

(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2013-18953
(P2013-18953A)

(43) 公開日 平成25年1月31日(2013.1.31)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8F 2/18 (2006.01)	CO8F 2/18	4J011
CO8F 4/00 (2006.01)	CO8F 4/00	4J015

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2011-250857 (P2011-250857)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成23年11月16日(2011.11.16)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2011-133496 (P2011-133496)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(32) 優先日	平成23年6月15日(2011.6.15)	(72) 発明者	孝治 慎之助 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	平谷 卓之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

最終頁に続く

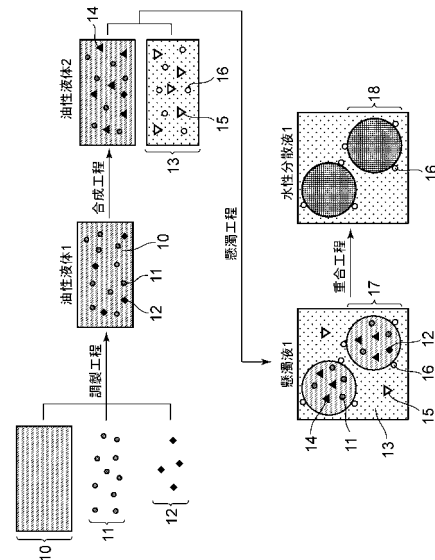
(54) 【発明の名称】 高分子粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 懸濁重合と逆ヨウ素移動重合法を組み合わせる高分子粒子の製造方法において、分子量制御性と重合転化率を高いレベルで両立可能な方法を提供する。

【解決手段】 油性オレフィンモノマーとラジカル重合開始剤とヨウ素分子とを含有する油性液体1を調製する調製工程と、前記油性液体1中における、前記ラジカル重合開始剤の開裂により生成するラジカルと前記ヨウ素分子との反応によって生成するヨウ素化合物を少なくとも含有する油性液体2を得る合成工程と、前記油性液体2を酸化剤と酸と分散剤とを含有する水溶液に懸濁することで前記油性液体2の油滴を得る懸濁工程と、前記油滴中の前記油性オレフィンモノマーを重合する重合工程とを有する高分子粒子の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

油性オレフィンモノマーとラジカル重合開始剤とヨウ素分子とを含有する油性液体 1 を調製する調製工程と、

前記油性液体 1 中における、前記ラジカル重合開始剤の開裂により生成するラジカルと前記ヨウ素分子との反応によって生成するヨウ素化合物を少なくとも含有する油性液体 2 を得る合成工程と、

前記油性液体 2 を酸化剤と酸と分散剤とを含有する水溶液に懸濁することで前記油性液体 2 の油滴を得る懸濁工程と、

前記油滴中の前記油性オレフィンモノマーを重合する重合工程とを有することを特徴とする高分子粒子の製造方法。

10

【請求項 2】

前記油性液体 2 が、前記油性オレフィンモノマーとラジカル重合開始剤とヨウ素化合物とを少なくとも含有することを特徴とする請求項 1 に記載の高分子粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記ラジカル重合開始剤が油性ラジカル重合開始剤であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高分子粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記水溶液の pH が 4.0 以上 7.0 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の高分子粒子の製造方法。

20

【請求項 5】

前記油性液体 2 において、前記ラジカル重合開始剤の開裂により生成するラジカルと前記ヨウ素分子が反応した割合を表すヨウ素分子反応率 (%) ($(1 - [\text{油性液体 2 中に含有されるヨウ素分子の量 (mol)}] / [\text{油性液体 1 中に含有されるヨウ素分子の量 (mol)}]) \times 100$) が 30% 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の高分子粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、高分子粒子の製造方法に関する。

30

【背景技術】**【0002】**

高分子粒子は、懸濁重合や乳化重合、析出重合をはじめとする様々な重合方法によって製造される。中でも懸濁重合は、容易に色材等の機能性物質を高分子粒子中に内包可能であることから、例えば重合トナーの製造方法として工業的に広く利用されている。

【0003】

近年、高分子粒子の分子量制御技術に関する研究領域が活性化している。例えば、原子移動ラジカル重合や可逆的付加開裂連鎖移動重合に代表されるリビングラジカル重合を、懸濁重合と組み合わせる方法が知られている。しかし、残存触媒や安全衛生、コスト等の問題から、多くのリビングラジカル重合は、現時点では工業的に適用するのが難しい。

40

【0004】

そこで、特許文献 1 と非特許文献 1 では、低コスト、且つ簡便に分子量制御できる方法として、懸濁重合と逆ヨウ素移動重合を組み合わせる方法を開示している。

【0005】

また、非特許文献 2 では、懸濁重合と逆ヨウ素移動重合を組み合わせた高分子粒子の製造方法において、水相に過酸化水素と塩酸を加えることによって、分子量制御性と重合転化率を改善する方法を開示している。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0006】**

50

【特許文献1】特表2009-541567号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】パトリック ラクロイ - デスマゼス、ロメイン セヴェラック、およびバーナード ボウテビン (Patrick Lacroix - Desmazes, Romain Severac, and Bernard Boutevin) 著、Macromolecules、2005年、Vol. 38、p. 6299から6309

【非特許文献2】ジェフ トナー、パトリック ラクロイ - デスマゼスおよびバーナード ボウテビン (Jeff Tonner, Patrick Lacroix - Desmazes, and Bernard Boutevin) 著、Macromolecules、2007年、Vol. 40、p. 186から190

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、本発明者等の実験によると、特許文献1や非特許文献1に記載の方法によって懸濁重合と逆ヨウ素移動重合を組み合わせた場合、ヨウ素分子が水相に漏洩することによって、分子量制御性と重合転化率が大幅に低下することがわかっている。

【0009】

また、本発明者等は、非特許文献2に記載の方法によって懸濁重合と逆ヨウ素移動重合を組み合わせた場合、良好な分子量制御性と良好な重合転化率を両立するためには、水溶液を強酸性条件 (pH 2.5以下) にする必要があることを検証している。ところが、強酸性条件下では、懸濁重合における懸濁液の分散安定化剤 (以下、分散剤と表現する) のうち、無機分散剤や一部のアニオン性分散剤を利用できなくなるため、工業的に好ましくない場合がある。

20

【0010】

そこで、本発明は、懸濁重合と逆ヨウ素移動重合を組み合わせる高分子粒子の製造方法において、強酸性条件を必要とせず、良好な分子量制御性と良好な重合転化率を両立可能な高分子粒子の製造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】

【0011】

上記の課題を解決する高分子粒子の製造方法は、

油性オレフィンモノマーとラジカル重合開始剤とヨウ素分子とを含有する油性液体1を調製する調製工程と、

前記油性液体1中における、前記ラジカル重合開始剤の開裂により生成するラジカルと前記ヨウ素分子との反応によって生成するヨウ素化合物を少なくとも含有する油性液体2を得る合成工程と、

前記油性液体2を酸化剤と酸と分散剤とを含有する水溶液に懸濁することで前記油性液体2の油滴を得る懸濁工程と、

前記油滴中の前記油性オレフィンモノマーを重合する重合工程とを有することを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0012】

本発明は、懸濁重合と逆ヨウ素移動重合を組み合わせる高分子粒子の製造方法において、強酸性条件を必要とせず、良好な分子量制御性と良好な重合転化率を両立可能な高分子粒子の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の高分子粒子の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【図2】従来の高分子粒子の製造方法を示す工程図である。

【図3】従来の高分子粒子の製造方法を示す工程図である。

50

【図 4】逆ヨウ素移動重合におけるヨウ素化合物の生成機構を示す図である。

【図 5】逆ヨウ素移動重合における典型的な重合転化率と重合時間の関係を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明に係る高分子粒子の製造方法は、油性オレフィンモノマーとラジカル重合開始剤とヨウ素分子とを含有する油性液体 1 を調製する調製工程と、前記油性液体 1 中における、前記ラジカル重合開始剤の開裂により生成するラジカルと前記ヨウ素分子との反応によって生成するヨウ素化合物を少なくとも含有する油性液体 2 を得る合成工程と、前記油性液体 2 を酸化剤と酸と分散剤とを含有する水溶液に懸濁することで前記油性液体 2 の油滴を得る懸濁工程と、前記油滴中の前記油性オレフィンモノマーを重合する重合工程とを有することを特徴とする。

10

【0015】

本発明に係る高分子粒子の製造方法は、逆ヨウ素移動重合を用いて行われる。そこで、まず逆ヨウ素移動重合について説明する。逆ヨウ素移動重合は、例えば非特許文献 1 に記載されているように、ヨウ素分子を用いることを特徴とするリビングラジカル重合である。図 5 に、逆ヨウ素移動重合における典型的な重合転化率 - 重合時間の関係の模式図を示す。逆ヨウ素移動重合における重合反応は、重合反応の初期に誘起される誘導期と、重合反応の中後期に誘起される成長期に分類される。誘導期では、ラジカル重合開始剤の開裂により生成するラジカルとヨウ素分子との反応によってヨウ素化合物が生成する。成長期では、ヨウ素化合物とラジカル重合開始剤を介するモノマーの連鎖反応によって、高分子化合物が生成する。図 5 のように、誘導期における重合転化率はほとんど変化せず、成長期において重合転化率が重合時間にもなって大きくなる点が、逆ヨウ素移動重合の特徴である。

20

【0016】

図 4 は、逆ヨウ素移動重合におけるヨウ素化合物の生成機構を示す図である。図 4 に示すように、ヨウ素化合物 4 1 は、ラジカル重合開始剤 1 1 の開裂により生成する残基 4 0 の化学構造を有するラジカルとヨウ素分子 (I_2) が反応することにより生成する。すなわち、ヨウ素化合物 4 1 は、残基 4 0 にヨウ素原子が直接結合した化学構造を有する。但し、本発明の目的を達成可能な範囲において、ヨウ素化合物は、残基 4 0 の化学構造を有するラジカルがさらに開裂することにより生成する残基 4 0 の誘導体に、ヨウ素原子が直接結合した化学構造であっても良い。さらに、残基 4 0 とヨウ素原子の間に油性オレフィンモノマー (M) 1 0 が挿入されたオリゴマー 4 2 がヨウ素化合物 1 4 として混在しても良い。ここで、図 4 (a) はラジカル重合開始剤として有機過酸化物系重合開始剤を用いる場合を、図 4 (b) はラジカル重合開始剤としてアゾ系重合開始剤を用いる場合を示す。

30

【0017】

理想的な逆ヨウ素移動重合から得られる高分子化合物の分子量 (重合転化率 100% の場合)、は、下記の式 (1) のようにヨウ素分子の仕込み量に依存する。

(高分子化合物の分子量) = [(モノマーの仕込み重量) / { 2 × (ヨウ素分子の仕込み個数) }] + (ラジカル重合開始剤残基の質量数) + (ヨウ素原子の質量数) 式 (1)

40

なお、本発明における高分子粒子は、前記高分子化合物が懸濁重合の懸濁工程、および重合工程における界面エネルギー制限によって粒子化した形態である。すなわち、本発明の明細書中における「高分子化合物の分子量」と「高分子粒子の分子量」は同概念である。

【0018】

逆ヨウ素移動重合と懸濁重合を組み合わせる従来の高分子粒子の製造方法について、その問題点を図 2 によって説明する。

【0019】

50

図 2 は、非特許文献 1 における従来の高分子粒子の製造方法を示す工程図である。図 2 において、油性オレフィンモノマー 10 とラジカル重合開始剤 11、ヨウ素分子 12 とを調製工程によって混合し、油性液体 1 を得る。次に、油性液体 1 を分散剤 16 を含む水 20 中に懸濁させる懸濁工程によって、油性液体 1 の油滴 21 が水 20 に分散した懸濁液 2 を得る。

【0020】

次に、重合工程 1 によって、逆ヨウ素移動重合の誘導期が油滴 21 中で生じ、ラジカル重合開始剤 11 の開裂により生成するラジカルとヨウ素分子 12 が反応して、ヨウ素化合物 14 を含有する油滴 23 が水 20 に分散した懸濁液 3 を得る。最後に、重合工程 2 によって、逆ヨウ素移動重合の成長期が油滴 23 中で生じ、高分子粒子 24 が水 20 に分散した水性分散液 2 を得る。なお、説明のため、重合工程 1 (誘導期) と重合工程 2 (成長期) を分割して記載したが、実際の実験操作では連続した一連の重合工程である。

10

【0021】

本発明者等は、逆ヨウ素移動重合と懸濁重合を組み合わせる従来の高分子粒子の製造方法において、問題の本質は、図 2 の懸濁工程で発生すると考えている。すなわち、問題の本質は、懸濁工程によって油性液体 1 を水 20 中に懸濁させ、油性液体 1 から成る油滴 21 が水 20 に分散した懸濁液 2 を得る際、ヨウ素分子 12 の一部が加水分解され、油滴 21 から水 20 にヨウ化物イオン (I^-) 22 として漏洩する点にある。

【0022】

式 (1) より、逆ヨウ素移動重合における高分子化合物の分子量はヨウ素分子の仕込み量によって決定されることから、図 2 におけるヨウ素分子 12 の漏洩は、本質的に分子量制御性を悪化させる。また、ラジカル重合開始剤 10 として酸化力の高い有機過酸化物系重合開始剤を使用する場合には、ラジカル重合開始剤 10 がヨウ化物イオン (I^-) 22 によって分解されるため、重合転化率をも悪化させる。

20

【0023】

図 3 は、非特許文献 2 における従来の高分子粒子の製造方法を示す工程図である。図 3 において、油性オレフィンモノマー 10 とラジカル重合開始剤 11、ヨウ素分子 12 とを調製工程によって混合し、油性液体 1 を得る。次に、酸化剤 15 および分散剤 16 を含む強酸性水溶液 30 中に油性液体 1 を懸濁させる懸濁工程によって、油性液体 1 の油滴 21 が強酸性水溶液 30 に分散した懸濁液 4 を得る。次に、図 2 と同様に、重合工程 1 および重合工程 2 によって、高分子粒子 24 が強酸性水溶液 30 に分散した水性分散液 3 を得る。

30

【0024】

水溶液に含まれる酸化剤 15 は、ヨウ素分子 12 が加水分解されて生じたヨウ化物イオン (I^-) 22 を酸化してヨウ素分子 12 を生成させ、強酸性水溶液によりこの酸化反応が促進される。この結果、ヨウ素分子 12 の漏洩が抑制され、良好な重合転化率と良好な分子量制御性を両立することができる。本発明者等は、ヨウ素分子 12 の漏洩を抑制するためには、水溶液が強酸性であることが必須であり、例えば、弱酸性の水溶液を用いた場合には、ヨウ素分子 12 の漏洩を十分に抑制することができず、良好な分子量制御性を得られないことを確認している。しかしながら、強酸性条件下では、懸濁重合における懸濁液の分散剤のうち、無機分散剤や一部のアニオン性分散剤を利用できないため、工業的に好ましくない場合がある。例えば、強酸性条件下で無機分散剤や一部のアニオン性分散剤を利用すると、油滴 21 が凝集して高分子粒子を得られない場合がある。

40

【0025】

次に、図 1 によって本発明の高分子粒子の製造方法を説明する。

【0026】

図 1 において、油性オレフィンモノマー 10 とラジカル重合開始剤 11、ヨウ素分子 12 とを調製工程によって混合し、油性液体 1 を得る。次に、合成工程によって逆ヨウ素移動重合の誘導期が油性液体 1 中で生じ、ラジカル重合開始剤 11 とヨウ素分子 12 が反応して、ヨウ素化合物 14 を含有する油性液体 2 を得る。次に、油性液体 2 を酸化剤 15 と

50

分散剤 16 と酸を含む水溶液 13 中に懸濁工程によって懸濁させ、油性液体 2 の油滴 17 が水溶液 13 に分散した懸濁液 1 を得る。最後に、重合工程によって逆ヨウ素移動重合の成長期が油滴 17 中で生じ、高分子粒子 18 が水溶液 13 に分散した水性分散液 1 を得る。

【0027】

図 1 に示す様に、本発明の第一の特徴は、懸濁工程前にヨウ素分子 12 の一部、あるいは全部をラジカル重合開始剤 11 の開裂により生成するラジカルと反応させる合成工程によりヨウ素化合物 14 を得る点である。ヨウ素化合物 14 は、先に説明したように、図 4 の誘導期に対応する反応によって生成するラジカル重合開始剤 11 の残基 40 とヨウ素原子が直接結合した化学構造を有する。ヨウ素化合物 14 は、水と接触しても加水分解されることがなく、また、ヨウ素分子 12 と比較して極めて親油性が大きい。そのため、懸濁工程により水溶液 13 へ漏洩することなく、油滴 17 中に留まる。したがって、本発明における高分子粒子の製造方法は、図 2 の課題を本質的に解決している。なお、ヨウ素化合物 14 におけるオリゴマーの割合が大きくなると、油性液体 2 の粘度が増加して懸濁工程を実施することが困難になるため、好ましくない場合がある。

10

【0028】

また、図 1 に示す様に、本発明の第二の特徴は、油性液体 2 を酸化剤 15 と分散剤 16 と酸を含む水溶液 13 に懸濁する点である。上記合成工程後に未反応のヨウ素分子 12 が油滴 17 中に存在した場合、未反応のヨウ素分子 12 が加水分解され、ヨウ化物イオン (I^-) として水溶液 13 中へ漏洩する可能性がある。そこで、未反応のヨウ素分子 12 の加水分解を抑制するとともに、加水分解により生じたヨウ化物イオン (I^-) を酸化してヨウ素分子 12 へと再生する目的で、酸化剤 15 と酸を含む水溶液 13 を用いる。図 3 と比較して、図 1 では一部、あるいは全部のヨウ素分子 12 とラジカル重合開始剤 11 が反応してヨウ素化合物 14 を生成するため、水溶液 13 に漏洩するヨウ化物イオン (I^-) が微量であるため、水溶液 13 を強酸性条件にする必要がない。

20

【0029】

また、本発明の目的を達成可能な範囲において、油性液体 1、あるいは油性液体 2 には、油性オレフィンモノマー 10 とラジカル重合開始剤 11、ヨウ素分子 12 以外に、何らかの機能性物質が含まれても良い。

【0030】

例えば、機能性物質として、N-ヨードコハク酸イミド、コハク酸イミド、マレイン酸イミド、フタル酸イミド等のイミド化合物や、ジフェニルアミン等の芳香族アミン化合物、亜リン酸ジエチル等の亜リン酸化合物を例示できる。これらの化合物群は、逆ヨウ素移動重合において、重合触媒として機能することから、重合反応速度の向上に寄与する。

30

【0031】

また、水に対する溶解度が 0.01 g/L 以下であることを特徴とするハイドロホープ (共界面活性剤) を、機能性物質として油性液体 1、あるいは油性液体 2 に含有させても良い。ハイドロホープを用いることにより、懸濁液が安定化され、後述の懸濁工程において微小油滴を形成させるのに有利となる。ハイドロホープの具体例としては、以下の化合物群が挙げられる。即ち、

40

- (a) ヘキサデカン、スクアラン、シクロオクタン等の C8 ~ C30 の直鎖、分岐鎖、環状アルカン類、
- (b) ステアリルメタクリレート、ドデシルメタクリレート等の C8 ~ C30 アルキルアクリレート、
- (c) セチルアルコール等の C8 ~ C30 アルキルアルコール、
- (d) ドデシルメルカプタン等の C8 ~ C30 アルキルチオール、
- (e) ポリウレタン、ポリエステル、ポリスチレン等のポリマー類、
- (f) 長鎖脂肪族又は芳香族カルボン酸類、長鎖脂肪族又は芳香族カルボン酸エステル類、長鎖脂肪族又は芳香族アミン類、ケトン類、ハロゲン化アルカン類、シラン類、シロキサン類、イソシアネート類

50

などである。

【0032】

また、ヨウ素分子と反応性を有するテトラ - t - ブチルフタロシアニン銅のような油性染料を機能性物質として用いる場合、機能性物質は、後述の合成工程の後に油性液体2中に含有させることが好ましい。合成工程前の油性液体1中に、このような機能性物質を含有させた場合、副反応の影響により良好な重合転化率と分子量制御性の両立が困難となる場合があるため好ましくない。

【0033】

本発明の目的を達成可能な範囲において、機能性物質はこれらに限定されず、また、機能性物質は2種類以上を併用しても良い。

10

【0034】

(調製工程)

本発明における調製工程は、油性オレフィンモノマーとラジカル重合開始剤、およびヨウ素分子を混合し、相溶させることによって油性液体1を調製する工程である。相溶を促進する助剤として油性有機溶剤を併用することができる。また、本発明の目的を達成可能な範囲において、油性オレフィンモノマー、油性重合開始剤、ヨウ素分子、油性有機溶剤以外の化学物質を添加しても良い。特に、油性オレフィンモノマーが常温において固体である場合には、油性有機溶剤を併用することが好ましい。調製工程で使用する油性有機溶剤として、トルエン、ベンゼン、クロロホルム、酢酸エチル等の一般的な油性有機溶剤を例示することができるが、これらに限定されない。また、2種類以上の油性有機溶剤を使用することも可能である。

20

【0035】

(合成工程)

本発明における合成工程は、ヨウ素分子の一部、あるいは全部をラジカル重合開始剤の開裂により生成するラジカルと反応させることによってヨウ素化合物を合成する工程であって、逆ヨウ素移動重合の誘導期に相当する。油性液体2には、前記油性オレフィンモノマーとラジカル重合開始剤、ヨウ素化合物を少なくとも含有する。

【0036】

ラジカル重合開始剤の開裂によるラジカル生成を誘起する方法として、加熱や光照射、還元剤の添加等、本発明の目的を達成可能な範囲において、従来公知の方法を適用することができる。中でも加熱は、作業性や反応の制御性という観点から優れており、好ましい。加熱により反応を誘起する場合、ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度以上、且つ10時間半減期温度より40 高温以下の範囲で加熱することが好ましい。さらに好ましくは、10時間半減期温度以上、且つ10時間半減期温度より30 高温以下の範囲で加熱することである。10時間半減期温度より40 高温より高い温度で加熱すると、反応の制御性が著しく損なわれる場合がある。また、10時間半減期温度より低い温度で加熱する場合、合成工程に係る時間が極めて長くなるため、反応の制御性と製造効率の観点から好ましくない。反応を誘起する方法として、複数の方法を組み合わせて適用しても良い。また、本発明の反応を誘起する方法は、アルゴンガスや窒素ガス等の不活性ガス雰囲気において実施することが好ましい。

30

40

【0037】

本発明において、ヨウ素分子に対するラジカル重合開始剤のモル比： $[\text{ラジカル重合開始剤}(\text{mol})] / [\text{ヨウ素分子}(\text{mol})]$ は、1より大きく20以下であることが好ましい。モル比が1以下の場合、重合反応が停止してしまうため、良好な重合転化率を達成することが困難である。一方、モル比が20より大きい場合、副反応として、ヨウ素化合物を介さないモノマーの連鎖反応が生じるため、良好な分子量制御性を達成することが困難である。また、ヨウ素分子に対する油性オレフィンモノマーのモル比： $[\text{油性オレフィンモノマー}(\text{mol})] / [\text{ヨウ素分子}(\text{mol})]$ は、任意に変化させることができる。

【0038】

50

また、本発明において、油性液体 1 中に含有されるヨウ素分子の量に対する、油性液体 2 中に含有される合成工程により反応したヨウ素分子の量の割合（ $(1 - [\text{油性液体 2 中に含有されるヨウ素分子の量 (mol)}] / [\text{油性液体 1 中に含有されるヨウ素分子の量 (mol)}]) \times 100$ ；ヨウ素分子反応率 [%]）は、30%以上であることが好ましい。さらに好ましくは50%以上である。ヨウ素分子反応率が30%未満である場合、懸濁工程以降において水相へのヨウ素分子の漏洩を効果的に抑制することが困難となる。酸化剤と酸を含む水溶液を用いた本発明の懸濁工程においても、水相へのヨウ素分子の漏洩を効果的に抑制できず、分子量制御性が悪化する。ヨウ素分子反応率が30%以上100%以下であれば、本発明の効果を得ることができる。ここで、前記ラジカル生成を誘起させる方法や反応条件、ラジカル重合開始剤種などによって、合成工程に係る時間が長時間に及ぶ場合がある。このような場合、ヨウ素分子の反応率を30%付近に設定することは、合成工程に係る時間を短縮し、製造効率を向上できるため好ましい。

10

【0039】

(懸濁工程)

本発明における懸濁工程は、油性液体 2 を酸化剤と分散剤と酸を含む水溶液に懸濁することによって、油性液体 2 の油滴が水に分散した懸濁液を得る工程である。

【0040】

酸化剤と酸を含む水溶液を懸濁媒体として用いることで、油性液体 2 中の未反応ヨウ素分子が水相へ漏洩するのを抑制する一方、漏洩して生成したヨウ化物イオン (I^-) を酸化し、ヨウ素分子へ再生することができる。その結果、油性液体 2 に含まれる未反応ヨウ素分子を油滴中に留めることができるため、分子量制御性が向上する。

20

【0041】

本発明の水溶液の pH は 4 以上 7 以下であることが好ましい。さらに好ましくは pH は 5 以上 6 以下である。pH が 4 より小さい場合、無機分散剤が溶解することで懸濁液の分散安定性を維持できなくなり、好ましくない。また、カルボキシル基に由来するアニオン性分散剤は、pH が 4 より小さいとカルボキシル基の解離が抑制されるため、懸濁液の分散安定性を維持できなくなるため好ましくない。一方、水溶液の pH が 7 より大きい場合、油滴中の未反応ヨウ素分子の加水分解反応が促進され、ヨウ素分子が水溶液中に漏洩することで分子量制御性が悪化するため好ましくない。水溶液の pH を調整する酸として、塩酸、硝酸、硫酸等の一般的な酸を例示することができるが、これらに限定されない。また、2 種類以上の酸を使用することも可能である。

30

【0042】

また、本発明の水溶液に含まれる酸化剤の量は、油性液体 2 中に含まれる未反応ヨウ素分子の量と等モル以上であることが好ましい。ヨウ化物イオン (I^-) の酸化を促進するため、未反応ヨウ素分子の量よりも多く酸化剤を添加する場合がある。ただし、酸化剤、もしくは、その誘導体や分解物が重合阻害性を有する場合には、酸化剤の添加量に注意が必要となる。例えば、過酸化水素を酸化剤として用いる場合は、過酸化水素の分解物である酸素が重合を阻害する可能性があるため、重合を阻害しない添加量を適宜選択する必要がある。

【0043】

懸濁には、機械的エネルギー付与に基づいて懸濁液を得ることを特徴とする従来公知の攪拌・せん断装置を用いることができる。例えば、高せん断型ホモキサー、超音波ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、薄膜旋回型高速ミキサー等が挙げられる。また、懸濁には、SPG (シラス多孔質ガラス) 膜を利用する膜乳化法や、マイクロチャネル乳化法やマイクロ流路分岐乳化法等のマイクロリアクター等、界面化学的なメカニズムに基づいて懸濁液を得ることを特徴とする従来公知の懸濁方法を適用しても良い。これらの方法は、単独で用いることも、あるいは複数を組み合わせることもできる。

40

【0044】

本発明の懸濁工程において、油性液体 2 の粘度は 50 mPa · s 以下であることが好ましい。油性液体 2 の粘度が 50 mPa · s より大きい場合、機械的エネルギー付与によ

50

て分散良好な懸濁液の調製が困難となるため好ましくない。

【0045】

本発明における懸濁工程では、懸濁液の分散安定性を向上させる目的で、水溶液に分散剤を含有させる。本発明の目的を達成可能な範囲において、分散剤は、懸濁工程前、懸濁工程中、懸濁工程後の何れの時期にでも含有させても良いが、好ましくは懸濁工程前か懸濁工程中である。本発明では、水溶液に強酸性条件を適用しないため、従来技術に比べて多様な分散剤を使用することができる。例えば、アニオン性低分子界面活性剤、カチオン性低分子界面活性剤、ノニオン性低分子界面活性剤、アニオン性高分子分散剤、カチオン性高分子分散剤、ノニオン性高分子分散剤、無機分散剤等の従来公知の分散剤を使用できる。

10

【0046】

中でも、無機分散剤は、ブロッキング作用に基づく分散安定化効果が大きく、温度変化に対しても優れた安定性を示すことから、好ましく適用することができる。また、無機分散剤を使用することは、目的物である高分子粒子の分離・精製を容易にすることができるという観点からも好ましい。このような無機分散剤として、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛等のリン酸多価金属塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、メタ珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、シリカ、ベントナイト、アルミナ等が例示される。ただし、本発明の目的を達成可能な範囲において、無機分散剤はこれらに限定されない。

20

【0047】

分散剤は、単独で用いることも、あるいは複数を組み合わせて用いることもできる。また、本発明の目的を達成可能な範囲において、分散剤以外の化学物質を、懸濁工程前、懸濁工程中、懸濁工程後に添加しても良い。

【0048】

(重合工程)

本発明における重合工程は、酸化剤と酸と分散剤とを含む水溶液に分散した油性液体2の油滴中において、逆ヨウ素移動重合の成長期を誘起させ、高分子粒子の水性分散液を得る工程である。

【0049】

逆ヨウ素移動重合の成長期を誘起する方法は、一般的なラジカル重合を誘起する方法と同様であり、具体的に、加熱や光照射、還元剤添加等、従来公知の方法を適用することができる。中でも加熱は、作業性や反応の制御性という観点から優れており、好ましい。加熱により成長期を誘起する場合、ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度以上、且つ10時間半減期温度より40 高温以下の範囲で加熱することが好ましい。さらに好ましくは、10時間半減期温度以上、且つ10時間半減期温度より30 高温以下の範囲で加熱することである。10時間半減期温度より40 高温より高い温度で加熱すると、重合反応の制御性が著しく損なわれる場合がある。100 より高い温度で加熱すると、懸濁液の水が沸騰する場合があります。また、10時間半減期温度より低い温度で加熱する場合、重合工程に係る時間が極めて長くなるため、重合反応の制御性と製造効率の観点から好ましくない。

30

40

【0050】

本発明の重合工程において、加熱する温度を、昇温、あるいは降温しても良い。逆ヨウ素移動重合の成長期を誘起する方法として、複数の方法を組み合わせて適用しても良い。また、本発明の逆ヨウ素移動重合の成長期を誘起する方法は、アルゴンガスや窒素ガス等の不活性ガス雰囲気において実施することが好ましい。

【0051】

(高分子粒子の回収方法)

本発明の高分子粒子は、重合工程により得られた高分子粒子の水性分散液から、デカンテーション、ろ過あるいは遠心分離などの方法を用いて固液分離することにより回収する

50

ことが可能である。但し、本発明の目的を達成可能な範囲において、高分子粒子の回収方法はこれらに限定されず、従来公知の方法を適用することができる。また、これらの方法は、単独で用いることも、あるいは複数を組み合わせて用いることもできる。

【 0 0 5 2 】

[ラジカル重合開始剤]

本発明では、従来公知のラジカル重合開始剤を適用することができる。中でも、20の水に対する溶解度が10重量%以下であり、合成工程と重合工程における反応温度において油性オレフィンモノマー中に溶解する油溶性ラジカル重合開始剤が好ましい。具体的には、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2-メチルプロパンニトリル)、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)、2, 2'-アゾビス-(2-メチルブタンニトリル)、1, 1'-アゾビス-(シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤や、ジベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、過酸化アセチル、過酸エステル(例えばt-ブチルペルオクテート、t-クミルペルオキシピバレートおよびt-ブチルペルオクテート)等の有機過酸化物系重合開始剤を例示することができる。また、アセトフェノン系やケタール系等の光ラジカル重合開始剤も適用可能である。中でも、アゾ系重合開始剤、パーオキシジカーボネート骨格を有する過酸化物系重合開始剤を用いることがより好ましい。発明者らの実験において、アゾ系重合開始剤、パーオキシジカーボネート骨格を有する過酸化物系重合開始剤を用いる場合、分子量制御性と重合転化率を、特に良好に制御できることが確認できているからである。

10

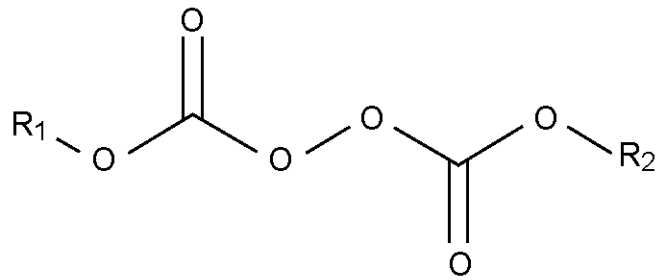
20

【 0 0 5 3 】

本実施形態に係るパーオキシジカーボネート骨格を有する過酸化物系重合開始剤は下記一般式[1]で示される。

【 0 0 5 4 】

【化 1】



-R1,-R2 : アルキル基, アルケニル基, アルキニル基,
アリール基, 官能基をもつアルキル基などの炭化水素

【 0 0 5 5 】

ここで、R 1 および R 2 は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基の

[1]

10

20

30

40

50

中からそれぞれ独立に選ばれる。

【0056】

前記アルキル基は、置換基を有していてもよい。

【0057】

R1およびR2は、炭素数1以上4以下のアルキル基からそれぞれ独立に選ばれるのがさらに好ましい。

【0058】

[油性オレフィンモノマー]

本発明で用いられる油性オレフィンモノマーは、水と実質的に混和せず、水と混合した際に界面を形成するモノマーである。油性オレフィンモノマーの水に対する溶解度は、常温(20)において3%(水100gに対して油性オレフィンモノマー3g)以下であることが好ましい。この条件を満たせば、懸濁工程において懸濁液を良好に形成できる。また、ラジカル重合開始剤の開裂によって重合可能なラジカル重合性モノマーである。

10

【0059】

油性オレフィンモノマーとして、重合性不飽和芳香族類や重合性カルボン酸エステル類は、有機溶剤との相溶性、懸濁液の安定性、重合反応の制御性等の点で有利である。具体的には、スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、(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n-ブチル等を油性オレフィンモノマーとして例示することができる。ただし、本発明の目的を達成可能な範囲において、油性オレフィンモノマーはこれらに限定されない。油性オレフィンモノマーは、1種類を用いても、また複数を適宜混合して共重合体を形成しても良く、さらに複数を逐次的に添加してグラジエント共重合体、あるいはブロック共重合体を形成しても良い。特に、ブロック共重合体を含む高分子粒子を得る目的においては、重合工程を多段階で行うことが好ましい。例えば、1種類の油性オレフィンモノマーを用いて1段階目の重合工程を行った後、別の種類の油性オレフィンモノマーを懸濁液に投入し、2段階目の重合工程を行うことにより、ブロック共重合体を含む高分子粒子が得られる。

20

【0060】

[酸化剤]

本発明で用いられる酸化剤は、水に可溶性酸化剤であり、ヨウ化物イオン(I^-)をヨウ素分子へ酸化する酸化剤である。酸化剤の水に対する溶解度は、常温(20)において少なくとも3%(水100gに対して酸化剤3g)以上であることが好ましい。また、ヨウ化物イオン(I^-)をヨウ素分子へ酸化する酸化剤とは、酸化還元電位がヨウ素の酸化還元電位(+0.536V)より貴な酸化還元電位を有する。具体的には、過酸化水素や、過硫酸イオン、過マンガン酸イオン、過塩素酸イオン、クロム酸イオン、二クロム酸イオンを含む塩を例示することができる。ただし、本発明の目的を達成可能な範囲において、酸化剤はこれらに限定されない。また、酸化剤は1種類を用いても良いし、複数を適宜混合して用いても良い。

30

【0061】

[高分子粒子]

本発明の高分子粒子の粒径は、懸濁工程における懸濁方法、あるいは分散剤の種類、量、等を変えることによって任意に調整することができる。高分子粒子の粒径は、特に制限はないが、平均粒径が300 μ m以下、特に20nm以上100 μ m以下が好ましい。より好ましくは、50nm以上50 μ m以下である。

40

【0062】

また、本発明の高分子粒子は、高分子鎖の末端にヨウ素原子を有する高分子化合物を含有する。この末端のヨウ素原子は、核磁気共鳴分光(NMR)法等により同定可能である。例えば、本発明に基づいて作製したポリスチレン鎖の末端に結合したヨウ素原子は、 1H NMR測定によりヨウ素原子に近接するプロトンのシグナル(重クロロホルム中で4~5ppm)を検出することによって間接的に同定することができる。

50

【実施例】

【0063】

以下、本発明における高分子粒子の製造方法の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0064】

(重合転化率の測定方法)

重合転化率は、検量線法に基づき、ガスクロマトグラフィー(装置:アジレント・テクノロジー株式会社製、カラム:同社製 HP-5)を用いることにより測定した。具体的には、重合工程前の懸濁液における油性オレフィンモノマー量(A)、および重合工程後の高分子粒子の水性分散液における油性オレフィンモノマー量(B)を、ガスクロマトグラフィー測定によりそれぞれ見積もり、その差分から重合転化率(%)を算出した。具体的には、重合転化率(%) = $[(1 - B/A) \times 100]$ により算出した。

10

【0065】

(分子量の測定)

高分子粒子の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(装置:東ソー株式会社製 HLC-8121GPC/HT、カラム:同社製 TSKgel G2000H_{xL}/G3000H_{xL}/G4000H_{xL}、移動相:テトラヒドロフラン)を用いて、数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)、ピーク分子量(M_p)を測定した。

【0066】

(分子量制御性の評価)

分子量制御性は、参考例に示す非特許文献1を参考にして逆ヨウ素移動重合を塊状重合で行った場合のピーク分子量(M_{p, bulk})と、本発明の懸濁重合と逆ヨウ素移動重合を組み合わせた場合のピーク分子量(M_{p, suspension})とを、重合転化率90%以上において比較することによって評価した。具体的には、M_{p, suspension}/M_{p, bulk}の値が、0.9以上1.1以下の場合を分子量制御性が良好(○)とし、それ以外の場合を分子量制御性は不良(x)、評価を行うことが出来ない場合を(-)とした。

20

【0067】

(高分子粒子の粒径の評価)

高分子粒子の粒径は、細孔電気抵抗法による精密粒度分布測定装置「コールター・カウンター Multisizer 3」(登録商標、ベックマン・コールター社製)を用いて、個数平均粒子径を測定した。測定に使用する電解水溶液は、「ISOTON II」(ベックマン・コールター社製)を使用した。一方、粒径が1μm未満の高分子粒子は、動的光散乱法による精密粒度分布測定装置「DLS8000」(大塚電子社製)を用いて、個数平均粒子径を測定した。

30

【0068】

(ヨウ素分子反応率の評価)

ヨウ素分子の反応率は、紫外可視分光光度計を用いて、油性液体1、2中のヨウ素分子に由来する500nm近傍の吸収帯を観測することにより評価した。具体的には、油性液体1、2について、500nmにおける吸光度を測定し、検量線法に基づいてそれぞれ油性液体1、2中のヨウ素分子の量(mol)を定量することによってヨウ素分子反応率(%)を算出した。

40

【0069】

(粘度の測定)

油性液体の粘度(mPa・s)は、円錐平板型回転粘度計(装置:東機産業株式会社製 RE-85L形粘度計)を用いて測定した。

【0070】

(実施例1)

[調製工程]

100mlガラス製容器に2.0gのジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート(

50

有機過氧化物系重合開始剤、10時間半減期温度：51℃)、0.7gのヨウ素分子、2.8gの飽和ポリエステル樹脂(プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、 $M_w = 10000$)、56.2gのスチレンを、均一に混合した後、濃い赤紫色を呈した油性液体1を得た。

【0071】

[合成工程]

次いで、上記のように調製した油性液体1に対して、氷浴中で窒素ガスを200ml/minの流量で30分間バブリングすることにより、油性液体1中の溶存酸素を除去した後、窒素雰囲気下においてウォーターバスを用いて70℃に加熱した。加熱を開始してから5分後に加熱を停止し、室温まで冷却することにより赤紫色を呈した油性液体2(粘度：1mPa·s)を得た。このとき、ヨウ素分子反応率は30%であった。

10

【0072】

[懸濁工程]

220gのイオン交換水に2.2gのリン酸三カルシウム(無機分散剤)を添加し、30分間、15000rpmにて攪拌した後に、30%過酸化水素水を1.0ml加え、塩酸を滴下してpHを5に調製することにより水溶液を得た。この水溶液に、前記油性液体2を一息に流し入れ、10分間、15000rpmで攪拌した後、攪拌を停止することにより懸濁液を得た。

【0073】

[重合工程]

次いで、前記懸濁液を、窒素雰囲気下、ウォーターバスを用いて60℃に加熱した。加熱を開始してから7時間後に加熱を停止して高分子粒子の水性分散液を得た。また、水性分散液の一部を遠心分離して固液分離した後、固形分を希塩酸で洗浄して無機分散剤を除去し、乾燥することによって、高分子粒子を白色粉末として得た。

20

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布(M_w/M_n)を測定した。同時に、参考例1における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表1に記載した。

30

【0074】

(実施例2)

実施例1における、56.2gのスチレンを、56.2gのメタクリル酸メチルに代え、油性液体2のヨウ素分子反応率30%、粘度1mPa·sの条件下、実施例1と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布(M_w/M_n)を測定した。同時に、参考例2における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表1に記載した。

40

【0075】

(実施例3)

実施例1における56.2gのスチレンを、44.7gのスチレンと11.5gのメタクリル酸メチルに代え、油性液体2のヨウ素分子反応率30%、粘度1mPa·sの条件下、実施例1と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布(M_w/M_n)を測定した。同時に、参考例3における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$

50

とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

【0076】

(実施例 4)

実施例 1 における、2.0 g のジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネートを、2.1 g の 2, 2' - アゾビス (2, 4' - ジメチルバレロニトリル) (アゾ系重合開始剤、10 時間半減期温度: 51) に代えたのに加え、合成工程における加熱時間 5 分を 10 分、重合温度 60 を 70 に変更し、油性液体 2 のヨウ素分子反応率 30 %、粘度 1 m P a · s の条件下、実施例 1 と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。

10

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。同時に、参考例 4 における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

【0077】

(実施例 5)

実施例 2 における、2.0 g のジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネートを、2.1 g の 2, 2' - アゾビス (2, 4' - ジメチルバレロニトリル) に代えたのに加え、合成工程における加熱時間 5 分を 10 分、重合温度 60 を 70 に変更し、油性液体 2 のヨウ素分子反応率 30 %、粘度 1 m P a · s の条件下、実施例 2 と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。

20

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。同時に、参考例 5 における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

【0078】

(実施例 6)

実施例 3 における、2.0 g のジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネートを、2.1 g の 2, 2' - アゾビス (2, 4' - ジメチルバレロニトリル) に代えたのに加え、合成工程における加熱時間 5 分を 10 分、重合温度 60 を 70 に変更し、油性液体 2 のヨウ素分子反応率 30 %、粘度 1 m P a · s の条件下、実施例 3 と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。

30

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。同時に、参考例 6 における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

40

【0079】

(実施例 7)

実施例 1 における、合成工程の加熱時間を 5 分から 10 分へ変更し、油性液体 2 のヨウ素分子反応率 58 %、粘度 1 m P a · s の条件下、実施例 1 と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。このとき、油性液体 2 の色は実施例 1 ~ 6 と比べて薄いことを確認した。

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を

50

除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。同時に、参考例 1 における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

【0080】

(実施例 8)

実施例 1 における、合成工程の加熱時間を 5 分から 15 分へ変更し、油性液体 2 のヨウ素分子反応率 82%、粘度 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の条件下、実施例 1 と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。このとき、油性液体 2 の色は実施例 7 と比べてさらに薄いことを確認した。

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。同時に、参考例 1 における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

【0081】

(実施例 9)

[調製工程]

100 ml ガラス製容器に 2.0 g のジ - sec - ブチルパーオキシジカーボネート (有機過氧化物系重合開始剤、10 時間半減期温度: 51°C)、0.7 g のヨウ素分子、2.8 g の飽和ポリエステル樹脂 (プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A とイソフタル酸との重縮合物、 $M_w = 10000$)、25.6 g のアクリル酸ブチル、20.0 g のトルエンを、均一に混合した後、濃い赤紫色を呈した油性液体 1 を得た。

【0082】

[合成工程]

次いで、上記のように調製した油性液体 1 に対して、氷浴中で窒素ガスを $200 \text{ ml} / \text{min}$ の流量で 30 分間バブリングすることにより、油性液体 1 中の溶存酸素を除去した後、窒素雰囲気下においてウォーターバスを用いて 70°C に加熱した。加熱を開始してから 5 分後に加熱を停止し、室温まで冷却することにより赤紫色を呈した油性液体 2 (粘度: $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) を得た。このとき、ヨウ素分子反応率は 30% であった。

【0083】

[懸濁工程]

220 g のイオン交換水に 2.2 g のリン酸三カルシウム (無機分散剤) を添加し、30 分間、 15000 rpm にて攪拌した後に、30% 過酸化水素水を 1.0 ml 加え、塩酸を滴下して pH を 5 に調製することにより水溶液を得た。この水溶液に、前記油性液体 2 を一息に流し入れ、10 分間、 15000 rpm で攪拌した後、攪拌を停止することにより懸濁液を得た。

【0084】

[重合工程]

次いで、1 段階目の重合工程を行った。前記懸濁液を、窒素雰囲気下、ウォーターバスを用いて 60°C に加熱した。加熱を開始してから 4 時間後の懸濁液 1 を採取した。続いて、2 段階目の重合工程を行った。0.5 g のジ - sec - ブチルパーオキシジカーボネートを 35.4 g のスチレンに溶解させた溶液を、超音波ホモジナイザーを用いて 100 g の水に微分散させた分散液として、前記懸濁液に投入し、さらに 12 時間、 60°C にて加熱した後の懸濁液 2 を採取した。

懸濁液 1 中の高分子粒子の重合転化率、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布 (M_w / M_n) を測定したところ、重合転化率が 96%、 $M_{p, suspension}$ が 4300、 M_w / M_n が 1.7 であることを確認した。一方、懸濁液 2 中の高分子粒子の重合転化率、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布 (M_w / M_n) を測定した

10

20

30

40

50

ところ、重合転化率が92%、 $M_{p, suspension}$ が10400、 M_w / M_n が1.6であることを確認した。

【0085】

以上の結果から、アクリル酸ブチルとスチレンから成るブロック共重合体を含む高分子粒子が作製できたと判断した。

【0086】

(実施例10)

[調製工程]

100mlガラス製容器に2.0gのジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート(有機過酸化物系重合開始剤、10時間半減期温度:51)、0.7gのヨウ素分子、2.8gの飽和ポリエステル樹脂(プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、 $M_w = 10000$)、56.2gのスチレン、7.7gのヘキサデカンを、均一に混合した後、濃い赤紫色を呈した油性液体1を得た。

10

【0087】

[合成工程]

次いで、上記のように調製した油性液体1に対して、氷浴中で窒素ガスを200ml/minの流量で30分間バブリングすることにより、油性液体1中の溶存酸素を除去した後、窒素雰囲気下においてウォーターバスを用いて70に加熱した。加熱を開始してから5分後に加熱を停止し、室温まで冷却することにより赤紫色を呈した油性液体2(粘度:1mPa·s)を得た。このとき、ヨウ素分子反応率は30%であった。

20

【0088】

[懸濁工程]

90gのイオン交換水に1.36gのドデシル硫酸ナトリウムを添加した後に、30%過酸化水素水を1.0ml加え、塩酸を滴下してpHを5に調製することにより水溶液を得た。この水溶液に、前記油性液体2を一息に流し入れ、窒素雰囲気下、4、10分間、300Wの超音波ホモジナイザーで処理することにより、懸濁液を得た。

【0089】

[重合工程]

次いで、前記懸濁液を、窒素雰囲気下、ウォーターバスを用いて60に加熱した。加熱を開始してから6時間後の懸濁液を採取し、得られた高分子粒子の粒径(数平均粒子径)、重合転化率、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布(M_w / M_n)を測定した。この結果、粒径が189nm、重合転化率が94%、 $M_{p, suspension}$ が10900、 M_w / M_n が1.7であった。本実施例の $M_{p, suspension}$ と参考例1における $M_{p, bulk}$ を比較したところ、 $M_{p, suspension} / M_{p, bulk}$ が0.9以上1.1以下の範囲であったことから、本実施例の分子量制御性が良好であると判断した。

30

【0090】

(実施例11)

実施例4において、合成工程の後、油性液体2中へ機能性物質として0.3gの油溶性染料(テトラ-tert-ブチルフタロシアニン銅)を添加し、溶解させた以外は、実施例4と同様の方法によって高分子粒子の水分散液、および高分子粒子を得た。得られた高分子粒子の水分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、青色粉末として得られた高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布(M_w / M_n)を測定した。その結果、粒径が4.1 μ m、重合転化率が92%、 $M_{p, suspension}$ が10800、 M_w / M_n が1.7であった。本実施例の $M_{p, suspension}$ と参考例4における $M_{p, bulk}$ を比較したところ、 $M_{p, suspension} / M_{p, bulk}$ が0.9以上1.1以下の範囲であったことから、本実施例の分子量制御性が良好であると判断した。

40

【0091】

50

(参考例 1)

以下参考例は、重合反応に塊状重合を用いた例である。塊状重合は、反応系を一つの油滴と見なして、一つの油滴の中で起こる重合反応である。すなわち、塊状重合は、懸濁重合における、外部と遮断された一つの油滴の中で起こる反応とみなすことができる。

【0092】

従って、塊状重合のデータと実施例のデータを比較することで、実施例が理想的なデータであるかを示すものが以下の参考例である。

100 ml ガラス製容器に 2.0 g のジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネート、0.7 g のヨウ素分子、56.2 g のスチレンを仕込み、均一に混合した後、濃い赤紫色を呈した油性液体を得た。この油性液体に対して、氷浴中で窒素ガスを 200 ml / min の流量で 30 分間バブリングすることにより、油性液体中の溶存酸素を除去した後、窒素雰囲気下においてウォーターバスを用いて 70 に加熱した。加熱開始 7 時間後に得られた高分子化合物について、重合転化率および $M_{p, bulk}$ 、分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

【0093】

(参考例 2)

参考例 1 における、56.2 g のスチレンを、56.2 g のメタクリル酸メチルに代えた以外は、参考例 1 と同様の方法によって高分子化合物を得た。加熱開始 7 時間後に得られた高分子化合物について、重合転化率および $M_{p, bulk}$ 、分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

【0094】

(参考例 3)

参考例 1 における、56.2 g のスチレンを、44.7 g のスチレンと 11.5 g のメタクリル酸メチルに代えた以外は、参考例 1 と同様の方法によって高分子化合物を得た。加熱開始 7 時間後に得られた高分子化合物について、重合転化率および $M_{p, bulk}$ 、分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

【0095】

(参考例 4)

参考例 1 における、2.0 g のジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネートを、2.1 g の 2, 2' - アゾビス (2, 4' - ジメチルバレロニトリル) に代えたのに加え、重合温度 60 を 70 に変更した以外は、参考例 1 と同様の方法によって高分子化合物を得た。加熱開始 7 時間後に得られた高分子化合物について、重合転化率および $M_{p, bulk}$ 、分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

【0096】

(参考例 5)

参考例 2 における、2.0 g のジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネートを、2.1 g の 2, 2' - アゾビス (2, 4' - ジメチルバレロニトリル) に代えたのに加え、重合温度 60 を 70 に変更した以外は、参考例 2 と同様の方法によって高分子化合物を得た。加熱開始 7 時間後に得られた高分子化合物について、重合転化率および $M_{p, bulk}$ 、分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

【0097】

(参考例 6)

参考例 3 における、2.0 g のジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネートを、2.1 g の 2, 2' - アゾビス (2, 4' - ジメチルバレロニトリル) に代えたのに加え、重合温度 60 を 70 に変更した以外は、参考例 3 と同様の方法によって高分子化合物を得た。加熱開始 7 時間後に得られた高分子化合物について、重合転化率および $M_{p, bulk}$ 、分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

10

20

30

40

50

【0098】

(比較例1)

[調製工程]

100mlガラス製容器に2.0gのジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、0.7gのヨウ素分子、2.8gの飽和ポリエステル樹脂(プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAとイソフタル酸との重縮合物、 $M_w = 10000$)、56.2gのスチレンを仕込み、均一に混合した後、濃い赤紫色を呈した油性液体1を得た。

【0099】

[懸濁工程]

220gのイオン交換水に2.2gのリン酸三カルシウム粒子(無機分散剤)添加し、30分間、15000rpmにて攪拌した後に、30%過酸化水素水を1.0ml加え、塩酸を滴下してpHを5に調製することにより水溶液を得た。この水溶液に、前記油性液体1を一息に流し入れ、10分間、15000rpmで攪拌した後、攪拌を停止することにより懸濁液を得た。

10

【0100】

[重合工程]

次いで、前記懸濁液を、窒素雰囲気下、ウォーターバスを用いて60に加熱した。加熱を開始してから7時間後に加熱を停止して高分子粒子の水性分散液を得た。また、水性分散液の一部を遠心分離して固液分離した後、固形分を希塩酸で洗浄して無機分散剤を除去し、乾燥することによって、高分子粒子を白色粉末として得た。

20

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布(M_w / M_n)を測定した。同時に、参考例1における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表1に記載した。

【0101】

(比較例2)

比較例1における、56.2gのスチレンを、56.2gのメタクリル酸メチルに代えた以外は、比較例1と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。

30

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布(M_w / M_n)を測定した。同時に、参考例2における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表1に記載した。

【0102】

(比較例3)

比較例1における、56.2gのスチレンを、44.7gのスチレンと11.5gのメタクリル酸メチルに代えた以外は、比較例1と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。

40

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布(M_w / M_n)を測定した。同時に、参考例3における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表1に記載した。

【0103】

(比較例4)

50

比較例 1 における、2.0 g のジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネートを、2.1 g の 2, 2' - アゾビス (2, 4' - ジメチルバレロニトリル) に代えたのに加え、重合温度 60 を 70 に変更した以外は、比較例 1 と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。同時に、参考例 4 における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

10

【 0 1 0 4 】

(比較例 5)

比較例 2 における、2.0 g のジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネートを、2.1 g の 2, 2' - アゾビス (2, 4' - ジメチルバレロニトリル) に代えたのに加え、重合温度 60 を 70 に変更した以外は、比較例 2 と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。同時に、参考例 5 における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

20

【 0 1 0 5 】

(比較例 6)

比較例 3 における、2.0 g のジ - s e c - ブチルパーオキシジカーボネートを、2.1 g の 2, 2' - アゾビス (2, 4' - ジメチルバレロニトリル) に代えたのに加え、重合温度 60 を 70 に変更した以外は、比較例 3 と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。同時に、参考例 6 における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

30

【 0 1 0 6 】

(比較例 7)

比較例 1 の懸濁工程において、水溶液の pH を 2 に調節した以外は、比較例 1 と同様の方法によって懸濁工程を試みた。しかし、分散剤であるリン酸三カルシウムが溶解してしまい、安定な懸濁液を調製することができなかつたため凝集してしまい、分散状態の高分子粒子を得ることができなかつた。

40

【 0 1 0 7 】

(比較例 8)

比較例 1 の懸濁工程において、水溶液に塩酸を加えず pH を調製しなかつた以外は、比較例 1 と同様の方法によって高分子粒子の水性分散液、および高分子粒子を得た。

得られた高分子粒子の水性分散液を用いて、重合転化率、および粒径の測定を行った。また、白色粉末として得た高分子粒子をテトラヒドロフランに溶解し、ろ過により不溶分を除去した溶液を用いて、 $M_{p, suspension}$ 、および分子量分布 (M_w / M_n) を測定した。同時に、参考例 1 における $M_{p, bulk}$ と、 $M_{p, suspension}$ とを比較することにより、分子量制御性の評価を行った。これらの結果を、まとめて表 1 に記載した。

50

【 0 1 0 8 】

【 表 1 】

	モノマー	重合開始剤	重合方法	合成工程	反応率 / %	H ₂ O ₂ 添加量	水溶液 pH	転化率 / %	分子量 (Mp)	Mw / Mn	分子量制御性	平均粒径 / μm
実施例1	St	ジ-sec-ブチル パーオキシ ジカーボネート	懸濁 重合	有り	30	1	5	90	10500	1.5	○	4.4
実施例2	MMA				30			92	10600	1.4	○	4.2
実施例3	St/MMA				30			91	10300	1.4	○	3.5
実施例4	St	2,2'-アゾビス (2,4'-ジメチル パレロニトリル)			30	1	5	98	10200	1.5	○	4.0
実施例5	MMA				30			97	10400	1.4	○	3.7
実施例6	St/MMA				30			97	10200	1.3	○	4.1
実施例7	St	ジ-sec-ブチル パーオキシ ジカーボネート			50			93	10500	1.4	○	3.9
実施例8	St				80			95	10700	1.5	○	4.0
参考例1	St	ジ-sec-ブチル パーオキシ ジカーボネート	塊状 重合	無し	-	-	-	93	10900	1.3	-	-
参考例2	MMA				-			95	10500	1.4	-	-
参考例3	St/MMA				-			92	10600	1.3	-	-
参考例4	St	2,2'-アゾビス (2,4'-ジメチル パレロニトリル)			-			92	10200	1.4	-	-
参考例5	MMA				-			93	10200	1.5	-	-
参考例6	St/MMA				-			96	10600	1.4	-	-
比較例1	St	ジ-sec-ブチル パーオキシ ジカーボネート	懸濁 重合	無し	-	1	5	91	13100	1.5	×	4.1
比較例2	MMA				-			91	13200	1.4	×	4.0
比較例3	St/MMA				-			90	13000	1.5	×	3.9
比較例4	St	2,2'-アゾビス (2,4'-ジメチル パレロニトリル)			-	1	5	98	16300	1.6	×	4.2
比較例5	MMA				-			96	16900	1.5	×	4.0
比較例6	St/MMA				-			98	16600	1.5	×	3.8
比較例7	St	ジ-sec-ブチル パーオキシ ジカーボネート			-	1	2	-	-	-	-	-
比較例8	St				-	1	8.6	84	11500	1.5	-	4.1

10

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 0 9 】

30

本発明の高分子粒子の製造方法は、分子量制御性と重合転化率の両方を良好に達成可能なために、例えば、重合トナーやインジェットインク等に含有される機能性バインダーの製造に利用することができる。

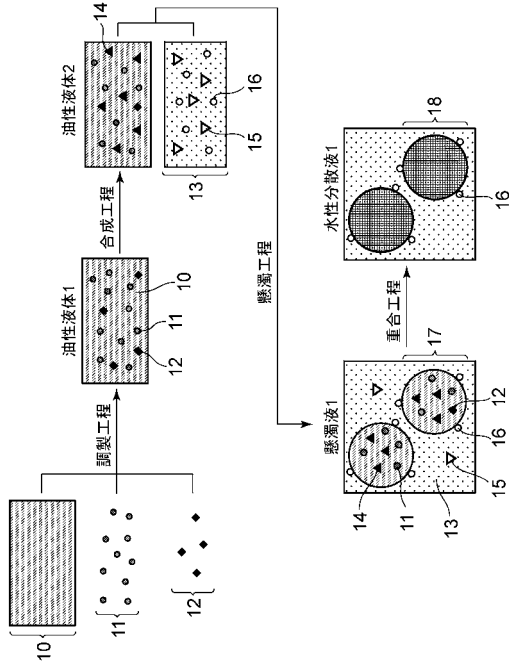
【 符号の説明 】

【 0 1 1 0 】

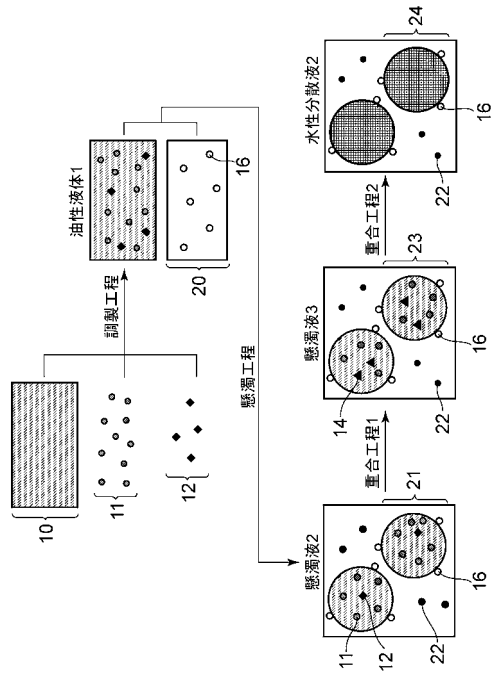
- 1 0 油性オレフィンモノマー
- 1 1 ラジカル重合開始剤
- 1 2 ヨウ素分子
- 1 3 酸を含む水溶液
- 1 4 ヨウ素化合物
- 1 5 酸化剤
- 1 6 分散剤
- 1 7 油滴
- 1 8 高分子粒子

40

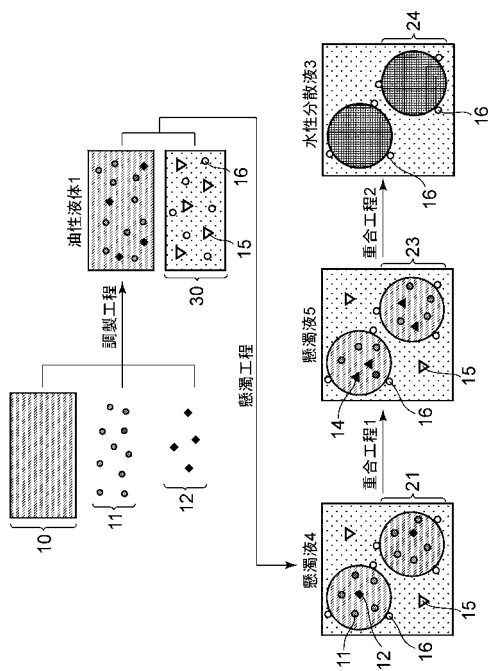
【図1】



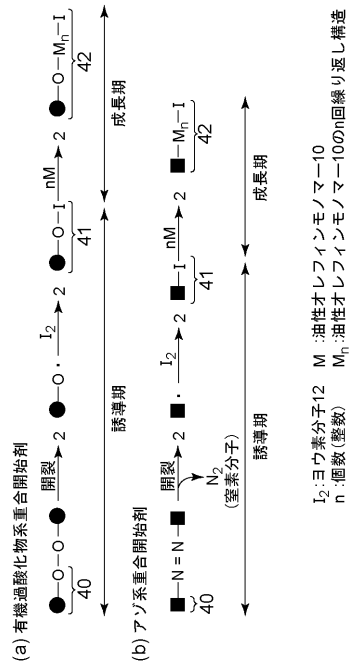
【図2】



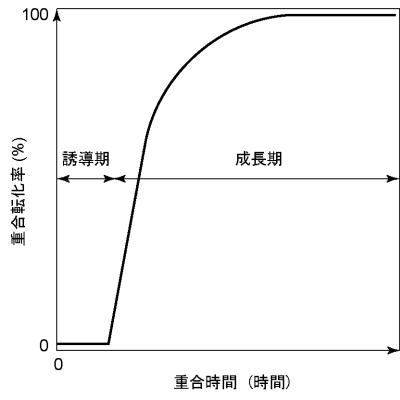
【図3】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 中浜 数理

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

Fターム(参考) 4J011 AA02 BA07 JA12 JB05 JB22 JB26 NB04

4J015 CA14 EA09