

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 12 月 11 日 (11.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 03/102036 A1**

- (51) 国際特許分類: **C08F 8/12, 226/02** (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/06269
- (22) 国際出願日: 2003 年 5 月 20 日 (20.05.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (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2002-159312 2002 年 5 月 31 日 (31.05.2002) JP  
特願2003-111506 2003 年 4 月 16 日 (16.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 泰弘 (ITOU, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 青山 真人 (AOYAMA, Masato) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 澤 幸平 (SAWA, Kouhei) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: AMINE-FUNCTIONAL COPOLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: アミン官能性共重合体及びその製造方法

(57) Abstract: An amine-functional copolymer improved in color and odor; and an efficient method by which a vinyl alcohol/N-vinylcarboxamide copolymer is efficiently hydrolyzed into an amine-functional copolymer in a powder form. The amine-functional copolymer is one whose 10 wt.% aqueous solution has a Gardner index as measured in accordance with ASTM D1544 of 3 or lower. The amine-functional copolymer can be obtained by hydrolyzing an N-vinylcarboxamide copolymer in the presence of an acid or base catalyst in an aqueous medium containing a salt dissolved therein.

(57) 要約: 色及び臭気の改善されたアミン官能性共重合体、及びビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体を効率よく加水分解して該共重合体をアミン官能性共重合体を粉末として効率的に方法の提供。10重量%水溶液のASTM D1544に従って測定したガードナー指数が3以下のアミン官能性共重合体、このような共重合体はN-ビニルカルボン酸アミド共重合体を酸又は塩基触媒存在下に加水分解してアミン官能性共重合体を製造する方法において、塩を溶解した水性媒体中で加水分解を行うことにより得ることができる。



WO 03/102036 A1

## 明細書

### アミン官能性共重合体及びその製造方法

#### 技術分野

本発明は、水中の分散物の凝集剤、製紙の際の凝集剤若しくは増強剤、化粧品基材、ガスバリア材、乳化剤、コロイド保護剤、土壌改質剤、又は接着剤等、種々の用途に用いられる、色及び臭気の改善されたアミン官能性共重合体、及びその製造方法に関するものである。詳しくは、色及び臭気の改善されたビニルアルコール単位及びビニルアミン単位を含む共重合体、及びその製造方法に関するものである。

#### 背景技術

アミン官能性共重合体は水中の分散物の凝集剤、製紙の際の凝集剤若しくは増強剤、化粧品基材、ガスバリア材、乳化剤、コロイド保護剤、土壌改質剤、又は接着剤等、種々の用途に用いられている。特に、化粧品基材、ガスバリア材、インクジェット受像紙用コーティング剤用途については、臭気が少ないことや着色が少ないことが求められている。

化粧品基材については、配合した化粧品の外観が悪化したり、化粧品を着色する場合に目的の色とならなくなるため、配合される共重合体の着色は好ましくない。また、着香して用いる場合、配合される共重合体の臭気は、さらにマスキング剤が必要になったり、目的の香りが出せなかったりするために好ましくない。ガスバリア材は内容物の見える用途に使用されることが多く、その場合、配合される共重合体の着色は好ましくなく、ガスバリア材を形成する共重合体そのものに臭気があることは好ましくない。さらに、インクジェット受像紙用コーティング剤としても、印字物の色を忠実に表現するためには、配合される共重合体の着色は好ましくなく、コーティング剤を作成、塗布、乾燥させる作業段階では、配合される共重合体の臭気は好ましいものではない。

しかし、従来提供されてきたアミン官能性共重合体は、黄色い着色があるか、独特の埃っぽい臭気を有するか、あるいは双方の欠点を有するものしかなく、色相、臭気の改善された共重合体の提供が望まれていた。

一般に、アミン官能性共重合体は、N-ビニルアセトアミド、又はN-ビニルホルムアミド等のN-ビニルカルボン酸アミドと、これらと共重合可能な単量体とを共重合させた後、得られた共重合体中のアミド基をアミノ基へ加水分解することにより製造できる。

この中でも、ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体は、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルとN-ビニルホルムアミド等のN-ビニルカルボン酸アミドとを共重合さ

せ、得られたカルボン酸ビニル／N－ビニルカルボン酸アミド共重合体中のカルボン酸ビニル由来のエステル基を加水分解（以下、このエステル基の加水分解を「ケン化」と記載する。）してビニルアルコール／N－ビニルカルボン酸アミド共重合体とし、次いで、この共重合体のビニルアミド由来のアミド基を加水分解することにより製造されている。

特開昭62－74902号公報には、酢酸ビニル／ビニルホルムアミド共重合体を水溶液中で酸を用いてケン化して、ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を酸で中和された塩化合物の水溶液として取得する方法が記載されている。しかしながら、この方法では、水溶液からビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を粉末として取得するためには、中和、脱塩、析出、分離等の工程が必要であり、ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体そのものを得ることはかなり難しく、従って共重合体の性質も明らかにされていなかった。

特公平6－51741号公報にはメタノール中で、及び特開2001－329020号公報にはイソプロパノールと水の混合溶媒中で、それぞれビニルアルコール／ビニルホルムアミド共重合体を加水分解して、ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を得る方法が記載されている。メタノール又はイソプロパノール等のビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を実質的に溶解しない溶媒中でビニルアルコール／ビニルホルムアミド共重合体を加水分解すると、反応混合物を濾過するだけで粉末のビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を得ることができる。しかしながら、この方法では、多量の有機溶媒を必要とするため製造コストが高く、有機溶媒を用いるため製造プロセスが複雑となる等の問題がある。更に特公平6－51741号公報の方法では、着色、臭気共に有する共重合体しか得られず、特開2001－329020号公報記載の方法では、臭気は低減できるものの、着色は著しくなる欠点があった。

特開2000－219706号公報には、酢酸ビニル／ビニルホルムアミド共重合体を水中に懸濁させ、塩基性条件下一段階での加水分解によりビニルアルコール／ビニルアミン共重合体とした後、20℃以下の水、アルコール、及び塩水から選ばれる少なくとも1種で洗浄することにより、ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を粉末として得る方法が記載されている。この方法は、ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を粉末として得ることができる点で優れたものであるが、色及び臭気の点、及び収率の点で更なる改良が望まれている。

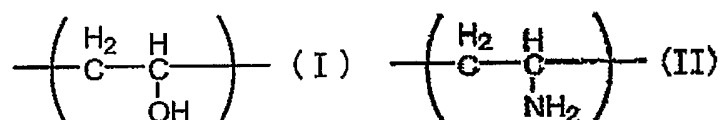
本発明は、着色及び臭気の改善されたアミン官能性共重合体の提供と、該共重合体をN－ビニルカルボン酸アミド共重合体の効率的な加水分解によりアミン官能性共重合体を粉末として容易に取得する方法を提供することを課題とする。

発明の開示

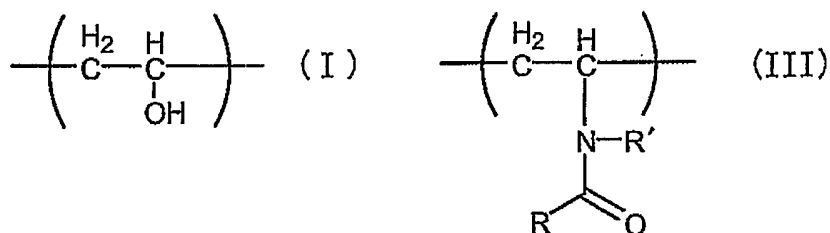
本発明者らは、N-ビニルカルボン酸アミド共重合体の加水分解条件について鋭意検討した結果、この共重合体を、酸又は塩基触媒存在下に、塩を溶解した水性媒体中で加水分解することにより、速やかに、かつ高収率で、しかも簡単な操作で、対応するビニルアミン共重合体を粉末として得ることができ、しかもこうして得た共重合体は着色も臭気も少ないことを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下を要旨とするものである。

- (1) アミン官能性共重合体であって、その 10 重量%水溶液の ASTM D1544 に従って測定したガードナー指数が 3 以下であることを特徴とする共重合体。
- (2) アミン官能性共重合体であって、その 10 重量%水溶液から固層マイクロ抽出法にて 60℃、120 分間、空気雰囲気下にて捕集した試料ヘッドスペースガス中のアセトアルデヒド量が 2  $\mu\text{g}/\text{mL}$  未満であることを特徴とする共重合体。
- (3) アミン官能性共重合体が、一般式 (I) 及び (II) で表される繰り返し単位を含むビニルアルコール/ビニルアミン共重合体である (1) 又は (2) に記載の共重合体。



- (4) ビニルアルコール/ビニルアミン共重合体中の、ビニルアルコール単位 (I) とビニルアミン単位 (II) との含有比率が (I) : (II) = 99 : 1 ~ 50 : 50 (モル比) である、(3) に記載の共重合体。
- (5) N-ビニルカルボン酸アミド共重合体を酸又は塩基の触媒存在下に加水分解してアミン官能性共重合体を製造する方法において、塩を溶解した水性媒体中で加水分解することを特徴とするアミン官能性共重合体の製造方法。
- (6) N-ビニルカルボン酸アミド共重合体を、塩を溶解した水性媒体中で酸又は塩基の触媒存在下で加水分解する (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法。
- (7) N-ビニルカルボン酸アミド共重合体が、一般式 (I) 及び (III) で表される繰り返し単位を含むビニルアルコール/N-ビニルカルボン酸アミド共重合体である (5) 又は (6) に記載の共重合体の製造方法。



(式 (III) において、R 及び R' は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。)

(8) 加水分解を、生成したアミン官能性共重合体が固体として析出する条件下で行う (5) ~ (7) のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法

(9) ビニルアルコール/N-ビニルカルボン酸アミド共重合体が、カルボン酸ビニル/N-ビニルカルボン酸アミド共重合体を有機溶媒中で加水分解して得られたものである (7) 又は (8) に記載の共重合体の製造方法。

(10) 塩の陽イオンが、アルカリ金属イオンである (5) ~ (9) のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法。

(11) 塩が、塩化ナトリウム、塩化カリウム、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、酢酸ナトリウム、及び酢酸カリウムよりなる群から選ばれたものである (5) ~ (10) のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法。

(12) 水性媒体中の塩濃度が、1 重量%以上である (5) ~ (11) のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法。

(13) 塩を溶解した水性媒体が、反応混合物から析出したアミン官能性共重合体を固液分離した後の溶液である (5) ~ (12) のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法。

(14) 上記 (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の共重合体を含有してなる化粧品基材。

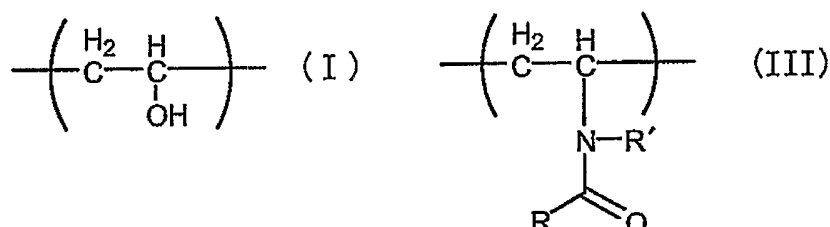
(15) 上記 (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の共重合体を含有してなるガスバリア材。

(16) 上記 (1) ~ (4) のいずれか 1 項に記載の共重合体を含有してなるインクジェット受像紙用コーティング剤。

#### 発明を実施するための形態

以下に本発明を、ビニルアルコール/ビニルアミン共重合体を例にとって、その製造方法及び得られた高品質の共重合体の特徴について、より詳細に説明する。

本発明に係る製造方法において、原料として用いるビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体としては、式 (I) 及び (III) の繰返し単位を含む共重合体を用いる。



(式 (III) において、R 及び R' は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。)

R としては、水素原子又はメチル基、特に水素原子が好ましい。

R' としては、水素原子が好ましい。

このようなビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体は、周知のように蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステルと、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルカルボン酸アミドとを共重合させ、次いで得られたカルボン酸ビニル／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体のカルボン酸ビニルエステルに由来するエステル基を、常法により、ケン化することにより得ることができる。なお、カルボン酸ビニルエステルとN-ビニルカルボン酸アミドとの共重合に際しては、これらと共重合可能な他の単量体を共重合させてもよい。このような単量体としては、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸誘導体；N-ビニルピロリドン等のN-ビニルラクタム；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテルなどが挙げられる。

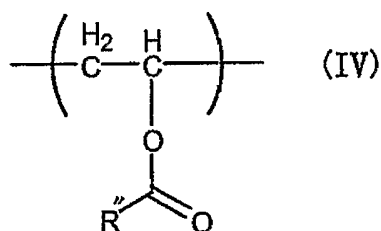
共重合反応は、無溶媒でも行うことができるが、反応熱の除去、後処理の簡便さ等のため溶媒の存在下で行うのが好ましい。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類などが挙げられる。重合の形式は、溶液重合でもよく、乳化重合又は懸濁重合のいずれでもよい。

重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート等の過氧化物；及びこれらの化合物とアスコルビン酸や亜硫酸力

リウム等の還元剤とを組み合わせたレドックス系触媒からなる群から選ばれたものが好ましい。重合開始剤の使用量は、単量体に対して通常0.01～10重量%が好ましい。また、必要に応じて、連鎖移動剤等を添加してもよい。重合反応は、25～150℃で行うのが好ましい。

生成したカルボン酸ビニル／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体は、適当な溶媒に溶解又は懸濁し、常法により塩基性触媒の存在下でビニルエステル由来のエステル基をケン化して、一般式(I)及び(III)で表される繰り返し単位を含むビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体とされる。

ケン化に供されるカルボン酸ビニル／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体は、一般式(IV)及び一般式(III)で表される繰り返し単位を、モル比で、好ましくは、(IV)：(III)=99：1～50：50、特に好ましくは、95：5～50：50で含むものが好適である。式(III)の繰り返し単位の割合が多いと、ビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体の加水分解後に生成したビニルアルコール／ビニルアミン共重合体が析出しにくくなる。



式(IV)において、R''は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

ケン化に用いる溶媒は、特に限定されない。例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類などが挙げられる。

なお、この際、該共重合体がケン化を受けるにしたがい、重合体が析出するような溶媒を選択すると、反応後、生成物を析出させ、単離する操作を省くことができ、工程が簡略化される。このような溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、及びテトラヒドロフランが挙げられる。

ケン化に用いる塩基性触媒としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物などが挙げられる。触媒の使用量は、ケン化しようとする共重合体のカルボン酸ビニルエステル基に対して0.1～3重量%の範囲が好ましい。例えば、共重合反応をメタノール中に行い、生成した反応混合物に水酸化カリウムを加えてケン化することにより、ビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体を得ることができる。

上記エステル基のケン化は、好ましくは、室温～100℃、特に好ましくは30～70℃で行うのが好適である。

本発明では、このようにして得られたビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体を、塩を溶解した水性媒体中で酸又は塩基触媒の存在下に加水分解して、アミン官能性共重合体とする。

カルボン酸ビニル／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体のケン化を、メタノール等の有機溶媒中で行うと、反応混合物から得られるビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体は、通常はケン化に用いた有機溶媒を多量に含んでいる。これをそのまま本発明方法による加水分解に供すると、生成したアミン官能性共重合体が反応液から固体として析出しないことがある。従って、加水分解に供するビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体が多量の有機溶媒を含んでいる場合には、これを除去して共重合体の含有率を85重量%以上、特に95重量%以上とした上で加水分解を行うのが好ましい。

水性媒体としては、水を用いるのが好ましいが、少量であれば有機溶媒を併用してもよい。しかし、有機溶媒を併用すると、加水分解により生成したアミン官能性共重合体の析出を阻害するおそれがある。

触媒としては、酸又は塩基のいずれも用いることができるが、塩基を用いるのが好ましい。酸としては、塩酸、臭化水素酸、硝酸、ハロゲン酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸等が挙げられる。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属水酸化物等が挙げられる。

触媒は、ビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体のアミド基1当量に対して、1～10当量の範囲で用いるのが好ましい。

水性媒体に溶解させる塩としては、加水分解反応を阻害しない限り、任意のものを用いることができる。

塩の陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオンが好ましい。

塩の陰イオンとしては、塩化物イオン等の無機酸イオン；蟻酸イオン、酢酸イオン等のカルボン酸イオンなどの1価のイオンが好ましい。硫酸イオン等の2価の陰イオンを有する塩を用いると、アミンが架橋しゲル化することがある。

塩としては、通常、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の無機塩；蟻酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酪酸ナトリウム、蟻酸カリウム等のカルボン酸塩などが挙げられる。このうち、塩化ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、蟻酸カリウム又は蟻酸ナトリウムが価格、入手の容易さ、反応の制御の容易さの観点から好ましい。

上記塩は、加水分解反応液中に1重量%以上となるように添加する。添加量は3重量%以上、特に5重量%以上が好ましく、最も好ましいのは10重量%以上である。添加量が1重量%未満のように少ない場合は、塩濃度が低くなりすぎて、得られるアミン官能性共重合体が固体で析出しにくくなり、収率が低下する傾向にある。一方、塩濃度が高すぎても反応に支障を与えないので、その飽和濃度まで添加することができる。

加水分解反応は、通常30～130℃、好ましくは50～100℃の温度で行い、また反応時間は温度及び溶媒により変化するが、通常1～24時間行う。反応の方式は、回分式でも連続式でもよい。

加水分解反応は液相反応として進行すると考えられる。すなわち、原料のビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体が、先ず水性媒体に溶解して加水分解され、生成したアミン官能性共重合体が、水性媒体から固体として析出するという過程を経るものと考えられる。本発明方法においては、この反応過程を経ることにより、高い加水分解率が達成されるものと思われる。

なお、本発明では、加水分解反応の温度、時間、触媒量等の条件を調整することにより、加水分解反応率を制御することができる。したがって、カルボン酸アミド基がほぼ全量アミン官能基に変換したアミン官能性共重合体を得ることも、一部カルボン酸アミド基を残した形、すなわち、共重合体中に一般式(III)で表されるような単位を含むアミン官能性共重合体を得ることもできる。

得られたアミン官能性共重合体は、必要に応じて、冷水、メタノール等の適当な溶媒で洗浄して重合体中に残存する塩等の量を低減させたり、乾燥して溶媒を除去するのが好ましい。

上記で得られたアミン官能性共重合体のGPC測定によるプルラン換算数平均分子量は、通常5000～100000であり、その代表的な組成は、一般式

(I) 及び (II) で表される繰り返し単位を、モル比 (I):(II) = 99:1 ～ 50:50 で含むものである。

なお、反応混合物からアミン官能性共重合体を分離した後の水溶液は塩を含んでいるので、これをビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体の加水分解に再使用することもできる。この場合には、塩基性触媒を用い、かつ水性媒体に溶解させる塩として原料のビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体の加水分解で生成するカルボン酸塩を用いると、反復使用しても水性媒体の組成をほぼ一定に保つことができるので好ましい。例えば、ビニルアルコール／N-ビニルホルムアミド共重合体を加水分解する場合であれば、触媒として水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを用い、かつ塩として蟻酸ナトリウム又は蟻酸カリウムを用いるのが好ましい。本発明のアミン官能性共重合体、特にビニルアルコール／ビニルアミン共重合体は、公知の方法で得られた共重合体に比べて、その水溶液の着色が低減されている。その着色度合いは、10重量%水溶液のASTM D1544によって測定したガードナー指数(Gardner Color Standard Number)として3以下、特に2以下である。なお公知の方法で得られるビニルアルコール／ビニルアミン共重合体の同指数は通常4以上である。

このように本発明において着色の少ないビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を得られる理由は定かでないが、次のように考えられる。

即ち、ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体は、先に述べたように、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルとN-ビニルホルムアミド等のN-ビニルカルボン酸アミドとを共重合させ、得られたカルボン酸ビニル／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体中のカルボン酸ビニル由来のエステル基をケン化してビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体とし、次いで、この共重合体のビニルアミド由来のアミド基を加水分解することにより得られるのであるが、通常のビニルアミド由来のアミド基を加水分解する反応条件は溶媒還流下、多量の酸又は塩基を用いる過酷な条件が必要である。従って、反応の途中、生成したアミノ基が酸化を受けたり、何らかの理由で環状構造を形成したりして着色を引き起こしていたものと推察される。

例えば特公平6-51741号公報や特開2001-329020号公報に記載されているような、メタノール又はイソプロパノール等のビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を実質的に溶解しない溶媒中でビニルアルコール／ビニルホルムアミド共重合体を加水分解すると、着色物質も溶解しないために、得られるビニルアルコール／ビニルアミン共重合体にも着色物質が混入したままになったものと考えられる。これに対し、本発明の方法では、ビニルアルコール／ビニルホルムアミド共重合体一旦溶解する条件で加水分解を行った後、水性媒体に溶解している塩の作用でビニルアルコール／ビニルアミン共重合体が粉末として析出するので、仮に着色物質が生成したとしても、水性媒体に溶解した状態で水相中にとどまり、結果として着色の少ないビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を得られるものと推定される。

また、特開2000-219706号公報に記載された方法では、本発明に比べて、長い反応時間が要求されるが、その間に着色物質が生成し、ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体とともに析出するために着色した共重合体しか得られないと推定される。

更に、本発明のビニルアルコール／ビニルアミン共重合体は公知の方法で得られた埃っぽい臭気のあるビニルアルコール／ビニルアミン共重合体に比べ臭気が低減されており、臭気成分を、共重合体の10重量%水溶液から固層マイクロ抽出法 (Solid Phase Micro Extraction (SPME)) にて下記の条件で捕集したガスをヘッドスペースガスクロマトグラフィー (HSGC) 法で分析すると、本発明の共重合体では、アセトアルデヒド量が $2\mu\text{g/mL}$ 未満、特に $1\mu\text{g/mL}$ 以下となる。

なお、アセトアルデヒド含有量は、以下の条件にて測定した。

SPME ファイバー :  $75\mu\text{m}$  Carboxen/Polydimethylsiloxane、装置 : GERSTEL 社製 MPS2、加熱温度 :  $60^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間 : 120 分、加熱雰囲気 : 空気、捕捉温度 :  $-150^{\circ}\text{C}$   
GC-MS 装置 : GC : Agilent 社製 HP6890MS : Agilent 社製 Mass Sensitive Detector 5973N (EI) カラム : HP-INNOWAX カラム温度 :  $40^{\circ}\text{C} \times 15\text{min} \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 250^{\circ}\text{C} \times 20\text{min}$  注入モード : スプリットレス 試料重量 : 20ml 容ヘッドスペースボトルに試料  $7.5 (\pm 0.1)\text{g}$  を秤量。

なお、アセトアルデヒドの定量は別途調製した約  $10 \mu\text{g/ml}$  (10ppm: 調製条件から濃度は正確に求めておく) のアセトアルデヒド水溶液を試料と同様の条件で測定したトータルイオンクロマトグラムからのピーク面積からGC-MS分析の相対感度 (トータルイオンクロマトグラムにおけるアセトアルデヒドのピーク面積をアセトアルデヒド水溶液の濃度で除した値) を求め、試料から発生した各成分の量をアセトアルデヒド水溶液の濃度で換算して、試料溶液中の臭気成分を算出することにより行った。

なお、公知の方法で得られたビニルアルコール/ビニルアミン共重合体からは通常、 $2 \mu\text{g/mL}$  以上のアセトアルデヒドが検出されている。

一般にアセトアルデヒドは臭気に対する検知閾値が 0.0015ppm と、強い着臭物質として知られている (J. Air. Poll. Control Association, 19 巻 2 号 91 頁, 日本環境衛生センター公表値) が、これまでの知見から、上記方法によって測定したアセトアルデヒド濃度が  $2 \mu\text{g/mL}$  未満であれば実質上臭気を感じないとされている。

公知の方法で得られたビニルアルコール/ビニルアミン共重合体からはアセトアルデヒドが検出されるのに対し、本発明の方法ではほとんど検出されない理由は、定かではないが、以下のような理由が考えられる。

即ち、ビニルアルコール/ビニルアミン共重合体は、先に述べたように、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルとN-ビニルホルムアミド等のN-ビニルカルボン酸アミドとを共重合させ、得られたカルボン酸ビニル/N-ビニルカルボン酸アミド共重合体中のカルボン酸ビニル由来のエステル基をケン化してビニルアルコール/N-ビニルカルボン酸アミド共重合体とし、次いでこの共重合体のビニルアミド由来のアミド基を加水分解することにより得られるのであるが、最初の共重合時に未反応のカルボン酸ビニルが残存することが多い。この未反応カルボン酸ビニルがケン化されるとビニルアルコールとなるが、これは、直ちにケト-エノール互変異性によってアセトアルデヒドに変化する。ビニルアルコール/ビニルアミン共重合体を製造する公知方法として、特開昭62-74902号公報、特開2000-219706号公報の方法を用いると、大量のアセトアルデヒドが発生するのを防ぐことができず、特公平6-51741号公報の方法では、ビニルアルコール/ビニルアミン共重合体の粒子が実質的に溶解しない溶媒中でビニルアルコール/ビニルホルムアミド共重合体を加水分解するため、前段階で生成したアセトアルデヒドがビニルアルコール/ビニルアミン共重合体を水に溶解した時に水中に溶出して臭気として検知されると考えられる。また、アセトアルデヒドはアミンと容易に反応することが知られていることから、アセトアルデヒドとビニルアルコール/ビニルアミン共重合体のアミノ基が反応して、イミンが形成され、このビニルアルコール/ビニルアミン共重合体を水に溶解させると、逆反応によりアセトアルデヒドが再生して臭気を発生する可能性もある。

一方、本発明では、発生するアセトアルデヒド量を低減させ、かつ加水分解後にビニルアルコール/ビニルアミン共重合体が粉末として析出するので、アセトアルデヒ

ドは水性媒体中に留まり、ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体水溶液のアセトアルデヒド量を少なくでき、臭気を感じないものと推定される。

このような本発明のアミン官能性共重合体は、化粧品基材として、その他の化粧品用途において用いることができる添加剤等を添加して、シャンプー、リンス、トリートメント、エアゾールヘアスプレー、ポンプ式ヘアスプレー、ヘアフォーム、ジェル、ヘアワックス、ヘアクリーム等の毛髪化粧料や、制汗剤等の身体用消臭剤に用いることができる。

化粧品基材には必要に応じて、本発明の効果に影響のない範囲で、他の任意成分を配合することができる。このような任意成分としては、以下の例が挙げられる。流動パラフィン、ワセリン、固形パラフィン、スクワランなどの炭化水素類；オレイン酸デシル、ミリスチン酸イソプロピル等のエステル油；揮発性シリコン油、シリコン樹脂、シリコンガム、アルキル変性シリコンなどのシリコン類；エタノール、セチルアルコール、オレイルアルコール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、イソステアリルアルコールなどのアルコール類；ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ラノリン脂肪酸、イソステアリン酸などの高級脂肪酸類及びその誘導体；アクリル樹脂アルカノールアミン液、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、(N-メタクリロイルオキシエチル N, N-ジメチルアンモニウム- $\alpha$ -N-メチルカルボキシベタイン)・メタクリル酸アルキルエステル共重合体、ヒドロキシエチルセルロース、などの高分子化合物；ラウリル硫酸塩、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、グリセリルモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなどの界面活性剤；エデト酸二ナトリウムなどのキレート剤；紫外線吸収剤；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、グリセリン、1, 3-ブチレングリコール、マルチトール、ソルビトール、ヒアルロン酸、d 1-ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲンなどの保湿剤；ヒノキチオール、ヘキサクロロフェン、ベンザルコニウムクロリド、トリクロロカルバニリド及びピチオノールなどの抗菌剤；メントール類などの清涼感付与剤；ビタミン A、B、C、D、E などのビタミン類；殺菌防腐剤；植物抽出エキス；クエン酸、乳酸、塩酸、トリエタノールアミンなどの pH 調製剤；エアゾール製品の場合は液化石油ガス、ジメチルエーテルなどの噴射剤；酸化防止剤；ハイドロトロープ；色素；香料；など。

本発明の共重合体はまた、ガスバリア材としても好適に用いることができる。

ポリビニルアルコールからなるフィルムの大きな特徴として、酸素、炭酸ガス、窒素などのガス透過性が非常に低いことが挙げられる。この材料は、二軸延伸処理により、可塑剤を含まない吸湿性が低く、かつ腰のある強靱なフィルムとなり、食品包装

用フィルムとして、食品の保存性向上のために使用できる。また、香気成分の保持性や昇華性物質の昇華防止性が高く、耐油・耐油脂性や耐薬品性に優れていること、FRP、FRA 成型における離型性がよいことなどの特性が、食品包装以外の各種分野での市場展開に繋がっている（「新・水溶性ポリマーの応用と市場」長友新治編 シーエムシー刊 1988 年 260 頁）と言われている。

また、更に、ガス透過率を低下させ強靱性を改善するために、架橋剤を用いることが行われる。

架橋剤としてはアルデヒド基、メチロール基、ビニル基エポキシ基、エステル基、イソシアネート基等を有する有機系架橋剤や、硼酸、硼砂などの無機系架橋剤が挙げられる（「ポパール」改訂新版 長野浩一、山根三郎、豊島賢太郎共著 高分子刊行会刊 1981 年 257 頁）（PCT Int. Appl. WO 9804411 号公報）。これらの架橋剤は重合体の水酸基と反応するが、本発明においては共重合体中のアミノ基は水酸基よりもより反応性が高いので、同じ架橋剤が少量もしくは低温での処理で同等の効果が得られるので好ましい。

また、ビニルアミン構造単位を 0.05～20 モル%有する水溶性の変性ポリビニルアルコールと、該変性ポリビニルアルコール 100 重量部あたりその 1 級アミノ基と反応性を有する耐水化剤 0.5～50 重量部からなる耐水性の組成物が特公平 4-79377 号公報により知られているが、耐水性を要求されるそのような目的のためにも本発明の共重合体を好適に用いることができる。

本発明の共重合体は、着色が少なく、またアセトアルデヒドに由来する臭気成分も少ないので、食品包装用フィルムとしても、香気成分の保持性を目的としたフィルムとしても使用できるので好ましい。

更に、本発明の共重合体はインクジェット受像紙用コーティング剤として通常のポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールと同様に用いることが出来る。例えば、特公平 7-57553 号公報、特許 2750433 号公報等に記載の方法と同様にして、ビニルアルコール/ビニルアミン共重合体の水溶液を、そのまま、あるいはシリカ、アルミナ、酸化チタンなどの充填剤と混合した分散液を、紙、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートのような基材上に塗布、乾燥することによりインクジェット受像紙を製造することができる。このとき、受像紙の耐水性改善、紙力増強、耐光性改善、耐ガス性改善などを目的として添加剤を用いてもよい。耐水性改善剤、紙力増強剤としては、グリオキサール、硼酸などの架橋剤、耐光性改善剤としては、2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどの紫外線吸収剤や 1, 1, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのヒンダードアミン、ジアザビスクロオクタンのような一重項酸素消光剤、耐ガス性改善剤としては、2, 6-ジターシャリーブチルフェノールのような酸化防止剤、ジアザビスクロオクタンのような一重項酸素消光剤などが例示できる。

インクジェット記録に用いられる水溶性染料はアニオン性のものが多いため、ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を受像紙に用いると、そのアミノ基が、染料のアニオン基と反応して染料固定能を向上させるので特に好ましい。

本発明の共重合体は、臭気が少ないので作業環境上の問題も少なく、また、着色が少ない用途にも特別の添加剤を必要としないので好ましい。

#### 実施例

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例により限定されるものではない。

##### (1) 分析・評価方法

###### ①アミド基部分の加水分解率

得られたビニルアルコール／ビニルアミン共重合体の重水溶液を  $^1\text{H-NMR}$  で測定して得られるNMRチャート上で、ホルミル基由来のプロトンと主鎖のメチンプロトンとの積分比率により求めた。

###### ②色相

本文中に記載。

###### ③アセトアルデヒド含有量

本文中に記載。

###### ④インクジェット受像紙の白色度

共重合体の 10 重量% 水溶液を Panasonic 社製 video printer 紙の上に #28 のバーコーターで塗布し、100℃ 3 分間加熱して、インクジェット受像紙を作成した。こうして得た受像紙の白色度を ASTM E313 に従って測定した。測定機は、日本電色社製 Model 1001DP、Illuminant は D65, observer は 10°。見本 (specimen) の  $X=94.4$ ,  $Y=92.5$ ,  $Z=100.2$ ,  $x=0.3222$ ,  $y=0.3288$ 。白色度が高いほど着色が少ないことを示す。

###### ⑤化粧料の臭気

長さ 10 cm、重さ 2 g の毛束に、実施例及び比較例で調製した毛髪用化粧料を 0.7 g 塗布し、2 時間自然乾燥した。その後、5 人のパネルにより、臭いが全くないものを 5 点、臭いが強いものを 1 点とする 5 段階の基準で官能評価し、各毛髪用化粧料についてその平均値を算出し、臭気の数とした。

###### ⑥酸素透過度

共重合体の 10 重量% 水溶液を、PET フィルム (三菱化学ポリエステルフィルム社製、厚さ 25  $\mu\text{m}$ ) 上に、#6 のバーコーターで塗布後、100℃で 1 時間乾燥させてフィルムを得た。こうして得られたフィルムの酸素透過度を ASTM D-3985 に従って測定した。

##### (2) 製造例 (ビニルアルコール-N-ビニルホルムアミド共重合体の合成)

還流冷却管、窒素導入口、滴下ロートを装備した四つ口フラスコ内の空気を窒素で置換した後、メタノール590g、及び酢酸ビニル（日本合成化学工業社製）1772gを仕込み、更に窒素を50mL／分の流量で流通させながら、攪拌下に加熱を開始した。58℃に達した後、その温度を維持しながら、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬社製V-65）2.0gのメタノール100g溶液を加えた。これに、N-ビニルホルムアミド（ダイヤニトリックス社製）200gのメタノール670g混合液を4.5時間かけて徐々に滴下した。2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）10.5gのメタノール515g溶液を5回に分けて添加し合計10時間重合反応を行った。

室温まで冷却し、反応混合液に2770gのメタノールを添加した。次いで還流冷却管とフラスコとの間にH字型脱水管を取り付けて、未反応の酢酸ビニルを取り除く目的で再度還流させた。この間、H字型脱水管の底から酢酸ビニルを含むメタノールを取り除きつつ、同量のメタノールをフラスコに添加することを繰返して、フラスコ内から未反応酢酸ビニルモノマーを取除いた。取り出した酢酸ビニルを含むメタノールと、フラスコに添加したメタノールがいずれも6300gになったときに操作を終了し、40℃まで冷却した。

その後、水酸化カリウム34.8gのメタノール313g溶液を徐々に加えた。ケン化反応が進行するにしたがい、生成物が析出して系はスラリー状となった。水酸化カリウム溶液の添加後、30分攪拌し、加熱して1時間還流した。室温まで冷却し、析出した生成物を濾取し、2500gのメタノールで3回洗浄して、ウェットケーキ状のビニルアルコール／ビニルホルムアミド共重合体2483gを得た。得られた組成物1000gを秤取し、60℃で8時間真空乾燥して、固体のビニルアルコール／ビニルホルムアミド共重合体395gを得た。このものの含液率は4.1%であり、ビニルアルコール単位とビニルホルムアミド単位との割合はモル比で88：12であった。

### （3）ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体の製造と評価

#### ＜実施例1＞

水362gに塩化ナトリウム112gを溶かした塩水を還流冷却管、窒素導入口を備えた1Lのニーダーに入れ、上記製造例で得られた乾燥後のビニルアルコール／ビニルホルムアミド共重合体84gを添加して室温で1時間攪拌した。反応混合物が均一なペースト状となった後、48%水酸化ナトリウム水溶液60gを加えて、室温で30分間、80℃で30分攪拌した。室温まで冷却した後、得られたスラリー状の生成物をヌッチェで濾取した。これをメタノールで十分に洗浄し、60℃に保った真空乾燥機で8時間乾燥し、収率92.5%でビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を得た。加水分解反応率は100%であった。

この共重合体の 10 重量%水溶液の色、アセトアルデヒド量、作成したインクジェット受像紙の色を評価した。結果を表 1 に示す。

#### <実施例 2>

実施例 1 において、塩化ナトリウム 112 g に代えて蟻酸ナトリウム 128 g を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、収率 91 % でビニルアルコール/ビニルアミン共重合体を得た。加水分解反応率は 100 % であった。

得られた共重合体の評価結果を表 1 にまとめて示す。

#### <実施例 3>

製造例の乾燥後のビニルアルコール/ビニルホルムアミド共重合体 84 g 及び実施例 2 で得たビニルアルコール/ビニルアミン共重合体を分離した後の塩水溶液 356 g を、還流冷却管、窒素導入口を備えた 1 L のニーダーに入れ、更に水 80 g、及び塩化ナトリウム 54 g を加えて室温で 1 時間攪拌した。この後、実施例 1 と同様に水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応を行い、収率 90.5 % でビニルアルコール/ビニルアミン共重合体を得た。加水分解反応率は 100 % であった。

得られた共重合体の評価結果を表 1 にまとめて示す。

#### <実施例 4>

水 252 g に酢酸ナトリウム 84 g を溶解させた塩水を、還流冷却管、窒素導入口を備えた 1 L のニーダーに入れ、製造例 1 で得られた乾燥後のビニルアルコール/ビニルホルムアミド共重合体 84 g を添加して室温で 1 時間攪拌した。反応混合物が均一なペースト状となった後、48 % 水酸化ナトリウム水溶液 45 g を加えて、室温で 30 分間、60℃で 120 分攪拌した。室温まで冷却した後、得られたスラリー状の生成物をヌッチェで濾取した。これをメタノールで十分に洗浄し、60℃に保った真空乾燥機で 8 時間乾燥し、収率 94.5 % でビニルアルコール/ビニルアミン共重合体を得た。加水分解反応率は 100 % であった。

得られた共重合体の評価結果を表 1 にまとめて示す。

#### <実施例 5>

実施例 4 においてビニルアルコール/ビニルアミン共重合体を分離した後の水溶液 225 g と水 90 g に酢酸ナトリウム 30 g を溶解させた塩水を、還流冷却管、窒素導入口を備えた 1 L のニーダーに入れ、製造例で得られた乾燥後のビニルアルコール/ビニルホルムアミド共重合体 84 g を添加して室温で 1 時間攪拌した。反応混合物が均一なペースト状となった後、48 % 水酸化ナトリウム水溶液 37 g を加えて、室温で 30 分間、60℃で 120 分攪拌した。室温まで冷却した後、得られたスラリー状の生成物をヌッチェで濾取した。これをメタノールで十分に洗浄し、60℃に保った真空乾燥機で 8 時間乾燥し、収率 94.0 % でビニルアルコール/ビニルアミン共重合体を得た。加水分解反応率は 100 % であった。

得られた共重合体の評価結果を表 1 にまとめて示す。

### ＜実施例 6＞

水 175 g に蟻酸ナトリウム 58 g を溶解させた塩水を、還流冷却管、窒素導入口を備えた 1 L のニーダーに入れ、製造例で得られた乾燥後のビニルアルコール／ビニルホルムアミド共重合体 100 g を添加して室温で 1 時間攪拌した。反応混合物が均一なペースト状となった後、48%水酸化ナトリウム水溶液 82 g を加えて、室温で 30 分間、70℃で 120 分攪拌した。室温まで冷却した後、得られたスラリー状の生成物をヌッチェで濾取した。これをメタノールで十分に洗浄し、60℃に保った真空乾燥機で 8 時間乾燥し、収率 94.8%でビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を得た。加水分解反応率は 100%であった。

得られた共重合体の評価結果を表 1 にまとめて示す。

### ＜比較例 1＞

実施例 1 において、塩化ナトリウムを加えなかった以外は、同様にして反応を行った。反応生成物はペースト状を呈し、生成したビニルアルコール／ビニルアミン共重合体をヌッチェで濾取することはできなかった。

### ＜比較例 2＞

実施例 1 において、乾燥後のビニルアルコール／ビニルアミン共重合体 84 g、水 362 g、及び塩化ナトリウム 112 g に代えて、ウェットケーキ状のビニルアルコール／ビニルホルムアミド共重合体 245 g、水 270 g、及び塩化ナトリウム 128 g を用いて実施例 1 と同様に攪拌を行った。反応混合物に 48%水酸化ナトリウム水溶液 209.8 g を加え、その後は実施例 1 と同様にして反応を行った。反応生成物はペースト状を呈し、生成したビニルアルコール／ビニルアミン共重合体をヌッチェで濾取することはできなかった。

### ＜比較例 3＞

実施例 1 において、塩化ナトリウムを加えず、水 362 g をメタノール 362 g に代え、攪拌時間を 2 時間とした以外は、実施例 1 と同様して、収率 73%でビニルアルコール／ビニルアミン共重合体を得た。加水分解反応率は 92%であった。

得られた共重合体の評価結果を表 1 にまとめて示す。

表 1

|       | 色相<br>(ガードナー指数) | アセトアルデヒド量<br>( $\mu\text{g/mL}$ ) | 白色度  |
|-------|-----------------|-----------------------------------|------|
| 実施例 1 | 2               | 0.0                               | 89.6 |
| 実施例 2 | 2               | 0.0                               | 89.7 |
| 実施例 3 | 2               | 0.0                               | 89.6 |
| 実施例 4 | 2               | 0.0                               | 89.6 |
| 実施例 5 | 2               | 0.0                               | 89.7 |
| 実施例 6 | 2               | 0.0                               | 89.6 |
| 比較例 3 | 4               | 2.7                               | 88.7 |

## (4) 化粧料の製造と評価

## &lt;実施例 7、8、比較例 4&gt; (ポンプスプレー)

実施例及び比較例で得られた共重合体 2 重量部、エタノール 30 重量部、精製水 68 重量部の混合物を塩酸により pH 7 に調整したものを試料として、臭気を評価した。結果を表 2 に示す。

## &lt;実施例 9、比較例 5&gt; (ヘアフォーム)

実施例及び比較例で得られた共重合体 2.5 重量部、PEG-40 水添ひまし油 1.0 重量部、精製水 96.5 重量部を混合し、これをクエン酸を用いて pH 7 に調整した。この混合物に LPG を 8.0 重量部加えてヘアフォーム用組成物とし、臭気を評価した。結果を表 2 に併せて示す。

表 2

|        | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 比較例 4 | 比較例 5 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 化粧料の臭気 | 4.8   | 4.6   | 4.0   | 2.4   | 1.6   |

## (5) ガスバリアフィルム

## &lt;実施例 10&gt;

実施例 4 で得られた共重合体からなるフィルムについて、上記の手順に従って酸素透過度を測定したところ、透過度は  $6.65 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  であった。

## &lt;比較例 6&gt;

実施例 10 で用いた PET フィルム単独の酸素透過度を測定したところ、 $3.29 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  であった。

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、色及び臭気の改善された色及び臭気の改善されたアミン官能性共重合体を、ビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体を効率的に加水分解し、目的とするアミン官能性共重合体を容易に、かつ高収率で得ることができる。この共重合体は化粧品基材、インクジェット受像紙用コーティング剤、ガスバリア材として好適に用いられる。

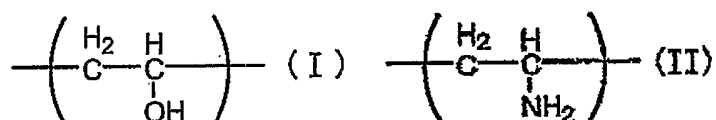
なお、本発明の明細書には、本出願の優先権主張の基礎となる日本特許出願 2 0 0 2 - 1 5 9 3 1 2 号及び日本特許出願 2 0 0 3 - 1 1 1 5 0 6 号の明細書の全記載内容をレファレンス（reference）として取り込むものである。

## 請求の範囲

1. アミン官能性共重合体であって、その 10 重量％水溶液の ASTM D 1544 に従って測定したガードナー指数が 3 以下であることを特徴とする共重合体。

2. アミン官能性共重合体であって、その 10 重量％水溶液から固層マイクロ抽出法にて 60℃、120 分間、空気雰囲気下にて捕集した試料ヘッドスペースガス中のアセトアルデヒド量が 2 μg/mL 未満であることを特徴とする共重合体。

3. アミン官能性共重合体が、一般式 (I) 及び (II) で表される繰り返し単位を含むビニルアルコール／ビニルアミン共重合体である請求項 1 又は 2 に記載の共重合体。

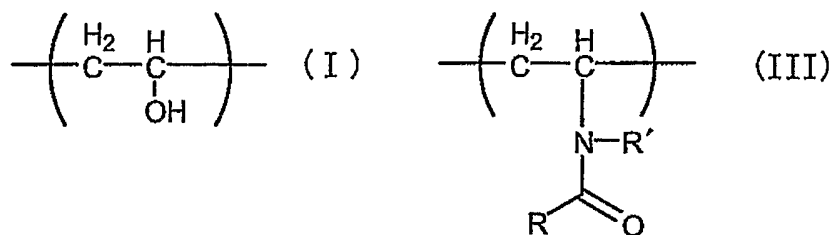


4. ビニルアルコール／ビニルアミン共重合体中の、ビニルアルコール単位 (I) とビニルアミン単位 (II) との含有比率が、(I) : (II) = 99 : 1 ~ 50 : 50 (モル比) である請求項 3 に記載の共重合体。

5. N-ビニルカルボン酸アミド共重合体を酸又は塩基の触媒存在下に加水分解してアミン官能性共重合体を製造する方法において、塩を溶解した水性媒体中で加水分解することを特徴とするアミン官能性共重合体の製造方法。

6. N-ビニルカルボン酸アミド共重合体を塩を溶解した水性媒体中で酸又は塩基の触媒存在下に加水分解する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法。

7. N-ビニルカルボン酸アミド共重合体が、一般式 (I) 及び (III) で表される繰り返し単位を含むビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体である請求項 5 又は 6 に記載の共重合体の製造方法。



(式 (III) において、R 及び R' は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。)

8. 加水分解を、生成したアミン官能性共重合体が固体として析出する条件下で行う請求項 5～7 のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法

9. ビニルアルコール／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体が、カルボン酸ビニル／N-ビニルカルボン酸アミド共重合体を有機溶媒中で加水分解して得られたものである請求項 7 又は 8 に記載の共重合体の製造方法。

10. 塩の陽イオンが、アルカリ金属イオンである請求項 5～9 のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法。

11. 塩が、塩化ナトリウム、塩化カリウム、蟻酸ナトリウム、蟻酸カリウム、酢酸ナトリウム、及び酢酸カリウムよりなる群から選ばれたものである請求項 5～10 のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法。

12. 水性媒体中の塩濃度が、1 重量％以上である請求項 5～11 のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法。

13. 塩を溶解した水性媒体が、反応混合物から析出したアミン官能性共重合体を固液分離した後の溶液である請求項 5～12 のいずれか 1 項に記載の共重合体の製造方法。

14. 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の共重合体を含有してなる化粧品基材。

15. 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の共重合体を含有してなるガスバリア材。

16. 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の共重合体を含有してなるインクジェット受像紙用コーティング剤。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/06269

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/12, C08F226/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08F8/12, C08F226/02

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)  
WPI (L)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2002-145926 A (Daiyanitorikkusu Kabushiki Kaisha),<br>22 May, 2002 (22.05.02),<br>Claims; Par. Nos. [0016] to [0017]<br>(Family: none) | 2-4                   |
| X         | JP 61-118406 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.),<br>05 June, 1986 (05.06.86),<br>Claims; table 1<br>(Family: none)                   | 1                     |
| A         | WO 02/08302 A1 (BASF AG.),<br>31 January, 2002 (31.01.02),<br>Claims<br>& DE 10036018 A1                                                  | 1-16                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "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                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "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                                                                     |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date                                                                                            | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

Date of the actual completion of the international search  
19 August, 2003 (19.08.03)

Date of mailing of the international search report  
09 September, 2003 (09.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

|                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                  |                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                                                                                                                                                                                                  |                                                                                  |                                       |
| Int. Cl <sup>7</sup> C08F8/12, C08F226/02                                                                                                                                                                                      |                                                                                  |                                       |
| B. 調査を行った分野                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                  |                                       |
| 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))                                                                                                                                                                                                     |                                                                                  |                                       |
| Int. Cl <sup>7</sup> C08F8/12, C08F226/02                                                                                                                                                                                      |                                                                                  |                                       |
| 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                                                                                                                                                                                                     |                                                                                  |                                       |
| 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)                                                                                                                                                                                        |                                                                                  |                                       |
| WPI (L)                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                  |                                       |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                |                                                                                  |                                       |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                | 関連する<br>請求の範囲の番号                      |
| X                                                                                                                                                                                                                              | JP 2002-145926 A (ダイヤニトリックス株式会社)、2002.05.22、特許請求の範囲、【0016】 - 【0017】<br>(ファミリーなし) | 2-4                                   |
| X                                                                                                                                                                                                                              | JP 61-118406 A (三菱化成工業株式会社)<br>1986.06.05、特許請求の範囲、第1表<br>(ファミリーなし)               | 1                                     |
| A                                                                                                                                                                                                                              | WO 02/08302 A1 (BASF Aktiengesellschaft)                                         | 1-16                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                            |                                                                                  |                                       |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「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<br>「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)<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「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<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                                                  |                                       |
| 国際調査を完了した日                                                                                                                                                                                                                     | 19.08.03                                                                         | 国際調査報告の発送日                            |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                         |                                                                                  | 特許庁審査官 (権限のある職員)<br>佐藤 邦彦             |
|                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                  | 4 J 8215<br>電話番号 03-3581-1101 内線 6825 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                          |                  |
|-----------------------|------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示        | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|                       | 2002. 01. 31、特許請求の範囲<br>& DE 10036018 A1 |                  |