

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6246809号  
(P6246809)

(45) 発行日 平成29年12月13日(2017.12.13)

(24) 登録日 平成29年11月24日(2017.11.24)

|                    |                  |             |
|--------------------|------------------|-------------|
| (51) Int.Cl.       |                  | F I         |
| <b>CO8F 6/00</b>   | <b>(2006.01)</b> | CO8F 6/00   |
| <b>CO8F 226/06</b> | <b>(2006.01)</b> | CO8F 226/06 |
| <b>BO1D 61/24</b>  | <b>(2006.01)</b> | BO1D 61/24  |
| <b>BO1D 71/44</b>  | <b>(2006.01)</b> | BO1D 71/44  |

請求項の数 10 (全 51 頁)

|               |                               |           |                               |
|---------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2015-525817 (P2015-525817)  | (73) 特許権者 | 510015257                     |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年7月30日 (2013.7.30)        |           | ビーエイエスエフ・ソシエタス・エウロパ<br>エア     |
| (65) 公表番号     | 特表2015-531799 (P2015-531799A) |           | BASF SE                       |
| (43) 公表日      | 平成27年11月5日 (2015.11.5)        |           | ドイツ連邦共和国67056ルートヴィヒ<br>スハーフェン |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2013/065942             | (74) 代理人  | 100091096                     |
| (87) 国際公開番号   | W02014/023602                 |           | 弁理士 平木 祐輔                     |
| (87) 国際公開日    | 平成26年2月13日 (2014.2.13)        | (74) 代理人  | 100118773                     |
| 審査請求日         | 平成28年7月29日 (2016.7.29)        |           | 弁理士 藤田 節                      |
| (31) 優先権主張番号  | 12179719.5                    | (74) 代理人  | 100122389                     |
| (32) 優先日      | 平成24年8月8日 (2012.8.8)          |           | 弁理士 新井 栄一                     |
| (33) 優先権主張国   | 欧州特許庁 (EP)                    | (74) 代理人  | 100111741                     |
|               |                               |           | 弁理士 田中 夏夫                     |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニルラクタムポリマーの水溶液およびその粉末の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニルラクタムポリマーの製造方法であって、以下の工程：

- a) 液体中のフリーラジカル重合によって1以上のN-ビニルラクタムおよび任意に更なるモノマーを重合する工程、
- b) 必要に応じて、前記重合中にpH調節剤として塩基を用いる工程、
- c) 必要に応じて、後重合工程、
- d) 必要に応じて、ガスでのストリッピング、熱蒸留および/または蒸気蒸留により精製する工程、
- e) 得られたポリマーを、硫黄成分で処理する工程、ここで、ポリマーを硫黄成分で処理する間に接触させる水含有相のpHは6未満の値を有し、およびこのpHにおいて10分～8時間、ポリマーを、硫黄成分を含む水含有相と接触させ続け、次いで必要に応じて工程d)を繰り返し、
- f) 必要に応じて、塩基を添加して所望のpHを設定する工程、
- g) 必要に応じて、精製工程、および
- h) 必要に応じて、液体含有ポリマーを乾燥させて固体物質を形成する工程を含み、

工程e)に用いる硫黄成分は、水溶液中の二酸化硫黄である、方法。

【請求項2】

10～150のFikentscher K値を有するビニルラクタムポリマーの製造

方法であって、以下の工程 a ) ~ h ) :

a ) 1 以上の N - ビニルラクタムおよび任意に更なるモノマーを、水性液体中のフリーラジカル開始剤でのフリーラジカル重合により重合する工程、ここで、重合方法は、バッチ法として、半バッチ法として、または連続法として重合方法を行ない、

b ) 5 ~ 11 の範囲において重合中に pH を維持するために少なくとも 1 つの塩基を用いる工程、

c ) 必要に応じて、後重合工程、ここで、更なる開始剤を添加してよく、

d ) ガスでのストリッピング、熱蒸留および / または蒸気蒸留による精製工程、

e ) ビニルラクタムポリマーを、硫黄成分で処理する工程、ここで、ポリマーを硫黄成分で処理する間に接触させる水含有相の pH は 6 未満の値を有し、およびこの pH において 10 分 ~ 5 時間、ポリマーを、硫黄成分を含む水含有相と接触させ続け、次いで必要に応じて工程 d ) を繰り返し、

f ) 必要に応じて、少なくとも 1 つの塩基を添加して 4 ~ 9 の範囲の所望の pH を設定する工程、

g ) 必要に応じて、ろ過による精製工程、

h ) 必要に応じて、乾燥して自由流動性粉末を形成する工程

を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 f ) は、アンモニア、炭酸 ( 水素 ) アンモニウム、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール、トリス ( ヒドロキシメチル ) アミノメタン、トリエチルアミンまたはトリエタノールアミンからなる群から選択される塩基を用いる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 g ) はメカニカルフィルターを用いる、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

工程 h ) は、噴霧乾燥方法または接触乾燥方法を用いて乾燥ポリマー粉末を得る、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

後重合 ( 工程 c ) ) を行わない、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

工程 f ) は、アンモニア、炭酸 ( 水素 ) アンモニウム、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール、トリス ( ヒドロキシメチル ) アミノメタン、トリエチルアミンあるいはトリエタノールアミンからなる群から選択される塩基を用い、工程 g ) はメカニカルフィルターを用い、および工程 h ) は噴霧乾燥方法または接触乾燥方法を用いる、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

後重合 ( 工程 c ) ) は行わず、工程 f ) は、アンモニア、炭酸 ( 水素 ) アンモニウム、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール、トリス ( ヒドロキシメチル ) アミノメタン、トリエチルアミンあるいはトリエタノールアミンからなる群から選択される塩基を用い、工程 g ) はメカニカルフィルターを用い、および工程 h ) は噴霧乾燥方法または接触乾燥方法を用い、および更なる精製工程 d ) を工程 e ) 後に行う、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

工程 b ) に用いた塩基は、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノールまたはアンモニアである、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

工程 a ) ~ h ) のみからなり、および工程 e ) 後に工程 d ) の任意の繰り返しを含むが、更なる工程は含まない、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ビニルラクタムポリマーの水溶液を製造する方法、およびそれから、特にポリビニルピロリドン乾燥することにより得られる固体に関する。前記方法は、二酸化硫黄、亜硫酸および1以上の亜硫酸の塩からなる群から選択される1以上の硫黄成分を用いて残存モノマーを低減する工程を含む。本発明はさらに、貯蔵において良好な安定性を有する方法により得られるビニルラクタムポリマー、およびその使用、これらのビニルラクタムポリマーを含んでなるまたはその使用により得られるこれらのビニルラクタムポリマーを含む製品および調製物に関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

フリーラジカル重合によりN-ビニルピロリドンポリマーを製造することは知られている。種々の条件下での重合機構は、例えばPolymer Journal、第17巻、第143~152頁、1985年に記載されている。特許文献は、例えばUS4053696においてアルコール溶液中でのような有機溶媒中での重合を記載するだけでなく、例えばUS2335454において水溶液中での重合についても記載する。

## 【0003】

US4053696に記載の通り有機溶媒中での重合は一般に、不純物、例えばギ酸等の比較的低い割合だけを含む生成物をもたらす。しかし、この方法は、まず重合をイソプロパノールのような溶媒中で行う必要があることが大きな欠点である。重合が終了した後にのみ、費用がかかり、および不便な蒸留工程を用いて溶媒、例えばイソプロパノールを蒸留し、水で置き換える必要がある。これは比較的多量の溶媒を生成するが、それぞれを廃棄するか、または蒸留により精製する必要がある。これは、重合反応器の長い占有および不利な空時収量に結びつく。

20

## 【0004】

対照的に、水溶液中のN-ビニルピロリドンの重合は、例えばUS2335454に記載の通り、開始剤として過酸化水素の存在下で通常行われる。ここでは、ポリビニルピロリドンの分子量は、低い分子量が高い過酸化水素濃度をもたらす、およびその逆も同じであるという点で過酸化水素濃度に依存する。しかし、高い過酸化水素量は、水性系中のギ酸の形成を促進し、こうして得られたポリマーは、重合したときの状態でさえ明確な黄色着色を有する。

30

## 【0005】

DE112005002719は、水性ポリビニルピロリドンポリマー溶液の製造方法を記載する。ビニルピロリドンポリマー溶液を取り扱う方法を開示する。この方法は、低いハーゼン色数（例えば工業標準DINISO6271-1から当業者にそれ自体既知の「コバルト白金色数」に相当する）のポリマーを提供する。この方法によって得られたポリマー溶液には高いギ酸含有量および貯蔵の間に徐々に変色する大きな欠点を有する。ギ酸は重合中に望ましくない二次成分として副生される。特に噴霧乾燥により溶液からPVP粉末を製造する場合、得られたポリマーは頻繁な目的に適さない。特に医薬品および化粧品生成物における使用のためにギ酸制限に注意しなければならない。例えば、欧州薬局方における「ポビドン」各条に於いて0.5重量パーセント以下のギ酸制限が規定され、および化粧品処方物でさえ、防腐剤として存在するギ酸画分は、0.5重量パーセントの制限を越えてはならない。述べた通り、初期に無色の溶液は長期保管上で変色する。

40

## 【0006】

しかしながら、特にそれから無色透明ヘアージェルを製造する場合、この変色の特性は化粧品処方物について望ましくないことである。

## 【0007】

Buehlerは、貯蔵または加熱後に、例えば殺菌の間に、水性PVP溶液中での変色を報告する。得られる黄色乃至黄褐色着色は、大気中酸素に起因して酸化により生じる。これは、Buehlerによれば、適当な抗酸化剤を加えることにより回避することが

50

できる。Buehlerはそのような酸化剤としてシステインと亜硫酸ナトリウムを挙げている(Volker Buehler、「ポリビニルピロリドン - 医薬品用添加物」、Springer、2005年、固体および液体投与形態での安定性に関する第34および35頁)。

【0008】

重合からのその後直接に形成された過酸化物は、ポリマーへの添加でさえ少なくとも部分的に消費され、したがって保護および貯蔵の長さを低減する不利な効果を有する。したがって、この効果を補うために、比較的多量の抗酸化剤を使用する必要がある。

【0009】

ポリマー、例えばPVP等の酸化感度、酸化の肉眼で視認可能であり、測定可能な効果および酸化を制御および抑制する対策は、多くの出版物に記載されている(例えば上記の引用された出版物においてBuehler; Kline、Modern Plasticsにおいて、1945年11月、第157頁から; Reppe、PVPに関する研究論文において、Chemie Publishers、Weinheim、1954年、第24頁; EP-B 873(130); US6,331,333; 米国6,498,231; Staszewska、「Die Angewandte Makromolekulare Chemie」、1983年、第118巻、第1~17頁)。

【0010】

US2821519は、ヒドラジンおよびその誘導体の添加によってPVPを安定させる方法を記載する。

【0011】

ヒドラジンは、毒物学上で関係があり、特にポリビニルピロリドン、N-ビニルピロリドンコポリマー、およびN-ビニルピロリドン誘導体のポリマーにおいて望ましくない。

【0012】

EP-B1083884は、過酸化物形成に対するポリビニルピロリドンを安定させる方法を記載する。ポリマーの水溶液は、非常に少量の重金属塩または過酸化物開裂性酵素と混合される。これらは生成物中に残存する。適当な重金属はマンガン、亜鉛、コバルトおよび特に銅である。

【0013】

しかしながら、提案された重金属の使用は身体中において可能性のある蓄積の理由によって不利である。酵素の使用はコストと安定性の理由で不利である。

【0014】

GB836831は、二酸化硫黄、亜硫酸あるいはアルカリ金属亜硫酸塩でのポリマーの溶液を処理する変色に対してポリビニルピロリドンを安定化する方法を開示する。硫黄化合物を、乾燥ポリマー粉末を水中に溶解させることにより得られたポリマー溶液中に室温にて混ぜ入れることにより添加することが開示されている。硫黄化合物は、ポリマー溶液を殺菌または乾燥させる間に暴露する高い温度にて黄変からの保護を提供すると言われている還元剤として使用される。

【0015】

DE102005005974は、GB836831から既知の方法において、未処理のポリマーにおけるよりさらに多い程度にまで貯蔵により構成された過酸化物が生じることを開示する。DE102005005974は、まず二酸化硫黄、亜硫酸あるいはそのアルカリ金属塩で、次いでフリーラジカル捕捉剤でポリビニルピロリドンを処理する方法を開示する。

【0016】

硫黄含有試薬は、後重合の後におよび任意の酸性の加水分解の後に添加され、および任意の乾燥直前に攪拌により組み込まれ、還元剤として働く。抗酸化剤は、任意の安定化を行うのに加えて用いる必要がある。

【0017】

残存モノマーは、先行技術では、重合および後重合の後にポリマー溶液への僅かな開始

10

20

30

40

50

剤部分の繰り返された添加により低減される (DE 1 1 2 0 0 5 0 0 2 7 1 9)。しかしながら、開始剤の更新される添加を包含する DE 1 1 2 0 0 5 0 0 2 7 1 9 のこの記載された後処理は、上昇しおよび望ましくないギ酸塩含有量をもたらす。

【0018】

有機と無機酸の添加による残存モノマーの低減は WO 9 3 / 1 6 1 1 4 A 1 から既知である。これは、ビニルラクタムの遊離ラクタムへの、例えばビニルピロリドンの 2 - ピロリドンへの酸性加水分解について 5 未満の pH への低減を開示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0019】

【特許文献 1】米国特許第 4 0 5 3 6 9 6 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 2 3 3 5 4 5 4 号明細書

【特許文献 3】独国特許第 1 1 2 0 0 5 0 0 2 7 1 9 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 2 8 2 1 5 1 9 号明細書

【特許文献 5】欧州特許第 1 0 8 3 8 8 4 号明細書

【特許文献 6】英国特許第 8 3 6 8 3 1 号明細書

【特許文献 7】独国特許第 1 0 2 0 0 5 0 0 5 9 7 4 号明細書

【特許文献 8】国際公開第 9 3 / 1 6 1 1 4 号パンフレット

【特許文献 9】欧州特許第 8 7 3 ( 1 3 0 ) 号明細書

【特許文献 10】米国特許第 6 3 3 1 3 3 3 号明細書

【特許文献 11】米国特許第 6 4 9 8 2 3 1 号明細書

【非特許文献】

【0020】

【非特許文献 1】Polymer Journal、第 17 巻、第 143 ~ 152 頁、1985 年

【非特許文献 2】Volker Buehler、「ポリビニルピロリドン - 医薬品用添加物」、Springer、2005 年、固体および液体投与形態での安定性に関する第 34 および 35 頁

【非特許文献 3】Buehler、Kline、「Modern Plastics」、1945 年 11 月、第 157 頁

【非特許文献 4】Reppe、PVP に関する研究論文、Chemie Publishers、Weinheim、1954 年、第 24 頁

【非特許文献 5】Staszewska、「Die Angewandte Makromolekulare Chemie」、1983 年、第 118 巻、第 1 ~ 17 頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0021】

本発明の課題は、低いギ酸 / ギ酸塩含有量の PVP 水溶液の簡単な製造方法を提供すること、および望ましくない、例えば毒物学的に関する添加物、例えば金属、酵素または抗酸化剤を、貯蔵中の高い色安定性を同時に伴って回避することであった。

【課題を解決するための手段】

【0022】

この課題は、以下の工程を含むポリマーの製造方法 (一般実施態様 A1) により解消した：

- a) 液体中のフリーラジカル重合によってモノマーを重合する工程、
- b) 必要に応じて、上記重合中に pH 調節剤として塩基を用いる工程、
- c) 必要に応じて、後重合工程、
- d) 必要に応じて、ガスでのストリップング、熱蒸留および / または蒸気蒸留により精製する工程、
- e) ポリマーを、亜硫酸、二酸化硫黄および 1 以上の亜硫酸の塩からなる群から選択され

10

20

30

40

50

る硫黄成分で処理する工程、ここで、ポリマーを硫黄成分で処理する間に接触させる水含有相のpHは6未満の値を有し、およびこのpHにおいて10分～8時間、ポリマーを、硫黄成分を含む水含有相と接触させ続け、次いで任意に工程d)を繰り返し、  
 f)必要に応じて、塩基を添加して所望のpHを設定する工程、  
 g)必要に応じて、例えば濾過を用いる精製、および  
 h)必要に応じて、液体含有ポリマーを乾燥させて固体物質を形成する工程。

【発明を実施するための形態】

【0023】

好ましくは、プロセス工程e)は、ポリマーを、亜硫酸、二酸化硫黄および1以上の亜硫酸の塩からなる群から選択される硫黄成分で処理する工程を含み、ポリマーを硫黄成分で処理する間に接触させる水含有相のpHは6未満、好ましくは5.5未満、より好ましくは5未満、さらに好ましくは4未満の値を有し、およびこのpHにおいて10分～8時間、好ましくは少なくとも30分および4時間以下の間、ポリマーを、硫黄成分を含む水含有相と接触させ続け、次いで任意に工程d)を繰り返す。

10

【0024】

本発明の更なる実施態様は、工程a)～h)を含む10～150のK値を有するビニルラクタムポリマーを製造する方法である(一般実施態様A2)：

a) 1以上のN-ビニルラクタムおよび任意に更なるモノマーを、水性液体中のフリーラジカル開始剤でのフリーラジカル重合により重合する工程、ここで、重合方法は、バッチ法として、半バッチ法として、または連続法として重合工程を行ない、

20

b) 5～11の範囲において重合中にpHを維持するために少なくとも1つの塩基を用いる工程；

c)必要に応じて、後重合工程、ここで、更なる開始剤を添加してよく、

d)必要に応じて、ガスでのストリッピング、熱蒸留および/または蒸気蒸留による精製工程、

e)ビニルラクタムポリマーを、亜硫酸、二酸化硫黄および1以上の亜硫酸の塩からなる群から選択される硫黄成分で処理する工程、ここで、ポリマーを硫黄成分で処理する間に接触させる水含有相のpHは6未満の値を有し、およびこのpHにおいて10分～5時間、ポリマーを、硫黄成分を含む水含有相と接触させ続け、次いで任意に工程d)を繰り返す。

30

f)必要に応じて、少なくとも1つの塩基を添加して4～9の範囲の所望のpHを設定する工程；

g)必要に応じて、ろ過による精製工程；

h)必要に応じて、乾燥して自由流動性粉末を形成する工程。

【0025】

更なる好ましい実施態様1は、以下の工程a)～h)を含む、10～150、好ましくは15～130、より好ましくは20～95、さらに好ましくは20～50、特に25～35のK値を有するビニルラクタムポリマー、好ましくはビニルピロリドンポリマー、より好ましくはポリビニルピロリドンを製造する方法である：

a) 2以上のN-ビニルラクタム、好ましくは少なくともビニルピロリドン、および任意に更なるモノマー、より好ましくはビニルピロリドンのみをモノマーとして、フリーラジカル開始剤、好ましくは過酸化水素でフリーラジカル形成を制御する銅塩と共にフリーラジカル重合により水溶液中で、好ましくは水中で重合する工程、ここで、重合法はバッチ法として好ましく行い；

40

b) 少なくとも1つの塩基、好ましくはアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミンおよびトリエチルアミンからなる群から選択された塩基、より好ましくはアンモニア、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムおよ

50

び2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール (AMP95) からなる群から選択された塩基を用いて、重合中のpHを5 ~ 11、好ましくは5.5 ~ 10.5、より好ましくは6 ~ 9.5、さらに好ましくは6.5 ~ 9の範囲で、例えば7、7.5、8または8.5にて維持する工程；

c) 必要に応じて、後重合工程、ここで、さらなる開始剤、好ましくは関酸化水素をフリーラジカル形成剤として銅塩と共に添加してフリーラジカル形成を制御し、好ましくは異なる開始剤は添加しない；

d) ガスでのストリッピング、熱蒸留および/または蒸気蒸留、好ましくは液体が水または多量の水である場合には蒸気蒸留により、または液体が水および主な量の有機溶媒の混合物または本質的に有機溶媒である場合には熱蒸留および引き続きの蒸気上流での精製工程；

e) ポリマーを硫黄成分で処理する工程、ここで、硫黄成分は、亜硫酸、二酸化硫黄および1以上の亜硫酸の塩からなる群から選択され、ポリマーを処理する間に接触させる水含有相のpHは6未満、好ましくは5未満、より好ましくは4未満の値を有し、およびこのpHにおいて10分 ~ 5時間、好ましくは少なくとも30分および2時間以下の間、ポリマーを、硫黄成分を含む水含有相と接触させ続け、次いで任意に工程d)を繰り返し、好ましくは工程d)を繰り返す；

f) 必要に応じて、少なくとも1つの塩基、好ましくはアンモニア、炭酸(水素)アンモニウム、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2 - アミノ - 1 - ブタノール、2 - アミノ - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - アミノ - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミンおよびトリエチルアミンからなる群から選択される塩基、好ましくは2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、トリエタノールアミンおよびトリエチルアミンから選択される塩基、より好ましくはアンモニア、2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノールおよびトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンから選択される塩基を添加して4 ~ 9、好ましくは5 ~ 8、より好ましくは6 ~ 8の範囲、例えば4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8または8.5等の所望のpHを設定する工程；

g) 必要に応じて、濾過による精製、好ましくはクロスフィルターを使用し；

h) 必要に応じて、好ましくは噴霧乾燥方法により、液体含有ポリマーを乾燥して固体物質、好ましくは自由流動性粉末を形成する工程。

#### 【0026】

さらなる好ましい実施態様2では、実施態様1)における工程f)は、好ましくはアンモニアまたは2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール(AMP95)を塩基として用いることにより行う。

#### 【0027】

さらなる好ましい実施態様3では、実施態様1)における工程g)を行う。

#### 【0028】

さらなる好ましい実施態様4では、実施態様1)における工程h)を、好ましくは噴霧乾燥方法により行って乾燥ポリマー粉末を得る。

#### 【0029】

さらなる好ましい実施態様5では、実施態様1)における工程c)を行う。

#### 【0030】

さらなる特に好ましい実施態様5では、工程f)、g)およびh)を、実施態様1)において行い、および工程c)を実施態様1)において行わず、好ましくは工程f)においてアンモニアまたは2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール(AMP95)を塩基として用い、好ましくは工程g)においてメカニカルフィルターを用いて、および好ましくは工程h)において噴霧乾燥法で行う。

#### 【0031】

さらなる特に好ましい実施態様7では、工程f)、g)およびh)を実施態様1)にお

10

20

30

40

50

いて行い、および工程 c ) を実施態様 1 において行わず、工程 e ) の後に更なる精製工程 d ) を行い、好ましくは工程 d ) において蒸気蒸留により、好ましくは工程 f ) においてアンモニアまたは 2 - アミノ - 2 - メチル - 1 - プロパノール (AMP95) を塩基として用い、好ましくは工程 g ) においてメカニカルフィルターを用いて、および好ましくは工程 h ) において噴霧乾燥法で行う。

【0032】

さらに極めて特に好ましい実施態様 8 ~ 14 では、実施態様 1 ~ 7 を、それぞれ炭酸水素アンモニウムを塩基として工程 b ) において用いて行い、好ましくは重合反応の開始時に添加するのみである。

【0033】

さらに極めて特に好ましい実施態様 15 ~ 21 では、実施態様 1 ~ 7 を、それぞれアンモニアを塩基として工程 b ) において用いて行い、好ましくは重合反応の開始時に添加するのみである。

【0034】

さらに極めて特に好ましい実施態様 22 ~ 42 では、実施態様 1 ~ 21 を、それぞれ二酸化硫黄を水溶液中で硫黄成分として用いて行う。

【0035】

さらにとりわけ好ましい実施態様 43 ~ 84 では、実施態様 1 ~ 42 をそれぞれ本発明の方法が工程 a ) ~ h ) からなり、工程 e ) の前に繰り返し工程 d ) を含むように行う。

【0036】

本発明はまた、本発明の方法により、好ましくは実施態様 1 ~ 84 の 1 つにより、より好ましくは実施態様 22 ~ 42 または 64 ~ 84 の 1 つにより、さらにより好ましくは実施態様 29 ~ 42 または 71 ~ 84 の 1 つにより、特に実施態様 29 ~ 35 または 71 ~ 77 の 1 つにより、例えば 13、14、20、21、27、28、34、35、41、42、48、49、55、56、62、63、69、70、76、77、83 および 84 等により、物理的パラメーター、例えば特にポリマーの溶液の色、臭気、透明性および粘度に関する高い安定性で得られる。

【0037】

本発明はまた、本発明により得られるポリマーおよび/または本発明の方法により得られるポリマーの添加剤または活性成分としての化粧品、例えば特に頭髮用化粧品、例えばヘアージェル等の分野、医薬品、動物飼料、動物の健康、工学、例えば特に物質の分離用の膜、例えば特に液体/流体、例えば血液および水の精製用膜、例えば透析膜等の製造のための生物医学工学の分野、作物保護、飲料技術あるいは食品技術の分野における使用を提供する。

【0038】

本発明はまた、本発明により得られるポリマーおよび/または本発明の方法により得られるポリマーを含む医薬品を提供する。

【0039】

本発明は同様に、本発明の方法により得られるポリマーおよび/または本発明の方法により得られるポリマーを含むヘアケアとセッティング用組成物、好ましくはヘアージェル、特に無色および透明なヘアージェルを提供する。

【0040】

本発明は同様に、本発明の方法により得られるポリマーおよび/または本発明の方法により得られるポリマーを含む膜、好ましくは液体/流体、例えば血液および水の精製のための膜、特に透析膜を提供する。

【0041】

本発明では「硫黄成分」は、亜硫酸、二酸化硫黄および一以上の亜硫酸の塩からなる群から選択される物質をいう。「1つの(a)」硫黄成分は、「単一の」硫黄成分のみを意味する説明が一義的に明確ではない場合に所定の群から選択された単独化合物あるいは 2 以上の化合物をいう。

10

20

30

40

50

「二酸化硫黄の水溶液」は通常（しかし化学上誤っているが）「亜硫酸」を指定する。したがって、表示「水溶液中の二酸化硫黄」、「二酸化硫黄の水溶液」および「亜硫酸」は一つのおよび同一の物質についての表示である。

【0042】

原則として本発明の方法を用いてN - ビニルラクタムホモポリマーおよびコポリマーを得ることができる。

【0043】

用語「ポリマー」は例えば直鎖状、水溶性分枝状または水不溶性分枝状ポリマーを含む。用語「水不溶性ポリマー」はまた、英語では「増殖性ポリマー (proliferous polymers)」、またはポリビニルピロリドンの場合のようにPVP Pと呼ばれる所謂ポップコーンポリマーを含んでなる。

10

【0044】

「分枝した」、「分枝性」、「架橋した」、「架橋性」は本発明では互換的に用いられ、1以上の分枝した部分を有するポリマーのことである。

【0045】

「ポリマー」は、コポリマー、グラフトホモポリマーあるいはグラフトコポリマーを含み、これは直鎖状または溶解性架橋、特に水溶性架橋または不溶性架橋、特に水溶性架橋ポリマーとして存在することもできる。

【0046】

「ポリマー」を任意の形態で、例えばジ - またはマルチブロックポリマーとして、ならびに星形態、ブラシ形態または超分枝形態としてまたは dendrimer として存在させることができる。

20

【0047】

好適であるポリマーは直鎖状、未架橋ポリマー、より好ましくは水溶性、直鎖状、未架橋ポリマーである。

【0048】

本発明のポリマーは、1以上のモノマー a)、任意に1以上のモノマー b) および任意に1以上の架橋性モノマー c) を含み、すなわちこれらは記載のモノマーを重合することにより得られ、残存モノマー水準をさらに含み得る。

【0049】

モノマー a) は以下から選択される：  
N - ビニルラクタム、例えばN - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム、そのC1 - C8アルキル置換誘導体、例えば3 - メチル、4 - メチル - および5 - メチル - N - ビニルピロリドン、N - ビニルアミド、例えばN - ビニルホルムアミドおよび重合後の加水分解により得られるそのN - ビニルアミン、N - ビニル - N - メチルアセトアミド、アミン、例えばN - ビニル - またはアリル置換複素環式化合物、好ましくはN - ビニルピリジン、N - アリルピリジン、N - ビニルイミダゾール、これらはまた2 - 、4 - または5 - 位においてC1 - C4アルキル、特にメチルまたはフェニルで置換されていてよく、例えば1 - ビニルイミダゾール、1 - ビニル - 2 - メチルビニルイミダゾールおよびその四級化類縁体、例えば3 - メチル - 1 - ビニルイミダゾリウムクロライド、3 - メチル - 1 - ビニルイミダゾリウムメトスルフェート、N - C1 - C24 - アルキル置換ジアリルアミン等およびその第四級化同族体、例えばジアリルアンモニウムクロライドおよびジアリルジメチルアンモニウムクロリド等。

30

40

【0050】

好適であるモノマー a) は、ビニルラクタム、例えばN - ビニルピロリドン、3 - メチル - N - ビニルピロリドン、4 - メチル - N - ビニルピロリドン、5 - メチル - N - ビニルピロリドン、N - ビニルピペリドンおよびN - ビニルカプロラクタム、酢酸ビニルおよびさらに重合後の加水分解により得られるビニルアルコール、ビニルアミド、例えばビニルホルムアミドおよび重合後の加水分解により得られるビニルアミン、N - ビニルイミダゾール、1 - ビニル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライド、1 - ビニル - 3 - メチルイ

50

ミダゾリウムスルフェート、およびビニルメチルアミドおよびさらにその誘導体である。

【0051】

極めて特に好ましいモノマー a) は、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、ビニルホルムアミド、および重合後の加水分解により得られるビニルアミン、およびN-ビニルイミダゾールである。

【0052】

本発明によるポリマーは、モノマー a) の群から選択された少なくとも1つのビニルラクタムモノマーを常に含んでなる。

【0053】

本発明によるポリマーはホモポリマーならびに2以上のモノマーのコポリマー、例えばN-ビニルピロリドンとN-ビニルイミダゾールのコポリマー、N-ビニルピロリドンおよびN-ビニルホルムアミドのコポリマー、N-ビニルピロリドンおよびN-ビニルカプロラクタムのコポリマー、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムおよびN-ビニルイミダゾールのコポリマーまたはN-ビニルピロリドンとN-ビニルイミダゾールのコポリマー。

10

【0054】

有用なモノマー b) としては、WO2010/072640A1、第6頁第8行~第8頁第17行に「モノマー b)」として記載の全てのモノマーが挙げられ、この一節は参照によりここに組み込まれる。

【0055】

好適であるモノマー b) は、マレイン酸、無水マレイン酸、イソプロピルメタクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリルアミドおよび2-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、また脂肪族C2-C18-カルボン酸のビニルエステル、例えば酢酸ビニルなど、および重合後の加水分解により得られるビニルアルコール、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルラウレート、ステアリン酸ビニル、ビニルネオデカノエートVEOVA9およびVEOVA10、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドおよびその第4級化同族体およびジアリルジメチルアンモニウムクロリドである。

20

【0056】

極めて特に好適であるモノマー b) は、メタクリルアミド、酢酸ビニル、および重合後の加水分解により得られるビニルアルコール、プロピオン酸ビニル、ビニルネオデカノエートVEOVA9およびVEOVA10、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートおよびジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドおよびその第4級化同族体およびジアリルジメチルアンモニウムクロリドである。

30

【0057】

コポリマーであり、モノマー b) を含むポリマーは一以上のモノマー b) を含み得る。典型的には、しかしながら、5以下の異なったモノマー b) が任意の1つのコポリマー中に存在する。

【0058】

好適であるポリマーとしては、一以上のモノマー a) および一以上のモノマー b) を含むコポリマーが挙げられる。

40

【0059】

架橋性モノマー c) (「架橋剤」) は、2以上のフリーラジカル重合性基を有するモノマーである。適当な架橋性モノマー c) は、例えばWO2009/024457、第7頁第1行~第9頁第2行に記載されている(この一節は参照によりここに組み込まれる)。

【0060】

架橋性モノマー c) としての使用について特に好ましいのは、ペンタエリトリトールトリアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミド、N, N'-ジビニルエチレンウレア、ジビニルベンゼン、エチレンビス-N-ビニルピロリドン、3-ビニル-N-ビニルピロリドン、4-ビニル-N-ビニルピロリドン、5-ビニル-N-ビニルピロリドン、アリ

50

ル(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、グリコール、ブタンジオール、トリメチロールプロパンおよびグリセロールのアクリル酸エステルおよびエトキシ化および/またはエピクロロヒドリン化グリコール、ブタンジオール、トリメチロールプロパンおよびグリセロールのアクリル酸エステルである。極めて特に好ましい架橋剤は、ペンタエリトリトールトリアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミド、N, N' - ジビニルエチレンウレア、トリアリルアミンおよびエチレンビス - Nビニルピロリドン、特に水不溶性架橋ポリマーについてN, N' - ジビニルエチレンウレア、および水溶性架橋ポリマーについてペンタエリトリトールトリアリルエーテルおよびトリアリルアミンである。

【0061】

重合に用いるモノマー a)、b) および c) は、混合物中において各々独立して単一の1つのまたは1を超えるモノマー a)、モノマー b) および/またはモノマー c) であってよく、その場合、モノマー a)、b) あるいは c) の全割合はいずれの場合もそれぞれモノマー a)、モノマー b)、およびモノマー c) に起因するポリマーの割合を示す。

10

【0062】

モノマー a) とモノマー b) とモノマー c) の総量は、常に100重量パーセントとなる。

【0063】

モノマー a) に起因するポリマーの全質量の重量パーセントでの割合は、典型的には少なくとも20、好ましくは少なくとも30、より好ましくは少なくとも50、より好ましくは少なくとも60重量パーセントであり、特に例えばモノマー a) の100%のホモポリマーの場合に100重量パーセントまでである。

20

【0064】

モノマー b) に起因するポリマーの全質量の重量パーセントでの割合は、典型的には80まで、好ましくは70まで、より好ましくは50まで、より好ましくは40まで、とりわけ5重量%未満であり、例えばポリマー中に存在しない。

【0065】

ポリマーが橋架ポリマーである場合、架橋モノマー c) に起因するポリマーの全質量の重量パーセントでの割合は、典型的には0.001~20、好ましくは0.01~10、より好ましくは0.05~5、特に0.1~3重量%であり、例えば0.2、0.3、0.4、0.5、0.7、1.0、1.5、2あるいは2.5等である。

30

【0066】

架橋モノマー c) を用いる場合、モノマー a) に起因する全ポリマー固形分の上記全割合および用いる任意のモノマー b) に起因する全ポリマー固形分の上記全割合を、用いる架橋性モノマー c) の全量に対応して減らす。

【0067】

したがってビニルラクタムポリマーは、N - ビニルラクタム、例えばN - ビニルピロリドン(VP)あるいはその3 -、4 - または5 - メチル - 置換誘導体、N - ビニルペリドンまたはN - ビニルカプロラクタム(VCap)等を含むホモポリマーまたはコポリマーであり得る。好ましいのは、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタムまたはその混合物である。N - ビニルピロリドンが特に好ましい。

40

【0068】

好ましいビニルラクタムポリマーはビニルピロリドンポリマー、例えばポリビニルピロリドン、ビニルピロリドンコポリマーおよびビニルピロリドンポップコーンポリマー等である。

【0069】

本発明によるポリマーは常に少なくとも1つのN - ビニルラクタムモノマー、好ましくはN - ビニルピロリドンおよび/またはN - ビニルカプロラクタム、より好ましくはN - ビニルピロリドン、極めて好ましくはビニルラクタムとしてのN - ビニルピロリドンのみを含む。とりわけ、本発明によるポリマーは単一モノマーとしてN - ビニルピロリドンだけからなる。

50

## 【0070】

好適であるポリビニルピロリドンは、1～150のK値、好ましくはK10～K120、例えばK12、K15、K17、K25、K30、K60、K85、K90、K95、K100、K115またはK120を有する。特に好適であるPVPホモポリマーは、12～95、より好ましくは15～40、特にK20、K25、K30およびK35を有する。

## 【0071】

好適であるビニルピロリドンコポリマーは、N-ビニルカプロラクタム(VCap)、酢酸ビニル(VAc)、N-ビニルイミダゾール(VI)および/またはその誘導体および/またはその混合物での直鎖状未架橋コポリマーである。

10

## 【0072】

特に好適であるコポリマーは、N-ビニルピロリドン(VP)と酢酸ビニルとの20:80～80:20、例えば30:70、50:50、60:40、70:30の重量比VP/VAcを有し、10～150、好ましくは15～80、特に20～50、例えば25、30、35、40あるいは45のK値でのコポリマーである。酢酸ビニルでのN-ビニルピロリドンの極めて特に好適であるコポリマーは、25～45のK値、および55:45～70:30、例えば60:40等のVP～VAc重量比を有する。

## 【0073】

好ましいのは同様に10～100、好ましくは12～80、特に20～70、例えば30、40、50または60のK値および80:20～20:80、好ましくは70:30～30:70、より好ましくは60:40～40:60、例えば50:50のVP対VCapモノマーの重量比でのVPおよびVCapのコポリマーである。

20

## 【0074】

ビニルピロリドンコポリマーおよびポリビニルピロリドン(Fikentscher K値、例えばBuehler、「ポリビニルピロリドン-調合薬用添加物」、Springer、2005年、第40～41頁参照)のK値は、定義された条件下での溶液粘度の指標である。従って、これはモル質量の直接的指標である。モル質量が変わる場合、例えば酸化方法により(例えば過酸化含有量の増加および/または色の濃密化/黄変により明らかである)、これは、モル質量減少(K値増加に結びつく)あるいはモル質量減少(K値減少に結びつく)に結びつき、したがってK値に変化をもたらす。モル質量が変わる場合、規定の固形分含有量を有する溶液の溶液粘度は、対応する方法において変化する。

30

## 【0075】

フリーラジカル重合によるN-ビニルラクタムポリマーの調製はそれ自体知られている。架橋モノマー(c)でのフリーラジカル重合は、例えば水中でゲル形成性である点で、架橋度に応じて水溶性乃至水不溶性である分枝または架橋ポリマーを提供する。ポップコーン重合(通常英語で「増殖性重合(proliferous polymerization)」と呼ばれる)によって調製されたポリマーは、対照的に、水およびすべての溶媒中で典型的に不溶性である。架橋性モノマー(c)を用いない重合は、対照的に、直鎖状未架橋ポリマーを提供する。

## 【0076】

モノマーは、従来処理技術により、例えばバッチ重合法により、フリーラジカル的に重合されてよく、モノマーをまず溶媒、例えば水に投入し、開始剤、例えば過酸化水素および銅(II)塩を触媒として30～150、好ましくは40～95の高温で添加する。塩基、通常アンモニアは、通常、同様にモノマーでまず変化するが、漸増的にあるいは連続的に加えることができる。転化率が99.5wt%を超えるまで、好ましくは重合温度で反応混合物を攪拌する。通常、終了時に、開始剤の更なる量の開始剤を添加し、しばしば、反応温度を上げる。更なる開始剤の添加/反応温度の上昇からのこの相は、典型的には、「後重合」と呼ばれる。開始の重合温度があまりに低い場合、反応はほとんどまたは全く開始しない。温度があまりに高い場合、ポリマー変色は増加する。

40

## 【0077】

50

バッチ重合法の代わりとして半バッチ重合法を行なうことができる。半バッチ重合では、幾らかのまたは全てのモノマーを重合中に添加する。しかしながら、典型的には、通常まず、モノマーの比較的小部分を反応混合物中に充填し、一定の期間にわたり残りを添加する。開始剤を添加する期間は、モノマーを添加する期間より典型的に長い。

【0078】

さらに、連続的重合工程もまた可能である。連続的重合法において、モノマーおよび開始剤ならびに溶媒を連続的に、典型的には同時に反応容器、例えばいわゆる攪拌タンクカスケードあるいは管状反応器中へ導入し、モノマー、開始剤および溶媒をカスケードまたはチューブの上流端にて添加する速度を、対応する量の反応混合物を下流端にて除去することにより一致させる。

【0079】

本発明の方法は、好ましくはバッチまたは半バッチ方法による攪拌タンクにおいて行なう。1つの代替実施態様では、本発明の方法は、好ましくはマイクロスケールでの管状反応器中の連続重合として行なう。マイクロスケールは、個々の管状反応器の内径が2センチメートル、好ましくは1センチメートル未満であることを意味すると理解される。

【0080】

半バッチおよびバッチ重合、特に好ましくはバッチ重合、特に従来法による攪拌タンクは本発明の方法には特に好ましい。

【0081】

典型的には液体中で重合を行なう。

【0082】

本発明では、「液体」は、100 未満の融点を有する、したがって、少なくとも0 ~ 100 の温度範囲の下位範囲で大気圧にて液体状態で、または少なくとも大気圧（周囲圧）を超える圧力上昇によりそのような下位範囲において液化する任意の物質を意味すると理解される。

【0083】

従って、本発明における液体は、有機および無機物質、例えば有機溶媒、無機塩および有機塩およびガスである。液体は同様に2以上の異なった液体の混合物であり得る。液体は、本発明に従うモノマーのフリーラジカル重合において不活性または実質的に不活性である液体をいうと理解される。液体はポリマーのための溶媒または分散剤であり得る。本発明では、「実質的に不活性」は、溶媒との反応から形成される2次成分が合計でポリマー固形分の1000 ppm未満、好ましくは500 ppm未満となることを意味すると理解される。

【0084】

有機溶媒の典型的な代表例は、例えばC1 ~ C8アルコール、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノールおよび構造異性体、グリコール、グリセロール、ジエチルエーテル等である。好ましいのはメタノール、エタノールおよび/またはイソプロパノールを用いることであり、特に好ましいのはエタノールとイソプロパノール、極めて特に好ましいのはイソプロパノールである。

【0085】

塩の典型的な代表例は、処理条件下で液体である塩、すなわち、「イオン性液体」、例えばイミダゾール系である。

【0086】

ガスの典型的な代表例は、例えば二酸化炭素、ジメチルエーテル、エタン、プロパンあるいはブタンである。ガスは、反応空間の圧力を下げて、ガスを自動的に蒸発させ、固体形態の中にポリマーを後に残すことにより、処理後に容易に除去することが可能である特別の利点を持つ。

【0087】

好ましいのは、有機溶媒、水および混合物を使用することである。

【0088】

10

20

30

40

50

極めて特に好ましいのは、主に水の使用である。「主に」は、水の割合が少なくとも60パーセント、好ましくは少なくとも70パーセント、より好ましくは少なくとも80パーセント、特に少なくとも90パーセント、例えば95、99.9または100パーセントまでであることを意味すると理解される。

【0089】

水は異なった質の水：工業等級品質の水、天然由来品質の水、例えば表層水、河川水および地下水等、および精製水であってよい。精製された（「純粋な」）水は、精製、例えば簡単または繰り返された蒸留、脱塩、拡散、吸着等、イオン交換体および活性炭および他の吸収剤の使用、濾過法、例えば限外濾過および透析の使用により精製することができる。本発明では、「純粋な」水は、典型的には単独にあるいは複合的に蒸留水、完全にはイオンフリー水である。

10

【0090】

本発明による調製は、可溶性ポリマーの場合には溶液中で、好ましくは水溶性ポリマーの場合には水溶液中で、より好ましくは純水中である。不溶性ポリマーの場合には、調製は、水中で、好ましくは純水中での析出重合の形態をとる。これらの調製法は、当業者に既知である。

【0091】

フリーラジカルを形成し、当業者に既知のフリーラジカル溶液重合のための通常の開始剤は、ビニルラクタム、例えば特にN-ビニルピロリドン等のフリーラジカル溶液重合用開始剤として有用である。

20

【0092】

好適である重合開始剤は、ビニルモノマー、特にビニルラクタム、例えば水溶性と水不溶性、好ましくは水溶性過酸化水素および過酸化水素およびアゾ化合物、例えば過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシド、tert-アミルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ピナンヒドロペルオキシド、ペルオキシ二硫酸およびその塩、特にその金属塩またはアンモニア塩および過炭酸塩およびペルオキシエステルのフリーラジカル重合について当業者に既知の全ての開始剤を含む。さらに、可能なのは、レドックス開始剤、例えば過酸化水素での金属、還元剤、例えばアスコルビン酸、亜硫酸塩およびその他同種のものなどでの（ヒドロ）ペルオキシド、およびUS 5 262 171に開示の全ての開始剤である。さらに既知の開始剤は、アゾビスイソブチロニトリル、およびその誘導体、例えば「V50」、「V59」および「V601」としてWAKOからの既知の物質である。好ましいのは、特に比較的分子量ポリマーについて過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシドおよびジtert-ブチル過酸化水素を用いることである。比較的高い分子量のポリマーは好ましくは、特にアゾ開始剤、例えばV59およびV601等を用いる。過酸化水素は、特に単一のモノマーとしてN-ビニルピロリドンの重合について、特に15~40の間のK値について開始剤として特に好ましい。

30

【0093】

開始剤は、モノマーの量を基準に0.01~10重量パーセントの量で、好ましくは0.05~5重量パーセント、より好ましくは0.1~3重量パーセント、さらに好ましくは0.2~1重量パーセントの量で用いる。

40

【0094】

水溶液中で過酸化水素を通常水中で単一の溶媒として使用する重合にこれまで従来用いられている方法は、いくつかの問題を有することが知られている。

【0095】

ビニルラクタム、特にビニルピロリドンおよび過酸化水素からの（仮定した）分解機構は、その最終生成物のうちの1つとしてギ酸を生成する。また、それはpHを重合中に減少させる。その結果、5.5未満あたりのpHから開始すれば、ビニルラクタム、特にビニルピロリドンの遅い加水分解が続いて起こり、減少するpHにてより速くなる。これは遊離ラクタム（ビニルピロリドンの場合2-ピロリドン）を生成する。実際、ポリマー中の5重量パーセントまで著しい量の遊離ラクタムの形成でそのような加水分解が観察され

50

る。

【0096】

これを補うために、重合中に塩基を添加することは、ギ酸の形成を補うために1940年代から始められた方法であった。アンモニアは、塩基として、とりわけその低コスト、および熱揮発性による除去し易さのため確立されるようになった。他方では、アンモニアを使用し、方法操作が最適でない場合に、有毒であるヒドラジンを生成する。このように得られたポリマーは実質的には販売することができない。

【0097】

これは、改善された方法操作、および過酸化水素の分解をより良好に制御可能にする触媒の使用により補われた。銅(II)塩、例えば二塩化銅および硫酸銅等の使用は、確立されるようになった。銅(II)は、水中でアンモニアと組み合わせさせて青いアミン複合体を形成する。これは、反応中にインサイチュで形成するか、または開始からそのまま用いることもできる。

10

【0098】

ギ酸形成、従って、重合される酸不安定なモノマー、例えばビニルラクタム等の加水分解をバッチまたは半バッチ重合において抑えるために、本発明によれば、開始時に一度だけ、短い時間、重合を開始する開始材量を添加することは有利である：従って工程a)において、開始剤、好ましくは過酸化水素を添加することは、単回投与の形態をとり、これは反応容器中の初期投入に可能な限り早く添加され、あるいは全重合時間に対して短く、および60分を超えない、好ましくは45分を超えない範囲、より好ましくは30分を超えない、例えば10、15または20分等の時間にわたり添加される原料流として添加する。

20

【0099】

その後、重合は、有毒特性のためにさらに低減されるべきN-ビニルピロリドンの残り、多くの場合10ppm未満、通常50ppmを超えて、まれに2000ppmまでを残しながら終了する。

【0100】

その後、この残りを硫黄成分の作用により本発明による工程e)において低減する。

【0101】

重合a)/b)の後に本発明による硫黄成分処理工程e)を行う。重合は後重合c)を含んでよいが、含む必要はない。後重合を行う場合、本発明による工程e)は前記後重合後に起こる。

30

【0102】

重合を有機溶媒中であるいは有機溶媒と水の混合物中で行う場合、まず、全てまたは少なくとも幾らかの有機溶媒を水について交換し(本発明の工程d))、次に処理を行う(工程e))ことが望ましい場合がある。

【0103】

有機溶媒をまず、完全にまたは部分的に熱蒸留を用いて除去する場合、工程e)における処理を好ましくはそのような熱蒸留後に行う。

【0104】

蒸気蒸留を提供して水について有機溶媒を、例えば部分的に、完全に、ほとんど完全にまたは少なくとも主に交換する場合、本発明の前記処理e)はこの蒸気蒸留後に行う。

40

【0105】

熱蒸留および引き続きの蒸気蒸留の両方を提供する場合、本発明による処理は、蒸気蒸留前に、蒸気蒸留後に、好ましくは熱蒸留後に、より好ましくは蒸気蒸留後に行う。

【0106】

従って、ガスでのストリッピングによる精製、熱の蒸留および/または蒸気蒸留を提供する場合(工程d)、その後、工程e)を、特にこの工程d)の後に行う。

【0107】

工程e)を用いて処理するポリマー溶液または分散体は、5~80重量%、好ましくは

50

5 ~ 60 重量%の固形分を有する。分散体中では、固形分は、より好ましくは5 ~ 25 重量%の範囲、特に8 ~ 15 重量%の範囲である。用いた溶液または分散体は、ポリマー合成から直接、例えば重合または後重合溶媒中で、あるいはその溶液または分散体中で、完全または部分的溶媒交換、例えば熱蒸留または蒸気蒸留により得られる。しかし、原則として固形ポリマーを溶解または分散し、本発明により処理することも可能である。

【0108】

本発明による処理を、好ましくは水溶液中でまたは水性分散体中で行う。水溶液または分散体は、より好ましくは重合(工程 a / b)、重合後の任意の後重合 c)、または後重合の有無に拘わらず重合後の工程 d) 精製から直接得られ、用いられる。

【0109】

処理される溶液および分散体の固形分は、所望の場合には、例えばより良好な混合のために、適当な溶媒を添加することにより低減する。固形分濃度は、例えば熱蒸留により溶媒を除去することにより増加することができる。

【0110】

本発明によるこの工程 e) 硫黄成分処理の後に、ポリマー溶液は、任意に更新された精製工程 d) を、例えば過剰の硫黄成分、特に二酸化硫黄を削除し得るために蒸気でストリッピングすることにより通過させ得る。好ましくはこのような蒸気ストリッピングを工程 e) 後に行なう。

【0111】

したがって、本発明の好ましい実施態様 1 ~ 84 は硫黄成分で、特に二酸化硫黄で処理することにより具体化され、過剰の硫黄成分、例えば二酸化硫黄等を、特に蒸気でのストリッピングにより反応混合物から除去する。

【0112】

「過剰」は、硫黄成分、好ましくは二酸化硫黄の量を、ポリマー中に残存する量が本発明に好ましいと記載の量になるまで除去すると理解される。亜硫酸の塩の量は二酸化硫黄について等モルである。

【0113】

本発明の実施態様、例えばより特に好ましい実施態様 1 ~ 84 等では、工程 e) の後の更新された工程 d) における精製はストリッピング、好ましくは上記で、より好ましくは硫黄成分を添加した直後または4時間まで、好ましくは3時間まで、より好ましくは2時間まで、さらにより好ましくは1時間まで、とりわけ30分までの遅延時間で開始する。

【0114】

このストリッピングは、特に蒸気では、10 ~ 150分、好ましくは20 ~ 120分、より好ましくは30 ~ 90分、例えば45、60あるいは75分かかる。

【0115】

ストリッピング時間は、得られたポリマーの臭気特性に影響を及ぼす。特に良好な、つまり中性の臭気は、約60分間で得られる。しかし、ポリマーの一部の僅かな本質的臭気を意図した使用において許容することができる場合、30分でさえ十分であり得る。

【0116】

バッチサイズは実際のストリッピング所要時間を示す。挙げられた値は、数百キログラムまでの例示したバッチに適用できる。任意の1つの場合に必要な時間は、本発明において示され、与えられた詳細から当業者により容易に確認される。

【0117】

本発明による工程 e) および例えば工程 e) 後のストリッピングにより任意の更新された精製 d) は、工程 e) 中の pH より高い所望の pH を設定する塩基を添加する工程 f) の前に行い得る。

【0118】

当業者がポリマー溶液を調節するのに適当であると考え任意の塩基は適当である。この例としては、第2級アミン(例えばEP1950230A1の段落[0036]に開示されたもの(これは参照によって完全にここに組み込まれる))、第3級アミン、第1級

10

20

30

40

50

、第2級および第3級アルカノールアミン、ジアルカノールアミンおよびトリアルカノールアミン、ここで、全てのアミンはそれぞれ、好ましくは1以上のアルコール基を有し得るC1～C6アルキル鎖のみを有し、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオールまたはトリエチルアミン等が挙げられる。さらに適しているのは、例えばアンモニアおよび塩基性アンモニウム塩、塩基性炭酸塩、例えば炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウムおよび炭酸水素塩、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムおよびその水溶液、グアニジンおよびその誘導体、および塩、例えばグアニジンカーボネートである。

10

## 【0119】

好ましいのは、アンモニア、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-1-ブタノール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、トリエチルアミン、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸(水素)アンモニウム、炭酸(水素)ナトリウムおよび炭酸(水素)カリウムを用いることである。特に好ましいのはアンモニア、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、トリエチルアミン、炭酸アンモニウムおよび炭酸水素アンモニウムである。アンモニア、トリエタノールアミン2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンおよびトリエチルアミンが極めて特に好ましい。

20

## 【0120】

アンモニアを塩基として工程f)、特に工程f)を行う実施態様2～84において用いることは特に好ましい。

## 【0121】

2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP95)を塩基として工程f)、特に工程f)を行う実施態様2～84において用いることは同様に特に好ましい。

## 【0122】

本発明の工程e)およびpHを調節する塩基の任意の添加(工程f))の後に、得られるポリマー溶液を、ろ過を用いて精製することを行う(工程g))。

30

## 【0123】

ポリマー溶液を当業者に既知のろ過法およびろ過媒体を用いて成分から取り除くかまたは低減することができる。フィルター濾過の物理的方法およびフィルター濾過の化学的手法は適当である。特にメカニカルフィルター、例えばふるい、メッシュおよび不織布のフィルター等は、選択された平均孔径および細孔径分布によって固体を除去するのに適当である。ケミカルフィルターは、特にイオン交換器および吸着剤であり、これらは金属イオンまたは有機成分を例えばフィルター媒体との錯体形成および/または反応により除去する。さらに、考えられるのは物理的フィルター、例えば活性炭素への成分の吸着等である。さらに、浸透膜、逆浸透膜、限外膜および透析膜を使用する濾過もまた考えられる。全てのこれらの方法の中でも好ましいのは、メカニカルフィルターによるろ過、吸着によるろ過およびメンブレンフィルターを用いるろ過である。吸着によるろ過およびメカニカルフィルターを用いるろ過、特にメカニカルフィルターを用いるろ過が特に好ましい。

40

## 【0124】

精製する工程は、好ましくは本発明により得られるポリマーを状態調節し、溶解し難いかまたは「難溶性」(DAB 10(ドイツの薬局方版10)当たりの溶解度定義、例えばRoemppにて引用)より溶解にし難いポリマー中の画分を、ポリマーから除去し、その割合はポリマー固形分を基準にポリマー1kg当たり500ppm未満、好ましくは150ppm未満、より好ましくは100ppm未満、さらに好ましくは70ppm、特に50ppm未満少量未満となる。これらの量的詳細は、平均孔径5マイクロメートル、

50

好ましくは2マイクロメートル、および例えばガウス分布に例えば対応するか、または好ましくは、10パーセント、好ましくは20パーセントガウス分布より狭い細孔径分布を有するフィルターに関連する。

【0125】

難溶性または不溶性画分を習慣的に「ゲル含有量」と呼ぶ。従って、除去可能な量が70ppm未満（一定の孔径、フィルター媒体およびろ過条件に基づく）である場合、ポリマーは「70ppm未満のゲル含有量」を有することとなる。

【0126】

測定 of 適当な方法は、例えばEP1950230A1から当業者に既知である（その濾過残留物およびその決定に関する開示はこれにより完全にここに組み込まれる）。 10

【0127】

乾燥工程h)を行う場合、本発明の工程e)は好ましくは乾燥工程前に行う。しかし、原則として、ポリマー粉末を本発明の工程e)へ再溶解または再分散させることも可能である。再溶解/再分散ポリマーを工程e)へ行う場合に、さらなる工程d)、f)、g)およびh)も同様に望ましい場合行うことができる。

【0128】

当業者に既知の任意の乾燥方法、例えば空気またはガス中に噴霧すること（例えばスプレーディスクおよびいわゆるジェットほうき、流動床噴霧乾燥、噴霧凝集および空気コンベヤー乾燥を含む噴霧乾燥）、接触表面上で乾燥させること（例えばドラム乾燥、ベルト乾燥およびパドル乾燥等）および真空による乾燥、例えば凍結乾燥および凍結濃縮等、または放射線、例えばマイクロ波による乾燥等は適当である。 20

【0129】

ドラム乾燥は、当業者に既知の任意のドラム乾燥機、例えば原則として1または2本のメインロール、0~6本、好ましくは2~5本、約3~4本の二次ロール、より好ましくは4または5本、特に5本の二次ロールを有するドラム乾燥機を用いることができる。これらの二次または衛星ロールは典型的にはメインロールより明らかに小さい直径を有する。衛星ロールは、とりわけアプリケーションロールとしておよびメインロール上でポリマー層を圧縮する二次ロールとして働く。衛星ロールは、原則として、任意の所望の方法で配置することができる。適当な配置は当業者に既知である。乾燥すべきポリマー溶液への適当な最適化は当業者によく知られている。典型的には2~6本の衛星ロールを有する配置は典型的には上部の衛星ロールを特徴とし、すなわち小さい二次ロールをメインロールの上部領域に配置する。「上部領域」は、衛星ロール軸がメインロール軸より上に配置されることを意味すると理解される。しかしながら、特に3本以上の衛星ロールの場合には最後の二次ロールの軸をメインロール軸とメインロールのより低い境界との間に配置することができる。最初の2~3本、まれに4本の二次ロールを組み合わせてポリマー溶液を計量投入する1~3つの「水溜」を形成する。同じ回転の間にメインロール上の同じ場所へのポリマー溶液/分散体の圧縮および/または複数の塗布（すなわち、互いの上へのポリマー溶液の2以上の層）を用いて得られる固体ポリマー材料についてより高い密度を得ることができる。衛星ロールとメインロールの間の水溜について封止する横道は、例えば適当な金属板、スライダーなどの形態で当業者に知られている。 30 40

【0130】

メインロール間で水溜を形成する（ことができる）2本の逆回転するメインロールでの配置は、原則としては既知であり、本発明において行うことが可能である。衛星ロールの配置は1本のメインロールでの配置のために記載の同一パターンに従うことができる。典型的に、しかしながら、そのような対のロール乾燥機はメインロール当たりより少ない衛星ロール、典型的にはメインロール当たり通常1~3本、好ましくは1~2本の衛星ロールを必要とする。2本の衛星ロール、2本のメインロールおよびその組み合わせにより水溜を形成する。考えられるがほとんどポリマー溶液に用いられない配置は、単一メインロールのより低い領域または2本のメインロールでのその2倍において1以上のアプリケーションロール（衛星ロール）の配置である。 50

## 【0131】

ドラム乾燥の技術および多くの可能性のある実施態様、種々の型および数の用途、種々の既知のおよび考えられる機械的、光学的、電気的および電子的センサーは、例えば「水溜」または「複数の水溜」のための充満水準高さ測定および制御について、例えば機械手メーカー Royal - GMF Gouda (「Goudsche Machinefabriek B.V.」)の16頁パンフレット「ドラム乾燥機」、オランダ、1995年、特に第4、5および14頁の図面から、「ドラム乾燥機」、J. Tang, H. Feng, G - Q - Shen、「Encyclopedia of Agricultural, Food and Biological Engineering」、2003年、Marcel Dekker、「農業、食物および生物工学の百科事典」中のG - Q - Shen、2003年、工業乾燥のハンドブック、2007年、CRC / Taylor & Francisおよび化学工学の分野、プロセス工学の分野、および機械工学の分野における更なる参考資料において当業者に良く知られている。

10

## 【0132】

本発明は1本のアプリケータロール、および4または5本、より好ましくは5本の上部衛星ロールおよび2または3つ、好ましくは2つのポリマー溶液、好ましくは、ビニルラクタムポリマー、好ましくはビニルピロリドンポリマー、より好ましくは10~150、好ましくは50~130、さらに好ましくは60以上、さらにより好ましくは80以上、例えば85、90、95、100、110または120、より好ましくは120まで、さらに好ましくは100までのK値を有するポリビニルピロリドンの水性ポリマー溶液を乾燥するための水溜を有するドラム乾燥機を用いることが好ましい。

20

## 【0133】

熱ガスまたは熱風中へ噴霧することによる噴霧乾燥は、特に約200000g/mol重量平均モル質量までのモル質量を有するポリマー(「比較的分子量ポリマー」)について好ましい。

## 【0134】

熱い接触表面、例えばドラム乾燥機等での乾燥は、約200000g/mol重量平均モル質量より高いモル質量を有するポリマー(「比較的高い分子量ポリマー」)について好ましい。

## 【0135】

しかしながら、200000g/mol未満のモル質量を有するポリマーもまた、熱接触表面上での乾燥により乾燥することもでき、200000g/mol重量平均モル質量を超えるモル質量を有するポリマーを例えば噴霧乾燥により噴霧することにより乾燥することもできる。

30

## 【0136】

当業者は、用いるべき乾燥の方法について例えば固形分を最適化することにより特別のポリマー溶液または分散体を最適化することでよく知られている。過度に高い溶液粘度は、通常噴霧に関しての問題を生じさせ、したがって、比較的高い分子量ポリマーは比較的希薄溶液において噴霧されなければならないが、比較的低い分子量ポリマーを比較的高い分子量ポリマーより高い固形分で噴霧することができる。同様に、比較的低い分子量ポリマーを、接触表面より、より高い固形分で乾燥、例えばドラム乾燥することができるが、過度に低い固形分は、比較的低い分子量ポリマーの溶液を接触表面上であまりに液体であり、そこで十分な厚みの層を生成しないので問題を生じさせることがある。そこから生じる可能性のある問題は、例えば製造およびパッキングについて過度に低い密度(従って過度にポリマーの1キログラム当たりの過度に広いパッキング体積)、過度に低い空時収量および過度に高いコストである。

40

## 【0137】

現在の方法の特定の利点は重合をモノマーの高い濃度で行い、したがって高い濃度の固形分を有するポリマー溶液が得られることである。方法性能は、30重量パーセント以上、より好ましくは35重量パーセント以上、さらにより好ましくは40重量パーセント以

50

上、特に45重量パーセント以上、例えば50または55重量パーセント等、のモノマー濃度にて、10～50、好ましくは20～40、より好ましくは25～35のK値を有するビニルラクタムポリマー、特にPVPの製造において好ましい。従来の課題、例えば攪拌を損なう、したがって反応バッチの混合を損なう過度に高い粘度などは、たとえあったとしても、既存の方法より極めて小さい程度にのみ生じさせる。重合は、30重量パーセント未満、例えば25、20、15あるいは10重量パーセントのより低い固形分にて行うこともでき、その場合、より高い濃度に起因する経済的利点は対応して低い。

【0138】

生産されるポリマーのK値が低いほど、固形分濃度は高くなり得る。この関係は当業者に既知である。したがって、所要のK値へ固形分に関する本発明の方法を最適化することは、当業者によって容易におよび本発明の技術の訓練なしで行うことができる。25～35のK値のために、特にPVPのために、例えば30～50重量パーセント、好ましくは35～45重量パーセントの固形分は、所望のポリマー特性を損なう必要なくまたは不利な処理パラメーターを受け入れることなく容易に実現可能である。

10

【0139】

本方法のさらなる特別の利点は、他の慣習的なアプローチ、例えば非常に高い開始剤濃度および/または高い温度等を採用する必要がない短い反応時間で重合が進むことである。この種的手段に起因するよく知られている問題、例えば黄変、ゲル粒子形成および広いモル質量分布(しばしば、架橋されていないポリマーの場合のポリマー鎖の線形性からの逸脱によるが、逸脱の可能性のある原因は、望ましくない二次反応、例えばポリマー鎖のリンクまたは架橋モノマーでの汚染である)、二次成分の高い割合、および/または望ましくない分解物、例えばギ酸、ギ酸塩およびラクタム含有量、例えばピロリドン含有量を、本発明の方法を用いて回避される。

20

【0140】

本発明による生産工程に必要な反応時間は典型的には、1を超える1メートルトン以上の反応バッチの場合でさえ、重合について6時間未満、好ましくは5時間未満、より好ましくは4時間未満、さらに好ましくは3時間未満、例えば2時間以下である。

【0141】

本発明の生産工程は、例えば従来から既知のポリマーより色、臭気、粘度、曇りおよびゲル含有量についてより低い値を有する非常に良好な品質のポリマーの高い空時収量を提供する。とりわけ、本発明による得られるポリマー、特に好ましい実施態様1～84により得られるポリマーは、従来から既知のポリマーの場合より貯蔵においてより一貫した色、臭気、粘度、曇りおよびゲル含量についての値を有する。とりわけ、色と臭気は、先行技術ポリマーと比較して特に低い。

30

【0142】

本発明の方法はさらに様々な圧力で行なうことができる。重合は、減圧、大気圧(周囲圧力)下および超大気圧下で行うことができる。原則として、全ての圧力範囲は、すべて技術的可能性および/または必要な費用により本質的に制限される点で可能である。

【0143】

超大気圧は、典型的には、反応を行うための反応器の圧力耐性および/またはそのような高い耐圧力反応基についての費用により制限される。

40

【0144】

減圧は、典型的には重合がまだ可能な温度によって制限されるが、圧力を下げると、溶媒、例えば水はより低い温度でさえ沸騰し始め、したがって、低い重合温度での十分なフリーラジカルをなお形成する対応する低い分解時間を有するように開始剤を選ばなければならない。しかし、そのような低い崩壊時間がある開始剤は貯蔵の不安定による安全上の問題があり、したがって、一般に不適當である。

【0145】

当業者によく知られている通り、圧力下での重合中のモノマーの固形分、したがって反応器中の溶液中のポリマーの固形分もまた、オレフィン不飽和モノマー、例えばビニルラ

50

クタム、例えばビニルピロリドン等のフリーラジカル重合についての圧力反応器の設計において安全工業制限に起因して反応容器の最大圧力等級に依存する。許可された圧力が高いほど、理論上可能な固形分は高い。従って固形分と圧力をさらに必然的に選ぶことは適当な反応容器を選ぶことになる。

【0146】

当業者によく知られている通り、周囲圧力（すなわち、「開放系」に於いて、ここで反応空間は大気から密閉されていないが単に大気圧から例えばガスブランケットまたは周囲圧力への反応槽中の圧力のクローズド・ループ・コントロールを行うバルブにより分離される）にて、重合を行う場合、重合法が反応器に於いてモノマーのために提供することができる固形分、したがって達成可能なポリマー固形分が、反応器に備わった冷却系の冷却性能に依存する。開放系中の重合用の冷却装置は、システムの安全性を確保することができるが、つまり、突然の厳しい重合熱により突然の厳しい沸騰をチェックすることができる。冷却装置（得られるポリマー溶液の粘度と一緒に）の設計は、したがって開放系に於いて実行された重合中の最大の可能な固形分を制限する。

10

【0147】

これらの本質的に実際的に基づく制限は、重合のための技術的官能性範囲として30000パスカル～500万パスカルまでの圧力範囲をもたらす。

【0148】

したがって本発明を行う圧力範囲は、好ましくは30000パスカル～500万パスカルまで、より好ましくは80000～200万パスカル、より好ましくは90000～150万パスカル、さらにより好ましくは100万パスカル以下、特に800000パスカル以下、例えば600000パスカル、400000または200000パスカルである。開放系中の周囲圧力の重合は上述したように、極めて好ましい。

20

【0149】

周色彩に関する特に有利な結果が周囲圧力で重合することにより驚くほど得られた。得られたポリマーは低い黄変を有し、無色あるいはほとんど無色で、水溶液中の30～45重量パーセントの濃度でさえとりわけ完全に無色である。各場合に示されるように水溶液中のポリマー含量のための色表示を報告する。固形分希釈なしの値、すなわち、固形分濃度の特記がない限り、重合された状態である。

【0150】

訓練されたエキスパートの眼を用いて決定される色表示は、ハーゼン色数測定と関連する。

30

【0151】

「無色」= 20未満のハーゼン、「ほとんど無色」: ハーゼン20～30、「僅かな黄変」= 30を超え40未満、「黄変」= ハーゼン40および60未満、「黄色」= ハーゼン60以上。

【0152】

これらの色はハーゼン測定を5センチメートルのパス長さ（ガラスからなる無色の容器中で）についてのポリマーの水溶液よりの視認で人間の眼が検知する言葉の色知覚と関連させる。僅かな濁度（それはヒト眼に見える必要はないが例えばコロイド濁度はサブミクロン範囲の粒子に起因し（この場合「溶液」はより正確に「懸濁」と呼ぶべきである）中の粒子による）が、著しくより高いハーゼン値を測定する効果へ測定結果を变形し、著しくより高いハーゼン値はこれらの重い黄色または褐色色彩に対応するが、それにもかかわらず溶液は無色あるいはほとんど人間の眼について無色である。

40

【0153】

人間の眼によって知覚されるように色はそのようなポリマーの使用に関する変数であり、言葉で報告した色は、本発明では関連する変数であると考えられる。測定値は支持を提供する。上向きのハーゼン色数の個々の逸脱は、たとえ人間の眼によって知覚されるような色がハーゼン値によって判断するより著しく低くても、ヒトに通常見えない濁度の証拠である。

50



いは炭酸水素塩、アンモニア水溶液、炭酸水素アンモニウムあるいは炭酸アンモニウム、より好ましくは炭酸水素アンモニウムあるいはカーボネートを添加することにより重合中の5～10までの範囲で反応媒体のpHを維持する。重合中にpHを維持することは、塩基の特定量注意深い添加（例えば予めの1あるいは2の試験での簡単な試行錯誤試）または連続または繰り返しの反応中のpHの複数の決定、および引き続きの所望のpHをリセットする塩基の適切により行うことができる。両方の態様は、誤差の範囲内の同一の結果を提供する。

【0163】

塩基を一度加えるという利点は、単純化された反応コントロール、連続的なpH決定の必要性の排除およびさらに塩基の制御添加の必要性の排除である。これは、2つの処理パラメーターのモニタリングを不要にし、これはコスト削減になり、エラーの源を最小限にする。

10

【0164】

1つの好適である実施態様に於いて、塩基、より好ましくは炭酸水素アンモニウム、アンモニアおよび2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを工程a)/b)における重合の開始時に添加する。これは、塩基を重合反応の開始時に、好ましくは単一投与として予め添加し、反応容器中の初期投入に可能な限り早く、あるいは全重合時間に対して比較的短く、および60分を超えない、好ましくは45分を超えない範囲、より好ましくは30分を超えない、例えば10、15または20分等の時間にわたり軽量投入される原料流として添加される。

20

【0165】

好ましくは、重合中の塩基の更なる添加ない。

【0166】

本発明では、特に好ましい実施態様1～84では、塩基の添加により開始時に調節すべき工程b)におけるpHについておよび重合中に添加しない塩基について特に好ましい。工程b)において塩基として各回に用いる炭酸水素アンモニウムを使用することは特に好ましい。

【0167】

100ppm未満の典型的な所望の低い残存モノマー含量を、更なる開始剤、好ましくは重合に用いたものと同じのものを新たに添加する場合、先行技術出版物および任意の後重合により先行技術において共通の一般常識により達成可能である。更なる開始剤の添加は、今度は単回投与、計量された添加または繰り返しの投与または繰り返しの計量またはその組み合わせの形態をとる。典型的には、2の、好ましくは1だけの開始剤の更なる部分の（計量された）添加は、特にビニルラクタム、例えばビニルピロリドン等の場合には、より低い残存モノマーへ、ポリマー固形分を基準に200ppmを超えない値、好ましくは100ppmを超えない、より好ましくは50ppmを超えない、例えば10ppm未満の値へ十分である。しかしながら、反応器占有時間は高価すぎるので、一般にそのような低い残存モノマーを達成するのに必要な後重合時間は成り行きにはできない。

30

【0168】

したがって、実際に必要な時間より短い期間のその後重合を一般に行なうことは先行技術である。他の加工工程（例えばモノマーの酸性の加水分解）によって、先行技術出版物によれば、そのときまだ必要な残存モノマーの低下が得られる。

40

【0169】

意外にも、開始剤の更なる添加なしで、したがって後重合（工程c)）なしで本発明の方法を行うことは、モノマーの残存濃度を、特にビニルラクタム、例えばビニルピロリドン等の場合に生じるが、これは、非常に低いので後重合は必要でなく、その値はそのような後重合（工程c)）なしで既に非常に低いので、残りの低減は、ポリマー固形分を基準に100ppm以下、好ましくは50ppm以下、より好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは5ppm、特に1ppm以下のそのような値に本発明の硫黄成分添加工程e)により低減する。

50

## 【0170】

この開始剤の更なる添加の放棄、したがって工程c)の放棄は、さらなる開始剤の添加は色増大または最初の場所でのポリマーの任意の着色をももたらすことが起こるので特に有利である。更に、必要とされる処理時間、従って反応器占有時間を低減することができ、これは一層の救済を表わす。

## 【0171】

したがって、本発明では、工程a)において重合反応の開始時に開始剤の1の添加のみで進め、工程c)なしで行うことが特に好ましい。したがって本発明の態様1~84、したがって引き続きの更なる開始剤の添加追加なし、したがって工程c)なしで行う態様が好ましい。

10

## 【0172】

したがって、残りの低いとはいえ、望ましくない残存ビニルピロリドン含有量を開始剤の添加の代わりに先行技術出版物にしたがって酸処理により破壊することは明白だった。典型的には、有機または無機酸での4未満のpHにポリマー溶液を調節する。これは、アセトアルデヒドおよびピロリドン中への水性媒体におけるビニルピロリドンを、例えばKirk-Othmer(章「N-Vinylamide polymers」、「Encyclopedia of Polymer Science and Technology」において、2005年、John Wiley & Sons, Inc)に記載のとおり加水分解する。

この酸処理は、任意のさらなるギ酸を続いて形成されることを止める。ガス流、例えば窒素、蒸留による部分的な削除、あるいは水蒸気ストリッピングによって、形成されたアセトアルデヒドを続いて除去することができる。しかし、この方法には、先行技術の中で使用される様々な無機および有機酸、例えば硫酸、リン酸、塩酸、ギ酸、乳酸などは溶液の望ましくない深い黄色変色を生じさせる欠点がある。

20

## 【0173】

本発明にしたがう工程e)硫黄成分使用、好ましくは水溶液としての二酸化硫黄は、加水分解中の変色が観察されない効果がある。無色あるいはほとんど無色のポリマー溶液または分散体が得られる。得られたポリマー溶液または分散体は、室温(25)または40以上の貯蔵温度で、および比較的高い湿気含有量またはこれらの温度と湿度値の組合わせでさえ数か月の色にういて変化がないかほとんど不変である。幾分より高い安定性は、大気中酸素の存在下でさえ観察され、したがって、酸素に引き起こされた変色および他の劣化は例えばポリマー溶液の粘度、臭気および清澄性においてあまり明確に生じない。同様に、例えばヘアージェルおよび頭髮用化粧品調製物に於いて優れたパフォーマンス特性およびこれらの特性のより高い安定性を得る。

30

## 【0174】

亜硫酸(水溶液としての二酸化硫黄)は、酸性加水分解用の有用な酸として先行技術中の任意の考察を与えなかった。唯一の既知の使用は安定化用亜硫酸を加えることである。しかし、この添加は中性のpH値、しかしながら、少なくとも6を超えるpH値、したがってビニルラクタムモノマー、特にビニルピロリドンの加水分解を観察することができるpH領域の外側のpH値で上記文献DE102005005974において起こる。二酸化硫黄あるいはポリマー溶液を加熱する過程で黄変を低減する/防ぐことについてGB836,831に述べられているような亜硫酸塩を加えることは、同様に本発明による工程e)の先の記載ではないが、硫黄化合物をポリマーへの固定量比で最終ポリマーへ添加する。その結果、その試験は、5.5未満のpHを低減せず、従って酸性加水分解を達成しない。これに反して、そこに使用される量は、8のpHを有する水性PVP溶液を7.7のpHに最小に減少する効果を有する。そこに開示した量において硫黄化合物を添加することによって単独で酸性のpHは達成されない。したがって、GB836831における硫黄化合物の唯一の目的は、本発明のコアとして開示される通り、酸性加水分解用の酸としてではなく加熱中の安定剤としてである。

40

## 【0175】

50

加水分解用の酸としての水溶液中の二酸化硫黄の使用は、従って未知だった。そのような酸性の加水分解用の酸として二酸化硫黄の以前に未知の使用に起因する予期しない特性の発見は、本発明の成果である。

【0176】

したがって、本発明の方法およびより特に好ましい実施態様1~84は、10分~4時間の、好ましい30~60分の後重合時間で行われ、任意の、しかし好ましく行われる工程d)における精製、より好ましくは蒸気ストリップによる生成を本発明の工程e)におけるポリマー溶液前に行い、硫黄成分により水溶液中で、好ましくは水中で二酸化硫黄により、40~150、好ましくは50~90で撪拌しながら4未満のpHへ調節する。これは、残存モノマーを、ポリマー固形分を基準に100ppm以下、好ましくは50ppm以下、より好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは1ppm以下の程度にまで低減する。得られたポリマーは非常に低い色を有し、無色か、ほとんど無色で、本発明に述べられているようなさらに有利な特性が一般に有する。

10

【0177】

これは、しかしながら、先行技術において提案の他の物質、例えば酵素、金属、重金属あるいは抗酸化剤でのポリマーを汚染することなく硫黄成分での処理により本発明によって達成される。唯一の更なる成分は、二酸化硫黄、その亜硫酸塩あるいはその酸化性下位生成物、スルフェートおよび硫酸水素塩である。亜硫酸塩の代わりに二酸化硫黄の好適な使用はさらに任意の金属イオン、例えばナトリウム、カリウム、マグネシウムあるいはカルシウム等を導入しない。その結果、ポリマーの灰分もまた増加せず、または少なくとも金属塩が導入された場合ほど多くない。

20

【0178】

当業者に既知の灰分測定は、「スルフェート灰分」として灰分を決定する。灰分は、好ましくは0.05重量パーセント以下、より好ましくは0.02重量パーセント以下、より好ましくは0.01重量パーセント以下、より好ましくは0.005重量パーセント以下など、例えば単に0.002重量パーセント、0.001以下重量パーセントである。

【0179】

塩基が工程b)および/または工程f)に於いて使用したときに、0.02重量パーセント以下のそのような低い灰分は、灰分および/または寄与しないかおよび/または比較的高温で蒸留、ストリップ、またはガス抜きするなどの単純な加工作業によって、あるいは真空の適用によりほとんど残留なしまたはほとんど残留なしで除去するのが容易である一以上の物質である。記載の灰分は、ポリマーの固形分を基準に本発明により得られるポリマーの全質量に関する。

30

【0180】

したがって、工程b)および工程f)における塩基として用いるのに好ましいのは、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP95)、アンモニア、炭酸水素アンモニウムおよび炭酸アンモニウムである。炭酸水素アンモニウムおよび炭酸アンモニウム、特に炭酸水素アンモニウムは、工程b)について極めて特に好ましい。アンモニアおよび2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP95)は工程f)について極めて特に好ましい。

40

【0181】

本明細書に開示の本発明の方法および実施態様1~84およびそれにより得られるポリマーのある特定の利点は、ポリマー溶液の比較的高いpHであり、より少ない塩基は例えば中和のために比較的高いpH値を設定するのに必要である。これは特に有利であるが、なぜなら、調製物、例えば頭髮用化粧品調製物、例えばヘアージェルがより少ない塩基と混合する必要があるからである。これは、そのような調製物によって生まれた塩負荷を軽減する。これはコストを削減し、より少ないおよびより少量の成分経路により調製物に大きなたわみ性を与える。

【0182】

さらに、本発明により得られるポリマーを含むカルボマー型増粘剤含有量を有するヘア

50

ージェル、特に、透明ヘアージェルは比較的高いゲル安定性を有することが本発明においても観察された。

【0183】

ストリッピング操作後にさえ、ポリマー溶液は典型的には、更なる任意の過酸化物での後処理、例えば過酸化水素の添加などによりさらに低減できる硫黄成分の残存量をなお含有するだろう。

【0184】

しかしながら、色彩安定性については、ポリマーが10ppm以上、好ましくは100ppm以上、より好ましくは200ppm以上、さらに好ましくは500ppm、特にポリマー固形分を基準に1000ppm、例えば300、400、600、700、800、900、1100、1200、1300、1400、1500あるいは1750ppmの二酸化硫黄/亜硫酸塩をなお含有する場合、それはとりわけ有利である(したがって1~84の実施態様の中でも好ましい実施態様)。

10

【0185】

二酸化硫黄/亜硫酸塩の量が5000ppm、好ましくは3000、より好ましくは2000の値を超過しない場合、さらに有利である。

【0186】

量的記載はすべて、「二酸化硫黄」あるいは亜硫酸塩の場合には二酸化硫黄等価物(つまり、「二酸化硫黄」として計算した)に基づく。

【0187】

本発明によって得られるポリマーには次の特性がある：

20

【0188】

ポリマーは無色か、ほとんど無色またはわずかに黄色である。これは、特に20~40のK値を有するPVPホモポリマーでもあてはまる。さらに、この低い色彩(「ほとんど無色」)あるいは無色(「無色」)は、これらのK値で市販の水中に20~60重量パーセントのポリマー固形分中にもとりわけ存在する。

【0189】

あるいは、ハーゼン色数は白金コバルト色数と呼び、DINISO6271-1に記載される。ハーゼン色数での訓練された眼およびその相関性を用いる決定による色に関する表示は上で既に議論した。

30

【0190】

訓練された眼を用いて決定した色を計算する。ハーゼン色数値は単に補足の表示である。さらに、このハーゼン色数値が低い場合、溶液もまた従って、わずかに上昇したハーゼン色数値の場合には、眼を用いて決定した無色であるが濁っていないかほとんど濁りなしで透明である。

【0191】

本発明により得られるポリマー、従って、わずかに黄色で無色またはほとんど無色、好ましくは無色またはほとんど無色、より好ましくは無色であり、すべて、当業者の訓練された眼によって決定され、好ましくは重合および仕上げからポリマーについて得られた状態での高いポリマー固形分で、5センチメートルの経路長さにおけるポリマー水溶液について決定され、特に上で規定の好ましい高い固形分において、特に好ましい1~84の実施態様におけるものである。

40

【0192】

したがってハーゼン色数値は、上で規定のこれらの色表示と直接関連した値を有する。

【0193】

本発明により得られるポリマー、特に実施態様1~84を用いて得られるポリマーはさらに、本発明において規定の貯蔵条件下で、貯蔵および輸送パッケージ下での貯蔵中での色安定性をさらに有する。色表示は、実質的には、4週間、好ましくは8週間、より好ましくは3か月、より好ましくは5か月、特に1年、または2~3年間の貯蔵についての色において劣化をほとんどまたは全く示さないことを特徴とする。

50

## 【0194】

劣化が「ほとんどない」は、値が初期値の20パーセント、好ましくは10パーセント未満、より好ましくは5%未満変化することを意味すると理解される。とりわけ、特別の使用に関連する色において劣化がない。

## 【0195】

ポリマーは、水溶液特に於いて濁度のない明瞭な溶液を与える。測定可能な濁度は、10重量パーセントポリマー水溶液についてDINISO15715に従ってFTU値として決定されたときに非常に低く、好ましくは3未満、好ましくは2.5未満、より好ましくは2未満、さらに好ましくは1.5未満、特に1未満、例えば0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、0.1などである。

10

## 【0196】

本発明による得られるポリマーは、特に、実施態様1~84を用いて得られるポリマーは、本発明において規定の貯蔵条件および貯蔵および輸送パッケージ下での貯蔵中の濁度安定性をさらに有する。この安定性は、濁度表示が、実質的には、4週間、好ましくは8週間、より好ましくは3か月、より好ましくは5か月、特に1年または2~3年の期間、室温および記載のパッケージ中で40 または50 の高温でも貯蔵についての濁度における劣化を実質的にまたは全く示さないことを特徴とする。

## 【0197】

ポリマーは、任意の技術的相関、好ましくは相当に関連しない場合、室温(25 )での貯蔵について、または好ましくは40 、好ましくは50 までの高温での貯蔵につい

20

## 【0198】

本発明の方法により得られるポリマーは、先行技術による方法を用いて得られるポリマーと比較してより低い水溶液中の粘度を示す。「より低い」は、粘度が5パーセント、好ましくは5パーセントを超え、より好ましくは7パーセントを超え、より好ましくは10パーセントを超え、あるいは同一の測定条件下で先行技術のポリマーより低い粘度示すことを意味すると理解される。本発明の方法により得られるポリマーは、少なくとも3か月、好ましくは少なくとも6か月、より好ましくは少なくとも9か月、さらに好ましくは少なくとも12か月、特に少なくとも2年の貯蔵期間の後の水溶液の粘度は、初期値の15%以下、好ましくは10パーセント以下、より好ましくは5%以下、さらに好ましくは3

30

## 【0199】

水溶液の粘度は例えばブルックフィールド粘度計を用いて決定する。固形分および用いるスピンドルは調査されるポリマーのモル質量によって変わる。重量平均分子量によるポリマーの測定および適当なスピンドルおよび重量濃度はそれ自体当業者に既知であり、多くの出版物および製品パンフレット、例えば技術的応用(商標「Luvitec(登録商標)」)のためのポリビニルピロリドンに関するBASFからのものに公開され、参照される。しかしながら、粘度の安定性を評価するための唯一の重要な要求は、同一の測定条件を相対的な測定に常に使用するということである。この場合、測定の種類は、2つの異なるポリマーあるいは異なって熟成または貯蔵されたポリマーのサンプルに関する2つの測定結果の比較について重要ではない。

40

## 【0200】

貯蔵は好ましくはいずれの場合にも封止パッケージ中で行う。そのような封止パッケージは、気密またはほとんど気密であり、さらに水通過について透過性であるかあるいはほとんど透過性であることより好ましい。

## 【0201】

選択された比較ガス、例えば酸素等に関して通気性を示す。

## 【0202】

50

A S T M D 3 9 8 5 によって、決定の D I N 5 3 3 8 0 / 3 方法、ポリマーを貯蔵するためのパッケージは、0.5未満、好ましくは0.45未満、より好ましくは0.4  $\text{cm}^3 / (\text{m}^2 \times \text{d} \times \text{パール})$  の酸素ガス透過性あるいは23 および50%の相対湿度未満である。

【0203】

A S T M D 3 9 8 5 標準は、多層構造の障壁特性を決定するために使用され、E V O H の一定の透気度割合を記載し、電量計を使用しながら箔（試験片）上で決定される。

【0204】

ポリマーの貯蔵のためにパッケージするための A S T M F 1 2 4 9 水蒸気透過性は、0.5未満、好ましくは0.4未満、より好ましくは0.3  $\text{g} / \text{cm}^2 \times \text{d}$  あるいは23 の温度および85%の相対湿度未満である。

【0205】

測定の代替方法によれば、D I N E N 1 2 0 8 6 気候Bの水蒸気浸透は、0.5未満、好ましくは0.4未満、より好ましくは0.35  $\text{g} / \text{m}^2 \times \text{d}$  以下である。

【0206】

本発明の方法によって得られるポリマーは「典型的な本質的臭気」を少し有するかまたはほとんど有さない。本質的臭気が僅かな場合、臭気を「中性」と呼ぶ。「カビ臭い」臭気は既知であり、P V P およびビニルラクタムと共に極めて共通であり、本発明のポリマーは有さない。これに反して、低い乃至非常に低い本質的/中性の臭気は、貯蔵において、特に40 または50 の高温でさえ、3、6、9、12ヶ月以上または2年でさえ実質的な変化がない。とりわけ、臭気における劣化はない。臭気の評価および用語、例えば「中性臭気」、「本質的臭気」、「典型的な本質的臭気」および「カビ臭」は当業者に既知である。

【0207】

好ましくは、本発明により得られるポリマーは、色、臭気、ゲル含有量、粘度および濁度から選択される少なくとも2つ、より好ましくは少なくとも3つ、さらに好ましくは4つ、特に全部で5つの特性においていずれの場合にも上記で示した本発明の特性、およびこのましくはこれらの特性の特にこのましい値の組み合わせを有する。

【0208】

本発明により得られるポリマーは、開始剤として過酸化水素を用いて、さらに好ましくは炭酸（水素）アンモニウム、より好ましくは炭酸水素アンモニウムで、重合前/重合中に塩基として、さらに好ましくはpHのための塩基としてアンモニアで重合後にpHを上げるために、好ましくは20および35の間のK値を有するポリビニルピロリドンは、好ましくは15および60重量%のポリマー固形分濃度での水溶液中で、好ましくは水溶液中で製造され、好ましくは化粧品および医薬品調製物において、例えばヨウ素で錯化された貯蔵安定性殺菌剤として、バインダーとして、繊維形成剤および他の薬学的に従来から既知の分野の使用および頭髪用化粧品調製物、例えばヘアージェル中におけるセット剤、特に増粘剤としてのカルボマー型を有するものにおける使用である。

【0209】

本発明により得られるポリマーを、特に材料、特に液体の分離および精製のための膜、例えば透析膜、血液と水の精製の膜の製造のために用いることはさらに好ましい。典型的な透析膜はポリスルホンおよび/またはポリエテルスルホン、およびP V P を含み、後者は気孔形成および孔径コントロールにとりわけ使用されている。

【0210】

ポリマー、特に、ポリビニルピロリドンは、洗濯用洗剤添加剤（例えば染料トランスファー阻害剤、土反再沈着剤）として、および多数の技術的な応用（フォトレジスト、増粘剤、接着剤、編織布染色助剤、接着剤ペン、金属クエンチ槽、貴金属の分離、増白剤、抗酸化剤での複合体、コンクリート混和剤、ポリオレフィン/繊維の被覆物、印刷インキ、ジアソタイプ、導電性層、電極ゲル、皮膚接着剤ゲル、超音波ゲル、多価カチオンの除去、ポリフェノールの除去、酵素およびタンパク質複合体、色混合阻害剤、固体バッテリー

10

20

30

40

50

、固体電解質、魚の餌ペレット、香油用固定装置、フレキソ印刷板、凝集剤、写真乾板、ガス分析、ギプス包帯、滑剤、染料用接着促進剤、表面の親水性化、イオン交換体、異性化阻害剤、保護コロイド、液体インキ、ジェットインク、ボールペンペースト、触媒、カテテル被覆物、陶器の結合剤、スケールリムーバー、培地用接着剤、吸着性/疎水性を増強する有機あるいは無機化合物での錯体生成、ハロゲンでの複合体、ポリマーでの複合体、防腐剤、コンタクトレンズ、防食制御、プラスチック添加剤、塗料補助剤、光感性材料、リソグラフィー、可溶化、エアフィルター、金属キャストリング、金属硬化、金属コロイドの安定化、可逆的な酸素吸収のための金属錯体、マイクロカプセル化、水からの油および染料除去、紙助剤、紙被覆スリップ、相転移結晶、写真画像、顔料分散体、プロトン導電体、廃水用清浄剤、種子ドレッシング、種子被覆物、滑剤添加剤、ハロゲン化銀乳剤、防汚、過酸化物の安定化、合成繊維、第3級石油生産、繊維助剤、炭化水素混合物の分離、粘度改良、耐熱層、感熱層、感熱レジスタ、水溶性フィルム、たばこフィルター)、および多くの場合に、使用、従来利用可能なポリマー上の正の特性を示し、加工および/または調製物、フィルムおよび、製造物品、簡単な処方物または処方物および使用においてさらに有用である。

10

## 【0211】

本発明により得られるポリマー、特に、好適である実施態様1~84により得られるポリマーは、酵素的に決定された、適切な出版物、例えば薬局方において規定された所要の非常に低いギ酸含有量、例えばポリマーの100重量パーセントを基準に2000ppm未滿、好ましくは1500ppm未滿、より好ましくは1200ppm未滿、さらに好ましくは1100ppm未滿、特に1000ppm未滿、例えば900ppm、800ppm、700ppm、あるいはさらに少なく含んでなる。

20

## 【0212】

先行技術、例えばDE112005002719の実施例1~3に記載のポリマー、および本発明の方法の変法であるが工程e)において硫黄成分の代わりに先行技術の酸で行う方法から、対照的に、本発明に関連するパラメーターに関する非常に高い値を示す：ギ酸含有量、粘度、色、濁度、pH、臭気は、実施例に決定および示される明確に異なった不利な値を示す。

## 【0213】

本発明により得られるポリマーの特別の利点は、好適である実施態様のうちの1つに於いて得られるPVPの場合に、ヘアージェルにおいてさえ、特に透明で、カーボマー型増粘剤を典型的に含む無色ゲルにおいて、より特に高い色安定性である。実質的に変色は少しも、室温またはより高温での貯蔵においてさえこれらのゲルにおいて検知できなかった。

30

## 【0214】

そのようなヘアージェルのゲル安定性は高温の貯蔵上でさえ従来のポリマーより良好である。粘度に関する偏差(典型的に粘性低下)は明確により少なく、無視してよいほどに小さい。同様に、ゲルコンシステンシー(つまりゲルの粗い質感、つまり、例えばゲル中に粗い質感があるかまたはない)が、長期保管後でさえ良好である(すなわち、粗い質感はより少ないか、あるいは完全にない、つまり、ゲルは完全に滑らか、起伏がない)。粘度について観察された安定性は、同一の測定条件下での先行技術のポリマーのものより高い10パーセントまで、好ましくは20パーセントまで、より好ましくは30パーセントまで、さらに好ましくは40パーセントまで、特に50パーセントまでであった。

40

## 【0215】

ポリマー、特に好適である実施態様のうちの1つに於いて得られたPVPが、したがってヘアージェルのようなその処方物が先行技術ポリマーより明確に良好な臭気等級を与えられることが観察された。ポリマー、およびヘアージェルの臭気はより新鮮で、非常に少しの本質的臭気まで中性である。以前に観察された比較的明確な本質的臭気またはカビ臭およびトウモロコシ粉状、カビ臭は、本発明のポリマーで観測されなかった。

## 【0216】

50

更に、得られるポリマー、特に好ましい実施態様の1つにおいて得られるPVPのpHは、先行技術ポリマーより高く、これは、中和に必要な塩基量は少なくなり、ポリマー、従って処方物は、より少ない添加材料、例えば塩基を担う。

【0217】

本発明のポリマー、特に好ましい実施態様1～84の1つにおいて得られ、特に20～35のK値を有するPVPを含むヘアージェルのヘアセット性能、特にカーボマー型のは、10パーセントまで、好ましくは20パーセントまで、より好ましくは30パーセントまで、さらに好ましくは40パーセントまで、例えば先行技術ポリマーより良好な50パーセントまでである。「より良好な」結果は、処方物を製造する際にコスト削減およびより大きな自由度を可能にしながら、相応してより少ないポリマーで同一のセット効果が得られることを意味する。あるいは、さらに、評価されるように、同一の量のポリマーについてのより高いセット効果を得ることが可能である。

10

【0218】

驚くべきことに、ポリマー粉体、特にPVP（それは過酸化水素を使用しながら重合され、20～35の間のK値をとりわけ有する）は、同一の条件下で同一の乾燥機中の噴霧乾燥によって乾燥されるにもかかわらず比較可能な流動性でより少ない粉塵発生であった。

【0219】

以下のように粉塵発生を決定した：容量250mlのガラス瓶をポリマー粉体で2/3充填し、密閉した。手動により0.5分間全方向で繰り返しボトルを震盪し、下へ置き、その後、蓋を取った：開いたボトルから出る塵雲も「煙」もなかった場合、ポリマー粉体を「非粉塵発生性」と等級付けした。わずかな雲があった場合、「わずかな粉塵発生性」として粉末を分類した。相応してより深刻な粉塵発生については、分類は「ほとんどない粉塵発生性」、「軽微な粉塵発生性」、「粉塵発生性」であり、それぞれ増加する順序である。

20

【0220】

粉塵を形成するこの能力は、例えば輸送および処方物中に実際にこのようなポリマー粉体を扱うことについて特に関連する。

【0221】

本発明の方法により、例えばとりわけ実施態様1～84のいずれかにより得られるポリマーは、ほとんど粉塵を発生せず、より好ましくはわずかな粉塵発生性、さらに好ましくは非粉塵発生性である。

30

【実施例】

【0222】

測定の方法

固形分、pH値、K値、ピニルピロリドンおよびスルフェート灰に関する方法は、USPとPh.Eurにおける「ポビドン」論文に一般に記載される。ギ酸は一般に残存溶媒（クラス3）下でPh.Eurに於いて言及される。あるいは、ハーゼン色数は白金コバルト色数と呼び、DINISO6271-1に記載される。

【0223】

次の測定法を本実施例に用いた：

40

【0224】

|                |                                       |
|----------------|---------------------------------------|
| 固形分            | 140°Cの循環空気炉中で30分間乾燥、固形分、重量差は固形分を提供する。 |
| pH値(水中10%)     | Ph. Eur. 7版(2. 2. 3)                  |
| K値(水中で1%(m/v)) | Ph. EurとしてFikentscherに対する7            |
| FTU(水中で10%)    | DIN ISO15715について                      |
| ビニルピロリドン       | Ph. Eu. 7について                         |
| ハーゼン色数         | DIN ISO 6271-1                        |
| ギ酸             | 酵素的                                   |

【0225】

10

実施例1

最初に、次の溶液を準備した：

- 11688gの完全脱イオン水、750gのN ビニルピロリドンおよび5.58gのアンモニア水(25%強度)から初期投入
- 28.81gの過酸化水素(50%濃度)から成る供給1
- 30.081gの塩化銅溶液(0.091%濃度)から成る供給2
- 461.5gの亜硫酸(6%濃度)から成る供給3
- 51.9gのアンモニア(25%濃度)から成る供給4

【0226】

ガラスからなり、還流凝縮器および半月攪拌機を有する実験室装置中に初期投入を75まで、窒素の遅い流れ、および攪拌下で加熱した。75の温度に到達したときに、供給1を1分未満後に添加し、その直後に供給2を添加した。すぐ後に、ポリマー溶液について発熱が観察され、それは穏やかな還流下で6分後に100まで増加した。次いで溶液を1時間85にてさらに攪拌した。pHはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加する前はまず10であり、重合の終わりには7.2であった。その後、ポリマー溶液を攪拌下、供給3で約3.6のpHに調節した。溶液を再び約100まで加熱し、蒸気を1時間ストリップして500gの蒸留量を得た。蒸気ストIPPING後、溶液を冷却し、供給4で中和した。

20

【0227】

ほとんど無色の透明なポリマー溶液1を次のパラメーターで得た：

|                            |         |    |
|----------------------------|---------|----|
| 固形分(30分、140 )：             | 30.6重量% | 30 |
| pH値(水中10%)                 | 6       |    |
| K値(水中で1%(m/v))             | 29.6    |    |
| DINISO15715についてFTU(水中で10%) | 0.75    |    |
| ビニルピロリドン                   | < 1ppm  |    |
| 得られた状態のハーゼン                | 18      |    |
| ハーゼン(3.5%濃度溶液)             | 5       |    |
| ギ酸(溶液)                     | 220ppm  |    |
| ギ酸(ポリマーを基準)                | 740ppm  |    |

【0228】

実施例1a(比較例)

40

実施例1を亜硫酸の代わりに塩酸を用いて4未満のpHを設定した。

明確に黄色のポリマー溶液1を次のパラメーターで得た：

|                            |         |    |
|----------------------------|---------|----|
| 固形分(30分、140 )              | 30.7重量% |    |
| pH値(水中で10%)                | 6.1     |    |
| K値(水中で1%(m/v))             | 29.8    |    |
| DINISO15715についてFTU(水中で10%) | 0.73    |    |
| ビニルピロリドン                   | < 1ppm  |    |
| 得られた状態のハーゼン                | 440     |    |
| ハーゼン(3.5%濃度溶液)             | 35      |    |
| ギ酸(溶液)                     | 210ppm  | 50 |

ギ酸（ポリマーを基準） 700 ppm

【0229】

#### 実施例 2

最初に、次の溶液を準備した：

11294 g の完全脱イオン水、1125 g の N ビニルピロリドンおよび 8.37 g のアンモニア水（25%強度）から初期投入

213.2 g の過酸化水素（50%濃度）から成る供給 1

30.121 g の塩化銅溶液（0.091%濃度）から成る供給 2

468.1 g の亜硫酸（6%濃度）から成る供給 3

55.4 g のアンモニア（25%濃度）から成る供給 4

10

【0230】

ガラスからなり、還流凝縮器および半月攪拌機を有する実験室装置中に初期投入を 75

まで、窒素の遅い流れ、および攪拌下で加熱した。75 の温度に到達したときに、供給 1 を 1 分未満後に添加し、その直後に供給 2 を添加した。すぐ後に、ポリマー溶液について強い発熱が観察され、それは激しい還流下で 3 分後に 100 まで増加した。次いで溶液を 1 時間 85 にてさらに攪拌した。pH は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加する前はまず 10.6 であり、重合の終わりには 6.2 であった。その後、ポリマー溶液を攪拌下、供給 3 で約 3.8 の pH に調節した。溶液を再び約 100 まで加熱し、蒸気を 45 分間ストリップして 200 g の蒸留量を得た。蒸気ストリップ後、溶液を冷却し、供給 4 で中和した。

【0231】

20

ほとんど無色の透明なポリマー溶液 2 を次のパラメーターで得た：

固形分（30分、140） 44.2 重量%

pH 値（水中で 10%） 7.4

K 値（水中で 1%（m/v）） 29.4

D I N I S O 1 5 7 1 5 について F T U（水中で 10%） 0.54

ビニルピロリドン < 1 ppm

得られた状態のハーゼン 30

ハーゼン（3.5%濃度溶液） 5

ギ酸（溶液） 365 ppm

ギ酸（ポリマーを基準） 830 ppm

30

【0232】

#### 実施例 2 a（比較例）

実施例 2 を亜硫酸の代わりに硫酸を用いて 4 未満の pH を設定した。

明確に黄色のポリマー溶液 2 a を次のパラメーターで得た：

固形分（30分、140） 44.0 重量%

pH 値（水中で 10%） 7.8

K 値（水中で 1%（m/v）） 29.7

D I N I S O 1 5 7 1 5 について F T U（水中で 10%） 0.73

ビニルピロリドン < 1 ppm

得られた状態のハーゼン 580

40

ハーゼン（3.5%濃度溶液） 37

ギ酸（溶液） 460 ppm

ギ酸（ポリマーを基準） 1050 ppm

【0233】

#### 実施例 3

最初に、次の溶液を準備した：

11294 g の完全脱イオン水、1125 g の N ビニルピロリドンおよび 8.37 g のアンモニア水（25%強度）から初期投入

217.8 g の過酸化水素（50%濃度）から成る供給 1

30.121 g の塩化銅溶液（0.091%濃度）から成る供給 2

50

460.4 gの亜硫酸(6%濃度)から成る供給3  
 54.8 gのアンモニア(25%濃度)から成る供給4

## 【0234】

ガラスからなり、還流凝縮器および半月攪拌機を有する実験室装置中に初期投入を73  
 まで、窒素の遅い流れ、および攪拌下で加熱した。73の温度に到達したときに、供  
 給1を1分未満後に添加し、その直後に供給2を添加した。すぐ後に、ポリマー溶液につ  
 いて強い発熱が観察され、それは激しい還流下で4分後に100まで増加した。次いで  
 溶液を1時間85にてさらに攪拌した。pHはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加する前はまず10.8で  
 あり、重合の終わりには5.0であった。その後、ポリマー溶液を攪拌下、供給3で約3  
 .8のpHに調節した。溶液を再び約100まで加熱し、蒸気を1時間ストリップして  
 200gの蒸留量を得た。蒸気ストIPPING後、溶液を冷却し、供給4で中和した。

10

## 【0235】

ほとんど無色の透明なポリマー溶液3を次のパラメーターで得た：

|                            |         |    |
|----------------------------|---------|----|
| 固形分(30分、140)               | 43.6重量% |    |
| pH値(水中で10%)                | 6.8     |    |
| K値(水中で1%(m/v))             | 24.5    |    |
| DINISO15715についてFTU(水中で10%) | 0.52    |    |
| ビニルピロリドン                   | <1ppm   |    |
| 得られた状態のハーゼン                | 75      |    |
| ハーゼン(3.5%濃度溶液)             | 6       | 20 |
| ギ酸(溶液)                     | 445ppm  |    |
| ギ酸(ポリマーを基準)                | 1020ppm |    |

## 【0236】

実施例3a(比較例)

実施例5を亜硫酸の代わりに硫酸を用いて4未満のpHを設定した。

明確に黄色のポリマー溶液3aを次のパラメーターで得た：

|                            |         |    |
|----------------------------|---------|----|
| 固形分(30分、140)               | 43.7重量% |    |
| pH値(水中で10%)                | 6.8     |    |
| K値(水中で1%(m/v))             | 24.4    |    |
| DINISO15715についてFTU(水中で10%) | 0.55    | 30 |
| ビニルピロリドン                   | <1ppm   |    |
| 得られた状態のハーゼン                | 620     |    |
| ハーゼン(3.5%濃度溶液)             | 41      |    |
| ギ酸(溶液)                     | 450ppm  |    |
| ギ酸(ポリマーを基準)                | 1030ppm |    |

## 【0237】

実施例4

最初に、次の溶液を準備した：

11640gの完全脱イオン水、800gのN ビニルピロリドンおよび2.7gの炭酸  
 水素アンモニウムからなる初期投入

40

29.4gの過酸化水素(50%濃度)から成る供給1  
 310.86gの塩化銅溶液(0.091%濃度)から成る供給2  
 434.3gの亜硫酸(6%濃度)から成る供給3  
 51.9gのアンモニア(25%濃度)から成る供給4

## 【0238】

ガラスからなり、還流凝縮器および半月攪拌機を有する実験室装置中に初期投入を74  
 まで、窒素の遅い流れ、および攪拌下で加熱した。74の温度に到達したときに、供  
 給1を1分未満後に添加し、その直後に供給2を添加した。すぐ後に、ポリマー溶液につ  
 いて発熱が観察され、それは穏やかな還流下で10分後に100まで増加した。次いで  
 溶液を1時間85にてさらに攪拌した。pHはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加する前はまず8.0であ

50

り、重合の終わりには6.2であった。その後、ポリマー溶液を攪拌下、供給3で約3.7のpHに調節した。溶液を再び約100まで加熱し、蒸気を1時間ストリップして450gの蒸留量を得た。蒸気ストリップ後、溶液を冷却し、供給4で中和した。

【0239】

ほとんど無色の透明なポリマー溶液4を次のパラメーターで得た：

|   |         |    |
|---|---------|----|
| 固形分(30分、140)                              | 31.7重量% |    |
| pH値(水中で10%)                               | 7.7     |    |
| K値(水中で1%(m/v))                            | 28.4    |    |
| D I N I S O 1 5 7 1 5 について F T U (水中で10%) | 0.49    |    |
| ビニルピロリドン                                  | < 1 ppm | 10 |
| 得られた状態のハーゼン                               | 20      |    |
| ハーゼン(3.5%濃度溶液)                            | 5       |    |
| ギ酸(溶液)                                    | 230 ppm |    |
| ギ酸(ポリマーを基準)                               | 730 ppm |    |

【0240】

実施例5

最初に、次の溶液を準備した：

- 11688gの完全脱イオン水、750gのN ビニルピロリドンおよび2.5gの炭酸ナトリウムからなる初期投入
- 28.8gの過酸化水素(50%濃度)から成る供給1
- 30.081gの塩化銅溶液(0.091%濃度)から成る供給2
- 439.9gの亜硫酸(6%濃度)から成る供給3
- 52.2gのアンモニア(25%濃度)から成る供給4

【0241】

ガラスからなり、還流凝縮器および半月攪拌機を有する実験室装置中に初期投入を73まで、窒素の遅い流れ、および攪拌下で加熱した。73の温度に到達したときに、供給1を1分未満後に添加し、その直後に供給2を添加した。すぐ後に、ポリマー溶液について発熱が観察され、それは穏やかな還流下で10分後に100まで増加した。次いで溶液を1時間85にてさらに攪拌した。pHはH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加する前はまず11.2であり、重合の終わりには6.8であった。その後、ポリマー溶液を攪拌下、供給3で約3.9のpHに調節した。溶液を再び約100まで加熱し、蒸気を1時間ストリップして260gの蒸留量を得た。蒸気ストリップ後、溶液を冷却し、供給4で中和した。

【0242】

ほとんど無色の透明なポリマー溶液5を次のパラメーターで得た：

|   |         |    |
|---|---------|----|
| 固形分(30分、140)                              | 30.0重量% |    |
| pH値(水中で10%)                               | 5.9     |    |
| K値(水中で1%(m/v))                            | 32.2    |    |
| D I N I S O 1 5 7 1 5 について F T U (水中で10%) | 0.48    |    |
| ビニルピロリドン                                  | 4 ppm   |    |
| 得られた状態のハーゼン                               | 18      | 40 |
| ハーゼン(3.5%濃度溶液)                            | 5       |    |
| ギ酸(溶液)                                    | 210 ppm |    |
| ギ酸(ポリマーを基準)                               | 700 ppm |    |

【0243】

実施例6

最初に、次の溶液を準備した：

- 11737gの完全脱イオン水、1000gのN ビニルピロリドンおよび3.72gのアンモニア水(25%強度)からなる初期投入
- 210.6gの過酸化水素(50%濃度)から成る供給1
- 30.107gの塩化銅溶液(0.091%濃度)から成る供給2

4 5 5 . 6 g の亜硫酸 ( 6 % 濃度 ) から成る供給 3  
 5 3 . 5 g のアンモニア ( 2 5 % 濃度 ) から成る供給 4

【 0 2 4 4 】

ガラスからなり、還流凝縮器および半月攪拌機を有する実験室装置中に初期投入を 5 0 まで、窒素の遅い流れ、および攪拌下で加熱した。5 0 の温度に到達したときに、供給 1 を 1 分未満後に添加し、その直後に供給 2 を添加した。すぐ後に、ポリマー溶液について発熱が観察され、それは穏やかな還流下で 1 0 分後に 1 0 0 まで増加した。次いで溶液を 1 時間 8 0 にてさらに攪拌した。その後、ポリマー溶液を攪拌下で供給 3 で約 3 . 6 の pH に調節した。溶液を再び約 1 0 0 まで加熱し、蒸気を 1 時間ストリップして 4 0 0 g の蒸留量を得た。水蒸気ストIPPINGの後、溶液を下へ冷却し、材料 4 で中和し、水で 3 0 % の固形分に調節した。

10

【 0 2 4 5 】

ほとんど無色のポリマー溶液 6 を次のパラメーターで得た：

固形分 ( 3 0 分、1 4 0 ) 2 9 . 8 重量 %  
 pH 値 ( 水中で 1 0 % ) 8 . 4  
 K 値 ( 水中で 1 % ( m / v ) ) 3 2 . 3  
 D I N I S O 1 5 7 1 5 について F T U ( 水中で 1 0 % ) 0 . 4 4  
 ビニルピロリドン < 1 p p m  
 得られた状態のハーゼン 1 9  
 ハーゼン ( 3 . 5 % 濃度溶液 ) 6  
 ギ酸 ( 溶液 ) 2 2 5 p p m  
 ギ酸 ( ポリマーを基準 ) 7 5 0 p p m

20

【 0 2 4 6 】

溶液を噴霧乾燥によって乾燥して粉末を与えた。粉末を再溶解して水溶液を与えた後、ゲル透過クロマトグラフィー ( G P C ) を用いてポリマーの分子パラメーター、例えば数平均分子量  $M_n$ 、質量平均分子量  $M_v$  および得られる多分散性指数  $D$  等を決定した。

【 0 2 4 7 】

用いた G P C 分析

S E C 装置 : A p p \_ L

溶離剤 : 水 / アセトニトリル ( 8 0 / 2 0 ) + 0 . 1 5 m o l / l N a C l + p H = 9 に  
 調節した 0 . 0 3 m o l / l N a H <sub>2</sub> P O <sub>4</sub>

30

カラム温度 : 3 5

流速 : 0 . 8 m L / 分

射出 : 1 0 0  $\mu$  L

濃度 : 1 . 5 m g / m L

M i l l i p o r e I C M i l l e x - L G ( 0 . 2  $\mu$  m ) によって試料溶液をろ過した。

【 0 2 4 8 】

【 表 1 】

分離カラムの組み合わせ

40

| カラム  |       |    | 分離材料               | 排除限界  | カラム名              |
|------|-------|----|--------------------|-------|-------------------|
| No.  | i. d. | 長さ |                    |       |                   |
|      | mm    | cm |                    | g/mol |                   |
| 1171 | 8     | 30 | Suprema-Gel (HEMA) |       | Suprema linear XL |
| 1170 | 8     | 30 | Suprema-Gel (HEMA) |       | Suprema linear XL |

報告した流速での組み合わせについてのプレートの番号: 40 000

【 0 2 4 9 】

検出器 : U V A g i l e n t 1 2 0 0 V W D [ 2 0 8 n m ]

50

## 【0250】

較正：構成は、 $M = 4300 \sim M = 1065000$ の分子量を有する Polymer American Standards、米国からの狭い分布のポリビニルピロリドン標準で行った。

$M = 4300 \sim M = 1065000$

この溶出範囲の外側の値は推定した。

## 【0251】

実施例6によって調製したポリマーについて以下の値を得た：

$M_n$  (g/mol) 14600

$M_n$  (g/mol) 46000

D : 3.2

10

## 【0252】

比較として、市販の PVP K30 の分子パラメーターを同一条件下で決定した：

$M_n$  (g/mol) 12500

$M_w$  (g/mol) 55800

D : 4.5

## 【0253】

実施例7

最初に、次の溶液を準備した：

11955 g の完全脱イオン水、1150 g の N-ビニルピロリドンおよび 4.6 g の 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP95) からなる初期投入

20

## 【0254】

211.7 g の過酸化水素 (50%濃度) から成る供給1

30.123 g の塩化銅溶液 (0.091%濃度) から成る供給2

466.7 g の亜硫酸 (6%濃度) から成る供給3

54.4 の 2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール (AMP95) からなる 4.4 から成る供給4

## 【0255】

ガラスからなり、還流凝縮器および半月攪拌機を有する実験室装置中に初期投入を 75 まで、窒素の遅い流れ、および攪拌下で加熱した。75 の温度に到達したときに、供給1を1分未満後に添加し、その直後に供給2を添加した。この後 80 にさらに加熱し、すぐ後に、ポリマー溶液について発熱を観察した。次いで溶液を1時間 80 にてさらに攪拌した。その後、ポリマー溶液を攪拌下、供給3で約 3.6 の pH に調節した。溶液を再び約 100 まで加熱し、蒸気を1時間ストリップした。蒸気ストIPPING後、溶液を冷却し、供給4で中和した。

30

## 【0256】

ほとんど無色のポリマー溶液7を次のパラメーターで得た：

固形分 (30分、140 ) 37.5 重量%

pH 値 (水中で10%) 6.4

K 値 (水中で1% (m/v)) 32.1

DIN ISO 15715 について FTU (水中で10%) 0.45

ビニルピロリドン < 1 ppm

得られた状態のハーゼン 13

ハーゼン (3.5%濃度溶液) 3

40

## 【0257】

DE 112005002719 の実施例1、2および3のポリマーを生産し、分析した：

実施例 1 / 2 / 3

固形分 49.1 / 49.1 / 49.2

K 値 23 / 23.5 / 25.8

50

ハーゼン（得られた状態） 180 / 210 / 160  
 ハーゼン（3.5%濃度溶液） 12 / 15 / 10  
 ギ酸溶液 4000 / 3700 / 3600 ppm  
 ギ酸（ポリマーを基準） 8150 / 7550 / 7300 ppm  
 【0258】

本発明のポリマー溶液1～6をDE112005002719の実施例1～3に記載の通り製造されたポリマー溶液と一緒に3か月間40℃にて貯蔵し、1、2および3か月後に3.5%濃度溶液上についてハーゼン色値を測定した。

【0259】

【表2】

10

表1:実施例1～6、DE112005002719からの比較例

| ハーゼン色数/ポリマー溶液 | 初期値 | 1か月後のハーゼン色数 | 2か月後のハーゼン色数 | 3か月後のハーゼン色数 | 観察 |
|---------------|-----|-------------|-------------|-------------|----|
| 1             | 5   | 5           | 6           | 6           | 1  |
| 2             | 5   | 6           | 6           | 7           | 1  |
| 3             | 6   | 5           | 6           | 6           | 1  |
| 4             | 5   | 6           | 6           | 7           | 1  |
| 5             | 5   | 5           | 5           | 6           | 1  |
| 6             | 5   | 5           | 6           | 6           | 1  |
| 実施例1(DE)      | 12  | 15          | 20          | 26          | 2  |
| 実施例2(DE)      | 15  | 17          | 18          | 30          | 2  |
| 実施例3(DE)      | 10  | 15          | 20          | 24          | 2  |

20

観察1:変色はなし

観察2:激しい変色

【0260】

本発明の実施例3および4によって得られた高分子水溶液、および比較例3aによって得られた溶液。

【0261】

【表 3】

| 臭気、清澄性および色（得られた状態のポリマー固形分において） |  |   |  |
|--------------------------------|--|---|--|
| ポリマー                           | 調製された状態  | 4週間貯蔵後  |  |
|                                |  | 25℃   | 40℃  |
| 実施例 3 a<br>からの溶液               | 透明、黄色<br>OKではない（着色）<br>臭気：それほど強くない、僅かにテルペン状、僅かに甘い、かび臭くない、OK<br>全体評決：OKではない（着色） | 黄色、明瞭<br>OKではない（着色）<br>臭気：それほど強くない、僅かにテルペン状、OK<br>全体評決：OKではない（着色）     | 強い黄色、透明<br>OKではない（着色）<br>臭気：それほど強くない、僅かにテルペン状、僅かにトウモロコシ粉状、OK<br>全体評決：OKではない（着色）        |
| 実施例 3 からの溶液                    | 無色、ほとんど明瞭<br>OK<br>臭気：それほど強くない、新鮮、わずかにテルペン状、僅かにドライイースト、標準より良好、OK<br>全体評決：OK    | ほとんど透明、無色<br>OK<br>臭気：あまり強くない、僅かにドライイースト状、僅かにテルペン状、心地よい、OK<br>全体評決：OK | 透明、ほとんど無色<br>OK<br>臭気：それほど強くない、僅かにテルペン状、僅かにドライイースト状<br>OK全体評決：OK                       |
| 実施例 4 からの溶液                    | 無色、透明；OK<br>臭気：それほど強くない、わずかにテルペン状、僅かにドライイースト、心地よい、標準より良好、OK<br>全体評決：OK         | 透明／ほとんど透明、無色<br>OK<br>臭気：あまり強くない、僅かにドライイースト状、僅かにテルペン状、OK<br>全体評決：OK   | ほとんど無色、ほとんど透明<br>OK～未だOK（着色）<br>臭気：あまり強くない、僅かにドライイースト状、僅かにテルペン状、OK<br>全体評決：OK～未だOK（着色） |

10

20

30

## 【0262】

本発明の実施例 3 および 4 によって得られた高分子水溶液、および比較例 3 a によって得られた溶液。

## 【0263】

【表 4】

| 臭気、清澄性および色（5重量%ポリマー固形分において） |   |  |  |    |
|-----------------------------|---|--|--|----|
| ポリマー                        | 調製された状態   | 4週間貯蔵後   |  |    |
|                             |   | 25℃  | 40℃  |    |
| 実施例3 aからの溶液                 | 透明、極めてわずかに黄色<br>未だOK<br>臭気：余り強くない、カビ臭くない、僅かにフラワー<br>新鮮、心地よい<br>OK<br>全体評決：未だOK  | 僅かに黄色、透明境界、OKではない（着色）<br>臭気：それほど強くない<br>新鮮、僅かにテルペン状<br>OK<br>全体評決：OKではない（着色） | わずかに黄色～黄色、透明、OKではない（着色）<br>臭気：それほど強くない<br>僅かにテルペン状、僅かにフラワー、かび臭くない、トウモロコシ粉ではない<br>OK<br>全体評決：OKではない（着色） | 10 |
| 実施例3からの溶液                   | 透明、無色<br>OK<br>臭気：それほど強くない、わずかにドライイースト、心地良い、あまり強くない<br>／標準より良好<br>OK<br>全体評決：OK | 透明、無色<br>OK<br>臭気：それほど強くない、僅かにフラワー、テルペン状、新鮮、OK<br>全体評決：OK                    | 透明、無色<br>OK<br>臭気：それほど強くない、僅かにテルペン状、かび臭くない、トウモロコシ粉ではない、新鮮、OK<br>全体評決：OK                                | 20 |
| 実施例4からの溶液                   | 透明、無色、OK<br>臭気：ほとんど臭気なし、わずかにドライイースト臭、心地良い、あまり強くない<br>／標準より良好<br>OK<br>全体評決：OK   | 透明、無色、OK<br>臭気：それほど強くない、僅かにテルペン状、新鮮、トウモロコシ粉ではない、OK<br>全体評決：OK                | 透明、無色<br>OK<br>臭気：それほど強くない、僅かにテルペン状、かび臭くない、トウモロコシ粉ではない、OK<br>全体評決：OK                                   | 30 |

【0264】

本発明の実施例3および4によって得られた高分子水溶液、および比較例3aによって得られた溶液。

【0265】

【表 5】

| pH（得られた状態のポリマー固形分） |         |        |      |    |
|--------------------|---------|--------|------|----|
| ポリマー               | 調製された状態 | 4週間貯蔵後 |      |    |
|                    |         | 25℃    | 40℃  |    |
| 実施例3 aからの溶液        | 4.7     | 4.7    | 4.6  | 40 |
| 実施例3からの溶液          | 7.25    | 7.7    | 7.3  |    |
| 実施例4からの溶液          | 7.5     | 7.9    | 7.75 |    |

【0266】

【表 6】

| ポリマー溶液からのヘアージェル  |   |  |  |
|------------------|---|--|--|
| PVP K<br>30      | 調製された状態   | 4週間貯蔵後   |  |
|                  |   | 25℃  | 40℃  |
| 実施例 3 a<br>からの溶液 | 僅かに黄色、僅かに青<br>み、安定したゲル<br>OKではない（着色）<br>臭気：典型的なカーボ<br>ポール、<br>OK<br>全体評決：OKではな<br>い（着色） | わずかに黄色、僅かに<br>青み、安定したゲル；<br>OKではない（着色）<br>臭気：それほど強くな<br>い、典型的なカーボポ<br>ール、OK<br>全体評決：OKではな<br>い（着色） | 黄色、僅かに青み、安定<br>したゲル；OKではない<br>（着色）<br>臭気：強いカーボポー<br>ル臭、未だOK<br>全体評決：OKではな<br>い（着色） |
| 実施例 3 か<br>らの溶液  | 無色、わずかに青み、<br>安定したゲル、OK<br>臭気：それほど強くな<br>い<br>典型的なカーボポー<br>ール；OK<br>全体評決：OK             | 完全無色、わずかに青<br>み、安定したゲル<br>OK<br>臭気：それほど強くな<br>い<br>典型的なカーボポー<br>ール；OK<br>全体評決：OK                   | 無色、わずかに青み、安<br>定したゲル、OK<br>それほど強くない、典型<br>的なカーボポール、OK<br>全体評決：OK                   |
| 実施例 4 か<br>らの溶液  | 無色、わずかに青み、<br>安定したゲル、OK<br>臭気：それほど強くな<br>い、典型的なカーボポ<br>ール、OK<br>全体評決：OK                 | 無色、わずかに青み、<br>安定したゲル、OK<br>臭気：それほど強くな<br>い、典型的なカーボポ<br>ール、OK<br>全体評決：OK                            | 無色、わずかに青み、安<br>定したゲル、OK<br>臭気：それほど強くない<br>、典型的なカーボポー<br>ール、OK<br>全体評決：OK           |

10

20

## 【0267】

Carbopol 980 (0.5%) 中に5%ポリマー含量全ての試験は同一の塩基  
ゲルレシピを用いる。塩基ゲルはトリエチルアミンでpH 7まで調節し、Euxyl  
K 100で保存した。

30

## 【0268】

ポリマー溶液からのヘアージェル貯蔵中の安定性

## 【0269】

Carbopol 980 (0.5%) 中に5%ポリマー含量全ての試験は同一の塩基  
ゲルレシピを用いる。塩基ゲルはトリエチルアミンでpH 7まで調節し、Euxyl  
K 100で保存した。

## 【0270】

40

【表 7】

| ポリマー          | 調製された状態        |           |              |      |
|---------------|----------------|-----------|--------------|------|
|               | まげ試験平均 [cN] ** | カール保持 [%] | 粘度 [mPa · s] | pH   |
| 実施例 3 a からの溶液 | 62<br>(58~67)  | 37        | 26700        | 6.5  |
| 実施例 3 からの溶液   | 87<br>(81~92)  | 39        | 23800        | 6.65 |
| 実施例 4 からの溶液   | 83<br>(79~87)  | 34        | 25050        | 6.65 |

\*\*括弧間のまげ試験データ：5以上のストランドの測定値スパン

【0271】

【表 8】

| ポリマー          | 4週間後         |       |     |     |
|---------------|--------------|-------|-----|-----|
|               | 粘度 [mPa · s] |       | pH  |     |
|               | 室温           | 40℃   | 室温  | 40℃ |
| 実施例 3 a からの溶液 | 23100        | 21650 | 6.5 | 6.5 |
| 実施例 3 からの溶液   | 22500        | 23000 | 6.6 | 6.6 |
| 実施例 4 からの溶液   | 24500        | 24850 | 6.7 | 6.6 |

【0272】

空气中で噴霧乾燥により粉末を乾燥した後の本発明の実施例 3 および 4 によって得られたポリマー水溶液、および比較例 3 a によって得られた溶液

【0273】

10

20

30

【表 9】

| 臭気、色、飛散性、流動性           |  |  |   |
|------------------------|--|--|---|
| ポリマー                   | 調製された状態  | 4週間貯蔵後   |   |
|                        |  | 25℃  | 40℃   |
| 実施例 3 a<br>からのポリ<br>マー | 非常に僅かな黄色、結<br>晶質、易流動性粉末、<br>粉塵発生、未だOK<br>臭気：ほとんど無臭；<br>OK<br>全体評決：未だOK | ほとんど白色（わずかに<br>クリーム色、自由流動性<br>、僅かに粉塵発生、OK<br>臭気：ほとんど無臭、わ<br>ずかにカビ臭、OK<br>全体評決：OK               | クリーム色（非常に僅か<br>な黄色、自由流動性、僅<br>かに粉塵発生～粉塵発<br>生、未だOK（着色）<br>臭気：ほとんど無臭；O<br>K<br>全体評決：未だOK（着<br>色） |
| 実施例 3 a<br>からのポリ<br>マー | 白色、結晶質、自由流<br>動性粉末、わずかに粉<br>塵発生<br>OK<br>臭気：ほとんど無臭；<br>OK<br>全体評決：OK   | ほとんど白色、自由流動<br>性、標準参照、ほとんど<br>粉塵発生なし、OK<br>臭気：それほど強くない<br>、僅かにカビ臭／トウモ<br>ロコシ粉状、未だOK<br>全体評決：OK | ほとんど白色（僅かに<br>白色、標準より良好、自<br>由流動、ほとんど粉塵発<br>生なし<br>OK<br>臭気：ほとんど無臭；O<br>K<br>全体評決：OK            |
| 実施例 4 か<br>らのポリマ<br>ー  | 白色、結晶質、自由流<br>動性粉末、わずかに粉<br>塵発生<br>OK<br>臭気：ほとんど無臭；<br>OK<br>全体評決：OK   | ほとんど白色、自由流動<br>性、標準参照、ほとんど<br>粉塵発生なし、OK<br>臭気：それほど強くない<br>、ほとんど粉塵発生なし<br>、OK<br>全体評決：OK        | ほとんど白色（わずかに<br>クリーム色、自由流動性<br>、僅かに粉塵発生、OK<br>臭気：ほとんど無臭；O<br>K<br>全体評決：OK                        |

10

20

## 【0274】

空気中で噴霧乾燥により粉末へ乾燥し、該粉末を水溶液中へ再溶解した後の本発明の実  
施例 3 および 4 によって得られたポリマー水溶液、および比較例 3 a によって得られた溶  
液

30

## 【0275】

【表 10】

| 臭気、清澄性および色（5重量%ポリマー固形分において） |   |   |  |
|-----------------------------|---|---|--|
| ポリマー                        | 調製された状態   | 4週間貯蔵後  |  |
|                             |   | 25℃   | 40℃  |
| 実施例3aからのポリマー                | 非常に僅かな黄色（標準溶液より良好）、透明、未だOK<br>臭気、ほとんど無臭、わずかにテルペン状、新鮮、心地よい、OK<br>全体評決：未だOK | わずかに黄色、透明境界線、OKではない（着色）<br>臭気：それほど強くない、僅かにテルペン状、僅かにフラワー臭、OK<br>全体評決：境界、OKではない（着色） | わずかに黄色、室温参照、透明、境界、OKではない（着色）<br>臭気：それほど強くない、僅かにテルペン状、僅かにフラワー臭、OK<br>全体評決：境界、OKではない（着色） |
| 実施例3aからのポリマー                | 無色、透明；OK<br>臭気：あまり強くない、カビ臭くない、僅かに果実臭、心地よい、OK<br>全体評決：OK                   | 無色、透明；OK<br>臭気：それほど強くない、僅かにテルペン状、僅かにフラワー臭、僅かに甘い、OK<br>全体評決：OK                     | 無色、透明；OK<br>臭気：それほど強くない、僅かにテルペン状、僅かにフラワー臭、OK<br>全体評決：OK                                |
| 実施例4からのポリマー                 | 無色、透明；OK<br>臭気、ほとんど無臭、わずかにテルペン状、新鮮、心地よい、OK<br>全体評決：OK                     | 無色、透明；OK<br>臭気：ほとんど無臭；OK<br>全体評決：OK   | 無色、透明；OK<br>臭気：ほとんど無臭；OK<br>全体評決：OK  |

10

20

【0276】

【表 11】

| 5重量%固形分でのpH  |         |        |      |
|--------------|---------|--------|------|
| ポリマー         | 調製された状態 | 4週間貯蔵後 |      |
|              |         | 25℃    | 40℃  |
| 実施例3aからのポリマー | 3.8     | 3.7    | 3.6  |
| 実施例3aからのポリマー | 3.8     | 3.5    | 3.45 |
| 実施例4からのポリマー  | 3.45    | 3.2    | 3.2  |

30

【0277】

粉末からのヘアージェル（貯蔵中の安定性）

空気中で噴霧乾燥により粉末へ乾燥し、該粉末を水溶液中へ再溶解した後の本発明の実施例3および4によって得られたポリマー水溶液、および比較例3aによって得られた溶液

【0278】

Carbopol 980（0.5%）中に5%ポリマー含量全ての試験は同一の塩基ゲルレシピを用いる。塩基ゲルはトリエチルアミンでpH7まで調節し、Euxyl K100で保存した。

【0279】

40

【表 1 2】

| ポリマー            | 調製された状態   | 4 週間貯蔵後  |  |
|-----------------|---|--|--|
|                 |   | 2 5 °C   | 4 0 °C   |
| 実施例 3 a からのポリマー | 非常に僅かに黄色 (K 3 0 L 標準ほど黄色でない)、青み、未だ安定性ゲル、未だ OK<br>それほど強くない、典型的なカーボポール、OK<br>全体評決：未だ OK | 僅かに黄色、わずかに青み、わずかに潮解性ゲル；OK ではない (粘度および色)<br>それほど強くない、典型的なカーボポール、OK<br>全体評決：OK ではない (粘度、着色)                  | 黄色、わずかに青み、わずかに潮解性ゲル、OK ではない (粘度および色)<br>強いカーボポール臭気<br>未だ OK<br>全体評決：OK ではない (粘度、着色)                        |
| 実施例 3 a からのポリマー | 無色、ほとんど透明、わずかに青み、安定したゲル、OK<br>それほど強くない、典型的なカーボポール、OK<br>全体評決：OK (粘度および濁度に於いて標準より良好)   | ほとんど無色 / 非常にわずかな黄色、ほとんど透明、安定性ゲル、OK<br>それほど強くない、典型的なカーボポール、OK<br>全体評決：OK                                    | ほとんど無色、非常にわずかな青み、安定性ゲル<br>OK<br>それほど強くない、典型的なカーボポール、OK<br>全体評決：OK  |
| 実施例 4 からのポリマー   | 非常にわずかな黄色、ほとんど透明 / 僅かに青み、未だ安定性ゲル、未だ OK<br>それほど強くない、典型的なカーボポール、OK<br>全体評決：未だ OK (着色)   | ほとんど無色 / 非常に僅かに黄色、ほとんど透明 / 非常に僅かに青、安定性ゲル、OK / 未だ OK (着色)<br>それほど強くない、典型的なカーボポール、OK<br>全体評決：OK / 未だ OK (着色) | ほとんど無色 / 非常に僅かに黄色、ほとんど透明 / 非常に僅かに青、安定性ゲル、OK / 未だ OK (着色)<br>それほど強くない、典型的なカーボポール、OK<br>全体評決：OK / 未だ OK (着色) |

10

20

30

【 0 2 8 0 】

【表 1 3】

| ポリマー            | 調製された状態            |           |              |        |
|-----------------|--------------------|-----------|--------------|--------|
|                 | まげ試験平均 [cN] **     | カール保持 [%] | 粘度 [mPa · s] | pH     |
| 実施例 3 a からのポリマー | 6 7<br>(6 3 ~ 7 1) | 3 3       | 1 9 1 0 0    | 6. 5   |
| 実施例 3 a からのポリマー | 9 0<br>(8 6 ~ 9 5) | 3 4       | 2 5 3 5 0    | 6. 5 5 |
| 実施例 4 からのポリマー   | 9 1<br>(8 8 ~ 9 5) | 3 3       | 2 4 2 5 0    | 6. 5   |

\*\*括弧間のまげ試験データ：5以上のストランドの測定値スパン

40

【 0 2 8 1 】

50

【表 1 4】

| ポリマー         | 4週間後       |       |      |     |
|--------------|------------|-------|------|-----|
|              | 粘度 [mPa・s] |       | pH   |     |
|              | 室温         | 40℃   | 室温   | 40℃ |
| 実施例3aからのポリマー | 14850      | 13800 | 6.35 | 6.4 |
| 実施例3aからのポリマー | 24300      | 25100 | 6.5  | 6.5 |
| 実施例4からのポリマー  | 23050      | 23450 | 6.3  | 6.4 |

## 【0282】

比較対DE102005005974 (DE102005005974からの実施例3、これは比較対GB836831としてこの実施例を開示する)

10

## 【0283】

30のK値(1重量%水溶液に於いて測定)を有するポリビニルピロリドンの20%水溶液を80にてポリマー(水中で6%の二酸化硫黄溶液)10を基準に0.1重量%の二酸化硫黄と混合し、溶液を1時間攪拌した。その後、溶液を40へ冷却し、噴霧乾燥した。続いて粉状ポリビニルピロリドンを、密閉前に窒素で充填袋を2度溢れさせることによりアルミニウム複合材箔からなる袋へ密閉し、15の異なった条件下で密封した袋を貯蔵した。サンプルもまた空気下で封止し、次いで25にて貯蔵した。処理直後および3および6か月の貯蔵後に過酸化物含有量を決定した。

## 【0284】

20

## 【表 1 5】

表:DE102005005974からの実施例3;ppm(ポリマー固形物含量に基づく)での過酸化物含有量

|       | 以下でバック |            |            |
|-------|--------|------------|------------|
|       | 空気     | 窒素         | 窒素         |
| 貯蔵温度  | 25℃    | 25℃/60% Rh | 40℃/75% Rh |
| ブランク値 | <1     | <1         | <1         |
| 3か月   | 339    | 383        | 390        |
| 6か月   | 458    | 459        | 354        |

30

## 【0285】

過酸化物含有量はポリマー酸化の指標である。PVPが酸化により黄色になることを当分野では知られている。高い色値でのDE102005005974相関物からの試験について高い過酸化物含有量。これは、貯蔵に於いて二酸化硫黄単独の添加が良好な色値および特に貯蔵中へ良好な安定性へ結びつかないことを示す。

## 【0286】

比較対GB836831

GB836831に述べられているようにK30PVPの水溶液のpH値を決定した。その溶液は、固体ポリマーを基準に10重量パーセントの固形分を有した。その後、トリエタノールアミンで8.01に溶液のpHを調節し、0.5重量パーセント(固体ポリマーを基準)の二酸化硫黄またはナトリウム亜硫酸水素塩と混合した。

40

## 【0287】

pHは二酸化硫黄を用いて7.76であり、ナトリウム亜硫酸水素塩を用いて7.68であった。

## 【0288】

これは、GB836,831としての試験が硫黄成分を加えることについてpHに於いて実質的な低下を提供しないことを示す。したがって、硫黄成分を単独で加えることは、酸性の加水分解が起こるpHへの任意の低下を供給しないだろう。

## 【0289】

【表 16 - 1】

本発明の実施態様の概観

| 実施態様番号 | 実施態様番号を基準 | 実行工程 |   |   |   |   |          |   |   | 工程b)における塩基 | 工程e)における硫黄成分 | 工程a)~h)のみからなる方法か? |   |
|--------|-----------|------|---|---|---|---|----------|---|---|------------|--------------|-------------------|---|
|        |           | a    | b | c | d | e | d<br>(1) | f | g |            |              |                   | h |
| A1     |           | x    | o | o | o | x | o        | o | o | o          | bw           | sw                |   |
| A2     |           | x    | x | o | o | x | o        | o | o | o          | bw           | sw                |   |
| 1      |           | x    | x | o | x | x | o        | o | o | o          | bw           | sw                |   |
| 2      |           | x    | x | o | x | x | o        | x | o | o          | bw           | sw                |   |
| 3      |           | x    | x | o | x | x | o        | o | x | o          | bw           | sw                |   |
| 4      |           | x    | x | o | x | x | o        | o | o | x          | bw           | sw                |   |
| 5      |           | x    | x | n | x | x | o        | o | o | o          | bw           | sw                |   |
| 6      |           | x    | x | n | x | x | o        | x | x | x          | bw           | sw                |   |
| 7      |           | x    | x | n | x | x | x        | x | x | x          | bw           | sw                |   |
| 8      | 1         | x    | x | o | x | x | o        | o | o | o          | AHC          | sw                |   |
| 9      | 2         | x    | x | o | x | x | o        | x | o | o          | AHC          | sw                |   |
| 10     | 3         | x    | x | o | x | x | o        | o | x | o          | AHC          | sw                |   |
| 11     | 4         | x    | x | o | x | x | o        | o | o | x          | AHC          | sw                |   |
| 12     | 5         | x    | x | n | x | x | o        | o | o | o          | AHC          | sw                |   |
| 13     | 6         | x    | x | n | x | x | o        | x | x | x          | AHC          | sw                |   |
| 14     | 7         | x    | x | n | x | x | x        | x | x | x          | AHC          | sw                |   |
| 15     | 1         | x    | x | o | x | x | o        | o | o | o          | NH3          | sw                |   |
| 16     | 2         | x    | x | o | x | x | o        | x | o | o          | NH3          | sw                |   |
| 17     | 3         | x    | x | o | x | x | o        | o | x | o          | NH3          | sw                |   |
| 18     | 4         | x    | x | o | x | x | o        | o | o | x          | NH3          | sw                |   |
| 19     | 5         | x    | x | n | x | x | o        | o | o | o          | NH3          | sw                |   |
| 20     | 6         | x    | x | n | x | x | o        | x | x | x          | NH3          | sw                |   |
| 21     | 7         | x    | x | n | x | x | x        | x | x | x          | NH3          | sw                |   |
| 22     | 1         | x    | x | o | x | x | o        | o | o | o          | bw           | S02               |   |
| 23     | 2         | x    | x | o | x | x | o        | x | o | o          | bw           | S02               |   |
| 24     | 3         | x    | x | o | x | x | o        | o | x | o          | bw           | S02               |   |
| 25     | 4         | x    | x | o | x | x | o        | o | o | x          | bw           | S02               |   |
| 26     | 5         | x    | x | n | x | x | o        | o | o | o          | bw           | S02               |   |
| 27     | 6         | x    | x | n | x | x | o        | x | x | x          | bw           | S02               |   |
| 28     | 7         | x    | x | n | x | x | x        | x | x | x          | bw           | S02               |   |
| 29     | 8         | x    | x | o | x | x | o        | o | o | o          | AHC          | S02               |   |
| 30     | 9         | x    | x | o | x | x | o        | x | o | o          | AHC          | S02               |   |
| 31     | 10        | x    | x | o | x | x | o        | o | x | o          | AHC          | S02               |   |
| 32     | 11        | x    | x | o | x | x | o        | o | o | x          | AHC          | S02               |   |
| 33     | 12        | x    | x | n | x | x | o        | o | o | o          | AHC          | S02               |   |
| 34     | 13        | x    | x | n | x | x | o        | x | x | x          | AHC          | S02               |   |
| 35     | 14        | x    | x | n | x | x | x        | x | x | x          | AHC          | S02               |   |
| 36     | 15        | x    | x | o | x | x | o        | o | o | o          | NH3          | S02               |   |
| 37     | 16        | x    | x | o | x | x | o        | x | o | o          | NH3          | S02               |   |

【 0 2 9 0 】

10

20

30

40

【表 16 - 2】

## 本発明の実施態様の概観

| 実施態様番号 | 実施態様番号を基準 | 実行工程 |   |   |   |   |      |   |   | 工程b)における塩基 | 工程e)における硫黄成分 | 工程a)~h)のみからなる方法か? |    |
|--------|-----------|------|---|---|---|---|------|---|---|------------|--------------|-------------------|----|
|        |           | a    | b | c | d | e | d(1) | f | g |            |              |                   | h  |
| 38     | 17        | x    | x | o | x | x | o    | o | x | o          | NH3          | S02               |    |
| 39     | 18        | x    | x | o | x | x | o    | o | o | x          | NH3          | S02               |    |
| 40     | 19        | x    | x | n | x | x | o    | o | o | o          | NH3          | S02               |    |
| 41     | 20        | x    | x | n | x | x | o    | x | x | x          | NH3          | S02               |    |
| 42     | 21        | x    | x | n | x | x | x    | x | x | x          | NH3          | S02               |    |
| 43     | 1         | x    | x | o | x | x | o    | o | o | o          | bw           | sw                | はい |
| 44     | 2         | x    | x | o | x | x | o    | x | o | o          | bw           | sw                | はい |
| 45     | 3         | x    | x | o | x | x | o    | o | x | o          | bw           | sw                | はい |
| 46     | 4         | x    | x | o | x | x | o    | o | o | x          | bw           | sw                | はい |
| 47     | 5         | x    | x | n | x | x | o    | o | o | o          | bw           | sw                | はい |
| 48     | 6         | x    | x | n | x | x | o    | x | x | x          | bw           | sw                | はい |
| 49     | 7         | x    | x | n | x | x | x    | x | x | x          | bw           | sw                | はい |
| 50     | 8         | x    | x | o | x | x | o    | o | o | o          | AHC          | sw                | はい |
| 51     | 9         | x    | x | o | x | x | o    | x | o | o          | AHC          | sw                | はい |
| 52     | 10        | x    | x | o | x | x | o    | o | x | o          | AHC          | sw                | はい |
| 53     | 11        | x    | x | o | x | x | o    | o | o | x          | AHC          | sw                | はい |
| 54     | 12        | x    | x | n | x | x | o    | o | o | o          | AHC          | sw                | はい |
| 55     | 13        | x    | x | n | x | x | o    | x | x | x          | AHC          | sw                | はい |
| 56     | 14        | x    | x | n | x | x | x    | x | x | x          | AHC          | sw                | はい |
| 57     | 15        | x    | x | o | x | x | o    | o | o | o          | NH3          | sw                | はい |
| 58     | 16        | x    | x | o | x | x | o    | x | o | o          | NH3          | sw                | はい |
| 59     | 17        | x    | x | o | x | x | o    | o | x | o          | NH3          | sw                | はい |
| 60     | 18        | x    | x | o | x | x | o    | o | o | x          | NH3          | sw                | はい |
| 61     | 19        | x    | x | n | x | x | o    | o | o | o          | NH3          | sw                | はい |
| 62     | 20        | x    | x | n | x | x | o    | x | x | x          | NH3          | sw                | はい |
| 63     | 21        | x    | x | n | x | x | x    | x | x | x          | NH3          | sw                | はい |
| 64     | 22        | x    | x | o | x | x | o    | o | o | o          | bw           | S02               | はい |
| 65     | 23        | x    | x | o | x | x | o    | x | o | o          | bw           | S02               | はい |
| 66     | 24        | x    | x | o | x | x | o    | o | x | o          | bw           | S02               | はい |
| 67     | 25        | x    | x | o | x | x | o    | o | o | x          | bw           | S02               | はい |
| 68     | 26        | x    | x | n | x | x | o    | o | o | o          | bw           | S02               | はい |
| 69     | 27        | x    | x | n | x | x | o    | x | x | x          | bw           | S02               | はい |
| 70     | 28        | x    | x | n | x | x | x    | x | x | x          | bw           | S02               | はい |
| 71     | 29        | x    | x | o | x | x | o    | o | o | o          | AHC          | S02               | はい |
| 72     | 30        | x    | x | o | x | x | o    | x | o | o          | AHC          | S02               | はい |
| 73     | 31        | x    | x | o | x | x | o    | o | x | o          | AHC          | S02               | はい |
| 74     | 32        | x    | x | o | x | x | o    | o | o | x          | AHC          | S02               | はい |
| 75     | 33        | x    | x | n | x | x | o    | o | o | o          | AHC          | S02               | はい |
| 76     | 34        | x    | x | n | x | x | o    | x | x | x          | AHC          | S02               | はい |

10

20

30

40

【表 16 - 3】

本発明の実施態様の概観

| 実施態様番号 | 実施態様番号を基準 | 実行工程 |   |   |   |   |          |   |   |   | 工程b)における塩基 | 工程e)における硫黄成分 | 工程a)~h)のみからなる方法か? |
|--------|-----------|------|---|---|---|---|----------|---|---|---|------------|--------------|-------------------|
|        |           | a    | b | c | d | e | d<br>(1) | f | g | h |            |              |                   |
| 77     | 35        | x    | x | n | x | x | x        | x | x | x | AHC        | SO2          | はい                |
| 78     | 36        | x    | x | o | x | x | o        | o | o | o | NH3        | SO2          | はい                |
| 79     | 37        | x    | x | o | x | x | o        | x | o | o | NH3        | SO2          | はい                |
| 80     | 38        | x    | x | o | x | x | o        | o | x | o | NH3        | SO2          | はい                |
| 81     | 39        | x    | x | o | x | x | o        | o | o | x | NH3        | SO2          | はい                |
| 82     | 40        | x    | x | n | x | x | o        | o | o | o | NH3        | SO2          | はい                |
| 83     | 41        | x    | x | n | x | x | o        | x | x | x | NH3        | SO2          | はい                |
| 84     | 42        | x    | x | n | x | x | x        | x | x | x | NH3        | SO2          | はい                |

10

【0292】

x = 行われる。

n = 行われない。

o = 任意

AHC = 炭酸水素アンモニウム

NH3 = アンモニア

SO2 = 二酸化硫黄

bw = 開示内で自由に選ぶことができる塩基

bw = 開示内で自由に選ぶことができる硫黄成分

(付記)

(付記1)

ポリマーの製造方法であって、以下の工程：

a) 液体中のフリーラジカル重合によってモノマーを重合する工程、

b) 必要に応じて、前記重合中にpH調節剤として塩基を用いる工程、

c) 必要に応じて、後重合工程、

d) 必要に応じて、ガスでのストリップング、熱蒸留および/または蒸気蒸留により精製する工程、

e) ポリマーを、亜硫酸、二酸化硫黄および1以上の亜硫酸の塩からなる群から選択される硫黄成分で処理する工程、ここで、ポリマーを硫黄成分で処理する間に接触させる水含有相のpHは6未満の値を有し、およびこのpHにおいて10分~8時間、ポリマーを、硫黄成分を含む水含有相と接触させ続け、次いで必要に応じて工程d)を繰り返す。

f) 必要に応じて、塩基を添加して所望のpHを設定する工程、

g) 必要に応じて、例えば濾過を用いる精製、および

h) 必要に応じて、液体含有ポリマーを乾燥させて固体物質を形成する工程を含んでなる、方法。

(付記2)

10~150のK値を有するビニルラクタムポリマーの製造方法であって、以下の工程

a)~h)：

a) 1以上のN-ビニルラクタムおよび任意に更なるモノマーを、水性液体中のフリーラジカル開始剤でのフリーラジカル重合により重合する工程、ここで、重合方法は、バッチ法として、半バッチ法として、または連続法として重合方法を行ない、

b) 5~11の範囲において重合中にpHを維持するために少なくとも1つの塩基を用いる工程；

c) 必要に応じて、後重合工程、ここで、更なる開始剤を添加してよく、

d) ガスでのストリップング、熱蒸留および/または蒸気蒸留による精製工程、

20

30

40

50

e) ビニルラクタムポリマーを、亜硫酸、二酸化硫黄および1以上の亜硫酸の塩からなる群から選択される硫黄成分で処理する工程、ここで、ポリマーを硫黄成分で処理する間に接触させる水含有相のpHは6未満の値を有し、およびこのpHにおいて10分～5時間、ポリマーを、硫黄成分を含む水含有相と接触させ続け、次いで必要に応じて工程d)を繰り返す。

f) 必要に応じて、少なくとも1つの塩基を添加して4～9の範囲の所望のpHを設定する工程；

g) 必要に応じて、ろ過による精製工程；

h) 必要に応じて、乾燥して自由流動性粉末を形成する工程を含む、付記1に記載の方法。

10

(付記3)

工程f)は、アンモニア、炭酸(水素)アンモニウム、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、トリエチルアミンまたはトリエタノールアミンからなる群から選択される塩基を用いる、付記1または2に記載の方法。

(付記4)

工程g)はメカニカルフィルターを用いる、付記1～3のいずれかに記載の方法。

(付記5)

工程h)は、噴霧乾燥方法または接触乾燥方法を用いて乾燥ポリマー粉末を得る、付記1～4のいずれかに記載の方法。

20

(付記6)

後重合(工程c))を行わない、付記1～5のいずれかに記載の方法。

(付記7)

工程f)は、アンモニア、炭酸(水素)アンモニウム、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、トリエチルアミンあるいはトリエタノールアミンからなる群から選択される塩基を用い、工程g)はメカニカルフィルターを用い、および工程h)は噴霧乾燥方法または接触乾燥方法を用いる、付記1～6のいずれかに記載の方法。

(付記8)

後重合(工程c))は行わず、工程f)は、アンモニア、炭酸(水素)アンモニウム、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、トリエチルアミンあるいはトリエタノールアミンからなる群から選択される塩基を用い、工程g)はメカニカルフィルターを用い、および工程h)は噴霧乾燥方法または接触乾燥方法を用い、および更なる精製工程d)を工程e)後に行う、付記1～7のいずれかに記載の方法。

30

(付記9)

工程b)に用いた塩基は、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールまたはアンモニアである、付記1～8のいずれかに記載の方法。

(付記10)

工程e)に用いる硫黄成分は、水溶液中の二酸化硫黄である、付記1～9のいずれかに記載の方法。

40

(付記11)

工程a)～h)のみからなり、および工程e)後に工程d)の任意の繰り返しを含むが、更なる工程は含まない、付記1～10のいずれかに記載の方法。

(付記12)

付記1～11のいずれかに記載の方法により得られるビニルラクタムポリマー。

(付記13)

化粧品または医薬品調製物、農業可能性調製物、食品、餌、食品補足または餌補足の分野における調製物における、および生物医学工学のような技術的応用のための、付記12

50

に記載のビニルラクタムポリマーの使用。

(付記 1 4)

付記 1 2 に記載のビニルラクタムポリマーを含む液体の精製用の膜、特に透析膜。

(付記 1 5)

付記 1 3 に記載のビニルラクタムポリマーを含むヘアージェル。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100169971

弁理士 菊田 尚子

(72)発明者 ウルリッヒ・フィルゲス

ドイツ67433ノイシュタット、オットー - デイル - シュトラーセ15番

(72)発明者 ベルト・デ・ポッツオリ

ドイツ67098パート・デュルクハイム、ヴィギリエンシュトラーセ10アー番

(72)発明者 アンディ・ヴォルフ

ドイツ67459ペール - イゲルハイム、ファルヴィーゼンシュトラーセ5番

審査官 柳本 航佑

(56)参考文献 特開平07 - 070232 (JP, A)

米国特許出願公開第2011/0257339 (US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 6/00 - 6/28

B01D 61/24

B01D 71/44