

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3950565号
(P3950565)

(45) 発行日 平成19年8月1日(2007.8.1)

(24) 登録日 平成19年4月27日(2007.4.27)

(51) Int.CI.

C08J 9/26 (2006.01)

F 1

C08J 9/26 101

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-361942
 (22) 出願日 平成10年12月4日(1998.12.4)
 (65) 公開番号 特開2000-169620(P2000-169620A)
 (43) 公開日 平成12年6月20日(2000.6.20)
 審査請求日 平成17年6月29日(2005.6.29)

(73) 特許権者 000115980
 レンゴー株式会社
 大阪府大阪市福島区大開4丁目1番186
 号
 (74) 代理人 100080791
 弁理士 高島 一
 (72) 発明者 杉山 公寿
 大阪府大阪市福島区大開4丁目1番186
 号 レンゴー株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 杉岡 真紀
 大阪府大阪市福島区大開4丁目1番186
 号 レンゴー株式会社 中央研究所内
 (72) 発明者 斎藤 秀直
 福井県坂井郡金津町自由ヶ丘1丁目8番1
 0号 レンゴー株式会社 福井研究所内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多孔親水性高分子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水性高分子基材の実体内で無機多孔結晶を形成する反応性物質の水溶液の少なくとも1種を残して(該残した少なくとも1種の水溶液に含まれる反応性物質を、「残る反応性物質」と定義する。)、他の反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内に平衡の状態で含浸させた後、上記残る反応性物質の水溶液を、一度にまたは別個に親水性高分子基材の実体内に平衡の状態で含浸させることによって、上記残る反応性物質と上記他の反応性物質とが反応して生成する平均粒径0.1~20μmの無機多孔結晶が上記実体内に存在する無機多孔結晶-親水性高分子複合体を得て、

前記無機多孔結晶-親水性高分子複合体から無機多孔結晶を酸性浴で除去する多孔親水性高分子の製造方法であり、

上記無機多孔結晶はゼオライト結晶またはハイドロキシアパタイト結晶であり、無機多孔結晶がゼオライト結晶である場合には、1.0~100mmol/lのケイ素化合物および1.0~1000mmol/lのアルミニウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含み、

無機多孔結晶がハイドロキシアパタイト結晶である場合には、1.0~10000mmol/lのリン化合物および2.0~15000mmol/lのカルシウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含む、上記製造方法。

【請求項2】

10

20

親水性高分子基材の実体内で無機多孔結晶を形成する反応性物質の水溶液の少なくとも1種を残して(該残した少なくとも1種の水溶液に含まれる反応性物質を、「残る反応性物質」と定義する。)、他の反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内で非平衡の状態で含浸させた後、上記残る反応性物質の水溶液を、一度にまたは別個に親水性高分子基材の実体内で平衡の状態で含浸させることによって、上記残る反応性物質と上記他の反応性物質とが反応して生成する平均粒径0.1~20μmの無機多孔結晶が上記実体内に存在する無機多孔結晶-親水性高分子傾斜複合体を得て、

前記無機多孔結晶-親水性高分子傾斜複合体から無機多孔結晶を酸性浴で除去する多孔親水性高分子の製造方法であり、

上記無機多孔結晶はゼオライト結晶またはハイドロキシアパタイト結晶であり、

10

無機多孔結晶がゼオライト結晶である場合には、1.0~100mmol/lのケイ素化合物および1.0~1000mmol/lのアルミニウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含み、

無機多孔結晶がハイドロキシアパタイト結晶である場合には、1.0~10000mmol/lのリン化合物および2.0~15000mmol/lのカルシウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含む、
上記製造方法。

【請求項3】

親水性高分子基材の実体内で無機多孔結晶を形成する反応性物質の水溶液の少なくとも1種を残して(該残した少なくとも1種の水溶液に含まれる反応性物質を、「残る反応性物質」と定義する。)、他の反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内で平衡の状態で含浸させた後、残る反応性物質の水溶液を、一度にまたは別個に親水性高分子基材の実体内で非平衡の状態で含浸させることによって、上記残る反応性物質と上記他の反応性物質とが反応して生成する平均粒径0.1~20μmの無機多孔結晶が上記実体内に存在する無機多孔結晶-親水性高分子傾斜複合体を得て、

20

前記無機多孔結晶-親水性高分子傾斜複合体から無機多孔結晶を酸性浴で除去する多孔親水性高分子の製造方法であり、

上記無機多孔結晶はゼオライト結晶またはハイドロキシアパタイト結晶であり、

無機多孔結晶がゼオライト結晶である場合には、1.0~100mmol/lのケイ素化合物および1.0~1000mmol/lのアルミニウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含み、

30

無機多孔結晶がハイドロキシアパタイト結晶である場合には、1.0~10000mmol/lのリン化合物および2.0~15000mmol/lのカルシウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含む、
上記製造方法。

【請求項4】

酸性浴のpHが4以下である請求項1~3のいずれかに記載の多孔親水性高分子の製造方法。

【請求項5】

親水性高分子基材がセルロース基材である請求項1~4のいずれかに記載の多孔親水性高分子の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔親水性高分子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の高分子の使用用途の多様化に伴い、高分子の多孔化が求められている。高分子の多孔化技術としては、発泡、相分離がよく知られている。

【0003】

50

発泡技術としては、例えばポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどの高分子材料、または金属アルミニウムなどのように、多孔化を施したい物質（基材）に、例えば高温域や酸性浴で発泡するような発泡剤（例えばペンタン、ヘキサン、アゾジカルボンアミド、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、水酸化チタニウム、水酸化ジルコニアなど）を基材にあらかじめ混ぜておいて、発泡する雰囲気に置くことで発泡させる技術がある。また、これら高分子材料を軟化点以上に熱したものに、空気、窒素、またはフロンガスを吹き込んで発泡させる方法や、ウレタンフォームのように原料のイソシアナート類とポリオールとを混合し、カルボン酸や水などと反応させることで、炭酸ガスが発生し、発泡する方法が知られている。

【0004】

10

相分離技術は、相溶性のない二以上の物質を混合し、成型した後、溶媒や加熱処理によって目的以外の成分を除去する技術で、例えばホウケイ酸ガラス、塩化ナトリウム・アルミニウム、ボウ硝（硫酸ナトリウム10水和物）・ビスコースなどが知られている。

【0005】

一方、多孔親水性高分子は、それ自体で吸着能を有しているので、網目ふるい効果により濾過材などの分離機能材料などとして使用できる。また、空孔に薬物を封入することで、薬物徐放システムの薬物キャリアーなどとして使用できる。従って、所定の大きさの空孔を一定量有する親水性高分子成型体は、これらの用途として、多くの需要が見込まれる。しかし、親水性高分子は、多孔化するのが容易でなく、特に成型後に、その形状や大きさを保ったままで、多孔化することができないという問題がある。

20

また、これらの目的に、多孔親水性高分子を使用する場合、親水性高分子の内部に空孔が均一に存在していなくても、親水性高分子表面近傍に空孔が多く存在していれば、その目的を達成できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記問題を解決し、従来多孔化に困難性のある親水性高分子成型体の内部に空孔を設けた多孔親水性高分子及びその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、本発明を完成した。

30

即ち、本発明は以下のとおりである。

【0008】

(1) 親水性高分子基材の実体内で無機多孔結晶を形成する反応性物質の水溶液の少なくとも1種を残して（該残した少なくとも1種の水溶液に含まれる反応性物質を、「残る反応性物質」と定義する。）、他の反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内に平衡の状態で含浸させた後、上記残る反応性物質の水溶液を、一度にまたは別個に親水性高分子基材の実体内に平衡の状態で含浸させることによって、上記残る反応性物質と上記他の反応性物質とが反応して生成する平均粒径0.1～20μmの無機多孔結晶が上記実体内に存在する無機多孔結晶・親水性高分子複合体を得て、

前記無機多孔結晶・親水性高分子複合体から無機多孔結晶を酸性浴で除去する多孔親水性高分子の製造方法であり、

40

上記無機多孔結晶はゼオライト結晶またはハイドロキシアパタイト結晶であり、無機多孔結晶がゼオライト結晶である場合には、1.0～100mmol/lのケイ素化合物および1.0～100mmol/lのアルミニウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含み、

無機多孔結晶がハイドロキシアパタイト結晶である場合には、1.0～1000mmol/lのリン化合物および2.0～1500mmol/lのカルシウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含む、
上記製造方法。

(2) 親水性高分子基材の実体内で無機多孔結晶を形成する反応性物質の水溶液の少な

50

くとも 1 種を残して（該残した少なくとも 1 種の水溶液に含まれる反応性物質を、「残る反応性物質」と定義する。）他の反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内で非平衡の状態で含浸させた後、上記残る反応性物質の水溶液を、一度にまたは別個に親水性高分子基材の実体内で平衡の状態で含浸させることによって、上記残る反応性物質と上記他の反応性物質とが反応して生成する平均粒径 0.1 ~ 20 μm の無機多孔結晶が上記実体内に存在する無機多孔結晶 - 親水性高分子傾斜複合体を得て、

前記無機多孔結晶 - 親水性高分子傾斜複合体から無機多孔結晶を酸性浴で除去する多孔親水性高分子の製造方法であり、

上記無機多孔結晶はゼオライト結晶またはハイドロキシアパタイト結晶であり、無機多孔結晶がゼオライト結晶である場合には、1.0 ~ 100 mmol / l のケイ素化合物および 1.0 ~ 1000 mmol / l のアルミニウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含み、

無機多孔結晶がハイドロキシアパタイト結晶である場合には、1.0 ~ 1000 mmol / l のリン化合物および 2.0 ~ 1500 mmol / l のカルシウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含む、
上記製造方法。

(3) 親水性高分子基材の実体内で無機多孔結晶を形成する反応性物質の水溶液の少なくとも 1 種を残して（該残した少なくとも 1 種の水溶液に含まれる反応性物質を、「残る反応性物質」と定義する。）他の反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内で平衡の状態で含浸させた後、残る反応性物質の水溶液を、一度にまたは別個に親水性高分子基材の実体内で非平衡の状態で含浸させることによって、上記残る反応性物質と上記他の反応性物質とが反応して生成する平均粒径 0.1 ~ 20 μm の無機多孔結晶が上記実体内に存在する無機多孔結晶 - 親水性高分子傾斜複合体を得て、

前記無機多孔結晶 - 親水性高分子傾斜複合体から無機多孔結晶を酸性浴で除去する多孔親水性高分子の製造方法であり、

上記無機多孔結晶はゼオライト結晶またはハイドロキシアパタイト結晶であり、無機多孔結晶がゼオライト結晶である場合には、1.0 ~ 100 mmol / l のケイ素化合物および 1.0 ~ 1000 mmol / l のアルミニウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含み、

無機多孔結晶がハイドロキシアパタイト結晶である場合には、1.0 ~ 1000 mmol / l のリン化合物および 2.0 ~ 1500 mmol / l のカルシウム化合物の一方を他の反応性物質の水溶液が含みもう一方を残る反応性物質の水溶液が含む、
上記製造方法。

(4) 酸性浴の pH が 4 以下である(1) ~ (3) のいずれかに記載の多孔親水性高分子の製造方法。

(5) 親水性高分子基材がセルロース基材である(1) ~ (4) のいずれかに記載の多孔親水性高分子の製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の上記(1) の方法により製造される多孔親水性高分子は、平均孔径 0.1 ~ 20 μm の空孔を有する。空孔の数は、多孔親水性高分子の機能と強度のバランスから親水性高分子の種類により適宜選択されるが、例えば、多孔親水性高分子 10000 μm² 換算当たり 5 ~ 10⁵ 個、好ましくは 25 ~ 10⁴ 個、より好ましくは 10² ~ 10³ 個存在する。また、本発明により製造される別の多孔親水性高分子は、平均孔径 0.1 ~ 20 μm の空孔が、高密度領域と低密度領域との空孔の個数比で 10000 μm² 換算当たり 5 : 1 ~ 10⁵ : 1、好ましくは 10 : 1 ~ 10⁴ : 1、より好ましくは 10² : 1 ~ 10³ : 1 と傾斜的に存在している。

【0010】

空孔の密度が傾斜的に変化して存在しているものの場合、空孔の高密度領域は、親水性高

10

20

30

40

50

分子基材の表面または近傍であることが好ましい。例えば、球状の親水性高分子表面全体に本発明にかかる空孔を生成する場合は、球の表面またはその近傍に存在する空孔が高密度領域となり、球の中心付近に近づくに従って、より低密度領域となるように傾斜的に密度が減少していることが好ましい。このような空孔の高・低密度領域は、一面からに限らず、複数の面から傾斜しているものであってもよい。例えば、親水性高分子基材がフィルムやシートの場合、空孔の高・低密度領域が1の面から連続的に傾斜していてもよいし、対向する二面から連続的に傾斜していてもよい。また、空孔の存在は、親水性高分子基材の表面またはその近傍の全域であっても、また一部域であってもよい。

【0011】

本発明において、親水性高分子基材としては、水に対して膨潤するものであれば特に制限はない。具体的には、例えば、パルプ、再生セルロース（セロファン、セルロースビーズ、レーヨン、セルローススポンジなど）、木綿、バクテリアセルロースおよびセルロースを化学修飾したエチルセルロース、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、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースおよびカルボキシメチルセルロースなどのセルロース誘導体、更には絹、羊毛、ポリビニルアルコール、架橋型ポリビニルアルコール、キチン、キトサン、エチレン酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルホルマールなどの天然、あるいは人工の親水性高分子、ポリアクリルアミドなどの高吸水性高分子ゲルなどが挙げられる。

好ましい親水性高分子基材は、実際の使用形態、価格および取り扱い易さの点からパルプや再生セルロース、ポリビニルアルコールである。

【0012】

親水性高分子基材の実体内とは、例えば、基材がセルロースの場合、セルロース基材を構成している高分子物質の内部を意味し、例えばセルロース纖維の細胞壁表面、細胞壁内に存在する細孔および細胞内壁（ルーメン）は含まれない。

セルロース基材の実体内に無機多孔結晶を有するとは、無機多孔結晶の一部または全部がセルロース基材の実体内に存在することを意味する。

【0013】

本発明の多孔親水性高分子に使用できる親水性高分子基材の形状は特に制限されず、例えば、球状、円柱、四角柱などの柱体、円錐、三角錐、四角錐などの錐体、フィルム、シートなどの平板などいずれであってもよい。

【0014】

本発明の過程で生成される無機多孔結晶・親水性高分子複合体の無機多孔結晶としては、親水性高分子基材を溶解、分解または崩壊させないものであれば特に制限はない。例えば、ゼオライト、ハイドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、粘土鉱物類などが挙げられる。

好ましくは、ゼオライトであり、更に好ましくは、比較的合成が容易である、4Aゼオライト [$\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$] である。

無機多孔結晶の生成条件は、特に制限されず、生成する無機多孔結晶の種類によって異なる。例えば、無機多孔結晶がゼオライトの場合には、無機多孔結晶を生成するための反応性物質であるケイ素化合物とアルミニウム化合物が、他の反応性物質、残る反応性物質のいずれかである。ハイドロキシアパタイトの場合には、無機多孔結晶を生成するための反応性物質であるリン化合物とカルシウム化合物が、他の反応性物質、残る反応性物質のいずれかである。これらの化合物を反応させることによって、親水性高分子基材の実体内に無機多孔結晶を有する無機多孔結晶・親水性高分子複合体あるいは無機多孔結晶・親水性高分子傾斜複合体が製造できる。

【0015】

例えば、ゼオライトの生成に使用されるケイ素化合物としては、水に溶解し、アルミニウム化合物と反応してゼオライトを生成しうるものであれば特に制限はなく、例えば、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、オルトケイ酸カリウム、水ガラス、シリカゾルなどが挙げられる。好ましくは、水に対する溶解性が高く、結晶性の高いゼオライトが得

10

20

30

40

50

られる点から、メタケイ酸ナトリウムである。

【0016】

例えば、ゼオライトの生成に使用されるアルミニウム化合物としては、水に溶解し、ケイ素化合物と反応してゼオライトを生成しうるものであれば特に制限はなく、例えばアルミニン酸ナトリウム、アルミニン酸カリウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムなどが挙げられるが、水に対する溶解度が高く、結晶性の高いゼオライトが得られる点からアルミニン酸ナトリウムが好ましい。

【0017】

まず、無機多孔結晶が均一に存在する無機多孔結晶 - 親水性高分子複合体は、親水性高分子基材の実体内で無機多孔結晶を形成する反応性物質の水溶液の少なくとも1種を残して、他の反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内で平衡の状態で含浸させた後、無機多孔結晶形成用の残る反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内で平衡の状態で含浸させることにより無機多孔結晶の反応性物質を反応させて無機多孔結晶を生成することにより、製造できる。

10

なお、本明細書中で「他の反応性物質の水溶液」とは、親水性高分子基材に先に含浸させる反応性物質の水溶液を意味し、「残る反応性物質の水溶液」とは、親水性高分子基材に「他の反応性物質の水溶液」を含浸させた後に含浸させる反応性物質の水溶液を意味する。これらの反応性物質が親水性高分子基材内で反応して無機多孔結晶を生成する。また、「他の反応性物質の水溶液」と「残る反応性物質の水溶液」は、それぞれ1種であっても2種以上であってもよいが、「残る反応性物質の水溶液」は無機多孔結晶を形成する反応性物質の水溶液の少なくとも1種を含む必要がある。「残る反応性物質の水溶液」は、親水性高分子基材に二種以上を一度に含浸させてもよく、または別個に含浸させてもよい。反応性物質の水溶液を平衡状態まで含浸させることで、親水性高分子基材全体に無機多孔結晶を生成することができる。

20

【0018】

親水性高分子基材の実体内に反応性物質の水溶液を平衡の状態まで含浸させる方法としては、これらの各液が親水性高分子基材の実体内全体に含浸するまでの十分な時間、これらの各液に接触させておけばよい。

【0019】

なお、本明細書中で、平衡の状態とは、水溶性化合物の水溶液が親水性高分子基材の実体内に均一に飽和するに至るまでの十分な量と時間を与えられることにより、親水性高分子基材に均一に含まれた状態をいう。一方、非平衡の状態とは、水溶性化合物の水溶液が親水性高分子基材の実体内に均一に飽和するに至るまでの十分な量と時間を与えられることなく、親水性高分子基材に不均一に含まれた状態をいう。

30

【0020】

また、無機多孔結晶 - 親水性高分子傾斜複合体は、親水性高分子基材の実体内で無機多孔結晶を形成する反応性物質の水溶液の少なくとも1種を残して、他の反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内で非平衡の状態で含浸させた後、無機多孔結晶形成用の残る反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内で非平衡の状態で含浸させることにより無機多孔結晶の反応性物質を反応させて無機多孔結晶を生成することにより、製造できる（第1法）。

40

【0021】

さらに、無機多孔結晶 - 親水性高分子傾斜複合体は、親水性高分子基材の実体内で無機多孔結晶を形成する反応性物質の水溶液の少なくとも1種を残して、他の反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内で平衡の状態で含浸させた後、無機多孔結晶形成用の残る反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内で非平衡の状態で含浸させることにより無機多孔結晶の反応性物質を反応させて無機多孔結晶を生成することによっても、製造できる（第2法）。

【0022】

第1法により、無機多孔結晶 - 親水性高分子傾斜複合体を得るのは、以下のようにする。

50

親水性高分子基材の実体内に他の反応性物質の水溶液を、親水性高分子基材の実体内で非平衡の状態で含浸させる方法は、特に制限されないが、例えば以下の方法が挙げられる。親水性高分子基材に他の反応性物質の水溶液を加え、他の反応性物質の水溶液が実体内で平衡状態に達する前に、遠心脱水などにより親水性高分子基材周辺に存在する他の反応性物質の水溶液を基材から分離する方法（1の方法）。親水性高分子基材に水を含浸させた後に他の反応性物質の水溶液を含浸させることで、他の反応性物質の水溶液中の反応性物質が実体内で平衡に達する時間を遅れさせたものから、他の反応性物質の水溶液が実体内で平衡状態に達する前に、遠心脱水などにより親水性高分子基材周辺に存在する他の反応性物質の水溶液を基材から分離する方法（2の方法）。親水性高分子基材に増粘剤を加えた他の反応性物質の水溶液を含浸させることで、他の反応性物質が実体内で平衡に達する時間を遅れさせたものから、他の反応性物質の水溶液が実体内で平衡状態に達する前に、遠心脱水などにより親水性高分子基材周辺に存在する他の反応性物質の水溶液を基材から分離する方法（3の方法）。他の反応性物質が実体内で平衡に達しない量の他の反応性物質の水溶液を含浸させる方法（4の方法）。

このように親水性高分子基材の実体内に含浸する他の反応性物質の水溶液の量を制御することで、親水性高分子基材の実体内で他の反応性物質が平衡に達する前に、他の反応性物質の含浸を止めたものに、残る反応性物質の水溶液を平衡状態まで含浸させることで、無機多孔結晶・親水性高分子傾斜複合体を得る。平衡状態まで含浸させるためには、残る反応性物質の水溶液が、親水性高分子基材の実体内全体に含浸するまでの十分な時間、残る反応性物質の水溶液に接触させておけばよい。

【0023】

水溶性化合物の水溶液に加える増粘剤としては、例えばデンプン、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na）などの水溶性の増粘剤が挙げられる。

【0024】

第2法により、無機多孔結晶・親水性高分子傾斜複合体を得るのは、以下のようにする。まず、親水性高分子基材に他の反応性物質の水溶液を親水性高分子基材の実体内で平衡状態になるまで含浸させる。平衡状態になるまで含浸させるためには、他の反応性物質の水溶液が、親水性高分子基材の実体内全体に含浸するまでの十分な時間、他の反応性物質の水溶液に接触させておけばよい。ついで、この親水性高分子基材の実体内に残る反応性物質の水溶液を、親水性高分子基材の実体内で非平衡の状態で含浸させる。

親水性高分子基材の実体内に残る反応性物質の水溶液を、親水性高分子基材の実体内で非平衡の状態で含浸させる方法は、特に制限されないが、例えば以下の方法が挙げられる。他の反応性物質の水溶液を平衡状態になるまで含浸させた親水性高分子基材に、増粘剤を加えた残る反応性物質の水溶液を含浸させることで、残る反応性物質の水溶液中の残る反応性物質が実体内で平衡に達する時間を遅らせたものから、残る反応性物質の水溶液が実体内で平衡状態に達する前に、遠心脱水などにより親水性高分子基材周辺に存在する残る反応性物質の水溶液を基材から分離する方法（(a)の方法）がある。また、他の反応性物質の水溶液を平衡状態になるまで含浸させた親水性高分子基材に、高濃度の電解質溶液を加えた残る反応性物質の水溶液を含浸させることで、残る反応性物質の水溶液中の残る反応性物質が実体内で平衡に達する時間を遅らせたものから、残る反応性物質の水溶液が実体内で平衡状態に達する前に、遠心脱水などにより親水性高分子基材周辺に存在する反応性物質の水溶液を基材から分離する方法（(b)の方法）がある。このように高濃度の電解質溶液を加えると、残る反応性物質の水溶液の浸透圧を高めることで、残る反応性物質が親水性高分子基材の実体内に含浸することを遅らせる、または他の反応性物質が親水性高分子基材の表面付近に移動することにより、無機多孔結晶の傾斜化をより促進させることができる。さらに、残る反応性物質が実体内で平衡に達しない量の残る反応性物質の水溶液を含浸させる方法（(c)の方法）などがある。

【0025】

ここで使用される増粘剤としては、上記第1法で使用する増粘剤と同様のものが使用され

10

20

30

40

50

る。

【0026】

残る反応性物質の水溶液に加える高濃度の電解質溶液としては、例えば10～30重量%の塩化ナトリウム水溶液や、10～40重量%の炭酸ナトリウム水溶液が挙げられる。

【0027】

無機多孔結晶 - 親水性高分子複合体、無機多孔結晶 - 親水性高分子傾斜複合体を製造する際に、上記反応性物質の水溶液以外に、反応補助剤の水溶液をさらに含浸させてもよい。使用できる反応補助剤としては、例えば無機多孔結晶の担持率向上剤などが挙げられる。反応補助剤の水溶液は、上記他の反応性物質や残る反応性物質の水溶液と同時に含浸させても、別個に含浸させてもよい。また、別個に含浸させる場合は、反応性物質の水溶液を含浸させる前であっても、他の反応性物質の水溶液を含浸させた後で残る反応性物質の水溶液を含浸させる前であってもよい。10

【0028】

反応補助剤としては、pH調節の目的で、ゼオライトの場合は、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性物質が挙げられるが、水に対する溶解度が高く、結晶性の高いゼオライトが得られる点から水酸化ナトリウムが好ましい。ハイドロキシアパタイトの場合は、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。

【0029】

このような無機多孔結晶 - 親水性高分子複合体、無機多孔結晶 - 親水性高分子傾斜複合体両方とも、無機多孔結晶の平均粒径は、0.1～20μm、好ましくは0.2～10μmである。存在する無機多孔結晶は、上記平均粒径の幅で存在しているのではなく、ほぼ均一な粒径を有する無機多孔結晶の平均粒径が上記平均粒径の範囲で存在している。20

生成した無機多孔結晶の平均粒径は、フェレー(Feret)径を測定する。すなわち、顕微鏡下で、一定方向の2本の平行線で各粒子をはさみ、その平行線間の距離を測ることで得られる粒子径の平均である。一定方向の2本の平行線で粒子をはさみ、その平行線間の距離を測ることで一定方向の粒子径が測定できる。

【0030】

反応性物質の反応濃度は、生成する無機多孔結晶の種類によって異なる。例えば、無機多孔結晶がゼオライトの場合には、ケイ素化合物の濃度は1.0～100mmol/l程度、好ましくは10～50mmol/l程度であり、アルミニウム化合物の濃度は1.0～1000mmol/l程度、好ましくは10～50mmol/l程度である。ハイドロキシアパタイトの場合には、リン化合物の濃度は1.0～10000mmol/l程度、好ましくは100～1000mmol/l程度であり、カルシウム化合物の濃度は2.0～15000mmol/l程度、好ましくは200～1500mmol/l程度である。30

【0031】

上記で生成された無機多孔結晶 - 親水性高分子複合体、無機多孔結晶 - 親水性高分子傾斜複合体を酸性浴に供することにより、無機多孔結晶を除去し、その部分が孔となって、多孔親水性高分子を得る。

無機多孔結晶を除去するための酸性浴のpHは、酸性であれば特に制限をされないが、好ましくは4以下、さらに好ましくは3.5以下である。40

pHを酸性にする酸としては、例えば塩酸、硝酸、酢酸、クエン酸、アスコルビン酸、シユウ酸などの酸が使用できる。

酸性浴の温度は、無機多孔結晶を分解、除去できる温度であればよく、特に制限されないが、好ましくは10～100、さらに好ましくは20～70である。

酸性浴の時間は、無機多孔結晶を分解、除去できる時間であればよく、特に制限されないが、好ましくは10分～24時間、さらに好ましくは30分～6時間である。

【0032】

このようにして無機多孔結晶を分解、除去すると、成型体である親水性高分子基材の実体内に、平均孔径0.1～20μmの空孔を有し、空孔が10000μm²換算当たりで5～10⁵個存在している本発明の多孔親水性高分子、または成型体である親水性高分子基50

材の実体内に、平均直径 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の空孔を有し、該空孔が高密度領域と低密度領域との該空孔の個数比で $10000 \mu\text{m}^2$ 換算当たり $5 : 1 \sim 10^5 : 1$ である本発明の多孔親水性高分子が得られる。

【0033】

このようにして得られた本発明の多孔親水性高分子は、親水性高分子の実体内に所定の大きさの孔を一定数有しているので、そのままで分離機能材料などとして利用できる。また、空孔に薬物を封入することで、薬物徐放システムの薬物キャリアーなどとして使用できる。

【0034】

以下に、無機多孔結晶がゼオライトであり、親水性高分子がセルロース基材である場合を例に挙げて、無機多孔結晶 - 親水性高分子複合体を製造（方法I）し、次いで多孔親水性高分子を製造する方法を詳細に説明する。

【0035】

ゼオライト - セルロース複合体の製造方法としては、まずケイ素化合物の水溶液（他の反応性物質の水溶液）をセルロース基材に含浸させる。その含浸方法は、前記した通りである。具体的には、セルロース基材を水溶液に浸漬する、水溶液をセルロース基材にスプレーする、また各種コーティングで塗布するなどの方法を用いることができる。

【0036】

ケイ素化合物の水溶液の濃度は特に制限はないが、好ましくは $1.0 \sim 100 \text{ mmol/l}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 50 \text{ mmol/l}$ である。

【0037】

ケイ素化合物の水溶液を含浸させたセルロース基材は、含浸された溶液の量を調節することが好ましい。また、ケイ素化合物の水溶液を非平衡の状態で含浸させたセルロース基材は、ケイ素化合物の水溶液がセルロース基材の実体内で平衡に達しないように、含浸された溶液の量を調節することが必要である。

このような調整方法としては、ブレードで掻き取る、ロール間で絞る、またはプレスで絞るなどの方法が挙げられる。調節後の含浸溶液の量は特に制限はないが、ゼオライト結晶を均一に存在させる場合には、セルロース基材の乾燥重量に対して、通常 $1.0 \sim 20$ 倍、好ましくは $10 \sim 15$ 倍、ゼオライトの結晶を傾斜的に変化させる場合には、通常 $1 \sim 10$ 倍、好ましくは $1 \sim 5$ 倍の範囲に調節することが好ましい。

【0038】

ケイ素化合物の水溶液を含浸させたセルロース基材は、基材内でケイ素化合物を平衡に含浸させる場合は、溶液が十分浸透するように溶液の量を調節する前または後に含浸時間をおいてもよい。一方、基材内でケイ素化合物を非平衡の状態に含浸させる場合は、溶液が十分浸透しないように含浸時間を決定する必要がある。

含浸時間は、ゼオライト結晶を均一に存在させる場合には、 $10 \text{ 分} \sim 10 \text{ 日間}$ であり、ゼオライトの結晶を傾斜的に変化させる場合には、 $5 \text{ 分} \sim 24 \text{ 時間}$ であり、セルロース基材の種類により適宜選択できる。

【0039】

次に上記のように溶液の量を調節したセルロース基材を、アルミニウム化合物（他の反応性物質の水溶液）および塩基性物質（反応補助剤の水溶液）の混合溶液に浸漬させる。アルミニウム化合物の水溶液の濃度は特に制限はないが、好ましくは $1.0 \sim 100 \text{ mmol/l}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 50 \text{ mmol/l}$ である。

【0040】

塩基性物質の濃度は、ゼオライトを結晶化するために、かなり高いアルカリ濃度が必要であることから $10 \sim 500 \text{ mmol/l}$ 、好ましくは $100 \sim 250 \text{ mmol/l}$ である。

【0041】

浸漬する温度は、 $20 \sim 90^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $40 \sim 60^\circ\text{C}$ である。浸漬する時間は $2 \text{ 時間} \sim 20 \text{ 日間}$ であり、好ましくは $12 \text{ 時間} \sim 2 \text{ 日間}$ である。

10

20

30

40

50

【0042】

膨潤しているセルロース基材の下での、ケイ素化合物、アルミニウム化合物および塩基性物質の混合比(モル比)は、1：1～10：10～50であり、好ましくは1：3～5：12～30である。

塩基性物質をケイ素化合物およびアルミニウム化合物に対して過剰に加えている。これは、特に4Aゼオライトの場合、ゼオライト結晶自体が準安定相であるために、過剰のアルカリ条件下以外では合成できないためである。

【0043】

このように、ケイ素化合物の水溶液(他の反応性物質の水溶液)をセルロース基材で平衡に達するように含浸させて、残る反応性物質の水溶液および反応補助剤の水溶液がセルロース基材内で平衡に達するよう含浸させるので、生成するゼオライト結晶の平均粒径0.1～20μmのゼオライト結晶であって、このゼオライト結晶が10000μm²換算当たりで5～10⁵個存在しているゼオライト・セルロース複合体が得られる。

一方、ケイ素化合物の水溶液(他の水溶性化合物の水溶液)をセルロース基材で平衡に達しないように含浸させて、残る反応性物質の水溶液および反応補助剤の水溶液がセルロース基材内で平衡に達するよう含浸させるので、生成するゼオライト結晶の平均粒径0.1～20μmのゼオライト結晶であって、高密度領域と低密度領域とのゼオライト結晶の個数比が10000μm²換算当たり5：1～10⁵：1であるゼオライト・セルロース傾斜複合体が得られる。

【0044】

また、ゼオライト・セルロース複合体を製造する別の方法としては、アルミニウム化合物の水溶液を先にセルロース基材に含浸させ、次いでケイ素化合物および塩基性物質の混合水溶液を浸漬させてもよい。さらにケイ素化合物あるいはアルミニウム化合物のどちらか一方と、塩基性物質の混合水溶液を先にセルロース基材に含浸させ、次いで残りのもう一つの水溶液に浸漬させてもよい。即ち、ケイ素化合物およびアルミニウム化合物の水溶液は、両者を混合した時点でゲルが生成するために、同時にセルロース基材に含浸できないが、その他の順序ならば特に制限はない。例えば、塩基性物質の水溶液をセルロース基材に含浸させて、次いでケイ素化合物の水溶液に含浸させ、最後にアルミニウム化合物の水溶液に浸漬するような3工程を経てもよい。但し、これらの方で製造されるゼオライト・セルロース複合体のゼオライト担持率は、方法Iで製造されるゼオライト・セルロース複合体のそれと比べてやや劣ることから、好ましくは方法Iで製造するのがよい。

方法Iは、一般的なゼオライトの合成条件に比べ、非常に穏やかな合成条件であるので、セルロース基材にダメージを与えることなくゼオライトを担持することができる。

【0045】

次に、セルロース基材内のゼオライトを酸性浴により、分解、除去して、多孔親水性高分子を得る。酸性浴により、ゼオライトを分解除去するには、pHは、酸性であれば特に制限をされないが、好ましくは4以下、さらに好ましくは3.5以下である。

pHを酸性にする酸としては、例えば塩酸、硝酸、酢酸、クエン酸、アスコルビン酸、シユウ酸などの酸が使用できる。

酸性浴の温度は、無機多孔結晶を分解、除去できる温度であればよく、特に制限されないが、好ましくは10～100、さらに好ましくは20～70である。

酸性浴の時間は、無機多孔結晶を分解、除去できる時間であればよく、特に制限されないが、好ましくは10分～24時間、さらに好ましくは30分～6時間である。

【0046】

【実施例】

以下、実施例および比較例を挙げて、本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0047】

実施例1

ウェット状態のセルロースビーズ(平均粒径2mm)10.0g(固形分約0.95w 50

t %) をメタケイ酸ナトリウム・9水和物の水溶液(2.18g / 40.9m1)に1時間含浸した後にセルロースビーズを取りだし、そのセルロースビーズにアルミン酸ナトリウム0.35gおよび水酸化ナトリウム0.78gの混合水溶液10m1を加え、50で8日間浸漬させることにより、ゼオライト担持セルロースビーズ傾斜複合体1.06gを得た。このゼオライト担持セルロースビーズ傾斜複合体1.0gをクエン酸・1水和物(0.21g / 100m1)100m1に18時間浸漬させることにより、直径約0.1~1.0μmの孔をセルロースビーズの表面付近で9400個 / 100000 μm²、セルロースビーズの中心付近で1600個 / 100000 μm²の多孔セルロースビーズを得た。得られた多孔セルロースビーズの断面(a)、該セルロースビーズの表面付近(b)、該セルロースビーズの中心付近(c)の走査型電子顕微鏡(以下、「SEM」という)写真を図1に示す。
10

【0048】

実施例2

底面全体にシリコングリースを塗布し、シャーレに張り付けたウェット状態のセルロースシート6.1g(固形分約0.95wt%)に、上からメタケイ酸ナトリウム・9水和物の水溶液(2.90g / 44.4m1)を添加し1時間室温下で静置した後、上からアルミン酸ナトリウム2.36gおよび水酸化ナトリウム5.20gの混合水溶液50m1を添加し、50で48時間浸漬させることにより、ゼオライト担持セルロースシート傾斜複合体0.57gを得た。このゼオライト担持セルロースシート傾斜複合体0.5gを酢酸水溶液(0.1mmol / 1)100m1に24時間浸漬させることにより、直径約0.5~1.5μmの孔を、セルロースシートの表面付近で12700個 / 10000 μm²、セルロースシートの底面付近で800個 / 10000 μm²の多孔セルロースシートを得た。得られた多孔セルロースシートの表面付近(a)、該セルロースシートの底面付近(b)のSEM写真を図2に示す。
20

【0049】

実施例3

ウェット状態のセルロースビーズ(平均粒径2mm)10.0g(固形分約0.95wt%)をメタケイ酸ナトリウム・9水和物の2.90gおよび水酸化ナトリウム5.20gの混合水溶液40.0m1に24時間浸漬させた後に、セルロースビーズを取り出し、そのセルロースビーズに、アルミン酸ナトリウム水溶液(2.36g / 50m1)を加え、50で48時間浸漬させることにより、ゼオライト担持セルロースビーズ複合体1.10gを得た。このゼオライト担持セルロースビーズ複合体0.5gを、酢酸水溶液(0.1mmol / 1)100m1に24時間浸漬させることにより、直径約0.5~1.5μmの孔を、セルロースビーズの表面付近で600個 / 10000 μm²、セルロースビーズの中心付近で500個 / 10000 μm²の多孔セルロースビーズを得た。得られた多孔セルロースビーズの表面付近(a)、該セルロースビーズの中心付近(b)のSEM写真を図3に示す。
30

【0050】

実施例4

ウェット状態のセルロースビーズ(平均粒径2mm)10.0g(固形分約0.95wt%)をリン酸水素二ナトリウム・12水和物の水溶液5.80gおよび水酸化ナトリウム1.20gの混合水溶液10m1に1時間浸漬させた後、セルロースビーズを取り出し、そのセルロースビーズに硝酸カルシウム・4水和物(1.29g / 10m1)を加え、95で1時間浸漬させることにより、ハイドロキシアパタイト担持セルロースビーズ傾斜複合体1.18gを得た。このハイドロキシアパタイト担持セルロースビーズ傾斜複合体を塩酸(0.1mmol / L)100m1に24時間浸漬させることにより、直径約0.1~1.0μmの孔を、セルロースビーズの表面付近で25600個 / 10000 μm²、セルロースビーズの中心付近で800個 / 10000 μm²の多孔セルロースビーズを得た。
40

【0051】

比較例 1

セルロースビーズ（平均粒径 2 mm）のみを使用した。セルロースビーズの表面付近の SEM 写真を図 4 に示す。

【0052】**実験例 1**

実施例 1、3、比較例 1 の試料をそれぞれ 0.5 g 秤量し、G1 ガラスフィルターに入れ、リモネンの入ったビーカーにフィルターごと浸漬した。所定時間経過ごとにガラスフィルターを取り出し、軽く吸引濾過して、各試料の重量を測定し、元の重量との差を吸引量として算出した。結果を図 5 に示す。

【0053】

図 5 から明らかなように、本発明の多孔化ビーズは、多孔化していないビーズよりも、吸液速度が速く、また、吸引量も多かった。さらに実施例 1 の傾斜多孔セルロースビーズのほうが、均一に孔が存在している多孔化ビーズより吸引量が多くなった。

【0054】**【発明の効果】**

本発明の方法により得られる多孔親水性高分子は、成型体である親水性高分子基材の実体内に、平均直径 0.1 ~ 20 μm の空孔を有し、空孔が $10000 \mu m^2$ 換算当たりで $5 \sim 10^5$ 個存在している、または成型体である親水性高分子基材の実体内に、平均直径 0.1 ~ 20 μm の空孔を有し、空孔の高密度領域と低密度領域との該空孔の個数比が $10000 \mu m^2$ 換算当たりで $5 : 1 \sim 10^5 : 1$ であるので、分離機能材料や薬物キャリアなどとして使用できる。

また、多孔化するのが容易でなく、特に成型後に、その形状や大きさを保ったままで、多孔化することができない親水性高分子を多孔化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られた多孔セルロースビーズの SEM 写真である。

【図 2】実施例 2 で得られた多孔セルロースビーズの SEM 写真である。

【図 3】実施例 3 で得られた多孔セルロースビーズの SEM 写真である。

【図 4】比較例 1 のセルロースビーズの SEM 写真である。

【図 5】多孔セルロースビーズ（実施例 1 および実施例 3）、無処理セルロースビーズ（比較例 1）、におけるリモネン吸液量の経時変化を示すグラフである。

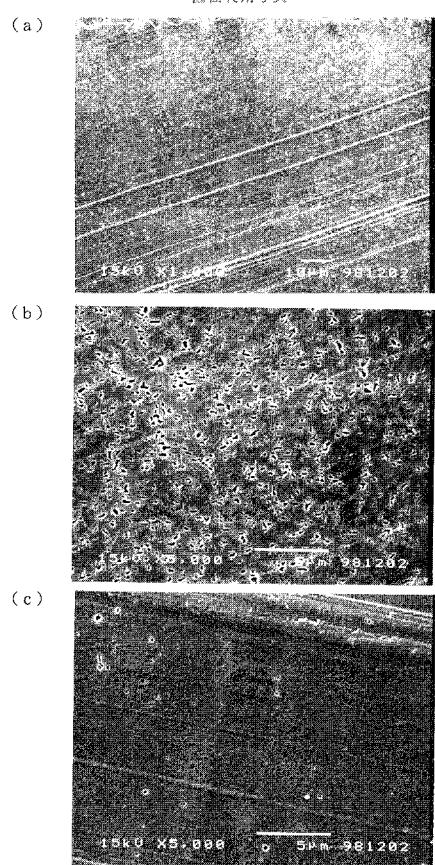
10

20

30

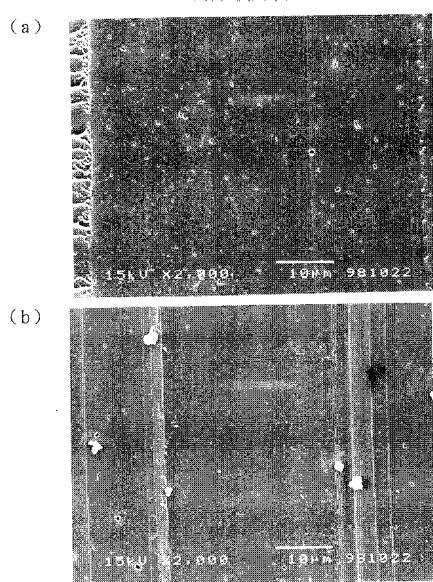
【図1】

顕面代用写真



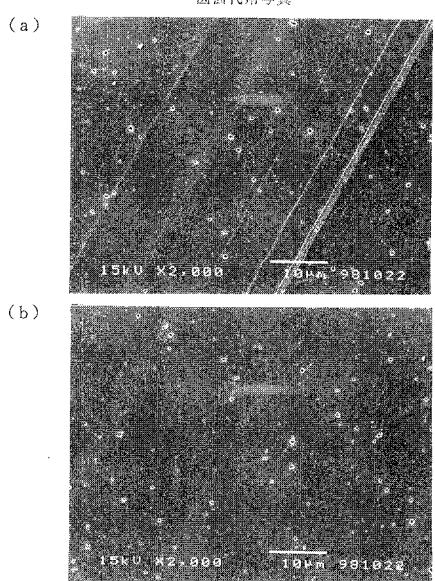
【図2】

顕面代用写真



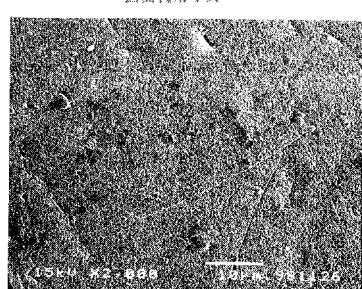
【図3】

顕面代用写真

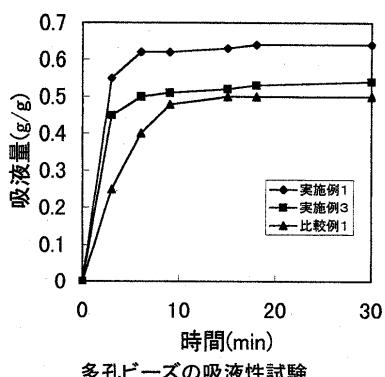


【図4】

顕面代用写真



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 秋本 恭子

福井県坂井郡金津町自由ヶ丘1丁目8番10号 レンゴー株式会社 福井研究所内

審査官 内田 靖惠

(56)参考文献 特開昭54-003162 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/26