

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6594280号
(P6594280)

(45) 発行日 令和1年10月23日(2019.10.23)

(24) 登録日 令和1年10月4日(2019.10.4)

(51) Int. Cl.	F 1
GO 1 N 31/22 (2006.01)	GO 1 N 31/22 1 2 3
GO 1 N 21/80 (2006.01)	GO 1 N 21/80
CO 8 F 220/56 (2006.01)	CO 8 F 220/56

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-183688 (P2016-183688)	(73) 特許権者	800000068 学校法人東京電機大学 東京都足立区千住旭町5番
(22) 出願日	平成28年9月21日(2016.9.21)	(73) 特許権者	000206495 大倉電気株式会社 埼玉県坂戸市につきい花みず木1丁目4番 4号
(65) 公開番号	特開2018-48872 (P2018-48872A)	(74) 代理人	100110711 弁理士 市東 篤
(43) 公開日	平成30年3月29日(2018.3.29)	(74) 代理人	100078798 弁理士 市東 禮次郎
審査請求日	平成30年11月20日(2018.11.20)	(72) 発明者	鈴木 隆之 東京都足立区千住旭町5番 学校法人東京 電機大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 広範囲 pH 指示用共重合体及びその合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 pH 範囲で色調変化する第 1 pH 指示部位及び重合性基を含む第 1 pH 指示用モノマーと、前記第 1 pH 範囲と異なる第 2 pH 範囲で色調変化する第 2 pH 指示部位及び重合性基を含む第 2 pH 指示用モノマーと、電気的中性部位及び重合性基を含む非イオン性モノマーとを含めて共重合してなり、前記第 1 及び第 2 pH 範囲の中間域において前記両 pH 指示用モノマーが近似色であるか又は少なくとも一方が無色であり、前記第 1 及び第 2 pH 範囲の両端域において前記両 pH 指示用モノマーが異なる色である広範囲 pH 指示用共重合体。

【請求項 2】

請求項 1 の共重合体において、更にイオン性部位及び重合性基を含むイオン性モノマーを含めて共重合してなる広範囲 pH 指示用共重合体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 の共重合体において、前記第 1 pH 指示用モノマーを酸性範囲で色調変化するものとし、前記第 2 pH 指示用モノマーを塩基性範囲で色調変化するものとしてなる広範囲 pH 指示用共重合体。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 の何れかの pH 指示用共重合体において、前記第 1 及び第 2 pH 指示用モノマーの混合比率が、前記第 1 及び第 2 pH 範囲にまたがる複数の異なる pH 値における当該 pH 指示用共重合体の発色を白色点が中央に配置された色度図上にプロットして当該

白色点が中心の極座標上の発色点の偏角Dを検出したときに、pH値の増加に応じて各発色点の偏角Dが増加するように調整されている広範囲pH指示用共重合体。

【請求項5】

請求項2又は請求項2に従属する請求項3のpH指示用共重合体において、前記イオン性モノマーの混合比率が、前記第1及び第2pH範囲にまたがる複数の異なるpH値における当該pH指示用共重合体の発色を白色点が中央に配置された色度図上にプロットして当該白色点が中心の極座標上の発色点の偏角Dを検出したときに、pH値の増加に応じて各発色点の偏角Dが増加するように調整されている広範囲pH指示用共重合体。

【請求項6】

請求項1から3の何れかのpH指示用共重合体の合成方法において、前記第1及び第2pH範囲にまたがる複数の異なるpH値における当該pH指示用共重合体の発色を白色点が中央に配置された色度図上にプロットして当該白色点が中心の極座標上の発色点の偏角Dを検出したときに、pH値の増加に応じて各発色点の偏角Dが増加するように前記第1及び第2pH指示用モノマーの混合比率を調整してなる広範囲pH指示用共重合体の合成方法。

10

【請求項7】

請求項2又は請求項2に従属する請求項3のpH指示用共重合体の合成方法において、前記第1及び第2pH範囲にまたがる複数の異なるpH値における当該pH指示用共重合体の発色を白色点が中央に配置された色度図上にプロットして当該白色点が中心の極座標上の発色点の偏角Dを検出したときに、pH値の増加に応じて各発色点の偏角Dが増加するように前記イオン性モノマーの混合比率を調整してなる広範囲pH指示用共重合体の合成方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は広範囲pH指示用共重合体及びその合成方法に関し、とくに広い範囲にわたるpHを測定できる広範囲pH指示用共重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

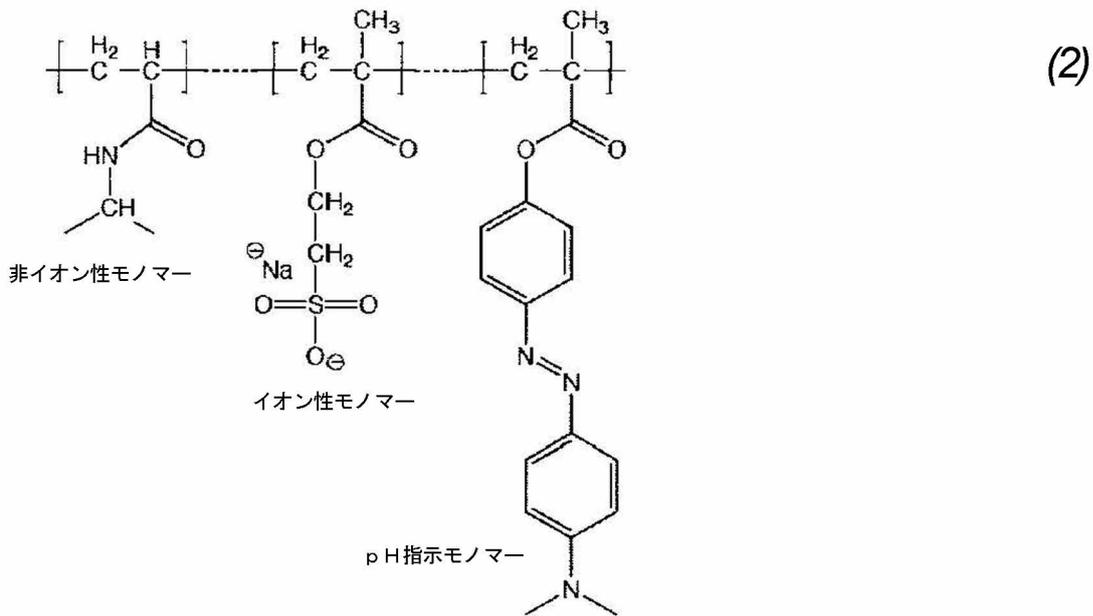
河川・湖沼、空気・大気、地質等の環境モニタリングにおいて、例えば所定地点におけるpHを長期にわたり継続的にモニタリングすること(pHモニタリング)を求められることがある。従来から一般的なpH測定法は、液体(水溶液等)に接触させたpH指示薬の色調変化を見る比色分析と、液体に浸漬した電極の起電力を計測する電気化学分析である。しかし、従来の比色分析は、紙等に含浸させた低分子のpH指示薬(リトマス試験紙等)を用いるものであり、液体中に長期間浸漬し続けるとpH指示薬が溶出してしまいう問題点がある。また電気化学分析は、電極の頻繁なメンテナンスが欠かせないものであり、液体中に電極を長期間浸漬し続けると表面に異物が析出・付着するおそれがあるので、無人化が基本となるような長期のpHモニタリングに適用することは難しい。

30

【0003】

これに対し、pH指示部位及び重合性部位を有する単量体成分(pH指示用モノマー)と電気的中性部位及び重合性部位を有する単量体成分(非イオン性モノマー)とを共重合させた色調変化型の高分子材料をpHモニタリングに用いることが提案されている(特許文献1及び2参照)。例えば特許文献1は、(2)式に示すように、メチルイエローとメタクリル酸とを反応して得られたジメチルアミノアゾベンゼンアクリレート(AABA)をpH指示用モノマーとし、非イオン性モノマーであるN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)と共重合させた色調変化型共重合体を開示している。

40



10

【 0 0 0 4 】

(2) 式のような色調変化型共重合体は、pH指示部が強固な共有結合で高分子鎖に担持されており、液体に長期間浸漬してもpH指示部が溶出するおそれがない。また必要に応じて、(2) 式のようにイオン性部位及び重合性部位を有する単量体成分(イオン性モノマー)を含めて共重合させ、pH指示用モノマーが色調変化するpH領域を塩基性側又は酸性側へシフトさせることにより、共重合体の色調変化領域をpH指示用モノマーに固有の変色域から移動させ、色調変化領域を制御することが可能である。

20

【 0 0 0 5 】

更に、(2) 式のような色調変化型共重合体をpHモニタリングに適用するため、pH指示用モノマーの発色からpH値を精度よく測定する方法が提案されている(特許文献3参照)。例えば特許文献3は、pH指示用モノマーの発色を白色点Oが中央に配置された色度図M(図6(A)参照)上にプロットしてその白色点Oが中心の極座標上の発色点Cの偏角Dを検出し、pH値の異なる複数の標本に接触させた共重合体の発色点C1, C2, ...の偏角D1, D2, ...と各標本のpH値との関係式F1(図6(B)及び(C)参照)を予め設定しておき、測定対象の液体に浸漬させた共重合体の発色から発色点Cの偏角Dを検出し、その発色点Cの偏角Dと関係式F1とから測定対象の液体のpH値を求める方法を開示している。

30

【 0 0 0 6 】

図6(A)は色度図Mの一例であるCIExy色度図M1を示している。この色度図M1には、表色上の3原色の刺激値(X, Y, Z)に基づき全ての色が2つの数値(x, y) = (X / (X + Y + Z), Y / (X + Y + Z))として表現されており、pH指示用モノマーの発色を2つの数値の発色点C(x, y)としてプロットすることができる。また、ほぼ中央に白色点Oが配置されており、その白色点Oを中心とする極座標系を想定することにより、全ての色の数値(x, y)を動径r及び偏角Dに変換することができる。図6(B)はpH値の異なる複数の標本に接触させた色調変化型共重合体の発色点C1, C2, ...が白色点Oを中心として弧を描くように並んでいることを示しており、図6(C)はそのような各発色点C1, C2, ...のpH値と偏角Dとの関係式F1の一例を示している。特許文献3は、偏角DからpH値を精度よく推定するため、(A)式のようなロジスティックモデル(ロジスティック曲線)で近似した関係式F1を用いることが有効であることを開示している。

40

$$D = \frac{1}{1 + \exp(-k \cdot pH)} \dots\dots\dots (A)$$

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

50

【0007】

【特許文献1】特開2012-163484号公報

【特許文献2】特開2014-142220号公報

【特許文献3】特開2015-081806号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述した(2)式のような色調変化型共重合体を用いると共に、その発色から色度図M1上の偏角Dを介してpH値を求める図6のような測定方法を適用することにより、長期間にわたる継続的な環境中のpHモニタリングを実現することが期待できる。しかし、特許文献1の開示するAABAをpH指示用モノマーとする共重合体は、比較的狭い酸性範囲で色調変化を示すものであり(pH1.0~4.0程度、図6(C)参照)、イオン性モノマーを含めて共重合させることで色調変化領域を多少シフトさせることは可能であるものの、測定できるpH範囲が限定的である。環境モニタリング等では酸性から塩基性にわたる広い範囲のpHの継続的な測定を求められる場合があり、広いpH範囲で色調変化を示し、広い範囲にわたるpHをvに基づいて測定できる色調変化型共重合体の開発が求められている。

10

【0009】

そこで本発明の目的は、広いpH範囲で色調変化を示すpH指示用共重合体を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、異なるpH範囲で色調変化する複数種類のpH指示用モノマーを共重合させることに着目した。上述したAABAのように単独のpH指示用モノマーで測定できるpH範囲は限られていても、異なるpH範囲で色調変化する複数種類のpH指示用モノマーを組み合わせて色調変化型共重合とすれば、測定できるpH範囲を広げることが期待できる。ただし、共重合体の色調変化からpH値を求めるためには、共重合体が異なるpH値で同じ色となることを避ける必要がある。例えば図6(C)のように共重合体の発色から色度図上の偏角Dを介してpH値を求めるためには、pH値の増加に応じて偏角Dが増加するように共重合体を色調変化させることが必要となる。本発明者は、pH値の増加に応じて偏角Dが増加するように色調変化させるためには、共重合体をチモールブルーのように2段階で色調変化させることが有効であるとの着想を得、2段階で色調変化する共重合体の研究開発の結果、本発明の完成に至ったものである。

30

【0011】

本発明による広範囲pH指示用共重合体は、第1pH範囲で色調変化する第1pH指示部位及び重合性基を含む第1pH指示用モノマーと、第1pH範囲と異なる第2pH範囲で色調変化する第2pH指示部位及び重合性基を含む第2pH指示用モノマーと、電気的中性部位及び重合性基を含む非イオン性モノマーとを含めて共重合してなり、第1及び第2pH範囲の中間域において両pH指示用モノマーが近似色であるか又は少なくとも一方が無色であり、第1及び第2pH範囲の両端域において両pH指示用モノマーが異なる色であるものである。

40

【0012】

好ましい実施例では、更にイオン性部位及び重合性基を含むイオン性モノマーを含めて共重合する。例えば、第1pH指示用モノマーを酸性範囲で色調変化するものとし、第2pH指示用モノマーを塩基性範囲で色調変化するものとすることができる。

【0013】

望ましい実施例では、第1及び第2pH指示用モノマーの混合比率を、第1及び第2pH範囲にまたがる複数の異なるpH値におけるpH指示用共重合体の発色を白色点が中央に配置された色度図上にプロットして当該白色点が中心の極座標上の発色点の偏角Dを検出したときに、pH値の増加に応じて各発色点の偏角Dが増加するように調整する。

50

【0014】

或いは、イオン性モノマーを含めて共重合させる場合に、イオン性モノマーの混合比率を、第1及び第2 pH範囲にまたがる複数の異なる pH値における pH指示用共重合体の発色を白色点が中央に配置された色度図上にプロットして当該白色点が中心の極座標上の発色点の偏角Dを検出したときに、pH値の増加に応じて各発色点の偏角Dが増加するように調整することも可能である。

【発明の効果】

【0015】

本発明による広範囲 pH指示用共重合体は、第1 pH範囲で色調変化する第1 pH指示用モノマーと、第1 pH範囲と異なる第2 pH範囲で色調変化する第2 pH指示用モノマーとを共重合させると共に、第1及び第2 pH範囲の中間域において両 pH指示用モノマーを近似色とするか又は少なくとも一方を無色とし、第1及び第2 pH範囲の両端域において異なる色とするので、pH値の増加に応じて2段階で色調変化させることができ、その色調変化から広い範囲にわたる pHを測定することができる。また、複数の異なる pH値における発色を白色点が中央に配置された色度図上にプロットして当該白色点が中心の極座標上の発色点の偏角Dを検出したときに、各 pH値の発色点を色度図 M1 上に白色点 O を中心として弧を描くように、すなわち pH値の増加に応じて偏角Dが増加するように並べることができ、発色点の偏角Dから pH値を測定することができる。

【0016】

pH値の増加に応じて pH指示用共重合体の色度図 M1 上の発色点の偏角Dの減少が発生するような場合は、第1及び第2 pH指示用モノマーの混合比率を調整することにより偏角Dの減少を避け、pH値の増加に応じて色度図 M1 上の各発色点の偏角Dが増加するような pH指示用共重合体とすることができる。また、イオン性部位及び重合性部位を有するイオン性モノマーを含めて共重合させることにより、第1 pH指示用モノマー及び第2 pH指示用モノマーの色調変化領域を制御することが可能であり、pH値の増加に応じて pH指示用共重合体の色度図 M1 上の発色点の偏角Dの減少が発生するような場合は、イオン性モノマーの混合比率を調整することにより偏角Dの減少を避けることも可能である。

【図面の簡単な説明】

【0017】

以下、添付図面を参照して本発明を実施するための形態及び実施例を説明する。

【図1】は、第1 pH指示用モノマー(AABA)の示す色度図 M 上の偏角Dと pH値との関係式 F1 と、第2 pH指示用モノマー(6ビニル-NP)の示す色度図 M 上の偏角Dと pH値との関係式 F2 との相違を示すグラフの一例である。

【図2】は、第1 pH指示用モノマー(AABA)と第2 pH指示用モノマー(6ビニル-NP)との共重合体を異なる pH値で発色させた各発色点 C をプロットした色度図 M1 の説明図である。

【図3】は、図2に示す各発色点 C の色度図 M 上の偏角Dと pH値との関係式 F3 のグラフである。

【図4】は、第1 pH指示用モノマー(AABA)と第2 pH指示用モノマー(6ビニル-NP)とその他の共重合体を異なる pH値で発色させた各発色点 C をプロットした色度図 M1 の説明図である。

【図5】は、図4に示す各発色点 C の色度図 M 上の偏角Dと pH値との関係式 F4 のグラフである。

【図6】は、従来の色度図 M を用いた pH計測方法の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明は、異なる pH範囲で色調変化する第1 pH指示用モノマー及び第2 pH指示用モノマーを共重合させて、2段階で色調変化するような広範囲 pH指示用共重合体としたものである。そのような第1及び第2 pH指示用モノマーの一例は、特定の pH領域で色

調変化を示す従来の低分子のpH指示薬をpH指示部位として、その特定部位に重合性基を導入して合成したモノマーである。従来の代表的な低分子のpH指示薬は黄色を示すものが多く、例えば表1に示すように、色調変化を示すpH領域の低pH側（酸性側）で黄色を示すA群、色調変化を示すpH領域の高pH側（塩基性側）で黄色を示すB群、色調変化をするが黄色を示さないC群に分類することができる。

【0019】

また本発明は、第1pH指示用モノマーを色調変化させる第1pH範囲と第2pH指示用モノマーを色調変化させる第2pH範囲との中間域（両pH範囲が重なる領域を含む）において両pH指示用モノマーが近似色であり、第1pH範囲及び第2pH範囲の両端域において両pH指示用モノマーが異なる色であるような、複数種類のpH指示用モノマーを共重合させたものである。例えば表1において、B群のメチルイエロー（色調変化pH範囲が酸性）をpH指示部位とする第1pH指示用モノマーと、A群のプロモチモールブルー（色調変化pH範囲が中性）をpH指示部位とする第2pH指示用モノマーとが合成できた場合に、両モノマーは色調変化pH範囲の中間域において近似色（黄色）である。また、色調変化pH範囲の一端の低pH側（酸性側）においてメチルイエローは赤色であるのに対し、色調変化pH範囲の他端の高pH側（塩基性側）においてプロモチモールブルーは青色であるから、両モノマーは色調変化pH範囲の両端域において異なる色である。従って、そのようなメチルイエローをpH指示部位とする第1pH指示用モノマーと、プロモチモールブルーをpH指示部位とする第2pH指示用モノマーとを共重合させて、本発明の広範囲pH指示用共重合体とすることができる。

10

20

【0020】

また、表1において、C群のメチルオレンジ（色調変化pH範囲が酸性）をpH指示部位とする第1pH指示用モノマーと、A群のクレゾールレッド（色調変化pH範囲が塩基性）をpH指示部位とする第2pH指示用モノマーとが合成できた場合に、両モノマーは色調変化pH範囲の中間域において近似色（黄色と橙色）である。また、色調変化pH範囲の一端の低pH側（酸性側）においてメチルオレンジは赤色であるのに対し、色調変化pH範囲の他端の高pH側（塩基性側）においてクレゾールレッドは赤紫色であるから、両モノマーは色調変化pH範囲の両端域において異なる色である。従って、そのようなメチルオレンジをpH指示部位とする第1pH指示用モノマーと、クレゾールレッドをpH指示部位とする第2pH指示用モノマーとを共重合させて、本発明の広範囲pH指示用共重合体とすることができる。

30

【0021】

【表 1】

A群 (低pH側で黄色)	B群 (高pH側で黄色)	C群 (黄色を示さない)
(色調変化pH範囲が酸性) メチルバイオレット 黄色—紫 ブロモフェノールブルー 黄色—紫 ブロモクレゾールグリーン 黄色—青緑	(色調変化pH範囲が酸性) メチルイエロー 赤—黄色 メチルレッド 赤—黄色	(色調変化pH範囲が酸性) コンゴーレッド 青紫—赤 メチルオレンジ 赤—橙色
(色調変化pH範囲が中性) ブロモクレゾールパープル 黄色—紫 ブロモチモールブルー 黄色—青 フェノールレッド 黄色—赤	(色調変化pH範囲が中性) ニュートラルレッド 赤—黄色	(色調変化pH範囲が中性) リトマス 赤—青
(色調変化pH範囲が塩基性) クレゾールレッド 黄色—赤紫 アリザリンイエロー 黄色—赤 ナフトールフタレイン 黄色—青	(色調変化pH範囲が塩基性)	(色調変化pH範囲が塩基性) クレゾールフタレイン 無色—紫 フェノールフタレイン 無色—桃色 チモールフタレイン 無色—青

10

20

【0022】

表1に示すpH指示薬をpH指示用モノマーとするために導入する重合性基は、例えば(メタ)アクリルロイル基、(メタ)アクリルロイルオキシ基、ビニル基のように不飽和結合で付加重合できる基、又は、アミノ基、カルボキシル基、アルデヒド基、環状エーテル基のように縮合重合できる基等を重合性基とすることができる。また、pH指示薬と重合性基とは、直接結合させることも可能であるが、アルキレン基、エーテル結合、カルボニル基、アミド結合(-CO-NH-)の少なくとも一種を介して結合させることもできる。

【0023】

もっとも、一般的に色調変化を示す低分子のpH指示薬は重合性基を導入すると類似の色調変化を示さなくなることがあり、表1に示す低分子のpH指示薬の示す色調変化は、必ずしもそのpH指示薬をpH指示部位として合成したpH指示用モノマーの色調変化を示すものではない。合成したpH指示用モノマーの色調変化を確認したうえで本発明に用いることが必要である。以下の説明では、表1のうち重合性基を導入してpH指示用モノマーとしても類似の色調変化を示すことが確認された2種類のpH指示薬、すなわちB群のメチルイエロー(酸性pH範囲が色調変化)をpH指示部位として合成されたジメチルアミノアゾベンゼンアクリレート(AABA A)を第1pH指示用モノマーとし、A群のナフトールフタレイン(-NP, 塩基性pH範囲で色調変化)をpH指示部位として合成された6ビニルナフトールフタレイン(6ビニル-NP)を第2pH指示用モノマーとした実施例について説明する。ただし、本発明は表1に示すpH指示薬から合成されたpH指示用モノマーの使用に限定されるわけではなく、所定pH範囲で色調変化する他のpH指示用モノマーを使用することも可能である。

30

40

【0024】

(1) 第1pH指示用モノマーの作製及び色調変化の確認

第1pH指示用モノマーとして、表1のB群のメチルイエローをpH指示部位とし、メタクリル酸と反応させて重合性基を導入したジメチルアミノアゾベンゼンアクリレート(AABA A)を作製した((2)式参照)。そして、作製したAABA Aを、表2の重合条件で非イオン性モノマーであるN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)及び架橋剤であるN,N-メチレンビスアクリルアミド(MBAAm)と共重合させてpH指示用共重合体(NIPAAm-AABA A)を作製した。

50

【 0 0 2 5 】

【表 2】

架橋剤	架橋率 (モル%)	指示用モノマー (モル%)	溶媒 (THF : 水)	反応時間 (時間)	開始剤
MBAAm	10	0.5	7:3	48	APS TMED

【 0 0 2 6 】

作製した pH 指示用共重合体 (NIPAAm - AABAA) を用いて複数の試験片 (1 × 1 cm) を成形し、各試験片を pH 1 間隔で調製した異なる pH 値 0 ~ 8 の水溶液にそれぞれ浸漬して発色させ、上述した特許文献 3 の場合と同様に、各試験片の発色を白色点 O が中央に配置された図 6 (A) の色度図 M 1 上にプロットしてその白色点 O が中心の極座標上の発色点 C の偏角 D を検出し、各試験片の発色点 C の偏角 D と pH 値との関係をロジスティックモデル (ロジスティック曲線) で近似した関係式 F 1 を求めた。求めた関係式 F 1 を図 1 に示す。

10

【 0 0 2 7 】

図 1 の関係式 F 1 は、AABAA を用いた色調変化型 pH 指示用共重合体が、pH 2 ~ 7 の酸性領域において赤色から黄色に色調変化しており、pH が増加すると偏角 D も増加しながら上に凹の状態から凸の状態に変わる曲線となっており、変曲点における pH (= pKa) が約 3.3 であることを示している。なお、AABAA と NIPAAm と共に、イオン性部位及び重合性部位を有するイオン性モノマーを含めて共重合させることにより、関係式 F 1 の色調変化する pH 領域を塩基性側又は酸性側へシフトさせることもできる。

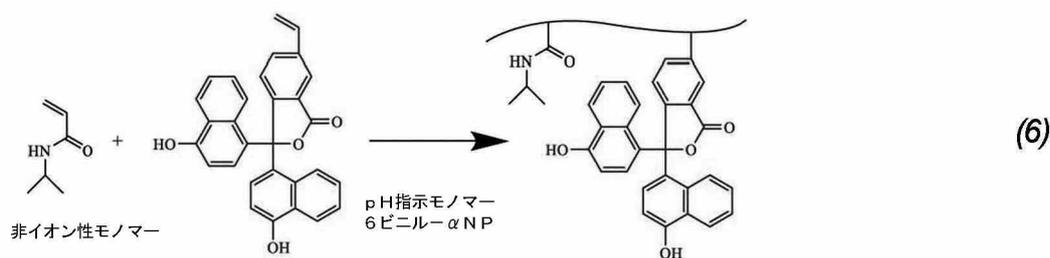
20

【 0 0 2 8 】

(2) 第 2 pH 指示用モノマーの作製及び色調変化の確認

第 2 pH モノマーとして、(6) 式に示すように、表 1 の A 群の ナフトールフタレイン (-NP) を pH 指示部位とし、そのイソベンゾフラン縮合環の 6 位に重合性基としてビニル基を導入した 6 ビニルナフトールフタレイン (6 ビニル - NP) を作製した。そして、作製した 6 ビニル - NP を、表 3 の重合条件で非イオン性モノマーである NIPAAm 及び架橋剤である MBAAm と共重合させて pH 指示用共重合体 (NIPAAm - 6 ビニル NP) を作製した。

30



【 0 0 2 9 】

【表 3】

架橋剤	架橋率 (モル%)	指示用モノマー (モル%)	溶媒 (THF : 水)	反応時間 (時間)	開始剤
MBAAm	10	1.0	7:3	48	APS TMED

40

【 0 0 3 0 】

次いで、作製した pH 指示用共重合体 (NIPAAm - 6 ビニル NP) を用いて複数の試験片 (1 × 1 cm) を成形し、各試験片を pH 1 間隔で調製した異なる pH 値 6 ~ 12 の水溶液にそれぞれ浸漬して発色させ、上述した第 1 pH 指示用モノマーの場合と同様に、各試験片の発色を図 6 (A) の色度図 M 1 上にプロットしてその白色点 O が中心の極

50

座標上の発色点Cの偏角Dを検出し、各試験片の発色点Cの偏角DとpH値との関係をロジスティックモデル（ロジスティック曲線）で近似した関係式F2を求めた。求めた関係式F2を、関係式F1と共に図1に示す。

【0031】

図1の関係式F2は、6ビニル- α -NPを用いた色調変化型pH指示用共重合体が、pH6~12の塩基性領域において黄色から青色（ライトブルー）に色調変化しており、pHが増加すると偏角Dも増加しながら上に凹の状態から凸の状態に変わる曲線となっており、変曲点におけるpH(=pKa)が約9.9であることを示している。なお、6ビニル- α -NPとNIPAAmと共に、イオン性部位及び重合性部位を有するイオン性モノマーを含めて共重合させることにより、関係式F2の色調変化するpH領域を塩基性側又は酸性側へシフトさせることができる。

10

【0032】

(3) 第1pH指示用モノマー及び第2pH指示用モノマーを共重合したpH指示用共重合体の作製

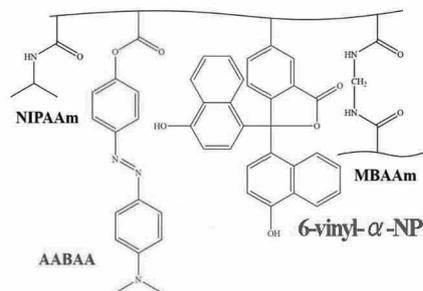
上述した第1pH指示用モノマー(AABAA)と第2pH指示用モノマー(6ビニル- α -NP)とは、各モノマーの色調変化pH範囲の中間域、すなわち中性域において近似色(黄色)である。また、色調変化pH範囲の一端の低pH側(酸性側)において第1pH指示用モノマー(AABAA)は赤色であるのに対し、色調変化pH範囲の他端の高pH側(塩基性側)において第2pH指示用モノマー(6ビニル- α -NP)は青色(ライトブルー)であるから、両モノマーは色調変化pH範囲の両端域において異なる色である。従って、この第1pH指示用モノマーと第2pH指示用モノマーとは、本発明の共重合条件を満たしている。

20

【0033】

また、図1の関係式F1、F2は、共にpHが増加すると偏角Dも増加しながら上に凹の状態から凸の状態に変わる曲線となっており、第1pH指示用モノマーのpKaが約3.3であるのに対し、第2pH指示用モノマーのpKaが約9.9であることを示している。両者を含めて同一高分子鎖に共重合すれば、変曲点を2つ持つような色調変化型pH指示用共重合体が合成できることを示唆している。そこで、異なるpH領域で色調変化する第1pH指示用モノマーと第2pH指示用モノマーとを、表4の条件で非イオン性モノマーであるNIPAAmと共重合させてpH指示用共重合体(8)を作製した。

30



(8)

【0034】

【表4】

40

NIPAAm (モル%)	AABAA (モル%)	6ビニル- α -NP (モル%)	MBAAm (モル%)	溶媒 (THF:水)	開始剤
99.3	0.1	0.6	10	7:3	APS TMED

【0035】

(4) pH指示用共重合体の色調変化の確認

作製したpH指示用共重合体を用いて複数の試験片(2×2cm)を成形し、各試験片をpH1間隔で調製した異なるpH値0~12の水溶液にそれぞれ浸漬して発色させ、上述した第1及び第2pH指示用モノマーの場合と同様に、各試験片の発色を白色点Oが中

50

央に配置された図2(A)の色度図M1上にプロットしてその白色点Oが中心の極座標上の発色点Cの偏角Dを検出した。図2(A)の色度図M1は、図6(A)の色度図と同じものである。そして、図2(A)のようにプロットした各試験片の発色点Cの偏角DとpH値との関係をロジスティックモデル(ロジスティック曲線)で近似した関係式F3を求めた。求めた関係式F3を図3に示す。

【0036】

図6の関係式F3は、6ビニル-NPを用いた第1pH指示用モノマーとAABAAを用いた第2pH指示用モノマーとを共重合させたpH指示用共重合体が、pH2~7の酸性領域において赤色から黄色に色調変化しており、pH2~3において第1の変曲点が存在することを示している。また、pH7~12の塩基性領域において黄色から青色に色調変化しており、pH9~10において第2の変曲点が存在することを示している。すなわち、第1pH指示用モノマー(AABAA)と第2pH指示用モノマー(6ビニル-NP)とを共重合させることにより、pH2~3とpH7~12と2つの変色点を有し、赤色から黄色を経て青色になる2段階の色調変化を示すpH指示用共重合体とすることができ、単独の共重合体で酸性から塩基性にわたる広いpH範囲のpHモニタリングが実現できることを確認することができた。

【0037】

(5) pH指示用共重合体の色調変化の調整

上述した第1pH指示用モノマー(AABAA)と第2pH指示用モノマー(6ビニル-NP)との共重合体は、酸性域で赤色、中性域で黄色、塩基性域で青色という2段階の色調変化を示しており、例えばそのような色調変化を目視で観察することにより、pH2~12の広い範囲にわたるpH測定に利用することができる。ただし、図3の関係式F3から分かるように、pH5~8の中性域から塩基性域において、共重合体の発色点の色度図M1上の偏角DがpH値の増加に応じて減少する傾向がみられた。この偏角Dの減少の原因は、図2(B)の色度図M1の拡大図に示すように、酸性域から中性域において赤色から濃い黄色(橙色に類似)を経て薄い黄色に色調が変化するのに対し、中性域から塩基性域において薄い黄色から再び濃い黄色(橙色に類似)を経て青色に色調が変化しており、薄い黄色と濃い黄色との間で色調変化が往復していることにあると考えられる。

【0038】

図2(B)の中性域において色調が薄い黄色に変化する理由は、図1の関係式F2に示すように、第2pH指示用モノマー(6ビニル-NP)の中性域における薄い黄色が強く反映された結果と考えられる。そこで、中性域における薄い黄色への色調変化を低減するため、表5の条件で第1pH指示用モノマー(AABAA)と第2pH指示用モノマー(6ビニル-NP)と非イオン性モノマーであるNIPAAmとを共重合させたpH指示用共重合体(8)を作製した。表5では、表4の場合に比して第1pH指示用モノマーと第2pH指示用モノマーとの混合比率を変え、第1pH指示用モノマーの混合割合を高くし、第2pH指示用モノマーの混合割合を低くした。

【0039】

【表5】

NIPAAm (モル%)	AABAA (モル%)	6ビニル- α NP (モル%)	MBAAm (モル%)	溶媒 (THF:水)	開始剤
99.3	0.2	0.5	10	7:3	APS TMED

【0040】

表5の条件で作製したpH指示用共重合体を用いて複数の試験片(2x2cm)を成形し、各試験片をpH値0~12の水溶液にそれぞれ浸漬して発色させ、図4に示すように各試験片の発色を白色点Oが中央に配置された色度図M1上にプロットして各発色点Cの極座標上の偏角Dを検出した(図4のプロットF4参照)。図4の色度図M1は、図2(A)の色度図と同じものであり、対比のため表4の条件で作製したpH指示用共重合体の

発色点（プロットF3）も併せて示してある。そして、プロットした各試験片の発色点Cの偏角DとpH値との関係をロジスティックモデル（ロジスティック曲線）で近似した関係式F4を求めた。求めた関係式F4を図5に示す。図5には、対比のため、図3の関係式F3も併せて示してある。

【0041】

図5から分かるように、pH5～8の中性域から塩基性域において、関係式F3では共重合体の発色点の色度図M1上の偏角DがpH値の増加に応じて減少する傾向がみられたが、関係式F4では共重合体の発色点の色度図M1上の偏角Dがほぼ一定となっており、減少する傾向は見られない。減少する傾向が見られない原因は、第1pH指示用モノマー（AABA）の混合割合を相対的に高くし、第2pH指示用モノマー（6ビニル-NP）の混合割合を相対的に低くしたことにより、第2pH指示用モノマーの中性域における色調（薄い黄色）の反映が低く抑えられ、薄い黄色と濃い黄色との間で不安定な色調変化の往復を避けることができたことにあると考えられる。

【0042】

すなわち、第1pH指示用モノマーと第2pH指示用モノマーとを共重合させる本発明では、第1及び第2pH指示用モノマーの混合比率の調整によってpH値に対する偏角Dの変化を制御することが可能であり、pH値の増加に応じて色度図M1上の各発色点の偏角Dが増加するようなpH指示用共重合体を合成できることを確認することができた。なお、図5の関係式F4は、関係式F3よりも色調変化の幅（偏角Dの最大値と最小値との差）が小さくなっており、第1及び第2pH指示用モノマーの混合比率の調整により、pH値に対する偏角Dの変化だけでなく、偏角Dの最大値と最小値との差を制御することもできることが分かる。従って、第1及び第2pH指示用モノマーの混合比率は、pH値に対する偏角Dの変化の最適化と、色調変化の幅の最適化とを共に考慮して、設計することが重要である。

【0043】

本発明による広範囲pH指示用共重合体は、pH値の増加に応じて2段階で色調変化させることができ、その色調変化から広い範囲にわたるpHを測定することができる。また、複数の異なるpH値における発色を白色点が中央に配置された色度図上にプロットして当該白色点が中心の極座標上の発色点の偏角Dを検出したときに、各pH値の発色点を色度図M1上に白色点Oを中心として弧を描くように、すなわちpH値の増加に応じて偏角Dが増加するように並べることができ、発色点の偏角DからpH値を測定することができる。

【0044】

こうして本発明の目的である「広いpH範囲で色調変化を示すpH指示用共重合体」の提供を達成することができる。

【0045】

なお、以上の説明では、第1pH指示用モノマーを色調変化させる第1pH範囲と第2pH指示用モノマーを色調変化させる第2pH範囲との中間域において両pH指示用モノマーが近似色である場合に本発明を適用できるとしたが、第1pH範囲及び第2pH範囲の中間域において少なくとも一方のpH指示用モノマーが無色である場合にも本発明を適用することが可能であり、そのような両pH指示用モノマーの共重合により、pH値の増加に応じて2段階で色調変化するような広範囲pH指示用共重合体を作製することができる。中間域において、何れか一方のpH指示用モノマーの発色と他方のpH指示用モノマーの発色とが干渉することがなくなるので、pH値の増加に応じて滑らかな色調変化（滑らかな偏角Dの増加）が期待できる。

【0046】

例えば表1において、B群のメチルイエロー（色調変化pH範囲が酸性）をpH指示部位とする第1pH指示用モノマーと、C群のチモールフタレイン（色調変化pH範囲が塩基性）をpH指示部位とする第2pH指示用モノマーとが合成できた場合に、それらの色調変化pH範囲の中間域、すなわち中性域において一方の第2pH指示用モノマーは無色

10

20

30

40

50

である。また、色調変化 pH 範囲の一端の低 pH 側（酸性側）においてメチルイエローは赤色であるのに対し、色調変化 pH 範囲の他端の高 pH 側（塩基性側）においてチモールフタレインは青色であるから、両モノマーは色調変化 pH 範囲の両端域において異なる色である。従って、メチルイエローを pH 指示部位とする第 1 pH 指示用モノマーと、チモールフタレインを pH 指示部位とする第 2 pH 指示用モノマーとを共重合させることにより、pH 値の増加に応じて 2 段階で色調変化するような本発明の広範囲 pH 指示用共重合体とすることができる。

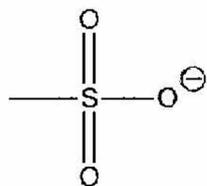
【実施例 1】

【0047】

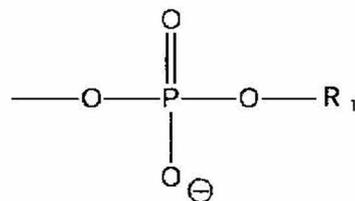
異なる pH 範囲で色調変化する第 1 pH 指示用モノマー及び第 2 pH 指示用モノマーを共重合させて 2 段階で色調変化するような広範囲 pH 指示用共重合体とする本発明において、更にイオン性部位及び重合性部位を有するイオン性モノマーを含めて共重合させ、高分子主鎖周りのイオン濃度を変化させることにより、共重合体の色調変化領域を塩基性側又は酸性側へシフトさせることができる。

【0048】

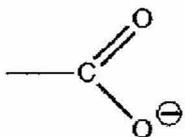
イオン性部位は、陰イオン性部位又は陽イオン性部位とすることができ、陰イオン性部位としては、次の式 (I) ~ (VI) で表す陰イオンの何れかが陽イオンと塩を形成している基であることが望ましい。ここで、式 (II) の R_1 はアルキル基及び水素原子の何れかであり、式 (IV) の $R_2 \sim R_4$ の何れか一つは単結合であり、残りの二つは同一又は異なるアルキル基であり、式 (V) の R_5 はアルキル基である。



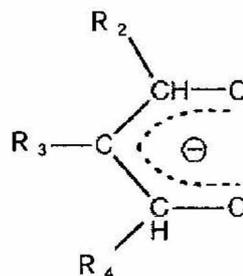
(I)



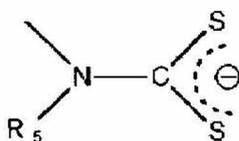
(II)



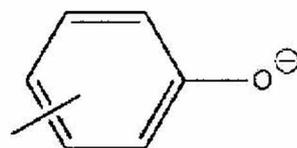
(III)



(IV)



(V)



(VI)

【0049】

イオン性部位が陽イオン性部位である場合は、 $-NR_nH_{(3-n)}^+$ （R はアルキル基、n は 0 ~ 3 の整数）が陰イオンと塩を形成している基、又は陽イオン化したヘテロ環と陰イオンとが塩を形成している基であることが望ましい。

【0050】

更に、イオン性モノマーを含めて共重合させる場合は、上述した第 1 pH 指示用モノマーと第 2 pH 指示用モノマーとの混合比率の調整に代えて、或いは第 1 pH 指示用モノマーと第 2 pH 指示用モノマーとの混合比率の調整に加えて、イオン性モノマーの混合比率を調整することによって pH 値に対する色調変化を制御することも期待できる。すなわち、図 3 の関係式 F 3 に示すように、例えば特定の色調変化領域において共重合体の発色点の不所望な色調変化（色度図 M 1 上の偏角 D が pH 値の増加に応じて減少する傾向等）がみられた場合に、イオン性モノマーの混合比率を調整することにより、第 1 pH 指示用モノ

10

20

30

40

50

ノマーを色調変化させる第1 pH範囲と第2 pH指示用モノマーを色調変化させる第2 pH範囲との中間域における色調変化（pH値に対する偏角Dの変化）を制御することが可能であり、不所望な色調変化を改善することによって色度図M1上の偏角DがpH値の増加に応じて増加するようなpH指示用共重合体とすることが期待できる。

【符号の説明】

【0051】

C ... 発色点

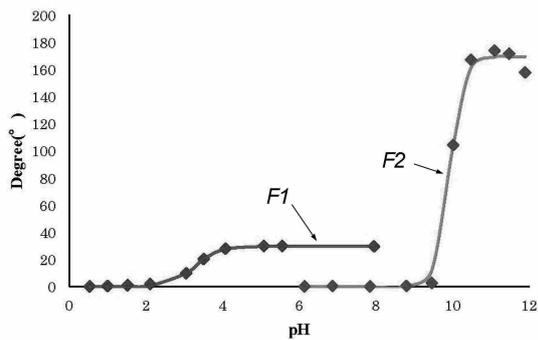
F ... 関係式

O ... 白色点

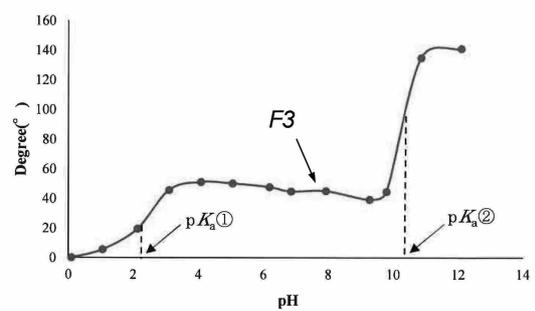
D ... 偏角

M ... 色度図

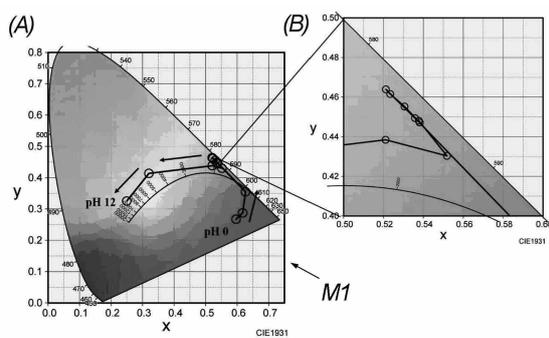
【図1】



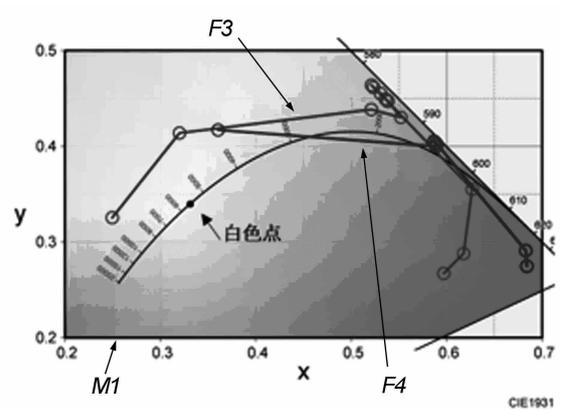
【図3】



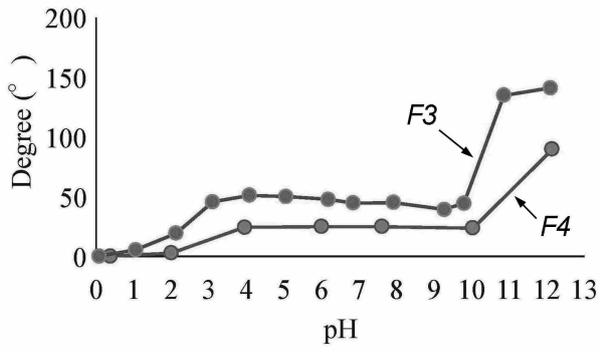
【図2】



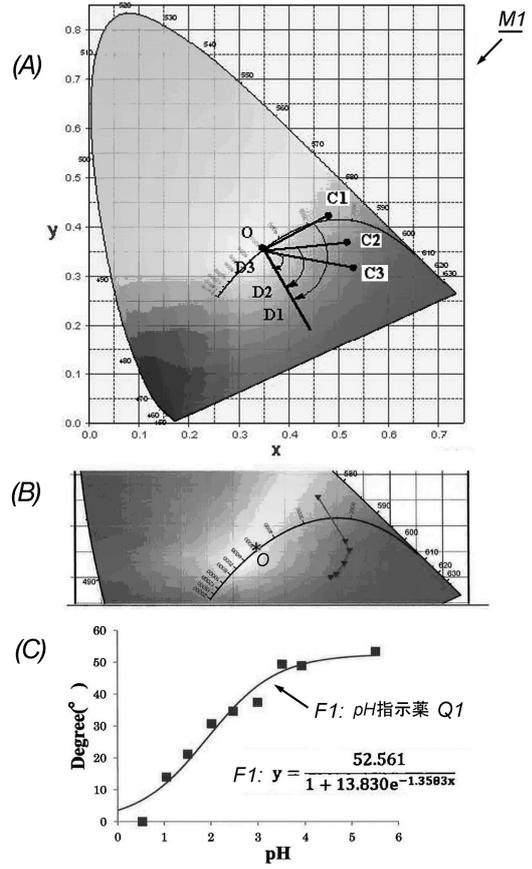
【図4】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 小野 栞
東京都足立区千住旭町5番 学校法人東京電機大学内
- (72)発明者 進藤 勉
埼玉県坂戸市にっさい花みず木一丁目4番4号 大倉電気株式会社内
- (72)発明者 石井 憲章
埼玉県坂戸市にっさい花みず木一丁目4番4号 大倉電気株式会社内
- (72)発明者 勝又 英明
埼玉県坂戸市にっさい花みず木一丁目4番4号 大倉電気株式会社内

審査官 大瀧 真理

- (56)参考文献 特開2015-081806(JP,A)
特開昭58-021163(JP,A)
特開2014-142220(JP,A)
米国特許第04166804(US,A)
特表2015-509582(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 31/00 - 31/22
G01N 21/80
C08F 220/56