

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02019/026795

発行日 令和2年10月22日(2020.10.22)

(43) 国際公開日 平成31年2月7日(2019.2.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
CO8G 73/10 (2006.01)	CO8G 73/10	4J001
CO8G 69/26 (2006.01)	CO8G 69/26	4J043

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

出願番号 特願2019-534470 (P2019-534470)	(71) 出願人 503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2018/028270	
(22) 国際出願日 平成30年7月27日(2018.7.27)	
(31) 優先権主張番号 特願2017-147291 (P2017-147291)	(74) 代理人 110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
(32) 優先日 平成29年7月29日(2017.7.29)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(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
	(72) 発明者 ドゥイベディ スマント 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
	(72) 発明者 坂本 茂樹 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

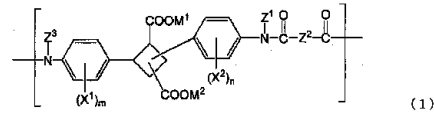
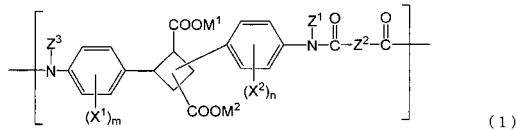
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性ポリアミド又はポリイミド

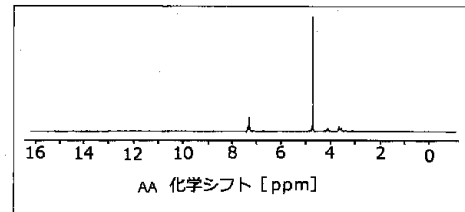
(57) 【要約】

耐熱性等のポリアミド、ポリイミド特有の特性を保持した親水性ポリアミド及びポリイミドの提供。

下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする高分子化合物。



【図1】



AA Chemical shift

(式(1)中、

M^1 及び M^2 は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれか(但し M^1 及び M^2 が同時に水素原子になる場合を除く)を示し、

X^1 及び X^2 は、有機基を示し、

m 及び n は、各々独立に置換基の数を示し、

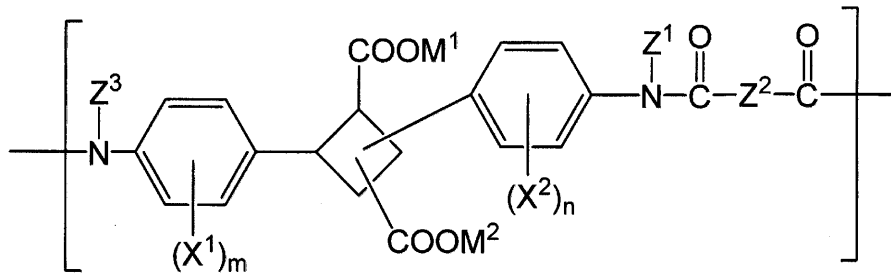
Z^1 は、水素原子又は置換基を有していてもよいカルボニル基を示し、

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする高分子化合物。

【化 1】



(1)

10

(式(1)中、

M¹及びM²は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれか(但しM¹及びM²が同時に水素原子になる場合を除く)を示し、

X¹及びX²は、有機基を示し、

m及びnは、各々独立に置換基の数を示し、

Z¹は、水素原子又は置換基を有していてもよいカルボニル基を示し、

Z²は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

Z³は、水素原子又は置換基を有していてもよいカルボニル基を示し、

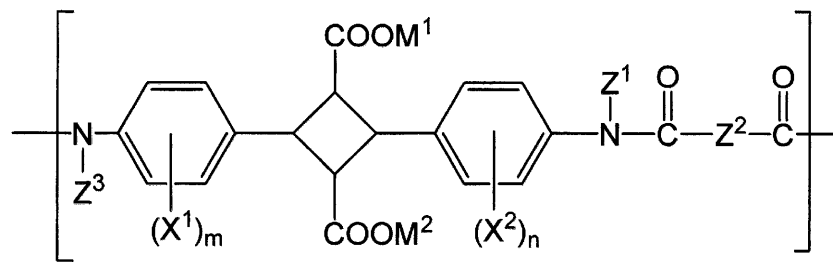
Z¹又はZ³が置換基を有していてもよいカルボニル基である場合、各々独立にZ²と環構造を形成していてもよい。)

20

【請求項 2】

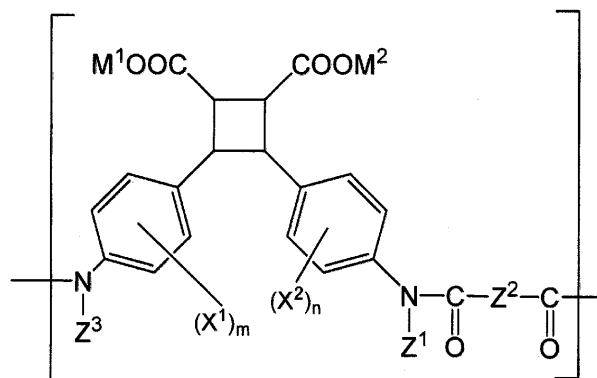
前記高分子化合物の繰り返し単位が、下記の一般式(2-1)又は(2-2)で表される、請求項1に記載の高分子化合物。

【化 2】



(2-1)

30



(2-2)

40

(式(2-1)及び式(2-2)中、M¹、M²、X¹、X²、m、n、Z¹、Z²及びZ³は前記と同じ。)

50

【請求項 3】

前記 Z^1 及び Z^3 が、水素原子を示し、

前記 Z^2 が、置換基を有していてもよい炭化水素基である、請求項 1 又は 2 に記載の高分子化合物。

【請求項 4】

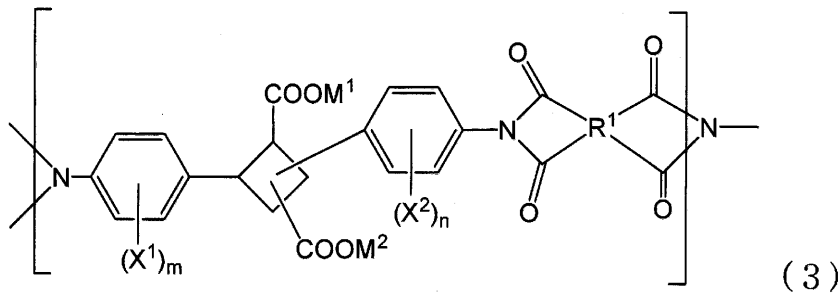
Z^1 及び Z^3 が、置換基を有していてもよいカルボニル基を示し、

Z^2 が、置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 Z^1 及び Z^3 が、各々独立に Z^2 と環構造を形成している、請求項 1 又は 2 に記載の高分子化合物。

【請求項 5】

前記高分子化合物が、下記の一般式 (3) で表される、請求項 1 又は 2 に記載の高分子化合物。

【化 3】



20

(式 (3) 中、 M^1 及び M^2 は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれか (但し M^1 及び M^2 が同時に水素原子になる場合を除く) を示し、

X^1 及び X^2 は、有機基を示し、

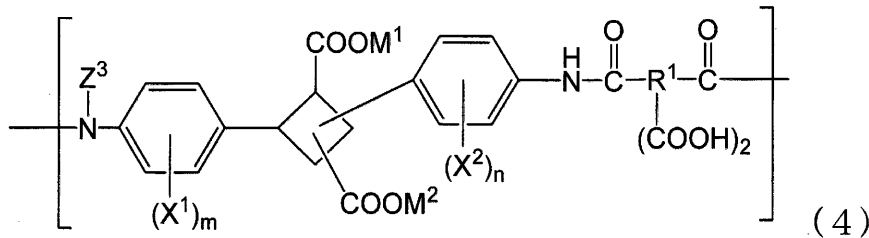
m 及び n は、各々独立に置換基の数を示し、

R^1 は、置換基を有していてもよい炭素数 4 ~ 14 の炭化水素基を示す。)

【請求項 6】

前記高分子化合物が、下記の一般式 (4) で表される、請求項 1 又は 2 に記載の高分子化合物。

【化 4】



40

(式 (4) 中、 M^1 及び M^2 は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれか (但し M^1 及び M^2 が同時に水素原子になる場合を除く) を示し、

X^1 及び X^2 は、有機基を示し、

m 及び n は、各々独立に置換基の数を示し、

R^1 は、置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を示す。)

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の高分子化合物と、ゲル化剤とを含有する高分子ゲル組成物。

【請求項 8】

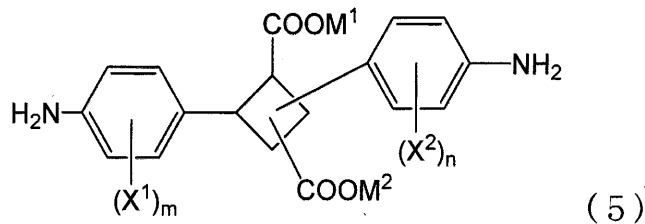
50

前記ゲル化剤が、多価金属塩又はジアミン化合物である請求項 7 に記載の高分子ゲル組成物。

【請求項 9】

前記ジアミン化合物が、下記一般式 (5) で表される化合物である請求項 8 に記載の高分子ゲル組成物。

【化 5】



10

(式 (5) 中、 M^1 、 M^2 、 X^1 、 X^2 、 m 及び n は前記と同じ)

【請求項 10】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の高分子化合物を含有するフィルム。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の高分子化合物を含有する成形体。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、親水性ポリアミド又はポリイミドに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドやポリアミド等の高分子材料は、電気工学、電子工学または宇宙工学等の各分野で広く使用されている高性能プラスチックであり、そのニーズは極めて大きい。従前、これらの高分子材料は、ほとんど全てが石油原料から合成されているため、これらの需要拡大は、低炭素化とは相反する方向となる。

【0003】

一方、天然由来の原料を用いた高分子材料であるバイオプラスチックは、バイオ燃料等とは異なり、二酸化炭素の長期固定化が期待され、その実用化は低炭素化に大いに寄与するものと考えられるが、製造コストが嵩むことが大きな課題となっている。これとは別の観点によれば、コストの嵩む生体分子を用いる場合であっても、スーパーエンブラのような付加価値の高い材料であれば、コスト対効果の点でも満足し得るものとなり、社会的に広く波及できる潜在性を持つことになる。

30

かかる観点に基づき、本発明者らは、天然由来である 4 - アミノ桂皮酸の二量体を原料とするポリアミド又はポリイミドを製造し、当該ポリアミド又はポリイミドが優れた耐熱性を示し、引張強度が高く、透明性も高く、広い分野の高分子材料として有用であることを見出し、先に報告した (特許文献 1 及び 2)。

40

【0004】

また、ポリイミドは剛直骨格を有することから、水及び有機溶媒に対して難溶性を示し成形性が低いという欠点がある。そこで、成形性を改善したポリイミドの開発も行なわれている (特許文献 3 及び 4)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】国際公開第 2013 / 073519 号パンフレット

【特許文献 2】特開 2016 - 166315 号公報

【特許文献 3】特開 2015 - 000939 号公報

50

【特許文献4】特開2011-144374号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献3記載のポリイミドは有機溶媒を使用するため、成形の際に有機溶媒が揮散し、作業環境が悪化する等の問題がある。また、特許文献4記載のポリイミドは、水溶性を示すが、シロキサン骨格を有することから、ポリイミド特有の性質である耐熱性が必然的に劣るといふ欠点がある。

従って、本発明の課題は、耐熱性等のポリアミド、ポリイミド特有の特性を保持した親水性ポリアミド及びポリイミドを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

そこで本発明者は、耐熱性等の特性を保持した親水性ポリアミド及びポリイミドを開発すべく検討した結果、本発明者らが先に報告したポリアミド及びポリイミドのエステル部分をカルボン酸塩に変換して得られたポリアミド及びポリイミドが、高い親水性を有しているにもかかわらず、優れた耐熱性が保持されており、環境負荷が小さい条件で加工できること、さらにゲル化可能であり、広い分野での応用が可能になることを見出し、本発明を完成した。

【0008】

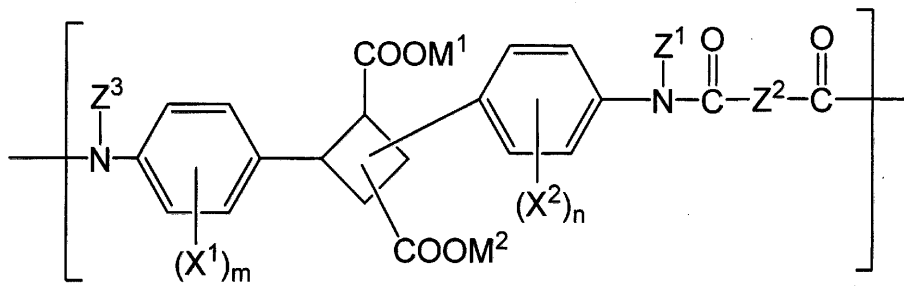
すなわち、本発明は、次の発明〔1〕～〔11〕を提供するものである。

【0009】

〔1〕下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有することを特徴とする高分子化合物。

【0010】

【化1】



(1)

【0011】

(式(1)中、

M¹及びM²は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれか(但しM¹及びM²が同時に水素原子になる場合を除く)を示し、

X¹及びX²は、有機基を示し、

m及びnは、各々独立に置換基の数を示し、

Z¹は、水素原子又は置換基を有していてもよいカルボニル基を示し、

Z²は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

Z³は、水素原子又は置換基を有していてもよいカルボニル基を示し、

Z¹又はZ³が置換基を有していてもよいカルボニル基である場合、各々独立にZ²と環構造を形成していてもよい。)

〔2〕前記高分子化合物の繰り返し単位が、下記的一般式(2-1)又は(2-2)で表される、〔1〕に記載の高分子化合物。

【0012】

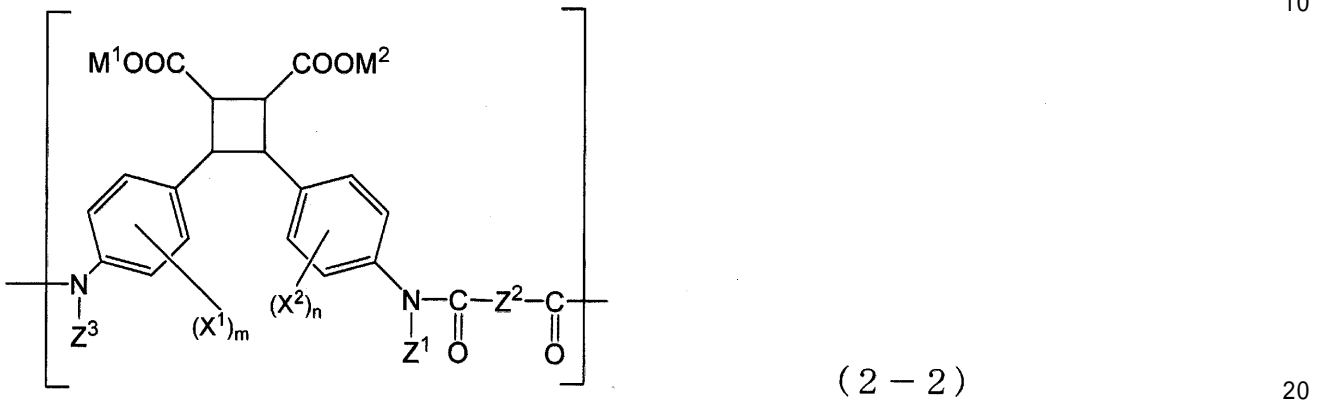
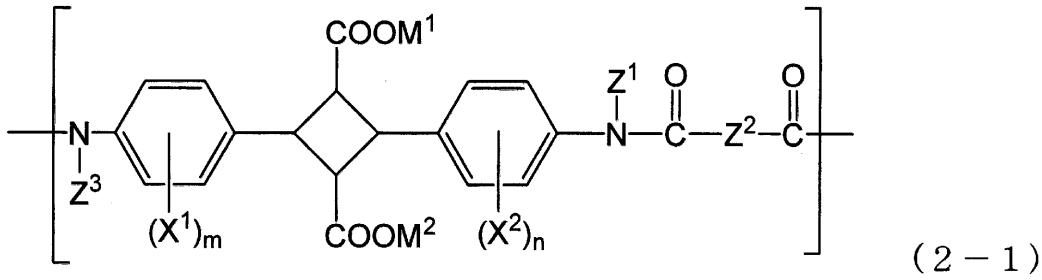
10

20

30

40

【化2】



10

20

【0013】

(式(2-1)及び式(2-2)中、 M^1 、 M^2 、 X^1 、 X^2 、 m 、 n 、 Z^1 、 Z^2 及び Z^3 は前記と同じ。)

〔3〕前記 Z^1 及び Z^3 が、水素原子を示し、

前記 Z^2 が、置換基を有していてもよい炭化水素基である、〔1〕又は〔2〕に記載の高分子化合物。

〔4〕 Z^1 及び Z^3 が、置換基を有していてもよいカルボニル基を示し、

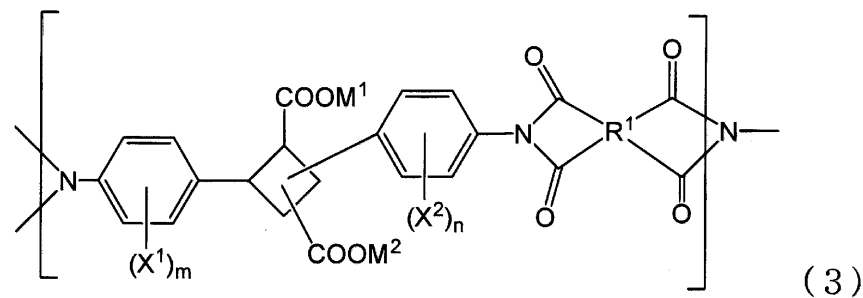
Z^2 が、置換基を有していてもよい炭化水素基であり、 Z^1 及び Z^3 が、各々独立に Z^2 と環構造を形成している、〔1〕又は〔2〕に記載の高分子化合物。

30

〔5〕前記高分子化合物が、下記の一般式(3)で表される、〔1〕又は〔2〕に記載の高分子化合物。

【0014】

【化3】



40

【0015】

(式(3)中、 M^1 及び M^2 は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれか(但し M^1 及び M^2 が同時に水素原子になる場合を除く)を示し、

X^1 及び X^2 は、有機基を示し、

m 及び n は、各々独立に置換基の数を示し、

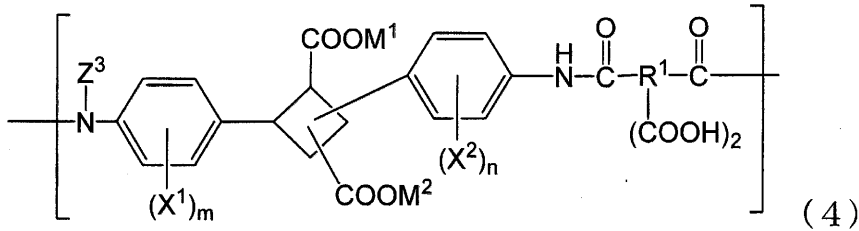
50

R¹は、置換基を有していてもよい炭素数4～14の炭化水素基を示す。)

〔6〕前記高分子化合物が、下記一般式(4)で表される、〔1〕又は〔2〕に記載の高分子化合物。

【0016】

【化4】



10

【0017】

(式(4)中、M¹及びM²は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれか(但しM¹及びM²が同時に水素原子になる場合を除く)を示し、

X¹及びX²は、有機基を示し、

m及びnは、各々独立に置換基の数を示し、

R¹は、置換基を有していてもよい炭素数1～8の炭化水素基を示す。)

20

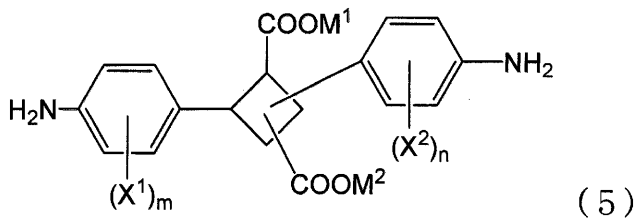
〔7〕〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の高分子化合物と、ゲル化剤とを含有する高分子ゲル組成物。

〔8〕前記ゲル化剤が、多価金属塩又はジアミン化合物である〔7〕に記載の高分子ゲル組成物。

〔9〕前記ジアミン化合物が、下記一般式(5)で表される化合物である〔8〕に記載の高分子ゲル組成物。

【0018】

【化5】



30

【0019】

(式(5)中、M¹、M²、X¹、X²、m及びnは前記と同じ)

【0020】

〔10〕〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の高分子化合物を含有するフィルム。

40

〔11〕〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の高分子化合物を含有する成形体。

【発明の効果】

【0021】

本発明のポリアミド又はポリイミドは、水溶性が高く、水溶液からキャスト形成等が可能であり、加工性に優れている。また、ゲル化可能であり、さらに成形性を向上させることができる。また、本発明のポリアミド又はポリイミドは、水溶性であるにもかかわらず、優れた耐熱性を有しており、水溶性フィルム、成形材料、光学レンズ、塗料、繊維、生体用材料、高分子電解質等の分野に応用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0022】

50

【図 1】実施例 1 で得られた親水性ポリイミドの¹H - NMR スペクトルを示すグラフである。

【図 2】実施例 1 で得られた親水性ポリイミドの¹³C - NMR スペクトルを示すグラフである。

【図 3】実施例 1 で得られた親水性ポリイミドおよびイミドポリマーのフーリエ変換赤外分光分析の結果を示すグラフである。

【図 4】実施例 1 で得られた親水性ポリイミドのフィルムおよびイミドポリマーのフィルムの熱重量分析の結果を示すグラフである。

【図 5】実施例 1 で得られた親水性ポリイミドのフィルムおよびイミドポリマーのフィルムの示差走査熱量分析の結果を示すグラフである。

10

【図 6】実施例 1 で得られた親水性ポリイミドのフィルムおよびイミドポリマーのフィルムの引張強度の測定結果を示すグラフである。

【図 7】実施例 1 で得られた親水性ポリイミドおよびイミドポリマーの X 線回折を示すグラフである

【図 8】実施例 8 で得られたポリアミドの (a) ¹H - NMR スペクトル及び (b) FT - IR スペクトルを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

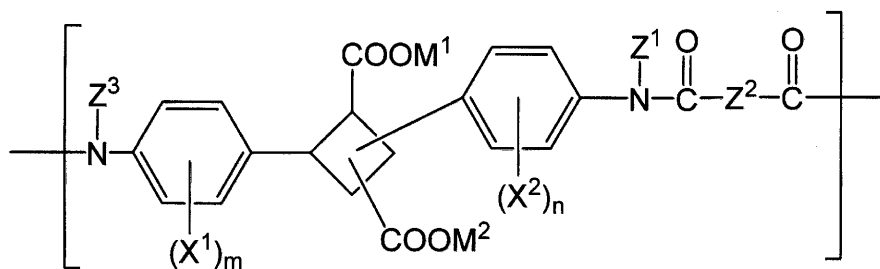
【0023】

本発明の高分子化合物は、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有することを特徴とする。

20

【0024】

【化 6】



(1)

30

【0025】

(式 (1) 中、

M¹ 及び M² は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれか (但し M¹ 及び M² が同時に水素原子になる場合を除く) を示し、

X¹ 及び X² は、有機基を示し、

m 及び n は、各々独立に置換基の数を示し、

Z¹ は、水素原子又は置換基を有していてもよいカルボニル基を示し、

Z² は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

40

Z³ は、水素原子又は置換基を有していてもよいカルボニル基を示し、

Z¹ 又は Z³ が置換基を有していてもよいカルボニル基である場合、各々独立に Z² と環構造を形成していてもよい。)

【0026】

本発明の高分子化合物は、前記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有するが、その分子内に有する前記繰り返し単位の種類は、特に限定されるものではないが、1種類であっても、2種類以上を含んでいてもよい。

具体的には、前記一般式 (1) で表される構造を1種類のみ繰り返し単位として有する高分子化合物 (単独重合体) であってもよいし、2種類以上の繰り返し単位を有する高分子化合物 (以下、共重合体という) であってもよい。

50

本発明の高分子化合物における重合度は、本発明の効果が得られる範囲において特に限定されるものではない。前記共重合体の場合、高分子化合物中に含まれる各繰り返し単位の比率（重合度の比率）も本発明の効果が得られる範囲において特に限定されるものではない。

【0027】

M¹及びM²は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれかを示す。ただし、M¹及びM²が同時に水素原子になる場合を除く。

ここで、一価の金属原子としては、アルカリ金属原子が好ましく、Li、Na、K、Rb、Csが挙げられる。このうちLi、Na、Kがより好ましい。また、アルカリ土類金属としては、Be、Mg、Ca、Sr、Baが挙げられる。このうち、Be、Mg、Caがより好ましい。アンモニウムイオンは、第1級アミノ基、第2級アミノ基又は第3級アミノ基を有する化合物由来のイオンであり、アンモニウムイオン(NH⁴⁺)、アルキルアンモニウムイオン、アルカノールアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等が挙げられ、好ましくは得られる高分子化合物の溶解度が高い点でアンモニウムイオン(NH⁴⁺)である。

M¹及びM²としては、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子又はアンモニウムイオン(NH⁴⁺)が好ましい。

【0028】

X¹及びX²は、有機基を示す。ここで有機基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。X¹及びX²としては、C₁-C₆アルキル基、C₁-C₆アルコキシ基が、得られる高分子化合物の溶解度が高い点で好ましい。

m及びnは、各々独立に置換基の数を示し、0以上4以下であり3以下が好ましく、2以下が得られる高分子化合物の溶解度が高い点でより好ましく、0であるもの、すなわち置換基を有さないものが得られる高分子化合物の溶解度が高く、製造が簡便であるという点でさらに好ましく、m及びnが0であるものが最も好ましい。

【0029】

Z¹及びZ³は、水素原子又は置換基を有していてもよいカルボニル基を示す。

Z¹及びZ³が水素原子のとき、本発明の高分子化合物はポリアミドである。またZ¹及びZ³が置換基を有していてもよいカルボニル基の場合、本発明の高分子化合物はポリアミドである。Z¹及びZ³としては、水素原子又はカルボニル基が好ましい。

【0030】

Z²は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。ここで炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられ、このうち脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好ましい。これらの炭化水素基の炭素数は1~14が好ましく、得られる高分子化合物の溶解度が高い点で環状の場合4~14が好ましく、鎖状の場合1~8が好ましい。アルキル基としては、C₁-C₈アルキル基が好ましく、アルケニル基としてはC₂-C₈アルケニル基が好ましい。

脂環式炭化水素基としては、炭素数4~14の脂環式炭化水素基が好ましく、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等がより好ましく、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンが得られる高分子化合物の溶解度が高い点でさらに好ましい。また、芳香族炭化水素基としては、炭素数6~14の芳香族炭化水素基が好ましく、ベンゼン、ナフタレンが得られる高分子化合物の溶解度が高い点でより好ましく、ベンゼンがより製造が容易である点でさらに好ましい。

また、これらの炭化水素基に置換し得る基としては、C₁-C₆アルキル基、C₁-C₆アルコキシ基、C₂-C₆アルケニル基等が挙げられる。

またZ²が有していてもよい置換基としては、本発明の効果を有する限りにおいて特に限定はされないが、前記の炭化水素基に対しての各種官能基や、前記の炭化水素基同士を炭素-ヘテロ原子結合を介して結合するような場合を含む。

【0031】

50

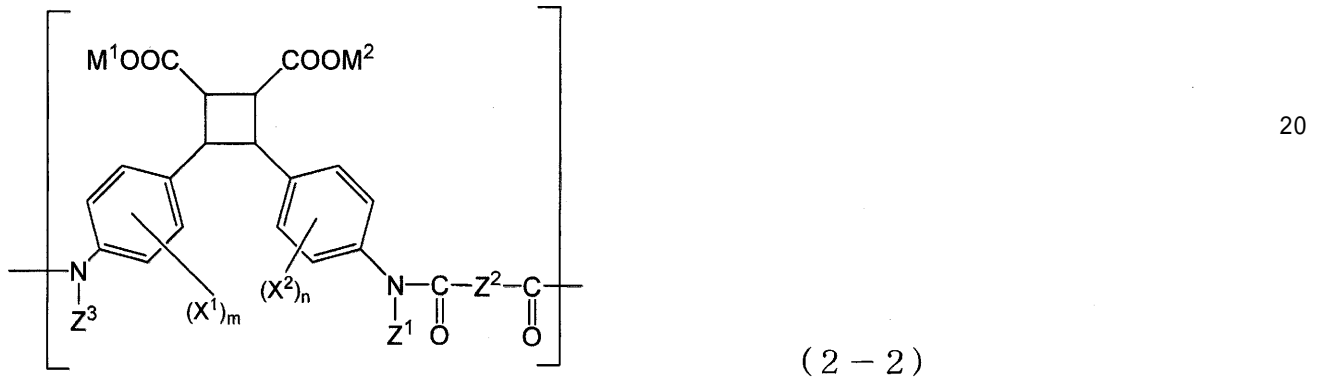
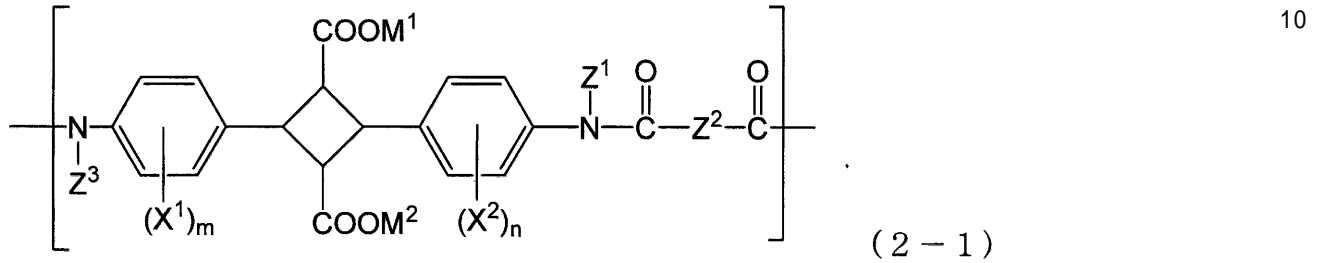
Z¹又はZ³が置換基を有していてもよいカルボニル基である場合に、各々独立してZ²と環構造を形成してもよい。このような環構造としては、後述の一般式(3)のような構造である。

【0032】

一般式(1)中のシクロブタン環へのCOOM²やフェニル基の結合形態としては、次の一般式(2-1)又は(2-2)の形態が挙げられる。

【0033】

【化7】



【0034】

(式(2-1)及び式(2-2)中、M¹、M²、X¹、X²、m、n、Z¹、Z²及びZ³は前記と同じ。)

式(2-1)と式(2-2)では、得られる高分子化合物は、いずれも本発明の効果を有するものであるが、通常、式(2-1)で表される形態が、力学強度の高さでは好ましい。一方、通常、式(2-2)で表される形態は、得られる高分子化合物の柔軟性の高さ、成形性の点で好ましい。

このうち、式(2-1)で表される形態は、酸と接触させて水不溶性に変換したときの力学強度がより高いため、水溶解性を有する本発明の高分子化合物との状態変化を利用することで、加工性と力学強度を高い次元で両立できる点でより好ましい。

【0035】

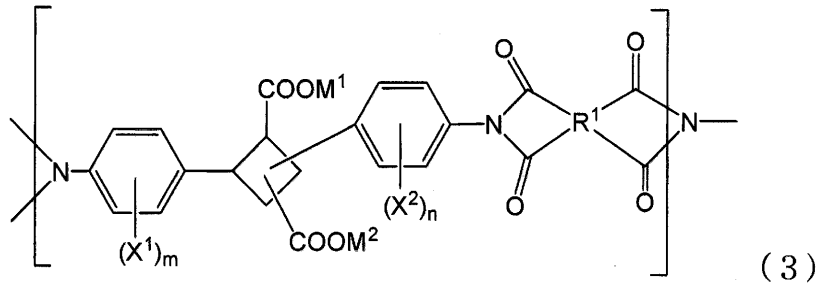
また、本発明の高分子化合物において、ポリイミドの場合の好ましい形態は、下記の一般式(3)のポリイミドである。

【0036】

30

40

【化 8】



10

【0037】

(式(3)中、 M^1 及び M^2 は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれか(但し M^1 及び M^2 が同時に水素原子になる場合を除く)を示し、

X^1 及び X^2 は、有機基を示し、

m 及び n は、各々独立に置換基の数を示し、

R^1 は、置換基を有していてもよい炭素数4~14の炭化水素基を示す。)

【0038】

式(3)において、 R^1 としては炭素数4~14の脂環式炭化水素基又は炭素数6~14の芳香族炭化水素基が好ましく、さらに炭素数4~8の脂環式炭化水素基が好ましく、さらに炭素数4~6の脂環式炭化水素基が好ましい。

20

また R^1 が有していてもよい置換基としては、本発明の効果を有する限りにおいて特に限定はされないが、前記の炭化水素基に対しての各種官能基や、前記の炭化水素基同士を炭素-ヘテロ原子結合を介して結合するような場合を含む。

【0039】

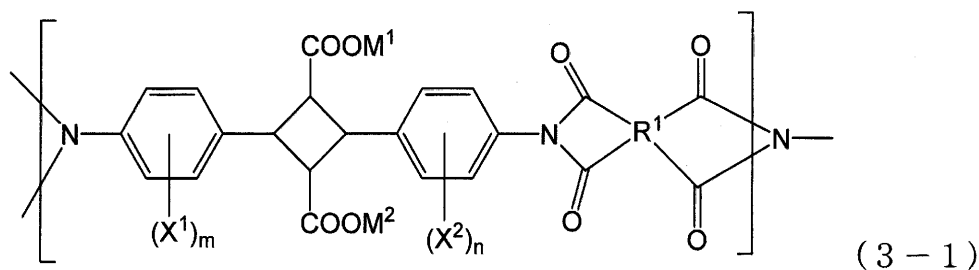
また式(3)において好ましい具体的な形態としては、上記一般式(2-1)に記載された形態が、力学強度が高いという点で好ましい。

具体的には、下記式(3-1)に記載の構造を有するものである。

【0040】

【化 9】

30



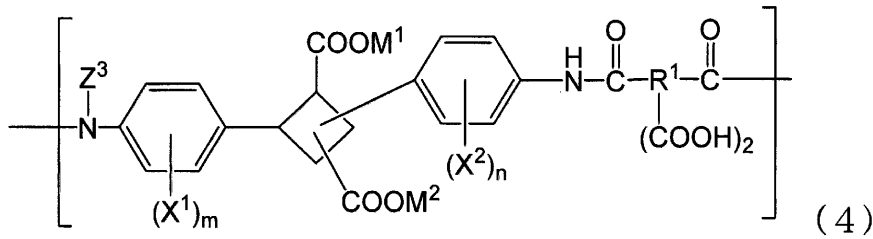
【0041】

40

本発明の高分子化合物において、好ましい形態の一つは、下記的一般式(4)のポリアミド酸である。

【0042】

【化 1 0】



【 0 0 4 3】

10

(式(4)中、 M^1 及び M^2 は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれか(但し M^1 及び M^2 が同時に水素原子になる場合を除く)を示し、

X^1 及び X^2 は、有機基を示し、

m 及び n は、各々独立に置換基の数を示し、

R^1 は、置換基を有していてもよい炭素数1~8の炭化水素基を示す。)

【 0 0 4 4】

式(4)において、 R^1 としては、炭素数4~14の脂環式炭化水素基又は炭素数6~14の芳香族炭化水素基が好ましく、さらに炭素数4~8の脂環式炭化水素基が好ましく、さらに炭素数4~6の脂環式炭化水素基が好ましい。後述の通り、式(4)で表されるポリアミド酸から得られる前記式(3)で表されるポリイミドの物性向上に寄与するためである。置換基については前記式(3)と同様である。

20

【 0 0 4 5】

式(4)で表されるポリアミド酸は、前記式(3)で表されるポリイミドを製造するまでの前駆体としての位置づけも有する。具体的には、式(4)で表されるポリアミド酸を加熱することによりポリイミドを製造することができる。

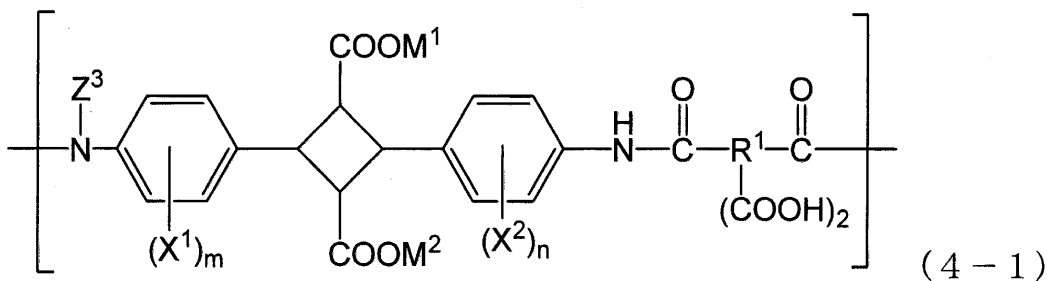
また式(4)において好ましい具体的な形態としては、上記一般式(2-1)に記載された形態が、力学強度が高い点で好ましい。

具体的には、下記式(4-1)の構造を有するものである。

【 0 0 4 6】

30

【化 1 1】



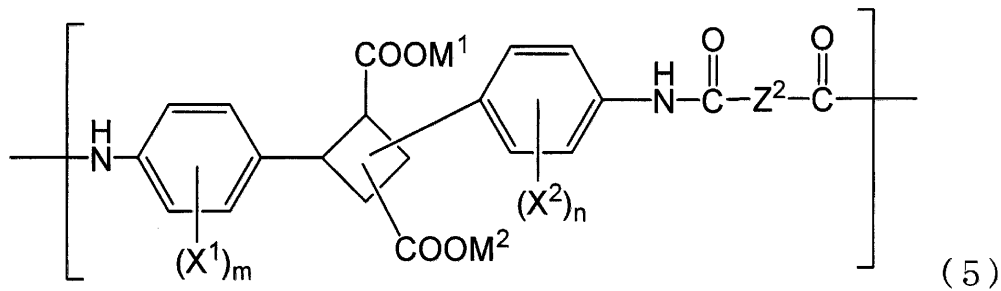
40

【 0 0 4 7】

本発明の高分子化合物において、好ましい形態の一つは、下記の一般式(5)のポリアミドである。

【 0 0 4 8】

【化 1 2】



10

【0049】

(式(5)中、 M^1 及び M^2 は、各々独立に水素原子、一価の金属原子、アルカリ土類金属原子、及びアンモニウムイオンから選ばれるいずれか(但し M^1 及び M^2 が同時に水素原子になる場合を除く)を示し、

X^1 及び X^2 は、有機基を示し、

m 及び n は、各々独立に置換基の数を示し、

Z^2 は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。)

【0050】

式(5)において、 R^1 は炭素数1~8のアルキレン基、炭素数4~8の脂環式炭化水素基、炭素数6~8の芳香族炭化水素基が好ましい。

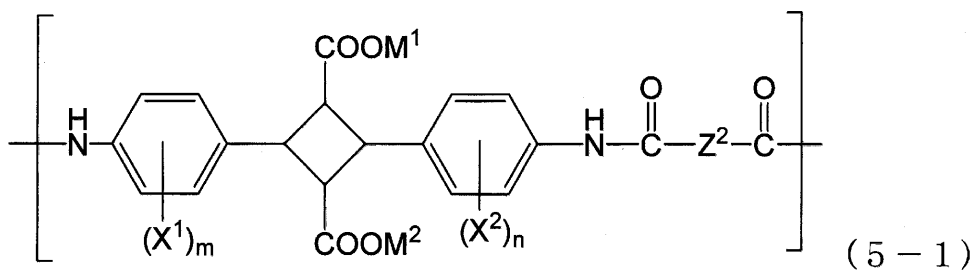
20

また式(5)において好ましい具体的な形態としては、上記一般式(2-1)に記載された形態が、力学強度が高い点で好ましい。

具体的には、下記式(5-1)に記載の構造を有するものである。

【0051】

【化 1 3】



30

【0052】

本発明の高分子化合物が式(I)で表わされる繰返し単位を有することは、例えば、 ^1H -核磁気共鳴(NMR)スペクトル、 ^{13}C -核磁気共鳴(NMR)スペクトル、赤外吸収(IR)スペクトル、質量分析などにより、容易に確認することができる。

【0053】

本発明の高分子化合物の数平均分子量は、本発明の効果が得られる限りにおいて限定されるものではないが、親水性、透明性、耐熱性、柔軟性および伸び性を向上させる観点から、通常1万以上、好ましくは5万以上、通常100万以下、好ましくは50万以下である。本発明の親水性ポリイミドの数平均分子量は、以下の実施例に記載の方法に基づいて測定したときの値である。

40

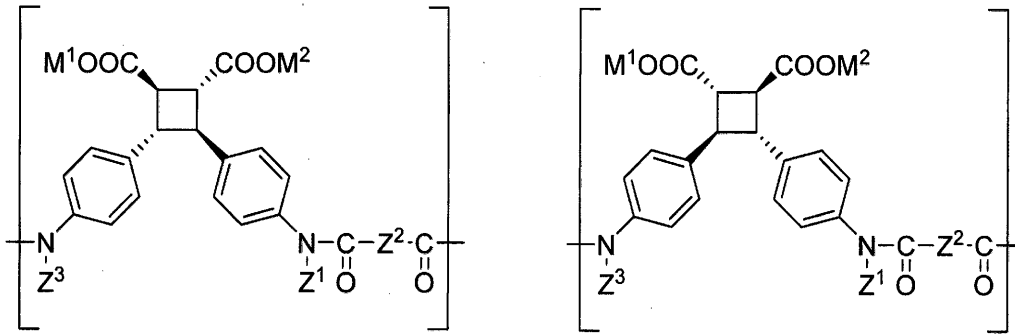
【0054】

本発明の高分子化合物には、シクロブタン環上の置換基の結合形態により、種々の光学異性体が存在する。本発明には、例えば前記式(2-2)の態様の中には、下記式(6)、式(7)で表されるようなそれらの光学異性体及びラセミ体が含まれ、いずれを用いることもできるが、光学純度の高いモノマーを用いて得られる高分子化合物が、耐熱性、力学強度等の物性向上の面で好ましい。

50

【 0 0 5 5 】

【 化 1 4 】



(6)

(7)

10

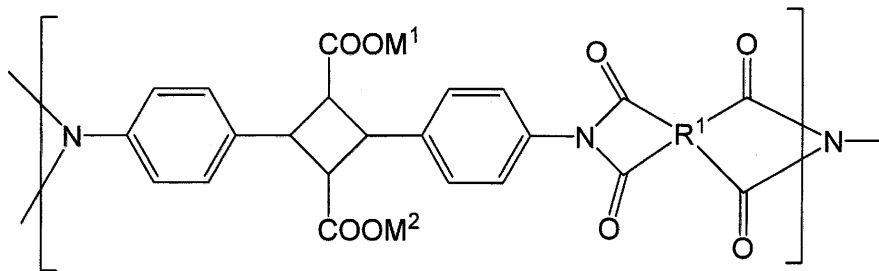
【 0 0 5 6 】

本発明の高分子化合物は、置換基を有していてもよい4 - アミノ桂皮酸又は4 - ニトロ桂皮酸を出発原料とし、前記の特許文献1及び2記載の方法に準じて二量化し、その繰り返し単位の中心骨格である、置換基を有していてもよい4, 4' - ジアミノトルキシル酸を得る。この化合物を縮重合成分と共に縮重合させることにより、ポリアミド又はポリイミドを得、次いで一価の金属塩、アルカリ土類金属塩、又はアミン化合物で処理することにより製造することができる。縮重合の方法は、前記特許文献1及び2等の既知の方法によって適宜行うことができる。以下に典型例として式(3-2)で表される親水性ポリイミドの製造について、4, 4' - ジアミノトルキシル酸を原料として用いる場合について説明する。

20

【 0 0 5 7 】

【 化 1 5 】



(3-2)

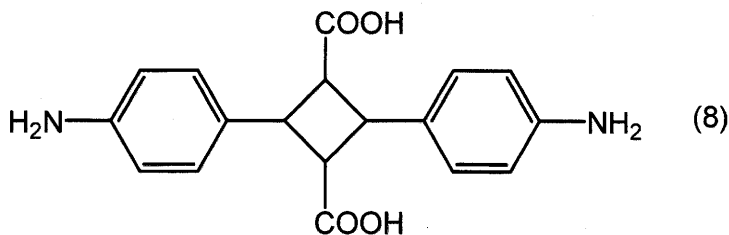
30

【 0 0 5 8 】

式(3-2)で表わされる親水性ポリイミドの原料として、式(8)：

【 0 0 5 9 】

【 化 1 6 】



(8)

40

【 0 0 6 0 】

で表わされる4, 4' - ジアミノ - - トルキシル酸を用いることができる。4, 4' - ジアミノ - - トルキシル酸は、4 - アミノ桂皮酸を基本構造として有している。

50

【0061】

4,4'-ジアミノ- -トルキシル酸は、4-アミノ桂皮酸塩酸塩の光二量化反応および中和反応を利用して容易に調製することができる。

【0062】

4-アミノ桂皮酸塩酸塩の光二量化反応は、例えば、4-アミノ桂皮酸の塩酸塩に波長が250~400nm程度の紫外線を照射することにより、行なうことができる。

【0063】

4-アミノ桂皮酸の塩酸塩に紫外線を照射する際、4-アミノ桂皮酸の塩酸塩は、あらかじめ有機溶媒に分散させておくことが好ましい。有機溶媒としては、例えば、ヘキサンなどの炭素数6~12の脂肪族炭化水素化合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。また、有機溶媒の量は、特に限定されず、通常、4-アミノ桂皮酸の塩酸塩を十分に分散させることができる量であればよい。

【0064】

4-アミノ桂皮酸の塩酸塩に紫外線を照射する際の光源としては、例えば、高圧水銀灯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。4-アミノ桂皮酸の塩酸塩に紫外線を照射する時間は、光源の種類、紫外線強度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ことから、目的とする4,4'-ジアミノトルキシル酸の塩酸塩が十分に生成するまで4-アミノ桂皮酸の塩酸塩に紫外線を照射することが好ましい。

【0065】

以上のようにして4-アミノ桂皮酸の塩酸塩に紫外線を照射し、4-アミノ桂皮酸の塩酸塩を光二量化反応させることにより、4,4'-ジアミノ- -トルキシル酸の塩酸塩を得ることができる。

【0066】

なお、4-アミノ桂皮酸の塩酸塩を有機溶媒に分散させた場合には、濾過により、生成した4,4'-ジアミノ- -トルキシル酸の塩酸塩を回収することができる。回収された4,4'-ジアミノ- -トルキシル酸の塩酸塩は、必要により、減圧乾燥などによって乾燥させてもよい。

【0067】

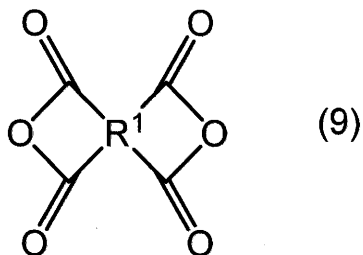
次に、4,4'-ジアミノ- -トルキシル酸の塩酸塩の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ水溶液を添加することによって当該水溶液を塩基性に調整し、晶析した結晶を水中に分散させ、得られた分散液にヒドラジン二塩酸塩を添加し、得られた溶液を酢酸などの酸で中和することにより、4,4'-ジアミノ- -トルキシル酸を得ることができる。

【0068】

式(1)で表わされる繰返し単位を有する親水性ポリイミドは、4,4'-ジアミノ- -トルキシル酸と、式(9):

【0069】

【化17】



【0070】

(式中、R¹は、前記と同じ)

で表わされるテトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより、得ることができる。

【0071】

より具体的には、例えば、式(8)で表わされる4,4'-ジアミノ- -トルキシル酸と式(9)で表わされるテトラカルボン酸二無水物とをジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性有機溶媒に溶解させた後、得られた溶液を窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で攪拌し、4,4'-ジアミノ- -トルキシル酸とテトラカルボン酸二無水物とを反応させ、得られた反応溶液をエタノールなどの貧有機溶媒中に滴下して沈殿させ、濾過することにより、ポリアミド酸を回収し、得られたポリアミド酸をジメチルアセトアミドなどの極性有機溶媒に溶解させた後、得られた溶液を100~300程度の温度に加熱し、次いでアルカリ金属水酸化物の水溶液で処理する際に、当該アルカリ金属水酸化物の水溶液の量を調整することによってアルカリ金属塩の形成の程度を調節することにより、式(1)において、 M^1 がアルカリ金属であり、 M^2 が水素原子またはアルカリ金属である親水性ポリイミドを得ることができる。

10

【0072】

また、式(1)において、 M^1 がアルカリ土類金属であり、 M^2 が水素原子またはアルカリ土類金属である親水性ポリイミドは、前記で得られた式(1)において、 M^1 がアルカリ金属であり、 M^2 が水素原子またはアルカリ金属である親水性ポリイミドをアルカリ土類金属水酸化物の水溶液で処理することにより、得ることができる。

【0073】

また別の製造方法として、4,4'-ジアミノトルキシル酸の金属塩を経て製造する方法が挙げられる。

20

具体的には、4,4'-ジアミノトルキシル酸を、アルカリ金属水酸化物の水溶液を用いて溶解し、貧溶媒等を用いて再結晶化することで4,4'-ジアミノトルキシル酸の金属塩を得る。この金属塩を、前記式(9)に記載のテトラカルボン酸二無水物とを反応させて製造することができる。

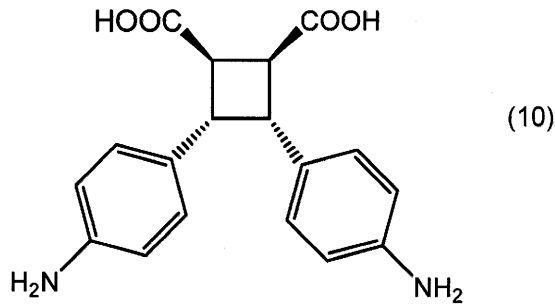
【0074】

また、前記の4,4'-ジアミノトルキシル酸に代えて、下記の4,4'-ジアミノ- -トルキシニン酸(10)、4,4'-ジアミノ- -トルキシル酸(11)も用いることができる。

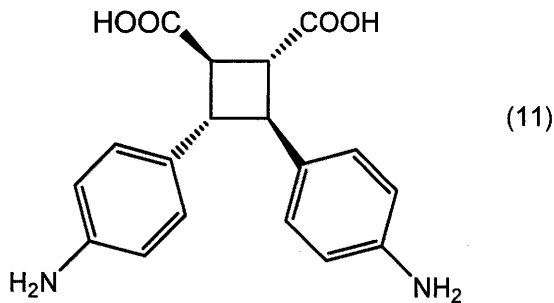
【0075】

30

【化 1 8】



10



20

【0076】

本発明の高分子化合物は、式(1)において、 M^1 がアルカリ金属等の一価の金属であり、 M^2 が水素原子または一価の金属である場合、水溶性に非常に優れている。なお、水溶性に優れることは、同時に親水性にも優れることを意味する。

【0077】

式(1)において、 M^1 および M^2 がいずれもアルカリ金属である親水性ポリイミドの25の水10mLに対する溶解度は、50g以上である。したがって、式(1)において、 M^1 および M^2 がいずれもアルカリ金属である親水性ポリイミドは、水に溶解させて使用することができることから、例えば、水溶性フィルム、水性塗料などの用途に使用することが期待される。

30

【0078】

M^1 および M^2 がいずれも一価の金属である親水性ポリイミド又はポリアミドは、水溶性を有するが、例えば、塩酸などの酸と接触させた場合には、水不溶性を呈する。したがって、前記親水性ポリイミドに水不溶性を付与する場合には、当該親水性ポリイミドを酸水溶液と接触させることができる。このことから、前記親水性ポリイミドを紡糸ノズルから押し出し、酸などを含む凝固液中に前記で押し出されたフィラメントを浸漬させて凝固させることにより、繊維を製造することができる。このようにして得られた繊維は、水溶性、耐熱性、柔軟性および伸び性に優れていることから、衣類をはじめ、産業用素材などとして使用することが期待される。

40

【0079】

また、酸と接触させることによって水不溶性が付与されたポリイミドは、例えば、水酸化ナトリウムなどのアルカリと接触させることにより、再度、水溶性を付与することができる。したがって、前記親水性ポリイミドは、酸によって水不溶性が付与された場合にはアルカリによって再度、水溶性を付与することができることから、水溶性または水不溶性を容易に付与することができるので、例えば、生体用材料、フィルム、塗料などの用途に使用することが期待される。

【0080】

式(1)において、 M^1 が一価の金属であり、 M^2 がアルカリ土類金属等の多価金属又は

50

ジアミン化合物である場合、ならびに M^1 および M^2 がいずれも多価金属又はジアミン化合物である場合、本発明の親水性ポリイミドは、水中で当該親水性ポリイミド又はポリアミドが有する多価金属又はジアミン化合物によって自己架橋することから、ゲル化する。このことから、本発明の親水性ポリイミド又はポリアミドは、多価金属又はジアミン化合物を介する架橋構造を有するものを包含する概念のものである。

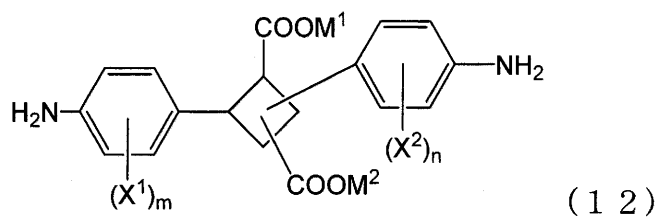
従って、本発明は、式(1)の高分子化合物とゲル化剤とを含む高分子ゲル組成物も提供するものである。

【0081】

ここで、ゲル化剤としては、多価金属塩、ジアミン化合物が挙げられる。多価金属塩としては、アルカリ土類金属塩、アルミニウム塩等が挙げられる。ジアミン化合物としては、アルキレンジアミン、ポリエチレングリコールジアミン、ポリリシン、スペルミン等の水溶性ジアミンや、次の式(12)で表される化合物が挙げられる。

【0082】

【化19】



【0083】

(式(12)中、 M^1 、 M^2 、 X^1 、 X^2 、 m 及び n は前記と同じ)

式(12)に記載の化合物としては、前記式(5-1)記載の化合物に対する式(8)の化合物のような、本発明の高分子化合物を製造する際に用いた出発原料化合物を用いることが製造上簡便なため好ましい。

【0084】

本発明の親水性ポリイミド又はポリアミドがゲル化剤によって架橋構造が形成された親水性ポリイミド又はポリアミドは、水と接触させることによってゲルを形成することから、例えば、薬剤などの分散安定化剤、塗料、増粘剤、流動性防止剤、高分子電解質などの用途に使用することが期待される。

【0085】

以上説明したように、従来のポリイミドは、疎水性を有し、剛直であり、伸び性に劣るところ、本発明の親水性ポリイミド又はポリアミドは、親水性、透明性、耐熱性、柔軟性および伸び性に優れていることから、例えば、フィルム、成形材料、光学レンズなどの光学材料、水性塗料、繊維、生体用材料、分散安定剤、増粘剤、流動性防止剤、高分子電解質などの種々の用途に使用することが期待される。

前記の成形材料の態様としては特に限定はされないが、具体的にはスポンジ状材料が挙げられる。成形方法は特に限定されないが、例えば前記したゲルを凍結乾燥、粉碎をすることにより得られる。

また別の成形材料の態様としては、ナノファイバー状材料が挙げられる。成形方法は特に限定されないが、例えば前記した材料を電界紡糸することで得られる。

【実施例】

【0086】

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。

【0087】

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。

[^1H -NMRおよび ^{13}C -NMR]

10

20

30

40

50

・測定装置：核磁気共鳴分光装置（ブルカー社製、商品名：AVANCE III）

【0088】

〔ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）〕

・測定装置：昭和電工（株）製、商品名：Shodex-101

・測定条件

・注入時の濃度：0.001質量%

・注入量：25 μ L

・流速：0.5 mL/min

・溶媒：N,N-ジメチルホルムアミド

・カラム：昭和電工（株）製、商品名：Shodex KD-803および商品名：Shodex KD-804 10

・カラムの温度：40

【0089】

〔フーリエ変換赤外分光分析（FT-IR）〕

・測定装置：パーキン・エルマー（Perkin Elmer）社製、商品名：Spectrum 100

・測定法：ATR法

・測定範囲：380 - 4000 cm^{-1}

・スキャン回数：4回

・分解能：4.00 cm^{-1}

・トッププレート：ダイヤモンド/KRS-5

【0090】 20

〔フィルムの光線透過性〕

・測定装置：日本分光（株）製、品番：V-670

・光源：D2ランプ

・測定範囲：200 - 800 nm

・UV/Visバンド幅：2.0 nm

・NIRバンド幅：8.0 nm

・走査速度：100 nm/min

【0091】

〔熱重量分析〕

・測定装置：熱重量 - 示差熱同時測定装置〔（株）日立ハイテクノロジーズ製、商品名：STA7200〕 30

窒素ガスの雰囲気中にて昇温速度10 /minで800 まで加熱し、重量減少度を測定した。

【0092】

〔示差走査熱量分析〕

・測定装置：示差走査熱量測定（DSC）装置：（株）日立ハイテクノロジーズ製、商品名：X-DSC7000T

・昇温速度：10 /min

・冷却速度：10 /min

【0093】 40

〔引張強度〕

フィルムを縦25 mm、横2.0 mmの大きさに切り取ることにより、サンプルを製作した。引張試験機（インストロン社製、商品名：Series 3365 Load Frames-5kND）を用い、チャック間距離を25 mmに設定し、前記サンプルをチャックで固定し、クロスヘッド速度0.50 mm/minで当該サンプルを引っ張ることにより、応力 歪曲線を求めた。

【0094】

〔X線回折〕

・X線試料の作製方法

SAXS/WAXSフィルム試料用ホルダーにフィルムをマグネットで固定した。 50

- ・試料の形状および大きさ：長方形（縦 20 mm、横 30 mm）、厚さ：親水性ポリイミドフィルムでは 105 μ m、イミドポリマーフィルムでは 112 μ m
- ・測定モード：透過法
- ・装置：ローター式照射装置〔（株）リガク製、商品名：SmartLab〕
- ・X線：CuKa線（モノクロメーターで単色化）
- ・X線出力：45 kV、200 mA
- ・X線照射時間：300 s
- ・試料と検出器との距離：27 mm
- ・検出器：（株）リガク製、商品名：HyPix-3000

【0095】

10

製造例 1

あらかじめ調製しておいた 4 - アミノ桂皮酸の塩酸塩 92 g を 25 のヘキサン 1.8 L に分散させ、得られた分散液に高圧水銀灯で 20 時間紫外線を照射することにより、4, 4' - ジアミノ - トルキシル酸の塩酸塩を得た。得られた 4, 4' - ジアミノトルキシル酸の塩酸塩を濾取し、乾燥させることにより、4, 4' - ジアミノトルキシル酸の塩酸塩の粉末 86.9 g を回収した（収率：94%）。

【0096】

前記で得られた 4, 4' - ジアミノ - トルキシル酸の塩酸塩の粉末を水 3 L に溶解させ、得られた水溶液に 1 N 水酸化ナトリウム水溶液を添加し、当該水溶液の pH を 10 に調整した。その結果、白色粉末が晶析した。得られた白色粉末を濾取し、水洗した後、乾燥することにより、生成物 60 g を得た。得られた生成物を水中に分散させ、得られた分散液にヒドラジン二塩酸塩を化学量論で添加し、70 まで加熱することによって生成物を溶解させた後、得られた溶液に活性炭 18 g を添加し、70 で 30 分間攪拌した。この溶液を室温まで冷却した後、ガラスフィルターで濾過し、得られた濾液に酢酸を添加し、当該濾液の pH を 3.5 に調整することにより、白色粉末を析出させ、濾過することにより、4, 4' - ジアミノトルキシル酸 48 g を白色粉末として回収した。

20

【0097】

実施例 1

製造例 1 で得られた 4, 4' - ジアミノ - トルキシル酸 10 g (28 mmol) およびシクロブタンテトラカルボン酸二無水物 5.9 g (28 mmol) を脱水ジメチルアセトアミド 30 mL に溶解させた後、得られた溶液を窒素ガス雰囲気中で室温にて 36 時間攪拌させることにより、4, 4' - ジアミノ - トルキシル酸とシクロブタンテトラカルボン酸二無水物とを反応させた。得られた反応溶液をメタノールに滴下することにより、沈殿させてポリアミド酸の白色固体を得た。得られたポリアミド酸の収量は 14.6 g であり、収率は 92% であった。

30

【0098】

前記で得られたポリアミド酸 300 mg をジメチルアセトアミド 1.2 mL に溶解させ、得られた溶液をシリコンウエハー上にキャストし、真空オーブン中で 100、150、200 および 250 と段階的に昇温させることにより、イミドポリマーのフィルムを形成させた。

40

【0099】

次に、前記で得られたイミドポリマー 200 mg を水 4 mL 中に添加し、さらに水酸化カリウム 44 mg を添加したところ、当該イミドポリマーが水酸化カリウム水溶液に溶解した。得られた溶液をエタノールに添加したところ、親水性ポリイミド 230 mg が析出した。前記で得られた親水性ポリイミドを濾別し、乾燥させることにより、回収した。

【0100】

前記で得られた親水性ポリイミド 10 mg を 25 の蒸留水 2 mL に添加したところ、速やかに溶解した。前記で得られた親水性ポリイミドの水溶液を用い、当該親水性ポリイミドの ^1H - NMR スペクトルおよび ^{13}C - NMR スペクトルを調べた。前記親水性ポリイミドの ^1H - NMR スペクトルおよび ^{13}C - NMR スペクトルをそれぞれ図 1 および図

50

2に示す。図1および図2に示された結果から、前記で得られた親水性ポリイミドは、式(I)において、 M^1 および M^2 がそれぞれカリウムであり、 R^1 が炭素数4の4価の脂環式炭化水素基(シクロブチル基)である繰返し単位を有することが確認された。

【0101】

また、前記で得られた親水性ポリイミドの水溶液を用い、当該親水性ポリイミドの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で調べたところ、当該数平均分子量は 4.9×10^5 であった。

【0102】

比較例1

実施例1と同様の操作を行なうことにより、イミドポリマーのフィルムを作製した。得られたイミドポリマーの数平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で調べたところ、当該数平均分子量は 4.9×10^5 であった。

10

【0103】

次に、実施例1で得られた親水性ポリイミドおよび比較例1で得られたイミドポリマーのフーリエ変換赤外分光分析の結果を図3に示す。図3において、Aは親水性ポリイミドの測定結果、Bはイミドポリマーの測定結果を示す。

【0104】

図3に示された結果から、イミドポリマーが有するカルボキシル基に基づく 1720 cm^{-1} 付近に存在していたピークは、前記で得られた親水性ポリイミドではカリウム塩となっていることから、 1785 cm^{-1} 付近および 1525 cm^{-1} 付近にシフトしていることがわかる。

20

【0105】

次に、前記で得られた親水性ポリイミドの物性として、親水性、水溶性、透明性、耐熱性、柔軟性、伸び性および結晶性を以下の方法に基づいて調べた。その結果を以下に示す。

【0106】

〔親水性A〕

親水性ポリイミドの水溶液をガラスプレート上にキャストし、乾燥させることにより、親水性ポリイミドのフィルムを形成させ、室温中で乾燥させた。形成されたフィルム上にスポイトで蒸留水1滴を滴下し、当該蒸留水を目視にて観察した。

30

【0107】

実施例1で得られた親水性ポリイミドのフィルムでは、蒸留水は、瞬時にフィルム上に広がった。このことから、前記親水性ポリイミドは、親水性に優れていることが確認された。

【0108】

〔親水性B〕

親水性ポリイミドのフィルムの一部を25%の蒸留水中に添加し、当該フィルムを目視にて観察した。

【0109】

実施例1で得られた親水性ポリイミドのフィルムでは、当該フィルムが1秒間以内に速やかに水中に溶解した。このことから、前記で得られた親水性ポリイミドは、親水性(水溶性)に優れていることがわかる。

40

【0110】

〔水溶性〕

試験管内に25%の蒸留水100mLを入れ、当該蒸留水中に親水性ポリイミドのフィルムの一部を添加しながらマグネチックスターラーで攪拌した。粘度の上昇によって攪拌が困難となった時点で当該フィルムの添加を中止し、それまでに添加した当該フィルムの質量を測定した。

【0111】

実施例1で得られた親水性ポリイミドでは、当該親水性ポリイミドのフィルム159.

50

45 mg を蒸留水中に溶解させることができた。このことから、前記で得られた親水性ポリイミドは、水溶性に優れていることがわかる。

【0112】

また、前記で得られた親水性ポリイミドのフィルムを蒸留水中に溶解させた溶液が入った試験管を室温中で上下方向に転倒させたが、当該溶液は、流動性を確認することができないほどの高粘度を有するものであった。このことから、前記親水性ポリイミドは、流動性を低下させ、増粘性を増大させるので、増粘剤として用いることができることがわかる。

【0113】

〔透明性〕

親水性ポリイミドのフィルム（厚さ：36 μm）の可視光領域（400～800 nm）における光線透過性を測定した。

【0114】

実施例1で得られた親水性ポリイミドのフィルムは、前記波長領域における光線透過性が85%以上であったことから、前記親水性ポリイミドは、可視光領域において透明性に優れていることがわかる。

【0115】

〔耐熱性A〕

親水性ポリイミドのフィルムおよびイミドポリマーのフィルムの熱重量分析を行ない、両者の分解開始温度を調べることにより、耐熱性を評価した。

【0116】

実施例1で得られた親水性ポリイミドのフィルムおよびイミドポリマーのフィルムの熱重量分析の結果を図4に示す。図4において、Aは親水性ポリイミドのフィルムの重量損失、Bはイミドポリマーのフィルムの重量損失である。

【0117】

図4に示された結果から、前記親水性ポリイミドおよびイミドポリマーの分解開始温度がいずれも300程度であることから、前記親水性ポリイミドとイミドポリマーとでは、分解開始温度に殆ど差異がないが、前記親水性ポリイミドは、重量損失が小さいことから、耐熱性に優れていることがわかった。

【0118】

〔耐熱性B〕

親水性ポリイミドのフィルムおよびイミドポリマーのフィルムの示差走査熱量分析（DSC）を室温から250までの温度範囲で行ない、その結果に基づいて耐熱性を評価した。

【0119】

実施例1で得られた親水性ポリイミドのフィルムおよびイミドポリマーのフィルムの示差走査熱量分析（DSC）の結果を図5に示す。図5において、Aは親水性ポリイミドのフィルムの示差走査熱量分析の結果、Bはイミドポリマーのフィルムの示差走査熱量分析の結果である。

【0120】

図5に示された結果から、前記親水性ポリイミドには、イミドポリマーのフィルムと同様に250の温度までの温度範囲では変曲点が認められなかった。このことから、前記親水性ポリイミドは、250以上の軟化点を有するので、耐熱性に優れていることがわかる。

【0121】

〔柔軟性および伸び性〕

親水性ポリイミドのフィルムおよびイミドポリマーのフィルムの引張強度を調べ、その結果から柔軟性および伸び性を評価した。

【0122】

実施例1で得られた親水性ポリイミドのフィルムおよびイミドポリマーのフィルムの引

10

20

30

40

50

張強度の測定結果を図6に示す。図6において、Aは親水性ポリイミドのフィルムの引張強度の測定結果、Bはイミドポリマーのフィルムの引張強度の測定結果である。

【0123】

図6に示された結果から、実施例1で得られた親水性ポリイミドのフィルムは、イミドポリマーのフィルムの応力が約5分の1であり、破断時の伸びがイミドポリマーのフィルムの約2倍であることから、柔軟性および伸び性に優れていることがわかる。

【0124】

以上の結果から、実施例1で得られた親水性ポリイミドは、親水性、水溶性、透明性および耐熱性に優れ、さらに柔軟性および伸び性に優れていることがわかる。

【0125】

〔結晶性〕

親水性ポリイミドのフィルムおよびイミドポリマーのフィルムを用いて親水性ポリイミドおよびイミドポリマーのX線回折を調べた。その結果を図7に示す。図7において、Aは親水性ポリイミドのフィルムのX線回折、BはイミドポリマーのフィルムのX線回折である。

【0126】

図7に示された結果から、イミドポリマーは、側鎖のカルボキシル基による高分子鎖間の水素結合の形成によって結晶が形成され、いくつかのブロードな回折ピークが認められるのに対し、実施例1で得られた親水性ポリイミドには回折ピークが認められないことがわかる。このことから、実施例1で得られた親水性ポリイミドは、非晶質であることがわかる。

【0127】

実施例2

実施例1で得られた親水性ポリイミドのフィルムの一部を25の14.6%水酸化カルシウム水溶液1mLに添加したところ、ゲルが形成した。前記フィルムを構成している親水性ポリイミドは、カリウムオキシカルボニル基を有するが、水酸化カルシウムと接触することにより、カリウムオキシカルボニル基のカリウムがカルシウムと置換され、式(I)で表わされる親水性ポリイミドにおいて、M¹およびM²がそれぞれ2価のカルシウムであることから、当該親水性ポリイミドは、架橋構造を有することがわかる。

【0128】

実施例3

実施例1で得られた親水性ポリイミドの水溶液0.01mLを25の14.6%水酸化カルシウム水溶液1mLに添加したところ、ゲルが形成した。このことから、前記親水性ポリイミドは、カリウムオキシカルボニル基を有するが、水酸化カルシウムと接触することにより、カリウムオキシカルボニル基のカリウムがカルシウムと置換され、式(I)で表わされる親水性ポリイミドにおいて、M¹およびM²がそれぞれ2価のカルシウムであることから架橋構造が形成されるので、前記親水性ポリイミドがゲル化したことがわかる。

【0129】

実施例4

4,4'-ジアミノ-トルキシル酸(2.0g, 6.1mmol)に、1.0mol・L⁻¹水酸化カリウム水溶液12.3mLを加え溶解させた。この溶液から水を減圧留去し、得られた粗生成物をエタノール(200mL)に溶解し、再結晶をすることで、4,4'-ジアミノ-トルキシル酸カリウム塩(以下、4ATA-Kという)を定量的に得た。前記4ATA-K(0.2g, 0.5mmol)を、窒素気流下で、シクロブタンテトラカルボン酸無水物0.11g, 0.55mmolと共に、N-メチルピロリドン(0.8mL)に溶解し、80で48時間攪拌した。前記溶液をメタノール中に再沈殿させ、白色粉末の水溶性ポリアミド酸を得た。得られた水溶性ポリアミド酸を水に溶解させ、揮発させることでフィルム化し、100で1時間、引き続き150で1時間、更に200で3時間熱イミド化を行い、水溶性ポリイミドフィル

10

20

30

40

50

ムを作製した。得られた水溶性ポリイミドフィルムは、実施例 1 で得られたものと同様の物であり、物性も同様であった。

【0130】

実施例 5

実施例 1 に記載の方法で得たフィルム状のポリイミド (100 mg) を、 $0.9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水酸化カリウム水溶液と混合し、溶解させた。溶解後、4,4'-ジアミノ-トルキシル酸 (62.5 mg, 0.2 mmol) と水酸化カリウム (20 mg, 0.04 mmol) を加え、さらに攪拌して溶解させた。前記の水溶液に、4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-メチルモルフォリニウム クロリド (以下、DMT-MM; 126 mg, 0.5 mmol) 水溶液 (0.3 mL) を加え、素早く 5 分間攪拌した後、透明なゲル 1.5 g を得た。

このゲルを空气中で 24 時間静置してもゲルの形状が崩壊することはなく安定性の高いハイドロゲルであることがわかった。

【0131】

実施例 6

実施例 5 で得られたゲルを、液体窒素により凍結させ、引き続き凍結乾燥器 (EYERA 社製 FDU-1200) を使用して乾燥した。凍結温度は -47.3 、減圧度は 1.5 Pa であった。得られた粉末はポリイミドスポンジとなっていた。

【0132】

実施例 7

特開 2016-166315 公報の実施例 4 に記載の方法に準拠し、4-ニトロ桂皮酸を二量化し、引き続き還元を行い、4,4'-ジアミノ-トルキシル酸を製造した。

4-ニトロ桂皮酸をヘキサン中に分散させ、得られた分散液に紫外線を高圧水銀灯で 24 時間照射することにより、4-ニトロ桂皮酸から 4,4'-ジニトロ-トルキシル酸を生成させた。これを特開 2016-166315 公報の実施例 4 に記載の方法と同様の方法で還元し、4,4'-ジアミノ-トルキシル酸を得た。

4,4'-ジアミノ-トルキシル酸を以下、実施例 4 と同様の手順により、ポリイミドのフィルムを得た。

【0133】

実施例 8

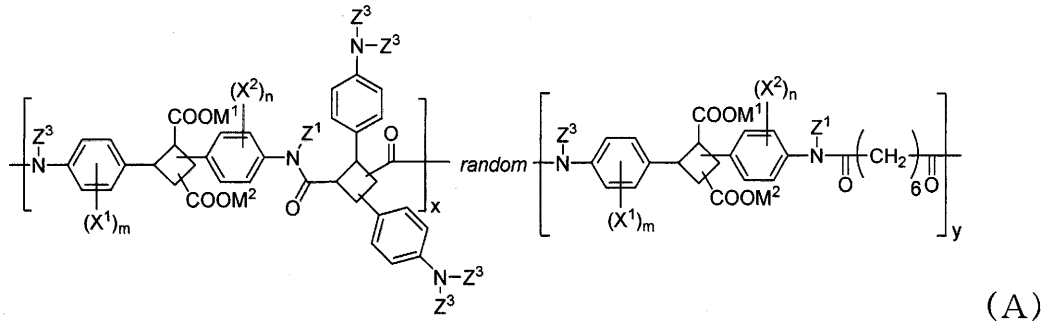
N,N'-ジアセチル(4,4'-ジアミノトルキシル酸) (以下、DNAc)、4,4'-ジアミノ-トルキシル酸、及びスベリン酸を、モル比 1:0.75:0.25 で用いた以外は、国際公開第 2013/073519 号パンフレット 段落 [0086] 以下の合成例に記載の方法に準拠し、ポリアミド共重合体 (ランダム共重合体) 50 mg を合成した。構造を下記構造式 (A) に示した。

前記ポリアミド共重合体 50 mg を ジメチルスルホキシド 1.0 mL に溶解させ、水 0.1 mL を加えポリアミドが溶解するまで攪拌した。その後 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 水酸化カリウム水溶液 0.06 mL を加え、12 時間攪拌した。前記溶液をガラス製のシャーレに流し込み、約 60 で加熱し、溶媒を除去させることでフィルム状態の水溶性ポリアミドを得た。得られた化合物の NMR チャート及び IR チャートを図 8 に示した。

【0134】

実施例 9

【化 2 0】

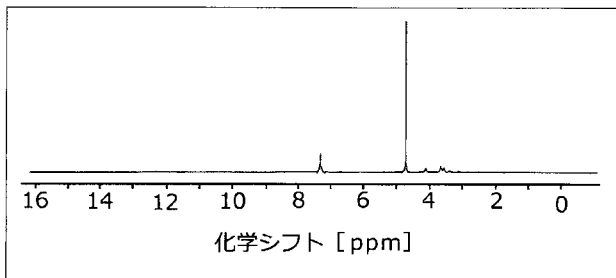


【産業上の利用可能性】

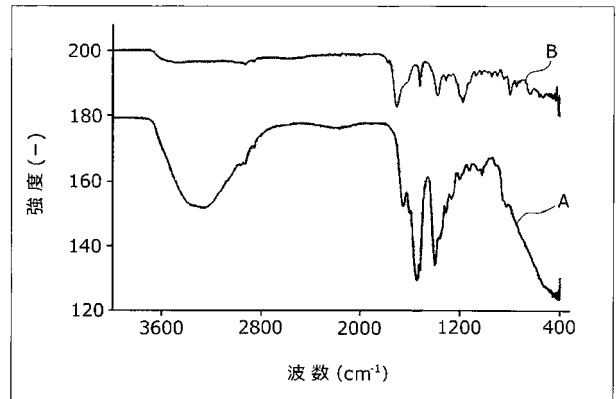
【 0 1 3 5】

本発明の親水性ポリイミド又はポリアミドは、親水性、透明性および耐熱性に優れ、さらに柔軟性および伸び性に優れていることから、例えば、フィルム、成形材料、光学レンズなどの光学材料、水性塗料、繊維、生体用材料、分散安定剤、増粘剤、流動性防止剤、高分子電解質などの種々の用途に使用することが期待されるものである。

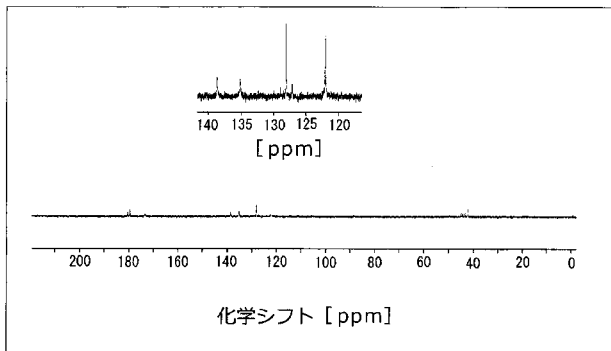
【 図 1】



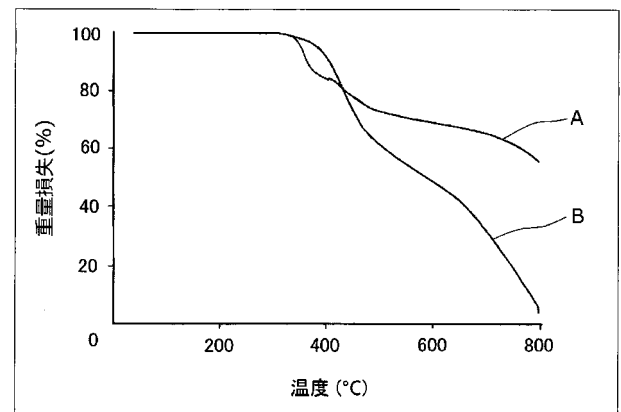
【 図 3】



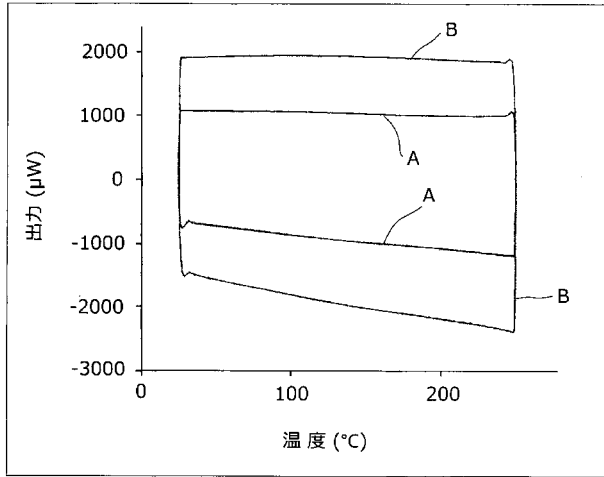
【 図 2】



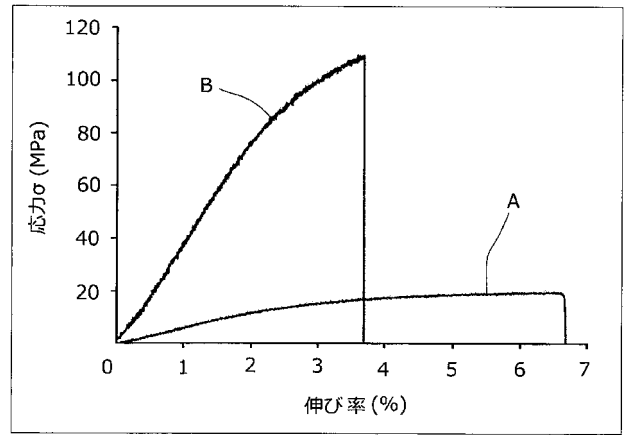
【 図 4】



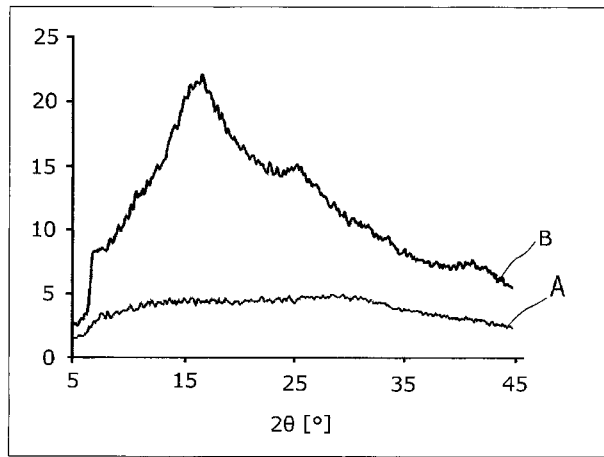
【 図 5 】



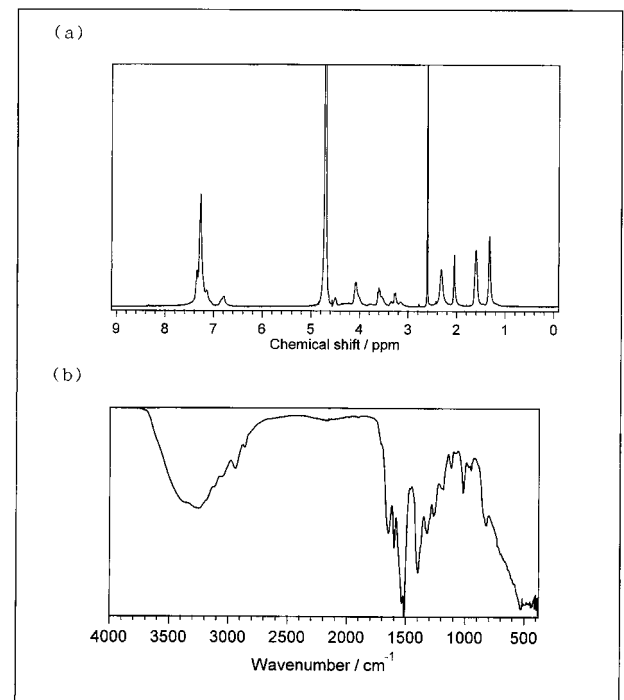
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2018/028270
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08G73/10 (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) Int.Cl. C08G73/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018 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	HUANG, tzutien et al., "Highly transparent and flexible bio-based polyimide/TiO ₂ and ZrO ₂ hybrid films with tunable refractive index, Abbe number, and memory properties", Nanoscale, 2016, 8, pp. 12793-12802	1-11
A	WO 2013/073519 A1 (JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 23 May 2013, claims, examples & US 2014/0323679 A1, claims, examples & EP 2781534 A1 & CN 103906790 A	1-11
A	JP 2016-166315 A (JAPAN ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 September 2016, claims, examples (Family: none)	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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		"I" 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 27 September 2018 (27.09.2018)		Date of mailing of the international search report 09 October 2018 (09.10.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 2 8 2 7 0	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G73/10(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. C08G73/10			
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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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	TZU-TIEN, Huang et al., Highly transparent and flexible bio-based polyimide/TiO ₂ and ZrO ₂ hybrid films with tunable refractive index, Abbe number, and memory properties, Nanoscale, 2016, 8, p. 12793-12802	1-11	
A	WO 2013/073519 A1 (国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学) 2013.05.23, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2014/0323679 A1、特許請求の範囲, 実施例 & EP 2781534 A1 & CN 103906790 A	1-11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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		の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 27.09.2018		国際調査報告の発送日 09.10.2018	
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) 久保 道弘	4 J 4 5 1 4
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 8 / 0 2 8 2 7 0
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 2016-166315 A (国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学) 2016.09.15, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(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

(72)発明者 舟橋 靖芳

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) 4J001 DA01 DB04 DC15 DD07 DD10 DD14 EB04 EB14 EB25 EB44
 EB56 EC14 EC54 EC66 EE09C FB06 FC03 FD01 GA13 GE04
 JA07 JA10 JA12 JA17 JB17 JB18 JB23 JB34 JB42
 4J043 PA04 PA19 PC105 PC106 QB15 QB26 QB31 RA35 SA06 SA46
 SA47 SA62 SA66 SB01 TA22 TA70 TB01 UA021 UA022 UA132
 UA632 UA662 UB401 VA021 VA041 YA06 YB02 YB08 ZA04 ZA12
 ZA22 ZA33 ZA52 ZB03 ZB04 ZB21 ZB47

【要約の続き】

Z²は、置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、

Z³は、水素原子又は置換基を有していてもよいカルボニル基を示し、

Z¹又はZ³が置換基を有していてもよいカルボニル基である場合、各々独立にZ²と環構造を形成していてもよい。
)

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。