

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4107398号
(P4107398)

(45) 発行日 平成20年6月25日(2008.6.25)

(24) 登録日 平成20年4月11日(2008.4.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 2/18 (2006.01)

C O 8 F 2/18

C O 8 F 220/18 (2006.01)

C O 8 F 220/18

C O 8 F 220/20 (2006.01)

C O 8 F 220/20

B O 1 J 20/26 (2006.01)

B O 1 J 20/26

J

B O 1 J 20/28 (2006.01)

B O 1 J 20/28

A

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-258364

(22) 出願日 平成9年9月24日(1997.9.24)

(65) 公開番号 特開平10-244152

(43) 公開日 平成10年9月14日(1998.9.14)

審査請求日 平成16年8月24日(2004.8.24)

(31) 優先権主張番号 08/811, 129

(32) 優先日 平成9年3月3日(1997.3.3)

(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 591026584

アンコル インターナショナル コーポレ
イション

アメリカ合衆国 イリノイ州 60004

アーリントン ハイッ ウェスト シュ

ア ドライヴ 1500

(74) 代理人 100065868

弁理士 角田 嘉宏

(72) 発明者 ミラン エフ. ソヨカ

アメリカ合衆国 60102 イリノイ

アルゴンクイン ヨークタウン 775

審査官 ▲吉▼澤 英一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸油性コポリマーおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アリルメタクリレート：エチレングリコールジメタクリレート＝1：0.5～2のモル比のアリルメタクリレートおよびエチレングリコールジメタクリレートからなるコポリマーを含む、微孔性で、吸油性および吸水性の微粒子、すなわち、50ミクロン以下の平均粒径と、72重量%以上の鉱油の吸着性を有することを特徴とする微孔性で、吸油性および吸水性の微粒子。

【請求項 2】

前記モル比が、1：1.22である請求項1に記載の微粒子。

【請求項 3】

前記エチレングリコールジメタクリレートが、モノエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、および、これらの組み合わせからなるグループから選択される請求項1または2に記載の微粒子。

【請求項 4】

前記エチレングリコールジメタクリレートが、モノエチレングリコールジメタクリレートである請求項1または2に記載の微粒子。

【請求項 5】

前記鉱油の吸着性が、85重量%以上である請求項1乃至4のいずれかに記載の微粒子

。

【請求項 6】

前記鉱油の吸着性が、90重量%以上である請求項1乃至4のいずれかに記載の微粒子。

【請求項 7】

前記モル比が、1:1~2である請求項4乃至6のいずれかに記載の微粒子。

【請求項 8】

少なくとも1ミクロンの平均粒径を有する請求項1乃至7のいずれかに記載の微粒子。

【請求項 9】

1~20ミクロンの平均粒径を有する請求項1乃至7のいずれかに記載の微粒子。

【請求項 10】

1~16ミクロンの平均粒径を有する請求項1乃至7のいずれかに記載の微粒子。

【請求項 11】

100ミクロンを超えない粒度分布を有する請求項1乃至10のいずれかに記載の微粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微粒子状の吸油性ポリマーの製造方法に関する。具体的には、本発明は、約1~約102ミクロンの平均粒径と72重量%を超える吸油特性を有する、多孔質で、また架橋が進行した疎水性ポリマーの製造方法に関する。また、本発明は、この製造方法によって得られる吸油性微粒子に関する。本発明の製造方法によって得られる微粒子は、親油性および親水性の油類、クリーム、洗剤、薬剤、および、化粧品、洗剤、化学および薬品業界で使用される他の有機活性を有する親油性の化合物および組成物を、保持および遊離することができる。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

1970年2月3日発行の米国特許第3,493,500号および1972年4月25日発行の米国特許第3,658,772号には、初期のポリマー粒子が開示されている。これら米国特許は、アクリル酸モノマーおよび/またはアクリルアミドモノマーを含んだpH1~4の水性反応培地(媒体)からの、ポリマー粒子の水性懸濁液の生成を教示している。得られた懸濁液でのポリマー粒子の粒径や構造は特定されていないが、両特許での懸濁液は、污水处理のための凝集剤としての使用が適切である旨を教示している。

【0003】

その後、様々な手法によってポリマーを多孔質粒子へ加工できることが発見された。この技術に関して、「適用する重合方法は、最終生成物の性状を左右する重要な因子である」と述べられている。例えば、米国特許第4,962,170号の第2欄、第4行目を参照のこと。また、この米国特許第4,962,170号の第2欄、第7~11行目には、「どのタイプの重合方法にも、最終生成物に重要な変化を与える代替の重合方法があること」や、「ある重合方法で必要とされない作業手順であっても、他の重合方法にて利用することで同様の効果を引き出すことが明らかとなれば、これら重合方法の間での相違点は明らかである」との記述がある。このように、当該技術分野では、重合方法に基づいた効果の予見の困難性が認識されているのである。

【0004】

多孔質ポリマー粒子は、単一溶剤系での沈殿重合法あるいは二液相系での懸濁重合法のいずれかによって調製することができる。この沈殿重合法は、1990年10月9日付発行の米国特許第4,962,170号と第4,962,133号に記載されている。

【0005】

米国特許第4,962,170号は、単一溶剤系で可溶性のモノマーを用いた沈殿重合法を開示しており、この方法によると、臨界値の大きさに至った不溶性ポリマーが溶液から析出して得られる。この米国特許第4,962,170号の方法でのモノマー溶液は、実質的に、一つ以

10

20

30

40

50

上のポリ不飽和モノマーから構成されている。各モノマーがポリ不飽和化されていないので、各モノマーは架橋剤としても機能し、その結果、高度に架橋されたポリマー粒子の生成に至る。

【0006】

米国特許第4,962,170号と同様に、米国特許第4,962,133号でも、多孔質ポリマー粒子を得るために、沈殿重合法を利用している。しかしながら、ポリ不飽和モノマーから構成されているモノマー溶液を用いた米国特許第4,962,170号での方法とは異なり、米国特許第4,962,133号でのモノマー溶液は、一つのモノ飽和モノマーと一つのポリ不飽和モノマーとからなり、ポリ不飽和モノマーがモノマーの全重量の最大で90重量%を占める構成としている。

10

【0007】

米国特許第5,316,774号に記載の発明は懸濁重合方法に関し、ここでも、ポリ不飽和モノマーの量は、モノマーの全重量の最大で90重量%までに限定されている。よって、本発明は、モノマー溶液中のモノマーの全重量の90重量%以上、好ましくは、約92~100重量%のポリ不飽和モノマーを含むモノマー溶液から、微粒子状吸着剤を製造する方法の提供を目的としている。

【0008】

米国特許第4,962,133号の方法は、水性/有機性共沸化合物の溶剤系の使用に止まっている。有機溶剤は共沸化合物から水分を除去できないので、共沸化合物の溶液は、余分な生成物(副生物)の処理問題を残すことになる。よって、本発明は、共沸化合物の溶液を必要としない、微粒子状吸着剤を製造する方法の提供を目的としている。さらに、米国特許第4,962,133号の方法によって得られた粒子の大きさは、構成粒子の平均粒径としての約1ミクロン以下から、粒子の凝集によって形成された集塊の平均粒径としての約1200ミクロンまでの範囲にある。この範囲に粒径を限定することでは、ポリマー粒子の有用性や特性が特徴付けられる。よって、本発明は、粒径の多様性が小さい(均質な)ポリマー微粒子を製造する方法の提供をも目的としている。

20

【0009】

微粒子ポリマーを製造するための他の従来技術として、重合進行に関与する活性成分として沈殿剤を用いた、in situ懸濁重合法がある。In situ懸濁重合法を開示した例として米国特許第4,724,240号があり、そこに開示された発明によれば、活性成分として緩和剤を含んだ水性/ポリビニルピロリドン系媒体にて、モノ不飽和モノマーとポリ不飽和モノマーとを重合し、そして、緩和剤を包含した「0.25~0.5mm(250~500ミクロン)」の平均粒径を有する比較的大きな微粒子が生成されている。250~500ミクロンの平均粒径を有する粒子では、粒子が触感によって知覚される(ザラザラ感が残る)難点がある。この現象は、この粒子を、ローションやクリーム、あるいは他の化粧料などに用いた場合に不都合である。よって、本発明は、滑らかな触感を呈する、より小さな粒径を有するポリマー粒子を製造する方法の提供をも目的としている。

30

【0010】

米国特許第4,724,240号に記載の方法による第二の問題点は、使用できる活性成分が溶剤に溶解できるものに限定されることにある。また、これら活性成分が専売商品(特許品)である場合には、活性成分が重合中に粒子内に取り込まれるよう、ポリマー製造業者にそれ(ら)を大量供給しなければならない。これら問題点を解消するために、本発明は、大量の疎水性流体を吸収できる空孔を有するポリマー微粒子を提供して、製造業者の技術によって、活性成分を遊離剤として、これらポリマー微粒子に担持せしめることを目的としている。

40

【0011】

米国特許第4,724,240号に記載の方法による第三の問題点は、互いに関係離れた親油度を有する成分からなる混合成分を活性成分とした場合、この方法の実施が難しくなることにある。かような場合、米国特許第4,724,240号に記載の方法によって得られたポリマーの空孔にて、親油度が大きな活性成分が選択的に単離されることになる。この問題点を

50

解消するために、米国特許第4,724,240号に記載の方法は、活性成分ごとに個別に適用せざるを得ず、また、得られた生成物を混合する必要も生じる。しかしながら、かような個別の処理作業と混合作業は、大きな経済的負担を強いるものでしかない。よって、本発明は、複数の活性成分を保持できる微粒子を製造するための方法を提供することも目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、高い吸油性を備えた、実質的に均一な粒径を有する微粒子の製造方法を実現ならしめて、前述の問題点の解消を図るものである。

【0013】

すなわち、本発明は、高い吸油性を備えた多孔質の微粒子ポリマーとその製造方法に関し、この製造方法は、具体的には、以下の工程、すなわち；

(a) 水と混和しない有機溶剤に、少なくとも二つのポリ不飽和モノマーを溶解してモノマー混合物を調製し、

(b) 水性溶液、好ましくは懸濁安定剤を含む水性溶液を、このモノマー混合物に添加して、有機相／水性相の二相液系を形成し、

(c) 水性相にて有機相が微小滴として懸濁するに十分な速度で、この二相液系を攪拌し、

(d) 二相液系の攪拌の間に、懸濁した微小滴にてモノマーを重合せしめて、微孔性のポリマー微粒子を調製し、および

(e) 有機溶剤から微孔性のコポリマー微粒子を分離して、50ミクロン以下、好ましくは25ミクロン以下の平均粒径と、ポリマーと吸着した鉱油との合計重量の約72重量%以上、好ましくは約80重量%以上の量の鉱油を吸着する能力を備えた吸収性ポリマー微粒子を得る、

工程を含む、微孔性で、親油性および親水性を備えた吸収性コポリマーの製造方法である。

【0014】

本発明の好ましい実施態様によれば、本発明による微粒子は、約1～約50ミクロン、より好ましくは約1～約20ミクロン、最も好ましくは約1～約16ミクロンあるいは約20ミクロン以下の平均粒径を備えている。

【0015】

【発明の実施の態様】

本発明には、二つの態様がある。

【0016】

その第一の態様は、大量の親油性および親水性流体の吸収が可能な、多孔質で、微粒子状のポリマーの製造方法である。

【0017】

すなわち、本発明の製造方法は、以下の工程、すなわち；

(a) 水と混和しない有機溶剤に、少なくとも二つのポリ不飽和モノマー、好ましくは有機性重合開始剤を溶解してモノマー混合物を調製し、

(b) 水性溶液、好ましくは懸濁安定剤を含む水性溶液を、このモノマー混合物に添加して、有機相／水性相の二相液系を形成し、

(c) 水性相にて有機相が微小滴として懸濁するに十分な速度、例えば、約1～約15m/秒、好ましくは約5～約10m/秒、より好ましくは約8m/秒の速度で、この二相液系を攪拌し、

(d) 二相液系の攪拌の間に、懸濁した微小滴にてモノマーを重合せしめて、微孔性のポリマー微粒子を調製し、および

(e) 有機溶剤から微孔性のコポリマー微粒子を分離して、50ミクロン以下、好ましくは25ミクロン以下の平均粒径と、ポリマーと吸着した鉱油との合計重量の約72重量%以上、好ましくは約80重量%以上の量の鉱油を吸着する能力を備えた吸収性ポリマー微粒子を得る、

工程を含む、微孔性で、親油性および親水性を備えた吸収性コポリマーの製造方法である

10

20

30

40

50

。

【0018】

本明細書で使用する「収着性」（あるいは「収着」）の語は、本発明の微粒子による親油性および親水性物質を吸着および吸収する性能あるいは量を指す。

【0019】

従来技術にあっては、微粒子に関する「吸着性」の語は、「全吸着量」あるいは「流動性吸着量」といった具合に曖昧な意味合いで使用されていた。しかしながら、従来より、「全吸着量」の語は、特に断りの無い限り、粒子の吸着および吸収量の合計を本質的に含めるものと認識されていた。同様に、「流動性吸着量」の語も、粒子の吸着および吸収量の双方を本質的に含む。

10

【0020】

本発明の方法では、少なくとも二つのポリ不飽和（ポリエチレンのような不飽和の）モノマー、好ましくは、アリルメタクリレートと、エチレングリコールジメタクリレートを共重合する。アリルメタクリレートとエチレングリコールジメタクリレートは、共にジ不飽和モノマーである。このジ不飽和モノマーは、架橋剤としても機能する。

【0021】

本発明の架橋が進んだポリマー微粒子は、少なくとも二つの不飽和結合（以下、「ポリ不飽和」モノマーと称する）を有し、モノ不飽和モノマーの全モノマー重量の約40%、好ましくは、約9%未満の重合率のモノマーを重合することによって得られる。ポリ不飽和モノマーの例として、エチレングリコール、プロピレングリコール；ジ-、トリ-、テトラ-あるいはポリエチレングリコールおよびプロピレングリコール；トリメチロールプロパン、グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グルコース、蔗糖、セルロース、ヒドロキシセルロース、メチルセルロース、1,2もしくは1,3プロパンジオール、1,3もしくは1,4ブタンジオール、1,6ヘキサジオール、1,8オクタンジオール、シクロヘキサジオール、あるいはシクロヘキサントリオール、のポリアクリル酸塩（「ポリ」の語は2つ以上を指す）、メタクリル酸塩、あるいはイタコン酸塩がある。同様に、ビス（アクリルアミドあるいはメタクリルアミド）化合物も使用できる。これら化合物としては、例えば、ビス（アクリルあるいはメタクリル）アミド、1,2ヒドロキシエチレンビス（アクリルあるいはメタクリル）アミド、ヘキサメチレンビス（アクリルあるいはメタクリル）アミドがある。

20

30

【0022】

他の好適なポリ不飽和モノマーとしては、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジアリル酒石酸塩、アリルピルビン酸塩、アリルマレイン酸塩、ジビニル酒石酸塩、トリアリルマレイン酸塩、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、グリセリンジメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、ジアリルマレイン酸塩、ジビニルエーテル、ジアリルモノエチレングリコールクエン酸塩、エチレングリコールビニルアリルクエン酸塩、アリルビニルマレイン酸塩、ジアリルイタコン酸塩、イタコン酸のエチレングリコールジエステル、ジビニルスルホン、ヘキサヒドロ 1,3,5-トリアクリルトリアジン、トリアリル亜リン酸塩、ベンゼンホスホン酸、無水マレイン酸トリエチレングリコールポリエステル、ポリアリル蔗糖、ポリアリルグルコース、蔗糖ジアクリレート、グルコースジメタクリレート、ペンタエリスリトールジ-、トリ-およびテトラ-アクリレートあるいはメタクリレート、トリメチロールプロパンジ-およびトリアクリレートあるいはメタクリレート、ソルビトールジメタクリレート、2-(1-アジリジニル)-エチルメタクリレート、トリ-エタノールアミンジアクリレートあるいはジメタクリレート、トリエタノールアミントリアクリレートあるいはトリメタクリレート、酒石酸ジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ビス-ヒドロキシエチルアセトアミドのジメタクリレートなどがある。

40

【0023】

他の好適なポリエチレンのような不飽和の架橋モノマーとしては、エチレングリコールジアクリレート、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートや、エ

50

チレングリコール、グリセロール、ペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、グリコールのモノチオ - およびジチオ - 誘導体、およびレゾルシノールのポリビニルおよびポリアリルエーテル；ジビニルケトン、ジビニルスルフィド、アリルアクリレート、ジアリルフマル酸塩、ジアリルコハク酸塩、ジアリル炭酸塩、ジアリルマロン酸塩、ジアリルシュウ酸塩、ジアリルアジピン酸塩、ジアリルセバシン酸塩、ジアリル酒石酸塩、ジアリル珪酸塩、トリアリルトリカルバリル酸塩、トリアリルアコニン酸塩、トリアリルクエン酸塩、トリアリルリン酸塩、ジビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン；ベンゼン環上に、1～2個の炭素原子を有するアルキル基を1～4個有するアルキルジビニルベンゼン；ベンゼン環上に、1～2個の炭素原子を有するアルキル基を1～3個有するアルキルトリビニルベンゼン；トリビニルナフタレン、およびポリビニルアントラセンなどがある。加えて、ポリ不飽和モノマーとして、アクリルあるいはメタクリル基を末端に付けたシロキサンおよびポリシロキサン、メタクリロイル基を末端に付けたウレタン、ポリシロキサナルコールのウレタンアクリレート、ビスフェノールAビスメタクリレート、およびエトキシ化したビスフェノールAビスメタクリレートも使用できる。

【0024】

その他のモノマーとしては、エチレン、プロピレン、ブチレンなどのジ - もしくはポリビニルエーテル、グリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールや、グリコール、グリセリンなどから得たジ - もしくはポリアリル化合物、あるいは、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、メタリルメタクリレートまたはメタリルアクリレートのようなビニルアリルもしくはビニルアクリロイル化合物の組み合わせなどがある。また、芳香族化合物、脂環式化合物および複素環化合物も、本発明での使用に適している。このような化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルジフェニル、ジビニルシクロヘキサン、トリビニルベンゼン、ジビニルピリジン、およびジビニルペリジンがある。さらに、例えば、米国特許第3,759,880号、第3,992,562号および第4,013,825号に記載されたような、ジビニルエチレンまたはジビニルプロピレン尿素および同様の化合物を使用することができる。

米国特許第4,276,402号および第4,341,889号、フランス特許第2,465,236号およびドイツ特許第3,034,505号に記載されたような、アクリロイルまたはメタクリロイル基を末端に付けたシロキサンやポリシロキサンも、本発明での使用に適している。米国特許第4,224,427号、第4,250,322号および第4,423,099号、ドイツ特許第2,365,631号および第2,542,314号、日本国特許出願の特願昭60 - 233110、特願昭61 - 9424および特願昭61 - 30566、および英国特許第1,443,715号に記載されたような、メタクリロイル基を末端に付けたウレタンも、本発明での使用に適している。米国特許第4,543,398号および第4,136,250号に記載されたようなポリシロキサナルコールのウレタンアクリレートや、ビスフェノールAビスメタクリレートおよびエトキシ化したビスフェノールAビスメタクリレートも、本発明でのモノマーに適している。

【0025】

ポリマー微粒子の調製に適した、全モノマー重量の約40%、好ましくは約9%未満までの量が用いられる、モノエチレンのように不飽和なモノマーとしては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ジイソブチレン、スチレン、ビニルピリジンエチルビニルベンゼン、ビニルトルエンおよびジシクロペンタジエン；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、二級ブチル、三級ブチル、アミル、ヘキシル、オクチル、エチルヘキシル、デシル、ドデシル、シクロヘキシル、イソボルニル、フェニル、ベンジル、アルキルフェニル、エトキシメチル、エトキシエチル、エトキシプロピル、プロポキシメチル、プロポキシエチル、プロポキシプロピル、エトキシフェニル、エトキシベンジルおよびエトキシシクロヘキシルエステルを含めたアクリルおよびメタクリル酸のエステル；ビニル酢酸塩、ビニルプロピオン酸塩、ビニル酪酸塩およびビニルラウリン酸塩のようなビニルエステル、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロピルケトンおよびメチルイソプロペニルケトンのようなビニルケトン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルおよびビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテルな

どがある。

【0026】

本発明において、モノマー溶液の全モノマー重量の約9%までの量が用いられる他のモノ不飽和モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレートあるいはメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートあるいはメタクリレートなどの、不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルがある。前述したエステル以外のアクリル酸あるいはメタクリル酸の多くの誘導体も、本発明の不飽和ポリマー微粒子の調製のためのモノ不飽和モノマー（出発物質）に適している。これらモノマーとしては、限定を意図するものではないが、メタクリルグリコール酸や、グリコール、グリセロールおよび他の多価アルコールのモノメタクリレート、ジアルキレングリコールおよびポリアルキレングリコールのモノメタクリレートなどのモノマーがある。前出のモノマーでのアクリレートを、対応するメタクリレートに置換したものも使用できる。その例として、2-ヒドロキシエチルアクリレートあるいはメタクリレート、ジエチレングリコールアクリレートあるいはメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートあるいはメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレートあるいはメタクリレート、テトラエチレングリコールアクリレートあるいはメタクリレート、ペンタエチレングリコールアクリレートあるいはメタクリレート、ジプロピレングリコールアクリレートあるいはメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、および、1~30個、好ましくは、5~18個の炭素原子を含む一つ以上の直鎖状あるいは分枝状アルキル基を有するアクリレートあるいはメタクリレートなどがある。さらに他の例として、イソイボルニルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸、2-エチルエキシルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、およびメトキシエチルメタクリレートが挙げられる。

【0027】

官能基としてカルボン酸基を含み、本発明の出発物質に適したモノ不飽和モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アコニット酸、桂皮酸、クロトン酸、メサコン酸、マレイン酸、フマル酸などがある。

【0028】

前述した酸の一部のエステルも、本発明でのモノ不飽和モノマーとして適している。かようなエステルとしては、モノ-2-ヒドロキシプロピルアコニット酸塩、モノ-2-ヒドロキシエチルマレイン酸塩、モノ-2-ヒドロキシプロピルフマル酸塩、モノ-エチルイタコン酸塩、イタコン酸のモノメチルセロソルブエステル、マレイン酸のモノメチルセロソルブエステルなどがある。

【0029】

官能基としてアミノ基を含む、本発明に適したモノ不飽和モノマーとしては、ジエチルアミノエチルアクリレートあるいはメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレートあるいはメタクリレート、モノエチルアミノエチルアクリレートあるいはメタクリレート、三級ブチルアミノエチルメタクリレート、p-アミノスチレン、o-アミノスチレン、2-アミノ-4-ビニルトルエン、ペリジノエチルメタクリレート、モルフォリノエチルメタクリレート、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-エチル-5-ビニルピリジン、ジメチルアミノプロピルアクリレートあるいはメタクリレート、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルスルフィド、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、アモノエチルビニルエーテル、2-ピロリジノエチルメタクリレート、3-ジメチルアミノエチル-2-ヒドロキシ-プロピルアクリレートあるいはメタクリレート、2-アミノエチルアクリレートあるいはメタクリレート、イソプロピルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミドあるいはメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリルア

ミドあるいはメタクリルアミド、1-メタクリロイル-2-ヒドロキシ-3-トリメチル塩化アンモニウムあるいはスルホメチレート、2-(1-アジリジニル)-エーテルメタクリレートなどがある。イソプロペン、ブタジエンおよびクロロプレンのような唯一の不飽和基を有するポリエチレンのような不飽和モノマーは、ポリ不飽和モノマーとしてではなく、モノエチレンのような不飽和モノマーとして扱って、その量を加減する。

【0030】

本発明の方法では、有機溶剤相で重合を行うために、有効量の有機性重合開始剤を使用する。一方で、他の重合開始方法では、紫外線や化学線照射などの方法が代用されている。適切な有機性開始剤の例として、ジベンゾイル過酸化物またはt-ブチルペルオクタン酸塩、あるいはアゾ系開始剤などの有機性過酸化物開始剤がある。好ましい開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルや2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)のようなアゾ系開始剤が挙げられる。特に好ましいアゾ系開始剤は、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)であって、これはVAZ052の商品名でDuPont社(米国、デラウェア州、ウィルミントン)から市販されている。有機性開始剤の一般的な有効量は、乾燥モノマーの約0.5~2重量%、好ましくは、約1~1.2重量%である。

10

【0031】

酸化還元系としては、例えば、二級もしくは三級アミン類と、アミン(好ましくは三級アミン)と過酸化物との混合物を用いる。過酸化物とアミンとのモル比(アミン/過酸化物)は、0.1~5の範囲である。まずで過酸化物を溶剤に溶解し、同じ溶剤でアミンを溶解し、そして、室温にてモノマー溶液と溶解した過酸化物を混合し、その後、これに先に溶解しておいたアミンを添加する。過酸化物およびアミンは、反応開始時でも、あるいは反応中でも添加することができる。これらアミン類は、 R_2NH あるいは R_3N の式であって、式中、Rは、アルキルもしくは置換アルキル、シクロアルキルあるいはアリル基である、化学式で表される。アミンは、好ましくは、三級アミンとする。

20

【0032】

本発明で用いられる還元剤としては、メチルブチルアミン、ビス(2-ヒドロキシエチル)ブチルアミン、ブチルジメチルアミン、ジメチルアミン、ジベンジルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジエチルアミン、2,2',2''-トリヒドロキシジプロピルエチルアミン、ジ-n-プロピレンアミン、2,2',2''-トリメチルトリブチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルアミノアセタール、ペンチルヘキシルアミン、トリエタノールアミン、トリヘキシルアミン、トリメチルアミン、トリオクタデシルアミン、トリプロピルアミン、トリスプロピルアミン、テトラメチレンジアミン、およびp-アミノ安息香酸のエステルがあり、例えば、p-ジメチルアミノ-2-エチルヘキシル-安息香酸塩、ジメチルアミノエチル酢酸塩、2-(n-ブトキシ)エチル-4-ジメチルアミノ安息香酸塩、2-(ジメチルアミノ)エチル安息香酸塩、エチル-4-ジメチルアミノ安息香酸塩、メチルジエタノールアミン、ジブチルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、メチルエチルアミン、ジペンチルアミン、および酸化鉄(II)などが使用できる。

30

【0033】

この他に、好ましい開始剤として、ナトリウム、カリウムあるいはアンモニウム過硫酸塩および過酸化水素から選択された無機性開始剤がある。

40

【0034】

本発明の好ましい方法によれば、有機相を調製するために、モノマーと有機性開始剤を、実質的に水と混和しない有機溶剤に溶解する。水と混和しない好ましい有機溶剤は、脂肪族および芳香族炭化水素を含む。これら溶剤の一般的なものとして、トルエン、シクロヘキサン、フルオロシリコンのようなシリコン系溶剤、トリクロロエチレン、テトラクロロメタン、ジクロロメタンのような塩素化溶剤や、一つ以上のヘプタン類、あるいはこれらの組み合わせがある。沸点、揮発性および溶解性を考慮すれば、ヘプタンがより好ましく、また、n-ヘプタンが最も好ましい。

【0035】

生成するポリマーを膨潤も溶解もしない溶剤に、モノマーあるいはモノマーの混合物を溶

50

解して重合を進める。モノマーと溶剤との合計重量部を100とした場合、0.1～約25重量部、好ましくは、約2～約25重量部、さらに好ましくは、約5～約20重量部のモノマーを使用する。従って、溶剤の方は、約75～約99.9重量部、好ましくは、約75～約98重量部、さらに好ましくは、約80～約95重量部の量の溶剤を使用することになる。界面活性剤や分散剤は不要である。たいいていの場合、モノマー用溶剤としてアルコールが使用できる。

【0036】

揮発性溶剤としては、1気圧下で、200 以下、好ましくは180 以下の沸点を有し、また水と混和できるものが好ましい。この溶剤は、例えば、加熱および/または減圧による蒸発乾燥によって除去できる。得られたポリマーは、乾燥に先駆けて、適当な溶剤、例えば、重合時に用いた溶剤と同じ溶剤で洗浄できる。

10

【0037】

この溶剤としては、不活性で、非極性の多様な溶剤が使用できる。例えば、アルカン、シクロアルカンおよび芳香族化合物が使用できる。具体的には、5～12個の炭素原子を有するアルカン、5～8個の炭素原子を有する直鎖状あるいは分枝状シクロアルカン、ベンゼン、そして、トルエンやキシレンのような、ベンゼンのアルキル置換体を使用できる。

【0038】

他のタイプの溶剤として、 C_4 - C_{20} のアルコール、ペルフルオロポリエーテルおよびシリコン油がある。これらシリコン油の例として、ポリジメチルシクロシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、シクロメチコン、ジメチコン、アモジメチコン、トリメチルシリルアモジメチコン、(ステアリルジメチコンやセチルジメチコンのような)ポリシロキサン-ポリアルキルコポリマー、(ステアロキシジメチコンのような)ジアルコキシジメチルポリシロキサン、ポリクォーターニウム21、ジメチコンプロピルPG-ベタイン、ジメチコンコポリオールおよびセチルジメチコンコポリオールなどがある。溶剤抽出、蒸発乾燥、あるいは従来の除去技術によって、溶剤の除去が効果的に実施できる。

20

【0039】

本発明の方法は、水性相を利用することもできる。この水性相は水性溶液からなり、好ましくは(任意に)、有効量の懸濁安定剤を溶解した状態で含む。

【0040】

この懸濁安定剤は、周知のものである。この懸濁安定剤としては、デンプン、アラビアガム、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ナトリウムベントナイト粘土、メチルセルロース、水酸化マグネシウム、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルアルコール、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム、褐炭などが適している。好ましい懸濁安定剤は、メチルセルロースであって、これは Methocel A4C Premiumの商品名で、ダウケミカル社(米国、ミシガン州、ミッドランド)から市販されている。

30

【0041】

本発明の実施にあたって、不活性ガス(例えば、アルゴンガスあるいは窒素ガス)雰囲気下で、有機相と水性相を合わす。この操作は、一般には、室温(約23)下で実施される。得られた混合相は、強力に攪拌する必要がある。二つの相の混合中あるいは混合後に、この攪拌を開始する。好ましくは、二つの相の混合中に、この攪拌作業を行う。

40

より好ましくは、大量の水性相に対して有機相をゆっくりと添加しながら、強力に混合あるいは強力に攪拌する。本明細書で使用する「強力攪拌」の語は、攪拌棒あるいは攪拌翼を、約800～2000回転/分(rpm)、好ましくは、約1400～1600 rpmで回転させることを意味する。

【0042】

この強力攪拌によって、懸濁安定剤の作用を補助しながら、有機相から微小滴への分離形成を促進し、結果として、互いに離間した位置に、水に囲まれたミニ反応器が形成される。本発明の方法にあつては、水は、有機相を微小滴に分離するのみならず、各微小滴で

50

の重合反応（発熱反応）を開始・進行するために、モノマーの微小滴に熱を伝えるための熱伝導体としての機能も果たす。

【0043】

重合反応は、強力攪拌して得た反応混合物において、反応温度を上げることによって進行する。実施例1に開示したように、約46℃で、攪拌調製した反応混合物中に沈殿物が認められた。約53℃で、重合が滑らかに進行していた。そして、重合反応を完了すべく、この混合物を75℃にまで加熱した。

【0044】

重合が完了次第に、得られた微孔性のポリマー微粒子を、濾過やスクリーニングによって反応混合物から分離した。しかしながら、この時点で分離した粒子は、反応混合物に含まれる水と混合できない有機溶剤に覆われている。揮発性の有機溶剤を選択することで、好ましくは、蒸気蒸留あるいは真空蒸留のような他の洗浄方法によって、コポリマー粒子の孔から溶剤をたやすく除去できる。

10

【0045】

脂肪親和性の微孔が空になるように、水と混合できない有機溶剤と微孔性のポリマー微粒子を一旦分離することで、これら粒子は、本発明の微孔性かつ吸油性のコポリマー微粒子となる。あるいは、有機溶剤を、(in situ懸濁重合での)活性物質として、孔にとどめることも可能である。

【0046】

また、本発明は、モノマーの全重量の約40重量%、好ましくは約9重量%までの量の、一つ以上のモノ不飽和モノマーを任意に含む、少なくとも二つのポリ不飽和モノマー（それぞれ炭素原子間の二重結合を少なくとも二つ有する）を共重合して形成したポリマーを含み、また、約50ミクロン以下、好ましくは、約25ミクロン以下の平均径（単位直径）を有し、また、ポリマーと吸着した鉱油との合計重量の少なくとも約72重量%、好ましくは少なくとも約80重量%の量の鉱油を吸着する能力を備えた、微孔性、親油性および親水性の吸収性微粒子を利用した組成物にも関する。平均「単位直径」の語は、各粒子の平均直径を示すものであり、静電気的作用などによって経時的に形成される凝集体の直径を示すものではない。この微粒子の平均径は、より好ましくは、約1～約20ミクロン、そして、最も好ましくは、約1～約16ミクロンとする。

20

【0047】

1ミクロンに満たない粒子を用いた場合でも、その粒度分布は約100ミクロンにも及ぶ。

例えば、図1を参照のこと。図1は、後述する実施例で得た数種類の微粒子の混合物での粒度分布を示し、そこには、粒度分布が約100ミクロンに及ぶこと、平均径が約15ミクロンであること、そして、混合物中の微粒子の80%が6.2～32.7ミクロンの大きさであり、また、最小径が少なくとも1ミクロンであったことを示している。

30

【0048】

本発明の微粒子は、好ましくは、ポリマーと鉱油との合計重量の約74重量%以上、より好ましくは約76重量%以上、そして、最も好ましくは約78～93重量%の量の鉱油を吸着する能力を備えたものとする。本発明のポリマーによる軽質鉱油の吸着性は、約95重量%を超えないものと考えられる。

40

【0049】

本発明による微粒子は、白色の粉末として生成され、また、「流動」吸着性を付与するために親油性および/または親水性物質を加えても、流動性の分離した固形粒子を形成する。本発明による微孔性の吸油性微粒子では、好ましくは、ブチルメタクリレートモノ不飽和モノマーは、エチレングリコールジメタクリレート、好ましくは、モノエチレングリコールジメタクリレートを一方のモノマーとした二つのジ不飽和モノマーで共重合される。このような微粒子の調製例が、後出の実施例1に記載されており、そこでは他方のジ不飽和モノマーとしてアリルメタクリレートを使用し、また、ブチルメタクリレート：アリルメタクリレート：モノエチレングリコールジメタクリレートのモル比を、好ましくは1：3～5：5～7のモル比、より好ましくは約1：4：6.1のモル比に調整してある。

50

【 0 0 5 0 】

以下の表 1 では、本願実施例 1 での（ 3 つのポリマーから得た）微粒子と、米国特許第 4, 962, 133 号で開示されたコポリマー微粒子および市販の吸油性粒子について、各々の粒子での油の吸着性について比較した。 米国特許第 4, 962, 133 号で開示されたコポリマー微粒子は、モノ不飽和モノマーとジ不飽和モノマーを使用して得た粒子であるから、この微粒子を比較の対象とした。

【 0 0 5 1 】

【表 1】

モノマー	モル比	溶剤	鉱油の吸着量 [重量%]	吸 着 量 [鉱油(g)/ポリマー(g)]
BMA/EGDM*	1:4	ヘキサン	70.6%	2.4
BMA/EGDM*	1:1.5	ヘキサン	70.6%	2.4
BMA/EGDM*	1.5:1	ヘキサン	72.2%	2.6
BMA/EGDM*	4:1	ヘキサン	54.5%	1.2
BMA/AMA/EGDM**	1:4:6	ヘプタン	78.3%	3.6
MMA/EGDM***	1:1.1	----	64 %	1.8

BMA : ブチルメタクリレート

EGDMA : モノエチレングリコールジメタクリレート

AMA : アリルメタクリレート

MMA : メチルメタクリレート

* 共沸混合物を粒子沈殿して調製した粒子を用いた、米国特許第 4, 962, 133 号の表 14 から得たデータ。

** 本願実施例 1 に従って得た粒子。

*** 平均粒子径が約 25 ミクロンとされている、ダウコーニング社商品 No. 5640 の粒子。

【 0 0 5 2 】

表 1 の結果から明らかなように、少なくとも二つのポリ飽和モノマーを含んだ本発明のポリマーでは、BMA/EGDM のコポリマーと市販のコポリマー (MMA/EGDM) の双方のコポリマーよりも優れた油の吸着性が認められた。 具体的には、本願実施例 1 のポリマーでは、78.3 重量%の鉱油が吸着されたのに対し、従来技術での BMA/EGDM コポリマーでの最大吸着量は 72.2 重量%、そして、市販の吸油性粒子 (ダウコーニング社 ; 商品 No. 5640) での吸着量は 64 重量%であった。

【 0 0 5 3 】

【実施例】

10

20

30

40

50

以下に、本発明を実施例に沿って詳述するが、本発明がこれら実施例の開示に基づいて限定的に解釈されるべきでないことは勿論である。

【0054】

実施例 1

攪拌装置、温度計、コンデンサーおよびアルゴンガス用導管を備えた2000ml容の樹脂製の3つ口フラスコに収容した191.1 gの水に、Methocel A4C Premiumを1.75 g溶解した。17.53 gのアリルメタクリレート、2.93 gのブチルメタクリレート、38.23 gのモノエチレングリコールジメタクリレート、81.07 gのn-ヘプタン溶剤および0.73 gのVAZO 52を含む溶液に、10分間にわたって、アルゴンガスを吹き込んだ。得られた混合物を、1500rpmで攪拌したMethocelの水性溶液に、アルゴンガス存在下で、23℃にて、ゆっくりと添加した。一定の攪拌を維持しながら温度を46℃まで上げると、沈殿の生成が認められた。53℃で、重合が滑らかに進行していた。次いで、反応混合物を75℃まで加熱し、この温度をさらに6時間維持した。その後、ヘプタンや残留モノマーを除去するために、反応混合物を蒸気蒸留に供した。そして、濾過によって、三量体ビーズを反応混合物から分離した。分離したこの三量体ビーズを、脱イオン水で洗浄し、そして、60℃に設定された乾燥機で乾燥せしめた。乾燥した三量体は、無臭で白色の軽い粉末であり、78.3重量%の軽質鉱油の収着量（すなわち、当該技術分野での「収着量」）を示し、また、ブチルメタクリレート：アリルメタクリレート：モノエチレングリコールジメタクリレートのモル比は約1：4：6.1であり、これに対応する重量%比は5：30：65であった。

10

【0055】

20

実施例 2

三つのモノマーの重量%比を8：27：65にした以外は、実施例1と同様の操作を行った。

その結果、本実施例で得られた三量体による鉱油の収着量は、実施例1で得られた収着量に匹敵するものであった。

【0056】

実施例 3

アリルメタクリレートの代わりにメチルメタクリレートを用いた以外は、実施例1と同様の操作を行った。その結果、得られた三量体による鉱油の収着量は、73.7重量%であった。

【0057】

30

実施例 4

VAZO 52に代えて過酸化ジベンゾイルを重合開始剤として用いた以外は、実施例1と同様の操作を行った。その結果、得られた三量体による軽質鉱油の収着量は、74重量%であった。

【0058】

実施例 5

実施例1の操作を再度行った。その結果、得られた三量体による軽質鉱油の収着量は、78重量%であった。

【0059】

実施例 6～11

40

三つのモノマーの重量%比を以下の表2の通りにした以外は、実施例1と同様の操作を行った。各実施例で得られた三量体による鉱油の収着量も、それぞれ表2に記してある。

【0060】

【表2】

実施例	BMA [重量%]	AMA [重量%]	EGDMA [重量%]	鉍油の吸着量 [重量%]	吸 着 量 [鉍油(g)/ポリマー(g)]
6	5	30	65	78.3	3.60
7	7.5	27.5	65	78.1	3.56
8	10	25	65	78.2	3.58
9	15	20	65	78.1	3.56
10	20	15	65	78.1	3.56
11	25	10	65	78.0	3.55

10

BMA : ブチルメタクリレート

20

AMA : アリルメタクリレート

EGDMA : モノエチレングリコールジメタクリレート

【 0 0 6 1 】

【 発明の効果 】

本発明によれば、親油性および親水性流体を大量に吸収できる、多孔質で、微粒子状のポリマーが得られる。このポリマーは、大量の疎水性流体を吸収できる空孔を有するポリマー微粒子であり、活性成分を遊離剤として、これらポリマー微粒子に担持せしめることで、吸収剤のみならず、遊離剤としての機能も付与できるなど、多用途での応用が期待される。

30

【 0 0 6 2 】

また、本発明のポリマー微粒子は、共沸化合物の溶液を必要とせずに製造できるため、従来の製造方法からして、技術的、コスト的制約を小さくでき、工業生産を行う上で有利である。

【 0 0 6 3 】

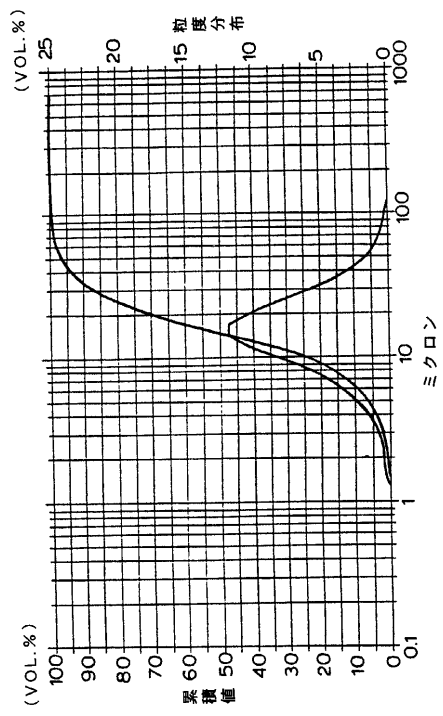
さらに、本発明によれば、粒径が均質なポリマー微粒子が得られるので、その手触りが滑らかになり、触感も改善されるなどの作用効果も相乗的に奏することになる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の微粒子の粒度分布を示したグラフである。

40

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第96/040809(WO,A1)

特開昭55-099068(JP,A)

特開平01-146910(JP,A)

特開平05-105729(JP,A)

特開昭59-120607(JP,A)

特開平03-137105(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08F 2/00-2/60

C08F 20/00