ、ΔＥ）値については定義されており、色評価手段によって以下の式ΔＥ＝Δデルタ　ａ＊２＋Δデルタ　ｂ＊２＋Δデルタ　Ｌ＊２に従い自動的に算出され、達成された洗浄効果の尺度となる。全ての実験を３回繰り返し、平均値を得た。

【０５５３】

デルタＥ値が高いほど洗浄性に優れることを示している。どのシミも、当業者であれば目視で１単位の差を認識できる。訓練された者でなくても、２単位であれば容易に認識することができる。ＭＳ１の８種のシミの及び選択した単一種のシミに対する配合物のΔＥ値を「洗浄試験－表１」に示す。ΔＥ値の計算はソフトウェアに基づいており、自動的に行われる。ラウンダオメーターの結果の方が洗浄性能が良好になる傾向にある。

【０５５４】

【表２１】

洗浄試験 － 表1a:人工汚染布のラウンダオメーターによる試験結果 － 配合 LD1

実施例	使用したグラフトポリマー	ΔEの合計	ΔE (CFT C-S- 62)	ΔE (wfk20D)	ΔE (EMPA141/1)	EMPA/SBL			粘土スラリー		
						綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計	綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計
53	実施例 44	143	34.0	12.6	13.3	25.3	22.8	48.1	24.4	20.3	44.7
54	実施例 45	147	33.5	13.6	15.1	27.3	23.0	50.3	25.1	22.7	47.8
55	実施例 30	145	33.0	13.0	14.5	24.9	24.4	49.3	24.3	23.6	47.9
56	実施例 31	149	34.0	13.5	13.9	23.1	26.4	49.5	19.5	27.1	46.6
57	実施例 32	147	35.0	13.2	15.6	25.0	23.5	48.5	20.7	25.6	46.3
58	実施例 33	154	37.2	15.5	17.0	27.0	25.2	52.2	24.9	26.3	51.2
59	実施例 34	146	32.7	12.0	13.5	22,4	24.6	47.0	24.0	25.8	49.8
60	実施例 35	149	34.5	14.6	15.9	22.7	28.4	51.1	24.1	26.0	50.1
61	実施例 36	151	35.5	16.6	14.7	26.0	27.1	53.1	23.9	26.9	50.8
62	実施例 37	149	33.5	13.5	14.5	22.0	25.7	47.7	25.6	22.4	48.0
63	実施例 38	149	36.0	15.5	13.9	25.5	26.2	51.7	24.4	25.7	50.1
64	実施例 39	150	36.0	14.0	16.6	23.9	25.3	49.2	23.7	24.9	48.6
65	実施例 40	147	34.0	15.5	16.0	22.1	23.7	45.8	23.2	25.9	49.1
66	実施例 41	146	33.8	13.0	14.5	26.5	25.3	51.4	25.7	24.9	50.6

【０５５５】

【表２２】

洗浄試験 -表 1b- 配合 LD2

実施例	使用したグラフトポリマー	ΔEの合計	ΔE (CFT C-S- 62)	ΔE (wfk20D)	ΔE (EMPA 141/1)	EMPA/SBL			粘土スラリー		
						綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計	綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計
67	実施例 44	138	31.0	11.6	12.3	22.4	21.2	43.6	23.7	18.9	42.6
68	実施例 45	143	32.5	13.0	13.1	25.1	22.0	45.1	23.0	21.4	44.4
69	実施例 30	141	32.0	12.5	12.5	23.9	21.9	45.8	23.6	21,7	44.3
70	実施例 31	145	33.0	13.0	13.4	22.1	24.0	44.1	19.7	24.8	44.5
71	実施例 32	143	33.4	13.0	14.6	22.8	21.9	44.7	19.3	24.2	43.5
72	実施例 33	151	36.0	14.6	15.0	25.4	24.9	50.3	23.1	24.7	47.8
73	実施例 34	149	32.0	12.8	13.5	21,0	21.4	42.4	23.1	23.3	46.4
74	実施例 35	145	32.5	14.0	13.9	22.5	24.9	47.4	23.0	24.5	47.5
75	実施例 36	148	35.0	15.3	14.0	24.2	25.0	49.2	22.7	25.0	47.7
76	実施例 37	146	31.5	12.8	13.7	22.4	23.5	45.5	23.9	23.1	47.0
77	実施例 38	146	34.0	14.7	13.0	23.7	25.8	49.5	21.9	23.6	45.5
78	実施例 39	147	33,8	13.0	14.6	23.0	24.1	47.1	21.0	24.6	45.6
79	実施例 40	144	33.0	14.5	14.0	22.6	22.0	44.6	21.3	24.5	45.8
80	実施例 41	143	32.5	13.5	12.5	25.0	24.6	49.6	23.9	23.0	46.9

【０５５６】

【表２３】

洗浄試験 -表 1c- 配合 LD3

実施例	使用したグラフトポリマー	ΔEの合計	ΔE (CFT C-S- 62)	ΔE (wfk20D)	ΔE (EMPA 141/1)	EMPA/SBL			粘土スラリー		
						綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計	綿 (BW)	ポリエステル (PES)	BW+PESの合計
81	実施例 44	139	33.0	11.5	12.6	26.0	23.7	49.7	25.6	21.3	46.9
82	実施例 45	143	33.8	13.0	14.0	27.0	23.8	50.8	25.8	22.6	48.4
83	実施例 30	142	32.6	12.0	13.4	24.7	25.7	50.4	24.6	23.0	47.6
84	実施例 31	145	33.0	13.2	13.0	23.6	26.6	50.2	21.6	27.5	49.1
85	実施例 32	145	33.5	12.6	13.9	24.0	25.2	49.2	21.0	26.8	47.8
86	実施例 33	150	36.0	14.1	14.9	27.7	25.0	52.7	25.4	27.4	52.8
87	実施例 34	144	32.9	12.8	13.0	22,1	24.3	46.4	25.6	26.4	52.0
88	実施例 35	147	32.5	12.9	14.4	24,3	27.8	52.1	24.0	25.9	49.9
89	実施例 36	148	33.5	14.4	13.1	26.4	28.1	54.5	23.7	27.2	50.9
90	実施例 37	146	33.7	13.0	13.2	23.3	26.0	49.3	25.0	23.2	48.2
91	実施例 38	146	34.3	14.5	13.3	26.7	26.0	52.7	24.6	26.1	50.7
92	実施例 39	147	34.0	13.4	15.2	23.7	27.8	51.5	24.1	25.9	50.0
93	実施例 40	145	33.2	14.1	14.3	23.0	24.4	47.4	23.9	26.0	49.9
94	実施例 41	144	33.8	13.5	13.7	25.4	26.9	52.3	25.7	24.9	50.6
95	実施例 42	143	31.7	13.1	13.1	22.3	23.4	45.7	24.9	26.2	51.1
96	実施例 43	142	32.7	13.0	12.0	23.6	24.6	48.2	26,0	24.9	509

【０５５７】

以下に示すように、ラウンダオメーターを使用し、先行技術の化合物と比較することによって、本発明のグラフトポリマーの黒ずみ汚れ防止性が優れていることが示された：数枚の試験白布を、汚染布ＥＭＰＡ　１０１／ＳＢＬ　２００４及び２０個の鋼球と一緒に、２種以上の式（Ｉ）の化合物又は比較用化合物を含む選択された組成物を含む４０℃の水中で洗浄した。洗浄液のｐＨ値を８．０に調整した。使用した２種以上の化合物及び比較用化合物を含む組成物の概要を表１に示す。洗浄後、試験布を濯ぎ、遠心脱水して乾燥させた。

【０５５８】

この洗浄サイクルを新たな汚染布及び新たな洗浄液を用いて２回繰り返した。３回目の洗浄後、試験布を濯ぎ、遠心脱水し、空気中で乾燥させた。

【０５５９】

洗浄条件を以下に示す（公開特許出願から採用）：

【０５６０】

【表２４】

洗浄条件を次の表2に示す。

表2: 洗浄条件:

試験設備	ラウンダオメーター LP2型、SDL Atlas Inc., USA
洗浄液	250 ml
洗浄時間/温度	40℃で20min
投入量	試験化合物1g/L
浴比	1 : 10
試験設備	ラウンダオメーター LP2型、SDL Atlas Inc., USA
洗浄サイクル	3
水の硬度	2.5 mmol/l Ca^{2+} : Mg^{2+} : HCO_3^- 4:1:8
布の汚れ	2.5 g EMPA 101[5)] 2.5 g SBL 2004[6)] 2.5 g 粘土スラリー[7)]
試験布+汚染布の合計	20 g
試験白布、各10×10cm	wfk 10A, wfk 80A, wfk12A, EMPA 221[1)] wfk 20A[2)] wfk 30A[3)] EMPA 406 [4)]

[1)] 綿布: wfk 10A、反射率81.8%; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland wfk 80A、反射率85.7%; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland wfk 12A、反射率94.4%; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland EMPA 221、反射率87.1%; 製造者: EMPA Testmateriallen AG, Sankt Gallen, Schweiz
[2)]wfk 20A ポリエステル/綿、反射率83.4%; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland
[3)]wfk 30A ポリエステル、反射率81.2%; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland
[4)]EMPA 406 ポリアミド、反射率77.1%; 製造者: EMPA Testmateriallen AG, Sankt Gallen, Schweiz
[5)]EMPA 101 カーボンブラック/オリーブ油; 製造者: 製造者: EMPA Testmateriallen AG, Sankt Gallen, Schweiz
[6)]SBL 2004、汚れを負荷したシート; 製造者: wfk Testgewebe GmbH, Brüggen, Deutshland
[7)]粘土、落花生油、鉱油及び水の混合物

【０５６１】

洗浄前後の汚染布の反射率値を、Ｆａ．Ｄａｔａｃｏｌｏｒ（Ｅｌｒｅｐｈｏ　２０００）からの分光計を用いて４６０ｎｍで測定することにより、黒ずみ汚れ防止性を決定した。結果はデルタデルタ値であり、これは、ポリマーを含まない結果と比較して改善された反射率を意味する。ΔＥ値が高いほど性能が高い。結果の概要は上の表にも示した。この結果から、２種以上の式（Ｉ）の化合物を含む本発明の組成物は、先行技術の化合物と

比較して黒ずみ汚れ防止性に優れていると推測することができる。

【０５６２】

農芸化学的配合物の実験項

農芸化学的実施例１：グラフトポリマーＧＸ

ステップ１：ポリエチレングリコールモノカルボン酸の調製

出発物質としてＰＥＧ　６００を使用し、基本的に、ＰＡＧ－エステルポリマーの実験項に概要を示した実施例１～１０の手順に従った。

【０５６３】

ステップ２：ポリエーテルエステルＢＸの調製

ステップ１で得られたポリエチレングリコールモノカルボン酸（１００．０ｇ、純度９８％、水２％、Ｋ値：１０．４、酸値４７．６８ｍｇＫＯＨ／ｇ）を、オクタン酸スズ触媒０．４ｇと混合し、１００ｍｂａｒに減圧し、温度を１２５から１４５℃に昇温して９６時間加熱した。エステル化反応の進行に伴う酸価及びＫ値を監視した。Ｋ値は２０．２となり、ＭＷは約３０００～４０００となった。

【０５６４】

ステップ３：グラフトポリマーＧＸの調製

グラフトポリマーＧＸは、ステップ２で得られたポリエーテルエステルＢＸを酢酸ビニルと反応させることにより調製した。この目的のために、ポリエーテルエステル（ＢＸ）５００ｇをステンレス鋼製アンカー型撹拌羽根（及び他の２つの頸部）を備えた３Ｌの槽に投入し、９５℃に加熱した。次いで、酢酸ビニル８００ｇを槽に７．５時間かけて適切な供給速度で投入した。酢酸ビニルの投入開始と同時に、開始剤であるペルオキシ－２－エチルヘキサン酸ｔ－ブチルをトリプロピレングリコール中２７．８重量％溶液として、５９ｇの量を８．５時間かけて槽に投入した。次いで反応を完了させるために、反応混合物の温度を９５℃で３時間維持した。最後に、１２０℃で窒素を４Ｌ　Ｎ２／ｈの速度で供給しながら揮発性成分をストリッピングした。次いで、得られた反応混合物を６０℃でデカンテーションした。得られたグラフトポリマーの残留モノマー含有量は０．１６重量％であった。

【０５６５】

実施例２

アゾキシストロビン、アトラジン、クロロタロニル、フルキサピロキサド、ジフルフェニカン、テルブチラジン及びメフェントリフルコナゾールから選択される農芸化学的活性成分を４０重量％、グラフトポリマーＧＸを２．５％又は５重量％、ケイ素系消泡剤を０．３重量％及び水（１００重量％までの残量）を含む組成物を、分散機（Ｌａｕ　ＧｍｂＨ，ＧｅｒｍａｎｙによるＤＡＳ　２００）内でガラス球（直径：２又は３ｍｍ）と一緒に、分散粒子の粒子径のＤ９０値が最大１０μｍ、Ｄ５０値が最大３μｍ、Ｄ１０値が最大１μｍであることを特徴とする粒子径分布に到達するように磨砕することによって、表Ｘ１によるＳＣ剤ＳＣ１～ＳＣ７を調製した。測定は実施例３に記載するように実施した。

【０５６６】

【表２５】

表 X1: SC 剤 SC1～SC7 の活性成分及びグラフトポリマーの濃度

SC 剤	活性成分の濃度	グラフトポリマーGX の濃度
SC1	アゾキシストロビン (40 wt%)	2.5 wt%
SC2	アゾキシストロビン (40 wt%)	5 wt%
SC3	アトラジン (40 wt%)	2.5 wt%
SC4	アトラジン (40 wt%)	5 wt%
SC5	クロロタロニル(40 wt%)	2.5 wt%
SC6	クロロタロニル(40 wt%)	5 wt%
SC7	フルキサピロキサド(40 wt%)	5 wt%

【０５６７】

実施例３：

ＳＣ剤ＳＣ１～ＳＣ７の粒子径分布を調製直後及び２週間インキュベートした後に分析した。ＣＩＰＡＣ　ＭＴ　４６．３に従い、２０～２５℃、５４℃又は－１０／＋４０℃の温度サイクル（温度を１２時間維持；総インキュベート時間１４日間）のいずれかでインキュベーションを実施した。１０ｍｌの体積の各ＳＣ剤をスクリューキャップ及びポリエチレンインサートを有する４０ｍｌのガラスボトルに装入し、指定された温度（＋／－２℃）のオーブン内で定められた期間保持した。次いで、ボトルをオーブンから取り出し、２０～２５℃に達した後、更に分析を行った。

【０５６８】

粒子径測定を、ＣＩＰＡＣ　ＭＴ　１８７に従い以下に示すように実施した。体積１．０ｍｌの各ＳＣ剤を完全に脱塩した水９ｍｌにマグネチックスターラーを使用して撹拌しながら加えた。この希釈した試料の所定量を、Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒ　Ｓｉｚｅｒ　Ｄｉｓｐｅｒｓｉｎｇ　Ｕｎｉｔ（Ｈｙｄｒｏ　ＭＶ）に、レーザーの遮蔽光量（ｌａｓｅｒ　ｓｈａｄｏｗｉｎｇ）が６％（＋／－１．５％）に達するまで加えた。分散装置内で、試料を完全に脱塩した水１２０ｍｌで希釈し、分析用の６３２．８ｎｍのレーザー（４ｍＷ　Ｈｅ－Ｎｅ）を使用するＭａｌｖｅｒｎ　Ｍａｓｔｅｒｓｉｚｅｒ　３０００（Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｐａｎａｎａｌｙｔｉｃａｌ　ＧｍｂＨ，Ｇｅｒｍａｎｙ）の測定セルにポンプで送液した。試料及び希釈に使用した完全に脱塩した水は２０～２５℃とした。Ｄ１０、Ｄ５０及びＤ９０値を含む粒子径分布を当該技術分野において知られているフラウンホーファーモデルを用いて計算した。例えば、ＩＳＯ　１３３２０－１：１９９９Ｅを参照されたい。

【０５６９】

表Ｘ２～Ｘ５にこれらの測定結果をまとめる。

【０５７０】

【表２６】

表 X2: SC 剤 SC1 及び SC2 の粒子径測定値

測定時	SC1		SC2	
開始時	D10	0,56 μm	D10	0,54 μm
	D50	1,33 μm	D50	1,25 μm
	D90	4,15 μm	D90	3,11 μm
20-25℃、14 日後	D10	0,53 μm	D10	0,54 μm
	D50	1,17 μm	D50	1,23 μm
	D90	2,54 μm	D90	2,93 μm

【０５７１】

【表２７】

表 X3: SC 剤 SC3 及び SC4 の粒子径測定値

測定時	SC3		SC4	
開始時	D10	0,94 μm	D10	0,83 μm
	D50	2,20 μm	D50	1,88 μm
	D90	5,19 μm	D90	4,67 μm
-10/+40℃、14 日後	D10	0,76 μm	D10	0,83 μm
	D50	1,9 μm	D50	1,9 μm
	D90	4,92 μm	D90	4,68 μm

【０５７２】

【表２８】

表 X4: SC 剤 SC5 及び SC6 の粒子径測定値

	SC5		SC6	
開始時	D10	0,64 μm	D10	0,61 μm
	D50	1,85 μm	D50	1,77 μm
	D90	5,88 μm	D90	5,68 μm
-10/+40℃、14 日後	D10	0,71 μm	D10	0,52 μm
	D50	2,13 μm	D50	1,45 μm
	D90	5,73 μm	D90	3,56 μm

【０５７３】

【表２９】

表 X5: SC 剤 SC7 の粒子径測定値

	SC7	
開始時	D10	0,63 μm
	D50	1,66 μm
	D90	4,29 μm
rt、14 日後	D10	0,65 μm
	D50	1,73 μm
	D90	4,36 μm
54℃、14 日後	D10	0,67 μm
	D50	1,84 μm
	D90	5,10 μm

【０５７４】

実施例４：

ＳＣ剤ＳＣ１～ＳＣ７のＣＩＰＡＣ　ＭＴ　１６１に従う懸濁性及びブルーミング（ｂｌｏｏｍｉｎｇ）を以下に示すように測定した。ＳＣ剤の試料を調製直後又は実施例３に記載したインキュベーション後に分析した。ＳＣ剤をそれぞれ計５ｇをメスシリンダー１００ｍｌに装入し、ＣＩＰＡＣ　ｗａｔｅｒ　Ｄで満たして全体で１００ｇになるようにした。水を加えた際の「ブルーミング」、すなわち、均質に分布している程度を評価する。シリンダーを１０回、１８０°回転させることにより再び均質化させてから、３０分間静置する。次いで、上から１０分の９を取り除き、残りの１０分の１を重量測定によって評価し、懸濁性を求める。結果を表Ｘ６にまとめる。

【０５７５】

ブルーミングは以下に示す度合いに従いランク付けを行った：１は、均質であり；３は、シリンダーに完全に行き渡ったが、完全に均質ではないことを意味し（＜２０％）；５は、ＳＣ剤が分散せず、上方又は下方のいずれかに残っていることを意味し、したがって、２及び３はその中間である。

【０５７６】

結果を表Ｘ６～Ｘ９にまとめる。

【０５７７】

【表３０】

表 X6: SC1 及び SC2 の懸濁性及びブルーミング

開始時	SC1	SC2
ブルーミング	2	2
30 min 後の懸濁性	95,7%	95,6%
20 - 25 ℃、14 日後		
ブルーミング	2	2
30 min 後の懸濁性	96,3%	94,6%

【０５７８】
【表３１】

表 X7: SC3 及び SC4 の懸濁性及びブルーミング

開始時	SC3	SC4
ブルーミング	3	2-3
30 min 後の懸濁性	94,8%	95,1%
-10/+40 ℃、14 日後		
ブルーミング	2-3	2-3
30 min 後の懸濁性	97,2%	94,4%

【０５７９】
【表３２】

表 X8: SC5 及び SC6 の懸濁性及びブルーミング

開始時	SC5	SC6
ブルーミング	2	2
30 min 後の懸濁性	95,5%	95,1%
-10/+40℃、14 日後		
ブルーミング	3	2-3
30 min 後の懸濁性	88,7%	96,2%

【０５８０】

【表３３】

表 X9: SC7 の懸濁性及びブルーミング

開始時	SC7
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	94,4%
20 - 25 ℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	96%
54 ℃、14 日後	
ブルーミング	2-3
30 min 後の懸濁性	95,5%

【０５８１】
更なる結果を次の表に示す。
【０５８２】
表中、左上の隅には分散剤として使用したポリマーを記載する。例えば、「実施例３４」は実施例３４のポリマーである。
【０５８３】
右上の隅には、使用したポリマーの量を記載する。例えば、「分散剤５％ｗ．ｓ．」は、ポリマーを分散剤として、それを試験する配合物中に固体の総重量に対し５重量パーセントの濃度で使用したことを意味する。
【０５８４】
表中、粒子径、ブルーミング及び懸濁物の安定性などに関し測定された値は、農芸化学的用途に関する実施例に関する本章の上の実施例２、３及び４に記載したように測定した。
【０５８５】

【表３４】

アゾキシストロビン

実施例 32	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,54
	D50	1,25
	D90	3,06
rt、14 日後	D10	0,53
	D50	1,23
	D90	2,93
-10/+40℃、14 日後	D10	0,60
	D50	1,46
	D90	3,09
54℃、14 日後	D10	0,52
	D50	1,23
	D90	2,74
実施例 30	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,59
	D50	1,37
	D90	3,28
rt、14 日後	D10	0,57
	D50	1,33
	D90	3,09
-10/+40℃、14 日後	D10	0,63
	D50	1,69
	D90	3,64
54℃、14 日後	D10	0,58
	D50	1,33
	D90	2,93
実施例 33	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,56
	D50	1,27
	D90	2,8
rt、14 日後	D10	0,56
	D50	1,26
	D90	2,74
実施例 34	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,82
	D50	2,18
	D90	4,70
rt、14 日後	D10	0,72
	D50	1,76
	D90	3,88
実施例 41	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,54
	D50	1,25
	D90	3,06
rt、14 日後	D10	0,52
	D50	1,22
	D90	2,97
-10/+40℃、14 日後	D10	0,60
	D50	1,43
	D90	2,98
54℃、14 日後	D10	0,74
	D50	2,34
	D90	5,84
実施例 38	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,55
	D50	1,28
	D90	3,03
rt、14 日後	D10	0,51
	D50	1,18
	D90	2,72
-10/+40℃、14 日後	D10	0,62
	D50	1,69
	D90	3,73
54℃、14 日後	D10	0,5
	D50	1,14
	D90	2,49
実施例 47	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,63
	D50	1,41
	D90	3,06
rt、14 日後	D10	0,68
	D50	1,5
	D90	3,2
実施例 43	分散剤 5% w.s.	
		µm

【０５８６】

【表３５】

開始時	D10	0,62
	D50	1,38
	D90	3,07
rt、14 日後	D10	0,62
	D50	1,37
	D90	3,02
54℃、14 日後	D10	0,47
	D50	0,94
	D90	2,48
実施例 49	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,63
	D50	1,46
	D90	3,36
rt、14 日後	D10	0,63
	D50	1,45
	D90	3,33
-10/+40℃、14 日後	D10	0,68
	D50	1,79
	D90	3,98
54℃、14 日後	D10	0,63
	D50	1,48
	D90	3,26
実施例 35	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,62
	D50	1,43
	D90	3,29
rt、14 日後	D10	0,62
	D50	1,42
	D90	3,2
-10/+40℃、14 日後	D10	0,70
	D50	2,04
	D90	6,08
実施例 31	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,57
	D50	1,31
	D90	3,09
rt、14 日後	D10	0,57
	D50	1,28
	D90	2,9

-10/+40℃、14 日後	D10	0,68
	D50	2,06
	D90	9,18
実施例 37	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,6
	D50	1,31
	D90	2,96
rt、14 日後	D10	0,59
	D50	1,29
	D90	2,93
-10/+40℃、14 日後	D10	0,68
	D50	1,65
	D90	3,47
54℃、14 日後	D10	0,60
	D50	1,3
	D90	2,77
実施例 51	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,61
	D50	1,32
	D90	2,99
rt、14 日後	D10	0,58
	D50	1,28
	D90	2,92
-10/+40℃、14 日後	D10	0,66
	D50	1,57
	D90	3,2
54℃、14 日後	D10	0,59
	D50	1,3
	D90	2,8
実施例 40	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,59
	D50	1,31
	D90	3,14
rt、14 日後	D10	0,62
	D50	1,36
	D90	3,36
-10/+40℃、14 日後	D10	0,64
	D50	1,53

【０５８７】

【表３６】

	D90	3,51
54℃、14 日後	D10	0,56
	D50	1,05
	D90	2,05
実施例 48	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,56
	D50	1,25
	D90	2,95
rt、14 日後	D10	0,53
	D50	1,18
	D90	2,73
-10/+40℃、14 日後	D10	0,61
	D50	1,36
	D90	2,88
54℃、14 日後	D10	0,53
	D50	1,15
	D90	2,49

テルブチラジン

実施例 32	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,76
	D50	1,76
	D90	4,46
rt、14 日後	D10	0,75
	D50	1,69
	D90	3,86
54℃、14 日後	D10	0,8
	D50	1,81
	D90	4,18
実施例 30	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,78
	D50	1,82
	D90	4,89
rt、14 日後	D10	0,78
	D50	1,79
	D90	4,5
54℃、14 日後	D10	0,82
	D50	1,88

	D90	4,53
実施例 33	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,77
	D50	1,77
	D90	4,53
rt、14 日後	D10	0,78
	D50	1,75
	D90	4,16
54℃、14 日後	D10	0,80
	D50	1,85
	D90	4,39
実施例 34	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,96
	D50	2,26
	D90	4,83
実施例 41	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,74
	D50	1,69
	D90	3,99
rt、14 日後	D10	0,76
	D50	1,68
	D90	3,84
54℃、14 日後	D10	0,79
	D50	1,75
	D90	3,86
実施例 38	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,741
	D50	1,68
	D90	3,94
rt、14 日後	D10	0,76
	D50	1,7
	D90	4,11
54℃、14 日後	D10	0,78
	D50	1,76
	D90	3,98
実施例 47	**分散剤 5% w.s.**	
		µm
開始時	D10	0,92
	D50	2,32
	D90	6,35

【０５８８】

【表３７】

実施例 43	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,95
	D50	2,39
	D90	5,79
実施例 49	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,78
	D50	1,77
	D90	3,91
rt、14 日後	D10	0,79
	D50	1,78
	D90	3,88
-10/+40℃、14 日後	D10	0,92
	D50	2,43
	D90	6,2
54℃、14 日後	D10	0,84
	D50	1,89
	D90	4,14
実施例 35	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,84
	D50	2,02
	D90	4,77
rt、14 日後	D10	0,83
	D50	1,97
	D90	4,49
-10/+40℃、14 日後	D10	0,91
	D50	2,51
	D90	5,87
54℃、14 日後	D10	0,89
	D50	2,12
	D90	4,8
実施例 31	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,77
	D50	1,73
	D90	3,85
rt、14 日後	D10	0,79
	D50	1,74
	D90	3,78
-10/+40℃、14 日後	D10	0,90
	D50	2,41
	D90	6,96
54℃、14 日後	D10	0,84
	D50	1,85
	D90	3,95

ジフルフェニカン

実施例 30	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,781
	D50	2,00
	D90	5,33
rt、14 日後	D10	0,75
	D50	1,89
	D90	4,50
-10/+40℃、14 日後	D10	0,8
	D50	2,37
	D90	5,81
54℃、14 日後	D10	0,77
	D50	2,15
	D90	4,84
実施例 33	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,80
	D50	2,08
	D90	5,44
rt、14 日後	D10	0,77
	D50	1,98
	D90	4,75
54℃、14 日後	D10	0,78
	D50	2,24
	D90	5,07
実施例 41	分散剤 5% w.s.	
		µm
開始時	D10	0,77
	D50	1,98
	D90	5,14
rt、14 日後	D10	0,74
	D50	1,86
	D90	4,39

【０５８９】

【表３８】

-10/+40℃、14日後	D10	0,79
	D50	2,28
	D90	5,52
54℃、14日後	D10	0,76
	D50	2,11
	D90	4,78
実施例38	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,78
	D50	2,00
	D90	5,11
rt、14日後	D10	0,74
	D50	1,89
	D90	4,46
54℃、14日後	D10	0,78
	D50	2,18
	D90	4,93
実施例47	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,81
	D50	2,05
	D90	4,68
実施例43	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	1,00
	D50	2,05
	D90	4,71
実施例49	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,78
	D50	2,04
	D90	4,94
rt、14日後	D10	0,77
	D50	2,04
	D90	4,74
-10/+40℃、14日後	D10	0,85
	D50	2,64
	D90	6,58
54℃、14日後	D10	0,82
	D50	2,38
	D90	5,37
実施例35	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,83
	D50	2,18
	D90	5,53
rt、14日後	D10	0,80
	D50	2,10
	D90	4,99
-10/+40℃、14日後	D10	0,86
	D50	2,65
	D90	7,10
54℃、14日後	D10	0,84
	D50	2,42
	D90	5,56
実施例31	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,76
	D50	1,95
	D90	4,75
rt、14日後	D10	0,75
	D50	1,95
	D90	4,59
-10/+40℃、14日後	D10	0,83
	D50	2,52
	D90	6,23
54℃、14日後	D10	0,78
	D50	2,21
	D90	5,01

メフェントリフルコナゾール

実施例32	**分散剤5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,63
	D50	1,44
	D90	3,45
rt、14日後	D10	0,63
	D50	1,42
	D90	3,30
-10/+40℃、14日後	D10	0,72
	D50	1,70
	D90	3,56
54℃、14日後	D10	0,70
	D50	1,52

【０５９０】

【表３９】

	D90	3,28
実施例 30	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,65
	D50	1,48
	D90	3,86
rt、14 日後	D10	0,64
	D50	1,42
	D90	3,27
-10/+40℃、14 日後	D10	0,76
	D50	2,08
	D90	4,87
54℃、14 日後	D10	0,70
	D50	1,52
	D90	3,30
実施例 41	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,612
	D50	1,39
	D90	3,31
rt、14 日後	D10	0,62
	D50	1,39
	D90	3,22
-10/+40℃、14 日後	D10	0,74
	D50	1,82
	D90	3,86
54℃、14 日後	D10	0,69
	D50	1,49
	D90	3,20
実施例 49	**分散剤 5% w.s.**	
		μm
開始時	D10	0,86
	D50	2,50
	D90	4,66
rt、14 日後	D10	0,82
	D50	2,34
	D90	4,51
-10/+40℃、14 日後	D10	0,89
	D50	2,68
	D90	5,15
54℃、14 日後	D10	0,90
	D50	2,76
	D90	5,45

懸濁性及びブルーミング:

a)アゾキシストロビン 40%w.s.

実施例 32	**分散剤 5% w.s.**
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,3
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,8
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	97,5
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	101,4
実施例 30	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,7
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,6
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,1
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,2
実施例 33	
開始時	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	100,6

【０５９１】

【表４０】

rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	97,5
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	82,3
実施例 34	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,7
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	96,9
実施例 41	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	101,0
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,2
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,8
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,1
実施例 38	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	101,0
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,0
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	97,8
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	101,0
実施例 47	
開始時	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	101,5
rt、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,5
実施例 43	
開始時	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	97,5
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	97,6
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,5
実施例 49	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,4
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,4
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	91,5
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,2
実施例 35	

【０５９２】

【表４１】

開始時	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,9
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	81,0
実施例 31	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,3
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,4
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	81,2
実施例 37	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,2
rt、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,7
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	94,2
54℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	100,4
実施例 51	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,0

rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,1
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,7
54℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	100,7
実施例 40	
開始時	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,2
rt、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,7
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,7
54℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	100,9
実施例 48	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,4
rt、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,3
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	100,3
54℃、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	100,0

【０５９３】

【表４２】

b)テルブチラジン 40%w.s.

	分散剤 5% w.s.
実施例 32	
開始時	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,6
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	98,2
	分散剤 5% w.s.
実施例 30	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,4
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,4
54℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	99,2
	分散剤 5% w.s.
実施例 33	
開始時	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	100,1
rt、14 日後	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,3
54℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,1

	分散剤 5% w.s.
実施例 41	
開始時	
ブルーミング	2,5
30 min 後の懸濁性	99,5
rt、14 日後	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,3
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,5
	分散剤 5% w.s.
実施例 38	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,3
rt、14 日後	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	100,5
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	100,1
	分散剤 5% w.s.
実施例 47	
開始時	
ブルーミング	4,5
30 min 後の懸濁性	100,8
	分散剤 5% w.s.
実施例 43	
開始時	
ブルーミング	5
30 min 後の懸濁性	99,3
	分散剤 5% w.s.
実施例 49	
開始時	

【０５９４】

【表４３】

ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	4
30 min 後の懸濁性	99,7
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	4
30 min 後の懸濁性	93,1
54℃、14 日後	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,0
	分散剤 5% w.s.
実施例 35	
開始時	
ブルーミング	4,5
30 min 後の懸濁性	100,3
rt、14 日後	
ブルーミング	4
30 min 後の懸濁性	99,4
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	4
30 min 後の懸濁性	99,7
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	98,2
	分散剤 5% w.s.
実施例 31	
開始時	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,9
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	90,4
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	99,1

c)ジフルフェニカン 40%ws

	分散剤 5% w.s.
実施例 30	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,8
rt、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,2
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	93,8
54℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	97,9
	分散剤 5% w.s.
実施例 33	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	99,5
	分散剤 5% w.s.
実施例 41	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,0
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	97,8
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1

【０５９５】

【表４４】

30 min 後の懸濁性	95,7
54℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	97,8
	分散剤 5% w.s.
実施例 38	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,4
	分散剤 5% w.s.
実施例 47	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	98,0
	分散剤 5% w.s.
実施例 43	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,4
	分散剤 5% w.s.
実施例 49	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	98,4
rt、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	97,3
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	94,9
54℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	96,5
	分散剤 5% w.s.

実施例 35	
開始時	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	98,9
rt、14 日後	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	97,8
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	3,5
30 min 後の懸濁性	95,2
54℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	96,4
	分散剤 5% w.s.
実施例 31	
開始時	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	98,8
rt、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	96,5
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	89,6
54℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	96,5

d)メフェントリフルコナゾール 40%ws

	分散剤 5% w.s.
実施例 32	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	100,1
rt、14 日後	
ブルーミング	1,5

【０５９６】

【表４５】

30 min 後の懸濁性	100,0
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,2
54℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,3
	分散剤 5% w.s.
実施例 30	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	99,5
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	97,0
54℃、14 日後	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	99,6
	分散剤 5% w.s.
実施例 41	
開始時	
ブルーミング	1
30 min 後の懸濁性	100,3

rt、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	100,0
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	98,7
54℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,0
	分散剤 5% w.s.
実施例 49	
開始時	
ブルーミング	3
30 min 後の懸濁性	99,9
rt、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	96,8
-10/+40℃、14 日後	
ブルーミング	2
30 min 後の懸濁性	98,4
54℃、14 日後	
ブルーミング	1,5
30 min 後の懸濁性	99,6

【０５９７】

本発明の更なる実施形態

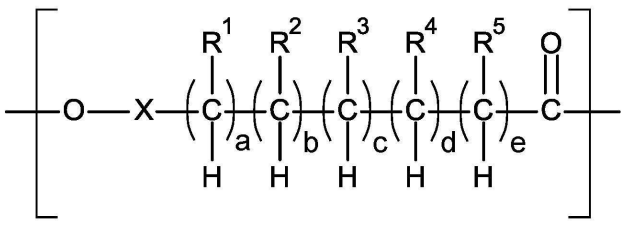
更なる実施形態１

１．　（Ａ）グラフト基体としてのポリマー主鎖及び（Ｂ）ポリマー主鎖Ａにグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、

ポリマー主鎖（Ａ）は、

重量平均分子量M_wが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含む、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーであって、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、１～５１個の一般式（Ｉ）：

【化２７】



(I)

（式中、
・　左側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており、
・　右側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ａ～ｅの合計は１～５であり、
・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素を含み、
ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）から選択される少なくとも１種のモノマー及びｉｉ）モノマーＢ１と重合可能な任意選択的な少なくとも１種の更なるオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）を重合させることにより得ることができる、
グラフトポリマー。
【０５９８】
更なる実施形態２
２．　ポリマー主鎖Ａにおいて、
・　R^1は水素原子又はメチル基を表し、
・　R^2、R^3は水素原子を表し、
・　ｄ、ｅは０であり、
・　ａは１であり、
・　ｂ、ｃは０又は１の整数を表し、ｂ～ｃの合計は０又は２であり、
・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２又は４個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα位にある炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、それ以外の１個又は３個の炭素原子は、それぞれ２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
更なる実施形態１に記載のグラフトポリマー。
【０５９９】
更なる実施形態３
３．　ポリマー主鎖Ａにおいて、
・　R^1は水素原子又はメチル基を表し、
・　ｂ、ｃ、ｄ、ｅは０であり、
・　ａは１であり、
・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個の炭素原子を有し、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の炭素原子は２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
更なる実施形態１に記載のグラフトポリマー。
【０６００】

更なる実施形態４

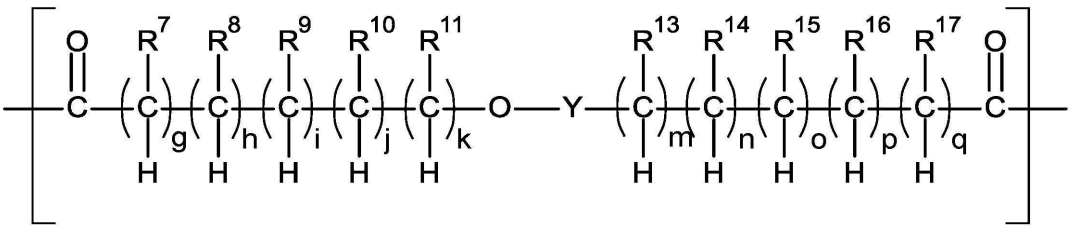
４．　ポリマー主鎖Ａにおけるエーテル基の数対エステル基の数の比は、４～１００である、更なる実施形態１～３のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。

【０６０１】

更なる実施形態５

５．　ポリマー主鎖Ａにおいて、これは、１～２５個の一般式（ＩＩ）：

【化２８】



(II)

（式中、

・　左側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合してエステル単位を形成しており、

・　右側の－ＣＯ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、

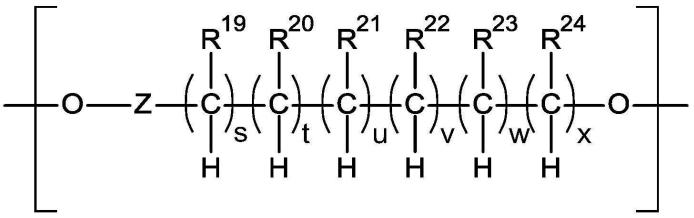
・　R^{7}、R^{8}、R^{9}、R^{10}、R^{11}、R^{13}、R^{14}、R^{15}、R^{16}、R^{17}は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1\sim12}$アルキル基を表し、

・　ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｋ、ｍ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑは、互いに独立に、０又は１の整数であり、ｇ～ｋの合計は１～５であり、ｍ～ｑの合計は１～５であり、

・　Ｙは、０～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1\sim12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素と、

式（Ｉ）及び（ＩＩ）の構造要素の－ＣＯ－単位とエステル結合を形成するのに適した数の一般式（ＩＩＩ）：

【化２９】



(III)

（式中、

・　左側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており、

・　右側の－Ｏ－単位は、ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、

・　R^{19}、R^{20}、R^{21}、R^{22}、R^{23}、R^{24}は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1\sim12}$アルキル基を表し、

・　ｓ、ｔ、ｕ、ｖ、ｗ、ｘは、互いに独立に、０又は１の整数であり、ｓ～ｘの合計は

２～６であり、
・　Ｚは、０～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内の炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個のＣ$_{1}$～$_{12}$アルキル基のいずれかを含む）のポリアルキレンオキシド単位と、
を含み、
但し、式（Ｉ）の構造要素と合わせたエステル基の総数は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーに関し規定したエステル基の最大数を超えない、更なる実施形態１～４のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。

【０６０２】
更なる実施形態６
６．　ポリマー主鎖Ａにおいて、
・　Ｒ^{13}、Ｒ^{19}は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
・　Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}、Ｒ^{20}、Ｒ^{21}、Ｒ^{24}は水素原子を表し、
・　ｇ、ｈ、ｐ、ｑ、ｖ、ｗは０であり、
・　ｋ、ｍ、ｓ、ｘは１であり、
・　ｉ、ｊ、ｎ、ｏ、ｔ、ｕは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ｉ～ｊの合計は０又は２であり、ｎ～ｏの合計は０又は２であり、ｔ～ｕの合計は０又は２であり、
・　Ｙは、３～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Ｚは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個又は４個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの１個又は３個の炭素原子は、それぞれ２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
更なる実施形態１～５のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。

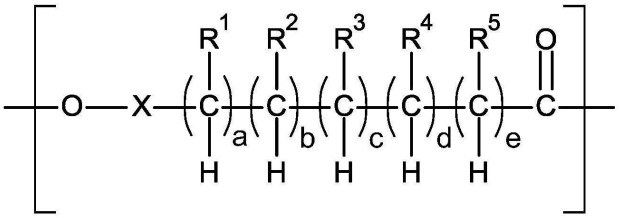
【０６０３】
更なる実施形態７
７．　ポリマー主鎖Ａにおいて、
・　Ｒ^{13}、Ｒ^{19}は、互いに独立に、水素原子又はメチル基を表し、
・　Ｒ^{9}、Ｒ^{10}、Ｒ^{11}、Ｒ^{14}、Ｒ^{15}、Ｒ^{20}、Ｒ^{21}、Ｒ^{24}は水素原子を表し、
・　ｇ、ｈ、ｉ、ｊ、ｎ、ｏ、ｐ、ｑ、ｔ、ｕ、ｖ、ｗは０であり、
・　ｋ、ｍ、ｓ、ｘは１であり、
・　Ｙは、３～９９個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、Ｚは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個のエーテル基間に直接結合している鎖内に２個の炭素原子を含み、各アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、－Ｏ－単位に対しα－位にある炭素原子のうちの１個は、２個の水素原子を含むか又は１個の水素原子及び１個のメチル基を含むかのいずれかであり、他の残りの１個の炭素原子は、２個の水素原子を含み、各－Ｏ－単位のα位にある炭素原子に結合しているメチル基の数は、１を超えない、
更なる実施形態１～６のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。

【０６０４】
更なる実施形態８
８．　ポリマー主鎖Ａにおいて、構造要素（Ｉ）の数対構造要素（ＩＩ）の数の比は、０．５～８である、更なる実施形態１～７のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。

【０６０５】
更なる実施形態９

９．　ポリマー主鎖Ａにおいて、構造要素（Ｉ）、（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）は、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーの分子量の８０～１００％を構成する、更なる実施形態１～８のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。

【手続補正２】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）グラフト基体としてのポリマー主鎖及び（Ｂ）前記ポリマー主鎖Ａにグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、
前記ポリマー主鎖（Ａ）は、
重量平均分子量M_wが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含む、ポリアルキレンオキシドエステルポリマーであって、前記ポリアルキレンオキシドエステルポリマーは、１～５１個の一般式（Ｉ）：
【化１】



(I)

（式中、
・　左側の－Ｏ－単位は、前記ポリマーの隣接する単位の－ＣＯ－単位に結合してエステル単位を形成しており、
・　右側の－ＣＯ－単位は、前記ポリマーの隣接する単位の－Ｏ－単位に結合して更なるエステル単位を形成しており、
・　R^1、R^2、R^3、R^4、R^5は、互いに独立に、水素原子又は$C_{1～12}$アルキル基を表し、
・　ａ、ｂ、ｃ、ｄ、ｅは、互いに独立に、０又は１の整数を表し、ａ～ｅの合計は１～５であり、
・　Ｘは、４～１００個のアルキレンオキシド単位を有するポリアルキレンオキシド単位を表し、前記アルキレンオキシド単位は、互いに独立に、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内に２～６個の炭素原子を含み、２個の－Ｏ－単位間に直接結合している鎖内の前記炭素原子は、それぞれ、互いに独立に、２個の水素原子又は１個の水素原子及び１個の$C_{1～12}$アルキル基のいずれかを含む）の構造要素を含み、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）から選択される少なくとも１種のモノマー及びｉｉ）モノマーＢ１と重合可能な任意選択的な少なくとも１種の更なるオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）を重合させることにより得ることができる、
グラフトポリマー。
【請求項２】
（Ａ）グラフト基体としてのポリマー主鎖及び（Ｂ）前記ポリマー主鎖にグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、
前記ポリマー主鎖（Ａ）は、ｉ）～ｉｉｉ）のうちの少なくとも１つ、
ｉ）ポリアルキレンオキシドのジオール（ＰＡＧ－ＤＯ）、
ｉｉ）ＰＡＧのジカルボン酸（ＰＡＧ－ＤＣ）、

ｉｉｉ）ＰＡＧのモノ炭酸モノオール（ＰＡＧ－ＭＣ）
並びに化合物ｉｉ）に加えて存在することができる、任意選択的な他の非高分子ジカルボン酸化合物
を含む縮合により得ることができ、
少なくともｉｉｉ）から選択される化合物が存在するか、又はｉ）及びｉｉ）のみが存在する場合は、少なくとも２個の内部エステル基が存在するかのいずれかであり、
前記ＰＡＧは、１，２－アルキレンオキシド、例えば、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド若しくは２，３－ペンテンオキシドから選択される少なくとも１種のモノマーを重合することにより得られるものであるか；１，４－ジオール若しくはその環状若しくはオリゴマー類似体から選択される少なくとも１種のモノマーを重合することにより得られるものであるか、若しくは前記ＰＡＧはこの種の１，４－ジオールのポリマーエーテルをベースとするものであるか；１，６－ジオール若しくはその環状若しくはオリゴマー類似体から選択される少なくとも１種のモノマーを重合することにより得られるものであるか、若しくは前記ＰＡＧはこの種の１，６－ジオールのポリマーエーテルをベースとするものであるか；又はこれらの任意の混合物のいずれかを任意の比で重合することにより、特定のポリマー単位のブロックとして、若しくは統計的ポリマー構造体として、若しくは特定のモノマーの１若しくは複数のホモブロックと、１種を超えるモノマーを含む１若しくは複数の統計的ブロックとを含むポリマー、並びにこれらの任意の組合せのいずれか、例えば、異なるモノマーの幾つかの異なるブロックを有するポリマー、又は２種の異なるモノマーのブロックを有するポリマー、２種以上のモノマーの統計的混合物のブロックを有するポリマーなどとして得られ、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）から選択される少なくとも１種のモノマー及びｉｉ）モノマーＢ１と重合可能な任意選択的な少なくとも１種の更なるオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）をラジカル重合させることにより得ることができる、
請求項１に記載のグラフトポリマー。
【請求項３】
前記ポリマー主鎖Ａは、重量平均分子量Ｍｗが５００～５００００ｇ／ｍｏｌであり、多分散度ＰＤが２～６、好ましくは２～４、より好ましくは２．２～３．５であり、アルキレン基と互いに結合している１０～５６０個のエーテル基及び２～５１個のエステル基を含み、前記化合物ｉｉｉ）に加えて、更なる低分子量ジ炭酸を含むことができる、請求項１又は２に記載のグラフトポリマー。
【請求項４】
（Ａ）ポリマー主鎖Ａ及び（Ｂ）前記ポリマー主鎖Ａにグラフトされたポリマー側鎖を含むグラフトポリマーであって、
ポリマー主鎖Ａは、共有結合性エステル結合によって結合している少なくとも１種、好ましくは少なくとも２種、より好ましくは少なくとも３種の異なるポリマー副単位から得ることができ：任意選択的に更なる低分子量ジカルボン酸化合物を含み、前記ポリマー主鎖は、
ａ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）の少なくとも１種のモノオールモノ炭酸（ＰＡＧ－ＭＣ）の、それ自体とのエステル化反応；
ｂ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）の少なくとも１種のジオール（ＰＡＧ－ＤＯ）と、末端基として２個の炭酸を含む、すなわち、前記ＰＡＧ）の両末端に炭酸基を含む、少なくとも１種のＰＡＧ（ＰＡＧ－ＤＣ）とのエステル化反応；又は
ｃ）ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）の少なくとも１種のモノオールモノ炭酸（ＰＡＧ－ＭＣ）と、ポリアルキレンオキシド（ＰＡＧ）の少なくとも１種のジオール（ＰＡＧ－ＤＯ）及び末端基として２個の炭酸を含む、すなわち、前記ＰＡＧの両末端に炭酸基を含む少なくとも１種のＰＡＧ（ＰＡＧ－ＤＣ）とのエステル化反応；
により得ることができ、

任意選択的に、ａ）、ｂ）及びｃ）のそれぞれの中に、前記化合物「ＰＡＧ－ＤＣ」に加えて、少なくとも１種の低分子量ジ炭酸が含まれていてもよく；
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、ｉ）少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）から選択される少なくとも１種のモノマー及びｉｉ）モノマーＢ１と重合可能な任意選択的な少なくとも１種の更なるオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）をラジカル重合させることにより得ることができる、
請求項１～３のいずれか一項に記載のグラフトポリマー。
【請求項５】
前記ポリマー主鎖は、選択肢ｃ）による前記反応から得ることができる、請求項４に記載のグラフトポリマー。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
前記ＰＡＧ－ＤＯ、ＰＡＧ－ＤＣ及びＰＡＧ－ＭＣの前記ＰＡＧは、１種、２種、３種、４種又はそれを超える種類の異なるアルキレンオキシドモノマー、好ましくは３種のみ、より好ましくは２種のみ、最も好ましくは１種のみからなるＰＡＧ単位から独立に選択することができ、
１種を超えるアルキレンオキシドモノマーが含まれる場合、前記ＰＡＧの構造は、ブロックコポリマー、ランダムポリマー又はブロック単位（各ブロックは、ホモブロックであるか又はそれ自体がランダムブロックである）及び２種以上のアルキレンオキシドから構成される統計的／ランダム部分が混ざった構造を含むポリマーであり、
前記アルキレンオキシドは、好ましくは、エチレンオキシド、１，２－プロピレンオキシド、１，２－ブチレンオキシド、２，３－ブチレンオキシド、１，２－ペンテンオキシド、２，３－ペンテンオキシド又はＣ５～Ｃ１０－アルキレンオキシド、好ましくはＣ２～Ｃ４、より好ましくはＣ２及びＣ３、最も好ましくはＣ２のみのアルキレンオキシドの群から選択され；
各ＰＡＧ単位は、ブロックポリマー、ランダムポリマー又はブロック－ランダム構造が混ざったポリマーであり得、
１種を超えるＰＡＧ－ＤＯ、ＰＡＧ－ＤＣ及び／又はＰＡＧ－ＭＣが使用された場合、各ＰＡＧ－ＤＯ、ＰＡＧ－ＤＣ及びＰＡＧ－ＭＣは、前記ＰＡＧ単位について記載した構造から独立に選択され得る、グラフトポリマー。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）を、０．２％超、好ましくは１重量％超（前記グラフトポリマーの総重量に対し）含む、グラフトポリマー。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
前記ポリマー主鎖（Ａ）を２０～９５重量％と、前記ポリマー側鎖（Ｂ）を５～８０重量％（前記グラフトポリマーの総重量に対し）とを含む、グラフトポリマー。
【請求項９】
請求項１～８のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
前記ポリマー主鎖Ａを、４０～８５重量％、より好ましくは５０～８０重量％、更に好ましくは５５～７５重量％と、前記ポリマー側鎖（Ｂ）を、１５～６０重量％、好ましくは２０～５０重量％、より好ましくは２０～５０重量％、更に好ましくは２５～４５重量％（前記グラフトポリマーの総重量に対し）と、を含み、前記ポリマー主鎖は、好ましくは、ＰＡＧ単位としてのエチレンオキシドのみからなる、グラフトポリマー。
【請求項１０】
請求項１～９のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
重量平均分子量Ｍｗが、５００～５０００００ｇ／ｍｏｌ、好ましくは２０００～２０００００ｇ／ｍｏｌ、より好ましくは５０００～１０００００ｇ／ｍｏｌ、更に好ましくは７５００～５００００ｇ／ｍｏｌである、グラフトポリマー。

【請求項１１】
請求項１～１０のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
多分散度Ｍｗ／Ｍｎが１．２～６、好ましくは好ましくは４以下、より好ましくは３．５以下、更に好ましくは３以下、最も好ましくは１．５～２．５の範囲にある、グラフトポリマー。
【請求項１２】
請求項１～１１のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）は、少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）及び前記モノマー（Ｂ１）とは異なる任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）を含み、好ましくは、ビニルエステルモノマー（Ｂ１）の総量の少なくとも１０重量パーセントは、好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、最も好ましくは酢酸ビニルから選択され、ビニルエステルの残量は、他の任意の公知のビニルエステルとなり得、ビニルエステルとして、好ましくは少なくとも８０重量パーセント、更に好ましくは少なくとも９０重量パーセントは、酢酸ビニルが使用され、最も好ましくは、基本的に酢酸ビニルのみ（すなわち、約１００重量％又は１００重量％でさえある）が使用される、グラフトポリマー。
【請求項１３】
請求項１～１２のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
前記任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）は、本明細書に定義したモノマーＢ２ａ及びモノマーＢ２ｂから選択され、
Ｂ２は、好ましくは、Ｎ－ビニルラクタム、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｃ１～Ｃ８－アルキル基で置換されたこれらの誘導体、例えば、３－メチル－、４－メチル－又は５－メチル－Ｎ－ビニルピロリドンから、好ましくはＮ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムから、より好ましくはＮ－ビニルピロリドンから選択され、
Ｂ２ｂは、好ましくはアクリル酸及びこれらの誘導体、例えば、置換基が、前記アクリル酸の２－又は３－位の炭素原子上にあり、互いに独立に、Ｃ１～Ｃ４－アルキル、－ＣＮ及び－ＣＯＯＨからなる群から選択される、置換アクリル酸、例えばメタクリル酸から選択される、カルボン酸の、塩及びエステルから好ましく選択され、前記塩は、好ましくは、これらの酸と、アルカノールアミン、例えば、好ましくはエタノールアミンとの塩であり、前記エステルは、好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸のエステル、特により好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸と、Ｃ１～Ｃ１０－アルカノール、より好ましくはＣ１～Ｃ６－アルカノールとのエステルである、グラフトポリマー。
【請求項１４】
請求項１～１３のいずれか一項に記載のグラフトポリマーであって、
ビニルエステルモノマー（Ｂ１）の量は、少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）の１～１００重量％、好ましくは３０～１００重量％、より好ましくは６０～１００重量％、最も好ましくは８０～１００重量％であり、前記少なくとも１種のビニルエステルモノマーは、好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、最も好ましくは酢酸ビニルから選択され、
前記任意選択的な少なくとも１種の更なるモノマー（Ｂ２）、好ましくは、Ｂ２ａ－モノマー（本明細書に定義したもの）のみ、より好ましくはＮ－ビニルラクタム、最も好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみの量は、０～９９％、好ましくは０～７０重量％、より好ましくは０～４０重量％、最も好ましくは０～２０重量％である、グラフトポリマー。
【請求項１５】
請求項１～１４のいずれか一項に記載の少なくとも１種のグラフトポリマーを得るためのプロセスであって、
ｉ）少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）と、

ｉｉ）モノマーＢ１と重合可能な任意選択的な少なくとも１種の更なるオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）と、
を、少なくとも１種のポリマー主鎖（Ａ）の存在下に、好適なラジカル開始剤を使用するラジカル重合によって重合させる、プロセス。
【請求項１６】
請求項１５に記載のプロセスであって、
前記少なくとも１種のビニルエステルモノマー（Ｂ１）の量は、モノマーＢの総量の重量％を基準として、１～１００重量％、好ましくは３０～１００重量％、より好ましくは６０～１００重量％、最も好ましくは８０～１００重量％であり、前記少なくとも１種のビニルエステルモノマーは、好ましくは酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、より好ましくは酢酸ビニル及びラウリン酸ビニルから、最も好ましくは酢酸ビニルから選択され、ビニルエステルの残量は、他の任意の公知のビニルエステルとなり得、ビニルエステルとして、モノマーＢ１の総重量の、好ましくは少なくとも８０重量パーセント、更に好ましくは少なくとも９０重量パーセントは、酢酸ビニルが使用され、最も好ましくは、基本的に酢酸ビニルのみ（すなわち、約１００重量％又は１００重量％でさえある）が使用され、
前記任意選択的な少なくとも１種のオレフィン性不飽和モノマー（Ｂ２）は、本明細書に定義したモノマーＢ２ａ及びモノマーＢ２ｂから選択され、
－　Ｂ２ａは、好ましくは、－Ｎ－ビニルラクタム、例えば、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルピペリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｃ１～Ｃ８－アルキル基で置換されたこれらの誘導体、例えば、３－メチル－、４－メチル－又は５－メチル－Ｎ－ビニルピロリドンから、好ましくはＮ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルカプロラクタムから、より好ましくはＮ－ビニルピロリドンから選択され、
－　Ｂ２ｂは、好ましくはアクリル酸及びこれらの誘導体、例えば、置換基が、前記アクリル酸の２－又は３－位の炭素原子上にあり、互いに独立に、Ｃ１～Ｃ４－アルキル、－ＣＮ及び－ＣＯＯＨからなる群から選択される、置換アクリル酸、例えばメタクリル酸から選択される、カルボン酸の、塩及びエステルから好ましく選択され、前記塩は、好ましくは、これらの酸と、アルカノールアミン、例えば、好ましくはエタノールアミンとの塩であり、前記エステルは、好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸のエステル、特により好ましくは、アクリル酸及びメタクリル酸と、Ｃ１～Ｃ１０－アルカノール、より好ましくはＣ１～Ｃ６－アルカノールとのエステルであり、
（Ｂ２）の量は、モノマーＢの総量を基準として、０～９９％、好ましくは０～７０重量％、より好ましくは０～４０重量％、最も好ましくは０～２０重量％である、プロセス。
【請求項１７】
前記モノマーＢ２は、Ｎ－ビニルラクタム、好ましくはＮ－ビニルピロリドンのみである、請求項１５又は１６に記載のプロセス。
【請求項１８】
請求項１５～１７のいずれか一項に記載のプロセスであって、
前記ポリマー側鎖（Ｂ）を得るために、少なくとも１種のモノマー（Ｂ１）と前記任意選択的な少なくとも１種の更なるモノマー（Ｂ２）とを、少なくとも１種のポリマー主鎖（Ａ）と、フリーラジカル形成性開始剤（Ｃ）と、所望により、構成成分（Ａ）、（Ｂ１）、任意選択的な（Ｂ２）及び（Ｃ）の総和を基準として最大５０重量％の少なくとも１種の有機溶媒（Ｄ）と、の存在下において、前記開始剤（Ｃ）の分解半減期が４０～５００分となる平均重合温度で、反応混合物中の、未変換のグラフトモノマー（Ｂ１）及び任意選択的な（Ｂ２）及び開始剤（Ｃ）の割合が、前記ポリマー主鎖（Ａ）に対し常に定量的に不足した状態に維持されるような形で重合させることを含む、プロセス。
【請求項１９】
請求項１～１４のいずれか一項に記載の少なくとも１種のグラフトポリマー又は請求項１５～１８のいずれか一項に記載のプロセスにより得ることができる少なくとも１種のグラフトポリマーの、

洗浄用組成物、布地ケア及びホームケア製品、業務用清掃用製品、化粧品又はパーソナルケア製品、原油用エマルジョンブレーカーなどの油田用配合物、インクジェットインク用顔料分散体及び前記グラフトポリマーを含有するインク、電気メッキ製品、セメント系組成物、ラッカー、塗料、農芸化学的配合物中における使用。

【請求項２０】

洗浄用組成物中及び／又は布地ケア及びホームケア製品中、好ましくは洗浄用組成物中における、請求項１９に記載の使用であって、前記洗浄用組成物は、好ましくは、洗濯用洗剤配合物又は食器洗浄用洗剤配合物であり、前記少なくとも１種のグラフトポリマーは、前記洗浄用組成物中に、このような組成物又は製品の総重量に対し、約０．１重量％～約２０重量％、好ましくは約０．２５重量％～１５重量％、より好ましくは約０．５重量％～約１０重量％、更に好ましくは約１重量％～約５重量％、最も好ましくは約０．５重量％～約５重量％の範囲、例えば、３重量％以下の濃度で存在し、

このような洗浄用組成物又は製品は、ｉ）～ｉｖ）のうちの少なくとも１つ、

ｉ）界面活性剤系を、約１重量％～約７０重量％、

ｉｉ）少なくとも１種の酵素、好ましくは１種又は複数種の、リパーゼ、ヒドロラーゼ、アミラーゼ、プロテアーゼ、セルラーゼ、マンナナーゼ、ヘミセルラーゼ、ホスホリパーゼ、エステラーゼ、キシラナーゼ、デオキシリボヌクレアーゼ、ディスパーシン、ペクチナーゼ、オキシドレダクターゼ、クチナーゼ、ラクターゼ及びペルオキシダーゼから選択される酵素、より好ましくは上に述べた種類の少なくとも２種、

ｉｉｉ）２－フェノキシエタノールからなる群から選択される抗菌剤；好ましくは、前記組成物の２ｐｐｍ～５重量％の範囲の量で含まれる前記抗菌剤；より好ましくは、０．１～２％で含まれるフェノキシエタノール、

ｉｖ）それぞれ前記組成物の重量の０．００１～３％、好ましくは０．００２～１％、より好ましくは０．０１～０．６％の濃度の４，４’－ジクロロ２－ヒドロキシジフェニルエーテル、

を更に含み、前記洗浄用組成物は、好ましくは、油性及び脂肪性汚れを除去するため、粘土などの固体汚れを除去するため、布地表面の黒ずみ汚れを防止するため、再汚染を低減若しくは回避するため、並びに／又はスケーリング防止剤としての、布地ケア及びホームケア製品又は業務用（Ｉ＆Ｉ）清掃用製品である、使用。

【請求項２１】

請求項１９又は２０に記載の使用のための、請求項１～１４のいずれか一項に記載の少なくとも１種のグラフトポリマー又は請求項１５～１８のいずれか一項に記載のプロセスにより得ることができる少なくとも１種のグラフトポリマーを含む、洗浄用組成物又は布地ケア及びホームケア製品。

【請求項２２】

請求項１～１４のいずれか一項に記載の少なくとも１種のグラフトポリマー又は請求項１５～１８のいずれか一項に記載のプロセスにより得ることができる少なくとも１種のグラフトポリマーと、少なくとも１種の農芸化学的活性成分とを含む農芸化学的組成物であって、好ましくは、前記グラフトポリマーを、前記農芸化学的組成物の総重量を基準として、０．５～１０重量％の量で含み、前記農芸化学的組成物は、好ましくは、顆粒水和剤若しくは水和剤（粉末）の形態にあるか、又は少なくとも１つの液相と、更に、任意選択的な少なくとも１つの分散相と、を含む組成物の形態にある、農芸化学的組成物。

【請求項２３】

植物病原性真菌及び／又は望ましくない植物の生育及び／又は昆虫若しくはダニによる望ましくない攻撃を防除するため、並びに／又は植物の生育を調整するための方法であって、請求項２２に記載の農芸化学的組成物を、特定の有害生物、その生息地、又は前記特定の有害生物から保護されるべき植物、土壌並びに／又は望ましくない植物及び／若しくは有用な植物並びに／又はその生息地に作用させる、方法。

【請求項２４】

無脊椎有害生物を駆除又は防除する方法であって、前記有害生物又はその食糧供給源、

生息地若しくは繁殖地を、殺有害生物有効量の、請求項２２に記載の農芸化学的組成物と接触させることを含む、方法。

【請求項２５】

生育している植物を無脊椎有害生物による攻撃又は寄生から保護する方法であって、植物又は前記植物が生育している土壌若しくは水を、殺有害生物有効量の、請求項２２に記載の農芸化学的組成物と接触させることを含む、方法。

【請求項２６】

種子１００ｋｇ当たり０．１ｇ～１０ｋｇの量の、請求項２２に記載の農芸化学的組成物を含む、種子。

【請求項２７】

無脊椎有害生物による寄生又は感染から動物を治療又は保護するための方法であって、前記動物を、殺有害生物剤的有効量の、請求項２２に記載の農芸化学的組成物と接触させることを含む、方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/065983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08F283/02 C08G63/664 C08G63/672 C08G63/78 C08L51/08
A61P33/00 A01N25/00 A01N25/04 A01N25/30
ADD.
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)
C09J C08F C08G C08L A61P A01N

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 579 953 B1 (GOTSCHE MICHAEL [DE] ET AL) 17 June 2003 (2003-06-17) claims 1-19; examples 1-6	1-44
A,P	WO 2021/160851 A1 (BASF SE [DE]) 19 August 2021 (2021-08-19) claims 1-15	1-44

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance;; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 September 2022	11/10/2022

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Madalinski, Maciej

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/065983

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6579953 B1	17-06-2003	AT 254908 T	15-12-2003
		CN 1328449 A	26-12-2001
		DK 1124541 T3	01-03-2004
		EP 1124541 A1	22-08-2001
		ES 2212633 T3	16-07-2004
		JP 4472184 B2	02-06-2010
		JP 2002525312 A	13-08-2002
		PT 1124541 E	30-04-2004
		US 6579953 B1	17-06-2003
		WO 0018375 A1	06-04-2000
WO 2021160851 A1	19-08-2021	CN 115103862 A	23-09-2022
		WO 2021160795 A1	19-08-2021
		WO 2021160851 A1	19-08-2021

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード（参考）
Ｃ０８Ｌ　101/16　(2006.01)	Ｃ０８Ｌ　101/16	

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,IQ,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

ィヒスハーフェン，カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　ワイス，トーマス
ドイツ連邦共和国　６７０５６　ルートヴィヒスハーフェン，カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　オーシュリ，ペーター
ドイツ連邦共和国　６７０５６　ルートヴィヒスハーフェン，カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　モルミュル，ヴェレナ
ドイツ連邦共和国　６７０５６　ルートヴィヒスハーフェン，カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　バルテル，エリック
ドイツ連邦共和国　６７０５６　ルートヴィヒスハーフェン，カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　ラスト，シュテファン
ドイツ連邦共和国　６７０５６　ルートヴィヒスハーフェン，カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　ヴァーグナー，アーロン
ドイツ連邦共和国　６７０５６　ルートヴィヒスハーフェン，カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　ウォルウェルツ，スザンネ
ドイツ連邦共和国　６７０５６　ルートヴィヒスハーフェン，カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　リュード，ジャニーヌ
ドイツ連邦共和国　６７０５６　ルートヴィヒスハーフェン，カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　ベンテレ，ヨアヒム
ドイツ連邦共和国　６７０５６　ルートヴィヒスハーフェン，カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８
(72)発明者　クレムゾウ－グラウ，ドリス
ドイツ連邦共和国　６７０５６　ルートヴィヒスハーフェン，カール－ボッシュ－シュトラーセ　３８

Ｆターム（参考）　4H003　AB03 AB19 AB27 AB31 AC05 AC08 AD04 BA09 BA12 DA01
DA05 DA12 DA17 DB01 DC02 EA08 EA15 EA16 EA19 EA21 EA28
EB04 EB05 EB06 EB07 EB08 EB13 EB14 EB24 EB28 EB30 EB34
EC01 EC02 EC03 ED02 EE05 FA03 FA04 FA06 FA09 FA14 FA43
4J026　AB19 AC23 BA19 BA20 BA40 BB01 BB03 DB02 DB09 DB13
GA01 GA08
4J200　AA02 AA10 AA28 BA04 BA05 BA11 BA21 DA01 DA24 EA11