

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6210999号  
(P6210999)

(45) 発行日 平成29年10月11日(2017.10.11)

(24) 登録日 平成29年9月22日(2017.9.22)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8F 226/10	(2006.01) CO8F 226/10
CO8F 220/02	(2006.01) CO8F 220/02
CO8F 222/02	(2006.01) CO8F 222/02
CO8F 222/04	(2006.01) CO8F 222/04
CO8F 2/08	(2006.01) CO8F 2/08

請求項の数 16 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2014-549179 (P2014-549179)
(86) (22) 出願日	平成24年12月17日(2012.12.17)
(65) 公表番号	特表2015-503639 (P2015-503639A)
(43) 公表日	平成27年2月2日(2015.2.2)
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/070113
(87) 国際公開番号	W02013/096206
(87) 国際公開日	平成25年6月27日(2013.6.27)
審査請求日	平成27年12月10日(2015.12.10)
(31) 優先権主張番号	61/578,262
(32) 優先日	平成23年12月21日(2011.12.21)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	506347528 ルブリゾル アドバンスド マテリアルズ , インコーポレイテッド アメリカ合衆国 オハイオ 44141- 3247, クリーブランド, ブレック スピル ロード 9911
(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(72) 発明者	ヤン, ウェイーイエイ アメリカ合衆国 オハイオ 44141, ブレックスビル, ボックセルダー ド ライブ 4045

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アクリルポリマーを調製する方法およびそれにより製造された生成物

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたはその無水物、  
(b) 場合により、(a) とは異なるが、それと共に重合可能な少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー、および(c) 場合により、少なくとも 2 つのエチレン性不飽和基を含有している少なくとも 1 種の架橋性モノマーを含む、モノマー組成物から調製されるインターポリマーであって、前記モノマー組成物は、(i) 少なくとも 1 種の N - ビニルラクタムモノマーと、(ii) 式 V I I I :



(式中、R<sup>1,3</sup> は、水素およびメチルから選択され、R<sup>1,4</sup> は、1 ~ 30 個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択され、また X は、O または NH を表す) に従う(メタ)アクリル酸の少なくとも 1 種のアルキルエステルおよび/または少なくとも 1 種の N - アルキル置換(メタ)アクリルアミドから選択される少なくとも 1 種の疎水性モノマーとの溶液中の共重合の生成物である少なくとも 1 種の事前形成した安定剤ポリマーの存在下で重合し、前記安定剤ポリマー中の前記ビニルラクタムの量が、32 ~ 82 mol % の範囲であり、また前記アクリル酸エステルが、68 ~ 18 mol % の範囲である、インターポリマー。

## 【請求項 2】

前記安定剤ポリマーが、少なくとも 1 種の N - ビニルラクタム、ならびに(メタ)アクリル酸の短鎖アルキルエステル、短鎖アルキル N - 置換(メタ)アクリルアミド(ここで

10

20

、R<sup>1~4</sup>は、1~9個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステル、長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド(ここで、R<sup>1~4</sup>は、10~30個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の他のコモノマーから調製される、請求項1に記載のインターポリマー。

【請求項3】

前記安定剤ポリマーにおける前記N-ビニルラクタムが、少なくとも1つのN-ビニル-2-ピロリジノン(N-ビニルピロリドン)、N-(1-メチルビニル)ピロリジノン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-5-メチルピロリジノン、N-ビニル-3,3-ジメチルピロリジノン、N-ビニル-5-エチルピロリジノン、N-ビニル-6-メチルピペリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-3-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-3,3,5-トリメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5,5-ジメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-5,5-ジメチル-2-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3,4,5-トリメチル-3-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-6-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-6-エチル-2-ピペリドン、N-ビニル-3,5-ジメチル-2-ピペリドン、N-ビニル-4,4-ジメチル-2-ピペリドン、N-ビニル-7-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-7-エチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-3,5-ジメチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-4,6-ジメチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-3,5,7-トリメチル-2-カプロラクタム、およびそれらの混合物から調製される、請求項1または2に記載のインターポリマー。

【請求項4】

前記安定剤ポリマーが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-メチルブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソ-オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、およびそれらの混合物から選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の短鎖アルキルエステル、ならびにN-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-ヘプチル(メタ)アクリルアミド、N-ノニル(メタ)アクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の短鎖アルキルN-置換(メタ)アクリルアミド、ならびにそれらの混合物から選択されるコモノマーから調製される、請求項1~3のいずれか1項に記載のインターポリマー。

【請求項5】

前記安定剤ポリマーが、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、およびメリシル(メタ)アクリレート、およびそれらの混合物から選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の長鎖アルキルエステル、またはN-デシル(メタ)アクリルアミド、N-ウンデシル(メタ)アクリルアミド、N-ドデシル(メタ)アクリルアミド、N-テトラデシル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキサデシル(メタ)アクリルアミド、N-オクタデシル(メタ)アクリルアミド、N-イソステアリル(メタ)アクリルアミド、N-アラキジル(メタ)アクリルアミド、N-ドコサニル(メタ)アクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド、ならびにそれらの混

10

20

30

40

50

合物から調製される、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のインターポリマー。

【請求項 6】

前記安定剤ポリマーが、N-ビニルピロリドン、ブチルアクリレートおよびステアリルメタクリレートを含むモノマー組成物から調製される、請求項 1 に記載のインターポリマー。

【請求項 7】

前記モノマー組成物が、(a) アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、アコニット酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびアコニット酸の C<sub>1</sub>～C<sub>18</sub> アルキルモノエステル、メチル水素マレエート、モノイソプロピルマレエート、ブチル水素フマレート、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、およびシトラコン酸無水物から選択されるジカルボン酸の無水物から選択される少なくとも 1 種のビニルカルボン酸基含有モノマー、場合により、(b) (a) とは異なり、かつそれと共に重合可能な、(メタ) アクリル酸の少なくとも 1 種のアルキルエステル、少なくとも 1 種の(メタ) アクリルアミド、少なくとも 1 種のアミノアルキル(メタ) アクリレート、少なくとも 1 種のビニルエステル化合物、少なくとも 1 種のビニルラクタム化合物、少なくとも 1 種のビニル芳香族化合物、およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマーを含む、請求項 1～6 のいずれかに記載のインターポリマー。

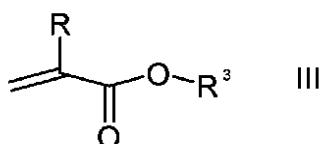
10

【請求項 8】

前記モノマー組成物における前記(メタ)アクリル酸のアルキルエステル構成要素が、式 I I I :

20

【化 1 2】



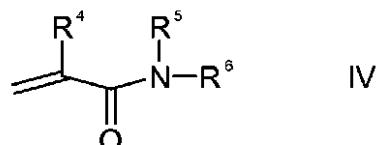
(式中、R は、水素、メチル、エチル、ハロ、シアノ、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリル、およびキシリルから選択され、R<sup>3</sup> は、1～30 個の炭素原子を有する直鎖および分枝鎖アルキルから選択される) により表される、請求項 7 に記載のインターポリマー。

30

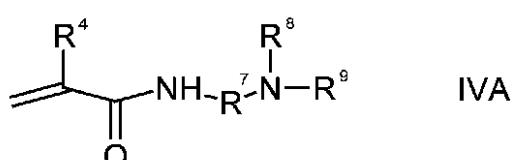
【請求項 9】

前記モノマー組成物における前記少なくとも 1 種の(メタ)アクリルアミド構成要素が、式 I V および I V A :

【化 1 3】



40



(R<sup>4</sup> は、水素およびメチルから選択され、また R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は、水素および C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub> アルキルから独立して選択され、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> は、それらが結合している窒素原子と一緒ににな

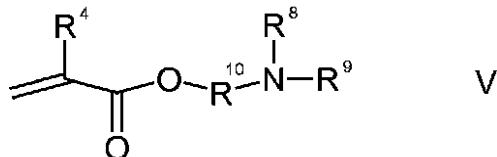
50

つて、3～5個の炭素原子、および場合によりN、OおよびSから選択されるヘテロ原子を含有している複素環式環を形成しており、R<sup>7</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキレンであり、またR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は水素およびC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキルから独立して選択される)により表される、請求項7に記載のインターポリマー。

## 【請求項10】

前記モノマー組成物における前記少なくとも1種のアミノアルキル(メタ)アクリレート構成要素が、式V：

## 【化14】

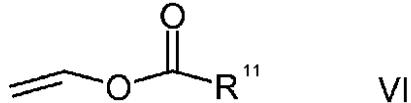


(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、上で定義した通りであり、またR<sup>10</sup>は、2～12個の炭素原子を含有している直鎖、分枝鎖、またはシクロアルキレン部分である)により表される、請求項7に記載のインターポリマー。

## 【請求項11】

前記モノマー組成物における前記少なくとも1種のビニルエステル化合物が、式VI：

## 【化15】



(式中、R<sup>11</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>の直鎖または分枝鎖アルキル基である)により表される、請求項7に記載のインターポリマー。

## 【請求項12】

前記モノマー組成物が、アリルペンタエリスリトール、アリルスクロースおよびトリメチロールプロパンジアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミド、およびそれらの混合物から選択されるポリ不飽和モノマーを含む、請求項1に記載のインターポリマー。

## 【請求項13】

(a)少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたはその無水物、(b)場合により、(a)とは異なるが、それと共に重合可能な、少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、および(c)場合により、少なくとも2つのエチレン性不飽和基を含有している少なくとも1種の架橋性モノマーを含むモノマー組成物を重合するステップを含む、12.6g/100mLという高い生成収率でカルボキシル基含有ポリマーを調製する方法であって、前記モノマー組成物は、(i)少なくとも1種のN-ビニルラクタムモノマーと、(ii)式VII：



(式中、R<sup>13</sup>は、水素およびメチルから選択され、R<sup>14</sup>は、1～30個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択され、またXは、OまたはNHを表す)に従う(メタ)アクリル酸の少なくとも1種のアルキルエステルおよび/または少なくとも1種のN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドから選択される少なくとも1種の疎水性モノマーとの溶液中での共重合の生成物である少なくとも1種の事前形成した安定剤ポリマーの存在下で重合し、前記安定剤ポリマー中の前記ビニルラクタムの量が、32～82mol%の範囲であり、また前記アクリル酸エステルが、68～18mol%の範囲である、方法。

## 【請求項14】

請求項1～12のいずれかに記載のインターポリマーのレオロジー改質剤としての使用

40

30

50

。

**【請求項 1 5】**

前記モノマー組成物中の前記（メタ）アクリル酸のアルキルエステル構成要素が、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、およびそれらの混合物から選択される、請求項 8 に記載のインターポリマー。

**【請求項 1 6】**

前記少なくとも 1 種の架橋性モノマーが、アリルペンタエリスリトール、アリルスクロース、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される、請求項 1 5 に記載のインターポリマー。

10

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0 0 0 1】**

**発明の分野**

本発明は一般に、レオロジー改質剤（例えば、増粘剤）として使用することができるカルボキシル基含有ポリマーの調製に関する。一様では、本発明は、非水性媒体中、立体安定剤の存在下、フリーラジカル重合によるアクリル酸の架橋ホモポリマーおよびコポリマーの調製プロセス、ならびにそれにおいて使用される安定剤、ならびにそれにより得られるポリマーに関する。

**【背景技術】**

**【0 0 0 2】**

**発明の背景**

ポリ（アクリル酸）ホモポリマーおよびコポリマーのレオロジー改質剤は、固体微粉形態で提供されることが多い。それらは、多くの技術分野（例えば、コーティング材、紙生産、繊維工業、パーソナルケア、家庭用ケア、および製薬産業において）において使用されている。これらの材料は従来、攪拌手段を装備した反応容器の中に入れられた有機媒体中、アクリル酸および任意選択の架橋剤（他のコモノマーと一緒に、または使用せず）を、フリーラジカル開始剤により重合することにより調製される。有機媒体は、モノマーに対する溶媒であるが、生じたポリマーに対しては実質的に非溶媒である。重合反応の開始直後、および重合過程の間、発生期のポリマー粒子は、溶液から沈殿してフロキュレーションを形成し始め、凝集体を形成する。沈殿したポリマーは、溶媒中でスラリーを形成し、これにより非常に粘性が高くなることが多く、混合が効果のないものとなり、フリーラジカルに対してモノマーが限定され、熱伝達が乏しく、かつポリマーが反応器表面に付着して工業的規模の生産設備で得ることができる総固体レベル（すなわち、ポリマー収率）が最終的に制限される。この状態は、比較的低い固体レベル（例えば、8 ~ 10 %）で、多くの溶媒中で起こり得る。さらなる問題は、粒子が凝集している間、ポリマー中に溶媒が取り込まれ、これにより所望の乾燥ポリマー生成物を得ることが困難になり、環境上許容可能な方法で溶媒を除去するために余分なサイクルの時間およびエネルギー消費を必要とすることである。溶媒重合系の改善が望まれる。

20

**【0 0 0 3】**

有機溶媒中で安定に分散する架橋アクリルポリマーの粒子を製造するための様々なプロセスが提案されている。従来のプロセスによれば、反応媒体において使用される有機溶媒により溶媒和される第1のセグメントと、使用される有機溶媒には実質的に不溶であるが、分散ポリマー粒子に「会合する」ようになる部分として働く第2のセグメントから構成される分散安定剤ポリマーの存在下で、分散ポリマー粒子が製造される。分散安定剤ポリマーの溶媒和セグメントは、ポリマー粒子から十分離れるように広がり、立体反発障壁を形成して、個々のポリマー粒子の凝集または粘着を防止し、これにより分散液中のポリマーを安定化させる。安定剤と分散ポリマーとの間の会合力は、例えば、有機溶媒により溶媒和されていない安定剤および分散ポリマーの構成要素間で生じる質量依存性の力であることがある（例えば、分子間の絡み合い）。それは、安定剤中の極性基と分散ポリマー中

30

40

50

の相補的な極性基との間の強力な特異的相互作用（例えば、水素結合、ワンデルワールス力）により生じる力があることがある。それは、安定剤中および分散ポリマー中の反対に帶電しているイオン性基間の引力（例えば、イオン性引力）であることがある。あるいは、安定剤の非溶媒和セグメントと分散ポリマーとの間の共有結合（例えば、グラフティング、安定剤の非溶媒和セグメント中のオレフィン性不飽和による、成長している分散ポリマー鎖と反応する反応、縮合反応など）であることもある。

【0004】

Parkらへの米国特許第4,375,533号は、上述の問題の一部を克服するためのプロセスを開示している。Parkらの有機媒体中のアクリル酸と任意選択のコモノマーの重合プロセスは、1から約10の間のHLB値を有する非イオン性界面活性剤（ポリ（エチレンオキシド）エーテル部分を含有している界面活性剤を含む）の使用により特徴づけられる。

10

【0005】

同様に、Sehmへの米国特許第4,419,502号は、ポリオキシエチレンアルキルエーテルおよびポリオキシエチレンソルビトールエステルから選択され、かつHLB値が12より大きい非イオン性界面活性剤の存在下で、アクリル酸と任意選択のコモノマーの重合プロセスを開示している。

【0006】

Lochheadらへの米国特許第4,420,596号は、ミネラルスピリット中のカルボン酸を重合するプロセスを開示している。このプロセスはまた、HLB値が10未満の非イオン性界面活性剤も使用している。開示されている界面活性剤には、（1）ソルビタンエステル、（2）グリセロールまたはアルキレングリセロールエステル、および（3）長鎖アルコールがある。

20

【0007】

Hsuへの米国特許第4,526,937号は、フリーラジカル触媒による、有機溶媒中のアクリル酸の重合を教示している。このプロセスは、プロピレンオキシドとエチレンオキシドの非イオン性ブロックコポリマーを組み込んで、反応プロセス中の望ましくないフロキュレーションおよび凝集を最小限にしている。

【0008】

Uebelへらへの米国特許第4,692,502号は、陰イオン性の剤、陽イオン性の剤および両性の剤から選択される少なくとも1種のイオン性界面活性剤、およびフリーラジカル形成触媒の存在下での、アクリル酸などの不飽和カルボキシル含有モノマーと任意選択のコモノマーの重合プロセスを開示している。

30

【0009】

Long, IIらへの米国特許第5,288,814号は、線状ブロックコポリマー配置またはランダム櫛形コポリマー配置で配列している少なくとも1つの親水性部分および少なくとも1つの疎水性部分を有する、立体安定剤である界面活性剤の存在下で重合させられたアクリル酸と任意選択のコモノマーのインターポリマーを記載している。立体安定剤ポリマーの配置の両方が、ポリオキシエチレンエーテル基を含む親水性部分を含有している。開示されている重合手順から得られる、固体のアクリル系ポリマーは、取り扱いの容易さおよび水性媒体において容易に分散する能力により特徴づけられる。

40

【0010】

Kimらへの米国特許出願公開第2011/0150796号は、アクリル酸および他の共重合可能なモノマーを含有しているモノマー組成物の、フリーラジカル沈殿重合による、架橋コポリマーを調製するプロセスを開示している。この沈殿重合反応は、グリセロールモノステアレートおよび4~10の範囲のHLB値を有する少なくとも1つの化合物（この化合物は、水不溶性ワックス、非イオン性乳化剤およびそれらの組合せから選択される）から選択される少なくとも2種の補助構成要素の存在下で行われる。

従来技術は、有機媒体における架橋アクリル系ポリマーの重合に伴う固有の問題のいくつかを解決しようとしてきたが、高収率であり、かつ、反応媒体の過度の粘度増加および

50

付随する反応器への付着を伴わない、こうしたポリマーを製造するのに効率的なプロセスが、依然として必要とされている。ポリマー沈殿は、連続単離工程において粉末固体形態で容易に回収可能でなければならず、またこれらのポリマーの粘質物は、良好な透明度、構造（例えば、質感）、および溶解特性を有していなければならない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第4,375,533号明細書

【特許文献2】米国特許第4,419,502号明細書

【特許文献3】米国特許第4,420,596号明細書

10

【特許文献4】米国特許第4,526,937号明細書

【特許文献5】米国特許第4,692,502号明細書

【特許文献6】米国特許第5,288,814号明細書

【特許文献7】米国特許出願公開第2011/0150796号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0012】

発明の要旨

本発明の一般的な態様は、a)少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたはその無水物、b)場合により、a)とは異なるがそれと共に重合可能な少なくとも1種のエチレン性不飽和のモノマー、およびc)場合により、少なくとも2種のエチレン性不飽和基を含有している少なくとも1種の架橋性モノマーを含むモノマー組成物を重合する方法に関する。このモノマー組成物を、1種または複数種のモノマー性成分に対して溶解効果を有するが、生じたポリマーに対しては実質的にその効果が無い有機媒体中で重合させる。この重合は、ビニルラクタムと共に重合可能なモノマーからの溶液中で重合させた少なくとも1種の立体安定化ポリマーおよびフリーラジカル形成触媒の存在下で行われ、上記共重合可能なモノマーは、(メタ)アクリル酸の短鎖アルキルエステルまたはアミド、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルまたはアミド、ならびにそれらの組合せから選択される。本発明の立体安定化ポリマーは非イオン性であり、そして、アルキレンオキシド部分もしくはポリ(アルキレンオキシド)部分を有しない。

20

【0013】

少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたはその無水物のホモポリマーおよびコポリマー(場合により、架橋されている)の調製に関する、本発明による立体安定剤の使用により、以下の利点の少なくとも1つがもたらされる。1)反応混合物はより低い粘度を有し、これは、反応熱をより良好に消散させることができることを意味する；2)より高い固体含有量(生成収率)が可能である；3)より低い粘度および/または高い固体含有量により、本プロセスがより経済的なものになる；4)重合反応器中のポリマー堆積形成を一般に緩和または回避することができる；および/または5)ポリマー生成物から配合される粘質物は、以下の特性、すなわち良好な透明度、良好な質感、および良好な溶解特性のうちの少なくとも1つにより特徴づけられる。

30

本発明は、例えば、以下を提供する。

(項目1)

(a)少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたはその無水物、(b)場合により、(a)とは異なるが、それと共に重合可能な少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、および場合により(c)非水性媒体において、少なくとも1種の安定剤ポリマーの存在下、少なくとも2つのエチレン性不飽和基を含有している少なくとも1種の架橋性モノマーを含む、フリーラジカルにより重合可能なモノマー組成物の重合により調製されるポリマーであって、前記安定剤ポリマーは、少なくとも1種のN-ビニルラクタムモノマーと、式VII:



40

50

(式中、 $R^{1-3}$  は、水素およびメチルから選択され、 $R^{1-4}$  は、1~30個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択され、またXは、OまたはNHを表す)から選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種のアルキルエステルおよび/または少なくとも1種のN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドから選択される少なくとも1つの疎水性モノマーとを含むモノマー組成物を重合することにより調製される繰り返し単位を含み、前記安定剤ポリマー中の前記ビニルラクタムの量は、約32~約82mol%の範囲であり、また前記アクリル酸エステルは、約68~約18mol%の範囲である、ポリマー。

## (項目2)

前記安定剤ポリマーが、少なくとも1種のN-ビニルラクタム、ならびに(メタ)アクリル酸の短鎖アルキルエステル、短鎖アルキルN-置換(メタ)アクリルアミド(ここで、 $R^{1-4}$  は、1~9個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステル、長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド(ここで、 $R^{1-4}$  は、10~30個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の他のコモノマーから調製される、項目1に記載のポリマー。

10

## (項目3)

前記安定剤ポリマーが、少なくとも1種のN-ビニルラクタム、ならびに(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の短いアルキルエステル、および/または少なくとも1種の短鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド(ここで、 $R^{1-4}$  は、1~9個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)から調製される、項目2に記載のポリマー。

20

## (項目4)

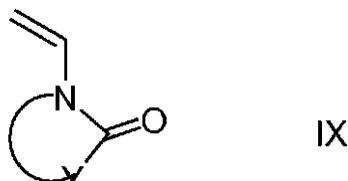
前記安定剤ポリマーが、少なくとも1種のN-ビニルラクタム、ならびに(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の長鎖アルキルエステル、および/または少なくとも1種の長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド(ここで、 $R^{1-4}$  は、10~30個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)から調製される、項目2に記載のポリマー。

## (項目5)

前記安定剤ポリマーが、少なくとも1種のN-ビニルラクタム、(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の短鎖アルキルエステル、および/または少なくとも1種の短鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド(ここで、 $R^{1-4}$  は、1~8個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)、および(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の長鎖アルキルエステル、および/または少なくとも1種の長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド(ここで、 $R^{1-4}$  は、10~30個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)から調製され、また前記N-ビニルラクタムが、式IX:

30

## 【化11】



40

(式中、Yは3~7個の炭素原子を含有しているアルキレン部分であり、また各炭素原子は、場合により、1~5個の炭素原子を含有しているアルキル基により一置換または二置換され得る)によって表される、項目1から4のいずれかに記載のポリマー。

## (項目6)

安定剤ポリマーにおける前記N-ビニルラクタムが、少なくとも1つのN-ビニル-2

50

- ピロリジノン (N - ビニルピロリドン) 、N - (1 - メチルビニル) ピロリジノン、N - ビニル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 5 - メチルピロリジノン、N - ビニル - 3, 3 - ジメチルピロリジノン、N - ビニル - 5 - エチルピロリジノン、N - ビニル - 6 - メチルピペリドン、N - ビニル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 3 - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 3 - メチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 3 - メチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 4 - メチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 5 - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 5 - メチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 5, 5 - ジメチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 3, 3, 5 - トリメチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 5 - メチル - 5 - エチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 6 - メチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 6 - エチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 3, 5 - ジメチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 4, 4 - ジメチル - 2 - ピペリドン、N - ビニル - 7 - メチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 7 - エチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 3, 5 - ジメチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 4, 6 - ジメチル - 2 - カプロラクタム、N - ビニル - 3, 5, 7 - トリメチル - 2 - カプロラクタム、およびそれらの混合物から調製される、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目7)

前記安定剤ポリマーが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2 - メチルブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソ - オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、およびそれらの混合物から選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の短鎖アルキルエステル、ならびにN - メチル(メタ)アクリルアミド、N - エチル(メタ)アクリルアミド、N - プロピル(メタ)アクリルアミド、N - ブチル(メタ)アクリルアミド、N - t e r t - ブチル(メタ)アクリルアミド、N - ペンチル(メタ)アクリルアミド、N - ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N - ヘプチル(メタ)アクリルアミド、N - ノニル(メタ)アクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の短鎖アルキルN - 置換(メタ)アクリルアミド、ならびにそれらの混合物から選択されるコモノマーから調製される、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目8)

前記安定剤ポリマーが、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、およびメリシル(メタ)アクリレート、および混合物から選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の長鎖アルキルエステル、またはN - デシル(メタ)アクリルアミド、N - ウンデシル(メタ)アクリルアミド、N - ドデシル(メタ)アクリルアミド、N - テトラデシル(メタ)アクリルアミド、N - ヘキサデシル(メタ)アクリルアミド、N - オクタデシル(メタ)アクリルアミド、N - イソステアリル(メタ)アクリルアミド、N - アラキジル(メタ)アクリルアミド、N - ドコサニル(メタ)アクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の長鎖N - アルキル置換(メタ)アクリルアミド、ならびにそれらの混合物から調製される、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目9)

前記安定剤ポリマーが、N - ビニルピロリドン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub>アルキル(メタ)アクリレートから選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の短鎖アルキルエステル、およびC<sub>10</sub> ~ C<sub>22</sub>アルキル(メタ)アクリレートから選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の長鎖アルキルエステルから調製される、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

10

20

30

40

50

## (項目 10)

前記安定剤ポリマーが、N-ビニルピロリドン、エチル(メタ)アクリレートおよびブチル(メタ)アクリレートから選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の短鎖アルキルエステル、ならびにデシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、およびメリシル(メタ)アクリレートから選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の長鎖アルキルエステルから調製される、項目9に記載のポリマー。

## (項目 11)

前記安定剤ポリマーが、N-ビニルピロリドン、ブチルアクリレートおよびステアリルメタクリレートを含むモノマー組成物から調製される、項目9に記載のポリマー。

10

## (項目 12)

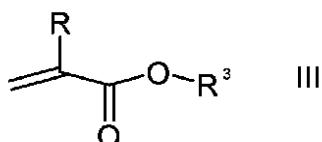
前記フリーラジカル重合可能なモノマー組成物が、(a)アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、アコニット酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびアコニット酸のC<sub>1</sub>~C<sub>18</sub>アルキルモノエステル、メチル水素マレエート、モノイソプロピルマレエート、ブチル水素フマレート、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、およびシトラコン酸無水物から選択されるジカルボン酸の無水物から選択される少なくとも1種のビニルカルボン酸基含有モノマー、場合により、(b)(a)とは異なり、かつそれと共に重合可能な、(メタ)アクリル酸の少なくとも1種のアルキルエステル、少なくとも1種の(メタ)アクリルアミド、少なくとも1種のアミノアルキル(メタ)アクリレート、少なくとも1種のビニルエステル化合物、少なくとも1種のビニルラクタム化合物、少なくとも1種のビニル芳香族化合物、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマーを含む、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

20

## (項目 13)

前記フリーラジカル重合可能なモノマー組成物における(メタ)アクリル酸構成要素の前記アルキルエステルが、式III:

## 【化12】



(式中、Rは、水素、メチル、エチル、ハロ(例えば、ブロモ、クロロ、フルオロ、ヨード)、シアノ、シクロヘキシリル、フェニル、ベンジル、トリル、およびキシリルから選択され、R<sup>3</sup>は、1~30個の炭素原子を有する直鎖および分枝鎖アルキルから選択される)により表される、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

## (項目 14)

前記(メタ)アクリル酸のアルキルエステルが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-メチルブチル(メタ)アクリレート、ヘキシリル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシリル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、およびイソオクチル(メタ)アクリレート、ノニルアクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレートおよびメリシル(メタ)アクリレート、ならびにそれらの混合物から選択される、項目13に記載のポリマー。

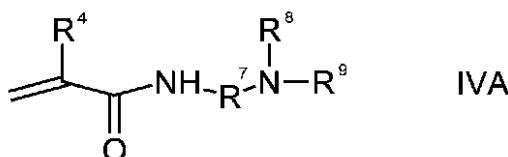
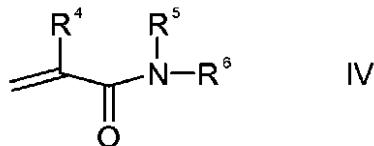
40

## (項目 15)

50

前記フリーラジカル重合可能なモノマーにおける前記少なくとも1種の(メタ)アクリルアミド構成要素が、式IVおよびIVA：

【化13】



(R<sup>4</sup>は、水素およびメチルから選択され、またR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、水素およびC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキルから独立して選択され、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、それらが結合している窒素原子と一緒になって、3～5個の炭素原子、および場合によりN、OおよびSから選択されるヘテロ原子を含有している複素環式環を形成しており、R<sup>7</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキレンであり、またR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は水素およびC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキルから独立して選択される)により表される、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目16)

前記少なくとも1つの(メタ)アクリルアミド構成成分が、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-(ブチル)(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、n-ペンチル(メタ)アクリルアミド、n-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、n-ヘプチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、ピペリジニル(メタ)アクリルアミド、モルホリニル(メタ)アクリルアミドから選択され、N-(C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>)アルキルアミノ(C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミドが、以下に限定されないが、N-メチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、およびN-ペンチルアミノブチル(メタ)アクリルアミドから選択され、N,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドは、以下に限定されないが、N,N-ジ-メチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-

10

20

30

40

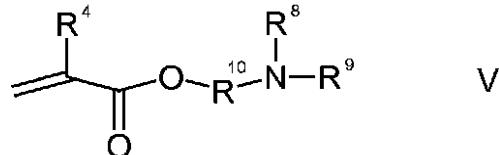
50

エチルアミノメチルアクリルアミド、N,N-ジ-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-プロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ペンチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-メチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-エチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ペンチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-メチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-エチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ペンチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、およびN,N-ジ-ペンチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、ならびにそれらの混合物から選択される、項目15に記載のポリマー。

## (項目17)

前記フリーラジカル重合可能なモノマー組成物における前記少なくとも1種のアミノアルキル(メタ)アクリレート構成要素が、式V：

【化 1 4】



(式中、 $R^4$ 、 $R^8$ および $R^9$ は、上で定義した通りであり、また $R^{10}$ は、2～12個の炭素原子を含有している直鎖、分枝鎖、またはシクロアルキレン部分である)により表される、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

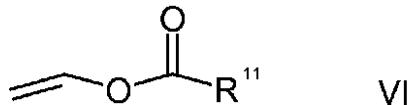
（項目18）

前記少なくとも 1 種のアミノアルキル (メタ) アクリレート構成要素が、N - メチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N - エチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N - プロピルアミノエチル (メタ) アクリレート、N - ブチルアミノエチルメタクリレート、N - (t - ブチル) アミノエチル (メタ) アクリレート、N , N - ジメチルアミノメチル (メタ) アクリレート、N , N - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N , N - ジエチルアミノメチル (メタ) アクリレート、N , N - ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N , N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N , N - ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N , N - ジメチルアミノネオペンチル (メタ) アクリレートおよびN , N - ジメチルアミノシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ならびにそれらの混合物から選択される、項目 17 に記載のポリマー。

(項目19)

前記フリーラジカル重合可能なモノマー組成物における前記少なくとも1種のビニルエヌテル化合物が、式V I：

## 【化 15】



(式中、R<sup>11</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>の直鎖または分枝鎖アルキル基である)により表される、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

## (項目 20)

前記少なくとも1種のビニルエステル化合物が、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルバレレート、ビニルヘキサノエート、ビニル2-メチルヘキサノエート、ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニルイソ-オクタノエート、ビニルノナノエート、ビニルネオデカノエート、ビニルデカノエート、ビニルベルサテート、ビニルラウレート、ビニルパルミテート、ビニルステアレート、ビニルベヘネート、およびそれらの混合物から選択される、項目19に記載のポリマー。

10

## (項目 21)

前記フリー・ラジカル重合可能なモノマー組成物が、アリルペンタエリスリトール、アリルスクロースおよびトリメチロールプロパンジアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミド、およびそれらの混合物から選択されるポリ不飽和モノマーを含む、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

20

## (項目 22)

前記フリー・ラジカル重合可能なモノマー組成物が、アクリル酸を含む、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

## (項目 23)

前記フリー・ラジカル重合可能なモノマー組成物が、(メタ)アクリル酸の少なくとも1種のアルキルエステルをさらに含み、前記アルキル部分が、1～30個の炭素原子を含有している、項目22に記載のポリマー。

## (項目 24)

前記フリー・ラジカル重合可能なモノマー組成物が、少なくとも1つのポリ不飽和架橋性モノマーをさらに含む、項目22または23に記載のポリマー。

30

## (項目 25)

前記少なくとも1種のポリ不飽和架橋性モノマーが、アリルペンタエリスリトール、アリルスクロースおよびトリメチロールプロパンジアリルエーテル、メチレンビスアクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される、項目24に記載のポリマー。

## (項目 26)

前記非水性液体媒体が、少なくとも1種の炭化水素溶媒、少なくとも1種の有機溶媒、およびそれらの混合物から選択される溶媒を含む、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

## (項目 27)

前記炭化水素溶媒が、芳香族炭化水素および置換芳香族炭化水素、5個もしくは5個超の炭素原子からなる置換されているかもしくは無置換の直鎖または分枝鎖の飽和脂肪族炭化水素、5～8個の炭素原子を有する飽和の脂環式または置換脂環式炭化水素、塩素化炭化水素、およびそれらの混合物から選択される、項目26に記載のポリマー。

40

## (項目 28)

前記有機溶媒が、酢酸C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、プロピオン酸C<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル、3～6個の炭素原子を含有しているケトン、および1～12個の炭素原子を含有している飽和アルコールから選択される、項目26に記載のポリマー。

## (項目 29)

前記炭化水素溶媒が、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、トルエン、キシレン、および塩化メチレンから選択され

50

る、項目 27 に記載のポリマー。

(項目 30)

前記有機溶媒が、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、およびシクロヘキサンから選択される、項目 28 に記載のポリマー。

(項目 31)

前記水性液体媒体が、5 ~ 8 個の炭素原子を有する飽和の脂環式または置換脂環式炭化水素から選択される炭化水素溶媒と、酢酸 C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> アルキルから選択される有機溶媒との混合物から選択される溶媒を含む、項目 26 に記載のポリマー。

(項目 32)

前記水性液体媒体が、シクロヘキサンおよび酢酸エチルを含む、項目 31 に記載のポリマー。

(項目 33)

前記水性液体媒体が、前記炭化水素溶媒と前記有機溶媒を、約 80 : 20 ~ 約 20 : 80 (重量 / 重量) の範囲で含む、項目 31 または 32 に記載のポリマー。

(項目 34)

前記水性液体媒体が、前記炭化水素溶媒と前記有機溶媒を、約 70 : 30 ~ 約 30 : 70 (重量 / 重量) の範囲で含む、項目 31、32 または 33 に記載のポリマー。

(項目 35)

前記水性液体媒体が、前記炭化水素溶媒と前記有機溶媒を、約 67 : 33 ~ 約 33 : 67 (重量 / 重量) の範囲で含む、項目 31、32、33 または 34 に記載のポリマー。

(項目 36)

前記ポリマーの前記生成収率が、少なくとも 12.6 g / 100 mL である、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目 37)

前記ポリマーの前記生成収率が、約 12.6 ~ 約 26.1 g / g / 100 mL の範囲である、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目 38)

前記ポリマーの前記生成収率が、約 12.6 ~ 約 25.4 g / 100 mL の範囲である、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目 39)

前記ポリマーの前記生成収率が、約 12.6 ~ 約 19.7 g / 100 mL の範囲である、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目 40)

前記ポリマーの前記生成収率が、約 12.6 ~ 約 17.0 g / 100 mL の範囲である、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目 41)

前記重合可能な安定剤モノマー組成物における前記ビニルラクタムまたは N - ビニルビロリドンの量が、約 38 ~ 約 22 mol 1 % の範囲であり、また前記アクリル酸エステルが約 62 ~ 約 28 mol 1 % の範囲である、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目 42)

前記重合可能な安定剤モノマー組成物における前記ビニルラクタムまたは N - ビニルビロリドンの量が、約 55 ~ 約 70 mol 1 % の範囲であり、また前記アクリル酸エステルが約 45 ~ 約 30 mol 1 % の範囲である、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目 43)

(メタ) アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルの量が、前記重合可能な安定剤モノマー組成物中に、(メタ) アクリル酸の長鎖アルキルエステル対 N - ビニルラクタムのモル比が 0.11 で存在している、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目 44)

(メタ) アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルの量が、前記重合可能な安定剤モノマ

10

20

30

40

50

—組成物中に、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステル対N-ビニルラクタムのモル比が0.2~約2の範囲で存在している、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目45)

(メタ)アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルの量が、前記重合可能な安定剤モノマー組成物中に、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステル対N-ビニルラクタムのモル比が約0.3~約1.6の範囲で存在している、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

(項目46)

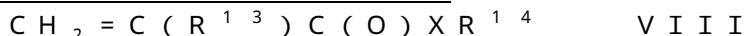
(メタ)アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルの量が、前記重合可能な安定剤モノマー組成物中に、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステル対N-ビニルラクタムのモル比が約0.4~約0.75の範囲で存在している、前記項目のいずれかに記載のポリマー。

10

。

(項目47)

(a)少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたはその無水物、(b)場合により、(a)とは異なるが、それと共に重合可能な少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、および(c)場合により、少なくとも2つのエチレン性不飽和基を含有している少なくとも1種の架橋性モノマーを含む、モノマー組成物から調製されるインターポリマーであって、前記モノマー組成物は、(i)少なくとも1種のN-ビニルラクタムモノマーと、(ii)式VII:



(式中、R<sup>1-3</sup>は、水素およびメチルから選択され、R<sup>1-4</sup>は、1~30個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択され、またXは、OまたはNHを表す)から選択される少なくとも1種のアルキルメタクリレートから選択される少なくとも1種の疎水性モノマーとの溶液中での共重合の生成物である少なくとも1種の事前形成した安定剤ポリマーの存在下で重合し、前記安定剤ポリマー中の前記ビニルラクタムの量が、約32~約82mol%の範囲であり、また前記アクリル酸エステルが、約68~約18mol%の範囲である、インターポリマー。

20

(項目48)

前記安定剤ポリマーが、少なくとも1種のN-ビニルラクタム、ならびに(メタ)アクリル酸の短鎖アルキルエステル、短鎖アルキルN-置換(メタ)アクリルアミド(ここで、R<sup>1-4</sup>は、1~9個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステル、長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド(ここで、R<sup>1-4</sup>は、10~30個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の他のコモノマーから調製される、項目47に記載のインターポリマー。

30

(項目49)

前記安定剤ポリマーが、少なくとも1種のN-ビニルラクタム、ならびに(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の短いアルキルエステル、および/または少なくとも1種の短鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド(ここで、R<sup>1-4</sup>は、1~9個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)から調製される、項目48に記載のインターポリマー。

40

(項目50)

前記安定剤ポリマーが、少なくとも1種のN-ビニルラクタム、ならびに(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の長鎖アルキルエステル、および/または少なくとも1種の長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド(ここで、R<sup>1-4</sup>は、10~30個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)から調製される、項目48に記載のインターポリマー。

(項目51)

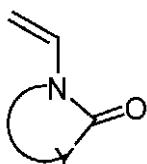
前記安定剤ポリマーが、少なくとも1種のN-ビニルラクタム、少なくとも1種のアクリル酸エステル(ここで、R<sup>1-4</sup>は、1~8個の炭素原子を含有している、直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)、および少なくとも1種のアクリル酸エステル(ここで

50

、  $R^{1-4}$  は、 10 ~ 30 個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される) から調製され、また前記 N - ビニルラクタムが、式 V I I :

---

【化 1 6】



vii

(式中、Yは3~7個の炭素原子を含有しているアルキレン部分であり、各炭素原子は、場合により、1~5個の炭素原子を含有しているアルキル基により一置換または二置換され得る)によって表される。項目4.8に記載のインターポリマー

（項目 5.2）

安定剤ポリマーにおける前記N-ビニルラクタムが、少なくとも1つのN-ビニル-2-ピロリジノン(N-ビニルピロリドン)、N-(1-メチルビニル)ピロリジノン、N-ビニル-2-ペペリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-5-メチルピロリジノン、N-ビニル-3,3-ジメチルピロリジノン、N-ビニル-5-エチルピロリジノン、N-ビニル-6-メチルピペリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-2-ペペリドン、N-ビニル-3-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ペペリドン、N-ビニル-5,5-ジメチル-2-ピロリジノン、N-ビニル-3,3,5-トリメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-5-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3,4,5-トリメチル-3-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-6-メチル-2-ペペリドン、N-ビニル-6-エチル-2-ペペリドン、N-ビニル-3,5-ジメチル-2-ペペリドン、N-ビニル-4,4-ジメチル-2-ペペリドン、N-ビニル-7-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-7-エチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-3,5-ジメチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-4,6-ジメチル-2-カプロラクタム、およびN-ビニル-3,5,7-トリメチル-2-カプロラクタムから調製される、前記項目のいずれかに記載のインターポリマー。

(項目53)

前記安定剤ポリマーが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-メチルブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソ-オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、およびそれらの混合物から選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の短鎖アルキルエステル、ならびにN-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-ヘプチル(メタ)アクリルアミド、N-ノニル(メタ)アクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の短鎖アルキルN-置換(メタ)アクリルアミド、ならびにそれらの混合物から選択されるコモノマーから調製される、前記項目のいずれかに記載のインターポリマー。

(項目54)

前記安定剤ポリマーが、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メ

タ) アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、およびメリシル(メタ)アクリレート、およびそれらの混合物から選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の長鎖アルキルエステル、またはN-デシル(メタ)アクリルアミド、N-ウンデシル(メタ)アクリルアミド、N-ドデシル(メタ)アクリルアミド、N-テトラデシル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキサデシル(メタ)アクリルアミド、N-オクタデシル(メタ)アクリルアミド、N-イソステアリル(メタ)アクリルアミド、N-アラキジル(メタ)アクリルアミド、N-ドコサニル(メタ)アクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド、ならびにそれらの混合物から調製される、前記項目のいずれかに記載のインターポリマー。

(項目55)

10

前記安定剤ポリマーが、N-ビニルピロリドン、C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の短鎖アクリル酸エステル、およびC<sub>10</sub>～C<sub>22</sub>アルキル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の長鎖アクリル酸エステルから調製される、前記項目のいずれかに記載のインターポリマー。

(項目56)

前記安定剤ポリマーが、N-ビニルピロリドン、エチル(メタ)アクリレートおよびブチル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の短鎖アクリル酸エステル、およびデシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレートおよびメリシル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の長鎖アクリル酸エステルから調製される、項目55に記載のインターポリマー。

20

(項目57)

前記安定剤ポリマーが、N-ビニルピロリドン、ブチルアクリレートおよびステアリルメタクリレートを含む、モノマー組成物から調製される、項目55に記載のインターポリマー、項目9に記載のポリマー。

(項目58)

前記重合可能な安定剤モノマー組成物における前記ビニルラクタムまたはN-ビニルピロリドンの量が、約38～約22mol1%の範囲であり、また前記アクリル酸エステルが約62～約28mol1%の範囲である、項目47から57に記載のインターポリマー。

30

(項目59)

前記重合可能な安定剤モノマー組成物における前記ビニルラクタムまたはN-ビニルピロリドンの量が、約55～約70mol1%の範囲であり、また前記アクリル酸エステルが約45～約30mol1%の範囲である、項目47から58に記載のインターポリマー。

(項目60)

(メタ)アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルまたは前記長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドの量が、前記重合可能な安定剤モノマー組成物中、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルまたは長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドと、N-ビニルラクタムのモル比が0.11で存在している、項目47から59に記載のインターポリマー。

40

(項目61)

(メタ)アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルまたは長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドの量が、前記重合可能な安定剤モノマー組成物中、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルまたは長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドと、N-ビニルラクタムのモル比が0.2～約2の範囲で存在している、項目47から60に記載のインターポリマー。

(項目62)

(メタ)アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルまたは長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドの量が、前記重合可能な安定剤モノマー組成物中、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルまたは長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドと、N-ビニ

50

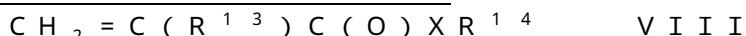
ルラクタムのモル比が約 0 . 3 ~ 約 1 . 6 の範囲で存在している、項目 4 7 から 6 1 に記載のインターポリマー。

(項目 6 3)

(メタ) アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルまたは長鎖 N - アルキル置換 (メタ) アクリルアミドの量が、前記重合可能な安定剤モノマー組成物中、(メタ) アクリル酸の長鎖アルキルエステルまたは長鎖 N - アルキル置換 (メタ) アクリルアミドと、N - ビニルラクタムのモル比が約 0 . 4 ~ 約 0 . 75 の範囲で存在している、項目 4 7 から 6 2 に記載のインターポリマー。

(項目 6 4)

(a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたはその無水物、  
(b) 場合により、(a) とは異なるが、それと共に重合可能な、少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー、および (c) 場合により、少なくとも 2 つのエチレン性不飽和基を含有している少なくとも 1 種の架橋性モノマーを含むモノマー組成物を重合するステップを含む、12 . 6 g / 100 mL という高い生成収率でカルボキシル基含有ポリマーを調製する方法であって、前記モノマー組成物は、(i) 少なくとも 1 種の N - ビニルラクタムモノマーと、(ii) 式 V I I I :



(式中、R<sup>1-3</sup> は、水素およびメチルから選択され、R<sup>1-4</sup> は、1 ~ 30 個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択され、また X は、O または NH を表す) から選択される少なくとも 1 種のアルキル (メタ) アクリレートから選択される少なくとも 1 種の疎水性モノマーとの溶液中での共重合の生成物である少なくとも 1 種の事前形成した安定剤ポリマーの存在下で重合し、前記安定剤ポリマー中の前記ビニルラクタムの量が、約 32 ~ 約 82 mol % の範囲であり、また前記アクリル酸エステルが、約 68 ~ 約 18 mol % の範囲である、方法。

(項目 6 5)

前記安定剤ポリマーが、少なくとも 1 種の N - ビニルラクタム、ならびに (メタ) アクリル酸の短鎖アルキルエステル、短鎖アルキル N - 置換 (メタ) アクリルアミド (ここで、R<sup>1-4</sup> は、1 ~ 9 個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)、(メタ) アクリル酸の長鎖アルキルエステル、長鎖 N - アルキル置換 (メタ) アクリルアミド (ここで、R<sup>1-4</sup> は、10 ~ 30 個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)、およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種の他のコモノマーから調製される、項目 6 4 に記載の方法。

(項目 6 6)

前記安定剤ポリマーが、少なくとも 1 種の N - ビニルラクタム、ならびに (メタ) アクリル酸の少なくとも 1 種の短いアルキルエステル、および / または少なくとも 1 種の短鎖 N - アルキル置換 (メタ) アクリルアミド (ここで、R<sup>1-4</sup> は、1 ~ 9 個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される) から調製される、項目 6 5 に記載の方法。

(項目 6 7)

前記安定剤ポリマーが、少なくとも 1 種の N - ビニルラクタム、ならびに (メタ) アクリル酸の少なくとも 1 種の長鎖アルキルエステル、および / または少なくとも 1 種の長鎖 N - アルキル置換 (メタ) アクリルアミド (ここで、R<sup>1-4</sup> は、10 ~ 30 個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される) から調製される、項目 6 5 に記載の方法。

(項目 6 8)

前記安定剤ポリマーが、少なくとも 1 種の N - ビニルラクタム、少なくとも 1 種のアクリル酸エステル (ここで、R<sup>1-4</sup> は、1 ~ 8 個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される)、および少なくとも 1 種のアクリル酸エステル (ここで、R<sup>1-4</sup> は、10 ~ 30 個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択される) から調製され、また前記 N - ビニルラクタムが式 V I I :

10

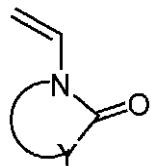
20

30

40

50

## 【化17】



VII

(式中、Yは3~7個の炭素原子を含有しているアルキレン部分であり、各炭素原子は、場合により、1~5個の炭素原子を含有しているアルキル基により一置換または二置換され得る)によって表される、項目65に記載の方法。

10

## (項目69)

安定剤ポリマーにおける前記N-ビニルラクタムが、少なくとも1つのN-ビニル-2-ピロリジノン(N-ビニルピロリドン)、N-(1-メチルビニル)ピロリジノン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-5-メチルピロリジノン、N-ビニル-3,3-ジメチルピロリジノン、N-ビニル-5-エチルピロリジノン、N-ビニル-6-メチルピペリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-3-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-5,5-ジメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3,3,5-トリメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-5-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-6-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-6-エチル-2-ピペリドン、N-ビニル-3,5-ジメチル-2-ピペリドン、N-ビニル-4,4-ジメチル-2-ピペリドン、N-ビニル-7-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-7-エチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-3,5-ジメチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-4,6-ジメチル-2-カプロラクタム、およびN-ビニル-3,5,7-トリメチル-2-カプロラクタムから調製される、前記項目のいずれかに記載の方法。

20

## (項目70)

前記安定剤ポリマーが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-メチルブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソ-オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、およびそれらの混合物から選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の短鎖アルキルエステル、ならびにN-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-ヘプチル(メタ)アクリルアミド、N-ノニル(メタ)アクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の短鎖アルキルN-置換(メタ)アクリルアミド、ならびにそれらの混合物から選択されるコモノマーから調製される、前記項目のいずれかに記載の方法。

30

## (項目71)

前記安定剤ポリマーが、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、およびメリシル(メタ)アクリレートならびにそれらの混合物から選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種の長鎖ア

40

50

ルキルエステル、またはN - デシル(メタ)アクリルアミド、N - ウンデシル(メタ)アクリルアミド、N - ドデシル(メタ)アクリルアミド、N - テトラデシル(メタ)アクリルアミド、N - ヘキサデシル(メタ)アクリルアミド、N - オクタデシル(メタ)アクリルアミド、N - イソステアリル(メタ)アクリルアミド、N - アラキジル(メタ)アクリルアミド、N - ドコサニル(メタ)アクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の長鎖N - アルキル置換(メタ)アクリルアミド、ならびにそれらの混合物から調製される、前記項目のいずれかに記載の方法。

(項目72)

前記安定剤ポリマーが、N - ビニルピロリドン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub>アルキル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の短鎖アクリル酸エステル、およびC<sub>10</sub> ~ C<sub>22</sub>アルキル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の長鎖アクリル酸エステルから調製される、前記項目のいずれかに記載の方法。

10

(項目73)

前記安定剤ポリマーが、N - ビニルピロリドン、エチル(メタ)アクリレートおよびブチル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の短鎖アクリル酸エステル、ならびにデシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、およびメリシル(メタ)アクリレートから選択される少なくとも1種の長鎖アクリル酸エステルから調製される、項目72に記載の方法。

(項目74)

前記安定剤ポリマーが、N - ビニルピロリドン、ブチルアクリレートおよびステアリルメタクリレートを含む、モノマー組成物から調製される、項目72に記載の方法、項目9に記載のポリマー。

20

(項目75)

前記重合可能な安定剤モノマー組成物における前記ビニルラクタムまたはN - ビニルピロリドンの量が、約38 ~ 約22mol 1%の範囲であり、また前記アクリル酸エステルが約62 ~ 約28mol 1%の範囲である、項目47から57に記載の方法。

(項目76)

前記重合可能な安定剤モノマー組成物における前記ビニルラクタムまたはN - ビニルピロリドンの量が、約55 ~ 約70mol 1%の範囲であり、また前記アクリル酸エステルが約45 ~ 約30mol 1%の範囲である、項目47から58に記載の方法。

30

(項目77)

(メタ)アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルまたは前記長鎖N - アルキル置換(メタ)アクリルアミドの量が、前記重合可能な安定剤モノマー組成物中、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルまたは長鎖N - アルキル置換(メタ)アクリルアミドと、N - ビニルラクタムのモル比が0.11で存在している、項目64から76に記載の方法。

(項目78)

(メタ)アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルまたは長鎖N - アルキル置換(メタ)アクリルアミドの量が、前記重合可能な安定剤モノマー組成物中、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルまたは長鎖N - アルキル置換(メタ)アクリルアミドと、N - ビニルラクタムのモル比が0.2 ~ 約2の範囲で存在している、項目64から77に記載の方法。

40

(項目79)

(メタ)アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルまたは長鎖N - アルキル置換(メタ)アクリルアミドの量が、前記重合可能な安定剤モノマー組成物中、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルまたは長鎖N - アルキル置換(メタ)アクリルアミドと、N - ビニルラクタムのモル比が約0.3 ~ 約1.6の範囲で存在している、項目64から78に記載の方法。

(項目80)

(メタ)アクリル酸の前記長鎖アルキルエステルまたは長鎖N - アルキル置換(メタ)

50

アクリルアミドの量が、前記重合可能な安定剤モノマー組成物中、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルまたは長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドと、N-ビニルラクタムのモル比が約0.4～約0.75の範囲で存在している、項目64から79に記載の方法。

(項目81)

前記生成収率が、約12.6～約26.1g/g/100mLの範囲である、項目64から80に記載の方法。

(項目82)

前記生成収率が、約12.6～約25.4g/g/100mLの範囲である、項目64から81のいずれかに記載の方法。

10

(項目83)

前記ポリマーの前記生成収率が、約12.6～約19.7g/g/100mLの範囲である、項目64から82に記載の方法。

(項目84)

前記生成収率が、約12.6～約17.0g/g/100mLの範囲である、項目64から83のいずれかに記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明の安定剤の存在下で調製されたカルボキシル基含有ポリマーのフィルムと従来技術の安定剤系の存在下で調製されたカルボキシル基含有ポリマーのフィルムを比較する、粘質物の薄化フィルムの引き延ばし試験の結果を例示している写真である。

20

【0015】

【図2】図2は、本発明の立体安定剤を使用する沈殿重合反応の間、攪拌されている反応媒体から混合効率データを得るために利用した攪拌器を例示している図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

発明の例示的実施形態の説明

本発明による例示的実施形態を記載する。本明細書に記載されている例示的実施形態の、様々な修正、順応または変形は、当業者に明白となり得、そのようなものとして開示されている。本発明の教示に依存するすべてのこうした修正、順応、または変形(これらを通して、該教示が従来技術を前進させる)は、本発明の範囲および趣旨の範囲内にあると見なされることが理解される。

30

【0017】

本発明の方法、ポリマーおよび組成物は、本明細書に記載されている構成要素、要素、ステップ、およびプロセスの記述を好適に含み得るか、これらからなり得るか、またはこれらから本質的になり得る。本明細書で例示的に開示されている本発明は、本明細書で具体的に開示されていない任意の要素の非存在下で好適に実施することができる。

【0018】

特に明記しない限り、本明細書で表現されるすべての百分率、部、および比は、本発明の総組成物の重量基準である。

40

【0019】

本発明のポリマーに組み込まれる特定モノマー(複数可)を指す場合、このモノマー(複数可)は、特定モノマー(複数可)(例えば、繰り返し単位)に由来する単位(複数可)として、ポリマーに組み込まれることになるものと理解される。

【0020】

明記目的で、接頭語「(メタ)アクリル」には、「アクリル」および「メタクリル」が含まれる。例えば、用語(メタ)アクリル酸の((meth)acrylic)には、アクリル酸の、とメタクリル酸の、の両方が含まれ、また用語(メタ)アクリレートには、アクリレートおよびメタクリレートが含まれる。さらなる例により、用語「(メタ)アクリル」には、「アクリル」および「メタクリル」が含まれる。例えば、用語(メタ)アクリル酸の((meth)acrylic)には、アクリル酸の、とメタクリル酸の、の両方が含まれ、また用語(メタ)アクリレートには、アクリレートおよびメタクリレートが含まれる。さらなる例により、用語「(メタ)アクリル」には、「アクリル」および「メタクリル」が含まれる。

50

リルアミド」には、アクリルアミドとメタクリルアミドの両方が含まれる。

【0021】

「非イオン性」とは、モノマー、モノマー組成物、またはモノマー組成物から重合したポリマーが、イオン性部分またはイオン化可能な部分を有しない（非イオン性）ことを意味する。

【0022】

イオン化可能な部分は、酸または塩基で中和することによって、イオン性にすることができる、任意の基である。

【0023】

「実質的に非イオン性」とは、モノマー、モノマー組成物、またはモノマー組成物から重合したポリマーが、イオン化可能な部分および／またはイオン化部分を、一態様では5重量%未満、別の態様では3重量%未満、さらなる態様では1重量%未満、なおさらなる態様では0.5重量%未満、追加的な態様では0.1重量%未満、さらなる態様では0.05重量%未満含有していることを意味する。

10

【0024】

本明細書で使用する「パーソナルケア製品」という用語には、化粧品、トイレタリー化粧品、薬用化粧品、美容補助品、昆虫忌避剤、身体（ヒトおよび動物の皮膚、毛髪、頭皮、ならびに爪を含む）に施用されるパーソナル衛生製品およびクレンジング製品が含まれるが、これらに限定されない。

【0025】

20

本明細書で使用する「ホームケア製品」という用語には、台所および浴室などの、衛生状態の維持または表面クリーニング用の、家庭内家事（domestic household）で使用される製品（例えば、硬質表面用洗剤、手動および自動食器洗浄（dish care）、便器用洗剤および消毒剤）、ならびにファブリックケアおよびクリーニング用ランドリー製品（例えば、洗剤、ファブリックコンディショナー、前処理用染み除去剤）などが含まれるが、これらに限定されない。

【0026】

本明細書で使用する「ヘルスケア製品」という用語は、健康関連状態または医療状態を改善するための、一般には衛生または良好な生活状態などを維持するための、医薬品（制御放出医薬品）、医薬化粧品、経口懸濁液、マウスウォッシュ、歯磨き粉、および歯磨剤などの口腔ケア（口および歯）製品、ならびに身体（ヒトおよび動物の皮膚、頭皮、爪、ならびに粘膜を含む）に外部施用するパッチ剤およびスター剤などの店頭製品および機器（局所用および経皮用）が含まれるが、これらに限定されない。

30

【0027】

本明細書で使用する「施設および産業用ケア」（「I&I」）という用語は、施設および産業的環境における衛生状態の維持または表面クリーニングのために使用される製品、布処理剤（例えば、布用コンディショナー、カーペットおよび室内装飾品用クリーナー）、自動車ケア（例えば、手動および自動自動車洗浄用洗剤、タイヤ光沢剤（shine）、革用コンディショナー、車用液体磨き剤、プラスチック製磨き剤およびコンディショナー）、塗料ならびにコーティング剤などが含まれるが、これらに限定されない。

40

【0028】

本明細書で使用する場合、「レオロジー特性」という用語、およびその文法上の変形には、非限定的に、ブルックフィールド粘度、せん断応力に応答する粘度増加または低下、流動特性、ゲル特性（剛直性、レジリエンス、流動性、および質感など）、フォーム特性（フォーム安定性、フォーム密度、およびピークを保持する能力など）、懸濁特性（収率値など）、および噴霧剤をベースとするかまたは機械式ポンプ型エアゾール分注器から分注する場合の、エアゾール液滴を形成する能力などのエアゾール特性といった特性が含まれる。

【0029】

ここで、ならびに本明細書および特許請求の範囲の他のどこかで、個々の数値（炭素原

50

子の数値を含む)、または範囲が組み合わされて、追加の未開示かつ/または明記されていない範囲を形成することができる。

【0030】

本明細書で提供されている項目(h e a d i n g)は例示に役立つが、本発明を決して、またはいかなる方法においても限定するものではない。

【0031】

本発明によるポリマー組成物の調製は、沈殿重合によって行われる。沈殿重合では、使用されるモノマーは、反応媒体(モノマー用溶媒)に可溶であるが、対応するポリマーは可溶ではない。このモノマーを立体安定化ポリマーの存在下で重合させ、この立体安定化ポリマーは、ビニルラクタムモノマーと、(メタ)アクリル酸の短鎖アルキルエステルまたはアミド、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルまたはアミド、ならびにそれらの組合せから選択される少なくとも1種の第2のモノマーとの共重合の生成物である。形成した架橋アクリルポリマーは、選択した重合条件下で不溶となり、反応混合物から沈殿する。本発明によるプロセスは、有利な特性により特徴づけられ、特に有利な特性を有するポリマー組成物がもたらされる。反応媒体の粘度の望ましくない大きな増加は、重合反応中に生じない。反応器表面上への堆積形成は緩和され、通常回避される。反応の沈殿ポリマーは、容易に単離することができ、乾燥して粉末形態の固体ポリマー生成物が得られる。本発明による固体ポリマー組成物は、レオロジー改質剤として(具体的には、増粘剤として)有用である。水中で中和されたポリマーの粘質物は、従来法で調製したポリマー組成物に基づくポリマー粘質物と比較すると、透明度の改善、および/または質感特性の改善、および/または溶解特性の改善を示す。

【0032】

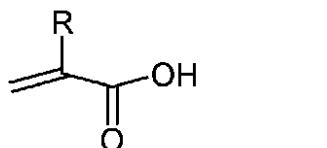
本発明のフリーラジカル重合可能なモノマー組成物は、以下を含む。(a)少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたはその無水物、場合により(b)(a)とは異なり、かつそれと共に重合可能であり、(メタ)アクリル酸の少なくとも1種のアルキルエステル、少なくとも1種の(メタ)アクリルアミド、少なくとも1種のアミノアルキル(メタ)アクリレート、少なくとも1種のビニルエステル化合物、少なくとも1種のビニルラクタム化合物、少なくとも1種のビニル芳香族化合物、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種のエチレン性不飽和モノマー、および場合により(c)少なくとも2つのエチレン性不飽和基を含有している少なくとも1種の架橋性モノマー。

【0033】

モノマー(a)

一態様では、本発明のポリマーは、カルボン酸またはその無水物からなる架橋ホモポリマーまたはコポリマーである。カルボン酸モノマーは、少なくとも1つのカルボキシル基を含有している少なくとも1種のモノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーから選択され、このオレフィン性二重結合は、フリーラジカル重合可能である。適切なモノエチレン性不飽和カルボン酸モノマーは、式I:

【化1】



(式中、Rは、水素、メチル、エチル、ハロ(例えば、ブロモ、クロロ、フルオロ、ヨード)、シアノ、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリル、およびキシリルから選択される)によって表されるモノマーから選択される。一態様では、Rは水素またはメチルである。

【0034】

構造Iで説明される代表的なモノマーには、以下に限定されないが、アクリル酸およびメタクリル酸に代表される(メタ)アクリル酸、エタクリル酸、アルファ-クロロアクリ

10

20

30

40

50

ル酸、アルファ - シアノアクリル酸、およびアルファ - フェニルアクリル酸が含まれる。

【0035】

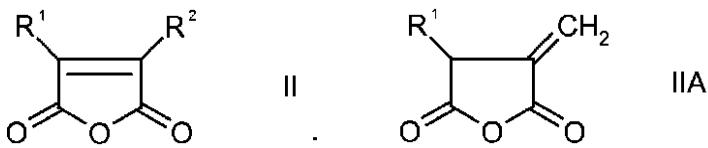
本明細書で使用する場合、用語「カルボン酸」には、ポリカルボン酸およびそれらの酸無水物が含まれ、この場合、無水物基は、同一カルボン酸分子上に位置している2つのカルボキシル基から水分子が1個脱離することにより形成される。代表的なポリカルボン酸には、以下に限定されないが、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、およびトリカルボキシエチレンが含まれる。

【0036】

本明細書で有用な酸無水物は、式IIおよびIIA：

【化2】

10



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、水素、ハロゲン、シアノ(-CN)、ならびにメチル、エチル、プロピル、オクチル、デシル、フェニル、トリル、キシリル、ベンジル、およびシクロヘキシルなどから選択されるアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、およびシクロアルキル基から独立して選択される)によって表すことができる。代表的な酸無水物には、以下に限定されないが、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、およびシトラコン酸無水物が含まれる。

20

【0037】

C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルカノールについて上で言及したジカルボン酸および酸無水物の縮合生成物のハーフエステルが、本発明の重合可能なモノマー組成物における適切な構成要素である。

【0038】

別の態様では、カルボン酸モノマーは、アコニット酸、メサコン酸、グルタコン酸、クロトン酸、ベータ-アクリルオキシプロピオン酸、桂皮酸、およびp-クロロ桂皮酸から選択される少なくとも1種のエチレン性不飽和カルボン酸モノマーから選択される。

【0039】

30

モノマー(a)にはまた、個々のカルボン酸の塩も含まれる。典型的な塩には、ナトリウム、カリウムおよびアミン塩が含まれる。重合可能なモノマー混合物において使用されるカルボン酸基含有モノマーは、中和剤により、一態様では0.5～約10%、別の態様では約1～約5%、さらなる態様では約1.5～約3%の範囲の中和度に事前中和することができる。

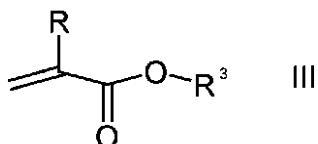
【0040】

モノマー(b)

一態様では、本発明のポリマーは、少なくとも1種のカルボン酸モノマーまたはその無水物を含むモノマー組成物と、モノマー(a)とは異なるが、それと共に重合可能な、少なくとも1種の他のエチレン性不飽和モノマーから重合した架橋コポリマーである。一態様では、モノマー(b)には、式III：

40

【化3】



(式中、Rは、水素、メチル、エチル、ハロ(例えば、ブロモ、クロロ、フルオロ、ヨード)、シアノ、シクロヘキシル、フェニル、ベンジル、トリル、およびキシリルから選択され、R<sup>3</sup>は、1～30個の炭素原子を有する直鎖および分枝鎖アルキルから選択される

50

) によって表される、例えば(メタ)アクリル酸の少なくとも1種のC<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub>アルキルエステルが含まれる。アルキル部分は、ハロゲン原子(例えば、プロモ、クロロ、フルオロ、およびヨード)、および低級アルコキシ(例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ)により置換され得る。

【0041】

一態様では、アルキルエステルは、(メタ)アクリル酸の少なくとも1種のC<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub>アルキルエステル、(メタ)アクリル酸の少なくとも1種のC<sub>10</sub> ~ C<sub>30</sub>アルキルエステル、およびそれらの混合物から選択される。

【0042】

カルボン酸含有モノマーまたはその無水物の少なくとも1種と共重合することができる、(メタ)アクリル酸の代表的なC<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub>アルキルエステルは、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、およびノニル(メタ)アクリレートなどから選択される。

【0043】

カルボン酸含有モノマーまたはその無水物の少なくとも1種と共重合することができる、(メタ)アクリル酸の代表的なC<sub>10</sub> ~ C<sub>30</sub>アルキルエステルは、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレートおよびメリシル(メタ)アクリレートから選択される。(メタ)アクリル酸のC<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub>アルキルエステルと(メタ)アクリル酸のC<sub>10</sub> ~ C<sub>30</sub>アルキルエステルとの混合物は、カルボン酸性モノマー(a)の少なくとも1種と重合することができる。

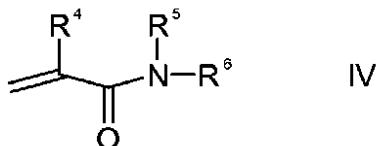
【0044】

他の共重合可能なアクリレートには、例えば、-シアノメチルアクリレートなどのシアノアルキルアクリレート、ならびに-、-、および-シアノプロピルアクリレート、メトキシエチルアクリレートなどのアルコキシアクリレート、ならびにクロロエチルアクリレートなどのハロアクリレート、塩化ビニルおよび塩化ビニリデンなどのビニルハロゲン化物、ならびにスチレン、メチルスチレンおよびクロロスチレンなどのビニル芳香族が含まれる。

【0045】

別の態様では、モノマー(b)には、式IV:

【化4】



(式中、R<sup>4</sup>は、水素およびメチルから選択され、またR<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、水素およびC<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub>アルキルから独立して選択され、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>は、それらが結合している窒素原子と一緒にになって、3 ~ 5個の炭素原子、ならびに場合によりN、OおよびSから選択されるヘテロ原子を含有している複素環式環を形成している)によって表される、少なくとも1種の(メタ)アクリルアミドが含まれる。代表的な複素環式環部分には、以下に限定されないが、イミダゾリニル、オキサゾリニル、ペリジニル、モルホリニル、およびチアゾリジニルが含まれる。

【0046】

代表的な共重合可能な(メタ)アクリルアミドには、例えばN-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-(ブチル)(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド

10

20

30

40

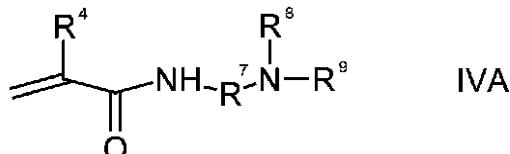
50

、n-ペンチル(メタ)アクリルアミド、n-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、n-ヘプチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、ピペリジニル(メタ)アクリルアミド、モルホリニル(メタ)アクリルアミドが含まれる。

〔 0 0 4 7 〕

別の態様では、モノマー（b）は、式 IVA：

【化 5 】



10

(式中、R<sup>4</sup>は上で定義された通りであり、R<sup>7</sup>はC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキレンであり、またR<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>は、水素およびC<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>アルキルから独立して選択される)により表される、N-(C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>)アルキルアミノ(C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミド、またはN,N-ジ(C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>)アルキルアミノ(C<sub>1</sub>～C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミドである。

〔 0 0 4 8 〕

代表的な共重合可能なN-(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキルアミノ(C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>)アルキル(メタ)アクリルアミドは、以下に限定されないが、N-メチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-プロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-エチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアミノブチルアクリルアミド、N-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドから選択される。

20

〔 0 0 4 9 〕

代表的な共重合可能なN、N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドは、以下に限定されないが、N,N-ジ-メチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-エチルアミノメチルアクリルアミド、N,N-ジ-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-プロピルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-プロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ペンチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-メチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-エチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-プロピ

40

ルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-プロピルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-メチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-メチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-エチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-プロピルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ブチルアミノブチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-ペンチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、およびN,N-ジ-ペンチルアミノブチル(メタ)アクリルアミドから選択される。  
10

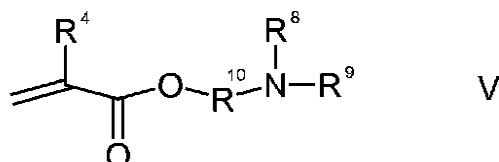
【0050】

別の態様では、モノマー(b)には、例えば、モノマー(a)で記載したエチレン性不飽和モノカルボン酸、ポリカルボン酸または無水物の、アミノアルキルアルコールとのエステル化により得ることができる、モノエチレン性不飽和カルボン酸または無水物の少なくとも1種のアミノアルキルエステルまたはハーフエステルが含まれる。一態様では、アミノアルキルアルコールは、末端アミノ部分とヒドロキシル部分との間に位置している直鎖または分枝鎖C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキレン部分を含有している。アミン部分は、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>モノアルキルまたはC<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>ジアルキルアミンであり得る。一態様では、適切なモノマーは、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、または無水マレイン酸を、上記のアミノアルコールを用いてエステル化することによって得られる。  
20

【0051】

一態様では、モノマー(b)は、(メタ)アクリル酸を、式V:

【化6】



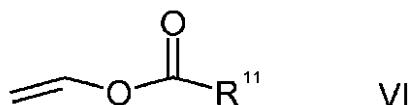
30

(式中、R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup>およびR<sup>9</sup>は、上で定義した通りであり、またR<sup>10</sup>は、2~12個の炭素原子を含有している直鎖、分枝鎖、またはシクロアルキレン部分である)によって表されるアミノアルキル(メタ)アクリレートモノマーを与えるように、アミノアルカノールを用いてエステル化することにより得られるアミノアルキル(メタ)アクリレートである。共重合可能なモノマーには、例えば、N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-エチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-プロピルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-(t-ブチル)アミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノネオペンチル(メタ)アクリレートおよびN,N-ジメチルアミノシクロヘキシル(メタ)アクリレートが含まれる。  
40

【0052】

別の態様では、モノマー(b)は、1~22個の炭素原子を含有している脂肪族カルボン酸のビニルエステルから選択され、こうしたモノマーは、式VI:

## 【化7】

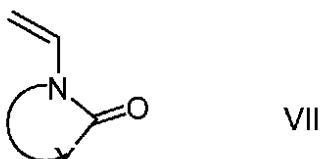


(式中、R<sup>11</sup>は、C<sub>1</sub>～C<sub>22</sub>の直鎖または分枝鎖アルキル基である)によって表される。式(V)の代表的なモノマーには、以下に限定されないが、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルバレート、ビニルヘキサノエート、ビニル2-メチルヘキサノエート、ビニル2-エチルヘキサノエート、ビニルイソ-オクタノエート、ビニルノナノエート、ビニルネオデカノエート、ビニルデカノエート、ビニルベルサテート、ビニルラウレート、ビニルパルミテート、ビニルステアレート、およびビニルベヘネートが含まれる。

## 【0053】

別の態様では、モノマー(b)は、式VII：

## 【化8】



(式中、Yは3～7個の炭素原子を含有しているアルキレン部分であり、この場合、各炭素原子は、場合により、1～5個の炭素原子を含有しているアルキル基により一置換または二置換され得る)によって表されるビニルラクタムから選択される。代表的な置換基には、以下に限定されないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、およびペンチルが含まれる。

## 【0054】

代表的なN-ビニルラクタムには、N-ビニル-2-ピロリジノン(N-ビニルピロリドン)、N-(1-メチルビニル)ピロリジノン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-5-メチルピロリジノン、N-ビニル-3,3-ジメチルピロリジノン、N-ビニル-5-エチルピロリジノン、N-ビニル-6-メチルピペリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-3-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-5,5-ジメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3,3,5-トリメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-5-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3,4,5-トリメチル-3-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-6-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-6-エチル-2-ピペリドン、N-ビニル-3,5-ジメチル-2-ピペリドン、N-ビニル-4,4-ジメチル-2-ピペリドン、N-ビニル-7-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-7-エチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-3,5-ジメチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-4,6-ジメチル-2-カプロラクタム、およびN-ビニル-3,5,7-トリメチル-2-カプロラクタムが含まれる。

## 【0055】

別の態様では、モノマー(b)は、スチレン、メチルスチレンおよびクロロスチレンなどのビニル芳香族化合物から選択される。

## 【0056】

架橋性モノマー(c)

任意選択の架橋性モノマー(c)は、2つもしくは2つより多くのエチレン性不飽和非

10

20

30

40

50

共役二重結合を有する化合物である。例示的なポリ不飽和架橋性モノマー構成要素には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、2,2'-ビス(4-(アクリルオキシ-プロピルオキシフェニル)プロパン、および2,2'-ビス(4-(アクリルオキシジエトキシ-フェニル)プロパンなどのジ(メタ)アクリレート化合物、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、およびテトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレートなどのトリ(メタ)アクリレート化合物、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、およびペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどのテトラ(メタ)アクリレート化合物、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどのヘキサ(メタ)アクリレート化合物、アリル(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、ジアリルイタコネート、ジアリルフマレート、およびジアリルマレートなどのアリル化合物、1分子あたり2~8個のアリル基を有するスクロースのポリアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトルトリアリルエーテル、およびペンタエリスリトルテトラアリルエーテルなどのペンタエリスリトルのポリアリルエーテル、およびそれらの組合せ、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテルなどのトリメチロールプロパンのポリアリルエーテル、およびそれらの組合せが含まれる。他の適切なポリ不飽和化合物には、ジビニルグリコール、ジビニルベンゼン、およびメチレンビスマクリルアミドが含まれる。  
10

#### 【0057】

エチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたは無水物から調製されたホモポリマーを考える場合、重合可能なモノマー混合物中のモノマー(a)の量は、重合可能なモノマー混合物中の総モノマー重量基準で、約95~約99.99重量%の範囲であり、また任意選択の架橋性モノマー(c)の量は、約0.01~約5重量%の範囲である。別の態様では、重合可能なモノマー混合物中の任意選択の架橋性モノマー(c)の量は、約0.05~約4重量%、約0.1~約3.5重量%、および約1~約2.5重量%の範囲であり得、残りは、合計100重量%までエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマー(a)により補われ得る。  
20

#### 【0058】

エチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたは無水物から調製されたコポリマーを考える場合、重合可能なモノマー混合物中のモノマー(a)の量は、重合可能なモノマー混合物中の総モノマー重量基準で、約60~約99重量%の範囲であり、モノマー(a)とは異なる共重合可能なモノマー(b)の量は、約1~約40重量%の範囲であり、また任意選択の架橋性モノマー(c)の量は、約0.01~約5重量%の範囲である。別の態様では、重合可能なモノマー混合物中の任意選択の架橋性モノマー(c)の量は、約0.05~約4重量%、約0.1~約3.5重量%、および約1~約2.5重量%の範囲であり得、残りは、合計100重量%までエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマー(a)および/またはモノマー(a)とは異なる共重合可能なモノマー(b)の量により補われ得る。  
40

#### 【0059】

別の態様では、重合可能なモノマー混合物は、重合可能なモノマー混合物中のモノマーの総重量基準で、エチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたは無水物(a)を約70~約97重量%、モノマー(a)とは異なる共重合可能なモノマー(b)を約3~約30重量%、および任意選択の架橋性モノマー(c)の約0.01~約5重量を含む。別の態様では、重合可能なモノマー混合物中の任意選択の架橋性モノマー(c)の量は、約0.05~約4重量%、約0.1~約3.5重量%、および約1~約2.5重量%の範囲であ  
50

り得、残りは、合計 100 重量%までエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマー (a) および / またはモノマー (a) とは異なる共重合可能なモノマー (b) の量により補われ得る。

#### 【0060】

別の態様では、重合可能なモノマー組成物は、以下を含む：(a) 約 60 ~ 約 99 重量% の (メタ) アクリル酸、(b) 約 1 ~ 約 40 重量% の、(メタ) アクリル酸の C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキルエステルから選択される少なくとも 1 種のモノマー、および (c) 約 0.01 ~ 約 5 重量% の任意選択の架橋性モノマー。別の態様では、重合可能なモノマー混合物中の任意選択の架橋性モノマー (c) の量は、約 0.05 ~ 約 4 重量%、約 0.1 ~ 約 3.5 重量%、および約 1 ~ 約 2.5 重量% の範囲であり得、残りは、合計 100 重量% まで (メタ) アクリル酸の C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキルエステルから選択される少なくとも 1 種のモノマーにより補われ得る。この態様では、重合可能なモノマー組成物は、少なくとも 1 種の (メタ) アクリルアミド、少なくとも 1 種のアミノアルキル (メタ) アクリレート、少なくとも 1 種のビニルエステル化合物、少なくとも 1 種のビニルラクタム化合物、少なくとも 1 種のビニル芳香族化合物、およびそれらの混合物から選択されるモノマー (b) を 0 ~ 10 重量%、さらに含むことができる。

#### 【0061】

別の態様では、重合可能なモノマー組成物は、以下を含む：(a) 約 70 ~ 約 97 重量% の (メタ) アクリル酸、(b) 約 3 ~ 約 30 重量% の、(メタ) アクリル酸の C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキルエステルから選択される少なくとも 1 種のモノマー、および (c) 約 0.01 ~ 約 5 重量% の架橋性モノマー。別の態様では、重合可能なモノマー混合物中の架橋性モノマー (c) の量は、約 0.05 ~ 約 4 重量%、約 0.1 ~ 約 3.5 重量%、および約 1 ~ 約 2.5 重量% の範囲であり得、残りは、(メタ) アクリル酸の C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキルエステルから選択される少なくとも 1 種のモノマーにより、合計 100 重量% まで補われる。この態様では、重合可能なモノマー組成物は、少なくとも 1 種の (メタ) アクリルアミド、少なくとも 1 種のアミノアルキル (メタ) アクリレート、少なくとも 1 種のビニルエステル化合物、少なくとも 1 種のビニルラクタム化合物、少なくとも 1 種のビニル芳香族化合物、およびそれらの混合物から選択されるモノマー (b) を 0 ~ 10 重量%、さらに含むことができる。

#### 【0062】

重合可能なモノマー混合物が (メタ) アクリル酸 (モノマー (a)) および (メタ) アクリル酸の C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> アルキルエステル (モノマー (b)) を含む本発明の先の態様では、モノマー (b) は、(メタ) アクリル酸の少なくとも 1 種の C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルキルエステル、(メタ) アクリル酸の少なくとも 1 種の C<sub>10</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキルエステル、およびそれらの混合物から選択される。一態様では、(メタ) アクリル酸の少なくとも 1 種の C<sub>1</sub> ~ C<sub>9</sub> アルキルエステルは、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレートから選択され、また (メタ) アクリル酸の少なくとも 1 種の C<sub>10</sub> ~ C<sub>30</sub> アルキルエステルは、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、セチル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、およびメリシル (メタ) アクリレートから選択される。

#### 【0063】

当業者であれば容易に理解される通り、本明細書で説明されているモノマー (a)、モノマー (b)、およびモノマー (c) の量は、重合可能なモノマー組成物中のモノマー構成要素の各々の合計が、100 重量% の重合可能なモノマー混合物に等しくなるような開示範囲から選択される。

#### 【0064】

10

20

30

40

50

### 安定剤ポリマー

本発明は、有機媒体中、ポリマーの分散用安定剤としてのポリマー物質を提供する。一態様では、ポリマー安定剤は、エチレンオキシド部分を有しない非イオン性線状コポリマーである。このコポリマーは、式VII:



(式中、 $R^{1-3}$ は、水素およびメチルから選択され、 $R^{1-4}$ は、1~30個の炭素原子を含有している直鎖または分枝鎖アルキル基から選択され、またXは、OまたはNHを表す)から選択される(メタ)アクリル酸の少なくとも1種のアルキルエステルおよび/または少なくとも1種のN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドから選択される少なくとも1種のモノマーを含む、モノマー混合物の有機溶媒における溶液重合によって調製される。

10

### 【0065】

一態様では、コポリマー安定剤は、少なくとも1種のN-ビニルラクタム、ならびに少なくとも1種のアルキル(メタ)アクリレート、ならびに/または式VIIの少なくとも1種のN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドを含むモノマー混合物から調製され、 $R^{1-4}$ は、短鎖アルキル部分、長鎖アルキル部分、およびそれらの混合物から選択される。「短鎖」とは、アルキル部分が、一態様では1~9個の炭素原子、別の態様では1~7個の炭素原子、そしてさらなる態様では2~5個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖アルキル基を意味する。「長鎖」とは、アルキル部分が、一態様では10~30個の炭素原子、別の態様では10~22個の炭素原子、さらなる態様では12~18個の炭素原子を含有する直鎖または分枝鎖アルキル基を意味する。

20

### 【0066】

適切な短鎖アルキル基には、以下に限定されないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、2-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,2-ジメチルプロピル、1,1-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘブチル、2-ヘブチル、3-ヘブチル、2-エチルペンチル、2-エチルヘキシル、1-プロピルブチル、n-オクチル、およびn-ノニルが含まれる。

30

### 【0067】

適切な長鎖アルキル基には、以下に限定されないが、n-デシル、イソデシル、n-ウンデシル、n-ドデシル(ラウリル)、n-トリデシル、n-テトラデシル(ミリスチル)、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル(セチル)、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル(ステアリル)、イソステアリル、n-ノナデシル、アラキニル、ヘネイコシル、ベヘニル、リグノセリル、セリル、モンタニル、およびメリシニルが含まれる。

40

### 【0068】

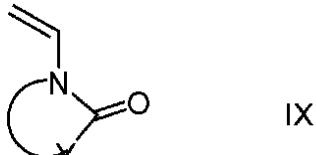
別の態様では、(メタ)アクリル酸のアルキルエステルのアルキル基は、式( $R'$ )( $R''$ ) $CHCH_2OH$ によって表されるGuerbetアルコールから誘導され得、 $R'$ は基 $CH_3(CH_2)_x$ -により表される部分から選択され、また $R''$ は基 $CH_3(CH_2)_y$ -により表される部分から選択され、また、yは5~19の範囲の整数であり、xは、3~17の範囲の整数であるが、但し、 $x = y + 2$ に従う。Guerbetアルコールは、当技術分野で公知の適切なエステル化条件の条件下、(メタ)アクリル酸と反応させることができる。12~32個の炭素原子を含有しているGuerbetアルコールは、Sasol North America IncからのIsopon(登録商標)という商標で市販されている。

### 【0069】

50

代表的なN-ビニルラクタムは、ラクタム環部分に5~9個の原子を含有しており、この環炭素原子は、場合によりメチル、エチルまたはプロピルなどの1つまたは複数の低級アルキル基により置換され得る。一態様では、N-ビニルラクタムは、式IX:

【化9】



10

(式中、Yは3~7個の炭素原子を含有しているアルキレン部分であり、この場合、各炭素原子は、場合により、1~5個の炭素原子を含有しているアルキル基により一置換または二置換され得る)によって表すことができる。代表的な置換基には、以下に限定されないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、およびペンチルが含まれる。

【0070】

代表的なN-ビニルラクタムには、N-ビニル-2-ピロリジノン(N-ビニルピロリドン)、N-(1-メチルビニル)ピロリジノン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-5-メチルピロリジノン、N-ビニル-3,3-ジメチルピロリジノン、N-ビニル-5-エチルピロリジノン、N-ビニル-6-メチルピペリドン、N-ビニル-2-カプロラクタム、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-3-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-5,5-ジメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3,3,5-トリメチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-5-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3,4,5-トリメチル-3-エチル-2-ピロリドン、N-ビニル-6-メチル-2-ピペリドン、N-ビニル-6-エチル-2-ピペリドン、N-ビニル-3,5-ジメチル-2-ピペリドン、N-ビニル-4,4-ジメチル-2-ピペリドン、N-ビニル-7-メチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-7-エチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-3,5-ジメチル-2-カプロラクタム、N-ビニル-4,6-ジメチル-2-カプロラクタム、およびN-ビニル-3,5,7-トリメチル-2-カプロラクタムが含まれる。

【0071】

少なくとも1種のN-ビニルラクタムの量は、モノマー混合物中のモノマーの総モル量基準で、約32~約82mol1%の範囲であり、また少なくとも1種の少なくとも1種のアルキル(メタ)アクリレートおよび/または少なくとも1種のN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドの量は、約68~約18mol1%の範囲である。別の態様では、少なくとも1種のN-ビニルラクタムの量は、モノマー混合物中のモノマーの総モル量基準で、約38~約72mol1%の範囲であり、また少なくとも1種のアルキル(メタ)アクリレートおよび/または少なくとも1種のN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドは、約62~約28mol1%の範囲であり、またさらなる態様では、少なくとも1種のN-ビニルラクタムの量は、約55~約70mol1%の範囲であり、また少なくとも1種のアルキル(メタ)アクリレートおよび/または少なくとも1種のN-アルキル置換(メタ)アクリルアミドは、約45~約30mol1%の範囲である。(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルおよび/または長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドがモノマー混合物中に存在している場合、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルおよび/または長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド対N-ビニルラクタムのモル比は、一態様では0.11であり、別の態様では0.2~2であり、さらなる態様では0.3~1.6であり、さらなる態様では0.4~0.75である。

【0072】

20

30

40

50

一態様では、安定剤ポリマーは、N-ビニルピロリドン、ならびに(メタ)アクリル酸の短鎖および長鎖アルキルエステルの混合物、ならびに/あるいは短鎖および長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドの混合物を含むモノマー混合物を重合することにより調製され、モノマー混合物中に存在しているN-ビニルピロリドンの量は、約32～約82mol%の範囲であり、またモノマー混合物中に存在している(メタ)アクリル酸の短鎖および長鎖アルキルエステル、ならびに/または短鎖および長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドの量は、モノマー混合物中のモノマーの総モル量基準で約68～約18mol%の範囲である。一態様では、モノマー混合物中に存在しているN-ビニルピロリドンの量は、モノマー混合物中のモノマーの総モル量基準で、約38～約72mol%の範囲であり、またモノマー混合物に存在している(メタ)アクリル酸の短鎖および長鎖アルキルエステル、ならびに/または短鎖および長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドは、約62～約28mol%である。一態様では、モノマー混合物に存在しているN-ビニルピロリドンの量は、モノマー混合物中のモノマーの総モル量基準で、約55～約70mol%の範囲であり、またモノマー混合物中に存在している(メタ)アクリル酸の短鎖および長鎖アルキルエステル、ならびに/または短鎖および長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドは、約45～約30mol%の範囲である。モノマー混合物中の(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルおよび/または長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミド対N-ビニルピロリドンのモル比は、一態様では0.11であり、別の態様では約0.2～約2であり、さらなる態様では約0.3～約1.6であり、さらなる態様では約0.4～約0.75である。10 20

#### 【0073】

一態様では、(メタ)アクリル酸の短鎖アルキルエステルは、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、およびそれらの混合物から選択される。一態様では、短鎖アルキルエステルは、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、およびそれらの混合物から選択される。

#### 【0074】

一態様では、短鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドは、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ペンチル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-ヘプチル(メタ)アクリルアミド、N-ノニル(メタ)アクリルアミド、およびそれらの混合物から選択される。30

#### 【0075】

一態様では、上記の(メタ)アクリル酸モノマーの短鎖アルキルエステルと短鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドモノマーの混合物を利用することができる。

#### 【0076】

一態様では、(メタ)アクリル酸の長鎖アルキルエステルは、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、およびベヘニル(メタ)アクリレート、ならびにそれらの混合物から選択される。一態様では、長鎖アルキルエステルは、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、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、およびそれらの混合物から選択される。40

#### 【0077】

一態様では、長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドは、N-デシル(メタ)アクリルアミド、N-ウンデシル(メタ)アクリルアミド、N-ドデシル(メタ)アクリルアミド、N-テトラデシル(メタ)アクリルアミド、N-ヘキサデシル(メタ)アクリルアミド、N-オクタデシル(メタ)アクリルアミド、N-イソステアリル(メタ)アクリルアミド、N-アラキジル(メタ)アクリルアミド、N-ドコサニル(メタ)アクリルア50

ミド、およびそれらの混合物から選択される。

【0078】

一態様では、上記の(メタ)アクリル酸モノマーの長鎖アルキルエステルと長鎖N-アルキル置換(メタ)アクリルアミドモノマーの混合物を利用することができます。

【0079】

一態様では、ポリマー安定剤は、N-ビニルピロリドン、ブチルアクリレート、ならびにラウリルメタクリレート、ミリスチルメタクリレート、セチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、およびそれらの混合物から選択される長鎖アルキルアクリレートを含むモノマー混合物を、有機溶媒中で重合することにより調製される。

10

【0080】

安定剤ポリマーの調製

一態様では、本発明の安定剤ポリマーの構成要素は、既に記載されているモノマー構成成分の従来のフリーラジカル溶液重合により調製される。モノマーを、最初に有機溶媒に溶かし、続いて、熱的または光化学的のどちらか一方で活性化することができる適切なフリーラジカル開始剤を利用して重合させる。使用することができるフリーラジカル重合反応用開始剤は、この目的で慣用的に使用される、有機過酸化物およびヒドロペルオキシド、ならびに/またはアゾ化合物である。レドックス開始剤系も同様に使用することができる。開始剤は、重合することになるモノマーの総重量に基づいて、一態様では最大15重量%、別の態様では0.01~10重量%、さらなる態様では0.2~5重量%の量で使用することができる。2種もしくは2種超の構成成分(例えば、レドックス開始剤系の場合)からなる開始剤については、上で与えられた重量は、これらの開始剤の構成要素の和を指す。

20

【0081】

例示的な開始剤は、以下に限定されないが、過酸化水素、ジアセチルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジアミルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ビス(o-トリル)ペルオキシド、スクシニルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジ-tert-ブチルヒドロペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、ジ(n-プロピル)ペルオキシジカルボネート、ジ(イソ-プロピル)ペルオキシジカルボネート、ジ(sec-ブチル)ペルオキシジカルボネート、ジ-(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカルボネート、ジ(シクロヘキシル)ペルオキシジカルボネート、ジ(セチル)ペルオキシジカルボネート、ブチルペルアセテート、tert-ブチルペルマレイネート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルピバレート、tert-ブチルペルオクトエート、tert-ブチルペルネオデカノエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルネオデカノエート、tert-アミルペルピバレート、tert-ブチルペルピバレート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートおよびジイソプロピルペルオキシジカルバメートであり、またペルオキソニ硫酸リチウム、ペルオキソニ硫酸ナトリウム、ペルオキソニ硫酸カリウムおよびペルオキソニ硫酸アンモニウム、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)]プロピオニアミド、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレオニトリル)、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチロアミジン)ジヒドロクロリド、および2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、ならびにそれらの混合物である。一態様では、開始剤は、ジ-(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカルボネート、ジラウロイルペルオキシド、およびそれらの混合物から選択される。

30

【0082】

レドックス開始剤系は、少なくとも1つの酸化性の、一般にはペルオキシド化合物、お

40

50

より少なくとも 1 つの還元性化合物、例えば、アルカリ金属の重亜硫酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、亜ニチオン酸塩、四チオン酸塩またはそれらのアンモニウム塩から選択される還元性硫黄化合物、またはベンゾイン、ジメチルアニリン、アスコルビン酸、ヒドロキシメタンスルフィネートなどの有機還元剤、および例えば、アセトン - ビスルファイト ( bisulfite ) 付加物などのケトンへのハイドロジェンスルファイト ( hydrogen sulfite ) の付加物を含む。

【 0083 】

溶液重合プロセスにおいて使用される溶媒には、モノマーおよびそれから調製されるポリマーと溶液を形成する、液体炭化水素溶媒、ならびに液体有機溶媒が含まれる。代表的な炭化水素溶媒には、以下に限定されないが、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、またはキシレンなどの芳香族および置換芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、およびオクタンなどの、5 個もしくは 5 個超の炭素原子からなる置換もしくは無置換の直鎖または分枝鎖飽和脂肪族 ( aliphatics ) 炭化水素、シクロ pentan 、シクロヘキサン、シクロヘプタンおよびシクロオクタンなどから選択されるシクロアルカンなどの、5 ~ 8 個の炭素原子を有する飽和の脂環式または置換脂環式炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、およびペルクロロエチレンなどの塩素化炭化水素が含まれる。

【 0084 】

代表的な有機溶媒には、以下に限定されないが、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、およびプロピオン酸ブチルなどのアルキルエステル、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサンなどのケトンが含まれる。

【 0085 】

炭化水素溶媒 ( 複数種可 ) および有機溶媒 ( 複数種可 ) の混合物を、重合媒体中で利用することができる。この混合溶媒系は、事前混合することができ、またこの混合反応媒体を重合反応に使用することができる。炭化水素溶媒 ( 複数可 ) 、および有機溶媒 ( 複数可 ) はまた、反応混合物に個別に添加することもでき、その後、重合反応を実施することができる。反応媒体の構成要素を事前混合するか、または反応混合物に個別に添加するかは、少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 種の炭化水素溶媒の存在下で重合反応を実施する限り、重要ではない。

【 0086 】

炭化水素溶媒、有機溶媒または混合炭化水素 / 有機溶媒の量は、通常、重合することになるモノマー ( 1 種または複数種 ) よりも多く、またその割合は、少なくとも 1 重量 % のモノマーと 99 重量 % の溶媒から、50 % のモノマーと 50 % の溶媒まで変わり得る。重合媒体中で使用される溶媒の量は、重合することになるモノマーおよび溶媒の総重量基準で、一態様では約 50 ~ 約 99 重量 % 、別の態様では約 55 ~ 約 90 重量 % 、さらなる態様では約 60 ~ 約 70 重量 % の範囲であり得る。

【 0087 】

混合炭化水素 / 有機溶媒系では、少なくとも 1 つの炭化水素溶媒対少なくとも 1 つの有機溶媒の相対重量比は、一態様では約 95 / 5 ~ 約 5 / 95 、別の態様では約 80 / 20 ~ 約 20 / 80 、そして、別の態様では約 70 / 30 ~ 約 30 / 70 の範囲であり得る。一態様では、混合炭化水素 / 有機溶媒系は、シクロアルカンおよびアルキルエステルを含む。一態様では、混合溶媒系は、シクロヘキサンおよび酢酸エチルを含む。

【 0088 】

モノマーを、所望の溶媒系に溶解させ、続いて、フリーラジカル開始剤を利用して重合させる。反応媒体中のモノマーの重合は、減圧または高圧下で、または不活性ガスプロンケット下の大気圧において開放容器内で還流下進行し得るが、不活性雰囲気中および大気圧下、密閉容器内で通常実施される。重合温度は、選択される開始剤のタイプに応じて、一態様では約 0 ~ 約 100 の間、別の態様では約 40 ~ 約 85 、さらなる態様では約 45 ~ 約 60 、なおさらなる態様では、約 70 ~ 約 80 で変わり得る。

【 0089 】

10

20

30

40

50

残留モノマー含有量が低いポリマー生成物を得るために、最初の重合ステップの後に、後続の重合ステップを続けることができる。後続の重合ステップを、最初の重合において使用される開始剤系と同一の開始剤系の存在下で行うことができるか、または異なる開始剤系を添加することができる。後続の重合ステップは、最初の重合と同じ温度、またはそれより高い温度で実施することができる。開始剤 (initiator) (複数可) は、さらなる重合の推進において、その使用後に十分に分解され、その結果、ポリマー溶液生成物中に望ましくない物質は、ほとんどまたはまったく存在しない。ポリマー溶液の総固体 (活性ポリマー) 含有量は、ポリマーおよび溶媒の重量基準で、一態様では約 25 ~ 約 35 重量%、別の態様では約 28 ~ 約 33 重量%、さらなる態様では約 30 重量% の範囲であり得る。

10

#### 【0090】

安定剤は、一態様では、約 5,000 ~ 約 100,000 ダルトン、別の態様では、約 7,000 ~ 約 50,000 ダルトン、そしてさらなる態様では約 10,000 ~ 約 30,000 ダルトンの範囲の重量平均分子量を有する線状ランダムコポリマーである。本明細書で参照される重量平均分子量は、ポリスチレン標準を使用す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。

#### 【0091】

##### カルボキシル基含有ポリマーの調製

一態様では、本発明の架橋カルボキシル基含有ホモポリマーおよびコポリマーは、以下を含むモノマー混合物の従来のフリーラジカル沈殿重合により調製される：(a) 少なくとも 1 種のエチレン性不飽和カルボン酸含有モノマーまたはその無水物、場合により (b) (a) とは異なり、かつそれと共に重合可能であり、(メタ) アクリル酸の少なくとも 1 種のアルキルエステル、少なくとも 1 種の(メタ) アクリルアミド、少なくとも 1 種のアミノアルキル(メタ) アクリレート、少なくとも 1 種のビニルエステル化合物、少なくとも 1 種のビニルエーテル化合物、少なくとも 1 種のビニル芳香族化合物、およびそれらの混合物から選択される少なくとも 1 種のエチレン性不飽和モノマー、および (c) 少なくとも 2 つのエチレン性不飽和基を含有している少なくとも 1 種の架橋性モノマー。モノマーを、安定剤ポリマーと一緒に有機溶媒にまず溶解させ(モノマーは溶媒に可溶性であるが、対応するポリマーは溶媒に可溶性でない)、続いて、適切なフリーラジカル開始剤を利用し、安定化ポリマーの存在下で重合させる。安定化ポリマーは、単独で、または分散重合もしくは沈殿重合の技術分野で公知の他の安定化ポリマーと組み合わせて使用することができる。本発明の重合プロセスにおいて利用される安定化ポリマーの量は、一態様では総モノマー 100 重量部あたり約 2 重量部 ~ 約 10 重量部、別の態様では約 3 重量部 ~ 約 8 重量部、そしてさらなる態様では約 4 重量部 ~ 約 6 重量部の範囲である。安定化ポリマーと組み合わせて使用する場合、上で与えられた重量は、安定剤構成要素の和のことを指す。

20

#### 【0092】

上で議論された、カルボン酸基含有モノマーおよび任意選択の共重合可能なモノマーのフリーラジカル重合用開始剤は、この目的で慣用的に使用される、有機過酸化物およびヒドロペルオキシド、ならびに / またはアゾ化合物である。レドックス開始剤系も同様に使用することができる。開始剤は、重合することになるモノマーの総重量に基づいて、一態様では最大 15 重量%、別の態様では 0.01 ~ 10 重量%、さらなる態様では 0.2 ~ 5 重量% の量で使用され得る。2 つもしくは 2 つより多くの構成成分(例えば、レドックス開始剤系の場合)からなる開始剤については、上で与えられた重量は、これらの開始剤の構成成分の和のことを指す。

30

#### 【0093】

例示的な開始剤は、以下に限定されないが、過酸化水素、ジアセチルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジアミルペルオキシド、ジオクタノイルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ビス(ο-トリル)ペルオキシド、スクシニルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオ

40

50

キシド、ジ-tert-ブチルヒドロペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド、ジ(n-プロピル)ペルオキシジカルボネート、ジ(イソ-プロピル)ペルオキシジカルボネート、ジ(sec-ブチル)ペルオキシジカルボネート、ジ-(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカルボネート、ジ(シクロヘキシル)ペルオキシジカルボネート、ジ(セチル)ペルオキシジカルボネート、ブチルペルアセテート、tert-ブチルペルマレイネート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルピバレート、tert-ブチルペルオクトエート、tert-ブチルペルネオデカノエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルペルネオデカノエート、tert-アミルペルピバレート、tert-ブチルペルピバレート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエートおよびジイソプロピルペルオキシジカルバメートであり、またペルオキソニ硫酸リチウム、ペルオキソニ硫酸ナトリウム、ペルオキソニ硫酸カリウムおよびペルオキソニ硫酸アンモニウム、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)]プロピオンアミド、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチロアミジン)ジヒドロクロリド、および2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、ならびにそれらの混合物である。一態様では、開始剤は、ジ-(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカルボネート、ジラウロイルペルオキシド、およびそれらの混合物から選択される。

## 【0094】

レドックス開始剤系は、少なくとも1つの酸化性の、一般にはペルオキシド化合物、および少なくとも1つの還元性化合物、例えば、アルカリ金属の重亜硫酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、亜ニチオン酸塩、四チオン酸塩またはそれらのアンモニウム塩などの還元性硫黄化合物、またはベンゾイン、ジメチルアニリン、アスコルビン酸、ヒドロキシメタンスルフィネートなどの有機還元剤、および例えば、アセトン-ビスルファイト付加物などのケトンへのハイドロジェンスルファイトの付加物を含む。

## 【0095】

分散重合プロセスにおいて使用される溶媒は、開示されている溶液重合プロセスによって安定化ポリマーの調製のための反応媒体で利用された溶媒と同じ溶媒が含まれる。代表的な炭化水素溶媒には、以下に限定されないが、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエンまたはキシレンなどの芳香族および置換芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンおよびオクタンなどの、5個もしくは5個超の炭素原子の置換もしくは無置換の直鎖または分枝鎖飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンおよびシクロオクタンなどから選択されるシクロアルカンなどの、5~8個の炭素原子を有する脂環式または置換脂環式炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレンおよびパークロロエチレンなどの塩素化炭化水素が含まれる。代表的な有機溶媒は、以下に限定されないが、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、およびプロピオン酸ベンチルから選択される酢酸C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルおよびブロピオン酸C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>アルキルなどのアルキルエステル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、エチルイソプロピルケトン、3-ペンタノンおよびシクロヘキサンなどのケトン、ならびにメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソ-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールおよび2-ペンタノールなどの1~12個の炭素原子を含有している飽和アルコールが含まれる。

## 【0096】

炭化水素溶媒(複数種可)および有機溶媒(複数種可)の混合物を、重合媒体中で利用することができる。この混合溶媒系は、事前混合することができ、またこの混合反応媒体を重合反応に使用することができる。炭化水素溶媒(複数可)、および有機溶媒(複数可

) はまた、反応混合物に個別に添加することもでき、その後、重合反応を実施することができる。反応媒体の構成要素を、事前混合するか、または反応混合物に個別に添加するかは、重合反応を、少なくとも 1 種の有機溶媒および少なくとも 1 つの炭化水素溶媒の存在下で実施する限り、重要ではない。

【 0 0 9 7 】

本発明の一態様では、既に議論されている安定剤ポリマーの調製において使用される溶媒系、量および比と同じ量および比で、同じ溶媒系を利用することができる。安定剤ポリマーが、溶液（重合溶媒中の）として重合媒体に添加されることを考慮すると、これにより、溶媒のタイプ、量および比は、溶液重合した安定剤ポリマーと、重合したカルボン酸基含有ホモポリマーおよびコポリマーとの間に維持されるのが確実となる。一態様では、炭化水素溶媒、有機溶媒または混合炭化水素 / 有機溶媒の量は、通常、重合することになるモノマー（1種または複数種）よりも多く、またその割合は、少なくとも 1 重量 % のモノマーと 9 9 重量 % の溶媒から、5 0 % のモノマーと 5 0 % の反応媒体まで変わり得る。重合媒体中で使用される溶媒の量は、重合することになるモノマーおよび溶媒の総重量基準で、一態様では約 5 0 ~ 約 9 9 重量 % 、別の態様では約 6 0 ~ 約 9 0 重量 % 、さらなる態様では約 6 5 ~ 約 8 0 重量 % の範囲であり得る。

【 0 0 9 8 】

混合炭化水素 / 有機溶媒系では、少なくとも 1 つの炭化水素溶媒対、少なくとも 1 つの有機溶媒の相対重量比は、一態様では約 9 5 / 5 ~ 約 5 / 9 5 、別の態様では約 8 0 / 2 0 ~ 約 2 0 / 8 0 、そして、別の態様では約 7 0 / 3 0 ~ 約 3 0 / 7 0 の範囲であり得る。一態様では、混合炭化水素 / 有機溶媒系は、シクロアルカンおよびアルキルエステル（例えば、酢酸アルキル、プロピオン酸アルキル）を含む。一態様では、混合溶媒系は、シクロヘキサンおよび酢酸エチルを含む。

【 0 0 9 9 】

反応媒体中、既に記載したカルボキシル基含有モノマーと、場合により他の共重合可能なモノマーとの重合は、減圧または高圧下で、または不活性ガスプランケット下の大気圧において開放容器内で還流下進行し得るが、不活性雰囲気中および大気圧下、密閉容器内で通常実施される。重合温度は、選択される開始剤のタイプに応じて、一態様では約 0 ~ 約 1 2 5 の間、別の態様では約 4 0 ~ 約 1 0 0 、さらなる態様では約 4 5 ~ 約 9 0 、なおさらなる態様では、約 6 0 ~ 約 8 0 で変わり得る。

【 0 1 0 0 】

本発明の実施において、重合はバッチ、セミバッチ、または連続のいずれかで行ってもよい。攪拌は、スラリーを維持し、かつ効果的な熱伝導が得られるのに十分な任意の攪拌であってよく、例えば、らせん攪拌、およびピッチドタービンなどが含まれる。有用な反応温度範囲は、約 1 気圧もしくは約 1 気圧より高い気圧において、4 5 ~ 9 0 の範囲である。通常の重合時間は、約 3 ~ 1 2 時間である。

【 0 1 0 1 】

本発明の線状（非架橋）カルボキシル基含有ホモポリマーおよびコポリマーは、重量平均分子量が、ポリアクリル酸ナトリウム標準を利用する水性 G P C により測定すると、一態様では約 1 0 , 0 0 0 ~ 約 2 , 0 0 0 , 0 0 0 ダルトン、別の態様では約 2 0 , 0 0 0 ~ 約 1 , 0 0 0 , 0 0 0 ダルトン、そしてさらなる態様では約 3 0 , 0 0 0 ~ 約 8 0 0 , 0 0 0 ダルトンを有している。

【 0 1 0 2 】

本発明の架橋カルボキシル基含有ホモポリマーおよびコポリマーは、重量平均分子量が、一態様では約 1 0 , 0 0 0 ~ 少なくとも 1 0 億ダルトン、および別の態様では約 1 0 0 , 0 0 0 ~ 約 4 5 億ダルトン、さらなる態様では約 5 0 0 , 0 0 0 ~ 約 3 , 0 0 0 , 0 0 0 ダルトン、およびなおさらなる態様では約 8 0 0 , 0 0 0 ~ 約 1 , 0 0 0 , 0 0 0 ダルトンを有している（参考として本明細書に援用されている、T D S - 2 2 2 、 2 0 0 7 年 1 0 月 1 5 日、L u b r i z o l A d v a n c e d M a t e r i a l s , I n c . を参照されたい）。

10

20

30

40

50

## 【0103】

低い残留物モノマー含有量を含むポリマー生成物を得るために、最初の重合ステップの後に、その後の重合ステップが続き得る。その後の重合ステップを、最初の重合において使用される開始剤系と同一の開始剤系の存在下で行うことができるか、または異なる開始剤系を添加することができる。後の重合ステップは、最初の重合と同じ温度、またはそれより高い温度で実施することができる。開始剤（複数可）は、さらなる重合の推進において、その使用後、十分に分解され、その結果、ポリマー溶液生成物中に望ましくない物質は、ほとんどまたはまったく存在しない。

## 【0104】

本発明の一態様では、理論に拘束されることを望むものではないが、立体安定剤が機能して立体障壁をもたらし、この障害がポリマー粒子の接近を撃退してポリマー粒子の凝集およびフロキュレーションを緩和し、これにより、反応媒体粘度の実質的な増加を最小限にして、モノマー構成要素およびフリーラジカルの効率的かつ容易な混合、効率的な熱伝導、反応器表面上へのポリマー付着の低減を可能にし、最終的に得ることができるポリマー収率が向上するものと考えられる。立体安定剤の要件は、ポリマーのセグメント（すなわち、疎水性）が、重合溶媒（非水性分散重合プロセスにおける連続相）に溶解性が高いこと、および別のセグメント（すなわち、親水性）が、成長ポリマー粒子に少なくとも強力に付着することである。

10

## 【0105】

やはり、特定の理論または機構にとらわれることを望むものではないが、安定化ポリマーは、結合機構（たとえば、水素結合、ファンデルワールス力）により、もしくは相互侵入ネットワークの場合と同様にポリマー内で絡むようになることにより、またはポリマー分子と会合するのを維持するように思われるある引力により、カルボキシル基含有ポリマーまたはコポリマー分子の一部となるように思われる。本明細書での目的で、本発明者らは、これをカルボン酸基含有ポリマーまたはコポリマー、ならびに安定化ポリマーのインターポリマーと称する。安定化ポリマーは、カルボン酸基含有ポリマーまたはコポリマーと会合している親水性部分、およびポリマーから突き出て立体安定性をもたらす疎水性部分を有している。重合反応は、混合効率の点で、より良好な加工特性を意外なことに有しており、また得られたポリマーは、水性媒体中の塩基により中和されると、滑らかな質感、良好な透明度、および優れたレオロジー特性を有する。

20

## 【0106】

沈殿重合による、架橋カルボン酸基含有ホモポリマーまたはコポリマーの調製に対する、本発明による安定化ポリマーの使用により、以下の利点のうちの少なくとも1つがもたらされる：1）反応混合物はより低い粘度を有し、これは、反応熱をより良好に消散させることができることを意味する；2）より高い反応収率（ポリマー固体）が可能である；3）重合反応器中の堆積形成を一般に首尾よく回避することができる；4）質感および/または透明度に関するポリマーの見た目が改善される；および5）より低い粘度および/または高い固体含有量により、本プロセスがより経済的なものになる。

30

## 【0107】

本発明の発生期のポリマー粒子は、合成中、反応媒体全体に分散するが、重合媒体中で完全に転換すると分散液から沈殿する。

40

## 【0108】

沈殿ポリマーは、溶媒からポリマーを単離するための当技術分野で公知の任意の方法（例えば、ろ過、および/または遠心分離、その後の周囲空気乾燥による溶媒の蒸発、オーブン乾燥、および真空ストリッピングなど）によって分散反応混合物から単離して、微粉形態の乾燥ポリマー生成物を得ることができる。

## 【0109】

所望の場合、ポリマー組成物を、精製ステップに供することができる。例えば、これは、残存モノマー構成成分、および/または重合反応構成要素の一部を除去するのに役立つ。一態様では、ポリマー組成物は、沈殿重合後、および溶媒による洗浄ステップまたは連

50

続洗浄ステップに供された後、単離することができる。適切な溶媒は、原理的に、重合媒体において使用されるのと同じ溶媒である。しかし、より容易なポリマーの乾燥のためには、例えばアセトンなどの低沸点溶媒を使用するのが賢明である。

#### 【0110】

本発明の方法によって得られるポリマー生成物の生成収率は、重合媒体から単離されたポリマー生成物の重量 (g) を、モノマー (複数可) および重合溶媒の合計体積 (mL) の和で除算して表される (100mLの総モノマー + 総溶媒あたりの単離されたポリマー (g) に正規化する)。一態様では、本発明の反応に対する生成収率は、約12.0g / 100mL ~ 約26.5g / 100mLの範囲である。生成収率は、一態様では約12.6g / 100mLであり、本発明のなおさらなる態様では17g / 100mL、19g / 100mL、19.7g / 100mL、25g / 100mL、25.4g / 100mL、26g / 100mL、および26.1g / 100mLである。

#### 【0111】

本明細書のポリマーおよびインターポリマーは、約5.0 ~ 約9.0の範囲のpHにおける水含有媒体中で中和すると、レオロジー改質剤として有用である。適切な中和剤には、本発明において使用することができる多くのタイプの中和剤 (無機塩基および有機塩基、ならびにそれらの組合せが挙げられる) が含まれる。無機塩基の例は、以下に限定されないが、アルカリ金属水酸化物 (とりわけ、ナトリウム、カリウム、およびアンモニウム)、ホウ酸ナトリウム (ホウ砂)、リン酸ナトリウム、およびピロリン酸ナトリウムなどの無機酸のアルカリ金属塩、およびそれらの混合物が含まれる。有機塩基の例には、以下に限定されないが、トリエタノールアミン (TEA)、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、アミノメチルプロパノール、デシルアミン、コカミン、オレアミン、モルホリン、トリアミルアミン、トリエチルアミン、テトラキス (ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン、L-アルギニン、アミノメチルプロパノール、トロメタミン (2-アミノ2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール)、およびPEG-15コカミンが含まれる。

#### 【0112】

本発明のポリマーおよびインターポリマーは、パーソナルケア、ホームケア、ヘルスケア、施設および産業用ケア製品のレオロジー特性を調節する配合アジュvantとして有用である。

#### 【0113】

本発明は、単なる例示目的のものであり、かつ本発明の範囲およびそれを実施し得る方法を限定するものと見なすべきではない以下の実施例により例示される。特に具体的に示さない限り、部および百分率は重量で与えられる。

#### 【0114】

##### 試験方法

##### 粘度

本発明のポリマーから配合される粘質物の粘度は、ブルックフィールド回転スピンドル法を利用して測定する (本明細書において報告した粘度測定のすべては、記載しているか否かにかかわらず、ブルックフィールド法により行う)。粘度測定は、約20 ~ 25の周囲室温で毎分約20回転 (rpm) でブルックフィールド回転スピンドル粘度計Model RVT (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) を用いてmPa·sで計算する (以下、粘度という)。スピンドルのサイズは、製造者からの推奨標準操作に従って選択する。

#### 【0115】

本発明の樹脂またはインターポリマーの1% (w/w) ストック分散液を脱イオン (D.I.) 水中で調製する。この樹脂は、攪拌 (1000rpm) しながら、20メッシュのスクリーンに導入し、合計1時間混合する。この1%ストック分散液を使用して、0.5重量%および1.0重量%の粘質物濃縮物を作製するため、上記ストック溶液の個々の量をD.I.水により希釈することによりポリマー粘質物400gを作製する (ストック

10

20

30

40

50

分散液はそのまま使用する)。粘質物の分散液を18%NaOHによりpH7.3~7.8に中和し、S型パドル攪拌翼を使用して3~5分間300rpmで混合し、その後、この粘質物を室温で少なくとも30分間置く。各試料の粘度を測定し、報告する。

【0116】

透明度試験

18%NaOHによりpH7.3~7.8に中和したポリマー粘質物0.5重量%の透明度を、組成物の作製の少なくとも約24時間後、Brinkmann PC 920熱量計により%T(透過率)で測定する。透明度測定は、波長420nmにおける脱イオン水(透明度評価100%)に対して行う。

【0117】

10

塩感受性

1.0%粘質物に対する塩感受性は、以下の方法で、1.0%(W/W)の塩濃縮物で評価する。本発明の樹脂またはインターポリマーの1%の粘質物濃縮物を使用して、S型パドルを使用し300rpmで3~5分間攪拌しながら、NaClを固体形態で加える。結果をNaCl粘度として報告する。

【0118】

分子量

本発明の安定剤ポリマーの重量平均分子量は、以下の方法によって測定することができる。

【0119】

20

移動相: HPLCグレードの安定化テトラヒドロフラン(THF)20mLを安定剤ポリマー試料0.05~0.06グラムに加える。この混合物を1~2時間、穏やかに振とうし、溶解させる。PTFE使い捨てフィルター0.45μmを通してろ過し、GPCポートに注入する。

【0120】

クロマトグラフィー機器および条件は以下の通りである。

機器: Waters Corporation, Model 515 Pump, Alcot Model 708オートサンプラー

検出器: Waters Corporation, Model 2410 Refractive Index, 40

30

カラム一式: Agilent Technologies, PLgel Guard + 2 × Mixed - C (5 μm)、300 × 7.5 mm

移動相: BHT 250 ppmにより安定化したTHF、1.0mL/分、50

注入量: 100 μl (濃度、約0.25%)

データ取得: Waters Corporation, Empower Pro Software

【0121】

分子量較正曲線は、Easicalポリスチレン標準(Agilent Technologies)により確定する。MW = 162ダルトンのモノマーを1つの標準に加えた。較正曲線は、162~7.50 × 10<sup>6</sup>の範囲の分子量に及んだ。

40

【0122】

本発明の安定剤ポリマーの存在下で調製した線状カルボキシル基含有ポリマーの重量平均分子量は、以下の通り、水性GPCにより測定することができる。

【0123】

移動相: NaOHによりpH10に担体を調節した、10%水性アセトニトリル(HPLCグレード)中0.3Mの酢酸ナトリウム中で、試料ポリマーの0.05%溶液を調製する。この混合物を1~2時間穏やかに振とうして溶解させる。シンジフィルター0.22μmを通して、オートサンプラーバイアル中へとろ過した。

【0124】

クロマトグラフィー機器および条件は以下の通りである。

50

機器: Waters Corporation、Model 590 Pump、Micromeritics Model 725 オートサンプラー

検出器: Erma ERC3320 Refractive Index、40

カラム一式: Tosoh Bioscience、(1) TSK<sub>ge1</sub> G6000 PW (30 x 7.5 mm) (12 µm) + (2) TSK<sub>ge1</sub> G3006 PW (30 x 7.5 mm) (12 µm)

移動相: NaOH で pH 1.0 に調節した、水性 10% アセトニトリル (HPLC グレード) 中 0.3 M の酢酸ナトリウム、0.8 mL/分、50

注入量: 100 µl (濃度、約 0.05%)

データ取得: Waters Corporation、Empower Pro Software 10

#### 【0125】

分子量較正曲線は、1,000 ~ 1,000,000 ダルトンの範囲の重量平均分子量を有するポリアクリル酸ナトリウム標準により確定される。

#### 【0126】

本発明の架橋カルボキシル含有ポリマーの分子量は、参考として本明細書に援用されている、2007年10月15日付の技術データシート TDS-222 において議論されている。

#### 【0127】

次の略語および商標名が、実施例において使用される。

## 【化 1 0】

## 略語

AA	アクリル酸	
APE	アリルペンタエリスリトール	
AMA	アリルメタクリレート	
Alpernox-F(商標)	ジラウロイルペルオキシド(Elf Atochem North America)	10
AS	アリルスクロース	
n-BA	n-ブチルアクリレート	
CycloH	シクロヘキサン	
EtAc	酢酸エチル	
GMA	C <sub>12</sub> ～C <sub>32</sub> Guerbet メタクリレート	
Lupersol(商標)223	ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカルボネート(Elf Atochem North America)	20
HEMA	ヒドロキシエチルメタクリレート	
LMA	ラウリルメタクリレート	
MeCl	塩化メチレン	
MAm(PEG)	メタクリル酸の mPEG エステル(メトキシポリ(エチレンギリコール)350 ダルトン(M <sub>w</sub> )とメタクリル酸の反応生成物)	
MMA	メチルメタクリレート	
NVP	N-ビニルピロリドン(V-Pyrol(登録商標)RC、Ashland Chemical)	30
SMA	ステアリルメタクリレート(Sigma-Aldrich、411442-工業グレード)	
TMPDAE	トリメチロールプロパンジアリルエーテル	
VA	ビニルアセテート	
VND	ビニルネオデカノエート	

## 【実施例】

40

## 【0128】

## (実施例1)

この実施例は、本発明の安定剤ポリマーを調製するための典型的な合成手順を例示する。

## 【0129】

プロピレンギリコールによる冷却用コンデンサー、温度制御水浴貯蔵部および循環ポンプ、窒素スパージ用チューブ、ならびに反応器底部上1インチに位置している下部混合用翼および反応器底部上2インチに位置している上部混合用翼を備えたステンレス鋼製攪拌シャフトを装備した、水ジャケット付きの4つ口密閉式Pyrex(登録商標)ガラス樹脂のケトル反応器(1リットル)に、表1に示されている处方量のSMA、NVPおよび

50

n-BAモノマーを入れる。その後、処方量のシクロヘキサン溶媒をモノマーに加え、次に、250 rpmで攪拌しながらこの溶液に窒素ガスをスパージする。窒素スパージを55分間継続し、この時間の間に、水ジャケット付き反応器を通して予め加熱した水浴からの水を循環させることにより、反応器の内容物を60℃に加熱する。処方量の開始剤1番をシリングにより反応器に加える。開始剤注入の10分後、スパージチューブを反応媒体から、密閉反応器のヘッドスペースに引き上げて、反応媒体全体に不活性ガスブランケットを維持するようとする。重合反応を60℃で2時間継続し、続いて処方量の開始剤2番を反応媒体に、次の2時間をかけて計量投入し、浴の温度を75℃に上げる。反応温度が75℃に到達したら、重合を75℃でさらに4時間継続し、媒体中に存在し得るいかなる残存モノマーも除去する。この反応を停止し、ポリマー溶液を周囲温度まで冷却し、反応器から取り出して、ガラス製容器に保管する。

【表1】

表1

構成要素	部(wt.)	重量(g)
<b>モノマー</b>		
SMA	30	81
NVP	50	135
n-BA	20	54
<b>溶媒</b>		
シクロヘキサン	231	556
<b>開始剤1番</b>		
Lupersol(商標)223溶液(10%活性)	1.0	27
<b>開始剤2番</b>		
Alperox-F(商標)溶液(10%活性)	1.0	27
<b>合計</b>	<b>333</b>	<b>880</b>
<b>総ポリマー固体(wt.%)</b>		<b>30</b>

## 【0130】

## (実施例2)

この実施例は、本発明に従ってアクリル酸の架橋ホモポリマーを調製するための典型的な合成手順を例示する。

## 【0131】

ポリマーは、プロピレングリコールによる冷却用コンデンサー、温度制御水浴貯蔵部および循環ポンプ、窒素スパージ用チューブ、および反応器底部上1インチに位置している下部H型混合用翼および反応器底部上2インチに位置している上部混合用翼プロペラにより構成されているステンレス鋼製攪拌シャフトを装備したCafra (登録商標)オーバーヘッド攪拌器(Model No. BDC1850)を備えた、水ジャケット付きの4つ口の密閉式Pyrex (登録商標)ガラス樹脂のケトル反応器(1リットル)中で調製する。攪拌シャフトの構成は、以下にさらに詳細に説明する。反応器に、表2において説明されている処方量のAA、架橋剤モノマーおよび立体安定剤ポリマー溶液を入れる。続いて、処方量の溶媒系(シクロヘキサンおよび酢酸エチル)を反応器に加え、続いて250 rpmで攪拌しながら媒体に窒素ガスをスパージする。窒素スパージを30分間継続し、この時間の間に、水ジャケット付き反応器を通して予め加熱した水浴からの水を循

10

20

30

40

50

環させることにより、反応器の内容物を45に加熱する。処方量の開始剤1番をシリジにより反応器に加え、その後、スパージチューブを、反応媒体から密閉反応器のヘッドスペースに引き上げ、反応媒体上に不活性ガスプランケットを維持するようする。重合反応は、45で6時間継続し、この間、攪拌器の速度を調節して、効果的な混合を維持し、次いで、処方量の開始剤2番（シクロヘキサン／酢酸エチル・溶媒系2中）を加える。媒体中に存在し得るいかなる残留モノマーも除去した後、重合は完了する。ポリマー分散液を周囲温度まで冷却して反応器から取り出した後、溶媒を約100において真空下でストリッピングすると、微細ではあるが易流動性の乾燥粉末が最終生成物として得られる。反応の生成収率は、19.7g/100mLである。

【表2】

10

表2

構成要素	重量 (g)
AA	207
APE	1.18
TMPDAE	0.17
実施例1の安定剤ポリマー (30%活性)	34.5
溶媒系1	
シクロヘキサン	462.17
酢酸エチル	198.07
溶媒系2	
シクロヘキサン	35
酢酸エチル	15
Lupersol(商標)223、 第1の開始剤(10%活性)	1.04
Lupersol(商標)223、 第2の開始剤(10%活性)	2.07

20

30

## 【0132】

この発明の新規ポリマーを調製する間に反応媒体を攪拌するために使用した攪拌器10の例示的実施形態を図2に示している。示されている例示的実施形態では、攪拌器10は、垂直の中心シャフト12を有している。攪拌器10は、2つの混合用部材、すなわち攪拌器10の底部近くに位置しているH型混合用部材、およびH型混合用部材の上に位置している上部プロペラ型混合用部材を有する。このH型部材は、2つの水平翼要素14および16からなる。2つの水平翼要素14および16は、同一水平面に位置しており、かつ180°離れて間が設けられている。H型部材はハブ38を有しており、このハブは止めねじ34の使用により中心シャフト12に取り付けられている。ハブ38は、ハブ38の中心から垂直方向に延在している開口部を有しており、垂直方向の中心シャフト12を収容するよう構成されている。水平翼の要素14および16の各々はハブ38に取り付けられており、垂直方向の中心シャフト12の垂直軸に垂直な水平面に対して角度45°で対向して固定されている。H型混合用部材はまた、2つの垂直脚18および20を有している。垂直脚18および20は、同じ寸法である。垂直脚18は、水平翼要素14の遠位端部に、その中間点で取り付けられており、かつ垂直脚20は、水平翼要素16の遠位端部に、その中間点で取り付けられている。垂直脚18および20はそれぞれ、中心シャフト12の垂直軸に平行であり、水平翼要素14および16の水平面に対して垂直である垂直

40

50

面に45°の角度で固定されている。攪拌器10はまた、第2の混合用部材を有しており、これはプロペラ型混合用部材である。プロペラ型混合用部材は、ハブ22の中心に位置している垂直方向の開口部を有するハブ22を有して垂直方向の中心シャフト12を収容し、かつ6枚のプロペラ翼を有しており、このうち5枚は24、26、28、30および32で示されている。この6枚目のプロペラ翼は、ハブ22により隠されているので、図2に示されていない。ハブ22は、止めねじ36によって中心シャフト12に取り付けられている。6枚のプロペラ翼は等しい寸法であり、垂直方向に位置しており、垂直方向の中心シャフト12の外周の周囲に均等に間が設けられている。ハブ22および6枚のプロペラ翼が互いに一体となり、金属の単一部品から機械加工されているか、またはキャストされている。6枚のプロペラ翼の各々は、垂直方向の中心シャフト12の垂直軸に垂直な水平面に対して45°で固定されている。一様では、攪拌器10の構造材料は、ステンレス鋼である。H型混合用部材は、攪拌器10の底部に位置しており、また右回りに回転すると、反応物および反応中に形成したポリマーを反応容器の壁の方向に動かしやすくする。プロペラ混合用部材は、H型混合用部材の上に位置しており、反応媒体へのポンプ作用を生じやすくしている。攪拌器10が左回りに回転すると、反応容器壁から反応原料が動いて遠ざかりやすくする。図2に示されている攪拌器10の一実施形態は、まさに一例であり、当業者であれば、より多くの垂直脚およびそれより多くのまたはそれより少ないプロペラ翼を有しており、かつ様々な角度で固定されている他の実施形態を着想して、特定の混合結果を実現することができる。

## 【0133】

反応に対する立体安定剤の有効性は、沈殿重合の実施中に攪拌されている反応の混合効率により評価される。効率的な立体安定剤は、ポリマースラリーの粘度を効果的に低下させ、また反応物の不十分な混合により、特性の劣るポリマーを生じる不十分な熱伝導に関連する劣化問題なしに、高いポリマー固体（ポリマー生成収率）を実際に作製することが可能になる。反応媒体（ポリマースラリー）中に流れの停滞がないことにより観察される良好な攪拌効率を維持するのに必要な攪拌シャフトの最大混合速度（RPM）および最大トルク（in.-oz.）は、各重合の実施についてCafra（登録商標）攪拌器のデジタル表示から記録する。評価尺度を表3に説明する。

## 【表3】

表3

プロセス評価	最大攪拌器回転 (RPM)	最大トルク (in.-oz.)
優秀	0~500	0~10
良好	>500~800	>10~15
可+	>800~1000	>15~25
可	>600~1000	>18~25
不良	>800~1000	>25~35
不可	>800	>35~60

この実施例の重合実施に関するプロセス評価は、優秀として評価される。

## 【0134】

（実施例3～22）

本発明の安定剤ポリマーは、実施例1において例示されているプロセスにより、表4において説明されている处方量の構成要素から調製されている。

【表4】

表4

実施例番号	NVP (wt.%)	長鎖疎水性 (wt.%)	短鎖疎水性 (wt.%)	NVP (mol%)	長鎖疎水性/NVP (mol 比)
3	60	—	n-BA (40)	(63.37)	—
4	60	SMA (40)	—	(82.05)	(0.22)
5	60	SMA (30)	n-BA (10)	(76.41)	(0.16)
6	28	SMA (34)	n-BA (38)	(38.83)	(0.40)
7	28	SMA (38)	n-BA (34)	(40.03)	(0.45)
8	40	SMA (35)	n-BA (25)	(54.67)	(0.29)
9	40	SMA (36)	n-BA (24)	(55.08)	(0.30)
10	43	SMA (34)	n-BA (23)	(58.03)	(0.26)
11	45	SMA (32)	n-BA (23)	(59.64)	(0.23)
12	50	SMA (20)	n-BA (30)	(60.55)	(0.13)
13	40	GMA (35)	n-BA (25)	(54.67)	(0.29)
14	50	SMA (30)	n-BA (20)	(64.78)	(0.20)
15	45	SMA (35)	n-BA (20)	(60.95)	(0.26)
16	55	SMA (25)	n-BA (20)	(68.28)	(0.15)
17	60	SMA (20)	n-BA (20)	(71.51)	(0.11)

## 【0135】

(実施例18～28)

NVP、ならびに(メタ)アクリル酸の短鎖および長鎖アルキルエステルに加え、様々な親水性および疎水性モノマーを利用する比較安定剤ポリマーを、実施例1において例示されているプロセスにより、表5で説明されている処方量のモノマー構成要素から調製する。選択した実施に関するプロセス評価は、表9に説明されている。

10

20

30

40

【表5】

表5

実施例番号 (比較)	NVP (wt.%)	AA (wt.%)	MAm(PEG)	HEMA	長鎖 疎水性 (wt.%)	短鎖 疎水性 (wt.%)	NVP (mol.%)	長鎖 疎水性/NVP (mol.比)
18	(80)	-	-	-	SMA (10)	n-BA (10)	(87)	(0.04)
19	(90)	-	-	-	SMA (5)	n-BA (5)	(93.77)	(0.02)
20	(30)	(1)	-	-	SMA (4) VND (45)	VA (20)	(35.73)	(0.04)
21	(20)	(1)	-	-	SMA (4) VND (40)	VA (35)	(22.09)	(0.07)
22	(60)	(1)	-	-	SMA (30)	n-BA (9)	(75.76)	(0.16)
23	(60)	(1)	-	-	SMA (30)	MMA (9)	(72.27)	(0.16)
24	(40)	(10)	-	-	SMA (30)	n-BA (20)	(48.41)	(0.25)
25	(30)	-	-	-	SMA (30)	MMA (40)	(32.77)	(0.33)
26	(20)	-	(5)	-	SMA (40)	MMA (35)	(25.02)	(0.66)
27	-	-	-	(50)	SMA (30)	n-BA (20)	-	-
28	-	-	-	(50)	SMA (30)	MMA (20)	-	-

## 【0136】

(実施例29～34)

以下の実施例は、実施例1の安定剤ポリマーの存在下、架橋カルボキシル基含有コポリマーの合成を例示している。このポリマーは、実施例2の重合手順に従って、表6において説明されている处方量の構成要素から調製されている。

10

20

30

## 【表6】

表6

実施例番号	AA (部)	SMA (部)	LMA (部)	架橋剤 (部)	安定剤ポリマー (部)	溶媒 CycloH/EtAc (重量比)	プロセス評価	生成収率 (g/100mL)
29	100	(3)	-	APE (0.4)	-	(5)	(46/54)	良好 (25.0)
30	100	(3)	-	APE (0.55)	-	(5)	(70/30)	優秀 (25.4)
31	100	(5)	-	APE (0.55)	-	(5)	(70/30)	優秀 (25.3)
32	100	-	(5)	TMPDAE (0.1)	-	(5)	(70/30)	優秀 (25.4)
33	100	-	(5)	TMPDAE (0.25)	AMA (0.05)	(5)	(70/30)	優秀 (25.3)
34	100	-	(10)	TMPDAE (0.25)	AMA (0.05)	(5)	(70/30)	優秀 (25.3)

## 【0137】

10

(実施例35)

粘質物は、実施例29～34のアクリル酸コポリマーから調製されており、透明度およびブルックフィールド粘度を評価する。結果は、表7に説明されている。

## 【表7】

表7

実施例番号の ポリマー	% T	0.5%粘質物 粘度(mPa·s)	1%粘質物 NaCl 粘度(mPa·s)
29	97.6%	15,250	8,120
30	96.3%	24,800	8,920
31	96.0%	20,500	6,300
32	98.0%	810	2,420
33	98.1%	3,780	6,880
34	97.9%	9,020	16,440

## 【0138】

20

(実施例36～39)

架橋アクリル酸ホモポリマーは、表8に説明されている処方量の構成要素を使用して、実施例3および4の安定剤ポリマーの存在下で実施例2のプロセスにより調製されたものである。各実施に関する生成収率およびプロセス評価は、この表中にも説明されている。安定剤ポリマーなしの重合実施に関する生成収率は、9.5 g / 100 mL である。

30

40

【表8】

表8

実施例番号	安定剤ホモポリマー 実施例番号(部)	AA (部)	APE (部)	溶媒 CycloH/EtAc (比)	生成収率 (g/100mL)	最大 (rpm)	最大トルク (in.-oz.)	プロセス評価
36	実施例3 (5)	(100)	(0.6)	(70/30)	(12.6)	600	13	可+
37	実施例4 (5)	(100)	(0.6)	(70/30)	(12.6)	300	18	良好
38	実施例4 (5)	(100)	(0.6)	(70/30)	(17.0)	600	21	可
39	実施例4 (5)	(100)	(0.6)	(70/30)	(19.7)	650	18	可

10

20

## 【0139】

(実施例40～47)(比較)

アクリル酸の架橋ホモポリマーは、実施例18～23、25および26において合成した比較安定剤から調製されたものである。表9において説明されている処方量の構成要素を利用して、実施例2の単独重合手順に従っている。

【表9】

表9

実施例番号	実施例番号 実定剤ポリマー (部)	AA (部)	APE (部)	AS (部)	溶媒 CycloH/EtAc (比)	生成収率 (g/100ml)	最大 (rpmL)	最大トルク (in.-oz.)	プロセス評価
40	実施例 18 (5)	(100)	(0.7)	0.050	(70/30)	(17.0)	1000	24	不良
41	実施例 19 (5)	(100)	(0.7)	0.050	(70/30)	(17.0)	1300	35	不良
42	実施例 20 (5)	(100)	(0.7)	(0.05)	(70/30)	(19.7)	1000	45	不良
43	実施例 21 (5)	(100)	(0.7)	(0.05)	(70/30)	(19.7)	1000	34	不良
44	実施例 22 (5)	(100)	(0.7)	(0.05)	(70/30)	(21.5)	1200	38	不可
45	実施例 23 (5)	(100)	(0.7)	(0.05)	(70/30)	(21.5)	1400	37	不可
46	実施例 25 (5)	(100)	(0.68)	(0.06)	(70/30)	(21.5)	650	10	不良
47	実施例 26 (5)	(100)	(0.7)	(0.05)	(70/30)	(17.0)	1000	45	不良

【0140】

## (実施例49)

粘質物は、実施例40、41および44～47の比較アクリル酸ホモポリマーから調製されたものであり、透明度およびブルックフィールド粘度特性を評価する。結果は、表10に説明されている。

【表10】

表10

実施例番号の ポリマー	% T	0.5%粘質物粘度 (mPa·s)	1%粘質物 NaCl 粘度(mPa·s)
40	96.2	42,400	7,640
41	95.7	43,000	6,080
44	94.4	53,400	6,270
45	91.8	50,800	6,880
46	88.1	51,600	4,380
47	95.8	52,200	5,260

【0141】

## (実施例 50 ~ 66)

架橋アクリル酸ホモポリマーは、表11に説明されている処方量の構成要素を使用して、実施例1、5および6~17の安定剤ポリマーの存在下で、実施例2のプロセスにより調製されたものである。また、各実施に関する生成収率および重合プロセス評価は、表中に説明されている。

【表11】

表11

実施例番号	AA (部)	APE (部)	AS (部)	TMPDAE (部)	一 マ ドリ ー 安 定 剤 (部)	溶媒 CycloH/EtAc (重量比)	生成収率 (g/100mL)	最大 (rpm)	最大トルク (in.-oz.)	プロセス評価
50	(100)	(0.60)	(0.10)	-	実施例 5 (5)	(70/30)	(19.0)	850	22	可+
51	(100)	(0.70)	-	-	実施例 6 (5)	(70/30)	(19.7)	300	4	優秀
52	(100)	(0.70)	-	-	実施例 7 (5)	(70/30)	(19.7)	350	5	優秀
53	(100)	(0.70)	-	-	実施例 8 (5)	(70/30)	(19.7)	500	8	優秀
54	(100)	(0.65)	(0.05)	-	実施例 9 (5)	(70/30)	(19.7)	500	10	優秀
55	(100)	(0.70)	-	-	実施例 10 (5)	(70/30)	(19.7)	500	11	良好
56	(100)	(0.75)	(0.05)	-	実施例 11 (5)	(70/30)	(19.7)	400	7	優秀
57	(100)	(0.75)	(0.05)	-	実施例 12 (5)	(70/30)	(19.0)	400	9	優秀
58	(100)	(0.70)	(0.05)	-	実施例 13 (5)	(70/30)	(19.7)	400	5	優秀
59	(100)	(0.70)	-	(0.10)	実施例 14 (5)	(70/30)	(19.7)	500	12	良好
60	(100)	(0.70)	-	(0.10)	実施例 15 (5)	(70/30)	(19.7)	500	15	良好
61	(100)	(0.75)	(0.05)	-	実施例 16 (5)	(70/30)	(19.7)	400	11	良好
62	(100)	(0.70)	(0.05)	-	実施例 17 (5)	(70/30)	(21.5)	900	18	可
63	(100)	(0.60)	-	-	実施例 1 (5)	(46/54)	(19.8)	400	11	良好
64	(100)	(0.60)	-	-	実施例 1 (5)	(58/42)	(19.5)	500	9	良好
65	(100)	(0.60)	-	-	実施例 1 (5)	(34/66)	(20.1)	500	11	良好

【0142】

(実施例 66)

10

20

30

40

50

粘質物は、実施例 50～65 の比較アクリル酸ホモポリマーから調製されたものであり、透明度およびブルックフィールド粘度特性を評価する。結果は、表 12 に説明されている。

【表 12】

表 12

実施例番号の ポリマー	% T	0.5%粘質物粘度 (mPa·s)	1%粘質物 NaCl 粘度(mPa·s)
50	94.8	41,200	—
51	94.6	49,600	4,100
52	94.8	49,400	3,720
53	94.7	53,400	5,040
54	92.9	58,400	3,660
55	97.1	49,400	5,260
56	94.3	52,400	5,700
57	93.6	50,400	6,200
58	94.2	43,400	5,440
59	94.8	47,800	6,920
60	94.1	48,600	5,560
61	93.2	48,400	5,900
62	96.4	45,800	7,540
63	95.3	27,000	6,080
64	97.1	24,600	7,040
65	94.6	37,000	4,600

【0143】

(実施例 67～69)

架橋アクリル酸ホモポリマーは、表 13 に説明されている处方量の構成要素を使用して、実施例 11 および 14 の安定剤ポリマーの存在下で実施例 50～65 のプロセスにより調製する。単一構成要素の重合溶媒系は、実施例 50～65 において使用されている混合溶媒系の代わりに使用される。また、各実施に関する生成収率および重合プロセス評価は、表中に説明されている。

10

20

30

【表13】

表13

実施例番号	AA (部)	APE (部)	AS (部)	安定剤ポリマー (部)	溶媒 (重量比)	最大 (rpm)	最大トルク (in.-oz.)	生成収率 (g/100mL)	プロセス評価
67	(100)	(0.60)	-	実施例 11 (5)	CycloH (100)	700	12	(18.6)	可
68	(100)	(0.60)	-	実施例 11 (5)	EtAc (100) (1.5 phm $K_2CO_3$ ) <sup>1</sup>	400	25	(18.6)	可+
69	(100)	(0.60)	(0.05)	実施例 14 (5)	MeCl (100)	250	5	(17.9)	優秀

<sup>1</sup> 中和剤

10

## 【0144】

## (実施例70)

本発明の安定剤ポリマーの存在下で調製されるカルボキシル基含有ポリマーから作製された粘質物の薄化フィルムのフィルム特性を、米国特許第5,288,814号に開示されている安定剤ポリマーの存在下で調製した類似のカルボキシル基含有ポリマーと比較する。粘質物は、実施例2(試料A)のポリマーおよび同様に作製された比較ポリマーから作製されたものであり、またこの比較ポリマーは、この比較ポリマーがポリヒドロキシ脂肪酸の疎水性プロック部分とポリエチレングリコールの親水性プロック部分の線状プロックコポリマーの存在下で調製されていることを除いて同様に作製されたものである(Union chemicaから市販のHypermer(商標)B246)。

20

## 【0145】

各試験ポリマー用にpH7.3~7.8に中和したポリマー粘質物(0.5重量%)を調製し、50mLの遠心分離用管に入れて2000rpmで15分間遠心分離にかける。中和の2時間以内に試料の試験を行い、膨潤による粘質物の固有の変化を回避する。5gの各試料を透明なガラス製プレート(12インチ×12インチ×0.25インチ)の上部に置き、Bird Film Applicator(登録商標)(フィルム幅3.5インチ、フィルム厚0.010インチ)により、一定に制御した速度でガラスの底部に引いて薄化フィルムを形成させる。このフィルムを引いて、いくつかの角度でフィルム表面の質感上の欠陥について確認した後、このフィルムを目視で評価する。

30

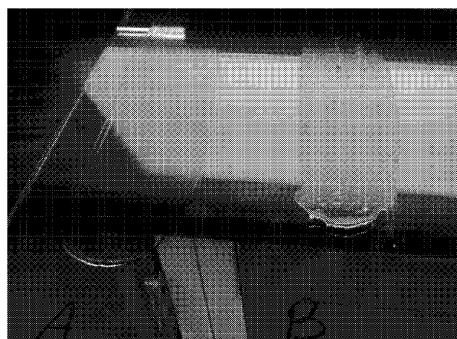
## 【0146】

図1に示される通り、実施例2のポリマーにより作製されたフィルム(試料A)は、比較的透明であり、滑らかであり、かつ質感上の欠点がない。比較ポリマーにより作製された比較フィルム(試料B)は、非常に不良なフィルム特性を示している。このフィルムは非常にざらざらしており、かつ/または粗い。

40

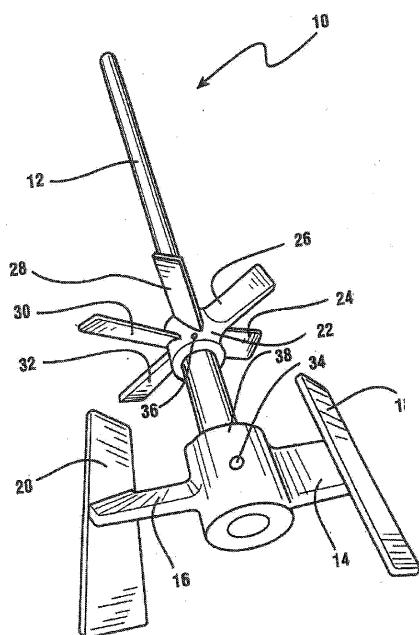
【図1】

Fig. 1



【図2】

Fig. 2



---

フロントページの続き

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特開2010-132723(JP, A)

特開平11-100404(JP, A)

特開2000-178323(JP, A)

特表平07-503036(JP, A)

特開昭54-051531(JP, A)

特開昭60-071623(JP, A)

特開昭49-027950(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 220/00 - 220/70

C08F 2/00 - 2/60

C08F 226/00 - 226/12

CA/REGISTRY(STN)