

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-165949

(P2017-165949A)

(43) 公開日 平成29年9月21日 (2017.9.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 220/34 (2006.01)	C O 8 F 220/34	4 G O 6 6
C O 8 F 220/06 (2006.01)	C O 8 F 220/06	4 J 1 0 0
C O 8 F 220/60 (2006.01)	C O 8 F 220/60	
B O 1 J 20/26 (2006.01)	B O 1 J 20/26 G	
B O 1 J 20/28 (2006.01)	B O 1 J 20/28 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-31854 (P2017-31854)	(71) 出願人	000004053
(22) 出願日	平成29年2月23日 (2017.2.23)		日本エクスラン工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2016-48196 (P2016-48196)		大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(32) 優先日	平成28年3月11日 (2016.3.11)	(72) 発明者	小見山 拓三
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		岡山県岡山市東区金岡東町三丁目3番1号
			日本エクスラン工業株式会社西大寺工場内
		(72) 発明者	中村 成明
			岡山県岡山市東区金岡東町三丁目3番1号
			日本エクスラン工業株式会社西大寺工場内
		F ターム (参考)	4G066 AB07A AB09A AC12B AC17B BA36
			CA04 CA05 DA09 FA37
			4J100 AJ02Q AJ08Q AJ09Q AK31Q AK32Q
			AL08P AM21P AQ07P AQ12P AQ19P
			BA31P CA04 DA36 JA01 JA15

(54) 【発明の名称】 水溶性両性高分子、ならびに該高分子を含有する溶剤吸収剤、吸油材料および被印刷材料

(57) 【要約】

【課題】吸油性材料は、有機溶剤、原油、ガソリン等の有機物に対する吸収性を利用して、タンカーからの漏洩オイルの回収、ペイントロール等、種々の用途に使用することができる。しかし、従来の吸油性材料は非水溶性であり、水への分散性が良いものではないため、基材に均一に加工することが容易でなく、取扱い上の問題があった。本発明は、分散性がよく、基材への加工の際に均一性に優れる吸油性材料を提供することを目的とする。

【解決手段】塩基性ビニル単量体として三級アミノ基含有ビニル単量体および酸性ビニル単量体としてカルボキシル基含有ビニル単量体を必須成分として共重合せしめてなることを特徴とする水溶性両性高分子。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩基性ビニル単量体として三級アミノ基含有ビニル単量体および酸性ビニル単量体としてカルボキシ基含有ビニル単量体を必須成分として共重合せしめてなることを特徴とする水溶性両性高分子。

【請求項 2】

塩基性官能基及び酸性官能基の合計官能基量が 3 mmol/g 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性両性高分子。

【請求項 3】

塩基性官能基と酸性官能基のモル比が $1:9 \sim 9:1$ であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の水溶性両性高分子。

10

【請求項 4】

吸油倍率が 3 倍以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の水溶性両性高分子。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の水溶性両性高分子を含むことを特徴とする溶剤吸収剤。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の水溶性両性高分子を担持させたことを特徴とする吸油材料。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の水溶性両性高分子を担持させたことを特徴とする被印刷材料。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は吸油性を有する水溶性両性高分子及び該高分子を含有する材料に関する。

【背景技術】

【0002】

吸油性材料は、有機溶剤、原油、ガソリン等の有機物に対する吸収性を利用して、タンカーからの漏洩オイルの回収、ペイントロール等、種々の用途に使用することができる。

30

【0003】

吸油性材料として、セルロースを利用するもの（特許文献 1）、無機顔料を利用するもの（特許文献 2）、エチレン性不飽和基を有する化合物の架橋体を利用したもの（特許文献 3）等があるがそれらは非水溶性であり、水への分散性が良いものではないため、基材に均一に加工することが容易でなく、取扱い上の問題があった。また、吸油性材料は印刷分野にも広く応用できるが、現状では無機顔料等の非水溶性材料が主である（特許文献 4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

40

【特許文献 1】特開 2004-9044 号公報

【特許文献 2】特開 2012-219116 号公報

【特許文献 3】特開 2015-174880 号公報

【特許文献 4】特開 2008-200897 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上述した現状に鑑みて創案されたものであり、水への分散性がよく、基材への加工の際に均一性に優れる吸油性材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【0006】

本発明者は、上述の目的を達成するために鋭意検討を進めた結果、塩基性ビニル単量体として三級アミノ基含有ビニル単量体、酸性ビニル単量体としてカルボキシル基含有ビニル単量体を必須成分として共重合せしめてなることを特徴とする水溶性両性高分子が上記の課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

即ち、本発明は以下の手段により達成される。

(1) 塩基性ビニル単量体として三級アミノ基含有ビニル単量体および酸性ビニル単量体としてカルボキシル基含有ビニル単量体を必須成分として共重合せしめてなることを特徴とする水溶性両性高分子。

(2) 塩基性官能基及び酸性官能基の合計官能基量が 3 mmol/g 以上であることを特徴とする(1)に記載の水溶性両性高分子。

(3) 塩基性官能基と酸性官能基のモル比が $1:9 \sim 9:1$ であることを特徴とする(1)または(2)に記載の水溶性両性高分子。

(4) 吸油倍率が3倍以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の水溶性両性高分子。

(5) (1)～(4)のいずれかに記載の水溶性両性高分子を含むことを特徴とする溶剤吸収剤。

(6) (1)～(4)のいずれかに記載の水溶性両性高分子を担持させたことを特徴とする吸油材料。

(7) (1)～(4)のいずれかに記載の水溶性両性高分子を担持させたことを特徴とする被印刷材料。

【発明の効果】

【0008】

本発明の水溶性両性高分子は吸油性に優れ、且つ水溶性であるため、塗布や含浸などによる基材への適用の際の分散性、均一性に優れ、さまざまな用途、分野の製品に吸油性やそれに基づく機能を容易に付与することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の水溶性両性高分子は、塩基性ビニル単量体として三級アミノ基含有ビニル単量体、酸性ビニル単量体としてカルボキシル基含有ビニル単量体を必須成分として共重合することによって得られる。

【0010】

本発明に用いる三級アミノ基含有ビニル単量体としては、三級アミノ基とビニル基を併せ持つものであって、かかる特徴を有する単量体が単独でまたは複数種混合して採用される。かかる単量体としては、例えば、アミノ基を有する(メタ)アクリル酸エステル、アミノ基を有する(メタ)アクリルアミド、ビニル基を有する含窒素複素環式化合物などを挙げることができ、より具体的には、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピルアクリルアミド、ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が好適に採用される。

【0011】

本発明に用いるカルボキシル基含有ビニル単量体としては、カルボキシル基とビニル基を併せ持つものであって、かかる特徴を有する単量体が単独でまたは複数種混合して採用される。かかる単量体としては、例えば不飽和カルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸の無水物などを挙げることができ、より具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が好適に採

10

20

30

40

50

用される。

【0012】

必須成分である三級アミノ基含有ビニル単量体とカルボキシル基含有ビニル単量体の使用量としては、塩基性官能基及び酸性官能基の合計官能基量が 3 mmol/g 以上であるようにすることが望ましく、 5 mmol/g 以上であることがより望ましい、 6 mmol/g 以上であることがさらに望ましい。合計官能基量として 3 mmol/g 未満になると水溶性が下がるため、水中での分散性が不良となり加工の際に取り扱いが困難となる場合がある。また、塩基性官能基と酸性官能基のモル比が $1:9\sim 9:1$ であることが望ましく、 $3:7\sim 7:3$ であることがより望ましく、 $4:6\sim 6:4$ であることがさらに好ましい。塩基性官能基もしくは酸性官能基のモル比が 1 未満である場合は吸油性能が低くなり好ましくない。また同様に、塩基性ビニル単量体もしくは酸性ビニル単量体が 1 未満である場合は、加工時において粘着性が出る、もしくは加工製品が硬くなる等の問題が発生する。この加工性に関しては後述する塗膜特性により、評価することができる。

10

【0013】

本発明の水溶性両性高分子は、極性の高い塩基性ビニル単量体と酸性ビニル単量体を多量に用いているものの、塩基性官能基と酸性官能基の割合を調整することによって、乾燥後にこれらの官能基間のイオンの結合が増加して（すなわち中和が進行して）、高分子全体の極性が下がり、疎水性物質への親和性が高まるため吸油性能を発現することができる。かかる吸油性能としては通常想定される用途として、後述する条件において吸油倍率が 3 倍以上であることが望ましく、 5 倍以上であることがより望ましく、 10 倍以上であることがさらに望ましい。また、本発明の水溶性両性高分子は、吸油性能の中でも、特に多価アルコール類に対する吸油性能が優れており、後述する条件における多価アルコール吸油倍率として 30 倍以上、さらには 50 倍以上の能力を有するものを得ることができる。このため、本発明の水溶性両性高分子をインクジェット印刷用紙などの被印刷材料の表面処理剤として適用した場合、印刷時にインクに含まれる多価アルコール溶剤をすばやく吸収し、インクにじみを抑制して画像を鮮明化したり、速乾性を付与したりする効果が得られる。

20

【0014】

また、本発明の水溶性両性高分子においては、その特徴である水溶性を担保するため、架橋構造の存在は望ましくなく、架橋剤、架橋性単量体の使用は避けることが望ましい。しかし、本発明の水溶性両性高分子は、上述したように基材等に加工した後に乾燥させることで一部の官能基間でイオンの結合が増加して架橋的な役割を果たすようになると考えられ、このため、加工後に水に接触しても粘着性を帯びたり、溶出したりすることなく、実用的な耐水性を有するものである。

30

【0015】

以上に述べた本発明の水溶性両性高分子の製造方法としては、上述した組成比率の単量体を含む原料を重合する方法が挙げられる。具体的な重合方法は適宜選択すればよいが、一般的には水を媒体とした重合系がコスト、環境面から望ましいことからラジカルを用いた水溶液重合が好ましく、さらに好ましくはセミバッチ方式による溶液重合が選択される。セミバッチ方式とは、重合反応を行う反応槽へ単量体と反応開始剤を一定量フィードしながら重合反応を進める形式のことを示す。ここで、単量体のフィードにあたっては、塩基性ビニル単量体と酸性ビニル単量体を事前に混合した上でフィードすることにより、重合時の重合溶液の粘度上昇を抑えられるため望ましい。

40

【0016】

ラジカルの発生方法はラジカル重合触媒を用いる方法、放射線、電子線、紫外線を照射する方法等が挙げられる。ラジカル重合触媒としては例えば、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド等の過氧化物、 $2, 2'$ -アゾビス($2, 4$ -ジメチルバレロニトリル)、 $4, 4'$ -アゾビス(4 -シアノ吉草酸)、 $2, 2'$ -アゾビス(2 -アミノジプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩等のラジカル発生剤、及びこれらのラジカル発生剤とピロ亜硫酸ソーダ、 L

50

ーアスコルビン酸等の還元剤との組み合わせからなるレドックス系開始剤が挙げられる。

【0017】

かくして得られる本発明の水溶性両性高分子は水への分散性に優れ、水溶液とすることができ、様々な基材に均一かつ容易に加工することができ、吸油性の求められる多様な用途に適した吸油材料とすることができる。かかる吸油材料の具体的用途としては、例えば、工場等から排出される廃溶媒の処理用途、タンカーからの漏洩オイルの回収用途（吸油マット）、ワイピング用途（ワイピングクロス）、（被印刷材料）などが挙げられる。この場合、その基材としては、繊維、紙、不織布、織物、編物、シート、発泡体などを用いることができる。

【0018】

特に、本発明の水溶性両性高分子は、上述のように水溶液とすることができ、ムラの無い均一な塗膜を形成できること、また、塗膜にムラが無いことにより乾燥後も折り曲げなどによってひび割れにくいこと、加えて、上述のように乾燥後は耐水性を有し、吸湿や吸水によって粘着性を帯びないこと、さらに、アルコール類の溶剤吸収性に優れることなどの点から、被印刷材料の表面に塗布するインク溶剤の吸収剤として好適である。ここで、被印刷材料とする場合の基材としては、インクジェット印刷の適用される材料が代表的なものであり、具体的には紙、ダンボール、織物、編地、布帛、Tシャツなどの衣服、樹脂シート、樹脂塗膜、ゴム成型品、金属板、木材板、コンクリートボードなどを挙げるができる。

【0019】

このほかにも、溶剤系塗料用に用いるペイントロール用途、薬剤を一旦吸収して徐放させる薬剤徐放用途（芳香剤、殺虫駆除剤、殺菌剤、防汚剤、燃料剤等）等にも利用できる。

【0020】

本発明の水溶性両性高分子を基材に含有させる方法としては、特に制限はなく、さまざまな方法を採用することができる。例えば、本発明の水溶性両性高分子の水溶液を、繊維、紙、不織布、織物、編物、シート、発泡体等に対して、これらの製造過程で混入する方法やこれらに直接またはバインダーとともに含浸、塗布する方法が挙げられる。また本発明の水溶性両性高分子の水溶液を塗料に混ぜて用いたり、スプレーに添加したりすることもできる。

【実施例】

【0021】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例のみに限定されるものではない。実施例中の部および百分率は、断りのない限り重量基準で示す。

【0022】

（吸油倍率）

試料水溶液を蒸発乾固し、重量を測定した試料（W1 g）を表1に記載の各溶剤中に30分間浸漬した後、遠心脱水（160 G×5分、ただしGは重力加速度）して、再度、試料の重量を測定し（W2 g）、次式によって算出する。

（吸油倍率：倍）＝（W2－W1）／W1

表1に記載の全ての溶剤に対して吸油倍率が3倍以上であれば実使用上も有用な吸油性能を有する。また、表1に記載の多価アルコールに対して吸油倍率が30倍以上であれば被印刷材料の表面処理剤として有用な吸油性能を有する。

【0023】

（塗膜特性）

試料水溶液を、PETフィルム上に乾燥後の膜厚が30 μmとなるように塗工し、乾燥してPETフィルム上に試料の塗膜を形成させた塗工フィルムを得る。得られた塗工フィルムについて、乾燥直後に折り曲げたときの塗膜のひび割れの状態、および20℃、相対湿度65%の雰囲気下で24時間静置した後の粘着性を以下の評価基準に従って評価した。

・塗膜のひび割れの状態

○：塗膜にひび割れが目視で確認されない

10

20

30

40

50

×：塗膜にひび割れが目視で確認される

・粘着性

○：素手で触れた際に粘着性があると感じられない

×：素手で触れた際に粘着性があると感じられる

【0024】

(インク定着性)

市販のコピー用紙に試料付着量が 10 g/m^2 となるように試料水溶液を塗布して乾燥した後、インクジェットプリンタ（キヤノン（株）製 PIXUS ip2600）において、エチレングリコール、ジエチレングリコールおよびグリセリンを有するインク（キヤノン（株）製 BC-90（ブラック）および BC-91（3色カラー））を用いて、画像の印刷を行い、水滴を滴下して10秒後に軽く拭き取り、画像の鮮明性を目視観察して下記の評価基準に従って評価した。

○：画像が鮮明である

△：画像がやや不鮮明である

×：画像が不鮮明でぼやけて見える

【0025】

[実施例1～3，比較例1，2]

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入管を付した1L反応槽に水を400g入れ100rpmで攪拌しながら70℃に昇温する。水230gに塩基性ビニル単量体としてジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEM）と、酸性ビニル単量体としてアクリル酸（AA）を表1に示すようなモル比で、合計重量270gとなるように入れてフィード単量体水溶液とする。過硫酸アンモニウム8gを純水92gに溶解してフィード開始剤水溶液とする。ピロ亜硫酸ソーダ4gを純水96gに溶解してフィード還元剤水溶液とする。フィード単量体水溶液、フィード開始剤水溶液、フィード還元剤水溶液を、各々送液ポンプを使用して2時間をかけて70℃に保温している反応槽へフィードする。フィード完了時点からさらに1時間70℃で保温し重合反応を完了させることにより、水溶性両性高分子の水溶液を得た。得られた水溶性両性高分子の水溶液を用いて、吸油倍率、塗膜特性、インク定着性を評価した結果を表1に示す。

【0026】

[実施例4、5]

実施例1において、単量体としてジメチルアミノメチルメタクリレート（DMA MM）あるいはメタクリル酸（MAA）を用い、表1に示すようなモル比とすること以外は同様にして、水溶性両性高分子の水溶液を得た。得られた水溶性両性高分子の水溶液を用いて、吸油倍率、塗膜特性、インク定着性を評価した結果を表1に示す。

【0027】

10

20

30

【表 1】

	モノマー (モル比)				合計 官能基量 (mmol/g)	吸油倍率 (倍)				塗膜特性		インク 定着性
	AA	MAA	DMAEM	DMAMM		エチレン グリコール	ジエチレン グリコール	グリセリン	ベンゼン	ひび割れ の状態	粘着性	
実施例 1	1	—	9	—	6.7	104	83	54	5	○	○	○
実施例 2	5	—	5	—	8.7	70	94	107	7	○	○	○
実施例 3	9	—	1	—	12.4	76	60	95	7	○	○	○
実施例 4	—	5	5	—	8.2	68	90	100	8	○	○	○
実施例 5	5	—	—	5	9.3	74	96	110	6	○	○	○
比較例 1	0	—	10	—	6.4	溶解	溶解	溶解	溶解	○	×	×
比較例 2	10	—	0	—	13.9	0	12	53	3	×	×	×

AA:アクリル酸

MAA:メタクリル酸

DMAEM:ジメチルアミノエチルメタクリレート

DMAMM:ジメチルアミノメチルメタクリレート

【0028】

表1に示すように塩基性ビニル単量体と酸性ビニル単量体のモル比が1：9～9：1、すなわち塩基性官能基と酸性官能基のモル比が1：9～9：1の範囲内である実施例1～5で得られる水溶性両性高分子は吸油倍率、塗膜特性に優れている。加えて、アルコール類に対する吸油倍率が特に高く、乾燥後には耐水性も有するようになるため、インクが滲まず、インク定着性も良好なものであった。一方、比較例1では溶剤類に溶解してしまうため、吸油用途には利用できないものであった。また、比較例2では乾燥すると硬く脆い状態となる一方で、吸湿により粘着性を帯びるため、実用面で問題を有するものであった。

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 J	20/26	J