

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3888652号

(P3888652)

(45) 発行日 平成19年3月7日(2007.3.7)

(24) 登録日 平成18年12月8日(2006.12.8)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 2/18 (2006.01)
C O 8 F 2/40 (2006.01)

C O 8 F 2/18
C O 8 F 2/40

請求項の数 1 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-322021	(73) 特許権者	591063187
(22) 出願日	平成9年11月10日(1997.11.10)		バイエル アクチエンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平10-147603		Bayer Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成10年6月2日(1998.6.2)		ドイツ連邦共和国 レーフェルクーゼン (
審査請求日	平成16年7月16日(2004.7.16)		番地なし)
(31) 優先権主張番号	19647291.1		D-51368 Leverkusen,
(32) 優先日	平成8年11月15日(1996.11.15)		Germany
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100060782
			弁理士 小田島 平吉
		(72) 発明者	オラフ・ハレ
			ドイツ51061ケルン・ボルフスカウル
			4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロカプセルに封入されたポリマーの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性相が少なくとも 1 種の重合抑制剤を、水性相と抑制剤との合計量に基づいて 10 ~ 1000 ppm の量で含有することを特徴とする、水性相中に懸濁されたマイクロカプセル中に含まれるモノマー液滴の重合による、マイクロカプセルに封入されたポリマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マイクロカプセルに封入されたモノマーの重合による、マイクロカプセルに封入されたポリマーの製造方法に関する。

【0002】

【発明の背景】

可能な限り均一な粒径を持つ（以下、「均一分散性(monodisperse)」と言う）イオン交換体は、多くの用途において、均一分散性イオン交換体の交換体ベットのより好適な流体力学的特性が経済的な利点を提供するので、最近、その重要性が増大してきた。均一分散性イオン交換体は、均一分散性ビーズポリマーに官能基を付与することによって製造することができる。均一分散性ビーズポリマーを製造するための可能性の一つは、モノマーを連続相中に噴霧して均一分散性モノマー液滴を製造し、次いでこれらを重合によって硬化することである。均一な液滴の粒径の生成は振動刺激によって助成され得る。即ち、欧州特

10

20

許第51210号明細書には、層流のモノマーを振動刺激することによる、均一な粒径を持つ球形モノマー液滴の製造方法が記載されている。モノマー液滴の均一分散性が重合の間に保持されなければならない場合、液滴の凝集および改質は排除されなければならない。液滴の凝集および改質を防止するために特に有効な方法は、欧州特許第46535号明細書による液滴のマイクロカプセルへの封入を含む。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

【課題を解決するための手段】

マイクロカプセルに封入されたモノマー液滴を重合しても、必ずしも平滑な表面を持つビーズポリマーは生成しない、即ち粗くそして／または被覆された表面を持つビーズポリマーが生成し得ることが見出された。多くの用途の場合、特に表面被覆は後処理によって除去されるかまたはビーズポリマーに官能基を付与してイオン交換体を得る間にカプセル壁と共に除去されるから、表面の粗さまたは表面被覆は欠点とはならない。しかし、幾つかの用途の場合、例えば、いわゆる種／供給プロセスにおいて種としてビーズポリマーを使用するためには、平滑な表面を持つビーズポリマーが望まれる。「種／供給プロセス (seed/feed process)」は、ポリマーが共重合可能なモノマー中で膨張し、このモノマーが重合して、拡大したポリマー粒子が生成される方法を意味するものと理解される。

10

【0005】

良質な表面を持つ（即ち、被覆がなく平滑な表面を有する）球形ポリマーは、モノマーおよび／または水性相が少なくとも1種の重合抑制剤を含有する場合に、水性相中に懸濁されたマイクロカプセルに封入されたモノマーの重合の間に形成されることが今回見出された。

20

【0006】

従って、本発明は、水性相が少なくとも1種の重合抑制剤を含有することを特徴とする、（水性相中に懸濁された）マイクロカプセル中に含まれるモノマー液滴の重合による、マイクロカプセルに封入されたポリマーの製造方法に関する。モノマーの外に、モノマー液滴はまた架橋剤を含有する。

【0007】

本発明に従って製造されたマイクロカプセルに封入されたポリマーは、直接にかまたは種／供給プロセスによって拡大されたポリマー粒子の中間段階を経て、官能基の付与によってイオン交換体に転化される。

30

【0008】

「モノマー」は、例えば、スチレン、ビニルトルエン、エチルスチレン、 α -メチルースチレン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドおよびこれらの化合物の混合物のような1つの重合可能なC=C二重結合を持つ化合物を意味すると理解される。

【0009】

スチレンおよびスチレンと上記のモノマーとの混合物は好適である。

40

【0010】

使用することができる架橋剤は、少なくとも2つの、好適には2つまたは3つの重合可能なC=C二重結合を有する化合物である。好適な架橋剤として、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、トリビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、トリビニルナフタレン、ジエチレングリコールジビニルエーテル、1,7-オクタジエン、1,5-ヘキサジエン、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、トリメタクリル酸トリメチルプロパン、メタクリル酸アリルおよびメチレン-N, N'-ビスアクリルアミドが挙げられる。架橋剤の性質は、ポリマーのその後の使用の点から選ばれることができる。従って、例えば、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル架橋剤は、カチオン交換体がポリマーからスルホン化によって製造されねばならない場合、エステル

50

結合がスルホン化条件下で分解されるので、あまり適しない。ジビニルベンゼンは、多くの場合、特に強酸性カチオン交換体の製造の場合に適している。最も多くの用途の場合、ジビニルベンゼンの異性体の外にエチルビニルベンゼンも含有する市販のジビニルベンゼン等級が適切である。架橋剤は一般的に、モノマーおよび架橋剤の全量に基づいて0.05～10、好適には0.1～5、特に好適には0.1～1重量%の量で使用される。モノマーは水性相中で極く不溶性であるべきである。それ故、アクリル酸、メタクリル酸およびアクリロニトリルのような水中で一部可溶性であるモノマーは好適には、水不溶性モノマーとの混合物として使用される。塩の添加によって水性相中でのモノマーの溶解度を減少させることも可能である。

【0011】

モノマー液滴をマイクロカプセルに封入するための可能な物質は、この目的のために知られているもの、特にポリエステル、天然産および合成ポリアミノ、ポリウレタンおよびポリウレアである。ゼラチンは天然産ポリアミドとして特に適している。これは、特にコアセルバートおよび複合コアセルバートとして使用される。本発明の文脈におけるゼラチン含有複合コアセルバートは、とりわけ、ゼラチンおよび合成高分子電解質の組合せを意味すると理解される。適切な合成高分子電解質は、例えば、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミドおよびメタクリルアミドの混合単位とのコポリマーである。ゼラチン含有カプセル壁は、例えば、ホルムアルデヒドまたはグルタルロジアルデヒドのような通常の補助剤で硬化されることできる。ゼラチン含有カプセル物質は本発明の文脈中で好適である。

【0012】

ゼラチン、ゼラチン含有コアセルバートおよびゼラチン含有複合コアセルバートによるモノマー液滴のカプセルへの封入は、例えば、欧州特許第46535号明細書に詳細に記載されている。合成ポリマーによるカプセル封入方法は、それ自体既知である。モノマー液滴中に溶解した反応性成分（例えば、イソシアナートまたは酸塩化物）を、水性相中に溶解した第二の反応性成分（例えば、アミン）と反応させる境界縮合は、例えば、これに特に適する。

【0013】

架橋剤の外に、カプセルに封入されるモノマーはまた、重合を開始するための開始剤を含有する。本発明による方法に適する開始剤は、例えば、ジベンゾイルペルオキシド、ジラウリルペリオキシド、ビスー（p-クロロベンゾイルペルオキシド）、カルボン酸ジシクロヘキシルペルオキシジ、ペルオクト酸t-ブチル、2,5-ビスー（2-エチルヒキサノイルペルオキシ）-2,5-ジメチルヘキサンおよびt-アミルペルオキシ-1-エチルヘキサンのようなペルオキシ化合物、並びにさらに2,2'-アゾビスー（イソブチロニトリル）および2,2'-アゾビスー（2-メチルイソブチロニトリル）のようなアゾ化合物である。開始剤は一般的には、モノマーおよび架橋剤の全量に基づいて0.05～2.5、好適には0.1～1.5重量%の量で使用される。

【0014】

カプセルに封入されるモノマーはまた、ポリマー中に微多孔性構造を発生させるいわゆるポロゲン（porogen）を含有する。生成したポリマーがあまり溶解または膨潤しない有機溶媒はこれに適する。記載されてもよい例は、ヘキサン、オクタン、イソオクタン、イソドデカン、メチルエチルケトンおよびオクタノールである。

【0015】

カプセル中に含有されるモノマーはまた、カプセルに封入される物質に基づいて、30重量%までの橋かけポリマーまたは非橋かけポリマーを含有する。好適なポリマーは、上記のモノマーのそれら、特に好適にはスチレンのそれらである。

【0016】

カプセルに封入されたモノマー液滴の平均粒径は好適には、10～1000、特に100～1000 μmである。本発明による方法は、均一分散性ポリマーの製造、特に欧州特許第46535号明細書に記載のそれらに適している。

【0017】

本発明における重合抑制剤は、重合可能なC=C二重結合を持つ化合物のフリーラジカル重合を遅延させるか完全に抑制する物質である。

【0018】

本発明に従って使用される重合抑制剤は無機または有機物質であることができる。好適な無機抑制剤として、ヒドラジン、ヒドロキシルアミンおよびニトロ化合物、例えば、F r e m y 塩（ニトロソニスルホン酸カリウム）；亜硝酸塩、例えば、亜硝酸ナトリウムおよび亜硝酸カリウム；亜リン酸の塩、例えば、亜リン酸水素ナトリウム；硫黄含有化合物、例えば、亜ジチオン酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、チオシアン酸ナトリウムおよびチオシアン酸アンモニウム；並びにペルオキシ化合物、例えば、過酸化水素、過ホウ酸ナトリウムまたは過炭酸ナトリウムが挙げられる。

10

【0019】

好適な有機抑制剤として、ヒドロキシ芳香族化合物、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、レゾルシノール、ピロカテコール、*t*-ブチルピロカテコール、ピロガロール、*p*-ニトロソフェノールおよびフェノールとアルデヒドとの縮合生成物；窒素含有化合物、例えば、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン、N-イソプロピルヒドロキシルアミンおよびスルホン化もしくはカルボキシル化N-アルキルヒドロキシルアミンまたはN, N-ジアルキルヒドロキシルアミン誘導体のようなヒドロキシルアミン誘導体；ヒドラジン誘導体、例えば、N, N-ヒドラジノ二酢酸；並びにさらにまたニトロソ化合物、例えば、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩またはN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩；不飽和ラクトン、例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、イソアスコルビン酸およびイソアスコリビン酸ナトリウム；ヒドロキシケトン、例えば、ジヒドロキシアセトン；並びに硫黄含有化合物、例えば、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウムが挙げられる。

20

【0020】

多くの場合において、本発明に従って使用される重合抑制剤が水性相中で可溶性であるならば有利であることが分かった。この点での「可溶性」は、少なくとも1000ppmが70℃で水性相中で残渣を残さないで溶解することができることを意味する。これは、条件の適切な選択によって影響されることが多い、例えば、フェノール性抑制剤の溶解度は高pHによって改善されることができる。重合抑制剤の量は、カプセル壁外でのモノマーまたはモノマーと架橋剤の重合が防止されるように、選ばれる。使用される重合抑制剤の量に依存することの他に、重合抑制剤の必要量はまた、抑制剤活性および水性相中での抑制剤の溶解度に大きく依存する。最適量は数回の実験によって容易に決定することができる。市販の架橋剤の抑制剤含量は、一般的には架橋剤に基づいて0.001~0.01重量%であるが、本発明の目的には不十分である。しかし、追加的に添加された抑制剤と一緒に、それは所望の効果に貢献する。重合抑制剤の通常量は、全量（水性相+抑制剤）に基づいて10~1000、好適には10~500、特に10~250ppmの範囲内である。

30

40

【0021】

市販のモノマーおよび架橋剤は安定化のために抑制剤を含有することができる。しかし、その濃度は非常に低いので、本発明に要する水性相中の濃度に達せず、そして本発明による効果が起らない。

【0022】

球形ポリマーを得るためのカプセルに封入されたモノマーの液滴の重合は、好都合には、1種またはそれ以上の保護コロイド、適切には、水性相中の緩衝系の存在下で行うことができる。保護コロイドとして、天然産および合成水溶性ポリマー、例えば、ゼラチン、澱粉、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロピドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸並びに（メタ）アクリル酸および（メタ）アクリル酸エステルとのコポリマーが挙げら

50

れる。セルロース誘導体、特にセルロースエステルおよびセルロースエーテル、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロースもまた特に適している。ゼラチンは、ゼラチンおよびゼラチン含有複合コアセルベートでカプセルに封入されたモノマー液滴の重合の際の保護コロイドとして特に適している。保護コロイドの使用量は、一般的には水性相に基づいて0.025～1.5、好適には0.05～0.75重量%である。

【0023】

重合は緩衝系の存在下で行うことができる。重合の出発時に、水性相のpHを14～6、好適には12～8の範囲内の値に調節する緩衝系が好適である。これらの条件下では、カルボン酸基を持つ保護コロイドは全部または一部塩として存在する。保護コロイドの作用は、この方式で好適に影響される。特に適切な緩衝系はリン酸塩またはホウ酸塩を含む。本発明における用語「リン酸塩およびホウ酸塩」はまた、対応する酸のオルト型と塩との縮合生成物を含む。水性相中のリン酸塩またはホウ酸塩の濃度は0.5～500ミリモル/l、好適には2.5～100ミリモル/lである。

10

【0024】

重合中の攪拌速度はあまり重要ではなく、そして通常のビーズ重合とは異なって、粒子の粒径に影響を有しない。懸濁液中でマイクロカプセルを保持しそして重合熱を除去するのに十分な低い攪拌速度が使用される。

【0025】

カプセルに封入されたモノマー液滴の水性相に対する容積比は一般的に1:0.75～1:20、好適には1:1～1:6である。

20

【0026】

重合温度は、使用される開始剤の解離温度に依存する。それは一般的に50～150℃、好適には55～100℃である。重合は0.5から数時間続く。重合が低い温度、例えば、60℃で出発しそして重合転化が進行するにつれて反応温度が増加する、温度プログラムを使用することが適切であることが分かった。このことによって、反応の高信頼性過程および高い重合転化の要件が特に良好に満たされる。重合の後、ポリマーは、通常の方法、例えば、濾過またはデカンテーションによって単離し、そして適切には、1回またはそれ以上の洗浄後に乾燥することができる。

【0027】

カプセル壁の物質は実質的にビーズポリマーの表面上にある。所望に応じて、この物質は後処理によって除去することができる。ゼラチンおよびゼラチン含有複合コアセルベートは酸またはアルカリで容易に洗浄し去ることができる。

30

【0028】

しかし、多くの場合、カプセル壁物質はいずれの場合でもポリマーに官能基を付与してイオン交換体を得る条件下で除去されるから、カプセル壁物質を洗浄し去ることは必要ではない。

【0029】

以下の実施例のパーセントのデータは各場合重量に基づくものである。

【0030】

40

【実施例】

実施例 1 表面被覆がなく、マイクロカプセルに封入されたポリマーの製造

最初に1580mlの脱イオン水を4lのガラス反応器中に導入する。0.8%ジビニルベンゼン（エチルスチレン中の63%純度の市販ジビニルベンゼン異性体混合物）、0.75%ジベンゾイルペルオキシドおよび98.45%スチレンからなり、マイクロカプセルに封入された混合物790gを添加した。マイクロカプセルはゼラチンおよびアクリルアミド/アクリル酸コポリマーからなり、ホルムアルデヒドで硬化された複合コアセルベートを含む。平均粒径は231μmである。80mlの脱イオン水中の2.4gのゼラチン、4gのリン酸水素ナトリウム12水和物および410mgのN,N-ジエチルヒドロキシルアミン（83%純度）の溶液を混合物に添加し、混合物をゆっくりと攪拌し、攪拌

50

しながら温度を上昇させて重合を完結する。32 μm 篩上で混合物を洗浄し、乾燥する。760 g の平滑な表面を持つ非球形のマイクロカプセルに封入されたポリマーを得る。ポリマーは光学的に透明のように見え、平均粒径は220 μm である。

【0031】

実施例 2 表面被覆がなく、カバーのないマイクロカプセルに封入されたポリマーの製造実験は実施例 1 と同様に行うが、100 mg の N, N-ジエチルヒドロキシルアミン (83 % 純度) を使用する。760 g の球形、平滑な表面を持ち、マイクロカプセルに封入されたポリマーを得る。ポリマーは光学的に透明のように見え、平均粒径は220 μm である。

【0032】

10

実施例 3 表面被覆がなく、マイクロカプセルに封入されたポリマーの製造実験は実施例 1 と同様に行うが、60 mg の N, N-ジエチルヒドロキシルアミン (85 % 純度) を使用する。760 g の平滑な表面を持ち、球形の、マイクロカプセルに封入されたポリマーを得る。ポリマーは光学的に透明のように見え、平均粒径は220 μm である。

【0033】

実施例 4 少しの表面被覆を有し、マイクロカプセルに封入されたポリマーの製造実験は実施例 1 と同様に行うが、30 mg の N, N-ジエチルヒドロキシルアミン (85 % 純度) を使用する。760 g の少しの表面被覆を有し、球形の、マイクロカプセルに封入されたポリマーを得る。ポリマーは光学的に透明のように見え、平均粒径は220 μm である。

20

【0034】

実施例 5 多くの表面被覆を有し、マイクロカプセルに封入されたポリマーの製造 (比較)

実験は実施例 1 と同様に行うが、N, N-ジエチルヒドロキシルアミンを使用しない。760 g の多く被覆された表面を有し、球形の、マイクロカプセルに封入されたポリマーを得る。ポリマーは光学的に白色のように見え、平均粒径は220 μm である。

【0035】

実施例 6 表面被覆を有し、マイクロカプセルに封入されたポリマーの製造実験は実施例 1 と同様に行うが、N, N-ジエチルヒドロキシルアミン (50 % 純度) の代わりに700 mg のヒドロキシルアミンを使用する。760 g の平滑な表面を持ち、球形の、マイクロカプセルに封入されたポリマーを得る。ポリマーは光学的に透明のように見え、平均粒径は220 μm である。

30

【0036】

実施例 7 表面被覆がなく、マイクロカプセルに封入されたポリマーの製造実験は実施例 1 と同様に行うが、N, N-ジエチルヒドロキシルアミンの代わりに350 mg のレゾルシンを使用する。760 g の平滑な表面を持ち、球形のマイクロカプセルに封入されたポリマーを得る。ポリマーは光学的に透明のように見え、平均粒径は220 μm である。

【0037】

40

なお、本発明の主たる特徴および態様を以下に記載する。

【0038】

1. 水性相が少なくとも1種の重合抑制剤を含有することを特徴とする、(水性相中に懸濁された) マイクロカプセル中に含有されるモノマー液滴の重合による、マイクロカプセルに封入されたポリマーの製造方法。

【0039】

2. モノマー液滴がスチレンおよび架橋剤を含有する請求の範囲 1 に記載の方法。

【0040】

3. 重合抑制剤が無機化合物である請求の範囲 1 に記載の方法。

【0041】

50

4. 重合抑制剤が、窒素化合物、リン酸の塩、硫黄含有化合物およびペルオキシ化合物よりなる群から選ばれる請求の範囲3に記載の方法。

【0042】

5. 重合抑制剤が有機化合物である請求の範囲1に記載の方法。

【0043】

6. 重合抑制剤が、フェノール性化合物、窒素化合物、不飽和ラクトン、ヒドロキシーケトンおよび硫黄含有化合物よりなる群から選ばれる請求の範囲5に記載の方法。

【0044】

7. 重合抑制剤の量が、水性相と抑制剤との合計量に基づいて10～1000ppmである請求の範囲1に記載の方法。

【0045】

8. 請求の範囲1～7に記載の方法によって得られた生成物に官能基を付与することによるイオン交換体の製造方法。

フロントページの続き

- (72)発明者 ボルフガング・ポツツン
ドイツ51061ケルン・ロゲンドルフシュトラッセ55
- (72)発明者 ロバート・ブラッドワース
ドイツ51061ケルン・ボルフスカウル5
- (72)発明者 ベルナー・シュトリュフアー
ドイツ51375レーフェルクーゼン・ハンスーザクスーシュトラッセ4
- (72)発明者 アクセル・インゲンドー
ドイツ51519オーデンタール・エングステンベルガーヘーエ10

審査官 ▲吉▼澤 英一

- (56)参考文献 特開昭63-109446 (JP, A)
特開昭57-073002 (JP, A)
特開昭61-101504 (JP, A)
特開昭64-070505 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00-2/60
B01J 13/02