

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5058417号
(P5058417)

(45) 発行日 平成24年10月24日(2012.10.24)

(24) 登録日 平成24年8月10日(2012.8.10)

(51) Int.Cl.

C08F 291/00 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)

F 1

C08F 291/00
C08F 2/44

C

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-296000 (P2001-296000)
 (22) 出願日 平成13年9月27日 (2001.9.27)
 (65) 公開番号 特開2002-201242 (P2002-201242A)
 (43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)
 審査請求日 平成20年9月26日 (2008.9.26)
 (31) 優先権主張番号 10059832.3
 (32) 優先日 平成12年12月1日 (2000.12.1)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 597109656
 クラリアント・プロドゥクテ・(ドイチュラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクトル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、65929フランクフルト・アム・マイン、ブリューニングストラーセ、50
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100092244
 弁理士 三原 恒男
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アクリロイルジメチルタウリン酸をベースとするグラフトコポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) アクリロイルジメチルタウリン酸および/またはアクリロイルジメチルタウレート；
 B) 場合によっては1種類以上の他のオレフィン性不飽和の、場合によっては架橋し得るコモノマー：このコモノマーは酸素、窒素、硫黄または燐原子の少なくとも1つを有しそして500g/molより小さい分子量を有する；
 をラジカル共重合することによって得られ、その際にその共重合を
 C) 200g/mol~10⁹g/molの数平均分子量を有する少なくとも1種類のポリマー性添加物の存在下に行なわれ、

第三ブタノール中の沈殿重合によって製造される

10

ことで得られる水溶性または水膨潤性コポリマーであり、

ポリマー性添加物C)がN-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、および/またはN-ビニルメチルアセトアミドのホモ-またはコポリマーである、コポリマー。

【請求項 2】

追加的に1種類以上のコモノマーB)を含有する請求項1に記載のコポリマー。

【請求項 3】

コモノマーB)が不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸の塩、不飽和カルボン酸の酸無水物、不飽和カルボン酸と炭素原子数1~22を有する脂肪族-、オレフィン性-、脂環式-、芳香脂肪族-または芳香族アルコールとのエステル、開鎖N-ビニルアミド、3~

20

9の環員数の環を持つ環状N-ビニルアミド、アクリル酸のアミド、メタクリル酸のアミド、置換されたアクリル酸のアミド、置換されたメタクリル酸のアミド、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、醋酸ビニル；スチレン、アクリルニトリル、塩化ビニル、ビニリデンクロライド、四フッ化エチレン、ビニルホスホン酸またはそれらのエステルまたは塩、ビニルスルホン酸またはそれらのエステルまたは塩、アリルホスホン酸またはそれらのエステルまたは塩および/またはメタアリルスルホン酸またはそれらのエステルまたは塩である請求項2に記載のコポリマー。

【請求項4】

ポリマー性添加物C)がポリ(N-ビニルホルムアミド)、ポリ(N-ビニルカプロラクタム)、またはN-ビニルピロリドン、および/またはN-ビニルホルムアミドよりもなるコポリマーである請求項1~3のいずれか一つに記載のコポリマー。

10

【請求項5】

架橋されている請求項1~4のいずれか一つに記載のコポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明はアクリロイルジメチルタウリン酸あるいはアクリロイルジメチルタウレートをベースとするグラフトポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、水溶性ポリマーは工業および科学の分野でますます重要になっている。高分子電解質は量的には毎年の総生産量の非常に大きな部分を占めている。このものは例えば製紙加工、洗剤工業、繊維加工、石油採掘においてまたは重要な化粧料原料として使用されている。

20

【0003】

化粧料の分野では高分子電解質が重要な役割を果たしている。この分野では界面活性のある水溶性物質の他に水性および油性の増粘性系の需要が大きい。この様な増粘剤、特にポリアクリル酸をベースとして製造される“超吸収剤(Superabsorber)”は70年代に開発されてから衛生分野ではもはや不可欠のものと考えられている。その架橋したバリエーションでは部分的にまたは完全に中和されたポリアクリル酸およびその水溶性コポリマーが多く化粧料配合においてコンシスティンシー付与剤として使用されている。可能な多岐にわたる構造およびそれに関連した多様な用途分野は特に70年代の中頃から全世界で出願された多数の特許文献に開示されている。

30

【0004】

90年代にはアクリロイルジメチルタウリン酸(AMPS)あるいはその塩をベースとする新しい増粘剤が市場に提供された(ヨーロッパ特許第816,403号明細書および国際特許第98/00094号明細書)。ホモポリマーとしてもコポリマー(^(R)Arilst oflex AVC、製造元:Clariant GmbH)の状態でもこの種の増粘剤が相応するポリカルボキシレート(Carbopol)よりも多くの点で優れている。例えばAMPSをベースとする増粘剤系はpH6以下のpH域、要するに慣用のポリカルボキシレート増粘剤ではもはや加工できないpH域で優れた性質を示す。更にかかる増粘剤の特別の快い皮膚感触をもたらす。容易に加工できそして主モノマーが有利にも無毒である点がこの増粘剤に多くの潜在用途を与えている。

40

【0005】

アクリロイルジメチルタウリン酸をベースとする増粘剤の欠点はその希釈された水性ゲルがしばしば乳濁を発生する点である。乳濁の発生原因は、重合の間に生じそして水中で不十分にしか膨潤していない過剰架橋したポリマー成分にある。

【0006】

【発明の構成】

驚くべきことに本発明者は、重合をポリマー性添加物の存在下に行なうことによって得ら

50

れる、アクリロイルジメチルタウリン酸(AMPS)をベースとするグラフトされたくし形ポリマーが非常に良好な増粘性および透明な光学性を示すことを見出した。

【0007】

本発明の対象は、

A) アクリロイルジメチルタウリン酸および/またはアクリロイルジメチルタウレート；
B) 場合によっては1種類以上の他のオレフィン性不飽和の、場合によっては架橋し得るコモノマー：このコモノマーは酸素、窒素、硫黄または燐原子の少なくとも1つを有しそして500g/molより小さい分子量を有する；

をラジカル共重合することによって得られ、その際にその共重合を

C) 200g/mol~10⁹g/molの数平均分子量を有する少なくとも1種類のポリマー性添加物の存在下に行なう

ことで得られる水溶性または水膨潤性コポリマーである。

【0008】

本発明のコポリマーは10³g/mol~10⁹g/mol、好ましくは10⁴~10⁷g/mol、特に好ましくは5×10⁴~5×10⁶g/molの分子量を有する。

【0009】

アクリロイルジメチルタウレートはアクリロイルジメチルタウリン酸の無機系または有機系塩である。特にLi⁺-、Na⁺-、K⁺-、Mg⁺⁺-、Ca⁺⁺-、Al⁺⁺⁺-および/またはNH₄⁺-塩が有利である。同様に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が同様に特に有利である。この場合、アミンのアルキル置換基は互いに無関係に(C₁~C₂₂)-アルキル残基または(C₂~C₁₀)-ヒドロキシアルキル残基であるのが有利である。更に色々なエトキシル化度を有する1~3カ所でエトキシル化されたアンモニウム化合物も特に有利である。上記の代表例の2種以上を混合した混合物も本発明の範囲に包含される。

【0010】

アクリロイルジメチルタウリン酸の中和度は0~100%であることができ、80%以上の中和度が特に有利である。

【0011】

コポリマーの総重量を基準としてアクリロイルジメチルタウリン酸あるいはアクリロイルジメチルタウレートの含有量は少なくとも0.1重量%、好ましくは20~99.5重量%、特に好ましくは50~98重量%である。

【0012】

コモノマーB)としては、その反応パラメータがアクリロイルジメチルタウリン酸および/またはアクリロイルジメチルタウレートとのその都度の反応媒体中で共重合することを許容するあらゆるオレフィン性不飽和モノマーを使用することができる。

【0013】

コモノマーB)としては、不飽和カルボン酸およびその酸無水物および塩、並びにそれらと炭素原子数1~22の脂肪族、オレフィン性、脂環式、芳香脂肪族または芳香族アルコールとのエステルが有利である。

【0014】

不飽和カルボン酸としては、特にアクリル酸、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チオ酸が特に有利である。

【0015】

反対イオンとしては、Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Al⁺⁺⁺、NH₄⁺、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残基が有利であり、その際にアミンのアルキル置換基は互いに無関係に、場合によっては3つまでの(C₂~C₁₀)-ヒドロキシアルキル基を有する(C₁~C₂₂)-アルキル残基であり得る。更に色々なエトキシル化度を有する1~3カ所でエトキシル化されたアンモニウム化合物も追加的に使用することができ

10

20

30

40

40

50

る。カルボン酸の中和度は 0 ~ 100 % である。

【 0016 】

更にコモノマー B) としては、開鎖 N - ビニルアミド、特に N - ビニルホルムアミド (V I F A) 、 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 (V I M A) および N - ビニルアセトアミド； 3 ~ 9 の環員数を有する環状の N - ビニルアミド (N - ビニルラクタム) 、特に N - ビニルピロリドン (N V P) 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、 N , N - 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；アルコキシル化されたアクリル - 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コハク酸モノ - [2 - (メタクリロイルオキシ) エチルエステル] ； N , N - 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 - およびメタクリルアミドグリコール酸； 2 - および 4 - ビニルピリジン；醋酸ビニル；メタクリル酸グリシジルエステル；スチレン；アクリルニトリル；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；および / またはテトラフルオルエチレンがある。

【 0017 】

コモノマー B) として同様に無機系酸およびその塩およびエステルも適している。有利な酸はビニルホスホン酸、ビニルスルホン酸、アリルホスホン酸およびメタアリルスルホン酸がある。

【 0018 】

コモノマー B) の重量割合はコポリマーの総重量を基準として 0 ~ 99 . 8 重量 % であり、好ましくは 0 . 5 ~ 80 重量 % 、特に 2 ~ 50 重量 % である。

【 0019 】

更に本発明は、共重合を少なくとも 1 種類のポリマー性添加物 C) の存在下で実施し、その際に添加物 C) は本来の共重合の前に重合媒体に全部または一部を溶解して添加する。複数種の添加物 C) も同様に本発明に従って使用できる。架橋した添加物 C) も同様に使用することができる。添加物 C) あるいはそれらの混合物も選択された重合媒体に全部または一部だけ溶解しなければならない。

【 0020 】

本来の重合段階の間に添加物 C) は沢山の機能を示す。一方では本来の重合段階の間に、生じるコポリマー中に過剰架橋したポリマー成分が生成されるのを回避し、もう一方ではグラフト重合の一般的に公知のメカニズムに従って添加物 C) は活性の遊離基によってランダムに影響を受ける。このことが、添加物 C) 次第で多かれ少なかれその大部分をコポリマー中に組み入れさせる。更に、適する添加物 C) は、ラジカル重合反応の間に生成するコポリマーの溶液パラメータを、平均分子量を高い値にずらさせる程に変えるという性質を有している。添加物 C) を添加せずに製造された類似のコポリマーと比較して、添加物 C) の添加下に製造されたものは有利にも水溶液状態で著しく高い粘度を示す。

【 0021 】

添加物 C) としては水および / またはアルコールに溶解するホモ - およびコポリマーが有利である。この場合、コポリマーは 2 種類より多い色々な種類のモノマーによるものも適する。

【 0022 】

特に有利な添加物 C) は、 N - ビニルホルムアミド、 N - ビニルアセトアミド、 N - ビニルピロリドン、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、アクリロイルジメチルタウリン酸、 N - ビニルカプロラクタム、 N - ビニルメチルアセトアミド、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、 N - ビニルモルホリド、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド (D A D M A C) および / または [2 - (メタクリロイルオキシ) エチル] トリメチルアンモニウムクロライド (M A P T A C) のホモ - またはコポリマー；ポリアルキレングリコールおよび / またはアルキルポリグリコールである

10

20

30

40

50

。

【0023】

添加物C)としてはポリビニルピロリドン(例えばK15^(R)、K20^(R)およびK30^(R):製造元BASF)、ポリ(N-ビニルホルムアミド)、ポリ(N-ビニルカプロラクタム)、およびN-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミドおよび/またはアクリル酸よりなり部分的にまたは完全に鹹化されていてもよいコポリマーが特に有利である。

【0024】

添加物C)の分子量は10²~10⁷g/mol、特に0.5×10⁴~10⁶g/molであるのが好ましい。

【0025】

ポリマー添加物C)の使用量は、共重合の際に使用すべきモノマーの総重量を基準として0.1~90重量%、好ましくは1~20重量%、特に好ましくは1.5~10重量%である。

【0026】

別の有利な実施態様においては本発明のコポリマーは架橋されている。即ち、このコポリマーは少なくとも2つの重合性ビニル基を持つコモノマーを含有している。

【0027】

架橋剤はメチレンビスアクリルアミド；メチレンビスマタクリルアミド；不飽和のモノマーおよびポリカルボン酸とポリオールとのエステル、特にジアクリレートおよびトリアクリレートあるいは-メタクリレート、特にブタンジオール-およびエチレングリコールジアクリレートあるいは-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)および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、特にアリル(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリルエステル、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；および/またはビニルホスホン酸誘導体が有利である。

【0028】

特に有利な架橋剤はトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)である。

【0029】

架橋性コモノマーの重量割合はコポリマーの総重量を基準として20重量%まで、特に0.05~10重量%、中でも0.1~7重量%である。

【0030】

重合媒体としては、ラジカル重合反応の関係では不活性の挙動を示しそして中位または大きい分子量を生ずるのを有利にも許容する有機系および無機系のあらゆる溶剤が使用できる。水；低級アルコール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、イソ-、第二-および第三ブタノール、特に第三ブタノール；炭素原子数1~30の炭化水素および上記の化合物の混合物を使用するのが有利である。

【0031】

重合反応は常圧あるいは高圧または減圧下で0~150、特に10~100の温度範囲で行なうのが有利である。場合によっては重合は保護ガス雰囲気で、好ましくは窒素雰囲気でも実施することができる。

【0032】

重合を開始するためにエネルギーの豊富な電磁線、機械エネルギーまたは通例の化学的重合開始剤、例えば有機系過酸化物、例えばベンゾイルペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、クモールヒドロペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド(DLP)またはアゾ系開始剤、例えばアゾジイソブチロニトリル(AIBN)を使用することができる。

【0033】

同様に無機系過酸化化合物、例えば(NH₄)₂S₂O₈、K₂S₂O₈またはH₂O₂、場合によってはそれらと還元剤(例えばヒドロ亜硫酸ナトリウム、アスコルビン酸、硫

10

20

30

40

50

酸鉄(II)等)、または還元性成分として脂肪族または芳香族スルホン酸(例えばベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等)を含有するレドックス系との組合せが適している。

【0034】

重合反応は例えば沈殿重合、乳化重合、塊状重合、溶液重合またはゲル重合として実施することができる。本発明のコポリマーの全体的性質にとって沈殿重合、中でも第三ブタノール中でのそれが有利である。

【0035】

本発明の多官能性ポリマーは、大きな構造的多面性を有しており、それ故に界面活性または表面効果の役割が問題とされる殆ど全ての問題提起に対応し得る幅広い潜在的利用性を有している。特に化粧料の分野で、例えば増粘剤としての高い潜在的利用性も有している。
10 “オーダーメイドポリマー”とは、需要者にこの新しい種類のポリマーが提供する可能性を具象的に説明する言葉である。

【0036】

本発明を以下の実施例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0037】

【実施例】

実施例1:

反応物質	量 (g)	20
NH ₃ で中和したAMPS	80	
第三ブタノール	300	
TMP TA	1.8	30
ジラウロイルペルオキシド(開始剤)	1	
ポリ-N-ビニルピロリドン(R _{K-15} 、BASF)	5	

ポリマーを第三ブタノール中で沈殿法によって製造する。この場合にはモノマーを第三ブタノール中に最初に導入し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後にDLPの添加によって開始する。ポリマーを溶剤の吸引濾去によっておよび続いての減圧乾燥によって単離する。
40

【0038】

実施例2：

反応物質	量 (g)	
NH ₃ で中和したAMPS	80	
N-ビニルピロリドン	5	10
水	300	
AMA	0.9	
Na ₂ S ₂ O ₈ (開始剤)	1	20
ポリ-N-ビニルピロリドン (R) K-30, BASF)	10	

ポリマーを水中でゲル重合法によって製造する。この場合にはモノマーを水に溶解し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後にペルオキソニ硫酸ナトリウムの添加によって開始する。ポリマーゲルを次いで粉碎しそして減圧乾燥によって単離する。

【0039】

実施例3：

反応物質	量 (g)	
AMPS	80	
酢酸ビニル	20	
シクロヘキサン	200	
水	300	30
(R) Span 80	1	
Na ₂ S ₂ O ₈ (開始剤)	1	
ポリ [N - ビニルピロリドン - コーアクリル酸] (30 / 70)	4	

ポリマーを水中で乳化重合法によって製造する。この場合にはモノマーを水 / シクロヘキサンに (R) Span 80 の使用下に乳化し、反応混合物を N₂ で不活性化し、次いで反応を加熱後にペルオキソニ硫酸ナトリウムの添加によって開始する。ポリマーエマルジョンを次いで蒸留濃縮しそしてそれによってポリマーを単離する。

【0040】

実施例4：

反応物質	量 (g)	
NH ₃ で中和したAMPS	80	
第三ブタノール	300	
N-ビニルホルムアミド	20	10
TMP TA	1.8	
ABAH (開始剤)	1	
ポリN-ビニルカプロラクトン- <u>コーアクリル酸</u> (10/90)	10	

ポリマーを第三ブタノール中で沈殿法によって製造する。この場合にはモノマーを第三ブタノールに最初に導入し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後にABAHの添加によって開始する。ポリマーを溶剤の吸引濾去および続いての減圧乾燥によって単離する。

【0041】

実施例5：

反応物質	量 (g)	
Naで中和したAMPS	80	30
水	300	
TMP TA	1.8	
H ₂ O ₂ / 鉄 (開始剤)	1	
ポリ [N-ビニルホルムアミド]	8	40

ポリマーを水中で溶液法によって製造する。この場合にはモノマーを水に溶解し、反応混合物を不活性化し、次いで反応を加熱後に適当なレドックス系によって開始する。ポリマー溶液を次いで蒸留濃縮そして次に減圧乾燥によって単離する。

【0042】

使用した製品の化学名：

TMP TA トリメチロールプロパントリアクリレート
AMA アリルメタクリレート

A B A H アゾビスアミドプロピルヒドロクロライド
A I B N アゾイソブチロニトリル

フロントページの続き

(72)発明者 ロマン・モルシュホイザー
ドイツ連邦共和国、マインツ、ヤコブ - ニッコラウス - ヴエーケ、4

(72)発明者 マチアス・レッフラー
ドイツ連邦共和国、ニーデルンハウゼン、カルル - デンゲス - ストラーセ、13

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開2000-290324 (JP, A)
特開平11-093092 (JP, A)
特開昭63-256605 (JP, A)
特開平08-304959 (JP, A)
特開平08-245728 (JP, A)
特表2003-522210 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F251-289, 291-297