

(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
2020年6月4日(04.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/111078 A1

(51) 国際特許分類:

CIID 3/20 (2006.01) *CIID 3/37* (2006.01)
CIID 3/28 (2006.01) *D06M 15/263* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/046245

(22) 国際出願日: 2019年11月26日(26.11.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2018-220641 2018年11月26日(26.11.2018) JP
特願 2019-002153 2019年1月9日(09.01.2019) JP
特願 2019-139198 2019年7月29日(29.07.2019) JP
特願 2019-191452 2019年10月18日(18.10.2019) 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:大野 泰弘(**ONO Yasuhiro**); 〒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). 榎田 悠佑(**ENOKIDA Yusuke**); 〒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). 富家 嘉一(**TOMIKE Yoshikazu**); 〒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:長谷川 芳樹, 外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** DYE TRANSFER INHIBITING AGENT, ADDITIVE FOR DETERGENTS, AND DETERGENT COMPOSITION

(54) 発明の名称: 移染防止剤、洗剤用添加剤及び洗剤組成物

(57) **Abstract:** A dye transfer inhibiting agent which contains at least one compound that is selected from the group consisting of: a polymer (I) which has a structural unit derived from a monomer (A) that contains an ethylenically unsaturated group and a hydrophilic functional group and a structural unit derived from a monomer (B) that contains an ethylenically unsaturated group and a dye affinity group; a polymer (II) which has a structural unit derived from a monomer (C) that contains an ethylenically unsaturated group, a dye affinity group and a hydrophilic functional group; and a compound (III) which has a dye affinity group and a hydrophilic functional group (provided that the compound (III) is not the polymer (I) nor the polymer (II)).

(57) 要約: エチレン性不飽和基及び親水性官能基を含む単量体 (A) に由来する構造単位と、エチレン性不飽和基及び染料親和基を含む単量体 (B) に由来する構造単位とを有する重合体 (I)、エチレン性不飽和基、染料親和基及び親水性官能基を含む単量体 (C) に由来する構造単位を有する重合体 (II)、並びに、染料親和基及び親水性官能基を有する化合物 (III) (但し上記重合体 (I) 及び重合体 (II) ではない) からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む、移染防止剤。



WO 2020/111078 A1

明 細 書

発明の名称： 移染防止剤、洗剤用添加剤及び洗剤組成物

技術分野

[0001] 本開示は、移染防止剤、洗剤用添加剤及び洗剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、衣類等に用いられる洗剤には、洗剤の洗浄効果を向上させることを目的として、ゼオライト、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸系重合体等の洗剤ビルダー（洗剤助剤）を配合することが行われている。このような洗剤ビルダーとして用いられる重合体について、例えば特許文献1には、所定の構造で表されるカチオン性基含有単量体（A）に由来する構造単位（a）と、カルボキシル基含有単量体（B）に由来する構造単位（b）とを必須とする両性重合体であって、該両性重合体は、該両性重合体を形成する全単量体に由来する構造単位の総量100質量%に対して、構造単位（a）を1～99質量%含み、構造単位（b）を1～99質量%含むことを特徴とする両性重合体が開示されている。

[0003] また、衣類等の洗濯の際には、衣類等に含まれる染料が染み出し、他の部分に染着することがある。これを防止する技術として、ポリマー等、種々の添加剤も開発されている。このような添加剤は、移染防止剤（色移り防止剤）と呼ばれる。移染防止剤としては、例えば、特許文献2に記載されるように、ポリビニルピロリドンのようなN-ビニルピロリドンの重合体が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2013-538877号公報

特許文献2：特表平8-505166号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来の移染防止剤には、依然として移染防止能に改善の余地があった。

[0006] 本開示は、上述の事情に鑑みてなされたものであり、移染防止能に優れる洗剤用添加剤又は移染防止剤を提供することを目的とする。また、本開示は、上記洗剤用添加剤又は移染防止剤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

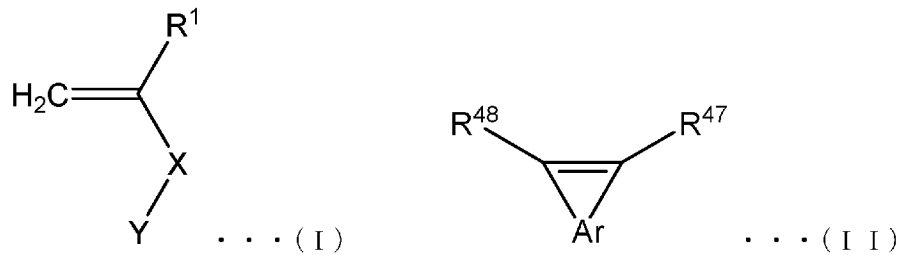
[0007] 本開示の移染防止剤又は洗剤用添加剤は、エチレン性不飽和基及び親水性官能基を含む単量体（A）に由来する構造単位と、エチレン性不飽和基及び染料親和基を含む単量体（B）に由来する構造単位とを有する重合体（I）、エチレン性不飽和基、染料親和基及び親水性官能基を含む単量体（C）に由来する構造単位を有する重合体（II）、並びに、染料親和基及び親水性官能基を有する化合物（III）（但し上記重合体（I）及び重合体（II）ではない）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む。

[0008] 上記染料親和基が、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアラルキル基、置換又は未置換のピラゾール基、置換又は未置換の環状アミド基、置換又は未置換のイミダゾール基、置換又は未置換のアゾベンゼン基、置換又は未置換のカルバゾール基、第四級アンモニウム基、置換又は未置換のピペリジン基、置換又は未置換のベンゾトリアゾール基、置換又は未置換のピリジル基、置換又は未置換のピリジニウム基、置換又は未置換のアミジン基、置換又は未置換のプリミジン基、置換又は未置換のピラジン基、置換又は未置換のプリダジン基、置換又は未置換のインドール基、及び置換又は未置換の環状イミド基からなる群から選択される少なくとも一つであると好ましい。

[0009] 上記親水性官能基は、カルボキシル基及びその塩、スルホン酸基及びその塩、リン酸基及びその塩、アルキレンオキサイド基、ポリアルキレンオキサイド基、水酸基、並びにアミノ基からなる群から選択される少なくとも一つであると好ましい。

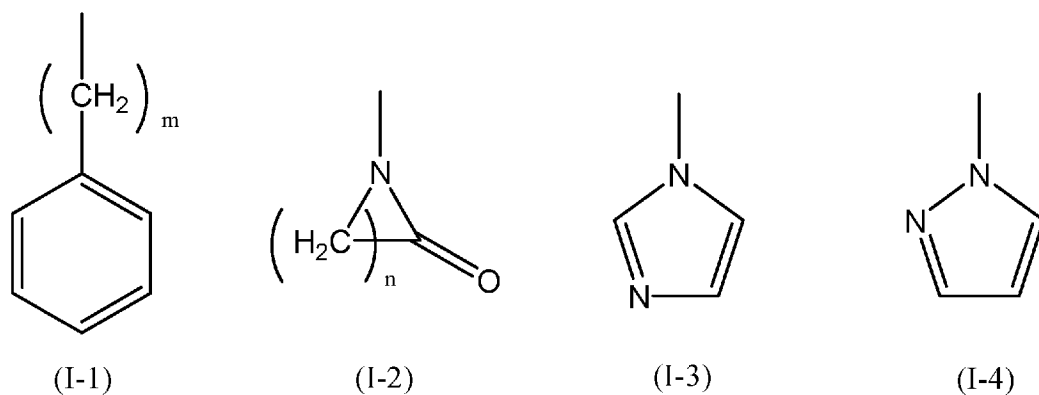
[0010] 上記単量体 (B) が、下記式 (I) で表される化合物又は下記式 (I I) で表される化合物のうち少なくとも 1 種であると好ましい。

[化1]

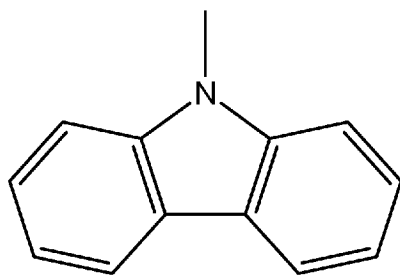


(式 (I) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表し、 X は、共有結合、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^{35}-$ (R^{35} は、炭素数 2 ～ 20 個の 2 価の炭化水素基である)、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は水酸基で置換されたベンゼン環を有する炭素数 3 ～ 10 の二価の基であり、 Y は、以下の式 (I-1)、(I-2)、(I-3)、(I-4)、(I-5)、(I-6)、(I-7)、(I-8)、(I-9)、(I-10)、(I-11)、(I-12)、(I-13)、(I-14)、(I-15) 又は (I-16) で表される官能基であり、

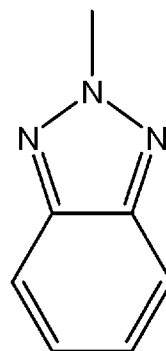
[化2]



[化3]

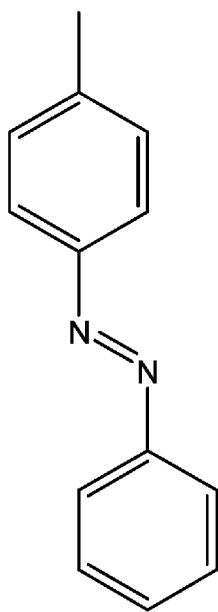


(I-5)

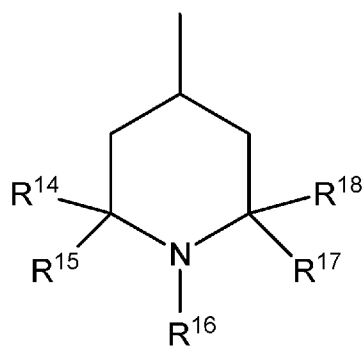


(I-6)

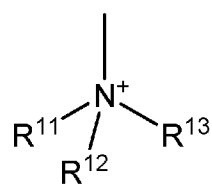
[化4]



(I-7)

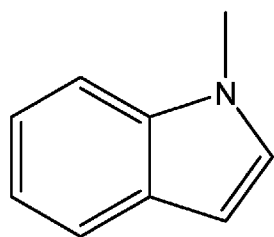


(I-8)

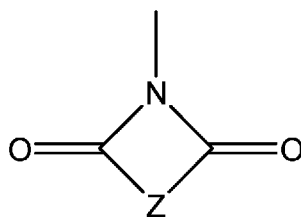


(I-9)

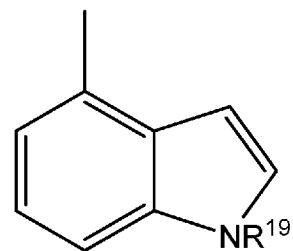
[化5]



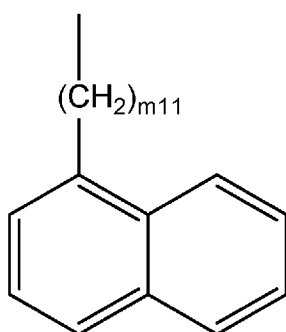
(I-10)



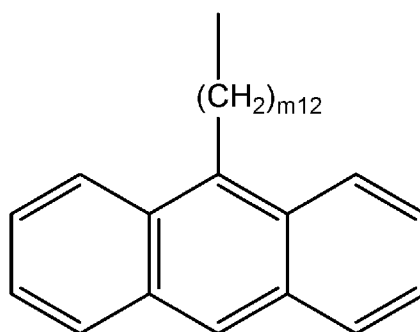
(I-11)



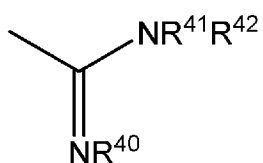
(I-12)



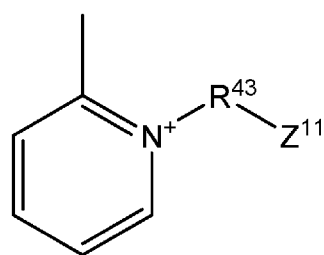
(I-13)



(I-14)



(I-15)



(I-16)

式 (I-1) ~ (I-8)、(I-10) ~ (I-14)、及び (I-16) において、環に含まれる炭素原子に結合した水素原子の一つ以上が置換基により置換されていてもよく、

(I-1) において m は 0 ~ 5 の整数であり、式 (I-2) において n は、2 ~ 6 の整数であり、式 (I-8)、式 (I-9) 及び式 (I-12) において R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、それ

ぞれ独立に、1～10個の炭素原子を有する炭化水素基又は水素原子を表し、式(1-11)において、Zは、1～10個の炭素原子を有する2価の炭化水素基であり、式(1-13)における m_{11} は0～5の整数であり、式(1-14)における m_{12} は0～5の整数であり、式(1-15)における R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} それぞれ独立に、1～6個の炭素原子を有する炭化水素基、水素原子、又はシアノ基を表し、式(1-16)において、 R^{43} は、炭素数1～6の二価の炭化水素基であり、 Z^{11} は、スルホン酸基及びその塩である。

式(11)中、 A_r は、ナフタレン、又はアントラセンの環に結合する水素原子のうち二つを除いた二価の基であり、当該二価の基は置換されていてもよく、 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。)

[0011] 上記単量体(B)が、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、N-ビニルカルバゾール、アリルグリシジルエーテル付加ピラゾール、アリルグリシジルエーテル付加トリメチルアミン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、及び1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート、4-インドール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸11-[4-(4-ブチルフェニルアゾ)フェノキシ]ウンデシル、N,N-ジメチル-アミノ-1,4-フェニレン(メタ)アクリルアミド、1-ナフチルメチル(メタ)アクリレート、9-アントリルメチル(メタ)アクリレート、アセナフチレン、N-シアノ-N'-(メタ)アクリロイルグアニジン、及び1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルピリジニウムヒドロキッド分子内塩からなる群から選択される単量体の少なくとも一つであると好ましい。

[0012] 上記単量体(A)が、(メタ)アクリル酸、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、マレイン酸及び2-(メタ)アクリルアミド-2-メチ

ルプロパンスルホン酸又はその塩からなる群から選択される単量体の少なくとも一つであると好ましい。

[0013] 本開示の洗剤組成物は、上記移染防止剤、又は洗剤用添加剤を含む。

発明の効果

[0014] 本開示によれば、移染防止能に優れる移染防止剤又は洗剤用添加剤を提供することができる。また、本開示は、上記移染防止剤又は洗剤用添加剤を含む洗剤組成物を提供することを目的とする。

発明を実施するための形態

[0015] 本実施形態の移染防止剤又は洗剤用添加剤は、エチレン性不飽和基及び親水性官能基を含む単量体（A）に由来する構造単位と、エチレン性不飽和基及び染料親和基を含む単量体（B）に由来する構造単位とを有する重合体（I）、エチレン性不飽和基、染料親和基及び親水性官能基を含む単量体（C）に由来する構造単位を有する重合体（II）、並びに、染料親和基及び親水性官能基を有する化合物（III）（但し上記重合体（I）及び重合体（II）ではない）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含む。

[0016] <重合体（I）>

本実施形態の重合体（I）は、エチレン性不飽和基及び親水性官能基を含む単量体（A）に由来する構造単位と、エチレン性不飽和基及び染料親和基を含む単量体（B）に由来する構造単位とを有する。なお、単量体（A）には、単量体（B）に含まれるものを含まない。

[0017] 単量体（A）が有する親水性官能基は、水素結合のドナー又はアクセプターとなる官能基であり、カルボキシル基及びその塩、スルホン酸基及びその塩、リン酸基及びその塩、アルキレンオキサイド基、ポリアルキレンオキサイド基、水酸基、並びにアミノ基等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上重合体（I）に含まれていてよい。また、塩に含まれるカチオンとしては、アルカリ金属、アンモニウムイオン等が挙げられる。単量体（A）は、塩の状態で重合されて重合体（I）に組み込まれてもよく、酸の状態で重合されて重合体（I）に組み込まれた後に中和することによって塩としてもよ

い。なお、ポリアルキレンオキサイド基は、一方の末端が水酸基を有していてもよく、当該水酸基が炭化水素基とエーテル結合していてもよい。ポリアルキレンオキサイド基とエーテル結合している炭化水素基としては、炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基がより好ましい。

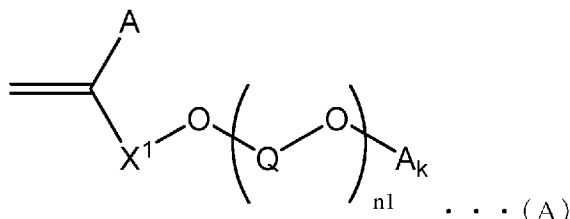
[0018] 単量体(A)がカルボキシ基を含む場合、具体的な単量体としては、モノカルボン酸類、ジカルボン酸類、ジカルボン酸モノエステル類等を挙げることができる。より具体的には、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、けい皮酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、無水イタコン酸、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、ビニル安息香酸、シュウ酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシ基末端カプロラクトン変性アクリレート(例えば「プラクセルF A」シリーズ;ダイセル工業製)、カルボキシ基末端カプロラクトン変性メタクリレート(例えば「プラクセルF MA」シリーズ;ダイセル工業株式会社製)などを挙げることができる。これらの中でも(メタ)アクリル酸、イタコン酸が好ましい。これらは1種又は2種以上を適宜選択し用いることができる。

[0019] 単量体(A)が水酸基を含む場合、具体的な単量体としては、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステルが挙げられ、より具体的には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート(例えば、ダイセル化学工業製の「プラクセルF」シリーズ等)等が挙げられる。

[0020] エチレン性不飽和基と、アルキレンオキサイド基又はポリアルキレンオキサイド基を有する化合物としては、以下の式(A)で表される化合物が挙げられる。

[0021]

[化6]



[0022] 上記式 (A) 中、A は水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1～20 の有機基を表し、X¹ は $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、または単結合を表し、Q は炭素数 2～20 のアルキレン基を表し、n₁ はアルキレンオキシド基の繰り返し単位であって 1～200 の数を表し、A_k は水素原子又は置換基を有してもよい炭素数 1～20 の有機基を表す。

[0023] 上記 A、及び A_k は、それぞれ、水素原子もしくは炭素数 1～12 の有機基であることが好ましく、水素原子もしくは 1～8 の有機基であることがより好ましく、置換基を有する場合には、置換基を含めた炭素数が上記の範囲であることがより好ましい。上記 A は水素原子もしくはメチル基であることがよりさらに好ましい。

[0024] 上記 Q は、炭素数 2～5 のアルキレン基であることが好ましく、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基であることがより好ましい。なお、Q は、1 種類のアルキレン基のみを含んでいてもよいが、2 種以上のアルキレン基を含んでいてもよい。Q がエチレン基を含む場合、ポリアルキレングリコール基における全アルキレングリコール単位に対して 50～100 モル% がエチレン基であることが好ましく、80～100 モル% がエチレン基であることがより好ましく、90～100 モル% がエチレン基であることが好ましい。

[0025] n₁ は、式 (A) で表される化合物全体についての平均付加モル数であってよい。n₁ は、2～150 であると好ましく、10～100 であるとより好ましく、20～70 であると更に好ましい。

[0026] また、単量体 (A) としては、2- (メタ) アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸又はその塩 (ナトリウム塩等)、2-ヒドロキシ-3-

アリルオキシプロパンスルホン酸又はその塩（ナトリウム塩等）、2-（メタ）アクリロイルオキシエタンスルホン酸又はその塩（ナトリウム塩等）、2-（メタ）アクリロキシエチルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等も挙げられる。

[0027] 単量体（A）としては、（メタ）アクリル酸、上記ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、マレイン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルー1-プロパンスルホン酸ナトリウム塩等が好ましい。

[0028] 染料親和基としては、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアラルキル基、置換又は未置換のピラゾール基、置換又は未置換の環状アミド基、置換又は未置換のイミダゾール基、置換又は未置換のアゾベンゼン基、置換又は未置換のカルバゾール基、第四級アンモニウム基、置換又は未置換のピペリジン基、置換又は未置換のベンゾトリアゾール基、置換又は未置換のピリジル基、置換又は未置換のピリジニウム基、置換又は未置換のアミジン基（ $-\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2$ ）、置換又は未置換のピリミジン基、置換又は未置換のピラジン基、置換又は未置換のピリダジン基、置換又は未置換のインドール基、及び置換又は未置換の環状イミド基等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上重合体（I）に含まれてよい。これらの基が置換されている場合、置換基としては、特に限定されないが、親水性又は疎水性付与の観点から、水酸基、スルホン酸基、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、アミノ基等が挙げられる。1～6個の炭素原子を有するアルキル基としては、メチル基が好ましい。置換基は、各染料親和基の芳香環に結合していることが好ましい。アミノ基としては、 $-\text{NH}_2$ 基、 $-\text{NHR}^{31}$ 基、及び $-\text{NR}^{32}\text{R}^{33}$ 基（ R^{31} 、 R^{32} 、及び R^{33} はそれぞれ炭素数1～6の炭化水素基であり、炭素数1～6のアルキル基であってよく、炭素数1～4のアルキル基であってよい）のいずれであってもよい。

アリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル

基、9-フェナントリル基等が挙げられる。

アラルキル基としては、式 $R^{4,5}-Ar^1$ で表される基が挙げられる。当該式において、 Ar^1 は、アリール基であり、具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基等が挙げられる。 $R^{4,5}$ は、炭素数1～5の二価の炭化水素基であり、炭素数1～5のアルキレン基であってよい。置換アラルキル基が有する置換基としては、水酸基、スルホン酸基、1～6個の炭素原子を有するアルキル基（アリール部分を置換する場合に限る）、アミノ基等が挙げられる。

[0029] ピラゾール基としては、ピラゾール-1-イル基、ピラゾール-2-イル基（ピラゾリウム基）、ピラゾール-3-イル基、ピラゾール-4-イル基、ピラゾール-5-イル基等が挙げられ、ピラゾール-1-イル基が好ましい。ピラゾリウム基のカウンターアニオンとしては、特に限定されないが、ハロゲン化物イオンが挙げられる。

ピリジル基としては、2-ピリジル基、3-ピリジル基、及び4-ピリジル基が挙げられる。

ピリジニウム基としては、ピリジニウム-1-イル基、ピリジニウム-2-イル基、ピリジニウム-3-イル基、及びピリジニウム-4-イル基が挙げられる。ピリジニウム基のカウンターアニオンとしては、特に限定されないが、ハロゲン化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン等が挙げられ、ピリジニウム基はピリジニウム基と同じ分子内に存在するアニオン部分（スルホン酸基等）と分子内塩を形成していてもよい。

ピリジニウム基は、ピリジニウム基の窒素に結合した置換又は未置換の炭化水素基を有すると好ましい。当該炭化水素基の炭素数としては、1～6であると好ましく、1～4であるとより好ましい。また、当該炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても芳香族炭化水素基であってもよいが、脂肪族炭化水素基が好ましく、アルキル基が好ましい。炭化水素基が置換基を有する

場合、置換基としては、スルホン酸基又はその塩、カルボキシル基又はその塩等が挙げられる。置換基がアニオン性の置換基である場合、ピリジニウム基と分子内塩を形成していてもよい。ピリジニウム基の窒素に結合した置換又は未置換の炭化水素基は、分子内のエチレン性不飽和基を有する部分（ビニル基、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基）に直接結合していてもよい。

置換又は未置換のアミジン基としては、未置換のアミジン基であってもよいが、アミジン基の窒素原子に結合している水素原子のうち1つ以上がシアノ基で置換されているもの（シアノアミジン基）が好ましく、1つがシアノ基で置換されているもの（モノシアノアミジン基）がより好ましい。シアノアミジン基は、シアノ基で置換されていない水素原子が置換基（1～6個の炭素原子を有するアルキル基等）で置換されたものであってもよい。

[0030] ピリミジン基としては、ピリミジン-1-イル基（ピリミジニウム基）、ピリミジン-2-イル基、ピリミジン-4-イル基、ピリミジン-5-イル基が挙げられる。ピラジン基としては、ピラジン-1-イル基（ピラジニウム基）、ピラジン-2-イル基、ピラジン-3-イル基が挙げられる。ピリダジン基としては、ピリダジン-1-イル基（ピリダジニウム基）、ピリダジン-3-イル基、ピリダジン-4-イル基が挙げられる。ピリジニウム基、ピラジニウム基、及びピリダジニウム基のカウンターアニオンとしては、特に限定されないが、ハロゲン化物イオンが挙げられる。

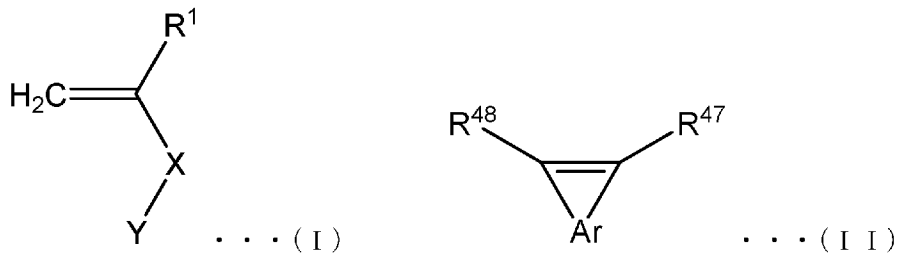
[0031] 環状アミド基としては、N-環状アミド基が好ましく、N-ピロリドン基、N-5-メチルピロリドン基、N-ピペリドン基、N-ε-カプロラクタム基等挙げられる。

[0032] イミダゾール基としては、イミダゾール-1-イル基、イミダゾール-2-イル基、イミダゾール-3-イル基（イミダゾリウム基）、イミダゾール-4-イル基、イミダゾール-5-イル基等が挙げられ、イミダゾール-1-イル基が好ましい。イミダゾリウム基のカウンターアニオンとしては、特に限定されないが、ハロゲン化物イオンが挙げられる。

- [0033] カルバゾール基としては、カルバゾール-1-イル基、カルバゾール-2-イル基、カルバゾール-3-イル基、カルバゾール-4-イル基、カルバゾール-9-イル基等が挙げられ、カルバゾール-4-イル基、カルバゾール-9-イル基が好ましい。
- [0034] ベンゾトリアゾール基としては、ベンゾトリアゾール-1-イル基、ベンゾトリアゾール-2-イル基、ベンゾトリアゾール-4-イル基、ベンゾトリアゾール-5-イル基等が挙げられ、ベンゾトリアゾール-2-イル基が好ましい。
- [0035] アゾベンゼン基としては、アゾベンゼン-1-イル基、アゾベンゼン-2-イル基、アゾベンゼン-3-イル基、アゾベンゼン-4-イル基等が挙げられ、アゾベンゼン-4-イル基が好ましい。なお、アゾベンゼン基の結合位置は、アゾ基が結合するベンゼン環の炭素を一位として、当該ベンゼン環の環に沿って数えた際に最も小さくなる数字で指定する。
- [0036] インドール基としては、インドール-1-イル基、インドール-2-イル基、インドール-3-イル基、インドール-4-イル基、インドール-5-イル基、インドール-6-イル基、インドール-7-イル基が挙げられる。
- [0037] 環状イミド基としては、5員環の環状イミド基を有する基が好ましく、より具体的には、コハク酸イミド基（N-コハク酸イミド基）、マレイン酸イミド基（N-マレイン酸イミド基）、フタル酸イミド基（N-フタル酸イミド基）等が挙げられる。
- [0038] ピペリジン基としては、4-ピペリジン基が挙げられ、2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン-4-イル基、及び1, 2, 2, 6, 6-ペンタアルキルピペリジン-4-イル基が好ましい。2, 2, 6, 6-テトラアルキルピペリジン-4-イル基、及び1, 2, 2, 6, 6-ペンタアルキルピペリジン-4-イル基のアルキル基としては、1～10個の炭素原子を有するアルキル基であると好ましい。第四級アンモニウム基としては、3つの一価のアルキル基を有するものが好ましく、アルキル基としては、1～10個の炭素原子を有するアルキル基であると好ましい。

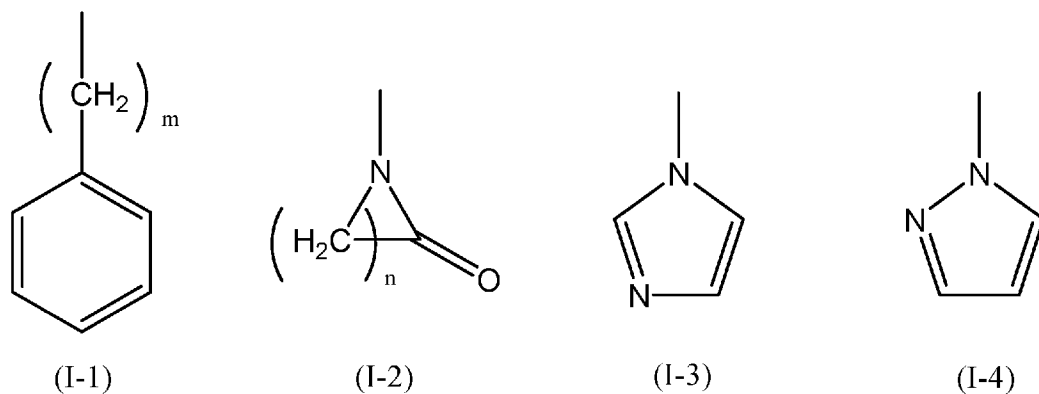
[0039] 単量体 (B) としては、より具体的には、下記式 (I) で表される化合物
又は下記式 (I I) で表される化合物が好ましい。

[0040] [化7]

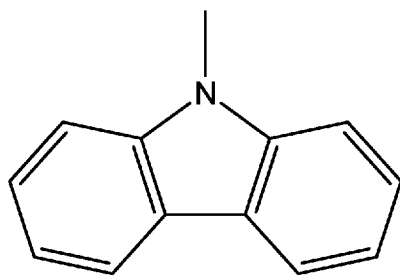


(式 (I) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表し、 X は、共有結合、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^{35}-$ (R^{35} は、炭素数 2～20 個の 2 価の炭化水素基であり、炭素数 2～20 のアルキレン基であってよく、炭素数 5～15 のアルキレン基であってよい。)、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は水酸基で置換されたベンゼン環を有する炭素数 3～10 の二価の基であり、 Y は、以下の式 (I-1)、(I-2)、(I-3)、(I-4)、(I-5)、(I-6)、(I-7)、(I-8)、(I-9)、(I-10)、(I-11)、(I-12)、(I-13)、(I-14)、(I-15) 又は (I-16) で表される官能基であり、

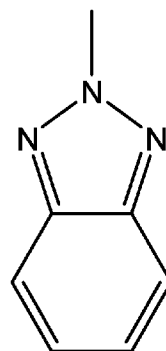
[化8]



[化9]

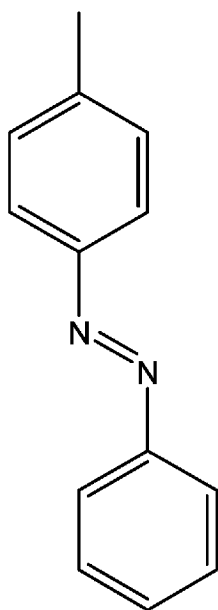


(I-5)

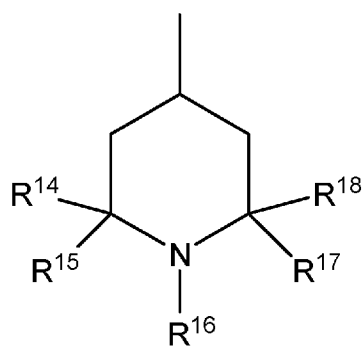


(I-6)

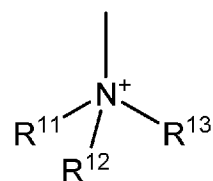
[化10]



(I-7)

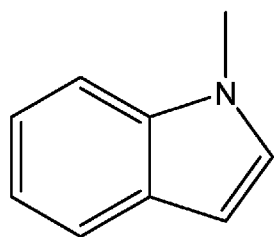


(I-8)

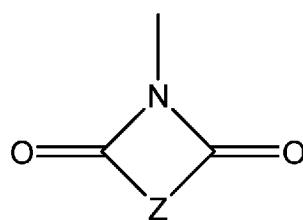


(I-9)

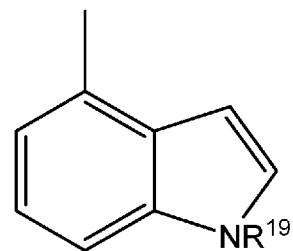
[化11]



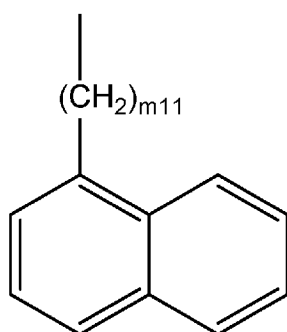
(I-10)



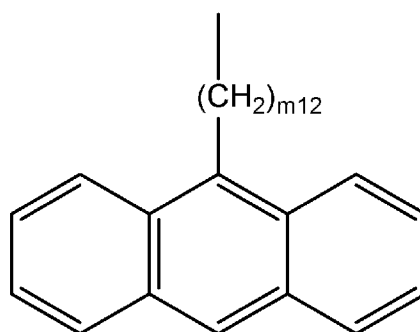
(I-11)



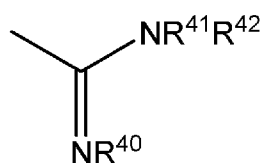
(I-12)



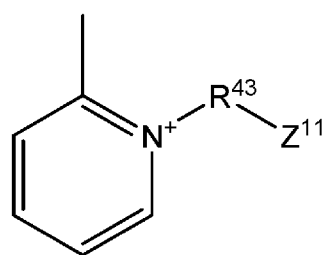
(I-13)



(I-14)



(I-15)



(I-16)

式 (I-1) ~ (I-8)、(I-10) ~ (I-14)、及び (I-16) において、環に含まれる炭素原子に結合した水素原子の一つ以上が置換基により置換されていてもよく、当該置換基は、水酸基、スルホン酸基、1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基、アミノ基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられ、式 (I-1) において m は 0 ~ 5 の整数であり、0、1 又は 2 が好ましく、式 (I-2) において n は、2 ~ 6 の

整数であり、3～5の整数であると好ましく、式(1-8)、式(1-9)及び式(1-12)において R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に、1～10個の炭素原子を有する炭化水素基又は水素原子を表し、式(1-11)において、Zは、1～10個の炭素原子を有する2価の炭化水素基であり、炭素-炭素二重結合又は芳香環を含んでよく、式(1-13)における m_{11} は0～5の整数であり、0、1又は2が好ましく、式(1-14)における m_{12} は0～5の整数であり、0、1又は2が好ましく、式(1-15)における R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} はそれぞれ独立に、1～6個の炭素原子を有する炭化水素基、水素原子、又はシアノ基を表し、好ましくは、 R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} のうち少なくとも一つがシアノ基(-CN)であり、 R^{40} 及び R^{41} がそれぞれ独立に1～6個の炭素原子を有する炭化水素基又は水素原子であり且つ R^{42} がシアノ基であると更に好ましく、式(1-16)において、 R^{43} は、炭素数1～6の二価の炭化水素基であり、炭素数1～6のアルキレン基であると好ましく、 Z^{11} は、スルホン酸基及びその塩である。

式(11)中、 A_r は、ナフタレン、又はアントラセンの環に結合する水素原子のうち二つを除いた二価の基であり、当該二価の基は置換されていてもよく、当該置換基は、水酸基、スルホン酸基、1～6個の炭素原子を有するアルキル基、アミノ基等が挙げられ、当該アルキル基としてはメチル基等が挙げられる。 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。当該炭化水素基は、アルキル基であってよく、炭素数1～3のアルキル基であってよく、メチル基であってよい。)

[0041] Yが式(1-9)で表される基である場合、Yは、カウンターアニオンを有する。カウンターアニオンとしては、例えば、ハロゲン化物イオンが挙げられる。また、Yが式(1-9)で表される基である場合、 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ独立に1～10個の炭素原子を有する炭化水素基であると好ましく、1～6個の炭素原子を有する炭化水素基であるとより好ましく、1～4個の炭素原子を有する炭化水素基であると更に好ましい。

Yが式(1-1)で表される基である場合、式(1-1)中のフェニル基は、未置換のフェニル基であってよいが、置換フェニル基の場合、アミノ基で置換されていてもよい。アミノ基は、当該フェニル基において、オルト位、メタ位及びパラ位のいずれの位置に結合していてもよいが、パラ位に結合していると好ましい。当該アミノ基としては、 $-NH_2$ 基、 $-NHR^{31}$ 基、及び $-NR^{32}R^{33}$ 基(R^{31} 、 R^{32} 、及び R^{33} はそれぞれ炭素数1~6の炭化水素基であり、炭素数1~6のアルキル基であってよく、炭素数1~4のアルキル基であってよい)のいずれであってよい。

また、Yが、式(1-7)で表される基である場合、アゾベンゼン基のフェニレン基及びフェニル基は、いずれも未置換のものであってよいが、フェニル基が置換されているものであってもよい。フェニル基が置換されている場合、置換基としては、1~6個の炭素原子を有するアルキル基が好ましい。当該アルキル基は、フェニル基のオルト位、メタ位及びパラ位のいずれの位置に結合していてもよいが、パラ位に結合していると好ましい。

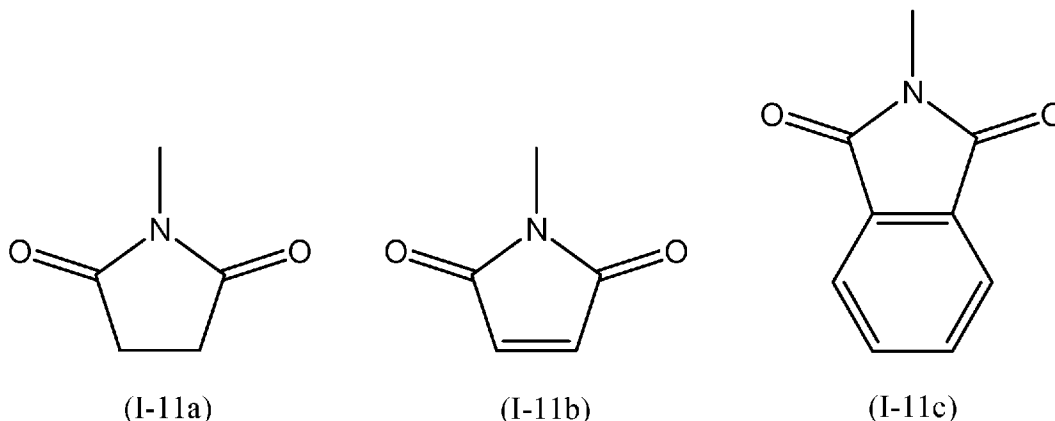
Yが、式(1-15)である場合、Xは、 $-C(=O)NH-$ であると好ましい。この場合、Xの $-NH-$ 基とYのアミジン基とでグアニジノ基を構成する。

式(11)の化合物としては、置換又は未置換のアセナフチレンが挙げられる。

[0042] Yが式(1-11)で表される基である場合、具体例としては、下記式(1-11a)、下記式(1-11b)、又は下記式(1-11c)で表される基が挙げられる。

[0043]

[化12]



[0044] $R^{11} \sim R^{18}$ の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基（アミル基）、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、イソアミル基、1, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基、*tert*-アミル基、1, 3-ジメチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1-メチルペンチル基、1-メチルブチル基、1-エチルブチル基、2-エチルブチル基、2-エチル-2-メチルプロピル基、*sec*-ヘプチル基、*tert*-ヘプチル基、イソヘプチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-オクチル基、イソオクチル基、1-エチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-プロピルペンチル基、*sec*-ノニル基、*tert*-ノニル基、ネオノニル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルヘキシル基、1-ブチルペンチル基、2-エチルヘプチル基、2-プロピルヘキシル基、2-ブチルペンチル基、イソデシル基、*sec*-デシル基、*tert*-デシル基、ネオデシル基、1-エチルオクチル基、1-プロピルヘプチル基、1-ブチルヘキシル基、2-エチルオクチル基、2-プロピルヘプチル基、2-ブチルヘキシル基、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、フェニル基；ナフチル基；ベンジル基、1-フェニルエチル

基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、4-フェニルブチル基等のアラルキル基；スチリル基（ $\text{Ph}-\text{CH}=\text{C}-$ 基）；シンナミル基（ $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 基）；1-ベンゾシクロブテニル基；1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフチル基等が挙げられる。

[0045] 式(1)において、Yが、式(1-2)～(1-6)、(1-9)の基である場合、Xとしては、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ であってよい。このようなXは、例えば、アリルグリシジルエーテルと、式(1-2)～(1-6)、(1-9)の基に対応する窒素化合物との付加反応により得られる。

[0046] 単量体(B)としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、N-ビニルカルバゾール、アリルグリシジルエーテル付加ピラゾール、アリルグリシジルエーテル付加トリメチルアミン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート、及び2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート、4-インドール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸11-[4-(4-ブチルフェニルアゾ)フェノキシ]ウンデシル、N, N-ジメチル-アミノ-1, 4-フェニレン(メタ)アクリルアミド1-ナフチルメチル(メタ)アクリレート、9-アントリルメチル(メタ)アクリレート、アセナフチレン、N-シアノ-N'-(メタ)アクリロイルグアニジン、及び1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルピリジニウムヒドロキシド分子内塩等が挙げられ、これらは、1種又は2種以上を使用してよい。

[0047] 重合体(1)は、重合体(1)の親水性をより高める観点から、重合体(1)の総量に対して、単量体(A)に由来する構造単位を30～95質量%含んでいると好ましく、40～90質量%含んでいるとより好ましい。また、重合体(1)は、重合体(1)の総量に対して、単量体(B)に由来する構造単位を5～70質量%含んでいると好ましく、10～60質量%含んで

いるとより好ましい。

[0048] また、重合体（I）は、重合体（I）の総量に対して、単量体（A）に由来する構造単位及び単量体（B）に由来する構造単位を合計で80質量%以上含むと好ましく、90質量%以上含むとより好ましい。単量体（A）に由来する構造単位及び単量体（B）に由来する構造単位を合計量の上限としては、特に制限はないが、98質量%であってよい。

[0049] また、重合体（I）は、単量体（A）及び単量体（B）以外の他の単量体に由来する構造単位を有していてもよい。そのような構造単位としては、後述の単量体（C）に由来する構造単位、並びに単量体（A）、単量体（B）及び単量体（C）以外の単量体（D）に由来する構造単位を有していてもよい。

[0050] 単量体（D）としては、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、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸のアルキル又はシクロアルキルエステルモノマー類などが挙げられる。

[0051] <重合体の製造方法>

本実施形態の重合体（I）の製造方法は、特に制限されないが、単量体（A）及び単量体（B）、並びに任意に単量体（A）及び単量体（B）以外の他の単量体を含む単量体混合物を重合することにより製造することができる。単量体混合物に含まれる各単量体成分の配合割合は、重合体中の各単量体に由来する構造単位の含有量を所定の割合とするように適宜調整することが

できる。

[0052] 重合体（１）の製造方法としては、単量体（Ａ）と単量体（Ｂ）と任意に他の単量体とを含む単量体混合物を用意し、当該単量体混合物を重合させる工程（重合工程）を含む。各単量体の反応容器への投入方法は特に限定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割若しくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割若しくは連続投入する方法のいずれもよい。好適な投入方法として、具体的には、下記の（１）～（４）の方法が挙げられる。

（１）単量体の全部を反応容器に連続投入する方法。

（２）単量体（Ａ）又は（Ｂ）の全部を反応容器に初期に投入する方法。

（３）単量体（Ａ）又は（Ｂ）の一部を反応容器に初期に投入し、単量体（Ａ）又は（Ｂ）の残りを反応容器に連続投入する方法。

（４）単量体（Ａ）又は（Ｂ）の一部を反応容器に初期に投入し、単量体（Ａ）又は（Ｂ）の残りをそれぞれ反応容器に交互に数回に分けて分割投入する方法。

更に、反応途中で各単量体の反応容器への投入速度を連続的又は段階的に変えることにより各単量体の単位時間当りの投入質量比を連続的又は段階的に変化させて、重合体（１）中の各構成単位の比率が異なる重合体の混合物を重合反応中に合成するようにしてもよい。

[0053] 上記重合工程における、単量体成分の重合を開始する方法としては、特に制限されないが、例えば、重合開始剤を添加する方法、UVを照射する方法、熱を加える方法、光開始剤存在下に光を照射する方法等が挙げられる。

上記重合工程において、重合開始剤を用いることが好ましい。

上記重合開始剤としては、例えば、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；ジメチル-2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔N-（2-カルボキシエチル）-2-メチルプロピオ

ンアミジン]水和物、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノー2-メチルプロパン)二塩酸塩等のアゾ系化合物；過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酢酸、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物；アスコルビン酸と過酸化水素、過硫酸塩と金属塩等の、酸化剤と還元剤とを組み合わせるラジカルを発生させる酸化還元型開始剤等が好適である。これらの重合開始剤のうち、残存単量体が減少する傾向にあることから、過酸化水素、過硫酸塩、アゾ系化合物が好ましく、アゾ系化合物がより好ましい。これらの重合開始剤は、単独で使用されてもよく、2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0054] 上記重合開始剤の使用量としては、単量体の合計量1モルに対して、0.1g以上、15g以下であることが好ましく、0.1g以上、12g以下であることがより好ましく、0.1g以上、10g以下であることが更に好ましい。

[0055] 上記重合工程においては、必要に応じて連鎖移動剤を用いても良い。連鎖移動剤として、具体的には、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸等のチオール系連鎖移動剤；四塩化炭素、塩化メチレン等のハロゲン化物；イソプロピルアルコール、グリセリン等の第2級又は第3級アルコール；次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム等の次亜リン酸及びそれらの塩（これらの水和物を含む）；亜リン酸、亜リン酸ナトリウム等の亜リン酸及びそれらの塩；亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸及びそれらの塩；亜硫酸水素ナトリウム等の重亜硫酸及びそれらの塩；亜ジチオン酸ナトリウム等の亜ジチオン酸及びそれらの塩；ピロ亜硫酸カリウム等のピロ亜硫酸及びそれらの塩などが挙げられる。上記連鎖移動剤は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

連鎖移動剤の使用量としては、単量体の合計量1モルに対して、0g以上、30g以下であることが好ましく、1g以上、15g以下であることがよ

り好ましい。

[0056] 上記重合工程において、溶剤を使用する場合、溶剤としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール（2-プロパノール）、*n*-ブチルアルコール、ジエチレングリコール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、アセトン、ベンゼン、キシレン、アニソールなどが挙げられる。これらは、1種又は2種以上を使用してよい。溶剤としては、水が好ましい。

溶剤として水を用いることにより、重合反応後に溶剤を置換する工程を行わずに、洗剤用途等に用いることができる。

すなわち、重合工程は水溶液中で行われることが好ましい。

上記溶剤の使用量としては、単量体混合物の総量100質量%に対して40～1000質量%が好ましい。

[0057] 上記重合工程において、重合温度は、特に限定されるものではないが、比較的低温の方が重合体の分子量が大きくなるので好ましく、60℃～100℃の範囲内であれば、重合率がより向上するので更に好ましい。なお、反応時間は、上記重合反応が完結するように、反応温度、単量体成分、重合開始剤、溶媒等の種類（性質）、組み合わせ量等に応じて、適宜設定すればよい。

また、重合体（I）は、RAFT（可逆的付加-開裂連鎖移動）重合により、合成してもよい。RAFT重合では、RAFT重合を進行させるための連鎖移動剤（すなわち、RAFT剤）を使用する。RAFT重合の利点としては、ラジカル重合で重合可能な大部分のモノマーの重合反応を制御できること、モノマー及び溶媒中の保護されていない官能基（例えば、-OH、-NR₂、-COOH、-CONR₂、-SO₃H）に対して許容性が高く、水またはプロトン性溶媒中でも重合が可能であること、反応条件の適用範囲が広いこと、競合する技術と比較して利用しやすく安価であることが挙げられる。また、RAFT重合により重合体（I）を製造した場合、分子量分布が狭

くなる（多分散度が1に近くなる）傾向にある。

R A F T剤としては、トリチオカルボネート化合物が挙げられ、より具体的には、2- { [(2-カルボキシエチル) スルファニルチオカルボニル] スルファニル} プロパン酸、2- (ドデシルチオカルボニルチオイイルチオ) -2-メチルプロパン酸、2- [(ドデシルスルファニルチオカルボニル) スルファニル] プロパン酸、4-シアノ-4- (エチルスルファニルチオカルボニルスルファニル) ペンタン酸、4-シアノ-4- (ドデシルスルファニルチオカルボニルスルファニル) ペンタン酸、4- { [(2-カルボキシエチル) スルファニルチオカルボニル] スルファニル} -4-シアノ-ペンタン酸、4-シアノ-4- [(ドデシルスルファニルチオカルボニル) スルファニル] ペンタン酸メチル、S- (2-シアノプロピ-2-イル) -S-ドデシルトリチオカルボネート、S-シアノメチル-S-ドデシルトリチオカルボネート、2-メチル-2- [(ドデシルスルファニルチオカルボニル) スルファニル] プロパン酸等が挙げられる。R A F T重合で使用する重合開始剤及び溶媒としては、上述の重合開始剤及び溶媒であってよい。

R A F T重合を行う場合、上記(1)～(4)の方法で単量体を反応容器に投入してよい。また、例えば、単量体(B)、重合開始剤及びR A F T剤を反応容器に投入して反応を開始させ、中間体を製造した後、当該中間体と、単量体(A)及び追加の重合開始剤を投入して更に重合を行う方法も利用できる。この方法は、ブロック共重合体を製造する場合に好適である。なお、単量体(A)を先に反応容器に投入して中間体を得た後で、単量体(B)を反応容器に投入して更に重合を行ってもよい。

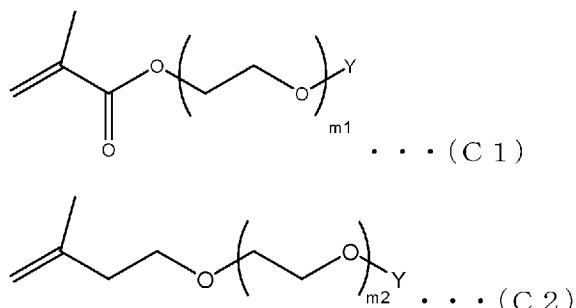
[0058] <重合体(11)>

重合体(11)は、エチレン性不飽和基、染料親和基及び親水性官能基を含む単量体(C)に由来する構造単位を有する。染料親和基及び親水性官能基としては、それぞれ上述の単量体(B)の染料親和基、及び単量体(A)の親水性官能基として例示したものが挙げられる。

[0059] 単量体(C)としては、ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート又は

イソプレノールのアルキレンオキサイド付加物の末端に染料親和基を導入した構造を有する化合物が挙げられ、具体的には、下記式（C 1）で表される化合物、下記式（C 2）で表される化合物等が挙げられる。

[0060] [化13]



[0061] 式（C 1）及び式（C 2）において、 $m1$ 及び $m2$ は、それぞれ式（C 1）で表される化合物又は式（C 2）で表される化合物全体についての平均付加モル数であってよい。 $m1$ 及び $m2$ は、それぞれ、2～150であると好ましく、10～100であるとより好ましく、20～70であると更に好ましい。 Y は、染料親和基であり、上記式（I-1）～（I-16）の基が挙げられる。

[0062] 重合体（I）又は（II）の重量平均分子量は、3000～200000であると好ましく、5000～100000であるとより好ましく、5000～50000であると更に好ましい。重量平均分子量は、実施例に記載の条件により、ゲルろ過クロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。また、重合体（I）又は（II）の多分散度（数平均分子量に対する重量平均分子量の比）は、1～20が好ましく、1～12が好ましく、1～10が好ましく、1～8が好ましく、1～6が好ましく、1～4が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が特に好ましい。多分散度についても、実施例に記載の条件により、ゲルろ過クロマトグラフィー（GPC）により測定することができる。多分散度の好ましい範囲は分子量の範囲によって変化する。例えば、分子量が100000以下の場合には多分散度は1から10が好ましく、分子量が100000以上の場合には多分散度は5から20が好ましい。また、多分散度の好ましい範囲は使用する連鎖移動剤によって変

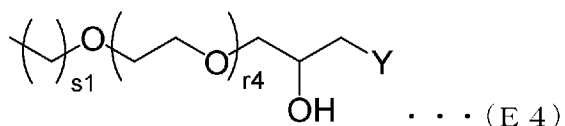
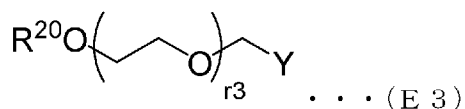
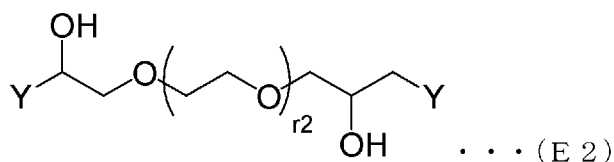
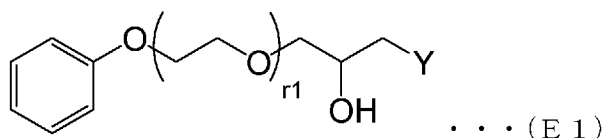
化する。例えば、上述のRAFT剤を使用する重合体については多分散度の好ましい範囲は1から3が好ましく、1～2がより好ましく、1～1.5が特に好ましい。数平均分子量は、実施例に記載の条件により、ゲルろ過クロマトグラフィー（GPC）により測定することができ、1000～40000が好ましく、1500～35000がより好ましい。

[0063] <化合物（ⅠⅠⅠ）>

化合物（ⅠⅠⅠ）は、染料親和基及び親水性官能基を有する（但し上記重合体（Ⅰ）及び重合体（ⅠⅠ）ではない）である。

[0064] 化合物（ⅠⅠⅠ）としては、下記式（E1）、（E2）、（E3）、又は（E4）で表される化合物が挙げられる。

[0065] [化14]

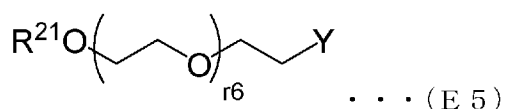


[0066] 式（E1）～式（E4）において、 $r1 \sim r4$ は、それぞれ式（E1）～式（E4）で表される化合物全体についての平均付加モル数であってよい。 $r1 \sim r4$ は、それぞれ2～150であると好ましく、2～100であるとより好ましく、2～50であると更に好ましく、2～30であるとより更に好ましく、2～20であると更に好ましい。 $s1$ は、式（E4）で表される化合物全体についての平均値であってよく、平均値である場合、有理数であってよい。 $s1$ は、整数であってもよい。 $s1$ は、1～20であってよく、

2～10であってよい。Yは、染料親和基であり、上記式(1-1)～(1-16)の基が挙げられ、式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)又は式(1-4)の基であってよい。R²⁰は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基であり、当該炭化水素基は、炭素数1～20のアルキル基であると好ましく、炭素数5～15のアルキル基であるとより好ましい。

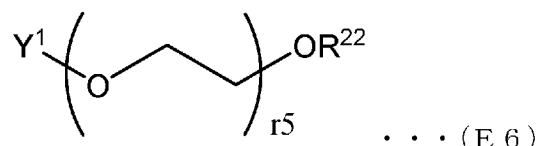
[0067] また、化合物(111)としては、下記式(E5)又は(E6)で表される化合物も挙げられる。

[0068] [化15]



(R²¹は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基であり、当該炭化水素基は、炭素数1～20のアルキル基であると好ましく、炭素数5～15のアルキル基であるとより好ましい。r6は、式(E5)で表される化合物全体についての平均付加モル数であってよい。r6は、それぞれ2～150であると好ましく、2～100であるとより好ましく、2～50であると更に好ましく、2～30であるとより更に好ましく、2～20であると更に好ましい。Yは、染料親和基であり、上記式(1-1)～(1-16)の基が挙げられ、式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)又は式(1-4)の基であってよく、式(1-1)、式(1-2)又は式(1-4)の基であってよい。)

[0069] [化16]



(Y¹は、式(1-1)で表される官能基であり、R²²は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基であり、当該炭化水素基は、炭素数1～20のアルキル基であると好ましく、炭素数5～15のアルキル基であるとより好ましい。r5は、式(E6)で表される化合物全体についての平均付加モル数で

あってよい。r5は、2～150であると好ましく、2～100であるとより好ましく、2～50であると更に好ましく、2～30であるとより更に好ましく、2～20であると更に好ましい。))

[0070] 本実施形態の重合体(Ⅰ)、(ⅠⅠ)及び化合物(ⅠⅠⅠ)は、移染防止剤に用いることができる。移染防止剤は、洗剤用添加剤として用いられる場合もあるが、布帛柔軟剤、染色用処理剤等に使用される場合もある。また、上記重合体(Ⅰ)、(ⅠⅠ)及び化合物(ⅠⅠⅠ)は、スケール防止剤、各種無機物又は有機物の分散剤、増粘剤、粘着剤、接着剤、表面コーティング剤、架橋剤、保湿剤等にも使用することができる。

重合体(Ⅰ)、(ⅠⅠ)及び化合物(ⅠⅠⅠ)を移染防止剤として使用する際に、洗浄する対象の衣類が天然植物繊維、例えば綿等を含む場合、染料親和基は、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアラルキル基、置換又は未置換のピラゾール基、置換又は未置換の環状アミド基、置換又は未置換のアゾベンゼン基、置換又は未置換のベンゾトリアゾール基、置換又は未置換のカルバゾール基、第四級アンモニウム基、置換又は未置換のイミダゾール基、及び置換又は未置換のピペリジン基から選択される少なくとも一つであることが好ましい。重合体(Ⅰ)、(ⅠⅠ)及び化合物(ⅠⅠⅠ)を移染防止剤として使用する際に、洗浄する対象の衣類が化学合成繊維、例えばナイロン、ポリエステル等を含む場合、染料親和基は、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアラルキル基、置換又は未置換のピラゾール基、置換又は未置換の環状アミド基、置換又は未置換のアゾベンゼン基、置換又は未置換のピリジニウム基、置換又は未置換のアミジン基から選択される少なくとも一つであることが好ましい。

[0071] 本実施形態の移染防止剤を使用することができる染料としては、衣類等の染色に通常用いられる染料であれば特に制限はなく、例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、建染染料、分散染料、反応染料、蛍光増白染料等が挙げられる。染料として好ましくは、直接染料、酸性染料等の水溶性の染料である。水溶性の染料は、洗濯時に色落ちしやすい

ため、本実施形態の移染防止剤の移染防止能をより効果的に発揮することができる。

[0072] 本実施形態の洗剤組成物（洗浄剤組成物）は、上記重合体（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び化合物（ⅠⅠⅠ）を含む。当該洗剤組成物は、上記重合体（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び化合物（ⅠⅠⅠ）以外の洗剤添加剤とを含んでいてもよい。また、本実施形態の洗剤組成物は、好ましくは衣料用であり、洗濯洗剤等に用いられることが好ましい。

[0073] 上記洗剤組成物における上記重合体（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び化合物（ⅠⅠⅠ）の含有量は、洗剤組成物 100 質量%に対して、0.1～20 質量%であることが好ましく、0.1～15 質量%であるとより好ましく、0.1～10 質量%であると更に好ましい。

[0074] 上記重合体（Ⅰ）、（ⅠⅠ）及び化合物（ⅠⅠⅠ）以外の洗剤添加剤としては、洗剤に用いられる添加剤であれば特に制限されず、具体的には、例えば、界面活性剤を挙げることができる。また、上記洗剤組成物は、粉末等の固形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。また、界面活性剤以外の添加剤を含んでいてもよく、そのような添加剤の例としては、キレート、アルカリ、pH調整剤、酵素、ゼオライト等が挙げられる。

[0075] 界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤及び両性界面活性剤のいずれであってもよく、1種又は2種以上を使用することができる。

[0076] アニオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルケニルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩、アルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸又はエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和脂肪酸塩、不飽和脂肪酸塩、アルキルエーテルカルボン酸塩、アルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルリン酸エステル又はその塩、アルケニルリン酸エステル又はその塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル硫酸塩等が好適である。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。

[0077] ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミド又はそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキサイド等が好適である。これらのノニオン性界面活性剤におけるアルキル基、アルケニル基には、メチル基等のアルキル基が分岐していてもよい。

[0078] カチオン性界面活性剤としては、第四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。

[0079] 上記界面活性剤の配合割合は、通常、洗剤組成物の全量に対して10～60質量%であり、好ましくは15～50質量%であり、更に好ましくは20～45質量%であり、特に好ましくは25～40質量%である。界面活性剤の配合割合が少なすぎると、十分な洗浄力を発揮できなくなる虞があり、界面活性剤の配合割合が多すぎると、経済性が低下する虞がある。

実施例

[0080] 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。

[0081] <重量平均分子量、数平均分子量及び多分散度の測定条件（ゲルろ過クロマトグラフィー（GPC））>

試料が重合体である場合、実施例1～9では以下のGPC条件Iで、実施例10～35では以下のGPC条件IIで、実施例36では、以下のGPC条件IIIでそれぞれ重量平均分子量、数平均分子量及び多分散度を測定した。

<GPC条件Ⅰ>

装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製、商品名：HLC-8320GPC）

検出器：示差屈折率（RI）検出器

カラム：昭和電気株式会社製、商品名：SHODEX Asahipak GF-310-HQ、GF-710-HQ、GF-1G 7B

カラム温度：40℃

流速：0.5 ml/min

サンプル注入量：10 μl

サンプル濃度：固形分として0.5%

分子量標準物質：American Polymer Standards Corp. 製、商品名：Polyacrylic Acid Standard

溶離液：0.1 N酢酸ナトリウム／アセトニトリル＝3／1（質量比）

使用した分子量標準物質の分子量は、900、1250、1770、2925、4100、7500、16000、28000、62900、115000、130500、193800、392600、467300、585400、589700、750000であり、検量線の次数は3次である。

<GPC条件Ⅱ>

装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製、商品名：HLC-8320GPC）

検出器：示差屈折率（RI）検出器

カラム：昭和電気株式会社製、商品名：SHODEX Asahipak GF-310-HQ、GF-710-HQ、GF-1G 7B

カラム温度：40℃

流速：0.5 ml/min

サンプル注入量：20 μl

サンプル濃度：固形分として0.5%

分子量標準物質：GL Science Inc. 製、商品名 Polyethylene Glycol

溶離液：0.1N酢酸ナトリウム／アセトニトリル＝3／1（質量比）

使用した分子量標準物質の分子量は、194、410、615、1020、1450、3860、8160、16100、21160、49930、67600、96100、205500、542500、942000であり、検量線の次数は3次である。

<GPC条件III>

装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製、商品名：HLC-8320GPC）

検出器：示差屈折率（RI）検出器

カラム：東ソー株式会社製、商品名：TSKgel SuperMulti-poreHZ-M ×2、TSKgel guardcolumn SuperMP（HZ）-M

カラム温度：40℃

流速：0.35ml/min

サンプル注入量：5μl

サンプル濃度：固形分として0.5%

分子量標準物質：Polymer Standards Service USA, Inc. 製、商品名：Poly(styrene)

東ソー株式会社製、商品名：TSK Standard POLYSTYRENE

溶離液：テトラヒドロフラン／トリエチルアミン＝1500／21（質量比）

使用した分子量標準物質の分子量は、474、578、2550、10200、37900、184000、778000、1090000であり、検量線の次数は3次である。

[0082] ＜固形分の測定＞

130℃に加熱したオープンで重合体（重合体0.1gに水1.0gを加えたもの）を2時間放置して乾燥処理した。乾燥前後の質量変化から、固形分（％）と、揮発成分（％）を算出した。

[0083] 表1における「仕上がり組成」とは、重合反応中に消費された単量体が全て重合反応によって構造単位として重合体に取り込まれたものと仮定して計算される組成である。具体的には、LC（液体クロマトグラフィー）によって、重合体を製造するために反応容器に仕込んだ単量体の重合反応における消費量を分析し、各単量体の消費量の比（モル比）から算出された重合体の組成である。上記LC（液体クロマトグラフィー）の分析条件、分析法は下記のとおりである。

[0084] ＜LC分析条件＞

装置：Waters社製、商品名：Alliance（2695）

検出器：示差屈折率計（RI）検出器（Waters 2414）、多波長可視紫外（PDA）検出器（Waters 2996）

カラム：株式会社大阪ソーダ製、商品名：CAPCELL PAK C1、4.6×250mm、3本

カラム温度：40℃

流速：1ml/min

溶離液：0.01Mリン酸水素二ナトリウム水溶液／アセトニトリル＝49／51（質量比）

サンプル注入量：10μl

サンプル濃度：固形分として0.5％

[0085] ＜LC分析法＞

各単量体について検量線を作成し、重合後のポリマー溶液における各単量体の残存量から消費量を決定した。

[0086] ＜移染防止能評価＞

以下の方法により、移染防止能の測定を行った。移染防止能の評価におい

ては、まず、液体洗剤配合物、及び1.0%重合体水溶液を調製した。液体洗剤配合物は、25%ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液（製品名：エマル20C、花王製）11.0gと、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（製品名：エマルゲン108、花王製）2.8gと、16%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液（製品名：ネオペレックスG-15、花王製）17.2gと、プロピレングリコール3gと、オレイン酸ナトリウム1.2gと、エタノール1gとに純水を加えて50.0gとした後、攪拌することにより調製した。上記1.0%重合体水溶液は、後述の実施例1～9で合成された各重合体及び比較例1の重合体を適量の水で希釈して固形分濃度1.0質量%に調整したものをを用いた。

移染防止能評価には、大栄科学精器製作所製ラウンダーメーター（L-20Z）を用いた。ラウンダーメーターの500mlポットに、50ppm硬度水（Ca/Mg=3/1）250gを入れ、調製した液体洗剤組成物0.5gと1.0%重合体水溶液0.5gとを加えて評価用水溶液を調製し、25℃に調温した。評価用水溶液に5cm×5cmの綿布（Test fabrics社製、商品名：Style460-6）1.0gと5cm×5cmのEMPA277（SWISSATEST社製）6.4gと5cm×5cmのEMPA496（SWISSATEST社製）3.6gを加え、ラウンダーメーターで30分間攪拌を行った。その後、得られた綿布を50ppm硬度水250gにてラウンダーメーターで5分間すすぎを行った後一晩風乾させることで評価後布を得た。この工程で得られた評価後布と評価前の白色綿布のWB値を色差計（日本電色工業製、分光式色差計SE-6000）で測定することにより重合体の移染防止能を評価した。結果を表1に示す。評価結果は従来技術であるPVPに対する移染防止能を数式1で計算した値を示しており、0%は、従来技術であるPVP（比較例1）を添加して洗浄した試験布と同じ色の強さを表し、100%は、試験布が評価前の白色度を維持していることを表す。すなわち、数値がプラスであれば、PVPよりも移染防止能が高いことを示しており、さらに高い値ほど移染防止能が高いことを示

している。

[0087] [数1]

$$\text{移染防止能(\%)} = \frac{\text{評価後の綿布のWB値(重合体添加時)} - \text{評価後の綿布のWB値(PVP添加時)}}{\text{評価前の綿布のWB値} - \text{評価後の綿布のWB値(PVP添加時)}} \times 100$$

[0088] <実施例1> [単量体(B) : ベンジルメタクリレート / 単量体(A) : アクリル酸]

(重合体1の合成)

環流冷却器、及び攪拌機（パドル翼）を備えた容量300mLのガラス製セパラブルフラスコに、N，N－ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」とも称する。）を117.4g仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温して重合反応系とした。次に、攪拌下、80℃に保持された重合反応系中に、100%アクリル酸（以下、「100%AA」とも称する。）を40.0g、100%ベンジルメタクリレートを17.1g、10%2，2’－アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）（以下、「10%V－65」とも称する。）を23.9g、それぞれ別々のノズルより滴下した。各溶液の滴下時間は、100%AAについては180分間、100%ベンジルメタクリレートについては180分間、10%V－65については180分間とした。また、各溶液の滴下速度は一定とし、各溶液の滴下は連続的に行った。滴下終了後、更に60分間、前記反応溶液を80℃に保持（熟成）して重合を終了した。このようにして得られた重合体において、AAの反応率は89%、ベンジルメタクリレートの反応率は99%より大きかった。得られた重合体のDMF溶液に48%水酸化ナトリウム水溶液を加えることで重合体を中和した後、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。乾固した重合体を細かく粉碎後、アセトンを用いてDMFを洗浄した後、再度乾燥させた。その後、重合体を水に溶解し、透析膜（MWCO＝1kD）を用いて精製させ、エバポレーターで濃縮することで重合体水溶液を回収した。このようにして、固形分濃度24%の重合体水溶液を得た。重合体（重合体1）の重量平均分子量は16,600であった。また、移染防止能は33%であった。

[0089] <実施例2> [単量体 (B) : ベンジルメタクリレート / 単量体 (A) : アクリル酸]

(重合体2の合成)

環流冷却器、及び攪拌機（パドル翼）を備えた容量300mLのガラス製セパラブルフラスコに、DMFを83.8g仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温して重合反応系とした。次に、攪拌下、80℃に保持された重合反応系中に、100%AAを20.0g、100%ベンジルメタクリレートを20.0g、10%V-65を14.3g、それぞれ別々のノズルより滴下した。各溶液の滴下時間は、100%AAについては180分間、100%ベンジルメタクリレートについては180分間、10%V-65については180分間とした。また、各溶液の滴下速度は一定とし、各溶液の滴下は連続的に行った。滴下終了後、更に60分間、前記反応溶液を80℃に保持（熟成）して重合を終了した。このようにして得られた重合体において、AAの反応率は87%、ベンジルメタクリレートの反応率は99%より大きかった。得られた重合体のDMF溶液に48%水酸化ナトリウム水溶液を加えることで重合体を中和した後、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。乾固した重合体を細かく粉碎後、アセトンを用いてDMFを洗浄した後、再度乾燥させた。その後、重合体を水に溶解し、透析膜（MWCO=1kD）を用いて精製させ、エバポレーターで濃縮することで重合体水溶液を回収した。

このようにして、固形分濃度28%の重合体水溶液を得た。重合体（重合体2）の重量平均分子量は12,100であった。また、移染防止能は35%であった。

[0090] <実施例3> [単量体 (B) : N-ビニルピロリドン / 単量体 (A) : アクリル酸]

(重合体3の合成)

環流冷却器、及び攪拌機（パドル翼）を備えた容量300mLのガラス製セパラブルフラスコに、DMFを116.0g仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温して重合反応系とした。次に、攪拌下、80℃に保持された重合反

応系中に、100%AAを40.0g、100%N-ビニルピロリドン(1)を17.1g、10%V-65を26.0g、それぞれ別々のノズルより滴下した。各溶液の滴下時間は、100%AAについては180分間、100%N-ビニルピロリドン(1)については180分間、10%V-65については180分間とした。また、各溶液の滴下速度は一定とし、各溶液の滴下は連続的に行った。滴下終了後、更に60分間、前記反応溶液を80℃に保持(熟成)して重合を終了した。このようにして得られた重合体において、AAの反応率は96%、N-ビニルピロリドン(1)の反応率は96%であった。得られた重合体のDMF溶液に48%水酸化ナトリウム水溶液を加えることで重合体を中和した後、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。乾固した重合体を細かく粉碎後、アセトンを用いてDMFを洗浄した後、再度乾燥させた。その後、重合体を水に溶解し、透析膜(MWCO=1kD)を用いて精製させ、エバポレーターで濃縮することで重合体水溶液を回収した。このようにして、固形分濃度31%の重合体水溶液を得た。重合体(重合体3)の重量平均分子量は22,000であった。また、移染防止能は5%であった。

[0091] <実施例4> [単量体(B):4-メタクリルアミドアゾベンゼン/単量体(A):アクリル酸]

(単量体1の合成)

環流冷却器、攪拌羽を取り付けた容量300mLのガラス製セパラブルフラスコにKot-BuのTHF溶液を150g加えた。室温で攪拌を開始後、反応容器内に79%4-アミノアゾベンゼンのTHF溶液を18.8g添加し、続けて100%メタクリル酸エチル8.6gを少量ずつ20分かけて滴下した。その後3時間攪拌させた後、反応溶液を取り出し、水中で再沈殿させた。得られた沈殿物をろ過、水で洗浄、乾燥することで単量体1を得た。

(重合体4の合成)

環流冷却器、及び攪拌機(パドル翼)を備えた容量300mLのガラス製セパラブルフラスコに、DMFを31.5g仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温して重合反応系とした。次に、攪拌下、80℃に保持された重合反応

系中に、100%AAを25.4g、20%単量体1のDMF溶液を54.4g、10%V-65を14.4g、それぞれ別々のノズルより滴下した。各溶液の滴下時間は、100%AAについては180分間、20%単量体1のDMF溶液については180分間、10%V-65については180分間とした。また、各溶液の滴下速度は一定とし、各溶液の滴下は連続的に行った。滴下終了後、更に60分間、前記反応溶液を80℃に保持（熟成）して重合を終了した。このようにして得られた重合体において、AAの反応率は90%、単量体1の反応率は97%であった。得られた重合体のDMF溶液に48%水酸化ナトリウム水溶液を加えることで重合体を中和した後、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。乾固した重合体を細かく粉碎後、アセトンを用いてDMFを洗浄した後、再度乾燥させた。その後、重合体を水に溶解し、透析膜（MWCO=1kD）を用いて精製させ、エバポレーターで濃縮することで重合体水溶液を回収した。このようにして、固形分濃度16%の重合体水溶液を得た。重合体（重合体4）の重量平均分子量は48,700であった。また、移染防止能は9%であった。

[0092] <実施例5> [単量体（B）：9-ビニルカルバゾール／単量体（A）：アクリル酸]

（重合体5の合成）

環流冷却器、及び攪拌機（パドル翼）を備えた容量300mLのガラス製セパラブルフラスコに、DMFを30.6g仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温して重合反応系とした。次に、攪拌下、80℃に保持された重合反応系中に、100%AAを25.0g、20%9-ビニルカルバゾールDMF溶液を53.6g、10%V-65を14.7g、それぞれ別々のノズルより滴下した。各溶液の滴下時間は、100%AAについては180分間、20%9-ビニルカルバゾールDMF溶液については180分間、10%V-65については180分間とした。また、各溶液の滴下速度は一定とし、各溶液の滴下は連続的に行った。滴下終了後、更に60分間、前記反応溶液を80℃に保持（熟成）して重合を終了した。このようにして得られた重合体

において、AAの反応率は92%、9-ビニルカルbazールの反応率は98%であった。得られた重合体のDMF溶液に48%水酸化ナトリウム水溶液を加えることで重合体を中和した後、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。乾固した重合体を細かく粉碎後、アセトンを用いてDMFを洗浄した後、再度乾燥させた。その後、重合体を水に溶解し、透析膜(MWC O = 1 kD)を用いて精製させ、エバポレーターで濃縮することで重合体水溶液を回収した。このようにして、固形分濃度15%の重合体水溶液を得た。重合体(重合体5)の重量平均分子量は16,600であった。また、移染防止能は26%であった。

[0093] <実施例6> [単量体(B) : ベンゾトリアゾール誘導体 / 単量体(A) : アクリル酸]

(重合体6の合成)

環流冷却器、及び攪拌機(パドル翼)を備えた容量300mLのガラス製セパラブルフラスコに、DMFを31.6g仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温して重合反応系とした。次に、攪拌下、80℃に保持された重合反応系中に、100%AAを20.0g、10%2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールのDMF溶液を85.7g、10%V-65を11.1g、それぞれ別々のノズルより滴下した。各溶液の滴下時間は、100%AAについては180分間、10%2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールのDMF溶液については180分間、10%V-65については180分間とした。また、各溶液の滴下速度は一定とし、各溶液の滴下は連続的に行った。滴下終了後、更に60分間、前記反応溶液を80℃に保持(熟成)して重合を終了した。このようにして得られた重合体において、AAの反応率は81%、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾールの反応率は99%より大きかった。得られた重合体のDMF溶液に48%水酸化ナトリウム水溶液を加えることで重合体を中和し

た後、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。乾固した重合体を細かく粉碎後、アセトンを用いてDMFを洗浄した後、再度乾燥させた。その後、重合体を水に溶解し、透析膜（MWCO＝1 kD）を用いて精製させ、エバポレーターで濃縮することで重合体水溶液を回収した。このようにして、固形分濃度21%の重合体水溶液を得た。重合体（重合体6）の重量平均分子量は14,500であった。また、移染防止能は25%であった。

[0094] <実施例7> [単量体（B）：AGE－ピラゾール誘導体／単量体（A）：アクリル酸]

（単量体2の合成）

アリルグリシジルエーテル（以下、「AGE」とも称する。）のピラゾール誘導体モノマー（AGE－Py）の合成法を以下に述べる。

還流冷却器、攪拌機（パドル翼）を備えた容量200mLのガラス製4つ口フラスコに、純水16.9g、ピラゾール25.3gを仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温した。次に、AGE42.4gを10分かけて添加し、その後、2時間反応させた。得られた単量体に含まれる水をロータリーエバポレーターで留去することによって100%AGE－Pyを得た。

（重合体7の合成）

環流冷却器、及び攪拌機（パドル翼）を備えた容量300mLのガラス製セパラブルフラスコに、DMFを50.2g仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温して重合反応系とした。次に、攪拌下、80℃に保持された重合反応系中に、100%AAを20.0g、50%AGE－PyのDMF溶液を17.1g、10%V－65を11.9g、それぞれ別々のノズルより滴下した。各溶液の滴下時間は、100%AAについては180分間、50%AGE－PyのDMF溶液については180分間、10%V－65については180分間とした。また、各溶液の滴下速度は一定とし、各溶液の滴下は連続的に行った。滴下終了後、更に60分間、前記反応溶液を80℃に保持（熟成）して重合を終了した。このようにして得られた重合体において、AAの反応率は94%、AGE－Pyの反応率は31%であった。得られた重合体

のDMF溶液に48%水酸化ナトリウム水溶液を加えることで重合体を中和した後、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。乾固した重合体を細かく粉砕後、アセトンを用いてDMFを洗浄した後、再度乾燥させた。その後、重合体を水に溶解し、透析膜（MWCO＝1 kD）を用いて精製させ、エバポレーターで濃縮することで重合体水溶液を回収した。このようにして、固形分濃度24%の重合体水溶液を得た。重合体（重合体7）の重量平均分子量は48,600であった。また、移染防止能は24%であった。

[0095] <実施例8> [単量体（B）：スチレン／単量体（A）：アクリル酸]
（重合体8の合成）

環流冷却器、及び攪拌機（パドル翼）を備えた容量300mLのガラス製セパラブルフラスコに、DMFを49.3g仕込み、攪拌しながら80℃まで昇温して重合反応系とした。次に、攪拌下、80℃に保持された重合反応系中に、100%AAを20.0g、50%スチレンのDMF溶液を17.1g、10%V-65を13.2g、それぞれ別々のノズルより滴下した。各溶液の滴下時間は、100%AAについては180分間、50%スチレンについては180分間、10%V-65については180分間とした。また、各溶液の滴下速度は一定とし、各溶液の滴下は連続的に行った。滴下終了後、更に60分間、前記反応溶液を80℃に保持（熟成）して重合を終了した。このようにして得られた重合体において、AAの反応率は57%、スチレンの反応率は90%であった。得られた重合体のDMF溶液に48%水酸化ナトリウム水溶液を加えることで重合体を中和した後、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。乾固した重合体を細かく粉砕後、アセトンを用いてDMFを洗浄した後、再度乾燥させた。その後、重合体を水に溶解し、透析膜（MWCO＝1 kD）を用いて精製させ、エバポレーターで濃縮することで重合体水溶液を回収した。このようにして、固形分濃度13%の重合体水溶液を得た。重合体（重合体8）の重量平均分子量は28,700であった。また、移染防止能は28%であった。

[0096] <実施例9> [単量体（B）：AGEートリメチルアミン誘導体／単量体（

A) : アクリル酸]

(単量体 3 の合成)

AGE のトリメチルアミン誘導体モノマー (AGE-TMA) の合成法を以下に述べる。

還流冷却器、攪拌機 (パドル翼) を備えた容量 1000 mL のガラス製 4 つ口フラスコに、純水 104.9 g、トリメチルアミン塩酸塩 191.1 g を仕込み、攪拌しながら 50℃ まで昇温した。次に、AGE 228.3 g を 120 分かけて添加し、その後、2 時間反応させ、80% AGE-TMA を得た。

(重合体 9 の合成)

環流冷却器、及び攪拌機 (パドル翼) を備えた容量 300 mL のガラス製セパラブルフラスコに、DMF を 75.5 g 仕込み、攪拌しながら 80℃ まで昇温して重合反応系とした。次に、攪拌下、80℃ に保持された重合反応系中に、100% AA を 30.0 g、50% AGE-TMA の DMF 溶液を 25.7 g、10% V-65 を 17.5 g、それぞれ別々のノズルより滴下した。各溶液の滴下時間は、100% AA については 180 分間、50% AGE-TMA の DMF 溶液については 180 分間、10% V-65 については 180 分間とした。また、各溶液の滴下速度は一定とし、各溶液の滴下は連続的に行った。滴下終了後、更に 60 分間、前記反応溶液を 80℃ に保持 (熟成) して重合を終了した。このようにして得られた重合体において、AA の反応率は 91%、AGE-TMA の反応率は 99% より大きかった。得られた重合体の DMF 溶液に 48% 水酸化ナトリウム水溶液を加えることで重合体を中和した後、エバポレーターを用いて溶媒を留去した。乾固した重合体を細かく粉碎後、アセトンを用いて DMF を洗浄した後、再度乾燥させた。その後、重合体を水に溶解し、透析膜 (MWCO = 1 kD) を用いて精製させ、エバポレーターで濃縮することで重合体水溶液を回収した。このようにして、固形分濃度 19% の重合体水溶液を得た。重合体 (重合体 9) の重量平均分子量は 11,600 であった。また、移染防止能は 18% であっ

た。

[0097] <比較例 1>

粉体製品ポリビニルピロリドン（PVP）（株式会社日本触媒社製、商品名：K-30）を用いて、移染防止能を評価した。

[0098] [表1]

	重合体	単量体の仕上がり組成（質量％）		移染防止能
		親水性単量体	染料親和性単量体	
実施例 1	重合体 1	67	33	33%
実施例 2	重合体 2	47	53	35%
実施例 3	重合体 3	70	30	5%
実施例 4	重合体 4	69	31	9%
実施例 5	重合体 5	69	31	26%
実施例 6	重合体 6	65	35	25%
実施例 7	重合体 7	88	12	24%
実施例 8	重合体 8	60	40	28%
実施例 9	重合体 9	68	32	18%
比較例 1	PVP	—	—	0%

[0099] < ΔE^*_{ab} による移染防止能評価（条件 1）>

実施例 1～9 の重合体、比較例 1 の PVP、並びに後述の実施例 10～24 で合成した重合体及び化合物について、上記<移染防止能評価>と同様に得た評価後布の、評価前の白色綿布に対する下記式 ΔE^*_{ab} を色差計で測定し移染防止能を評価した。結果を表 2 に示す。 ΔE^*_{ab} は、値が小さいほど評価前の白布からの色差が小さく、色の染まりを抑えられている、すなわち移染防止能が高いことを示している。

[0100] [数2]

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

[0101] < ΔE^*_{ab} による移染防止能評価（条件 2）>

以下の方法により、より移染の起きやすい条件での移染防止能の測定を行った。移染防止能の評価においては、まず、液体洗剤配合物、及び 5.0%

重合体水溶液を調製した。液体洗剤配合物としては、25%ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液（製品名：エマール20C、花王製）11.0gと、ポリオキシエチレンラウリルエーテル（製品名：エマルゲン108、花王製）2.8gと、16%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液（製品名：ネオペレックスG-15、花王製）17.2gと、プロピレングリコール3gと、オレイン酸ナトリウム1.2gと、エタノール1gとに純水を加えて50.0gとした後、攪拌することにより調製したものを使用した。上記5.0%重合体水溶液は、後述の実施例で合成された重合体及び比較例の重合体を適量の水で希釈して固形分濃度5.0質量%に調整したものをを用いた。

移染防止能評価には、大栄科学精器製作所製ラウンダーメーター（L-20Z）を用いた。ラウンダーメーターの500mlポットに、50ppm硬度水（Ca/Mg=3/1）250gを入れ、調製した液体洗剤組成物0.5gと5.0%重合体水溶液0.5gとを加えて評価用水溶液を調製し、40℃に調温した。評価用水溶液に5cm×5cmの綿布（Test fabrics社製、商品名：Style 460-6）1.0gと5cm×5cmのEMPA 277（SWISSATEST社製）6.4gと5cm×5cmのEMPA 496（SWISSATEST社製）3.6gを加え、ラウンダーメーターで30分間攪拌を行った。その後、得られた綿布を50ppm硬度水250gにてラウンダーメーターで5分間すすぎを行った後一晩風乾させることで評価後布を得た。この工程で得られた評価後布の評価前の白色綿布に対する ΔE^*_{ab} を色差計で測定し、重合体の移染防止能を評価した。

[0102] <実施例10>

（重合体10の合成）

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として2-プロパノール20.0部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数23モル、新中村化学製の商品名「M-230G」）55.7部、ベンジルメタクリレート23.9部、

重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)
(和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」) 0.461部を仕込んだ。
攪拌下、反応容器内を500 mL/分で30分間窒素置換した後、70℃
に昇温し、5時間引き続いて70℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。
途中、2時間30分、3時間、3時間30分、4時間経過時において2,
2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)(和光
純薬工業株式会社製の商品名「V-70」) 0.572部ずつを添加した。
重合反応完結後に室温まで冷却し、重量平均分子量(Mw) 9500の重合
体(重合体10)の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で10倍
に希釈することで重合体10の水溶液を得た。得られた重合体10について
、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表2に示す。

[0103] <実施例11>

(重合体11の合成)

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として2
-プロパノール50.0部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリ
レート(エチレングリコールの平均付加モル数23モル、新中村化学製の商
品名「M-230G」) 34.8部、4-メタクリロイルアミノアゾベンゼ
ン14.9部、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバ
レロニトリル)(和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」) 0.21
8部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を500 mL/分で30分間窒素置換
した後、70℃に昇温し、5時間引き続いて70℃に温度を維持し、重合反
応を完結させた。途中、2時間30分、3時間、4時間経過時において2,
2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)(和光
純薬工業株式会社製の商品名「V-70」) 0.270部ずつを添加した。
重合反応完結後に室温まで冷却し、重量平均分子量(Mw) 26000の重
合体11の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で10倍に希釈す
ることで重合体11の水溶液を得た。得られた重合体11について、上述の
とおり測定した ΔE^*_{ab} を表2に示す。

[0104] <実施例 1 2>

(重合体 1 2 の合成)

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として 2-ブタノン 50.0 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数 23 モル、新中村化学製の商品名「M-230G」）44.9 部、9-ビニルカルバゾール 4.98 部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」）0.164 部、連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.140 部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を 500 mL / 分で 30 分間窒素置換した後、70℃に昇温し、6 時間引き続いて 70℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。途中、4 時間経過時において 2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-70」）0.204 部を添加した。重合反応完結後に室温まで冷却し、重量平均分子量（Mw）26000 の重合体 1 2 の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で 10 倍に希釈することで重合体 1 2 の水溶液を得た。得られた重合体 1 2 について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表 2 に示す。

[0105] <実施例 1 3>

(重合体 1 3 の合成)

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒としてトルエン 50.0 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数 23 モル、新中村化学製の商品名「M-230G」）44.9 部、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール 4.99 部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」）0.138 部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を 500 mL / 分で 30 分間窒素置換した後、70℃に昇温し、4 時間引き続いて 70℃に温度を維持し、重合反応を完結させ

た。途中、2時間30分、3時間経過時において2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製の商品名「V-70」) 0.180部ずつを添加した。重合反応完結後に室温まで冷却し、重量平均分子量(Mw) 82800の重合体13の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で10倍に希釈することで重合体13の水溶液を得た。得られた重合体13について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表2に示す。

[0106] <実施例14>

(重合体14の合成)

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として2-プロパノール20.0部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレングリコールの平均付加モル数23モル、新中村化学製の商品名「M-230G」) 55.5部、スチレン23.8部、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」) 0.691部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を500mL/分で30分間窒素置換した後、70℃に昇温し、5時間引き続いて70℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。途中、2時間30分、3時間、3時間30分、4時間経過時において2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製の商品名「V-70」) 0.858部ずつを添加した。重合反応完結後に室温まで冷却し、重量平均分子量(Mw) 14000の重合体14の溶液を得た。エバポレーターで溶媒及び未反応スチレンを除き、水で10倍に希釈することで重合体14の水溶液を得た。得られた重合体14について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表2に示す。

[0107] <実施例15>

(重合体15の合成)

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として2-プロパノール50.0部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリ

レート（エチレングリコールの平均付加モル数 2.3 モル、新中村化学製の商品名「M-230G」）44.9 部、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート 4.98 部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」）0.155 部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を 500 mL / 分で 30 分間窒素置換した後、70℃に昇温し、4 時間引き続いて 70℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。途中、2 時間 30 分、3 時間経過時において 2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-70」）0.193 部ずつを添加した。重合反応完結後に室温まで冷却し、重量平均分子量（Mw）96200 の重合体 15 の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で 10 倍に希釈することで重合体 15 の水溶液を得た。得られた重合体 15 について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表 2 に示す。

[0108] <実施例 16>

（重合体 16 の合成）

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として 2-プロパノール 50.0 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数 2.3 モル、新中村化学製の商品名「M-230G」）44.9 部、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート 4.98 部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」）0.152 部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を 500 mL / 分で 30 分間窒素置換した後、70℃に昇温し、4 時間引き続いて 70℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。途中、2 時間 30 分、3 時間経過時において 2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-70」）0.189 部ずつを添加した。重合反応完結後に室温まで冷却し、重量平均分子量（Mw）70300 の重合体 16 の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、

水で10倍に希釈することで重合体16の水溶液を得た。得られた重合体16について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表2に示す。

[0109] <実施例17>

(重合体17の合成)

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒としてイオン交換水89.9部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数23モル、新中村化学製の商品名「M-230G」）4.93部、1-ビニルイミダゾール4.93部、重合開始剤として2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-50」）0.136部、連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.106部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を500mL/分で30分間窒素置換した後、70℃に昇温し、5時間引き続いて70℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。重合反応完結後に室温まで冷却し、重量平均分子量（Mw）12700の重合体17の水溶液を得た。得られた重合体17について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表2に示す。

[0110] <実施例18>

(化合物1の合成)

還流冷却器、攪拌機（パドル翼）を備えた容量100mLのガラス製4つ口フラスコに、純水6.8g、イミダゾール6.8gを仕込み、攪拌しながら60℃まで昇温した。次に、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセケムテックス株式会社製、商品名：デナコール EX-830、1,26-ビス（グリシジルオキシ）-3,6,9,12,15,18,21,24-オクタオキサヘキサコサン）26.3gを60分かけて添加し、その後、4時間反応させた。このようにして化合物（1）を得た。得られた化合物（1）について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表2に示す。化合物1は、式（E2）において、Yがイミダゾール基（式（1-3）において未置換のもの）であり、r2が8の化合物に対応する。

[0111] <実施例 19>

(化合物 2 の合成)

還流冷却器、攪拌機（パドル翼）を備えた容量 100 mL のガラス製 4 つ口フラスコに、純水 6.8 g、イミダゾール 6.8 g を仕込み、攪拌しながら 60℃ まで昇温した。次に、フェノールポリエチレングリコールグリシジルエーテル（ナガセケムテックス株式会社製、デナコール EX-145、1-フェノキシ-14-（オキシラニルメトキシ）-3,6,9,12-テトラオキサテトラデカン）37.0 g を 60 分かけて添加し、その後、4 時間反応させた。このようにして化合物 2 を得た。得られた化合物 2 について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表 2 に示す。化合物 2 は、式 (E 2) において、Y がイミダゾール基（式 (1-3) において未置換のもの）であり、 r_1 が 5 の化合物に対応する。

[0112] <実施例 20>

(化合物 3 の合成)

還流冷却器、攪拌機（パドル翼）を備えた容量 100 mL のガラス製 4 つ口フラスコに、純水 6.8 g、ピラゾール 6.8 g を仕込み、攪拌しながら 60℃ まで昇温した。次に、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール EX-830）26.8 g を 60 分かけて添加し、その後、4 時間反応させた。このようにして化合物 3 を得た。得られた化合物 3 について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表 2 に示す。化合物 3 は、式 (E 2) において、Y がピラゾール基（式 (1-4) において未置換のもの）であり、 r_2 が 8 の化合物に対応する。

[0113] <実施例 21>

(化合物 4 の合成)

温度計、攪拌機、原料導入管及び窒素導入管を備えた SUS 製オートクレーブ反応容器に、N-（2-ヒドロキシエチル）ピロリドン（以下 HEP と称することがある。）374.6 g（2.9 mol）、反応触媒として水酸化ナトリウム 0.33 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素

雰囲気下で120℃まで加熱した。そして安全圧下で $120 \pm 5^\circ\text{C}$ を保持したままエチレンオキシド1281.8g (29.0mol)を3.5時間かけて反応器内に導入し、導入後さらに2時間その温度を保持した。最後に、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、室温まで冷却した。こうして、HEPに平均10モルのエチレンオキシドが付加したポリアルキレングリコール含有化合物(a)を得た。温度計、攪拌機、原料導入管及び窒素導入管を備えたSUS製オートクレーブ反応容器に、ポリアルキレングリコール含有化合物(a)600g (1.1mol)を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で120℃まで加熱した。そして安全圧下で $120 \pm 5^\circ\text{C}$ を保持したままエチレンオキシド195.1g (4.4mol)を2.5時間かけて反応器内に導入し、導入後さらに1.5時間その温度を保持した。最後に、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、室温まで冷却した。こうして、HEPに平均14.2molのエチレンオキシドが付加したポリアルキレングリコール含有化合物(b)を得た。さらに、温度計、攪拌機、原料導入管及び窒素導入管を備えたSUS製オートクレーブ反応容器に、上記で製造したポリアルキレングリコール含有化合物(b)780.7g (1.1mol)を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で120℃まで加熱した。そして安全圧下で $120 \pm 5^\circ\text{C}$ を保持したままエチレンオキシド284.2g (6.5mol)を5.3時間かけて反応器内に導入し、導入後さらに4.2時間その温度を保持した。最後に、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、室温まで冷却した。こうして、HEPに平均20.4molのエチレンオキシドが付加した化合物4を得た。得られた化合物4について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表2に示す。

[0114] <実施例22>

(化合物5の合成)

温度計、還流管及び窒素導入管を備えたガラス製四つ口ナスフラスコ反応容器に、化合物4を2.25g (2.2mmol)、反応触媒として水酸化ナトリウム0.13g (3.2mmol)、攪拌子を仕込み、マグネティッ

クスターラーで攪拌下、反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気化で80℃まで加熱した。常圧下で80℃を保持したまま1-ラウリルクロライド0.60g(2.9mmol)を反応容器内に一括で加えた後、さらに窒素雰囲気下で7.5時間その温度を保持した。その後、反応溶液を室温になるまで放冷し、イオン交換水を加えてよく攪拌した。この分散溶液を、分液漏斗に移した後、n-ヘキサンで洗浄し、下相を抜き取ることで水相を回収した。この洗浄操作を3回繰り返した。回収した水相の溶媒をエバポレーションによって留去した。残存物にアセトニトリルを加え、不溶物を遠心分離によって分離した。遠心分離後の上澄み液を回収し、エバポレーションによってアセトニトリルを留去した。このようにして、化合物5を得た。得られた化合物5について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表2に示す。

[0115] <実施例23>

(化合物6の合成)

フェノールのエチレンオキシド付加体(エチレンオキシドの平均付加モル数20mol)を化合物6とした。化合物6について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表2に示す。

[0116] <実施例24>

(重合体18)

温度計、攪拌機、滴下ロート、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒としてイオン交換水50.1部を仕込み、攪拌下、反応容器内を500mL/分で30分間窒素置換した後、85℃に昇温し、イオン交換水で60%に希釈したメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレングリコールの平均付加モル数23モル、新中村化学製の商品名「M-230G」)の水溶液24.1部を2時間40分、N-ビニルピロリドン14.4部を2時間40分、重合開始剤としてイオン交換水で10%に希釈した2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩(和光純薬工業株式会社製の商品名「V-50」)の水溶液11.4部を3時間10分それぞれ別々に同時に滴下し、重合開始から3時間10分間引き続いて85

℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。重合反応完結後に室温まで冷却し、重量平均分子量（ M_w ）17600の重合体18の溶液を得た。得られた重合体18について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表2に示す。

[0117] [表2]

	重合体	単量体の仕上がり組成（質量比）		ΔE^*_{ab} （条件1）	ΔE^*_{ab} （条件2）
		親水性単量体	染料親和性単量体		
実施例1	重合体1	67	33	3.1	—
実施例2	重合体2	47	53	3.0	—
実施例3	重合体3	70	30	4.1	—
実施例4	重合体4	69	31	3.9	—
実施例5	重合体5	69	31	3.2	—
実施例6	重合体6	65	35	3.4	—
実施例7	重合体7	88	12	3.2	—
実施例8	重合体8	60	40	3.1	—
実施例9	重合体9	68	32	3.4	—
実施例10	重合体10	70	30	3.3	—
実施例11	重合体11	72	28	3.2	—
実施例12	重合体12	89	11	3.1	—
実施例13	重合体13	89	11	3.2	—
実施例14	重合体14	73	27	3.3	—
実施例15	重合体15	89	11	3.0	—
実施例16	重合体16	89	11	3.4	—
実施例17	重合体17	51	49	2.8	—
実施例18	化合物1	—	—	3.8	—
実施例19	化合物2	—	—	3.7	—
実施例20	化合物3	—	—	3.4	—
実施例21	化合物4	—	—	3.6	—
実施例22	化合物5	—	—	3.2	—
実施例23	化合物6	—	—	3.4	—
実施例24	重合体18	50	50	—	4.6
比較例1	PVP	—	—	4.2	5.3

[0118] <実施例25>

(単量体4の合成)

攪拌用スターラーチップを入れた4つ口フラスコに4-ヒドロキシインドール（東京化成製）を10.0部、テトラヒドロフランを66.6部、トリエチルアミンを11.3部仕込み、攪拌して均一な溶液にした。その後、溶液を氷浴で冷却しながらメタクリル酸クロライド12.1部を内温25℃以下で20分かけて滴下した。滴下終了後2時間熟成したのち、反応溶液に水を加えて反応を停止した。反応溶液に酢酸エチル400部を加えて分液ロートで抽出操作をし、有機層を0.5M水酸化ナトリウム水溶液および水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾紙を用いて濾過したのち、エバポレーターを用いて溶媒を留去することで、単量体4を得た。

（重合体19の合成）

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として2-プロパノール49.9部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数23モル、新中村化学製の商品名「M-230G」）44.8部、単量体4を4.97部、重合開始剤として2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」）0.198部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を窒素置換した後、70℃に昇温し、温度を4時間維持した。一度、室温まで冷却し、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」）0.198部を容器内に添加したのち、再度70℃に昇温して温度を4時間維持した。室温まで冷却し、重量平均分子量（M_w）49800の重合体19の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で10倍に希釈することで重合体19の水溶液を得た。

[0119] <実施例26>

（重合体20の合成）

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として2-プロパノール49.9部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数23モル、新中村化学製の商

品名「M-230G」) 47.3部、メタクリル酸11-[4-(4-ブチルフェニルアゾ)フェノキシ]ウンデシル(東京化成製)を2.49部、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」)0.125部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を窒素置換した後、70℃に昇温し、温度を4時間維持した。一度、室温まで冷却し、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」)0.125部を容器内に添加したのち、再度70℃に昇温し温度を4時間維持した。室温まで冷却し、重量平均分子量(M_w)53900の重合体20の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で10倍に希釈後、不溶分をろ紙でろ過することで重合体20の水溶液を得た。

[0120] <実施例27>

(単量体5(N,N-ジメチルーアミノ-1,4-フェニレン(メタ)アクリルアミド)の合成)

攪拌用スターラーチップを入れた4つ口フラスコにN,N-ジメチルー1,4-フェニレンジアミンを10.2部、テトラヒドロフランを66.5部、トリエチルアミンを11.3部仕込み、攪拌して均一な溶液にした。その後、溶液を氷浴で冷却しながらメタクリル酸クロライド12.1部を内温25℃以下で20分かけて滴下した。滴下終了後2時間熟成したのち、反応溶液に水を加えて反応停止した。反応溶液にジエチルエーテル320部を加えて分液ロートで抽出操作をし、有機層を0.5M水酸化ナトリウム水溶液および水で洗浄した。その後、有機層から析出してきた結晶を回収し、真空乾燥することで、単量体5を得た。

(重合体21の合成)

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として2-プロパノール49.9部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレングリコールの平均付加モル数23モル、新中村化学製の商品名「M-230G」)44.8部、単量体5を4.99部、重合開始剤と

して2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」) 0.159部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を窒素置換した後、70℃に昇温し、温度を4時間維持した。一度、室温まで冷却し、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」) 0.159部を容器内に添加したのち、再度70℃に昇温し温度を4時間維持した。室温まで冷却し、重量平均分子量(M_w) 38500重合体21の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で10倍に希釈することで重合体21の水溶液を得た。

[0121] <ΔE*_{ab}による移染防止能評価(条件3)>

以下の方法により、より移染の起きやすい条件での移染防止能の測定を行った。移染防止能の評価においては、まず、液体洗剤配合物、及び5.0%重合体水溶液を調製した。液体洗剤配合物としては、25%ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム水溶液(製品名:エマール20C、花王製) 11.0gと、ポリオキシエチレンラウリルエーテル(製品名:エマルゲン108、花王製) 2.8gと、16%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(製品名:ネオペレックスG-15、花王製) 17.2gと、プロピレングリコール3gと、オレイン酸ナトリウム1.2gと、エタノール1gとに純水を加えて50.0gとした後、攪拌することにより調製したものを使用した。上記5.0%重合体水溶液は、後述の実施例で合成された重合体及び比較例の重合体を適量の水で希釈して固形分濃度5.0質量%に調整したものを用いた。

移染防止能評価には、大栄科学精器製作所製ラウンダーメーター(商品名:L-20Z)を用いた。ラウンダーメーターの500mlポットに、50ppm硬度水(Ca/Mg=3/1) 250gを入れ、調製した液体洗剤組成物0.5gと5.0%重合体水溶液0.5gとを加えて評価用水溶液を調製し、40℃に調温した。評価用水溶液に5cm×5cmのナイロン布(商品名:ナイロンタフタ N50、東レ製) 1.0gと5cm×5cmのEM

PA277 (SWISSATEST社製) 6.4 gと5 cm×5 cmのEMPA496 (SWISSATEST社製) 3.6 gを加え、ラウンダーメーターで30分間攪拌を行った。その後、得られた綿布を50 ppm硬度水250 gにてラウンダーメーターで5分間すすぎを行った後一晩風乾させることで評価後布を得た。この工程で得られた評価後布の評価前の白色綿布に対する ΔE^*_{ab} を色差計で測定し、重合体の移染防止能を評価した。

実施例25～27及び比較例1について、条件3で測定した ΔE^*_{ab} を表3に示す。

[0122] [表3]

	重合体	単量体の仕上がり組成 (質量比)		ΔE^*_{ab} 条件3
		親水性単量体	染料親和性単量体	
実施例25	重合体19	90	10	5.5
実施例26	重合体20	95	5	5.6
実施例27	重合体21	91	9	4.7
比較例1	PVP	—	—	5.8

[0123] <実施例28>

単量体6 (1-ナフチルメチル (メタ) アクリレート) の合成

攪拌用スターラーチップを入れた3つ口フラスコに1-ヒドロキシメチルナフタレン (東京化成工業製) を16.1部、テトラヒドロフランを55.0部、トリエチルアミンを17.1部仕込み、攪拌して均一な溶液にした。その後、溶液を氷浴で冷却しながらメタクリル酸クロライド11.8部を内温5～20℃で20分かけて滴下した。滴下終了後1時間室温で熟成したのち、反応溶液に水を加えて反応を停止した。反応溶液にジエチルエーテル250部を加えて分液ロートで抽出操作をし、有機層を0.5 M水酸化ナトリウム水溶液、0.5 M塩酸および水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾紙を用いて濾過したのち、エバポレーターを用いて溶媒を留去することで、単量体6を得た。

(重合体22の合成)

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として2

ープロパノール 50.0 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数 23 モル、新中村化学製の商品名「M-230G」） 44.8 部、単量体 6 を 4.95 部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」） 0.150 部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を窒素置換した後、70℃に昇温し、温度を 4 時間維持した。一度、室温まで冷却し、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」） 0.150 部を容器内に添加したのち、再度 70℃に昇温して温度を 4 時間維持した。室温まで冷却し、重量平均分子量（Mw）46100 の重合体 22 の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で 10 倍に希釈することで重合体 22 の水溶液を得た。得られた重合体 22 について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表 4 に示す。

[0124] <実施例 29>

単量体 7（9-アントリルメチルメタクリレート）の合成

攪拌用スターラーチップを入れた 3 口フラスコに 9-アントラセンメタノール（東京化成工業製）を 13.9 部、テトラヒドロフランを 67.2 部、トリエチルアミンを 11.2 部仕込み、攪拌して懸濁液とした。その後、溶液を氷浴で冷却しながらメタクリル酸クロライド 7.73 部を内温 5~20℃で 20 分かけて滴下した。滴下終了後 1 時間室温で熟成したのち、反応溶液に水を加えて反応を停止した。反応溶液にジエチルエーテル 150 部を加えて分液ロートで抽出操作をし、有機層を 0.5 M 水酸化ナトリウム水溶液、0.5 M 塩酸および水で洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、濾紙を用いて濾過したのち、エバポレーターを用いて溶媒を留去することで、単量体 7 を得た。

（重合体 23 の合成）

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として 2-プロパノール 49.6 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリ

レート（エチレングリコールの平均付加モル数 2.3 モル、新中村化学製の商品名「M-230G」）44.8 部、単量体 7 を 4.92 部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」）0.140 部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を窒素置換した後、70℃に昇温し、温度を 4 時間維持した。その後、熟成操作として一度、室温まで冷却し、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」）0.140 部を容器内に添加したのち、再度 70℃に昇温し温度を 4 時間維持した。この熟成操作を計 2 回実施し、室温まで冷却し、重量平均分子量（ M_w ）35400 の重合体 23 の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で 10 倍に希釈することで重合体 23 の水溶液を得た。得られた重合体 23 について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表 4 に示す。

[0125] <実施例 30>（重合体 24 の合成）

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として 2-プロパノール 49.6 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数 2.3 モル、新中村化学製の商品名「M-230G」）44.5 部、アセナフチレン（東京化成工業株式会社製）を 4.95 部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」）0.184 部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を窒素置換した後、70℃に昇温し、温度を 4 時間維持した。その後、熟成操作として一度、室温まで冷却し、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」）0.184 部を容器内に添加したのち、再度 70℃に昇温し温度を 4 時間維持した。この熟成操作を計 4 回実施し、室温まで冷却し、重量平均分子量（ M_w ）11300 の重合体 24 の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で 10 倍に希釈することで重合体 24 の水溶液を得た。得られた重合体 24 について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表 4 に示す。

[0126] <実施例 3 1>

単量体 8 (N-シアノー-N'-メタクリロイルグアニジン)

攪拌用スターラーチップを入れた 3 つ口フラスコにジシアンジアミド (東京化成工業製) を 12.2 部、アセトン を 28.1 部、水 を 35.5 部、水酸化ナトリウム を 12.9 部仕込み、氷浴で冷却した。その後、内温 5 ~ 20 °C に保ち、激しく攪拌しながらメタクリル酸クロライド 11.3 部を 20 分かけて滴下した。滴下終了後 1 時間室温で熟成したのち、反応溶液に水を加えて均一溶液にした。冷却しながら酢酸を加えて中和し、生成する白色結晶を濾過して回収した。これをアセトンに溶解させたのち、-20 °C に冷却して再結晶を行った。生成した結晶を濾過することで、単量体 8 を得た。

(重合体 25 の合成)

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として 2-プロパノール 74.7 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート (エチレングリコールの平均付加モル数 23 モル、新中村化学製の商品名「M-230G」) 22.3 部、アセナフチレン (東京化成工業株式会社製) を 2.48 部、重合開始剤として 2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」) 0.100 部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を窒素置換した後、70 °C に昇温し、温度を 4 時間維持した。その後、熟成操作として一度、室温まで冷却し、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」) 0.100 部を容器内に添加したのち、再度 70 °C に昇温し温度を 4 時間維持した。この熟成操作を計 5 回実施し、室温まで冷却し、重量平均分子量 (Mw) 8300 の重合体 25 の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で 10 倍に希釈することで重合体 25 の水溶液を得た。得られた重合体 25 について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表 4 に示す。

[0127] <実施例 3 2> (重合体 26 の合成)

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として 2

ープロパノール 49.9 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数 23 モル、新中村化学製の商品名「M-230G」） 44.9 部、1-（3-スルホプロピル）-2-ビニルピリジニウムヒドロキシド分子内塩（東京化成工業株式会社製）を 4.98 部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-50」） 0.178 部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を窒素置換した後、70℃に昇温し、温度を 4 時間維持した。その後、熟成操作として一度、室温まで冷却し、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-50」） 0.178 部を容器内に添加したのち、再度 70℃に昇温し温度を 4 時間維持した。室温まで冷却し、重量平均分子量（ M_w ） 191600 の重合体 26 の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で 10 倍に希釈することで重合体 26 の水溶液を得た。得られた重合体 26 について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表 4 に示す。

[0128] <実施例 33>（重合体 27 の合成）

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として 2-プロパノール 50.0 部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数 9 モル、新中村化学製の商品名「M-90G」） 44.7 部、ベンジルメタクリレート（東京化成工業株式会社製）を 5.04 部、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「V-65」） 0.271 部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を窒素置換した後、70℃に昇温し、温度を 4 時間維持した。室温まで冷却し、重量平均分子量（ M_w ） 9300 の重合体 27 の溶液を得た。なお、重合体 27 の多分散度は、2.42 であった。エバポレーターで溶媒を除き、水で 10 倍に希釈することで重合体 27 の水溶液を得た。得られた重合体 27 について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表 4 に示す。

[0129] <実施例 34>（重合体 28 の合成）

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として２－プロパノール４４．０部、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数４５モル、新中村化学製の商品名「Ｍ－４５０Ｇ」）５０．８部、ベンジルメタクリレート（東京化成工業株式会社製）を５．００部、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「Ｖ－６５」）０．１００部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を窒素置換した後、７０℃に昇温し、温度を４時間維持した。室温まで冷却し、重量平均分子量（ M_w ）６６３００の重合体２８の溶液を得た。エバポレーターで溶媒を除き、水で１０倍に希釈することで重合体２８の水溶液を得た。得られた重合体２８について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表４に示す。

[0130] ＜実施例３５＞（重合体２９の合成）

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、溶媒として２－プロパノール６７．９部および水１６．９部、２－アクリルアミド－２－メチルー１－プロパンスルホン酸１０．４部、ベンジルメタクリレート（東京化成工業株式会社製）を４．４７部、重合開始剤として２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「Ｖ－６５」）０．１８６部を仕込んだ。攪拌下、反応容器内を窒素置換した後、７０℃に昇温し、温度を４時間維持した。その後、熟成操作として一度、室温まで冷却し、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（和光純薬工業株式会社製の商品名「Ｖ－６５」）０．１８６部を容器内に添加したのち、再度７０℃に昇温し温度を４時間維持し、室温まで冷却した。エバポレーターで溶媒を除き、水で１０倍に希釈することで重合体２９の水溶液を得たのち、水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ７に中和することにより、重量平均分子量（ M_w ）３８００の重合体２９の水溶液を得た。得られた重合体２９について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表４に示す。

[0131] ＜実施例３６＞（重合体３０の合成）

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、メトキシポリ

エチレングリコールモノメタクリレート（エチレングリコールの平均付加モル数9モル、新中村化学製の商品名「M-90G」）57.4部、連鎖移動剤として4-[(2-カルボキシエチルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]-4-シアノペンタン酸（富士フィルム和光純薬製）0.355部、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（富士フィルム和光純薬製）の1%エタノール溶液を4.75部、エタノールを37.5部仕込み、攪拌して均一な溶液にしたのち、溶液中に窒素を5分間バブリングした。その後、溶液を攪拌しながら60℃まで昇温し、温度を10時間維持したのち室温へ戻した、中間体1の溶液を得た。

温度計、攪拌機、還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、上記方法で得た中間体1の溶液（固形分58%）を73.7部、ベンジルメタクリレート（富士フィルム和光純薬製）の1%エタノール溶液を3.52部、エタノールを19.0部仕込み、攪拌して均一な溶液にしたのち、溶液中に窒素を5分間バブリングした。その後、溶液を攪拌しながら70℃まで昇温して温度を14時間維持したのち室温へ戻し、重合体30のエタノール溶液を得た。得られた重合体にアセトンおよび水を加え、エバポレーターを用いてエタノール及びアセトンを留去することで重合体30の水溶液を得たのち、水酸化ナトリウム水溶液でpH7に中和することにより、重量平均分子量（Mw）46200の重合体30の水溶液を得た。なお、重合体30の多分散度は、1.33であった。得られた重合体30について、上述のとおり測定した ΔE^*_{ab} を表4に示す。

[0132]

[表4]

	重合体	単量体の仕上がり組成（質量比）		ΔE^*_{ab} 条件3
		親水性単量体	染料親和性 単量体	
実施例28	重合体22	89.6	10.4	4.0
実施例29	重合体23	89.5	10.5	4.1
実施例30	重合体24	89.3	10.7	5.2
実施例31	重合体25	89.2	10.8	4.8
実施例32	重合体26	90.1	9.9	5.0
実施例33	重合体27	89.4	10.6	4.4
実施例34	重合体28	89.7	10.3	5.0
実施例35	重合体29	69.3	30.7	5.1
実施例36	重合体30	91.5	8.5	4.5

[0133] 表5に重合体1～30の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）及び多分散度（Mw/Mn）をまとめる。

[0134]

[表5]

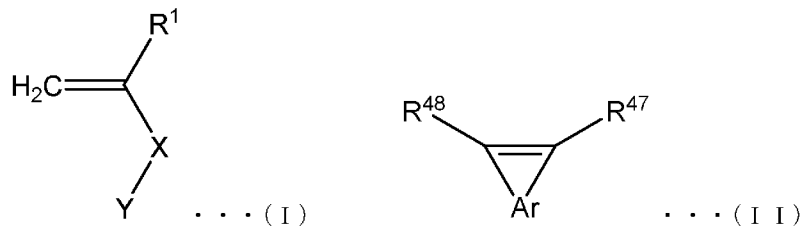
重合体	Mw/Mn	Mw	Mn
1	3. 29	16600	5040
2	3. 38	12100	3580
3	3. 02	22000	7290
4	5. 02	48700	9700
5	2. 86	16600	5800
6	3. 14	14500	4620
7	6. 11	48600	7960
8	5. 57	28700	5150
9	2. 64	11600	4390
10	1. 58	9500	6010
11	1. 85	26000	14030
12	1. 70	26000	15270
13	2. 73	82800	30300
14	1. 58	14000	8840
15	3. 10	96200	31080
16	2. 69	70300	26160
17	1. 79	12700	7090
18	2. 25	17600	7810
19	2. 21	49800	22580
20	2. 22	53900	24270
21	1. 93	38500	19940
22	8. 47	46100	5440
23	6. 09	35400	5810
24	3. 79	11300	2980
25	3. 71	8300	2240
26	11. 48	191600	16690
27	2. 42	9300	3850
28	9. 71	66300	6830
29	1. 96	3800	1940
30	1. 33	46200	34820

請求の範囲

- [請求項1] エチレン性不飽和基及び親水性官能基を含む単量体（A）に由来する構造単位と、エチレン性不飽和基及び染料親和基を含む単量体（B）に由来する構造単位とを有する重合体（I）、
- エチレン性不飽和基、染料親和基及び親水性官能基を含む単量体（C）に由来する構造単位を有する重合体（II）、並びに、
- 染料親和基及び親水性官能基を有する化合物（III）（但し前記重合体（I）及び重合体（II）ではない）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物
- を含む、移染防止剤。
- [請求項2] 前記染料親和基が、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアラルキル基、置換又は未置換のピラゾール基、置換又は未置換の環状アミド基、置換又は未置換のイミダゾール基、置換又は未置換のアゾベンゼン基、置換又は未置換のカルバゾール基、第四級アンモニウム基、置換又は未置換のピペリジン基、置換又は未置換のベンゾトリアゾール基、置換又は未置換のピリジル基、置換又は未置換のピリジニウム基、置換又は未置換のアミジン基、置換又は未置換のピリミジン基、置換又は未置換のピラジン基、置換又は未置換のピリダジン基、置換又は未置換のインドール基、及び置換又は未置換の環状イミド基からなる群から選択される少なくとも一つである、請求項1に記載の移染防止剤。
- [請求項3] 前記親水性官能基は、カルボキシル基及びその塩、スルホン酸基及びその塩、リン酸基及びその塩、アルキレンオキシド基、ポリアルキレンオキシド基、水酸基、並びにアミノ基からなる群から選択される少なくとも一つである、請求項1又は2に記載の移染防止剤。
- [請求項4] 前記重合体（I）を含む請求項1～3のいずれか一項に記載の移染防止剤であって、
- 前記単量体（B）が、下記式（I）で表される化合物又は下記式（

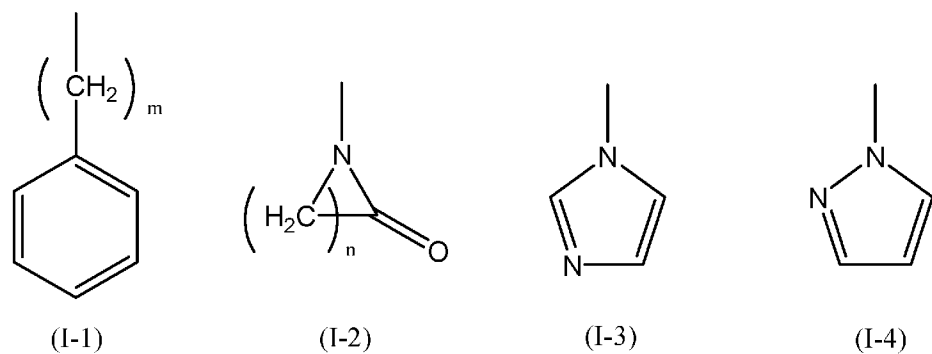
ⅠⅠ) で表される化合物のうち少なくとも 1 種である、移染防止剤。

[化1]

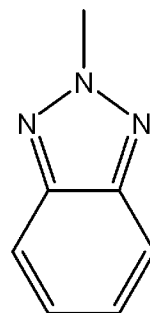
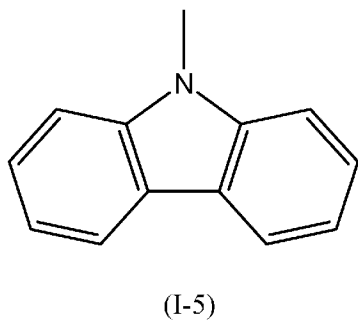


(式 (I) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表し、 X は、共有結合、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^{35}-$ (R^{35} は、炭素数 2～20 個の 2 価の炭化水素基である)、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は水酸基で置換されたベンゼン環を有する炭素数 3～10 の 2 価の基であり、 Y は、以下の式 (I-1)、(I-2)、(I-3)、(I-4)、(I-5)、(I-6)、(I-7)、(I-8)、(I-9)、(I-10)、(I-11)、(I-12)、(I-13)、(I-14)、(I-15) 又は (I-16) で表される官能基であり、

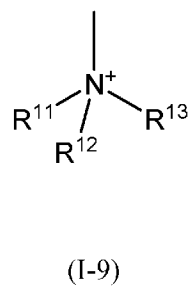
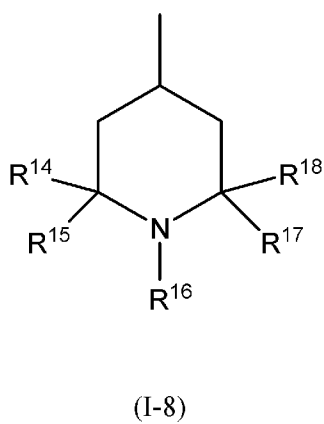
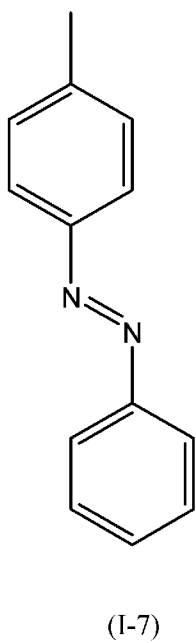
[化2]



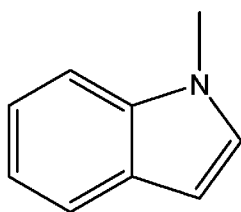
[化3]



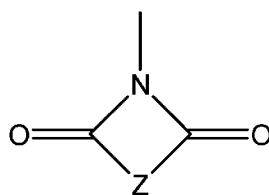
[化4]



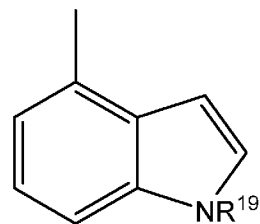
[化5]



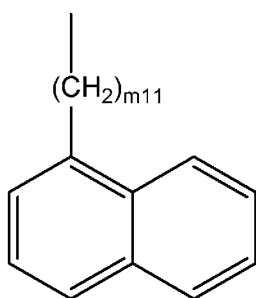
(I-10)



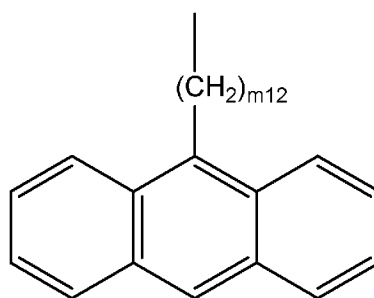
(I-11)



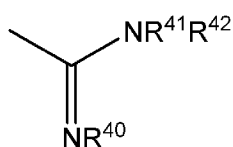
(I-12)



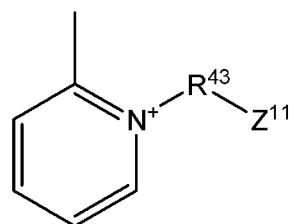
(I-13)



(I-14)



(I-15)



(I-16)

式 (I-1) ~ (I-8)、(I-10) ~ (I-14)、及び (I-16) において、環に含まれる炭素原子に結合した水素原子の一つ以上が置換基により置換されていてもよく、式 (I-1) において m は 0 ~ 5 の整数であり、式 (I-2) において n は、2 ~ 6 の整数であり、式 (I-8)、式 (I-9) 及び式 (I-12) において R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{19} は、それぞれ独立に、1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素基又は水素原子を表し、式 (I-11) において、 Z は、1 ~ 10 個の炭素原子を

有する2価の炭化水素基であり、式(1-13)における m_{11} は0～5の整数であり、式(1-14)における m_{12} は0～5の整数であり、式(1-15)における R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} それぞれ独立に、1～6個の炭素原子を有する炭化水素基、水素原子、又はシアノ基を表し、式(1-16)において、 R^{43} は、炭素数1～6の二価の炭化水素基であり、 Z^{11} は、スルホン酸基及びその塩である。

式(11)中、 A_r は、ナフタレン、又はアントラセンの環に結合する水素原子のうち二つを除いた二価の基であり、当該二価の基は置換されていてもよく、 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6の炭化水素基を表す。)

[請求項5]

前記単量体(B)が、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、スチレン、ベンジル(メタ)アクリレート、N-ビニルカルバゾール、アリルグリシジルエーテル付加ピラゾール、アリルグリシジルエーテル付加トリメチルアミン、2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル(メタ)アクリレート、4-インドール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸1,1-[4-(4-ブチルフェニルアゾ)フェノキシ]ウンデシル、N,N-ジメチル-アミノ-1,4-フェニレン(メタ)アクリルアミド、1-ナフチルメチル(メタ)アクリレート、9-アントリルメチル(メタ)アクリレート、アセナフチレン、N-シアノ-N'-(メタ)アクリロイルグアニジン、及び1-(3-スルホプロピル)-2-ビニルピリジニウムヒドロキシド分子内塩からなる群から選択される単量体の少なくとも一つである、請求項4に記載の移染防止剤。

[請求項6]

前記単量体(A)が、(メタ)アクリル酸、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、マレイン酸及び2-(メタ)アクリルアミ

ドー 2-メチルプロパンスルホン酸又はその塩からなる群から選択される単量体の少なくとも一つである、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の移染防止剤。

[請求項7] エチレン性不飽和基及び親水性官能基を含む単量体（A）に由来する構造単位と、エチレン性不飽和基及び染料親和基を含む単量体（B）に由来する構造単位とを有する重合体（I）、

エチレン性不飽和基、染料親和基及び親水性官能基を含む単量体（C）に由来する構造単位を有する重合体（II）、並びに、

染料親和基及び親水性官能基を有する化合物（III）（但し前記重合体（I）及び重合体（II）ではない）からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含む、洗剤用添加剤。

[請求項8] 前記染料親和基が、置換又は未置換のアリール基、置換又は未置換のアラルキル基、置換又は未置換のピラゾール基、置換又は未置換の環状アミド基、置換又は未置換のイミダゾール基、置換又は未置換のアゾベンゼン基、置換又は未置換のカルバゾール基、第四級アンモニウム基、置換又は未置換のピペリジン基、置換又は未置換のベンゾトリアゾール基、置換又は未置換のピリジル基、置換又は未置換のピリジニウム基、置換又は未置換のアミジン基、置換又は未置換のピリミジン基、置換又は未置換のピラジン基、置換又は未置換のピリダジン基、置換又は未置換のインドール基、及び置換又は未置換の環状イミド基からなる群から選択される少なくとも一つである、請求項 7 に記載の洗剤用添加剤。

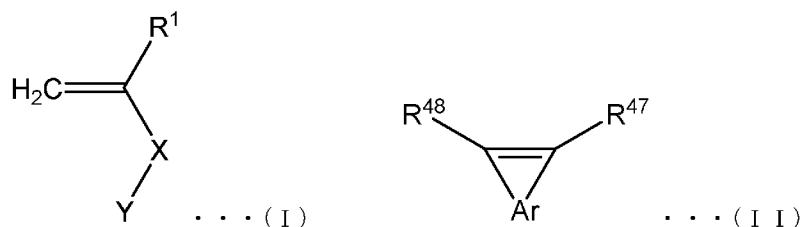
[請求項9] 前記親水性官能基は、カルボキシル基及びその塩、スルホン酸基及びその塩、リン酸基及びその塩、アルキレンオキサイド基、ポリアルキレンオキサイド基、水酸基、並びにアミノ基からなる群から選択される少なくとも一つである、請求項 7 又は 8 に記載の洗剤用添加剤。

[請求項10] 前記重合体（I）を含む請求項 7～9 のいずれか一項に記載の洗剤

用添加剤であって、

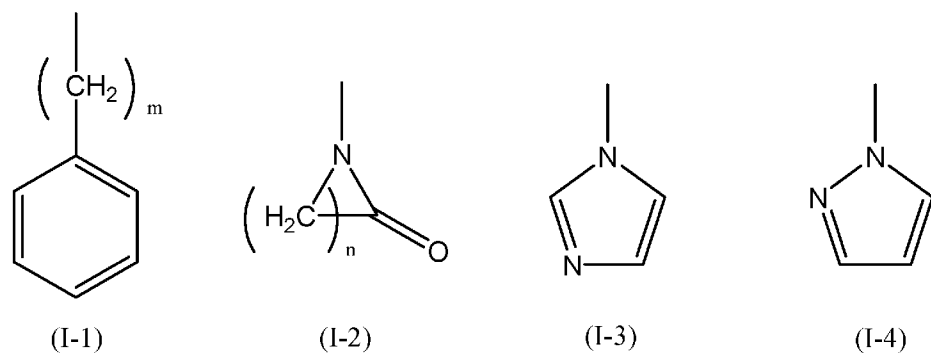
前記単量体 (B) が、下記式 (I) で表される化合物又は下記式 (I I) で表される化合物のうち少なくとも 1 種である、洗剤用添加剤。

[化6]

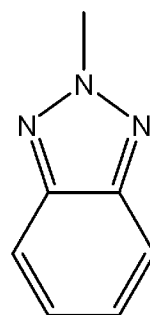
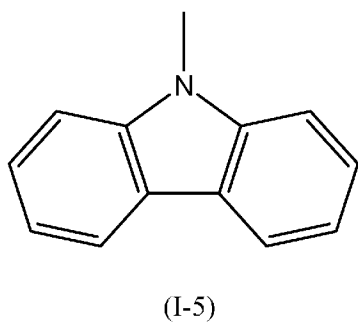


(式 (I) 中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表し、 X は、共有結合、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{R}^{35}-$ (R^{35} は、炭素数 2 ~ 20 個の 2 価の炭化水素基である)、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は水酸基で置換されたベンゼン環を有する炭素数 3 ~ 10 の二価の基であり、 Y は、以下の式 (I-1)、(I-2)、(I-3)、(I-4)、(I-5)、(I-6)、(I-7)、(I-8)、(I-9)、(I-10)、(I-11)、(I-12)、(I-13)、(I-14)、(I-15) 又は (I-16) で表される官能基であり、

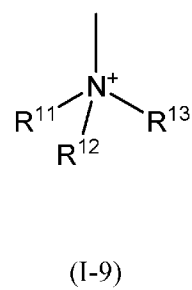
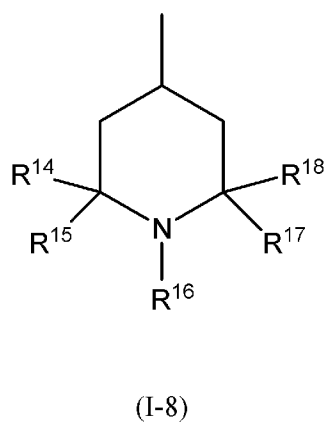
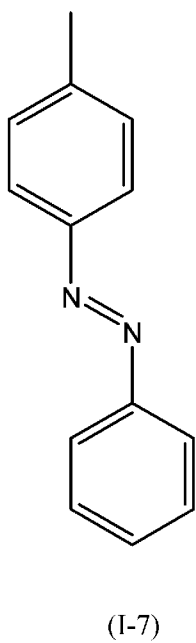
[化7]



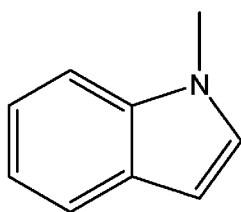
[化8]



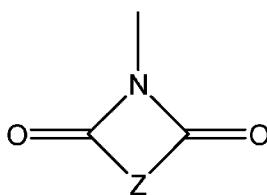
[化9]



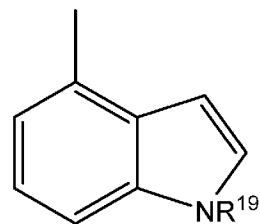
[化10]



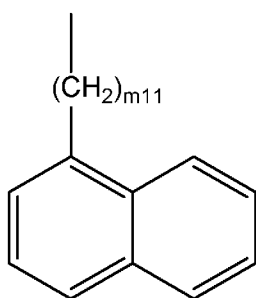
(I-10)



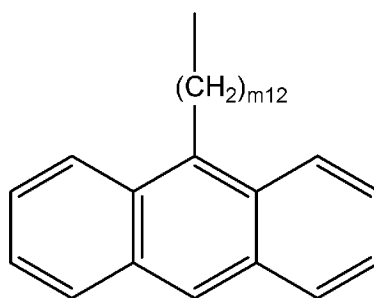
(I-11)



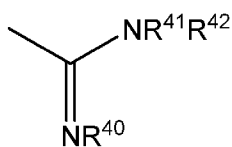
(I-12)



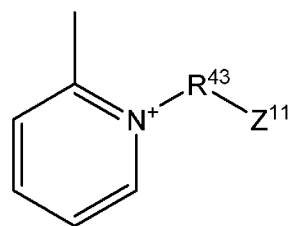
(I-13)



(I-14)



(I-15)



(I-16)

式(1-1)～(1-8)、(1-10)～(1-14)、及び(1-16)において、環に含まれる炭素原子に結合した水素原子の一つ以上が置換基により置換されていてもよく、式(1-1)において m は0～5の整数であり、式(1-2)において n は、2～6の整数であり、式(1-8)及び式(1-9)において R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、及び R^{18} は、それぞれ独立に、1～10個の炭素原子を有する炭化水素基又は水素原子を表し、式(1-11)において、 Z は、1～10個の炭素原子を有する2価の炭化水素

基であり、式 (1-13) における m_{11} は 0～5 の整数であり、式 (1-14) における m_{12} は 0～5 の整数であり、式 (1-15) における R^{40} 、 R^{41} 、及び R^{42} それぞれ独立に、1～6 個の炭素原子を有する炭化水素基、水素原子、又はシアノ基を表し、式 (1-16) において、 R^{43} は、炭素数 1～6 の二価の炭化水素基であり、 Z^{11} は、スルホン酸基及びその塩である。

式 (11) 中、 A_r は、ナフタレン、又はアントラセンの環に結合する水素原子のうち二つを除いた二価の基であり、当該二価の基は置換されていてもよく、 R^{47} 及び R^{48} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～6 の炭化水素基を表す。）

[請求項11] 前記単量体 (B) が、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、スチレン、ベンジル (メタ) アクリレート、N-ビニルカルバゾール、アリルグリシジルエーテル付加ピラゾール、アリルグリシジルエーテル付加トリメチルアミン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル (メタ) アクリレート、2- [2-ヒドロキシ-5- [2- ((メタ) アクリロイルオキシ) エチル] フェニル] -2H-ベンゾトリアゾール、及び1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル (メタ) アクリレート、4-インドール (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸 1, 1- [4- (4-ブチルフェニルアゾ) フェノキシ] ウンデシル、N, N-ジメチル-アミノ-1, 4-フェニレン (メタ) アクリルアミド、1-ナフチルメチル (メタ) アクリレート、9-アントリルメチル (メタ) アクリレート、アセナフチレン、N-シアノ-N'- (メタ) アクリロイルグアニジン、及び1- (3-スルホプロピル) -2-ビニルピリジニウムヒドロキシド分子内塩からなる群から選択される単量体の少なくとも一つである、請求項10に記載の洗剤用添加剤。

[請求項12] 前記単量体 (A) が、(メタ) アクリル酸、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、マレイン酸及び2- (メタ) アクリルアミ

ドー２－メチルプロパンスルホン酸又はその塩からなる群から選択される単量体の少なくとも一つである、請求項 7 ～ 1 1 のいずれか一項に記載の洗剤用添加剤。

[請求項13] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の移染防止剤、又は請求項 7 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の洗剤用添加剤を含む、洗剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/046245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C11D 3/20 (2006.01)i; C11D 3/28 (2006.01)i; C11D 3/37 (2006.01)i; D06M 15/263 (2006.01)i

FI: C11D3/37; C11D3/20; C11D3/28; D06M15/263

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)

C11D3/20; C11D3/28; C11D3/37; D06M15/263

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-535961 A (BASF AG.) 02.12.2003 (2003-12-02) claims, paragraph [0130], etc.	1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11, 13
X	US 2016/0010030 A1 (HENKEL AG & CO. KGAA) 14.01.2016 (2016-01-14) claims, examples	1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11, 13
X	JP 2007-084631 A (DKS CO., LTD.) 05.04.2007 (2007-04-05) claims, examples, etc.	1-5, 7-11, 13
X	JP 08-151596 A (NICCA CHEMICAL CO., LTD.) 11.06.1996 (1996-06-11) claims, etc.	1-3, 7-9, 13
X	JP 2008-001770 A (LION CORP.) 10.01.2008 (2008-01-10) claims, paragraphs [0006], [0011]-[0020], examples, etc.	1, 2, 7, 8, 13
X	JP 2018-090796 A (THE PROCTER & GAMBLE CO.) 14.06.2018 (2018-06-14) claims, paragraphs [0001], [0021]-[0046], examples, etc.	1, 3, 7, 9, 13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 January 2020 (21.01.2020)

Date of mailing of the international search report
10 February 2020 (10.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/046245

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-048087 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 24.02.2005 (2005-02-24) claims, paragraph [0030], examples, etc.	1-13
X	JP 2002-037820 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 06.02.2002 (2002-02-06) claims, paragraphs [0007]- [0021], examples, etc.	1-13
A	JP 2015-101649 A (LION CORP.) 04.06.2015 (2015-06- 04) paragraph [0041], etc.	1-13
A	WO 2016/158724 A1 (LION CORP.) 06.10.2016 (2016- 10-06) paragraph [0083], etc.	1-13
X	JP 2018-028027 A (NIITAKA CO., LTD.) 22.02.2018 (2018-02-22) comparative example 7, etc.	1-13
P, X	JP 2019-131738 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 08.08.2019 (2019-08-08) claims, paragraphs [0013]- [0021], etc.	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/046245

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/046245

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2003-535961 A	02 Dec. 2003	US 2003/0195135 A1 claims, paragraph [0249] WO 2001/094517 A1 EP 1287103 A1 DE 10027638 A1 AU 6604601 A CA 2411435 A1 MX PA02011215 A	
US 2016/0010030 A1	14 Jan. 2016	WO 2014/146985 A1 EP 2976415 A1 DE 102013205079 A1	
JP 2007-084631 A	05 Apr. 2007	(Family: none)	
JP 08-151596 A	11 Jun. 1996	(Family: none)	
JP 2008-001770 A	10 Jan. 2008	(Family: none)	
JP 2018-090796 A	14 Jun. 2018	EP 3330345 A1 claims, paragraphs [0001], [0035]- [0043], examples CN 108117939 A	
JP 2005-048087 A	24 Feb. 2005	(Family: none)	
JP 2002-037820 A	06 Feb. 2002	(Family: none)	
JP 2015-101649 A	04 Jun. 2015	(Family: none)	
WO 2016/158724 A1	06 Oct. 2016	(Family: none)	
JP 2018-028027 A	22 Feb. 2018	(Family: none)	
JP 2019-131738 A	08 Aug. 2019	(Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/046245

<Continuation of Box No. III>

(Invention 1) claims 1-13 (parts including polymer (I))

Documents 1-3 and 7-8 disclose compounds corresponding to a "polymer (I) having a structural unit derived from a monomer (A) containing an ethylenically unsaturated group and a hydrophilic functional group and a structural unit derived from a monomer (B) containing an ethylenically unsaturated group and a dye affinity group." Claims 1-13 lack novelty in light of document 1 and thus do not have a special technical feature. However, claims 2-13 dependent on claim 1 have the special technical feature of a "polymer (I) having a structural unit derived from a monomer (A) containing an ethylenically unsaturated group and a hydrophilic functional group and a structural unit derived from a monomer (B) containing an ethylenically unsaturated group and a dye affinity group." Thus, claims 1-13 (parts including polymer (I)) are classified as invention 1.

(Invention 2) claims 1-3, 7-9, and 13 (parts including polymer (II))

Claims 1-3, 7-9, and 13 (parts including polymer (II)) cannot be said to have an identical or corresponding technical feature to claims 1-13 (parts including polymer (I)) classified as invention 1.

In addition, claims 1-3, 7-9, and 13 (parts including polymer (II)) are not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Thus, claims 1-3, 7-9, and 13 (parts including polymer (II)) cannot be classified as invention 1.

In addition, claims 1-3, 7-9, and 13 (parts including polymer (II)) have the special technical feature of a "polymer (II) having a structural unit derived from a monomer (C) containing an ethylenically unsaturated group, a dye affinity group, and a hydrophilic functional group," and are thus classified as invention 2.

(Invention 3) claims 1-3, 7-9, and 13 (parts including compound (III))

Claims 1-3, 7-9, and 13 (parts including compound (III)) cannot be said to have an identical or corresponding technical feature to claims 1-13 (parts including polymer (I)) classified as invention 1 or claims 1-3, 7-9, and 13 (parts including polymer (II)) classified as invention 2.

In addition, claims 1-3, 7-9, and 13 (parts including compound (III)) are not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1 or 2.

Thus, claims 1-3, 7-9, and 13 (parts including compound (III)) cannot be classified as invention 1 or 2.

In addition, claims 1-3, 7-9, and 13 (parts including compound (III)) have the special technical feature of "at least one compound selected from the group consisting of compounds (III) (exclusive of polymer (I) and polymer (II)) having a dye affinity group and a hydrophilic functional group," and are thus classified as invention 3.

Document 1: JP 2003-535961 A (BASF AG.) 02.12.2003 (2003-12-02) claims, paragraph [0130], etc.

Document 2: US 2016/0010030 A1 (HENKEL AG & CO. KGAA) 14.01.2016 (2016-01-14) claims, examples

Document 3: JP 2007-084631 A (DKS CO., LTD.) 05.04.2007 (2007-04-05) claims, examples, etc.

Document 7: JP 2005-048087 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 24.02.2005 (2005-02-24) claims, paragraph [0030], examples, etc.

Document 8: JP 2002-037820 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 06.02.2002 (2002-02-06) claims, paragraphs [0007]-[0021], examples, etc.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C11D 3/20(2006.01)i; C11D 3/28(2006.01)i; C11D 3/37(2006.01)i; D06M 15/263(2006.01)i FI: C11D3/37; C11D3/20; C11D3/28; D06M15/263														
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）） C11D3/20; C11D3/28; C11D3/37; D06M15/263														
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														
<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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2003-535961 A（ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト）02.12.2003 (2003-12-02) 特許請求の範囲、段落0130等	1,2,4,5,7, 8,10,11,13												
X	US 2016/0010030 A1 (HENKEL AG & CO.KGAA) 14.01.2016 (2016-01-14) Claims, Examples	1,2,4,5,7, 8,10,11,13												
X	JP 2007-084631 A（第一工業製薬株式会社）05.04.2007 (2007-04-05) 特許請求の範囲、実施例等	1-5,7-11,13												
X	JP 08-151596 A（日華化学株式会社）11.06.1996 (1996-06-11) 特許請求の範囲等	1-3,7-9,13												
X	JP 2008-001770 A（ライオン株式会社）10.01.2008 (2008-01-10) 特許請求の範囲、段落0006、0011-0020、実施例等	1,2,7,8,13												
X	JP 2018-090796 A（ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー）14.06.2018 (2018-06-14) 特許請求の範囲、段落0001、0021-0046、実施例等	1,3,7,9,13												
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 21.01.2020	国際調査報告の発送日 10.02.2020													
名称及びあて先 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	権限のある職員（特許庁審査官） 古妻 泰一 4V 3408 電話番号 03-3581-1101 内線 3483													

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-048087 A (株式会社日本触媒) 24.02.2005 (2005 - 02 - 24) 特許請求の範囲、段落0030、実施例等	1-13
X	JP 2002-037820 A (株式会社日本触媒) 06.02.2002 (2002 - 02 - 06) 特許請求の範囲、段落0007-0021、実施例等	1-13
A	JP 2015-101649 A (ライオン株式会社) 04.06.2015 (2015 - 06 - 04) 段落0041等	1-13
A	WO 2016/158724 A1 (ライオン株式会社) 06.10.2016 (2016 - 10 - 06) 段落0083等	1-13
X	JP 2018-028027 A (株式会社ニイタカ) 22.02.2018 (2018 - 02 - 22) 比較例 7 等	7-13
P, X	JP 2019-131738 A (株式会社日本触媒) 08.08.2019 (2019 - 08 - 08) 特許請求の範囲、段落0013-0021等	1-13

第III欄

発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1～13のうち、重合体（I）を含むもの

文献1-3、7-8には、「エチレン性不飽和基及び親水性官能基を含む単量体（A）に由来する構造単位と、エチレン性不飽和基及び染料親和基を含む単量体（B）に由来する構造単位とを有する重合体（I）」に相当する化合物が記載されており、請求項1～13のは、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、請求項1の従属請求項である請求項2-13は、「エチレン性不飽和基及び親水性官能基を含む単量体（A）に由来する構造単位と、エチレン性不飽和基及び染料親和基を含む単量体（B）に由来する構造単位とを有する重合体（I）」という特別な技術的特徴を有している。したがって、請求項1～13のうち、重合体（I）を含むものを発明1に区分する。

（発明2）請求項1-3、7-9、13のうち、重合体（II）を含むもの

請求項1-3、7-9、13のうち、重合体（II）を含むものは、発明1に区分された請求項1-13のうち、重合体（I）を含むものと、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

さらに、請求項1-3、7-9、13のうち、重合体（II）を含むものは、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項1-3、7-9、13のうち、重合体（II）を含むものは発明1に区分できない。

そして、請求項1-3、7-9、13のうち、重合体（II）を含むものは、「エチレン性不飽和基、染料親和基及び親水性官能基を含む単量体（C）に由来する構造単位を有する重合体（II）」という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。

（発明3）請求項1-3、7-9、13のうち、化合物（III）を含むもの

請求項1-3、7-9、13のうち、化合物（III）を含むものは、発明1に区分された請求項1～13のうち、重合体（I）を含むもの又は発明2に区分された請求項1-3、7-9、13のうち、重合体（II）を含むものと、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

さらに、請求項1-3、7-9、13のうち、化合物（III）を含むものは、発明1又は発明2に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項1-3、7-9、13のうち、化合物（III）を含むものは発明1及び発明2のいずれにも区分できない。

そして、請求項1-3、7-9、13のうち、化合物（III）を含むものは、「染料親和基及び親水性官能基を有する化合物（III）（但し前記重合体（I）及び重合体（II）ではない）からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物」という特別な技術的特徴を有しているので、発明3に区分する。

文献1：JP 2003-535961 A（ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト）02.12.2003(2003-12-02)
特許請求の範囲、段落0130等

文献2：US 2016/0010030 A1（HENKEL AG & CO.KGAA）14.01.2016(2016-01-14)
Claims, Examples

文献3：JP 2007-084631 A（第一工業製薬株式会社）05.04.2007(2007-04-05)
特許請求の範囲、実施例等

文献7：JP 2005-048087 A（株式会社日本触媒）24.02.2005(2005-02-24)
特許請求の範囲、段落0030、実施例等

文献8：JP 2002-037820 A（株式会社日本触媒）06.02.2002(2002-02-06)
特許請求の範囲、段落0007-0021、実施例等

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2019/046245

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2003-535961	A	02.12.2003	US 2003/0195135 A1 Claims, 0249 WO 2001/094517 A1 EP 1287103 A1 DE 10027638 A1 AU 6604601 A CA 2411435 A1 MX PA02011215 A	
US	2016/0010030	A1	14.01.2016	WO 2014/146985 A1 EP 2976415 A1 DE 102013205079 A1	
JP	2007-084631	A	05.04.2007	(ファミリーなし)	
JP	08-151596	A	11.06.1996	(ファミリーなし)	
JP	2008-001770	A	10.01.2008	(ファミリーなし)	
JP	2018-090796	A	14.06.2018	EP 3330345 A1 Claims, 0001, 0035-0043, Examples CN 108117939 A	
JP	2005-048087	A	24.02.2005	(ファミリーなし)	
JP	2002-037820	A	06.02.2002	(ファミリーなし)	
JP	2015-101649	A	04.06.2015	(ファミリーなし)	
WO	2016/158724	A1	06.10.2016	(ファミリーなし)	
JP	2018-028027	A	22.02.2018	(ファミリーなし)	
JP	2019-131738	A	08.08.2019	(ファミリーなし)	