

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3659404号

(P3659404)

(45) 発行日 平成17年6月15日(2005.6.15)

(24) 登録日 平成17年3月25日(2005.3.25)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 F 226/02

C O 8 F 226/02

C O 8 F 6/10

C O 8 F 6/10

// C O 8 F 4/04

C O 8 F 4/04

C O 8 F 4/28

C O 8 F 4/28

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2000-518006 (P2000-518006)
 (86) (22) 出願日 平成10年9月25日 (1998.9.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP1998/004289
 (87) 国際公開番号 W01999/021901
 (87) 国際公開日 平成11年5月6日 (1999.5.6)
 審査請求日 平成14年10月15日 (2002.10.15)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-311582
 (32) 優先日 平成9年10月29日 (1997.10.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-320546
 (32) 優先日 平成9年11月7日 (1997.11.7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-352007
 (32) 優先日 平成9年12月8日 (1997.12.8)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003975
 日東紡績株式会社
 福島県福島市郷野目字東 1 番地
 (74) 代理人 100080850
 弁理士 中村 静男
 (72) 発明者 加藤 正
 福島県郡山市富久山町久保田字愛宕 3 2 -
 1 3
 (72) 発明者 藤田 康弘
 福島県郡山市富久山町久保田字大原 1 9 8
 (72) 発明者 林 郁夫
 福島県郡山市富久山町久保田字愛宕 5 5 -
 1 0
 審査官 中島 庸子

最終頁に続く

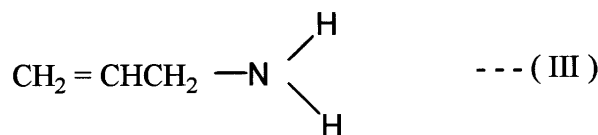
(54) 【発明の名称】 N, N-ジアルキルアリルアミン系重合体の製造方法およびN, N-ジアルキルアリルアミン系重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

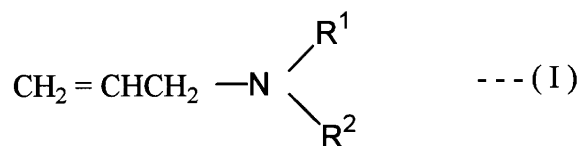
水系溶媒中において、式 (III)

【化 1】



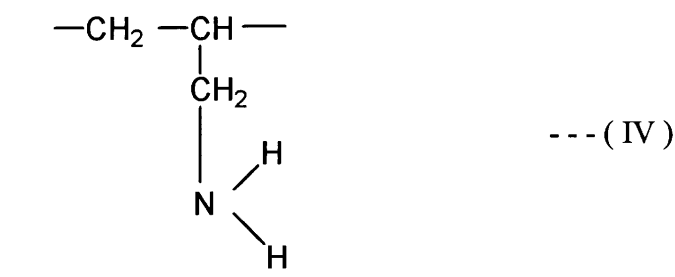
で表されるモノアリルアミンの付加塩と、一般式 (I)

【化 2】

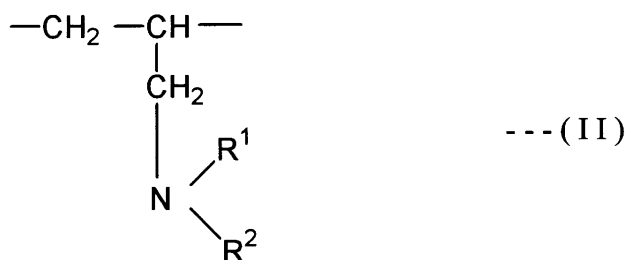


(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を示す。)
 で表される N, N-ジアルキルアリルアミンの付加塩とを、上記 2 種の付加塩の合計量に
対して 5 ～ 100 モル%の、分子中にアゾ基を有するラジカル開始剤または過硫酸塩系ラ
ジカル開始剤の存在下で共重合させ、 所望により中和することを特徴とする、式 (IV) お
 よび一般式 (II)

【化 3】



【化 4】



(式中、 R^1 および R^2 は上記と同じである。)
 で表される繰り返し単位を有する N, N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンと
 の共重合体またはその付加塩の製造方法。

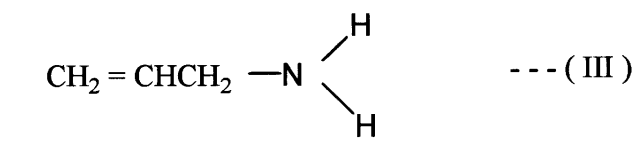
【請求項 2】

分子中にアゾ基を有するラジカル重合開始剤が、分子中にアゾ基とカチオン性窒素とを有
 するものである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

水系溶媒中において、式 (III)

【化 5】



10

20

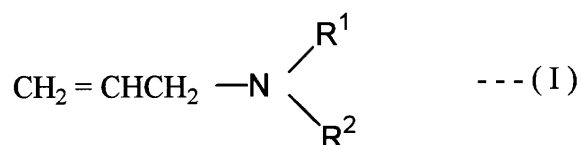
30

40

50

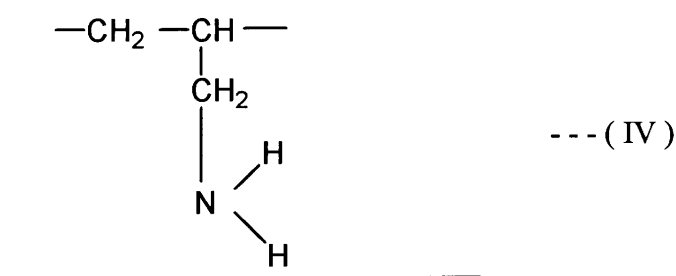
で表されるモノアリルアミンの付加塩と、一般式 (I)

【化 6】

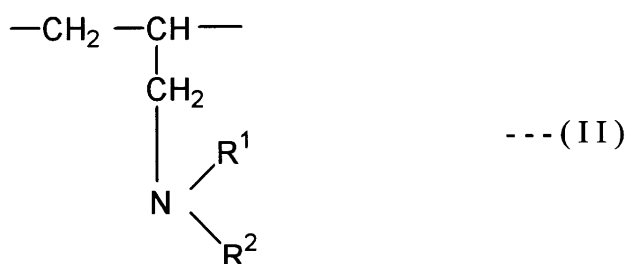


(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数 1～4 のアルキル基を示す。) 10
 で表される N, N-ジアルキルアリルアミンの付加塩とを、上記 2 種の付加塩の合計量に
対して 5～100 モル%の、分子中にアゾ基を有するラジカル開始剤または過硫酸塩系ラ
ジカル開始剤の存在下で共重合させたのち、重合液を中和処理して生成した共重合体を遊
離状態にし、さらに残存するモノマーを減圧下に留去させ、次いでイオン交換膜電気透析
に付し、場合により酸処理することを特徴とする、式 (IV) および一般式 (II)

【化 7】



【化 8】



(式中、 R^1 および R^2 は上記と同じである。) 30
 で表される繰り返し単位を有する N, N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンと
 の共重合体またはその付加塩の製造方法。

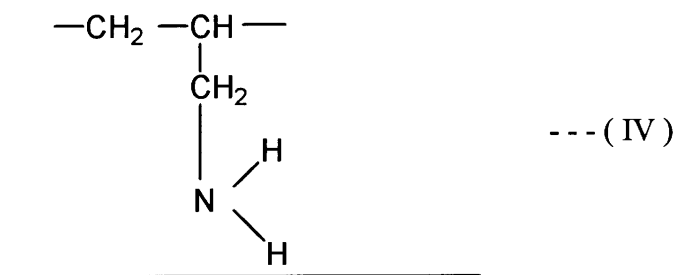
【請求項 4】

分子中にアゾ基を有するラジカル重合開始剤が、分子中にアゾ基とカチオン性窒素とを有 40
 するものである請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

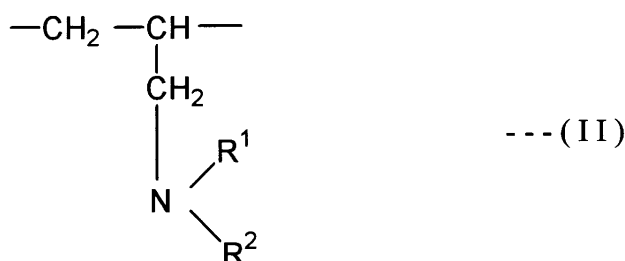
式 (IV)

【化 9】



で表される繰り返し単位と、一般式 (II)

【化 10】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数 1～4 のアルキル基を示す。) で表される繰り返し単位と からなり、重量平均分子量が 250～3000 であることを特徴とする N, N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体またはその付加塩。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、N, N-ジアルキルアリルアミン系重合体の製造方法および N, N-ジアルキルアリルアミン系重合体に関する。さらに詳しくは、本発明は、ファインケミカルズ分野における各種用途に有用な N, N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体またはその付加塩を、収率よく、工業的に有利に製造する方法、並びに N, N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体またはその付加塩に関するものである。

【0002】

背景技術

ポリアリルアミン (アリルアミン重合体) は、側鎖に第一アミノ基を含む直鎖のオレフィン系重合体で、水に良く溶け、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。ポリアリルアミンは、独特の反応性高分子構造と性質を持ち、そのため、反応染料用染料固着剤、直接染料用染料固着剤、インクジェット記録用紙の添加剤等、極めて多くの分野で使用されている。そのポリアリルアミンの製造方法については、モノアリルアミンの無機酸塩を、水又は極性溶媒中、アゾ基を含むラジカル重合開始剤を用いて重合することにより製造する方法が知られている。

【0003】

一方、N, N-ジアルキルアリルアミン重合体またはその付加塩に関しては、ポリアリルアミンと比較する点で、極めて興味ある実用的な重合体であると考えられるにもかかわらず、特公平 2-14364 号公報 9 頁比較例 12 に記載のように、ラジカル重合開始剤による N, N-ジメチルアリルアミン等のモノマーの重合反応によっては、痕跡量 (収率 5%) の重合体を得るのみでほとんど重合せず、現在までのところ N, N-ジアルキルアリルアミン重合体を重合により高重合率で得たという報告は見られないのが現状である。

従って、現在知られているN，N－ジアルキルアリルアミン重合体の製造方法としては、ある種の重合体から、その重合体の側鎖の置換基を化学的に変換してN，N－ジアルキルアリルアミン重合体又はその付加塩を製造する方法が知られているにすぎない。そのような製造方法の1つとしては、ポリ（N，N－ジメチルアクリルアミド）等のポリ（N，N－ジアルキルアクリルアミド）をソジウム・ビス（2－メトキシエトキシ）アルミニウムハイドライドと反応することによりN，N－ジアルキルアリルアミン重合体を製造する方法が知られている（米国特許4053512号明細書）。しかし、この方法は、無水条件で行うので工業的に目的の重合体を製造するのは難しいという問題がある。また、N，N－ジアルキルアリルアミン重合体の別な製造方法としては、ポリアリルアミンにギ酸とホルムアルデヒドを作用させることにより製造する方法が知られている（特開昭60－108405号公報）が、この方法では、モノアリルアミンを出発原料として目的物を得るのに2段階必要であることから、必ずしも、満足のいく方法でないと考えられる。

10

【0004】

前記したように、N，N－ジアルキルアリルアミン自体が重合しにくいと考えられるので、N，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミン類との共重合体¹に関しても、重合で製造されたという報告は見られないのが現状である。

その結果として、N，N－ジアルキルアリルアミン、モノアリルアミンは工業的に製造されているにもかかわらず、N，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミン類との共重合体²との共重合体は、現在工業的に製造されていない。

【0005】

ところで、プリンターとして、ドットインパクトプリンター、レーザープリンター、サーマルプリンター、インクジェットプリンターなどが知られているが、これらの中でインクジェットプリンターは、高速で低騒音である、印刷コストが低い、機構が簡単で小型軽量化が可能である、マルチカラー化や画像の大型化が容易である、現像定着が不要である、記録パターンの融通性が大きいなどの特徴を有することから、近年広く普及している。

20

【0006】

このインクジェットプリンターにおいては、インクジェット記録方式として、従来から、静電吸引方式、空気圧送方式、圧電素子の電気的変形を利用した方式、あるいは加熱発泡時の圧力を利用した方式等によってインク小滴を発生・噴射させ、更にこのインク小滴を記録用紙に付着させて記録を行っている。そして、この記録方式におけるインクとしては、通常、染料や顔料などの着色剤を、水または水溶性有機溶剤、あるいはこれらの混合液に溶解または分散させて調製した水性インクが使用されている。

30

【0007】

近年、インクジェット記録では普通紙上の耐水性が求められてきており、これを達成する水性インク組成として、ポリエチレンイミン及びこの変成物を中心としたポリアミンと染料との組み合わせが種々検討されてきた。

しかしながら、このようなポリアミンは耐水性が不十分であったり、保存安定性が悪かったり、適用できる染料の選択肢が狭いなどの欠点を有している。

【0008】

一方、アリルアミン重合体を耐水化剤として、インク組成物に使用することが試みられているが、この場合、特開昭63－33484号公報に記載されているように、アリルアミン塩酸塩重合体と染料（スルホン酸塩等の酸塩を含む染料）とを反応させることにより、アリルアミン重合体を対カチオンとする染料を製造し、これを固体として単離することにより、無機塩等を取り除いてから使用しなければならない等の煩雑な操作が必要であった。また、その煩雑な操作を省くため、あらかじめアリルアミン重合体をフリーにしてさらに無機塩等を取り除いても、インクに用いた場合、インクの凝集等がおこりやすく実用に適用するには問題となっていた。

40

【0009】

発明の開示

このような事情のもとで、本発明の第1の目的は、ファインケミカルズ分野における各種

50

用途に有用で、特にインクジェットインク用の耐水化剤などとして有用な N，N-ジアルキルア릴アミンとモノア릴アミンとの共重合体を、収率よく、工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、上記用途に有用な N，N-ジアルキルア릴アミンとモノア릴アミンとの共重合体を提供することにある。

【0010】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、水系溶媒中において、特定のラジカル開始剤の存在下、N，N-ジアルキルア릴アミンの付加塩とモノア릴アミンの付加塩を共重合させることにより、さらには、これらの重合液に特定の処理を施したのち、イオン交換膜電気透析に付すことにより、第1の目的を達成しうることを見出した。

10

【0011】

また、重量平均分子量が特定の範囲にある N，N-ジアルキルア릴アミンとモノア릴アミンとの共重合体またはその付加塩が第2の目的に適合しうることを見出した。

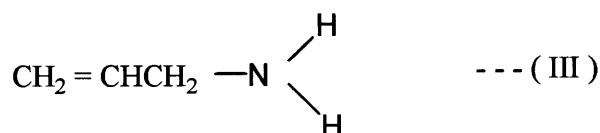
本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) 水系溶媒中において、式 (III)

【0012】

【化11】



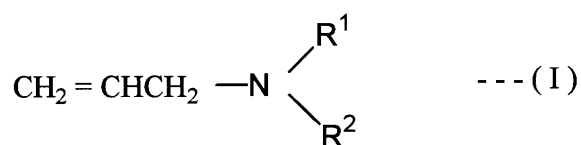
20

【0013】

で表されるモノア릴アミンの付加塩と、一般式 (I)

【0014】

【化12】



30

【0015】

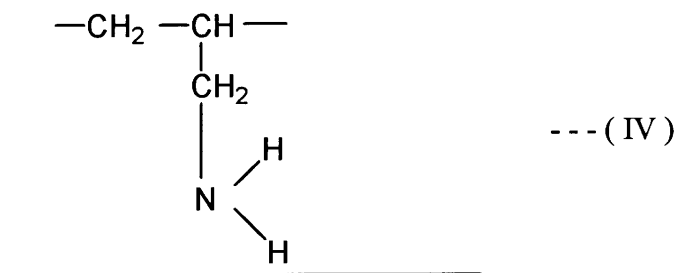
(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示す。)

40

で表される N，N-ジアルキルア릴アミンの付加塩とを、上記2種の付加塩の合計量に対して5～100モル%の、分子中にアゾ基を有するラジカル開始剤または過硫酸塩系ラジカル開始剤の存在下で共重合させ、所望により中和することを特徴とする、式 (IV)

【0016】

【化13】

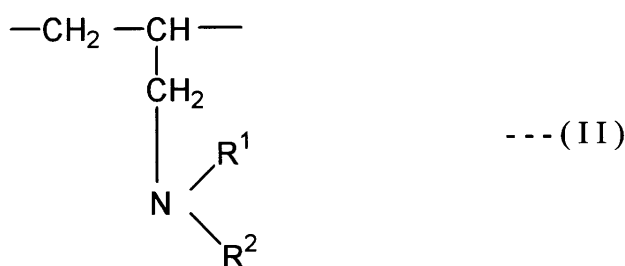


【0017】

および一般式 (II)

【0018】

【化14】



【0019】

(式中、 R^1 および R^2 は上記と同じである。)

で表される繰り返し単位を有するN，N-ジアルキルアリアルアミンとモノアリアルアミンとの共重合体またはその付加塩の製造方法（以下、製造方法1と称す。）、

【0020】

(2) 水系溶媒中において、上記式 (III) で表されるモノアリアルアミンの付加塩と、上記一般式 (I) で表されるN，N-ジアルキルアリアルアミンの付加塩とを、上記2種の付加塩の合計量に対して5～100モル%の、分子中にアゾ基を有するラジカル開始剤または過硫酸塩系ラジカル開始剤の存在下で共重合させたのち、重合液を中和処理して生成した共重合体を遊離状態にし、さらに残存するモノマーを減圧下に留去させ、次いでイオン交換膜電気透析に付し、場合により酸処理することを特徴とする、上記式 (IV) および一般式 (II) で表される繰り返し単位を有するN，N-ジアルキルアリアルアミンとモノアリアルアミンとの共重合体またはその付加塩の製造方法（以下、製造方法2と称す。）、および

(3) 上記式 (IV) および一般式 (II) で表される繰り返し単位とからなり、重量平均分子量が250～3000であることを特徴とするN，N-ジアルキルアリアルアミンとモノアリアルアミンとの共重合体またはその付加塩（以下、重合体1またはその付加塩と称す。）、

を提供するものである。

【0021】

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の製造方法1について説明する。

製造方法1は、水系溶媒中において、分子中にアゾ基を有するラジカル開始剤または過硫酸塩系ラジカル開始剤の存在下、モノアリアルアミンの付加塩とN，N-ジアルキルアリアルアミンの付加塩とを共重合させて、N，N-ジアルキルアリアルアミンとモノアリアルアミンとの共重合体またはその付加塩を製造する方法である。

この製造方法1におけるモノアリアルアミンとしては、式 (III)

10

20

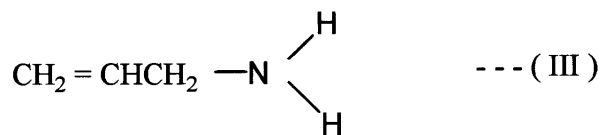
30

40

50

【0022】

【化15】



【0023】

10

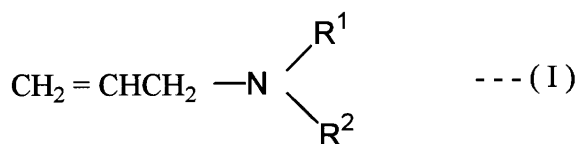
で表される化合物の付加塩が用いられる。

この式(III)で表されるモノアリルアミンの付加塩の例として塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩などが例示できる。

一方、N, N-ジアルキルアリルアミンの付加塩としては、一般式(I)

【0024】

【化16】



20

【0025】

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基を示す。)

で表される化合物の付加塩が用いられる。

この一般式(I)で表されるN, N-ジアルキルアリルアミンの付加塩の例としては、N, N-ジメチルアリルアミン、N, N-ジエチルアリルアミン、N, N-ジプロピルアリルアミン、N, N-ジブチルアリルアミンの付加塩を挙げることができる。付加塩としては、塩酸塩、臭化水素酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩等を例示できる。

30

【0026】

本発明においては、上記モノアリルアミンの付加塩は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、また、N, N-ジアルキルアリルアミンの付加塩は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

この方法においては、重合は水系溶媒中で行われ、この水系溶媒としては、例えば、水、無機酸(塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸)、有機酸水溶液、無機酸塩(塩化亜鉛、塩化カルシウム、塩化マグネシウムなど)水溶液等が挙げられる。

【0027】

なお、前記したように、特公平6-2780号公報では、低分子量モノアリルアミン重合体の製造方法として、本発明に用いるアゾ基を有するラジカル重合開始剤を使用してモノアリルアミンから低分子量のモノアリルアミン重合体を製造する際、大過剰の塩酸存在下で重合させることが必要であると開示している。

40

しかし、本発明においては、特に酸は大過剰使用しなくても低分子量のN, N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体又はその付加塩を製造することができる。

【0028】

重合に際して、前記のモノアリルアミンの付加塩又はN, N-ジアルキルアリルアミンの付加塩は、単離された結晶の形で使用されるのが普通であるが、上記の水系溶媒にモノアリルアミンとN, N-ジアルキルアリルアミンと酸とを加えてその系中で付加塩を生成さ

50

せてもよい。

その際、モノマーの付加塩を製造するためモノマーに添加する酸の量は、使用するモノマーの合計に対し100～110当量%が好ましい。使用する酸の量は、N，N-ジアルキルア릴アミンに対し100当量%未満であると重合率が低くなることもあり、また、110当量%を越えると、得られる重合体の溶液が着色しやすくなることもある。

【0029】

言うまでもなく、酸の水溶液を重合媒体として使用する場合には、所定量のモノア릴アミンとN，N-ジアルキルア릴アミンを酸の水溶液に加え、そのまま重合させることができる。

重合に際して用いるN，N-ジアルキルア릴アミンの付加塩とモノア릴アミンの付加塩との仕込みモル比は、10：90～90：10の範囲が好ましく、さらに20：80～80：20の範囲が好ましい。

【0030】

この方法においては、重合触媒として、分子中にアゾ基を有するラジカル開始剤または過硫酸塩系ラジカル開始剤が用いられるが、ここで、分子中にアゾ基を有するラジカル開始剤としては、特公平2-14364号公報、特公平2-56361号公報、特公平2-56362号公報、特公平2-57082号公報、特公平2-57083号公報に記載されているものが例示できる。

これらのラジカル重合開始剤の中で、分子中にアゾ基とカチオン性窒素を有する化合物が好ましく、その中で、一般式（VI）で示されるアゾ化合物の無機酸または有機酸塩が原料合成の難易さから実用に供せられる。

【0031】

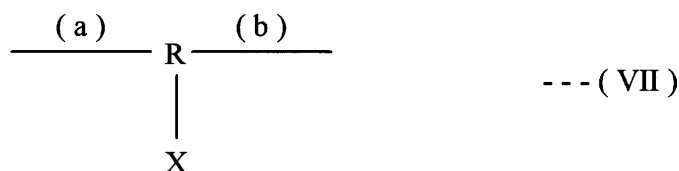


【0032】

〔式中のR⁵とR⁶の少なくとも一方、好ましくは両方がアミノアルキル、アミノアリアル、アミジニルアルキル、アミジニルアリアル、アミノアルカリール、アミノアラルキル、アミジニルアラルキル、アミジニルアルカリール、シアノアミノアルキルおよびシアノアミノアルカリールからなる群から選ばれるカチオン化し得る窒素原子を含む基であり、R⁵とR⁶の一方が上記カチオン化し得る窒素原子を含む基である場合には、残りのものが、アルキル、アリアル、アルカリール、アラルキル、シアノアルキル、シアノアリアル、シアノアルカリール、シアノアラルキルからなる群から選ばれた基であり、また、R⁵とR⁶は、これらが一緒になって一般式（VII）で示される単一のアルキレン基を形式してもよい。〕

【0033】

【化17】



【0034】

〔式中、Rはアルキレン、アルキルアルキレンおよびアリアルアルキレン基からなる群から選択される基であり、共有結合（a）および（b）は、それぞれアゾ基の窒素原子と結合してアゾ基を含む環を形成しており、Xはカチオン化し得る窒素原子を含む基である〕。

これらのうち、一般式（VI）で示されるラジカル重合開始剤が、アゾ基に隣接する第二又は第三炭素を有する化合物であることが特に好ましい。

10

20

30

40

50

【0035】

この分子中にアゾ基を有するラジカル開始剤（以下、アゾ系ラジカル開始剤ということがある。）の例としては、2, 2'-ジアミジニル-2, 2'-アゾプロパン・塩酸塩〔別名として2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩〕、2, 2'-ジアミジニル-2, 2'-アゾブタン・塩酸塩、2, 2'-ジアミジニル-2, 2'-アゾペンタン・塩酸塩、2, 2'-ビス（N-フェニルアミジニル）-2, 2'-アゾプロパン・塩酸塩、2, 2'-ビス（N-フェニルアミジニル）-2, 2'-アゾブタン・塩酸塩、2, 2'-ビス（N, N-ジメチルアミジニル）-2, 2'-アゾプロパン・塩酸塩、2, 2'-ビス（N, N-ジメチルアミジニル）-2, 2'-アゾブタン・塩酸塩、2, 2'-ビス（N, N-ジエチルアミジニル）-2, 2'-アゾプロパン・塩酸塩、2, 2'-ビス（N, N-ジエチルアミジニル）-2, 2'-アゾブタン・塩酸塩、2, 2'-ビス（N, N-ジn-ブチルアミジニル）-2, 2'-アゾプロパン・塩酸塩、2, 2'-ビス（N, N-ジn-ブチルアミジニル）-2, 2'-アゾブタン・塩酸塩、3, 3'-ビス（N, N-ジn-ブチルアミジニル）-3, 3'-アゾペンタン・塩酸塩、アゾービス-N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン・塩酸塩などが挙げられる。これらの塩酸塩は、二塩酸塩であることが好ましい。

【0036】

また、分子中にアゾ基を有するラジカル開始剤の別の例として、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕塩酸塩、2, 2'-アゾービス（2-メチル-4-ジエチルアミノ）-ブチロニトリル・塩酸塩、2, 2'-アゾービス（2-メチル-4-ジメチルアミノ）-ブチロニトリル・塩酸塩、2, 2'-アゾービス（2-メチル-4-ジエチルアミノ）-ブチロニトリル・塩酸塩、2, 2'-アゾービス（2-エチル-4-ジエチルアミノ）-ブチロニトリルまたは2, 2'-アゾービス（2-メチル-4-ジメチルアミノ）-ブチロニトリルを、ジメチル硫酸またはp-トルエンスルホン酸メチルなどで四級化して得た第4アンモニウム塩型アゾニトリル； 3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・塩酸塩、3-メチル-3, 4-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・塩酸塩、3-エチル-3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・塩酸塩、3, 5-ジメチル-3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・塩酸塩、3, 6-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロヘキセン・塩酸塩、3-フェニル-3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・塩酸塩、3, 5-ジフェニル-3, 5-ジアミジニル-1, 2-ジアゾ-1-シクロペンテン・塩酸塩； 2, 2'-アゾビス-（2-メチル-プロピオアミドキシム）、2, 2'-アゾビス-（2-メチル-プロピオン-ヒドロキサム酸）、2, 2'-アゾビス-（2-メチル-ブチロアミドキシム）、2, 2'-アゾビス-（2-メチル-ブチルヒドロキサム酸）、2, 2'-アゾビス-（2-イソブチル-2-メチル-プロピオアミドキシム）、2, 2'-アゾビス-（2-イソブチル-2-メチル-プロピオン-ヒドロキサム酸）、2, 2'-アゾビス-（2-シクロヘキシル-プロピオアミドキシム）、2, 2'-アゾビス-（2-シクロヘキシル-プロピオン-ヒドロキサム酸）、2, 2'-アゾビス-（2-フェニル-プロピオアミドキシム）、2, 2'-アゾビス-（2-フェニル-プロピオン-ヒドロキサム酸）、2, 2'-アゾビス-（2-ベンジル-プロピオアミドキシム）、2, 2'-アゾビス-（2-ベンジル-プロピオン-ヒドロキサム酸）、1, 1'-アゾビス-（シクロヘキシル-カルボアミドキシム）、1, 1'-アゾビス-（シクロヘキシル-カルボヒドロキサム酸）； 2, 2'-アゾビス-（2-カルボキシメチル-プロピオアミドキシム）、2, 2'-アゾビス-（2-カルボキシエチル-プロピオアミドキシム）、3, 3'-アゾビス-（3-カルボキシエチル-ブチロアミドキシム）、2, 2'-アゾビス-（2-カルボキシメチル-プロピオンヒドロキサム酸）、2, 2'-アゾビス-（2-カルボキシエチル-プロピオンヒドロキサム酸）、3, 3'-アゾビス-（3-カルボキシエチル-ブチルヒドロキサム酸）； 2, 2'-アゾビス-（2-メチルプロピオン酸メチルエステル）、2, 2'-アゾビス-（2-メチルプロピオン酸エチルエステル）、2, 2'-アゾビス-（2-エチル

10

20

30

40

50

プロピオン酸メチルエステル)、2, 2'-アゾビスー(2-エチル酪酸メチルエステル)、2, 2'-アゾビスー(2-アセトキシプロパン)、2, 2'-アゾビスー(2-アセトキシブタン)、1, 1'-アゾビス(1-ホルムオキシシクロヘキサン); 2, 2'-アゾビスー(2-メチルプロピオン酸ヒドラジド)、2, 2'-アゾビスー(2-メチル酪酸ヒドラジド)、2, 2'-アゾビスー(2-エチル酪酸ヒドラジド)、1, 1'-アゾビスー(1-シクロヘキシルカルボン酸ヒドラジド)、4, 4'-アゾビスー(4-ヒドロキシ吉草酸ヒドラジド)、4, 4'-アゾビスー(4-ヒドロキシカプロン酸ヒドラジド)などが挙げられる。

【0037】

これらのアゾ系ラジカル開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

ラジカル開始剤として、アゾ系ラジカル開始剤を用いると、得られる共重合体は着色しにくいので好ましい。また、この場合、アゾ系ラジカル開始剤に加えて、塩化亜鉛などの無機酸の塩を加えてもよい。

【0038】

なお、後述する比較例に示すように、分子中にアゾ基を有するラジカル重合開始剤の代りにラジカル重合開始剤として知られている トブチルヒドロペルオキシド、過酸化水素等を用いて同様な条件下で重合させても、ほとんど重合しない。

一方、過硫酸塩としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどが挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0039】

本発明で用いられるラジカル重合開始剤の量は、通常のコモonomer反応に比べて多量に使用することが好ましく、一般には、用いるモノマーの合計量に対して、5～100モル%、好ましくは7～50モル%、特に好ましくは10～40モル%である。ラジカル重合開始剤の量が少なくなると、重合率が悪くなりやすい。

【0040】

重合温度は、用いる反応溶媒により異なるが、通常、55℃～還流温度、好ましくは55～100℃、さらに好ましくは55～80℃である。

55℃未満であると重合が起こりにくいため重合率が低くなりやすく、100℃を越えると重合液が褐色等に着色してくることもある。

30

【0041】

重合時間は、重合温度及びラジカル重合開始剤の種類と量などに左右され一概に定めることはできないが、通常300時間以内で十分ある。

重合する際のモノマーの濃度はその溶解度の範囲内で高いほうが望ましいが、通常40重量%以上、好ましくは50～90重量%である。

重合は、空気中の酸素により若干阻害されるので、窒素などの不活性気体中で行う方が望ましい。

このようにして得られる共重合体の付加塩の分子量は、反応条件により異なるが、通常、遊離の共重合体として、重量平均分子量が250～3000である。

40

本発明においては、モノマー濃度を低くし、重合温度を高くし、ラジカル重合開始剤濃度を高くすれば、より低分子量の共重合体を得られる。

【0042】

N, N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体の付加塩を固体として所望する場合には、例えば、反応混合物を中和することなく、そのまま、反応混合物を析出用溶媒に投入し、析出した固形物を濾過などの手段により取り出すことができる。この場合、析出用溶媒は、重合溶媒に溶解、かつ、重合溶媒と析出用溶媒とを混合しそのとき得られる混合溶媒が目的の共重合体の付加塩を実質的に溶解させないように、種類と量とを選ぶことが肝要である。析出用溶媒は複数の溶媒を混合したものでも構わない。例えば、目的の共重合体の付加塩がモノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩

50

酸塩との共重合体である場合には、析出用溶媒として、イソプロパノールーアセトン 1 対 1（重量比）混合溶媒等を選ぶことができる。

【0043】

本発明において製造されたモノアリルアミン塩酸塩と N，N－ジアルキルアリルアミン塩酸塩との共重合体は、重合反応終了後、通常、水溶性でメタノールにも溶解する。

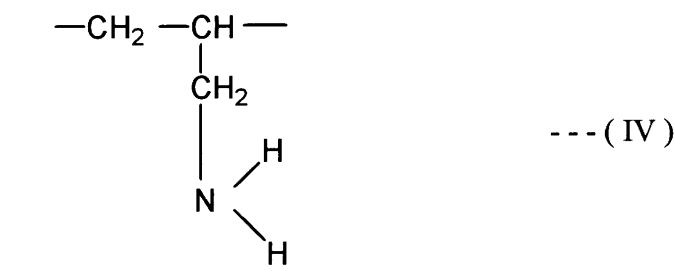
遊離型の N，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体を所望する場合には、例えば、重合終了後の反応混合物を、適当なアルカリ、例えば水酸化ナトリウムを用いて中和処理することにより、N，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体を得ることができる。

このようにして、式（IV）および一般式（II）

10

【0044】

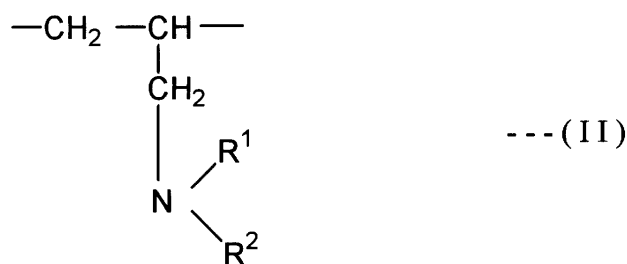
【化18】



20

【0045】

【化19】



30

【0046】

（式中、R¹ および R² は前記と同じである。）

で表される繰り返し単位を有する N，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体またはその付加塩が得られる。

【0047】

遊離型の N，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体は、前記一般式（II）で R¹ 及び R² が共に CH₃ のときは水溶性であるが、R¹ 及び R² のアルキル基の炭素数がそれぞれ大きく、かつ、N，N－ジアルキルアリルアミンの仕込み比が大きくなると水に溶けにくくなることがある。

40

このような遊離状態で水に溶けにくい共重合体を水系で使用する場合は、ポリマー内のアミノ基を適当な割合で付加塩にしておくことによりポリマーの水溶性を増大させることができる。

【0048】

なお、本明細書において、N，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体の付加塩とは、その共重合体のアミノ基（ジアルキルアミノ基も含む）が完全に塩になっているもの例えばモノアリルアミン塩酸塩と N，N－ジアルキルアリルアミン塩酸塩

50

との共重合体等のほかに、その部分中和塩、共重合体の部分付加塩等をも含むものである。

【0049】

このようにして得られた共重合体又はその付加塩の水溶液は、多少着色されている。したがって、特に精製され、着色度が改善されたN，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体またはその付加塩を所望する場合には、次に述べる製造方法2を実施すればよい。

【0050】

本発明の製造方法2においては、前記製造方法1で得られた重合液を中和処理することにより生成した共重合体を、遊離状態にし次いで残存するモノマーを減圧下に留去した後、イオン交換膜電気透析に付して精製することにより、精製されたN，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体を得ることができる。また、付加塩を所望する場合は、この精製された遊離のN，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体を、所望の付加塩を構成する酸で処理すればよい。

10

【0051】

この製造方法2において、重合終了後の重合液の中和、残存モノマーの留去およびイオン交換膜電気透析の操作について以下に説明する。

重合終了後の液をそのまま、特公平7－68298号公報に記載のように、イオン交換膜電気透析に付しても着色の改善は起こりにくく、かつ、脱塩できにくい。そのため、重合終了後の液をまず、アルカリにて中和する。中和の程度は、N，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体を完全に遊離の状態にする程度まで行うことが好ましい。中和後の水溶液のpHは、通常9～13.5、好ましくは10～13にする。

20

【0052】

さらに、中和完了後、中和した重合体の溶液中に残存するモノマーを減圧下に留去する。このとき、目的の重合体は、留去されずに残すことができる。残存するモノマーを減圧下に留去するときは、外温40～100℃で10～300mmHgの条件で行うことが好ましく、外温50～80℃で20～200mmHgの条件で行うことがさらに好ましい。

【0053】

モノマーを除去した後、得られる液をイオン交換膜電気透析に付す場合には、モノマー留去の際、水も一部留去されるので、水で希釈してからイオン交換膜電気透析に付しても良い。この場合、イオン交換膜電気透析により、目的の重合体がほとんど除去されずに残り、しかも、重合体溶液の着色が改善される。それと共に、重合のため大量に使用したラジカル重合開始剤に由来する不純物と中和により生成した塩も、併せて除去することができる。

30

【0054】

次に、この製造方法2において用いるイオン交換膜電気透析の実施態様を、添付図面に従って説明する。

図1は、本発明の方法において、重合体の精製に用いる電気透析装置の1例の概略図であって、電槽9は、陽イオン交換膜Cと陰イオン交換膜Aとが交互に並行に配列され、膜により区画された希釈室3、濃縮室4および電極室5より成立しており、電槽9の両端の電極室5には、それぞれ陽極と陰極の電極板6が設備されている。原液槽1に投入された原液（モノマー留去後に得られる液）は、ポンプP1により電槽9の希釈室3に送られる。ここで、着色成分等は、陽イオン交換膜Cまたは陰イオン交換膜Aを通して濃縮室4へ移動する。このとき、N，N－ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体は陽イオン交換膜Cにより遮断されるため希釈室3に残り、着色が改善された状態で、そのまま残留する。一方、濃縮液槽2および電極室5には、濃縮液たる電解液が投入される。この濃縮液はポンプP2により濃縮室4へ送られる。

40

【0055】

具体的には、原液、濃縮液、および電極液をそれぞれ、希釈室、濃縮室、電極室へ循環させ、電極板6に直流電圧を印加することにより、原液槽1に投入された原液からは、徐

50

々に不純物が透析除去され、濃縮液中に透析された不純物は濃縮液槽 2 に濃縮される。その結果、原液槽 1 には精製された重合体水溶液が、濃縮液槽 2 には不純物が濃縮貯蔵されることになる。このとき、濃縮液槽には、中和塩またはラジカル重合開始剤由来の不純物が併せて濃縮貯蔵される。

かくして、着色が改善され、かつ中和塩またはラジカル重合開始剤由来の不純物が除去された N，N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体の水溶液を得ることができる。

【0056】

なお、この場合に用いられる陽イオン交換膜および陰イオン交換膜は一般的なイオン交換膜（例えば旭硝子（株）製の CMV，AMV 等）で良く、特殊なイオン交換膜を用いる必要はあえてない。またこれらのイオン交換膜を装着させる電気透析槽も、市販されているものでもよく、膜間隔、室数等を特別に設定してやる必要はない。

このようにして精製した N，N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体は、灼熱残分を 5 重量%以下、好ましくは 2 重量%以下、より好ましくは 0.5 重量%以下にすることができ、かつ残存モノマー量を 250 重量 ppm 以下にすることができ

【0057】

また、このようにして得た N，N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体の水溶液に塩酸等の酸を加えることにより、精製された N，N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミン類との共重合体の付加塩の水溶液を得ることができる。また、場合によっては、得られるその水溶液を、所望により濃縮した後、例えばアセトン-イソプロパノール 1：1（重量比）混合溶媒等、適当な極性溶媒に入れることにより沈殿を発生させ、析出する沈殿を濾取することにより、N，N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体の付加塩を、固体として取り出すことができる。

【0058】

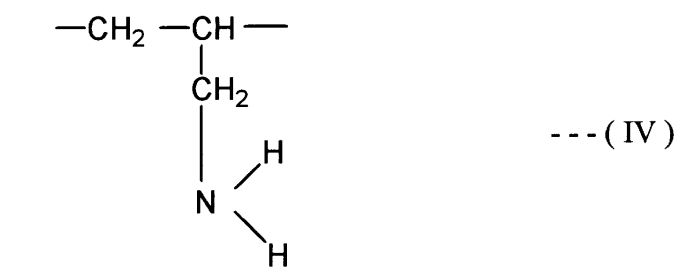
この製造方法 1 および 2 で得られた N，N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体またはその付加塩は、ファインケミカルズ分野における各種用途に有用であり、例えばインクジェットインク用に、耐水化剤などとして用いることができる。特に、製造方法 2 で得られた精製遊離型の N，N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体は、着色が少なく、かつ灼熱残分が少ない上、金属を腐食しにくいなどの特徴を有し、インクジェットインク用として好適である。

本発明はまた、以下に示す重合体 1 をも提供するものである。

重合体 1 は、式 (IV)

【0059】

【化 20】



【0060】

で表される繰り返し単位と、一般式 (II)

【0061】

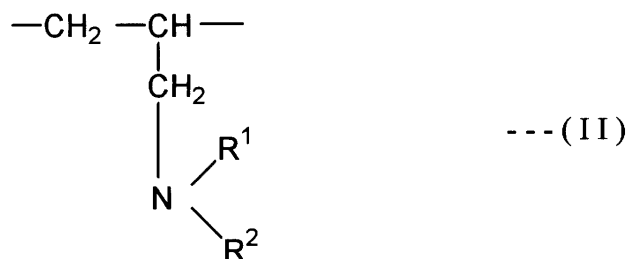
【化 21】

10

20

30

40



10

【0062】

(式中、 R^1 および R^2 は前記と同じである。)

で表される繰り返し単位を有するN，N-ジアルキルア릴アミンとモノア릴アミンとの共重合体またはその付加塩である。

【0063】

この重合体1においては、上記式(IV)で表される繰り返し単位と一般式(II)で表される繰り返し単位のマール比は、10：90～90：10の範囲が好ましく、特に20：80～80：20の範囲が好ましい。

この重合体1としては、重量平均分子量が250～3000の範囲にあり、灼熱残分が5重量%以下、好ましくは2重量%以下、より好ましくは0.5重量%以下であって、残存モノマー量が250重量ppm以下のN，N-ジアルキルア릴アミンとモノア릴アミンとの共重合体またはその付加塩が好適である。

20

【0064】

この重合体1は、前記の製造方法1および製造方法2によって製造することができるが、重合体の品質面から製造方法2によって製造するのが有利である。

該重合体1は、ファインケミカルズ分野における各種用途に有用であり、例えばインクジェットインク用に、耐水化剤などとして用いることができる。

【0065】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

30

実施例1 ラジカル重合開始剤として2，2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩を用いた、モノア릴アミン塩酸塩とN，N-ジメチルア릴アミン塩酸塩との共重合体(仕込みモール比 0.5対0.5)の製造

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた300mlの三口フラスコに、濃度72.11wt%のモノア릴アミン塩酸塩水溶液64.87g(0.50モル)と濃度60.21wt%のN，N-ジメチルア릴アミン塩酸塩水溶液100.99g(0.50モル)を入れ、水13.45gを加えて、モノマー濃度を60wt%に調製した。そのモノマー水溶液を60℃に加熱し、温度が一定になってから、ラジカル重合開始剤として、2，2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩8.68g(モノマーに対して3.2モル%)を添加し重合を開始した。重合を開始して、24時間、48時間及び72時間経過した後も、それぞれ8.68gの2，2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩を添加した。その後、重合反応をさらに24時間続けた。

40

その後、得られた淡黄色の反応溶液を3リットルのアセトン-イソプロパノール混合溶媒(重量比1対1)の中に入れ、共重合体を再沈させて、ガラス濾過器で濾過し、十分に洗浄した後、60℃で48時間真空乾燥して、モノア릴アミン塩酸塩とN，N-ジメチルア릴アミン塩酸塩との共重合体(仕込みモール比 0.5対0.5)を得た。

得られた共重合体のIRスペクトル(KBr法)を図2に示す。この吸収スペクトルには、1510 cm^{-1} にモノア릴アミン塩酸塩モノマー単位に基づく吸収と955、1400、1630、1675及び2720 cm^{-1} にN，N-ジメチルア릴アミン塩酸塩モノマー単位に基づく吸収がある。また、920及び995 cm^{-1} のアリル

50

型二重結合の水素由来の面外変角振動に基づく吸収が消失している。

得られた共重合体のGPCのクロマトグラムのピークは重合体として1ピークであった。また、この塩酸塩共重合体は、後述するように、モノアリルアミン塩酸塩単独重合体と異なりメタノールに溶解した。

以上のことから、得られたポリマーは、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 0.5対0.5）であることが支持される。

【0066】

実施例2 ラジカル重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩を用いた、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 0.75対0.25）の製造

10

反応容器中に、濃度72.11wt%のモノアリルアミン塩酸塩水溶液97.31g（0.75モル）と濃度60.21wt%のN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液50.50g（0.25モル）を入れ、次いで、水19.81gを加えて、モノマー濃度を60%に調製した。以下、実施例1と同様に操作して、淡黄色の反応溶液を得た後に、再沈して目的の共重合体を得た。

【0067】

実施例3 ラジカル重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩を用いた、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 0.25対0.75）の製造

20

反応容器中に、濃度72.11wt%のモノアリルアミン塩酸塩水溶液32.44g（0.25モル）と濃度60.21%のN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液151.49g（0.75モル）を入れ、次いで、水7.07gを加えて、モノマー濃度を60wt%に調製した。以下、実施例1と同様に操作して、淡黄色の反応溶液を得た後に、再沈して目的の共重合体を得た。

【0068】

実施例4

実施例1において、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の代わりに、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩を同モル量用いた以外は、実施例1と同様に操作して、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 0.5対0.5）を得た。

30

【0069】

実施例5

実施例1において、N, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩の代わりに、N, N-ジエチルアリルアミン塩酸塩を用いた以外は、実施例1と同様に操作して、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジエチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 0.5対0.5）を得た。

【0070】

実施例6 ラジカル重合開始剤として過硫酸アンモニウムを用いた、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 0.5対0.5）の製造

40

攪拌機、温度計及び還流冷却機を備えた1リットルの三口セパラブルフラスコに濃度88.76wt%のモノアリルアミン塩酸塩水溶液158.10g（1.50モル）と濃度74.71wt%のN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液244.17g（1.50モル）を入れ、次いで、水94.27gを加えて、モノマー濃度を65wt%に調製した。このモノマー水溶液を60℃に加温し、温度が一定になってから、ラジカル重合開始剤として、過硫酸アンモニウム6.85g（モノマーに対して1モル%）を添加して重合を開始した。重合を開始して、4時間、5時間、6時間、24時間及び26時間経過した後にも、それぞれ13.69g（モノマーに対して2モル%）の過硫酸アンモニウムを添加した。その後、重合反応をさらに24時間続けることにより、モノアリルアミン塩酸塩と

50

N, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 0.5 対 0.5）を水溶液として得た。

この水溶液を一部取り出し、それに水酸化ナトリウム水溶液を加えて完全に中和し、未反応のモノアリルアミンとN, N-ジメチルアリルアミンを60℃で減圧下（80 mmHg）に留去し除去した。次に、得られる水溶液中のモノアリルアミンとN, N-ジメチルアリルアミンとの共重合体の濃度を1 N塩酸による電位差滴定で測定し重合率を求めた。

【0071】

実施例7 ラジカル重合開始剤として過硫酸アンモニウムを用いた、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 0.75 対 0.25）の製造

実施例6と同じ反応容器中に、濃度88.76 wt %のモノアリルアミン塩酸塩水溶液237.16 g（2.25モル）と濃度74.71 wt %のN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液122.09 g（0.75モル）を入れ、次いで、水104.92 gを加えて、モノマー濃度を65%に調製した。以下、実施例6と同様に操作して、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 0.75 対 0.25）を水溶液として得た。

【0072】

実施例8 ラジカル重合開始剤として過硫酸アンモニウムを用いた、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 0.25 対 0.75）の製造

実施例6と同じ反応容器中に、濃度88.76 wt %のモノアリルアミン塩酸塩水溶液79.06 g（0.75モル）と濃度74.71 wt %のN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液366.24 g（2.25モル）を入れ、次いで、水83.61 gを加えて、モノマー濃度を65 wt %に調製した。以下、実施例6と同様に操作して、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込み比0.25 対 0.75）を水溶液として得た。

【0073】

比較例1 ラジカル重合開始剤としてt-ブチルヒドロペルオキシドを用いた、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 1 対 1）の製造

ラジカル重合開始剤として、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩の代わりに、t-ブチルヒドロペルオキシド（t-BuOOH）を同モル用いた以外は、実施例1と同様に操作したが、目的の共重合体は、ほとんど得られなかった。

【0074】

比較例2 ラジカル重合開始剤として過酸化水素を用いた、モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体（仕込みモル比 1 対 1）の製造

ラジカル重合開始剤として、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩の代わりに、50 wt %過酸化水素水溶液を同モル用いた以外は、実施例1と同様に操作したが、目的の共重合体はほとんど得られなかった。

【0075】

[実施例1～8、比較例1、2で得られた共重合体の重合率、重量平均分子量及び着色度]

実施例1～8、比較例1、2で得られた共重合体の重合率（%）、重量平均分子量、重合溶液の着色度を表1に示す。

【0076】

【表1】

10

20

30

40

表 1

		開 始 剤 (モノマーに対する モル%)	仕込みモル比 (MAA・HCl/ DMAA・HCl)	モノマー 濃度 (%)	重合 時間 (時間)	重量平均 分子量	重合率	着色度
実 施 例	<u>1</u>	2, 2'-アゾビス(2- アミジノプロパン) 二塩酸塩(12.8)	0.50/0.50	6 0	9 6	8 0 0	8 6	淡黄色
	<u>2</u>	2, 2'-アゾビス(2- アミジノプロパン) 二塩酸塩(12.8)	0.75/0.25	6 0	9 6	7 0 0	9 7	淡黄色
	<u>3</u>	2, 2'-アゾビス(2- アミジノプロパン) 二塩酸塩(12.8)	0.25/0.75	6 0	9 6	8 0 0	8 3	淡黄色
	<u>4</u>	2, 2'-アゾビス[2- (2-イミダズリン-2- イル)プロパン]二塩 酸塩(12.8)	0.50/0.50	6 0	9 6	3 7 0 0	8 2	薄赤色
	<u>5</u>	2, 2'-アゾビス(2- アミジノプロパン)二 塩酸塩(12.8)	0.50/0.50	6 0	9 6	5 0 0	8 3	淡黄色
	<u>6</u>	過硫酸アンモニウム (14.0)	0.50/0.50	6 5	2 9	8 0 0	8 2	褐色
	<u>7</u>	過硫酸アンモニウム (14.0)	0.75/0.25	6 5	2 9	8 0 0	8 5	褐色
	<u>8</u>	過硫酸アンモニウム (14.0)	0.25/0.75	6 5	2 9	9 0 0	8 0	褐色
比 較 例	<u>1</u>	t-BuOOH (12.8)	0.50/0.50	6 5	2 9	—	痕跡量	淡黄色
	<u>2</u>	H ₂ O ₂ (12.8)	0.50/0.50	6 5	2 9	—	痕跡量	淡黄色

[注] 実施例5はN, N-ジエチルアリルアミン塩酸塩を使用、その他は

N, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩を使用。

【0077】

なお、表1で、実施例1～5、比較例1、2の重合率のデータは再沈法により得られた重量から求めた。実施例6～8の重合率のデータは、上記の実施例6に記載した電位差滴定法により求めた。

【0078】

[モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体の各種溶媒に対する溶解性]

モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体0.1gの各種溶媒(5ml)に対する溶解性を検討した。モノアリルアミン塩酸塩とN, N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体としては、仕込みモル比が0.5対0.5(実施例

10

20

30

40

50

1で得た共重合体)、0.75対0.25(実施例2で得た共重合体)、0.25対0.75(実施例3で得た共重合体)のものを用いた。また、比較の重合体としては、モノアリルアミン塩酸塩単独重合体(日東紡績(株)製、PAA・HCl-3S、分子量約1万)を用いた。結果を表2に示す。

【0079】

【表2】

表2

	仕込みモル比 (MAA・HCl/ DMAA・HCl)	水	メタノール	ジエチレン グリコール	エチレン グリコール	アセトン	エタノール	イソプロ パノール	ホルム アミド	DMF
実施例1 共重合体	0.50/0.50	可溶	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶	不溶	可溶	不溶
実施例2 共重合体	0.75/0.25	可溶	可溶	可溶	可溶	不溶	不溶	不溶	可溶	不溶
実施例3 共重合体	0.25/0.75	可溶	可溶	可溶	可溶	不溶	可溶	不溶	可溶	不溶
比較 重合体	1.00/0.00	可溶	不溶	不溶	可溶	不溶	不溶	不溶	可溶	不溶

【0080】

表2から分かるように、本発明の塩酸塩の共重合体は、種々の仕込みモル比で、メタノール、ジエチレングリコール等の有機溶媒に溶解した。このことは、モノアリルアミン塩酸塩単独重合体がメタノール等の有機溶媒に溶けないことにより使用が制限されている分野、例えば、アンカーコート剤等の用途に、この共重合体が好適となり得ることを示している。

【0081】

実施例9 精製された、モノアリルアミンとN,N-ジメチルアリルアミンとの共重合体(仕込みモル比 0.5対0.5)の製造

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた5リットルの三口セパラブルフラスコに、濃度70.22wt%のモノアリルアミン塩酸塩水溶液1,066g(8.0モル)と濃度72.61wt%のN,N-ジメチルアリルアミン塩酸塩水溶液1,340g(8.0モル)を入れ、次いで、水242gを加えて、モノマー濃度を65wt%に調製した。このモノマー水溶液を60℃に加熱し、温度が一定になってから、ラジカル重合開始剤として、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩86.78g(モノマーに対して2.0モル%)を24時間毎に7回(モノマーに対して合計14.0モル%)を添加し、重合反応を行った。重合反応の全時間は168時間であった。

【0082】

重合終了後、このセパラブルフラスコ中の淡黄色の反応溶液813.9gを冷却し、温度を5℃に維持しながら、濃度47.1wt%の水酸化ナトリウム水溶液441.6g(5.20モル)を滴下し中和した。中和した後、この反応混合物を水で希釈し、共重合体濃度を15wt%に調製し、次いで、減圧下(80mmHg)、60℃で未反応のモノアリルアミンとN,N-ジメチルアリルアミンモノマーを留去し、モノマー量を、目的の共重合体に対し250重量ppm以下にした。

【0083】

得られた濃縮物を水で希釈し、モノアリルアミンとN,N-ジメチルアリルアミンとの共重合体の濃度を5wt%に調製し、その3,060g(初期電導度127,000μS/

10

20

30

40

50

cm)を、イオン交換膜電気透析(イオン交換膜電気透析装置として日本練水(株)DU-0bを用いた)に付した。

【0084】

イオン交換膜としては、陽イオン交換膜として旭硝子(株)製CMVを12枚、陰イオン交換膜として旭硝子(株)製AMVを11枚を使用した。なお、透析条件としては、濃縮液槽には、濃度1wt%の塩化ナトリウム水溶液4リットルを入れ、電極槽には、濃度1wt%の硫酸ナトリウム水溶液4リットルを入れ、原液槽には、脱モノマーした共重合体水溶液を入れた。これらの液を125リットル/hrの流量で循環させながら、電極間に13.5ボルトの直流電圧を印加した。この条件で7.5時間、電導度7,100 μ S/cmになるまで、イオン交換膜電気透析をすることにより、精製された、モノアリルアミンとN,N-ジメチルアリルアミンとの共重合体水溶液を得た。

10

【0085】

電位差滴定によって求めた、このイオン交換膜透析での重合体回収率は96%であった。この水溶液の一部を650℃で2.5時間、オープン中で燃焼させ、灼熱残分を求めたところ、灼熱残分は、モノアリルアミンとN,N-ジメチルアリルアミンとの共重合体に対して0.1重量%を示した。GPCで求めたこの共重合体の重量平均分子量は900であった。

【0086】

産業上の利用可能性

ファインケミカルズ分野における各種用途に有用で、特にインクジェットインク用の耐水化剤などとして有用な、N,N-ジアルキルアリルアミンとモノアリルアミンとの共重合体またはその付加塩を、収率よく、工業的に有利に製造することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の精製方法に用いる電気透析装置の1例の概略図である。

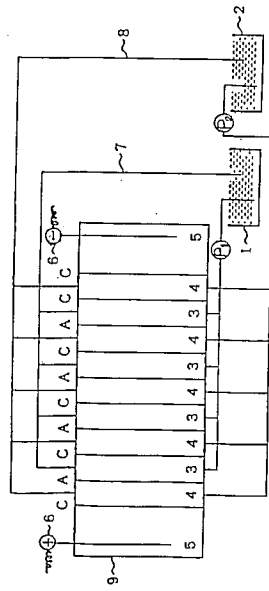
【図2】実施例1で得たモノアリルアミン塩酸塩とN,N-ジメチルアリルアミン塩酸塩との共重合体のIRスペクトル図である。

【符号の説明】

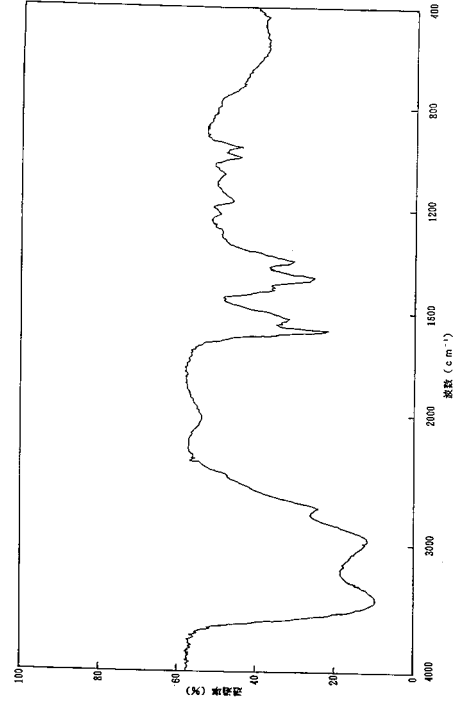
図1における符号1は原液槽、2は濃縮液槽、3は希釈室、4は濃縮室、5は電極室、6は電極板、7は原液経路、8は濃縮液経路、9は電槽、P1およびP2は、それぞれポンプ、Aは陰イオン交換膜、Cは陽イオン交換膜である。

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭60-108405 (JP, A)
特開昭61-179211 (JP, A)
特公平02-014364 (JP, B2)
特開平03-079610 (JP, A)
特開昭61-223009 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08F 26/02