

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4003141号

(P4003141)

(45) 発行日 平成19年11月7日(2007. 11. 7)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007. 8. 31)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 39/02 (2006. 01)

C O 8 L 39/02

C O 8 K 3/18 (2006. 01)

C O 8 K 3/18

C O 8 F 8/00 (2006. 01)

C O 8 F 8/00

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-144587
 (22) 出願日 平成9年5月20日(1997. 5. 20)
 (65) 公開番号 特開平10-316827
 (43) 公開日 平成10年12月2日(1998. 12. 2)
 審査請求日 平成16年3月11日(2004. 3. 11)

(73) 特許権者 000003975
 日東紡績株式会社
 福島県福島市郷野目字東 1 番地
 (74) 代理人 100080850
 弁理士 中村 静男
 (72) 発明者 藤田 康弘
 福島県郡山市富久山町久保田字大原 1 9 8
 (72) 発明者 加藤 正
 福島県郡山市富久山町久保田字愛宕 3 2 -
 1 3
 (72) 発明者 遠藤 忠雄
 福島県郡山市富久山町久保田字下河原 3 1
 - 9

最終頁に続く

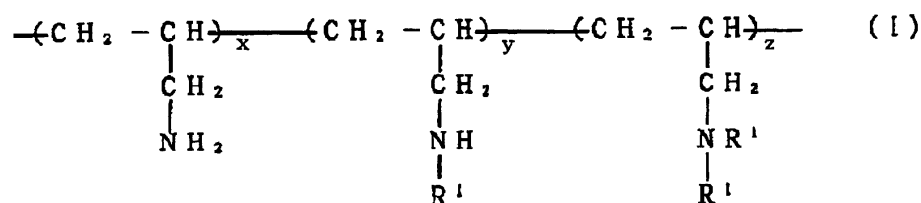
(54) 【発明の名称】 熱可逆型材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式

【化 1】



[式中、 R^1 は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{-OH})\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ を示し、 x は $0 \leq x < 1$ を示し、 y は $0 \leq y \leq 1$ を示し、 z は $0 \leq z \leq 1$ を示し、 x, y, z はそれぞれの構成単位のモル分率を示し、 y と z が共に 0 であることはない] を主要構成成分として含むポリアリルアミン誘導体と、水とを含み、ポリアリルアミン誘導体の濃度が 0.01 ~ 80 % である混合物からなり、

相転移温度より低温域では高分子の水溶液の状態の水に溶解し、相転移温度より高温域では不溶となり、再びそれを相転移温度より低く冷却すると溶解する熱可逆型材料の製造方法であって、

ポリアリルアミンの水溶液と、ポリアリルアミンのモノマー単位に対し 200 モル % 以下のアリルグリシジルエーテルとを 20 ~ 60 で反応させて、前記ポリアリルアミン誘導

体と水とを含む混合物を得ることを特徴とする熱可逆型材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な親水性 - 疎水性熱可逆型材料の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、相転移温度を利用した広範囲な分野に使用可能である新規な親水性 - 疎水性熱可逆型材料の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱、光、電磁場、pH、化学物質、温度差等の外部情報に応答する各種の機能を高分子化する試み、該機能を持った高分子の探索はこれまで数多く行われてきている。これらは、新しい機能を有する高分子として：カラー写真フィルムのタイミング層などの膜用、パターン印刷、印刷表面改質剤、プロセス凝集剤等の印刷関係の分野；半導体のマスキング用ポリマー、プリント基盤のレジストインク等の半導体関係；免疫試験やバイオ生産物の抽出や分離などの感温分離型機能ポリマー、医薬のコントロールリリースポリマー（ゲル）及び酵素固定化用ポリマー（ゲル）等の生化学分野；並びに、金属イオンの濃縮、抽出、分離若しくは回収、オイルサンドからのオイル抽出プロセス等の金属イオン又はオイル精製の分野；の新材料に期待されている。その他、防染糊、水溶性接着剤、各種特殊膜、プラスチック改質剤、セラミックバインダー、脱水剤、温度変化によって動くアクチュエーター、結露防止コーティング及び遮光剤等の新材料として興味を持たれている。

【0003】

高分子と水との混合物とを含む親水性 - 疎水性熱可逆型材料は知られている。このような材料は、低温域では高分子の水溶液の状態の水に溶解し、高温域では不溶となり、再びそれを冷却すると溶解する。例えば、そのような親水性 - 疎水性熱可逆型材料に用いる高分子として、ポリ（N - n - プロピルメタアクリルアミド）が特公昭61 - 23937号公報に記載されている。また、ポリ（N - アルキルアクリルアミド）、ポリビニルメチルエーテル、ポリエチレンオキシド、メチルセルロース及びポリビニルメチルオキサゾリジノンが知られている。

【0004】

しかし、カチオン性アミノ基を有するポリマーからなる親水性 - 疎水性熱可逆型材料は少ない。一方、現状は、種々の分野で新材料として新規な親水性 - 疎水性熱可逆型材料の提供が求められている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、新規な熱可逆型材料の提供である。さらに詳しくは、アミノ基を有する高分子と水とを含み、かつ、相転移温度より低温域では溶液状態で、相転移温度より高温域ではエマルジョン状態である親水性 - 疎水性熱可逆型材料の提供である。

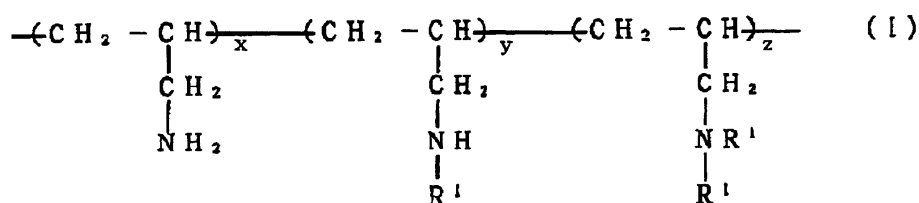
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、一般式

【0007】

【化2】



[式中、R¹ は -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-CH₂-CH=CH₂ を示し、x は 0 x

10

20

30

40

50

< 1を示し、yは0 ≤ y ≤ 1を示し、zは0 ≤ z ≤ 1を示し、x, y, zはそれぞれの構成単位のマール分率を示し、yとzが共に0であることはない]を主要構成成分として含むポリアリルアミン誘導体と、水とを含み、ポリアリルアミン誘導体の濃度が0.01 ~ 80%である混合物からなり、

相転移温度より低温域では高分子の水溶液の状態に水に溶解し、相転移温度より高温域では不溶となり、再びそれを相転移温度より低く冷却すると溶解する熱可逆型材料の製造方法であって、

ポリアリルアミンの水溶液と、ポリアリルアミンのモノマー単位に対し200モル%以下のアリルグリシジルエーテルとを20 ~ 60で反応させて、前記ポリアリルアミン誘導体と水とを含む混合物を得ることを特徴とする熱可逆型材料の製造方法である。

10

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料は、ある種のポリアリルアミン誘導体と水とを含む親水性 - 疎水性熱可逆型材料である。本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料は、相転移温度より低温域では高分子の水溶液の状態に水に溶解し、相転移温度より高温域では不溶となり、再びそれを相転移温度より低く冷却すると溶解するという特徴を有する。

【0009】

このポリアリルアミン誘導体は、ポリアリルアミンのNH₂の一部または全部がNHR¹またはNR¹₂に置換されている。なお、置換基R¹は、-CH₂CH(OH)CH₂OCH₂CH=CH₂で示される。

20

【0010】

式(I)で、ポリアリルアミン誘導体の構成単位のマール分率x, y, zは、xは0 ≤ x < 1、yは0 ≤ y ≤ 1、zは0 ≤ z ≤ 1であり、かつ、yとzが共に0であることはないが、通常、x + y + z = 1の関係にある。また、ポリアリルアミン誘導体の水溶性が抑えられ低温で相転移が起こりやすくするため、ポリアリルアミン誘導体中のアリルアミン構成単位のマール分率xの範囲は、0 ~ 0.95が好ましく、0 ~ 0.85がさらに好ましい。

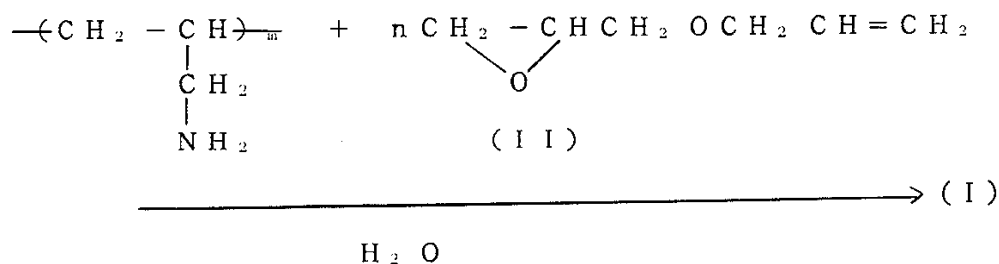
【0011】

上記ポリアリルアミン誘導体は、特開昭62-256801号公報に記載のように、ポリアリルアミンのメタノール溶液にアリルグリシジルエーテルを加えることにより製造することができる。しかし、本発明者らは、ポリアリルアミンの水溶液に、ポリアリルアミンのモノマー単位に対し200モル%以下のアリルグリシジルエーテル(II)を20 ~ 60で加えるだけで、簡単に、式(I)で表わされるポリアリルアミン誘導体を製造できることを見出した。これを下記の化学反応式で示す。

30

【0012】

【化3】



40

【0013】

この方法は、特別な後処理をすることなく、また、特に副生成物を生成することなく、簡単に、市販されているポリアリルアミン水溶液とアリルグリシジルエーテル(II)とからポリアリルアミン誘導体(I)と水との混合物からなる熱可逆型材料を製造できるので好ましい。すなわち、この方法では、単に市販されている2つの試薬を混合し、得られる混合物を20 ~ 60の状態にし、特別な後処理をすることなく、そのまま、熱可逆型材料

50

となるので好ましい。

【0014】

原料のポリアリルアミンの重合度 m は、通常 5 以上であり、好ましくは 10 ~ 5000 である。原料のポリアリルアミンはフリータイプが好ましい。フリータイプとしては、既知のポリアリルアミンの付加塩好ましくはその塩酸塩を、アルカリで中和した後、副生する中和塩を透析により除去したものを使用することができる。また、フリータイプのポリアリルアミンとしては、市販の分子量約 1 万の 15 % ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製 PAA-15）、分子量約 1 万の 10 % ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製 PAA-10C）、分子量約 1 万の 20 % ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製 PAA-L）、分子量約 10 万の 20 % ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製 PAA-H）等をそのまま、使用しても良い。本発明の材料を製造する際、原料のポリアリルアミンは、濃度として、例えば、1 ~ 70 % で用いることができる。なお、本明細書では、濃度に用いた % は、特に記載しない限り、重量 % を表わすものとする。

10

【0015】

アリルグリシジルエーテルの使用量は、通常、ポリアリルアミンのモノマー単位に対し 200 モル % 以下、好ましくは 5 ~ 200 モル %、さらに好ましくは 15 ~ 200 モル % である。ポリアリルアミンとアリルグリシジルエーテルとの反応の反応温度は、通常、20 ~ 60、好ましくは 30 ~ 50 である。また、反応時間は、通常 0.5 ~ 24 時間で終了することができる。

【0016】

本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料では、ポリアリルアミン誘導体の濃度は、溶解性及び使用目的によって変えることができるが、一般的には 0.01 ~ 80 %、好ましくは 0.05 ~ 50 %、特に好ましくは 0.1 ~ 30 % で用いることができる。

20

【0017】

本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料は、食塩等の塩その他の必要な添加剤を加えて相転移温度を変化させることができる。また、本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料は、感温性を示す範囲内であれば、エタノール等の、水溶性の有機溶媒を加えても良い。本発明では、相転移温度は、重合体の種類、水溶液の濃度、存在する塩の種類と量、その他の条件により変化させることができる。すなわち、ポリアリルアミン誘導体の濃度、添加する食塩濃度、pH の変化によって相転移の発現を調節することができる。しかし、水のない状態では、ポリアリルアミン誘導体は、通常、可逆的な相転移を示さない。また、酸性溶液中では、ポリアリルアミン誘導体の水溶性が上昇するため、温度を上昇させてもエマルジョンになりにくく、その転移を発現しにくい。

30

【0018】

また、温度と透過率との関係曲線からは、従来知られているアリルアミン系重合体の親水性 - 疎水性熱可逆材料に比べ、本発明の熱可逆型材料は、相転移が狭い温度範囲で起こりやすい特徴を有する。したがって、熱可逆型材料として使いやすい。

【0019】

本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料は、アミノ基を有する重合体を含有するので塩基性を示す。したがって、該材料は、温度に感応するばかりでなく、pH にも感応することができる。すなわち、本発明材料は、酸性にすると温度に関係なく液体で透明になりやすく、塩基性にすると親水性 - 疎水性熱可逆型材料となる。そのため、本発明の熱可逆型材料は、親水性 - 疎水性熱可逆型材料であり、かつ、pH 可逆型材料である。

40

【0020】

このような特徴を有する熱可逆型材料は、その物質相の温度可逆性を利用して、各種機能材料に使うことができる。例えば、本発明材料は、温度が高くなると遮光し低くなると透過するという特徴を持つ遮光材料に使用し得る。また、温度依存性水溶性接着剤や被覆材料などにも広範囲に使用し得る。

【0021】

ポリアリルアミン誘導体と、水との混合物が、親水性 - 疎水性熱可逆型材料となる理

50

由は、ポリマーへの水和水の存在の有無により、ポリマー分子のコイル/グロビュール変換が起こるためと考えられる。すなわち、本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料は、系の温度を上昇させると、相転移温度を境にコイル型構造からグロビュール（糸まり）構造に変換すると考えられる。

【0022】

このような変換が起こる理由としては、水和水が、低温域ではポリマー中のOH基またはアミノ基に水素結合をするのに対し、高温域では水和水が脱離し、その脱離に伴う系のエントロピーの上昇を、ポリマー鎖が収縮することにより補償できるためと考えられる。また、相転移温度より高温域では、絡み合った高分子鎖が疎水性相互作用によりさらに会合し、また、グロビュール同士が凝集するなどして、系の透過率が低下してエマルジョンになりやすいためと考えられる。本発明では、種々の条件で相転移温度等の転移状態が異なる。例えば、本発明では食塩が存在すると相転移温度が低温側にシフトしやすいが、これは、食塩の存在により、OH基またはアミノ基への水和水の結合が妨げられやすいと考えられる。

10

【0023】

【実施例】

実施例1～6 熱可逆型材料の製造とその相転移の確認 ポリアリルアミン水溶液（日東紡績（株）製，PAA-10C）を14.82%ポリアリルアミン水溶液に調製し、それから115.59g（モノマー単位で0.3モル）を取り出し、300mlセパラブルフラスコに入れ攪拌し、約40℃に維持しながら、それに所定量のアリルグリシジルエーテル（東京化成（株））を少しずつ加えた。その後、同温で反応混合物を5.5時間攪拌することにより、ポリアリルアミン誘導体と水との混合物を得た。その混合物を、そのまま、本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料として用い、以下のようにして相転移を確認した。

20

【0024】

本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料（ポリアリルアミン誘導体と水との混合物）が40℃で白濁しているときは、その混合物を氷水等でゆっくり冷却していき、白濁状態から溶液状態に変化するときの温度を透明化温度として求めた。また、40℃で透明になっているときは、ゆっくり加熱していき、溶液状態から白濁状態に変化するときの温度を透明化温度として求めた。これらの結果を表1に示す。いずれも、これらの材料の相転移を確認した。

30

【0025】

【表1】

P A A のモノマ ー単位に対する A G E のモル%	ポリアリルアミン誘導体 式 (I) のモル分率			透明化温度 ($^{\circ}\text{C}$)
	x	y	z	
6 0	0 . 4	0 . 6	0	約 5 0
7 0	0 . 3	0 . 7	0	3 9 ~ 4 0
9 0	0 . 1	0 . 9	0	2 5 ~ 2 6
1 0 0	0	1 . 0	0	2 1 ~ 2 4
1 1 0	0	0 . 9	0 . 1	約 2 . 5

10

P A A ; ポリアリルアミンの略号

A G E ; アリルグリシジルエーテルの略号

20

【 0 0 2 6 】

実施例 7 ポリアリルアミン誘導体 (式 I で $x = 0$, $y = 0 . 9$, $z = 0 . 1$) およびそれを含む熱可逆型材料の製造

実施例 1 に記載した方法で、アリルグリシジルエーテルを 0 . 3 3 モル (ポリアリルアミンのモノマー単位に対し 1 1 0 モル%) を用い、ポリアリルアミン誘導体 (式 I で $x = 0$, $y = 0 . 9$, $z = 0 . 1$) と水との混合物を得た。さらに、その混合物を水で希釈することにより、5 % 濃度のポリアリルアミン誘導体 (式 I で $x = 0$, $y = 0 . 9$, $z = 0 . 1$) の水溶液として、熱可逆型材料を製造した。

【 0 0 2 7 】

30

実施例 8 ポリアリルアミン誘導体 (式 I で $x = 0 . 4$, $y = 0 . 6$, $z = 0$) およびそれを含む熱可逆型材料の製造

アリルグリシジルエーテルを 0 . 1 8 モル (ポリアリルアミンのモノマー単位に対し 6 0 モル%) を用いた以外は、実施例 7 と同様に操作し、ポリアリルアミン誘導体 (式 I で $x = 0 . 4$, $y = 0 . 6$, $z = 0$) と水との混合物を得た。さらに、その混合物を水で希釈することにより、5 % 濃度のポリアリルアミン誘導体 (式 I で $x = 0 . 4$, $y = 0 . 6$, $z = 0$) の水溶液として、熱可逆型材料を製造した。

【 0 0 2 8 】

実施例 9 熱可逆型材料の相転移温度の測定

実施例 7 または実施例 8 で製造した熱可逆型材料を分光光度計のセルに入れて循環水によりセルの温度を変化させてゆき 5 0 0 n m での透過率を測定した。昇温または降温は 1 分間に 1 づつ変化させた。その結果を温度 - 透過率曲線として図 1 に示す。その結果、狭い温度範囲で透過率の変化が起こることが判明した。

40

さらに、透過率が初期の水溶液の透過率の 1 / 2 になる温度を、温度 - 透過率曲線から読み取ることにより熱可逆型材料の相転移温度を求めた。実施例 7 の熱可逆型材料の昇温時、降温時の相転移温度はそれぞれ 1 5 . 9 、 1 5 . 1 であった。実施例 8 の熱可逆型材料の昇温時、降温時の相転移温度はそれぞれ 4 9 . 1 、 5 1 . 4 であった。昇温時、降温時の相転移温度の差は、実施例 7 の熱可逆型材料では 0 . 8 、実施例 8 の熱可逆型材料では 2 . 3 であった。

【 0 0 2 9 】

50

参考例 1 ポリアリルアミン誘導体 (式 I で $x = 0.4$, $y = 0.6$, $z = 0$) の塩酸塩の製造

実施例 8 で得たポリアリルアミン誘導体 (式 I で $x = 0.4$, $y = 0.6$, $z = 0$) と水からなる熱可逆型材料に、ポリアリルアミン誘導体のモノマー単位に対して 120 モル% の塩酸を加えて、その材料をアセトン中に再沈させた。この沈殿した白色沈殿物を濾別し、乾燥剤として五酸化二リンを用いて真空乾燥することにより、ポリアリルアミン誘導体 (式 I で $x = 0.4$, $y = 0.6$, $z = 0$) の塩酸塩を得た。この塩酸塩の元素分析の結果は、C : 48.05%, H : 9.20%, N : 8.68% であった。これらの値は、ポリアリルアミン誘導体 (式 I で $x = 0.4$, $y = 0.6$, $z = 0$) の塩酸塩の理論値 C : 48.92%, H : 8.71%, N : 8.64% と一致した。

この塩酸塩の IR スペクトルは、 1650 cm^{-1} にアリル基の C = C 結合に由来する吸収が認められた。また、 995 cm^{-1} と 920 cm^{-1} に二重結合の C - H の面外変角振動に基づく吸収が認められた。

【0030】

【発明の効果】

本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料は、用いるアリルアミン誘導体の種類、置換基の割合、アリルアミン誘導体の濃度、pH の変化により、相転移の発現を調節することができる。本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料は、相転移が狭い温度範囲で起こりやすいので、相転移温度付近では温度に鋭敏に反応する。また、本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料は、水中でカチオン性を有するという特徴をもつ。しかも本発明の製造方法で得られる熱可逆型材料は、ポリアリルアミンにアリルグリシジルエーテルを加えるだけで、簡単に、しかも副生成物なく、製造できるという特徴を有する。

【図面の簡単な説明】

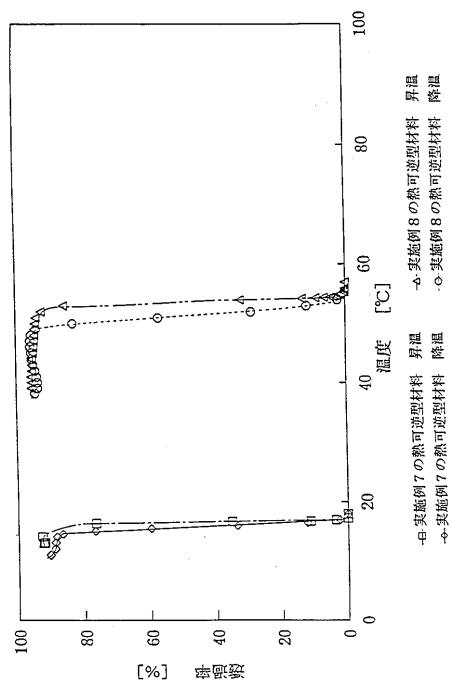
【図 1】実施例 7 および実施例 8 で製造した熱可逆型材料の温度 - 透過率曲線を示す。縦軸に透過率、横軸に温度を示す。

【図 2】参考例 1 で得たポリアリルアミン誘導体 (式 I で $x = 0.4$, $y = 0.6$, $z = 0$) の塩酸塩の IR スペクトルを示す。

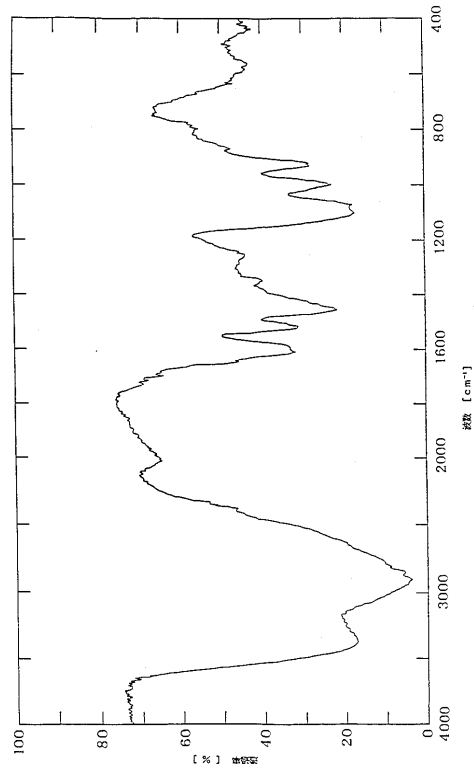
10

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 竹内 実
福島県郡山市富久山町福原字塩島 1 C - 1 3
(72)発明者 林 郁夫
福島県郡山市富久山町久保田字愛宕 5 5 - 1 0

審査官 内田 靖恵

- (56)参考文献 特開昭 6 2 - 2 5 6 8 0 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 39/02

C08F 8/00

C08K 3/18