

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3937287号

(P3937287)

(45) 発行日 平成19年6月27日(2007.6.27)

(24) 登録日 平成19年4月6日(2007.4.6)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 26/02 (2006.01) C O 8 F 26/02
C O 8 F 4/04 (2006.01) C O 8 F 4/04

請求項の数 9 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-602692 (P2000-602692)	(73) 特許権者	000003975
(86) (22) 出願日	平成11年3月3日(1999.3.3)		日東紡績株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP1999/001013		福島県福島市郷野目字東1番地
(87) 国際公開番号	W02000/052070	(74) 代理人	100080850
(87) 国際公開日	平成12年9月8日(2000.9.8)		弁理士 中村 静男
審査請求日	平成14年9月12日(2002.9.12)	(72) 発明者	林 郁夫
			日本国福島県郡山市富久山町久保田字愛宕
			55番の10
		(72) 発明者	高山 宏之
			日本国福島県郡山市日和田町字北俣2番地
			の8
		(72) 発明者	影野 賢二
			日本国福島県郡山市富久山町久保田字愛宕
			81番地の1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】モノアリルアミン重合体水系溶液の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

モノアリルアミン1モルに対し、硫酸0.75～1.4モルを混合させてなるモノアリルアミン硫酸塩を、水系媒体中において、分子中にアゾ基とカチオン性窒素とを有するラジカル重合開始剤の存在下で重合させ、次いで得られた重合液をアルカリで中和処理することにより、沈降平衡法で測定した重量平均分子量が2万～18万の高分子量モノアリルアミン重合体水系溶液を得ることを特徴とするモノアリルアミン重合体水系溶液の製造方法。

【請求項2】

沈降平衡法で測定した重量平均分子量が3万～15万の高分子量モノアリルアミン重合体水系溶液を製造する請求項1に記載の方法。

10

【請求項3】

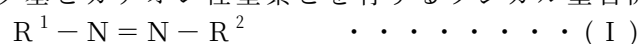
沈降平衡法で測定した重量平均分子量が4万～10万の高分子量モノアリルアミン重合体水系溶液を製造する請求項2に記載の方法。

【請求項4】

重合する際の反応系中のモノアリルアミン硫酸塩濃度が60～90重量%である請求項1に記載の方法。

【請求項5】

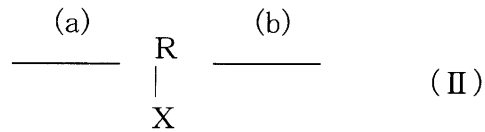
分子中にアゾ基とカチオン性窒素とを有するラジカル重合開始剤が、一般式(I)



20

〔式中の R^1 と R^2 の少なくとも一方がアミノヒドロカルビル基、アミジニルヒドロカルビル基およびシアノアミノヒドロカルビル基の中から選ばれるカチオン化しうる窒素原子を含む基で、残りはヒドロカルビル基またはシアノヒドロカルビル基であり、 R^1 と R^2 は、これらが一緒になって一般式 (I I)

【化 1】



10

(Rはアルキレン基、Xはカチオン化しうる窒素原子を含む基であり、共有結合 (a) および (b) は、それぞれアゾ基の窒素原子と結合してアゾ基を含む環を形成している。)

で示される単一のアルキレン基を形成してもよい。]

で表されるアゾ化合物の無機酸塩または有機酸塩である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

ラジカル重合開始剤の量が、モノアリルアミン硫酸塩に対し 0.1 ~ 0.7 モル%である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

重合温度が 20 ~ 70 °C である請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 8】

重合終了後、重合液中のモノアリルアミン硫酸塩重合体の濃度が 60 重量%未満になるように水系溶剤で調整したのち、アルカリで中和処理する請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

アルカリで中和処理したのち、モノアリルアミン重合体を有機相として取り出し、水系溶剤で希釈後、電気透析処理する請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、モノアリルアミン重合体水系溶液の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、モノアリルアミン硫酸塩を原料として用い、高分子量のモノアリルアミン重合体水系溶液を極めて効率よく、工業的に有利に製造する方法に関するものである。

30

背景技術

モノアリルアミン重合体は、側鎖に第一アミノ基を有する直鎖のオレフィン系重合体で、水に良く溶け、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子化合物である。このようなモノアリルアミン重合体は、独特の反応性高分子構造と性質をもち、そのため、高分子凝集剤、コーティング剤、反応染料や直接染料用の染料固着剤、インクジェット記録用紙の添加剤など、多くの分野において使用されている。

モノアリルアミンは、一般に破壊的連鎖移動によって重合しにくいことが知られているが、特定のラジカル重合開始剤を用い、モノアリルアミン付加塩を重合させて、モノアリルアミン付加塩重合体または遊離のモノアリルアミン重合体を製造する方法が種々提案されている。

40

しかしながら、これらの方法においては、高分子量で、かつ遊離のモノアリルアミン重合体を製造する場合、種々の問題が生じ、必ずしも十分に満足しうるものではなかった。

例えば、特開昭 58-201811 号公報には、モノアリルアミンリン酸塩水溶液を、分子中にアゾ基とカチオン性窒素とを有するラジカル重合開始剤の存在下で重合させることにより、数平均分子量 36000 ~ 45000 のモノアリルアミンリン酸塩重合体を得られることが記載されている。この方法を用いて高分子量のモノアリルアミンリン酸塩重合体を製造し、これをアルカリで中和することにより、高分子量の遊離のモノアリルアミン重合体を製造することが考えられる。

しかしながら、この方法では、副生するリン酸塩の除去が問題となる。無機リン酸塩は

50

イオン交換膜電気透析により除去することができない。そのため、重合終了液を中和したのち、析出した無機リン酸塩をろ過して取り除くことも考えられるが、この方法を実際に実施してみると、無機リン酸塩の除去が不十分であると共に、ろ去された無機リン酸塩に遊離のモノアリルアミン重合体が付着し、目的の重合体の回収率が低下するなどの問題があった。また、重合体に混入するのが免れないリン酸塩は、環境上、必ずしも好ましいものではない。

また、特開平10-330427号公報には、モノアリルアミン塩酸塩水溶液を、前記ラジカル重合開始剤と特定の架橋剤の存在下で重合させることにより、高分子量のモノアリルアミン塩酸塩重合体を製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法においては、得られるモノアリルアミン塩酸塩重合体には、架橋剤由来の単位が含まれるのを免れないという問題がある。

10

さらに、特公平6-2779号公報には、モノアリルアミン無機酸塩の水溶液を、分子中にアゾ基とアリルアミジノ基を有する特定のラジカル重合開始剤の存在下で重合させて、高分子量のモノアリルアミン無機酸塩重合体を製造する方法が開示されている。しかしながら、この方法においては、触媒を多量に用いることで、高分子量の重合体を得られるので、重合体中にアリルアミジノ基も取り込まれているものと考えられ、そのためか、この重合体は水溶液中において、経時により分子量が低下してくるという問題があった。この現象は、重合体中のアミジノ基の分解によるものと考えられる。

一方、モノアリルアミン硫酸塩の重合については、例えば特公昭62-31722号公報に、モノアリルアミン硫酸塩の水溶液を、分子中にアゾ基とカチオン性窒素とを有するラジカル重合開始剤の存在下で重合させたのち、重合終了液と水とを混合すると水飴状になって沈殿が生成するので、その沈殿を精製して得られるモノアリルアミン硫酸塩重合体の固体を、アンモニア-メタノールで処理することにより、モノアリルアミン重合体のメタノール溶液を得る方法が記載されている。

20

しかしながら、この方法においては、モノアリルアミン硫酸塩重合体を精製する際、水飴状沈殿の取扱いが極めて煩雑であり、工業的に遊離のモノアリルアミン重合体を製造することは困難であった。

また、特開昭58-201811号公報には、モノアリルアミン硫酸塩の水溶液を、分子中にアゾ基とカチオン性窒素とを有するラジカル重合開始剤の存在下で重合させたのち、重合終了液と水とを混合し、生成した水飴状の沈殿を十分に洗浄し、次いで濃塩酸に溶かしてメタノールに加え、再沈させるなどにより、数平均分子量6500のモノアリルアミン塩酸塩重合体を製造したことが記載されている。

30

しかしながら、この方法においては、沈殿した水飴状のモノアリルアミン硫酸塩重合体の取扱いがやっかいで、該沈殿を洗浄しにくいという問題があった。また、本発明者らの検討によると、最終的に得られた重合体は、完全には塩酸塩に誘導されておらず、そのため、結果的に数平均分子量が6500と低い値になったものと考えられる。

発明の開示

このような事情のもとで、本発明の目的は、高分子量でかつ遊離のモノアリルアミン重合体水系溶液を、モノアリルアミンを原料とし、そのリン酸塩を用いることなく、精製が容易でかつ効率よく製造しうる、工業的に有利な方法を提供することにある。

40

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、モノアリルアミン硫酸塩を、水系媒体中において特定のラジカル重合開始剤の存在下に重合させたのち、重合液をアルカリで中和処理することにより、意外にも高分子量で、かつ遊離のモノアリルアミン重合体水系溶液が容易に得られ、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の目的は、モノアリルアミン1モルに対し、硫酸0.75～1.4モルを混合させてなるモノアリルアミン硫酸塩を、水系媒体中において、分子中にアゾ基とカチオン性窒素とを有するラジカル重合開始剤の存在下で重合させ、次いで得られた重合液をアルカリで中和処理することにより、沈降平衡法で測定した重量平均分子量が2万～18万の高分子量モノアリルアミン重合体水系溶液を得ることを特徴とするモノアリルア

50

ミン重合体水系溶液の製造方法により達成される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のモノアリルアミン重合体水系溶液の製造方法において用いられる電気透析装置の一例の概略図であり、図2および図3は、それぞれ実施例1で得られたモノアリルアミン重合体をGPC法により測定した結果を示す図および該モノアリルアミン塩酸塩重合体のIRスペクトル図である。図1において、符号1は原液槽、2は濃縮液槽、3は希釈室、4は濃縮室、5は電極室、6は電極板、7は原液経路、8は濃縮液経路、9は電槽、 P_1 および P_2 は、それぞれポンプ、Aは陰イオン交換膜、Cは陽イオン交換膜である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のモノアリルアミン重合体水系溶液の製造方法においては、原料としてモノアリルアミン硫酸塩が用いられる。このモノアリルアミン硫酸塩は、水系媒体中にモノアリルアミンと硫酸を加え、モノアリルアミンに硫酸を混合させることにより、調製することができる。

この際、硫酸の使用量はモノアリルアミンを塩にするための化学量論的量より過剰であるのが好ましく、特にモノアリルアミン1モルに対し、硫酸を0.75～1.4モルの割合で用いる。硫酸の使用量が上記範囲を逸脱すると得られる重合体の分子量が低くなりやすく、好ましくない。

従来、特公平6-2780号公報に記載されているように、モノアリルアミン塩酸塩の重合においては、塩酸の量がモノアリルアミンを塩にするための化学量論的量より過剰であると、得られる重合体の分子量が低くなることが知られている。したがって、硫酸の使用量が前記範囲において高分子量のモノアリルアミン重合体を得られることは、予想外であった。

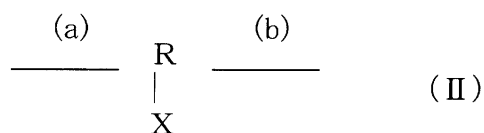
本発明の方法においては、上記モノアリルアミン硫酸塩の重合は、水系媒体中において、ラジカル重合開始剤の存在下で行われる。この水系媒体としては、例えば水、無機酸水溶液、有機酸水溶液、無機酸塩（塩化亜鉛、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなど）水溶液などが挙げられる。

また、ラジカル重合開始剤としては、分子中にアゾ基とカチオン性窒素とを有する化合物を用いることが必要である。このようなラジカル重合開始剤としては、従来公知の化合物の中から、任意に選択して用いることができ、中でも一般式(I)



〔式中の R^1 と R^2 の少なくとも一方がアミノヒドロカルビル基、アミジニルヒドロカルビル基およびシアノアミノヒドロカルビル基の中から選ばれるカチオン化しうる窒素原子を含む基で、残りはヒドロカルビル基またはシアノヒドロカルビル基であり、 R^1 と R^2 は、これらが一緒になって一般式(II)

【化1】



(Rはアルキレン基、Xはカチオン化しうる窒素原子を含む基であり、共有結合(a)および(b)はそれぞれアゾ基の窒素原子と結合してアゾ基を含む環を形成している。)

で示される単一のアルキレン基を形成してもよい。]

で表されるアゾ化合物の無機酸塩または有機酸塩が、合成の容易さなどの点で実用に供される。

この一般式(I)における R^1 および R^2 の中で、アミノヒドロカルビル基としては、例えばアミノアルキル基、アミノアリール基、アミノアルカリール基、アミノアラルキル基などが挙げられ、アミジニルヒドロカルビル基としては、例えばアミジニルアルキル基、アミジニルアリール基、アミジニルアルカリール基、アミジニルアラルキル基

10

20

30

40

50

などが挙げられ、シアノアミノヒドロカルビル基としては、例えばシアノアミノアルキル基、シアノアミノアリール基、シアノアミノアルカリール基、シアノアミノアラルキル基などが挙げられる。また、ヒドロカルビル基としては、例えばアルキル基、アリール基、アルカリール基、アラルキル基などが挙げられ、シアノヒドロカルビル基としては、例えばシアノアルキル基、シアノアリール基、シアノアルカリール基、シアノアラルキル基などが挙げられる。

一方、一般式 (I I) の R で示されるアルキレン基としては、例えば直鎖状アルキレン基、アルキルアルキレン基、アリールアルキレン基などが挙げられる。

上記一般式 (I) で表されるラジカル重合開始剤の例としては、2, 2'-ジアミジニル-2, 2'-アゾプロパン・二塩酸塩、2, 2'-ジアミジニル-2, 2'-アゾブタン・二塩酸塩、2, 2'-ジアミジニル-2, 2'-アゾペンタン・二塩酸塩、2, 2'-ビス (N-フェニルアミジニル) -2, 2'-アゾプロパン・二塩酸塩、2, 2'-ビス (N-フェニルアミジニル) -2, 2'-アゾブタン・二塩酸塩、2, 2'-ビス (N, N-ジメチルアミジニル) -2, 2'-アゾプロパン・二塩酸塩、2, 2'-ビス (N, N-ジメチルアミジニル) -2, 2'-アゾブタン・二塩酸塩、2, 2'-ビス (N, N-ジエチルアミジニル) -2, 2'-アゾプロパン・二塩酸塩、2, 2'-ビス (N, N-ジエチルアミジニル) -2, 2'-アゾブタン・二塩酸塩、2, 2'-ビス (N-ジ n-ブチルアミジニル) -2, 2'-アゾプロパン・二塩酸塩、2, 2'-ビス (N-ジ n-ブチルアミジニル) -2, 2'-アゾブタン・二塩酸塩、3, 3'-ビス (N, N-ジ n-ブチルアミジニル) -3, 3'-アゾペンタン・二塩酸塩、アゾービス-N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン・二塩酸塩；2, 2'-アゾービス (2-メチル-4-ジエチルアミノ) -ブチロニトリル・二塩酸塩、2, 2'-アゾービス (2-メチル-4-ジメチルアミノ) -ブチロニトリル・二塩酸塩、2, 2'-アゾービス (2-メチル-4-ジエチルアミノ) -ブチロニトリル・二塩酸塩、2, 2'-アゾービス (2-メチル-4-ジエチルアミノ) -ブチロニトリルまたは2, 2'-アゾービス (2-メチル-4-ジメチルアミノ) -ブチロニトリルを、ジメチル硫酸または p-トルエンスルホン酸メチルなどで四級化して得た第4アンモニウム塩型アゾニトリル；3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・二塩酸塩、3-メチル-3, 4-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・二塩酸塩、3-エチル-3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・二塩酸塩、3, 5-ジメチル-3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・二塩酸塩、3, 6-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロヘキセン・二塩酸塩、3-フェニル-3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・二塩酸塩、3, 5-ジフェニル-3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・二塩酸塩などが挙げられる。

また、2, 2'-アゾビス [2- (3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル) プロパン] ・二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2- (5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル) プロパン] ・二塩酸塩、2, 2'-アゾビス [2- (イミダゾリン-2-イル) プロパン] ・二塩酸塩、2, 2'-アゾビス- (2-メチル-2-プロピオアミドキシム) ・二塩酸塩、2, 2'-アゾビス- (2-メチル-2-ブチロアミドキシム) ・二塩酸塩、2, 2'-アゾビス- (2-エチル-2-ブチロアミドキシム) ・二塩酸塩も好適に使用し得る。

本発明においては、これらのラジカル重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、またその使用量は、モノアリルアミン硫酸塩に対し、0.1~0.7モル%の範囲で選ぶのが好ましい。ラジカル重合開始剤の量が0.1モル%未満では重合反応が起こりにくいし、0.7モル%を超えると、重合終了液をアルカリで中和する際、重合体のゲル化が起こりやすくなる。

重合反応を行う際のモノアリルアミン硫酸塩の反応系中の濃度は、該硫酸塩が溶解しうる範囲で高い方が好ましく、通常60~90重量%の範囲で選定される。この濃度が60重量%未満では得られる重合体の分子量が小さくなる傾向がみられる。

また、重合温度は20~70℃の範囲が好ましく、この温度が20℃未満では重合率が

低くなりやすいし、70℃を超えると得られる重合体の分子量が大きくなることもあり、高分子量重合体を得られにくいこともある。

重合時間は、重合温度およびラジカル重合開始剤の種類と量などに左右され一概に定めることはできないが、通常6～120時間程度で十分である。

本発明の方法においては、このようにして重合反応を行ったのち、重合終了液をアルカリで中和処理する。この場合、重合体の濃度が高すぎると、中和した際に固化が起こりやすく、取扱いにくくなるので、重合液中のモノアリアルアミン硫酸塩重合体の濃度を60重量%未満になるように水系溶剤で調整したのち、アルカリで中和処理するのが有利である。また、この濃度が低すぎるとモノアリアルアミン硫酸塩重合体が溶けにくくなるので、操作性の点から、該濃度は40重量%以上60重量%未満の範囲が好ましい。

10

中和に用いるアルカリとしては、例えばナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩などを含む水溶液、あるいはアンモニア水などを挙げることができる。

なお、モノアリアルアミンリン酸塩を重合させてから、遊離のモノアリアルアミン重合体を製造する場合には、中和する際に不溶性のリン酸塩が析出するのを防止するため、飴状になるのを無視して水で相当程度希釈しておかなければならないので、作業性が悪い。

本発明の方法においては、このようにして重合液を中和処理したのち、未反応モノアリアルアミンを留去させるのがよい。この未反応モノアリアルアミンの留去は、減圧下で行うのが好ましく、その際、温度40～100℃、真空度10～300mmHgの条件で実施するのがより好ましく、温度50～80℃、真空度20～200mmHgの条件で実施する

20

のが特に好ましい。

このような処理により、通常モノアリアルアミン重合体が有機相として分離してくるので、これを取り出し、水系溶剤で適当な濃度に希釈することにより、所望の高分子量でかつ遊離のモノアリアルアミン重合体水系溶液が得られる。

前記水系溶剤としては、水や、水と混和性のある有機溶剤を含有する水などが用いられる。

このようにして得られたモノアリアルアミン重合体水系溶液は、用途によってはそのまま用いることができるが、必要に応じ、無機塩を除去するなどの精製処理を施すことができる。

この精製処理としては特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができるが、電気透析処理が好適である。この電気透析処理はイオン交換膜によるのが好ましい。

30

次に、イオン交換膜による電気透析処理の実施態様について、添付図面に従って説明する。

図1は、本発明の方法において用いる電気透析装置の一例の概略図であって、電槽9は、陽イオン交換膜Cと陰イオン交換膜Aとが交互に並行に配列され、膜により区画された希釈室3、濃縮室4及び電極室5より構成されており、電槽9の両端の電極室5には、それぞれ陽極と陰極の電極板6が配設されている。原液槽1に投入された原液（モノアリアルアミン重合体水系溶液）は、ポンプP₁により電槽9の希釈室3に送られる。ここで、着色成分などは、陽イオン交換膜Cまたは陰イオン交換膜Aを通して濃縮室4へ移動する。この際、モノアリアルアミン重合体は陽イオン交換膜Cにより遮断されるため希釈室3に残り、着色が改善された状態で、そのまま残留する。一方、濃縮液槽2及び電極室5には、濃縮液たる電解液が投入される。この濃縮液はポンプP₂により濃縮室4へ送られる。

40

具体的には、原液、濃縮液、電極液をそれぞれ、希釈室3、濃縮室4、電極室5へ循環させ、電極板6に直流電圧を印加することにより、原液槽1に投入された原液からは、徐々に着色成分などが透析除去され、濃縮液中に透析された着色成分などは濃縮液槽2に濃縮される。その結果、原液槽1には着色度の改善された重合体溶液が、濃縮液槽2には着色成分などが濃縮貯蔵されることになる。この際、濃縮液槽2には、中和塩または開始剤由来の不純物が併せて濃縮貯蔵される。このようにして、着色が改善され、かつ中和塩または開始剤由来の不純物が除去されたモノアリアルアミン重合体水系溶液を得ることができる。なお、7は原液経路、8は濃縮液経路である。

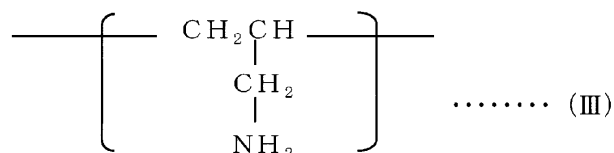
50

また、本発明に用いられる陽イオン交換膜及び陰イオン交換膜は一般的なイオン交換膜〔例えば旭硝子(株)製のCMV、AMVなど〕でよく、特殊なイオン交換膜を用いる必要はない。またこれらのイオン交換膜を装着させる電気透析槽も、市販されているものでもよく、膜間隔、室数、室内通過などを特別に設定する必要はない。

上記電気透析処理が施されたモノアリルアミン重合体水系溶液は、灼熱残分が、モノアリルアミン重合体に対して、通常5重量%以下になる。なお、この灼熱残分は、モノアリルアミン重合体水系溶液を650℃で2.5時間灼熱し、その残渣の量を測定して求めた値である。

このような本発明の方法によれば、式(III)

【化2】



で表される繰り返し単位を有し、かつ沈降平衡法により測定される重量平均分子量が、2万～18万、好ましくは3万～15万、より好ましくは4万～10万の高分子量モノアリルアミン重合体を含む水系溶液が得られる。なお、沈降平衡法による重量平均分子量の測定方法の詳細については、後で説明する。

この水系溶液としては、灼熱残分が、モノアリルアミン重合体に対して5重量%以下のものが好ましい。

上記高分子量モノアリルアミン重合体水系溶液は、例えば高分子凝集剤、コーティング剤、インクジェット記録フィルムのインク受容層用塗工液、水性塗料のビヒクルなど、種々の用途に有用である。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、得られたモノアリルアミン重合体のGPCの測定は、日立L-6000型高速液体クロマトグラフを使用して行なった。溶離液流路ポンプは日立L-6000、検出器はショーデックスRISE-61示差屈折率検出器、カラムはアサヒパックの水系ゲル濾過タイプのGS-220HQ(排除限界分子量3.000)とGS-620HQ(排除限界分子量200万)とを直列に接続したものをを用いた。サンプルは溶離液で0.5g/100mlの濃度に調整し、20μlを用いた。溶離液には0.4モル/リットルの塩化ナトリウム水溶液を使用した。カラム温度は30℃で、流速は1.0ml/分で実施した。

またモノアリルアミン重合体の重量平均分子量 $\overline{M}_w$ は、沈降平衡法により求めた。

すなわち、得られたフリーの重合体水溶液から、後述する方法でモノアリルアミン塩酸塩重合体を固体として得、それを用いて3.5M食塩水中、30℃の条件で固有粘度 $[\eta]$ を測定した。そして

$$[\eta] = 1.41 \times 10^{-3} \times \overline{M}_w^{0.5}$$

の式から重量平均分子量 $\overline{M}_w$ を求めた。

実施例1

攪拌機、温度計、ジムロート還流冷却管を備えた4ツ口セパラブルフラスコに、97wt%硫酸水溶液252.8g(2.5モル)及び水46.2gを入れ、それにモノアリルアミン142.8g(2.5モル)を20～30℃でかきまぜながら滴下した。滴下終了後、45℃まで加温し均一なモノアリルアミン硫酸塩溶液を得た。

その溶液に、2,2'-ジアミジニルー2,2'-アゾプロパン・二塩酸塩2.03gの15wt%水溶液をモノマーに対して0.3モル%添加し、モノアリルアミン硫酸塩を濃度87wt%の状態、重合液温度を48±2℃に保ちながら48時間重合を行った。

重合終了後、得られる重合液に水 317.0 g を加えても混合物は水飴状にならず、均一な粘ちょう溶液を得た。

その溶液を 10℃ まで冷却し、それに 49 wt % 水酸化ナトリウム水溶液 408.2 g (5 モル) を 20～30℃ で滴下し中和した。次いで、減圧下に 50℃ で未重合のモノアリルアミンを留去した。その結果、系はモノアリルアミン重合体有機層、硫酸ナトリウム水層、硫酸ナトリウム固体層の三層に分離した。

系中の水層及び硫酸ナトリウム固体層を取り除き、残存モノアリルアミン重合体有機層に蒸留水 700.0 g を加え、モノアリルアミン重合体の濃度を 9.5 wt % に調整した。なお、モノアリルアミン重合体の濃度は電位差滴定法により求めた。

その調整液をイオン交換膜電気透析装置(旭硝子製 DS-ゼロ型、陽イオン交換膜 CMV11 枚、陰イオン交換膜各 AMV11 枚)に付して不純物を除去し、精製した。得られた水溶液を減圧下に 50℃ で濃縮することにより、モノアリルアミン重合体の濃度を 20 wt % に調整し、高純度のモノアリルアミン重合体水溶液(フリー)を得た。

この重合体の GPC を測定した結果を図 2 に示す。GPC のピークは、正規分布に近いので、得られたモノアリルアミン重合体は、架橋していない重合体であることが支持された。また、GPC の結果から、この重合体の収量はその水溶液として 645 g (収率 91%) であった。また、重合体に対するモノマー含有量は、100 ppm 以下であった。ポリマーに対する灼熱残分量 (650℃、2.5 時間) は、0.1% 以下であった。

次いで、20 wt % の高純度のモノアリルアミン重合体水溶液(フリー)の一部を取り出して濃塩酸を、重合体中のアミノ基に対し等モル以上加え、モノアリルアミン塩酸塩重合体の水溶液を得た。それを多量のメタノールに加え、析出する沈殿をろ取して減圧乾燥させ、固体のモノアリルアミン塩酸塩重合体を得た。その重合体の IR スペクトルを図 3 に示す。

そのスペクトルは、モノアリルアミン塩酸塩重合体の水溶液(日東紡績(株)製、PAA-HC1-3L)を同様に固体にしたものと同様であった。その結果、塩酸を添加する前の溶液が、モノアリルアミン重合体水溶液(フリー)であることを支持している。

また、塩酸塩から求めた沈降平衡法による分子量は、65,000 であった。
実施例 2～9、比較例 1～5

種々の条件下でモノアリルアミン重合体を製造した結果を表 1 に示す。

攪拌機、温度計、ゴムロート冷却管を備えた 4 口セパラブルフラスコに、所定量の酸水溶液を加え、それにモノアリルアミン 142.8 g (2.5 モル) を 20～30℃ でかきまぜながら滴下した。滴下終了後、加温し、均一な溶液を得た。

その溶液中に、所定量の触媒の水溶液を添加し、表 1 に記載の温度で重合反応を実施した。

その溶液を GPC でチェックし、もし、その溶液に十分なモノアリルアミン無機酸塩重合体が含まれると認められた場合には、この溶液を 10℃ まで冷却し、用いた酸と同当量含む水酸化ナトリウム水溶液を 20～30℃ で滴下し中和した。その後、実施例 1 に記載したとおりに、イオン交換膜電気透析に付し、高純度のモノアリルアミン重合体水溶液(フリー)を得た。その結果を表 1 に示す。

【表 1】

10

20

30

40

表 1

	触媒(モノマーに対する触媒のモル%)	モノマー濃度(wt%)	酸(モノマーに対する酸のモル比)	中和当量比	重合温度(°C)	重合時間(時間)	重量平均分子量 $\overline{M}_w$	収率(%)
実施例 1	V-50 (0.3)	8.7	硫酸 (1.0)	2.0	48	48	65,000	91
実施例 2	V-50 (0.3)	8.7	硫酸 (0.8)	1.6	48	48	42,000	84
実施例 3	V-50 (0.3)	7.4	硫酸 (1.35)	2.7	48	48	43,000	83
実施例 4	V-50 (0.3)	7.7	硫酸 (1.0)	2.0	48	48	51,000	80
実施例 5	V-50 (0.45)	8.7	硫酸 (1.0)	2.0	40	48	67,000	88
実施例 6	V-50 (0.16)	8.7	硫酸 (1.0)	2.0	60	48	53,000	86
実施例 7	V-50 (0.6)	8.7	硫酸 (1.0)	2.0	40	48	64,000	90
実施例 8	VA-044 (0.45)	8.7	硫酸 (1.0)	2.0	48	72	39,000	82
実施例 9	OTazo30 (0.45)	8.7	硫酸 (1.0)	2.0	40	96	37,000	75
比較例 1	V-50 (0.45)	8.7	塩酸 (1.0)	1.0	48	48	12,000	20
比較例 2	V-50 (0.45)	4.5	塩酸 (2.0)	2.0	48	48	-	痕跡量
比較例 3	V-50 (0.45)	8.7	リン酸 (0.67)	2.0	48	48	-	痕跡量
比較例 4	APS (0.45)	8.7	硫酸 (1.0)	2.0	48	48	-	痕跡量
比較例 5	過酸化水素 (0.45)	8.7	硫酸 (1.0)	2.0	48	48	-	痕跡量

(注)

V-50 : 2, 2'-ジアミジニル-2, 2'-アゾプロパン・二塩酸塩

VA-044 : 2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]・二塩酸塩

OTazo30 : 2, 2'-アゾビス(2-メチルブタンアミドキシム)・二塩酸塩

APS : 過硫酸アンモニウム

表1から明らかなように、本発明の製造方法においては、高分子量でかつ遊離のモノアリルアミン重合体を簡単にかつ収率よく製造しうることが分かった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、高分子凝集剤やコーティング剤など、各種用途に有用な高分子量モノアリルアミン重合体水系溶液を、モノアリルアミン硫酸塩を原料として用い、極めて効率よく、工業的に有利に製造することができる。

フロントページの続き

審査官 内田 靖恵

(56)参考文献 特開昭58-201811 (JP, A)
特開昭60-108405 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 26/02