

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4744783号
(P4744783)

(45) 発行日 平成23年8月10日 (2011. 8. 10)

(24) 登録日 平成23年5月20日 (2011. 5. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 293/00	(2006. 01)	C O 8 F 293/00
C O 8 F 2/38	(2006. 01)	C O 8 F 2/38
C O 8 F 220/12	(2006. 01)	C O 8 F 220/12
C 1 1 D 3/37	(2006. 01)	C 1 1 D 3/37

請求項の数 19 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-587483 (P2002-587483)
(86) (22) 出願日	平成14年4月19日 (2002. 4. 19)
(65) 公表番号	特表2005-503452 (P2005-503452A)
(43) 公表日	平成17年2月3日 (2005. 2. 3)
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/001349
(87) 国際公開番号	W02002/090409
(87) 国際公開日	平成14年11月14日 (2002. 11. 14)
審査請求日	平成15年12月18日 (2003. 12. 18)
審判番号	不服2007-20396 (P2007-20396/J1)
審判請求日	平成19年7月23日 (2007. 7. 23)
(31) 優先権主張番号	60/288, 844
(32) 優先日	平成13年5月4日 (2001. 5. 4)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	390023135 ロディア・シミ フランス国 9 2 4 0 8 クールブボワ、ケ・ ポール・ドゥーメ、2 5
(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(74) 代理人	100067817 弁理士 倉内 基弘
(72) 発明者	エルヴェ アダン アメリカ合衆国 8 5 4 0 ニュージャージー、 プリンストン、フェア エーカーズ コート 7 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制御されたラジカル重合によって造られる界面活性ブロックコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

移動剤を使用する「リビング」調製プロセスによって調製される、親水性ブロック少なくとも1つ及び疎水性ブロック少なくとも1つを含む界面活性ブロックコポリマーであって：

- 前記コポリマーは一つの親水性ブロックと一つの疎水性ブロックをもつジブロックコポリマー、或いは、二つの疎水性ブロックに囲まれた一つの親水性ブロックをもつ又は二つの親水性ブロックに囲まれた一つの疎水性ブロックをもつトリブロックコポリマーであり、

- 前記コポリマーは：

・ 数平均分子質量が $2000 \sim 20000$ であり、
・ 20 かつ大気下で脱ミネラル水中濃度 10^{-4} モル / l 以下で測定して 60 ミリニュートン / メートル (mN / m) よりも小さい表面張力を示し、

- 前記親水性ブロックは、アクリル酸 (AA) 又はアクリルアミド (AM) から得られ、

- 前記疎水性ブロックは、n - ブチルアクリレートから得られる、
界面活性ブロックコポリマー。

【請求項 2】

数平均分子質量が $4000 \sim 16000$ である請求項 1 記載の界面活性ブロックコポリマー。

【請求項 3】

50 mN / m よりも小さい表面張力を示す請求項 1 又は 2 記載の界面活性ブロックコポリマー。

【請求項 4】

移動剤をジチオエステル、チオエーテル - チオン、ジチオカルバメート及びキサンテートから選ぶことを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一項記載の界面活性ブロックコポリマー。

【請求項 5】

前記ブロックコポリマーを、下記の段：

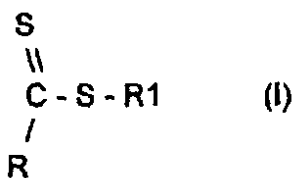
a) 下記：

少なくとも一種のエチレン性不飽和モノマー、

少なくとも一種の遊離基の源、及び

少なくとも一種の下記式 (I) の移動剤：

【化 1】



式中：

R は、R₂O -、R₂R' -₂N - 又は R₃ - 基を表し：R₂ 及び R' -₂ は、同一であり又は異なり、(i) アルキル、アシル、アリール、アルケン又はアルキン基或は (ii) 随意に芳香族の、飽和されたもしくは不飽和の炭素質環或は (iii) 飽和されたもしくは不飽和の複素環を表し、これらの基並びに環 (i)、(ii) 及び (iii) は置換されることが可能であり、R₃ は、H、Cl、アルキル、アリール、アルケン又はアルキン基、随意に置換され、飽和されたもしくは不飽和の (複素) 環、アルキルチオ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルボキシル、アシルオキシ、カルボモイル、シアノ、ジアルキル - もしくはジアリールホスホナト、又はジアルキル - もしくはジアリールホスフィナト基、又はポリマー鎖を表し、

R₁ は、(i) 随意に置換されるアルキル、アシル、アリール、アルケン又はアルキン基或は (ii) 飽和されたもしくは不飽和の及び随意に置換される又は芳香族の炭素質環或は (iii) 随意に置換され、飽和されたもしくは不飽和の複素環又はポリマー鎖を表す

を接触させ、及び

b) 下記：

先の実施とは異なるモノマー、及び

(I) 式の前駆物質化合物の代わりに、先の実施から生じるポリマー

を使用して接触させる上記の作業を少なくとも 1 度繰り返す

を含むプロセスによって調製することを特徴とする請求項 1 記載のコポリマーの調製方法

【請求項 6】

下記の段：

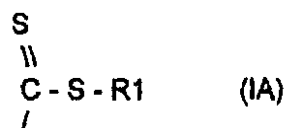
c) 移動剤を重合の終わりに不活性にさせる

を加えて含むことを特徴とする請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

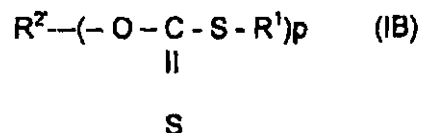
(I) 式の移動剤が、下記の (IA)、(IB) 及び (IC) 式：

【化 2】



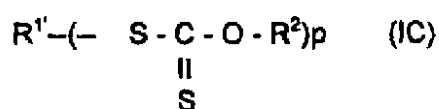
O-R2

【化 3】



10

【化 4】



(式中：

R² 及び R² ' は、(i) アルキル、アシル、アリール、アルケン又はアルキン基或は (i i) 随意に芳香族の、飽和されたもしくは不飽和の炭素質環或は (i i i) 飽和されたもしくは不飽和の複素環を表し、これらの基並びに環 (i)、(i i) 及び (i i i) は置換されることが可能であり、

20

R¹ 及び R¹ ' は、(i) 随意に置換されるアルキル、アシル、アリール、アルケン又はアルキン基或は (i i) 飽和されたもしくは不飽和の及び随意に置換される又は芳香族の炭素質環或は (i i i) 随意に置換される、飽和されたもしくは不飽和の複素環又はポリマー鎖を表し、並びに

p は 2 ~ 10 である)

の化合物から選ぶジチオカーボネートであることを特徴とする請求項 5 又 6 記載の方法。

【請求項 8】

30

段 c) が、マスキング剤による前記移動剤の活性な化学官能基のマスキング或は金属触媒作用による加水分解もしくは酸化反応による又は一次ラジカルを使用することによる移動剤の分解を含むことを特徴とする請求項 6 記載の方法。

【請求項 9】

コポリマーの重合を、テトラヒドロフラン又は線状、環状もしくは枝分かれした C₁ ~ C₈ 脂肪族アルコール中で実施することを特徴とする請求項 5 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

アルコールがメタノール、エタノール、シクロヘキサノール又はエチレングリコールであることを特徴とする請求項 9 記載の方法。

40

【請求項 11】

請求項 1 ~ 4 何れか一項記載のブロックコポリマーの、水性媒体中での水性媒体に対して 0 . 1 ~ 10 重量 % の量での接着プロモーターとしての使用。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 4 何れか一項記載のブロックコポリマーの、水性媒体中での水性媒体に対して 0 . 1 ~ 10 重量 % の量での湿潤剤としての使用。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 4 何れか一項記載のブロックコポリマーの、水性媒体中での水性媒体に対して 0 . 1 ~ 10 重量 % の量での親水化剤としての使用。

【請求項 14】

50

請求項 1 ~ 4 の何れか一項記載のブロックコポリマーの、ペイントを疎水性基材にペイントの全重量に対してコポリマー 0.1 ~ 10 重量%の用量で付着させるのを改良するための使用。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項記載のブロックコポリマーの、ペイントを疎水性基材にペイントの全重量に対してコポリマー 0.5 ~ 5 重量%の用量で付着させるのを改良するための使用。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項記載のブロックコポリマーの、水溶液中での該溶液の全重量に対してコポリマー 0.01 ~ 3 重量%の量に従う湿潤剤としての使用。

10

【請求項 17】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項記載のブロックコポリマーの、水溶液中での該溶液の全重量に対してコポリマー 0.1 ~ 1 重量%の量に従う湿潤剤としての使用。

【請求項 18】

請求項 1 ~ 4 の何れか一項記載のブロックコポリマーの、洗浄剤のプロモーターとしての使用。

【請求項 19】

洗浄剤の重量に対して 0.5 ~ 5 重量%の用量として洗浄剤と組み合わせる請求項 18 記載の使用。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明の主題は、制御されたラジカル重合によって造られる界面活性ブロックコポリマー及び該コポリマーを調製するプロセスである。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0002】

本発明の主題は、これより、移動剤を使用する「リビング」調製プロセスによって調製される、親水性ブロック少なくとも 1 つ及び疎水性ブロック少なくとも 1 つを含み、下記

30

数平均分子質量 1000 ~ 50000、好ましくは 2000 ~ 20000、なお一層好ましくは 4000 ~ 16000、

30 よりも低い、好ましくは 25 よりも低くかつ -100 よりも高い疎水性ブロックのガラス転移温度、及び

20 かつ大気下で脱ミネラル水中濃度 10^{-4} モル / l 以下で測定して 60 ミリニュートン / メートル (mN / m) よりも小さい、好ましくは 50 mN / m よりも小さい表面張力

を示す界面活性ブロックコポリマーである。

【発明の効果】

【0003】

40

随意に、コポリマーのいくつかの用途について、分子の端部の内の一つに配置した移動剤を化学的に不活性にさせるさもなければ該剤を破壊することが好ましい。

【0004】

本発明のその他の利点及び特徴は、下記の記述及び例を読む際に一層明瞭に明らかになるものと思う。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

発明に従えば、親水性ブロック少なくとも 1 つ及び疎水性ブロック少なくとも 1 つを含む界面活性ブロックコポリマーを、具体的には該ラジカル重合を制御するための移動剤を使用することを伴う「リビング」又は「制御された」ラジカル重合プロセスによって調製

50

する。

【 0 0 0 6 】

一般的に、先のブロックコポリマーは、任意の「リビング」又は「制御された」重合プロセス、例えば下記のようなものによって得ることができる：

WO出願 9 8 / 5 8 9 7 4 の教示に従うキサンテートによって制御されたラジカル重合、

WO出願 9 7 / 0 1 4 7 8 の教示に従うジチオエステルによって制御されたラジカル重合、

WO出願 9 9 / 0 3 8 9 4 の教示に従うニトロオキシドプリカーサー（前駆物質）を使用した重合、

WO出願 9 9 / 3 1 1 4 4 の教示に従うジチオカルバメートによって制御されたラジカル重合、

WO出願 9 6 / 3 0 4 2 1 の教示に従う原子移動ラジカル重合（ A T R P ）、
O t u 等、M a k r o m o l . C h e m . R a p i d . C o m m u n . , 3 , 1 2 7 (1 9 8 2) の教示に従うイニファータ（ i n i f e r t e r ）によって制御されたラジカル重合、

T a t e m o t o 等、J a p . 5 0 , 1 2 7 , 9 9 1 (1 9 7 5) 、ダイキン工業株式会社日本、及びM a t y j a s z e w s k i 等、M a c r o m o l e c u l e s , 2 8 , 2 0 9 3 (1 9 9 5) の教示に従うヨウ素の退化的移動によって制御されたラジカル重合、

1 9 8 7 年、ニューヨーク、W i l e y I n t e r s c i e n c e 、H . F . M a r k , N . M . B i k a l e s , C . G . O v e r b e r g e r 及びG . M e n g e s によって編集された " E n c y c l o p e d i a o f P o l y m e r S c i e n c e a n d E n g i n e e r i n g " 、7 巻、5 8 0 ~ 5 8 8 頁、W e b s t e r O . W . , " G r o u p T r a n s f e r P o l y m e r i z a t i o n " の教示に従う原子団転移（ g r o u p t r a n s f e r ）重合、

テトラフェニルエタン誘導体によって制御されたラジカル重合（ D . B r a u n 等、M a c r o m o l . S y m p . , 1 1 1 , 6 3 (1 9 9 6) ） 、

オルガノコバルト錯体によって制御されたラジカル重合（ W a y l a n d 等、J . A m . C h e m . S o c . , 1 1 6 , 7 9 7 3 (1 9 9 4) ） 。

【 0 0 0 7 】

制御された重合プロセスを行うための好適な移動剤は、ジチオエステル、チオエーテル - チオン、ジチオカルバメート及びキサンテートから選ぶ。

【 0 0 0 8 】

好適な重合は、キサンテートを使用したリビングラジカル重合である。

【 0 0 0 9 】

発明は、加えてこれらのブロックコポリマーを調製するプロセスに関する。このプロセスは、下記に在る：

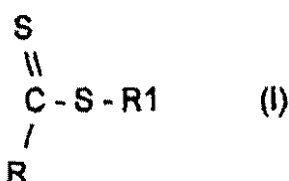
1 - 下記：

少なくとも一種のエチレン性不飽和モノマー、

少なくとも一種の遊離基の源、及び

少なくとも一種の下記式（ I ）の移動剤：

【 化 1 】



式中：

R は、 R_2O- 、 $R_2R'_2N-$ 又は R_3- 基を表し： R_2 及び R'_2 は、同一であり又は異なり、(i) アルキル、アシル、アリール、アルケン又はアルキン基或は(ii) 随意に芳香族の、飽和されたもしくは不飽和の炭素質環或は(iii) 飽和されたもしくは不飽和の複素環を表し、これらの基並びに環(i)、(ii) 及び(iii) は置換されることが可能であり、 R_3 は、H、Cl、アルキル、アリール、アルケン又はアルキン基、随意に置換され、飽和されたもしくは不飽和の(複素)環、アルキルチオ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、カルボキシル、アシルオキシ、カルボモイル、シアノ、ジアルキル - もしくはジアリールホスホナト、又はジアルキル - もしくはジアリールホスフィナト基、又はポリマー鎖を表し、

R_1 は、(i) 随意に置換されるアルキル、アシル、アリール、アルケン又はアルキン基或は(ii) 飽和されたもしくは不飽和の及び随意に置換される又は芳香族の炭素質環或は(iii) 随意に置換され、飽和されたもしくは不飽和の複素環又はポリマー鎖を表す

を接触させ、及び

2 - 下記：

先の実施とは異なるモノマー、及び

(I) 式のプリカーサー化合物の代わりに、先の実施から生じるポリマーを使用して接触させる上記の作業を少なくとも1度繰り返し、及び

3 - 移動剤を重合の終わりに不活性にさせる。

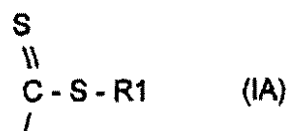
【0010】

R_1 、 R_2 、 R'_2 及び R_3 基は、置換されたフェニルもしくはアルキル基、置換された芳香族基又は下記の基によって置換されることができる：オキソ、アルコキシカルボニルもしくはアリールオキシカルボニル($-COOR$)、カルボキシル($-COOH$)、アシルオキシ($-O_2CR$)、カルバモイル($-CONR_2$)、シアノ($-CN$)、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アルキルアリールカルボニル、アリールアルキルカルボニル、イソシアナト、フタルイミド、マレイミド、スクシノイミド、アミジノ、グアニジノ、ヒドロキシル($-OH$)、アミノ($-NR_2$)、ハロゲン、アリル、エポキシ、アルコキシ($-OR$)、S-アルキル、S-アリール又はシリル、親水性又はイオン性を示す基、例えばカルボン酸のアルカリ塩又はスルホン酸のアルカリ塩、ポリ(アルキレンオキシド)(PEO、PPO)鎖、又はカチオン性置換基(第四アンモニウム塩)のようなもの、Rはアルキル又はアリール基を表わす。

【0011】

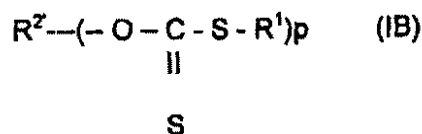
(I) 式の移動剤は、下記の(IA)、(IB) 及び(IC) 式：

【化2】



O-R2

【化3】



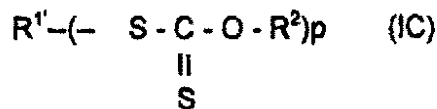
10

20

30

40

【化 4】



(式中：

R² 及び R²′ は、(i) アルキル、アシル、アリール、アルケン又はアルキン基或は (ii) 随意に芳香族の、飽和されたもしくは不飽和の炭素質環或は (iii) 飽和されたもしくは不飽和の複素環を表し、これらの基並びに環 (i)、(ii) 及び (iii) は置換されることが可能であり、

R¹ 及び R¹′ は、(i) 随意に置換されるアルキル、アシル、アリール、アルケン又はアルキン基或は (ii) 飽和されたもしくは不飽和の及び随意に置換される又は芳香族の炭素質環或は (iii) 随意に置換される、飽和されたもしくは不飽和の複素環又はポリマー鎖を表し、並びに

p は 2 ~ 10 である)

の化合物から選ぶジチオカーボネートであるのが好ましい。

【0012】

1 段の間に、親水性又は疎水性を有するポリマーの第一ブロックを、性質及びモノマーの使用量に従って合成する。2 段の間に、ポリマーの他のブロックを合成する。

【0013】

エチレン性不飽和モノマーを、親水性モノマー及び疎水性モノマーから界面活性ブロックコポリマー(該コポリマーのブロックは発明の特徴を示す)を得るのに適した割合で選ぶ。このプロセスに従えば、逐次重合を全て同じ反応装置で実施するならば、一段の間に使用するモノマーの全てが、次の段の重合が始まる前、従って新しいモノマーを導入する前に消費されているのが通常好ましい。しかし、前の段の疎水性モノマー又は親水性モノマーが、次のブロックを重合する間に依然反応装置内に存在することが起こり得る。この場合、これらのモノマーは、モノマーの全ての 5 モル% よりも多くに相当しないのが普通であり、疎水性単位又は親水性単位を次のブロックに導入することに寄与することによって次の重合に加わる。

【0014】

この重合プロセスに従って調製される界面活性ブロックコポリマーは、単に 1 つの親水性ブロック及び 1 つの疎水性ブロックを有するジブロック、或は 2 つの疎水性ブロックによって囲まれた 1 つ親水性ブロック 又は 2 つの親水性ブロックによって囲まれた 1 つの疎水性ブロック のいずれかを有するトリブロックでさえになることができる。

【0015】

一層特に、界面活性ブロックコポリマーは、親水性モノマーを調製するための親水性モノマーとして、下記から選ぶエチレン性不飽和モノマーの少なくとも一種を採用することによって得ることができる：

不飽和のエチレン性モノ - 及びジカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸又はフマル酸のようなもの、

上述したタイプのジカルボン酸とアルカノール、好ましくは炭素原子 1 ~ 4 を有するものとのモノアルキルエステル及びそれらの N - 置換された誘導体、例えば 2 - ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートのようなもの、

不飽和のカルボン酸のアミド、例えばアクリルアミド又はメタクリルアミドのようなもの、

スルホン酸基及びそのアルカリ金属又はアンモニウム塩を含むエチレン性モノマー、例えばビニルスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、アルファ - アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸又は 2 - スルホエチルメタクリレート。

【0016】

しかし、最も好適な親水性モノマーは、アクリル酸 (AA)、アクリルアミド (AM)

、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 (AMP S) 及びスチレンスルホネート (SS) である。

【0017】

疎水性ブロックを調製するのに使用することができる疎水性モノマーの例として、特に (メタ) アクリリックエステル、ビニルエステル及びビニルニトリルを挙げることができる。

【0018】

「(メタ) アクリリックエステル」なる用語は、アクリル酸及びメタクリル酸と、水素化又はフッ素化された $C_1 \sim C_{12}$ アルコール、好ましくは $C_1 \sim C_8$ アルコールとのエステルを意味する。このタイプの化合物の中で、下記：メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n* - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、*t* - ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n* - ブチルメタクリレート又はイソブチルメタクリレートを挙げることができる。好適なモノマーは、アクリル酸と線状もしくは枝分かれした $C_1 \sim C_4$ アルコールとのエステル、例えばメチル、エチル、プロピル及びブチルアクリレートのようなものである。

【0019】

ビニルニトリルは、一層特に炭素原子 3 ~ 12 を有するもの、例えば特にアクリロニトリル及びメタクリロニトリルのようなものを含む。単独で又は混合物として使用することができる、或は上記のモノマーと共重合させることができるその他のエチレン性不飽和モノマーは、特に下記である：

カルボン酸ビニルエステル、例えばビニルアセテート、ビニルパーサテート又はビニルプロピオネートのようなもの、

ビニルハライド、

ビニルアミンアミド、特にビニルホルムアミド又はビニルアセトアミド、並びに

第二、第三もしくは第四アミノ基又は窒素を含む複素環式基、例えばビニルピリジン、ビニルイミダゾール、アミノアルキル (メタ) アクリレート及びアミノアルキル (メタ) アクリルアミドのようなものを含む不飽和のエチレン性モノマー、例えばジメチルアミノエチルアクリレートもしくはメタクリレート、ジ - *t* - ブチルアミノエチルアクリレートもしくはメタクリレート、又はジメチルアミノメチルアクリルアミドもしくは - メタクルアミドのようなもの。

【0020】

ブロックコポリマーの組成物において、親水性ブロック中に疎水性モノマーを所定の割合で及び疎水性ブロック中に親水性モノマーを所定の割合で含むことが可能であるのは極めて自明であるが、但し、界面活性並びに数平均分子質量、疎水性基のガラス転移温度及び表面張力の限界に従っていることを条件とする。

【0021】

コポリマーの重合は、水性及び/又は有機溶媒媒体、例えばテトラヒドロフラン或はメタノール、エタノール又はシクロヘキサノールのような線状、環状もしくは枝分かれした $C_1 \sim C_8$ 脂肪族アルコール、或はエチレングリコールのようなジオールのようなものの中で実施することができる。アルコール性溶媒は、一層特に親水性モノマーがアクリル酸 (AA)、アクリルアミド (AM)、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 (AMP S) 及びスチレンスルホネート (SS) であり、疎水性モノマーが *n* - ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート又は *t* - ブチルアクリレートである場合に勧められる。

【0022】

制御された重合段の終わりに、界面活性ブロックコポリマーの鎖末端の内の一つに配置された移動剤を、所望ならばコポリマーの最終使用のために不活性にさせることができる。重合反応媒体の性質 (例えば、pH 条件、反応媒体の構成成分の性質、重合させるべきモノマー) は、それ自体重合の終わりに移動剤を不活性化する程であることが可能である

10

20

30

40

50

。また、コポリマーの最終使用の間に処理すべき媒体が移動剤を本質的に不活性化する又は中和することも可能である。これが所定の用途について必要ならば、該剤の活性な化学官能基を適した化学マスキング剤によってマスクする或は移動剤を金属触媒作用による加水分解もしくは酸化反応によって又は一次ラジカルを使用することによって分解することが勧められる。キサンテートを移動剤とする場合、それを、必要ならば、形成されたコポリマーを、熱処理、例えば温度範囲 80 ~ 180 で、トリエタノールアミンのようなアルコールアミンの存在において熱処理することによって不活性にさせることが勧められる。

【0023】

本発明は、界面活性及び水性エマルジョンを安定にする性質に加えて、水の表面張力を低下させかつ水に懸濁状態のミセル及び／又は小さなベシクルであって、それらのエンティティ内で化学反応を実施することができる又は活性な成分を被包することができるものの形成を生じるブロックコポリマーの製法にも関する。発明は、また、先のブロックコポリマーの接着プロモーターとしての使用にも関する。それらは、また、すすいだ後に持続する効果を有する多かれ少なかれ疎水性の表面を塗被するための湿潤剤又は親水化剤としても使用することもできる。好ましくは、ポリマーは、水性媒体に対して通常 0.1 ~ 10 重量%の量で使用することができる。発明に従うブロックコポリマーは、特にプラスチック基材のような疎水性基材へのペイントの付着を改良し、及び水性分散液から生じる化合物（セメント、マスチック）へのプラスチック繊維及び支持体の付着を増進させる利点を発揮する。接着剤としてのこの特定の用途では、ペイントの全重量に対してコポリマー 0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 0.5 ~ 5 重量%を使用することが勧められる。水溶液中での湿潤剤としての用途では、該溶液の全重量に対してコポリマー 0.01 ~ 3 重量%、好ましくは 0.1 ~ 1 重量%の量を使用することが勧められる。

【0024】

発明に従うブロックコポリマーは、また、アルキルベンゼンスルホネートのような在来の洗浄剤のプロモーター（助成剤）でもあり、在来の洗浄剤と組み合わせて使用する時は、好ましくは洗浄剤の重量に対して 0.5 ~ 5 重量%の用量で使用する。

【0025】

発明に従うポリ（ブチル）アクリレート／ポリ（アクリル酸）ブロックコポリマー（p（BA）-b-p（AA）と記録する）の特定の場合では、下記の性質の範囲は、質量による p（BA）／p（AA）比を下記のようにして変えることによって存する：

界面活性及び水性エマルジョンを安定にする性質：

p（BA）／p（AA）10／90 ~ 40／60；

ベシクルの形成：

p（BA）／p（AA）70／30 ~ 80／20；並びに

接着プロモーター及び湿潤剤

p（BA）／p（AA）70／30 ~ 40／60。

【0026】

制御された重合段の終わりに、界面活性ブロックコポリマーの鎖末端の内の一つに配置された移動剤を任意の適した手段によって化学的に不活性にさせることができる。移動剤を不活性にさせることは、所定の用途について有利になることができる。それで、該剤の活性な化学官能基を適した化学マスキング剤によってマスクする或は移動剤を金属触媒作用による加水分解もしくは酸化反応によって又は一次ラジカルを使用することによって分解することが勧められる。

【実施例】

【0027】

今、発明の具体例を提示することにするが、下記の例は、制限するものではない。下記の例において：

M_n は、ポリマーの数平均分子質量 M_n を表し；M_n は、ポリスチレン同等物（g/モル）で表し、

10

20

30

40

50

M_wは、重量平均分子質量 (g/モル) を表し、

M_n / M_wは、多分散指数を表す。

加水分解する前のポリマーを、クロマトグラフィー (GPC) により THF を溶離溶媒として用いて分析する。

【0028】

下記の例は、発明に従う界面活性ジブロックコポリマーの製法を例示する。

【0029】

例1：キサンテートタイプの反応性末端を含む p (BA) - b - p (AA) (ポリ(ブチルアクリレート) - ポリ(アクリル酸)) 重量により 50 / 50 のジブロックポリマーの調製

下記の混合物：

S - エチルプロピニル O - エチルジチオカーボネート (キサンテート) 3.04 g、
イソプロパノール 21.24 g、及び

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.82 g

を、磁気攪拌器及び還流カラムを装着し、アセトン 160 g を含む反応装置の中に導入する。

【0030】

続いて、混合物を攪拌し、70 の還流に保つ。アクリル酸 (AA) 66 g 及び水 15 g を3時間かけて徐々に加える。次いで、加えて1時間した後に、アゾビスイソブチロニトリル 0.41 g を加え及び次いで、加えてもう1時間した後に、更にアゾビスイソブチロニトリル 0.41 g を加える。一旦アクリル酸の添加を完了したら、重合を更に1時間続けさせる。反応混合物 0.20 g の量を PAA ホモポリマーのサンプルとして抜き出す。

【0031】

続いて、アセトン 560 g を加えることによって温度を下げて 65 にする。ブチルアクリレート (BA) 140 g を、温度を 65 に保ちながら、3時間かけて徐々に加える。BA の添加の初めに、AIBN 0.40 g を加える。反応を更に3時間続けさせる。反応混合物を冷却させ、溶媒を、ロータベーパー (回転蒸発器) を使用して事実上完全に除く。得られた残分を水中に分散させて凍結乾燥させる。ポリマーを炭素 - 13 核磁気共鳴により及びポリマーの酸含量を測定することによって分析する。

【0032】

コポリマーの数平均分子質量は 15000 である。

【0033】

疎水性ブロックのガラス転移温度は - 54 である。

【0034】

表面張力は、 10^{-4} モル / l において 55 mN / m である。

【0035】

例2：キサンテートタイプの反応性末端を含む p (BA) - b - p (AA) (ポリ(ブチルアクリレート) - ポリ(アクリル酸)) 重量により 70 / 30 のジブロックポリマーの調製

下記の混合物：

S - エチルプロピオネート O - エチルジチオカーボネート (キサンテート) 0.61 g

、

イソプロパノール 4.25 g、

アゾビスイソブチロニトリル 0.16 g

を、磁気攪拌器及び還流カラムを装着し、アセトン 160 g を含む反応装置の中に導入する。

【0036】

続いて、混合物を攪拌し、70 の還流に保つ。アクリル酸 (AA) 13.2 g 及び水 30.3 g を3時間かけて徐々に加える。次いで、加えて1時間した後に、アゾビスイソ

10

20

30

40

50

ブチロニトリル 0.08 g を加え及び次いで、加えてもう 1 時間した後に、更にアゾビスイソブチロニトリル 0.08 g を加える。一旦アクリル酸の添加を完了したら、重合を更に 1 時間続けさせる。反応混合物 4.1 g の量を PAA ホモポリマーのサンプルとして抜き出す。

【0037】

続いて、アセトン 112 g を加えることによって温度を下げて 65 °C にする。ブチルアクリレート (BA) 28 g を、温度を 65 °C に保ちながら、3 時間かけて徐々に加える。BA の添加の初めに、AIBN 0.08 g を加える。窒素パージを停止し、反応を更に 12 時間続けさせる。反応混合物を冷却させ、溶媒を、ロータペーパー (回転蒸発器) を使用して事実上完全に除く。得られた残分を水中に分散させて凍結乾燥させる。ポリマーを炭素-13 核磁気共鳴により及びポリマーの酸含量を測定することによって分析する。

10

【0038】

数平均分子質量は 15000 である。

【0039】

疎水性ブロックのガラス転移温度は -54 °C である。

【0040】

表面張力は、 10^{-4} モル/l において 52 mN/m である。

【0041】

例 3 : キサンテートタイプの反応性末端を含む p(BA) - b - p(AA) (ポリ(ブチルアクリレート) - ポリ(アクリル酸)) 重量により 60/40 のジブロックポリマーの調製

20

下記の混合物：

S-エチルプロピオニル O-エチルジチオカーボネート (キサンテート) 1.53 g、
イソプロパノール 10.72 g、及び

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.42 g

を、磁気攪拌器及び還流カラムを装着し、アセトン 160 g を含む反応装置の中に導入する。

【0042】

続いて、混合物を攪拌し、70 °C の還流に保つ。アクリル酸 (AA) 44.0 g 及び水 75.4 g を 3 時間かけて徐々に加える。次いで、加えて 1 時間した後に、アゾビスイソブチロニトリル 0.21 g を加え及び次いで、加えてもう 1 時間した後に、更にアゾビスイソブチロニトリル 0.21 g を加える。一旦アクリル酸の添加を完了したら、重合を更に 1 時間続けさせる。反応混合物 10.98 g の量を PAA ホモポリマーのサンプルとして抜き出す。

30

【0043】

続いて、アセトン 280 g を加えることによって温度を下げて 65 °C にする。ブチルアクリレート (BA) 60 g を、温度を 65 °C に保ちながら、3 時間かけて徐々に加える。BA の添加の初めに、AIBN 0.20 g を加える。窒素パージを停止し、反応を更に 12 時間続けさせる。反応混合物を冷却させ、溶媒を、ロータペーパー (回転蒸発器) を使用して事実上完全に除く。得られた残分を水中に分散させて凍結乾燥させる。ポリマーを炭素-13 核磁気共鳴により及びポリマーの酸含量を測定することによって分析する。

40

【0044】

コポリマーの数平均分子質量は 15000 である。

【0045】

PBA 疎水性ブロックのガラス転移温度は -54 °C であり、PAA ブロックについては 105 °C である。

【0046】

表面張力は、 10^{-4} モル/l において 58.8 mN/m である。

【0047】

例 4 : キサンテートタイプの反応性末端を含む p(BA) - b - p(AA) (ポリ(ブチ

50

ルアクリレート) - ポリ(アクリル酸)) 重量により 80 / 20 のジブロックポリマーの調製

下記の混合物：

S - エチルプロピオニル O - エチルジチオカーボネート (キサンテート) 0.61 g、
イソプロパノール 4.21 g、及び

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.16 g

を、磁気攪拌器及び還流カラムを装着し、アセトン 160 g を含む反応装置の中に導入する。

【0048】

続いて、混合物を攪拌し、70 の還流に保つ。アクリル酸 (AA) 8.80 g 及び水 30.35 g を3時間かけて徐々に加える。次いで、加えて1時間した後に、アゾビスイソブチロニトリル 0.08 g を加え及び次いで、加えてもう1時間した後に、更にアゾビスイソブチロニトリル 0.08 g を加える。一旦アクリル酸の添加を完了したら、重合を更に1時間続けさせる。反応混合物 3.7 g の量を PAA ホモポリマーのサンプルとして抜き出す。

10

【0049】

続いて、アセトン 112 g を加えることによって温度を下げて 65 にする。ブチルアクリレート (BA) 32 g を、温度を 65 に保ちながら、3時間かけて徐々に加える。BA の添加の初めに、AIBN 0.08 g を加える。窒素パージを停止し、反応を更に12時間続けさせる。反応混合物を冷却させ、溶媒を、ロータペーパー (回転蒸発器) を使用して事実上完全に除く。得られた残分を水中に分散させて凍結乾燥させる。ポリマーを炭素 - 13 核磁気共鳴により及びポリマーの酸含量を測定することによって分析する。

20

【0050】

数平均分子質量は 15000 である。

【0051】

PBA 疎水性ブロックのガラス転移温度は、下記である： - 54 、及び PAA ブロックについて 105 。

【0052】

例 5：キサンテートタイプの反応性末端を含む p (BA) - b - p (AA) (ポリ(ブチルアクリレート) - ポリ(アクリル酸)) 重量により 55 / 45 のジブロックポリマーの調製

30

下記の混合物：

S - エチルプロピオニル O - エチルジチオカーボネート (キサンテート) 0.61 g、
イソプロパノール 4.31 g、及び

アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.17 g

を、磁気攪拌器及び還流カラムを装着し、アセトン 160 g を含む反応装置の中に導入する。

【0053】

続いて、混合物を攪拌し、70 の還流に保つ。アクリル酸 (AA) 19.80 g 及び水 30.31 g を3時間かけて徐々に加える。次いで、加えて1時間した後に、アゾビスイソブチロニトリル 0.08 g を加え及び次いで、加えてもう1時間した後に、更にアゾビスイソブチロニトリル 0.08 g を加える。一旦アクリル酸の添加を完了したら、重合を更に1時間続けさせる。反応混合物 4.76 g の量を PAA ホモポリマーのサンプルとして抜き出す。

40

【0054】

続いて、アセトン 112 g を加えることによって温度を下げて 65 にする。ブチルアクリレート (BA) 22 g を、温度を 65 に保ちながら、3時間かけて徐々に加える。BA の添加の初めに、AIBN 0.08 g を加える。窒素パージを停止し、反応を更に12時間続けさせる。反応混合物を冷却させ、溶媒を、ロータペーパー (回転蒸発器) を使用して事実上完全に除く。得られた残分を水中に分散させて凍結乾燥させる。ポリマーを

50

炭素 - 13 核磁気共鳴により及びポリマーの酸含量を測定することによって分析する。

【0055】

コポリマーの数平均分子質量は15000である。

【0056】

PBA疎水性ブロックのガラス転移温度は、下記である：-54、及びPAAブロックについて105。

【0057】

表面張力は、 10^{-4} モル/lにおいて58.0mN/mである。

【0058】

例6：キサンテートタイプの反応性末端を含む $p(BA)_{3000} - b - p(AM)_{2000}$ (ポリ(ブチルアクリレート) - ポリアクリルアミド) 重量による $p(BA) / p(AM)$ 比 60/40を有するジブロックポリマーの調製

10

1) 1段： $p(BA)_{3000} - X$ (X = キサンテート) モノブロックの合成

反応混合物の組成：

テトラヒドロフラン	66.38 g
ブチルアクリレート	24.00 g
S - エチルプロピオニル (O - エチルジチオカーボネート)	1.664 g
AIBN (アゾビスイソブチロニトリル)	0.263 g

【0059】

上記の成分を、磁気攪拌器を装着した250ml 重合反応装置に投入する。反応を乾燥窒素雰囲気下で20分間実施し、続いて、反応混合物を加熱して60にし、この温度に20時間保つ。ポリマーのサンプルを少量時々抜き出して転化率をモニターする。固体物質の含量は28.09%である。

20

【0060】

2) 2段： $p(BA)_{3000} - b - p(AM)_{2000} - X$ ジブロックの合成

反応混合物の組成：

テトラヒドロフラン	63.00 g
アクリルアミド	16.00 g
AIBN (アゾビスイソブチロニトリル)	0.263 g

【0061】

上記の成分を、乾燥受け器に乾燥窒素雰囲気下で20分間投入し、次いでノズル2つを有する注入器を使用して重合反応装置の中に移送する。移送の終わりに、続いて、反応混合物を加熱して60にし、この温度に20時間保つ。ポリマーのサンプルを少量時々抜き出して転化率をモニターする。固体物質の含量は24.59%である。反応混合物を冷却させ、溶媒を、ロータベーパー (回転蒸発器) を使用して事実上完全に除く。

30

【0062】

コポリマーの数平均分子質量は5000である。

【0063】

PBA疎水性ブロックのガラス転移温度は、-54、及びPAMブロックについて165である。

40

【0064】

表面張力は、58mN/mである。

【0065】

例7：エタノール中でのキサンテートタイプの反応性末端を含む $p(BA)_{4000} - b - p(AM)_{1000}$ (ポリ(ブチルアクリレート) - ポリ(アクリル酸)) 重量による $p(BA) / p(AM)$ 比 80/20を有するジブロックポリマーの調製

1) 1段： $p(BA)_{4000} - X$ モノブロックの合成

反応混合物の組成：

エタノール	79.00 g
ブチルアクリレート	32.00 g

50

S - エチルプロピオニル (O - エチルジチオカーボネート) 1.664 g

AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 0.263 g

【0066】

上記の成分を、磁気攪拌器を装着した250ml重合反応装置に投入する。反応を乾燥室素雰囲気下で20分間実施し、続いて、反応混合物を加熱して60にし、この温度に20時間保つ。ポリマーのサンプルを少量時々抜き出して転化率をモニターする。固体物質の含量は30.04%である。

【0067】

2) 2段: $p(BA)_{4000} - b - p(AA)_{1000} - X$ ジブロックの合成

反応混合物の組成:

エタノール 19.00 g

アクリル酸 8.00 g

AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 0.066 g

【0068】

上記の成分を、乾燥受け器に乾燥室素雰囲気下で20分間投入し、次いでノズル2つを有する注入器を使用して重合反応装置の中に移送する。移送の終わりに、続いて、反応混合物を加熱して60にし、この温度に20時間保つ。ポリマーのサンプルを少量時々抜き出して転化率をモニターする。固体物質の含量は30%である。

【0069】

反応混合物を冷却させ、溶媒を、ロータベーパー (回転蒸発器) を使用して事実上完全に除く。

【0070】

コポリマーの数平均分子質量は5000である。

【0071】

pBA疎水性ブロックのガラス転移温度は、-54、及びpAAブロックについて105である。

【0072】

例8: 重量による $p(BA)/p(AA)$ 比 (50/50) を有する $p(BA)_{7500} - b - p(AA)_{7500} - X$ ジブロックの合成

A) 1段: $p(BA)_{7500}$ モノブロックの合成

反応混合物の組成:

テトラヒドロフラン 48.00 g

ブチルアクリレート 20.00 g

S - エチルプロピオニル O - エチルジチオカーボネート 0.555 g

AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 0.088 g

【0073】

上記の成分を、磁気攪拌器を装着した250ml重合反応装置に投入する。反応を乾燥室素雰囲気下で20分間実施し、続いて、反応混合物を加熱して60にし、この温度に20時間保つ。ポリマーのサンプルを少量時々抜き出して転化率をモニターする。固体物質の含量は30.2%である。

【0074】

2) 2段: $p(BA)_{7500} - b - p(AA)_{7500} - X$ ジブロックの合成

反応混合物の組成:

テトラヒドロフラン 47.00 g

アクリル酸 20.00 g

AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 0.088 g

【0075】

上記の成分を、乾燥受け器に乾燥室素雰囲気下で20分間投入し、次いでノズル2つを有する注入器を使用して重合反応装置の中に移送する。移送の終わりに、続いて、反応混合物を加熱して60にし、この温度に20時間保つ。ポリマーのサンプルを少量時々抜

10

20

30

40

50

き出して転化率をモニターする。固体物質の含量は30%である。

【0076】

反応混合物を冷却させ、溶媒を、ロータベーパー（回転蒸発器）を使用して事実上完全に除く。

【0077】

コポリマーの数平均分子質量は15000である。

【0078】

p(BA)疎水性ブロックのガラス転移温度は、-54、及びp(AA)ブロックについて105である。

【0079】

表面張力は、55 mN/mである。

【0080】

例9：重量によるp(BA)/p(AA)比(20/80)を有するp(BA)₁₀₀₀-b-p(AA)₄₀₀₀-Xジブロックの合成

A) 1段：p(BA)₁₀₀₀モノブロックの合成

例8のA)段の手順を精確に繰り返すが、下記の反応混合物を使用する：

テトラヒドロフラン	23.00 g
ブチルアクリレート	8.00 g
S-エチルプロピオニルO-エチルジチオカーボネート	1.664 g
AIBN（アゾビスイソブチロニトリル）	0.263 g。

固形分の含量は30.2%である。

【0081】

B) 2段：p(BA)₁₀₀₀-b-p(AA)₄₀₀₀-Xジブロックの合成

例8のB)段の手順を精確に繰り返すが、下記の反応混合物を使用する：

テトラヒドロフラン	75.00 g
アクリル酸	32.00 g
AIBN（アゾビスイソブチロニトリル）	0.263 g

【0082】

反応混合物を冷却させ、溶媒を、ロータベーパー（回転蒸発器）を使用して事実上完全に除く。

【0083】

コポリマーの数平均分子質量は5000である。

【0084】

p(BA)疎水性ブロックのガラス転移温度は、-54、及びp(AA)ブロックについて105である。

【0085】

表面張力は、45.11 mN/mである。

【0086】

例10：重量によるp(BA)/p(AA)比(40/60)を有するp(BA)₂₀₀₀-b-p(AM)₃₀₀₀-Xジブロックの合成

A) 1段：p(BA)₁₀₀₀モノブロックの合成

例8のA)段の手順を精確に繰り返すが、下記の反応混合物を使用する：

テトラヒドロフラン	30.00 g
ブチルアクリレート	16.00 g
S-エチルプロピオニルO-エチルジチオカーボネート	1.664 g
AIBN（アゾビスイソブチロニトリル）	0.263 g

固形分の含量は37.4%である。

【0087】

B) 2段：p(BA)₂₀₀₀-b-p(AM)₃₀₀₀-Xジブロックの合成

例8のB)段の手順を精確に繰り返すが、下記の反応混合物を使用する：

テトラヒドロフラン	1 0 0 . 0 0 g
アクリルアミド	2 4 . 0 0 g
A I B N (アゾビスイソブチロニトリル)	0 . 2 6 3 g

【 0 0 8 8 】

反応混合物を冷却させ、溶媒を、ロータベーパー（回転蒸発器）を使用して事実上完全に除く。

【 0 0 8 9 】

コポリマーの数平均分子質量は 5 0 0 0 である。

【 0 0 9 0 】

p (B A) 疎水性ブロックのガラス転移温度は、 - 5 4 、及び p (A M) ブロックについて 1 6 5 である。 10

【 0 0 9 1 】

表面張力は、 5 2 m N / m である。

【 0 0 9 2 】

例 1 1 : コポリマーの鎖端におけるチオカルボニルチオ（ジチオカーボネート又はキサントート）の分解の段

この分解段は一般的なものであり、例 1 ~ 1 0 のコポリマーすべてに適用する：トリエタノールアミン 0 . 0 9 g を、磁気攪拌器を装着した密封受け器中の例 1 ~ 1 0 のいずれかで得られたままのコポリマー 6 g のテトラヒドロフラン中 3 0 重量% 溶液に加える。受け器を油浴中で 1 6 0 において 1 6 時間攪拌しかつ加熱する。不活性にされたポリマーを ^{13}C NMR によって特性表示する。ポリマー中 2 1 6 p p m における C = S 基対 1 7 6 p p m における C = O 基の比は、反応時間の関数として減少する。C = S 基は、反応終わりに消失する。 20

フロントページの続き

- (72)発明者 パスカル エルヴェ
アメリカ合衆国 08550 ニュージャージー、ウエスト ウィンザー、ギャルストン ドライ
ブ 22
- (72)発明者 マティウー ジョアニコー
アメリカ合衆国 08648 ニュージャージー、ロレンスビル、バーゲン ストリート 505
- (72)発明者 ワンリー リウー
アメリカ合衆国 08502 ニュージャージー、ベル ミード、モントヒル プレイス 22
- (72)発明者 マライア リュエラ タリンティング
アメリカ合衆国 08016 ニュージャージー、バーリントン、ミスティック ウェイ 44

合議体

審判長 松浦 新司

審判官 吉 澤 英一

審判官 小野寺 務

- (56)参考文献 特表2000-515181(JP, A)
特開平7-224112(JP, A)
国際公開第2000/75207(WO, A1)
特表2003-501528(JP, A)
欧州特許出願公開第1086980(EP, A1)
特開2001-192418(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F293/00-297/08