

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7089516号
(P7089516)

(45)発行日 令和4年6月22日(2022.6.22)

(24)登録日 令和4年6月14日(2022.6.14)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 F 220/58 (2006.01)		C 0 8 F 220/58	
A 6 1 K 8/81 (2006.01)		A 6 1 K 8/81	
A 6 1 K 47/32 (2006.01)		A 6 1 K 47/32	

請求項の数 15 (全52頁)

(21)出願番号	特願2019-530752(P2019-530752)	(73)特許権者	596081005 クラリアント・インターナショナル・リミテッド スイス国、ツエーハー - 4 1 3 2 ・ ムツテンツ、ロータウスシユトラーセ・6 1
(86)(22)出願日	平成29年12月4日(2017.12.4)	(74)代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(65)公表番号	特表2020-513461(P2020-513461 A)	(74)代理人	100111486 弁理士 鍛冶澤 實
(43)公表日	令和2年5月14日(2020.5.14)	(74)代理人	100139527 弁理士 上西 克礼
(86)国際出願番号	PCT/EP2017/081414	(74)代理人	100164781 弁理士 虎山 一郎
(87)国際公開番号	WO2018/108608	(72)発明者	フィッシャー・ディルク ドイツ連邦共和国、5 5 2 7 8 ハーン
(87)国際公開日	平成30年6月21日(2018.6.21)		
審査請求日	令和2年9月3日(2020.9.3)		
(31)優先権主張番号	16203555.4		
(32)優先日	平成28年12月12日(2016.12.12)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

最終頁に続く

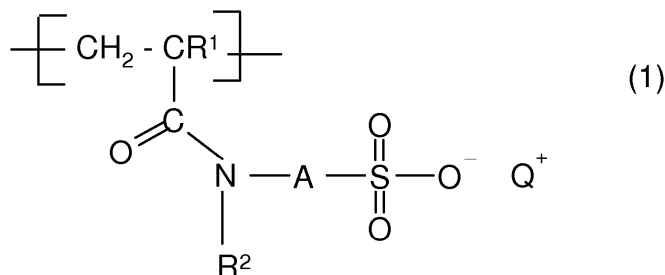
(54)【発明の名称】 ある特定のレベルのバイオベース炭素を含むポリマー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 9.49 mol% ~ 98 mol% の式(1)による繰り返し単位であって、少なくとも 10 wt% の式(1)による繰り返し単位が、規格 ASTM D 6866 - 12 の方法 B に従って測定して、式(1)による繰り返し単位における炭素の全質量に対して、28 wt% ~ 100 wt% のバイオベース炭素含量を含む、繰り返し単位

【化1】



[式中、

R¹ および R² は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、A は、直鎖または分岐 C₁ ~ C₁₂ - アルキル基であり、Q⁺ は、H⁺、NH₄⁺、有機アンモニウムイオン [NHR⁵R⁶R⁷]⁺ であり、ここで、R⁵、R⁶ および R⁷ は、互いに独立に、水素、1 ~ 22 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2 ~ 22 個の炭素原子を

有する直鎖もしくは分岐の一価もしくは多価不飽和アルケニル基、 $C_6 \sim C_{22}$ アルキルアミドプロピル基、2～個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキル基、または3～個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキシアルキル基であってよく、基 R_5 、 R_6 および R_7 の少なくとも1つは水素ではなく、または Q^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $1/2Ca^{++}$ 、 $1/2Mg^{++}$ 、 $1/2Zn^{++}$ 、 $1/3Al^{+++}$ もしくはそれらの組合せである]、

(b) $0.01mol\% \sim 5mol\%$ の架橋または分岐単位であって、前記の架橋または分岐単位が、少なくとも2つのオレフィン性不飽和二重結合を含むモノマーの組込みから得られる架橋または分岐単位、

(c) $0.01mol\% \sim 88.52mol\%$ の繰り返し中性構造単位、

(d) $1.98mol\% \sim 20mol\%$ の繰り返しアニオン性構造単位であって、前記の繰り返しアニオン性構造単位が、少なくとも1つのカルボン酸アニオンを含むモノマーの組込みから得られ、前記の繰り返しアニオン性構造単位が、単位(a)とは異なっている、

繰り返しアニオン性構造単位、

を含む、ポリマーであって、

繰り返し中性構造単位(c)が、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、メチルアクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(25)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(7)-メタクリレート、セチルポリエトキシ-(10)-メタクリレート、ステアリルポリエトキシ-(8)-メタクリレート、メトキシポリエトキシ-(12)-メタクリレート、およびそれらの組合せからなる群から選択される、前記ポリマー。

【請求項2】

少なくとも $25wt\%$ の式(1)による繰り返し単位(a)が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位における炭素の全質量に対して、 $28wt\% \sim 100wt\%$ のバイオベース炭素含量を含む、請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】

式(1)による繰り返し単位(a)が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位(a)における炭素の全質量に対して、 $35wt\% \sim 100wt\%$ のバイオベース炭素含量を含む、請求項1または2に記載のポリマー。

【請求項4】

式(1)による繰り返し単位(a)が、 $50.0 \sim 100mol\%$ の中和度を有する、請求項1～3のいずれか一つに記載のポリマー。

【請求項5】

式(1)[式中、 R_1 および R_2 は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、Aは、直鎖または分岐 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル基であり、 Q^+ は、 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $1/2Ca^{++}$ 、 $1/2Mg^{++}$ 、 $1/2Zn^{++}$ 、 $1/3Al^{+++}$ またはそれらの組合せである]による少なくとも1つの繰り返し単位(a)を含む、請求項1～4のいずれか一つに記載のポリマー。

【請求項6】

$43mol\% \sim 95.3mol\%$ の単位(a)、 $0.2mol\% \sim 2mol\%$ の単位(b)、 $0.5mol\% \sim 52.8mol\%$ の単位(c)、および $4mol\% \sim 14mol\%$ の単位(d)を含む、請求項1～5のいずれか一つに記載のポリマー。

【請求項7】

式(1)による繰り返し単位(a)が、アクリロイルジメチルタウレート、アクリロイル-1,1-ジメチル-2-メチルタウレート、アクリロイルタウレート、アクリロイル-N-メチルタウレートおよびそれらの組合せからなる群から選択されるモノマーの組込みから得られる、請求項1～6のいずれか一つに記載のポリマー。

10

20

30

40

50

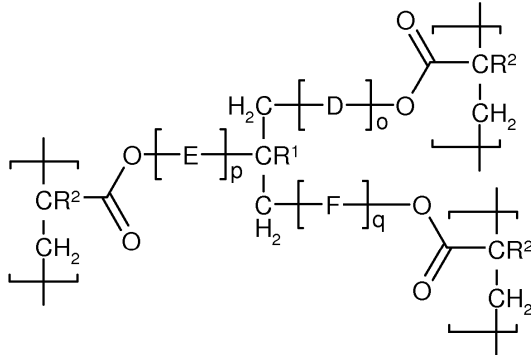
【請求項 8】

アクリロイルジメチルタウレートが、規格 ASTM D 6 8 6 6 - 1 2 の方法 B に従って測定して、アクリロイルジメチルタウレートにおける炭素の全質量に対して、3 5 w t % ~ 1 0 0 w t % のバイオベース炭素含量を含む、請求項 7 に記載のポリマー。

【請求項 9】

架橋または分岐単位が、式 (4) によるモノマーの組込みから得られる、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載のポリマー

【化 2】



10

[式中、

R 1 は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、

20

R 2 は、1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、または 2 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のモノ - もしくはポリ不飽和アルキレン基であり、

D、E および F は、独立に、メチレンオキシ (- C H 2 O)、エチレンオキシ (- C H 2 - C H 2 - O -)、プロピレンオキシ (- C H (C H 3) - C H 2 - O -)、1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキレン基、2 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐の一価もしくは多価不飽和アルケニレン基、2 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖モノ - ヒドロキシアルキレン基または 3 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキシアルキレン基であり、

o、p および q は、それぞれ独立に、1 ~ 5 0 の整数である]。

【請求項 1 0】

30

架橋または分岐単位 (b) が、トリメチロールプロパントリアクリレート (T M P T A) およびノまたはグリセロールプロポキシレートトリアクリレート (G P T A) からなる群から選択される架橋剤の組込みから得られる、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載のポリマー。

【請求項 1 1】

単位 (a)、単位 (b)、単位 (c) および単位 (d) からなる、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一つに記載のポリマー。

【請求項 1 2】

少なくとも 7 0 0 g / m o l の重量平均分子量を有する、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一つに記載のポリマー。

40

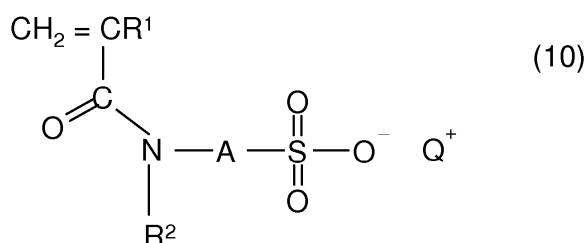
【請求項 1 3】

(a) 式 (1 0) による少なくとも 1 つのモノマーであって、規格 ASTM D 6 8 6 6 - 1 2 の方法 B に従って測定して、式 (1 0) によるモノマーにおける炭素の全質量に対して、2 8 w t % ~ 1 0 0 w t % のバイオベース炭素含量を含むモノマー、(b) 少なくとも 1 つの架橋または分岐モノマー、(c) 少なくとも 1 つの中性モノマーおよび (d) 少なくとも 1 つのアニオン性モノマーの重合によって、ポリマーを得るための方法であって、

前記の架橋または分岐モノマーが、少なくとも 2 つのオレフィン性不飽和二重結合を有し、式 (1 0) が、

50

【化 3】



【式中、R¹およびR²は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、Aは、直鎖または分岐C₁～C₁₂-アルキル基であり、Q⁺は、H⁺、NH₄⁺、有機アンモニウムイオン[NHR⁵R⁶R⁷]⁺であり、ここで、R⁵、R⁶およびR⁷は、互いに独立に、水素、1～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2～22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐の一価もしくは多価不飽和アルケニル基、C₆～C₂₂アルキルアミドプロピル基、2～個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキル基、または3～個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキシアルキル基であってよく、基R⁵、R⁶およびR⁷の少なくとも1つは水素ではなく、またはQ⁺はLi⁺、Na⁺、K⁺、1/2Ca⁺⁺、1/2Mg⁺⁺、1/2Zn⁺⁺、1/3Al⁺⁺⁺もしくはそれらの組合せである】

であり、

前記の中性モノマーが、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、メチルアクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(25)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(7)-メタクリレート、セチルポリエトキシ-(10)-メタクリレート、ステアリルポリエトキシ-(8)-メタクリレート、メトキシポリエトキシ-(12)-メタクリレート、およびそれらの組合せからなる群から選択される、

方法。

【請求項14】

増粘剤および/またはレオロジー改質剤および/または粘度調整剤としての、請求項1～12のいずれか一つに記載のポリマーの使用。

【請求項15】

(a) 請求項1～12のいずれか一つに記載のポリマー、および

(b) さらに別の成分

を含む、組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合によって得られる、ある特定のバイオベース炭素含量を有するポリマー、ならびに方法および化粧品用途における使用に関する。

【背景技術】

【0002】

皮膚、頭皮、および毛髪のためのクレンジングおよびケアは、一般的な衛生にとって、例えば皮脂、油、汚れ、メーキャップなどの望まれない物質の除去にとって、または保湿、カラーリングもしくは保護にとって非常に重要である。多くの化粧品は、下地に対して容易に適用できるように、および/または処置される下地の上に容易に保持されるように、ある特定の最低限の粘度を必要とする。多くの化粧品は、粘度を増大させる剤またはレオロジーに影響を及ぼす剤を含む。これらは多くの場合、増粘剤(thickening agent)、増粘剤(thickener)、またはゲル化剤と呼ばれる。化粧品または個人衛生製品において使用される増粘剤は、ポリエチレングリコール、合成ポリマー、

10

20

30

40

50

例えばポリアクリル酸、および植物性ガムなどの粘性の液体を含む。1990年代には、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(AMPS)に基づく革新的増粘剤およびそれらの塩が市場にもたらされた(EP0816403(特許文献1)およびWO98/00094(特許文献2))。ホモポリマーの形態およびコポリマーの形態の両方で(例えば、Clariant製のAristoflex(登録商標)AVC)、そのような増粘剤は、多くの点において、対応するポリカルボキシレート(Carbopol)よりも優れている。

【0003】

増粘剤またはレオロジー改質剤として使用するために用いられる多くの材料は、従来、粗製油から誘導される。環境、経済および持続可能性の課題により、この限られた資源に由来する生成物の使用には制限があり、例えば、合成界面活性剤は、特に河川および湖における水の問題に対する環境問題の原因とされている。したがって、より持続可能で生分解性の、ただし刺激が少なく有効な材料の同定が渴望されている。実際、消費者は、高い割合の「天然」化合物および/または再生可能な材料から誘導される化合物を含む生成物を含めた、「天然」生成物に対して関心が高い。消費者は、天然材料に由来する化合物を、より刺激が少なく、より環境に優しいものと理解する。「バイオベース」の化学物質における近年の工業的開発は、例えば、de Jongら、「Product developments in the bio-based chemicals arena」、Biofuels, Bioprod. Bioref. 6:606~624頁(2012年)(非特許文献1)に概説されている。

【0004】

天然材料に由来する化合物は、それらが限られた資源に基づくものではないことから、増大した生分解性だけでなく、より持続可能な入手可能性も含めた、様々な他の利益を有する。植物に基づく資源に由来する化合物は、その供給源化合物を簡単に再生することができるため、特に有用である。また、消費者は、よく知られている植物、特に普通品とみなされている植物に由来する化合物を使用することを特に快適と感じる。

【0005】

近年、エチレン、アクリル酸またはメチルメタクリレートなどの古典的なモノマーは、再生可能な原材料を用いて生成されるものとして開示されている。US2014/0154758(特許文献3)(Arkema)は、メチルメタクリレートの調製を開示しており、その方法は、原材料としてアセトンシアノヒドリンを使用することを含み、前記アセトンシアノヒドリンは、アセトン中でシアノヒドリン酸を縮合することによって得られ、メチルメタクリレートは、メタノールを付加する方法を使用して調製される。アセトンおよびメタノールは、再生可能な原料から供給され得る。DE2655891(特許文献4)(DUPONT)は、1-プロパノールからアクリレートへの酸化を開示している。US4,138,430(特許文献5)(DUPONT)は、1-プロパノールのアンモ酸化によりアクリロニトリルを形成することを開示している。

【0006】

バイオベースのアクリロニトリルの合成のための様々な合成経路は、M. Olga Guerrero-Pereza and Miguel A. Banares in Catalysis Today 239(2015年)25~30頁(非特許文献2)に記載されている。グリセロールからアクリロニトリルを直接的に生成するための方法は、近年、M. O. Guerrero-Perez, M. A. Banares, ChemSusChem 1(2008年)511頁(非特許文献3)、およびM. A. Banares, M. O. Guerrero-Perez, Appl. Catal. B(2013年)(非特許文献4)によって、ならびにUS20100048850A1(特許文献6)(Arkema)およびWO2009063120A1(特許文献7)(CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS)に記載された。

【0007】

10

20

30

40

50

バイオベースのプロピレンは、アクリロニトリルを形成するためのいわゆるSOHIO方法において直接使用することができる。US 2904580 (特許文献8) (STANDARD OIL CO) は、いわゆるSOHIO方法によるプロピレンのアンモ酸化を記載している。

【0008】

WO 2014086780 (特許文献9) (Global Bioenergies) は、プロペンおよびイソブテンを含めたいくつかのオレフィンのための発酵方法を開示している。これまで見たとおり、プロペンは、アクリロニトリルにアンモ酸化するための原材料として使用することができる。イソブテンは、ポリイソブテンゴム、および他の下流生成物、例えばtert-ブタノール、イソ-オクタノール、分岐アルカンまたは分岐アルコールの重要な原材料である。WO 2016/042011 (特許文献10) (Global Bioenergies) は、3-メチルククロニル-CoAからイソブテンを生成するための酵素的方法を記載している。WO 2014/004616 (特許文献11) (Gevco Inc) は、組換え酵母微生物によるイソブタノールの合成を開示している。触媒作用による脱水により、イソブテンが得られる。

10

【0009】

WO 2015/034948 (特許文献12) (MYRIANT CORP) は、1,3-プロパンジオールの脱水およびその後のアリルアルコールの酸化によるバイオベースのアクリル酸の合成を記載している。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0010】

【文献】EP 0816403

WO 98/00094

US 2014/0154758

DE 2655891

US 4,138,430

US 20100048850A1

WO 2009063120A1

US 2904580

30

WO 2014086780

WO 2016/042011

WO 2014/004616

WO 2015/034948

【非特許文献】

【0011】

【文献】de Jongら、「Product developments in the bio-based chemicals arena」、Biofuels, Bioprod. Bioref. 6:606~624頁(2012年)

M. Olga Guerrero-Pereza and Miguel A. Banares in Catalysis Today 239 (2015年) 25~30頁

40

M. O. Guerrero-Perez, M. A. Banares, ChemSusChem 1 (2008年) 511頁

M. A. Banares, M. O. Guerrero-Perez, Appl. Catal. B (2013年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかし、増粘剤としての使用にとって好適な、より再生可能なポリマーの入手可能性は、高度に制限されている。さらに、より再生可能であるのみならず、優れた性能も提供する

50

増粘剤に対するニーズが存在する。したがって、現代のポリマーの優れた性能を提供しながら、より持続可能な供給源から得ることができるポリマーを提供することが必要である。

【課題を解決するための手段】

【0013】

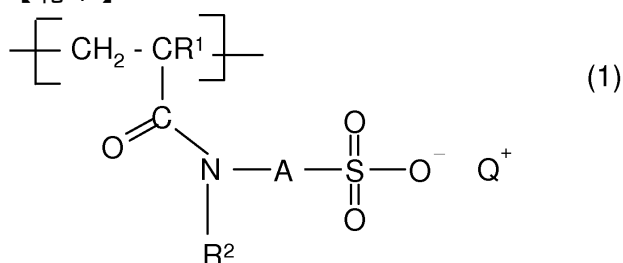
第1の態様では、本発明は、

(a) 9.49 mol% ~ 98 mol%、好ましくは27.5 mol% ~ 97.4 mol%の式(1)による繰り返し単位であって、少なくとも10 wt%、好ましくは少なくとも20 wt%の式(1)による繰り返し単位が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位における炭素の全質量に対して、28 wt% ~ 100 wt%のバイオベース炭素含量を含む、繰り返し単位

10

【0014】

【化1】



20

[式中、

R¹およびR²は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、Aは、直鎖または分岐C₁~C₁₂-アルキル基であり、Q⁺は、H⁺、NH₄⁺、有機アンモニウムイオン[NHR⁵R⁶R⁷]⁺であり、ここで、R⁵、R⁶、およびR⁷は、互いに独立に、水素、1~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐の一価もしくは多価不飽和アルケニル基、C₆~C₂₂アルキルアミドプロピル基、2~個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキル基、または3~個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキシアルキル基であってよく、基R⁵、R⁶、およびR⁷の少なくとも1つは、水素ではなく、またはQ⁺は、Li⁺、Na⁺、K⁺、1/2Ca⁺⁺、1/2Mg⁺⁺、1/2Zn⁺⁺、1/3Al⁺⁺⁺もしくはそれらの組合せである]

30

(b) 0.01 mol% ~ 5 mol%、好ましくは0.01 mol% ~ 4 mol%の架橋または分岐単位であって、架橋または分岐単位が、少なくとも2つのオレフィン性不飽和二重結合を含むモノマーの組込みから得られる、架橋または分岐単位、

(c) 0.01 mol% ~ 88.52 mol%、好ましくは0.05 mol% ~ 72.4 mol%の繰り返し中性構造単位であって、好ましくは、少なくとも10%、好ましくは少なくとも20 wt%の繰り返し中性構造単位が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、繰り返し中性構造単位における炭素の全質量に対して、0 wt% ~ 100 wt%のバイオベース炭素含量を含む、繰り返し中性構造単位、

(d) 1.98 mol% ~ 20 mol%、好ましくは2.5 mol% ~ 18 mol%の繰り返しアニオン性構造単位であって、繰り返しアニオン性構造単位が、少なくとも1つのカルボン酸アニオンを含むモノマーの組込みから得られ、繰り返しアニオン性構造単位が、単位(a)とは異なっており、好ましくは、少なくとも10 wt%、好ましくは少なくとも20 wt%の繰り返しアニオン性構造単位が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、繰り返しアニオン性構造単位における炭素の全質量に対して、0 wt% ~ 100 wt%のバイオベース炭素含量を含む、繰り返しアニオン性構造単位、を含む、ポリマーに関する。

40

【0015】

他の態様は、第1の態様に開示されるポリマーに関する組成物、方法、使用および方法に関する。

50

【発明を実施するための形態】

【0016】

定義および概説

本発明のあらゆる態様のあらゆる実施形態を含むこの文書では、別段具体的に記載されない限り、以下の定義が適用される。すべての百分率は、全組成物の重量 (w/w) によるものである。「wt %」は、重量百分率を意味し、「vol %」は体積百分率を意味し、「mol %」はモル百分率を意味する。すべての比は重量比である。例えば1部のXおよび3部のYの混合物という場合の「部」への言及は、重量比である。「QS」または「QSP」は、100%または100gにするのに十分な量を意味する。+/- は、標準偏差を示す。すべての範囲は、両端を含み、組み合わせることができる。有効桁数は、指示量も測定精度も制限するものではない。すべての数値的量は、「約」という用語によって修正されると理解される。すべての測定は、23 °C および周囲条件で行われると理解され、ここで「周囲条件」は、1気圧 (atm) の圧力および50%相対湿度を意味する。「相対湿度」は、同じ温度および圧力における飽和湿度レベルと比較した、空気の水分含量の比率を指す (パーセントとして記載される)。相対湿度は、湿度計を用いて、特にVWR (登録商標) International製のプローブ湿度計を用いて測定することができる。本明細書における「min」は、「分 (minute)」または「分 (minutes)」を意味する。本明細書における「mol」は、モルを意味する。本明細書で数の後に置かれる「g」は、「グラム (gram)」または「グラム (grams)」を意味する。「Ex」は、「例」を意味する。列挙されている成分に関するすべての量は、活性レベル (「固体」) に基づくものであり、市販材料に含まれ得る担体または副生成物を含まない。本明細書で、「含む」は、他のステップおよび他の成分がさらに存在し得ることを意味する。「含む」は、「からなる」および「から本質的になる」という用語を包含する。本発明の組成物、製剤、方法、使用、キット、および方法は、本明細書に記載される本発明の要素および制限、ならびに本明細書に記載される追加のまたは任意選択の成分、成分、ステップ、または制限を含むことができ、それらからなることができ、それらから本質的になることができる。本明細書に記載される実施形態および態様は、明確に組み合わせられて例示されていない限り、他の実施形態および/または態様の要素、特色または成分を含むことができ、またはそれらと組み合わせることができる。「少なくとも1つの実施形態では、」とは、本発明の1つまたは複数の実施形態、任意選択ですべての実施形態または実施形態の大きな集合が、その後に記載される特色を有することを意味する。量的な範囲が示されている場合、これらは、組成物中の前記成分の総量であると理解されるべきであり、または成分の定義の範囲内に2つ以上の種が含まれる場合には、組成物中のその定義に合致するあらゆる成分の総量であると理解されるべきである。例えば、組成物が1%~5%脂肪アルコールを含む場合、2%ステアリルアルコールおよび1%セチルアルコールを含み、他の脂肪アルコールを含まない組成物が、この範囲に含まれ得る。

【0017】

本明細書では、以下の頭字語が使用される。ACDMT = アクリロイルジメチルタウレート、AM = アクリルアミド、AN = アクリロニトリル、tBAM = tert - ブチルアクリルアミド、IBSA = イソブテンスルホン酸、IBDSA = 2 - メチリデン - 1, 3 - プロピレンジスルホン酸。

【0018】

別段指定されない限り、本明細書における「粘度」は、ブルックフィールド粘度計モデルLV、RVT DV - IIまたはLVT DV - IIを10~90%トルクにより20rpmで使用して、20 °C でセンチポアズ (cP) またはmPa . s による粘度で測定される。

【0019】

「分子量」または「M . W t」、「Mw」、「M_w」または「MW」および文法的等価物は、別段指定されない限り、重量平均分子量を意味する。分子量分布の決定には、数平均分子量「M_n」、「M_n」および文法的等価物、ならびに多分散性「D」または「PDI

10

20

30

40

50

」も関連する。

【 0 0 2 0 】

数平均分子量： M_n

数平均分子量は、試料中のすべてのポリマー鎖の統計的平均分子量であり、以下の式によって定義される：

【 0 0 2 1 】

【数 1】

$$M_n = \frac{\sum NiMi}{\sum Ni}$$

10

式中、 M_i は、ある鎖の分子量であり、 N_i は、その分子量の鎖の数である。 M_n は、重合メカニズムによって予測することができ、試料中の所与の重量の分子の数を決定する方法、例えば、末端基分析などの束一的方法によって測定される。 M_n が分子量分布に関して引用される場合、分布における M_n のどちら側にも等しい数の分子が存在する。

【 0 0 2 2 】

重量平均分子量： M_w

重量平均分子量は、以下の式によって定義される：

【 0 0 2 3 】

【数 2】

$$M_w = \frac{\sum NiMi^2}{\sum NiMi}$$

20

【 0 0 2 4 】

M_n と比較して、 M_w は、分子量平均に対する寄与率を決定する際に鎖の分子量を考慮に入れる。鎖が巨大であればあるほど、 M_w に対する鎖の寄与率は大きくなる。 M_w は、分子の数にのみ敏感である方法ではなく、分子サイズに敏感である方法、例えば光散乱技術によって決定される。 M_w が分子量分布に関して引用される場合、分布における M_w のどちら側にも等しい重量の分子が存在する。

【 0 0 2 5 】

多分散度指数 (PDI) は、ポリマーの分子量分布の広がり尺度として使用され、以下の式によって定義される：

30

【 0 0 2 6 】

【数 3】

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

【 0 0 2 7 】

PDI が大きければ大きいほど、分子量はより広範囲に及ぶ。すべての鎖長が等しい単分散ポリマー (例えば、タンパク質) は、 $M_w / M_n = 1$ を有する。

【 0 0 2 8 】

40

重量平均分子量は、分子ふるいクロマトグラフィー (SEC) と呼ばれるゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって測定することができる。ポリマーの分子量およびその測定は、標準書である Georg Odian による「Principles of Polymerization」、第3版、Wiley - Interscience、New York、第1~4章、19~24頁、ISBN 0 - 471 - 61020 - 8 に記載されている。重量平均分子量を決定するための方法は、Bernd Tieke による「Makromolekulare Chemie: Eine Einfuehrung」の第3章、Wiley - VCH、2. vollstaendig ueberarbeitete und erweiterte Auflage (3. Nachdruck 2010) ISBN - 13 : 978 - 3 - 527 - 31379 - 2、259~261頁に詳

50

説されている。

【0029】

GPCによる試料の分子量および分布の決定は、以下の条件下で決定する。

カラム：PSS Suprema 30, 000 10 μm、300 mm x 8 mm

検出器：RID

オープン温度：23

流速：1 ml / 分

注入量：20 μl

溶出剤：水中0.07 mol / lのリン酸水素二ナトリウム

較正方法：通例のポリ(スチレンスルホン酸)ナトリウム塩による較正

試料調製：水中0.07 mol / lのリン酸水素二ナトリウム10 mlにおいて約10 mgの試料を秤量し、15分間振とうする。

【0030】

「水溶性」は、25 の水中0.1重量%濃度の材料で、肉眼により透明に見える溶液を形成するのに十分に水溶性である任意の材料を指す。「水不溶性」という用語は、「水溶性」ではない任意の材料を指す。

【0031】

「実質的に含まない(Substantially free from)」または「実質的に含まない(substantially free of)」とは、組成物または製剤の総重量の1%未満、または0.8%未満、または0.5%未満、または0.3%未満、または約0%であることを意味する。

【0032】

「モノマー」とは、開始剤の存在下における重合、または高分子を作製する任意の好適な反応、例えばラジカル重合、重縮合、重付加、アニオンもしくはカチオン重合、開環重合、または配位挿入重合に供することができる、個別的な、重合されていない化学部分のことを意味する。「単位」とは、すでに重合されたモノマーのことを意味し、すなわち、ポリマーの一部である。

【0033】

「ポリマー」とは、2つ以上のモノマーの重合から形成された化学物質を意味する。「ポリマー」という用語は、モノマーの重合によって作製されたあらゆる材料ならびに天然ポリマーを含むものとする。1つのタイプのモノマーだけから作製されたポリマーは、ホモポリマーと呼ばれる。本明細書において、前記ポリマーは、少なくとも2つのモノマーを含む。2種以上の異なるタイプのモノマーから作製されたポリマーは、コポリマーと呼ばれる。異なるモノマーの分布は、ランダム、交互またはブロック式(すなわちブロックコポリマー)であり得る。本明細書において使用される「ポリマー」という用語は、ホモポリマーおよびコポリマーを含めた任意のタイプのポリマーを含む。

【0034】

「発煙硫酸」は、本明細書において、三酸化硫黄の硫酸溶液を意味する。発煙硫酸は、オリウムとしても公知であり、CAS番号8014-95-7によって識別されており、式 $H_2SO_4 \cdot xSO_3$ (式中、xは、モルによる遊離三酸化硫黄含量である)によって記載することができる。

【0035】

「バイオベース含量」は、ASTM D6866-12の方法B(ASTM D6866-12の節3.3.9を参照)に記載されている。本明細書における「バイオベース炭素含量」、「バイオベース含量」、「バイオ起源の炭素含量」、「バイオベース含量」、「バイオマスに由来する炭素」は、同じものを指し、すべてwt%で測定される。本明細書では、「バイオベース炭素含量」という用語が使用される。ASTM D6866-12の方法Bの研究結果は、試料の全質量または分子量ではなく、全炭素に対するバイオベース炭素含量の百分率を報告している。バイオベース炭素含量の算出に関する解説：現在のASTM D6866-12の方法B(ASTM D6866-12の節9を参照)では、核

10

20

30

40

50

実験に起因する大気中の過剰の炭素 - 14 が原因となり、現世の炭素値百分率 (p M C) に補正係数 0 . 9 5 をかけて報告することを必要としている。しかし、大気中の過剰 ^{14}C CO_2 が継続的に減少していることにより、補正係数を 0 . 9 8 に更新するよう、A S T M D 6 8 6 6 - 1 2 の方法 B について改正が進行中である。正確を期すために、当分野では、新しい補正係数 0 . 9 8 が、例えば供給者によってしばしば報告されている。一般に、約 2 0 % 未満のバイオベース炭素の結果であれば、影響を受けない。しかし、1 0 0 % に近い結果であれば、0 . 9 5 に対して 0 . 9 8 の係数を使用するとバイオベース炭素が約 2 ~ 3 % 高くなる。約 2 0 ~ 9 0 % の間の結果では、0 ~ 3 % 増大することになる。したがって、「バイオベース炭素含量」という用語は、本明細書で使用される場合、以下の等式によって定義される。

バイオベース炭素含量 = p M C × 0 . 9 5 (%)

【 0 0 3 6 】

バイオマスベースの化学物質およびプラスチックについてのバイオベース炭素含量の測定方法に関する総説は、国岡正雄、R a d i o i s o t o p e s、6 2、9 0 1 ~ 9 2 5 頁 (2 0 1 3 年) によって行われている。

【 0 0 3 7 】

「毛髪 (h a i r) 」とは、頭髮、顔の毛および体毛を含めた哺乳動物のケラチン繊維を意味する。この用語は、生存対象にまだ生えているような毛髪、ならびに対象から抜けた毛髪、例えば毛髪材料見本および人形 / マネキンの毛髪も含む。少なくとも 1 つの実施形態では、「毛髪」とは、ヒトの毛髪を意味する。「毛幹」または「毛髪繊維」とは、個々の一本の毛髪を意味し、「毛髪」という用語と交換可能に使用され得る。

【 0 0 3 8 】

「化粧品用に許容可能な」とは、記載される組成物、製剤または成分が、過度の毒性、不適合性、不安定性、アレルギー応答等なしに、ヒトのケラチン組織と接触させて使用するのに適していることを意味する。ケラチン組織に直接適用することを目的とする、本明細書に記載されるあらゆる組成物および製剤は、化粧品用に許容可能なものに限定される。

【 0 0 3 9 】

「誘導体」としては、限定されるものではないが、所与の化合物のアミド、エーテル、エステル、アミノ、カルボキシル、アセチル、酸、塩、および / またはアルコール誘導体が挙げられる。少なくとも 1 つの実施形態では、「それらの誘導体」とは、アミド、エーテル、エステル、アミノ、カルボキシル、アセチル、酸、塩、およびアルコール誘導体のことを意味する。

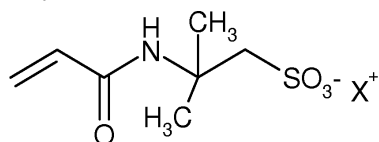
【 0 0 4 0 】

本発明によって提供される利益の説明

驚くべきことに、ここに、良質のバイオベース A C D M T (下の式 (3) を参照されたい) を許容可能な収率で合成することが可能であることが発見された。

【 0 0 4 1 】

【 化 2 】



(3)

【 0 0 4 2 】

実際、バイオベースの A C D M T の作製において使用するために遺伝子組み換えされた微生物を考慮すると、現在このような微生物は、商業的に利用不可能である。A C D M T 自体は、典型的な微生物が自然に生成し得る他のいかなる生成物とも類似していない。さらに、スルホン酸基を変換することができる自然の微生物経路は、ほとんどない。したがって当業者は、当然のことながら、より合成型のその化学的部分を考えれば、バイオベースの A C D M T の生成は困難となり得るといふ先入観を抱く。しかし当業者は、アクリル酸

とバイオベースの材料としてのタウリンの反応によって、ACDMTと比較して類似の構造である対応するアクリル-アミドタウレート化合物を形成し得ると考えるかもしれない。しかし反応物は、アクリル-アミドタウレート化合物ではなく、マイケル付加物を優先的に (*preferentiality*) 形成するように反応し得る。したがって、バイオベースのACDMTの合成が取るに足りない問題でないことが当業者には知られていた。

【0043】

Biancaら (*Appl Microbiol Biotechnol* (2012年) 93:1377~1387頁) は、バイオベースのイソブテンを合成すると、高レベルの不純物が生成されると説明している (2/3が二酸化炭素)。WO2014086780A2 (特許文献9)、5頁および6頁には、バイオベースのイソブテンを合成するとき 10
に生じ得る様々な副生成物および不純物が言及されている。実際、WO2014086780A2 (特許文献9) の14頁には、「発酵オフガス (すなわち発酵槽から生じる気体流) は、典型的に、所望の生成物としての炭水化物、および追加の気体成分と一緒に中間体を含む。一般に、発酵オフガス中のイソブテンなどの所望の生成物およびアセトンなどの中間体の総含量は、3~30vol%、好ましくは3~20vol%の範囲である」と記載されている。換言すれば、当技術分野では、公知のバイオベースのイソブテン合成方法が用いられる場合には、収量が非常に低くなり、かつ著しいレベルの副生成物が生成されることが知られている。実際、従来の合成技術では、普通は少なくとも98%、典型的に少なくとも99.5%純度のイソブテンが使用される。驚くべきことに、バイオベースの成分を産生する微生物がそれらの自然の酵素作用の結果として副生成物を製造することを考 20
えれば通常は純粋ではないバイオベースの成分を使用しても、バイオベースのACDMTを生成することが可能である。その開示が参照によって本明細書に組み込まれる、Clariant International Ltd. による2016年6月20日出願の欧州特許出願第16175218.3号は、本発明によるポリマーのためのモノマーとして使用することができるバイオベースのアクリロイルジメチルタウレートの合成を開示している。

【0044】

さらに、驚くべきことに、このような新規なバイオベースの成分を含有するポリマーを合成できることが見出された。このようなポリマーは、例えば、架橋コポリマーであってよい。 30

【0045】

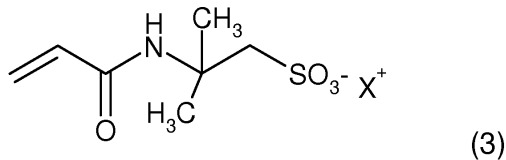
本発明は、とりわけ、バイオベースのアクリロイルジメチルタウレート (ACDMT) および類似の化合物に由来する単位を含有するポリマーに関する。ACDMTの調製方法は、典型的には、アクリロニトリル、イソブテン、ならびに硫酸および三酸化硫黄を含む発煙硫酸の混合物を使用することを含む。好ましくは、原材料、アクリロニトリルまたはイソブテンの少なくとも1つは、バイオベース起源である。バイオベースのACDMTは、そのバイオベースのACDMT部分に由来するバイオベース炭素含量を含むポリマーを作製するのに適している。

【0046】

ACDMT (式[3]を参照されたい) は、7個の炭素原子からなる。ACDMT分子の、好ましくは最少3個の、好ましくは4個、最も好ましくはすべての7個の炭素原子は、再生可能なバイオベース炭素原子であり得る。このように、バイオベースのモノマーACDMTから作製された高い割合のバイオベースのおよび/または生分解性の (ポリマー) 生成物は、再利用可能であり、自然の炭素サイクルの一部となる。これらの種類の生成物が、焼却されるか、または生分解される場合、放出される二酸化炭素の量は、バイオマス成長中の光合成によって固定された量に相当する。 40

【0047】

【化3】



【0048】

現在まで、例えば建築および（油およびガス）井戸建設産業のためのフルイドロス添加剤ならびにレオロジー改質剤などの、いくつかの高性能の水溶性または水膨潤性ポリマーは、ACDMTを含んでいる。このようなポリマーはすべて、それらの適用における優れた性能とは独立に、今までのところ、石油化学ベース、化石炭化水素ベースのACDMTから作製されている。本発明は、バイオベースのACDMTまたは類似の化合物（式（1）を参照されたい）に由来する単位を含む新しいポリマーを提供することで、そのような従来の合成ポリマーに関して公知である優れた性能の利益を有する、新しいバイオベースのポリマーを利用可能とする。

10

【0049】

本発明およびその態様についての詳細な説明を以下に提供する。

【0050】

第1の態様

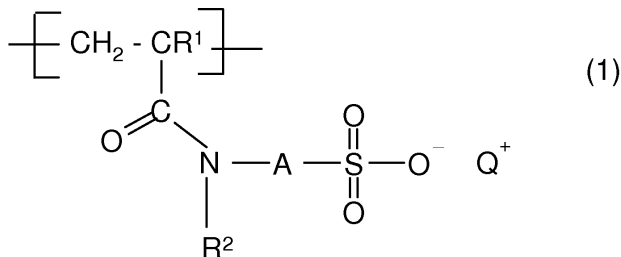
第1の態様では、本発明は、

20

(a) 9.49 mol% ~ 98 mol%、好ましくは27.5 mol% ~ 97.4 mol%の式（1）による繰り返し単位であって、少なくとも10 wt%、好ましくは少なくとも20 wt%の式（1）による繰り返し単位が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式（1）による繰り返し単位における炭素の全質量に対して、28 wt% ~ 100 wt%のバイオベース炭素含量を含む、繰り返し単位

【0051】

【化4】



30

[式中、

R¹およびR²は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、Aは、直鎖または分岐C₁~C₁₂-アルキル基であり、Q⁺は、H⁺、NH₄⁺、有機アンモニウムイオン[NHR⁵R⁶R⁷]⁺であり、ここで、R⁵、R⁶、およびR⁷は、互いに独立に、水素、1~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐の一価もしくは多価不飽和アルケニル基、C₆~C₂₂アルキルアミドプロピル基、2~個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキル基、または3~個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキシアルキル基であってよく、基R⁵、R⁶、およびR⁷の少なくとも1つは、水素ではなく、またはQ⁺は、Li⁺、Na⁺、K⁺、1/2Ca⁺⁺、1/2Mg⁺⁺、1/2Zn⁺⁺、1/3Al⁺⁺⁺もしくはそれらの組合せである]

40

(b) 0.01 mol% ~ 5 mol%、好ましくは0.01 mol% ~ 4 mol%の架橋または分岐単位であって、架橋または分岐単位が、少なくとも2つのオレフィン性不飽和二重結合を含むモノマーの組込みから得られる、架橋または分岐単位、

(c) 0.01 mol% ~ 88.52 mol%、好ましくは0.05 mol% ~ 72.4

50

mol%の繰り返し中性構造単位であって、好ましくは、少なくとも10wt%、好ましくは少なくとも20wt%の繰り返し中性構造単位が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、繰り返し中性構造単位における炭素の全質量に対して、0wt%~100wt%のバイオベース炭素含量を含む、繰り返し中性構造単位、
 (d) 1.98mol%~20mol%、好ましくは2.5mol%~18mol%の繰り返しアニオン性構造単位であって、繰り返しアニオン性構造単位が、少なくとも1つのカルボン酸アニオンを含むモノマーの組込みから得られ、繰り返しアニオン性構造単位が、単位(a)とは異なっており、好ましくは、少なくとも10wt%、好ましくは少なくとも20wt%の繰り返しアニオン性構造単位が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、繰り返しアニオン性構造単位における炭素の全質量に対して、0wt%~100wt%のバイオベース炭素含量を含む、繰り返しアニオン性構造単位を含む、ポリマーに関する。

10

【0052】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、37mol%~96.4mol%、好ましくは43mol%~95.3mol%の単位(a)、0.1mol%~3mol%、好ましくは0.2mol%~2mol%の単位(b)、0.1mol%~59.3mol%、好ましくは0.5mol%~52.8mol%の単位(c)、および3.5mol%~16mol%、好ましくは4mol%~14mol%の単位(d)を含む。少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、単位(a)、(b)、(c)および(d)の合計が、ポリマーの総重量を基準として少なくとも99mol%になるように、単位(a)、(b)、(c)および(d)を含む。

20

【0053】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、70mol%~94.5mol%の単位(a)、0.35mol%~1.5mol%の単位(b)、0.65mol%~25.65mol%の単位(c)、および4.5mol%~12mol%の単位(d)を含む。少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、単位(a)、(b)、(c)および(d)の合計が、ポリマーの総重量を基準として少なくとも99mol%になるように、単位(a)、(b)、(c)および(d)を含む。

【0054】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、単位(a)、単位(b)、単位(c)、および単位(d)からなる。

30

【0055】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、少なくとも700g/mol、好ましくは700g/mol~10百万g/molの重量平均分子量を有する。

【0056】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、誘導された天然の化粧品成分である。ISO 16128-1:2016(E)によれば、ポリマーは、再生可能炭素含量基準で50%超が天然起源であるなら、誘導された天然の化粧品成分であるとされる。天然起源の度合いは、分析手順ASTM 6866-12の方法Bによる、再生可能炭素含量によって定量化することができる。

40

【0057】

単位(a)

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、式(1) [式中、R¹およびR²は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、Aは、直鎖または分岐C₁~C₁₂-アルキル基であり、Q⁺は、H⁺、NH₄⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、1/2Ca⁺⁺、1/2Mg⁺⁺、1/2Zn⁺⁺、1/3Al⁺⁺⁺またはそれらの組合せであり、好ましくはQ⁺はNa⁺またはNH₄⁺である]による少なくとも1つの繰り返し単位(a)を含む。NH₄⁺は、ポリマー合成において使用される好ましい溶媒に対してより可溶性であるため、好ましい。Na⁺は、合成中に好ましくない気体が生成される可能性が低減されることだけでなく、経済上の利点からも好ましい。

50

【0058】

少なくとも1つの実施形態では、 Q^+ は、 NH_4^+ である。少なくとも1つの実施形態では、 Q^+ は、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウムおよび/またはテトラアルキルアンモニウム塩の群から選択され、それらのアミンのアルキル置換基は、互いに独立に、 $(C_1 \sim C_{22})$ -アルキル基または $(C_2 \sim C_{10})$ -ヒドロキシアルキル基であってよい。

【0059】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、式(1)による少なくとも1つの繰り返し単位(a)を含む。少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、式(1)による2つ以上の異なる繰り返し単位(a)、例えば異なる Q^+ 対イオンを有する式(1)による繰り返し単位を含む。

10

【0060】

少なくとも1つの実施形態では、式(1)による繰り返し単位(a)は、 $0\text{ mol}\% \sim 100\text{ mol}\%$ の間の中和度を有する。少なくとも1つの実施形態では、式(1)による繰り返し単位は、 $50.0 \sim 100\text{ mol}\%$ 、好ましくは $80\text{ mol}\% \sim 100\text{ mol}\%$ 、より好ましくは $90.0 \sim 100\text{ mol}\%$ 、さらにより好ましくは $95.0 \sim 100\text{ mol}\%$ の中和度を有する。特に好ましいのは、 $80\text{ mol}\%$ 超、より好ましくは $90\text{ mol}\%$ 超、さらにより好ましくは $95\text{ mol}\%$ 超の中和度である。中和度は、ポリマーの分子量および生成されるポリマーの収量の観点から重要である。

【0061】

少なくとも $10\text{ wt}\%$ 、好ましくは少なくとも $20\text{ wt}\%$ の式(1)による繰り返し単位(a)は、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位(a)における炭素の全質量に対して、 $28\text{ wt}\% \sim 100\text{ wt}\%$ のバイオベース炭素含量を含む。少なくとも1つの実施形態では、少なくとも $25\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $30\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $35\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $40\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $45\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $50\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $55\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $60\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $65\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $70\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $75\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $80\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $85\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $90\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $95\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $96\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $97\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $98\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $99\text{ wt}\%$ 、または少なくとも $99.5\text{ wt}\%$ の式(1)による繰り返し単位は、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位(a)における炭素の全質量に対して、 $28\text{ wt}\% \sim 100\text{ wt}\%$ のバイオベース炭素含量を含む。

20

30

【0062】

少なくとも1つの実施形態では、式(1)による繰り返し単位は、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位における炭素の全質量に対して、 $28\text{ wt}\% \sim 100\text{ wt}\%$ のバイオベース炭素含量を含む。少なくとも1つの実施形態では、繰り返し単位(a)は、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位における炭素の全質量に対して、 $35\text{ wt}\%$ 、好ましくは $40\text{ wt}\%$ 、より好ましくは $54\text{ wt}\%$ 、さらにより好ましくは $57\text{ wt}\% \sim 100\text{ wt}\%$ 、最も好ましくは約 $100\text{ wt}\%$ のバイオベース炭素含量を含む。

40

【0063】

少なくとも1つの実施形態では、式(1)による繰り返し単位は、アクリロイルジメチルタウレート、アクリロイル-1,1-ジメチル-2-メチルタウレート、アクリロイルタウレート、アクリロイル-N-メチルタウレート、およびそれらの組合せからなる群から選択されるモノマーの組込みから得られる。好ましくは式(1)による繰り返し単位(a)は、アクリロイルジメチルタウレートの組込みから得られる。

【0064】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、 $55\text{ mol}\% \sim 98\text{ mol}\%$ の式(1)による繰り返し単位であって、少なくとも $30\text{ wt}\%$ 、好ましくは少なくとも $50\text{ wt}\%$ 、

50

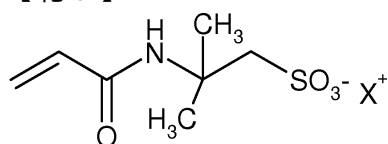
より好ましくは少なくとも70wt%の式(1)による繰り返し単位(a)が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、繰り返し単位における炭素の全質量に対して、28wt%~100wt%のバイオベース炭素含量を含む、繰り返し単位を含む。

【0065】

好ましくは、式(1)による繰り返し単位は、式(3)による化合物[式中、Xは、プロトンである]の重合によって組み込まれる。より好ましくは、式(3)による化合物は、ACDMTである。

【0066】

【化5】



(3)

【0067】

少なくとも1つの実施形態では、ACDMTは、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、ACDMTにおける炭素の全質量に対して、35wt%、好ましくは40wt%、より好ましくは54wt%、さらにより好ましくは57wt%~100wt%、最も好ましくは約100wt%のバイオベース炭素含量を含む。

【0068】

式(1)による繰り返し単位(a)における炭素の全質量に対するバイオベース炭素含量は、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定される。以下は、バイオベース炭素含量の決定のための分析手順に関するさらなる詳細である：提供された試料材料は、いかなる前処理手順も受けず、以下の手順を使用してそのまま黒鉛に変換される：炭素含量の推定量に応じて、典型的には、数ミリグラムの試料材料を、元素分析器(EA)内で燃焼させる。得られた気体混合物を清浄にし、CO₂を、EAによって、パージおよびトラップ技術を使用して自動的に分離する。残りのCO₂を、特注の黒鉛化系に移し、H₂および鉄-粉末触媒を使用して触媒作用的に炭素(黒鉛)に変換する。黒鉛の炭素-14の決定を、Klaus-Tschira-Archaeometrie-Centerで、タイプMICADASの加速器質量分析装置(AMS)(スイス、チューリッヒ、ETHで開発された)を使用して実施する。

【0069】

単位(b)

ポリマーは、架橋または分岐単位(b)であって、架橋または分岐単位が、少なくとも2つのオレフィン性不飽和二重結合を含むモノマーの組み込みから得られる、架橋または分岐単位を含む。ポリマーは、0.01mol%~5mol%、好ましくは0.01mol%~4mol%、より好ましくは0.01mol%~2mol%の架橋または分岐単位を含む。

【0070】

少なくとも1つの実施形態では、架橋または分岐単位は、少なくとも1つの酸素、窒素、および硫黄またはリン原子を含む。少なくとも1つの実施形態では、架橋または分岐単位は、500g/mol未満の分子量を有するモノマーから得られる。少なくとも1つの実施形態では、単位(b)は、二官能性または三官能性架橋剤である。

【0071】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、2つ以上の異なる架橋または分岐単位を含む。

【0072】

少なくとも1つの実施形態では、架橋または分岐単位は、式(2)によるモノマーの組み込みから得られる

10

20

30

40

50

タクリレート（例えば、グリセロールプロポキシレートトリアクリレート〔GPTA〕）、より好ましくはブタンジオールおよびエチレングリコールジアクリレートおよびポリエチレングリコールジアクリレートおよびメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）ならびにトリメチロールプロパントリメタクリレート（TMPMA）；アリル化合物、好ましくはアリル（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルマレエート、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン；リン酸のアリルエステル；ならびに／またはビニルホスホン酸誘導体からなる群から選択されるモノマーの組込みから得られる。架橋または分岐単位の選択は、ポリマーの最終的な性能に影響を及ぼすポリマーの主鎖間の架橋の可撓性の観点から重要である。

10

【0079】

少なくとも1つの実施形態では、架橋または分岐単位（b）は、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）および／またはグリセロールプロポキシレートトリアクリレート（GPTA）からなる群から選択される架橋剤の組込みから得られる。本発明のポリマーのための架橋剤として特に好ましいのは、グリセロールプロポキシレートトリアクリレート（GPTA）、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート（PEAS）、ヘキサンジオールジアクリレート（HDDA）、ポリエチレングリコールジアクリレート（PEG-DA）およびヘキサンジオールジメタクリレート（HDDMA）である。特に好ましいのは、グリセロールプロポキシレートトリアクリレート（GPTA）およびトリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）である。

20

【0080】

単位（c）

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、少なくとも1つの繰り返し中性構造単位（c）を含む。

【0081】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、0.99mol%～59.99mol%、好ましくは1.99mol%～44.99mol%の繰り返し中性構造単位（c）を含み、繰り返し中性単位は、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、繰り返し単位における炭素の全質量に対して、100wt%までのバイオベース炭素含量を含む。

30

【0082】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、メチルアクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(25)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(7)-メタクリレート、セチルポリエトキシ-(10)-メタクリレート、ステアリルポリエトキシ-(8)-メタクリレート、メトキシポリエトキシ-(12)-メタクリレート、およびそれらの組合せからなる群から選択される少なくとも1つの繰り返し中性構造単位を含む。

40

【0083】

単位（d）

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、少なくとも1つの繰り返しアニオン性構造単位（d）を含む。

【0084】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、1.98mol%～20mol%、好ましくは2.5mol%～18mol%の繰り返しアニオン性構造単位を含み、繰り返しアニオン性構造単位は、少なくとも1つのカルボン酸アニオンを含むモノマーの組込みから得られ、繰り返しアニオン性構造単位（d）は、単位（a）とは異なっており、繰り返しア

50

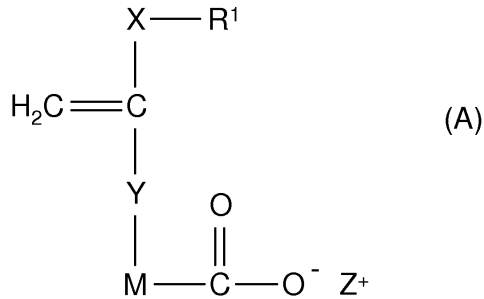
ニオン性構造単位は、規格 ASTM D 6 8 6 6 - 1 2 の方法 B に従って測定して、繰り返し単位における炭素の全質量に対して、100 wt % までのバイオベース炭素含量を含む。

【0085】

少なくとも1つの実施形態では、繰り返しアニオン性構造単位は、式(A)によるモノマーの組み込みから得られる

【0086】

【化8】



10

[式中、

R¹ および R³ は、H、メチルもしくはエチル、または C(O)O-Z⁺ であり、

X、Y は、共有結合、O、CH₂、C(O)O、OC(O)、C(O)NR³ または NR³C(O) から選択され、

20

M は、共有結合、-[C(O)O-CH₂-CH₂]_n-、1~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキレン基、2~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のモノ-もしくはポリ不飽和アルケニレン基、2~6個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキレン基、または3~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジ-ヒドロキシアルキレン基から選択され、

n は、1~5の整数であり、

Z⁺ は、H⁺、NH₄⁺、有機アンモニウムイオン [HNR⁵R⁶R⁷]⁺ であり、

ここで、R⁵、R⁶ および R⁷ は、独立に、水素、1~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のモノ-もしくはポリ不飽和アルケニル基、C₆~C₂₂アルキルアミドプロピル基、2~10個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキル基、または3~10個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジ-ヒドロキシアルキル基であり、R⁵、R⁶ および R⁷ の少なくとも1つは、水素ではなく、または Z⁺ は、Li⁺、Na⁺、K⁺、1/2Ca⁺⁺、1/2Mg⁺⁺、1/2Zn⁺⁺、1/3Al⁺⁺⁺ もしくはそれらの組合せである。少なくとも1つの実施形態では、Z⁺ は、H⁺、NH₄⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、1/2Ca⁺⁺、1/2Mg⁺⁺、1/2Zn⁺⁺ または 1/3Al⁺⁺⁺、好ましくは H⁺、NH₄⁺、Li⁺、Na⁺ または K⁺ である]。

30

【0087】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、アクリル酸またはアクリレート、メタクリル酸またはメタクリレート、イタコン酸またはイタコネート、カルボキシエチルアクリル酸またはカルボキシエチルアクリレート、カルボキシエチルアクリル酸オリゴマーまたはカルボキシエチルアクリレートオリゴマー、2-プロピルアクリル酸または2-プロピルアクリレート、2-エチルアクリル酸または2-エチルアクリレート、およびそれらのそれぞれのアルカリまたはアルカリ土類金属塩からなる群から選択される少なくとも1つの繰り返しアニオン性構造単位を含む。

40

【0088】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、アクリル酸またはアクリレート、メタクリル酸またはメタクリレート、イタコン酸またはイタコネート、カルボキシエチルアクリル酸またはカルボキシエチルアクリレート、カルボキシエチルアクリル酸オリゴマーまたは

50

カルボキシエチルアクリレートオリゴマー、およびそれらのそれぞれのアルカリまたはアルカリ土類金属塩からなる群から選択される少なくとも1つの繰り返しアニオン性構造単位を含む。これらの繰り返しアニオン性構造単位は、バイオベースの供給源から容易に合成され得るので好ましい。

【0089】

任意選択の単位 (e)

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、少なくとも1つの任意選択の単位を含む。少なくとも1つの実施形態では、任意選択の単位は、不飽和カルボン酸、ならびにそれらの無水物および塩、ならびに炭素数1~22を有する脂肪族、オレフィン性、脂環式、アリール脂肪族または芳香族アルコールとのそれらのエステルからなる群から選択されるモノマーの組込みから得られる。少なくとも1つの実施形態では、任意選択の単位 (e) は、官能化 (メタ) アクリル酸エステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸アミド、ポリグリコールアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル、ポリグリコールアクリル酸もしくはメタクリル酸アミド、ジプロピレングリコールアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル、ジプロピレングリコールアクリル酸もしくはメタクリル酸アミド、エトキシ化脂肪アルコールアクリレートもしくは - メタクリレート、プロポキシル化脂肪アルコールアクリレート、または直鎖もしくは環式 N - ビニルアミドもしくは N - メチルビニルアミドからなる群から選択される少なくとも1種のモノマーの組込みから得られる。

10

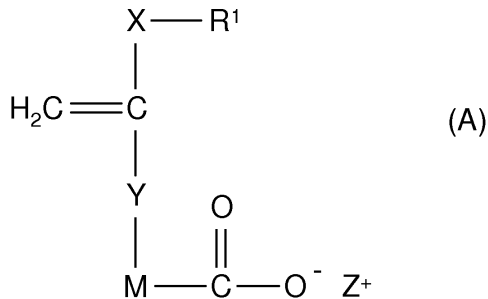
【0090】

少なくとも1つの実施形態では、任意選択の単位は、式 (A) によるモノマーの組込みから得られる：

20

【0091】

【化9】



30

[式中、

X、Yは、共有結合、O、CH₂、C(O)O、OC(O)、C(O)NR³またはNR³C(O)から選択され、

R¹およびR³は、H、メチルもしくはエチル、またはC(O)O-Z⁺であり、

Mは、共有結合、-[C(O)O-CH₂-CH₂]_n-、1~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキレン基、2~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のモノもしくはポリ不飽和アルケニレン基、2~6個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキレン基、または3~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジ-ヒドロキシアルキレン基から選択され、

40

nは、1~5の整数であり、

Z⁺は、H⁺、NH₄⁺、有機アンモニウムイオン [HNR⁵R⁶R⁷]⁺であり、

ここで、R⁵、R⁶およびR⁷は、独立に、水素、1~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のモノもしくはポリ不飽和アルケニル基、C₆~C₂₂アルキルアミドプロピル基、2~10個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキル基、または3~10個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジ-ヒドロキシアルキル基であり、R⁵、R⁶およびR⁷の少なくとも1つは、水素ではなく、またはZ⁺は、Li⁺、Na⁺、K⁺、1/2Ca⁺⁺、1/2Mg⁺⁺、1/2Zn⁺⁺、1/3Al⁺⁺⁺もしくはそれらの組合せである。少なくとも1

50

つの実施形態では、 Z^+ は、 H^+ 、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $1/2Ca^{++}$ 、 $1/2Mg^{++}$ 、 $1/2Zn^{++}$ または $1/3Al^{+++}$ 、好ましくは H^+ 、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ または K^+ である]。

【0092】

少なくとも1つの実施形態では、任意選択の単位は、 X が共有結合または CH_2 である、式(A)によるモノマーの組込みから得られる。少なくとも1つの実施形態では、任意選択の単位は、 Y が共有結合、 CH_2 、 $C(O)O$ 、または $C(O)NR^3$ である、式(A)によるモノマーの組込みから得られる。少なくとも1つの実施形態では、任意選択の単位は、 M が共有結合、 $-[C(O)O-CH_2-CH_2]_n-$ 、1~6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキレン基である、式(A)によるモノマーの組込みから得られる。少なくとも1つの実施形態では、任意選択の単位は、 R^1 が H 、メチルまたはエチルであり、 X が共有結合または CH_2 であり、 Y が共有結合、 CH_2 、 $C(O)O$ 、または $C(O)NR^3$ であり、 R^3 が H 、メチルまたはエチルであり、 M が共有結合、 $-[C(O)O-CH_2-CH_2]_n-$ 、1~6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキレン基であり、 Z^+ が H^+ 、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $1/2Ca^{++}$ 、 $1/2Mg^{++}$ 、 $1/2Zn^{++}$ もしくは $1/3Al^{+++}$ 、またはそれらの組合せである、式(A)によるモノマーの組込みから得られる。

【0093】

少なくとも1つの実施形態では、任意選択の単位は、 N -ビニルホルムアミド、 N -ビニルアセトアミド、 N -メチル- N -ビニルホルムアミド、 N -メチル- N -ビニルアセトアミド、 N -ビニル-2-ピロリドン(NVP)、 N -ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルメタリルエーテル、スチロール、アセトキシスチロール、メチルメタリルエーテル、エチルアリルエーテル、*tert*-ブチルアクリルアミド、 N,N -ジエチルアクリルアミド、 N,N -ジメチルアクリルアミド、 N,N -ジメチルメタクリルアミド、 N -ジプロピルアクリルアミド、 N -イソプロピルアクリルアミド、 N -プロピルアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、メチメチルアクリレート(methylmethacrylate)、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ベヘニルアクリレート、ベヘニルメタクリレート、セチルアクリレート、セチルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、トリデシルアクリレート、トリデシルメタクリレート、ポリエトキシ-(5)-メタクリレート、ポリエトキシ-(5)-アクリレート、ポリエトキシ-(10)-メタクリレート、ポリエトキシ-(10)-アクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(7)-メタクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(7)-アクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(8)-メタクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(8)-アクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(12)-メタクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(12)-アクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(16)-メタクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(16)-アクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(25)-メタクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(25)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(7)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(7)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(8)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(8)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(12)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(12)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(16)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(16)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(22)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(22)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(23)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(23)-アクリレート、セチルポリエトキシ-(2)-メタクリレート、セチルポリエトキシ-(2)-アクリレート、セチルポリエトキシ-(7)-メタクリレート、セチルポリエトキシ-(7)-アクリレート、セチルポリエトキシ-(10)-メタクリレート、セチルポリエトキシ-(10)-アクリレート、セチルポリエトキシ-(1

10

20

30

40

50

2) - メタクリレート、セチルポリエトキシ - (12) - アクリレートセチルポリエトキシ - (16) - メタクリレート、セチルポリエトキシ - (16) - アクリレート セチルポリエトキシ - (20) - メタクリレート、セチルポリエトキシ - (20) - アクリレート、セチルポリエトキシ - (25) - メタクリレート、セチルポリエトキシ - (25) - アクリレート、セチルポリエトキシ - (25) - メタクリレート、セチルポリエトキシ - (25) - アクリレート、ステアрилポリエトキシ - (7) - メタクリレート、ステアрилポリエトキシ - (7) - アクリレート、ステアрилポリエトキシ - (8) - メタクリレート、ステアрилポリエトキシ - (8) - アクリレート、ステアрилポリエトキシ - (12) - メタクリレート、ステアрилポリエトキシ - (12) - アクリレート、ステアрилポリエトキシ - (16) - メタクリレート、ステアрилポリエトキシ - (16) - アクリレート、ステアрилポリエトキシ - (22) - メタクリレート、ステアрилポリエトキシ - (22) - アクリレート、ステアрилポリエトキシ - (23) - メタクリレート、ステアрилポリエトキシ - (23) - アクリレート、ステアрилポリエトキシ - (25) - メタクリレート、ステアрилポリエトキシ - (25) - アクリレート、トリデシルポリエトキシ - (7) - メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (7) - アクリレート、トリデシルポリエトキシ (tridecylpolythoxy) - (10) - メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (10) - アクリレート、トリデシルポリエトキシ - (12) - メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (12) - アクリレート、トリデシルポリエトキシ - (16) - メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (16) - アクリレート、トリデシルポリエトキシ - (22) - メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (22) - アクリレート、トリデシルポリエトキシ - (23) - メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (23) - アクリレート、トリデシルポリエトキシ - (25) - メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (25) - アクリレート、メトキシポリエトキシ - (7) - メタクリレート、メトキシ - ポリエトキシ - (7) - アクリレート、メトキシポリ - エトキシ - (12) - メタクリレート、メトキシポリエトキシ - (12) - アクリレート、メトキシポリエトキシ - (16) - メタクリレート、メトキシポリエトキシ - (16) - アクリレート、メトキシポリエトキシ - (25) - メタクリレート、メトキシ - ポリエトキシ - (25) - アクリレート、アクリル酸、アクリル酸アンモニウム、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸リチウム、アクリル酸亜鉛、アクリル酸カルシウム、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸ジルコニウム、メタクリル酸、メタクリル酸アンモニウム、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム、メタクリル酸リチウム、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸マグネシウム、メタクリル酸ジルコニウム、メタクリル酸亜鉛、2 - カルボキシエチルアクリレート、アンモニウム 2 - カルボキシエチルアクリレート、ナトリウム 2 - カルボキシエチルアクリレート、カリウム 2 - カルボキシエチルアクリレート、リチウム 2 - カルボキシエチルアクリレート、亜鉛 2 - カルボキシエチルアクリレート、カルシウム 2 - カルボキシエチルアクリレート、マグネシウム 2 - カルボキシエチルアクリレート、ジルコニウム 2 - カルボキシエチルアクリレート、2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー (oligomere)、アンモニウム 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、ナトリウム 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、カリウム 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、リチウム 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、亜鉛 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、カルシウム 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、マグネシウム 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、ジルコニウム 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、イタコン酸、イタコン酸ナトリウム、イタコン酸カリウム、イタコン酸リチウム、イタコン酸カルシウム、イタコン酸マグネシウム、イタコン酸ジルコニウム、イタコン酸亜鉛、2 - エチルアクリル酸、アンモニウム 2 - エチルアクリレート、ナトリウム 2 - エチルアクリレート、カリウム 2 - エチルアクリレート、リチウム 2 - エチルアクリレート、カルシウム 2 - エチルアクリレート、マグネシウム 2 - エチルアクリレート、ジルコニウム 2 - エチルアクリレート、亜鉛 2 - エチルアクリレート、2 - プロピルアクリル酸、アンモニウム 2 - プロピルアクリレート、ナトリウ

10

20

30

40

50

ム 2 - プロピルアクリレート、カリウム 2 - プロピルアクリレート、リチウム 2 - プロピルアクリレート、カルシウム 2 - プロピルアクリレート、マグネシウム 2 - プロピルアクリレート、マグネシウム 2 - プロピルアクリレート、ジルコニウム 2 - プロピルアクリレート、亜鉛 2 - プロピルアクリレート、グリセリンプロポキシレートトリアクリレート (GPTA)、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA)、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート (PEAS)、ポリエチレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA)、ヘキサンジオールジメタクリレート (HDDMA)、およびそれらの組合せからなる群から選択されるモノマーの組込みから得られる。

【0094】

好ましい一実施形態では、任意選択の単位は、グリセリンプロポキシレートトリアクリレート (GPTA) およびトリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA) からなる群から選択されるモノマーの組込みから得られる。

【0095】

好ましい一実施形態では、任意選択の単位は、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - メチル - N - ビニルアセトアミド、N - ビニル - 2 - ピロリドン (NVP)、 α - ジエチルアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、メチルメチルアクリレート、tert - ブチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、2 - カルボキシエチルアクリレート、2 - カルボキシエチルアクリレートオリゴマー、イタコン酸グリセリンプロポキシレートトリアクリレート (GPTA)、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA)、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート (PEAS) およびポリエチレングリコールジアクリレートからなる群から選択されるモノマーの組込みから得られる。

【0096】

少なくとも 1 つの実施形態では、任意選択の単位は、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、およびセネシン (senecic) 酸からなる群から選択されるモノマーの組込みから得られる。少なくとも 1 つの実施形態では、任意選択の単位は、開鎖 N - ビニルアミド、好ましくは N - ビニルホルムアミド (VIFA)、N - ビニルメチルホルムアミド、N - ビニルメチルアセトアミド (VIMA) および N - ビニルアセトアミド；3 - 9 員の環の大きさを有する環式 N - ビニルアミド (N - ビニルラクタム)、好ましくは N - ビニルピロリドン (NVP) および N - ビニルカプロラクタム；アクリル酸およびメタクリル酸のアミド、好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、 α - ジエチルアクリルアミド、および N, N - ジイソプロピルアクリルアミド；アルコキシ化アクリルアミドおよびメタクリルアミド、好ましくはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシメチルメタクリルアミド；ヒドロキシエチルメタクリルアミド、ヒドロキシプロピルメタクリルアミド、およびモノ [2 - (メタクリロイルオキシ)エチル]スクシネート； α - ジメチルアミノメタクリレート；ジエチルアミノメチルメタクリレート；アクリルアミド (acrylamide) - およびメタクリルアミドグリコール (methacrylamideoglycolic) 酸；2 - および 4 - ビニルピリジン；酢酸ビニル；グリシジルメタクリレート；スチレン；アクリロニトリル；塩化ビニル；ステアリルアクリレート；ラウリルメタクリレート；塩化ビニリデン；テトラフルオロエチレン；ならびにそれらの組合せからなる群から選択されるモノマーから得られる。

【0097】

第 1 の態様の例示的实施形態

第 1 の態様の好ましい実施形態は、

(a) 9.49 mol% ~ 98 mol%、好ましくは 27.5 mol% ~ 97.4 mol% の式 (1) による繰り返し単位であって、少なくとも 10 wt%、好ましくは少なくとも 20 wt% の式 (1) による繰り返し単位が、規格 ASTM D 6866 - 12 の方法 B に従って測定して、式 (1) による繰り返し単位における炭素の全質量に対して、28

10

20

30

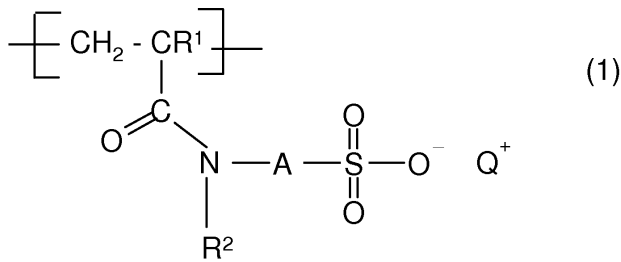
40

50

w t % ~ 1 0 0 w t % のバイオベース炭素含量を含む、繰り返し単位

【 0 0 9 8 】

【 化 1 0 】



10

[式中、

R 1 および R 2 は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、A は、直鎖または分岐 C 1 ~ C 1 2 - アルキル基であり、Q + は、H +、NH 4 +、有機アンモニウムイオン [NHR 5 R 6 R 7] + であり、ここで、R 5、R 6、および R 7 は、互いに独立に、水素、1 ~ 2 2 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2 ~ 2 2 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐の一価もしくは多価不飽和アルケニル基、C 6 ~ C 2 2 アルキルアミドプロピル基、2 個の炭素原子を有する直鎖モノ - ヒドロキシアルキル基、または 3 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキシアルキル基であってよく、基 R 5、R 6、および R 7 の少なくとも 1 つは、水素ではなく、または Q + は、Li +、Na +、K +、1 / 2 Ca ++、1 / 2 Mg ++、1 / 2 Zn ++、1 / 3 Al +++ もしくはそれらの組合せである]、

20

(b) 0 . 0 1 m o l % ~ 5 m o l %、好ましくは 0 . 0 1 m o l % ~ 4 m o l % の架橋または分岐単位であって、架橋または分岐単位が、少なくとも 2 つのオレフィン性不飽和二重結合を含むモノマーの組込みから得られる、架橋または分岐単位、

(c) 0 . 0 1 m o l % ~ 8 8 . 5 2 m o l %、好ましくは 0 . 0 5 m o l % ~ 7 2 . 4 m o l % の繰り返し中性構造単位であって、好ましくは、少なくとも 1 0 w t %、好ましくは少なくとも 2 0 w t % の繰り返し中性構造単位が、規格 A S T M D 6 8 6 6 - 1 2 の方法 B に従って測定して、繰り返し中性構造単位における炭素の全質量に対して、0 w t % ~ 1 0 0 w t % のバイオベース炭素含量を含む、繰り返し中性構造単位、

30

(d) 1 . 9 8 m o l % ~ 2 0 m o l %、好ましくは 2 . 5 m o l % ~ 1 8 m o l % の繰り返しアニオン性構造単位であって、繰り返しアニオン性構造単位が、少なくとも 1 つのカルボン酸アニオンを含むモノマーの組込みから得られ、繰り返しアニオン性構造単位が、単位 (a) とは異なっており、好ましくは、少なくとも 1 0 w t %、好ましくは少なくとも 2 0 w t % の繰り返しアニオン性構造単位が、規格 A S T M D 6 8 6 6 - 1 2 の方法 B に従って測定して、繰り返しアニオン性構造単位における炭素の全質量に対して、0 w t % ~ 1 0 0 w t % のバイオベース炭素含量を含む、繰り返しアニオン性構造単位、からなるポリマーに関する。

【 0 0 9 9 】

第 1 の態様の好ましい実施形態は、(a) 9 . 4 9 m o l % ~ 9 8 m o l %、好ましくは 2 7 . 5 m o l % ~ 9 7 . 4 m o l % の、A C D M T の組込みから得られる繰り返し単位であって、A C D M T が、規格 A S T M D 6 8 6 6 - 1 2 の方法 B に従って測定して、A C D M T における炭素の全質量に対して、3 5 w t % ~、好ましくは 4 0 w t % ~、より好ましくは 5 4 w t % ~、さらにより好ましくは 5 7 w t % ~ 1 0 0 w t %、最も好ましくは約 1 0 0 w t % のバイオベース炭素含量を含む、繰り返し単位を含む、ポリマーに関する。

40

【 0 1 0 0 】

第 2 の態様

第 2 の態様は、

(a) 式 (1 0) による少なくとも 1 つのモノマーであって、規格 A S T M D 6 8 6 6

50

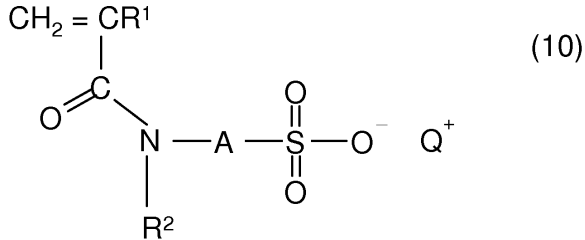
- 12の方法Bに従って測定して、式(10)によるモノマーにおける炭素の全質量に対して、28wt%~100wt%のバイオベース炭素含量を含む、モノマー、(b)少なくとも1つの架橋または分岐モノマー、(c)少なくとも1つの中性モノマー、および(d)少なくとも1つのアニオン性モノマーの重合によって、ポリマーを得るための方法であって、

架橋または分岐モノマーが、少なくとも2つのオレフィン性不飽和二重結合を有し、

式(10)が、

【0101】

【化11】



10

[式中、

R¹およびR²は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、Aは、直鎖または分岐C₁~C₁₂-アルキル基であり、Q⁺は、H⁺、NH₄⁺、有機アンモニウムイオン[NHR⁵R⁶R⁷]⁺であり、ここで、R⁵、R⁶、およびR⁷は、互いに独立に、水素、1~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐の一価もしくは多価不飽和アルケニル基、C₆~C₂₂アルキルアミドプロピル基、2~個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキル基、または3~個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキシアルキル基であってよく、基R⁵、R⁶、およびR⁷の少なくとも1つは、水素ではなく、またはQ⁺は、Li⁺、Na⁺、K⁺、1/2Ca⁺⁺、1/2Mg⁺⁺、1/2Zn⁺⁺、1/3Al⁺⁺⁺もしくはそれらの組合せである]

20

である、方法に関する。

【0102】

少なくとも1つの実施形態では、

(a)式(10)による少なくとも1つのモノマーであって、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(10)によるモノマーにおける炭素の全質量に対して、28wt%~100wt%のバイオベース炭素含量を含む、モノマー、(b)少なくとも1つの架橋または分岐モノマー、(c)少なくとも1つの中性モノマー、(d)少なくとも1つのアニオン性モノマー、および(e)少なくとも1つの任意選択のモノマーの重合によって、ポリマーを得るための方法であって、架橋または分岐モノマーが、少なくとも2つのオレフィン性不飽和二重結合を有する、方法。

30

【0103】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、第1の態様による。

【0104】

モノマー(a)

少なくとも1つの実施形態では、少なくとも25wt%、または少なくとも30wt%、または少なくとも35wt%、または少なくとも40wt%、または少なくとも45wt%、または少なくとも50wt%、または少なくとも55wt%、または少なくとも60wt%、または少なくとも65wt%、または少なくとも70wt%、または少なくとも75wt%、または少なくとも80wt%、または少なくとも85wt%、または少なくとも90wt%、または少なくとも95wt%、または少なくとも96wt%、または少なくとも97wt%、または少なくとも98wt%、または少なくとも99wt%、または少なくとも99.5wt%の式(10)によるモノマーは、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位における炭素の全質量に対して、2

40

50

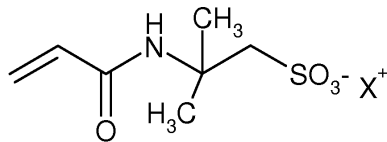
8 wt% ~ 100 wt% のバイオベース炭素含量を含む。少なくとも 1 つの実施形態では、式 (10) によるモノマーは、規格 ASTM D 6866 - 12 の方法 B に従って測定して、式 (1) による繰り返し単位 (a) における炭素の全質量に対して、35 wt% ~、好ましくは 40 wt% ~、より好ましくは 54 wt% ~、さらにより好ましくは 57 wt% ~ 100 wt%、最も好ましくは約 100 wt% のバイオベース炭素含量を含む。

【0105】

少なくとも 1 つの実施形態では、式 (10) によるモノマーは、式 (3) による化合物である

【0106】

【化12】



(3)

[式中、X は、プロトンである]。

【0107】

少なくとも 1 つの実施形態では、式 (10) によるモノマーは、ACDMT である。

【0108】

少なくとも 1 つの実施形態では、ACDMT は、規格 ASTM D 6866 - 12 の方法 B に従って測定して、ACDMT における炭素の全質量に対して、35 wt% ~、好ましくは 40 wt% ~、より好ましくは 54 wt% ~、さらにより好ましくは 57 wt% ~ 100 wt%、最も好ましくは約 100 wt% のバイオベース炭素含量を含む。

【0109】

モノマー (b)

少なくとも 1 つの実施形態では、ポリマーは、0.01 mol% ~ 10 mol%、好ましくは 0.01 mol% ~ 5 mol%、より好ましくは 0.01 mol% ~ 3 mol% の架橋または分岐単位を含む。

【0110】

少なくとも 1 つの実施形態では、架橋または分岐単位は、少なくとも 1 つの酸素、窒素、硫黄またはリン原子を含む。少なくとも 1 つの実施形態では、架橋または分岐単位は、500 g/mol 未満の分子量を有するモノマーから得られる。少なくとも 1 つの実施形態では、架橋または分岐単位は、二官能性または三官能性架橋剤である。

【0111】

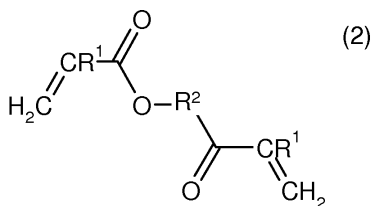
少なくとも 1 つの実施形態では、ポリマーは、2 つ以上の異なる架橋または分岐単位を含む。

【0112】

少なくとも 1 つの実施形態では、架橋または分岐モノマーは、式 (2) による

【0113】

【化13】



(2)

[式中、

R¹ は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、

R² は、1 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、または 2 ~ 6 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のモノもしくはポリ不飽和アルキレン基、- (CH₂ -

10

20

30

40

50

$\text{CH}_2 - \text{O})_n -$ であり、
 n は、 $1 \sim 100$ の間の実数である]。

【0114】

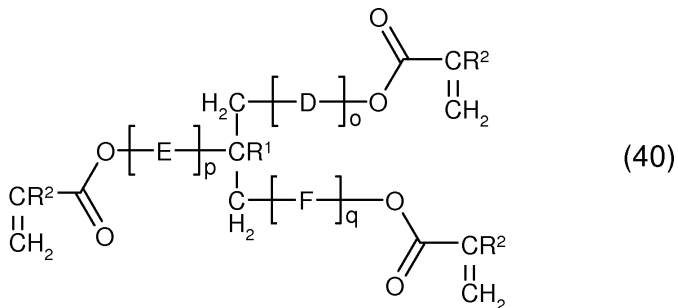
式(2)によるモノマーは、そのポリマーが、よりブラシ様のポリマーとして予測され得るという利点を有する。しかし、ブラシ様ポリマーは、直鎖ポリマーとは異なる特性を示す。例えば、異なるコモノマー単位に応じて、溶解度が増大または低減し得る。

【0115】

少なくとも1つの実施形態では、架橋または分岐モノマーは、式(40)による

【0116】

【化14】



[式中、

R^1 は、独立に、 H 、メチルまたはエチルから選択され、

R^2 は、 $1 \sim 6$ 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、または $2 \sim 6$ 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のモノもしくはポリ不飽和アルキレン基であり、

D 、 E 、および F は、独立に、メチレンオキシ ($-\text{CH}_2\text{O}-$)、エチレンオキシ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)、プロピレンオキシ ($-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$)、 $1 \sim 6$ 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキレン基、 $2 \sim 6$ 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐の一価もしくは多価不飽和アルケニレン基、 $2 \sim 6$ 個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキレン基、または $3 \sim 6$ 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキシアルキレン基であり、

o 、 p 、および q は、それぞれ独立に、 $1 \sim 50$ の整数である]。

【0117】

式(40)によるモノマーは、ポリマーが高度に分岐していると予測できるという利点を有する。

【0118】

少なくとも1つの実施形態では、架橋または分岐モノマーは、メチレンビスアクリルアミド；メチレンビスメタクリルアミド；不飽和モノカルボン酸およびポリカルボン酸とポリオールのエステル、好ましくはジ-アクリレートおよびトリ-アクリレートおよび-メタクリレート（例えば、グリセロールプロポキシレートトリアクリレート [GPTA]）、より好ましくはブタンジオールおよびエチレングリコールジアクリレートおよびポリエチレングリコールジアクリレートおよび-メタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) ならびにトリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA)；アリル化合物、好ましくはアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルマレート、ポリアリルエステル、テトラアリルオキシエタン、トリアリルアミン、テトラアリルエチレンジアミン；リン酸のアリルエステル；ならびに/またはビニルホスホン酸誘導体からなる群から選択される。架橋または分岐モノマーの選択は、ポリマーの最終的な性能に影響を及ぼすポリマーの主鎖間の架橋の可撓性の観点から重要である。

【0119】

少なくとも1つの実施形態では、架橋または分岐モノマーは、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) および/またはグリセロールプロポキシレートトリアクリ

10

20

30

40

50

レート (GPTA) から選択される。

【0120】

本発明のポリマーのための架橋または分岐モノマーとして特に好ましいのは、グリセロールプロポキシレートトリアクリレート (GPTA)、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA)、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート (PEAS)、ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA)、ポリエチレングリコールジアクリレート (PEG-DA) およびヘキサンジオールジメタクリレート (HDDMA) である。特に好ましいのは、グリセロールプロポキシレートトリアクリレート (GPTA) およびトリメチロールプロパントリアクリレート (TMP TA) である。

【0121】

モノマー (c)

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、少なくとも1つの繰り返し中性構造単位を含む。

【0122】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、0.99 mol% ~ 59.99 mol%、好ましくは1.99 mol% ~ 44.99 mol%の繰り返し中性構造単位 (c) を含み、繰り返し中性単位は、規格 ASTM D 6866 - 12の方法Bに従って測定して、繰り返し単位における炭素の全質量に対して、100 wt%までのバイオベース炭素含量を含む。少なくとも1つの実施形態では、少なくとも25 wt%、または少なくとも30 wt%、または少なくとも35 wt%、または少なくとも40 wt%、または少なくとも45 wt%、または少なくとも50 wt%、または少なくとも55 wt%、または少なくとも60 wt%、または少なくとも65 wt%、または少なくとも70 wt%、または少なくとも75 wt%、または少なくとも80 wt%、または少なくとも85 wt%、または少なくとも90 wt%、または少なくとも95 wt%、または少なくとも96 wt%、または少なくとも97 wt%、または少なくとも98 wt%、または少なくとも99 wt%、または少なくとも99.5 wt%のモノマー (c) は、規格 ASTM D 6866 - 12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位における炭素の全質量に対して、28 wt% ~ 100 wt%のバイオベース炭素含量を含む。

【0123】

少なくとも1つの実施形態では、中性モノマーは、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、メチルアクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(25)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(7)-メタクリレート、セチルポリエトキシ-(10)-メタクリレート、ステアリルポリエトキシ-(8)-メタクリレート、メトキシポリエトキシ-(12)-メタクリレート、およびそれらの組合せからなる群から選択される。

【0124】

モノマー (d)

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、少なくとも1つの繰り返しアニオン性構造単位を含む。

【0125】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、1.98 mol% ~ 20 mol%、好ましくは2.5 mol% ~ 18 mol%の繰り返しアニオン性構造単位を含み、繰り返しアニオン性構造単位は、少なくとも1つのカルボン酸アニオンを含むモノマーの組込みから得られ、繰り返しアニオン性構造単位は、単位 (a) とは異なっており、繰り返しアニオン性構造単位は、規格 ASTM D 6866 - 12の方法Bに従って測定して、繰り返し単位における炭素の全質量に対して、100 wt%までのバイオベース炭素含量を含む。少なくとも1つの実施形態では、少なくとも25 wt%、または少なくとも30 wt%、または少なくとも35 wt%、または少なくとも40 wt%、または少なくとも45 wt%、

10

20

30

40

50

少なくとも1つの実施形態では、アニオン性モノマーは、アクリル酸またはアクリレート、メタクリル酸またはメタクリレート、イタコン酸またはイタコネート、カルボキシエチルアクリル酸またはカルボキシエチルアクリレート、カルボキシエチルアクリル酸オリゴマーまたはカルボキシエチルアクリレートオリゴマー、およびそれらのそれぞれのアルカリまたはアルカリ土類金属塩からなる群から選択される。これらのアニオン性モノマーは、バイオベースの供給源から容易に合成され得るので好ましい。

【0130】

任意選択のモノマー (e)

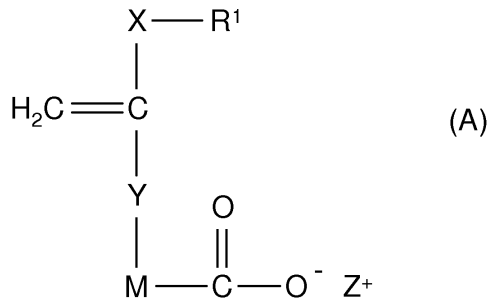
少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、少なくとも1つの任意選択の単位を含む。
 少なくとも1つの実施形態では、任意選択のモノマーは、不飽和カルボン酸、ならびにそれらの無水物および塩、ならびに炭素数1~22を有する脂肪族、オレフィン性、脂環式、アリール脂肪族または芳香族アルコールとのそれらのエステルからなる群から選択される。少なくとも1つの実施形態では、任意選択のモノマーは、官能化(メタ)アクリル酸エステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸アミド、ポリグリコールアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル、ポリグリコールアクリル酸もしくはメタクリル酸アミド、ジプロピレングリコールアクリル酸もしくはメタクリル酸エステル、ジプロピレングリコールアクリル酸もしくはメタクリル酸アミド、エトキシ化脂肪アルコールアクリレートもしくはメタクリレート、プロポキシ化脂肪アルコールアクリレート、または直鎖もしくは環式N-ビニルアミドもしくはN-メチルビニルアミドからなる群から選択される。

【0131】

少なくとも1つの実施形態では、任意選択のモノマーは、式(A)による

【0132】

【化16】



[式中、

X、Yは、共有結合、O、CH₂、C(O)O、OC(O)、C(O)NR³またはNR³C(O)から選択され、

R¹およびR³は、H、メチルもしくはエチル、またはC(O)O-Z⁺であり、

Mは、共有結合、-[C(O)O-CH₂-CH₂]_n-、1~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキレン基、2~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のモノもしくはポリ不飽和アルケニレン基、2~6個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキレン基、または3~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジ-ヒドロキシアルキレン基から選択され、

nは、1~5の整数であり、

Z⁺は、H⁺、NH₄⁺、有機アンモニウムイオン[HNR⁵R⁶R⁷]⁺であり、

ここで、R⁵、R⁶およびR⁷は、独立に、水素、1~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のモノもしくはポリ不飽和アルケニル基、C₆~C₂₂アルキルアミドプロピル基、2~10個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキル基、または3~10個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジ-ヒドロキシアルキル基であり、R⁵、R⁶およびR⁷の少なくとも1つは、水素ではなく、またはZ⁺は、Li⁺、Na⁺、K⁺、1/2Ca⁺⁺、1/2Mg⁺⁺、1/2Zn⁺⁺、1/3Al⁺⁺⁺もしくはそれらの組合せである。少なくとも1

10

20

30

40

50

つの実施形態では、 Z^+ は、 H^+ 、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $1/2Ca^{++}$ 、 $1/2Mg^{++}$ 、 $1/2Zn^{++}$ または $1/3Al^{+++}$ 、好ましくは H^+ 、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ または K^+ である]。

【0133】

少なくとも1つの実施形態では、任意選択のモノマーは、式(A)による[式中、Xは、共有結合または CH_2 である]。少なくとも1つの実施形態では、任意選択のモノマーは、式(A)による[式中、Yは、共有結合、 CH_2 、 $C(O)O$ 、または $C(O)NR^3$ である]。少なくとも1つの実施形態では、任意選択のモノマーは、式(A)による[式中、Mは、共有結合、 $-[C(O)O-CH_2-CH_2]_n-$ 、1~6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキレン基である]。少なくとも1つの実施形態では、任意選択のモノマーは、式(A)による[式中、 R^1 は、H、メチルまたはエチルであり、Xは、共有結合または CH_2 であり、Yは、共有結合、 CH_2 、 $C(O)O$ 、または $C(O)NR^3$ であり、 R^3 は、H、メチルまたはエチルであり、Mは、共有結合、 $-[C(O)O-CH_2-CH_2]_n-$ 、1~6個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルキレン基であり、 Z^+ は、 H^+ 、 NH_4^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $1/2Ca^{++}$ 、 $1/2Mg^{++}$ 、 $1/2Zn^{++}$ もしくは $1/3Al^{+++}$ 、またはそれらの組合せである]。

【0134】

少なくとも1つの実施形態では、任意選択のモノマー(e)は、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-ピロリドン(NVP)、N-ビニルカプロラクタム、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルメタリルエーテル、スチロール、アセトキシスチロール、メチルメタリルエーテル、エチルアリルエーテル、tert-ブチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、 α -ジメチルメタクリルアミド、 β -ジプロピルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、メチメチルアクリレート(methylmethacrylate)、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ベヘニルアクリレート、ベヘニルメタクリレート、セチルアクリレート、セチルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、トリデシルアクリレート、トリデシルメタクリレート、ポリエトキシ-(5)-メタクリレート、ポリエトキシ-(5)-アクリレート、ポリエトキシ-(10)-メタクリレート、ポリエトキシ-(10)-アクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(7)-メタクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(7)-アクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(8)-メタクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(8)-アクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(12)-メタクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(12)-アクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(16)-メタクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(16)-アクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(25)-メタクリレート、ベヘニルポリエトキシ-(25)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(7)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(7)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(8)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(8)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(12)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(12)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(16)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(16)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(22)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(22)-アクリレート、ラウリルポリエトキシ-(23)-メタクリレート、ラウリルポリエトキシ-(23)-アクリレート、セチルポリエトキシ-(2)-メタクリレート、セチルポリエトキシ-(2)-アクリレート、セチルポリエトキシ-(7)-メタクリレート、セチルポリエトキシ-(7)-アクリレート、セチルポリエトキシ-(10)-メタクリレート、セチルポリエトキシ-(10)-アクリレート、セチルポリエトキシ-(12)-メタクリレート、セチルポリエトキシ-(12)-アクリレート

10

20

30

40

50

ルポリエトキシ - (1 6) - メタクリレート、セチルポリエトキシ - (1 6) - アクリレ
 ート セチルポリエトキシ - (2 0) - メタクリレート、セチルポリエトキシ - (2 0)
 - アクリレート、セチルポリエトキシ - (2 5) - メタクリレート、セチルポリエトキシ
 - (2 5) - アクリレート、セチルポリエトキシ - (2 5) - メタクリレート、セチルポ
 リエトキシ - (2 5) - アクリレート、ステアリルポリエトキシ - (7) - メタクリレ
 ート、ステアリルポリエトキシ - (7) - アクリレート、ステアリルポリエトキシ - (8)
 - メタクリレート、ステアリルポリエトキシ - (8) - アクリレート、ステアリルポリ
 エトキシ - (1 2) - メタクリレート、ステアリルポリエトキシ - (1 2) - アクリレート
 、ステアリルポリエトキシ - (1 6) - メタクリレート、ステアリルポリエトキシ - (1
 6) - アクリレート、ステアリルポリエトキシ - (2 2) - メタクリレート、ステアリル
 ポリエトキシ - (2 2) - アクリレート、ステアリルポリエトキシ - (2 3) - メタクリ
 レート、ステアリルポリエトキシ - (2 3) - アクリレート、ステアリルポリエトキシ -
 (2 5) - メタクリレート、ステアリルポリエトキシ - (2 5) - アクリレート、トリデ
 シルポリエトキシ - (7) - メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (7) - アクリ
 レート、トリデシルポリエトキシ (t r i d e c y l p o l y t h o x y) - (1 0) -
 メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (1 0) - アクリレート、トリデシルポリ
 エトキシ - (1 2) - メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (1 2) - アクリレ
 ート、トリデシルポリエトキシ - (1 6) - メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (1
 6) - アクリレート、トリデシルポリエトキシ - (2 2) - メタクリレート、トリデシル
 ポリエトキシ - (2 2) - アクリレート、トリデシルポリエトキシ - (2 3) - メタクリ
 レート、トリデシルポリエトキシ - (2 3) - アクリレート、トリデシルポリエトキシ -
 (2 5) - メタクリレート、トリデシルポリエトキシ - (2 5) - アクリレート、メトキ
 シポリエトキシ - (7) - メタクリレート、メトキシ - ポリエトキシ - (7) - アクリレ
 ート、メトキシポリ - エトキシ - (1 2) - メタクリレート、メトキシポリエトキシ - (1
 2) - アクリレート、メトキシポリエトキシ - (1 6) - メタクリレート、メトキシポ
 リエトキシ - (1 6) - アクリレート、メトキシポリエトキシ - (2 5) - メタクリレ
 ート、メトキシ - ポリエトキシ - (2 5) - アクリレート、アクリル酸、アクリル酸アンモ
 ニウム、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸リチウム、アクリル酸
 亜鉛、アクリル酸カルシウム、アクリル酸マグネシウム、アクリル酸ジルコニウム、メタ
 クリル酸、メタクリル酸アンモニウム、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム
 、メタクリル酸リチウム、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸マグネシウム、メタク
 リル酸ジルコニウム、メタクリル酸亜鉛、2 - カルボキシエチルアクリレート、アンモニ
 ウム 2 - カルボキシエチルアクリレート、ナトリウム 2 - カルボキシエチルアクリレ
 ート、カリウム 2 - カルボキシエチルアクリレート、リチウム 2 - カルボキシエチルアクリ
 レート、亜鉛 2 - カルボキシエチルアクリレート、カルシウム 2 - カルボキシエチルアクリ
 レート、マグネシウム 2 - カルボキシエチルアクリレート、ジルコニウム 2 - カルボキシ
 エチルアクリレート、2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー (o l i g o m e
 r e)、アンモニウム 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、ナトリウム 2 -
 カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、カリウム 2 - カルボキシエチルアクリレ
 ート - オリゴマー、リチウム 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、亜鉛 2 - カ
 ルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、カルシウム 2 - カルボキシエチルアクリレ
 ート - オリゴマー、マグネシウム 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、ジルコ
 ニウム 2 - カルボキシエチルアクリレート - オリゴマー、イタコン酸、イタコン酸ナトリ
 ウム、イタコン酸カリウム、イタコン酸リチウム、イタコン酸カルシウム、イタコン酸マ
 グネシウム、イタコン酸ジルコニウム、イタコン酸亜鉛、2 - エチルアクリル酸、アンモ
 ニウム 2 - エチルアクリレート、ナトリウム 2 - エチルアクリレート、カリウム 2 - エチ
 ルアクリレート、リチウム 2 - エチルアクリレート、カルシウム 2 - エチルアクリレート
 、マグネシウム 2 - エチルアクリレート、ジルコニウム 2 - エチルアクリレート、亜鉛 2
 - エチルアクリレート、2 - プロピルアクリル酸、アンモニウム 2 - プロピルアクリレ
 ート、ナトリウム 2 - プロピルアクリレート、カリウム 2 - プロピルアクリレート、リチウ

10

20

30

40

50

ム 2 - プロピルアクリレート、カルシウム 2 - プロピルアクリレート、マグネシウム 2 - プロピルアクリレート、マグネシウム 2 - プロピルアクリレート、ジルコニウム 2 - プロピルアクリレート、亜鉛 2 - プロピルアクリレート、グリセリンプロポキシレートトリアクリレート (GPTA)、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート (PEAS)、ポリエチレングリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート (HDDA)、ヘキサンジオールジメタクリレート (HDDMA)、およびそれらの組合せからなる群から選択される。

【0135】

好ましい一実施形態では、任意選択のモノマー (e) は、グリセリンプロポキシレートトリアクリレート (GPTA) およびトリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA) からなる群から選択される。

10

【0136】

好ましい一実施形態では、任意選択のモノマー (e) は、N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - メチル - N - ビニルアセトアミド、N - ビニル - 2 - ピロリドン (NVP)、 γ - ジエチルアクリルアミド、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアクリレート、メチルメチルアクリレート、tert - ブチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、2 - カルボキシエチルアクリレート、2 - カルボキシエチルアクリレートオリゴマー、イタコン酸グリセリンプロポキシレートトリアクリレート (GPTA)、トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート (PEAS) およびポリエチレングリコールジアクリレートからなる群から選択される。

20

【0137】

少なくとも 1 つの実施形態では、任意選択のモノマー (e) は、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、およびセネシン (senecic) 酸からなる群から選択される。少なくとも 1 つの実施形態では、任意選択のモノマーは、開鎖 N - ビニルアミド、好ましくは N - ビニルホルムアミド (VIFA)、N - ビニルメチルホルムアミド、N - ビニルメチルアセトアミド (VIMA) および N - ビニルアセトアミド；3 - 9 員の環の大きさを有する環式 N - ビニルアミド (N - ビニルラクタム)、好ましくは N - ビニルピロリドン (NVP) および N - ビニルカプロラクタム；アクリル酸およびメタクリル酸のアミド、好ましくはアクリルアミド、メタクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、 γ - ジエチルアクリルアミド、および N, N - ジイソプロピルアクリルアミド；アルコキシ化アクリルアミドおよびメタクリルアミド、好ましくはヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシメチルメタクリルアミド；ヒドロキシエチルメタクリルアミド、ヒドロキシプロピルメタクリルアミド、およびモノ [2 - (メタクリロイルオキシ) エチル] スクシネート； γ - ジメチルアミノメタクリレート；ジエチルアミノメチルメタクリレート；アクリルアミド (acrylamide) - およびメタクリルアミドグリコール (methacrylamideoglycolic) 酸；2 - および 4 - ビニルピリジン；酢酸ビニル；グリシジルメタクリレート；スチレン；アクリロニトリル；塩化ビニル；ステアリルアクリレート；ラウリルメタクリレート；塩化ビニリデン；テトラフルオロエチレン；ならびにそれらの組合せからなる群から選択される。

30

40

【0138】

重合

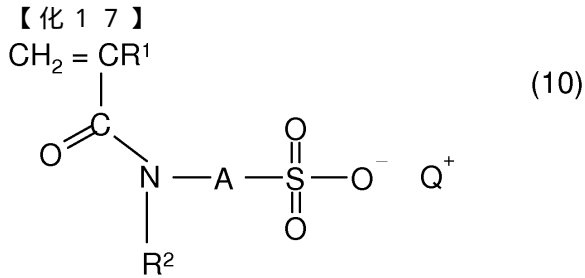
少なくとも 1 つの実施形態では、上のモノマーは、極性溶媒中に溶解または分散される。重合は、好ましくは、ラジカル生成化合物を付加することによって開始される。

【0139】

少なくとも 1 つの実施形態では、式 (10) によるモノマーは、重合の前に、塩基によって中和される。

【0140】

50



【0141】

少なくとも1つの実施形態では、式(10)によるモノマーは、重合後に、塩基を使用して中和される。少なくとも1つの実施形態では、式(10)によるモノマーにおいて、 R^1 および R^2 はHであり、Aは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{H}_2\text{C}-$ であり、 Q^+ はカチオンである。

10

【0142】

少なくとも1つの実施形態では、式(10)では、 Q^+ は、 H^+ 、 NH_4^+ 、モルホリン、有機アンモニウムイオン $[\text{NHR}^5\text{R}^6\text{R}^7]^+$ であり、ここで、 R^5 、 R^6 、および R^7 は、互いに独立に、水素、1~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のモノもしくはポリ不飽和アルケニル基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{22}$ アルキルアミドプロピル基、2~10個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキル基、または3~15個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキシアルキル基であり、基 R^5 、 R^6 、および R^7 の少なくとも1つは、水素ではなく、または X^+ は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $1/2\text{Ca}^{++}$ 、 $1/2\text{Mg}^{++}$ 、 $1/2\text{Zn}^{++}$ 、 $1/3\text{Al}^{+++}$ もしくはそれらの組合せである。好ましくは、 Q^+ は、 H^+ 、 NH_4^+ 、または Na^+ である。最も好ましくは、 Q^+ は、 Na^+ および NH_4^+ である。少なくとも1つの実施形態では、 Q^+ は、 NH_4^+ である。少なくとも1つの実施形態では、 Q^+ は、モノアルキルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウムおよび/またはテトラアルキルアンモニウム塩の群から選択され、それらにおいてアミンのアルキル置換基は、互いに独立に、 $(\text{C}_1\sim\text{C}_{22})$ -アルキル基または $(\text{C}_2\sim\text{C}_{10})$ -ヒドロキシアルキル基であってよい。

20

【0143】

少なくとも1つの実施形態では、式(10)によるモノマーは、アクリロイルジメチルタウレート、アクリロイル-1,1-ジメチル-2-メチルタウレート、アクリロイルタウレート、アクリロイル-N-メチルタウレート、およびそれらの組合せからなる群から選択される。好ましくは、式(10)によるモノマーは、アクリロイルジメチルタウレートである。

30

【0144】

少なくとも1つの実施形態では、式(10)によるモノマーは、0mol%~100mol%の間の中和度を有する。少なくとも1つの実施形態では、式(10)によるモノマーは、50.0~100mol%、好ましくは80mol%~100mol%、より好ましくは90.0~100mol%、さらにより好ましくは95.0~100mol%の中和度を有する。特に好ましいのは、80mol%超、より好ましくは90mol%超、さらにより好ましくは95mol%超の中和度である。

40

【0145】

少なくとも1つの実施形態では、式(10)によるモノマーは、気体アンモニア、水酸化アンモニア溶液、モルホリン、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、テトラアルキルアンモニウム塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、好ましくは気体アンモニア、モルホリン、および炭酸水素ナトリウムを使用することによって中和できる。

【0146】

50

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーの合成は、極性溶媒または極性溶媒混合物中でのラジカル沈殿重合によって実行される。好ましくは、この極性溶媒または極性溶媒混合物は、60 ~ 110 の間、好ましくは60 ~ 95 の間、より好ましくは60 ~ 95 の間の沸点を有する。

【0147】

少なくとも1つの実施形態では、ラジカル沈殿重合は、

I) 水、および

II) さらに別の化合物

を含む、極性溶媒混合物中で実行される。

【0148】

少なくとも1つの実施形態では、化合物II)は、極性かつ有機である。

【0149】

少なくとも1つの実施形態では、化合物II)は、1つまたは複数の極性アルコール、および1つまたは複数のケトンである。

【0150】

好ましい一実施形態では、化合物II)は、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、ジメチルケトン、ジエチルケトン、ペンタン-2-オン、ブタノン、テトラヒドロピラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、好ましくは、2-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、ジメチルケトン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、より好ましくは、2-メチル-2-プロパノールおよびジメチルケトンからなる群から選択される。

【0151】

好ましい一実施形態では、溶媒混合物は、0.5 ~ 10 wt %まで、好ましくは1 ~ 8 wt %まで、より好ましくは2 ~ 5 wt %までの水を含有する。

【0152】

好ましい一実施形態では、溶媒混合物は、1 ~ 99.5 wt %まで、好ましくは5 ~ 95 wt %まで、より好ましくは10 ~ 90 wt %までの2-メチル-2-プロパノールを含有する。

【0153】

好ましい一実施形態では、極性溶媒混合物は、0.5 ~ 10 wt %までの水、1 ~ 98.5 wt %までの2-メチル-2-プロパノール、および1 ~ 98.5 wt %までのジメチルケトン、好ましくは0.5 ~ 7.5 wt %までの水、5 ~ 94.5 wt %までの2-メチル-2-プロパノール、および5 ~ 94.5 wt %までのジメチルケトンを含む。

【0154】

好ましい一実施形態では、モノマー(a) ~ (b)、任意選択で(a) ~ (c)、任意選択で(a) ~ (d)、任意選択で(a) ~ (e)の重合は、水、2-メチル-2-プロパノール、およびジメチルケトンを含む溶媒混合物中で実行される。好ましくは、溶媒混合物の水含量は、10 wt %より高いべきではなく、さもなければ、合成されたポリマーは、重合中に塊を形成することになる。

【0155】

好ましい一実施形態では、重合反応は、ラジカル生成化合物によって開始される。少なくとも1つの実施形態では、ラジカル生成化合物は、アゾ開始剤(例えば、アゾ-ビス-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、または2,2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチル-プロピオンアミド])、ペルオキシド(例えば、ジラウリルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、トリフェニルメチルヒドロペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド)、ま

10

20

30

40

50

たはペルサルフェートの群から選択される。少なくとも1つの実施形態では、重合の開始は、30分～連続的時間の間、30～80までの間、好ましくは40～70までの間の温度間隔において始まる。

【0156】

少なくとも1つの実施形態では、ポリマーは、少なくとも700 g/mol、好ましくは700 g/mol～10百万g/molの重量平均分子量を有する。

【0157】

第3の態様

第3の態様は、増粘剤、および/またはレオロジー改質剤、および/または粘度調整剤としての、第1の態様によるポリマーの使用に関する。例えば、増粘剤および/またはレオロジー改質剤は、石油産業および鉱業において、例えば粗製油を分離するための方法の効率を増大するために、添加剤として使用され得る。

10

【0158】

増粘剤(thickening agent)または増粘剤(thickener)は、その他の特性を実質的に変更することなく、液体の粘度を増大させることができる物質である。食用の増粘剤が、ソース、スープ、およびプディングに対して、それらの味を変えることなくとろみを加えるために、一般的に使用されており、また、増粘剤は、塗料、インク、爆発物、および化粧品においても使用されている。

【0159】

増粘剤はまた、他の成分またはエマルションの懸濁を改善することもでき、これにより、製品の安定性が増大する。増粘剤は多くの場合、食品添加物として、ならびに化粧品および個人衛生製品の成分としては規制されている。一部の増粘剤は、ゲル化剤(gelling agent)(ゲル化剤(gellant))であり、ゲルを形成し、わずかに凝集性の内部構造を形成するコロイド混合物として液相に溶解する。他のものは、機械的チキソトロピック添加剤として作用し、個別的な粒子が接着または結合して、歪みに抵抗する。

20

【0160】

また、増粘剤は、嚥下障害などの医学的状態が嚥下する際に個人に困難をもたらす場合にも使用することができる。増粘された液体は、嚥下障害の患者にとっての誤嚥のリスクを低減する際に重要な役割を果たす。

30

【0161】

第4の態様

第4の態様は、第1の態様のポリマーを含む組成物に関する。少なくとも1つの実施形態では、組成物は、少なくとも0.5wt%の前記ポリマーを含む。代替的組成物では、この組成物は、少なくとも0.01wt%、または少なくとも0.05wt%、または少なくとも0.1wt%、または少なくとも0.5wt%、または少なくとも1wt%、または少なくとも1.5wt%、または少なくとも2wt%、または少なくとも2.5wt%、または少なくとも3wt%、または少なくとも4wt%、または少なくとも5wt%、または少なくとも7.5wt%、または少なくとも10wt%、または少なくとも12wt%、または少なくとも15wt%、または少なくとも20wt%、または少なくとも25wt%、または少なくとも30wt%、または少なくとも35wt%、または少なくとも40wt%、または少なくとも45wt%、または50wt%までの第1の態様のポリマーを含む。

40

【0162】

少なくとも1つの実施形態では、組成物は、(I)第1の態様によるポリマー、および(II)さらに別の成分を含む。

【0163】

少なくとも1つの実施形態では、さらに別の成分は、担体、溶媒、または希釈剤である。少なくとも1つの実施形態では、組成物は、溶媒を含み、溶媒は、水および/またはアルコールを含む。溶媒は、本発明において使用される化合物を液体形態で提供するのに有用

50

である。少なくとも1つの実施形態では、溶媒は、化粧品用に許容可能である。少なくとも1つの実施形態では、組成物は、少なくとも10wt%の水を含む。水は、経済的な理由だけでなく、化粧品用に許容可能なので有用である。任意選択で、組成物は、水混和性または水溶性溶媒、例えば低級アルキルアルコールを含む。少なくとも1つの実施形態では、組成物は、C₁~C₅アルキル一価アルコール、好ましくはC₂~C₃アルキルアルコールを含む。存在し得るアルコールは、特に化粧品目的で習慣的に使用されている、1~4個の炭素原子を有する一価または多価の低級アルコール、例えば、好ましくはエタノールおよびイソプロパノールである。任意選択で、組成物は、水溶性の多価アルコールを含む。少なくとも1つの実施形態では、水溶性の多価アルコールは、分子内に2つ以上のヒドロキシル基を有する多価アルコールである。少なくとも1つの実施形態では、水溶性の多価アルコールは、二価アルコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2-ブテン-1,4-ジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール；三価アルコール、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール等；四価アルコール、例えばペンタエリスリトール；五価アルコール、例えばキシリトール等；六価アルコール、例えばソルビトール、マンニトール；多価アルコールポリマー、例えばジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン；二価アルコールアルキルエーテル、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-メチルヘキシルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル；二価アルコールアルキルエーテル、例えばジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールエチルエーテル、ジプロピレングリコールブチルエーテル；二価アルコールエーテルエステル、例えばエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールジアジペート、エチレングリコールジスクシネート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノフェニルエーテルアセテート；グリセリンモノアルキルエーテル、例えばキシルアルコール、セラキルアルコール、バチルアルコール；糖アルコール、例えばソルビトール、マルチトール、マルトトリオース、マンニトール、スクロース、エリスリトール、グルコース、フルクトース、デンプン糖、マルトース、キシリトース、デンプン糖還元アルコール、グリソリッド、テトラヒドロフルフリルアルコール、POEテトラヒドロフルフリルアルコール、POPブチルエーテル、POPPOEブチルエーテル、トリポリオキシプロピレングリセリンエーテル、POPグリセリンエーテル、POPグリセリンエーテルリン酸、POPPOEペンタンエリスリトールエーテル、およびそれらの混合物からなる群

10

20

30

40

50

から選択される。好ましい一実施形態では、組成物は、水、グリコール、エタノール、およびそれらの組合せからなる群から選択される溶媒を含む。好ましい一実施形態では、組成物は、水性、アルコール性、または水性 - アルコール性溶媒を含み、ここで、水性、アルコール性、または水性 - アルコール性溶媒は、水、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、イソブタノール、ブタノール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール、グリセロール、またはそれらの混合物を含み、好ましくは、水性、アルコール性、または水性 - アルコール性溶媒は、水、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、グリセロール、またはそれらの混合物を含み、より好ましくは、水性、アルコール性、または水性 - アルコール性溶媒は、水、イソプロパノール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、またはそれらの混合物を含み、さらにより好ましくは、水性、アルコール性、または水性 - アルコール性溶媒は、水からなるか、または水およびアルコールの混合物からなり、このアルコールは、イソプロパノール、1, 2 - プロピレングリコール、および1, 3 - プロピレングリコールからなる群から選択される。天然溶媒を使用することもできる。少なくとも1つの実施形態では、組成物は、植物油、ハチミツ、植物に由来する糖組成物、およびそれらの混合物からなる群から選択される溶媒を含む。少なくとも1つの実施形態では、組成物は、0.5 wt% ~ 90 wt%、好ましくは1.0 wt% ~ 80 wt%、さらにより好ましくは5.0 wt% ~ 70 wt%の少なくとも1種の担体、溶媒および/または希釈剤を含む。

10

【0164】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、コーティングおよび/または接着剤組成物に関する。第1の態様によるポリマーのスルホン酸基は、幅広い範囲のpHにわたってイオン性の特徴をもたらし、ポリマー粒子上に固定された、これらのポリマーに由来するアニオン電荷は、ポリマーエマルションの化学的安定性およびせん断安定性を強化し、また、塗膜から浸出する界面活性剤の量を低減する。これによって、接着剤の熱的性質および機械的性質が改善され、感圧性接着剤配合物の接着強度が増大される。

20

【0165】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、洗浄剤組成物に関する。第1の態様によるポリマーは、多価カチオンと結合し、汚れの付着を低減することによって、界面活性剤の洗浄性能を強化する。

30

【0166】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、パーソナルケア組成物に関する。第1の態様によるポリマーの強力な極性の性質および親水性の性質は、スキンケア組成物において、非常に効率的な潤滑剤として活用される。第1の態様によるポリマーは、浴用およびシャワー組成物、および毛髪ケア組成物において使用することができる。

【0167】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、ホームケア組成物に関する。第1の態様によるポリマーは、食器洗浄用組成物、ファブリックケアにおいて良好な性能を示すことができ、表面洗浄用組成物において使用することができる。

40

【0168】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、医療用ヒドロゲルに関する。第1の態様によるポリマーは、高い吸水および膨化能を実証する。第1の態様によるポリマーを用いたヒドロゲルは、均一な伝導率、低い電気インピーダンス、凝集強度、適切な皮膚接着、および生体適合性を示し、繰り返し使用することができる。心電計(ECG)の電極、除細動電極、電気外科用の接地パッド、およびイオン浸透薬物送達電極に使用された。第1の態様によるポリマーは、創傷包帯の吸収性ヒドロゲルおよび粘着付与成分として使用することができる。

【0169】

50

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、ライフサイエンス組成物に関する。第1の態様によるポリマーは、医薬品において、および医薬組成物において、医薬製造において、ならびに医療用デバイスにおいて使用することができる。

【0170】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、衛生用組成物に関する。第1の態様によるポリマーは、エタノール、酢酸エチル、またはジメチルケトンのような有機溶媒の、高い吸収および膨化能を実証する。有機溶媒のヒドロゲルは、消毒用製品において使用される。

【0171】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、油田用組成物に関する。油田用組成物における第1の態様によるポリマーは、厳しい環境に耐えなければならず、熱および加水分解安定性、ならびに金属イオンを含有する硬水に対する耐性が必要とされる。例えば、高い塩分、高い温度、および高い圧力の条件が存在する、掘削およびセメンティング作業において、これらのポリマーは、流体損失を抑制することができ、油田環境において、スケール抑制剤、パイプラインの流れ改良剤として、精製プロセスの化学物質における添加剤、摩擦低減剤、および水制御ポリマーとして、ならびにポリマー圧入組成物において使用することができる。

10

【0172】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、水処理組成物に関する。ACDMT含有ポリマーのカチオン安定性は、水処理プロセスにとって非常に有用である。このような低分子量のポリマーは、冷却塔およびボイラーにおけるカルシウム、マグネシウム、およびシリカスケールを抑制することができるだけでなく、酸化鉄を分散させることによって、腐食制御にも役立てることができる。高分子量ポリマーが使用される場合、それらは、工業の廃液流を処理する際に、固形物を沈殿させるために使用することができる。

20

【0173】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、作物保護用組成物に関する。第1の態様によるポリマーは、溶解されたナノ粒子性ポリマー製剤において、水性 - 有機製剤における駆除剤のバイオアベイラビリティを増大させる。

【0174】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、膜に関する。第1の態様によるポリマーは、非対称限外濾過膜および精密濾過膜の、流量、保持および汚れ耐性を増大させ、高分子型燃料電池用の膜におけるアニオン性成分として研究されている。

30

【0175】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、建設用組成物に関する。第1の態様によるポリマーは、コンクリート配合物中の水を低減するための高性能減水剤として使用することができる。これらの添加剤の利益としては、セメント混合物の、改善された強度、改善された加工性、改善された耐久性が挙げられる。バイオベースのACDMTが導入されている場合、セメント混合物中の分散性ポリマー粉末は、空隙の含量を制御し、粉末の製造に由来する噴霧乾燥法の間および保管の間の粉末の凝集を防止する。第1の態様によるポリマーを用いたコーティング組成物は、コンクリート表面にカルシウムイオンが石灰として形成されることを防止し、コーティングの外観および耐久性を改善する。

40

【0176】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、ファイアグレードAの消防デバイス用組成物に関する。液体ポリマー溶液は、それ自身の重量の複数倍の量の水を吸収し、接着性でありかつ熱遮蔽性のゲルを形成し、このゲルは、気泡を含有せず、均一に増粘された水からなる。第1の態様によるポリマーを含む組成物は、非常に良好な接着性の特質を有する。この組成物は、滑らかな垂直表面（すなわち、窓）また

50

は天井に最大10mmで貼り付く。

【0177】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、潤滑剤および燃料組成物に関する。

【0178】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、ドライブレイン組成物に関する。

【0179】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、エンジンオイル組成物に関する。

10

【0180】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、燃料組成物に関する。

【0181】

少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、工業用潤滑剤組成物に関する。

【0182】

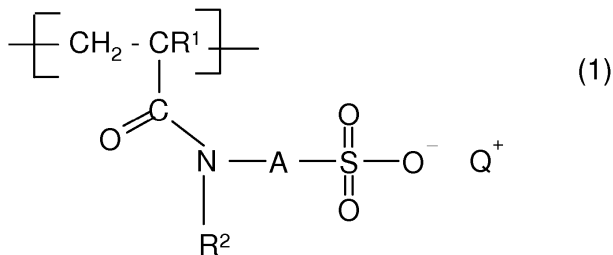
少なくとも1つの実施形態では、第1の態様によるポリマーを含む組成物は、イオン交換樹脂のために使用することができる。

なお、本願は、特許請求の範囲に記載の発明に関するものであるが、他の態様として以下も包含し得る。

20

1. (a) 9.49mol% ~ 98mol%、好ましくは27.5mol% ~ 97.4mol%の式(1)による繰り返し単位であって、少なくとも10wt%、好ましくは少なくとも20wt%の式(1)による繰り返し単位が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位における炭素の全質量に対して、28wt% ~ 100wt%のバイオベース炭素含量を含む、繰り返し単位

【化18】



30

[式中、

R¹およびR²は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、Aは、直鎖または分岐C₁ ~ C₁₂-アルキル基であり、Q⁺は、H⁺、NH₄⁺、有機アンモニウムイオン [NHR₅R₆R₇]⁺であり、ここで、R₅、R₆およびR₇は、互いに独立に、水素、1 ~ 22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2 ~ 22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐の一価もしくは多価不飽和アルケニル基、C₆ ~ C₂₂アルキルアミドプロピル基、2 ~ 個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキル基、または3 ~ 個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキシアルキル基であってよく、基R₅、R₆およびR₇の少なくとも1つは水素ではなく、またはQ⁺はLi⁺、Na⁺、K⁺、1/2Ca⁺⁺、1/2Mg⁺⁺、1/2Zn⁺⁺、1/3Al⁺⁺⁺もしくはそれらの組合せである]、

40

(b) 0.01mol% ~ 5mol%、好ましくは0.01mol% ~ 4mol%の架橋または分岐単位であって、前記の架橋または分岐単位が、少なくとも2つのオレフィン性不飽和二重結合を含むモノマーの組込みから得られる架橋または分岐単位、

(c) 0.01mol% ~ 88.52mol%、好ましくは0.05mol% ~ 72.4

50

mol%の繰り返し中性構造単位であって、好ましくは、少なくとも10wt%、好ましくは少なくとも20wt%の繰り返し中性構造単位が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、繰り返し中性構造単位における炭素の全質量に対して、0wt%~100wt%のバイオベース炭素含量を含む、繰り返し中性構造単位、

(d) 1.98mol%~20mol%、好ましくは2.5mol%~18mol%の繰り返しアニオン性構造単位であって、前記の繰り返しアニオン性構造単位が、少なくとも1つのカルボン酸アニオンを含むモノマーの組み込みから得られ、前記の繰り返しアニオン性構造単位が、単位(a)とは異なっており、好ましくは、少なくとも10wt%、好ましくは少なくとも20wt%の繰り返しアニオン性構造単位が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、繰り返しアニオン性構造単位における炭素の全質量

10

を含む、ポリマー。

2. 少なくとも25wt%、または少なくとも30wt%、または少なくとも35wt%、または少なくとも40wt%、または少なくとも45wt%、または少なくとも50wt%、または少なくとも55wt%、または少なくとも60wt%、または少なくとも65wt%、または少なくとも70wt%、または少なくとも75wt%、または少なくとも80wt%、または少なくとも85wt%、または少なくとも90wt%、または少なくとも95wt%、または少なくとも96wt%、または少なくとも97wt%、または少なくとも98wt%、または少なくとも99wt%、または少なくとも99.5wt%の式(1)による繰り返し単位(a)が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位における炭素の全質量に対して、28wt%~100wt%のバイオベース炭素含量を含む、上記1に記載のポリマー。

20

3. 式(1)による繰り返し単位(a)が、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(1)による繰り返し単位(a)における炭素の全質量に対して、35wt%~、好ましくは40wt%~、より好ましくは54wt%~、さらにより好ましくは57wt%~100wt%、最も好ましくは約100wt%のバイオベース炭素含量を含む、上記1または2に記載のポリマー。

4. 式(1)による繰り返し単位(a)が、50.0~100mol%、好ましくは80mol%~100mol%、より好ましくは90.0~100mol%、さらにより好ましくは95.0~100mol%の中和度を有する、上記1~3のいずれか一つに記載のポリマー。

30

5. 式(1) [式中、R₁およびR₂は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、Aは、直鎖または分岐C₁~C₁₂-アルキル基であり、Q⁺は、H⁺、Li⁺、Na⁺、K⁺、1/2Ca⁺⁺、1/2Mg⁺⁺、1/2Zn⁺⁺、1/3Al⁺⁺⁺またはそれらの組合せであり、好ましくはQ⁺はNa⁺である]による少なくとも1つの繰り返し単位(a)を含む、上記1~4のいずれか一つに記載のポリマー。

6. 37mol%~96.4mol%、好ましくは43mol%~95.3mol%の単位(a)、0.1mol%~3mol%、好ましくは0.2mol%~2mol%の単位(b)、0.1mol%~59.3mol%、好ましくは0.5mol%~52.8mol%の単位(c)、および3.5mol%~16mol%、好ましくは4mol%~14mol%の単位(d)を含む、上記1~5のいずれか一つに記載のポリマー。

40

7. 式(1)による繰り返し単位(a)が、アクリロイルジメチルタウレート、アクリロイル-1,1-ジメチル-2-メチルタウレート、アクリロイルタウレート、アクリロイル-N-メチルタウレートおよびそれらの組合せからなる群から選択されるモノマーの組み込みから得られ、好ましくは、式(1)による繰り返し単位が、アクリロイルジメチルタウレートの組み込みから得られる、上記1~6のいずれか一つに記載のポリマー。

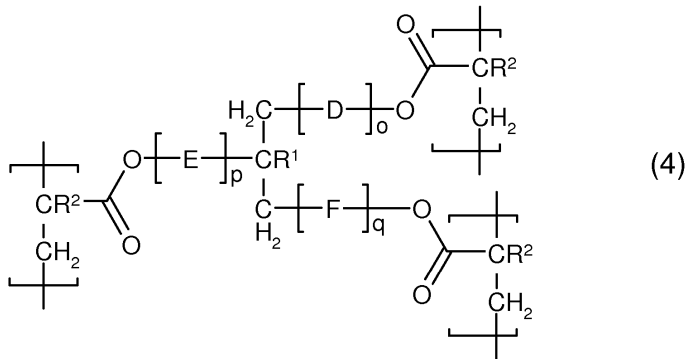
8. アクリロイルジメチルタウレートが、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、アクリロイルジメチルタウレートにおける炭素の全質量に対して、35wt%~、好ましくは40wt%~、より好ましくは54wt%~、さらにより好ましくは

50

5.7 wt% ~ 100 wt%、最も好ましくは約100 wt%のバイオベース炭素含量を含む、上記7に記載のポリマー。

9. 架橋または分岐単位が、式(4)によるモノマーの組み込みから得られる、上記1~8のいずれか一つに記載のポリマー

【化19】



10

[式中、

R¹は、独立に、H、メチルまたはエチルから選択され、

R²は、1~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、または2~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のモノ-もしくはポリ不飽和アルキレン基であり、

D、EおよびFは、独立に、メチレンオキシ(-CH₂O)、エチレンオキシ(-CH₂-CH₂-O-)、プロピレンオキシ(-CH(CH₃)-CH₂-O-)、1~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキレン基、2~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐の一価もしくは多価不飽和アルケニレン基、2~6個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキラルキレン基または3~6個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキラルキレン基であり、

20

o、pおよびqは、それぞれ独立に、1~50の整数である]。

10. 架橋または分岐単位(b)が、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMP TA)および/またはグリセロールプロポキシレートトリアクリレート(GPTA)からなる群から選択される架橋剤の組み込みから得られる、上記1~9のいずれか一つに記載のポリマー。

30

11. 単位(a)、単位(b)、単位(c)および単位(d)からなる、上記1~10のいずれか一つに記載のポリマー。

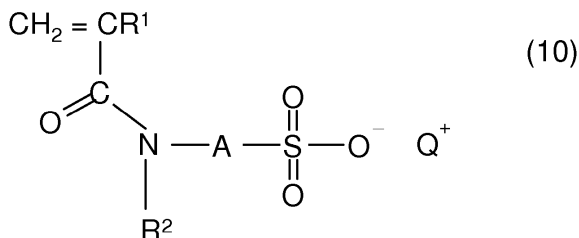
12. 少なくとも700 g/mol、好ましくは700 g/mol~1000万 g/molの重量平均分子量を有する、上記1~11のいずれか一つに記載のポリマー。

13. (a)式(10)による少なくとも1つのモノマーであって、規格ASTM D6866-12の方法Bに従って測定して、式(10)によるモノマーにおける炭素の全質量に対して、28 wt%~100 wt%のバイオベース炭素含量を含むモノマー、(b)少なくとも1つの架橋または分岐モノマー、(c)少なくとも1つの中性モノマーおよび(d)少なくとも1つのアニオン性モノマーの重合によって、ポリマーを得るための方法であって、

40

前記の架橋または分岐モノマーが、少なくとも2つのオレフィン性不飽和二重結合を有し、式(10)が、

【化20】



50

[式中、 R_1 および R_2 は、独立に、 H 、メチルまたはエチルから選択され、 A は、直鎖または分岐 C_{1-12} -アルキル基であり、 Q^+ は、 H^+ 、 NH_4^+ 、有機アンモニウムイオン $[NHR_5R_6R_7]^+$ であり、ここで、 R_5 、 R_6 および R_7 は、互いに独立に、水素、1~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルキル基、2~22個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐の一価もしくは多価不飽和アルケニル基、 C_{6-22} アルキルアミドプロピル基、2~個の炭素原子を有する直鎖モノ-ヒドロキシアルキル基、または3~個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐ジヒドロキシアルキル基であってよく、基 R_5 、 R_6 および R_7 の少なくとも1つは水素ではなく、または Q^+ は Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 $1/2Ca^{++}$ 、 $1/2Mg^{++}$ 、 $1/2Zn^{++}$ 、 $1/3Al^{+++}$ もしくはそれらの組合せである]

10

である、方法。

14. 増粘剤および/またはレオロジー改質剤および/または粘度調整剤としての、上記1~12のいずれか一つに記載のポリマーの使用。

15. (a) 上記1~12のいずれか一つに記載のポリマー、および
(b) さらに別の成分を含む、組成物。

【0183】

例

後に続く例は、本発明の主題を例証することを意図するものであるが、本発明をこれらの例に制限するものではない。

20

【0184】

重合プロセスA: tert-ブタノール中での一般的沈殿重合手順

還流凝縮器、表面下のガス入口チューブ、内部温度センサ、およびオーバーヘッド攪拌器が装備された、1リットルのQuickfit丸底フラスコに、400gのtert-ブタノールを、水含量が3wt%となるように入れる。本発明によるバイオベースのACDMTを69g、および9.2gのカルボキシエチルアクリレートを投入する。表面上に気体アンモニアを注入することによって、ACDMTのpHを7~8に中和する。温度を40より低く保つ。表Aに従って、架橋剤として0.93gのGPTAおよび中性モノマーとして3.71gのメチルアクリレートを入れる。200rpmで1時間攪拌しながら、窒素を表面下に注入する。この時間の間に、反応混合物の温度を上昇させ、水浴の助けを借りて60に安定させる。pHを60で7~8のpHに再調整する。反応は、ラジカル生成化合物、1.1gのV-601を入れることによって開始される。

30

【0185】

数分後、温度上昇およびポリマーの沈殿により、重合の開始が明らかになる。最大温度に達したら、反応を2時間、穏やかに加熱還流させる。反応混合物を室温に冷却し、ポリマー懸濁液を、150mbarの真空下で60において乾燥させる。

【0186】

重合プロセスB: tert-ブタノール/ジメチルケトン混合物中での一般的沈殿重合手順

還流凝縮器、表面下のガス入口チューブ、内部温度センサ、およびオーバーヘッド攪拌器が装備された、1リットルのQuickfit丸底フラスコに、200gのtert-ブタノールおよび200gのジメチルケトン、水含量が2.5wt%となるように入れる。本発明によるバイオベースのACDMTを90g、および8.25gのカルボキシエチルアクリレート投入する。41.3gの炭酸水素ナトリウムを投入することによって、ACDMTおよびカルボキシエチルアクリレートを中和する。温度を40より低く保つ。表Bに従って、架橋剤として0.88gのGPTAおよび中性モノマーとして0.44gのメチルアクリレートを入れる。200rpmで1時間攪拌し、窒素を表面下に注入する。この時間の間に、反応混合物の温度を上昇させ、水浴の助けを借りて60に安定させる。pHを60で7~8のpHに再調整する。反応は、ラジカル生成化合物、1.1gのV-601を入れることによって開始される。

40

【0187】

50

数分後、温度上昇およびポリマーの沈殿により、重合の開始が明らかになる。最大温度に達したら、反応を2時間、穏やかに加熱還流させる。反応混合物を室温に冷却し、ポリマー懸濁液を、150 mbarの真空下で60 において乾燥させる。

【0188】

【表1】

表 a): 重合方法 A によるポリマー:

名称	ACD MT /mol- %	アニオン性 モノマー		中性 モノマー		任意選択の 単位		架橋剤		開始剤	
		名称	/mol- %	名称	/mol- %	名称	/mol- %	名称	/mol- %	名称	/g
ポリマ ー-A 1	75.3	カルボキ シエチル アクリレ ート	14.5	メチルア クリレー ト	9.7	-	-	GPTA	0.49	V-601	1.10
ポリマ ー-A 2	66.8	カルボキ シエチル アクリレ ート	18.0	DMAAm	14.7	-	-	PEAS	0.50	DLP	1.60
ポリマ ー-A 3	88.0	カルボキ シエチル アクリレ ート	11.5 9	メチルア クリレー ト	0.01	-	-	GPTA	0.40	V-601	1.10
ポリマ ー-A 4	83.3	カルボキ シエチル アクリレ ートオリ ゴ	10.5	ステアリ ルポリエ トキシ- (8)-メタ クリレー ト	6.2	-	-	TMPTA	0.01	DLP	1.80
ポリマ ー-A 5	89.4	カルボキ シエチル アクリレ ートオリ ゴ	10.0	メチルア クリレー ト	0.1	-	-	TMPMT A	0.50	V-601	1.10
ポリマ ー-A 6	88.9	カルボキ シエチル アクリレ ートオリ ゴ	9.9	メチルア クリレー ト	0.1	-	-	PEG 600 DMA	1.01	V-601	1.10
ポリマ ー-A 7	76.2	メタクリ ル酸	2.6	DMAAm	20.7	-	-	GPTA	0.52	V-601	1.40
ポリマ ー-A 8	74.0	メタクリ ル酸	5.0	DMAAm	20.1	-	-	GPTA	0.85	V-601	1.50
ポリマ ー-A 9	73.8	メタクリ ル酸	5.0	DMAAm	20.1	-	-	PEAS	1.18	V-601	1.50
ポリマ ー-A 10	90.5	メタクリ ル酸	5.4	ベヘニル ポリエト キシ-(25)- メタクリ レート	3.3	-	-	TMPTA	0.75	DLP	1.75

10

20

30

40

50

ポリマ ー-A 11	84.6	メタクリ ル酸	9.0	ステアリ ルポリエ トキシ (8)-メタ クリレー ト	6.3	-	-	TMPTA	0.01	DLP	1.80
ポリマ ー-A 12	74.0	メタクリ ル酸	5.0	DMAAm	20.1	-	-	GPTA	0.85	V-601	1.50
ポリマ ー-A 13	90.5	メタクリ ル酸	5.4	ベヘニル ポリエト キシ-(25)- メタクリ レート	3.3	-	-	TMPTA	0.75	DLP	1.75
ポリマ ー-A 14	86.0	アクリル 酸	6.0	ラウリル ポリエト キシ-(7)- メタクリ レート	8.0	-	-	PEAS	0.01	DLP	1.80
ポリマ ー-A 15	93.4	アクリル 酸	6.0	メチルア クリレー ト	0.1	-	-	GPTA	0.45	V-601	1.10
ポリマ ー-A 16	93.1	アクリル 酸	6.0	メチルア クリレー ト	0.5	-	-	GPTA	0.45	V-601	1.10
ポリマ ー-A 17	87.6	2-エチル アクリル 酸	11.5	メチルア クリレー ト	0.5	-	-	PEAS	0.42	V-601	1.10
ポリマ ー-A 18	94.4	イタコン 酸	5.0	メチルア クリレー ト	0.1	-	-	GPTA	0.46	V-601	1.10
ポリマ ー-A 19	91.0	イタコン 酸	1.0	ラウリル ポリエト キシ-(7)- メタクリ レート	8.0	-	-	TMPTA	0.01	DLP	1.80
ポリマ ー-A 20	94.0	イタコン 酸	5.0	メチルア クリレー ト	0.5	-	-	GPTA	0.46	V-601	1.10
ポリマ ー-A 21	80	カルボキ シエチル アクリレ ート	5	DMAAm	4.5	NVP	5	GPTA	0.5	V-601	1.10

10

20

30

40

50

ポリマ ー-A 22	74.2 5	メタクリ ル酸	5	ラウリル ポリエト キシ-(7)- メタクリ レート	10	DMAA m	10	TMPTA	0.75	DLP	1.80
ポリマ ー-A 23	85	アクリル 酸	5	DMAAm	4.5	NVP	5	PEAS	0.5	V-601	1.10
ポリマ ー-A 24	89	2-エチル アクリル 酸	5	DMAAm	2.5	メチル アクリ レート	2.5	TMPMT A	1	V-601	1.10
ポリマ ー-A 25	88.5	イタコン 酸	5	DMAAm	1.5	NVP	3.5	PEG 600 DMA	1.5	V-601	1.10

ACDMT=アクリロイルジメチルタウレート、NVP=N-ビニルピロリドン、
DMAAm=ジメチルアクリルアミド、TMPTA=トリメチロールプロパントリアクリ
レート、TMPTA=トリメチロールプロパントリアクリレート、TMPTMA=トリメチ
ロールプロパントリメタクリレート、GPTA=グリセリンプロポキシレートトリア
クリレート、PEAS=ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、
DLP=ジラウリルペルオキシド、V-601=ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオ
ネート)、PEG 600 DMA=ポリエチレングリコールジメタクリレート(600g/mol)。

【 0 1 8 9 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 B):重合方法 B によるポリマー:

名称	ACD MT /mol- %	アニオン性モノマー		NaH CO ₃ 名称	中性モノマー		任意選択 の単位		架橋剤		開始剤	
		名称	/mol- %		名称	/mol- %	名称	/mol- %	名称	/mol- %	名称	/g
ポリマ ー-B 1	87.1	カルボ キシエ チルア クリレ ート	11.5	41.3	メチルア クリレ ート	1.0	-	-	GPTA	0.41	V- 601	1.10
ポリマ ー-B 2	83.3	カルボ キシエ チルア クリレ ート	10.5	36.5	ステア リルポ リエ トキシ (8)-メ タクリ レート	6.2	-	-	TMPT A	0.01	DLP	1.80
ポリマ ー-B 3	83.0	カルボ キシエ チルア クリレ ート	9.0	35.9	ラウ リルポ リエ トキシ (7)-メ タクリ レート	8.0	-	-	PEAS	0.01	DLP	1.80
ポリマ ー-B 4	88.0	カルボ キシエ チルア クリレ ート	11.5 9	41.3	メチルア クリレ ート	0.01	-	-	GPTA	0.40	V- 601	1.10
ポリマ ー-B 5	88.5	カルボ キシエ チルア クリレ ートオ リゴ	9.9	40.5	メチルア クリレ ート	0.1	-	-	GPTA	1.50	V- 601	1.10
ポリマ ー-B 6	67.9	カルボ キシエ チルア クリレ ートオ リゴ	8.5	36.5	DMAAm	23.1	-	-	GPTA	0.50	DLP	1.30
ポリマ ー-B 7	79.0	メタク リル酸	10.2	50.3	DMAAm	10.1	-	-	PEAS	0.70	V- 601	1.50
ポリマ ー-B 8	74.0	メタク リル酸	5.0	43.3	DMAAm	20.1	-	-	GPTA	0.85	V- 601	1.50
ポリマ ー-B 9	90.9	メタク リル酸	8.5	39.9	メチルア クリレ ート	0.1	-	-	GPTA	0.44	V- 601	1.10

10

20

30

40

50

ポリマ ー-B 10	89.0	メタク リル酸	3.0	33.5	ラウリル ポリエト キシ-(7)- メタクリ レート	8.0	-	-	TMPT A	0.01	DLP	1.80
ポリマ ー-B 11	74.0	メタク リル酸	5.0	43.3	DMAAm	20.1	-	-	GPTA	0.9	V- 601	1.50
ポリマ ー-B 12	90.6	メタク リル酸	8.5	39.9	メチルア クリレー ト	0.5	-	-	GPTA	0.44	V- 601	1.10
ポリマ ー-B 13	89.7	アクリ ル酸	6.0	34.6	ベヘニル ポリエト キシ- (25)-メタ クリレー ト	3.3	-	-	TMPT A	1.02	DLP	1.75
ポリマ ー-B 14	87.5	アクリ ル酸	6.0	34.6	ステアリ ルポリエ トキシ- (8)-メタ クリレー ト	6.5	-	-	PEAS	0.01	DLP	1.80
ポリマ ー-B 15	93.0	アクリ ル酸	3.0	33.5	ベヘニル ポリエト キシ- (25)-メタ クリレー ト	3.3	-	-	TMPT A	0.65	DLP	1.75
ポリマ ー-B 16	90.4	2-プロ ピルア クリル 酸	9.0	40.1	メチルア クリレー ト	0.1	-	-	GPTA	0.44	V- 601	1.10
ポリマ ー-B 17	90	カルボ キシエ チルア クリレ ート	2	35.9	DMMAA	4.5	NVP	3	GPTA	0.5	DLP	1.75
ポリマ ー-B 18	85	カルボ キシエ チルア クリレ ートオ リゴ	7	35.9	ステアリ ルポリエ トキシ- (8)-メタ クリレー ト	3	NVP	4	TMPT A	1	V- 601	1.10

10

20

30

40

50

ポリマ ー-B 19	86.8	アクリ ル酸	7	36.5	ラウリル ポリエト キシ-(7)- メタクリ レート	3	NVP	2.7	TMPT A	0.5	DLP	1.75
ポリマ ー-B 20	86.8	メタク リル酸	7	36.5	ベヘニル ポリエト キシ- (25)-メタ クリレー ト	3.3	NVP	2.2	GPTA	0.7	V- 601	1.10

10

ACDMT=アクリロイルジメチルタウレート、NVP=N-ビニルピロリドン、DMAAm=ジメチルアクリルアミド、TMPTA=トリメチロールプロパントリアクリレート、TMPTA=トリメチロールプロパントリアクリレート、TMPTMA=トリメチロールプロパントリメタクリレート、GPTA=グリセリンプロポキシレートトリアクリレート、PEAS=ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、DLP=ジラウリルペルオキシド、V-601=ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)。

20

【 0 1 9 0 】

分析方法

F i c k e n s c h e r の k 値の決定

この方法を使用して、D I N E N I S O 1 6 2 8 - 1 により特定のポリマーの k 値を決定した。

【 0 1 9 1 】

k 値の測定は、ポリマーの分子量 / 大きさを間接的に分析する方法である。相対的に高い K 値は、同じ組成を有し、同じ方法によって作製されたポリマーと比較して、より大きい分子量 / 大きさに対応する。

【 0 1 9 2 】

U b b e l h o d e 粘度計の毛細管を通る溶媒の通過時間 (t ⁰) およびポリマー溶液の通過時間 (t ^c) を測定することによって、相対的粘度を決定した。

30

【 0 1 9 3 】

【 数 4 】

$$Z = \frac{t_c}{t_0} = \frac{\eta_c}{\eta_0}$$

【 0 1 9 4 】

相対的粘度 z から、k 値を、

【 0 1 9 5 】

【 数 5 】

$$\lg z = \left[\frac{75k^2}{1 + 150k \times c} + k \right] \times 1$$

40

に従って算出することができる。

【 0 1 9 6 】

この場合、

【 0 1 9 7 】

【 数 6 】

50

$$k = \frac{1.5 \lg z - 1 \pm \sqrt{1 + \left(\frac{2}{c} + 2 + 1.5 \lg z \right) 1.5 \lg z}}{150 + 300c}$$

k 値 = 1 0 0 0 k

【 0 1 9 8 】

ここで、以下の通り定義した。

【 0 1 9 9 】

【 数 7 】

$$Z = \frac{t_c}{t_0} = \frac{\eta_c}{\eta_0}$$

10

相対的粘度

c 溶液の動的粘度

0 溶媒の動的粘度

c 溶液中のポリマーの質量濃度 (g / c m ³)

【 0 2 0 0 】

あるいは、k 値は、装置の製造者によって提供されている一覧から評価することができる。

【 0 2 0 1 】

20

C E M S m a r t 5 を用いて 1 2 0 でマイクロ波乾燥させることによって、ポリマー溶液の質量濃度を決定した後、0.5%ポリマー溶液 2 0 m l を調製した。溶液 1 6 ~ 1 8 m l を、U b b e l h o d e 毛細管粘度計で 2 5 において測定した。U b b e l h o d e 粘度計は、1 0 0 ~ 1 2 0 秒の通過時間を有するように選択した。S c h o t t A V S 粘度計を、C T 1 1 5 0 サーモスタット (T h e r m o s t a t e) およびフロー冷却器 C K 1 0 0 と組み合わせて測定した。I T ユニットによって k 値を算出した。

【 0 2 0 2 】

1% 溶液におけるブルックフィールド粘度

ブルックフィールド粘度を、ブルックフィールド粘度計モデル L V、R V T D V - I I または L V T D V - I I を用いて決定した。

30

【 0 2 0 3 】

6 0 0 m l のビーカー中、乾燥ポリマー 4 g を、蒸留水 3 9 4 g に溶解させた。溶液を、オーバーヘッド攪拌器によって 2 0 0 r p m で動作させた指型攪拌装置を用いて 2 0 で 2 時間攪拌した。次に、空気が封入していないポリマー溶液を、2 0 で 1 6 時間調にわたって調質 (t e m p e r) した。スピンドルを、2 0 r p m において目盛りの 2 0 ~ 8 0 % の間で測定されるように選択した。

【 0 2 0 4 】

そのままの溶液におけるブルックフィールド粘度

ブルックフィールド粘度を、ブルックフィールド粘度計モデル L V、R V T D V - I I または L V T D V - I I を用いて決定した。

40

【 0 2 0 5 】

6 0 0 m l のビーカー中、空気が封入していないポリマー溶液を、2 0 で 2 時間にわたって調質した。スピンドルを、2 0 r p m において目盛りの 2 0 ~ 8 0 % の間で測定されるように選択した。

【 0 2 0 6 】

A S T M 6 8 6 6 - 1 2 の方法 B によるバイオベース含量の決定のための分析手順

提供された試料材料には、いかなる前処理手順も施さず、以下の手順を使用してそのまま黒鉛に変換した。

【 0 2 0 7 】

炭素含量の推定量に応じて、典型的に、数ミリグラムの試料材料を、元素分析器 (E A)

50

内で燃焼させた。得られた気体混合物を清浄にし、CO₂を、EAによって、パージおよびトラップ技術を使用して自動的に分離した。

【0208】

残りのCO₂を、特注の黒鉛化系に移し、H₂および鉄 - 粉末触媒を使用して触媒作用的に炭素（黒鉛）に変換した。

【0209】

黒鉛の炭素 - 14の決定を、Klaus - Tschira - Archaeometrie - Centerで、タイプMICADASの加速器質量分析装置（AMS）（スイス、チューリッヒ、ETHで開発された）を使用して実施した。

【0210】

実験

例 1

重合方法 A によるポリマー

以下の実験では、ポリマー - A 8（上を参照されたい、本発明による）を採用し、ポリマー - A 8 #と比較する。ポリマー - A 8 #は、石油化学品に由来する一般的な構成ブロックが用いられた点を除き、ポリマー - A 8と同じポリマーであり、すなわち、比較例である。

【0211】

ポリマー - A 8およびポリマー - A 8 #の典型的な測定値は、非常に類似した結果を示しており（実験表 1を参照されたい）、したがって、ポリマー - A 8およびポリマー - A 8 #は互いと交換可能である。

【0212】

【表 3】

実験表 1:重合方法 A によるポリマー。

粘度測定:Brookfield RVDV-1、20°C、20rpm。

ポリマー	粘度/mPa・s	pH
ポリマー-A8	18000	5.0
ポリマー-A8#	19300	5.3

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- ハイム、バーンホフストラーセ、70
- (72)発明者 カイザー・クリストフ
ドイツ連邦共和国、55127 マインツ、アム・バングルト、16ベー
- (72)発明者 シュタークラ・グンドゥラ
ドイツ連邦共和国、55130 マインツ、シューベルトストラーセ、26
- 審査官 工藤 友紀
- (56)参考文献 特表2014-511423(JP,A)
特表2012-521448(JP,A)
特開2009-149536(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F 220/00 - 220/70
C08L 33/00 - 33/26
A61K 8/81
A61K 47/32
CAplus/REGISTRY(STN)