

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6165735号  
(P6165735)

(45) 発行日 平成29年7月19日(2017.7.19)

(24) 登録日 平成29年6月30日(2017.6.30)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 39/06 (2006.01)  
C09K 8/035 (2006.01)  
C09K 8/62 (2006.01)C08L 39/06  
C09K 8/035  
C09K 8/62

請求項の数 9 (全 50 頁)

(21) 出願番号 特願2014-530781 (P2014-530781)  
 (86) (22) 出願日 平成24年9月13日 (2012.9.13)  
 (65) 公表番号 特表2014-532094 (P2014-532094A)  
 (43) 公表日 平成26年12月4日 (2014.12.4)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2012/055110  
 (87) 國際公開番号 WO2013/040178  
 (87) 國際公開日 平成25年3月21日 (2013.3.21)  
 審査請求日 平成27年8月25日 (2015.8.25)  
 (31) 優先権主張番号 61/533,884  
 (32) 優先日 平成23年9月13日 (2011.9.13)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 61/533,887  
 (32) 優先日 平成23年9月13日 (2011.9.13)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 506347528  
 ルブリゾル アドバンスド マテリアルズ  
 , インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 オハイオ 44141-  
 3247, クリーブランド, ブレック  
 スビル ロード 9911  
 (74) 代理人 100078282  
 弁理士 山本 秀策  
 (74) 代理人 100113413  
 弁理士 森下 夏樹  
 (72) 発明者 ヤン, ウェイーイエイ  
 アメリカ合衆国 オハイオ 44141,  
 ブレックスビル, ボックセルダー ド  
 ライブ 4045

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】界面活性剤応答性分散重合ミクロゲル

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

水、少なくとも1つの非イオン性の架橋された両親媒性ポリマーおよび少なくとも1つの界面活性剤を含む降伏応力流体組成物であって、前記組成物の全重量に対して前記ポリマーの濃度が0.5~5wt.%の範囲にあり、前記界面活性剤の濃度が1~30wt.% (活性重量に対して) の範囲にあり、

ここで、前記ポリマーが分散ポリマーであり、これが、

30~89.49wt.%のN-ビニルピロリドン、

10~35wt.%の酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2-メチルヘキサン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニルおよびステアリン酸ビニルから選択される少なくとも1つのビニルエステル、

0.5~5wt.%のラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレートおよびその混合物から選択されるアルキルメタクリレート (前記wt.%は全モノマーの重量に対してである)、および

0.01~1wt.% (前記乾燥ポリマーの乾燥重量に対して) の少なくとも1つの架橋性モノマーであって、トリメチロールプロパンのポリアリルエーテル、ペンタエリスリトールのポリアリルエーテル、スクロースのポリアリルエーテルおよびその混合物から選択されるか、または、ここで、前記少なくとも1つの架橋性モノマーが、トリメチロールブ

10

20

ロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレートおよびその混合物から選択される、少なくとも1つの架橋性モノマー  
を含むモノマー混合物から重合される、組成物。

## 【請求項2】

前記モノマー混合物が、30～89.39wt.%のN-ビニルピロリドンを含み、そしてさらに、2～150のエチレンオキシド単位を含むベヘニルポリエトキシ化メタクリレートから選択される0.1wt.%～10wt.%の会合性モノマーを含む、請求項1に記載の組成物。

10

## 【請求項3】

前記ペンタエリスリトールのポリアリルエーテルが、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルおよびその混合物から選択される、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項4】

前記少なくとも1つの界面活性剤が、アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性およびその混合物から選択される、請求項1～3のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項5】

前記降伏応力が少なくとも0.5Pa、または少なくとも1Paである、請求項1～4のいずれかに記載の組成物。

20

## 【請求項6】

前記分散ポリマーが、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ならびにラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレートおよびその混合物から選択されるC<sub>8</sub>～C<sub>22</sub>アルキル(メタ)アクリレートならびにその混合物を含むモノマー混合物から調製される、請求項1～5のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項7】

前記分散ポリマーが、60～90wt.%のN-ビニルピロリドンを含むモノマー混合物から重合される、請求項1～6のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項8】

請求項1～7のいずれかに記載の降伏応力流体を含む、掘削地下累層において使用するための掘削流体。

30

## 【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の降伏応力流体を含む、破碎地下累層において使用するための液圧破碎流体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

## 発明の分野

本発明は、レオロジー改変剤、より特別には界面活性剤応答性ミクロゲルを含む降伏応力流体に関する。さらに、本発明は、広いpH範囲にわたって微粒子および不溶性物質を懸濁させるのに使用することができるレオロジーおよび相安定性の界面活性剤応答性ミクロゲル組成物の生成にも関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

## 発明の背景

我々は、日常生活において、降伏応力流体に取り囲まれている。簡単に述べると、降伏応力流体は、その流体に十分な応力がかけられて流体が流動するその時点まで、静止したままである。これは、応力下で流動するための初期抵抗と考えることができ、降伏値とも称される。降伏応力は、粘度と同様に測定可能な量であるが、しかしそれは粘度には依存しない。特定のレオロジー改変剤は、その中に改変剤が含まれる組成物を粘稠化(t h i

50

c k e n ) またはその粘度を増大させることができるが、それは、必ずしも望ましい降伏応力特性を有していない。

【 0 0 0 3 】

望ましい降伏応力特性は、液体媒体中の粒子、不溶性液滴の無期限の懸濁またはガス気泡の安定化などの液体媒体中において特定の物理的および審美的特徴を達成するのに極めて重要である。液体媒体中に分散された粒子は、その媒体の降伏応力（降伏値）がそれらの粒子に対する重力または浮力の作用を克服するのに十分であれば、懸濁された状態でとどまることになる。降伏値を配合手段として用いて、不溶性液滴が上昇や合体するのを阻止し、ガス気泡を液体媒体中に懸濁させ、均一に分配させることができる。降伏応力流体の例は、水性組成物のレオロジー特性を調節するか、または改変するために通常使用されるミクロゲルレオロジー改変剤である。こうした特性には、これらに限定されないが、粘度、流動速度、粘度変化に対する経時的安定性および粒子を無期限に懸濁させる能力が含まれる。これらの降伏応力流体は、多くの消費者用途および産業用途において有用である。重要な消費者用途は、パーソナルケア製品、例えばボディソープ、スキンクリーム、練り歯磨き、シャンプー、整髪用ジェルおよび他の化粧品の配合におけるそれらの使用を含む。産業用途では、これらは、石油およびガス産業における地下処理流体用の掘削および破碎流体中の成分として有用である。一般に、これらは、塩基または酸感受性である pH 応答性官能基を有する化学的に架橋されたポリマーを含む。このポリマーを、配合物中の他の構成要素と混合し、次いで酸または塩基などの中和剤を添加して中和することができる。酸感受性増粘剤は酸性化剤と接触すると活性化され、塩基感受性増粘剤はアルカリ化剤と接触すると活性化される。中和されたら、ポリマーは著しく膨潤して、膨潤した架橋ミクロゲル粒子のランダム密充填 (randomly close-packed) (R C P) 詰め込み型ネットワーク (jammed network) を形成し、配合物に、所望のレオロジープロファイル、すなわち降伏応力、弾性係数および粘度ならびに光学的清澄性を付与する。

【 0 0 0 4 】

これらのタイプのレオロジー改変剤は当技術分野で周知である。例えば、特許文献 1 ~ 4 は、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸またはメタクリル酸モノマーをベースとした架橋カルボン酸ポリマーを記載している。特許文献 5 は、1 つまたは複数のカルボン酸モノマーおよび 1 つまたは複数の非酸ビニルモノマーを含む架橋アルカリ膨潤性アクリレートコポリマーを記載している。特許文献 6 は、低い pH でカチオン性である少なくとも 1 つの塩基性アミノ置換基、会合性ビニルモノマーから誘導された少なくとも 1 つの疎水的に改変されたポリオキシアルキレン置換基および半疎水性ビニル界面活性剤モノマーから誘導された少なくとも 1 つのポリオキシアルキレン置換基を含む架橋酸膨潤性ポリマーを開示している。これらの pH 応答性ミクロゲルの重要な特徴は、中和による個々の架橋ポリマー粒子の直径（またはサイズ）の大幅な増大である。高い膨潤効率は、配合技術者が比較的少量のポリマーを用いて所望の降伏応力および粘度を実現し、低い使用コスト (cost-in-use) がもたらされるようにする。D almont, P inprayoon および S aunders (非特許文献 1) は、エチルアクリレートと、ブタンジオールジアクリレートで架橋したメタクリル酸のコポリマーのミクロゲル分散物中の個々の粒子は、p H 活性化または中和により、直径が少なくとも 3 倍に増大することを示している。このレベルの膨潤は、体積割合で少なくとも 27 (3<sup>3</sup>) 倍の増大を引き起こす。比較的低いポリマー濃度 (3 w t . % 未満) での中和（または活性化）により詰め込み型ネットワークが達成される。

【 0 0 0 5 】

p H 応答性ミクロゲルは、配合技術者が望む高い効率を降伏応力流体に提供するが、彼らは大きな欠点に苦しむことになる。レオロジー特性は、p H の広い範囲にわたって均一ではなく、p H の関数として著しい変化を示す。これらの困難を克服するために、様々な非イオン性増粘剤が提案されている。特許文献 7 は、水溶性のモノエチレン性不飽和モノマーおよび非イオン性ウレタンモノマーを含む非イオン性の会合性増粘剤を記載している

10

20

30

40

50

。これらのポリマーは、pHに比較的依存しない水性配合物の粘度の増大すなわち粘稠化を提供するが、これらのポリマーは架橋しておらず、純粹に会合性の相互作用は降伏応力を生み出さない。

#### 【0006】

pH応答性ミクロゲルに加えて、温度応答性ミクロゲルが当技術分野で公知である。SenffおよびRichtering(非特許文献2)は、温度の関数としての非イオン性の化学的に架橋したポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)ミクロゲル粒子のサイズの変化を記載している。温度が35から10に低下すると、粒子は直径がほぼ2.5倍(体積割合に関しては15倍)に膨潤する。これは、相当な程度の膨潤を示しているが、ミクロゲルを活性化するための温度の使用は望ましくない。活性化の方法は、周囲条件下で、自由流動性懸濁物から詰め込まれた降伏応力流体への切り替えを可能にすることが必要である。

#### 【0007】

WuおよびZhou(非特許文献3)は、水中における化学的に架橋したPNIPAMホモポリマーミクロゲル粒子の膨潤に対する界面活性剤の効果を記載している。多くの配合物が界面活性剤を共構成要素として含むので、ミクロゲルを活性化させるための界面活性剤の使用は魅力的なものである。しかし、WuおよびZhouによって報告されている膨潤の効率は極めて低いものである。アニオン性界面活性剤ドデシル(ラウリル)硫酸ナトリウムは、架橋PNIPAM粒子のサイズを室温で1.4倍にしか増大させない。さらに、WuおよびZhouは、高い光学的清澄性を有する、ずり減粘(shear thinning)降伏応力流体の作製の仕方は教示していない。

#### 【0008】

PNIPAMミクロゲルの有する他の固有の欠点は、合成の結果として得られるポリマー固体の収率の低さである。Thorne、VineおよびSnowden(非特許文献4)は、界面活性剤を含まない乳化重合(SEEP)で調製されたPNIPAMが0.5%(w/v)の固体濃度をもたらすことを報告している。典型的に乳化重合された市販のミクロゲルラテックスは、少なくとも約28%(w/v)およびそれより上の固体レベルを含む。

#### 【0009】

Hidi、NapperおよびSangster(非特許文献5)は、水中でのポリ(酢酸ビニル)ホモポリマーミクロゲルの膨潤に対する界面活性剤の効果を記載している。架橋されていないミクロゲルについて、彼らは、ドデシル(ラウリル)硫酸ナトリウムの存在下で、元の粒子の体積の30~60倍の変化に相当する、直径の3~4倍の増大を報告している。しかし、架橋粒子について膨潤は劇的に低下している。この場合、彼らは、直径が1.4倍にしか増大しないことを観察している。やはり、Hidi、NapperおよびSangsterは、高い光学的清澄性を有する、ずり減粘降伏応力流体の作製の仕方は教示していない。

#### 【0010】

必要なレオロジープロファイルを提供することは別として、相安定系中での固体および/または不溶性物質の懸濁は、レオロジー改変剤にとって同じように重要である。油やガスの掘削において、所望のレオロジー特性が得られるように、地下処理流体(例えば、掘削および破碎流体)を通常ゲル化剤で改変する。ゲル化剤は、例えばミクロゲルを生成することによって、流体の粘度を増大させることができる任意の物質を含む。これらの剤は、流体の流動およびポンプ輸送性に関して望ましいレオロジー特性を有するだけでなく、動的および静止条件の両方で固体を懸濁させる能力を有していなければならない。稼働中の掘削操作の間、掘削流体は、累層切削物(format ion cuttings)を表面に輸送するのに十分な構造を有していなければならず、また、ポンプ輸送を可能にするのに必要なずり減粘特性も有していなければならない。非掘削期間の間、掘削流体は試錐孔(bore hole)中に1回で数時間さらには数日間静止したままとなる可能性がある。この期間の間、流体が、大きい粒状物質と小さい粒状物質の両方を支えるのに十

10

20

30

40

50

分な構造を有していない場合、同伴固体の沈降が問題となる。

【0011】

地下累層からの石油または天然ガスなどの炭化水素の産出を増進させるために破碎が用いられる。このプロセスでは、ゲル化剤を含む破碎流体は、掘削穴 (well bore) を通して注入され、地層を破壊し破碎するのに十分な高圧で累層の層 (formation strata) に強制注入され、それによって累層中に捕捉されていた炭化水素を放出させる。破碎流体は破碎サイトにプロッパントも輸送する。プロッパント粒子は破碎物中に留まり、坑井 (well) が稼働中である場合、それによって破碎物が開放されるよう 10 に「プロッピング (propelling)」する。プロッパント材料は通常、砂、焼結ボーキサイト、ガラス玉、ポリスチレンビーズなどから選択される。破碎で使用される処理流体において、十分なレオロジー特性が重要であるが、累層の破碎サイトへのプロッパント材料の輸送には十分な懸濁能力が必要である。

【0012】

地下累層中では条件は過酷であり、ゲル化剤は、温度の変動、汽水環境、広範囲の pH およびせん断力の変化に対して安定なものでなければならない。

【0013】

油田用途における地下処理流体では、変動する温度および pH ならびに高せん断条件に曝露された際のゲルの熱安定性の欠如を含む様々な問題に遭遇する。これは、ゲルのレオロジー特性の変化をもたらす可能性があり、この変化は最終的にその流体が試錐孔切削物および / またはプロッパント材料を懸濁させる能力に影響を及ぼす可能性がある。微粒子材料が時期尚早に処理流体から失われた場合、これは、累層の掘削および開発に有害な影響を及ぼす恐れがある。さらに、ゲル不安定性は、累層中へ入る流体のより高い損失をもたらし、それによって稼働の効率を低下させる恐れがある。 20

【0014】

粒子および / または他の水不溶性物質を懸濁できるパーソナルケア組成物が非常に望ましい。これらの材料は、これらに限定されないが、使用の際の剥離、美観 (visual aesthetics) ならびに / または有益な剤のカプセル化および放出を含む様々な利用者利益を付与するまたはそれに貢献する。パーソナルケア組成物における活性剤および美容用剤 (aesthetic agents) としての微粒子および不溶性物質の懸濁は、配合技術者に人気が高まってきている。一般に、例えばアクリレートポリマー、構造化ゴム (例えば、キサンタンガム)、デンプン、寒天、ヒドロキシリアルキルセルロース等の構造化系を用いて、粒子をパーソナルケア組成物中に懸濁させる。しかし、パーソナルケア組成物へのビーズまたは粒子の添加は問題となりがちである。例えば、1つの問題は、粒子または不溶性物質は、非常にしばしば、それらが添加されている組成物の連続相とは異なる密度である傾向があることである。この密度の不一致は、連続相からの粒子の分離および全体的な製品安定性の欠如をもたらす可能性がある。一態様では、添加された粒子が、組成物連続相の粒子より密度が低かった場合、粒子はそうした相の頂部へ上昇する傾向がある ('クリーミング')。他の態様では、添加された粒子が、連続相の粒子より高い密度を有していた場合、粒子はそうした相の底部へ重力によって降下する傾向がある ('沈降')。大粒子を懸濁させたい場合 (例えば、ポリエチレン粒子、グアービーズ等)、使用するポリマーのレベルを一般に増進させて、懸濁されるビーズに増進した構造 (increased structure) が提供されるようにする。懸濁ビーズのための構造を提供するために液体を粘稠化させると結果として、液体粘度の大幅な増大およびそれに対応した注加性 (pourability) の低下を招くことになる。これは必ずしも望ましいとは限らない特性である。高粘度製品は、特に粘度上昇剤 (viscosity building agent) のずり減粘プロファイルが不十分である場合、一般に施用し濯ぎ落とすのが困難である。高粘性は製品の包装、分注、溶解ならびに起泡および知覚特性にも悪影響を及ぼす可能性がある。さらに、慣用的に構造化された液体は、しばしば不透明であるかまたは混濁しており、それによって、消費者から懸濁ビーズが見えにくいものになり、これは、製品の審美的アピールに悪影響を及ぼす。 30 40 50

## 【0015】

キサンタンガム、カルボキシメチルセルロース（C M C）、カラギーナンならびにアクリル酸ホモポリマーおよびコポリマーなどの多くの一般的な増粘剤はアニオン性であり、したがってカチオン性界面活性剤と反応し、カチオン性物質および増粘剤の沈澱を引き起こすか、またはカチオン性界面活性剤の有効性を低下させる可能性がある。ヒドロキシエチルセルロース（H E C）およびヒドロキシプロピルメチルセルロース（H P M C）などの非イオン性増粘剤は、カチオン性の系に粘性を提供することができるが、しかし、その流体に懸濁特性はほとんど付与されない。ポリクオタニウム-10（カチオン的に改変されたH E C）およびカチオン性グアーナなどのカチオン性増粘剤は、カチオン性の系に粘稠化をもたらすが、懸濁はもたらされない。いくつかのアクリルポリマーは、カチオン性の系を粘稠化するのに効果的であるが、これらは、pHによって制約され、高濃度を必要とし使用コストが高く、しばしばカチオン性材料との適合性に幅の狭い制約がある。10

## 【0016】

アニオン性界面活性剤は、その優れた洗浄および起泡特性のため、洗剤や洗浄製品における清浄剤（d e t e r s i v e a g e n t）としてしばしば使用される。これらの配合物において従来から使用されているアニオン性界面活性剤の例には、例えば、アルキルスルフェートおよびアルキルベンゼンスルホネートが含まれる。アニオン性界面活性剤、特にアニオン性スルフェートおよびスルホネートは効果的な清浄剤であるが、これらは、激しい眼への刺激物であり、一部の感受性の高い人に、軽度から中等度の皮膚刺激性を起こさせる可能性がある。したがって、使用時に眼や皮膚を刺激しないという点で水性洗浄組成物が低刺激性であることが、消費者にとって益々重要になってきている。製造業者は、安定な懸濁性を必要とする不溶性の有益な剤および/または化粧用剤も組み込んだ低刺激性洗浄製品を提供しようと努力している。アニオン性スルフェートおよびスルホネートによって引き起こされる刺激性は、そのエトキシ化形態物を使用することによって低減させることは公知である。それらが含まれている組成物中のエトキシ化された界面活性剤は、眼および皮膚への刺激性を和らげることができるが、これらの界面活性剤を使用する際の主な問題は、エトキシ化系において望ましい降伏応力特性を得ることが困難であるということである。20

## 【0017】

特許文献8は、比較的高い粘度を得るための、コンディショニングシャンプーなどの界面活性剤含有配合物におけるビニルピロリドンの架橋ホモポリマーの使用を記載している。しかしこの特許は、ずり減粘性もある、高い光学的清澄性を有する降伏応力流体の作製の仕方は教示していない。30

## 【0018】

特許文献9は、ビニルピロリドン/酢酸ビニルの架橋コポリマーの調製を記載している。ポリマーが水と合わされた場合に高粘性が得られるが、界面活性剤によって活性化される降伏応力流体を作製するためのポリマーの使用については教示していない。

## 【0019】

特許文献10は、不飽和酸およびその塩ならびに/またはN-ビニルラクタムおよび酢酸ビニルを含む無数の他のモノマーから選択される共重合性の第2のモノマーと合わせた、疎水的に改変されたエトキシ化マクロマーのフリーラジカル重合によって調製された水溶性ポリマーを開示している。好ましいポリマーは架橋されており、中和された2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸と組み合わせた疎水的に改変されたエトキシ化マクロマーから重合されている。このポリマーの1%水溶液の粘度は、好ましくは、20,000 mPa·s ~ 100,000 mPa·sの範囲である。粘度の実質的な増大を伴うことなく、良好な懸濁特性を示す降伏応力流体を提供する疎水的に改変されたエトキシ化マクロマー反復単位をもたない界面活性剤活性化ポリマーについての教示はない。40

## 【0020】

安定なミクロゲル含有組成物中の粒子を効果的に懸濁させる能力を実証するだけでなく、低いポリマー使用レベルで広い範囲の温度およびpH条件にわたって、望ましい低刺激50

性、望ましいレオロジープロファイル、清澄性および審美的特徴も示すための課題が依然としてある。したがって、ポリマーミクロゲル粒子をベースとした降伏応力流体であって、ポリマーの濃度が、それが含まれる組成物の重量に対して 5 w t . % 以下であり、少なくとも 0 . 1 Pa の降伏応力値を有しており、降伏応力、弾性係数および光学的清澄性が pH に実質的に依存しない降伏応力流体に対するニーズがある。例えば、エチレンオキシド部分を含む界面活性剤などの低刺激性界面活性剤で配合された降伏応力流体を提供するニーズもある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0021】

10

【特許文献 1】米国特許第 2 , 798 , 053 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 2 , 858 , 281 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 3 , 032 , 538 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4 , 758 , 641 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 6 , 635 , 702 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 7 , 378 , 479 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 4 , 722 , 962 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 5 , 139 , 770 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 5 , 663 , 258 号明細書

【特許文献 10】米国特許第 6 , 645 , 476 号明細書

20

【非特許文献】

【0022】

【非特許文献 1】Langmuir 24巻、2834頁、2008年

【非特許文献 2】Journal of Chemical Physics、111巻、1705頁、1999年

【非特許文献 3】Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics、34巻、1597頁、1996年

【非特許文献 4】Colloid Polymer Science、289巻、642頁、2011年

【非特許文献 5】Macromolecules、28巻、6042頁、1995年

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0023】

発明の要旨

一態様では、本発明の実施形態は、界面活性剤の存在下で膨潤する架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーに関する。他の態様では、本発明の実施形態は、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーおよび界面活性剤を含む降伏応力流体に関する。

【0024】

さらに他の態様では、本発明の実施形態は、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーおよび少なくとも 1 つの界面活性剤を含む粘稠化水性組成物であって、ポリマーの濃度が組成物の全重量に対して 5 w t . % 以下であり、少なくとも 1 つの界面活性剤が組成物の 30 w t . % 以下であり、組成物の降伏応力が、約 0 . 1 ~ 約 1 秒<sup>-1</sup> (reciprocal second) のせん断速度での 0 . 5 未満のずり減粘指数 (shear thinning index) で少なくとも 0 . 1 Pa であり、組成物の降伏応力、弾性係数および光学的清澄性が約 2 ~ 約 14 の範囲で pH に実質的に依存しない水性組成物に関する。

40

【0025】

さらに他の態様では、本発明の実施形態は、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーおよび少なくとも 1 つの界面活性剤を含む粘稠化水性組成物であって、ポリマーの濃度が組成物の全重量に対して 5 w t . % 以下であり、少なくとも 1 つの界面活性剤が組成物の

50

30 w t . % 以下であり、降伏応力、弾性係数および光学的清澄性についての測定値の標準偏差と平均の比が、約 2 ~ 約 14 の pH 範囲で、一態様では 0 . 3 未満、他の態様では 0 . 2 未満である水性組成物に関する。

【 0026 】

さらに他の態様では、本発明の実施形態は、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーおよび少なくとも 1 つの界面活性剤を含む粘稠化水性組成物であって、ポリマーの濃度が組成物の全重量に対して 5 w t . % 以下であり、少なくとも 1 つの界面活性剤が組成物の 30 w t . % 以下であり、組成物の降伏応力が約 0 . 1 ~ 約 1 秒<sup>-1</sup> のせん断速度での 0 . 5 未満のずり減粘指数で少なくとも 0 . 1 Pa であり、組成物の降伏応力、弾性係数および光学的清澄性が約 2 ~ 約 14 の範囲で pH に実質的に依存せず、その組成物が 0 . 5 ~ 1 . 5 mm のサイズのビーズを懸濁させることができ、水に対するビーズの比重差が室温で少なくとも 4 週間の期間において 0 . 2 ~ 0 . 5 の範囲内にある水性組成物に関する。

【 0027 】

さらに他の態様では、本発明の実施形態は、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーおよび 1 つまたは複数の界面活性剤を含む粘稠化水性組成物であって、ポリマーの濃度が組成物の全重量に対して 5 w t . % 以下であり、界面活性剤の全濃度が組成物の 30 w t . % 以下であり、組成物の降伏応力が約 0 . 1 ~ 約 1 秒<sup>-1</sup> のせん断速度での 0 . 5 未満のずり減粘指数で少なくとも 0 . 1 Pa であり、組成物の降伏応力、弾性係数および光学的清澄性が約 2 ~ 約 14 の範囲で pH に実質的に依存せず、その組成物が 0 . 5 ~ 1 . 5 mm のサイズのビーズを懸濁させることができ、水に対するビーズの比重差が室温で少なくとも 4 週間の期間において + / - 0 . 2 ~ 0 . 5 の範囲内にあり、界面活性剤の 1 つがエチレンオキシド部分を含み、前記界面活性剤が全界面活性剤の 75 重量 % 超である水性組成物に関する。

【 0028 】

本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー組成物ならびに非イオン性の両親媒性ポリマー組成物および少なくとも 1 つの界面活性剤を含む粘稠化水性流体は、本明細書で説明する成分、要素およびプロセス描写を適切に含む、それからなる、あるいは本質的にそれからなることができる。本明細書で例示的に適切に開示される本発明は、本明細書で具体的に開示されていない任意の要素がなくても実行することができる。

【 0029 】

別段の記述のない限り、本明細書で表されるすべてのパーセンテージ、部および比は、本発明の組成物中に含まれる成分の全重量に基づくものである。

【 0030 】

「非イオン性」は、モノマー、モノマー組成物またはモノマー組成物から調製されたポリマーが、イオン性部分またはイオン化可能な部分をもたない（「イオン化が不可能である（non ionizable）」）ことを意味する。

【 0031 】

イオン化可能な部分は、酸または塩基での中和によってイオン性にすることができる任意の基である。

【 0032 】

イオン性部分またはイオン化された部分は、酸または塩基で中和されている任意の部分である。

【 0033 】

「実質的に非イオン性（の）」は、モノマー、モノマー組成物またはモノマー組成物から調製されたポリマーが、一態様では 5 w t . % 未満、他の態様では 3 w t . % 未満、さらなる態様では 1 w t . % 未満、さらにさらなる態様では 0 . 5 w t . % 未満、追加的な態様では 0 . 1 w t . % 未満、さらなる態様では 0 . 05 w t . % 未満のイオン化可能な部分および / またはイオン化された部分を含むことを意味する。

【 0034 】

10

20

30

40

50

本明細書のためには、接頭辞「(メタ)アクリル」は「アクリル」と「メタクリル」を含む。例えば、「(メタ)アクリルアミド」という用語は、アクリルアミドとメタクリルアミドの両方を含む。

本発明は、例えば、以下を提供する。

(項目1)

水、少なくとも1つの非イオン性の両親媒性ポリマーおよび少なくとも1つの界面活性剤を含む降伏応力流体組成物であって、前記組成物の全重量に対して前記ポリマーの濃度が5wt.%または5wt.%未満であり、前記界面活性剤の濃度が30wt.%または30wt.%未満である組成物。

(項目2)

10

前記ポリマーの濃度が約0.5～約3wt.%の範囲にある、項目1に記載の組成物。

(項目3)

前記ポリマーが、少なくとも1つの疎水性モノマーおよび少なくとも1つの親水性モノマーを含むモノマー混合物から調製される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目4)

前記ポリマーが、少なくとも30wt.%の前記親水性モノマーおよび少なくとも5wt.%の前記疎水性モノマーを含むモノマー混合物から調製される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目5)

20

前記モノマー混合物が、前記ポリマー中に前記ポリマーの全重量に対して約0.01～約1wt.%組み込まれるのに十分な量で存在する架橋性モノマーを含む、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目6)

前記架橋性モノマーが、平均で約3個の架橋可能な不飽和部分を含む、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目7)

前記モノマー混合物が、前記ポリマー中に乾燥ポリマーの全重量に対して約0.01～約0.3wt.%組み込まれるのに十分な量で存在する架橋性モノマーを含む、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目8)

30

前記少なくとも1つの親水性モノマーが、少なくとも1つのビニルラクタムから選択される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目9)

前記少なくとも1つの疎水性モノマーが、少なくとも1つのC<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>カルボン酸のビニルエステルから選択される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目10)

前記モノマー混合物が、会合性モノマーおよび/または半疎水性モノマーをさらに含む、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目11)

40

前記ビニルラクタムがN-ビニルピロリドンであり、前記ビニルエステルが、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2-メチルヘキサン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、ペルサチン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニルおよびその混合物から選択され；前記C<sub>8</sub>～C<sub>22</sub>アルキル(メタ)アクリレートが、ラウリルメタクリレートステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレートおよびその混合物から選択され；前記疎水的に改変されたアルコキシ化(メタ)アクリレートが、セチルポリエトキシ化メタクリレート、セテアリルポリエトキシ化メタクリレート、ステアリルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、アラキジルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、ベヘニルポリエトキシ化メタクリレート(BEM)、セロチルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、

50

モンタニルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、メリシルポリエトキシ化(メタ)アクリレートおよびその混合物；およびその混合物から選択される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目12)

前記少なくとも1つの架橋性モノマーが、トリメチロールプロパンのポリアリルエーテル、ペンタエリスリトールのポリアリルエーテル、スクロースのポリアリルエーテルおよびその混合物から選択される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目13)

前記少なくとも1つの架橋性モノマーが、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレートおよびその混合物から選択される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

10

(項目14)

前記少なくとも1つの架橋性モノマーが、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルおよびその混合物から選択される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目15)

前記ポリマーが、ラウリル硫酸ナトリウムおよび0.1wt.%の塩化ナトリウムの存在下で、線寸法で少なくとも2.5倍のプラトー膨潤を示す粒子の形態である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

20

(項目16)

前記少なくとも1つの界面活性剤が、アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性およびその混合物から選択される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目17)

前記少なくとも1つの界面活性剤が、アニオン性界面活性剤から選択される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目18)

前記少なくとも1つの界面活性剤が、アニオン性界面活性剤および両性界面活性剤から選択される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

30

(項目19)

前記少なくとも1つのアニオン性界面活性剤がエトキシ化されている、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目20)

前記少なくとも1つのアニオン性界面活性剤が、平均で1~3モルのエトキシ化を含む、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目21)

前記少なくとも1つのアニオン性界面活性剤が、平均で1~2モルのエトキシ化を含む、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目22)

前記少なくとも1つのアニオン性界面活性剤が、ドデシル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウレス硫酸ナトリウムおよびその混合物から選択される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

40

(項目23)

前記少なくとも1つの両性界面活性剤が、コカミドプロピルベタインである、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目24)

前記少なくとも1つのポリマーおよび前記少なくとも1つの界面活性剤が、エチレンオキシド部分を実質的に含まない、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目25)

界面活性剤の濃度が、全組成物重量に対して25wt.%未満である、前記項目のいず

50

れかに記載の組成物。

(項目 26)

界面活性剤の濃度が、全組成物重量に対して約 6 ~ 約 20 wt. % (活性物質) の範囲にある、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 27)

アニオン性界面活性剤と両性界面活性剤 (活性物質) の比が、一態様では 10 : 1 ~ 約 2 : 1、他の態様では 9 : 1、8 : 1、7 : 1、6 : 1、5 : 1、4.5 : 1、4 : 1 または 3 : 1 である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 28)

ポリマー固体の量が、全組成物重量に対して約 1 ~ 約 3 wt. % の範囲にある、前記項目のいずれかに記載の組成物。

10

(項目 29)

前記降伏応力が少なくとも 0.1 Pa である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 30)

前記降伏応力が少なくとも 0.5 Pa である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 31)

前記降伏応力が少なくとも 1 Pa である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 32)

0.5 ~ 1.5 mm のサイズのビーズを 23 で少なくとも 1 カ月間懸濁させることができ、前記ビーズと水の比重差が + / - 0.2 ~ 0.5 である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

20

(項目 33)

0.5 ~ 300 μm のサイズのマイクロカプセルを 23 で少なくとも 1 カ月間懸濁させることができ、マイクロカプセルビーズと水の比重差が + / - 0.01 ~ 0.5 である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 34)

0.5 ~ 1.5 mm のサイズのビーズを 23 で少なくとも 1 カ月間懸濁させることができ、前記ビーズの材料と水の比重差が 0.2 ~ 0.5 である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

30

(項目 35)

前記降伏応力が、pH 範囲 2 ~ 14 で実質的に pH に非依存性である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 36)

前記降伏応力が、pH 範囲 3 ~ 10 で実質的に pH に非依存性である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 37)

雲母粒子をさらに含む、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 38)

外観が真珠光沢性である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

40

(項目 39)

光透過率 % が少なくとも 10 % である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 40)

光透過率 % が少なくとも 20 % である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 41)

粘度が、3 秒<sup>-1</sup> のせん断速度で 2 Pa · s 未満である、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 42)

0.1 ~ 1 秒<sup>-1</sup> のせん断速度で 0.5 未満のずり減粘指数を有する、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 43)

50

弹性係数が、固定周波数での臨界応力より低い振動応力における粘性係数より大きい、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 4 4)

前記ポリマーが分散ポリマーである、項目 1 ~ 4 3 に記載の組成物。

(項目 4 5)

前記ポリマーが、95 ~ 99.5 wt. %の少なくとも 1 つのビニルラクタムと少なくとも 1 つの C<sub>1</sub> ~ C<sub>22</sub> カルボン酸のビニルエステルの組合せから調製され、前記モノマーの組合せの少なくとも 30 wt. % が、ビニルラクタム、0.05 ~ 5 wt. % の少なくとも 1 つの C<sub>8</sub> ~ C<sub>22</sub> アルキル(メタ)アクリレート、任意選択で最大で 5 wt. % の会合性および/または半疎水性のモノマー(前記重量 % は全モノマーの重量に対してである)ならびに 0.01 ~ 1 wt. % の架橋性モノマー(前記乾燥ポリマーの重量に対して)から選択される、項目 4 4 に記載の組成物。

(項目 4 6)

前記ビニルラクタムが N - ビニルピロリドンであり、前記ビニルエステルが、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2 - メチルヘキサン酸ビニル、2 - エチルヘキサン酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニルおよびその混合物から選択され、前記 C<sub>8</sub> ~ C<sub>22</sub> アルキル(メタ)アクリレートが、ラウリルメタクリレート ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレートおよびその混合物、およびその混合物から選択される、項目 4 5 に記載の組成物。

(項目 4 7)

前記分散ポリマーが、30 ~ 90 wt. % の N - ビニルピロリドン、10 ~ 35 wt. % の酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2 - メチルヘキサン酸ビニル、2 - エチルヘキサン酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニルおよびステアリン酸ビニルから選択される少なくとも 1 つのビニルエステル、0 ~ 35 wt. % のジメチルアクリルアミド、0.5 ~ 5 wt. % のラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレートおよびその混合物から選択される C<sub>8</sub> ~ C<sub>22</sub> アルキル(メタ)アクリレートを含むモノマー混合物から重合される、項目 4 6 に記載の組成物。

(項目 4 8)

前記分散ポリマーが、N - ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ならびにラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレートおよびその混合物から選択される C<sub>8</sub> ~ C<sub>22</sub> アルキル(メタ)アクリレートならびにその混合物を含むモノマー混合物から調製される、項目 4 7 に記載の組成物。

(項目 4 9)

前記分散ポリマーが、60 ~ 90 wt. % の N - ビニルピロリドンを含むモノマー混合物から重合される、項目 4 4 ~ 4 8 のいずれかに記載の組成物。

(項目 5 0)

前記会合性モノマーが、(i) エチレン性不飽和末端基ポーション；(ii) ポリオキシアルキレン中央部ポーションおよび(iii) 8 ~ 30 個の炭素原子を含む疎水性末端基ポーションを含む、項目 4 5 ~ 4 9 のいずれかに記載の組成物。

(項目 5 1)

前記会合性モノマーが、式 V I I および V I I A :

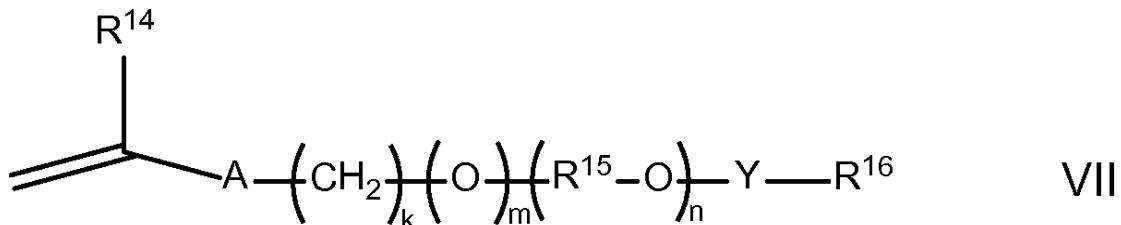
10

20

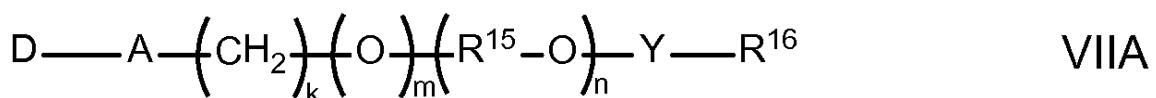
30

40

【化12】



10



20

(式中、R<sup>1~4</sup>は水素またはメチルであり；Aは-CH<sub>2</sub>、C(O)O-、-C(O)O-、-O-、-CH<sub>2</sub>O-、-NHC(O)NH-、-C(O)NH-、-Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>、-NHC(O)O-、-Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>、-NHC(O)NH-、または-CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>NHC(O)-であり；Arは二価アリーレン(例えば、フェニレン)であり；EはHまたはメチルであり；zは0または1であり；kは約0~約30の範囲の整数であり、mは0または1であり、ただし、kが0である場合、mは0であり、kが1~約30の範囲である場合、mは1であり；Dはビニルまたはアリル部分を表し；(R<sup>1~5</sup>-O)<sub>n</sub>はポリオキシアルキレン部分であり、これはC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>オキシアルキレン単位のホモポリマー、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであってよく、R<sup>1~5</sup>はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>またはC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>およびその組合せから選択される二価アルキレン部分であり；nは一態様では約2~約150、他の態様では約10~約120、さらなる態様では約15~約60の範囲の整数であり；Yは-R<sup>1~5</sup>O-、-R<sup>1~5</sup>NH-、-C(O)-、-C(O)NH-、-R<sup>1~5</sup>NHC(O)NH-または-C(O)NHC(O)-であり；R<sup>1~6</sup>は、C<sub>8</sub>~C<sub>30</sub>直鎖アルキル、C<sub>8</sub>~C<sub>30</sub>分枝状アルキル、C<sub>8</sub>~C<sub>30</sub>炭素環式アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>30</sub>アルキル置換フェニル、アラルキル置換フェニルおよびアリール置換C<sub>2</sub>~C<sub>30</sub>アルキルから選択される置換または非置換アルキルであり；R<sup>1~6</sup>のアルキル基、アリール基、フェニル基は、ヒドロキシル基、アルコキシル基、ベンジル基、スチリル基およびハロゲン基からなる群から選択される1つまたは複数の置換基を任意選択で含む)

30

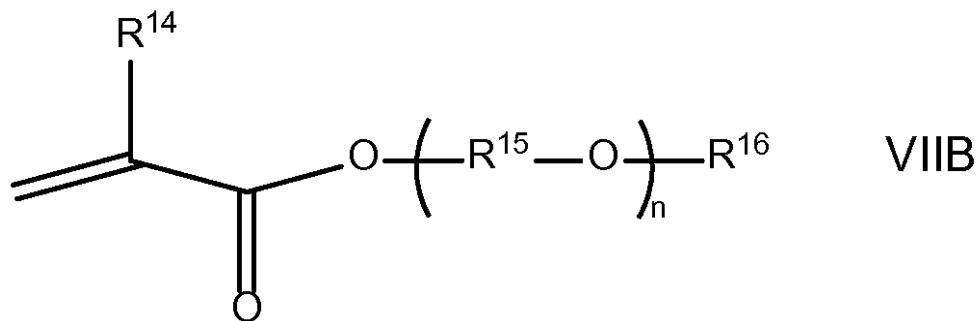
で表される、項目45~50のいずれかに記載の組成物。

(項目52)

前記会合性モノマーが、式VIIA：

40

【化13】



(式中、R<sup>14</sup>は水素またはメチルであり；R<sup>15</sup>は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>およびC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>から独立に選択される二価アルキレン部分であり、nは約10～約60の範囲の整数を表し、(R<sup>15</sup>-O)はランダムまたはブロック構成で配置されていてよく；R<sup>16</sup>は、C<sub>8</sub>～C<sub>30</sub>直鎖アルキル、C<sub>8</sub>～C<sub>30</sub>分枝状アルキル、C<sub>8</sub>～C<sub>30</sub>炭素環式アルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>30</sub>アルキル置換フェニル、アラルキル置換フェニルおよびアリール置換C<sub>2</sub>～C<sub>30</sub>アルキルから選択される置換または非置換アルキルであり、R<sup>16</sup>のアルキル基、アリール基、フェニル基は、ヒドロキシル基、アルコキシル基、ベンジル基、スチリル基およびハロゲン基からなる群から選択される1つまたは複数の置換基を任意選択で含む)

で表される、項目45～51のいずれかに記載の組成物。

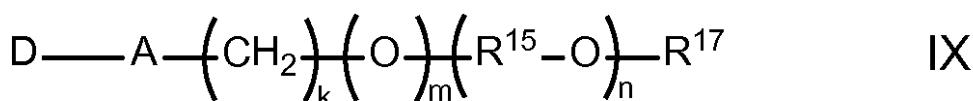
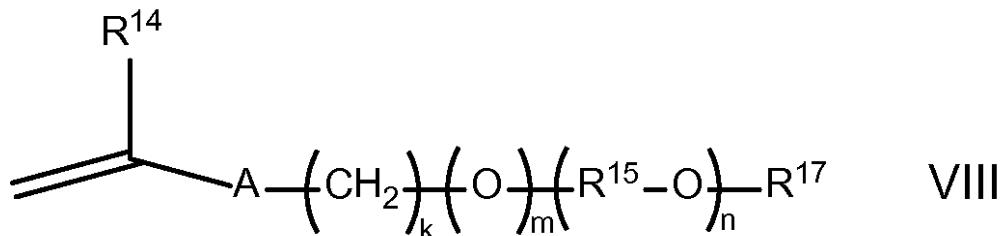
(項目53)

前記半疎水性モノマーが、(i)エチレン性不飽和末端基ポーション；(ii)ポリオキシアルキレン中央部ポーション、および(iii)水素または1～4個の炭素原子を含む基から選択される末端基ポーションを含む、項目45～52のいずれかに記載の組成物。

(項目54)

前記半疎水性モノマーが、式VII AおよびIX：

【化14】



(式中、 $R^{1-4}$  は水素またはメチルであり； A は、 $-CH_2C(O)O-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-NHC(O)NH-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)O-$ 、 $-Ar-(CE_2)_z-NHC(O)NH-$  または  $-CH_2C(H)NHC(O)-$  であり； Ar は二価アリーレン（例えば、フェニレン）であり； E は H またはメチルであり； z は 0 または 1 であり； k は約 0 ~ 約 30 の範囲の整数であり、m は 0 または 1 であり、ただし、k が 0 である場合、m は 0 であり、k が 1 ~ 約 30 の範囲である場合、m は 1 であり；  $(R^{1-5}-O)_n$  はポリオキシアルキレン部分であり、これは  $C_2-C_4$  オキシアルキレン単位のホモポリマー、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであってよく、 $R^{1-5}$  は  $C_2H_4$ 、 $C_3H_6$  または  $C_4H_8$  およびその組合せから選択される二価アルキレン部分であり； n は一態様では約 2 ~ 約 150、他の態様では約 5 ~ 約 120、さらなる態様では約 10 ~ 約 60 の範囲の整数であり；  $R^{1-7}$  は水素および直鎖または分枝状  $C_1-C_4$  アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルおよび tert-ブチル）から選択され； D はビニルまたはアリル部分を表す）

で表される少なくとも 1 つのモノマーから選択される、項目 45 ~ 53 のいずれかに記載の組成物。

(項目 55)

前記半疎水性モノマーが、式 V III A および V III B :

$CH_2 = C(R^{1-4})C(O)O-(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b-H$  V III A

$CH_2 = C(R^{1-4})C(O)O-(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b-CH_3$  V III B

(式中、 $R^{1-4}$  は水素またはメチルであり、「a」は、一態様では 0 または 2 ~ 約 120、他の態様では約 5 ~ 約 45、さらなる態様では約 10 ~ 約 25 の範囲の整数であり、「b」は、一態様では約 0 または 2 ~ 約 120、他の態様では約 5 ~ 約 45、さらなる態様では約 10 ~ 約 25 の範囲の整数であり、ただし、「a」と「b」が同時に 0 あることはない）

で表される少なくとも 1 つのモノマーから選択される、項目 45 ~ 54 に記載の組成物。

(項目 56)

b が 0 である、項目 55 に記載の組成物。

(項目 57)

前記会合性モノマーが、ラウリルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、セチルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、セテアリルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、ステアリルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、アラキジルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、ベヘニルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、セロチルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、モンタニルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、メリシルポリエトキシ化（メタ）アクリレートから選択され、前記モノマーのポリエトキシ化ポーションが約 2 ~ 約 50 のエチレンオキシド単位を含み、前記半疎水性モノマーがメトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートまたはポリエチレングリコール（メタ）アクリレートから選択され、前記モノマーの前記ポリエトキシ化ポーションが約 2 ~ 約 50 のエチレンオキシド単位を含む、項目 45 ~ 56 に記載の組成物。

(項目 58)

前記架橋剤が、平均で 3 個の架橋可能な不飽和官能基を有するモノマーから選択される、項目 45 ~ 57 に記載の組成物。

(項目 59)

前記架橋剤がペンタエリスリトールトリアリルエーテルである、項目 45 ~ 58 に記載の組成物。

(項目 60)

前記分散ポリマーが安定化ポリマーの存在下で調製される、項目 44 ~ 59 に記載の組

成物。

(項目 6 1)

前記立体安定剤が、N-ビニルピロリドン/ステアリルメタクリレート/ブチルアクリレートのコポリマー、C<sub>20</sub>~C<sub>24</sub>アルキル置換コハク酸無水物とグリセリンおよび/または2~6個のグリセリン単位を含むポリグリセロールから選択されるポリオールとの反応生成物のエステルならびにその混合物から選択される、項目60に記載の組成物。

(項目 6 2)

界面活性剤の混合物を含み、前記界面活性剤混合物の少なくとも75wt.%がエチレンオキシド部分を含む界面活性剤から構成される、前記項目のいずれかに記載の組成物。

10

(項目 6 3)

少なくとも1つの架橋された実質的に非イオン性の両親媒性ポリマーおよび少なくとも1つの界面活性剤および水を含み、前記ポリマーが5wt.%以下のイオン性モノマーを含む、前記項目のいずれかに記載の降伏応力流体。

(項目 6 4)

電解質をさらに含む、前記項目のいずれかに記載の組成物。

(項目 6 5)

前記電解質が、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウム、クエン酸ナトリウムまたはクエン酸カリウム、塩化カルシウムおよび臭化カルシウム、ハロゲン化亜鉛、塩化バリウム 硝酸カルシウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよび臭化アンモニウム、アルカリ金属硝酸塩または硝酸アンモニウムならびにそのブレンドから選択される、項目64に記載の組成物。

20

(項目 6 6)

前記電解質の量が、全組成物重量に対して約0.1~約4wt.%の範囲にある、項目65に記載の組成物。

(項目 6 7)

不溶性物質、微粒子材料またはその組合せをさらに含む、項目44~66のいずれかに記載の組成物。

(項目 6 8)

前記微粒子材料が、雲母、被覆雲母、顔料、剥離剤、フケ防止剤、粘土、膨潤性粘土、ラポナイト、マイクロスponジ、化粧品用ビーズ、化粧品用マイクロカプセル、フレークおよびその混合物から選択される、項目67に記載の組成物。

30

(項目 6 9)

前記微粒子材料が、砂、焼結ボーキサイト、ガラス玉、セラミック材料、ポリスチレンビーズおよびその混合物から選択される、項目67に記載の組成物。

(項目 7 0)

前記不溶性物質が、ガス気泡、リポソーム、シリコーンおよびその混合物から選択される、項目67に記載の組成物。

(項目 7 1)

項目1~66のいずれかに記載の降伏応力流体を含む、掘削地下累層において使用するための掘削流体。

40

(項目 7 2)

項目1~66のいずれかに記載の降伏応力流体を含む、破碎地下累層において使用するための液圧破碎流体。

(項目 7 3)

プロッパントをさらに含む、項目72に記載の液圧破碎流体。

【発明を実施するための形態】

【0035】

例示的実施形態の説明

本発明による例示的実施形態を説明することとする。本明細書で説明する例示的実施形態の様々な改変形態、適合形態または変更形態は、それ自体開示されているように当業者

50

に明らかになることができる。本発明の教示に依存し、それによってこれらの教示が当該技術を進歩させている、こうしたすべての改変形態、適合形態または変更形態は、本発明の範囲および趣旨の範囲内にあると考えられることを理解されよう。

【0036】

本発明の組成物に含めることができる種々の成分および構成要素についての重複した重量範囲が、本発明の選択された実施形態および態様について表現されているが、開示組成物中の各成分の具体的な量は、各成分の量が、組成物中のすべての成分の和が合計100重量パーセントとなるよう調整されるように、その開示された範囲から選択されるのは容易に明らかなはずである。使用される量は、所望の製品の目的および特徴によって変化することになり、それらは当業者によって容易に決定される。

10

【0037】

特定の化学的に架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーを水の中で界面活性剤と混合すると、広いpH範囲にわたって優れたずり減粘および光学的清澄性を有する予想外に非常に効果的な降伏応力流体が得られることを発見した。

【0038】

両親媒性ポリマー

本発明の実施において有用な架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、フリーラジカル重合性不飽和を含むモノマー成分から重合される。

【0039】

一実施形態では、本発明の実施において有用な架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、少なくとも1つの非イオン性、親水性不飽和モノマー、少なくとも1つの不飽和疎水性モノマーおよび少なくとも1つの多不飽和架橋性モノマーを含むモノマー組成物から重合される。一態様では、このコポリマーは、任意の重量比の非イオン性、親水性不飽和モノマーと不飽和疎水性モノマーを含むモノマー組成物から重合することができる。

20

【0040】

一実施形態では、このコポリマーは一般に、存在する親水性および疎水性モノマーの全重量に対して約5:95wt.%~約95:5wt.%、他の態様では約15:85wt.%~約85:15wt.%、他の態様では約30:70wt.%~約70:30wt.%の親水性モノマーと疎水性モノマーの比を有するモノマー組成物から重合することができる。親水性モノマー成分は、単一の親水性モノマーまたは親水性モノマーの混合物から選択することができ、疎水性モノマー成分は単一の疎水性モノマーまたは疎水性モノマーの混合物から選択することができる。

30

【0041】

親水性モノマー

代表的な親水性モノマーには、これらに限定されないが、ヒドロキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリレート；開鎖および環状N-ビニルアミド(その環炭素原子が任意選択でメチル、エチルまたはプロピルなどの1つもしくは複数の低級アルキル基で置換されていてよい、ラクタム環部分中に4~9個の原子を含むN-ビニルラクタム)；ヒドロキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリルアミド、N-(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミド、N-(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキルアミノ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミドおよびN,N-ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキルアミノ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミドから選択されるアミノ基含有ビニルモノマーが含まれる。ここで上記二置換アミノ基上のアルキル部分は同じであっても異なっていてもよく、その一置換および二置換アミノ基上のアルキル部分はヒドロキシル基で任意選択で置換されていてよい。他のモノマーには、ビニルアルコール；ビニルイミダゾール；および(メタ)クリロニトリルが含まれる。上記モノマーの混合物も使用することができる。

40

【0042】

代表的な開鎖N-ビニルアミドには、N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-(ヒドロキシメチル)-N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセ

50

トアミド、N-ビニルメチルアセトアミド、N-(ヒドロキシメチル)-N-ビニルアセトアミドおよびその混合物が含まれる。さらに、ペンダントN-ビニルラクタム部分を含有するモノマー、例えばN-ビニル-2-エチル-2-ピロリドン(メタ)アクリレートも使用することができる。

## 【0043】

代表的な環状N-ビニルアミド(N-ビニルラクタムとしても公知である)には、N-ビニル-2-ピロリジノン、N-(1-メチルビニル)ピロリジノン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-5-メチルピロリジノン、N-ビニル-3,3-ジメチルピロリジノン、N-ビニル-5-エチルピロリジノンおよびN-ビニル-6-メチルピペリドンならびにその混合物が含まれる。

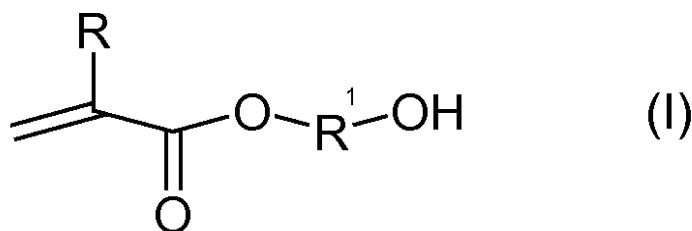
10

## 【0044】

ヒドロキシ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリレートは、構造的に以下の式:

## 【0045】

## 【化1】



(式中、Rは水素またはメチルであり、R<sup>1</sup>は1~5個の炭素原子を含む二価アルキレン部分であり、このアルキレン部分は任意選択で1つまたは複数のメチル基で置換されていてよい)

で表される。代表的なモノマーには、2-ヒドロキシエチル(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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートおよびその混合物が含まれる。

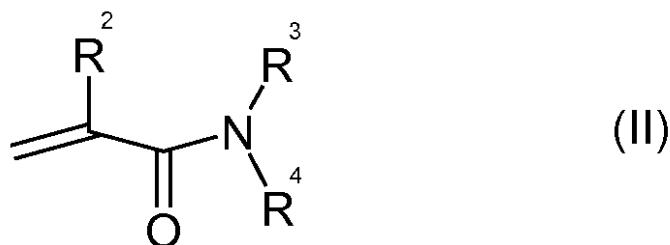
## 【0046】

アミノ基含有ビニルモノマーには、(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドおよび構造的に以下の式:

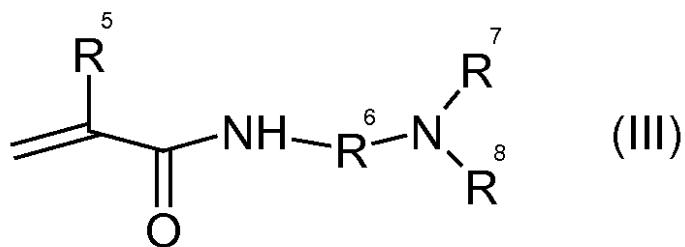
30

## 【0047】

【化2】



10



20

で表されるモノマーが含まれる。

【0048】

式(II)は、N-(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミドまたはN,N-ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミドを表し、R<sup>2</sup>は水素またはメチルであり、R<sup>3</sup>は水素、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキルおよびC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>ヒドロキシアルキルから独立に選択され、R<sup>4</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>ヒドロキシアルキルから独立に選択される。

【0049】

式(III)は、N-(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキルアミノ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミドまたはN,N-ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキルアミノ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミドを表し、R<sup>5</sup>は水素またはメチルであり、R<sup>6</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキレンであり、R<sup>7</sup>は水素またはC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキルから独立に選択され、R<sup>8</sup>はC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>アルキルから独立に選択される。

【0050】

代表的なN-アルキル(メタ)アクリルアミドには、これらに限定されないが、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミドおよびその混合物が含まれる。

【0051】

代表的なN,N-ジアルキル(メタ)アクリルアミドには、これらに限定されないが、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-(ジ-2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-(ジ-3-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-メチル,N-エチル(メタ)アクリルアミドおよびその混合物が含まれる。

【0052】

代表的なN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドには、これらに限定されないが、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドおよびその混合物が含まれる。

30

40

50

## 【0053】

## 疎水性モノマー

本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー組成物の調製に適した疎水性モノマーは、以下に示すものである。一態様では、適切な疎水性モノマーは、これらに限定されないが、1つまたは複数の、1～22個の炭素原子を含む脂肪族カルボン酸のビニルエステル；1つまたは複数の、(メタ)アクリル酸と1～30個の炭素原子を含むアルコールとのエステル；1つまたは複数の、1～22個の炭素原子を含むアルコールのビニルエーテル；1つまたは複数の、8～20個の炭素原子を含むビニル芳香族化合物；1つまたは複数のハロゲン化ビニル；1つまたは複数のハロゲン化ビニリデン；1つまたは複数の、2～8個の炭素原子を含む直鎖または分枝状-モノオレイン；8～30個の炭素原子を含む疎水性末端基を有する会合性モノマー；およびその混合物から選択される。

## 【0054】

## 半疎水性モノマー

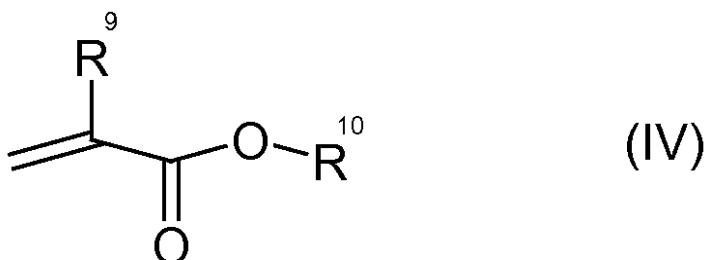
任意選択で、少なくとも1つの半疎水性モノマーを、本発明の両親媒性ポリマーの調製において使用することができる。半疎水性モノマーは構造的に会合性モノマーと類似しているが、ヒドロキシルまたは1～4個の炭素原子を含む部分から選択される実質的に非疎水性の末端基を有する。

## 【0055】

本発明の一態様では、(メタ)アクリル酸と1～30個の炭素原子を含むアルコールとのエステルは、以下の式：

## 【0056】

## 【化3】



10

20

30

(式中、R<sup>9</sup>は水素またはメチルであり、R<sup>10</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>アルキルである)で表すことができる。式(IV)のもとでの代表的なモノマーには、これらに限定されないが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、イソ-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、およびその混合物が含まれる。

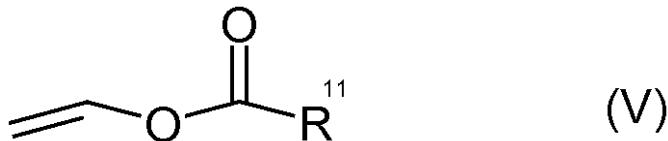
## 【0057】

1～22個の炭素原子を含む脂肪族カルボン酸のビニルエステルは、以下の式：

## 【0058】

40

【化4】



(式中、R<sup>11</sup>はアルキルまたはアルケニルであってよいC<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>脂肪族基である)で表すことができる。式(V)のもとでの代表的なモノマーには、これらに限定されないが、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2-メチルヘキサン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、ベルサチン酸ビニル(vinyl versatate)、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニルおよびその混合物が含まれる。

【0059】

一態様では、1～22個の炭素原子を含むアルコールのビニルエーテルは、以下の式：

【0060】

【化5】



(式中、R<sup>13</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>アルキルである)で表すことができる。式(VI)の代表的なモノマーには、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、ベヘニルビニルエーテルおよびその混合物が含まれる。

【0061】

代表的なビニル芳香族モノマーには、これらに限定されないが、スチレン、-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-n-ブチルスチレン、4-n-デシルスチレン、ビニルナフタレンおよびその混合物が含まれる。

【0062】

代表的なビニルハロゲン化物およびビニリデンハロゲン化物には、これらに限定されないが、塩化ビニルおよび塩化ビニリデンならびにその混合物が含まれる。

【0063】

代表的な-オレフィンには、これらに限定されないが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセンおよびその混合物が含まれる。

【0064】

本発明の会合性モノマーは、本発明の他のモノマーとの付加重合のためのエチレン性不飽和末端基ポーション(i)、生成物ポリマーに選択的親水および/または疎水特性を付与するためのポリオキシアルキレン中央部ポーション(ii)およびそのポリマーに選択的疎水特性を提供するための疎水性末端基ポーション(iii)を有する。

【0065】

エチレン性不飽和末端基を提供するポーション(i)は、-エチレン性不飽和モノカルボン酸から誘導される残基であってよい。あるいは、会合性モノマーのポーション(i)は、アリルエーテルもしくはビニルエーテルから誘導される残基；米国再発行特許第33,156号もしくは米国特許第5,294,692号に開示されているものなどの非イオン性ビニル置換ウレタンモノマー；または米国特許第5,011,978号に開示さ

10

20

30

40

50

れているものなどのビニル置換尿素反応生成物であつてよい。それぞれの関係する開示を参照により本明細書に組み込む。

【0066】

中央部ポーション( i i )は、一態様では約 2 ~ 約 150 、他の態様では約 10 ~ 約 120 、さらなる態様では約 15 ~ 約 60 の反復  $C_2 \sim C_4$  アルキレンオキシド単位のポリオキシアルキレンセグメントである。中央部ポーション( i i )は、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび / またはブチレンオキシド単位のランダムまたはブロック配列で配置された、一態様では約 2 ~ 約 150 、他の態様では約 5 ~ 約 120 、さらなる態様では約 10 ~ 約 60 のエチレン、プロピレンおよび / またはブチレンオキシド単位を含む、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンおよびポリオキシブチレンセグメントならびにその組合せを含む。

10

【0067】

会合性モノマーの疎水性末端基ポーション( i i i )は、以下の炭化水素のクラス :  $C_8 \sim C_{30}$  直鎖アルキル、 $C_8 \sim C_{30}$  分枝状アルキル、 $C_8 \sim C_{30}$  炭素環式アルキル、 $C_2 \sim C_{30}$  アルキル置換フェニル、アラルキル置換フェニル、およびアリール置換  $C_2 \sim C_{30}$  アルキル基の 1 つまたは複数に属する炭化水素部分である。

【0068】

会合性モノマーの適切な疎水性末端基ポーション( i i i )の非限定的な例は、約 8 ~ 約 30 個の炭素原子を有する直鎖または分枝状アルキル基、例えばカプリル(  $C_8$  )、イソオクチル( 分枝状  $C_8$  )、デシル(  $C_{10}$  )、ラウリル(  $C_{12}$  )、ミリスチル(  $C_{14}$  )、セチル(  $C_{16}$  )、セテアリル(  $C_{16} \sim C_{18}$  )、ステアリル(  $C_{18}$  )、イソステアリル( 分枝状  $C_{18}$  )、アラキジル(  $C_{20}$  )、ベヘニル(  $C_{22}$  )、リグノセリル(  $C_{24}$  )、セロチル( cerotyl )(  $C_{26}$  )、モンタニル(  $C_{28}$  )、メリシル(  $C_{30}$  )などである。

20

【0069】

天然資源から誘導される約 8 ~ 約 30 個の炭素原子を有する直鎖状および分枝状アルキル基の例には、これらに限定されないが、水素化されたピーナッツ油、大豆油および菜種油( すべて、主に  $C_{18}$  )、水素化タロー油(  $C_{16} \sim C_{18}$  )など；ならびに水素化  $C_{10} \sim C_{30}$  テルペノール、例えば水素化ゲラニオール( 分枝状  $C_{10}$  )、水素化ファルネソール( 分枝状  $C_{15}$  )、水素化フィトール( 分枝状  $C_{20}$  )などから誘導されるアルキル基が含まれる。

30

【0070】

適切な  $C_2 \sim C_{30}$  アルキル置換フェニル基の非限定的な例には、オクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ドデシルフェニル、ヘキサデシルフェニル、オクタデシルフェニル、イソオクチルフェニル、sec - ブチルフェニルなどが含まれる。

【0071】

アリール置換  $C_2 \sim C_{40}$  アルキル基の例には、これらに限定されないが、スチリル( 例えば、2 - フェニルエチル )、ジスチリル( 例えば、2,4 - ジフェニルブチル )、トリスチリル( 例えば、2,4,6 - トリフェニルヘキシル )、4 - フェニルブチル、2 - メチル - 2 - フェニルエチル、トリスチリルフェノリルなどが含まれる。

40

【0072】

適切な  $C_8 \sim C_{30}$  炭素環式( carbocyclic )アルキル基には、これらに限定されないが、動物源、例えばコレステロール、ラノステロール、7 - デヒドロコレステロールなどから；植物源、例えばフィトステロール、スチグマステロール、カンペステロールなどから；酵母源、例えばエルゴステロール、ミコステロールなどからのステロールから誘導される基が含まれる。本発明において有用な他の炭素環式アルキル疎水性末端基には、これらに限定されないが、シクロオクチル、シクロドデシル、アダマンチル、デカヒドロナフチル、および天然炭素環式物質から誘導される基、例えばピネン、水素化されたレチノール、樟脑、イソボルニルアルコールなどが含まれる。

【0073】

50

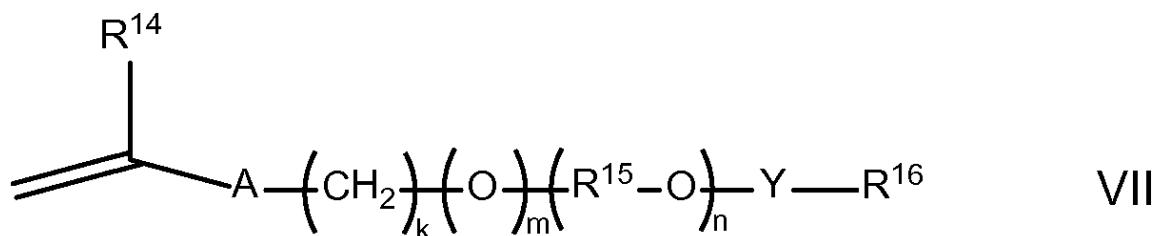
有用な会合性モノマーは当技術分野で公知の任意の方法で調製することができる。例えば、Changらの米国特許第4,421,902号；Sonnenabendの同第4,384,096号；Shayらの同第4,514,552号；Ruffnerらの同第4,600,761号；Ruffnerの同第4,616,074号；Barronらの同第5,294,692号；Jenkinsらの同第5,292,843号；Robinsonの同第5,770,760号；およびWilkerston, IIIらの同第5,412,142号を参照されたい。これらの関連する開示を参照により本明細書に組み込む。

【0074】

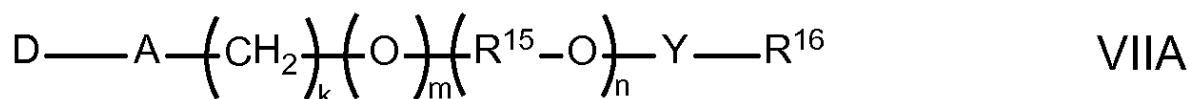
一態様では、会合性モノマーの例には、式(VII)および(VIIA)

【0075】

【化6】



10



20

(式中、R<sup>1~4</sup>は水素またはメチルであり；Aは-CH<sub>2</sub>C(O)O-、-C(O)O-、-O-、-CH<sub>2</sub>O-、-NHC(O)NH-、-C(O)NH-、-Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)O-、-Ar-(CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)NH-、または-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)-であり；Arは二価アリーレン(例えば、フェニレン)であり；EはHまたはメチルであり；zは0または1であり；kは約0~約30の範囲の整数であり、mは0または1であり、ただし、kが0である場合、mは0であり、kが1~約30の範囲である場合、mは1であり；Dはビニルまたはアリル部分を表し；(R<sup>1~5</sup>-O)<sub>n</sub>はポリオキシアルキレン部分であり、これはC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>オキシアルキレン単位のホモポリマー、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであってよく、R<sup>1~5</sup>はC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>またはC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>およびその組合せから選択される二価アルキレン部分であり；nは一態様では約2~約150、他の態様では約10~約120、さらなる態様では約15~約60の範囲の整数であり；Yは-R<sup>1~5</sup>O-、-R<sup>1~5</sup>NH-、-C(O)-、-C(O)NH-、-R<sup>1~5</sup>NHC(O)NH-または-C(O)NHC(O)-であり；R<sup>1~6</sup>は、C<sub>8</sub>~C<sub>30</sub>直鎖アルキル、C<sub>8</sub>~C<sub>30</sub>分枝状アルキル、C<sub>8</sub>~C<sub>30</sub>炭素環式アルキル、C<sub>2</sub>~C<sub>30</sub>アルキル置換フェニル、アラルキル(aralkyl)置換フェニルおよびアリール置換C<sub>2</sub>~C<sub>30</sub>アルキルから選択される置換または非置換アルキルであり；R<sup>1~6</sup>のアルキル基、アリール基、フェニル基は、ヒドロキシル基、アルコキシル基、ベンジル基、フェニルエチル基およびハロゲン基からなる群から選択される1つまたは複数の置換基を任意選択で含む)

40

50

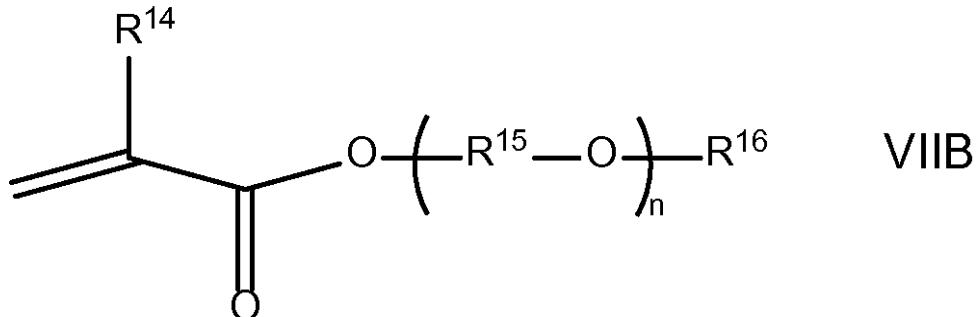
で表されるものが含まれる。

【0076】

一態様では、任意選択の疎水的に改変された会合性モノマーは、以下の式：

【0077】

【化7】



(式中、R<sup>14</sup>は水素またはメチルであり；R<sup>15</sup>は、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>およびC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>から独立に選択される二価アルキレン部分であり、nは、一態様では約2～約150、他の態様では約5～約120、さらなる態様では約10～約60の範囲の整数を表し、(R<sup>15</sup>-O)はランダムまたはブロック構成で配置されていてよく；R<sup>16</sup>は、C<sub>8</sub>～C<sub>30</sub>直鎖アルキル、C<sub>8</sub>～C<sub>30</sub>分枝状アルキル、C<sub>8</sub>～C<sub>30</sub>炭素環式アルキル、C<sub>2</sub>～C<sub>30</sub>アルキル置換フェニルおよびアリール置換C<sub>2</sub>～C<sub>30</sub>アルキルから選択される置換または非置換アルキルである)

で表され得る8～30個の炭素原子を含む疎水性基を有するアルコキシ化(メタ)アクリレートである。

【0078】

式(VII)のもとでの代表的なモノマーには、ラウリルポリエトキシ化メタクリレート(LEM)、セチルポリエトキシ化メタクリレート(CEM)、セテアリルポリエトキシ化メタクリレート(CSEM)、ステアリルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、アラキジルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、ベヘニルポリエトキシ化メタクリレート(BEM)、セロチルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、モンタニルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、メリシルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、フェニルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、ノニルフェニルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、

-トリスチリルフェニルポリオキシエチレンメタクリレート(これらのモノマーのポリエトキシ化ポーションは、一態様では約2～約150のエチレンオキシド単位、他の態様では約5～約120のエチレンオキシド単位、さらなる態様では約10～約60のエチレンオキシド単位を含む)、オクチルオキシポリエチレングリコール(8)ポリプロピレングリコール(6)(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(6)ポリプロピレングリコール(6)(メタ)アクリレート、およびノニルフェノキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコール(メタ)アクリレートが含まれる。

【0079】

ポリオキシアルキレン中央部(i i)は特に、上記会合性モノマーのポリオキシアルキレンポーションと実質的に類似しているポリオキシアルキレンセグメントを含む。一態様では、ポリオキシアルキレンポーション(i i)は、ランダムまたはブロック配列で配置された、一態様では約2～約150、他の態様では約5～約120、さらなる態様では約10～約60のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、および/またはブチレンオキシド単位を含むポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンおよび/またはポリオキシブチレン単位を含む。

【0080】

10

20

30

40

50

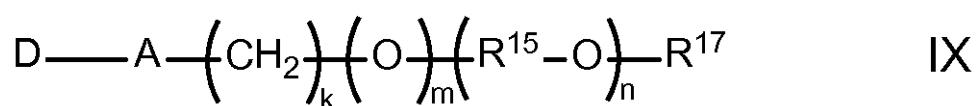
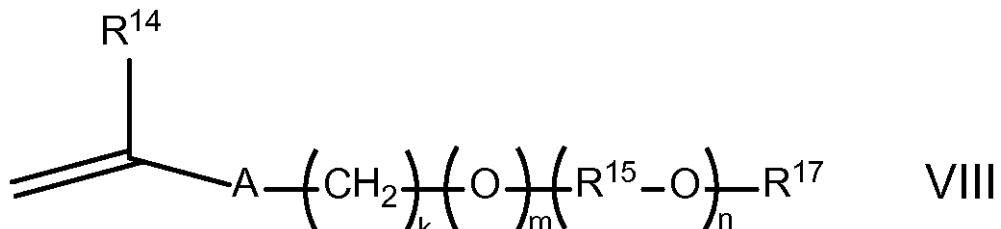
半疎水性末端基ポーション (i i i) は実質的に非疎水性であり、ヒドロキシルおよび直鎖または分枝状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルから選択される。

## 【0081】

一態様では、半疎水性モノマーは、以下の式：

## 【0082】

## 【化8】

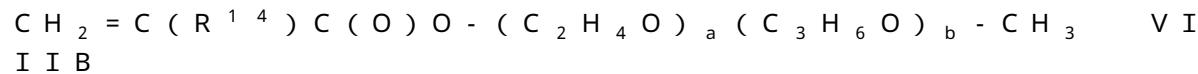
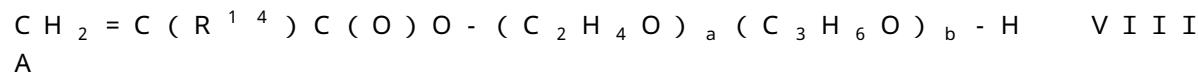


(式中、R<sup>1~4</sup> は水素またはメチルであり； A は、 -CH<sub>2</sub>C(O)O-、 -C(O)O-、 -O-、 -CH<sub>2</sub>O-、 -NHC(O)NH-、 -C(O)NH-、 -Ar- (CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)O-、 -Ar- (CE<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-NHC(O)NH- または -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC(O)- であり； Ar は二価アリーレン (例えば、フェニレン) であり； E は H またはメチルであり； z は 0 または 1 であり； k は約 0 ~ 約 30 の範囲の整数であり、 m は 0 または 1 であり、ただし、 k が 0 である場合、 m は 0 であり、 k が 1 ~ 約 30 の範囲である場合、 m は 1 であり； (R<sup>1~5</sup>-O)<sub>n</sub> はポリオキシアルキレン部分であり、これは C<sub>2</sub> ~ C<sub>4</sub> オキシアルキレン単位のホモポリマー、ランダムコポリマーまたはブロッコポリマーであってよく、 R<sup>1~5</sup> は C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> または C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> およびその組合せから選択される二価アルキレン部分であり； n は一態様では約 2 ~ 約 150、他の態様では約 5 ~ 約 120、さらなる態様では約 10 ~ 約 60 の範囲の整数であり； R<sup>1~7</sup> は水素および直鎖または分枝状 C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキル基 (例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルおよび tert-ブチル) から選択され； D はビニルまたはアリル部分を表す)

で表すことができる。

## 【0083】

一態様では、式 V III のもとの半疎水性モノマーは、以下の式：



(式中、R<sup>1~4</sup> は水素またはメチルであり、「a」は、一態様では 0 または 2 ~ 約 120、他の態様では約 5 ~ 約 45、さらなる態様では約 10 ~ 約 25 の範囲の整数であり、「b」は、一態様では約 0 または 2 ~ 約 120、他の態様では約 5 ~ 約 45、さらなる態様では約 10 ~ 約 25 の範囲の整数であり、ただし、「a」と「b」が同時に 0 である)

30

40

50

ことはない)

で表すことができる。

【0084】

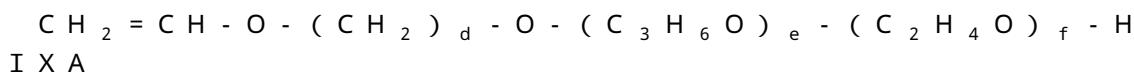
式VIIIAのもとの半疎水性モノマーの例には、Bleemmer(登録商標)PE-90( $R^{1/4}$  = メチル、a = 2、b = 0)、PE-200( $R^{1/4}$  = メチル、a = 4.5、b = 0)およびPE-350( $R^{1/4}$  = メチル、a = 8、b = 0)の製品名のもとで入手できるポリエチレングリコールメタクリレート；Bleemmer(登録商標)PP-10000( $R^{1/4}$  = メチル、b = 4~6、a = 0)、PP-5000( $R^{1/4}$  = メチル、a = 0、b = 9)、PP-8000( $R^{1/4}$  = メチル、a = 0、b = 13)の製品名のもとで入手できるポリプロピレングリコールメタクリレート；Bleemmer(登録商標)50PEP-300( $R^{1/4}$  = メチル、a = 3.5、b = 2.5)、70PEP-350B( $R^{1/4}$  = メチル、a = 5、b = 2)の製品名のもとで入手できるポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート；Bleemmer(登録商標)AE-90( $R^{1/4}$  = 水素、a = 2、b = 0)、AE-200( $R^{1/4}$  = 水素、a = 2、b = 4.5)、AE-400( $R^{1/4}$  = 水素、a = 10、b = 0)の製品名のもとで入手できるポリエチレングリコールアクリレート；Bleemmer(登録商標)AP-150( $R^{1/4}$  = 水素、a = 0、b = 3)、AP-400( $R^{1/4}$  = 水素、a = 0、b = 6)、AP-550( $R^{1/4}$  = 水素、a = 0、b = 9)の製品名のもとで入手できるポリプロピレングリコールアクリレートが含まれる。Bleemmer(登録商標)はNOF Corporation、東京、日本の商標である。  
20

【0085】

式VIIIBのもとの半疎水性モノマーの例には、Visiomer(登録商標)MPEG750MA W( $R^{1/4}$  = メチル、a = 17、b = 0)、MPEG1005MA W( $R^{1/4}$  = メチル、a = 22、b = 0)、MPEG2005MA W( $R^{1/4}$  = メチル、a = 45、b = 0)およびMPEG5005MA W( $R^{1/4}$  = メチル、a = 113、b = 0)の製品名のもとでEvonik Roehm GmbH、Darmstadt、Germany)から入手できるメトキシポリエチレングリコールメタクリレート；GEO Specialty Chemicals、Ambler PAからのBisomer(登録商標)MPEG350MA( $R^{1/4}$  = メチル、a = 8、b = 0)およびMPEG550MA( $R^{1/4}$  = メチル、a = 12、b = 0)；Bleemmer(登録商標)PME-100( $R^{1/4}$  = メチル、a = 2、b = 0)、PME-200( $R^{1/4}$  = メチル、a = 4、b = 0)、PME400( $R^{1/4}$  = メチル、a = 9、b = 0)、PME-1000( $R^{1/4}$  = メチル、a = 23、b = 0)、PME-4000( $R^{1/4}$  = メチル、a = 90、b = 0)が含まれる。  
30

【0086】

一態様では、式IXで示される半疎水性モノマーは、以下の式：



B  
(式中、dは2、3または4の整数であり；eは一態様では約1~約10、他の態様では約2~約8、さらなる態様では約3~約7の範囲の整数であり；fは一態様では約5~約50、他の態様では約8~約40、さらなる態様では約10~約30の範囲の整数であり；gは一態様では1~約10、他の態様では約2~約8、さらなる態様では約3~約7の範囲の整数であり；hは一態様では約5~約50、他の態様では約8~約40の範囲の整数であり；e、f、gおよびhは0であってよく、ただし、eとfは同時に0であることはできず、gとhは同時に0であることはできないものとする)  
40

で表すことができる。

【0087】

式IX AおよびIX Bのもとのモノマーは、Clariant Corporation  
50

n によって販売されている Emulsogen (登録商標) R109、R208、R307、RAL109、RAL208 および RAL307；Bimax, Inc. によって販売されている BX-AA-E5P5 の商品名で市販されているものおよびその組合せである。EMULSOGEN (登録商標) R109 は、実験式  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} (\text{CH}_2)_4 \text{O} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4 (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}$  H を有するランダムにエトキシ化 / プロポキシ化された 1,4-ブタンジオールビニルエーテルであり；Emulsogen (登録商標) R208 は、実験式  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} (\text{CH}_2)_4 \text{O} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4 (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2$  H を有するランダムにエトキシ化 / プロポキシ化された 1,4-ブタンジオールビニルエーテルであり；Emulsogen (登録商標) R307 は、実験式  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O} (\text{CH}_2)_4 \text{O} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4 (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}$  H を有するランダムにエトキシ化 / プロポキシ化された 1,4-ブタンジオールビニルエーテルであり；Emulsogen (登録商標) RAL109 は、実験式  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4 (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}$  H を有するランダムにエトキシ化 / プロポキシ化されたアリルエーテルであり；Emulsogen (登録商標) RAL208 は、実験式  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4 (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}$  H を有するランダムにエトキシ化 / プロポキシ化されたアリルエーテルであり；Emulsogen (登録商標) RAL307 は、実験式  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4 (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}$  H を有するランダムにエトキシ化 / プロポキシ化されたアリルエーテルであり；BX-AA-E5P5 は、実験式  $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O} (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5 (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5$  H を有するランダムにエトキシ化 / プロポキシ化されたアリルエーテルである。

#### 【0088】

本発明の会合性および半疎水性モノマーでは、これらのモノマー中に含まれるポリオキシアルキレン中央部ポーションを、それらが含まれるポリマーの親水性および / または疎水性を調整するために使用することができる。例えば、エチレンオキシド部分が豊富な中央部ポーションはより親水性であり、プロピレンオキシド部分が豊富な中央部ポーションはより疎水性である。これらのモノマー中に存在するエチレンオキシド部分とプロピレンオキシド部分の相対量を調節することによって、そのモノマーが含まれるポリマーの親水および疎水特性を望み通り調整することができる。

#### 【0089】

本発明のポリマーの調製において使用される会合性および / または半疎水性モノマーの量は、とりわけ、ポリマーにおいて望ましい最終のレオロジー的および審美的特性に応じて幅広く変えることができ、かつそれらに依存する。使用する場合、モノマー反応混合物は、全モノマーの重量に対して一態様では約 0.01 ~ 約 15 wt. %、他の態様では約 0.1 wt. % ~ 約 10 wt. %、さらに他の態様では約 0.5 ~ 約 8 wt. %、さらなる態様では約 1、2 または 3 ~ 約 5 wt. % の範囲の量で上記に開示した会合性および / または半疎水性モノマーから選択される 1 つまたは複数のモノマーを含む。

#### 【0090】

##### イオン化可能なモノマー

本発明の一態様では、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー組成物は、本発明のポリマーがその中に含まれる降伏応力流体の降伏応力値が悪影響を及ぼされない（すなわち、その流体の降伏応力値が 0.1 Pa より低くならない）限り、全モノマーの重量に対して 0 ~ 5 wt. % のイオン化可能なおよび / またはイオン化されたモノマーを含むモノマー組成物から重合することができる。

#### 【0091】

他の態様では、本発明の両親媒性ポリマー組成物は、全モノマーの重量に対して一態様では 3 wt. % 未満、さらなる態様では 1 wt. % 未満、さらにさらなる態様では 0.5 wt. % 未満、追加的な態様では 0.1 wt. % 未満、さらなる態様では 0.05 wt. % 未満のイオン化可能なおよび / またはイオン化された部分を含むモノマー組成物から重合することができる。

#### 【0092】

10

20

30

40

50

イオン化可能なモノマーは、塩基中和可能な部分を有するモノマーおよび酸中和可能な部分を有するモノマーを含む。塩基中和可能なモノマーには、3～5個の炭素原子を含むオレフィン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸、およびそれらの塩ならびにその無水物が含まれる。その例には、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびその組合せが含まれる。他の酸性モノマーには、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(Lubrizol Advance d Materials, Inc. から入手できるAMP S(登録商標)モノマー)、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸；およびその塩が含まれる。

## 【0093】

10

酸中和可能なモノマーには、酸の添加によって塩または四級化部分を形成することができる塩基性窒素原子を含むオレフィン性不飽和モノマーが含まれる。例えば、これらのモノマーには、ビニルピリジン、ビニルピペリジン、ビニルイミダゾール、ビニルメチルイミダゾール、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノネオペンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、およびジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートが含まれる。

## 【0094】

## 架橋性モノマー

一実施形態では、本発明の実施において有用な架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、少なくとも1つの非イオン性、親水性不飽和モノマーを含む第1のモノマー、少なくとも1つの非イオン性、不飽和疎水性モノマーおよびその混合物ならびに少なくとも1つの多不飽和架橋性モノマーを含む第3のモノマーを含むモノマー組成物から重合される。重合可能なモノマー組成物中の成分モノマーは、任意の重量比で存在してよい。

## 【0095】

架橋性モノマー(複数可)は、共有結合性の架橋をポリマー主鎖中に重合させるために使用される。一態様では、その架橋性モノマーは、少なくとも2つの不飽和部分を含む多不飽和化合物である。他の態様では、架橋性モノマーは少なくとも3つの不飽和部分を含む。多不飽和化合物の例には、ジ(メタ)アクリレート化合物、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、2,2'-ビス(4-(アクリロキシ-プロピルオキシフェニル))プロパン、および2,2'-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ-フェニル))プロパン；トリ(メタ)アクリレート化合物、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレートおよびテトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート；テトラ(メタ)アクリレート化合物、例えばジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレートおよびペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート；ヘキサ(メタ)アクリレート化合物、例えばジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート；アリル化合物、例えばアリル(メタ)アクリレート、フタル酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、フマル酸ジアリルおよびマレイン酸ジアリル；1分子当たり2～8個のアリル基を有するスクロースのポリアリルエーテル、ペンタエリスリトールのポリアリルエーテル、例えばペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルおよびペンタエリスリトールテトラアリルエーテルおよびその組合せ；トリメチロールプロパンのポリアリルエーテル、例えばトリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテルおよびその組合せが含まれる。他の適切な多不飽和化合物には、ジビニルグリコール、ジビニルベンゼンおよびメチレンビスアクリルアミドが含まれる。

20

30

40

50

## 【0096】

他の態様では、適切な多不飽和モノマーは、エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドまたはその組合せから作製されたポリオールと無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などの不飽和無水物とのエステル化反応、あるいは3-イソプロペニル-2-ジメチルベンゼンイソシアネートなどの不飽和イソシアネートでの付加反応によって合成することができる。

## 【0097】

上記多不飽和化合物の2つ以上の混合物を、本発明の非イオン性の両親媒性ポリマーを架橋するために使用することもできる。一態様では、不飽和架橋性モノマーの混合物は平均で2個の不飽和部分を含む。他の態様では、架橋性モノマーの混合物は平均で2.5個の不飽和部分を含む。さらに他の態様では、架橋性モノマーの混合物は平均で約3個の不飽和部分を含む。さらなる態様では、架橋性モノマーの混合物は平均で約3.5個の不飽和部分を含む。

10

## 【0098】

本発明の一実施形態では、架橋性モノマー成分を、本発明の非イオン性の両親媒性ポリマーの乾燥重量に対して、一態様では約0.01～約1wt.%、他の態様では約0.05～約0.75wt.%、さらなる態様では約0.1～約0.5wt.%の範囲の量で使用することができる。

## 【0099】

本発明の他の実施形態では、架橋性モノマー成分は、平均で約3個の不飽和部分を含み、本発明の非イオン性の両親媒性ポリマーの全重量に対して、一態様では約0.01～約0.3wt.%、他の態様では約0.02～約0.25wt.%、さらなる態様では約0.05～約0.2wt.%、さらにさらなる態様では約0.075～約0.175wt.%、他の態様では約0.1～約0.15wt.%の範囲の量で使用することができる。

20

## 【0100】

一態様では、架橋性モノマーは、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルおよび1分子当たり3個のアリル基を有するスクロースのポリアリルエーテルから選択される。

## 【0101】

30

## 両親媒性ポリマー合成

本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、慣用的なフリーラジカル重合技術を用いて作製することができる。重合プロセスは、酸素が存在しない、窒素などの不活性雰囲気下で実施される。一態様では、乳化および分散重合技術を用いて本発明のポリマーを得る。この重合は、炭化水素溶媒、有機溶媒などの適切な溶媒系ならびにその混合物中で実施することができる。重合反応は、適切なフリーラジカルの発生をもたらす任意の手段によって開始される。ラジカル種が過酸化物、ヒドロペルオキシド、ペルスルフェート、ペルカーボネート、ペルオキシエステル(peroxyester)、過酸化水素およびアゾ化合物の熱的な均等解離によって発生する、熱的に誘導されたラジカルを用いることができる。開始剤は、重合反応で使用する溶媒系に応じて、水溶性であっても水不溶性であってもよい。開始剤化合物は、ポリマーの乾燥重量に対して一態様では最大で30wt.%、他の態様では0.01～10wt.%、さらなる態様では0.2～3wt.%の量で使用することができる。

40

## 【0102】

フリーラジカル水溶性開始剤の例には、これらに限定されないが、無機ペルスルフェート化合物、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムおよび過硫酸ナトリウム；過酸化物、例えば過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチルおよび過酸化ラウリル；有機ヒドロペルオキシド、例えばクメンヒドロペルオキシドおよびt-ブチルヒドロペルオキシド；有機過酸、例えば過酢酸ならびに水溶性アゾ化合物、例えばアルキル基上に水溶性置換基を有する2,2'-アゾビス(tert-アルキル)化合物が含まれる。フリーラ

50

ジカル油溶性化合物の例にはこれらに限定されないが、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルなどが含まれる。過酸化物および過酸は、還元剤、例えば二亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウム(sodium formaldehyde)またはアスコルビン酸、遷移金属、ヒドラジンなどで任意選択で活性化されていてよい。

【0103】

一態様では、アゾ重合触媒には、DuPontから入手できるVazo(登録商標)フリーラジカル重合開始剤、例えばVazo(登録商標)44(2,2'-アゾビス(2-(4,5-ジヒドロイミダゾリル)プロパン)、Vazo(登録商標)56(2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)ジヒドロクロリド)、Vazo(登録商標)67(2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))およびVazo(登録商標)68(4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸))が含まれる。

【0104】

任意選択で、公知のレドックス開始剤系を重合開始剤として使用することができる。こうしたレドックス開始剤系には、酸化剤(開始剤)および還元剤が含まれる。適切な酸化剤には、例えば、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、t-ブチルヒドロペルオキシド、t-アミルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過ホウ酸ナトリウム、過リン酸およびその塩、過マンガン酸カリウムおよびペルオキシニ硫酸のアンモニウムまたはアルカリ金属塩が含まれ、一般に、乾燥ポリマー重量に対して0.01%~3.0重量%のレベルで使用される。適切な還元剤には、例えば、硫黄含有酸のアルカリ金属およびアンモニウム塩、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロ亜硫酸ナトリウム、硫化ナトリウム、水硫化ナトリウムまたは亜ジチオン酸ナトリウム、ホルマジンスルフィン酸、ヒドロキシメタンスルホン酸、アセトンビスルファイト(acetone bisulfite)、アミン、例えばエタノールアミン、グリコール酸、グリオキシル酸水和物、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸(2-hydroxy-2-sulfinoacetic acid)、酒石酸および上記酸の塩が含まれ、一般に、乾燥ポリマー重量に対して0.01%~3.0重量%のレベルで使用される。一態様では、ペルオキシジスルフェートと亜硫酸水素アルカリ金属または亜硫酸水素アンモニウムとの組合せ、例えばペルオキシニ硫酸アンモニウムと亜硫酸水素アンモニウムを使用することができる。他の態様では、酸化剤としての過酸化水素含有化合物(t-ブチルヒドロペルオキシド)と還元剤としてのアスコルビン酸またはエリソルビン酸の組合せを使用することができる。過酸化物含有化合物とレドックス還元剤の比は30:1~0.05:1の範囲内である。

【0105】

重合媒体中で使用できる適切な炭化水素溶媒または希釈剤の例は、芳香族溶媒、例えばトルエン、o-キシレン、p-キシレン、クメン、クロロベンゼンおよびエチルベンゼン、脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなど、ハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン、脂環式炭化水素、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカンなどおよびその混合物である。適切な有機溶媒には、アセトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、グリコールおよびグリコール誘導体、ポリアルキレングリコールおよびその誘導体、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、およびその混合物が含まれる。炭化水素溶媒と有機溶媒の混合物も有用である。

【0106】

分散重合プロセスにおいて、界面活性助剤によって、モノマー/ポリマーの液滴または粒子を安定化させることができ有利である可能性がある。一般に、これらは、乳化剤、保護コロイド、または分散安定ポリマーである。使用される表面活性助剤はアニオン性、非イオン性、カチオン性または両性であってよい。アニオン性乳化剤の例は、アルキルベンゼン

10

20

30

40

50

スルホン酸、スルホン化脂肪酸、スルホスクシネート、脂肪アルコールスルフェート、アルキルフェノールスルフェートおよび脂肪アルコールエーテルスルフェートである。使用できる非イオン性乳化剤の例は、アルキルフェノールエトキシレート、第一級アルコールエトキシレート、脂肪酸エトキシレート、アルカノールアミドエトキシレート、脂肪アミンエトキシレート、EO / POブロックコポリマーおよびアルキルポリグルコシドである。使用されるカチオン性および両性乳化剤の例は、四級化アミンアルコキシレート、アルキルベタイン、アルキルアミドベタインおよびスルホベタインである。

#### 【0107】

典型的な保護コロイドの例は、セルロース誘導体、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールのコポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリ(ビニルアルコール)、部分的に加水分解されたポリ(ビニルアルコール)、ポリビニルエーテル、デンプンおよびデンプン誘導体、デキストラン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルスクシニイミド、ポリビニル-2-メチルスクシニイミド、ポリビニル-1,3-オキサゾリド-2-オン、ポリビニル-2-メチルイミダゾリンおよびマレイン酸または無水物コポリマーである。乳化剤または保護コロイドは、慣用的に全モノマーの重量に対して0.05~20wt.%の濃度で使用される。

#### 【0108】

重合反応は、一態様では20~200、他の態様では50~150、さらなる態様では60~100の範囲の温度で実施することができる。

#### 【0109】

重合は連鎖移動剤の存在下で実施することができる。適切な連鎖移動剤の例には、これらに限定されないが、チオ-およびジスルフィド含有化合物、例えばC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキルメルカプタン、例えばtert-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタンヘキサデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン；メルカプトアルコール、例えば2-メルカプトエタノール、2-メルカプトプロパノール；メルカプトカルボン酸、例えばメルカプト酢酸および3-メルカプトプロピオン酸；メルカプトカルボン酸エステル、例えばブチルチオグリコレート、イソオクチルチオグリコレート、ドデシルチオグリコレート、イソオクチル3-メルカプトプロピオネートおよびブチル3-メルカプトプロピオネート；チオエステル；C<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキルジスルフィド；アリールジスルフィド；多官能性チオール、例えばトリメチロールプロパン-トリス-(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリトリトール-テトラ-(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリトリトール-テトラ-(チオグリコレート)、ペンタエリトリトール-テトラ-(チオラクテート)、ジペンタエリトリトール-ヘキサ-(チオグリコレート)など；ホスファイトおよびハイポホスファイト；C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド；ハロアルキル化合物、例えば四塩化炭素、ブロモトリクロロメタンなど；ヒドロキシルアンモニウム塩、例えば硫酸ヒドロキシルアンモニウム；ギ酸；亜硫酸水素ナトリウム；イソプロパノール；触媒連鎖移動剤、例えば、コバルト錯体など(例えば、コバルト(II)キレート)が含まれる。

#### 【0110】

連鎖移動剤は通常、重合媒体中に存在するモノマーの全重量に対して0.1~10wt.%の範囲の量で使用される。

#### 【0111】

##### 分散プロセス

本発明の他の態様では、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーを、非水性媒体中のフリーラジカル媒介分散重合によって得る、すなわちモノマーのための溶媒であるが、生じるポリマーに対しては実質的に無溶媒である。非水系分散重合は、John Wiley & Sons, New York, 1975年出版のK. E. G. Barrattによって編集されたDispersion Polymerization i

10

20

30

40

50

n Organic Mediaという書籍に詳細に論じられている。分散ポリマーを調製するための典型的な手順では、重合可能なモノマーを含む有機溶媒、任意の重合添加剤、例えば加工助剤、キレート剤、pH緩衝剤および安定剤ポリマーを、酸素バージされ温度制御されている、混合機、熱電対、窒素バージ管および還流凝縮器を備えた反応器にチャージする。反応媒体を激しく混合し、所望温度に加熱し、次いでフリーラジカル開始剤を添加する。酸素による反応の阻害を防止するために、重合は通常還流温度で実施される。還流温度は一般に、その中でポリマーが調製される非水性媒体を含む溶媒の沸点に応じて、一態様では約40～約200、他の態様では約60～約140の範囲となる。温度と混合を維持しながら、反応媒体を窒素で数時間連続的にバージする。続いて、混合物を室温に冷却し、任意の重合後添加剤を反応器にチャージする。分散溶媒として、炭化水素を使用するのが好ましい。こうした重合に要する反応時間は、用いる反応温度、開始剤系および開始剤レベルによって変化する。一般に、この反応時間は、約20分間から最大で約30時間で変化する。通常、約1時間から最大で約6時間の反応時間を用いることが好ましい。

#### 【0112】

一般に、ポリマーを調製するために使用されるモノマーの重合は、非水性媒体に可溶性のフリーラジカル開始剤によって開始される。その例には、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)および2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ化合物開始剤が含まれる。開始剤は、慣用的な量、例えば重合されるモノマーの量に対して0.05～7wt.%で使用することができる。

#### 【0113】

一態様では、溶媒は、脂肪族およびシクロ脂肪族溶媒ならびにその混合物から選択される炭化水素である。炭化水素溶媒の例には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカンおよびその混合物が含まれる。

#### 【0114】

他の態様では、溶媒は、アセトン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、グリコールおよびグリコール誘導体、ポリアルキレングリコールおよびその誘導体、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、酢酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、エタノール、イソプロパノールから選択される有機溶媒、水およびその混合物である。

#### 【0115】

使用される溶媒の量は通常、重合するモノマーに対して過剰量となり、その割合は、少なくとも1wt.%のモノマー成分および99wt.%の溶媒から、最大で約65wt.%の重合可能なモノマー成分および35wt.%の溶媒まで変化させることができる。他の態様では、約10～60wt.%の重合可能なモノマー成分の濃度を用いることができる。ここで、重量パーセントは、反応容器にチャージされるモノマーと溶媒の全量に対するものである。

#### 【0116】

有機溶媒と炭化水素溶媒の混合物を使用する場合、その有機溶媒と炭化水素溶媒をプレミックスするか、または反応混合物に別個に添加し、その後に重合反応を実施することができる。少なくとも1つの有機溶媒と少なくとも1つの炭化水素溶媒の相対重量比は、一態様では約95/5～約1/99、他の態様では約80/20～約5/95、さらなる態様では約2:1～1:2の範囲であってよい。

#### 【0117】

安定剤、典型的にはブロックまたはグラフトコポリマーは、反応の間に生成する所望固体ポリマー生成物が沈降するのを防止する。ブロックコポリマー分散安定剤は、前記ブロックの少なくとも1つ(「A」ブロック)がその分散媒体に可溶性であり、前記ブロックの少なくとも他方(「B」ブロック)が分散媒体に不溶性である少なくとも2つのブロッ

10

20

30

40

50

クを含む様々なポリマーから選択することができ、その安定剤は、安定剤の存在下で形成されるポリマー生成物を分散させるように作用する。不溶性「B」ブロックは、得られるポリマー生成物と結合させるためのアンカーセグメントを提供し、それによって分散媒体中の重合生成物の溶解度を低下させる。分散安定剤の可溶性の「A」ブロックは、そうでなければ不溶性のポリマーの周りにシース(sheath)を提供し、ポリマー生成物を、凝集または高度に合体した塊ではなく非常に多くの小さい離散粒子として保持する。こうした立体的安定化の機構の詳細は、Napper、D.H.、「Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions」、Academic Press、New York、N.Y.、1983年に記載されている。本発明の分散重合プロセスにおいて有用な代表的安定剤は、米国特許第4,375,533号、同第4,419,502号、同第4,526,937号、同第4,692,502号、同第5,288,814号、同第5,349,030号、同第5,373,044号、同第5,468,797号および同第6,538,067号に開示されている。これらを参考により本明細書に組み込む。

#### 【0118】

本発明の一態様では、立体安定剤は、米国特許第5,288,814号に開示されているものなどのポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)から選択される。本発明の他の態様では、立体安定剤は、米国特許第7,044,988号に開示されているものなどの、C<sub>18</sub>~C<sub>24</sub>ヒドロカルビル置換コハク酸またはその無水物とポリオールの反応生成物のエステルを含む。他の態様では、立体安定剤は、C<sub>20</sub>~C<sub>24</sub>アルキル置換コハク酸無水物とグリセリンおよび/または2~6個のグリセリン単位を含むポリグリセロールから選択されるポリオールの反応生成物のエステルを含む。米国特許第5,288,814号および同第7,044,988号を参考により本明細書に組み込む。

#### 【0119】

さらに他の態様では、立体安定剤は、N-ビニルピロリドン/ステアリルメタクリレート/ブチルアクリレートのコポリマーである。一態様では、このコモノマーは、それぞれ50/30/20の重量比で安定剤ポリマーに組み込まれる。この立体安定剤と、C<sub>12</sub>~C<sub>30</sub>アルケニル置換コハク酸無水物とC<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>グリコールから選択されるポリオールの反応生成物のエステルおよび半エステルとの混合物も考えられる。

#### 【0120】

本発明の重合プロセスで使用される立体安定剤の量は、分散ポリマーのサイズおよび比表面積に変動をもたらすことになる。一般に、使用される安定剤の量は、主重合プロセスにおいて存在するモノマーの0.1~10wt.%の範囲であってよい。もちろん、より小さい粒子の分散ポリマーは、大きい粒子の分散ポリマーより多くの安定剤を必要とする。

#### 【0121】

他の実施形態では、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、95~99.5wt.%の少なくとも1つのビニルラクタムと少なくとも1つのC<sub>1</sub>~C<sub>22</sub>カルボン酸のビニルエステルとの組合せであって、前記モノマーの組合せの少なくとも60wt.%がビニルラクタムから選択される組合せ、0.05~5wt.%の少なくとも1つのC<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>アルキル(メタ)アクリレート、任意選択で最大で5wt.%の疎水的に改変されたアルコキシ化会合性および/または半疎水性モノマー(前記重量%は全モノマーの重量に対してである)および0.01~1wt.%の架橋性モノマー(乾燥ポリマーの重量に対して)を含むモノマー混合物から重合された分散ポリマーから選択される。任意選択の会合性および/または半疎水性モノマーが存在する場合、C<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>アルキル(メタ)アクリレートと会合性および/または半疎水性モノマーの合計重量パーセンテージは、全モノマー組成物の重量の5wt.%を超過してはならない。

#### 【0122】

他の実施形態では、架橋された非イオン性の両親媒性分散ポリマーは、60~90wt.%のN-ビニルピロリドン、10~35wt.%の酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、

10

20

30

40

50

酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2-メチルヘキサン酸ビニル(vinyl 2-methylhexanoate)、2-エチルヘキサン酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、ベルサチン酸ビニル(vinyl versatate)、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニルおよびステアリン酸ビニルから選択される少なくとも1つのビニルエステル、0.5~5wt.%のオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、およびベヘニル(メタ)アクリレートから選択されるC<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>アルキル(メタ)アクリレート、0~4.5wt.%の少なくとも1つの会合性モノマーおよび/または半疎水性モノマー(前記重量%は全モノマーの重量に対してである)および0.01~1wt.%の架橋性モノマー(乾燥ポリマーの重量に対して)を含むモノマー混合物から重合される。任意選択の疎水性に改変されたエトキシ化(メタ)アクリレートが存在する場合、C<sub>8</sub>~C<sub>22</sub>アルキル(メタ)アクリレートと会合性モノマーおよび/または半疎水性モノマーの合計重量パーセンテージは、全モノマー組成物の重量の5wt.%を超過してはならない。  
10

#### 【0123】

##### 降伏応力流体

本発明の1つの例示的態様では、本発明の降伏応力流体は：i)上記の少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー(複数可)；ii)少なくとも1つのアニオン性界面活性剤、少なくとも1つのカチオン性界面活性剤、少なくとも1つの両性界面活性剤、少なくとも1つの非イオン性界面活性剤およびその組合せから選択される少なくとも1つの界面活性剤；ならびにiii)水を含む。  
20

#### 【0124】

本発明の他の例示的態様では、本発明の降伏応力流体は：i)上記の少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー；ii)少なくとも1つのアニオン性界面活性剤；およびiii)水を含む。

#### 【0125】

本発明の他の例示的態様では、本発明の降伏応力流体は：i)上記の少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー；ii)少なくとも1つのアニオン性界面活性剤および少なくとも1つの両性界面活性剤；ならびにiii)水を含む。  
30

#### 【0126】

驚くべきことに、本発明の両親媒性ポリマーを界面活性剤で活性化して、水性媒体中に微粒子および不溶性物質を、pHに依存せず、無期限に懸濁させる能力をもつ望ましいレオロジー的および審美的特性を有する安定な降伏応力流体を提供することができる。降伏応力値、弾性係数および光学的清澄性は、それらが含まれる組成物のpHに実質的に依存しない。本発明の降伏応力流体は、一態様では約2~約14、他の態様では約3~11、さらなる態様では約4~約9の範囲のpHで有用である。所望のレオロジープロファイルを付与するように酸または塩基で中和する必要があるpH応答性架橋ポリマー(酸または塩基感受性のもの)とは異なって、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーのレオロジープロファイルはpHに実質的に依存しない。pHに実質的に依存しないということは、その中に本発明のポリマーが含まれる降伏応力流体が、広いpH範囲(例えば、約2~約14)にわたって所望のレオロジープロファイル(例えば、一態様では少なくとも0.1Pa、他の態様では少なくとも0.5Pa、さらに他の態様では少なくとも1Pa、さらなる態様では少なくとも2Paの降伏応力)を付与し、そのpH範囲にわたる降伏応力値の標準偏差が本発明の一態様では1Pa未満、他の態様では0.5Pa未満、さらなる態様では0.25Pa未満であることを意味する。  
40

#### 【0127】

本発明の1つの例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性界面活性剤、任意選択の非イオン  
50

性界面活性剤および水を含む。

【0128】

他の例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性界面活性剤、少なくとも1つの両性界面活性剤、任意選択の非イオン性界面活性剤および水を含む。

【0129】

さらに他の例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性エトキシ化界面活性剤、任意選択の非イオン性界面活性剤および水を含む。一態様では、アニオン性界面活性剤における平均エトキシ化度は約1～約3の範囲であってよい。他の態様では、平均エトキシ化度は約2である。10

【0130】

さらなる例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性エトキシ化界面活性剤、少なくとも1つの両性界面活性剤、任意選択の非イオン性界面活性剤および水を含む。一態様では、アニオン性界面活性剤における平均エトキシ化度は約1～約3の範囲であってよい。他の態様では、平均エトキシ化度は約2である。

【0131】

さらにさらなる例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性非エトキシ化界面活性剤、少なくとも1つのアニオン性エトキシ化界面活性剤、任意選択の非イオン性界面活性剤および水を含む。一態様では、アニオン性界面活性剤における平均エトキシ化度は約1～約3の範囲であってよい。他の態様では、平均エトキシ化度は約2である。20

【0132】

他の例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性非エトキシ化界面活性剤、少なくとも1つのアニオン性エトキシ化界面活性剤、少なくとも1つの両性界面活性剤、任意選択の非イオン性界面活性剤および水を含む。一態様では、アニオン性界面活性剤における平均エトキシ化度は約1～約3の範囲であってよい。他の態様では、平均エトキシ化度は約2である。30

【0133】

本発明の降伏応力流体を配合するのに使用される両親媒性ポリマーの量は、全組成物重量に対して約0.5～約5wt.%のポリマー固体(100%活性ポリマー)の範囲にある。他の態様では、配合物で使用される両親媒性ポリマーの量は約0.75wt.%～約3.5wt.%の範囲にある。さらに他の態様では、降伏応力流体に用いられる両親媒性ポリマーの量は約1～約3wt.%の範囲にある。さらなる態様では、降伏応力流体に用いられる両親媒性ポリマーの量は約1.5wt.%～約2.75wt.%の範囲にある。さらにさらなる態様では、降伏応力流体に用いられる両親媒性ポリマーの量は約2～約2.5wt.%の範囲にある。本発明の降伏応力流体を配合するのに使用される架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは分散ポリマーである。40

【0134】

本発明の降伏応力流体を配合するのに使用される界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤およびその混合物から選択することができる。

【0135】

アニオン性界面活性剤の非限定的な例は、Allured Publishing Corporationによって出版されたMcCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998年;およびMcCutcheon's, Functional Materials, North American Edition(1992年)に開示されて50

いる。これらの両方のその全体を参照により本明細書に組み込む。アニオン性界面活性剤は、水性界面活性剤組成物の技術分野で公知であるまたは従来使用されているアニオン性界面活性剤のいずれであってもよい。適切なアニオン性界面活性剤には、これらに限定されないが、アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルスルホネート、アルカリルスルホネート、-オレフィン-スルホネート、アルキルアミドスルホネート、アルカリルポリエーテルスルフェート、アルキルアミドエーテルスルフェート、アルキルモノグリセリルエーテルスルフェート、アルキルモノグリセリドスルフェート、アルキルモノグリセリドスルホネート、アルキルスルクシネート、アルキルスルホスルクシネート、アルキルエーテルスルホスルクシネート、アルキルアミドスルホスルクシネート；アルキルスルホアセート、アルキルホスフェート、アルキルエーテルホスフェート、アルキルエーテルカルボキシレート、アルキルアミドエーテルカルボキシレート、N-アルキルアミノ酸、N-アシルアミノ酸、アルキルペプチド、N-アシルタウレート、アルキルイセチオネート、アシル基が脂肪酸から誘導されたカルボン酸塩；ならびにそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミンおよびトリエタノールアミン塩が含まれる。

## 【0136】

一態様では、上記塩のカチオン部分は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、アンモニウム、モノ-、ジ-およびトリエタノールアミン塩ならびにモノ-、ジ-およびトリ-イソプロピルアミン塩から選択される。上記界面活性剤のアルキルおよびアシル基は一態様では約6～約24個の炭素原子、他の態様では8～22個の炭素原子、さらなる態様では約12～18個の炭素原子を含み、これらは飽和であっても不飽和であってもよい。界面活性剤中のアリール基は、フェニルまたはベンジルから選択される。上記のエーテル含有界面活性剤は、一態様では界面活性剤1分子当たり1～10個のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド単位、他の態様では界面活性剤1分子当たり1～3個のエチレンオキシド単位を含むことができる。

## 【0137】

適切なアニオン性界面活性剤の例には、これらに限定されないが、1、2、3、4または5モルのエチレンオキシドでエトキシ化された、ラウレススルフェート、トリデセススルフェート、ミレススルフェート、C<sub>12</sub>～C<sub>13</sub>パレススルフェート、C<sub>12</sub>～C<sub>14</sub>パレススルフェートおよびC<sub>12</sub>～C<sub>15</sub>パレススルフェートのナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウムおよびアンモニウム塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ラウリル硫酸リチウム、ラウリル硫酸マグネシウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ココ硫酸ナトリウム、ココ硫酸カリウム、ココ硫酸リチウム、ココ硫酸マグネシウム、ココ硫酸アンモニウム、ココ硫酸トリエタノールアミン、トリデシル硫酸ナトリウム、トリデシル硫酸カリウム、トリデシル硫酸リチウム、トリデシル硫酸マグネシウム、トリデシル硫酸アンモニウム、トリデシル硫酸トリエタノールアミン、ミリスチル硫酸(myrstyl sulfate)ナトリウム、ミリスチル硫酸カリウム、ミリスチル硫酸リチウム、ミリスチル硫酸マグネシウム、ミリスチル硫酸アンモニウム、ミリスチル硫酸トリエタノールアミン、セチル硫酸ナトリウム、セチル硫酸カリウム、セチル硫酸リチウム、セチル硫酸マグネシウム、セチル硫酸アンモニウム、セチル硫酸トリエタノールアミン、セテアリル硫酸ナトリウム、セテアリル硫酸カリウム、セテアリル硫酸リチウム、セテアリル硫酸マグネシウム、セテアリル硫酸アンモニウム、セテアリル硫酸トリエタノールアミン、ステアリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸カリウム、ステアリル硫酸リチウム、ステアリル硫酸マグネシウム、ステアリル硫酸アンモニウム、ステアリル硫酸トリエタノールアミン、オレイル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸カリウム、オレイル硫酸リチウム、オレイル硫酸マグネシウム、オレイル硫酸アンモニウム、オレイル硫酸トリエタノールアミン、タロー硫酸ナトリウム、タロー硫酸カリウム、タロー硫酸リチウム、タロー硫酸マグネシウム、タロー硫酸アンモニウムおよびタロー硫酸トリエタノールアミン；スルホコハク酸ラウリルニナトリウム、スルホコハク酸ラウレスニナトリウム、ココイルイセチオニ酸ナトリウム、C<sub>12</sub>～C<sub>14</sub>オレフィンスル

10

20

30

40

50

ホン酸ナトリウム、ラウレス - 6 カルボン酸ナトリウム、ココイルメチルタウリンナトリウム、ココイルグリシンナトリウム、ミリストルサルコシンナトリウム ( sodium myristyl sarcocinate )、ドデシルベンゼンズルホン酸ナトリウム ( sodium dodecylbenzene sulfonate )、ココイルサルコシンナトリウム、ココイルグルタミン酸ナトリウム、ミリストイルグルタミン酸カリウム、モノラウリルリン酸トリエタノールアミンならびに約 8 ~ 約 22 個の炭素原子を含む飽和および不飽和脂肪酸のナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびトリエタノールアミン塩を含む脂肪酸せっけんが含まれる。

## 【 0138 】

カチオン性界面活性剤は、水性界面活性剤組成物の技術分野で公知であるまたは従来使用されているカチオン性界面活性剤のいずれかであってよい。有用なカチオン性界面活性剤は、例えば上記の McCutcheon's Detergents and Emulsifiers、North American Edition、1998 年および Kirk-Othmer、Encyclopedia of Chemical Technology、4th Ed.、23巻、478 ~ 541 頁に記載されているものの 1 つまたは複数であってよい。この内容を参照により本明細書に組み込む。適切なクラスのカチオン性界面活性剤には、これらに限定されないが、アルキルアミン、アルキルイミダゾリン、エトキシ化アミン、四級化合物および四級化エステルが含まれる。さらに、アルキルアミンオキシドは、低い pH でカチオン性界面活性剤として機能することができる。

## 【 0139 】

アルキルアミン界面活性剤は、置換または非置換の第一級、第二級および第三級脂肪 C<sub>12</sub> ~ C<sub>22</sub> アルキルアミンの塩であってよく、これらの物質は「アミドアミン」と称されることがある。アルキルアミンおよびその塩の非限定的な例には、ジメチルコカミン、ジメチルパルミタミン、ジオクチルアミン、ジメチルステアラミン、ジメチルソイアミン、ソイアミン、ミリストルアミン、トリデシルアミン、エチルステアリルアミン、N - タロープロパンジアミン、エトキシ化ステアリルアミン、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、アラキジルベヘニルアミン、ジメチルラウラミン、ステアリルアミン塩酸塩、ソイアミンクロリド、ステアリルアミンホルムート、N - タロープロパンジアミンジクロリドおよびアモジメチコンが含まれる。

## 【 0140 】

アミドアミンおよびその塩の非限定的な例には、ステアラミドプロピルジメチルアミン、ステアラミドプロピルジメチルアミンシトロート、パルミタミドプロピルジエチルアミンおよびコカミドプロピルジメチルアミンラクテートが含まれる。

## 【 0141 】

アルキルイミダゾリン界面活性剤の非限定的な例には、アルキルヒドロキシエチルイミダゾリン、例えばステアリルヒドロキシエチルイミダゾリン、ココヒドロキシエチルイミダゾリン、エチルヒドロキシメチルオレイルオキサゾリンなどが含まれる。

## 【 0142 】

エトキシ化アミン ( ethoxylated amines ) の非限定的な例には、PEG - ココポリアミン、PEG - 15 タローアミン、クオタニウム ( quaternium ) - 52 などが含まれる。

## 【 0143 】

カチオン性界面活性剤として有用な四級アンモニウム化合物の中では、いくつかは次的一般式に相当する : ( R<sup>20</sup> R<sup>21</sup> R<sup>22</sup> R<sup>23</sup> N<sup>+</sup> ) E<sup>-</sup> ( 式中、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>、R<sup>22</sup> および R<sup>23</sup> は、1 ~ 約 22 個の炭素原子を有する脂肪族基、または芳香族、アルコキシ、ポリオキシアルキレン、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アリールもしくはアルキル鎖中に 1 ~ 約 22 個の炭素原子を有するアルキルアリール基から独立に選択され ; E<sup>-</sup> は塩形成アニオン、例えばハロゲン ( 例えばクロリド、ブロミド ) 、アセテート、シトロート、ラクテート、グリコレート、ホスフェート、ニトレート、スルフェートおよびアルキルスルフェートから選択されるものである )。脂肪族基は、炭素および水素原子

10

20

30

40

50

に加えて、エーテル結合、エステル結合およびアミノ基などの他の基を含むことができる。長鎖脂肪族基、例えば約12個の炭素またはそれより多くのものは飽和であっても不飽和であってもよい。一態様では、アリール基はフェニルおよびベンジルから選択される。

【0144】

四級アンモニウム界面活性剤の例には、これらに限定されないが、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルピリジニウムクロリド、ジセチルジメチルアンモニウムクロリド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド、ジエイコシルジメチルアンモニウムクロリド、ジドコシルジメチルアンモニウムクロリド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロリド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムアセテート、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンザルコニウムクロリド、ベンゼトニウムクロリドおよびジ(ココナツツアルキル)ジメチルアンモニウムクロリド、ジタロージメチルアンモニウムクロリド、ジ(水素化タロー)ジメチルアンモニウムクロリド、ジ(水素化タロー)ジメチルアンモニウムアセテート、ジタロージメチルアンモニウムメチルスルフェート、ジタロージプロピルアンモニウムホスフェートならびにジタロージメチルアンモニウムニトレーートが含まれる。

【0145】

アミンオキシドの例には、これらに限定されないが、ジメチル-ドデシルアミンオキシド、オレイルジ(2-ヒドロキシエチル)アミンオキシド、ジメチルテトラデシルアミンオキシド、ジ(2-ヒドロキシエチル)-テトラデシルアミンオキシド、ジメチルヘキサデシルアミンオキシド、ベヘンアミンオキシド、コカミンオキシド、デシルテトラデシルアミンオキシド、ジヒドロキシエチルC<sub>12</sub>~C<sub>15</sub>アルコキシプロピルアミンオキシド、ジヒドロキシエチルコカミンオキシド、ジヒドロキシエチルラウラミンオキシド、ジヒドロキシエチルステアラミンオキシド、ジヒドロキシエチルタローアミンオキシド、水素化パームカーネルアミンオキシド、水素化タロー-アミンオキシド、ヒドロキシエチルヒドロキシプロピルC<sub>12</sub>~C<sub>15</sub>アルコキシプロピルアミンオキシド、ラウラミンオキシド、ミリストミンオキシド、セチルアミンオキシド、オレアミドプロピルアミンオキシド、オレアミンオキシド、パルミタミンオキシド、PEG-3ラウラミンオキシド、ジメチルラウラミンオキシド、カリウムトリスホスホノメチルアミンオキシド、ソイアミドプロピルアミンオキシド、コカミドプロピルアミンオキシド、ステアラミンオキシド、タローアミンオキシドおよびその混合物が含まれる。

【0146】

本明細書で用いる「両性界面活性剤」という用語は、両性界面活性剤のサブセットとして当技術分野の配合技術者に周知である双性イオン界面活性剤も包含するものとする。両性界面活性剤の非限定的な例は、上記のMcCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Editionおよび上記のMcCutcheon's, Functional Materials, North American Editionに開示されている。これらの両方の全体を参照により本明細書に組み込む。適切な例には、これらに限定されないが、アミノ酸(例えば、N-アルキルアミノ酸およびN-アシルアミノ酸)、ベタイン、スルタインおよびアルキルアンフォカルボキシレート(alkyl amphocarboxylate)が含まれる。

【0147】

本発明の実施に適したアミノ酸ベースの界面活性剤には次式:

【0148】

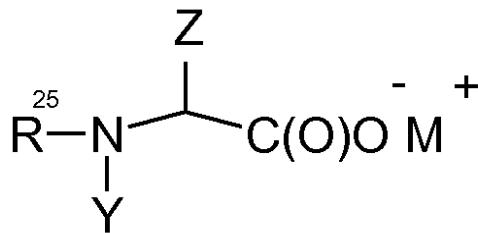
10

20

30

40

## 【化9】



(式中、 $\text{R}^{2\sim 5}$  は、10~22個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和炭化水素基または9~22個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和炭化水素基を含むアシル基を表し、Yは水素またはメチルであり、Zは水素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}$ 、 $\text{C}(\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ から選択される。Mは塩形成力チオノンである)

で表される界面活性剤が含まれる。一態様では、 $\text{R}^{2\sim 5}$  は、直鎖または分枝状 $\text{C}_{10\sim 22}$ アルキル基、直鎖または分枝状 $\text{C}_{10\sim 22}$ アルケニル基、 $\text{R}^{2\sim 6}\text{C}(\text{O})^-$ で表されるアシル基から選択される基を表し、ここで、 $\text{R}^{2\sim 6}$ は直鎖または分枝状 $\text{C}_{9\sim 22}$ アルキル基、直鎖または分枝状 $\text{C}_{9\sim 22}$ アルケニル基から選択される。一態様では、 $\text{M}^+$ は、ナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびトリエタノールアミン(TEA)から選択されるカチオノンである。

## 【0149】

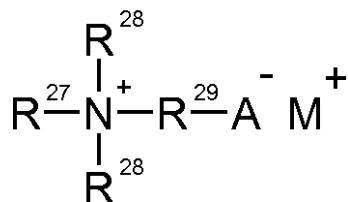
アミノ酸界面活性剤は、例えば、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、イソロイシン、ロイシン、リシン、フェニルアラニン、セリン、チロシンおよびバリンなどの $\alpha$ -アミノ酸のアルキル化およびアシル化によって誘導することができる。代表的なN-アシルアミノ酸界面活性剤は、これらに限定されないが、N-アシル化グルタミン酸のモノ-およびジ-カルボン酸塩(例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびTEA)、例えば、ココイルグルタミ酸ナトリウム、ラウロイルグルタミ酸ナトリウム、ミリストイルグルタミ酸ナトリウム、パルミトイイルグルタミ酸ナトリウム、ステアロイルグルタミ酸ナトリウム、ココイルグルタミ酸二ナトリウム、テアロイルグルタミ酸二ナトリウム、ココイルグルタミ酸カリウム、ラウロイルグルタミ酸カリウムおよびミリストイルグルタミ酸カリウム；N-アシル化アラニンのカルボン酸塩(例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびTEA)、例えば、ココイルアラニンナトリウムおよびラウロイルアラニンTEA；N-アシル化グリシンのカルボン酸塩(例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびTEA)、例えば、ココイルグリシンナトリウムおよびココイルグリシンカリウム；N-アシル化サルコシンのカルボン酸塩(例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびTEA)、例えば、ラウロイルサルコシンナトリウム、ココイルサルコシンナトリウム、ミリストイルサルコシンナトリウム、オレオイルサルコシンナトリウムおよびラウロイルサルコシンアンモニウムならびに上記界面活性剤の混合物である。

## 【0150】

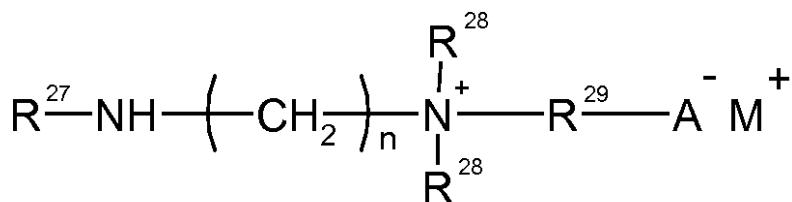
本発明において有用なベタインおよびスルタインは、アルキルベタイン、アルキルアミノベタインおよびアルキルアミドベタインならびに次式：

## 【0151】

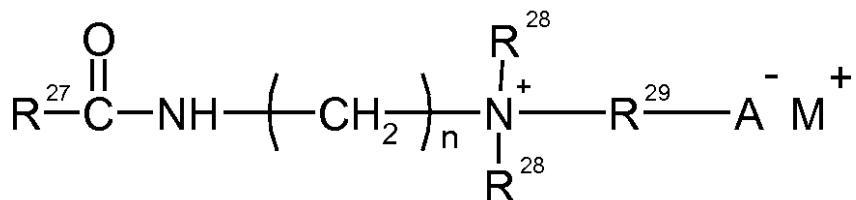
【化10】



10



20



(式中、 $R^{27}$  は  $C_7 \sim C_{22}$  アルキルまたはアルケニル基であり、各  $R^{28}$  は独立に  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、 $R^{29}$  は  $C_1 \sim C_5$  アルキレン基またはヒドロキシ置換  $C_1 \sim C_5$  アルキレン基であり、 $n$  は 2 ~ 6 の整数であり、 $A$  はカルボキシレートまたはスルホネート基であり、 $M$  は塩形成力チオノンである)

で表される対応するスルホベタイン(スルタイン)から選択される。一態様では、 $R^{27}$  は  $C_{11} \sim C_{18}$  アルキル基または  $C_{11} \sim C_{18}$  アルケニル基である。一態様では、 $R^{28}$  はメチルである。一態様では、 $R^{29}$  はメチレン、エチレンまたはヒドロキシプロピレンである。一態様では、 $n$  は 3 である。さらなる態様では、 $M$  はナトリウム、カリウム、マグネシウム、アンモニウムならびにモノ-、ジ- およびトリエタノールアミンカチオノンから選択される。

【0152】

適切なベタインの例には、これらに限定されないが、ラウリルベタイン、ココベタイン、オレイルベタイン、ココヘキサデシルジメチルベタイン、ラウリルアミドプロピルベタイン、ココアミドプロピルベタイン(CAPB)およびコカミドプロピルヒドロキシスルタインが含まれる。

【0153】

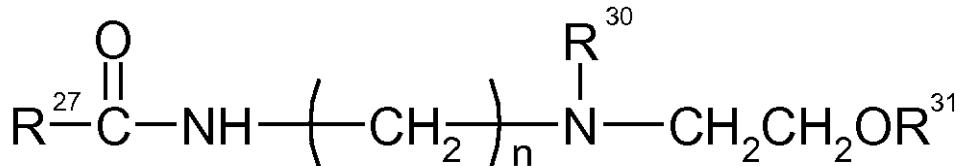
アルキルアンフォアセテートおよびアルキルアンフォプロピオネート(モノ- および二置換カルボキシレート)などのアルキルアンフォカルボキシレートは、次式:

【0154】

30

40

## 【化11】



(式中、R<sup>27</sup>はC<sub>7</sub>～C<sub>22</sub>アルキルまたはアルケニル基であり、R<sup>30</sup>は-CH<sub>2</sub>C(O)O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>または-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>であり、R<sup>31</sup>は水素または-CH<sub>2</sub>C(O)O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>であり、Mはナトリウム、カリウム、マグネシウム、アンモニウムならびにモノ-、ジ-およびトリエタノールアミンから選択されるカチオンである) 10  
で表すことができる。

## 【0155】

アルキルアンフォカルボキシレートの例には、これらに限定されないが、ナトリウムココアンフォアセテート、ナトリウムラウロアンフォアセテート、ナトリウムカプリロアンフォアセテート、ジナトリウムココアンフォジアセテート、ジナトリウムラウロアンフォジアセテート、ジナトリウムカプリルアンフォジアセテート、ジナトリウムカプリロアンフォジアセテート、ジナトリウムココアンフォジプロピオネート、ジナトリウムラウロアンフォジプロピオネート、ジナトリウムカプリルアンフォジプロピオネートおよびジナトリウムカプリロアンフォジプロピオネートが含まれる。 20

## 【0156】

非イオン性界面活性剤の非限定的な例は、上記のMcCutcheon's Detergents and Emulsifiers, North American Edition, 1998年; および上記のMcCutcheon's, Functional Materials, North Americanに開示されている。これらの両方の全体を参照により本明細書に組み込む。非イオン性界面活性剤の追加的な例は、Barrantらの米国特許第4,285,841号およびLeikhimらの米国特許第4,284,532号に開示されている。これらの両方の全体を参照により本明細書に組み込む。非イオン性界面活性剤は一般に、長鎖アルキル基またはアルキル化アリール基などの疎水性ポーションならびに種々のエトキシ化度および/またはプロポキシ化度(例えば1～約50)のエトキシおよび/またはプロポキシ部分を含む親水性ポーションを有する。 30  
使用できるいくつかのクラスの非イオン性界面活性剤の例には、これらに限定されないが、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化およびプロポキシ化脂肪アルコール、メチルグルコースのポリエチレングリコールエーテル、ソルビトールのポリエチレングリコールエーテル、エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロックコポリマー、脂肪酸のエトキシ化エステル、エチレンオキシドと長鎖アミンまたはアミドの縮合生成物、エチレンオキシドとアルコールの縮合生成物およびその混合物が含まれる。 40

## 【0157】

適切な非イオン性界面活性剤には、例えば、アルキルポリサッカリド、アルコールエトキシレート、ブロックコポリマー、ヒマシ油エトキシレート、セトノオレイルアルコールエトキシレート、セテアリルアルコールエトキシレート、デシルアルコールエトキシレート、ジノニルフェノールエトキシレート、ドデシルフェノールエトキシレート、エンドキヤップ化エトキシレート、エーテルアミン誘導体、エトキシ化アルカノールアミド、エチレングリコールエステル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪アルコールアルコキシレート、ラウリルアルコールエトキシレート、モノ分枝状アルコールエトキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、オクチルフェノールエトキシレート、オレイルアミンエトキシレート、ランダムコポリマーアルコキシレート、ソルビタンエステルエトキシレート、ス 50

テアリン酸エトキシレート、ステアリルアミンエトキシレート、タロー油脂肪酸エトキシレート、タロー-アミンエトキシレート、トリデカノールエトキシレート、アセチレンジオール、ポリオキシエチレンソルビトールおよびその混合物が含まれる。適切な非イオン性界面活性剤の種々の特定の例には、これらに限定されないが、メチルグルセス-10、PEG-20メチルグルコースジステアレート、PEG-20メチルグルコースセスキステアレート、セテス-8、セテス-12、ドドキシノール-12、ラウレス-15、PEG-20ヒマシ油、ポリソルベート20、ステアレス-20、ポリオキシエチレン-10セチルエーテル、ポリオキシエチレン-10ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン-20セチルエーテル、ポリオキシエチレン-10オレイルエーテル、ポリオキシエチレン-20オレイルエーテル、エトキシ化ノニルフェノール、エトキシ化オクチルフェノール、エトキシ化ドデシルフェノールまたは3~20のエチレンオキシド部分を含むエトキシ化脂肪(C<sub>6</sub>~C<sub>22</sub>)アルコール、ポリオキシエチレン-20イソヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレン-23グリセロールラウレート、ポリオキシエチレン-20グリセリルステアレート、PPG-10メチルグルコースエーテル、PPG-20メチルグルコースエーテル、ポリオキシエチレン-20ソルビタンモノエステル、ポリオキシエチレン-80ヒマシ油、ポリオキシエチレン-15トリデシルエーテル、ポリオキシエチレン-6トリデシルエーテル、ラウレス-2、ラウレス-3、ラウレス-4、PEG-3ヒマシ油、PEG 600ジオレエート、PEG 400ジオレエート、ポロキサマー188などのポロキサマー、ポリソルベート21、ポリソルベート40、ポリソルベート60、ポリソルベート61、ポリソルベート65、ポリソルベート80、ポリソルベート81、ポリソルベート85、ソルビタンカプリレート、ソルビタンココエート、ソルビタンジイソステアレート、ソルビタンジオレエート、ソルビタンジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタンイソステアレート、ソルビタンラウレート、ソルビタンオレエート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンセスキイソステアレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンセスキステアレート、ソルビタンステアレート、ソルビタントリイソステアレート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンウンデシレネートまたはその混合物が含まれる。

#### 【0158】

アルキルグリコシド非イオン性界面活性剤を使用することもでき、これらは一般に、酸性媒体中で単糖、または加水分解して単糖にすることができる化合物を脂肪アルコールなどのアルコールと反応させて調製する。例えば、米国特許第5,527,892号および同第5,770,543号はアルキルグリコシドおよび/またはそれらの調製方法を記載している。適切な例はGlucopon(商標)220、225、425、600および625、PLANTACARE(登録商標)およびPLANTAPON(登録商標)の名称で市販されているものであり、これらはすべてCognis Corporation of Ambler、Pennsylvaniaから入手することができる。

#### 【0159】

他の態様では、非イオン性界面活性剤には、これらに限定されないが、例えば、それぞれGlucam(登録商標)E10、Glucam(登録商標)E20、Glucam(登録商標)P10およびGlucam(登録商標)P20の商標名でLubrizol Advanced Materials, Inc.から入手できるメチルグルセス-10、メチルグルセス-20、PPG-10メチルグルコースエーテルおよびPPG-20メチルグルコースエーテルなどのアルコキシ化メチルグリコシド；ならびにそれぞれGlucamate(登録商標)DOE-120、Glucamate(商標)LTおよびGlucamate(商標)SSE-20の商標名でLubrizol Advanced Materials, Inc.から入手できるPEG120メチルグルコースジオレエート、PEG-120メチルグルコーストリオレエートおよびPEG-20メチルグルコースセスキステアレートなどの疎水的に改変されたアルコキシ化メチルグリコシドが含まれ、これらもやはり適している。疎水的に改変されたアルコキシ化メチルグリコシドの他の例は、米国特許第6,573,375号および同第6,727,357号に開示されてい

10

20

20

30

40

40

50

る。これらの開示の全体を参照により本明細書に組み込む。

【0160】

他の有用な非イオン性界面活性剤には、水溶性シリコーン、例えばPEG-10ジメチコン、PEG-12ジメチコン、PEG-14ジメチコン、PEG-17ジメチコン、PPG-12ジメチコン、PPG-17ジメチコンならびにその誘導化／官能化形態、例えばビス-PEG/PPG-20/20ジメチコン ビス-PEG/PPG-16/16PEG/PPG-16/16ジメチコン、PEG/PPG-14/4ジメチコン、PEG/PPG-20/20ジメチコン、PEG/PPG-20/23ジメチコンおよびペルフルオロノニルエチルカルボキシデシルPEG-10ジメチコンが含まれる。

【0161】

本発明の降伏応力流体を配合するのに使用される少なくとも1つの界面活性剤の量（活性重量に対して）は、全降伏応力組成物の重量に対して約1～約30wt.%の範囲にある。他の態様では、配合物で使用される少なくとも1つの界面活性剤の量は、約3～約25wt.%の範囲にある。さらに他の態様では、降伏応力流体に用いられる少なくとも1つの界面活性剤の量は、約5～約22wt.%の範囲にある。さらなる態様では、使用される少なくとも1つの界面活性剤の量は、約6～約20wt.%の範囲にある。さらにさらなる態様では、少なくとも1つの界面活性剤の量は、応力流体の全重量収量に対して約10、12、14、16および18wt.%である。

【0162】

本発明の一実施形態では、アニオン性界面活性剤（非エトキシ化および／またはエトキシ化界面活性剤）と両性界面活性剤の重量比（活性物質に対して）は一態様では約10：1～約2：1であってよく、他の態様では9：1、8：1、7：1、6：1、5：1、4.5：1、4：1または3：1であってよい。エトキシ化アニオン性界面活性剤および非エトキシ化アニオン性界面活性剤を両性界面活性剤と組み合わせて使用する場合、エトキシ化アニオン性界面活性剤と非エトキシ化アニオン性界面活性剤と両性界面活性剤の重量比（活性物質に対して）は、一態様では約3.5：3.5：1、他の態様では約1：1：1であってよい。

【0163】

一実施形態では、流体の降伏応力値は、一態様では少なくとも約0.1Pa、他の態様では少なくとも約0.5Pa、さらに他の態様では少なくとも約1Pa、さらなる態様では少なくとも約1.5Paである。他の実施形態では、流体の降伏応力は、一態様では約0.1～約20Pa、他の態様では約0.5Pa～約10Pa、さらなる態様では約1～約3Pa、さらにさらなる態様では約1.5～約3.5の範囲にある。

【0164】

任意選択で、本発明の降伏応力流体は電解質を含むことができる。適切な電解質は公知の化合物であり、それらには、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウムおよびクエン酸ナトリウムまたはクエン酸カリウムなどの多価アニオンの塩、塩化カルシウムおよび臭化カルシウムならびにハロゲン化亜鉛、塩化バリウムおよび硝酸カルシウムなどのアルカリ土類金属塩を含む多価カチオンの塩、塩化カリウム、塩化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよび臭化アンモニウムを含むアルカリ金属またはアンモニウムのハロゲン化物、硝酸アルカリ金属または硝酸アンモニウムならびにそのブレンドを含む一価カチオンと一価アニオンの塩が含まれる。使用される電解質の量は組み込まれる両親媒性ポリマーの量に依存するが、全組成物重量に対して一態様では約0.1～約4wt.%、他の態様では約0.2～約2wt.%の濃度レベルで使用することができる。

【0165】

降伏応力流体は、0.1～1秒<sup>-1</sup>のせん断速度で0.5未満のずり減粘指数を有し、少なくとも10%の光透過率を有する容易に注加可能なものでなければならない。本発明の降伏応力流体は、粘稠化された液体の降伏値を増大させるためのレオロジー改変剤（増粘剤）と組み合わせて使用することができる。一態様では、本発明の降伏応力流体を、単独で使用された場合そのレオロジー改変剤が十分な降伏応力値をもたない非イオン性レオ

10

20

30

40

50

ロジー改変剤と組み合わせることができる。水に可溶性で、安定であり、イオン性基またはイオン化可能な基を含まない限り、任意のレオロジー改変剤が適している。適切なレオロジー改変剤には、これらに限定されないが、天然ゴム（例えば、フェヌグリーク、カッシア、イナゴマメ、タラおよびグアーから選択されるポリガラクトマンナンゴム）、変性セルロース（例えば、エチルヘキシルエチルセルロース（E H E C）、ヒドロキシブチルメチルセルロース（H B M C）、ヒドロキシエチルメチルセルロース（H E M C）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（H P M C）、メチルセルロース（M C）、ヒドロキシエチルセルロース（H E C）、ヒドロキシプロピルセルロース（H P C）およびセチルヒドロキシエチルセルロース）、メチルセルロース、ポリエチレングリコール（例えば、P E G 4 0 0 0、P E G 6 0 0 0、P E G 8 0 0 0、P E G 1 0 0 0 0、P E G 2 0 0 0 0）、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド（ホモポリマーおよびコポリマー）および疎水的に改変されたエトキシ化ウレタン（H E U R）；ならびにその混合物が含まれる。レオロジー改変剤は、組成物の全重量に対して一態様では約0.5～約25wt.%、他の態様では約1～約15wt.%、さらなる態様では約2～約10wt.%の範囲の量で使用することができる。

#### 【0166】

本発明の降伏応力流体は、降伏応力特性を必要とする任意の用途で使用することができる。降伏応力流体は、単独か、またはその降伏応力値を増大させるための他の流体と組み合わせて使用することができる。

#### 【0167】

一実施形態では、本発明の降伏応力流体を、水性組成物中の微粒子材料および不溶性液滴を懸濁させるために使用することができる。こうした流体は石油およびガス、パーソナルケアおよびホームケア産業において有用である。

#### 【0168】

石油およびガス産業では、本発明の降伏応力流体を、掘削および液圧破碎流体（hydraulic fracturing fluid）の降伏応力値を増大させるために使用することができ、また試錐孔切削物、および例えば、砂、焼結ボーキサイト、ガラス玉、セラミック材料、ポリスチレンビーズなどの破碎用プロッパントを懸濁させるために使用することができる。

#### 【0169】

パーソナルケア産業では、本発明の降伏応力流体を、清浄用組成物、ヘアおよびスキンケア組成物ならびに化粧品の降伏応力特性を改善するために使用でき、不溶性シリコン、乳白剤および真珠光沢剤（例えば、雲母、被覆雲母）、顔料、剥離剤、フケ防止剤、粘土、膨潤性粘土、ラポナイト、ガス気泡、リポソーム、マイクロスポンジ、化粧品用ビーズ、化粧品用マイクロカプセルおよびフレークを懸濁させるために使用することができる。本発明の降伏応力流体は、懸濁物中のこれらの材料を23で、一態様では少なくとも1ヶ月間、他の態様では少なくとも6ヶ月、さらなる態様では少なくとも1年安定化させることができる。

#### 【0170】

ビーズ成分の例には、これらに限定されないが、寒天ビーズ、アルギネートビーズ、ホホバビーズ、ゼラチンビーズ、Styrofoam（商標）ビーズ、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリエチレンビーズ、Unispheres（商標）およびUnipearls（商標）化粧品用ビーズ（Induchem USA, Inc.、New York, NY）、Lipocapsule（商標）、Liposphere（商標）およびLipopearl（商標）マイクロカプセル（Lipo Technologies Inc.、Vandalia, OH）ならびにConfetti II（商標）皮膚送達用フレーク（dermal delivery flakes）（United-Guardian, Inc.、Hauppauge, NY）が含まれる。ビーズは、美容用材料として使用することができる、あるいは環境の劣化作用からそれらを保護するため、または最終製品における最適な送達、放出および性能に有益な剤を力

10

20

30

40

50

プセル化するために使用することができる。

【0171】

一態様では、化粧品用ビーズは約0.5～約1.5mmのサイズの範囲にある。他の態様では、ビーズと水の比重差は、一態様では約+/-0.01～0.5g/ml、他の態様では約+/-0.2～0.3g/mlである。

【0172】

一態様では、マイクロカプセルは約0.5～約300μmのサイズの範囲にある。他の態様では、マイクロカプセルと水の比重差は約+/-0.01～0.5g/mlである。マイクロカプセルビーズの非限定的な例は、米国特許第7,786,027号に開示されている。この開示を参照により本明細書に組み込む。

10

【0173】

本発明の一態様では、微粒子成分および/または不溶性液滴の量は、組成物の全重量に対して約0.1%～約10重量%の範囲であってよい。

【0174】

本発明の降伏応力流体に含めることができる種々の成分および構成要素についての重複した重量範囲が、本発明の選択された実施形態および態様について表現されているが、その組成物中の各成分の具体的な量は、各成分の量が、組成物中のすべての成分の和が合計100重量パーセントとなるよう調整されるように、その開示された範囲から選択されることは容易に明らかなはずである。使用される量は、所望の製品の目的および特徴によって変化することになり、それは配合技術分野の技術者によって、および文献から容易に決定され得る。

20

【0175】

本発明を以下の実施例によって例示するが、これらは、例示のためだけものものに過ぎず、本発明の範囲またはそれを実行できる方法を限定するとみなされるべきものではない。別段の指定が特にない限り、部およびパーセンテージは重量で与えられる。

【0176】

以下の略語および商品名を実施例において使用する。

【0177】

【表1A】

APE	アリルペンタエリスリトール
n-BA	n-ブチルアクリレート
BEM	Sipomer(登録商標)エトキシ化(25)ベヘニルメタクリレート、Rhodia
Chembetaine(商標)CAD	コカミドプロピルベタイン(両性界面活性剤)、Lubrizol Advanced Materials, Inc.(35%活性)
CYCLO	シクロヘキサン
LMA	ラウリルメタクリレート
SMA	ステアリルメタクリレート
Sulfochem(商標)ES-2	ラウレス硫酸ナトリウム-2モルのエトキシ化(アニオン性界面活性剤)、Lubrizol Advanced Materials, Inc.(26%活性)
VA	酢酸ビニル
VA-10	デカン酸ビニル
VP	N-ビニルピロリドン

30

(実施例1～4)

フリーラジカルで開始される分散重合法を、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーを作製するために使用する。重合反応器は、還流凝縮器、窒素バージ管、機械的攪拌機および温度制御モジュールに連結された熱電対を備えた水冷式樹脂製反応釜(kettle)

40

50

table) からなる。モノマー、架橋剤および加工助剤の混合物を表1に示すが、これらをまず樹脂製反応釜に添加し、続いて重合溶媒を添加する。種々のポリマー調製物についてのこれらの成分の量は表にグラムで示されている。反応媒体を目標重合温度に加熱する間に、反応器を少なくとも0.5時間窒素でバージする。反応器温度が設定重合温度、典型的には約67に達したら、開始剤溶液を注入して重合を開始させる。重合を67で少なくとも6時間続行し、次いで追加の開始剤溶液の一連のショットを反応器に注入して残留モノマーを許容レベルまで低下させる。ロータリーエバポレーターを用いて真空下で重合溶媒を除去し、次いで緩やかなミリング工程を経て、最終生成物を微粉末として回収する。最終分散物中の全ポリマー固体は通常約30wt.%である。

【0178】

10

【表1】

表1

実施例番号	NVP (wt.%) <sup>1</sup>	VA (wt.%) <sup>1</sup>	SMA (wt.%) <sup>1</sup>	LMA (wt.%) <sup>1</sup>	VA-10 (wt.%) <sup>1</sup>	APE (wt.%) <sup>2</sup>	安定剤 <sup>3</sup> (wt.%) <sup>2</sup>	PGS <sup>4</sup> (wt.%) <sup>2</sup>	CYCLO (wt.%) <sup>2</sup>	開始剤 <sup>5</sup> (wt.%) <sup>2</sup>
1	84	15	1	—	—	0.1	6	1	231	0.12
2	84	15	—	1	—	0.1	6	1	231	0.12
3	64	35	—	—	1	0.1	6	1	230	0.12
4 <sup>6</sup>	84	15	—	—	1	—	6	1	231	0.12

<sup>1</sup>全モノマーの重量に対して<sup>2</sup>乾燥ポリマーの重量に対して<sup>3</sup>分散重合安定剤として用いたN-ビニルピロリドン/ステアリルメタクリレート/ブチルメタクリレートの50/30/20(wt.%)コポリマー<sup>4</sup>加工助剤として用いたC<sub>2</sub>0~C<sub>2</sub>4置換コハク酸無水物とグリセリンおよび/または2~6個のグリセリン単位を含むポリグリセロールの反応生成物<sup>5</sup>2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)<sup>6</sup>比較例。

【0179】

表2に、実施例1~4で調製した種々のポリマーの構成成分をまとめた。

【0180】

10

20

30

40

【表2】

表2

実施例番号	組成 <sup>1</sup> モノマー/(wt.%)	APE (wt.%) <sup>2</sup>
1	NVP(84)/VA(15)/SMA(1)	0.1
2	NVP(84)/VA(15)/LMA(1)	0.1
3	NVP(64)/VA(35)/VA-10(1)	0.1
4 <sup>3</sup>	NVP(84)/VA(15)/VA-10(1)	--

<sup>1</sup> 重合モノマー反復単位の重量 %

10

<sup>2</sup> 乾燥ポリマーの重量に対して<sup>3</sup> 実施例1の方法で計算<sup>4</sup> 比較例。

## 【0181】

## (実施例5)

この実施例は、分散重合により調製された、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーの、降伏応力流体を水の中でアニオン性界面活性剤で配合することに対する影響を例示する。水の中で2wt.%のポリマー(全ポリマー固体)および2wt.%のSLS界面活性剤(活性物質)を含むサンプルを、実施例1~4で調製したポリマーを用いて調製する。これらのポリマーの降伏応力、粘度およびずり減粘指数を、円錐平板形状(2°の円錐角および56μmのすき間を有する40mm円錐)を有する制御型応力レオメーター(TA Instruments AR1000Nレオメーター、New Castle、DE)で25°で、振動および定常せん断測定により決定する。振動測定は1Hz~0.001Hzの範囲の固定周波数で実施する。弾性係数および粘性係数(それぞれG'およびG")を、増大する応力振幅の関数として得る。膨潤したポリマー粒子が詰め込み型ネットワークを形成した場合、G'は低い応力振幅でG"より大きいが、より高い振幅では、ネットワークの破断のためG"を横切って減少する。G'とG"の交点に対応する応力は降伏応力を表す。粘度対せん断速度のプロットを定常せん断測定によって得る。3s<sup>-1</sup>のせん断速度での粘度を表す。ずり減粘指数を、0.1~1s<sup>-1</sup>のせん断速度範囲での幕乗則フィット( $\eta = K \cdot n^{n-1}$ )により得る。ここで、ηは粘度であり、nはせん断速度であり、nはずり減粘指数であり、Kは定数である。サンプルの光学的清澄性(透過率%すなわちT%で表す)を、420nmフィルターを備えたBrinkmann PC910比色計を用いて測定する。降伏応力、粘度、ずり減粘指数および光学的清澄性の値を表3に示す。

20

## 【0182】

## 【表3】

表3

ポリマー番号	降伏応力(Pa)	粘度(Pa·s)	ずり減粘指数	T%
1	1.9	1.4	0.3	85
2	2.9	1.6	0.29	86
3	0.6	0.8	0.4	94
4	なし	0.015	1.0	99
比較				

30

実施例1~3のポリマーで配合された降伏応力流体が、高い降伏応力、良好なずり減粘指数および優れた光学的清澄性を示していることは明らかである。架橋剤を全く含まない比較例4のポリマーで配合された比較組成物は降伏応力値を有していない。

## 【0183】

## (実施例6~8)

40

以下のポリマーを、実施例 1 ~ 4 と同様の分散重合プロセスで調製する。重合で使用したモノマー、架橋剤および加工助剤を表 4 に示す。

【0184】

【表4】

表4

実施例番号	NVP (wt.%)	VA (wt.%)	SMA (wt.%)	BEM <sup>1</sup> (wt.%)	APE (wt.%) <sup>2</sup>	安定剤 <sup>3</sup> (wt.%) <sup>2</sup>	PGS <sup>4</sup> (wt.%) <sup>2</sup>	CYCLO (wt.%) <sup>2</sup>	EtAc (wt.%) <sup>2</sup>	開始剤 <sup>5</sup> (wt.%) <sup>2</sup>
6 <sup>6</sup>	100	--	--	--	0.12	--	--	631	270	0.1
7	82.5	14.5	--	3	0.12	6	1	157	67	0.1
8	82	14	1	3	0.12	6	1	159	68	0.1

10

<sup>1</sup> エトキシ化 (25) ベヘニルメタクリレート (Rhodia からの Sipomer B E M )

<sup>2</sup> 乾燥ポリマーの重量に対して

<sup>3</sup> 分散重合安定剤として用いたN-ビニルピロリドン/ステアリルメタクリレート/ブチルメタクリレートの50/30/20 (wt.%) コポリマー

<sup>4</sup> 加工助剤として用いたC<sub>20</sub>~C<sub>24</sub>置換コハク酸無水物およびグリセリンおよび/または2~6個のグリセリン単位を含むポリグリセロールの反応生成物

<sup>5</sup> 2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)

<sup>6</sup> 比較例。

20

【0185】

表5に、実施例6~8で調製した種々のポリマーの構成成分をまとめる。

【0186】

【表5】

表5

実施例番号	組成 モノマー(wt%)	APE (wt%) <sup>2</sup>
6 <sup>1</sup>	NVP(100)	0.12
7	NVP(82.5)/VA(14.5)/BEM(3)	0.12
8	NVP(82)/VA(14)/SMA(1)/BEM(3)	0.12

30

<sup>1</sup> 比較例

<sup>2</sup> 乾燥ポリマーの重量に対して。

【0187】

(実施例9)

この実施例は、実施例6の親水性ホモポリマーと実施例7にもとづく本発明のポリマーの性能を比較する。水の中で2wt.%のポリマー固体および7wt.%の界面活性剤(活性物質に対して5wt.%のSulfochem(商標)ALS-Kと2wt.%のChembetaine(商標)CADとの混合物)を含むサンプルを調製し、降伏応力を実施例5と同様にして測定する。対照サンプルはわずか0.1Paの降伏応力しか示さないが、本発明のサンプルは少なくとも3.3Paの降伏応力を示すことが分かる。

40

【0188】

ポリマー系の活性でかつ/または審美的に魅力的な不溶性の油状、ガス状および微粒子状の材料を懸濁させる能力は、製品の有効性およびアピールの観点から重要である。約1.4の比重を有する1.2mmサイズのビーズ(Induchem AG、SwitzelandからのUnisphere(商標)REL552)の長期間の懸濁物を、実施例16~22で試験する。6ドラムバイアル(約70mm高さ×25mm径)を、各配合物で50mmのポイントまで満たす。ビーズを上記サンプル配合物の各々に量り込み(全配合物の重量に対して0.6wt.%)、各サンプル全体にわたって均一に分散されるま

50

で木製スパチュラで緩やかに攪拌する。バイアルを周囲室温で実験台上に置いて 16 週間エイジングする。各サンプルのビーズ懸濁特性を毎日モニターする。懸濁の結果を 16 週間の試験期間を通して目視で観察する。ビーズは、本発明の配合物中では室温で 4 ヶ月にわたり懸濁されたままである（上昇も沈降もしない）が、対照サンプルでは懸濁は達成されず、ビーズは 2 週間でバイアルの底部へ沈降していることが観察される。

#### 【 0 1 8 9 】

##### （実施例 10 ）

この実施例は、75 wt. % 超のアニオン性エトキシ化界面活性剤を含む界面活性剤混合物を用いて分散重合プロセス（実施例 8 ）により調製された本発明のポリマーを含む組成物を例示する。2.5 wt. % のポリマー固体および 14 wt % の界面活性剤（活性物質ベースで 12 wt % アニオン性エトキシ化界面活性剤 Sulfochém（商標）ES-2 および 2 wt % 両性界面活性剤 Chembetaine（商標）CAD）を含むサンプルを調製し、降伏応力を実施例 5 と同様にして測定する。サンプルは 2.1 Pa の降伏応力を示した。

---

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 61/578,259  
(32)優先日 平成23年12月21日(2011.12.21)  
(33)優先権主張国 米国(US)

早期審査対象出願

(72)発明者 チャリ , クリシュナン  
アメリカ合衆国 オハイオ 44236 , ハドソン , アンドーバー ウェイ 7475  
(72)発明者 スー , シュイ - ジエン レイモンド  
アメリカ合衆国 オハイオ 44145 , ウエストレイク , ウッドミル ドライブ 2881  
6  
(72)発明者 バルガバ , プラチュール  
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 19443 , ラファイエット ヒルズ , バイバーナム コ  
ート 28

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特開2003-226624(JP,A)  
特開2003-192543(JP,A)  
特開平07-233300(JP,A)  
特表2001-521880(JP,A)  
特開平10-120526(JP,A)  
特開平10-121030(JP,A)  
特表平11-514699(JP,A)  
特表2008-516950(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
C08L 1/00 - 101/16  
CA / REGISTRY (STN)