

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5139756号  
(P5139756)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int. Cl.

F I

<b>CO8J</b>	<b>3/16</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8J</b>	<b>3/16</b>	<b>CET</b>
<b>CO8F</b>	<b>293/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8F</b>	<b>293/00</b>	
<b>CO8F</b>	<b>8/12</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>CO8F</b>	<b>8/12</b>	

請求項の数 11 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2007-229280 (P2007-229280)  
 (22) 出願日 平成19年9月4日(2007.9.4)  
 (65) 公開番号 特開2009-62416 (P2009-62416A)  
 (43) 公開日 平成21年3月26日(2009.3.26)  
 審査請求日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(73) 特許権者 304027349  
 国立大学法人豊橋技術科学大学  
 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1  
 (74) 代理人 100107515  
 弁理士 廣田 浩一  
 (74) 代理人 100107733  
 弁理士 流 良広  
 (74) 代理人 100115347  
 弁理士 松田 奈緒子  
 (73) 特許権者 000006747  
 株式会社リコー  
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
 (74) 代理人 100107515  
 弁理士 廣田 浩一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族炭化水素系溶媒中で形成される高分子微粒子およびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体と下記一般式(2)で示されるポリ(tert-ブトキシスチレン)とからなるブロック共重合体がヘキサン中で自己組織化によってミセル状の凝集体を形成してなることを特徴とする高分子微粒子。

一般式(1)

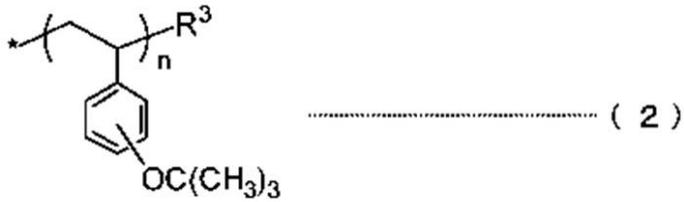
【化1】



ここで、上記一般式(1)中、R<sup>1</sup>はラジカル重合開始剤残基、R<sup>2</sup>は水素原子、アルキル基、アール基及びハロゲン基のいずれかを表す。は下記一般式(2)で示されるポリマーとの結合部位を示す。mは重合度で、80~1500の整数である。

一般式(2)

【化 2】



ここで、上記一般式(2)中、 $R^3$ は精密ラジカル重合の重合制御剤残基を表す。は上記一般式(1)で示されるポリマーとの結合部位を示す。 $n$ は重合度で、50~1500の整数である。

10

【請求項 2】

ブロック共重合体において、一般式(1)で示されるポリマーの重合度 $m$ と一般式(2)で示されるポリマーの重合度 $n$ の割合が $n/m = 0.55 \sim 7$ である請求項 1 に記載の高分子微粒子。

【請求項 3】

凝集体が球状である請求項 1 から 2 のいずれかに記載の高分子微粒子。

【請求項 4】

凝集体の粒径が 20 ~ 200 ナノメートルである請求項 1 から 3 のいずれかに記載の高分子微粒子。

【請求項 5】

ミセル状の凝集体が、一般式(1)で示されるポリマーセグメントを核に、一般式(2)で示されるポリマーセグメントを外殻にもつ構造の凝集体である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の高分子微粒子。

20

【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の高分子微粒子の製造方法であって、ブロック共重合体をヘキサン中で自己組織化してミセル状の凝集体を形成することを特徴とする高分子微粒子の製造方法。

【請求項 7】

下記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体と下記一般式(2)で示されるポリ(tert-ブトキシスチレン)とからなるブロック共重合体が特定の酸触媒によって加水分解されてなる、下記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体と下記一般式(3)で示されるポリビニルフェノールからなる共重合体が、メタノール中で自己組織化によってミセル状の凝集体を形成してなることを特徴とする高分子微粒子。

30

一般式(1)

【化 3】

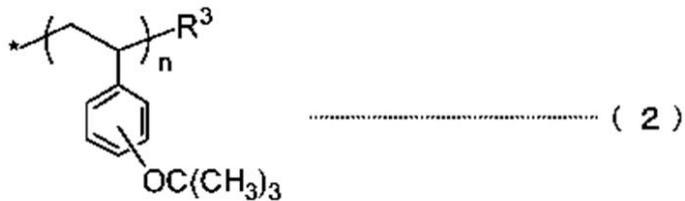


ここで、上記一般式(1)中、 $R^1$ はラジカル重合開始剤残基、 $R^2$ は水素原子、アルキル基、アリアル基及びハロゲン基のいずれかを表す。は下記一般式(2)で示されるポリマーとの結合部位を示す。 $m$ は重合度で、80~1500の整数である。

40

一般式(2)

## 【化 4】



ここで、上記一般式(2)中、R<sup>3</sup>は精密ラジカル重合の重合制御剤残基を表す。は上記一般式(1)で示されるポリマーとの結合部位を示す。nは重合度で、50～150の整数である。

## 一般式(3)

## 【化 5】



ここで、上記一般式(3)中、R<sup>4</sup>は精密ラジカル重合の重合制御剤残基もしくはその酸加水分解残基を表す。は上記一般式(1)で示されるポリマーとの結合部位を示す。nは重合度で、50～1500の整数である。

## 【請求項 8】

凝集体が球状である請求項 7 に記載の高分子微粒子。

## 【請求項 9】

凝集体の粒径が 20～200 ナノメートルである請求項 7 から 8 のいずれかに記載の高分子微粒子。

## 【請求項 10】

ミセル状の凝集体が、一般式(1)で示されるポリマーセグメントを核に、一般式(3)で示されるポリビニルフェノールセグメントを外殻にもつ構造の凝集体である請求項 7 から 9 のいずれかに記載の高分子微粒子。

## 【請求項 11】

請求項 7 から 10 のいずれかに記載の高分子微粒子の製造方法であって、共重合体をメタノール中で自己組織化してミセル状の凝集体を形成することを特徴とする高分子微粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ポリ(tert-ブトキシスチレン)とポリスチレン誘導体とからなるブロック共重合体の非極性溶媒中での自己組織化により形成される高分子微粒子およびその製造法に関する。該高分子微粒子はナノオ-ダ-のミセル状の高分子凝集体であり多くの物質を中に取り込むことができる。一方、該微粒子が生成する上記非極性溶媒は揮発性が高く、生体に対しても環境に対しても低毒性かつ低負荷である。したがって、該高分子共重合体は、即乾性の染料や塗料、建築用塗料、紙改質剤、繊維改質剤、コ-ティング剤、抽出・分離剤、医療用および農業用薬物運搬体等の構成材料としての用途が見込まれる。

## 【背景技術】

## 【0002】

以前から、分子の自己組織化によって形成されるミセル状の微粒子が染料や塗料の分散剤、繊維や紙の改質剤、薬物運搬体などの構成材料として使用されてきた。

## 【0003】

しかし、従来の微粒子製造技術ではその溶媒として水やアルコールが用いられることが多

10

20

30

40

50

く、染料や塗料の構成材料として用いると、乾燥に長時間を要するばかりか、微粒子中に溶媒が残留するという問題がある。また、水に溶解しない構成材料を必要とする建築用塗料で従来から使用されている溶媒は、乾燥時間や残留の問題に加え、溶媒の悪臭や環境への負荷が問題となっていた。さらに、揮発性が高くかつ臭いも毒性も低い環境低負荷型の有機溶媒には、極めて限られた種類の高分子しか溶解せず、その上、その高分子の耐久性が低いという種々の問題を含んでいた。

【特許文献 1】特許公開公報 特開平 2 0 0 5 - 1 9 0 7 3 2

【特許文献 2】特許公開公報 特開平 2 0 0 5 - 1 4 4 1 9

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 0 4 】

本発明で解決しようとする課題の第 1 は、揮発性が高くかつ臭いも毒性も低い環境低負荷型の有機溶媒を用いること、そのための方法として課題の第 2 は、このような特徴をもつ溶媒に溶ける高分子から微粒子を製造すること、さらに課題の第 3 は、このような高分子微粒子のサイズをナノオ - ダ - で制御するための製造方法を提供することを目指すものである。

【 0 0 0 5 】

上記課題の第 1 は、即乾性がありかつ乾燥時に悪臭を放たず、かつ生体や環境に負荷をかけない溶媒の使用を可能にすることを目的とし、課題の第 2 は、このような特徴をもつ溶媒にとける構成材料の材料としての耐久性や力学的強度の向上を目的としており、さらに課題の第 3 は、微粒子の工業的用途の拡大と種々の用途にあったサイズの微粒子を製造するための方法を提供することを目指すものである。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

本発明者らは鋭意検討した結果、ポリ ( t e r t - ブトキシスチレン ) とポリスチレン誘導体からなるブロック共重合体を合成し、構造の中に芳香族を含まない揮発性の高い有機溶媒に該共重合体を溶かすと、数十 ~ 数百ナノメートルの高分子微粒子が形成されることを見出し、本発明を完成した。

【 0 0 0 7 】

下記一般式 ( 1 ) で示されるポリスチレン誘導体と下記一般式 ( 2 ) で示されるポリ ( t e r t - ブトキシスチレン ) とからなるブロック共重合体を特定の有機溶媒に溶かすだけで、ナノオ - ダ - の球状高分子微粒子が形成されることにより達成される。

30

一般式 ( 1 )

【化 1】

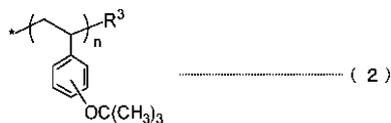


ここで、上記一般式 ( 1 ) 中、 $R^1$  はラジカル重合開始剤残基、 $R^2$  は水素原子、アルキル基、アリ - ル基もしくはハロゲン基のいずれかを表す。は下記一般式 ( 2 ) で示されるポリマ - との結合部位を示す。 $m$  は重合度で、80 ~ 1500 の整数である。

40

一般式 ( 2 )

【化 2】



ここで、上記一般式 ( 2 ) 中、 $R^3$  は精密ラジカル重合の重合制御剤残基を表す。は上記一般式 ( 1 ) で示されるポリマ - との結合部位を示す。 $n$  は重合度で、50 ~ 1500 の整数である。

【 0 0 0 8 】

50

また本発明のさらに好ましい態様は、前記一般式(1)で示されるポリマ-セグメントの重合度である $m$ と前記一般式(2)で示されるポリマ-セグメントの重合度である $n$ の割合が、 $n/m = 0.55 \sim 7$ であるジブロック共重合体を特定の有機溶媒に溶解させることにより達成される。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、即乾性がありかつ乾燥時に悪臭を放たず、かつ生体や環境に負荷をかけない溶媒を使用して、耐久性や力学的強度の優れた高分子から高分子微粒子を製造することができる。

【0010】

さらに本発明は、前記一般式(1)で示されるポリマ-セグメントの重合度である $m$ や、前記一般式(2)で示されるポリマ-セグメントの重合度である $n$ 、またその割合である $n/m$ を変えることにより、該高分子微粒子のサイズをナノオ-ダ-で制御することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

下記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体と下記一般式(2)で示されるポリ(*tert*-ブトキシスチレン)からなるブロック共重合体を、ヘキサンに溶かして所定の温度(10~40、好ましくは20~30)で数十分~数時間(好ましくは1時間)放置すると、粒径が数十~数百のミセル状に凝集した高分子微粒子を溶液状態で得る。

一般式(1)

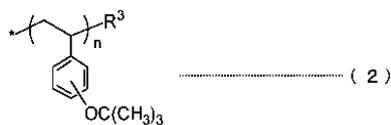
【化1】



ここで、上記一般式(1)中、 $R^1$ はラジカル重合開始剤残基、 $R^2$ は水素原子、アルキル基、アリ-ル基もしくはハロゲン基のいずれかを表す。は下記一般式(2)で示されるポリマ-との結合部位を示す。 $m$ は重合度で、80~1500の整数である。

一般式(2)

【化2】



ここで、上記一般式(2)中、 $R^3$ は精密ラジカル重合の重合制御剤残基を表す。は上記一般式(1)で示されるポリマ-との結合部位を示す。 $n$ は重合度で、50~1500の整数である。

【0012】

該共重合体を構成する上記一般式(1)で示されるポリマ-の重合度 $m$ と一般式(2)で示されるポリマ-の重合度 $n$ の割合は $n/m = 0.55 \sim 7$ であることが望ましい。

【0013】

ここで、該共重合体がヘキサン中で該高分子微粒子を形成するメカニズムを図1に基づいて説明する。上記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体(1)と上記一般式(2)で示されるポリ(*tert*-ブトキシスチレン)(2)からなる該共重合体(3)をヘキサンに溶かすと、前記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体セグメントはこの溶媒には溶解しないので、該ポリスチレン誘導体セグメントがファンデルワ-ルス力(4)によって凝集する。一方、凝集に関与しない該ポリ(*tert*-ブトキシスチレン)セグメント(2)は外側に位置するので、図1のような高分子凝集体の微粒子(5)となる。

【0014】

また、該共重合体は酸による加水分解によって、該共重合体を構成する上記一般式(2)

10

20

30

40

50

で示されるポリ(tert-ブトキシスチレン)セグメントが、下記一般式(3)で示されるポリビニルフェノールに変換され、上記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体と下記一般式(3)で示される該ポリマ-との共重合体になる。

一般式(3)

【化3】



ここで、上記一般式(3)中、R<sup>4</sup>は精密ラジカル重合の重合制御剤残基もしくはその酸加水分解残基を表す。は上記一般式(1)で示されるポリマ-との結合部位を示す。nは重合度で、50~1500の整数である。

10

【0015】

さらに、該共重合体の加水分解によって生成した上記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体と上記一般式(3)で示されるポリビニルフェノールからなる上記共重合体を塩素系有機溶媒に溶かすと、ポリビニルフェノールが水素結合により凝集し、数十~数百ナノメートルのミセル状微粒子を形成する。

【0016】

一方、上記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体と上記一般式(3)で示されるポリビニルフェノールからなる上記共重合体は、アルコール系の溶媒中では、ポリスチレン誘導体がファンデルワールス力により凝集し、上記一般式(3)で示されるポリビニルフェノールセグメントが外殻にもつ数十~数百ナノメートルのミセル状微粒子になる。

20

【0017】

一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体の具体例は次の通りである。

【化4】

化合物	R <sup>2</sup>
1	H
2	CH <sub>3</sub>
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
4	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
5	Phenyl
6	F
7	Cl
8	Br

【実施例1】

30

【0018】

前記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体で、R<sup>2</sup>が水素原子、すなわち前記化合物No.1であるポリスチレン(数平均分子量13,000)と、前記一般式(2)で示されるポリ(tert-ブトキシスチレン)(数平均分子量91,000)からなるジブロック共重合体の合成について説明する。

スチレン4.55グラムと開始剤としての過酸化ベンゾイルの56ミリグラム、およびラジカル重合制御剤としての4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルの56ミリグラムを重合管に入れ、脱気後封管する。この混合物を95のオイルバス中で3.5時間加熱後、オイルバスの温度を上げて125のオイルバス中で144時間重合を行う。この重合管を液体窒素中に入れることにより重合を停止させた後、重合管の封管を切り、重合管に塩化メチレンを注いで重合生成物を塩化メチレンに溶解させる。この重合生成物の塩化メチレン溶液をメタノールに滴下し、沈澱物をろ過により単離する。この単離した重合生成物を真空中で乾燥させることにより、ポリスチレン(数平均分子量13,000)の3.49グラムを得た。

40

次に、このようにして得られたポリスチレン(数平均分子量13,000)600ミリグラムと4-tert-ブトキシスチレンの8.12グラムを重合管に入れ、脱気封管する。この混合物を125のオイルバス中で3時間重合させる。この重合管を液体窒素中に入れることで重合を停止させた後、封管を切り塩化メチレンを注ぎ込んで重合生成物を塩化メチレンに溶解させる。この重合生成物の塩化メチレン溶液をメタノールに滴下し、沈澱物をろ過により単離する。この単離した重合生成物を真空中で乾燥させることにより、

50

ポリポリスチレン - block - ポリ(4-tert-ブトキシスチレン)のジブロック共重合体と、未反応のポリ(4-tert-ブトキシスチレン)の混合物4.59グラムを得る。この混合物を、ベンゼンとシクロヘキサンの割合が体積比で3:2である混合溶媒を溶離剤として、フラッシュカラムクロマトグラフィを行うことで未反応のポリ(4-tert-ブトキシスチレン)を除去する。このフラッシュカラムクロマトグラフィによって分取したポリスチレン - block - ポリ(4-tert-ブトキシスチレン)のジブロック共重合体のベンゼン - シクロヘキサン混合溶液をエバポレーターで濃縮後、メタノール中に注いで共重合体を沈澱させる。この沈澱物をろ過により単離し真空乾燥すると、ポリスチレン - block - ポリ(4-tert-ブトキシスチレン)のジブロック共重合体(ポリ(4-tert-ブトキシスチレン)の数平均分子量が9,1000)4.83グラムを得た。該共重合体を得られたことの確認は、共重合体の核磁気共鳴スペクトルおよび高速液体クロマトグラフィにより確認した。

10

**【実施例2】****【0019】**

次に、前記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体で、 $R^2$ が水素原子、すなわち前記化合物No.1であるポリスチレン(数平均分子量13,000)と、前記一般式(2)で示されるポリ(tert-ブトキシスチレン)(数平均分子量91,000)からなるジブロック共重合体から微粒子を得る方法について説明する。

該ブロック共重合体の10ミリグラムを3.5mLのヘキサンに溶解する。その溶液を室温で1時間放置後、 $20^\circ$ 、角度 $90^\circ$ の条件で光散乱測定した結果、流体力学的直径78ナノメートルの微粒子が形成された。微粒子の流体力学的直径はキュムラント法により算出し、形成の確認は光散乱解析による粒径の散乱強度分布で確認した。この散乱強度分布図を図2に示す。

20

**【実施例3】****【0020】**

前記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体で、 $R^2$ が水素原子、すなわち前記化合物No.1であるポリスチレン(数平均分子量13,000)と、前記一般式(2)で示されるポリ(tert-ブトキシスチレン)(数平均分子量27,000)からなるジブロック共重合体から微粒子を得る方法について説明する。

該ブロック共重合体の10ミリグラムを3.5mLのヘキサンに溶解する。この溶液を室温で1時間放置後、 $20^\circ$ 、角度 $90^\circ$ の条件で光散乱測定した結果、流体力学的直径53ナノメートルの微粒子が形成された。微粒子の流体力学的直径はキュムラント法により算出した。

30

**【実施例4】****【0021】**

前記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体で、 $R^2$ が水素原子、すなわち前記化合物No.1であるポリスチレン(数平均分子量13,000)と、前記一般式(2)で示されるポリ(tert-ブトキシスチレン)(数平均分子量91,000)からなるジブロック共重合体を加水分解して、前記ポリスチレン(数平均分子量13,000)と前記一般式(3)で示されるポリ(4-ピニルフェノール)(数平均分子量62,000)からなるジブロック共重合体を得る方法について説明する。

40

前記化合物No.1であるポリスチレン(数平均分子量13,000)と、前記一般式(2)で示されるポリ(tert-ブトキシスチレン)(数平均分子量62,000)からなるジブロック共重合体の100ミリグラムを溶媒としてのテトラヒドロフラン10ミリリットルに溶かす。この溶液に、触媒としての濃塩酸1ミリリットルを加える。その混合物をオイルバス中で攪拌しながら24時間環流する。冷却後、エバポレーターにより濃縮し、500ミリリットルの水道水に滴下する。沈澱物を吸引ろ過し真空乾燥すると、前記化合物No.1であるポリスチレンポリスチレン(数平均分子量13,000)と前記一般式(3)で示されるポリ(4-ピニルフェノール)(数平均分子量62,000)からなるジブロック共重合体を63ミリグラム得る。該共重合体に変換されたことの確認は、

50

該共重合体を溶媒としての重水素化 1,4-ジオキサンに溶解し、該共重合体の核磁気共鳴スペクトルで、tert-ブチル基のプロトンに基づくシグナルが 1.3 ppm に全く観察されなかったことにより確認した。

【参考例 5】

【実施例 5】

【0022】

次に、前記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体で、 $R^2$ が水素原子、すなわち前記化合物 No. 1 であるポリスチレン(数平均分子量 13,000)と、前記一般式(3)で示されるポリ(4-ビニルフェノール)(数平均分子量 62,000)からなるジブロック共重合体から、高分子微粒子を形成する方法について説明する。

10

該共重合体 3 ミリグラムを溶媒としてのテトラヒドロフラン 0.5 ミリリットルに溶かす。この溶液に溶媒としてのクロロホルム 6.5 ミリリットルを加える。この溶液を室温で 1 時間放置後、20℃、角度 90° の条件で光散乱測定した結果、流体力学的直径 84 ナノメートルの微粒子が形成された。微粒子の流体力学的直径はキュムラント法により算出した。

【実施例 6】

【0023】

前記一般式(1)で示されるポリスチレン誘導体で、 $R^2$ が水素原子、すなわち前記化合物 No. 1 であるポリスチレン(数平均分子量 13,000)と、前記一般式(3)で示されるポリ(4-ビニルフェノール)(数平均分子量 62,000)からなるジブロック共重合体から、アルコール系有機溶媒中で高分子微粒子を形成する方法について説明する。

20

該共重合体 10 ミリグラムを溶媒としてのテトラヒドロフラン 0.5 ミリリットルに溶かす。この溶液に溶媒としてのメタノール 3 ミリリットルを加える。この溶液を室温で 1 時間放置後、20℃、角度 90° の条件で光散乱測定した結果、流体力学的直径 70 ナノメートルの微粒子が形成された。微粒子の流体力学的直径はキュムラント法により算出した。

【産業上の利用可能性】

【0024】

本発明によれば、この製造法で形成される高分子微粒子は、芳香族を含まない脂肪族炭化水素系の揮発性の高い有機溶媒中で形成される。この有機溶媒は従来の建築用塗料に使われている有機溶剤のような悪臭がなく、かつ生体や環境への毒性や負荷が低いため、即乾性の染料や塗料、建築用塗料、紙改質剤、繊維改質剤、コートイング剤、抽出・分離剤、医療用および農業用薬物運搬体等の構成材料としての用途が見込まれる。また、酸によって微粒子の外殻が分解され、親水性になるので、一旦塗装した塗料を除去したい場合には、光酸発生剤などを吹き付けることにより、容易に除去することが可能な特殊塗料としての用途も見込まれる。

30

【図面の簡単な説明】

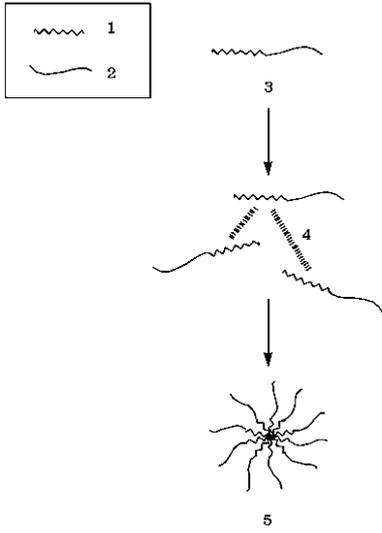
【0025】

【図 1】本発明に基づく高分子微粒子形成の説明

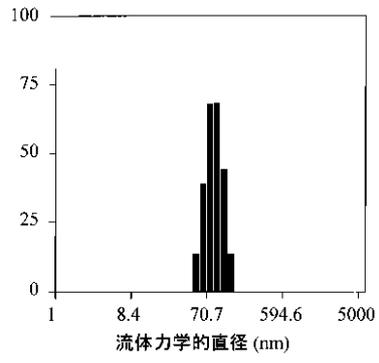
【図 2】実施例 2 に関わる高分子微粒子の光散乱強度分布図

40

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 吉田 絵里  
愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 豊橋技術科学大学内
- (72)発明者 江間 友幸  
愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 豊橋技術科学大学内

審査官 中村 英司

- (56)参考文献 特開2003-342494(JP,A)  
特開平06-065333(JP,A)  
特開平07-097417(JP,A)  
特表2009-542897(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08F251/00-283/00  
C08F283/02-289/00  
C08F291/00-297/08