(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5970464号
(P5970464)
(45)発行日　平成28年8月17日(2016.8.17)　(24)登録日　平成28年7月15日(2016.7.15)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 24/00 (2006.01)　C08F 24/00

請求項の数 8　(全 63 頁)

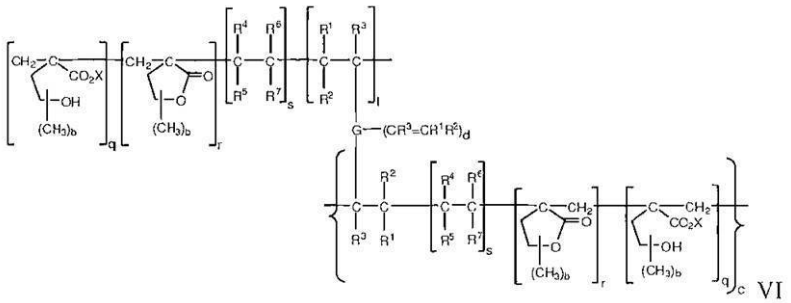
(21)出願番号　特願2013-538949(P2013-538949)
(86)(22)出願日　平成23年11月11日(2011.11.11)
(65)公表番号　特表2013-542313(P2013-542313A)
(43)公表日　平成25年11月21日(2013.11.21)
(86)国際出願番号　PCT/US2011/060456
(87)国際公開番号　WO2012/065120
(87)国際公開日　平成24年5月18日(2012.5.18)
審査請求日　平成26年11月10日(2014.11.10)
(31)優先権主張番号　61/449,384
(32)優先日　平成23年3月4日(2011.3.4)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　61/412,776
(32)優先日　平成22年11月11日(2010.11.11)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　512228716
セゲティス　インコーポレーテッド
ＳＥＧＥＴＩＳ，ＩＮＣ
アメリカ合衆国　ミネソタ州　５５４２７　ゴールデン　バレー　メンデルス　ゾーン　アヴェニュー　ノース　６８０
(74)代理人　100147485
弁理士　杉村　憲司
(74)代理人　100165696
弁理士　川原　敬祐
(74)代理人　100179866
弁理士　加藤　正樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】イオン性ポリマー、製造方法、およびその使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
式ＶＩの単位を含むイオン性ポリマー。
【化１】



（式中、
各ｂ＝０または１であり；
各Ｘは、独立して水素、１／ｚのモル等量において電荷ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物であり；
モル比ｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（９９．９９～０．１）：（０～９９．９）：（０～９８）：（０～３０）であり、この場合ｓ＋ｔは少なくとも１であり；
R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立して水素または$C_{1\sim4}$アルキルであり

；

Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]、およびＲ[7]は、それぞれ独立して水素、Ｃ[1～4]アルキルまたはＦであり、この場合Ｆはある特性を前記ポリマーＶＩに付与する官能基であり、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]、およびＲ[7]の少なくとも１つおよび２つ以下はＦであり、Ｆは各例において同じまたは異なり；

Ｇは、単結合またはＣ[1～30]ヒドロカルビル基であり；

ｔがゼロではない場合のｔの各例について、ｃ＝０～５であり、ｄ＝０～５であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５であり、この場合ｃ中に存在するｑ、ｒおよびｓはｑ、ｒおよびｓのその他の値から独立しており、

前記モル比ｑ：ｒ：ｔ＝（９９．９９～０．１）：（０～９９．８９）：（０．０１～３０）であり、ｓ＝０である）

【請求項２】

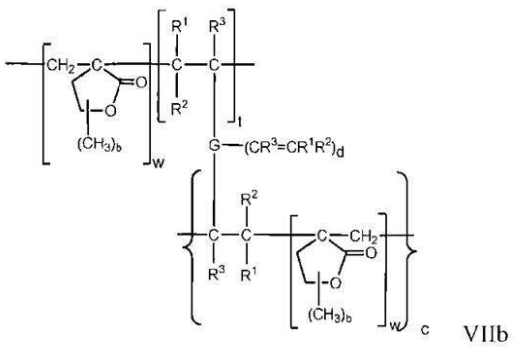
請求項１に記載のイオン性ポリマーの調製方法であって、当該方法が、

塩基および式ＶＩＩｂのポリマーを接触させる工程、および

任意に、前記イオン性ポリマーと架橋剤とを当該イオン性ポリマーを架橋するのに効果的な条件下で接触させる工程、

を含む、イオン性ポリマーの調製方法。

【化２】



VIIb

（式中、

各ｂ＝０または１であり；

モル比ｗ：ｔ＝（９９．９９～７０）：（０．０１～３０）であり；

Ｒ[1]、Ｒ[2]、およびＲ[3]は、それぞれ独立して水素またはＣ[1～4]アルキルであり；

Ｇは、単結合またはＣ[1～30]ヒドロカルビル基であり；

ｔがゼロではない場合のｔの各例について、ｃ＝０～５であり、ｄ＝０～５であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５であり、この場合ｃ中に存在するｑ、ｒおよびｓはｑ、ｒおよびｓのその他の値から独立している）

【請求項３】

少なくとも１つの請求項１に記載のイオン性ポリマー、またはこのいずれかの組み合わせ；および

任意に乾燥剤、

を含む、バインダー－乾燥剤組成物。

【請求項４】

請求項１に記載のイオン性ポリマー、またはこのいずれかの組み合わせを含む、バインダー－収着性組成物。

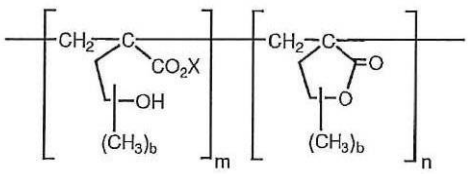
【請求項５】

収着剤をさらに含む、請求項４に記載のバインダー－収着性組成物。

【請求項６】

請求項４または５に記載のバインダー－収着性組成物を含む、体液吸収性物品。

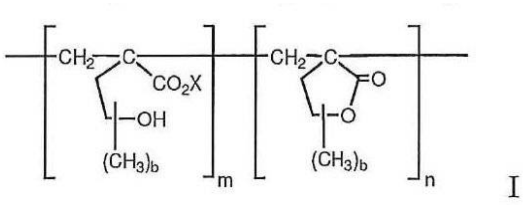
【請求項７】
液相中に存在する材料の凝集方法であって、
前記液相中の前記材料を、効果的な量の請求項１に記載のイオン性ポリマーと、前記１つ以上の材料を凝集させるのに十分な時間接触させる工程を含む、方法。
【請求項８】
前記液相中の前記材料が、溶液、懸濁液、コロイド、分散液、またはエマルションの形態である、請求項７に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、カルボキシおよびヒドロキシル基を有する生物由来のイオン性ポリマー、そのポリマーの製造方法、ならびにその使用に関する。
【背景技術】
【０００２】
イオン性ポリマーは、イオン性基、例えば、カルボキシレート、スルホネート、またはホスホネート基を有するポリマーである。「イオノマー」とは、イオン性基を有する単位を最大１５モル％含有するイオン性ポリマーの一種である。イオノマーは、ランダム、すなわち、イオン性基がその鎖骨格に沿って分布し、またはイオン性基がその鎖末端にのみ存在するテレキーレックとなることがある。代表的なイオノマーとしては、ポリ（エチレン－ｃｏ－メタクリル酸）のナトリウムまたは亜鉛塩が挙げられる。一方、「高分子電解質」は、イオン性基を有する単位を１５モル％より多く含有するイオン性ポリマーの一種である。例となる高分子電解質は、ポリ（アクリル酸）の塩である。
【発明の概要】
【０００３】
多数のイオン性ポリマーが知られているが、当技術分野には、新しいタイプのイオン性ポリマー、とくにそのポリマーにおけるイオン性基の数を容易に調節することができるイオン性ポリマーの需要が引き続き存在する。イオン性ポリマーを容易に架橋することができれば、さらなる利点となる。
【０００４】
したがって、ある態様では、イオン性ポリマーは、式Ｉの単位を含む。
【化１】



Ｉ

式中、
各ｂ＝０または１であり（すなわち、前記ポリマーは、ｂ＝１であるｍ単位およびｂ＝０であるｍ単位を含むことができる）；
モル比ｍ：ｎ＝（９９．９～０．１）：（０．１～９９．９）であり、この場合ｍ＋ｎ＝２～３０，０００であり；
各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物である。
【０００５】
別の態様では、イオン性ポリマーは、式Ｉの単位を含む。

【化２】



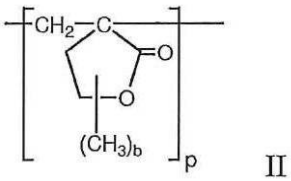
I

式中、各ｂ＝０または１であり；ｍ：ｎのモル比は、（１００～０．１）：（０～９９．９）であり、この場合ｍ＋ｎ＝２，０００～３０，０００であり；各Ｘは、独立して水素、価数ｘの１／ｘの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物である。

【０００６】

別の態様では、前述のイオン性ポリマーＩの調製方法は、塩基および式ＩＩのポリマーを接触させて前記イオン性ポリマーＩを与える工程を含む。

【化３】



II

式中、各ｂ＝０または１であり、ｐ＝２～３０，０００である。

【０００７】

別の態様では、ポリマーＩの架橋生成物、またはイオン性ポリマーＩと架橋剤との反応生成物を含む、架橋イオン性ポリマーについて記載する。

【０００８】

前述の架橋イオン性ポリマーの形成方法は、イオン性ポリマーＩを架橋する工程を含む。

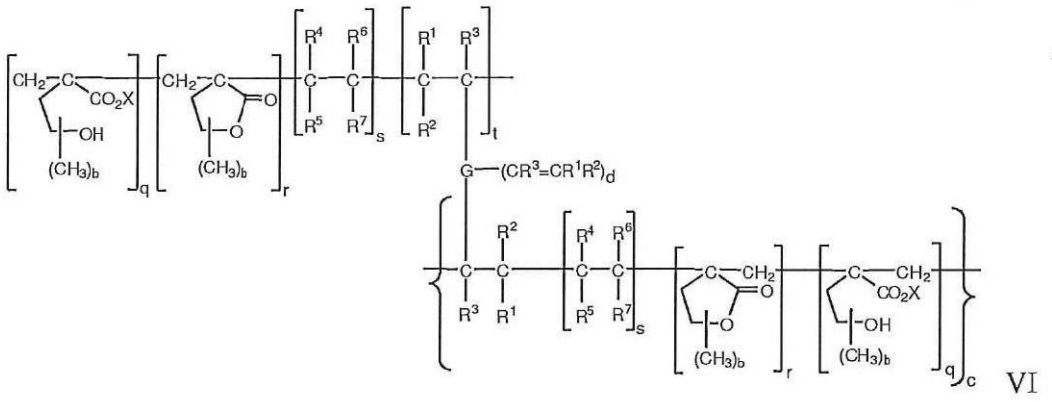
【０００９】

別の態様は、イオン性ポリマーＩまたは前記架橋イオン性ポリマーＩを含む組成物である。

【００１０】

さらに別の態様では、イオン性ポリマーは、式ＶＩの単位を含む。

【化４】



VI

式中、

各ｂ＝０または１であり（すなわち、前記ポリマーは、ｂ＝１であるｑ単位およびｂ＝０であるｑ単位を含むことができる）；

各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物であり；

モル比ｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（９９．９９～０．１）：（０～９９．９）：（０～９８）：（０～３０）であり、この場合ｓ＋ｔは少なくとも１であり；

R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立して水素または$C_{1\sim4}$アルキルであり；

R^4、R^5、R^6、およびR^7は、それぞれ独立して水素、$C_{1\sim4}$アルキルまたはＦであり、この場合Ｆはある特性を前記ポリマーＶＩに付与する官能基であり、R^4、R^5、R^6、およびR^7の少なくとも１つおよび２つ以下はＦであり、Ｆは各例において同じまたは異なり；

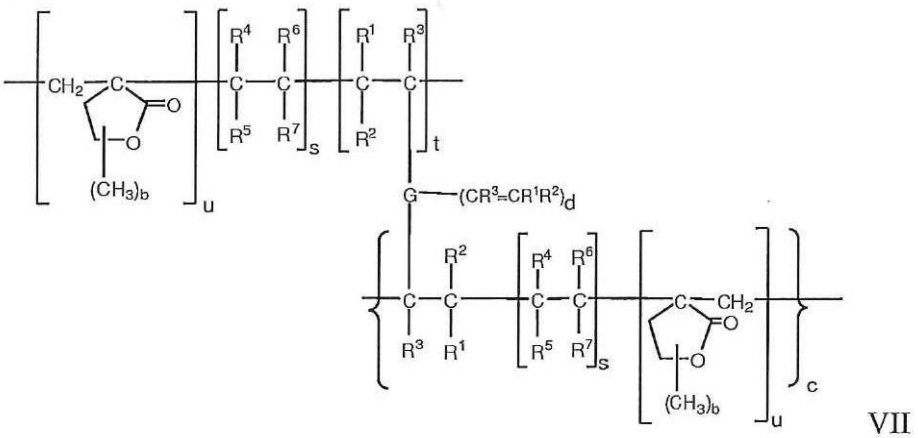
Ｇは、単結合または$C_{1\sim30}$ヒドロカルビル基であり；

ｔがゼロではない場合のｔの各例について、ｃ＝０～５であり、ｄ＝０～５であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５であり、この場合ｃ中に存在するｑ、ｒおよびｓはｑ、ｒおよびｓのその他の値から独立している。

【００１１】

イオン性ポリマーの調製方法が開示され、当該方法は、塩基および式ＶＩＩのポリマーを接触させてイオン性ポリマーＶＩを与える工程を含む。

【化５】



VII

式中、

各ｂ＝０または１であり；

モル比ｕ：ｓ：ｔ＝（９９．９９～２）：（０～９８）：（０～３０）であり、この場合ｓ＋ｔは少なくとも１であり；

R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立して水素または$C_{1\sim4}$アルキルであり；

Ｇは、単結合または$C_{1\sim30}$ヒドロカルビル基であり；

R^4、R^5、R^6、およびR^7は、それぞれ独立して水素、$C_{1\sim4}$アルキルまたはＦであり、この場合Ｆはある特性を前記ポリマーＶＩに付与する官能基であり、R^4、R^5、R^6、およびR^7の少なくとも１つおよび２つ以下はＦであり、Ｆは各例において同じまたは異なり；

ｔがゼロではない場合のｔの各例について、ｃ＝０～５であり、ｄ＝０～５であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５であり、この場合ｃ中に存在するｕおよびｓはｕおよびｓのその他の値から独立している。

【００１２】

別の態様では、モル比ｕ：ｓ：ｔ＝（９９．９９）：（０～５０）：（０～３０）であ

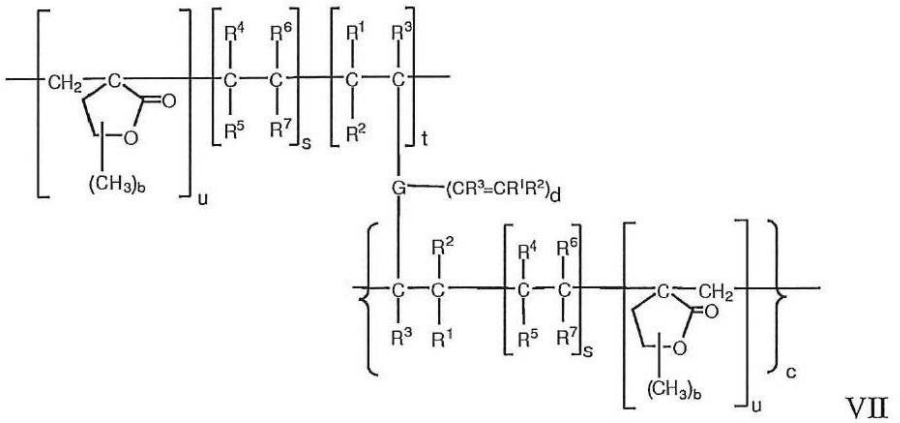
る。

【００１３】

式ＶＩＩのポリマーの調製方法についても開示され、当該方法は、

式ＩＩＩのエチレン性不飽和ラクトンを、式ＶＩＩＩの架橋モノマーおよび任意に少なくとも１つの式ＸＩのコモノマーと重合させる工程を含む。

【化６】



VII

式中、

各ｂ＝０または１であり；

モル比ｕ：ｓ：ｔ＝（９９．９９～２）：（０～９８）：（０～３０）であり、この場合ｓ＋ｔは少なくとも１であり；

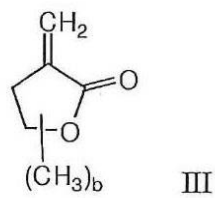
R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立して水素または$C_{1\sim4}$アルキルであり；

Ｇは、単結合または$C_{1\sim30}$ヒドロカルビル基であり；

R^4、R^5、R^6、およびR^7は、それぞれ独立して水素、$C_{1\sim4}$アルキルまたはＦであり、この場合Ｆはある特性を前記ポリマーＶＩに付与する官能基であり、R^4、R^5、R^6、およびR^7の少なくとも１つおよび２つ以下はＦであり、Ｆは各例において同じまたは異なり；

ｔの各例について、ｃ＝０～５であり、ｄ＝０～５であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５である。

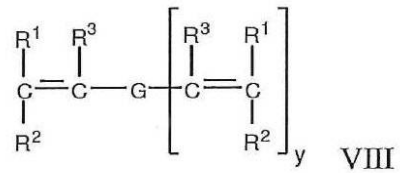
【化７】



III

式中、各ｂ＝０または１である。

【化８】



VIII

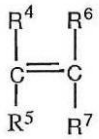
式中、

R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立して水素または$C_{1\sim4}$アルキルであり；

Gは、単結合または$C_{1\sim30}$ヒドロカルビル基であり；

ｙ＝１～５である。

【化９】



XI

式中、

R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立して水素または$C_{1\sim4}$アルキルであり；

R^4、R^5、R^6、およびR^7は、それぞれ独立して水素、$C_{1\sim4}$アルキルまたはＦであり、この場合Ｆはある特性を前記ポリマーＶＩに付与する官能基であり、R^4、R^5、R^6、およびR^7の少なくとも１つおよび２つ以下はＦであり、Ｆは各例において同じまたは異なる。イオン性ポリマーＶＩを含む組成物についても開示される。

【００１４】

イオン性ポリマーＶＩの架橋生成物または前記ポリマーＶＩと架橋剤との反応生成物を含む架橋イオン性ポリマーについてさらに記載される。

【００１５】

前述の架橋イオン性ポリマーの形成方法は、イオン性ポリマーＶＩを架橋する工程を含む。

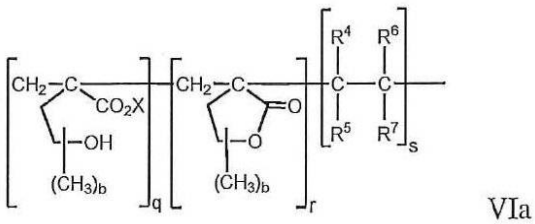
【００１６】

別の態様は、イオン性ポリマーＶＩまたは前記架橋イオン性ポリマーＶＩを含む組成物である。

【００１７】

さらに別の態様では、イオン性ポリマーは、式ＶＩａの単位を含む。

【化１０】



VIa

式中、

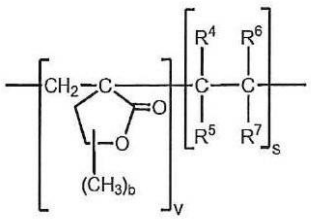
各ｂ＝０または１であり；

各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物であり；

モル比ｑ：ｒ：ｓ＝（９９．９９～０．１）：（０～９９．８９）：（０．０１～９８）であり；

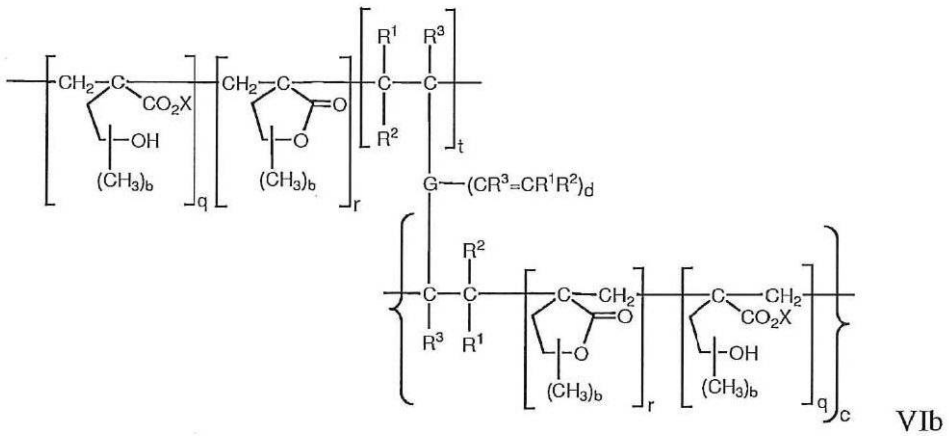
R^4、R^5、R^6、およびR^7は、それぞれ独立して水素、$C_{1\sim4}$アルキルまたはＦであり、この場合Ｆはある特性をポリマーＶＩａに付与する官能基であり、R^4、R^5、R^6およびR^7の少なくとも１つおよび２つ以下はＦであり、この場合Ｆは各例において同じまたは異なる。

【００１８】
別の態様では、モル比ｑ：ｒ：ｓ＝（９９．９９～０．１）：（０～９９．８９）：（０．０１～５０）である。
【００１９】
さらに別の態様では、イオン性ポリマーＶＩａの調製方法は、塩基および式ＶＩＩａのポリマーを接触させる工程を含む。
【化１１】



VIIa

式中、
各ｂ＝０または１であり；
各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物であり；
モル比ｖ：ｓ＝（０．１～９９．９９）：（０．０１～９９．９）であり；
Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、およびＲ^{7}は、それぞれ独立して水素、Ｃ$_{1～4}$アルキルまたはＦであり、この場合Ｆはある特性をポリマーＶＩａに付与する官能基であり、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}およびＲ^{7}の少なくとも１つおよび２つ以下はＦであり、この場合Ｆは各例において同じまたは異なる。
【００２０】
別の態様では、ポリマーＶＩａの架橋生成物、またはイオン性ポリマーＶＩａと架橋剤との反応生成物を含む、架橋イオン性ポリマーについて記載される。
【００２１】
前述の架橋イオン性ポリマーの形成方法は、イオン性ポリマーＶＩａを架橋する工程を含む。
【００２２】
別の態様は、イオン性ポリマーＶＩａまたは前記架橋イオン性ポリマーＶＩａを含む組成物である。
【００２３】
さらに別の態様では、イオン性ポリマーは、式ＶＩｂの単位を含む。
【化１２】



VIb

式中、

各ｂ＝０または１であり；

各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物であり；

モル比ｑ：ｒ：ｔ＝（９９．９９～０．１）：（０～９９．８９）：（０．０１～３０）であり；

R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立して水素または$C_{1\sim4}$アルキルであり；

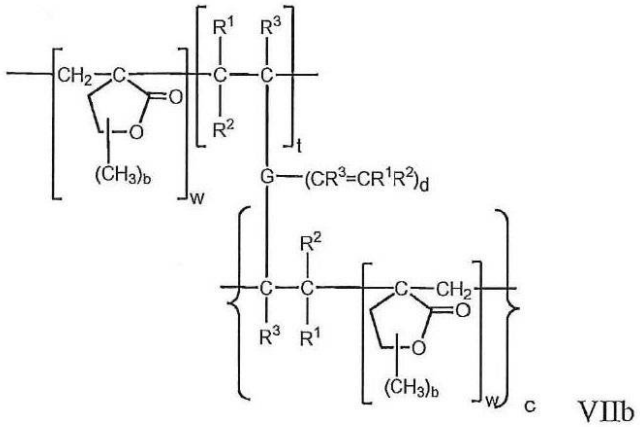
Ｇは、単結合または$C_{1\sim30}$ヒドロカルビル基であり；

ｔの各例について、ｃ＝０～５であり、ｄ＝０～５であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５であり、この場合ｃ中に存在するｑおよびｒはｑおよびｒのその他の値から独立している。

【００２４】

イオン性ポリマーＶＩｂの調製方法は、塩基および式ＶＩＩｂのポリマーを接触させる工程を含む。

【化１３】



VIIb

式中、

各ｂ＝０または１であり；

各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物であり；

モル比ｗ：ｔ＝（９９．９９～７０）：（０．０１～３０）であり；

R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立して水素または$C_{1\sim4}$アルキルであり；

Ｇは、単結合または$C_{1\sim30}$ヒドロカルビル基であり；

ｔがゼロでない場合のｔの各例について、ｃ＝０～５であり、ｄ＝０～５であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５であり、この場合ｃ中に存在するｑ、ｒおよびｓはｑ、ｒおよびｓのその他の値から独立している。

【００２５】

イオン性ポリマーＶＩｂの架橋生成物またはポリマーＶＩａと架橋剤との反応生成物を含む、架橋イオン性ポリマーについてさらに記載される。

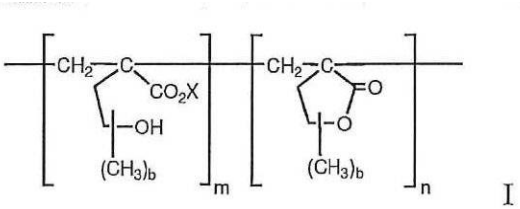
【００２６】

前述の架橋イオン性ポリマーの形成方法は、イオン性ポリマーＶＩｂを架橋する工程を含む。

【００２７】

イオン性ポリマーＶＩｂまたは前記架橋ポリマーＶＩｂを含む組成物についても開示される。

【００２８】
またさらに、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、もしくはＶＩｂ、対応する後架橋イオン性ポリマー、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせ、および任意に乾燥剤、を含むバインダー－乾燥剤について開示される。
【００２９】
イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、もしくはＶＩｂ、対応する後架橋イオン性ポリマー、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせ、および任意に収着剤、を含むバインダー－収着剤についても開示される。
【００３０】
またさらに、液相中に存在する材料の凝集方法であって、前記液相中の材料を、効果的な量の前記イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、またはＶＩｂポリマーと十分な時間接触させて前記１つ以上の材料を凝集させる工程を含む方法について開示される。
【００３１】
本発明は、以下の発明の詳細な説明および実施例によりさらに例示される。
【発明を実施するための形態】
【００３２】
詳細な説明
イオン性ポリマーは、例えば、乾燥剤、凝集剤、イオン交換剤、などとしての、さまざまな用途を有する。しかしながら、当技術分野には新しいタイプのイオン性ポリマー、とくに石油原料よりも、むしろ生物原料から製造されるイオン性ポリマーの需要が引き続き存在する。イオン性基を有する単位を選択されたモルパーセント含有するようにイオン性ポリマーを製造することができれば、さらに有用である。またさらなる利点は、こうしたポリマーが架橋されること、または架橋のためのさらなる官能性を有することである。各種の官能性をイオン性ポリマー中に組み入れる選択は、とくに官能基の種類および量が選択されたモルパーセントで存在することができればさらに有用である。
【００３３】
各ポリマーが生物由来であってもよい単位を含有し、ヒドロキシルおよびカルボキシル官能基の両方を含有する、新しいクラスのイオン性ポリマーについて記載される。イオン性単位の割合は、所望の特性をもたらすように選択することができる。加えられる架橋剤の有無にかかわらず、ヒドロキシル基、カルボキシル基、またはその両方を用いて前記ポリマーを架橋することも可能である。加えて、前記ポリマーは、当該ポリマーの重合中に架橋モノマーを含むことにより架橋することができる。ポリマーの官能性および／または特性は、選択された種類および量のコモノマーの取り込みにより変更することができる。有利に、前記ポリマーは、生物原料、とくにアンゲリカラクトンのようなラクトンから誘導することができる。さらに、前記ポリマーは、コハク酸、ブタン－ジオール、もしくはレブリン酸／エステルのような、石油または再生可能な基本単位から誘導することができる。
【００３４】
ある実施形態では、イオン性ポリマーは、式Ｉに示されるような単位を含む。
【化１４】



Ｉ

【００３５】
式Ｉ中、各ｂは、０または１である（すなわち、単一のポリマーは、ｂ＝１であるｍ単位およびｂ＝０であるｍ単位を含むことができる）。ｂが１である場合、そのメチル基は

、カルボニル基に対してγ位炭素上またはカルボニル基に対してβ位炭素上に位置し得る。ある実施形態では、そのメチル基は、カルボニル基に対してγ位に位置する。

【００３６】

さらに式Ｉのポリマーでは、各Ｘは、独立して水素、価数ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物である。

【００３７】

ある実施形態では、Ｘは、元素周期表のＩＡ、ＩＩＡ、ＩＩＩＡ、ＩＶＡ、ＶＡ、ＩＩＢ、ＩＶＢ、ＶＩＩＢ、またはＶＩＩＩＢ族のイオン化金属である。具体的な金属としては、アルカリおよびアルカリ土類金属が挙げられる。別の実施形態では、Ｘは、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃｓ、Ｒｂ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｃｕ、Ｆｅおよび／またはＣｅ、さらにより具体的には、Ｎａ、Ｋ、Ｃａ、および／またはＺｎのイオンである。前記金属が二価、三価、またはそれ以上である場合、１／ｚの金属は、各カルボキシル基に関連する。

【００３８】

プロトン化窒素塩基としては、アンモニアのプロトン化形態（すなわち、アンモニウム）または式H_2NR、HNR^aR^b、もしくは$NR^aR^bR^c$の有機塩基が挙げられ、式中、R^a、R^b、およびR^cのそれぞれは、独立して$C_{1\sim12}$アルキル、$C_{3\sim6}$シクロアルキル、または$C_{6\sim12}$アリールであり、または、R^aおよびR^bもしくはR^a、R^b、およびR^cは、アミン窒素とともに、任意にその環に１～２つの酸素および／または窒素原子をさらに含む、環状または多環脂肪族、不飽和、もしくは芳香族基を形成する。具体的な代表的なプロトン化窒素塩基としては、アンモニウム（NH_4^+）、プロトン化$C_{1\sim6}$トリアルキルアミン、例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ）、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデカ－７－エン（ＤＢＵ）、Ｎ－アルキルピペリジン、モルホリンおよびその誘導体、などが挙げられる。

【００３９】

四置換有機アンモニウム化合物は、式$NR^aR^bR^cR^d$の化合物であり、式中、R^a、R^b、R^c、およびR^dのそれぞれは独立して$C_{1\sim12}$アルキルである。

【００４０】

具体的には、各Ｘは、同じまたは異なっていてもよく、水素、イオン化アルカリ金属、１／２のイオン化アルカリ土類金属、アンモニウム、プロトン化トリ（$C_{1\sim4}$）アルキルアミン、またはテトラ（$C_{1\sim4}$）アルキルアンモニウム基である。より具体的には、各Ｘは、同じであり、水素、イオン化アルカリ金属、１／２のイオン化アルカリ土類金属、またはアンモニウムである。さらにより具体的には、各Ｘは、同じであり、水素、アンモニウム、K^+、$1/2Ca^{2+}$、またはNa^+である。

【００４１】

式Ｉのポリマーでは、ｍおよびｎは、ｍおよびｎ単位のモル比を規定するのに用いられる各種類の単位の相対数であり、前記ポリマーの構造または前記ポリマーにおけるｍおよびｎ単位の分布を示すことは意図していない。よって、ｍおよびｎ単位は、ランダムにまたは非ランダムに配置され得る。ランダム配置では、ｍおよびｎ単位は、前記イオン性ポリマーにおいてランダムに分布される。

【００４２】

式Ｉのポリマーにおけるｍおよびｎの値は、以下でさらに詳述するように、当該ポリマーの全長および加水分解度に応じて変動する。ある実施形態では、ｍ：ｎのモル比は、（１００～０．１）：（０～９９．９）である。換言すると、ｍ：ｎのモル比は、１００：０（単位ｎが全く存在しない場合）～０．１：９９．９（０．１モルパーセントのｍ単位が存在する場合）であり得る。前述の実施形態のいずれかでは、ｍ：ｎの比は、（９９～１）：（１～９９）、具体的には（９８～２）：（２～９８）、（９７～３）：（３～９７）、（９５～５）：（５～９５）、（９０～１０）：（１０～９０）、（８０～２０）：（２０～８０）、（７０～３０）：（３０～７０）、（６０～４０）：（４０～６０）

、（４０～６０）：（６０～４０）、（３０～７０）：（７０～３０）、（２０～８０）：（８０～２０）、（１５～８５）：（８５～１５）、（１０～９０）：（９０～１０）、または（５～９５）：（９５～５）であり得る。

【００４３】

イオン性ポリマーＩにおける単位の総数（すなわち、ｍ＋ｎ）は、２～３０，０００、具体的には２～５，０００、４～１，０００、６～５００、または８～１００であり得る。ある実施形態では、ｍ＋ｎ＝２～５０、具体的には２～４０、２～３０、２～２０、２～１０、または２～５であり、任意にこの場合ｎ＝０である。別の実施形態では、ｍ＋ｎ＝５０～５，０００、具体的には１００～１，０００、さらにより具体的には１００～５００であり、任意にこの場合ｎ＝０である。別の実施形態では、ｍ＋ｎ＝５０～３０，０００、具体的には５００～２０，０００、１，０００～２０，０００、より具体的には５，０００～１０，０００である。別の実施形態では、ｍ＋ｎは、１，９００～３０，０００、より具体的には１，９００～２０，０００、より具体的には１，９００～１５，０００である。別の実施形態では、ｍ＋ｎ＝５０～１０，０００である。

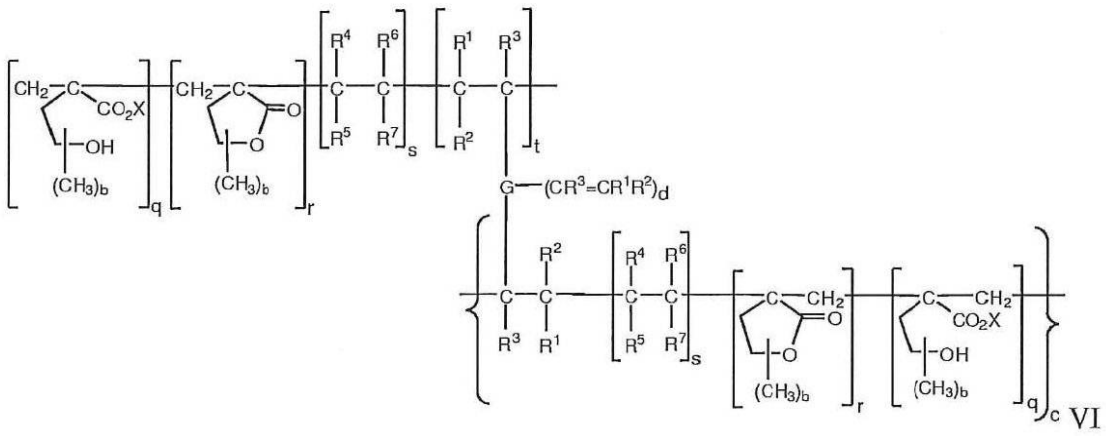
【００４４】

ポリマーＩの重量平均分子量は、単位の数によって決まり、最大３，０００，０００グラム毎モル（ｇ／ｍｏｌ）であり得る。ある実施形態では、前記重量平均分子量（Ｍｗ）は、２５０～３，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、具体的には２５０～２，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、より具体的には２５０～１，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、より具体的には２５０～９５０，０００ｇ／ｍｏｌである。ポリマーＩの前記重量平均分子量は、６５，０００～３，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または２５０，０００～３，０００，０００ｇ／ｍｏｌも可能である。

【００４５】

別の実施形態では、イオン性ポリマーは、式ＶＩに示されるような単位を含む。

【化１５】



【００４６】

式ＶＩのイオン性ポリマーにおいて、各ｂは、０または１である（すなわち、前記ポリマーは、ｂ＝１であるｑ単位およびｂ＝０であるｑ単位を含むことができる）。ｂが１である場合、そのメチル基は、カルボニル基に対してγ位炭素またはカルボニル基に対してβ位炭素上に位置し得る。ある実施形態では、そのメチル基は、カルボニル基に対してγ位に位置する。

【００４７】

さらに式ＶＩのイオン性ポリマーにおいて、各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物である。具体的には、各Ｘは、式Ｉのイオン性ポリマーにおいて記載されたとおりである。

【００４８】

式ＶＩのイオン性ポリマーにおけるＲ[1]、Ｒ[2]およびＲ[3]は、それぞれ独立して水素またはＣ[1～4]アルキルである。ある実施形態では、Ｒ[1]およびＲ[2]は、水素であり、Ｒ[3]は、Ｃ[1～4]アルキル、具体的にはメチルである。別の実施形態では、Ｒ[1]、Ｒ[2]、およびＲ[3]は、それぞれ水素である。

【００４９】

式ＶＩのイオン性ポリマーにおけるＲ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]およびＲ[7]は、それぞれ独立して水素、Ｃ[1～4]アルキルまたは置換基Ｆであり、この場合Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｒ[6]およびＲ[7]の少なくとも１つおよび２つ以下は、Ｆである。各Ｆは、同じまたは異なり得る。Ｆは、ある特性を前記ポリマーＶＩに付与する官能性置換基である。限定されることなく、例となる特性としては、可溶性（例えば疎水性および／または親水性）、電荷、極性、色、吸湿性、分解性（例えば、加水分解に対する感受性）、または検出性（例えば、蛍光タグ、放射能、光度、などによる）が挙げられる。Ｆは、引張応力またはガラス転移温度のような機械的特性を変更するように選択することもできる。その特性は、その化合物の製造および／または用途に影響を及ぼし得る。例えば、Ｆが荷電基である場合、当該荷電基の存在は、イオン性ポリマーを製造するのに用いられる乳化重合プロセスおよび／またはイオン性ポリマーの最終特性、そのため、その用途に影響を及ぼし得る。

【００５０】

Ｆは、アルコール、カルボン酸、カルボン酸塩、カルボキシ（Ｃ[1～24]アルキル）エステル、カルボキシ（Ｃ[1～24]ヒドロキシアルキル）エステル、－ＮＲ’Ｒ”（式中、各Ｒ’およびＲ”は、独立して水素またはＣ[1～24]アルキルである）、チオ、カルバミル、カルバモイル、Ｃ[1～24]アルキル、Ｃ[2～24]アルケニル、Ｃ[2～24]アルキニル、Ｃ[3～8]シクロアルキル、Ｃ[3～7]ヘテロシクロアルキル、Ｃ[6～12]アリール、もしくはＣ[3～11]ヘテロアリールであり得、または隣接する炭素原子上の２つのＦ基は、当該炭素原子を含む５員もしくは６員シクロアルキルもしくはヘテロシクロアルキル環を形成することができ、この場合前述のヒドロカルビル基は、非置換でもよく、またはカルボン酸、カルボン酸塩、カルボキシ（Ｃ[1～24]アルキル）エステル、カルボキシ（Ｃ[1～24]ヒドロキシアルキル）エステル、－ＮＲ’Ｒ”（式中、各Ｒ’およびＲ”は、独立して水素またはＣ[1～24]アルキルである）、チオ、カルバミル、カルバモイル、ニトリル、オキソ（＝Ｏ）、もしくは前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換することもできる。ある実施形態では、Ｒ[4]およびＲ[5]は、水素であり、Ｒ[6]は、メチルまたは水素であり、Ｒ[7]は、カルボン酸、エステル、または塩、具体的にはカルボン酸である。別の実施形態では、前記Ｆ基は、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイミド、ブタジエン、または後述するようなコモノマーとして前述の少なくとも１つを含む組み合わせ、の反応から誘導される。

【００５１】

式ＶＩのイオン性ポリマーにおけるＧは、単結合または価数ｃ＋ｄ＋１を有するＣ[1～30]ヒドロカルビル基である。Ｇは、少なくとも２つ（具体的には、ｃ＋ｄ＋１）のエチレン性不飽和部位を有する架橋分子の残基であり、後述するように架橋は、重合時に起こり得る。定義において後述するように、本明細書において用いられるヒドロカルビル基は、その指定された数の炭素原子と、その構造において示される置換の数に応じた適当な価数とを有する基を意味する。ヒドロカルビル基は、少なくとも炭素および水素を有し、任意にＮ、Ｏ、Ｓ、Ｓｉ、Ｐ、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせから選択される１つ以上（例えば、１～８個）のヘテロ原子を有することができる。ヒドロカルビル基は、置換または非置換であってもよい。Ｇが単結合である場合、ｄ＝０であり、その架橋分子は、ブタジエンである。

【００５２】

より具体的には、Ｇは、単結合または０～６個のオキシカルボニル基、０～６個のアミノカルボニル基、もしくは前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換されたＣ[1～12]アルキル、０～６個のオキシカルボニル基、０～６個のアミノカルボニル基、もしくは前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換されたＣ[2～12]アルケニル、０～６個の

オキシカルボニル基、０～６個のアミノカルボニル基、もしくは前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換されたＣ$_{2～12}$アルキニル、０～４個のオキシカルボニル基、０～４個のアミノカルボニル基、もしくは前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換されたＣ$_{3～8}$シクロアルキル、０～４個のオキシカルボニル基、０～４個のアミノカルボニル基、もしくは前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換されたＣ$_{3～8}$ヘテロシクロアルキル、０～６個のオキシカルボニル基、０～６個のアミノカルボニル基、もしくは前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換されたＣ$_{6～12}$アリール、０～４個のオキシカルボニル基、０～４個のアミノカルボニル基、もしくは前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換されたＣ$_{3～12}$ヘテロアリール、０～６個のオキシカルボニル基、０～６個のアミノカルボニル基、もしくは前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換された、ｅ＝１～１６であるＣ$_{2～24}$（Ｃ$_{1～4}$アルキルオキシ）ｅ（Ｃ$_{1～4}$アルキル）基であり得る。Ｇ基の具体的な種類としては、エーテル、トリアクリレート、アミド、アリル、およびイソシアヌレートが挙げられる。

【００５３】

イオン性ポリマーＶＩにおいて、ｑ、ｒ、ｓ、およびｔは、その単位のそれぞれのモル比を規定するのに用いられ、前記ポリマーの構造または前記ポリマーにおける単位の分布を示すことを意図していない。よって、ｑ、ｒ、ｓ、およびｔ単位のそれぞれは、ランダムにもしくは非ランダムに配置され得、またはいくつかの単位はランダムに配置され、いくつかは非ランダムに（例えば、ブロックで）配置され得る。加えて、ｑ、ｒ、ｓ、およびｔの値は、各架橋ポリマーフラグメントについて独立して変動し得る、すなわち、ＶＩの主なポリマーフラグメントにおけるｑ、ｒ、ｓ、およびｔの値は、Ｇに架橋された鎖のｃにおけるｑ、ｒ、ｓ、およびｔの値とは異なり得る。Ｇに架橋されたポリマーフラグメントのｃが、後述するように、架橋モノマーから誘導される単位ｔ（－ＣＲ^{1}Ｒ^{2}－ＣＲ^{3}Ｇ－）をさらに含有することができることが理解されるが、こうした単位は簡略のため式ＶＩにおいては示されていない。

【００５４】

イオン性ポリマーＶＩにおけるｑ、ｒ、ｓ、およびｔの値は、以下でさらに詳述するように、前記ポリマーの全長および加水分解度、ならびに前記ポリマーを形成するのに用いられたモノマーの比に応じて変動する。ある実施形態では、モル比ｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（９９．９９～０．１）：（０～９９．９）：（０～９８）：（０～３０）であるが、ただし、少なくとも１つのｓ単位または１つのｔ単位が存在する。特定の実施形態では、モル比ｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（９０～１０）：（９～８０）：（０～４０）：（０．１～２５）であり；より具体的には、ｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（８０～２０）：（１８～７０）：（０～４０）：（１～２０）であり；さらにより具体的にはｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（７０～３０）：（２７～６０）：（０～４０）：（３～１０）である。さらに別の実施形態では、ｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（９９．８～０．１）：（０．１～９９．７）：（０．１～５０）：（０．１～３０）、または（９０～１０）：（８～８０）：（１～４０）：（１～２５）であり；より具体的には、ｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（８０～２０）：（１６～７０）：（２～４０）：（２～２０）であり；さらにより具体的には、ｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（７０～３０）：（１４～６０）：（３～４０）：（３～１０）である。さらに別の実施形態では、ｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（９９．８～０．１）：（０．１～９８）：（０．１～５０）：（０～３０）、または（９０～１０）：（８～８０）：（１～４０）：（０～２５）であり；より具体的には、ｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（８０～２０）：（１６～７０）：（２～４０）：（０～２０）であり；さらにより具体的には、ｑ：ｒ：ｓ：ｔ＝（７０～３０）：（１４～６０）：（３～４０）：（０～１０）である。

【００５５】

イオン性ポリマーＶＩにおけるｑ＋ｒ＋ｓ＋ｔの骨格単位の総数（ｃにおける単位を数えないすべてのｑ＋ｒ＋ｓ＋ｔ）は、３～３０，０００、具体的には３～１０，０００、とくに具体的には６～５，０００、９～１，０００、１２～５００、または１５～１００であり得る。ある実施形態では、ｑ＋ｒ＋ｓ＋ｔ＝３～５０、具体的には３～４０、３～

３０、３～２０、３～１０、または３～５である。別の実施形態では、ｑ＋ｒ＋ｓ＋ｔ＝５０～５，０００、具体的には１００～１，０００、さらにより具体的には１００～５００である。

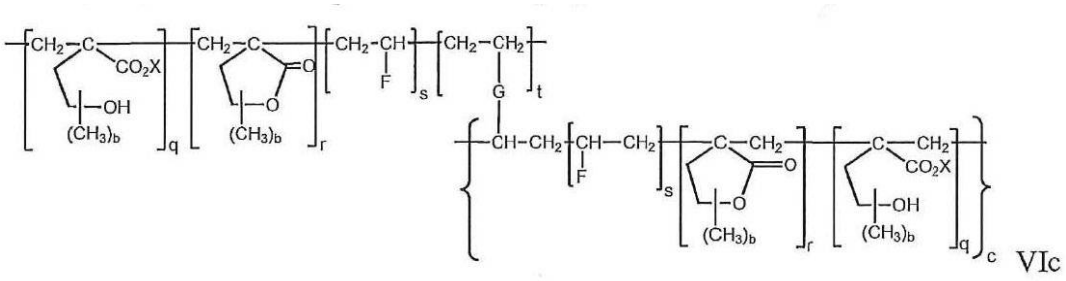
【００５６】

ポリマーフラグメントｃおよび架橋単位１つ当たりのエチレン性不飽和基ｄの数は、前記架橋モノマーにおけるエチレン性不飽和基の数および当該エチレン性不飽和基の反応度によって決まる。したがって、ｃ＝０～５であり、ｄ＝０～５であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５である。あるいは、ｃ＝１～５であり、ｄ＝０～４であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５である、またはｃ＝２～５であり、ｄ＝０～３であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５である。ｄ＝０である場合、前記架橋モノマーにおけるすべてのエチレン性不飽和単位が、重合中に反応した。

【００５７】

特定の実施形態では、式ＶＩのイオン性ポリマーにおけるＲ^{1}、Ｒ^{2}およびＲ^{3}は、それぞれ水素であり、ｄ＝０であり、式ＶＩｃのイオン性ポリマーを与える。

【化１６】



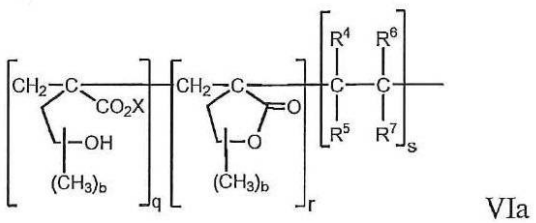
VIc

式中、Ｘ、Ｆ、Ｇ、ｃ、ｑ、ｒ、ｓ、およびｔは、式ＶＩにおいて定義されるとおりである。重ねて、Ｇに架橋されたポリマーフラグメントのｃは、後述するように、架橋モノマーから誘導される単位ｔ（－ＣＲ^{1}Ｒ^{2}－ＣＲ^{3}Ｇ－）をさらに含むことができることが理解されるが、簡略のため、こうした単位は式ＶＩｃには示されていない。

【００５８】

イオン性ポリマーＶＩの特定の実施形態では、ｔがゼロである場合、前記イオン性ポリマーは、式ＶＩａである。

【化１７】



VIa

式中、

各ｂ＝０または１であり；

各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物であり；

モル比ｑ：ｒ：ｓ＝（９９．９９～０．１）：（０～９９．８９）：（０．０１～９９．９）であり；

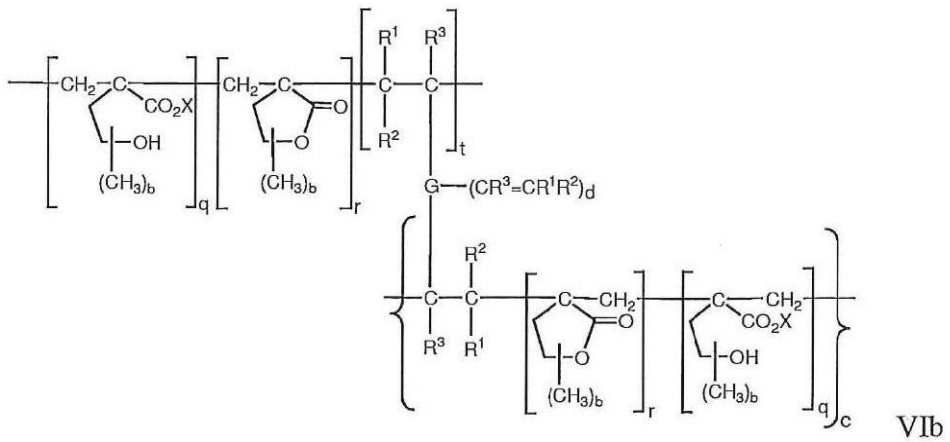
Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、およびＲ^{7}は、それぞれ独立して水素、Ｃ$_{1～4}$アルキルまたはＦであり、この場合Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}およびＲ^{7}の少なくとも１つおよび２つ以下はＦであり、Ｆはある特性を前記ポリマーＶＩに付与する官能性置換基であり、Ｆは各例において同じまたは異なる。

【００５９】
イオン性ポリマーＶＩａにおいて、ｑ、ｒ、およびｓの値は、以下でさらに詳述するように、前記ポリマーの全長および加水分解度、ならびに当該ポリマーを形成するのに用いられたモノマーの比に応じて変動する。ある実施形態では、モル比ｑ：ｒ：ｓ＝（９９．９～０．１）：（０～９９．８９）：（０．０１～９８）である。特定の実施形態では、モル比ｑ：ｒ：ｓ＝（９０～１０）：（０～８９）：（１～９０）、またはｑ：ｒ：ｓ＝（９０～１０）：（０～５０）：（１～７５）であり；より具体的には、ｑ：ｒ：ｓ＝（８０～２０）：（０～７５）：（５～４０）であり；さらにより具体的にはｑ：ｒ：ｓ＝（７０～３０）：（０～６０）：（１０～４０）である。さらに別の実施形態では、ｑ：ｒ：ｓ＝（９９．８～０．１）：（０．１～９９．８）：（０．１～５０）、または（９８～１０）：（１～８９）：（１～４０）であり；より具体的には、ｑ：ｒ：ｓ＝（８０～２０）：（５～７５）：（５～４０）であり；さらにより具体的には、ｑ：ｒ：ｓ＝（７０～３０）：（１０～６０）：（１０～４０）である。

【００６０】
前記ポリマーＶＩａにおけるｑ＋ｒ＋ｓ骨格単位の総数（すべてのｑ＋ｒ＋ｓ）は、３～３０，０００、具体的には６～５，０００、９～１，０００、１２～５００、または１５～１００であり得る。ある実施形態では、ｑ＋ｒ＋ｓ＝３～５０、具体的には３～４０、３～３０、３～２０、３～１０、または３～５である。別の実施形態では、ｑ＋ｒ＋ｓ＝５０～５，０００、具体的には１００～１，０００、さらにより具体的には１００～５００である。

【００６１】
イオン性ポリマーＶＩの別の特定の実施形態では、ｓがゼロである場合、前記イオン性ポリマーは、式ＶＩｂである。

【化１８】



VIb

式中、

各ｂ＝０または１であり；

各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物であり；

モル比ｑ：ｒ：ｔ＝（９９．９９～０．１）：（０～９９．８９）：（０．０１～３０）であり；

Ｒ^{1}、Ｒ^{2}、およびＲ^{3}は、それぞれ独立して水素または$C_{1\sim4}$アルキルであり；

Ｇは、単結合または$C_{1\sim30}$ヒドロカルビル基であり；

ｔの各例について、ｃ＝０～５であり、ｄ＝０～５であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５であり、この場合ｃ中に存在するｑおよびｒはｑおよびｒのその他の値から独立している。

【００６２】
イオン性ポリマーＶＩｂにおいて、ｑ、ｒ、およびｔの値は、以下でさらに詳述するように、前記ポリマーの全長および加水分解度、ならびに前記ポリマーを形成するのに用いられたモノマーの比に応じて変動する。ある実施形態では、モル比ｑ：ｒ：ｔ＝（９９．９～０．１）：（０～９９．８９）：（０．０１～３０）である。特定の実施形態では、モル比ｑ：ｒ：ｔ＝（９０～１０）：（０～８９）：（１～３０）、またはｑ：ｒ：ｔ＝（９０～１０）：（０～５０）：（１～２０）であり；より具体的には、ｑ：ｒ：ｔ＝（８０～２０）：（０～７５）：（５～１０）であり；さらにより具体的にはｑ：ｒ：ｔ＝（７０～３０）：（０～６０）：（１０～１０）である。さらに別の実施形態では、ｑ：ｒ：ｔ＝（９９．８～０．１）：（０．１～９９．８）：（０．１～３０）、または（９８～１０）：（１～８９）：（１～２０）であり；より具体的には、ｑ：ｒ：ｔ＝（８０～２０）：（５～７５）：（５～２０）であり；さらにより具体的には、ｑ：ｒ：ｔ＝（７０～３０）：（１０～６０）：（１０～２０）である。ポリマーＶＩａの重量平均分子量は、最大３，０００，０００ｇ／ｍｏｌであり得る。ある実施形態では、前記重量平均分子量は、２５０～３，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、具体的には２５０～２，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、より具体的には２５０～１，０００，０００ｇ／ｍｏｌであり、より具体的には２５０～９５０，０００ｇ／ｍｏｌである。ポリマーＶＩａの重量平均分子量は、６５，０００～３，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または２５０，０００～３，０００，０００ｇ／ｍｏｌであることも可能である。

【００６３】
前記ポリマーＶＩｂにおけるｑ＋ｒ＋ｔ骨格単位の総数（すべてのｑ＋ｒ＋ｔ）は、３～３０，０００、具体的には６～５，０００、９～１，０００、１２～５００、または１５～１００であり得る。ある実施形態では、ｑ＋ｒ＋ｔ＝３～５０、具体的には３～４０、３～３０、３～２０、３～１０、または３～５である。別の実施形態では、ｑ＋ｒ＋ｔ＝５０～５，０００、具体的には１００～１，０００、さらにより具体的には１００～５００である。ポリマーＶＩｂの重量平均分子量は、最大３，０００，０００ｇ／ｍｏｌであり得る。ある実施形態では、前記重量平均分子量は、２５０～３，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、具体的には２５０～２，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、より具体的には２５０～１，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、より具体的には２５０～９５０，０００ｇ／ｍｏｌである。ポリマーＶＩｂの重量平均分子量は、６５，０００～３，０００，０００ｇ／ｍｏｌ、または２５０，０００～３，０００，０００ｇ／ｍｏｌであることも可能である。

【００６４】
前述のイオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、およびＶＩｃのいずれかは、そのポリマー骨格において追加の繰り返し単位を含むことができる。追加の繰り返し単位の１つの種類は、ブタジエンの１，４－型重合に起因し、これにより不飽和Ｃ４単位をその骨格中に取り込む。

【００６５】
Ｘが水素である式Ｉのカルボン酸型ポリマーおよび式ＶＩ（上記のようにイオン性ポリマーＶＩａ、ＶＩｂ、およびＶＩｃを含む）のカルボン酸型ポリマーは、メタノール、エタノール、またはイソプロピルアルコールのようなＣ$_{1\sim4}$アルコールに実質的に可溶性であり、水に実質的に不溶性となることがある。しかしながら、Ｘが金属イオンまたは有機アンモニウムカウンターイオンである、中和されたイオン性ポリマーＩおよび中和された式ＶＩのイオン性ポリマーは、水溶性であり得、または水溶性部分を有し得る。イオン性ポリマーＶＩａにおけるコモノマーに応じて、前記中和されたイオン性ポリマーＶＩａは、水溶性であり得、または水溶性部分を有し得る。前記カルボン酸型ポリマーは、その酸基の中和またはそのラクトン基のけん化により、例えばアルカリ材料との反応により、対応する中和イオン性ポリマーに変換することができる。一般的には、中和の程度が大きいほど、水溶性は大きくなる。ある実施形態では、少なくとも１０モル％、具体的には少なくとも２０モル％、少なくとも３０モル％、少なくとも４０モル％、少なくとも５０モル％、少なくとも６０モル％、少なくとも７０モル％、少なくとも８０モル％、またはも

っとも具体的には少なくとも９０モル％の酸／ラクトン基が中和／けん化される。ある実施形態では、実質的に１００モル％の酸／ラクトン基が中和／けん化される。

【００６６】

イオン性ポリマーＩおよびＶＩ（ＶＩａおよびＶＩｂを含む）の可溶性部分は、２５０～３，０００，０００ｇ／モル、具体的には２５０～２，０００，０００、２５０～１，０００，０００、または２５０～９００，０００ｇ／モルの重量平均分子量（Ｍｗ）を有することができる。

【００６７】

イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、およびＶＩｂは、イオン性ポリマーＩまたはイオン性ポリマーＶＩの１グラム当たり少なくとも０．０１グラムの水、それぞれ具体的には、流体がＤＩ水である場合、イオン性ポリマー１グラム当たり０．１～１０００、具体的には０．５～５００、１～２５０または１～１００グラムの流体の吸収性を有することができる。吸水性は、１平方インチ当たり（ｐｓｉ）３ポンドの負荷下で測定することができる。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、およびＶＩｂは、イオン性ポリマーＩまたはイオン性ポリマーＶＩの１グラム当たり少なくとも０．１～５００グラムの食塩水（０．９％ＮａＣｌ水溶液）、具体的にはイオン性ポリマー１グラム当たり０．２５～２５０、または０．５～１００もしくは１～５０グラムの流体の吸収を有することができる。

【００６８】

Ｉ、ＶＩ、ＶＩａ、およびＶＩｂの架橋イオン性ポリマーは、負荷下でのイオン性ポリマー１グラム当たり少なくとも０．１グラムの水、具体的にはそれぞれイオン性ポリマーＩまたはイオン性ポリマーＶＩの１グラム当たり０．１～１００、具体的には０．５～５０、または１～３０グラムの流体の吸収性を有することができる。吸水性は、１平方インチ当たり（ｐｓｉ）３ポンドの負荷下で測定することができる。

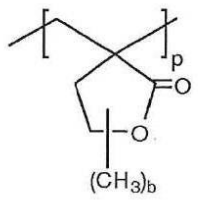
【００６９】

イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、およびＶＩｂは、少なくとも１０重量％、２０重量％、３０重量％、４０重量％、５０重量％、６０重量％、７０重量％、８０重量％、または９０重量％、具体的には１０～９０重量％、１０～８０重量％、１０～７０重量％、１０～６０重量％、１０～５０重量％、１０～４０重量％、または１０～３０重量％の水溶性を有することができる。

【００７０】

ある実施形態では、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａおよびＶＩｂは、ASTM D3418に従って、５０％の湿度で測定された場合、－２０～２２０℃のガラス転移温度（Ｔｇ）を有することができる。別の実施形態では、前記モノマーおよびモノマーの比は、ASTM D3418に従って、５０％の湿度で測定された場合、５０℃より高い、１００℃より高い、１２０℃より高い、１５０℃より高い、または２００℃より高いＴｇ；および３５０℃未満、３００℃未満、２５０℃未満または２２０℃未満のＴｇを有するイオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、およびＶＩｂを与えるように選択される。別の実施形態では、単位ｓが存在する、またはその骨格に他の単位（例えば、ブタジエンの１，４－付加に起因する単位）がある場合、前記イオン性ポリマーＶＩ、ＶＩａ、およびＶＩｂは、ASTM D3418に従って、５０％の湿度で測定された場合、５０℃未満のＴｇを有することができる。イオン性ポリマーのＴｇは、乾燥させた後、例えば５０℃で一定の重量まで乾燥させた後に測定される。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、およびＶＩｂは、対応するポリマーラクトンの開環により得ることができる。とくに、イオン性ポリマーＩは、対応するポリ（ラクトン）ＩＩの開環により生成することができる。

【化１９】



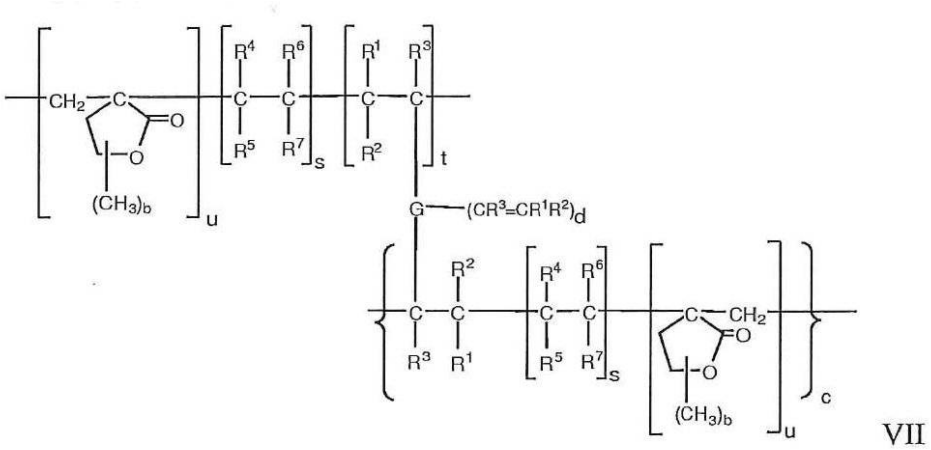
II

式中、式Ｉにおいて記載されるように、各ｂ＝０または１であり、ｐ＝ｍ＋ｎである。

【００７１】

イオン性ポリマーＶＩは、対応するポリマーラクトンの開環により得ることができる。とくに、イオン性ポリマーＶＩは、対応するポリ（ラクトン）ＶＩＩの開環により生成することができる。

【化２０】



VII

式中、

各ｂ＝０または１であり；

各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物であり；

モル比ｕ：ｓ：ｔ＝（９９．９９～２）：（０～９８）：（０～３０）であり、この場合ｓ＋ｔ＝少なくとも１であり；

R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立して水素または$C_{1\sim4}$アルキルであり；

Ｇは、単結合または$C_{1\sim30}$ヒドロカルビル基であり；

R^4、R^5、R^6、およびR^7は、それぞれ独立して水素、$C_{1\sim4}$アルキルまたはＦであり、この場合R^4、R^5、R^6およびR^7の少なくとも１つおよび２つ以下はＦであり、Ｆは各例において同じまたは異なり；

ｔがゼロでない場合、ｃ＝１～５であり、ｄ＝０～４であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５である。

【００７２】

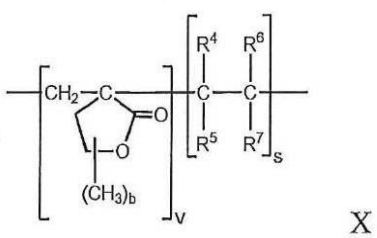
重ねて、式ＶＩＩのイオン性ポリマーにおいて、ｕ、ｓ、およびｔは、その単位のそれぞれのモル比を規定するのに用いられることが理解され、前記ポリマーの構造または前記ポリマーにおける単位の分布を示すことを意図していない。よって、ｕ、ｓ、およびｔ単位のそれぞれは、ランダムにもしくは非ランダムに配置されることがあり、またはいくつかの単位はランダムに配置され、いくつかは非ランダムに（例えば、ブロックで）配置されることがある。加えて、ｕ、ｓ、およびｔの値は、各架橋ポリマーフラグメントについ

て独立して変動し得る、すなわち、ＶＩＩの主なポリマーフラグメントにおけるｕ、ｓ、およびｔの値は、Ｇに架橋された鎖のｃにおけるｕ、ｓ、およびｔの値とは異なり得る。さらに、Ｇに架橋されたポリマーフラグメントのｃは、後述するように架橋モノマーから誘導される単位ｔ（－ＣＲ^{1}Ｒ^{2}－ＣＲ^{3}Ｇ－）をさらに含有することができるが、簡略のため、こうした単位は式ＶＩＩにおいては示されていない。

【００７３】

イオン性ポリマーＶＩａは、もちろん、ｔ＝０である場合、上述のような対応するポリマーラクトンＶＩＩの開環により得ることができる。とくに、イオン性ポリマーＶＩａは、対応するポリ（ラクトン）Ｘの開環により生成することができる。

【化２１】



X

式中、

各ｂ＝０または１であり；

各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物であり；

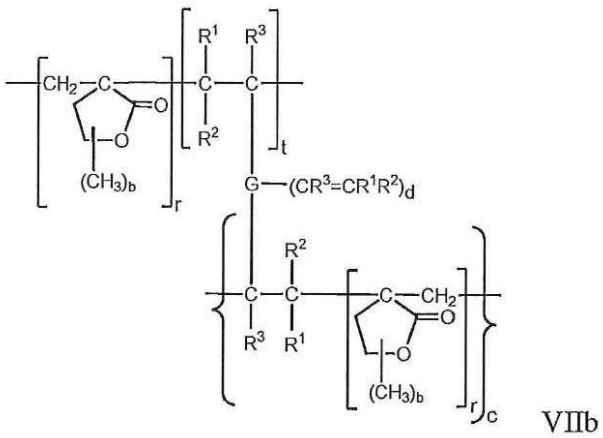
モル比ｖ：ｓ＝（０．１～９９．９）：（０．１～９９．９）であり；

Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}、およびＲ^{7}は、それぞれ独立して水素、Ｃ$_{1～4}$アルキルまたはＦであり、この場合Ｆはある特性を前記ポリマーＶＩａに付与する官能基であり、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}、Ｒ^{6}およびＲ^{7}の少なくとも１つおよび２つ以下はＦであり、Ｆは各例において同じまたは異なる。

【００７４】

同様に、イオン性ポリマーＶＩｂは、ｓ＝０である場合、上述のような対応するポリマーラクトンＶＩＩの開環により得ることができる。とくに、イオン性ポリマーＶＩｂは、対応するポリ（ラクトン）ＶＩＩｂの開環により生成することができる。

【化２２】



VIIb

式中、

各ｂ＝０または１であり；

各Ｘは、独立して水素、電荷ｚの１／ｚの金属イオン、プロトン化窒素塩基、または四置換有機アンモニウム化合物であり；

モル比ｑ：ｒ：ｔ＝（９９．９９～０．１）：（０～９９．８９）：（０．０１～３０）であり；

R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立して水素または$C_{1～4}$アルキルであり；

Ｇは、単結合または$C_{1～30}$ヒドロカルビル基であり；

ｔの各例について、ｃ＝０～５であり、ｄ＝０～５であるが、ただしｃ＋ｄ＝１～５であり、この場合ｃ中に存在するｑおよびｒはｑおよびｒのその他の値から独立している。

【００７５】

式ＩＩおよび式ＶＩＩ（式ＶＩＩａおよびＶＩＩｂを含む）のポリ（ラクトン）の開環は、けん化のようなプロセスにより達成することができる。けん化後、イオン性ポリマーＩおよびＶＩにおけるＸは、けん化に用いられる塩基のカウンターイオン、例えば、ＫＯＨが塩基として用いられる場合K^+、またはＮａＯＨの場合Na^+である。既知の沈殿および塩交換プロセスを用い、イオン性ポリマーＩおよびイオン性ポリマーＶＩの合成したままの塩から各種塩または酸形態を得ることができる。

【００７６】

ポリ（ラクトン）ＩＩおよびＶＩＩ（ＶＩＩａおよびＶＩＩｂを含む）は、ＩＡ、ＩＩＡ、ＩＩＩＡ、ＩＶＡ、ＶＡ、ＩＩＢ、ＩＶＢ、ＶＩＩＢ、ＶＩＩＩＢ族、もしくは前述の族の少なくとも１つを含む組み合わせの金属イオンの酸化物または水酸化物、またはテトラ（$C_{1～12}$アルキル）アンモニウム塩、のような塩基を用いてけん化することができる。水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、カリウムｔ－ブトキシド、水酸化カリウム、などの強塩基を用い、対応するポリマー塩を得ることができる。前述の塩基の少なくとも１つを含む組み合わせを用いることができる。水酸化ナトリウム、カリウムｔ－ブトキシド、および水酸化カリウムを具体的に挙げることができる。水酸化アンモニウムを用いることもできる。いくつかの場合、テトラ有機アンモニウム化合物の塩、例えばテトラ（$C_{1～12}$アルキル）アンモニウム化合物のハロゲン化物塩を用いることができる。

【００７７】

けん化中、塩基性条件は、副反応を最小化するため、適当な撹拌および限定的な、化学量論的に同等の、または過剰の塩基を用いて、反応におけるすべての時間、すべての場所で維持され得る。高レベルの加水分解を得るため、理論的な量に対して約５～２００％過剰な塩基を用い、副反応が所望のすべてのエステル基の反応に要する量を超える量の塩基を消費するのを防止することができる。一方で、高濃度の塩基も望ましくない副反応を促進し得るので、過剰に高濃度の塩基を回避することも好ましい。ある実施形態では、前記塩基のモル含有量は、前記ポリマーにおけるモノマー単位ｕの数の５倍以下、より具体的には前記ポリマーにおけるモノマー単位ｕの数の１倍未満である。

【００７８】

けん化中の温度は、反応物質および反応時間のような他の条件に応じて、広く変動してもよく、例えば、３５～２００℃、５５～１８０℃、または８０～１４０℃であってもよい。

【００７９】

けん化中に存在する水の量は広く変動してもよく、他の条件のいずれかの特定の組み合わせで用いるのに最適なレベルは日常的な実験により決まり得る。溶媒が、けん化中に存在してもよい。塩化メチレンのような揮発性溶媒が存在する場合、けん化工程のけん化領域に入ったほぼ直後にラクトンから任意の溶媒を効果的に除去するのに十分に高い温度および十分に低い圧力を選択することができる。溶媒が塩化メチレンまたはテトラヒドロフランである場合、大気圧で十分である。

【００８０】

けん化反応を所望の度合いまで、例えば実質的に完了まで進めるのに十分な反応時間が提供される。他の条件（例えば、けん化試薬の強度、反応物質の濃度、温度、ポリ（ラクトン）の粒径、ポリ（ラクトン）の化学構造、など）の適当な選択によって、反応は、例

えば４時間以下で完了させることができる。

【００８１】

けん化中、操作は、バッチ、半連続または連続であってもよく、反応物質の添加の速度は、広く変動してもよい。添加の最適速度は、日常的な実験により決まり得る。速すぎる速度は、例えば、固体粒子の望ましくない凝集、任意の溶媒が蒸発することによる過剰な発泡、温度制御の難しさ、または反応物質の過剰な蓄積を引き起こし得る。遅すぎる速度は、所定の生成速度について過剰な反応体積をもたらすことがあり、すべての反応物質が加えられた後の反応の完了に使える時間が少なすぎる場合、不完全な反応を引き起こし得る。けん化は、前記ラクトンポリマーおよび塩基をけん化工程の反応領域に同時に加えることにより行うことができる。バッチプロセスが用いられる場合、反応を通して所望の過剰な塩基を維持するため、前記ラクトンを加え始める前にいくらかの塩基を加えることができる。前記ラクトンは、溶媒の有無にかかわらず、けん化領域に直接加えることができる。

【００８２】

多数の方法を用い、けん化から得られる反応混合物からイオン性ポリマーＩおよびＶＩを回収することができる。要求されない限り、イオン性ポリマーを、長時間の過剰な高温のような、脱重合を引き起こす条件にさらすべきではない。したがって、ｐＨは、６～９．５、または８～９、９．５より高く、または１０．０より高く維持してもよい。生成物は、その意図される用途に応じて、溶液、スラリー、ゲル、湿潤ケーキ、または乾燥固体として回収してもよい。生成物が乾燥している場合、分解および／または過剰な架橋を防止するために、高温への過剰な曝露は避けるべきである。ある実施形態では、前記けん化ポリマーは、ろ過し、一定の重量に達するまで室温、真空下で乾燥させることにより分離される。別の実施形態では、前記けん化ポリマーは、９．０未満のｐＨ、例えばｐＨ５．７～９．０まで中和された後、分離され、例えば室温真空下で一定の重量まで、乾燥される。

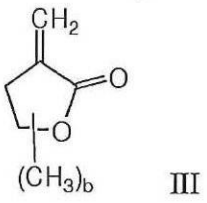
【００８３】

イオン性ポリマーＩおよびＶＩ（ＶＩａおよびＶＩｂを含む）は、理論の５０％より大きい、理論の７５％より大きい、理論の８０％より大きい、理論の８５％より大きい、理論の９０％より大きい、または理論の９３％より大きい、理論の最大１００％の収率で得ることができる。

【００８４】

前記ポリ（ラクトン）ＩＩは、対応するラクトンの重合により得ることができる。例えば、ポリ（ラクトン）ＩＩは、対応するエチレン性不飽和ラクトンＩＩＩの重合により得ることができる。

【化２３】



III

式中、各ｂ＝０または１である。

【００８５】

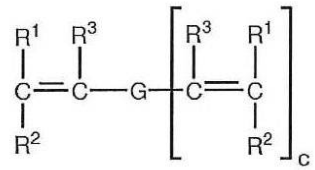
前記ポリ（ラクトン）ＶＩＩ、ＶＩＩａ、およびＶＩＩｂは、前記エチレン性不飽和ラクトンＩＩＩ、存在する場合、任意の追加のコモノマー、および架橋モノマー、の共重合により得ることができる。前記架橋モノマーは、少なくとも２つの重合可能なエチレン性不飽和基を有するモノマーである。その基は、前記モノマーが重合すると、前記架橋コモノマーが第１のエチレン性不飽和基によって第１のポリマー骨格中に、第２のエチレン性

不飽和基によって第２のポリマー骨格中に取り込まれるように、反応することができる。

【００８６】

例えば、ポリ（ラクトン）ＶＩＩおよびＶＩＩｂは、前記ラクトンモノマーＩＩＩと、少なくとも１つの追加モノマー、例えば式ＶＩＩＩの架橋モノマーとの重合により得ることができる。

【化２４】



VIII

【００８７】

式ＶＩＩＩにおいて、R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ独立して水素または$C_{1\sim4}$アルキルである。ある実施形態では、R^1およびR^2は、水素であり、R^3は、$C_{1\sim4}$アルキル、具体的にはメチルである。別の実施形態では、R^1、R^2、およびR^3は、それぞれ水素である。

【００８８】

式ＶＩＩＩにおけるＧ基は、式ＶＩにおけるものと同じであり、ｃ＝１～５、具体的には１～４、さらにより具体的には１～３である。とくに、式ＶＩａにおけるＧは、単結合または価数ｃを有する$C_{1\sim30}$ヒドロカルビル基、例えば０～６個のオキシカルボニル基、０～６個のアミノカルボニル基、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換された$C_{1\sim12}$アルキル、０～６個のオキシカルボニル基、０～６個のアミノカルボニル基、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換された$C_{2\sim12}$アルケニル、０～６個のオキシカルボニル基、０～６個のアミノカルボニル基、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換された$C_{2\sim12}$アルキニル、０～４個のオキシカルボニル基、０～４個のアミノカルボニル基、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換された$C_{3\sim8}$シクロアルキル、０～４個のオキシカルボニル基、０～４個のアミノカルボニル基、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換された$C_{3\sim8}$ヘテロシクロアルキル、０～６個のオキシカルボニル基、０～６個のアミノカルボニル基、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換された$C_{6\sim12}$アリール、０～４個のオキシカルボニル基、０～４個のアミノカルボニル基、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換された$C_{4\sim12}$ヘテロアリール、０～６個のオキシカルボニル基、０～６個のアミノカルボニル基、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせで置換された、ｅ＝１～１６である$C_{2\sim24}$（$C_{1\sim4}$アルキルオキシ）ｅ（$C_{1\sim4}$アルキル）基であり得る。

【００８９】

式ＶＩＩＩの例となる架橋モノマーとしては、Ｎ，Ｎ’－（$C_{1\sim12}$アルキル）ビスアクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－（$C_{1\sim12}$アルキル）ビスメタクリルアミド、$C_{1\sim12}$ポリオールのジ－、トリ－、テトラ－、ペンタ－、またはヘキサ（メタ）アクリルエステル、$C_{1\sim24}$アルキレンオキシドポリオールのジ－、トリ－、テトラ－、ペンタ－、またはヘキサ（メタ）アクリルエステル、２～６個の末端不飽和を有するモノ－、ジ－、トリ－、テトラ－、または高級カルボン酸のモノ－、ジ－、トリ－、テトラ－、または高級ポリエステル、ジ－、トリ－、テトラ－、ペンタ－、またはヘキサ（メタ）アリル（$C_{1\sim12}$アルカン）、ならびにジ－、トリ－、およびテトラビニル置換$C_{6\sim12}$アリール化合物が挙げられる。異なるエチレン性不飽和基の組み合わせ、例えばアリル基および（メタ）アクリロイル基の組み合わせを用いることができる。

【００９０】

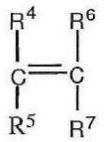
架橋モノマーＶＩＩＩの具体例としては、Ｎ，Ｎ－メチレンビスアクリルアミド、Ｎ，

Ｎ’－メチレンビスメタクリルアミド、１，２－、１，３－、および１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピ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、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、ポリエチレンオキシドグリコールジアクリレート、ポリエチレンオキシドグリコールジメタクリレート、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、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、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、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、１，２－および１，３－プロパンジオールジアクリレート、１，２－および１，３－プロパンジオールジメタクリレート、１，２－、１，３－、１，４－、１，５－および１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、１，２－、１，３－、１，４－、１，５－および１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、１，２－および１，３－シクロヘキサンジオールジアクリレート、１，２－および１，３－シクロヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、アリル（メタ）アクリレート、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、ジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタン、テトラアリルオキシプロパン、テトラアリルオキシブタン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン、ならびにジビニルエーテルが挙げられる。２つ以上のエチレン性不飽和基、とくにビニルまたはアリル基、を有する当技術分野において公知の他の架橋モノマー、を用いることができる。

【００９１】

別の実施形態では、ポリ（ラクトン）ＶＩＩおよびＶＩＩａは、前記ラクトンモノマーＩＩＩと、官能性を付与する少なくとも１つのコモノマー、例えば式ＸＩのコモノマーとの重合により得ることができる。

【化２５】



XI

式中、

R^4、R^5、R^6、およびR^7は、それぞれ独立して水素、$C_{1\sim4}$アルキルまたは置換基Ｆであり、この場合R^4、R^5、R^6およびR^7の少なくとも１つおよび２つ以下は、式ＶＩに記載されるようにＦであり、Ｆは各例において同じまたは異なる。上述のように、前記置換基Ｆは、ある特性をイオン性ポリマーＶＩに付与する官能基である。モノマーＸＩの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせが挙げられる。

【００９２】

重合における前記モノマーのそれぞれの相対濃度は、ｕ、ｓ、およびｔの所望の値に基

づき選択される。例えば、ｔが０である場合、前記架橋モノマーＶＩＩＩは存在せず、ｓが０である場合、前記官能性モノマーＸＩは存在しない。ある実施形態では、ｔが０である場合、ｕ＋ｓ単位の総数＝２～３０，０００であるが、別の実施形態では、ｕ＋ｓ単位の総数＝２，０００～３０，０００、または２，５５５～３０，０００であり、前記ポリ（ラクトン）ＶＩＩおよびＶＩＩａの重量平均分子量は、２００，０００ｇ／モルより大きい。異なる架橋モノマーＶＩＩＩの組み合わせを用いることができ、異なるモノマーＸＩの組み合わせを用いることができる。

【００９３】

エチレン性不飽和を有する化合物の重合方法は、当技術分野において公知である。モノマーのポリマーへの変換は、温度、希釈度、反応時間、活性触媒のレベル、鎖長分布、溶媒の選択、触媒の選択、および他の変数のような、多数の反応パラメータにより影響され得る。高変換を達成するためのこうした変数の適当な組み合わせの選択は、本開示を考慮して日常的な実験により達成することができる。

【００９４】

許容可能な粘度を維持するため重合中に溶媒を用いることができ、一般的には極性または非極性非プロトン性溶媒、例えば、ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ベンゼン、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジクロロメタンのようなハロゲン化炭化水素、および乳化重合が用いられる場合、水である。前記溶媒は、望ましくない副反応を開始しない限りは、前記ポリマーおよび他の反応物質と混和性であってもよい。用いられる溶媒の量は、広く変動することがあり、その最適量は、日常的な実験により決定され得る。少なすぎる溶媒は、反応混合物の過剰な粘度、緩慢な反応、などをもたらし得る一方、過剰な溶媒は、過剰な反応体積、過剰な溶媒回収費用、および重合中のモノマーのポリマーへの望ましくない低変換をもたらし得る。

【００９５】

重合は、バッチ、半バッチ、または連続であってもよく、例えば、乳化重合を挙げることができる。いずれの場合も、成分の混合および最終反応温度の到達後、モノマーのポリマーへの変換が所望のレベルに達することを可能にするのに十分な時間が提供される。通常、所望のレベルは、最終条件に対応する平衡転化率に近い。平衡に達する時間は、温度、粘度、および触媒レベルのような条件で変動する。最適反応時間は、条件の任意の特定の組み合わせについて日常的な実験により決定され得る。満足な結果は、大気圧で得られるが、より高いまたはより低い圧力を用いることができる。乳化重合は、水中のポリマー（例えば、水中のポリマー粒子）を与えることができ、有機溶媒を用いることなく、そして所望に応じて分離および回収工程を省略することができるプロセスにおいて、高分子量ポリマーを与えることができる。

【００９６】

乳化重合が用いられる場合、アニオン性、非イオン性、またはカチオン性界面活性剤、具体的にはアニオン性または非イオン性界面活性剤が含まれていてもよい。代表的な界面活性剤としては、これらに限定されないが、スルホン酸アルキル、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ソルビタン脂肪酸エステル、エトキシ化ソルビタン脂肪酸エステル、長鎖脂肪酸またはアルコールのエチレンオキシドおよび／もしくはプロピレンオキシド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキシドおよび／もしくはプロピレンオキシド付加物、混合エチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックポリマー、脂肪酸およびポリ（エチレンオキシド）のポリエステル誘導体をベースとするジブロックおよびトリブロックポリマー、ポリ（エチレンオキシド）およびポリ（プロピレンオキシド）をベースとするジブロックおよびトリブロックポリマー、ポリイソブチレン無水コハク酸およびポリ（エチレンオキシド）をベースとするジブロックおよびトリブロックポリマー、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせが挙げられる。具体的な界面活性剤としては、モノオレイン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、ならびにＢＡＳＦによりＰｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）の商標で販売される界面活性剤およびＵｎｉｑｅｍａに

よりＡｔｌａｓ（登録商標）およびＡｒｌａｃｅｌ（登録商標）の商標で販売される界面活性剤が挙げられる。アクリル酸および当業者に公知の他のもののような、官能性コモノマーを用い、前記エマルションを安定化させる、または使用可能にすることができる。

【００９７】

前記鎖長は、当業者に公知の各種手段により、例えば、平均鎖長は存在する重合開始剤の量の増加につれて減少する傾向があるので、重合中に系内に存在する重合開始剤のレベルの制御により、制御することができる。前記重合開始剤は、例えば、アゾ化合物、無機過酸化物、または有機過酸化物であってもよい。代表的な重合開始剤としては、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、過硫酸アンモニウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化ジクミル、過酸化ジ－ｔｅｒｔ－ブチル、および当業者に公知の他のものが挙げられる。前記重合開始剤は、単独でまたは前述の少なくとも１つを含む組み合わせで用いることができる。前記重合開始剤は、前記エチレン性不飽和モノマーの総重量に対して、０．００１～１０重量％、具体的には０．００１～５重量％、または０．０１～１．０重量％の量で用いることができる。

【００９８】

加えて、紫外線（ＵＶ）重合を、任意に光開始剤と併せて、用いることができる。光開始剤の具体例としては、これらに限定されないが、ベンゾフェノンおよび置換ベンゾフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、イソ－４５プロピルチオキサントンのようなチオキサントン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－（４－モルホリノフェニル）ブタン－１－オン、ベンジルジメチルケタール、ビス（２，６－ジメチルベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、２－メチル－１－［４－（メト－５－イルチオ）フェニル］－２－モルホリノプロパン－１－オン、２，２－ジメトキシル、２－ジフェニルエタン－１－オンまたは５，７－ジヨード－３－ブトキシ－６－フルオロン、ジフェニルヨードニウムフルオリドならびにヘキサフルオロリン酸トリフェニルスルホニウムを挙げることができる。前述の少なくとも１つを含む組み合わせを用いることができる。好ましい光開始剤は、CRIVELLO,J.V.らのVOLUME III:Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolymerization,2nd Edition, BRADLEY,G.編,London,UK:John Wiley and Sons Ltd, 40 1998,287－294頁において開示される。

【００９９】

また、前記ポリマー鎖長は、連鎖移動剤を加えることにより制御することができる。代表的な連鎖移動剤としては、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、ブチルアルコール、グリセロール、もしくはポリエチレングリコールのようなアルコール、アルキルチオール、チオウレア、亜硫酸塩、もしくは二硫化物のような硫黄化合物、ギ酸もしくはリンゴ酸のようなカルボン酸、もしくはそれらの塩、または次亜リン酸ナトリウムもしくはギ酸ナトリウムのような亜リン酸塩が挙げられる。前述の少なくとも１つを含む組み合わせを用いることができる。“Polymer Handbook,” J.BrandrupおよびE.H.Immergut編,3rd edition,John Wiley&Sons,New York(1989)中のBergerらの“Transfer Constants to Monomer,Polymer,Catalyst,Solvent,and Additive in Free Radical Polymerization,”Section II,81-151頁、およびGeorge Odian,Principles of Polymerization,second edition,John Wiley & Sons、New York(1981)を参照されたい。乳化重合が用いられる場合、前記鎖長は、例えば、界面活性剤濃度、モノマー濃度、開始剤、またはあれば、連鎖移動剤により、制御することができる。

【０１００】

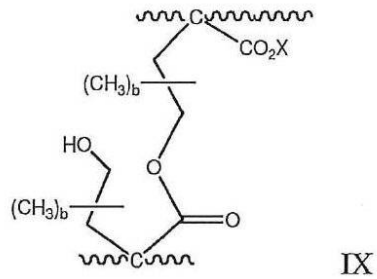
イオン性ポリマーＩおよびＶＩの開環単位のすべてまたは一部を酸と接触させ、閉環させ、前記ポリ（ラクトン）単位を再形成することができることが見出された。例えば、イオン性ポリマーＩを酸と接触させ、前記ポリ（ラクトン）ＩＩのラクトン単位の１～９９モル％、具体的には１０～９０モル％、より具体的には２０～８０モル％を再形成するこ

とができる。例えば、イオン性ポリマーＶＩを酸と接触させ、前記ポリ（ラクトン）ＩＩおよびポリ（ラクトン）ＶＩＩのラクトン単位の１～９９モル％、具体的には１０～９０モル％、より具体的には２０～８０モル％を再形成することができる。前記酸は、例えば、ギ酸、酢酸、もしくはシュウ酸のようなカルボン酸、またはクエン酸もしくはリンゴ酸のような二酸であってもよい。前記酸は、H_2SO_4、ＨＣｌ、ＨＦ、ＨＩ、などのような強酸でもよい。

【０１０１】

上述のように、ｔが１以上である場合、前記イオン性ポリマーＶＩは、当該イオン性ポリマーを製造するのに用いられたモノマーの架橋生成物である。製造中に起こる架橋に加えて、イオン性ポリマーＩおよびＶＩ（ＶＩａ、ＶＩｂ、およびＶＩｃを含む）は、各種メカニズムによりさらに架橋（「後架橋」）することができる。例えば、前記イオン性ポリマーＩおよびＶＩは、高温で分子内架橋、とくに、ＩＸで模式的に示されるように、１つの加水分解ラクトンのヒドロキシル基と、ラクトンのカルボニル基との間の架橋を行うことができる。

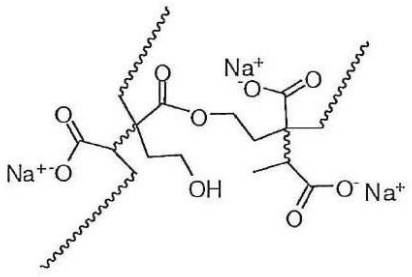
【化２６】



IX

このタイプの架橋は、ポリマー骨格からぶら下がるヒドロキシル基とラクトン基との間で起こる。別の実施形態では、このタイプの架橋は、ラクトンＩＩＩからおよびアクリル酸から誘導される単位を有するポリマーにおいて、Ｘで模式的に示される。

【化２７】



X

架橋は、例えば４０～１２０℃、具体的には４０～１１０℃で行うことができる。架橋は、前記イオン性ポリマーが実質的に分解されない限り、より高温でも行うことができる。架橋はより低温で行うこともできるが、より遅い。前記架橋は、０．０１～１００時間、具体的には０．０２～５０時間、または５分～１時間で起こり、所望の架橋度を与えることができる。いくつかの実施形態では、前記架橋は、Ｆを含有する単位のヒドロキシルおよび／またはカルボキシル基を通じて進行することがある。

【０１０２】

こうした架橋は、前記架橋モノマーが（メタ）アクリレートのようなエステル基を有するイオン性ポリマーＶＩにおいてとくに有用となり得る。この実施形態では、その新しいエステル架橋基は、前記ラクトンの開環から誘導されるヒドロキシル基および／または前記架橋モノマーの任意の加水分解ヒドロキシル基と、前記ラクトンおよび／または前記架

橋モノマーから誘導される任意のカルボキシル基および／または前記（メタ）アクリルモノマーから誘導される任意のカルボキシ基との間に形成することができる。

【０１０３】

あるいは、イオン性ポリマーＩおよびＶＩは、架橋剤により後架橋することができる。前記架橋剤は、前記ポリマー鎖間の分子間共有結合を促進または制限する任意の物質とすることができる。前記架橋剤は、イオン性ポリマーのヒドロキシル、カルボキシル、および／もしくはラクトン基と；存在する場合、Ｆを含有する単位から誘導される官能基と；ならびに／または前記架橋モノマーから誘導される官能基と、反応するモノマーまたはオリゴマーとすることができる。例となる架橋剤としては、ポリイソシアネートオリゴマーを含むポリイソシアネート、各種ジオールおよび高級ポリオール、ジアミンおよび高級アミン、ジ－またはポリマーエポキシド、およびアミノアルコール、少なくとも２つのエチレン性不飽和部位を有する化合物、ならびにジカルボキシルおよび高級カルボン酸およびそれらの$C_{1\sim3}$アルキルエステルおよび酸ハロゲン化物が挙げられる。こうした架橋は、ｑ、ｒ、またはｒ単位において架橋を有することがある架橋イオン性ポリマーを生成する。架橋は、したがって、ｑ単位のヒドロキシルまたはカルボキシル基、ｒ単位のラクトン基、またはｓ単位のＦ基の間に形成することができる。前記架橋は、ポリイソシアネートオリゴマーを含むポリイソシアネート、各種ジオールおよび高級ポリオール、ジアミンおよび高級アミン、ジ－またはポリマーエポキシド、およびアミノアルコール、少なくとも２つのエチレン性不飽和部位を有する化合物、ならびにジカルボキシルおよび高級カルボン酸およびそれらの$C_{1\sim3}$アルキルエステルおよび酸ハロゲン化物、の架橋残基である。

【０１０４】

ポリオールおよびカルボン酸と、ジイソシアネートおよび高級イソシアネートとの反応の条件は、公知であり、イオン性ポリマーＩおよび任意に別のポリオールならびに適切な化学量論のジ－またはポリイソシアネートを接触させ、反応を促進する加熱および／または触媒により反応が引き起こされ得る。ポリウレタンおよびポリイソシアネート化合物を製造するための触媒の非限定的な例としては、ジブチルスズジラウレートのようなスズ触媒、および１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン（ＤＡＢＣＯ（商標）、ＴＥＤ）のような第３級アミン、などが挙げられる。前記反応は、当該反応の終わりに蒸留または抽出により任意に除去することができる、不活性溶媒の存在下で行うことができる。有機ポリイソシアネートの非限定的な例としては、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１，１２－ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン－１，３－ジイソシアネート、シクロヘキサン－１，４－ジイソシアネート、１－イソシアナト－２－イソシアナトメチルシクロペンタン、１－イソシアナト－３－イソシアナトメチル－３，５，５－トリメチル－シクロヘキサン（イソホロンジイソシアネートまたはＩＰＤＩ）、ビス－（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタン、２，４’－ジシクロヘキシル－メタンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシル－メタンジイソシアネート、１，３－ビス－（イソシアナトメチル）－シクロヘキサン、１，４－ビス－（イソシアナトメチル）－シクロヘキサン、ビス－（４－イソシアナト－３－メチル－シクロヘキシル）メタン、α，α，α’，α’－テトラメチル－１，３－キシリレンジイソシアネート、α，α，α’，α’－テトラメチル－１，４－キシリレンジイソシアネート、１－イソシアナト－１－メチル－４（３）－イソシアナトメチルシクロヘキサン、２，４－ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、２，６－ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート、１，３－フェニレンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、２，２’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、または１，５－ジイソシアナトナフタレンが挙げられる。前述の少なくとも１つを含む組み合わせを用いることができる。前記有機ポリイソシアネートは、ポリイソシアネート付加物の形態とすることもできる。前記ポリイソ

シアネート付加物としては、イソシアヌレート、ウレトジオン、ビウレット、ウレタン、アロファネート、カルボジイミドおよび／またはオキサジアジントリオン基を含有するものが挙げられる。外部耐久性を要する屋外用途のためのコーティングおよび接着剤において用いられるポリイソシアネート架橋剤の例としては、ビス（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタン、１，６－ヘキサンジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体、１，６－ヘキサンジイソシアネートのビウレット、および１，６－ヘキサンジイソシアネートのウレトジオンがある。ポリイソシアネートの具体例としては、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、トリメチロールプロパンとトルエンジイソシアネートとの反応生成物、およびトルエンジイソシアネートのイソシアヌレート三量体が挙げられる。

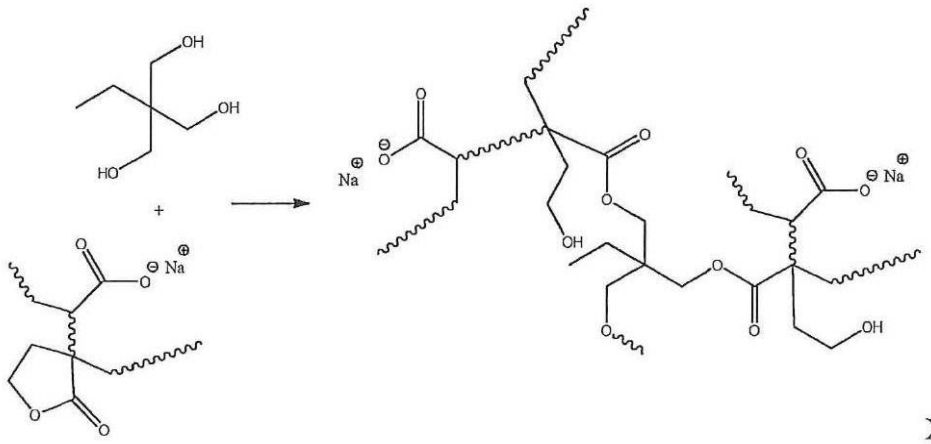
【０１０５】

ジオールまたは高級ポリオールが用いられる場合、前記イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、およびＶＩｂは、例えばイオン交換により、酸／ラクトン形態へ変換した後、前記ジオールまたは高級ポリオールと接触させ、前記イオン性ポリマーを当該イオン性ポリマーのラクトン基で架橋することができる。こうしたエステル化およびトランスエステル化反応の条件は公知である。ポリオールの非限定的な例としては、１，２－エタンジオール（エチレングリコール）、１，２－プロパンジオール（プロピレングリコール）、１，３－プロパンジオール、２，２－ジメチル－１，３－プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、３－メルカプトプロパン－１，２－ジオール（チオグリセロール）、ジチオスレイトール、１，２－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、２－エチル－１，３－ヘキサンジオール、シクロヘキサン－１，２－ジオール、シクロヘキサン－１，４－ジオール、１，４－ジメチロールシクロヘキサン、１，４－ジオキサン－２，３－ジオール、３－ブテン－１，２－ジオール、４－ブテンジオール、２，３－ジブロモブテン－１，４－ジオール、１，８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、ベンゼン－１，２－ジオール（カテコール）、３－クロロカテコール、インダン－１，２－ジオール、酒石酸、および２，３－ジヒドロキシイソ吉草酸、ジエチレングリコール（ＤＥＧ）、メチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、キシレングリコール、１，３－ベンゼンジオール（レゾルシノール）、１，４－ベンゼンジオール（ヒドロキノン）、ｏ－、ｍ－、またはｐ－ベンゼンジメタノール、ｏ－、ｍ－、またはｐ－グリコールフタレート、ｏ－、ｍ－、またはｐ－ビス－１，２－エチレングリコールフタレート、ｏ－、ｍ－、またはｐ－ビス－１，２－プロピレングリコールフタレート、ｏ－、ｍ－、またはｐ－ビス－１，３－プロピレングリコールフタレート、二量体脂肪酸の水素化により調製されるジオール、水素化ビスフェノールＡ、水素化ビスフェノールＦ、プロポキシ化ビスフェノールＡ、イソソルビド、２－ブチン－１，４－ジオール、３－ヘキシン－３，５－ジオール（SURFYNOL（登録商標）82、米国ペンシルバニア州アレンタウンのAir Productsから市販）および米国ペンシルバニア州アレンタウンのAir ProductsよりSURFYNOL（登録商標）のブランド名で販売される他のアルキン系ポリオール製品が挙げられる。ポリエーテル、ポリエステルジオールまたはポリオール、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコールのようなポリアルキレンエーテル、Dowから商品名VORANOLで市販されるオリゴマーエーテルおよびポリマーエーテル、などを用いることができる。

【０１０６】

架橋剤（１，１，１－トリメチロールプロパン）を用いた、側鎖ラクトン基を有するけん化イオン性ポリマーフラグメントの架橋の非限定的な例は、ＸＩＩで模式的に示される。

【化２８】



XII

ＸＩＩにおいて理解されるように、前記架橋剤の第１のヒドロキシル基が、ラクトンのカルボニル基と反応し、一方、前記架橋剤の第２のヒドロキシル基が、別のラクトンの別のカルボニル基と反応し、その２つのポリマーフラグメントを架橋する。

【０１０７】

ジアミンまたは高級アミンが用いられる場合、金属中和イオン性ポリマーは、例えば強酸樹脂とのイオン交換により、まずその酸形態に変換された後、ジアミンまたは高級アミンと接触させられ、イオン性ポリマーをイオン性ポリマーのカルボキシル基で架橋し、当技術分野において公知のアミド化方法により副生成物として水を形成し得る。ポリアミン架橋剤の非限定的な例としては、第１級もしくは第２級ジアミンまたはポリアミンが挙げられ、ここで、その窒素原子に結合した基は、飽和もしくは不飽和、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香族置換脂肪族、脂肪族置換芳香族、または複素環式であってもよい。脂肪族および脂環式ジアミンの非限定的な例としては、１，２－エチレンジアミン、１，２－プロピレンジアミン、１，８－オクタンジアミン、イソホロンジアミン、またはプロパン－２，２－シクロヘキシルアミンが挙げられる。芳香族ジアミンの非限定的な例としては、フェニレンジアミンおよびトルエンジアミン、例えばｏ－フェニレンジアミンおよびｐ－トルエンジアミンが挙げられる。代表的な市販のポリアミンとしては、米国テキサス州ヒューストンのHuntsman Corp.から表示名JEFFAMINEで市販のものが挙げられる。架橋に有用な代表的なジアミンおよびポリアミン（例えば、トリー、テトラー、およびペンタミン）としては、例えば、JEFFAMINE D-230（分子量２３０）、JEFFAMINE D-400（分子量４００）、およびJEFFAMINE D-2000（分子量２０００）、JEFFAMINE XTJ-510（D-4000）（分子量４０００）、JEFFAMINE XTJ-50（ED-600）（分子量６００）、およびJEFFAMINE XTJ-501（ED900）（分子量９００）が挙げられる。別の実施形態では、前記ポリマーの２つのラクトン基と反応させ、ジアミド架橋ポリマーを形成するのにジアミンが用いられる。

【０１０８】

さらに別の実施形態では、イオン性ポリマーを架橋するのにアミノアルコールを用いることができる。例となるアミノアルコールとしては、飽和または不飽和、脂肪族、脂環式、芳香族、芳香族置換脂肪族、脂肪族置換芳香族、または複素環式Ｃ１～１８基により結合された、第１級または第２級アミノ基および第１級または第２級ヒドロキシル基が挙げられる。

【０１０９】

前記イオン性ポリマーを架橋するのにジカルボンまたは高級カルボン酸（またはその酸ハロゲン化物もしくは$C_{1\sim3}$アルキルエステル）が用いられる場合、前記イオン性ポリマーは、前記ジカルボキシルまたは高級カルボン酸（またはその$C_{1\sim3}$アルキルエステルもしくはそのカルボン酸ハロゲン化物）と接触させ、そのヒドロキシル基で反応させ、

副生成物として水、$C_{1\sim3}$アルコール、またはハロゲン化水素を形成することができる。こうしたエステル化、トランス－エステル化、または求核付加の条件は公知である。例となるジカルボン酸としては、$C_{4\sim32}$直鎖もしくは分岐の飽和もしくは不飽和脂肪族ジカルボン酸、$C_{8\sim20}$芳香族ジカルボン酸、ポリエーテルジカルボン酸、ジメチルテレフタレート、など、ならびに対応する$C_{1\sim3}$アルキルエステルおよびカルボン酸ハロゲン化物、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせが挙げられる。例となる脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ブラシル酸、α，β－ジエチルコハク酸、α－ブチル－α－エチルグルタル酸、など、ならびに対応する$C_{1\sim3}$アルキルエステルおよびカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。例となる芳香族ジカルボン酸としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、など、ならびに対応する$C_{1\sim3}$アルキルエステルおよびカルボン酸ハロゲン化物が挙げられる。例となるポリエーテルジカルボン酸としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール、などのポリアルキレンエーテル、ならびに対応する$C_{1\sim3}$アルキルエステルおよびカルボン酸ハロゲン化物を挙げることができる。

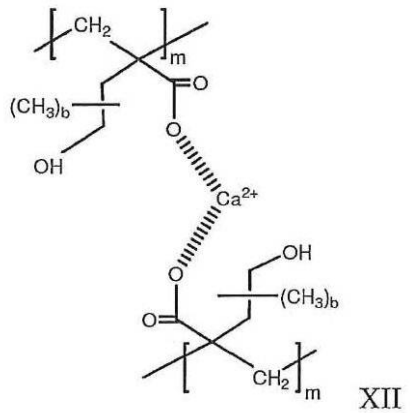
【０１１０】

前記Ｆ基が不飽和部位を含む場合、少なくとも２つのエチレン性不飽和部位を有する化合物を、式ＩＩＩの化合物、前記架橋モノマーを含む、架橋に用いることができる。架橋の条件としては上述のように重合に用いられるものが挙げられる。

【０１１１】

あるいは、後架橋は、例えば、Ca^{2+}のような、二価または三価金属のような多価金属を含む塩基の使用により与えることができる。よって、前記塩基が$Ca(OH)_2$である場合、前記架橋ポリマーは、式ＸＩＩにおいて示されるような、多価架橋単位を含み得る。

【化２９】



XII

前記多価金属は、元素周期表のＩＡ、ＩＩＡ、ＩＩＩＡ、ＩＶＡ、ＶＡ、ＩＩＢ、ＩＶＢ、ＶＩＩＢ、およびＶＩＩＩＢ族のものであり得る。具体的な金属としては、アルカリ土類金属が挙げられる。別の実施形態では、前記多価金属は、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｃｓ、Ｒｂ、Ａｌ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｚｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｍｎ、Ｆｅおよび／またはＣｅ、さらにより具体的にはＣａ、および／またはＺｎのイオンである。前記金属イオンの最大含有量は、ｍ／ｚであり、式中、ｚは、金属の価数である。いくつかの実施形態では、すべてのカルボキシル基が架橋されるわけではない。イオン性ポリマーＶＩａは、このメカニズムにより架橋することができる。

【０１１２】

架橋度は、前記架橋ポリマーを与える単官能、二官能、または多官能化合物の組み合わせの使用、前記架橋剤の相対量、前記架橋剤における反応部位の数、反応条件、および同

様の条件により制御することができる。例えば、前記架橋剤は、架橋組成物において、前記イオン性ポリマーおよび架橋剤の総重量に対して、０．２５～８０重量パーセント（重量％）、具体的には０．５～６０重量％、１～４０重量％、１～３０重量％、または１～１５重量％の量で存在し得る。ある実施形態では、前記架橋剤の残基は、前記架橋イオン性ポリマーにおいて、当該架橋イオン性ポリマーの総重量に対して、０．０１～６０重量％、具体的には０．０１～１０重量％、０．０５～５重量％、より具体的には０．１～１重量％の量で存在し得る。別の実施形態では、前記イオン性ポリマーは、より重度に架橋され、前記架橋剤の残基は、前記架橋イオン性ポリマーの総重量の１０～６０重量％、または２０～４０重量％の量で存在する。

【０１１３】

イオン性ポリマーＩ、ＶＩ（上記のようにＶＩａおよびＶＩｂを含む）、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、分子量、加水分解および非加水分解基の比、酸価、塩基化度、カウンターイオン、架橋度および用いられる場合架橋剤のような、それらの特性に応じて、さまざまな用途を有する。例えば、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、製紙、織物仕上げ、製油、プラスチック、コーティング、パーソナルケア組成物（例えば、すべてパッドまたは着用可能な衣類として用いることができる、おむつ、プルアップ、生理用品、失禁製品；パーソナルケア用のヘアスプレーおよびシャンプー添加剤または超吸収剤）、洗剤配合物、水性インク組成物、半透膜、食品包装、建築材料（例えば、乾燥時間を遅らせる、メーソンリー、グラウト、コンクリート配合物等）、および生物医学的用途、などに用いることができる。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、吸収剤、吸着剤、凝析剤、凝集剤、コーティング、濾水向上剤、土壌改良剤、土壌保持助剤、園芸添加物、レオロジー調整剤およびグリース増粘剤、乾燥剤、接着剤、またはバインダーとして作用することができる。

【０１１４】

イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、ジェルマウスパッド、こぼれ用ワイプ、花用デコジェル、芳香剤、創傷包帯、生理用品、ベビーおむつ、徐放性ゲル、植物用園芸もしくは生育培地のような特定の用途に、または例えば水系塗料およびコーティングの増粘剤として用いることができる。

【０１１５】

イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーがキレート剤、分散剤、または洗浄強化剤として用いられる場合、単位の総数は、２０～２００、または５０～１００とすることができる。

【０１１６】

上記のように、合成したままのイオン性ポリマーまたは後架橋イオン性ポリマーにイオン交換を行い、上で挙げたものに加えてさまざまなプロトン化アミンを与えることができる。Ｘが、例えば、Ｃ１２～Ｃ３２のアルキルまたはは、Ｃ１２～Ｃ３２のアルケニルを有する、長鎖プロトン化アミンである場合、イオン性ポリマーまたは架橋イオン性ポリマーは、洗浄剤またはシャンプーの添加剤として用いることができる。

【０１１７】

その用途に応じて、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、相溶性ポリマー、可塑剤、香料、着色料、乾燥剤、防腐剤、充填剤、または高吸水性ポリマーのような変性剤と配合することができる。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーまたはこれらのポリマーを含む配合物は、天然繊維または合成繊維いずれかの織布基質、ニット基質、または不織布基質を含む、織物上に堆積させることができる。それらはアレルゲン除去、血液ろ過、浄水、などのためのろ過システムに用いられるフィルターカートリッジまたは基質上に堆積させることができる。

【０１１８】

特定の実施形態では、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後

架橋イオン性ポリマーは、高吸水性ポリマーとして作用する。高吸水性ポリマーは、水膨潤性かつ水不溶性であり、０．９重量パーセントの塩化ナトリウムを含有する水溶液において、その自重の少なくとも約１０倍、その自重の少なくとも約１５倍、その自重の少なくとも約２０倍、またはその自重の少なくとも約２５倍を吸収することができる。前記高吸水性ポリマーは、天然、合成、または変性天然ポリマーまたは材料をさらに含むことができる。前記高吸水性ポリマーは、吸収が一般的に化学結合なしで水の取り込みをもたらす浸透圧により引き起こされ、その高吸水性材料の体積の実質的な増加を伴うという点で乾燥剤とは異なる。

【０１１９】

イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、高吸水性ポリマーの有無にかかわらず、吸収剤材料において吸収剤として用いることができる。別の実施形態では、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、追加の高吸水性ポリマーの有無にかかわらず、吸収剤材料において高吸水性として用いることができる。イオン性ポリマーまたは架橋イオン性ポリマーは、塩含有水性液体を吸収することが望ましい用途に用いるのにとくに適している。こうした液体の例としては、とくに血液（例えば月経）および尿が挙げられる。吸収剤材料は、一般的にはセルロースフラフのような繊維状吸収剤との混合で吸収剤パッドもしくはおむつにおける充填剤として、ワイプにおいて、ビーズのような吸収剤粒子において、または衣類において用いることができる。

【０１２０】

ある実施形態では、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーが、例えば尿または月経のような塩含有液体の形態の、食塩水を吸収するのに用いられる場合、非イオン性形態のイオン性ポリマーまたは架橋イオン性ポリマーを用いるのに有利な場合がある。

【０１２１】

別の実施形態では、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、粒子を凝集する目的のための凝集剤として用いることができる。本明細書において用いられる「凝集」および「凝集する」の語は、凝析（電荷不安定化）、凝集（粒子の橋かけ）、などを含む、任意のメカニズムによる、より小さな粒子または溶液からのより大きな粒子の形成を含み、よって集合体、凝集体、結合粒子、凝集粒子、などの形成を含む。液相（溶液、懸濁液、コロイド、分散液、エマルション、などを含む）中に存在する１つ以上の粒状材料の凝集方法は、前記液相を効果的な量のイオン性ポリマーまたは架橋イオン性ポリマーと、前記１つ以上の粒状材料を凝集させるのに十分な時間接触させる工程を含む。前記液相は、水性、例えば、硬材、軟材、もしくは前述の少なくとも１つを含む組み合わせのパルプのような製紙原料を含む分散液、麦汁、懸濁粘土微粉を含有する粘土スラリー、または例えば、下水汚泥、もしくは穀物の蒸留廃液のような脱水する組成物であってもよい。他の液相としては、例えば、鉱業からもたらされ得るような、都市または産業廃水が挙げられる。

【０１２２】

イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、コーティング組成物、例えばインク、染料、または表面変性剤を定着させる基質のためのコーティング組成物において有用であり得る。前記コーティング組成物を表面に塗布し、インク、染料、または他の表面変性剤の付着を向上させることができる。イオン性ポリマーは、単層として作用することができ、または他の材料と組み合わせて、例えば、プライマー層またはトップコートとして用いることができる。代表的なコーティング用途としては、例えば、紙、または織物のコーティングが挙げられる。あるいは、イオン性ポリマーまたは架橋イオン性ポリマーは、例えば、缶の内装もしくは外装、建物の表面、または輸送システムのコーティングのような、装飾または保護コーティングにおいて用いることができる。イオン性ポリマーは、コーティングにおいて添加剤として用い、コーティングの硬度を向上させることもできる。イオン性ポリマーは、コーティング配合物において

添加剤として用いられる場合、コーティング組成物の粘度を変える、および／またはその乾燥時間もしくは風乾時間を変えるように機能することもできる。コーティング組成物において添加剤として（例えば、レオロジーを調整する、接着特性を変える、または乾燥時間を遅らせるために）用いられる場合、比較的低濃度のイオン性ポリマー（例えば、１０重量％未満、具体的には５重量％未満、２重量％未満、または１重量％未満）が存在し得る。

【０１２３】

使用において、前記コーティング組成物は、繊維状または非繊維状基質に塗布することができる。基質の例としては、例えば、紙、板紙、織物、不織布、木、織布ウェブ、ニット織物、セルロース組織、プラスチックフィルム、ストランデッド複合体、エラストマーネット複合体、金属基質、ガラス、もしくはガラス繊維、または前述の基質の少なくとも１つを含む組み合わせが挙げられる。プラスチックフィルム基質の例としては、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン（「ＨＤＰＥ」、約０．９５ｇ／ｃｍ^{3}以上の密度を有するポリエチレン）、線状低密度ポリエチレン（「ＬＬＤＰＥ」、約０．９００～０．９３５ｇ／ｃｍ^{3}の密度を有する、エチレンおよびＣ３～Ｃ１２コモノマーのような高級α－オレフィンコモノマー、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせのポリマー）、および超低密度ポリエチレン（「ＵＬＤＰＥ」、約０．８６０～０．９００ｇ／ｃｍ^{3}未満の密度を有する、エチレンおよびＣ３～Ｃ１２コモノマーのような高級α－オレフィンコモノマー、または前述の少なくとも１つを含む組み合わせのポリマー）からなるものが挙げられる。

【０１２４】

本発明の吸水性ポリマーは、水性液体の吸収および結合が望ましい、任意の用途において用いることができる。好適な実施形態では、本発明の吸水性ポリマー粒子は、構造体を形成する合成もしくは天然繊維または紙系織布もしくは不織布繊維のような吸収性材料の構造体に混合または付着される。こうした構造体において、前記織布または不織布構造体は、毛管作用によって流体を、こうした流体を結合および保持する前記吸水性ポリマー粒子へウィッキングまたは運ぶためのメカニズムとして作用する。このような構造体の例としては、おむつ、成人用失禁製品、および生理用ナプキンがある。加えて、例えば、医療、農業、園芸、ガーデニング、肥料、ペット用トイレ、包装、および食品包装のような、非パーソナルケア用途には、前記高吸水性ポリマーの各種用途がある。

【０１２５】

イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、例えば、ナイフオーバーロールコーティング、またはロールコーティングを含む、任意の適切な塗布プロセスを用いて前記基質に塗布し、連続被覆またはパターン化被覆のいずれかを与えることができる。印刷方法は、グラビア、スクリーン、およびジェット印刷を含む、他の適切な塗布技術である。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、スプレーを用いて前記基質に塗布することもできる。具体的には、イオン性ポリマーまたは架橋イオン性ポリマーを含む組成物は、ロール、ポンド、またはファウンテン塗布、およびロール、ロッド、ブレード、バー、またはエアナイフによる調量により、基質の側面に塗布することができる。連続またはパターン化コーティングを与えるゲートロール、３ロール、アニロックス、グラビア、フィルムプレス、カーテン、スプレー、およびフォーム塗布方法も適用可能である。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、スクリーン印刷もしくはスクリーンコーティングにより、またはロール印刷もしくはコーティングおよびスクリーン印刷もしくはコーティングの組み合わせである、回転スクリーン印刷もしくは回転スクリーンコーティングにより、塗布することもできる。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、例えば、刷毛塗り、発泡、または浸漬により塗布することもできる。

【０１２６】

イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマー

は、任意にコーティング組成物の一部として、前記基質に塗布し、架橋なしで乾燥させ、フィルムを形成することができる。乾燥条件は、以下でさらに詳述するように、架橋なしで前記ポリマーから溶媒または水を除去するように選択することができる。しかしながら、別の実施形態では、前記ポリマーは、基質上にコーティングし、その後乾燥および架橋することができる。あるいは、前記ポリマーは、部分的に架橋し、不溶性であるが選択された溶媒と接触すると膨潤するポリマーを与えることができ、または前記ポリマーは、高度に架橋し、さまざまな溶媒と接触しても顕著に膨潤しないポリマーを与えることができる。

【０１２７】

イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーを含むフィルムの感湿性または可溶性は、適当なカウンターイオンの選択により調節することができる。具体的には、水に実質的に不溶性（すなわち、耐水性）であり、除去可能（例えば、はく離性）であるフィルムを与えるには、揮発性塩基を用いることができる。前記コーティング組成物において有用な塩基としては、アンモニア、モルホリン、ジエチルアミノエタノール、２－アミノ－２－メチル－１－プロパノール、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムが挙げられる。代表的な揮発性塩基としては、アンモニア、モルホリン、ジチルアミノエタノール、および２－アミノ－２－メチル－１－プロパノールが挙げられる。水酸化アンモニウムまたはアンモニアのような前記塩基は、イオン性ポリマーまたは架橋イオン性ポリマーの総重量に対して、０．１～１０重量％、具体的には０．５～７重量％、または１～５重量％の量で含むことができる。

【０１２８】

あるいは、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーを含むフィルムの感湿性または可溶性は、ヒドロキシルおよび／またはカルボキシル基と、単官能性剤、例えばモノイソシアネート、モノ－オール、またはモノカルボン酸との選択的反応により調節することができる。反応度は、単官能性剤の濃度、反応条件、などを調節することにより、調節することができる。

【０１２９】

別の有利な実施形態では、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、接着剤特性に加えて収着性または流体保持特性をもたらし得る接着剤バインダーとして作用する。接着剤およびバインダーは、ともに有利に製品を保持するが、接着剤は、吸収剤製品における流体の吸収を妨げる傾向も有することがある。接着剤およびバインダーは、一般的には疎水性であり、したがって、吸収または液体輸送作用に寄与しない。吸水性である場合、前記架橋イオン性ポリマーは、吸収剤バインダーまたは接着剤として用いることができる。前記架橋イオン性ポリマーは、水にほとんど溶けないことがあるので、前記架橋イオン性ポリマーは、水の存在下でその結合および／または接着剤特性を維持することができる。

【０１３０】

バインダー－乾燥剤組成物は、バインダー（例えば、ポリマーマトリックス）としてイオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマー、および任意に第２乾燥剤を含む。代表的な乾燥剤としては、水を吸収する化合物および水と可逆的に結合する化合物が挙げられる。好ましい乾燥剤は、当該乾燥剤が周囲雰囲気から水分を吸収することができるようにするのに十分な水との親和性を有する。前記乾燥剤は、水もしくは水分を吸収して安定な水和塩を形成する無水塩、または水分を吸収する隣接した乾燥剤粒子間および／もしくは粒子内に微細毛管を含む毛管乾燥剤であってもよい。前記無水塩の例としては、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、塩化亜鉛、臭化亜鉛、および酸化カルシウムが挙げられる。前述の少なくとも１つを含む組み合わせを用いることができる。毛管乾燥剤の例としては、モンモリロナイトクレー、モレキュラーシーブ（例えば、合成ゼオライト）、シリカゲル、およびデンプンが挙げられる。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、乾燥剤特性を有してもよい。

【０１３１】
あるいは、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーを用い、バインダー成分、および収着剤成分として、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーを含むバインダー－収着性組成物を与えることができる。例となる収着剤としては、金属、非金属、または無機化合物のような無機固体、および有機固体が挙げられる。前述の少なくとも１つを含む組み合わせを用いることができる。無機固体または有機固体は、多孔性であってもよい。代表的な無機化合物としては、酸化物、水酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、硫酸塩、およびハロゲン化物が挙げられる。代表的な酸化物としては、例えば、多孔性酸化アルミニウムのような、アルミニウム、マグネシウム、シリコン、チタン、またはジルコニウムの酸化物が挙げられる。前記ケイ酸塩は、ヒュームドシリカ、珪藻土、CELITE（登録商標）、滑石、FLORISIL（登録商標）のようなケイ酸マグネシウム、モレキュラーシーブのようなゼオライト、カオリンのようなクレー、モンモリロナイト、有機変性モンモリロナイト、ベントナイト、またはフラー土であってもよい。有用な収着特性を有する他の無機固体としては、例えば、ヒドロキシアパタイト、黒鉛、および活性炭が挙げられる。

【０１３２】
前記有機固体は、自然に発生するもの、または化学的に製造したものでもよい。前記有機固体は、有機ポリマー、例えばポリ（ヒドロキシアルカノエート）、ポリアセテート、ポリブチレート、ポリビニルピロリドン、および多糖類を含むことができる。前記多糖類としては、セルロース、またはセルロース誘導体、ならびにアガロースおよびアガロース誘導体を挙げることができる。代表的な有機ポリマーとしては、架橋ポリスチレン樹脂、化学官能化架橋ポリスチレン、架橋ポリアクリル、または化学官能化架橋ポリアクリルが挙げられる。前記有機固体は、例えば、キレート樹脂、混床樹脂、親和性樹脂、または分子インプリントポリマーを含むこともできる。前述の少なくとも１つを含む組み合わせを用いることができる。

【０１３３】
前記バインダー－乾燥剤組成物は、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーおよび前記乾燥剤を、前記吸収剤バインダーおよび前記乾燥剤の総重量に対して、１００：１～１：１０、１００：１～１：１０、または５０：１～１：５、とくに１０：１～１：３の乾燥重量比で含むことができる。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、または対応する後架橋イオン性ポリマーの、乾燥剤に対する重量比は、用いられるポリマーおよび乾燥剤の種類、具体的な用途、必要な湿度減少の量もしくは時間、またはその環境の温度に応じて変動し得る。同様に、前記バインダー－収着剤組成物は、イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、または対応する後架橋イオン性ポリマーおよび前記収着剤を、当該ポリマーおよび収着剤の総重量に対して、１００：１～１：１０、１００：１～１：１０、または５０：１～１：５、とくに１０：１～１：３の乾燥重量比で含むことができる。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、または対応する後架橋イオン性ポリマーバインダーの、乾燥剤または収着剤に対する重量比は、用いられるイオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、もしくは対応する後架橋イオン性ポリマーおよび乾燥剤または収着剤の種類、具体的な用途、必要な収着の量もしくは時間、またはその環境の温度に応じて変動し得る。

【０１３４】
前記イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーは、前記乾燥剤または収着剤と組み合わせ、粉末として、液体で、または別の流動可能な形態で、剥離ライナーのような基質に塗布することができる。前記基質は、とくに限定されないが、代表的な基質は、上で開示している。前記組み合わせを基質に塗布した後、前記ポリマーを乾燥させ、任意に架橋し、前記基質に結合した吸収剤バインダーを形成することができる。得られるポリマーバインダー－乾燥剤またはポリマーバインダー－収着剤組成物は、当該バインダー内に分散した前記乾燥剤もしくは収着剤の粒子、繊維また

はほかの領域を含むことができる。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーバインダーは、任意に周囲から液体（例えば、水）または蒸気を吸収し、拡散によってそれを前記乾燥剤または収着剤まで運び、よってチャネリング剤またはチャネルの必要性を低減または削減することができる。イオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、または対応する後架橋イオン性ポリマーバインダーの結合特性は、別の接着剤の必要性を低減または削減し、吸収剤バインダー－乾燥剤、またはイオン性ポリマーＩ、ＶＩ、ＶＩａ、ＶＩｂ、もしくは対応する後架橋イオン性ポリマーバインダー－収着剤組成物のさまざまな基質への容易な塗布と結合を可能にする。

【０１３５】

前記バインダー－乾燥剤構造（例えば、フィルム）は、例えば、デバイス、装置、もしくはパッケージに含まれ、湿度保護をもたらすことができ、または基質にその表面上で結合することができる。よって、前記バインダー－乾燥剤組成物は、例えば、食品輸送用の紙およびプラスチックカートンのコーティング、薬瓶の蓋の内面コーティング、ならびに金属、ガラス、または紙の容器およびパッケージの内面コーティングについて、このような容器内の環境の制御にとって有用である。

【０１３６】

前記バインダー－収着性組成物は、例えば、不透明な培養液またはホモジェネートからのタンパク質回収に有用な固定収着剤を与えることができる。例えば、前記バインダー－収着性組成物は、細胞全体、細胞破片、または高分子沈殿物のような望ましくないコロイド状固体を排除しながら、所望の材料の拡散を可能にする非ファウリングバリア特性を与えることができる。

【０１３７】

本発明は、限定的でない以下の実施例によりさらに例示される。

【実施例】

【０１３８】

以下は説明例であり、ここでは他に記載されない限り、すべての部および割合は重量により、すべての温度はセ氏である。

【０１３９】

数平均分子量（Ｍｎ）、重量平均分子量（Ｍｗ）、および多分散性は、他に示されない限り、ポリ（メチルメタクリレート）（ＰＭＭＡ）標準に関し１重量％のＬｉＢｒを含有するジメチルホルムアミド移動相を用いるゲル透過クロマトグラフィーにより測定した。

【０１４０】

負荷下での吸収（ＡＵＬ）の測定は、以下のように行った。４ミリメートル（ｍｍ）の孔を有する有孔金属板上に、１００メッシュのナイロンスクリーン、次いでろ紙を、配置した。両側面が開いた２５．４ｍｍの内径ならびに４ｍｍの壁厚および５０ｍｍの高さを有するステンレス鋼シリンダーを前記ナイロンスクリーン上に配置した。１６７ミリグラム（ｍｇ）のポリマーを前記シリンダー内に入れ、均一に分布させ、直径２５．４ｍｍのろ紙で覆った。おもりを有する２５．４ｍｍのプラスチックピストンで下に押した。ピストンおよびシリンダーの総重量は、１０６．８ｇであり、２．１キロパスカル（ｋＰａ）（平方インチ当たり（ｐｓｉ）０．３ポンド）の負荷をもたらす。シリンダー内においてその上に生成物を有する前記金属板を、０．９％の食塩水溶液中に浸漬した。前記食塩水溶液のレベルは、前記ナイロンスクリーンと同じレベルであり、前記ろ紙および前記粒子は、水を吸収することができた。１時間浸漬した。次いで、前記板を前記食塩水溶液から取り出し、当該板の孔中の過剰な水をティッシュで除去した。おもりを膨潤ゲルから外し、そのゲルを計量した。吸収された食塩水溶液の、ポリマー粒子に対する比を負荷下での吸収として報告した。

【０１４１】

自由吸収（ティーバッグ法）は、以下のように測定した。約０．２５ｇの乾燥粉砕ポリマーをティーバッグ（米国オレゴン州ユージーンのMountain Rose Herbsからのスモールサイズの‘N Brewティーバッグ）内に入れ、次いでこれをホットアイロンでヒート

シールした。空のバッグおよび前記ポリマーの質量を記録した後、実験を開始した。ビーカーを風袋し、それらを試験液体（ＤＩ水、０．９％ＮａＣｌ水溶液、または８％ＮａＣｌ水溶液のいずれか）ですすぎ、１２５ｇの前記試験液体を入れることにより、試験溶液のビーカーを用意した。次いで、単一のシールされたティーバッグを前記試験溶液のそれぞれの中に配置した。そのティーバッグをピンセットで前記試験溶液から定期的に引き上げ、液体が自由に滴り落ちなくなるまで水切りした後、風袋したはかり上で計量した。総質量（バッグ＋ポリマー＋吸収した液体）を時間の関数として記録した。吸収した液体の量を、その乾燥バッグおよび乾燥ポリマーの開始質量を引くことにより計算した。空バッグを前記試験液体の別の容器に浸漬し、そのバッグによりどれくらいの液体が吸収されたかを測定した。ポリマー１グラム当たりの取り込み量（自由吸収容量）を以下の式に従って計算した。式中、$m_{空}$は、前記試験液体における空のティーバッグの平均吸収である：

【数１】

$$\text{自由吸収容量} = \frac{m_{吸収} - m_{空}}{m_{ポリマー}} \qquad \text{式1}$$

【０１４２】

０．１ｇのポリマーを１ｇの水に溶解し、透明な溶液が形成されたか、またはゲルが形成されたかを目視評価することにより、水溶性を目視評価した。

【０１４３】

ガラス転移温度を、１０℃／分の加熱／冷却速度で示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により測定した。サンプルをまず２５０℃まで加熱し、２５０℃で２分間保持した後－６０℃まで冷却した。Ｔｇを２５０℃までの第２スキャンで測定した。

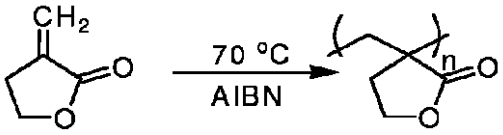
【０１４４】

（実施例１）

［ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン）から誘導されるイオン性ポリマーの合成］

スキーム１に従って、ベンゼン中のα－メチレン－γ－ブチロラクトンのフリーラジカル重合により、ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン）を調製した。

【化３０】



スキーム1

【０１４５】

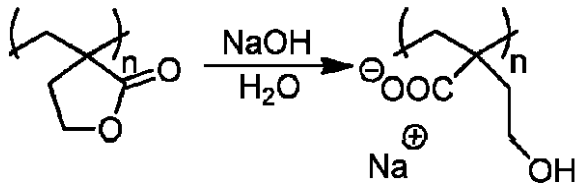
２５０ミリリットル（ｍＬ）の一口フラスコに、１６．２３グラム（ｇ）（０．１６５ｍｏｌ）の蒸留したてのα－メチレン－γ－ブチロラクトン（TCI Americaから得られる、≧９５．０％）、２００ｍｇ（１．２２ｍｍｏｌ）の２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（AIBN、Sigma-Aldrichから得られる）、および１５０ｍＬのベンゼンを加えた。そのフラスコに冷凍－ポンプ－解凍サイクルを３回行った。次いで、そのフラスコを７０℃の油浴において窒素下で１６時間（ｈ）加熱した。高粘度の、淡黄色の懸濁液が形成された。そのフラスコを室温まで冷却した後、その懸濁液を真空ろ過によりろ過し、ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン）を白色固体粉末として与えた。その白色固体粉末を回収し、１００℃で真空下（１～２トール）、一晩乾燥した。回収した固体の総量：１５．６９ｇ（収率９６．７％）。そのポリマーをＧＰＣおよびＤＳＣにより明

らかにした：M_n＝４８，８００、ＰＤＩ＝２．００（移動相：０．１重量％のＬｉＢｒを有するＤＭＦ、ＰＭＭＡ標準）、Ｔｇ＝１９０℃（１０℃／分、第２スキャン、窒素下）。

【０１４６】

スキーム２に従って、スキーム１の生成物のけん化により、ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン）から誘導されるイオン性ポリマーを調製した。

【化３１】



スキーム2

【０１４７】

２５０ｍＬの一口フラスコに、１５．０２ｇ（０．１５３ｍｏｌの繰り返し単位）の実施例１の白色粉末、６．１５ｇ（０．１５４ｍｏｌ）の水酸化ナトリウム（Fisher Chemicalsから得られる）、および１９０．２０ｇの脱イオン水を加えた。その混合物を１１０℃の油浴において４１時間還流した。その淡黄色の反応溶液は、ほぼ透明で均質であり、わずかに濁っていた。そのポリマー溶液は、０．４５マイクロメートル（μｍ）のポリテトラフルオロエチレン（「ＰＴＦＥ」）フィルターを通してろ過した後、完全に透明だった。その水を前記ポリマー溶液から蒸発させ、ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン）のイオン性ポリマーを得た。乾燥し、水を蒸発させた後、そのポリマーは、ジメチルスルホキシド（「ＤＭＳＯ」）またはジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）に可溶性ではない。

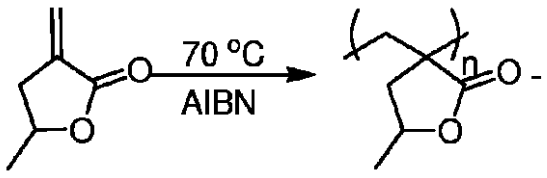
【０１４８】

（実施例２）

［ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン）から誘導されるイオン性ポリマーの合成］

スキーム３に従って、ベンゼン中のα－メチレン－γ－バレロラクトンのフリーラジカル重合により、ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン）を調製した。

【化３２】



スキーム3

【０１４９】

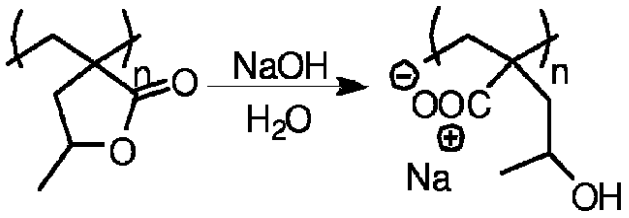
１００ｍＬの一口フラスコに、５．２９ｇ（０．０４７２ｍｏｌ）の蒸留したてのα－メチレン－γ－バレロラクトン（TCI Americaから得られる）、６０ｍｇ（０．３６５ｍｍｏｌ）の２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（AIBN、Sigma-Aldrichから得られる）、および５０ｍＬのベンゼンを加えた。そのフラスコに冷凍－ポンプ－解凍サイクルを３回行った。そのフラスコを７０℃の油浴において窒素下で１６時間加熱した。白色懸濁液が形成された。そのフラスコを室温まで冷却した後、その懸濁液を真空ろ過によりろ過し、ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン）を白色固体粉末として得た。その白色固体粉末を回収し、１００℃で真空下（＜１トール）、一晩乾燥した。回収した白色固体粉末の総量：５．０７ｇ（収率９５．８％）。そのポリマーをＧＰＣおよびＤ

ＳＣにより明らかにした：M_n＝３７，７００、ＰＤＩ＝２．３１（移動相：０．１重量％のＬｉＢｒを有するＤＭＦ、ＰＭＭＡ標準）、Ｔｇ＝２１５℃（１０℃／分、第２スキャン、窒素下）。

【０１５０】

スキーム４に従って、スキーム３の生成物のけん化により、ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン）から誘導されるイオン性ポリマーを調製した。

【化３３】



スキーム4

【０１５１】

１００ｍＬの一口フラスコに、４．７０ｇ（０．０４１９ｍｏｌの繰り返し単位）の実施例３の白色固体粉末（ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン））、１．６９ｇ（０．０４２２ｍｏｌ）の水酸化ナトリウム（Fisher Chemicalsから得られる）、および５７．３９ｇの脱イオン水を加えた。その混合物を１１０℃の油浴において１１０時間還流し、ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン）のイオン性ポリマーを白色懸濁液として与えた。ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン）のイオン性ポリマーを含むその反応混合物は、安定な白色懸濁液として、１１０℃および室温の両方で安定だった。

【０１５２】

（実施例３）

［架橋ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸－ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル）から誘導されるイオン性ポリマーの合成］

α－メチレン－γ－ブチロラクトンおよびアクリル酸と、架橋モノマーであるペンタエリスリトールアリルエーテルとの乳化重合により、架橋ポリマーであるポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸－ペンタエリスリトールアリルエーテル）を調製した。メカニカルスターラー、熱電対、その側面に窒素注入口を有する注入管、および２つの滴下漏斗を備えた四口丸底ガラスフラスコに、最初の装填分の４４．０３ｇの水および０．５１ｇのドデシル硫酸ナトリウム界面活性剤の２０％溶液を加えた。モノマー滴下漏斗中に、２０．８ｇのα－メチレン－γ－ブチロラクトン、１．１ｇのアクリル酸および０．１６ｇのペンタエリスリトールアリルエーテルの混合物を加えた。第２滴下漏斗中に、８３．４３ｇの水、１．３２ｇの２０％ドデシル硫酸ナトリウム、０．１４ｇの過硫酸ナトリウムおよび０．１７ｇの２０％水酸化ナトリウム溶液で構成される水性混合物を加えた。前記最初の装填分を７５℃まで加熱し、前記モノマーの滴下を開始した。前記水性混合物の滴下を、５分後に開始した。前記モノマー供給をモノマー添加開始の１２０分後に停止し、前記水性ストリームを、そのモノマーストリームの停止５分後に停止した。１時間の冷却時間後、その反応混合物を室温まで冷却した。

【０１５３】

そのポリマー分散液のけん化により、架橋ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸－ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル）から誘導されるイオン性ポリマーを調製した。９０ｇの前記ポリマー分散液に、１５．２５ｇの２０％水酸化ナトリウム溶液を加え、その分散液を９５℃まで加熱した。３時間後ゲルが形成された。そのゲルを９５℃および３０トールの真空で一晩加熱し、そのゲルを乾燥し、この際ガラス器具の壁上で透明なフィルムが観察された。次いで、これを室温まで冷却し、撹拌しながら９０

０ｍｌの水で希釈した。水中のそのゲル分散液を５％クエン酸溶液でｐＨ８．５まで逆滴定し、再度乾燥した。これを実験室粉砕機において粉砕し、３０メッシュおよび５０メッシュのふるいでふるった。３０および５０メッシュの間の粒子をさらなる検討に用いた。

【０１５４】

２．０ｇのその得られた開環ポリマーを４００ｇのＤＩ水と共に１６時間振った。次いで、その混合物を１００μｍのメッシュを通してろ過し、得られた固体を取り除いた。その得られた溶液をＨＣｌでｐＨ２まで再度酸性化し、白色沈殿物を形成した。これは、そのポリマーの可溶性を、その系のｐＨを調節することにより制御することができることを示す。

【０１５５】

（実施例４）

［ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸－アクリルアミド－メチレンビスアクリルアミド）から誘導されるイオン性架橋ポリマーの合成］

α－メチレン－γ－ブチロラクトン、アクリル酸、およびアクリルアミドと、架橋モノマーであるメチレンビスアクリルアミドとの乳化重合により、架橋ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸－アクリルアミド－ビスアクリルアミド）を調製した。

【０１５６】

メカニカルスターラー、熱電対、その側面に窒素注入口を有する注入管、および２つの滴下漏斗を備えた四口丸底ガラスフラスコに、５０．３４ｇの水および０．８８ｇのドデシル硫酸ナトリウム界面活性剤の２０％溶液を加えた。モノマー滴下漏斗中に、３９．６４ｇのα－メチレン－γ－バレロラクトン、２．１ｇのアクリル酸および０．２１ｇのアクリルアミド：メチレンビスアクリルアミドの３７．１：１混合物（アクリルアミド／メチレンビスアクリルアミド３７．１：１混合物、米国オハイオ州クリーブランド、Research Organics）の混合物を加えた。第２滴下漏斗中に、０．０５ｇの過硫酸ナトリウムおよび１４．６８ｇの水で構成される水性混合物を加えた。前記最初の装填分を７５℃まで加熱し、前記モノマー混合物の１０％を最初の２０分をかけてその反応フラスコに滴下した。その後次の３０分をかけて前記水性混合物を滴下した。次いで、前記水性混合物滴下漏斗を４１．９５ｇの水、２．９４ｇの２０％ドデシル硫酸ナトリウム、２５ｇの過硫酸ナトリウムおよび０．３１ｇの２０％腐食剤の溶液で再度充填した。前記モノマー混合物の残りを次の１７０分をかけて前記反応フラスコに滴下し、前記水性混合物を次の１９０分をかけて加えた。すべての供給が終了した後、その反応混合物を７５℃でさらに２時間撹拌し、残留モノマーの完全な変換を確実にした。前記ポリマー分散液のけん化により、架橋ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸－アクリルアミド－メチレンビスアクリルアミド）から誘導されるイオン性ポリマーを調製した。上で得られたそのポリマーエマルションを１００℃に設定した真空オーブンにおいて１６時間乾燥した。１ｇの乾燥ポリマーに、１０ｇの脱イオン水の後、１．０３ｇの２０％ＮａＯＨ水溶液を加えた。次いで、そのポリマー懸濁液を１００℃に設定したオーブンに２日間入れた。その白色懸濁液は、粘性液体に変化した。

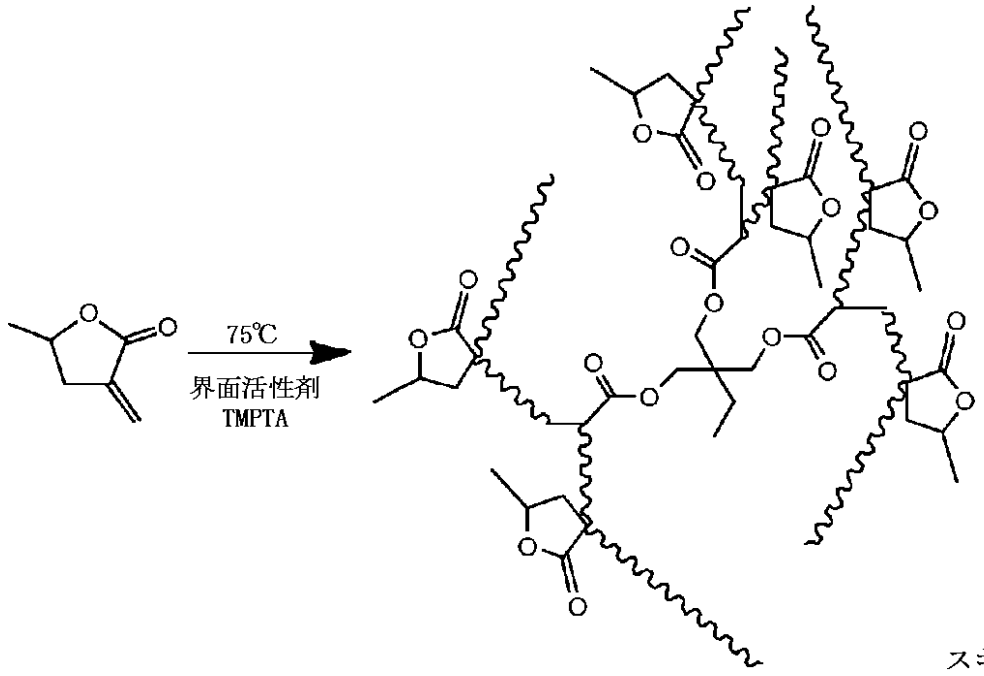
【０１５７】

（実施例５）

架橋［ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－トリメチロールプロパントリメタクリレート－アクリル酸）から誘導されるイオン性ポリマーの合成］

α－メチレン－γ－バレロラクトン、アクリル酸、および架橋モノマーとしてのトリメチロールプロパントリアクリレート（ＴＭＰＴＡ）の架橋ポリマーを、乳化重合により調製した。理論に縛られることなく、前記ポリマー生成物の提案される模式図をスキーム５に示す。

【化３４】



スキーム5

【０１５８】
メカニカルスターラー、熱電対、その側面に窒素注入口を有する注入管、および２つの滴下漏斗を備えた四口丸底ガラスフラスコに、３０．２グラム（ｇ）の水および０．７７ｇのドデシル硫酸ナトリウム界面活性剤の２０％溶液を加えた。モノマー滴下漏斗中に、３５．４ｇのα－メチレン－γ－バレロラクトン、３ｇのアクリル酸および０．５ｇのトリメチロールプロパントリアクリレート（ＴＭＰＴＡ）の混合物を加えた。第２滴下漏斗中に、０．０４ｇの過硫酸ナトリウムおよび９．１７ｇの水で構成される水性混合物を加えた。前記最初の装填分を７５℃まで加熱し、前記モノマー混合物の１０％を最初の２０分をかけてその反応フラスコに滴下した。その後次の３０分をかけて前記水性混合物を滴下した。次いで、前記水性混合物滴下漏斗を２２．７ｇの水、２．２ｇの２０％ドデシル硫酸ナトリウムおよび０．１８ｇの過硫酸ナトリウムの溶液で再度充填した。前記モノマー混合物の残りを次の１７０分をかけて前記反応フラスコに滴下し、前記水性混合物を次の１９０分をかけて加えた。すべての供給が終了した後、その反応混合物を７５℃でさらに２時間撹拌し、残留モノマーを反応させ、分散液を得た。その得られた分散液のけん化により、架橋ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－トリメチルロールプロパントリメタクリレート－アクリル酸）から誘導されるイオン性ポリマーを調製した。上で得られたそのポリマーエマルションを１００℃に設定した真空オーブンにおいて１６時間乾燥した。１ｇの乾燥ポリマーに、１０ｇの脱イオン水の後、１．０３ｇの２０％ＮａＯＨ水溶液を加えた。次いで、そのポリマー懸濁液を１００℃に設定したオーブンに２日間入れた。その白色懸濁液は、粘性液体に変化した。

【０１５９】
（実施例６）
［架橋ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン）およびそのイオン性ポリマーの合成］
２５０ｍＬの一口フラスコに、５．００ｇ（０．０５１ｍｏｌ）の蒸留したてのα－メチレン－γ－ブチロラクトン（TCI America、≧９５．０％）、７５ｍｇ（０．２５５ｍｍｏｌ）のトリメチロールプロパントリアクリレート（Sigma-Aldrich、米国ミズーリ州セントルイス）、６１．９ｍｇ（０．３５ｍｍｏｌ）の２，２’－アゾビス（２－メチル

プロピオニトリル）（AIBN、Sigma-Aldrich）、および１００ｍＬのベンゼンを加えた。そのフラスコに冷凍－ポンプ－解凍サイクルを３回行った。次いで、そのフラスコを７０℃の油浴において窒素下で１６時間加熱した。淡黄色の高粘度の懸濁液が形成された。そのフラスコを室温まで冷却した後、その懸濁液を真空ろ過によりろ過した。白色固体粉末を回収し、６０℃で真空下（０．５～１．０トール）、一晩乾燥した。回収した固体の総量：４．５ｇ（収率９０．０％）。そのポリマーの可溶性留分（ＤＭＦ中）をＧＰＣにより明らかにした：M_n＝２００３７、ＰＤＩ＝３．３１（移動相：０．１重量％のＬｉＢｒを有するＤＭＦ、ＰＭＭＡ標準）。そのポリマーの可溶性留分（$DMSOd_6$中）を^{1}ＨＮＭＲにより分析した。２．０５（ｂｒ、４Ｈ、－CH_2繰り返し単位および繰り返し単位の隣りのラクトンの－CH_2）；４．３１（ｂｒ、２Ｈ、ラクトン／エステル酸素の隣りの－CH_2）。

【０１６０】

２５０ｍＬの一口フラスコに、４．４２ｇ（０．０４５ｍｏｌ繰り返し単位）の上記架橋ポリマー白色粉末、１．８ｇ（０．０４５ｍｏｌ）の水酸化ナトリウム（Fisher Chemicals）、および８８ｇの脱イオン水を加えた。その混合物を１００℃の油浴において１７時間還流した。その濃橙色の反応溶液は、ほぼ透明で均質であったが、少量の固体を有していた。そのポリマー溶液は、０．４５μｍＰＴＦＥフィルターを通してろ過した後、完全に透明になった。その溶液を６インチの時計皿上に移し、４５℃に設定した真空オーブンに入れた。その溶液を４８時間真空下で乾燥した。その得られたポリマーの０．３ｐｓｉでのＡＵＬは８．７だった。自由吸収容量（３．６時間浸漬時間）：８１．５（ＤＩ水）２０．９（８．０％食塩水）。理論に縛られることなく、この実施例では、前記エステル架橋剤がけん化し、透明な溶液を与え；開環後の前記乾燥サイクルが架橋を誘起し、次いでそのサンプルが、水中のゲルを形成し、負荷を支えることができたと考えられる。

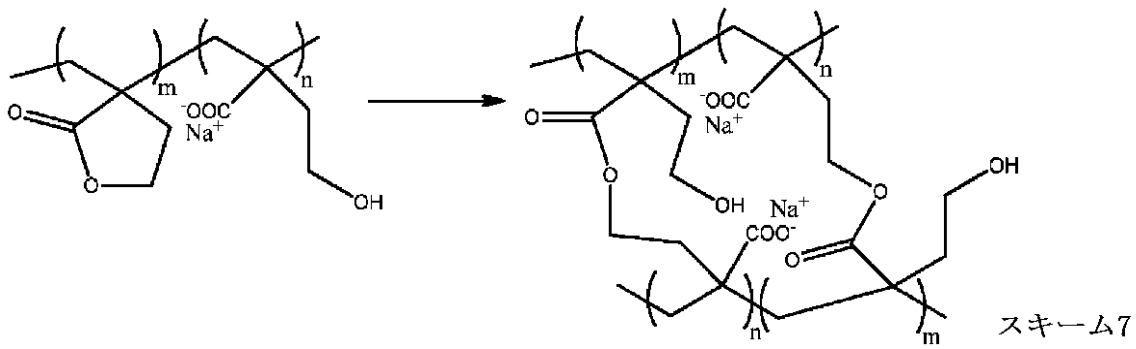
【０１６１】

（実施例７）

［ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン）から誘導されるイオン性ポリマーから誘導される架橋イオン性ポリマーの合成］

スキーム７における模式図に従って、ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン）のイオン性ポリマーを架橋した。

【化３５】



スキーム7

【０１６２】

６インチの時計皿に、２０ｍｇ（７．１％固体、０．０１２６ｍｏｌ）のポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン）のイオン性ポリマー（上記スキーム２からの生成物）の溶

液を加えた。その時計皿を４５℃に設定したIsotemp真空オーブン（Fischer Scientific Model 280A）に入れた。そのポリマーを真空下で７２時間乾燥した。０．３ｐｓｉ負荷でのＡＵＬは、１２．０だった。

【０１６３】

（実施例８）

［架橋ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－Ｎ，Ｎ’－メチレンビス（アクリルアミド））およびそのイオン性ポリマーの合成］

２５０ｍＬの一口フラスコに、５．００ｇ（０．０５１ｍｏｌ）の蒸留したてのα－メチレン－γ－ブチロラクトン（TCI Americaから得られる、≧９５．０％）、３９ｍｇ（０．２５３ｍｍｏｌ）のＮ，Ｎ’－メチレンビス（アクリルアミド）（Sigma-Aldrich、米国ミズーリ州セントルイス、９９％）、６１．９ｍｇ（０．３５ｍｍｏｌ）の２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオニトリル）（AIBN、Sigma-Aldrich）、および１００ｍＬのベンゼンを加えた。そのフラスコに冷凍－ポンプ－解凍サイクルを３回行った。次いで、そのフラスコを７０℃の油浴において窒素下で２０時間加熱した。白色の高粘度懸濁液が形成された。そのフラスコを室温まで冷却した後、その懸濁液を真空ろ過によりろ過した。その白色固体粉末を回収し、６０℃で真空下（０．５～１．０トール）、一晩乾燥した。回収した固体の総量：４．５ｇ（収率９０．０％）。そのポリマーの可溶性留分（ＤＭＦ中）をＧＰＣにより明らかにした：M_n＝１８７００、ＰＤＩ＝３．２２（移動相：０．１重量％のＬｉＢｒを有するＤＭＦ、ＰＭＭＡ標準）。

【０１６４】

１０ｍＬのシンチレーションバイアルに、０．５ｇ（５．１ｍｍｏｌ繰り返し単位）の上記架橋ポリマー白色粉末、０．６１ｍｇ（３．１ｍｍｏｌ）の２０％水酸化ナトリウム水溶液（米国のFisher Chemicalsから得られる）、および２．８３ｍＬのH_2O（米国セントルイスのSigma Aldrichから得られる）を加えた。その混合物を１００℃に設定したisotempオーブン（Fisher Scientific Model 280）に２時間入れた。透明なゲルが２時間後に観察された。そのゲルを１００℃の真空オーブン（３０トール）において３時間乾燥した。ＡＵＬは、その乾燥ポリマーについて０．３ｐｓｉ負荷でＡＵＬ＝６．１だった。

【０１６５】

（比較例９）

［架橋ポリ（アクリル酸－トリメチロールプロパントリアクリレート）の合成］

メカニカルスターラー、熱電対、その側面に窒素注入口を有する注入管を備えた三口丸底ガラスフラスコに、７０．３８ｇの２０％腐食剤（０．３５３ｍｏｌ）および１５．６３ｇの水を加えた。次に、２６ｇのアクリル酸（０．３６ｍｏｌ）を滴下漏斗によってゆっくり加えた。その混合物を室温まで冷却した後、０．２８ｇのVersenex80（Aldrichからのジエチレングリコールトリアミンペンタアセテート）の４０重量％活性溶液を加えた。次いで、０．８ｇのトリメチロールプロパントリアクリレート（ＴＭＰＴＡ）を１３．７５ｇのアクリル酸（０．１９ｍｏｌ）に溶解し、その反応フラスコに加えた。前記滴下漏斗を取り外し、その開口部をセプタムで覆った。０．２ｍｌの$FeSO_4x7H_2O$の０．１％溶液、その後０．６３５ｍｌの１０％$Na_2S_2O_8$溶液を、セプタムを通してシリンジにより加えた。その反応をすぐに開始した。ゲルが形成された。その温度がピークに達した後、そのフラスコをさらに７０℃で１時間、加熱マントルを用いて加熱した。次いで、その水性ゲルを取り出し、実験室粉砕機で細かく刻んだ。一部分を真空オーブンにおいて１７０℃で２時間加熱し、第２部分を２２０℃で数時間加熱した。その生成物を粉砕し、３０メッシュ（５９５μｍ）および５０メッシュ（２９７μｍ）のふるいでふるった。

【０１６６】

表１は、前述の例のポリマーの加水分解反応後の加水分解媒体における可溶性、負荷下での吸水性（ＡＵＬ）および自由吸収を示す。

【表１】

表１

例	可溶性	AUL	自由吸収 0.9%食塩水 30分後	自由吸収 0.9%食塩水 2時間後	自由吸収 蒸留水 30分後	自由吸収 蒸留水 2時間後
1	可溶	-	-	-	-	-
2	**	-	-	-	-	-
3	ゲル	15.7	22.3	19.1	50.8	65.2
4	可溶	-	-	-	-	-
5	可溶	-	-	-	-	-
6	ゲル	8.7		30.6		70.1
7	ゲル	12.0				
8	ゲル	6.1				
9*	ゲル	19.6	15.0	13.7	36.7	36.2

* 比較例
** 白色懸濁液

【０１６７】
（実施例１０）
［１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）の合成］
マグネチックスターラーを備えた２５０ｍＬの丸底フラスコに、４４．０８０ｇ（２．４５ｍｏｌ）の水および０．５２３ｇ（１．８１×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）を加えた。その混合物を流入窒素下で７５℃まで加熱し、そのときに、塩基性アルミナで予めろ過された２０．８１ｇ（２．１２×１０$^{-1}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトン、および１．１００ｇ（１．８３×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のアクリル酸で構成されるモノマー混合物を１１０分間かけて滴下した。モノマー混合物添加の１０分後、８３．４８ｇ（４．６３ｍｏｌ）の水、１．３２ｇ（４．５８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）、０．０６５ｇ（２．７３×１０$^{-4}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および０．１８ｇの２０％水酸化ナトリウム水溶液で構成される水性混合物を１１０分間かけて滴下した。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後その反応物を室温まで冷却し、真空下９０℃で一晩乾燥した。サイズ排除クロマトグラフィーが、ポリスチレン標準に対して、１９１ｋＤａの重量平均分子量および１．６２の多分散性を与えた。
【０１６８】
（実施例１１）
［５０７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）の合成］
マグネチックスターラーを備えた２５０ｍＬの丸底フラスコに、４４．０４５ｇ（２．４４ｍｏｌ）の水および０．５１２ｇ（１．７８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）を加えた。その混合物を流入窒素下で７４℃まで加熱し、そのときに、塩基性アルミナで予めろ過された２０．８０５ｇ（２．１３×１０$^{-1}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトン、および１．１００ｇ（１．８３×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のアクリル酸で構成されるモノマー混合物を１１０分間かけて滴下した。モノマー混合物添加の１０分後、８３．３７ｇ（４．６３ｍｏｌ）の水、１．３２ｇ（４．５８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）、０．０４７ｇ（１．９７×１０$^{-4}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および０．１７５ｇの２０％水酸化ナトリウム水溶液で構成される水性混合物も１１０分間かけてシリンジポンプによって加えた。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し

、その後その反応物を室温まで冷却し、真空下９０℃で一晩乾燥した。サイズ排除クロマトグラフィーは、ポリスチレン標準に対して、５０７ｋＤａの重量平均分子量および１．７５の多分散性を与えた。

【０１６９】

（実施例１２）

［８１７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）の合成］

マグネチックスターラーを備えた５０ｍＬの丸底フラスコに、５．８９０ｇ（０．３２７ｍｏｌ）の水および０．０９０ｇ（３．１２×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）を加えた。その混合物を流入窒素下で７４℃まで加熱し、そのときに、予め分留および塩基性アルミナでろ過された２．８５０ｇ（２．９１×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトン、および０．１５０ｇ（２．５０×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のアクリル酸で構成されるモノマー混合物を１３０分間かけてシリンジポンプによって加えた。モノマー混合物添加の１０分後、１１．１３０ｇ（０．６１８ｍｏｌ）の水、０．１８５ｇ（６．４２×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）、０．００２ｇ（９．２４×１０$^{-6}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および０．０６１ｇの２０％水酸化ナトリウム水溶液で構成される水性混合物も１３０分間かけてシリンジポンプによって加えた。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応物を室温まで冷却し、真空下９０℃で一晩乾燥した。サイズ排除クロマトグラフィーは、ポリスチレン標準に対して、８１７ｋＤａの重量平均分子量および１．８７の多分散性を与えた。

【０１７０】

（実施例１３）

［６４７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸）の合成］

マグネチックスターラーを備えた５０ｍＬの丸底フラスコに、６．１７２ｇ（０．３４３ｍｏｌ）の水および０．０７８ｇ（２．７０×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）を加えた。その混合物を流入窒素下で７３℃まで加熱し、この後、予め分留および塩基性アルミナでろ過された２．９１３ｇ（２．５８×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－バレロラクトン、および０．１５４ｇ（２．５６×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のアクリル酸で構成されるモノマー混合物を１２０分間かけてシリンジポンプによって加えた。モノマー混合物添加の１０分後、１１．６７７ｇ（０．６４９ｍｏｌ）の水、０．１９８ｇ（６．８７×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）、０．００４ｇ（１．６８×１０$^{-5}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および０．０２９ｇの２０％水酸化ナトリウム水溶液で構成される水性混合物も１２０分間かけてシリンジポンプによって加えた。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応物を室温まで冷却し、真空下９０℃で一晩乾燥した。サイズ排除クロマトグラフィーは、ポリスチレン標準に対して、６４７ｋＤａの重量平均分子量および２．７７の多分散性を与えた。

【０１７１】

（実施例１４）

［９３１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸）の合成］

マグネチックスターラーを備えた５０ｍＬの丸底フラスコに、７．３７６９ｇ（０．３４３ｍｏｌ）の水および０．０８４ｇ（２．７０×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）を加えた。その混合物を流入窒素下で７３℃まで加熱し、この後３．４６９１ｇ（２．５８×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－バレロラクトンおよび０．１８４ｇ（２．５６×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のアクリル酸で構成されるモノマー混合物を１１５分間かけてシリンジポンプによって加えた。モノマー混合物添加の１０分後、１３．９１９４ｇ（０．６４９ｍｏｌ）の水、０．２３６０ｇ（６．８７×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）、０．０２０１ｇ（１．６８×１０$^{-5}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および０．０３７６ｇの２０％水酸化ナトリウム水溶液で構成される水性混合物も１２０分間かけてシリンジポンプによって加えた。前記モノマーお

よび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応物を室温まで冷却し、真空下１００℃で乾燥した。ＤＳＣによりそのポリマーを分析したところ、２１０℃で単一のＴｇを示した。サイズ排除クロマトグラフィーは、９３１ｋＤａの分子量および２．００のＰＤＩを与えた。

【０１７２】

（実施例１５）

［腐食剤溶液の１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）への追加］

０．２０１ｇの実施例１０において調製した１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）を有する高圧ステンレス鋼反応器に、３．９９３ｇの１０％腐食剤溶液を加えた。その反応器を密封し、１４０℃のオーブンに５時間入れた。割り当てられた時間後、その反応器を取り出し、空気中で室温まで冷却した。その反応器の内容物を１２０ｍＬのジャーにあけ、その残留ＮａＯＨを８１ｍＬの０．１ＮのＨＣｌを用いてｐＨ７まで逆滴定し、そのラクトン基の９３％のけん化を示した。

【０１７３】

（実施例１６）

［ＫＯＨの１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）への追加］

高圧ステンレス鋼反応器に、０．２５０５ｇの実施例１０において調製した１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）のサンプルを、３．３０６６ｇの４．２５％ＫＯＨとともに加えた。その反応器を密封し、１４０℃のオーブンにおいて５時間加熱し、この後室温まで冷却した。冷却後、その反応器の内容物を６０ｍＬのジャーにあけ、その残留塩基を０．１ＮのＨＣｌでｐＨ７まで逆滴定した。３．０ｍＬの滴定剤を用い、計算したところ、開環度は７３％であった。

【０１７４】

（実施例１７）

［ラクトン基の数に対して０．１モル等量のＮａＯＨの、１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）への追加］

０．１９８ｇの実施例１０において調製した１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）を入れたシンチレーションバイアルに、０．０４２０ｇの２０％ＮａＯＨ水溶液（ラクトン基の数に対して０．１モル等量）を加えた。そのバイアルに蓋をし、９０℃で２時間加熱した後、オーブンから取り出し、空気中で放冷した。その反応物は、ｐＨ７を有し、その塩基の完全な変換および前記ラクトン基の１０％けん化を示した。

【０１７５】

（実施例１８）

［ラクトン基の数に対して０．３モル等量のＮａＯＨの、１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）への追加］

０．１９０ｇの実施例１０において調製した１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）を入れたシンチレーションバイアルに、０．１１６７ｇの２０％ＮａＯＨ水溶液（ラクトン基の数に対して０．３モル等量）を加えた。そのバイアルに蓋をし、９０℃で２時間加熱した後、オーブンから取り出し、空気中で放冷した。未反応ＮａＯＨを０．４ｍＬの０．１ＮのＨＣｌを用いてｐＨ７まで逆滴定し、その塩基の９２％変換および前記ラクトン基の２７％けん化を示した。

【０１７６】

（実施例１９）

［ＤＭＦの１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）への追加］

マグネチックスターラーを備えたシンチレーションバイアルに、０．８２ｇの実施例１０において調製した１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル

酸）、２．９５ｍＬのＤＭＦ、および０．０４１ｇのトリエチルアミンを加えた。その反応物に蓋をし、６５℃で撹拌した後、０．９２ｇの５１％ＫＯＨ溶液および７ｍＬの水を滴下した。その反応物をさらに９０分間撹拌した後、冷却し、その残留塩基を２７ｍＬの０．１ＮのＨＣｌでｐＨ７まで逆滴定し、７４％けん化を示した。

【０１７７】

（実施例２０）

［データの裏付けのない－ＬｉＯＨのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）への追加］

０．２００ｇ（１．０５×１０$^{-6}$ｍｏｌ）の実施例１０において調製した１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）を含有する高圧ステンレス鋼反応器に、０．０４５１ｇ（１．８８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のＬｉＯＨを加える。その反応器を密封し、１４０℃のオーブンに入れる。その反応が完了した後、その反応器を空気中で室温まで冷却し、１２０ｍＬのジャーにあけ、その残留ＬｉＯＨを０．１ＮのＨＣｌを用いてｐＨ７まで逆滴定し、開環度を測定する。予想される開環度は、５０％より大きいと考えられる。

【０１７８】

（実施例２１）

［データの裏付けのない－ＣｓＯＨのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）への追加］

０．２００ｇ（１．０５×１０$^{-6}$ｍｏｌ）の実施例１０において調製した１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）を含有する高圧ステンレス鋼反応器に、０．２８２３ｇ（１．８８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のＣｓＯＨを加える。その反応器を密封し、１４０℃のオーブンに入れる。反応が完了した後、その反応器を空気中で室温まで冷却し、１２０ｍＬのジャーにあけ、その残留ＬｉＯＨを０．１ＮのＨＣｌを用いてｐＨ７まで逆滴定し、開環度を測定する。予想される開環度は、５０％より大きいと考えられる。

【０１７９】

（実施例２２）

［腐食剤溶液の５０７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）への追加］

０．５１０ｇの実施例１１において調製した５０７ｋＤａの重量平均分子量および１．７５の多分散性を有するポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）のサンプルを、３．４０ｇ（０．１８９ｍｏｌ）の水とともに、シンチレーションバイアルに加え、超音波浴において均質化し、水中のポリマー粒子の安定な懸濁液を生成した。次いで、その懸濁液を前記シンチレーションバイアルにおいて液体表面のすぐ下に配置した１４ｍｍのチタン超音波ホーンによって０．５秒バーストで２４ｋＨｚの超音波振動に曝露した。超音波撹拌の５分後、１．３８ｇの２０％腐食剤溶液を前記バイアルに加え、その反応混合物にゆるく蓋をし、９０℃のオーブンに１２５分間入れた。その反応物を真空下で室温まで冷却した後、^{1}Ｈ　ＮＭＲ分析を行った。開環ラクトンに対応するプロトンと、閉環ラクトンのものとを比較したところ、もとのラクトン基の８６％がうまくけん化されたことを示した。

【０１８０】

（実施例２３）

［２０％ＮａＯＨ溶液の５０７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）への追加］

０．６３２１ｇの実施例１１において調製した５０７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）を入れたシンチレーションバイアルに、４．９８８ｇの水および１．１８０２ｇの２０％ＮａＯＨ水溶液を加えた。そのバイアルにふたをし、９０℃のオーブンに１２０分間入れ、そのバイアルを取り出し、５％クエン酸水溶液を用いてその反応混合物のｐＨを７に調節した後、乾燥した。その得られた乾燥ポリマーは、均

質溶液として光学的に測定されたように、完全に水溶性だった。

【０１８１】

（実施例２４）

［５０％ＮａＯＨ溶液の５０７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）への追加］

０．４８６６ｇの実施例１１において調製した５０７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）を入れたシンチレーションバイアルに、２．７３０３ｇの水および１．８７１７ｇの５０％ＮａＯＨ溶液を加えた。その反応物を、２４ｋＨｚの撹拌の０．５秒バーストを用いて１２０分間９０℃で超音波混合した。その反応物を室温まで冷却した後、２５０ｍＬのビーカーに移し、その残留ＮａＯＨを、１７１ｍＬの０．１ＮのＨＣｌを用いて逆滴定し、そのラクトン環の６６％のけん化に対応した。

【０１８２】

（実施例２５）

［透明なポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸）フィルムの形成］

プラットフォームシェーカー上のシンチレーションバイアルに、２６７ｍｇの実施例１４において調製したポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）および５．１４ｍＬのＤＭＳＯを加えた。溶解後、その溶液を、箔を張ったスチールパネル上にピペットで移し、１００℃のオーブンに入れた。真空にして、約６０分間かけてその溶媒を除去した。その結果は、２ｃｍ×２ｃｍの透明なポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸）フィルムだった。

【０１８３】

（実施例２６～３０）

［１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）の開環度］

シンチレーションバイアルに、所定の量の実施例１０において調製した１９１ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）のポリマーを、約１モル等量の１０％ＮａＯＨ水溶液とともに加えた。そのバイアルに蓋をし、９５℃のオーブンに１２０分間入れた後、そのオーブンから取り出し、空気中で室温まで冷却した。次いで、その残留塩基を０．１ＮのＨＣｌ水溶液を用いてｐＨ７まで逆滴定した。塩基の変換率を計算し、開環度を計算するのに用い、結果を表２にまとめた。

【表２】

表2. 反応媒体希釈の関数としてのけん化の結果

実施例	ポリマー質量 (g)	10%NaoH水溶液質量 (g)	加えたH_2O 体積(mL)	開環%
26	0.2514	0.9930	2.148	53.0
27	0.2557	0.9940	0.915	56.9
28	0.2520	1.0190	0.493	61.0
29	0.2460	1.0010	0.287	61.1
30	0.2529	1.0002	0.156	62.1

【０１８４】

表２における結果からわかるように、加える水の量を減らすと、開環のパーセントが大きくなる。

【０１８５】

（実施例３１～３２および比較例３３～３５）

［側鎖ラクトン基による５０７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）の後合成架橋］

実施例３１～３２を以下の手順に従って調製した。約５０ｍｇの実施例１１において調

製し、乾燥、粉砕、および２９７および５９５μｍ（それぞれ、３０および５０メッシュのふるい）の間の粒径までふるいにかけた５０７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）を、試験する二求核剤の５０重量％メタノール溶液（約１５ｍｇ）を有するバイアルに加えた。いくつかの場合、触媒を加え、前記架橋試薬の反応性を増大させた。次いで、そのサンプルを１００℃のオーブンに、１２０分間またはメタノールが蒸発するまで、どちらか長いほうの時間入れた。そのバイアルを取り出し、冷却した後、０．３００ｍＬのＤＭＳＯを各バイアルに加え、そのサンプルの可溶性または不溶性を光学的に決定した（すなわち、そのサンプルは、光学的に均質または光学的に不均質だった）。不溶性は、架橋ネットワークの形成の証拠とみなした。比較例３３および３４を、架橋剤溶液を加えなかった以外は同じ方法で調製した。比較例３５を、架橋剤溶液を加えず、そのサンプルを加熱しなかったこと以外は同じ方法で調製した。可溶性実験の結果を表３に示す。

【表３】

表3.側鎖ラクトン基による二求核剤試薬を用いた後合成架橋実験の結果

例	架橋剤	ポリマー質量	50%架橋剤溶液質量	触媒 20%NaOH 水溶液	100℃での時間	DMSOにおける可溶性
31	1,6-ヘキサンジオール	44.4 mg	47 mg	10 μL	2時間	不溶
32	1,6-ヘキサンジアミン	51.0 mg	16 mg	---	2時間	不溶
比較例33	なし	42.2 mg	---	10 μL	2時間	可溶
比較例34	なし	55 mg	---	---	2時間	可溶
比較例35	なし	51 mg	---	---	---	可溶

【０１８６】

表３における結果からわかるように、不溶性架橋ポリマーの形成が、架橋剤の添加と共に観察された。

【０１８７】

（実施例３６～３７）

［データの裏付けがない－側鎖ラクトン基による６４７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸）の後合成架橋］

架橋するポリマーサンプルが実施例１３において調製したものと同じポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸）サンプルである以外は、実施例３１～３２と同様である。実施例３６は、ＮａＯＨ触媒の存在下で１，６－ヘキサンジオールと反応させ、架橋不溶性ネットワークを得る一方、実施例３７は、触媒なしで１，６－ヘキサンジアミンと反応させ、同じく架橋不溶性ネットワークを得る。上記実施例における不溶性を、均質溶液または二相混合物いずれかの存在として目視測定する。

【０１８８】

（実施例３８～４０および比較例４１～４２）

［二求電子試薬を用いた５０７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）の後合成架橋］

側鎖ラクトン基による後合成架橋に加えて、けん化ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）の後合成架橋は、二求電子試薬を用いて達成することができる。これらの例では、バイアルに、実施例１１において調製し、そのラクトン環の６７％を腐食剤水溶液により９０℃で１２０分間けん化した約０．５０ｇのポリ（α－メチレン－γ－

ブチロラクトン－アクリル酸）を入れた。各バイアルに約４０μＬの架橋剤を加え、その反応混合物を９０℃で１２０分間加熱した。比較例４１および４２を、架橋剤溶液を加えなかった以外は、同じ方法で調製した。

【表４】

表4. 二求電子試薬を用いた部分けん化ポリ(α-メチレン-γ-ブチロラクトン-アクリル酸)の後合成架橋実験の結果の後合成架橋実験の結果

例	架橋剤	ポリマー質量	20%NaOH触媒の体積	50%架橋剤溶液の体積	90℃での時間(時間)	水に可溶?
38	セバシン酸ジエチル	48 mg	2.3 μL	40 μL	2	不溶
39	ブタンジオールジグリシジルエーテル	45 mg	2.3 μL	40 μL	2	不溶
40	イソホロンジイソシアネート	51 mg	---	80 μL	2	不溶
比較例41	なし	48 mg	2.3 μL	---	2	可溶
比較例42	なし	47 mg	---	---	---	可溶

【０１８９】

表４における結果からわかるように、実施例３８～４０では不溶性架橋ポリマーが形成された。

【０１９０】

（実施例４３～４５）

［データの裏付けがない－二求電子試薬を用いる６４７ｋＤａのポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸）の後合成架橋］

架橋するポリマーサンプルが実施例１８において調製したものと同じポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸）サンプルである以外は、実施例３８～４１と同様である。実施例４３をＮａＯＨ触媒の存在下、セバシン酸ジエチルで架橋し、架橋不溶性ネットワークを得る。実施例４４をＮａＯＨ触媒の存在下、ブタンジオールジグリシジルエーテルと反応させ、架橋不溶性ネットワークを得る。最後に、実施例４５を触媒なしでイソホロンジイソシアネートと反応させ、架橋不溶性ネットワークを得る。上記実施例における不溶性を、均質溶液または二相混合物いずれかの存在として目視測定する。

【０１９１】

（実施例４６～４８）

［ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸）のゾル－ゲル測定］

マグネチックスターラーを備えた１５０ｍＬの丸底フラスコに、１１．７３０ｇ（０．６５１ｍｏｌ）の水および０．１４０ｇ（４．８５×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）を加えた。その混合物を流入窒素下で７１℃まで加熱し、そのときに、５．５６１ｇ（４．９１×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－バレロラクトン、０．２９０ｇ（４．８３×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のアクリル酸、および０．２重量％、０．５重量％、または１．０重量％のペンタエリスリトールアリルエーテル架橋剤（７０％純度）で構成されるモノマー混合物を１１０分間かけて滴下した。モノマー混合物添加の５分後、２２．２７０ｇ（１．２３７ｍｏｌ）の水、０．３５５ｇ（１．２３×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）、０．０３９ｇ（１．６３×１０$^{-4}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および０．０５３ｇの２０％水酸化ナトリウム水溶液で構成される水性混合物も１１０分間かけて滴下した。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応物を

室温まで冷却し、９０℃で真空下１６時間乾燥した。各実験では、１００倍過剰なＤＭＦを前記ポリマーサンプルに加え、プラットフォームシェーカー上に２２時間置いた。次いで、そのＤＭＦを容器を傾けて移し、その溶媒を真空下で除去し、その可溶性鎖の質量を測定した。その不溶性部分も真空下で乾燥し、その不溶性部分を測定した。

【表５】

表5.実施例46～48についてのゾルおよびゲル部分測定

実施例	ペンタエリスリトールアリルエーテル装填(重量%)	ゲル部分の質量(g)	可溶性部分の質量(g)	ゲル%	ゾル%
46	0.2%	0.165	<0.001	＞99%	＜1%
47	0.5%	0.178	<0.001	＞99%	＜1%
48	1.0%	0.155	<0.001	＞99%	＜1%

【０１９２】

表５における結果は、異なる量のペンタエリスリトールアリルエーテル架橋剤を用いた３つのポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸）重合から得た可溶性および不溶部分を示す。

【０１９３】

（実施例４９）

［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－トリアリルアミン－アクリル酸）コポリマーの合成］

マグネチックスターラーを備えた１５０ｍＬの丸底フラスコに、１０．００ｇ（０．５５５ｍｏｌ）の水および０．１１５ｇ（３．９９×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）を加える。その混合物を流入窒素下で７５℃まで予備加熱し、そのときに、４．７２５ｇ（４．１８×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－バレロラクトン、０．２５０ｇ（４．１６×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のアクリル酸、および０．０３６ｇ（２．６２×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のトリアリルアミンで構成されるモノマー混合物を１２０分間かけて滴下する。モノマー混合物添加の５分後、１８．９３７ｇ（１．０５ｍｏｌ）の水、０．３００ｇ（１．０４×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）、０．０３３ｇ（１．３９×１０$^{-4}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および０．０３７ｇの２０％水酸化ナトリウム水溶液で構成される水性混合物も１２０分間かけて滴下する。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応物を室温まで冷却し、そのポリマーを分離のため真空下で乾燥することができる。

【０１９４】

その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０１９５】

（実施例５０）

［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－トリアリルアミン－アクリル酸）コポリマーの合成］

α－メチレン－γ－バレロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－ブチロラクトンが用いられる以外、実施例４９と同様である。

【０１９６】

その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０１９７】

（実施例５１）

［ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－ｎ－ブチルアクリレート－アクリル酸）コ

ポリマーの合成］
マグネチックスターラーを備えた１００ｍＬの丸底フラスコに、８．８１９ｇ（０．４９０ｍｏｌ）の水および０．１１６ｇ（４．０２×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）を加えた。その混合物を流入窒素下で７３℃まで加熱し、そのときに、２．１０２ｇ（２．１４×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトン、２．１０２ｇ（１．６４×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のｎ－ブチルアクリレートおよび０．２２０ｇ（３．６６×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のアクリル酸で構成されるモノマー混合物を１１５分間かけてシリンジポンプによって加えた。モノマー混合物添加の１０分後、１６．７１１ｇ（０．９２８ｍｏｌ）の水、０．２６７ｇ（９．２６×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）、０．０２６ｇ（１．０９×１０$^{-4}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および０．０３３ｇの２０％水酸化ナトリウム水溶液で構成される水性混合物を１１５分間かけてシリンジポンプによって加えた。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応物を室温まで冷却し、真空下、９０℃で一晩乾燥した。サイズ排除クロマトグラフィーは、ポリスチレン標準に対して、２９６ｋＤａの重量平均分子量および２．８４の多分散性を有する単峰性ピークを与えた。示差走査熱量測定は、約２１℃で単一の一次転移を示した。

【０１９８】
その得られたポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０１９９】
（実施例５２）
［ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－ｎ－ブチルアクリレート－アクリル酸）コポリマーの合成］
モノマー混合物において、３．３９０ｇ（３．４６×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトンおよび１．０７５ｇ（８．３９×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のｎ－ブチルアクリレートを用い、１４５℃のガラス転移温度を有するポリマーを得たこと以外は、実施例５１と同様である。Ｆｏｘ式との比較は、その統計的コポリマーが約１１％のｎ－ブチルアクリレート繰り返し単位を含有することを示す。

【０２００】
その得られたポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２０１】
（実施例５３ａおよびｂ）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－ｎ－ブチルアクリレート－アクリル酸）コポリマーの合成］
α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例５１および実施例５２と同様である。

【０２０２】
その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２０３】
（実施例５４）
［ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－スチレン－アクリル酸）コポリマーの合成］
マグネチックスターラーを備えた１００ｍＬの丸底フラスコに、８．８２５ｇ（０．４９０ｍｏｌ）の水および０．１１７ｇ（４．０６×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）を加えた。その混合物を流入窒素下で７３℃まで加熱し、そのときに、３．０７９ｇ（３．１４×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトン、１．０８２ｇ（１．０４×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のスチレンおよび０．２２０ｇ（３．６６×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のアクリル酸で構成されるモノマー混合物を１３０分間かけてシリンジポンプによって加えた。モノマー混合物添加の１０分後、１６．６９４ｇ（０．９２７ｍｏｌ）の水、０．２６９ｇ（９．３３×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）、０．０３３ｇ（１．３９×１０$^{-4}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、およ

び０．０４１ｇの２０％水酸化ナトリウム水溶液で構成される水性混合物を１３０分間かけてシリンジポンプによって加えた。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応物を室温まで冷却し、真空下９０℃で一晩乾燥した。サイズ排除クロマトグラフィーは、ポリスチレン標準に対して、１０４ｋＤａの重量平均分子量および１．９６の多分散性を有する単峰性ピークを与えた。示差走査熱量測定は、約１６７℃で単一の一次転移を示した。

【０２０４】

その得られたポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２０５】

（実施例５５）

［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－スチレン－アクリル酸）コポリマーの合成］

α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例５４と同様である。

【０２０６】

その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２０７】

（実施例５６）

［ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリル酸）コポリマーの合成］

マグネチックスターラーを備えた１００ｍＬの丸底フラスコに、８．８００ｇ（０．４８９ｍｏｌ）の水および０．１０８ｇ（３．７５×10^{-4}ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）を加えた。その混合物を流入窒素下で７３℃まで加熱し、そのときに、４．１０３ｇ（４．１８×10^{-2}ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトンおよび０．２７８ｇ（４．６３×10^{-3}ｍｏｌ）のアクリル酸で構成されるモノマー混合物を１３５分間かけてシリンジポンプによって加えた。モノマー混合物添加の１５分後、１６．６６１ｇ（０．９２６ｍｏｌ）の水、０．２８２ｇ（９．７８×10^{-4}ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）、０．０３４ｇ（１．４３×10^{-4}ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および０．０３２ｇの２０％水酸化ナトリウム水溶液で構成される水性混合物を１３５分間かけてシリンジポンプによって加えた。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応物を室温まで冷却し、真空下、９０℃で一晩乾燥した。サイズ排除クロマトグラフィーは、ポリスチレン標準に対して、１２６ｋＤａの重量平均分子量および２．１２の多分散性を有する単峰性ピークを与えた。示差走査熱量測定は、約１７４℃で単一の一次転移を示した。

【０２０８】

その得られたポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２０９】

（実施例５７）

［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸）コポリマーの合成］

α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例５６と同様である。その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２１０】

（実施例５８）

［ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド）コポリマーの合成］

マグネチックスターラーを備えた１００ｍＬの丸底フラスコに、８．８４４ｇ（０．４９１ｍｏｌ）の水および０．１２１ｇ（４．２０×10^{-4}ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）を加えた。その混合物を流入窒素下で７３℃まで加熱し、そのと

きに、２．０５３ｇ（２．０９×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトンおよび２．１１３ｇ（２．１３×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のＮ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドで構成されるモノマー混合物を１２０分間かけてシリンジポンプによって加えた。モノマー混合物添加の１０分後、１６．６５８ｇ（０．９２５ｍｏｌ）の水、０．２６４ｇ（９．１５×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のドデシル硫酸ナトリウム（２０％水溶液）、０．０２９ｇ（１．２２×１０$^{-4}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および０．０２８ｇの２０％水酸化ナトリウム水溶液で構成される水性混合物を１２０分間かけてシリンジポンプによって加えた。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応物を室温まで冷却し、真空下９０℃で一晩乾燥した。サイズ排除クロマトグラフィーは、ポリスチレン標準に対して、２００ｋＤａの重量平均分子量および３．３２の多分散性を有する単峰性ピークを与えた。示差走査熱量測定は、約１６２℃で単一の一次転移を示した。

【０２１１】

その得られたポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２１２】

（実施例５９）

［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド）コポリマーの合成］

α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例５８と同様である。

【０２１３】

その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２１４】

（実施例６０）

［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－イタコン酸－アクリル酸）の合成］

マグネチックスターラーおよび還流冷却器を備えた１００ｍＬの丸底フラスコに、２５ｇ（１．３８９ｍｏｌ）の水および２２．７５ｇ（１．７５×１０$^{-1}$ｍｏｌ）のイタコン酸を加える。その混合物を流入窒素下で７５℃まで加熱し、そのときに、１７．２０ｇ（１．７５×１０$^{-1}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトンおよび２．００ｇ（３．３３×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のアクリル酸で構成されるモノマー混合物を還流しながら３００分間かけてシリンジポンプによって加える。モノマー混合物添加の１０分後、１８．０１５ｇ（１．００ｍｏｌ）の水、１．４２ｇ（５．９７×１０$^{-3}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および１．３２ｇ（３．３３×１０$^{-2}$ｍｏｌ）の水酸化ナトリウムで構成される水性混合物を還流しながら３００分間かけてシリンジポンプによって加える。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、室温まで冷却し、分離のため真空下高温で乾燥する。

【０２１５】

その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２１６】

（実施例６１）

［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリル酸の合成］

α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例６０と同様である。

【０２１７】

その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２１８】

（実施例６２）

［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－オクタデシルアク

リレート）コポリマーの合成］
マグネチックスターラーを有する高圧反応器に、３１．５０ｇ（１．７５ｍｏｌ）の水、１３．５０ｇ（０．２３２ｍｏｌ）のアセトン、２５．０ｇ（７．７０×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のオクタデシルアクリレート、２５．０ｇ（０．２５５ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトン、１．２５ｇ（４．０８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のステアリン酸ナトリウム、および０．１３ｇ（５．４６×１０$^{-4}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウムを入れる。液体窒素を用いる２回の冷凍－ポンプ－解凍サイクルでその反応媒体から十分に脱気した後、その反応器を密閉し、６０℃まで加熱する。その反応物を１６時間６０℃で撹拌した後、室温まで冷却し、分離のため真空下高温で乾燥する。

【０２１９】
その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２２０】
（実施例６３）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－オクタデシルアクリレート）コポリマーの合成］
α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例６２と同様である。

【０２２１】
その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２２２】
（実施例６４）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－アクリロニトリル－ｐ－スチレンスルホネート）コポリマーの合成］
オーバーヘッド撹拌器を有する高圧ステンレス鋼反応器に、７．８２ｇ（０．１４７ｍｏｌ）のアクリロニトリル、７．８２ｇ（７．９７×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトン、０．５０ｇ（２．４２×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のｐ－スチレンスルホン酸ナトリウムおよび３６．８８ｇ（２．０５ｍｏｌ）の水を加える。その反応器を窒素でパージし、０．７８ｇ（５．３３×１０$^{-3}$ｍｏｌ）の過酸化ジ－ｔｅｒｔ－ブチルをその反応混合物に加えた後、その反応器を密閉し、１６０℃まで加熱する。１６０℃で１０分後、その重合物を室温まで冷却した後、そのポリマーを分離のため真空下高温で乾燥する。

【０２２３】
その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２２４】
（実施例６５）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－アクリロニトリル－ｐ－スチレンスルホネート）コポリマーの合成］
α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例６４と同様である。

【０２２５】
その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２２６】
（実施例６６）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－ブタジエン－アクリル酸）コポリマーの合成］
マグネチックスターラーを有する１５０ｍＬの丸底フラスコに、１７ｇ（０．９４３ｍｏｌ）の水、０．０１ｇ（６．４９×１０$^{-5}$ｍｏｌ）のヒドロキシメチルスルフィン酸ナトリウムおよび０．００１ｇ（２．６３×１０$^{-6}$ｍｏｌ）のエチレンジアミン四酢酸四ナトリウムを入れる。その反応器を窒素下で８０℃まで加熱する。８０℃で５分後、２６．５ｇ（０．４９０ｍｏｌ）のブタジエン、１８．５ｇ（０．１８９ｍｏｌ）のα－メ

チレン－γ－ブチロラクトン、１．５ｇ（２．５０×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のアクリル酸、１．３３２ｇ（３．８２×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（１５％水溶液）、０．２５ｇ（１．２４×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のｔｅｒｔ－ドデシルメルカプタンおよび２２ｇ（１．２２ｍｏｌ）の水で構成される８ｇのモノマープレエマルションを３分間かけてカニューレにより加える。さらに、０．２５ｇ（４．２０×１０$^{-3}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウムおよび７ｇ（０．３８９ｍｏｌ）の水で構成される１ｇの水性混合物を２分間かけて加える。８０℃で２０分間撹拌した後、前記モノマープレエマルションおよび水性混合物の残りを３００分間かけて均一に加える。すべての添加が完了した後、その重合物をさらに８０℃で７時間撹拌する。完了後、ストリームをその混合物に減圧下で通し、１ｇ（５．５５×１０$^{-2}$ｍｏｌ）の水中の０．２５ｇ（１．６２×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のヒドロキシメチルスルフィン酸ナトリウムの溶液を撹拌しながらゆっくり加える。その分散液のｐＨを１０％強度のアンモニア水で７にした後、その分散液を分離のため真空下高温で乾燥する。

【０２２７】

その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２２８】

（実施例６７）

［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－ブタジエン－アクリル酸）コポリマーの合成］

α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例６６と同様である。

【０２２９】

その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２３０】

（実施例６８）

［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－ブタジエン）のコア－シェル粒子の合成］

２５０ｍＬのフラスコに、撹拌しながら、４２．３ｇ（２．３５ｍｏｌ）の水、０．０６ｇ（２．８３×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のリン酸三カリウム、６．５３ｇの１０％C_{14}～C_{18}不飽和カリウム塩溶液、０．５４ｇの不均化ロジン酸カリウム塩の２０％溶液、０．１２ｇの４７．５％ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルムアルデヒド活性分散液を入れる。その溶液のｐＨを２０％カリウム水溶液で１０．５～１１の間に調節する。その反応器に、１．０１ｇの活性剤保存溶液（１０ｇ（０．５５５ｍｏｌ）の水、０．１ｇ（６．４９×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のヒドロキシメタン－スルフィン酸一ナトリウム塩二水和物、および０．０３ｇ（８．１７×１０$^{-5}$ｍｏｌ）のＥＤＴＡ第二鉄ナトリウム錯体を含有する）および２３．７５ｇ（０．２４２ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトンを加える。その反応器を窒素でパージした後、１．２５ｇ（２．３１×１０$^{-2}$ｍｏｌ）の１，３－ブタジエンを加える。その反応器を密閉し、撹拌しながら２３℃で加熱し、０．０２ｇの４４％活性ピナンヒドロペルオキシド溶液を加える。固体含有量がプラトーに達したとき、シード重合が完了すると考えられる。

【０２３１】

２５０ｍＬのフラスコへ、撹拌しながら、２３．３ｇの上記エマルション、４６．７ｇ（２．５９ｍｏｌ）の水および１．０１ｇの上記からの活性剤保存溶液を加え、そのシェルの重合を開始する。その混合物を窒素でパージした後、７．５ｇ（０．１３９ｍｏｌ）の１，３－ブタジエンを加え、その反応器を密閉し、撹拌しながら２３℃まで加熱する。重合を０．０２ｇの４４％活性ピナンヒドロキシペルオキシド溶液を加えて開始する。その固体含有量がプラトーに達したとき、その重合は完了すると考えられ、この後、そのコアシェル粒子は、高温での乾燥によって分離される。

【０２３２】

その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２３３】
（実施例６９）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－ブタジエンのコア－シェル粒子の合成］
α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例６８と同様である。
【０２３４】
その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。
【０２３５】
（実施例７０）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン）コアおよびポリスチレンシェルを有する粒子の合成］
反応器に水（２３５８ｇ）、シードラテックス（０．３９ｇ）、および過硫酸ナトリウム（３．１ｇ）を入れ、８０℃まで加熱する。３８２．８ｇのα－メチレン－γ－ブチロラクトン、２７７．２ｇのメタクリル酸、および２．８ｇのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムのモノマー混合物を１２０分間かけてその最初の装填分に加える。そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応器を室温まで冷却し、そのポリマーコアを取り出す。
【０２３６】
反応器に１７１３ｇの水、１９２．２ｇの前記コアラテックス、および３．２７ｇの過硫酸ナトリウムを入れ、９２℃まで加熱する。１１２．３ｇの水および０．７１ｇのアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの水性混合物を同時に供給しながら、７３３．６ｇのスチレンおよび８．５ｇのアクリル酸のモノマー混合物を１００分間かけて加える。そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応器を室温まで冷却し、そのコア／シェルラテックスを取り出す。
【０２３７】
前記コア／シェルラテックスのけん化：高圧反応器に４５ｇの水、１００ｇの前記コア／シェルラテックス、０．６ｇのアルキルスルホン酸ナトリウム、および０．９ｇの水酸化ナトリウムを入れる。その混合物を１４０℃で１０～１４時間加熱する。
【０２３８】
（実施例７１）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン）コアおよびポリスチレンシェルを有する粒子の合成］
α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例７０と同様である。
【０２３９】
（実施例７２）
［ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－２－ビニルピリジン）コポリマーの合成］
マグネチックスターラーを有する乾燥した５００ｍＬの丸底フラスコに、１ｇ（３．２８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のオレイン酸ナトリウムおよび７１．４３ｇ（３．９６ｍｏｌ）の水を加えた。窒素下で撹拌しながら、その反応物を６０℃まで加熱する。６０℃で１０分後、２２．８６ｇ（０．２１７ｍｏｌ）の２－ビニルピリジンおよび２１．３３ｇ（０．２１７ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトンで構成されるモノマー混合物、ならびに１．１４ｇ（３．７４×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のオレイン酸ナトリウム、０．３６ｇ（９．００×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のＮａＯＨ、０．３６ｇ（１．５１×１０$^{-3}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウム、および１４２．８６ｇ（７．９３ｍｏｌ）の水で構成される水性混合物を２１０分間かけて加える。その重合物を６０℃でさらに９０分間撹拌した後、室温まで冷却し、分離のために真空下で乾燥する。
【０２４０】
その得られたポリマーは、上述のようにけん化することができる。

【０２４１】
（実施例７３）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－２－ビニルピリジン）コポリマーの合成］
α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例７２と同様である。
【０２４２】
その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。
【０２４３】
（実施例７４）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－ヒドロキシエチルメタクリレート－４－ビニル安息香酸）コポリマーの合成］
マグネチックスターラーを備えた２５０ｍＬの丸底フラスコに、５０ｇ（２．７８ｍｏｌ）の水および１．６７ｇの界面活性剤Abex EP-110（Rhodia）を加える。その混合物を流入窒素下７５℃まで加熱し、そのときに、１４．７０ｇ（１．５０×１０$^{-1}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトン、１９．５５ｇ（１．５０×１０$^{-1}$ｍｏｌ）のヒドロキシエチルメタクリレート、および１．７１ｇ（１．１６×１０$^{-2}$ｍｏｌ）の４－ビニル安息香酸で構成されるモノマー混合物を還流しながら１８０分間かけてシリンジポンプによって加える。モノマー混合物添加の１０分後、１６．６６７ｇ（０．９２５ｍｏｌ）の水および０．１２ｇ（５．０４×１０$^{-4}$ｍｏｌ）の過硫酸ナトリウムで構成される水性混合物を還流しながら１８０分間かけてシリンジポンプによって加える。前記モノマーおよび水性混合物の両方を完全に加えた後、そのエマルションをさらに６０分間撹拌し、その後、その反応物を室温まで冷却し、分離のため真空下高温で乾燥する。
【０２４４】
その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。
【０２４５】
（実施例７５）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－ヒドロキシエチルメタクリレート－４－ビニル安息香酸）コポリマーの合成］
α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例７４と同様である。
【０２４６】
その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。
【０２４７】
（実施例７６）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－Ｎ－ビニルピロリドン－メタクリル酸）コポリマーの合成］
１００ｍＬのフラスコに、撹拌しながら、１５．１ｇ（０．８３８ｍｏｌ）の水、０．３重量％のｐＨ＝６．５のリン酸エステル酸界面活性剤（例えば、GAF CorporationによるGafac RE-410）、０．０８ｇ（８．８７×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のｔ－ブチルメルカプタン、０．０２ｇ（１．４１×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のピロリン酸二ナトリウム、０．０１ｇ（４．０２×１０$^{-5}$ｍｏｌ）過硫酸ナトリウム、０．０１重量％の金属錯化剤（例えばピコリン酸）、９．１ｇ（９．２８×１０$^{-2}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－ブチロラクトン、０．５ｇ（４．５０×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のＮ－ビニルピロリドン、および０．３ｇ（３．４９×１０$^{-3}$ｍｏｌ）メタクリル酸を加える。そのフラスコを密閉し、６５℃で１２時間加熱した後、冷却し、分離のため真空下で乾燥する。
【０２４８】
その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。
【０２４９】
（実施例７７）

［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－Ｎ－ビニルピロリドン－メタクリル酸）コポリマーの合成］
α－メチレン－γ－ブチロラクトンの代わりにα－メチレン－γ－バレロラクトンを用いる以外は、実施例７６と同様である。
【０２５０】
その得られるポリマーは、上述のようにけん化することができる。
【０２５１】
（実施例７８）
［ポリ（α－メチレン－γ－バレロラクトン－ジビニルベンゼン）コポリマーの合成］
マグネチックスターラーを備えた乾燥した１００ｍＬの丸底フラスコに、１．０１５３ｇ（８．９８×１０$^{-3}$ｍｏｌ）のα－メチレン－γ－バレロラクトン、１６．７８ｇ（０．２１５ｍｏｌ）のベンゼン、０．０５６１ｇ（４．３１×１０$^{-4}$ｍｏｌ）のジビニルベンゼン、および０．００６７ｇ（４．０８×１０$^{-5}$ｍｏｌ）のアゾビスイソブチルニトリルを入れた。その反応器を窒素で３０分間パージした後、６５℃まで加熱した。その反応器を６５℃で５時間保持した後、その反応混合物を室温まで冷却し、真空下で乾燥した。
【０２５２】
その得られたポリマーは、上述のようにけん化することができる。
【０２５３】
（実施例７９）
［データの裏付けがない－ポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－スチレン）コポリマーの開環］
シンチレーションバイアルに、０．２００ｇの実施例５４と同様のポリ（α－メチレン－γ－ブチロラクトン－スチレン）コポリマーを、約０．５ｇの２０％腐食剤水溶液とともに入れる。そのバイアルに蓋をし、その溶液が乳白色から透明に変わるまで１００℃のオーブンに入れる。その溶液が透明に変わった際、その反応物をさらに６０分、高温で保持した後、そのオーブンから取り出す。その開環度は、そのコポリマーにおけるラクトン環の数に対して５０％より大きいと考えられる。
【０２５４】
（実施例８０）
［ポリ（メチレン－ブチロラクトン－ｎ－ブチルアクリレート）コポリマーの透明なフィルムの形成］
シンチレーションバイアルに、０．０２０ｇの実施例５１において調製したポリ（メチレン－ブチロラクトン－ｎ－ブチルアクリレート）コポリマーおよび２．００ｍＬのＤＭＳＯを入れた。そのバイアルに蓋をし、そのポリマーが溶解するまでプラットフォームシェーカー上で撹拌し、そのときに、その溶液をアルミ箔でコーティングしたきれいなステンレス鋼クーポン上に置き、１００℃の真空オーブンに３０分間入れた。減圧での焼成後、そのクーポンを取り出し、室温まで冷却した後、そのフィルムを取り出した。強く、光学的に透明なフィルムが得られた。
【０２５５】
（実施例８１）
［イオン感度の測定］
２時間の浸漬時間後の測定に基づく、実施例６および比較例９のポリマーのイオン感度を以下の式に従って計算した。

【数２】

$$f = 1 - \frac{0.9\%\text{食塩水における自由吸収容量}}{\text{DI水における自由吸収容量}}$$

【表６】

表6

例	f
実施例6	0.35
比較例9	0.62

【０２５６】

表６の結果は、比較例と比べて、実施例６におけるｆの低い値が優れたイオン感度を示し、または換言すると、実施例６の吸収力が、比較例９に対して、食塩水においてより保持されることを示す。

【０２５７】

本明細書において用いられるように、「ａ」および「ａｎ」の語は量の限定を表さず、むしろ当該項目の少なくとも１つの存在を表す。「または」は「および／または」を意味する。とくに他に定義されない限り、本明細書において用いられる技術および科学用語は、本発明が属する技術分野の当業者により一般的に理解されるものと同じ意味を有する。化合物は正式名称を用いて記載される。例えば、いずれの示された基によっても置換されていない位置は、いずれも、示された結合、または水素原子により満たされたその価数を有すると理解される。２つの文字または記号の間にないダッシュ（「－」）は置換基の結合点を表すのに用いられる。例えば、－ＣＨＯは、カルボニル基の炭素を通じて結合される。

【０２５８】

本明細書において用いられる「イオン性ポリマー」の語は、カルボキシ基を含有する単位の相対モル％に関わりなく、側鎖カルボキシ基を酸または塩の形態で有するポリマーを指す。

【０２５９】

本明細書において用いられる「架橋」の語は、１つのポリマーまたはポリマー鎖と、別のポリマーまたはポリマー鎖とをつなぐ共有結合またはイオン結合を指す。

【０２６０】

本明細書において用いられる「カルボキシ」の語は、酸（－ＣＯＯＨ）およびイオン化（ＣＯＯ－または－ＣＯＯ－Ｘ）基の両方を指す。前記イオン化カルボキシ基のイオン性形態（すなわち、Ｘ（例えば、アミン）基がプロトン化され、前記カルボン酸基が脱プロトン化された場合）と、対応する非イオン性形態（すなわち、そのカウンターイオン（例えば、アミン）およびカルボン酸基が中性である場合）との間に平衡があることが理解される。イオン性および非イオン性形態ならびにその平衡混合物は、すべて本明細書において示される式の範囲内である。

【０２６１】

本明細書において用いられる「ヒドロカルビル基」の語は、その指定された数の炭素原子と、その構造において示される置換の数に応じた適当な価数とを有する基を意味する。ヒドロカルビル基は、少なくとも炭素および水素を有し、任意にＮ、Ｏ、Ｓ、Ｓｉ、Ｐ、

または前述の少なくとも１つを含む組み合わせから選択される１つ以上（例えば、１～８個）のヘテロ原子を有することができる。ヒドロカルビル基は、非置換でもよいし、または、$C_{1～30}$アルキル、$C_{2～30}$アルケニル、$C_{2～30}$アルキニル、$C_{6～30}$アリール、$C_{7～30}$アリールアルキル、$C_{1～12}$アルコキシ、$C_{1～30}$ヘテロアルキル、$C_{3～30}$ヘテロアリールアルキル、$C_{3～30}$シクロアルキル、$C_{3～15}$シクロアルケニル、$C_{6～30}$シクロアルキニル、$C_{2～30}$ヘテロシクロアルキル、ハロゲン（Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、またはＩ）、ヒドロキシ、ニトロ、シアノ、アミノ、アジド、アミジノ、ヒドラジノ、ヒドラゾノ、カルボニル、カルバミル、チオール、カルボキシ（$C_{1～6}$アルキル）エステル、カルボン酸、カルボン酸塩、スルホン酸もしくはその塩、およびリン酸もしくはその塩から独立して選択されるそのヒドロカルビル基により許容される価数までの１つ以上の置換基で置換されていてもよい。

【０２６２】

「アルキル」の語は、その指定された数の炭素原子と、その構造に応じた適当な価数とを有する直鎖または分岐鎖の飽和脂肪族ヒドロカルビル基を指す。「アルケニル」の語は、少なくとも１つの炭素－炭素二重結合と、その構造に応じた適当な価数とを有する直鎖または分岐鎖のヒドロカルビル基を指す。「シクロアルキル」の語は、その構造により指定された価数の環中にその指定された数の炭素原子を有し、すべての環員がシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、およびシクロヘプチルのような炭素である、１つ以上の飽和および／または部分飽和環を含む基を指す。「シクロアルケニル」の語は、少なくとも部分不飽和であるシクロアルキル基を指す。「アリール」の語は、すべての環員が炭素であり、少なくとも１つの環が芳香族である、その構造に応じた適当な価数を有する環状部分を指し、その部分がその指定された数の炭素原子を有する。２つ以上の環が存在してもよく、追加の環は、いずれも、独立して芳香族、飽和または部分不飽和であってもよく、縮合、ペンダント、スピロ環状または前述の少なくとも１つを含む組み合わせであってもよい。

【０２６３】

「アルコキシ」の語は、酸素によって結合されるアルキル部分（すなわち、－Ｏ－アルキル）を指す。Ｃ１～Ｃ３０アルコキシ基の非限定的な例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソブチルオキシ基、ｓｅｃ－ブチルオキシ基、ペンチルオキシ基、ｉｓｏ－アミルオキシ基、およびヘキシルオキシ基が挙げられる。「ヘテロ」の語は、それぞれ独立してＮ、Ｏ、Ｓ、Ｓｉ、またはＰである少なくとも１つのヘテロ原子（例えば、１～４個のヘテロ原子）を含む基または化合物を意味する。（メタ）アクリルは、アクリルおよびメタクリル基の両方を含む。

【０２６４】

本開示は代表的な実施形態について記載するが、当業者であれば、開示された実施形態の範囲から逸脱することなく、各種変更を行うことができ、その要素について等価物で置き換えることができることを理解する。さらに、その範囲から逸脱することなく、多くの修正を行い、特定の状況または材料を本開示の教示に適応することができる。したがって、本開示は、本開示を実施するために考えられる最良な形態として開示された特定の実施形態に限定されないことを意図している。

フロントページの続き

(72)発明者 ジン フェン
アメリカ合衆国 ジョージア州 ３００７８ スネルビル グレンモア レーン ２３７９
(72)発明者 ドリー ジェイ ヨンツ
アメリカ合衆国 ミネソタ州 ５５４３８ ブルーミントン エンサイン ロード ８２０８
(72)発明者 ブライアン ディー ミューレン
アメリカ合衆国 ミネソタ州 ５５３２８ デラノ アムール サークル ８２５
(72)発明者 コーラ エム レイビッグ
アメリカ合衆国 ミネソタ州 ５５３１１ メープル グローブ 第８０ プレイス ノース １５２９２
(72)発明者 ヴィヴェック バダリナラヤナ
アメリカ合衆国 ミネソタ州 ５５４１６ セント ルイス パーク ザーサン アベニュー サウス １５１０ ユニット １１１
(72)発明者 フレデリック テレシア ストールマイヤー
ドイツ国 ７７８３６ ラインミュンスター イム ウンターフェル ２２
(72)発明者 マーク デビット ロッドウォギン
アメリカ合衆国 ミネソタ州 ５５４１４ ミネアポリス 第８ ストリート サウスイースト ３３３ ナンバー１２０

審査官 赤澤 高之

(56)参考文献 特表２０１０－５１８１０６（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３７２７８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ ２４／００
Ｃ０８Ｌ １／００－１０１／１４
Ｃ０８Ｋ ３／００－ １３／０８