

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4154358号
(P4154358)

(45) 発行日 平成20年9月24日 (2008. 9. 24)

(24) 登録日 平成20年7月11日 (2008. 7. 11)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 51/00	(2006. 01)	CO8L 51/00
CO8K 5/00	(2006. 01)	CO8K 5/00
CO8L 71/02	(2006. 01)	CO8L 71/02

請求項の数 8 外国語出願 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2004-92397 (P2004-92397)	(73) 特許権者	590002035
(22) 出願日	平成16年3月26日 (2004. 3. 26)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公開番号	特開2005-68398 (P2005-68398A)		ROHM AND HAAS COMPAN Y
(43) 公開日	平成17年3月17日 (2005. 3. 17)		アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9
審査請求日	平成16年4月1日 (2004. 4. 1)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
(31) 優先権主張番号	03292062. 1		ンディペンデンス モール ウェスト 1
(32) 優先日	平成15年8月21日 (2003. 8. 21)		OO
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	110000589
			特許業務法人センダ国際特許事務所
		(74) 代理人	100117570
			弁理士 近藤 実
		(74) 代理人	100112586
			弁理士 橋本 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 1 種又は 2 種以上のエマルジョンポリマーと、 1 0 ~ 2 5 の H L B 値を有する 1 種又は 2 種以上の界面活性剤とを組み合わせる工程及び (b) この組合せ物を乾燥する工程を含む、減少したダスティングを有する乾燥ポリマー組成物の製造方法であって；

ポリマー組成物が、 (i) シェル部分の全重量基準で、 1 0 ~ 6 0 パーセントのモノマー単位の 1 種又は 2 種以上の多エチレン性不飽和モノマーを含有させるための重合；並びに (i i) ビニル共重合が可能な少なくとも 1 種の官能基及び重合後架橋を作るために有効な反応性分子との反応が可能な少なくとも 1 種の官能基を有する、 1 種又は 2 種以上の多官能性モノマーを、シェル部分の全重量基準で、 1 0 ~ 6 0 パーセントのモノマー単位含有させるための重合から選択された、 1 個又は 2 個以上のステップによって製造されたシェル部分を含むラテックスポリマー粒子から製造され；

ラテックスポリマー粒子のシェルポリマー部分の架橋レベルが、ラテックスポリマー粒子のシェルポリマー部分の全重量基準で 1 0 ~ 6 0 % である；

減少したダスティングを有する乾燥ポリマー組成物の製造方法。

【請求項 2】

乾燥ポリマー組成物が、界面活性剤を含有しないそれぞれのポリマー組成物と比較したとき、増加した最小発火エネルギー及びより低い爆発強度値を示す、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

界面活性剤とエマルジョンポリマーとの組合せ物の水性エマルジョンを、蒸発、減圧下での蒸発、噴霧乾燥及び流動化噴霧乾燥からなる群から選択された乾燥技術によって、乾燥固体として単離する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

(a) 1 種又は 2 種以上のエマルジョンポリマー及び (b) 10 ~ 25 の HLB 値を有する、1 種又は 2 種以上の界面活性剤を含む、減少したダスティングを有するポリマー組成物であって、該ポリマー組成物が、(a) 及び (b) を含む分散液を乾燥させることによって製造され；

ポリマー組成物が、(i) シェル部分の全重量基準で、10 ~ 60 パーセントのモノマー単位の 1 種又は 2 種以上の多エチレン性不飽和モノマーを含有させるための重合；並びに (ii) ビニル共重合が可能な少なくとも 1 種の官能基及び重合後架橋を作るために有効な反応性分子との反応が可能な少なくとも 1 種の官能基を有する、1 種又は 2 種以上の多官能性モノマーを、シェル部分の全重量基準で、10 ~ 60 パーセントのモノマー単位含有させるための重合から選択された、1 個又は 2 個以上のステップによって製造されたシェル部分を含むラテックスポリマー粒子から製造され；

ラテックスポリマー粒子のシェルポリマー部分の架橋レベルが、ラテックスポリマー粒子のシェルポリマー部分の全重量基準で 10 ~ 60 % である；

前記ポリマー組成物。

【請求項 5】

ポリマー組成物が、界面活性剤を含有しないそれぞれのポリマー組成物と比較したとき、増加した最小発火エネルギー及びより低い爆発強度値を示す、請求項 4 記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

得られた乾燥ポリマー固体が、低ダスティング流動性粉末であり、そしてパーソナルケア製品、化粧品、消費財、医薬製品及びこれらの組合せからなる群から選択された組成物及び配合物の中に含有させられる、請求項 4 記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

界面活性剤が非イオン性界面活性剤である、請求項 4 記載のポリマー組成物。

【請求項 8】

非イオン性界面活性剤が、アルコールエトキシレート、1 ~ 70 個、好ましくは 5 ~ 16 個のエチレンオキシド単位を有する t - オクチルフェノールエトキシレート及びノニルフェノールエトキシレートをはじめとする (C₆ ~ C₁₈) アルキルフェノールアルコキシレート、(C₁₂ ~ C₂₀) アルカノールアルコキシレート、およびエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマー並びにこれらの組合せからなる群から選択され、任意に、ポリアルキレンオキシドの末端基がブロックされていてよく、それによってポリアルキレンオキシドの遊離 OH 基が、エーテル化、エステル化、アセタール化及び/又はアミン化されていてよい、請求項 7 記載のポリマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、分散性ポリマーの乾燥顆粒の製造方法に関する。更に特に、本発明は、乾燥ポリマー顆粒を製造するための製造方法、使用の環境に適用される組成物及び配合物の製造に於ける有用性を有する乾燥ポリマー顆粒に指向している。

【背景技術】

【0002】

ポリマーを顆粒化するための主な理由は、ポリマー顆粒のレオロジー（例えば、流動特性及び変形特性）を改良し、そして加工、取り扱い、輸送及び貯蔵の間のポリマーの磨耗に起因するダストレベルを低下させることである。顕著なダスティング問題は、ある種のポリマー粉末に付随している。高度に架橋したポリマー及び「硬い」シェルを有するコアシェルポリマー（例えば、不透明ポリマー）は、一層脆い傾向があり、固体としての顕著

10

20

30

40

50

なダスティングを示す。このようなポリマー固体の脆砕性は、低密度ポリマー粒子及び $1\ \mu\text{m}$ より小さい 1 次粒子サイズを有するラテックス粒子を噴霧乾燥することによって製造された、 $75\ \mu\text{m}$ よりも小さい主粉末粒子サイズを有するポリマーによって増大される。このようなポリマーの噴霧乾燥は、ポリマー固体中の顕著なダストレベル、ポリマーの低い熱安定性、低い最小発火エネルギー (MIE)、高い最大爆発圧力 (MEP) 及び顕著な爆発強度 (Kst) を含む要因の組合せに関連している、乾燥装置ガス抜き及び接地を含む、重大な安全問題を示す。実際に、これは、ポリマー製造業者、加工業者、配合業者及び工程運転者にとって主な関心事のものであるダスティング問題である。工場の雰囲気中に、低量でもダストが存在することは、顕著な燃焼/爆発危険性を有し、このようなポリマーと接触している作業者に健康危険性をもたらすであろう。

10

【0003】

特許文献 1 には、予め定めた量の固体革処理組成物を、予め定めた量の水性希釈剤又は担体の中に添加することによって、革加工固体をダスティングが少なくなるようにする方法が開示されている。このような固体には、アクリル酸のホモポリマー並びに 50 重量%未満の重合したアクリル酸及びその塩基性塩を含むコポリマーが含まれ、これらのポリマーは本来吸湿性である。このような吸湿性ポリマーは、固体革処理のダスティングを減少するけれども、これらは、ボイドを含有し、 $50\sim 1000$ ナノメートルの粒子サイズを有する、乾燥したラテックスポリマー粒子のダスティングを減少する上で有用性を有しない。特に、この方法は、特許文献 2 に記載されたようにして製造されたシェル部分を含むものを含有する乾燥したラテックスポリマー粒子に付随するダスティング問題を顕著に減少しない。

20

【0004】

【特許文献 1】欧州特許出願公開第 1 0 9 6 0 2 5 A 1 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 6, 3 8 4, 1 0 4 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 4, 4 2 7, 8 3 6 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4, 4 6 9, 8 2 5 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 4, 5 9 4, 3 6 3 号明細書

【特許文献 6】米国特許第 4, 6 7 7, 0 0 3 号明細書

【特許文献 7】米国特許第 4, 9 2 0, 1 6 0 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 4, 9 7 0, 2 4 1 号明細書

30

【特許文献 9】欧州特許出願公開第 0 2 6 7 7 2 6 号明細書

【特許文献 10】欧州特許出願公開第 0 3 3 1 4 2 1 号明細書

【特許文献 11】欧州特許出願公開第 0 9 1 5 1 0 8 号明細書

【特許文献 12】米国特許第 4, 9 1 0, 2 2 9 号明細書

【特許文献 13】米国特許第 5, 1 5 7, 0 8 4 号明細書

【特許文献 14】米国特許第 5, 6 6 3, 2 1 3 号明細書

【特許文献 15】米国特許第 4, 4 5 6, 7 2 6 号明細書

【特許文献 16】米国特許第 4, 4 6 8, 4 9 8 号明細書

【特許文献 17】米国特許第 4, 5 3 9, 3 6 1 号明細書

【特許文献 18】米国特許第 5, 5 2 1, 2 6 6 号明細書

40

【特許文献 19】米国特許第 5, 3 4 0, 8 5 8 号明細書

【特許文献 20】米国特許第 5, 3 5 0, 7 8 7 号明細書

【特許文献 21】米国特許第 5, 3 5 2, 7 2 0 号明細書

【特許文献 22】欧州特許出願公開第 0 2 6 5 1 4 2 号明細書

【特許文献 23】欧州特許出願公開第 0 1 1 9 0 5 4 号明細書

【特許文献 24】欧州特許出願公開第 0 1 1 8 3 2 5 号明細書

【特許文献 25】欧州特許出願公開第 0 0 2 2 6 6 3 号明細書

【特許文献 26】欧州特許出願公開第 0 3 4 2 9 4 4 号明細書

【特許文献 27】米国特許第 5, 1 0 2, 6 9 3 号明細書

【特許文献 28】米国特許第 5, 1 3 7, 8 6 4 号明細書

50

- 【特許文献29】米国特許第5,036,109号明細書
- 【特許文献30】米国特許第5,216,044号明細書
- 【特許文献31】米国特許第5,380,901号明細書
- 【特許文献32】米国特許第4,914,171号明細書
- 【特許文献33】欧州特許出願公開第0 529 895号明細書
- 【特許文献34】PCT国際特許出願公開第96/10047号明細書
- 【特許文献35】米国特許第5,043,490号明細書
- 【特許文献36】米国特許第5,589,557号明細書
- 【特許文献37】欧州特許出願公開第1 201 692 A1号明細書
- 【特許文献38】米国特許第3,793,402号明細書 10
- 【特許文献39】米国特許第3,971,835号明細書
- 【特許文献40】米国特許第5,534,594号明細書
- 【特許文献41】米国特許第5,599,854号明細書
- 【非特許文献1】T.G.Fox、Bull.Am.Physics Soc.、第1巻、第3号、第123頁(1956年)
- 【非特許文献2】「ポリマーハンドブック(Polymer Handbook)」、J.Brandrup及びE.H.Immergut編、インターサイエンス・パブリッシャーズ社(Interscience Publishers)刊
- 【非特許文献3】「界面活性剤及び界面現象(Surfactants and Interfacial Phenomena)」、Milton J.Rosen著、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ社(John Wiley and Sons)、ニューヨーク州ニューヨーク、第244頁(1978年) 20
- 【非特許文献4】「界面現象(Interfacial Phenomena)」、J.T.Davies及びE.K.Rideal共著、アカデミック・プレス社(Academic Press)、第2版、第373-383頁(1963年)
- 【非特許文献5】ISO6184/1(1995年)
- 【非特許文献6】ASTM規格E1226(1991年)
- 【非特許文献7】ASTM E2019規格試験方法
- 【非特許文献8】英国規格方法BS5958、パート1(1991年)
- 【非特許文献9】進歩報告書VDI、シリーズ3：プロセス工学第134号(Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik Nr 134)、独国 30
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】
- 【0005】

本発明者等は、比較的的非ダスティング固体であり、低下した嵩密度を示さず、流動性粉末であり、そしてパーソナルケア、化粧品、消費財及び医薬製品で使用するものを含む組成物及び配合物の中に含有させるための所望の機械的特性を有する、ポリマー性顆粒を製造するための製造方法を見出した。この方法に於いて、比較的低い圧力下で選択された界面活性剤と共に、上記のポリマーラテックスを乾燥することによって、流動性であり、所望の粉末特性、レオロジーを有し、低下した嵩密度を示さず、そして増加した粒子サイズを示す、非ダスティングポリマー固体が達成される。更に、この乾燥した顆粒化固体は、それを安全に加工し、取り扱いそして貯蔵することができるような、低下した又は変化しないMEP及び低下したKst値を示す。 40

【課題を解決するための手段】

【0006】

従って、本発明は、(a)1種又は2種以上のエマルジョンポリマーと、1種又は2種以上の10~25のHLB値を有する界面活性剤とを組み合わせる工程及び(b)この組合せ物を乾燥する工程を含む、減少したダスティングを有する乾燥ポリマー組成物の製造方法を提供する。 50

【 0 0 0 7 】

更に、本発明は、1種又は2種以上のエマルジョンポリマーと、1種又は2種以上の10～25のHLB値を有する界面活性剤とを組み合わせることを含む、減少したダスティングを有する流動性乾燥ポリマー固体の製造方法であって、この乾燥ポリマー固体が、増加した粒子サイズ、増加したMIE、低下した又は変化しないMEP及び低下したKst値を有する方法を提供する。

【 0 0 0 8 】

本発明は、また、(a)1種又は2種以上のエマルジョンポリマー及び(b)1種又は2種以上の10～25のHLB値を有する界面活性剤を含む、減少したダスティングを有する乾燥ポリマー組成物であって、このポリマー組成物が、(a)及び(b)を含む分散液を乾燥させることによって製造される組成物を提供する。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 9 】

本発明に従って有用に使用されるポリマーは、水性エマルジョンポリマーである。適切なポリマーには、これに限定されないが、ラテックスポリマー粒子が含まれる。本発明の方法に於いて有用であるラテックス粒子は、ポイドを含み、少なくとも1種のコアポリマー及び少なくとも1種のシェルポリマーを含む多段化粒子から形成されるラテックス粒子である。このコアポリマー及びシェルポリマーは、単一重合工程又は一連の重合工程から製造することができる。ポイドを含むラテックス粒子は、また、中空球状ラテックス粒子とも呼ばれる。ポイドを含むラテックス粒子は、また、コアシェルラテックス粒子とも呼ばれ、ここで、コアポリマーは、溶媒、水及び水性塩基を含む少なくとも1種の膨潤剤(スウェラント(swellant))とも呼ばれる)により膨潤可能であり、少なくとも1種の膨潤剤で膨潤され、ここでコアは水を含むポイドであり、このポイドは少なくとも1種の膨潤剤を含む。本発明の目的のために、用語「シース」及び「シェル」は同義と考えられ、一段又は多段重合から製造された全シェルポリマー組成物(コア部分を含まない)を指す。このエマルジョンポリマーは、分散液として、典型的に水性分散液として製造される。

20

【 0 0 1 0 】

一つの態様に従って、適切なポリマーには、(1)多エチレン性不飽和モノマーを含有するモノマー組成物、(2)少なくとも1種の、ビニル共重合が可能な官能基及び少なくとも1種の、重合後架橋を作るための適切な反応性分子との反応が可能な官能基を有する多官能性モノマーを含有するモノマー組成物並びに(3)これらの組合せ物をベースにする、ラテックスポリマー粒子のシェル部分で使用される選択された架橋剤レベルを有するラテックスポリマー粒子が含まれる。

30

【 0 0 1 1 】

本発明に於いて有用に使用されるラテックスポリマー粒子は、ブルックヘブン(Brookhaven)BI-90光子相関分光計によって測定したとき、100～600nm(0.1～0.6μm)、200～500nm(0.2～0.5μm)及び300～400nm(0.3～0.4μm)の粒子サイズをはじめとする、20～1000ナノメートル(又は0.02～1ミクロン、μm)の粒子サイズを有する。

40

【 0 0 1 2 】

与えられた粒子サイズについて、現在の加工技術及び粒子保全性が許容されるとき、最大ポイド分率を有するラテックスポリマー粒子を製造することが望ましい。典型的に、0.05～0.50、0.10～0.40及び0.20～0.35のポイド分率をはじめとする、0.01～0.70のポイド分率で、ポイド又はポイド群を含む。ポイド分率は、ラテックス粒子を、希薄分散液から、遠心分離器内で、同じ組成の非ポイド形成粒子の体積にまで圧縮した後に、ラテックスポリマー粒子によって占められた体積を比較することによって決定される。ポイド分率は、また、パーセンテージ(%)として表すこともできる。

【 0 0 1 3 】

50

本発明に於いて有用なラテックスポリマー粒子は、逐次乳化重合を含む一般的な重合技術によって製造される。ラテックスポリマー粒子の分散液は、特許文献 3、特許文献 4、特許文献 5、特許文献 6、特許文献 7 及び特許文献 8 に開示されているものを含む方法に従って製造される。ラテックスポリマー粒子は、また、例えば、特許文献 9、特許文献 10、特許文献 11 並びに特許文献 12、特許文献 13、特許文献 14 及び特許文献 2 に開示されている重合技術によって製造することができる。

【0014】

別の態様に於いて、本発明に於いて有用な他のエマルジョンポリマー分散液には、ヘテロポリマー分散液、パイモダル分散液及び水不溶性モノマーから製造された分散液が含まれる。これらのラテックスポリマー粒子は、特許文献 15、特許文献 16、特許文献 17、特許文献 18、特許文献 19、特許文献 20 又は特許文献 21 に開示されているものを含む方法に従って製造される。ラテックスポリマー粒子は、また、例えば、特許文献 22、特許文献 23 及び特許文献 24、特許文献 25 又は特許文献 26 に開示されている重合技術によって製造することができる。

【0015】

別の態様に於いて、本発明に於いて有用な他のラテックス粒子は、発泡工程で気体又は低沸点溶媒、例えば、特許文献 27 及び特許文献 28 に開示されているものの膨張によって膨張される、微小のボイド粒子及び層を含むラテックス粒子である。これには、コアポリマーの中へのシェルポリマーの進入が含まれる。コアポリマーの中へのシェルポリマーの進入は、熱力学的及び動力学的要因によって制御することができる。熱力学的要因は、最小表面自由エネルギー変化原理に従って最終粒子形態の安定性を決定することができる。しかしながら、シェルの重合温度でのコアポリマーの粘度及び第二段ポリマーを与えた膨潤時間のような動力学的要因は、進入の最終程度を修正することができる。それで、種々の工程要因は、シェルのコアの中への進入及び最終的に、膨張されそして乾燥された粒子中のボイド構造の形態を制御することができる。このような工程は、乳化重合技術、例えば、特許文献 29、特許文献 13 及び特許文献 30 で公知である。シェルポリマーのガラス転移温度は、典型的に、フォックス (Fox) 式を使用して計算したとき 40 よりも高く、この粒子は架橋されており、官能化された表面を有するであろう。

【0016】

また、特許文献 19、特許文献 20、特許文献 21、特許文献 17 及び特許文献 15 に於いて教示されているように、2 個若しくは 3 個以上の別個の粒子サイズ又は非常に広い分布が与えられた、マルチモーダル粒子サイズエマルジョンポリマーも意図される。

【0017】

本明細書で使用されるとき、用語「逐次的に乳化重合された」又は「逐次的にエマルジョン製造された」は、予め形成されたエマルジョンポリマーが、予め形成されたエマルジョンポリマーの分散した粒子を含有する媒体の中に導入された、1 回又は 2 回以上の連続するモノマー装入の乳化重合された生成物の、その上への堆積によって、サイズが増加するように、予め形成されたエマルジョンポリマーの分散したポリマー粒子の存在下での乳化重合工程によって、水性媒体中で製造されるポリマー（ホモポリマー及びコポリマーを含む）を指す。

【0018】

多段エマルジョンポリマーの逐次的乳化重合に於いて、用語「種」ポリマーは、最初に形成された分散液、即ち、乳化重合の一段の生成物であってよく又は逐次的重合の最終段以外の全ての逐次段の終わりに得られるエマルジョンポリマー分散液であってよい、水性エマルジョンポリマー分散液を指すために使用される。

【0019】

本発明に於いて使用されるエマルジョンポリマーのガラス転移温度（「 T_g 」）は、フォックス式（非特許文献 1）を使用することによって計算されたものである。即ち、モノマー M1 及び M2 のコポリマーの T_g を計算するために、

$$1 / T_g (\text{計算値}) = w (M1) / T_g (M1) + w (M2) / T_g (M2)$$

10

20

30

40

50

式中、 T_g (計算値) は、コポリマーについて計算したガラス転移温度であり、
 $w(M1)$ は、コポリマー中のモノマー M1 の重量分率であり、
 $w(M2)$ は、コポリマー中のモノマー M2 の重量分率であり、
 $T_g(M1)$ は、M1 のホモポリマーのガラス転移温度であり、
 $T_g(M2)$ は、M2 のホモポリマーのガラス転移温度であり、
全ての温度は、°K である。

【0020】

ホモポリマーのガラス転移温度は、例えば、非特許文献 2 に記載されている。

【0021】

一つの態様に従って、本発明の方法で有用なラテックスポリマー粒子は、少なくとも 1 種のコアポリマー及び少なくとも 1 種のシェルポリマーを含む多段粒子から形成される。コアポリマー及びシェルポリマーは、それぞれ、単一重合ステップ又は一連の重合ステップで製造することができる。コアは、逐次重合の一段 (又はステップ) で製造されてよく、シェルは、コア段に続く単一の逐次ステップの生成物であってよいけれども、コア成分の製造には、シェルの製造 (これには、一連の逐次ステップが含まれてもよい) には、その後連続して続く、複数のステップが含まれてよい。シェル部分又はシェルポリマーを形成するために堆積されるポリマーの量は、一般的に、0.05 ~ 1 ミクロンの間の完成した多段ポリマー粒子の全体サイズを与えるようなものである。コア重量の全ポリマー粒子重量に対する比は、1/4 (コアが 25 重量%) ~ 1/100 (コアが 1 重量%) であり、そして 1/8 (コアが 12 重量%) ~ 1/50 (コアが 2 重量%) の比を含む。

【0022】

ラテックスポリマー粒子の「コア」 (又は「種」) ポリマーの乳化重合で使用されるモノマーには、好ましくは、コアの全モノマー重量基準で、少なくとも 5 重量% の、少なくとも 1 個のカルボン酸基を含有する 1 種又は 2 種以上のモノエチレン性不飽和モノマーが含まれる。コアポリマーは、例えば、少なくとも 1 個のカルボン酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマーの乳化重合により又は少なくとも 1 個のカルボン酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマーの 2 種若しくは 3 種以上の共重合により得ることができる。好ましくは、少なくとも 1 個のカルボン酸基を含有するモノエチレン性不飽和モノマーは、1 種又は 2 種以上の非イオン性 (即ち、イオン化可能な基を有しない) エチレン性不飽和モノマーと共に共重合される。イオン化可能な酸基の存在は、コアを、膨潤剤、例えば、酸コアポリマーを部分的に中和し、そして水和により膨潤を起こすための塩基を含有する水性又は気体状媒体的作用によって膨潤可能にする。

【0023】

本明細書で使用されるとき、用語「(メタ) アクリル酸」は、対応するアクリル酸又はメタクリル酸及び誘導体を指し、同様に、用語「(メタ) アクリル酸アルキル」は、対応するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを指す。本明細書で使用されるとき、参照される全てのパーセンテージは、他の方法で特定されない限り、含有されるポリマー又は組成物の全重量基準で、重量パーセント (%) で表される。

【0024】

典型的に、本発明のエマルジョンポリマーは、水不溶性であり、そして水中に分散可能である。本明細書で使用されるとき、用語「水溶性」は、モノマーに適用されるとき、モノマーが、水 100 グラム当たり少なくとも 1 グラム、好ましくは水 100 グラム当たり少なくとも 10 グラム、更に好ましくは水 100 グラム当たり少なくとも約 50 グラムの溶解度を有することを示す。用語「水不溶性」は、モノマーに適用されるとき、特許文献 18 に記載されているように、乳化重合の条件下で低い又は非常に低い水溶解度を有する、モノエチレン性不飽和モノマーを指す。水性系は、水含有する任意の溶液を指す。

【0025】

コアポリマーには、任意に、コアの全モノマー重量基準で、2 ~ 10 重量% を含む、1 ~ 20 重量% の、多エチレン性不飽和モノマー単位、例えば、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、(メタ)アクリル酸アリル、ジ(メタ)アクリル酸 1,3-ブタンジオ

ール、ジ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、トリ(メタ)アクリル酸トリメチロールプロパン及びジビニルベンゼンが含有されていてよい。また、コアポリマーには、任意に、コアの全モノマー重量基準で、0.1~60重量%のブタジエンが含有されていてよい。

【0026】

「コア」ポリマーの製造で有用な、少なくとも1個のカルボン酸基を含有する適切なモノエチレン性不飽和モノマーには、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルオキシプロピオン酸、(メタ)アクリルオキシプロピオン酸、イタコン酸、アコニット酸、マレイン酸又は無水物、フマル酸、クロトン酸、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノメチル及びイタコン酸モノメチルが含まれる。一つの態様に於いて、カルボン酸基含有モノマーはアクリル酸である。

10

【0027】

「コア」ポリマーの製造に於いて有用な、適切な非イオン性エチレン性不飽和モノマーには、例えば、スチレン、ビニルトルエン、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸の(C₁~C₂₂)アルキル及び(C₃~C₂₀)アルケニルエステル、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸オレイル、(メタ)アクリル酸バルミチル及び(メタ)アクリル酸ステアリルが含まれる。

20

【0028】

ラテックスポリマー粒子の「シェル」(又は「シース」)ポリマーの乳化重合で使用するモノマーには、好ましくは、1種又は2種以上の非イオン性エチレン性不飽和モノマーが含まれる。任意に、少なくとも1個のカルボン酸基を含有する、1種又は2種以上のモノエチレン性不飽和モノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルオキシプロピオン酸、メタクリルオキシプロピオン酸、アコニット酸、クロトン酸、マレイン酸(並びに対応する無水物、アミド及びエステルのような誘導体)、フマル酸(並びに対応するアミド及びエステルのような誘導体)、イタコン酸並びにシトラコン酸(並びに対応する無水物、アミド及びエステルのような誘導体)を、シェル中で重合させることができる。アクリル酸及びメタクリル酸が、好ましいカルボン酸基含有モノマーである。シェルポリマー中に存在するとき、カルボン酸基含有モノマー単位の量は、ポリマー粒子のシェル部分の全重量基準で、0.5~5%を含む、0.1~10%である。

30

【0029】

任意に、少なくとも1個の「非カルボン酸」基を含有する、1種又は2種以上のモノエチレン性不飽和モノマー、例えば、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(このモノマーについての略称「AMPS」は、ルブリゾール社(Lubrizol Corporation)、米国オハイオ州ウィックリフ(Wickliffe)の商標である)、2-ヒドロキシ-3-(2-プロペニルオキシ)プロパンスルホン酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、3-メタクリルアミド-2-ヒドロキシ-1-プロパンスルホン酸、アクリル酸3-スルホプロピル、メタクリル酸3-スルホプロピル、イソプロペニルホスホン酸、ビニルホスホン酸、メタクリル酸ホスホエチル、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸並びにこれらのアルカリ金属及びアンモニウム塩を、シェル中で重合させることができる。好ましい不飽和「非カルボン酸」モノマーは、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びスチレンスルホン酸である。シェルポリマー中に存在するとき、不飽和「非カルボン酸」モノマー単位の量は、ポリマー粒子のシェル部分の全重量基準で、1~5%を含む、0.5~10%である。

40

【0030】

シェルポリマーを製造する際に有用な、適切な非イオン性エチレン性不飽和モノマーに

50

は、例えば、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、窒素含有環化合物不飽和モノマー、ビニル芳香族モノマー、エチレン性モノマー及び選択された(メタ)アクリル酸誘導体が含まれる。本発明の一つの態様に於いて、ラテックスポリマー粒子のシェル部分には、重合された単位として、シェル部分の全重量基準で、ゼロから95%の(メタ)アクリル酸誘導体モノマー及びゼロから80%のビニル芳香族モノマーが含まれる。

【0031】

一つの態様に於いて、(メタ)アクリル酸誘導体の一種類は、($C_1 \sim C_{22}$)アルキル(メタ)アクリレート、置換された(メタ)アクリレート及び置換された(メタ)アクリルアミドモノマーによって表される。このモノマーのそれぞれは、単一モノマー又はアルキル部分内に異なった数の炭素原子を有する混合物であってよい。好ましくは、このモノマーは、(メタ)アクリル酸($C_1 \sim C_4$)アルキル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシ($C_2 \sim C_4$)アルキル(例えば、メタクリル酸ヒドロキシエチル及びメタクリル酸ヒドロキシプロピル)、(メタ)アクリル酸ジアルキルアミノ($C_2 \sim C_4$)アルキル(例えば、メタクリル酸ジメチルアミノエチル)及びジアルキルアミノ($C_2 \sim C_4$)アルキル(メタ)アクリルアミド(例えば、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド)の1種又は2種以上から選択される。それぞれのモノマーのアルキル部分は、線状であるか又は枝分かれしてよい。

【0032】

アルキル基が1~4個の炭素原子を含有する(メタ)アクリル酸アルキルモノマーの適切な例には、メタクリル酸メチル(MMA)、アクリル酸メチル及びエチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル(BMA)、アクリル酸ブチル(BA)、メタクリル酸イソブチル(IBMA)及びこれらの組合せ物が含まれる。

【0033】

アルキル基が10個以上の炭素原子を含有する(メタ)アクリル酸アルキルモノマーの適切な例には、メタクリル酸デシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ドデシル(メタクリル酸ラウリルとしても知られている)、メタクリル酸テトラデシル(メタクリル酸ミリスチルとしても知られている)、メタクリル酸ペンタデシル、メタクリル酸ヘキサデシル(メタクリル酸セチルとしても知られている)、メタクリル酸オクタデシル(メタクリル酸ステアリル)、メタクリル酸エイコシル、メタクリル酸ベヘニル及びこれらの組合せ物が含まれる。

【0034】

一つの態様に於いて、ラテックスポリマー粒子のシェル部分には、重合された単位として、シェル部分の全重量基準で、10~80%及び20~70%をはじめとする5~95%の、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル及びジメチルアミノプロピルメタクリルアミドの1種又は2種以上から選択された(メタ)アクリル酸誘導体モノマーが含まれる。

【0035】

適切なビニル芳香族モノマーには、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アルキル置換スチレン(例えば、*t*-ブチルスチレン及びエチルビニルベンゼン)、ハロゲン化スチレン(例えば、クロロスチレン及び3,5-ビス(トリフルオロメチル)スチレン)が含まれ、スチレン、エチルビニルベンゼン及び*t*-ブチルスチレンが、好ましいビニル芳香族モノマーである。シェルポリマー内に存在するとき、ビニル芳香族モノマー単位の量は、ポリマー粒子のシェル部分の全重量基準で、5~70%及び10%~50%のビニル芳香族モノマー単位の量をはじめとする、1~80%である。

【0036】

適切な窒素含有不飽和環化合物モノマーの適切な実施例には、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン、3-メチル-5-ビニルピリジン、2,3-ジメチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-3-エチル-5-ビニ

10

20

30

40

50

ルピリジン、メチル置換キノリン及びイソキノリン、1 - ビニルイミダゾール、2 - メチル - 1 - ビニルイミダゾール、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルブチロラクタム及びN - ビニルピロリドンが含まれる。

【0037】

追加の適切なモノマーには、エチレン系モノマー（例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、長鎖アルキル α - オレフィン（例えば、 $(C_{10} \sim C_{20})$ アルキル α - オレフィン）、ビニルハロゲン化物（例えば、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル）、ビニリデンハロゲン化物（例えば、塩化ビニリデン及びフッ化ビニリデン）、部分的ハロゲン化（メタ）アクリレートエステル（例えば、アクリル酸2 - （ペルフルオロドデシル）エチル、メタクリル酸2 - （ペルフルオロドデシル）エチル、アクリル酸2 - （ペルフルオロヘキシル）エチル、メタクリル酸2 - （ペルフルオロヘキシル）エチル、メタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピル、アクリル酸2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル及びメタクリル酸2, 2, 2 - トリフルオロエチル）並びに部分的ハロゲン化アルケン（例えば、1, 1, 1 - トリフルオロ - 2, 2 - （トリフルオロメチル）ブテン）が含まれる。

10

【0038】

本発明に従って有用に使用されるエマルジョンポリマーのガラス転移温度（ T_g ）は、広範囲のものであり、特別のエマルジョンポリマーのポリマー形態（例えば、コアシェル、多段）に従って変化するであろう。

【0039】

本発明の一つの態様に従って、シェルを構成するモノマーは、少なくとも1個のシェルにおいて、ラテックス粒子内のボイドを支持するために十分に高い T_g を与えるように選択される。好ましくは、少なくとも1個のシェルの T_g は、示差走査熱量測定法（DSC）によって測定したとき、50 より高い、更に好ましくは60 より高い、最も好ましくは70 より高い。

20

【0040】

ラテックスポリマー粒子のシェル部分が、コアポリマーの上への一段重合方法によって設けられるとき、製造されたシェル部分全体は、シース、シェル又は「最外」シェルと呼ばれるであろう。しかしながら、シェル部分が、多段重合工程によって設けられるとき、「最外」シェルは、ラテックス粒子を製造するために使用された最終の別個の重合段階の組成物によって定義される。典型的に、「最外」シェルは、多段重合工程によって設けられたとき、ラテックスポリマー粒子の全シェル部分の少なくとも約25%、好ましくは少なくとも50%、更に好ましくは少なくとも75%を構成するであろう。好ましくは、本発明の有利な効果を達成するために使用される架橋レベルは、主に、ラテックス粒子の「最外」シェルにおいて含有される。架橋レベルは、他の方法で示さない限り、ラテックス粒子の製造のために使用された段の数に無関係に、ラテックスポリマー粒子の全シェル部分に基づいている。

30

【0041】

ラテックスポリマー粒子のボイドは、好ましくは、酸性コアを水性塩基性スウェラントで膨潤させることによって製造され、該スウェラントはシェルに浸透し、そしてコアを膨張させる。この膨張には、シェルの内側表面の細孔の中へのコアの外側表面の部分的結合、並びにシェル及び粒子全体の部分的拡大又は膨れも含まれてよい。スウェラントが乾燥によって除去されるとき、コアポリマーの収縮によって、ミクロボイドが発生し、その程度は、その以前のサイズにまでの回復に対するシェルの抵抗に依存する。コアのための適切な膨潤剤には、例えば、アンモニア、水酸化アンモニウム、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム）及び揮発性低級脂肪族アミン（例えば、トリメチルアミン及びトリエチルアミン）が含まれる。膨潤ステップは、多段シェル重合の任意の間、段階重合ステップの任意の間又は多段重合工程の終わりに起こってよい。

40

【0042】

ラテックス粒子のシェル部分の架橋は、UV放射線吸収組成物の増大した貯蔵安定性を

50

達成するために必要である。この架橋レベルは、ラテックス粒子のシェルポリマー部分の全重量基準で、5～70%、10～60%及び20～50%の架橋レベルをはじめとして、4～80%である。多段重合に基づくラテックス粒子について、架橋は、ラテックス粒子の「最外」シェル中で主に起こり、典型的に、架橋レベルは、ラテックス粒子の「最外」シェルポリマー部分の重量基準で、15～70%及び20～60%の架橋レベルをはじめとして、10～100%であり、ここで架橋は、1種又は2種以上の多エチレン性不飽和モノマー及び多官能性モノマーの重合されたモノマー単位基準とする。4%より低い全シェル架橋レベルで、この架橋レベルは、ラテックス粒子を含有する配合されたパーソナルケア配合物の満足できるSPF増強保持(Enhancement Retention)を与えるために十分ではない。

10

【0043】

シェル内の架橋は、多エチレン性不飽和モノマーの1種又は2種以上の使用から誘導することができる。適切な多エチレン性不飽和架橋剤には、例えば、ジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、テトラ(メタ)アクリレート、ポリアリルモノマー、ポリビニルモノマー及び混合されたエチレン性官能基を有する(メタ)アクリルモノマーが含まれる。

【0044】

本発明に於いて有用なジ(メタ)アクリレート架橋剤には、例えば、ビス(1-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) フタレート、ビス(1-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) フタレート、ビス(2-アクリルオキシエチル)ホスフェート、ビス(2-メタクリルオキシエチル)ホスフェート、ビス(アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ジエチレングリコール、ビス(メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ジエチレングリコール、ビスフェノールA ジアクリレート、ビスフェノールA ジメタクリレート、ビスフェノールAジ(3-アクリルオキシエチル)エーテル、ビスフェノールAジ(3-メタクリルオキシエチル)エーテル、ビスフェノールAジ(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノールAジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、1,3-ブタンジオール ジアクリレート、1,3-ブタンジオール ジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジ(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、1,4-ブタンジオールジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、1,4-ブタンジオール

20

30

ビス(アクリルオキシプロピオネート)、1,3-ブタンジオール ビス(メタクリルオキシプロピオネート)、1,4-ブタンジオール ビス(アクリルオキシプロピオネート)、1,4-ブタンジオール ビス(メタクリルオキシプロピオネート)、2-ブテン-1,4-ジオール ジアクリレート、2-ブテン-1,4-ジオール ジメタクリレート、1,4-シクロヘキサンジオール ジアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオール ジメタクリレート、1,10-デカンジオール ジアクリレート、1,10-デカンジオール ジメタクリレート、ジエチレングリコール ジアクリレート、ジエチレングリコール ジメタクリレート、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール ジアクリレート、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール ジメタクリレート、ジペンタエリトリールエーテルアクリレート、ジペンタエリトリールエーテルメタクリレート、ジフェノール酸ジ(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ジフェノール酸ジ(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ジプロピレングリコール ジアクリレート、ジプロピレングリコール ジメタクリレート、7,7,9-トリメチル-3,13-ジオキソ-3,14-ジオキサ-5,12-ジアザヘキサデカン-1,16-ジオール ジアクリレート、7,7,9-トリメチル-3,13-ジオキソ-3,14-ジオキサ-5,12-ジアザヘキサデカン-1,16-ジオール ジメタクリレート、1,12-ドデカンジオール ジアクリレート、1,12-ドデカンジオール ジメタクリレート、1,2-エタンジオール ジアクリレート、1,2-エタンジオール ジメタクリレート、1,2-エタンジオール ビス(アクリルオキシプロピオネート)

40

50

、 1, 2 - エタンジオール ビス (メタクリルオキシプロピオネート)、 1, 6 - ヘキサ
 ンジオール ジアクリレート、 1, 6 - ヘキサンジオール ジメタクリレート、 1, 9 -
 ノナンジオール ジアクリレート、 1, 9 - ノナンジオール ジメタクリレート、 1, 5 -
 ペンタンジオール ジアクリレート、 1, 5 - ペンタンジオール ジメタクリレート、
 1, 4 - フェニレンジアクリレート、 1, 4 - フェニレンジメタクリレート、 1 - フェニ
 ル - 1, 2 - エタンジオール ジアクリレート、 1 - フェニル - 1, 2 - エタンジオール
 ジメタクリレート、ポリオキシエチル - 2, 2 - ジ (p - ヒドロキシフェニル) プロパ
 ン ジアクリレート、ポリオキシエチル - 2, 2 - ジ (p - ヒドロキシフェニル) プロパ
 ン ジメタクリレート、 1, 2 - プロパンジオール ジアクリレート、 1, 2 - プロパン
 ジオール ジメタクリレート、 1, 3 - プロパンジオール ジアクリレート、 1, 3 - プ
 ロパンジオール ジメタクリレート、プロポキシ化ビスフェノール A ジアクリレート
 、プロポキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート、テトラブロモビスフェノール A
 ジ (3 - アクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) エーテル、テトラブロモビスフェ
 ノール A ジ (3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) エーテル、テトラクロ
 ロビスフェノール A ジ (3 - アクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) エーテル、テトラ
 クロロビスフェノール A ジ (3 - メタクリルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) エーテル、
 テトラエチレングリコール ジアクリレート、テトラエチレングリコール ジメタクリ
 レート、トリエチレングリコール ジアクリレート、トリエチレングリコール ジメタクリ
 レート、 2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール ジアクリレート、 2, 2
 , 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール ジメタクリレート、トリプロピレングリ
 コール ジアクリレート及びトリプロピレングリコール ジメタクリレートが含まれる。
 追加の適切なジ (メタクリレート) 架橋剤には、例えば、芳香族フッ化ジアクリレート (更
 に一般的な及び特別な詳細について、特許文献 3 1 参照)、構造 1, 3 - $[CH_2 = C$
 $HCO_2CH_2CH(OH)CH_2OC(CF_3)_2]_2 - C_6H_3R_f$ (式中、 $R_f = C_1$
 $\sim C_{30}$) を有するフッ化ジアクリレート (更に一般的な及び特別な詳細について、特許
 文献 3 2 参照)、フッ化ジアクリレート (更に一般的な及び特別な詳細について、特許文
 献 3 3 参照)、 1, 3 - ビス (2 - ヒドロキシヘキサフルオロ - 2 - プロピル) ベンゼン
 ジアクリレート、 1, 3 - ビス (2 - ヒドロキシヘキサフルオロ - 2 - プロピル) ベン
 ゼン ジメタクリレート、 1, 3 - ビス (ヒドロキシペルフルオロアルキル) ベンゼン
 ジアクリレート及びビスフェノール A (メタ) アクリレートのトリフルオロメチル類似物
 が含まれる。

【 0 0 4 5 】

本発明に於いて有用なトリ (メタ) アクリレート架橋剤には、例えば、 1, 2, 4 - ブ
 タントリオール トリアクリレート、 1, 2, 4 - ブタントリオール トリメタクリレ
 ート、グリセロール トリアクリレート、グリセロール トリメタクリレート、ペンタエリ
 トリトール トリアクリレート、ペンタエリトリトール トリメタクリレート、ポリオキ
 シプロピルトリメチロールプロパン トリアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチ
 ロールプロパン トリメタクリレート、シリコーントリアクリレート、シリコーントリメ
 タクリレート、 1, 3, 5 - トリアクリルオキシヘキサヒドロ - s - トリアジン、 1, 3
 , 5 - トリメタクリルオキシヘキサヒドロ - s - トリアジン、トリメチロールエタン ト
 リアクリレート、トリメチロールエタン トリメタクリレート、 1, 1, 1 - トリメチ
 ロールプロパン トリアクリレート、 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン トリメタクリ
 レート、 1, 2, 3 - トリメチロールプロパン トリアクリレート、 1, 2, 3 - トリメ
 チロールプロパン トリメタクリレート、 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン トリス
 (アクリルオキシプロピオネート)、 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン トリス (メ
 タクリルオキシプロピオネート)、 1, 2, 3 - トリメチロールプロパン トリス (ア
 クリルオキシプロピオネート)、 1, 2, 3 - トリメチロールプロパン トリス (メタクリ
 ルオキシプロピオネート)、 トリス (2 - アクリルオキシエチル) イソシアヌレート、 ト
 リス (2 - メタクリルオキシエチル) イソシアヌレートが含まれる。

【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

本発明に於いて有用なテトラ（メタ）アクリレート架橋剤には、例えば、ペンタエリトリトール テトラアクリレート、ペンタエリトリトール テトラメタアクリレート、ペンタエリトリトール テトラキス（アクリルオキシプロピオネート）、ペンタエリトリトール テトラキス（メタクリルオキシプロピオネート）が含まれる。

【0047】

本発明に於いて架橋剤として有用なポリアリルモノマーには、例えば、炭酸ジアリル、フマル酸ジアリル、グルタル酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、コハク酸ジアリル、ジイソプロペニルベンゼン、シアヌル酸トリアリル、イソシアヌル酸トリアリル、リン酸トリアリル及び1, 3, 5 - トリイソプロペニルベンゼンが含まれる。

【0048】

本発明に於いて架橋剤として有用なポリビニルモノマーには、例えば、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジビニルベンゼン、ジビニルケトン、ジビニルピリジン、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、グリセロールトリビニルエーテル、トリビニルベンゼン及び1, 2, 4 - トリビニルシクロヘキサン、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、部分的フッ化 α, ω - ジエン、例えば、 $\text{CF}_2 = \text{CF} \text{CF}_2 \text{CF}_2 \text{CH}_2 \text{CH} = \text{CH}_2$ （更に一般的な及び特別な詳細について、特許文献34参照）、トリフルオロアルカジエン（更に一般的な及び特別な詳細について、特許文献35参照）、トリフルオロジビニルベンゼン（更に一般的な及び特別な詳細について、特許文献35参照）及びフッ化1, 2 - エタンジオールのフッ化ジビニルエーテル（更に一般的な及び特別な詳細について、特許文献36参照）が含まれる。一つの態様に於いて、ポリビニルモノマーはジビニルベンゼンである。

【0049】

本発明に於いて架橋剤として有用である、混合されたエチレン性官能基を有する（メタ）アクリルモノマーには、例えば、ネオペンチルグリコールモノジシクロペンテニルエーテルのアクリル酸エステル、アリル アクリルオキシプロピオネート、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル、アクリル酸クロチル、メタクリル酸クロチル、3 - シクロヘキセニルメチレンオキシエチル アクリレート、3 - シクロヘキセニルメチレンオキシエチル

メタクリレート、ジシクロペンタジエニルオキシエチル アクリレート、ジシクロペンタジエニルオキシエチル メタクリレート、ジシクロペンテニル アクリレート、ジシクロペンテニル メタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル メタクリレート、ネオペンチルグリコールモノジシクロペンテニルエーテルのメタクリル酸エステル、アクリル酸メタリル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル モノアクリレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル モノメタクリレート及びN - アリルアクリルアミドが含まれる。一つの態様に於いて、混合されたエチレン性官能基を有する（メタ）アクリルモノマーはメタクリル酸アリルである。

【0050】

ラテックスポリマーのシェル部分を架橋するために有用な他の経路は、シースの重合後架橋及び強化を与えるための、1種又は2種以上の多官能性モノマー（MF M）の使用に基づく。MF Mには、ビニル共重合が可能な少なくとも1種の官能基及び適切な反応性モノマーとの反応が可能な少なくとも1種の官能基が含まれる。ポリマーシースの重合後架橋のための適切な官能基及び反応性分子には、例えばシース中のポリオール官能基を、酸及びアルデヒド（例えば、ホルムアルデヒド）反応性分子と反応させること；シース中のシロキサン官能基を第一級アミン又はアミド反応性分子と反応させること；シース中のポリ（酸）官能基への $\text{Zn}(\text{II})$ の添加；照射；追加の開始剤有り又は無しでのシース中の官能基の熱硬化；並びに無水物、イソシアネート、エポキシシラン、ジエポキシド（例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル）及びヒドロキシ酸反応性分子の、シースマトリックスを作るアミン、アルコール及びカルボキシル /（カルボキシレート）官能基への付加が含まれる。

【 0 0 5 1 】

重合後架橋のために適している多官能性モノマー（M F M）には、例えば、ビニルシロキサン、アクリロイルシロキサン、メタクリロイルシロキサン、（メタ）アクリル酸アセトアセトキシアルキル（例えば、メタクリル酸アセトアセトキシエチル、すなわち A A E M）、N - アルキロール（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸エポキシ（例えば、メタクリル酸グリシジル）、アクリロイルイソシアネート及びメタクリロイルイソシアネートが含まれる。適切なビニルシロキサンには、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリオキシプロピルシラン、アクリルアミドプロピルトリメトキシシラン、メタクリルアミドプロピルトリメトキシシラン、スチリルエチルトリメトキシシラン及びシルクエスト（S i l q u e s t）（登録商標）シラン（ホイットコ社（W h i t c o C o r p . ）、米国ニューヨーク州タリートウォン（T a r r y t w o n））として知られているモノマーが含まれる。適切なアクリロイルシロキサン及びメタクリロイルシロキサンには、例えば、3 - アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、（3 - アクリルオキシプロピル）メチルジアルコキシシラン及びシルクエスト（登録商標）シランが含まれる。適切な N - アルキロール（メタ）アクリルアミドには、例えば、N - メチロールアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、N - ブトキシメチルアクリルアミド、イソブトキシメチルアクリルアミド及びメチルアクリルアミドグリコレートメチルエーテルが含まれる。一つの態様に於いて、M F Mは、メタクリル酸アセトアセトキシエチル、N - メチロールメタクリルアミド及びメタクリル酸グリシジルから選択される。

10

20

【 0 0 5 2 】

上記のような M F M をベースにするシェルポリマーは、アミン、ジアミン、アミノ酸及びアミノアルキルトリアルコキシシランから選択された反応性分子と反応させ；任意に、続いて、他の反応性分子、即ち、アルデヒド（例えば、ホルムアルデヒド）、ジアルデヒド（例えば、グルタルジアルデヒド）、ヒドラジド及びジヒドラジド（例えば、スクシンジアルデヒド）を添加して、重合後架橋したゾル - ゲルを形成することができる。

【 0 0 5 3 】

一つの態様に於いて、エマルジョンポリマーは、ボイドを含み、20 ~ 1000 ナノメートルの粒子サイズを有するラテックスポリマー粒子である。このラテックスポリマー粒子には、特許文献 2 に記載されているように、（i）シェル部分の全重量基準で、4 ~ 80 パーセントのモノマー単位の 1 種又は 2 種以上の多エチレン性不飽和モノマーを含有させるための重合；並びに（i i）シェル部分の全重量基準で、4 ~ 80 パーセントのモノマー単位の、ビニル共重合が可能な少なくとも 1 種の官能基及び重合後架橋を作るために有効な反応性分子との反応が可能な少なくとも 1 種の官能基を有する、1 種又は 2 種以上の多官能性モノマーを含有させるための重合から選択された、1 個又は 2 個以上のステップによって製造されたシェル部分が含まれる。

30

【 0 0 5 4 】

別の態様に於いて、エマルジョンポリマーは、ボイドを含むラテックスポリマー粒子であり、非揮発性物質の全重量基準で、約 0 . 1 重量パーセント ~ 約 50 重量パーセントのラテックス粒子を含む。

40

【 0 0 5 5 】

本発明の方法によって改良される乾燥ポリマー組成物は、U V 放射線からの保護が有用である全ての応用に於ける有用性を有する。例えば、この改良された組成物は、例えば、化粧品、サンスクリーン及びヘアケア製品を含むパーソナルケア製品のように、人の皮膚及び毛髪に使用することができ、そして皮膚及び毛髪に適用される医薬中に含有させることができる。更に、本発明の方法は、また、草木、プラスチック、木材及び金属上に、例えば透明ワニスの形態で塗布するための組成物の U V 放射線吸収貯蔵安定性を更に改良する上で有用である。

【 0 0 5 6 】

一つの態様に従って、本発明のポリマー粒子は、パーソナルケア組成物中に含有され、

50

この組成物には、少なくとも1種のUV放射線吸収剤及びラテックスエマルジョンから製造された乾燥ラテックス粒子が含まれ、このエマルジョンからのラテックス粒子は、ボイドを含み、乾燥前に約100nm～約380nmの粒子サイズを有し、ここで乾燥ラテックス粒子は、組成物のUV放射線吸収を増加させるために組成物に添加される。

【0057】

本発明のポリマー粒子は、パーソナルケア、消費財、塗料及び医薬組成物並びに組成物のUV放射線吸収を増加させる配合物中に含有され、そしてこのような組成物の貯蔵安定性を与えるための方法を提供する。放射線吸収組成物には、組成物中の非揮発性物質の全重量基準で、5～70%、また10～50%及び20～40%のラテックスポリマー粒子を、少なくとも1種の紫外(UV)放射線吸収剤を含有する組成物の中に含有させることが含まれ、組成物の全重量基準で、ラテックスポリマー粒子のレベルは、1～7%及び2～5%のラテックス粒子のレベルをはじめとして、0.5～10%である。本明細書で

10

【0058】

本明細書で使用されるとき、用語「非揮発性物質」は、それらの蒸気圧のために周囲温度で容易に蒸発しない、パーソナルケア配合物の固体又は液体成分(例えば、ポリマー粒子、UV放射線吸収剤及び一般的な添加剤)を指す。

【0059】

本発明の混合した界面活性剤/エマルジョンポリマー中の界面活性剤成分として有用な界面活性剤には、非イオン性、アニオン性、カチオン性及び両性(双性イオン性)界面活性剤が含まれ、お互いと組み合わせて使用することができ、選択は、使用される界面活性剤の間の及び水性組成物の他の成分との親和性に依存する。親水性のカチオン性、両性又は双性イオン性界面活性剤も、それらが、本発明によって要求される量で、水性系のポリマー及び他の成分と親和性である限り、また又は代替的に使用することができる。本明細書で使用されるとき、親和性は、本発明の限界又は境界内でポリマーの有用性に重大な影響を与える、水性系のポリマー及び他の成分の不利な化学反応及び/又は物理的相互作用が無いことを指す。

20

【0060】

非イオン性界面活性剤は、水溶液中に溶解又は分散させたとき、電荷を有しない界面活性剤である。本発明に於いて有用な典型的な非イオン性界面活性剤には、例えば、($C_6 \sim C_{18}$)アルキルフェノールアルコキシレート(例えば、1～70個、好ましくは5～16個のエチレンオキシド単位を有する、*t*-オクチルフェノールエトキシレート及びノニルフェノールエトキシレート)、($C_{12} \sim C_{20}$)アルカノールアルコキシレート、及びエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのブロックコポリマーが含まれ、任意に、ポリアルキレンオキシドの末端基はブロックされていてよく、それによってポリアルキレンオキシドの遊離OH基は、エーテル化、エステル化、アセタール化及び/又はアミン化されていてよい。他の変性は、ポリアルキレンオキシドの遊離OH基をイソシアネートと反応させることからなる。有用な非イオン性界面活性剤には、また、例えば、($C_4 \sim C_{18}$)アルキルグルコシド並びにアルコキシル化によってそれらから得ることができるアルコキシル化生成物、特に、アルキルグルコシドとエチレンオキシドとの反応によって得ることができるものが含まれる。

30

40

【0061】

アニオン性界面活性剤は、水溶液中で負に帯電した状態にある親水性官能基を有する界面活性剤である。本発明に於いて有用な典型的なアニオン性界面活性剤には、例えば、($C_8 \sim C_{18}$)アルキルカルボン酸、($C_{12} \sim C_{20}$)スルホン酸(スルホン化アルキルアリール化合物、例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)、($C_{10} \sim C_{20}$)硫酸エステル(硫酸化アルコール、例えば硫酸ラウリル及び硫酸セチル、ナトリウム塩)、リン酸エステル及びその塩が含まれる。カチオン性界面活性剤には、水溶液中に溶解又は分散させたとき官能基の電荷が正である親水性官能基が含まれる。本発明に於いて有

50

用な典型的なカチオン性界面活性剤には、例えば、(C₁₂ ~ C₂₀)アミン化合物（例えば、ラウリルピリジニウムクロリド、オクチルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド及びドデシルトリメチルアンモニウムクロリド）、酸素含有アミン及び第四級アミン塩が含まれる。両性又は双性イオン性界面活性剤（例えば、コカミドプロピルベタイン（cocamidopropyl betaine））には、酸性及び塩基性親水性基の両方が含まれ、これらを本発明で使用する事ができる。

【0062】

一つの態様に於いて、非イオン性界面活性剤、例えばアルコールエトキシレートが、本発明に於いて有用に使用される。しかしながら、非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤との混合物、非イオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤との混合物、非イオン性界面活性剤と両性界面活性剤との混合物、アニオン性界面活性剤と両性界面活性剤との混合物並びにカチオン性界面活性剤と両性界面活性剤との混合物を、それらが親和性であり、且つ下記の親水親油バランス（HLB）特性を満足する限り使用することができる。

【0063】

本明細書で使用されるとき、HLBは、分子、例えば、本発明のポリエーテルウレタン結合増粘剤及び選択された界面活性剤の親水性部分と親油性（疎水性とも呼ばれる）部分との相対比率を特徴付ける値である。即ち、より高いHLB値（50に近いもの）は、より親水性の分子を表し、そしてより低いHLB値（6 ~ 10付近のもの）は、より疎水性の分子を表す。HLB値は、種々の公知の方法、例えば、非特許文献3及び非特許文献4に記載されているものによって、計算し、決定することができる。

【0064】

本発明に従って有用に使用される1種又は2種以上の界面活性剤のHLB範囲は、水性エマルジョンポリマーの性質に依存して変化するのである。殆どの水性エマルジョンポリマーのために有用に使用されるHLB範囲は、特定のエマルジョンポリマーを製造するために使用されるモノマーの親水性／疎水性特性及び得られたエマルジョンポリマーの水溶性／不溶性に依存して、10と25との間である。この態様に於いて、相対的に低いHLB値で、界面活性剤（群）は、水性エマルジョンポリマーの1次粒子と結合するために十分に水溶性ではない。界面活性剤とエマルジョンポリマーとのこの組合せ物を乾燥させると、得られるポリマー固体に於いてダスティングレベルが殆ど又は全く低下しない結果になる。相対的に高いHLB値で、界面活性剤（群）も水溶性であり、界面活性剤とエマルジョンポリマーとのこの組合せ物を乾燥させると、得られるポリマー固体に於いてダスティングレベルが殆ど又は全く低下しない結果になる。

【0065】

一つの態様に於いて、1種又は2種以上の特定のエマルジョンポリマーと、1種又は2種以上の13と16との間のHLB値を有する界面活性剤とを組み合わせることによって、予想外に、ダスティングを殆ど又は全く有しない流動性乾燥ポリマー固体になる。更に、この乾燥ポリマー固体は、増加した粒子サイズ、減少しない嵩密度、低いMEP及び低下したKst値を有する。この特定のエマルジョンポリマーには、ボイドを含み、20 ~ 1000ナノメートルの粒子サイズを有するラテックスポリマー粒子が含まれる。このラテックスポリマー粒子には、特許文献2に記載されているように、(i)シェル部分の全重量基準で、4 ~ 80パーセントのモノマー単位の1種又は2種以上の多エチレン性不飽和モノマーを含有させるための重合並びに(ii)シェル部分の全重量基準で、4 ~ 80パーセントのモノマー単位の、ビニル共重合できる少なくとも1種の官能基及び重合後架橋を作るために有効な反応性分子と反応できる少なくとも1種の官能基を有する、1種又は2種以上の多官能性モノマーを含有させるための重合から選択された、1個又は2個以上のステップによって製造されたシェル部分が含まれる。

【0066】

一つの態様に於いて、2種又は3種以上の界面活性剤を組み合わせるとき、2種又は3種以上の界面活性剤の第一界面活性剤は、S₁と呼ばれ、第二界面活性剤、S₂のものと異なったHLB値を有するのである。計算したHLB値に関するS₁とS₂との間の差

の大きさは、乾燥前に本発明の水性組成物と組み合わせたとき所望の効果をもたらすために必要な、 S_1 / S_2 の相対重量比の指標である。一般的に、 S_1 / S_2 の重量比は、 $30 / 70 \sim 99.5 / 0.5$ である。一般的に、 S_1 HLB値及び S_2 HLB値に於ける差の大きさが増加するとき、 S_1 / S_2 の好ましい比は増加する。即ち、より親水性（より高いHLB）の界面活性剤に対する、より疎水性（より低いHLB）の界面活性剤の、より大きい量は、乾燥後のエマルジョンポリマーのダスティングを減少させるために、1種又は2種以上のエマルジョンポリマーと組み合わせたとき、最良の効果をもたらすであろう。HLB範囲は、水性エマルジョンポリマーの性質に依存して変化するであろう。

【0067】

2種又は3種以上の界面活性剤のHLB値に於ける差及び S_1 / S_2 の必要な比に加えて、 S_1 界面活性剤及び S_2 界面活性剤についての全重量平均HLB値は、重要なパラメーターである。一般的に、重量平均HLB値（式I参照）：

$$([S_1 \text{の重量分率}] \times [\text{HLB} (S_1)] + [S_2 \text{の重量分率}] \times [\text{HLB} (S_2)]) \quad (I)$$

は、 $10 \sim 25$ であり、ここで、重量分率は、 S_1 及び S_2 の組み合わせた重量基準である。

【0068】

一般的に、2種又は3種以上の界面活性剤の組み合わせた量の、本発明の水性組成物中の S_1 及び S_2 水性エマルジョンポリマーの量に対する比は、 $0.5 / 1 \sim 20 / 1$ である。

【0069】

本発明の混合界面活性剤／水性エマルジョンポリマー中に使用される水性エマルジョンポリマーの適切な量は、水性組成物の重量基準で、 0.01 重量パーセント～ 5 重量パーセントである。

【0070】

本発明の混合界面活性剤／水性エマルジョンポリマー中に使用される1種又は2種以上の界面活性剤の典型的な組み合わせた量は、水性組成物の重量基準で、 0.01 重量パーセント～ 30 重量パーセントである。

【0071】

従って、本発明者等は、(a) 1種又は2種以上のエマルジョンポリマーと、 $10 \sim 25$ のHLB値を有する1種又は2種以上の界面活性剤とを組み合わせる工程及び(b) この組合せ物を乾燥する工程を含む、減少したダスティングを有する乾燥ポリマー固体の製造方法を見出した。

【0072】

この界面活性剤及びエマルジョンポリマー混合物は、これらに限定されないが、蒸発、減圧下での蒸発、噴霧乾燥及び流動化噴霧乾燥を含む、一般的な技術によって、水性エマルジョンから単離される。本発明に従って有用に使用される乾燥技術は、水性エマルジョンポリマー、使用する界面活性剤（群）及びこれらの組合せの性質に依存して変化するであろう。

【0073】

噴霧乾燥は、水性エマルジョンポリマー、即ち、コア-シェルポリマー粒子の分散液を、自由流動粉末として単離する、経済的で、安全で且つ望ましい手段である。この工程の間に、コア-シェルポリマー粒子の水性分散液は、加熱した空気を含むチャンパー内で霧化され、水が除去され、そしてコア-シェルポリマー粒子は、乾燥粉末粒子に凝集される。本発明の方法は、ポリマー粒子及びポリマー粉末の形で乾燥ポリマー固体を形成するために、本発明のポリマーラテックス分散液を噴霧乾燥することに伴う多数の問題を除去する。これらの問題点には、(1) 粒子の、噴霧乾燥機のチャンパー壁への付着、(2) 輸送ライン入口の上の粒子のブリッジング並びに(3) 凝集、集塊化及び流動遮断によって特徴付けられる許容できない粉末流動が含まれる。本発明の方法が提供する他の利点は、界面活性剤が、噴霧乾燥装置の壁上に殆どまたは全く堆積又は粘着することのない、ポリ

10

20

30

40

50

マー噴霧乾燥の改良された制御である。

【 0 0 7 4 】

本発明者等は、比較的、非ダスティング固体であり、流動性粉末であり、そしてパーソナルケア、化粧品、消費財及び医薬製品で使用されるものを含む組成物及び配合物の中に含有させるために所望のレオロジー及び機械的特性を有するポリマー性顆粒を製造するための製造方法を見出した。本発明者等は、更に、得られる乾燥ポリマー固体が粉末嵩密度に於ける低下を示さず、微細物の小さい分布で、より大きい平均粒子サイズを有するポリマー粉末を与えるような、エマルジョンポリマーの分散液からの乾燥ポリマー顆粒の製造方法を見出した。この方法に於いて、比較的低い圧力下で選択された界面活性剤と共に、上記のようなポリマーラテックス分散液を噴霧乾燥することによって、流動性であり、所望のレオロジー及び粉末特性を有する非ダスティングポリマー固体が達成される。更に、この顆粒化固体は、それを安全に加工し、取り扱いそして貯蔵することができるような、増加したM I E、低下した又は変化しないM E P及び低下したK s t値を示す。

【 0 0 7 5 】

一つの態様に於いて、本発明は、(a) 1種又は2種以上のエマルジョンポリマーと、10 ~ 25のH L B値を有する1種又は2種以上の界面活性剤とを組み合わせる工程及び(b) この組合せ物の水性分散液を噴霧乾燥して、1 μ m ~ 1000 μ mの範囲内の粉末粒子サイズを達成する工程を含む、減少したダスティングを有する乾燥ポリマー固体の製造方法を提供する。

【 0 0 7 6 】

別の態様に於いて、本発明は、(a) 1種又は2種以上のエマルジョンポリマーと、13 ~ 16のH L B値を有する1種又は2種以上の界面活性剤とを組み合わせる工程及び(b) この組合せ物の水性分散液を噴霧乾燥して、増加したM I E、低いM E P及び低下したK s t値を有する乾燥流動性ポリマー固体を得る工程を含む、減少したダスティングを有する乾燥ポリマー固体の製造方法を提供する。

【 0 0 7 7 】

別の態様に於いて、本発明は、(a) 1種又は2種以上のエマルジョンポリマー及び(b) 13 ~ 16のH L B値を有する1種又は2種以上の界面活性剤を含む減少したダスティングを有する流動性乾燥ポリマー固体であって、増加した粒子サイズ、減少しない嵩密度、低下した又は変化しないM E P及び低下したK s t値を有する乾燥流動性ポリマー固体が、エマルジョンポリマー及び界面活性剤の組合せ物の水性分散液の噴霧乾燥から得られるポリマー固体を提供する。

【 0 0 7 8 】

別の態様に於いて、本発明は、

(a) ポリマー粒子の第一集団及び

(b) ポリマー粒子の第二集団

を含む流動性非ダスティング固体であって、ポリマー粒子が、1種又は2種以上のエマルジョンポリマー及び10 ~ 25のH L B値を有する1種又は2種以上の界面活性剤の水性分散液を噴霧乾燥することによって製造され、ポリマー粒子の第一集団の平均粒子直径が、粒子の第二集団の平均粒子直径よりも少なくとも50パーセント大きく、そして得られるポリマー固体が、増加した粒子サイズ、増加したM I E、低下した又は変化しないM E P及び低下したK s t値を有する、流動性非ダスティング固体を提供する。

【 0 0 7 9 】

別の態様に於いて、本発明は、

(a) ポリマー分散液を得る工程、このポリマー分散液は、

(i) ポリマー粒子の第一集団及び

(i i) ポリマー粒子の第二集団

を含む、並びに

(b) このポリマー粒子分散液を噴霧乾燥する工程

を含む、流動性非ダスティングポリマー固体の製造方法であって、ポリマー粒子が、1種

10

20

30

40

50

又は2種以上のエマルジョンポリマー及び10～25のHLB値を有する1種又は2種以上の界面活性剤の水性分散液を噴霧乾燥することによって製造され、ポリマー粒子の第一集団の平均粒子直径が、粒子の第二集団の平均粒子直径よりも少なくとも50パーセント大きく、そして得られるポリマー固体が、増加した粒子サイズ、増加したMIE、低下した又は変化しないMEP及び低下したKst値を有する方法を提供する。

【0080】

本明細書で使用されるとき、粒子サイズが変化する二つのポリマー集団の組合せ物は、3個の主な変数、即ち、大きい集団「モード」の重量パーセント、大きいモードの粒子サイズ及び小さいモードの粒子サイズを使用して説明することができる。直径比(DR)は、より小さいモードの直径(D小)によって割った、大きいモードの直径(D大)に等しい。理論的観点から、充填密度を最大にするためのDRの最適値は、7～10の範囲内である。

10

【0081】

本明細書で使用されるとき、最大爆発圧力(MEP)は、発火時の圧力(周囲圧力)と爆発の最高点での圧力との間の差として参照される。MEP及び爆発劇度値(Kst値)の両方は、20リットル装置又は1m³容器内で、異なったポリマー粉末(燃料)濃度で、非特許文献5及び非特許文献6で特定された試験条件に従って測定した。全ての測定は、チルウォース・テクノロジー社(Chilworth Technology, Inc.)、ニュージャージー州モンマス・ジャンクション(Monmouth Junction)によって実施された。この試験は、それぞれの場合に最大圧力値が得られる濃度の広い範囲に亘って行われる。最小発火エネルギー(MIE)は、ポリマーダスト雲の発火をもたらすことができる容量放電の手段によって得られる最低電気誘導発火エネルギーである。使用した試験装置は、1リットル体積のハルトマン垂直チューブ(Hartmann Vertical Tube)であり、測定は、非特許文献7、非特許文献8又は非特許文献9に従って実施した。エネルギーは、式 $E = 1/2 CV^2$ (式中、Cは、放電回路に接続されたキャパシタの電気キャパシタンスであり、そしてVは適用された電圧である)から計算される。

20

【0082】

ポリマー粒子分散液を噴霧乾燥することによって、非ダスティングである乾燥流動性粉末を得る際に、エマルジョンポリマー分散液の粘度は、2000センチポアズより低いことが望ましい。別の態様に於いて、ポリマーラテックス分散液の粘度は1200センチポアズより低い。これらの粘度は、30RPMで運転する#3スピンドルを有するブルックフィールド粘度計を使用して測定される。2000センチポアズより高い粘度を有するポリマー分散液は、例えば、水性液体を添加して、粘度を2000センチポアズ以下にまで低下させることによって、適切に希釈することができる。

30

【0083】

如何なる理論にも結び付けられることなく、本発明者等は、本発明に従って有用に使用される界面活性剤を、これらのポリマー分散液に添加することによって、噴霧乾燥の間のそれらの剪断安定性が改良され、比較的非ダスティングである流動性固体になると信じる。

40

【0084】

本発明に於いて、典型的なポリマー粉末粒子集団は、1000ミクロンより小さい平均粒子直径を有する。別の態様に於いて、ポリマー粉末粒子集団は、典型的に、800ミクロンより小さい平均粒子直径を有する。別の態様に於いて、ポリマー粉末粒子集団は、典型的に、500ミクロンより小さい平均粒子直径を有する。更に他の別の態様に於いて、ポリマー粉末粒子集団は、典型的に、1ミクロンより大きい平均粒子直径を有する。

【0085】

噴霧乾燥は、任意の種々の設計物に於いて実施することができる。コア-シェルポリマー粒子分散液は、ホイール又はノズルによって霧化され、乾燥気体は、霧化チャンバーの頂部又は底部から入れることができる。乾燥気体は、典型的に、乾燥気体の出口温度とウ

50

エットバルブ温度との間である粉末温度を与えるように加熱された空気又は窒素である。

【0086】

一つの態様に於いて、粉末温度は、自由流動粉末を与えるように、80より低く、典型的に65より低く、そして更に典型的に55より低く維持される。同様に、粉末温度は、効率的な製造速度で自由流動粉末を与えるように、20より高く、典型的に30より高く、そして更に典型的に40より高く維持される。

【0087】

任意に、噴霧乾燥工程に於いて、流動補助物を、別の気体流によって霧化チャンバーの中に吹き込むか又は全ポリマー粒子基準で所望の重量パーセンテージを与えるような速度で霧化チャンバーの中に供給することができる。適切な流動補助物は、特許文献37に詳細に記載されている。

10

【0088】

本発明の噴霧乾燥したポリマー粉末は、少なくとも1ミクロンの平均粒子直径を有する。一つの態様に於いて、本発明の噴霧乾燥した粉末は、75~500ミクロンの平均粒子直径を有することによって特徴付けられる。別の態様に於いて、本発明の噴霧乾燥した粉末は、75~800ミクロンの平均粒子直径を有することによって特徴付けられる。1000ミクロンより大きい粉末粒子は、典型的に望ましくなく、続いて粉末ポリマー製品から濾別される。

【0089】

本発明の噴霧乾燥した粉末は、自由流動性であり、ダストが低いまたは無いとして特徴付けられる。典型的に、これらの粉末特性は、水含有量が典型的に5重量パーセントよりも低いとき達成される。一つの態様に於いて、これらの粉末特性は、水含有量が0.5~2.0重量パーセントであるとき達成される。

20

【0090】

本発明の一つの変形には、1種又は2種以上の他の公知のプラスチック添加剤組成物を、粉末又は水性形で添加することが含まれる。これらの添加剤は、任意に、最終噴霧乾燥ステップの前、間又は後に、標準的装置、例えば、高速度ミキサー、ブレンダー、混練機、押出機、流動乾燥床を使用して、組成物の中にブレンドすることができる。熱可塑性配合物中に典型的にブレンドされる他の成分、例えば、滑剤、熱安定剤、ワックス、染料、顔料、充填材は、それぞれ水溶液、液体、粉末化又はペレット形態を有してよく、また、この混合装置を使用して本発明の中に含めることができる。

30

【0091】

本発明で使用されるコア-シェルポリマー粒子の2個又は3個以上の集団を、ポリマー科学の技術分野で公知の多数の方法で提供することができる。一つの方法には、別個のポリマー粒子分散液、例えば、乳化重合によって製造され、それぞれそれら自身の粒子サイズを有するもののブレンド並びに予め重合された粒子集団の存在下での第二粒子集団のインサイチュー形成及び重合が含まれる。他の方法に於いて、フリーラジカル乳化重合技術が、コア-シェルポリマー粒子の2個又は3個以上の集団を提供するために、工程に於ける異なった点でポリマー種を与えながら使用される。コア-シェルポリマー粒子の2個又は3個以上の集団の噴霧乾燥は、特許文献37に記載されている。

40

【0092】

本発明で得られるようなポリマー粒子分散液を製造するための方法に於いて、ポリマー粒子の重量パーセンテージが、少なくとも25重量パーセント、更に典型的に少なくとも40重量パーセント、なお更に典型的に少なくとも50重量%であることが典型的である。本発明で得られるようなポリマー粒子分散液を製造するための工程に於いて、ポリマー粒子の重量パーセンテージが、65重量パーセント以下、そして60重量パーセント以下をはじめとして、75重量パーセント以下であることが典型的である。

【0093】

別の態様に於いて、コア-シェルポリマー粒子の2個又は3個以上の集団を、ポリマー粒子の第二の(又は後の)集団を、第一の(又は前の)集団の存在下で作る、乳化重合方

50

法によって提供することができる。下記の手順は例示である。反応混合物中の少なくとも 1 個の種ポリマー粒子集団で出発して、追加の石鹼を添加し、そしてモノマー混合物及び開始剤の一部を添加して、異なったサイズのポリマー粒子の第二の（又は後の）集団を形成する。次に、モノマー混合物中の残留するモノマーを重合させて、50 パーセントを超えて異なっている平均粒子直径を有する、少なくとも 2 個の、ポリマー粒子の集団にする。

【0094】

噴霧乾燥可能なポリマーラテックス分散液がエマルジョン形であるとき、この分散液に、更に、乳化剤、安定剤、イオン性塩、酸又は塩基、オリゴマー性種及び追加の界面活性剤が含有されていてよい。エマルジョン形において、ポリマー粒子は、典型的に、エマルジョン方法によって合成されるか又は別の重合方法によって製造され、続いて乳化される。更に典型的に、ポリマー分散液は、種々のエチレン性不飽和モノマー、例えば、アクリル系、ジエン、ハロゲン化ビニル、ビニル芳香族、エチレン - 酢酸ビニル及びこれらの組合せ物をベースにするものを使用して、乳化重合技術を使用して製造される。

【0095】

2 個又は 3 個の粒子集団を有する噴霧乾燥可能なポリマー粒子分散液に於いて、第一集団及び第二集団中のポリマー粒子の化学組成は、実質的に同じであるか又は異なっていることも想像される。これらは、また、実質的に物理的に同じであるか又は異なっていてよい。物理的差異の例は、エチレン性不飽和モノマーが、フォックス式に従った異なったガラス転移温度（ T_g ）を有するポリマーを形成する場合である。典型的に、ゴム状ポリマーは、25 より低い T_g を有する。25 より低いポリマー T_g を与えるために、典型的なモノマーには、アクリル酸 C1 ~ C18 アルキル、例えば、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル；ジエンモノマー；酢酸ビニルモノマー及びこれらのコポリマーが含まれる。

【0096】

別の態様に於いて、本発明で使用されるコア - シェルポリマー粒子は、外側ポリマー相を形成するために使用されるエチレン性不飽和モノマーが、硬質ポリマーを形成することの典型的な特徴である、少なくとも 25 のフォックス式に従った T_g を有するポリマーを形成するようなものである。25 よりも高い T_g のために、典型的なモノマーには、メタクリル酸 C1 ~ C4 アルキル、ビニル芳香族モノマー、アクリロニトリルモノマー及びこれらのコポリマーが含まれる。当業者は、本発明で使用されるコア - シェルポリマー粒子集団の 1 個又は 2 個以上の特別の態様に於いて、「硬質」対「軟質」及び「脆性」対「ゴム状」ポリマー相を製造する目的のために、種々の比で種々のエチレン性不飽和モノマーを組み合わせることができる。

【0097】

噴霧乾燥可能なポリマー粒子分散液を製造するための方法の一つの代替態様に於いて、固体又は液体滑剤粒子の分散液を、固体又は液体滑剤を水又は他の非溶媒中で界面活性剤及び剪断混合によって乳化させることによって、噴霧乾燥可能なポリマー粒子分散液中に含有させることができる。次いで、この滑剤分散液を噴霧乾燥可能なポリマー粒子分散液の中に混合する。同様の方式で、固体又は液体滑剤を、他の態様として噴霧乾燥可能なポリマー粒子分散液の 1 種又は 2 種以上の他の成分を含有する、エマルジョン、ラテックス、分散液又は懸濁液中に乳化させることができる。一つの特例は、2 個又は 3 個以上の、コア - シェルポリマー粒子の集団を含有する高固体エマルジョン中で、界面活性剤を添加し、剪断混合することによって、滑剤を乳化できる場合である。同様の方式で、熱安定剤は、主として、水中で典型的に不溶性である液体、油又は固体として得られるので、熱安定剤も、これらの手順に従って、乳化し、噴霧乾燥可能なポリマー粒子分散液に添加することができる。噴霧乾燥可能なポリマー粒子分散液には、また、有機溶媒を使用して水成分の中に含有させることができる安定剤及び滑剤が含有されていてよい。安定剤及び滑剤は、典型的に水中に不溶性であるので、これらは、これらを溶解又は分散させることを助けるための有機溶媒及び / 又は石鹼を使用することによって、噴霧乾燥可能なポリマ

一粒子分散液の液体成分の中に含有させることができる。これに関して、噴霧乾燥可能なポリマー粒子分散液の水成分中の、１種又は２種以上の添加剤、例えば、安定剤及び滑剤の分散液又は溶液を得るために、種々の溶媒／油／水性物／石鹼組合せ物を使用することができる。

【００９８】

本明細書で使用されるとき、用語「ゴム状」は、そのガラス転移温度より上でのポリマーの熱力学的状態を指す。本明細書で使用される用語「段」は、「段化 (s t a g e d) 」ポリマーを達成するための種々の手段を提供する、先行技術、例えば、特許文献３８、特許文献３９、特許文献４０及び特許文献４１で伝えられた手段を含む、その最も広い可能な意味を包含するように意図される。本明細書で使用される用語「部」は、「重量部」を意味するように意図される。他に記載しない限り、「全重量部」は、必ずしも合計して１００にならない。本明細書で使用される用語「重量パーセント」は、合計部分が合計して１００になる、「１００部あたりの重量部」を意味するように意図される。本明細書で使用される用語「重量分率」は、記載された合計部分が合計して１００になることが明らかとなるとき、「重量パーセンテージ」と同義である。本明細書で使用される用語「固体重量分率」は、一定重量にまで乾燥された水性粒子分散液の合計重量基準の、乾燥した残分の重量パーセンテージを意味するように意図される。本明細書で使用される用語「粒子サイズ」は、粒子の集団の平均粒子直径を指す。本明細書で使用される用語「モード」は、「大きいモード」及び「小さいモード」のように、粒子の特別の集団を指す。本明細書で使用される用語「コア・シェル」は、典型的に、内部ポリマー相に隣接して外側にある少なくとも１個の外部ポリマー相を有するポリマー粒子（外部相は、内部ポリマー相（コア）の上に、単一相（シェル）又は複数相（島）として存在している）を指す。本明細書で使用されるとき用語「第一集団」及び「第二集団」の使用は、単に、２個の異なったポリマー粒子の集団を同定する際の便宜のために使用され、工程順序に関する含意を有しない。本明細書で使用されるとき、用語「圧縮無し」は、一つかみの粉末状組成物を手で圧縮することによって単一の塊に圧縮できない粉末状組成物を指す。本明細書で使用されるフォックス式は、 $1/T_g = a/T_g(A) + b/T_g(B) + c/T_g(C) + \dots$ （式中、 a 、 b 、 c などは、それぞれモノマー成分 A 、 B 、 C などの重量分率を指し、そして $T_g(A)$ 、 $T_g(B)$ 、 $T_g(C)$ などは、ケルビン度で表される、モノマー A 、 B 、 C などから誘導されるホモポリマーについてのガラス転移温度を指す）である。これらのガラス転移温度は、高分子量限界内で示差走査熱量測定法（ DSC ）を使用して得られた結果に従って定義される。

【００９９】

本発明の方法は、透明又は顔料入り配合物の UV 放射線吸収貯蔵安定性を更に改良するために使用することができる。この方法は、サンスクリーン配合物のような透明な配合物を所望する場合に、特に有用である。それは、 450 nm より小さい粒子サイズ及び 350 nm より小さいものはじめとする、 500 nm より小さい粒子サイズを有するラテックスポリマー粒子の添加が、白色度に顕著に寄与しないからである。本発明の方法によって、配合者が、与えられた配合物の UV 放射線吸光度を増加させるか又は与えられた UV 放射線吸光度を長期間維持しながら、配合物中に存在する UV 放射線吸収剤のレベルを低下させることが可能になる。

【０１００】

如何なる理論によって拘束されることを望まないけれども、本発明者等は、ラテックスポリマー粒子のシェルの架橋特性によって、配合された組成物中に存在する油性添加剤の、シェルの浸透、シェルによる吸収又は両方を抑制することによって、 UV 放射線吸収組成物の貯蔵安定性が改良されると信じる（改良された耐薬品性）。ラテックスポリマー粒子がサンスクリーン配合物中に含有されるとき、粒子のシェル部分が架橋されていないか又は軽く架橋されている場合、初期 SPF 増強効果（ $\%SE$ ）が明らかである。しかしながら、この増強効果の耐久性は、粒子の元の状態を破壊する、一般的なアジュバント（例えば、パーソナルケア配合物中に存在する、油、エモリエント又は UV 放射線吸収剤）

とラテックスポリマー粒子との相互作用のために、時間と共に急速に低下する。しかしながら、シェルが、（本発明に於けるように）シェルポリマーの全重量基準で、少なくとも4%、好ましくは少なくとも10%のレベルにまで架橋されているとき、本発明者等は、UV放射線吸収増強の期間への、パーソナルケア組成物添加剤の有害な影響が、顕著に減少させられると信じる。

本発明の方法によって製造された、本発明の乾燥ポリマー固体を含有する組成物及び配合物は、例えば、1平方センチメートル当たり約0.5マイクロリットル（ $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ ）～約4 $\mu\text{L}/\text{cm}^2$ の塗布体積で、皮膚に適用することができる。

【0101】

本発明の幾つかの態様を、下記の実施例で詳細に説明する。全ての比、部及びパーセンテージは、他に特定しない限り重量基準で表され、そして使用した全ての試薬は、他に特定しない限り良好な商業的品質のものである。下記の略語を実施例で使用する。

MMA = メタクリル酸メチル

BMA = メタクリル酸ブチル

ALMA = メタクリル酸アリル

MAA = メタクリル酸

DVB = ジビニルベンゼン（80%活性、20%エチルビニルベンゼン）

Sty = スチレン

SSS = スチレンスルホン酸ナトリウム

AAEM = メタクリル酸アセトアセトキシエチル

SDBS = ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

TMPTA = トリメチロールプロパン トリアクリレート

TEDA = テトラエチレングリコール ジアクリレート

PBW = 重量部

XL = 架橋剤

NA = 分析せず

MFM = 多官能性モノマー

【0102】

実施例1に記載したラテックスポリマー粒子及びコアシェルポリマー分散液は、特許文献3及び特許文献2に記載された方法と同様にして製造した。コアポリマーは、典型的に、90～150nm（すなわち0.09～0.15 μ ）の平均粒子直径を有していた。ポリマー#34を、対照として使用した界面活性剤を含有しない代表的ポリマーとして選択し、サンプル1として同定した。サンプル1を、乾燥固体を製造するために使用したアクリルポリマー（ローム・アンド・ハース社（Rohm and Haas company）、ペンシルベニア州フィラデルフィアから入手可能なアキュソル（Acusol）（登録商標）460ND）と一緒にして、比較（サンプル2）として使用した。また、サンプル1を、2種の特定の界面活性剤（ビスタ・ケミカルズ社（Vista Chemicals）、インディアナ州ハモンド（Hammond）から得られたネオドル（Neodol）（登録商標）25-9及びアイシーアイ・ケミカルズ/ユニケマ社（ICI Chemicals/Uniqema）、マサチューセッツ州ボストンから得られたスパン（Span）（登録商標）80）と一緒にして、それぞれサンプル3及び4として同定した。

【実施例1】

【0103】

（サンプル1～4の製造）

ポリマー#34を、特許文献2に記載された方法に従って製造し、サンプル1として同定した対照として使用した。このポリマーの水性分散液を、それに30重量%のポリマー固体（サンプル1）が含有されるように、水で希釈することによって対照として使用した。サンプル2は、サンプル1とアキュソル（登録商標）460NDとの混合物を、それに27重量%のポリマー固体及び3重量%の固体としてのアキュソル（登録商標）460N

Dが含有されるように、水で重量パーセント基準で97：3に希釈することによって製造した。サンプル3は、サンプル1と市販の界面活性剤（ネオドール（登録商標）25-9）との混合物を、それに27重量%のポリマー固体及び3重量%の固体としてのネオドール（登録商標）25-9が含有されるように、水で重量パーセント基準で97：3に希釈することによって製造した。サンプル4は、サンプル1と異なった種類の界面活性剤（スパン（登録商標）80）との混合物を、それに29重量%のポリマー固体及び1重量%の固体としてのスパン（登録商標）80が含有されるように、水で重量パーセント基準で99：1に希釈することによって製造した。

【0104】

対照としてのサンプル1、比較としての、ある種の革固体のためにダスティングを減少する市販のポリマーを含有するサンプル1及び2種の市販の界面活性剤と組み合わせたサンプル1の噴霧乾燥を、実施例2に記載する。

【実施例2】

【0105】

（エマルジョンポリマー分散液、サンプル1～4の噴霧乾燥）

上記のポリマー粒子分散液を、ニロ（Niro）（登録商標）パイロット噴霧乾燥機（モデルP6.3）を使用して噴霧乾燥した。この噴霧乾燥機には、標準羽根付ホイールアトマイザーを取り付けた。サンプル1及び2を、同じ乾燥条件下で噴霧乾燥した。この乾燥条件は、35～40ポンド/時（15.7～16.9kg/時）の液体の供給速度、9,600rpmのホイール速度及び0.7～0.9重量パーセントの最終総粉末水分レベルによって特徴付けられる。市販の非イオン性界面活性剤と組み合わせたとき（サンプル3）サンプル1について、57ミクロンの平均粉末粒子直径及び0.262グラム/リットルの嵩粉末密度を有する自由流動低ダスティングポリマー粉末が製造された。得られた粉末は、手で圧縮したとき固体塊となるように一緒に粘着しなかったため、圧縮無し粉末が、非イオン性界面活性剤有り及び無しのサンプルについて明らかであった。

【0106】

圧縮無し粉末が、サンプル1～4を噴霧乾燥させた結果として得られた。サイクロンカットに対して比較したとき、チャンパーカットからのサンプル1～4それぞれの嵩密度に於ける異常な変化はなかった。サンプル1～4の平均粒子サイズは、粉末をサンプリングした噴霧乾燥機領域に依存して、25～85ミクロンの範囲であった。微細物（<10ミクロンの粒子サイズを有する粉末粒子の画分として定義される）の重量パーセントは、粉末をサンプリングした噴霧乾燥機領域に依存して、1.5～5.5の範囲であった。重量パーセントとして測定したとき、サンプル1～4の水分レベルは、粉末をサンプリングした噴霧乾燥機領域に依存して、0.5～2.0の範囲であった。サンプル1は、目視検査及び上記の測定した粉末特性から、顕著なダスティングを明らかに示した。革固体に於けるダスティングを減少するために使用されるポリマーであるサンプル2は、ポリマー#34のダストレベルを低下させる上で効力が無く、そして目視検査及び上記の測定した粉末特性から、顕著なダスティングを明らかに示した。界面活性剤スパン（登録商標）80を含有するサンプル4は、ポリマー#34のダストレベルを低下させる上で効力が無く、そして目視検査及び上記の測定した粉末特性から、顕著なダスティングを明らかに示した。サンプル3のみが、顕著に低いダスティングレベル、より高いMIE、対照に対して顕著に増加しなかったMEP及び対照サンプル1に対して比較したとき顕著に低下したKstを示した。サンプル1及び3の噴霧乾燥の結果を、表1に要約する。

【0107】

表1 サンプル1及び3についての選択された粉末粒子データ

サンプル	噴霧乾燥 領域	水分 レベル (重量%)	嵩密度 ルールズ (g/cc)	ミニボックス 圧縮試験 100 g, 7.6 cm 立方体 800g 重り T = 178°F 30分間	測定した粉末粒子サイズ (コーンターを使用)				MEP ^a 最大 爆発圧力 (バール)	K _{st} ^a (VDI3673) 爆発強度 (バール・m・ 秒 ⁻¹)	MIE ^a 最小発火 エネルギー (mJ)
					「MPS」 平均	%<75 μm	%<45 μm	%<10 μm			
1 ^b	チャンバーカット	1.5	0.293	圧縮無し	70	53.3	13.5	0.6			
	サイクロンカット	0.6	0.225		26	99.8	83.7	5.3			
	チャンバー+ サイクロン混合								8.4	317	5-10
3 ^c	チャンバーカット	1.9	0.262	圧縮無し	81	39.3	13.6	0.6			
	サイクロンカット	1.0	0.222		40	89.0	52.6	2.4			
	チャンバー+ サイクロン混合								8.9	264	10-25

a ダスト雲爆発特性 (<75μmで篩い分けした粉末)

b チャンバー/サイクロンブレンド物の計算した重量平均粉末粒子サイズ 45 μm

c チャンバー/サイクロンブレンド物の計算した重量平均粉末粒子サイズ 57 μm

表 1 に於けるデータは、本明細書に記載したポリマーを、10～25のHLB値を有する選択した界面活性剤（サンプル3）と組み合わせ、噴霧乾燥を介することが、このようなポリマー粒子のダスティングレベルを顕著に低下させ、そしてMIEを顕著に上昇させるための有効な方法であることを明らかに示している。本発明者等は、ラテックス粒子が、適切な界面活性剤と組み合わせられたとき、該界面活性剤の不存在下でのこれらのそれぞれのポリマーと比較したとき、それらを、明らかに、低下した爆発強度（Kst）と増加したMIEとの理由で安全に処理できる、低ダスティング、自由流動粒子となる凝集体にされると信じる。10～25のHLB値を有する1種又は2種以上の界面活性剤を含有するポリマー分散液の噴霧乾燥は、本発明に従って有用に使用されるとき、乾燥ポリマー固体を、ダスティングの問題を予防しながら自由流動にし、このようなポリマー固体についてのMEPを上昇させず、Kst値を低下させそしてMIEを上昇させると言う利点を提供し、そして噴霧乾燥したポリマー固体の安全で且つ効率のよい生産のための方法を提供する。噴霧乾燥したポリマー固体は、それぞれ、このような界面活性剤の不存在下で、噴霧乾燥により安全に取り扱うことができなかったものであった。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジョセフ・ロバート・アダモ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 8 9 6 4 , スーダートン , アレンタウン・ロード・ 3 8 1
- (72)発明者 チン・ジェン・チャン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 0 0 2 , アンブラー , ジェム・ドライブ・ 1 0 5
- (72)発明者 ハイラン・クオ
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 8 9 7 6 , ウォリントン , スタッカート・ロード・ 1 4 9 7
- (72)発明者 チャールズ・エルウッド・ジョンス
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 0 6 7 , ヤードリー , スプリングデール・テラス・ 2 9 9
- (72)発明者 スティーブン・ピエール・ジーン・ウガジオ
フランス , 0 6 5 3 0 , カプリス , シュマン・ド・セイント・ジーン - ペイブ・ 7 7 0

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開昭 6 4 - 0 2 0 2 0 1 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 0 2 9 2 4 (J P , A)
特表平 1 0 - 5 0 2 1 1 9 (J P , A)
特表平 1 1 - 5 1 5 0 5 1 (J P , A)
特表平 1 0 - 5 1 2 3 2 3 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 9 8 3 0 0 (J P , A)
特開昭 6 2 - 0 4 1 2 2 9 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 7 9 1 4 4 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 0 1 8 7 4 4 (J P , A)
特開平 1 0 - 2 7 9 6 9 4 (J P , A)
特開昭 5 9 - 1 5 5 4 0 2 (J P , A)
特開昭 5 8 - 1 2 8 1 1 2 (J P , A)
特開昭 4 9 - 0 2 5 0 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8