

(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2020-33340  
(P2020-33340A)

(43) 公開日 令和2年3月5日(2020.3.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C07C 229/46 (2006.01)</b>	C07C 229/46 C S P	4 F 0 7 1
<b>C08G 69/26 (2006.01)</b>	C08G 69/26	4 H 0 0 6
<b>C08J 5/20 (2006.01)</b>	C08J 5/20 C F G	4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

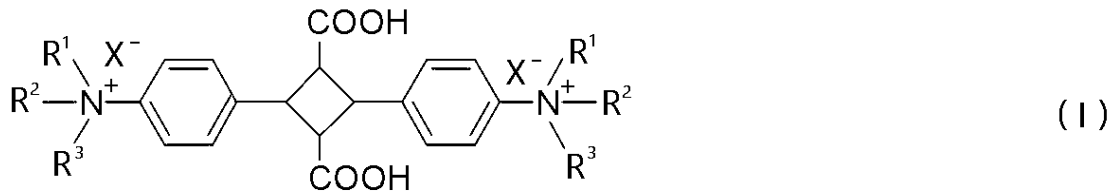
(21) 出願番号 特願2019-150970 (P2019-150970)	(71) 出願人 304024430 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学 石川県能美市旭台一丁目1番地
(22) 出願日 令和1年8月21日(2019.8.21)	(74) 代理人 100141472 弁理士 赤松 善弘
(31) 優先権主張番号 特願2018-157710 (P2018-157710)	(72) 発明者 金子 達雄 石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学 法人北陸先端科学技術大学院大学内
(32) 優先日 平成30年8月24日(2018.8.24)	(72) 発明者 高田 健司 石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学 法人北陸先端科学技術大学院大学内
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(72) 発明者 スマント ドゥイペディ 石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学 法人北陸先端科学技術大学院大学内
(出願人による申告) 平成24年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業「バイオスーパーエンジニアリングプラスチックの合成および有機電子材料への展開」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 第4級アンモニウム基含有ポリアミド

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐熱性に優れた第4級アンモニウム基含有ポリアミド、前記第4級アンモニウム基含有ポリアミドの製造中間体として有用な化合物、および前記第4級アンモニウム基含有ポリアミドを含有する陰イオン交換樹脂を提供する。

【解決手段】式(I)で表わされる4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物、及び、前記化合物とジアミンを反応させて得られる第4級アンモニウム基含有ポリアミド。



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基、Xはハロゲン原子を示す)

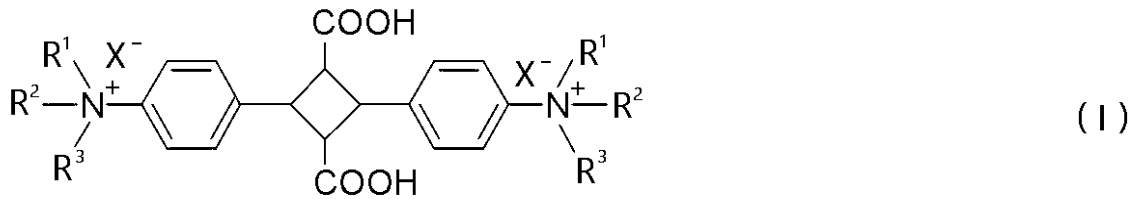
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

式 (I) :

## 【化 1】



10

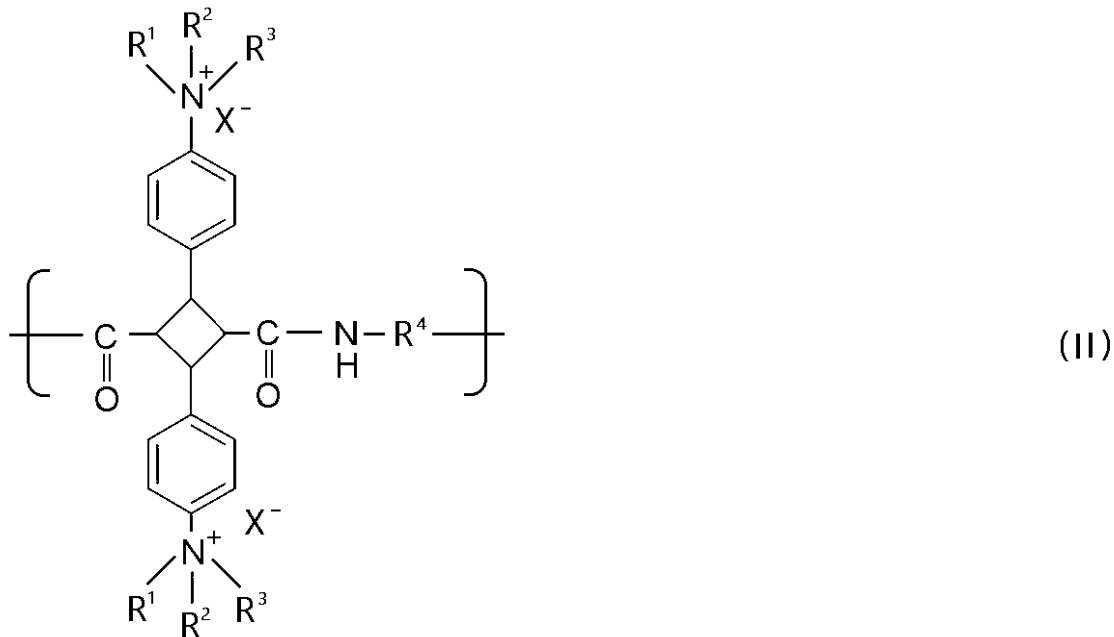
(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基、 $\text{X}$ はハロゲン原子を示す)

で表わされる 4, 4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物。

## 【請求項 2】

式(II):

## 【化 2】



20

30

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基、 $\text{R}^4$ は 2 価のジアミン残基、 $\text{X}$ はハロゲン原子を示す)

で表わされる繰返し単位を有する第 4 級アンモニウム基含有ポリアミド。

## 【請求項 3】

請求項 2 に記載の第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドを含有することを特徴とする陰イオン交換樹脂。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドに関する。さらに詳しくは、本発明は、例えば、耐熱性が要求される陰イオン交換樹脂などに有用な第 4 級アンモニウム基含有ポリアミド、前記第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドの製造中間体として有用な 4, 4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物、および前記第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドからなる陰イオン交換樹脂に関する。

50

## 【背景技術】

## 【0002】

第4級アンモニウム塩を有するポリマーとして、スチレン-ジビニルベンゼン系重合体の4級アンモニウム化物が知られており、当該スチレン-ジビニルベンゼン系重合体の4級アンモニウム化物は、イオン交換性を有することから、イオン交換樹脂として用いられている（例えば、特許文献1参照）。

## 【0003】

しかし、前記スチレン-ジビニルベンゼン系重合体の4級アンモニウム化物は、原料としてスチレン-ジビニルベンゼン系重合体が用いられていることから、耐熱性に劣るとい

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2015-137275号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、耐熱性およびイオン交換性に優れた第4級アンモニウム基含有ポリアミド、前記第4級アンモニウム基含有ポリアミドの製造中間体として有用な化合物、および前記第4級アンモニウム基含有ポリアミドを含有

20

## 【課題を解決するための手段】

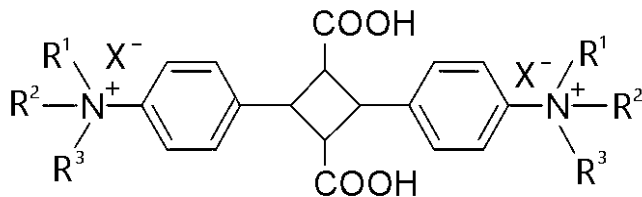
## 【0006】

本発明は、

(1) 式(I)：

## 【0007】

## 【化1】



(I)

30

## 【0008】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基、 $X$ はハロゲン原子を示す)

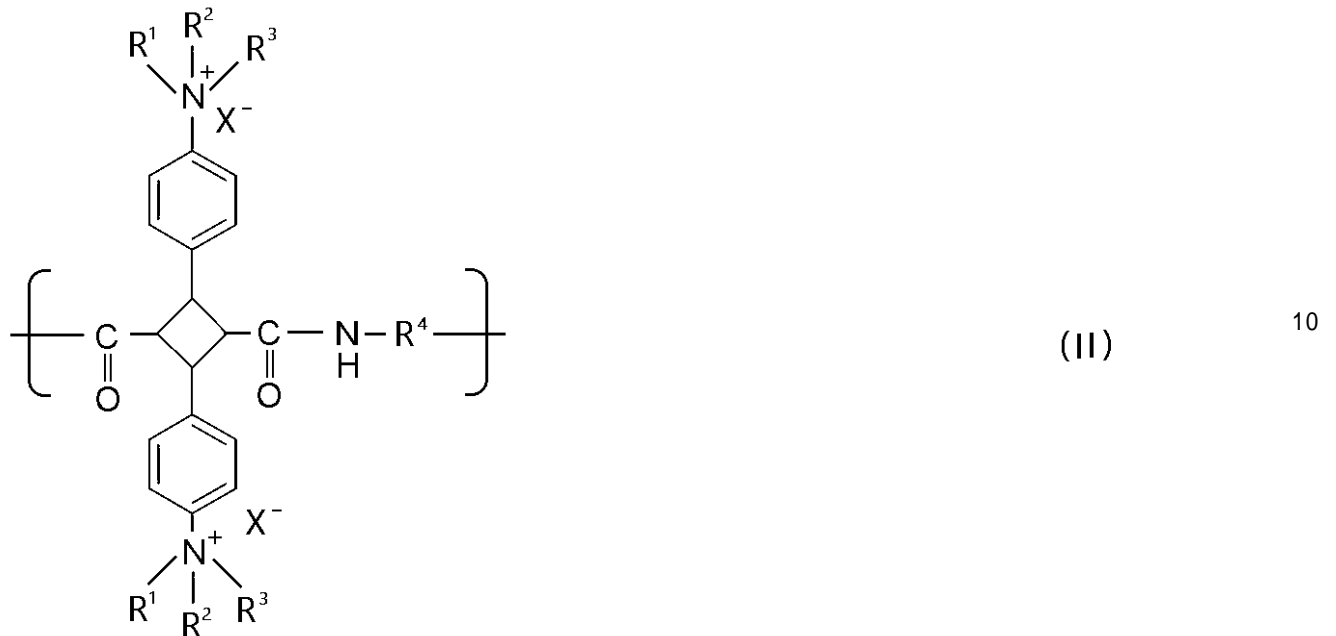
で表わされる4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物、

(2) 式(II)：

## 【0009】

40

## 【化 2】



## 【 0 0 1 0 】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基、 $R^4$ は2価のジアミン残基、 $X$ はハロゲン原子を示す)

で表わされる繰返し単位を有する第4級アンモニウム基含有ポリアミド、および(3)前記(2)に記載の第4級アンモニウム基含有ポリアミドを含有することを特徴とする陰イオン交換樹脂

に関する。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 1 】

本発明によれば、耐熱性およびイオン交換性に優れた第4級アンモニウム基含有ポリアミド、前記第4級アンモニウム基含有ポリアミドの製造中間体として有用な化合物、および前記第4級アンモニウム基含有ポリアミドを含有する陰イオン交換樹脂が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 1 2 】

【図1】実施例1で得られた4,4'-ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA)の $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示すグラフである。

【図2】実施例2で得られた第4級アンモニウム基含有ポリアミドAの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示すグラフである。

【図3】実施例3で得られた第4級アンモニウム基含有ポリアミドBの $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを示すグラフである。

【図4】(a)は実験例2において、第4級アンモニウム基含有ポリアミドAの熱重量分析の結果を示すグラフ、(b)は実験例2において、第4級アンモニウム基含有ポリアミドBの熱重量分析の結果を示すグラフである。

## 【発明を実施するための形態】

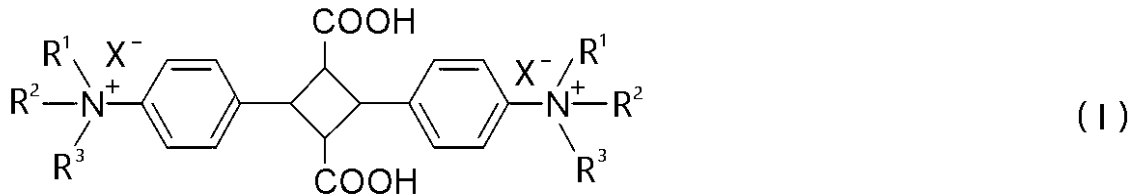
## 【 0 0 1 3 】

〔4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物〕

本発明の4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物は、前記したように、式(I)：

## 【 0 0 1 4 】

## 【化 3】



## 【0015】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基、 $X$ はハロゲン原子を示す) で表わされる。

10

## 【0016】

式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基である。これらの基は、本発明の目的が阻害されない範囲内で置換基を有していてもよい。アルキル基、シクロアルキル基およびアリール基のなかでは、イオン交換性を向上させる観点から、アルキル基およびアリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

## 【0017】

前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソオクチル基、ノニル基、2,3,5-トリメチルヘキシル基、デシル基、ウンデシル基、4-エチル-5-メチルオクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基などの炭素数が1~23のアルキル基が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのアルキル基は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらのアルキル基のなかでは、耐熱性およびイオン交換性を向上させる観点から、炭素数が1~12のアルキル基が好ましく、炭素数が1~8のアルキル基がより好ましく、炭素数が1~4のアルキル基がさらに好ましい。

20

30

## 【0018】

前記シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのシクロアルキル基は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらのシクロアルキル基のなかでは、耐熱性およびイオン交換性を向上させる観点から、炭素数が3~8のシクロアルキル基が好ましく、炭素数が6~8のシクロアルキル基がより好ましく、シクロヘキシル基がさらに好ましい。

## 【0019】

前記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基などの炭素数6~12のアリール基などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。アリール基のなかでは、イオン交換性を向上させる観点から、フェニル基が好ましい。

40

## 【0020】

式(I)において、 $X$ は、ハロゲン原子である。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのハロゲン原子は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。ハロゲン原子のなかでは、耐熱性およびイオン交換性を向上させる観点から、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が好ましい。

## 【0021】

本発明の4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物は、例えば、原

50

料として4,4'-ジアミノトルキシル酸を用いて調製することができる。より具体的には、4,4'-ジアミノトルキシル酸とハロゲン化アルキルとを有機溶媒中で反応させることにより、本発明の4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物を調製することができる。

#### 【0022】

ハロゲン化アルキルとしては、例えば、フッ化アルキル、塩化アルキル、臭化アルキル、ヨウ化アルキルなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのハロゲン化アルキルは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。これらのハロゲン化アルキルのなかでは、耐熱性およびイオン交換性を向上させる観点から、塩化アルキル、臭化アルキルおよびヨウ化アルキルが好ましい。ハロゲン化アルキルのアルキル基の炭素数は、ハロゲン化アルキルからハロゲン原子を容易に離脱させる観点から、1~4であることが好ましい。4,4'-ジアミノトルキシル酸1モルあたりのハロゲン化アルキルの量は、本発明の4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物を効率よく調製する観点から、10~50モル程度であることが好ましい。

10

#### 【0023】

有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系有機溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系有機溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノールなどのアルコール系有機溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチルなどのエステル系有機溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテル系有機溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物系有機溶媒などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの有機溶媒のなかでは、4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物を効率よく製造する観点から、ケトン系有機溶媒が好ましく、アセトンがより好ましい。有機溶媒の量は、特に限定されないが、第4級アンモニウム基含有ポリアミドを効率よく製造する観点から、4,4'-ジアミノトルキシル酸100質量部あたり、500~2000質量部程度であることが好ましい。

20

#### 【0024】

なお、4,4'-ジアミノトルキシル酸とハロゲン化アルキルとを反応させる際には、例えば、塩酸、フッ化水素、ヨウ化水素などのハロゲン化水素化合物を適量で用いてもよい。

30

#### 【0025】

4,4'-ジアミノトルキシル酸とハロゲン化アルキルとの反応温度は、4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物を効率よく製造する観点から、好ましくは0~90、より好ましくは5~80、さらに好ましくは15~60である。また、4,4'-ジアミノトルキシル酸とハロゲン化アルキルとを反応させる際の雰囲気は、空気であってもよく、例えば、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスであってもよい。4,4'-ジアミノトルキシル酸とハロゲン化アルキルとの反応時間は、反応温度、有機溶媒量などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、5~20時間程度である。

40

#### 【0026】

以上のようにして4,4'-ジアミノトルキシル酸とハロゲン化アルキルとを反応させることにより、本発明の4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物を得ることができる。得られた4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物は、そのままの状態でもよく、必要により、洗浄した後に用いてもよい。

#### 【0027】

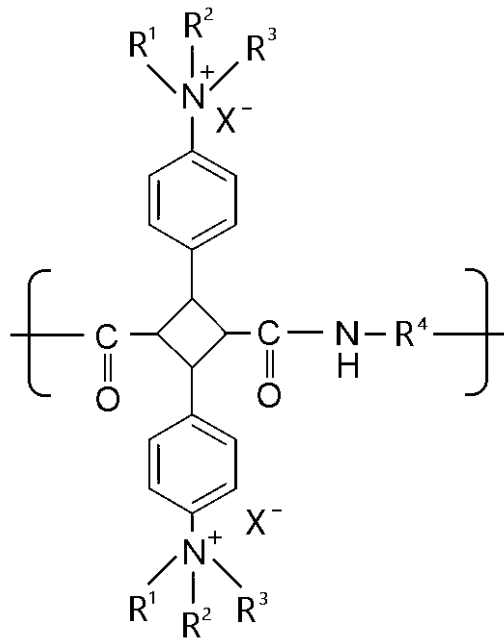
〔第4級アンモニウム基含有ポリアミド〕

本発明の第4級アンモニウム基含有ポリアミドは、前記したように、式(II)：

50

【 0 0 2 8 】

【 化 4 】



(II)

10

【 0 0 2 9 】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基、 $R^4$ は2価のジアミン残基、 $X$ はハロゲン原子を示す)で表わされる繰返し単位を有するポリアミドである。

20

【 0 0 3 0 】

式(II)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $X$ は、式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ および $X$ と同様である。 $R^4$ は2価のジアミン残基である。当該ジアミン残基に用いられるジアミンについては後述する。

【 0 0 3 1 】

本発明の第4級アンモニウム基含有ポリアミドは、4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとを反応させることによって調製することができる。

30

【 0 0 3 2 】

ジアミンとしては、例えば、芳香族ジアミン、脂肪族ジアミン、脂環構造を有するジアミンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらのジアミンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。ジアミンのなかでは、耐熱性およびイオン交換性を向上させる観点から、芳香族ジアミンが好ましい。

【 0 0 3 3 】

芳香族ジアミンとしては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレンなどの芳香環1個を有する芳香族ジアミン；4,4'-ジアミノトルキシル酸、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、

40

50

ル]スルホン、2, 2'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-アミノ-3-フルオロフェニル)フルオレンなどの2個以上の芳香環を有する芳香族ジアミンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの芳香族ジアミンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

## 【0034】

脂肪族ジアミンとしては、例えば、ポリエチレングリコールジアミン、ポリプロピレングリコールジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの脂肪族ジアミンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

10

## 【0035】

脂環構造を有するジアミンとしては、例えば、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ノルボルンジアミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの脂肪族ジアミンは、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

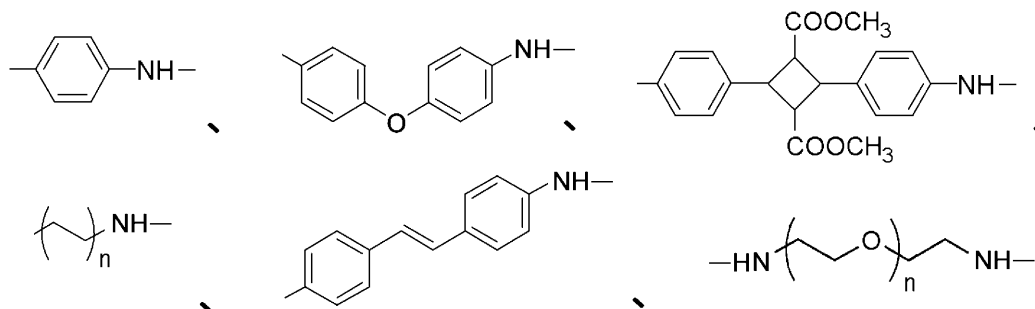
## 【0036】

式(11)において、 $R^4$ の2価のジアミン残基としては、例えば、前記ジアミンの2価の残基などが挙げられる。2価のジアミン残基の代表例としては、式：

20

## 【0037】

## 【化5】



30

## 【0038】

(式中、 $n$ は重合度を示す)

などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

## 【0039】

4, 4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとは、化学量論的に反応する。4, 4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物1モルあたりのジアミンの量は、通常、0.8~1.2モル程度であることが好ましい。

40

## 【0040】

4, 4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとを反応させる際には、有機溶媒を用いることができる。

## 【0041】

有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系有機溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノールなどのアルコール系有機溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系有機溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチルなどのエステル系有機溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどのエーテル系有

50



機溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物系有機溶媒などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの有機溶媒のなかでは、第4級アンモニウム基含有ポリアミドを効率よく製造する観点から、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系有機溶媒が好ましい。有機溶媒の量は、特に限定されないが、4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとの合計量100質量部あたり100~300質量部程度であることが好ましい。

#### 【0042】

4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとを反応させたとき、当該4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物が有するカルボキシル基と当該ジアミンのアミノ基とが脱水し、4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとが縮合する。したがって、4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとを反応させる際に、4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとの反応性を向上させる観点から、脱水縮合剤を用いることが好ましい。

10

#### 【0043】

脱水縮合剤としては、例えば、亜リン酸トリフェニル、三塩化リン、ジエチルリン酸アニドなどのリン化合物；N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N,N-ジフェニルカルボジイミドなどのカルボジイミド；無水酢酸、無水クロロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸などの酸無水物；塩化チオニル、塩化トシルなどの塩化物などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。脱水縮合剤の量は、4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとの合計量1モルあたり0.8~1.2モル程度であることが好ましい。

20

#### 【0044】

また、4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとを適量の塩基の存在下で反応させることができる。塩基としては、有機塩基および無機塩基が挙げられる。有機塩基としては、例えば、ピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ルチジンなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。無機塩基としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの塩基は、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

30

#### 【0045】

4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとの反応温度は、本発明の第4級アンモニウム基含有ポリアミドを効率よく製造する観点から、80~120程度であることが好ましい。4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとを反応させる際の雰囲気は、空気中に含まれている酸素による影響を受けないようにする観点から、例えば、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスであることが好ましい。また、4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとを反応させる際の雰囲気は、常圧であってもよく、必要により減圧または加圧であってもよい。

40

#### 【0046】

4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとの反応時間は、反応温度などの重合条件などによって異なるので一概には決定することができないが、通常、1~10時間程度である。

#### 【0047】

以上のようにして4,4'-ビス(アンモニウムハロゲン)トルキシル酸化合物とジアミンとを反応させることにより、本発明の第4級アンモニウム基含有ポリアミドを得ることができる。生成した第4級アンモニウム基含有ポリアミドが式(III)で表わされる繰返し単位を有することは、例えば、 $^1\text{H}$ -核磁気共鳴(NMR)スペクトル、 $^{13}\text{C}$ -核磁気

50

共鳴 ( N M R ) スペクトル、赤外吸収 ( I R ) スペクトル、フーリエ変換赤外分光 ( F T - I R ) スペクトルなどで分析することによって容易に確認することができる。

【 0 0 4 8 】

第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドの数平均分子量は、耐熱性およびイオン交換性を向上させる観点から、好ましくは 5 0 0 0 ~ 3 0 万、より好ましくは 6 0 0 0 ~ 1 0 万、さらに好ましくは 7 0 0 0 ~ 5 万である。第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドの数平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( G P C ) などによって容易に測定することができる。

【 0 0 4 9 】

本発明の第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドは、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドンなどの第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドに対する良溶媒に溶解させて溶液として用いることができる。本発明の第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドを良溶媒に溶解させた溶液は、例えば、キャストイングなどの方法により、フィルムなどの所定の形状に容易に成形することができる。

10

【 0 0 5 0 】

以上のようにして得られる本発明の第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドは、イオン交換性および耐熱性に優れていることから、高温状態の反応溶液でイオン交換をするための陰イオン交換樹脂、気温が高くなる屋外で使用される陰イオン交換樹脂、排水温度が高くなる工業排水用浄化フィルターなどの用途に使用することが期待される。

【 0 0 5 1 】

本発明の陰イオン交換樹脂は、第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドを含有するものである。したがって、本発明の陰イオン交換樹脂は、第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドのみで構成されていてもよく、本発明の目的が阻害されない範囲内で、当該第 4 級アンモニウム基含有ポリアミド以外の他のポリマーが含まれていてもよい。

20

【 0 0 5 2 】

本発明の陰イオン交換樹脂の形態としては、例えば、平均粒子径が 3 0 0  $\mu$  m ~ 1 m m 程度である球状粒子などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

本発明の陰イオン交換樹脂は、例えば、カラムなどに充填して用いることができる。本発明の陰イオン交換樹脂が充填されたカラムを用い、当該カラムに例えば水酸化物水溶液を通水したとき、当該水酸化物水溶液に含まれている水酸化物イオンが陰イオン交換樹脂に吸着されるので、カラムから排出される水には陰イオン交換樹脂から溶離したハロゲン化物イオンが溶出するが、水酸化物イオンがほとんど含有されない。なお、カラムを使用した後には、当該カラムを水洗することにより、陰イオン交換樹脂に吸着されている水酸化物イオンを溶出させることができるので、イオン交換樹脂を繰り返して使用することができる。

30

【 0 0 5 4 】

本発明の陰イオン交換樹脂によって吸着させることができる陰イオンとしては、例えば、フッ化物イオン ( F <sup>-</sup> )、塩化物イオン ( C l <sup>-</sup> ) などのハロゲン化物イオン、クロムイオン ( C r O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>、C r <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> など)、ヒ素イオン ( H <sub>2</sub> A s O <sub>4</sub> <sup>-</sup>、H <sub>2</sub> A s <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> など)、セレンイオン ( S e O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>、H S e O <sub>3</sub> <sup>-</sup> など) などが挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

40

【 0 0 5 5 】

したがって、本発明の陰イオン交換樹脂は、例えば、排水などに含まれている重金属イオンなどの汚染物質を除去する際に使用することが期待される。

【 実施例 】

【 0 0 5 6 】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

50

## 【0057】

なお、以下の各実施例および比較例で得られた化合物の物性は、以下の方法に基づいて調べた。

## 【0058】

〔<sup>1</sup>H - NMR〕

ブルカー(BRUKER)社製、商品名：AVANCE III HD NMR Spectrometer 400 MHzを用い、サンプル10mgをジメチルスルホキシド0.6mLに溶解させて得られた溶液をガラス製サンプルチューブに移し、25℃で積算回数16にて核磁気共鳴(<sup>1</sup>H - NMR)を測定した。

## 【0059】

〔フーリエ変換赤外分光(FT - IR)分析〕

パーキン・エルマー(Perkin Elmer)社製、商品名：Spectrum 100(ATR法)を用い、700~4000cm<sup>-1</sup>の測定波数で積算回数8回にてフーリエ変換赤外分光を測定した。

## 【0060】

〔数平均分子量〕

ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、以下の測定条件下で数平均分子量を測定した。

(測定条件)

- ・送液ポンプユニット：日本分光(株)製、品番：PU-2080
- ・カラムオープン：ジーエルサイエンス(株)製、品番：CO631A、設定温度：40℃
- ・紫外可視検出器：日本分光(株)製、品番：UV-2075
- ・示差屈折計：日本分光(株)製、品番：RI-2031
- ・カラム：ショウデックス(Shodex)社製、品番：SB-806MHQ、2本
- ・標準物質：ポリスチレンスタンダード(分子量：1390、2780、6940、18300、51200、124000、266000、659000、1390000、2700000)
- ・移動相：0.01mol/LのLiBrのN,N-ジメチルスルホキシド溶液(溶液の流速：1.0mL/min)

## 【0061】

実施例1〔4,4'-ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA)の調製〕

4,4'-ジアミノトルキシル酸1.0g(3.06mmol)をアセトン15.0mLに溶解させた後、得られた溶液にヨードメタン10.0mL(0.16mol)、塩酸4.0mLを添加し、12時間反応させた。反応終了後、得られた反応溶液を濾過し、十分な量のアセトンで洗浄することにより、4,4'-ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA)2.01gを得た(収率：98.5%)。

## 【0062】

なお、生成した化合物が4,4'-ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA)であることは、当該化合物が図1に示される<sup>1</sup>H - NMRスペクトルを有することによって確認された。

## 【0063】

実施例2〔第4級アンモニウム基含有ポリアミドAの調製〕

実施例1と同様の操作で4,4'-ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA)を調製し、窒素雰囲気中で当該4,4'-ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA)0.5g(0.75mmol)および4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.15g(0.75mmol)をN-メチル-2-ピロリドン1.5mLに溶解させ、得られた溶液に亜リン酸トリフェニル0.4mL(1.53mmol)およびピリジン0.7mL(8.69mmol)を添加し、得られた混合

10

20

30

40

50

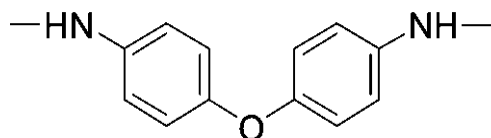
物を100で3時間重合させることにより、反応溶液を得た。前記で得られた反応溶液にN-メチルピロリドン5mLを添加することにより、反応溶液の粘度を低下させ、得られた溶液をメタノールに再沈殿させることにより、第4級アンモニウム基含有ポリアミドAを黄白色の固体として析出させ、当該固体を濾過によって回収した。

【0064】

なお、式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ がいずれもメチル基であり、 $R^4$ が式：

【0065】

【化6】



10

【0066】

で表わされる2価の4,4'-ジアミノジフェニルエーテル残基であり、Xがヨウ素原子であることは、当該第4級アンモニウム基含有ポリアミドAが図2に示される $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを有することによって確認された。また、第4級アンモニウム基含有ポリアミドAの数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、26000であることが確認された。

【0067】

20

実施例3〔第4級アンモニウム基含有ポリアミドBの調製〕

実施例1と同様の操作で4,4'-ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA)を調製し、窒素雰囲気中で当該4,4'-ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA)0.5g(0.75mmol)および1,4-フェニレンジアミン80.1mg(0.75mmol)をN-メチル-2-ピロリドン1.5mLに溶解させ、得られた溶液に亜リン酸トリフェニル0.4mL(1.53mmol)およびピリジン0.7mL(8.69mmol)を添加し、得られた混合物を100で3時間重合させることにより、反応溶液を得た。前記で得られた反応溶液にN-メチル-2-ピロリドン5mLを添加することにより、反応溶液の粘度を低下させ、得られた溶液をメタノールに再沈殿させることにより、第4級アンモニウム基含有ポリアミドBを黄白色の固体として析出させ、当該固体を濾過によって回収した。

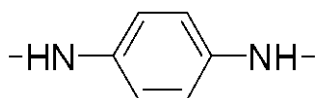
30

【0068】

なお、式(I)において、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ がいずれもメチル基であり、 $R^4$ が式：

【0069】

【化7】



【0070】

で表わされる2価の1,4-フェニレンジアミン残基であり、Xがヨウ素原子であることは、当該第4級アンモニウム基含有ポリアミドBが図3に示される $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを有することによって確認された。また、第4級アンモニウム基含有ポリアミドBの数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により、28900であることが確認された。

40

【0071】

実施例4

第4級アンモニウム基含有ポリアミドAからなる粒子径が約0.5mmである粒子を陰イオン交換樹脂として用いた。

【0072】

前記で得られた陰イオン交換樹脂を用い、以下の方法に基づいて当該陰イオン交換樹脂

50

のイオン交換性 A およびイオン交換性 B を調べた。

【0073】

(1) イオン交換性 A

陰イオン交換樹脂 1.0 g を 0.1 mol/L の水酸化カリウム水溶液 30 mL 中に分散させ、室温で 5 時間攪拌することにより、分散体を得た。前記で得られた分散体を濾過することによって陰イオン交換樹脂を回収し、十分な量の脱イオン水で洗浄することにより、イオン交換を行なった。

【0074】

イオン交換前の陰イオン交換樹脂に存在しているヨウ素イオンおよびカリウムイオンの各量、およびイオン交換後に陰イオン交換樹脂に存在しているヨウ素イオンおよびカリウムイオンの各量をエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で調べた。なお、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を行なう際に日本電子 (株) 製、品番: JCM-6000 Plus 卓上 SEM および EX-37001 EDX を用い、加速電圧: 1.5 kV にて金蒸着した後に陰イオン交換樹脂の元素分析を行なった。

10

【0075】

その結果、初期段階では、陰イオン交換樹脂からヨウ素イオン 5.77 質量% が検出されたが、カリウムイオンが検出されなかった。前記分散体を陰イオン交換樹脂で濾過した後は、陰イオン交換樹脂からカリウムイオン 11.6 質量% が検出されたが、ヨウ素イオンは検出されなかった。さらに陰イオン交換樹脂を脱イオン水で洗浄した後は、陰イオン交換樹脂からヨウ素イオン 0.034 質量% が検出され、カリウムイオン 0.358 質量% が検出された。

20

【0076】

以上の結果から、前記で得られた第 4 級アンモニウム基含有ポリアミド A は、イオン交換性に優れていることがわかる。

【0077】

(2) イオン交換性 B

表 1 に示す液温を有する 10 mg/L のヨウ化カリウム水溶液 200 mL に、前記陰イオン交換樹脂 0.1 g を添加し、2 時間攪拌することにより、均一な組成を有する分散体を得た。前記で得られた分散体を濾過し、得られた濾液におけるヨウ素の含有率を以下の方法に基づいて測定した。その結果を表 1 に示す。

30

【0078】

〔濾液におけるヨウ素の含有率の測定方法〕

前記濾液 200 mL に 4, 4', 4'' - メチリジントリス (N, N - ジメチルアニリン) [東京化成工業 (株) 製、商品名: ロイコクリスタルバイオレット] 1.5 g (4.02 mmol) を添加し、得られた 25 の溶液 1 mL の波長 592 nm における吸光度を紫外可視分光光度計 [日本分光 (株) 製、品番: V-670] で積算回数 2 回にて測定し、測定された吸光度をあらかじめ作成された検量線と照合することにより、濾液におけるヨウ素の含有率を測定した。

【0079】

【表 1】

40

実験番号	濾液の液温 (°C)	濾液におけるヨウ素の含有率 (質量%)
1	25	29.9
2	60	29.7
3	80	29.6

【0080】

一般に用いられている陰イオン交換樹脂は、60 以上の高温になるとイオン交換性が低下するのに対し、前記で得られた陰イオン交換樹脂は、表 1 に示されているように室温 (25) におけるアニオン交換性と高温 (60 ~ 80) におけるアニオン交換性とが

50

同等であることから、通水される水溶液が高温であってもアニオン交換性に優れていることがわかる。

【0081】

実験例 1

実施例 1 で得られた 4, 4' - ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA) 10 mg および表 2 に示す各種溶媒 1 mL を混合し、室温下で攪拌することにより、混合物を得た。前記で得られた混合物を用いて各種溶媒に対する 4, 4' - ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA) の溶解性を目視にて調べ、以下の評価基準に基づいて評価した。その結果を表 2 に示す。

【0082】

〔評価基準〕

：室温下で約 16 時間放置したときに 4, 4' - ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA) が溶解している。

○：室温下で約 16 時間放置したときに 4, 4' - ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA) が溶解しなかったが、混合物を 70 に加熱することにより、4, 4' - ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA) が溶解する。

×：混合物を 70 に加熱しても 4, 4' - ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA) が溶解しない。

【0083】

【表 2】

実験番号	溶媒の種類	溶解性
1	25℃の水	×
2	70℃の水	◎
3	100℃の水	◎
4	酢酸ジメチル	◎
5	ジメチルスルホキシド	◎
6	ジメチルホルムアミド	◎
7	N-メチル-2-ピロリドン	◎
8	メタノール	◎
9	エタノール	○
10	酢酸エチル	×
11	アセトン	×
12	ベンゼン	×
13	トルエン	×
14	n-ヘキサン	×

【0084】

表 2 に示された結果から、本発明の 4, 4' - ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA) は、温水、脂肪族低級アルコール、酢酸ジメチル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどに可溶であることから、本発明の第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドを溶液重合法によって容易に調製することができることがわかる。また、本発明の 4, 4' - ビス(テトラメチルアンモニウムヨウ素)トルキシル酸(Q4ATA) は、ベンゼン、トルエンなどの芳香族系有機溶媒、酢酸エチル、アセトンなどの有機溶媒に対して不溶であることがわかる。

## 【 0 0 8 5 】

## 実験例 2

前記で得られた第 4 級アンモニウム基含有ポリアミド A および B の耐熱性を以下の方法に基づいて調べた。

## 【 0 0 8 6 】

〔第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドの耐熱性の測定方法〕

第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドの耐熱性は、示差熱 - 熱重量同時測定装置〔（株）日立製作所製、品番：S T A 7 2 0 0〕、サンプル 5 m g およびプラチナパンを用い、窒素雰囲気下（窒素ガス流量：2 0 0 m L / m i n）でリファレンスをブランク（サンプルなし）とし、測定前に 2 5 から 2 0 0 まで昇温速度 2 0 / m i n で加熱し、2 0 0 で 2 0 分間保持した後、2 0 0 から 2 5 まで降温速度 2 0 / m i n で冷却し、2 5 で 2 0 分間保持し、その間に熱重量分析を行なうことによって評価した。

10

## 【 0 0 8 7 】

第 4 級アンモニウム基含有ポリアミド A および B の耐熱性を調べた結果を図 4 に示す。図 4 において、（ a ）は第 4 級アンモニウム基含有ポリアミド A の熱重量分析の結果を示すグラフ、（ b ）は第 4 級アンモニウム基含有ポリアミド B の熱重量分析の結果を示すグラフである。

## 【 0 0 8 8 】

図 4 に示された結果から、第 4 級アンモニウム基含有ポリアミド A および B は、いずれも、約 2 5 0 以上の耐熱性を有することがわかる。

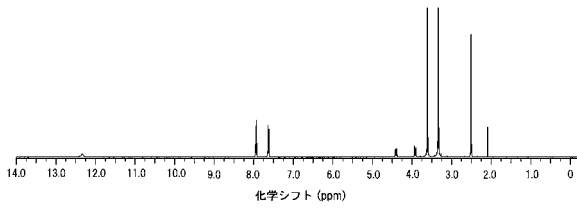
20

## 【産業上の利用可能性】

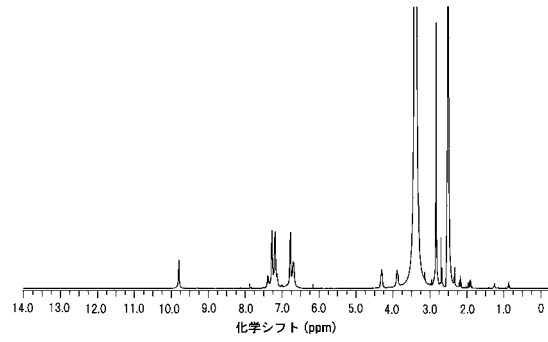
## 【 0 0 8 9 】

本発明の第 4 級アンモニウム基含有ポリアミドは、イオン交換性および耐熱性に優れていることから、高温状態の反応溶液でイオン交換をするための陰イオン交換樹脂、気温が高くなる屋外で使用される陰イオン交換樹脂、排水温度が高い工業排水用浄化フィルターなどの用途に使用することが期待される。

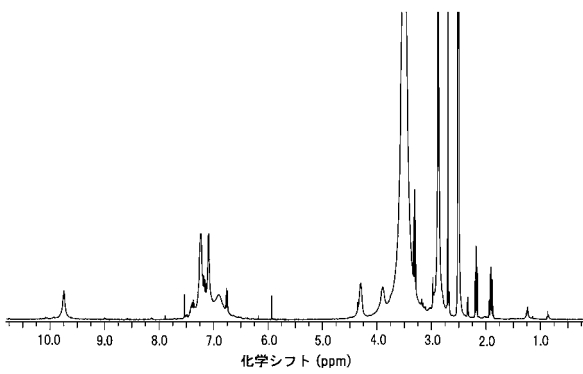
【 図 1 】



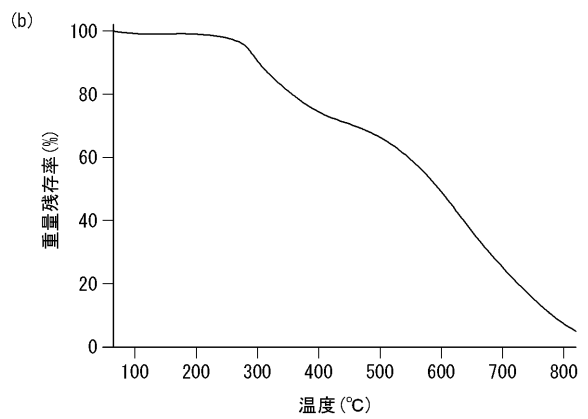
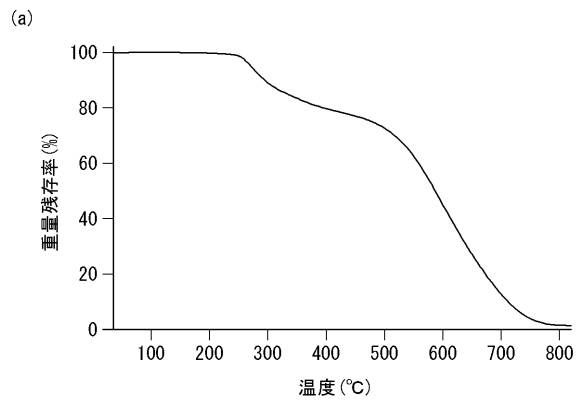
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】





---

フロントページの続き

(72)発明者 ジャッカボン パンツウォンバクディ

石川県能美市旭台一丁目1番地 国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学内

Fターム(参考) 4F071 AA55 AA78 FA10 FB02

4H006 AA01 AB46 BJ20 BJ50 BS20 BU46 BU50

4J001 DA01 DB01 DB03 EB56 EC02 EC03 EC24 EC46 EC54 EC67

FB03 FC03 FC05 FD01 GA13 GD06 JA20