

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4134082号  
(P4134082)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 299/08 (2006.01)** CO8F 299/08  
**CO8F 212/14 (2006.01)** CO8F 212/14  
**CO8F 220/28 (2006.01)** CO8F 220/28  
**CO8F 230/08 (2006.01)** CO8F 230/08

請求項の数 3 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2005-108545 (P2005-108545)  
 (22) 出願日 平成17年4月5日(2005.4.5)  
 (65) 公開番号 特開2005-320521 (P2005-320521A)  
 (43) 公開日 平成17年11月17日(2005.11.17)  
 審査請求日 平成19年9月14日(2007.9.14)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-115714 (P2004-115714)  
 (32) 優先日 平成16年4月9日(2004.4.9)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001959  
 株式会社資生堂  
 東京都中央区銀座7丁目5番5号  
 (74) 代理人 100094570  
 弁理士 ▲高▼野 俊彦  
 (72) 発明者 曾我部 敦  
 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株  
 式会社資生堂 リサーチセンター(新横浜  
 )内  
 (72) 発明者 金田 勇  
 神奈川県横浜市都筑区早渕2-2-1 株  
 式会社資生堂 リサーチセンター(新横浜  
 )内

審査官 小野寺 務

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブラシ状交互共重合体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

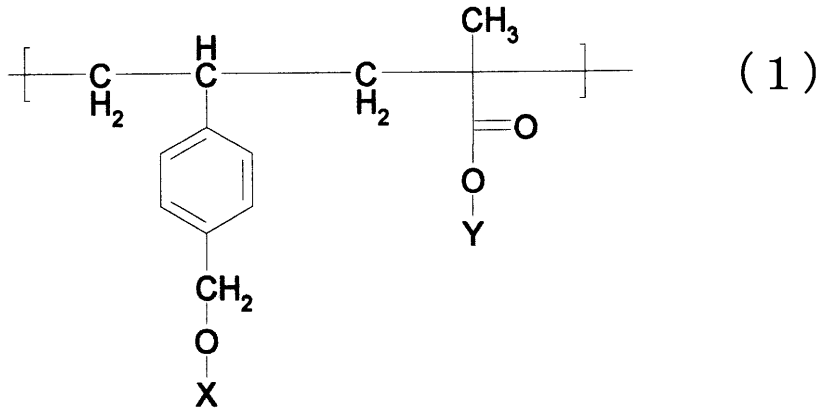
末端ビニルベンジル型ポリエチレンオキサイドと、末端(メタ)アクリル型ポリジメチルシロキサンと、

又は、

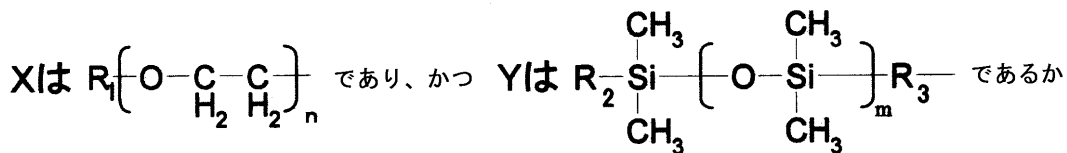
末端ビニルベンジル型ポリジメチルシロキサンと、末端(メタ)アクリル型ポリエチレンオキサイドと

を交互共重合して得られることを特徴とする交互共重合体であって、下記繰り返し単位(1)を有し、前記交互共重合体の重量平均分子量が100000~10000000であることを特徴とする交互共重合体。

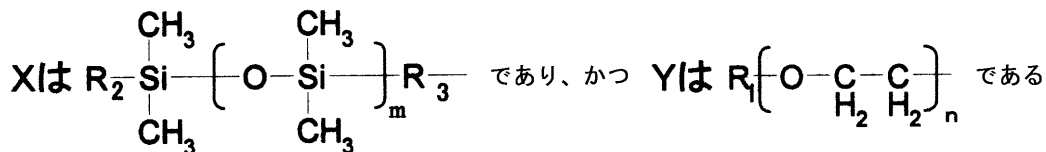
【化1】



10



または



20

m、nは1～100の数である。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同じでも異なってもよく、それぞれ独立に、水素または炭素原子数1～13の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。R<sub>3</sub>は、炭素原子数1～13の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。

【請求項2】

末端(メタ)アクリル型ポリエチレンオキサイドまたは末端(メタ)アクリル型ポリエチレンオキサイドがルイス酸と電荷移動錯体を形成して、末端ビニルベンジル型ポリジメチルシロキサンまたは末端ビニルベンジル型ポリジメチルシロキサンと1対1のコンプレックスを形成し、開始剤の存在下にて溶媒中でラジカル重合することを特徴とする請求項1記載の交互共重合体の製造方法。

30

【請求項3】

前記ルイス酸が、SnCl<sub>4</sub>またはZnCl<sub>2</sub>であることを特徴とする請求項2記載の交互共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な交互共重合体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、親水性マクロモノマーと疎水性マクロモノマーからなる両親媒性交互共重合体であって、その構造上、界面への強固で安定な吸着膜を提供する機能を発揮することにより、乳化剤、分散剤、カプセル、皮膜剤などへの応用可能なブラシ状構造をとり得る交互共重合体に関する。

40

【背景技術】

【0002】

乳化剤、分散剤、カプセル、皮膜剤などに利用されるポリマーとしては、両親媒性ポリマーが挙げられる。両親媒性ポリマーの一般的な構造としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体などが挙げられる。

【0003】

ランダム共重合体は、親水性モノマーと疎水性モノマーの配列が制御されておらず、ポリマー鎖の界面に対する吸着効率が悪い。これに対して、ブロック共重合体は、親水性モノマーと疎水性モノマーが規則的に配列しており、ポリマー鎖の界面への吸着効果が優れ

50

ている。しかしながら各セグメントが大きな分子量を有しているために、ポリマー鎖が密に吸着することができず、結果、満足する吸着能が得られていない。

【0004】

上記の観点から、末端ビニルベンジル型ポリスチレンと、末端メタクリル型ポリエチレンオキサイドとからなるブラシ状両親媒性交互共重合体が開発されている。(非特許文献1及び非特許文献2参照)。これは、末端ビニルベンジル型ポリスチレン(PS-VBと略す)末端メタクリロイル型ポリエチレンオキサイド(PEO-MCと略す)とを共重合するにあたって、種々の条件が検討された結果、この重合系において $\text{SnCl}_4$ を添加すると、PEO-MC/ $\text{SnCl}_4$ からなる錯体が形成されて、PS-VBとの交互共重合体が見出されたものである。この交互共重合体においては、PS-VBがドナー、PEO-MC/ $\text{SnCl}_4$ がアクセプターとなる1対1の電荷移動錯体が形成され、両者の1対1の電荷移動錯体の単独重合が起こっていると予想される。PS-VBとPEO-MCとからなる両親媒性交互共重合体は、主鎖に対して、高密度かつ互いに相溶しない側鎖を有しており、高アスペクト比のブラシ状構造をとる。そして、界面で両親媒側鎖が互い違いに配向するために、吸着能に優れ、また吸着密度も優れている。

10

【0005】

【非特許文献1】K. Ishizu, X.X. Shen and K. Tsubaki, polymer, 41 2053(2000)

【非特許文献2】K. Tsubaki, H. Kobayashi, J. Satoh and K. Ishizu, J. Colloid Interface Sci., 241, 275(2001)

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、ポリスチレンとポリエチレンオキサイドをそれぞれ交互に側鎖に有する上記ブラシ状交互共重合体は、有機溶媒を分散媒とする乳化能や分散能に優れているものの、化粧品や医薬品等で汎用される油やシリコン溶媒への応用が困難である。

【0007】

これまで本発明者らは化粧品や医薬品で汎用される油やシリコン溶媒への乳化、分散に利用できるような新規なブラシ状交互共重合体を得るべく鋭意研究を重ねた結果、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとを交互に側鎖に有する両親媒性ブラシ状交互共重合体の合成に成功し、すでに特許出願を行っている(特願2003-145648号)。

30

【0008】

しかしながら、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとを交互に側鎖に有する両親媒性ブラシ状交互共重合体は、化粧品や医薬品等で汎用される油への応用が可能であったが、シリコン溶媒に関しては、乳化や分散などの点から、十分な機能が満たされていなかった。

【0009】

そこで、本発明者らは上述の観点に鑑み、化粧品や医薬品で汎用される油やシリコン溶媒への乳化、分散に利用できるような新規なブラシ状交互共重合体を得るべく鋭意研究を重ねた結果、ポリエチレンオキサイドとポリジメチルシロキサンとを交互に側鎖に有する両親媒性ブラシ状交互共重合体の合成に成功して、本発明を完成するに至った。

40

【0010】

本発明の目的は、化粧品や医薬品で汎用される油やシリコン溶媒の乳化剤や分散剤として優れた構造を有する新規な両親媒性ブラシ状交互共重合体を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

すなわち、本発明は、末端ビニルベンジル型ポリエチレンオキサイドと、末端(メタ)アクリル型ポリジメチルシロキサント、

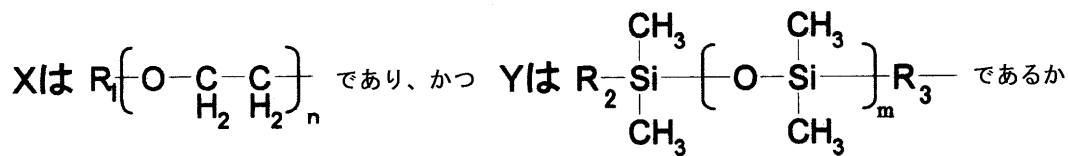
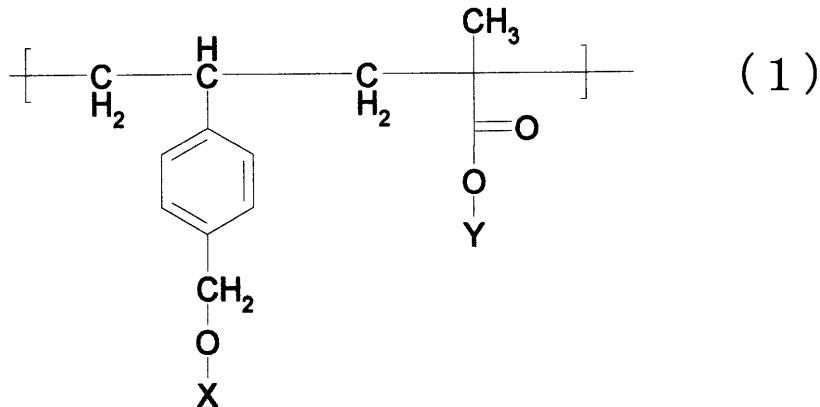
又は、

末端ビニルベンジル型ポリジメチルシロキサント、末端(メタ)アクリル型ポリエチレンオキサイドと

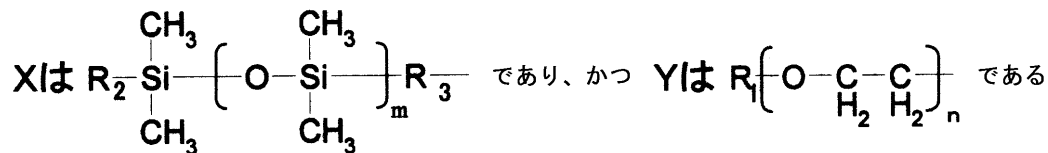
50

を交互共重合して得られることを特徴とする交互共重合体であって、下記繰返し単位(1)を有し、前記交互共重合体の重量平均分子量が100000~1000000であることを特徴とする交互共重合体を提供するものである。

【化1】



または



m、nは1~100の数である。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同じでも異なってもよく、それぞれ独立に、水素または炭素原子数1~13の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。R<sub>3</sub>は、炭素原子数1~13の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。

【0014】

また、本発明は、末端(メタ)アクリル型ポリエチレンオキサイドまたは末端(メタ)アクリル型ポリエチレンオキサイドがルイス酸と電荷移動錯体を形成して、末端ビニルベンジル型ポリジメチルシロキサンまたは末端ビニルベンジル型ポリジメチルシロキサンと1対1のコンプレックスを形成し、開始剤の存在下にて溶媒中でラジカル重合することを特徴とする上記の交互共重合体の製造方法を提供するものである。

【0015】

さらに、本発明は、前記ルイス酸が、SnCl<sub>4</sub>またはZnCl<sub>2</sub>であることを特徴とする上記の交互共重合体の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0016】

本発明の交互共重合体は、ポリエチレンオキサイドとポリジメチルシロキサンの側鎖を交互に有する新規な両親媒性交互共重合体である。本発明の交互共重合体は、スチレンとMMAから由来する交互共重合体を基本骨格とする主鎖に対して、ポリエチレンオキサイドとポリジメチルシロキサンの側鎖を、交互に(主鎖の炭素の一つおきに)有する両親媒性交互共重合体である。したがって、高密度に親水性と疎水性のグラフト側鎖が存在し、剛直なシリンダー状の構造(ロッド)を形成しやすい。また重量平均分子量が10000~1000000の交互共重合体が容易に重合され、重合度の観点からもブラシ状構造を形成しやすい。

【0017】

本発明の交互共重合体は、主鎖に高密度にかつ互いに相溶しないポリマー側鎖を有しており、高アスペクト比のブラシ状構造をとる。したがって、乳化剤や分散剤などの界面活

10

20

30

40

50

性剤としての機能が発揮される。また、適切な溶媒中で数ミクロンのロッド状会合体を形成するため、カプセルとしての利用も可能である。さらに、剛直なシリンダー状の構造（ロッド）を形成するため、会合性と併せて、増粘剤としての機能が発揮される。しかも、その側鎖はポリエチレンオキサイドとポリジメチルシロキサンであり、シリコン油等の化粧品汎用油分への溶解に適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明について詳述する。

【0019】

一般にブラシ状重合体とは、主鎖に対して高密度グラフト側鎖を有するポリマーが、両溶媒中で側鎖の排除体積効果により、主鎖が主軸方向に伸びきり状態になり、剛直なシリンダー状の構造を形成する重合体を意味する。

【0020】

特に、モノマーにマクロモノマーを用いると、高密度でかつ、大きな排除体積効果が期待され、シリンダー状構造をとりやすい。また重合体の分子量は、構造に関係があり、重合度が小さい場合には、シリンダー状とはならず、球状もしくはラグビーボール状といった楕円体になるために、ブラシ状になるためには、大きな重合度が必要である。

【0021】

本発明の交互共重合体は、スチレンとMMAから由来する構造の交互共重合体を基本骨格とする主鎖に対して、交互に（主鎖の炭素1つおきに）、ポリエチレンオキサイドとポリジメチルシロキサンの側鎖を有する両親媒性交互共重合体である。したがって、極めて高密度に親水性と疎水性のグラフト側鎖が存在するため、ブラシ状共重合体と言え、剛直なシリンダー状の構造（ロッド）を形成しやすい。また、重量平均分子量は100000～10000000の交互共重合体が容易に重合され、重合度の観点からもブラシ状構造を形成しやすい。

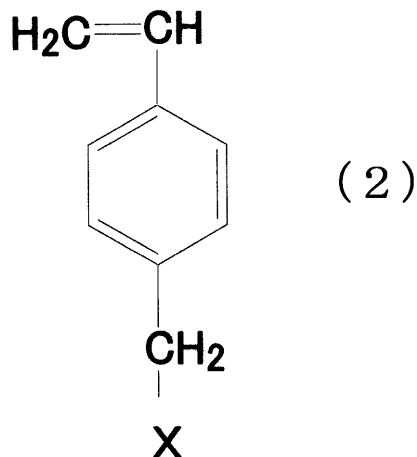
【0022】

本発明において、末端ビニルベンジル型ポリエチレンオキサイド（またはポリジメチルシロキサン）（PEO-VBと略す）とは、下記の式（2）を基本構造とするビニルベンジル型ビニルモノマーである。末端ビニルベンジル型ポリエチレンオキサイド（またはポリジメチルシロキサン）とは、末端ビニルベンジル型ポリエチレンオキサイドまたは末端

ビニルベンジル型ポリジメチルシロキサンのいずれかを意味するものとする。

本発明の交互共重合体が重合される限り、式（2）の炭素には任意の置換基が置換していてもかまわない。

【化3】

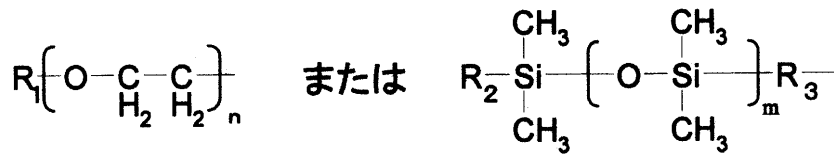


Xは重合度及び末端構造が任意のポリエチレンオキサイド（またはポリジメチルシロキサン）からなる側鎖である。例えば、重合度1～100で、OH、アルキルエーテル末端のポリエチレンオキサイド（またはポリジメチルシロキサン）からなる。

好ましくは、PEO-VBは重合度が20～100のマクロモノマーである。

好ましいXは下記である。

【化4】



m、nは1～100の数である。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同じでも異なってもよく、それぞれ独立に、水素または炭素原子数1～13の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。R<sub>3</sub>は、炭素原子数1～13の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は本発明の共重合体では重要な因子ではないが、末端のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>(アルキル基)は、メチル、エチル、ブチル、プロピル等が好ましい。R<sub>3</sub>(アルキレン基)は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン等が好ましい。

【0023】

PEO-VBは、市販の任意の分子量を有するポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、または片末端OHのポリジメチルシロキサンを、トルエン中でNaHによりアルコキシ化した後、市販のp-クロロメチルスチレンと常法により反応させて得られる。具体的には、市販の任意の分子量を有するポリエチレングリコールモノメチルエーテルをベンゼンで凍結乾燥後、窒素雰囲気下で脱水THF溶媒を加え、5倍量のNaHを加えアルコキシ化した後、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル/THF溶液とし、2倍量のp-クロロメチルスチレンを加え、反応を行う。生成したナトリウム塩を、ろ過で除去し、ろ液をエバポレーションして濃縮し、ベンゼンを加える。さらに生成したナトリウム塩をろ過で除去し、ろ液にヘキサンを滴下して、ポリマーを沈殿させ、精製した。なお、市販のポリエチレングリコールモノアルキルエーテルのアルキル末端は、メチル、ラウリル、オレイル、ミリスチル等がある。任意の分子量及びアルキル末端を有するポリエチレングリコールモノアルキルエーテルまたは片末端OHのポリジメチルシロキサンを常法により製造して、任意のPEO-VBが得られる。

【0024】

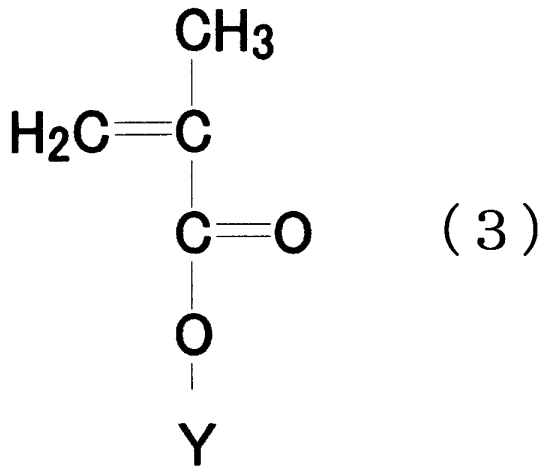
本発明において、末端(メタ)アクリル型ポリジメチルシロキサン(またはポリエチレンオキサイド)とは、下記の式(3)を基本構造とする(メタ)アクリル型ビニルモノマーである。

本発明において、末端(メタ)アルキル型ポリジメチルシロキサン(またはポリエチレンオキサイド)(Si-MCと略す)とは、末端(メタ)アクリル型ポリジメチルシロキサンまたは末端(メタ)アクリル型ポリエチレンオキサイドを意味する。ただし、前記PEO-VBが末端ビニルベンジル型ポリエチレンオキサイドの場合には末端(メタ)アクリル型ポリジメチルシロキサンを意味し、また、前記PEO-VBが末端ビニルベンジル型ポリジメチルシロキサンの場合には、末端(メタ)アクリル型ポリエチレンオキサイドを意味するものとする。

また、(メタ)アクリル型とは、メタクリル型またはアクリル型を意味し、アクリル型の場合には、式(3)中のメチルは水素である。メタクリル型が望ましい。

本発明の交互共重合体が重合される限り、式(3)の炭素には各種の置換基が置換していてもかまわない。

【化5】



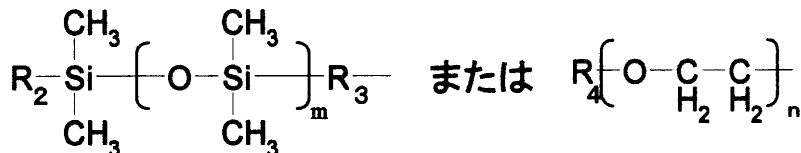
10

Yは重合度及び末端構造が任意のポリジメチルシロキサン（またはポリエチレンオキサイド）からなる側鎖である。例えば、重合度1～100で、OH、アルキルエーテル末端のポリジメチルシロキサン（またはポリエチレンオキサイド）からなる。

好ましくは、Si-MCは重合度が20～100のマクロモノマーである。

好ましいYは下記である。

【化6】



20

m、nは1～100の数である。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同じでも異なってもよく、それぞれ独立に、水素または炭素原子数1～13の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。R<sub>3</sub>は、炭素原子数1～13の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は本発明の共重合体では重要な因子ではないが、末端のR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>（アルキル基）は、メチル、エチル、ブチル、プロピル等が好ましい。R<sub>3</sub>（アルキレン基）は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン等が好ましい。

30

なお、前記PEO-VBのX中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>と同じである必要はない。

【0025】

Si-MCは、市販の任意の分子量を有する片末端OHのポリジメチルシロキサンまたはポリエチレングリコールモノアルキルエーテルとメタクリロイルクロライド（又はアクリロイルクロライド）とをTHF中で、トリエチルアミンを添加剤として常法により、反応させて得られる。具体的には、市販の任意の分子量を有する片末端OHのポリジメチルシロキサンを真空中で脱水THF溶媒を加え、5倍量のメタクリロイルクロライドを加え、添加剤としてトリエチルアミンを加えて反応を行う。生成物をヘキサンで沈殿させ、乾燥させた後、THFに再溶解させ、ヘキサンで沈殿、乾燥させて精製する。任意の分子量及びアルキル末端を有するポリエチレングリコールモノアルキルエーテルまたは片末端OHのポリジメチルシロキサンを常法により製造して、任意のSi-MCが得られる。

40

【0026】

本発明の両親媒性交互共重合体は、Si-MCを電荷移動錯体のアクセプターとして機能させるために、ルイス酸を添加することが必要である。ルイス酸は、（メタ）アクリルのエステル部分と錯体を形成し、ビニル部分の電子密度を低下させる。これによって、アクセプターとしての機能が高まる。本発明においては、特にSnCl<sub>4</sub>またはZnCl<sub>2</sub>を用いることが好ましい。PEO-VBはドナーとして機能し、PEO-VBとSi-MC/ルイス酸とのコンプレックスを形成して重合が進行し、PEO-VBとSi-MCとの

50

交互共重合体が生成する。コンプレックスの模式図を図 1 に示す。

【 0 0 2 7 】

重合溶媒は、PEO-VBとSi-MC/ルイス酸とのコンプレックス形成を阻害しなければ、特に限定されない。例えば、マクロモノマー(2)とルイス酸との錯体形成、またマクロモノマー(1)とマクロモノマー(2)/ルイス酸のコンプレックス形成を阻害しなければ特に限定されない。例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類、テトラヒドロフランなどのエーテル系化合物類を使用する。

【 0 0 2 8 】

重合開始剤は、ラジカル重合を開始する能力があれば特に限定されない。例えば、フリーラジカル重合の開始剤であるアゾイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、リビングラジカル重合であれば、開始種であるN,N-ジエチルジチオカルバメート基、1,1,2,2-テトラフェニルエタン誘導体、ハロゲン化アルキル基などが挙げられる。

10

【 0 0 2 9 】

重合温度は、ラジカル重合の開始剤により適宜決定される。例えば、フリーラジカル重合の開始剤であれば、開始剤の10時間半減期付近の温度で行う。アゾビスイソブチロニトリルでは、40~80で行う。またリビングラジカル重合の開始種であるN,N-ジエチルジチオカルバメート基であれば、紫外線照射によってラジカルを発生するため、特に制限されない。また、開始種がハロゲン化アルキルで金属錯体によってラジカルが生成される場合においても、重合温度は特に制限されない。開始種が、1,1,2,2-テトラフェニルエタン誘導体である場合には、熱でラジカルが発生するため、50~150で重合を行う。

20

【 0 0 3 0 】

反応容器は、通常のラジカル重合で使用されるものを用いるが、N,N-ジエチルジチオカルバメート基などの光イニフィータ基を開始種に用いた場合は、紫外線照射を用いるために、透明容器を用いる。

重合開始前には、反応系内の酸素を十分に除去することが必要であり、窒素、アルゴンなどの不活性ガスで系内を置換させることが必要である。

【 0 0 3 1 】

重合時間は、1時間から200時間程度を必要とする場合もあり、この範囲内で重合を行う。

30

【 0 0 3 2 】

重合の停止は、加熱によってラジカルが生成しているのであれば加熱の停止による。紫外線照射によってラジカル生成を起こしているのであれば紫外線照射の停止による。また、金属錯体の添加によってラジカルを生成しているのであれば、金属錯体の除去、もしくは酸素の封入などによる不活性化によって速やかに重合は停止される。また、モノマーを全て重合により消費した場合にも重合は停止される。

【 0 0 3 3 】

ポリマーの精製は、一般的なポリマーの精製方法に従い、貧溶媒による沈殿、透析、重合溶媒の留去などによって行う。

40

【 0 0 3 4 】

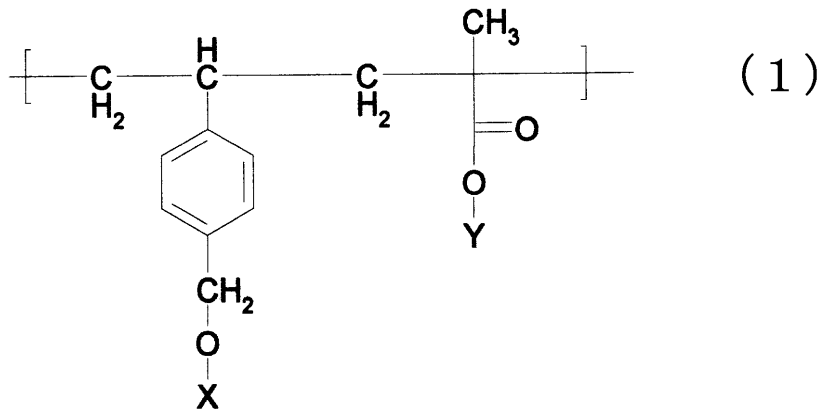
上記の重合により得られる交互共重合体の分子量は、100000~10000000である。加える重合開始剤量、モノマー濃度、重合時間、重合温度などによって調整される。

なお、重量平均分子量は、静的光散乱測定により求めた数値である。

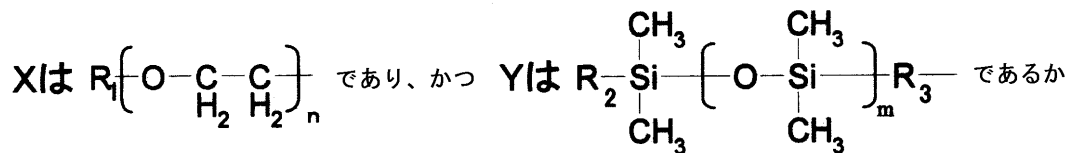
【 0 0 3 5 】

上記によって得られる本発明の両親媒性交互共重合体を構成する好ましい繰り返し単位は下記の式(1)である。

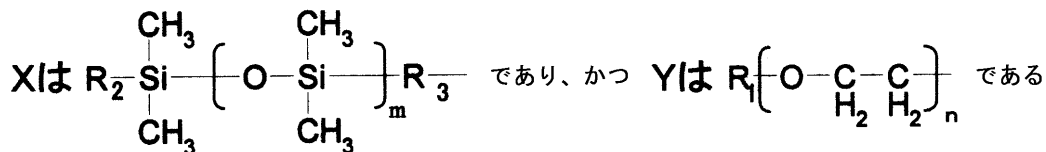
【化7】



10



または



20

m、nは1～100の数である。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は同じでも異なってもよく、それぞれ独立に、水素または炭素原子数1～13の直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。R<sub>3</sub>は、炭素原子数1～13の直鎖もしくは分岐のアルキレン基を表す。

【0036】

本発明の両親媒性交互共重合体は、その特性を実質的に阻害しない限り、他の汎用モノマーがPEO-VBとSi-MCの交互ユニットの間に少量重合されていたり、あるいは、PEO-VBもしくはSi-MCのダイアドやトリアドなどが存在していたりする場合も、本発明の交互共重合体の均等範囲に含まれる。また、交互共重合の主鎖の末端も任意である。

30

【0037】

本発明の両親媒性交互共重合体は、主鎖に対して、高密度かつ互いに相溶しない側鎖を有しており、高アスペクト比のブラシ状構造をとる。したがって、乳化剤や分散剤などの界面活性剤としての機能が発揮される。また、適切な溶媒中で数ミクロンのロッド状会合体を形成するため、カプセルとしての利用も可能である。さらに剛直なシリンダー状の構造(ロッド)を形成するため、会合性と併せて、増粘剤としての機能が発揮される。しかも、その側鎖は、ポリエチレンオキシドとポリジメチルシロキサンであり、化粧品等の汎用油分への溶解に適している。したがって、化粧品原料として、界面活性剤、増粘剤、皮膜剤等としての優れた応用が可能である。本発明の交互共重合体の特に好ましい用途は、両親媒性高分子界面活性剤、両親媒性高分子分散剤、両親媒性高分子増粘剤等である。

40

【0038】

本発明の両親媒性交互共重合体がとり得るブラシ状構造の模式図を図2に示す。交互共重合体を模式した円柱状の下半分は点線で示した高密度のポリエチレンオキシド側鎖が存在する領域を表している。また、上半分は実線で表した高密度のポリジメチルシロキサン側鎖が存在する領域を表している。ポリエチレンオキシド側鎖とポリジメチルシロキサン側鎖とを有する中央の太線は、スチレンとMMAの基本骨格から由来する主鎖を表している。

図3は、ブラシ状重合体が水中で会合したロッド状会合体の模式図である。

【実施例】

50

## 【0039】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0040】

得られたブラシ状交互共重合体は次の方法により物性を測定した。

## 「分子量及び分子量分布」

大塚電子社製のDLS7000を用いて、Arレーザー（波長488nm）で、ベンゼン中で25℃で静的光散乱測定を行った。Zimm-plotを作製し、重量平均分子量Mwと慣性半径Rgを算出した。重合度(DP)<sub>A</sub>は、シリコン/PEOの交互ユニットを単位として、全体の分子量から算出した。

10

トソー社製の高速液体クロマトグラフHLC-8120をGPCとして用いた。カラムは、2本のTSKゲルカラムを用い、GMH<sub>XL</sub>、G2000H<sub>XL</sub>を用いた、溶媒はTHF、測定温度は40℃である。GPCプロファイルより分子量分布を算出した。

## 【0041】

## 「ポリマーのサイズ」

大塚電子社製のDLS7000を用いて、Arレーザー（波長488nm）で、ベンゼン中で25℃で動的光散乱測定を行った。300～1500nmまでのみかけの拡散係数を測定し、角度0°外挿により並進の拡散係数を求めた。またEinstein-Stokesの式から流体力学的半径Rhを算出した。

20

## 【0042】

## 「ポリマーの組成比」

<sup>1</sup>H-NMR（JEOL社製、GSX-500NMR spectrometer）を用い、PEO-VBのポリエチレンオキサイド部分のメチレン基（3.5ppm）とSi-MCのジメチルシロキサンのメチル基（0ppm）の面積比から、ポリマー中のPEO-VBとSi-MCのユニット比を算出した。

## 【0043】

## 「試料1：Si-MC」

Si-MCは、チッソ社製のマクロモノマーFM-0711をそのまま用いた。なお分子量は1000である。

なお、ポリジメチルシロキサン側鎖の末端アルキル基はn-ブチル基であり、アルキレン基はプロピレンである。

30

## 【0044】

## 「合成例1：PEO-VB」

PEO-VBは、市販のポリエチレングリコールモノメチルエーテル（Mn=2000、30g）をベンゼンで凍結乾燥後、真空中で脱水THFを加え、ナトリウムヒドライド（0.64g）を加えて、アルコキシ化した後、真空蒸留したp-メチルクロロメチルスチレン（3.90g）を加えて反応を行った。反応後、溶媒をエバポレーションで留去した。ベンゼンを加え、生じた塩をろ別し、ろ液を再び濃縮して、ヘキサンを加えてポリマーを沈殿させた。ポリマーをろ別し、ベンゼンに溶解、ヘキサンで沈殿する操作をさらに2回繰り返して、精製した。収量は29.8gであった。<sup>1</sup>H-NMRより求めた数平均分子量は2000であった。

40

## 【0045】

## 「実施例1」

透明反応容器に、上記PEO-VB（30g）をベンゼン（15ml）に溶解させ、凍結乾燥を行った。そこにSi-MC（13.2g）を加え、次いで、THF（45ml）を加え、攪拌し、マクロモノマーを溶解させた。次いでZnCl<sub>2</sub>（3g）をTHF（20ml）に溶解させたものに加えて、十分に攪拌した。次いでアゾビスイソブチロニトリル（0.133g）をTHF（1.5ml）に溶解させたものを添加した。その後、脱気し、封菅した。反応容器を60℃の恒温槽に入れ、振とうしながら、120時間重合を行った。

50

重合後、反応溶液を分子量分画12000の透析膜を用いて、溶媒にTHFを用いて、透析を行い、未反応のマクロモノマーや $ZnCl_2$ を除去した。大量のヘキサンに注ぎ込み、ポリマーを沈殿させて回収した。未反応のPEO-VBは、大量の水で除去した。得られた共重合体(AL1と略す)の特性値を表1に示す。また上記の反応スキームを図4に示す。

## 【0046】

## 「実施例2」

透明反応容器に、上記PEO-VB(30g)をベンゼン(15ml)に溶解させ、凍結乾燥を行った。そこにSi-MC(13.2g)を加え、次いで、THF(90ml)を加え、攪拌し、マクロモノマーを溶解させた。次いで $ZnCl_2$ (3g)をTHF(40ml)に溶解させたものを加えて、十分に攪拌した。次いでアゾビスイソブチロニトリル(0.133g)をTHF(3ml)に溶解させたものを添加した。その後、脱気し、封管した。反応容器を60の恒温槽に入れ、振とうしながら、120時間重合を行った。

10

重合後、反応溶液を分子量分画12000の透析膜を用いて、溶媒にTHFを用いて、透析を行い、未反応のマクロモノマーや $ZnCl_2$ を除去した。大量のヘキサンに注ぎ込み、ポリマーを沈殿させて回収した。未反応のPEO-VBは、大量の水で除去した。得られた共重合体(AL2と略す)の特性値を表1に示す。

## 【0047】

## 「実施例3」

透明反応容器に、上記PEO-VB(30g)をベンゼン(15ml)に溶解させ、凍結乾燥を行った。そこにSi-MC(13.2g)を加え、次いで、THF(45ml)を加え、攪拌し、マクロモノマーを溶解させた。次いで $ZnCl_2$ (3g)をTHF(20ml)に溶解させたものを加えて、十分に攪拌した。次いでアゾビスイソブチロニトリル(0.266g)をTHF(1.5ml)に溶解させたものを添加した。その後、脱気し、封管した。反応容器を60の恒温槽に入れ、振とうしながら、120時間重合を行った。

20

重合後、反応溶液を分子量分画12000の透析膜を用いて、溶媒にTHFを用いて、透析を行い、未反応のマクロモノマーや $ZnCl_2$ を除去した。大量のヘキサンに注ぎ込み、ポリマーを沈殿させて回収した。未反応のPEO-VBは、大量の水で除去した。得られた共重合体(AL3と略す)の特性値を表1に示す。

30

## 【0048】

## 「実施例4」

透明反応容器に、上記PEO-VB(30g)をベンゼン(15ml)に溶解させ、凍結乾燥を行った。そこにSi-MC(13.2g)を加え、次いで、THF(45ml)を加え、攪拌し、マクロモノマーを溶解させた。次いで $ZnCl_2$ (3g)をTHF(20ml)に溶解させたものを加えて、十分に攪拌した。次いでアゾビスイソブチロニトリル(0.339g)をTHF(1.5ml)に溶解させたものを添加した。その後、脱気し、封管した。反応容器を60の恒温槽に入れ、振とうしながら、120時間重合を行った。

40

重合後、反応溶液を分子量分画12000の透析膜を用いて、溶媒にTHFを用いて、透析を行い、未反応のマクロモノマーや $ZnCl_2$ を除去した。大量のヘキサンに注ぎ込み、ポリマーを沈殿させて回収した。未反応のPEO-VBは、大量の水で除去した。得られた共重合体(AL4と略す)の特性値を表1に示す。

## 【0049】

【表 1】

Sample name	$M_w$ (*1)	$M_w/M_n$ (*2)	$(DP)_A$ (*3)	$R_g(\text{nm})$ (*1)	$R_h(\text{nm})$ (*4)	$R_g/R_h$
AL-1	$2.78 \times 10^6$	1.60	927	48.5	23.5	2.06
AL-2	$1.16 \times 10^6$	1.55	387	19.3	10.2	1.89
AL-3	$6.33 \times 10^5$	1.76	213	11.2	6.9	1.62
AL-4	$5.96 \times 10^5$	1.60	202	10.1	4.5	2.24

\* 1 : 25 でベンゼン中にて、静的光散乱により測定。

10

\* 2 : 40 でTHF中にて、GPCにより測定

\* 3 : Si / PEOの交互ユニットを単位とした重合度、 $^1\text{H-NMR}$ により測定。

\* 4 : 25 でベンゼン中にて動的光散乱により測定。

## 【0050】

図5に、AL1の散乱ベクトル $q^2$ に対する $I(q^2)$ を示す。強い角度依存が見られたことから、AL1は、球状ではなく、短い側鎖と長い主鎖に由来するブラシ状構造による異方性が現れていると考えられる。

## 【0051】

図6に、AL1のベンゼン中における濃度に対する並進の拡散係数 $D(C)$ を示す。濃度 $1 \sim 5 \text{ mg/ml}$ の範囲において、 $D(C)$ は一定の値を示した。このことから、AL1はこの濃度範囲で、単分子ポリマーとして存在していることがわかった。

20

## 【0052】

表1に、ベンゼン中での並進の拡散係数 $D_0$ とEinstein-Stokesの式により求めた、流体力学的半径 $R_h$ を示す。 $R_g/R_h$ の値は、球状では $0.775$ 、剛直なロッド状では $2.0$ を示すと言われており、AL1の値 $2.0$ は、良溶媒中で剛直なロッド状に近い形状であることを示唆している。

## 【0053】

図7に、AL1の水中の動的光散乱測定による、サイズ分布を示す。ポリマー濃度 $1 \text{ mg/ml}$ では、流体力学的半径が $28.0 \text{ nm}$ 、ポリマー濃度 $10 \text{ mg/ml}$ では、流体力学的半径が $37.9 \text{ nm}$ であった。水中では、ポリマー濃度 $0.1 \sim 10 \text{ mg/ml}$ において、水溶液は白濁していたが、沈殿は見られなかった。この濃度域において、安定な会合体を形成していることが示唆された。

30

## 【0054】

図8に、AL1の濃度に対する表面張力を示す。AL1はポリマー濃度 $0.01\%$ から表面張力低可能を示す。

## 【0055】

図9に、AL1の乳化能を示す。AL1はシリコンを乳化することが可能である。

## 【0056】

以上から、末端ビニルベンジル型ポリエチレンオキサイドと末端メタクリル型ポリジメチルシロキサンとの交互共重合体の合成に成功し、新規なブラシ状交互共重合体が得られている。

40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0057】

本発明の交互共重合体は、スチレンとMMAから由来する交互共重合体を基本骨格とする主鎖に対して、ポリエチレンオキサイドとポリジメチルシロキサンの側鎖を、交互に（主鎖の炭素の一つおきに）有する両親媒性交互共重合体である。したがって、高密度に親水性と疎水性のグラフト側鎖が存在し、剛直なシリンダー状の構造（ロッド）を形成しやすい。また重量平均分子量が $10000 \sim 1000000$ の交互共重合体が容易に重合され、重合度の観点からもブラシ状構造を形成しやすい。

## 【0058】

50

交互共重合体の主鎖には高密度にかつ互いに相溶しないポリマー側鎖を有しており、高アスペクト比のブラシ状構造をとる。したがって、乳化剤や分散剤などの界面活性剤としての機能が発揮される。また、適切な溶媒中で数ミクロンのロッド状会合体を形成するため、カプセルとしての利用も可能である。さらに、剛直なシリンダー状の構造（ロッド）を形成するため、会合性と併せて、増粘剤としての機能が発揮される。しかも、その側鎖はポリエチレンオキサイドとポリジメチルシロキサンであり、シリコン油等の化粧品汎用油分への溶解に適している。したがって、乳化剤、分散剤、カプセル、皮膜剤等として、化粧品や接着剤を始めとする化学製品への応用が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図1】PEO-VBとSi-MCからなるコンプレックスの模式図である。

【図2】本発明の両親媒性交互共重合体がとり得るブラシ状構造の模式図である。

【図3】ブラシ状交互共重合体が会合したロッド状会合体の模式図である。

【図4】実施例1の反応スキームである。

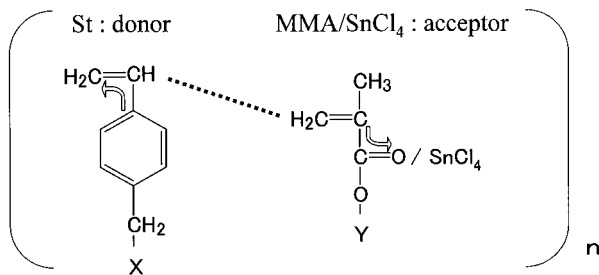
【図5】実験例1で得られたAL1の散乱ベクトル $q^2$ に対する $\Gamma q^2$ である。

【図6】実施例1で得られたAL1のベンゼン中における濃度に対する並進の拡散係数D(C)である。

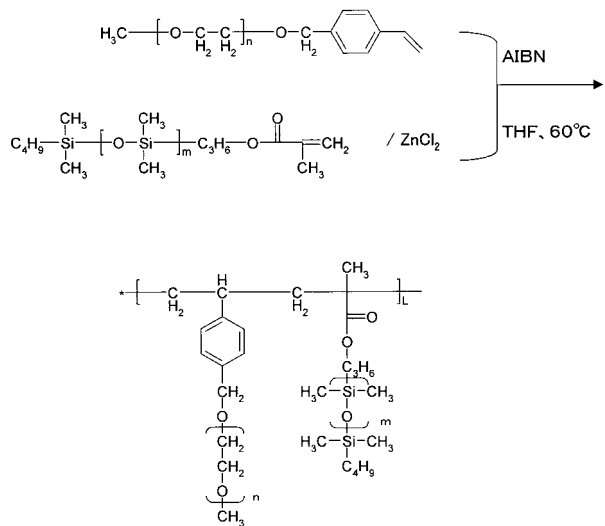
【図7】実施例1で得られたAL1の水中での動的光散乱測定によるサイズ分布である。

【図8】実施例1で得られたAL1の濃度に対する表面張力の変化である。

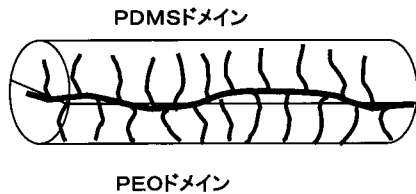
【図1】



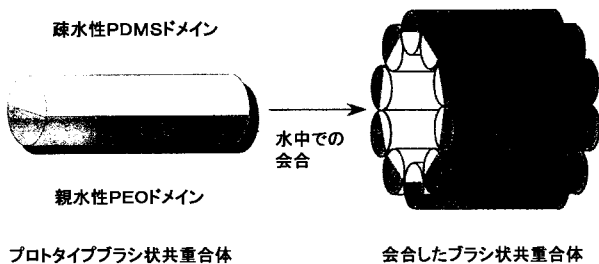
【図4】



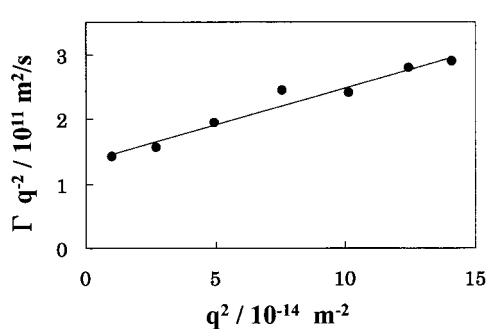
【図2】



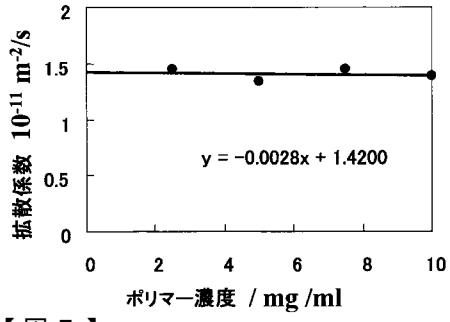
【図3】



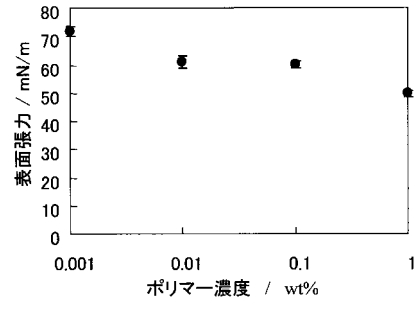
【図5】



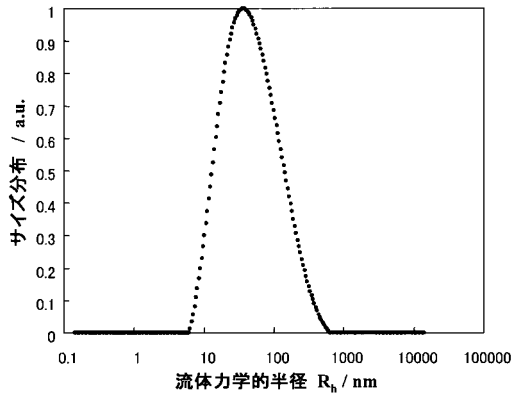
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-346211(JP,A)  
特表平09-501728(JP,A)  
特開平11-166150(JP,A)  
特開平11-012311(JP,A)  
国際公開第2004/056895(WO,A1)  
特開平09-104721(JP,A)  
特開2001-213967(JP,A)  
特開昭49-132181(JP,A)  
特公昭52-034673(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 299/08  
C08F 212/14  
C08F 220/28  
C08F 230/08