

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局  
(43) 国際公開日  
2023年11月2日(02.11.2023)

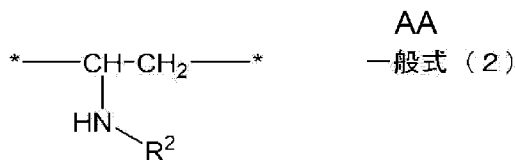
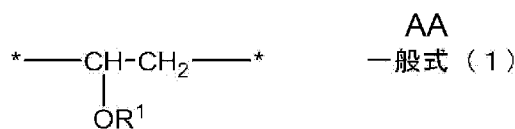


(10) 国際公開番号  
**WO 2023/210565 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08F 216/06* (2006.01)    *C08F 226/02* (2006.01)  
*C08F 8/10* (2006.01)    *C08L 29/04* (2006.01)  
*C08F 8/12* (2006.01)    *C11D 3/37* (2006.01)  
*C08F 216/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/016064
- (22) 国際出願日: 2023年4月24日(24.04.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2022-072410 2022年4月26日(26.04.2022) JP  
特願 2022-087322 2022年5月30日(30.05.2022) JP
- (71) 出願人:株式会社日本触媒(**NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者:竹嶋 久晶 (**TAKESHIMA, Hisaaki**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 細谷 務 (**HOSOTANI, Tsutomu**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).
- (74) 代理人:弁理士法人 **W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM)**; 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, 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, MG, MK, MN, MU, 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.

(54) **Title:** DETERGENT COMPOSITION INCLUDING VINYL-ALCOHOL-BASED COPOLYMER

(54) 発明の名称: ビニルアルコール系共重合体を含む洗剤組成物



AA General formula

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a detergent composition that includes a vinyl-alcohol-based copolymer which has excellent resoiling inhibition performance and is biodegradable. The present invention is a detergent composition comprising a vinyl-alcohol-based copolymer that has a structural unit (A) represented by general formula (1) and a structural unit (B) represented by general formula (2).

(57) 要約: 本発明は、生分解性を有し、再汚染防止能が優れるビニルアルコール系共重合体を含む洗剤組成物を提供することを目的とする。本発明は、下記一般式(1)の構造単位(A)、及び、下記一般式(2)の構造単位(B)を有するビニルアルコール系共重合体を含む洗剤組成物である。



WO 2023/210565 A1

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**： ビニルアルコール系共重合体を含む洗剤組成物

### 技術分野

[0001] 本開示は、生分解性を有し、再汚染防止能が優れるビニルアルコール系共重合体を含む洗剤組成物に関するものである。

### 背景技術

[0002] 従来、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールの変性体、ビニルアルコールの共重合体については、様々な種類の重合体が提案されてきた。ポリビニルアルコールは、生分解性を有し、また、加工性に優れるため、フィルム等の様々な用途で使用されてきた。

[0003] 例えば、特許文献1では、ビニルアルコールとN-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニルアセトアミド、エチルビニルエーテル等の共重合体が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-137361号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

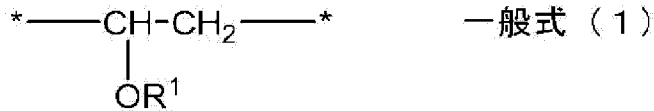
[0005] ところで、本願発明者らは、ビニルアルコールに由来する構造単位を有するビニルアルコール系共重合体を洗剤用添加剤に用いることを検討してきた。しかしながら、特許文献1に記載のビニルアルコールの共重合体は、洗剤組成物への添加剤として用いた場合、洗濯性能が十分でないという課題があった。

[0006] 本開示は欺かる点に鑑みてなされたものであり、生分解性を有し、良好な再汚染防止能を有するビニルアルコール系共重合体を含む洗剤組成物を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

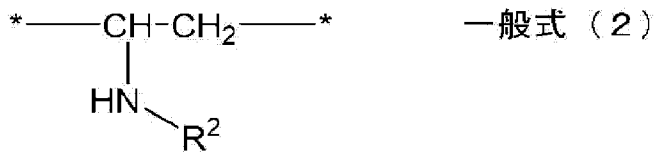
[0007] すなわち、本開示のビニルアルコール系共重合体を含む洗剤組成物は、下記一般式（１）の構造単位（Ａ）、及び、下記一般式（２）の構造単位（Ｂ）を有するビニルアルコール系共重合体を含む洗剤組成物である。

[0008] [化1]



（一般式（１）中、 $R^1$ は、水素原子、又は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^*$ を表す。 $R^*$ は、水素原子、又は、炭素数１～１０の有機基を表す。）

[0009] [化2]

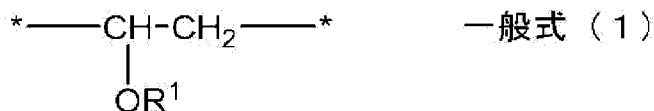


（一般式（２）中、 $R^2$ は、水素原子、又は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^*$ から選ばれる１種以上を表す。 $R^*$ は、水素原子、又は、炭素数１～１０の有機基から選ばれる１種以上を表す。）

[0010] また、本開示の洗剤組成物は、

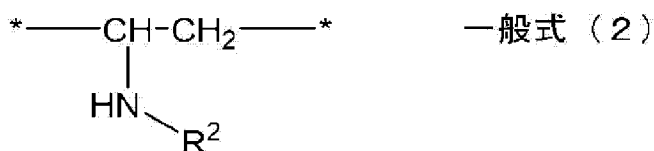
下記一般式（１）の構造単位（Ａ）、及び、下記一般式（２）の構造単位（Ｂ）を有するビニルアルコール系共重合体を洗剤組成物の全量に対して、０．１～１５質量％含み、

[0011] [化3]



（一般式（１）中、 $R^1$ は、水素原子、又は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^*$ を表す。 $R^*$ は、水素原子、又は、炭素数１～１０の有機基を表す。）

[0012] [化4]



(一般式(2)中、 $R^2$ は、水素原子、又は、 $-C(=O)-R^x$ を表す。 $R^x$ は、水素原子、又は、炭素数1~10の有機基を表す。)更に、界面活性剤を洗剤組成物の全量に対して10~60質量%含む洗剤組成物でもある。

[0013] 前記ビニルアルコール系共重合体は、重量平均分子量が1,000~1,000,000であることが好ましい。

[0014] 前記ビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位(A)及び前記構造単位(B)の質量比率が1~99/1~99であることが好ましい。

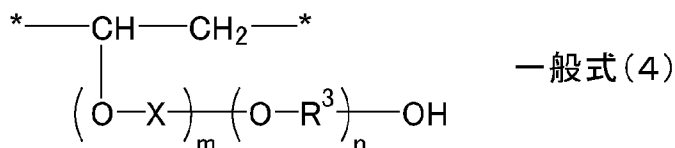
[0015] 前記ビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位(A)及び前記構造単位(B)以外の構造単位(E)の含有量が構造単位(A)、(B)及び(E)の総量100質量%に対して0~50質量%であることが好ましい。

[0016] 前記ビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位(A)中の $-C=O-R^x$ の割合が、 $R^1$ 基の総量100モル%に対して20モル%以下であることが好ましい。

[0017] 前記ビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位(B)中の $-C=O-R^x$ の割合が、 $R^2$ 基の総量100モル%に対して99モル%以下であることが好ましい。

[0018] 本発明は、前記構造単位(A)、前記構造単位(B)及び下記一般式(4)の構造単位(C)を有するビニルアルコール系共重合体でもある。

[化3]



(一般式(4)中、Xは、炭素数1~6の炭化水素基を表す。 $R^3$ は、炭素数2~6の炭化水素基を表す。mは、1~2の整数を表す。nは、1~200の整数を表す。但し、アスタリスクは、一般式(4)で表される構造単位(C)が結合している同種もしくは異種の他の構造単位に含まれる原子を表す。)

[0019] 前記ビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位(A)、前記構造単位(C)

B)、前記構造単位(C)以外の構造単位(E1)の含有量が構造単位(A)、(B)、(C)及び(E1)の総量100質量%に対して0~10質量%であることが好ましい。

### 発明の効果

[0020] 本開示によれば、生分解性を有し、再汚染防止能が優れるビニルアルコール系共重合体を含む洗剤組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

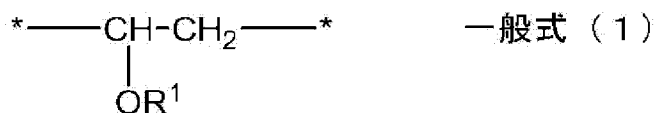
[0021] 以下、本開示の実施形態を詳細に説明する。以下の好ましい実施形態の説明は、本質的に例示に過ぎず、本開示、その適用物或いはその用途を制限することを意図するものではない。

[0022] なお、これ以降の説明において特に記載がない限り、「%」は「質量%」を、「部」は「質量部」を、それぞれ意味し、範囲を示す「A~B」は、A以上B以下であることを示す。また、本開示において、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」または「メタクリレート」を意味し、「(メタ)アクリル」は、「アクリル」または「メタクリル」を意味する。

[0023] [ビニルアルコール系共重合体]

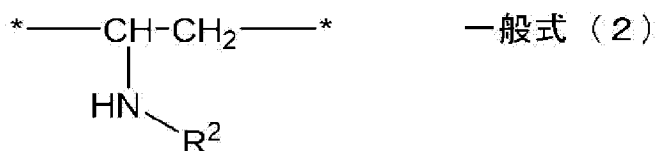
本開示のビニルアルコール系共重合体は、下記一般式(1)で表される構造単位(A)、及び、下記一般式(2)で表される構造単位(B)を有する共重合体である。

[0024] [化5]



(一般式(1)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、又は、-C(=O)-R<sup>x</sup>を表す。R<sup>x</sup>は、水素原子、又は、炭素数1~10の有機基を表す。)

[0025] [化6]



(一般式(2)中、 $R^2$ 基は、水素原子、又は、 $-C(=O)-R^x$ を表す。  
 $R^x$ は、水素原子、又は、炭素数1~10の有機基を表す。)

[0026] 本開示の前記一般式(1)で表される構造単位(A)中の $R^1$ は、水素原子、又は、 $-C(=O)-R^x$ を表すが、これは、共重合体中に複数個存在する構造単位(A)における $R^1$ が全て同一であってもよく、異なってもよい。  
 $R^x$ は、水素原子、又は、炭素数1~10の有機基を表すが、共重合体中に $R^x$ が複数個存在する場合、 $R^x$ が全て同一であってもよく、異なってもよい。

前記一般式(1)で表される構造単位(A)の前駆体である単量体(A)は、酢酸ビニルをはじめとするカルボン酸ビニル化合物である。カルボン酸ビニル化合物は、後述する一般式(5)で表すことができる。カルボン酸ビニル化合物と別の単量体と共重合を行った後、加水分解を行う工程があり、その際に、加水分解(けん化)されると、前記 $R^1$ は水素原子となり、加水分解されず残留すれば、 $-C(=O)-R^x$ 基となる。そのため、多くの場合、前記 $R^1$ は水素原子と $-C(=O)-R^x$ 基の両方が存在することになる。両方が存在する際でも、 $-C(=O)-R^x$ 基は少ないことが多い。前記 $R^1$ 基の総量を100モル%とすると、 $-C(=O)-R^x$ 基の残存量は20モル%以下であることが好ましく、より好ましくは10モル%以下であり、更に好ましくは5モル%以下である。一態様において、 $-C(=O)-R^x$ 基の残存量が0モル%であってもよい。

前記 $R^1$ に於ける $-C(=O)-R^x$ 基の残存量が前述の範囲であると、生分解性も向上するため好ましい。

[0027] 本開示の前記一般式(1)中の $R^x$ は、水素原子、又は、炭素数1~10の有機基であれば特に限定はない。

前記 $R^x$ が炭素数1~10の有機基である場合、飽和または不飽和の鎖状炭化水素であってもよく、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。また、芳香族基やヘテロ原子が含まれてもよい。

炭素数1~10の有機基の具体例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロ

ピル基、イソプロピル基等の *n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基等のアルケニル基；フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等のアリール基等が挙げられる。

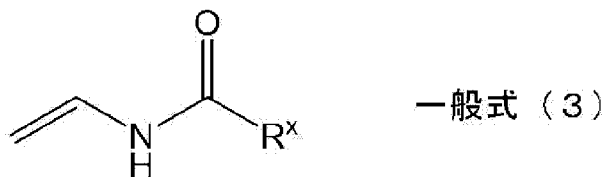
上記有機基として好ましくはアルキル基である。

中でも、 $R^x$ が水素原子、又は、メチル基であれば、後述する一般式(3)で表されるビニルアミン誘導体等との重合反応性が向上すること、及び、共重合反応の後に行う加水分解(けん化)処理による保護基の加水分解が起こり易いため好ましい。

[0028] 前記一般式(2)で表される構造単位(B)の前駆体である単量体(B)は、ビニルアミン誘導体である。

ビニルアミン誘導体は、下記一般式(3)で表すことができる。

[0029] [化7]



一般式(3)中の $R^x$ は、一般式(2)中の $R^x$ と同じである。

ビニルアミン誘導体としては、*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ビニルアセトアミド等のビニルアミンと炭素数1~10のカルボン酸とのアミド化合物が挙げられる。好ましくは*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ビニルアセトアミドである。

[0030] ビニルアミン誘導体と別の単量体と共重合を行った後、加水分解を行う工程があり、その際に、加水分解(けん化)されると、前記 $R^2$ は水素原子となり、加水分解されず残留すれば、 $-C(=O)-R^x$ 基となる。そのため、多くの場合、前記 $R^2$ は水素原子と $-C(=O)-R^x$ 基の両方が存在することになる。

構造単位Bの $-NH-C(=O)-R^x$ 基はアミド結合であるため、酸またはアルカリ加水分解には時間を要する。したがって、加水分解度の制御により、 $-NH-C(=O)-R^x$ 基と加水分解により得られる $-NH_2$ 基の量を調整することができる。重合体の生分解性の観点では $-NH-C(=O)-R^x$ 基と $-NH_2$ 基の割合に制限はない。

構造単位Aをアルカリ加水分解する条件では、構造単位Bの加水分解は遅く、その場合は $-C(=O)-R^x$ 基が多く残ることになる。

両方が存在する際でも、 $-C=O-R^x$ 基は少ないことが多い。前記 $R^2$ 基の総量を100モル%とすると、 $-C=O-R^x$ 基の残存量はアルカリで加水分解した場合、99モル%以下であることが好ましく、より好ましくは95モル%以下であり、更に好ましくは90モル%以下であり、一層好ましくは80モル%以下であり、特に好ましくは75モル%以下である。一態様において、酸で加水分解した場合は、 $-C=O-R^x$ 基の残存量が、20モル%以下、5モル%以下、0モル%であってもよい。

前記 $R^2$ に於ける $-C=O-R^x$ 基の残存量が前述の範囲であると、親水性が向上するため好ましい。

なお、本開示の前記一般式(2)もしくは、一般式(3)中の $R^x$ は、前記一般式(1)中の $R^x$ と同じである。

前記一般式(2)中の $R^2$ が、水素原子、又は、 $-C(=O)CH_3$ 基であれば、前記一般式(1)で表される構造単位(B)の前駆体である単量体に相当するビニルアミン化合物の重合反応性が向上すること、及び、共重合反応の後に行う加水分解(けん化)処理による保護基の加水分解が起こり易くなるため好ましい。

[0031] 本発明のビニルアルコール系共重合体に於ける前記構造単位(A)、及び、前記構造単位(B)の質量比率が、1~99/1~99であることが好ましい。より好ましくは1~98/2~99であり、更に好ましくは1~97/3~99であり、一層好ましくは50~97/3~50であり、特に好ましくは70~97/3~30である。

本開示のビニルアルコール系共重合体に於ける前記構造単位（A）、及び、前記構造単位（B）の質量比率が前述の範囲であると、再汚染防止能が向上するため好ましい。また、構造単位（A）のモル％が重合体を構成するすべての構造単位のモル数に対して50モル％以上、好ましくは70モル％以上、さらに好ましくは80モル％以上、より好ましくは90モル％であると生分解性が向上するため好ましい。

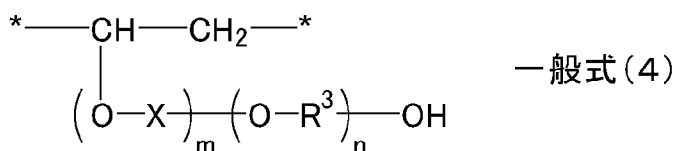
[0032] 本開示のビニルアルコール系共重合体は、構造単位（A）及び（B）以外の構造単位（E）を有していてもよい。構造単位（E）は、単量体（A）、単量体（B）以外の単量体（E）に由来する構造単位である。

本開示のビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位（A）及び（B）以外の構造単位（E）を含む場合、本開示のビニルアルコール系共重合体を構成する構造単位（A）、（B）及び（E）の総量を100質量％とした場合、前記構造単位（E）の含有量が0～50質量％であることが好ましい。より好ましくは0～30質量％であり、更に好ましくは0～20質量％であり、一層好ましくは0～10質量％であり、特に好ましくは0～5質量％であり、最も好ましくは0質量％である。

[0033] 上記単量体（E）としては後述する一般式（6）で表される単量体（C）及び後述するその他の重合性単量体（E1）が挙げられる。

[0034] 本開示のビニルアルコール系共重合体は、構造単位（A）及び構造単位（B）以外に下記一般式（4）の構造単位（C）を有していてもよい。

[化3]



（一般式（4）中、Xは、炭素数1～6の炭化水素基を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数2～6の炭化水素基を表す。mは、1～2の整数を表す。nは、1～200の整数を表す。但し、アスタリスクは、一般式（4）で表される構造単位（C）が結合している同種もしくは異種の他の構造単位に含まれる原子を表す

。)

上記一般式(1)の構造単位(A)、上記一般式(2)の構造単位(B)、及び、上記一般式(4)の構造単位(C)を有するビニルアルコール系共重合体もまた、本発明の1つである。

[0035] 本開示の前記一般式(4)で表される構造単位(C)中のXは、炭素数1～6の炭化水素基から選ばれる1種以上であり、R<sup>3</sup>は、炭素数2～6の炭化水素基を表し、mは、1～2の整数であり、nは、1～200の整数であれば、特に限定はない。

[0036] 前記Xは、Xが炭素数1～6の炭化水素基である場合、炭化水素基は、鎖状、及び/又は、分岐状の炭化水素基であってもよい。前記炭素数1～6の炭化水素基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、イソペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。

前記Xの好ましい形態としては、炭素数2～4の炭化水素基であり、より好ましい形態としては、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基である。さらに好ましくは、エチレン基、n-ブチレン基が好ましい。

また、mが2の場合はエチレン基が好ましい。

前記Xが、エチレン基、又は、n-ブチレン基である場合、アルキレンオキシドを付加する前の原料ビニルエーテルの入手性、重合性の観点で好ましい。

[0037] 本開示の前記一般式(4)で表される構造単位(C)中のR<sup>3</sup>は、炭素数2～6の炭化水素基を表し、nは、1～200の整数であれば、特に限定はない。

R<sup>3</sup>は、鎖状、及び/又は、分岐状の炭化水素基であってもよい。より好ましくは、炭素数2～4の炭化水素基であり、更に、好ましくは炭素数2～3の炭化水素基であり、最も好ましくは炭素数2の炭化水素基である。

具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。中でも、エチレン基、プロピレン基から選ばれる1種以上であると、本開示の疎水基を有するアルキレンオキシド重合体に親水性を付与できるために好まし

い。

同様に、本開示のビニルアルコール系共重合体に親水性を付与する観点から、 $R^3$ は、炭素数2の炭化水素基であるエチレン基であることが更に好ましい。

[0038] また、本開示の前記一般式(4)で表される構造単位(C)中の $n$ は、より好ましくは1~150であり、更に好ましくは1~100であり、一層好ましくは1~50であり、より一層好ましくは1~30であり、特に好ましくは1~20である。

前記一般式(4)で表される構造単位(C)中の $n$ が前述の範囲であると、ポリアルキレンオキシド鎖により泥等の粒子汚れの分散効果を向上させるという点で好ましい。

[0039] 本開示のビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位(A)~(C)以外の構造単位(E1)を有してもよい。構造単位(E1)は、単量体(A)、単量体(B)及び後述する一般式(6)で表される単量体(C)以外のその他の重合性単量体(E1)に由来する構造単位である。

その他の重合性単量体(E1)として具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸類；エチレングリコールモノビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；(メタ)アリルアルコール、イソプレニルアルコール等の炭素数3~10の不飽和アルコール類；(メタ)アリルアルコール、イソプレニルアルコール等の炭素数3~10の不飽和アルコール類に炭素数2~18のアルキレンオキシドを1~300モル付加した不飽和アルコールアルキレンオキシド付加物類；メトキシ(ポリ)オキシエチレングリコール(メタ)アクリル酸エステル、メトキシ(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコール等の(メタ)アクリル酸と炭素原子数1~30のアルコールやアミンに炭素原子数2~18のアルキレンオキシドを1~500モル付加させたアルコキシ(ポリ)アルキレングリコールとのエステル類；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ

) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類; メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート等のアルキル (メタ) アクリレート類; フェノキシ (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等の芳香族 (メタ) アクリレート類; マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素原子数 1~30 のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類; 上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素原子数 1~30 のアミンとのハーフアミド、ジアミド類; 上記アルコールやアミンに炭素原子数 2~18 のアルキレンオキシドを 1~500 モル付加させたアルキル (ポリ) アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸系単量体とのハーフエステル、ジエステル類; 上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素原子数 2~18 のグリコール若しくはこれらのグリコールの付加モル数 2~500 のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類; マレアミド酸と炭素原子数 2~18 のグリコール若しくはこれらのグリコールの付加モル数 2~500 のポリアルキレングリコールとのハーフアミド類; トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート等の (ポリ) アルキレングリコールジ (メタ) アクリレート類; ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート等の多官能 (メタ) アクリレート類; トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の (ポリ) アルキレングリコールジマレート類; ビニルスルホネート、(メタ) アリルスルホネート、2- (メタ) アクリロキシエチルスルホネート、3- (メタ) アクリロキシプロピルスルホネート、3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート

、 3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、 3- (メタ) アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、 4- (メタ) アクリロキシブチルスルホネート、 (メタ) アクリルアミドメチルスルホン酸、 (メタ) アクリルアミドエチルスルホン酸、 2-メチルプロパンスルホン酸 (メタ) アクリルアミド、 スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、 並びにそれらの一価金属塩、 二価金属塩、 アンモニウム塩及び有機アミン塩；メチル (メタ) アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数 1~30 のアミンとのアミド類；スチレン、  $\alpha$ -メチルスチレン、 ビニルトルエン、 p-メチルスチレン等のビニル芳香族類； 1, 4-ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、 1, 5-ペンタンジオールモノ (メタ) アクリレート、 1, 6-ヘキサジオールモノ (メタ) アクリレート等のアルカンジールモノ (メタ) アクリレート類；ブタジエン、 イソプレン、 2-メチル-1, 3-ブタジエン、 2-クロル-1, 3-ブタジエン等のジエン類； (メタ) アクリルアミド、 (メタ) アクリルアルキルアミド、 N-メチロール (メタ) アクリルアミド、 N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド等の不飽和アミド類； (メタ) アクリロニトリル、  $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類； (メタ) アクリル酸アミノエチル、 (メタ) アクリル酸メチルアミノエチル、 (メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、 (メタ) アクリル酸ジメチルアミノプロピル、 (メタ) アクリル酸ジブチルアミノエチル、 ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、 ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、 ポリジメチルシロキサン-ビス- (プロピルアミノマレインアミド酸)、 ポリジメチルシロキサン-ビス- (ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、 ポリジメチルシロキサン- (1-プロピル-3-アクリレート)、 ポリジメチルシロキサン- (1-プロピル-3-メタクリレート)、 ポリジメチルシロキサン-ビス- (1-プロピル-3-アクリレート)、 ポリジメチルシロキサン

ービスー（1-プロピル-3-メタクリレート）等のシロキサン誘導体が好適であり、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

[0040] 一態様において、本開示のビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位（A）、前記構造単位（B）及び、前記構造単位（C）の質量比率が、1～98/1～98/1～98であることが好ましい。より好ましくは19～89/1～71/10～80であり、更に好ましくは25～83/2～60/15～73であり、一層好ましくは30～75/2～30/20～60であり、特に好ましくは40～60/2～20/30～55である。

本開示のビニルアルコール系共重合体に含まれる前記構造単位（A）、前記構造単位（B）及び、前記構造単位（C）の質量比率が前述の範囲であると、再汚染防止能および生分解性が向上するため好ましい。

[0041] 本開示のビニルアルコール系共重合体が、前記構造単位（A）～（C）以外の構造単位（E1）を含む場合、本開示のビニルアルコール系共重合体を構成する前記構造単位（A）～（C）及び、前記構造単位（E1）の総量を100質量%とした場合、前記構造単位（E1）は0～10質量%含まれることが好ましい。より好ましくは0～5質量%であり、更に好ましくは0～1質量%であり、最も好ましくは0質量%である。

[0042] 本開示のビニルアルコール系共重合体の重量平均分子量は、1,000～1,000,000であれば特に限定はない。好ましくは3,000～500,000であり、より好ましくは5,000～200,000であり、更に好ましくは7,000～100,000であり、一層好ましくは8,000～50,000であり、特に好ましくは9,000～30,000であり、最も好ましくは10,000～20,000である。本開示のビニルアルコール系共重合体の重量平均分子量が前述の範囲であると、生分解性を有し、優れた再汚染防止能を示すため好ましい。

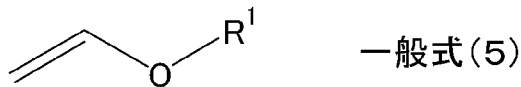
ビニルアルコール系共重合体の重量平均分子量は実施例に記載の方法により測定することができる。

[0043] [ビニルアルコール系共重合体の製造方法]

<重合条件>

本開示のビニルアルコール系共重合体の製造方法は、特に制限されず、下記一般式（５）で表される単量体（Ａ）及び上記一般式（３）で表される単量体（Ｂ）を含む単量体成分を共重合反応させることにより製造することができる。

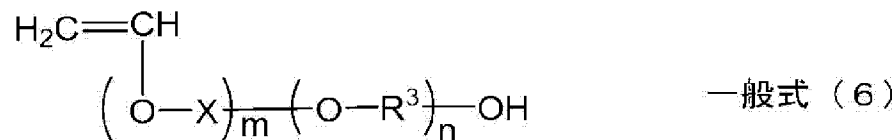
[0044] [化7]



（一般式（５）中、 $R^1$ は、 $-C(=O)-R^*$ である。 $R^*$ は、水素原子又は炭素数１～１０の有機基である。）

上記ビニルアルコール系共重合体が、上記一般式（４）の構造単位（Ｃ）を有する場合、単量体成分として、下記一般式（６）で表される単量体（Ｃ）を用いることが好ましい。

[0045] [化9]



（一般式（６）中、 $X$ は、炭素数１～６の炭化水素基を表す。 $R^3$ は、炭素数２～６の炭化水素基を表す。 $m$ は、１～２の整数を表す。 $n$ は、１～２００の整数を表す。）

[0046] 前記一般式（５）で表される単量体（Ａ）中の $R^1$ は、 $-C(=O)-R^*$ であり、 $R^*$ は、水素原子又は炭素数１～１０の有機基であれば特に限定はない。好ましい形態等については、前記一般式（１）の $R^1$ と同じであり、 $R^1$ 中の $R^*$ も前記一般式（１）中の $R^*$ と同じである。

前記一般式（５）中の $R^*$ が、水素原子、メチル基であれば、前記一般式（１）で表される構造単位（Ａ）の前駆体である単量体に相当するカルボン酸ビニル化合物の重合反応性が向上すること、及び、共重合反応の後に行う加水分解（けん化）処理による保護基の加水分解が起こり易くなるため好ましい

。

[0047] 前記一般式(3)で表される単量体(B)の $R^x$ は、水素原子又は炭素数1～10の有機基であれば特に限定はない。

好ましい形態等については、前記一般式(2)の $R^x$ と同じである。

前記一般式(3)中の $R^x$ が、水素原子、メチル基であれば、前記一般式(2)で表される構造単位(B)の前駆体である単量体に相当するビニルアミド化合物の重合反応性が向上すること、及び、共重合反応の後に行う加水分解(けん化)処理による保護基の加水分解が起こり易くなるため好ましい。

[0048] 前記一般式(6)で表される単量体(C)の $R^3$ は、炭素数2～6の炭化水素基であり、 $m$ は、1～2の整数であり、 $n$ は、1～200の整数であれば特に限定はない。好ましい形態等については、前記一般式(4)で表される構造単位(C)中の $R^3$ 、 $m$ 、 $n$ と同じである。

前記一般式(6)で表される単量体(C)は、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル等のヒドロキシビニルエーテル類に炭素数2～6のアルキレンオキシド類を付加することで製造することができる。これらの中でも2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテルが原料入手性、重合性の観点から好ましい。

本開示のビニルアルコール系共重合体の製造方法は、上記一般式(5)で表される単量体(A)、上記一般式(3)で表される単量体(B)を含む単量体成分を共重合反応させる工程の他に、加水分解を行う工程を含む。

前記共重合を行う工程と、前記加水分解を行う工程の順番は、特に限定はないが、前記単量体(A)及び前記単量体(B)の安定性を考慮すると、保護基を含んだ状態で、前記共重合を行う工程を経た後に、前記加水分解を行う工程を行うことが好ましい。

一態様において、本開示のビニルアルコール系共重合体は、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニル化合物と前記一般式(3)で表されるビニルアミン誘導体とを含む単量体成分を共重合した後、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等

の塩基性物質により加水分解（けん化）を行うことが好ましい。

[0049] 前記重合反応を行う際、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニル化合物と前記一般式（3）で表されるビニルアミン誘導体以外のその他の重合性単量体を用いてもよい。その他の重合性単量体は上述のとおりであり、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、アリルアルコール、イソプレノール、アリルアルコールE O付加物、イソプレノールE O付加物、アクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-アリロキシプロパンスルホン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類及びエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシド付加物等を用いることが好ましい。

[0050] 本開示のビニルアルコール系共重合体の製造方法において、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニル化合物、及び、前記一般式（3）で表されるビニルアミン誘導体とその他の重合性単量体との比率は、特に限定はなく、任意の割合で重合させることができる。その他の重合性単量体の比率を多くすれば、生分解性が低下する傾向がある。

[0051] <重合開始剤>

前記製造方法に用いられる重合開始剤としては、通常用いられるものを使用することができる。具体的には、過酸化水素；過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリン酸、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物等が好適に挙げられる。これらの重合開始剤のうち、過酸化水素、過硫酸塩、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩が

好ましく、過硫酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩がより好ましい。これらの重合開始剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0052] <重合条件>

前記製造方法に於ける重合温度としては、用いられる重合方法、溶媒、重合開始剤等により適宜定められるが、25℃以上であることが好ましい。より好ましくは50℃以上であり、更に好ましくは60℃以上であり、特に好ましくは80℃以上である。また、200℃以下であることが好ましい。より好ましくは150℃以下であり、更に好ましくは120℃以下であり、特に好ましくは110℃以下である。前記重合温度は、重合反応において、常にほぼ一定に保持する必要はなく、例えば、室温から重合を開始し、適当な昇温時間又は昇温速度で設定温度まで昇温し、その後、設定温度を保持するようにしてもよいし、単量体成分や開始剤等の滴下方法に応じて、重合反応中に経時的に温度変動(昇温又は降温)させてもよい。なお、重合温度とは、重合反応の反応溶液の温度をいう。また、重合温度の測定方法や制御手段については、任意の適切な方法や手段を採用することができる。例えば、一般に使用される装置を用いて測定すれば良い。

[0053] 前記製造方法に於ける重合反応時の圧力としては、特に制限されず、任意の適切な圧力を採用することができる。例えば、常圧(大気圧)下、減圧下、加圧下のいずれであってもよい。また、反応系内の雰囲気は、空気雰囲気のままで行ってもよいし、不活性ガス雰囲気としてもよい。反応系内の雰囲気を不活性ガス雰囲気とする場合には、例えば、重合開始前に反応系内を窒素等の不活性ガスで置換することにより行うことができる。これによって、反応系内の雰囲気ガス(例えば、酸素ガス等)が液相内に溶解し、重合禁止剤として作用することとなる。

[0054] 前記製造方法において、全ての使用原料の添加が終了した後に、重合率を上げること等を目的として熟成工程を設けても良い。

上記製造方法において、重合時間としては、特に制限されないが、好ましく

は20～420分である。

[0055] <加水分解（けん化）>

前記製造方法で行う加水分解は、酸性加水分解、塩基性加水分解のいずれの方法でもよい。好ましくは塩基性加水分解である。

酸性加水分解に使用される変性剤としては、強酸性に作用する化合物いずれも使用される。例えば、塩酸、臭素酸、フッ化水素酸、硫酸、硝酸、燐酸、スルファミン酸、メタンスルホン酸等が挙げられるが、加水分解物の水に対する溶解性の点で1価の酸が好ましい。

[0056] 塩基性加水分解に使用される変性剤としては、強塩基性に作用する化合物いずれも使用される。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、第4級アンモニウムヒドロキシド等が例示される。

変性剤の使用量は、N-ビニルホルムアミド、又は、N-ビニルアセトアミド部分の重合体中のホルミル基及びカルボン酸ビニルエステル部分のエステル基の合計に対して、通常0.05～5倍モルの範囲で目的の変性率に応じて適宜使用される。反応温度は通常50～110℃の範囲で、反応時間は通常1～8時間の範囲で実施される。

[0057] 前記加水分解は、前記構造単位（A）に対応する単量体である酢酸ビニル等のカルボン酸ビニル化合物のアセチル基（保護基）と、前記一般式（3）に於ける保護基を2段階で加水分解（けん化）反応をおこなってもよい。

[0058] [ビニルアルコール系共重合体を含む洗剤組成物]

本開示の洗剤組成物は、本開示のビニルアルコール系共重合体を必須成分として含む。本開示の洗剤組成物中の本開示のビニルアルコール系共重合体の含有量は特に限定されないが、優れた再汚染防止能を発揮するという観点からは、本開示のビニルアルコール系共重合体の含有量は、本開示の洗剤組成物の全量に対して、0.1～15質量%であることが好ましい。より好ましくは0.3～10質量%であり、更に好ましくは0.5～5質量%である。

[0059] 洗剤用途で用いられる洗剤組成物には、通常、洗剤に用いられる界面活性剤

や添加剤が含まれる。これらの界面活性剤や添加剤の具体的な形態は特に制限されず、洗剤分野において従来公知の知見が適宜参照されうる。また、上記洗剤組成物は、粉末洗剤組成物であってもよいし、液体洗剤組成物であってもよい。

- [0060] 界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群から選択される1種又は2種以上である。2種以上が併用される場合、アニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤との合計量は、界面活性剤の全量に対して50質量%以上であることが好ましく、より好ましくは60質量%以上であり、更に好ましくは70質量%以上であり、特に好ましくは80質量%以上である。
- [0061] アニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルケニルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸又はエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和脂肪酸塩、不飽和脂肪酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルリン酸エステル又はその塩、アルケニルリン酸エステル又はその塩等が好適である。これらのアニオン性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基には、メチル基等のアルキル基が分岐していてもよい。
- [0062] ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミド又はそのアルキレンオキサイド付加物、シヨ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキッド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミンオキサイド等が好適である。これらのノニオン性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基には、メチル基等のアルキル基が分岐していてもよい。
- [0063] カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩等が好適である。また、両性界面活性剤としては、カルボキシル型両性界面活性剤、スルホベタ

イン型両性界面活性剤等が好適である。これらのカチオン性界面活性剤、両性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基は、メチル基等のアルキル基が分岐していてもよい。

[0064] 前記界面活性剤の配合割合は、通常、本開示の洗剤組成物の全量に対して10～60質量%であれば特に限定はなく、好ましくは15～50質量%であり、更に好ましくは20～45質量%であり、特に好ましくは25～40質量%である。界面活性剤の配合割合が少なすぎると、十分な洗浄力を発揮できなくなる虞があり、界面活性剤の配合割合が多すぎると、経済性が低下する虞がある。

[0065] 添加剤としては、アルカリビルダー、キレートビルダー、カルボキシメチルセルロースナトリウム等の汚染物質の再沈着を防止するための再付着防止剤、ベンゾトリアゾールやエチレンーチオ尿素等の汚れ抑制剤、ソイルリリース剤、色移り防止剤、柔軟剤、pH調節のためのアルカリ性物質、香料、可溶化剤、蛍光剤、着色剤、起泡剤、泡安定剤、つや出し剤、殺菌剤、漂白剤、漂白助剤、酵素、染料、溶媒等が好適である。また、粉末洗剤組成物の場合にはゼオライトを配合することが好ましい。

[0066] 前記洗剤組成物は、本発明の重合体組成物に加えて、他の洗剤ビルダーを含んでもよい。他の洗剤ビルダーとしては、特に制限されないが、例えば、炭酸塩、炭酸水素塩、珪酸塩などのアルカリビルダーや、トリポリリン酸塩、ピロリン酸塩、ボウ硝、ニトリロトリ酢酸塩、エチレンジアミンテトラ酢酸塩、クエン酸塩、(メタ)アクリル酸の共重合体塩、アクリル酸-マレイン酸共重合体、フマル酸塩、ゼオライト等のキレートビルダー、カルボキシメチルセルロース等の多糖類のカルボキシル誘導体等が挙げられる。上記ビルダーに用いられる対塩としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、アンモニウム、アミン等が挙げられる。

[0067] 前記添加剤と他の洗剤用ビルダーの合計の配合割合は、通常、洗浄剤組成物100質量%に対して0.1～50質量%が好ましい。より好ましくは0.2～40質量%であり、更に好ましくは0.3～35質量%であり、特に好

ましくは0.4～30質量%であり、最も好ましくは0.5～20質量%である。添加剤／他の洗剤ビルダーの配合割合が0.1質量%未満であると、十分な洗剤性能を発揮できなくなる虞があり、50質量%を超えると経済性が低下する虞がある。

[0068] なお、上記洗剤組成物の概念には、家庭用洗剤の合成洗剤、繊維工業その他の工業用洗剤、硬質表面洗浄剤のほか、その成分の1つの働きを高めた漂白洗剤等の特定の用途にのみ用いられる洗剤も含まれる。

[0069] 前記洗剤組成物が液体洗剤組成物である場合、液体洗剤組成物に含まれる水分量は、通常、液体洗剤組成物の全量に対して0.1～75質量%であることが好ましく、より好ましくは0.2～70質量%であり、更に好ましくは0.5～65質量%であり、更により好ましくは0.7～60質量%であり、特に好ましくは1～55質量%であり、最も好ましくは1.5～50質量%である。

[0070] 前記洗剤組成物が液体洗剤組成物である場合、当該洗剤組成物は、カオリン濁度が200mg/L以下であることが好ましく、より好ましくは150mg/L以下であり、更に好ましくは120mg/L以下であり、特に好ましくは100mg/L以下であり、最も好ましくは50mg/L以下である。

[0071] また、本発明の重合体組成物を洗剤ビルダーとして液体洗剤組成物に添加する場合としない場合とでのカオリン濁度の変化（差）は、500mg/L以下であることが好ましく、より好ましくは400mg/L以下であり、更に好ましくは300mg/L以下であり、特に好ましくは200mg/L以下であり、最も好ましくは100mg/L以下である。カオリン濁度の値としては、以下の手法により測定される値を採用するものとする。

[0072] <カオリン濁度の測定方法>

厚さ10mmの50mm角セルに均一に攪拌した試料（液体洗剤）を仕込み、気泡を除いた後、日本電色工業株式会社製NDH2000（商品名、濁度計）を用いて25℃でのTurbidity（カオリン濁度：mg/L）を測定する。

[0073] 前記洗浄剤組成物に配合することができる酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等が好適である。中でも、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼ及びアルカリセルラーゼが好ましい。

[0074] 前記酵素の添加量は、洗浄剤組成物100質量%に対して5質量%以下であることが好ましい。5質量%を超えると、洗浄力の向上が見られなくなり、経済性が低下するおそれがある。

[0075] 前記洗剤組成物は、カルシウムイオンやマグネシウムイオンの濃度が高い硬水（例えば、100mg/L以上）の地域中で使用しても、塩の析出が少なく、優れた洗浄効果を有する。この効果は、洗剤組成物が、LASのようなアニオン界面活性剤を含む場合に特に顕著である。

[0076] 本開示のビニルアルコール系共重合体は、前述した洗剤組成物以外にも、水処理剤、繊維処理剤、分散剤等に使用することができる。

[0077] <水処理剤>

本開示のビニルアルコール系共重合体は、水処理剤に用いることができる。該水処理剤には、必要に応じて、他の配合剤として、重合リン酸塩、ホスホン酸塩、防食剤、スライムコントロール剤、キレート剤を用いても良い。前記水処理剤は、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止に有用である。また、性能、効果に影響しない範囲で、任意の適切な水溶性重合体を含んでもよい。

[0078] <繊維処理剤>

本開示のビニルアルコール系共重合体は、繊維処理剤に用いることができる。該繊維処理剤は、染色剤、過酸化物及び界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つと、本開示のビニルアルコール系共重合体を含む。前記繊維処理剤における本開示のビニルアルコール系共重合体の含有量は、繊維処理剤全体に対して、好ましくは1~100重量%であり、より好ましくは5~100重量%である。また、性能、効果に影響しない範囲で、任意の適切な水溶性重合体を含んでもよい。以下に、より実施形態に近い、繊維処理剤の配合例を示す。この繊維処理剤は、繊維処理における精練、染色、漂

白、ソーピングの工程で使用することができる。染色剤、過酸化物及び界面活性剤としては繊維処理剤に通常使用されるものが挙げられる。

[0079] 本開示のビニルアルコール系共重合体と、染色剤、過酸化物及び界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つとの配合比率は、例えば、繊維の白色度、色むら、染色けんろう度の向上のためには、繊維処理剤純分換算で、本発明の重合体組成物1重量部に対して、染色剤、過酸化物及び界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを0.1~100重量部の割合で配合された組成物を繊維処理剤として用いることが好ましい。前記繊維処理剤を使用できる繊維としては、任意の適切な繊維を採用し得る。例えば、木綿、麻等のセルロース系繊維、ナイロン、ポリエステル等の化学繊維、羊毛、絹糸等の動物性繊維、人絹等の半合成繊維及びこれらの織物及び混紡品が挙げられる。前記繊維処理剤を精練工程に適用する場合は、本開示のビニルアルコール系共重合体と、アルカリ剤及び界面活性剤とを配合することが好ましい。漂白工程に適用する場合は、本開示のビニルアルコール系共重合体と、過酸化物と、アルカリ性漂白剤の分解抑制剤としての珪酸ナトリウム等の珪酸系薬剤とを配合することが好ましい。

[0080] <無機顔料分散剤>

本開示のビニルアルコール系共重合体は、無機顔料分散剤に用いることができる。該無機顔料分散剤には、必要に応じて、他の配合剤として、縮合リン酸及びその塩、ホスホン酸及びその塩、ポリビニルアルコールを用いても良い。前記無機顔料分散剤中における、本開示のビニルアルコール系共重合体の含有量は、無機顔料分散剤全体に対して、好ましくは5~100重量%である。また性能、効果に影響しない範囲で、任意の適切な水溶性重合体を含んでいてもよい。前記無機顔料分散剤は、紙コーティングに用いられる重質ないしは軽質炭酸カルシウム、クレーの無機顔料の分散剤として良好な性能を発揮し得る。例えば、無機顔料分散剤を無機顔料に少量添加して水中に分散することにより、低粘度でしかも高流動性を有し、かつ、それらの性能の経日安定性が良好な、高濃度炭酸カルシウムスラリーのような高濃度無機顔

料スラリーを製造することができる。前記無機顔料分散剤を無機顔料の分散剤として用いる場合、該無機顔料分散剤の使用量は、無機顔料100重量部に対して、0.05～2.0重量部が好ましい。該無機顔料分散剤の使用量が上記範囲内にあることによって、十分な分散効果を得ることが可能となり、添加量に見合った効果を得ることが可能となり、経済的にも有利となり得る。

## 実施例

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

[0082] <分子量測定条件>

装置：東ソー社製 HLC-8320GPC

検出器：RI

カラム：東ソー社製 TSKgel SuperMultiporeHZ-M×2本+TSK guard column SuperMP(HZ)-M

カラム温度：40℃

流速：1.0ml/min.

検量線：東ソー製 POLYSTYRENE STANDARD

溶離液：テトラヒドロフラン/トリエチルアミン=99/1（重量比）

[0083] <製造例1>

温度計、窒素導入管、還流冷却器、スターラーチップを備えたガラス製反応容器にエタノール14.57g、酢酸ビニル13.52g（富士フィルム和光純薬製）、N-ビニルアセトアミド（以下、NVAともいう。）1.48g（東京化成工業製）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.43g（富士フィルム和光純薬製、V-65）を仕込み、反応容器内を窒素置換したのち攪拌しながら60℃に昇温した。さらに反応溶液を60℃に保ちながら18時間攪拌し、各モノマーの消費を確認したのち、溶媒をエバポレーターで減圧留去した。得られた中間体1の重量平均分子量は

16500であった。

[0084] <製造例2>

温度計、窒素導入管、還流冷却器、スターラーチップを備えたガラス製反応容器にエタノール14.56g、酢酸ビニル13.74g（富士フィルム和光純薬製）、N-ビニルホルムアミド（以下、NVFともいう。）1.26g（東京化成工業製）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.44g（富士フィルム和光純薬製、V-65）を仕込み、反応容器内を窒素置換したのち攪拌しながら60℃に昇温した。さらに反応溶液を60℃に保ちながら18時間攪拌し、各モノマーの消費を確認したのち、溶媒をエバポレーターで減圧留去した。得られた中間体2の重量平均分子量は15500であった。

[0085] <製造例3>

温度計、窒素導入管、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製反応容器にエタノール18.49g（富士フィルム和光純薬製）を仕込み、反応容器内を窒素置換したのち攪拌しながら60℃に昇温した。次いで攪拌下、60℃一定状態の重合反応系中に、酢酸ビニル45.79g（富士フィルム和光純薬製）；N-ビニルホルムアミド4.21g（東京化成工業製）、エタノール16.83gからなるNVF溶液；2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）1.47g（富士フィルム和光純薬製、V-65）、エタノール13.21gからなる開始剤溶液の計3種類をそれぞれ別々の滴下ノズルより滴下した。滴下開始時間に関して、酢酸ビニル、NVF溶液、開始剤溶液は同時に滴下を開始し、酢酸ビニルは180分間、NVF溶液と開始剤溶液を240分間滴下した。全滴下終了後、さらに8時間反応溶液を60℃に保持して熟成し、重合を完結させたのち、溶媒をエバポレーターで減圧留去した。得られた中間体3の重量平均分子量は16600であった。

[0086] <実施例1~3>

温度計、スターラーチップを備えたガラス製反応容器に中間体1を5.12g仕込み、メタノール20.19g（富士フィルム和光純薬製）で溶解した

。中間体 1 が完全に溶解したことを確認し、アシル基に対して 2 モル%となるように 4 % N a O H - メタノール懸濁液を 1. 1 9 g 加え、攪拌しながら 5 0 ° C に昇温した。3 時間経過後、反応物が析出したことを確認し、常温に戻した。反応物が析出した懸濁液から溶媒をエバポレーターで減圧留去し、重合体 ( 1 ) を得た。中間体 2、3 についても同様の手順でけん化し、重合体 ( 2 ) 及び ( 3 ) を得た。

[0087] <実施例 3 - 2 >

温度計、スターラーチップを備えたガラス製反応容器に実施例 3 で得られた重合体 ( 3 ) を 0. 5 1 g 仕込み、硫酸 ( 1 % ) を 9. 5 4 g 加えた。攪拌しながら 8 0 ° C に昇温し、重合体をすべて溶解させ、3 時間攪拌した。その後、常温に戻して N a O H 水溶液 ( 1 M ) を 1. 9 4 g 加えて中和し、重合体 ( 3 ) を脱アミド化した重合体 ( 3 ' ) の水溶液を得た。

脱アミド化後の重合体 ( 3 ' ) の加水分解率は、ビニルエステル基の加水分解率が 9 9 % であり、ビニルアミド基の加水分解率が 8 6 % であった。

[0088] <製造例 4 >

温度計、窒素導入管、攪拌機を備えたステンレス製高圧反応器にジエチレングリコールモノビニルエーテルを 9 5. 5 g ( 東京化成工業製 )、水酸化カリウムを 0. 2 9 g ( 富士フィルム和光純薬製 ) を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で 1 2 0 ° C まで昇温した。安全圧下 ( 反応器内の窒素分圧 > エチレンオキシド分圧 ) で 1 2 0 ° C を保持したままエチレンオキシドを 2 5 4. 6 g 反応容器内に導入した。さらに、1 時間 1 2 0 ° C を保持してエチレンオキシド付加反応を完結させ、ジエチレングリコールモノビニルエーテルに平均 8 モルのエチレンオキシドが付加したエチレンオキシド付加物 ( 以下、V E - 1 0 ) を 3 5 0 g 得た。

[0089] <製造例 5 >

温度計、窒素導入管、還流冷却器、攪拌機を備えたガラス製反応容器にエタノールを 1 3. 8 4 g ( 富士フィルム和光純薬製 )、V E - 1 0 を 1 9. 4 7 g 仕込み、反応容器内を窒素置換したのち攪拌しながら 6 0 ° C に昇温した

。次いで攪拌下、60℃一定状態の重合反応系中に、酢酸ビニル27.67g（富士フィルム和光純薬製）；N-ビニルホルムアミド2.86g（東京化成工業製）、エタノール16.21gからなるNVF溶液；2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）1.00g（富士フィルム和光純薬製、V-65）、エタノール18.96gからなる開始剤溶液の計3種類をそれぞれ別々の滴下ノズルより滴下した。滴下開始時間に関して、酢酸ビニル、NVF溶液、開始剤溶液は同時に滴下を開始し、酢酸ビニルは180分間、NVF溶液と開始剤溶液を240分間滴下した。全滴下終了後、さらに8時間反応溶液を60℃に保持して熟成し、重合を完結させたのち、溶媒をエバポレーターで減圧留去した。得られた中間体4の重量平均分子量は11100であった。

[0090] <実施例4>

温度計、スターラーチップを備えたガラス製反応容器に中間体1を8.04g仕込み、メタノール32.4g（富士フィルム和光純薬製）で溶解した。中間体1が完全に溶解したことを確認し、5%NaOH-メタノール懸濁液を0.75g加え、攪拌しながら50℃に昇温した。3時間経過後、反応物が析出したことを確認し、常温に戻した。反応物が析出した懸濁液から溶媒をエバポレーターで減圧留去し、重合体（4）を得た。

[0091] 実施例1～4で得られた重合体における酢酸ビニル由来の構造単位（a）中のエステル基の割合及びNVA又はNVF由来の構造単位（b）中のアミド基の割合を、<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定し、結果を表1に示した。上記エステル基及びアミド基は、加水分解されなかった基である。

[0092]

[表1]

	モノマー組成			構造単位(a)中の エステル基の割合	構造単位(b)中の アミド基の割合
	モノマーの種類	質量比	モル比		
重合体(1)	酢酸ビニル/NVA	90.1/9.9	90/10	3%	95%
重合体(2)	酢酸ビニル/NVF	91.6/8.4	90/10	3%	92%
重合体(3)	酢酸ビニル/NVF	91.6/8.4	90/10	1%	89%
重合体(3')	酢酸ビニル/NVF	91.6/8.4	90/10	1%	14%
重合体(4)	酢酸ビニル/NVF/VE10	55.3/5.7/39	80/10/10	1%	74%

## [0093] &lt;再汚染防止能の測定&gt;

下記の洗浄工程、すすぎ工程、乾燥工程をこの順序で行う洗濯処理を行い、

布への再汚染防止能を測定した。

洗浄工程：

被洗物として、下記の綿布2種類を用いた。

綿布（1）：再汚染判定布として綿メリヤス（谷頭商店製）5cm×5cmを5枚用意した。

綿布（2）：Testfabrics社より入手した綿布を綿布（1）と合わせて30gになるように用意した。

界面活性剤として、3%LAS水溶液と、さらに実施例により得られた重合体（1）～（4）について、0.1質量%水溶液を用意した。

Tergotometer（大栄科学社製、製品名：TM-4）用の1Lポットに、25℃の純水を876g入れたのち1.5質量%の炭酸水素ナトリウム水溶液を4.5g入れて攪拌した。その後、3000°DH硬水（塩化カルシウム及び塩化マグネシウムで調製。Ca/Mg=3（質量比））を4.5g加え、さらに、3%LAS水溶液7.5g、実施例により得られた重合体（1）～（4）の0.1%水溶液を7.5g入れて攪拌した。その後、並漉赤土を0.9g加え攪拌したのち、綿布（1）及び（2）を投入し、攪拌速度120rpm、25℃で10分間洗浄を行った。

すすぎ工程：

洗浄工程後の被洗物を、1.5分間脱水した後、25℃の15°DH硬水900mLを入れ、120rpm、25℃で3分間すすいだ。この操作（脱水およびすすぎ）を2回繰り返した。

乾燥工程：

すすぎ工程後の被洗物を1.5分間脱水した後、綿布（1）のみ取り出し、綿布で挟み、アイロンで乾燥した。

上記洗濯処理を行った綿布（1）及び洗濯処理前の綿布（1）について、反射率計（分光式色差計、日本電色工業株式会社製、製品名：SE6000）を用い、反射率（Z値）を測定し、下記式より再汚染防止率を求めた。

再汚染防止率 = (洗濯処理を行った後の綿布（1）のZ値) ÷ (洗濯処理

前の綿布（１）のZ値）×100

上記洗濯処理後の綿布（１）の再汚染防止率（２）を表２に示した。

[0094] <生分解性試験>

得られた重合体の生分解性試験をOECD301Fに則り実施した。

培地の作製：

培地原液A～D液を下記方法により調製した。

A液；リン酸二水素カリウム（ $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ）0.850g、リン酸水素二カリウム（ $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ）2.175g、リン酸水素二ナトリウム・12水和物（ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）6.7217g、塩化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）0.050gを50mlサンプル瓶に計量し、適量の水に溶解して100mlメスフラスコに移した後、標線まで水を加えた。

B液；塩化カルシウム・2水和物（ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）3.640gを適量の水に溶解して100mlメスフラスコに移した後、標線まで水を加えた。

C液；硫酸マグネシウム・7水和物（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）2.250gを適量の水に溶解して100mlメスフラスコに移した後、標線まで水を加えた。

D液；塩化鉄（III）・6水和物（ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）0.025gを適量の水に溶解して100mlメスフラスコに移した後、標線まで水を加えた。

上記の培地原液A～Dを25℃に調温し、1LメスフラスコにAをホールピペットで10ml入れ、水およそ800mlで希釈した。その後、B、C、Dをホールピペットで各1mlずつ加え、25℃に調温した水で標線まで希釈した。上記培地を試験に必要な量に合わせて複数個分を作製した。作製した培地を5Lビーカーに移して混合し、攪拌しながら1時間以上バブリングを行った。

汚泥溶液の作製：

生分解性試験に使用する汚泥は南吹田下水処理場から入手した。まず、下記

の方法で入手した汚泥の濃度を測定した。入手した汚泥を攪拌しながらバブリングを行い、ホールピペットを用いて5 mlとり、ろ紙を用いて吸引ろ過した。このようにして汚泥を採取したろ紙を5枚用意し、乾燥機にて105℃で1時間乾燥させた後、その5枚の平均の重量減少によって汚泥の濃度を算出した。この汚泥を上記で作製した培地によって希釈し、1000 ppmの汚泥溶液を作製した。

重合体水溶液の作製：

実施例(1)～(4)によって得られた重合体(1)～(4)を純水で希釈し、2質量%の重合体水溶液を得た。また標準物質として、安息香酸ナトリウムを純水で希釈し、2質量%の安息香酸ナトリウム水溶液を得た。

BOD試験：

BODの測定には圧力センサー式BOD測定器を用いた。ふらん瓶に上記で調製した培地を144.75gはかりとった後、2%重合体水溶液0.75gを加えた。なお、ブランク測定用には純水を0.75g、標準物質測定用には2%安息香酸ナトリウム水溶液0.75gを加えた。その後溶液のpHを測定し、溶液のpHの値が7.4±0.2となるように、0.1M塩酸水溶液でpHの調整を行った。その後、1000 ppm汚泥溶液を4.5 ml入れて試験液とした。ふらん瓶に攪拌子を入れた後、CO<sub>2</sub>吸収剤ホルダーにCO<sub>2</sub>吸収剤(ヤバシライム)を1.8g入れて、セットしBODセンサーを取り付けた。

BODセンサーを取り付けた、ふらん瓶を24℃の恒温槽中で攪拌し、圧力センサーからBODの値を算出した。

分解率の算出：

重合体の理論的酸素要求量(ppm)を算出し、ブランク測定のBOD値と製造例により得られた重合体(1)～(4)を用いて測定したBOD値の差から分解率を算出した。試験開始28日後の分解率を生分解率とした。

重合体の分解率は表2に示した。

[数式]

分解率 (%) = (重合体由来の生物化学的酸素消費量) ÷ (重合体の理論酸素要求量) × 100

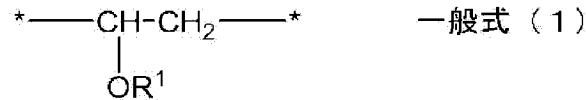
[0095] [表2]

	再汚染防止能	生分解率
重合体 ( 1 )	76.60%	34%
重合体 ( 2 )	76.60%	37%
重合体 ( 3 )	77.60%	17%
重合体 ( 4 )	75.70%	43%
重合体なし	73.30%	

## 請求の範囲

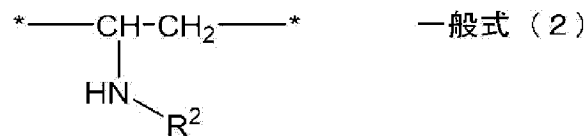
[請求項1] 下記一般式（１）の構造単位（Ａ）、及び、下記一般式（２）の構造単位（Ｂ）を有するビニルアルコール系共重合体を含む洗剤組成物。

[化1]



（一般式（１）中、 $R^1$ は、水素原子、又は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^*$ を表す。 $R^*$ は、水素原子、又は、炭素数１～１０の有機基を表す。）

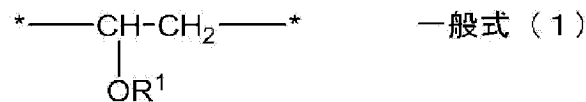
[化2]



（一般式（２）中、 $R^2$ は、水素原子、又は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^*$ を表す。 $R^*$ は、水素原子、又は、炭素数１～１０の有機基を表す。）

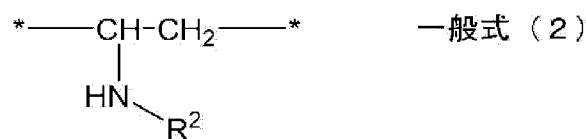
[請求項2] 下記一般式（１）の構造単位（Ａ）、及び、下記一般式（２）の構造単位（Ｂ）を有するビニルアルコール系共重合体を洗剤組成物の全量に対して、０．１～１５質量％含み、

[化3]



（一般式（１）中、 $R^1$ は水素原子、又は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^*$ を表す。 $R^*$ は、水素原子、又は、炭素数１～１０の有機基を表す。）

[化4]



（一般式（２）中、 $R^2$ は、水素原子、又は、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^*$ を表す。 $R^*$ は、水素原子、又は、炭素数１～１０の有機基を表す。）

更に、界面活性剤を洗剤組成物の全量に対して10～60質量%含む洗剤組成物。

- [請求項3] 前記ビニルアルコール系共重合体は、重量平均分子量が1,000～1,000,000である、請求項1又は2に記載の洗剤組成物。
- [請求項4] 前記ビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位(A)及び前記構造単位(B)の質量比率が1～99/1～99である、請求項1～3のいずれかに記載の洗剤組成物。
- [請求項5] 前記ビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位(A)及び前記構造単位(B)以外の構造単位(E)の含有量が構造単位(A)、(B)及び(E)の総量100質量%に対して0～50質量%である、請求項1～4のいずれかに記載の洗剤組成物。
- [請求項6] 前記ビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位(A)中の $-C=O-R^x$ の割合が、 $R^1$ 基の総量100モル%に対して20モル%以下である、請求項1～5のいずれかに記載の洗剤組成物。
- [請求項7] 前記ビニルアルコール系共重合体は、前記構造単位(B)中の $-C=O-R^x$ の割合が、 $R^2$ 基の総量100モル%に対して99モル%以下である、請求項1～6のいずれかに記載の洗剤組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/016064

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08F 216/06</i>(2006.01)i; <i>C08F 8/10</i>(2006.01)i; <i>C08F 8/12</i>(2006.01)i; <i>C08F 216/12</i>(2006.01)i; <i>C08F 226/02</i>(2006.01)i; <i>C08L 29/04</i>(2006.01)i; <i>C11D 3/37</i>(2006.01)i  FI: C08F216/06; C08F8/10; C08F8/12; C08F216/12; C08F226/02; C08L29/04; C11D3/37</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F216/06; C08F8/10; C08F8/12; C08F216/12; C08F226/02; C08L29/04; C11D3/37		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-87667 A (KANEBO LTD) 31 March 1997 (1997-03-31) claims, examples, paragraphs [0012]-[0013]	1-7
A	JP 4-308274 A (KURARAY CO LTD) 30 October 1992 (1992-10-30) claims	1-7
A	JP 2000-219706 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP) 08 August 2000 (2000-08-08) claims	1-7
A	WO 2012/033183 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 15 March 2012 (2012-03-15) claims	1-7
A	WO 2015/146196 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 01 October 2015 (2015-10-01) claims	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>04 July 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>11 July 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No. <b>PCT/JP2023/016064</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 9-87667 A	31 March 1997	(Family: none)	
JP 4-308274 A	30 October 1992	(Family: none)	
JP 2000-219706 A	08 August 2000	(Family: none)	
WO 2012/033183 A1	15 March 2012	US 2013/0172506 A1 claims	
WO 2015/146196 A1	01 October 2015	JP 2015-193840 A claims	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 216/06(2006.01)i; C08F 8/10(2006.01)i; C08F 8/12(2006.01)i; C08F 216/12(2006.01)i;                  C08F 226/02(2006.01)i; C08L 29/04(2006.01)i; C11D 3/37(2006.01)i                  FI: C08F216/06; C08F8/10; C08F8/12; C08F216/12; C08F226/02; C08L29/04; C11D3/37</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C08F216/06; C08F8/10; C08F8/12; C08F216/12; C08F226/02; C08L29/04; C11D3/37</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 9-87667 A (鐘紡株式会社) 31.03.1997 (1997 - 03 - 31) 特許請求の範囲、実施例、[0012]-[0013]</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 4-308274 A (株式会社クラレ) 30.10.1992 (1992 - 10 - 30) 特許請求の範囲</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-219706 A (三菱化学株式会社) 08.08.2000 (2000 - 08 - 08) 特許請求の範囲</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012/033183 A1 (株式会社日本触媒) 15.03.2012 (2012 - 03 - 15) 請求の範囲</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/146196 A1 (株式会社日本触媒) 01.10.2015 (2015 - 10 - 01) 請求の範囲</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 9-87667 A (鐘紡株式会社) 31.03.1997 (1997 - 03 - 31) 特許請求の範囲、実施例、[0012]-[0013]	1-7	A	JP 4-308274 A (株式会社クラレ) 30.10.1992 (1992 - 10 - 30) 特許請求の範囲	1-7	A	JP 2000-219706 A (三菱化学株式会社) 08.08.2000 (2000 - 08 - 08) 特許請求の範囲	1-7	A	WO 2012/033183 A1 (株式会社日本触媒) 15.03.2012 (2012 - 03 - 15) 請求の範囲	1-7	A	WO 2015/146196 A1 (株式会社日本触媒) 01.10.2015 (2015 - 10 - 01) 請求の範囲	1-7
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
X	JP 9-87667 A (鐘紡株式会社) 31.03.1997 (1997 - 03 - 31) 特許請求の範囲、実施例、[0012]-[0013]	1-7																		
A	JP 4-308274 A (株式会社クラレ) 30.10.1992 (1992 - 10 - 30) 特許請求の範囲	1-7																		
A	JP 2000-219706 A (三菱化学株式会社) 08.08.2000 (2000 - 08 - 08) 特許請求の範囲	1-7																		
A	WO 2012/033183 A1 (株式会社日本触媒) 15.03.2012 (2012 - 03 - 15) 請求の範囲	1-7																		
A	WO 2015/146196 A1 (株式会社日本触媒) 01.10.2015 (2015 - 10 - 01) 請求の範囲	1-7																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>04.07.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.07.2023</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>久保田 葵 4J 2670</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																			

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/016064

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 9-87667 A	31.03.1997	(ファミリーなし)	
JP 4-308274 A	30.10.1992	(ファミリーなし)	
JP 2000-219706 A	08.08.2000	(ファミリーなし)	
WO 2012/033183 A1	15.03.2012	US 2013/0172506 A1 Claims	
WO 2015/146196 A1	01.10.2015	JP 2015-193840 A 特許請求の範囲	