

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-100689

(P2010-100689A)

(43) 公開日 平成22年5月6日(2010.5.6)

(51) Int.Cl.
C08F 2/28 (2006.01)F I
C08F 2/28テーマコード (参考)
4 J O I I

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-271540 (P2008-271540)
(22) 出願日 平成20年10月22日 (2008.10.22)(71) 出願人 000131810
株式会社ジェイエスピー
東京都千代田区丸の内三丁目4番2号
(74) 代理人 100077573
弁理士 細井 勇
(74) 代理人 100126413
弁理士 佐藤 太亮
(74) 代理人 100123009
弁理士 栗田 由貴子
(72) 発明者 今野 幹男
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-7
東北大学大学院
工学研究科内

最終頁に続く

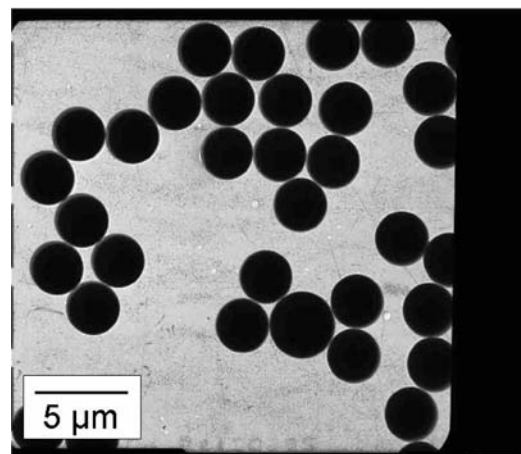
(54) 【発明の名称】 ポリマー粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】平均粒子径が大きく、かつ粒子径分布が狭い粒子径の揃ったポリマー粒子を、安定的に製造する方法を提供する。

【解決手段】6.5 における水素イオン指数(pH)が8～10の水性媒体中に、カチオン性官能基を有する水溶性高分子及びイオン性官能基を有する水溶性ラジカル重合開始剤が溶解していると共に重合性単量体が分散している反応系にて、該重合性単量体を重合するポリマー粒子の製造方法である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

65 における水素イオン指数(pH)が8~10の水性媒体中に、カチオン性官能基を有する水溶性高分子及びイオン性官能基を有する水溶性ラジカル重合開始剤が溶解していると共に重合性単量体が分散している反応系にて、該重合性単量体を重合することを特徴とするポリマー粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記水性媒体中の前記カチオン性官能基を有する水溶性高分子の濃度が0.01~5 kg/m³であることを特徴とする請求項1に記載のポリマー粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記カチオン性官能基を有する水溶性高分子が、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアリルアミンアミド硫酸塩、アリルアミン塩酸塩-ジアリルアミン塩酸塩共重合体、アリルアミン塩酸塩-ジメチルアリルアミン塩酸塩共重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、アクリルアミド-ジアリルジメチルアンモニウムクロリド共重合体、ビニルピロリドン-アクリル酸-2-トリメチルアミノエチルアミド硫酸塩共重合体、ポリ-N-(3-トリメチルアンモニウムクロリドプロピル)メタクリルアミド、カチオン化セルローズ、カチオン化グアガムから選択される1以上の水溶性高分子であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリマー粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記水性媒体が、ホウ酸-炭酸ナトリウム、ホウ酸-四ホウ酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム-リン酸水素二ナトリウム、アンモニア-塩化アンモニウム、トリスヒドロキシメチルアミノメタン-塩酸、グリシン-水酸化ナトリウム、炭酸-炭酸水素ナトリウムから選択される1以上が添加されている緩衝液であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のポリマー粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリマー粒子の製造方法に関する。詳しくは、平均粒子径が大きく、かつ粒子径分布が狭いポリマー粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

光拡散剤用途、液晶用スペーサー用途、トナー用途、つや消し剤用途、化粧品用途、機能性担体用途などに使用されるポリマー粒子は、一般に粒子径が1μm以上で、かつ粒子径分布の狭いものが必要とされる。

従来、このようなポリマー粒子を製造する方法としては、懸濁重合により比較的広い粒子径分布を有するポリマー粒子を合成後、得られたポリマー粒子を分級し、必要とする粒子径のポリマー粒子を得る方法がある。しかしながら、この方法では分級工程に時間がかかるため生産効率が悪く、さらに得られた大部分のポリマー粒子が不要になるため、必要とされるポリマー粒子の収率が非常に低いという難点がある。

【0003】

粒子径分布の狭いポリマー粒子を製造する方法としてソープフリー重合が知られている。ソープフリー重合によるポリマー粒子の製造法は、例えば、カチオン性重合開始剤又はアニオン性重合開始剤の存在下に重合する方法やラジカル重合性単量体とp-スチレンスルホン酸ナトリウムなどのイオン性単量体と水溶性ラジカル重合開始剤とを使用する重合方法等が一般的に知られている。しかしながら、上記の方法では粒子径が300~400nmの微粒子のものしか得ることができない。

【0004】

粒子径分布が狭く、平均粒子径が1μm以上のポリマー粒子を製造する方法としてシード重合が知られている。この方法は、例えば、ソープフリー重合などにより得られた1μm未満の粒子径のポリマー微粒子を種粒子に用い、この種粒子に重合性単量体を吸収させ

10

20

30

40

50

た後、重合を行ない、ポリマー粒子を成長させる方法である。しかしこの方法では、一度に種粒子に吸収できる重合性単量体の量には限度があるため、重合性単量体の吸収と重合を繰り返し行なう必要があり、製造工程が煩雑で、生産効率が悪いという問題がある。

【 0 0 0 5 】

本発明者らは、水性媒体中で水溶性高分子及びイオン性官能基を有する水溶性ラジカル重合開始剤を用いてスチレンなどの重合性単量体の重合を行なう、ソープフリー重合法により平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上で、粒子径分布の狭いポリマー粒子を得られることを報告した（特許文献 1）。

しかし、この方法では平均粒子径を、例えば $2 \mu\text{m}$ 以上に調整するために重合条件を変更すると、粒子径分布が広がり、狭い粒子径分布を維持したまま平均粒子径を調整するのが困難であるという新たな課題が見出された。

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 7 - 2 6 2 3 3 1 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明はかかる従来の課題に鑑み、平均粒子径が大きく、かつ粒子径分布が狭いポリマー粒子を、安定的に製造する方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ね、水性媒体中に、特定のカチオン性官能基を有する水溶性高分子を添加して特定の水素イオン濃度条件下で重合することにより、重合性単量体の分散安定性に優れ、安定的にミクロンオーダーの平均粒子径を有し粒子径分布が狭いポリマー粒子が得られることを見出し本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は（ 1 ） 6 5 における水素イオン指数（pH）が 8 ～ 1 0 の水性媒体中に、カチオン性官能基を有する水溶性高分子及びイオン性官能基を有する水溶性ラジカル重合開始剤が溶解していると共に重合性単量体が分散している反応系にて、該重合性単量体を重合することを特徴とするポリマー粒子の製造方法、（ 2 ）水性媒体中の前記カチオン性官能基を有する水溶性高分子の濃度が $0.01 \sim 5 \text{ kg/m}^3$ であることを特徴とする上記（ 1 ）に記載のポリマー粒子の製造方法、（ 3 ）前記カチオン性官能基を有する水溶性高分子が、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアリルアミンアミド硫酸塩、アリルアミン塩酸塩 - ジアリルアミン塩酸塩共重合体、アリルアミン塩酸塩 - ジメチルアリルアミン塩酸塩共重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、アクリルアミド - ジアリルジメチルアンモニウムクロリド共重合体、ビニルピロリドン - アクリル酸 - 2 - トリメチルアミノエチルアミド硫酸塩共重合体、ポリ - N - （ 3 - トリメチルアンモニウムクロリドプロピル）メタクリルアミド、カチオン化セルロース、カチオン化グアガムから選択される 1 以上の水溶性高分子であることを特徴とする上記（ 1 ）または（ 2 ）に記載のポリマー粒子の製造方法、（ 4 ）前記水性媒体が、ホウ酸 - 炭酸ナトリウム、ホウ酸 - 四ホウ酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム - リン酸水素二ナトリウム、アンモニア - 塩化アンモニウム、トリスヒドロキシメチルアミノメタン - 塩酸、グリシン - 水酸化ナトリウム、炭酸 - 炭酸水素ナトリウムから選択される 1 以上が添加されている緩衝液であることを特徴とする上記（ 1 ）～（ 3 ）のいずれかに記載のポリマー粒子の製造方法、を要旨とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の方法によれば、重合反応系において、重合性単量体の分散安定性に優れ、例えば、平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以上で、粒子径の変動係数が 1 0 % 以内であるような、平均粒子径が大きく粒子径の揃ったポリマー粒子を、効率よく安定的に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

本発明のポリマー粒子の製造方法に用いられる重合性単量体としては、ラジカル重合可能な重合性単量体であり、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p - n -ブチルスチレン、 p - t -ブチルスチレン、 o -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、2,4,6-トリプロモスチレン、スチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、ブタンジオールジアクリレートなどのアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどの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などのニトリル基含有ビニル化合物などが挙げられ、これらの重合性単量体を2種類以上混合して用いても良い。

10

【 0 0 1 2 】

本発明において上記重合性単量体の添加量は、水性媒体100重量部に対し1~30重量部であることが好ましく、さらに好ましくは5~15重量部である。重合性単量体の添加量が1重量部以上の場合にポリマー粒子の収量が多くなり生産性の点で好ましい。一方、30重量部以下の場合に得られるポリマー粒子の凝集や凝結を防ぐことができる。

20

【 0 0 1 3 】

本発明に用いられるイオン性官能基を有する水溶性ラジカル重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(2-メチルアミジノプロパン)、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシ-ブチル)]プロピオンアミド}等のアミン基、イミダゾール基、アミジノ基、ピリミジン基等を有するカチオン性の水溶性アゾ化合物、及びこれらの塩；4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等のカルボキシル基、スルホン酸基等を有するアニオン性の水溶性アゾ化合物、及びこれらの塩；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシルエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]等の両性の水溶性アゾ化合物等が挙げられ、これらの水溶性ラジカル重合開始剤は2種類以上混合して用いてもよい。

30

【 0 0 1 4 】

上記の水溶性ラジカル重合開始剤の添加量は、重合性単量体100重量部に対して0.01~10重量部であることが好ましく、さらに好ましくは0.1~5重量部である。水溶性ラジカル重合開始剤の添加量が0.01重量部以上の場合に重合反応が完結せず未反応の重合性単量体が残存することを低減できる。一方、10重量部以下の場合に、反応系の水素イオン濃度(pH)やカチオン性官能基を有する水溶性高分子濃度にもよるが、得られるポリマー粒子の粒子径を十分に大きくすることができる。

【 0 0 1 5 】

本発明に用いられるカチオン性官能基を有する水溶性高分子は、アンモニウム塩やアミン塩などのカチオン性官能基を有するものであり、例えば、ポリアリルアミン塩酸塩、ポリアリルアミンアミド硫酸塩、アリルアミン塩酸塩-ジアリルアミン塩酸塩共重合体、アリルアミン塩酸塩-ジメチルアリルアミン塩酸塩共重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、アクリルアミド-ジアリルジメチルアンモニウムクロリド共重合体、ビニルピロリドン-アクリル酸-2-トリメチルアミノエチルアミド硫酸塩共重合体、ポリ-N-(3-トリメチルアンモニウムクロリドプロピル)メタクリルアミド、カチオン化セルロース、カチオン化グアガム等が挙げられ、これらのカチオン性官能基を有する水溶性高分子は2種類以上混合して用いてもよい。上記のカチオン性官能基を有する水溶性高分子は、通常、重量平均分子量が10,000~1,000,000程度のものが用いられる。

40

【 0 0 1 6 】

50

本発明に用いられる前記水溶性高分子の水性媒体中の濃度は、該水溶性高分子の添加による十分な効果を得る上で $0.01 \sim 5 \text{ kg/m}^3$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ kg/m}^3$ である。また、該水溶性高分子の水性媒体中の濃度を 5 kg/m^3 以下とすることにより、得られるポリマー粒子が凝集や凝結を好適に防ぐことができる。

【0017】

本発明のポリマー粒子の製造方法において、水性媒体の65における水素イオン指数(pH)は8~10である。好ましいpHは8~9である。重合反応中における水性媒体のpHが7付近(中性)であると、ポリマー粒子表面の電荷密度が低くなりすぎ、ポリマー粒子の凝集が促進されるため重合反応中のポリマー粒子の分散安定性が低下する虞がある。また、酸性領域では、ポリマー粒子、カチオン性水溶性高分子とともに+(正)に荷電し電氣的に反発して安定化できない可能性がある。また、pHが10を超えると、ポリマー粒子表面の電荷密度が高くなりすぎ、ポリマー粒子の凝集を抑制しすぎるため、得られるポリマー粒子の粒子径が小さくなり、所期の粒子径のポリマー粒子が得られない虞がある。

10

【0018】

本発明のポリマー粒子の製造方法において、水性媒体には脱イオン水や蒸留水が用いられるが、水性媒体のpHを前記の範囲に調整するために、例えば、ホウ酸-炭酸ナトリウム、ホウ酸-四ホウ酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム-リン酸水素二ナトリウム、アンモニア-塩化アンモニウム、トリスヒドロキシメチルアミノメタン-塩酸、グリシン-水酸化ナトリウム、炭酸-炭酸水素ナトリウム等を添加して調整した緩衝液を用いることが好ましい。これらの緩衝液で、ポリマー粒子表面の電荷密度を制御することにより、ポリマー粒子の凝集を防止し、重合反応中のポリマー粒子の分散安定性を高めることができる。

20

【0019】

また、上記緩衝液のイオン濃度を調整することにより、得られるポリマー粒子の平均粒子径を大きくできるが、粒子径の変動係数が大きくなる傾向があるため該イオン濃度は $5 \sim 45 \text{ mol/m}^3$ 、更に $10 \sim 40 \text{ mol/m}^3$ であることが好ましい。

【0020】

本発明のポリマー粒子の製造方法において、得られるポリマー粒子の分子量を調整するために、例えば、n-ドデシルメルカプタンや α -メチルスチレンダイマー等の連鎖移動剤を重合性単量体に添加してもよい。また、得られるポリマー粒子の分散安定性を高めるために、カチオン性官能基を有する水溶性高分子に加えてポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリメタクリル酸ナトリウム、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ゼラチン、デンプン等の水溶性高分子を添加してもよい。さらに、ポリマー粒子に様々な性能や機能を付与するため、難燃剤、可塑剤、帯電防止剤、導電化剤、顔料、金属微粒子、金属酸化物微粒子、ゴム成分等を添加してもよい。

30

【0021】

本発明におけるポリマー粒子の合成は、カチオン性官能基を有する水溶性高分子及びイオン性官能基を有する水溶性ラジカル重合開始剤を溶解させた、65におけるpHが8~10の水性媒体中に、重合性単量体を分散させ重合を行なう。好ましい具体例としては、攪拌装置を備えた反応容器に、pHを調整した水性媒体、カチオン性官能基を有する水溶性高分子を入れ、反応器内を窒素等の不活性ガスにより置換後、水溶性ラジカル重合開始剤、及び重合性単量体を添加して攪拌しながら加温することにより重合反応を行わせる。

40

なお、水溶性ラジカル重合開始剤は水に溶解させた状態で添加することが好ましい。重合反応の温度は使用する重合性単量体やラジカル重合開始剤の種類や濃度により異なるが、通常60~90の範囲である。また、重合時間は通常10~36時間の範囲である。重合反応完了後、得られたポリマー粒子は遠心分離機等により脱水され、水やアルコール

50

で繰り返し洗浄され、さらに減圧乾燥や噴霧乾燥等により単離、精製される。

【0022】

本発明のポリマー粒子の製造方法では、平均粒子径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒子径の揃ったポリマー粒子を製造することが可能であるが、特に、平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上で、かつ変動係数が 10% 以内である粒子径分布が狭く粒子径の揃ったポリマー粒子を安定的に製造する方法として好適であり、平均粒子径が $2 \sim 7 \mu\text{m}$ で、かつ変動係数が 10% 以内である粒子径分布が狭く粒子径の揃ったポリマー粒子を安定的に製造することができる。

【実施例】

【0023】

以下に、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。ただし、本発明は本実施例に限定されるものでない。

10

【0024】

実施例 1

攪拌装置、温度計、冷却管、窒素導入管を取り付けた四つ口セパラブルフラスコに、カチオン性官能基を有する水溶性高分子としてポリアリルアミン塩酸塩（重量平均分子量 $15,000$ ） 0.08 g を溶解させたアンモニア緩衝液（脱イオン水中のアンモニア、及び塩化アンモニウム濃度がそれぞれ 9 mol/m^3 になるように調整、 $\text{pH} = 8.3/6.5$ ） 750 ml を入れ、内容物を 300 rpm で攪拌しながら、窒素ガス吹き込みを 30 分間行なって容器内を窒素置換した後、スチレン 90 g （水 100 重量部に対して 1.3 重量部）を導入し、攪拌しながら 65°C に昇温した。次いで水溶性ラジカル重合開始剤として $2,2'$ -アゾビス[N-(2-カルボキシルエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]・水和物（和光純薬社製） 2.6 g を、ポリアリルアミン塩酸塩を含まないアンモニア緩衝液 50 ml に溶解させた溶液を投入し、重合反応を開始させた。温度 65°C 、攪拌速度 300 rpm 、窒素雰囲気下の条件で 12 時間重合を行ない、ポリマー粒子を得た。

20

【0025】

得られたポリマー粒子の平均粒子径 $d_v (\mu\text{m})$ 、及び粒子径の変動係数（以下、単に変動係数という。） $C_v (\%)$ は、ポリマー粒子を透過型電子顕微鏡により観察し、 200 個以上のポリマー粒子について粒子径を測定し、以下の式により、平均粒子径 $d_v (\mu\text{m})$ 、及び変動係数 $C_v (\%)$ を求めた。なお、以下の実施例においても同様に平均粒子径 $d_v (\mu\text{m})$ 、及び変動係数 $C_v (\%)$ を求めた。

30

【0026】

【数 1】

平均粒子径； $d_v (\mu\text{m})$

$$d_v = \left(\sum_i n_i d_i^3 / \sum_i n_i \right)^{1/3}$$

【0027】

【数 2】

40

変動係数； $C_v (\%)$

$$C_v = \frac{\left\{ \sum_i n_i [d_i - (\sum_i n_i d_i / \sum_i n_i)]^2 / \sum_i n_i \right\}^{1/2}}{\sum_i n_i d_i / \sum_i n_i} \times 100$$

ここで、 d_i ；ポリマー粒子の粒子径 (μm) 、 n_i ；ポリマー粒子の個数

【0028】

実施例 2

アンモニア濃度が 27 mol/m^3 、及び塩化アンモニウム濃度が 9 mol/m^3 のアンモニア緩衝液（ $\text{pH} = 8.8/6.5$ ）を用いた以外は実施例 1 と同様に実施した。

50

【0029】

実施例 3

アンモニア濃度が 8.0 mol/m^3 、及び塩化アンモニウム濃度が 8.0 mol/m^3 のアンモニア緩衝液 ($\text{pH} = 8.3/65$) にカチオン性官能基を有する水溶性高分子としてポリアリルアミン塩酸塩 (重量平均分子量 15,000) 0.16 g を溶解させたものを用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0030】

実施例 4

アンモニア濃度が 9.9 mol/m^3 、及び塩化アンモニウム濃度が 9.9 mol/m^3 のアンモニア緩衝液 ($\text{pH} = 8.3/65$) に、カチオン性官能基を有する水溶性高分子としてポリアリルアミン塩酸塩 (重量平均分子量 15,000) 0.008 g を溶解させたものを用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。

10

【0031】

実施例 5

アンモニア濃度が 6.0 mol/m^3 、及び塩化アンモニウム濃度が 6.0 mol/m^3 のアンモニア緩衝液 ($\text{pH} = 8.3/65$) に、カチオン性官能基を有する水溶性高分子としてポリアリルアミン塩酸塩 (重量平均分子量 15,000) 0.32 g を溶解させたものを用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。

【0032】

実施例 6

アンモニア濃度が 5.0 mol/m^3 、及び塩化アンモニウム濃度が 5.0 mol/m^3 のアンモニア緩衝液 ($\text{pH} = 8.3/65$) に、カチオン性官能基を有する水溶性高分子としてポリアリルアミン塩酸塩 (重量平均分子量 15,000) 0.40 g を溶解させたものを用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。

20

【0033】

比較例 1

アンモニア濃度が 10 mol/m^3 、及び塩化アンモニウム濃度が 10 mol/m^3 のアンモニア緩衝液 ($\text{pH} = 8.3/65$) に、カチオン性官能基を持たない水溶性高分子としてポリビニルピロリドン (重量平均分子量 40,000) 0.08 g を溶解させたものを用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。

30

【0034】

比較例 2

アンモニア濃度が 25 mol/m^3 、及び塩化アンモニウム濃度が 25 mol/m^3 のアンモニア緩衝液 ($\text{pH} = 8.3/65$) を用いた以外は、比較例 1 と同様に実施した。

【0035】

比較例 3

アンモニア濃度が 2.7 mol/m^3 、及び塩化アンモニウム濃度が 9.0 mol/m^3 のアンモニア緩衝液 ($\text{pH} = 7.8/65$) を用いた以外は、実施例 1 と同様に実施した。

40

【0036】

実施例及び比較例の結果を、表 1 及び表 2 に示す。表 1 における「水溶性高分子」はカチオン性官能基を有する水溶性高分子であり、表 2 の比較例 1、2 の「水溶性高分子」はカチオン性官能基を持たない水溶性高分子である。なお、本願明細書における実施例および比較例における評価結果は、本発明の作用、効果を示すものであって、本発明の権利範囲を限定するものではない。

【0037】

表 1 の実施例及び表 2 の比較例 1、2 から、カチオン性官能基を有する水溶性高分子を添加した本発明による実施例では、変動係数が 10% 以内の粒子径の揃ったポリマー粒子を得ることができることが分かる。また、カチオン性官能基を有する水溶性高分子とカチ

50

オン性官能基を持たない水溶性高分子との相違（実施例 1、比較例 1）により、ポリマー粒子の粒子径において、カチオン性官能基を有する水溶性高分子を用いた場合の方が大きな粒子径のものが得られることが分かる。また、緩衝液のイオン濃度（実施例 2）やカチオン性官能基を有する水溶性高分子の添加量（実施例 3～6）を調整することで、変動係数が 10% 以内を保ったまま、平均粒子径を制御できることが分かる。一方、カチオン性官能基を持たない水溶性高分子を用いた場合（比較例 1, 2）では、緩衝液のイオン濃度を変更すると、平均粒子径は多少大きくできるが、変動係数が 10% を超えてしまい、変動係数が 10% 以内を保ったまま平均粒子径を大きくすることが困難であることが分かる。また、緩衝液の pH を 7.8 に下げた場合（比較例 3）、粒子同士が合一（凝結）しポリマー粒子が得られないことが分かる。

10

【0038】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
水溶性高分子	PAH ^(*1)	PAH ^(*1)	PAH ^(*1)	PAH ^(*1)	PAH ^(*1)	PAH ^(*1)
濃度 (kg/m ³) ^(*2)	0. 1	0. 1	0. 2	0. 0 1	0. 4	0. 5
スチレン (重量部) ^(*3)	11. 3	11. 3	11. 3	11. 3	11. 3	11. 3
NH ₃ (mol/m ³)	9. 0	27. 0	8. 0	9. 9	6. 0	5. 0
NH ₄ Cl (mol/m ³)	9. 0	9. 0	8. 0	9. 9	6. 0	5. 0
pH (65℃)	8. 3	8. 8	8. 3	8. 3	8. 3	8. 3
ポリマー平均粒子径 d _v (μm)	2. 9	3. 5	3. 5 ^(*4)	1. 2	3. 1 ^(*4)	1. 9
変動係数 C _v (%)	3. 5	10. 0	9. 9 ^(*4)	6. 9	3. 3 ^(*4)	6. 6

(*1) P A H : ポリアリルアミン塩酸塩

(*2) 水性媒体中の水溶性高分子の濃度

(*3) 水 1 0 0 重量部に対する重量部

(*4) 極少量の細粒 (粒径 0. 5 μm 以下) が発生した。細粒が極少量であるため、ポリマー平均粒子径 d_v および変動係数 C_v の計算には、細粒は考慮していない。

【 0 0 3 9 】

【 表 2 】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
水溶性高分子	PVP ^(*5)	PVP ^(*5)	PAH ^(*1)
濃度 (kg/m ³) ^(*2)	0. 1	0. 1	0. 1
スチレン (重量部) ^(*3)	11. 3	11. 3	11. 3
NH ₃ (mol/m ³)	10. 0	25. 0	2. 7
NH ₄ Cl (mol/m ³)	10. 0	25. 0	9. 0
pH (65℃)	8. 3	8. 3	7. 8
ポリマー平均粒子径 d _v (μm)	1. 6	2. 0	— ^(*6)
変動係数 C _v (%)	2. 3	20. 5	—

(*1) PAH : ポリアリルアミン塩酸塩

(*5) PVP : ポリビニルピロリドン

(*2) 水性媒体中の水溶性高分子の濃度

(*3) 水 100 重量部に対する重量部

(*6) 粒子同士が合一化 (凝結) し、ポリマー粒子が得られなかった

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 0 】

【 図 1 】 本発明によるポリマー粒子 (実施例 1) の透過型電子顕微鏡写真。

【 図 2 】 カチオン性官能基を持たない水溶性高分子を添加して得られたポリマー粒子 (比較例 2) の透過型電子顕微鏡写真。

【 図 3 】 本発明によるポリマー粒子 (実施例 3) の透過型電子顕微鏡写真。

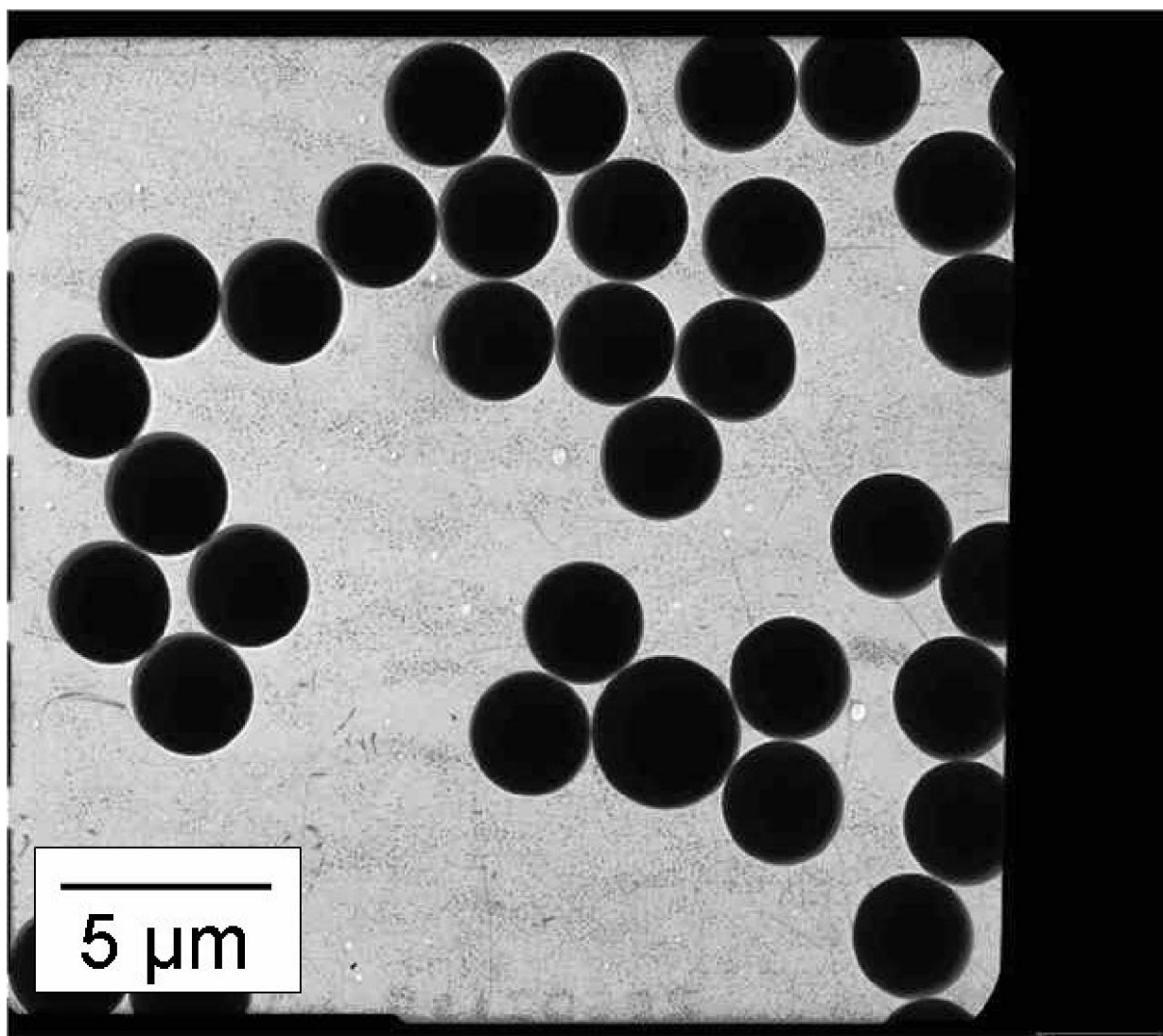
10

20

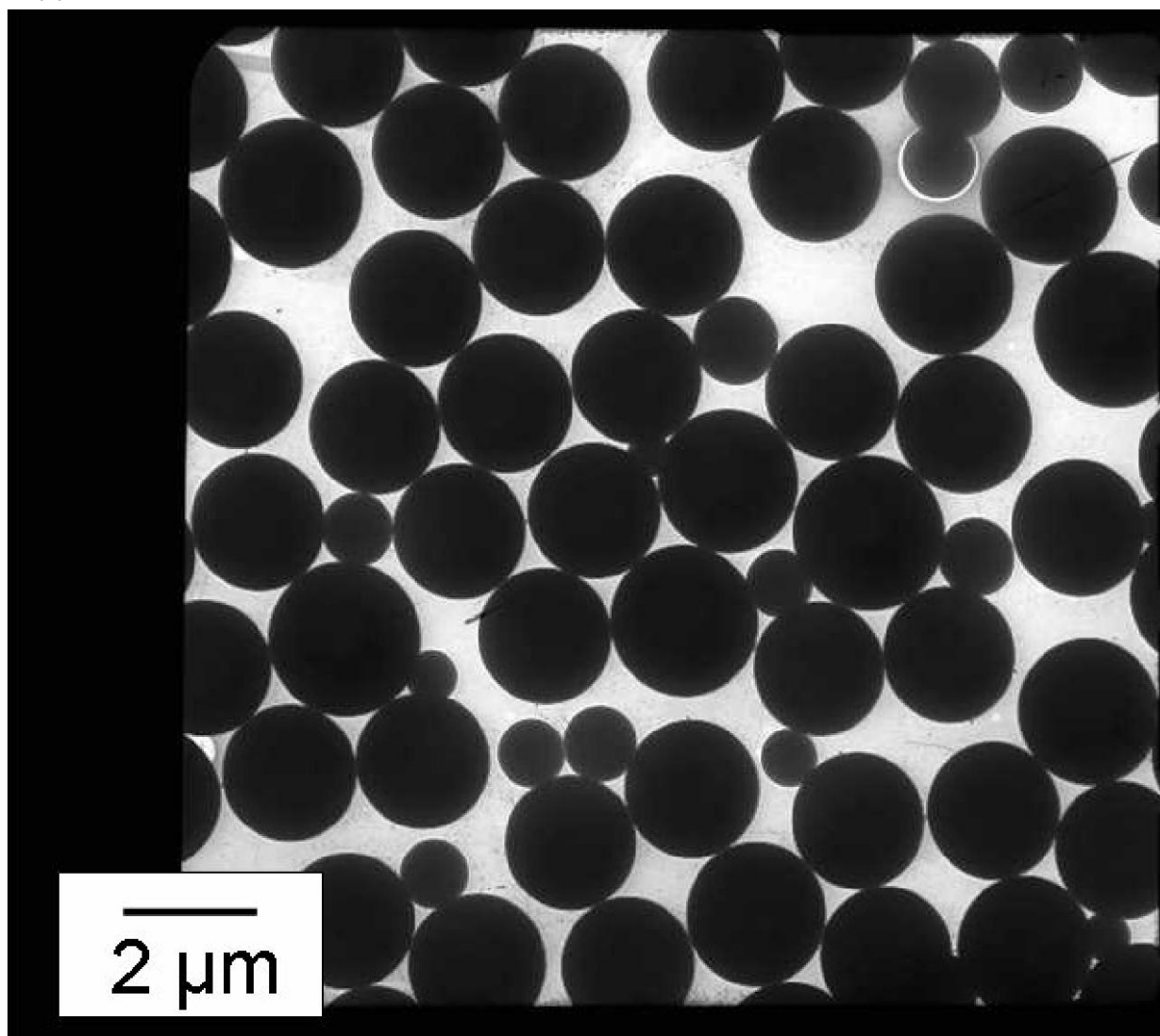
30

40

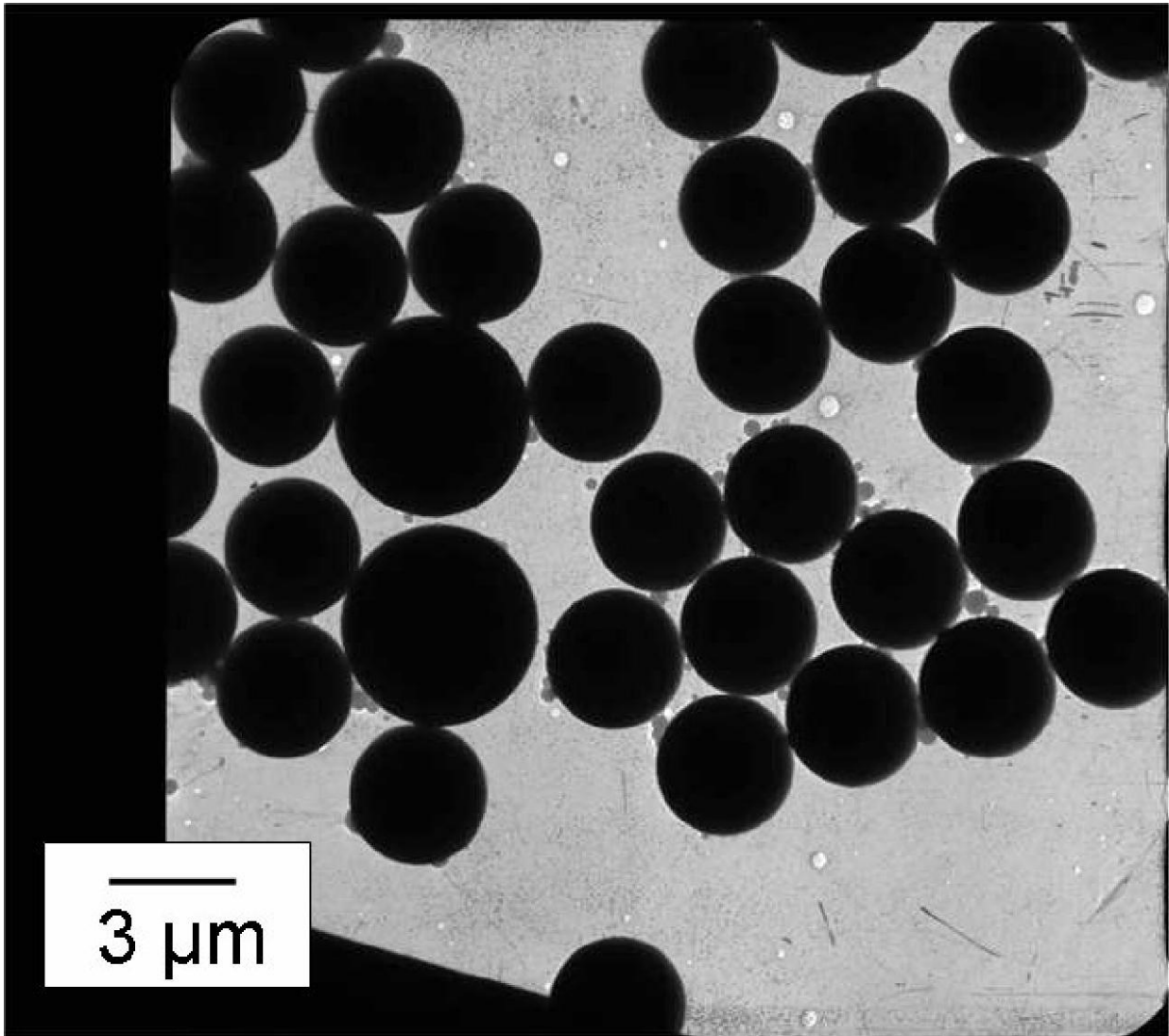
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 長尾 大輔

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6 - 6 - 7

東北大学大学院工学研究科内

(72)発明者 大竹 拓矢

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6 - 6 - 7

東北大学大学院工学研究科内

F ターム(参考) 4J011 AA08 KA08 KA09 KA15 KA17 KA25 KA29 KB05 KB06 KB08
KB22 KB29