(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6199040号
(P6199040)
(45)発行日　平成29年9月20日(2017.9.20)　(24)登録日　平成29年9月1日(2017.9.1)

(51)Int.Cl.		F I	
C08F 293/00	(2006.01)	C08F	293/00
A61K 47/32	(2006.01)	A61K	47/32
A61K 8/90	(2006.01)	A61K	8/90

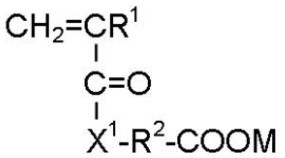
請求項の数 6　(全 35 頁)

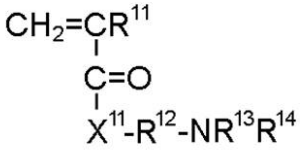
(21)出願番号　特願2013-24416(P2013-24416)
(22)出願日　平成25年2月12日(2013.2.12)
(65)公開番号　特開2013-241567(P2013-241567A)
(43)公開日　平成25年12月5日(2013.12.5)
審査請求日　平成28年1月14日(2016.1.14)
(31)優先権主張番号　特願2012-100942(P2012-100942)
(32)優先日　平成24年4月26日(2012.4.26)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000006747
株式会社リコー
東京都大田区中馬込１丁目３番６号
(73)特許権者　592216384
兵庫県
兵庫県神戸市中央区下山手通５丁目１０番１号
(74)代理人　100107515
弁理士　廣田　浩一
(72)発明者　臼井　祐馬
東京都大田区中馬込１丁目３番６号　株式会社リコー内
(72)発明者　遊佐　真一
兵庫県神戸市西区学園西町８－２－１　兵庫県立大学内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＡＢＡ型トリブロックコポリマー、増粘剤及び水性組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表されるモノマー及び下記一般式（２）で表されるモノマーのいずれかを構成単位に有するＡブロックと、ラジカル重合性不飽和結合を有する親水性モノマーを構成単位に有するＢブロックとを含有し、
前記Ａブロックの平均重合度〔Ｐ（Ａ）〕と前記Ｂブロックの平均重合度〔Ｐ（Ｂ）〕とが、下記式（Ｉ）及び下記式（ＩＩ）を満たすことを特徴とするＡＢＡ型トリブロックコポリマー。
【化１】


一般式（１）


一般式（２）

ただし、前記一般式（１）中、Ｒ^{1}は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、Ｒ^{2}は、炭素数５～１８のアルキレン基を表し、Ｍは、水素原子及び一価の金属原子のいずれかを表し、Ｘ^{1}は、－ＮＨ－及び酸素原子のいずれかを表す。前記一般式（２）中、Ｒ^{11}は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、Ｒ^{12}は、炭素数５～１８のアルキレン基を表し、Ｒ^{13}及びＲ^{14}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基及びエチル基のいずれかを表し、Ｘ^{11}は、－ＮＨ－及び酸素原子のいずれかを表す。

３＜Ｐ（Ａ）＜１０　　・・・式（Ｉ）

２０＜Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）＜３００　　・・・式（ＩＩ）

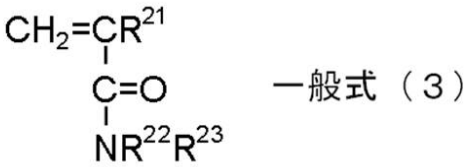
【請求項２】

分子量分布が、２．００以下である請求項１に記載のＡＢＡ型トリブロックコポリマー。

【請求項３】

前記親水性モノマーが、下記一般式（３）で表されるモノマーである請求項１から２のいずれかに記載のＡＢＡ型トリブロックコポリマー。

【化２】



一般式（３）

ただし、前記一般式（３）中、Ｒ^{21}は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、Ｒ^{22}及びＲ^{23}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基及びエチル基のいずれかを表す。

【請求項４】

請求項１から３のいずれかに記載のＡＢＡ型トリブロックコポリマーからなることを特徴とする増粘剤。

【請求項５】

請求項１から３のいずれかに記載のＡＢＡ型トリブロックコポリマー又は請求項４に記載の増粘剤と、水とを含有することを特徴とする水性組成物。

【請求項６】

更に、電解質を含有する請求項５に記載の水性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、ＡＢＡ型トリブロックコポリマー、増粘剤及び水性組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

水等の媒体を含有する組成物などの系に、可逆的な増粘又は減粘による粘度変化によりゾル－ゲル変化を起こさせる可逆性ゲル化材料は、増粘剤などの粘度調整剤の一種として、ドラッグデリバリーシステム等の薬物担持体、ティッシュエンジニアリング（Ｔｉｓｓｕｅ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ）等の再生医療材料、人工筋肉等のアクチュエーター、ポンプ、化粧料、表示素子、記録素子、太陽電池等のエネルギー素子、インクの添加剤、専用紙のコート剤、各種機能膜などへの応用が期待されている。

【０００３】

前記系の粘度変化に可逆性を与える因子としては、例えば、温度、ｐＨ（厳密にはＨ$^{+}$）、光、電界、イオン、溶媒の添加などが挙げられる。これらの中でも、大掛かりな装置が必要なく迅速に付与できること、及び生体内にはｐＨの異なる部位があることから、可逆性を与える因子として、ｐＨが注目されている。

【０００４】

可逆性を与える因子がｐＨの場合は、酸解離定数（ｐＫａ）付近での解離状態と非解離状態との違いで、媒体を含有する系がゾル－ゲル変化などの粘度変化を起こす。

ｐＨの違いにより系に可逆的な粘度変化を起こさせるｐＨ応答性ポリマーであるポリアクリル酸は、ｐＫａが５～６のカルボン酸を有するポリマーであり、低ｐＨではプロトンを受け取るが、高ｐＨでは解離するため静電反発により溶解しやすくなる。例えば、化学的に架橋した架橋型ポリアクリル酸は、前記架橋型ポリアクリル酸を含有する系が酸性の場合、ポリアクリル酸のカルボキシル基が非解離状態のため収縮している。そのため、前記系は低粘度である。一方、前記架橋型ポリアクリル酸を含有する系がアルカリ性の場合、前記架橋型ポリアクリル酸は、解離したカルボキシルイオンの静電反発により膨潤しミクロゲルを形成する。そのため、前記系は高粘度である。一方、キトサン、架橋型ポリ－Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリレート（ＰＤＭＡＥＭＡ）、架橋型ポリ－Ｎ－ジエチルアミノエチルメタクリレート（ＰＤＥＡＥＭＡ）などは、分子内にアミノ基を有するため、これらを含有する系が酸性の場合、アンモニウムイオンの静電反発により、前記系は高粘度である。

【０００５】

しかし、前記架橋型ポリアクリル酸、及び前記架橋型ポリ－Ｎ－ジエチルアミノエチルメタクリレートといった静電反発による体積膨張で増粘作用を発現するｐＨ応答性ポリマーは、系中に存在するイオンの影響を受けるため、電解質材料を含有するエネルギー素子や染料インクなどイオンを多く含む場合には、増粘作用がほとんど得られないという問題がある。また、体積膨張を利用したｐＨ応答性ポリマーの場合、体積変化に時間を要し、増粘作用の応答時間が遅いという問題がある。

【０００６】

そのような問題を解決するｐＨ応答性ポリマーとして、疎水会合を利用して系に粘度変化を生じさせるポリマーがある。疎水会合を利用して系に粘度変化を生じさせるポリマーとしては、例えば、２－ジイソプロピルアミノエチルメタクリレート（ＤＰＡ）又は２－ジエチルアミノエチルメタクリレート（ＤＥＡ）をＡブロックとし、２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（ＭＰＣ）をＢブロックとしたＡＢＡ型トリブロックコポリマーが提案されている（例えば、非特許文献１参照）。この提案の技術のＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、系に電解質を加えても増粘作用を発現するポリマーである。

【０００７】

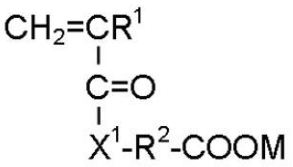
しかし、前記提案の技術の前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、充分な増粘作用を発現する、例えば、系をゲル化するには、ポリマー１分子に平均４０モル％以上のｐＨ応答性モノマー（ＤＰＡ、ＤＥＡ）が必要であり、更に水中にポリマーが１０質量％程度必要であるため、アンモニウムイオンの脱プロトンをするのに相当量のアルカリを要し、充分なゲル化に要する応答速度が遅くなるという問題がある。

また、一般的に、疎水会合を利用して系に粘度変化を生じさせるポリマーは、充分な増粘作用を発現するには高いポリマー濃度が必要で、材料コストが高くなるという問題、及び可逆的な増粘作用を発現する前から系の粘度が高くなってしまう問題がある。

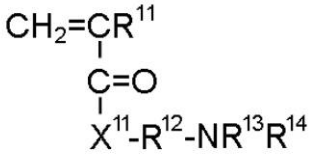
【０００８】

なお、前記提案の技術は、アルカリ条件で疎水会合して系に粘度変化を生じさせる材料の例であるが、酸性条件で疎水化する材料、及びその応用の例として、酸性で疎水化するモノマー（例えば、１１－メタクリルアミドウンデカン酸（ＭＡＵ））とｐＨに関係なく親水性であるモノマー（例えば、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ））とのジブロックコポリマー（ＭＡＵ／ＡＭＰＳ＝９５／５（モル比））及びそのポリマーを粉末表面処理剤として用いてこれを配合した化粧料が提案されている（例えば、特許文献１参照）。この提案の技術は、酸化チタンなどの粉末材料の分散性を向上させる分散剤としての役割と、皮膚に塗布したときの撥水性付与と、石鹸等のアルカリでの洗い流し性とを兼ね備えたものである。この提案の技術において用いられているポリマーは、親水と疎水の可逆変化を利用したポリマー材料であるが、可逆的な粘度変化を生じさせる機能はほとんどない。

【０００９】
したがって、系内に電解質が存在する状態においても使用でき、粘度変化の応答時間が早く、低濃度でも可逆性のある増粘作用を発現できるｐＨ応答性のポリマーの提供が求められているのが現状である。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、系内に電解質が存在する状態においても使用でき、粘度変化の応答時間が早く、低濃度でも可逆性のある増粘作用を発現できるＡＢＡ型トリブロックコポリマーを提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、
本発明のＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、下記一般式（１）で表されるモノマー及び下記一般式（２）で表されるモノマーのいずれかを構成単位に有するＡブロックと、ラジカル重合性不飽和結合を有する親水性モノマーを構成単位に有するＢブロックとを含有することを特徴とする。
【化１】



一般式（１）

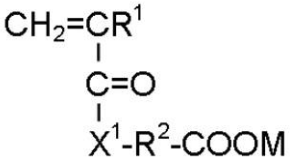


一般式（２）

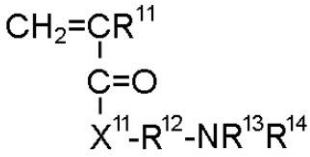
ただし、前記一般式（１）中、R^1は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、R^2は、炭素数５～１８のアルキレン基を表し、Ｍは、水素原子及び一価の金属原子のいずれかを表し、X^1は、－ＮＨ－及び酸素原子のいずれかを表す。前記一般式（２）中、R^{11}は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、R^{12}は、炭素数５～１８のアルキレン基を表し、R^{13}及びR^{14}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基及びエチル基のいずれかを表し、X^{11}は、－ＮＨ－及び酸素原子のいずれかを表す。
【発明の効果】
【００１２】
本発明によると、従来における前記諸問題を解決することができ、系内に電解質が存在する状態においても使用でき、粘度変化の応答時間が早く、低濃度でも可逆性のある増粘作用を発現できるＡＢＡ型トリブロックコポリマーを提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１３】
【図１】図１は、合成例１で得られた１１－アクリルアミドウンデカン酸の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図２】図２は、合成例２で得られたＳ，Ｓ－ビス（α，α’ジメチル－α’’－酢酸）トリチオカーボネートの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図３】図３は、実施例１で得られた１１－アクリルアミドウンデカン酸の１０量体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図４】図４は、実施例１で得られた１１－アクリルアミドウンデカン酸の１０量体のＧ

ＰＣチャートである。
【図５】図５は、実施例１で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図６】図６は、実施例１で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートである。
【図７】図７は、実施例２で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図８】図８は、実施例２で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートである。
【図９】図９は、実施例３で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図１０】図１０は、実施例３で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートである。
【図１１】図１１は、実施例４で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図１２】図１２は、実施例４で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートである。
【図１３】図１３は、実施例５で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図１４】図１４は、実施例５で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートである。
【図１５】図１５は、実施例６で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートである。
【図１６】図１６は、実施例７で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートである。
【図１７】図１７は、実施例８で得られた６－アクリルアミドヘキサン酸の５０量体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図１８】図１８は、実施例８で得られた６－アクリルアミドヘキサン酸の５０量体のＧＰＣチャートである。
【図１９】図１９は、実施例８で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図２０】図２０は、実施例８で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートである。
【図２１】図２１は、実施例９で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図２２】図２２は、実施例９で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートである。
【図２３】図２３は、実施例１０で得られた１１－アクリルアミドウンデカン酸の１０量体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図２４】図２４は、実施例１０で得られたＡＢ型ジブロックコポリマー（メタノール溶液中）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図２５】図２５は、実施例１０で得られたＡＢ型ジブロックコポリマー（粉末）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図２６】図２６は、実施例１０で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマー（メタノール溶液中）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図２７】図２７は、実施例１０で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマー（粉末）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図２８】図２８は、実施例１０で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマー（粉末）のＧＰＣチャートである。
【発明を実施するための形態】

【００１４】
（ＡＢＡ型トリブロックコポリマー）
本発明のＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、下記一般式（１）で表されるモノマー及び下記一般式（２）で表されるモノマーのいずれかを構成単位に有するＡブロックと、ラジカル重合性不飽和結合を有する親水性モノマーを構成単位に有するＢブロックとを含有する。
【００１５】
＜Ａブロック＞
前記Ａブロックは、下記一般式（１）で表されるモノマー及び下記一般式（２）で表されるモノマーのいずれかを構成単位に有する。
【化２】



一般式（１）



一般式（２）

ただし、前記一般式（１）中、Ｒ^{1}は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、Ｒ^{2}は、炭素数５～１８のアルキレン基を表し、Ｍは、水素原子及び一価の金属原子のいずれかを表し、Ｘ^{1}は、－ＮＨ－及び酸素原子のいずれかを表す。前記一般式（２）中、Ｒ^{11}は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、Ｒ^{12}は、炭素数５～１８のアルキレン基を表し、Ｒ^{13}及びＲ^{14}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基及びエチル基のいずれかを表し、Ｘ^{11}は、－ＮＨ－及び酸素原子のいずれかを表す。
【００１６】
前記Ｍにおける一価の金属原子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ナトリウム、カリウムなどが挙げられる。
前記Ｒ^{2}における炭素数５～１８のアルキレン基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数６～１８のアルキレン基が好ましく、炭素数９～１１のアルキレン基がより好ましく、炭素数１０のアルキレン基が特に好ましい。また、前記炭素数５～１８のアルキレン基としては、直鎖状であることが好ましい。
前記Ｒ^{12}における炭素数５～１８のアルキレン基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数６～１８のアルキレン基が好ましく、炭素数９～１３のアルキレン基がより好ましく、炭素数１１のアルキレン基が特に好ましい。また、前記炭素数５～１８のアルキレン基としては、直鎖状であることが好ましい。
【００１７】
前記一般式（１）におけるＲ^{1}、Ｘ^{1}、Ｒ^{2}、及びＭの組合せとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、増粘作用がより優れる点で、Ｒ^{1}が水素原子であり、Ｘ^{1}が酸素原子であり、Ｒ^{2}が炭素数９～１１のアルキレン基であり、Ｍが水素原子又はナトリウムである組合せ、Ｒ^{1}が水素原子であり、Ｘ^{1}が－ＮＨ－であり、Ｒ^{2}が炭素数９～１１のアルキレン基であり、Ｍが水素原子又はナトリウムである組合せ、Ｒ^{1}がメチル基であり、Ｘ^{1}が酸素原子であり、Ｒ^{2}が炭素数９～１１のアルキレン基であり、Ｍが水素原子又はナトリウムである組合せ、Ｒ^{1}がメチル基であり、Ｘ^{1}が－ＮＨ－であり、Ｒ^{2}が炭素数９～１１のアルキレン基であり、Ｍが水素原子又はナトリウムである組合せが好ましい。
【００１８】

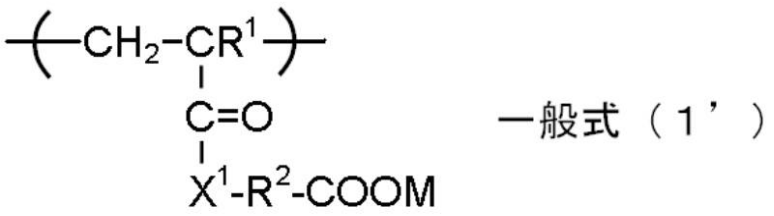
前記一般式（１）で表されるモノマーとしては、例えば、６－アクリルアミドヘキサン酸、１１－アクリルアミドウンデカン酸、８－アクリルアミドオクタン酸、１２－アクリルアミドドデカン酸などが挙げられる。

前記一般式（１）で表されるモノマーは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００１９】

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいて、前記一般式（１）で表されるモノマーは、下記一般式（１’）で表される繰り返し単位を形成している。

【化３】



一般式（１’）

ただし、前記一般式（１’）中、R^1は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、R^2は、炭素数５～１８のアルキレン基（好ましくは炭素数６～１８のアルキレン基）を表し、Ｍは、水素原子及び一価の金属原子のいずれかを表し、X^1は、－ＮＨ－及び酸素原子のいずれかを表す。

【００２０】

前記一般式（２）におけるR^{11}、X^{11}、R^{12}、R^{13}、及びR^{14}の組合せとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、増粘作用がより優れる点で、R^{11}が水素原子であり、X^{11}が酸素原子であり、R^{12}が炭素数９～１３のアルキレン基であり、R^{13}及びR^{14}がエチル基である組合せ、R^{11}が水素原子であり、X^{11}が－ＮＨ－であり、R^{12}が炭素数９～１３のアルキレン基であり、R^{13}及びR^{14}がエチル基である組合せが好ましい。

【００２１】

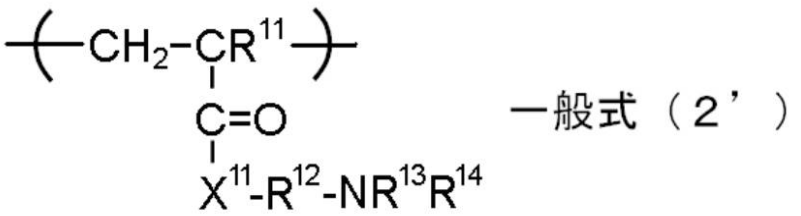
前記一般式（２）で表されるモノマーとしては、例えば、アクリルアミドデシル－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミン、アクリルアミドウンデシル－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミン、アクリルアミドドデシル－Ｎ，Ｎ－ジエチルアミンなどが挙げられる。

前記一般式（２）で表されるモノマーは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００２２】

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいて、前記一般式（２）で表されるモノマーは、下記一般式（２’）で表される繰り返し単位を形成している。

【化４】



一般式（２’）

ただし、前記一般式（２’）中、R^{11}は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、R^{12}は、炭素数５～１８のアルキレン基（好ましくは炭素数６～１８のアルキレン基）を表し、R^{13}及びR^{14}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基及びエチル基のいずれかを表し、X^{11}は、－ＮＨ－及び酸素原子のいずれかを表す。

【００２３】

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいて、前記Ａブロックが、前記一般式（１）で表されるモノマーを構成単位に有する場合は、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを含有する系を酸性にすることにより、増粘作用が発現する。増粘作用の発現は、前記Ａブロックの疎水会合によるものと考えられる。例えば、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを含有する水溶液に塩酸などの酸成分を添加すると、前記一般式（１）で表されるモノマー中のカルボキシル基のプロトン化により前記Ａブロックが疎水会合することで、増粘作用が発現すると考えられる。

【００２４】

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいて、前記Ａブロックが、前記一般式（２）で表されるモノマーを構成単位に有する場合は、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを含有する系をアルカリ性にすることにより、増粘作用が発現する。増粘作用の発現は、前記Ａブロックの疎水会合によるものと考えられる。例えば、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを含有する水溶液に水酸化ナトリウムなどのアルカリ成分を添加すると、前記一般式（２）で表されるモノマー中のアミノ基の脱プロトン化により前記Ａブロックが疎水会合することで、増粘作用が発現すると考えられる。

【００２５】

前記Ａブロックは、本発明の効果を阻害しない範囲において、前記一般式（１）及び前記一般式（２）で表されるモノマー以外のその他のモノマーを構成単位に有していてもよい。前記その他のモノマーとしては、ラジカル重合可能なモノマーであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記Ａブロックの構成単位における前記その他のモノマーの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、５モル％以下が好ましく、１モル％以下が好ましい。

【００２６】

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーが、酸性条件により増粘作用を発現するＡＢＡ型トリブロックコポリマーである場合には、前記Ａブロックとしては、前記一般式（１）で表されるモノマーを構成単位として９５モル％以上含有することが好ましく、９９モル％以上含有することがより好ましく、１００モル％含有することが特に好ましい。

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーが、アルカリ条件により増粘作用を発現するＡＢＡ型トリブロックコポリマーである場合には、前記Ａブロックとしては、前記一般式（２）で表されるモノマーを構成単位として９５モル％以上含有することが好ましく、９９モル％以上含有することがより好ましく、１００モル％含有することが特に好ましい。

【００２７】

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいて、一方の前記Ａブロックと、他方の前記Ａブロックとは、同じ重合度であってもよいし、異なる重合度であってもよい。一方の前記Ａブロックと、他方の前記Ａブロックとの重合度の差としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、増粘作用の点から、１０以下が好ましく、５以下がより好ましく、３以下が特に好ましい。

【００２８】

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいて、一方の前記Ａブロックの構成単位と、他方の前記Ａブロックの構成単位とは、同じ分子構造であってもよいし、異なる分子構造であってもよい。

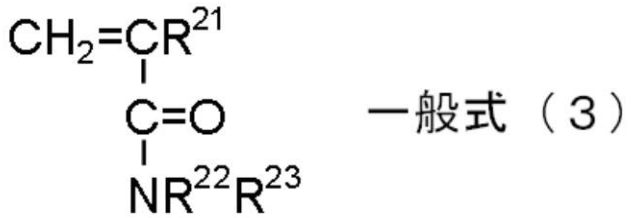
【００２９】

＜Ｂブロック＞

前記Ｂブロックは、ラジカル重合性不飽和結合を有する親水性モノマーを構成単位に有する。

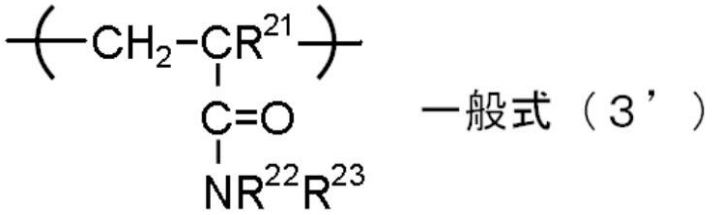
前記親水性モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。ここで、前記親水性モノマーの親水性とは、例えば、２５℃の水１Ｌにモノマーが１００ｇ以上溶解することをいう。溶解したかどうかは、水が透明かどうかで判断でき、目視により確認することができる。

【００３０】
前記親水性モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下記一般式（３）で表されるモノマーが、増粘作用がより優れる点で好ましい。
【化５】



一般式（３）

ただし、前記一般式（３）中、R^{21}は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、R^{22}及びR^{23}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基及びエチル基のいずれかを表す。
【００３１】
前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいて、前記一般式（３）で表されるモノマーは、下記一般式（３’）で表される繰り返し単位を形成している。
【化６】



一般式（３’）

ただし、前記一般式（３’）中、R^{21}は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、R^{22}及びR^{23}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基及びエチル基のいずれかを表す。
【００３２】
前記親水性モノマーとしては、例えば、アクリルアミド（ＡＡ）、メタクリルアミド（ＭＡ）、Ｎ－メチルアクリルアミド（ＭＡＡ）、Ｎ－メチルメタクリルアミド（ＭＭＡ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡＡ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルメタクリルアミド（ＤＭＭＡ）、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド（ＤＥＡＡ）、Ｎ，Ｎ－ジエチルメタクリルアミド（ＤＥＭＡ）、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ナトリウム（ＡＭＰＳ）、ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウム（ＰＳＳＮａ）、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド（ＮＩＰＡＭ）、Ｎ－ビニルピロリドン（ＮＶＰ）、ビニルアルコール（ＶＡ）などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００３３】
前記Ｂブロックは、本発明の効果を阻害しない範囲において、前記親水性モノマー以外のその他のモノマーを構成単位に有していてもよい。前記その他のモノマーとしては、ラジカル重合可能なモノマーであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
前記Ｂブロックの構成単位における前記その他のモノマーの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、５モル％以下が好ましく、１モル％以下が好ましい。
【００３４】
前記Ｂブロックは、前記親水性モノマーを構成単位として９０モル％以上含有すること

が好ましく、９５モル％以上含有することがより好ましく、９９モル％以上含有することが更に好ましく、１００モル％含有することが特に好ましい。なお、前記構成単位には、重合の際の開始剤残基、連鎖移動剤残基は含まれない。

【００３５】

＜平均重合度＞

前記Ａブロックの平均重合度〔Ｐ（Ａ）〕と前記Ｂブロックの平均重合度〔Ｐ（Ｂ）〕としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下記式（Ｉ）及び下記式（ＩＩ）を満たすことが、増粘作用がより優れる点で好ましい。

３＜Ｐ（Ａ）＜１０　　・・・式（Ｉ）

２０＜Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）＜３００　　・・・式（ＩＩ）

なお、前記平均重合度〔Ｐ（Ａ）〕は、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの両末端の各前記Ａブロックの重合度の平均値である。

前記Ｐ（Ａ）が、３以下であると、前記Ａブロックの疎水会合力が弱くなり、増粘作用が低下することがある。前記Ｐ（Ａ）が、１０以上であると、増粘作用の発現に必要なH^+やOH^-が多量に必要になり、粘度変化の応答性が低下することがある。

前記Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）が、２０以下であると、増粘作用の発現に必要なH^+やOH^-が多量に必要になり、粘度変化の応答性が低下することがあり、また、ポリマー１分子あたりの疎水会合力が強くてポリマー凝集が起こり、増粘作用が低下することがある。前記Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）が、３００以上であると、ポリマーの水溶性が高いため、前記Ａブロックを疎水化しても疎水会合による増粘作用が起こりにくくなることがある。

前記平均重合度は、例えば、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定できる。

【００３６】

また、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおける個々の前記Ａブロックの重合度〔Ｐ（Ａ’）〕と前記平均重合度〔Ｐ（Ｂ）〕とは、下記式（ＸＩ）及び式（ＸＩＩ）を満たすことが、更に増粘作用がより優れる点から好ましい。

３＜Ｐ（Ａ’）＜１０　　・・・式（ＸＩ）

２０＜Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ’）＜３００　　・・・式（ＸＩＩ）

個々の前記Ａブロックの重合度〔Ｐ（Ａ’）〕は、例えば、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定できる。

【００３７】

前記平均重合度〔Ｐ（Ａ）〕と前記平均重合度〔Ｐ（Ｂ）〕とは、下記式（Ｉ’）及び下記式（ＩＩ’）を満たすことが、より好ましい。

４＜Ｐ（Ａ）＜６　　・・・式（Ｉ’）

１００＜Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）＜２００　　・・・式（ＩＩ’）

前記式（Ｉ’）及び前記式（ＩＩ’）を満たすことにより、増粘作用が顕著に優れる。その結果、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを含有する系がゲル化する程度の増粘作用が得られる。

ここで、「ゲル化」とは、系が流動性を失った状態をいい、例えば、せん断速度が１／ｓのときのせん断粘度が１０，０００ｍＰａ・ｓ以上である状態をいう。

【００３８】

＜分子量分布＞

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、増粘作用がより優れる点で、２．００以下が好ましく、１．５０以下がより好ましい。なお、下限値は、１．００である。

前記分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定できる。

【００３９】

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記式（ＩＩＩ）で表される平均分子量などが挙げられる。

Ｐ（Ａ）×Ｍｎ（Ａ）×２＋Ｐ（Ｂ）×Ｍｎ（Ｂ）　　・・・式（ＩＩＩ）

ただし、前記式（ＩＩＩ）中、Ｐ（Ａ）及びＰ（Ｂ）は、前記式（Ｉ）及び式（ＩＩ）を満たす。

ここで、Ｍｎ（Ａ）は、前記一般式（１）又は前記一般式（２）で表されるモノマーの分子量であり、Ｍｎ（Ｂ）は前記親水性モノマーの分子量である。

前記平均分子量が、前記式（ＩＩＩ）の範囲より小さいと、系内において前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーが低濃度の場合に、増粘作用が小さくなることがある。前記平均分子量が、前記式（ＩＩＩ）の範囲より大きいと、増粘作用を発現する前の系内の粘度が高くなることがある。

【００４０】

また、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいて、一方のＡブロックの重合度と他方のＡブロックの重合度とが異なる場合の、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記式（ＩＩＩ’）で表される平均分子量などが挙げられる。

Ｐ（Ａ１’）×Ｍｎ（Ａ）＋Ｐ（Ａ２’）×Ｍｎ（Ａ）＋Ｐ（Ｂ）×Ｍｎ（Ｂ）

・・・式（ＩＩＩ’）

ここで、前記Ｐ（Ａ１’）は、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおける一方のＡブロックの重合度を表し、前記Ｐ（Ａ２’）は、他方のＡブロックの重合度を表す。

ただし、前記式（ＩＩＩ’）中、前記Ｐ（Ａ１’）及び前記Ｐ（Ａ２’）は、それぞれ、以下の式を満たす。

３＜Ｐ（Ａ１’）＜１０　　・・・式（Ｉ’’）

３＜Ｐ（Ａ２’）＜１０　　・・・式（Ｉ’’’）

また、前記式（ＩＩＩ’）中、Ｐ（Ｂ）は、式（ＩＩ）を満たす。

ここで、Ｍｎ（Ａ）は、前記一般式（１）又は前記一般式（２）で表されるモノマーの分子量であり、Ｍｎ（Ｂ）は前記親水性モノマーの分子量である。

前記平均分子量が、前記式（ＩＩＩ’）の範囲より小さいと、系内において前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーが低濃度の場合に、増粘作用が小さくなることがある。前記平均分子量が、前記式（ＩＩＩ’）の範囲より大きいと、増粘作用を発現する前の系内の粘度が高くなることがある。

【００４１】

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの数平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、１０，０００～３００，０００が好ましく、５０，０００～１００，０００がより好ましい。

ここで、前記数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定できる。

【００４２】

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、重合の際の開始剤残基、又は連鎖移動剤残基を有してもよい。前記開始剤残基、及び前記連鎖移動剤残基は、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの末端に有していてもよく、前記Ａブロックと前記Ｂブロックとの連結部に有していてもよく、前記Ｂブロック中に有していてもよい。

【００４３】

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、チオカーボネート（例えば、トリチオカーボネートなど）を連鎖移動剤として用いたＲＡＦＴ（Ｒｅｖｅｒｓｉｂｌｅ　Ａｄｄｉｔｉｏｎ　Ｆｒａｇｍｅｎｔａｔｉｏｎ　ｃｈａｉｎ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ、可逆的付加開裂連鎖移動）法により製造されることが、分子量分布が狭い点で好ましい。前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーが前記ＲＡＦＴ法により製造されたことは、例えば、ポリマー中の連鎖移動剤の残基の存在により確認できる。前記連鎖移動剤の残基の存在は、例えば、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより確認できる。

【００４４】

前記ＲＡＦＴ法においては、重合開始剤と、連鎖移動剤とを用いる。前記連鎖移動剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、脱離基を１つ有す

る連鎖移動剤、脱離基を２つ有する連鎖移動剤が好ましい。

【００４５】

＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの製造方法＞

前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、リビングラジカル重合などが挙げられる。

前記リビングラジカル重合としては、例えば、ＡＴＲＰ（Ａｔｏｍ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ　Ｒａｄｉｃａｌ　Ｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ、原子移動ラジカル重合）法、ＴＥＭＰＯ（２，２，６，６－テトラメチル－１－ピペリジニルオキシラジカル）法、前記ＲＡＦＴ法などが挙げられる。これらの中も、前記一般式（１）で表されるモノマー、及び前記一般式（２）で表されるモノマーの重合に適している点、並びに狭い分子量分布が得られ易く、重合の制御が容易である点で、ＲＡＦＴ法が好ましい。

【００４６】

－ＲＡＦＴ法によるＡＢＡ型トリブロックコポリマーの製造（その１）－

前記ＲＡＦＴ法による前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの製造方法（その１）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、Ａブロック２倍体合成工程と、Ｂブロック合成工程とを含む製造方法が挙げられる。

【００４７】

－－Ａブロック２倍体合成工程－－

前記Ａブロック２倍体合成工程としては、連鎖移動剤の存在下で、前記一般式（１）で表されるモノマー又は前記一般式（２）で表されるモノマーを、重合開始剤を用いて重合する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記Ａブロック２倍体合成工程により、２つの前記Ａブロックが連鎖移動剤を介して結合したＡブロック２倍体が得られる。

【００４８】

前記連鎖移動剤としては、前記ＲＡＦＴ法に用いることができ、かつ脱離基を２つ有する連鎖移動剤であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、チオカルボニルチオ化合物などが挙げられる。前記チオカルボニルチオ化合物としては、例えば、ジチオエステル、ジチオカルバメート、トリチオカーボネート、キサンタートなどが挙げられる。これらの中でも、副反応が少なく前記一般式（１）で表されるモノマー、前記一般式（２）で表されるモノマーなどのアクリル系モノマー、アクリルアミド系モノマーの重合に適している点でトリチオカーボネートが好ましく、Ｓ，Ｓ－ビス（α，α’ジメチル－α’’－酢酸）トリチオカーボネートがより好ましい。

【００４９】

前記重合開始剤としては、ラジカル重合を開始可能な開始剤であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤、過硫酸系重合開始剤などが挙げられる。前記アゾ系重合開始剤としては、例えば、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）などが挙げられる。前記過酸化物系重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイルなどが挙げられる。前記過硫酸系重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどが挙げられる。

【００５０】

前記Ａブロック２倍体合成工程は、溶媒中で行うことができる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水、アルコール系溶媒、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、塩化物系溶媒、芳香族系溶媒、非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。前記アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノールなどが挙げられる。前記炭化水素系溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、流動パラフィンなどが挙げられる。前記ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。前記エステル系溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどが挙げられる。前記塩化物系溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム

、四塩化炭素などが挙げられる。前記芳香族系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどが挙げられる。前記非プロトン性極性溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

前記溶媒としては、前記重合開始剤のラジカル発生温度よりも沸点が高い溶媒が好ましい。

【００５１】

前記Ａブロック２倍体合成工程における重合温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、５０℃～１００℃などが挙げられる。

前記Ａブロック２倍体合成工程における重合時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、３０分間～２４時間などが挙げられる。

【００５２】

前記Ａブロック２倍体合成工程は、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。前記不活性雰囲気としては、例えば、アルゴンなどが挙げられる。

【００５３】

－－Ｂブロック合成工程－－

前記Ｂブロック合成工程としては、前記Ａブロック２倍体合成工程により得られた前記Ａブロック２倍体及び重合開始剤存在下で親水性モノマーを重合する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記Ｂブロック合成工程においては、前記Ａブロック２倍体における前記Ａブロックと前記連鎖移動剤との結合が切れ、開裂的連鎖移動により前記Ａブロックの末端に前記親水性モノマーがラジカル的に付加して成長反応することで前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーが得られる。

【００５４】

前記親水性モノマーは、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいて説明した前記親水性モノマーである。

【００５５】

前記重合開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記Ａブロック２倍体合成工程において例示した前記重合開始剤などが挙げられる。

なお、前記Ａブロック２倍体合成工程に用いる前記重合開始剤と、前記Ｂブロック合成工程に用いる前記重合開始剤とは、同じ重合開始剤であってもよく、異なる重合開始剤であってもよい。

【００５６】

前記Ｂブロック合成工程は、溶媒中で行うことができる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記Ａブロック２倍体合成工程において例示した前記溶媒などが挙げられる。

なお、前記Ａブロック２倍体合成工程に用いる前記溶媒と、前記Ｂブロック合成工程に用いる前記溶媒とは、同じ溶媒であってもよく、異なる溶媒であってもよい。

【００５７】

前記Ｂブロック合成工程における重合温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、５０℃～１００℃などが挙げられる。

前記Ｂブロック合成工程における重合時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、３０分間～２４時間などが挙げられる。

【００５８】

前記Ｂブロック合成工程は、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。前記不活性雰囲気としては、例えば、アルゴンなどが挙げられる。

【００５９】

なお、前記ＲＡＦＴ法（その１）により得られる前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいては、前記Ｂブロック中に連鎖移動剤の残基が存在する。

【００６０】

－ＲＡＦＴ法によるＡＢＡ型トリブロックコポリマーの製造（その２）－

前記ＲＡＦＴ法による前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの製造方法（その２）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、第１のＡブロック合成工程と、Ｂブロック合成工程と、第２のＡブロック合成工程とを含む製造方法が挙げられる。

【００６１】

－－第１のＡブロック合成工程－－

前記第１のＡブロック合成工程としては、連鎖移動剤の存在下で、前記一般式（１）で表されるモノマー又は前記一般式（２）で表されるモノマーを、重合開始剤を用いて重合する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記第１のＡブロック合成工程により、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの一方のＡブロックである第１のＡブロックが得られる。前記第１のＡブロックの末端には、前記連鎖移動剤の残基が結合している。

【００６２】

前記連鎖移動剤としては、前記ＲＡＦＴ法に用いることができ、かつ脱離基を１つ有する連鎖移動剤であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、チオカルボニルチオ化合物などが挙げられる。前記チオカルボニルチオ化合物としては、例えば、ジチオエステル、ジチオカルバメート、トリチオカーボネート、キサンタートなどが挙げられる。これらの中でも、副反応が少なく前記一般式（１）で表されるモノマー、前記一般式（２）で表されるモノマーなどのアクリル系モノマー、アクリルアミド系モノマーの重合に適している点でトリチオカーボネートが好ましく、２－メチル－２－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］プロパン酸がより好ましい。

【００６３】

前記重合開始剤としては、ラジカル重合を開始可能な開始剤であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アゾ系重合開始剤、過酸化物系重合開始剤、過硫酸系重合開始剤などが挙げられる。前記アゾ系重合開始剤としては、例えば、２，２’－アゾビス（イソ酪酸）ジメチル、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）などが挙げられる。前記過酸化物系重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイルなどが挙げられる。前記過硫酸系重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどが挙げられる。

【００６４】

前記第１のＡブロック合成工程は、溶媒中で行うことができる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水、アルコール系溶媒、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、塩化物系溶媒、芳香族系溶媒、非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。前記アルコール系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、１－プロパノール、イソプロパノールなどが挙げられる。前記炭化水素系溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、流動パラフィンなどが挙げられる。前記ケトン系溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。前記エステル系溶媒としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどが挙げられる。前記塩化物系溶媒としては、例えば、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素などが挙げられる。前記芳香族系溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンなどが挙げられる。前記非プロトン性極性溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

前記溶媒としては、前記重合開始剤のラジカル発生温度よりも沸点が高い溶媒が好ましい。

【００６５】

前記第１のＡブロック合成工程における重合温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、５０℃～１００℃などが挙げられる。

前記第１のＡブロック合成工程における重合時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、３０分間～２４時間などが挙げられる。

【００６６】
前記第１のＡブロック合成工程は、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。前記不活性雰囲気としては、例えば、アルゴンなどが挙げられる。
【００６７】
－－Ｂブロック合成工程－－
前記Ｂブロック合成工程としては、前記第１のＡブロック合成工程により得られた前記第１のＡブロック及び重合開始剤存在下で親水性モノマーを重合する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
前記Ｂブロック合成工程においては、前記第１のＡブロックと前記連鎖移動剤との結合が切れ、開裂的連鎖移動により前記第１のＡブロックの末端に前記親水性モノマーがラジカル的に付加して成長反応することで、Ｂブロックが形成され、ＡＢ型ジブロックコポリマーが得られる。
前記ＡＢ型ジブロックコポリマーにおいては、前記Ｂブロックの前記Ａブロック側とは反対側の末端に前記連鎖移動剤の残基が結合している。
【００６８】
前記親水性モノマーは、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいて説明した前記親水性モノマーである。
【００６９】
前記重合開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記第１のＡブロック合成工程において例示した前記重合開始剤などが挙げられる。
なお、前記第１のＡブロック合成工程に用いる前記重合開始剤と、前記Ｂブロック合成工程に用いる前記重合開始剤とは、同じ重合開始剤であってもよく、異なる重合開始剤であってもよい。
【００７０】
前記Ｂブロック合成工程は、溶媒中で行うことができる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記第１のＡブロック合成工程において例示した前記溶媒などが挙げられる。
なお、前記第１のＡブロック合成工程に用いる前記溶媒と、前記Ｂブロック合成工程に用いる前記溶媒とは、同じ溶媒であってもよく、異なる溶媒であってもよい。
【００７１】
前記Ｂブロック合成工程における重合温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、５０℃～１００℃などが挙げられる。
前記Ｂブロック合成工程における重合時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、３０分間～２４時間などが挙げられる。
【００７２】
前記Ｂブロック合成工程は、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。前記不活性雰囲気としては、例えば、アルゴンなどが挙げられる。
【００７３】
－－第２のＡブロック合成工程－－
前記第２のＡブロック合成工程としては、前記Ｂブロック合成工程により得られた前記ＡＢ型ジブロックコポリマー及び重合開始剤存在下で、前記一般式（１）で表されるモノマー又は前記一般式（２）で表されるモノマーを重合する工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。
前記第２のＡブロック合成工程においては、前記ＡＢ型ジブロックコポリマーにおける前記Ｂブロックと前記連鎖移動剤との結合が切れ、開裂的連鎖移動により前記Ｂブロックの末端に前記一般式（１）で表されるモノマー又は前記一般式（２）で表されるモノマーがラジカル的に付加して成長反応することで、第２のＡブロックが形成され、ＡＢＡ型トリブロックコポリマーが得られる。
前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいては、前記第２のＡブロックの前記Ｂブロ

ック側とは反対側の末端に前記連鎖移動剤の残基が結合している。
【００７４】
前記重合開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記第１のＡブロック合成工程において例示した前記重合開始剤などが挙げられる。
なお、前記第２のＡブロック合成工程に用いる前記重合開始剤と、前記第１のＡブロック合成工程、及び前記Ｂブロック合成工程に用いる前記重合開始剤とは、同じ重合開始剤であってもよく、異なる重合開始剤であってもよい。
【００７５】
前記第２のＡブロック合成工程は、溶媒中で行うことができる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記第１のＡブロック合成工程において例示した前記溶媒などが挙げられる。
なお、前記第２のＡブロック合成工程に用いる前記溶媒と、前記第１のＡブロック合成工程、及び前記Ｂブロック合成工程に用いる前記溶媒とは、同じ溶媒であってもよく、異なる溶媒であってもよい。
【００７６】
前記第２のＡブロック合成工程における重合温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、５０℃～１００℃などが挙げられる。
前記第２のＡブロック合成工程における重合時間としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、３０分間～２４時間などが挙げられる。
【００７７】
前記第２のＡブロック合成工程は、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。前記不活性雰囲気としては、例えば、アルゴンなどが挙げられる。
【００７８】
なお、前記ＲＡＦＴ法（その２）により得られる前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーにおいては、前記Ａブロックの末端に連鎖移動剤の残基が存在する。
【００７９】
前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、系内に電解質が存在する状態においても使用でき、粘度変化の応答時間が早く、低濃度でも可逆性のある増粘作用を発現できることから、ドラッグデリバリーシステム等の薬物担持体、ティッシュエンジニアリング（Ｔｉｓｓｕｅ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ）等の再生医療材料、人工筋肉等のアクチュエーター、ポンプ、化粧料、表示素子、記録素子、太陽電池等のエネルギー素子、インクの添加剤、専用紙のコート剤、各種機能膜などに好適に用いることができる。
【００８０】
（増粘剤）
本発明の増粘剤は、本発明の前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーからなる。
前記増粘剤は、前記増粘剤を含有する系内のｐＨの変化により、前記増粘剤の増粘作用により前記系を増粘させる。前記増粘による粘度変化には可逆性がある。
【００８１】
前記増粘剤は、系内に電解質が存在する状態においても増粘作用が発現することから、電解質含有水性組成物用の増粘剤として特に適している。
前記電解質含有水性組成物は、水と、電解質とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。
前記電解質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、無機アルカリ金属塩、有機アルカリ金属塩、アンモニウム塩などが挙げられる。
前記無機アルカリ金属塩としては、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化ルビジウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸ナトリウム、亜硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、リン酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどが挙げられる。

前記有機アルカリ金属塩としては、例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、クエン酸水素ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸水素カリウムなどが挙げられる。

前記アンモニウム塩としては、例えば、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、硝酸テトラメチルアンモニウム、塩化コリンなどが挙げられる。

また、前記電解質としては、一価のアルカリ金属塩、二価以上の金属塩が挙げられる。これらの中でも、一価のアルカリ金属塩が、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの溶解性、及び分散性を損ねない点で好ましい。

前記電解質含有水性組成物における前記電解質の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【００８２】

前記増粘剤は、系内に電解質が存在する状態においても使用でき、粘度変化の応答時間が早く、低濃度でも可逆性のある増粘作用を発現できることから、ドラッグデリバリーシステム等の薬物担持体、ティッシュエンジニアリング（Ｔｉｓｓｕｅ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ）等の再生医療材料、人工筋肉等のアクチュエーター、ポンプ、化粧料、表示素子、記録素子、太陽電池等のエネルギー素子、インクの添加剤、専用紙のコート剤、各種機能膜など好適に用いることができる。

【００８３】

（水性組成物）

本発明の水性組成物は、本発明の前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマー又は本発明の前記増粘剤と、水とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、電解質などのその他の成分を含有する。

【００８４】

前記水性組成物は、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマー又は前記増粘剤の増粘作用により、前記水性組成物のｐＨが変化することで増粘する。前記増粘による粘度変化には可逆性がある。

【００８５】

前記水性組成物における前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、２質量％以上が好ましく、３質量％以上がより好ましく、５質量％以上が特に好ましい。上限値としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、３０質量％以下が好ましい。前記含有量が、３０質量％を超えると、増粘作用を示す前から系の粘度が高くなることがある。

【００８６】

＜電解質＞

通常のｐＨ応答性ポリマーは、電解質の存在により増粘作用がほとんどなくなるが、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマー又は前記増粘剤は、電解質の存在下でも増粘作用が得られる。

前記電解質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記増粘剤の説明において例示した前記電解質と同様のものなどが挙げられる。好ましい態様も同様である。

前記水性組成物における前記電解質の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【００８７】

＜その他の成分＞

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、薬剤、ＤＮＡ、タンパク質、細胞、保湿剤、界面活性剤、酸化防止剤、キレート剤、ｐＨ調整剤、防腐剤、殺虫剤、農薬、香料、紫外線吸収剤、染料、前記ＡＢＡ型トリブロックコポリマー以外のその他の水溶性ポリマー、Ｏ／Ｗエマルション、Ｗ／Ｏ／Ｗエマルション、樹脂エマルション、有機顔料、無機顔料、セルロース、カーボンナノチュー

ブ、カーボンナノファイバー、セルロースファイバーなどが挙げられる。

【００８８】

前記水性組成物は、流動性のあるゾル状態からｐＨ変化により流動性のないゲル状態になる水性組成物であってもよいし、流動性のないゲル状態からｐＨ変化により流動性のあるゾル状態になる水性組成物であってもよい。

【００８９】

前記水性組成物は、系内に電解質が存在する状態においても使用でき、粘度変化の応答時間が早く、低濃度でも可逆性のある増粘作用を発現できることから、化粧料、インクなどに好適に用いることができる。

【実施例】

【００９０】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

本実施例において、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定には、ＪＥＯＬ　ＪＮＭ－ＥＣＸ５００　ＦＴ　ＮＭＲ　ＳＹＳＴＥＭ（日本電子株式会社製）を用いた。導電率の測定には、電気伝導率計ＥＳ－５１（株式会社堀場製作所製）を用いた。

【００９１】

ＧＰＣ測定は、以下の条件で行った。

〔ＡａＵ（Ｘ）（Ａブロックのみの状態）の分子量測定条件〕

ポンプ：ＰＵ－２０８５ｐｌｕｓ（ＪＡＳＣＯ社製）

カラムオーブン：Ｕ－６２０　ＴＹＰＥ３０（スガイケミ社製）

屈折率検出器：ＲＩＳＥ－６１（ショーデックス社製）

カラム：

Ｓｈｏｄｅｘ　Ａｓａｈｉｐａｋ　ＧＦ－１Ｇ　７Ｂ（ガードカラム１本、ショーデックス社製）

Ｓｈｏｄｅｘ　Ａｓａｈｉｐａｋ　ＧＦ－７Ｍ　ＨＱ（分析カラム１本、ショーデックス社製）

展開溶媒：

０．１Ｍ　ＬｉＣｌＯ$_{4}$メタノール溶液

【００９２】

〔実施例１～９のＡＢＡ型トリブロックコポリマーの分子量測定条件〕

デガッサ：ＥＲＣ　３２１５アルファ（ショーデックス社製）

ポンプ：ＤＰ－８０２０（東ソー株式会社製）

カラムオーブン：ＣＴＯ－１０ＡＳＶＰ（株式会社島津製作所製）

屈折率検出器：ＲＩ－８０２０（東ソー株式会社製）

カラム：

Ｓｈｏｄｅｘ　ＯＨｐａｋ　ＳＢ－Ｇ（ガードカラム１本、ショーデックス社製）

Ｓｈｏｄｅｘ　ＯＨｐａｋ　ＳＢ－８０４ＨＱ（分析カラム２本、ショーデックス社製）

展開溶媒：

アセトニトリル：水（ｐＨ８、５０ｍＭリン酸）＝１０：９０（体積比）

【００９３】

〔実施例１０～１３のＡＢＡ型トリブロックコポリマーの分子量測定条件〕

装置：ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー株式会社製）

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＨＦＩＰ－ＬＧ＋ＨＦＩＰ－８０６Ｍ×２本

検出器：示差屈折計（ＲＩ）

展開溶媒：ＨＦＬＰ＋１０ｍＭ　ＣＦ$_{3}$ＣＯＯＮａ

【００９４】

（合成例１）

＜１１－アクリルアミドウンデカン酸（ＡａＵ）の合成＞

４０．３ｇの１１－アミノウンデカン酸と３６ｇの水酸化ナトリウムとを１．５Ｌの脱イオン水に溶解し、そこへ５６．６ｇのアクリロイルクロリドと０．１ｇの重合禁止剤（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール）との混合物を約１５分間かけて滴下した。その後、室温で３時間攪拌し、続いて６Ｎ塩酸を用いてｐＨを約３に調整し、沈殿物を得た。得られた沈殿物を吸引ろ過で回収し、回収物をアセトンに溶解し、更にヘキサンで再沈殿させ沈殿物を得た。得られた沈殿物を再度、吸引ろ過で回収し、減圧乾燥して１１－アクリルアミドウンデカン酸（ＡａＵ）を得た。得られた１１－アクリルアミドウンデカン酸の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図１に示す。

【００９５】

（合成例２）

＜連鎖移動剤（Ｓ，Ｓ－ビス（α，α’ジメチル－α’’－酢酸）トリチオカーボネート）の合成＞

２７．４ｇのカーボンジスルフィド、１０７．５ｇのクロロホルム、５２．３ｇのアセトン、２．２９ｇの臭化テトラブチルアンモニウム及び１２０ｍＬのミネラルスピリットの混合物をアルゴンで１０分間脱気した。続いて、アルゴン雰囲気下、氷浴中で脱気後の混合物に５０質量％水酸化ナトリウム水溶液を約９０分間かけて滴下した後、約９時間攪拌した。続いて、９００ｍＬの脱イオン水を加えて、更に１２Ｍ塩酸１２０ｍＬを加えた。続いて、アルゴン雰囲気下、氷浴中で約３０分間攪拌し、黄土色の沈殿物を得た。得られた沈殿物を吸引ろ過で回収した。回収した回収物を５０℃で減圧乾燥して得られた粗精製物を、アセトンに溶解し、更にヘキサンで再沈殿させて精製を行い、連鎖移動剤であるＳ，Ｓ－ビス（α，α’ジメチル－α’’－酢酸）トリチオカーボネートを得た。

得られたＳ，Ｓ－ビス（α，α’ジメチル－α’’－酢酸）トリチオカーボネートの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを図２に示す。

【００９６】

（実施例１）

＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＤＭＡ（９００）－ＡａＵ（５）」の合成＞

ＲＡＦＴ重合により、ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを合成した。以下にその方法を示す。

【００９７】

－ＡａＵの１０量体の合成－

合成例１で得られたＡａＵ１．９２ｇ、合成例２で得られた連鎖移動剤０．２１ｇ、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．０８４ｇを、７．５ｍＬのメタノールに溶解し、アルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を７０℃に加熱して４．５時間重合させた。重合後、ヘキサンを添加して分離したメタノール溶液を回収し、これを減圧乾燥させ重合物を得た。

得られた重合物について、重ジメチルスルホキシド（ｄ６－ＤＭＳＯ）を溶媒として^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行い、連鎖移動剤のメチルピークとＡａＵ由来のメチレンピークとの比較によって平均重合度を計算した。これにより、重合物が、平均重合度が１０のＡａＵの１０量体「ＡａＵ（１０）」であることを確認した。

図３に、得られた１１－アクリルアミドウンデカン酸の１０量体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（ｄ６－ＤＭＳＯ中）を示す。

図４に、得られた１１－アクリルアミドウンデカン酸の１０量体のＧＰＣチャートを示す。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．１５であった。

【００９８】

－ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの合成－

得られたＡａＵ（１０）０．５６７ｇ、ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡ）１９．８３ｇ、及び重合開始剤である２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１３１ｇを、１００ｍＬのメタノールに溶解し、アルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を６０℃に加熱して４．５時間重合させた。重合後、透析膜（透析膜３６／３２、製

品番号ＵＣ　３６－３２－１００、エーディア株式会社製）に前記メタノール溶液を入れて１６時間水で透析を行い、ｐＨ９に調整して更に６時間水で透析を行った。得られた溶液を濃縮し、更に凍結乾燥によりＡＢＡ型トリブロックコポリマーを得た。

得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーについて、重水を溶媒とした^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行い、ＤＭＡ由来のメチルピークとＡａＵ由来のメチレンピークとの比較によって平均重合度を計算した。その結果、得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、Ａブロックの平均重合度が５、Ｂブロックの平均重合度が９００のＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＤＭＡ（９００）－ＡａＵ（５）」であった。

また、リン酸バッファー中でゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行ったところ、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．１７であった。

図５に、実施例１で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（D_2O中）を示す。

図６に、実施例１で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートを示す。

【００９９】

（実施例２）

＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＤＭＡ（４００）－ＡａＵ（５）」の合成＞

実施例１で得られたＡａＵ（１０）０．１２１ｇ、ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡ）２．０１ｇ、及び重合開始剤である２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．００５９ｇを、１０．９ｍＬのメタノールに溶解し、アルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を６０℃に加熱して４．５時間重合させた。重合後の精製を実施例１と同様に行い、ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを得た。

実施例１と同様にして、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により平均重合度を計算した。その結果、得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、Ａブロックの平均重合度が５、Ｂブロックの平均重合度が４００のＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＤＭＡ（４００）－ＡａＵ（５）」であった。

また、リン酸バッファー中でゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行ったところ、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．１１であった。

図７に、実施例２で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（D_2O中）を示す。

図８に、実施例２で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートを示す。

【０１００】

（実施例３）

＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＤＭＡ（２００）－ＡａＵ（５）」の合成＞

実施例１で得られたＡａＵ（１０）０．２４０ｇ、ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡ）２．００ｇ、及び重合開始剤である２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１２ｇを、１０．９ｍＬのメタノールに溶解し、アルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を６０℃に加熱して４．５時間重合させた。重合後の精製を実施例１と同様に行い、ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを得た。

実施例１と同様にして、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により平均重合度を計算した。その結果、得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、Ａブロックの平均重合度が５、Ｂブロックの平均重合度が２００のＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＤＭＡ（２００）－ＡａＵ（５）」であった。

また、リン酸バッファー中でゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行ったところ、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．１４であった。

図９に、実施例３で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（D_2O中）を示す。

図１０に、実施例３で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートを示す。

【０１０１】

（実施例４）

＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＤＭＡ（２３００）－ＡａＵ（５）」の合成＞

実施例１で得られたＡａＵ（１０）０．０３９１ｇ、ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡ）２．６１ｇ、及び重合開始剤である２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．００２１ｇを、１３．５ｍＬのメタノールに溶解し、アルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を６０℃に加熱して４．５時間重合させた。重合後の精製を実施例１と同様に行い、ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを得た。

実施例１と同様にして、^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により平均重合度を計算した。その結果、得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、Ａブロックの平均重合度が５、Ｂブロックの平均重合度が２，３００のＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＤＭＡ（２３００）－ＡａＵ（５）」であった。

また、リン酸バッファー中でゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行ったところ、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．２２であった。

図１１に、実施例４で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（$Ｄ_{2}Ｏ$中）を示す。

図１２に、実施例４で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートを示す。

【０１０２】

（実施例５）

＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（３）－ＤＭＡ（９００）－ＡａＵ（３）」の合成＞

－ＡａＵの６量体の合成－

合成例１で得られたＡａＵ１．１５ｇ、合成例２で得られた連鎖移動剤０．２１ｇ、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．０８４ｇを、４．５ｍＬのメタノールに溶解し、アルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を７０℃に加熱して４．５時間重合させた。重合後、ヘキサンを添加して分離したメタノール溶液を回収し、これを減圧乾燥させ重合物を得た。

得られた重合物について、重ジメチルスルホキシドを溶媒として^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行い、連鎖移動剤のメチルピークとＡａＵ由来のメチレンピークの比較によって重合度を計算した。これにより、重合物が、平均重合度が６のＡａＵの６量体「ＡａＵ（６）」であることを確認した。

【０１０３】

－ＡＢＡ型トリブロックコポリマーの合成－

得られたＡａＵ（６）０．０４０９ｇ、ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡ）２．１３ｇ、及び重合開始剤である２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０１９６ｇを、１０ｍＬのメタノールに溶解し、アルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を６０℃に加熱して４．５時間重合させた。重合後の精製を実施例１と同様に行い、ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により実施例１と同様にして平均重合度を計算した。その結果、得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、Ａブロックの平均重合度が３、Ｂブロックの平均重合度が９００のＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（３）－ＤＭＡ（９００）－ＡａＵ（３）」であった。

また、リン酸バッファー中でゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行ったところ、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．１０であった。

図１３に、実施例５で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトル（$Ｄ_{2}Ｏ$中）を示す。

図１４に、実施例５で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートを示す。

【０１０４】

（実施例６）

＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＰＳＳＮａ（２００）－ＡａＵ（５）」の合成＞

実施例１で得られたＡａＵ（１０）０．０７１７ｇ、ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウム（ＰＳＳＮａ）１．０４ｇ、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．００１５ｇを、７．５ｍＬの水に溶解し、アルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を７０℃に加熱して３時間重合させた。重合後の精製を実施例１と同様に行い、ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により実施例１と同様にして平均重合度を計算した。その結果、得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、Ａブロックの平均重合度が５、Ｂブロックの平均重合度が２００のＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＰＳＳＮａ（２００）－ＡａＵ（５）」であった。

また、リン酸バッファー中でゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行ったところ、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、４．５１であった。

図１５に、実施例６で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートを示す。

【０１０５】

（実施例７）

＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＡＭＰＳ（２００）－ＡａＵ（５）」の合成＞

実施例１で得られたＡａＵ（１０）０．０７１７ｇ、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（ＡＭＰＳ）１．０４ｇ、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．００１５ｇを、７．５ｍＬの水に溶解し、アルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を７０℃に加熱して３時間重合させた。重合後の精製を実施例１と同様に行い、ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを得た。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定により実施例１と同様にして平均重合度を計算した。その結果、得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーは、Ａブロックの平均重合度が５、Ｂブロックの平均重合度が２００のＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（５）－ＡＭＰＳ（２００）－ＡａＵ（５）」であった。

また、リン酸バッファー中でゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行ったところ、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、２．０３であった。

図１６に、実施例７で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーのＧＰＣチャートを示す。

【０１０６】

（実施例８）

＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＨ（２５）－ＤＭＡ（２００）－ＡａＨ（２５）」の合成＞

－ＡａＨの５０量体の合成－

６－アクリルアミドヘキサン酸（東京化成工業株式会社製、ＡａＨ）２．０１１ｇ（１０．８６ｍｍｏｌ）、及び$NaHCO_3$０．８２６ｇ（９．６７３ｍｍｏｌ）を４．３ｍＬの水に溶解し、水溶液を得た。

合成例２で合成した連鎖移動剤Ｓ，Ｓ－ビス（α，α’ジメチル－α’’－酢酸）トリチオカーボネート６１．４ｍｇ（０．２１７ｍｍｏｌ）、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）３０．９ｍｇ（０．１１０ｍｍｏｌ）を１．１ｍＬのメタノールに溶解し、メタノール溶液を得た。

前記水溶液と、前記メタノール溶液を混合し、メタノール水溶液を得た。アルゴンで３０分間脱気後の前記メタノール水溶液を７０℃に加熱して３０分間重合させた。重合後、

水で６時間透析を行い、凍結乾燥によって重合物を得た。得られた重合物について、重水を溶媒として^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行い、連鎖移動剤のメチルピークとＡａＨ由来のメチレンピークとの比較によって平均重合度を計算した。これにより、重合物が、平均重合度が５０のＡａＨの５０量体「ＡａＨ（５０）」であることを確認した。

図１７に、得られた６－アクリルアミドヘキサン酸の５０量体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

図１８に、得られた６－アクリルアミドヘキサン酸の５０量体のＧＰＣチャートを示す。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０９であった。

【０１０７】

－ＡａＨ（２５）－ＤＭＡ（２００）－ＡａＨ（２５）の合成－

前述で得られたＡａＨ（５０）０．５０３ｇ（０．０５０８ｍｍｏｌ）、ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡ）１．００１ｇ（１０．０９７ｍｍｏｌ）、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）２．９３ｍｇ（０．０１０５ｍｍｏｌ）を１０ｍＬの水に溶解して、アルゴンで３０分間脱気後、７０℃に加熱して６０分間重合させた。重合後、水で４８時間透析を行い、凍結乾燥によって重合物を得た。得られた重合物について、重水を溶媒として^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行ったところ、ＤＭＡの平均重合度が２００のＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＨ（２５）－ＤＭＡ（２００）－ＡａＨ（２５）」であることを確認した。

図１９に、得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＨ（２５）－ＤＭＡ（２００）－ＡａＨ（２５）」の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

図２０に、得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＨ（２５）－ＤＭＡ（２００）－ＡａＨ（２５）」のＧＰＣチャートを示す。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．１２であった。

【０１０８】

（実施例９）

＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＨ（２５）－ＰＳＳＮａ（２００）－ＡａＨ（２５）」の合成＞

ＡａＨ（５０）０．２５０ｇ（０．０２５３ｍｍｏｌ）、ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウム（ＰＳＳＮａ）１．０４０ｇ（５．０４５ｍｍｏｌ）、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）１．４５ｍｇ（０．００５１７ｍｍｏｌ）を７．５ｍＬの水に溶解して、アルゴンで３０分間脱気後、７０℃に加熱して１８０分間重合させた。重合後、水で４８時間透析を行い、凍結乾燥によって重合物を得た。得られた重合物について、重水を溶媒として^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行ったところ、ＰＳＳＮａの平均重合度が２００のＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＨ（２５）－ＰＳＳＮａ（２００）－ＡａＨ（２５）」であった。

図２１に、得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＨ（２５）－ＰＳＳＮａ（２００）－ＡａＨ（２５）」の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

図２２に、得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＨ（２５）－ＰＳＳＮａ（２００）－ＡａＨ（２５）」のＧＰＣチャートを示す。分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は６．４７であった。

【０１０９】

＜評価＞

＜＜溶液のｐＨとせん断粘度との関係＞＞

実施例１～９で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーが５質量％になるように純水に溶解させて水溶液を調製し、その水溶液のｐＨと、せん断速度が１ｓ$^{-1}$のときのせん断粘度を測定した。

また、実施例１～９で得られたＡＢＡ型トリブロックコポリマーの６質量％水溶液を規定度の異なる塩酸水溶液で１．２倍（質量比）に希釈させることでＨ$^{+}$添加濃度を調整した水溶液を調製し、その水溶液に対しても、ｐＨと、せん断速度が１ｓ$^{-1}$のときのせん断粘度を測定した。

ここでH$^+$添加濃度とは、（添加H$^+$モル数）／（６質量％ポリマー水溶液体積）と定義する。

せん断粘度は、H$^+$添加濃度が０ｍｍｏｌ／Ｌの場合には、ＡＢＡ型トリブロックコポリマーを純水に溶解させた後、３０分間後に測定した。H$^+$添加濃度を調整した水溶液については、塩酸添加後、３０分間後に測定した。

測定条件は以下の通りである。結果を表１に示す。

測定装置：Ａｎｔｏｎ　Ｐａａｒ社製、Ｐｈｙｓｉｃａ　ＭＣＲ－３０１

ジオメトリー：ＣＰ５０－１－ＳＮ２１３０１（直径５０ｍｍ，１°コーンプレート、ｄ＝０．０９６ｍｍ）

測定モード：Ｃｏｎｔｒｏｌ　Ｒａｔｅ

せん断速度：１ｓ$^{-1}$～１，０００ｓ$^{-1}$

データポイント：１３点（対数分割）

測定間隔：１０ｓ

測定温度：２５℃

【０１１０】

【表１】

	平均重合度 P(A)	平均重合度 P(B)	P(B)/P(A)		H+添加濃度				
					0mmol/L	5mmol/L	10mmol/L	15mmol/L	20mmol/L
実施例1	5	900	180	せん断粘度（mPa·s）	5.7	150	45,000	51,000	51,000
				pH	7.5	6.2	3.5	2.4	2.2
実施例2	5	400	80	せん断粘度（mPa·s）	3.3	5.1	57	3,500	5,000
				pH	7.4	6.3	5.7	3.1	2.4
実施例3	5	200	40	せん断粘度（mPa·s）	2.5	3.3	4.0	14	440
				pH	7.4	6.5	6.2	6.0	5.3
実施例4	5	2,300	460	せん断粘度（mPa·s）	8.5	28	31	31	31
				pH	7.5	3.6	2.5	2.1	1.9
実施例5	3	900	300	せん断粘度（mPa·s）	5.8	7.0	9.3	9.3	9.3
				pH	7.1	4.0	2.6	2.2	2.0
実施例6	5	200	40	せん断粘度（mPa·s）	6.0	6.2	7.5	9.8	13
				pH	7.2	6.3	6.0	5.5	4.4
実施例7	5	200	40	せん断粘度（mPa·s）	3.2	3.7	5.0	18	250
				pH	7.4	6.4	6.1	5.8	4.9

【０１１１】

実施例１～７において、H$^+$を添加すると即座に表１中に記載の粘度に達した。そのため、粘度変化の応答速度が速いことが確認できた。

また、H$^+$添加濃度を調整した水溶液について、中和によりｐＨを７．５程度に戻したところ、せん断粘度は、表１中の０ｍｍｏｌ／Ｌの場合とほぼ同じ粘度になり、粘度変化に可逆性があることが確認できた。

【０１１２】

２０＜Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）＜３００、及び３＜Ｐ（Ａ）＜１０を満たす実施例１、２及び３は、大きな粘度変化がみられ、特に実施例１は、約１０，０００倍の粘度変化を示した。

Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）が３００以上の実施例４では、実施例１～３よりは粘度変化が小さいものの、３倍～４倍程度の粘度変化が確認できた。また、Ｐ（Ａ）＝３の実施例５では、１．５倍～２倍程度の粘度変化が確認できた。

Ｍｗ／Ｍｎが２．００を超えるが２．００に近い実施例７では、８０倍の粘度変化が確

認できた。一方、Ｍｗ／Ｍｎが２．００を大きく超え、４．５１である実施例６では、２倍程度の粘度変化が確認できた。

【０１１３】

Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）が２０以下の実施例８のＡＢＡ型トリブロックコポリマーＡａＨ（２５）－ＤＭＡ（２００）－ＡａＨ（２５）は、H^+添加濃度が０ｍｍｏｌ／Ｌの場合、せん断粘度３．１ｍＰａ・ｓ（ｐＨ８．９）であり、H^+添加濃度が２０ｍｍｏｌ／Ｌでは、せん断粘度３．２ｍＰａ・ｓ（ｐＨ６．８）であり、ほとんど変化がなかった。しかし、H^+添加濃度が１００ｍｍｏｌ／Ｌでは、せん断粘度１８０ｍＰａ・ｓ（ｐＨ２．０）であり、粘度変化を確認できた。

実施例８においてH^+添加濃度が２０ｍｍｏｌ／Ｌで粘度変化が小さいのは、ｐＨ応答を示すＡブロックが大きすぎるため、単位ポリマー濃度（この場合、５質量％）で一定の酸添加濃度（この場合、２０ｍｍｏｌ／Ｌ）ではｐＨが下がりきらず、疎水会合がほとんど起きていないためと考えられる。また、一般式（１）のR^2の炭素数が５であり疎水会合力が小さいためと考えられる。

【０１１４】

実施例９のＡＢＡ型トリブロックコポリマーＡａＨ（２５）－ＰＳＳＮａ（２００）－ＡａＨ（２５）〔Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）＝８〕は、H^+添加濃度が０ｍｍｏｌ／Ｌの場合、せん断粘度２７ｍＰａ・ｓ（ｐＨ８．９）であり、H^+添加濃度が２０ｍｍｏｌ／Ｌでは、せん断粘度２５ｍＰａ・ｓ（ｐＨ６．８）であり、ほとんど変化がなかった。しかし、H^+添加濃度が１００ｍｍｏｌ／Ｌでは、せん断粘度６６ｍＰａ・ｓ（ｐＨ１．９）であり、粘度変化を確認できた。

【０１１５】

＜＜ポリマー濃度と粘度との関係＞＞

実施例１で合成したＡＢＡ型トリブロックコポリマーについて、水溶液における濃度を変えて、粘度とｐＨを測定した結果を表２に示す。

【０１１６】

【表２】

ポリマー濃度	H+添加濃度	0mmol/L	3mmol/L	6mmol/L	8mmol/L	20mmol/L
5質量%	せん断粘度（mPa·s）	5.7	9.2	510	27,000	51,000
	pH	7.5	6.6	6.0	4.4	2.2
3質量%	せん断粘度（mPa·s）	3.3	7.3	5,700	5,800	6,200
	pH	7.5	6.2	3.3	2.9	2.2
2質量%	せん断粘度（mPa·s）	2.2	34	540	600	550
	pH	7.7	5.5	2.9	2.6	2.1

【０１１７】

表１及び表２の結果から、実施例１のＡＢＡ型トリブロックコポリマーでは、ポリマー濃度が５質量％の場合は、H^+添加濃度が１０ｍｍｏｌ／Ｌ程度で非常に高粘度になり、粘度上昇が飽和状態になった。同様に、ポリマー濃度が３質量％及び２質量％は、それぞれ６ｍｍｏｌ／Ｌ及び４ｍｍｏｌ／Ｌ（データ省略）で粘度上昇が飽和状態になった。これは、水溶液中のポリマーのカルボン酸のモル濃度に対応している。前記一般式（１）で表されるモノマーを構成単位に有するＡブロックを有する本発明のＡＢＡ型トリブロックコポリマーでは、カルボキシルイオンからカルボン酸へのプロトン化によって増粘作用を示す。そのため、水溶液中でポリマーの全てのカルボキシルイオンがカルボン酸へプロトン化されると、粘度上昇が飽和状態になるものと考えられる。

粘度はｐＨ４～６で顕著な変化が見られた。これは、実施例１で合成したＡＢＡ型トリブロックコポリマーのカルボン酸のｐＫａが約５であり、カルボキシルイオンからカルボ

ン酸へのプロトン化、即ち親水性から疎水性への変化によるポリマー分子間の疎水会合によって、水溶液が増粘又はゲル化していることを示している。

【０１１８】

＜＜各種添加剤の影響＞＞

実施例１のＡＢＡ型トリブロックコポリマーを用い、ポリマーの濃度を２質量％に固定して、各種添加剤を加えた時の粘度変化を調べた。

【０１１９】

－電解質の影響－

ＡＢＡ型トリブロックコポリマー含有水溶液について、電解質としての塩化カリウムを、水溶液中の塩化カリウム濃度がそれぞれ０．６２質量％、１．２６質量％及び２質量％となるように添加したところ、それぞれの水溶液の導電率は１Ｓ／ｍ、２Ｓ／ｍ及び３Ｓ／ｍになった。その水溶液が６ｍｍｏｌ／ＬのＨ$^{+}$添加濃度になるように塩酸水溶液を加えた。その水溶液のせん断粘度は、全てが５００ｍＰａ・ｓ～６００ｍＰａ・ｓであり、電解質を加えない場合と比較してほとんど粘度は変わらず、増粘に対しては、電解質による影響がほとんどないことが確認できた。

【０１２０】

－保湿剤の影響－

ＡＢＡ型トリブロックコポリマー含有水溶液について、保湿剤としてのグリセリンを水溶液中のグリセリンの濃度が１５質量％となるように添加し、更にその水溶液が６ｍｍｏｌ／ＬのＨ$^{+}$添加濃度になるように塩酸水溶液を加えた。その水溶液のせん断粘度は、４５０ｍＰ・ｓであり、保湿剤を加えない場合と比較して粘度が若干低下したものの、増粘に対しては、保湿剤による影響が小さいことが確認できた。

【０１２１】

（実施例１０；３ステップによる合成）

＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（５００）－ＡａＵ（８）」の合成＞

連鎖移動剤２－メチル－２－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］プロパン酸は、市販品（アルドリッチ社製）をそのまま用いた。

【０１２２】

－ＡａＵ（１０）の合成－

合成例１で得られたＡａＵ１．０２５ｇ（４ｍｍｏｌ）、連鎖移動剤２－メチル－２－［（ドデシルスルファニルチオカルボニル）スルファニル］プロパン酸０．１４６ｇ（０．４ｍｍｏｌ）、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．０４５ｇ（０．１６ｍｍｏｌ）を、４ｍＬのメタノールに溶解してメタノール溶液を得、それをアルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を７０℃に加熱して５時間重合させた。重合後、ヘキサンを添加して分離したメタノール溶液を回収し、これを減圧乾燥させ重合物を得た。

得られた重合物について、重メタノールを溶媒として^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行い、残存モノマーとＡａＵ由来のメチレンピークの比較から反応率を計算したところ、反応率９７％であった。また、連鎖移動剤のメチルピークとＡａＵ由来のメチレンピークとの比較によって平均重合度を計算したところ、平均重合度が約１０のＡａＵの１０量体「ＡａＵ（１０）」であった。

図２３に得られた重合物を重メタノールに溶解した溶液の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。

【０１２３】

－ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（５００）の合成－

ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡ）１５．７ｇ（１５８ｍｍｏｌ）、前記で得られた重合物ＡａＵ（１０）０．９２４５ｇ（０．３１６８ｍｍｏｌ）、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．０３５８ｇ（０．１２７７ｍｍｏｌ）を、７９ｍＬのメタノールに溶解して、アルゴンで３０分間脱気し、メタノール溶液を得た。脱

気後のメタノール溶液を７０℃に加熱して４時間重合させた。
重合後、メタノール溶液を重水が充填されたキャピラリーとともに^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行い、ＤＭＡの反応率を求めたところ９６％であった。また、ＤＭＡの平均重合度は約５００であり、ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（５００）（ＡＢ型ジブロックコポリマー）メタノール溶液が得られた。
図２４に得られた重合物（メタノール溶液中）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。
【０１２４】
メタノール溶液について、透析膜（透析膜３６／３２、製品番号ＵＣ　３６－３２－１００、エーディア株式会社製）によって１６時間水で透析を行い、粘度の高い白濁液を得た。これを凍結乾燥により水分除去して粉末状のＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（５００）が得られた。
図２５に得られた重合物（粉末サンプルを重クロロホルムに溶解させた溶液）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。
【０１２５】
－ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（５００）－ＡａＵ（８）の合成－
合成例１で得られたＡａＵ０．１２９ｇ（０．５１ｍｍｏｌ）、前記で得られた重合物ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（５００）２．６４ｇ（０．０５０３ｍｍｏｌ）、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．００５０ｇ（０．０２１４ｍｍｏｌ）を、２ｍＬのメタノールに溶解し、メタノール溶液を得、それをアルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を７０℃に加熱して５時間重合させた。
重合後、１２．７ｍＬのメタノールで希釈して、重水が充填されたキャピラリーとともに^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行い、ＡａＵの反応率を求めたところ８０％であった。また、ＡａＵの平均重合度は約８であり、ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（５００）－ＡａＵ（８）のメタノール溶液が得られた。
図２６に得られた重合物（メタノール溶液）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。
【０１２６】
メタノール溶液について、透析膜（透析膜３６／３２、製品番号ＵＣ　３６－３２－１００、エーディア株式会社製）によって１６時間水で透析を行い、ゼリー状の重合物を得た。これを水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ１０にして、更に透析を行い、凍結乾燥により水分除去して粉末状のＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（５００）－ＡａＵ（８）が得られた。
図２７に得られた重合物（粉末サンプルを重クロロホルムに溶解させた溶液）の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルを示す。
また、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定を行ったところ、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．５であった。結果を図２８に示す。
【０１２７】
（実施例１１；３ステップによる合成）
＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（４００）－ＡａＵ（８）」の合成＞
－ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（４００）の合成－
実施例１０で得られたＡａＵ（１０）１．００８６ｇ（０．３４５６ｍｍｏｌ）、ＤＭＡ１３．７ｇ（１３８．２ｍｍｏｌ）、及び重合開始剤である２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）０．０３９ｇ（０．１３９１ｍｍｏｌ）を、６９．１ｍＬのメタノールに溶解して、メタノール溶液を得、それをアルゴンで３０分間脱気した。脱気後、メタノール溶液を７０℃に加熱して４時間重合させた。
重合後、メタノール溶液を重水が充填されたキャピラリーとともに^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行い、ＤＭＡの反応率を求めたところ９７％であった。また、ＤＭＡの平均重合度は約４００であり、ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（４００）メタノール溶液が得られた。
メタノール溶液について、透析膜（透析膜３６／３２、製品番号ＵＣ　３６－３２－１００、エーディア株式会社製）によって１６時間水で透析を行い、粘度の高い白濁液を得た。これを凍結乾燥により水分除去して粉末状のＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（４００）が得

られた。
【０１２８】
－ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（４００）－ＡａＵ（８）の合成－
合成例１で得られたＡａＵ０．１７ｇ（０．６７ｍｍｏｌ）、前記で得られた重合物ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（４００）２．６４ｇ（０．０６５８ｍｍｏｌ）、及び重合開始剤である４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）０．００７７ｇ（０．０２７５ｍｍｏｌ）を、２．６ｍＬのメタノールに溶解して、メタノール溶液を得、それをアルゴンで３０分間脱気した。脱気後のメタノール溶液を７０℃に加熱して５時間重合させた。
重合後、１２．７ｍＬのメタノールで希釈して、重水が充填されたキャピラリーとともに^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定を行い、ＡａＵの反応率を求めたところ８０％であった。また、ＡａＵの平均重合度は約８であり、ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（４００）－ＡａＵ（８）のメタノール溶液が得られた。
メタノール溶液について、透析膜（透析膜３６／３２、製品番号ＵＣ　３６－３２－１００、エーディア株式会社製）によって１６時間水で透析を行い、ゼリー状の重合物を得た。これを水酸化ナトリウム水溶液でｐＨ１０にして、更に透析を行い、凍結乾燥により水分除去して粉末状のＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（４００）－ＡａＵ（８）が得られた。
また、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を行ったところ、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．５であった。
【０１２９】
（実施例１２；３ステップによる合成）
＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（１５０）－ＡａＵ（８）」の合成＞
実施例１０において、ＤＭＡの添加量を調整した以外は、実施例１０と同様にして、ＤＭＡの平均重合度が約１００である、ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（１００）－ＡａＵ（８）を作製した。
【０１３０】
（実施例１３；３ステップによる合成）
＜ＡＢＡ型トリブロックコポリマー「ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（３０００）－ＡａＵ（８）」の合成＞
実施例１０において、ＤＭＡの添加量を調整した以外は、実施例１０と同様にして、ＤＭＡの平均重合度が約３，０００である、ＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（３０００）－ＡａＵ（８）を作製した。
【０１３１】
＜評価（実施例１０～１３）＞
実施例１と同様にして、溶液のｐＨとせん断粘度との関係を評価した。
【０１３２】
実施例１０のＡＢＡ型トリブロックコポリマーＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（５００）－ＡａＵ（８）〔Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）＝５６〕は、H^{+}添加濃度が０ｍｍｏｌ／Ｌの場合、せん断粘度４．３ｍＰａ・ｓ（ｐＨ８．５）であり、H^{+}添加濃度が２０ｍｍｏｌ／Ｌでは、せん断粘度８０，８００ｍＰａ・ｓ（ｐＨ３．９）であった。
【０１３３】
実施例１１のＡＢＡ型トリブロックコポリマーＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（４００）－ＡａＵ（８）〔Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）＝４４〕は、H^{+}添加濃度が０ｍｍｏｌ／Ｌの場合、せん断粘度４．０ｍＰａ・ｓ（ｐＨ８．４）であり、H^{+}添加濃度が２０ｍｍｏｌ／Ｌでは、せん断粘度２６４，０００ｍＰａ・ｓ（ｐＨ６．１）であった。
【０１３４】
実施例１２のＡＢＡ型トリブロックコポリマーＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（１５０）－ＡａＵ（８）〔Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）＝１７〕は、H^{+}添加濃度が０ｍｍｏｌ／Ｌの場合、せん断粘度２．６ｍＰａ・ｓ（ｐＨ８．４）であり、H^{+}添加濃度が２０ｍｍｏｌ／Ｌでは、せん断粘度４．０ｍＰａ・ｓ（ｐＨ６．６）であり、粘度変化がかなり小さかった。し

かし、H^+添加濃度が１００ｍｍｏｌ／Ｌでは、せん断粘度４８，０００ｍＰａ・ｓ（ｐＨ２．８）であり、粘度変化を確認できた。

実施例１２においてH^+添加濃度が２０ｍｍｏｌ／Ｌで粘度変化が小さいのは、Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）が２０以下、即ちｐＨ応答を示すＡブロックが大きすぎるため、単位ポリマー濃度（この場合、５質量％）で一定の酸添加濃度（この場合、２０ｍｍｏｌ／Ｌ）ではｐＨが下がりきらず、疎水会合がほとんど起きていないためと考えられる。

【０１３５】

実施例１３のＡＢＡ型トリブロックコポリマーＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（３０００）－ＡａＵ（８）〔Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）＝３３３〕は、H^+添加濃度が０ｍｍｏｌ／Ｌの場合、せん断粘度１１．４ｍＰａ・ｓ（ｐＨ８．５）であり、H^+添加濃度が２０ｍｍｏｌ／Ｌでは、せん断粘度１５０ｍＰａ・ｓ（ｐＨ２．１）であった。

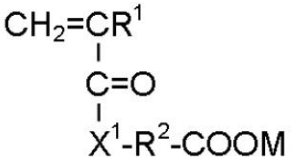
実施例１３のＡＢＡ型トリブロックコポリマーＡａＵ（１０）－ＤＭＡ（３０００）－ＡａＵ（８）は、H^+添加濃度が２０ｍｍｏｌ／Ｌでは、１３倍ほどの粘度変化を示したが、実施例１０、１１よりは粘度変化が小さかった。これは、Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）が３００以上、即ちｐＨ応答を示すＡブロックが小さすぎるため、一定の酸添加濃度（この場合、２０ｍｍｏｌ／Ｌ）で十分ｐＨは下がっているが、単位ポリマー濃度（この場合、５質量％）で疎水会合を起こす架橋点が少ないためと考えられる。

【０１３６】

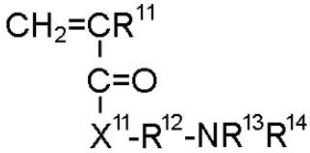
本発明の態様は、例えば、以下の通りである。

＜１＞　下記一般式（１）で表されるモノマー及び下記一般式（２）で表されるモノマーのいずれかを構成単位に有するＡブロックと、ラジカル重合性不飽和結合を有する親水性モノマーを構成単位に有するＢブロックとを含有することを特徴とするＡＢＡ型トリブロックコポリマーである。

【化７】



一般式（１）



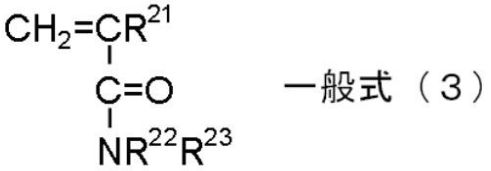
一般式（２）

ただし、前記一般式（１）中、R^1は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、R^2は、炭素数５～１８のアルキレン基を表し、Ｍは、水素原子及び一価の金属原子のいずれかを表し、X^1は、－ＮＨ－及び酸素原子のいずれかを表す。前記一般式（２）中、R^{11}は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、R^{12}は、炭素数５～１８のアルキレン基を表し、R^{13}及びR^{14}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基及びエチル基のいずれかを表し、X^{11}は、－ＮＨ－及び酸素原子のいずれかを表す。

＜２＞　分子量分布が、２．００以下である前記＜１＞に記載のＡＢＡ型トリブロックコポリマーである。

＜３＞　親水性モノマーが、下記一般式（３）で表されるモノマーである前記＜１＞から＜２＞のいずれかに記載のＡＢＡ型トリブロックコポリマーである。

【化８】



一般式（３）

ただし、前記一般式（３）中、Ｒ^{21}は、水素原子及びメチル基のいずれかを表し、Ｒ^{22}及びＲ^{23}は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基及びエチル基のいずれかを表す。

＜４＞　Ａブロックの平均重合度〔Ｐ（Ａ）〕とＢブロックの平均重合度〔Ｐ（Ｂ）〕とが、下記式（Ｉ）及び下記式（ＩＩ）を満たす前記＜１＞から＜３＞のいずれかに記載のＡＢＡ型トリブロックコポリマーである。

３＜Ｐ（Ａ）＜１０　　・・・式（Ｉ）

２０＜Ｐ（Ｂ）／Ｐ（Ａ）＜３００　　・・・式（ＩＩ）

＜５＞　脱離基を１つ有する連鎖移動剤を用いた可逆的付加開裂連鎖移動法によって得られる前記＜１＞から＜４＞のいずれかに記載のＡＢＡ型トリブロックコポリマーである。

＜６＞　脱離基を２つ有する連鎖移動剤を用いた可逆的付加開裂連鎖移動法によって得られる前記＜１＞から＜４＞のいずれかに記載のＡＢＡ型トリブロックコポリマーである。

＜７＞　前記＜１＞から＜６＞のいずれかに記載のＡＢＡ型トリブロックコポリマーからなることを特徴とする増粘剤である。

＜８＞　前記＜１＞から＜６＞のいずれかに記載のＡＢＡ型トリブロックコポリマー又は前記＜７＞に記載の増粘剤と、水とを含有することを特徴とする水性組成物である。

＜９＞　更に、電解質を含有する前記＜８＞に記載の水性組成物である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０１３７】

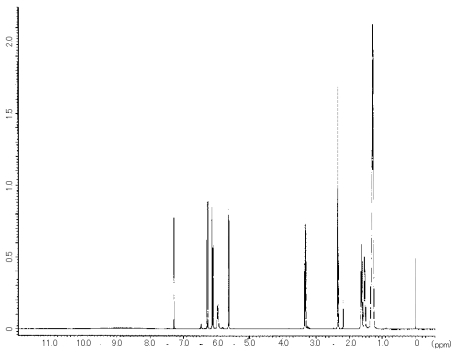
【特許文献１】特開２００７－２１０９０３号公報

【非特許文献】

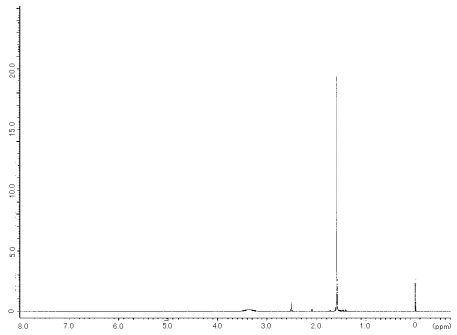
【０１３８】

【非特許文献１】Ｂｉｏｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ，Ｖｏｌ．４，Ｎｏ.４，２００３　８６４－８６８

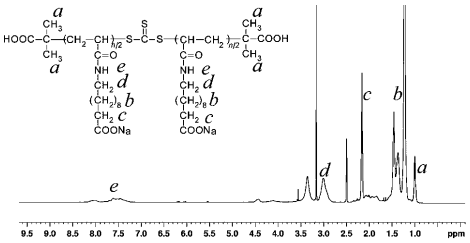
【図１】



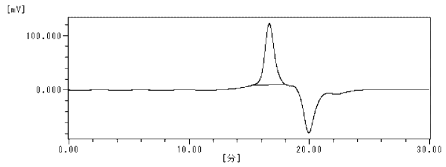
【図２】



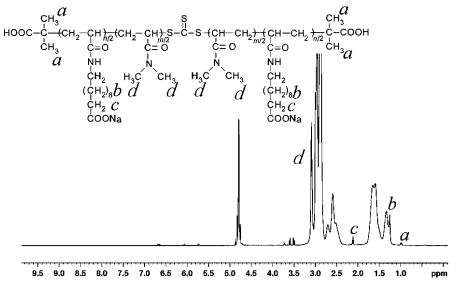
【図３】



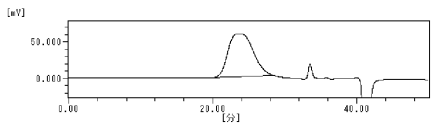
【図４】



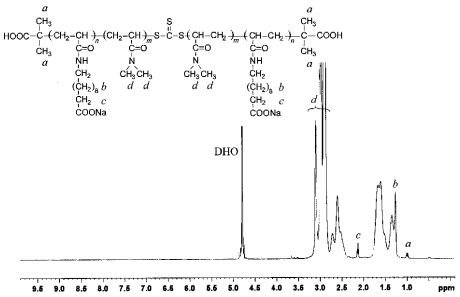
【図５】



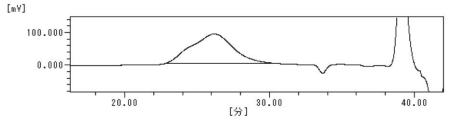
【図６】



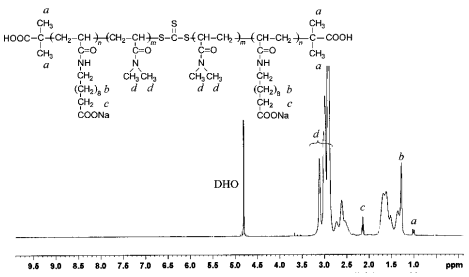
【図７】



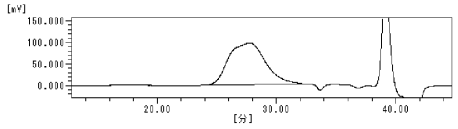
【図８】



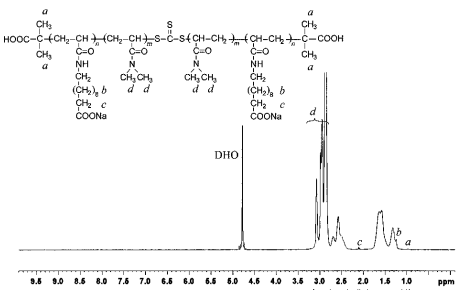
【図９】



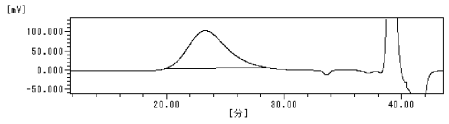
【図１０】



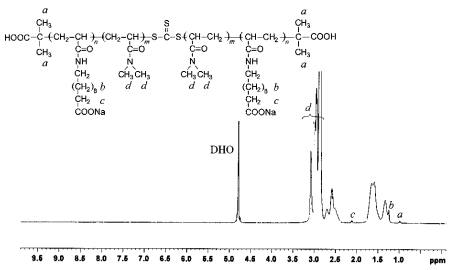
【図１１】



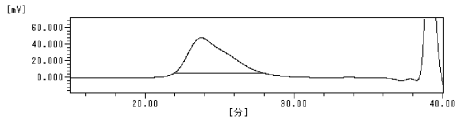
【図１２】



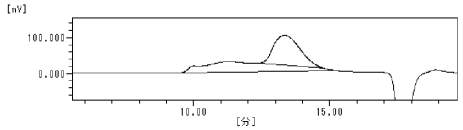
【図１３】



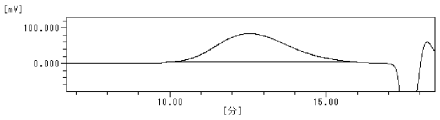
【図１４】



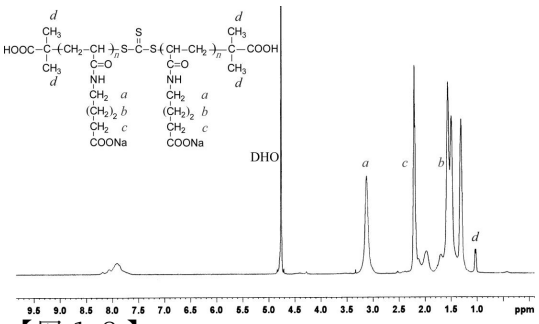
【図１５】



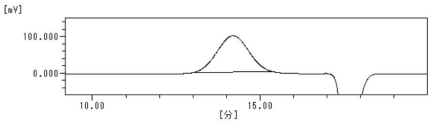
【図１６】



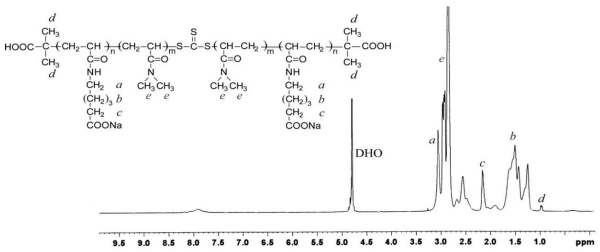
【図１７】



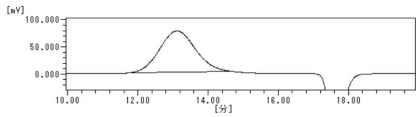
【図１８】



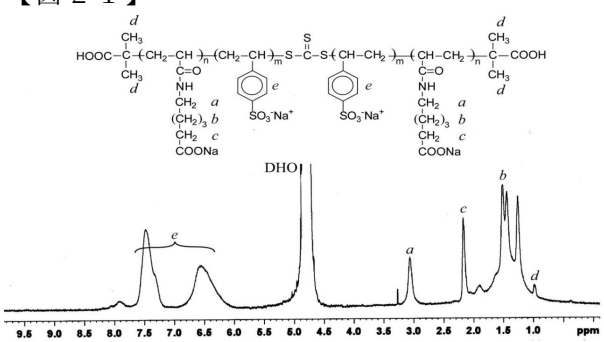
【図１９】



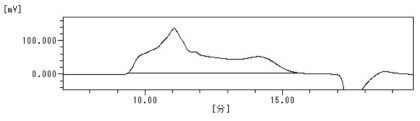
【図２０】



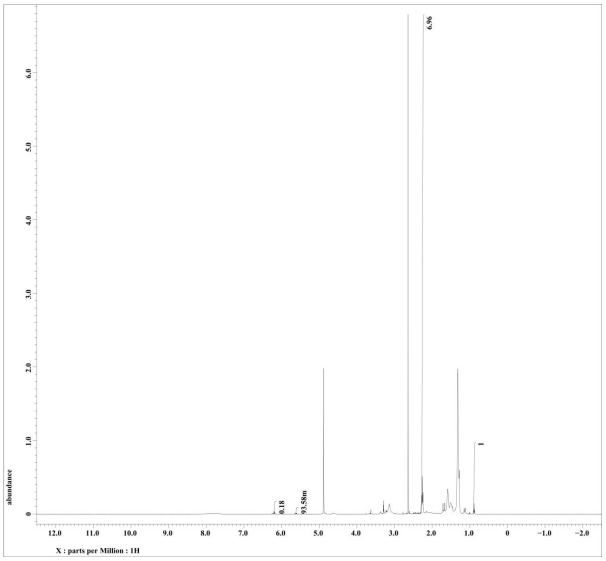
【図２１】



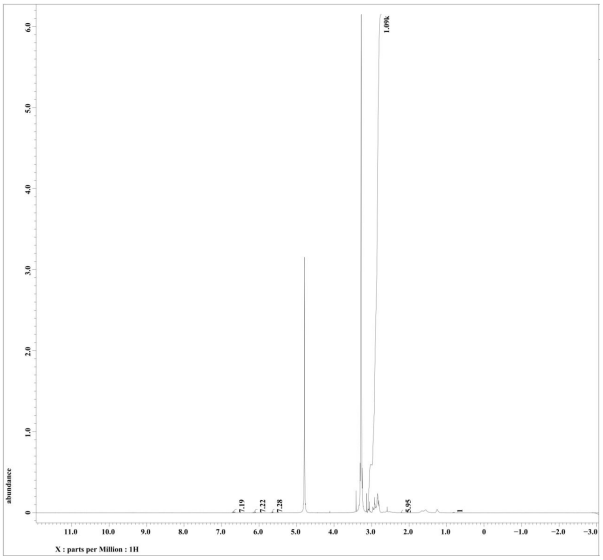
【図２２】



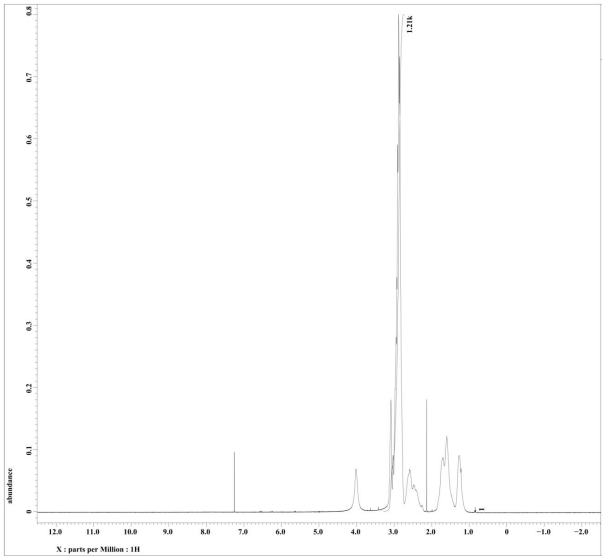
【図２３】



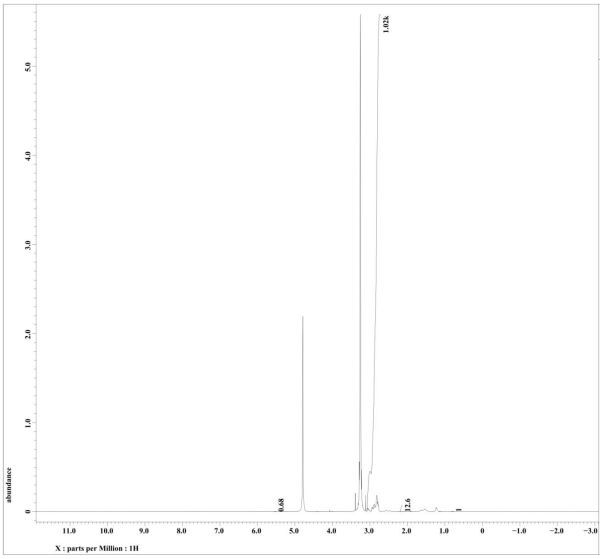
【図２４】



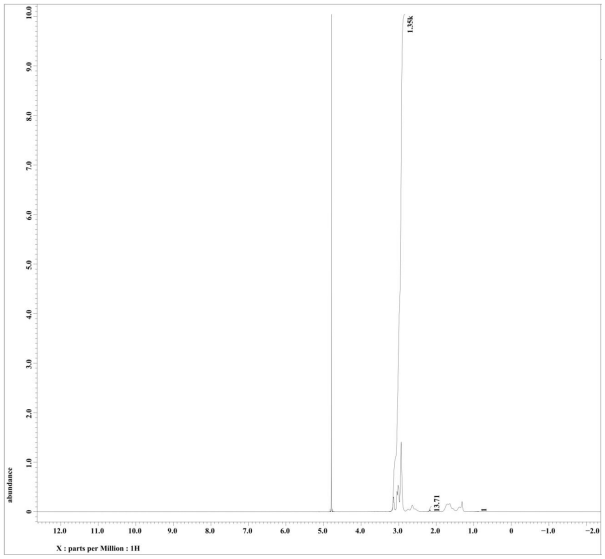
【図２５】



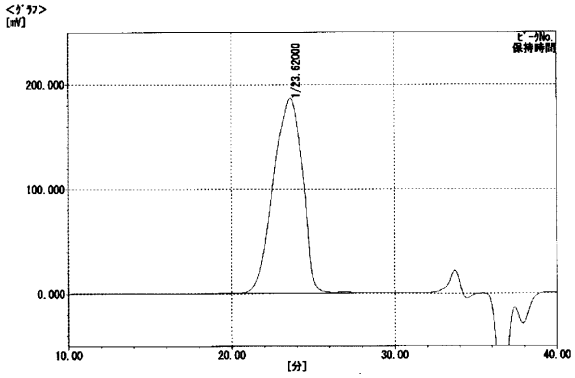
【図２６】



【図２７】



【図２８】



フロントページの続き

審査官　藤井　勲

(56)参考文献　特表２００５－５１１８５１（ＪＰ，Ａ）
特表２００７－５３２７１１（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２１０９０３（ＪＰ，Ａ）
特表２００９－５４４８３０（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０１３４９７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ　２９３／００