

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年9月6日(06.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/129242 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/24 (2006.01) C07C 251/24 (2006.01)
C07C 47/575 (2006.01) C07D 213/75 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054411
- (22) 国際出願日: 2013年2月21日(21.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-047013 2012年3月2日(02.03.2012) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人愛媛大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION EHIME UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7908577 愛媛県松山市道後樋又10番13号 Ehime (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 裕(WATANABE, Yutaka); 〒7908577 愛媛県松山市文京町3番 国立大学法人愛媛大学大学院理工学研究科内 Ehime (JP). 林 実(HAYASHI, Minoru); 〒7908577 愛媛県松山市文京町3番 国立大学法人愛媛大学大学院理工学研究科内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: EMULSION POLYMERIZATION METHOD

(54) 発明の名称: 乳化重合方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: an imine compound which is a surfactant that is usable in emulsion polymerization and is able to be easily decomposed after use by means of a weak acid such as an organic acid; an imine micelle which contains the imine compound; an emulsion which contains the imine micelle; an emulsion polymerization method which uses the emulsion; and an aldehyde compound that is a synthesis intermediate of the imine compound. An emulsion polymerization method of the present invention is characterized by comprising: a step of obtaining an imine micelle from a specific aldehyde compound and a basic amino acid in an aqueous solvent; and a step of emulsion polymerizing an ethylene monomer in an emulsion that contains the imine micelle.

(57) 要約: 本発明が解決すべき課題は、乳化重合に用い得る界面活性剤であって、使用後、有機酸などの弱酸によっても容易に分解可能なイミン化合物、当該イミン化合物を含むイミンミセル、当該イミンミセルを含むエマルジョン、当該エマルジョンを用いた乳化重合方法、および、当該イミン化合物の合成中間体であるアルデヒド化合物を提供することにある。本発明に係る乳化重合方法は、水系溶媒中、特定のアルデヒド化合物と塩基性アミノ酸から、イミンミセルを得る工程；および、当該イミンミセルを含むエマルジョン中、エチレン系モノマーを乳化重合する工程を含むことを特徴とする。

WO 2013/129242 A1

明 細 書

発明の名称：乳化重合方法

技術分野

[0001] 本発明は、乳化重合方法と、当該方法で用いるイミン化合物、当該イミン化合物を含むイミンミセル、当該イミンミセルを含むエマルジョン、および、当該イミン化合物の合成中間体であるアルデヒド化合物に関するものである。

背景技術

[0002] 界面活性剤を含むエマルジョン中でエチレン系モノマーを乳化重合することにより得られるエマルジョン樹脂は、接着剤、塗料、コーティング剤、インキなどに適用されており、幅広い分野で実用化されている。乳化重合により得られるエマルジョン樹脂は、その製造に当たりシックハウス症候群などで問題となっているホルムアルデヒドなど有害な有機溶剤を使う必要はなく、水系溶媒の分散液として得られ、安全に製造でき、また、環境面にも優しいことから、用途はさらに拡大されつつある。

[0003] しかし、乳化重合においては、界面活性剤が目的化合物であるエチレン系ポリマーから分離し難いという問題がある。残留した界面活性剤は、目的化合物の品質を貶める。そこで、反応後にカルシウム塩などを大量に投入することにより界面活性剤を不溶化して分離することが行われるが、製造効率の低下やコスト、廃液の量が増大するなどの問題がある。よって、使用后、分解可能な界面活性剤が開発されている。

[0004] 例えば特許文献1には、生物分解が可能であるとされている分解性の界面活性剤が開示されている。しかしかかる界面活性剤は、乳化重合に用いた場合、反応後速やかに分解できるものではない。

[0005] また、特許文献2には、塩基性下で分解される界面活性剤と、当該界面活性剤を用いた乳化重合方法が開示されている。しかし当該特許文献では、界面活性剤が塩基性下で分解可能な利点として装置を腐食しないことが挙げら

れているが、環境に与える影響は酸よりも塩基の方が問題となるため、乳化重合に用いられる界面活性剤としては、やはり酸で分解されるものが好ましい。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平10-324683号公報
特許文献2：特開2001-300286号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

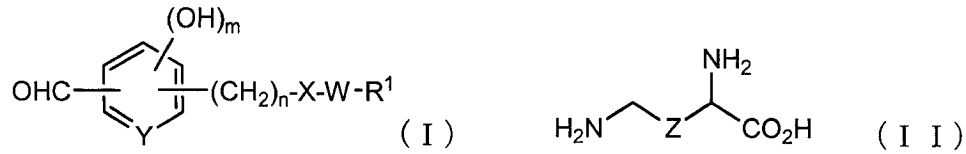
- [0007] 上述したように、従来、乳化重合で用いられる界面活性剤であって、重合反応後に分解できるものは開発されていた。しかし、従来の界面活性剤の分解では、反応後速やかに分解できるものではなかったり、環境負荷の大きな塩基を用いなければならないといった問題があった。また、酸を使う方法もあるが、反応液を大量の水で希釈した後に強酸を加えるなど、環境面でもコスト面でも決して満足できるものではなかった。
- [0008] そこで本発明が解決すべき課題は、乳化重合に用い得る界面活性剤であって、使用后、有機酸などの弱酸によっても容易に分解可能なイミン化合物、当該イミン化合物を含むイミンミセル、当該イミンミセルを含むエマルション、当該エマルションを用いた乳化重合方法、および、当該イミン化合物の合成中間体であるアルデヒド化合物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、特定の塩基性アミノ酸とベンズアルデヒドまたはピリジンアルデヒドから調製されるイミン化合物は、乳化重合において界面活性剤として利用することができる上に、反応後、有機酸などの弱酸によっても容易に分解できることを見出して、本発明を完成した。
- [0010] 本発明に係る乳化重合方法は、水系溶媒中、下記式(1)で表されるアル

デヒド化合物と下記式 (I I) で表される塩基性アミノ酸からイミンミセルを得る工程 ;

[0011] [化1]



[0012] [式中、

Xは、単結合、 $-\text{O}-$ 基、 $-\text{NR}^2-$ 基、 $-\text{S}-$ 基、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$ 基、 $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ 基、 $-\text{NR}^3(\text{C}=\text{O})-$ 基、 $-(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4-$ 基、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4-$ 基または $-\text{NR}^3(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4-$ 基を示し ;

Yは、 $=\text{CH}-$ 基または $=\text{N}-$ 基を示し ;

Wは、単結合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_l-$ 基、 $-\text{[CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_l-$ 基、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_l-$ 基または $-\text{CH}_2[\text{CH}(\text{OH})]_o-\text{CH}_2\text{O}-$ 基を示し ;

R¹はC₅₋₂₅アルキル基またはC₅₋₂₅アルケニル基を示し ;

lは、1以上、20以下の整数を示し ;

mは、Yが $=\text{CH}-$ 基である場合は0以上、4以下の整数を示し、Yが $=\text{N}-$ 基である場合は0以上、3以下の整数を示し ;

nは、0以上、3以下の整数を示し ;

oは、1以上、5以下の整数を示し ;

R²~R⁴は、独立して水素原子またはC₁₋₆アルキル基を示し ;

Zは、 $-\text{CH}_2-$ 基が $-\text{O}-$ 基、 $-\text{NR}^5-$ 基または $-\text{S}-$ 基で置換されていてもよいC₁₋₆アルキレン基を示し ;

R⁵は、水素原子またはC₁₋₆アルキル基を示す]

イミンミセルを含むエマルジョン中、エチレン系モノマーを乳化重合する工程を含むことを特徴とする。

[0013] 本発明において、C₁₋₆アルキル基とは、炭素数1以上、6以下の直鎖状または分岐鎖状の一価脂肪族飽和炭化水素基をいう。例えば、メチル基、エチル

基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等を挙げることができる。これらのうち、 C_{1-4} アルキル基が好ましく、 C_{1-2} アルキル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0014] C_{5-25} アルキル基とは、炭素数5以上、25以下の直鎖状または分岐鎖状の一価脂肪族飽和炭化水素基をいう。例えば、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ウンデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘニコシル基等を挙げることができる。これらのうち、 C_{6-23} アルキル基が好ましく、 C_{6-20} アルキル基がより好ましく、 C_{6-18} アルキル基がさらに好ましく、 C_{6-17} アルキル基がさらに好ましく、 C_{6-15} アルキル基が特に好ましい。

[0015] C_{5-25} アルケニル基とは、少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を有する、炭素数5以上、25以下の直鎖状または分岐鎖状の一価脂肪族不飽和炭化水素基をいう。例えば、*trans*-2-オクテニル基、*trans*-2-ウンデセニル基、*cis*-9-オクタデセニル基、*cis*, *cis*-9, 12-オクタデカジエニル基等を挙げることができる。これらのうち、 C_{6-23} アルケニル基が好ましく、 C_{6-20} アルケニル基がより好ましく、 C_{6-18} アルケニル基がさらに好ましく、 C_{6-17} アルケニル基がさらに好ましく、 C_{6-15} アルケニル基が特に好ましい。

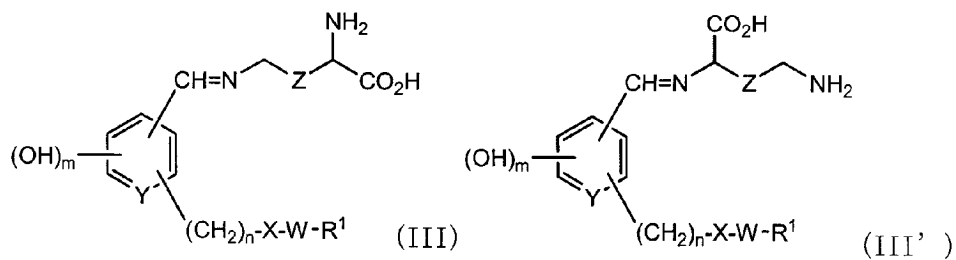
[0016] C_{1-6} アルキレン基とは、炭素数1以上、6以下の直鎖状または分岐鎖状の二価脂肪族飽和炭化水素基をいう。例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、メチルプロピレン基、ジメチルエチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等を挙げることができる。これらのうち、 C_{1-4} アルキレン基が好ましく、 C_{2-4} アルキレン基がより好ましく、エチレン基またはプロピレン基が特に好ましい。

[0017] 上記本発明方法においては、好適には、さらに、イミン化合物を分解する工程を行う。界面活性剤であるイミン化合物を分解することにより、目的化合物であるエチレン系ポリマーへの混入を抑制することができる。

[0018] イミン化合物の分解は、有機酸により行うことが好ましい。本発明に係るイミンエマルションは、従来と同様に塩や強酸などによっても分解できるが、有機酸などの弱酸でも分解可能であり、この点は、環境面などから有利である。

[0019] 本発明に係るイミン化合物は、下記式 (III) および/または下記式 (III') で表されることを特徴とする。

[0020] [化2]



[0021] [式中、

Xは、単結合、 $-\text{O}-$ 基、 $-\text{NR}^2-$ 基、 $-\text{S}-$ 基、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$ 基、 $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ 基、 $-\text{NR}^3(\text{C}=\text{O})-$ 基、 $-(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4-$ 基、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4-$ 基または $-\text{NR}^3(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4-$ 基を示し；

Yは、 $=\text{CH}-$ 基または $=\text{N}-$ 基を示し；

Wは、単結合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_l-$ 基、 $-\text{[CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O]}_l-$ 基、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O]}_l-$ 基または $-\text{CH}_2\text{[CH}(\text{OH})]_o-\text{CH}_2\text{O}-$ 基を示し；

R^1 は C_{5-25} アルキル基または C_{5-25} アルケニル基を示し；

lは、1以上、20以下の整数を示し；

mは、Yが $=\text{CH}-$ 基である場合は0以上、4以下の整数を示し、Yが $=\text{N}-$ 基である場合は0以上、3以下の整数を示し；

nは、0以上、3以下の整数を示し；

oは、1以上、5以下の整数を示し；

$\text{R}^2\sim\text{R}^4$ は、独立して水素原子または C_{1-6} アルキル基を示し；

Zは、 $-\text{CH}_2-$ 基が $-\text{O}-$ 基、 $-\text{NR}^5-$ 基または $-\text{S}-$ 基で置換されてい

てもよいC₁₋₆アルキレン基を示し；

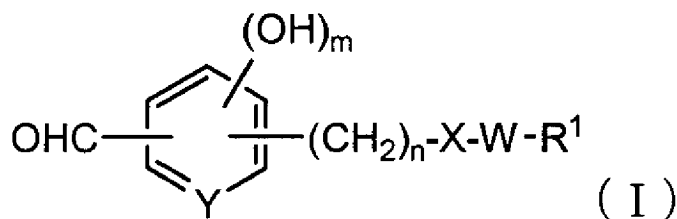
R⁵は、水素原子またはC₁₋₆アルキル基を示す]

また、本発明に係るイミンミセルは、上記イミン化合物（I I I）および／または上記イミン化合物（I I I'）を含むことを特徴とし、本発明に係るエマルションは、上記イミンミセルを含むことを特徴とする。

[0022] また、本発明者らは、上記アルデヒド化合物に親水性基を導入すると、そのイミン化合物が安定化して水系溶媒中で加水分解され難くなり、乳化重合反応をより一層安定的に行うことが可能になることを見出した。その理由としては、必ずしも明らかではないが、アルデヒド化合物とアミン化合物からイミン化合物が生成する反応は可逆的なものであり、上記イミン化合物（I I I）または（I I I'）が加水分解を受けてアルデヒド化合物（I）と塩基性アミノ酸（I I）に戻る際、親水性基によりアルデヒド化合物（I）の水溶性が比較的高い場合には、再び塩基性アミノ酸（I I）と反応してイミンを再形成し易いことによることが考えられる。

[0023] 本発明に係るアルデヒド化合物は、下記式（I）で表されることを特徴とする。

[0024] [化3]



[0025] [式中、

Xは、単結合、-O-基、-NR²-基、-S-基、-O(C=O)-基、-(C=O)O-基、-NR³(C=O)-基、-(C=O)NR⁴-基、-O(C=O)NR⁴-基または-NR³(C=O)NR⁴-基を示し；

Yは、=CH-基または=N-基を示し；

Wは、-(CH₂CH₂O)_l-基、-[CH(CH₃)CH₂O]_l-基、-[CH₂CH(CH₃)O]_l-基または-CH₂[CH(OH)]_o-CH₂O-基を示

し；

R¹はC₅₋₂₅アルキル基またはC₅₋₂₅アルケニル基を示し；

lは、1以上、20以下の整数を示し；

mは、Yが=C_H-基である場合は0以上、4以下の整数を示し、Yが=N-基である場合は0以上、3以下の整数を示し；

nは、0以上、3以下の整数を示し；

oは、1以上、5以下の整数を示し；

R²~R⁴は、独立して水素原子またはC₁₋₆アルキル基を示し；

Zは、-CH₂-基が-O-基、-NR⁵-基または-S-基で置換されていてもよいC₁₋₆アルキレン基を示し；

R⁵は、水素原子またはC₁₋₆アルキル基を示す]

発明の効果

[0026] 本発明に係るイミン化合物は、乳化重合における界面活性剤として利用でき、且つ、重合反応後においては有機酸などの弱酸などによっても分解可能である。よって、本発明に係るイミン化合物は、目的化合物であるエチレン系ポリマーに混入し難い。従って本発明は、品質の高いエチレン系ポリマーを製造可能なものとして、産業上極めて有用である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明に係る乳化重合方法を実施の順番に従って説明する。

[0028] (1) エマルションの調製工程

本発明方法では、先ず、水系溶媒中、アルデヒド化合物(1)と塩基性アミノ酸(11)からイミン化合物を合成し、当該イミン化合物から形成されるイミンミセルを含むエマルションを得る。

[0029] 本発明で用いる水系溶媒とは、水を含む溶媒をいい、水単独であってもよいし、水と水混和性有機溶媒との混合溶媒であってもよい。ここでいう水の種類は特に制限されず、蒸留水、純水、超純水、水道水などいずれも用いることができる。水と水混和性有機溶媒との混合溶媒を用いる場合には、当該混合溶媒における水の割合を50容量%以上とする。当該割合としては、6

0容量%以上がより好ましく、70容量%以上がさらに好ましく、80容量%以上が特に好ましい。より好適には、水のみを溶媒として用いる。

[0030] 水と混合して用いる水混和性有機溶媒としては、メタノールやエタノールなどのアルコール；テトラヒドロフランなどのエーテル；アセトンなどのケトン；ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドなどのアミドを挙げることができるが、常温で水に混和できるものであれば特に制限されない。

[0031] 本発明で用いるアルデヒド化合物(1)は、比較的シンプルな化学構造を有することから、市販品があればそれを利用すればよいし、また、当業者公知の方法により市販の化合物から容易に合成することができる。例えば、nが0であり、且つXが-O(C=O)-基であり、アルデヒド基に対してオルト位に置換している化合物は、サリチルアルデヒドと対応する脂肪酸を公知のエステル化反応に付すことにより得られる。

[0032] アルデヒド化合物(1)において、-(CH₂)_n-X-W-R¹基の位置は、アルデヒド基に対してオルト位が好ましい。本発明者らの実験的知見によれば、当該化合物から得られるイミン化合物が、最もエマルジョンを形成し易い。但し、ベンゼン環またはピリジン環上に水酸基が存在する場合、即ち、mが1以上である場合には、-(CH₂)_n-X-W-R¹基の位置は、アルデヒド基に対してメタ位やパラ位であっても、形成されるイミン化合物はより一層安定化し、エマルジョンが形成され易くなる傾向にある。

[0033] ZがエチレンであるS体の塩基性アミノ酸(11)はL-オルニチンであり、Zがトリメチレン(プロピレン)であるS体の塩基性アミノ酸(11)はL-リジンであって、いずれも天然アミノ酸であり、容易に入手することができる。また、その他の塩基性アミノ酸(11)なども、比較的シンプルな化学構造を有することから、当業者公知の方法により市販の化合物から容易に合成することができる。

[0034] 原料である塩基性アミノ酸(11)としては塩を用い、塩を構成する酸と等モルまたは略等モル(例えば、当該酸に対して0.9倍モル以上、1.2倍モル以下、好ましくは0.95倍モル以上、1.1倍モル以下、より好ま

しくは1.0倍モル以上、1.05倍モル以下、特に好ましくは実質的に等モル)の塩基を存在させ、反応させるべきアミノ基を反応液中で $-NH_2$ に戻してイミン化合物としてもよい。一般的に塩基性アミノ酸の塩は安価であるため、全体的な製造コストを低減できる利点がある。かかる塩としては、塩酸塩やp-トルエンスルホン酸塩などを挙げることができる。また、この態様で用いることができる塩基としては、炭酸ナトリウムや炭酸カリウムなどアルカリ金属の炭酸塩；炭酸水素ナトリウムや炭酸水素カリウムなどアルカリ金属の炭酸水素塩；トリエチルアミン、メチルイソプロピルアミン、メチルジイソプロピルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどの有機塩基を挙げることができる。

[0035] 本発明に係るイミン化合物は、水系溶媒中、上記アルデヒド化合物(1)と塩基性アミノ酸(11)を混合するのみで容易に生成し、イミンミセルを形成し、ひいてはエマルジョンが得られる。

[0036] 当該反応において、アルデヒド化合物(1)と塩基性アミノ酸(11)は、モル比で1:1用いればよいが、イミン化合物(111)または(111')をより安定化するために、塩基性アミノ酸(11)をアルデヒド化合物(1)に対して2倍モル以上、5倍モル以下程度用いることが好ましい。

[0037] また、等モル量のアルデヒド化合物(1)と塩基性アミノ酸(11)を水やアルコール(例えばメタノール)などの溶媒中に溶解した後、直ちに溶媒を留去してもイミン化合物(111)または(111')が容易に得られる。得られたイミン化合物を水に添加してミセルを形成する際、塩基性アミノ酸(11)をさらに追加してもよい。おそらく、水系溶媒中のイミン化合物の生成と分解は平衡関係にあるので、塩基性アミノ酸(11)を追加することによりイミン化合物がより一層安定化し、乳化重合反応を安定的に実施できると考えられる。追加する塩基性アミノ酸(11)の量は適宜調整すればよいが、通常、アルデヒド化合物(1)に対して1倍モル以上、10倍モル以下とすることができる。

[0038] 反応液中におけるアルデヒド化合物(1)と塩基性アミノ酸(11)の濃

度は適宜調整すればよいが、例えば、アルデヒド化合物（I）と塩基性アミノ酸（II）の濃度を0.1 mg/mL以上、10 mg/mL以下とすることができる。

[0039] 反応雰囲気は、続く乳化重合反応がラジカル重合反応であることから窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガスで置換することが好ましい。また、同様の理由から、不活性ガスを吹き込むなどの処理をすることにより、水系溶媒から溶存酸素を除去することが好ましい。

[0040] 本発明に係るミセルないしエマルションは、水系溶媒、アルデヒド化合物（I）および塩基性アミノ酸（II）の混合液を激しく攪拌することにより、容易に得られる。その際の反応温度は適宜調整すればよいが、常温で十分であり、好適には10℃以上、40℃以下とする。反応時間も特に制限されず、エマルションが十分に生成するまでとすればよいが、好適には10分間以上、5時間以下程度とすることができる。

[0041] アルデヒド化合物（I）と塩基性アミノ酸（II）の何れか一方の水に対する溶解度が低い場合などには、有機溶媒中、アルデヒド化合物（I）と塩基性アミノ酸（II）を反応させ、有機溶媒と生成した水を除去することによりイミン化合物を得、次いで、得られたイミン化合物を水系溶媒に加え、上記と同様にエマルションを得てもよい。その場合の有機溶媒としては、生成した水と溶液を形成するため水混和性有機溶媒が好ましい。かかる水混和性有機溶媒としては、上記と同様に、メタノールやエタノールなどのアルコール；テトラヒドロフランなどのエーテル；アセトンなどのケトン；ジメチルホルムアミドやジメチルアセトアミドなどのアミドを挙げることができるが、特に制限されない。

[0042] 上記により得られるイミン化合物（III）および（III'）は、アルデヒド化合物（I）に由来する疎水性部分と、塩基性アミノ酸（II）に由来する親水性部分を有し、界面活性作用を示すことから、乳化重合における乳化剤として用いることができる。

[0043] （2） 乳化重合工程

本発明方法では、次に、上記エマルジョン中、エチレン系モノマーを乳化重合する。具体的には、上記エマルジョンへラジカル重合開始剤とエチレン系モノマーを添加し、乳化させることにより重合反応を行う。

- [0044] 本発明で用い得るラジカル重合開始剤は、特に制限されず、一般的なものを用いればよい。例えば、ペルオキシ二硫酸カリウムやペルオキシ二硫酸ジアンモニウムなどの過硫酸塩；アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' -アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、VA-057、VA-086などのアゾ化合物；過酸化水素やt-ブチルヒドロパーオキサイドなどの過酸化物などを挙げるができる。
- [0045] また、ラジカル重合開始剤と併用可能な還元剤を用いてもよい。かかる還元剤としては、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、ナトリウムスルホオキシレートホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダなどを挙げるができる。
- [0046] ラジカル重合開始剤と還元剤の使用量は適宜調整すればよいが、例えば、反応液における濃度として、両者とも0.5 mg/mL以上、20 mg/mL以下程度とすることができる。
- [0047] エチレン系モノマーは、エチレン構造を有し、ラジカル重合が可能なものであれば特に制限されない。例えば、酢酸ビニルやプロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；スチレンやビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；エチレンやプロピレンなどの α -オレフィン；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルなどの(メタ)アクリル酸エステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化ビニルなどを挙げるができる。
- [0048] エチレン系モノマーの使用量も適宜調整すればよいが、例えば、反応液における濃度として、10 mg/mL以上、1000 mg/mL以下程度とすることができる。
- [0049] 反応条件は特に制限されない。例えば、上記エマルジョンへラジカル重合開始剤とエチレン系モノマーを添加した後、乳化するまで激しく攪拌する。次いで、例えば、40°C以上、100°C以下程度で1時間以上、10時間以

下程度反応させればよい。

[0050] (3) イミン化合物の分解工程

乳化重合反応後においては、乳化剤であるイミン化合物を分解する。本発明に係るイミン化合物(111)および(111')は、分解によりアルデヒド化合物(1)と塩基性アミノ酸(11)に分かれるので、目的化合物であるエチレン系ポリマーからの分離が容易になる。

[0051] 従来、界面活性剤の分解は、反応溶液を水に希釈した後、6 N塩酸などの濃塩酸を加えたり、反应用液に濃塩酸と塩を加えるなどして行われていた。もちろん、イミン化合物(111)および(111')も、かかる従来方法で分解可能である。

[0052] しかし、本発明に係るイミン化合物(111)および(111')は、有機酸などの弱酸でも分解可能である。有機酸は環境に与える影響が小さいので、本発明に係るイミン化合物(111)および(111')は、有機酸により分解することが好ましい。

[0053] 本発明で用い得る有機酸は、特に制限されないが、例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、トリフルオロ酢酸などの脂肪族カルボン酸；安息香酸、サリチル酸、フタル酸、桂皮酸などの芳香族カルボン酸；その他、シュウ酸、乳酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸、アスコルビン酸を挙げることができる。

[0054] イミン化合物(111)および(111')の分解に用いる有機酸は、用いる有機酸にもよるが、通常、5質量%以上、30質量%以下程度の水溶液として用いることが好ましい。例えば、十分量の有機酸水溶液を上記反応液に加えれば、イミン化合物(111)および(111')が分解するとともに、親水性の低いエチレン系ポリマーは固化する。かかるエチレン系ポリマーを分離し、例えば洗液が中性になるまで水洗すれば、界面活性剤の混入量の少ないエチレン系ポリマーを容易に得ることができる。

[0055] 但し、環境への負荷が低い無機酸も好適に用いることができる。かかる無機酸としては、例えば、0.1 N以上、2 N以下の希塩酸を挙げることがで

きる。

[0056] 本願は、2012年3月2日に出願された日本国特許出願第2012-047013号に基づく優先権の利益を主張するものである。2012年3月2日に出願された日本国特許出願第2012-047013号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

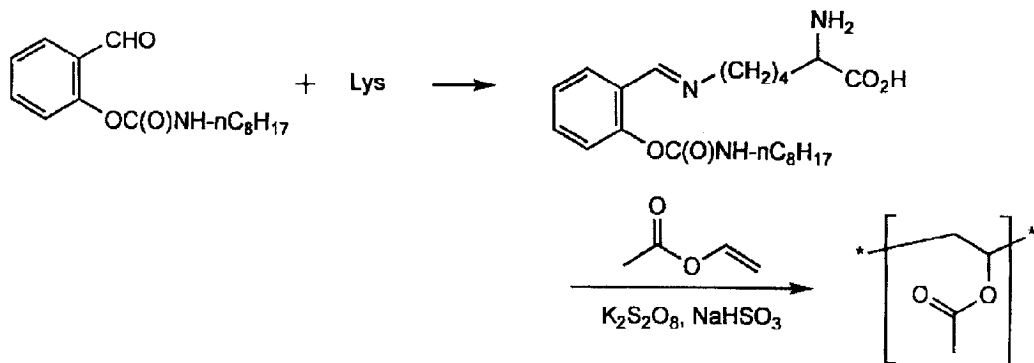
実施例

[0057] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0058] なお、以下の合成スキーム中、イミン化合物としては簡略化してIII型のもののみ示しているが、III'型のものも生成しているものとする。

[0059] 実施例1 カルバメート型サリチルアルデヒド／リジンによる酢酸ビニルの乳化重合

[0060] [化4]



[0061] 50 mL容二口ナスフラスコの内部を窒素雰囲気にした後、2-N-(オクチル)カルバモイルオキシベンズアルデヒド(34.0 mg, 0.123 mmol, 1.0 eq.)、リジン(18.6 mg, 0.127 mmol, 1.0 eq.)、および溶存酸素を追い出した水(26 mL)を入れ、常温で1時間攪拌した。

[0062] 次に、ペルオキシ二硫酸カリウム(66.8 mg, 0.247 mmol)

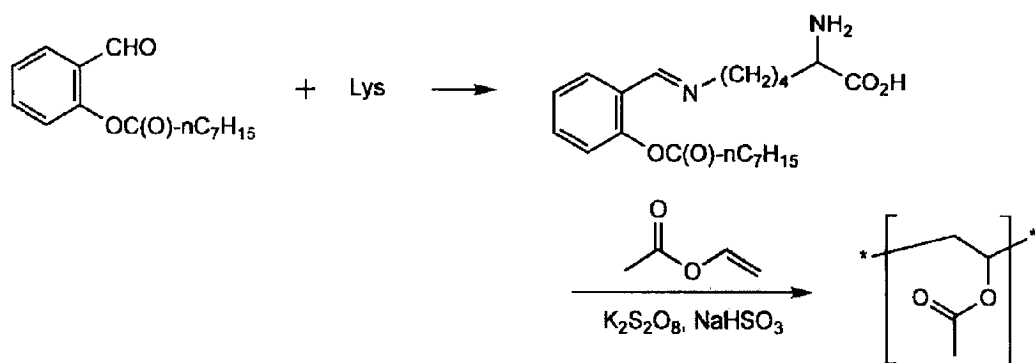
, 2.0 eq.) と亜硫酸水素ナトリウム (33.7 mg, 0.324 mmol, 2.6 eq.) を加えた。さらに酢酸ビニル (2.6 g, 30.2 mmol, 245 eq.) を加え、常温で20分程攪拌した。その後、60°C で2.5時間重合させ、ポリマーラテックスを得た。得られたポリマーラテックスに10%酒石酸溶液を加えることによりポリマーを固化させ、デカンテーションで溶液を除き、洗液が中性になるまで洗浄した。固形分を50°C で3時間減圧乾燥することによりポリマー (2.6 g) を得た。

[0063] 別途、上記ポリマーラテックスに対し、強酸を用いた従来の後処理も行った。即ち、得られたポリマーラテックスを水で3倍に薄めた後、6N塩酸 (30 mL) に強攪拌下滴下した。その後、洗液のpHが中性を示すまでデカンテーションで水洗した。固形分を濾過し、50°C で3時間減圧乾燥することにより、ポリマーが定量的に得られた。

[0064] 上記のとおり、10%酒石酸溶液の添加という非常に温和な条件でも、本発明によれば、大量の水による希釈と強酸を用いる従来方法によらなくとも、ポリマーを単離できることが明らかとなった。

[0065] 実施例2 エステル型サリチルアルデヒド/リジンによる酢酸ビニルの乳化重合

[0066] [化5]



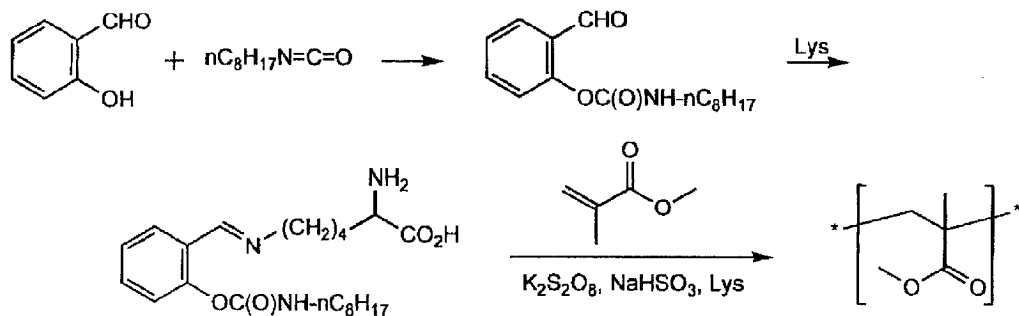
[0067] 30 mL容二口ナスフラスコの内部を窒素雰囲気にした後、リジン (146.2 mg, 1.0 mmol, 1.0 eq.) を入れ、さらに2-オクタノイルオキシベンズアルデヒド (248.5 mg, 1.0 mmol, 1.0 e

q.) の無水メタノール溶液を加え、常温で2時間攪拌した。メタノールと水を減圧留去、乾固し、黄色の粘着状のイミンを得た。

[0068] 100 mL 容ナスナスフラスコへ上記イミン (50 mg, 0.133 mmol, 1.0 eq.) と水 (50 mL) を加えて常温で攪拌し、均一溶液を得た。当該溶液にペルオキシ二硫酸カリウム (100.2 mg, 0.43 mmol, 3.3 eq.) と亜硫酸水素ナトリウム (50.1 mg, 0.48 mmol, 3.6 eq.) を加えた後、さらに酢酸ビニル (4.0 g, 46 mmol, 350 eq.) を加え、乳化するまで20分程攪拌した。その後、60°Cで2時間重合させ、ポリマーラテックスを得た。得られたポリマーラテックスを水で3倍に薄めた後、6 N 塩酸 (45 mL) に攪拌下滴下した。その後、洗液の pH が中性を示すまでデカンテーションで水洗した。固形分を濾過し、45°Cで3時間減圧乾燥することにより、ポリマーが定量的に得られた。得られたポリマーをGPCにより分析したところ、平均分子量は20万程度と算定された。

[0069] 実施例3 カルバメート型サリチルアルデヒド／リジンによるメタクリル酸メチルの乳化重合

[0070] [化6]



[0071] (1) 2-オクチルアミノカルボニルオキシベンズアルデヒドの合成
窒素雰囲気下、サリチルアルデヒド (1.24 g, 10.18 mmol, 1.0 eq.)、無水THF (10 mL)、トリエチルアミン (150 μL , 0.1 eq.) およびオクチルイソシアナート (2.0 mL, 1.76 g, 11.3 mmol, 1.1 eq.) を混合し、室温で12時間攪拌した。

その後、溶媒を留去し、フラッシュカラムクロマトグラフィ（溶離液：酢酸エチル／ヘキサン＝1／5）で精製することにより、2-オクチルアミノカルボニルオキシベンズアルデヒド（1.19g，収率：42%）を得た。

[0072] (2) サリチルアルデヒドイミンの調製

窒素雰囲気下、上記2-オクチルアミノカルボニルオキシベンズアルデヒド（139mg，0.501mmol，1.0eq.）とリジン（74.3mg，0.508mmol，1.0eq.）および無水メタノール（10mL）を混合し、室温で2時間攪拌した。溶媒を留去することによりイミンを得た。精製することなく、以下の乳化重合反応で利用した。

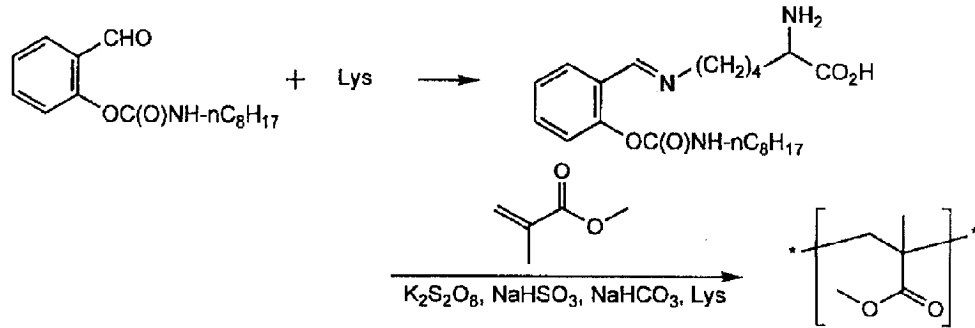
[0073] (3) 乳化重合反応

窒素雰囲気下、溶存酸素を追い出した水（15.0mL）に、上記イミン（15.2mg，0.0375mmol）とリジン（22.0mg，0.15mmol）を溶解した。さらに、炭酸水素ナトリウム（12.3mg，0.1464mmol）、ペルオキシ二硫酸カリウム（19.9mg，0.0737mmol）および亜硫酸水素ナトリウム（7.7mg，0.0736mmol）を加えた。当該溶液にメタクリル酸メチル（739.4mg，7.38mmol）を加え、乳化するまで攪拌した。乳化までには、約20分間要した。続いて65℃で3時間加熱することにより、重合反応を行った。反応液を室温まで放冷した後、1%シュウ酸水溶液（1.5mL）を加えることによりイミンを分解し、同時に沈殿する固体を濾過した。得られた固体を45℃で3時間減圧乾燥してメタクリル酸メチルポリマー（640mg，収率：87%）を得た。

[0074] 実施例4 カルバメート型サリチルアルデヒド／リジンによるメタクリル酸メチルの乳化重合 — イミンを用事調製

[0075]

[化7]

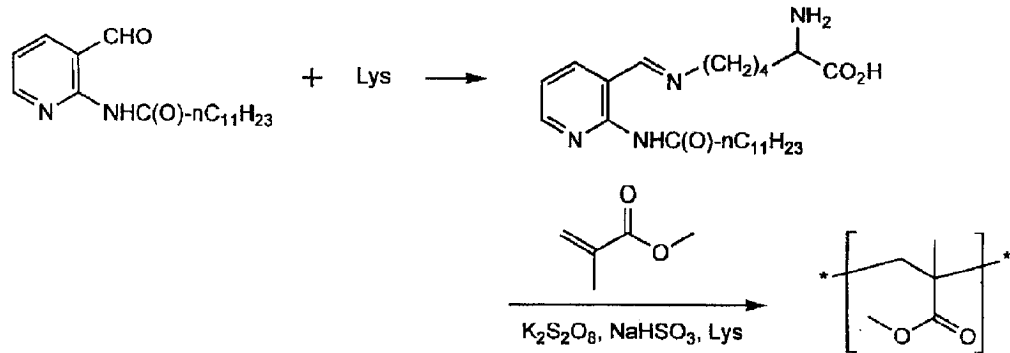


[0076] 窒素雰囲気下、溶存酸素を追い出した水（15.0 mL）に、2-（1-オクチルアミノ）カルボニルオキシベンズアルデヒド（10.4 mg, 0.038 mmol）とリジン（27.8 mg, 0.19 mmol）を溶解し、常温で30分間攪拌することによりイミンミセルを調製した。ここへ、炭酸水素ナトリウム（12.3 mg, 0.1464 mmol）、ペルオキシ二硫酸カリウム（19.9 mg, 0.0737 mmol）および亜硫酸水素ナトリウム（7.7 mg, 0.0736 mmol）を加えた。当該混合液へ、メタクリル酸メチル（739.4 mg, 7.38 mmol）を加え、乳化するまで攪拌した。乳化までには、約20分間要した。続いて65℃で3時間加熱することにより、重合反応を行った。反応液を室温まで放冷した後、1% シュウ酸水溶液（1.5 mL）を加えることによりイミンを分解し、同時に沈殿する固体を濾過した。得られた固体を45℃で3時間減圧乾燥してメタクリル酸メチルポリマー（640 mg, 収率：87%）を得た。

[0077] 実施例5 アミド型ピリジナルデヒド／リジンによるメタクリル酸メチルの乳化重合

[0078]

[化8]



[0079] (1) 2-ドデカノイルアミノ-3-ピリジンアルデヒドイミンの調製
窒素雰囲気下、アルデヒド (30.8 mg, 0.10 mmol) とリジン (14.7 mg, 0.10 mmol, 1.0 eq.) のメタノール (0.5 mL) 溶液を、室温で2時間反応させた。メタノールと生成した水を留去することにより目的のイミンを得た。精製することなく、以下の乳化重合反応で利用した。

[0080] (2) 乳化重合反応

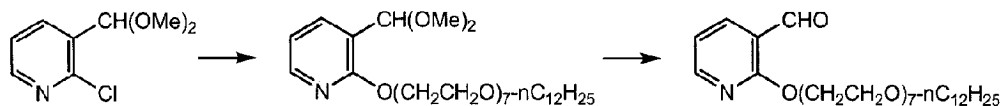
窒素雰囲気下、上記イミン (18.9 mg, 0.044 mmol) を水 (5 mL) に溶解した。そこに、リジン (6.9 mg, 0.047 mmol, 1.0 eq.)、過硫酸水素カリウム (6.3 mg, 0.023 mmol, 0.5 eq.) および亜硫酸水素ナトリウム (2.5 mg, 0.024 mmol, 0.5 eq.) を加えた後、激しく攪拌しながらメタクリル酸メチル (246.5 mg, 2.46 mmol, 50.0 eq.) をゆっくりと滴下した。その後、反応液の温度を65℃まで上げて2時間反応させた。室温まで冷やし、固体シュウ酸で酸性とした後に飽和食塩水を加えることで乳化状態を解消した。得られた固形分を濾別し、減圧下50℃で乾燥させることにより、ポリマー (214.9 mg, 重合率: 87%) を得た。

[0081] 実施例6 高水溶性エーテル型ピリジンアルデヒド/リジンによるスチレンの乳化重合

(1) 高水溶性エーテル型ピリジンアルデヒドの合成

[0082]

[化9]

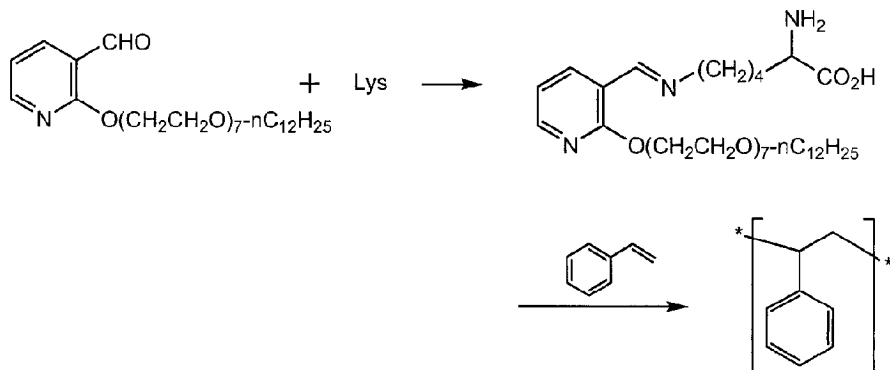


[0083] 窒素雰囲気下に水素化ナトリウム（60%パラフィン分散形，42.6 mg，1.1 mmol）とジメチルアセトアミド（DMA，1.0 mL）を混合し、ヘプタエチレングリコールモノドデシルエーテル（527.3 mg，1.1 mmol）をゆっくり加え、続いて10分間攪拌した。そこに、DMA（0.5 mL）に溶解したクロロピリジンアセタール（100.0 mg，0.53 mmol）を加え、20時間室温で反応した。反応終了後、溶媒を減圧下（1 mmHg，50℃）で留去し、残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィ（溶離液：AcOEt/MeOH=60/1）で精製することにより、エーテル体（169.2 mg，44%）を得た。

[0084] 窒素雰囲気下、得られたエーテル体（169.2 mg，0.23 mmol）をTHF（0.9 mL）と水（0.1 mL）に溶解し、トシル酸水和物（6.7 mg，0.035 mmol）を加えて4時間加熱還流した。エーテルと水に分配し、水層をエーテル抽出して、抽出液を飽和食塩水で洗浄することにより、目的化合物（140.9 mg，収率：90%）を得た。

[0085] (2) スチレンの乳化重合反応

[0086] [化10]

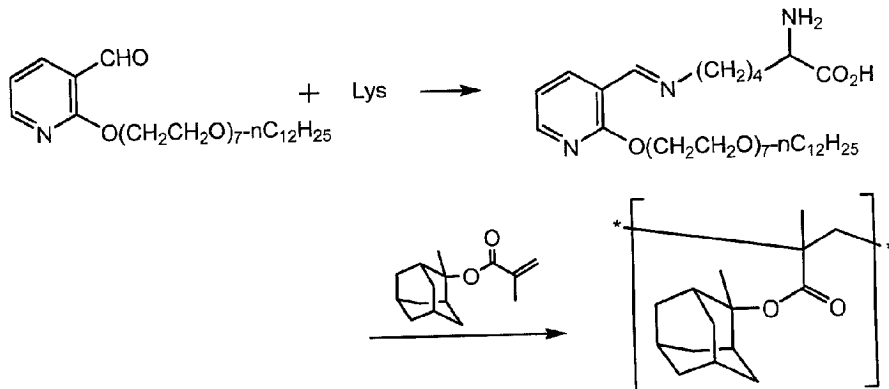


[0087] 上記（1）で得たピリジナルデヒド（67.7 mg，0.10 mmol）とLys（14.6 mg，0.10 mmol）をメタノール（4 mL）に

溶解してイミン化合物とした。溶媒を減圧留去した後、さらにLys (58.5 mg, 0.40 mmol) を加え、水 (10 mL) に溶解した。得られた水溶液を激しく攪拌しながらスチレン (538.6 mg, 5.0 mmol) を加え、窒素を30分間バブリングした。バブリング後、窒素雰囲気下、70°Cに加熱した。別の容器で水溶性アゾ重合開始剤 (VA-086, 3.6 mg) を水 (0.1 mL) に溶解し、窒素で30分間バブリングした。当該重合開始剤溶液を加え、70°Cで14時間反応させた。室温まで放冷した後、1N HClをゆっくり加えたところ、乳化は速やかに解消した。生成した重合物を吸引ろ過した後に減圧乾燥 (50°C, 1.0 mmHg) し、白色固体のポリスチレン (261.5 mg, 48%) を得た。

[0088] 実施例7 高水溶性エーテル型ピリジナルデヒド/リジンによるメタクリル酸アダマンタンエステルの乳化重合

[0089] [化11]

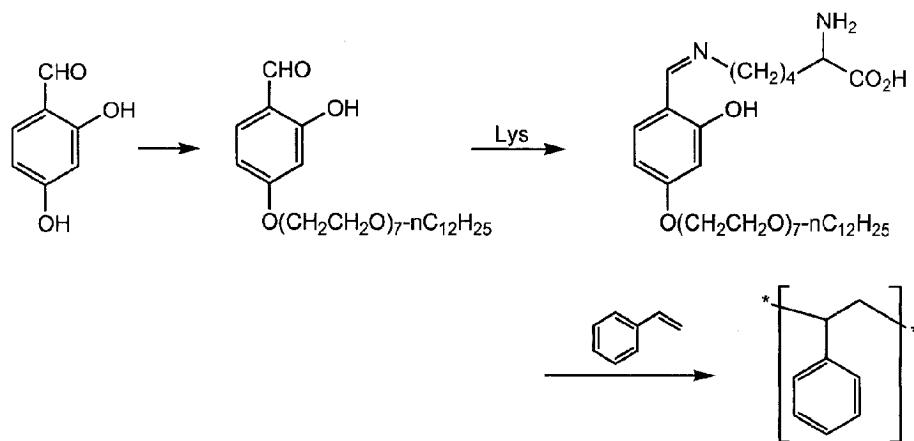


[0090] 上記実施例6 (1) で得たピリジナルデヒド (27.1 mg, 0.04 mmol) とLys (5.8 mg, 0.04 mmol) をメタノール (3 mL) に溶解してイミン化合物とした。溶媒を減圧留去した後、さらにLys (23.4 mg, 0.16 mmol) を加え、水 (4 mL) に溶解した。得られた水溶液を激しく攪拌しながらメタクリル酸アダマンタンエステル (468.7 mg, 2.0 mmol) を加え、窒素を30分間バブリングした。バブリング後、窒素雰囲気下、70°Cに加熱した。別の容器で水溶性アゾ重合開始剤 (VA-086, 6.9 mg) を水 (0.1 mL) に溶解し、窒素

で30分間バブリングした。当該重合開始剤溶液を加え、70℃で22時間反応させた。室温まで放冷した後、1N HClをゆっくり加えたところ、乳化は速やかに解消した。生成した重合物を吸引ろ過した後に減圧乾燥（50℃，1.0mmHg）し、白色固体（319.8mg，71%）を得た。

[0091] 実施例8 高水溶性2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド誘導体／リジンによるスチレンの乳化重合

[0092] [化12]



[0093] (1) 高水溶性2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド誘導体の合成

2,4-ジヒドロキシベンズアルデヒド（66.1mg，0.48mmol）、炭酸水素ナトリウム（40.2mg，0.48mmol）およびDMF（1.0mL）を混合した。そこへ、ヘプタエチレングリコールモノデシルエーテル臭化物（266.9mg，0.48mmol）を加え、室温で15時間反応させた。エーテルと水を加え分液し、有機層を水で3回と、1N HCl、水、飽和NaHCO₃水溶液、水および飽和食塩水で順次洗浄し、乾燥、減圧濃縮した。残渣をフラッシュカラムクロマトグラフィ（溶離液：AcOEt／CHCl₃=4／1）で精製することにより、液状の高水溶性ジヒドロキシベンズアルデヒド誘導体（135.7mg，46%）を得た。

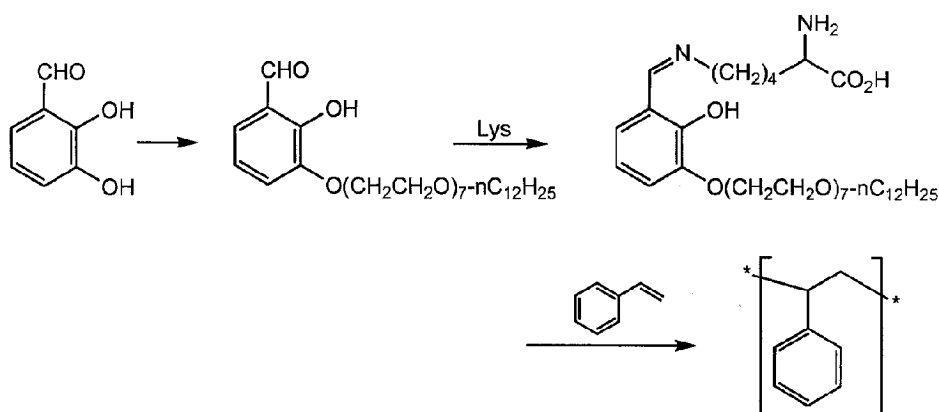
[0094] (2) スチレンの乳化重合反応

上記ベンズアルデヒド誘導体（24.6mg，0.04mmol）とLys（5.8mg，0.04mmol）をメタノール（5mL）に溶解してイ

ミン化合物とした。溶媒を減圧留去した後、水（3.5 mL）に溶解した。得られた水溶液を激しく攪拌しながらスチレン（1.00 g, 10.0 mmol）を加え、窒素を30分間バブリングした。バブリング後、窒素雰囲気下、70℃に加熱した。別の容器で水溶性アゾ重合開始剤（VA-057-nH₂O, 80.0 mg）を水（1.0 mL）に溶解し、窒素で30分間バブリングした。当該重合開始剤溶液（0.5 mL）を加え、70℃で14時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷した後、1 M シュウ酸水溶液をゆっくり加えたところ、乳化は速やかに解消した。生成した重合物を吸引ろ過した後減圧乾燥（50℃, 1.0 mmHg）し、白色固体のポリスチレン（812.5 mg, 81%）を得た。

[0095] 実施例9 高水溶性2,3-ジヒドロキシベンズアルデヒド誘導体／リジンによるスチレンの乳化重合

[0096] [化13]



[0097] (1) 高水溶性2,3-ジヒドロキシベンツアルデヒド誘導体の合成

水素化ナトリウム（60%パラフィン分散形, 62.1 mg, 1.56 mmol）のDMSO（0.5 mL）溶液に、2,3-ジヒドロキシベンツアルデヒド（97.7 mg, 0.71 mmol）のDMSO（0.5 mL）溶液をゆっくり滴下した。室温で1時間攪拌後、トシラート（459.0 mg, 0.71 mmol）を加え24時間反応させた。反応終了後、水を加えクロロホルムで抽出（5回）し、無水Na₂SO₄により乾燥、濃縮乾固し、フラ

ッシュカラムクロマトグラフィ（溶離液：AcOEt）により目的物（91.2 mg, 21%）を得た。

[0098] （2）スチレンの乳化重合反応

得られたアルデヒド化合物（25.2 mg, 0.04 mmol）とリジン（6.0 mg, 0.04 mmol）にメタノール（4 mL）を加えて溶解したことを確認後、溶媒と生成する水を減圧留去し乾固した。そこにリジン（6.0 mg, 0.04 mmol, 1.0 eq.）と蒸留水（3.5 mL）を加えて溶液を調製した。当該溶液を激しく攪拌しながらスチレン（1.0 g, 10.0 mmol）を加え、窒素で30分間バブリングした。溶液を70℃に加熱した。別の容器で水溶性アゾ重合開始剤（VA-057-nH₂O, 80.0 mg）を水（1.0 mL）に溶解し、窒素で30分間バブリングした。当該重合開始剤溶液を上記溶液に加えた後、70℃で12時間反応した。1Mシュウ酸水溶液（4 mL）をゆっくり加え、食塩を加えて得られる不溶物を濾取した後、50℃、1.0 mmHgで減圧乾燥することにより白色粉末ポリスチレン（697.7 mg, 70%）を得た。

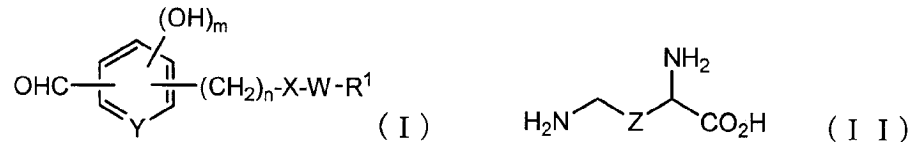
[0099] （3）反応系でのイミンの用事調製によるスチレンの乳化重合反応

上記（1）で得たアルデヒド化合物（22.6 mg, 0.04 mmol）、リジン（27.5 mg, 0.20 mmol）および蒸留水（3.5 mL）を混合し溶液とし、30分間攪拌した。そこに激しく攪拌しながらスチレン（1.0 g, 10.0 mmol）を滴下し、窒素を30分間バブリングした。その乳液を70℃に加熱した。別の容器で30分間窒素バブリングした水溶性アゾ重合開始剤（VA-057-nH₂O, 80.0 mg）の水（1.0 mL）溶液を加え、同温で12時間攪拌した。室温にした後、1Mシュウ酸水溶液（4 mL）をゆっくり加えた。白色不溶物を濾取した後、50℃、1.0 mmHgで減圧乾燥することによりポリスチレン（817.7 mg, 82%）を得た。

請求の範囲

[請求項1] 水系溶媒中、下記式 (I) で表されるアルデヒド化合物と下記式 (II) で表される塩基性アミノ酸からイミンミセルを得る工程；

[化1]



[式中、

Xは、単結合、 $-\text{O}-$ 基、 $-\text{NR}^2-$ 基、 $-\text{S}-$ 基、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-$ 基、 $-(\text{C}=\text{O})\text{O}-$ 基、 $-\text{NR}^3(\text{C}=\text{O})-$ 基、 $-(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4-$ 基、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4-$ 基または $-\text{NR}^3(\text{C}=\text{O})\text{NR}^4-$ 基を示し；

Yは、 $=\text{CH}-$ 基または $=\text{N}-$ 基を示し；

Wは、単結合、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_l-$ 基、 $-\text{[CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_l-$ 基、 $-\text{[CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_l-$ 基または $-\text{CH}_2\text{[CH}(\text{OH})]_o-\text{CH}_2\text{O}-$ 基を示し；

R¹はC₅₋₂₅アルキル基またはC₅₋₂₅アルケニル基を示し；

lは、1以上、20以下の整数を示し；

mは、Yが $=\text{CH}-$ 基である場合は0以上、4以下の整数を示し、Yが $=\text{N}-$ 基である場合は0以上、3以下の整数を示し；

nは、0以上、3以下の整数を示し；

oは、1以上、5以下の整数を示し；

R²~R⁴は、独立して水素原子またはC₁₋₆アルキル基を示し；

Zは、 $-\text{CH}_2-$ 基が $-\text{O}-$ 基、 $-\text{NR}^5-$ 基または $-\text{S}-$ 基で置換されていてもよいC₁₋₆アルキレン基を示し；

R⁵は、水素原子またはC₁₋₆アルキル基を示す]

上記イミンミセルを含むエマルジョン中、エチレン系モノマーを乳化重合する工程；

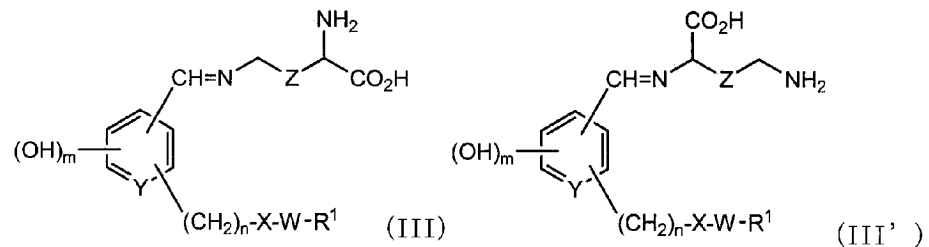
を含むことを特徴とする乳化重合方法。

[請求項2] さらに、イミン化合物を分解する工程を含む請求項1に記載の乳化重合方法。

[請求項3] 有機酸によりイミン化合物を分解する請求項2に記載の乳化重合方法。

[請求項4] 下記式 (III) および/または下記式 (III') で表されることを特徴とするイミン化合物。

[化2]



[式中、

Xは、単結合、 $-O-$ 基、 $-NR^2-$ 基、 $-S-$ 基、 $-O(C=O)$ 基、 $-(C=O)O-$ 基、 $-NR^3(C=O)-$ 基、 $-(C=O)NR^4-$ 基、 $-O(C=O)NR^4-$ 基または $-NR^3(C=O)NR^4-$ 基を示し；

Yは、 $=CH-$ 基または $=N-$ 基を示し；

Wは、単結合、 $-(CH_2CH_2O)_l-$ 基、 $-[CH(CH_3)CH_2O]_l-$ 基、 $-[CH_2CH(CH_3)O]_l-$ 基または $-CH_2[CH(OH)]_o-CH_2O-$ 基を示し；

R^1 は C_{5-25} アルキル基または C_{5-25} アルケニル基を示し；

lは、1以上、20以下の整数を示し；

mは、Yが $=CH-$ 基である場合は0以上、4以下の整数を示し、

Yが=N-基である場合は0以上、3以下の整数を示し；

nは、0以上、3以下の整数を示し；

oは、1以上、5以下の整数を示し；

R²~R⁴は、独立して水素原子またはC₁₋₆アルキル基を示し；

Zは、-CH₂-基が-O-基、-NR⁵-基または-S-基で置換されていてもよいC₁₋₆アルキレン基を示し；

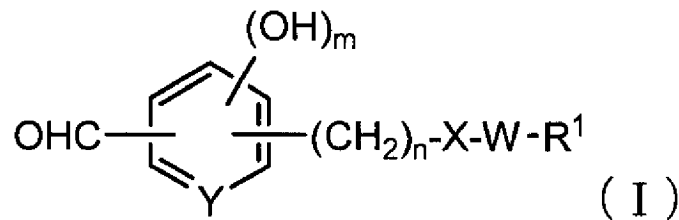
R⁵は、水素原子またはC₁₋₆アルキル基を示す]

[請求項5] 請求項4に記載のイミン化合物(III)および/またはイミン化合物(III')を含むことを特徴とするイミンミセル。

[請求項6] 請求項5に記載のイミンミセルを含むことを特徴とするエマルション。

[請求項7] 下記式(I)で表されることを特徴とするアルデヒド化合物。

[化3]



[式中、

Xは、単結合、-O-基、-NR²-基、-S-基、-O(C=O)-基、-(C=O)O-基、-NR³(C=O)-基、-(C=O)NR⁴-基、-O(C=O)NR⁴-基または-NR³(C=O)NR⁴-基を示し；

Yは、=CH-基または=N-基を示し；

Wは、-(CH₂CH₂O)_l-基、-[CH(CH₃)CH₂O]_l-基、-[CH₂CH(CH₃)O]_l-基または-CH₂[CH(OH)]_o-CH₂O-基を示し；

R¹はC₅₋₂₅アルキル基またはC₅₋₂₅アルケニル基を示し；

lは、1以上、20以下の整数を示し；

mは、Yが=C H-基である場合は0以上、4以下の整数を示し、
Yが=N-基である場合は0以上、3以下の整数を示し；

nは、0以上、3以下の整数を示し；

oは、1以上、5以下の整数を示し；

R²~R⁴は、独立して水素原子またはC₁₋₆アルキル基を示し；

Zは、-C H₂-基が-O-基、-N R⁵-基または-S-基で置換
されていてもよいC₁₋₆アルキレン基を示し；

R⁵は、水素原子またはC₁₋₆アルキル基を示す]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/24(2006.01)i, C07C47/575(2006.01)i, C07C251/24(2006.01)i,
C07D213/75(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/24-2/30, C08F6/14, C07C47/575, C07C251/24, C07D213/75

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 59-18706 A (Ajinomoto Co., Inc.), 31 January 1984 (31.01.1984), claims; page 3, lower left column, line 10 to lower right column, line 12 (Family: none)	1-6
A	JP 11-100403 A (Kao Corp.), 13 April 1999 (13.04.1999), claims; paragraphs [0006], [0009], [0020] (Family: none)	1-3
A	JP 4-1202 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 06 January 1992 (06.01.1992), claims; page 3, lower right column, lines 8 to 20 & US 5093030 A	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 May, 2013 (01.05.13)

Date of mailing of the international search report
14 May, 2013 (14.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054411

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-146556 A (Nano Carrier Co., Ltd.), 29 May 2001 (29.05.2001), claims; paragraphs [0030] to [0031]; examples & EP 1230934 A1	4-6
A	JP 59-116286 A (Ciba-Geigy AG.), 05 July 1984 (05.07.1984), example 1 & EP 0111453 A1 & EP 0111455 A2	7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08F2/24(2006.01)i, C07C47/575(2006.01)i, C07C251/24(2006.01)i, C07D213/75(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08F2/24-2/30, C08F6/14, C07C47/575, C07C251/24, C07D213/75

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
 CAplus/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 59-18706 A (味の素株式会社) 1984. 01. 31, 特許請求の範囲, 第3 頁左下欄 10 行-右下欄 12 行 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-100403 A (花王株式会社) 1999. 04. 13, 特許請求の範 囲, [0006], [0009], [0020] (ファミリーなし)	1-3

C 欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01. 05. 2013	国際調査報告の発送日 14. 05. 2013
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 藤本 保	4 J	9 5 5 2
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4-1202 A (工業技術院長) 1992.01.06, 特許請求の範囲, 第3頁 右下欄 8-20 行 & US 5093030 A	1-3
A	JP 2001-146556 A (ナノキャリア株式会社) 2001.05.29, 特許請求 の範囲, [0030]-[0031], 実施例 & EP 1230934 A1	4-6
A	JP 59-116286 A (チバ・ガイギー・アクチエンゲゼルシヤフト) 1984.07.05, 実施例 1 & EP 0111453 A1 & EP 0111455 A2	7