

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第4286448号  
(P4286448)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月3日(2009.4.3)

|                         |               |
|-------------------------|---------------|
| (51) Int.Cl.            | F I           |
| C O 8 L 33/14 (2006.01) | C O 8 L 33/14 |
| C O 8 L 33/24 (2006.01) | C O 8 L 33/24 |
| C O 8 L 39/00 (2006.01) | C O 8 L 39/00 |
| C O 8 F 2/32 (2006.01)  | C O 8 F 2/32  |
| C O 8 F 20/34 (2006.01) | C O 8 F 20/34 |

請求項の数 5 (全 12 頁) 最終頁に続く

|   |  |
|---|--|
| (21) 出願番号 特願2000-511794 (P2000-511794)  | (73) 特許権者 396023948<br>チバ ホールディング インコーポレーテ<br>ッド<br>C i b a H o l d i n g I n c .<br>スイス国, 4 0 5 7 バーゼル, クリベッ<br>クシュトラーセ 1 4 1 |
| (86) (22) 出願日 平成10年9月11日 (1998. 9. 11)  |  |
| (65) 公表番号 特表2001-516773 (P2001-516773A) |  |
| (43) 公表日 平成13年10月2日 (2001. 10. 2)       |  |
| (86) 国際出願番号 PCT/GB1998/002748           |  |
| (87) 国際公開番号 WO1999/014246               |  |
| (87) 国際公開日 平成11年3月25日 (1999. 3. 25)     | (74) 代理人 100078662<br>弁理士 津国 肇   |
| 審査請求日 平成17年9月6日 (2005. 9. 6)            | (72) 発明者 ダングワーズ, ハワード ロジャー<br>イギリス国 ハリファックス エイチエッ<br>クス6 3キューゼット ノーランド ピ<br>ックウッド スカー グリーン ヘッド<br>パイク                          |
| (31) 優先権主張番号 9719473.2                  |  |
| (32) 優先日 平成9年9月12日 (1997. 9. 12)        |  |
| (33) 優先権主張国 英国 (GB)                     |  |
|   | 審査官 武貞 亜弓<br>最終頁に続く  |

(54) 【発明の名称】 重合方法および生成物ならびに生成物の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

球状で、ジアルキルアミノアルキル（メタ）- アクリラート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドの第四級塩およびジアリルジメチルアンモニウムクロリドからなる群より選択される水溶性のカチオン性モノマーまたはモノマー混合物の逆相重合によって合成され、ポリマーの乾燥重量基準で 2 ～ 3 0 重量 % の非水性汚染物により汚染されているポリマー粒子を含む粒子状の生成物であって、

該汚染物は、アミノ基を有するエチレン性不飽和モノマーによって与えられる水に混和性で、イオン化可能な基を有する安定剤ポリマーを少なくとも 2 重量 %（ポリマーの乾燥重量基準で）含有し、これによって、該安定剤は、イオン化されたとき水に可溶であるが、イオン化されていないとき水に不溶であり、そして

該汚染物は、該イオン化可能な基がイオン化される pH では水に不溶な物質を含有していない、粒子状の生成物。

【請求項 2】

請求項 1 記載の粒子状の生成物を 1 重量 % 含有し、安定剤ポリマーが完全にイオン化される pH において水と混合することにより得られる水性組成物である、透明度 2 5 NTU 未満の透明ゲルであって、

粒子状の生成物は、噴霧乾燥顆粒の形態であり、少なくとも 9 0 重量 % が 1 0 μm を越える粒径を有し、一次ポリマー粒子および汚染物から形成され、

該一次ポリマー粒子が、少なくとも 9 0 重量 % が 1 0 μm 未満の粒径を有し、ジアルキ

ルアミノアルキル(メタ)-アクリラート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミドの第四級塩およびジアリルジメチルアンモニウムクロリドからなる群より選択される水溶性のカチオン性モノマーまたはモノマー混合物のポリマーから形成され；そして

該汚染物が、顆粒の乾燥重量基準で2～30重量%の量で存在し、アミノ基を有するエチレン性不飽和モノマーによって与えられる水に混和性で、イオン化可能な基を有する安定剤ポリマーを少なくとも2重量%(顆粒の乾燥重量基準で)含有する、ゲル。

【請求項3】

請求項2記載のゲルを含む、家庭用品もしくは化粧品、医薬品または他のパーソナルケア組成物。

10

【請求項4】

一次粒子が架橋したものである、請求項2記載のゲルの、凝集剤または増粘剤としての使用。

【請求項5】

小滴の安定化のためにポリマー安定剤を溶解した連続相中の水性モノマー相小滴の分散体を用意し、該小滴中のモノマーを重合して、連続相中に水性ポリマー小滴の分散体を生成させることを含む逆相重合方法であって、

該安定剤は、連続相中に溶解して、かつイオン化可能な基を含有するポリマーであり、それによって、イオン化されていないポリマーは、疎水性で連続相に可溶であり、かつ水に不溶であり、そしてイオン化されたポリマーは、水に可溶であり；

20

該連続相は、水に部分的に混和性で、水中濃度0.1%では25で水に完全に混和する揮発性液体であり；そして

該水性モノマー相は、水溶性のエチレン性不飽和モノマーまたはモノマー混合物および水含有し、そしてイオン化可能な安定剤とで塩を形成する成分を含有し、これにより該安定剤が水性相と連続相の界面に集まって、界面活性剤として作用することを特徴とする重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、水溶性のエチレン性不飽和モノマーまたはモノマー混合物から製造されるポリマー、特に乾燥した顆粒状ポリマーおよびその使用に関する。

30

【0002】

この種のポリマーを製造するには、種々の方法があり、たとえば、沈殿重合、塊状ゲル重合および逆相重合が含まれる。沈殿重合では、ポリマー(架橋剤なしに製造した場合)の分子量がやや低い傾向があり(たとえば、固有粘度が1dl/gを越えない)、この技法を用いて合成した架橋ポリマーは、隣接する架橋の間が、望ましくなく短い鎖長を有する結果になるという不利益がある。

【0003】

塊状ゲル重合は、手軽な技法ではあるが、粉碎が必要で、また粒径の範囲が広くなる。

【0004】

逆相重合には、より均一な粒径が得られるという利点がある。残念なことに、生成物は、常に疎水性物質で汚染されている。

40

【0005】

逆相重合は、小滴のためのポリマー安定剤を溶解した連続相中に分散している水性モノマー相の分散体を用意し、小滴中のモノマーを重合して、連続相中の水性ポリマー小滴の分散体を製造することを含む。

【0006】

小滴が大きい場合(典型的には100μmを越える)、これはビーズ重合法であって、水性ポリマー小滴は、乾燥されて、分散体から実質的に個々の乾燥ビーズとして分離される。

【0007】

50

水性モノマー相の小滴が連続相中に乳化された場合、生成物は連続相中における水性ポリマー小滴（実質的にすべてが10 µm未満、多くの場合3 µm未満の径を有する）の実質的に安定なエマルジョンである。該エマルジョンを脱水して、連続相中に分散している小滴を、実質的に乾燥することができる。

【0008】

該エマルジョンを（脱水した、または脱水しない状態で）そのまま使用する場合には、その使用によって、ポリマーが使用される環境中に、連続相がポリマーとともに必然的に持ち込まれることになる。

【0009】

エマルジョンの連続相から、乾燥したポリマー小滴を粉末として回収することが知られている。たとえば、噴霧乾燥は、GB - A - 905, 779およびUS - A - 4, 035, 317に記載されていて、径10 µm未満の一次ポリマー粒子からなる、径10 µmを超える顆粒状集合体を与える。

10

【0010】

乾燥ポリマーを大きいビーズとして回収するか、または顆粒状集合体として回収するかにかかわらず、該ポリマーは、製造方法からくる汚染物によって常に汚染されている。現実には、ポリマー安定剤は、水のpHに関係なく常に水に不溶であり、これは典型的には、たとえば比較的大量のステアрилメタクリレートと少量のメタクリル酸のコポリマーである。この安定剤は、水性モノマー小滴と連続相の界面に集まっていて、このためポリマーのビーズまたは顆粒は、常にそのかなりな量によって汚染されている。また、連続相も通常は炭化水素のような疎水性液体であり、その残留分が、通常、顆粒もしくはビーズの内部または表面に取り込まれるので、さらなる疎水性汚染の原因になる。エマルジョンから製造される顆粒は、通常、油中水型の非ポリマー界面活性剤、たとえば連続油相中への水性モノマー相の乳化を促進するために使用されるソルビタンオレアートによって、さらに汚染される。

20

【0011】

これら種々の、疎水性で比較的水に溶けにくい汚染物は、その顆粒またはビーズを水に混合した際に、その性能を阻害する傾向がある。たとえば、これらの汚染物は、顆粒またはビーズの水とのぬれ性を減少させる傾向があって、これは好ましくない可能性があり、そしてこれらは、形成される水性組成物中に、不必要な、場合によっては望ましくない汚染物を持ち込むおそれがある。例示すると、たとえばポリマーを凝集剤として用いようとする場合、水性組成物中への界面活性剤の導入は、望ましくないと考えられる。形成される水性組成物の視覚的外観が重要な場合に、水に混和しない成分を水性組成物中に導入することは、望ましくない可能性がある。たとえば、本発明者らは、未発表の研究において、このような顆粒から作られた水性ゲルが、残留している安定剤、連続相および界面活性剤のために、不透明になる傾向のあることを確認した。

30

【0012】

化粧品および他の目的に使用する、透明な水性ゲルを調製するために用いられる既知のポリマー増粘剤は、沈殿重合によって製造される、非常に小さい粒径を有する、架橋したアニオン性ポリマー粉末である。該ポリマーがイオン化されるようなpHでは、それなりに透明なゲルが得られるが、より低いpH値では、該ポリマーのイオン化が不完全なので、性質の劣ったゲルと不適当な性能しか与えない。ヒトの皮膚のpHはおおよそ5.5なので、これらの沈殿重合によるアニオン性ポリマーは、皮膚への適用に好都合で適している組成物に、最適の透明性と性能を提供できないことになる。そのうえ、沈殿重合によって得られる低い分子量は、それらの性能を損なうおそれもある。

40

【0013】

本発明において、いまや本発明者らは、ビーズ重合としても実施可能であるが、むしろ好ましくはエマルジョン重合として実施される新規な逆相重合法を提供し、そして本発明者らは、この方法によって得られ、そして通常なら逆相重合によって製造される生成物に付随する汚染物を回避した、乾燥重合生成物を提供する。

50

## 【 0 0 1 4 】

本発明により、本発明者らは、実質的に球状であり、水溶性のエチレン性不飽和モノマーまたはモノマー混合物から形成され、ポリマーの乾燥重量基準で2～30%の汚染物により汚染されている乾燥ポリマー粒子を含む生成物であって、該汚染物は、水混和性で、イオン化可能な基を有する安定剤ポリマーを少なくとも2重量%（ポリマーの乾燥重量基準で）含有し、そして該安定剤は、実質的にイオン化されたとき水に可溶であるが、該イオン化可能な基が実質的にイオン化されていないとき実質的に水に不溶であり、そして該汚染物は、該イオン化可能な基が実質的にイオン化されるpHでは水に不溶な物質を、実質的に含有していない乾燥ポリマー粒子を含む生成物を提供する。

## 【 0 0 1 5 】

該乾燥ポリマー粒子は、逆相ビーズ重合によって製造されたポリマービーズであってもよいが、その場合、それらは、通常少なくとも90%が50 μmを越え、そして一般に1,000 μm未満の粒径を有する。

## 【 0 0 1 6 】

しかしながら、好ましくは、その乾燥ポリマー粒子は、少なくとも90重量%が10 μm未満の粒径を有する、乾燥顆粒中の一次粒子である粒子であり、この乾燥顆粒は、一次ポリマー粒子と汚染物からなっていて、少なくとも90重量%が10 μmを越える粒径を有するものである。これらの乾燥顆粒は、好ましくは逆相エマルジョンの噴霧乾燥によって製造したものであるが、この種のエマルジョンから乾燥粒子を回収する他の技法、たとえば沈殿および/または、好ましくは、薄膜乾燥によっても製造することができる。

## 【 0 0 1 7 】

該顆粒を増粘剤として、特に化粧品に使用する場合、汚染物を含有する顆粒は、脱イオン水と混合して、顆粒を1重量%含有し、イオン化可能な基が十分にイオン化されて、安定剤がゲル中に可溶になるpHを有する組成物を調製した場合に、澄明度が25 NTU未満のゲルを与えることが好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

本発明はまた、該顆粒を水と混合することによって調製した透明ゲル、およびこのようなゲルを配合した組成物（たとえば家庭用品および化粧品、医薬品または他のパーソナルケア用組成物）を包含する。

## 【 0 0 1 9 】

該顆粒を、大量の水への溶解が前提となる凝集剤または他の用途のような別の目的に用いようとするとき、汚染物としては、顆粒が水に溶解して、凝集剤、増粘剤、または他の官能性ポリマーの水溶液を形成するのを有害に妨げないものが好ましい。

## 【 0 0 2 0 】

他に記述した場合を除いて、本特許明細書中では、可溶性は、関係する溶媒中のポリマー材料の予期される濃度との関連において判断される。したがって、顆粒またはビーズ中の汚染物が水に可溶であると表現した場合は、ポリマーを使用する際に現実に遭遇すると考えられる濃度において、該汚染物が水に直ちに溶解して、透明な溶液を与えることを意味する。したがって典型的には、ビーズまたは顆粒の汚染物の可溶性は、1%を越えない、そして通常は0.1%または0.2%を越えない濃度における汚染物の可溶性である（ポリマーは通常およそ2重量%または5重量%を越えない濃度で調製されるので）。

## 【 0 0 2 1 】

本発明による好ましい逆相重合法は、小滴を安定化するためのポリマー安定剤を溶解した連続相中の、水性モノマー相小滴の分散体を用意し、小滴中のモノマーを重合して、連続相中に水性ポリマー小滴の分散体を生成させることを含み、そしてこの方法は、安定剤が、連続相中に溶解されていて、イオン化可能な基を含有するポリマーであり、ここで、実質的にイオン化していないポリマーは、疎水性で連続相中に可溶で、かつ水に実質的に不溶であり、そしてイオン化されたポリマーは、水に可溶であり；連続相は、水に部分的に混和性で、0.1%の濃度では水と完全に混和する揮発性液体であり；そして該水性モノマー相は、水溶性のエチレン性不飽和モノマーまたはモノマー混合物および水を含む、

10

20

30

40

50

かつ該イオン化可能な安定剤とで塩を形成する成分を含有し、該安定剤が、水性相および連続相の界面に集まって、界面活性剤として作用することを特徴とする。

【0022】

この方法は、連続相中に水性ポリマー小滴（少なくとも90%が10 μm未満の粒径を有する）のエマルジョンを製造することに使用できるが、好ましくは、この方法に続く乾燥工程によって、連続相から乾燥ポリマー粒子をビーズとして（水性モノマー小滴がビーズ大の場合）、または水性ポリマー小滴が粒径10 μm未満、好ましくは3 μmの場合は、顆粒として回収する。乾燥は、好ましくは水性ポリマー小滴のエマルジョンの噴霧乾燥によって実施し、それによって顆粒を形成させる。

【0023】

本発明の顆粒は、実質的に球状である一次粒子の集合体である。この実質的な球形は、一次粒子が本質的に液相中の小滴として形成されることによって生ずる。小滴のある程度の破砕と変形は起こり得るが、その形状は、たとえば、あらかじめ形成させた粒子を粉砕して得たものに比べて、常にはるかにより球状である。

【0024】

一次粒子は、少なくとも90重量%が10 μm未満、そして通常少なくとも99重量%が10 μm未満の粒径を有する。一般には、少なくとも90重量%が5 μm未満である。通常は、少なくとも90重量%が0.1 ~ 5 μmの範囲、最も普通には0.2 ~ 1 μmの範囲にある。

【0025】

顆粒は、少なくとも90重量%が10 μmを越え、そして多くの場合20 μmを越える粒径を有する。典型的には、少なくとも50重量%が50 μmを越えている。一般には、少なくとも90重量%が500 μm未満である。

【0026】

一次粒子は、線状ポリマーの形をとることができ、この場合には、水性モノマー相は、架橋剤を含有しない。しかしながら、本発明は、一次粒子が10 μm未満であって、重合中または重合後に該ポリマーが架橋した結果として、該ポリマーが分岐し、または架橋しているときに、特別な価値がある。したがって、一般的には、好ましい一次粒子は、通常は混合物に含有されるポリエチレン性不飽和架橋剤である架橋剤の存在下に、水溶性のエチレン性不飽和モノマーまたはモノマー混合物を重合することによって製造されたエマルジョンポリマー粒子である。架橋剤の例は、メチレンビスアクリルアミド、テトラアシルアンモニウムクロリドおよびペンタエリトリートリアクリラートである。架橋のための他の系を、この代わりに、またはこれに追加して用いることができる。例示すると、懸垂基を介しての共有結合架橋を、たとえばエチレン性不飽和エポキシまたはシランモノマーの使用によって、またはシラン類、エポキシ類、多価金属化合物もしくは他の既知の架橋系のような多官能架橋剤の使用によって達成できる。

【0027】

架橋剤（存在する場合）の量、および重合条件（たとえば、開始剤の系）は、希望の特性を有する粒子を得るための、在来の方法で選択される。一次粒子は、低い分子量、たとえば固有粘度が1 dl/gまたは2 dl/gまでのポリマーであってもよいが、重合は、高分子量ポリマーの製造に有利な条件下で実施するのが好ましい。

【0028】

たとえば、開始剤およびその他の重合条件は、架橋剤のない場合の重合で、ポリマーがカチオン性の場合には、固有粘度（IV）が少なくとも4 dl/g、好ましくは少なくとも6 dl/g、たとえば10 dl/gもしくは15 dl/gまたはそれ以上のポリマーを、そしてポリマーがアニオン性または非イオン性の場合には、これ以上の値、たとえば10 ~ 30 dl/gを有するポリマーを生成するような条件が好ましい。固有粘度は、pH7に緩衝された1N塩化ナトリウム中、25 °Cで、懸垂液面形粘度計（suspended level viscometer）によって測定した固有粘度である。

【0029】

多くの場合に好まれるように、架橋剤が存在する場合には、実際の固有粘度値は、架橋剤による架橋形成のためにより低くなるであろう。

【0030】

増粘効果を有するポリマーを提供するために架橋を実施する場合は、架橋剤の量は、一般に少なくとも10 ppm、通常は少なくとも50 ppm、そしてより普通には100 ppmまたは200 ppmを越える値である。多くの場合2,000 ppmの量で十分であるが、ある例では5,000 ppm、10,000 ppmまで、またはそれ以上の量が適している。

【0031】

粒子を、架橋によって、分岐した、またはわずかに架橋したものにする場合（たとえば、EP-A-202,780に記載のように）、架橋剤の量は、一般に5~200 ppm、多くの場合5~50 ppmまたは100 ppmである。これらの量は、架橋をポリエチレン性不飽和架橋剤で実施する場合に使用される量である。他の架橋系の場合の相当量は、既知の方法で算出できる。イオン性回復値(Ionic Regain values) (EP 202,780で定義)は、典型的には、ポリマーがカチオン性の場合に15~70%、好ましくは25~60%である。

10

【0032】

水溶性のエチレン性不飽和モノマーまたはモノマー混合物は、ポリマーの意図する用途に適していることが知られているモノマーのいずれからでも構成することができる。これらモノマーは、非イオン性、アニオン性もしくはカチオン性であることができ、あるいはアニオン性混合物もしくはカチオン性混合物または両性混合物であり得る。

20

【0033】

適した非イオン性モノマーは、アクリルアミドおよびビニルピロリドンを含む。適したアニオン性モノマーは、エチレン性不飽和カルボン酸またはスルホン酸の塩、たとえばアクリル酸ナトリウムまたはアクリルアミドメチルスルホン酸ナトリウム塩を含む。適したカチオン性モノマーは、ジアルキルアミノアルキル(メタ)-アクリラートおよび-アクリルアミドの第四級塩、およびジアルキルジメチルアンモニウムクロリドを含む。

【0034】

好ましいポリマー粒子は、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリラート(通常は第四級塩として)のホモポリマー、またはこれと、他のエチレン性不飽和モノマー、たとえばアクリルアミドまたはその誘導体とのコポリマーである。化粧品および他の増粘剤用には、カチオン性モノマーの量は、通常少なくとも50%、たとえば60~100%である。他の増粘剤用および凝集剤用ならびに他の目的には、普通のカチオン性モノマーのいずれをも使用することができ、その量はより少なく、たとえば20~30重量%、またはときとして3重量%モノマーにまで低減できる。

30

【0035】

本発明で製造できる他のポリマー粒子は、アニオン性のもので、たとえばポリアクリル酸ナトリウム、または非イオン性のもので、たとえばポリアクリルアミドである。

【0036】

通常、逆相重合は、水に非混和性の疎水性液体中で実施されるが、しかしこれは、たとえ極少量でも溶媒が顆粒中に取り込まれると、該液体の痕跡残分が水性ゲルを不透明にするという不利益を有する。したがって、本発明では、分散体の連続相は、水に部分的に混和性の液体であり、この水に部分的に混和性の液体という意味は、その液体中で、水またはモノマーが実質的に溶解することなしに、水性モノマーとして分散することができるように、水との十分に低い混和性を有する液体であるが、しかし、顆粒中に取り込まれているいかなる痕跡量も該液体の水への溶解性の限度未満の水準にあるように、水への十分な混和性を有している液体であるということである。たとえば、1%のゲル(または5%のゲルでさえも)を与える顆粒中に取り込まれている液体の量は、常にゲルに対して0.1重量%未満であって、したがって、水中で少なくとも1%の溶解度を有する液体は、常に透明なゲルを与えるであろう。

40

【0037】

50

水に部分的に混和性である液体は、噴霧乾燥中に顆粒から比較的容易に留去できるように、揮発性でなければならない。したがって、その沸点は、一般に200 未満、好ましくは150 未満、そして最も好ましくは100 未満でなければならない。

【0038】

水に混和性の好ましい液体は、酢酸エチルまたは酢酸ブチルのようなエステルである。使用できる他のエステル類は、酢酸メチルおよびプロピオン酸ブチル、または一般に12個を越えない炭素原子を有する他のアルカン酸アルキルを包含する。使用できる他の液体は、ケトン類およびアルコール類を包含する。少量の非妨害性の他の液体、たとえばイソパラフィン類またはパラフィン類との混合物が、使用可能である。

【0039】

安定化のための系は、揮発性液体中に分散している水性モノマーを保持するために必要な物質からなっている。ソルビタンオレートのような非ポリマー界面活性剤が、この目的のために、伝統的にエマルジョン中でかなり多量に（たとえば、ポリマーの3～15重量%）使用されている。しかしながら、適しているとみられる多くの非ポリマー界面活性剤は、水と非混和性および/または水に不溶性である傾向があり、また比較的揮発性であって、その結果、透明ゲルでなければならない製品には使用できない。また、揮発性液体を連続相に使用する場合、低いHLBを有する界面活性剤を使用する必要があるが、このためにまた界面活性剤が水に不溶性になりがちで、そして特に安定剤として多くの場合に要求される、比較的多量の界面活性剤を使用する場合に、不透明なゲルになる傾向のあることが指摘される。また、通常の界面活性剤が典型的な量で存在することは、乾燥ポリマーから調製される多くのパーソナルケア用ゲルおよびその他の水性組成物においては望ましくない。好ましくは、顆粒および重合性組成物は、この種の界面活性剤の含有量が0.5%もしくは1%または2%（ポリマーの乾燥重量基準で）未満であること、そして好ましくは、顆粒および重合性組成物が、それらを含みしないことである。

【0040】

伝統的に逆相分散体の安定化に用いられている両親媒性ポリマー安定剤は、油に可溶で、水に不溶であり、かつ揮発性なので、顆粒中に残留しがちであり、その結果、顆粒を水に溶解すると、不透明なゲルまたは他の不均質な生成物になる。しかしながら、本発明においては、安定剤としてイオン化可能な基を有する安定剤を使用するので、実質的にイオン化されていないポリマーは、疎水性であって、連続相に可溶で、水に実質的に不溶であり、このことは、安定剤が水性相に溶け込むよりも連続相中に選択的に分配されることを意味している。安定剤が部分的にしか水と混和しない連続相に可溶であるためには、該ポリマーが、イオン化していないときには疎水性でなければならない、そこで該ポリマーは、疎水性基を含有していなければならない。

【0041】

安定剤ポリマーは、非イオン化性の疎水性モノマー基と、イオン化可能なモノマー基とのコポリマーであることができ、またはイオン化していないときに疎水性で、イオン化したときには比較的親水性であるイオン化可能なモノマー基と、親水性または疎水性であり得る他のモノマー基とのポリマーであることができる。

【0042】

イオン化可能な基を十分に保有している結果、イオン化したポリマーは、組成物の使用の際に典型的に広く用いられるpHおよび濃度条件において、水に可溶であることができるので、安定剤は、溶液に溶け込んで、水性溶液中のポリマーの外観や性能を妨げることはない。

【0043】

安定剤は、水性モノマー相と連続相の間の界面に集まらなければならない、したがってモノマー相は、イオン化可能な安定剤と塩を形成する成分を含有しなければならない、これによって安定剤は、水性相中の界面におけるイオン化基の選択的溶解性のために界面に集まり、界面活性剤として作用することになる。

【0044】

一般に、水性モノマー相は、安定剤が安定剤として界面に集まるように、十分な（しかし比較的低い）イオン化を引き起こすだけのpHを有していなければならない、またゲルのpHは、安定剤が十分に（そして、多くの場合完全に、またはほとんど完全に、たとえば70%を越えて）イオン化し、透明な溶液を与えるようであればならない。

【0045】

好ましくはポリマー粒子がカチオン性の場合、安定剤ポリマーは、好ましくはアミンモノマー基のポリマーである。アミンモノマー基は、通常、ともにエチレン性不飽和アミン、たとえばジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類から誘導される。これらのアミノ基のうちの小部分は、ポリマーが重合中の安定剤として有効であるのに十分な、しかし過剰ではないイオン化を与えるために、第四級アミノ基の形態であってもよいが（すなわち、水性モノマー相のpHに頼らない場合）、しかし一般には、イオン化は、単にモノマー基を水性モノマー相の十分な酸性条件に曝すことで、酸付加塩を形成させることによっている。

10

【0046】

たとえば、安定剤は、まず非イオン化遊離アミンモノマー基を包含するモノマー基から形成されてもよく、そして水性モノマー相は、安定剤が界面に集まって界面活性剤として作用できるように、必要とするイオン化度、すなわち必要とする溶解性と分配特性を与えるための、制御された量の酸を含有してよい。

【0047】

したがって、一次ポリマー粒子がカチオン性である場合、それを製造する好ましい一つの方法は、遊離アミノモノマー基を含有する安定剤（たとえば、イオン化可能なモノマーと他の疎水性モノマーのコポリマー）および適量の添加酸の存在下で、モノマー混合物を共重合させることによる。この酸は、クエン酸でよいが、界面で希望するイオン化を引き起こせるものであれば、水溶性の（部分的に水溶性も包含して）いかなる酸でもよい。

20

【0048】

ポリマーがアニオン性の場合、安定剤は、カルボン酸基（通常は、疎水性モノマー基、遊離カルボン酸モノマー基のコポリマー）を含有するポリマーおよび適量の添加されたアルカリであってよい。ポリマーが非イオン性の場合、安定剤は、本質的にカチオン性またはアニオン性のどちらでもよい。

【0049】

安定剤は、非イオン化性の疎水性モノマー基と、イオン化可能なモノマー基とのコポリマーであってもよい。適切な非イオン化性モノマー基は、アルキル（メタ）アクリレート類またはスチレン類から選ばれる。例は、その中のアルキル基が $C_1 \sim C_8$ アルキル、たとえばエチル（または脂肪族アルキル）、たとえばステアリルのような $C_{12} \sim C_{24}$ アルキルの化合物である。他の例は、酢酸ビニル、VeoVa（トリアルキル酢酸（versatic acid）のビニルエステル）、*n*-アルキルアクリルアミド類および非イオン化ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類およびアクリルアミド類である。

30

【0050】

疎水性モノマー基の、イオン化可能なモノマー基に対する重量比は、一般に10:90~90:10、とりわけ30:70~70:30、さらには40:60~60:40の範囲にある。

40

【0051】

上記の比率は、それらの基がゲル中でイオン化する場合、顆粒によってゲル中に持ち込まれる安定剤の量が、ゲルの選ばれたpHにおいて、該安定剤が完全に水に溶けて、透明な溶液を与えるように設定しなければならない。たとえば、イオン化可能な基がアミノ基の場合、ゲルがたとえばpH2または3の低い値からpHが約7までの範囲のpHであるときには、大部分のモノマー混合物で透明な溶液が得られる。しかしながら、比較的大量のアミノ基が存在する場合は、8のように高いpH値においても、アミノ安定剤およびカチオン性一次ポリマーで透明溶液を得ることが可能である。

【0052】

50

本発明で利用できる他のポリマー安定剤は、非イオン化状態のときに疎水性であるイオン化可能な基と、親水性基とのポリマーである。イオン化可能な疎水性基は、たとえば、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類であることができる。そして、モノマーは親水性で、たとえばメタクリル酸またはアクリル酸のポリエチレングリコールエステルであることができる。

#### 【0053】

一般に、安定剤を構成するポリマーは、増粘剤または凝集剤から調製された水性組成物(ゲルのような)に可溶であり、そして好ましくはpH約2~約10において、脱イオン水にも可溶である。特に、そのポリマーは、pH約3~約7において可溶である。特に有用な安定剤は、pH3~6.5、特にpH4.5~6において、ゲルまたは脱イオン水に可溶である。したがって好ましくは、該イオン化可能な基が、これらのpHにおいてイオン化可能であり、特に該基は、少なくともその70%が、このpHにおいてイオン化されるようなものである。

10

#### 【0054】

水に僅かに混和性の連続相を使用するにもかかわらず安定な、重合性分散体の形成を促すために、水性モノマー相中の水分量を、最少限にすることが好ましく、すなわちモノマー相中の水の量を、モノマー相に対して5~70重量%、通常10~40重量%、または10~30重量%の範囲にするのが好ましい。モノマーまたはモノマー混合物は、その揮発性液体と実質的に非混和性でなければならない。

#### 【0055】

発熱重合反応から生じるであろう問題を最少限に抑えるために、モノマー相の量は、連続相の量に比べて比較的少ないことが好ましい。したがって、最終的な分散体は、典型的には、連続相を重量で50~75%、多くの場合約50~70%、およびモノマーまたはポリマーを乾燥重量で10~40%、多くの場合約20~35%を、一般に分散体の重量に対して3~25%、またはモノマーもしくはポリマーの乾燥重量に対して2~15%の量で存在する安定剤とともに含有する。

20

#### 【0056】

重合可能な水性相は、該水性相と連続相の間の相分離を促すために、電解質の濃度(イオン性モノマー、および生成するイオン性ポリマーならびに/あるいは添加した酸もしくはアルカリまたは他の電解質による)を有するのが好ましい。すなわち、水性相中の水の量を比較的強く保ち、そして特にイオン化した、またはイオン化可能なモノマー、および場合によって添加された電解質を用いると、連続相中への水の移行、または水性相中への連続相の移行の傾向を、減少させることになる。

30

#### 【0057】

噴霧乾燥は、通常の噴霧乾燥機を用いて、通常の噴霧乾燥条件下で実施することができ、そして顆粒の粒径は、噴霧乾燥用オリフィス、噴霧乾燥される材料がオリフィスを通過するポンプ速度および乾燥速度(温度および乾燥機の寸法)を適切に選択することによる、既知の方法で制御することができる。顆粒は、少なくとも90重量%が10 $\mu$ mを越え、好ましくは20 $\mu$ mを越え、典型的には少なくとも90%が50 $\mu$ mを越え、そして一般に500 $\mu$ m未満の粒径を有する。好ましい粒径範囲は100~200 $\mu$ mである。顆粒は、噴霧乾燥によって製造した形態のままであるが、しかし希望する場合には、顆粒集合体に凝塊化した形態で使用することができる。

40

#### 【0058】

顆粒中の汚染物の合計量は、通常できるだけ低くあるべきで、そこで常に、顆粒の乾燥重量で30%未満、好ましくは20%未満であり、そして一般には顆粒の乾燥重量で15%未満である。これは、残留するポリマー安定剤および他の残留汚染物のために、ゼロに減少させることはできず、したがって通常は最低で2%または3%である。多くの場合、これは5~10%の範囲にある。通常、この大部分または全部がコポリマーである。すなわち、汚染物は通常、その全体が、または主としてコポリマー、痕跡量の揮発性液体および他の重合反応残留物とともに、顆粒の乾燥重量基準で典型的には2~15%、たとえば3

50

または5～10%の量からなる。これらの痕跡量は、多くの場合、顆粒重量の1%を越えないか、または最大でも2%の量である。

【0059】

顆粒はまた、一次粒子および汚染物に加えて、少量の水分を含有してもよい。たとえば、10%まで（顆粒の乾燥重量基準）の水分、たとえば約3%または5～7%の水分を含有してもよい。

【0060】

好ましい組成物は、透明ゲルを提供する、線状の、または架橋を有する増粘剤である。

【0061】

透明ゲルであるということは、水を標準にして、Hach DR/2000分光光度計で測定した澄明度が、25NTU未満、好ましくは10NTU未満であることを意味する。

10

【0062】

本発明の好ましい組成物は、pH3～6.5の範囲、そしてときにより高い値（たとえばpH8まで）、特に約4.5～6にわたって良好な透明性を示し、そういうわけで、好ましいポリマーは、皮膚に適合する透明ゲルを形成させるために特に適している。ゲル中のポリマーの量は、ゲルが代わりに単に粘性液体を目的としているのであれば非常に低くてよいが、しかし比較的固いゲルを形成するためには、通常少なくとも0.5%、そして好ましくは少なくとも1%である。ある例では、その量は2%まで、または5%でさえあり得る。もちろん、顆粒は、前に示した1%濃度の透明ゲルを与えるためだけでなく、実際上はいかなる濃度でも使用されることが好ましい。

20

【0063】

架橋ポリマーを含有するゲルは、化粧品、家庭用品、医薬品、および他のパーソナルケア組成物において、増粘剤、レオロジー改質剤、皮膜形成剤または懸濁剤として使用可能である。カチオン性ポリマーを含むゲルは、皮膚、毛髪およびある種の繊維製品に直接付着する性質があり、したがって該ゲルは、化粧品、パーソナルケア、家庭用品、または繊維処理剤組成物中のコンディショニング剤または柔軟剤として使用できる。

【0064】

本発明による他の生成物は、汚染防止および水処理工業における凝集剤として、また製紙工業における保持助剤として、そして一般工業用の増粘剤として有用である。

【0065】

30

【実施例】

以下が実施例である。

【0066】

実施例1

還流中の酢酸エチル60gおよびVazo67の0.2gを仕込んである容器中に、エチルアクリレート50g、ジメチルアミノエチルメタクリレート50gおよびVazo67の2%溶液40gを、3時間かけて供給することによって、安定剤を形成させた。内容物をさらに1時間還流し、その後、冷却した。この結果、50%活性の、エチルアクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマーを得た。

【0067】

40

実施例2

水36.6g、クエン酸1g、メチレンビスアクリルアミド0.2gおよび塩化メチルで第四級化したジメチルアミノエチルメタクリレート100gを含有する水性モノマーを形成させた。連続相は、酢酸エチル200g、および実施例1で合成した安定剤20gから形成させた。

水性モノマー相を、通常の方法による均質化で油相中に分散させ、窒素で脱ガスし、ついで、これにメタ重亜硫酸ナトリウムの0.1%水溶液および0.1%t-ブチルヒドロペルオキシドを、0.1ml/mの速さで連続供給することにより、初期温度10において反応を開始させ、重合が40で完結するまで続けた。

メチレンビスアクリルアミドが存在しなければ、ポリマーの固有粘度は約6であったはず

50

である。

結果として得られた、酢酸エチル中の水性ポリマー粒子分散体は、平均粒径 450 nmを有していた。

ついで、この分散体を、温度 180 で噴霧乾燥して、平均粒径 20 μmを有する顆粒を得た。

この顆粒 1 重量%を、水 99%と混合し、pH 5.5 に調製したところ、得られた生成物は、25 NTU未満の澄明度を有するゲルであった。

#### 【0068】

##### 実施例 3

アクリル酸 40 g、46%水酸化ナトリウム溶液 36.2 g、メチレンビスアクリルアミド 0.03 gおよび水 73.8 gを含有する水性モノマー相を形成させた。連続相は、酢酸エチル 500 g、および実施例 1 と同様な方法で合成したブチルアクリレート/メタクリル酸（重量で 90/10）の組成の安定剤 20 g から形成させた。

水性モノマー相を、通常の方法による均質化で油相中に分散させ、窒素で脱ガスし、ついで実施例 2 と同様な方法で反応を開始させた。

ついでこの分散体を温度 180 で噴霧乾燥して、平均粒径 25 μmを有する顆粒を得た。

この顆粒 1 重量%を水 99%と混合し、pH 7 に調製したところ、得られた生成物は、25 NTU未満の澄明度を有するゲルであった。

#### 【0069】

##### 実施例 4

水 41.6 g、クエン酸 0.7 g、および塩化メチルで第四級化したジメチルアミノエチルメタクリレート 100 gを含有する水性モノマーを形成させた。連続相は、酢酸エチル 151.2 g、および実施例 1 と同様な方法で合成した、メトキシPEG 350メタクリレート：ジメチルアミノエチルメタクリレート：ラウリルメタクリレート = 45：45：10の組成の安定剤 10 g から形成させた。

水性モノマー相を、通常の方法による均質化で油相中に分散させ、窒素で脱ガスし、ついで実施例 2 と同様な方法で反応を開始させた。

結果として得られた酢酸エチル中の水性ポリマー粒子分散体を、温度 180 で噴霧乾燥した。その結果得られた粉末ポリマーは、固有粘度 8.8 を有していた。該ポリマーは、水に溶解すると、都市の廃棄物処理、すなわち下水汚泥の凝集を目的とする汚染防止の用途において、凝集剤として作用することが見出された。

10

20

30

---

 フロントページの続き

|                |              |                  |                |              |                |
|----------------|--------------|------------------|----------------|--------------|----------------|
| (51)Int.Cl.    |              |                  | F I            |              |                |
| <b>C 0 8 F</b> | <b>20/60</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 8 F</b> | <b>20/60</b> |                |
| <b>C 0 8 F</b> | <b>26/02</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 8 F</b> | <b>26/02</b> |                |
| <b>A 6 1 K</b> | <b>8/81</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>A 6 1 K</b> | <b>8/81</b>  |                |
| <b>B 0 1 D</b> | <b>21/01</b> | <b>(2006.01)</b> | <b>B 0 1 D</b> | <b>21/01</b> | <b>1 0 7 A</b> |
| <b>C 0 9 K</b> | <b>3/00</b>  | <b>(2006.01)</b> | <b>C 0 9 K</b> | <b>3/00</b>  | <b>1 0 3 G</b> |

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

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 10/00-246/00  
 C08F 2/00- 2/60  
 C08L 1/00-101/16