

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5414020号
(P5414020)

(45) 発行日 平成26年2月12日 (2014. 2. 12)

(24) 登録日 平成25年11月22日 (2013. 11. 22)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 3/02 (2006. 01)	C O 8 J 3/02 C E Y Z
C O 8 J 9/28 (2006. 01)	C O 8 J 9/28 I O I
C O 8 J 11/08 (2006. 01)	C O 8 J 11/08 Z A B

請求項の数 5 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2008-121623 (P2008-121623)	(73) 特許権者	504176911
(22) 出願日	平成20年5月7日 (2008. 5. 7)		国立大学法人大阪大学
(65) 公開番号	特開2009-30017 (P2009-30017A)		大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号
(43) 公開日	平成21年2月12日 (2009. 2. 12)	(74) 代理人	110000040
審査請求日	平成23年5月2日 (2011. 5. 2)		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(31) 優先権主張番号	特願2007-164837 (P2007-164837)	(72) 発明者	宇山 浩
(32) 優先日	平成19年6月22日 (2007. 6. 22)		大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		人大阪大学内
前置審査		(72) 発明者	米田 伸也
			大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 国立大学法
			人大阪大学内
		審査官	長谷山 健
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸エステル系ポリマーを液体に溶解する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーの多孔質体を製造する方法であって、

前記ポリマーが、アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される 1 以上であり、

前記方法が、水と相互に混和性であり、前記ポリマーに対する貧溶媒である水酸基を 1 つ有する炭素数 1 ～ 6 の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコールと、水とから実質的になり、前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の容積比が 6 0 ～ 9 5 % である液体に、1 0 ～ 7 0 °C の温度で前記ポリマーを溶解してポリマー溶液を調製し、

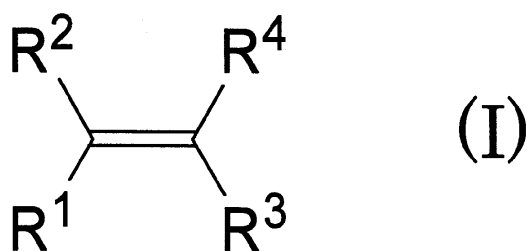
前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、

前記ポリマー析出物を乾燥して、前記ポリマーの多孔質体を得る方法。

【請求項 2】

前記メタクリル酸エステル類を含むコポリマーが、メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーおよびメタクリル酸エステル類と下記式 (I) で表わされるモノマーのコポリマーからなる群から選択される 1 以上である請求項 1 に記載の方法。

【化 1】



〔前記式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基であるか、または、 R^1 と R^3 は、 R^1 と R^3 が結合している二重結合と一緒にあって、2, 5-ジヒドロフラン-2, 5-ジオンを形成し、かつ、 R^2 と R^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基である。〕

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法により得られたポリマーの多孔質体。

【請求項 4】

ポリマーの架橋された多孔質体を製造する方法であって、
前記ポリマーが、

アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマー、

アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー、

メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーおよび

メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー

からなる群から選択される 1 以上であり、

前記方法が、水と相互に混和性であり、前記ポリマーに対する貧溶媒である水酸基を 1 つ有する炭素数 1～6 の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコールと、水とから実質的になり、前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の容積比が 60～95 % である液体に、10～70℃の温度で前記ポリマーを溶解してポリマー溶液を調製し、

前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、

前記ポリマー析出物を乾燥して、前記ポリマーの多孔質体を得、

前記ポリマーの多孔質体と架橋剤と反応させ、前記多孔質体を架橋する方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法により得られたポリマーの架橋された多孔質体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーを液体に溶解する方法である。

【背景技術】

【0002】

アクリル樹脂は、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の重合体の総称であり、透明性が高く、着色がしやすく、硬度が高く、かつ耐候性に優れるという利点を有する。このような利点を生かし、自動車用部品、弱電部品、看板、ディスプレイ、建材等に広く用いられている。

【0003】

環境保護や省資源化対策を目的とし、アクリル樹脂を含むポリマー樹脂のリサイクル方法が、近年、開発されている。ポリマー樹脂は、廃棄物として集められた後、前処理、分離選別、圧縮等の処理を経て、マテリアル・リサイクルされる経路と、ケミカル・リサイクルされる経路と、サーマル・リサイクルされる経路の3種類が知られている。前記経路のうち、サーマル・リサイクルは、廃棄物を燃焼して、生じる燃焼エネルギーを熱源として利用するものである。環境保護や省資源化対策の観点から、サーマル・リサイクルではなく、マテリアル・リサイクルやケミカル・リサイクルにより、資源を再生する様々な方法が開発されてきた。

10

【0004】

ここで、マテリアル・リサイクルとは、前記前処理等を経て樹脂として再利用するものである。例えば、発泡ポリスチレンをリモネン等に溶解させ、体積を縮小する方法がある。この方法は、その溶解液を蒸発再生することにより、ポリスチレンを回収して、再利用することができる（例えば、特許文献1参照）。また、発泡ポリスチレン成形体を溶解し減溶化するためのリモネン、イソプロピルブロマイドおよび／またはn-プロピルブロマイドを含む溶解剤が開発されている（例えば、特許文献2参照）。

20

【0005】

さらに、ケミカル・リサイクルとは、前記処理等により、化学的および／または熱的に分解して、樹脂のモノマー、原料（ナフサ、軽油、重油等）に転換して再利用するものである。例えば、回収された発泡ポリスチレンを、d-リモネンに溶解してポリスチレン溶液を得、その溶液を加熱・気化してポリスチレンを分離し、そのポリスチレンを加熱分解によりスチレンモノマーとして回収し、そのスチレンモノマーを原料としてフリーデルクラフツ反応を利用して1,1-ジアリールエタンを得る方法がある（例えば、特許文献3参照）。また、アクリル樹脂を、不活性ガス中で金属酸化物存在下に加熱して分解させ、アクリル樹脂のモノマーを回収する方法がある（例えば、特許文献4参照）。

30

【0006】

一方、アクリル樹脂は、コーティング剤、塗料、接着剤としても広く用いられている。前記リサイクルの際や、前記剤を調製する際、アクリル樹脂を溶媒に溶解させることがある。その際、アクリル樹脂は塩化メチレン、ケトン、エステル等の有機溶媒には溶解性が高い。しかしながら、そのような有機溶媒は環境問題等を配慮して、使用が制限されることも多い。また、粒子体を製造するために、グルタルイミド環を少なくとも3重量%含有するイミド化アクリル樹脂を、特定のアルコールと水とからなる混合溶媒に加熱溶解させることも報告されている（例えば、特許文献5参照）。

【特許文献1】特開2001-302842号公報

【特許文献2】特開2001-131333号公報

40

【特許文献3】特開2006-83145号公報

【特許文献4】特開2007-119621号公報

【特許文献5】特開平3-199208号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献5に開示されるような特殊なイミド化アクリル樹脂は、親水性が高まるような構造を有するため、特定のアルコールと水とからなる混合溶媒に溶解させることが可能と考えられる。そこで、本発明は、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーを、親水性溶媒に溶解する方法を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、ポリマーと水を含む液体とを混合し、前記ポリマーを前記液体に溶解する方法であって、前記ポリマーが、アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される1以上であり、前記液体が、水と、前記ポリマーに対する貧溶媒とを含み、前記貧溶媒が、水と相互に混和性であり、かつ水を除く溶媒である。

【発明の効果】

【0009】

本発明の方法により、前記（メタ）アクリル酸エステル系ポリマーを、親水性溶媒に溶解することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明におけるポリマーとしては、前記のとおり、アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される1以上である。

【0011】

前記アクリル酸エステル類のホモポリマーとしては、例えば、アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマー、および、アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーが挙げられる。前記アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリル酸t-ブチル、ポリアクリル酸ベンジル等が挙げられ、前記アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸グリシジル等が挙げられる。

【0012】

前記アクリル酸エステル類を含むコポリマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー、アクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、アクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、アクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマー、アクリル酸エステル類と前記以外のモノマーのコポリマー等が挙げられる。

【0013】

前記メタクリル酸エステル類のホモポリマーとしては、例えば、メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマー、および、メタクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーが挙げられる。前記メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーとしては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸t-ブチル、ポリメタクリル酸ベンジル、ポリメタクリル酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられ、前記メタクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーとしては、例えば、ポリメタクリル酸グリシジル等が挙げられる。

【0014】

前記メタクリル酸エステル類を含むコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、

10

20

30

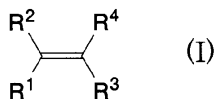
40

50

メタクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類と前記以外のモノマーのコポリマー等が挙げられる。前記メタクリル酸エステル類と前記以外のモノマーのコポリマーとしては、メタクリル酸エステル類と下記式 (I) で表わされるモノマーのコポリマーが好ましい。

【0015】

【化5】



10

【0016】

前記式 (I) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基であるか、または、

R^1 と R^3 は、 R^1 と R^3 が結合している二重結合と一緒にあって、2, 5-ジヒドロフラン-2, 5-ジオンを形成し、かつ、

R^2 と R^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基である。

20

【0017】

前記アクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマーとしては、例えば、アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸のコポリマー；および、アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸のコポリマーが挙げられる。前記アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸のコポリマーとしては、例えば、アクリル酸メチルとアクリル酸のコポリマー、アクリル酸エチルとアクリル酸のコポリマー、アクリル酸ブチルとアクリル酸のコポリマー、アクリル酸 α -ブチルとアクリル酸のコポリマー、アクリル酸ベンジルとアクリル酸のコポリマー等が挙げられ、前記アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸のコポリマーとしては、例えば、アクリル酸グリシジルとアクリル酸のコポリマー等が挙げられる。

30

【0018】

前記アクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマーとしては、例えば、アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸のコポリマー；および、アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸のコポリマーが挙げられる。前記アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸のコポリマーとしては、例えば、アクリル酸メチルとメタクリル酸のコポリマー、アクリル酸エチルとメタクリル酸のコポリマー、アクリル酸ブチルとメタクリル酸のコポリマー、アクリル酸 α -ブチルとメタクリル酸のコポリマー、アクリル酸ベンジルとメタクリル酸のコポリマー等が挙げられ、前記アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸のコポリマーとしては、例えばアクリル酸グリシジルとメタクリル酸のコポリマー等が挙げられる。

40

【0019】

前記アクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマーとしては、例えば、ア

50

クリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとの別のエステル類のコポリマー；およびアクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類のコポリマー；およびアクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとの別のエステル類が挙げられる。前記アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとの別のエステル類のコポリマーとしては、例えば、アクリル酸メチルとアクリル酸エチルのコポリマー、アクリル酸メチルとアクリル酸ブチルのコポリマー、アクリル酸メチルとアクリル酸ｔ-ブチルのコポリマー、アクリル酸メチルとアクリル酸ベンジルのコポリマー等が挙げられ、前記アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類のコポリマーとしては、例えば、アクリル酸メチルとアクリル酸グリシジルのコポリマー等が挙げられる。

【0020】

前記アクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーとしては、例えば、アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のコポリマー；

アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のコポリマー；

アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類のコポリマー；および

アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類のコポリマー；が挙げられる。

【0021】

前記アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のコポリマーとしては、例えば、アクリル酸メチルとメタクリル酸メチルのコポリマー、アクリル酸メチルとメタクリル酸エチルのコポリマー、アクリル酸メチルとメタクリル酸ブチルのコポリマー、アクリル酸メチルとメタクリル酸ｔ-ブチルのコポリマー、アクリル酸メチルとメタクリル酸ベンジルのコポリマー等があげられる。前記アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシ基およびハロゲン原子からな

る群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類のコポリマーとしては、例えば、アクリル酸メチルとメタクリル酸グリシジルのコポリマー等が挙げられる。

【0022】

前記アクリル酸エステル類と前記以外のモノマーのコポリマーとしては、例えば、前記アクリル酸エステル類と下記式(I)で表わされるモノマーとのコポリマーが挙げられる。前記前記アクリル酸エステル類と下記式(I)で表わされるモノマーとのコポリマーとしては、例えば、アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、式(I)で表わされるモノマーのコポリマー；およびアクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、式(I)で表わされるモノマーのコポリマーが挙げられる。

10

【0023】

前記アクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、式(I)で表わされるモノマーのコポリマーとしては、例えば、アクリル酸メチルと無水マレイン酸のコポリマー、アクリル酸エチルと塩化ビニルのコポリマー、アクリル酸ブチルとビニルエーテルのコポリマー、アクリル酸ｔ-ブチルと無水マレイン酸のコポリマー、アクリル酸ベンジルと塩化ビニルのコポリマー、アクリル酸メチルとスチレンのコポリマー、アクリル酸メチルとアクリロニトリルのコポリマー、アクリル酸メチルとアクリルアミドのコポリマー等が挙げられる。前記アクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、式(I)で表わされるモノマーのコポリマーとしては、例えば、アクリル酸グリシジルとビニルエーテルのコポリマー等が挙げられる。

20

【0024】

前記メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸のコポリマー；および、メタクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸のコポリマーが挙げられる。前記メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸のコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸メチルとアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エチルとアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸ブチルとアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸ｔ-ブチルとアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸ベンジルとアクリル酸のコポリマー等が挙げられる。前記メタクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、アクリル酸のコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸グリシジルとアクリル酸のコポリマー等が挙げられる。

30

【0025】

前記メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸のコポリマー；および、メタクリル酸と炭素数2～6のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸のコポリマーが挙げられる。前記メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸のコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸メチルとメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エチルとメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸ブチルとメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸ｔ-ブチルとメタクリル酸のコポリマー、メタク

40

50

リル酸ベンジルとメタクリル酸のコポリマー等が挙げられる。前記メタクリル酸と炭素数 2～6 のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸のコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸グリシジルとメタクリル酸のコポリマー等が挙げられる。

【0026】

前記メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとの別のエステル類のコポリマー；

10

メタクリル酸と炭素数 2～6 のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとのエステル類のコポリマー；および

メタクリル酸と炭素数 2～6 のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸と炭素数 2～6 のエポキシ低級アルキルアルコールとの別のエステル類のコポリマー；が挙げられる。

【0027】

前記メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとの別のエステル類のコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸メチルとメタクリル酸エチルのコポリマー、メタクリル酸メチルとメタクリル酸ブチルのコポリマー、メタクリル酸ブチルとメタクリル酸ベンジルのコポリマー等が挙げられる。前記メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとのエステル類と、メタクリル酸と炭素数 2～6 のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類のコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸メチルとメタクリル酸グリシジルのコポリマー等

20

30

【0028】

前記メタクリル酸エステル類と前記式 (I) で表わされるモノマーのコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとのエステル類と、式 (I) で表わされるモノマーのコポリマー；およびメタクリル酸と炭素数 2～6 のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、式 (I) で表わされるモノマーのコポリマーが挙げられる。

【0029】

前記メタクリル酸とアリール基、ヒドロキシ基、カルボキシル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1～6 の低級アルキルアルコールとのエステル類と、式 (I) で表わされるモノマーのコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸メチルと無水マレイン酸のコポリマー、メタクリル酸エチルと塩化ビニルのコポリマー、メタクリル酸ブチルとビニルエーテルのコポリマー、メタクリル酸 α -ブチルと無水マレイン酸のコポリマー、メタクリル酸ベンジルと塩化ビニルのコポリマー、メタクリル酸メチルとスチレンのコポリマー、メタクリル酸メチルとアクリロニトリルのコポリマー、メタクリル酸メチルとアクリルアミドのコポリマー、メタクリル酸メチルと 4-クロロメチルスチレンのコポリマー等が挙げられる。前記メタクリル酸と炭素数 2～6 のエポキシ低級アルキルアルコールとのエステル類と、式 (I) で表わされるモノマーのコポリマーとしては、例えば、メタクリル酸グリシジルとビニルエーテルのコポリマー等が挙げ

40

50

られる。

【0030】

なお、前記ポリマーを製造する際の重合法は、限定されず、例えば、ラジカル重合、イオン重合等であってもよい。また、前記ポリマーがコポリマーの場合、モノマー組成比は限定されないが、そのポリマーの水に対する溶解性が低くなるようなものが挙げられる。前記ポリマーのモノマー配列はランダム、ブロック等であってもよい。さらに、前記ポリマーの分子量は限定されないが、例えば、数平均分子量は1,000～100,000,000であり、好ましくは2,000～50,000,000であり、より好ましくは3,000～20,000,000である。また、例えば、重量平均分子量は1,000～150,000,000であり、好ましくは2,000～80,000,000であり、より好ましくは3,000～40,000,000である。

10

【0031】

前記液体としては、前記のとおり、水と、前記ポリマーに対する貧溶媒とを含む。本願において前記貧溶媒とは、前記ポリマーを溶かす能力の小さい溶媒のことを意味する。具体的には、前記貧溶媒1Lに対して前記ポリマー50g以上が、好ましくは30g以上が、より好ましくは10g以上が溶解しないことを意味する。また、前記貧溶媒は、水と相互に混和性であり、水を除く。

【0032】

前記貧溶媒としては、例えば、脂肪族アルコール等が挙げられる。前記脂肪族アルコールとしては、例えば、水酸基を1以上有する炭素原子数が1～8の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコール、好ましくは水酸基を1～3有する炭素原子数が1～6の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコール、より好ましくは水酸基を1有する炭素原子数が1～3の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコールが挙げられる。具体的には、前記脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、2-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、t-アミルアルコール、n-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、n-オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2-エトキシエタノール、2-メトキシエタノール等が挙げられる。

20

【0033】

前記液体としては、例えば、脂肪族アルコールと水とを含み、好ましくは水酸基を1以上有する炭素原子数が1～8の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコールと水とを含み、より好ましくは水酸基を1～3有する炭素原子数が1～6の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコールと水とを含み、さらに好ましくはエタノールまたはi-プロパノールと水とを含む。具体的には、例えば、前記ポリマーがポリメタクリル酸メチルの場合、前記液体としては、エタノールと水とを含む液体、i-プロパノールと水とを含む液体等が挙げられる。また、例えば、前記ポリマーとしてメタクリル酸メチルとメタクリル酸グリシジルのコポリマーの場合、前記液体としては、エタノールと水とを含む液体等が挙げられる。また、例えば、前記ポリマーとしてアクリル酸とメタクリル酸メチルのコポリマーの場合、前記液体としてはエタノールと水とを含む液体が挙げられる。また、例えば、前記ポリマーとしてメタクリル酸メチルと4-クロロスチレンのコポリマーの場合、前記液体としてはエタノールと水とを含む液体が挙げられる。

30

40

【0034】

前記液体に含まれる前記貧溶媒と水との割合は、特に限定されないが、前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の割合は、例えば30～99%、好ましくは50～97%、より好ましくは60～95%であってもよい。具体的には、前記ポリマーがポリメタクリル酸メチルの場合、前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の割合は、エタノールと水とを含む液体の場合、例えば60～97%、好ましくは70～95%、より好ましくは75～90%である。また、前記ポリマーがポリメタクリル酸メチルの場合、前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の割合は、i-プロパノールと水とを含む液体の場合、例えば30～99%、好ましくは

50

50～97%、より好ましくは60～95%である。また、前記ポリマーがメタクリル酸メチルとメタクリル酸グリシジルのコポリマーの場合、前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の割合は、エタノールと水とを含む液体の場合、例えば60～95%、好ましくは70～92%、より好ましくは75～90%である。また、前記ポリマーがアクリル酸とメタクリル酸メチルのコポリマーの場合、前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の割合は、エタノールと水とを含む場合、例えば60～97%、好ましくは70～95%、より好ましくは80～90%である。また、前記ポリマーがメタクリル酸メチルと4-クロロスチレンのコポリマーの場合、前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の割合は、エタノールと水とを含む場合、例えば60～98%、好ましくは70～96%、より好ましくは80～90%である。

10

【0035】

本発明において、前記ポリマーと前記液体とを混合し、前記ポリマーを前記液体に溶解する際の温度は特に限定されないが、例えば、10～70℃、好ましくは15～65℃、より好ましくは20～60℃であってもよい。具体的には、前記ポリマーがポリメタクリル酸メチルであり、前記液体が、エタノールと水とを含む液体の場合、およびi-プロパノールと水を含む液体の場合、温度は、例えば、10～70℃、好ましくは15～65℃、より好ましくは20～60℃である。また、前記ポリマーがメタクリル酸メチルとメタクリル酸グリシジルのコポリマーであり、前記液体が、エタノールと水とを含む液体の場合、温度は、例えば、30～70℃、好ましくは40～65℃、より好ましくは45～60℃である。また、前記ポリマーがアクリル酸とメタクリル酸メチルのコポリマーであり、前記液体がエタノールと水とを含む液体の場合、温度は、例えば、30～75℃、好ましくは40～70℃、より好ましくは45～65℃である。また、前記ポリマーがメタクリル酸メチルと4-クロロスチレンのコポリマーであり、前記液体がエタノールと水とを含む液体の場合、温度は、例えば、40～75℃、好ましくは45～70℃、より好ましくは50～65℃である。

20

【0036】

本発明において、前記ポリマーと前記液体とを混合し、前記ポリマーを前記液体に溶解する際、物理的刺激を与えて行ってもよい。その物理的刺激としては、例えば、攪拌、振とう、超音波処理等が挙げられる。

【0037】

本発明の溶解方法によれば、具体的には、前記ポリマーがポリメタクリル酸メチルであり、前記液体がエタノールと水とを含む液体（前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の割合は80%）である場合、前記液体1Lに対してポリメタクリル酸メチルは例えば250g以下、好ましくは200g以下を溶解することができる。また、前記ポリマーがポリメタクリル酸メチルであり、前記液体がi-プロパノールと水とを含む液体（前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の割合は80%）である場合、前記液体1Lに対してポリメタクリル酸メチルは例えば250g以下、好ましくは200g以下を溶解することができる。また、前記ポリマーがメタクリル酸メチルとメタクリル酸グリシジルのコポリマーであり、前記液体がエタノールと水とを含む液体（前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の割合は80%）である場合、前記液体1Lに対してメタクリル酸メチルとメタクリル酸グリシジルのコポリマーは例えば200g以下、好ましくは150g以下を溶解することができる。また、前記ポリマーがアクリル酸とメタクリル酸メチルのコポリマーであり、前記液体がエタノールと水とを含む液体（前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の割合は80%）の場合、前記液体1Lに対して前記コポリマーは例えば200g以下、好ましくは150g以下を溶解することができる。また、前記ポリマーがメタクリル酸メチルと4-クロロスチレンのコポリマーであり、前記液体がエタノールと水とを含む液体（前記貧溶媒／（水＋前記貧溶媒）の割合は80%）の場合、前記液体1Lに対して前記コポリマーは例えば200g以下、好ましくは100g以下を溶解することができる。

30

40

【0038】

また、本発明は、ポリマーと液体とを含むポリマー組成物であって、前記ポリマーは、

50

アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される1以上であり、前記液体は、水と、前記ポリマーに対する貧溶媒とを含み、前記貧溶媒は、水と相互に混和性であり、かつ水を除く溶媒である。前記ポリマー、前記貧溶媒の種類等については、前記の通りである。

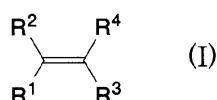
【0039】

前記本発明のポリマー組成物においては、前記メタクリル酸エステル類を含むコポリマーが、メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーおよびメタクリル酸エステル類と下記式（I）で表わされるモノマーのコポリマーからなる群から選択される1以上であるのが好ましい。

10

【0040】

【化6】



【0041】

〔前記式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基であるか、または、 R^1 と R^3 は、 R^1 と R^3 が結合している二重結合と一緒にあって、2，5-ジヒドロフラン-2，5-ジオンを形成し、かつ、 R^2 と R^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基である。〕

20

前記ポリマー組成物は、前記貧溶媒と水以外の成分を含んでもよい。

【0042】

また、本発明は、ポリマーを、液体に溶解する工程を含む、前記ポリマーの容積を減らす方法であって、前記ポリマーが、アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される1以上であり、前記液体が、水と、前記ポリマーに対する貧溶媒とを含み、前記貧溶媒が、水と相互に混和性であり、かつ水を除く溶媒である。前記ポリマー、前記貧溶媒の種類等については、前記の通りである。前記ポリマーの容積を減らす方法により、前記ポリマーをリサイクルに提供することが容易になる。例えば、前記ポリマー成形体の容積を収縮させ、回収を容易にすることができる。

30

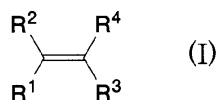
【0043】

前記本発明のポリマーの容積を減らす方法において、前記メタクリル酸エステル類を含むコポリマーが、メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーおよびメタクリル酸エステル類と下記式（I）で表わされるモノマーのコポリマーからなる群から選択される1以上であるのが好ましい。

40

【0044】

【化7】



50

【0045】

[前記式 (I) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基であるか、または、 R^1 と R^3 は、 R^1 と R^3 が結合している二重結合と一緒にあって、2, 5-ジヒドロフラン-2, 5-ジオンを形成し、かつ、 R^2 と R^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基である。]

また、本発明は、ポリマーのリサイクル方法であって、前記方法が、前記ポリマーを含む回収ポリマーを、液体に溶解してポリマー溶液を調製し、前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、前記ポリマー析出物を再利用に供するポリマーのリサイクル方法であって、前記ポリマーが、アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される1以上であり、前記液体が、水と、前記ポリマーに対する貧溶媒とを含み、前記貧溶媒が、水と相互に混和性であり、かつ水を除く溶媒である。前記ポリマー、前記貧溶媒の種類等については、前記の通りである。前記ポリマーのリサイクル方法によれば、前記ポリマーをそれ自体として回収することができる。従って、前記ポリマーをすぐに加工等の原料として用いることができる。

10

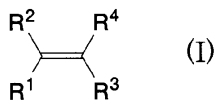
【0046】

前記本発明のポリマーのリサイクル方法において、前記メタクリル酸エステル類を含むコポリマーが、メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーおよびメタクリル酸エステル類と下記式 (I) で表わされるモノマーのコポリマーからなる群から選択される1以上であるのが好ましい。

20

【0047】

【化8】



30

【0048】

[前記式 (I) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基であるか、または、 R^1 と R^3 は、 R^1 と R^3 が結合している二重結合と一緒にあって、2, 5-ジヒドロフラン-2, 5-ジオンを形成し、かつ、 R^2 と R^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基である。]

前記ポリマーのリサイクル方法において、前記ポリマーを含む回収ポリマーとして、廃アクリル樹脂製の成形体から回収された回収アクリル樹脂を用いることができる。廃アクリル樹脂製の成形体としては、添加剤を含んでいてもよい。添加剤としては、例えば、ガラス繊維等の充填剤、顔料、染料、補強剤、各種安定剤等が挙げられる。

40

【0049】

廃アクリル樹脂製の成形体は、粉碎し、スクリーンメッシュを通すことにより、廃プラスチックに含まれる異物を除去するのが好ましい。メッシュの目開き径は、必要度により異なるがJIS規格による10メッシュ以上が好ましい。また、廃アクリル樹脂製の成形体の粉碎物は、そのまま液体に溶解してポリマー溶液を調製することもできるが、さらに細かく粉碎してもよい。さらに細かい粉碎物は、液体に溶解しやすくなるからである。さらに細かい粉碎物の大きさとしては、例えば、粒径が1~3000 μm 、好ましくは5~

50

500 μmである。

【0050】

また、廃アクリル樹脂性の成形体は、埃や油等の環境物質が付着していることがあるので、エア吹きによる乾式洗浄方法、水、界面活性剤を使用する湿式洗浄方法で表面を洗浄してもよい。廃アクリル樹脂性の成形体には、用途や回収ルートによって金属破片が含まれることがある。この場合、公知の金属探知器で金属不純物を排除しておいてもよい。

【0051】

さらに、液体に溶解して調製したポリマー溶液を、再度、スクリーンメッシュを通すことにより、廃プラスチックに含まれる異物を除去するのが好ましい。

【0052】

前記ポリマーのリサイクル方法において、次いで、前記ポリマー溶液から析出した前記ポリマー析出物を分離する。前記析出は、前記ポリマーを液体に溶解する際に加熱し、得られた溶液を冷却させて、前記溶液から析出物を析出させてもよい。また、前記ポリマーを液体に溶解する際に加熱し、得られた溶液から前記貧溶媒を自然蒸発させて、前記溶液から析出物を析出させてもよい。また、前記ポリマーを液体に溶解する際に加熱し、得られた溶液に水を添加し、前記溶液から析出物を析出させてもよい。また、前記ポリマーを液体に溶解する際に加熱し、得られた溶液を水に添加し、前記溶液から析出物を析出させてもよい。

【0053】

分離されたポリマー析出物は、乾燥、粉碎、成形等、任意の処理を行って再利用に付されることができる。得られた再生ポリマーは、リサイクル方法の中で高温処理、反応性の薬品による処理等を行っていないため、回収された際のポリマーと化学的に変化は無く、例えば分子量は同じである。

【0054】

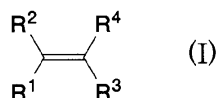
また、本発明は、ポリマーと液体を含む塗料組成物であって、前記ポリマーは、アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される1以上であり、前記液体は、水と、前記ポリマーに対する貧溶媒とを含み、前記貧溶媒は、水と相互に混和性であり、かつ水を除く溶媒である。前記ポリマー、前記貧溶媒の種類等については、前記の通りである。前記ポリマーと液体とを含む塗料組成物を用いて塗装を行えば、耐溶剤性、表面硬度、耐候性等に優れるという利点がある。

【0055】

前記本発明のポリマーと液体を含む塗料組成物において、前記メタクリル酸エステル類を含むコポリマーが、メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーおよびメタクリル酸エステル類と下記式(I)で表わされるモノマーのコポリマーからなる群から選択される1以上であるのが好ましい。

【0056】

【化9】



【0057】

〔前記式(I)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基であるか、または、 R^1 と R^3 は、 R^1 と R^3 が結合している二重結合と一緒にあって、2,5-ジヒドロフラン-2,5-ジオンを形成し、かつ、 R^2 と R^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シア

10

20

30

40

50

ノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基である。]

また、本発明は、ポリマーと液体を含むコーティング組成物であって、前記ポリマーは、アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される1以上であり、前記液体は、水と、前記ポリマーに対する貧溶媒とを含み、前記貧溶媒は、水と相互に混和性であり、かつ水を除く溶媒である。前記ポリマー、前記貧溶媒の種類等については、前記の通りである。前記ポリマーと液体とを含むコーティング組成物を用いてコーティングを行えば、耐溶剤性、表面硬度、耐候性等に優れるという利点がある。

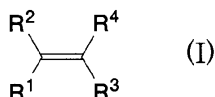
10

【0058】

前記本発明のポリマーと液体を含むコーティング組成物において、前記メタクリル酸エステル類を含むコポリマーが、メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーおよびメタクリル酸エステル類と下記式 (I) で表わされるモノマーのコポリマーからなる群から選択される1以上であるのが好ましい。

【0059】

【化10】



20

【0060】

[前記式 (I) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基であるか、または、 R^1 と R^3 は、 R^1 と R^3 が結合している二重結合と一緒にあって、2, 5-ジヒドロフラン-2, 5-ジオンを形成し、かつ、 R^2 と R^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基である。]

30

また、本発明は、ポリマーと液体を含む接着剤組成物であって、前記ポリマーは、アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される1以上であり、前記液体は、水と、前記ポリマーに対する貧溶媒とを含み、前記貧溶媒は、水と相互に混和性であり、かつ水を除く溶媒である。前記ポリマー、前記貧溶媒の種類等については、前記の通りである。前記接着剤組成物は、さらに、プライマー（下塗り剤）、カップリング剤、粘着付与樹脂等を含んでもよい。前記ポリマーを含む接着剤組成物を用いて接着を行えば、耐久性等に優れるという利点がある。

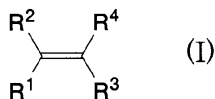
【0061】

40

前記本発明のポリマーと液体を含む接着剤組成物において、前記メタクリル酸エステル類を含むコポリマーが、メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーおよびメタクリル酸エステル類と下記式 (I) で表わされるモノマーのコポリマーからなる群から選択される1以上であるのが好ましい。

【0062】

【化 1 1】



【0063】

〔前記式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基であるか、または、 R^1 と R^3 は、 R^1 と R^3 が結合している二重結合と一緒にあって、2，5-ジヒドロフラン-2，5-ジオンを形成し、かつ、 R^2 と R^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基である。〕

10

また、本発明は、ポリマーと液体を含む紡糸用組成物であって、前記ポリマーは、アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される1以上であり、前記液体は、水と、前記ポリマーに対する貧溶媒とを含み、前記貧溶媒は、水と相互に混和性であり、かつ水を除く溶媒である。前記ポリマー、前記貧溶媒の種類等については、前記の通りである。前記紡糸用組成物は湿式紡糸において有用である。

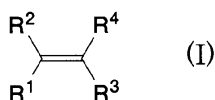
20

【0064】

前記本発明のポリマーと液体を含む紡糸用組成物において、前記メタクリル酸エステル類を含むコポリマーが、メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーおよびメタクリル酸エステル類と下記式（I）で表わされるモノマーのコポリマーからなる群から選択される1以上であるのが好ましい。

【0065】

【化 1 2】



30

【0066】

〔前記式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基であるか、または、 R^1 と R^3 は、 R^1 と R^3 が結合している二重結合と一緒にあって、2，5-ジヒドロフラン-2，5-ジオンを形成し、かつ、 R^2 と R^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基である。〕

40

また、本発明は、ポリマーと液体を含む親水性樹脂用改質剤組成物であって、前記ポリマーは、アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される1以上であり、前記液体は、水と、前記ポリマーに対する貧溶媒とを含み、前記貧溶媒は、水と相互に混和性であり、かつ水を除く溶媒である。前記ポリマー、前記貧溶媒の種類等については、前記の通りである。

【0067】

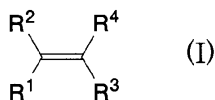
前記本発明のポリマーと液体を含む親水性樹脂用改質剤組成物において、前記メタクリル酸エステル類を含むコポリマーが、メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー

50

、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーおよびメタクリル酸エステル類と下記式（I）で表わされるモノマーのコポリマーからなる群から選択される1以上であるのが好ましい。

【0068】

【化13】



10

【0069】

[前記式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基であるか、または、 R^1 と R^3 は、 R^1 と R^3 が結合している二重結合と一緒にあって、2,5-ジヒドロフラン-2,5-ジオンを形成し、かつ、 R^2 と R^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基である。]

また、本発明は、ポリマーの多孔質体を製造する方法であって、前記ポリマーは、アクリル酸エステル類のホモポリマー、アクリル酸エステル類を含むコポリマー、メタクリル酸エステル類のホモポリマーおよびメタクリル酸エステル類を含むコポリマーからなる群から選択される1以上であり、

20

前記方法は、水と相互に混和性であり、かつ水を除く、ポリマーに対する貧溶媒と、水とを含む液体に、前記ポリマーを溶解してポリマー溶液を調製し、前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、前記ポリマー析出物を乾燥して、前記ポリマーの多孔質体を得る。前記ポリマー、前記貧溶媒の種類等については、前記の通りである。

【0070】

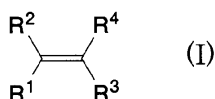
前記本発明のポリマーの多孔質体を製造する方法において、前記メタクリル酸エステル類を含むコポリマーが、

メタクリル酸エステル類とアクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸のコポリマー、メタクリル酸エステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、メタクリル酸エステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーおよびメタクリル酸エステル類と下記式（I）で表わされるモノマーのコポリマーからなる群から選択される1以上であるのが好ましい。

30

【0071】

【化14】



40

【0072】

[前記式（I）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基であるか、または、

R^1 と R^3 は、 R^1 と R^3 が結合している二重結合と一緒にあって、2,5-ジヒドロフラン-2,5-ジオンを形成し、かつ、

R^2 と R^3 は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルバモイル基、シアノ基、低級アルキル基、ビニルオキシ基、アリール基またはハロゲン原子で置換されたアリール基である。]

前記ポリマーの多孔質体を製造する方法においては、まず、前記ポリマーを液体に溶解

50

して前記ポリマー溶液を調製する。この工程は、前記ポリマーを前記液体に溶解する方法と同様の条件を用いることができる。具体的には、前記ポリマーがポリメタクリル酸メチルであり、前記液体がエタノールと水（エタノールが80%）とを含む液体の場合、例えば前記液体1Lに対して前記ポリマーを5～250g、40～70℃で溶解させる。また、前記ポリマーがポリメタクリル酸メチルであり、前記液体がi-プロパノールと水（i-プロパノールが80%）とを含む液体の場合、例えば前記液体1Lに対して前記ポリマーを5～250g、20～70℃で溶解させる。また、前記ポリマーがメタクリル酸メチルとメタクリル酸グリシジルのコポリマーであり、前記液体がエタノールと水（エタノールが80%）とを含む液体の場合、例えば前記液体1Lに対して前記ポリマーを5～200g、40～70℃で溶解させる。また、前記ポリマーがアクリル酸とメタクリル酸メチルのコポリマーであり、前記液体がエタノールと水（エタノールが70%）とを含む液体の場合、例えば前記液体1Lに対して前記ポリマーを10～200g、20～70℃で溶解させる。また、前記ポリマーがメタクリル酸メチルとメタクリル酸のコポリマーであり、前記液体がエタノールと水（エタノールが80%）とを含む液体の場合、例えば前記液体1Lに対して前記ポリマーを10～200g、30～70℃で溶解させる。また、前記ポリマーがメタクリル酸メチルと4-クロロスチレンのコポリマーであり、前記液体がエタノールと水（エタノールが90%）とを含む液体の場合、例えば前記液体1Lに対して前記ポリマーを10～200g、40～70℃で溶解させる。また、前記ポリマーがメタクリル酸メチルと4-クロロスチレンのコポリマーであり、前記液体がi-プロパノールと水（i-プロパノールが80%）とを含む液体の場合、例えば前記液体1Lに対して前記ポリマーを10～200g、30～70℃で溶解させる。

【0073】

また、前記ポリマーを液体に溶解して前記ポリマー溶液を調製する工程において、前記液体は、水とポリマーに対する良好な溶解性を有する溶媒の混合液体、ポリマーに対する良好な溶解性を有する溶媒等を用いてもよい。前記ポリマーに対する良好な溶解性を有する溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン（THF）等が挙げられる。

【0074】

前記ポリマーの多孔質体を製造する方法においては、次に、前記ポリマー溶液から析出した前記ポリマー析出物を分離し、前記ポリマー析出物を乾燥して、前記ポリマーの多孔質体を得る。前記ポリマー溶液は、例えば-200～40℃、好ましくは0～30℃で静置することにより、析出物が析出する。この析出物は、前記ポリマーの析出物である。前記析出物は、前記溶液を収納する容器の形に沿っているのが好ましい。ろ過等により前記ポリマー溶液から分離した後、前記ポリマー析出物を乾燥する。前記乾燥は、例えば、10～40℃、好ましくは20～30℃、より好ましくは室温で行う。また、前記乾燥は、例えば真空～常圧、好ましくは真空で行う。前記ポリマー溶液から前記ポリマー析出物を分離した後、前記ポリマー析出物を水中に入れ、浮いていた前記ポリマー析出物が沈んだ後に前記ポリマー析出物を水から取り出す工程を、任意に追加してもよい。このような工程を行うと、乾燥後に得られる前記ポリマーの多孔質体が収縮するのを抑制できる。

【0075】

前記乾燥後、前記ポリマー析出物から前記ポリマーの多孔質体を得ることができる。前記ポリマーの多孔質体は、内部が多孔質体であり、その多孔質は、粒径が例えば20～3000nm、好ましくは100～1500nmの粒子から形成されている。

【0076】

前記ポリマーの多孔質体は、用いる前記ポリマーの分子量を調整することにより、得られる多孔質体の骨格の大きさを調整することが可能である。例えば、PMMAポリマーの場合、ポリマー分子量を大きくすることにより、得られる多孔質体の骨格の大きさを小さく調整することができる。

【0077】

また、前記ポリマーの多孔質体は、前記ポリマー溶液に添加剤（例えば、ポリエチレン

グリコール（PEG）、ポリビニルアルコール（PVA）などを加えることにより、得られる多孔質体の骨格の大きさや形状を調整することが可能である。PMMAPolymerに添加剤としてPEGを用いる場合、PEGを添加する量を増やすほど、得られる多孔質体の骨格径を大きくすることができる。また、PMMAPolymerに添加剤としてPVAを用いる場合、PVAを添加する量を増やすほど、得られる多孔質体の構造をハニカム様の連続した空隙形状に変えることができ、かつ、空隙の大きさを大きくすることができる。

【0078】

前記ポリマーの架橋された多孔質体を製造する方法は、

前記ポリマーが、

アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマー、

アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー、

メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーおよび

メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー

からなる群から選択される1以上であり、

前記方法が、水と相互に混和性であり、かつ水を除く、前記ポリマーに対する貧溶媒と、水とを含む液体に、前記ポリマーを溶解してポリマー溶液を調製し、

前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、

前記ポリマー析出物を乾燥して、前記ポリマーの多孔質体を得、

前記ポリマーの多孔質体と架橋剤と反応させ、前記多孔質体を架橋する工程を含む。

【0079】

前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーとしては、例えば、アクリル酸ヒドロキシメチルエステルのホモポリマー、アクリル酸カルボキシルエチルエステルのホモポリマー、アクリル酸グリシジルのホモポリマー、アクリル酸クロロメチルエステルのホモポリマー等が挙げられる。

【0080】

前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマーとしては、例えば、前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類とアクリル酸のコポリマー、前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類とメタクリル酸のコポリマー、前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマー等が挙げられる。

【0081】

前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーとしては、例えば、メタクリル酸ヒドロキシメチルエステルのホモポリマー、メタクリル酸カルボキシルエチルエステルのホモポリマー、メタクリル酸グリシジルのホモポリマー、メタクリル酸クロロメチルエステルのホモポリマー等が挙げられる。

【0082】

前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマーとしては、例えば、前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類とアクリル酸のコポリマー、前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類とメタクリル酸のコポリマー、前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマー等が挙げられる。

【0083】

前記ポリマーの架橋された多孔質体を製造する方法において、ポリマー溶液の調製工程は、前記ポリマーを液体に溶解する方法または、前記ポリマーの多孔質体を製造する方法におけるポリマー溶液の調製工程と同様の条件を用いることができる。具体的には、前記ポリマーが、メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸メチルのコポリマーであり、前記液体がエタノールと水（エタノールが80%）を含む液体の場合、例えば前記液体1Lに対して前記ポリマーを5～200g、40～70℃で溶解させる。

【0084】

前記ポリマーの架橋された多孔質体を製造する方法においては、次に、前記ポリマー溶液から析出した前記ポリマー析出物を分離し、前記ポリマー析出物を乾燥して、前記ポリマーの多孔質体を得る。この工程は、前記ポリマーの多孔質体を製造する方法におけるポリマーの多孔質体を得る工程と同様の条件を用いることができる。

【0085】

前記ポリマーの架橋された多孔質体を製造する方法において、前記ポリマーの多孔質体と架橋剤とを反応させ、前記多孔質体を架橋する工程は、例えば、架橋剤の溶液中に前記多孔質体を入れた後、振とうさせることにより、行うことができる。前記ポリマーがオキシラニル基およびハロゲン原子を含むポリマーである場合、前記架橋剤としては、例えば、アミン等が挙げられる。前記アミンとしては、例えば、1級モノアミン、1級ジアミン、2級ジアミン、ポリアミン等が挙げられる。前記1級モノアミンとしては、ステアシルアミン等が挙げられる。前記1級ジアミンとしては、エチレンジアミン等が挙げられる。前記ポリアミンとしては、ポリエチレンジアミン、 ϵ -ポリリジン等が挙げられる。

【0086】

前記ポリマーがヒドロキシ基を含むポリマーである場合、前記架橋剤としては、例えば、2以上のカルボキシル基有するポリカルボン酸、ポリカルボン酸の酸クロライド、ポリカルボン酸の酸無水物、2以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート等が挙げられる。前記ポリカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。前記ポリカルボン酸の酸クロライドとしては、例えば、マロン酸ジクロライド、コハク酸ジクロライド、グルタル酸ジクロライド、マレイン酸ジクロライド、フマル酸ジクロライド、フタル酸ジクロライド、テレフ

タル酸ジクロライド等が挙げられる。前記ポリカルボン酸の酸無水物としては、例えば、無水マロン酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等が挙げられる。前記架橋剤としてポリカルボン酸を用いる場合、前記架橋工程において脱水剤をさらに用いるのが好ましい。前記脱水剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）等が挙げられる。

【0087】

前記ポリマーがカルボキシル基を含むポリマーである場合、前記架橋剤としては、例えば、2以上のヒドロキシ基を含むポリオール、2以上のアミノ基を含むポリアミン、2以上のオキシラニル基を含むポリエポキシ化合物、2以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネート等挙げられる。前記2以上のヒドロキシ基を含むポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール等が挙げられる。前記2以上のアミノ基を含むポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン等が挙げられる。前記2以上のオキシラニル基を含むポリエポキシ化合物としては、例えば、1,2-エポキシプロパン、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシペンタン等が挙げられる。前記2以上のイソシアネート基を含むポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート等が挙げられる。前記架橋剤としてポリオールを用いる場合、前記架橋工程において脱水剤をさらに用いるのが好ましい。前記脱水剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）等が挙げられる。

10

【0088】

前記架橋された多孔質体は、有機溶媒に対して耐性が高くなるのが好ましい。また、前記架橋された多孔質体は、エンドトキシン等を除去する能力を有するのが好ましい。このエンドトキシン等を除去する能力を有すれば、エンドトキシン等を除去するためのフィルターとして有用だからである。

20

【0089】

前記のようにして得られたポリマーの多孔質体および架橋された多孔質体は、例えば分離材、メディカル材料、電池用セパレータ、多孔質絶縁材料、通気・透湿防水性材料、抗菌性多孔質材料、消臭・脱臭シート、吸着剤、細胞培養用足場等として、用いることができる。

【0090】

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は、以下の実施例により限定されない。

30

【0091】

本明細書の記載において、以下の略語を使用する。

【0092】

MMA：メタクリル酸メチル、ナカライテスク株式会社製

PMMA：ポリメタクリル酸メチル、ナカライテスク株式会社製およびアルドリッチ製

GMA：メタクリル酸グリシジル、ナカライテスク株式会社製

MAA：メタクリル酸、ナカライテスク株式会社製

AA：アクリル酸、ナカライテスク株式会社製

AIBN：アゾビスイソブチロニトリル、和光純薬工業株式会社製

PEG：ポリエチレングリコール、和光純薬工業株式会社製

PVA：ポリビニルアルコール、和光純薬工業株式会社製

THF：テトラヒドロフラン

DMF：ジメチルホルムアミド

DMSO：ジメチルスルホキシド

本明細書において、測定機器は以下の機器を用いた。

40

【0093】

SEM：日立S-3000N

IR：パーキン・エルマー社製、FT-IRスペクトロメーター

50

96wellプレートリーダー：バイオテック（BIO-TEK）社製、シナジー（Synergy）HTSIAFR-4

GPC：分子量はポリスチレン換算分子量である。測定装置としては、TOSOH DP-8020 pump、TOSOH RI-8020 RI detector、TOSOH SD-8020 degasser、TOSOH CO-8020 Column oven、TOSOH AS-8020 autosamplerで構成されており、TOSOH TSK gel GMH-MとTOSOH TSK gel GMH-Nの2つのカラムをつなぎ、40℃で、移動層にクロロホルムを用いた。

【0094】

（参考例1）

MMA（36.8g、0.368mol）とGMA（13.1g、0.092mol）とを、トルエン（92mL）中に室温で溶解し、得られた溶液に開始剤としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル、100mg）を加えた。前記溶液を窒素雰囲気下80℃で5.5時間加熱攪拌してGMA/MMAコポリマーを得た。得られたGMA/MMAコポリマーの重量平均分子量は、126,000であった。

10

【0095】

（参考例2）

AA（1.1g、0.015mol）とMMAを（4.9g、0.049mol）とを、DMF（10mL）中に室温で溶解し、得られた溶液に開始剤としてAIBN（5mg）を加えた。前記溶液を窒素雰囲気下60℃で18時間加熱攪拌してAA/MMAコポリマーを得た。

20

【0096】

（参考例3）3%MMA/MMAコポリマーの製造

MMA（4.9g、0.049mol）とMAAを（0.13g、0.0015mol）とを、DMF（10mL）中に室温で溶解し、得られた溶液に開始剤としてAIBN（5mg）を加えた。前記溶液を窒素雰囲気下60℃で18時間加熱攪拌してMMA/MMAコポリマーを得た。

【0097】

（参考例4）5%MMA/MMAコポリマーの製造

MMA（4.8g、0.048mol）とMAAを（0.22g、0.0025mol）とを、DMF（10mL）中に室温で溶解し、得られた溶液に開始剤としてAIBN（5mg）を加えた。前記溶液を窒素雰囲気下60℃で24時間加熱攪拌してMMA/MMAコポリマーを得た。

30

【0098】

（参考例5）3%MMA/4-クロロメチルスチレンコポリマーの製造

MMA（4.8g、0.048mol）と4-クロロメチルスチレンを（0.23g、0.0015mol）とを、DMF（10mL）中に室温で溶解し、得られた溶液に開始剤としてAIBN（5mg）を加えた。前記溶液を窒素雰囲気下60℃で24時間加熱攪拌してMMA/4-クロロメチルスチレンコポリマーを得た。

【0099】

（参考例6）5%MMA/4-クロロメチルスチレンコポリマーの製造

MMA（4.6g、0.046mol）と4-クロロメチルスチレンを（0.37g、0.0024mol）とを、DMF（10mL）中に室温で溶解し、得られた溶液に開始剤としてAIBN（5mg）を加えた。前記溶液を窒素雰囲気下60℃で24時間加熱攪拌してMMA/4-クロロメチルスチレンコポリマーを得た。

40

【実施例1】

【0100】

PMMA（重量平均分子量の表記は41.5万、ナカライテスク株式会社製、ただしGPC測定による重量平均分子量は60万、粒径は5～150μm）をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール/（水+エタノール）=80%）を10mg/mL、20mg/mLおよび40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて70℃で加温しながら攪

50

拌した。1時間後、各々の混合物におけるPMMAは溶解した。

【実施例2】

【0101】

PMMA（重量平均分子量の表記は41.5万、ナカライテスク株式会社製、ただしGPC測定による重量平均分子量は60万、粒径は5～150μm）をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール／（水＋エタノール）＝75%、80%、85%および90%）を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて70℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるPMMAは溶解した。

【実施例3】

【0102】

PMMA（重量平均分子量の表記は41.5万、ナカライテスク株式会社製、ただしGPC測定による重量平均分子量は60万、粒径は5～150μm）をサンプル管に入れ、水とi-プロパノールの混合液体（容積比は、i-プロパノール／（水＋i-プロパノール）＝70%、75%、90%および95%）を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて70℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるPMMAは溶解した。

【実施例4】

【0103】

GMA/MMAコポリマー（参考例1において製造。重量平均分子量：126,000）をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール／（水＋エタノール）＝80%）を20mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて70℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるGMA/MMAコポリマーは溶解した。

【実施例5】

【0104】

AA/MMAコポリマー（参考例2において製造。）をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール／（水＋エタノール）＝70%）を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるAA/MMAコポリマーは溶解した。

【実施例6】

【0105】

3%MMA/4-クロロメチルスチレンコポリマー（参考例5において製造。）をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール／（水＋エタノール）＝80%および90%）を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるMMA/4-クロロメチルスチレンコポリマーは溶解した。

【実施例7】

【0106】

5%MMA/4-クロロメチルスチレンコポリマー（参考例6において製造。重量平均分子量Mw：67,900、Mw/Mn=3.03）をサンプル管に入れ、水とイソプロパノールの混合液体（容積比は、イソプロパノール／（水＋イソプロパノール）＝80%および90%）を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるMMA/4-クロロメチルスチレンコポリマーは溶解した。

【0107】

実施例1～7の結果から、PMMA、GMA/MMAコポリマー、AA/MMAコポリマーおよびMMA/4-クロロメチルスチレンコポリマーが、エタノールまたはi-プロ

10

20

30

40

50

パノールと水との液体に溶解することが確認できた。

【実施例 8】

【0108】

PMMA（重量平均分子量の表記は 41.5 万、ナカライテスク株式会社製、ただし GPC 測定による重量平均分子量は 60 万、粒径は 5～150 μm）をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール／（水＋エタノール）＝80％、5 mL）を 40 mg/mL の濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて 60℃で加温しながら攪拌した。1 時間後、前記混合物における PMMA は溶解した。得られた PMMA 溶液から攪拌子を除去し、室温で静置した。0.5 時間後、前記溶液から円柱状の PMMA 析出物が析出した。前記 PMMA 析出物を前記溶液から取り出したところ、PMMA 析出物の重量は、2130 mg であった。室温で 24 時間、真空下で乾燥した。その結果、PMMA の多孔質体を得られた。PMMA 多孔質体の重量は、192 mg であった。

10

【0109】

図 1 に、実施例 8 で用いた原料の PMMA（図 1 中左）と、PMMA 析出物（図 1 中右）の外観を示す。また、図 2 に PMMA 多孔質体の内部の SEM 写真を示す。図 1 および 2 に示すように、実施例 8 の結果から、本発明のポリマーの多孔質体の製造方法により、ポリマーの多孔質体を得ることができることを確認できた。

【実施例 9】

【0110】

PMMA（重量平均分子量の表記は 41.5 万、ナカライテスク株式会社製、ただし GPC 測定による重量平均分子量は 60 万、粒径は 5～150 μm）をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール／（水＋エタノール）＝80％）を 10 mg/mL および 20 mg/mL の濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて 70℃で加温しながら攪拌した。1 時間後、前記混合物における PMMA は溶解した。得られた PMMA 溶液から攪拌子を除去し、20℃および 40℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5 時間後、前記溶液から円柱状の PMMA 析出物が析出した。前記 PMMA 析出物を前記溶液から取り出し、室温で 24 時間、真空下で乾燥した。その結果、PMMA の多孔質体を得られた。

20

【0111】

図 3（a）に 20 mg/mL の溶液濃度で 20℃で静置した後に得られた多孔質体の内部の SEM 写真を、図 3（b）に 10 mg/mL の溶液濃度で 20℃で静置した後に得られた多孔質体の内部の SEM 写真を、図 3（c）に 20 mg/mL の溶液濃度で 40℃で静置した後に得られた多孔質体の内部の SEM 写真を、図 3（d）に 10 mg/mL の溶液濃度で 40℃で静置した後に得られた多孔質体の内部の SEM 写真を、それぞれ示す。

30

【0112】

図 3（a）から（d）に示すように、実施例 9 の結果から、本発明のポリマーの多孔質体の製造方法により、ポリマーの多孔質体を得ることができることを確認できた。さらに、図 3（a）の多孔質体の粒径は 300～500 nm であり、図 3（b）の多孔質体の粒径は 250～500 nm であり、図 3（c）の多孔質体の粒径は 600～1000 nm であり、図 3（d）の多孔質体の粒径は 600～800 nm であった。これらの結果から、本発明のポリマーの多孔質体の製造方法においては、ポリマー溶液からポリマー析出物を析出させる際の温度および、ポリマー溶液のポリマー濃度が、得られるポリマーの多孔質体の粒径に影響を与えることが確認できた。

40

【実施例 10】

【0113】

GMA/MMA コポリマー（参考例 1 において製造。重量平均分子量：126,000）をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール／（水＋エタノール）＝80％）を 20 mg/mL の濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて 70℃で加温しながら攪拌した。1 時間

50

後、前記混合物におけるコポリマーは溶解した。得られたコポリマー溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のコポリマー析出物が析出した。前記コポリマー析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、GMA/MMAコポリマーの多孔質体を得られた。

【0114】

図4に、実施例10で得られたGMA/MMAコポリマーの多孔質体の内部のSEM写真を示す。図4に示すように、実施例10の結果から、本発明のポリマーの多孔質体の製造方法により、ポリマーの多孔質体を得ることができることを確認できた。さらに、図4の多孔質体の粒径は1~1.5μmであった。

【実施例11】

【0115】

PMMA（重量平均分子量の表記は41.5万、ナカライテスク株式会社製、ただしGPC測定による重量平均分子量は60万、粒径は5~150μm）を2つのサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール/（水+エタノール）=80%）を40mg/mLの濃度になるようにそれぞれに加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて70℃で加温しながら攪拌した。1時間後、前記混合物におけるPMMAは溶解した。得られたPMMA溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のPMMA析出物が析出した。前記PMMA析出物を前記溶液から取り出し、一方はそのまま室温で24時間真空下で乾燥した。その結果、PMMAの多孔質体を得られた（水処理なしサンプル）。もう一方は、取り出した前記PMMA析出物を、水中で振とうした。最初は前記PMMA析出物は水中で浮いているが、徐々に沈むようになり、そのときにPMMA析出物を水から取り出した。取り出したPMMA析出物を、室温で24時間真空下で乾燥した。その結果、PMMAの多孔質体を得られた（水処理ありサンプル）。

【0116】

図5（a）に前記溶液から取り出したPMMA析出物（図5（a）中、左端）、水処理なしサンプルのPMMA多孔質体（図5（a）中、中央）および水処理ありサンプルのPMMA多孔質体（図5（a）中、右端）の外観を示す。また、図5（b）には、水処理なしサンプルのPMMA多孔質体の内部のSEM写真を、図5（c）には、水処理ありサンプルのPMMA多孔質体の内部のSEM写真を示す。

【0117】

図5（a）から（c）に示すように、実施例11の結果から、ポリマー析出物を乾燥する前に水処理を行うと、乾燥後に得られる前記ポリマーの多孔質体の収縮が抑制されることが確認できた。

【実施例12】

【0118】

PMMA（重量平均分子量の表記は41.5万、ナカライテスク株式会社製、ただしGPC測定による重量平均分子量は60万、粒径は5~150μm）をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール/（水+エタノール）=75%、80%、85%および90%）を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて70℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるPMMAは溶解した。得られたPMMA溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のPMMA析出物が析出した。前記PMMA析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、PMMAの多孔質体を得られた。

【0119】

図6に、水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/（水+エタノール）=75%（a）、80%（b）、85%（c）および90%（d）の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真を示す。

【0120】

図6(a)から(d)に示すように、実施例12の結果から、エタノール／(水+エタノール)の容積比が75%~90%の場合に、PMMA多孔質体を得られることが確認できた。

【実施例13】

【0121】

PMMA(重量平均分子量の表記は41.5万、ナカライテスク株式会社製、ただしGPC測定による重量平均分子量は60万、粒径は5~150 μ m)をサンプル管に入れ、水とi-プロパノールの混合液体(容積比は、i-プロパノール／(水+i-プロパノール)=70%、75%、90%および95%)を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて70℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるPMMAは溶解した。得られたPMMA溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のPMMA析出物が析出した。前記PMMA析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、PMMAの多孔質体を得られた。

10

【0122】

図7に、水とi-プロパノールの混合液体の容積比が、i-プロパノール／(水+i-プロパノール)=70%(a)、75%(b)、90%(c)および95%(d)の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真を示す。

【0123】

図7(a)から(d)に示すように、実施例13の結果から、i-プロパノール／(水+i-プロパノール)の容積比が70%~75%および90%~95%の場合に、PMMA多孔質体を得られることが確認できた。

20

【実施例14】

【0124】

AA/MMAコポリマー(参考例2において製造。)をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体(容積比は、エタノール／(水+エタノール)=70%)を80mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、混合物におけるAA/MMAコポリマーは溶解した。得られたAA/MMAコポリマー溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のAA/MMAコポリマー析出物が析出した。前記AA/MMAコポリマー析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、AA/MMAコポリマーの多孔質体を得られた。

30

【0125】

図8に、実施例14で得られたAA/MMAコポリマーの多孔質体の内部のSEM写真を示す。図8に示すように、実施例14の結果から、本発明のポリマーの多孔質体の製造方法により、AA/MMAコポリマーの多孔質体を得ることができることを確認できた。

【実施例15】

【0126】

3%MMA/MMAコポリマー(参考例3において製造。)をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体(容積比は、エタノール／(水+エタノール)=70%、80%および90%)を60mg/mLおよび80mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて70℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるMMA/MMAコポリマーは溶解した。得られたMMA/MMAコポリマー溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のMMA/MMAコポリマー析出物が析出した。前記MMA/MMAコポリマー析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、MMA/MMAコポリマーの多孔質体を得られた。

40

【0127】

50

図9に、実施例15における、コポリマーの濃度が60mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=90%(a)、コポリマーの濃度が80mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=70%(b)、コポリマーの濃度が80mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=80%(c)およびコポリマーの濃度が80mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=90%(d)の場合に得られたMMA/MAAコポリマー多孔質体の内部のSEM写真を示す。

【0128】

図9(a)から(d)に示すように、実施例15の結果から、本発明のポリマーの多孔質体の製造方法により、MMA/MAAコポリマー多孔質体を得られることが確認できた。

【実施例16】

【0129】

5%MMA/MAAコポリマー(参考例4において製造。)をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体(容積比は、エタノール/(水+エタノール)=70%、80%および90%)を60mg/mLおよび80mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて70℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるMMA/MAAコポリマーは溶解した。得られたMMA/MAAコポリマー溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のMMA/MAAコポリマー析出物が析出した。前記MMA/MAAコポリマー析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、MMA/MAAコポリマーの多孔質体を得られた。

【0130】

図10に、実施例16における、コポリマーの濃度が60mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=90%(a)、コポリマーの濃度が80mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=70%(b)、コポリマーの濃度が80mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=80%(c)およびコポリマーの濃度が80mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=90%(d)の場合に得られたMMA/MAAコポリマー多孔質体の内部のSEM写真を示す。

【0131】

図10(a)から(d)に示すように、実施例16の結果から、MMA/MAAコポリマー多孔質体を得られることが確認できた。

【実施例17】

【0132】

3%MMA/4-クロロメチルスチレンコポリマー(参考例5において製造。)をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体(容積比は、エタノール/(水+エタノール)=80%および90%)を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、前記混合物におけるMMA/4-クロロメチルスチレンコポリマーは溶解した。得られたMMA/4-クロロメチルスチレンコポリマー溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のMMA/4-クロロメチルスチレンコポリマー析出物が析出した。前記MMA/4-クロロメチルスチレンコポリマー析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、MMA/4-クロロメチルスチレンコポリマーの多孔質体を得られた。

【0133】

図11(a)に、実施例17において、水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=90%の場合に得られた多孔質体の内部のSEM写真を、図

1 1 (b) に、水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール／(水＋エタノール)＝80%の場合に得られた多孔質体の内部のSEM写真を示す。

【0134】

図11(a)および(b)に示すように、実施例17の結果から、エタノール／(水＋エタノール)の容積比が90%および80%の場合に、3%MMA／4-クロロメチルスチレンコポリマー多孔質体を得られることが確認できた。さらに、図11(a)および(b)の多孔質体の粒径は1～2μmであった。

【実施例18】

【0135】

5%MMA／4-クロロメチルスチレンコポリマー(参考例6において製造。重量平均分子量Mw:67,900、Mw/Mn=3.03)をサンプル管に入れ、水とイソプロパノールの混合液体(容積比は、イソプロパノール／(水＋イソプロパノール)＝80%および90%)を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、前記混合物におけるMMA／4-クロロメチルスチレンコポリマーは溶解した。得られたMMA／4-クロロメチルスチレンコポリマー溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のMMA／4-クロロメチルスチレンコポリマー析出物が析出した。前記MMA／4-クロロメチルスチレンコポリマー析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、MMA／4-クロロメチルスチレンコポリマーの多孔質体を得られた。

【0136】

図12(a)に、実施例18において、水とイソプロパノールの混合液体の容積比が、イソプロパノール／(水＋イソプロパノール)＝90%の場合に得られた多孔質体の内部のSEM写真を、図12(b)に、水とイソプロパノールの混合液体の容積比が、イソプロパノール／(水＋イソプロパノール)＝80%の場合に得られた多孔質体の内部のSEM写真を示す。

【0137】

図12(a)および(b)に示すように、実施例18の結果から、イソプロパノール／(水＋イソプロパノール)の容積比が90%および80%の場合に、5%MMA／4-クロロメチルスチレンコポリマー多孔質体を得られることが確認できた。さらに、図12(a)および(b)の多孔質体の粒径は1～2μmであった。

【実施例19】

【0138】

PMMA(分子量は様々)をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体を所定の溶液濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて70℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるPMMAは溶解した。得られたPMMA溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のPMMA析出物が析出した。前記PMMA析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、PMMAの多孔質体を得られた。

【0139】

前記PMMAの重量平均分子量は、分子量1.5万、12万、99.6万(以上、アルドリッチ社製)および分子量41万(ナカライテスク株式会社製)の表記のPMMAを購入し、同一GPC条件下で測定した。購入時の分子量の表記と、GPC測定結果は、以下のとおりである。

【0140】

【表 1】

購入時の分子量の表記	G P C 測定による重量 平均分子量Mw	G P C 測定によるMw /Mn
1. 5 万	1. 2 万	1. 9
1 2 万	5. 7 万	2. 7
9 9. 6 万	3 9 万	2. 7
4 1. 5 万	6 0 万	2. 6

【0 1 4 1】

10

なお、水とエタノールの混合液体の容積比と溶液濃度は、PMMAの重量平均分子量が1. 2万の場合、PMMAのエタノール/(水+エタノール)=70%、溶液濃度は20mg/mLにした。また、PMMAの重量平均分子量が5. 7万の場合、PMMAのエタノール/(水+エタノール)=90%、溶液濃度は80mg/mLにした。また、PMMAの重量平均分子量が39万の場合、PMMAのエタノール/(水+エタノール)=90%、溶液濃度は40mg/mLにした。また、PMMAの重量平均分子量が60万の場合、PMMAのエタノール/(水+エタノール)=90%、溶液濃度は40mg/mLにした。

【0 1 4 2】

図13に、GPC測定による重量平均分子量Mwが、1. 2万(a)、5. 7万(b)、39万(c)および60万(d)の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真を示す。

20

【0 1 4 3】

図13(a)から(d)に示すように、実施例19の結果から、本発明のポリマーの多孔質体の製造方法において、PMMAの場合、分子量が大きくなるほど微細な骨格の多孔質体を得られることが確認できた。

【実施例20】

【0 1 4 4】

PMMA(重量平均分子量の表記は41. 5万、ナカライテスク株式会社製、ただしGPC測定による重量平均分子量は60万、粒径は5~150μm)および添加剤をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体(容積比は、エタノール/(水+エタノール)=80%)を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるPMMAは溶解した。得られたPMMA溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0. 5時間後、前記溶液から円柱状のPMMA析出物が析出した。前記PMMA析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、PMMAの多孔質体を得られた。なお、前記添加剤としては、PEG6000(ポリエチレングリコール、和光純薬工業株式会社製)を、0mg/mL、10mg/mL、20mg/mLおよび30mg/mLになるように添加した。

30

【0 1 4 5】

40

図14に、PEGの添加量が0mg/mL(a)、10mg/mL(b)、20mg/mL(c)および30mg/mL(d)の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真を示す。図14(a)から(d)に示すように、実施例20の結果から、PEGの添加量が多くなるほど、骨格径の大きな多孔質体を得られることが確認できた。さらに、図14(d)の多孔質体の骨格径は約1μmであった。

【実施例21】

【0 1 4 6】

添加剤をサンプル管に入れ、水を添加して溶解させた。その溶液にエタノールを添加し、水とエタノールの混合液体(容積比は、エタノール/(水+エタノール)=80%)になるようにした。そこへ、PMMA(重量平均分子量の表記は41. 5万、ナカライテス

50

ク株式会社製、ただしGPC測定による重量平均分子量は60万、粒径は5～150 μ m)を、40mg/mLの濃度になるように加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるPMMAは溶解した。得られたPMMA溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のPMMA析出物が析出した。前記PMMA析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、PMMAの多孔質体を得られた。なお、前記添加剤としては、PVA(ポリビニルアルコール、和光純薬工業株式会社製)を、0mg/mL、6mg/mL、10mg/mLおよび15mg/mLになるように添加した。

【0147】

図15に、PVAの添加量が0mg/mL(a)、6mg/mL(b)、10mg/mL(c)および15mg/mL(d)の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真を示す。図15(a)から(d)に示すように、実施例21の結果から、ハニカム様の連続した空隙を有する多孔質体を得られることが確認できた。また、PVAの添加量が多くなるほど、前記空隙が大きくなることも確認できた。

【実施例22】

【0148】

PMMA(重量平均分子量の表記は41.5万、ナカライテスク株式会社製、ただしGPC測定による重量平均分子量は60万、粒径は5～150 μ m)および添加剤をサンプル管に入れ、水とアセトニトリルの混合液体(容積比は、アセトニトリル/(水+アセトニトリル)=90%、95%および100%)を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるPMMAは溶解した。得られたPMMA溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のPMMA析出物が析出した。前記PMMA析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、PMMAの多孔質体を得られた。

【0149】

図16に、水とアセトニトリルの混合液体の容積比が、アセトニトリル/(水+アセトニトリル)=90%(a)、95%(b)および100%(c)の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真を示す。また、図16(d)に、アセトニトリル/(水+アセトニトリル)=90%(a)、95%(b)および100%(c)の場合に得られたPMMA多孔質体の外観を示す写真を示す。図16(a)から(d)に示すように、実施例22の結果から、水とアセトニトリルの混合溶液からも、多孔質体を得られることが確認できた。

【実施例23】

【0150】

PMMA(重量平均分子量の表記は41.5万、ナカライテスク株式会社製、ただしGPC測定による重量平均分子量は60万、粒径は5～150 μ m)および添加剤をサンプル管に入れ、水とアセトンの混合液体(容積比は、アセトン/(水+アセトン)=81%)または水とTHFの混合液体(容積比は、THF/(水+THF)=77%)を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて水とアセトンの混合液体の場合は50℃で、水とTHFの混合液体の場合は60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、各々の混合物におけるPMMAは溶解した。得られたPMMA溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のPMMA析出物が析出した。前記PMMA析出物を前記溶液から取り出し、室温で24時間、真空下で乾燥した。その結果、PMMAの多孔質体を得られた。

【0151】

図17(a)に、水とアセトンの混合液体から得られたPMMA多孔質体の内部のSE

10

20

30

40

50

M写真を示す。図17(b)に、水とTHFの混合液体から得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真を示す。さらに、対照のため、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール／（水＋エタノール）＝80％）を用いて得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真を図17(c)に示す。図17(d)には、水とアセトンの混合液体から得られたPMMA多孔質体(a)、水とTHFの混合液体から得られたPMMA多孔質体(b)、水とエタノールの混合液体から得られたPMMA多孔質体(c)の外観を示す写真を示す。図17(a)に示すように、実施例23の結果から、水とアセトンの混合液体から得られる多孔質体は、水とエタノールの混合液体から得られる多孔質体と比較して骨格が太くなることが確認できた。また、図17(b)に示すように、実施例23の結果から、水とTHFの混合液体から得られる多孔質体は、水とエタノールの混合液体から得られる多孔質体と比較して、気泡のような空隙を有することが確認できた。

10

【0152】

(参考例7)

GMA(3.92g、ナカライテスク株式会社製)とMMA(11.1g、ナカライテスク株式会社製)とを、トルエン(30mL)中に室温で溶解し、得られた溶液に開始剤としてAIBN(15mg、和光純薬工業株式会社製)を加えた。前記溶液を窒素雰囲気下60℃で24時間加熱攪拌した。得られた粘性のある液体をメタノールを用いて再沈殿し、得られた沈殿物を吸引ろ過して、GMA/MMAコポリマー(白色固体)を得た。得られたGMA/MMAコポリマーの数平均分子量は63200、 $M_w/M_n=6.4$ であった。また、得られたコポリマーのGMA:MMAの比率は、約1:3であった(^1H-NMR により分析)。

20

【実施例24】

【0153】

GMA/MMAコポリマー(参考例7で製造。数平均分子量:63200、60mg)をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール／（水＋エタノール）＝80％、1.5mL）を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、混合物におけるGMA/MMAコポリマーは溶解した。得られたGMA/MMAコポリマー溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。0.5時間後、前記溶液から円柱状のGMA/MMAコポリマー析出物が析出した。前記GMA/MMAコポリマー析出物を前記溶液から取り出し、水に浸漬させた（水置換）。その多孔質体を水から取り出し、常温真空乾燥させた。その結果、GMA/MMAコポリマーの多孔質体を得られた。得られた多孔質体の外観の写真を図18(a)に、多孔質体の内部のSEM写真を図18(b)に示す。さらに、図18(b)の多孔質体の骨格径は数百nmであった。

30

【実施例25】

【0154】

実施例24で得たGMA/MMAコポリマーの多孔質体および架橋剤をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体（容積比は、エタノール／（水＋エタノール）＝80％）を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、30℃のバイオシェイカー中で4時間、さらに50℃で20時間振とうさせた。前記溶液から多孔質体を取り出し、水に浸漬させた（水置換）。その多孔質体を水から取り出し、常温真空乾燥させて、架橋された多孔質体を得た。前記架橋剤としては、エチレンジアミン（直鎖型架橋剤、ナカライテスク株式会社製）とポリエチレンジアミン（分枝鎖型架橋剤、分子量600、和光純薬工業株式会社製）を用いた。エチレンジアミンを用いる場合、前記GMA/MMAコポリマーの多孔質体のエポキシ基1モルに対して、エチレンジアミンを0.25モル、0.5モル、1.0モル、および10モル用いた。また、ポリエチレンジアミンを用いる場合、前記GMA/MMAコポリマーの多孔質体の1モルに対して、ポリエチレンジアミンを0.5モル用いた。

40

【0155】

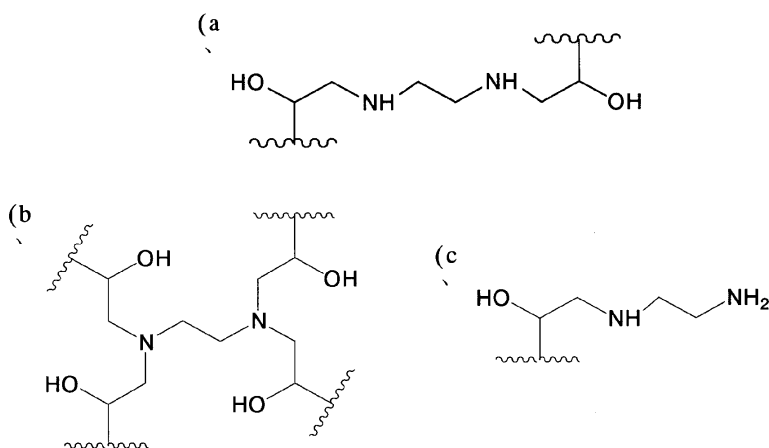
50

前記架橋剤を用いた場合、架橋された多孔質体の重量は、エチレンジアミンを0.25モル用いた場合、1.8重量%増加し、0.5モル用いた場合、3.6重量%増加し、1.0モル用いた場合、5.6重量%増加し、10モル用いた場合、11.9重量%増加していた。また、ポリエチレンジアミンを0.5モル用いた場合、8.0重量%増加していた。以上から、エチレンジアミンおよびポリエチレンジアミンを用いた場合、重量増加が起こっており、架橋されていることが確認できた。なお、前記多孔質体の表面に存在するエポキシ基2当量が、全てエチレンジアミン1当量と反応すれば、下記式(a)のような表面構造を有する架橋された多孔質体を得られる。この場合、理論的には6.8重量%、重量が増加する。しかしながら、前記の重量増加は、この6.8重量%より低いことから、下記(b)や(c)のような表面構造を有する架橋された多孔質体が含まれていると考えられる。

10

【0156】

【化15】



20

【0157】

前記架橋された多孔質体のIRを測定したところ、全ての多孔質体において1600 cm^{-1} 付近にブロードなピークが観察された。このIRデータから、架橋された多孔質体は、脂肪族第1級アミンを有する、すなわち、前記(c)のような表面構造を有する、架橋された多孔質体が含まれていることが確認できた。

30

【0158】

さらに、エチレンジアミンを0.25モル(a)、0.5モル(b)、1.0モル(c)、および10モル(d)用いた場合と、ポリエチレンジアミンを0.5モル(e)用いた場合に得られた架橋された多孔質体の内部のSEM写真を、図19に示す。図19(a)から(e)より、架橋された多孔質体は、微細構造を保っていることが確認できた。

【0159】

(溶剤耐性)

さらに、エチレンジアミンを1.0モル用いて架橋された多孔質体を、アセトニトリル、クロロホルム、DMF、DMSOまたはTHFに浸漬し、溶解するかどうか、確認した。架橋前の多孔質体を対照として用いた。その結果を図20に示す。図20(a)はアセトニトリル、図20(b)はクロロホルム、図20(c)はDMF、図20(d)はDMSO、図20(e)はTHF中に、架橋前の多孔質体(画像中左)と架橋された多孔質体(画像中右)を入れたときの外見を示す写真である。図20(a)から(e)に示すように、架橋前の多孔質体と比較し、架橋された多孔質体は、種々の溶剤に対して耐性が高くなっていることが確認できた。

40

【0160】

(エンドトキシン除去能)

エチレンジアミンを1.0モル、および10モル用いた場合と、ポリエチレンジアミンを

50

0.5モル用いた場合に得られた架橋された多孔質体（直径8mm、高さ6mmの円柱状）をそれぞれ熱収縮チューブに入れ、チャンバー中で105℃で20分間加熱して、架橋された多孔質体フィルターを作製した。得られた多孔質体フィルターに、1mg/mLのγ-グロブリン（ヒト血清由来、和光純薬工業株式会社製）溶液または1000EU/mLのLPS（リポ多糖、E.coli 0111由来、和光純薬工業株式会社製）溶液（イオン強度0.17）を通過させた。多孔質体フィルターを通過して得られた溶液中の、γ-グロブリンの量（Bradford法）およびLPSの量（リムスカラーテスト）を測定した。その結果を、図21に示す。グラフ中、左の棒がγ-グロブリンの量であり、右の棒がLPSの量である。

【0161】

10

図21に示すように、架橋された多孔質体は、いずれも選択的にエンドトキシンを除去することが確認できた。また、エチレンジアミンで架橋した多孔質体の場合、エチレンジアミンの量が多いほど、エンドトキシン除去能が高いことが確認できた。また、ポリエチレンジアミンで架橋した多孔質体の場合、エチレンジアミンで架橋した場合に比べてエンドトキシン除去能が非常に高いことが確認できた。

【0162】

なお、Bradford法は、以下のようにして行った。96wellプレートに、架橋された多孔質体を通過させた溶液（20μL）およびBradford試薬（20μL）を加え、パイオシェーカーで30秒振とうさせた。96wellプレートを25℃で10分間インキュベートした後、吸光度（595nm、96wellプレートリーダー（synergy HT SIAFR-4、BIO-TEK社製））を測定した。

20

【0163】

なお、リムスカラーテスト法は、以下のようにして行った。96wellプレートに、架橋された多孔質体を通過させた溶液（50μL）およびリムス試薬（50μL）を加え、プレートリーダーを用いて37℃、カインティックモード、主波長405nm、副波長650nmで30秒ごとに測定し（96wellプレートリーダー（synergy HT SIAFR-4、BIO-TEK社製））、活性化時間からエンドトキシン濃度を算出した。

【0164】

（参考例8）

GMA（13.1g、ナカライテスク株式会社製）とMMA（37mL、ナカライテスク株式会社製）とを、トルエン（92mL）中に室温で溶解し、得られた溶液に開始剤としてAIBN（107.7mg、和光純薬工業株式会社製）を加えた。前記溶液を窒素雰囲気下で10分間バブリングした後、セプラムラバーで栓をして80℃で5.5時間加熱攪拌した。得られた粘性のある液体をメタノールを用いて再沈殿し、得られた沈殿物を吸引ろ過し、常温減圧乾燥して、GMA/MMAコポリマー（白色固体）を得た。得られたGMA/MMAコポリマーの重量平均分子量は87,000、 $M_w/M_n = 2.5$ であった。

30

【0165】

（参考例9）

GMA（2.62g、ナカライテスク株式会社製）とMMA（7.4mL、ナカライテスク株式会社製）とを、トルエン（27.6mL）中に室温で溶解し、得られた溶液に開始剤としてAIBN（10.0mg、和光純薬工業株式会社製）を加えた。前記溶液を窒素雰囲気下で10分間バブリングした後、セプラムラバーで栓をして60℃で24時間加熱攪拌した。得られた粘性のある液体をメタノールを用いて再沈殿し、得られた沈殿物を吸引ろ過し、常温減圧乾燥して、GMA/MMAコポリマー（白色固体）を得た。得られたGMA/MMAコポリマーの重量平均分子量は680,000、 $M_w/M_n = 5.1$ であった。

40

【実施例26】

【0166】

GMA/MMAコポリマー（参考例8で製造。重量平均分子量：8.7万と、参考例9

50

で製造。重量平均分子量68万)をサンプル管に入れ、水とエタノールの混合液体(容積比は、エタノール/(水+エタノール)=80%)を40mg/mLの濃度になるようにそこへ加えた。得られた混合物を、攪拌子とマグネティックスターラーを用いて60℃で加温しながら攪拌した。1時間後、混合物におけるGMA/MMAコポリマーは溶解した。得られたGMA/MMAコポリマー溶液から攪拌子を除去し、20℃のバイオシェイカー中で静置した。1時間後、前記溶液から円柱状のGMA/MMAコポリマー析出物が析出した。前記GMA/MMAコポリマー析出物を前記溶液から取り出し、水に浸漬させた(水置換)。その多孔質体を水から取り出し、常温真空乾燥させてた。その結果、GMA/MMAコポリマーの多孔質体を得られた。参考例8のコポリマーから得られた多孔質体の内部のSEM写真を図22(a)に、参考例9のコポリマーから得られた多孔質の内部のSEM写真を図22(b)に示す。図22(a)および(b)より、GMA/MMAコポリマーの分子量を調整することにより、多孔質体の骨格径を調整できることが確認できた。さらに、図22(a)の多孔質体の骨格径は920nm、図22(b)の多孔質体の骨格径は255nmであった。

10

【実施例27】**【0167】**

実施例26で得たGMA/MMAコポリマーの多孔質体(参考例8のコポリマーから得られた多孔質体)に対してポリエチレンイミン(エポキシ基に対して3当量)を、20重量%の濃度になるように80%エタノール水溶液中に溶解させた。前記ポリエチレンイミン溶液中に、実施例26で得たGMA/MMAコポリマーの多孔質体を入れ、30℃のバイオシェイカー中で4時間、さらに50℃で20時間振とうさせた。前記溶液から多孔質体を取り出し、80%エタノール水溶液中に浸漬させ、その多孔質体を水溶液から取り出した(エタノール置換)。これを2回繰返した。その後、多孔質体を水に浸漬させ、その多孔質体を水から取り出した(水置換)。これを2回繰返して、その後、常温真空乾燥させて、架橋された多孔質体を得た。得られた架橋された多孔質体を、クロロホルムに入れたところ、外形が保たれ、骨格が溶解しないことが確認できた。得られた架橋された多孔質体の内部のSEM写真を図23(a)に、クロロホルム中に浸漬した後の架橋された多孔質体の内部のSEM写真を図23(b)に示す。図23(a)および(b)より、架橋された多孔質体は、微細構造を保っていることが確認できた。

20

【実施例28】**【0168】**

実施例26で得たGMA/MMAコポリマーの多孔質体(参考例8のコポリマーから得られた多孔質体)に対してε-ポリリジン塩酸塩(繰返し単位10当量、チッソ株式会社製)に、塩酸塩の半分を中和する程度のNaOH水溶液を加え、さらに脱イオン水を加えて10重量%の溶液を調製した。このε-ポリリジン溶液中に、実施例26で得たGMA/MMAコポリマーの多孔質体を入れ、50℃のバイオシェイカー中で24時間振とうさせた。前記溶液から多孔質体を取り出し、水に浸漬させ、その多孔質体を水から取り出した(水置換)。これを3回繰返して、その後、常温真空乾燥させて、架橋された多孔質体を得た。

30

【実施例29】**【0169】**

実施例26で得たGMA/MMAコポリマーの多孔質体(参考例8のコポリマーから得られた多孔質体)に対してステアリルアミン(3当量、東京化成工業株式会社製)を、5重量%の濃度になるように100%エタノール中に溶解させた。このステアリルアミン溶液中に、実施例26で得たGMA/MMAコポリマーの多孔質体を入れ、50℃のバイオシェイカー中で24時間振とうさせた。前記溶液から多孔質体を取り出し、エタノール中に浸漬させ、その多孔質体を水溶液から取り出した(エタノール置換)。これを2回繰返した。その後、多孔質体を水に浸漬させ、その多孔質体を水から取り出した(水置換)。これを2回繰返して、その後、常温真空乾燥させて、架橋された多孔質体を得た。

40

【実施例30】

50

【0170】

(エンドトキシン除去能)

実施例27～29で得られた前記架橋された多孔質体（直径8mm、高さ6mmの円柱状）をそれぞれ熱収縮チューブに入れ、チャンバー中で105℃で20分間加熱して、架橋された多孔質体フィルターを作製した。得られた多孔質体フィルターに、1mg/mLのγ-グロブリン（ヒト血清由来）溶液または1000EU/mLのLPS（リポ多糖、E.coli0111由来）溶液（イオン強度0.17）を通過させた。多孔質体フィルターを通過して得られた溶液中の、γ-グロブリンの量（Bradford法）およびLPSの量（リムルスカラーテスト）を、実施例25に記載の方法と同様にして測定した。その結果を、図24に示す。グラフ中、左の棒がγ-グロブリンの量であり、右の棒がLPSの量である。

10

【0171】

図24に示すように、ポリエチレンイミンまたはε-ポリリジンで架橋された多孔質体は、いずれも選択的にエンドトキシンを除去することが確認できた。

【0172】

(参考例10)

PMMAキャスティングフィルムの製造

PMMA（重量平均分子量5.5万、アルドリッチ社製）を1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールに溶解して10重量%溶液を調製した。この溶液を、型に流し込み、室温で静置して乾燥させ、PMMAフィルムを得た（厚み：100μm）。得られたPMMAフィルムを、円形（1.4cm径）に切断してサンプルとした。

20

【実施例31】

【0173】

実施例19においてPMMA（重量平均分子量5.5万、アルドリッチ社製）から得られた多孔質体を円形（1.4cm径）に切断したサンプルと、参考例10において得られたPMMAキャスティングフィルムとを用いて、細胞培養を行った。

【0174】

(細胞&細胞培養)

マウス線維芽細胞（3T3 Swiss Albino (ST3)）は、Cell Bank社より購入した。間葉系幹細胞（MSC）は、以下のようにして調製した。まず、ラット（F344/N Slc, 3 weeks, 30～50g, オス）の両脚の骨を切断し、PBSで骨髓を流し出して、α-MEM+15%FCSの培地で培養した。3日後に培地交換を行い、1週間後トリプシン処理により継代させてから、2週間目の2nd-passageのMSC細胞を実験に用いた。

30

【0175】

non-treated 24well-plateを用い、作製した円形試料（1.4cm径）をシリコンでプレートに固定後、殺菌灯に1時間照射してUV滅菌を行った。次に培地に30分浸漬させ、細胞を 1.0×10^4 細胞の数で播種し、培養を開始した（n=3）。ST3の増殖実験にはSFM-101（10%FBS, 10ng/mLのmEGF）の培地、MSCの増殖実験にはα-MEM+15%FCSの培地を用いた。細胞播種の一定時間後にプレートを回収し、DPBS（1mL）で洗浄を2回行い-20℃の冷凍庫で保存した後、DNAアッセイにより細胞数を計測した。培養は37℃、CO₂濃度5%のインキュベーター内で行った。また、培地の交換は細胞播種の3および6日後に行った。

40

【0176】

(細胞数アッセイ (DNA assay))

塩化ナトリウム（18.0g）とクエン酸三ナトリウム二水和物（8.82g）を超純水（100mL）に溶解させた。これをx20 SSCとし、4℃で保存した。DNAアッセイを行う際、x20 SSCと超純水をx20 SSC/超純水=1/19の割合で混合し、x1 SSCを作製した。ラウリル硫酸ナトリウム（SDS）（20mg）をx1 SSC（100mL）に溶解させた。また、Hoechst 33258（20μL）をx1 SSC（20mL）に溶解させた。回収し冷凍保存していた細胞培養後のプレートを常温で解凍し、各wellにSDS水溶液（1mL）を加えて1時間室温で静置し

50

た。その後、各wellから100 μ Lずつ96wellプレートに分注し、それぞれにHoechst水溶液(100 μ L)を加えてプレートリーダーで蛍光強度を測定した($E_x = 360\text{ nm}$, $E_m = 460\text{ nm}$, Sensitivity=80)。

【0177】

得られた結果を図25に示す。図25(a)には、間葉系肝細胞を用いた場合の結果を、図25(b)には、マウス線維芽細胞を用いた場合の結果を示す。図25(a)および(b)に示すように、いずれの細胞においても、実施例19で得られたPMMA多孔質体が、参考例10で得られたPMMAフィルムやDish(non-treated 24well-plate、コントロール実験)と比較して、試料上で細胞が増えており、モノリスが細胞足場材料として優れていることが確認できた。

10

【0178】

(参考例11)

PMMAキャストフィルム製造

PMMA(重量平均分子量の表記は41.5万、ナカライテスク株式会社製、ただしGPC測定による重量平均分子量は60万、粒径は5~150 μ m、0.1g)をクロロホルム(2mL)に溶解して溶液を調製した。この溶液を、1.7cm $\times$ 4cmの大きさの型に流し込み、室温で静置して乾燥させ、PMMAフィルムを得た(厚み:100 μ m)。得られたPMMAフィルムを、1cm $\times$ 1cmの大きさ(10mg)に切断してサンプルとした。

【実施例32】

20

【0179】

参考例11で得たPMMAキャストフィルム(10mg)をスクリー管(10mL)に入れ、水と貧溶媒の混合液体(1mL、貧溶媒としてはエタノールとi-プロパノールを用いた)をそこへ加えた。前記混合液体中の水と貧溶媒の割合は、貧溶媒/(貧溶媒+水)=0%、50%、80%および100%を用いた。得られた混合物を、20 $^{\circ}$ C、30 $^{\circ}$ C、40 $^{\circ}$ Cおよび50 $^{\circ}$ Cのバイオシェイカー中で250rpmで振とうした。5時間後、前記液体から前記フィルムを取り出し、室温 $^{\circ}$ Cで24時間真空下で乾燥した。乾燥後のフィルムの重量を測定し、減少した重量をPMMAフィルムの溶解量とした。その溶解量を、表2および表3に示す。

【0180】

30

【表2】

温度	(容積比) エタノール/(水+エタノール) =			
	0%	50%	80%	100%
20 $^{\circ}$ C	0.1mg	0mg	0mg	0mg
30 $^{\circ}$ C	0.3mg	0.3mg	0mg	0.1mg
40 $^{\circ}$ C	0.3mg	0.2mg	3.9mg	0mg
50 $^{\circ}$ C	0.4mg	0.3mg	10mg	0.1mg

【0181】

40

【表3】

温度	(容積比) i-プロパノール/(水+i-プロパノール) =			
	0%	50%	80%	100%
20 $^{\circ}$ C	0.1mg	0.1mg	10mg	0.1mg
30 $^{\circ}$ C	0.2mg	0.2mg	9.9mg	0.1mg
40 $^{\circ}$ C	0.2mg	0.1mg	10mg	0mg
50 $^{\circ}$ C	0.4mg	0.1mg	10mg	0mg

【0182】

50

表2および表3の結果を、図26(a)および図26(b)にグラフで示す。図26(a)中、「E50%」はエタノール/(水+エタノール)=50%を、「E80%」はエタノール/(水+エタノール)=80%を、「E100%」はエタノール/(水+エタノール)=100%を意味する。また、図26(b)中、「IP50%」はi-プロパノール/(水+i-プロパノール)=50%を、「IP80%」はi-プロパノール/(水+i-プロパノール)=80%を、「IP100%」はi-プロパノール/(水+i-プロパノール)=100%を意味する。

【0183】

表2および表3、図26(a)および図26(b)に示すように、実施例32の結果から、エタノール/(水+エタノール)の容積比が80%の場合、およびi-プロパノール/(水+i-プロパノール)の容積比が80%の場合に、PMMAを溶解することが確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0184】

本発明の方法は、工業製品、住宅用品、生活用品、医療材料への適用が考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0185】

【図1】図1は、実施例8における原料のPMMA(図1中左)と、PMMA析出物(図1中右)の外観を示す写真である。

【図2】図2は、実施例8におけるPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図3(a)】図3(a)は、実施例9において、20mg/mLの溶液濃度で20℃で静置した後に得られた多孔質体の内部のSEM写真である。

【図3(b)】図3(b)は、実施例9において、10mg/mLの溶液濃度で20℃で静置した後に得られた多孔質体の内部のSEM写真である。

【図3(c)】図3(c)は、実施例9において、20mg/mLの溶液濃度で40℃で静置した後に得られた多孔質体の内部のSEM写真である。

【図3(d)】図3(d)は、実施例9において、10mg/mLの溶液濃度で40℃で静置した後に得られた多孔質体の内部のSEM写真である。

【図4】図4は、実施例10で得られたGMA/MMAコポリマーの多孔質体の内部のSEM写真である。

【図5(a)】図5(a)は、実施例11において、前記溶液から取り出したPMMA析出物(図5(a)中、左端)、水処理なしサンプルのPMMA多孔質体(図5(a)中、中央)および水処理ありサンプルのPMMA多孔質体(図5(a)中、右端)の外観を示す写真である。

【図5(b)】図5(b)は、実施例11において、水処理なしサンプルのPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図5(c)】図5(c)は、実施例11において、水処理ありサンプルのPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図6】図6は、実施例12における、水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=75%(a)、80%(b)、85%(c)および90%(d)の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図7】図7は、実施例13における、水とi-プロパノールの混合液体の容積比が、i-プロパノール/(水+i-プロパノール)=70%(a)、75%(b)、90%(c)および95%(d)の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図8】図8は、実施例14で得られたAA/MMAコポリマーの多孔質体の内部のSEM写真である。

【図9】図9は、実施例15における、コポリマーの濃度が60mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=90%(a)、コポリマーの濃度が80mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール/(水+エタノール)=70%(b)、コポリマーの濃度が80mg/mL

であり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール／（水＋エタノール）＝80％（c）およびコポリマーの濃度が80mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール／（水＋エタノール）＝90％（d）の場合に得られたMMA/MAAコポリマー多孔質体の内部のSEM写真である。

【図10】図10は、実施例16における、コポリマーの濃度が60mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール／（水＋エタノール）＝90％（a）、コポリマーの濃度が80mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール／（水＋エタノール）＝70％（b）、コポリマーの濃度が80mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール／（水＋エタノール）＝80％（c）およびコポリマーの濃度が80mg/mLであり、かつ水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール／（水＋エタノール）＝90％（d）の場合に得られたMMA/MAAコポリマー多孔質体の内部のSEM写真である。

10

【図11（a）】図11（a）は、実施例17において、水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール／（水＋エタノール）＝90％の場合に得られた多孔質体の内部のSEM写真である。

【図11（b）】図11（b）は、実施例17において、水とエタノールの混合液体の容積比が、エタノール／（水＋エタノール）＝80％の場合に得られた多孔質体の内部のSEM写真である。

【図12（a）】図12（a）は、実施例18において、水とイソプロパノールの混合液体の容積比が、イソプロパノール／（水＋イソプロパノール）＝90％の場合に得られた多孔質体の内部のSEM写真である。

20

【図12（b）】図12（b）は、実施例18において、水とイソプロパノールの混合液体の容積比が、イソプロパノール／（水＋イソプロパノール）＝80％の場合に得られた多孔質体の内部のSEM写真である。

【図13】図13は、実施例19において、GPC測定による重量平均分子量Mwが、1.2万（a）、5.7万（b）、39万（c）および60万（d）の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図14】図14は、実施例20において、PEGの添加量が0mg/mL（a）、10mg/mL（b）、20mg/mL（c）および30mg/mL（d）の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

30

【図15】図15は、実施例21において、PVAの添加量が0mg/mL（a）、6mg/mL（b）、10mg/mL（c）および15mg/mL（d）の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図16（a）】図16（a）は、実施例22において、水とアセトニトリルの混合液体の容積比が、アセトニトリル／（水＋アセトニトリル）＝90％（a）の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図16（b）】図16（b）は、実施例22において、水とアセトニトリルの混合液体の容積比が、アセトニトリル／（水＋アセトニトリル）＝95％（b）の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図16（c）】図16（c）は、実施例22において、水とアセトニトリルの混合液体の容積比が、アセトニトリル／（水＋アセトニトリル）＝100％（c）の場合に得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

40

【図16（d）】図16（d）は、実施例22において、アセトニトリル／（水＋アセトニトリル）＝90％（a）、95％（b）および100％（c）の場合に得られたPMMA多孔質体の外観を示す写真である。

【図17（a）】図17（a）は、実施例23において、水とアセトンの混合液体から得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図17（b）】図17（b）は、実施例23において、水とTHFの混合液体から得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図17（c）】図17（c）は、対照のため、水とエタノールの混合液体（容積比は、

50

エタノール／（水＋エタノール）＝８０％）を用いて得られたPMMA多孔質体の内部のSEM写真である。

【図１７（ｄ）】図１７（ｄ）は、水とアセトンの混合液体から得られたPMMA多孔質体（ａ）、水とTHFの混合液体から得られたPMMA多孔質体（ｂ）、水とエタノールの混合液体から得られたPMMA多孔質体（ｃ）の外観を示す写真である。

【図１８（ａ）】図１８（ａ）は、実施例２４において得られたGMA／MMAコポリマーの多孔質体の外観の写真である。

【図１８（ｂ）】図１８（ｂ）は、実施例２４において得られたGMA／MMAコポリマーの多孔質体の内部のSEM写真である。

【図１９】図１９は、実施例２５で得られた、エチレンジアミンを０．２５モル（ａ）、０．５モル（ｂ）、１．０モル（ｃ）、および１０モル（ｄ）用いた場合と、ポリエチレンジアミンを０．５モル（ｅ）用いた場合に得られた架橋された多孔質体の内部のSEM写真である。

10

【図２０】図２０は、実施例２５で得られた架橋された多孔質体の溶剤耐性を調べた写真である。図２０（ａ）はアセトニトリル、図２０（ｂ）はクロロホルム、図２０（ｃ）はDMF、図２０（ｄ）はDMSO、図２０（ｅ）はTHF中に、架橋前の多孔質体（画像中左）と架橋された多孔質体（画像中右）を入れたときの外見を示す写真である。

【図２１】図２１は、実施例２５で得られた架橋した多孔質体のフィルターによる、エンドトキシン除去能を示すグラフである。

【図２２】図２２（ａ）は、実施例２６において参考例８のコポリマーから得られた多孔質体の内部のSEM写真であり、図２２（ｂ）は、参考例９のコポリマーから得られた多孔質体の内部のSEM写真である。

20

【図２３】図２３（ａ）は、実施例２７において得られた架橋された多孔質体の内部のSEM写真であり、図２３（ｂ）は、クロロホルム中に浸漬した後の多孔質体の内部のSEM写真である。

【図２４】図２４は、実施例３０における架橋した多孔質体のフィルターによる、エンドトキシン除去能を示すグラフである。

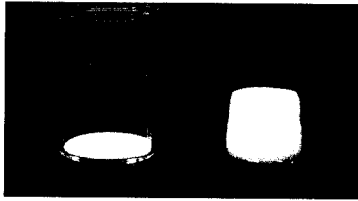
【図２５】図２５は、実施例３１における細胞培養の結果を示す。図２５（ａ）は、間葉系肝細胞を用いた場合の細胞数を示すグラフ、図２５（ｂ）は、マウス線維芽細胞を用いた場合の細胞数を示すグラフである。

30

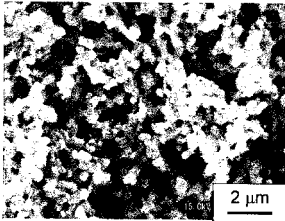
【図２６（ａ）】図２６（ａ）は、実施例３２における表１の結果を示すグラフである。

【図２６（ｂ）】図２６（ｂ）は、実施例３２における表２の結果を示すグラフである。

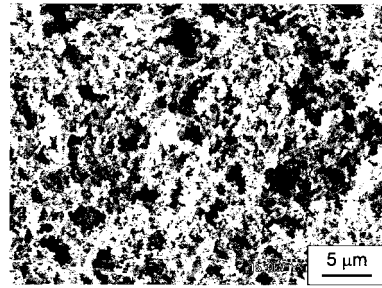
【図 1】



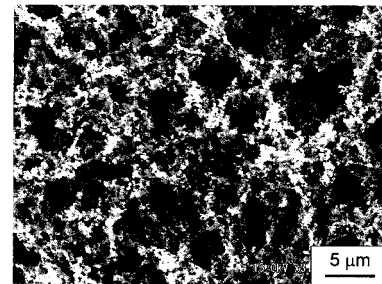
【図 2】



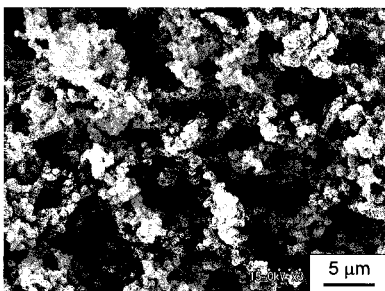
【図 3 (a)】



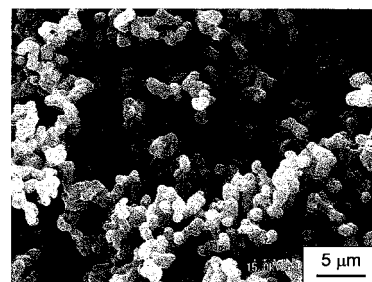
【図 3 (b)】



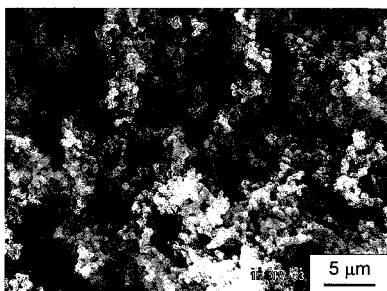
【図 3 (c)】



【図 4】



【図 3 (d)】

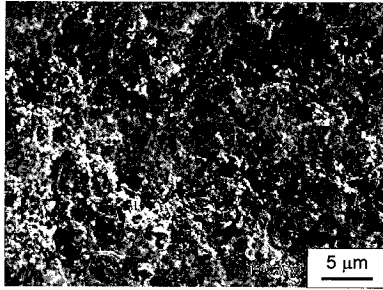


【図 5 (a)】

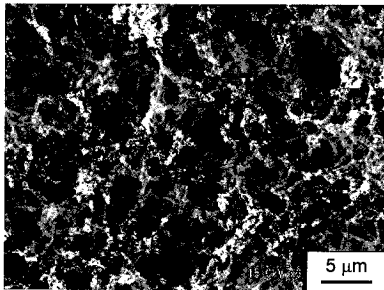


水処理なし | 水処理あり

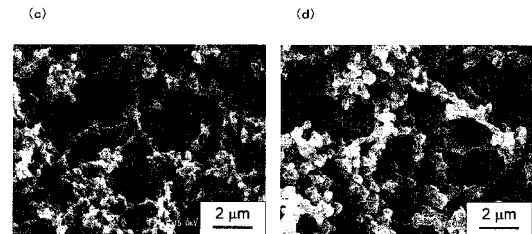
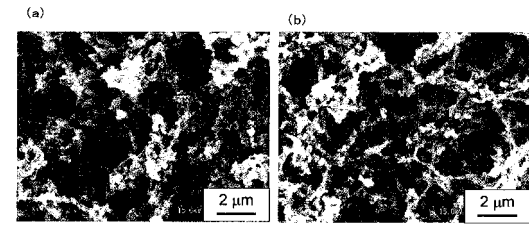
【図 5 (b)】



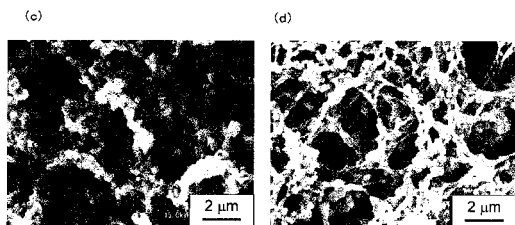
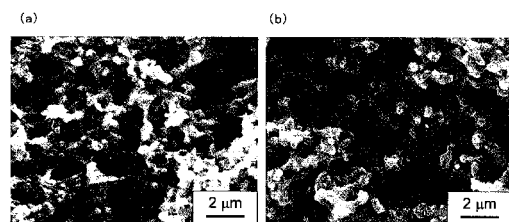
【図 5 (c)】



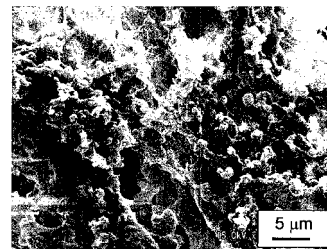
【図 6】



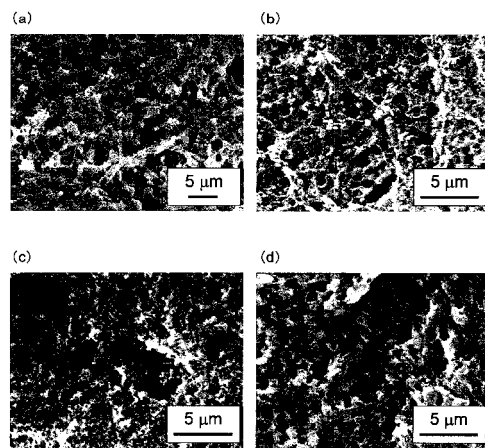
【図 7】



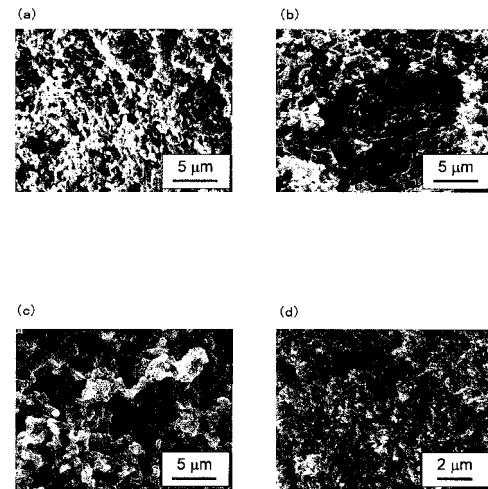
【図 8】



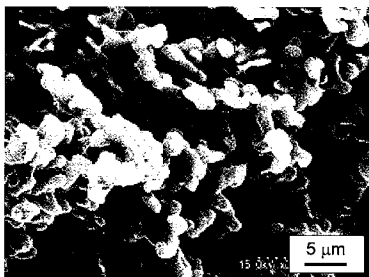
【図 9】



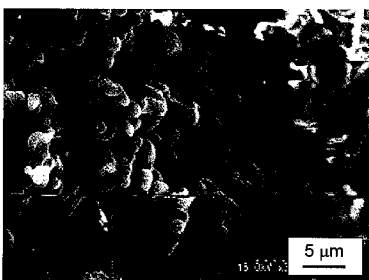
【図 10】



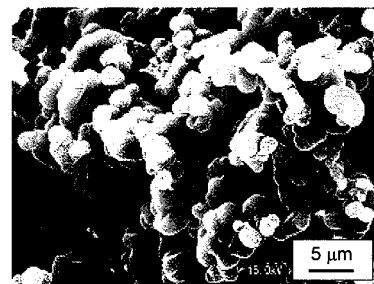
【図 11 (a)】



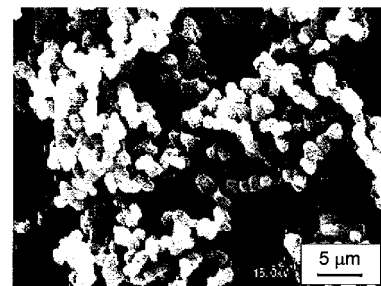
【図 11 (b)】



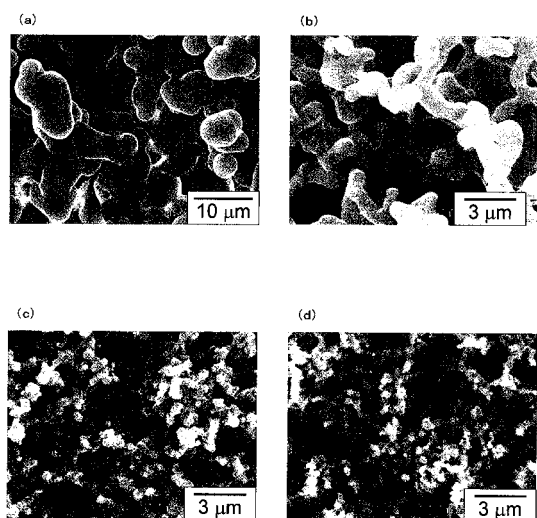
【図 12 (a)】



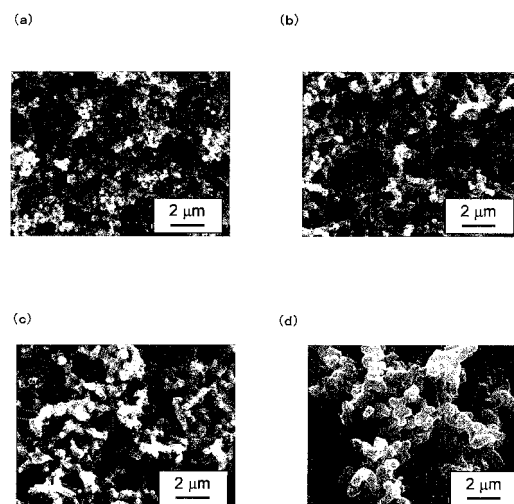
【図 12 (b)】



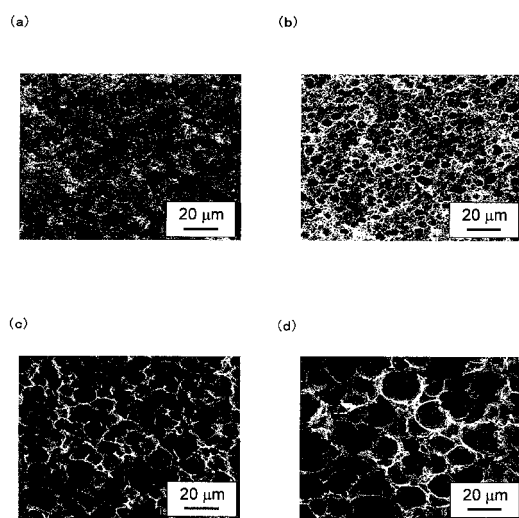
【図 13】



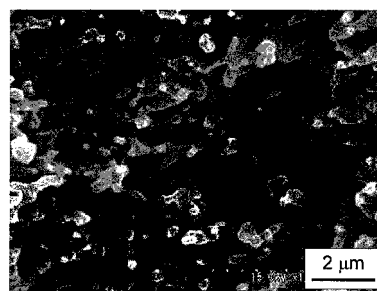
【図 14】



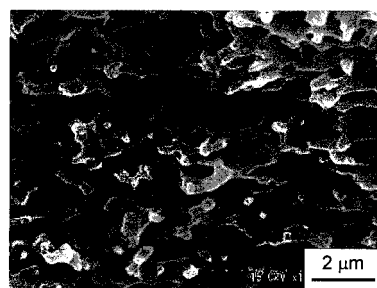
【図 15】



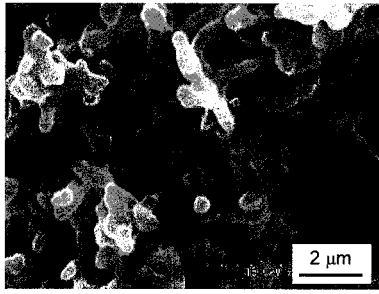
【図 16 (a)】



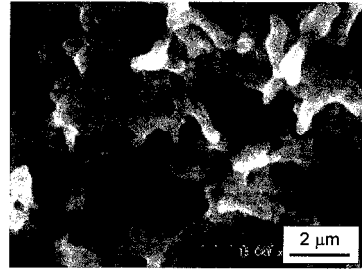
【図 16 (b)】



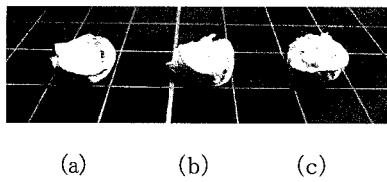
【図 16 (c)】



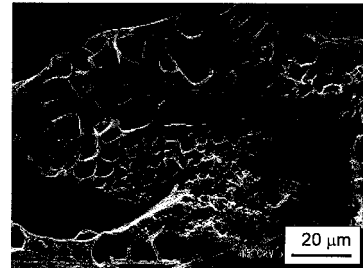
【図 17 (a)】



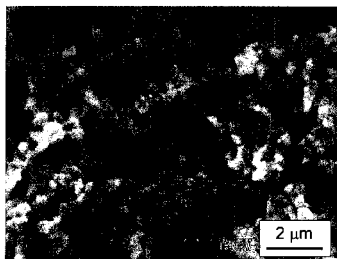
【図 16 (d)】



【図 17 (b)】



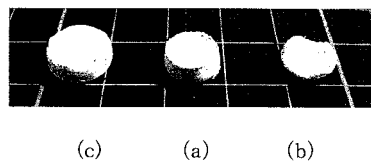
【図 17 (c)】



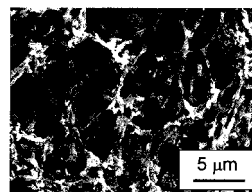
【図 18 (a)】



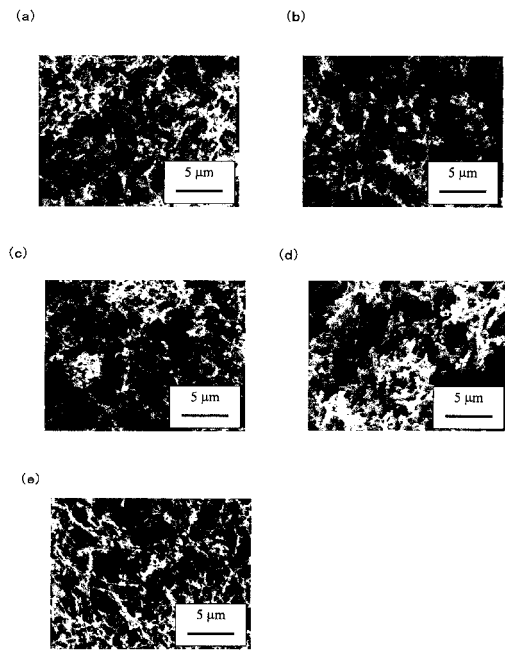
【図 17 (d)】



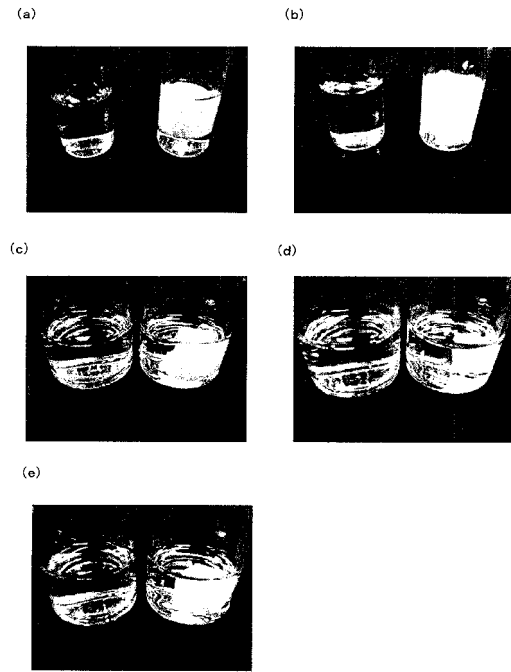
【図 18 (b)】



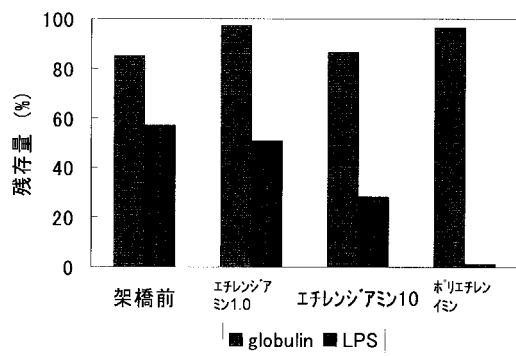
【図 19】



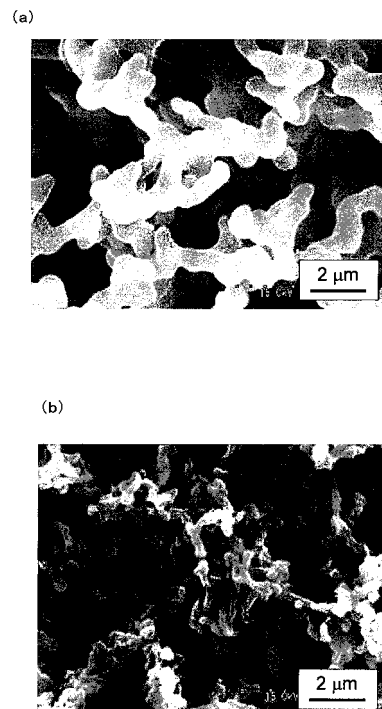
【図 20】



【図 21】

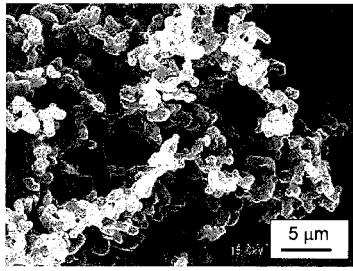


【図 22】

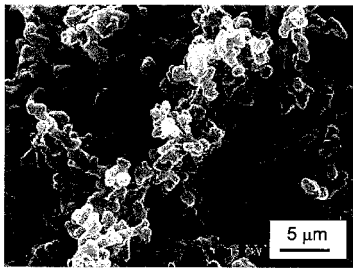


【図 2 3】

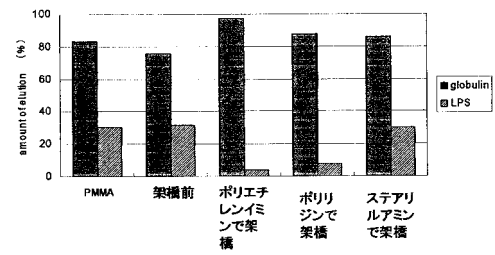
(a)



(b)

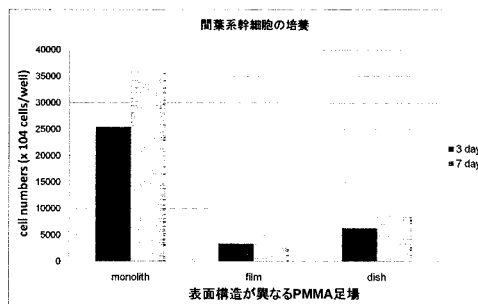


【図 2 4】

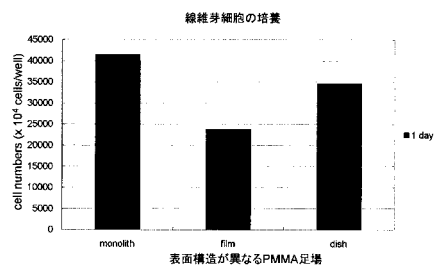


【図 2 5】

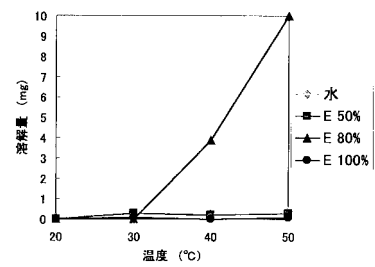
(a)



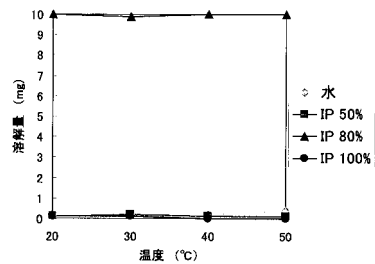
(b)



【図 2 6 (a)】



【図 2 6 (b)】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03-205435 (JP, A)
特開2005-082696 (JP, A)
特開昭59-204622 (JP, A)
特開2003-075996 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00- 3/28
9/00- 99/00
B29B 17/00- 17/04