

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4026826号
(P4026826)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 33/06 (2006.01)	CO8L 33/06
CO8F 220/18 (2006.01)	CO8F 220/18
CO8K 3/34 (2006.01)	CO8K 3/34
CO8K 5/00 (2006.01)	CO8K 5/00
CO9K 3/00 (2006.01)	CO9K 3/00 103F

請求項の数 8 外国語出願 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-335968 (P2003-335968)	(73) 特許権者	590002035
(22) 出願日	平成15年9月26日(2003.9.26)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公開番号	特開2004-269848 (P2004-269848A)		ROHM AND HAAS COMPAN Y
(43) 公開日	平成16年9月30日(2004.9.30)		アメリカ合衆国 19106-2399
審査請求日	平成15年12月9日(2003.12.9)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
(31) 優先権主張番号	60/414587		ンディペンデンス モール ウェスト 1
(32) 優先日	平成14年9月30日(2002.9.30)		00
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110000589
			特許業務法人センダ国際特許事務所
		(74) 代理人	100117570
			弁理士 近藤 実
		(74) 代理人	100101281
			弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高界面活性剤レベルの水性系用増粘剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 18重量% ~ 60重量%の少なくとも1種の界面活性剤；
 (b) 5重量% ~ 25重量%の**アクリル酸残基、40重量% ~ 75重量%のC₂ - C₄アルキル(メタ)アクリレート残基、および2重量% ~ 25重量%の親油性に変成された(メタ)アクリレート残基(ここで、該親油性に変性された(メタ)アクリレート残基は少なくとも6個そして30個までの炭素原子を有する直鎖または分岐鎖の、飽和アルキル基、アルアルキル基またはアルキル炭素環基を含む)**を含み、並びにさらに**メタクリル酸残基を含んでなり、アクリル酸とメタクリル酸残基の合計がコポリマーの20重量% ~ 40重量%である、0.1重量% ~ 10重量%の少なくとも1種のコポリマー；**

(c) 0.08重量% ~ 0.9重量%の粘土；および

(d) 残部の水；

を含んでなる水性組成物。

【請求項 2】

20重量% ~ 45重量%の前記少なくとも1種の界面活性剤を有する請求項1の組成物。

【請求項 3】

0.3重量% ~ 5重量%の前記少なくとも1種のコポリマーと0.2重量% ~ 0.7重量%の粘土を有する請求項2の組成物。

【請求項 4】

C₂ - C₄ アルキル (メタ) アクリレート残基がエチルアクリレート残基である、請求項 3 の組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 種のコポリマーが 5 重量% ~ 15 重量%の親油性に変成された (メタ) アクリレート残基 (ここで、該親油性に変性された (メタ) アクリレート残基は少なくとも 6 個そして 30 個までの炭素原子を有する直鎖または分岐鎖の、飽和アルキル基、アルアルキル基またはアルキル炭素環基を含む) を有する請求項 4 の組成物。

【請求項 6】

水性組成物が、20 重量% ~ 25 重量%の少なくとも 1 種の界面活性剤を含む、請求項 5 の組成物。

10

【請求項 7】

該粘土がコロイド範囲の粒径範囲を有する請求項 1 の組成物。

【請求項 8】

該粘土が合成ヘクトライト粘土材料である請求項 7 の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高界面活性剤レベル、粘土増粘剤、および流動性変成用ポリマーを有する水性系に関する。

【背景技術】

20

【0002】

例えば、シャンプーを包含する水性洗浄製品では、増粘剤を使用して、高剪断速度での製品の流動性を維持しながら、低剪断速度で増粘し、これによってこの製品のブレンド、包装および分注が可能になる。ビニルモノマーでできた種々のコポリマー増粘剤、並びに粘土を包含する無機増粘剤がこの目的に使用されてきた。例えば、J. Laryear, Research Disclosure, June 2000, No. 434, pages 1032 - 1033 は、シャンプー組成物に適切な界面活性剤混合物、合成ヘクトライト粘土およびメタクリル酸のアクリルエマルションポリマー、アルキルアクリレート、アクリル酸およびベヘニルオキシポリ (エチレンオキシ) ₂₅ エチルメタクリレートを含んでなる水性組成物を開示している。しかしながら、このリファレンスの水性組成物は 30 僅か 14.6% の合計の界面活性剤レベルしか有しない。多数の家庭用および工業用洗浄剤に共通する高界面活性剤レベルでの有利な流動性を達成する方法は示唆されていない。

【0003】

【非特許文献 1】 J. Laryear 著、Research Disclosure, June 2000, No. 434, 1032 - 1033 ページ

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が取り組む問題は、高界面活性剤レベルで良好な安定性と有利な流動性を有する流動性変成剤系に対する必要性である。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、(a) 18% ~ 60% の少なくとも 1 種の界面活性剤; (b) 2.5% ~ 30% のアクリル酸残基、10% ~ 80% の C₂ - C₄ アルキル (メタ) アクリレート残基、および 2% ~ 25% の親油性に変成された (メタ) アクリレート残基を含んでなる、0.1% ~ 10% の少なくとも 1 種のコポリマー; および (c) 0.08% ~ 0.9% の粘土を含んでなる水性組成物を提供する。

【0006】

本発明は、少なくとも 18% の界面活性剤とコロイド無機粘土を含んでなる水性組成物を更に提供する。この組成物は、相分離に関して 40 で少なくとも 3 ヶ月間安定であり

50

、粘土無添加の組成物に比較して増加した低剪断粘度を呈する。この組成物は、アクリル酸残基と $C_2 - C_4$ アルキル(メタ)アクリレート残基を含有する少なくとも1種の親油性に変成されたコポリマーを含んでなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

特記しない限り、パーセントは全組成物基準の重量パーセントである。本明細書で使用するように、用語「(メタ)アクリル」は、アクリルまたはメタクリルを指し、そして「(メタ)アクリレート」は、アクリレートまたはメタクリレートを指す。用語「アクリルポリマー」は、アクリルモノマーのポリマー、すなわち、アクリル酸(AA)、メタクリル酸(MAA)とこれらのエステル、および少なくとも50%のアクリルモノマーを含んでなるコポリマーを指す。AAとMAAのエステルは、限定ではないが、メチルメタクリレート(MMA)、エチルメタクリレート(EMA)、ブチルメタクリレート(BMA)、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、メチルアクリレート(MA)、エチルアクリレート(EA)、ブチルアクリレート(BA)、およびヒドロキシエチルアクリレート(HEA)、並びにAAまたはMAAの他のアルキルエステル(下記の親油性に変成されたモノマーを包含する)を包含する。好ましくは、アクリルポリマーは、少なくとも75%の、更に好ましくは少なくとも90%の、更に好ましくは少なくとも95%の、そして最も好ましくは98%の(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリレートモノマーから誘導されるモノマー残基を有する。用語「ビニルモノマー」は、付加重合に好適で、単一の重合性炭素-炭素二重結合を含有するモノマーを指す。

【0008】

本発明に従って使用される親油性に変成されたコポリマーは、各々が1種の、あるいは複数の親油性基を含有してもよい、親油性に変成された(メタ)アクリレート残基を含有する。一つの実施形態に従えば、このような基は、好適には、例えばポリオキシエチレン鎖などの親水性鎖と同一のコポリマー成分中に存在し、そして結合されている。もう一つの実施形態に従えば、このコポリマーは、このポリマーを他のビニル含有体に共重合させて、このポリマーの性質を変えるか、あるいは改善するのに使用されるビニル基を含有してもよい。あるいは、他の共重合系を使用してもよい。この重合性基は、直接にまたは、例えば1個以上の、例えば60個までの、好ましくは40個までの、水溶性連結基、例えば、 $-CH[R]H_2O-$ または $-CH[R]CH_2NH-$ 基(ここで、Rは水素またはメチルである)を介して間接に親油性基に結合していてもよい。あるいは、この重合性基は、この親水性成分、例えばポリオキシエチレンと不飽和基を含有するウレタン化合物との反応により親油性基に結合していてもよい。この親油性変成基の分子量は、好ましくはこのような基の数と一緒に選ばれて、このコポリマーにおいて、そして好ましくは広範囲の系での満足な性能に必要とされる最少の親油性含量を与える。

【0009】

本発明において有用なコポリマー中の親油性に変成された成分の量は、好ましくは少なくとも5%、更に好ましくは少なくとも7.5%、そして最も好ましくは少なくとも10%であり；そして好ましくは25%以下、更に好ましくは20%以下、更に好ましくは18%以下、そして最も好ましくは15%以下である。

【0010】

この親油性変成基は、それ自身、好ましくは直鎖飽和アルキル基であるが、少なくとも6個、そして30個までの炭素原子を有するアルキルフェニル基などのアルアルキルまたはアルキル炭素環基であってもよく、分岐鎖基も企図される。このアルキル基は、合成、あるいは天然起源のいずれであってもよく、後者の場合には特にある範囲の鎖長を含有してもよいことが理解される。例えば、天然起源のステアリン酸は、商品として純粋な品質であっても、僅か約90%のステアリン鎖と、約7%までのパルミチン鎖、およびある比率の他の鎖を含有し、そして低品質の製品は実質的に更に少ないステアリン酸を含有する。このような基の鎖長への言及は、50%以上、好ましくは75%以上の鎖として存在する主要鎖長に対するものであることが本明細書中では意図されている。

【0011】

この親油性変成基の鎖長を最小のものとし、そしてこのアルキル鎖長、または主要鎖長が好ましくは25個以下の、更に好ましくは8~22個の、そして最も好ましくは10~18個の炭素原子であることは本発明の重要な副次的な特徴である。この親油性に変成されたコポリマーの親水性成分は、好適には、好ましくは少なくとも2個の、好ましくは少なくとも5個の、更に好ましくは少なくとも10個の、そして60個までの、好ましくは40個までの、更に好ましくは30個までのエチレンオキシド単位の少なくとも一つの鎖を含んでなるポリオキシエチレン成分であってもよい。このような成分はいくつかの鎖長の混合物で普通製造される。

【0012】

好ましくは、本発明で使用されるコポリマー中の $C_2 - C_4$ アルキル(メタ)アクリレート残基は、 $C_2 - C_3$ アルキル(メタ)アクリレート残基、最も好ましくはEAである。好ましくは、 $C_2 - C_4$ アルキル(メタ)アクリレート残基の量は、少なくとも20%、更に好ましくは少なくとも30%、更に好ましくは少なくとも40%、そして最も好ましくは少なくとも50%である。好ましくは、 $C_2 - C_4$ アルキル(メタ)アクリレート残基の量は、75%以下、更に好ましくは70%以下、そして最も好ましくは65%以下である。好ましくは、本発明で使用されるコポリマー中のアクリル酸残基は、少なくとも5%、更に好ましくは少なくとも7.5%、更に好ましくは少なくとも10%、そして最も好ましくは少なくとも15%である。好ましくは、アクリル酸残基の量は、27.5%以下、更に好ましくは25%以下、そして最も好ましくは22%以下である。アクリル酸残基は、重合性ビニル基を有するアクリル酸あるいはアクリル酸オリゴマーのいずれかをこのコポリマーの製造に使用されるモノマー混合物中に包含させることによりコポリマーの中に導入される。好ましくは、このコポリマーは、少なくとも15%の、更に好ましくは少なくとも17.5%の、そして最も好ましくは少なくとも20%のアクリル酸とメタクリル酸の合計含量をもたらず量でメタクリル酸から誘導される残基を含有する。好ましくは、このコポリマーのアクリル酸とメタクリル酸の合計含量は、65%以下、更に好ましくは50%以下、そして最も好ましくは40%以下である。

【0013】

場合によっては、このコポリマーは、また、2%~25%の、好ましくは5%~20%の親水性モノマー、好ましくはヒドロキシル、カルボン酸あるいはスルホン酸官能基を有する親水性モノマーも含有する。親水性モノマーの例は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート(HEMAまたはHEA)、イタコン酸、およびアクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を包含する。

【0014】

本発明の水性組成物は0.1%~10%の少なくとも1種のコポリマーを含有し;すなわちコポリマーの合計量はこの範囲内にある。好ましくは、この水性組成物中のコポリマーの量は、少なくとも0.3%、更に好ましくは少なくとも0.5%、更に好ましくは少なくとも0.7%、そして最も好ましくは少なくとも1%である。好ましくは、この水性組成物中のコポリマーの量は、7%以下、更に好ましくは5%以下、そして最も好ましくは3%以下である。好ましくは、このコポリマーはアクリルポリマーである。このコポリマーは、水性分散液あるいは乾燥した形であるが、水性系の中にブレンドされて、増粘を行い、続いてpH応答性増粘剤の場合には、必要ならば酸性あるいは塩基性の材料の好適な添加を行う。上述のコポリマー形のpH応答性増粘剤の場合には、増粘対象の系のpHは、少なくとも5、好ましくは少なくとも6、更に好ましくは少なくとも7であるか、あるいは調整され;好ましくは、このpHは13以下に調整される。この中和剤は、好ましくはアミン塩基またはアルカリ金属または水酸化アンモニウムなどの塩基、最も好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウムまたはトリエタノールアミン(TEA)である。あるいは、このコポリマーを最初に水性分散液中で中和し、次にブレンドしてもよい。この界面活性剤は、好ましくは中和に先立ってこのコポリマーとは別にこの水性組成物の中にブレンドされる。

10

20

30

40

50

【0015】

好ましくは、本発明で使用される粘土は、コロイドの範囲内の粒径範囲を有する粘土である。通常、この粘土粒子は、水和し、剥離した場合には光を散乱しないために、水和した場合、クリアな溶液を提供する。好適な粘土は、例えば、合成ヘクトライト粘土と天然ヘクトライトまたはベントナイトを包含し、この小板をコロイドサイズの範囲まで完全に剥離するように加工される。他のより大きな、あるいは剥離の少ない粘土も低剪断粘度をもたらすと予期されるが、この水性組成物は透明性が不足する。好ましくは、この粘土は、少なくとも0.2%、更に好ましくは少なくとも0.3%の量でこの水性組成物中に存在する。好ましくは、この粘土は、0.7%以下の、更に好ましくは0.6%以下の、そして最も好ましくは0.5%以下の量でこの水性組成物中に存在する。

10

【0016】

本発明の水性組成物は15%~60%の少なくとも1種の界面活性剤を含有し；すなわち界面活性剤の合計量はこの範囲内にある。好ましくは、本発明の水性組成物は、少なくとも20%の、更に好ましくは少なくとも21%の、そして最も好ましくは少なくとも22%の少なくとも1種の界面活性剤を含有する。好ましくは、この水性組成物は、50%以下の、更に好ましくは45%以下の、更に好ましくは35%以下の、更に好ましくは30%以下の、そして最も好ましくは25%以下の少なくとも1種の界面活性剤を含有する。この界面活性剤は、好ましくはカルボキシレート、スルホネート、サルフェートまたはホスフェートの可溶化基により特徴付けられるアニオン界面活性剤とアミドまたはヒドロキシル基またはエチレンオキシド鎖により特徴付けられる非イオン界面活性剤の群から選

20

【0017】

C₈~C₁₈。脂肪酸またはこれらの水溶性塩、C₈~C₁₈。アルコールの水溶性硫酸塩、例えば、ドデシルベンゼンスルホネートなどのスルホン化アルキルアリアル化合物、例えばC₇からC₁₈。アルキル基と9から40個以上のオキシエチレン単位を含むアルキルフェノキシポリエトキシエタノール、例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸またはオレイン酸の長鎖カルボン酸のエチレンオキシド誘導体、例えばラウリルアルコールまたはセチルアルコールの長鎖アルコールのエチレンオキシド誘導体、アルカノールアミド、およびポリグルコシド、例えば、アルキルポリグルコシドから、本発明の実施での使用に好ましい界面活性剤を選んでよい。好適なカチオンの界面活性剤は、例えば、ラウリルピリジニウムクロリド、オクチルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリドおよび1級脂肪酸アミンのエチレンオキシド縮合物であつてもよい。

30

【0018】

本発明の組成物は、場合によっては、他の成分、例えば、分散剤、殺生物剤、染料などを包含してもよい。分散剤を添加して、既知の凝集挙動に抗して粘土を更に安定化させてもよいが、これは中程度の剪断速度で粘度を望ましくないほど増加させる。このような分散剤は、限定ではないが、低分子量ポリアクリル酸とポリマレイン酸を包含する粘土粒子を安定化させるために好適な表面活性を有する。

40

【0019】

このコポリマーはpH応答性の増粘剤であつてもよい。酸性のpHでの既知の水性あるいは逆相乳化重合法、または沈澱あるいは溶液重合法、および当業界で既知の任意の他の好適な添加剤、例えば、ペルオキシゲン(peroxygen)化合物などのフリーラジカル開始剤と場合によっては連鎖移動剤を用いてこのモノマーを共重合させることにより、このpH応答性コポリマー増粘剤系を製造してもよい。好適なペルオキシゲン化合物は

50

、ペルオキシド、ヒドロペルオキシド、過硫酸塩または有機ペルオキシドであり、そして開始剤の好適な量は、このコポリマーの成分の0.01%～3重量%であってもよい。この共重合温度は、好適には約60 から90 である。このコポリマーエマルションを濾過により回収し、そして所望ならば、このコポリマーを噴霧、ドラム乾燥または他の乾燥により乾燥した形で提供してもよい。好適な共重合と回収手法および好適なモノマーと添加剤の更に全般のおよび特定の詳細については、米国特許第4,384,096号、第4,663,385号、第4,429,097号および第4,514,552号を参考にしてもよい。非架橋の親油性に変成されたコポリマーの分子量は、通常、約100,000～1,000,000の範囲内にある。

【0020】

本発明の一つの実施形態においては、このコポリマーは架橋される。すなわち、2個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーなどの架橋剤がこのコポリマー成分と共に重合時に包含される。このようなモノマーの例は、ジアリルフタレート、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート、ジアクリロブチレンあるいはエチレングリコールジメタクリレートを包含する。使用される場合には、架橋剤の量は、通常、このコポリマー成分の重量基準で0.01%～2%、好ましくは0.1～1%、そして更に好ましくは0.2～0.8%である。

【0021】

本発明の一つの実施形態においては、架橋剤を使用する場合には、このコポリマーは連鎖移動剤の存在下で製造される。好適な連鎖移動剤の例は、四塩化炭素、プロモホルム、プロモトリクロロメタン、およびメルカプト基、例えば、ドデシル-、オクチル-、テトラデシル-あるいはヘキサデシル-メルカプタン、ブチル-、イソオクチル-あるいはドデシル-チオグリコレートなどの長鎖アルキルメルカプタンおよびチオエステルなどのメルカプト基を有する化合物である。使用される場合には、連鎖移動剤の量は、通常、このコポリマー成分の重量基準で0.01%～5%、好ましくは0.1%～1%である。この架橋剤を重合の目的には相反する作用である連鎖移動剤と併せて使用すると、通常以上の効率だけでなく、製品の明澄性が増加することにより証明されるように、親水性界面活性剤との極めて高い相溶性も観察される。

【実施例】

【0022】

試験試料の作製：好ましくは、22.3%の固形分の全界面活性剤濃度を有する、混合された2：1のアニオン：非イオン界面活性剤混合物の試験試料に対するベースとしていくつもの異なる界面活性剤と界面活性剤混合物を使用した。試料作製のための典型的な添加順序は次のようであった：予備希釈したポリマーラテックスを濃縮界面活性剤ベースの中に添加し、続いて粘土成分を添加し、続いて添加ポリマー量に応じた量で中和用塩基を添加して、このポリマーを中和した。ポリマーまたは粘土成分を含まない（界面活性剤のみ）、並びに粘土を含まない（ポリマープラス界面活性剤のみ）ものであったことを除いて、コントロール試料を上述のように作製した。粘土のみのコントロール（粘土と界面活性剤）も作製したが、ポリマー無添加では安定（相分離に対して）でなかった。試験に先立って、試験試料を外気温度で少なくとも24時間放置した。

【0023】

段階1.90.91gのStepan Polystep（商標）A-16-22（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）と10gのShell Neodol（商標）25-9（アルコールエトキシラート）を2：1のアニオン：非イオン比でブレンドして、29.7%の合計界面活性剤固形分のストック溶液を作った。オーバーヘッドミキサーによる混合または機械的なロールによりブレンドを行うことができる。

【0024】

段階2.オーバーヘッドミキサーによる混合により、3gのLaponite（商標）RD粉末（合成層化シリケートヘクトライト粘土、100%の活性固形分）を97gの脱イオン水（DI）に添加し、均一に分散するまで攪拌した。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

段階 3 . 段階 1 からの 7 5 g のストック界面活性剤溶液を 4 オンスのジャーの中に秤り込んだ。

【 0 0 2 6 】

段階 4 . 5 g のこのコポリマーラテックス (3 0 % 活性固形分の) を 3 0 m L のバイアルの中に秤り込み、 9 . 4 7 g の D I 水により希釈した。

【 0 0 2 7 】

段階 5 . オーバーヘッドミキサーによる混合により、段階 4 からの希釈ポリマーラテックスを段階 3 の界面活性剤溶液に均一に分散するまでゆっくりと添加した。

【 0 0 2 8 】

段階 6 . 混合を継続しながら、段階 2 の 1 0 g の L a p o n i t e (商標) R D 溶液を段階 5 の界面活性剤 + ポリマー溶液に添加した。均一になるまで混合を継続した。

【 0 0 2 9 】

段階 7 . 混合を継続しながら、 0 . 5 3 g のトリエタノールアミンを段階 6 の溶液に添加し、均一になるまで混合を継続した (約 5 分) 。この生成試料は、 2 2 . 3 % の界面活性剤、 1 . 5 % のコポリマー、 0 . 3 % の粘土、および 0 . 5 % のトリエタノールアミンを含有し、残りは水である。

【 0 0 3 0 】

次の試験手順を使用して、この試料を評価した：制御された剪断応力流動性試験 (2 5) を行って、剪断応力対粘度流動曲線を生じさせた。この測定によって、広範囲の剪断速度にわたっての粘度の分析が可能となった。懸濁保持性などの溶液の性質が低剪断応力 / 速度領域における粘度により決定付けられることはよく理解されている。しかしながら、注液性は中程度の応力 / 速度での粘度に関連付けられる。

【 0 0 3 1 】

懸濁保持性：ストークスの法則によって、低剪断粘度を使用して、どのような粒子密度 / 半径の組み合わせが懸濁可能であるかを計算することができる。しかしながら、実用的な試験として、そして上昇した温度下での系の試験を可能とするためには、少量の A m b e r l i t e (商標) X A D 1 1 8 0 イオン交換樹脂ビーズをこの界面活性剤溶液の中に入れ、分散し、次に 4 0 のオープン中 1 オンス (3 0 m L) のバイアル中に入れる。かなりの変動を伴うがこれらのビーズは、 1 . 0 3 - 1 . 0 8 の密度と ~ 0 . 5 m m の直径を有する。懸濁不良は、通常、比較的短時間枠 (ある場合には数時間) 内でのビーズの全体の沈降であると定義し、試料を時々チェックして、ビーズが懸濁状態に留まっているかどうかを求めた。うまくいった系によれば、ビーズは、沈降の徴候無しで少なくとも 3 ヶ月間懸濁が保持される。

【 0 0 3 2 】

溶液のクリア度：試料を採取し、この溶液の濁度を比濁計濁度単位 (N e p h e l o m e t r i c T u r b i d i t y U n i t s : N T U) で測定した。この試料を入れたバイアルを通してこのイオン交換樹脂ビーズが観察可能であるかどうかに基づいて定性的な測定も行った。

【 0 0 3 3 】

全体の結果：初期の試験は、 0 . 0 4 % あるいは 0 . 0 8 % いずれかの L a p o n i t e (商標) R D 粘土と共に 1 . 5 % 固形分のこの選ばれたコポリマーを使用した。引き続いて、広範囲の粘土濃度 (0 . 0 0 5 - 0 . 5 %) を用いて、最良性能のポリマーの組を配合した。粘土の添加により数パーセントの低剪断粘度の増加を示す他のポリマーと並行してこの組の実験を行った。この熱老化懸濁結果と組み合わせた流動性能は、この相乗的效果を記述するのに使用することができる第 2 の基準、すなわち最低の測定応力での曲線の勾配を示唆した。この勾配は、機械の限界を超えた低応力まで外挿する可能性を示すものと考えることができる。低剪断粘度の % 変化に基づく若干の相乗効果を示したが、ビーズ懸濁試験下で不合格となった製品は、低剪断領域においてゼロに近い勾配を示す (すなわち、ニュートン挙動) ことが注目された。うまくいった試料は、低剪断粘度の % 変化に

10

20

30

40

50

おける相乗的效果を示し、そして低剪断領域において顕著なマイナスの勾配を更に示した。結果を表1および2に示す。このコポリマー組成は各モノマーの重量パーセントであり、DAPおよびnDDM量は他のモノマーの合計のパーセントとして計算した。粘度をポイズで示す。剪断応力は $\text{ダイン}/\text{cm}^2$ (「 d/cm^2 」)である。本明細書で述べたすべてのポリマーは、室温と40で少なくとも3ヶ月間放置した時に目視可能な相分離を示さない安定な組成物を生じた。相分離を示した作製試料は、試料の底部で白色/不透明のゲル化相を有することが観察された。これらの不安定な系については試験を行わなかった。

【0034】

【表1】

コポリマー組成	粘度@ 0.6 d/cm ² (粘土無添加)	粘度@ 0.6 d/cm ² (0.08%粘土)	粘度変化 %	粘度@ 約1000 d/cm ² (粘土無添加)	粘度@ 約1000 d/cm ² (0.08%粘土)	粘度変化 %	NTU 粘土添加
70EA/20AA/10Lipo1 ^a	78.1	173.1	121.6	25.8	34.0	31.8	37.3
60EA/25MAA/5AA/10 Lipo1 ^a // 0.2DAP ^c //0.1mDDM ^d	62.6	125.8	101.0	20.6	26.4	28.2	53.1
60EA/10MAA/20AA/10 Lipo1 ^a // 0.2DAP ^c //0.1mDDM ^d	119.0	206.5	73.6	23.3	26.9	15.5	95.3
47EA/35MAA/18Lipo2 ^b //0.5DAP ^c //0.2nDDM ^d	74.0	120.9	63.5	28.9	33.3	15.2	29.2
60EA/10MAA/20AA/10Lipo1 ^a // 0.1DAP ^c	91.2	135.9	49.0	22.6	24.1	6.6	77.2
42EA/40MAA/18Lipo1 ^a //0.2DAP ^c	125.3	148.7	18.6	24.8	29.4	18.5	84.5
50EA/40MAA/10Lipo1 ^a	116.0	129.4	11.6	29.7	31.0	4.4	42.0
60MA/10MAA/20AA/10Lipo1 ^a	73.6	75.9	3.2	22.1	21.9	-0.9	242.0
60MA/10MAA/20AA/10Lipo2 ^b	152.6	141.2	-7.4	28.4	28.0	-1.4	173.0
60MA/10MAA/20AA/10Lipo3 ^c	91.3	73.0	-20.1	19.7	18.8	-4.6	332.0

表1

- a . L i p o 1 は 2 0 個 の オキシエチレン残基を介してメタアクリロイル基に連結された線状の飽和 C₁₈ アルキル基を有する親油性に変成されたモノマーである。
- b . L i p o 2 は 2 3 個 の オキシエチレン残基を介してメタアクリロイル基に連結された線状の飽和 C₁₂ アルキル基を有する親油性に変成されたモノマーである。
- c . D A P は ジアリルフタレートである。
- d . n D D M は n - ドデシルメルカプタンである。
- e . L i p o 3 は 2 5 個 の オキシエチレン残基を介してメタアクリロイル基に連結された線状の飽和 C₂₂ アルキル基を有する親油性に変成されたモノマーである。

【 0 0 3 6 】

【 表 2 】

表2

コポリマー組成	粘度@ 0.6d/cm ²	粘度@ 2.2d/cm ²	低剪断 での勾配	樹脂ビーズ の懸濁性
50EA/40MAA/10Lipo1 ^a	118.3	116.6	-1.06	N
47EA/35MAA/18Lipo2 ^b //0.5DAP ^c // 0.2nDDM ^d	146.5	144	-1.56	N
32EA/40MAA/10HEMA/18Lipo2 ^b // 0.2DAP ^c	283.9	271.8	-7.56	N
42EA/40MAA/18Lipo1 ^a //0.2DAP ^c	254	236.6	-10.88	N
42EA/40MAA/18Lipo1 ^a //0.5PEM ^e // 0.2DAP ^c	553.7	492.2	-38.44	N
60EA/10MAA/20AA/10Lipo1 ^a // 0.1DAP ^c	807.4	470.5	-210.56	Y
60EA/10MAA/20AA/10Lipo1 ^a // 0.2DAP ^c /0.1nDDM ^d	958.5	536.2	-263.94	Y

【 0 0 3 7 】

- a . L i p o 1 は 2 0 個 の オキシエチレン残基を介してメタアクリロイル基に連結された線状の飽和 C₁₈ アルキル基を有する親油性に変成されたモノマーである。
- b . L i p o 2 は 2 3 個 の オキシエチレン残基を介してメタアクリロイル基に連結された線状の飽和 C₁₂ アルキル基を有する親油性に変成されたモノマーである。
- c . D A P は ジアリルフタレートである。
- d . n D D M は n - ドデシルメルカプタンである。
- e . P E M は ホスホエチルメタクリレートである。

【 0 0 3 8 】

典型的には、本発明の組成物は、中程度の剪断（注液）粘度にあまり影響を及ぼさず、相乗的に低剪断（例えば、懸濁あるいは安定化）粘度を著しく増加させる。粘土無添加の類似物（ポリマーのみ）に対する粘土添加試料（ポリマー + 粘土）について、最低の印加剪断応力（0.6ダイン/cm²の機械の限界）で測定した粘度のパーセント変化を計算することにより、低剪断での影響を部分的に記述することができる。

【 0 0 3 9 】

表1は、この組成物への0.08%のLaponite（商標）粘土の添加の粘度に及ぼす影響を比較するデータを含む。0.6ダイン/cm²の剪断応力での粘度のパーセント変化を列4に、そして約1000ダイン/cm²の剪断応力での粘度のパーセント変化を列7に示す。後者の剪断応力は液体の注液に対応するものである。列8はNTUでの濁度の測定を含む。実質的な量のメチルアクリレートとの組み合わせでアクリル酸を有するコポリマー（最後の3つの行）は、粘土の添加時の不利な粘度変化と高濁度の両方を示すことが容易に明白である。最初の3つの行は、エチルアクリレートとの組み合わせでアク

10

20

30

40

50

リル酸を有するコポリマーに対して更に良好な結果を示す。5%のアクリル酸（2行目）のレベルでも、アクリル酸含有コポリマーは、粘土の添加により有利な粘度変化を付与する

【0040】

表2は、粘度に及ぼす0.5%のLaponite（商標）粘土の組成物への添加の影響を示す。表2中の最後の2つの例は、コポリマー中のアクリル酸残基の臨界性を示す。ここで述べた高界面活性剤レベルでは、多数の市販の流動性変成剤、特に合成の会合性増粘剤は、高剪断速度で増粘することなく、低剪断で増粘する能力を無くする。対照的に、表2中の最後の2つの試料においては、剪断の関数としての粘度は、低剪断範囲における更に大きなマイナスの勾配を有し、この粘度計の解析能限界以下の応力に対して継続した偽可塑性挙動を示す。これらの試料は、ビーズを懸濁するのに十分な低剪断での高粘度を有するが、高剪断で相対的な低粘度をなお維持し、この組成物の混合と注液を可能にする

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 1 1 D 3/12 (2006.01) C 0 9 K 3/00 1 0 3 N
C 1 1 D 3/37 (2006.01) C 1 1 D 3/12
C 1 1 D 3/37

(74)代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

(72)発明者 トーマス・リチャード・テペ

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19406, キング・オブ・プロシア, ジーン・ドライブ・42
6

審査官 松浦 新司

(56)参考文献 Joseph Laryea & Joseph Albanese, Stabilized shampoo/surfactant suspensions, Research Disclosure, 英国, Kenneth Mason Publications Ltd, 2000年 6月, Number 434, 1032-1033

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 3 3 / 0 0 ~ 3 3 / 2 6

C 0 9 K 3 / 0 0

C 1 1 D 3 / 0 0 ~ 3 / 6 0