

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月8日(08.03.2018)



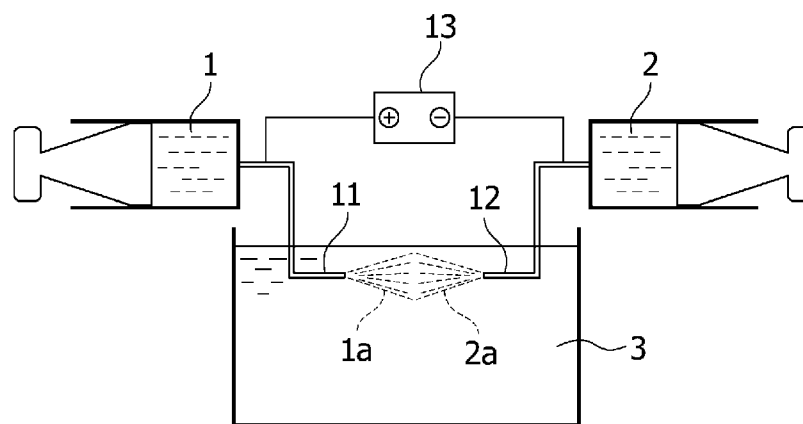
(10) 国際公開番号

WO 2018/043696 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/00 (2006.01) *C08F 2/58* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/031550
- (22) 国際出願日: 2017年9月1日(01.09.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-171882 2016年9月2日(02.09.2016) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1-3-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 富永 健一 (TOMINAGA, Kenichi); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 脇坂 昭弘(WAKISAKA, Akihiro); 〒3058569 茨城県つくば市小野川1-6-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 根本 耕司(NEMOTO Koji); 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 奥山 尚一, 外(OKUYAMA, Shoichi et al.); 〒1000014 東京都千代田区永田町2丁目1-3番5号赤坂エイトワンビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMER HAVING CONTROLLED MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION BY MEANS OF RADICAL POLYMERIZATION

(54) 発明の名称: ラジカル重合による分子量分布を制御されたポリマーの製造方法



(57) Abstract: Provided is a production method by which a polymer having a controlled molecular weight distribution is able to be produced by an easy technique in cases where the polymer is produced by polymerizing a monomer by means of a radical reaction, said monomer having a double bond between carbon atoms. The present invention provides a method for producing a polymer by means of a liquid electrospray process, which comprises at least a step wherein a polymer is obtained by performing a polymerization reaction by having first droplets and second droplets collide with each other in a medium liquid, said first droplets being positively or negatively charged and obtained by electrostatically spraying a first liquid sample containing a monomer that has a double bond between carbon atoms, and said second droplets being charged oppositely to the first droplets and obtained by electrostatically spraying a second liquid sample that contains a radical initiator.

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: ラジカル反応により炭素原子間の二重結合を有するモノマーを重合させてポリマーを製造する場合において、簡便な手法により分子量分布が制御されたポリマーを生成させることができる製造法を提供する。炭素原子間の二重結合を有するモノマーを含有する第1液体試料が静電噴霧された正又は負に帯電した第1液滴と、ラジカル開始剤を含有する第2液体試料が静電噴霧され、第1液滴とは逆に帯電した第2液滴とを、媒体液体中で衝突させて重合反応を行い、ポリマーを得るステップを少なくとも含む、液中エレクトロスプレー法によるポリマーの製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：

ラジカル重合による分子量分布を制御されたポリマーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ラジカル重合による分子量分布を制御されたポリマーの製造方法に関する。さらに詳しくは、液中エレクトロスプレー法により発生する微小液滴中でラジカル重合を行うことにより、界面活性剤や分散剤等の添加物を用いなくても、比較的狭い分子量分布を持つポリマーを製造できる方法に関するものである。

背景技術

[0002] ラジカル重合は、炭素原子間の二重結合（炭素と炭素の二重結合、 $C=C$ ）を有するモノマーを重合させるための一般的な方法である。通常、モノマーと重合開始剤を溶媒に溶解させ、熱あるいは光で重合開始剤よりフリーラジカルを発生させて重合反応を行なう。このようなフリーラジカルによるラジカル反応は高速な反応であり、短時間で反応は終了するが、反応の制御が困難であり、通常幅広い分子量分布を持つポリマーが生成する。

[0003] ポリマーの持つ特性は分子量分布に依存するため、より幅の狭い分子量分布を持つポリマー合成の手法が各種開発されてきた。その一つとして、リビングラジカル重合法があるが、反応速度が低いため、ある程度の分子量を持つポリマーを合成するには長い反応時間を必要とする。

[0004] 他方、プロセス的な手法により分子量分布を制御する方法も知られている。その一つとして、マイクロリアクターを用いたラジカル重合法が知られているが、分子量数万程度のポリマー合成に留まり、それ以上の分子量のポリマー合成では流路の閉塞等の問題もあり、適さない。

[0005] 近年、電場におかれた媒体液体中に液体試料を静電噴霧する液中エレクトロスプレー法が注目されている（特許文献1）。液中エレクトロスプレー法では、例えば、所定の化合物を含有する第1液体試料を電場中に静電噴霧す

るための第1エレクトロスプレーノズル（ESN1）及び所定の化合物を含有する第2液体試料を電場中に静電噴霧するための第2エレクトロスプレーノズル（ESN2）を媒体液体中に設置し、該ESN1と該ESN2との間に電位差を与え、正及び負に帯電した液滴をESN1及びESN2から静電噴霧し、正に帯電した液滴と負に帯電した液滴とを静電引力によって衝突・融合させる。具体的には、液中エレクトロスプレー法を用いて、正又は負に帯電した金属イオン溶液の液滴と、金属イオン溶液の液滴とは逆に帯電した還元剤溶液の液滴を各ESNノズルから静電噴霧し、静電引力によって媒体液体中で衝突・融合させ、金属イオンの還元反応を液滴内で起こし、金属ナノ粒子を合成している（特許文献1）。

[0006] また、液中エレクトロスプレー法において、媒体液体中で第1物質と第2物質とを反応させて反応生成物である分散体を得る際に、第2の液体相及び低誘電率液体相を重ねて配置して2相分離した媒体液体を使用して反応させ、反応生成物が低誘電率液体相で分散する場合には低誘電率液体相にて得られた分散液から反応生成物を回収する一方で、反応生成物が第2の液体相で分散する場合には第2の液体相にて得られた分散液から反応生成物を回収することによって、ポリマー粒子等を得ている。このような2相にすることにより、反応により発生した気体によってノズルの噴霧口と第2の液体相との間で通電が発生してノズルと電極の電位差が消失するのを防いでいる（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2014-224337号公報

特許文献2：国際公開2016/031695号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、ラジカル反応により炭素原子間の二重結合を有するモノマーを

重合させてポリマーを製造する場合において、簡便な手法により分子量分布が制御されたポリマーを生成させることができる製造法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記のような課題を鑑み、鋭意研究開発を進めた結果、液中エレクトロスプレー法をモノマーの重合に適用することにより、驚くべきことに分子量分布が制御されたポリマーが得られることを見出し、本発明を完成した。
- [0010] 本発明の一つの形態では、炭素原子間の二重結合を有するモノマーを含有する第1液体試料が静電噴霧された正又は負に帯電した第1液滴と、ラジカル開始剤を含有する第2液体試料が静電噴霧された、前記第1液滴とは逆に帯電した第2液滴とを、媒体液体中で衝突させて重合反応を行い、ポリマーを得るステップを少なくとも含む、液中エレクトロスプレー法によるポリマーの製造方法が提供できる。
- [0011] 前記第1液体試料が前記媒体液体中に設置された第1のエレクトロスプレーノズル（ESN1）から静電噴霧され、前記第2液体試料が前記媒体液体中に設置された第2のエレクトロスプレーノズル（ESN2）から静電噴霧されてもよい。
- [0012] 本発明の別の形態では、炭素原子間の二重結合を有するモノマーとラジカル開始剤を含有する第1液体試料が静電噴霧された正又は負に帯電した第1液滴を、対抗する電極を設置した媒体液体中で重合反応させ、ポリマーを得るステップを少なくとも含む、液中エレクトロスプレー法によるポリマーの製造方法が提供できる。
- [0013] 前記第1液体試料が前記媒体液体中に設置されたエレクトロスプレーノズルから静電噴霧されてもよい。
- [0014] 前記媒体液体が上層の第1の液体の相と下層の第2の液体の相とを含み、前記第1液滴は、前記第1の液体の相中に静電噴霧され、前記電極は、前記第2の液体の相中に配置された状態であってもよい。
- [0015] 本発明の更に別の形態では、2相分離した上層の第1の液体の相と下層の

第2の液体の相とを含む媒体液体中における、液中エレクトロスプレー法によるポリマーの製造方法であって、炭素原子間の二重結合を有するモノマーを含有する第1液体試料が前記第1の液体の相中で静電噴霧された正又は負に帯電した第1液滴と、前記第1の液体の相又は前記第2の液体の相中に溶解させた、ラジカル開始剤を含有する第2液体試料とを、対抗する電極を前記第2の液体の相中で設置した状態で重合反応させ、ポリマーを得るステップを少なくとも含む、液中エレクトロスプレー法によるポリマーの製造方法が提供できる。

[0016] 前記第1液体試料が前記媒体液体中に設置されたエレクトロスプレーノズルから静電噴霧されてもよい。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、液中エレクトロスプレー法により、炭素原子間の二重結合を持つモノマーを含有する第1液体試料を、電場を形成した媒体液体中に静電噴霧し、ラジカル開始剤を含有する第2液体試料を、電場を形成した媒体液体中に静電噴霧し、両者を衝突・融合させることにより、特別な攪拌を行うことなく効率よく分子量分布が制御されたポリマーを連続的に製造することができる。液体エレクトロスプレー法により媒体液体中で生成する体積が微小に限定された液滴内で反応が進行することにより、分子量成長が制御されたポリマーを生成させることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]液中エレクトロスプレー法に用いる装置の具体例を示す概念図である。
[図2]液中エレクトロスプレー法に用いる装置の別の具体例を示す概念図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を実施するための形態として、液中エレクトロスプレー法を用いたラジカル重合によるポリマー製造方法の典型的な実施形態を説明するが、本発明は記載の具体的な実施形態に限定はされない。

[0020] 噴霧装置は、ある実施形態においては、静電噴霧により、正又は負に帯電

した第1液体試料の第1液滴と、第1液滴とは逆に帯電した第2液体試料の第2液滴を、媒体液体中で衝突できる装置であれば特に限定されないが、設置の容易さの点において好ましくはエレクトロスプレーノズルの組合せを備える。

2台のエレクトロスプレーノズルを用いて液中エレクトロスプレー法を行う場合を例にとると、例えば、2台のエレクトロスプレーノズルを媒体液体中で好ましくは対向させ、両者に電位差を与え、正及び負に帯電した液滴を静電噴霧し、正に帯電した液滴と負に帯電した液滴とを静電引力によって衝突・融合させる。このとき、媒体液体中で一方のエレクトロスプレーノズルから炭素原子間の二重結合を持つモノマーを含有する第1液体試料を電場中に静電噴霧し、もう一方のエレクトロスプレーノズルからラジカル開始剤を含有する第2液体試料を電場中に静電噴霧し、それらの液滴を衝突・融合させることにより、特別な攪拌を行うことなく効率よく分子量分布が制御されたポリマーを製造することができる。

[0021] 本発明の一つの形態では、炭素原子間の二重結合を持つモノマーを含有する第1液体試料を静電噴霧するための第1エレクトロスプレーノズル（ESN1）と、ラジカル開始剤を含有する第2液体試料を静電噴霧するための第2エレクトロスプレーノズル（ESN2）と、ESN1及びESN2の間に設置され、ESN1及びESN2から噴霧される帯電した液滴を反応させるための媒体液体を含む反応部とを有する反応系を用意し、ESN1とESN2との間に電位差を与えて、ESN1及びESN2から炭素原子間の二重結合を持つモノマー及びラジカル開始剤をそれぞれ反応部へ静電噴霧し、反応部においてそれぞれ正負に帯電した炭素原子間の二重結合を持つモノマーを含有する第1液体試料の第1液滴とラジカル開始剤を含有する第2液体試料の第2液滴とを静電引力によって衝突・融合させることにより反応させて分子量分布が制御されたポリマーを得ることができる、液中エレクトロスプレー法によるポリマー製造方法を提供する。

媒体液体中に間隔を開けて設けるESN1とESN2とは一対や複数対の

ように対となっていることが好ましいが、E S N 1 と E S N 2 との数が異なってもよい。E S N 1 と E S N 2 は、それぞれが噴霧する第 1 液滴と第 2 液滴が多く交点を形成できるように配置することが好ましく、より好ましくは対向する位置に配置する。

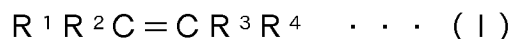
[0022] 液中エレクトロスプレー法は、例えば、電場におかれた媒体液体中に液体試料を静電噴霧する方法である。液体試料がノズル等から噴霧され、ラジカル重合反応の場となる媒体液体は、電場を形成することができるものであれば特に限定されないが、誘電率が低いもの（本明細書において、「低誘電率液体」と示すこともある。）が好ましい。

[0023] 低誘電率液体としては、比誘電率が、好ましくは 2.5 以下、より好ましくは 2.0 以下、さらに好ましくは 1.5 以下、さらにより好ましくは 1.0 以下、特に好ましくは 0.5 以下である液体が挙げられる。かかる媒体液体としては、室温（25℃）で液体である物質が好ましく、n-ヘキサン、ペンタン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素；シクロペンチルメチルエーテル（比誘電率 4.76）、ジイソプロピルエーテル（比誘電率 3.81）、メチル tert-ブチルエーテル（比誘電率 2.6）等のエーテル；塩化ベンジル（比誘電率 7.0）、クロロホルム（比誘電率 6.15）、1-クロロオクタン（比誘電率 5.05）、四塩化炭素（比誘電率 2.238）、パーフルオロヘキサン等のハロゲン化炭化水素；エタノール（比誘電率 24.55）、1-ブタノール（比誘電率 17.51）、1-ペンタノール（比誘電率 13.9）、1-オクタノール（比誘電率 10.3）等のアルコール等が挙げられる。ハロゲン化炭化水素に含まれるハロゲンとしては、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。これらの媒体液体は 1 種単独で又は 2 種類以上を混合して用いることができる。

反応部の E S N 1 側と E S N 2 側で電位差を生じさせても実質的に通電しない低誘電率液体を用いることによって、E S N 1 と E S N 2 との間に電場が形成され、第 1 液体試料（炭素原子間の二重結合を持つモノマー）及び第 2 試料（ラジカル開始剤）を帯電した液滴状で静電噴霧することができる。

め好ましい。なお、反応部における媒体液体の量は反応系のサイズによって適宜設定できる。

[0024] 原料として用いることができる炭素原子間の二重結合を持つモノマーとしては、任意のものをを用いることができるが、好ましくは下記一般式（I）で表されるものをを用いることができる。



上式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同じでも異なってもよく、独立して、好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、ホルミル基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトリル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン基、ボロン基、ホスフィン基、スルホ基及びシリル基からなる群から選ばれ、それらはさらに置換基としてアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アリールオキシ基、アルコキシ基、アセトキシ基、ホルミル基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、ニトリル基、アミノ基、ニトロ基、ハロゲン基、ボロン基、ホスフィン基、スルホ基及びシリル基からなる群選ばれる1つ以上を有していてもよい。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 のうちの2以上が環を形成していてもよい。

[0025] 炭素原子間の二重結合を持つモノマーとしては特に限定はされないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン及びスチレン等の（原理的に炭素数には限定されないが、強いて挙げれば）好ましくは炭素数2～1000の炭化水素、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルエーテル、アクリロニトリル、アクリルアミド及びこれらの誘導体が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。エチレン、プロピレン及びブテンのように室温で気体であるモノマーは、好ましくは室温で液体となる溶媒に溶解させることにより第1液体試料とする。

炭素原子間の二重結合を有するモノマーは、エレクトロスプレーの発生のし易さの点から好ましくは水溶性であり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルエーテル、アクリロニトリル、アクリルアミドが挙げられる。

[0026] 炭素原子間の二重結合を持つモノマーとしては、反応温度、例えば、室温で液体である化合物が好ましいが、反応温度で固体であれば、適当な溶媒に溶解して液体試料とすることができる。なお、モノマーが反応温度で液体であっても、適当な溶媒に溶解して液体試料としてもよい。

モノマーの溶解に使用する溶媒としては、モノマーを溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、水、アルコール（エタノール等）等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。かかる溶媒としては、媒体液体に対し相溶性の高いものであっても相溶性の低いものであってもよい。

モノマー溶液の濃度は、特に限定されないが、例えば、0.1～100質量%、好ましくは10～100質量%、より好ましくは50～100質量%、さらに好ましくは70～100質量%の範囲内で適宜設定することができる。

[0027] ラジカル開始剤としては、アゾ系、過酸化物系、レドックス系などの中から任意のものをを用いることができるが、高電圧に対する化学的安定性の点からアゾ系ラジカル開始剤が好ましい。

アゾ系ラジカル開始剤としては、エレクトロスプレーの発生のし易さの点から水溶性のものが好ましく、アゾニトリル、アゾカルボン酸、アゾアミド、アゾアミジン、アゾイミダゾリン等を挙げることができ、これらの1種類または2種類以上を使用することができる。ラジカル開始剤の量は、炭素原子間の二重結合を持つモノマーに対して、5重量%以下であることが好ましく、より好ましくは2重量%以下である。

[0028] ラジカル開始剤は、水やその他の溶媒に溶解して用いてもよい。

ラジカル開始剤の溶解に使用する溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解できるものであれば特に限定されず、例えば、水、アルコール（エタノール等）等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。かかる溶媒としては、媒体液体に対し相溶性の高いものであっても相溶性の低いものであってもよい。

ラジカル開始剤溶液の濃度は、特に限定されないが、例えば、0.01～90質量%、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.1～10質量%、さらに好ましくは0.1～1質量%の範囲内で適宜設定することができる。

[0029] モノマー溶液の溶媒である第1液体試料中の溶媒と、ラジカル開始剤溶液の溶媒である第2液体試料中の溶媒とがそれぞれ同じ種類の溶媒を含むことが、液滴を融合しやすくさせるために好ましい。

[0030] ポリマーの製造は、例えば、高電圧を与えることが可能なエレクトロスプレーノズル付の二台のポンプの一方に第1液体試料として炭素原子間の二重結合を持つモノマーを含有する溶液を導入し、もう一方に第2液体試料としてラジカル開始剤を含有する溶液を導入し、エレクトロスプレーノズルESN1とESN2を媒体液体中に間隔を開けて置くか、ESN1とESN2を媒体液体を含む反応部の第1及び第2の端に通液可能に連結し、両者に電位差を与え、正及び負に帯電した液滴を静電噴霧し、正に帯電した液滴と負に帯電した液滴とを静電引力によって衝突・融合させることにより達成される。媒体液体中に間隔を開けて設けるESN1とESN2とは一対や複数対のように対となっていることが好ましいが、ESN1とESN2との数が異なってもよい。

[0031] ESN1及びESN2としては、両者の間で電場を形成させるために、ステンレスチューブ、表面を金等の金属でメッキしたキャピラリーチューブ、炭素キャピラリーチューブ等が挙げられる。かかるキャピラリーチューブは、さらに、その先端が露出するような状態でステンレス等の金属チューブあるいは炭素チューブでその一部が覆われていてもよい。

[0032] ESN1とESN2との間の距離は、特に限定されず、例えば、1cm以上、好ましくは2cm以上の範囲内で適宜設定することができる。ESN1とESN2との間の距離の上限は特に限定されず、エレクトロスプレー装置の寸法に合わせて適宜設定し得る。

[0033] ESN1とESN2との間に与える電位差の下限は、特に限定されず、例

例えば、0.1 kV以上、好ましくは2 kV以上の範囲内で適宜設定することができる。ESN1とESN2との間に与える電位差の上限は、特に限定されず、例えば、20 kV以下、好ましくは15 kV以下の範囲内で適宜設定することができる。

ESN1とESN2との間に与える電位差を与える方法は、特に限定されず、例えば、1つの電源をESN1及びESN2に接続し、ESN1とESN2との間に電圧を印加しても、ESN1とESN2との間に基準となる電位を設定した上で、2つの電源を使用して基準となる電位に対するESN1の電位及び基準となる電位に対するESN2を制御する方法を用いてもよい。ESN1とESN2との間に電位差が生じればよく、炭素原子間の二重結合を持つモノマーを含有する第1液体試料の第1液滴が正に、ラジカル開始剤を含む第2液体試料の第2液滴が負に帯電するようにしてもよいし、その逆でもよい。例えば、ESN1を+の電位としESN2を-の電位としても、ESN1を-の電位としESN2を+の電位としても、ESN1の電位が0でESN2が-の電位であっても、ESN1の電位が0でESN2が+の電位であっても、ESN1が-の電位でESN2の電位が0であっても、ESN1が+の電位でESN2の電位が0であってもよい。

[0034] 2台のエレクトロスプレーノズルを用いて液中エレクトロスプレー法を行う装置の具体例を図1に示す。炭素原子間の二重結合を持つモノマーを含有する第1液体試料1を電場中に静電噴霧するための第1エレクトロスプレーノズル(ESN1)11と、ラジカル開始剤を含有する第2液体試料2を電場中に静電噴霧するための第2エレクトロスプレーノズル(ESN2)12を対向させ、媒体液体3中に設置し、第1エレクトロスプレーノズル11と第2エレクトロスプレーノズル12との間に電位差を与える電源13を設置する。これにより、第1エレクトロスプレーノズル11から正に帯電した液滴1aが静電噴霧され、第2エレクトロスプレーノズル12から負に帯電した液滴2aが静電噴霧され、静電引力によって衝突・融合させ、重合反応を行うことができる。

[0035] 本発明の別の実施形態においては、噴霧装置に設置するエレクトロスプレーノズルは1台であってもよい。この場合は、炭素原子間の二重結合を持つモノマー及びラジカル開始剤を含有する第1液体試料を一つのエレクトロスプレーノズルに含有するか、炭素原子間の二重結合を持つモノマーを含有する第1液体試料をエレクトロスプレーノズルに含有しラジカル開始剤は媒体液体中に溶解させることができる。エレクトロスプレーノズルを1台とする場合には、対抗する電極を媒体液体中に設置する。

[0036] エレクトロスプレーノズルを1台設置する実施形態においては、媒体液体は、1相でもよく、分離する2相の液体から構成されていてもよい。2相の液体は、重ねて配置することができ、上層の第1の液体と下層の第2の液体は、極性の高い溶媒と極性の低い溶媒との組み合わせであることが好ましい。

例えば、第1の液体と第2の液体との組み合わせは、ケロシンと水、ケロシンとメタノール、ケロシンと酢酸、ケロシンとアセトニトリル、ケロシンとジメチルホルムアミド、ケロシンとジメチルアセトアミド、ケロシンとジメチルスルホキシド、ケロシンとスルホランを挙げることができ、またケロシンを他の低極性溶媒、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ドデカン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどに置き換えてもよいが、これらに限定されない。

また、第1の液体と第2の液体との体積比は、エレクトロスプレーノズルが一方の液体にのみ浸されるものであれば、任意に設定できる。

[0037] エレクトロスプレーノズルを1台設置する実施形態においては、電極は、媒体液体中に設置するが、媒体液体が2相である場合は、極性の高い液体の相に設置するのが好ましい。これにより、2相の界面が持つ電位に向けて帯電液滴が噴霧される。電極の材質は特に限定されないが、媒体液体により腐食しないものが好ましい。

[0038] 1台のエレクトロスプレーノズルを用いて液中エレクトロスプレー法を行う装置の具体例を図2に示す。炭素原子間の二重結合を持つモノマーとラジ

カル開始剤を含有する第1液体試料1'を電場中に静電噴霧するための第1エレクトロスプレーノズル(ESN1)11を、2相分離するように上層の第1の液体の相4と下層の第2の液体の相5とを含む媒体液体6の第1の液体の相4中に設置し、第1エレクトロスプレーノズル11と第2の液体の相5中に設置された電極7との間に電位差を与える電源13を設置する。これにより、第1エレクトロスプレーノズル11から第1液体試料の液滴1a'が静電噴霧され、重合反応を行うことができる。

なお、図示はしないが、媒体液体が1相の態様で重合反応を行うこともできるが、この場合は対電極に向けて静電噴霧が行われる。

また、図示はしないが、1台のエレクトロスプレーノズルには炭素原子間の二重結合を持つモノマーを含有する液体試料を、及び第1の液体の相又は前記第2の液体の相中にはラジカル開始剤を含有する第2液体試料をそれぞれ含む態様で重合反応を行うこともできるが、これによりエレクトロスプレーノズルまでに至る間で重合反応が進行し、流路が閉塞してしまう事態を完全に防ぐことができる。

[0039] 反応温度は、モノマー溶液又はラジカル開始剤溶液を用いる場合には各溶解に用いる溶媒と、反応部に使用する溶媒と、ラジカル開始剤に依存し、ラジカル開始剤のラジカル生成温度以上かつ各溶媒の沸点以下であればよい。

各ノズルからの噴霧速度は、使用する媒体液体中でエレクトロスプレーが発生する速度であればよく、1～500 μ L/minが好ましく、より好ましくは1～100 μ L/minである。

反応時間は、各静電噴霧が継続している場合には反応が進行しているが、各静電噴霧の終了とともに、反応も終了できる。各成分噴霧を行ないながら、生成したポリマーを分液により連続的に系外に取り出すなら、連続的にポリマーを製造することができる。

[0040] 液中エレクトロスプレー法を用いた重合反応終了後は、デカンテーション等の通常の方法により液体媒体からポリマーを分離することができ、必要に応じて得られたポリマーを洗浄する。

[0041] 本発明で製造されるポリマーの分子量分布は、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比 M_w/M_n で表されるが、 M_w/M_n が、好ましくは1.0以上で2.0以下であり、より好ましくは1.0以上1.8以下である。重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いてポリエチレングリコール換算で求めることができる。

実施例

[0042] 以下、液中エレクトロスプレー法によるラジカル重合について実施例を用いて詳述するが、本発明はかかる特定の実施形態に限定されない。

[0043] [実施例1]

図1に示す装置を使用し、反応部の溶媒として n -ドデカン120 mLを用い、ステンレス製のESN1とESN2を浸漬し、対向するESN間の距離を20 mmとした。溶媒を60℃に加熱し、第1液体試料（ESN1側）としてアクリル酸ナトリウム3.8 mmol/L水溶液を1 mL、第2液体試料（ESN2側）として2, 2'-ビス（2-イミダゾリン-2-イル）[2, 2'-アゾビスプロパン]・2塩酸塩6.9 mmol/L水溶液1 mLを用い、ESN1に+4.0 kV、ESN2に-4.0 kVの高電圧を印加し、各ESNより0.01 mL/minで試料をドデカン中の高電場に静電噴霧し、衝突・融合することにより60分間反応を行なった。

反応後、 n -ドデカン相をデカンテーションにより除き、残留したゲル状物質をTHFにて洗浄後、水に溶解させ、GPCで分析したところ、 $M_n=301,000$ 、 $M_n/M_w=1.99$ のポリアクリル酸ナトリウムと分析された。

[0044] [実施例2]

第2液体試料（ESN2側）として2, 2'-ビス（2-イミダゾリン-2-イル）[2, 2'-アゾビスプロパン]を用いた他は実施例1と同様に反応を行なった。反応後、 n -ドデカン相をデカンテーションにより除き、残留物を水に溶解させてGPCで分析したところ、 $M_n=562,000$ 、 M_n

／ $M_w = 1.67$ のポリアクリル酸ナトリウムと分析された。

[0045] [実施例 3]

第 1 液体試料として、アクリル酸を用いた他は実施例 1 と同様に反応を行なった。反応後、*n*-ドデカン相をデカンテーションにより除き、残留物を水に溶解させて GPC で分析したところ、 $M_n = 51000$ 、 $M_n/M_w = 1.32$ のポリアクリル酸と分析された。

[0046] [実施例 4]

反応部の溶媒としてトルエンを用いた他は実施例 1 と同様に反応を行なった。反応後、トルエン相をデカンテーションにより除き、残留物を水に溶解させて GPC で分析したところ、 $M_n = 344000$ 、 $M_n/M_w = 1.76$ のポリアクリル酸ナトリウムと分析された。

[0047] [実施例 5]

電圧として ESN1 に +5.0 kV、ESN2 に -5.0 kV の高電圧を印加した他は実施例 1 と同様に反応を行なった。反応後、*n*-ドデカン相をデカンテーションにより除き、残留物を水に溶解させて GPC で分析したところ、 $M_n = 332000$ 、 $M_n/M_w = 1.85$ のポリアクリル酸ナトリウムと分析された。

[0048] [実施例 6]

電圧として ESN1 に -4.0 kV、ESN2 に +4.0 kV の高電圧を印加した他は実施例 2 と同様に反応を行なった。反応後、*n*-ドデカン相をデカンテーションにより除き、残留物を水に溶解させて GPC で分析したところ、 $M_n = 80000$ 、 $M_n/M_w = 1.10$ のポリアクリル酸ナトリウムと分析された。

[0049] [実施例 7]

第 2 液体試料 (ESN2 側) として 2, 2'-アゾビス [N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]・4 水和物を用い、ESN1 に -4.0 kV、ESN2 に +4.0 kV の高電圧を印加した他は実施例 1 と同様に反応を行なった。反応後、*n*-ドデカン相をデカンテーションに

より除き、残留物を水に溶解させてGPCで分析したところ、 $M_n = 81000$ 、 $M_n/M_w = 1.14$ のポリアクリル酸ナトリウムと分析された。

[0050] [実施例8]

図2に示す装置を使用し、反応部の溶媒（第1の液体）としてケロシン100mLを用い、ステンレス製のESN1を浸漬し、第2の液体として水20mLを用い、対向する電極を水中に浸漬した。溶媒層と水層を共に60℃に加熱し、第1液体試料としてアクリル酸ナトリウム 3.8mol/L およびラジカル開始剤として過硫酸アンモニウム $4.4 \times 10^{-6}\text{mol/L}$ を含む水溶液を4mL用い、ESN1に -8.0kV 印加し、対抗電極にESN1より 0.02mL/min で第1液体試料をケロシン中に静電噴霧することにより15分間反応を行なった。

反応後、ケシロン相をデカンテーションにより除き、水層より水を凍結乾燥により除去して残留した粉体を水に溶解させ、GPCで分析したところ、 $M_n = 818000$ 、 $M_n/M_w = 2.57$ のポリマーと分析された。

[0051] [実施例9]

図2に示す装置を使用し、反応部の溶媒（第1の液体）としてドデカン100mLを用い、ステンレス製のESN1を浸漬し、第2の液体としてアセトニトリル20mLを用い、対向する電極をアセトニトリル中に浸漬した。溶媒層とアセトニトリル層を共に60℃に加熱し、第1液体試料としてアクリル酸ナトリウム 3.7mol/L およびラジカル開始剤として過硫酸アンモニウム $3.3 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ を含む水溶液を4mL用い、ESN1に $+3.0\text{kV}$ 印加し、対抗電極に -3.0kV の印加を行なった状態でESN1より 0.02mL/min で第1液体試料をドデカン中に静電噴霧することにより15分間反応を行なった。

反応後、ドデカン相をデカンテーションにより除き、アセトニトリル層に析出した粉体を回収して水に溶解させ、GPCで分析したところ、 $M_n = 956000$ 、 $M_n/M_w = 2.13$ のポリマーと分析された。

[0052] [比較例1]

実施例1で用いたアクリル酸ナトリウム3.8 mmol/L水溶液1 mLと2, 2'-ビス(2-イミダゾリン-2-イル)[2, 2'-アゾビスプロパン]・2塩酸塩水溶液6.9 mmol/L水溶液1 mLを試験管に加え、ブロックヒーターを用いて60℃で60分間反応させた。反応後ゲル状物質を水に溶解させ、GPCで分析したところ、 $M_n = 226,000$ 、 $M_n/M_w = 2.37$ のポリアクリル酸ナトリウムと分析された。

[0053] 上記の結果から、低誘電率液体中で炭素原子間の二重結合を有するモノマーとラジカル開始剤をそれぞれ正負の電ロスプレーを用いて衝突させることにより、分子量分布が狭いポリマーを製造できることが分かる。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明の方法は各種機能性ポリマーの製造に利用することができる。分子量分布が制御されることにより、ナノレベルの機能制御を行なうことができる。

符号の説明

- [0055] 1、1' 第1液体試料
- 1a、1a' 第1液体試料の液滴
- 2 第2液体試料
- 2a 第2液体試料の液滴
- 3、6 媒体液体
- 4 第1の液体の相
- 5 第2の液体の相
- 7 電極
- 11 第1電ロスプレーノズル(ESN1)
- 12 第2電ロスプレーノズル(ESN2)

請求の範囲

- [請求項1] 炭素原子間の二重結合を有するモノマーを含有する第1液体試料が静電噴霧された正又は負に帯電した第1液滴と、
- ラジカル開始剤を含有する第2液体試料が静電噴霧された、前記第1液滴とは逆に帯電した第2液滴とを、
- 媒体液体中で衝突させて重合反応させ、ポリマーを得るステップを少なくとも含む、液中エレクトロスプレー法によるポリマーの製造方法。
- [請求項2] 前記第1液体試料が前記媒体液体中に設置された第1のエレクトロスプレーノズルから静電噴霧され、前記第2液体試料が前記媒体液体中に設置された第2のエレクトロスプレーノズルから静電噴霧される、請求項1に記載の液中エレクトロスプレー法によるポリマーの製造方法。
- [請求項3] 炭素原子間の二重結合を有するモノマーとラジカル開始剤を含有する第1液体試料が静電噴霧された正又は負に帯電した第1液滴を、対抗する電極を設置した媒体液体中で重合反応させ、ポリマーを得るステップを少なくとも含む、液中エレクトロスプレー法によるポリマーの製造方法。
- [請求項4] 前記第1液体試料が前記媒体液体中に設置されたエレクトロスプレーノズルから静電噴霧される、請求項3に記載の液中エレクトロスプレー法によるポリマーの製造方法。
- [請求項5] 前記媒体液体が上層の第1の液体の相と下層の第2の液体の相とを含み、
- 前記第1液滴は、前記第1の液体の相中に静電噴霧され、
- 前記電極は、前記第2の液体の相中に配置する、請求項3又は4に記載の製造方法。
- [請求項6] 2相分離した上層の第1の液体の相と下層の第2の液体の相とを含む媒体液体中における、液中エレクトロスプレー法によるポリマーの

製造方法であって、

炭素原子間の二重結合を有するモノマーを含有する第 1 液体試料が前記第 1 の液体の相中で静電噴霧された正又は負に帯電した第 1 液滴と、

前記第 1 の液体の相又は前記第 2 の液体の相中に溶解させた、ラジカル開始剤を含有する第 2 液体試料とを、

対抗する電極を前記第 2 の液体の相中で設置した状態で重合反応させ、ポリマーを得るステップを少なくとも含む、液中エレクトロスプレー法によるポリマーの製造方法。

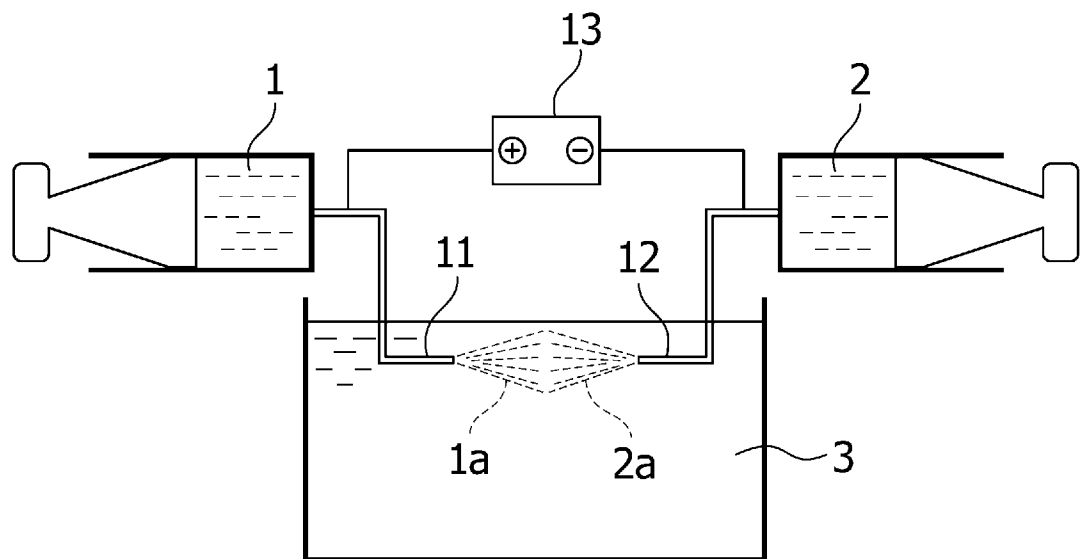
[請求項7] 前記第 1 液体試料が前記第 1 の液体の相中に設置されたエレクトロスプレーノズルから静電噴霧される、請求項 6 に記載の液中エレクトロスプレー法によるポリマーの製造方法。

[請求項8] 前記炭素原子間の二重結合を有するモノマーが、水溶性である請求項 1 ～ 7 に記載の製造方法。

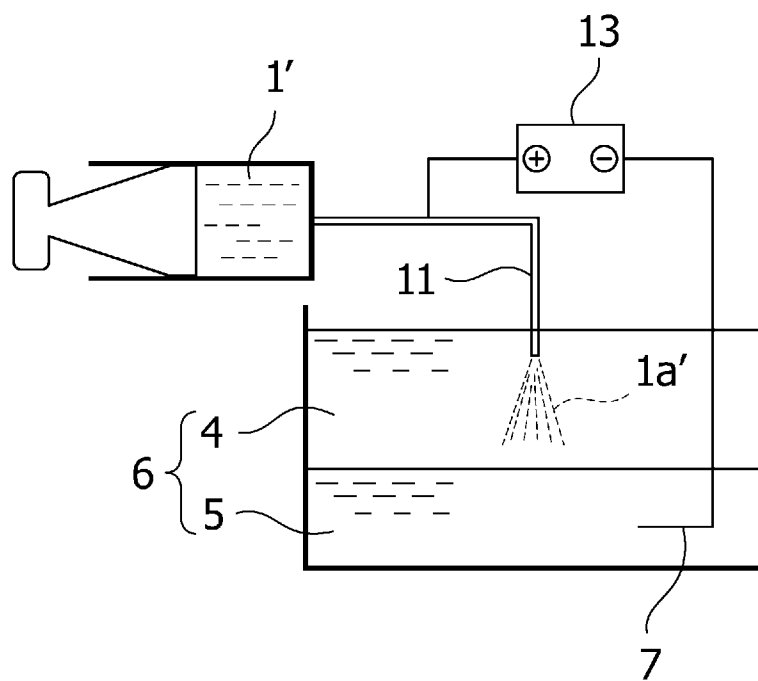
[請求項9] 前記ラジカル開始剤が、水溶性である請求項 1 ～ 8 に記載の製造方法。

[請求項10] 前記ラジカル開始剤が、アゾ化合物である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/031550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/00(2006.01)i, C08F2/58(2006.01)i

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)

C08F2/00-2/60

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CApus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-213905 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Director General of Technical Research & Development Institute, Ministry of Defense), 03 December 2015 (03.12.2015), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2014-224337 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Director General of Technical Research & Development Institute, Ministry of Defense), 04 December 2014 (04.12.2014), entire text (Family: none)	1-10

☒ 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
26 September 2017 (26.09.17)

Date of mailing of the international search report
03 October 2017 (03.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/031550

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/173262 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Nanomisttechnologies Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2009-74224 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 09 April 2009 (09.04.2009), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2002-12669 A (Kabushiki Kaisha A Medix, Kansai University), 15 January 2002 (15.01.2002), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F2/00(2006.01)i, C08F2/58(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F2/00-2/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-213905 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所、防衛省技術研究本部長) 2015.12.03, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2014-224337 A (独立行政法人産業技術総合研究所、防衛省技術研究本部長) 2014.12.04, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2012/173262 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所、ナノミストテクノロジーズ株式会社) 2012.12.20, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.2017

国際調査報告の発送日

03.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4515

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-74224 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2009. 04. 09, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-12669 A (株式会社エイメディックス、学校法人関西大学) 2002. 01. 15, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10