

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6156818号
(P6156818)

(45) 発行日 平成29年7月5日(2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日(2017.6.16)

(51) Int.Cl.		F I			
CO8G 18/32	(2006.01)	CO8G 18/32		O 1 5	
CO8G 63/00	(2006.01)	CO8G 63/00			

請求項の数 9 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2013-96035 (P2013-96035)	(73) 特許権者	399030060
(22) 出願日	平成25年4月30日 (2013. 4. 30)		学校法人 関西大学
(65) 公開番号	特開2014-218532 (P2014-218532A)		大阪府吹田市山手町3丁目3番35号
(43) 公開日	平成26年11月20日 (2014. 11. 20)	(74) 代理人	110000338
審査請求日	平成28年1月18日 (2016. 1. 18)		特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
		(72) 発明者	工藤 宏人
			大阪府吹田市山手町3丁目3番35号 学校法人関西大学化学生命工学部内
		審査官	松元 洋

最終頁に続く

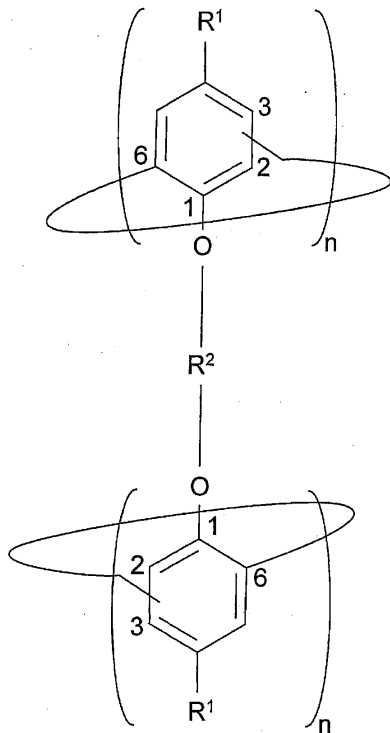
(54) 【発明の名称】 高分子および当該高分子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式1で示された構造を含む高分子であって、

【化1】



10

20

(一般式1において、 n は4～8の整数であり、 $-R^1$ は $-OH$ 、 $-CH_3$ または $-C(CH_3)_3$ である。ただし、 n が4、6、7または8の場合、メチレン基はベンゼン環の2位の炭素と6位の炭素とに結合しており、 n が5の場合、メチレン基はベンゼン環の2位または3位の炭素と6位の炭素とに結合しており、3位の炭素に結合している場合、 R^1 は $-OH$ である。)

n つの繰り返し単位で構成された環状構造同士における1位の酸素原子同士が、

水素原子が置換されていてもよく、炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子の少なくとも1つが挿入されていてもよい1～18つのメチレン基を含む結合鎖 $-R^2-$ によって結合されており、

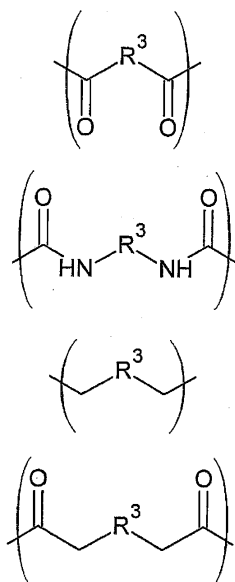
全体として筒状構造となっていることを特徴とする高分子。

30

【請求項2】

上記結合鎖 $-R^2-$ は、下記一般式群1に示されたいずれかの構造であり、

【化2】



・・・一般式群1

40

$-R^3-$ は、水素原子が、酸素原子、硫黄原子、 $-NHR^4$ 、 $-NR^4_2$ 、 $-R^4$ また

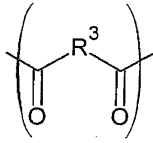
50

は -OR⁴ によって置換されていてもよく (R⁴ は C_xH_{2x+1} であり、x は自然数である)、炭素原子間に、酸素原子、硫黄原子または窒素原子が挿入されていてもよい a が 1 ~ 18 の整数である - (CH₂)_a - であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子。

【請求項 3】

上記結合鎖 - R² - は、下記構造であり、

【化 3】



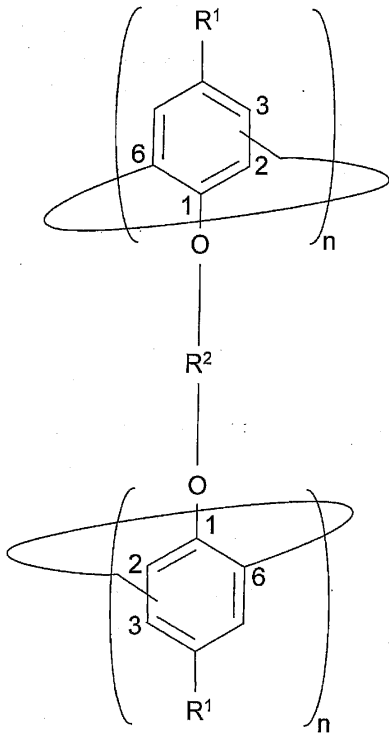
10

- R³ - は、b が 1 ~ 18 の整数である - (C₂H₄O)_b - であることを特徴とする請求項 1 に記載の高分子。

【請求項 4】

下記一般式 1 で示された構造を含む高分子であって、

【化 4】



20

30

(一般式 1 において、n は 4 ~ 8 の整数であり、- R¹ は - OH、- CH₃ または - C (CH₃)₃ である。ただし、n が 4、6、7 または 8 の場合、メチレン基はベンゼン環の 2 位の炭素と 6 位の炭素とに結合しており、n が 5 の場合、メチレン基はベンゼン環の 2 位または 3 位の炭素と 6 位の炭素とに結合しており、3 位の炭素に結合している場合、R¹ は - OH である。)

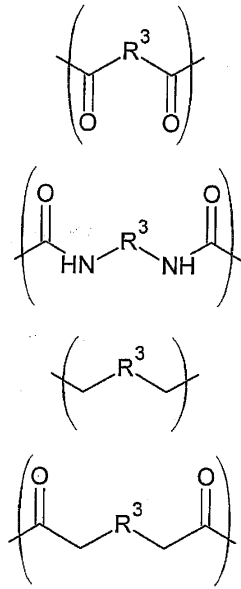
40

n つの繰り返し単位で構成された環状構造同士における 1 位の酸素原子同士が、

水素原子が置換されていてもよく、炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子の少なくとも 1 つが挿入されていてもよい 1 ~ 18 つのメチレン基を含む結合鎖 - R² - によって結合されており、

上記結合鎖 - R² - は、下記一般式群 1 に示されたいずれかの構造であり、

【化5】



・・・一般式群1

10

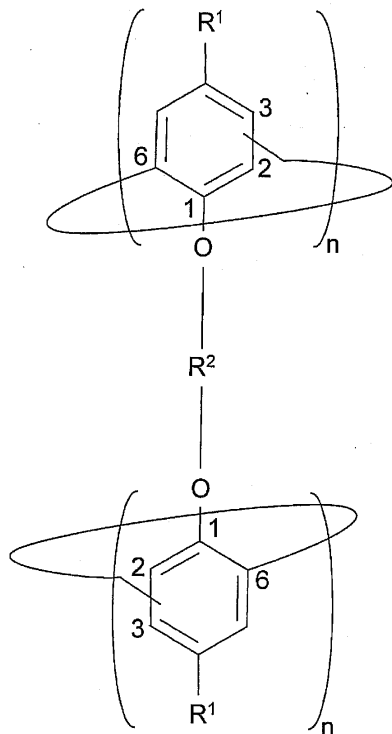
- R³ - は、水素原子が、酸素原子、硫黄原子、- NHR⁴、- NR⁴₂、- R⁴または - OR⁴ によって置換されていてもよく (R⁴ は C_xH_{2x+1} であり、x は自然数である)、炭素原子間に、酸素原子、硫黄原子または窒素原子が挿入されていてもよい a が 1 ~ 18 の整数である - (CH₂)_a - であることを特徴とする高分子。

20

【請求項5】

下記一般式1で示された構造を含む高分子であって、

【化6】



30

40

(一般式1において、nは4~8の整数であり、- R¹ は - OH、- CH₃ または - C(CH₃)₃ である。ただし、nが4、6、7または8の場合、メチレン基はベンゼン環の2位の炭素と6位の炭素とに結合しており、nが5の場合、メチレン基はベンゼン環の2位または3位の炭素と6位の炭素とに結合しており、3位の炭素に結合している場合、R¹ は - OHである。)

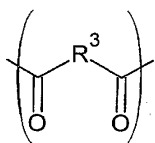
nつの繰り返し単位で構成された環状構造同士における1位の酸素原子同士が、

50

水素原子が置換されていてもよく、炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子の少なくとも1つが挿入されていてもよい1～18つのメチレン基を含む結合鎖 - R² - によって結合されており、

上記結合鎖 - R² - は、下記構造であり、

【化7】



- R³ - は、bが1～18の整数である - (C₂H₄O)_b - であることを特徴とする高分子。

10

【請求項6】

nが4または6であり、- R¹ が - C(CH₃)₃ であることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の高分子。

【請求項7】

nが5であり、- R¹ が - OHであることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の高分子。

【請求項8】

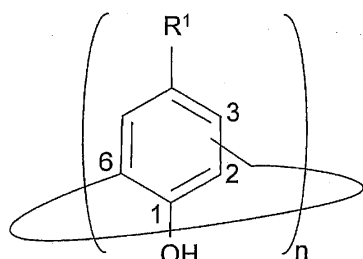
請求項1～7の何れか1項に記載の高分子をフィルム状または繊維状に成形してなる包接材料。

20

【請求項9】

下記一般式2で示される化合物と、下記一般式群2に示された何れかの化合物とを反応させる高分子の製造方法。

【化8】

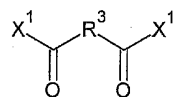


・・・一般式2

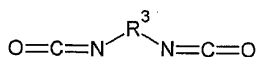
30

(一般式2において、nは、4～8の整数であり、- R¹ は - OH、- CH₃ または - C(CH₃)₃ である。ただし、nが4、6、7または8の場合、メチレン基はベンゼン環の2位の炭素と6位の炭素とに結合しており、nが5の場合、メチレン基はベンゼン環の2位または3位の炭素と6位の炭素とに結合しており、3位の炭素に結合している場合、- R¹ は - OHである。)

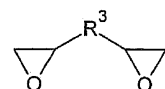
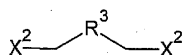
【化9】



40



・・・一般式群2



(一般式群2において、- R³ - は、水素原子が、酸素原子、硫黄原子、- NHR⁴、- NR⁴₂、- R⁴ または - OR⁴ によって置換されていてもよく (R⁴ は C_xH_{2x+}

50

x であり、 x は自然数である)、炭素原子間に、酸素原子、硫黄原子または窒素原子が挿入されていてもよい a が $1 \sim 18$ の整数である $-(CH_2)_a-$ であり、 X^1 および X^2 は、塩素、臭素、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、またはプロモベンゼンである)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホストとなる高分子および当該高分子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、放射能性物質に代表される物質の除去、回収についての研究が重要視されている。例えば、放射能性物質を回収する無機材料として、ゼオライト、スメクタイト等の層状ケイ酸塩；鉄系好物；炭化物；層状複水酸化物などが挙げられる。また、植物をベースにした材料もある。

10

【0003】

これらの材料は、無機材料または植物をベースにしていることから、使用用途に制限がある。例えば、無機材料の場合、水溶液中の放射能性物質の除去用途が挙げられ、水溶液に無機材料を添加した後、水溶液を攪拌することで放射能性物質が回収され、水中または土中に存在する放射能性物質の回収が想定される。しかし、空気中に浮遊する放射能性物質を回収する場合には、利用が困難であると想定される。

【0004】

20

これに対し、有機物である高分子材料は、加工性に優れており、膜、繊維などに加工することが容易であり、合成経路によっては安価に合成することも可能である。このため、有機物に着眼した研究が大変重要である。

【0005】

ゲストの取り込み能を有する有機物としては、クラウンエーテルが有名であるが、有力な分子骨格を有し、容易な合成方法が見出されている有機物としてカリックスアレーンにも注目が集まっている。カリックスアレーンは、ゲストを包接するホールのサイズを変更することでゲストの選択性が可変である。非特許文献1には、多官能性エポキシドと、硬化剤としてのカリックスアレーンとを反応させた結果が開示されている。また、環状の Pillar [5]arene については非特許文献2、3に公開されている。

30

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】SHENGANG XU, HIROTO KUDO et al., Thermal Cured Epoxy Resins Using Certain Calixarenes and Their Esterified Derivatives as Curing Agents, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 48, 1931-1942 (2010)

【非特許文献2】T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagishi and Y. Nakamoto, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130 (15), pp 5022-5023

【非特許文献3】T. Ogoshi, T. Aoki, K. Kitajima, S. Fujinami, T. Yamagishi, and Y. Nakamoto, J. Org. Chem., 2011, 76 (1), pp 328-331

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、非特許文献1ではカリックスアレーンを硬化剤として使用しているが、生成物はゲルであり、可溶性高分子とは異なり、加工性に乏しい。また、非特許文献2、3には、Pillar [5]areneを高分子として利用することは開示されていない。このような状況を鑑み、カリックスアレーン構造を含有したような、ホストとなる新規高分子を開発できれば、非常に有用であろうことが予想される。

【0008】

上記課題に鑑み、本発明の目的は、ホストとなる新規な高分子を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記新規な高分子を得るべく、本発明者らは、8つの水酸基を有するカリックス[8]アレーンと、2官能性との反応を検討した。しかし、この反応はカリックス[8]アレーンに反応点として8つもの水酸基が存在し、反応の制御が困難であることと、非特許文献1に開示された結果から、ゲルが生成することが容易に想定された。

【0010】

しかしながら、発明者らはあくまで実験的に反応を行ったところ、予想と反して良好な収率で可溶性高分子を得ることに成功した。本発明はこの予想に反した知見に基づくものである。

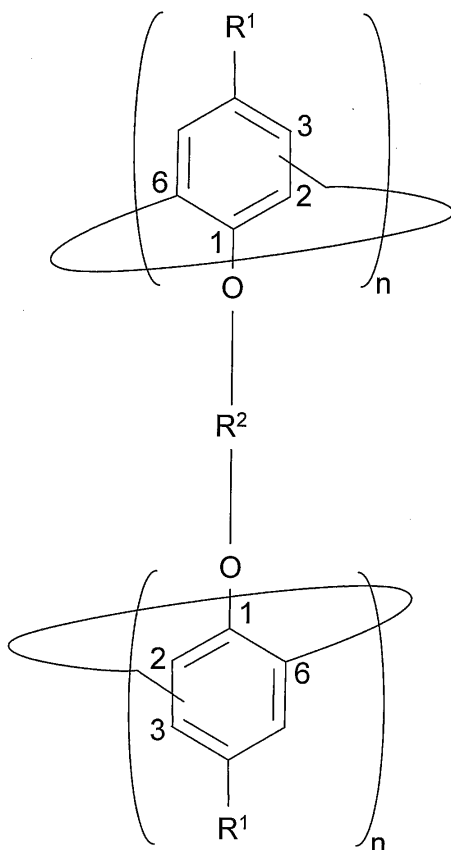
10

【0011】

本発明の高分子は、下記一般式1で示された構造を含む高分子であって、

【0012】

【化1】



20

30

【0013】

(一般式1において、 n は4～8の整数であり、 $-R^1$ は $-OH$ 、 $-CH_3$ または $-C(CH_3)_3$ である。ただし、 n が4、6、7または8の場合、メチレン基はベンゼン環の2位の炭素と6位の炭素とに結合しており、 n が5の場合、メチレン基はベンゼン環の2位または3位の炭素と6位の炭素とに結合しており、3位の炭素に結合している場合、 R^1 は $-OH$ である。)

40

n つの繰り返し単位で構成された環状構造同士における1位の酸素原子同士のうち少なくとも2対が、水素原子が置換されていてもよく、炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子の少なくとも1つが挿入されていてもよい1～18つのメチレン基を含む結合鎖 $-R^2-$ によって結合されていることを特徴としている。

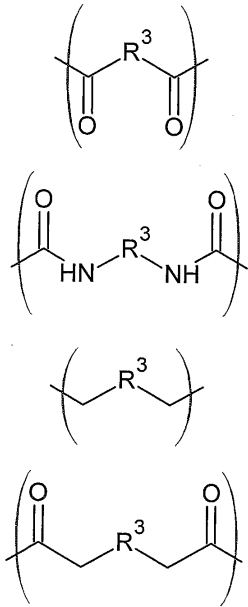
【0014】

また、本発明の高分子では、上記結合鎖 $-R^2-$ は、下記一般式群1に示されたいずれかの構造であり、

【0015】

50

【化2】



．．．一般式群1

10

【0016】

- R³ - は、

水素原子が、酸素原子、硫黄原子、- NHR⁴、- NR⁴₂、- R⁴または- OR⁴によって置換されていてもよく（R⁴はC_xH_{2x+1}であり、xは自然数である）、炭素原子間に、酸素原子、硫黄原子または窒素原子が挿入されていてもよいaが1～18の整数である- (CH₂)_a-であってもよい。

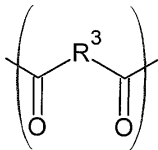
20

【0017】

また、本発明の高分子では、上記結合鎖- R² - は、下記構造であり、

【0018】

【化3】



30

【0019】

- R³ - は、bが1～18の整数である- (C₂H₄O)_b-であってもよい。

【0020】

また、本発明の高分子は、nが4または6であり、- R¹ が- C(CH₃)₃である構造であってもよい。

【0021】

また、本発明の高分子は、nが5であり、- R¹ が- OHである構造であってもよい。

【0022】

本発明の包接材料は、上記高分子をフィルム状、繊維状、粉末状、高分子の溶液としたものである。

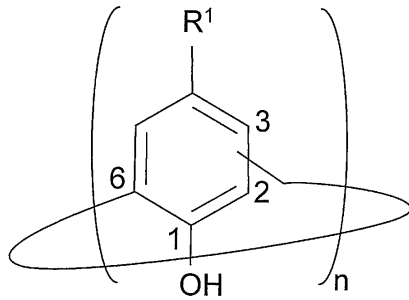
40

【0023】

本発明の高分子の製造方法は、下記一般式2で示される化合物と、下記一般式群2に示された何れかの化合物とを反応させることを特徴としている。

【0024】

【化4】



・・・一般式2

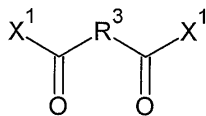
【0025】

(一般式2において、 n は、4～8の整数であり、 $-R^1$ は、 $-OH$ 、 $-CH_3$ または $-C(CH_3)_3$ である。ただし、 n が4、6、7または8の場合、メチレン基はベンゼン環の2位の炭素と6位の炭素とに結合しており、 n が5の場合、メチレン基はベンゼン環の2位または3位の炭素と6位の炭素とに結合しており、3位の炭素に結合している場合、 $-R^1$ は $-OH$ である。)

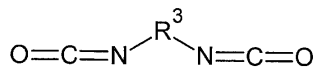
10

【0026】

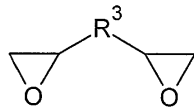
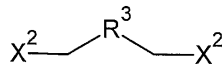
【化5】



20



・・・一般式群2



30

【0027】

(一般式群2において、 $-R^3-$ は、水素原子が置換されていてもよく、炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子の少なくとも1つが挿入されていてもよい1～18つのメチレン基を含み、 X^1 および X^2 は、塩素、臭素、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、またはプロモベンゼンである)

【発明の効果】

【0028】

本発明の高分子では、環状構造と結合鎖 $-R^2-$ とによって、空孔を有する筒状構造が形成されているため、ゲストを包接するホスト高分子として機能する。また、当該高分子は有機溶媒に可溶であり、成形にも優れるものである。

40

【0029】

本発明の高分子の製造方法によれば、ゲストを包接するホスト高分子として機能し、成形にも優れる上記高分子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の高分子の 1H NMRスペクトルを示すグラフである。

【図2】本発明の高分子のIRスペクトルを示すグラフである。

【図3】本発明の高分子の 1H NMRスペクトルを示すグラフである。

【図4】本発明の高分子のIRスペクトルを示すグラフである。

【図5】本発明の高分子の 1H NMRスペクトルを示すグラフである。

50

【図6】本発明の高分子のIRスペクトルを示すグラフである。

【図7】本発明の包接材料を示す写真図である。

【図8】本発明の高分子の吸着能を示すグラフである。

【図9】本発明の高分子および包接材料の吸着能を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0031】

本発明に係る実施の形態について説明すると以下の通りであるが、本発明はこれに限定されるものではなく、様々な変形が可能である。以下、本発明に係る高分子および当該高分子の製造方法を説明する。

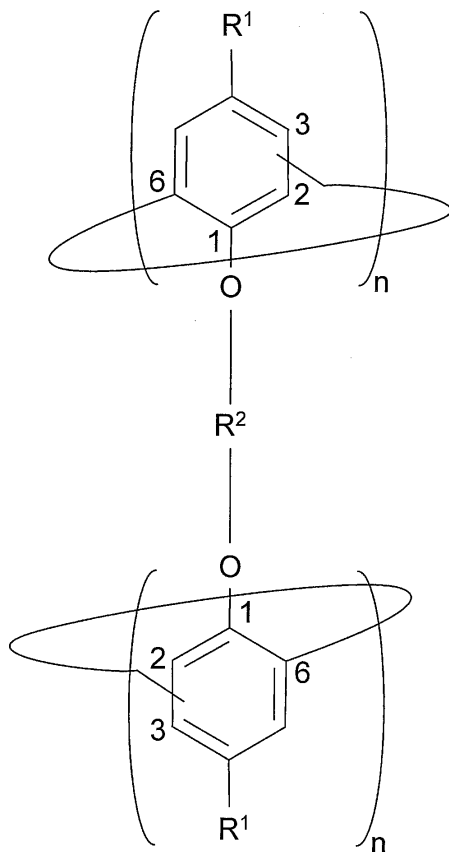
【0032】

[高分子の構造]

本発明に係る高分子は、下記一般式1で示された構造を含む高分子であって、

【0033】

【化6】



【0034】

nつの繰り返し単位で構成された環状構造同士における1位の酸素原子同士のうち少なくとも2対が、水素原子が置換されていてもよく、炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子の少なくとも1つが挿入されていてもよい1~18つのメチレン基を含む結合鎖 - R² - によって結合されているものである。

【0035】

環状構造は、以下に示すようにベンジル構造が環状にnつ連結してなる。nは4~8の整数であり、-R¹は-OH、-CH₃または-C(CH₃)₃である。ただし、nが4、6、7または8の場合、メチレン基はベンゼン環の2位の炭素と6位の炭素とに結合しており、nが5の場合、メチレン基はベンゼン環の2位または3位の炭素と6位の炭素とに結合しており、3位の炭素に結合している場合、-R¹は-OHである。

【0036】

上記nが3以下の場合、環状構造の環サイズが小さいため、ホスト高分子として作用することができない。一方、nが9以上の場合、環状構造の環サイズが大きすぎるため、高

10

20

30

40

50

分子を適切に構成できないおそれがある。

【0037】

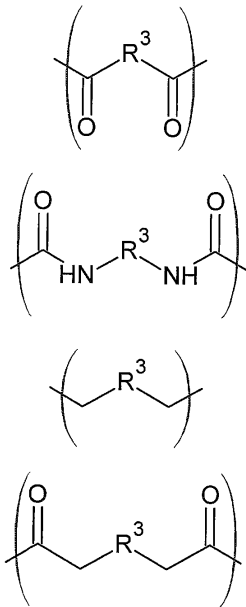
結合鎖 - R² - は二官能性基であり、1 ~ 18つのメチレン基を含んでいれば特に限定されない。しかしながら、好適なサイズの高分子を形成する観点から、メチレン基の数は3 ~ 16であることが好ましく、4 ~ 14であることがより好ましく、6 ~ 12であることがさらに好ましく、6 ~ 8であることが特に好ましい。

【0038】

結合鎖 - R² - をより具体的に示すと、下記一般式群1のうちいずれかの構造であり、

【0039】

【化7】



・・・一般式群1

10

20

【0040】

- R³ - は、水素原子が、酸素原子、硫黄原子、- NHR⁴、- NR⁴₂、- R⁴または- OR⁴によって置換されていてもよく (R⁴はC_xH_{2x+1}であり、xは自然数である)、炭素原子間に、酸素原子、硫黄原子または窒素原子が挿入されていてもよいaが1 ~ 18の整数である - (CH₂)_a - であってもよい。上記Xの範囲は特に限定されないが、高分子において立体障害を生じないように、1以上、8以下であることが好ましい。

30

【0041】

具体的には、水素原子が酸素原子によって置換されている場合、- R³ - は、- CO - のカルボニル構造を有し、- R⁴によって置換されている場合、- CHR⁴ - の構造を有し、水素原子がさらに置換されて - CR⁴₂ - の構造を有していてもよい。- R³ - が - OR⁴によって置換されている場合、- R³ - は、- CHR⁴ - のアルコキシド構造または - CR⁴₂ - のアセタール構造を有する。

【0042】

また、炭素原子間に酸素原子が挿入されている場合、- R³ - は、- O - のエーテル構造を有し、さらに、水素原子が炭素原子に置換されていれば、- CO - O - CH₂ - のエステル構造を有する。炭素原子間に硫黄原子が挿入されている場合、- R³ - は、- S - のチオエーテル構造を有し、さらに、水素原子が硫黄原子に置換されていれば、- CS - O - CH₂ - のチオエステル構造を有する。炭素原子間に窒素原子が挿入されている場合、例えば、- R³ - は - CH₂ - N = CH - の構造を有する。- R³ - の炭素原子間に窒素原子が挿入され、窒素原子に隣接する炭素の水素原子が酸素原子に置換され、炭素原子間に酸素原子が挿入されていれば、- R³ - は - NH - CO - O - のウレタン構造を有することとなる。

40

【0043】

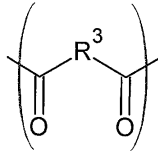
結合鎖 - R² - は、上記のようにエーテル結合 (酸素原子) を含んだ繰り返し単位を含

50

んでいてもよく、例えば、上記結合鎖 - R^2 - は、下記構造であり、

【0044】

【化8】



【0045】

- R^3 - は、 b が 1 ~ 18 の整数である - $(C_2H_4O)_b$ - であってもよい。

10

【0046】

結合鎖 - R^2 - の構造は本発明の高分子を得る上で非常に重要である。比較例にて後述するが、メチレン基ではなく、ベンゼン環を有する分子運動の自由度が低い化合物を用いたとしても、本発明の高分子を得ることはできない。

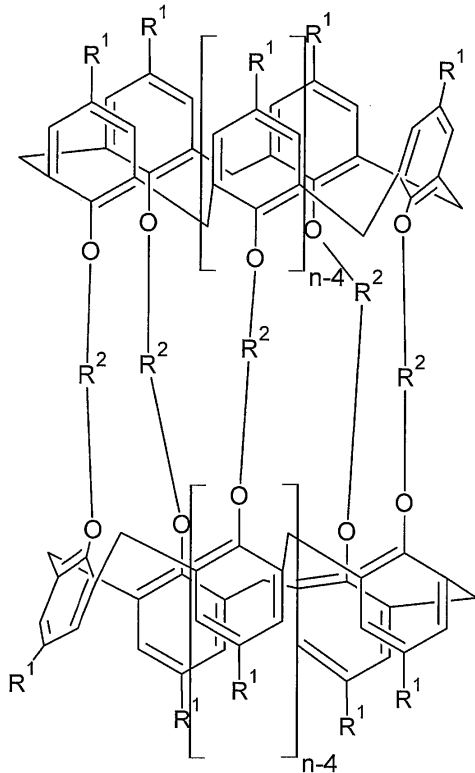
【0047】

本発明の高分子は、環状構造同士が連結鎖 - R^2 - によって結合されており、空孔を有することによりホストとして機能する高分子である。当該高分子は、環状構造同士を 1 組以上含んでおり、種々の形態をとることができる。高分子の形状に関する一例を以下に示す。下記高分子は、フェノールの 2 位および 6 位の炭素がメチレン基で連結されたカリックスアレーン構造を有している。

20

【0048】

【化9】



30

40

【0049】

当該高分子では、一方の環状構造における酸素原子の全てが、結合鎖 - R^2 - によって他方の環状構造における酸素原子の全てに結合されている。このように、本発明に係る高分子は、ベンジル構造が環状に結合してなる環状構造を 2 つ備えていることにより、筒の輪のような構造が形成され、結合鎖 - R^2 - によって筒の側面のような構造が形成されており、高分子は全体として筒状構造となっている。このように、本発明の高分子には、筒状構造を 1 つ有する形態が含まれる。

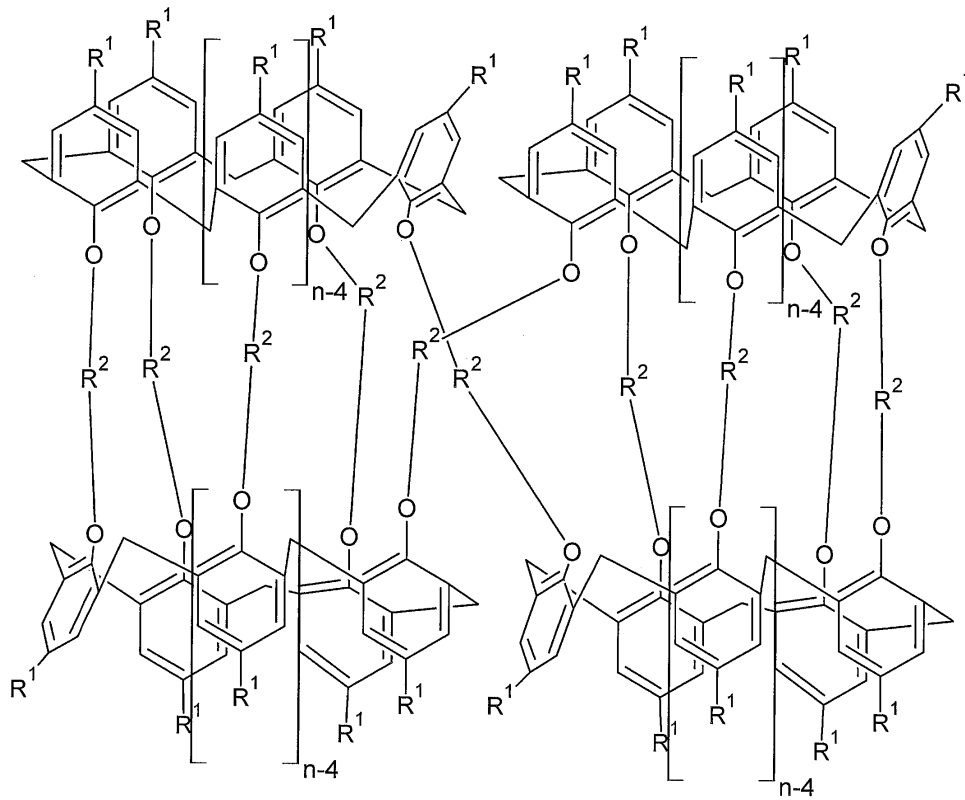
【0050】

50

本発明の高分子に係る他の形態を以下に示す。

【0051】

【化10】



10

20

【0052】

上記高分子は、4つの環状構造を有しており、環状構造同士では、互いに対向する $n - 1$ 組の酸素原子同士が、結合鎖 - R^2 - によって結合されている。残り1組の互いに対向する酸素原子同士は、結合鎖 - R^2 - によって結合されておらず、ある環状構造と、上記環状構造に隣接する環状構造に対向する他の環状構造との酸素原子同士が結合鎖 - R^2 - によって結合されている (R^2 がクロスしている)。このように、本発明の高分子には、筒状構造を2つ有する形態が含まれる。

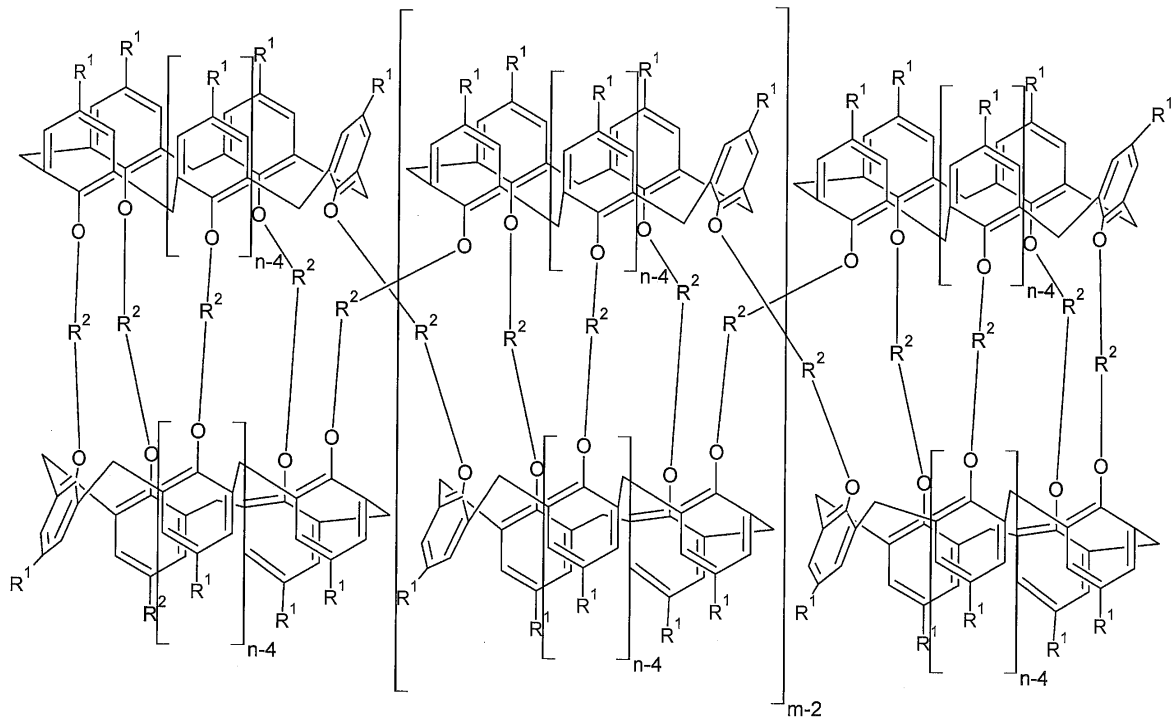
30

【0053】

さらに、6つ以上の環状構造を含む高分子を以下に示す。下記高分子における m は特に限定されないが、有機溶媒への可溶性などを考慮すると概して $3 \sim 100$ の整数であり、好ましくは、 $5 \sim 20$ の整数である。

【0054】

【化 1 1】



10

20

【 0 0 5 5 】

上記高分子は、6つ以上の環状構造を有しており、高分子の両末端となる環状構造同士では、互に対向する $n-1$ 組の酸素原子同士が、結合鎖 - R^2 - によって結合されている。これに対し、両末端間に位置する、 $m-2$ つの繰り返し単位で示される環状構造同士では、互に対向する $n-2$ 組の酸素原子同士が、結合鎖 - R^2 - によって結合されている。このように、本発明の高分子には、筒状構造を3つ以上有する形態が含まれる。本発明に係る高分子には筒状構造の含有数が異なる構造が存在するが、単独構造のみであっても、混合した状態であっても、ホスト高分子としての効果を生じる。

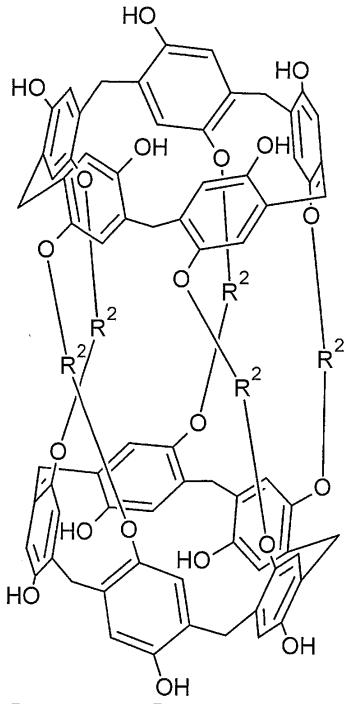
【 0 0 5 6 】

上述した高分子では、フェノール性の水酸基が結合したベンゼン環の炭素を1位として、ベンゼン環の2位および6位の炭素にメチレン基が結合しているが、ベンゼン環の3位および6位の炭素にメチレン基が結合していてもよい。この場合、 $-R^1$ は $-OH$ である。このような高分子として、筒状構造を1つ、2つ、および3つ以上含む構造をそれぞれ以下に示す。筒状構造を3つ以上含む構造において、特に限定されないが、有機溶媒への可溶性などを考慮すると概して3~100の整数であり、好ましくは、5~20の整数である。

30

【 0 0 5 7 】

【化 1 2】

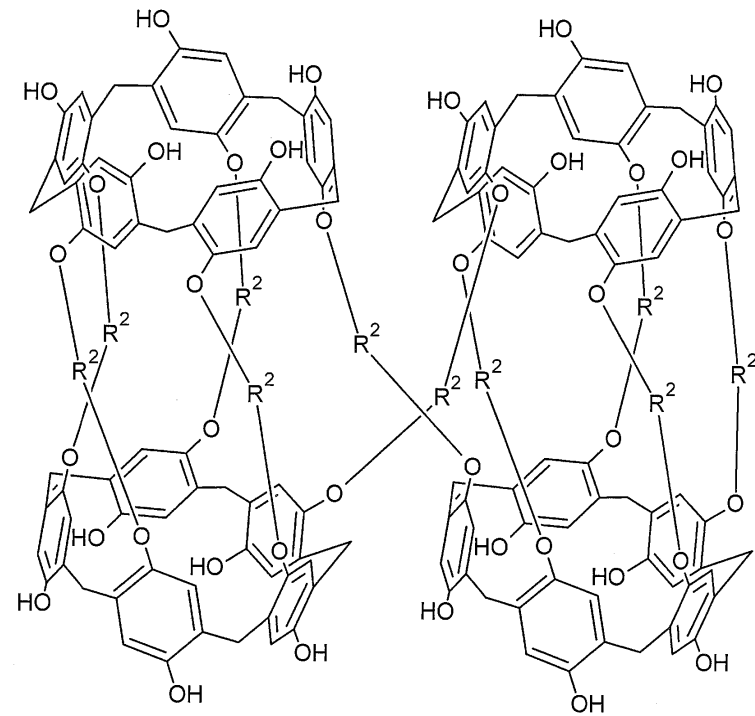


10

【 0 0 5 8】

20

【化 1 3】

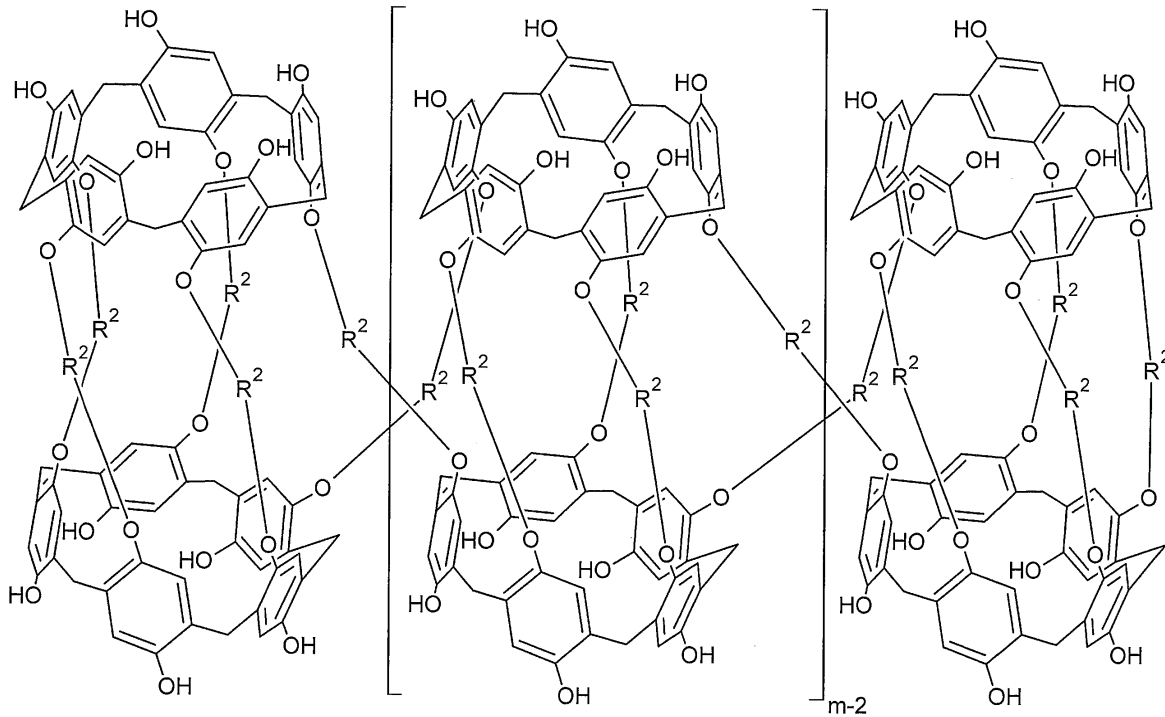


30

【 0 0 5 9】

40

【化14】



【0060】

本発明の高分子は筒状構造を有しており、環状構造の開口のサイズ（繰り返し数 n ）、および結合鎖 - R^2 - の構造を適宜変更することで、高分子の空孔に応じたゲストを包接可能である。ゲストとしては、放射性物質、レアメタルおよびハロゲンが例示される。放射性物質としては、セシウム、放射性ヨウ素、放射性ストロンチウムなどが挙げられ、レアメタルとしては、リチウム、ベリリウム、ホウ素、チタン、バナジウム、クロム、マンガ、ン、コバルト、ニッケル、ガリウムなどが挙げられ、ハロゲンとしては、ヨウ素、塩素などが挙げられる。

【0061】

本発明に係る高分子はゲル状ではなく、溶媒に溶解可能である。このため、ゲストを回収する際、ゲストを溶解させた水溶液と、本発明の高分子を溶解させた有機溶液とを攪拌し、ゲストを液-液抽出することが可能である。

【0062】

また、本発明の高分子は加工性に優れており、高分子を溶解させた有機溶液を所定の形態に配置し、有機溶剤を揮発させることで高分子を成形することが可能である。例えば、高分子をフィルム状または繊維状に成形して包接材料を得ることができる。この高分子をフィルム状または繊維状に成形してなる包接材料によれば、例えば、ゲストを溶解させた水溶液と、包接材料とを接触させることで、固液界面にてゲストを回収することが可能である。

【0063】

フィルム状に成形する方法としては、公知の方法を用いればよく、スピンコーティング、スピンコーティング、ディップコーティング、ブレードコーティング、ワイヤバーコーティング、キャストリングなどの方法が挙げられ、繊維状に成形する方法としては、熔融紡糸法、乾式紡糸法、湿式防止法などが挙げられ、高分子の構造に応じて適切な方法を選択すればよい。

【0064】

高分子を溶解させる有機溶媒としては、塩化メチレン、酢酸エチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0065】

10

20

30

40

50

高分子と有機溶媒との配合比率は、互いの溶解性等により一義的に規定することは困難であるが、概して、3 mg 以上、100 mg 以下の高分子を、0.1 ~ 300 ml の有機溶媒を添加して溶液を調製すればよい。好ましくは、5 mg 以上、10 mg 以下の高分子を1 ml 以上、3 ml の有機溶媒に溶解させる。

【0066】

[高分子の製造方法]

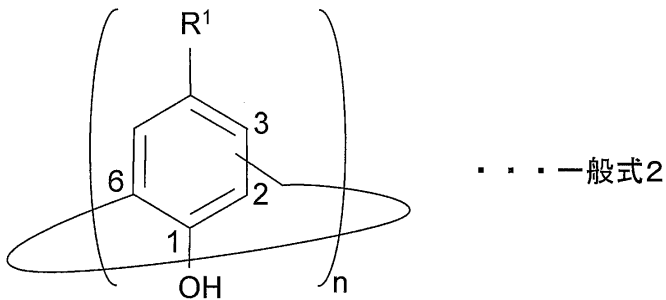
以下、本発明の高分子を製造する方法について説明する。当該製造方法は非常に簡便であり、触媒等を使用することなく、所望のホスト高分子を得ることが可能である。まず、使用する出発原料について説明する。

【0067】

出発原料としては、環状構造を形成する環状化合物、および、結合鎖 - R² - を含む化合物が挙げられる。当該環状化合物は下記一般式2で示される。

【0068】

【化15】



【0069】

(一般式2において、nは、4~8の整数であり、-R¹は-OH、-CH₃または-C(CH₃)₃である。ただし、nが4、6、7または8の場合、メチレン基はベンゼン環の2位の炭素と6位の炭素とに結合しており、nが5の場合、メチレン基はベンゼン環の2位または3位の炭素と6位の炭素とに結合しており、3位の炭素に結合している場合、-R¹は-OHである。)

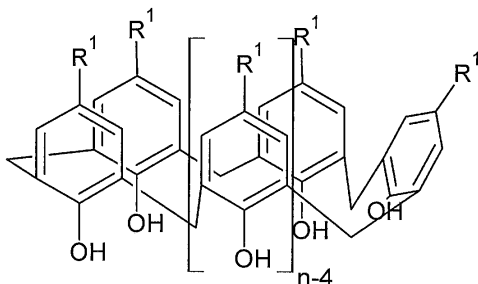
一般式2にて示される環状化合物では、水酸基が他の構造に阻害されず、環状に配置している。すなわち、各水酸基の間に他の構造が位置していない。このように水酸基の立体配置が規制されていることで、環状化合物と、結合鎖 - R² - を含む化合物との所望の反応が進行する。この立体配置の規制は、本発明の高分子を得る上で非常に重要である。比較例にて後述するが、水酸基が、環状に配置しておらず、高分子の外側に向かって配置しているNoria、Calix[4]resorciarene(以下、CRAと適宜略す)などと、結合鎖 - R² - を含む化合物とを反応させてもゲルが生成し、高分子は得られない。

【0070】

一般式2において、上記メチレン基が2位の炭素に結合している場合、より具体的に環状化合物は以下のように示される。

【0071】

【化16】



【0072】

10

20

30

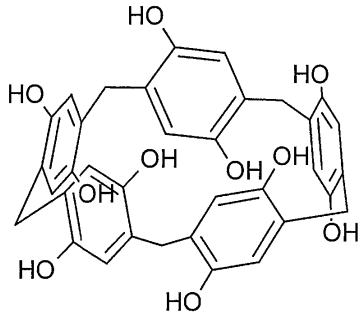
40

50

また、一般式 2 において、 n が 5 であり、上記メチレン基が 3 位の炭素に結合している場合、より具体的に環状化合物は以下のように示される。

【 0 0 7 3 】

【 化 1 7 】



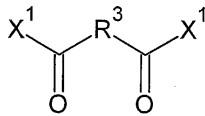
10

【 0 0 7 4 】

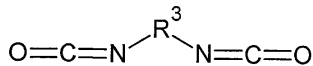
一方、結合鎖 - R^2 - を含む化合物としては、下記一般式群 2 のうち何れかの化合物が挙げられる。下記一般式群 2 の - R^3 - については、一般式群 1 の - R^3 - と共通するため説明を省略する。

【 0 0 7 5 】

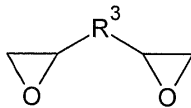
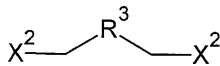
【 化 1 8 】



20



・・・一般式群2



30

【 0 0 7 6 】

(一般式群 2 において、- R^3 - は、水素原子が置換されていてもよく、炭素原子間に酸素原子、硫黄原子、窒素原子の少なくとも 1 つが挿入されていてもよい 1 ~ 18 つのメチレン基を含み、 X^1 および X^2 が、塩素、臭素、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、またはブロモベンゼンである)

これらの化合物は二官能性であり、2 分子の環状化合物と反応して立体配置が規制された酸素同士を連結する。結合鎖 - R^2 - における - R^3 - は、より具体的には、水素原子が、酸素原子、硫黄原子、- NHR^4 、- NR^4_2 、- R^4 または - OR^4 によって置換されていてもよく (R^4 は C_xH_{2x+1} であり、 x は自然数である)、炭素原子間に、酸素原子、硫黄原子または窒素原子が挿入されていてもよい a が 1 ~ 18 の整数である - $(CH_2)_a$ - である。

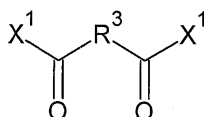
40

【 0 0 7 7 】

また、例えば、上記結合鎖 - R^2 - は、下記構造であり、

【 0 0 7 8 】

【 化 1 9 】



【 0 0 7 9 】

50

- R³ - は、b が 1 ~ 18 の整数である - (C₂H₄O)_b - であってもよい。

【0080】

上記環状化合物と、結合鎖 - R² - を含む化合物との反応条件は、特に限定されないが、両化合物を溶媒に溶解させ、塩基性化合物の存在下で反応を行うことが好ましい。塩基性化合物としては、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、アニリン、トリメチルアミン、DBU (ジアザビスクロウンデセン)、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液などが例示される。

【0081】

溶媒としては、塩化メチレン、酢酸エチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルエーテル、DMSO (ジメチルスルホキシド)、NMP (1 - メチル - 2 - ピロリドン)、DMAC (ジメチルアセトアミド) などが挙げられる。

10

【0082】

n つの反応性 (水酸基) を有する環状化合物と結合鎖 - R² - を含む化合物とは、2 : n のモル比で反応する。したがって、環状化合物 1 モルに対する結合鎖 - R² - を含む化合物の使用量は、n / 2 モル以上である。本発明では、結合鎖 - R² - を含む化合物を過剰に使用しても、高分子の収率はさほど向上しないため、環状化合物 1 モルに対する結合鎖 - R² - を含む化合物の使用量は、n / 2 モル以上、n / 2 × 1.5 モル以下、好ましくは、n / 2 モル以上、n / 2 × 1.1 モル以下の範囲で反応を行えばよい。また、塩基性化合物の使用量は、例えば、環状化合物 1 モルに対し、環状化合物の繰り返し数 n 倍とすることができる。

20

【0083】

反応温度は、室温が進行すれば特に限定されず、例えば、室温で反応を行えばよい。室温での反応を行う場合、反応時間は、概して 12 時間とすればよい。環状化合物の反応濃度は、100 mmol / ml 以上、1000 mmol / ml の高濃度にて当該反応が進行するため、溶媒量の使用量は少量ですむという点で優れている。

【0084】

生成した高分子の精製は、公知の方法で行えばよく、例えば、塩酸を用いた再沈法にて高分子を再沈させ、水等で高分子を洗浄することにより、精製が可能である。

【0085】

[高分子の評価]

本発明の高分子は、筒状構造を有しており、空孔が形成されている。この空孔に、上述の放射性物質、レアメタルおよびハロゲンなどのゲストが包接される。これにより、放射性物質等の回収または除去等、目的に応じた対応が可能である。

30

【0086】

本発明の高分子は有機溶媒に可溶であり、液体のホスト高分子として使用される。また、高分子を所望の形状に加工して包接材料とし、固体のホスト高分子としても使用可能である。ホスト高分子としての評価は、ゲスト (金属イオン) の減少量 (減少濃度) に基づき判断すればよい。評価方法としては、水溶液中のゲスト (金属イオン) の吸光度測定や、ゲストが包接された後、ゲストから解離したゲストの対アニオンが水溶液に溶解し難く、有機溶液に移動する場合、水溶液中の対アニオンの吸光度測定が挙げられる。

40

【0087】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明に係る技術的範囲に含まれる。

【実施例】

【0088】

次に、本発明のエポキシ樹脂およびエポキシ樹脂組成物について、実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明に係る実施例のみに制限されるものではない。実施例および比較例で使用した試薬は市販品を用いた。また、得られた高分子の¹H NMRスペクトル、IRスペクトル、分子量および吸着能は以下の手法で測定した。

50

【0089】

[¹H NMRスペクトル]

実施例にて精製した高分子の¹H NMRスペクトルを400MHz NMR 日本電子株式会社 JEOL ECS-400Kにより測定した。

【0090】

[IRスペクトル]

実施例にて精製した高分子のIRスペクトルをJUSCO FT/IR4200により測定した。

【0091】

[分子量]

実施例にて精製した高分子の数平均分子量および質量平均分子量は以下の検出器にて算出した。

カラム：昭和電工Shodex asahipak GF-510 HQ+GF-310×2

標準：ポリスチレン

溶離液：20mM リチウムブロミド、20mM リン酸含有ジメチルホルムアミド溶液

検出器：東ソー株式会社製HLC-8200内蔵RI・UV-8220(280nm)

[吸着能]

50mlの三角フラスコに回転子と脱イオン水25mlを入れ、さらにピクリン酸0.3g(1.30mmol)を加えて室温で飽和状態にし、ろ過を行った。得られた飽和ピクリン酸水溶液に、CsOH.aq(1.30mmol/1.5ml)をpH試験紙で調べながら徐々に加え、中性にした。この溶液を放置し、析出した塩を室温で徐々に成長させた。析出した結晶は、ろ過後、エタノール、エーテルにて順に洗浄し、脱イオン水で再結晶を行った。洗浄および再結晶の操作を3回繰り返すことにより、ピクリン酸塩の黄色針状結晶を得た。

【0092】

(1) 高分子を溶液として使用する場合

ホストにポリマーの塩化メチレン溶液と、ゲスト(ピクリン酸塩)の脱イオン水溶液を、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ となるように調製し、ホスト溶液とゲスト溶液とを4mlずつサンプル瓶(直径：2.5cm)に量りとり、25℃で24時間攪拌した。また、ホスト非存在下における対照サンプルとして、塩化メチレンとゲスト溶液とを4mlずつサンプル瓶(直径：2.5cm)に量りとり、同様の操作を行った。攪拌後、1時間静置し、水層を石英セルに分取し、ピクリン酸アニオンの吸収極大波長(355nm)における吸光度を測定し、対照サンプルの水層の吸光度と比較し、その減少率から抽出率を求めた(eq.1)。

・抽出率の計算方法

抽出率Ex(%)=[Abs(Bi)-ABS(Ex)]/[Abs(Bi)]×100・・・(eq.1)

Abs(Bi)：ホスト非存在下における抽出操作後の吸光度

Abs(Ex)：ホスト存在下における抽出操作後の吸光度

(2) 高分子をフィルム状に成形する場合

実施例3において得られた、5mgのBCA(6)/Dihを5mlの塩化メチレンに溶解させ、透明なガラス板に製膜を行った後、室温で放置し、10mm×10mmの透明膜を形成した。 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のピクリン酸セシウム水溶液に、ガラス板ごと上記膜を1週間浸漬させた。ピクリン酸セシウム水溶液から上記膜を取り出し、ピクリン酸アニオンの吸収極大波長(355nm)における吸光度を測定し、(1)における対照サンプルの水層の吸光度と比較し、その減少率からeq.1に基づき抽出率を求めた。

【0093】

[実施例1]

・t-Butylcalix[8]arene(BCA[8])とAdipoylchlorideとの縮合反応

100 ml のナスフラスコに calix[8]arene (BCA[8]) 1.29 g (1 mmol : 官能基当量 8 mol) を加え NMP (N-メチルピロリドン) 8 ml に溶解させた。この溶液に トリエチルアミンを 0.81 g (8 ml) を加えた。次に、Adipoyl chloride (Ac) 2 mmol と NMP 2 ml を滴下した。その後、室温で 12 時間攪拌し、反応終了後、1 N HCl で再沈した。反応溶液をろ過し、水で洗浄後、エタノールで洗浄した後、生成した沈殿物を回収し、固体を減圧乾燥し白色固体を得た。構造確認は IR、および ^1H NMR にて行った (Run 1)。

【0094】

Run 1 では、ゲルが生成することを予想し、BCA (8) に対する Ac の供給比率を 2 に抑制して反応を行ったが、予想に反してゲルは精製しなかった。得られた生成物の ^1H NMR スペクトルの測定結果を図 1 に、IR スペクトルの測定結果を図 2 に示す。これらの結果から、得られた高分子は、BCA (8) と Ac とが縮合した高分子 (BCA (8) / Ac) であると同定した。

10

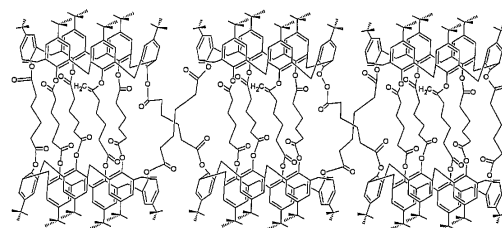
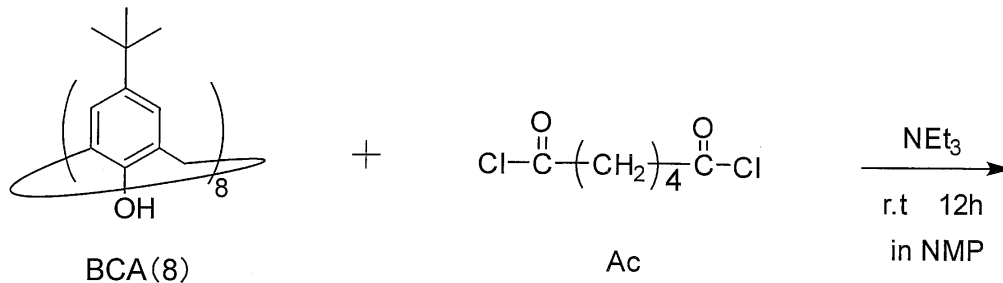
【0095】

さらに、BCA[8] と Ac の供給比率を、1 : 4 (Run 2)、1 : 6 (Run 3)、1 : 8 (Run 4) に変更した以外は、Run 1 と同様にして、目的物である高分子を合成した。Run 1 ~ 4 の結果を表 1 に示す。表 1 において、収率は Ac の使用量を基準とした値である。

【0096】

【化 20】

20



PolymeBCA(8)/AC

30

【0097】

【表 1】

Run	Feed ratio BCA:Ac (mmol)	Yield(g) ^{a)}	Yield(%)	$M_n^b)$	M_w/M_n	DI(% ^{c)})
1	1:2	1.11	67	3210	1.28	38
2	1:4	1.25	73	3950	1.01	78
3	1:6	1.21	52	3060	1.08	79
4	1:8	1.41	54	3110	1.08	80

a) Ethanol insoluble part

b) Estimated by SEC

c) Calculated by ¹H-NMR

【0098】

Run 2において、Acの供給比率を2倍としたところ、収率は5%向上したが、収率の大きな向上には繋がらなかった。一方、DIについては、40%向上する結果となった。DI(%)は導入率を示し、¹H NMRスペクトル解析により、残存している水酸基のピークの積分値とベンゼン部位の積分値による比により、導入率を計算することが可能である。

【0099】

Run 3、4では、Acの供給比率を6、8に増加させたが、収率は逆に低下する結果となった。

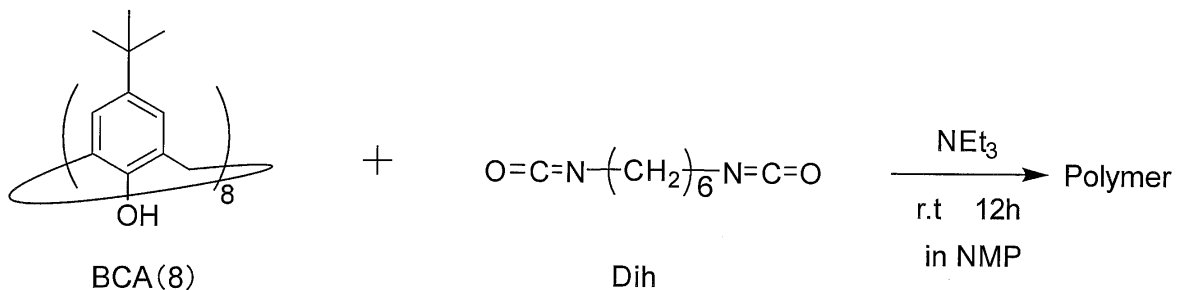
【0100】

【実施例2】

実施例2では、実施例1で用いたAcを1,6-Diisocyanatohexane(Dih)に変更した以外は、実施例1と同様にして反応を行った。Dihの供給比率については、表2に示す通りである。表2において、収率はDihの使用量を基準とした値である。Run 1~4の何れにおいてもゲルは生じず、反応が進行した。得られた高分子(BCA(8)/Dih)の¹H NMRスペクトルを図3に、IRスペクトルを図4に示す。

【0101】

【化21】



【0102】

【表 2】

Run	Feed ratio BCA:Dih (mmol)	Yield(g) ^{a)}	Yield(%)	$M_n^b)$	M_w/M_n	DI(%) ^{c)}
1	1:8	2.22	84	3318	1.87	99
2	1:6	1.64	63	3140	1.46	99
3	1:4	1.42	72	3318	1.08	99
4	1:1	1.41	75	2145	1.23	30

a) Ethanol insoluble part

b) Estimated by SEC

c) Calculated by ¹H-NMR

【 0 1 0 3 】

Run 1 ~ 4 の何れにおいても収率は良好であり、Run 1 ~ 3 ではDIが99%、Run 4 ではDIが30%であった。このように、BCA(8)と反応させる化合物を変更しても反応はスムーズに進行し、所望の高分子を得ることができる。

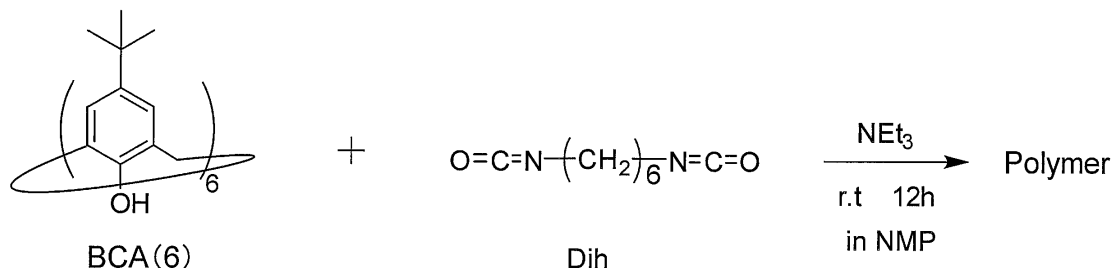
【 0 1 0 4 】

[実施例 3]

実施例 3 では、実施例 1 で用いた BCA(8) を BCA(6) に、Ac を Dih に変更した以外は、実施例 1 と同様にして反応を行った。Dih の供給比率については、表 3 に示す通りである。表 3 において、収率は Dih の使用量を基準とした値である。この反応においてもゲルは生じず、反応が進行した。ガラス板上に得られた高分子をフィルム状に成形し(乾燥条件:室温で放置)、包接材料を得た。得られた高分子(BCA(6)/Dih)の¹H-NMRスペクトルを図 5 に、IRスペクトルを図 6 に示す。

【 0 1 0 5 】

【 化 2 2 】



【 0 1 0 6 】

【表 3】

Run	Feed ratio BCA:Dih (mmol)	Yield(g) ^{a)}	Yield(%)	$M_n^b)$	M_w/M_n	DI(%) ^{c)}
1	1:4	1.36	64	3320	1.23	99

a) Ethanol insoluble part

b) Estimated by SEC

c) Calculated by ¹H-NMR

【 0 1 0 7 】

10

20

30

40

50

この包接材料を図7の左側に示す。この包接材料は透明度が高く、ガラス板の透明性を阻害しない。このため、当該包接材料は、透明性が要求される素材に塗布された状態で使用可能である。

【0108】

比較のため、上記包接材料の作製工程において、ドライヤーを用いて膜を急激に乾燥させることで包接材料を得た。このようにして得た包接材料を図7の右側に示す。ドライヤーの熱風にて膜の表面が乱されることで平滑性が失われ、右側の包接材料は、白色となっているが、乾燥により包接材料が形成されている。両包接材料の比較から、室温で膜を放置した場合に得られた包接材料の透明度が高いことが理解できる。

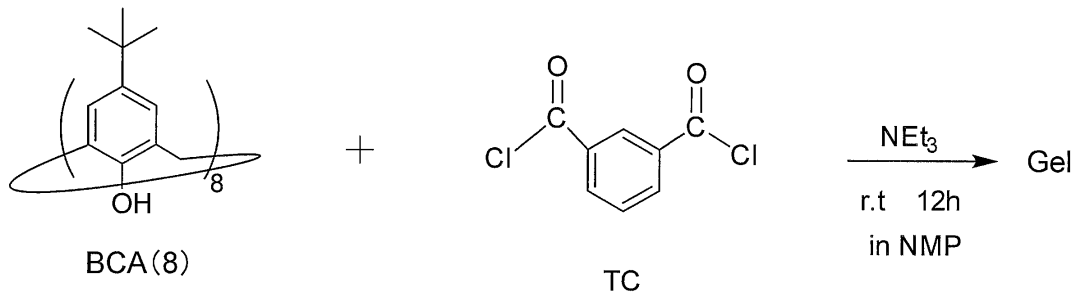
【0109】

[比較例1]

AcをTerephthaloyl Chloride (TC)に変更した以外は、実施例1のRun1と同様にして反応を行った。その結果、ゲル状物質が生成し、実施例で得られたような可溶性の高分子は得られなかった。

【0110】

【化23】



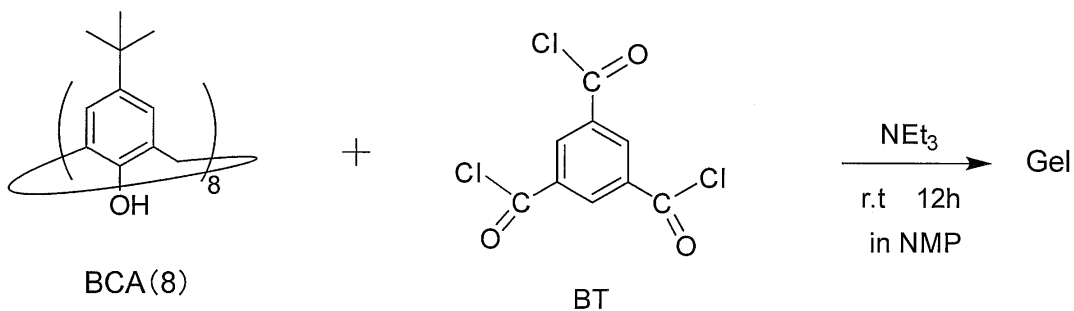
【0111】

[比較例2]

Acを1,3,5-Benzenetricarbonyltrichloride (BT)に変更した以外は、実施例1のRun1と同様にして反応を行った。その結果、ゲル状物質が生成し、実施例で得られたような可溶性の高分子は得られなかった。

【0112】

【化24】



【0113】

[比較例3]

BCA(8)をCalix[4]resorcinarene (CRA)に変更した以外は、実施例1のRun1と同様に反応を行った(Run1)。その結果、ゲル状物質が生成し、実施例で得られたような可溶性の高分子は得られなかった。また、Run1のAcをDihに変更して反応を行ったが、ゲル状物質が生成し、実施例で得られたような可溶性の高分子は得られなかった(Run2)。

【0114】

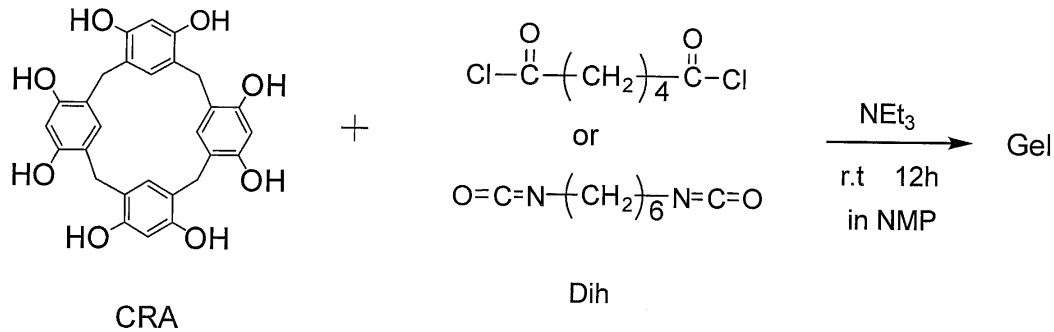
10

20

30

40

【化25】



10

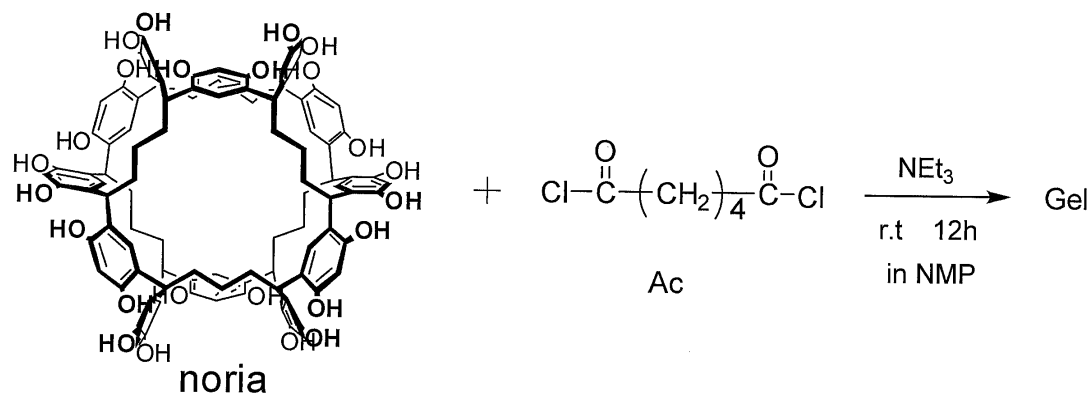
【0115】

[比較例4]

BCA(8)をnoriaに変更した以外は、実施例1のRun1と同様に反応を行った。その結果、ゲル状物質が生成し、実施例で得られたような可溶性の高分子は得られなかった。

【0116】

【化26】



20

【0117】

比較例1、2で使用したTC、BTは、ベンゼン環にカルボニル基が直接結合しており、分子が変形し難いため、ゲル状物質が生成したのではないかと推定される。また、比較例3、4で使用したCRA、およびnoriaでは、高分子から高分子の外側に向かって配置しており、ポリマーネットワークが構築され、ゲル状物質が生成したものと予想される。このように、反応に用いる出発原料を精査しなければゲル状物質が生成し、実施例のような筒状構造を有する高分子を得ることはできない。

30

【0118】

[吸着能測定]

実施例2、3で得られたBCA(8)/Dih、BCA(6)/Dihを溶液として使用し、ピクリン酸セシウムからセシウムの抽出率を測定した。比較用には、比較例3で得られたゲル状物質CRA/Acを用いてピクリン酸セシウムからセシウムの抽出率を算出した。測定結果を図8に示す。

40

【0119】

同図に示すように、対照サンプルのピクリン酸塩水溶液と、CRA/Acを用いて抽出操作を行ったピクリン酸塩水溶液とでは、吸光度にほとんど変化がなく、CRA/Acにイオン輸送能力がないことが明らかである。一方、BCA(8)/Dih、BCA(6)/Dihを用いた場合、吸光度の低下が観測された。特に、BCA(6)/Dihでは、吸光度が約0.6まで低下している。吸光度の相違は、それぞれの高分子に形成された空孔の大きさに起因すると考えられ、BCA(8)/DihよりもBCA(6)/Dihに形成された空孔の大きさが、Cs⁺イオンのイオン原子半径とよく一致していることが予想される。

【0120】

50

次に、実施例3で得られたBCA(6)/Dihをフィルム状に成形し、セシウムイオンの抽出率を算出した。測定結果を図9に示す。比較用に、BCA(6)/Dihを溶液として使用した測定結果も示している。同図に示すように、BCA(6)/Dihをフィルム状の包接材料として使用した場合、包接材料と水溶液との接触面積が小さいため、溶液として使用した場合よりも吸着能は低い結果となっているが、BCA(8)/Dihを溶液として使用した場合と同等の結果が得られている。

【0121】

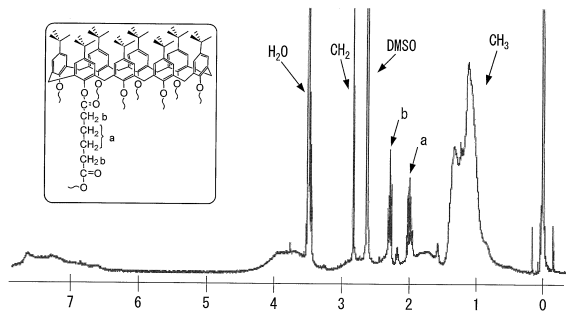
このように、本発明の高分子は加工性に優れており、フィルム状に成形することで、各種ゲストを包接する包接材料として用いることもでき、例えば、海中に包接材料を浸漬しておくことで、ゲストを包接するなど、多様な形態にて使用可能である。

【産業上の利用可能性】

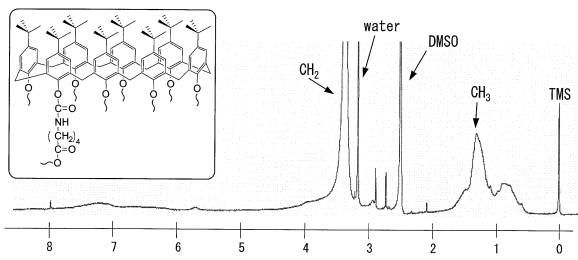
【0122】

本発明は、放射性物質、レアメタルなどの各種ゲストの回収を要する分野にて利用可能である。

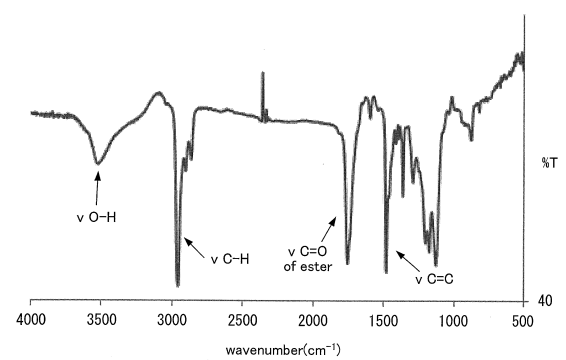
【図1】



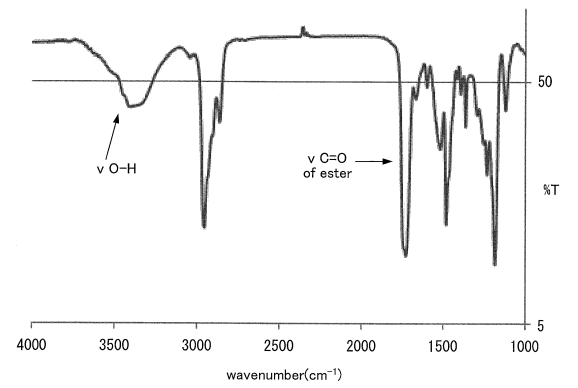
【図3】



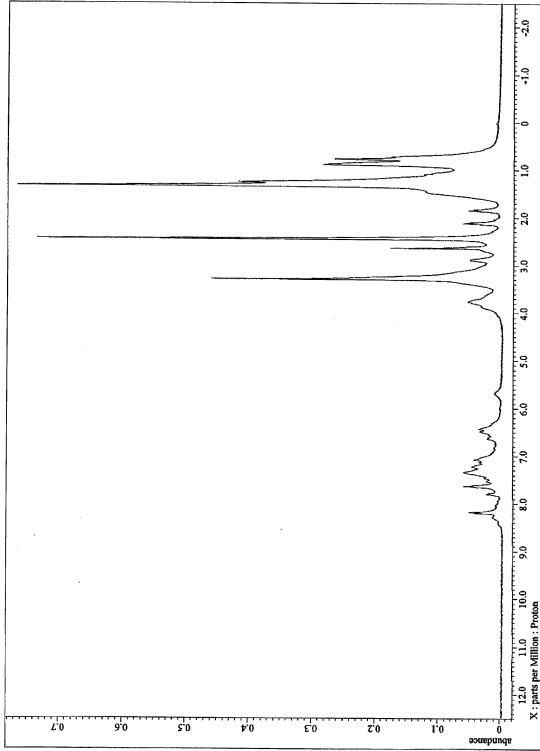
【図2】



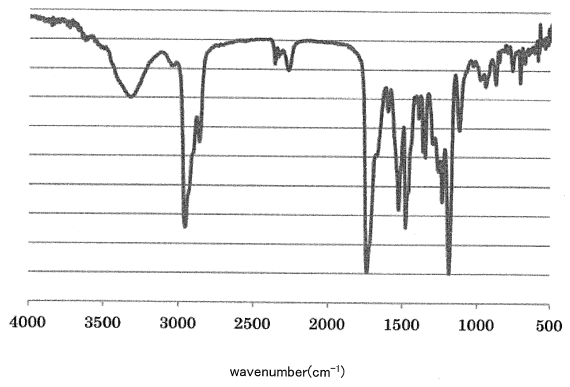
【図4】



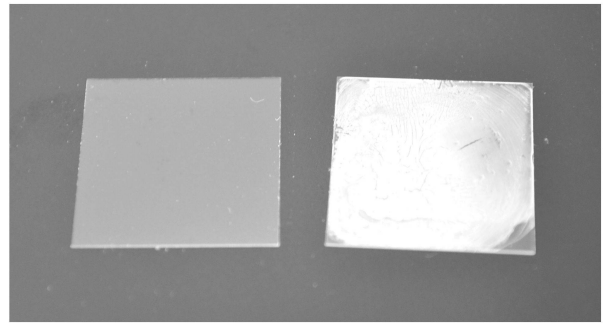
【 図 5 】



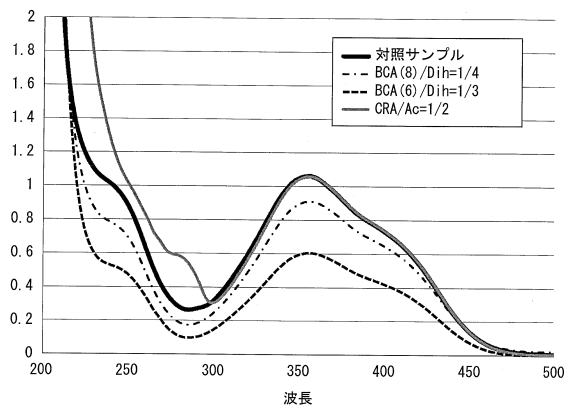
【 図 6 】



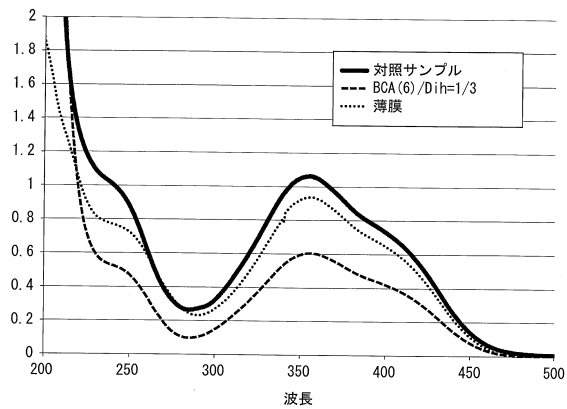
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-264953(JP,A)
特開2004-161696(JP,A)
特表2004-503529(JP,A)
特開平02-123126(JP,A)
国際公開第2004/039483(WO,A1)
特開2011-162677(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 63/91
C08G 18/00 - 18/87
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus(JDreamIII)