

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-534275

(P2014-534275A)

(43) 公表日 平成26年12月18日(2014.12.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 33/06 (2006.01)	C08L 33/06	4D077
C09K 8/12 (2006.01)	C09K 8/12	4J002
C09K 8/04 (2006.01)	C09K 8/04	
C09K 3/00 (2006.01)	C09K 3/00 103N	
B01F 17/22 (2006.01)	B01F 17/22	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 76 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-530002 (P2014-530002)
 (86) (22) 出願日 平成24年9月13日 (2012. 9. 13)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年4月30日 (2014. 4. 30)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/055094
 (87) 国際公開番号 W02013/040167
 (87) 国際公開日 平成25年3月21日 (2013. 3. 21)
 (31) 優先権主張番号 61/533, 884
 (32) 優先日 平成23年9月13日 (2011. 9. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/533, 887
 (32) 優先日 平成23年9月13日 (2011. 9. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 61/578, 297
 (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)

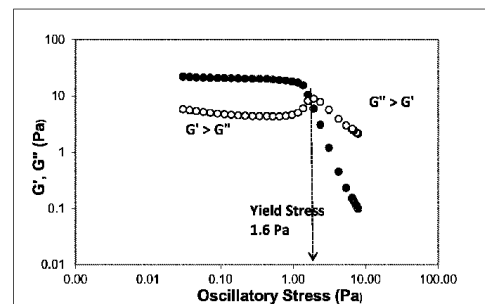
(71) 出願人 506347528
 ルブリゾル アドバンスド マテリアルズ
 , インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 オハイオ 44141-
 3247, クリーブランド, ブレック
 スビル ロード 9911
 (74) 代理人 100078282
 弁理士 山本 秀策
 (74) 代理人 100113413
 弁理士 森下 夏樹
 (72) 発明者 チャリ, クリシュナン
 アメリカ合衆国 オハイオ 44236,
 ハドソン, アンドーバー ウェイ 7
 475

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 界面活性剤応答性マイクロゲル

(57) 【要約】

界面活性剤の存在下で降伏応力流体を形成することができる、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーを含む安定な水性組成物を開示する。この降伏応力流体は、懸濁または安定化を必要とする微粒子および/または液滴の形態の不溶性物質を懸濁させることができる。一態様では、本発明の実施形態は、界面活性剤の存在下で膨潤する架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーに関する。他の態様では、本発明の実施形態は、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーおよび界面活性剤を含む降伏応力流体に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水、少なくとも 1 つの非イオン性の両親媒性ポリマーおよび少なくとも 1 つの界面活性剤を含む降伏応力流体組成物であって、前記組成物の全重量に対して前記ポリマーの濃度が 5 w t . % または 5 w t . % 未満であり、前記界面活性剤の濃度が 3 0 w t . % または 3 0 w t . % 未満であり、前記両親媒性ポリマーが約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超～約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の複合溶解度パラメーター (χ_c) を有する組成物。

【請求項 2】

水、少なくとも 1 つの非イオン性の両親媒性ポリマーおよび少なくとも 1 つの界面活性剤を含む降伏応力流体組成物であって、前記組成物の全重量に対して前記ポリマーの濃度が 5 w t . % または 5 w t . % 未満であり、前記界面活性剤の濃度が 3 0 w t . % または 3 0 w t . % 未満であり、前記両親媒性ポリマーが約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超～約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の複合溶解度パラメーター (χ_c) を有し、前記両親媒性ポリマーが、約 0.1 ～ 約 10 w t . % の会合性および / または半疎水性のモノマーを含むモノマー混合物から重合された反復単位を含む組成物。

10

【請求項 3】

前記ポリマーの濃度が約 0.5 ～ 約 3.5 w t . % の範囲にある、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 4】

前記ポリマーが、少なくとも 1 つの疎水性モノマーおよび少なくとも 1 つの親水性モノマーを含むモノマー混合物から調製される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 5】

前記ポリマーが、少なくとも 3 0 w t . % の前記親水性モノマーおよび少なくとも 5 w t . % の前記疎水性モノマーを含むモノマー混合物から調製される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

前記モノマー混合物が、前記ポリマーの乾燥重量に対して約 0.01 ～ 約 1 w t . % の範囲の量で存在する架橋性モノマーを含む、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

前記架橋性モノマーが、平均で約 3 個の架橋可能な不飽和部分を含む、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項 8】

前記モノマー混合物が、前記ポリマー中に前記ポリマーの乾燥重量に対して約 0.01 ～ 約 0.3 w t . % 組み込まれるのに十分な量で存在する架橋性モノマーを含む、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

ホモ重合した場合、前記少なくとも 1 つの親水性モノマーが、 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 超の溶解度パラメーター (χ_1) を有する、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 10】

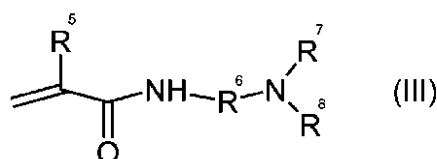
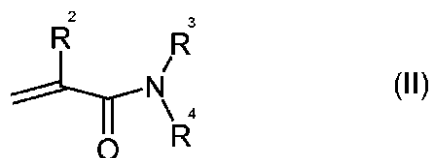
ホモ重合した場合、前記少なくとも 1 つの疎水性モノマーが、約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 未満または約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ に等しい溶解度パラメーター (χ_1) を有する、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 11】

前記少なくとも 1 つの親水性モノマーが、ヒドロキシ ($C_1 \sim C_5$) アルキル (メタ) アクリレート、N - ビニルアミド、(メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドから選択されるアミノ基含有モノマーおよび以下の式：

【化 1 2】



10

(式中、 R^2 は水素またはメチルであり、 R^3 は水素、 $C_1 \sim C_5$ アルキルおよび $C_1 \sim C_5$ ヒドロキシアルキルから独立に選択され、 R^4 は $C_1 \sim C_5$ アルキルまたは $C_1 \sim C_5$ ヒドロキシアルキルから独立に選択され、 R^5 は水素またはメチルであり、 R^6 は $C_1 \sim C_5$ アルキレンであり、 R^7 は水素または $C_1 \sim C_5$ アルキルから独立に選択され、 R^8 は $C_1 \sim C_5$ アルキルから独立に選択される)

で表されるモノマーならびにその混合物から選択される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 1 2】

前記少なくとも 1 つの疎水性モノマーが、(メタ)アクリル酸と 1 ~ 30 個の炭素原子を含むアルコールとのエステル、1 ~ 22 個の炭素原子を含む脂肪族カルボン酸のビニルエステル、1 ~ 22 個の炭素原子を含むアルコールのビニルエーテル、ビニル芳香族モノマー、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデンおよび会合性モノマーから選択される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 3】

少なくとも 1 つのモノマーが半疎水性モノマーから選択される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項 1 4】

前記少なくとも 1 つの架橋性モノマーが、トリメチロールプロパンのポリアリルエーテル、ペンタエリスリトールのポリアリルエーテル、スクロースのポリアリルエーテルおよびその混合物から選択される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 5】

前記少なくとも 1 つの架橋性モノマーが、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、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレートおよびその混合物から選択される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 1 6】

前記少なくとも 1 つの架橋性モノマーが、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテルおよびその混合物から選択される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 7】

前記ポリマーが、ラウリル硫酸ナトリウムおよび 0.1 wt. % の塩化ナトリウムの存在下で、線寸法で少なくとも 2.5 倍のプラトー膨潤を示す粒子の形態である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 8】

前記少なくとも 1 つの界面活性剤が、アニオン性、カチオン性、両性、非イオン性およびその混合物から選択される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

50

【請求項 19】

前記少なくとも 1 つの界面活性剤が、アニオン性界面活性剤から選択される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 20】

前記少なくとも 1 つの界面活性剤が、アニオン性界面活性剤および両性界面活性剤から選択される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 21】

前記少なくとも 1 つのアニオン性界面活性剤がエトキシ化されている、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 22】

前記少なくとも 1 つのアニオン性界面活性剤が、平均で 1 ~ 3 モルのエトキシ化を含む、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 23】

前記少なくとも 1 つのアニオン性界面活性剤が、平均で 1 ~ 2 モルのエトキシ化を含む、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 24】

前記少なくとも 1 つのアニオン性界面活性剤が、ドデシルスルフェート、ラウリルスルフェート、ラウレススルフェートのナトリウム塩およびアンモニウム塩ならびにその混合物から選択される、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 25】

前記少なくとも 1 つの両性界面活性剤が、コカミドプロピルベタインである、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 26】

前記少なくともポリマーおよび前記少なくとも 1 つの界面活性剤が、エチレンオキシド部分を実質的に含まない、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 27】

前記界面活性剤の濃度が、全組成物重量に対して 2.5 wt. % 未満（活性物質）である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 28】

前記界面活性剤の濃度が、全組成物重量に対して約 6 ~ 約 20 wt. %（活性物質）の範囲にある、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 29】

アニオン性界面活性剤と両性界面活性剤（活性物質）の比が、一態様では 10 : 1 ~ 約 2 : 1、他の態様では 9 : 1、8 : 1、7 : 1、6 : 1、5 : 1、4.5 : 1、4 : 1 または 3 : 1 である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 30】

ポリマー固体の量が、全組成物重量に対して約 1 ~ 約 3 wt. % の範囲にある、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 31】

前記降伏応力が少なくとも 0.1 Pa である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 32】

前記降伏応力が少なくとも 0.5 Pa である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 33】

前記降伏応力が少なくとも 1 Pa である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 34】

0.5 ~ 1.5 mm のサイズのビーズを 23 で少なくとも 1 カ月間懸濁させることができ、前記ビーズと水の比重差が + / - 0.2 ~ 0.5 である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 35】

0.5 ~ 300 μm のサイズのマイクロカプセルを 23 で少なくとも 1 カ月間懸濁さ

10

20

30

40

50

せることができ、前記マイクロカプセルビーズと水の比重差が $+/-0.01 \sim 0.5$ である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 36】

前記降伏応力が、 pH 範囲 $2 \sim 14$ で実質的に pH に非依存性である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 37】

前記降伏応力が、 pH 範囲 $3 \sim 10$ で実質的に pH に非依存性である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 38】

雲母粒子をさらに含む、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項 39】

外観が真珠光沢性である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 40】

光透過率が少なくとも 10% である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 41】

光透過率が少なくとも 20% である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 42】

粘度が、 3 秒^{-1} のせん断速度で $2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満である、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 43】

$0.1 \sim 1 \text{ 秒}^{-1}$ のせん断速度で 0.5 未満のずり減粘指数を有する、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

20

【請求項 44】

弾性係数が、固定周波数での臨界応力より低い振動応力における粘性係数より大きい、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 45】

前記ポリマーがエマルジョンポリマーである、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 46】

前記降伏応力が少なくとも 0.1 Pa である、請求項 45 に記載の組成物。

【請求項 47】

前記降伏応力が、 $1 \text{ Hz} \sim 0.001 \text{ Hz}$ の周波数範囲から選択される固定周波数で測定される、請求項 46 に記載の組成物。

30

【請求項 48】

前記エマルジョンポリマーが、少なくとも $30 \text{ wt.}\%$ の少なくとも1つの $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、 $15 \sim 70 \text{ wt.}\%$ の少なくとも1つの $C_1 \sim C_{12}$ アルキル(メタ)アクリレート、 $5 \sim 40 \text{ wt.}\%$ の少なくとも1つの $C_1 \sim C_{10}$ カルボン酸のビニルエステル(全モノマー重量に対して)および $0.01 \sim 1 \text{ wt.}\%$ の少なくとも1つの架橋剤(前記ポリマーの乾燥重量に対して)を含むモノマー混合物から重合される、請求項 45 ~ 47 に記載の組成物。

【請求項 49】

前記エマルジョンポリマーが、少なくとも $30 \text{ wt.}\%$ の少なくとも1つの $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、 $15 \sim 70 \text{ wt.}\%$ の少なくとも1つの $C_1 \sim C_{12}$ アルキル(メタ)アクリレート、 $1 \sim 10 \text{ wt.}\%$ の会合性モノマー、半疎水性モノマーおよびその混合物から選択される少なくとも1つのモノマー(全モノマー重量に対して)および $0.01 \sim 1 \text{ wt.}\%$ の少なくとも1つの架橋剤(前記ポリマーの乾燥重量に対して)を含むモノマー混合物から重合される、請求項 45 ~ 48 に記載の組成物。

40

【請求項 50】

前記 $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートがヒドロキシエチルメタクリレートであり、前記 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアクリレートがメチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートおよびその混合物から選択され、前記 $C_1 \sim C_{10}$ カ

50

ルボン酸のビニルエステルがギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2-メチルヘキサン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニルおよびその混合物ならびにその混合物から選択される、請求項48に記載の組成物。

【請求項51】

前記エマルジョンポリマーが、ヒドロキシエチルメタクリレート、およびメチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、酢酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、会合性モノマー、半疎水性モノマーまたはその混合物から選択されるモノマーを含むモノマー混合物から重合される、請求項49または50に記載の組成物。

10

【請求項52】

前記エマルジョンポリマーが、ヒドロキシエチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートならびに会合性および/または半疎水性のモノマーから選択されるモノマーを含むモノマー混合物から重合される、請求項51に記載の組成物。

【請求項53】

前記エマルジョンポリマーが、ヒドロキシエチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートおよび酢酸ビニルを含むモノマー混合物から重合される、請求項52に記載の組成物。

20

【請求項54】

前記エマルジョンポリマーが、ヒドロキシエチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートならびに会合性および/または半疎水性のモノマーから選択されるモノマーを含むモノマー混合物から重合される、請求項49、51または52に記載の組成物。

【請求項55】

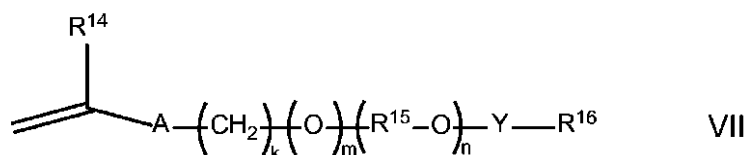
前記会合性モノマーが、(i)エチレン性不飽和末端基ポーション；(ii)ポリオキシアルキレン中央部ポーションおよび(iii)8~30個の炭素原子を含む疎水性末端基ポーションを含む、請求項54に記載の組成物。

【請求項56】

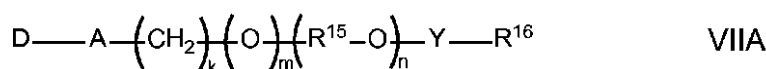
前記会合性モノマーが、式VIIおよび/またはVIIA：

30

【化13】



40



(式中、 R^{14} は水素またはメチルであり；Aは $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ であり；Arは二価アリーレン(例えば、フェニレン)であり；EはHまたはメチルであり；zは0または1であり；kは約0~約30の範囲の整数であり、mは0または1であり、ただし、kが0である場合、mは0であり、kが1~約30の

50

範囲である場合、 m は1であり； D はビニルまたはアリル部分を表し； $(R^{15} - O)_n$ はポリオキシアルキレン部分であり、これは $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレン単位のホモポリマー、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであってよく、 R^{15} は C_2H_4 、 C_3H_6 または C_4H_8 およびその組合せから選択される二価アルキレン部分であり； n は一態様では約2～約150、他の態様では約10～約120、さらなる態様では約15～約60の範囲の整数であり； Y は $-R^{15}O-$ 、 $-R^{15}NH-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-R^{15}NHC(O)NH-$ または $-C(O)NHC(O)-$ であり； R^{16} は、 $C_8 \sim C_{30}$ 直鎖アルキル、 $C_8 \sim C_{30}$ 分枝状アルキル、 $C_8 \sim C_{30}$ 炭素環式アルキル、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキル置換フェニル、アラルキル置換フェニルおよびアリール置換 $C_2 \sim C_{30}$ アルキルから選択される置換または非置換アルキルであり； R^{16} のアルキル基、アリール基、フェニル基は、ヒドロキシル基、アルコキシル基、ベンジル基、スチリル基およびハロゲン基からなる群から選択される1つまたは複数の置換基を任意選択で含む）

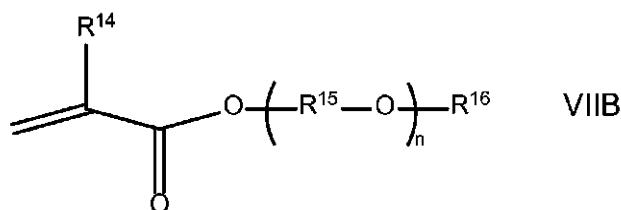
10

で表される、請求項55に記載の組成物。

【請求項57】

前記会合性モノマーが、式VII B：

【化14】



20

（式中、 R^{14} は水素またはメチルであり； R^{15} は、 C_2H_4 、 C_3H_6 および C_4H_8 から独立に選択される二価アルキレン部分であり、 n は約10～約60の範囲の整数を表し、 $(R^{15} - O)$ はランダムまたはブロック構成で配置されていてよく； R^{16} は、 $C_8 \sim C_{30}$ 直鎖アルキル、 $C_8 \sim C_{30}$ 分枝状アルキル、 $C_8 \sim C_{30}$ 炭素環式アルキル、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキル置換フェニル、アラルキル置換フェニルおよびアリール置換 $C_2 \sim C_{30}$ アルキルから選択される置換または非置換アルキルであり、 R^{16} のアルキル基、アリール基、フェニル基は、ヒドロキシル基、アルコキシル基、ベンジル基、スチリル基およびハロゲン基からなる群から選択される1つまたは複数の置換基を任意選択で含む）

30

で表される、請求項55または56に記載の組成物。

【請求項58】

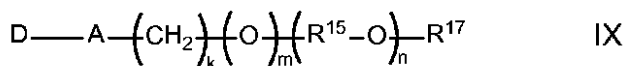
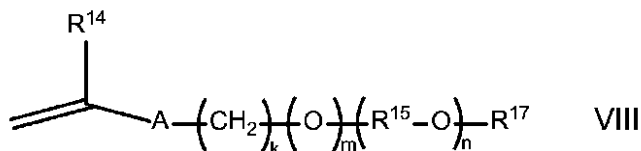
前記半疎水性モノマーが、(i)エチレン性不飽和末端基ポーション；(ii)ポリオキシアルキレン中央部ポーション、および(iii)水素または1～4個の炭素原子を含むアルキル基から選択される末端基ポーションを含む、請求項53～57に記載の組成物。

【請求項59】

前記半疎水性モノマーが、式VII IおよびIX：

40

【化 1 5】



10

20

30

40

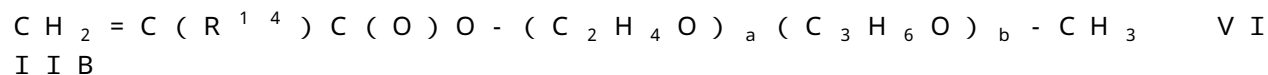
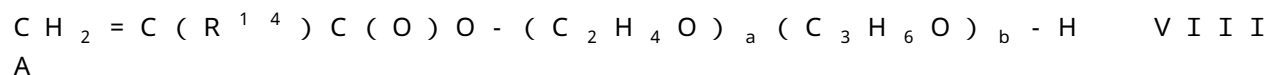
50

(式中、 R^{14} は水素またはメチルであり；A は、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ であり；Ar は二価アリーレン（例えば、フェニレン）であり；E は H またはメチルであり；z は 0 または 1 であり；k は約 0 ～ 約 30 の範囲の整数であり、m は 0 または 1 であり、ただし、k が 0 である場合、m は 0 であり、k が 1 ～ 約 30 の範囲である場合、m は 1 であり； $(\text{R}^{15} - \text{O})_n$ はポリオキシアルキレン部分であり、これは $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オキシアルキレン単位ホモポリマー、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであってよく、 R^{15} は C_2H_4 、 C_3H_6 または C_4H_8 およびその組合せから選択される二価アルキレン部分であり；n は一態様では約 2 ～ 約 150、他の態様では約 5 ～ 約 120、さらなる態様では約 10 ～ 約 60 の範囲の整数であり； R^{17} は水素および直鎖または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基から選択され；D はビニルまたはアリル部分を表す)

で表される少なくとも 1 つのモノマーから選択される、請求項 58 に記載の組成物。

【請求項 60】

前記半疎水性モノマーが、式 VIIIA および VIIIB：



(式中、 R^{14} は水素またはメチルであり、「a」は、一態様では 0 または 2 ～ 約 120、他の態様では約 5 ～ 約 45、さらなる態様では約 10 ～ 約 25 の範囲の整数であり、「b」は、一態様では約 0 または 2 ～ 約 120、他の態様では約 5 ～ 約 45、さらなる態様では約 10 ～ 約 25 の範囲の整数であり、ただし、「a」と「b」が同時に 0 であることはない)

で表される少なくとも 1 つのモノマーから選択される、請求項 54 ～ 59 に記載の組成物。

【請求項 61】

b が 0 である、請求項 60 に記載の組成物。

【請求項 62】

前記会合性モノマーが、ラウリルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、セチルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、セテアシルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、ステアシルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、アラキシルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、ベヘニルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、セロチルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、モンタニルポリエトキシ化(メタ)アクリレート、メリシルポリエトキシ化(メタ)アクリレートから選択され、前記モノマーのポリエトキシ化ポーションが約 2 ～ 約 50 のエチレンオキシド単位を含み、前記半疎水性モノマーがメトキシポリエチレ

ングリコール（メタ）アクリレートまたはポリエチレングリコール（メタ）アクリレートから選択され、前記モノマーの前記ポリエトキシ化ポーションが約 2 ～ 約 50 のエチレンオキシド単位を含む、請求項 49、51、52 または 54 ～ 61 に記載の組成物。

【請求項 63】

前記架橋剤が、平均で 3 個の架橋可能な不飽和官能基を有するモノマーから選択される、請求項 45 ～ 62 に記載の組成物。

【請求項 64】

前記架橋剤がペンタエリスリトールトリアリルエーテルである、請求項 63 に記載の組成物。

【請求項 65】

前記ペンタエリスリトールトリアリルエーテルが、約 0.01 ～ 約 0.3（前記ポリマーの乾燥重量に対して）の範囲の量で存在する、請求項 64 に記載の組成物。

【請求項 66】

前記モノマー混合物を保護コロイドの存在下で重合させる、請求項 45 ～ 65 に記載の組成物。

【請求項 67】

前記モノマー混合物を、ポリ（ビニルアルコール）の存在下で重合させる、請求項 45 ～ 66 に記載の組成物。

【請求項 68】

前記エマルジョンポリマーを、部分的に加水分解されたポリ（ビニルアルコール）の存在下で重合させる、請求項 45 ～ 67 に記載の組成物。

【請求項 69】

前記部分的に加水分解されたポリ（ビニルアルコール）が、約 80 ～ 90 % の範囲で加水分解されている、請求項 68 に記載の組成物。

【請求項 70】

前記エマルジョンポリマーが、約 40 ～ 45 wt. % のヒドロキシエチルアクリレート、30 ～ 50 wt. % のエチルアクリレート、10 ～ 20 wt. % のブチルアクリレートおよび約 1 ～ 約 5 wt. % の少なくとも 1 つの会合性および / または半疎水性モノマー（全モノマー重量に対して）ならびに少なくとも 1 つの架橋剤を含むモノマー混合物から重合される、請求項 45 ～ 69 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 71】

a) 水；

b) i) 40 ～ 50 wt. % の少なくとも 1 つのヒドロキシ（ $C_1 \sim C_5$ ）アルキル（メタ）アクリレートモノマー（全モノマー wt. % に対して）；

ii) 15 ～ 70 wt. % の（ $C_1 \sim C_5$ ）アルキル（メタ）アクリレートモノマーから選択される少なくとも 2 つの異なるモノマー（全モノマー wt. % に対して）；

iii) 0.5 ～ 5 wt. % の会合性および / または半疎水性のモノマー；および

iv) 一態様では 0.01 ～ 1 wt. %、他の態様では 0.1 ～ 0.3 の少なくとも 1 つの架橋剤（ポリマーの乾燥重量に対して）

を含むモノマー混合物から調製された 1 ～ 5 wt. % の少なくとも 1 つの非イオン性の両親媒性エマルジョンポリマー；ならびに

c) 6 ～ 20 wt. % のアニオン性界面活性剤および両性界面活性剤を含む界面活性剤混合物

を含む、請求項 45 ～ 70 のいずれかに記載の降伏応力流体組成物。

【請求項 72】

前記モノマー i) がヒドロキシエチルメタクリレートである、請求項 71 に記載の降伏応力流体組成物。

【請求項 73】

前記モノマー ii) が、エチルアクリレートおよび n - ブチルアクリレートである、請求項 71 または 72 に記載の降伏応力流体組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 7 4】

エチルアクリレートが、前記モノマー混合物の約 3 5 ~ 約 5 0 w t . % の範囲の量で存在する、請求項 7 1 ~ 7 3 に記載の降伏応力流体組成物。

【請求項 7 5】

ブチルアクリレートが、前記モノマー混合物の約 1 0 ~ 約 2 0 w t . % の範囲の量で存在する、請求項 7 1 ~ 7 4 に記載の降伏応力流体組成物。

【請求項 7 6】

前記会合性モノマーが、ベヘニルポリエトキシ化メタクリレートから選択される、請求項 7 1 ~ 7 5 に記載の降伏応力流体。

【請求項 7 7】

前記会合性モノマーが 2 ~ 3 0 モルのエトキシ化を含む、請求項 7 1 ~ 7 6 に記載の降伏応力流体。

【請求項 7 8】

前記半疎水性モノマーがメトキシポリエチレングリコールメタクリレートから選択される、請求項 7 1 ~ 7 7 に記載の降伏応力流体。

【請求項 7 9】

前記アニオン性界面活性剤が、一態様では平均で 1 ~ 3 モルのエトキシ化を含む、または他の態様では平均で 1 ~ 2 モルのエトキシ化を含む、請求項 7 1 ~ 7 8 に記載の降伏応力流体組成物。

【請求項 8 0】

前記アニオン性界面活性剤と前記両性界面活性剤の比が、約 1 0 : 1 ~ 約 2 : 1 (w t . / w t .) の範囲にある、請求項 7 1 ~ 7 9 に記載の降伏応力流体組成物。

【請求項 8 1】

前記アニオン性界面活性剤が、ドデシルスルフェート、ラウリルスルフェート、ラウレススルフェートのナトリウム塩またはアンモニウム塩およびその混合物から選択される、請求項 7 1 ~ 8 0 に記載の降伏応力流体組成物。

【請求項 8 2】

前記両性界面活性剤がコカミドプロピルベタインである、請求項 7 1 ~ 8 1 に記載の降伏応力流体組成物。

【請求項 8 3】

前記ポリマーが分散ポリマーである、請求項 1 ~ 4 4 に記載の組成物。

【請求項 8 4】

前記ポリマーが、9 5 ~ 9 9 . 5 w t . % の少なくとも 1 つのビニルラクタムと少なくとも 1 つの $C_{10} \sim C_{22}$ カルボン酸のビニルエステルとの組合せから重合され、前記モノマーの組合せの少なくとも 3 0 w t . % が、ビニルラクタム、0 . 0 5 ~ 5 w t . % の少なくとも 1 つの $C_{8} \sim C_{22}$ アルキル (メタ) アクリレート、任意選択で最大で 5 w t . % の会合性および / または半疎水性のモノマー (前記重量 % は全モノマーの重量に対して) ならびに 0 . 0 1 ~ 1 w t . % の架橋性モノマー (前記ポリマーの乾燥重量に対して) から選択される、請求項 8 3 に記載の組成物。

【請求項 8 5】

前記ビニルラクタムが N - ビニルピロリドンであり、前記ビニルエステルが、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2 - メチルヘキサン酸ビニル、2 - エチルヘキサン酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニルおよびその混合物から選択され、前記 $C_{8} \sim C_{22}$ アルキル (メタ) アクリレートが、ラウリルメタクリレート、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の混合物ならびにその混合物から選択される、請求項 8 4 に記載の組成物。

【請求項 8 6】

前記分散ポリマーが、6 0 ~ 9 0 w t . % の N - ビニルピロリドン、1 0 ~ 3 5 w t .

10

20

30

40

50

%の酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2-メチルヘキサン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、ベルサチン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニルおよびステアリン酸ビニルから選択される少なくとも1つのビニルエステル、0.5~5wt.%のラウリルメタクリレート、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の混合物から選択されるC₈~C₂₂アルキル(メタ)アクリレートを含むモノマー混合物から重合される、請求項84または85に記載の組成物。

【請求項87】

前記分散ポリマーが、N-ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ならびにラウリルメタクリレート、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の混合物から選択されるC₈~C₂₂アルキル(メタ)アクリレートならびにその混合物を含むモノマー混合物から調製される、請求項84~86に記載の組成物。

10

【請求項88】

前記モノマー混合物がジメチルアクリルアミドをさらに含む、請求項84~87に記載の組成物。

【請求項89】

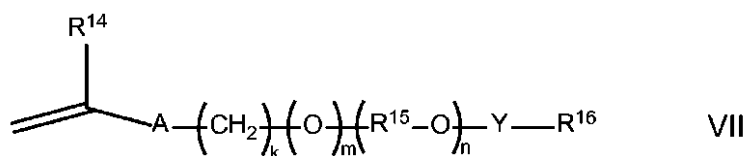
前記会合性モノマーが、(i)エチレン性不飽和末端基ポーション；(ii)ポリオキシアルキレン中央部ポーションおよび(iii)8~30個の炭素原子を含む疎水性末端基ポーションを含む、請求項84~88に記載の組成物。

20

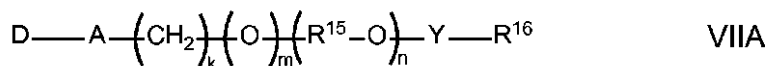
【請求項90】

前記会合性モノマーが、式VIIおよびVIIA：

【化16】



30



(式中、R¹⁴は水素またはメチルであり；Aは-CH₂C(O)O-、-C(O)O-、-O-、-CH₂O-、-NHCH(O)NH-、-C(O)NH-、-Ar-(CE₂)_z-NHCH(O)O-、-Ar-(CE₂)_z-NHCH(O)NH-、または-CH₂CH₂NHCH(O)-であり；Arは二価アリーレン(例えば、フェニレン)であり；EはHまたはメチルであり；zは0または1であり；kは約0~約30の範囲の整数であり、mは0または1であり、ただし、kが0である場合、mは0であり、kが1~約30の範囲である場合、mは1であり；Dはビニルまたはアリル部分を表し；(R¹⁵-O)_nはポリオキシアルキレン部分であり、これはC₂~C₄オキシアルキレン単位のホモポリマー、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであってよく、R¹⁵はC₂H₄、C₃H₆またはC₄H₈およびその組合せから選択される二価アルキレン部分であり；nは一態様では約2~約150、他の態様では約10~約120、さらなる態様では約15~約60の範囲の整数であり；Yは-R¹⁵O-、-R¹⁵NH-、-C(O)-、-C(O)NH-、-R¹⁵NHCH(O)NH-または-C(O)NHCH(O)-であり；R¹⁶は、C₈~C₃₀直鎖アルキル、C₈~C₃₀分枝状アルキル、C₈~C₃₀炭素環

40

50

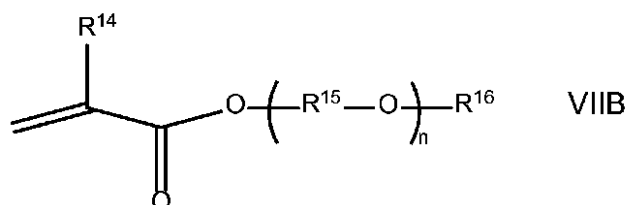
式アルキル、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキル置換フェニル、アラルキル置換フェニルおよびアリー
ル置換 $C_2 \sim C_{30}$ アルキルから選択される置換または非置換アルキルであり； R^{16} の
アルキル基、アリール基、フェニル基は、ヒドロキシル基、アルコキシル基、ベンジル基
スチリル基およびハロゲン基からなる群から選択される 1 つまたは複数の置換基を任意
選択で含む）

で表される、請求項 84 ～ 89 に記載の組成物。

【請求項 91】

前記会合性モノマーが、式 VIIA：

【化 17】



10

（式中、 R^{14} は水素またはメチルであり； R^{15} は、 C_2H_4 、 C_3H_6 および C_4H_8 から独立に選択される二価アルキレン部分であり、 n は約 10 ～ 約 60 の範囲の整数を
表し、 $(R^{15}-O)$ はランダムまたはブロック構成で配置されていてよく； R^{16} は、
 $C_8 \sim C_{30}$ 直鎖アルキル、 $C_8 \sim C_{30}$ 分枝状アルキル、 $C_8 \sim C_{30}$ 炭素環式アルキ
 $C_2 \sim C_{30}$ アルキル置換フェニル、アラルキル置換フェニルおよびアリール置換 $C_2 \sim C_{30}$ アルキルから選択される置換または非置換アルキルであり、 R^{16} のアルキ
ル基、アリール基、フェニル基は、ヒドロキシル基、アルコキシル基、ベンジル基 スチリ
ル基およびハロゲン基からなる群から選択される 1 つまたは複数の置換基を任意選択で含
む）

20

で表される、請求項 84 ～ 90 に記載の組成物。

【請求項 92】

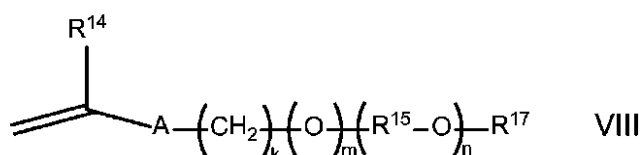
前記半疎水性モノマーが、(i) エチレン性不飽和末端基ポーション；(ii) ポリオ
キシアルキレン中央部ポーション、および (iii) 水素または 1 ～ 4 個の炭素原子を含
む基から選択される末端基ポーションを含む、請求項 84 ～ 91 に記載の組成物。

30

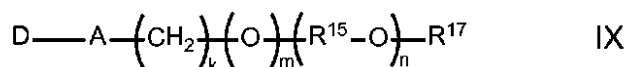
【請求項 93】

前記半疎水性モノマーが、式 VIII および IX：

【化 18】



40



（式中、 R^{14} は水素またはメチルであり；A は、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ であり；Ar は二価アリーレン（例えば、フェニレン）であり；E
は H またはメチルであり；z は 0 または 1 であり；k は約 0 ～ 約 30 の範囲の整数であり

50

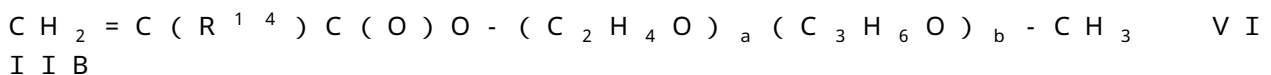
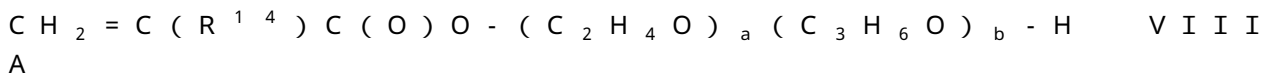
、 m は0または1であり、ただし、 k が0である場合、 m は0であり、 k が1～約30の範囲である場合、 m は1であり； $(R^{15} - O)_n$ はポリオキシアルキレン部分であり、これは $C_2 \sim C_4$ オキシアルキレン単位のホモポリマー、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであってよく、 R^{15} は C_2H_4 、 C_3H_6 または C_4H_8 およびその組合せから選択される二価アルキレン部分であり； n は一態様では約2～約150、他の態様では約5～約120、さらなる態様では約10～約60の範囲の整数であり； R^{17} は水素および直鎖または分枝状 $C_1 \sim C_4$ アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルおよびtert-ブチル）から選択され； D はビニルまたはアリル部分を表す）

で表される少なくとも1つのモノマーから選択される、請求項84～92に記載の組成物

10

【請求項94】

前記半疎水性モノマーが、式VIIIAおよびVIIIB：



（式中、 R^{14} は水素またはメチルであり、「 a 」は、一態様では0または2～約120、他の態様では約5～約45、さらなる態様では約10～約25の範囲の整数であり、「 b 」は、一態様では約0または2～約120、他の態様では約5～約45、さらなる態様では約10～約25の範囲の整数であり、ただし、「 a 」と「 b 」が同時に0であることはない）

20

で表される少なくとも1つのモノマーから選択される、請求項84～93に記載の組成物

【請求項95】

b が0である、請求項94に記載の組成物。

【請求項96】

前記会合性モノマーが、ラウリルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、セチルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、セテアリルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、ステアリルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、アラキジルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、ベヘニルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、セロチルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、モンタニルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、メリシルポリエトキシ化（メタ）アクリレートから選択され、前記モノマーのポリエトキシ化ポーションが約2～約50のエチレンオキシド単位を含み、前記半疎水性モノマーがメトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートまたはポリエチレングリコール（メタ）アクリレートから選択され、前記モノマーの前記ポリエトキシ化ポーションが約2～約50のエチレンオキシド単位を含む、請求項84～95に記載の組成物。

30

【請求項97】

前記架橋剤が、平均で3個の架橋可能な不飽和官能基を有するモノマーから選択される、請求項84～96に記載の組成物。

40

【請求項98】

前記架橋剤がペンタエリスリトールトリアリルエーテルである、請求項92に記載の組成物。

【請求項99】

前記分散ポリマーが立体安定剤の存在下で重合される、請求項84～98に記載の組成物。

【請求項100】

前記立体安定剤が、 N -ビニルピロリドン/ステアリルメタクリレート/ブチルアクリレートのコポリマー、 $C_{20} \sim C_{24}$ アルキル置換コハク酸無水物とグリセリンおよび/または2～6個のグリセリン単位を含むポリグリセロールから選択されるポリオールとの

50

反応生成物のエステルならびにその混合物から選択される、請求項 99 に記載の組成物。

【請求項 101】

電解質をさらに含む、前記請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 102】

前記電解質が、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウム、クエン酸ナトリウムまたはクエン酸 x カリウム、塩化カルシウムおよび臭化カルシウム、ハロゲン化亜鉛、塩化バリウム、硝酸カルシウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよび臭化アンモニウム、アルカリ金属硝酸塩または硝酸アンモニウムならびにそのブレンドから選択される、請求項 101 に記載の組成物。

【請求項 103】

前記電解質の量が、全組成物重量に対して約 0.1 ~ 約 4 wt. % の範囲にある、請求項 102 に記載の組成物。

【請求項 104】

不溶性物質、微粒子材料またはその組合せをさらに含む、請求項 45 ~ 103 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 105】

前記微粒子材料が、雲母、被覆雲母、顔料、剥離剤、フケ防止剤、粘土、膨潤性粘土、ラポナイト、マイクロスポンジ、化粧品用ビーズ、化粧品用マイクロカプセル、フレークおよびその混合物から選択される、請求項 104 に記載の組成物。

【請求項 106】

前記微粒子材料が、砂、焼結ボーキサイト、ガラス玉、セラミック材料、ポリスチレンビーズおよびその混合物から選択される、請求項 104 に記載の組成物。

【請求項 107】

前記不溶性物質が、ガス気泡、リボソーム、シリコンおよびその混合物から選択される、請求項 104 に記載の組成物。

【請求項 108】

請求項 1 ~ 103 のいずれかに記載の降伏応力流体を含む、掘削地下累層において使用するための掘削流体。

【請求項 109】

請求項 1 ~ 103 のいずれかに記載の降伏応力流体を含む、破碎地下累層において使用するための液圧破碎流体。

【請求項 110】

プロップアントをさらに含む、請求項 109 に記載の液圧破碎流体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、レオロジー改変剤、より特別には界面活性剤応答性マイクロゲルを含む降伏応力流体に関する。さらに、本発明は、広い pH 範囲にわたって微粒子および不溶性物質を懸濁させるのに使用することができるレオロジーおよび相安定性の界面活性剤応答性マイクロゲル組成物の生成にも関する。

【背景技術】

【0002】

発明の背景

我々は、日常生活において、降伏応力流体に取り囲まれている。簡単に述べると、降伏応力流体は、その流体に十分な応力がかけられて流体が流動するその時点まで、静止したままである。これは、応力下で流動するための初期抵抗と考えることができ、降伏値とも称される。降伏応力は、粘度と同様に測定可能な量であるが、しかしそれは粘度には依存しない。特定のレオロジー改変剤は、その中に改変剤が含まれる組成物を粘稠化 (thickening) またはその粘度を増大させることができるが、それは、必ずしも望ましい降伏

10

20

30

40

50

応力特性を有していない。

【0003】

望ましい降伏応力特性は、液体媒体中での粒子、不溶性液滴の無期限の懸濁またはガス気泡の安定化などの液体媒体中において特定の物理的および審美的特徴を達成するのに極めて重要である。液体媒体中に分散された粒子は、その媒体の降伏応力（降伏値）がそれらの粒子に対する重力または浮力の作用を克服するのに十分であれば、懸濁された状態にとどまることになる。降伏値を配合手段として用いて、不溶性液滴が上昇や合体するのを阻止し、ガス気泡を液体媒体中に懸濁させ、均一に分配させることができる。降伏応力流体の例は、水性組成物のレオロジー特性を調節するか、または改変するために通常使用されるマイクロゲルレオロジー改変剤である。そうした特性には、これらに限定されないが、粘度、流動速度、粘度変化に対する経時的安定性および粒子を無期限に懸濁させる能力が含まれる。これらの降伏応力流体は、多くの消費者用途および産業用途において有用である。重要な消費者用途は、パーソナルケア製品、例えばボディソープ、スキนครリーム、練り歯磨き、シャンプー、整髪用ジェルおよび他の化粧品の配合におけるそれらの使用を含む。産業用途では、これらは、石油およびガス産業における地下処理流体用の掘削および破碎流体中の成分として有用である。一般に、これらは、塩基または酸感受性である pH 応答性官能基を有する化学的に架橋されたポリマーを含む。このポリマーを、配合物中の他の構成要素と混合し、次いで酸または塩基などの中和剤を添加して中和することができる。酸感受性増粘剤は酸性化剤と接触すると活性化され、塩基感受性増粘剤はアルカリ化剤と接触すると活性化される。中和されたら、ポリマーは著しく膨潤して、膨潤した架橋マイクロゲル粒子のランダム密充填（randomly close-packed）（RCP）詰め込み型ネットワーク（jammed network）を形成し、配合物に、所望のレオロジープロファイル、すなわち降伏応力、弾性係数および粘度ならびに光学的清澄性を付与する。

10

20

【0004】

これらのタイプのレオロジー改変剤は当技術分野で周知である。例えば、特許文献 1～4 は、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸またはメタクリル酸モノマーをベースとした架橋カルボン酸ポリマーを記載している。特許文献 5 は、1 つまたは複数のカルボン酸モノマーおよび 1 つまたは複数の非酸ビニルモノマーを含む架橋アルカリ膨潤性アクリレートコポリマーを記載している。特許文献 6 は、低い pH でカチオン性である少なくとも 1 つの塩基性アミノ置換基、会合性ビニルモノマーから誘導された少なくとも 1 つの疎水的に改変されたポリオキシアルキレン置換基および半疎水性ビニル界面活性剤モノマーから誘導された少なくとも 1 つのポリオキシアルキレン置換基を含む架橋酸膨潤性ポリマーを開示している。これらの pH 応答性マイクロゲルの重要な特徴は、中和による個々の架橋ポリマー粒子の直径（またはサイズ）の大幅な増大である。高い膨潤効率は、配合技術者が比較的少量のポリマーを用いて所望の降伏応力および粘度を実現し、低い使用コスト（cost-in-use）がもたらされるようにする。Dalmon t、Pinprayo on および Saunders（非特許文献 1）は、エチルアクリレートと、ブタンジオールジアクリレートで架橋したメタクリル酸のコポリマーのマイクロゲル分散物中の個々の粒子は、pH 活性化または中和により、直径が少なくとも 3 倍に増大することを示している。このレベルの膨潤は、体積割合で少なくとも 27（ 3^3 ）倍の増大を引き起こす。比較的低いポリマー濃度（3 wt. %未満）での中和（または活性化）により詰め込み型ネットワークが達成される。

30

40

【0005】

pH 応答性マイクロゲルは、配合技術者が望む高い効率を降伏応力流体に提供するが、彼らは大きな欠点に苦しむことになる。レオロジー特性は、pH の広い範囲にわたって均一ではなく、pH の関数として著しい変化を示す。これらの困難を克服するために、様々な非イオン性増粘剤が提案されている。特許文献 7 は、水溶性のモノエチレン性不飽和モノマーおよび非イオン性ウレタンモノマーを含む非イオン性の会合性増粘剤を記載している。これらのポリマーは、pH に比較的依存しない水性配合物の粘度の増大すなわち粘稠化

50

を提供するが、これらのポリマーは架橋しておらず、純粹に会合性の相互作用は降伏応力を生み出さない。

【0006】

pH 応答性マイクロゲルに加えて、温度応答性マイクロゲルが当技術分野で公知である。Senff および Richter ing (非特許文献2) は、温度の関数としての非イオン性の化学的に架橋したポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAM)マイクロゲル粒子のサイズの変化を記載している。温度が35 から10 に低下すると、粒子は直径がほぼ2.5 倍(体積割合に関しては1.5 倍)に膨潤する。これは、相当な程度の膨潤を示しているが、マイクロゲルを活性化するための温度の使用は望ましくない。活性化の方法は、周囲条件下で、自由流動性懸濁物から詰め込まれた降伏応力流体への切り替えを可能にすることが必要である。

10

【0007】

Wu および Zhou (非特許文献3) は、水中における化学的に架橋したPNIPAM ホモポリマーマイクロゲル粒子の膨潤に対する界面活性剤の効果を記載している。多くの配合物が界面活性剤を共構成要素として含むので、マイクロゲルを活性化させるための界面活性剤の使用は魅力的なものである。しかし、Wu および Zhou によって報告されている膨潤の効率は極めて低いものである。アニオン性界面活性剤ドデシル(ラウリル)硫酸ナトリウムは、架橋PNIPAM 粒子のサイズを室温で1.4 倍にしか増大させない。さらに、Wu および Zhou は、高い光学的清澄性を有する、ずり減粘(shear thinning)降伏応力流体の作製の仕方は教示していない。

20

【0008】

PNIPAM マイクロゲルの有する他の固有の欠点は、合成の結果として得られるポリマー固体の収率の低さである。Thorne、Vine および Snowden (非特許文献4) は、界面活性剤を含まない乳化重合(SFEP)で調製されたPNIPAM が0.5 % (w/v) の固体濃度をもたらすことを報告している。典型的に乳化重合された市販のマイクロゲルラテックスは、少なくとも約28 % (w/v) およびそれより上の固体レベルを含む。

【0009】

Hidi、Napper および Sangster (非特許文献5) は、水中でのポリ(酢酸ビニル)ホモポリマーマイクロゲルの膨潤に対する界面活性剤の効果を記載している。架橋されていないマイクロゲルについて、彼らは、ドデシル(ラウリル)硫酸ナトリウムの存在下で、元の粒子の体積の30 ~ 60 倍の変化に相当する、直径の3 ~ 4 倍の増大を報告している。しかし、架橋粒子について膨潤は劇的に低下している。この場合、彼らは、直径が1.4 倍にしか増大してないことを観察している。やはり、Hidi、Napper および Sangster は、高い光学的清澄性を有する、ずり減粘降伏応力流体の作製の仕方は教示していない。

30

【0010】

必要なレオロジープロファイルを提供することは別として、相安定系中での固体および/または不溶性物質の懸濁は、レオロジー改変剤にとって同じように重要である。油やガスの掘削において、所望のレオロジー特性が得られるように、地下処理流体(例えば、掘削および破碎流体)を通常ゲル化剤で改変する。ゲル化剤は、例えばマイクロゲルを生成することによって、流体の粘度を増大させることができる任意の物質を含む。これらの剤は、流体の流動およびポンプ輸送性に関して望ましいレオロジー特性を有するだけでなく、動的および静止条件の両方で固体を懸濁させる能力を有していなければならない。稼働中の掘削操作の間、掘削流体は、累層切削物(format ion cuttings)を表面に輸送するのに十分な構造を有していなければならない。また、ポンプ輸送を可能にするのに必要なずり減粘特性も有していなければならない。非掘削期間の間、掘削流体は試験孔(bore hole)中に1回で数時間さらには数日間静止したままとなる可能性がある。この期間の間、流体が、大きい粒状物質と小さい粒状物質の両方を支えるのに十分な構造を有していない場合、同伴固体の沈降が問題となる。

40

50

【0011】

地下累層からの石油または天然ガスなどの炭化水素の産出を増進させるために破碎が用いられる。このプロセスでは、ゲル化剤を含む破碎流体は、掘削穴 (well bore) を通して注入され、地層を破壊し破碎するのに十分な高圧で累層の層 (formation strata) に強制注入され、それによって累層中に捕捉されていた炭化水素を放出させる。破碎流体は破碎サイトにプロップアントも輸送する。プロップアント粒子は破碎物中に留まり、坑井 (well) が稼働中である場合、それによって破碎物が開放されるように「プロッピング (propping)」する。プロップアント材料は通常、砂、焼結ボーキサイト、ガラス玉、ポリスチレンビーズなどから選択される。破碎で使用される処理流体において、十分なレオロジー特性が重要であるが、累層の破碎サイトへのプロップアント材料の輸送には十分な懸濁能力が必要である。

10

【0012】

地下累層中では条件は過酷であり、ゲル化剤は、温度の変動、汽水環境、広範囲の pH およびせん断力の変化に対して安定なものでなければならない。

【0013】

油田用途における地下処理流体では、変動する温度および pH ならびに高せん断条件に曝露された際のゲルの熱安定性の欠如を含む様々な問題に遭遇する。これは、ゲルのレオロジー特性の変化をもたらす可能性があり、この変化は最終的にその流体が試験孔切削物および / またはプロップアント材料を懸濁させる能力に影響を及ぼす可能性がある。微粒子材料が時期尚早に処理流体から失われた場合、これは、累層の掘削および開発に有害な影響を及ぼす恐れがある。さらに、ゲル不安定性は、累層中へ入る流体のより高い損失をもたらし、それによって稼働の効率を低下させる恐れがある。

20

【0014】

粒子および / または他の水不溶性物質を懸濁できるパーソナルケア組成物が非常に望ましい。これらの材料は、これらに限定されないが、使用の際の剥離、美観 (visual aesthetics) ならびに / または有益な剤のカプセル化および放出を含む様々な利用者利益を付与するまたはそれに貢献する。パーソナルケア組成物における活性剤および美容用剤 (aesthetic agents) としての微粒子および不溶性物質の懸濁は、配合技術者に人気が高まってきている。一般に、例えばアクリレートポリマー、構造化ゴム (例えば、キサンタンガム)、デンプン、寒天、ヒドロキシアルキルセルロース等の構造化系を用いて、粒子をパーソナルケア組成物中に懸濁させる。しかし、パーソナルケア組成物へのビーズまたは粒子の添加は問題となりがちである。例えば、1つの問題は、粒子または不溶性物質は、非常にしばしば、それらが添加されている組成物の連続相とは異なる密度である傾向があることである。この密度の不一致は、連続相からの粒子の分離および全体的な製品安定性の欠如をもたらす可能性がある。一態様では、添加された粒子が、組成物連続相の粒子より密度が低かった場合、粒子はそうした相の頂部へ上昇する傾向がある (「クリーミング」)。他の態様では、添加された粒子が、連続相の粒子より高い密度を有していた場合、粒子はそうした相の底部へ重力によって降下する傾向がある (「沈降」)。大粒子を懸濁させたい場合 (例えば、ポリエチレン粒子、グアービーズ等)、使用するポリマーのレベルを一般に増進させて、懸濁されるビーズに増進した構造 (increased structure) が提供されるようにする。懸濁ビーズのための構造を提供するために液体を粘稠化させると結果として、液体粘度の大幅な増大およびそれに対応した注加性 (pourability) の低下を招くことになる。これは必ずしも望ましいとは限らない特性である。高粘度製品は、特に粘度上昇剤 (viscosity building agent) のずり減粘プロファイルが不十分である場合、一般に施用し濯ぎ落とすのが困難である。高粘性は製品の包装、分注、溶解ならびに起泡および知覚特性にも悪影響を及ぼす可能性がある。さらに、慣用的に構造化された液体は、しばしば不透明であるかまたは混濁しており、それによって、消費者から懸濁ビーズが見えにくいものになり、これは、製品の審美的アピールに悪影響を及ぼす。

30

40

【0015】

50

キサンタンガム、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、カラギーナンならびにアクリル酸ホモポリマーおよびコポリマーなどの多くの一般的な増粘剤はアニオン性であり、したがってカチオン性界面活性剤と反応し、カチオン性物質および増粘剤の沈澱を引き起こすか、またはカチオン性界面活性剤の有効性を低下させる可能性がある。ヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）およびヒドロキシプロピルメチルセルロース（ＨＰＭＣ）などの非イオン性増粘剤は、カチオン性の系に粘性を提供することができるが、しかし、その流体に懸濁特性はほとんど付与されない。ポリクオタニウム - １０（カチオンの系に改変されたＨＥＣ）およびカチオン性グアーなどのカチオン性増粘剤は、カチオン性の系に粘稠化をもたらすが、懸濁はもたらされない。いくつかのアクリルポリマーは、カチオン性の系を粘稠化するのに効果的であるが、これらは、ｐＨによって制約され、高濃度を必要とし使用コストが高く、しばしばカチオン性材料との適合性に幅の狭い制約がある。

10

【００１６】

アニオン性界面活性剤は、その優れた洗浄および起泡特性のため、洗剤や洗浄製品における清浄剤（*deter s i v e a g e n t*）としてしばしば使用される。これらの配合物において従来から使用されているアニオン性界面活性剤の例には、例えば、アルキルスルフェートおよびアルキルベンゼンスルホネートが含まれる。アニオン性界面活性剤、特にアニオン性スルフェートおよびスルホネートは効果的な清浄剤であるが、これらは、激しい眼への刺激物であり、一部の感受性の高い人に、軽度から中等度の皮膚刺激性を起こさせる可能性がある。したがって、使用時に眼や皮膚を刺激しないという点で水性洗浄組成物が低刺激性であることが、消費者にとって益々重要になってきている。製造業者は、安定な懸濁性を必要とする不溶性の有益な剤および／または化粧用剤も組み込んだ低刺激性洗浄製品を提供しようと努力している。アニオン性スルフェートおよびスルホネートによって引き起こされる刺激性は、そのエトキシ化形態物を使用することによって低減させることができることは公知である。それらが含まれている組成物中のエトキシ化された界面活性剤は、眼および皮膚への刺激性を和らげることができるが、これらの界面活性剤を使用する際の主な問題は、エトキシ化系において望ましい降伏応力特性を得ることが困難であるということである。

20

【００１７】

特許文献８は、比較的高い粘度を得るための、コンディショニングシャンプーなどの界面活性剤含有配合物におけるビニルピロリドンの架橋ホモポリマーの使用を記載している。しかしこの特許は、ずり減粘性でもある、高い光学的清澄性を有する降伏応力流体の作製の仕方は教示していない。

30

【００１８】

特許文献９は、ビニルピロリドン／酢酸ビニルの架橋コポリマーの調製を記載している。ポリマーが水と合わされた場合に高粘性が得られるが、界面活性剤によって活性化される降伏応力流体を作製するためのポリマーの使用については教示していない。

【００１９】

特許文献１０は、不飽和酸およびその塩ならびに／またはＮ - ビニルラクタムおよび酢酸ビニルを含む無数の他のモノマーから選択される共重合性の第２のモノマーと合わせた、疎水的に改変されたエトキシ化マクロマーのフリーラジカル重合によって調製された水溶性ポリマーを開示している。好ましいポリマーは架橋されており、中和された２ - アクリルアミド - ２ - メチルプロパンスルホン酸と組み合わせた疎水的に改変されたエトキシ化マクロマーから重合されている。このポリマーの１％水溶液の粘度は、好ましくは、２０，０００ｍＰa・s～１００，０００ｍＰa・sの範囲である。粘度の実質的な増大を伴うことなく、良好な懸濁特性を示す降伏応力流体を提供する疎水的に改変されたエトキシ化マクロマー反復単位をもたない界面活性剤活性化ポリマーについての教示はない。

40

【００２０】

安定なマイクロゲル含有組成物中の粒子を効果的に懸濁させる能力を実証するだけでなく、低いポリマー使用レベルで広い範囲の温度およびｐＨ条件にわたって、望ましい低刺激性、望ましいレオロジープロファイル、清澄性および審美的特徴も示すための課題が依然

50

としてある。したがって、ポリマーマイクロゲル粒子をベースとした降伏応力流体であって、ポリマーの濃度が、それが含まれる組成物の重量に対して5 wt. %以下であり、少なくとも0.1 Paの降伏応力値を有しており、降伏応力、弾性係数および光学的清澄性がpHに実質的に依存しない降伏応力流体に対するニーズがある。例えば、エチレンオキシド部分を含む界面活性剤などの低刺激性界面活性剤で配合された降伏応力流体を提供するニーズもある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0021】

【特許文献1】米国特許第2,798,053号明細書

10

【特許文献2】米国特許第2,858,281号明細書

【特許文献3】米国特許第3,032,538号明細書

【特許文献4】米国特許第4,758,641号明細書

【特許文献5】米国特許第6,635,702号明細書

【特許文献6】米国特許第7,378,479号明細書

【特許文献7】米国特許第4,722,962号明細書

【特許文献8】米国特許第5,139,770号明細書

【特許文献9】米国特許第5,663,258号明細書

【特許文献10】米国特許第6,645,476号明細書

20

【非特許文献】

【0022】

【非特許文献1】Langmuir 24巻、2834頁、2008年

【非特許文献2】Journal of Chemical Physics、111巻、1705頁、1999年

【非特許文献3】Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics、34巻、1597頁、1996年

【非特許文献4】Colloid Polymer Science、289巻、642頁、2011年

【非特許文献5】Macromolecules、28巻、6042頁、1995年

30

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0023】

発明の要旨

一態様では、本発明の実施形態は、界面活性剤の存在下で膨潤する架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーに関する。他の態様では、本発明の実施形態は、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーおよび界面活性剤を含む降伏応力流体に関する。

【0024】

さらに他の態様では、本発明の実施形態は、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーおよび少なくとも1つの界面活性剤を含む粘稠化水性組成物であって、ポリマーの濃度が組成物の全重量に対して5 wt. %以下であり、少なくとも1つの界面活性剤が組成物の30 wt. %以下であり、組成物の降伏応力が、約0.1~約1秒⁻¹ (reciprocal second)のせん断速度での0.5未満のずり減粘指数 (shear thinning index) で少なくとも0.1 Paであり、組成物の降伏応力、弾性係数および光学的清澄性が約2~約14の範囲でpHに実質的に依存しない水性組成物に関する。

40

【0025】

さらに他の態様では、本発明の実施形態は、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーおよび少なくとも1つの界面活性剤を含む粘稠化水性組成物であって、ポリマーの濃度が組成物の全重量に対して5 wt. %以下であり、少なくとも1つの界面活性剤が組成物の30 wt. %以下であり、降伏応力、弾性係数および光学的清澄性についての測定値の標

50

準偏差と平均の比が、約 2 ~ 約 14 の pH 範囲で、一態様では 0.3 未満、他の態様では 0.2 未満である水性組成物に関する。

【0026】

さらに他の態様では、本発明の実施形態は、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーおよび少なくとも 1 つの界面活性剤を含む粘稠化水性組成物であって、ポリマーの濃度が組成物の全重量に対して 5 wt. % 以下であり、少なくとも 1 つの界面活性剤が組成物の 30 wt. % 以下であり、組成物の降伏応力が約 0.1 ~ 約 1 秒⁻¹ のせん断速度での 0.5 未満のずり減粘指数で少なくとも 0.1 Pa であり、組成物の降伏応力、弾性係数および光学的清澄性が約 2 ~ 約 14 の範囲で pH に実質的に依存せず、その組成物が 0.5 ~ 1.5 mm のサイズのビーズを懸濁させることができ、水に対するビーズの比重差が室温で少なくとも 4 週間の期間において + / - 0.2 ~ 0.5 の範囲内にある水性組成物に関する。

10

【0027】

さらに他の態様では、本発明の実施形態は、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーおよび 1 つまたは複数の界面活性剤を含む粘稠化水性組成物であって、ポリマーの濃度が組成物の全重量に対して 5 wt. % 以下であり、界面活性剤の全濃度が組成物の 30 wt. % 以下であり、組成物の降伏応力が約 0.1 ~ 約 1 秒⁻¹ のせん断速度での 0.5 未満のずり減粘指数で少なくとも 0.1 Pa であり、組成物の降伏応力、弾性係数および光学的清澄性が約 2 ~ 約 14 の範囲で pH に実質的に依存せず、その組成物が 0.5 ~ 1.5 mm のサイズのビーズを懸濁させることができ、水に対するビーズの比重差が室温で少なくとも 4 週間の期間において + / - 0.2 ~ 0.5 の範囲内にあり、界面活性剤の 1 つがエチレンオキシド部分を含み、前記界面活性剤が全界面活性剤の 75 重量 % 超である水性組成物に関する。

20

【0028】

本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー組成物ならびに非イオン性の両親媒性ポリマー組成物および少なくとも 1 つの界面活性剤を含む粘稠化水性流体は、本明細書で説明する成分、要素およびプロセス描写を適切に含む、それからなる、あるいは本質的にそれからなることができる。本明細書で例示的に適切に開示される本発明は、本明細書で具体的に開示されていない任意の要素がなくとも実行することができる。

30

【0029】

別段の記述のない限り、本明細書で表されるすべてのパーセンテージ、部および比は、本発明の組成物中に含まれる成分の全重量に基づくものである。

【0030】

本明細書で用いる「両親媒性ポリマー」という用語は、約 19.3 MPa^{1/2} 超 ~ 約 21.0 MPa^{1/2} の範囲にある複合溶解度パラメーター (χ_c) を有するポリマーを意味すると定義される。

【0031】

本明細書で用いる「親水性モノマー」という用語は、そのホモポリマーが 21.0 MPa^{1/2} 超の溶解度パラメーター (χ_i) を有するモノマーを意味する。

40

【0032】

本明細書で用いる「疎水性モノマー」という用語は、そのホモポリマーが約 19.3 MPa^{1/2} または約 19.3 MPa^{1/2} 未満の溶解度パラメーター (χ_i) を有するモノマーを意味する。

【0033】

「非イオン性」は、モノマー、モノマー組成物またはモノマー組成物から調製されたポリマーが、イオン性部分またはイオン化可能な部分をもたない (「イオン化が不可能である (nonionizable) 」) ことを意味する。

【0034】

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

50

【 0 0 3 5 】

イオン性部分またはイオン化された部分は、酸または塩基で中和されている任意の部分である。

【 0 0 3 6 】

「実質的に非イオン性（の）」は、モノマー、モノマー組成物またはモノマー組成物から調製されたポリマーが、一態様では 5 w t . % 未満、他の態様では 3 w t . % 未満、さらなる態様では 1 w t . % 未満、さらにさらなる態様では 0 . 5 w t . % 未満、追加的な態様では 0 . 1 w t . % 未満、さらなる態様では 0 . 0 5 w t . % 未満のイオン化可能な部分および / またはイオン化された部分を含むことを意味する。

【 0 0 3 7 】

本明細書のためには、接頭辞「（メタ）アクリル」は「アクリル」と「メタクリル」を含む。例えば、「（メタ）アクリルアミド」という用語は、アクリルアミドとメタクリルアミドの両方を含む。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 8 】

【図 1】図 1 は、種々の濃度でドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を用いて配合された実施例 16 の降伏応力流体における、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーの平均粒子サイズのプロットである。

【図 2】図 2 は、実施例 17 の降伏応力流体配合物についての、増大する振動応力振幅（Pa）の関数としての弾性係数（ G' ）および粘性係数（ G'' ）のプロットである。このプロットは、配合物の降伏応力値に対応する G' と G'' の交点を示す。

【図 3】図 3 は、実施例 9 の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーから配合された降伏応力流体についての、増大する振動応力振幅の関数としての弾性係数（ G' ）および粘性係数（ G'' ）のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 9 】

例示的实施形態の説明

本発明による例示的实施形態を説明することとする。本明細書で説明する例示的实施形態の様々な改変形態、適合形態または変更形態は、それ自体開示されているように当業者に明らかになることができる。本発明の教示に依存し、それによってこれらの教示が当該技術を進歩させている、そうしたすべての改変形態、適合形態または変更形態は、本発明の範囲および趣旨の範囲内にあると考えられることを理解されよう。

【 0 0 4 0 】

本発明の組成物に含めることができる種々の成分および構成要素についての重複した重量範囲が、本発明の選択された実施形態および態様について表現されているが、開示組成物中の各成分の具体的な量は、各成分の量が、組成物中のすべての成分の和が合計 100 重量パーセントとなるよう調整されるように、その開示された範囲から選択されるのは容易に明らかなはずである。使用される量は、所望の製品の目的および特徴によって変化することになり、それらは当業者によって容易に決定される。

【 0 0 4 1 】

特定の化学的に架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーを水の中で界面活性剤と混合すると、広い pH 範囲にわたって優れたずり減粘および光学的清澄性を有する予想外に非常に効果的な降伏応力流体が得られることを発見した。本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超～約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の複合溶解度パラメーター（ χ_c ）を有する。本明細書においてかつこれを通して用いられるように、複合溶解度パラメーターは：

$$\chi_c = \sum_i x_i \chi_i$$

と定義される。

ここで、 x_i は両親媒性ポリマー主鎖中に重合されたモノマーのモル分率であり、 χ_i はそのモノマーをベースとしたホモポリマーの溶解度パラメーターである。溶解度パラメー

10

20

30

40

50

ター (χ_i) は :

$$\chi_i^2 = D^2 + P^2 + H^2$$

と定義される。

ここで、 D 、 P および H はそれぞれ、溶解度パラメーターのハンセン分散 (Hansen dispersion)、極性および水素結合変数である。溶解度パラメーターの詳細については、CRC press、Boca Raton、Florida (2007年) から出版されている C. M. Hansen による Hansen Solubility Parameters A User's Handbook、6~7 頁に概説されている。これを参照により本明細書に組み込む。本発明の両親媒性ポリマーは架橋性モノマーも含む。架橋は、粒子の機械的剛性と水性界面活性剤媒体中での膨張との間の正しいバランスを提供することが確認されている。本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、水の中で高度の界面活性剤活性化された膨潤を示し、粒子直径は一態様では少なくとも 2.5 倍、他の態様では少なくとも 2.7 倍に増大する。さらに、本発明のポリマーをベースとした膨潤ミクロゲルは水性界面活性剤媒体中で互いに相互作用して、pH に実質的に依存しない、高い降伏応力とずり減粘流を有する軟質ガラス状の物質 (SGM) を生成する。

10

【0042】

一態様では、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超 ~ 約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の複合溶解度パラメーター (χ_c) を有し、これは一態様では最大で約 10 wt. %、他の態様では最大で約 5 wt. % の会合性および / または半疎水性のモノマーを含むモノマー組成物から誘導されるポリマーを含む。

20

【0043】

両親媒性ポリマー

本発明の実施において有用な架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、フリーラジカル重合性不飽和を含むモノマー成分から重合される。本発明の一態様では、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーについての複合溶解度パラメーターは約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超 ~ 約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の複合溶解度パラメーターを有する。

【0044】

一実施形態では、本発明の実施において有用な架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、少なくとも 1 つの非イオン性、親水性不飽和モノマー、少なくとも 1 つの不飽和疎水性モノマーおよび少なくとも 1 つの多不飽和架橋性モノマーを含むモノマー組成物から重合される。一態様では、このコポリマーは、任意の重量比の非イオン性、親水性不飽和モノマーと不飽和疎水性モノマーを含むモノマー組成物から重合することができる。ただし、得られるポリマーの複合溶解度パラメーターは約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超および約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 未満または約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ であるものとする。

30

【0045】

一実施形態では、このコポリマーは一般に、得られるポリマーの複合溶解度パラメーターが約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超および約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 未満または約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ である限り、存在する親水性および疎水性モノマーの全重量に対して約 5 : 95 wt. % ~ 約 95 : 5 wt. %、他の態様では約 15 : 85 wt. % ~ 約 85 : 15 wt. %、他の態様では約 30 : 70 wt. % ~ 約 70 : 30 wt. % の親水性モノマーと疎水性モノマーの比を有するモノマー組成物から重合することができる。親水性モノマー成分は、単一の親水性モノマーまたは親水性モノマーの混合物から選択することができ、疎水性モノマー成分は単一の疎水性モノマーまたは疎水性モノマーの混合物から選択することができる。

40

【0046】

当業者は理解されるように、親水性モノマーと疎水性モノマーの比は、上述した範囲内の複合溶解度パラメーターを有するコポリマーが得られるように調整することができる。

【0047】

親水性モノマー

50

本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー組成物の調製に適した親水性モノマーは、そのホモポリマーが約 $2 \times 10^4 \text{ MPa}^{-1/2}$ 超の溶解度パラメーター (χ_1) を有する任意のモノマーであってよい。代表的な親水性モノマーには、これらに限定されないが、ヒドロキシ ($C_1 \sim C_5$) アルキル (メタ) アクリレート；開鎖および環状 N - ビニルアミド (その環炭素原子が任意選択でメチル、エチルまたはプロピルなどの 1 つもしくは複数の低級アルキル基で置換されていてよい、ラクタム環部分中に 4 ~ 9 個の原子を含む N - ビニルラクタム)；(メタ) アクリルアミド、N - ($C_1 \sim C_5$) アルキル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジ ($C_1 \sim C_5$) アルキル (メタ) アクリルアミド、N - ($C_1 \sim C_5$) アルキルアミノ ($C_1 \sim C_5$) アルキル (メタ) アクリルアミドおよび N, N - ジ ($C_1 \sim C_5$) アルキルアミノ ($C_1 \sim C_5$) アルキル (メタ) アクリルアミドから選択されるアミノ基 (アミン基) 含有ビニルモノマーが含まれる。ここで上記二置換アミノ基上のアルキル部分は同じであっても異なってもよく、その一置換および二置換アミノ基上のアルキル部分はヒドロキシル基で任意選択で置換されていてよい。他のモノマーには、ビニルアルコール；ビニルイミダゾール；および (メタ) クリロニトリルが含まれる。上記モノマーの混合物も使用することができる。

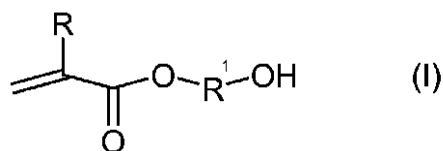
10

【0048】

ヒドロキシ ($C_1 \sim C_5$) アルキル (メタ) アクリレートは、構造的に以下の式：

【0049】

【化1】



20

【0050】

(式中、R は水素またはメチルであり、R¹ は 1 ~ 5 個の炭素原子を含む二価アルキレン部分であり、このアルキレン部分は任意選択で 1 つまたは複数のメチル基で置換されていてよい)

で表される。代表的なモノマーには、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートおよびその混合物が含まれる。

30

【0051】

代表的な開鎖 N - ビニルアミドには、N - ビニルホルムアミド、N - メチル - N - ビニルホルムアミド、N - (ヒドロキシメチル) - N - ビニルホルムアミド、N - ビニルアセトアミド、N - ビニルメチルアセトアミド、N - (ヒドロキシメチル) - N - ビニルアセトアミドおよびその混合物が含まれる。

【0052】

代表的な環状 N - ビニルアミド (N - ビニルラクタムとしても公知である) には、N - ビニル - 2 - ピロリジノン、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および N - ビニル - 6 - メチルピペリドン、ならびにその混合物が含まれる。さらに、ペンダント N - ビニルラクタム部分を含むモノマー、例えば N - ビニル - 2 - エチル - 2 - ピロリドン (メタ) アクリレートを含むこともできる。

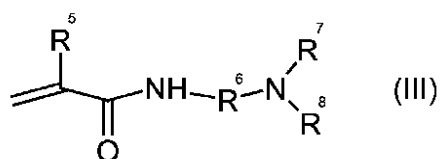
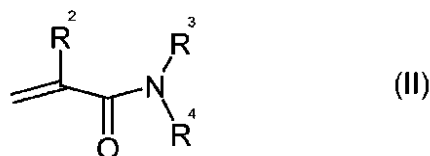
40

【0053】

アミノ基含有ビニルモノマーには、(メタ) アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドおよび構造的に以下の式：

【0054】

【化 2】



10

【0055】

で表されるモノマーが含まれる。

【0056】

式 (II) は、N - (C₁ ~ C₅) アルキル (メタ) アクリルアミドまたは N, N - ジ (C₁ ~ C₅) アルキル (メタ) アクリルアミドを表し、R² は水素またはメチルであり、R³ は水素、C₁ ~ C₅ アルキルおよび C₁ ~ C₅ ヒドロキシアルキルから独立に選択され、R⁴ は C₁ ~ C₅ アルキルまたは C₁ ~ C₅ ヒドロキシアルキルから独立に選択される。

20

【0057】

式 (III) は、N - (C₁ ~ C₅) アルキルアミノ (C₁ ~ C₅) アルキル (メタ) アクリルアミドまたは N, N - ジ (C₁ ~ C₅) アルキルアミノ (C₁ ~ C₅) アルキル (メタ) アクリルアミドを表し、R⁵ は水素またはメチルであり、R⁶ は C₁ ~ C₅ アルキレンであり、R⁷ は水素または C₁ ~ C₅ アルキルから独立に選択され、R⁸ は C₁ ~ C₅ アルキルから独立に選択される。

【0058】

代表的な N - アルキル (メタ) アクリルアミドには、これらに限定されないが、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 - イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N - tert - ブチル (メタ) アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N - (3 - ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミドおよびその混合物が含まれる。

30

【0059】

代表的な N, N - ジアルキル (メタ) アクリルアミドには、これらに限定されないが、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、N, N - (ジ - 2 - ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N, N - (ジ - 3 - ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド、N - メチル, N - エチル (メタ) アクリルアミドおよびその混合物が含まれる。

【0060】

代表的な N, N - ジアルキルアミノアルキル (メタ) アクリルアミドには、これらに限定されないが、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) アクリルアミドおよびその混合物が含まれる。

40

【0061】

疎水性モノマー

本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー組成物の調製に適した疎水性モノマーは、以下に示すもの、あるいは挙げられていない場合、そのホモポリマーが約 19.3 MPa^{1/2} 未満の溶解度パラメーター (δ) を有する任意のモノマーである。一態様では、適切な疎水性モノマーは、これらに限定されないが、(メタ) アクリル酸と 1 ~ 3

50

0 個の炭素原子を含むアルコールとのエステル； 1 ～ 2 2 個の炭素原子を含む脂肪族カルボン酸のビニルエステル； 1 ～ 2 2 個の炭素原子を含むアルコールのビニルエーテル； 8 ～ 2 0 個の炭素原子を含むビニル芳香族化合物；ハロゲン化ビニル；ハロゲン化ビニリデン； 2 ～ 8 個の炭素原子を含む直鎖または分枝状 - モノオレイン； 8 ～ 3 0 個の炭素原子を含む疎水性末端基を有する会合性モノマー；およびその混合物の 1 つまたは複数から選択される。

【 0 0 6 2 】

半疎水性モノマー

任意選択で、少なくとも 1 つの半疎水性モノマーを、本発明の両親媒性ポリマーの調製において使用することができる。半疎水性モノマーは構造的に会合性モノマーと類似しているが、ヒドロキシルまたは 1 ～ 4 個の炭素原子を含む部分から選択される実質的に非疎水性の末端基を有する。

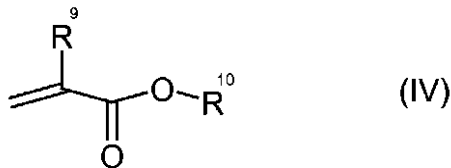
10

【 0 0 6 3 】

本発明の一態様では、(メタ)アクリル酸と 1 ～ 3 0 個の炭素原子を含むアルコールとのエステルは、以下の式：

【 0 0 6 4 】

【化 3】



20

【 0 0 6 5 】

(式中、 R^9 は水素またはメチルであり、 R^{10} は $C_1 \sim C_{22}$ アルキルである)で表すことができる。式 (IV) のもとでの代表的なモノマーには、これらに限定されないが、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、sec-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、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、テトラデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(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、およびその混合物が含まれる。

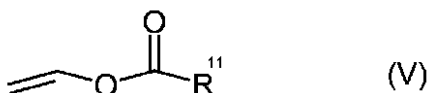
30

【 0 0 6 6 】

1 ～ 2 2 個の炭素原子を含む脂肪族カルボン酸のビニルエステルは、以下の式：

【 0 0 6 7 】

【化 4】



40

【 0 0 6 8 】

(式中、 R^{11} はアルキルまたはアルケニルであってよい $C_1 \sim C_{22}$ 脂肪族基である)で表すことができる。式 (V) のもとでの代表的なモノマーには、これらに限定されないが、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサ酸ビニル、2-メチルヘキサ酸ビニル、2-エチルヘキサ酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、ベルサチン酸ビニル(vinyl versatate)、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ス

50

テアリン酸ビニルおよびその混合物が含まれる。

【0069】

一態様では、1～22個の炭素原子を含むアルコールのビニルエーテルは、以下の式：

【0070】

【化5】



10

【0071】

(式中、 R^{13} は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{22}$ アルキルである)

で表すことができる。式(VI)の代表的なモノマーには、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、ステアリルビニルエーテル、ベヘニルビニルエーテルおよびその混合物が含まれる。

【0072】

代表的なビニル芳香族モノマーには、これらに限定されないが、スチレン、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-tert-ブチルスチレン、4-n-ブチルスチレン、4-n-デシルスチレン、ビニルナフタレンおよびその混合物が含まれる。

20

【0073】

代表的なビニルハロゲン化物およびビニリデンハロゲン化物には、これらに限定されないが、塩化ビニルおよび塩化ビニリデンならびにその混合物が含まれる。

【0074】

代表的な α -オレフィンには、これらに限定されないが、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、1-ヘキセンおよびその混合物が含まれる。

【0075】

本発明の会合性モノマーは、本発明の他のモノマーとの付加重合のためのエチレン性不飽和末端基ポーション(i)、生成物ポリマーに選択的親水および/または疎水特性を付与するためのポリオキシアルキレン中央部ポーション(ii)およびそのポリマーに選択的疎水特性を提供するための疎水性末端基ポーション(iii)を有する。

30

【0076】

エチレン性不飽和末端基を提供するポーション(i)は、 α -エチレン性不飽和モノカルボン酸から誘導される残基であってよい。あるいは、会合性モノマーのポーション(i)は、アリルエーテルもしくはビニルエーテルから誘導される残基；米国再発行特許第33,156号もしくは米国特許第5,294,692号に開示されているものなどの非イオン性ビニル置換ウレタンモノマー；または米国特許第5,011,978号に開示されているものなどのビニル置換尿素反応生成物であってよい。それぞれの関係する開示を参照により本明細書に組み込む。

40

【0077】

中央部ポーション(ii)は、一態様では約2～約150、他の態様では約10～約120、さらなる態様では約15～約60の反復 $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ アルキレンオキシド単位のポリオキシアルキレンセグメントである。中央部ポーション(ii)は、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよび/またはブチレンオキシド単位のランダムまたはブロック配列で配置された、一態様では約2～約150、他の態様では約5～約120、さらなる態様では約10～約60のエチレン、プロピレンおよび/またはブチレンオキシド単位を含む、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンおよびポリオキシブチレンセグメントならびにその組合せを含む。

【0078】

50

会合性モノマーの疎水性末端基ポーション (i i i) は、以下の炭化水素のクラス： $C_8 \sim C_{30}$ 直鎖アルキル、 $C_8 \sim C_{30}$ 分枝状アルキル、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキル置換フェニル、アリール置換 $C_2 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_8 \sim C_{30}$ 炭素環式アルキルの 1 つまたは複数に属する炭化水素部分である。

【 0 0 7 9 】

会合性モノマーの適切な疎水性末端基ポーション (i i i) の非限定的な例は、約 8 ~ 約 30 個の炭素原子を有する直鎖または分枝状アルキル基、例えばカプリル (C_8)、イソオクチル (分枝状 C_8)、デシル (C_{10})、ラウリル (C_{12})、ミリスチル (C_{14})、セチル (C_{16})、セテアリル ($C_{16} \sim C_{18}$)、ステアリル (C_{18})、イソステアリル (分枝状 C_{18})、アラキジル (C_{20})、ベヘニル (C_{22})、リグノセリル (C_{24})、セロチル (c e r o t y l) (C_{26})、モンタニル (C_{28})、メリシル (C_{30}) などである。

10

【 0 0 8 0 】

天然資源から誘導される約 8 ~ 約 30 個の炭素原子を有する直鎖状および分枝状アルキル基の例には、これらに限定されないが、水素化されたピーナッツ油、大豆油および菜種油 (すべて、主に C_{18})、水素化タロー油 ($C_{16} \sim C_{18}$) など；ならびに水素化 $C_{10} \sim C_{30}$ テルペノール、例えば水素化ゲラニオール (分枝状 C_{10})、水素化ファルネソール (分枝状 C_{15})、水素化フィトール (分枝状 C_{20}) などから誘導されるアルキル基が含まれる。

20

【 0 0 8 1 】

適切な $C_2 \sim C_{30}$ アルキル置換フェニル基の非限定的な例には、オクチルフェニル、ノニルフェニル、デシルフェニル、ドデシルフェニル、ヘキサデシルフェニル、オクタデシルフェニル、イソオクチルフェニル、s e c - ブチルフェニルなどが含まれる。

【 0 0 8 2 】

アリール置換 $C_2 \sim C_{40}$ アルキル基の例には、これらに限定されないが、スチリル (例えば、2 - フェニルエチル)、ジスチリル (例えば、2, 4 - ジフェニルブチル)、トリスチリル (例えば、2, 4, 6 - トリフェニルヘキシル)、4 - フェニルブチル、2 - メチル - 2 - フェニルエチル、トリスチリルフェノリルなどが含まれる。

【 0 0 8 3 】

適切な $C_8 \sim C_{30}$ 炭素環式 (c a r b o c y c l i c) アルキル基には、これらに限定されないが、動物源、例えばコレステロール、ラノステロール、7 - デヒドロコレステロールなどから；植物源、例えばフィトステロール、スチグマステロール、カンペステロールなどから；酵母源、例えばエルゴステロール、ミコステロールなどからのステロールから誘導される基が含まれる。本発明において有用な他の炭素環式アルキル疎水性末端基には、これらに限定されないが、シクロオクチル、シクロドデシル、アダマンチル、デカヒドロナフチル、および天然炭素環式物質から誘導される基、例えばピネン、水素化されたレチノール、樟脳、イソボルニルアルコールなどが含まれる。

30

【 0 0 8 4 】

有用な会合性モノマーは当技術分野で公知の任意の方法で調製することができる。例えば、C h a n g らの米国特許第 4, 421, 902 号；S o n n a b e n d の同第 4, 384, 096 号；S h a y らの同第 4, 514, 552 号；R u f f n e r らの同第 4, 600, 761 号；R u f f n e r の同第 4, 616, 074 号；B a r r o n らの同第 5, 294, 692 号；J e n k i n s らの同第 5, 292, 843 号；R o b i n s o n の同第 5, 770, 760 号；および W i l k e r s o n, I I I らの同第 5, 412, 142 号を参照されたい。これらの関連する開示を参照により本明細書に組み込む。

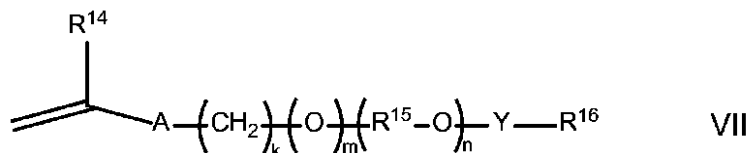
40

【 0 0 8 5 】

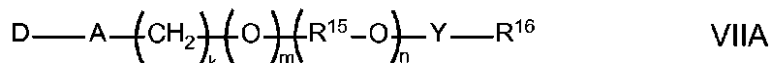
一態様では、会合性モノマーの例には、式 (V I I) および (V I I A)

【 0 0 8 6 】

【化 6】



10



【0087】

(式中、 R^{14} は水素またはメチルであり；A は $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ であり；Ar は二価アリーレン（例えば、フェニレン）であり；E は H またはメチルであり；z は 0 または 1 であり；k は約 0 ～ 約 30 の範囲の整数であり、m は 0 または 1 であり、ただし、k が 0 である場合、m は 0 であり、k が 1 ～ 約 30 の範囲である場合、m は 1 であり；D はビニルまたはアリル部分を表し； $(\text{R}^{15} - \text{O})_n$ はポリオキシアルキレン部分であり、これは $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オキシアルキレン単位のホモポリマー、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであってよく、 R^{15} は C_2H_4 、 C_3H_6 または C_4H_8 およびその組合せから選択される二価アルキレン部分であり；n は一態様では約 2 ～ 約 150、他の態様では約 10 ～ 約 120、さらなる態様では約 15 ～ 約 60 の範囲の整数であり；Y は $-\text{R}^{15}\text{O}-$ 、 $-\text{R}^{15}\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{R}^{15}\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ または $-\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{O})-$ であり； R^{16} は、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{30}$ 直鎖アルキル、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{30}$ 分枝状アルキル、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{30}$ 炭素環式アルキル、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ アルキル置換フェニル、アラルキル (aralkyl) 置換フェニルおよびアリール置換 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ アルキルから選択される置換または非置換アルキルであり； R^{16} のアルキル基、アリール基、フェニル基は、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ベンジル基、フェニルエチル基およびハロゲン基からなる群から選択される 1 つまたは複数の置換基を任意選択で含む）で表されるものが含まれる。

20

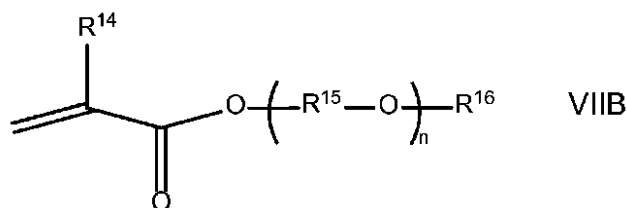
30

【0088】

一態様では、疎水的に改変された会合性モノマーは、以下の式：

【0089】

【化 7】



40

【0090】

(式中、 R^{14} は水素またはメチルであり； R^{15} は、 C_2H_4 、 C_3H_6 および C_4H_8 から独立に選択される二価アルキレン部分であり、n は、一態様では約 2 ～ 約 150、

50

他の態様では約 5 ~ 約 120、さらなる態様では約 10 ~ 約 60 の範囲の整数を表し、 $(R^{15} - O)$ はランダムまたはブロック構成で配置されていてよく； R^{16} は、 $C_8 \sim C_{30}$ 直鎖アルキル、 $C_8 \sim C_{30}$ 分枝状アルキル、 $C_8 \sim C_{30}$ 炭素環式アルキル、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキル置換フェニルおよびアリール置換 $C_2 \sim C_{30}$ アルキルから選択される置換または非置換アルキルである）

で表される 8 ~ 30 個の炭素原子を含む疎水性基を有するアルコキシ化（メタ）アクリレートである。

【0091】

式（VII）のもとでの代表的なモノマーには、ラウリルポリエトキシ化メタクリレート（LEM）、セチルポリエトキシ化メタクリレート（CEM）、セテアリルポリエトキシ化メタクリレート（CEM）、ステアリルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、アラキジルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、ベヘニルポリエトキシ化メタクリレート（BEM）、セロチルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、モンタニルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、メリシルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、フェニルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、ノニルフェニルポリエトキシ化（メタ）アクリレート、

- トリスチリルフェニルポリオキシエチレンメタクリレート（これらのモノマーのポリエトキシ化ポーションは、一態様では約 2 ~ 約 150 のエチレンオキシド単位、他の態様では約 5 ~ 約 120 のエチレンオキシド単位、さらなる態様では約 10 ~ 約 60 のエチレンオキシド単位を含む）、オクチルオキシポリエチレングリコール（8）ポリプロピレングリコール（6）（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（6）ポリプロピレングリコール（6）（メタ）アクリレート、およびノニルフェノキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートが含まれる。

【0092】

本発明の半疎水性モノマーは、上記の会合性モノマーと構造的に類似しているが、実質的に非疎水性の末端基ポーションを有する。半疎水性モノマーは、本発明の他のモノマーとの付加重合のためのエチレン性不飽和末端基ポーション（i）；生成物ポリマーに選択的親水および/または疎水特性を付与するためのポリオキシアルキレン中央部ポーション（ii）ならびに半疎水性末端基ポーション（iii）を有する。付加重合のためのビニルまたは他のエチレン性不飽和末端基を提供する不飽和末端基ポーション（i）は、好ましくは、- エチレン性不飽和モノカルボン酸から誘導される。あるいは、この末端基ポーション（i）は、アリルエーテル残基、ビニルエーテル残基または非イオン性ウレタンモノマーの残基から誘導することができる。

【0093】

ポリオキシアルキレン中央部（ii）は特に、上記会合性モノマーのポリオキシアルキレンポーションと実質的に類似しているポリオキシアルキレンセグメントを含む。一態様では、ポリオキシアルキレンポーション（ii）は、ランダムまたはブロック配列で配置された、一態様では約 2 ~ 約 150、他の態様では約 5 ~ 約 120、さらなる態様では約 10 ~ 約 60 のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、および/またはブチレンオキシド単位を含むポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレンおよび/またはポリオキシブチレン単位を含む。

【0094】

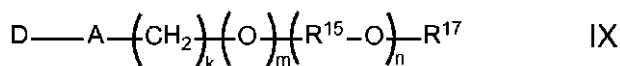
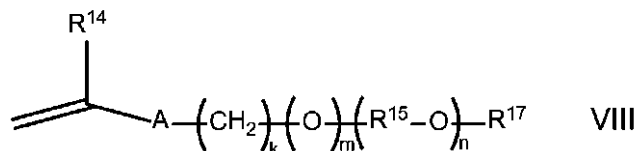
半疎水性末端基ポーション（iii）は実質的に非疎水性であり、ヒドロキシルおよび直鎖または分枝状 $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される。

【0095】

一態様では、半疎水性モノマーは、以下の式：

【0096】

【化 8】



10

【0097】

(式中、 R^{14} は水素またはメチルであり；Aは、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{Ar}-(\text{CE}_2)_z-\text{NHC}(\text{O})\text{NH}-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC}(\text{O})-$ であり；Arは二価アリーレン（例えば、フェニレン）であり；EはHまたはメチルであり；zは0または1であり；kは約0～約30の範囲の整数であり、mは0または1であり、ただし、kが0である場合、mは0であり、kが1～約30の範囲である場合、mは1であり； $(\text{R}^{15}-\text{O})_n$ はポリオキシアルキレン部分であり、これは $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ オキシアルキレン単位のホモポリマー、ランダムコポリマーまたはブロックコポリマーであってよく、 R^{15} は C_2H_4 、 C_3H_6 または C_4H_8 およびその組合せから選択される二価アルキレン部分であり；nは一態様では約2～約150、他の態様では約5～約120、さらなる態様では約10～約60の範囲の整数であり； R^{17} は水素および直鎖または分枝状 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチルおよびtert-ブチル）から選択され；Dはビニルまたはアリル部分を表す）

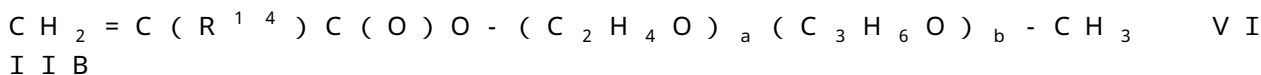
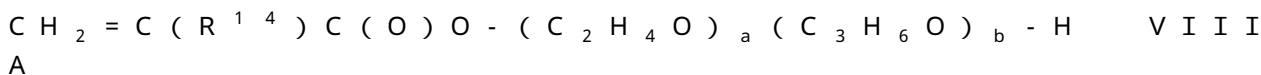
20

で表すことができる。

30

【0098】

一態様では、式VIIAのもと半疎水性モノマーは、以下の式：



(式中、 R^{14} は水素またはメチルであり、「a」は、一態様では0または2～約120、他の態様では約5～約45、さらなる態様では約10～約25の範囲の整数であり、「b」は、一態様では約0または2～約120、他の態様では約5～約45、さらなる態様では約10～約25の範囲の整数であり、ただし、「a」と「b」が同時に0であることはない)

40

で表すことができる。

【0099】

式VIIAのもと半疎水性モノマーの例には、Blommer（登録商標）PE-90（ R^{14} = メチル、 $a = 2$ 、 $b = 0$ ）、PE-200（ R^{14} = メチル、 $a = 4$ 、 $b = 0$ ）およびPE-350（ R^{14} = メチル、 $a = 8$ 、 $b = 0$ ）の製品名のもとで入手できるポリエチレングリコールメタクリレート；Blommer（登録商標）PP-1000（ R^{14} = メチル、 $b = 4 \sim 6$ 、 $a = 0$ ）、PP-500（ R^{14} = メチル、 $a = 0$ 、 $b = 9$ ）、PP-800（ R^{14} = メチル、 $a = 0$ 、 $b = 13$ ）の製品名のもとで入手できるポリプロピレングリコールメタクリレート；Blommer（登録商標）50P

50

EP - 300 (R^{14} = メチル、 $a = 3.5$ 、 $b = 2.5$)、70PEP - 350B (R^{14} = メチル、 $a = 5$ 、 $b = 2$) の製品名のもとで入手できるポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート; Blemmer (登録商標) AE - 90 (R^{14} = 水素、 $a = 2$ 、 $b = 0$)、AE - 200 (R^{14} = 水素、 $a = 2$ 、 $b = 4.5$)、AE - 400 (R^{14} = 水素、 $a = 10$ 、 $b = 0$) の製品名のもとで入手できるポリエチレングリコールアクリレート; Blemmer (登録商標) AP - 150 (R^{14} = 水素、 $a = 0$ 、 $b = 3$)、AP - 400 (R^{14} = 水素、 $a = 0$ 、 $b = 6$)、AP - 550 (R^{14} = 水素、 $a = 0$ 、 $b = 9$) の製品名のもとで入手できるポリプロピレングリコールアクリレートが含まれる。Blemmer (登録商標) は NOF Corporation、東京、日本の商標である。

10

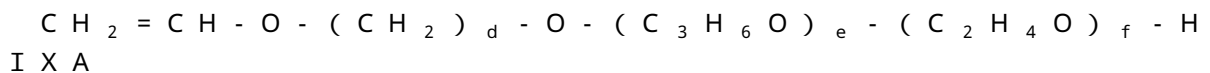
【0100】

式VIIIBのものの半疎水性モノマーの例には、Visiomer (登録商標) MPEG750MAW (R^{14} = メチル、 $a = 17$ 、 $b = 0$)、MPEG1005MAW (R^{14} = メチル、 $a = 22$ 、 $b = 0$)、MPEG2005MAW (R^{14} = メチル、 $a = 45$ 、 $b = 0$) およびMPEG5005MAW (R^{14} = メチル、 $a = 113$ 、 $b = 0$) の製品名のもとでEvonik Roehm GmbH、Darmstadt、Germany) から入手できるメトキシポリエチレングリコールメタクリレート; GEOSpecialty Chemicals、Ambler PAからのBisomer (登録商標) MPEG350MA (R^{14} = メチル、 $a = 8$ 、 $b = 0$) およびMPEG550MA (R^{14} = メチル、 $a = 12$ 、 $b = 0$) ; Blemmer (登録商標) PME - 100 (R^{14} = メチル、 $a = 2$ 、 $b = 0$)、PME - 200 (R^{14} = メチル、 $a = 4$ 、 $b = 0$)、PME400 (R^{14} = メチル、 $a = 9$ 、 $b = 0$)、PME - 1000 (R^{14} = メチル、 $a = 23$ 、 $b = 0$)、PME - 4000 (R^{14} = メチル、 $a = 90$ 、 $b = 0$) が含まれる。

20

【0101】

一態様では、式IXで示される半疎水性モノマーは、以下の式:



B

30

(式中、 d は2、3または4の整数であり; e は一態様では約1~約10、他の態様では約2~約8、さらなる態様では約3~約7の範囲の整数であり; f は一態様では約5~約50、他の態様では約8~約40、さらなる態様では約10~約30の範囲の整数であり; g は一態様では1~約10、他の態様では約2~約8、さらなる態様では約3~約7の範囲の整数であり; h は一態様では約5~約50、他の態様では約8~約40の範囲の整数であり; e 、 f 、 g および h は0であってよく、ただし、 e と f は同時に0であることはできず、 g と h は同時に0であることはできないものとする)で表すことができる。

【0102】

式IXAおよびIXBのもののモノマーは、Clariant Corporationによって販売されているEmulsoegen (登録商標) R109、R208、R307、RAL109、RAL208およびRAL307; Bimax, Inc. によって販売されているBX-AA-E5P5の商品名で市販されているものおよびその組合せである。EMULSOGEN (登録商標) R109は、実験式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ を有するランダムにエトキシ化/プロポキシ化された1,4-ブタンジオールビニルエーテルであり; Emulsoegen (登録商標) R208は、実験式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H}$ を有するランダムにエトキシ化/プロポキシ化された1,4-ブタンジオールビニルエーテルであり; Emulsoegen (登録商標) R307は、実験式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ を有するランダムにエトキシ化/

40

50

プロポキシ化された 1, 4 - ブタンジオールビニルエーテルであり; Emulso gen (登録商標) RAL109 は、実験式 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$ を有するランダムにエトキシ化/プロポキシ化されたアリルエーテルであり; Emulso gen (登録商標) RAL208 は、実験式 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{20}\text{H}$ を有するランダムにエトキシ化/プロポキシ化されたアリルエーテルであり; Emulso gen (登録商標) RAL307 は、実験式 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{30}\text{H}$ を有するランダムにエトキシ化/プロポキシ化されたアリルエーテルであり; BX-AA-E5P5 は、実験式 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_5\text{H}$ を有するランダムにエトキシ化/プロポキシ化されたアリルエーテルである。

10

【0103】

本発明の会合性および半疎水性モノマーでは、これらのモノマー中に含まれるポリオキシシアルキレン中央部ポーションを、それらが含まれるポリマーの親水性および/または疎水性を調整するために使用することができる。例えば、エチレンオキシド部分が豊富な中央部ポーションはより親水性であり、プロピレンオキシド部分が豊富な中央部ポーションはより疎水性である。これらのモノマー中に存在するエチレンオキシド部分とプロピレンオキシド部分の相対量を調節することによって、そのモノマーが含まれるポリマーの親水および疎水特性を望み通り調整することができる。

【0104】

本発明のポリマーの調製において使用される会合性および/または半疎水性モノマーの量は、とりわけ、ポリマーにおいて望ましい最終のレオロジー的および審美的特性に応じて幅広く変えることができ、かつそれらに依存する。使用する場合、モノマー反応混合物は、全モノマーの重量に対して一態様では約 0.01 ~ 約 15 wt. %、他の態様では約 0.1 wt. % ~ 約 10 wt. %、さらに他の態様では約 0.5 ~ 約 8 wt. %、さらなる態様では約 1、2 または 3 ~ 約 5 wt. % の範囲の量で上記に開示した会合性および/または半疎水性モノマーから選択される 1 つまたは複数のモノマーを含む。

20

【0105】

イオン化可能なモノマー

本発明の一態様では、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー組成物は、本発明のポリマーがその中に含まれる降伏応力流体の降伏応力値が悪影響を及ぼされない(すなわち、その流体の降伏応力値が 0.1 Pa より低くならない)限り、全モノマーの重量に対して 0 ~ 5 wt. % のイオン化可能なおよび/またはイオン化されたモノマーを含むモノマー組成物から重合することができる。

30

【0106】

他の態様では、本発明の両親媒性ポリマー組成物は、全モノマーの重量に対して一態様では 3 wt. % 未満、さらなる態様では 1 wt. % 未満、さらにさらなる態様では 0.5 wt. % 未満、追加的な態様では 0.1 wt. % 未満、さらなる態様では 0.05 wt. % 未満のイオン化可能なおよび/またはイオン化された部分を含むモノマー組成物から重合することができる。

40

【0107】

イオン化可能なモノマーは、塩基中和可能な部分を有するモノマーおよび酸中和可能な部分を有するモノマーを含む。塩基中和可能なモノマーには、3 ~ 5 個の炭素原子を含むオレフィン性不飽和モノカルボン酸およびジカルボン酸、およびそれらの塩ならびにその無水物が含まれる。その例には、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸およびその組合せが含まれる。他の酸性モノマーには、スチレンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 (Lubrizol Advanced Materials, Inc. から入手できる AMP S (登録商標) モノマー)、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸; およびその塩が含まれる。

50

【0108】

酸中和可能なモノマーには、酸の添加によって塩または四級化部分を形成することができる塩基性窒素原子を含むオレフィン性不飽和モノマーが含まれる。例えば、これらのモノマーには、ビニルピリジン、ビニルピペリジン、ビニルイミダゾール、ビニルメチルイミダゾール、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノネオペンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、およびジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートが含まれる。

【0109】

架橋性モノマー

一実施形態では、本発明の実施において有用な架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、少なくとも1つの非イオン性、親水性不飽和モノマーを含む第1のモノマー、少なくとも1つの非イオン性、不飽和疎水性モノマーおよびその混合物ならびに少なくとも1つの多不飽和架橋性モノマーを含む第3のモノマーを含むモノマー組成物から重合される。重合可能なモノマー組成物中の成分モノマーは、任意の重量比で存在してよい。ただし、得られるポリマー生成物が、約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超～約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の複合溶解度パラメーターを有するものとする。

【0110】

架橋性モノマー(複数可)は、共有結合性の架橋をポリマー主鎖中に重合させるために使用される。一態様では、その架橋性モノマーは、少なくとも2つの不飽和部分を含む多不飽和化合物である。他の態様では、架橋性モノマーは少なくとも3つの不飽和部分を含む。多不飽和化合物の例には、ジ(メタ)アクリレート化合物、例えば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-(アクリロキシ-プロピルオキシフェニル))プロパン、および2,2'-ビス(4-(アクリロキシジエトキシ-フェニル))プロパン; トリ(メタ)アクリレート化合物、例えば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; テトラ(メタ)アクリレート化合物、例えばジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントトラ(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; ヘキサ(メタ)アクリレート化合物、例えばジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート; アリル化合物、例えばアリル(メタ)アクリレート、フタル酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、フマル酸ジアリルおよびマレイン酸ジアリル; 1分子当たり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のポリアリルエーテル、例えばペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルおよびペンタエリスリトールテトラアリルエーテルおよびその組合せ; トリメチロールプロパンのポリアリルエーテル、例えばトリメチロールプロパントリアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテルおよびその組合せが含まれる。他の適切な多不飽和化合物には、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アクリルアミドが含まれる。

【0111】

他の態様では、適切な多不飽和モノマーは、エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドまたはその組合せから作製されたポリオールと無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などの不飽和無水物とのエステル化反応、あるいは3-イソプロペニル-ジメチルベンゼンイソシアネートなどの不飽和イソシアネートでの付加反応によって合成することができる。

【0112】

上記多不飽和化合物の2つ以上の混合物を、本発明の非イオン性の両親媒性ポリマーを

架橋させるために使用することもできる。一態様では、不飽和架橋性モノマーの混合物は平均で2個の不飽和部分を含む。他の態様では、架橋性モノマーの混合物は平均で2.5個の不飽和部分を含む。さらに他の態様では、架橋性モノマーの混合物は平均で約3個の不飽和部分を含む。さらなる態様では、架橋性モノマーの混合物は平均で約3.5個の不飽和部分を含む。

【0113】

本発明の一実施形態では、架橋性モノマー成分を、本発明の非イオン性の両親媒性ポリマーの乾燥重量に対して、一態様では約0.01~約1wt. %、他の態様では約0.05~約0.75wt. %、さらなる態様では約0.1~約0.5wt. %の範囲の量で使用する事ができる。

10

【0114】

本発明の他の実施形態では、架橋性モノマー成分は、平均で約3個の不飽和部分を含み、本発明の非イオン性の両親媒性ポリマーの全重量に対して、一態様では約0.01~約0.3wt. %、他の態様では約0.02~約0.25wt. %、さらなる態様では約0.05~約0.2wt. %、さらにさらなる態様では約0.075~約0.175wt. %、他の態様では約0.1~約0.15wt. %の範囲の量で使用する事ができる。

【0115】

一態様では、架橋性モノマーは、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、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルおよび1分子当たり3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から選択される。

20

【0116】

両親媒性ポリマー合成

本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、乳化、分散または溶液プロセスを含む慣用的なフリーラジカル重合技術を用いて作製することができる。重合プロセスは、酸素が存在しない、窒素などの不活性雰囲気下で実施される。一態様では、乳化および分散重合技術を用いて本発明のポリマーを得る。この重合は、水、炭化水素溶媒、有機溶媒などの適切な溶媒系ならびにその混合物中で実施することができる。重合反応は、適切なフリーラジカルの発生をもたらす任意の手段によって開始される。ラジカル種が過酸化物、ヒドロペルオキシド、ペルスルフェート、ペルカーボネート、ペルオキシエステル(peroxy ester)、過酸化水素およびアゾ化合物の熱的な均等解離によって発生する、熱的に誘導されたラジカルを用いることができる。開始剤は、重合反応で使用する溶媒系に応じて、水溶性であっても水不溶性であってもよい。開始剤化合物は、乾燥ポリマー重量に対して一態様では最大で30wt. %、他の態様では0.01~10wt. %、さらなる態様では0.2~3wt. %の量で使用する事ができる。

30

【0117】

フリーラジカル水溶性開始剤の例には、これらに限定されないが、無機ペルスルフェート化合物、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムおよび過硫酸ナトリウム；過酸化物、例えば過酸化水素、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチルおよび過酸化ラウリル；有機ヒドロペルオキシド、例えばクメンヒドロペルオキシドおよびt-ブチルヒドロペルオキシド；有機過酸、例えば過酢酸ならびに水溶性アゾ化合物、例えばアルキル基上に水溶性置換基を有する2,2'-アゾビス(tert-アルキル)化合物が含まれる。フリーラジカル油溶性化合物の例にはこれらに限定されないが、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルなどが含まれる。過酸化物および過酸は、還元剤、例えば亜硫酸水素ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウム(sodium formaldehyde)またはアスコルビン酸、遷移金属、ヒドラジンなどで任意選択で活性化されていてよい。

40

【0118】

一態様では、アゾ重合触媒には、DuPontから入手できるVazo(登録商標)フリーラジカル重合開始剤、例えばVazo(登録商標)44(2,2'-アゾビス(2-(4,5-ジヒドロイミダゾリル)プロパン)、Vazo(登録商標)56(2,2'-

50

アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド)、V a z o (登録商標) 67(2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル))およびV a z o (登録商標) 68(4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸))が含まれる。

【0119】

任意選択で、公知のレドックス開始剤系を重合開始剤として使用することができる。そうしたレドックス開始剤系には、酸化剤(開始剤)および還元剤が含まれる。適切な酸化剤には、例えば、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、t-ブチルヒドロペルオキシド、t-アミルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過ホウ酸ナトリウム、過リン酸およびその塩、過マンガン酸カリウムおよびペルオキシ二硫酸のアンモニウムまたはアルカリ金属塩が含まれ、一般に、乾燥ポリマー重量に対して0.01%~3.0重量%のレベルで使用される。適切な還元剤には、例えば、硫黄含有酸のアルカリ金属およびアンモニウム塩、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロ亜硫酸ナトリウム、硫化ナトリウム、水硫化ナトリウムまたは亜ジチオン酸ナトリウム、ホルマジンスルフィン酸、ヒドロキシメタンスルホン酸、アセトンビスルファイト(acetone bisulfite)、アミン、例えばエタノールアミン、グリコール酸、グリオキシル酸水和物、アスコルビン酸、イソアスコルビン酸、乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、2-ヒドロキシ-2-スルフィナト酢酸(2-hydroxy-2-sulfinateoacetic acid)、酒石酸および上記酸の塩が含まれ、一般に、乾燥ポリマー重量に対して0.01%~3.0重量%のレベルで使用される。一態様では、ペルオキシジスルフェートと亜硫酸水素アルカリ金属または亜硫酸水素アンモニウムとの組合せ、例えばペルオキシ二硫酸アンモニウムと亜硫酸水素アンモニウムを使用することができる。他の態様では、酸化剤としての過酸化水素含有化合物(t-ブチルヒドロペルオキシド)と還元剤としてのアスコルビン酸またはエリソルビン酸の組合せを使用することができる。過酸化物含有化合物と還元剤の比は30:1~0.05:1の範囲内である。

【0120】

重合媒体中で使用できる適切な炭化水素溶媒または希釈剤の例は、芳香族溶媒、例えばトルエン、o-キシレン、p-キシレン、クメン、クロロベンゼンおよびエチルベンゼン、脂肪族炭化水素、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなど、ハロゲン化炭化水素、例えば塩化メチレン、脂環式炭化水素、例えばシクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカンなどおよびその混合物である。適切な有機溶媒には、アセトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、グリコールおよびグリコール誘導体、ポリアルキレングリコールおよびその誘導体、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、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、プロピオン酸ブチル、エタノール、イソプロパノール、水およびその混合物が含まれる。炭化水素溶媒と有機溶媒の混合物も有用である。

【0121】

乳化および分散重合プロセスにおいて、界面活性助剤によって、モノマー/ポリマーの液滴または粒子を安定化させることが有利である可能性がある。一般に、これらは、乳化剤または保護コロイドである。使用される乳化剤はアニオン性、非イオン性、カチオン性または両性であってよい。アニオン性乳化剤の例は、アルキルベンゼンスルホン酸、スルホン化脂肪酸、スルホスクシネート、脂肪アルコールスルフェート、アルキルフェノールスルフェートおよび脂肪アルコールエーテルスルフェートである。使用できる非イオン性乳化剤の例は、アルキルフェノールエトキシレート、第一級アルコールエトキシレート、脂肪酸エトキシレート、アルカノールアミドエトキシレート、脂肪アミンエトキシレート、EO/POブロックコポリマーおよびアルキルポリグルコシドである。使用されるカチオン性および両性乳化剤の例は、四級化アミンアルコキシレート、アルキルベタイン、アルキルアミドベタインおよびスルホベタインである。

【0122】

10

20

30

40

50

典型的な保護コロイドの例は、セルロース誘導体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールのコポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリ（ビニルアルコール）、部分的に加水分解されたポリ（ビニルアルコール）、ポリビニルエーテル、デンプンおよびデンプン誘導体、デキストラン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピリジン、ポリエチレンイミン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルスクシンイミド、ポリビニル - 2 - メチルスクシンイミド、ポリビニル - 1, 3 - オキサゾリド - 2 - オン、ポリビニル - 2 - メチルイミダゾリンおよびマレイン酸または無水物コポリマーである。乳化剤または保護コロイドは、慣用的に全モノマーの重量に対して 0.05 ~ 20 wt. % の濃度で使用される。

【0123】

重合反応は、一態様では 20 ~ 200、他の態様では 50 ~ 150、さらなる態様では 60 ~ 100 の範囲の温度で実施することができる。

【0124】

重合は連鎖移動剤の存在下で実施することができる。適切な連鎖移動剤の例には、これらに限定されないが、チオ - およびジスルフィド含有化合物、例えば $C_1 \sim C_{18}$ アルキルメルカプタン、例えば *tert* - ブチルメルカプタン、*n* - オクチルメルカプタン、*n* - ドデシルメルカプタン、*tert* - ドデシルメルカプタン、ヘキサデシルメルカプタン、オクタデシルメルカプタン；メルカプトアルコール、例えば 2 - メルカプトエタノール、2 - メルカプトプロパノール；メルカプトカルボン酸、例えばメルカプト酢酸および 3 - メルカプトプロピオン酸；メルカプトカルボン酸エステル、例えばブチルチオグリコレート、イソオクチルチオグリコレート、ドデシルチオグリコレート、イソオクチル 3 - メルカプトプロピオネートおよびブチル 3 - メルカプトプロピオネート；チオエステル； $C_1 \sim C_{18}$ アルキルジスルフィド；アリールジスルフィド；多官能性チオール、例えばトリメチロールプロパン - トリス - (3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリトリール - テトラ - (3 - メルカプトプロピオネート)、ペンタエリトリール - テトラ - (チオグリコレート)、ペンタエリトリール - テトラ - (チオラクテート)、ジペンタエリトリール - ヘキサ - (チオグリコレート) など；ホスファイトおよびハイポホスファイト； $C_1 \sim C_4$ アルデヒド、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド；ハロアルキル化合物、例えば四塩化炭素、プロモトリクロロメタンなど；ヒドロキシルアンモニウム塩、例えば硫酸ヒドロキシルアンモニウム；ギ酸；亜硫酸水素ナトリウム；イソプロパノール；触媒連鎖移動剤、例えば、コバルト錯体など（例えば、コバルト（II）キレート）が含まれる。

【0125】

連鎖移動剤は通常、重合媒体中に存在するモノマーの全重量に対して 0.1 ~ 10 wt. % の範囲の量で使用される。

【0126】

乳化プロセス (Emulsion Process)

本発明の 1 つの例示的態様では、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーを、乳化プロセスで重合する。乳化プロセスは、当技術分野で周知のようにして、単一反応器中または多段反応器中で実施することができる。モノマーはバッチ混合物として添加することができる、または各モノマーを、段階的なプロセスで反応器中に計量投入する (metered into) ことができる。乳化重合における典型的な混合物は、水、モノマー（複数可）、開始剤（通常水溶性）および乳化剤を含む。モノマーは、乳化重合技術分野において周知の方法にしたがって、一段または二段重合プロセスで乳化重合することができる。二段重合プロセスにおいては、第一段のモノマーを加え、最初に水性媒体中で重合し、続いて第二段のモノマーの付加および重合を行う。水性媒体は任意選択で有機溶媒を含むことができる。使用する場合、有機溶媒は水性媒体の約 5 wt. % 未満である。水混和性有機溶媒の適切な例には、これらに限定されないが、エステル（例えば、アルキルアセテート、アルキルプロピオネート）アルキレングリコールエーテル、アルキレングリコールエーテルエステル、低分子量脂肪族アルコールなどが含まれる。

10

20

30

40

50

【0127】

モノマー混合物の乳化を容易にするために、乳化重合を、少なくとも1つの界面活性剤の存在下で実施する。一実施形態では、乳化重合を、全モノマー重量に対して一態様では約0.2%~約5重量%、他の態様では約0.5%~約3%、さらなる態様では約1%~約2重量%の量の範囲の界面活性剤（活性重量に対して）の存在下で実施する。乳化重合反応混合物は、全モノマー重量に対して約0.01%~約3重量%の範囲の量で存在する1つまたは複数のフリーラジカル開始剤も含む。重合は、水性媒体または水性アルコール媒体中で実施することができる。乳化重合を容易にするための界面活性剤には、アニオン性、非イオン性の両性およびカチオン性界面活性剤ならびにその混合物が含まれる。最も一般的には、アニオン性および非イオン性界面活性剤ならびにその混合物を使用することができる。

10

【0128】

乳化重合を容易にするための適切なアニオン性界面活性剤は当技術分野で公知であり、それらには、これらに限定されないが、(C₆~C₁₈)アルキルスルフェート、(C₆~C₁₈)アルキルエーテルスルフェート（例えば、ラウリル硫酸ナトリウムおよびラウレス硫酸ナトリウム）、ドデシルベンゼンスルホン酸のアミノおよびアルカリ金属塩、例えばナトリウムドデシルベンゼンスルホネートおよびジメチルエタノールアミンドデシルベンゼンスルホネート、ナトリウム(C₆~C₁₆)アルキルフェノキシベンゼンスルホネート、ジナトリウム(C₆~C₁₆)アルキルフェノキシベンゼンスルホネート、ジナトリウム(C₆~C₁₆)ジ-アルキルフェノキシベンゼンスルホネート、ジナトリウムラウレス-3スルホスクシネート、ナトリウムジオクチルスルホスクシネート、ナトリウムジ-sec-ブチルナフタレンスルホネート、ジナトリウムドデシルジフェニルエーテルスルホネート、ジナトリウムn-オクタデシルスルホスクシネート、分枝状アルコールエトキシレートのリン酸エステルなどが含まれる。

20

【0129】

乳化重合を容易にするのに適した非イオン性界面活性剤はポリマー技術分野で周知されており、それらには、これらに限定されないが、直鎖または分枝状C₈~C₃₀脂肪アルコールエトキシレート、例えばカプリルアルコールエトキシレート、ラウリルアルコールエトキシレート、ミリスチルアルコールエトキシレート、セチルアルコールエトキシレート、ステアリルアルコールエトキシレート、セテアリルアルコールエトキシレート、ステロールエトキシレート、オレイルアルコールエトキシレートおよびベヘニルアルコールエトキシレート；アルキルフェノールアルコールエトキシレート、例えばオクチルフェノールエトキシレートならびにポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマーなどが含まれる。非イオン性界面活性剤として適している追加の脂肪アルコールエトキシレートを以下で説明する。他の有用な非イオン性界面活性剤には、ポリオキシエチレングリコールのC₈~C₂₂脂肪酸エステル、エトキシ化モノ-およびジグリセリド、ソルビタンエステルおよびエトキシ化ソルビタンエステル、C₈~C₂₂脂肪酸グリコールエステル、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマーならびにその組合せが含まれる。上記エトキシレートのそれぞれのエチレンオキシド単位の数は、一態様では2以上、他の態様では2~約150の範囲であってよい。

30

40

【0130】

任意選択で、乳化重合技術分野において周知である他の乳化重合添加剤および加工助剤（processing aid）、例えば補助乳化剤、保護コロイド、溶媒、緩衝剤、キレート剤、無機電解質、高分子安定剤、殺生物剤およびpH調整剤を重合系に含めることができる。

【0131】

本発明の一実施形態では、保護コロイドまたは補助乳化剤は、一態様では約80~95%、他の態様では約85~90%の範囲の加水分解度を有するポリ（ビニルアルコール）から選択される。

【0132】

50

典型的な二段乳化重合では、モノマーの混合物を、不活性雰囲気下で第1の反応器に添加して乳化界面活性剤（例えば、アニオン性界面活性剤）水溶液に加える。望むなら任意選択の加工助剤（例えば、保護コロイド、補助乳化剤（複数可））を加えることができる。反応器の内容物を攪拌してモノマー乳化を調製する。攪拌機、不活性ガス入口および供給ポンプを備えた第2の反応器に、不活性雰囲気下で所望量の水、ならびに追加のアニオン性界面活性剤および任意選択の加工助剤を加える。第2の反応器の内容物を混合攪拌しながら加熱する。第2の反応器の内容物が約55～98の範囲の温度に達したら、フリーラジカル開始剤を、第2の反応器中の生成した界面活性剤水溶液に注入し、第1の反応器からのモノマー乳化を、一般に約0.5～約4時間かけて第2の反応器に徐々に計量投入する。反応温度は約45～約95の範囲で制御する。モノマー添加が終了した後、追加量のフリーラジカル開始剤を任意選択で第2の反応器に添加することができる。得られた反応混合物を通常、約45～95の温度で重合反応が完了するのに十分な時間保持してポリマー乳化を得る。

10

20

30

40

50

【0133】

分散プロセス

本発明の他の態様では、架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーを、非水性媒体中でのフリーラジカル媒介分散重合によって得る、すなわち無溶媒でポリマーを生成させる。非水系分散重合は、John Wiley & Sons、New York、1975年出版のK. E. G. Barrettによって編集されたDispersion Polymerization in Organic Mediaという書籍に詳細に論じられている。分散ポリマーを調製するための典型的な手順では、重合可能なモノマーを含む有機溶媒、任意の重合添加剤、例えば加工助剤、キレート剤、pH緩衝剤および安定剤ポリマーを、酸素パージされ温度制御されている、混合機、熱電対、窒素パージ管および還流凝縮器を備えた反応器にチャージする。反応媒体を激しく混合し、所望温度に加熱し、次いでフリーラジカル開始剤を添加する。酸素による反応の阻害を防止するために、重合は通常還流温度で実施される。還流温度は一般に、その中でポリマーが調製される非水性媒体を含む溶媒の沸点に応じて、一態様では約40～約200、他の態様では約60～約140の範囲となる。温度と混合を維持しながら、反応媒体を窒素で数時間連続的にパージする。続いて、混合物を室温に冷却し、任意の重合後添加剤を反応器にチャージする。分散溶媒として、炭化水素を使用するのが好ましい。そうした重合に要する反応時間は、用いる反応温度、開始剤系および開始剤レベルによって変化する。一般に、この反応時間は、約20分間から最大で約30時間で変化する。通常、約1時間から最大で約6時間の反応時間を用いることが好ましい。

【0134】

一般に、ポリマーを調製するために使用されるモノマーの重合は、非水性媒体に可溶性のフリーラジカル開始剤によって開始させる。その例には、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)および2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)などのアゾ化合物開始剤が含まれる。開始剤は、慣用的な量、例えば重合されるモノマーの量に対して0.05～7wt.%で 사용할 ことができる。

【0135】

一態様では、溶媒は、脂肪族およびシクロ脂肪族溶媒ならびにその混合物から選択される炭化水素である。炭化水素溶媒の例には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカンおよびその混合物が含まれる。

【0136】

他の態様では、溶媒は、アセトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、グリコールおよびグリコール誘導体、ポリアルキレングリコールおよびその誘導体、ジエチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、酢酸メチル、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、プロピオン酸ブチル、エタノール

、イソプロパノールから選択される有機溶媒、水およびその混合物である。

【0137】

使用される溶媒の量は通常、重合するモノマーに対して過剰量となり、その割合は、少なくとも1wt.%のモノマー成分および99wt.%の溶媒から、最大で約65wt.%の重合可能なモノマー成分および35wt.%の溶媒まで変化させることができる。他の態様では、約10~60wt.%の重合可能なモノマー成分の濃度を用いることができる。ここで、重量パーセントは、反応容器にチャージされるモノマーと溶媒の全量に対するものである。

【0138】

有機溶媒と炭化水素溶媒の混合物を使用する場合、その有機溶媒と炭化水素溶媒をブレミックスするか、または反応混合物に別個に添加し、その後に重合反応を実施することができる。少なくとも1つの有機溶媒と少なくとも1つの炭化水素溶媒の相対重量比は、一態様では約95/5~約1/99、他の態様では約80/20~約5/95、さらなる態様では約2:1~1:2の範囲であってよい。

【0139】

安定剤、典型的にはブロックまたはグラフトコポリマーは、反応の間に生成する所望固体ポリマー生成物が沈降するのを防止する。ブロックコポリマー分散安定剤は、前記ブロックの少なくとも1つ(「A」ブロック)がその分散媒体に可溶性であり、前記ブロックの少なくとも他方(「B」ブロック)が分散媒体に不溶性である少なくとも2つのブロックを含む様々なポリマーから選択することができ、その安定剤は、安定剤の存在下で形成されるポリマー生成物を分散させるように作用する。不溶性「B」ブロックは、得られるポリマー生成物と結合させるためのアンカーセグメントを提供し、それによって分散媒体中での重合生成物の溶解度を低下させる。分散安定剤の可溶性の「A」ブロックは、そうでなければ不溶性のポリマーの周りにシース(sheath)を提供し、ポリマー生成物を、凝集または高度に合体した塊ではなく非常に多くの小さい離散粒子として保持する。そうした立体的安定化の機構の詳細は、Napper, D. H., 「Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions」、Academic Press, New York, N. Y., 1983年に記載されている。本発明の分散重合プロセスにおいて有用な代表的安定剤は、米国特許第5,349,030号、同第5,373,044号、同第5,468,797号および同第6,538,067号に開示されている。これらを参照により本明細書に組み込む。

【0140】

本発明の一態様では、立体安定剤は、米国特許第5,288,814号に開示されているものなどのポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)から選択される。本発明の他の態様では、立体安定剤は、米国特許第7,044,988号に開示されているものなどの、 $C_{18} \sim C_{24}$ ヒドロカルビル置換コハク酸またはその無水物とポリオールとの反応生成物のエステルを含む。他の態様では、立体安定剤は、 $C_{20} \sim C_{24}$ アルキル置換コハク酸無水物とグリセリンおよび/または2~6個のグリセリン単位を含むポリグリセロールから選択されるポリオールの反応生成物のエステルを含む。米国特許第5,288,814号および同第7,044,988号を参照により本明細書に組み込む。

【0141】

さらに他の態様では、立体安定剤は、N-ビニルピロリドン/ステアリルメタクリレート/ブチルアクリレートのそれぞれ50/30/20の重量比でのコポリマーである。この立体安定剤と、 $C_{12} \sim C_{30}$ アルケニル置換コハク酸無水物と $C_2 \sim C_4$ グリコールから選択されるポリオールの反応生成物のエステルおよび半エステルとの混合物も考えられる。

【0142】

本発明の重合プロセスで使用される立体安定剤の量は、分散ポリマーのサイズおよび比表面積に変動をもたらすことになる。一般に、使用される安定剤の量は、主重合プロセスにおいて存在するモノマーの0.1~10wt.%の範囲であってよい。もちろん、より

小さい粒子の分散ポリマーは、大きい粒子の分散ポリマーより多くの安定剤を必要とする。

【0143】

一実施形態では、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、少なくとも30wt.%の少なくとも1つの $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート)、15~70wt.%の少なくとも1つの $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアクリレート、5~40wt.%の少なくとも1つの $C_1 \sim C_{10}$ カルボン酸のビニルエステル(全モノマー重量に対して)および0.01~1wt.%の少なくとも1つの架橋剤(ポリマーの乾燥重量に対して)を含むモノマー混合物から重合されたエマルジョンポリマーから選択される。そうしたポリマーは、約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超~約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の複合溶解度パラメーター(χ_c)を有する。

10

【0144】

他の態様では、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、少なくとも30wt.%のヒドロキシエチルメタクリレート、15~35wt.%のエチルアクリレート、5~25wt.%のブチルアクリレート、10~25wt.%のギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニルおよび吉草酸ビニルから選択される $C_1 \sim C_5$ カルボン酸のビニルエステル(前記重量%は全モノマーの重量に対してである)ならびに約0.01~約0.3wt.%の平均で少なくとも3個の架橋可能な不飽和基を有する架橋性モノマー(ポリマーの乾燥重量に対して)を含むモノマー混合物から重合されたエマルジョンポリマーから選択される。そうしたポリマーは、約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超~約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の複合溶解度パラメーター(χ_c)を有する。

20

【0145】

他の実施形態では、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、約30~60wt.%の少なくとも1つの $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート)、15~70wt.%の少なくとも1つの $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアクリレート(他の態様では少なくとも1つの $C_1 \sim C_5$ アルキルアクリレート)、約0.1~約10wt.%の少なくとも1つの会合性および/または半疎水性モノマー(全モノマー重量に対して)および0.01~約1wt.%の少なくとも1つの架橋剤(ポリマーの乾燥重量に対して)を含むモノマー混合物から重合されたエマルジョンポリマーから選択される。そうしたポリマーは、約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超~約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の複合溶解度パラメーター(χ_c)を有する。

30

【0146】

他の実施形態では、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、約35~50wt.%の少なくとも1つの $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート)、一態様では15~60wt.%の少なくとも1つの $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアクリレート(他の態様では少なくとも1つの $C_1 \sim C_5$ アルキルアクリレート)、約0.1~約10wt.%の少なくとも1つの会合性および/または半疎水性モノマー(全モノマー重量に対して)および0.01~約1wt.%の少なくとも1つの架橋剤(ポリマーの乾燥重量に対して)を含むモノマー混合物から重合されたエマルジョンポリマーから選択される。そうしたポリマーは、約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超~約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の複合溶解度パラメーター(χ_c)を有する。

40

【0147】

他の実施形態では、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、約40~45wt.%の少なくとも1つの $C_1 \sim C_4$ ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(例えば、ヒドロキシエチルメタクリレート)、15~60wt.%の少なくとも2つの異なる $C_1 \sim C_5$ アルキルアクリレートモノマー、約1~約5wt.%の少なくとも1つの会合性および/または半疎水性モノマー(全モノマー重量に対して)および0.01~約1wt.%の少なくとも1つの架橋剤(ポリマーの乾燥重量に対して)を含むモノマー混合物から重合されたエマルジョンポリマーから選択される。そうしたポリマーは、約 $19.3 \text{ MPa}^{1/2}$ 超~約 $21.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲の複合溶解度パラメーター(χ_c)を

50

有する。

【0148】

他の実施形態では、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、約40～45wt.%のヒドロキシエチルアクリレート、30～50wt.%のエチルアクリレート、10～20wt.%のブチルアクリレートおよび約1～約5wt.%の少なくとも1つの会合性および/または半疎水性モノマー（全モノマー重量に対して）ならびに0.01～約1wt.%の少なくとも1つの架橋剤（乾燥ポリマーの重量に対して）を含むモノマー混合物から重合されたエマルジョンポリマーから選択される。そうしたポリマーは、約19.3MPa^{1/2}超～約21.0MPa^{1/2}の範囲の複合溶解度パラメーター（ χ ）を有する。

10

【0149】

他の実施形態では、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーは、95～99.5wt.%の少なくとも1つのビニルラクタムと少なくとも1つのC₁～C₂₂カルボン酸のビニルエステルとの組合せであって、前記モノマーの組合せの少なくとも60wt.%がビニルラクタムから選択される組合せ、0.05～5wt.%の少なくとも1つのC₈～C₂₂アルキル（メタ）アクリレート、任意選択で最大で5wt.%の疎水的に改変されたアルコキシ化会合性モノマーおよび/または半疎水性モノマー（前記重量%は全モノマーの重量に対してである）および0.01～1wt.%の架橋性モノマー（ポリマーの乾燥重量に対して）を含むモノマー混合物から重合された分散ポリマーから選択される。任意選択の会合性および/または半疎水性モノマーが存在する場合、C₈～C₂₂アルキル（メタ）アクリレートと会合性モノマーおよび/または半疎水性モノマーの合計重量パーセンテージは、全モノマー組成物の重量の5wt.%を超過してはならない。

20

【0150】

他の実施形態では、架橋された非イオン性の両親媒性分散ポリマーは、30～90wt.%のN-ビニルピロリドン、10～35wt.%の酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、2-メチルヘキサン酸ビニル（vinyl 2-methyl hexanoate）、2-エチルヘキサン酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、ネオデカン酸ビニル、デカン酸ビニル、ベルサチン酸ビニル（vinyl versanoate）、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニルおよびステアリン酸ビニルから選択される少なくとも1つのビニルエステル、0.5～5wt.%のオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、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、テトラデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（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）アクリレートから選択されるC₈～C₂₂アルキル（メタ）アクリレート、0～4.5wt.%の少なくとも1つの会合性モノマーおよび/または半疎水性モノマー（前記重量%は全モノマーの重量に対してである）および0.01～1wt.%の架橋性モノマー（ポリマーの乾燥重量に対して）を含むモノマー混合物から重合される。任意選択の会合性モノマーおよび/または半疎水性モノマーが存在する場合、C₈～C₂₂アルキル（メタ）アクリレートと会合性モノマーおよび/または半疎水性モノマーの合計重量パーセンテージは、全モノマー組成物の重量の5wt.%を超過してはならない。

30

40

【0151】

降伏応力流体

本発明の1つの例示的態様では、本発明の降伏応力流体は：i)上記の少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー（複数可）；ii)少なくとも1つのアニオン性界面活性剤、少なくとも1つのカチオン性界面活性剤、少なくとも1つの両性界面活性剤、少なくとも1つの非イオン性界面活性剤およびその組合せから選択される少なくとも1つの界面活性剤；ならびにiii)水を含む。

【0152】

本発明の他の例示的態様では、本発明の降伏応力流体は：i)上記の少なくとも1つの

50

架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー；i i) 少なくとも1つのアニオン性界面活性剤；およびi i i) 水を含む。

【0153】

本発明の他の例示的態様では、本発明の降伏応力流体は：i) 上記の少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー；i i) 少なくとも1つのアニオン性界面活性剤および少なくとも1つの両性界面活性剤；ならびにi i i) 水を含む。

【0154】

驚くべきことに、本発明の両親媒性ポリマーを界面活性剤で活性化して、水性媒体中に微粒子および不溶性物質を、pHに依存せず、無期限に懸濁させる能力をもつ望ましいレオロジー的および審美的特性を有する安定な降伏応力流体を提供することができる。降伏応力値、弾性係数および光学的清澄性は、それらが含まれる組成物のpHに実質的に依存しない。本発明の降伏応力流体は、一態様では約2～約14、他の態様では約3～11、さらなる態様では約4～約9の範囲のpHで有用である。所望のレオロジープロファイルを付与するように酸または塩基で中和する必要があるpH応答性架橋ポリマー（酸または塩基感受性のもの）とは異なって、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーのレオロジープロファイルはpHに実質的に依存しない。pHに実質的に依存しないということは、その中に本発明のポリマーが含まれる降伏応力流体が、広いpH範囲（例えば、約2～約14）にわたって所望のレオロジープロファイル（例えば、一態様では少なくとも0.1 Pa、他の態様では少なくとも0.5 Pa、さらに他の態様では少なくとも1 Pa、さらなる態様では少なくとも2 Paの降伏応力）を付与し、そのpH範囲にわたる降伏応力値の標準偏差が本発明の一態様では1 Pa未満、他の態様では0.5 Pa未満、さらなる態様では0.25 Pa未満であることを意味する。

10

20

【0155】

本発明の1つの例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性界面活性剤、任意選択の非イオン性界面活性剤および水を含む。

【0156】

他の例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性界面活性剤、少なくとも1つの両性界面活性剤、任意選択の非イオン性界面活性剤および水を含む。

30

【0157】

さらに他の例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性エトキシ化界面活性剤、任意選択の非イオン性界面活性剤および水を含む。一態様では、アニオン性界面活性剤における平均エトキシ化度は約1～約3の範囲であってよい。他の態様では、平均エトキシ化度は約2である。

【0158】

さらなる例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性エトキシ化界面活性剤、少なくとも1つの両性界面活性剤、任意選択の非イオン性界面活性剤および水を含む。一態様では、アニオン性界面活性剤における平均エトキシ化度は約1～約3の範囲であってよい。他の態様では、平均エトキシ化度は約2である。

40

【0159】

さらにさらなる例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性非エトキシ化界面活性剤、少なくとも1つのアニオン性エトキシ化界面活性剤、任意選択の非イオン性界面活性剤および水を含む。一態様では、アニオン性界面活性剤における平均エトキシ化度は約1～約3の範囲であってよい。他の態様では、平均エトキシ化度は約2である。

【0160】

他の例示的態様では、降伏応力流体は、少なくとも1つの架橋された非イオン性の両親

50

媒性ポリマー、少なくとも1つのアニオン性非エトキシ化界面活性剤、少なくとも1つのアニオン性エトキシ化界面活性剤、少なくとも1つの両性界面活性剤、任意選択の非イオン性界面活性剤および水を含む。一態様では、アニオン性界面活性剤における平均エトキシ化度は約1～約3の範囲であってよい。他の態様では、平均エトキシ化度は約2である。

【0161】

本発明の降伏応力流体を配合するのに使用される両親媒性ポリマーの量は、全組成物重量に対して約0.5～約5wt.%のポリマー固体(100%活性ポリマー)の範囲にある。他の態様では、配合物で使用される両親媒性ポリマーの量は約0.75wt.%～約3.5wt.%の範囲にある。さらに他の態様では、降伏応力流体に用いられる両親媒性ポリマーの量は約1～約3wt.%の範囲にある。さらなる態様では、降伏応力流体に用いられる両親媒性ポリマーの量は約1.5wt.%～約2.75wt.%の範囲にある。さらにさらなる態様では、降伏応力流体に用いられる両親媒性ポリマーの量は約2～約2.5wt.%の範囲にある。本発明の降伏応力流体を配合するのに使用される架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーはエマルジョンポリマー、分散ポリマーおよびその組合せである。

10

【0162】

本発明の降伏応力流体を配合するのに使用される界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン性界面活性剤およびその混合物から選択することができる。

20

【0163】

アニオン性界面活性剤の非限定的な例は、Allured Publishing Corporationによって出版されたMcCutcheon's Detergents and Emulsifiers、North American Edition、1998年；およびMcCutcheon's、Functional Materials、North American Edition(1992年)に開示されている。これらの両方のその全体を参照により本明細書に組み込む。アニオン性界面活性剤は、水性界面活性剤組成物の技術分野で公知であるまたは従来使用されているアニオン性界面活性剤のいずれであってもよい。適切なアニオン性界面活性剤には、これらに限定されないが、アルキルスルフェート、アルキルエーテルスルフェート、アルキルスルホネート、アルカリルスルホネート、 α -オレフィン-スルホネート、アルキルアミドスルホネート、アルカリルポリエーテルスルフェート、アルキルアミドエーテルスルフェート、アルキルモノグリセリルエーテルスルフェート、アルキルモノグリセリドスルフェート、アルキルモノグリセリドスルホネート、アルキルスクシネート、アルキルスルホスクシネート、アルキルスルホスクシネート(alkyl sulfosuccinate)、アルキルエーテルスルホスクシネート、アルキルアミドスルホスクシネート；アルキルスルホアセテート、アルキルホスフェート、アルキルエーテルホスフェート、アルキルエーテルカルボキシレート、アルキルアミドエーテルカルボキシレート、N-アルキルアミノ酸、N-アシルアミノ酸、アルキルペプチド、N-アシルタウレート、アルキルイセチオネート、アシル基が脂肪酸から誘導されたカルボン酸塩；ならびにそのアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム、アミンおよびトリエタノールアミン塩が含まれる。

30

40

【0164】

一態様では、上記塩のカチオン部分は、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、アンモニウム、モノ-、ジ-およびトリエタノールアミン塩ならびにモノ-、ジ-およびトリイソプロピルアミン塩から選択される。上記界面活性剤のアルキルおよびアシル基は一態様では約6～約24個の炭素原子、他の態様では8～22個の炭素原子、さらなる態様では約12～18個の炭素原子を含み、これらは飽和であっても不飽和であってもよい。界面活性剤中のアシル基は、フェニルまたはベンジルから選択される。上記のエーテル含有界面活性剤は、一態様では界面活性剤1分子当たり1～10個のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド単位、他の態様では界面活性剤1分子当たり1～3個のエ

50

チレンオキシド単位を含むことができる。

【0165】

適切なアニオン性界面活性剤の例には、これらに限定されないが、1、2、3、4または5モルのエチレンオキシドでエトキシ化された、ラウレススルフェート、トリデセススルフェート、ミレススルフェート、 $C_{12} \sim C_{13}$ パレススルフェート、 $C_{12} \sim C_{14}$ パレススルフェートおよび $C_{12} \sim C_{15}$ パレススルフェートのナトリウム、カリウム、リチウム、マグネシウムおよびアンモニウム塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ラウリル硫酸リチウム、ラウリル硫酸マグネシウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ココ硫酸ナトリウム、ココ硫酸カリウム、ココ硫酸リチウム、ココ硫酸マグネシウム、ココ硫酸アンモニウム、ココ硫酸トリエタノールアミン、トリデシル硫酸ナトリウム、トリデシル硫酸カリウム、トリデシル硫酸リチウム、トリデシル硫酸マグネシウム、トリデシル硫酸アンモニウム、トリデシル硫酸トリエタノールアミン、ミリスチル硫酸 (myristyl sulfate) ナトリウム、ミリスチル硫酸カリウム、ミリスチル硫酸リチウム、ミリスチル硫酸マグネシウム、ミリスチル硫酸アンモニウム、ミリスチル硫酸トリエタノールアミン、セチル硫酸ナトリウム、セチル硫酸カリウム、セチル硫酸リチウム、セチル硫酸マグネシウム、セチル硫酸アンモニウム、セチル硫酸トリエタノールアミン、セテアリル硫酸ナトリウム、セテアリル硫酸カリウム、セテアリル硫酸リチウム、セテアリル硫酸マグネシウム、セテアリル硫酸アンモニウム、セテアリル硫酸トリエタノールアミン、ステアリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸カリウム、ステアリル硫酸リチウム、ステアリル硫酸マグネシウム、ステアリル硫酸アンモニウム、ステアリル硫酸トリエタノールアミン、オレイル硫酸ナトリウム、オレイル硫酸カリウム、オレイル硫酸リチウム、オレイル硫酸マグネシウム、オレイル硫酸アンモニウム、オレイル硫酸トリエタノールアミン、タロー硫酸ナトリウム、タロー硫酸カリウム、タロー硫酸リチウム、タロー硫酸マグネシウム、タロー硫酸アンモニウムおよびタロー硫酸トリエタノールアミン；スルホコハク酸ラウリル二ナトリウム、スルホコハク酸ラウレス二ナトリウム、ココイルイセチオン酸ナトリウム、 $C_{12} \sim C_{14}$ オレフィンスルホン酸ナトリウム、ラウレス-6カルボン酸ナトリウム、ココイルメチルタウリンナトリウム、ココイルグリシンナトリウム、ミリスチルサルコシンナトリウム (sodium myristyl sarcocinate)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (sodium dodecyl benzene sulfonate)、ココイルサルコシンナトリウム、ココイルグルタミン酸ナトリウム、ミリストイルグルタミン酸カリウム、モノラウリルリン酸トリエタノールアミンならびに約8～約22個の炭素原子を含む飽和および不飽和脂肪酸のナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびトリエタノールアミン塩を含む脂肪酸せっけんが含まれる。

【0166】

カチオン性界面活性剤は、水性界面活性剤組成物の技術分野で公知であるまたは従来使用されているカチオン性界面活性剤のいずれかであってよい。有用なカチオン性界面活性剤は、例えば上記の McCutcheon's Detergents and Emulsifiers、North American Edition、1998年および Kirk-Othmer、Encyclopedia of Chemical Technology、4th Ed.、23巻、478～541頁に記載されているものの1つまたは複数であってよい。この内容を参照により本明細書に組み込む。適切なクラスのカチオン性界面活性剤には、これらに限定されないが、アルキルアミン、アルキルイミダゾリン、エトキシ化アミン、四級化合物および四級化エステルが含まれる。さらに、アルキルアミンオキシドは、低いpHでカチオン性界面活性剤として機能することができる。

【0167】

アルキルアミン界面活性剤は、置換または非置換の第一級、第二級および第三級脂肪 $C_{12} \sim C_{22}$ アルキルアミンの塩であってよく、これらの物質は「アミドアミン」と称されることがある。アルキルアミンおよびその塩の非限定的な例には、ジメチルコカミン、ジメチルパルミタミン、ジオクチルアミン、ジメチルステアラミン、ジメチルソイアミン

、ソイアミン、ミリスチルアミン、トリデシルアミン、エチルステアリルアミン、N - タロープロパンジアミン、エトキシ化ステアリルアミン、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、アラキジルベヘニルアミン、ジメチルラウラミン、ステアリルアミン塩酸塩、ソイアミンクロリド、ステアリルアミンホルメート、N - タロープロパンジアミンジクロリドおよびアモジメチコンが含まれる。

【0168】

アミドアミンおよびその塩の非限定的な例には、ステアラミドプロピルジメチルアミン、ステアラミドプロピルジメチルアミンシトレート、パルミタミドプロピルジエチルアミンおよびコカミドプロピルジメチルアミンラクテートが含まれる。

【0169】

アルキルイミダゾリン界面活性剤の非限定的な例には、アルキルヒドロキシエチルイミダゾリン、例えばステアリルヒドロキシエチルイミダゾリン、ココヒドロキシエチルイミダゾリン、エチルヒドロキシメチルオレイルオキサゾリンなどが含まれる。

【0170】

エトキシ化アミン (ethyoxylated amines) の非限定的な例には、PEG - ココポリアミン、PEG - 15 タローアミン、クオタニウム (quaternium) - 52 などが含まれる。

【0171】

カチオン性界面活性剤として有用な四級アンモニウム化合物の中では、いくつかは次の一般式に相当する： $(R^{20}R^{21}R^{22}R^{23}N^+)E^-$ (式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} および R^{23} は、1 ~ 約 22 個の炭素原子を有する脂肪族基、または芳香族、アルコキシ、ポリオキシアルキレン、アルキルアミド、ヒドロキシアルキル、アリールもしくはアルキル鎖中に 1 ~ 約 22 個の炭素原子を有するアルキルアリール基から独立に選択され； E^- は塩形成アニオン、例えばハロゲン (例えばクロリド、ブロミド)、アセテート、シトレート、ラクテート、グリコレート、ホスフェート、ニトレート、スルフェートおよびアルキルスルフェートから選択されるものである)。脂肪族基は、炭素および水素原子に加えて、エーテル結合、エステル結合およびアミノ基などの他の基を含むことができる。長鎖脂肪族基、例えば約 12 個の炭素またはそれより多くのものは飽和であっても不飽和であってもよい。一態様では、アリール基はフェニルおよびベンジルから選択される。

【0172】

四級アンモニウム界面活性剤の例には、これらに限定されないが、セチルトリメチルアンモニウムクロリド、セチルピリジニウムクロリド、ジセチルジメチルアンモニウムクロリド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロリド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロリド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド、ジエイコシルジメチルアンモニウムクロリド、ジドコシルジメチルアンモニウムクロリド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロリド、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムアセテート、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロリド、ベンザルコニウムクロリド、ベンゼトニウムクロリドおよびジ (ココナッツアルキル) ジメチルアンモニウムクロリド、ジタロージメチルアンモニウムクロリド、ジ (水素化タロー) ジメチルアンモニウムクロリド、ジ (水素化タロー) ジメチルアンモニウムアセテート、ジタロージメチルアンモニウムメチルスルフェート、ジタロージプロピルアンモニウムホスフェートならびにジタロージメチルアンモニウムニトレートが含まれる。

【0173】

低い pH で、アミンオキシドはプロトン化し、N - アルキルアミンと類似した挙動を示すことができる。例には、これらに限定されないが、ジメチル - ドデシルアミンオキシド、オレイルジ (2 - ヒドロキシエチル) アミンオキシド、ジメチルテトラデシルアミンオキシド、ジ (2 - ヒドロキシエチル) - テトラデシルアミンオキシド、ジメチルヘキサデシルアミンオキシド、ベヘンアミンオキシド、コカミンオキシド、デシルテトラデシルアミンオキシド、ジヒドロキシエチル $C_{12} \sim C_{15}$ アルコキシプロピルアミンオキシド、ジヒドロキシエチルコカミンオキシド、ジヒドロキシエチルラウラミンオキシド、ジヒド

10

20

30

40

50

ロキシエチルステアラミンオキシド、ジヒドロキシエチルタローアミンオキシド、水素化パームカーネルアミンオキシド、水素化タローアミンオキシド、ヒドロキシエチルヒドロキシプロピル $C_{12} \sim C_{15}$ アルコキシプロピルアミンオキシド、ラウラミンオキシド、ミリスタミンオキシド、セチルアミンオキシド、オレアミドプロピルアミンオキシド、オレアミンオキシド、パルミタミンオキシド、PEG-3ラウラミンオキシド、ジメチルラウラミンオキシド、カリウムトリスホスホノメチルアミンオキシド、ソイアミドプロピルアミンオキシド、コカミドプロピルアミンオキシド、ステアラミンオキシド、タローアミンオキシドおよびその混合物が含まれる。

【0174】

本明細書で用いる「両性界面活性剤」という用語は、両性界面活性剤のサブセットとして当技術分野の配合技術者に周知である双性イオン界面活性剤も包含するものとする。両性界面活性剤の非限定的な例は、上記のMcCutcheon's Detergents and Emulsifiers、North American Editionおよび上記のMcCutcheon's Functional Materials、North American Editionに開示されている。これらの両方の全体を参照により本明細書に組み込む。適切な例には、これらに限定されないが、アミノ酸（例えば、N-アルキルアミノ酸およびN-アシルアミノ酸）、ペタイン、スルタインおよびアルキルアンフォカルボキシレート（alkyl amphocarboxylate）が含まれる。

10

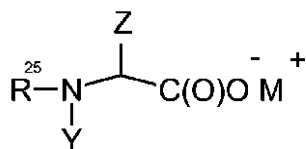
【0175】

本発明の実施に適したアミノ酸ベースの界面活性剤には次式：

20

【0176】

【化9】



【0177】

（式中、 R^{25} は、10～22個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和炭化水素基または9～22個の炭素原子を有する飽和もしくは不飽和炭化水素基を含むアシル基を表し、Yは水素またはメチルであり、Zは水素、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}(\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ から選択される。Mは塩形成カチオンである）

30

で表される界面活性剤が含まれる。一態様では、 R^{25} は、直鎖または分枝状 $C_{10} \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖または分枝状 $C_{10} \sim C_{22}$ アルケニル基、 $R^{26}\text{C}(\text{O})-$ で表されるアシル基から選択される基を表し、ここで、 R^{26} は直鎖または分枝状 $C_9 \sim C_{22}$ アルキル基、直鎖または分枝状 $C_9 \sim C_{22}$ アルケニル基から選択される。一態様では、 M^+ は、ナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびトリエタノールアミン（TEA）から選択されるカチオンである。

40

【0178】

アミノ酸界面活性剤は、例えば、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、イソロイシン、ロイシン、リシン、フェニルアラニン、セリン、チロシンおよびバリンなどのα-アミノ酸のアルキル化およびアシル化によって誘導することができる。代表的なN-アシルアミノ酸界面活性剤は、これらに限定されないが、N-アシル化グルタミン酸のモノ-およびジ-カルボン酸塩（例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびTEA）、例えば、ココイルグルタミン酸ナトリウム、ラウロイルグルタ

50

ミン酸ナトリウム、ミリストイルグルタミン酸ナトリウム、パルミトイルグルタミン酸ナトリウム、ステアロイルグルタミン酸ナトリウム、ココイルグルタミン酸二ナトリウム、テアロイルグルタミン酸二ナトリウム、ココイルグルタミン酸カリウム、ラウロイルグルタミン酸カリウムおよびミリストイルグルタミン酸カリウム；N - アシル化アラニンのカルボン酸塩（例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびT E A）、例えば、ココイルアラニンナトリウムおよびラウロイルアラニンT E A；N - アシル化グリシンのカルボン酸塩（例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびT E A）、例えば、ココイルグリシンナトリウムおよびココイルグリシンカリウム；N - アシル化サルコシンのカルボン酸塩（例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウムおよびT E A）、例えば、ラウロイルサルコシンナトリウム、ココイルサルコシンナトリウム、ミリストイルサルコシンナトリウム、オレオイルサルコシンナトリウムおよびラウロイルサルコシンアンモニウムならびに上記界面活性剤の混合物である。

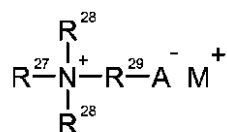
10

【0179】

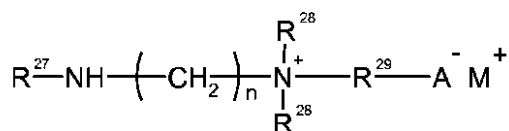
本発明において有用なベタインおよびスルタインは、アルキルベタイン、アルキルアミノベタインおよびアルキルアミドベタインならびに次式：

【0180】

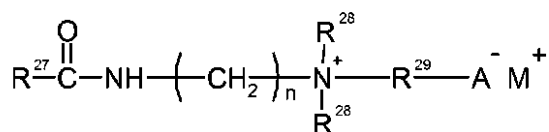
【化10】



20



30



【0181】

（式中、R²⁷はC₇～C₂₂アルキルまたはアルケニル基であり、各R²⁸は独立にC₁～C₄アルキル基であり、R²⁹はC₁～C₅アルキレン基またはヒドロキシ置換C₁～C₅アルキレン基であり、nは2～6の整数であり、Aはカルボキシレートまたはスルホネート基であり、Mは塩形成カチオンである）

で表される対応するスルホベタイン（スルタイン）から選択される。一態様では、R²⁷はC₁₁～C₁₈アルキル基またはC₁₁～C₁₈アルケニル基である。一態様では、R²⁸はメチルである。一態様では、R²⁹はメチレン、エチレンまたはヒドロキシプロピレンである。一態様では、nは3である。さらなる態様では、Mはナトリウム、カリウム、マグネシウム、アンモニウムならびにモノ -、ジ - およびトリエタノールアミンカチオンから選択される。

40

【0182】

適切なベタインの例には、これらに限定されないが、ラウリルベタイン、ココベタイン、オレイルベタイン、ココヘキサデシルジメチルベタイン、ラウリルアミドプロピルベタイン、ココアミドプロピルベタイン（C A P B）およびコカミドプロピルヒドロキシスルタインが含まれる。

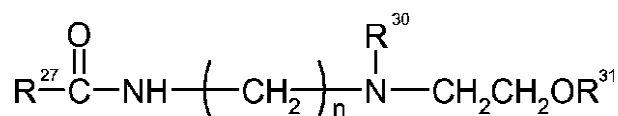
50

【 0 1 8 3 】

アルキルアンフォアセテートおよびアルキルアンフォプロピオネート（モノ - および二置換カルボキシレート）などのアルキルアンフォカルボキシレートは、次式：

【 0 1 8 4 】

【 化 1 1 】



10

【 0 1 8 5 】

（式中、 R^{27} は $\text{C}_7 \sim \text{C}_{22}$ アルキルまたはアルケニル基であり、 R^{30} は $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^-\text{M}^+$ であり、 R^{31} は水素または $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}^-\text{M}^+$ であり、 M はナトリウム、カリウム、マグネシウム、アンモニウムならびにモノ -、ジ - およびトリエタノールアミンから選択されるカチオンである）

で表すことができる。

【 0 1 8 6 】

アルキルアンフォカルボキシレートの例には、これらに限定されないが、ナトリウムコ
コアンフォアセテート、ナトリウムラウロアンフォアセテート、ナトリウムカプリロアン
フォアセテート、ジナトリウムココアンフォジアセテート、ジナトリウムラウロアンフォ
ジアセテート、ジナトリウムカプリルアンフォジアセテート、ジナトリウムカプリロアン
フォジアセテート、ジナトリウムココアンフォジプロピオネート、ジナトリウムラウロア
ンフォジプロピオネート、ジナトリウムカプリルアンフォジプロピオネートおよびジナト
リウムカプリロアンフォジプロピオネートが含まれる。

20

【 0 1 8 7 】

非イオン性界面活性剤の非限定的な例は、上記の McCutcheon's Detergents and Emulsifiers、North American Edition、1998 年；および上記の McCutcheon's Functional Materials、North American に開示されている。これらの両
方の全体を参照により本明細書に組み込む。非イオン性界面活性剤の追加的な例は、Barratらの米国特許第 4,285,841 号および Leikhimらの米国特許第 4,284,532 号に開示されている。これらの両方の全体を参照により本明細書に組み込む。非イオン性界面活性剤は一般に、長鎖アルキル基またはアルキル化アリアル基などの疎水性ポーションならびに種々のエトキシ化度および / またはプロポキシ化度（例えば 1 ~ 約 50）のエトキシおよび / またはプロポキシ部分を含む親水性ポーションを有する。使用できるいくつかのクラス
の非イオン性界面活性剤の例には、これらに限定されないが、エトキシ化アルキルフェノール、エトキシ化およびプロポキシ化脂肪アルコール、メチルグルコースのポリエチレングリコールエーテル、ソルビトールのポリエチレングリコールエーテル、エチレンオキシド - プロピレンオキシドブロックコポリマー、脂肪酸のエトキシ化エステル、エチレンオキシドと長鎖アミンまたはアミドの縮合生成物、エチレンオキシドとアルコールの縮合生成物およびその混合物が含まれる。

30

40

【 0 1 8 8 】

適切な非イオン性界面活性剤には、例えば、アルキルポリサッカリド、アルコールエトキシレート、ブロックコポリマー、ヒマシ油エトキシレート、セトノオレイルアルコールエトキシレート、セテアリアルアルコールエトキシレート、デシルアルコールエトキシレート、ジニルフェノールエトキシレート、ドデシルフェノールエトキシレート、エンドキャップ化エトキシレート、エーテルアミン誘導体、エトキシ化アルカノールアミド、エチレングリコールエステル、脂肪酸アルカノールアミド、脂肪アルコールアルコキシレート

50

、ラウリルアルコールエトキシレート、モノ分枝状アルコールエトキシレート、ノニルフェノールエトキシレート、オクチルフェノールエトキシレート、オレイルアミンエトキシレート、ランダムコポリマーアルコキシレート、ソルビタンエステルエトキシレート、ステアリン酸エトキシレート、ステアリルアミンエトキシレート、タロー油脂脂肪酸エトキシレート、タローアミンエトキシレート、トリデカノールエトキシレート、アセチレンジオール、ポリオキシエチレンソルビトールおよびその混合物が含まれる。適切な非イオン性界面活性剤の種々の特定の例には、これらに限定されないが、メチルグルセス - 10、PEG - 20メチルグルコースジステアレート、PEG - 20メチルグルコースセスキステアレート、セテス - 8、セテス - 12、ドドキシノール - 12、ラウレス - 15、PEG - 20ヒマシ油、ポリソルベート20、ステアレス - 20、ポリオキシエチレン - 10セチルエーテル、ポリオキシエチレン - 10ステアリルエーテル、ポリオキシエチレン - 20セチルエーテル、ポリオキシエチレン - 10オレイルエーテル、ポリオキシエチレン - 20オレイルエーテル、エトキシ化ノニルフェノール、エトキシ化オクチルフェノール、エトキシ化ドデシルフェノールまたは3 ~ 20のエチレンオキシド部分を含むエトキシ化脂肪(C₆ ~ C₂₂)アルコール、ポリオキシエチレン - 20イソヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレン - 23グリセロールラウレート、ポリオキシエチレン - 20グリセリルステアレート、PPG - 10メチルグルコースエーテル、PPG - 20メチルグルコースエーテル、ポリオキシエチレン - 20ソルビタンモノエステル、ポリオキシエチレン - 80ヒマシ油、ポリオキシエチレン - 15トリデシルエーテル、ポリオキシエチレン - 6トリデシルエーテル、ラウレス - 2、ラウレス - 3、ラウレス - 4、PEG - 3ヒマシ油、PEG 600ジオレエート、PEG 400ジオレエート、ポロキサマー188などのポロキサマー、ポリソルベート21、ポリソルベート40、ポリソルベート60、ポリソルベート61、ポリソルベート65、ポリソルベート80、ポリソルベート81、ポリソルベート85、ソルビタンカプリレート、ソルビタンココエート、ソルビタンジイソステアレート、ソルビタンジオレエート、ソルビタンジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタンイソステアレート、ソルビタンラウレート、ソルビタンオレエート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンセスキイソステアレート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンセスキステアレート、ソルビタンステアレート、ソルビタントリイソステアレート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンウンデシレネートまたはその混合物が含まれる。

10

20

30

【0189】

アルキルグリコシド非イオン性界面活性剤を使用することもでき、これらは一般に、酸性媒体中で単糖、または加水分解して単糖にすることができる化合物を脂肪アルコールなどのアルコールと反応させて調製する。例えば、米国特許第5,527,892号および同第5,770,543号はアルキルグリコシドおよび/またはそれらの調製方法を記載している。適切な例はGlucopon(商標)220、225、425、600および625、PLANTACARE(登録商標)およびPLANTAPON(登録商標)の名称で市販されているものであり、これらはすべてCognis Corporation of Ambler, Pennsylvaniaから入手することができる。

40

【0190】

他の態様では、非イオン性界面活性剤には、これらに限定されないが、例えば、それぞれGlucam(登録商標)E10、Glucam(登録商標)E20、Glucam(登録商標)P10およびGlucam(登録商標)P20の商標名でLubrizol Advanced Materials, Inc.から入手できるメチルグルセス - 10、メチルグルセス - 20、PPG - 10メチルグルコースエーテルおよびPPG - 20メチルグルコースエーテルなどのアルコキシ化メチルグリコシド;ならびにそれぞれGlucamate(登録商標)DOE - 120、Glucamate(商標)LTおよびGlucamate(商標)SSE - 20の商標名でLubrizol Advanced Materials, Inc.から入手できるPEG120メチルグルコースジオレエート、PEG - 120メチルグルコーストリオレエートおよびPEG - 20メチルグルコー

50

スセスキステアレートなどの疎水的に改変されたアルコキシ化メチルグリコシドが含まれ、これらもやはり適している。疎水的に改変されたアルコキシ化メチルグリコシドの他の例は、米国特許第6,573,375号および同第6,727,357号に開示されている。これらの開示の全体を参照により本明細書に組み込む。

【0191】

他の有用な非イオン性界面活性剤には、水溶性シリコン、例えばPEG-10ジメチコン、PEG-12ジメチコン、PEG-14ジメチコン、PEG-17ジメチコン、PPG-12ジメチコン、PPG-17ジメチコンならびにその誘導化/官能化形態、例えばビス-PEG/PPG-20/20ジメチコン、ビス-PEG/PPG-16/16PEG/PPG-16/16ジメチコン、PEG/PPG-14/4ジメチコン、PEG/PPG-20/20ジメチコン、PEG/PPG-20/23ジメチコンおよびペルフルオロノニルエチルカルボキシデシルPEG-10ジメチコンが含まれる。

10

【0192】

本発明の降伏応力流体を配合するのに使用される少なくとも1つの界面活性剤の量(活性重量に対して)は、全降伏応力流体組成物の重量に対して約1~約30wt.%の範囲にある。他の態様では、配合物で使用される少なくとも1つの界面活性剤の量は、約3~約25wt.%の範囲にある。さらに他の態様では、降伏応力流体に用いられる少なくとも1つの界面活性剤の量は、約5~約22wt.%の範囲にある。さらなる態様では、使用される少なくとも1つの界面活性剤の量は、約6~約20wt.%の範囲にある。さらにさらなる態様では、少なくとも1つの界面活性剤の量は、応力流体の全重量収量に対して約10、12、14、16および18wt.%である。

20

【0193】

本発明の一実施形態では、アニオン性界面活性剤(非エトキシ化および/またはエトキシ化界面活性剤)と両性界面活性剤の重量比(活性物質に対して)は一態様では約10:1~約2:1であってよく、他の態様では9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4:1、5:1、4:1または3:1であってよい。エトキシ化アニオン性界面活性剤および非エトキシ化アニオン性界面活性剤を両性界面活性剤と組み合わせて使用する場合、エトキシ化アニオン性界面活性剤と非エトキシ化アニオン性界面活性剤と両性界面活性剤の重量比(活性物質に対して)は、一態様では約3.5:3.5:1、他の態様では約1:1:1であってよい。

30

【0194】

一実施形態では、流体の降伏応力値は、一態様では少なくとも約0.1Pa、他の態様では少なくとも約0.5Pa、さらに他の態様では少なくとも約1Pa、さらなる態様では少なくとも約1.5Paである。他の実施形態では、流体の降伏応力は、一態様では約0.1~約20Pa、他の態様では約0.5Pa~約10Pa、さらなる態様では約1~約3Pa、さらにさらなる態様では約1.5~約3.5の範囲にある。

【0195】

任意選択で、本発明の降伏応力流体は電解質を含むことができる。適切な電解質は公知の化合物であり、それらには、ピロリン酸カリウム、トリポリリン酸カリウムおよびクエン酸ナトリウムまたはクエン酸カリウムなどの多価アニオンの塩、塩化カルシウムおよび臭化カルシウムならびにハロゲン化亜鉛、塩化バリウムおよび硝酸カルシウムなどのアルカリ土類金属塩を含む多価カチオンの塩、塩化カリウム、塩化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化ナトリウムおよび臭化アンモニウムを含むアルカリ金属またはアンモニウムのハロゲン化物、アルカリ金属硝酸塩または硝酸アンモニウムならびにそのブレンドを含む一価カチオンと一価アニオンの塩が含まれる。使用される電解質の量は組み込まれる両親媒性ポリマーの量に依存するが、全組成物重量に対して一態様では約0.1~約4wt.%、他の態様では約0.2~約2wt.%の濃度レベルで使用することができる。

40

【0196】

降伏応力流体は、0.1~1秒⁻¹のせん断速度で0.5未満のずり減粘指数を有し、少なくとも10%の光透過率を有する容易に注加可能なものでなければならない。本発明

50

の降伏応力流体は、粘稠化された液体の降伏値を増大させるためのレオロジー改変剤（増粘剤）と組み合わせて使用することができる。一態様では、本発明の降伏応力流体を、単独で使用された場合そのレオロジー改変剤が十分な降伏応力値をもたない非イオン性レオロジー改変剤と組み合わせることができる。水に可溶性で、安定であり、イオン性基またはイオン化可能な基を含まない限り、任意のレオロジー改変剤が適している。適切なレオロジー改変剤には、これらに限定されないが、天然ゴム（例えば、フェヌグreek、カッシア、イナゴマメ、タラおよびグアーから選択されるポリガラクトマンナンゴム）、変性セルロース（例えば、エチルヘキシルエチルセルロース（E H E C）、ヒドロキシブチルメチルセルロース（H B M C）、ヒドロキシエチルメチルセルロース（H E M C）、ヒドロキシプロピルメチルセルロース（H P M C）、メチルセルロース（M C）、ヒドロキシエチルセルロース（H E C）、ヒドロキシプロピルセルロース（H P C）およびセチルヒドロキシエチルセルロース）、メチルセルロース、ポリエチレングリコール（例えば、P E G 4 0 0 0、P E G 6 0 0 0、P E G 8 0 0 0、P E G 1 0 0 0 0、P E G 2 0 0 0 0）、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド（ホモポリマーおよびコポリマー）および疎水的に改変されたエトキシ化ウレタン（H E U R）；ならびにその混合物が含まれる。レオロジー改変剤は、組成物の全重量に対して一態様では約 0.5 ~ 約 25 wt. %、他の態様では約 1 ~ 約 15 wt. %、さらなる態様では約 2 ~ 約 10 wt. % の範囲の量で使用することができる。

10

【0197】

本発明の降伏応力流体は、降伏応力特性を必要とする任意の用途で使用することができる。降伏応力流体は、単独か、またはその降伏応力値を増大させるための他の流体と組み合わせて使用することができる。

20

【0198】

一実施形態では、本発明の降伏応力流体を、水性組成物中の微粒子材料および不溶性液滴を懸濁させるために使用することができる。そうした流体は石油およびガス、パーソナルケアおよびホームケア産業において有用である。

【0199】

石油およびガス産業では、本発明の降伏応力流体を、掘削および液圧破碎流体（hydraulic fracturing fluid）の降伏応力値を増大させるために使用することができ、また試錐孔切削物、および例えば、砂、焼結ボーキサイト、ガラス玉、セラミック材料、ポリスチレンビーズなどの破碎用プロップアントを懸濁させるために使用することができる。

30

【0200】

パーソナルケア産業では、本発明の降伏応力流体を、清浄用組成物、ヘアーおよびスキンケア組成物ならびに化粧品の降伏応力特性を改善するために使用でき、不溶性シリコン、乳白剤および真珠光沢剤（例えば、雲母、被覆雲母）、顔料、剥離剤、フケ防止剤、粘土、膨潤性粘土、ラポナイト、ガス気泡、リポソーム、マイクロスポンジ、化粧品用ビーズ、化粧品用マイクロカプセルおよびフレークを懸濁させるために使用することができる。本発明の降伏応力流体は、懸濁物中のこれらの材料を 23 で、一態様では少なくとも 1 カ月間、他の態様では少なくとも 6 カ月、さらなる態様では少なくとも 1 年安定化させることができる。

40

【0201】

この安定組成物は、粘度が有意に増大または低下することなく、相分離、例えば沈降もしくはクリーミングアウト（表面への上昇）、または 45 で長期間、例えば少なくとも 1 カ月間にわたって清澄性の喪失を伴うことなく、良好なずり減粘特性を有する滑らかな許容されるレオロジーを維持する。

【0202】

ビーズ成分の例には、これらに限定されないが、寒天ビーズ、アルギネートビーズ、ホホバビーズ、ゼラチンビーズ、Styrofoam（商標）ビーズ、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリエチレンビーズ、Unispheres（

50

商標)およびUnipearls(商標)化粧品用ビーズ(Induchem USA, Inc., New York, NY)、Lipocapsule(商標)、Liposphere(商標)およびLipopearl(商標)マイクロカプセル(Lipo Technologies Inc., Vandalia, OH)ならびにConfetti II(商標)皮膚送達用フレーク(dermal delivery flakes)(United-Guardian, Inc., Hauppauge, NY)が含まれる。ビーズは、美容用材料として使用することができる、あるいは環境の劣化作用からそれらを保護するため、または最終製品における最適な送達、放出および性能に有益な剤をカプセル化するために使用することができる。

【0203】

一態様では、化粧品用ビーズは約0.5~約1.5mmのサイズの範囲にある。他の態様では、ビーズと水の比重差は、一態様では約+/-0.01~0.5、他の態様では約+/-0.2~0.3である。

【0204】

一態様では、マイクロカプセルは約0.5~約300μmのサイズの範囲にある。他の態様では、マイクロカプセルと水の比重差は約+/-0.01~0.5である。マイクロカプセルビーズの非限定的な例は、米国特許第7,786,027号に開示されている。この開示を参照により本明細書に組み込む。

【0205】

本発明の一態様では、微粒子成分および/または不溶性液滴の量は、組成物の全重量に対して約0.1%~約10重量%の範囲であってよい。

【0206】

本発明の降伏応力流体に含めることができる種々の成分および構成要素についての重複した重量範囲が、本発明の選択された実施形態および態様について表現されているが、その組成物中の各成分の具体的な量は、各成分の量が、組成物中のすべての成分の和が合計100重量パーセントとなるよう調整されるように、その開示された範囲から選択されることは容易に明らかである。使用される量は、所望の製品の目的および特徴によって変化することになり、それは配合技術分野の技術者によって、および文献から容易に決定され得る。

【0207】

本発明を以下の実施例によって例示するが、これらは、例示のためだけのもものに過ぎず、本発明の範囲またはそれを実行できる方法を限定するとみなされるべきものではない。別段の指定が特にない限り、部およびパーセンテージは重量で与えられる。

【0208】

以下の略語および商品名を実施例において使用する。

【0209】

10

20

30

【表 1 A - 1】

AA	アクリル酸	
AMD	アクリルアミド	
AMPS(登録商標)モノマー	2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、 Lubrizol Advanced Materials, Inc.	
AN	アクリロニトリル	
APE	アリルペンタエリスリトール	
n-BA	n-ブチルアクリレート	
BDGMA	ブチルジグリコールメタクリレート	10
BEM	Sipomer(登録商標)エトキシ化(25)ベヘニルメタ クリレート、Rhodia	
i-BMA	イソブチルメタクリレート	
s-BMA	sec-ブチルメタクリレート	
Chembetaine(商標)CAD	コカミドプロピルベタイン(両性界面活性剤)、 Lubrizol Advanced Materials, Inc.(35%活性)	
CSEM	Visiomer(登録商標)C18 PEG 1105MA Wポリ エチレングリコール(25)セテアリルメタクリレート 、Evonik Roehm GmbH	20
CYCLO	シクロヘキサン	
Celvol(登録商標)502PVA	ポリビニルアルコール(加水分解率%=87~89%)、 Celanese Corpoartion	
EA	エチルアクリレート	
EMA	エチルメタクリレート	
HBMA	4-ヒドロキシブチルメタクリレート	
2-HEA	2-ヒドロキシエチルアクリレート	
HEMA	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	
HPA	ヒドロキシプロピルアクリレート	30
HPMA	3-ヒドロキシプロピルメタクリレート	
LEM	Blemmer(登録商標)PLE-200ラウロキシポリエチ レングリコールメタクリレート、NOF Corporation	
LMA	ラウリルメタクリレート	
MA	メチルアクリレート	
MAA	メタクリル酸	
MA EO/PO-300	Blemmer(登録商標)50PEP-300ポリエチレングリ コール(3.5)ポリプロピレングリコール(2.5)メタクリ レート、NOF Corporation	
MA EO/PO-800	Blemmer(登録商標)55PET-800ポリエチレングリ コール(10)ポリプロピレングリコール(5)メタクリレ ート、NOF Corporation	40
MAMD	メタクリルアミド	
MMA	メチルメタクリレート	
MPEG 350	Bisomer(登録商標)350 MAメトキシポリエチレン グリコール(8)メタクリレート、GEO Specialty Ch emicals	

【表 1 A - 2】

MPEG 400	Blemmer(登録商標)PME-400メトキシポリエチレングリコール(9)メタクリレート、NOF Corporation
MPEG S10 W	Bisomer(登録商標)S10Wメトキシポリエチレングリコール(23)メタクリレート、GEO Specialty Chemicals
NPEA-1300	Blemmer(登録商標)ANE-1300、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(30)アクリレート、NOF Corporation
OEO/POMA	Blemmer(登録商標)50POEP-800Bオクトキシポリエチレングリコール(8)ポリプロピレングリコール(6)メタクリレート、NOF Corporation(疎水性物質=2-エチルヘキシル)
PEA	Blemmer(登録商標)AAE-300フェノキシポリエチレングリコール(5.5)アクリレート、NOF Corporation
PEO/POMA	Blemmer(登録商標)43PAPE-600Bフェノキシポリエチレングリコール(6)ポリプロピレングリコール(6)メタクリレート、NOF Corporation
SEM-400	Blemmer(登録商標)PSE-400ステアロキシポリエチレングリコール(9)メタクリレート、NOF Corporation
SEM-1300	Blemmer(登録商標)PSE-1300ステアロキシポリエチレングリコール(30)メタクリレート、NOF Corporation
SMA	ステアリルメタクリレート
STYSEM-25	Sipomer(登録商標)、 ω -トリスチリルフェニルポリオキシエチレン(25)メタクリレート
Sulfochem(商標)ALS-K	ラウリル硫酸アンモニウム(Roehm and Haas CompanyからのKathon(登録商標)CG防腐剤で防腐されたアニオン性界面活性剤)、Lubrizol Advanced Materials, Inc.(30%活性)
Sulfochem(商標)ES-2	ラウレス硫酸ナトリウム-2モルのエトキシ化(アニオン性界面活性剤)、Lubrizol Advanced Materials, Inc.(26%活性)
Sulfochem(商標)SLS	ラウリル硫酸ナトリウム(アニオン性界面活性剤)、Lubrizol Advanced Materials, Inc.(30%活性)
Sulfochem(商標)TLS	TEA-ラウリルスルフェート(アニオン性界面活性剤)Lubrizol Advanced Materials, Inc.(40%活性)
TBHP	tert-ブチルtert-ブチルヒドロペルオキシド
VA	酢酸ビニル
VA-10	デカン酸ビニル
VP	N-ビニルピロリドン
i-PAMD	イソプロピルアクリルアミド
MAMD	メタクリルアミド

10

20

30

40

【0 2 1 1】

表 1 は、記載したモノマーから重合されたホモポリマーについての溶解度パラメーター

50

を示す。

【 0 2 1 2 】

【 表 1 】

表1

	ハンセン溶解度パラメーター 定数 ¹				モノマー 分子量
ポリマー	D	P	H	溶解度パラメ ーター ² (δ)	
SMA	16.7	1.2	4.1	17.0	338.6
LMA	16.6	1.7	4.5	17.0	254.4
s-BMA	15.4	2.2	5.9	17.2	142.2
EMA	16.3	3.3	6.8	17.6	114.1
MMA	16.4	3.1	7.4	17.9	100.1
BA	16.4	4.5	7.2	18.1	128.2
VA10	16.6	4.5	6.6	18.5	198.3
BEM	16.7	0	8.5	18.5	1494
EA	16.4	5.5	8.2	18.7	100.1
VA	16.6	5.6	9.2	19.2	86.1
MA	16.6	5.6	9.2	19.2	86.1
i-BMA	16.2	2.4	6.0	19.3	142.2
HBMA	16.6	4.6	12.2	20.9	158.2
VP	16.9	10.3	7.3	21.1	111.1
HPMA	16.6	5.0	13.5	21.5	144.2
HEMA	17.0	10.1	16.3	22.8	130.1
HPA	16.8	7.1	16.9	22.9	130.1
AN	17.1	15.0	6.3	23.2	53.1
i-PAMD	17.2	12.0	9.9	24.7	113.2
P2-HEA	17.2	13.2	19.1	24.7	116.1
PMAMD	17.6	14.3	11.8	24.8	85.1
PAM	18.7	14.7	12.3	28.1	71.1

10

20

30

【 0 2 1 3 】

¹ S. Abbott, C. M. Hansen, H. Yamamoto, R. S. Valpey 「Hansen Solubility Parameters in Practice」、3rd Ed. Version 3.1, (Hansen-Solubility.com) ISBN 978-0-9551220-2-6 に挙げら

40

れているD(分散)、P(極性)およびH(水素結合)値
² 上記の山本の分子破壊推定法(Yamamoto Molecular Break Estimation Method)、「Hansen Solubility Parameters in Practice」によって計算。

【 実施例 】

【 0 2 1 4 】

(実施例 1)

50wt.%EA、10wt.%n-BA、10wt.%MMA、30wt.%HEMAを含むモノマー混合物から重合され、APE(乾燥ポリマーの重量に対して0.08wt.%)で架橋されたエマルジョンポリマーを以下の通り合成する。

50

【0215】

モノマープレミックスを、140 gの水、16.67 gのSulfoc hem (商標) SLS界面活性剤 (以下SLS)、250 gのEA、50 gのn-BA、50 gのMMA、0.57 gの70%APEおよび150 gのHEMAを混合して作製する。開始剤Aを、40 gの水の中で2.86 gの70%TBHPを混合して作製する。還元剤Aを、5 gの水に0.13 gのエリソルビン酸を溶解させて調製する。還元剤Bを、100 gの水に2.0 gのエリソルビン酸を溶解させて調製する。3リットル反応容器に800 gの水および1.58 gのSLS界面活性剤をチャージし、次いで窒素ブランケット (nitrogen blanket) および適当な攪拌のもと、60 に加熱する。次いで開始剤Aを反応容器に加え、続いて還元剤Aを加える。約1分後、モノマープレミックスを150分間かけて反応容器に計量投入する。モノマープレミックスプロポーションの開始約3分後、還元剤Bを180分間かけて反応容器に計量投入する。還元剤B供給が完了した後、反応容器の温度を60 で60分間保持する。次いで反応容器を55 に冷却する。25 gの水の中の1.79 gの70%TBHPおよび0.58 gのSLSの溶液を反応容器に加える。5分後、25 gの水の中の1.05 gのエリソルビン酸および0.1 gのSLSの溶液を反応容器に加える。反応容器を55 で保持する。30分後、25 gの水の中の1.79 gの70%TBHPおよび0.3 gのSLSの溶液を反応容器に加える。5分後、25 gの水の中の1.0 gのエリソルビン酸および0.17 gのSLSの溶液を反応容器に加える。反応容器を55 で約30分間保持する。次いで、反応容器を室温に冷却し、その内容物を100 μmのクロスでろ過する。得られたエマルジョンのpHを、水酸化アンモニウムで5~6に調整する。ポリマーエマルジョンは、30 wt.%のポリマー固体、15 cpの粘度、209 nmの粒子サイズおよび複合溶解度パラメーター (c) 19.6を有する。

10

20

【0216】

ポリマーの複合溶解度パラメーターを以下の計算によって決定する：

100 gのポリマーについて、各々のモノマーのモル数を以下のようにして計算する：

$$EA (50 / 100 \cdot 11 = 0.5)$$

$$n-BA (10 / 128 \cdot 17 = 0.08)$$

$$MMA (10 / 100 \cdot 12 = 0.1)$$

$$HEMA (30 / 130 \cdot 14 = 0.23)。$$

30

【0217】

モノマーの全モル数は $0.5 + 0.08 + 0.1 + 0.23 = 0.91$ である。

【0218】

種々のモノマー成分のモル分率 (x_i) は以下の通りである：

$$EA (0.5 / 0.91 = 0.55)$$

$$n-BA (0.08 / 0.91 = 0.09)$$

$$MMA (0.1 / 0.91 = 0.11)$$

$$HEMA (0.23 / 0.91 = 0.25)$$

$c = \sum x_i \cdot i = (0.55 \times 18.7) + (0.09 \times 18.1) + (0.11 \times 17.9) + (0.25 \times 22.8) = 19.6$ 、ここで、EA、n-BA、MMAおよびHEMAのホモポリマーの溶解度パラメーターはそれぞれ18.7、18.1、17.9および22.8である。

40

【0219】

(実施例2)

35 wt.% EA、20 wt.% n-BA、45 wt.% HEMAを含むモノマー混合物から重合され、APE (乾燥ポリマーの重量に対して0.08 wt.%) で架橋されたエマルジョンポリマーを以下の通り調製する。

【0220】

モノマープレミックスを、140 gの水、5 gのSLS、175 gのEA、100 gのn-BA、0.57 gの70%APEおよび225 gのHEMAを混合して作製する。開

50

始剤 A を、40 g の水の中で 2.86 g の 70 % T B H P を混合して作製する。還元剤 A を、5 g の水に 0.13 g のエリソルビン酸を溶解させて調製する。還元剤 B を、100 g の水に 2.0 g のエリソルビン酸を溶解させて調製する。3 リットル反応容器に 800 g の水、13.3 g の S L S および 25 g のポリ（ビニルアルコール）（Sigma - Aldrich Co. からの、平均分子量 13,000 ~ 23,000 ダルトンを有し、87 ~ 89 % 加水分解されているもの）をチャージする。反応容器を、窒素ブランケットおよび適当な攪拌のもと、60 に加熱する。次いで開始剤 A を反応容器に加え、続いて還元剤 A を加える。約 1 分後、モノマープレミックスを、150 分間かけて反応容器に計量投入する。モノマープレミックスの計量投入開始約 3 分後、還元剤 B を、180 分間かけて反応容器に計量投入する。還元剤 B 供給が完了した後、反応容器の温度を 60 で 60 分間保持する。次いで反応容器を 55 に冷却する。25 g の水の中の 1.79 g の 70 % T B H P および 0.58 g の 30 % の S L S の溶液を反応容器に加える。5 分後、25 g の水の中の 1.05 g のエリソルビン酸および 0.1 g の S L S の溶液を反応容器に加える。反応容器を 55 で保持する。30 分後、25 g の水の中の 1.79 g の 70 % T B H P および 0.3 g の S L S の溶液を反応容器に加える。5 分後、25 g の水の中の 1.0 g のエリソルビン酸溶液および 0.17 g の S L S の溶液を反応容器に加える。反応容器を 55 で約 30 分間保持する。次いで、反応容器を室温に冷却し、その内容物を 100 μ m のクロスでろ過する。得られたエマルジョンの pH を、水酸化アンモニウムで 5 ~ 6 に調整する。ポリマーエマルジョンは、29.74 wt. % のポリマー固体、21 cp の粘度、109 nm の粒子サイズ、および実施例 1 の方法で計算された 20.2 の複合溶解度パラメーター（ χ_c ）を有する。

10

20

【0221】

（実施例 3）

45 wt. % E A、15 wt. % n - B A、45 wt. % H E M A を含むモノマー混合物から重合され、A P E（乾燥ポリマーの重量に対して 0.08 wt. %）で架橋されたエマルジョンポリマーを、200 g の E A および 75 g の n - B A を使用すること以外は、実施例 2 と同様の方法で調製する。ポリマーエマルジョンは、29.43 wt. % のポリマー固体、26 cp の粘度、101 nm の粒子サイズ、および実施例 1 の方法で計算された 20.2 の複合溶解度パラメーター（ χ_c ）を有する。

30

【0222】

（実施例 4（比較））

50 wt. % E A、20 wt. % M M A、30 wt. % H E M A を含むモノマー混合物から重合され、A P E（乾燥ポリマーの重量に対して 0.35 wt. %）で架橋されたエマルジョンポリマーを以下の通り調製する。

【0223】

モノマープレミックスを、140 g の水、16.67 g の S L S、250 g の E A、75 g の M M A、1.75 g の A P E および 150 g の H E M A を混合して作製する。開始剤 A を、40 g の水の中で 2.86 g の 70 % T B H P を混合して作製する。還元剤 A を、5 g の水に 0.13 g のエリソルビン酸を溶解させて調製する。還元剤 B を、100 g の水に 2.0 g のエリソルビン酸を溶解させて調製する。3 リットル反応容器に 800 g の水および 1.58 g の S L S をチャージし、次いで、窒素ブランケットおよび適当な攪拌のもと、60 に加熱する。次いで開始剤 A を反応容器に加え、続いて還元剤 A を加える。約 1 分後、モノマープレミックスを、144 分間かけて反応容器に計量投入する。モノマープレミックスの計量投入開始約 3 分後、還元剤 B を、180 分間かけて反応容器にプロポーショニングする。モノマープレミックス供給が完了した後、25 g の M M A を、6 分間かけて反応容器に計量投入する。還元剤 B 供給が完了した後、反応容器の温度を 60 で 60 分間保持する。次いで反応容器を 55 に冷却する。25 g の水の中の 1.79 g の 70 % T B H P および 0.58 g の S L S の溶液を反応容器に加える。5 分後、25 g の水の中の 1.05 g のエリソルビン酸および 0.1 g の 30 % の S L S の溶液を反応容器に加える。反応容器を 55 で保持する。30 分後、25 g の水の中の 1.79 g

40

50

の 70%TBHP および 0.3g の 30% の SLS の溶液を反応容器に加える。5 分後、25g の水の中の 1.0g のエリソルビン酸溶液および 0.17g の SLS の溶液を反応容器に加える。反応容器を 55 で約 30 分間保持する。次いで、反応容器を室温に冷却し、100 μ m のクロスでろ過する。得られたエマルジョンの pH を、水酸化アンモニウムで 5 ~ 6 に調整する。ポリマーエマルジョンは、28.65 wt.% のポリマー固体、6 cp の粘度、94 nm の粒子サイズ、および実施例 1 の方法で計算された 19.7 の複合溶解度パラメーター (χ_c) を有する。このポリマーは比較的高いレベルの架橋剤 (APE) を含む。

【0224】

(実施例 5 (比較))

50 wt.% EA、20 wt.% MMA、30 wt.% HEMA を含むモノマー混合物から重合され、APE (乾燥ポリマーの重量に対して 0.53 wt.%) で架橋されたエマルジョンポリマーを、2.65g の APE を使用すること以外は、実施例 4 と同様の方法で調製する。ポリマーエマルジョンは、26.31 wt.% のポリマー固体、5 cp の粘度、94 nm の粒子サイズ、および実施例 1 の方法で計算された 19.7 の複合溶解度パラメーター (χ_c) を有する。このポリマーは比較的高いレベルの架橋剤 (APE) を含む。

10

【0225】

(実施例 6 (比較))

35 wt.% EA、20 wt.% n-BA、45 wt.% HEMA を含むモノマーを含み、架橋剤を含まないモノマー混合物から重合されたエマルジョンポリマーを、APE を使用しないこと以外は実施例 2 と同様の方法で調製する。ポリマーエマルジョンは、29.55 wt.% のポリマー固体、26 cp の粘度、93 nm の粒子サイズ、および実施例 1 の方法で計算された 20.2 の複合溶解度パラメーター (χ_c) を有する。

20

【0226】

(実施例 7 (比較))

70 wt.% EA、20 wt.% n-BA、10 wt.% HEMA を含むモノマー混合物から重合され、APE (乾燥ポリマーの重量に対して 0.08 wt.%) で架橋されたエマルジョンポリマーを実施例 2 と同様の方法で合成する。ポリマーエマルジョンは、29.73 wt.% のポリマー固体、26 cp の粘度、93 nm の粒子サイズ、および実施例 1 の方法で計算された 18.8 の複合溶解度パラメーター (χ_c) を有する。このポリマーの複合溶解度パラメーターは 19.0 MPa^{1/2} 未満である。

30

【0227】

(実施例 8)

40 wt.% EA、15 wt.% n-BA、10 wt.% HEMA、35 wt.% HEMA を含むモノマー混合物から重合され、APE (ポリマーの乾燥重量に対して 0.06 wt.%) で架橋されたエマルジョンポリマーを以下の通り調製する。

【0228】

モノマープレミックスを、140g の水、5g の SLS、200g の EA、75g の n-BA、50g の 2-ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) および 175g の HEMA を混合して作製する。開始剤 A を、40g の水の中で 2.86g の 70%TBHP を混合して作製する。還元剤 A を、5g の水に 0.13g のエリソルビン酸を溶解させて調製する。還元剤 B を、100g の水に 2.0g のエリソルビン酸を溶解させて調製する。3 リットル反応容器に 800g の水、13.3g の 30% の SLS および 25g のポリ (ビニルアルコール) (平均分子量 13,000 ~ 23,000 ダルトンを有し、87 ~ 89% 加水分解されているもの) をチャージする。反応容器を、窒素ブランケットおよび適当な撹拌のもと、60 に加熱する。次いで開始剤 A を反応容器に加え、続いて還元剤 A を加える。約 1 分後、モノマープレミックスを、150 分間かけて反応容器に計量投入する。モノマープレミックスの計量投入開始約 3 分後、還元剤 B を、180 分間かけて反応容器に計量投入する。モノマープレミックスの計量投入開始約 60 分後、0.43g の 7

40

50

0 % A P E をモノマープレミックスに加える。還元剤 B 供給が完了した後、反応容器の温度を 60 で 60 分間保持する。次いで反応容器を 55 に冷却する。25 g の水の中の 1.79 g の 70 % T B H P および 0.58 g の S L S の溶液を反応容器に加える。5 分後、25 g の水の中の 1.05 g のエリソルビン酸および 0.1 g の S L S の溶液を反応容器に加える。反応容器を 55 で保持する。30 分後、25 g の水の中の 1.79 g の 70 % T B H P および 0.3 g の S L S の溶液を反応容器に加える。5 分後、25 g の水の中の 1.0 g のエリソルビン酸溶液および 0.17 g の S L S の溶液を反応容器に加える。反応容器を 55 で約 30 分間保持する。次いで、反応容器を室温に冷却し、内容物を 100 μ m のクロスでろ過する。得られたエマルジョンの pH を、水酸化アンモニウムで 5 ~ 6 に調整する。ポリマーエマルジョンは、30.44 % のポリマー固体、17 c p の粘度、99 nm の粒子サイズ、および実施例 1 の方法で計算された 20.5 の複合溶解度パラメーター (χ_c) を有する。

10

【0229】

(実施例 9)

20 wt. % E A、15 wt. % n - B A、20 wt. % V A、45 wt. % H E M A を含むモノマー混合物から重合され、A P E (ポリマーの乾燥重量に対して 0.06 wt. %) で架橋されたエマルジョンポリマーを、実施例 8 と同様の方法で合成する。モノマー混合物は 20 g の V A、20 g の E A、75 g の n - B A および 225 g の H E M A を含む。反応器中のポリ (ビニルアルコール) を、平均分子量約 9,000 ~ 1,000,000 ダルトンを有し、80 % 加水分解されているものに切り替える。ポリマーエマルジョンは、30.1 wt. % のポリマー固体、14 c p の粘度、135 nm の粒子サイズ、および実施例 1 の方法で計算された 20.4 の複合溶解度パラメーター (χ_c) を有する。

20

【0230】

(実施例 10)

20 wt. % E A、15 wt. % n - B A、20 wt. % V A、45 wt. % H E M A を含むモノマー混合物から重合され、A P E (ポリマーの乾燥重量に対して 0.06 wt. %) で架橋されたエマルジョンポリマーを、モノマープレミックスの計量投入開始後約 90 分で A P E をモノマープレミックスに添加したこと以外は、実施例 9 と同様の方法で合成する。得られるポリマーエマルジョンは、29.94 wt. % のポリマー固体、16 c p の粘度、130 nm の粒子サイズ、および実施例 1 の方法で計算された 20.4 の複合溶解度パラメーター (χ_c) を有する。

30

【0231】

(実施例 11 ~ 14)

フリーラジカルで開始される分散重合法を、本発明の架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーを作製するために使用する。重合反応器は、還流凝縮器、窒素パージ管、機械的攪拌機および温度制御モジュールに連結された熱電対を備えた水冷式樹脂製反応釜 (k e t t l e) からなる。モノマー、架橋剤および加工助剤の混合物を表に示すが、これらをまず樹脂製反応釜に添加し、続いて重合溶媒を添加する。種々のポリマー調製物についてのこれらの成分の量は表にグラムで示されている。反応媒体を目標重合温度に加熱する間に、反応器を少なくとも 0.5 時間窒素でパージする。反応器温度が設定重合温度、典型的には約 67 に達したら、開始剤溶液を注入して重合を開始させる。重合を 67 で少なくとも 6 時間続行し、次いで追加の開始剤溶液の一連のショットを反応器に注入して残留モノマーを許容レベルまで低下させる。ロータリーエバポレーターを用いて真空下で重合溶媒を除去し、次いで緩やかなミリング工程を経て、最終生成物を微粉末として回収する。最終分散物中の全ポリマー固体は通常約 30 wt. % である。

40

【0232】

【表 2】

表2

実施例 番号	NVP (wt.%) ¹	VA (wt.%) ¹	SMA (wt.%) ¹	LMA (wt.%) ¹	VA-10 (wt.%) ¹	APE (wt.%) ²	安定剤 ³ (wt.%) ²	PGS ⁴ (wt.%) ²	CYCLO (wt.%) ²	開始剤 ⁵ (wt.%) ²
11	84	15	1	—	—	0.1	6	1	231	0.12
12	84	15	—	1	—	0.1	6	1	231	0.12
13	64	35	—	—	1	0.1	6	1	230	0.12
14 ⁶	84	15	—	—	1	—	6	1	231	0.12

10

20

【 0 2 3 3 】

¹ 全モノマーの重量に対して² ポリマーの乾燥重量に対して³ ポリマー分散安定剤として用いた N - ビニルピロリドン / ステアリルメタクリレート /
ブチルメタクリレートの 5 0 / 3 0 / 2 0 (w t . %) コポリマー

30

⁴ 加工助剤として用いた C₂₀ ~ C₂₄ 置換コハク酸無水物とグリセリンおよび / または
2 ~ 6 個のグリセリン単位を含むポリグリセロールの反応生成物⁵ 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)⁶ 比較例。

【 0 2 3 4 】

表 3 に、実施例 1 1 ~ 1 4 で調製した種々のポリマーの構成成分をまとめる。

【 0 2 3 5 】

【表 3】

表3

実施例番号	組成 ¹ モノマー/(wt.%)	APE (wt.%) ²	複合溶解度 パラメーター (δ_c) ³
11	NVP(84)/VA(15)/SMA(1)	0.1	20.7
12	NVP(84)/VA(15)/LMA(1)	0.1	20.7
13	NVP(64)/VA(35)/VA-10(1)	0.1	19.6
14 ⁴	NVP(84)/VA(15)/VA-10(1)	—	20.7

40

【 0 2 3 6 】

50

¹ 重合モノマー反復単位の重量%

² ポリマーの乾燥重量に対して

³ 実施例 1 の方法で計算

⁴ 比較例。

【0237】

(実施例 15 ~ 21)

アニオン性界面活性剤、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) による実施例 1 ~ 7 のエマルジョン中の個々のポリマー粒子の膨潤を、水の中に 0 ~ 6 mM の範囲の界面活性剤濃度で、0.01 wt. % のポリマー (全ポリマー固体)、20 mM の塩化ナトリウムを含む試験サンプルを調製して測定する。膨潤が見られる場合、動的光散乱法 (DLS) で測定された粒子サイズは、臨界面活性剤濃度まで一定に留まったが、この濃度を超えると、最も高い界面活性剤濃度でのプラトー値まで単調に増大した。図 1 を参照して、実施例 16 のポリマーについて、膨潤または膨張比は、プラトー値 (250 nm) を、臨界濃度閾値未満の粒子のサイズ (93.5 nm) で除して得られる (ポリマー膨張比: $250 \text{ nm} / 93.5 \text{ nm} = 2.7$)。

10

【0238】

水の中に 3 wt. % のポリマー固体および 5 wt. % の SLS を含むサンプルを、実施例 1 ~ 7 で調製したポリマーのそれぞれを用いて調製する。これらのサンプルの降伏応力、粘度およびずり減粘指数を、円錐平板形状 (2° の円錐角および 56 μm のすき間を有する 40 mm 円錐) を有する制御型応力レオメーター (TA Instruments AR1000N レオメーター、New Castle, DE) で 25 °C で、振動および定常せん断 (oscillatory and steady shear) 測定により決定した。振動測定は 1 Hz ~ 0.001 Hz の範囲の固定周波数で実施する。弾性係数および粘性係数 (それぞれ G' および G'') を、増大する応力振幅の関数として得る。膨潤したポリマー粒子が詰め込み型ネットワークを形成した場合、 G' は低い応力振幅で G'' より大きい、より高い振幅では、ネットワークの破断のため G'' を横切って減少する。 G' と G'' の交点に対応する応力を降伏応力として記録する。図 2 は、実施例 17 の降伏応力流体についての、 G' (黒丸 (solid fill)) と G'' (白丸 (no fill)) の交点 (降伏応力値) を例示する。粘度対せん断速度のプロットを定常せん断測定により得た。3 s⁻¹ のせん断速度での粘度を記録する。ずり減粘指数を、0.1 ~ 1 s⁻¹ のせん断速度範囲での冪乗則フィット ($\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$) により得る。ここで、 η は粘度であり、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度であり、 n はずり減粘指数であり、 K は定数である。サンプルの光学的清澄性 (透過率パーセントすなわち T % で表す) を、420 nm フィルターを備えた Brinkmann PC 910 比色計を用いて測定した。これらの測定結果をポリマー膨張比と併せて、表 4 に示す。

20

30

【0239】

【表 4】

表4

実施例番号	ポリマー番号	降伏応力(Pa)	粘度(Pa・s)	ずり減粘指数	T%	ポリマー膨張比	懸濁安定性 (週間)
15	1	2.7	1.1	0.26	28.5	2.9	16+
16	2	3.0	1.2	0.29	41.5	2.7	16+
17	3	1.6	1.0	0.3	52	3.0	16+
18 (比較)	4	なし	0.024	1.0	4.5	2.2	不成功
19 (比較)	5	なし	0.023	1.0	4.4	2.2	不成功
20 (比較)	6	なし	0.06	1.0	93	--	不成功
21 (比較)	7	なし	0.002	1.0	4.9	1.2	不成功

【0240】

実施例15～17(2.5超の膨張比を有する架橋両親媒性ポリマーで調製)の組成物は高い降伏応力(0.5Pa超)、優れたずり減粘および良好な光学的清澄性を有していることは明らかである。比較配合実施例18および19は、比較的高い架橋剤のレベルを有するポリマーで配合されたものであり、これらは、界面活性剤媒体中で十分に膨潤することはできない。これらの組成物は降伏応力またはずり減粘を示さず、極めて低い粘度および光学的清澄性を有する。

【0241】

比較例20は、架橋を含まないポリマーで配合されている。この場合、高い光学的清澄性が見られるが、降伏応力またはずり減粘の特性は見られない。比較例21は、適度なレベルの架橋剤で配合されているが、親水性モノマーのレベルは著しく低い。このポリマーもやはり界面活性剤媒体中で十分な膨潤を示さず、光学的清澄性が不十分であり粘度が低いことと相まって、降伏応力またはずり減粘の特性を示さない。

【0242】

ポリマー系の活性でかつ/または審美的に魅力的な不溶性の油状、ガス状および微粒子状の材料を懸濁させる能力は、製品の有効性およびアピールの観点から重要である。約1.4の比重を有する1.2mmサイズのビーズ(Induchem AG、SwitzerlandからのUnisphere(商標)REL552)の長期間の懸濁物を、実施例16～22で試験する。6ドラムバイアル(約70mm高さ×25mm径)を、各配合物で50mmのポイントまで満たす。ビーズを各サンプルに量り込み(全配合物の重量に対して0.6wt.%)、各サンプル全体にわたって均一に分散されるまで木製スパチュラで緩やかに攪拌する。バイアルを周囲室温で実験台上に置いて16週間エイジングする。各サンプルのビーズ懸濁特性を毎日モニターする。懸濁の結果を16週間の試験期間を通して目視で観察する。ビーズは、本発明の配合物中で懸濁されたままである(上昇も沈降もしない)。比較例19～22の配合物は、ビーズが2週間後にバイアルの底部へ沈降するという事で不成功に終わった。

【0243】

(実施例22)

この実施例は、降伏応力流体のレオロジーおよび光学的清澄性に対する、異なる塩を含む代替のアニオン性界面活性剤の効果を例示する。3wt.%(全ポリマー固体)の実施

例 2 からのポリマーおよび 5 w t . % の以下の表に挙げる界面活性剤（活性物質）を含む水性組成物を調製し、降伏応力、粘度、ずり減粘指数および光学的清澄性を実施例 1 5 ~ 2 1 と同様にして測定する。結果を表 5 に示す。

【 0 2 4 4 】

【表 5】

表5

塩	界面活性剤	降伏応力 (Pa)	粘度(Pa・s)	ずり減粘指数	T%
トリエチルアンモニウム	Sulfochem(商標)TLS	3.3	1.5	0.18	10
アンモニウム	Sulfochem(商標)ALS-K	5.0	2.2	0.15	18

10

【 0 2 4 5 】

種々のアニオン性界面活性剤で、高い降伏応力、優れたずり減粘および許容される光学的清澄性を示す降伏応力流体が得られていることは明らかである。

【 0 2 4 6 】

（実施例 2 3）

この実施例は、本発明のポリマーを含む降伏応力流体のレオロジーおよび光学的清澄性に対する、アニオン性エトキシ化界面活性剤と両性界面活性剤との組合せを例示する。3 w t . % のポリマー固体および 1 4 w t . % の界面活性剤ブレンド（1 2 w t . % （活性）アニオン性界面活性剤、S u l f o c h e m（商標）E S - 2 および 2 w t . % （活性）両性界面活性剤、C h e m b e t a i n e（商標）C A D を含む水性組成物を、ポリマーと界面活性剤との組合せを混合することによって調製する。降伏応力、粘度、ずり減粘指数および光学的清澄性を実施例 1 5 ~ 2 1 と同様にして測定する。結果を表 6 に示す。

20

【 0 2 4 7 】

【表 6】

表6

ポリマー番号	降伏応力(Pa)	粘度(Pa・s)	ずり減粘指数	T%
実施例8	4.1	2.2	0.33	59
実施例9	6.8	2.3	0.24	32
実施例10	3.8	1.5	0.32	74

30

【 0 2 4 8 】

本発明のポリマーをアニオン性界面活性剤と両性界面活性剤の混合物と組み合わせて使用することによって、高い降伏応力、優れたずり減粘および許容される光学的清澄性を示す降伏応力流体が得られる。

【 0 2 4 9 】

約 1 . 4 の比重を有する 1 . 2 mm サイズのビーズ（I n d u c h e m A G、S w i t z e r l a n d からの U n i s p h e r e R E L 5 5 2）の長期間の懸濁物を、実施例 1 5 ~ 2 1 の方法にしたがって表 6 の降伏応力流体について試験する。ビーズは、室温で（約 2 3 ）で 4 カ月にわたって、この実施例で示す降伏応力流体配合物中で懸濁されたままである。

40

【 0 2 5 0 】

図 3 は、実施例 9 のポリマーから上記で配合した降伏応力流体についての振動レオロジー測定を示す。プロット上で G' （白丸）と G'' （黒丸）の交点を通して引かれた縦線は、低応力でのマイクロゲルの詰め込み型ネットワークと閾値（降伏）応力を超える流体との境界を示す。 G'' 対応力のプロットは、軟質のガラス状物質（S G M）の特徴である最大値を示す。

50

【 0 2 5 1 】

(実施例 2 4)

この実施例は、分散重合で調製された架橋された非イオン性の両親媒性ポリマーの、降伏応力流体を水の中でアニオン性界面活性剤で配合することに対する影響を例示する。水の中で 2 w t . % のポリマー（全ポリマー固体）および 2 w t . % の S L S 界面活性剤（活性物質）を含むサンプルを、実施例 1 1 ~ 1 4 で調製したポリマーを用いて調製する。これらのサンプルの降伏応力、粘度、ずり減粘指数および光学的清澄性を、実施例 1 5 ~ 2 1 で説明した方法を用いて決定する。結果を表 7 に示す。

【 0 2 5 2 】

【 表 7 】

10

表7

ポリマー番号	降伏応力(Pa)	粘度(Pa・s)	ずり減粘指数	T%
11	1.9	1.4	0.3	85
12	2.9	1.6	0.29	86
13	0.6	0.8	0.4	94
14 (比較)	なし	0.015	1.0	99

【 0 2 5 3 】

実施例 1 1 ~ 1 3 のポリマーで配合された降伏応力流体が、高い降伏応力、良好なずり減粘指数および優れた光学的清澄性を示していることは明らかである。架橋剤を全く含まない比較例 1 4 のポリマーで配合された比較組成物は降伏応力値を有していない。

20

【 0 2 5 4 】

(実施例 2 5 (比較))

この実施例は、水の中でのアニオン性界面活性剤と組み合わせた、非イオン性の疎水的に改変された会合性増粘剤の挙動を例示する。

【 0 2 5 5 】

疎水性エトキシ化ウレタン（H E U R）ポリマー（D o w C h e m i c a l からの A c u l y n（登録商標）4 4）および疎水的に改変されたヒドロキシエチルセルローズ（H M H E C）ポリマー（A s h l a n d C h e m i c a l からの N a t r o s o l（登録商標）P l u s 3 3 0 P A）を S D S 界面活性剤と混合して、水の中で 3 w t . % のポリマー（全ポリマー固体）および 5 w t . % の界面活性剤（活性物質）を含む組成物を調製する。その組成物のレオロジーを、実施例 1 で説明した手順で決定する。両方の場合において、サンプルは降伏応力値を示さなかったことが分かる。

30

【 0 2 5 6 】

(実施例 2 6)

この実施例は、界面活性剤と本発明のポリマーの混合物を含む流体組成物対同じ界面活性剤系で配合された pH 応答性ポリマーを含む組成物の降伏応力についての pH の影響を比較する。比較ポリマーは、アクリレートクロスポリマー - 4（I N C I）（C a r b o p o l（登録商標）A q u a S F - 2 として市販、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 . ）、（メタ）アクリル酸の架橋されたアニオン性アクリルエマルジョンポリマーまたはそれらの C₁ ~ C₄ アルキルエステルの 1 つまたは複数である。

40

【 0 2 5 7 】

水の中の 2 . 5 %（全ポリマー固体）の実施例 1 0 のポリマーおよび 1 4 w t % の界面活性剤ブレンド（1 2 w t . %（活性物質）アニオン性エトキシ化界面活性剤、S u l f o c h e m（商標）E S - 2 と 2 w t . %（活性物質）両性界面活性剤 C h e m b e t a i n e（商標）C A D）ならびに 1 0 m M 塩化ナトリウムを含むいくつかの例（e x a m p l e s）を調製する。同一サンプルを、比較アクリレートクロスポリマー - 4（C a r b o p o l（商標）A q u a S F - 2、L u b r i z o l A d v a n c e d M a t

50

erials, Inc.) で配合する。これらのサンプルの pH を、水酸化ナトリウム (18% wt./wt.) またはクエン酸 (50% wt./wt.) の希釈水溶液を用いて 3 ~ 12 の範囲の値に調整する。1 Hz の周波数での降伏応力を実施例 15 ~ 21 の方法を用いて測定する。実施例 10 のポリマーで配合された組成物についての結果を表 8 に示し、pH 応答性比較ポリマーで配合された組成物についての結果を表 9 に示す。

【0258】

【表 8】

表8(本発明)

pH	降伏応力(Pa)
4	2.96
4.6	2.71
5.7	2.58
6.7	2.45
7.8	2.54
8.5	2.52
9.5	2.52
10.3	2.19
11.5	2.55

10

20

【0259】

表 8 の降伏応力値は 2.56 Pa の平均値および 0.19 Pa の標準偏差を有し、表 9 の降伏応力値は 1.58 Pa の平均値および 2.07 Pa の標準偏差を有する。対照ポリマーと比較して、本発明のポリマーが pH の広い範囲にわたって大幅により均一な降伏応力を提供することは明らかである。

【0260】

【表 9】

表9(比較)

pH	降伏応力(Pa)
3.8	4.7
4.7	4.6
5.3	3.3
7.2	0
8.5	0
9.4	0
10.7	0
11.1	0

30

【0261】

約 1.3 の比重を有する 1.4 mm サイズのビーズ (Induchem AG、Switzerland からの Unisphere REL551) の長期間の懸濁物を、実施例 15 ~ 21 の方法にしたがって試験する。表 8 に例示されているすべてのサンプルにおいて、ビーズは室温で 4 カ月にわたって懸濁されたままであるが、表 9 に例示されている最後の 5 つのサンプルでは、ビーズを懸濁されたままにすることができなかったことが分かる。

40

【0262】

(実施例 27)

この実施例は、本発明の組成物の雲母の配列および真珠光沢性に対する効果を例示する。

50

【 0 2 6 3 】

水の中で 3 w t . % のポリマーおよび 5 w t . % のドデシル硫酸ナトリウム (S D S) を含むサンプルを、実施例 1 および実施例 2 のポリマーを用いて調製する。酸化鉄で被覆した雲母小板 (m i c a p l a t e l e t) (E M I n d u s t r i e s , I n c . からの C o l o r o n a C o p p e r 化粧品用顔料 (C o s m e t i c P i g m e n t) 、製品番号 0 1 7 3 7 8) を、これらのサンプルに 0 . 7 m g / m l の濃度で加える。雲母を含むサンプルの一滴を顕微鏡スライドガラス上に置き、カバースリップで覆い、5 分間で平衡にさせる。次いで、スライドを、偏光板、アナライザーおよびカラーカメラを備えた顕微鏡 (O l y m p u s B X 5 1 T R F) の試料台 (s t a g e) 上に置く。明視野で焦点を合わせた後、偏光板およびアナライザーを通過させ、カラーカメラで画像を撮る。次いでその画像を、その三成分色チャンネル：赤、緑および青に分解する。画像解析ソフトウェア (I m a g e J s o f t w a r e 、 N a t i o n a l I n s t i t u t e s o f H e a l t h) を用いて、青色チャンネルにおけるバックグラウンドより暗い小板の総数および赤色チャンネルにおけるバックグラウンドより明るい小板の総数を数える。交差偏光板で見た場合、せん断下で配列されていない小板は、赤色チャンネルにおいて明るく現れる。せん断下で配列されていない小板の割合を、赤色チャンネルでの小板のカウント総数を青色チャンネルでの小板のカウント総数で除したものととして算出する。配列された小板の割合を、1 から配列されていない小板の割合を引いたものととして算出する。実施例 1 および実施例 2 のポリマーを含むサンプルは、それぞれ 5 . 2 および 5 . 3 の標準偏差で、8 8 . 8 % および 8 7 . 4 % の雲母小板の配列を示す。8 0 % を超える配列は、非常に魅力的な外観の真珠光沢を提供する。

10

20

【 0 2 6 4 】

(実施例 2 8 ~ 3 0)

以下のポリマーを、実施例 1 1 ~ 1 4 と同様の分散重合プロセスにより調製する。重合で使用したモノマー、架橋剤および加工助剤を表 1 0 に示す。

【 0 2 6 5 】

【 表 1 0 】

表10

実施例 番号	NVP (wt.%)	VA (wt.%)	SMA (wt.%)	BEM ¹ (wt.%)	APE (wt.%) ²	安定剤 ³ (wt.%) ²	PGS ⁴ (wt.%) ²	CYCLO (wt.%) ²	EtAc (wt.%) ²	開始剤 ⁵ (wt.%) ²
28 ⁶	100	--	--	--	0.12	--	--	631	270	0.1
29	82.5	14.5	--	3	0.12	6	1	157	67	0.1
30	82	14	1	3	0.12	6	1	159	68	0.1

30

【 0 2 6 6 】

¹ エトキシ化 (2 5) ベヘニルメタクリレート (R h o d i a からの S i p o m e r B E M)

² ポリマーの乾燥重量に対して

³ 分散重合安定剤として用いた N - ビニルピロリドン / ステアリルメタクリレート / ブチルメタクリレートの 5 0 / 3 0 / 2 0 (w t . %) コポリマー

40

⁴ 加工助剤として用いた C ₂₀ ~ C ₂₄ 置換コハク酸無水物とグリセリンおよび / または 2 ~ 6 個のグリセリン単位を含むポリグリセロールの反応生成物

⁵ 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)

⁶ 比較例。

【 0 2 6 7 】

表 1 1 に、実施例 2 8 ~ 3 0 で調製した種々のポリマーの構成成分をまとめる。

【 0 2 6 8 】

【表 1 1】

表11

実施例番号	組成 モノマー(wt%)	APE (wt%) ²	複合溶解度 パラメーター(δ_c)
28 ¹	NVP(100)	0.12	21.1
29	NVP(82.5)/VA(14.5)/BEM(3)	0.12	20.5
30	NVP(82)/VA(14)/SMA(1)/BEM(3)	0.12	20.5

【0269】

¹ 比較例² ポリマーの乾燥重量に対して。

【0270】

(実施例31)

この実施例は、実施例28の親水性ホモポリマーの性能と、実施例29をもとにした本発明のポリマーの性能を比較する。水の中で2wt.%のポリマー固体および7wt.%の界面活性剤(活性物質ベースで5wt.%Sulfochem(商標)ALS-Kと2wt.%Chembetaine(商標)CADの混合物)を含むサンプルを調製し、降伏応力を実施例15~21と同様に測定する。対照サンプルは0.1Paの降伏応力しか示さないが、本発明のサンプルは3.3Paの降伏応力を示すことが分かる。約1.4の比重を有する1.2mmサイズのビーズ(Induchem AG、SwitzerlandからのUnisphere REL 552)の長期間の懸濁物を、実施例15~21の方法にしたがって試験する。ビーズは室温で、本発明の組成物中で4カ月にわたって懸濁されたままであるが、対照サンプル中では懸濁は達成されていない。

【0271】

(実施例32)

この実施例は、75wt.%超のアニオン性エトキシ化界面活性剤を含む界面活性剤混合物を用いて分散重合プロセス(実施例30)により調製された本発明のポリマーを含む組成物を例示する。2.5wt.%のポリマー固体および14wt.%の界面活性剤(活性物質ベースで12wt.%アニオン性エトキシ化界面活性剤Sulfochem(商標)ES-2および2wt.%両性界面活性剤Chembetaine(商標)CAD)を含むサンプルを調製し、降伏応力を実施例15~21と同様に測定する。サンプルは2.1Paの降伏応力を示した。

【0272】

(実施例33)

45wt.%HEMA、35wt.%EA、15wt.%n-BA、5wt.%BEMを含むモノマー混合物から重合され、APE(ポリマーの乾燥重量に対して0.08wt.%)で架橋されたエマルジョンポリマーを以下の通り調製する。

【0273】

モノマープレミックスを、140gの水、3.75gの40%オレフィンスルホネート(AOS)水溶液、175gのEA、71gのn-BA、33.33gのBEMおよび225gのHEMAを混合して作製する。開始剤Aを、40gの水の中で2.86gの70%TBHPを混合して作製する。還元剤Aを、5gの水に0.13gのエリソルビン酸を溶解させて調製する。還元剤Bを、100gの水に2.0gのエリソルビン酸を溶解させて調製する。3リットル反応容器に800gの水、10gの40%AOSおよび25gのCelvol(登録商標)502PVAをチャージし、次いで窒素ブランケットおよび適当な攪拌のもと、65℃に加熱する。次いで開始剤Aを反応容器に加え、続いて還元剤Aを加える。約1分後、モノマープレミックスを、150分間かけて反応容器に計量投入し；同時に、還元剤Bを180分間かけて反応容器に計量投入する。モノマープレミックスを添加した後、0.40gの70%APEおよび3.6gのn-BAの溶液をモノマー予備混合機に加える。モノマープレミックス供給が完了した後、33gの水を加えて残留

10

20

30

40

50

モノマーを予備混合機からフラッシュさせる。還元剤 B 供給が完了した後、反応容器の温度を 65 で 65 分間保持する。次いで反応容器を 60 に冷却する。25 g の水の中の 1.79 g の 70 % T B H P および 0.13 g の 40 % A O S の溶液を反応容器に加える。5 分後、25 g の水の中の 1.05 g のエリソルビン酸の溶液を反応容器に加える。30 分後、25 g の水の中の 1.79 g の 70 % T B H P および 0.13 g の 40 % A O S の溶液を反応容器に加える。5 分後、25 g の水の中の 1.05 g のエリソルビン酸の溶液を反応容器に加える。反応容器を 60 で約 30 分間保持する。次いで反応容器の内容物を室温に冷却し、100 μ m のクロスでろ過する。得られたエマルジョンの pH を、28 % 水酸化アンモニウムで 3.5 ~ 4.5 に調整する。得られるポリマーラテックスは、固体レベル 30 %、16 c p の粘度、110 nm の粒子サイズおよび 20.6 の複合溶解度パラメーター (ζ) を有する。

10

【0274】

(実施例 34)

45 % H E M A、35 w t % E A、15 w t % n - B A、5 w t % M P E G 350 を含むモノマー混合物から重合され、A P E (ポリマーの乾燥重量に対して 0.08 %) で架橋されたエマルジョンポリマーを以下の通り調製する。

【0275】

モノマープレミックスを、140 g の水、5 g の 30 % ラウリル硫酸ナトリウム (S L S) 水溶液、175 g の E A、71 g の n - B A、25 g の B i s o m e r (登録商標) M P E G 350 M A および 225 g の H E M A を混合して作製する。開始剤 A を、40 g の水の中で 2.86 g の 70 % T B H P を混合して作製する。還元剤 A を、5 g の水に 0.13 g のエリソルビン酸を溶解させて調製する。還元剤 B を、100 g の水に 2.0 g のエリソルビン酸を溶解させて調製する。3 リットル反応容器に 800 g の水、13.3 g の 30 % の S L S および 25 g の C e l v o l (登録商標) 502 P V A をチャージし、内容物を窒素ブランケットおよび適当な撹拌のもと、65 に加熱する。開始剤 A を反応容器に加え、続いて還元剤 A を加える。約 1 分後、モノマープレミックスを、150 分間かけて反応容器に計量投入し；同時に、還元剤 B を、180 分間かけて反応容器に計量投入する。モノマープレミックスを添加した後、0.40 g の 70 % A P E および 3.6 g の n - B A の溶液をモノマー予備混合機に加える。モノマープレミックス供給が完了した後、33 g の水を加えて予備混合機中の残留モノマーをフラッシュさせる。還元剤 B 供給が完了した後、反応容器の温度を 65 で 65 分間保持する。次いで反応容器を 60 に冷却する。25 g の水の中の 1.79 g の 70 % T B H P および 0.17 g の 30 % の S L S の溶液を反応容器に加える。5 分後、25 g の水の中の 1.05 g のエリソルビン酸の溶液を反応容器に加える。30 分後、25 g の水の中の 1.79 g の 70 % T B H P および 0.17 g の 30 % の S L S の溶液を反応容器に加える。5 分後、25 g の水の中の 1.05 g のエリソルビン酸の溶液を反応容器に加える。反応容器を 60 で約 30 分間保持する。次いで、反応容器を室温に冷却し、100 μ m のクロスでろ過する。得られたエマルジョンの pH を、28 % 水酸化アンモニウムで 3.5 ~ 4.5 に調整する。得られるポリマーラテックスは、30 % の固体レベル、16 c p の粘度、125 nm の粒子サイズおよび 20.6 の複合溶解度パラメーター (ζ) を有する。

20

30

40

【0276】

(実施例 35)

水の中で 2.5 % (全ポリマー固体) の実施例 33 のポリマーおよび 17 w t . % の界面活性剤ブレンド (14 w t . % (活性物質) アニオン性界面活性剤 S u l f o c h e m (商標) E S - 2 および 3 w t . % (活性物質) 両性界面活性剤 C h e m b e t a i n e (商標) C A D) ならびに 0.1 w t . % の塩化ナトリウムを含むサンプルを調製する。これらのサンプルの pH を、水酸化ナトリウム (18 % w t . / w t .) またはクエン酸 (50 % w t . / w t .) の希釈水溶液を用いて 3 ~ 12 の範囲の値に調整する。各サンプルについての降伏応力および光学的清澄性を測定し、表 12 に記録する。1 H z の周波数での降伏応力を、円錐平板形状 (2 ° の円錐角および 56 μ m のすき間を有する 60 m

50

m円錐)を有する制御型応力レオメーター(TA instruments AR2000 EXレオメーター、New Castle、DE)を用いて25 で、実施例15～21で説明した方法を用いて測定する。各サンプルの光学的清澄性(透過率パーセントすなわちT%で表す)を、420nmフィルターを備えたBrinkmann PC910比色計を用いて測定する。結果を表12に示す。

【0277】

【表12】

表12

pH	降伏応力(Pa)	光学的清澄性(T%)
3.9	7.4	72.1
4.9	7	75.5
5.8	6.7	76.1
6.4	6.7	77.9
7.2	6.5	78.4
8.7	5.7	77.1
9.6	5.5	78.5
10.3	5.7	78.7
11.4	5.6	77.9

10

20

【0278】

降伏応力値は、6.3の平均値を0.7の標準偏差で有する。標準偏差と平均値の比はpH範囲3～12で0.11である。光学的清澄性値は、76.9の平均値および2.1の標準偏差を有する。標準偏差と平均値の比はpH範囲3～12で0.03である。

【0279】

(実施例36)

2.5%(全ポリマー固体)の実施例34のポリマーを含むサンプルを調製し、実施例35に記載の通りに、降伏応力および光学的清澄特性を評価する。結果を表13に示す。

【0280】

【表13】

表13

pH	降伏応力(Pa)	光学的清澄性(T%)
3.7	10.1	42.1
4.4	8.9	38.4
5.9	9.6	37.9
6.3	7.4	35.4
7.1	8.3	37.2
8.6	8.4	37.3
9.7	8.5	35.3
10.2	8.6	36.9
11.7	9.4	36.5

30

40

【0281】

降伏応力値は、8.8の平均値を0.8の標準偏差で有する。標準偏差と平均値の比はpH範囲3～12で0.09である。光学的清澄性値は、37.4の平均値および2.0の標準偏差を有する。標準偏差と平均値の比はpH範囲3～12で0.05である。

【0282】

(実施例37～54)

本発明のエマルジョンポリマーを、実施例33の手順および条件にしたがって、表14

50

に示すモノマー成分および量（全モノマー重量に対する w t . % ）で調製する。すべての実施例において、架橋性モノマー（ A P E ）は 0 . 1 w t . % （ポリマーの乾燥重量に対して）で使用する。

【 0 2 8 3 】

【 表 1 4 】

表 14

実施例番号	HEMA	EA	n-BA	BEM	AMPS(登録商標)モノマー	AA	MAA	AMD	MAMD	STYEM	CSEM	BDGMA	MPEG S10 W	MPEG 350
37	45	35	15	5										
38	30	50	15	5										
39	45	30	15	10										
40	50	30	15	5										
41	45	38	15	2										
42	43	35	15	5	2									
43	43	35	15	5		2								
44	43	35	15	5			2							
45	43	35	15	5				2						
46	43	35	15	5					2					
47	45	35	15							5				
48	45	35	15	1						4				
49	45	30	20								5			
50	45	35	15									5		
51	45	35	15										5	
52	35	35	20	2									8	
53	37	35	20	3										5
54	35	35	15	5										10

10

20

30

【 0 2 8 4 】

（ 実施例 5 5 ～ 6 4 ）

本発明のエマルジョンポリマーを、実施例 3 3 の手順および条件にしたがって、表 1 5 に示すモノマー成分および量（全モノマー重量に対する w t . % ）で調製する。すべての実施例において、架橋性モノマー（ A P E ）は 0 . 9 w t . % （ポリマーの乾燥重量に対して）で使用する。

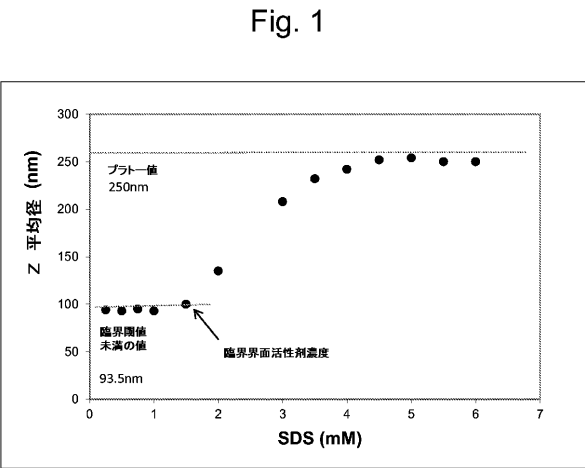
【 0 2 8 5 】

【表 1 5】

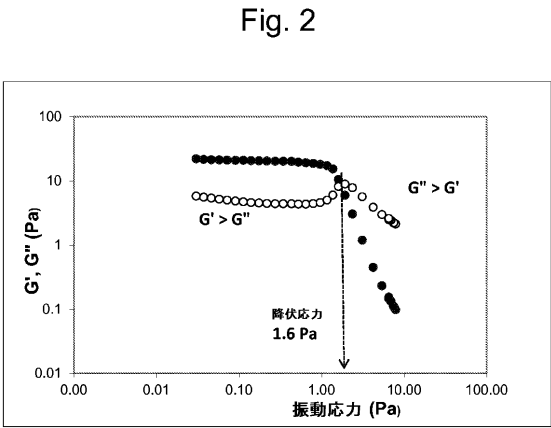
表15

実施例番号	HEMA	EA	n-BA	BEM	MA EO/PO-300	MA EO/PO-800	MPEG PME-400	NPEA-1300	OEO/POMA	LEM	SEM-400	SEM-1300	PEO/POMA	PEA
55	45	35	15		5									
56	45	35	15			5								
57	42	35	15	3			5							
58	45	35	15					5						
59	44	35	15	1					5					
60	45	35	15							5				
61	45	35	15								5			
62	45	35	15									5		
63	45	35	15										5	
64	45	35	15											5

【図 1】

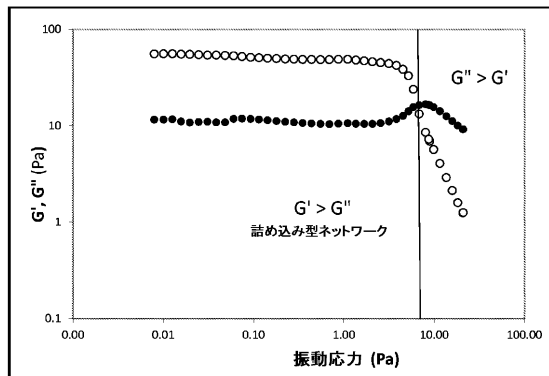


【図 2】



【 図 3 】

Fig. 3



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/055094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09K8/035 C09K8/60 C09K8/68
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 384 096 A (SONNABEND LAWRENCE F) 17 May 1983 (1983-05-17) cited in the application column 2, line 3 - column 3, line 2; claims; examples 1-3 -----	1-4, 11, 12, 18, 27, 45, 108-110
X	EP 0 825 200 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 25 February 1998 (1998-02-25) claims; examples -----	1, 11, 14-30, 45
A	US 5 770 760 A (ROBINSON FRED [US]) 23 June 1998 (1998-06-23) cited in the application column 2, line 24 - column 4, line 50 column 5, line 15 - line 25 ----- -/-	1-7, 18, 19, 26, 27, 45, 108-110

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 2013

Date of mailing of the international search report

18/02/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, Albert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/055094

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 870 785 A1 (3V SIGMA SPA [IT]) 14 October 1998 (1998-10-14) claims	1-110
A	----- KANEDA I ET AL: "Rheological properties of water swellable microgel polymerized in a confined space", COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 270-271, 1 December 2005 (2005-12-01) , pages 163-170, XP027802938, ISSN: 0927-7757 [retrieved on 2005-12-01] the whole document	1
A	----- G.C. MAITLAND: "Oil and gas production", CURRENT OPINION IN COLLOID & INTERFACE SCIENCE, vol. 5, 2000, pages 301-311, XP002691628, page 301 - page 305 -----	1, 108-110

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/055094

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4384096	A	17-05-1983	NONE
EP 0825200	A1	25-02-1998	AU 739012 B2 04-10-2001
		AU 3415497 A 26-02-1998	
		BR 9704366 A 20-07-1999	
		CA 2211777 A1 16-02-1998	
		EP 0825200 A1 25-02-1998	
		JP 10121030 A 12-05-1998	
		NZ 328554 A 28-01-1999	
US 5770760	A	23-06-1998	AT 165104 T 15-05-1998
		CA 2200759 A1 11-04-1996	
		DE 69502067 D1 20-05-1998	
		DE 69502067 T2 04-02-1999	
		DK 705854 T3 09-11-1998	
		EP 0705854 A1 10-04-1996	
		ES 2118514 T3 16-09-1998	
		FI 954670 A 04-04-1996	
		JP 4290761 B2 08-07-2009	
		JP H10509467 A 14-09-1998	
		NO 953911 A 09-04-1996	
		US 5770760 A 23-06-1998	
		US 5874495 A 23-02-1999	
		WO 9610602 A1 11-04-1996	
		ZA 9508224 A 06-02-1997	
EP 0870785	A1	14-10-1998	AT 258196 T 15-02-2004
		CA 2234471 A1 09-10-1998	
		DE 69821161 D1 26-02-2004	
		DE 69821161 T2 02-09-2004	
		EP 0870785 A1 14-10-1998	
		ES 2213235 T3 16-08-2004	
		IT MI970811 A1 09-10-1998	
		JP 10324717 A 08-12-1998	
		KR 19980081201 A 25-11-1998	
		US 6140435 A 31-10-2000	

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
B 0 1 F 17/34 (2006.01)		B 0 1 F 17/34	
B 0 1 F 17/42 (2006.01)		B 0 1 F 17/42	
B 0 1 F 17/52 (2006.01)		B 0 1 F 17/52	
B 0 1 F 17/56 (2006.01)		B 0 1 F 17/56	
B 0 1 F 17/02 (2006.01)		B 0 1 F 17/02	

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 スー , シュイ - ジェン レイモンド
アメリカ合衆国 オハイオ 4 4 1 4 5 , ウェストレイク , ウッドミル ドライブ 2 8 8 1 6

(72)発明者 ヤン , ウェイ - イエイ
アメリカ合衆国 オハイオ 4 4 1 4 1 , ブレックスビル , ボックスルダール ドライブ 4 0 4 5

(72)発明者 バルガバ , プラチュール
アメリカ合衆国 ペンシルベニア 1 9 4 4 3 , ラファイエット ヒルズ , バイバーナム コート 2 8

(72)発明者 カディール , ムラット
アメリカ合衆国 オハイオ 4 4 1 4 1 , ブレックスビル , キャリエッジ ヒル ドライブ 7 0 1 0

F ターム(参考) 4D077 AA09 AA10 AB02 AB03 AB11 AB20 AC05 BA01 BA03 BA07
BA12 BA13 BA14 BA15 DB06Y DC12Y DC28Y DC38Y DC54Y DD03Y
DD04Y DD05Y DD07Y DD08Y DD09Y DD10Y DD14Y DD16Y DD18Y DD19Y
DD24Y DD29Y DD30Y DD32Y DD33Y DD45Y DD63Y DD67Y DE02Y DE03Y
DE04Y DE06Y DE07Y DE08Y DE09Y DE16Y DE19Y DE20Y DE24Y DE34Y
4J002 BG071 BJ001 DD058 DD068 DD078 DD088 DH048 DH058 DJ057 EG058
EV256 GB00 GC00 GT00