

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5475771号
(P5475771)

(45) 発行日 平成26年4月16日 (2014. 4. 16)

(24) 登録日 平成26年2月14日 (2014. 2. 14)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 53/00 (2006.01) CO8L 53/00
CO8F 297/00 (2006.01) CO8F 297/00
CO8F 4/00 (2006.01) CO8F 4/00

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2011-517448 (P2011-517448)	(73) 特許権者	500307340
(86) (22) 出願日	平成21年6月15日 (2009. 6. 15)		アーケマ・インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2011-527372 (P2011-527372A)		アメリカ合衆国19406ペンシルベニア
(43) 公表日	平成23年10月27日 (2011. 10. 27)		州キング・オブ・プロシア、ファースト・
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/047314		アベニュー900
(87) 国際公開番号	W02010/005690		900 First Avenue, Ki
(87) 国際公開日	平成22年1月14日 (2010. 1. 14)		ng of Prussia, Penns
審査請求日	平成24年5月14日 (2012. 5. 14)		ylvania 19406 U. S. A
(31) 優先権主張番号	61/078, 613		.
(32) 優先日	平成20年7月7日 (2008. 7. 7)	(74) 代理人	110000523
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アクシス国際特許業務法人
		(72) 発明者	スコット・シー・シュミット
			アメリカ合衆国19380ペンシルベニア
			州ウエスト・チェスター、アスペン・コー
			ト1403

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 両親媒性ブロックコポリマー配合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中和されていない両親媒性マルチブロックコポリマーよりも高い水吸着速度を有する部分的に中和された両親媒性マルチブロックコポリマーの組成物を形成させるための方法であって、

a) 少なくとも一つの親水性中間ブロックと、前記親水性中間ブロックのそれぞれの末端に少なくとも一つの疎水性ブロックと、を含む両親媒性マルチブロックコポリマーを形成させる工程；

b) 塩基を添加することによって、前記両親媒性マルチブロックコポリマーを部分的に中和させる工程、ここで、前記親水性中間ブロックは中和可能なモノマーからなり、その10%超から80%未満が中和される；及び

c) 前記塩基をすべて添加するより前に、前記両親媒性マルチブロックコポリマーに対して5重量%超から50重量%未満の量で前記両親媒性マルチブロックコポリマーに希釈剤を混合する工程；

を含む、方法。

【請求項 2】

前記両親媒性マルチブロックコポリマーが、水に暴露させた最初の30分間のあいだに、その最大吸収容量の20重量パーセントを超える吸収をする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記疎水性ブロックが、30～200 の範囲のTgを有する、請求項1又は2に記載

10

20

の方法。

【請求項 4】

前記希釈剤が親水性である、請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記希釈剤が、前記一つまたは複数の親水性中間ブロック、前記複数の疎水性ブロック、またはそれらの組合せのための可塑剤である、請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記中和された親水性中間ブロックが、アンモニウム、ナトリウム、カリウム、リチウム、クロリド、またはホスホニウムの塩を含む、請求項 1 ～ 5 の何れか一項に記載の方法。

10

【請求項 7】

前記両親媒性マルチブロックコポリマーが、制御されたラジカル重合プロセスによって形成される、請求項 1 ～ 6 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記制御されたラジカル重合プロセスが、ニトロキシド媒介重合プロセスである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記両親媒性マルチブロックコポリマーがヒドロゲルである、請求項 1 ～ 8 の何れか一項に記載の方法。

20

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 の何れか一項に記載の方法によって形成された両親媒性マルチブロックコポリマーの組成物を加工する工程を含むポリマー物品の製造方法。

【請求項 11】

前記加工工程の途中または後に、前記両親媒性マルチブロックコポリマーから前記希釈剤を除去する工程をさらに含む、請求項 10 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、向上された水吸着速度を有する両親媒性ブロックコポリマーに関する。親水性の中間ブロックと疎水性の末端ブロックとを有する非水溶性コポリマーは、水の透過および/または浸透速度が高い。その速度が高いのは、そのコポリマーの親水性ブロックが中和されるか、または部分的に中和されているからである。さらに、その吸収速度は、中和の程度によって制御することができる。

30

【0002】

本発明のまた別の態様は、水吸収性をさらに向上させたり、意のままにしたりするためのモノマーおよび/または添加剤の使用である。添加剤およびモノマーを使用することによって、本明細書に開示されたポリマー組成物の加工性が向上することもまた示される。

【背景技術】

40

【0003】

両親媒性ブロックコポリマーは周知である。ほとんどの両親媒性ポリマーは、水に可溶性のジブロックコポリマーである。それらのジブロックポリマーは、たとえば米国特許第 6,506,837 号明細書；米国特許第 6,437,040 号明細書、および米国特許出願公開第 2003/0162896 号明細書に記載されているように、水溶液の粘度を上げたり、粘弾性のゲルを生成させたりするために使用されている。

【0004】

Arkema 出願の米国特許出願公開第 2006052545 号明細書には、水吸収性があり、湿潤条件下での粘着性を与える、制御されたラジカル重合によって形成されたジブロックおよびトリブロックコポリマー粘着剤の記載がある。このポリマーは水溶性であ

50

ってもよい。

【 0 0 0 5 】

ヒドロゲルは典型的にはポリマー物質であって、これは、水性流体を吸収することができる。ヒドロゲルは一般的には、水の中で不溶性を保つために化学的に架橋された親水性ポリマー物質である（あるいは、ヒドロコロイド物質と配合された、疎水性の化学的または物理的に架橋された物質である）。ヒドロゲルは多くの場合、創傷ケアにおいて、衛生物品において、濾過助剤において、可撓性クッション材料として、コントロールリリース剤として、および水系流体の吸着のために使用される。

【 0 0 0 6 】

マルチブロック両親媒性ブロックコポリマーが、米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 0 5 8 4 7 5 号明細書に記載されている（この特許を参照により本明細書に組み入れる）。その非水溶性多層ブロックは、親水性の中間ブロックと疎水性の外側ブロックとを有している。それは、制御されたラジカル重合法によって製造することができる。記載されたその両親媒性トリブロックコポリマーの物理的性質、機械的性質および水吸収／透過性は、それぞれのブロックセグメント中でのモノマーのレベルおよびタイプを調節し、さらにはそれらのブロックのサイズと比率を調節することによって、意のままにすることができる。最適化させることが可能な性質のいくつかとしては、吸収および透過させる水またはその他の流体のレベル、ゲルの強度、ならびにその他の物理的および機械的性質が挙げられる。親水性モノマーとしてイオン性の基を使用することが開示されており、それらの物質の中に吸収されるレベルは、得られる pH の影響を受けるとされている。酸をベースとする基の場合においては、相対的な pH が高くなるにつれて、吸収レベルも上がるであろう。この官能性を使用することで、周囲の pH に基づいて究極的な吸収のレベルを調節することが可能であるとの教示がある。したがって、最大の吸収を支配しているのは、周辺の pH である。

【 0 0 0 7 】

米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 0 5 8 4 7 5 号明細書の両親媒性ブロックは、優れた性質を有していて、多くの用途において有用ではあるものの、例示されているポリマーの吸収速度は、いくつかの用途において最適とするには遅すぎる。さらに、そのコポリマーが両親媒性を有しているために、それらがかなり粘稠であって、加工性および単離の面で問題が生じている。その親水性セグメントがイオン性の基を含み、中和の程度が高くなると、恐らくはイオンの相互作用が高くなるために、それらの加工性の問題が、顕著となる。

【 0 0 0 8 】

国際公開第 2 0 0 5 / 0 3 2 6 1 0 号パンフレットには、ゴム状弾性マトリックスの中に両親媒性ブロックコポリマーを含む感圧粘着剤が開示されている。その文献では、粘着剤配合物中においてアクリル酸ナトリウムを使用する例を挙げているが、そのようなポリマーから得られる利点についての記載はない。さらに、そこに記載されているポリマーは水溶性のジブロック体であって、そのためにこの非水溶性ヒドロゲルの開示の範囲からは外れており、さらに中和されたポリマーの量が配合物の中では少なく、そのために、恐らくは、中和された部分が連続相すなわちマトリックスではないことが理由で、吸収速度への効果が最小限となる。

【 0 0 0 9 】

親水性モノマーを（部分的または全面的に）中和することによって、両親媒性マルチブロックポリマーの吸収速度を劇的に向上させることが可能であることが、今や見出された。その中和の程度を部分的に利用して、所望の吸収速度に調節することができる。その中和が粘度を上昇させて、その結果としてポリマーの加工や、末端用途の物品の製作を困難とする傾向がある。多層の両親媒性ブロックコポリマーの加工性は、親水性ポリマーセグメントを中和するための希釈剤、好ましくは可塑剤を使用することによって改良することができる。好ましい実施態様においては、その使用される希釈剤が、水吸収性希釈剤である。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】米国特許第6506837号明細書

【特許文献2】米国特許第6437040号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2003/0162896号明細書

【特許文献4】米国特許出願公開第2006/052545号明細書

【特許文献5】米国特許出願公開第2008/0058475号明細書

【特許文献6】国際公開第2005/032610号パンフレット

【発明の概要】

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、以下のものを含む両親媒性コポリマーを含む、両親媒性マルチブロックコポリマー組成物に関する：

a) 少なくとも一つの親水性の中間ブロック；および

b) 疎水性の末端ブロック；

ここで、前記マルチブロックコポリマーが水不溶性であり、ここで、少なくとも一つのブロックがプロファイルドブロックであり、ここで、前記親水性ブロックが部分的または全面的に中和されており、そしてここで、前記コポリマーが、飽和溶液に暴露させた最初の30分間のあいだに、その最大吸収容量の5重量パーセントを超える吸収をする。

20

【0012】

本発明はさらに、事前中和された(pre-neutralized)両親媒性マルチブロックコポリマー組成物を形成させるための方法にも関する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本出願人の発明は、高い水吸収速度を有する加工可能な両親媒性コポリマーである。その高い水吸収速度は、親水性ブロックを(部分的または全面的に)中和することによって達成される。その中和されたブロックが、マトリックスまたはマジョリティー相からなっているのが好ましい。中和を介してイオン性の基を導入することが粘度を上昇させて、その結果ポリマーの加工や、末端用途の物品の製作を困難とする傾向がある。

30

【0014】

希釈剤を使用することによって、中和されたポリマーの加工性が改良され、一段と容易になる。典型的に選択される希釈剤は、親水性ポリマーセグメントに対する親和性を有しているが、疎水性セグメントまたはそれらの組合せに対しても親和性を有している。加工性および吸収速度を向上させるための、また別の開示された方法は、中和可能なモノマーを、低いガラス転移温度(T_g)を有する中和不能なモノマーと共重合させることである。それらのマルチブロックコポリマーは、親水性のコポリマー中間ブロックと疎水性の外側ブロックとの一般的な構造を有している。疎水性の末端ブロックが物理的な架橋を形成して、水不溶性のポリマー複合物質を形成するであろう。「親水性」という用語は、水溶性であるか、水分散性であるか、または一般的に水を吸収および/または透過することが可能であるセグメントを意味している。

40

【0015】

「分散性」という用語は、そのコポリマーを25 で水と組み合わせたときに、(乳化剤のようなさらなる物質を添加しなくても)安定で均質な懸濁液を形成するということを意味している。本明細書の開示は、中和によって速度を向上させることに関するもので、少なくとも一つの親水性セグメントには、中和されることが可能な一つまたは複数の基を含んでいなければならない。

【0016】

本明細書で使用するとき、「マルチブロック」コポリマーという用語は、三つ以上のブロックを有する各種の構築制御されたポリマーを意味している。そのコポリマー構造物の

50

末端ブロックはすべて、疎水性のブロックとなるであろう。それらの物質がすべて非水溶性であるので、ジブロックコポリマーは明確に排除される。本発明のマルチブロックコポリマーの例としては、以下のものが挙げられるが、これらに限定される訳ではない：A B AもしくはA B A'トリブロックポリマー（ここで、Aは疎水性ブロックであり、Bは親水性ブロックであり、そしてA'はAとは異なる疎水性ブロックである）、A B A B Aブロックポリマー（ここで、Aは疎水性ブロックであり、Bは親水性ブロックである）、A B C B Aブロックコポリマー（ここで、Aは疎水性ブロック、スターブロックコポリマー、楕形ポリマー、グラジエントポリマー、およびブロック状の構造を有するその他のポリマー（これらは、当業者には公知である）であり、そしてCは、ホモポリマーであってもランダムコポリマーであってもよく、親水性であっても疎水性であってもよく、そしてブロックAおよびBとは異なった組成であるブロックを表す）。好ましい実施態様においては、そのマルチブロックコポリマーが、A B Aタイプのトリブロックコポリマーである。本明細書で使用するとき、「コポリマー」という用語は、少なくとも二つの異なったタイプのブロックが存在していることを意味しているが、それぞれのブロックには、二つ以上のタイプのモノマー単位が含まれていてよい。

【0017】

本明細書で使用するとき、「両親媒性」という用語は、A B Aトリブロックコポリマーの中央のブロックが、水溶性であるか、水分散性であるか、または一般的に水を吸収および/または透過することが可能であり、それに対して末端ブロックが水不溶性であることを意味している。

【0018】

本明細書で使用するとき、「水不溶性コポリマー」という用語は、そのポリマーブロックセグメントが、水に不溶性であるか、または水に非分散性であることを意味している。両親媒性コポリマーは、25℃で、100mg/mL未満、より好ましくは50mg/mL未満、最も好ましくは20mg/mL未満の量で水中に溶解するであろう。本明細書で使用するとき、「水不溶性コポリマー」セグメントはさらに、他の極性溶媒たとえばC₁ - C₃アルコールの中には、一般的には溶解したり、分散したりすることはない。その一方で、両親媒性ジブロックコポリマーは、水の中に溶解したり、分散したりするであろうが、本発明の範囲ではない。

【0019】

そのトリブロックコポリマーの中央ブロックは、水に対する親和性を有しているか、または親水性ポリマーと見なされる。本明細書で使用するとき、「親水性」または「親水性ポリマー」という用語は、そのポリマーブロックセグメントが、水溶性であるか、水分散性であるか、または一般的に水を吸収および/または透過することが可能であるということを意味している。その親水性の中間ブロックは、親水性のホモポリマーであっても、1種または複数の親水性モノマーを含むランダムコポリマーであっても、あるいは1種または複数の親水性モノマーと1種または複数の疎水性モノマーとを含むランダムコポリマーであってもよい。少なくとも一つの親水性セグメントには、中和されることが可能な1種または複数のモノマーを含んでいなくてはならない。それらの中和可能なモノマーとしては、酸、塩基、アミン、および無水物が挙げられるが、これらは当業者には自明のものである。特に有用なモノマーとしては以下のものが挙げられるが、これらに限定される訳ではない：無水マレイン酸、マレイン酸、置換された無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、置換された無水イタコン酸、フマル酸、無水フマル酸（fumaric anhydride）、フマル酸、置換された無水フマル酸、クロトン酸およびその誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、ならびにスチレンの塩基性誘導体たとえば、スチレンスルホン酸、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリルアミド2-メチル2-プロパンスルホネート。

【0020】

親水性ブロックが、中和されることが可能な基を含むモノマーのホモポリマーであるということはある得る。中和不能なモノマー単位との共重合の際に、中和されることが可能

10

20

30

40

50

な基を含むモノマーを使用するのが、より好ましい。

【0021】

親水性中間ブロックポリマーを形成させる際のコモノマーとして有用なその他のエチレン性不飽和モノマーとしては以下のものが挙げられるが、これらに限定される訳ではない：メタクリル酸およびアクリル酸の塩、エステル、無水物、およびアミド；ジカルボン酸無水物；アクリル酸カルボキシエチル；スチレンの親水性誘導体；ならびにアクリルアミド。特に有用なモノマーとしては以下のものが挙げられるが、これらに限定される訳ではない：ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、*n*-イソプロピルアクリルアミド、ビニルピロリドン、アクリル酸2-カルボキシエチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸*tert*-ブチル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート。

10

【0022】

中央ブロックの数平均分子量は、 $2\text{ kg/mol} \sim 160\text{ kg/mol}$ 、好ましくは $10\text{ kg/mol} \sim 120\text{ kg/mol}$ 、最も好ましくは $15 \sim 100\text{ kg/mol}$ の範囲である。

【0023】

マルチブロックコポリマーの末端ブロックは同一であっても異なってもよく、そしてそれが、疎水性ホモポリマーであっても、1種または複数の疎水性モノマーを含むランダムコポリマーであっても、あるいは、1種または複数の疎水性モノマーと1種または複数の親水性モノマーとを含むランダムコポリマーであってもよい。本明細書で使用するときに、「疎水性」および「疎水性ポリマー」という用語は、そのポリマーブロックセグメントが水に不溶性であるか、非分散性であることを意味している。疎水性の末端ポリマーブロックを形成させるのに有用なエチレン性不飽和モノマーの例としては以下のものが挙げられるが、これらに限定される訳ではない：スチレン、スチレンの疎水性誘導体、共役ジエン、アクリル酸 $C_3 \sim C_{30}$ 直鎖状または分岐状アルキル、アクリル酸アリール、メタクリル酸 $C_1 \sim C_{30}$ 直鎖状または分岐状アルキル、メタクリル酸アリール、オレフィン、フッ素含有モノマー、ならびにケイ素含有モノマー。疎水性モノマーの具体例としては以下のものが挙げられる：スチレン；アルファメチルスチレン、メタクリル酸ラウリル（またはその他のアクリル酸長鎖アルキルもしくはメタクリル酸長鎖アルキル、たとえば、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルエステル、アクリル酸2-エチルヘキシルおよびメタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチルおよびメタクリル酸オクチル、アクリル酸デシルおよびメタクリル酸デシルなど）、短鎖メタクリル酸エステルたとえば、メタクリル酸メチルおよびメタクリル酸エチル、アクリル酸1,1-ジヒドロペルフルオロアルキルおよびメタクリル酸1,1-ジヒドロペルフルオロアルキルで、次の一般式のもの、 $CF_3(CF_2)_nCH_2OCC(R)=CH_2$ （式中、Rは水素またはメチルであり、*n*は典型的には2～20である）、アクリル酸ヘキサフルオロブチル、アクリル酸トリイソプロピルシリル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、ブタジエン、イソプレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸*tert*-ブチル、およびメタクリル酸*t*-ブチル。好適なモノマーとしては以下のものが挙げられる：スチレン、メタクリル酸メチル、アクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、次の一般式 $CF_3(CF_2)_nCH_2OCC(R)=CH_2$ （式中、Rは水素またはメチルであり、*n*は典型的には6～18である）のアクリル酸1,1-ジヒドロペルフルオロアルキルとメタクリル酸1,1-ジヒドロペルフルオロアルキルとの混合物。

20

30

40

【0024】

それぞれの末端ブロックの数平均分子量は、 $0.5\text{ kg/mol} \sim 80\text{ kg/mol}$ 、好ましくは $3\text{ kg/mol} \sim 60\text{ kg/mol}$ の範囲である。

【0025】

本発明において有用な両親媒性トリブロックコポリマーの例としては以下のものが挙げ

50

られるが、これらに限定される訳ではない：PS - P(AA/BA) - PS、PS - P(AA/MEA) - PS、PS - P(MAA/BA) - PS、PS - P(BA/CEA) - PS、PtBMA - PDMA/AA - PtBMA、PS - P(DMA/AA) - PS、P(tBA) - P(AA/MEA) - P(tBA)、PLMA - P(AA/MEA) - PLMA、PBHA - P(AA/MEA) - PBHA、PMMA - P(AA/BA) - PMMA、PtBMA - PBA/AA - PtBMA、PMMA - P(AA/BA) - PS、PMMA - P(MAA/PEGm/BA - PMMA、PS - P(MAA/PEGm/MA) - PSなど(ここで、PSはポリスチレンであり、AAはアクリル酸であり、MAAはメタクリル酸であり、BAはアクリル酸ブチルであり、MEAはアクリル酸メトキシエチルであり、tBAはアクリル酸t-ブチルであり、tBMAはメタクリル酸t-ブチルであり、PLMAはポリメタクリル酸ラウリルであり、PBHAはポリアクリル酸ベヘニルであり、CEAはアクリル酸カルボキシエチルであり、そしてDMAはジメチルアクリルアミドである)。いずれの場合においても、PS、PMMA、tBA、およびPtBMAは、疎水性ブロックのためには、相互に置き換え可能に使用することができる。MAAとAAもまた相互に置き換え可能に使用することができ、さらにポリエチレングリコールアクリレート(PEGa)とポリエチレングリコールメタクリレート(PEGm)モノマーを、親水性ブロックセグメントの中のコモノマーとして組み入れるのが好ましい。

10

【0026】

本発明のトリブロックコポリマーは、制御されたラジカル重合プロセスによって形成させる。それらのプロセスでは一般的に、典型的なフリーラジカル開始剤を化合物と組み合わせて重合プロセスを制御し、制御された分子量と狭い分子量範囲とを有する特定の組成のポリマーを製造する。使用されるそれらのフリーラジカル開始剤は当業者には公知のものであって、加熱によって分解してフリーラジカルを発生する、ペルオキシ化合物、ペルオキシド、ヒドロペルオキシドおよびアゾ化合物などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。一つの好ましい実施態様においては、その重合開始剤にさらに調節剤が含まれていてもよい。また別の好ましい実施態様においては、その重合開始剤と調節剤が組み合わされて、アルコキシアミンとなってもよい。

20

【0027】

本発明のブロックコポリマーは、制御されたラジカル重合(CRP)によって形成されたものであるのが好ましい。たとえばニトロキシド媒介重合のようなCRP法を使用してコポリマーセグメントを合成した場合、それは多くの場合、グラジエントコポリマーまたはプロファイルドコポリマーと呼ばれる。このタイプのコポリマーは、従来からのフリーラジカルプロセスによって得られたコポリマーとは異なっている。そのコポリマーの性質は、モノマーの組成、使用した調節剤、および重合条件に依存するであろう。たとえば、モノマー混合物を従来からのフリーラジカル重合によって重合させると、統計に基づいたコポリマーが生成するが、その理由は、モノマー混合物の組成が、成長する鎖の寿命(ほぼ1秒)の間一定に留まっているからである。さらに、反応の過程でフリーラジカルの発生が一定であるために、それらの鎖の組成は、不均質になるであろう。制御されたラジカル重合の際には、重合工程の過程を通じて鎖が活性を保ち(すなわち、成長する鎖の寿命の間を通じてモノマー混合物が一定でない)、そのために、鎖の組成が均一であり、それは反応時間に対応した相当するモノマー混合物に依存する。好ましい実施態様においては、本発明の親水性コポリマーセグメントがプロファイルドコポリマーである。

30

40

【0028】

プロファイルドコポリマーの好ましい特性と、ブロックコポリマーの望ましい性質とを組み合わせることで、モノマーの組成と配列を意のままにすることによって、最終用途にとって有利な性質を有する物質が得られる。プロファイルドまたはグラジエントブロック構造を使用することによって、用途の必要性に基づいて、最終的なポリマーの性質を調整することが可能となる。たとえば、従来からのコポリマーで得られる性質は典型的には、結果として組み入れられたモノマーによって付与される性質の平均値であるが、それに対して、ブロックコポリマーは、それぞれの親ポリマーブロックセグメントに固有な特性を

50

含む複合物質 (composite material) となる。プロファイルドセグメントを組み入れることによって、それぞれのブロックセグメントの微調整が可能となり、場合によっては、ポリマー合成プロセスをさらに単純化することが可能である。一例は、セグメントのガラス転移温度 (T g) を意のままにすることであって、たとえば高 T g ポリマーセグメントの中に低 T g モノマーを組み入れることによって、セグメント T g を全体として下げることが可能となる。また別の例は、疎水性コモノマーを導入することによってセグメントの親水性を低下させることである。

【 0 0 2 9 】

本発明の一つの実施態様においては、そのトリブロックコポリマーが熱可塑性エラストマーである。熱可塑性エラストマーは一般的には、 A B A タイプのトリブロックコポリマーからなっているが、ここでその A ブロックには、高 T g セグメントすなわちハードブロックを含み、その B ブロックは、低 T g セグメントすなわちソフトブロックからなる。 A ブロックの T g は、通常は 0 ~ 3 0 0 、好ましくは 2 5 ~ 2 0 0 、より好ましくは 3 0 ~ 1 5 0 の範囲である。 B ブロックの T g は、典型的には - 2 0 0 ~ 1 3 0 、好ましくは - 1 0 0 ~ 7 0 、より好ましくは - 8 0 ~ 3 0 である。大事なことは、 A ブロックがハードセグメントを含み、 B ブロックがソフトセグメントを含んでいることである。 A B A トリブロック熱可塑性エラストマーは、両親媒性ポリマーの一つの特に有用なタイプである。プロファイルドコポリマー的なアプローチをすると、単にコモノマーの量と組成を変化させることによって、得られる弾性、 T g 、接着性、溶解性などを意のままにすることができるようになる。

【 0 0 3 0 】

制御されたラジカル重合法の例は当業者には自明のことであろうが、たとえば、原子移動ラジカル重合 (A T R P) 、可逆付加開裂連鎖移動重合 (R A F T) 、ニトロキシド媒介重合 (N M P) 、ホウ素媒介重合、および触媒連鎖移動重合 (C C T) などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。これらのタイプの重合法の説明と比較は次の文献に記載されている: A C S Symposium Series 7 6 8 、タイトル『 Controlled / Living Radical Polymerization : Progress in A T R P , N M P , and R A F T 』 (K r z y s t o f M a t y j a s z e w s k i 編、 American Chemical Society , Washington , D . C . , 2 0 0 0) 。

【 0 0 3 1 】

原理的には、選択したモノマーに適合するならば、いかなるリビング重合法または制御された重合法も、ブロックコポリマーを作るのに利用することができる。一つの好ましい制御されたラジカル重合法は、ニトロキシド媒介 C R P である。ニトロキシド媒介 C R P が好ましいが、その理由は、トリブロックコポリマーの中に、アクリル化合物、特に酸官能性アクリル化合物の使用も含め、広く各種のモノマーを使用することができるからである。本発明のニトロキシド媒介 C R P マルチブロック両親媒性コポリマーの合成は、米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 0 5 8 4 7 5 号明細書に見られるが、その出願を参照により本明細書に組み入れる。

【 0 0 3 2 】

本発明の両親媒性トリブロックコポリマーは、一般的には、 2 0 k g / m o l ~ 4 0 0 k g / m o l の範囲の分子量 (M w) を有している。

【 0 0 3 3 】

本発明に記載のポリマーの両親媒性の性質から、疎水性セグメントがドメインを形成し、水の中に溶解してしまうことを防ぐ物理的架橋としてそれが機能しているものと考えられる。その両親媒性マルチブロックコポリマーは、その中でその疎水性ブロックが溶解しないその他の溶媒の場合と同様に「水不溶性」である。

【 0 0 3 4 】

中間ブロックの T g は典型的には、外側ブロックの T g より低い、または、親ブロックコポリマーの中間ブロックがより高い T g を有しているならば、水を吸収したときに

、その見掛けのTgが末端ブロックよりも低くなるであろう。末端ブロックは、一般的には高いTg、最も好ましくは体温よりも高く、より好ましくは50より高いTgを有している。長鎖のアルキル(メタ)アクリレートの場合には、そのTgはRT未満であるが、溶解温度は25よりも高い。

【0035】

一つまたは複数の中間ブロックが、末端ブロックよりも高い重量パーセントで含まれているのが好ましく、そのために、そのブロックコポリマーの連続のマトリックスには、中和可能なモノマー単位を含むことになるであろう。

【0036】

本発明における重要な特色は、その両親媒性コポリマーの組成と構造を容易に意のままにして、広い範囲の物理的および機械的性質たとえば、水吸収性、ゲル強度、水浸透率、接着性などを作り出すことができることである。本発明のニトロキシド媒介CRPマルチブロック両親媒性コポリマーの性質の制御は、米国特許出願公開第2008/0058475号明細書に見られるが、その出願を参照により本明細書に組み入れる。

【0037】

米国特許出願公開第2008/0058475号明細書の中に記載されていない、制御の一つの態様は、吸収速度におよぼす事前中和の影響である。水の吸着、またはその他の極性溶媒の吸着は、親水性ブロックの中和の影響を受けやすい親水性モノマーの中和の程度を調節することによって制御することができる。すなわち、吸収のレベルと速度には、pH依存性がある。たとえば、低いpHの溶液の中に入れたポリアクリル酸ヒドロゲルは、中性のpH溶液の中に入れたものよりも吸収性が低い。上述の例においては、いずれの溶液でもその膨潤速度が比較的に低い、その理由は、中和されていない(そして親水性の低い)ポリマーにその溶液が浸透して中和させるのに、時間がかかるからである。

【0038】

吸収速度を増大させるためには、その中和可能なモノマーを、溶液に暴露させるより前に、事前中和させておかねばならない。事前中和の程度が、吸収速度に大きく影響するであろう。たとえば、親水性ブロックが50%の中和の影響を受けやすいモノマーを含んでいる場合には、事前中和されたモノマーの量を増やすことによって、吸収速度が高くなるであろう、すなわち、吸収速度が、100%中和>50%中和>10%中和>0%中和の順となる(ただし、疎水性成分と親水性成分の割合が固定されていて、中和重量%だけを変更させた場合である)。

【0039】

本発明の両親媒性コポリマーは、事前中和されている。本明細書で使用する時、「中和」という用語は、その両親媒性コポリマーの親水性の中央ブロックが、全面的または部分的に塩の形になっているということを意味している。中和は、重合の過程のどの時点でも、あるいは重合後プロセスとしてたとえば、配合、ブレンド、またはフィルム、物品もしくは部品の製作の過程で実施することができる。

【0040】

一つの実施態様においては、親水性モノマーの一部または全部が塩の形、たとえば当業者には自明の、アンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などの形として重合を開始させることも可能であろう。また別の実施態様においては、重合のどこかの時点でモノマーを中和させることも可能であろう。たとえば、中和可能なモノマーとしてアクリル酸を使用した場合には、重合プロセスの過程で水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを直接添加することもできるであろう。好ましい実施態様においては、そのマルチブロックコポリマーが完全に合成された後で、そのポリマーを後処理することで中和を起こさせる。有用な中和剤としては、水酸化アンモニウム、アミノメチルプロパノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、ならびにその他の当業者には自明のものなどが挙げられる。添加する中和剤の量を計算して、所望のレベルの中和が起きるようにすることができる。中和可能なモノマーの少なくとも5%を中和するのが好ましく、中和可能なモノマーの10%を超えるが、80%未満を中和するのが、より好ましい

10

20

30

40

50

。中和のレベルを高くするほど、水吸着の速度がより高くなることを見出された。

【0041】

均質な中和となるのに役立つように、より重要なこととしては、そのコポリマーの加工性も改良するためには、場合によっては、ポリマーの中に希釈剤を添加してもよい。重合が完了した後にその系に希釈剤を添加するのが好ましいが、重合プロセスの開始時または重合の途中のいずれかの時点で、または重合とポリマーの加工の間のいずれかの時点で添加してもよい。希釈剤を選択して、親水性セグメントまたは疎水性セグメントまたはその両方を可塑化させるようにすることができる。選択された希釈剤が、コポリマーの親水性ブロックのための可塑剤であるのが好ましく、したがって親水性を有する希釈剤が好ましい。本発明において有用な希釈剤の例としては、ポリエチレングリコールおよびその誘導体、メトキシポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。希釈剤はいかなる量で添加してもよいが、5重量%を超えるが50重量%未満の量で希釈剤を添加するのが好ましい。一つの実施態様においては、混合物の粘度を50%までに低下させる量で希釈剤を添加する。

10

【0042】

本発明の一つの好ましい実施態様においては、両親媒性コポリマーを、溶媒CRP重合法により重合させる。次いで希釈剤を、1種または複数の塩基と共に添加し、その混合物を、均質な組成物が形成されるまで攪拌する。次いでその均質な組成物を加工して、脱揮発分をさせて、最終の配合製品を形成させる。

【0043】

非中和の両親媒性ブロックコポリマーは、中和ポリマーよりも加工および単離が容易であり、そのために、任意成分として希釈剤を添加することによって、加工性が改良されるであろう。

20

【0044】

添加する希釈剤はいずれも、比較的到高沸点であるのが好ましく、それによって、コポリマーを加工する際に溶媒が蒸発していても、それが残存するようになる。溶媒の蒸発を含むプロセスの例としては、脱揮発分押出し法、ワイプドフィルム蒸発法（薄膜蒸発法）、および溶媒キャスト法などが挙げられるが、これらに限定される訳ではない。

【0045】

当業者には公知のように、中和された両親媒性ポリマーにその他の添加剤を添加することも可能であり、たとえば、粘着付与剤を添加して、粘着性の配合物を作り出すこともできる。中和されたポリマーをその他のポリマーと混合して、ポリマー複合物質を形成させることもできる。たとえば、疎水性ポリマーとブレンドして、その親水性能を幾分か付与することも可能であろう。

30

【0046】

本発明のまた別の実施態様においては、後ほど架橋反応をさせたり、基材に対する接着性を向上させたりするために、ブロックコポリマーに反応性モノマーを添加することも可能である。一例では、コポリマーの中に無水物モノマー単位を加えておくと、それが後ほど、水酸化物単位たとえば、ポリエチレングリコールと反応することができる。コポリマーの中に重合させることが可能な反応性モノマーのその他の例としては、（メタ）アクリル酸ヒドロキシルエチル、メタクリル酸グリシダー、またはブタンジオールジアクリレートが挙げられる。これらの反応性モノマーは、親水性セグメントの中、または疎水性セグメントの中に加えることができる。

40

【0047】

事前中和された両親媒性マルチブロックコポリマーは、事前中和されていない両親媒性マルチブロックコポリマーよりも、速い速度で水および飽和極性溶液を吸着する。両親媒性マルチブロックコポリマーは、飽和溶液に暴露させた最初の30分間のあいだに、その最大吸収容量の、5重量パーセントを超える、好ましくは10重量パーセントを超える、より好ましくは20重量パーセントを超える量を吸収する。

【0048】

50

両親媒性マルチブロックの性質、および組成を調節することによって性能を広く意のままにする性能を有しているために、それらの物質は多くの用途に対する可能性を有している。本発明の組成物は、ヒドロゲルの形態をしている。

【0049】

用途の例を以下に挙げるが、これらに限定される訳ではない。これらの例および本発明の教示を使用すれば、当業者であれば、両親媒性トリブロックコポリマーのその他多くの用途を想像することができるであろう。

【0050】

ヘルスケア、パーソナルケアおよび化粧品用途：タンポン、おむつ、衛生ナプキンなどの物品の中で血液や尿のような滲出物を吸収するための媒体として；オストミーケア；放出制御媒体（医薬品、抗菌剤、芳香剤などのための）；包帯；コンタクトレンズ；人工組織；リユーマチプラスター；超音波ゲル；グリセリン、グリコール、ケイ素、水、またはアルコール系における、化粧品活性物質を担持させるための化粧品ゲル化剤；化粧品増粘剤；日焼け止め；高吸水性材料。

【0051】

家庭用製品：中敷き；合成繊維；織物（手袋、スポーツウェア、織物中での湿分制御、靴インサート）。

【0052】

農業用途：土壌の湿分または肥料の放出を調節するための農業用媒体；雪解け水および露滴を保持するための、フィルムまたは土壌添加剤としての土壌湿分調節；堆肥添加剤；菌および昆虫の蔓延に対する森林の保護。

【0053】

産業用途：水の影響を受けやすい物品のための包装材料；生肉、魚、および鶏肉の水／血液を吸着するための食品包装材；油／水エマルションおよび水／油エマルションのための増粘剤；両親媒性ポリマーブレンド物のための相溶化剤；化学プロセス用途（有機反応のための触媒、巨大官能性分子（酵素）の固定化）；表面変性剤；潤滑性コーティング；自己洗浄性コーティング（建築用コーティング）；接着剤；膜および膜コーティング（共有結合的架橋が存在しないため）；剥離性コーティング；ゲル電気泳動（現在はアクリルアミド系が使用されているが、現行の系より毒性はるかに低い材料を提供する）；衝撃吸収材；蓄熱媒体；濾過助剤；ポリマー積層物の中の親水性成分；分散剤；液化剤；建築材料；振動防止媒体；湿地における掘削助剤；ケーブル外装材；水処理；廃水処理；水除去（氷結防止剤、再使用可能サンドバッグ）；クリーニング；構造物および森林の防火；熱可塑性ポリマーにおける共押出し剤（多層フィルムの親水化）；水を吸収することが可能なフィルムおよび熱可塑性プラスチック成形物（たとえば、湿度を調節して果実や野菜を保存して、汚れや萎れが起きないようにする）。

【実施例】

【0054】

制御された構造の両親媒性ブロックコポリマーを、以下の一般的プロトコルを用いて合成した。モノマー対重合開始剤の濃度（ $[M] / [I]$ ）を操作することによって、目標の分子量をねらった。したがって、目標の分子量は、 $[M] / [I]$ 比を設定することによって達成することが可能であって、次いで重合を実施して、目標の分子量に達するのに必要な所望の転化率とした。モノマーの転化率は、ガスクロマトグラフィー（GC）分析か、または真空中で未反応のモノマーをフラッシュ蒸発させることによってモニターするのが好都合であった。重合例は、ニートまたは溶液中で実施した。使用した典型的な溶媒としては、ジオキサン、*n*-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、tert-ブチルアルコール、*n*-ブチルアルコール、トルエン、エチルベンゼン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、エタノール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、およびメチルエチルケトンが挙げられる。重合は周囲圧力で実施するか、または100 psiまでの室素圧の下で実施した。重合は、剪断能力有りおよび無しの両方の標準的な重合容器の中で実施したが、十分な混合能力がある方が好ましか

った。

【0055】

一般的な手順としては、特定の両親媒性トリブロックコポリマー組成物を、所望の最終的なブロック組成物に応じて、各種の従来からのモノマー添加およびポリマー単離プロトコールによって調製するが、これについては以下で一般的に説明し、また当業者には自明である。

【0056】

たとえば、純粋なブロックコポリマーを調製するには、第一のブロックの合成が完了してから、沈殿法によるかまたは残存モノマーを蒸発させることによって純粋な第一のブロックを単離し、それに続けて、第一のものとは異なる第二のモノマー組成物を添加する。次いで、この第二のモノマー組成物を重合させて、純粋なブロックコポリマーを作る。

【0057】

プロファイルドブロックコポリマーは、2種以上のモノマーの混合物を重合させることによって合成した。この混合物は、たとえば、残存している第一のモノマーを蒸発させるより前に最初の重合媒体に第二のモノマーを添加することによって得ることができるか、または複数のモノマーの混合物を第一のブロックとして重合させることができるか、または単離された純粋な第一のブロックに複数のモノマーの混合物を添加することもできる。

【0058】

ブロックコポリマー/ホモポリマーブレンド物は、公知のチェーシング法 (chasing technique) によって調製した。たとえば、単一モノマーまたはモノマー混合物を、所望の転化率 (100%未満) になるまで重合させることによって第一のブロックを合成する。次いでニトロキシドが安定である温度にまでその反応混合物を冷却し、その時点で、第二の開始剤源たとえば有機過酸化物を添加して、残存している第一のブロックモノマーの重合を実施させる。チェーシング工程が完了したら、第二のブロックモノマーを添加することが可能であり、温度を上昇させてニトロキシド末端基の活性化を可能とすると、次いでそれがブロックコポリマーの形成につながる。すると、その複合物質には、チェースされたホモポリマー (性質としては第一のブロックに類似) とブロックコポリマーとの両方を含むこととなるであろう。チェーシング工程は、第二のブロックを用いて再び実施することもできるし、あるいは第一のブロックチェースに代えて実施することもできる。

【0059】

中性化可能な基を含むニトロキシド媒介CRPマルチブロック両親媒性コポリマーの合成は、米国特許出願公開第2008/0058475号明細書に見ることができる。本発明の他のコポリマーも類似の方法で調製することができるが、これは当業者には自明なことであろう。

【0060】

以下の実施例は、本明細書の開示を代表するものである。

【0061】

実施例 1

ポリメタクリル酸メチルおよびポリアクリル酸ブチルを含むAブロック (PMMA/BA) と、ポリアクリル酸およびポリアクリル酸ブチルを含むBブロック (PAA/BA) とを含むABAトリブロックコポリマーを調製して、PMMA/BA-b-PAA/BA-PMMA/BAトリブロックコポリマーを得た。親水性の中央ブロックには、ほぼ20重量%のAAを含んでいる。上述のポリマーのフィルムを作るのに、酢酸エチルの中にそのポリマーをまず溶解させ、次いで塩基および/または可塑剤/希釈剤を添加した。その溶液をキャストして、薄いフィルム (厚み約5mm) とし、真空下で乾燥させて残存している溶媒およびモノマーを全部除去した。次いでそのポリマーフィルムを水の中に入れて、時間を変えて再秤量して、吸収量を測定した。事前中和および可塑化の結果を以下の表1に示す。

【0062】

それぞれの場合において、事前中和されたサンプルは、26分以内に最大量の20%を超える吸収をした。それとは対照的に、非中和のサンプルは、最初の25分間の吸収が20重量%よりも少なかった。

【0063】

【表1】

表1. 時間経過に対する水吸収のデータ

	中和/処理剤	時間ゼロの 重量(g)	時間 (分)	重量 (g)	時間 (分)	重量 (g)	時間 (分)	重量 (g)	最大水 吸収率
1	None	0.115	25	0.115	95	0.116	1200	0.116	0.8%
2	0.2 meq AMP	0.159	25	0.168	95	0.171	1200	0.191	20.3%
3	0.2 meq KOH	0.285	25	0.294	95	0.300	1200	0.320	12.4%
4	0.2 meq KOH + .5 meq MPEG350	0.455	25	NM	95	NM	1200	NM	NM
5	0.5 meq KOH	0.107	10	0.4037	45	0.7319			584.0%
6	0.5 meq AMP	0.156	10	0.4544	45	0.9403			502.4%
7	0.5 meq KOH + .5 meq MPEG350	0.398	10	NM	95	2.4742			522.4%

表中; AMP = アミノメチルプロパノール、KOH = 水酸化カリウム、MPEG350 = メトキシポリエチレングリコール (Mw = 350g/mol)、NM = 測定せず

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 ノーア・イー・メイシー

アメリカ合衆国19468ペンシルベニア州ロイアーズフォード、アビー・ドライブ108

(72)発明者 ジャン・ピエール・ディッソン

フランス国エフ69390ヴェルネゾン、ルトゥ・デ・コンダミンヌ364

審査官 中村 英司

(56)参考文献 特表2009-538384(JP,A)

特表2008-515495(JP,A)

国際公開第2006/018026(WO,A1)

国際公開第2007/140192(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F251/00-283/00

C08F283/02-289/00

C08F291/00-297/08

C08K 3/00-13/08

C08L 1/00-101/14