

(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
2016 年 8 月 18 日(18.08.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/129596 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/26 (2006.01) C08F 6/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053832
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 9 日(09.02.2016)
- (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 2015-026306 2015 年 2 月 13 日(13.02.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社力ネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 1 8 号 Osaka (JP). 国立大学法人神戸大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KOBE UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6578501 兵庫県神戸市灘区六甲台町 1-1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 長野 卓人(NAGANO, Takuto); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目 3 番 1 8 号 株式会社力ネカ内 Osaka (JP). 山口 克己(YAMAGUCHI, Katsumi); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8 株式会社力ネカ内 Hyogo (JP). 南 秀人(MINAMI, Hideto); 〒6578501 兵庫県

神戸市灘区六甲台町 1-1 国立大学法人神戸大学内 Hyogo (JP).

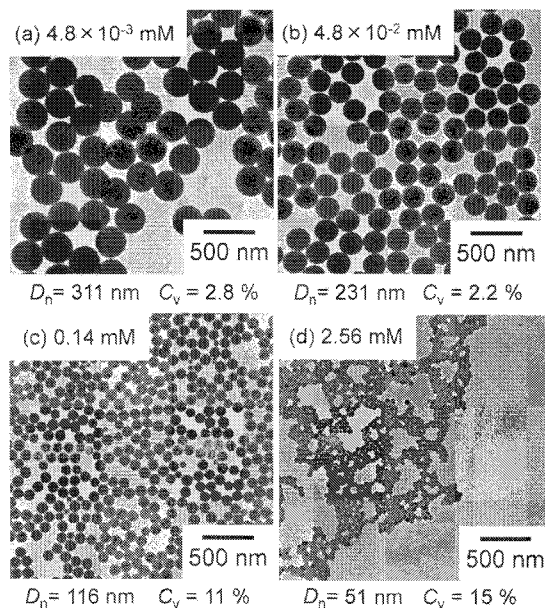
- (74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島 2 丁目 1 番 1 6 号 フジタ東洋紡ビル 9 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PARTICULATE POLYMER

(54) 発明の名称: 粒子状重合体の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing a particulate polymer whereby the particle size of the particulate polymer can be controlled with the use of a relatively small amount of a surfactant. The method according to the present invention for producing a particulate polymer is characterized by comprising a step for polymerizing a vinyl group-containing monomer in an aqueous medium in the presence of surfactin salt (1) and a polymerization initiator, wherein the concentration of the surfactin salt (1) in a polymerization solution is determined in accordance with formulae (a)-(c) depending on the desired particle size of the particulate polymer.

(57) 要約: 本発明は、粒子状重合体を製造するための方法であって、比較的少ない量の界面活性剤を用いつつ、当該粒子状重合体の粒子径を制御することができる方法を提供することを目的とする。本発明に係る粒子状重合体の製造方法は、サーファクチン塩(1)および重合開始剤の存在下、ビニル基を有する単量体を水系媒体中で重合する工程を含み、上記粒子状重合体の所望の粒子径に応じて、式(a)~(c)に従って、重合反応液における上記サーファクチン塩(1)の濃度を決定することを特徴とする。

WO 2016/129596 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 粒子状重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粒子状重合体を製造するための方法であって、当該粒子状重合体の粒子径を制御することができる方法に関するものである。

背景技術

[0002] ビニル基を有する単量体を重合する方法としては様々なものがあるが、重要な方法としては乳化重合方法と懸濁重合方法がある。これら方法では水系媒体が用いられるので重合反応により生じる熱の除去が容易であり、反応温度を制御し易いという利点がある。また、生成物である重合体が小粒状で得られ、媒体相からの分離や洗浄、乾燥が容易であるという利点もある。

[0003] より詳しくは、乳化重合方法では、水系媒体中、界面活性剤と重合開始剤を用いて単量体を重合させる。ビニル基を有する単量体は、通常、水に対して不溶性や難溶性を示すが、水系媒体中、界面活性剤により形成されたミセルに取り込まれて分散する。このミセル中で、重合開始剤から生じたラジカルにより単量体が重合する。かかるミセルの大きさは数 nm 程度であり、乳化重合方法により得られる重合体は、数十 nm ～数百 nm と非常に微細なものでありながら、その重合度は大きいという優れた特性を有するものである。

[0004] また、乳化重合方法によれば、重合体の組成、分子量、高次構造などを用途に応じて様々に調整することが可能である。さらに、乳化重合方法で得られる重合体の分散液は、そのまま塗料、接着剤、医療用および産業用の判定薬などとして用いられることもある。また、乳化重合後、水系媒体より単離された粒子状重合体の用途としては、印刷用インク材料、スペーサー、ポリマー材料などの他の材料への添加による耐衝撃性や靱性の改善、熔融加工性の改良、光拡散、つや消し、干渉色、着色、波長カットなどの光学特性の制御、フィルム材料のブロッキング性改善などを挙げることができる。

[0005] しかし、乳化重合方法で得られる重合体には、界面活性剤が混入して重合体本来の特性を貶めるという問題がある。また、界面活性剤は、重合体を分離した後の排液中にも混入するが、環境に悪影響を与えるものもあるため低減する必要がある。その一方で、水に対して不溶性や難溶性を示す単量体を乳化重合等に付す場合には、単量体のミセルや液滴を分散させるため、所定量の界面活性剤が必要である。

[0006] ところで、バイオサーファクタント（生物由来の界面活性剤）としてサーファクチンが知られている。サーファクチンは環状ペプチド構造を有し、親水性を示すその環状部分の構造が従来の界面活性剤よりも非常に大きいため、優れた界面活性作用を示す。よって、例えばそのナトリウム塩は、界面活性剤として化粧品などに利用されている（特許文献1）。

[0007] また、特許文献2～9には、乳化重合方法に用いる界面活性剤としてサーファクチン塩が挙げられている。さらに、特許文献10のとおり、サーファクチン塩を低濃度で用いてビニル系単量体を重合する方法も開発されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2003-128512号公報
特許文献2：特開2005-15353号公報
特許文献3：特開2005-15537号公報
特許文献4：特開2007-296120号公報
特許文献5：特開2008-162975号公報
特許文献6：特開2009-155306号公報
特許文献7：特開2010-284519号公報
特許文献8：国際公開第2007/126067号パンフレット
特許文献9：国際公開第2010/125691号パンフレット
特許文献10：国際公開第2014/142177号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述したように、サーファクチン塩を用いた重合方法は知られている。

[0010] ところで、乳化重合により製造される粒子状重合体は、その用途に応じて、粒子径を調整することが好ましい。

[0011] 本発明は、粒子状重合体を製造するための方法であって、比較的少ない量の界面活性剤を用いつつ、当該粒子状重合体の粒子径を制御することができる方法を提供することを目的とする。

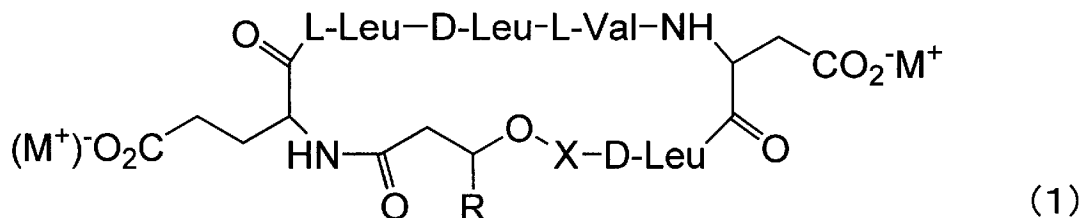
課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、乳化重合において、生成する粒子状重合体の粒子数は粒子径と関係し、且つ当該粒子数は界面活性剤濃度の $3/5$ 乗に比例することが知られているが（S m i t h - E w a r t 理論）、乳化剤としてサーファクチン塩を用いた場合には、粒子径と界面活性剤濃度はかかる理論に従わず、独自の式で粒子径を制御可能であることを見出して、本発明を完成した。

[0013] 以下、本発明を示す。

[0014] [1] 粒子状重合体を製造するための方法であって、
下記式(1)で表されるサーファクチン塩：

[0015] [化1]



[0016] [式中、

Xは、ロイシン、イソロイシンおよびバリンから選択されるアミノ酸残基を示し；

RはC₉₋₁₈アルキル基を示し；

M⁺はアルカリ金属イオンまたは第四級アンモニウムイオンを示す]

および重合開始剤の存在下、ビニル基を有する単量体を水系媒体中で重合する工程を含み、

上記粒子状重合体の所望の粒子径に応じて、下記式 (a) ~ (c) に従って、重合反応液における上記サーファクチン塩 (1) の濃度を決定することを特徴とする方法。

$$\text{式 (a)} \quad \log(y^1 k) = -0.11 \log(x^1) + 1.91$$

$$\text{式 (b)} \quad \log(y^2 k) = -0.54 \log(x^2) - 0.0096$$

$$\text{式 (c)} \quad \log(y^3 k) = -0.069 \log(x^3) + 1.55$$

[式中、 $y^1 \sim y^3$ は粒子状重合体の所望の粒子径 (nm) であって、 y^1 は250 nm以上400 nm以下、 y^2 は55 nm以上250 nm未満、 y^3 は30 nm以上55 nm未満を示し、 $x^1 \sim x^3$ は重合反応液におけるサーファクチン塩 (1) の濃度 (mM) を示し、 k は0.5以上2以下の定数を示す]

[0017] [2] 上記重合反応液における上記サーファクチン塩 (1) の濃度を0.0005質量%以下にする上記 [1] に記載の方法。

[0018] [3] 上記単量体100質量部に対する上記サーファクチン塩 (1) の割合を20質量部以下にする上記 [1] に記載の方法。

[0019] [4] さらに、得られた粒子状重合体を液相から分離する工程；

液相に多価金属イオンを加えてサーファクチン塩を凝固させる工程；および

凝固させたサーファクチン塩を分離する工程

を含む上記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の製造方法。

[0020] [5] 重合工程後、粒子状重合体の分離工程の前に、アルカリ金属イオンを重合反応液に添加することにより粒子状重合体を凝固させる工程を含む上記 [4] に記載の製造方法。

発明の効果

[0021] 本発明方法によれば、比較的少ない量の界面活性剤でビニル系単量体を乳化重合または懸濁重合することが可能である。よって、界面活性剤の残留量が顕著に低減された高品質の粒子状重合体を製造することができ、排液中へ

の界面活性剤の残留量も顕著に抑制できるので、排液処理の必要が無くなり、その手間を低減することができる。また、本発明方法によれば、得られる粒子状重合体の粒子径を調整することが可能である。さらに、本発明方法で界面活性剤として使用するサーファクチン塩は、ペプチドであることから、たとえ環境中に放出されても細菌などにより速やかに分解され、環境に与える負荷が極めて小さい。従って本発明は、従来の重合体の製造方法にとって代わり得るものとして、産業上非常に優れている。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、本発明方法により得られた粒子状重合体の透過型電子顕微鏡（TEM）写真である。

[図2]図2は、本発明方法により得られた粒子状重合体の平均粒子径の対数値とサーファクチンナトリウム濃度の対数値との関係を示すグラフと、粒子状重合体の粒子径の変動係数とサーファクチンナトリウム濃度の対数値との関係を示すグラフである。

[図3]図3は、本発明方法により得られた粒子状重合体の粒子数の対数値とサーファクチンナトリウム濃度の対数値との関係を示すグラフと、粒子状重合体の粒子径の変動係数とサーファクチンナトリウム濃度の対数値との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明に係る粒子状重合体の製造方法は、サーファクチン塩（1）および重合開始剤の存在下、ビニル基を有する単量体を水系媒体中で重合する工程を含み；

上記粒子状重合体の所望の粒子径に応じて、式（a）～（c）に従って、重合反応液における上記サーファクチン塩（1）の濃度を決定することを特徴とする。

$$\text{式（a）} \quad \log(y^1 k) = -0.11 \log(x^1) + 1.91$$

$$\text{式（b）} \quad \log(y^2 k) = -0.54 \log(x^2) - 0.0096$$

$$\text{式（c）} \quad \log(y^3 k) = -0.069 \log(x^3) + 1.55$$

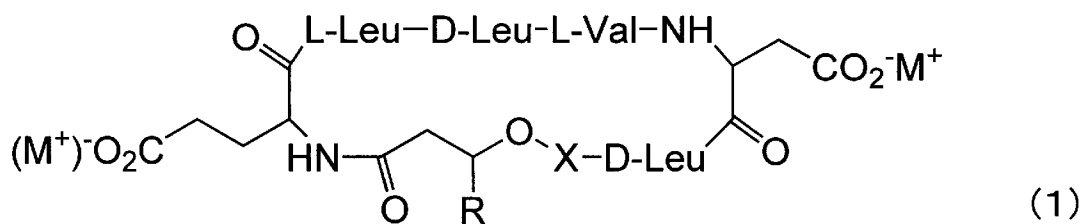
[式中、 $y^1 \sim y^3$ は粒子状重合体の所望の粒子径 (nm) であって、 y^1 は250 nm以上400 nm以下、 y^2 は55 nm以上250 nm未満、 y^3 は30 nm以上55 nm未満を示し、 $x^1 \sim x^3$ は重合反応液におけるサーファクチン塩(1)の濃度 (mM) を示し、 k は0.5以上2以下の定数を示す]

[0024] 以下、本発明方法を実施の順番に従って説明する。

[0025] (1) 重合工程

本発明では、界面活性剤として、下記式（１）で表されるサーファクチン塩：

[0026] [化2]



[0027] [式中、

Xは、ロイシン、イソロイシンおよびバリンから選択されるアミノ酸残基を示し；

RはC₉₋₁₈アルキル基を示し；

M⁺はアルカリ金属イオンまたは第四級アンモニウムイオンを示す]

を用いる。かかるサーファクチン塩は、従来の重合条件で用いられるより少ない量であっても、乳化重合においてはミセルを形成することができ、懸濁重合においては液滴を安定化することができる。

[0028] Xとしてのアミノ酸残基は、L体でもD体でもよいが、L体が好ましい。

[0029] 「C₉₋₁₈アルキル基」は、炭素数9以上、18以下の直鎖状または分枝鎖状の一価飽和炭化水素基をいう。例えば、n-ノニル、6-メチルオクチル、7-メチルオクチル、n-デシル、8-メチルノニル、n-ウンデシル、9-メチルデシル、n-ドデシル、10-メチルウンデシル、n-トリデシル、11-メチルドデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキ

サデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシルなどが挙げられる。

[0030] アルカリ金属イオンは特に限定されないが、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどを表す。

[0031] 第四級アンモニウムイオンの置換基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル等のC₁₋₄アルキル基；ベンジル、メチルベンジル、フェニルエチル等のC₆₋₁₂アリール-C₁₋₄アルキル基；フェニル、トルイル、キシリル等のC₆₋₁₂アリール基等の有機基が挙げられる。第四級アンモニウムイオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等が挙げられる。

[0032] 上記サーファクチン塩は1種、または2種以上使用してもよい。

[0033] サーファクチン塩は、公知方法に従って、微生物、例えばバチルス・ズブチリスに属する菌株を培養し、その培養液から分離することができ、精製品であっても、未精製、例えば培養液のまま使用することも出来る。また、化学合成法によって得られるものでも同様に使用できる。

[0034] 本発明では、製造すべき粒子状重合体の所望の粒子径を定め、それに応じて重合反応液におけるサーファクチン塩（1）の濃度を決定する。本発明方法において製造される粒子状重合体は、例えば、その粒子径が3 nm以上2000 nm以下というものである。

[0035] 製造すべき粒子状重合体の粒子径が決定されたら、その粒子径に応じて式（a）～（c）の $y^1 \sim y^3$ のいずれかに粒子径を代入し、重合反応液におけるサーファクチン塩（1）の濃度である $x^1 \sim x^3$ のいずれか（mM）を算出する。

[0036] なお、一般的に、懸濁重合や乳化重合により得られる重合体の粒子径は、単量体や重合開始剤の種類や量によっても変化する。そこで、定数 k により、算出されるサーファクチン塩（1）の濃度 $x^1 \sim x^3$ の値に幅をもたせている。定数 k の値としては、重合反応液における固形分濃度を1/8～8倍に変更することを考慮して、その三乗根である0.5以上2以下に設定した。定

数 k の値としては、0.6以上が好ましく、0.8以上がより好ましく、0.9以上がよりさらに好ましく、また、1.5以下が好ましく、1.2以下がより好ましく、1.1以下がよりさらに好ましい。

[0037] 本発明方法では、上記のとおり式(a)～(c)のいずれかにより算出された値に応じて重合反応液におけるサーファクチン塩(1)の濃度を決定し、製造規模よりサーファクチン塩(1)の使用量を算出する。

[0038] 本発明方法においては、さらに、重合反応液におけるサーファクチン塩(1)の濃度を1質量%以下にし、および／または、単量体100質量部に対するサーファクチン塩(1)の割合を20質量部以下にすることが好ましい。本発明者らによる実験的知見によれば、サーファクチン塩(1)を用いた場合の生成粒子状重合体の数とサーファクチン塩(1)の濃度との関係はSmith-Ewart理論に従わず、また、他の界面活性剤に比べて少ない量でも乳化重合や懸濁重合が可能である。さらに、重合反応液におけるサーファクチン塩(1)の濃度が比較的低い場合、無乳化剤乳化重合様の機構により反応が起こることが推察されている。しかし、界面活性剤の量が多いほど液滴が安定化する傾向にあるので、上記濃度としては0.00001質量%以上が好ましく、上記割合としては0.001質量部以上が好ましい。上記濃度としては、0.00005質量%以上がより好ましく、0.0001質量%以上がさらに好ましく、0.0002質量%以上がよりさらに好ましく、また、0.1質量%以下がより好ましく、0.01質量%以下がさらに好ましく、0.001質量%以下がよりさらに好ましく、0.0005質量%以下がよりさらに好ましい。また、上記割合としては、0.005質量部以上がより好ましく、0.01質量部以上がさらに好ましく、また、15質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましく、1質量部以下がよりさらに好ましく、0.1質量部以下がよりさらに好ましく、0.01質量部以下がよりさらに好ましい。

[0039] 重合開始剤は、適宜選択すればよい。例えば、シクロヘキサノンパーオキサイドなどケトンまたはアルデヒドの過酸化物；アセチルパーオキサイドな

どのジアシルパーオキサイド類；*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド類；ジ-*t*-ブチルパーオキサイドなどのジアルキルパーオキサイド類；*t*-ブチルパーイソブチレートなどのアルキルパーエステル類；*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカルボネートなどのパーカルボネート類などの有機過酸化物；過酸化水素、過硫酸カリウムなどの無機過酸化物；2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち有機過酸化物および／または無機過酸化物を用いる場合には、これらを熱分解型重合開始剤として用いてよく、またアスコルビン酸ナトリウム、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウムなどの還元剤や、必要に応じ硫酸第1鉄などの助触媒、エチレンジアミンテトラアセテートなどのキレート剤を併用してレドックス型重合開始剤として用いてもよい。なお、乳化重合を行う場合には水溶性の重合開始剤を用い、懸濁重合を行う場合には油溶性の重合開始剤を用いる。

[0040] 重合開始剤の使用量は適宜調整すればよいが、例えば、単量体100質量部に対して0.1質量部以上、5質量部以下とすることができる。

[0041] また、重合開始剤と併用可能な還元剤を用いてもよい。かかる還元剤としては、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、ナトリウムスルホオキシレートホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダなどを挙げることができる。

[0042] 還元剤の使用量も適宜調整すればよいが、例えば、単量体100質量部に対して0.1質量部以上、5質量部以下とすることができる。

[0043] 本発明方法で用いる水系媒体とは、水を主成分とする媒体をいう。ここでいう水の種類は特に制限されず、蒸留水、純水、超純水、精製水、水道水、井戸水など、適宜選択して用いることができる。

[0044] 本発明方法で重合可能な単量体は、例えばラジカル重合可能なビニル基を有するビニル系単量体である。例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル単量体；スチレンやビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、*p*-スチレンスルホン酸誘導体、ジビ

ニルベンゼン、ジビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物単量体；エチレン、プロピレン、メチルペンテン、1-ブテン、ノルボルネン誘導体などのオレフィン系単量体；イソプレン、ブタジエンなどのジエン系単量体；（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アミドまたはそのN置換体、ジアセトンアクリルアミド、ポリオキシアルキレングリコールモノまたはジ（メタ）アクリレート、グリセリンのモノ、ジ、またはトリ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸系単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル系単量体；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-メチルマレイミドなどのマレイミド系単量体などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは、一種のみを単独で用いてもよいし、二種以上を併用して共重合させてもよい。

[0045] 使用する単量体の量は特に制限されず、適宜調整すればよいが、例えば、水系媒体100質量部に対して0.5質量部以上、200質量部以下、好ましくは1質量部以上、100質量部以下とすることができる。

[0046] 重合反応の具体的な条件は、従来方法を参照すればよい。乳化重合の場合には、例えば、水系媒体の一部、水溶性の重合開始剤の一部、サーファクチン塩（1）の一部および単量体を混合してプレエマルジョンを調製しておき、残りの水系媒体と重合開始剤とサーファクチン塩（1）とを混合して溶液とし、当該溶液を攪拌しつつ、プレエマルジョンを滴下することができる。懸濁重合の場合には、例えば、少なくともサーファクチン塩（1）、油性の重合開始剤、単量体および水系媒体を含む混合物を攪拌し、液滴を安定化しつつ反応させることができる。

[0047] 反応器内の気相は、重合反応に必要なラジカルを安定化するために、窒素

ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスで置換することが好ましい。また、同様の理由から、不活性ガスを吹き込むなどの処理をすることにより、水系媒体から溶存酸素を除去することが好ましい。

[0048] 反応温度や反応時間も特に制限されず、適宜調整すればよい。例えば反応温度は、40℃以上、120℃以下程度とすることができ、反応時間は10分間以上、20時間以下程度とすることができる。

[0049] (2) 粒子状重合体の凝固工程

上記重合工程において得られた粒子状重合体粒子分散液、特に乳化重合により得られた反応液は、接着剤や塗料などとしてそのまま利用することもできる。本発明においては、界面活性剤としてサーファクチン塩を用い、その量は従来に比べて少ないことから、得られる粒子状重合体分散液（ラテックス）は界面活性剤の混入量が少なく、その悪影響が抑制されているといえる。

[0050] しかし、粒子状重合体を液相から分離し、さらに界面活性剤の低減を図ることもできる。そのため、本工程では、粒子状重合体を凝固させる。但し、本工程は任意であり、実施しなくてもよい。

[0051] 本発明では、反応後の反応液にアルカリ金属イオンを添加することにより粒子状重合体を凝固させることが好ましい。

[0052] 粒子状重合体の凝固剤は、界面活性剤の親水性基のイオン化を妨げ、界面活性剤の界面活性化能を減弱させ、疎水性相互作用により粒子状重合体を凝集させるものである。かかる凝固剤としては、従来、硫酸アルミニウムカリウム、トリエチレンテトラミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩酸、硫酸、硫酸ナトリウムなどが用いられていたが、アルカリ金属イオン単独では十分な凝集力が得られないため、多価金属イオンと水酸化ナトリウムなどが併用されてきた。特に本発明では、サーファクチンのアルカリ金属塩などを界面活性剤として用いているので、アルカリ金属イオン単独ではサーファクチン塩の界面活性化能を減ずることはできず、粒子状重合体を凝固させることはできないと

考えられていた。しかし予想に反して、反応後の反応液にアルカリ金属イオンのみを添加しても、粒子状重合体が凝固することが見出された。

[0053] アルカリ金属イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンを挙げることができ、ナトリウムイオンおよびカリウムイオンが好ましく、ナトリウムイオンがより好ましい。また、アルカリ金属イオンは、塩の形で用いると利便性が高い。かかる塩としては、塩化物や臭化物などのハロゲン化物塩、硫酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩などを挙げることができる。また、アルカリ金属イオンは、その塩の水溶液を反応液に添加するのが容易である。

[0054] アルカリ金属イオンの使用量は、粒子状重合体が十分に凝固できる範囲で適宜調整すればよい。また、粒子状重合体を凝固させる際の温度は特に制限されず、適宜調整すればよいが、例えば、5℃以上、50℃以下とすることが好ましい。

[0055] (3) 粒子状重合体の分離工程

上記凝固工程を実施するか否かを問わず、粒子状重合体を液相から分離することができる。本工程により、界面活性剤を含む液相から粒子状重合体を分離できることになり、粒子状重合体への界面活性剤の混入量をより一層低減することが可能になる。但し、本工程の実施は任意であり、粒子状重合体と液相との混合物のまま利用することができることは、上述したとおりである。

[0056] 粒子状重合体と液相を分離する方法としては、常法を用いることができる。例えば、濾過や遠心分離を用いることができるし、また、上記凝固工程を経た混合物を静置して凝固した粒子状重合体を沈降させた後、上澄みである液相をデカンテーションなどにより除去してもよい。分離効率を高めるために、粒子状重合体分散液を粒子状重合体の軟化点以上の温度に加熱することにより粒子状重合体同士を表面融着させてもよい。

[0057] 液相から分離した粒子状重合体は、洗浄や乾燥など、適宜後処理してもよい。

[0058] (4) サーファクチン塩の凝固工程

上記の粒子状重合体の分離工程を経て得られた液相は、サーファクチン塩を含んでいる。本工程では、このサーファクチン塩を凝固させることにより、液相中のサーファクチン塩量の低減を図る。即ち、本工程により液相中の界面活性剤の量を低減できることから、本工程で得られた液相を環境中へ放出したとしても環境への影響を抑制できるし、また、排水処理が容易になる。

[0059] 一般的な界面活性剤は、その溶液から固体として凝固させることは極めて困難である。しかし本発明者らは、サーファクチン塩の溶液に多価金属イオンを添加することにより、サーファクチン塩を凝固できることを見出した。

[0060] 多価金属イオンとは、二価以上の金属イオンをいうものとする。多価金属イオンとしては、例えば、マグネシウムイオンやカルシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオン；アルミニウムなどの三価金属イオンを挙げることができる。

[0061] また、多価金属イオンは、塩の形で用いると利便性が高い。かかる塩としては、塩化物や臭化物などのハロゲン化物塩、硫酸塩、炭酸塩などを挙げることができる。また、多価金属イオンは、その塩の水溶液を反応液に添加するのが容易である。

[0062] 多価金属イオンの使用量は、サーファクチン塩が十分に凝固できる範囲で適宜調整すればよいが、例えば、使用したサーファクチン塩に対して等モル以上添加すればよい。一方、上限は特に制限されないが、例えば上記割合で20倍モル以下程度とすればよい。

[0063] サーファクチンを凝固させる際の温度は特に制限されず、適宜調整すればよいが、例えば、5℃以上、50℃以下とすることが好ましい。

[0064] (5) サーファクチン塩の分離工程

上記のサーファクチン塩の凝固工程により凝固したサーファクチン塩は、液相から分離することができる。得られる液相からは、界面活性剤であるサーファクチン塩が除去されており、その含有量は顕著に低減されている。よ

って、本工程により得られる液相は、そのまま排出することも可能であり得、或いは、その処理が極めて容易である。さらに、分離されたサーファクチン塩は、例えば、多量のアルカリ金属イオンや第四級アンモニウムイオンで処理することにより再び可溶化し、再利用することが可能になる。

[0065] 凝固したサーファクチン塩と液相を分離する方法としては、粒子状重合体と液相とを分離する方法として挙げた上記方法を利用することができる。

[0066] 上記の本発明方法で製造される粒子状重合体は、界面活性剤の混入量、即ちサーファクチンの混入量が顕著に低減されている。具体的には、界面活性剤の含有量が0.1質量%以下である。

[0067] 従来、乳化重合や懸濁重合により製造された粒子状重合体には、ミセルの構成要素である界面活性剤や液滴の安定化剤である水溶性高分子の混入が不可避であり、これらにより粒子状重合体本来の特性が貶められていた。例えば、汎用樹脂用の改質剤として製造したものに、このような界面活性剤が残留することで、添加された側の汎用樹脂の特性が大きく損なわれ、望まない着色、強度低下、耐久性低下などの性能低下を引き起こすことが知られている。

[0068] 一方、本発明方法で製造される粒子状重合体は、界面活性剤の含有量が顕著に低減されている。従って、界面活性剤由来の悪影響を受けることなく高品質なものである。

[0069] 本願は、2015年2月13日に出願された日本国特許出願第2015-26306号に基づく優先権の利益を主張するものである。2015年2月13日に出願された日本国特許出願第2015-26306号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0070] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0071] 実施例 1 ～ 4

200 mL セパラブルフラスコに、溶媒として水 (110 mL)、pH 調整剤として炭酸水素ナトリウム (0.05 g)、および界面活性剤としてサーファクチンナトリウム (カネカ社製) を加え、溶液とした。サーファクチンナトリウムの添加量は、重合反応液における濃度が $4.8 \times 10^{-3} \sim 2.56$ mM となるように調整した。当該溶液へ単量体としてスチレン (6 g) を加え、水浴で 70℃ にした後、気相部を窒素で置換してから、開始剤として 1.2 質量% 対モノマー過硫酸カリウム水溶液 (10 mL) を添加し、アンカー型の攪拌翼を用いて反応液を 240 rpm で攪拌しつつ、2 ～ 8 時間反応させた。

[0072] 得られた粒子状重合体の重合率を、乾燥重量法により測定した。また、得られた粒子状重合体を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察し、撮影像を画像解析計測ソフトウェア (三谷商事社製「WinROOF (登録商標)」) で解析し、平均粒子径とその変動係数 (C_v) を求めた。各撮影像を図 1 (a) ～ (d) に、平均粒子径の対数値とサーファクチンナトリウム濃度の対数値との関係を示すグラフを図 2 に、また、平均粒子径から換算された粒子数の対数値とサーファクチンナトリウム濃度の対数値との関係を示すグラフを図 3 に示す。

[0073] Smith-Ewart 理論によれば、乳化重合において、生成する粒子状重合体の粒子数は界面活性剤濃度の $3/5$ 乗に比例する。一方、図 3 のとおり、界面活性剤としてサーファクチン塩を用いた場合には、いずれの領域においても、グラフの傾きは $3/5$ (0.6) とは異なり、Smith-Ewart 理論には従わないといえる。

[0074] また、図 3 のグラフ中の領域 (I) では、粒子径は比較的大きく且つその C_v 値は非常に小さく粒子径の均一度は極めて高いことから、臨界濃度以上のサーファクチンナトリウムの存在にもかかわらず無乳化剤乳化重合様の機構で重合が進行していると考えられる。また、領域 (II) は、 C_v 値が大幅に変化することから、無乳化剤乳化重合様の反応から乳化重合への変性期であ

ることが示唆された。さらに領域（ⅠⅠⅠ）では粒子径は小さく且つ C_v 値は大きいことから、乳化重合の機構で重合反応が進行していると推察された。その一方で、グラフの傾きが理論値の0.6とは異なることから、一般的な乳化重合の機構では重合反応は進行していないと考えられる。即ち、以上の実験結果によれば、本発明方法の重合反応は、特異な機構で進行していることが示唆された。

[0075] さらに、図3のとおり、重合反応により得られる粒子状重合体の平均粒子径の対数値およびサーファクチンの濃度の対数値の範囲に応じて、両値は直線関係にある。よって、サーファクチンの濃度を調整することにより、得られる粒子状重合体の平均粒子径を調整できることが実証された。

におけるサーファクチン塩（１）の濃度（mM）を示し、 k は0.5以上2以下の定数を示す]

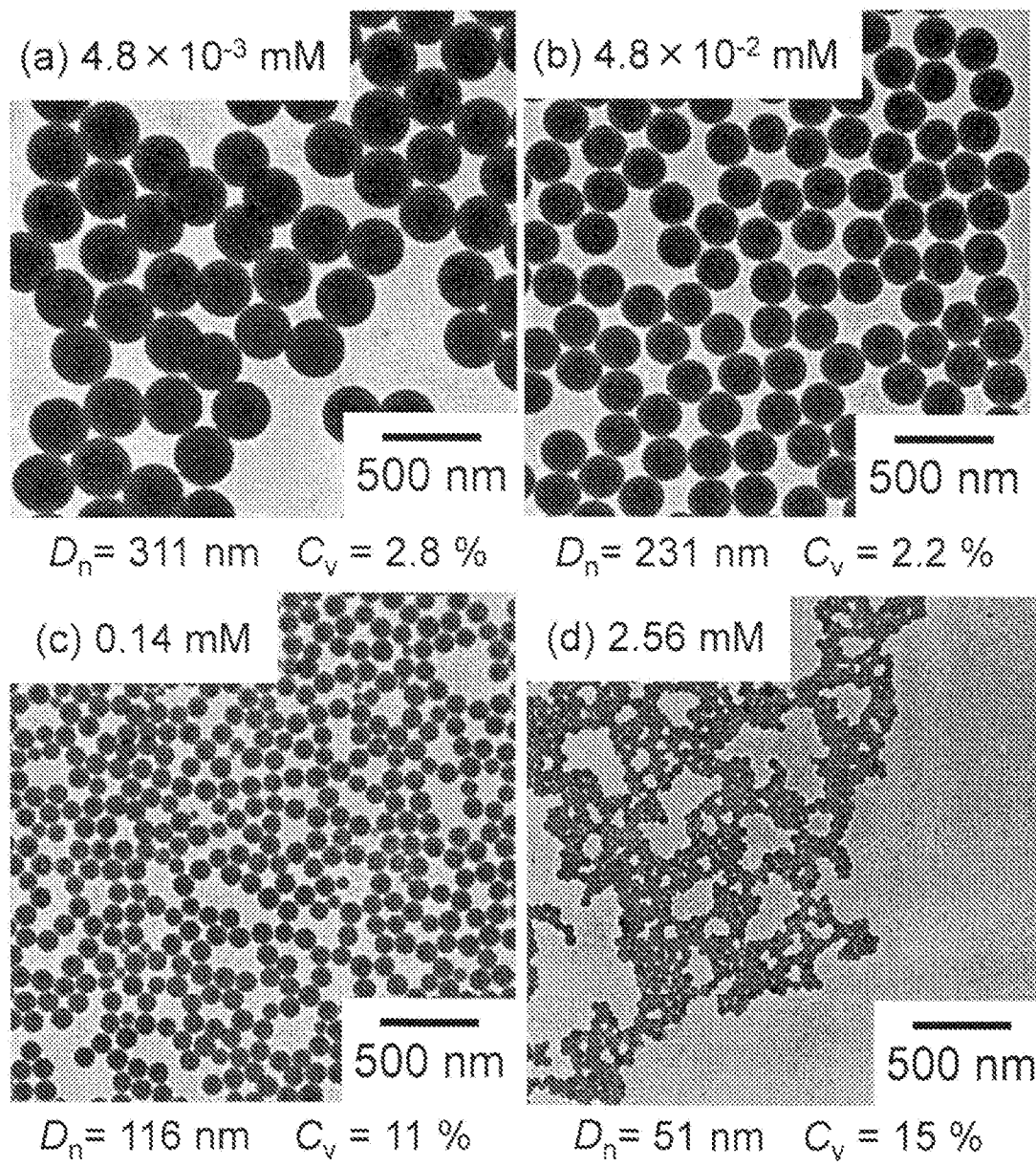
[請求項2] 上記重合反応液における上記サーファクチン塩（１）の濃度を0.0005質量％以下にする請求項1に記載の方法。

[請求項3] 上記単量体100質量部に対する上記サーファクチン塩（１）の割合を20質量部以下にする請求項1に記載の方法。

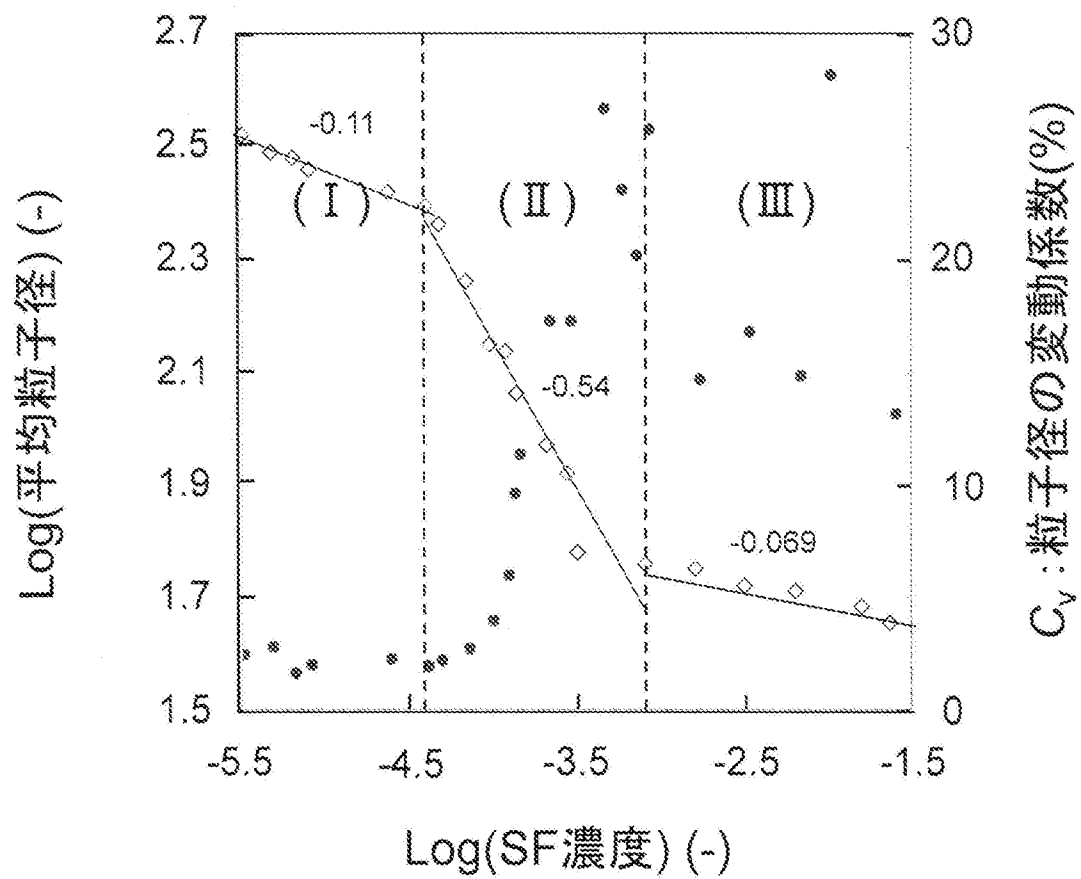
[請求項4] さらに、得られた粒子状重合体を液相から分離する工程；
液相に多価金属イオンを加えてサーファクチン塩を凝固させる工程；および
凝固させたサーファクチン塩を分離する工程
を含む請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

[請求項5] 重合工程後、粒子状重合体の分離工程の前に、アルカリ金属イオンを重合反応液に添加することにより粒子状重合体を凝固させる工程を含む請求項4に記載の製造方法。

[図1]

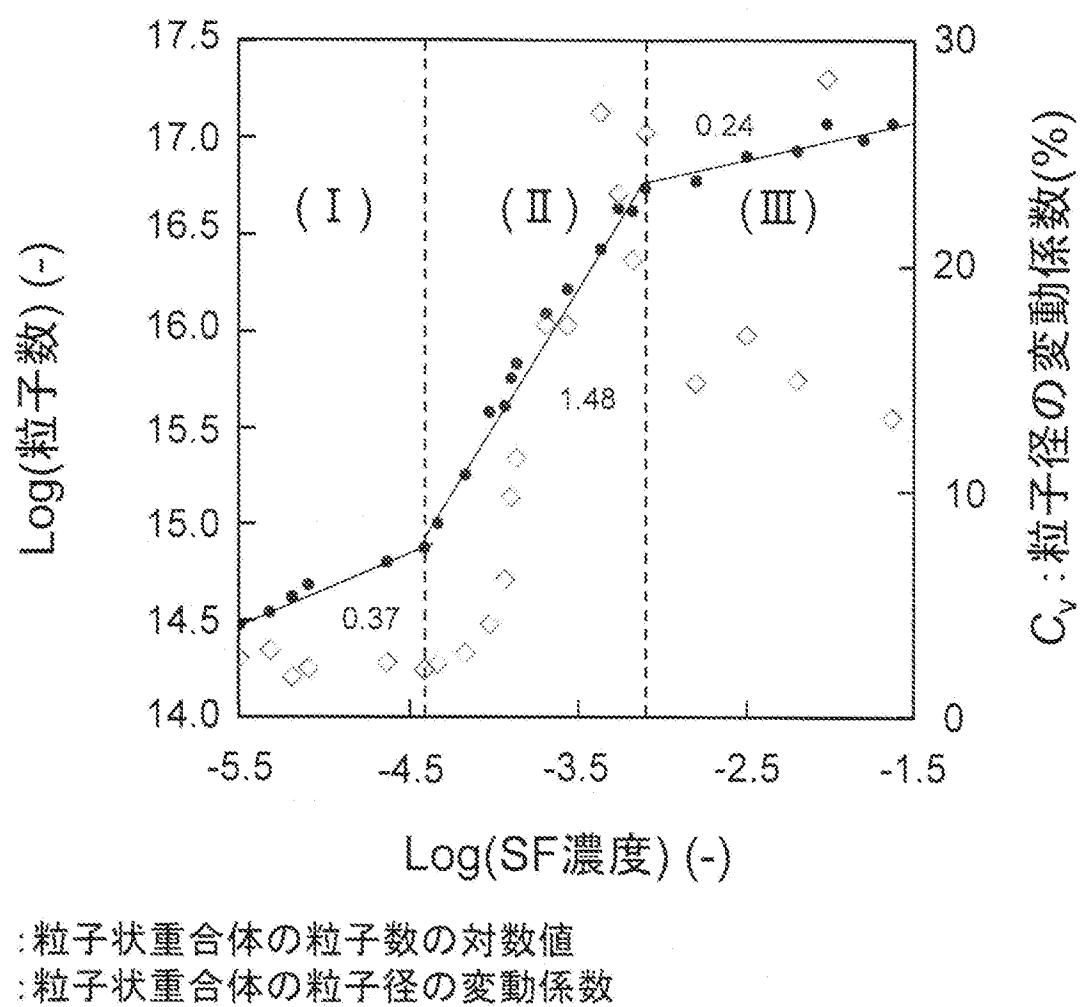


[図2]



- ◇: 粒子状重合体の平均粒子径の対数値
 ●: 粒子状重合体の粒子径の変動係数

[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/26(2006.01)i, C08F6/22(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)

C08F2/26, C08F6/22

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS/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	WO 2014/142177 A1 (Kaneka Corp.), 18 September 2014 (18.09.2014), the entire description & EP 2975066 A1 the entire specification & CN 105051074 A	1-5
A	JP 2005-15537 A (Saitama Daiichi Pharmaceutical Co., Ltd.), 20 January 2005 (20.01.2005), the entire specification (Family: none)	1-5

☐ 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
25 February 2016 (25.02.16)

Date of mailing of the international search report
22 March 2016 (22.03.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/26(2006.01)i, C08F6/22(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. C08F2/26, C08F6/22

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

CAplus/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	WO 2014/142177 A1（株式会社カネカ）2014.09.18, 明細書全体 & EP 2975066 A1, 明細書全体 & CN 105051074 A	1-5
A	JP 2005-15537 A（埼玉第一製薬株式会社）2005.01.20, 明細書全体 ファミリーなし	1-5

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

25.02.2016

国際調査報告の発送日

22.03.2016

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）

繁田 えい子

4 J

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3457