

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4313192号
(P4313192)

(45) 発行日 平成21年8月12日(2009.8.12)

(24) 登録日 平成21年5月22日(2009.5.22)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 53/00 (2006.01) CO8L 53/00
A61K 8/00 (2006.01) A61K 8/00

請求項の数 11 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2003-512310 (P2003-512310)	(73) 特許権者	390023135 ロディア・シミ
(86) (22) 出願日	平成14年7月12日(2002.7.12)		フランス国92512ブローニュピランク
(65) 公表番号	特表2004-534140 (P2004-534140A)		ール・セデックス、ケ・アルフォンス・ル
(43) 公表日	平成16年11月11日(2004.11.11)		・ガロ26
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/002481	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(87) 国際公開番号	W02003/006549	(74) 代理人	100067817 弁理士 倉内 基弘
(87) 国際公開日	平成15年1月23日(2003.1.23)	(72) 発明者	ブリュノ バウーゼ
審査請求日	平成16年2月10日(2004.2.10)		フランス国 エフ75010 パリ、アヴ
(31) 優先権主張番号	09/904, 947	(72) 発明者	マティアス デスタラク
(32) 優先日	平成13年7月13日(2001.7.13)		フランス国 エフ75005 パリ、ブー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ルパール デュ ポルルワイアル、64 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 少なくとも2個のイオン帯電ブロックを有する共重合体と反対電荷を有する化合物とを含む組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の(A)及び(B)を含む水性組成物：

(A) 次のブロック

・ 1個のカルボン酸官能基を有する少なくとも1種の単量体から得られ、該組成物の1~14の間の所定pH(pH₀)において少なくとも2個の陰イオン電荷を有するブロック少なくとも2個；及び

・ 少なくともアクリルアミドから得られる、イオン電荷を有しないブロック少なくとも1個；

を含む、スター構造を有する少なくとも1種のブロック共重合体；

(B) 該組成物の同じpH条件において上記ブロックの電荷とは反対の電荷を1個又は数個有する少なくとも1種の化合物；

であって、

前記化合物(B)が、少なくとも2個のイオン電荷を有する陽イオン性オリゴマー及び/又は重合体の中から選択され、

そして前記ブロック共重合体(A)の含量が組成物の0.001~30重量%である、前記水性組成物。

【請求項2】

ゲルの形態にあることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

ブロック共重合体 (A) の陰イオン性ブロックが、

- ・少なくとも 1 個のエチレン性不飽和を含む線状、分岐状、環状若しくは芳香族モノ - 若しくはポリカルボン酸又は該ポリカルボン酸のモノエステル、
- ・線状、分岐状、環状又は芳香族ビニルカルボン酸、
- ・少なくとも 1 個のエチレン性不飽和を含むアミノ酸、 N - カルボキシアミノ酸無水物

、

の単独又は混合物、並びにこれらの単量体の塩の中から選択される少なくとも 1 種の単量体から得られることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

ブロック共重合体 (A) のイオン電荷を有しない各ブロックが、ブロック共重合体 (A) の少なくとも 2 個の電荷を有するブロックのうちの少なくとも 1 個のものよりも少なくとも 3 倍大きい重量平均モル質量を示すことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載の組成物。

10

【請求項 5】

ブロック共重合体 (A) のイオン電荷を有しないブロックのうちの少なくとも 1 個におけるアクリルアミド単位の割合が、イオン電荷を有しないブロックの単位の全モル数に対して少なくとも 70 モル%であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 6】

ブロック共重合体 (A) のイオン電荷を有しないブロックのうちの少なくとも 1 個におけるアクリルアミド単位の割合が、イオン電荷を有しないブロックの単位の全モル数に対して少なくとも 90 モル%であることを特徴とする請求項 5 に記載の組成物。

20

【請求項 7】

ブロック共重合体 (A) の含量が、組成物の 0.01 ~ 5 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 8】

ブロック共重合体 (A) が、 pH_0 において少なくとも 1 個の陰イオン電荷を有するブロックとイオン電荷を有しないブロックとを含む少なくとも 1 種のジブロック共重合体と組み合わせられることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項記載の組成物。

【請求項 9】

ブロック共重合体 (A) とジブロック共重合体との合計に対する重量百分率として表わされるジブロック共重合体の量が 0 (含めない) ~ 99 重量%に相当することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項記載の組成物。

30

【請求項 10】

ブロック共重合体 (A) とジブロック共重合体との合計に対する重量百分率として表わされるジブロック共重合体の量が 0 (含めない) ~ 60 重量%に相当することを特徴とする請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

陽イオン性化合物が、第一、第二若しくは第三ポリアミン、又は 1 個以上の脂肪族線状、分岐状若しくは芳香族第四アンモニウム基を有するものの中から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項記載の組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の課題は、同じイオン電荷を有する少なくとも 2 個のブロックを有するブロック共重合体を、この共重合体が有する電荷とは反対の 1 個又はそれ以上の電荷を有する少なくとも 1 種のイオン性化合物と組み合わせる水性組成物を提供することである。

より具体的に言えば、本発明の水性組成物は、ゲルの形態か又は粘性流体の形態のどちらかで得られる。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

多くの分野において、可変条件、例えばpH及び温度条件における処方物のレオロジーを制御することが試みられている。この目的に対して、例えば界面活性剤及び重合体の相を作るような様々な方法が存在する。

【 0 0 0 3 】

より詳細に言えば、本発明の課題は、存在するタイプ間の静電相互作用の故にゼラチン質組成物の高粘度及び/又は高弾性特性を有する組成物の分野に関する。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、このタイプの組成物は極めて僅かしか開発されないままであるが、その主な理由のうちの1つは、それらが極めて特定の且つ比較的限定された条件においてのみ存在するという事実によるものである。例えば、多くの場合において、該組成物は、各化合物の正確な組み合わせでのみ得られる。実際に、2つの異なるタイプの反対電荷を有する混合物は相の巨視的分離をしばしばもたすが、これは各タイプの強い静電的組み合わせから生じる。その上、このタイプの欠陥が見られずそして興味ある利用可能なレオロジー特性が得られるところの条件も制限される。実際に、このような好ましい条件は、相状態図の限定された帯域においてそしてしばしば二相領域から離れない所において大部分の時間で見られる。従って、このタイプの系の使用中に、例えば希釈によって引き起こされるある種のパラメーターの変化は、系が相の望ましくない巨視的分離をもたらす傾向があるほどになりうる。このとき、ゲルの脱安定及び予測される特性の損失がしばしば観察される。

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】国際出願WO98/58974

【特許文献2】国際出願WO00/75207

【特許文献3】国際出願WO01/42312

【特許文献4】国際出願WO98/01478

【特許文献5】国際出願WO99/03894

【特許文献6】国際出願WO99/3114

【特許文献7】国際出願WO02/26836

【特許文献8】国際出願WO02/10223

【特許文献9】国際出願WO96/30421

【特許文献10】国際出願WO99/35178

【特許文献11】国際出願WO99/35177

【特許文献12】国際出願WO99/31144

【特許文献13】フランス特許出願FR2794464

【特許文献14】フランス特許出願WO00/02939

【非特許文献1】オツ氏他の“Makromol. Chem. Rapid. Commun. , 3 , 127 (1982)”

【非特許文献2】タケモト氏他の“Jap. 50 , 127 , 991 (1975)”

【非特許文献3】ダイキン工業及びマチジャスキー氏他の“Macromolecules , 28 , 2093 (1995)”

【非特許文献4】ディー・ブラウン氏他の“Macromol. Symp. 111 , 63 (1996)”

【非特許文献5】ウエイランド氏他の“J. Am. Chem. Soc. 116 , 7973 (1994)”

【非特許文献6】“European Polymer Journal 4 , 343 (1968)”

【非特許文献7】ジェイ・ピー・ケネディ氏他の“Macromolecules , 29 , 8631 (1996)”

【非特許文献8】エイ・デフィエウクス氏他の“Macromolecules , 25 , 6744 (1992)”

10

20

30

40

50

【非特許文献 9】ワイ・グナノウ氏の “ Macromolecules , 31 , 6748 (1998) ”

【非特許文献 10】エル・ジェイ・フェッターズ氏他の “ Macromolecules , 19 , 215 (1986) ”

【非特許文献 11】エヌ・ハドジクリスチジス氏他の “ Macromolecules , 26 , 2479 (1993) ”

【非特許文献 12】ジェイ・ローバース氏他の “ Macromolecules , 26 , 4324 (1993) ”

【非特許文献 13】ピー・レンプ氏他の “ Polym. Sci. Part C , 22 , 145 (1968) ”

10

【非特許文献 14】エル・ジェイ・フェッターズ氏他の “ Macromolecules , 8 , 90 (1975) ”

【非特許文献 15】ヒガシムラ氏他の “ Macromolecules , 24 , 2309 (1991) ”

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

それ故に、本発明の目的は、比較的高い粘度及び/又はゲル特性を有する組成物であって、しかも該組成物を構成する各種成分間の静電的相互作用から生じる組成物を提案することである。

20

【0007】

本発明の他の目的は、広範囲の化合物でのみならず広範囲の濃度においても上記の特性を認めることができる組成物を提案することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

これらの目的及び他の目的は本発明によって達成され、かくして、本発明の課題は、組成物の 1 ~ 14 の間の所定 pH (pH_0) において同じ性状の少なくとも 2 個のイオン電荷を有する少なくとも 2 個のブロックと、イオン電荷を有しない少なくとも 1 個のブロックとを含む少なくとも 1 種のブロック共重合体 (A) を、組成物の同じ pH 条件において上記ブロックの電荷とは反対の 1 個又は数個の電荷を有する少なくとも 1 種の化合物 (B) と組み合わせてなる水性組成物であって、化合物 (B) は、少なくとも 2 個のイオン電荷を有するイオン、少なくとも 1 個のイオン電荷を有する界面活性剤、少なくとも 2 個のイオン電荷を有するオリゴマー及び/又は重合体、及び/又は少なくとも 2 個のイオン電荷を有する無機粒子の中から選択され、そしてブロック共重合体 (A) の含量は、組成物の粘度が pH_0 において且つ同じ温度及び濃度条件でブロック共重合体 (A) の水溶液の粘度及び化合物 (B) の水溶液の粘度よりも 3 倍大きく、好ましくは 10 倍又はそれ以上大きくなるほどのものであることからなる水性組成物、である。

30

【0009】

本発明の他の課題は、ガス鉱床又は油田の開発、洗剤、化粧料の分野においてかかる組成物を使用することである。

40

【0010】

最後に、本発明の最後の課題は、ガス鉱床又は油田の開発、洗剤、化粧料の分野向けの、本発明に従った組成物を含有する処方物を提供することである。

【発明の効果】

【0011】

先に記載したように、本発明に従った組成物は、他にもあるが、多数の化合物を広範囲の濃度で使用することによって静電ゲルに対する接近を可能にするという利点を有する。

【0012】

その上、本発明に従った組成物は、温度の如き外部因子に対して比較的不感性である。

50

【 0 0 1 3 】

このような特性は、本発明の組成物をして油田又はガス鉱床の開発分野における用途向けに、特に掘削液の組成物中の添加剤として特に好適にする。実際、これらの用途において時間の大部分で遭遇する温度は高く、そして増稠剤として使用される多くの添加剤は、本発明に従った組成物とは異なって、かかる条件において増稠するためのそれらの能力を失う。

【 0 0 1 4 】

その上、本発明に従った組成物は、ある場合には、それらの高い粘度を実質上保持し、そして必要時に疎水性化合物の添加の場合でさえもそれらのゲル特性を保持することができる。

10

【 0 0 1 5 】

本発明の組成物の他の特性に従えば、pHに対する感性は、共重合体の対応するブロックに存在するイオン性帯電単位の性状に従って必要に応じて適応させることができる。実際に、その単位が弱酸又は塩基からなる場合には、それらのイオン電荷は媒体のpHに応じて変動する。これは、このパラメーターに関して組成物のレオロジー特性を発現することが望まれる場合に有意の利点を提供することができる（pH - pH 応答ゲルによって模擬することができるゲル）。例えば、いくつかの用途では、ゼリー化した組成物を破壊する又は実際にこれとは反対に組成物をゼリー化することを可能にするためにほとんど瞬間的に作用する化学剤を入手可能にすることは有益であろう。

【 0 0 1 6 】

その上、本発明は、陽イオンタイプのものを含む組成物をゼリー化及び/又は増稠化すること（これは、多くの標準増稠剤では困難である）を可能にする。実際に、後者は、たいていの場合に陰イオン性化合物である。後者が該陽イオンタイプのもものと接触すると、全体の沈殿が通常認められる。

20

【 0 0 1 7 】

しかしながら、本発明の他の利益及び特徴は、以下の説明及び実施例を通読することからより明らかになるであろう。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 8 】

本発明に従った水性組成物は、ゲルの形態で提供することができることに注目されたい。ゲルとは、より正確には、円錐プレートタイプの寸法形状と共に1 ~ 10 Hzの周波数範囲にわたって損出弾性率（ G'' ）以上の弾性率（ G' ）を有する組成物を意味する。弾性率は、線粘弾性系においてレオメトリクス（Rheometrics）又はカリメドレオメーター（Carrimed rheometer）を使用して25 で測定される。

30

【 0 0 1 9 】

加えて、以下では、組成物の温度及びpH条件は、それが1個若しくは数個のイオン電荷を有するブロック共重合体及び化合物のみを含むかどうか、又はそれが完全処方物を得るのに必要な種々の他の成分と組み合わせられているかどうかによって、使用前にある組成物に関係する。また、これらの“条件”は、使用中にある、より具体的には完全処方物の使用中にある組成物にも関係することができる。

40

【 0 0 2 0 】

既に先に記載したように、本発明に従った組成物を構成する第一タイプの成分は、組成物の1 ~ 14の間の所定pH（ pH_0 ）において、同じ性状の少なくとも2個の電荷を有する少なくとも2個のブロックと少なくとも1個の非イオン帯電ブロックとを含む1種又はそれ以上のブロック共重合体よりなる。2個の電荷は、それらが同じ電荷を有するときには同じ性状のものである。

【 0 0 2 1 】

より具体的に言えば、ブロック共重合体（A）は、線状ブロック共重合体、並びにコーム構造、スター構造又は樹枝（超分岐）構造を有するブロック共重合体の中から選択される。

50

【0022】

線状ブロック共重合体は、より具体的には、少なくとも3個のブロックを含む構造を有する。好ましくは、かかる共重合体は、3個のブロック(トリブロック)を含む共重合体である。

【0023】

コーム構造を有するブロック共重合体は、イオン電荷を有しない無電荷骨格に少なくとも2個のイオン電荷を有するセグメントがグラフトされたものであるのが好ましい。共重合体がイオン電荷を有する少なくとも2個のブロックとイオン電荷を有しない少なくとも1個のブロックとを有する限り、他の組み合わせも可能であることに注目されたい。

【0024】

スタ-構造を有するブロック共重合体に関する限りでは、いくつかの可能性を考えることができる。特定の具体例に従えば、スターの各アームを考慮するならば、それは、ブロック共重合体、好ましくはブロックのうちの1個が少なくとも2個のイオン電荷を有しそして他方がイオン電荷を有しないところのジブロック共重合体か、又は帯電されているか若しくはされていない単独重合体のどちらかを含むことができる。どんな変形例を応用しようとも、ブロックの選択は、共重合体が少なくとも2個のイオン電荷を有する少なくとも2個のブロックとイオン電荷を有しない少なくとも1個のブロックとを有するように行われる。

【0025】

本発明において使用される共重合体は、少なくとも5個の単量体反復ブロックを有するブロック(フラグメント)の総和を含むことを強調したい。その上、これらのブロックは、化学組成が異なる少なくとも2個のブロックが存在するようなものである。異なる化学組成とは、より具体的には、単量体のうちの少なくとも1種の化学的性状がブロック毎に異なること、及び/又は単量体の各割合がブロック毎に異なることを意味する。最後に、該フラグメントは、重合体の主鎖に、又は側鎖(グラフト)に又は分岐(スター型重合体の場合に)に見い出すことができる。その上、各ブロックは単量体のランダムタイプの単量体分布を有することができ、又は濃度勾配を有することができることを特に記載する。

【0026】

樹枝型又は超分岐型共重合体は、特に、樹木型構造を有する。

【0027】

本発明の第一変形例は、ブロック共重合体(A)の少なくとも2個のイオン電荷を有するブロックがpH₀において陰イオン性ブロックであるような組成物によって構成される。

【0028】

有益な態様では、ブロックが形成される単量体は、広いpH範囲特に1~14の範囲にわたって陰イオン形態に留まるようなもの(強酸)又はそのpH範囲に従って中性形態から陰イオン性形態を示すことができるもの(弱酸)の中から選択される。その結果、用語「陰イオン性」は、イオン形態にある単量体のみならず組成物のpH範囲において潜在的にイオン化可能な形態にあるものも指すのに使用される。

【0029】

有益な形態では、共重合体の陰イオン性ブロックは、少なくとも1個のカルボン酸、スルホン酸、硫酸、ホスホン酸、燐酸若しくはスルホコハク酸官能基を有する少なくとも1種の単量体、その対応する塩又はその対応する前駆物質から得られる。

【0030】

より具体的には、共重合体の陰イオン性ブロックは、

- ・ 少なくとも1個のエチレン性不飽和を含む線状、分岐状、環状若しくは芳香族モノ-又はポリカルボン酸、かかる酸のN-置換誘導体、ポリカルボン酸のモノエステル、
- ・ 線状、分岐状、環状又は芳香族ビニルカルボン酸、
- ・ 少なくとも1個のエチレン性不飽和を含むアミノ酸、N-カルボキシアミノ酸無水物、

10

20

30

40

50

の単独又は混合物、それらのスルホン酸又はホスホン酸誘導体、かかる単量体から誘導されるマクロ単量体、これらの単量体の塩又は前駆物質の中から選択される少なくとも1種の単量体から得られる。用語「マクロ単量体」は、1個又はそれ以上の重合可能な官能基を有する高分子を指すことを理解されたい。

【0031】

共重合体の陰イオン性ブロックの形成に使用するのに好適な単量体の例としては、限定するものではないが、次のもの、

・アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、グルコール酸、アシルアミド酸、2-プロペン1-スルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、
-アクリルアミドメチルプロ
パンスルホン酸、メタクリル酸2-スルホエチレン、スルホプロピルアクリル酸、ビスス
ルホプロピルアクリル酸、スルファトエチルメタクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリル
酸の燐酸モノエステル、並びにナトリウム、カリウム又はアンモニウムの如きアルカリ金
属塩、

・ビニルスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルホスホン酸、ビニリデンホス
ホン酸、ビニル安息香酸、並びにナトリウム、カリウム又はアンモニウムの如きアルカリ
金属塩、

・N-メタクリロイルアラニン、N-アクリロイルヒドロキシグリシン、
の単独又は混合物、かかる単量体から誘導されるマクロ単量体、これらの単量体の塩又は
前駆物質、
を挙げることができる。

【0032】

すぐ上に記載されたものの前駆物質である単量体を使用することは、本発明の範囲を逸脱しないことを理解されたい。換言すれば、これらの単量体は、重合体鎖に一旦組み込まれると、特に加水分解の如き化学処理によって変換されて上記の陰イオン性タイプのもを生成することができる単位を有する。例えば、上記単量体の完全又は部分エステル化単量体を前駆物質として使用することができる。

【0033】

本発明の他の変形例に従えば、少なくとも2個のイオン電荷を有するブロック共重合体(A)のブロックは、 pH_0 において陽イオン性ブロックである。

【0034】

有益な態様では、ブロックが形成される単量体は、どんなpHでも陽イオン形態で得られるもの又はそのpH範囲に従って中性から陽イオン形態まで(又はその逆)示すことができるもの(弱塩基)の中から選択される。以下では、用語「陽イオン性」は、組成物のpH範囲でイオン性形態にある単量体のみならず潜在的にイオン化可能な形態にあるものをも指すのに使用される。

【0035】

より具体的には、該陽イオン性ブロックは、

・(メタ)アクリル酸アミノアルキル、(メタ)アミノアルキル(メタ)アクリルアミド、

・少なくとも1個の第二、第三若しくは第四アミン官能基、若しくは窒素原子を含有する複素環式基を含む単量体、ビニルアミン又はエチレンイミン、

・ジアルルジアルキルアンモニウム塩、

の単独又は混合物、それらの塩、並びにかかる単量体から誘導されるマクロ単量体の中から選択される少なくとも1種の単量体から得られる。

【0036】

該単量体がイオン化形態で特に $-NR_3^+$ タイプ(ここで、Rは同種又は異種であり、そして水素原子、随意にヒドロキシル基を有しうる1~10個の炭素原子を含むアルキル基、ベンジル基を表わす)の第四アンモニウムの形態で得られるときには、その対イオンは、例えば、塩化物、臭化物の如きハロゲン化物、硫酸、ヒドロ硫酸、アルキル硫酸(例え

10

20

30

40

50

ば、1～6個の炭素原子を含む)、燐酸、クエン酸、ギ酸、酢酸イオンの中から選択することができる。

【0037】

共重合体の陽イオン性ブロックの組成に含めるのに好適な陽イオン性単量体の例としては、次のもの、

- ・(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジ-*t*-ブチルアミノエチル、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、

- ・エチレンイミン、ビニルアミン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、

- ・トリメチルアンモニウムエチル(メタ)アクリレートクロリド、トリメチルアンモニウムエチルアクリレートメチルサルフェート、ジメチルアンモニウムエチル(メタ)アクリレートベンジルクロリド、4-ベンゾイルベンジルジメチルアンモニウムエチルアクリレートクロリド、トリメチルアンモニウムエチル(メタ)アクリルアミドクロリド、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、

- ・ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、

の単独又は混合物、並びにかかると単量体から誘導されるマクロ単量体を挙げるることができる。

【0038】

また、少なくとも2個のイオン電荷を有するブロックは、以下に記載する非イオンタイプの1種又はそれ以上の単量体を含むこともできることを特に記載する。後者はブロック内にイオン電荷を有する単量体と共にランダムな態様で、又は濃度勾配に従って分布させることができる。非イオン性単量体がイオン電荷を有するブロック中に存在するような場合には、使用する非イオン性単量体は水溶性単量体の中から選択されるのが好ましい。

【0039】

pH₀でイオン電荷を有しない共重合体のブロックの形成に使用スルのに好適である非イオン性単量体の例としては、次のもの、

- ・エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、

- ・少なくとも1個のエチレン性不飽和を含む線状、分岐状、環状又は芳香族モノ-又はポリカルボン酸のエステル、

- ・少なくとも1個のエチレン性不飽和を含む線状、分岐状、環状又は芳香族モノ-又はポリカルボン酸のアミド、

- ・ α -エチレン式不飽和ニトリル、N-ビニルピロリドン、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニル芳香族単量体、ハロゲン化ビニル又はビニリデン、ビニルアミンアミド、

- ・少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を含む線状又は分岐状炭化水素単量体、

の単独又は混合物、並びにかかると単量体から誘導されるマクロ単量体を挙げるることができる。

【0040】

イオン電荷を有しない共重合体のブロックの形成に使用するのに好適な単量体の具体的な例としては、次のもの、

- ・エチレンオキシド、

- ・1～12個の炭素原子を含むアルコールとの(メタ)アクリル酸エステル、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、

- ・酢酸ビニル(部分又は完全脱アセチル化ポリビニルアルコールを得るのを可能にするもの)、ビニルバーサテート(Versate) (商品名)、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、メチルビニルエーテル、(メタ)アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ビニルホルムアミド、ビニルアセトアミド、

・(メタ)アクリルアミド、N-アルキル(メタ)アクリルアミド、例えば、イソプロピルアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、

・スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ブタジエン、クロロプレン、の単独又は混合物、並びにかかると単量体から誘導されるマクロ単量体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0041】

本発明の有益な具体例に従えば、イオン性電荷を有しないブロック共重合体のブロックは好ましくは水溶性であり、又は場合によっては溶剤/水混液中に可溶性である。この溶剤は、より具体的には、エタノール又はイソプロパノールの如きアルコールである。

【0042】

その上、イオン電荷を有しないブロックのうちの少なくとも1個にある親水性単位の割合は、イオン性電荷を有しない該ブロックの単位の総モル数に対して少なくとも70モル%そして好ましくは少なくとも90モル%であるのが好ましい。

【0043】

親水性単位とは、40~100の重合度で一旦単独重合されると、 pH_0 において可溶性の重合体を生成するようなものの中から選択される単量体を意味する。特に、温度は15~35である。

【0044】

好ましくは、イオン電荷を有しないブロックの組成に含められる単量体は、陰電荷の総量に対する陽電荷の総量のモル比が25において0.001~1000特に0.01~100好ましくは0.1~10になるような含量の化合物(B)の存在下にブロック共重合体(A)を溶液状態で1~5重量%含む水性組成物が安定な单相外観を有するような態様で且つ割合で選択される。特に、この安定な单相状態は、平衡状態において認めることができる。平衡は、これらの温度条件下において1ヶ月後に達成されると見なされる。換言すれば、該組成物は、各相の肉眼的分離を全く示さない。

【0045】

本発明のより特定の具体例に従えば、ブロック共重合体(A)のイオン電荷を有しない各ブロックは、イオン電荷を有するブロックの少なくとも1個のものよりも少なくとも3倍大きい重量モル質量を有する。

【0046】

すぐ上に記載した共重合体は、当業者にはよく知られた化合物である。

【0047】

かくして、共重合体は、陰イオン経路、陽イオン経路、活性又は制御ラジカル経路による重合を使用することによって製造することができる。使用する単量体に応じて、基のトランスファーによる重合、又は開環による重合さえも(特にN-カルボキシ無水物環からの重合の場合に)、又は末端基のエステル交換を使用する重合を使用することさえも可能である。

【0048】

好ましくは、重合体は、リビングラジカル重合の少なくとも1つの段階を使用することによって得られる。

【0049】

活性又は制御重合法の例としては、特に次のもの、

・キサントゲン酸塩タイプ制御剤によって制御されるラジカル重合を包含する国際出願WO98/58974、WO00/75207及びWO01/42312の方法、

・ジチオエステルタイプ制御剤によって制御されるラジカル重合を包含する国際出願WO98/01478の方法、

・ニトロキシド前駆物質の存在下での重合を包含する国際出願WO99/03894の方法、

・ジチオカルバメートタイプ制御剤によって制御されるラジカル重合を包含する国際出願WO99/3114の方法、

10

20

30

40

50

・ジチオカルバゼートタイプ制御剤によって制御されるラジカル重合を包含する国際出願WO 02 / 26836の方法、

・ジチオホスホロエステルタイプ制御剤によって制御されるラジカル重合を包含する国際出願WO 02 / 10223の方法、

・トランスファー原子によるラジカル重合 (A T R P) を包含する国際出願WO 96 / 30421の方法、

・オツ氏他の “ M a k r o m o l . C h e m . R a p i d . C o m m u n . , 3 , 1 2 7 (1 9 8 2) ” の教示に従ってイニフター (i n i f e r t e r) タイプの制御剤によって制御されるラジカル重合法、

・タケモト氏他の “ J a p . 5 0 , 1 2 7 , 9 9 1 (1 9 7 5) 、 ダイキン工業 ” 及びマチジャスキー氏他の “ M a c r o m o l e c u l e s , 2 8 , 2 0 9 3 (1 9 9 5) ” の教示に従って沃素離脱トランスファーによって制御されるラジカル重合法、

・ディー・ブラウン氏他が “ M a c r o m o l . S y m p . 1 1 1 , 6 3 (1 9 9 6) ” に開示したテトラフェニルエタン誘導体によって制御されるラジカル重合法、

・ウエイランド氏他が “ J . A m . C h e m . S o c . 1 1 6 , 7 9 7 3 (1 9 9 4) ” に開示した有機コバルト錯体によって制御されるラジカル重合法、
を参照することができる。

【 0 0 5 0 】

グラフト重合体 (コーム重合体) の場合には、それらは、特に、例えば、単量体とマクロ単量体との共重合の如き種々の方法によって得ることができる。より具体的に言えば、この方法では、第一に、ラジカル法によって重合可能な官能基のセグメントの末端にグラフトすることが利用される。このグラフトは、有機化学の通常の方法によって実施することができる。次いで、第二に、かくして得られたマクロ単量体は、骨格を形成するのに選択された単量体と重合され、そして “ コーム ” 重合体と称される重合体を得られる。

【 0 0 5 1 】

コーム重合体は、単量体の重合、次いでかくして得られた骨格へのグラフトによって得ることさえもできる。骨格重合体セグメントへの側基重合体セグメントのグラフトは、当業者に周知の標準技術 (例えば、 “ E u r o p e a n P o l y m e r J o u r n a l 4 , 3 4 3 (1 9 6 8) ”) に従って実施することができる。これらの標準技術の中では、特に直接グラフトと称されるものを挙げる事ができる。

【 0 0 5 2 】

スタータイプ重合体の場合には、合成は、本質上2つの群に分類することができる。第一のものは、中心を構成する多官能性化合物から重合体のアームを形成すること (“ コア第一 ” 技術) (ジェイ・ピー・ケネディ氏他の “ M a c r o m o l e c u l e s , 2 9 , 8 6 3 1 (1 9 9 6) ” 、 エイ・デフィエウクス氏他の “ M a c r o m o l e c u l e s , 2 5 , 6 7 4 4 (1 9 9 2) ” 、 ワイ・グナノウ氏の “ M a c r o m o l e c u l e s , 3 1 , 6 7 4 8 (1 9 9 8) ”) に相当し、そして第二のものは、アームを構成しようとする重合体の分子を先ず合成し次いで一緒にコアに結合させてスター形態の重合体を形成するような方法 (“ アーム第一 ” 技術) に相当する。アームを結合させるのに使用することができる方法の中では、これらのアームと該アームの末端の相反する官能基と反応することができる複数の官能基を有する化合物との反応を含む方法 (エル・ジェイ・フェッターズ氏他の “ M a c r o m o l e c u l e s , 1 9 , 2 1 5 (1 9 8 6) ” 、 エヌ・ハドジクリスチジス氏他の “ M a c r o m o l e c u l e s , 2 6 , 2 4 7 9 (1 9 9 3) ” 、 ジェイ・ローバース氏他の “ M a c r o m o l e c u l e s , 2 6 , 4 3 2 4 (1 9 9 3) ”) を特に挙げる事ができる。また、複数の重合可能な基を有する化合物の添加と、それに続く該アームの重合とを含む方法を挙げることもできる (ピー・レンプ氏他の “ P o l y m . S c i . P a r t C , 2 2 , 1 4 5 (1 9 6 8) ” 、 エル・ジェイ・フェッターズ氏他の “ M a c r o m o l e c u l e s , 8 , 9 0 (1 9 7 5) ” 、 ヒガシムラ氏他の “ M a c r o m o l e c u l e s , 2 4 , 2 3 0 9 (1 9 9 1) ”) 。

【 0 0 5 3 】

その後スター重合体のアームを構成する重合体鎖を得るために、重合反応を制御するのを可能にする方法が一般に使用される。かくして、この点で、活性陰イオン及び陽イオン重合が最も広く使用される方法である。

【0054】

“コア第一”法によるスター型重合体の特に有益な合成法に従えば、少なくとも1種の架橋用単量体、フリーラジカルの源及び少なくとも1種の第一生成重合体を含む組成物のフリーラジカル重合段階が実施される。

【0055】

この方法は、反応媒体中における架橋剤又は第一生成重合体の如き反応物質の濃度、これらの反応物質の割合及び化学的性状、並びに第一生成線状重合体鎖のモル量の間である数の実験パラメーターを調整することによってアームの数、従って、スター形態重合体の数平均モル質量数を変えることができるという利益を有する。

10

【0056】

第一生成重合体は、少なくとも1種のエチレン式不飽和単量体、フリーラジカルの源及び少なくとも1種の制御剤を含む組成物の制御したラジカル重合段階を含む方法によって得られる。

【0057】

本発明に従った方法の変形例に従えば、スター重合体の生成は、第一生成重合体の形成の終了前でさえも、架橋用単量体を第一生成重合体の形成直後に、後者を分離せずに加えることによって一段階で実施される。

20

【0058】

かくして、より具体的に言えば、第一生成重合体の形成の終了前とは、制御したラジカル重合段階で導入されるエチレン式不飽和単量体の30重量%未満が残存するときに相当することができる。

【0059】

また、架橋用単量体は、第一生成重合体にそれ単独で、又は1種若しくはそれ以上のエチレン式不飽和共重合体又は1種若しくはそれ以上の他の架橋用共単量体と一緒に加えることもできる。その上、架橋用単量体は、一工程で若しくは少しずつ導入することができ、又は連続的に若しくは半連続式で添加することもできる。

30

【0060】

第一生成重合体は、単独重合体、ランダム共重合体(2種又はそれ以上の単量体の)、ブロック共重合体(ジ-、トリ-など)、又はブロックのうちの1個若しくはそれ以上がランダム共重合体であるようなブロック共重合体であってよい。

【0061】

かくして、第一生成重合体を生成するのに使用することができる制御剤としては、国際特許出願WO98/01478及びWO99/35178に記載される如き式： $\underline{RC(=S)SR'}$ のジチオエステルタイプの可逆添加破砕剤、国際特許出願WO98/58974及びWO00/75207に記載される如き式： $\underline{RSC(=S)OR'}$ のキサンテート、国際特許出願WO99/35177及びWO99/31144に記載される如き式： $RS(C=S)NR_1R_2$ のジチオカルバメート、フランス特許出願FR2794464に記載される如きチオエーテル-チオン化合物を特に挙げることができる。また、燐を含みそして随意として弗素を含みうるキサンテート群の化合物、例えば、国際特許出願WO01/42312に記載される一般式(A)のものも挙げることができる。

40

【0062】

第一生成重合体の製造法と同様に、スター重合体の製造法は、多くの場合においてはフリーラジカルの源の存在下に使用される。実際に、スチレンの如きいくつかの単量体では、重合を開始させるのを可能にするフリーラジカルは、一般的には100よりも十分に高い温度において架橋用単量体又はエチレン式不飽和を有する単量体それ自体によって、発生させることができる。それ故に、このような場合には、補助的なフリーラジカルの源を添加することは必要でない。

50

【 0 0 6 3 】

フリーラジカルの源は、一般には、ラジカル重合開始剤である。ラジカル重合開始剤は、ラジカル重合において通常使用される開始剤の中から、例えば、

・水素過酸化物、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ペルオキシ酢酸 *t*-ブチル、ペルオキシ安息香酸 *t*-ブチル、ペルオキシオクタン酸 *t*-ブチル、ペルオキシネオデカン酸 *t*-ブチル、ペルオキシイソフタル酸 *t*-ブチル、ラウロイルペルオキシド、ペルオキシピバル酸 *t*-アミル、ペルオキシピバル酸 *t*-ブチル、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、

・アゾ化合物、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-ブタンニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-ペンタン酸)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(*t*-ブチルアゾ)-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1)-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)ジクロリド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジクロリド、2, 2'-アゾビス(N, N'-エチレンイソブチルアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド)、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]、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)ジハイドレート、

・次の組み合わせからなるレドックス系、

・過酸化水素、アルキル、ペルエステル、ペルカーボネートと、類似及び任意の鉄塩、チタン塩、亜鉛スルホキシレートホルムアルデヒド又はナトリウムスルホキシレートホルムアルデヒド及び還元糖との混合物、

・アルカリ金属又はアンモニウムの過硫酸塩、過ホウ酸塩又は過塩素酸塩と、メタ重亜硫酸ナトリウムの如きアルカリ金属の重亜硫酸塩及び還元糖との組み合わせ、

・アルカリ金属の過硫酸塩と、ベンゼンホスホン酸及び他の類似のものの如きアリールホスホン酸及び還元糖との組み合わせ、

を挙げることができる。使用しようとする開始剤の量は、発生するラジカルの量が第一生成重合体又は制御剤の量と比較して多くて50モル%好ましくは多くて20モル%になるような態様で決定される。

【 0 0 6 4 】

使用する架橋用単量体は、具体的には、第一発生重合体の活性重合体鎖の存在下に重合して新規な活性重合体鎖(この制御されたラジカル重合はスター形状重合体への接近をもたらす)を生成するような単量体の中から選択される。

【 0 0 6 5 】

より具体的に言えば、該架橋用単量体は、少なくとも2個のエチレン性不飽和及びせいぜい10個の不飽和を含みそしてラジカル経路によって反応性であるとして知られている有機化合物の中から選択される。好ましくは、これらの単量体は2個のエチレン性不飽和を有する。

【 0 0 6 6 】

一例として、(メタ)アクリル、(メタ)アクリルアミド、エステル又はビニルエーテル、ジエン、スチレン、*o*-メチルスチレン及びアリル誘導体を挙げることができる。

【 0 0 6 7 】

N, N'-メチレンビスアクリルアミド、ジビニルベンゼン及びエチレングリコールジアクリレートが架橋用単量体として勧められる。

【 0 0 6 8 】

使用する架橋用単量体のタイプ及び量は、スター型重合体を使用することが意図される特定の最終用途に応じて変動する。これらの変動は、当業者によって容易に決定される。

10

20

30

40

50

【0069】

好ましくは、第一生成重合体に対する架橋用化合物のモル比は1又はそれ以上である。再び、好ましくは、このモル比は100以下である。より好ましい態様では、このモル比は5～70、好ましくは5～20である。

【0070】

これらの架橋用単量体は、単独で又は混合物として使用することができる。

【0071】

本発明に従った方法は、塊状で、溶液状で、乳化状で、分散状で又は懸濁状で実施されることができる。好ましくは、それは溶液状で又は乳化状で使用される。

【0072】

溶液状で、乳化状で、分散状で又は懸濁状で製造するときには、乾燥エキストラクトは、有益には1～20重量%そしてより一層有益には4～15重量%である。

【0073】

温度は、使用する架橋用単量体の性状に応じて周囲温度と150との間を変動することができる。

【0074】

一般には、本法は、UV源の不在下に熱始動によって実施される。

【0075】

第一生成重合体の製造法は、エチレン性不飽和を有する単量体の混合物から出発して実施されることができる。この場合には、ランダム第一生成重合体を得られる。また、エチレン性不飽和を有し、正又は負のどちらかのイオン電荷を有する親水性単量体を選択することも可能である。かくして、このタイプの第一生成重合体から得られるスター型重合体は、正又は負のどちらかに帯電したアームを有する。

【0076】

本発明に従った方法の1つの変形例に従えば、スター型重合体の合成段階に続いて、制御したラジカル重合の新規な段階が実施され、そしてその実施条件は第一生成重合体の合成について先に記載したものと同じであるが、しかしながら、制御剤の添加は必要でない。このような製造法は、フランス特許出願W000/02939に記載されている。

【0077】

本発明の特定の具体例に従えば、共重合体は、イオン電荷を有するブロック及びイオン電荷を有しないブロックを有し、しかしてイオン電荷を有するブロックのうちの少なくとも1個では、またイオン電荷を有しないブロックのうちの少なくとも1個では、重合度は少なくとも5好ましくは少なくとも10である。

【0078】

更に、共重合体のブロック好ましくはイオン電荷を有するブロックのうちの少なくとも1個は、多くて5000の重合度を有するのが好ましい。

【0079】

その上、イオン電荷を有しないブロックのうちの少なくとも1個では、重合度は特に少なくとも50、より正確には少なくとも500である。それは、通常、 $2 \cdot 10^6$ 以下である。

【0080】

本発明に従った組成物中に含まれる共重合体の量に関しては、それは、より具体的には、組成物の粘度が pH_0 においてブロック共重合体(A)の水溶液の粘度及び化合物(B)の水溶液の粘度よりも少なくとも3倍大きく、好ましくは少なくとも10倍大きくなるほどのものである。

【0081】

粘度は、円錐プレートの寸法形状を有するカリメドタイプの粘度計を使用して測定される。この測定は、 $1 s^{-1}$ の剪断勾配において25で実施される。

【0082】

ブロック共重合体(A)の重量モル質量は、有益には、 $10^4 g / \text{モル}$ 又はそれ以下で

10

20

30

40

50

ある。特に、それは、 10^9 g / モル又はそれ以下である。好ましくは、ブロック共重合体 (A) の重量モル質量は、 $5 \cdot 10^4 \sim 10^8$ g / モルである。

【0083】

モル質量は、ゲル透過クロマトグラフィーを組み合わせたMALLS (多角レーザー光散乱) によって測定される重量比の絶対質量であることを理解されたい。

【0084】

本発明の有益な具体例に従えば、ブロック共重合体の含量は、組成物の0.001 ~ 30重量%、好ましくは0.01 ~ 5重量%である。

【0085】

本発明の1つの変形例に従えば、すぐ上に記載した如きブロック共重合体は、 pH_0 においてブロック共重合体 (A) の少なくとも2個のイオン電荷を有するブロックの電荷と同じ性状の少なくとも1個のイオン電荷を有するブロックとイオン電荷を有しないブロックとを含む少なくとも1種のジブロック共重合体と組み合わせられる。

10

【0086】

イオン性及び非イオン性タイプの単量体の性状、並びにこれらの重合体の製造法に関して先に記載したものはジブロック共重合体についても有効であるので、それらを参照することができることを理解されたい。

【0087】

ジブロック共重合体が存在するときには、またそれが線状共重合体 (A) と組み合わせられるならば、上記共重合体 (A) とジブロック共重合体との合計に対して重量百分率として表わされるジブロック共重合体の量は、50 ~ 99.9重量%そして好ましくは80 ~ 99重量%に相当する。

20

【0088】

ジブロック共重合体がコーム、分岐又は樹枝構造の共重合体 (A) と組み合わせられる場合には、上記共重合体 (A) とジブロック共重合体との合計に対して重量百分率として表わされるジブロック共重合体の量は、0 (除く) ~ 99重量%そして有益には0 (除く) ~ 60重量%に相当する。

【0089】

本発明に従った組成物中に含める第二構成成分は、 pH_0 においてブロック共重合体 (A) における少なくとも2個のイオン電荷を有するブロックのイオン電荷とは反対の1個又は数個のイオン電荷を有する少なくとも1種の化合物 (B) によって構成される。この化合物 (B) は、少なくとも2個のイオン電荷を有するイオン、少なくとも1個のイオン電荷を有する界面活性剤、少なくとも2個のイオン電荷を有するオリゴマー及び/又は重合体、及び/又は少なくとも2個のイオン電荷を有する無機粒子の中から選択される。いくつかのイオン性化合物の混合物を使用することが可能であることを特に記載する。

30

【0090】

より正確に言えば、以下において、この化合物の正味電荷は、1個又は数個の電荷を有するイオン性化合物の電荷によって表わされる。この正味の電荷は、ある場合には化合物が単一タイプのイオン電荷だけを有することができることを念頭に入れて、正のイオン電荷の数と負のイオン電荷の数との差 (又はこの逆) に相当する。

40

【0091】

ブロック共重合体 (A) のイオン電荷を有するブロックが陰イオン性ブロックであるときには、化合物 (B) は、 pH_0 において陽イオン性の化合物の中から選択される。

【0092】

本発明の第一の特定具体例に従えば、陽イオンタイプは、少なくとも2個のイオン電荷を有するイオンである。好ましくは、該陽イオンは、元素周期律表の第IIA、IIIA、IVB、IIB、IIIB、IVB、VIII族の元素 (1996年1月発行のフランス化学会誌No. 1に発表) 及び希土類のうちの少なくとも1種の中から選択される。

【0093】

本発明に従った組成物中に含めるのに好適な陽イオンとしては、例えば、アルミニウム

50

、カルシウム、マグネシウム、バリウム、銅、コバルト、亜鉛、チタン、ジルコニウム、鉄、ガリウム、ランタンの単独又は混合物を挙げることができる。

【0094】

本発明の第二の特定具体例に従えば、陽イオン性化合物は、 pH_0 において少なくとも1種の陽電荷を有する界面活性剤の中から選択される。かかる界面活性剤の例としては、次のもの、

・第一、第二若しくは第三モノ - 若しくはポリアミン、又は1個若しくはそれ以上の第四アンモニウム基を有し、特に6～40個の炭素原子を含む線状若しくは分岐状脂肪族、芳香族のもの、並びに1個又はそれ以上のアルコキシル化、エトキシル化及び/又はプロポキシル化基を随意に含みうるもの、

10

【0095】

具体的な例としては、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、ステアリルアミン、ヘキサデシルアミン、オレイルアミン、ジアミノヘキサン、ジアミノヘプタン、ジアミノドデカン、ベンゾオクタミン、アルキルジアルキルアンモニウム又はアルキルトリアルキルアンモニウム又はアルキルベンジルジアルキルアンモニウムハライド(クロリドの如き)、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド、クロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、クロリド、ベンゾアルコニウムブロミド、

- ・ピペリジニウム塩、
- ・イミダゾール、
- ・複素環式アミン、

20

の単独又は混合物を挙げることができる。

【0096】

pH_0 において陽イオン形態にあるか又はかかる形態を示すことができる1種又はそれ以上の両性界面活性剤を単独で又は上記界面活性剤と組み合わせて使用することも本発明の範囲内であることを理解されたい。両性界面活性剤は陰電荷及び/又は陽電荷を有することを強調したい。そのイオン化度は、それが存在するところの媒体の pH に従って変動する。

【0097】

かかる界面活性剤の例としては、具体的には、特にラウリルベタイン(ロディア・シミ社からのMiratain BB)の如きベタイン、スルホベタイン、ココアミドプロピルベタイン(ロディア・シミ社からのMiratain BDJ)の如きアミドアルキルベタイン、コノアンホアセテート及びココアンホジアセテート(ロディア・シミ社からのMiranol C2M、Miranol Ultra C32)の如きアルキルアンホアセテート又は-ジアセテート、アルキルアンホプロピオネート又はジプロピオネート(ロディア・シミ社からのMiranol C2M SF)の単独又は混合物を挙げることができる。

30

【0098】

本発明の第三の特定方法の具体例に従えば、陽イオン性化合物は、 pH_0 において少なくとも2個の陽電荷を含むオリゴマー及び/又は重合体の中から選択される。用語「重合体」は、それらがブロック形態にあってもなくても単独重合体及び共重合体の両方を包含することを理解されたい。

40

【0099】

好ましくは、オリゴマーの形態にある陽イオン性化合物は、少なくとも2そして好ましくは10以下の重合度を有する。

【0100】

更に、重合体の形態にある化合物は、10以上、特に100以上、好ましくは1000以上、そして 10^9 以下の重合レベルを有する。

【0101】

ブロック共重合体(A)の陽イオン性ブロックの説明中に挙げた単量体のすべてが、こ

50

ここで考慮される陽イオン性化合物のオリゴマー又は重合体形態の化合物に適している。

【0102】

加えて、1個又はそれ以上の非イオン性単位を付加的に有する陽イオン性オリゴマー又は重合体の使用は、問題の重合体が pH_0 において少なくとも2個の陽電荷を有する限り排除されない。オリゴマー又は重合体における単量体の分布は、任意のタイプ(交互、ランダム、ブロック)であってよいことに注目されたい。先に提供した非イオン性単量体のリストを参照することができる。

【0103】

更に、両性オリゴマー又は重合体を使用することが可能であり、即ち、オリゴマー又は重合体のイオン電荷の如き数及びタイプのイオン電荷を有するものは、 pH_0 において少なくとも2個の陽電荷を有する。

10

【0104】

最後に、重合体の形態にある化合物(B)は、ラテックスの形態、即ち、重合体の水分散液の形態にあってよい。

【0105】

最後の可能性に従えば、陽イオン性化合物は、例えば、特にアルミニウム又は亜鉛の如き金属陽イオンによって処理された二酸化チタン又は二酸化珪素粒子の中から選択される無機粒子の形態にあってよい。好ましくは、これらの粒子は、 $10\mu m$ 以下そして好ましくは $20nm \sim 1\mu m$ の平均寸法を有する。

【0106】

20

ブロック共重合体(A)のイオン電荷を有するブロックが陽イオンブロックであるときには、その化合物は、陰イオン性化合物の中から選択される。

【0107】

本発明の第一の特定具体例に従えば、陰イオン性化合物は、少なくとも2個のイオン電荷を有するイオンである。好ましくは、該イオンは、硫酸、炭酸及びホスホン酸イオンの中から選択される。

【0108】

少なくとも2個の負電荷を有する有機イオンを使用することも本発明の範囲内である。例えば、せいぜい6個の炭素原子を有する飽和ジカルボン酸の塩であるEDTAを挙げることができる。

30

【0109】

本発明の第二の特定具体例に従えば、陰イオン性化合物は、 pH_0 において少なくとも1個の陰電荷を有する界面活性剤の中から選択される。

【0110】

特に、好適な陰イオン性界面活性剤は、次の界面活性剤の単独又は混合物から選択することができる、即ち、

・例えば、式： $R - CH(SO_3M) - CH_2COOR'$ [式中、Rは1個又は数個の不飽和を有しうる $C_8 \sim C_{20}$ 好ましくは $C_{10} \sim C_{16}$ 炭化水素基を表わし、R'は $C_1 \sim C_6$ 好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表わし、そしてMは水素原子、アルカリ陽イオン(ナトリウム、カリウム、リチウム)、又は非置換若しくは置換アンモニウム(メチル-、ジメチル-

40

、トリメチル-、テトラメチルアンモニウム、ジメチルピペリジニウムなど、)若しくはアルカノールアミン(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなど)から誘導されるアンモニウムである]を有するアルキルエステルスルホネート($C_{14} \sim C_{16}$ R基を有するメチルエステルスルホネートを挙げることができる)、

・例えば、式： $R - CH(OSO_3M) - CH_2COOR'$ [式中、Rは1個又は数個の不飽和を有しうる $C_8 \sim C_{20}$ 好ましくは $C_{10} \sim C_{16}$ 炭化水素基を表わし、R'は $C_1 \sim C_6$ 好ましくは $C_1 \sim C_3$ アルキル基を表わし、そしてMは上記の意味を有する]のアルキルエステルサルフェート、

・アルキルベンゼンスルホネート、特に $C_9 \sim C_{20}$ のもの、第一又は第二アルキルスルホネート($C_8 \sim C_{22}$ のものを含めて)、アルキルグリセロールスルホネート、

50

・例えば、式： $ROSO_3M$ [式中、Rは $C_{10} \sim C_{24}$ 好ましくは $C_{12} \sim C_{20}$ アルキル又はヒドロキシアルキル基を表わし、そしてMは上記の意味を有する]を有するアルキルサルフェート、

・例えば、式： $RO(AO)_nSO_3M$ [式中、Rは $C_{10} \sim C_{24}$ 好ましくは $C_{12} \sim C_{20}$ アルキル又はヒドロキシアルキル基を表わし、OAはエトキシ化及び/又はプロポキシ化基を表わし、Mは上記の意味を有し、nは一般には1~4を変動する]を有するアルキルエーテルサルフェート、例えば、 $n = 2$ のラウリルエーテルサルフェート、

・例えば、式： $RCONHR'OSO_3M$ [式中、Rは $C_2 \sim C_{22}$ 好ましくは $C_6 \sim C_{20}$ アルキル基を表わし、R'は $C_2 \sim C_3$ アルキル基を表わし、そしてMは上記の意味を有する]を有するアルキルアミドサルフェート、及びそれらのポリアルコキシ化(エトキシ化及び/又はプロポキシ化)誘導体、

・飽和又は不飽和脂肪酸塩、例えば、Mと同じ規定を有する陽イオンを持つ $C_8 \sim C_{24}$ 好ましくは $C_{14} \sim C_{20}$ のもの、N-アシルN-アルキルタウレート、アルキルイセチオネート、アルキルスクシナメート、スルホスクシナメート、N-アシルサルコシネート、ポリエトキシ化カルボキシレートのモノエステル又はジエステル、

・アルキル-又はジアルキルスルホスクシナメート、例えば、Mと同じ規定を有する陽イオンを持つ $C_6 \sim C_{24}$ のもの、例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、

・例えば、式： $(RO)_x - P(=O)(OM)_x$ [式中、Rは随意にポリアルコキシ化しうるアルキル、アルキルアリアル、アリアルアルキル、アリアル基を表わし、x及びx'は1又は2であり、但し、x及びx'の合計は3であるものとし、そしてMは上記の意味を有する]を有するモノ-及びジエステルホスフェート、例えば、ポリアルコキシ化脂肪アルコール、ジ-及びトリ-ポリアルコキシ化(1-フェニルエチル)フェノール、ポリアルコキシ化アルキルフェノール、

・これらの単独又は混合物、
から選択することができる。

【0111】

pH₀において陰イオン形態にあるか又はかかる形態を示すことができる両性界面活性剤を単独で又は上記界面活性剤と組み合わせて使用するも本発明の範囲内であることを理解されたい。この具体例に対して、例えば、ベタイン、アミドアルキルベタイン、アルキルアンホアセテート及びアルキルアンホジアセテート、アルキルアンホプロピオネート又はアルキルアンホジプロピオネートの単独又は混合物のような上記のいくつかの両性界面活性剤が好適になりうる。

【0112】

本発明の第三の特定方法の具体例に従えば、陰イオン性化合物は、pH₀において少なくとも2個の陰電荷を含むオリゴマー又は重合体の中から選択される。用語「重合体」は、それらがブロックの形態にあってもなくても単独重合体及び共重合体の両方を包含することを理解されたい。

【0113】

好ましくは、オリゴマーの形態にある陰イオン性化合物は少なくとも2そして好ましくは10以下の重合度を有する。

【0114】

更に、重合体の形態にある化合物は、10以上、特に100以上、好ましくは1000以上、そして10⁹以下の重合度を有する。

【0115】

ブロック共重合体(A)の陰イオン性ブロックの説明で挙げた単量体はすべて、本発明で考慮される陰イオン性化合物のオリゴマー又は重合体形態の化合物に好適になりうる。

【0116】

加えて、更に1個又はそれ以上の非イオン性単位を有する陰イオン性オリゴマー又は重合体の使用は、問題の重合体がpH₀において少なくとも2個の正味の陰電荷を有する限り排除されない。オリゴマー又は重合体における単量体の分布は、任意のタイプ(交互、

10

20

30

40

50

ランダム。ブロック)であってよいことを理解されたい。先に記載した非イオン性単量体のリストを参照することができる。

【0117】

更に、両性オリゴマー又は重合体、即ち、 pH_0 においてオリゴマー又は重合体の電荷が少なくとも2個の陰電荷になるような数及びタイプの電荷を有するものを使用することが可能である。

【0118】

最後に、重合体の形態にある化合物は、ラテックス、即ち、重合体の水分散液の形態で得ることができる。

【0119】

本発明の最後の方法の具体例に従えば、化合物(B)は、無機粒子の中から選択することができる。かかる粒子の例としては、二酸化チタン、二酸化珪素、二酸化セリウムの粒子を特に挙げることができる。好ましくは、これらの粒子は、 $10\mu m$ 以下そして好ましくは $20nm \sim 1\mu m$ の平均寸法を有する。

【0120】

本発明の好ましい方法の具体例に従えば、 pH_0 において組成物中の全陽電荷対全陰電荷のモル比は $0.001 \sim 1000$ 好ましくは $0.01 \sim 100$ 特に $0.1 \sim 10$ であることを理解されたい。従って、化合物(B)の量は、上記の基準を満たすような態様で計算される。

【0121】

先に記載したように、本発明に従った組成物は水性組成物である。好ましくは、組成物を構成する成分は水の存在下に置かれる。しかしながら、たとえ水/溶剤混液の使用は勧められないとしても、それは本発明の範囲を逸脱しない。かかる溶剤は、水に混和性で且つブロック共重合体(A)及び化合物(B)を可溶化する化合物の中から選択される。好適な溶剤として、メタノール及びエタノールの如きアルコールを挙げることができる。

【0122】

本発明の好ましい方法の具体例に従えば、組成物は、 pH_0 において少なくとも2個の陰イオン性ブロックとイオン電荷を有しない少なくとも1個のブロックとを含む少なくとも1種の共重合体(A)を、性状に応じて1個又はそれ以上のイオン電荷を有する少なくとも1種の陽イオン性化合物と一緒に含む。

【0123】

本発明に従った組成物は、任意の標準手段によって得ることができる。有益な態様では、各構成成分が水の存在下に接触状態に置かれる。好ましくは、各構成成分は、それらを前もって水中に又は随意として水/溶剤混液中に可溶化されてから混合される。接触は、 $15 \sim 35$ の温度で行われるのが有益である。

【0124】

また、本発明は、上に記載した組成物をガス鋳床又は油田の開発、洗剤、化粧品、金属加工(転移、変形)の分野において使用することにも関する。

【0125】

最後に、本発明の最後の課題は、該組成物を含有する処方物、並びに油田若しくはガス鋳床、洗剤、化粧料の分野向けの処方物の提供である。

【実施例】

【0126】

ここで、本発明の具体的な実施例を提供するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0127】

例1

この例の課題は、スター構造ブロック重合体からのゲルの形成にある。

1 / スターブロック重合体の合成

a) 前駆物質アーム: $PAA_{5k} - PAM_{60k}$ の合成

10

20

30

40

50

これは、二重ジャケット付反応器においてバッチ法に従って70℃で実施される。

・第一段階：PAA_{5k}-Xの合成

出発材料として、アクリル酸、水、S-エチルプロピオニルO-エチルキサンテート及びイソプロパノールを4,4-アゾ-ビス-4-シアノペンタン酸（以下、ACPと略記する）（キサンテート官能基Xに対して50%）と一緒に導入する。かくして、この混合物を70℃で6時間加熱する。

【0128】

【表1】

最終生成物100g当たり導入した反応物質の質量				
アクリル酸	水	キソトゲン酸塩	イソプロパノール	ACP
7.7g	16.7g	0.32g	2.5g	0.2158g

10

【0129】

・第二段階：PAA_{5k}-PAM_{60k}の合成

前の混合物に水中に溶解させたアクリルアミド及びACP（キサンテート官能基に対して50%）を加え、そしてこれを再び70℃で6時間加熱する。

【0130】

【表2】

導入した反応物質の質量		
アクリルアミド	水	ACP
92.3g	215.8g	0.2158g

20

最終溶液の乾燥エキストラクトは34%である。

共重合体を水/IPA混液中に可溶化し、そしてこれをこの形態で次の段階で使用する。

【0131】

b) スタ-重合体：PAA_{5k}-PAM_{60k}-MBA-Xの合成

冷却液を備えたフラスコにおいて、初期の混合物に先に合成した前駆物質アーム、MBA（メチレンビスアクリルアミド）、水、イソプロパノール、ACP及びアセトンを加える。全体を80℃で4時間加熱する。

【0132】

【表3】

導入した反応物質の質量			
PAA _{5k} -PAM _{60k} -X	水	MBA (*)	ACP (**)
28.60g	50.54g	5.93g	0.32g

30

40

(*) 水/アセトン混液(9/1)の4%溶液中のMBA

(**) アセトンの5%溶液中のACP

得られた溶液の乾燥エキストラクトは10%である。

【0133】

2/スター構造ブロック重合体からのゲルの形成

50

先に得られたスター構造ブロック重合体の溶液を苛性ソーダ（酸基当たり 1 当量）で中和し、次いで水で希釈して 6 重量%の最終乾燥エキストラクトを得る。

【0134】

【表4】

導入した反応物質の質量		
重合体(*)	NaOH (1モル/L)	水
10.013 g	1.102 g	8.903 g

(*) スター型ブロック重合体の 12% 溶液

10

【0135】

この 6% 溶液に、次いで、陽イオン性重合体の水溶液（“Glokill PQ”、ロディア社の商品）を、全陽電荷対全陰電荷のモル比 $Z = [-] / [+]$ が 1 になるような態様で混合する。

【0136】

この溶液を最後に水で希釈してスター型重合体の最終 3% 溶液を得る。

【0137】

【表5】

導入した反応物質の質量		
重合体(*)	Glokill (**)	水
3 g	0.277 g	2.7 g

(*) 苛性ソーダで中和したスター型重合体の 3% 溶液

(**) “Glokill” の水溶液、54.6 g/L

20

この溶液を磁気棒で攪拌する。ゲルが瞬間的に生成する。

【0138】

3 / 静電ゲルのレオロジー分析

かくして得られたゲルを “Carri-med CSL 100” 装置で分析する。

このゲルの粘度は、化合物単独の粘度よりも同じ温度（25）、pH 及び濃度条件（上記）において 3 倍大きい。

変形応力を 10% に設定し、そして 0.3 ~ 30 Hz の周波数で引いたときに弾性率 G' 及び損失弾性率 G'' を測定する。データを以下の表に記載する。

【0139】

30

【表 6】

周波数 (Hz)	G'(pa)	G''(Pa)
0.3001	141.8	19.8
0.3824	144.3	19.38
0.4875	147.1	19.42
0.6203	149.9	19.64
0.7906	152.8	19.95
1.007	155.7	20.36
1.282	158.7	20.79
1.641	161.9	21.27
2.09	165.1	21.73
2.654	168.2	22.26
3.391	171.7	22.75
4.329	175.1	23.34
5.499	178.5	23.87
7.016	182.2	24.37
8.91	185.8	24.82
11.41	191.4	25.12
14.53	195.6	25.61
18.5	200.1	25.26
23.48	204.8	23.59
30.14	209.8	15.96

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 パスカル エルヴェ
アメリカ合衆国 08550 ニュージャージー、ウエスト ウィンザー、ギャルストン ドライ
ブ、22

(72)発明者 ダニエル タトン
フランス国 エフ33000 ボルドー、リュ カト્યールマンデス、31

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開2000-319328(JP,A)
特開2000-319326(JP,A)
特開平05-302010(JP,A)
特開2002-226590(JP,A)
特表2002-512653(JP,A)
特開昭58-029836(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
IPC C08L 1/00-101/16
C08K 3/00-13/08