

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-517493

(P2012-517493A)

(43) 公表日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 220/18	(2006.01)	C O 8 F 220/18	4 J O 1 1
C O 8 F 212/08	(2006.01)	C O 8 F 212/08	4 J 1 0 0
C O 8 F 2/38	(2006.01)	C O 8 F 2/38	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2011-548775 (P2011-548775)	(71) 出願人	509011857 ユニリーバー・ピーエルシー イギリス・E C 4 Y・O D Y・ロンドン・ ヴィクトリア・エンバンクメント・100 ・ユニリーバー・ハウス
(86) (22) 出願日	平成22年2月9日 (2010.2.9)	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(85) 翻訳文提出日	平成23年10月5日 (2011.10.5)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(86) 国際出願番号	PCT/GB2010/000232	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(87) 国際公開番号	W02010/089575	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成22年8月12日 (2010.8.12)		
(31) 優先権主張番号	0902052.0		
(32) 優先日	平成21年2月9日 (2009.2.9)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分岐したコポリマー、組成物および使用

(57) 【要約】

本発明は、付加重合プロセスによって得られる親水性成分を含む分岐したコポリマー、組成物およびその使用に関し、前記コポリマーは、i) 1分子あたり1つの重合可能な二重結合を含み、1000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つの単官能性モノマーの残基；ii) 1分子あたり少なくとも2つの重合可能な二重結合を含み、1000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つの多官能性モノマーの残基；を含み、コポリマー鎖の末端は連鎖移動剤、開始剤または停止反応から得られる末端基の1つ以上の残基を含み；多官能性モノマーに対する単官能性モノマーのモル比がそれぞれ50:1から2.5:1であり；親水性成分が、それぞれ水中の0.18質量%の相溶性を有する、多官能性モノマーの少なくとも1モル%の1つ以上の残基および/または親水性モノマーを含む連鎖移動剤の1つ以上の残基を含み；1000ダルトン未満の分子量を有する少なくとも1つの単官能性モノマーの残基が、ビニル酸、ビニル酸エステル、ビニルアリアル化合物、ビニル酸無水物、ビニルアミド、ビニルエーテル、ビニルアミン、ビニルアリアルアミン、ビニルニトリル、ビニルケトン、およびそれらの誘導体；ヒドロキシル含有モノマーおよび後に反応してヒドロキシル基を形成することができるモノマー；酸含有または酸官能性モノマー；双性イオン性モノマー；四級化されたアミノモノマー、オリゴマーのモノマー；ならびに前述のビニルモノマーの対応するアリルモノマーを含む。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

付加重合プロセスによって得られ、親水性成分を含む分岐したコポリマーであって、

i) 1分子あたり1つの重合可能な二重結合を含み、1000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つの単官能性モノマーの残基；

ii) 1分子あたり少なくとも2つの重合可能な二重結合を含み、1000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つの多官能性モノマーの残基；

を含み、コポリマー鎖の末端は連鎖移動剤、開始剤または停止反応から得られる末端基の1つ以上の残基を含み、

多官能性モノマーに対する単官能性モノマーのモル比がそれぞれ50:1から2.5:1の間であり、

親水性成分が、それぞれ水中の0.18質量%の相溶性を有する、少なくとも1モル%の多官能性モノマーの1つ以上の残基および/または親水性モノマーを含む連鎖移動剤の1つ以上の残基を含み、

1000ダルトン未満の分子量を有する少なくとも1つの単官能性モノマーの残基が、ビニル酸、ビニル酸エステル、ビニルアリアル化合物、ビニル酸無水物、ビニルアミド、ビニルエーテル、ビニルアミン、ビニルアリアルアミン、ビニルニトリル、ビニルケトン、およびそれらの誘導体；

ヒドロキシル含有モノマーおよび後に反応してヒドロキシル基を形成することができるモノマー；

酸含有または酸官能性モノマー；

双性イオン性モノマー；

四級化されたアミノモノマー、オリゴマーのモノマー；ならびに前述のビニルモノマーの対応するアリルモノマー

を含む群から選択される、分岐したコポリマー。

【請求項 2】

それぞれ0.18質量%の相溶性を有し、少なくとも1モル%を形成する、多官能性モノマーの1つ以上の残基および/または親水性モノマーを含む連鎖移動剤の1つ以上の残基の比は、それぞれ1対99から99対1の間である、請求項 1 に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 3】

1000ダルトン未満の分子量を有する、1から80モル%の間の少なくとも1つの前記多官能性モノマーが、親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤から得られる、請求項 1 または 2 に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 4】

1000ダルトン未満の分子量を有する、1から70モル%の間の少なくとも1つの前記多官能性モノマーが、親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤から得られる、請求項 1 または 2 に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 5】

1000ダルトン未満の分子量を有する、1から60モル%の間の少なくとも1つの前記多官能性モノマーが、親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤から得られる、請求項 1 または 2 に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 6】

前記単官能性モノマーの量に対する前記多官能性モノマーのモル濃度が、2以上()である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 7】

前記単官能性モノマーの量に対する前記多官能性モノマーのモル濃度が、2から50である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 8】

前記単官能性モノマーの量に対する前記多官能性モノマーのモル濃度が、2から15である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

前記多官能性モノマーが、ジ-またはマルチビニルエステル、ジ-またはマルチビニルアミド、ジ-またはマルチビニルアリール化合物、およびジ-またはマルチビニルアルク/アリールエーテルを含む群から選択される多官能性モノマーの残基を含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 10】

前記多官能性モノマーが、分子が20 において0.18質量%を超える水中の相溶性を有し、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのアルキルジ(メタ)アクリレートを含む群から選択される、少なくとも2つの重合可能なビニル基を含む多官能性モノマーを含む群から選択される多官能性モノマーの残基を含む、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

10

【請求項 11】

1から98モル%の間の前記親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤が、親水性残基から得られる、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 12】

少なくとも2モル%の前記親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤が、親水性残基から得られる、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 13】

少なくとも10モル%の前記親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤が、親水性残基から得られる、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

20

【請求項 14】

少なくとも20モル%の前記親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤が、親水性残基から得られる、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 15】

前記連鎖移動剤の残基が、コポリマーの0から50モル%の間で含まれる、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 16】

前記連鎖移動剤の残基が、コポリマーの0.05から30モル%の間で含まれる、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 17】

前記連鎖移動剤が、単官能性および多官能性チオールおよびアルキルハライドを含む群から選択される、請求項 1 から 16 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

30

【請求項 18】

前記連鎖移動剤が単官能性および多官能性チオールを含む群から選択される場合、チオールが、 $C_2 \sim C_{18}$ アルキルチオール、ドデカンチオール、チオールを含むオリゴマー、オリゴエチレングリコリル(ジ)チオグリコレート、チオプロピオン酸、ブチル-3-メルカプトプロピオネート、オクチル-3-メルカプトプロピオネート、チオ酪酸、キサンテート、ジチオエステル、ジチオカーボネートおよびクミルフェニルジチオアセテートを含むものから選択される、請求項 17 に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 19】

前記連鎖移動剤が、フリーラジカル重合反応の間にコポリマーの分子量を下げる化合物を含む、請求項 1 から 18 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

40

【請求項 20】

前記連鎖移動剤が、1000ダルトン以下の分子量を有する、請求項 1 から 19 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 21】

前記開始剤の残基が、モノマーの全質量に基づいて、0から15質量%の間で含まれる、請求項 1 から 20 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 22】

前記開始剤の残基が、モノマーの全質量に基づいて、0.01から10質量%の間で含まれる

50

、請求項 1 から 20 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 23】

前記開始剤が、ペルサルフェート、レドックス開始剤、ペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ペルオキシベンゾエートおよびベンジルケトンを含む群から選択される、請求項 1 から 22 のいずれか一項に記載の親水性の分岐したコポリマー。

【請求項 24】

前記開始剤が、ジアルキルペルオキシドおよびペルオキシベンゾエートを含む群から選択される、請求項 23 に記載の親水性の分岐したコポリマー。

【請求項 25】

前記コポリマーの質量平均分子量(Mw)が、5から1500kDaの間である、請求項 1 から 24 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

10

【請求項 26】

前記コポリマーの質量平均分子量(Mw)が、20kDa以上である、請求項 1 から 24 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 27】

前記コポリマーの質量平均分子量(Mw)が、10から1500kDaの間である、請求項 1 から 24 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 28】

1000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つの前記単官能性モノマーの残基が、(メタ)アクリレート、スチレン、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルアルカミド、ビニルアルキレートを含む群から選択される、請求項 1 から 27 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

20

【請求項 29】

1000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つの前記多官能性モノマーの残基が、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ビスアクリルアミド、ポリ/オリゴ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ/オリゴ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレンジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルオキシプロピル末端オリゴ(ジメチルシロキサン)などのシリコン含有ジビニルエステルまたはアミド、オリゴ(カプロラクタム)もしくはオリゴ(カプロラクトン)などの開環重合を介して形成された、あらかじめ形成されたオリゴマー、またはオリゴ(1,4-ブタジエン)などのリビング重合法を介して形成されたオリゴマーの、ビニルもしくはアリルエステル、アミドまたはエーテルを含む群から選択される、請求項 1 から 28 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

30

【請求項 30】

前記単官能性モノマーが、最も好ましくは、20 において0.18質量%未満の水溶性を有する、本来は疎水性である、請求項 1 から 29 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 31】

前記コポリマーが、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、またはスチレン系疎水性単官能性モノマーを含む、請求項 1 から 30 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

40

【請求項 32】

前記コポリマーの親水性成分を形成する水中で0.18質量%の相溶性を有する前記親水性モノマーが、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリ/オリゴ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ/オリゴ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレートを含む群から選択される、請求項 1 から 31 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

【請求項 33】

99%以上の転換率で調製される、請求項 1 から 32 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー。

50

【請求項 3 4】

請求項 1 から 3 3 のいずれか一項に記載の、

c) 少なくとも1つの単官能性モノマー；

d) 単官能性モノマーのモル数に対して、少なくとも2モル%の多官能性モノマー；

(c) 連鎖移動剤；および/または

(d) 開始剤；

の混合物を形成し、続けて前記混合物を反応させて、溶解プロセスによって分岐したコポリマーを形成する工程を含む付加プロセスによる、請求項 1 から 3 3 のいずれか一項に記載の親水性成分を有する分岐したコポリマーの調製方法であって、前記親水性の分岐したコポリマーが、99%以上の転換率で調製される、調製方法。

10

【請求項 3 5】

前記コポリマーが、水性または非水性の溶媒またはエマルション中に溶解または分散されている、請求項 1 から 3 3 のいずれか一項に記載した分岐したコポリマーのポリマー分散体またはポリマー溶液。

【請求項 3 6】

i) 請求項 1 から 3 3 のいずれか一項に記載した、親水性多官能性モノマーおよび/または連鎖移動剤の残基からの親水性成分を有する分岐したコポリマー；および

ii) 前記分岐したコポリマーが溶液またはエマルション中に分散または溶解されている、水性または非水性の溶液またはエマルションを含む組成物。

20

【請求項 3 7】

前記水性の溶液または水性のエマルションが、-20 から140 の間で変化する温度で、水、様々な濃度の塩溶液、水性共溶媒、pH0から14の水性エマルションまたは水溶液を含む、請求項 3 6 に記載の組成物。

【請求項 3 8】

石油化学、農薬および医薬産業における、コーティング、インク、接着剤および封止剤、建設、燃料または潤滑剤、エレクトロニクス、浄水および硬水軟化、結晶成長阻害剤、サイズ剤または湿潤剤、凝固点硬化剤のための、または家庭およびパーソナルケア産業における請求項 1 から 3 3 のいずれか一項に記載の分岐したコポリマー、または請求項 3 6 もしくは 3 7 に記載した組成物の分散体の使用。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水溶性のまたは水に分散可能な、特定の分岐した付加コポリマー、それらの調製方法、そのようなコポリマーを含む組成物、および例えば水性媒体または非水性媒体中におけるそれらの使用に関する。

【0002】

より具体的には、本発明は、特定の分岐した付加コポリマーに関し、このコポリマーは親水性成分を含む。さらにより具体的には、本発明は、特定の分岐した付加コポリマーに関し、このコポリマーは、単官能性モノマーの全含有量に基づいて、少なくとも1モル%の親水性多官能性モノマーおよび/または親水性連鎖移動剤の組合せから得られる親水性成分を含む。

40

【0003】

本発明のコポリマーは、親水性残基を有するコポリマーが必要とされる特定の用途を見いだす。

【背景技術】**【0004】**

分岐したポリマーは、分岐した有限のサイズのポリマー分子である。分岐したポリマーは、相互に結合した分子を有する無限のサイズになりがちであり、一般的に溶媒に相溶ではない架橋ポリマーのネットワークとは異なる。いくつかの例において、分岐したポリマ

50

ーは、類似した直鎖のポリマーと比較した場合に、有利な特性を有する。例えば、分岐したポリマーの溶液は、通常、類似した直鎖のポリマーの溶液より粘度が低い。さらに、高分子量の分岐したコポリマーは、同程度の分子量の対応する直鎖のポリマーよりも容易に相溶化され得る。さらに、分岐したポリマーは、直鎖のポリマーよりも多くの末端基を有する傾向があり、それゆえ一般的に強い表面改質特性を示す。したがって、分岐したポリマーは、広い分野において利用される多くの組成物の有用な成分であるが、しばしば商業的に十分有用な量で製造することが困難である。

【0005】

分岐したポリマーは、好適なモノマーの重縮合を介した逐次成長のメカニズムによってたいてい調製される。しかしながら、利用するモノマーの選択は、得られるポリマーの必要とされる化学的官能基および分子量によってたいてい制限される。付加重合においては、多官能性モノマーを使用して、ポリマーの分岐が成長するポリマー鎖において官能基を備える、1工程の方法を用いることができる。しかしながら、従来の1工程の方法の使用における制限は、ポリマーの過剰な架橋および不溶なゲルの形成を防ぐために、たいてい実質的に0.5質量%未満に多官能性モノマーの量を慎重に制御しなくてはならないことである。また、特に希釈剤としての溶媒が存在せず、および/またはポリマーへのモノマーの高い転換率で、この方法を使用して架橋を防ぐことは、しばしば困難である。

【0006】

国際公開第99/46301号(欧州特許第1062248号として登録)には、単官能性ビニルポリマーを、(単官能性モノマーの質量の)0.3から100質量%の多官能性ビニルモノマーおよび(単官能性モノマーの質量の)0.0001から50質量%の連鎖移動剤、ならびに任意でフリーラジカル重合開始剤と一緒に混合し、その後前記混合物を反応させて、ポリマーの分子量が2から200kDaの範囲であるコポリマーを形成する工程を含む、分岐したポリマーの調製方法が開示されている。国際公開第99/46301号における実施例には、主に疎水性ポリマー、特にメチルメタクリレートが単官能性モノマーを構成するポリマーの調製が記載されている。これらのポリマーは、表面コーティングおよびインクの成分として、または成形用樹脂として有用である。

【0007】

国際公開第99/46310号(欧州特許第1062258号として登録)には、1分子あたり1つの重合可能な二重結合を有する少なくとも1つの単官能性モノマーを、1分子あたり少なくとも2つの重合可能な二重結合を有する(単官能性モノマーの質量の)0.3から100質量%の多官能性モノマーおよび(単官能性モノマーの質量の)0.0001から50質量%の連鎖移動剤、ならびに任意でフリーラジカル重合開始剤と一緒に混合する工程を含む、少なくとも1つの重合可能な二重結合を含む分岐したポリマーの調製方法が記載されている。国際公開第99/46310号の重要な特長は、単官能性モノマーから生じる99%未満の重合可能な二重結合が反応した場合の重合の終了である。

【0008】

国際公開第02/34793号には、少なくとも1つの不飽和カルボン酸モノマー、少なくとも1つの疎水性モノマー、疎水性連鎖移動剤、架橋剤、および任意で立体安定化剤から得られるコポリマーを含むコポリマー組成物が開示されている。このコポリマー組成物は、水性電解質を含む環境において増加した粘度を提供する、レオロジー改質剤として作用する。

【0009】

米国特許第5767211号には、連鎖移動触媒および非過酸化フリーラジカル開始剤の存在下におけるジ-またはトリ-ビニルモノマーのフリーラジカル重合による、多官能性の超分岐したポリマーの合成が記載されている。このポリマーは、自動車のコーティングおよび光重合用途に有用である。

【0010】

米国特許出願第2004/063880号には、単官能性ビニルポリマーを、0.3から100質量%の多官能性ビニルモノマーおよび0.0001から50質量%の連鎖移動剤と一緒に混合し、その後混合物を反応させて、ポリマーを形成することによって調製される、分岐したポリマーが開

示されている。得られる分岐したポリマーは、表面コーティングおよびインク、ならびに成型用樹脂の成分としての用途を見いだす。

【0011】

米国特許第5496896号は、成分A)として少なくとも2つの活性化された二重結合(1)を有する化合物(これらは、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ -不飽和カルボニル化合物、 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ -不飽和カルボン酸エステルまたは $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{N}$ -不飽和ニトリルである)、成分B)として少なくとも2つの活性水素原子または少なくとも1つの活性水素原子と少なくとも1つの活性水素とを有する基、ならびに慣習的な添加剤、触媒、適切な場合に顔料、および有機溶媒を含む、硬化可能な組成物に関する。

【0012】

米国特許第5962613号には、1質量部の架橋剤あたり0.1から5質量部の重合調節剤を使用する、重合調節剤の存在下における水および/または極性有機溶媒中の、10から99.5質量%の少なくとも1つのビニルイミダゾール、0から89.5質量%の他の共重合可能なモノエチレン性不飽和モノマー、および架橋剤として作用し、少なくとも2つの非共役エチレン性二重結合を有する、0.5から30質量%の間の少なくとも1つのモノマーのフリーラジカル重合によって得ることができる水溶性コポリマーの合成、ならびに洗剤のための添加剤としてのそれらの使用が詳述されている。

【0013】

米国特許出願第2003/187166号は、500から20000ダルトンの範囲の数平均分子量Mnを有し、80から99.9質量%のモノエチレン性不飽和モノマーAと少なくとも2つの非共役エチレン性不飽和二重結合とを含む、0.1から20質量%のモノマーBを含むエチレン性不飽和モノマーから合成された、部分的に分岐したポリマーに関し、ここで、モノマーAとBの質量割合は、ポリマーを構成するエチレン性不飽和モノマーの全量に基づいている。

【0014】

欧州特許第0693505号は、溶媒の不存在下で、例えばインクまたは接着剤における用途のためのフィルムを形成することができるコーティング組成物としての使用に好適な、硬化可能な液体樹脂に関する。

【0015】

米国特許第5310807号には、有機液体中に分散されたスターポリマーのポリマー分散体が記載されており、スターポリマーは、少なくとも3つの巨大分子のアームが結合した架橋されたコアを有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】国際公開第99/46301号

【特許文献2】国際公開第99/46310号

【特許文献3】国際公開第02/34793号

【特許文献4】米国特許第5767211号

【特許文献5】米国特許出願第2004/063880号

【特許文献6】米国特許第5496896号

【特許文献7】米国特許第5962613

【特許文献8】米国特許出願第2003/187166号

【特許文献9】欧州特許第0693505号

【特許文献10】米国特許第5310807号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

親水性成分を有する新規なポリマー構造を有する分岐したコポリマーを、付加重合法によって調製することができることが分かり、これは、その有利な特性の結果として、様々な用途を有する。すなわち、親水性成分を有する新規な分岐したコポリマーを、幅広い分

10

20

30

40

50

子量の値で、高い転換率、つまり99%以上で調製することができ、直鎖または「少し分岐した」類似体と比較した場合のゲル化の低減などの改善された処方特性を与える。

【課題を解決するための手段】

【0018】

このような分岐した付加コポリマーは、幅広い分子量のコポリマーを必要とし、親水性であるか、親水性である成分を含み、表面、基材もしくは共成分の高い相互作用の利点による高い相溶性、またはさらなる官能性を潜在的に必要とする、特定の用途を見出す。

【0019】

さらに、分岐した付加コポリマーの構造は、直鎖の物質では備えない高い濃度の官能性を備える小型な構造を示すことも分かった。

【0020】

さらに、親水性であるか、親水性である成分を含み、これらの特性を有するこの種の新規な分岐した付加コポリマーは、例えば石油化学、建設業、燃料または潤滑剤、エレクトロニクス、農業および医薬産業の分野において特定の用途を見だし、例えばコーティング、インク、接着剤および封止剤、建設、浄水ならびに硬水軟化、結晶成長阻害において、サイズ剤または湿潤剤、凝固点硬化剤として、あるいは家庭およびパーソナルケア産業において使用されてもよい。

【0021】

本発明において、親水性成分は、20 において水中の0.18質量%を超える相溶性を有する親水性多官能性モノマーの残基、およびそれぞれ20 において水中の0.18質量%を超える相溶性を有する親水性連鎖移動剤の残基を含む。

【0022】

さらに、親水性成分は、好ましくは、例えば帯電またはH結合を通して水性媒体と相互作用することができる親水性部分を含む。この種の親水性部分は、好ましくは、これに限定されないが、酸、塩基、アミド、帯電したまたはH結合したモチーフを含む。

【0023】

本発明のコポリマーは、親水性残基を有するコポリマーが必要とされる特定の用途を見いだす。上記の少なくとも1モル%の親水性多官能性モノマーと親水性連鎖移動剤との組み合わせから得られる親水性残基の組み込みは、数多くの利点、特にこれが備える付加された官能性を有する。親水性残基から得られるこのような親水性官能基は、これに限定されないが、例えばカルボン酸、アルコールおよびアミンを含む。この性質の親水性成分を有するコポリマーは、例えば高い表面張力または接着力を示すことができ、それゆえ例えば親水性に変性されていない類似するポリマーと比較して、有利な効果を有するコーティング処方でもよい。

【0024】

さらに、親水性官能基は、後で反応して、「ベースの」ポリマーまたは架橋された物質を提供してもよく、ここで、2つの相互に反応性のポリマーの間で架橋反応が起きるか、好適な反応性架橋剤分子の使用を介して、2つの親水性に変性された分岐した付加コポリマーを結合する。これは、架橋された樹脂、コーティング、接着剤または膜の調製において特に有用である。20 において水中の0.18質量%を超える相溶性を有する親水性多官能性モノマーの残基と、それぞれ20 において水中の0.18質量%を超える相溶性を有する親水性連鎖移動剤の残基との組合せに基づく、わずかに1モル%の組み合わせられた親水性成分の組み込みでさえ、この増加した官能性は非常に有利であることが分かった。

【0025】

本発明者らは、本発明のコポリマーを様々な分野において利用することができ、例えばコポリマーが親水性であるか、親水性である成分を含む必要があり、高い相溶性、または表面、基材もしくは共成分の高い相互作用の利点を潜在的に有する、親水性多官能性モノマーもしくは親水性連鎖移動剤から得られるさらなる官能性が必要とされる用途を含むことが分かった。

【0026】

10

20

30

40

50

これらの特性は、石油化学、建設業、燃料または潤滑剤、エレクトロニクス、農薬および医薬産業などの用途分野において必要とされ、例えばコーティング、インク、接着剤および封止剤、建設、燃料または潤滑剤、エレクトロニクス、浄水および硬水軟化、結晶成長阻害剤において、サイズ剤または湿潤剤、凝固点硬化剤として、または家庭およびパーソナルケア産業において使用されてもよい。

【0027】

それゆえ、本発明の第一の態様によると、付加重合法によって得ることができ、親水性成分を含む分岐したコポリマーを提供し、前記ポリマーは、

i) 1分子あたり1つの重合可能な二重結合を含み、1000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つの単官能性モノマーの残基；

10

ii) 1分子あたり少なくとも2つの重合可能な二重結合を含み、1000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つの多官能性モノマーの残基であって、コポリマー鎖の末端が、連鎖移動剤の残基、開始剤または停止反応から得られた末端基を1つ以上含む、残基；を含む、

多官能性モノマーに対する単官能性モノマーのモル比がそれぞれ50:1から2.5:1の間であり、

親水性成分が、それぞれ水中の0.18質量%の相溶性を有する、少なくとも1モル%の多官能性モノマーの1つ以上の残基および/または親水性成分を含む連鎖移動剤の1つ以上の残基を含み、

1000ダルトン未満の分子量を有する少なくとも1つの単官能性モノマーの残基が、ビニル酸、ビニル酸エステル、ビニルアリール化合物、ビニル酸無水物、ビニルアミド、ビニルエーテル、ビニルアミン、ビニルアリールアミン、ビニルニトリル、ビニルケトン、およびそれらの誘導体；

20

ヒドロキシル含有モノマーおよび後に反応してヒドロキシル基を形成することができるモノマー；

酸含有または酸官能性モノマー；

双性イオン性モノマー；

四級化されたアミノモノマー、オリゴマーのモノマー；ならびに前述のビニルモノマーの対応するアリルモノマー

を含む群から選択される。

30

【0028】

本発明による親水性の分岐したコポリマーは、99%以上の転換率で調製される。

【0029】

本発明の第一の態様に関連して、それぞれ水中の0.18質量%の相溶性を有する、少なくとも1モル%の多官能性モノマーの1つ以上の残基および/または親水性成分を含む連鎖移動剤の1つ以上の残基の比は、それぞれ1対99から99対1の間である。

【0030】

本発明の分岐したコポリマーにおいて、1000ダルトン未満の分子量を有する1から80モル%の間の少なくとも1つの多官能性モノマーは、親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤から得られる。

40

【0031】

より好ましくは、1000ダルトン未満の分子量を有する1から70モル%の間の少なくとも1つの多官能性モノマーは、親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤から得られる。

【0032】

さらにより好ましくは、1000ダルトン未満の分子量を有する1から60モル%の間の少なくとも1つの多官能性モノマーは、親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤から得られる。

【0033】

また、本発明の分岐したコポリマーにおいて、単官能性モノマーの量に対する多官能性

50

モノマーのモル濃度は、2以上()である。好ましくは、単官能性モノマーの量に対する多官能性モノマーのモル濃度は、2から50である。より好ましくは、単官能性モノマーの量に対する多官能性モノマーのモル濃度は、2から40である。最も好ましくは、単官能性モノマーの量に対する多官能性モノマーのモル濃度は、2から30である。しかしながら、単官能性モノマーの量に対する多官能性モノマーのモル濃度は、特に2から15である。

【0034】

さらに、本発明の分岐したコポリマーに関連して、多官能性モノマーは、好ましくは、ジ-またはマルチビニルエステル、ジ-またはマルチビニルアミド、ジ-またはマルチビニルアリール化合物およびジ-またはマルチビニルアルク(alk)/アリールエーテルを含む群から選択される多官能性モノマーの残基を含む。

10

【0035】

最も好ましくは、親水性多官能性モノマーは、少なくとも2つの重合可能なビニル基を含有する多官能性モノマーを含む群から選択される多官能性モノマーの残基を含み、分子は20 において水中の0.18質量%を超える相溶性を有する。例には、これに限定されないが、アルキルジ(メタ)アクリレート、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、およびポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ならびにポリ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレートが含まれる。

【0036】

連鎖移動剤の残基は、好ましくは、コポリマーの0から50モル%の間で含まれる。より好ましくは、連鎖移動剤の残基は、コポリマーの0から40モル%の間で含まれる。しかしながら、最も好ましくは、連鎖移動剤の残基は、コポリマーの0.05から30モル%の間で含まれる。

20

【0037】

連鎖移動剤は、好ましくは、単官能性および多官能性チオールおよびアルキルハライド、ならびにフリーラジカル連鎖移動プロセスにおいて活性であることが知られている他の化合物、例えば2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンを含む群から選択される。

【0038】

好適なチオールには、これに限定されないが、ドデカンチオールなどの $C_2 \sim C_{18}$ アルキルチオールが含まれる。チオール含有オリゴマー、例えばオリゴ(システイン)、またはその後官能基化されてチオール基を与えるオリゴマー、例えばオリゴエチレングリコール(ジ)チオグリコレート、チオプロピオン酸およびそのエステル、例えばブチル-3-メルカプトプロピオネートおよびオクチル-3-メルカプトプロピオネート、チオ酪酸を使用してよい。キサンテート、ジチオエステル、およびジチオカーボネート、例えばクミルフェニルジチオアセテートを使用してよい。

30

【0039】

さらに、連鎖移動剤は、フリーラジカル重合反応の間にコポリマーの分子量を下げる化合物を含んでもよい。連鎖移動剤は、1000ダルトン以下の分子量を有することが好ましい。

【0040】

本発明による分岐したコポリマーが開始剤を含む場合、開始剤の残基は、モノマーの全質量に基づいて、コポリマーの0から15質量%の間で含まれる。より好ましくは、開始剤の残基は、モノマーの全質量に基づいて、コポリマーの0.01から10質量%の間で含まれる。

40

【0041】

開始剤は、好ましくは、ペルサルフェート、レドックス開始剤、ペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、ペルオキシベンゾエートおよびベンジルケトンを含む群から選択される。最も好ましくは、開始剤は、82 を超える1時間の半減期温度を有する、ジアルキルペルオキシドおよびペルオキシベンゾエートを含む群から選択される。

【0042】

コポリマーの質量平均分子量(Mw)は、20kDa以上であってもよい。コポリマーの質量平均分子量(Mw)は、好ましくは、10から1500kDaの間である。しかしながら、最も好ましく

50

は、本発明によるコポリマーの質量平均分子量(Mw)は、5から1500kDaの間である。

【0043】

さらに、本発明による分岐したコポリマーにおいて、1000ダルトン未満の分子量を有する少なくとも1つの単官能性モノマーの残基は、(メタ)アクリレート、スチレン、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルアルカミド、ビニルアルキレートを含む群から選択される。最も好ましくは、1000ダルトン未満の分子量を有する少なくとも1つの単官能性モノマーの残基は、スチレンおよびビニルベンジルクロリドなどのビニルアリール化合物；(メタ)アクリル酸エステル、例えばモノ-*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 C_{1-20} アルキル(メタ)アクリレート(直鎖または分岐)、ベンジルメタクリレートなどのアリール(メタ)アクリレート；オリゴマーの(メタ)アクリル酸エステル、例えばモノ(アルク/アリール)オキシオリゴ[ジメチルシロキサン(メタ)アクリレート]およびトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのトリ(アルキルオキシ)シリルアルキル(メタ)アクリレートなどの基から選択される。

10

【0044】

本発明によると、単官能性モノマーは、最も好ましくは、本来疎水性であり、20 において0.18質量%未満の水中の相溶性を有する。

【0045】

本発明による好ましいコポリマーは、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、またはスチレン系疎水性単官能性モノマーを含む。より好ましくは、スチレンおよびビニルベンジルクロリド；(メタ)アクリル酸エステル、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジルメタクリレートなどのアリール(メタ)アクリレートなどの C_{1-20} アルキル(メタ)アクリレート(直鎖&分岐)；オリゴマーの(メタ)アクリル酸エステル、例えばモノ(アルク/アリール)オキシオリゴ[ジメチルシロキサン(メタ)アクリレート]およびトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのトリ(アルキルオキシ)シリルアルキル(メタ)アクリレートである。

20

【0046】

さらに、本発明による分岐したコポリマーにおいて、1000ダルトン未満の分子量を有する少なくとも1つの多官能性モノマーの残基は、ジ-またはマルチビニルエステル、ジ-またはマルチビニルアミド、ジ-またはマルチビニルアリール化合物およびジ-またはマルチビニルアルク/アリールエーテルを含む群から選択される。

30

【0047】

最も好ましくは、1000ダルトン未満の分子量を有する少なくとも1つの多官能性モノマーの残基は、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ビスアクリルアミド、ポリ/オリゴ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ/オリゴ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレンジ(メタ)アクリレート；1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、シリコーン含有ジビニルエステルまたはアミド、例えば(メタ)アクリルオキシプロピル末端オリゴ(ジメチルシロキサン)を含む群から選択される。さらなる例には、オリゴ(カプロラクタム)またはオリゴ(カプロラクトン)などの開環重合を介して形成された、あらかじめ形成されたオリゴマー、あるいはオリゴ(1,4-ブタジエン)などのリビング重合を介して形成されたオリゴマーの、ビニルもしくはアリルエステル、アミドまたはエーテルが含まれる。

40

【0048】

また、本発明による分岐したコポリマーにおいて、コポリマーの親水性成分を形成する、水中の0.18質量%の相溶性を有する親水性多官能性モノマーは、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリ/オリゴ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ/オリゴ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレートを含む群から選択される。

【0049】

本発明の第二の態様によると、以下：

a) 少なくとも1つの単官能性モノマー；

50

- b) 単官能性モノマーのモル数に対して、少なくとも2モル%の多官能性モノマー；
- c) 連鎖移動剤；および/または
- d) 開始剤

の混合物を形成する工程を含む、付加プロセスによる親水性成分を有する分岐したコポリマーの調製方法を提供し、全て本発明の第一の態様に関連して前に定義した通りであり、続けて前記混合物を反応させて、溶解プロセスによって分岐したポリマーを形成し、ここで、本発明による親水性の分岐したコポリマーは、99%以上の転換率で調製される。

【0050】

溶解プロセスは、重合反応の後に液体中のポリマーの溶液が得られるプロセスを表す。この例は、溶媒和する液体を使用して、重合の構成成分、単官能性モノマー、多官能性モノマー、連鎖移動剤および開始剤を溶解させ、重合後にポリマーの溶液が得られるものである。

【0051】

さらなる例は、重合プロセスの間にモノマーを分散させ、重合時に、溶媒中のポリマーの低粘度のラテックス溶液としてポリマーが得られるものである。

【0052】

本発明の第三の態様によると、本発明による分岐したコポリマーのポリマー分散体または溶液を提供し、コポリマーは、水性もしくは非水性の溶媒中またはエマルジョン中に溶解または分散される。

【0053】

それゆえ、本発明によって、

i) 本発明の第一の態様による、親水性多官能性モノマーおよび/または連鎖移動剤の残基からの親水性成分を有する分岐したコポリマー；ならびに

ii) 分岐したコポリマーを分散させ、または溶解させる、水性もしくは非水性の溶液またはエマルジョンを含む組成物を提供する。

【0054】

組成物が水溶液または水性エマルジョンを含む場合、水溶液または水性エマルジョンは、-20 から140 の間の様々な温度で、水、様々な濃度の塩溶液、水性共溶媒、水性エマルジョンまたはpH0から14の水溶液を含む。

【0055】

最後に、本発明の第四の態様によると、本発明の第一または第三の態様による、親水性成分を有する分岐したコポリマーの、石油化学、農薬および医薬産業における、コーティング、インク、接着剤および封止剤、建設、燃料または潤滑剤、エレクトロニクス、浄水および硬水軟化、結晶成長阻害剤、サイズ剤または湿潤剤、凝固点硬化剤のための、または家庭およびパーソナルケア産業における使用を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0056】

(定義)

以下の定義は、化学構造、分子セグメントおよび置換基に関連する。

【0057】

本明細書において使用される場合、用語「アルキル」は、1から12個の炭素原子を含んでもよい、分岐したまたは分岐していない飽和炭化水素基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、オクチル、デシルなどを表す。より好ましくは、アルキル基は、1から6個、好ましくは1から4個の炭素原子を含む。メチル、エチル、プロピルおよびブチル基が特に好ましい。「置換されたアルキル」は、1つ以上の置換基で置換されたアルキルを表す。好ましくは、アルキルおよび置換されたアルキル基は、分岐していない。

【0058】

典型的な置換基には、例えば、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、シクロ

10

20

30

40

50

アルキル、アルキル、アルケニル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、ホルミル、アルコキシカルボニル、カルボキシル、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルスルフィニル、アルキルスルホニル、アルキルスルホネート、アリールスルフィニル、アリールスルホニル、アリールスルホネート、ホスフィニル、ホスホニル、カルバモイル、アミド、アルキルアミド、アリール、アラルキルおよび第四級アンモニウム基、例えばベタイン基が含まれる。これらの置換基のうち、ハロゲン原子、シアノ、ヒドロキシル、アルキル、ハロアルキル、アルコキシ、ハロアルコキシ、アミノ、カルボキシル、アミドおよび第四級アンモニウム基、例えばベタイン基が特に好ましい。前述の置換基のうちのいずれかが、アルキルまたはアルケニル置換基を表すか含む場合、これは直鎖または分岐であってもよく、最大12個、好ましくは最大6個、特に最大4個の炭素原子を含んでいてもよい。シクロアルキル基は、3から8個、好ましくは3から6個の炭素原子を含んでいてもよい。アリール基またはアリール部分は、6から10個の炭素原子を含んでいてもよく、フェニル基が特に好ましい。ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素原子であってもよく、任意のハロ基はハロアルキル基などのハロ部分を含むものであってもよく、したがって1つ以上のこれらのハロゲン原子を含んでいてもよい。

10

【0059】

「(メタ)アクリル酸」などの用語は、メタクリル酸およびアクリル酸の両方を包含する。類似する用語は同様に解釈されるべきである。

20

【0060】

「アルク/アリール」などの用語は、アルキル、アルカリール、アラルキル(例えばベンジル)およびアリール基および部分を包含する。

【0061】

モル割合は、単官能性モノマーの全含有量に基づいている。

【0062】

モノマーおよびポリマーの分子量は、他に特定されている場合を除き、質量平均分子量(Mw)として表される。

【0063】

(コポリマー)

親水性多官能性モノマーおよび連鎖移動剤の残基から得られる、親水性成分を有する本発明の分岐したコポリマーは、分岐した付加ポリマーであり、統計の、傾斜のおよび交互の分岐したコポリマーを含む。

30

【0064】

ポリマー構造は、

連鎖移動剤および/または開始剤の残基；

1分子あたり1つの重合可能な二重結合および1000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つの単官能性モノマーの残基；

1分子あたり少なくとも2つの重合可能な二重結合および1000ダルトン未満の分子量を有する、多官能性モノマーの残基；ならびに

単官能性モノマーに対する多官能性モノマーのモル比が1:50以上であり、少なくとも1モル%の多官能性モノマーおよび/または連鎖移動剤が20 において0.18質量%以上の水との相溶性を有する、停止反応から得られる末端基の残基を含む。

40

【0065】

より具体的には、ポリマー、つまりコポリマー構造は、

連鎖移動剤および/または開始剤の残基；

1分子あたり1つの重合可能な二重結合および1000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つの単官能性モノマーの残基；

1分子あたり少なくとも2つの重合可能な二重結合および1000ダルトン未満の分子量を有する、多官能性モノマーの残基；

50

コポリマー鎖の末端が連鎖移動剤の1つ以上の残基を含む、停止反応から得られる末端基の残基;

開始剤または停止反応から得られる末端基;

を含み、ここで、単官能性モノマーに対する多官能性モノマーのモル比がそれぞれ1:50以上であり、

コポリマーは親水性成分を含み、20 において水中の0.18質量%の相溶性をそれぞれ有する親水性モノマーを含む、単官能性モノマーの全レベルと比較した場合、親水性成分は、少なくとも1モル%以上の多官能性モノマーおよび/または連鎖移動剤を含み、

1000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つの単官能性モノマーの残基は、
ビニル酸、ビニル酸エステル、ビニルアリール化合物、ビニル酸無水物、ビニルアミド、
ビニルエーテル、ビニルアミン、ビニルアリールアミン、ビニルニトリル、ビニルケトン、
およびそれらの誘導体;

ヒドロキシル含有モノマーおよび後に反応してヒドロキシル基を形成することができるモノマー;

酸含有または酸官能性モノマー;

双性イオン性モノマー;

アミド官能性モノマー;

エーテル官能性モノマー;

四級化されたアミノモノマー、オリゴマーのモノマー; ならびに前述のビニルモノマーの
対応するアリルモノマー

を含む群から選択される。

【0066】

本発明による親水性の分岐したコポリマーは、99%以上の転換率で調製されることができるといふさらなる利点を有する。

【0067】

コポリマーは、多官能性モノマーからの未反応のビニル基を含んでいてもよい。

【0068】

単官能性モノマーは、付加重合のメカニズムによって重合されることができ任意の炭素-炭素不飽和化合物、例えばビニルおよびアリル化合物を含んでもよい。単官能性モノマーは、単官能性モノマーの相溶性が、20 において水中で0.18質量%未満である、本来疎水性であるモノマーから選択されてもよい。

【0069】

単官能性モノマーは、これに限定されないが、ビニル酸、ビニル酸エステル、ビニルアリール化合物、ビニル酸無水物、ビニルアミド、ビニルエーテル、ビニルアミン、ビニルアリールアミン、ビニルニトリル、ビニルケトン、および前述の化合物の誘導体ならびにそれらの対応するアリル変異体から選択されてもよい。オリゴマーのまたはオリゴで官能基化されたモノマー、特にオリゴマーの(メタ)アクリル酸エステル、例えば-オリゴ(ジメチルシロキサン)のモノ(アルク/アリール)(メタ)アクリル酸エステル、または低分子量オリゴマーの任意の他のモノ-ビニルもしくはアリル付加物を使用してもよい。1つより多いモノマーの混合物を使用して、統計の、傾斜のまたは交互のコポリマーを与えてもよい。単官能性モノマーは、最も好ましくは、1000ダルトン未満の分子量を有する。したがって、単官能性モノマーは、上記の単官能性モノマーの残基によって表される。

【0070】

ビニル酸誘導体には、メチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートおよび2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの C_{1-20} アルキル(メタ)アクリレート(直鎖および分岐)を含む(メタ)アクリル酸エステルおよびその誘導体、ベンジル(メタ)アクリレートなどのアリール(メタ)アクリレート、トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのトリ(アルキルオキシ)シリルアルキル(メタ)アクリレート、ならびにN-ヒドロキシスクシンアミド(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の活性化エステルが含まれる。

10

20

30

40

50

【0071】

ビニルアリール化合物およびその誘導体には、スチレン、アセトキシスチレン、スチレン、およびビニルベンジルクロリドが含まれる。ビニルニトリルおよびその誘導体には、(メタ)アクリロニトリルが含まれる。ビニルケトンおよびその誘導体には、アクレオリン(acrolein)が含まれる。

【0072】

オリゴマーのモノマーには、モノ(アルク/アリール)オキシオリゴジメチル-シロキサン(メタ)アクリレートなどのオリゴマーの(メタ)アクリル酸エステルが含まれる。さらなる例には、オリゴ(カプロラクタム)またはオリゴ(カプロラクトン)などの開環重合を介して形成されたあらかじめ形成されたオリゴマー、あるいはオリゴ(1,4-ブタジエン)などのリビング重合法を介して形成されたオリゴマーの、ビニルもしくはアリルエステル、アミドまたはエーテルが含まれる。

10

【0073】

上に挙げた対応するアリルモノマーも、適切な場合に使用することができる。

【0074】

本発明のコポリマーは、これらの物質の用途に必要とされる所望のレベルの官能性を達成するために、少なくとも1モル%の親水性多官能性モノマーおよび/または親水性連鎖移動剤から得られる、少なくとも1モル%の親水性成分を含む親水性成分を含むことが必須である。

【0075】

20

理想的には、1から98モル%の親水性多官能性モノマーおよび/または親水性連鎖移動剤が、親水性残基から得られる。好ましくは、少なくとも2モル%、より好ましくは少なくとも10モル%の親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤が、親水性残基から得られる。最も好ましくは、20%の親水性多官能性モノマーおよび親水性連鎖移動剤が、親水性残基から得られる。モル割合は、単官能性モノマーの全含有量に基づいている。

【0076】

親水性成分を有する最終的なコポリマーは、水溶性または水分散性であり、水性環境中で、相溶性または分散性であってもよい。

【0077】

水性環境は、様々な塩濃度、pHレベル、温度、および共溶媒を有するまたは有しないで、水を含んでもよく、水と混和性の共溶媒は、これに限定されないが、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-またはtert-ブタノールを含む低級アルコール; アセトンを含むケトンまたはアルデヒド; 酢酸エチルを含むエステル; N-N'-ジメチルアセトアミドまたはN-N'-ジメチルホルムアミドなどのアミド; ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド、あるいはこれらの混合物を含む群から選択される。

30

【0078】

水性媒体は、水中油または油中水の水性エマルジョンをさらに含んでもよく、上記の親水性成分を有する分岐した付加コポリマーは、水性相中に溶解または分散される。このようなエマルジョンは、これに限定されないが、炭化水素、高級アルコール、化粧用油、天然油および界面活性剤で分散される同様のものを含む疎水性の油を含んでもよく、ポリマーは乳化工程の間に存在するか、あらかじめ形成したエマルジョンに加えられる。

40

【0079】

好適な親水性または水溶性多官能性モノマーおよび連鎖移動剤は、0から14のpHの範囲にわたって、20℃において水中の0.18質量%を超えるレベルで、水中で相溶である。多官能性モノマーおよび連鎖移動剤は、好ましくは、H-結合部分あるいは恒久的なまたは一時的な、アニオン性またはカチオン性の帯電、あるいは両方などの水溶性基を含む。

【0080】

以下に、20℃において0.18質量%を超える水中の相溶性、ならびに酸、アミン(中性または帯電した形態)、ヒドロキシル、アミド、エステル、エーテルおよびエポキシなどの

50

親水性官能基を有する、様々な親水性多官能性モノマーおよび連鎖移動剤が続く。

【0081】

(親水性多官能性モノマー)

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(メタ)アクリレート、ポリ/オリゴ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ/オリゴ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレート。

【0082】

(親水性連鎖移動剤)

チオ酪酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、チオグリセロール、チオエタノール、システインおよびシステアミン。

【0083】

水に不溶な単官能性モノマーの例には、非常に疎水性の物質、例えばスチレン(水溶性0.02質量%)および2-エチルヘキシルアクリレート(0.01質量%)が含まれる。

【0084】

疎水性モノマーには、スチレンおよびビニルベンジルクロリドなどのビニルアリール化合物; (メタ)アクリル酸エステル、例えばモノ-*t*-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 C_{1-20} アルキル(メタ)アクリレート(直鎖&分岐)、ベンジルメタクリレートなどのアリール(メタ)アクリレート; オリゴマーの(メタ)アクリル酸エステル、例えばモノ(アルク/アリール)オキシオリゴ[ジメチルシロキサン(メタ)アクリレート]およびトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレートなどのトリ(アルキルオキシ)シリルアルキル(メタ)アクリレートが含まれる。

【0085】

官能性モノマー、つまり別の部分であらかじめ変性され得る反応性ペンダント基を有するモノマー、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、トリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルクロリド、マレイン酸無水物、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ビニルベンジルクロリド、*N*-ヒドロキシスクシンアミド(メタ)アクリレートおよびアセトキシスチレンなどの(メタ)アクリル酸の活性化エステルも使用することができる。官能性の単官能性モノマーが疎水性である場合、それは重合において使用され、その後に変性されることができる。

【0086】

多官能性モノマーは、付加重合を介して重合される少なくとも2つのビニル基を含有する分子を含んでもよい。分子は、親水性、疎水性、両親媒性、中性、カチオン性、双性イオン性またはオリゴマーであってもよい。このような分子は、当分野においてたいいてい架橋剤として知られており、任意の二官能性または多官能性分子を好適な反応性モノマーと反応させることによって調製されてもよい。多官能性モノマーは、1分子あたり少なくとも2つの重合可能な二重結合を含み、1000ダルトン未満の分子量を有する。例には、ジ-またはマルチビニルエステル、ジ-またはマルチビニルアミド、ジ-またはマルチビニルアリール化合物およびジ-またはマルチビニルアルク/アリールエーテルが含まれる。典型的には、オリゴマーのまたは多官能性の分岐剤の場合において、架橋反応を使用して重合可能な部分を二官能性または多官能性オリゴマーあるいは二官能性または多官能性基に結合する。分岐剤は、それ自体1つより多い分岐点、例えばT型のジビニルオリゴマーを有してもよい。いくつかの場合において、1つより多い多官能性モノマーを使用してもよい。

【0087】

上で挙げたものに対応するアリルモノマーも、適切な場合に使用することができる。

【0088】

したがって、多官能性モノマーは、上記の多官能性モノマーの残基である。

【0089】

好ましい親水性多官能性モノマーには、これに限定されないが、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(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレートが含ま

10

20

30

40

50

れる。

【0090】

したがって、多官能性モノマーは、上記の多官能性モノマーの残基である。

【0091】

好ましい多官能性モノマーには、これに限定されないが、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ビスアクリルアミド、ポリ/オリゴ(エチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、ポリ/オリゴ(プロピレングリコール)ジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレンジ(メタ)アクリレート; 1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルオキシプロピル末端オリゴ(ジメチルシロキサン)などのシリコン含有ジビニルエステルまたはアミドが含まれる。さらなる例には、開環重合を介して形成された、あらかじめ形成されたオリゴマーのビニルまたはアリルエステル、アミドまたはエーテル、例えばオリゴ(カプロラクタム)またはオリゴ(カプロラクトン)、あるいはリビング重合法を介して形成されたオリゴマー、例えばオリゴ(1,4-ブタジエン)が含まれる。

10

【0092】

単官能性モノマーと多官能性モノマーとの間の比は、好ましくは50:1から2.5:1の範囲である。モル比が少なくとも50:1の値を有することが好ましい。より好ましくは40:1の範囲である。さらにより好ましくは20:1、特に10:1である。高分子量の巨大分子にわたって分岐したポリマーに関する便益を与えるために、範囲は7:1であることが特に好ましい。

【0093】

ポリマーの質量平均分子量(Mw)は、5から1500kDaの範囲であることが好ましい。

20

【0094】

コポリマーは、付加重合法、好ましくは連鎖移動剤を使用する従来のフリーラジカル重合法によって調製されてもよい。

【0095】

連鎖移動剤は、連鎖移動メカニズムを介してフリーラジカル重合の間に分子量を下げることで知られている分子である。これらの薬剤は、任意のチオール含有分子であってもよく、単官能性または多官能性であり得る。薬剤は、親水性、疎水性、両親媒性、アニオン性、カチオン性、中性または双性イオン性であってもよい。分子は、チオール部分を含有するオリゴマーでもあり得る。好適なチオールには、これに限定されないが、C₂~C₁₈アルキルチオール、例えばドデカンチオール、チオグリコール酸、チオグリセロール、システインおよびシステアミンが含まれる。オリゴ(システイン)またはその後に関基化されてチオール基を与えるオリゴマー、例えばオリゴエチレングリコール(ジ)チオグリコレートなどのチオール含有オリゴマーを使用してもよい。クミルフェニルジチオアセテートなどの、キサンテート、ジチオエステル、およびジチオカーボネートを使用してもよい。2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテンなどのフリーラジカル連鎖移動プロセスにおいて活性であることが知られている、さらなる他の化合物を使用することができる。代替りの連鎖移動剤は、アルキルハライドおよび遷移金属塩または錯体を含む、フリーラジカル付加重合において分子量を制限することが知られている任意の化学種であってもよい。1つより多い連鎖移動剤を組み合わせ使用してもよい。理想的には、連鎖移動剤は1000ダルトン以下の分子量を有する。より好ましくは1000ダルトン未満である。

30

【0096】

好ましい親水性連鎖移動剤には、チオ酪酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、チオグリセロール、チオエタノール、システインおよびシステアミンが含まれる。

【0097】

連鎖移動剤の残基は、(単官能性モノマーのモル数に基づいて)コポリマーの0から50モル%、好ましくは0から40モル%、特に0.05から30モル%で含まれてもよい。

【0098】

フリーラジカル重合の場合において、開始剤はフリーラジカル開始剤であり、フリーラジカル重合を開始することが知られている任意の分子、例えばペルサルフェート、レドッ

50

クス開始剤、有機ペルオキシド、有機ペルオキシ酸および芳香族ケトンであり得る。これらは熱、光分解または化学的な方法で活性化されてもよい。これらの例には、これに限定されないが、ベンゾイルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、クミルペルオキシド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、水素ペルオキシド/アスコルビン酸が含まれる。ベンジル-*N,N*-ジエチルジチオカルバメートなどのイニファータ(iniferter)を使用することもできる。いくつかの場合において、1つより多い開始剤を使用してもよい。

【0099】

好ましくは、フリーラジカル重合における開始剤の残基は、モノマーの全質量に基づいて、コポリマーの0から15質量%、好ましくは0.01から12質量%、特には0.01から10質量%で含まれる。

10

【0100】

連鎖移動剤および開始剤の使用が好ましい。しかしながら、いくつかの分子は両方の機能を果たすことができる。

【0101】

さらに、ポリマーの構造は、停止反応から得られる末端基を含む。従来のラジカル重合の間、いくつかの固有のおよび避けられない停止反応が起きる。フリーラジカル間の一般的な停止反応は、典型的には、二分子の組合せおよび不均化反応であり、これはモノマーの構造に応じて変化し、2つのラジカルを消滅をもたらす。不均化反応は、特に(メタ)アクリレートの重合にとって最も一般的であると考えられ、2つの終わっている第一級鎖を含み、1つは水素末端を有し、もう1つは炭素-炭素二重結合を有する。停止反応が連鎖移動反応である場合、末端の単位は容易に取り除くことができる原子、一般的には水素である。したがって、例えば、連鎖移動剤がチオールである場合、末端の単位は水素原子であり得る。

20

【0102】

(コポリマーの合成)

上記のとおり、本発明のコポリマーは付加重合法によって調製される。このプロセスは、典型的には、従来のフリーラジカル重合プロセスである。従来のフリーラジカル重合が特に好ましい。

【0103】

30

従来のフリーラジカル重合プロセスによって分岐したポリマーを生成するために、単官能性モノマーは、連鎖移動剤およびフリーラジカル開始剤の存在下で、多官能性モノマーまたは分岐剤と重合される。

【0104】

重合は、溶液、バルク、懸濁または分散法を介して進行してもよい。しかしながら、最も好ましくは、重合は、99%以上の転換率で溶液法を介して進行する。

【0105】

したがって、本発明は、

(a) 少なくとも1つの単官能性モノマー；

(b) 単官能性モノマーのモル数に対して、少なくとも2モル%の多官能性モノマー；

40

(c) 連鎖移動剤；および/または

(d) 開始剤

の混合物を形成する工程を含む付加プロセスによって、本発明の第一の態様に関する上記の親水性多官能性モノマーおよび連鎖移動剤の残基から得られる親水性成分で、分岐したコポリマーを調製する方法を提供し、全て本発明の第一の態様に関連して前に定義した通りであり、続けて前記混合物を反応させて、溶解プロセスによって分岐したポリマーを形成する。

【0106】

(組成物)

本発明による親水性成分を含む分岐した付加コポリマーは、分子量、高い相溶性および

50

官能性の潜在性の範囲の結果として、水性媒体中で特定の用途を見出し、これは複数の用途に導く。親水性成分の残基が得られる分岐したコポリマーに存在する場合、増加した官能性は表面の接着力を改善し、架橋などの重合後または官能基化後のさらなる反応工程に利用可能である。

【0107】

ポリマーの構造は、ポリマーが構造配置によりほとんど塩基性または酸性部分から構成される場合、ポリ酸のpKaに影響を与え得る。したがって、本発明のコポリマーは、様々な用途において使用されてもよい。しかしながら、本発明のコポリマーは、親水性成分を有する1つ以上の分岐したコポリマーが処方中で必要とされ、ポリマーが少なくとも0.1g/リットルの相溶性または分散性を有する場合、特定の用途を見出す。好ましくは、ポリマーは少なくとも0.2g/リットルの相溶性または分散性を有する。より好ましくは、ポリマーは少なくとも0.5g/リットル、特に1g/リットルの相溶性または分散性を有する。特に、ポリマーは少なくとも2g/リットルの相溶性または分散性を有する。

10

【0108】

本発明を、これに限定しない以下の実施例を参照してより詳細に説明する。

【実施例】

【0109】

以下の実施例において、コポリマーは以下の命名法を使用して記載される：

(単官能性モノマーG)_g(単官能性モノマーJ)_j(多官能性L)_l(連鎖移動剤D)_d

ここで、下付きの値は、単官能性モノマーの値を100として得られるそれぞれの構成成分の規格化されたモル比である。つまり、gプラスjは100に等しい(g + j = 100)。分岐の程度または分岐レベルは、連鎖移動剤のモル比を表すlおよびdによって示される。

20

【0110】

例えば、

メチルメタクリレート₁₀₀エチレングリコールジメタクリレート₁₅チオエタノール₁₅は、100:15:15のモル比でメチルメタクリレート:エチレングリコールジメタクリレート:チオエタノールを含むポリマーを記載する。

【0111】

(溶液法を介した分岐した付加ポリマーの調製)

記載した実施例は、溶液重合法を介して調製された。典型的な反応において、単官能性モノマー、多官能性モノマー、連鎖移動剤および開始剤を、指定された全体の濃度で、コンデンサおよびオーバーヘッドスターラー(overhead stirrer)を取り付けた500mLの丸底フラスコ中の重合溶媒に加えた。その後溶液を、典型的には溶媒の還流温度まで加熱し、この間にさらなる一定分量の開始剤を加え、他に記載されていない限り、攪拌および加熱を全部で18時間続けた。その後、特性評価の前に、溶液を室温に冷却した。

30

【0112】

(特性評価)

三重検出サイズ排除クロマトグラフィーを、Viscotekの三重検出装置で行った。使用したカラムは、2つのViscoGel HHR-Hカラムおよび10⁷g.mol⁻¹のポリスチレンの排除限界を有するガードカラムである。

40

【0113】

THFは移動相であり、カラムオープン温度は35℃に設定され、流速は1mL.min⁻¹であった。サンプルを、10mgのポリマーを1.5mLのHPLCグレードのTHF中に溶解し、Acrodisc(登録商標) 0.2μm PTFE膜で濾過することによって注入した。その後、0.1mLのこの混合物を注入し、データを30分間収集した。Omnisecを使用して、コンピュータに検出器から送信された信号を収集および加工し、分子量を計算した。

【0114】

(略称)

単官能性モノマー：

BMA-ブチルメタクリレート

50

EMA-エチルメタクリレート

IBOMA-イソボルニルメタクリレート

MMA-メチルメタクリレート

ST-スチレン

【 0 1 1 5 】

多官能性モノマー：

DVB-ジビニルベンゼン

EGDMA-エチレングリコールジメタクリレート

TEGDMA-トリエチレングリコールジメタクリレート

【 0 1 1 6 】

連鎖移動剤：

DDT-ドデシルメルカプタン

2ME-2-メルカプトエタノール

【 0 1 1 7 】

開始剤：

DTBPO-ジ-tert-ブチルペルオキシド

【 0 1 1 8 】

【表 1】

表 1: 実施例 1 から 19

実施例	組成物	組成	固形分/%	Mn/kDa	Mw/kDa	Mw/Mn	α	開始剤濃度/種類	溶媒 (rxn 温度/°C)
1	MMA/BMA/DVB/2ME	78/22/15/18	50	6	43.4	7.2	0.51	DTBPO t=0 で 1%、t=4h で 1%	キシレン (還流)
2	MMA/BMA/DVB/2ME	78/22/20/24	50	6.7	34.2	5.1	0.41	DTBPO t=0 で 1%、t=4h で 1%	キシレン (還流)
3	MMA/BMA/DVB/2ME	78/22/25/30	50	1.3	7	5.4	0.35	DTBPO t=0 で 1%、t=4h で 1%	キシレン (還流)
4	EMA/DVB/3MPA	100/25/30	75	5	21	4.2	0.34	DTBPO t=0、35 および 110 分で 0.33%、5 時間で 0.2%	Exxsol D40 (140)
5	MMA/IBOMA/TEGDMA/DDT	50/50/25/40	53	0.4	4.3	11	0.327	DTBPO t=0、30、60、90 で 2%、180 分で 1%	MPA (還流)
6	MMA/IBOMA/TEGDMA/DDT	50/50/25/40	56	0.7	6.3	9	0.327	DTBPO t=0、30、60、90 で 2%、180 分で 1%	MPA (還流)
7	MMA/IBOMA/TEGDMA/DDT	50/50/25/40	59	0.7	5.9	8.4	0.43	DTBPO t=0、30、60、90 で 2%、180 分で 1%	MPA (還流)
8	MMA/DVB/2ME	100/5/8	50	2	29	15	0.61	DTBPO t=0、30、60 および 90 分で 0.375%	キシレン (還流)
9	MMA/DVB/2ME	100/5/7	50	2.4	43.5	18	0.49	DTBPO t=0、30、60 および 90 分で 0.375%	キシレン (還流)
10	ST/EGDMA/DI	100/5/5	30	9.7	331	34.1	0.45	DTBPO t=0 で 1.02 モル%	PGDA (130)
11	ST/EGDMA/DI	100/5/5	30	24.4	367.2	15.1	0.45	DTBPO t=0 で 1.02 モル%	PGDA (130)
12	ST/EGDMA/DI	100/10/15	30	2.2	74.5	33.9	0.45	DTBPO t=0 で 1.02 モル%	PGDA (130)
13	ST/EGDMA/DI	100/10/15	30	10	121	12.1	0.47	DTBPO t=0 で 1.12%	PGDA (130)
14	ST/EGDMA/DI	100/10/15	30	1.5	22.7	15.1	0.48	DTBPO t=0 で 1.12%、t=4h で 0.56%	キシレン (130)
15	ST/EGDMA/DI	100/10/15	30	1.6	31	19.4	0.45	DTBPO t=0 で 1.12%、t=4h で 0.56%	キシレン (130)
16	ST/EGDMA/DI	100/10/15	30	2.4	20.8	8.7	0.47	DTBPO t=0 で 1.12 モル%	キシレン (140)
17	ST/EGDMA/DI	100/10/15	30	1.3	17.4	13.4	0.45	DTBPO t=0 で 1.12 モル%	キシレン (140)
18	ST/EGDMA/DI	100/10/15	30	1.8	17.8	9.9	0.45	DTBPO t=0 で 1.12 モル%	キシレン (140)
19	ST/LMA/EGDMA/DDT	95/5/10/15	30	2.9	44.4	15.4	0.35	DTBPO t=0 で 1.12%、t=21h で 1.12%	PGDA (130)
20	ST/LMA/EGDMA/DDT	90/10/10/15	30	2.3	35.5	15.7	0.42	DTBPO t=0 で 1.12%、t=21h で 1.12%	PGDA (130)

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/GB2010/000232
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08F2/38 C08F2/42 C08F212/08 C08F220/06 C08F220/16 C08F220/26 C08F220/34 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/071661 A1 (UNILEVER PLC [GB]; UNILEVER NV [NL]; FINDLAY PAUL HUGH [GB]; RANNARD S) 19 June 2008 (2008-06-19)	1-22, 25-29, 32
Y	page 2, lines 12-14 page 6, lines 1-15 page 8, lines 1-8 page 35, lines 15-16 page 38, lines 18-19 examples 1,2	1-38
Y	US 5 496 896 A (ALFONS JUNG W [DE]) 5 March 1996 (1996-03-05) column 1, lines 55-60 column 2, lines 27-43 column 9, lines 31-46; compound P1 -/--	1-38
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 May 2010		Date of mailing of the international search report 07/06/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Plehiens, Mark

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2010/000232

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 774 198 B2 (BINDER HORST [DE] ET AL) 10 August 2004 (2004-08-10) column 1 column 4, lines 43-52 column 2, lines 1-14 example 2	1-38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2010/000232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008071661 A1	19-06-2008	CA 2672382 A1 CN 101605827 A EP 2102256 A1	19-06-2008 16-12-2009 23-09-2009
US 5496896 A	05-03-1996	NONE	
US 6774198 B2	10-08-2004	AT 278719 T AU 8968901 A BR 0112620 A DE 10035119 A1 WO 0206363 A2 EP 1303549 A2 ES 2228949 T3 JP 2004504422 T US 2003187166 A1	15-10-2004 30-01-2002 29-07-2003 31-01-2002 24-01-2002 23-04-2003 16-04-2005 12-02-2004 02-10-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ボール・ヒュー・フィンドレー

イギリス・L 6 9・7 Z B・リバプール・クラウン・ストリート・(番地なし)・マージー・バイオ・ハイドラ・ポリマーズ・リミテッド内

(72)発明者 プロディーク・ジェームズ・ラックラン・ロイルズ

イギリス・L 6 9・7 Z B・リバプール・クラウン・ストリート・(番地なし)・マージー・バイオ・ハイドラ・ポリマーズ・リミテッド内

(72)発明者 ニール・ジョン・シンプソン

イギリス・L 6 9・7 Z B・リバプール・クラウン・ストリート・(番地なし)・マージー・バイオ・ハイドラ・ポリマーズ・リミテッド内

(72)発明者 シャロン・トッド

イギリス・L 6 9・7 Z B・リバプール・クラウン・ストリート・(番地なし)・マージー・バイオ・ハイドラ・ポリマーズ・リミテッド内

(72)発明者 スティーヴン・ポール・ランナード

イギリス・L 6 9・7 Z D・リバプール・クラウン・ストリート・(番地なし)・ザ・ユニヴァーシティー・オブ・ケミストリー内

(72)発明者 ジョナサン・ヴィクター・マーク・ウィーヴァー

イギリス・L 6 9・7 Z D・リバプール・クラウン・ストリート・(番地なし)・ザ・ユニヴァーシティー・オブ・ケミストリー内

(72)発明者 ロズリーヌ・マリー・アンドレ・ボードリー

イギリス・L 6 9・7 Z B・リバプール・クラウン・ストリート・(番地なし)・マージー・バイオ・ハイドラ・ポリマーズ・リミテッド内

Fターム(参考) 4J011 NA25 NA26 NA28 NB04 NB06

4J100 AB16Q AB16R AL03P AL03Q AL05Q AL08Q AL62Q AL62R BC08Q CA04

CA05 CA23 DA01 DA04 DA19 FA03 FA04