

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4488401号
(P4488401)

(45) 発行日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int.Cl.	F 1
A 61 K 8/81	(2006.01) A 61 K 8/81
A 61 K 47/32	(2006.01) A 61 K 47/32
C 08 F 2/06	(2006.01) C 08 F 2/06
C 08 F 220/58	(2006.01) C 08 F 220/58
C 08 F 226/06	(2006.01) C 08 F 226/06

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-116264 (P2002-116264)
(22) 出願日	平成14年4月18日 (2002.4.18)
(65) 公開番号	特開2003-12443 (P2003-12443A)
(43) 公開日	平成15年1月15日 (2003.1.15)
審査請求日	平成17年2月8日 (2005.2.8)
審判番号	不服2006-17051 (P2006-17051/J1)
審判請求日	平成18年8月7日 (2006.8.7)
(31) 優先権主張番号	10119338.6
(32) 優先日	平成13年4月20日 (2001.4.20)
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	597109656 クラリアント・プロドゥクテ・(ドイチュ ラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュ レンクトル・ハフツング ドイツ連邦共和国、65929フランクフ ルト・アム・マイン、ブリューニングスト ラーゼ、50
(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(74) 代理人	100093919 弁理士 奥村 義道
(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛治澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アクリルアミドアルキルスルホン酸をベースとするコポリマーの、有機溶剤含有調製物での増粘
剤としての用途

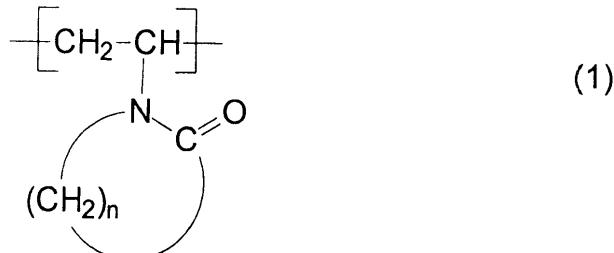
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

実質的に

a 1) 1 ~ 50 重量 % の式 (1)

【化 1】



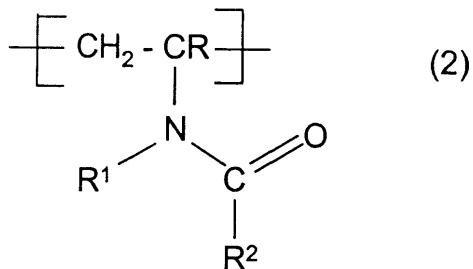
10

[式中、n は 2 ~ 9 の整数である]

で表される繰り返し構造単位または

a 2) 1 ~ 50 重量 % の、式 (1) の繰り返し構造単位と式 (2)

【化2】

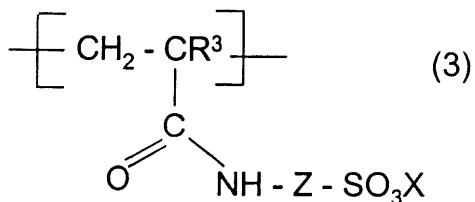


[式中、R、R¹およびR²は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子またはいずれの場合も炭素原子数1～30の直鎖状または分岐したアルキルまたはアルケニル基である]

で表される繰り返し構造単位との混合物および

b) 49.99～98.99重量%の式(3)

【化3】



10

20

[式中、R³は水素原子、メチルまたはエチル基であり、

Zは(C₁～C₈)～アルキレンでありそして

Xはアンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンである]

で表される繰り返し構造単位および

c) 0.01～8重量%の、少なくとも2つのオレフィン性二重結合を持つモノマーに由来する架橋構造

よりなるコポリマーを、完成調製物を基準として50～95重量%の有機溶剤を含有する調製物において増粘剤として用いる方法であって、その際に該有機溶剤がメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第三ブタノール、グリセロール、プロピレン glycole、ブチレン glycole、グリコール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフランおよびジメチルホルムアミドよりなる群から選択されている上記方法。

【請求項2】

コポリマーが2～30重量%の構造単位a1)またはa2)、69.5～97.5重量%の構造単位b)および0.01～5重量%の構造単位c)よりなる請求項1に記載の方法。

【請求項3】

コポリマーが構造単位a2)を含む請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

式(1)に従う構造単位がN-ビニルピロリドンから誘導される請求項1～3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】

式(3)に従う構造単位が2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、好ましくはアンモニウム塩、特に好ましくはNH₄⁺塩から誘導される請求項1～4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】

構造単位c)がアリルアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパン

30

40

50

トリアクリレートおよび／またはトリメチロールプロパン - トリメタクリレートから誘導される請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

コポリマーが第三ブタノール中での沈殿重合によって製造される請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

調製物が完成調製物を基準として 0 . 1 ~ 5 重量 % のコポリマーを含有する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

調製物が 4 ~ 9 の pH を有する請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

10

【請求項 10】

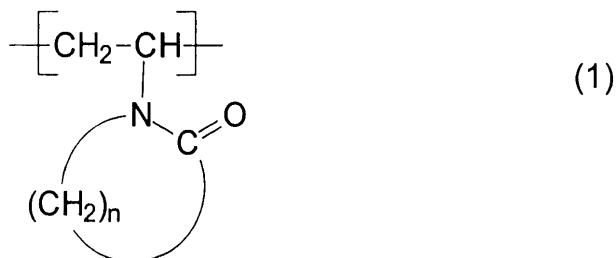
調製物が化粧料、皮膚用剤および薬用調製物である請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

有機溶剤を含有する調製物を増粘する方法において、調製物に実質的に

a 1) 1 ~ 5 0 重量 % の式 (1)

【化 4】



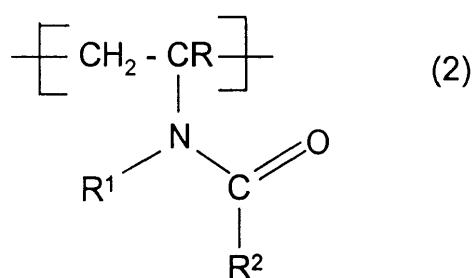
20

[式中、n は 2 ~ 9 の整数である]

で表される繰り返し構造単位または

a 2) 1 ~ 5 0 重量 % の、式 (1) の繰り返し構造単位と式 (2)

【化 5】



30

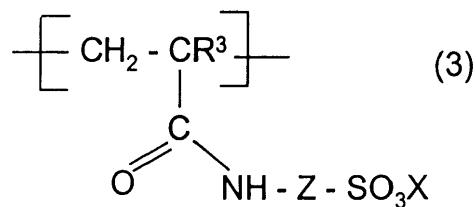
[式中、R、R¹ および R² は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子またはいずれの場合も炭素原子数 1 ~ 3 0 の直鎖状または分岐したアルキルまたはアルケニル基である]

40

で表される繰り返し構造単位との混合物および

b) 4 9 . 9 9 ~ 9 8 . 9 9 重量 % の式 (3)

【化6】



[式中、R³は水素原子、メチルまたはエチル基であり、

10

Zは(C₁ ~ C₈) - アルキレンでありそして

Xはアンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンである]
で表される繰り返し構造単位および

c) 0.01 ~ 8重量%の、少なくとも2つのオレフィン性二重結合を持つモノマーに由来する架橋構造

よりなる少なくとも1種類のコポリマーを添加することおよび上記有機溶剤の量が完成調製物を基準として50 ~ 95重量%であり、その際に該有機溶剤がメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第三ブタノール、グリセロール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリコール、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフランおよびジメチルホルムアミドよりなる群から選択されることを特徴とする上記方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】

本発明は、アクリルアミドアルキルスルホン酸および環状N-ビニルカルボキシアミド類または環状および線状N-ビニルカルボキシアミド類をベースとする水溶性または水膨潤性コポリマーを有機溶剤含有調製物において増粘剤として用いることに関する。

【0002】

【従来の技術】

水含有または溶剤含有多成分系、例えば溶液、乳化物または懸濁物はしばしば、経済性または用途の理由でまたは安定性の理由で高粘度に調整されるかまたは増粘される。例えば乳化物または懸濁物の外部または内部相の粘度を増加することによって、現れる成分分離の前の時間を十分に延ばすことが可能である。このことは保存時間を増やすことを意味する。多くの製品の場合には粘度を増加することは、その均一分布性、特に凸凹のある面でのそれも改善する。これは特に毛髪の手入れ剤ケアーレ、羽田の手入れ剤および皮膚の薬用軟膏に当てはまる。多くの工業製品、例えば壁紙剥離剤、塗料除去剤または飛行機除氷剤の場合に、粘度増加は処理すべき表面から製品が時期尚早に流れ落ちるのを防止する。より均一な分布および接触時間の延長が効果を増大させる。上述の用途上の長所の他に、かかる調製物が高粘度であることは、該調製物の製造、包装、びん詰めおよび貯蔵の際、または運搬の際にも利益をもたらす。特に酸性媒体の増粘は安全性の観点からも重要である。

30

【0003】

一般に化粧料、薬剤または工業用調製物の製造または配合の間の流動特性は実際にかかる製品を使用するための決定的判断基準である。使用される増粘剤は、できるだけ少ない量で且つ広いpH域で適切な増粘をもたらすべきである。製品の色合いも含めて製品の重要な性質を改変してはならない。非常に多くの増粘剤系が、水性系または溶剤含有系の流動特性を調整するための専門文献で提案してきた。公知の増粘剤には例えばポリアクリル酸をベースとするポリマー、例えば^(R) Carbo pol、カルボマー(carbomers)、ポリアクリル酸アンモニウムまたはアクリル酸ナトリウム-コポリマーがある。セルロースエーテル類、セルロース誘導体(例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチ

40

50

ルセルロース)、ゼラチン、澱粉および澱粉誘導体、アルギン酸ナトリウム、脂肪酸ポリエチレングリコールエステル、寒天、トラガカントまたはデキストリンも適している。同様に、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド類、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキサイド類、無水マレイン酸とビニルメチルエーテルとのコポリマーおよびそれらの混合物も適する。

【0004】

長鎖ポリエーテルも脂肪酸エステル類と一緒に、例えばポリエチレングリコール6000ジステアレート、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノエーテル類、および多価アルコールと脂肪酸との反応生成物、例えばペントエリスリトール脂肪酸エステルも使用される。

10

【0005】

しかしながら従来技術の上記増粘剤には欠点のないものがない。例えばポリアクリル酸をベースとする増粘剤は強酸のpH域および有機溶剤高含有量の組成物の場合に不十分な増粘性を示す。更に、相応するゲル/調製物は紫外線および剪断力に対して過敏であり、更に肌にねばつく感触を与える。

【0006】

セルロース誘導体はバクテリアの影響を非常に受けやすい。また不所望にも“糸引き”ゲルを生じる。

【0007】

脂肪酸ポリエチレングリコールエステル類は水の存在下で加水分解する傾向がある。そこで生じる不溶性脂肪酸は不所望な曇りを引き起こす。天然物の増粘剤(例えば寒天またはトラガカント)はその出所次第で非常に色々な組成を有している。

20

【0008】

【発明の構成】

驚くべきことに、本発明者はアクリルアミドアルキルスルホン酸および環状N-ビニルカルボキシアミド類または環状および線状N-ビニルカルボキシアミドをベースとするコポリマーが有機溶剤を含有する調製物の増粘剤として非常に適していることを見出した。

【0009】

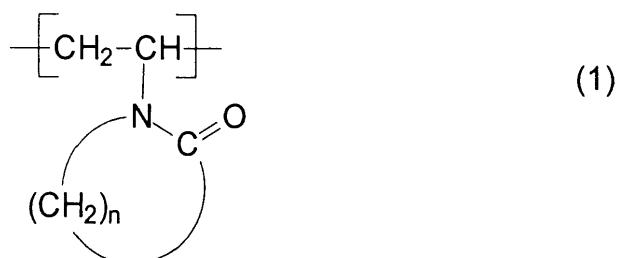
それ故に本発明は、実質的に

a 1) 1~50重量%の式(1)

30

【0010】

【化7】



40

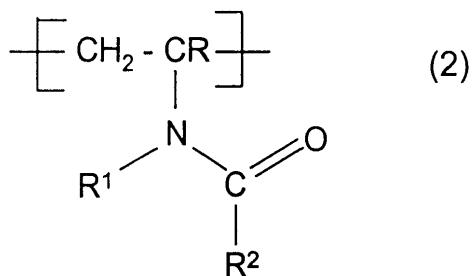
[式中、nは2~9の整数である]

で表される繰り返し構造単位または

a 2) 1~50重量%の、式(1)の繰り返し構造単位と式(2)

【0011】

【化8】



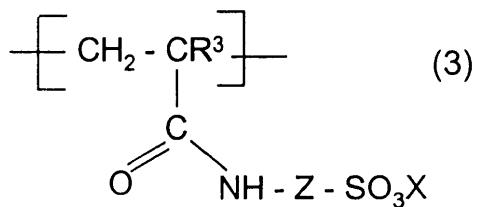
[式中、R、R¹およびR²は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子またはいずれの場合も炭素原子数1～30、好ましくは1～20、特に好ましくは1～12の直鎖状または分岐したアルキルまたはアルケニル基である]

で表される繰り返し構造単位との混合物および

b) 49.99～98.99重量%の式(3)

【0012】

【化9】



[式中、R³は水素原子、メチルまたはエチル基であり、

Zは(C₁～C₈) - アルキレンでありそして

Xはアンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンである]

で表される繰り返し構造単位および

c) 0.01～8重量%の、少なくとも2つのオレフィン性二重結合を持つモノマーに由来する架橋構造

よりなるコポリマーの、有機溶剤含有調製物での増粘剤としての用途に関する。

【0013】

構造単位a2)に関する混合比はあらゆる所望の範囲内で変更することができる。

【0014】

有利なコポリマーは、2～30重量%、殊に3～15重量%の構造単位a1)またはa2)、なかでも構造単位a2)、69.5～97.5重量%、殊に84.5～96.5重量%の構造単位b)および0.01～5重量%、殊に0.2～3重量%、特に0.5～2重量%の構造単位c)よりなる。

【0015】

式(I)に従う特に有利な構造単位はN-ビニルピロリドンから誘導される。

【0016】

式(3)に従う適する構造単位は2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、殊にアンモニウム塩、特にNH₄⁺塩である。

【0017】

架橋構造単位c)はアリルアクリレートまたはアリルメタクリレート、トリメチロールブロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンメタクリレート、ジプロピレンゲリコールジアリルエーテル、ポリグリコールジアリルエーテル、トリエチレンゲリコールジビニルエーテル、ハイドロキノンジアリルエーテル、テトラアリルオキシエタンまたは多官能性アルコールの他のアリルまたはビニルエーテル、テトラエチレンゲリコールジアクリレート、トリアリルアミン、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、メチレンビスマ

10

20

30

40

50

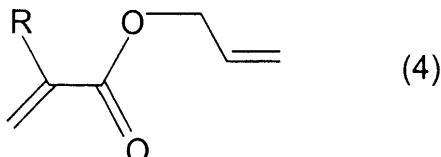
クリルアミドおよび/またはジビニルベンゼンが有利である。特に有利なのはアリルアクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよび/またはトリメチロールプロパンメタクリレートである。

【0018】

特に架橋構造は式(4)

【0019】

【化10】



10

[式中、Rは水素、メチルまたはエチルである]

で表されるモノマーから誘導される。

【0020】

コポリマーは水溶性または水膨潤性コポリマーであるのが有利である。

【0021】

コポリマーは遊離基開始重合によって、特に好ましくは第三ブタノール中での、好ましくは沈殿重合によって製造するのが有利である。この関係では式(1)、(2)および(3)に相応するモノマーを好ましくはプロトン性溶剤中に溶解または分散させ、次いで1種類以上の架橋剤c)をこの溶液または分散液に添加しそして重合を遊離基形成性化合物の添加によって公知の方法で開始する。

20

【0022】

重合反応は好ましくは水溶性アルコールまたは炭素原子数1~6の2種類以上のアルコールの混合物中で、好ましくは第三ブタノール中で実施するのが有利である。アルコールまたはアルコール混合物の水含有量は10重量%を超えるべきでない。何故ならばさもないと凝集塊が重合の過程で発生し得るからである。溶剤の種類および量は式(3)に相当するアクリルアミドアルキルスルホン酸の塩、特に2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の塩がその中に十分に溶解または分散する様に選択するべきである。十分な溶解または分散は、攪拌機のスイッチを止めた後でも溶液または分散液から固体物質が沈殿しないことを意味する。もう一方においては、反応の過程で生じるポリマーは選択された溶剤または溶剤混合物に主として不溶であるべきである。主として不溶であるとは、塊または凝集物が生じていないが容易に攪拌できるどろどろのポリマーペーストが重合の過程で生成されることを意味する。吸引濾過器でペーストを濾過することによって得ることのできる濾液は最大で5重量%の固形分含有量しか有しているべきでない。コポリマーが選択された溶剤または溶剤混合物に多量に溶解する場合にはポリマーペーストを乾燥した時に塊が生じ得る。

30

【0023】

重合反応自身はアゾ系開始剤(例えばアゾビスイソブチロニトリル)、過酸化物(例えばジラウリルペルオキシド)または過硫酸塩の様な遊離基形成性化合物によって20~120、好ましくは40~80の温度範囲で自体公知の様に開始されそして30分~数時間にわたって継続される。

40

【0024】

コポリマーの性質像はモノマーの混合比および架橋剤の割合を変えることによって変えることができる。例えばアクリルアミドスルホン酸のアンモニウム塩の導入割合を増やすとポリマーの増粘効果が向上され得る。他方、環状N-ビニルカルボキシアミドを多量に導入するとポリマーの電解質相容性および非水性系でのその溶解性が向上する。

【0025】

特に有利に共重合されるアクリルアミドプロピルスルホン酸塩はNH₄⁺塩である。アン

50

モニウム塩の代わりに、遊離アクリルアミドプロピルスルホン酸を使用することも可能であり、また残りのモノマーを添加する前にアンモニアを導入することによってアンモニウム塩を生成することも可能である。

【0026】

調製物は0.1～5重量%、好ましくは0.5～2重量%、特に好ましくは0.7～1.5重量%のコポリマーを含有しているのが有利である。

【0027】

有機溶剤は極性の非プロトン性溶剤、特に好ましくは水混和性の極性非プロトン性溶剤が好ましい。

【0028】

一価アルコール、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第三ブタノール、ベンジルアルコール、フェノキシイソプロパノール、フェニルプロパノール、ジアセトンアルコール、オレイルアルコール、エトキシエタノール、ヘキシリアルコール、イソブトキシプロパノール、4-メトキシブタノール、メトキシエタノール、メトキシイソプロパノール、メトキシメチルブタノール、トリメチルヘキサノール、特に炭素原子数1～6のものから選択されるもの、非常に好ましくはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールおよび第三ブタノールが好ましい。多価アルコール、特にグリセロール、ベンゼングリコール、ブトキシジグリコール、ブトキシエタノール、ブタンジオール、ブトキシイソプロパノール、ブチレングリコール、ブチルオクタノール、ペンチレングリコール、ヘキサンジオール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジメトキシジグリコール、ジブロピレングリコール、グリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、イソペンチルジオール、メトキシジグリコール、メチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、エトキシジグリコール、エチルヘキサンジオール、ヘキシレングリコール、非常に好ましいものにはグリセロール、プロピレングリコール、ブチレングリコールおよびグリコールがある。

10

20

30

40

【0029】

また、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類、スルホキシド類、ニトリル類、O-、N-およびS-ヘテロ環化合物、好ましくはアセトン、メトキシエタノールアセテート、トリアセチン(グリセロールトリアセテート)、アミルアセテート、ベンジルベンゾエート、ベンジルラウレート、ブトキシエチルアセテート、ブチルアセテート、ブチレングリコールプロピオナート、ブチルラウレート、ブチルオクチルベンゾエート、ブチルオクチルサリチレート、ブチロラクトン、C₅₋₁₈-脂肪酸トリグリセリド類、PEG/PPG-コポリマー、プロピルアセテート、プロピレンカルボナート、プロピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、テトラヒドロフルフリルアセテート、テトラヒドロフルフリルアルコール、チオーランジオール(thiolanediol)、クエン酸トリブチル、トリブチルクレシルブタン(tributylcresylbutane)、アセトニトリル、THF(テトラヒドロフラン)、DMF(ジメチルホルムアミド)、DMSO(ジメチルスルホキシド)、DBU(ジアザビシクロウンデカン)、ピリジン、特にアセトン、アセトニトリル、THF(テトラヒドロフラン)およびDMF(ジメチルホルムアミド)が有利である。

【0030】

また、エトキシル化および/またはプロポキシル化アルコール類、特にエチレンオキシド1～20モルおよび/またはプロピレンオキシド1～20モルを有するエトキシル化および/またはプロポキシル化アルコール、中でもポリプロピレングリコール-7、ポリブロピレングリコール-10、PPG-2ブテス(buteth)-3、PPG-3-ブテス-5、PPG-5-ブテス-7、PPG-7-ブテス-10、PPG-12-ブテス-16、PPG-15-ブテス-20、PPG-20-ブテス-20、PPG-2-ブチルエーテル、PPG-3-ブチルエーテル、PPG-24-グリセレス(glycereth)-24、PPG-10-グリセリルエーテル、グリセリルエーテル、PPG-2-プロピルエーテル、プロ

50

ピレングリコールブチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、メトキシPEG-10、メトキシPEG-16、ブテス-3、ソルベス-6およびソルベス-20が有利である。

【0031】

ポリエチレングリコール類、特に2000g/molより少ない分子量のポリエチレングリコール、特に200~600g/molの分子量を有するポリエチレングリコールが有利である。

【0032】

有機溶剤の混合物も用途次第で有益であり、明らかに本発明の範囲に入る。

【0033】

調製物の溶剤含有量は完成調製物を基準として5~99.9重量%であることができる。

10

【0034】

驚くべきことにコポリマーは溶剤高含有量の範囲でも非常に良好な増粘効果を發揮する。溶剤高含有量調製物は40~95重量%、特に50~85重量%の溶剤を含有している。

【0035】

溶剤低含有量調製物は5~30重量%の溶剤を含有しているのが好ましい。溶剤低含有量調製物は好ましくはpH3~6の範囲、特に好ましくは3~5のpH範囲内でも高粘度安定性を示す。

【0036】

調製物は水を含有していてもまたは水を含まなくともよい。しかしながら特に化粧料、皮膚用剤および薬用調製物では、完成調製物を基準として30~80重量%の水含有量が有益である。

20

【0037】

調製物は3~10、特に4~9の範囲のpHを有しているのが好ましい。

【0038】

増粘剤としてのコポリマーの用途は特に化粧料、皮膚用剤および薬用調製物に適している。

【0039】

化粧料は、洗い落とす製品、例えばシャンプー、シャワー浴剤、シャワー浴用ジェル、気泡浴剤、または付けたままにする製品、例えば肌の手入れ剤、例えばデイ・クリーム、ナイトクリーム、手入れクリーム、栄養クリーム、ボディーローション、軟膏、日焼け止め剤、唇手入れ剤および防臭剤であってもよい。このものは界面活性剤不含の水性・溶剤含有の剤およびエマルジョン、例えばヘアケアおよびヘアスリングス、ヘアジェル、パーマメント剤、ヘアカラー等であってもよい。

30

【0040】

本発明の化粧料、皮膚用剤および薬用調製物は更に助剤および添加物、慣用のあらゆる界面活性剤、油性物質、乳化剤および共乳化剤、過脂剤、安定剤、生物活性成分、保存剤、真珠光沢剤、着色剤および香料、乳白剤、別の増粘剤および分散剤、蛋白誘導体、例えばゼラチン、コラーゲン加水分解物質、天然または合成のポリペプチド、卵黄、レシチン、ラノリンおよびラノリン誘導体、脂肪アルコール、シリコーン類、防臭剤、角質溶解および角質柔軟化効果を示す物質、酵素、抗菌作用を示す剤および担体物質を含有していてよい。

40

【0041】

しかしながら本発明の用途は化粧料、皮膚用剤および薬用調製物に限定されるものではない。むしろ、調製物は例えば抜染剤、塗料除去剤、飛行機除氷剤、硬質表面清浄剤、ウインドクリーナー、エマルジョン塗料、印刷インキおよびペーストもある。

【0042】

本発明に従う用途発明の本質的長所はpHの変化に対する調製物の高い粘度安定性である。別の長所は調製物の高い紫外線安定性である。

【0043】

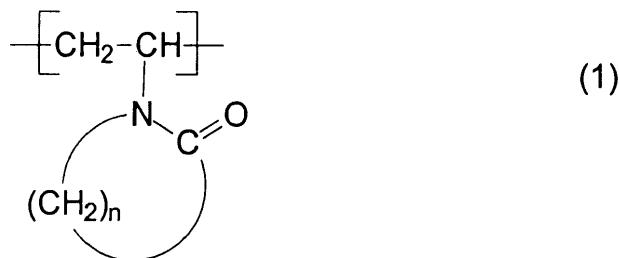
50

本発明は、有機溶剤を含有する調製物の増粘法において、調製物が実質的に

a 1) 1 ~ 50 重量% の式 (1)

【0044】

【化11】



10

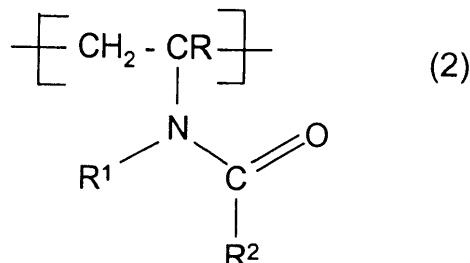
[式中、nは2~9の整数である]

で表される繰り返し構造単位または

a 2) 1 ~ 50 重量% の、式 (1) の繰り返し構造単位と式 (2)

【0045】

【化12】



20

[式中、R、R¹およびR²は互いに同じでも異なっていてもよく、水素原子またはいずれの場合も炭素原子数1~30、好ましくは1~20、特に好ましく

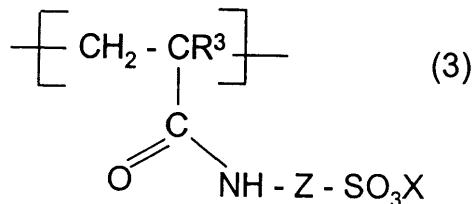
は1~12の直鎖状または分岐したアルキルまたはアルケニル基である]

で表される繰り返し構造単位との混合物および

b) 49.99~98.99 重量% の式 (3)

【0046】

【化13】



30

[式中、R³は水素原子、メチルまたはエチル基であり、

ZはC₁~C₈-アルキレンでありそして

Xがアンモニウム、アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオンである]

で表される繰り返し構造単位および

c) 0.01~8 重量% の、少なくとも2つのオレフィン性二重結合を持つモノマーに由来する架橋構造

よりなる少なくとも1種類のコポリマーを添加することを特徴とする上記方法にも関する。

【0047】

以下の実施例で本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されない。

50

【0048】

【実施例】

1) コポリマーの製造：

コポリマー1：

錫型攪拌機、還流冷却器、内部温度計、N₂ およびNH₃ のための注入口を備えた1000 mLのフラスコに490.5 gの第三ブタノールおよび11.5 gの水を最初に導入する。80.75 gの2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を次いで導入し、激しい攪拌によって分散させ、その間に溶剤の暁りは保持したままである。30分の時間にわたって6.64 gのアンモニアを上部の気体空間に導入しそしてこの混合物を6~7のpHが達成されるまで更に少なくとも30分攪拌する。4.10 gのN-ビニルピロリドンおよび0.8 gのアリルメタクリレートをこれに添加し、添加する間の損失を最小限にするために受器を第三ブタノール(約6 mL)で毎回灌ぐ。次に反応混合物をT=60の温度に加熱する。その際に、反応混合物はN₂の同時導入によって不活性にされる。T=60の温度に達した後に1.0 gのジラウリルペルオキシドを添加する。この開始剤の添加直後に反応が開始される。これは温度の上昇およびポリマーの凝集で認めることが可能である。重合反応の開始15分後に窒素の供給を止める。ジラウリルペルオキシドの添加約30分後に温度は最高値(約65~70)に達する。この最高値を通過した後更に30分で、混合物を還流処理のために加熱しそしてこの条件で2時間攪拌する。反応容器の内容物は反応過程にわたってペースト状の粘稠物になるが、未だ容易に攪拌することができる。次いでこの混合物を室温に冷しそして固体を吸引濾過で濾別する。

【0049】

このペースト状物を減圧乾燥室で60~70で24時間にわたって乾燥し、微細な白色粉末92.2 gを得る。

【0050】

コポリマー2：

反応操作はコポリマー1の場合と同様であるが、アリルメタクリレートの代わりに1.65 gのトリメチロールプロパン-トリメタクリレートを使用する。

【0051】

コポリマー3：

反応操作はコポリマー1の場合と同様であるが、35 gの2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、55 gのN-ビニルピロリドンおよび1.9 gのトリメチロールプロパン-トリアクリレートをモノマーとして使用する。

【0052】

コポリマー4：

反応操作はコポリマー1の場合と同様であるが、77.5 gの2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、8.9 gのN-ビニルピロリドン、4.2 gのビニルホルムアミドおよび1.8 gのトリメチロールプロパン-トリアクリレートをモノマーとして使用する。

【0053】

2) 用途：

表1、2および3は、溶剤含有調製物におけるコポリマーの増粘性能を示している。使用した比較例はアクリル酸をベースとする市販の増粘剤(Carbopol^(R) 980、製造元：Goodrich)である。粘度を測定するために、水性ゲルをコポリマー1およびCarbopol^(R) 980から製造し、次いでこれらのゲルを極性非プロトン性溶剤の添加によって所望の溶剤濃度に調整する。増粘剤の含有量は常に1.0重量%である。粘度はブルックフィールド粘度計RVT型を用いて20回転/分で20で測定する。

【0054】

表1：エタノール/脱塩水およびアセトン/脱塩水混合物中1.0重量%濃度コポリマー1および1.0重量%濃度Carbopol^(R) 980の調製物のpH 4.5~6での粘度[mPas]

10

20

30

40

50

混合物	粘度 [m P a s]	粘度 [m P a s]	
E t O H / 脱塩水	コポリマー 1	(R) Carbopol 980	
0 : 1 0	5 0 , 0 0 0	6 1 , 0 0 0	
1 : 9	4 9 , 0 0 0	5 9 , 0 0 0	
2 : 8	4 8 , 0 0 0	4 8 , 0 0 0	10
3 : 7	4 6 , 0 0 0	< 1 0 0	
4 : 6	4 1 , 0 0 0	< 1 0 0	
5 : 5	3 3 , 0 0 0	< 1 0 0	
6 : 4	2 3 , 5 0 0	< 1 0 0	
7 : 3	1 4 , 0 0 0	< 1 0 0	20
8 : 2	5 , 0 0 0	< 1 0 0	
アセトン / 脱塩水	コポリマー 1	(R) Carbopol 980	
0 : 1 0	5 0 , 0 0 0	6 1 , 0 0 0	
1 : 9	4 8 , 3 0 0	6 5 , 5 0 0	
2 : 8	4 6 , 4 0 0	6 6 , 0 0 0	30
3 : 7	4 4 , 0 0 0	5 0 , 0 0 0	
4 : 6	4 1 , 0 0 0	< 1 0 0	
5 : 5	3 6 , 0 0 0	< 1 0 0	
6 : 4	2 7 , 0 0 0	< 1 0 0	

表 2 : エタノール / 脱塩水混合物 (1 : 9) 中 1 . 0 重量% 濃度コポリマー 1 および 1 . 0 重量% 濃度 C a r b o p o l (R) 9 8 0 の各調製物の色々な pH での粘度 [m P a s]

p H	粘度 [m P a s]	(R) 粘度 [m P a s]	
	コポリマー 1	(R) Carbopol 980	
7 . 0	4 9 , 0 0 0	5 9 , 0 0 0	
6 . 0	4 8 , 0 0 0	4 8 , 0 0 0	50

5 . 0	4 7 , 0 0 0	2 5 , 0 0 0	
4 . 5	4 7 , 5 0 0	1 0 , 0 0 0	
4 . 0	4 8 , 0 0 0	< 1 0 0	
3 . 5	3 5 , 0 0 0	< 1 0 0	
3 . 0	2 9 , 0 0 0	< 1 0 0	10

表 3 : 種々の溶剤と水との 1 : 1 混合物中 1 . 0 重量 % 濃度ポリマー 1 溶液の粘度 [m P a s]

混合物	粘度 [m P a s]	外観	
ポリプロピレングリコール / 脱塩水	5 5 , 0 0 0	透明なゲル	
P E G 4 0 0 / 脱塩水	1 8 , 2 0 0	透明なゲル	20
グリコール / 脱塩水	4 6 , 8 0 0	透明なゲル	
グリセロール / 脱塩水	5 5 , 0 0 0	透明なゲル	
アセトニトリル / 脱塩水	2 3 , 5 0 0	曇ったゲル	
D M F / 脱塩水	3 9 , 5 0 0	透明なゲル	
D M S O / 脱塩水	6 3 , 5 0 0	曇ったゲル	30

コポリマーが溶剤含有調製物中で高い粘度性能を示すことが分かる。これは溶剤高含有量領域で特に言える。溶剤低含有量領域で増粘特性が特に酸性 pH 域で非常に良好である。

フロントページの続き

(72)発明者 マティアス・レッフラー

ドイツ連邦共和国、ニーデルンハウゼン、カール・ デンゲス - ストラーセ、13

(72)発明者 ロマン・モルシュホイザー

ドイツ連邦共和国、マインツ、ヤコブ - ニコラウス - ヴエーク、4

(72)発明者 ペーター・クルーケ

ドイツ連邦共和国、グロッソオストハイム、アム・ホーエン・シュタイン、22

合議体

審判長 川上 美秀

審判官 伊藤 幸司

審判官 弘實 謙二

(56)参考文献 特開2001-115135(JP,A)

特開2001-240626(JP,A)

特開2000-273125(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

A61K8/00

A61K47/00

C08F2/00

C08F220/00

C08F226/00