

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7004666号

(P7004666)

(45)発行日 令和4年1月21日(2022.1.21)

(24)登録日 令和4年1月6日(2022.1.6)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 220/56 (2006.01)

C 0 8 F 220/56

C 0 8 F 8/42 (2006.01)

C 0 8 F 8/42

C 0 8 J 3/12 (2006.01)

C 0 8 J 3/12

Z C E Z

C 0 8 K 3/22 (2006.01)

C 0 8 K 3/22

C 0 8 K 3/36 (2006.01)

C 0 8 K 3/36

請求項の数 14 (全26頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-554082(P2018-554082)

(86)(22)出願日 平成29年4月5日(2017.4.5)

(65)公表番号 特表2019-522062(P2019-522062  
A)

(43)公表日 令和1年8月8日(2019.8.8)

(86)国際出願番号 PCT/EP2017/058115

(87)国際公開番号 WO2017/178302

(87)国際公開日 平成29年10月19日(2017.10.19)

審査請求日 令和2年3月26日(2020.3.26)

(31)優先権主張番号 16165337.3

(32)優先日 平成28年4月14日(2016.4.14)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 508020155

ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロ  
ピア

B A S F S E

ドイツ連邦共和国 6 7 0 5 6 ルードウ

ィッヒスハーフェン カーラーボッシュ

ーストラーセ 3 8

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラ  
インハルト

(74)代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水膨潤性ポリマーコアとゾルゲルコーティングとを含む被覆されたポリマー粒子

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(a) スルホ基を含む構造単位および／または第四級アンモニウム基を含む構造単位を有する共重合体を含む水膨潤性ポリマーコア；と

(b) 前記コアを封入している、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物を含む、実質的に連続的なコーティングと  
を含み、

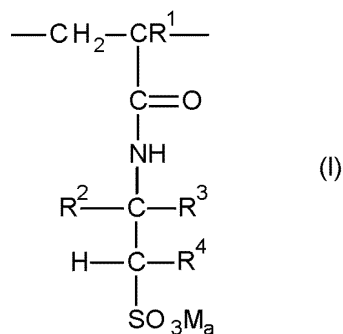
ここで、前記コーティングを酸化物換算した場合の前記コーティングの前記水膨潤性ポリマーコアに対する質量比の値は、0.002以上1未満であり、

前記水膨潤性ポリマーが、スルホ基を含む構造単位とアミド基を含む構造単位とを有する共重合体P1、および／または第四級アンモニウム基を含む構造単位とアミド基を含む構造単位とを有する共重合体P2を含み、

前記共重合体P1が、

(i) 式(I)

## 【化 1】



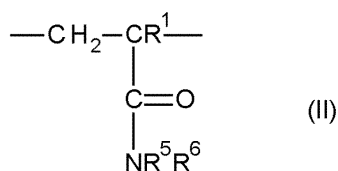
10

〔式中、

R<sup>1</sup>は、水素またはメチルを表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>および R<sup>4</sup>は、互いに無関係に水素、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキルまたは C<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>-ア  
リールを表し、Mは、水素、金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを表し、aは、1または1／金属カチオンの価数を表す〕のスルホン酸を含む構造単位と、( i i ) 式 ( I I )

20

## 【化 2】



〔式中、

R<sup>1</sup>は、水素またはメチルを表し、

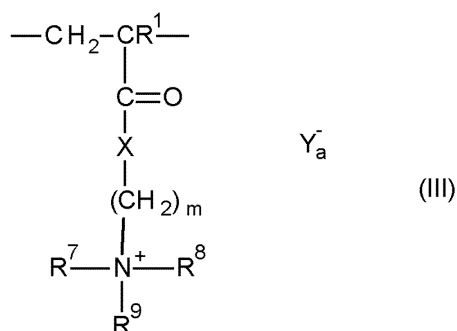
30

R<sup>5</sup>および R<sup>6</sup>は、互いに独立して水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>-シクロアル  
キルまたは C<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>-アリールを表す〕の (メタ) アクリルアミドを含む構造単位と、( i i i ) エチレン性不飽和ビニル基を 2 つ以上有するモノマーから誘導された構造単位  
と、( i v ) 任意に、構造単位 ( i ) および ( i i ) とは異なる、エチレン性不飽和ビニル基  
を 1 つ有するモノマーから誘導された構造単位とを有し、前記共重合体 P 2 が、( i ) 式 ( I I I )

40

50

## 【化 3】



10

〔式中、

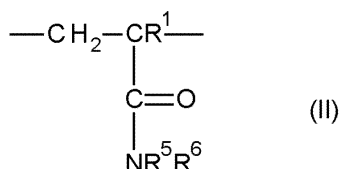
R<sup>1</sup>は、水素またはメチルを表し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は、互いに無関係に水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>-シクロアルキルまたはC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>-アリールを表し、mは、1～6の整数を表し、Xは、酸素またはN-R<sup>10</sup>を表し、Y<sub>a</sub><sup>-</sup>は、ハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルスルフェート、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルスルホネートまたはスルフェートを表し、aは、1/2または1を表す〕

20

のカチオン性構造単位と、

(i i) 式 (I I)

## 【化 4】



30

〔式中、

R<sup>1</sup>は、水素またはメチルを表し、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、互いに無関係に水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>-シクロアルキルまたはC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>-アリールを表す〕

の(メタ)アクリルアミドを含む構造単位と、

(i i i) エチレン性不飽和ビニル基を2つ以上有するモノマーから誘導された構造単位と、(i v) 任意に、構造単位(i)および(i i)とは異なる、エチレン性不飽和ビニル基を1つ有するモノマーから誘導された構造単位とを有する、被覆されたポリマー粒子。

40

## 【請求項 2】

前記共重合体 P 1 が、

(i) 式 (I) の構造単位を 10～70 mol % と、

(i i) 式 (I I) の構造単位を 29.99～89.99 mol % と、

(i i i) エチレン性不飽和ビニル基を2つ以上有するモノマーから誘導された構造単位を 0.01～1 mol % と、

(i v) エチレン性不飽和ビニル基を1つ有するモノマーから誘導された構造単位を 0～30 mol % と

を有し、

ここで、構成要素 (i)、(i i)、(i i i) および (i v) は、合計して 100 mol %

50

l %になり、

前記共重合体 P 2 が、

( i ) 式 ( I I I ) の構造単位を 1 0 ~ 7 0 m o l % と、

( i i ) 式 ( I I ) の構造単位を 2 9 . 9 9 ~ 8 9 . 9 9 m o l % と、

( i i i ) エチレン性不飽和ビニル基を 2 つ以上有するモノマーから誘導された構造単位を 0 . 0 1 ~ 1 m o l % と、

( i v ) エチレン性不飽和ビニル基を 1 つ有するモノマーから誘導された構造単位を 0 ~ 3 0 m o l % と

を有し、

ここで、構成要素 ( i ) 、 ( i i ) 、 ( i i i ) および ( i v ) は、合計して 1 0 0 m o l % になる、請求項 1 に記載の粒子。

10

【請求項 3】

前記水膨潤性ポリマーコアが、共重合体 P 1 と P 2 との混合物を、9 9 / 1 ~ 8 5 / 1 5 ( m o l % での P 1 / P 2 ) または 1 / 9 9 ~ 1 5 / 8 5 ( m o l % での P 1 / P 2 ) の比で含む、請求項 1 または 2 に記載の被覆されたポリマー粒子。

【請求項 4】

前記粒子の数平均直径が、1 0 ~ 1 0 0 0 μ m の範囲である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の被覆されたポリマー粒子。

【請求項 5】

前記コーティングの平均層厚が、1 0 0 ~ 1 0 0 0 n m の範囲である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の被覆されたポリマー粒子。

20

【請求項 6】

少なくとも 0 . 9 0 の平均球形度 ( m S P H T ) を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の被覆されたポリマー粒子。

【請求項 7】

前記コーティングが、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の被覆されたポリマー粒子。

【請求項 8】

前記コーティングが、ケイ素、アルミニウムもしくはジルコニウムの酸化物またはそれらの混合物を含む、請求項 7 に記載の被覆されたポリマー粒子。

30

【請求項 9】

以下の工程

a) 水膨潤性ポリマーコア粒子を有機溶媒中に懸濁させる工程、

b) 前記懸濁液に、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物の前駆体を添加して、該反応性前駆体を粒子と溶媒との相間境界に配置させる工程、

c) 前記前駆体を、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物に転化させる工程、および

d) 水膨潤性ポリマーを封入している実質的に連続的なコーティングで被覆された水膨潤性ポリマーコアを得る工程

40

を含み、

工程 b) および c) を、任意に、1、2 または 3 ~ 1 0 回繰り返す、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の被覆されたポリマー粒子を製造する方法。

【請求項 1 0】

前記有機溶媒が、ヒドロキシ基を 1、2 または 3 つ以上有する C 1 ~ C 1 2 - アルコール、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、およびそれらの混合物から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 1 1】

以下の工程

50

(a) 水膨潤性ポリマーコア粒子を流動化ガス流中で流動化する工程、  
(b) 前記粒子を、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物の前駆体の溶液または分散液と接触させて、前記粒子を前記反応性前駆体で被覆する工程、  
(c) 前記前駆体を、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物に転化させる工程、  
(d) 前記被覆された粒子を乾燥する工程  
を含む、請求項 1～8 のいずれかに記載の被覆されたポリマー粒子を製造する方法。

【請求項 1 2】

前記前駆体が、

(a) テトラ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコキシシラン、トリ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコキシ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルシラン、トリフェニルオキシ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルシラン、トリ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコキシフェニルシラン、ジ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコキシジ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルシラン、ジフェニルフェニルオキシ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルシラン、ジ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコキシジフェニルシラン；ビニルトリ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコキシシラン、ビニルトリフェニルオキシシラン、(メタ)アクリルオキシ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコキシトリ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルシラン、(メタ)アクリルオキシ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルトリ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルシラン、(メタ)アクリルオキシ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルジ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコキシシラン、(メタ)アクリルオキシ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキル-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-ジアルコキシシラン、(メタ)アクリルオキシ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルトリ-C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコキシシラン；またはそれらの部分的に予備反応もしくは予備加水分解された生成物；

(b) アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンのハロゲン化物、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコキシド、カルボン酸塩；またはそれらの部分的に予備反応もしくは予備加水分解された生成物；

(c) アルカリ金属ケイ酸塩もしくはアルカリ金属メタケイ酸塩；またはそれらの部分的に予備反応もしくは予備加水分解された生成物；

(d) またはそれらの混合物

から選択される、請求項 9～11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 3】

前記前駆体を転化させる工程が、(i) 前記前駆体の加水分解および／または酸性化によって前記前駆体を活性化すること、ならびに(ii) 前記活性化前駆体を重縮合反応させることを含む、請求項 9～12 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 4】

請求項 1～8 のいずれかに記載の被覆されたポリマー粒子の、油田、鉱業における、建設化学組成物のための、または作用物質のための担体としての使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

説明

本発明は、水膨潤性ポリマーコアと、このコアを封入している実質的に連続的なコーティングとを含む被覆されたポリマー粒子、前述の被覆されたポリマー粒子を製造する方法、およびこの被覆されたポリマー粒子の、鉱業における、建設化学組成物のための、または作用物質のための担体としての使用に関する。

【0002】

高吸収体は、自重の何倍にも相当する量の液体、例えば水や含水液体を吸収することができるポリマーである。この高吸収体はまた、外圧にさらされても、吸収された液体を保持することができる。このようなポリマーは、例えば、吸収性衛生製品、例えばおむつ、生理用ナプキンなどに広範囲に使用されており、含水液体と接触すると即座に液体を吸収することを特徴としている。高吸収体のなかでは、塩の影響を受けない高吸収体 (salt

10

20

30

40

50

insensitive superabsorbents (SISA)) も (例えばゲル重合により) 製造され、市販されている。前述の SISA は、例えば建設化学組成物のための添加剤として使用される。上述の通常の高吸収体と同様に公知の SISA も、水または含水液体と接触すると即時の吸水性を示す。しかし、即時の膨潤性は、例えば、高吸収体または高吸収体を含む組成物がその適切な使用目的に置かれるまで吸水が起こるべきではないような特定の用途には望ましくない。これは、例えば鉱業における用途、建設化学組成物における使用、または作用物質のための担体にとって重要である。

【0003】

国際公開第 98/16308 号 (W098/16308A1) には、水膨潤性ポリマーゲルと電気的中性の無機物質とを含む複合材料が記載されている。水溶性および水不溶性の架橋剤を使用することによって得られるコアシェル系も記載されている。これによって、粒子全体にわたって架橋され、さらに表面で架橋された生成物が得られる。

【0004】

国際公開第 2005/087181 号 (W02005/087181A2) には、高吸水性ポリマー、セスキテルペン、酸化亜鉛および揮発性シリコンを含む、脇下の濡れを減らすための懸濁生成物を含む化粧品配合物が記載されている。この配合物は、ロールオンまたはポンプスプレーの形態である場合、さらにコロイド状シリカを懸濁化剤として含んでよい。

【0005】

米国特許出願公開第 2008/0108524 号明細書 (US2008/0108524A1) には、水膨潤性材料のコアと、このコアを取り囲み、水とこの水膨潤性材料との接触を一時的に阻止するコーティングとを含む吸水性組成物が記載されている。このコーティングは、水分解性材料、例えばポリ乳酸と非水分解性材料とを含んでよく、この非水分解性材料は、無機酸化材料を含まないが、天然ゴム、多糖、セルロースまたはタンパク質を含んでよい。前述の非水分解性材料は、機械的破損または水とは異なる液体中での分解によって除去することができる。

【0006】

米国特許出願公開第 2005/0005869 号明細書 (US2005/0005869A1) には、粒子の形態の吸収材料、例えば無機物と、性能向上作用物質、例えば抗菌物質または臭気吸収剤または抑制剤とを含む複合材料が記載されている。この作用物質は、粒子の表面上の層中に配置されてよい。

【0007】

国際公開第 2011/023536 号 (W02011/023536A1) には、例えばアルコキシシリル化合物によって後架橋することができる粒子状高吸収体が記載されている。多価金属塩または無機微粒子、例えばコロイド状ケイ酸ゾルは、液体伝導度を向上させるために、粒子状高吸収体の表面に施与することができる。後架橋は、さらなる層が形成されることなく、粒子状高吸収体の表面で起こる。例えば噴霧によって施与される無機微粒子は、物理吸着によって高吸水性ポリマーマトリックスに含まれる。無機微粒子は、粒子状高吸収体の表面上に孤立した島を形成し、凝固して連続的なコーティングにならない。

【0008】

国際公開第 2013/174753 号 (W02013/174753) は、複合有機・無機コアシェルナノ粒子を製造する方法であって、以下の工程 a) 合成ポリマー両性電解質を含むコロイド状有機粒子をテンプレートとして準備する工程; b) 少なくとも 1 種の無機酸化物前駆体、例えばテトラエトキシシランを添加する工程; そして c) この前駆体から前述のテンプレート上にシェル層を形成させて、コアシェルナノ粒子を得る工程を含む方法に関する。コロイド状有機テンプレート粒子は、10~300 nm の範囲の平均粒径を有する。SiO<sub>2</sub> のポリマー両性電解質に対する計算上の質量比の値は、1.39~2.5 の範囲である。コアシェルナノ粒子の水性分散液が、著しく良好な貯蔵性および取り扱い安定性を示す、すなわち、この分散液は、粘性の変化またはゲル化の傾向をほとんど示さないことが判明した。

【0009】

本発明の基礎をなす課題は、水または含水液体と接触した際に即時の膨潤性を示さないが、適切な時間の後に吸水性を遅れて示す水膨潤性ポリマー粒子を提供することであった。

【0010】

上述の課題は、

(a) スルホ基を含む構造単位および／または第四級アンモニウム基を含む構造単位を有する共重合体を含む水膨潤性ポリマーコアと、

(b) そのコアを封入している、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物を含む、実質的に連続的なコーティングと

を含み、

ここで、前記コーティングを酸化物換算した場合の前記コーティングの水膨潤性ポリマーコアに対する質量比の値は、0.002以上1未満である、

被覆されたポリマー粒子によって解決される。

【0011】

本明細書で使用される「水膨潤性ポリマー」という用語は、このポリマーが、水または塩水溶液を吸収することができることを意味する。一般的に、水膨潤性ポリマーは、自重の何倍もの液体を吸収することができる。吸収力は、吸収された液体の量 (g) の、乾燥ポリマーの質量 (g) に対する比の値として定義される。この吸収力は、0.9質量%の塩化ナトリウム溶液の代わりに1質量%のギ酸カルシウム水溶液を使用することに変更された規格EDANA 440.2-02に従って求められる。ポリマーの吸収力は、一般に5~50 g/g、好ましくは5~30 g/gの範囲である。

【0012】

実質的に連続的なコーティングは、縮合可能な前駆体または加水分解可能および縮合可能な前駆体の重縮合によって水膨潤性ポリマーコア上で増大する。水膨潤性ポリマーコアは、実質的に連続的なコーティングに完全に封入される。このコーティングは、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物、もしくは水和酸化物またはそれらの混合物を含む。個々の被覆された粒子のコーティングは、共有結合によってシームレスに結合および／または架橋される。「シームレスに結合および／または架橋」という用語は、コアを取り囲む実質的に連続的なコーティングを得るために、コーティング内の十分な共有結合がもたらされることを意味する。コーティングは、ポリマーコアの表面を完全に覆っており、好ましくは、欠陥または覆われていない領域を示さない。

【0013】

前記コーティングを酸化物換算した場合の前記コーティングの(無水の)水膨潤性ポリマーコアに対する質量比の値は、0.002以上1未満、好ましくは0.02~0.85である。コーティングの質量は、酸化物換算され、すなわち前駆体の理論上考えられる最大の縮合状態として換算される。例えば、テトラエトキシシランが前駆体として使用されるとすると、この換算の際に、テトラエトキシシランは、 $\text{SiO}_2$ に完全に転化されると仮定される。

【0014】

さらに、ポリマーコアの官能基と上述のコーティングのための前駆体との縮合反応によって、ポリマーコアとコーティングとの間の共有結合を確立することができる。前述の官能基は、例えばカルボン酸基および／またはヒドロキシル基および／またはアミノ基を含んでよい。

【0015】

一実施形態では、コーティングは、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ヒドロキシルアルミニウム、酸化スズ、二酸化チタンもしくは酸化スズ、またはそれらの混合物を含む。

【0016】

さらなる実施形態では、コーティングは、ケイ素、アルミニウムおよびジルコニウムの酸化物を含む。

10

20

30

40

50

## 【0017】

別の実施形態では、コーティングは、ケイ素の酸化物を実質的に含む。

## 【0018】

一実施形態では、被覆されたポリマー粒子は、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲の数平均直径を有する。この平均直径は、電子顕微鏡検査によって測定されたものである。

## 【0019】

一実施形態では、コーティングの平均層厚は、 $100 \sim 1000 \text{nm}$ 、好ましくは $250 \sim 700 \text{nm}$ 、より好ましくは $300 \sim 600 \text{nm}$ の範囲である。この平均層厚は、 $5 \text{kV}$ で操作される電子顕微鏡検査 (SEM: Jeol 7500-TFE (Jeol Ltd.、東京、日本)、 $200 \text{keV}$ で操作される二次電子 (SE) 検出器; TEM: Transmission Electron Microscopy (TEM): Tecnai G2-F20ST machine (FEI Company、Hillsboro、アメリカ) によって測定されたものである。

## 【0020】

一実施形態では、被覆されたポリマー粒子は、実質的に球状粒子であり、少なくとも $0.90$ 、好ましくは少なくとも $0.95$ 、より好ましくは少なくとも $0.99$ の平均球形度 (mSPHT) を有する。球形度 (SPHT) は、 $\text{SPHT} = 4\pi A / U^2$  として定義され、ここで、 $A$  は、粒子の断面積を表し、 $U$  は、粒子の断面円周を表す。平均球形度は、Camsizer (登録商標) (Retisch Technology GmbH; Haaan; ドイツ) のような画像分析装置によって測定することができる。

## 【0021】

コーティングは、水または水性液体とポリマーコアとの接触を一時的に阻止する。周囲を取り囲む水とポリマーコアとの接触の一時的な阻止とは、例えば少なくとも $5$ 分、好ましくは少なくとも $15$ 分、より好ましくは少なくとも $60$ 分、特に少なくとも $100$ 分の時間の間、吸水性ポリマーが、これらのポリマー粒子を取り囲む水または水性液体と接触しないことを指す。水または水性液体が吸水性コアと接触する時間は、層厚によって調節することができる。層が厚ければ厚いほど、水または水性液体が層を通過して拡散するまでの時間は長くなる。

## 【0022】

本発明の被覆されたポリマー粒子は、さらに、適切な時間または所定時間の後に pH 調整または圧力によってコーティングを除去できるという有利な特徴をもたらす。コーティングは、 $6 \sim 8$  の間の pH 値で実質的に安定している。前述の pH 値前後の値で、コーティングを加水分解によって除去することができる。

## 【0023】

好ましくは、水膨潤性ポリマーは、いわゆる塩の影響を受けない高吸水性ポリマー (SISA) である。これらのポリマーは、建設用材料またはジオポリマーで生じる高いアルカリ度および高い塩負荷に耐えることができる。

## 【0024】

実施形態によれば、水膨潤性ポリマーは、スルホ基を含む構造単位とアミド基を含む構造単位とを有する共重合体 P1、および／または第四級アンモニウム基を含む構造単位とアミド基を含む構造単位とを有する共重合体 P2 を含む。

## 【0025】

さらなる実施形態によれば、共重合体 P1 は、

(i) 式 (I)

10

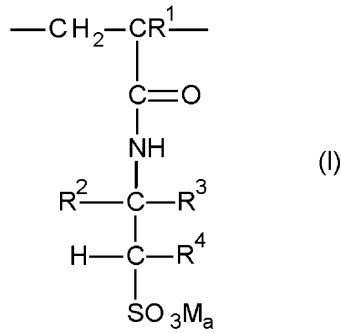
20

30

40

50

## 【化 1】



10

〔式中、

R<sup>1</sup>は、水素またはメチルを表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、互いに無関係に水素、C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキルまたはC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>-アリールを表し、

Mは、水素、金属カチオンまたはアンモニウムカチオンを表し、

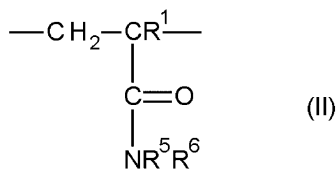
aは、1または1／金属カチオンの価数、好ましくは1／2または1を表す〕

のスルホン酸を含む構造単位と、

( i i ) 式 ( I I )

20

## 【化 2】



〔式中、

R<sup>1</sup>は、水素またはメチルを表し、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、互いに独立して水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>-シクロアルキルまたはC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>-アリールを表す〕

の(メタ)アクリルアミドを含む構造単位と、

( i i i ) エチレン性不飽和ビニル基を2つ以上有するモノマーから誘導された構造単位と、

( i v ) 任意に、構造単位 ( i ) および ( i i ) とは異なる、エチレン性不飽和ビニル基を1つ有するモノマーから誘導された構造単位とを有する。

## 【 0 0 2 6 】

さらなる実施形態によれば、共重合体 P 2 は、

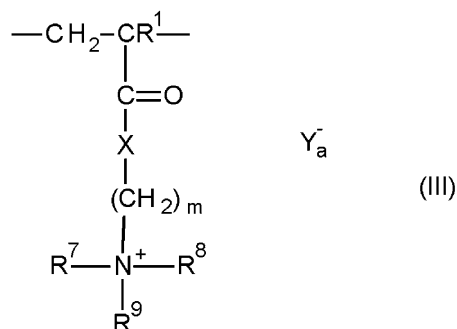
( i ) 式 ( I I I )

30

40

50

## 【化 3】



10

[式中、

R<sup>1</sup>は、水素またはメチルを表し、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は、互いに無関係に水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>-シクロアルキルまたはC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>-アリールを表し、

mは、1～6の整数を表し、

Xは、酸素またはN-R<sup>10</sup>を表し、Y<sub>a</sub><sup>-</sup>は、ハロゲン、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルスルフェート、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルキルスルホネートまたはスルフェートを表し、

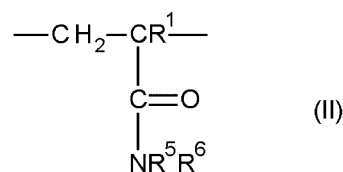
aは、1/2または1を表す]

20

のカチオン性構造単位と、

(i i) 式 (I I)

## 【化 4】



30

[式中、

R<sup>1</sup>は、水素またはメチルを表し、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、互いに無関係に水素、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>-シクロアルキルまたはC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>-アリールを表す]

の(メタ)アクリルアミドを含む構造単位と、

(i i i) エチレン性不飽和ビニル基を2つ以上有するモノマーから誘導された構造単位と、

(i v) 任意に、構造単位(i)および(i i)とは異なる、エチレン性不飽和ビニル基を1つ有するモノマーから誘導された構造単位とを有する。

40

## 【0027】

さらなる実施形態によれば、共重合体P1は、

(i) 式(I)の構造単位を10～70mol%と、

(i i) 式(I I)の構造単位を29.99～89.99mol%と、

(i i i) エチレン性不飽和ビニル基を2つ以上有するモノマーから誘導された構造単位を0.01～1mol%と、

(i v) エチレン性不飽和ビニル基を1つ有するモノマーから誘導された構造単位を0～30mol%と

を有し、

ここで、構成要素(i)、(i i)、(i i i)および(i v)は、合計して100mol

50

l %になる。

【0028】

さらなる実施形態によれば、共重合体P2は、

(i) 式(III)の構造単位を10~70mol%と、

(ii) 式(II)の構造単位を29.99~89.99mol%と、

(iii) エチレン性不飽和ビニル基を2つ以上有するモノマーから誘導された構造単位を0.01~1mol%と、

(iv) エチレン性不飽和ビニル基を1つ有するモノマーから誘導された構造単位を0~30mol%と

を有し、

ここで、構成要素(i)、(ii)、(iii)および(iv)は、合計して100mol%になる。

【0029】

式(I)によるスルホン酸を含む構造単位の一実施形態では、Mは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属、例えばナトリウム、カリウム、カルシウムまたはマグネシウムから選択される一価または二価の金属カチオンを表す。

【0030】

式(I)によるスルホン酸を含む構造単位の別の実施形態では、Mは、プロトン化形態の第一級、第二級または第三級C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルキルアミン、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>-アルカノールアミン、C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>-シクロアルキルアミンおよびC<sub>6</sub>~C<sub>14</sub>-アリアルアミンから選択されるアンモニウムカチオンを表す。このようなアンモニウムカチオンの例は、プロトン化形態のメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミンまたはフェニルアミンである。

【0031】

一実施形態では、C<sub>6</sub>~C<sub>14</sub>-アリアルは、フェニルまたはナフチル、特にフェニルである。別の実施形態では、C<sub>5</sub>~C<sub>8</sub>-シクロアルキルは、ペンチルまたはヘキシルである。別の実施形態では、R<sup>2</sup>およびR<sup>4</sup>は、水素であり、R<sup>3</sup>は、水素または直鎖状もしくは分岐鎖状C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキルである。別の実施形態では、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、直鎖状または分岐鎖状C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキルである。R<sup>10</sup>は、水素または直鎖状もしくは分岐鎖状C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキルである。別の実施形態では、式IおよびIIにおけるR<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>は、水素または直鎖状もしくは分岐鎖状C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>-アルキルである。

【0032】

一実施形態では、式(I)による構造単位は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミドブタンスルホン酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2,4,4-トリメチルペンタンスルホン酸、前述の酸の相応するアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、またはそれらの混合物から選択されるモノマーから誘導される。好ましい実施形態では、式(I)による構造単位は、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、そのナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩もしくはマグネシウム塩、またはそれらの混合物から誘導される。

【0033】

一実施形態では、共重合体P1は、式(I)によるスルホン酸を含む構造単位を、10~43mol%、好ましくは10~40mol%、より好ましくは10~37mol%、最も好ましくは15~30mol%の量で有する。

【0034】

一実施形態では、式(II)の(メタ)アクリルアミドを含む構造単位は、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N,N-ジメ

10

20

30

40

50

チルアミノプロピルアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノエチルアクリルアミドもしくはN－tert－ブチルアクリルアミドまたはそれらの混合物、好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、N－メチルアクリルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミドまたはそれらの混合物から選択されるモノマーから誘導されてよい。

#### 【0035】

一実施形態では、共重合体P1は、式(II)の(メタ)アクリルアミドを含む構造単位を、31～88.99mol%、好ましくは39～86.99mol%、より好ましくは42.92～84.99mol%、最も好ましくは54.95～79.99mol%の量で有する。

#### 【0036】

一実施形態では、共重合体P1は、エチレン性不飽和ビニル基を2つ以上有するモノマーから誘導された構造単位iii)を架橋剤として含む。

#### 【0037】

そのようなモノマーの例は、(メタ)アクリル官能性モノマー、例えば1，4－ブタンジオールジアクリレート、1，4－ブタンジオールジメタクリレート、1，3－ブチレングリコールジアクリレート、1，3－ブチレングリコ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、エチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノール－A－ジアクリレート、エトキシ化ビスフェノール－A－ジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1，6－ヘキサジオールジアクリレート、1，6－ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリ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、トリプロピ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、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールトリメタクリレート、シクロペンタジエンジアクリレート、トリス(2－ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレートもしくはトリス(2－ヒドロキシ)イソシアヌレートトリメタクリレート；モノマー、例えばカルボン酸基を2つ以上有するポリカルボン酸のジビニルエステルもしくはジアリルエステル、例えばトリアリルテレフタレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、トリビニルトリメリテート、ジビニルアジペートもしくはジアリルスクシネート；1つを上回る(メタ)アクリルアミド基を有するモノマー、例えばN，N’－メチレンビスアクリルアミドもしくはN，N’－メチレンビスメタクリルアミド、または1つを上回るマレイミド基を有するモノマー、例えばヘキサメチレンビスマレイミド；1つを上回るビニルエーテル基を有するモノマー、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテルもしくはシクロヘキサジオールジビニルエーテル；またはそれらの塩である。さらに、1つを上回るアリル基を有するアリルアミノ化合物またはアリルアンモニウム化合物、例えばトリアリルアミンもしくはテトラアリルアンモニウムクロリド、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩、または芳香族化合物、例えばジビニルベンゼンを使用することができる。

#### 【0038】

上述のモノマーのなかでも、メタクリル官能性モノマー、メタクリルアミド官能性およびアリルアミノ官能性モノマー、ならびにジビニルベンゼンが好ましい。特に好ましいのは、N，N’－メチレンビスアクリルアミド、N，N’－メチレンビスメタクリルアミド、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルアミン、テトラアリルアンモニウムクロリド、アルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、またはそれらの混合物である。

#### 【0039】

別の実施形態では、共重合体P1は、エチレン性不飽和ビニル基を1つ有するモノマーから誘導された構造単位iv)を含む。親水性モノマーが好ましい。このようなモノマーの

10

20

30

40

50

例は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルピリジン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルアクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリル酸、ヒドロキシプロピルアクリル酸、ヒドロキシプロピルメタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\beta$ -メチルアクリル酸、 $\alpha$ -フェニルアクリル酸、 $\beta$ -アクリルオキシプロピオン酸、ソルビン酸、 $\alpha$ -クロロソルビン酸、2'-メチルイソクロトン酸、ケイ皮酸、マレイン酸、無水マレイン酸、p-クロロケイ皮酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸、フマル酸、トリカルボキシエチレン、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチルアクリレート、スルホエチルメタクリレート、スルホプロピルアクリレート、スルホプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルスルホン酸またはそれらの混合物もしくはそれらの塩である。(メタ)アクリルモノマー、特にアクリル酸およびメタクリル酸、ならびにそれらの塩が好ましい。

#### 【0040】

架橋性構造単位  $i\ i\ i$ ) は、概して、0.01~1mol%の量で、より好ましくは0.01~0.08mol%の量で、最も好ましくは0.01~0.05mol%の量で存在している。

#### 【0041】

構造単位  $i\ v$ ) は、概して、0~30mol%の量で存在している。一実施形態では、構造単位  $i\ v$ ) は、1~25mol%の量で、好ましくは3~20mol%の量で、より好ましくは5~20mol%の量で、最も好ましくは5~15mol%の量で存在している。

#### 【0042】

別の実施形態では、共重合体 P1 または P2 は、構造単位  $i$ )、 $i\ i$ )、 $i\ i\ i$ ) および  $i\ v$ ) を以下の量で：

構造単位  $i$ ) : 10~43mol%；

構造単位  $i\ i$ ) : 31~88.99mol%；

構造単位  $i\ i\ i$ ) : 0.01~1mol%；

構造単位  $i\ v$ ) : 1~25mol%、

好ましくは：

構造単位  $i$ ) : 10~40mol%；

構造単位  $i\ i$ ) : 39~86.99mol%；

構造単位  $i\ i\ i$ ) : 0.01~1mol%；

構造単位  $i\ v$ ) : 3~20mol%、

より好ましくは：

構造単位  $i$ ) : 10~37mol%；

構造単位  $i\ i$ ) : 42.92~84.99mol%；

構造単位  $i\ i\ i$ ) : 0.01~0.08mol%；

構造単位  $i\ v$ ) : 5~20mol%、

最も好ましくは：

構造単位  $i$ ) : 15~30mol%；

構造単位  $i\ i$ ) : 54.95~79.99mol%；

構造単位  $i\ i\ i$ ) : 0.01~0.05mol%；

構造単位  $i\ v$ ) : 5~15mol%

およびそれらの任意の組み合わせを含む。

#### 【0043】

一実施形態では、共重合体 P2 は、式 (III) による構造単位を有する。前述の構造単位は、例えば、[2-(アクリロイルオキシ)-エチル]-トリメチルアンモニウムクロリド、[2-(アクリロイルオキシ)-エチル]-トリメチルアンモニウムメトスルフェート、[2-(メタクリロイルオキシ)-エチル]-トリメチルアンモニウムクロリドまたは[2-(メタクリロイルオキシ)-エチル]-トリメチルアンモニウムメトスルフェート、[3-(アクリロイルアミノ)-プロピル]-トリメチルアンモニウムクロリドも

しくは〔3-（メタクリロイルアミノ）-プロピル〕-トリメチルアンモニウムクロリドまたはそれらの混合物などのモノマーから誘導される。前述のモノマーのなかでも、〔3-（アクリロイルアミノ）-プロピル〕-トリメチルアンモニウムクロリドおよび〔3-（メタクリロイルアミノ）-プロピル〕-トリメチルアンモニウムクロリドが好ましい。

【0044】

一実施形態では、共重合体P2は、式（III）による構造単位を15～70mol%、好ましくは15～60mol%、より好ましくは20～50mol%の量で有する。

【0045】

一実施形態では、共重合体P2は、上述の式（II）による構造単位を上述のモル量で有する。

【0046】

別の実施形態では、共重合体P2は、上述の構造単位iii）を上述のモル量で含む。

【0047】

さらに別の実施形態では、共重合体P2は、上述の構造単位iv）を上述のモル量で含む。

【0048】

一実施形態では、水膨潤性ポリマーコアは、共重合体P1で表される。

【0049】

別の実施形態では、水膨潤性ポリマーコアは、共重合体P2で表される。

【0050】

さらなる実施形態では、水膨潤性ポリマーコアは、共重合体P1とP2との混合物を、好ましくは99/1～85/15（mol%でのP1/P2）または1/99～15/85（mol%でのP1/P2）の比で含む。

【0051】

共重合体P1および/または共重合体P2を含む水膨潤性ポリマーは、上述の構造単位を形成するのに好適なモノマーを、フリーラジカル重合によって重合させることにより製造することができる。酸として存在しているモノマーは、遊離酸として、またはそれらの塩の形態で、または部分的に中和された形態で重合することができる。酸の中和または部分中和は、重合後に行うこともできる。好適な塩基は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムまたはアンモニアである。さらなる好適な塩基は、第一級、第二級または第三級C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキルアミン、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルカノールアミン、C<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>-シクロアルキルアミンまたはC<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>-アリアルアミンである。1種以上の塩基を使用することが可能である。

【0052】

それらのモノマーは、例えば、フリーラジカル塊状重合、溶液重合、ゲル重合、乳化重合、分散重合または懸濁重合によって共重合することができる。水相中での重合、逆エマルション中での重合、または逆懸濁液中での重合が好ましい。特に好ましい実施形態では、反応は、有機溶媒中での逆懸濁重合として実施される。

【0053】

共重合は、断熱重合として実施することもでき、レッドックス開始剤系または光開始剤によって開始することができる。さらに、2つの開始変法の組み合わせが可能である。レッドックス開始剤系は、少なくとも2種の成分、有機または無機の酸化剤と有機または無機の還元剤からなっていよい。過酸化剤単位、例えば無機過酸化剤、例えばアルカリ金属過硫酸塩および過硫酸アンモニウム、アルカリ金属過リン酸塩および過リン酸アンモニウム、過酸化水素およびその塩（過酸化ナトリウム、過酸化バリウム）、または有機過酸化剤、例えば過酸化ベンゾイル、ブチルヒドロペルオキシド、もしくは過酸、例えば過酢酸を有する化合物が好適である。また、酸化剤、例えば過マンガンカリウム、塩素酸ナトリウムおよび塩素酸カリウム、ニクロム酸カリウムなども好適である。還元剤としては、硫黄含有化合物、例えば亜硫酸塩、チオ硫酸、スルフィン酸、有機チオール（例えばエチルメルカプタン、2-ヒドロキシエタン-チオール、2-メルカプトエチルアンモニウムクロリド、チオグリコール酸）などを使用することが可能である。さらに、アスコルビン酸、および

10

20

30

40

50

例えば銅（Ⅰ）、マンガン（Ⅱ）、または鉄（Ⅱ）の低原子価の金属塩が好適である。リン化合物、例えば次亜リン酸ナトリウムを使用することも可能である。

【0054】

光重合は、一般に、光開始剤の分解を引き起こすUV光によって開始される。光開始剤としては、例えばベンゾインおよびベンゾイン誘導体、例えばベンゾインエーテル、ベンジルおよびその誘導体、例えばベンジルケタール、アクリルジアゾニウム塩、アゾ開始剤、例えば2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩、および／またはアセトフェノン誘導体が好適である。

【0055】

レドックス開始剤系の場合の酸化成分および還元成分の質量比率は、いずれの場合も、例えば0.00005～0.5質量%、好ましくは0.001～0.1質量%の範囲である。光開始剤の場合、この範囲は、0.001～0.1質量%、好ましくは0.002～0.05質量%である。酸化成分および還元成分および光開始剤に対して記載されたこれらの質量百分率は、いずれの場合も、共重合に使用されるモノマーの質量を基準としている。

【0056】

共重合は、水溶液中で、例えば濃縮水溶液中で、重合槽においてバッチ式（バッチ法）で実施されるか、または米国特許第4857610号明細書（US-A-4857610）に記載の「連続ベルトコンベア」法によって連続的に実施することができる。

【0057】

さらなる方策は、連続的または不連続的に操作される混練反応器における重合である。この方法は、通常、-20～20℃、好ましくは-10～10℃の温度で開始され、大気圧で外部加熱なしに、重合熱の結果として得られる50～150℃の、モノマー含有量に依存する最高最終温度で実施される。共重合が終了した後、ゲルとして存在しているポリマーの粉碎を実施することができる。共重合が実験室規模で実施される場合、粉碎されたゲルは、熱風乾燥炉で70～180℃、好ましくは80～150℃にて乾燥することができる。工業規模では、乾燥は、同じ温度範囲で、例えばベルト乾燥機上で、または流動層乾燥機内で連続的に実施することもできる。

【0058】

一実施形態では、共重合は、有機溶媒中のモノマー水相の逆懸濁重合として実施される。ここで、水中で分解されて中和されたモノマー混合物は、必要に応じて、モノマー水相が不溶であるか、またはやや溶けにくい有機溶媒の存在下に重合される。共重合は、例えば、「油中水型」乳化剤（W/O乳化剤）および／または保護コロイドの存在下に実施され、これらは、モノマーを基準として0.05～5質量%、好ましくは0.1～3質量%の割合で使用することができる。W/O乳化剤および保護コロイドは、安定剤とも呼ばれる。逆懸濁重合技術において安定剤として公知の慣用の化合物、例えばヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、酢酸酪酸セルロース混合エーテル、エチレンと酢酸ビニルの共重合体、スチレンとアクリル酸ブチルの共重合体、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、モノラウレートまたはモノステアレート、およびプロピレンオキシドとエチレンオキシドのブロック共重合体を使用することが可能である。

【0059】

逆懸濁重合に使用される有機溶媒は、例えば、炭素原子を6～14個有する直鎖状、分岐鎖状または環状脂肪族炭化水素、および芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエンまたはキシレンである。さらなる好適な溶媒は、ヒドロキシ基を1、2または3つ以上有するC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>-アルコールである。水と共沸混合物を形成する有機溶媒が好ましい。

【0060】

水膨潤性共重合体は、まず、有機媒体中に微細に分散された液滴として膨潤した形態で得られ、水の除去によって有機媒体中の固体粒子として単離することができる。有機相を除去して乾燥すると、粉末状の固体が残る。逆懸濁重合がもたらす利点は、粉末の粒径分布を調整でき、目的に合わせられたポリマーコアを、重合条件（モノマーおよび架橋剤の選択、架橋剤の量、重合中の攪拌速度、界面活性剤の量）の変更によって得ることができる。

10

20

30

40

50

ため、一般的に、粒径分布を調整するためのさらなる方法工程（粉碎工程）を避けることが可能であるということである。一実施形態では、得られたポリマー粒子は、実質的に球状であり、ここで、球形度は、上述の通り定義される。

【0061】

本発明の被覆されたポリマー粒子は、様々な方法によって、好ましくは懸濁液被覆法または流動層被覆法によって製造することができる。

【0062】

一態様では、本発明は、以下の工程

- a) 水膨潤性ポリマーコア粒子を有機溶媒中に懸濁させる工程、
- b) 前述の懸濁液に、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物の前駆体を添加して、反応性前駆体を粒子と溶媒との相間境界に配置させる工程、
- c) 前述の前駆体を、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物に転化させる工程、および
- d) 水膨潤性ポリマーを封入している実質的に連続的なコーティングで被覆された水膨潤性ポリマーコアを得る工程

を含み、

工程b)およびc)を、任意に、所望の厚さのコーティングを得るのに必要な回数（1、2または3～10回）繰り返す、被覆されたポリマー粒子を製造する方法に関する。

【0063】

好適な有機溶媒は、例えばヒドロキシ基を1、2または3つ以上有するC<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>-アルコール；芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン；ならびに脂肪族炭化水素（脂環式炭化水素を含む）、好ましくは炭素原子を5～14個有する脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンである。脂肪族C<sub>7</sub>～C<sub>12</sub>-炭化水素と脂環式C<sub>7</sub>～C<sub>12</sub>-炭化水素の混合物は、ホワイトスピリットとして公知であり、有用な有機溶媒である。

【0064】

工程a)は、上述のより詳しい説明の通り、逆懸濁重合による懸濁した水膨潤性ポリマーコア粒子のイン・サイチュ（*in-situ*）製造を含むことができる。さらなる有機溶媒は、逆懸濁重合の後に得られた懸濁液に添加されてよい。しかし、さらなる有機溶媒の添加は、必須ではない。

【0065】

それに代わって、工程a)は、好適な有機溶媒の水膨潤性ポリマー粒子への添加、および水膨潤性ポリマーコア粒子の溶媒中での懸濁を含む。前述の有機溶媒の添加は、水膨潤性ポリマーが懸濁液／分散液から単離されている場合、特に重要である。

【0066】

本発明の被覆されたポリマー粒子を製造する方法の工程b)は、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物の前駆体を懸濁液に添加して、この反応性前駆体を粒子と溶媒との相間境界に配置させることを含む。好適な前駆体は、以下に記載される。

【0067】

次いで、前駆体は、以下の説明の通り、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物に少なくとも部分的に転化される。

【0068】

一実施形態では、工程d)は、液体の上澄み液を分散液から除去し、被覆されたポリマー粒子を洗浄し、例えば20～60℃の温度および大気圧で乾燥することを含む。得られた被覆された粒子の洗浄は、好適な溶媒、例えばアセトン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンまたはトルエンを用いて実施することができる。

【0069】

一実施形態では、工程 b) および c) は、1、2 または 3～10 回任意に繰り返し、個々の繰り返しの間に懸濁液から被覆された粒子を単離するか、または単離しないで行われる。この繰り返し手順によって、2つ、3つまたは最大 11 の層を有するコーティングが形成される。

【0070】

別の態様では、本発明は、以下の工程

(a) 水膨潤性ポリマーコア粒子を流動化ガス流中で流動化する工程、

(b) 前述の粒子を、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物の前駆体の溶液または分散液と接触させて、前述の粒子を反応性前駆体で被覆する工程、

(c) 前述の反応性前駆体を、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物に転化させる工程、

(d) 前述の被覆された粒子を乾燥する工程

を含む、被覆されたポリマー粒子を製造する方法に関する。

【0071】

工程 (b)～(d) は、比較的厚いコーティングを有する粒子を得るために、2 回以上実施することができる。

【0072】

一実施形態では、乾燥工程 (d) は、工程 (b) および／または工程 (c) と同時に実施される。

【0073】

流動層被覆法は、G l a t t G m b H ( B i n z e n、ドイツ) または B o s c h H u e t t l i n G m b H ( S c h o p f h e i m、ドイツ) から市販されているような慣用の装置で実施することができる。条件は、粒子の温度が 40～100℃、特に 40～80℃の範囲に維持されるように、すなわち、流動化ガス(通常、空気)の出口温度が 40～80℃の範囲であるように選択される。これを達成するために、供給ガス温度は、概して、60～200℃、特に 80～140℃の範囲で選択されるのに対して、その他のパラメーターは、装置の種類とサイズおよびバッチサイズによって選択される必要がある。

【0074】

前駆体および(もしあれば)他の試薬を供給するために、二物質ノズルや三物質ノズルなどの慣用のノズルを使用することができる。水膨潤性ポリマーコア粒子が流動層装置に入れられ、装置が稼働される。装置の内容物が動作温度および安定した流動層に達したらずぐに、前駆体溶液または分散液は、好ましくは噴霧によって施与される。

【0075】

被覆された粒子は、0.5～5 質量%の含水率になるまで乾燥される。

【0076】

上述の方法で有用な好適な前駆体は、重縮合反応して、任意に加水分解および／または酸性化の後に、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンの酸化物、水酸化物もしくは水和酸化物またはそれらの混合物を形成することができる化合物である。

【0077】

好適な前駆体は、

(a) テトラ- $C_1\sim C_4$ -アルコキシシラン、トリ- $C_1\sim C_4$ -アルコキシ- $C_1\sim C_4$ -アルキルシラン、トリフェニルオキシ- $C_1\sim C_4$ -アルキルシラン、トリ- $C_1\sim C_4$ -アルコキシフェニルシラン、ジ- $C_1\sim C_4$ -アルコキシジ- $C_1\sim C_4$ -アルキルシラン、ジフェニルフェニルオキシ- $C_1\sim C_4$ -アルキルシラン、ジ- $C_1\sim C_4$ -アルコキシジフェニルシラン; ビニルトリ- $C_1\sim C_4$ -アルコキシシラン、ビニルトリフェニルオキシシラン、(メタ) アクリルオキシ- $C_1\sim C_4$ -アルコキシトリ- $C_1\sim C_4$ -アルキルシラン、(メタ) アクリルオキシ- $C_1\sim C_4$ -アルキルトリ- $C_1\sim C_4$ -アルキルシラン、(メタ) アクリルオキシ- $C_1\sim C_4$ -アルキルジ- $C_1\sim C_4$ -アルキル- $C_1\sim C_4$ -アルコキシシラン、(メタ) アクリルオキシ- $C_1\sim C_4$ -アルキル- $C_1\sim C_4$ -アル

10

20

30

40

50

キル-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-ジアルコキシシラン、(メタ) アクリルオキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルトリー-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシシラン；またはそれらの部分的に予備反応もしくは予備加水分解された生成物；

(b) アルミニウム、ジルコニウム、スズもしくはチタンのハロゲン化物、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシド、カルボン酸塩；またはそれらの部分的に予備反応もしくは予備加水分解された生成物；

(c) アルカリ金属ケイ酸塩もしくはメタケイ酸塩；またはそれらの部分的に予備反応もしくは予備加水分解された生成物；

(d) またはそれらの混合物

から選択することができる。

10

#### 【0078】

一実施形態では、コーティングのための好適な前駆体は、テトラ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシシラン、トリ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルシラン、トリフェニルオキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルシラン、トリ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシフェニルシラン、ジ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシジ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルシラン、ジフェニルフェニルオキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルシラン、ジ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシジフェニルシラン；アルミニウム、ジルコニウム、スズまたはチタンのハロゲン化物、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシド、カルボン酸塩、例えばアルミニウムイソプロポキシド、四塩化ジルコニウム、四塩化チタン、チタンテトラブトキシドから選択される。

#### 【0079】

さらなる好適な前駆体は、ビニルトリー-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシシラン、ビニルトリフェニルオキシシラン、(メタ) アクリルオキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシトリ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルシラン、(メタ) アクリルオキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルトリー-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルシラン、(メタ) アクリルオキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルジ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシシラン、(メタ) アクリルオキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-ジアルコキシシラン、または(メタ) アクリルオキシ-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキルトリー-C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシシランである。

20

#### 【0080】

ヒドロキシル基を2つ以上と、炭素原子を2~6つとを有するポリオール、例えばジエチレングリコール、ペンタエリトリール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ヘキサンジオールもしくは1, 6-ヘキサンジオールまたはアルカリ金属、例えばナトリウムのケイ酸塩もしくはメタケイ酸塩が、前駆体の質量を基準として1~10質量%の量で前駆体に添加されてよい。

30

#### 【0081】

上述の前駆体のアルコキシ置換基は、それらを少なくとも2つ有する前駆体について同じか、または異なってよい。アルキル置換基は、それらを少なくとも2つ有する前駆体について同じか、または異なってよい。

#### 【0082】

前駆体のC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルコキシ置換基のなかでも、メトキシ、エトキシおよびプロポキシが好ましい。前駆体のC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>-アルキル置換基のなかでも、メチル、エチルおよびプロピルが好ましい。

40

#### 【0083】

水膨潤性ポリマーコア粒子中に存在している残留水分は、前駆体と粒子の接触により前駆体の加水分解が起こり、その後、加水分解された前駆体の縮合反応が、任意に水膨潤性ポリマーコアの官能基による縮合を含めて行われるのに充分であると考えられる。このようにして、水膨潤性ポリマーコアを封入している実質的に連続的なコーティングとの共有結合によって被覆された水膨潤性ポリマーコアが得られる。当然ながら、必要に応じて、追加の水を添加することができる。

#### 【0084】

前述の流動層被覆法に特に有用なその他の前駆体は、アルカリ金属ケイ酸塩またはアルカ

50

リ金属メタケイ酸塩、またはそれらの部分的に予備反応もしくは予備加水分解された生成物である。

【0085】

ケイ酸ナトリウム水溶液 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$ ) またはケイ酸カリウム水溶液 ( $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_3$ ) は、一般に水ガラスとも呼ばれ、好ましい前駆体である。 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$  または  $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$  のモル比は、それぞれ、水ガラス係数 ( $n$ ) と呼ばれ、溶液の pH や粘度のような種々の物理的および化学的特性を決定する。2～3.5 の係数および 30～45 質量% の固体含有率を有するナトリウム水ガラス、または 2～3.5 の係数および 30～45 質量% の固体含有率を有するカリウム水ガラスが有用であることが判明している。

10

【0086】

酸は、シリカへの少なくとも部分的な転化が最終的に達成されるように、前駆体に添加される。好適な酸は、水溶性（水溶性とは、水 1 L あたり 100 g 以上の溶解度を有する酸を意味する）の、（25℃にて）5 以下の  $\text{pK}_a$  を有する無機および有機の酸である。このような酸の例は、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸、硝酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ギ酸、酢酸などである。酸の濃度は、1.5 N 以下、特に 1.2 N 以下であることが有利である。

【0087】

シリカ前駆体および／またはシリカ前駆体をシリカに転化する酸は、それらを水膨潤性ポリマーコア粒子に流動層装置で噴霧することによって施与される。

20

【0088】

前駆体と酸は、以下の選択肢に従って有利に合することができる：

（1）酸の全量を最初の前駆体溶液に添加する。酸の量は、溶液の pH が依然としてアルカリ性範囲である、すなわち 8.5～9.5 の範囲であるような量である。これによって、ケイ酸塩を含む予備反応された前駆体溶液が得られ、この溶液中では、シリカへの縮合はさらに進行しているが、まだ完了していない。次いで、この前駆体溶液を水膨潤性ポリマーコア粒子に施与して、シリカ網目構造への縮合が完了する。

【0089】

（2）前駆体溶液を水膨潤性ポリマーコア粒子に施与する前に、酸の一部のみを前駆体溶液に添加する。酸の量は、この溶液の pH が依然としてアルカリ性範囲である、すなわち 10～12 の範囲であるような量である。これによって、アルカリ金属ケイ酸塩の部分縮合が達成され、この縮合は、酸の全量を使用する場合の縮合と比べてあまり進行していない。次いで、この前駆体溶液を、稼働している流動層装置に噴霧することによって水膨潤性ポリマーコア粒子に施与する。その場合、酸の第二の部分を、同時に、またはそれに続いて、稼働している流動層装置に噴霧することによって酸処理された前駆体溶液に施与することができる。

30

【0090】

（3）非酸性化前駆体溶液を、水膨潤性ポリマーコア粒子に施与して、酸の溶液を、稼働している流動層装置に噴霧することによって施与する。これには、前駆体溶液の施与がすでに開始された後の任意の時点で酸が施与されることが含まれる。一実施形態では、まず、非酸性化前駆体溶液の全量を施与し、その後、非酸性化前駆体溶液が施与された直後か、または短期間の後に、酸の全量を施与する。さらなる実施形態では、非酸性化前駆体溶液および酸を、非酸性化前駆体溶液から始めて断続的に施与する。非酸性化前駆体溶液および酸は、互いに直後に施与するか、または特定の期間の後に施与することができる。

40

【0091】

好ましくは、この方法で使用される酸の量は、前駆体が酸に対するモル過剰であるような量である。前駆体対酸のモル比は、特に 2 : 1～10 : 1 である。

【0092】

本発明は、さらに、上述の被覆されたポリマー粒子の、油田、鉱業における、建設化学組成物のための、または作用物質のための担体としての使用に関する。

50

## 【0093】

鉱業や油田に関して、本発明の被覆されたポリマー粒子は、不所望の侵入水を吸収するのに有用であり得る。

## 【0094】

本発明の被覆されたポリマー粒子は、油田で、例えばいわゆるウォーターコーニングを阻止するために使用することができる。コーニングとは、例えば、底水が坑井近傍領域の穿孔帯域に侵入して、石油生産量を低下させる生産上の問題である。本発明の被覆されたポリマー粒子は、適切な帯域に導入された場合、前述の侵入水を吸収するために使用することができる。水膨潤性ポリマーコアの十分な吸水は、例えば圧力の増加によるポリマーコアへの水の拡散の後にコーティングが除去された場合に開始することができる。

10

## 【0095】

本発明の被覆されたポリマー粒子は、油回収作業中のコンフォーマンスを調整するために使用することもできる。コンフォーマンスとは、油回収圧入作業中に注入された駆動流体の圧入前面（flood front）の均一性、ならびに油貯留層（reservoir）を通して伝播されている時の圧入前面の垂直方向および領域的な均一性の尺度である。前述のコンフォーマンスは、侵入水によって悪影響を受けることがある。本発明の被覆されたポリマー粒子は、前述の侵入経路を吸水によってブロックするのに役立つことができる。

## 【0096】

本発明の被覆されたポリマー粒子は、例えばモルタル、コンクリートを含む建設化学組成物のための添加剤として、タイミングを遅らせた吸水が所望される場合に使用することもできる。このポリマー粒子は、建設化学組成物のタイミングを遅らせたレオロジー変更を行うのに役に立つことができる。

20

## 【0097】

コンクリート組成物に導入された場合、本発明の被覆されたポリマー粒子は、適切な時点で水を吸収することによって凍結／融解抵抗性を改善するのに役立つことができる。

## 【0098】

さらに、本発明の被覆されたポリマー粒子には、封入される前に作物保護化学物質が負荷されてよい。前述の負荷された粒子が所望の領域に置かれた後で、作物保護化学物質の制御した放出を、コーティングの劣化によって、例えば水のポリマーコアへの拡散によって引き起こすことができる。

30

## 【0099】

以下の図および実施例は、本発明をさらに詳しく説明することを意図するものである。

## 【0100】

図1は、懸濁被覆法によって得られた本発明による被覆されたポリマー粒子の2つの電子顕微鏡画像を示すものである。上の画像は、被覆された粒子全体を示し、下の画像は、前述の粒子の断面を示しており、ポリマーコアの連続的なコーティングを図示するものである。

## 【0101】

図2は、例8の被覆されたポリマー粒子の電子顕微鏡画像を示すものである。

40

## 【0102】

図3は、例9の被覆されたポリマー粒子の電子顕微鏡画像を示すものである。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0103】

【図1】懸濁被覆法によって得られた本発明による被覆されたポリマー粒子の2つの電子顕微鏡画像

【図2】例8の被覆されたポリマー粒子の電子顕微鏡画像

【図3】例9の被覆されたポリマー粒子の電子顕微鏡画像

## 【0104】

例1

50

## 共重合体 1 (アニオン性高吸水性共重合体)

2 L のダブルジャケット反応器に、600 g のホワイトスピリット D40 (Moeller Chemie (ドイツ) から入手可能) を装入した。3 g の Span (登録商標) 80 (モノオレイン酸ソルビタン、Sigma Aldrich (ドイツ) より入手可能) と安定剤 (アクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルとアクリル酸およびメタクリル酸の共重合体) を添加した後、反応器を窒素で 90 分間パージしつつ、この混合物を 300 rpm の回転速度で攪拌した。別個の槽で、モノマー相を製造した：前述の槽に、水 (7.2 g)、160.81 g (21.97 mol%) の 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩 (50 質量%水溶液)、161.29 g (70.99 mol%) のアクリルアミド (50 質量%水溶液)、8.11 g (7.01 mol%) のアクリル酸 (99.5 質量%濃縮溶液)、および 4.04 g (0.03 mol%) のメチレンビスアクリルアミド (2.0 質量%濃縮溶液) を連続的に添加し、7.93 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液で中和して、pH を 6.0 の値に調整した。さらに、この水相に、3.60 g の 4% V50 水溶液 (2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) ジヒドロクロリド; WAKO Chemicals) と 3.60 g の 1% 亜硫酸ナトリウム水溶液を添加した。前述の水相を反応器内の油相に添加して、この油・水混合物を、300 rpm の回転速度で 2 分間分散させた。3.6 g の 0.5% tert-ブチルヒドロペルオキシド水溶液を添加することによって、重合を開始させた。この反応混合物を 30 分間攪拌した。その後、共沸により水を留去した (620 rpm、50 mPa、60°C)。得られたポリマービーズをろ過し、アセトンで洗浄して、乾燥室にて 40°C で 6 時間乾燥させた。

【0105】

## 例 2

## 共重合体 2 (アニオン性高吸水性共重合体)

油相と水相を、別個のガラスビーカーで製造した。油相の製造のために、10.7 g の Span (登録商標) 80 (Sigma Aldrich (ドイツ) から入手可能)、35.6 g の安定剤 (アクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルとアクリル酸およびメタクリル酸の共重合体)、295 g のホワイトスピリット D40 (脂肪族炭化水素混合物、Moeller Chemie (ドイツ) から入手可能) を混合した。水相の製造のために、191.04 g (22.01 mol%) の 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩 (50 質量%水溶液)、191.18 g (70.94 mol%) のアクリルアミド (50 質量%水溶液)、0.2 g の Trilon (登録商標) C (ジエチレントリアミン五酢酸の五ナトリウム塩の 50% 溶液、BASF SE (ドイツ) より入手可能)、4.79 g (0.03 mol%) のメチレンビスアクリルアミド (2.0 質量%濃縮溶液)、および 9.63 g (7.02 mol%) のアクリル酸 (99.5 質量%濃縮溶液) を混合し、23.84 g の 20% 水酸化ナトリウム溶液で中和して、pH を 6.0 の値に調整した。その後、この水相に 5.6 g の水を添加した。次いで、油相と水相を 1 つのガラスビーカー内で混合し、10000 rpm で 1 分間均質化した。次いで、得られた混合物を 2 L のダブルジャケット反応器に装入して、15°C に調節した。温度の調節中、この反応器を 300 rpm にて窒素でパージした。0.16 g の 0.5% tert-ブチルヒドロペルオキシド水溶液と 0.16 g の 1.0% SO<sub>2</sub> 水溶液を滴加することによって、重合反応を開始させた。前述の添加を、40°C の最高反応温度に達するまで温度上昇が 1°C/min を超過することのないように調整して行った。80°C でアゾビス (イソブチロニトリル) (24 g の 4 質量%メタノール溶液) を添加して攪拌することにより、未反応のアクリルアミドの量を低下させた。その後、共沸により水を留去した。

【0106】

## 例 3

## イン・サイチュ (in-situ) 被覆

2 L のダブルジャケット反応器に、600 g のホワイトスピリット D40 (Moeller Chemie (ドイツ) から入手可能) を装入した。Span (登録商標) 80 (3

g、Sigma Aldrich（ドイツ）より入手可能）と安定剤（アクリル酸アルキルまたはメタクリル酸アルキルとアクリル酸およびメタクリル酸の共重合体）を添加した後、反応器を窒素で90分間バージしつつ、この混合物を300rpmの回転速度で攪拌した。別個の槽で、モノマー相を製造した：前述の槽に、水（7.2g）、160.81g（21.97mol%）の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩（50質量%水溶液）、161.29g（70.99mol%）のアクリルアミド（50質量%水溶液）、8.11g（7.01mol%）のアクリル酸（99.5質量%濃縮溶液）、および4.04g（0.03mol%）のメチレンビスアクリルアミド（2.0質量%濃縮溶液）を連続的に添加し、7.93gの50%水酸化ナトリウム溶液で中和して、pHを6.0の値に調整した。さらに、この水相に、3.60gの4%V50水溶液（2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロリド；WAKO Chemicals）と3.60gの1%亜硫酸ナトリウム水溶液を添加した。前述の水相を反応器内の油相に添加して、この油・水混合物を、300rpmの回転速度で2分間分散させた。3.6gの0.5%tert-ブチルヒドロペルオキシド水溶液を添加することによって、重合を開始させた。この反応混合物を30分間攪拌した。その後、共沸により水を留去した（620rpm、50mPa、60℃）。

【0107】

その後、0.85gのネオペンチルグリコールを20℃で添加した。次いでSiCl<sub>4</sub>（17mL）を注入し、この混合物を300rpmで12時間攪拌した。得られた被覆されたポリマービーズをろ過し、アセトンで洗浄して、乾燥室にて40℃で6時間乾燥させた。

【0108】

#### 例4

##### 2段階被覆

例1で得られたポリマービーズ（5g）を、250mLの三ツ口フラスコ内で、1.25gのTriton（登録商標）-X-100（Dow Chemical Company（アメリカ）から入手可能）と150mLのエタノールを添加することによって再分散させた。軽く攪拌しながら、アルミニウムイソプロポキシド（1.25g）とテトラエトキシシラン（0.5mL）を添加した。12時間攪拌した後、上澄み液を除去し、このようにして得られた被覆されたポリマービーズをエタノールで洗浄し、50mLのトルエンが装入された槽に移した。次いで、SiCl<sub>4</sub>（5mL）を添加した。5時間攪拌（60℃）した後、得られた二重コーティングを有するポリマービーズをヘキサンで洗浄し、30℃で乾燥させた。

【0109】

#### 例5

##### 3段階被覆

例1で得られたポリマービーズ（5g）を、250mLの三ツ口フラスコ内で、トルエン（50mL）を添加することによって再分散させた。軽く攪拌しながら、アルミニウムイソプロポキシド（0.01g）とSiCl<sub>4</sub>（0.5mL）を添加した。12時間攪拌した後、上澄み液を除去し、このようにして得られた被覆されたポリマービーズをヘキサンで洗浄し、30℃で乾燥させた。この手順を2回繰り返すことにより、3つのコーティング層を有するポリマービーズを得た。

【0110】

#### 例6

##### 保水性試験

被覆されたポリマー粒子を例3に従って製造し、被覆サイクルを様々な回数だけ繰り返すことによって、厚さの異なるコーティングを得た。別個の試験管に、得られた粒子（粒径：100~200μm、1g）と10mLの水（Merck Millipore）を装入して、層厚を測定した。第1表は、層厚の増加によって保水時間が増加することを示している。保水時間とは、水膨潤性ポリマーコアと周囲の水との接触が、測定された時間にわたって阻止されることを意味する。

10

20

30

40

50

## 【0111】

保水時間の測定：30mgの被覆された粒子を、1mLの水と共に試験管に装入した。ゲルが形成されるまで、試験管を振とうした。このゲルの形成は、SiO<sub>2</sub>シェルが亀裂を生じ、次いでSISAコアが膨潤したことを示す。試験管を振とうしてから、目視によりゲル形成が観察されるまでの時間が、保水時間である。

## 【0112】

## 【表1】

第1表

| 層厚 [μm] | 保水時間 [分] |
|---------|----------|
| 0.375   | 5        |
| 0.395   | 8        |
| 0.416   | 15       |
| 0.488   | 100      |

10

## 【0113】

層厚が0.375μmである場合にすでに、5分の保水性が得られる。層厚が400μm超に増加すると、15分(0.416μm)、さらには100分(0.488μm)の保水性が得られる。

20

## 【0114】

## 比較例

水膨潤性ポリマーコアを、例3の重合手順に従って製造した。しかし、重合反応後に被覆工程を実施しなかった。得られたポリマーコアを、ろ過、洗浄および乾燥によって精製した。前述の被覆されていないポリマーコア(層厚=0μm)を、例6の手順による比較実験に適用した。前述の比較実験によって、1分未満の保水時間が得られた。

## 【0115】

## 例7

## 逆懸濁重合によるカチオン性水膨潤性ポリマーの製造

2Lのダブルジャケット反応器に、600gのホワイトスピリットD40を装入した。3gのSpan80と5.0gのMUVを添加した後、この混合物を、300rpmの回転速度にて窒素で90分間パージした。別個の槽で、モノマー水相を製造した。このために、まず23.3gの水を導入し、152.00g(28mol%)のDIMAPA Quat水溶液(60質量%水溶液)、161.30g(72mol%)のアクリルアミド(50質量%水溶液)、および4g(0.03mol%)のメチレンビスアクリルアミド水溶液(2質量%水溶液)を連続的に添加し、7.93gの50%水酸化ナトリウム溶液で中和して、pHを6に調整した。さらに、この水相に、3.60gの4%V50水溶液と3.60gの1%亜硫酸ナトリウム水溶液を添加した。この水溶液を反応器内の油相と合して、この油/水混合物を、300rpmの回転速度で2分間分散させた。3.6gの0.5%tert-ブチルヒドロペルオキシド水溶液を添加することによって、重合を開始させた。このバッチを30分間攪拌した。続いて、620rpm、50mPaおよび60℃で共沸により水を留去した。ポリマービーズをろ過し、アセトンで洗浄し、乾燥室にて40℃で6時間乾燥させた。

30

40

## 【0116】

## 例8

## 流動層被覆法による被覆されたポリマー粒子の製造

45.0質量%の2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、5.0質量%のアクリル酸、49.9質量%のアクリルアミド、および0.2質量%のメチレンビスアクリルアミドを含む水膨潤性ポリマー粒子を使用した。

50

## 【0117】

以下の水ガラスを使用した：8.8%の $\text{Na}_2\text{O}$ 、28%の $\text{SiO}_2$ および63.2%の $\text{H}_2\text{O}$ を含む；係数3.4；固体含有率38.2%のナトリウム水ガラス；12.5%の $\text{K}_2\text{O}$ 、26.7%の $\text{SiO}_2$ および60.8質量%の $\text{H}_2\text{O}$ を含む；係数3.35；固体含有率39.2%のカリウム水ガラス。

## 【0118】

上述の水ガラス溶液を水で希釈（水ガラス3部、水1部）することによって、シリカ前駆体溶液を製造した。その後、（以前に製造した溶液の量と比べて）62.5質量%の0.5Mの塩酸溶液を慎重に添加した。

## 【0119】

水膨潤性ポリマー粒子（445g）を流動層装置（Bosch Huetlin社、型式Unilab 1）に入れ、この装置内でこれらの粒子を80℃に加熱した。次いで、これらの粒子にシリカ前駆体溶液を噴霧した（空気入口温度：80℃；出口温度：60℃；ガス体積：160m<sup>3</sup>/h；局所的環境条件（micro climate）0.12bar；ノズル圧：0.55bar）。合計で、1300gのシリカ前駆体を445gの粒子に噴霧した。最終的に、シリカで被覆されたSISA粒子が得られた。

## 【0120】

## 例9

例8で使用した水膨潤性ポリマー粒子（450g）を流動層装置（Bosch Huetlin社、型式Unilab 1）に入れ、この装置内でこれらの粒子を80℃に加熱した。次いで、これらの粒子に、例8で使用したシリカ前駆体溶液を噴霧した（空気入口温度：80℃；出口温度：55℃；ガス体積：160m<sup>3</sup>/h；局所的環境条件0.15bar；ノズル圧：0.55bar）。合計で、1300gのシリカ前駆体を450gの粒子に噴霧した。さらに200mLの水を噴霧して均質化し、ノズルおよびチューブの洗浄を行った後に、これらの粒子に、前回と同じ速度で1Mの塩酸を500mL噴霧した。最終的に、シリカで被覆された水膨潤性ポリマー粒子が得られた。

10

20

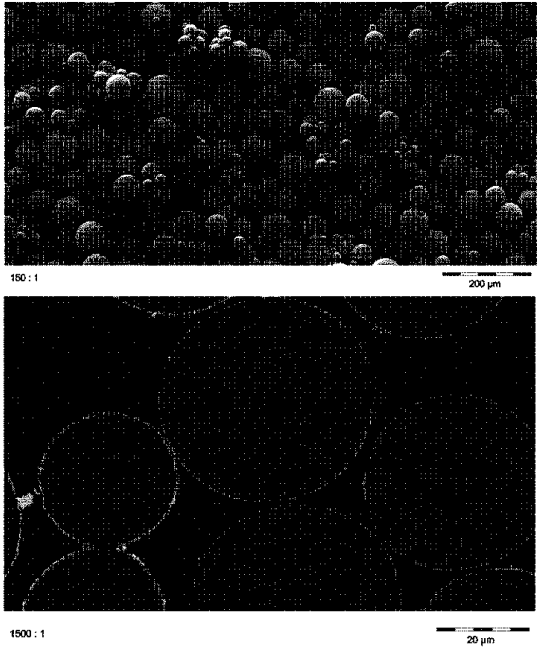
30

40

50

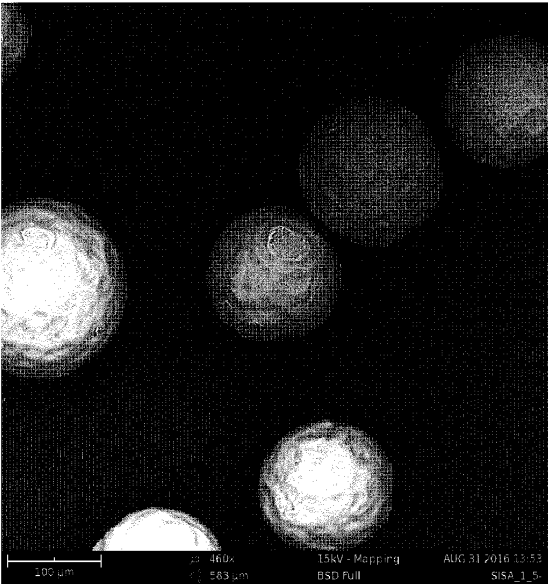
【図面】  
【図 1】

FIG. 1



【図 2】

FIG. 2

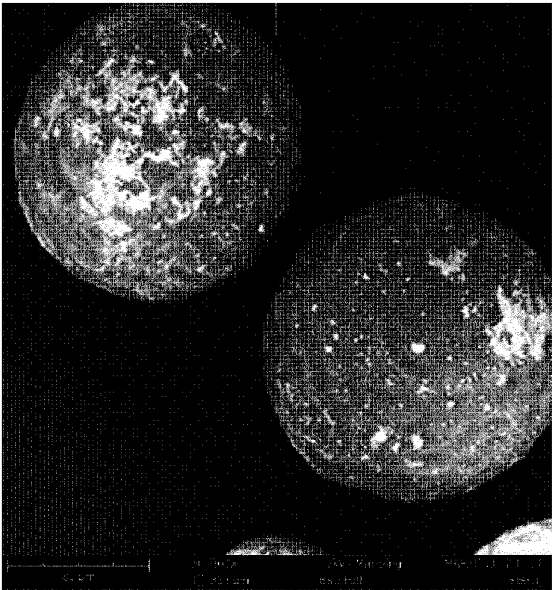


10

20

【図 3】

FIG. 3



30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

C O 8 L 101/14 (2006.01)

C O 9 K 8/12 (2006.01)

## F I

C O 8 L 101/14

C O 9 K 8/12

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 ペーター ライディンガー

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カールーボッシューシュトラッセ 38

(72)発明者 ビオトル アントニ バズラ

ドイツ連邦共和国 マンハイム ザルツァハシュトラッセ 2-12

(72)発明者 ホルガー ミスリッツ

ドイツ連邦共和国 トロストベアク ドクトアーアルベアトーフランクーシュトラッセ 32

(72)発明者 グレゴア ヘアト

ドイツ連邦共和国 トロストベアク ドクトアーアルベアトーフランクーシュトラッセ 32

(72)発明者 シュテファン フリードリヒ

ドイツ連邦共和国 トロストベアク ドクトアーアルベアトーフランクーシュトラッセ 32

(72)発明者 マイク シュレジンガー

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カールーボッシューシュトラッセ 38

審査官 工藤 友紀

(56)参考文献 特表2012-509377 (JP, A)

特開2003-034725 (JP, A)

国際公開第01/012726 (WO, A1)

特開平06-192432 (JP, A)

国際公開第2016/017619 (WO, A1)

特表2011-525556 (JP, A)

ATTA, Ayman M, Synthesis and characterization of novel core-shell magnetic nanogels based on 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid in aqueous media, Journal of Applied Polymer Science, 2012年, 124, 3276-3285, DOI:10.1002/app.35135

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C O 8 F 2/00-301/00

C O 8 L 33/00-33/26

C O 8 L 101/14

C O 8 K 3/00-3/40

C O 8 J 3/12

C O 9 K 8/12

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )