

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5618288号
(P5618288)

(45) 発行日 平成26年11月5日(2014.11.5)

(24) 登録日 平成26年9月26日(2014.9.26)

(51) Int.Cl. F 1
 C09K 3/00 (2006.01) C09K 3/00 I03M
 C07C 317/22 (2006.01) C07C 317/22

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2010-124186 (P2010-124186)	(73) 特許権者	304020177 国立大学法人山口大学
(22) 出願日	平成22年5月31日 (2010.5.31)		山口県山口市吉田1677-1
(65) 公開番号	特開2011-246679 (P2011-246679A)	(72) 発明者	岡本 浩明 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立 大学法人山口大学工学部内
(43) 公開日	平成23年12月8日 (2011.12.8)		
審査請求日	平成25年5月24日 (2013.5.24)	(72) 発明者	森田 由紀 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立 大学法人山口大学工学部内
		審査官	松元 麻紀子

最終頁に続く

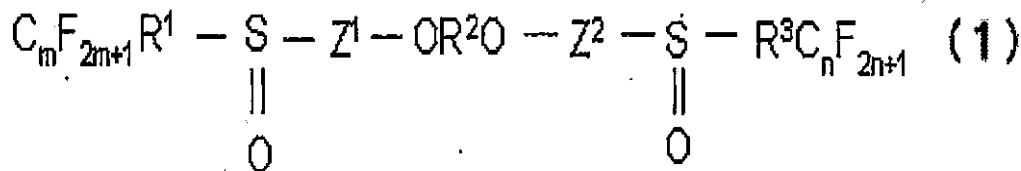
(54) 【発明の名称】 ゲル化剤及びゲル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表わされる化合物よりなるゲル化剤。

【化1】



10

(但し、m, nはそれぞれ2~18の整数、R¹, R³はそれぞれ炭素数0~6の分枝又は直鎖状のアルキレン基、R²は炭素数1~18の分枝又は直鎖状のアルキレン基、Z¹, Z²はそれぞれフェニレン基、ビフェニレン基を表す。)

【請求項2】

前記請求項1記載の一般式(1)で表わされるゲル化剤0.4~5重量パーセント及び室温で液状の有機化合物99.6~95重量%を含む非電解質ゲル。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機化合物をゲル化又は増粘するためのゲル化剤及び該ゲル化剤を用いたゲルに関する。

【背景技術】

【0002】

従来各種産業分野において、ゲル化剤は液体状物質を固化、すなわちゼリー状に固めるとか、又は増粘する目的でゲル化剤が用いられている。例えば接着剤、塗料、印刷インキ、化粧品等の流動性の制御、チクソトロピー性の付与、海上への石油類の流出対策、家庭等における食用油の処分、その他食品製造業、医療分野等において使用されている。これらのゲル化剤としては、水分を固化させるもの、例えばコラーゲン、ゼラチン、寒天、アガー（カラギーナン）、ペクチン等があり、また有機物、特に炭化水素、アルコール類、ケトン類、エステル類その他の有機溶剤及びそれらを主として含む溶液等を固化させるゲル化剤がある。

10

【0003】

これらのうち、有機溶液を固化させるためのゲル化剤としては、低分子量又は高分子量の有機化合物があり、低分子量ゲル化剤としては、例えばアミノ基、イミド基、尿素基など水素結合性官能基を分子内に有する低分子量有機化合物群が知られている。また高分子ゲル化剤としては、親油性を有する高分子ポリマーの絡み合った分子中に油類を取り込み膨潤はするが、固体状を保つものとして例えばポリビニルアルコール/ポリエチレン/各種エラストマーや、尿素樹脂、ポリオレフィン不織布などが知られている。

20

【0004】

従来有機溶液を固化させるゲル化剤は、一般に大量のゲル化剤、例えば溶液に対して、5～10%程度用いる必要があったこと及び比較的低い温度例えば30～40程度でゾルに転移し、液状に戻る傾向があった。

【0005】

ゲル化させるために多くのゲル化剤を使用することは、経済的に不利であるばかりでなく、ゲル化される溶媒中への異物の混入量が多くなることを意味しており、ゲル化された溶媒を利用する場合にあっては不純物としてのゲル化剤の影響も無視し得ない場合がある。

30

【0006】

またゲル化温度の上限が低い場合は、少しの温度上昇により、形状が保てなくなり、流動化して液洩れ等の原因となる場合がある。

【0007】

そこで、より少量で且つ比較的高温までゲル状態が保たれるゲル化剤の開発が望まれていた。

【0008】

上記事情に鑑み、発明者らはすでに、パーフルオロアルキル基とアルキル基とをそれぞれ末端部に有し、中央部にフェニレン基を酸素や硫黄原子、或いはスルホン基で、直接又は間接的に結合した構造を有するゲル化剤をすでに提案している。（特許文献1, 2, 3, 4）。

40

【0009】

本発明もパーフルオロアルキル基と芳香族基とを有する化合物よりなり、特に本発明は少量の使用により有機液体を固化（ゲル化）し得る新規なゲル化剤を提供及び該ゲル化剤を含むゲルを提供する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2007-191661

50

【特許文献2】特開2007-191627

【特許文献3】特開2007-191626

【特許文献4】特開2007-324705

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は0.4%程度の使用でも有機液体をゲル化し、且つ高い温度例えば50~70においてもゲル状を保つことが可能なゲル化剤を提供する。

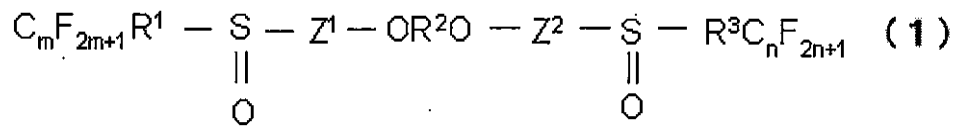
【課題を解決するための手段】

【0012】

すなわち、本発明の請求項1に記載の発明は、下記一般式(1)の化合物よりなるゲル化剤である。

【0013】

【化1】



10

20

(但し、m, nはそれぞれ2~18の整数、R¹, R³はそれぞれ炭素数0~6の分枝又は直鎖状のアルケン基、R²は分枝又は直鎖状の炭素数1~18のアルキレン基、Z¹, Z²はそれぞれフェニレン基又はピフェニレン基を表す。)

また本発明の請求項2に記載の発明は、一般式(1)のゲル化剤0.4~5重量%と室温で液状の有機化合物99.6~95重量%の割合よりなるゲルである。

30

【発明の効果】

【0014】

本発明のゲル化剤は、新規な化合物である前記一般式(1)の化合物であって、室温(25)下に液体である種々の有機化合物、例えば炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類(油脂類を含む)、カルボン酸類、アミン類、ニトリル類、アミド類等をゲル化又は増粘することができる。

【0015】

特に後述する実施例に示す如く、本発明のゲル化剤は、適用する有機化合物との組合せを適宜選ぶことによって1%以下特に0.4重量%程度の使用で、室温下で有機化合物をゲル化することも可能となり、また或る組み合わせを選択することにより、70の温度下においてもゲルを保持することが可能であり、産業上きわめて有用なゲル化剤である。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明のゲル化剤の使用濃度と各種有機液体におけるゲル-ゾル転移温度の例

【図2】本発明のゲル化剤の中間体のIRチャート図

【図3】本発明のゲル化剤の中間体のNMRチャート図

【図4】本発明のゲル化剤のIRチャート図

【図5】本発明のゲル化剤のNMRチャート図

【発明を実施するための形態】

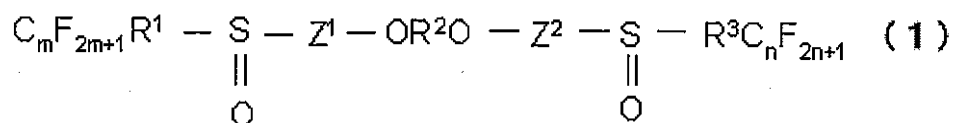
50

【 0 0 1 7 】

本発明は、多様な有機液体に対して少量混合するだけでゲルを形成させることが可能なゲル化剤であり、次の一般式(1)よりなる化合物である。

【 0 0 1 8 】

【化2】



10

(但し、 m 、 n はそれぞれ2~18の整数、 R^1 、 R^3 はそれぞれ炭素数0~6の分枝があるか又は直鎖状のアルキレン基、 R^2 は炭素数1~18の分枝があるか又は直鎖状のアルキレン基、 Z^1 、 Z^2 はそれぞれフェニレン基又はビフェニレン基を表す。)

すなわち、本発明の特徴は両末端がパーフルオロアルキル基であり、更にアルキレン基を介するか、又は介することなくスルホキサイド基が結合し、中央部がグリコールエーテルの形であり、中央を境として左右対称であってもよいし、また上記の一般式(1)に示す範囲において、非対称であってもよい。

20

【 0 0 1 9 】

ここで、一般式(1)において、 m 又は n は同じ数であってもよいし、また2~18の間で異なる数であってもよい。しかし、 m 、 n は1の場合は、ゲル化剤とならないし、18を超えると合成が難しくなるばかりか有機溶媒に溶解し難くなり、やはり、ゲル化剤として好ましくない。好ましくは2~8の範囲であり、8を超えると環境面で懸念の恐れがある。

【 0 0 2 0 】

また R^1 、 R^2 は炭素数0~6のアルキレン基である。すなわち炭素数0とは、パーフルオロアルキル基が直接スルホキサイド基に結合していてもよいことを意味しており、また炭素数6までのアルキレン基とはメチレン基~ヘキサメチレン基のように直鎖状であってもよいし、更にプロピレン基や、ジメチルメチレン基、1,2ジメチルエチレン基や1,2ジエチルエチレン基の如く分枝状であってもよい。次に Z^1 、 Z^2 はフェニレン基又はビフェニレン基それぞれ同種又は一方がフェニレン他方がビフェニレンであってもよい。これらの芳香族基は、アルキル基等の置換基を有してもよい。

30

【 0 0 2 1 】

また R^2 は R^1 や R^3 と同様に分枝を有するか又は直鎖状の炭素数1~18のアルキレン基であり、分枝を有してもよいし、直鎖状であってもよいが、直鎖部分が長い程ゲル化能は高い傾向にある。しかしながら、18を超えてあまりに長いと合成上不便であり、一般に炭素数は18程度を限度とする。

40

【 0 0 2 2 】

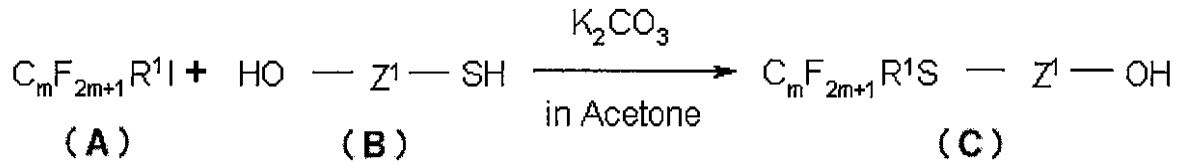
一般式(1)で表わされる化合物は、左右対称であっても、また非対称であってもよいが、一般に合成の容易性から対称である方が望ましい。

【 0 0 2 3 】

一般式(1)で表わされる化合物の合成方法は特に限定されないが、一般に次のスキームによって合成することができる。

【 0 0 2 4 】

【化3】



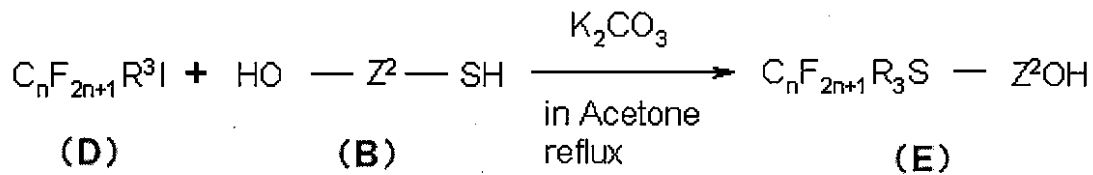
10

ここで、化合物(A)、化合物(B)は、いずれもすでに市販されている(例えば和光純薬工業株式会社、関東化学工業株式会社、東京化成工業株式会社、ダイキン化成品販売株式会社、メルク社、シグマオルトリッチ社等)試薬を用いる。

同様に

【0025】

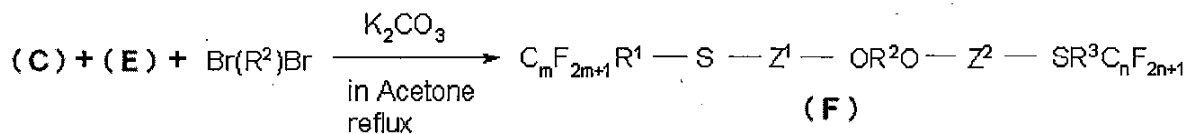
【化4】



20

【0026】

【化5】



30

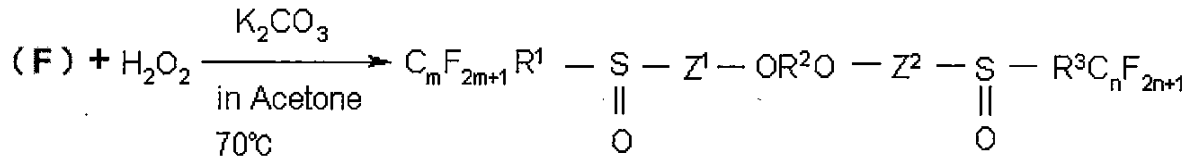
ここで、(F)と示した化合物は、一般に両端のRが共にR¹又はR³となるもの、それぞれR¹、R³となるもの等も得られるが、(F)で代表して表わす。

40

次いで

【0027】

【化6】



10

本発明のゲル化剤は、一般に室温で液状の有機化合物をゲル化することができる。例えばガソリン、軽油、灯油等の石油類、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、キシレン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、アセトン、プロピレンカーボネート、メチルイソブチルカーボネート等のケトン類、メチルエーテル、エチルエーテル、エポキシプロパン等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、蟻酸、酢酸等の有機酸類、ホルムアミド等のアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、大豆油、オリーブ油、ゴマ油等の油脂類、ブチロラクトン、バレロラクトン類のラクトン類、ピリジニウム系化合物、イミダゾリウム系化合物、ピロリウム系化合物のイオン液体等が挙げられる。

20

【0028】

本発明のゲル化剤は、5重量%より少ない使用量で多くの有機液体をゲル化し得る。勿論、ゲル化剤の最適使用量は、目的とする有機液体の種類や温度によっても相違するが、油脂やイオン液体等多くの有機液体は室温下に0.4重量%程度でゲル化が可能となる。また使用量を増すほどゲル-ゾル転移温度を高くすることができる。

【0029】

また本発明の特徴の一つは、比較的高い温度においてもゲル状を保つことができる。一般にゲル-ゾル転移温度は、60程度であり、ゲル化剤の使用量を多く、例えば5%程度まで上げることにより、70以上とすることもできる。

30

【0030】

本発明においてゲルの製造方法は特に限定されないが、一般に対象とする有機液体を加熱し、ゲル化剤を溶解し、放冷等により常温に戻すことによりゲルを得ることができる。

【0031】

勿論対象となる有機液体は、単一化合物である必要はなく、混合物であってもよいし、これに溶解可能な物質が溶解されている溶液であってもよい。溶解させる物質は固体、液体又は、気体のいずれであってもよい。

【0032】

以下に実施例を示す。

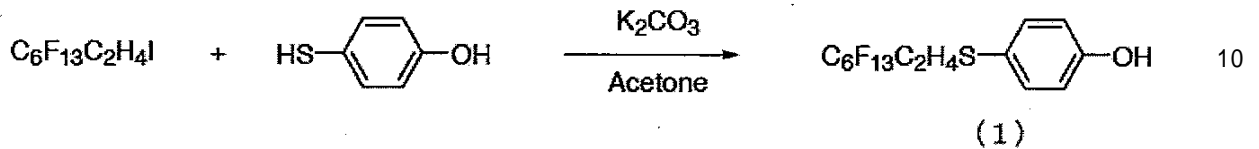
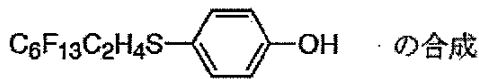
40

【実施例】

【0033】

【化7】

(1)



2 - (ペルフルオロヘキシル)エチルアイオダイト 24.94 g と p - メルカプトフェノール 6.65 g と炭酸カリウム 8.74 g にアセトンを適量加え 24 時間還流を行った。反応混合物中の固体をひだ折り濾紙で濾別し、濾液をエバポレータで減圧除去した後、得られた固体をメタノールと水から再結晶し、化合物 (1) 18.1 g (収率 72.9%) を得た。 20

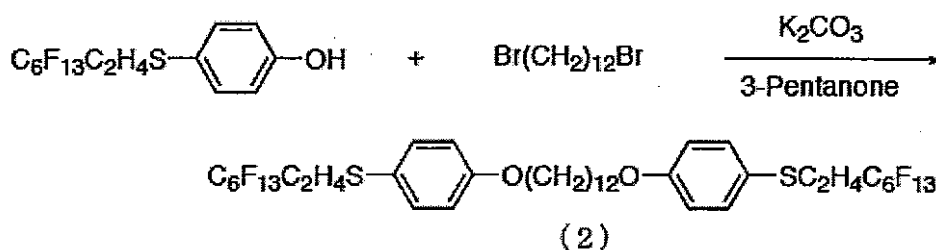
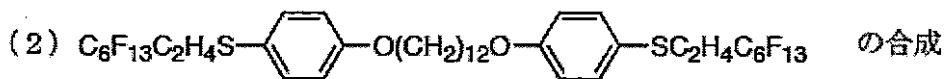
mp = 67 ~ 70

IR (KBr) = 1147, 1201, 1236, 3412, 3431, 3529 cm⁻¹

¹H NMR (270 MHz CDCl₃)
= 2.33 (2H, tt, J = 18.8, 8.0 Hz), 2.99 (2H, tt, J = 8.0, 4.0 Hz), 5.03 (1H, br s), 6.81 (2H, d, J = 8.6 Hz), and 7.34 (2H, d, J = 8.6 Hz) ppm. 30

【0034】

【化8】



40

50

化合物(1)を7.99g、1,12-ジブロモドデカンを2.71g、炭酸カリウムを2.46g、3-ペンタノン100mlを加えて46時間還流を行った。反応終了後、水およびエーテルを加え、反応混合物中の固体を溶かした後、分液漏斗を用いて水層を除去した。エバポレータで有機層を減圧除去し、得られた固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液はクロロホルム)を用いて精製し、化合物(2)7.08g(収率75.3%)を得た。IR及びNMRのチャートを図2及び図3に示す。また特徴的ピークを以下に示す。

mp = 86 ~ 89

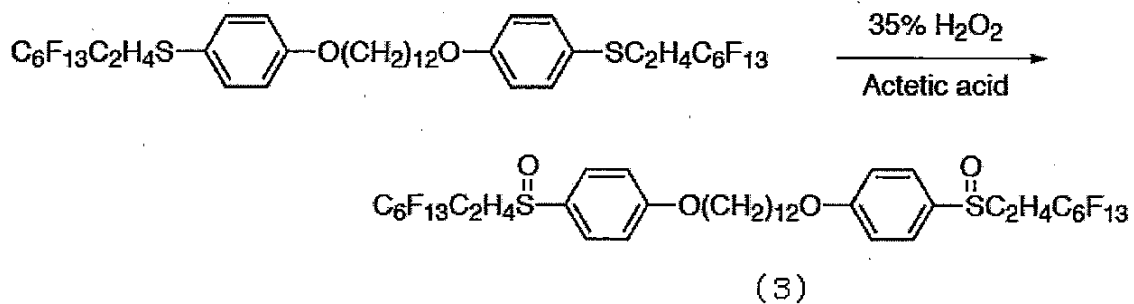
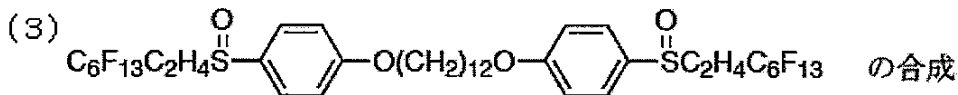
IR (KBr) = 1142, 1180, 1190, 1211, 1244, 2851, 2916, 2940 cm^{-1}

^1H NMR (270 MHz CDCl_3)

= 1.30 - 1.45 (16H, m), 1.73 - 1.83, (4H, quin., $J = 6.6$ Hz), 2.23 - 2.43 (4H, m), 2.95 - 3.02 (4H, tt, $J = 8.2, 2.6$ Hz), 3.93 (4H, t, $J = 6.6$ Hz), 6.86 (4H, d, $J = 8.6$ Hz), 7.36 (4H, d, $J = 8.6$ Hz) ppm

【0035】

【化9】



化合物(2)を3.42g、過酸化水素を0.56g、酢酸を50mlを加えて75℃で22時間攪拌した。反応終了後、亜硫酸水素ナトリウム10%水溶液を数滴加え、さらに水を加え析出した白色固体を吸引濾過により濾取し、化合物(3)2.90g(収率82.5%)を得た。IR及びNMRのチャートを図4及び図5に示す。また特徴的ピークを以下に示す。

mp = 117 ~ 120

10

20

30

40

50

IR (KBr) = 1146, 1192, 1217, 1253, 2952, 2990 cm⁻¹

¹H NMR (270 MHz CDCl₃)
 = 1.31 - 1.47 (16H, m), 1.81 (4H, quin, J = 6.6 Hz), 2.15 - 2.40 (2H, m), 2.50 - 2.75 (2H, m), 2.87 (2H, td, J = 13.2, 4.9 Hz), 3.10 (2H, td, J = 11.5, 4.3 Hz), 4.01 (4H, t, J = 6.6 Hz), 7.05 (4H, d, J = 8.6 Hz), 7.53 (4H, d, J = 8.6 Hz) ppm.

10

(4) <最低ゲル化濃度の測定>

15 mm のサンプル管に本発明のゲル化剤を秤量し、これに有機溶媒を加え、加熱溶解した。室温(25)まで、放冷し、サンプル管を上下に逆にした。目視により液体が流れなければ、ゲルと判断した。(ここで総重量からゲル化剤の濃度を求めた。)ゲルになった試料には、さらに有機溶媒を少量加えた後、加熱しゾルの状態にした。室温まで放冷し、サンプル管を上下を逆にし、観察した。これを冷却後もゾル状態になるまで繰り返した。室温にて、液体が流れ出す直前の濃度を最低ゲル化濃度とした。結果を表1に示す。

<ゾル-ゲル転移温度の測定>

ゲルになった試料(濃度既知)を加熱し、ゾルになる温度を測定してゾル-ゲル転移温度を求めた。結果を図1に示す。

20

【0036】

【表1】

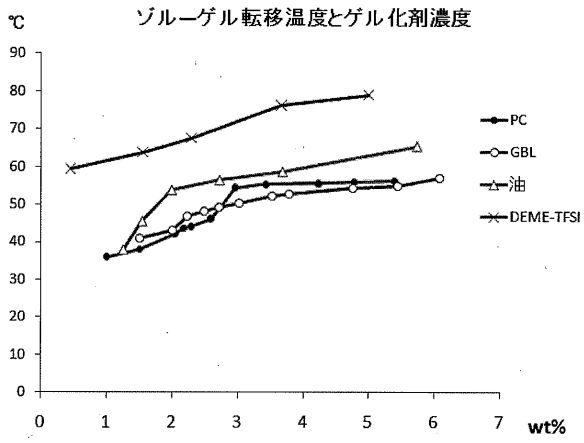
有機溶媒の種類	最低ゲル化剤濃度 (wt%)
プロピレンカーボネート	1.0
γ-ブチロラクトン	1.0
油	1.5
シリコンオイル	1.0
DEME-TFSI *1	0.4

30

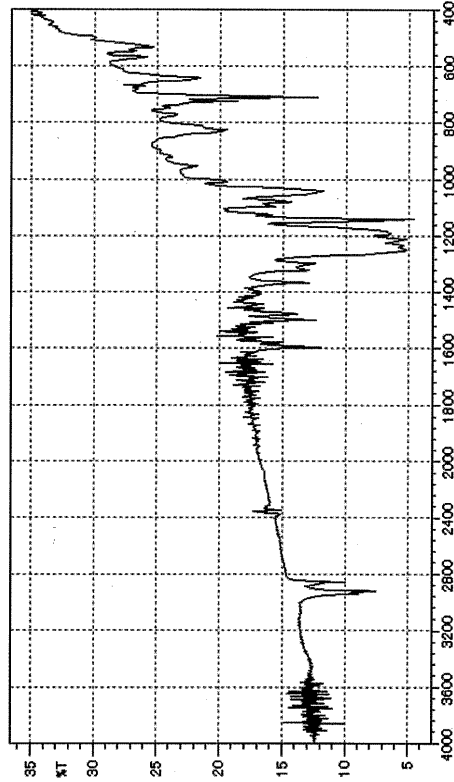
*1 : N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド

40

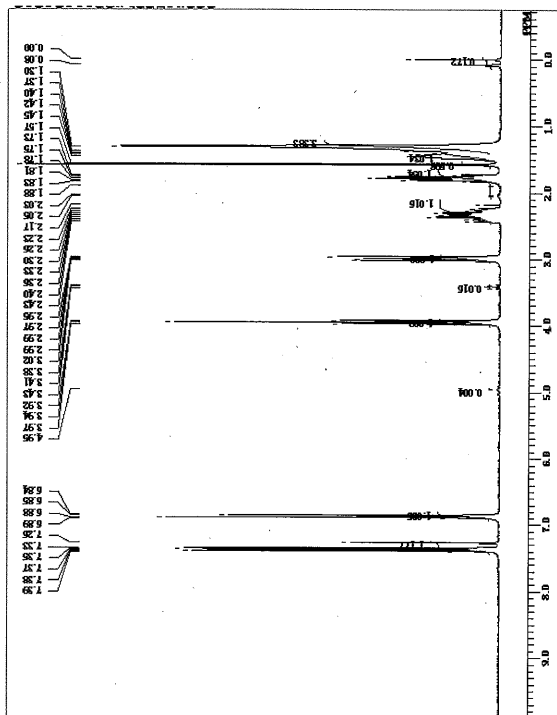
【 図 1 】



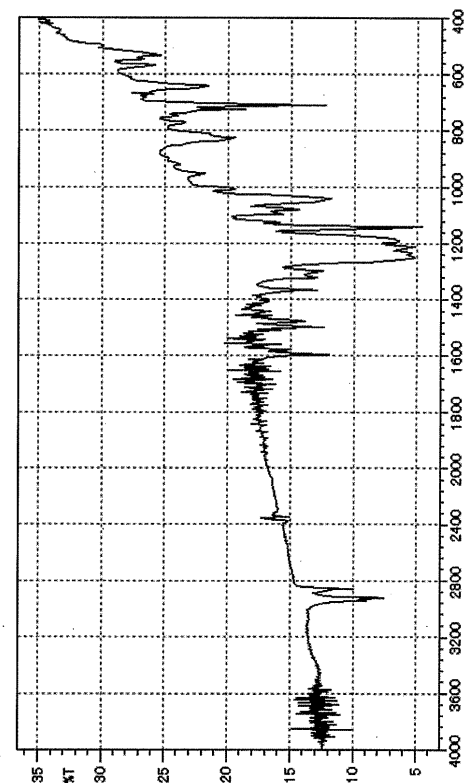
【 図 2 】



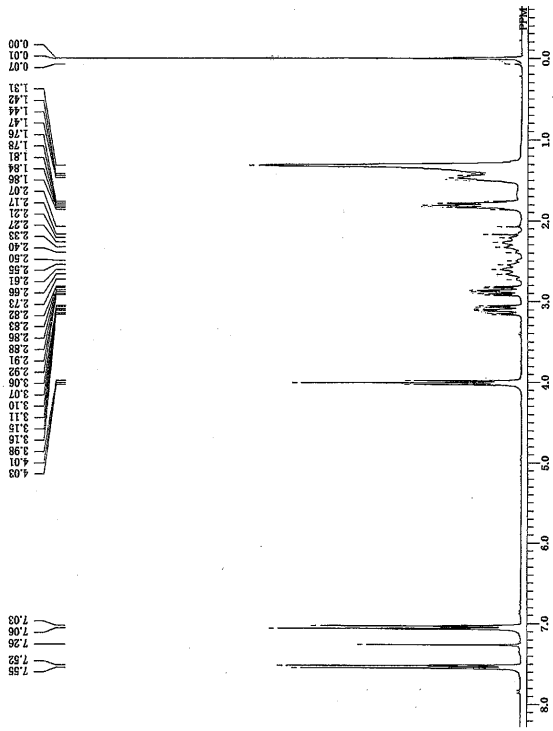
【 図 3 】



【 図 4 】



【 5 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-191627(JP,A)
国際公開第2007/083843(WO,A1)
特開2011-246422(JP,A)
特開2010-280799(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/00
C07C 317/22
CAplus/REGISTRY(STN)