

(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2005-290116

(P2005-290116A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08F 291/08

C08F 2/44

C08F 20/56

// A61K 47/34

F I

C08F 291/08

C08F 2/44

C08F 20/56

A61K 47/34

テーマコード (参考)

4C076

4J011

4J026

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-104780 (P2004-104780)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004.3.31)

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1  
〇号

(74) 代理人 100087642

弁理士 古谷 聡

(74) 代理人 100076680

弁理士 溝部 孝彦

(74) 代理人 100091845

弁理士 持田 信二

(74) 代理人 100098408

弁理士 義経 和昌

(72) 発明者 辻井 薫

北海道札幌市北区北7条西9丁目15 中  
央第2公務員宿舎5-201

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感温性ゲル複合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】感温性ゲルは温度により体積変化が起きるため、種々の用途に使用することができる。温度変化に対する応答性に優れた感温性ゲル複合物を提供すること。

【解決手段】水溶液(25 )中の一段目の酸解離定数(pKa)が4以下の酸からなるりん酸の部分エステル、硫酸の部分エステル、ホスホン酸およびスルホン酸から選ばれる少なくとも一種のモノマー由来の繰り返し構造を含有するアニオン性水溶性高分子と、感温性ゲルからなる感温性ゲル複合物、およびその製造法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

水溶液（25）中の一段目の酸解離定数（ $pK_a$ ）が4以下の酸からなるモノマー由来の繰り返し構造を含むアニオン性水溶性高分子と、感温性ゲルからなる感温性ゲル複合物。

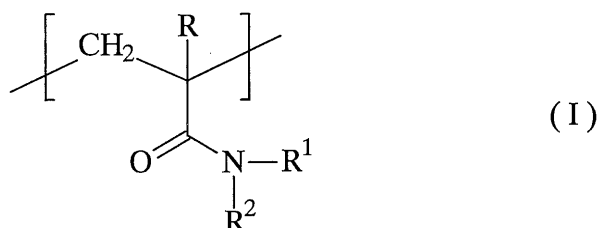
## 【請求項 2】

$pK_a$ が4以下の酸からなるモノマーが、リン酸の部分エステル、硫酸の部分エステル、ホスホン酸及びスルホン酸から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載の感温性ゲル複合物。

## 【請求項 3】

感温性ゲルが、一般式（I）で表される構造を有し、その一部が架橋している、請求項1又は2記載の感温性ゲル複合物。

## 【化 1】



[式中、Rは水素原子又はメチル基を示す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ同一もしくは異なって、水素原子又は置換基を有しても良い炭素数1～10のアルキル基を示し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が一緒になって環を形成していても良い。]

## 【請求項 4】

アニオン性水溶性高分子の存在下、重合により感温性ゲルを合成することにより得られるものである、請求項1～3いずれかに記載の感温性ゲル複合物。

## 【請求項 5】

アニオン性水溶性高分子及び架橋剤の存在下、感温性高分子を形成するモノマーを重合する、請求項1～4いずれかに記載の感温性ゲル複合物の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、温度に応答して膨潤したり収縮する新規な感温性ゲル複合物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

感温性ゲルは温度により体積変化が起きるため、種々の用途に使用することが可能であり、例えば薬物徐放性の媒体、あるいは菌株を容易に剥離ならしめる菌培養培地、感温性材料、印刷インク、感温遮光シート、湿度センサー、温度センサー、土壌保水材、天然ガス抽出でのガス水和物生成の抑制、ヘアセッティング又はヘアスプレー添加剤、入浴剤、保護コーティング、感温性分離材料、凝集剤、污泥脱水装置、保冷剤、水性塗料、記録媒体、形状記憶材料、テキスタイル染色用のストリッピング及びレベリング助剤、写真工業での助剤、医薬徐放性担体、膜製造、水溶性皮膜及び煙草用フィルター等の用途を挙げることができる。

## 【0003】

従来、感温性ゲルは、架橋剤との共重合により得られることが知られており、例えばN-イソプロピルアクリルアミドと、N,N'-メチレンビスアクリルアミド（架橋剤）の水溶液に過硫酸アンモニウム（開始剤）を加え、ミクロピペット中あるいはパラフィンオイル中で共重合する方法（非特許文献1）により得られることが知られている。

## 【 0 0 0 4 】

しかし、架橋剤との共重合で得られたゲルの温度応答性は十分ではなく、応答性を上げるために、界面活性剤をゲル中に存在させる方法（非特許文献2）、アニオン性高分子をゲル中に存在させる方法（非特許文献3）等が試みられてきた。しかしながら、温度変化における応答性はなおかつ不十分であり、さらなる応答性の向上が求められていた。

【非特許文献1】「Journal of Chemical Physics」, 第81巻, 第6379ページ（1984年）

【非特許文献2】「Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics」, 第34巻, 第1597ページ（1996年）

【非特許文献3】「Macromolecules」, 第31巻, 第6878ページ（1998年）

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 5 】

本発明の課題は、温度変化に対する応答性に優れた感温性ゲル複合物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 6 】

本発明は、水溶液（25℃）中の一段目の酸解離定数（以下  $pK_a$  という）が4以下の酸からなるモノマー由来の繰り返し構造を含むアニオン性水溶性高分子と、感温性ゲルからなる感温性ゲル複合物、及びその製造法を提供する。

【発明の効果】

20

## 【 0 0 0 7 】

本発明により、温度による体積変化が大きい感温性ゲル複合物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 0 8 】

〔感温性ゲル複合物〕

本発明の感温性ゲル複合物は、 $pK_a$  が4以下の酸からなるモノマー由来の繰り返し構造を含むアニオン性水溶性高分子と、感温性ゲルからなる。

## 【 0 0 0 9 】

本発明の感温性ゲル複合物中のアニオン性水溶性高分子と感温性ゲルとの割合は、感温性ゲル/アニオン性水溶性高分子（重量比）= 0.01 ~ 50 が好ましく、1 ~ 10 が更に好ましい。

30

## 【 0 0 1 0 】

〔アニオン性水溶性高分子〕

本発明に用いられるアニオン性水溶性高分子は、 $pK_a$  が4以下の酸からなるモノマー由来の繰り返し構造を含むものである。

## 【 0 0 1 1 】

$pK_a$  が4以下の酸からなるモノマーとしては、リン酸の部分エステル、硫酸の部分エステル、ホスホン酸及びスルホン酸から選ばれる少なくとも1種が好ましく、リン酸の部分エステル、スルホン酸が更に好ましい。

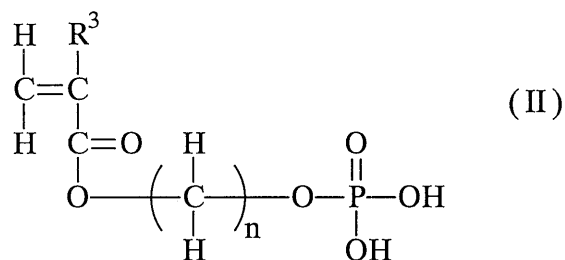
## 【 0 0 1 2 】

40

リン酸の部分エステルとしては、例えばアシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシデシル（メタ）アクリレート（（メタ）アクリロイルオキシデシルリン酸とも言う）等のアシッドホスホオキシアルキル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられ、式(II)で表されるアシッドホスホオキシアルキル（メタ）アクリレートが好ましい。これらのリン酸の部分エステルはいずれも  $pK_a$  が4以下である。

## 【 0 0 1 3 】

## 【化 2】



10

## 【0014】

[ 式中、 $\text{R}^3$ は水素原子又はメチル基を示し、 $n$ は1～20の整数を示す。]

尚、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、(メタ)アクリロイルとは、アクリロイル又はメタクリロイルを意味し、(メタ)アクリルアミドとは、アクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。

## 【0015】

また、スルホン酸としては、例えばスチレンスルホン酸 ( $\text{pKa} = -2.8$ )、 $m$ -アニリンスルホン酸 ( $\text{pKa} = 3.74$ )、 $p$ -アニリンスルホン酸 ( $\text{pKa} = 3.23$ )、2-(メタ)アクリルアミド-2-アルキル(炭素数1～4)プロパンスルホン酸、より具体的には2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 ( $\text{pKa} = -1.7$ ) 等の重合性の不飽和基を有するスルホン酸及び/又はその塩等が挙げられる。

20

## 【0016】

本発明に用いられるアニオン性水溶性高分子は、上記モノマー以外に、上記モノマーと共重合可能なモノマーを共重合させたものでも良い。

## 【0017】

本発明に用いられるアニオン性水溶性高分子の分子量は5000～30万の範囲が好ましい。

## 【0018】

## [ 感温性ゲル ]

本発明において用いられる感温性ゲルは、感温性高分子の一部が架橋することによりゲル状をなしているものであり、水、あるいは無機塩類を含む水溶液に不溶となる性質を持つものである。

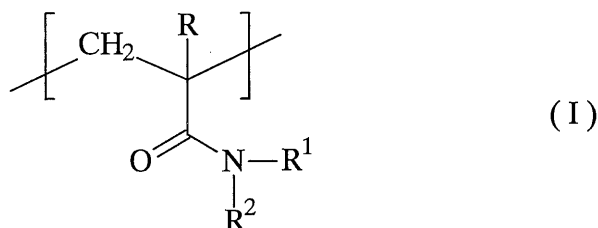
30

## 【0019】

このような感温性ゲルとしては、一般式(I)で表される構造を有し、その一部が架橋しているものが挙げられる。

## 【0020】

## 【化 3】



40

## 【0021】

[ 式中、 $\text{R}$ は水素原子又はメチル基を示す。 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ はそれぞれ同一もしくは異なって、水素原子又は置換基を有しても良い炭素数1～10のアルキル基を示し、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ が一緒になって環を形成していても良い。]

50

一般式 (I) において、 $R^1$  及び  $R^2$  で示されるアルキル基の置換基としては、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、複素環基等が挙げられる。また  $R^1$  と  $R^2$  が一緒になって形成する環としては、ピロリジン環やピペリジン環等の 1 個の窒素原子を有する環の他、2 個の窒素原子を有する環、窒素原子と酸素原子を有する環等が挙げられる。

#### 【0022】

一般式 (I) で表される構造を有するものの具体例としては、例えば、ポリ (N - エチル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - n - プロピル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - シクロプロピル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - エチル - N - メチル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - メチル - N - n - プロピル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - イソプロピル - N - メチル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N, N - ジエチル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - (メタ) アクリロイルピロリジン)、ポリ (N - (メタ) アクリロイルピペリジン)、ポリ (N - エトキシエチル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - エチル - N - メトキシエチル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - メトキシプロピル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - エトキシプロピル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - イソプロポキシプロピル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - メトキシエトキシプロピル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - テトラヒドロフルフルル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - 1 - メチル - 2 - メトキシエチル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - 1 - メトキシメチルプロピル (メタ) アクリルアミド)、ポリ [N - (2, 2 - ジメトキシエチル) - N - メチル (メタ) アクリルアミド]、ポリ [N - (1, 3 - ジオキソラン - 2 - イル) - N - メチル (メタ) アクリルアミド]、ポリ [N - 8 - (メタ) アクリロイル 1, 4 - ジオキサ - 8 - アザースピロ (4, 5) デカン]、ポリ (N, N - ジメトキシエチル (メタ) アクリルアミド)、ポリ (N - (メタ) アクリロイルモルフォリン) などの感温性高分子が挙げられる。これらの中では、ポリ (N - アルキル (アルキル基の炭素数 1 ~ 10) (メタ) アクリルアミド) が好ましく、ポリ (N - イソプロピル (メタ) アクリルアミド) が更に好ましい。

#### 【0023】

これらの感温性高分子は単一の単量体を重合したものでも良いが、共重合可能な他の単量体を共重合しても良い。

#### 【0024】

##### [ 感温性ゲル複合物の製造法 ]

本発明の感温性ゲル複合物の製造法としては、特に限定されず、公知の方法を選択できる。例えば、(a) アニオン性水溶性高分子及び架橋剤の存在下で、感温性高分子を形成するモノマーを重合する方法、(b) 感温性高分子及び架橋剤の存在下で、アニオン性水溶性高分子を形成するモノマーを重合する方法等が挙げられ、(a) の方法が好ましい。

#### 【0025】

(a) の方法においては、あらかじめアニオン性水溶性高分子を重合により合成し、得られたアニオン性水溶性高分子及び架橋剤の存在下に感温性高分子を形成するモノマーを重合させ、感温性ゲル複合物を得る方法である。

#### 【0026】

アニオン性水溶性高分子を合成する方法は特に限定されず、 $pK_a$  が 4 以下の酸からなるモノマー、更に必要により他の共重合可能なモノマーを、重合開始剤の存在下で重合させればよい。

#### 【0027】

ゲル化のために用いられる架橋剤には特に制限はないが、例えば、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド類、WSC (1 - エチル - 3 - (3 - ジメチルアミノプロピル) カルボジイミド) 等のカルボジイミド類、デナコール (長瀬産業製) 等のエポキシ類、ヘキサメチレンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート等のイソシアナート類、シアヌロクロリド等のクロロ - S - トリアジン類、マレインイミド誘導体、酸クロライド類、臭化シアン、過沃素酸、アルコラート、SPDP (N - スクシニミジル 3 - (2 - ピリジルジ

10

20

30

40

50

チオ)プロピオネート)や、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、N, N' - ジアリル(メタ)アクリルアミド、N, N' - ジ(メタ)アクリロイルイミド、トリアリルホルマール、ジアリルナフタレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、各種ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、各種ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4 - ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、各種ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン等のジビニル誘導体等が挙げられる。好ましい架橋剤は、(メタ)アクリロイル基及び/又はアリル基を合計で2ケ以上有する化合物で、特に好ましくメチレンビス(メタ)アクリルアミドである。架橋剤の使用量は、単量体に対して、0.1 ~ 10重量%が好ましく、0.5 ~ 3重量%が更に好ましい。

10

#### 【0028】

重合に用いられる開始剤は、ラジカル重合を開始する能力を有するものであれば制限はないが、過酸化水素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、ベンゾイルパーオキシド、t - ブチルパーオキシド、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、過安息香酸ブチル等の過酸化物、2,2' - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミジン)やその鉍酸塩、2,2' - アゾビス(2 - メチルプロピオンニトリル)、4,4' - アゾビス(4 - シアノ吉草酸)やそのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、2,2' - アゾビス[2 - ヒドロキシメチル(プロピオンニトリル)]、2,2' - アゾビス[2 - メチル - N - [1,1' - ビス(ヒドロキシメチル) - 2 - ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2,2' - アゾビス[2 - メチル - N - [1,1' - ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド]、2,2' - アゾビス[2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2,2' - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミド)等のアゾ系開始剤、過酸化ベンジル、過酸化ラウロイル等の有機過酸化物等が挙げられる。光や放射線を照射しラジカルを発生させても良い。開始剤の添加量は、単量体全量に対し、0.01 ~ 10重量%が好ましく、0.05 ~ 5重量%が更に好ましい。

20

#### 【0029】

更に、開始剤と還元剤を組み合わせ、レドックス重合を行っても良い。用いる還元剤としては、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、鉄、コバルト、銅等の塩、アスコルビン酸等の有機酸、テトラメチルエチレンジアミン、アニリンなどの有機アミン等を挙げることができる。

30

#### 【0030】

重合温度は、使用する開始剤の種類によって異なるが、それぞれ通常4 ~ 90、好ましくは40 ~ 80である。レドックス重合では、室温以下が好ましく、より好ましくは10 ~ 0である。

#### 【実施例】

#### 【0031】

以下の例において、%は特に記載しなければ、重量%である。

#### 【0032】

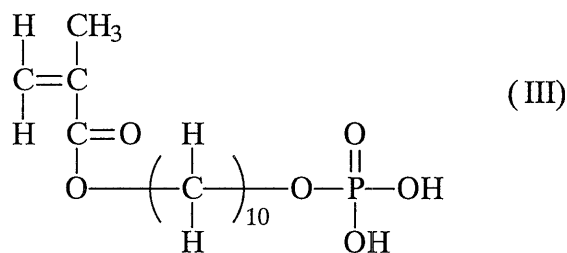
合成例1(ポリメタクリロイルオキシデシルリン酸の合成)

式(III)

#### 【0033】

40

## 【化 4】



10

## 【0034】

で表されるメタクリロイルオキシデシルリン酸 9.2 g を 397 g の脱イオン水に完全に溶かしてから 0.2 g の過硫酸アンモニウムを加えた。次に、室温で攪拌しながら 15 分間窒素ガスを流した後 24 ml のテトラメチルエチレンジアミンを加え、1 時間攪拌しながら重合を行った。その後、攪拌を止め室温で 24 時間放置した。沈殿物を吸引ろ過し、脱イオン水で洗浄したあと 60℃ で真空乾燥を行い無色のポリメタクリロイルオキシデシルリン酸粉末 1.47 g を得た。

## 【0035】

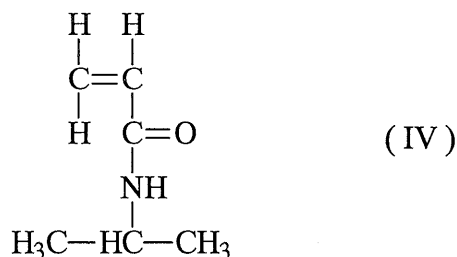
実施例 1 (ポリ N - イソプロピルアクリルアミド - ポリメタクリロイルオキシデシルリン酸ゲル複合物の合成)

20

合成例 1 で得られたポリメタクリロイルオキシデシルリン酸 0.044 g、0.1 M NaOH 0.93 g、式 (IV)

## 【0036】

## 【化 5】



30

## 【0037】

で表される N - イソプロピルアクリルアミド 0.87 g、メチレンビスアクリルアミド 0.014 g を脱イオン水 8.5 g に完全に溶かした。そのあと、過硫酸アンモニウム 0.015 g を加え、4℃ で 15 分間窒素ガスを流した後 24 ml のテトラメチルエチレンジアミンを加えてから、直径 1.3 mm のキャピラリーに注入して 1 時間ラジカル重合を行い、ゲル複合物を得た。得られたゲル複合物は相転移させてキャピラリーから取り出し、脱イオン水で十分洗浄し、約 5 mm の長さに切断した。

40

## 【0038】

実施例 2 (ポリ N - イソプロピルアクリルアミド - ポリアニリンスルホン酸ゲル複合物の合成)

実施例 1 において、ポリメタクリロイルオキシデシルリン酸の代わりにポリアニリンスルホン酸 5% 水溶液 0.88 g (Aldrich 社製) を用いる以外は、実施例 1 と同様にしてゲル複合物を合成した。

## 【0039】

比較例 1 (ポリ N - イソプロピルアクリルアミドゲルの合成)

実施例 1 において、ポリメタクリロイルオキシデシルリン酸 0.044 g、0.1 M NaOH 0.93 g を除いた他は実施例 1 と同様の操作を行いゲルを調製した。

50

## 【 0 0 4 0 】

## 試験例

実施例 1 及び 2 で得られたゲル複合物、及び比較例 1 で得られたゲルを脱イオン交換水に入れ、85 に保持した後、体積が変化しなくなった時の体積  $V_c$  を測定した。その後、脱イオン交換水中で温度を変化させ、各温度で 60 分保持した後の体積  $V$  を測定した。表 1 に各温度における体積変化率  $V / V_c$  を示した。また、温度に対する体積変化率  $V / V_c$  をプロットしたものを図 1 に示した。

## 【 0 0 4 1 】

## 【表 1】

	感温性 ゲル	水溶性 高分子	各温度での体積変化率 $V / V_c$					
			10℃	20℃	33℃	40℃	60℃	85℃
実施例 1	NIPA	PMDP	25.8	22.0	19.2	4.6	0.8	1.0
実施例 2	NIPA	PASA	17.2	9.5	3.0	2.6	2.0	1.0
比較例 1	NIPA	なし	5.1	5.0	2.2	2.0	2.2	1.0

NIPA: ポリN-イソプロピルアクリルアミド

PMDP: ポリメタクリロイルオキシデシルリン酸

PASA: ポリアニリンスルホン酸

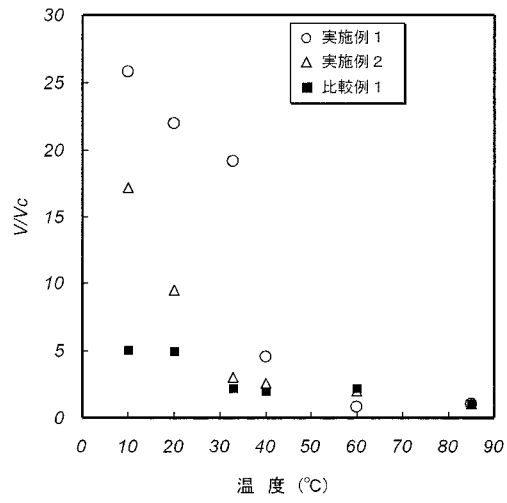
## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 4 2 】

【図 1】実施例 1 及び 2 で得られたゲル複合物、及び比較例 1 で得られたゲルについて、温度に対する体積変化率  $V / V_c$  をプロットした図である。



【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 巖 虎

北海道北広島市北進町2丁目1番5号 棟403号

Fターム(参考) 4C076 AA09 EE13P FF32 FF35

4J011 PA65 PA69 PB40 PC08

4J026 AA48 AA50 BA32 DA02 DA07 DA12 DA14 DA15 DA16 DA18

FA09 GA06 GA08

4J100 AB16Q AL61Q AL62Q AL63Q AM17P AM19P AM21P AM24Q AN13Q BA02P

BA04P CA23 CA31 FA03 FA19 HA53 HB28 HB46 HC12 HC22

HC30 HC39 HC51 HC59 HC63 HE12 JA01 JA07 JA18 JA51

JA61 JA67