

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4466945号
(P4466945)

(45) 発行日 平成22年5月26日 (2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日 (2010.3.5)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 79/02	(2006.01)	CO8L 79/02
CO8F 291/12	(2006.01)	CO8F 291/12
CO8L 39/00	(2006.01)	CO8L 39/00
CO8L 39/02	(2006.01)	CO8L 39/02
CO8G 73/04	(2006.01)	CO8G 73/04

請求項の数 3 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-346255 (P2003-346255)	(73) 特許権者	000004628 株式会社日本触媒
(22) 出願日	平成15年10月3日 (2003.10.3)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2005-112929 (P2005-112929A)	(74) 代理人	100122471 弁理士 初井 孝文
(43) 公開日	平成17年4月28日 (2005.4.28)	(74) 代理人	100073461 弁理士 松本 武彦
審査請求日	平成18年5月19日 (2006.5.19)	(72) 発明者	山下 毅 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72) 発明者	倉本 成史 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		審査官	井津 健太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン性ポリマー粒子およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルキレンイミン系ポリマー、ビニルアミン系ポリマーおよびア릴ルアミン系ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種のカチオン性基を有するポリマー(A)が、

カチオン性基を有さず、かつ、前記ポリマー(A)が有するアミノ基および/またはイミノ基と反応し得る官能基(a)を有する、ポリマー(B)中に混在してなる、カチオン性ポリマー粒子であって、

粒子の少なくとも一部において、前記ポリマー(A)が有するアミノ基および/またはイミノ基と、前記ポリマー(B)が有する官能基(a)とが反応することで、ポリマー(B)がポリマー(A)にグラフトしており、

粒子表面のカチオン性基の存在量が0.05 meq./g以上であり、前記ポリマー(B)が、水への溶解度が0.01~10重量%である非カチオン性のラジカル重合性モノマーを重合して得られ、

前記反応前の前記ポリマー(B)中の前記官能基(a)の含有量が、ポリマー(A)中のアミノ基および/またはイミノ基に対して、1~40モル%である、

カチオン性ポリマー粒子。

【請求項2】

アルキレンイミン系ポリマー、ビニルアミン系ポリマーおよびア릴ルアミン系ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種のカチオン性基を有するポリマー(A)を存在させた水系媒体中、非カチオン性のラジカル重合性モノマーの分散状態を形成させた状態で

10

20

、前記非カチオン性のラジカル重合性モノマーをラジカル重合開始剤を用いて重合する、カチオン性ポリマー粒子の製造方法であって、

前記非カチオン性のラジカル重合性モノマーの水への溶解度が0.01～10重量%であり、

前記非カチオン性のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種が、前記ポリマー(A)が有するアミノ基および/またはイミノ基と反応し得る官能基(a)を有し、前記非カチオン性のラジカル重合性モノマー成分中の前記官能基(a)の含有量がポリマー(A)中のアミノ基および/またはイミノ基に対して、1～40モル%である、

カチオン性ポリマー粒子の製造方法。

【請求項3】

前記ラジカル重合開始剤は、前記ポリマー(A)が有するアミノ基および/またはイミノ基と反応し得る官能基を有する開始剤である、請求項2に記載のカチオン性ポリマー粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カチオン性ポリマー粒子およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

カチオンを付与し得る官能基(以下、カチオン性基と称する。)を表面に有するポリマー粒子、いわゆるカチオン性ポリマー粒子は、該カチオン性基を反応性基とする反応性粒子として用いられることが知られている。例えば、該粒子の表面にタンパク質を吸着させる吸着剤や、樹脂等のフィルム中に添加してアニオン性の反応点と反応させることで該フィルム中に均一で強固な架橋構造を形成させる架橋剤や、樹脂等のフィルムあるいはセルロース等の繊維の表面に付着させて滑り性やマット性等を付与する表面改質剤として用いられるほか、各種金属等によるメッキ用の基材粒子(導電性粒子の基材粒子)としても用いられる。上記カチオン性ポリマー粒子は、一般的には、カチオン性ラテックスの状態で、または、粉体として用いられる。

【0003】

カチオン性ポリマー粒子としては、その粒子表面にカチオン性基をより多く有するものが、反応性微粒子として優れたものであるとして求められている。従来、このようなカチオン性ポリマー粒子を得る方法として、カチオン性基を有する乳化剤を用いてモノマー成分の乳化重合を行い粒子化することにより、ポリマー粒子の表面に積極的にカチオン性基を付与する方法があった。ところが、上記カチオン性乳化剤を用いる技術では、例えば、樹脂等のフィルム中に添加した場合には、ポリマー粒子とともにフィルム中に存在し耐水性を低くしてしまう等のフィルム物性の低下を招く、また、表面改質剤として用いるには付着力が弱い、などの問題があった。

【0004】

そこで、上記カチオン性乳化剤を用いる方法とは異なり、ポリマー粒子自体にカチオン性基を導入することで、カチオン性基をポリマー粒子に固着させる技術が提案されている。具体的には、カチオン性基を有するモノマー(カチオン性モノマー)と非イオン性ビニルモノマーとを、乳化剤を用いて乳化重合させ粒子化する方法(例えば、特許文献1参照)がある。このような技術においては、ポリマー粒子に導入されるカチオン性基の量を多くできれば、その分、粒子表面のカチオン性基の存在量も多くすることができると考えられる。ところが、この方法では、カチオン性モノマーの使用量を増やすと、粒子合成時の重合安定性が乏しくなるため、カチオン性モノマーを多く使用し添加することができない。そのため、得られるポリマー粒子においては、粒子表面のカチオン性基の量から見て、ポリマー粒子へのカチオン性基の導入量はまだ十分とは言えず、また乳化剤を用いているため、前記カチオン性乳化剤を用いた場合と同様の問題もあった。

【0005】

10

20

30

40

50

上記問題を解消し得る方法として、乳化剤を用いずに、ポリマー粒子自体にカチオン性基を導入する技術が提案されている。具体的には、水系媒体中で乳化剤を用いずにカチオン性モノマーと非イオン性ビニルモノマーとを共重合させ粒子化する方法（例えば、特許文献2参照。）や、水系媒体中で乳化剤を用いずにカチオン性モノマーおよび非イオン性ビニルモノマーの混合物の一部を予め重合させてシードポリマー粒子を生成させ、この生成系に残りのモノマーを添加してさらに重合（シード重合）させ粒子化（コア・シェル型粒子）する方法（例えば、特許文献3参照。）がある。

【特許文献1】特開昭62-263211号公報

【特許文献2】特開平11-209417号公報

【特許文献3】特公平7-10883号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記乳化剤を用いない方法においては、乳化剤による問題は解消できるものの、カチオン性モノマーを多く使用した場合は、依然として粒子合成時の重合安定性が乏しい。また、例えばシード重合法においては、操作が煩雑となり重合速度とモノマー添加量とを微妙にコントロールする必要があり、いわゆる重合コントロールが困難である。上記のように、結局のところ、十分な量のカチオン性モノマーを使用し添加することはできず、該使用量を少なく抑えて粒子合成せざるを得ない、という問題が残っている。実際得られたポリマー粒子について、反応性粒子としてその機能においてより一層優れたものであるかという点から見たところ、依然としてポリマー粒子へのカチオン性基の導入量は十分に多いとは言えず、また、近年の技術進歩により要請される高い水準から見ればなおさら、一層の開発努力がなされることが望まれていた。

【0007】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、カチオン性基がポリマー粒子により多く導入されてなるカチオン性ポリマー粒子、および、このようなカチオン性ポリマー粒子の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

カチオン性基をポリマー粒子へ十分多く導入できないことについては、以下のような理由が考えられる。すなわち、一般に、カチオン性モノマーは親水性が高く、水系溶媒中に優先的に存在し、水系媒体中でモノマー滴を形成しにくく、重合過程においてはポリマー粒子に取り込まれにくく水系媒体中で優先的に重合が進行することとなる。カチオン性モノマーが過剰である場合は、その多くが水系溶媒中に存在することになり、水系媒体中で重合して水溶性ポリマーを生成し、粒子の中に取り込まれにくい。また、生成した水溶性ポリマーにより粒子のコロイド安定性が低下し、多量の凝集物が生成する等の問題がある。そこで、上記従来の方法では、上記問題を回避するため、カチオン性モノマーの使用量は必然的に所定の量以下に抑えなければならず、カチオン性基の導入量を十分に確保することができなかつたのである。

【0009】

本発明者は、以上のような技術分析に基づき、上記課題を解決する新しい手法につき、鋭意検討を行った。そして、より多くのカチオン性基をポリマー粒子を導入する方法につき、試行錯誤および実験を繰り返した結果、カチオン性基を有するポリマー（カチオン性ポリマー）を別途予め調製しておき、水系媒体中で、非カチオン性のラジカル重合性モノマーをラジカル重合性開始剤を用いて重合を行いポリマー粒子を得るにあたり、この水系媒体中に、予め調製しておいた上記カチオン性ポリマーを存在させておく、という従来では全く見られなかつた方法に着目した。カチオン性モノマーを予めポリマー化しておけば、カチオン性モノマーを使用することに起因する前述の問題は生じずに、安定に重合反応を進めることができ、しかも、上記ポリマー化したものは合成されるポリマー粒子に容易に取り込まれ、その結果、得られるポリマー粒子に十分に多くのカチオン性基を導入する

10

20

30

40

50

ことができる、と考えたのである。さらに、重合反応により合成されるポリマーや水系媒体との親疎水性のバランスにより、ポリマー粒子に取り込まれたカチオン性ポリマーは、より粒子表面付近に偏在しやすくなり、その結果、粒子表面に十分に多くのカチオン性基を存在させることができる、とも考えた。

【0010】

そして実際に、上記方法によりカチオン性ポリマー粒子を製造したところ、驚くべきことに、従来では実現不可能であったレベルで十分に多くの量のカチオン性基がポリマー粒子に導入されたカチオン性ポリマー粒子が得られることが確認された。

本発明は、これらの知見に基づいて完成された。

すなわち、本発明にかかるカチオン性ポリマー粒子は、アルキレンイミン系ポリマー、ビニルアミン系ポリマーおよびアリルアミン系ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種のカチオン性基を有するポリマー(A)が、カチオン性基を有さず、かつ、上記ポリマー(A)が有するアミノ基および/またはイミノ基と反応し得る官能基(a)を有する、ポリマー(B)中に混在してなる、カチオン性ポリマー粒子であって、粒子の少なくとも一部において、上記ポリマー(A)が有するアミノ基および/またはイミノ基と、上記ポリマー(B)が有する官能基(a)とが反応することで、ポリマー(B)がポリマー(A)にグラフトしており、粒子表面のカチオン性基の存在量が0.05 meq./g以上であり、上記ポリマー(B)が、水への溶解度が0.01~10重量%である非カチオン性のラジカル重合性モノマーを重合して得られ、上記反応前の上記ポリマー(B)中の上記官能基(a)の含有量が、ポリマー(A)中のアミノ基および/またはイミノ基に対して、1~40モル%であるポリマー粒子であることを特徴とする。

【0011】

本発明にかかるカチオン性ポリマー粒子の製造方法は、アルキレンイミン系ポリマー、ビニルアミン系ポリマーおよびアリルアミン系ポリマーからなる群より選ばれる少なくとも1種のカチオン性基を有するポリマー(A)を存在させた水系媒体中、非カチオン性のラジカル重合性モノマーの分散状態を形成させた状態で、前記非カチオン性のラジカル重合性モノマーをラジカル重合開始剤を用いて重合する、カチオン性ポリマー粒子の製造方法であって、前記非カチオン性のラジカル重合性モノマーの水への溶解度が0.01~10重量%であり、前記非カチオン性のラジカル重合性モノマーの少なくとも1種が、前記ポリマー(A)が有するアミノ基および/またはイミノ基と反応し得る官能基(a)を有し、前記非カチオン性のラジカル重合性モノマー成分中の前記官能基(a)の含有量がポリマー(A)中のアミノ基および/またはイミノ基に対して、1~40モル%であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、カチオン性基がポリマー粒子により多く導入されてなるカチオン性ポリマー粒子、および、このようなカチオン性ポリマー粒子の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明にかかるカチオン性ポリマー粒子およびその製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。

〔カチオン性ポリマー粒子〕

<ポリマー(A)>

本発明というポリマー(A)は、カチオン性基を有するポリマー(カチオン性ポリマー)であり、具体的には、アルキレンイミン系ポリマー(ポリアルキレンイミン類)、ビニルアミン系ポリマー(ポリビニルアミン類)およびアリルアミン系ポリマー(ポリアルリルアミン類)からなる群より選ばれる少なくとも1種が用いられる。これらポリマーはカチオン性基としてアミノ基やイミノ基を有する。

【0014】

アルキレンイミン系ポリマー（ポリアルキレンイミン類）としては、一般的には、飽和炭化水素の骨子に窒素原子が入り込んだものを構成単位としてポリマー化した化合物を言うが、例えば、ポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、ポリブタジエンイミン、ポリブタジエンイミンおよびこれらのコポリマーなどが挙げられる。また、一般式で表した場合、例えば、 $(-CH_2CH_2NH-)_n$ 、 $(-CH_2CH_2CH_2NH-)_n$ 、 $(-CH_2CH_2CH_2CH_2NH-)_n$ 、 $(-CH_2CH_2N(CH_2NH_2)CH_2CH_2NH-)_n$ 、 $(-CH_2CH_2N(CH_2CH_2NH_2)CH_2CH_2NH-)_n$ 、 $(-CH_2CH_2N(CH_2CH_2CH_2NH_2)CH_2CH_2NH-)_n$ 、 $(-CH_2CH_2CH_2CH_2N(CH_2NH_2)CH_2CH_2CH_2NH-)_n$ 、 $(-CH_2CH_2CH_2N(CH_2CH_2NH_2)CH_2CH_2CH_2NH-)_n$ 等のポリマーが好ましく挙げられる。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

10

【0015】

上記アルキレンイミン系ポリマーの構造は、アルキレン基の部分の炭素数が2～8であることが好ましく、繰り返し単位数nは10以上であることが好ましく、より好ましくは10～45である。また、直鎖状の構造であっても、側鎖を有する枝分かれ構造であっても、環状構造であってもよく、限定はされないが、枝分かれ構造が好ましく、枝分かれ構造を有するポリエチレンイミンが特に好ましい。

上記アルキレンイミン系ポリマーの製造に用い得るモノマーとしては、例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン、N-ヒドロキシエチルエチレンイミン、N-シアノエチルエチレンイミン、N-メチルエチレンイミン、N-エチルエチレンイミン、N-フェニルエチレンイミン、N-アセチルエチレンイミン、N-メタクリロイルアジリジン、 α -アジリジニルメチルプロピオネート、 α -アジリジニルエチルメタクリレート、ヘキサメチレン-ビス-1,6-N,N'-ジエチレンウレア、ジフェニルメタン-ビス-4,4'-N,N'-ジエチレンウレア、2,2-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕等のモノマーのうちの少なくとも1種を必須として用い、公知の重合方法により重合することが好ましい。

20

【0016】

ビニルアミン系ポリマー（ポリビニルアミン類）としては、一般的には、ビニルアミンとして分類されるモノマー由来の構成単位を有するポリマーを加水分解することによって得られるポリビニルアミンが好ましく、例えば、欧州特許第0071050号公報や同第0216387号公報に記載のポリビニルアミン類が挙げられる。具体的には、加水分解度が1～100%、好ましくは80～100%であるN-ビニルホルムアミドをモノマーとして用い、公知の重合方法により重合して得られるホモポリマー、および、部分的にあるいは完全に加水分解されるN-ビニルホルムアミドとギ酸ビニルまたは酢酸ビニルとをモノマーとして用い、公知の重合方法により重合して得られるコポリマーなどが挙げられる。該コポリマー中のN-ビニルホルムアミド由来の構成単位は、80～100%加水分解されていることが好ましい。また、該コポリマー中のギ酸ビニルまたは酢酸ビニル由来の構成単位は、部分的にあるいは完全に加水分解させて、ビニルアルコール由来の構成単位にすることができる。該コポリマーの製造に用い得る他のモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸およびマレイン酸等のモノエチレン性不飽和カルボン酸や、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリルなどが挙げられる。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

30

40

【0017】

アリルアミン系ポリマー（ポリアリルアミン類）としては、例えば、アリルアミンとして分類されるモノマーのラジカル重合により得られる、公知のポリアリルアミン、ポリメタリルアミン、ポリアルキルアリルアミン、ポリアルキルメタリルアミンおよびこれらの誘導体、ならびに、これら（誘導体も含む）のコポリマーなどが好ましく挙げられる。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

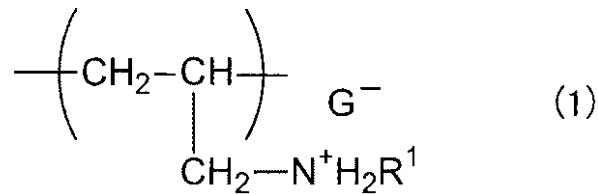
50

上記ポリアリルアミン類の誘導体としては、公知の各種ポリアリルアミン類誘導体を好ましく使用できる。例えば、(i)ポリアリルアミン類と酸との塩（酸としては、例えば、塩酸、硫酸、リン酸および硝酸等の無機酸、ならびに、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、桂皮酸および（メタ）アクリル酸等の有機酸などから選ばれる1種または2種以上が使用できる。ポリアリルアミン類中のアミノ基は、全部が酸と反応していてもよいし、一部であってもよい。）、(ii)ポリアリルアミン類とこれと共重合可能なモノマーとのコポリマー（ポリアリルアミン類と共重合可能なモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン類、（メタ）アクリルアミド類、アクリロニトリル類およびビニルエステル類などが挙げられる。）、(iii)下記一般式（1）～（5）で表される繰返し構造単位からなるポリマー、などが挙げられる。

10

【0018】

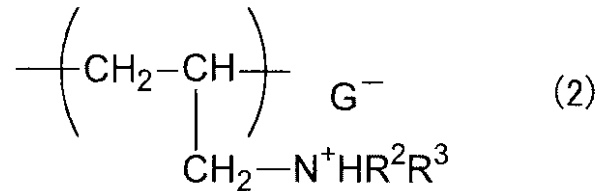
【化1】



20

【0019】

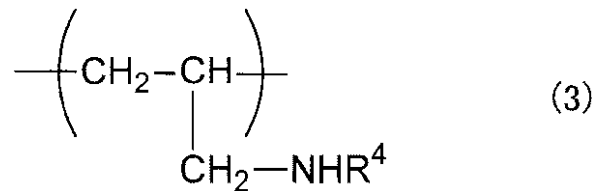
【化2】



30

【0020】

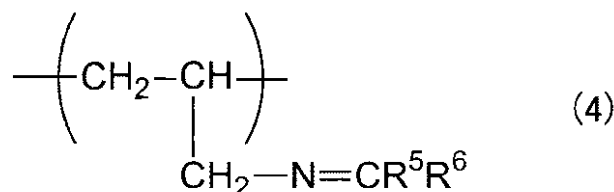
【化3】



40

【0021】

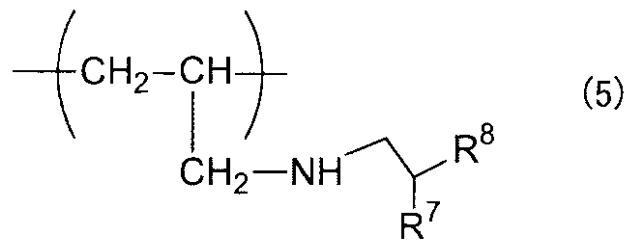
【化4】



50

【 0 0 2 2 】

【 化 5 】



10

【 0 0 2 3 】

(上記一般式(1)~(5)において、 $R^1 \sim R^4$ は置換基を有していてもよい有機基を表し、 R^5 および R^6 は水素原子または置換基を有していてもよい有機基を表し、 R^7 は水素原子またはメチル基を表し、 R^8 は $-\text{COOR}^9$ 、 $-\text{CN}$ および $-\text{CONR}^{10}$ R^{11} を表す(ここで、 $R^9 \sim R^{11}$ は水素原子、脂肪族基および芳香族基を表す。)。G⁻は対アニオンを表す。)

$R^1 \sim R^6$ として採用できる有機基としては、例えば、炭化水素部分および/またはハロゲン化水素部分を含む基が挙げられ、これらの基がさらに、水素、炭素、窒素、酸素、硫黄、リン、ケイ素、ホウ素およびハロゲンなどの原子、および/または、これら原子からなる官能基を含んでいてもよい。この官能基の例としては、置換基を有していてもよい、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アシル基、スルホニル基およびヘテロ環類などが挙げられる。

20

【 0 0 2 4 】

特に、 $R^1 \sim R^4$ として採用できる有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基、オクタデシル基、1,3-ブタジエニル基および1,3-ペンタジエニルなどのアルキル基；ベンジル、フェニルエチル、ビニルベンジル、1-フェニルビニルおよび2-フェニルビニルなどのアラルキル基；フェニル基、ナフチル基、トリル基およびビニルフェニル基などのアリール基；などが挙げられる。これら有機基であってさらに置換基を有するものとしては、例えば、フロロエチル基、トリフロロエチル基、メトキシエチル基、フェノキシチル基、ヒドロキシフェニルメチル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基、プロモフェニル基、ヨードフェニル基、フロロフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、アセトキシフェニル基およびシアノフェニル基等が挙げられる。

30

【 0 0 2 5 】

G⁻として採用できる対アニオンとしては、例えば、ハロゲンイオン(Cl⁻、Br⁻、I⁻など)、スルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、アリールスルホン酸イオン、アリールスルホン酸イオン、アルキルカルボン酸イオンおよびアリールカルボン酸イオンなどが挙げられる。

40

ポリマー(A)としては、さらに疎水化されてなるポリマーを使用することもできる。ポリマー(A)がさらに疎水化されると、重合反応時において得られるポリマー粒子により一層取り込まれやすくなる等の効果が得られる。さらに疎水化されてなるポリマー(A)を得る方法としては、限定はされないが、具体的には、(a)フェニル基、アルキル基およびビニル基などの疎水性基を有する化合物によりポリマー(A)を修飾する方法や、(b)ポリマー(A)の合成段階で上記疎水性基を有するモノマーと共重合する方法などが挙げられる。また、ポリマー(A)としてアルキレンイミン系ポリマーを用いる場合は、その合成の際に用いるモノマー(アルキレンイミン)の種類、詳しくは該モノマー中のアルキレン基の種類(炭素数等)を適宜選択することにより、得られるポリマー(A)の疎水化度が大きくなるように調整する方法も挙げられる。

50

【 0 0 2 6 】

上記(a)の方法としては、例えば、ポリエチレンイミン等のポリアルキレンイミン類をアルキル化する方法が好ましく挙げられる。具体的には、ポリアルキレンイミン類と、ハロゲン化アルキル等のアルキル化剤とを反応させる方法である（例えば、米国特許第3251778号明細書、欧州特許第0379161号公報参照。）。ハロゲン化アルキルとしては、例えば、炭素数1～30のアルキル基を有するアルキルハロゲン化合物が好ましく使用でき、これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。この方法においては、ポリアルキレンイミン類のアルキル化度は、ポリアルキレンイミン類を構成するアルキレンイミン由来の繰り返し構造単位の全体数に対する、上記アルキル化された繰り返し構造単位の数の割合であり、例えば、1～50%であることが好ましく、より好ましくは1～30%である。

10

【 0 0 2 7 】

上記(a)の方法としてはまた、例えば、ポリエチレンイミン等のポリアルキレンイミン類に酸化アルキレンを反応させる方法が好ましく挙げられる。具体的には、触媒としての塩基の存在下で、ポリアルキレンイミン類のアルコキシ化反応を行う方法である。上記酸化アルキレンとしては、炭素数2～22の酸化アルキレンが好ましく、例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、炭素数10～22のアルキレン基を有する長鎖酸化アルキレンなどが挙げられ、なかでも、アルケンの末端をエポキシ化したものが好ましい。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

20

上記(a)の方法としてはまた、例えば、ポリエチレンイミン等のポリアルキレンイミン類に、エポキシド、塩基エステル、アルデヒド、ホルムアルデヒド、ケトン、イソシアネート、有機酸、尿素、無水物、アシルハライド、クロロホルメート、アクリロニトリル、アクリレート、メタクリレート、ジアルキルカーボネート、チオイソシアネート、ジアルキルサルフェート、シアナミド、ハロホルメートおよびメラミンホルムアルデヒド等に分類される化合物を反応させる方法が好ましく挙げられる。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。この方法においては、ポリアルキレンイミン類中のイミノ基を反応点として上記各種化合物と反応させる。

【 0 0 2 8 】

上記(a)の方法としてはまた、例えば、ポリエチレンイミン等のポリアルキレンイミン類に、酸化エチレン等を反応させ、続いて酸化プロピレン等を付加するなどして、いわゆるブロックコポリマーとしての、アルコキシ化されたポリアルキレンイミン類を得る方法も好ましく挙げられる。

30

上記(b)の方法としては、例えば、ポリアリルアミン類やポリビニルアミン類の調製段階、すなわち、ラジカル重合（ポリアリルアミン類）や加水分解（ポリビニルアミン類）の反応時に、疎水性基を有する共重合可能な他のモノマーをも用いて反応させる（共重合させる）方法が好ましく挙げられる。上記疎水性基を有する他のモノマーとしては、例えば、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジエン系単量体；スチレン、メチルスチレン、モノクロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロロアクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートなどの不飽和モノカルボン酸エステル；ジメチルフマレート、ジメチルマレエート、ジエチルイタコネートなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル；（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミ

40

50

ドなどの不飽和アミドおよびそのN置換誘導体；などが挙げられる。この方法においては、上記疎水性基を有する他のモノマーの使用量は、特に限定はされず、ポリマー(A)としての所望の物性を損なわない範囲で適宜設定できる。

【0029】

ポリマー(A)の重量平均分子量(Mw)は、限定はされないが、例えば、500~5,000,000であることが好ましく、より好ましくは1,000~1,000,000、さらに好ましくは2,000~500,000である。上記Mwが、500未満であると、ポリマー粒子内に安定に取り込まれず、水系媒体中で凝集物を生じるおそれがあり、5,000,000を超えると、水系媒体中に溶解した状態において粘度が高くなり取り扱いにくくなるおそれがある。

10

<ポリマー(B)>

本発明でいうポリマー(B)は、カチオン性基(カチオン性の官能基)を有さないポリマーである。詳しくは、前記ポリマー(A)とは異なり、アミノ基やイミノ基などのカチオン性基を持たないポリマーであり、具体的には、アニオン性基を有するポリマー(アニオン性ポリマー)や、イオン性基を有しないポリマー(非イオン性ポリマー)が挙げられる。ポリマー(B)は、使用するポリマー(A)に比べて疎水性の高いポリマーであることが好ましく、ポリマー(B)の粒子の合成時に取り込まれるポリマー(A)が、より優先的に粒子表面付近に存在しやすくなる。

【0030】

ポリマー(B)の合成方法としては、限定はされないが、例えば、非カチオン性のラジカル重合性モノマー(非カチオン性モノマー)を公知の重合方法により重合する方法が好ましく挙げられる。

20

前記非カチオン性モノマーとしては、分子内に少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する化合物であれば、その種類は限定はされないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などの炭素数3~8の不飽和物モノカルボン酸；マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸などの炭素数3~8の不飽和ジカルボン酸およびこれらの無水物；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなどの炭素数3~8の不飽和ジカルボン酸のモノエステルおよびこれらの誘導体；スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などの(メタ)アクリルアミド-アルカンスルホン酸；2-スルホエチル(メタ)アクリレートなどのスルホアルキル(メタ)アクリレートなどのスルホン酸基含有重合性不飽和モノマー；酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジエン系単量体；スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートなどの不飽和モノカルボン酸エステル；ジメチルフマレート、ジメチルマレエート、ジエチルイタコネートなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどの不飽和アミドおよびそのN置換誘導体；などが好ましく挙げられる。

30

40

【0031】

ポリマー(B)を合成する際は、使用する非カチオン性モノマーについて、その全体で

50

の水への溶解度が、例えば、0.01～10重量%となるように調整しておくことが好ましく、より好ましくは0.02～7重量%、さらに好ましくは0.03～5重量%である。水への溶解度が上記範囲を満たす非カチオン性のラジカル重合性モノマーを用いることにより、ポリマー(A)との親疎水性のバランスにより、ポリマー(B)の粒子に取り込まれるポリマー(A)をより粒子表面付近に存在させやすいといった効果が得られる。また、上記水への溶解度が、0.01重量%未満であると、水溶性の重合開始剤を使用した場合は重合速度が極端に低下し、疎水性の重合開始剤を使用した場合は粗大ポリマー粒子が生成するおそれがあり、10重量%を超えると、重合反応中にポリマー粒子のコロイド安定性が低下して凝集物が生成するおそれがある。

【0032】

ポリマー(B)は、さらに、前記ポリマー(A)が有するアミノ基および/またはイミノ基と反応し得る官能基(a)を有するポリマーであることが好ましい。このようなポリマー(B)であると、得られるカチオン性ポリマー粒子にポリマー(A)をより多く取り込むことができ、カチオン性基をより多く導入できるという効果が得られる。また、構造的には、前記ポリマー(A)をポリマー(B)にグラフトさせたカチオン性ポリマー粒子が得られることがある。

上記官能基(a)としては、限定はされないが、例えば、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシル基、ハロゲン基、アルデヒド基、カルボニル基、酸無水物基、酸ハライド基、N-クロロホルミル基、クロロホーメイト基、イミドエーテル基、アミジニル基などが挙げられる。なかでも、エポキシ基、イソシアネート基、カルボキシル基、ハロゲン基が好ましい。

【0033】

ポリマー(B)が上記官能基(a)を有するポリマーである場合、ポリマー(B)中の官能基(a)の含有量は、限定はされないが、ポリマー(A)中のアミノ基および/またはイミノ基に対して、1～40モル%であることが好ましく、より好ましくは2～30モル%、さらに好ましくは3～20モル%である。上記官能基(a)の含有量が1モル%未満であると、官能基(a)を有することにより前記効果が十分に得られないおそれがあり、40モル%を超えると、得られるカチオン性ポリマー粒子においてポリマー(A)とポリマー(B)との反応が過剰になり、ポリマー(A)が粒子表面に優先的に存在しにくくなるおそれがある。

【0034】

前述した効果をもたらす上記官能基(a)を有するポリマー(B)を得る方法としては、例えば、(i)非カチオン性モノマーであってさらに官能基(a)をも有するモノマーを、非カチオン性モノマーの全使用量中の一部または全部に用いて重合する方法などを挙げることができるが、限定はされない。また、前述した効果と同様の効果をもたらす実施形態として、(ii)ポリマー(A)のアミノ基および/またはイミノ基に、官能基(a)を有するモノマーの該官能基(a)を反応させておき、ポリマー(B)の粒子の合成時に上記ポリマー(A)を取り込ませるとともに、上記官能基(a)を有するモノマーの重合性反応基をポリマー(B)を合成するためのモノマーと共重合させる方法、などを挙げることができるが、限定はされない。

【0035】

上記(i)の方法において用い得る、上記官能基(a)をも有するモノマーとしては、限定はされないが、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、2-メタクリロキシエチルコハク酸、2-クロロ-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどが好ましく挙げられる。なかでも、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルがより好ましい。上記官能基(a)をも有するモノマーの使用量は、限定はされず、前述した官能基(a)の含有量の範囲を満たすように適宜設定することが好ましい。

ポリマー(B)の重量平均分子量(Mw)は、限定はされないが、例えば、500～5,000,000であることが好ましく、より好ましくは1,000～2,000,000

10

20

30

40

50

0、さらに好ましくは2,000~1,000,000である。上記Mwが500未満であると、ポリマー粒子として使用できないおそれがある。

【0036】

<カチオン性ポリマー粒子>

本発明のカチオン性ポリマー粒子は、ポリマー(A)がポリマー(B)中に混在してなるポリマー粒子である。

本発明のカチオン性ポリマー粒子において、上記混在の状態は、例えば、ポリマー(B)中にポリマー(A)が、均一に存在してなる状態でもよいし、任意の大きさの粒子状で存在してなる状態でもよいし、帯状でランダムに存在してなる状態でもよく、限定はされない。

10

本発明のカチオン性ポリマー粒子においては、必須構成成分であるポリマー(A)の混在割合は、限定はされないが、カチオン性ポリマー粒子に対して1重量%以上であることが好ましく、より好ましくは2重量%以上、さらに好ましくは3重量%以上、さらに好ましくは4重量%以上である。上記ポリマー(A)混在割合が、1重量%以上であるカチオン性ポリマー粒子は、反応性粒子としての各種機能、特に、フィルム中での架橋反応性や、担体粒子あるいは基材粒子として用いた場合のタンパク質あるいは金属との反応性などに、非常に優れたものとなる。一方、1重量%未満であると、上記優れた機能が十分に発揮されないおそれがある。

【0037】

本発明のカチオン性ポリマー粒子においては、前述の優れた機能を十分に発揮するためには、上記混在しているポリマー(A)が、より粒子表面付近に十分に存在していることが好ましい。

20

本発明のカチオン性ポリマー粒子は、該粒子中にポリマー(A)が十分に多くの量で導入されているため、粒子表面におけるカチオン性基(アミノ基および/またはイミノ基)の量も十分に多い粒子となる。具体的には、本発明のカチオン性ポリマー粒子は、該粒子表面のカチオン性基の存在量が0.05meq./g以上であることが好ましく、より好ましくは0.10meq./g以上、さらに好ましくは0.20meq./g以上、特に好ましくは0.30meq./g以上、最も好ましくは0.40meq./g以上である。上記粒子表面のカチオン性基の存在量が0.05meq./g未満であると、反応性粒子としての前述した優れた機能が十分に発揮されないおそれがある。なお、上記粒子表面

30

【0038】

本発明のカチオン性ポリマー粒子においては、ポリマー(B)が前述した官能基(a)を有するポリマーであることが好ましく、さらに、本発明のカチオン性ポリマー粒子(粒子表面および粒子内部)の少なくとも一部において、ポリマー(A)が有するアミノ基および/またはイミノ基とポリマー(B)が有する官能基(a)とが反応することで、ポリマー(B)がポリマー(A)にグラフトしていることが好ましい。このグラフト構造が粒子の少なくとも一部において存在していると、強度等の面で粒子物性がより一層向上し、カチオン性基を長期間安定して存在させることができる等の優れた効果が期待できる。また、本発明のカチオン性ポリマー粒子においては、より好ましくは、上記グラフト構造が

40

【0039】

本発明のカチオン性ポリマー粒子の平均粒子径は、限定はされないが、0.01~10 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.02~8 μ m、さらに好ましくは0.03~5 μ mである。上記平均粒子径が、10 μ mを超えると、比表面積が小さくなり、ポリマー(A)の使用量(ひいてはポリマー粒子に取り込まれたポリマー(A)の量)に見合うだけのカチオン性基を粒子表面に十分に存在させることができないおそれがある。

本発明のカチオン性ポリマー粒子を製造する方法は、限定はされないが、例えば、後述する本発明の製造方法により得るようにすることが好ましい。

50

本発明のカチオン性ポリマー粒子の用途は、限定はされず、従来と同様に、例えば、粒子表面にタンパク質を吸着させる吸着剤や、樹脂等のフィルム中に添加してアニオン性の反応点と反応させることで該フィルム中に均一で強固な架橋構造を形成させる架橋剤や、樹脂等のフィルムあるいはセルロース等の繊維の表面に付着させて滑り性やマット性等を付与する表面改質剤のほか、各種金属等によるメッキ用の基材粒子（導電性粒子の基材粒子）などとして、好適に使用することができる。

【0040】

〔カチオン性ポリマー粒子の製造方法〕

本発明の製造方法は、ポリマー（A）を存在させた水系媒体中で、非カチオン性のラジカル重合性モノマーをラジカル重合開始剤を用いて重合する方法である。なお、前記ポリマー（A）、および、非カチオン性のラジカル重合性モノマー（非カチオン性モノマー）の詳細については、先に説明したとおりである。

本発明の製造方法の実施に際しては、以下に説明する条件等以外は、粒子状のポリマーを得るための公知の重合技術における手段および条件を適宜選択し採用することができる。

【0041】

本発明の製造方法においては、非カチオン性モノマーの重合反応を、水系媒体中にポリマー（A）を存在させた状態の下で行うようにすることが重要であり、こうすることによって、前述した本発明にかかるカチオン性ポリマー粒子を容易に得ることができる。

本発明の製造方法においては、上記重合の方法は、限定はされず、使用する非カチオン性モノマーを粒子状のポリマーとして重合させ得る方法であれば、いずれの方法も採用できる。例えば、懸濁重合方法、乳化重合方法、分散重合方法、マイクロサスペンション重合方法（ミニエマルション重合方法）などのほか、ポリマー（A）がシード粒子としての役割を担うシード重合方法も挙げられる。

【0042】

本発明の製造方法においては、非カチオン性モノマーの使用量は、限定はされないが、例えば、水系媒体に対して、1～70重量%であることが好ましく、より好ましくは2～60重量%、さらに好ましくは3～50重量%である。上記非カチオン性モノマーの使用量が、1重量%未満であると、重合速度が低下しポリマー粒子の生産性が大きく低下するおそれがあり、70重量%を超えると、重合反応中のポリマー粒子のコロイド的安定性が低下して凝集するおそれがある。

なお、上記非カチオン性モノマーは、ポリマー（A）が有するアミノ基および/またはイミノ基と反応し得る官能基（官能基（a））を有するモノマーであることが好ましいが、この効果等の詳細については、先に説明したとおりである。本発明の製造方法においては、上記非カチオン性モノマーが官能基（a）を有することにより、上記重合反応時において、得られるカチオン性ポリマー粒子にポリマー（A）を、より多く取り込むことができるようになる。

【0043】

本発明の製造方法においては、ポリマー（A）の使用量（配合量）は、限定はされないが、例えば、上記非カチオン性モノマーの全使用量に対して、1～300重量%であることが好ましく、より好ましくは2～250重量%、さらに好ましくは3～200重量%である。上記ポリマー（A）の使用量（配合量）が、1重量%未満であると、得られるポリマー粒子に十分にカチオン性基を導入することができず、反応性粒子としての機能・特性が十分に発揮されないおそれがあり、300重量%を超えると、配合量に見合う効果が得られないほか、ポリマー（A）が水系媒体中に多く残存してしまうおそれがある。

本発明の製造方法でいう水系媒体としては、限定はされず、公知の懸濁重合方法や乳化重合方法などにおいて用いられる水系媒体が好ましく使用できる。例えば、水が好ましいが、親水性の有機溶剤と水とを併用してもよい。

【0044】

上記親水性の有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコール、アリルアルコール等のアルコール類；エチレングリコ

10

20

30

40

50

ール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、ジプロピレングリコール等のグリコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン等のケトン類；ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等のエステル類；ジ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；などが好ましく挙げられる。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0045】

本発明の製造方法においては、非カチオン性モノマーの重合の際、例えば、実質的に乳化剤を用いないようにすることが好ましいが、限定はされず、公知の乳化重合方法において通常用いられる量で乳化剤を使用することもできる。なお、上記の実質的に乳化剤を用いないことは、乳化剤を全く用いないことには限定はされず、若干使用する場合も含むとする。特に、乳化剤を多く使用することにより物性の問題が生じ得る場合においては、該問題が生じ得ない少量の範囲で乳化剤を使用し、重合を行ってもよい。乳化剤としては、乳化重合方法に用い得る公知の乳化剤が使用できる。

本発明の製造方法においては、所定の反応器に、上記水系溶媒とともに、非カチオン性モノマーおよびポリマー(A)を仕込んだ後、十分に攪拌して、水系溶媒中にポリマー(A)を存在させた状態で、非カチオン性モノマーの分散状態を形成させるようにすることが好ましいが、限定はされない。上記の水系溶媒中にポリマー(A)を存在させた状態とは、限定はされないが、具体的には、水系溶媒中にポリマー(A)を溶解させた状態や、ラテックスポリマーとしてポリマー(A)を水系媒体中に存在させた状態などが挙げられる。上記攪拌については、従来公知の攪拌技術を採用できる。例えば、スターラーによる攪拌、ホモキサナーによる攪拌、高速攪拌機による攪拌、超音波による攪拌等が挙げられる。その後、仕込んだ内容物(反応系)の温度を所定の反応温度まで加熱するとともに、ラジカル重合開始剤を添加して、好ましくは攪拌下で、重合反応を開始させるようにする。

【0046】

本発明の製造方法においては、ラジカル重合開始剤としては、通常公知のラジカル重合開始剤を用いることができる。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチル-ヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシドおよびクメンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)および4,4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)等の脂肪族アゾ化合物類；前記ヒドロパーオキシド類の重合開始剤と、アスコルビン酸、多価金属塩およびソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート等の還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤；などが好ましく挙げられる。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0047】

なお、上記ラジカル重合開始剤は、前述した非カチオン性モノマーと同様に、ポリマー(A)が有するアミノ基および/またはイミノ基と反応し得る官能基(官能基(a))を有するラジカル重合開始剤であることが好ましい。このような官能基(a)を有するラジカル重合開始剤を用いることにより、上記懸濁重合の反応時において、ポリマー(A)を得られるカチオン性ポリマー粒子により多く取り込むことができるようになる。

本発明の製造方法において、上記ラジカル重合開始剤の使用量は、限定はされないが、非カチオン性のラジカル重合性モノマーの全使用量に対して、0.01~10重量%であることが好ましく、より好ましくは0.05~8重量%、さらに好ましくは0.1~5重量%である。上記ラジカル重合開始剤は、反応系の加熱後に加えることが好ましいが、限定はされない。

【0048】

10

20

30

40

50

本発明の製造方法においては、重合反応の温度は、例えば、20～190 とすることが好ましく、より好ましくは20～120、さらに好ましくは40～95 である。

本発明の製造方法においては、重合反応の時間は、限定はされないが、例えば、1～30時間とすることが好ましく、より好ましくは2～24時間、さらに好ましくは3～20時間である。

本発明の製造方法においては、反応系のpHは、限定はされないが、得られるカチオン性ポリマー粒子表面のカチオン性基の量をより多くするには、例えば、4～11の範囲に調整するのが好ましく、より好ましくは3～12である。

【0049】

本発明の製造方法においては、重合反応の実施態様は、回分式および連続式のいずれであっててもよく、限定はされない。

本発明の製造方法においては、上記懸濁重合反応終了後、必要に応じ、熟成期間を設けてもよい。

上述のごとく本発明の製造方法を実施することにより、カチオン性ポリマー粒子は、水系媒体中に分散してなる分散体の状態で得られる。本発明の製造方法により得られるカチオン性ポリマー粒子は、上記分散体のままで所望の用途に用いてもよいし、一旦上記分散体からカチオン性ポリマー粒子のみを分離して所望の用途に用いてもよく、限定はされない。この際、分散体からカチオン性ポリマー粒子のみを分離する方法は、公知の分離技術を適宜採用できるが、例えば、遠心分離法、ろ過法、デカンテ法などが好ましい。

【実施例】

【0050】

以下に、実施例および比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下では、便宜上、「重量部」を単に「部」と、「リットル」を単に「L」と記すことがある。また、「重量%」を「wt%」と記すことがある。

実施例および比較例における、測定方法および評価方法を以下に示す。

<モノマーの重合率>

重合後に得られた分散体の一部をサンプリングし、重合禁止剤としてハイドロキノン2wt%水溶液を適量添加後、ガスクロマトグラフィー(GC)測定して検量線法により残存モノマー量を算出するとともに、分散液全体での残存モノマー量も換算し、重合反応に使用した全モノマー量に対する重合率を求めた。

【0051】

<ポリマー粒子の平均粒子径>

得られたポリマー粒子の平均粒子径について、粒度分布計(堀場製作所社製、製品名:L A-910)を用いて測定した。

<ポリマー粒子に導入されたカチオン性ポリマーの量>

「ポリマー(A)を使用した場合」

重合反応後に得られた分散体の一部をサンプリングし、超遠心分離機を用いて30,000Gで1時間の条件で遠心分離処理を行い、ポリマー粒子(沈降物)とそれ以外の水系媒体等(上澄み)とを完全に分離し、上澄みを回収した。得られた上澄みをGPC測定した。また、得られた上澄みの水分を150に熱したホットプレートで蒸発させた後、残存固形物の重量を測定し、これを上記サンプルにおける水系媒体中のポリマー(A)の残存重量とした。分散液全体でのポリマー(A)の残存重量も換算により求めた。

【0052】

ポリマー(A)の全使用重量から上記残存重量を差し引いた重量を算出し、得られたポリマー粒子の重量に対する割合を求め、この値をポリマー粒子におけるポリマー(A)の混在割合(wt%)とした。

ただし、重合開始剤や非カチオン性モノマーとして、ポリマー(A)のカチオン性基(アミノ基および/またはイミノ基)と反応し得る官能基を有するものを用いた場合は、非カチオン性モノマーが重合して得られるポリマー(B)の一部が、水系媒体中に残存したポリマー(A)に結合している場合がある。このような状況であっても、上記混在割合の

10

20

30

40

50

算出上は、測定された上記残存重量は、ポリマー（A）の残存重量（多めに見積もったことになる）であるとする。よって、算出されたポリマー（A）の混在割合は、最も少なく見積もった場合の値（下限値）となる。

【0053】

「ポリマー（A）を使用せず、カチオン性モノマーを使用した場合」

カチオン性モノマーを使用した場合においても、上記ポリマー（A）を使用した場合と同様にして、重合反応後に得られた分散体の一部（サンプル）における残存固形物の存在を確認し、確認できた場合は、これを水系媒体中におけるカチオン性モノマー由来のポリマーの残存物とした。表においてはその存在の有無のみを示した。

ただし、上記残存物の存在が確認された場合、この残存物は、カチオン性モノマーのみに由来するポリマーに限らず、カチオン性モノマーおよび非カチオン性モノマーの両者に由来するコポリマーであるとも考えられるが、いずれにしてもカチオン性モノマー由来のものが水系媒体中に残存したことに変わりはない。よって、カチオン性モノマー由来のポリマーの混在割合は、カチオン性モノマーがすべてポリマー粒子の合成に寄与した場合の値（上限値）より低くなる。

【0054】

<ポリマー粒子表面のカチオン性基の量>

ポリマー粒子表面のカチオン性基の量（例えばアミン量）は、「川口等の伝導度滴定法（H.Kawaguchi, et al., J. Appl. Polymer Sci., vol26, 2015 (1981)）」により測定される値から相対的に評価した。具体的には、ポリマー粒子を水に分散させてなるラテックスをセルロースチューブ（UCC社製、製品名：Seamless Cellulose Tubing、サイズ：36 / 32）に入れて流水中で10日間透析して固形分濃度4重量%としたラテックス50gを、100ミリリットルのビーカーに取り、エマルゲン147（花王石けん社製）の20%水溶液を1ミリリットル加えた後、N/5のNaOHでpHを12に調整し、N/10のHClにより電導度滴定を行い（電導度計としては京都電子工業社製、製品名：CM-117を使用）、第2屈曲点から第3屈曲点までの滴定に要した量を測定し、この値（meq./g）をポリマー粒子表面のカチオン性基の量として相対的に評価した。

【0055】

〔実施例1〕

温度計、攪拌機、還流冷却器および窒素導入管を備えた2Lの4つ口フラスコに、ポリエチレンイミン（日本触媒社製、製品名：P-1000）の30wt%水溶液50g、メタクリル酸メチル（水への溶解度：1.76wt%）197g、アリルグリシジルエーテル3gおよびイオン交換水を加えて全体で1900gとした。

フラスコの内容物を激しく攪拌しながら、フラスコ内を窒素置換した後、60℃まで加熱し、同温度を保った状態で、重合開始剤として2,2'-アゾビス（2-アミノジプロパン）塩酸塩（和光純薬工業株式会社製、製品名：VA-50）の4wt%水溶液100gを添加して8時間重合を行い、カチオン性ポリマー粒子（1）が分散してなる乳白色の分散体（1）を得た。重合率は、99%以上であった。分散体（1）中のカチオン性ポリマー粒子（1）の平均粒子径は、0.26μmであった。

【0056】

〔比較例1〕

実施例1と同様のフラスコに、ジエチルアミノエチルメタクリレート2g（硫酸ジメチル4級化物としてカチオンコロイド当量値：0.51meq./g）、メタクリル酸メチル（水への溶解度：1.76wt%）198gおよびイオン交換水を加えて全体で1900gとした。

フラスコの内容物を激しく攪拌しながら、フラスコ内を窒素置換した後、60℃まで加熱し、同温度を保った状態で、重合開始剤として2,2'-アゾビス（2-アミノジプロパン）塩酸塩（和光純薬工業株式会社製、製品名：VA-50）の4wt%水溶液100gを添加して8時間重合を行い、カチオン性ポリマー粒子（c1）が分散してなる乳白色の分散体（c1）を得た。重合率は、97%であった。

【 0 0 5 7 】

分散体 (c 1) 中のカチオン性ポリマー粒子 (c 1) の平均粒子径は、 0 . 6 1 μ m であった。

〔 比較例 2 〕

比較例 1 において、ジエチルアミノエチルメタクリレート 2 g およびメタクリル酸メチル 1 9 8 g 用いるところを、ジエチルアミノエチルメタクリレート 1 0 g およびメタクリル酸メチル 1 9 0 g を用いるようにした以外は、比較例 1 と同様にして、重合を行ったが、重合開始から約 2 時間後には凝集物が生成し、安定な分散体は得られなかった。

同様に、比較例 1 において、ジエチルアミノエチルメタクリレート 3 g およびメタクリル酸メチル 1 9 7 g を用いるようにした以外は、比較例 1 と同様にして、重合を行ったが、重合開始から約 2 時間後には凝集物が生成し、安定な分散体は得られなかった。

【 0 0 5 8 】

〔 比較例 3 〕

実施例 1 と同様のフラスコに、メタクリル酸メチル (水への溶解度 : 1 . 7 6 w t %) 2 0 0 g およびイオン交換水を加えて全体で 1 9 0 0 g とした。

フラスコの内容物を激しく攪拌しながら、フラスコ内を窒素置換した後、60 まで加熱し、同温度を保った状態で、重合開始剤として 2 , 2 ' - アゾビス (2 - アミノジブロパン) 塩酸塩 (和光純薬工業株式会社製、製品名 : V A - 5 0) の 4 w t % 水溶液 1 0 0 g を添加して 8 時間重合を行い、ポリマー粒子 (c 2) が分散してなる乳白色の分散体 (c 2) を得た。重合率は、96% であった。

分散体 (c 2) 中のポリマー粒子 (c 2) の平均粒子径は、0 . 7 0 μ m であった。

上記実施例および比較例で得られた分散体 (1) および (c 1) ~ (c 2) について、水系媒体中に残存したポリマー量 (ポリマー粒子以外) 、ポリマー粒子の平均粒子径、および、ポリマー粒子表面のカチオン性基の量 (アミン量) を測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

	水系媒体中に残存したポリマーの量 (wt%)	ポリマー粒子中のカチオン性ポリマーの混在割合 (wt%)	ポリマー粒子の平均粒子径 (μ m)	ポリマー粒子表面のカチオン性基の量 (meq. /g)
実施例1	0.2	>7.0	0.26	0.39
比較例1	>0	<1.0	0.61	0.04
比較例2	—	—	—	—
比較例3	—	—	0.70	0.03

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 0 】

本発明にかかるカチオン性ポリマー粒子は、粒子表面にタンパク質を吸着させる吸着剤や、樹脂等のフィルム中に添加してアニオン性の反応点と反応させることで該フィルム中に均一で強固な架橋構造を形成させる架橋剤や、樹脂等のフィルムあるいはセルロース等の繊維の表面に付着させて滑り性やマット性等を付与する表面改質剤のほか、各種金属等によるメッキ用の基材粒子 (導電性粒子の基材粒子) などとして、好適に使用することができる。

本発明にかかる製造方法は、例えば、上記本発明のカチオン性ポリマー粒子を得る際に好ましく適用できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2001-506684(JP,A)
特開昭63-090509(JP,A)
特開2001-139828(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16
C08F 251/00-297/08
C08G 73/00-73/26
C08J 3/00-3/28