

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6208767号
(P6208767)

(45) 発行日 平成29年10月4日 (2017. 10. 4)

(24) 登録日 平成29年9月15日 (2017. 9. 15)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 J 3/215 (2006. 01)

C O 8 J 3/215 C E R

C O 1 B 32/152 (2017. 01)

C O 8 J 3/215 C E Z

C O 1 B 33/18 (2006. 01)

C O 1 B 32/152

C O 8 K 3/36 (2006. 01)

C O 1 B 33/18 E

C O 8 K 3/04 (2006. 01)

C O 8 K 3/36

請求項の数 35 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-538577 (P2015-538577)
 (86) (22) 出願日 平成24年10月23日 (2012. 10. 23)
 (65) 公表番号 特表2016-502570 (P2016-502570A)
 (43) 公表日 平成28年1月28日 (2016. 1. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2012/002307
 (87) 国際公開番号 W02014/064482
 (87) 国際公開日 平成26年5月1日 (2014. 5. 1)
 審査請求日 平成27年9月29日 (2015. 9. 29)

(73) 特許権者 514305884
 エコール スペリキュール デ フィジーク
 エ シミ アンドゥストリエル デ ラ
 ヴィル デ パリ
 フランス国 エフー 75005 パリ リ
 ユ ヴォ克蘭 10
 (73) 特許権者 503220093
 ユニヴェルシテ ピエール エ マリ キ
 ユリ (パリ 6)
 フランス国 75005 パリ プラス
 ジュシユー 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複数回逐次的に形成し、切断することができる可逆的共有結合を含む粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

P が 1 個又は数個の可逆的共有結合 - A - - - B - を介して少なくとも 1 つのポリマー M に付着した固体粒子である、粒子含有体 P - (A - - - B - M)_x であって、
 A 及び B が、P 及び M にそれぞれグラフトして、x が 1 以上である前記 P - (A - - - B - M)_x 粒子含有体を形成する官能基であり、M の重合度が 5 から 1000、好ましくは 5 から 500 であり、該 B は、ポリマー M のポリマー鎖の末端に位置し、

前記可逆的共有結合 - A - - - B - が、ジスルフィド、ボロン酸エステル又はアセタールから選択される、

粒子含有体 P - (A - - - B - M)_x。

10

【請求項 2】

前記固体粒子 P に化学的性質の異なる幾つかの官能基 A がグラフトし、官能基 A が B 官能性ポリマー M と可逆的共有結合を形成することができる、請求項 1 に記載の粒子含有体 P - (A - - - B - M)_x。

【請求項 3】

A 官能性粒子 P が、化学的性質の異なる幾つかのポリマー M に付着することができる、請求項 1 又は 2 に記載の粒子含有体 P - (A - - - B - M)_x。

【請求項 4】

生成する - A - - - B - 可逆的共有結合がジスルフィドであるように、官能基 A と B の一方がチオール官能基又はジスルフィド官能基を含み、他方がチオール又はジスルフィド

20

官能基を含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ 。

【請求項 5】

ジスルフィド共有結合が、還元剤との反応によって、又は以下の官能基：チオール若しくはジスルフィドの少なくとも 1 個を有する競合分子 C との反応によって、切断することができる、請求項 4 に記載の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ 。

【請求項 6】

生成する $A - - - B$ - 可逆的共有結合がボロン酸エステルであるように、官能基 A と B の一方がアルコール、1, 2 - 若しくは 1, 3 - ジオール、ポリオール又はボロン酸エステルを含み、他方がボロン酸又はボロン酸エステル官能基を含む、請求項 1 から 3 のい

10

【請求項 7】

ボロン酸エステル共有結合が、pH 3 から 10 の加水分解によって、又は以下の官能基：アルコール、1, 2 - 若しくは 1, 3 - ジオール、ポリオール、ボロン酸又はボロン酸エステルの少なくとも 1 個を有する競合分子 C との反応によって、切断することができる、請求項 6 に記載の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ 。

【請求項 8】

生成する $A - - - B$ - 可逆的共有結合がアセタール官能基であるように、官能基 A と B の一方がアルコール官能基、1, 2 - 若しくは 1, 3 - ジオール、ポリオール又はアセタールを含み、他方がアルデヒド、ケトン又はアセタール官能基を含む、請求項 1 から 3

20

【請求項 9】

アセタール共有結合が、酸加水分解によって、又は以下の官能基：アルコール官能基、1, 2 - 若しくは 1, 3 - ジオール、ポリオール又はアセタール官能基の少なくとも 1 個を有する競合分子 C との反応によって、切断することができる、請求項 8 に記載の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ 。

【請求項 10】

前記固体粒子 P が、金属、金属酸化物、シリカ、セルロース粒子、カーボンナノチューブ (CNT)、グラフェンシート、又は TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、アントラキノン、フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、インジゴイド、伝導性若しくは磁性粒子などの顔料から選択される、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ 。

30

【請求項 11】

前記ポリマー M が、前記粒子 P を媒体中に分散可能な安定剤である、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ 。

【請求項 12】

前記ポリマー M が、線状、分岐、超分岐、グラフト、くし状、星状、環式、ホモポリマー、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー、グラジエントコポリマー、交互共重合体又はマルチブロックコポリマーであり得る、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ 。

40

【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ を調製する方法であって、前記方法が以下のステップ：

官能基 A を固体粒子 P の表面に付着させ、それによって A 官能性粒子 P を形成するステップ、又は前記 A 官能性粒子 P を供給するステップ、

官能基 B をポリマー M に付着させ、それによって B 官能性ポリマー M を形成するステップ、又は前記 B 官能性ポリマー M を供給するステップであって、前記官能基 B は前記官能基 A と可逆的共有結合を形成することができる、ステップ、

前記 A 官能性粒子 P を少なくとも 1 つの B 官能性ポリマー M と反応させて、前記官能基 A と B の可逆的共有結合を形成し、それによって x が 1 以上である前記 $P - (A - - - B$

50

- M) _x 粒子含有体を形成するステップを含む、方法。

【請求項 1 4】

粒子含有体 P - (A - - - B - M) _x 中の可逆的共有結合 - A - - - B - を逐次的に形成し、切断する方法であって、P が、1 個又は数個の可逆的共有結合 - A - - - B - を介して少なくとも 1 つのポリマー M に付着した固体粒子であり、

A 及び B が、P 及び M にそれぞれグラフトして、x が 1 以上である P - (A - - - B - M) _x 粒子含有体を形成する官能基であり、M の重合度が 5 から 1 0 0 0、好ましくは 5 から 5 0 0 であり、

前記可逆的共有結合 - A - - - B - が、イミン、ジスルフィド、ボロン酸エステル又はアセタールから選択され、前記方法が以下のステップ：

官能基 A を固体粒子 P の表面に付着させ、それによって A 官能性粒子 P を形成するステップ、又は前記 A 官能性粒子 P を供給するステップ、

官能基 B をポリマー M に付着させ、それによって B 官能性ポリマー M を形成するステップ、又は前記 B 官能性ポリマー M を供給するステップであって、前記官能基 B は前記官能基 A と可逆的共有結合を形成することができる、ステップ、

前記 A 官能性粒子 P を少なくとも 1 つの B 官能性ポリマー M と反応させて、前記官能基 A と B の可逆的共有結合を形成し、それによって前記 P - (A - - - B - M) _x を形成するステップ、

前記 A 官能性粒子と B 官能性粒子を連結する共有結合 - A - - - B - を切断するステップを含む、方法。

【請求項 1 5】

生成する - A - - - B - 可逆的共有結合がイミンであるように、官能基 A と B の一方が、アミン官能基、ヒドロキシルアミン官能基又はイミン官能基を含み、他方が、アルデヒド官能基、ケトン官能基又はイミン官能基を含む、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 6】

イミン共有結合が、酸加水分解によって、又は以下の官能基：第一級アミン、ヒドロキシルアミン、アルデヒド、ケトン若しくはイミンの少なくとも 1 個を有する競合分子 C との反応によって、切断することができる、請求項 1 5 に記載の方法。

【請求項 1 7】

ジスルフィド共有結合が請求項 4 に従うものであり、請求項 5 に従って切断することができる、

ボロン酸エステルが請求項 6 に従うものであり、請求項 7 に従って切断することができる、

アセタールが請求項 8 に従うものであり、請求項 9 に従って切断することができる、請求項 1 4 に記載の方法。

【請求項 1 8】

固体粒子 P が、金属、金属酸化物、シリカ、セルロース粒子、カーボンナノチューブ (C N T)、グラフェンシート、又は T i O 2、C r 2 O 3、F e 2 O 3、F e 3 O 4、アントラキノン、フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、インジゴイド、伝導性若しくは磁性粒子などの顔料から選択される、請求項 1 4 から 1 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記ポリマー M が、粒子 P を媒体中に分散可能な安定剤である、請求項 1 4 から 1 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記ポリマー M が、線状、分岐、超分岐、グラフト、くし状、星状、環式、ホモポリマー、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー、グラジエントコポリマー、交互共重合体又はマルチブロックコポリマーであり得る、請求項 1 4 から 1 9 のいずれか一項に記載の

10

20

30

40

50

方法。

【請求項 2 1】

さらに、共有結合 - A - - - B - の切断後に、ろ過又は遠心分離などの物理的分離によって A 官能性粒子 P を回収するステップを含む、請求項 1 6 ~ 2 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 2 2】

媒体中の固体粒子 P の分散体であって、前記固体粒子 P が、1 個又は数個の可逆的共有結合 - A - - - B - を介して少なくとも 1 つのポリマー M に付着しており、

A 及び B が、P 及び M にそれぞれグラフトして、 x が 1 以上である粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ を形成する官能基であり、

M が、粒子 P を前記媒体中に分散可能な安定剤であり、重合度が 5 から 1 0 0 0、好ましくは 5 から 5 0 0 であり、該 B は、ポリマー M のポリマー鎖の末端に位置し、

前記可逆的共有結合 - A - - - B - が、イミン、ジスルフィド、ボロン酸エステル又はアセタールから選択される、分散体。

【請求項 2 3】

ポリマー M が、前記媒体に可溶性であり、又は可溶化され、前記媒体中の粒子間の立体又は静電反発を誘起する、請求項 2 2 に記載の分散体。

【請求項 2 4】

前記ポリマー M が、線状、分岐、超分岐、グラフト、くし状、星状、環式、ホモポリマー、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー、グラジエントコポリマー、交互共重合体又はマルチブロックコポリマーであり得る、請求項 2 2 又は 2 3 に記載の分散体。

【請求項 2 5】

前記固体粒子 P が、金属、金属酸化物、シリカ、セルロース粒子、カーボンナノチューブ (CNT)、グラフェンシート、又は TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、アントラキノン、フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、インジゴイド、伝導性若しくは磁性粒子などの顔料から選択される、請求項 2 2 から 2 4 のいずれか一項に記載の分散体。

【請求項 2 6】

請求項 2 2 から 2 5 のいずれか一項に記載の媒体中の固体粒子 P の分散体を調製する方法であって、前記方法が以下のステップ：

官能基 A を前記固体粒子 P の表面に付着させ、それによって A 官能性粒子 P を形成するステップ、又は前記 A 官能性粒子 P を供給するステップ、

官能基 B をポリマー M に付着させ、それによって B 官能性ポリマー M を形成するステップ、又は前記 B 官能性ポリマー M を供給するステップであって、前記官能基 B は前記官能基 A と可逆的共有結合を形成することができる、ステップ、

可逆反応によって、前記 A 官能性粒子 P を少なくとも 1 つの B 官能性ポリマー M と反応させて、前記官能基 A と B の可逆的共有結合を形成し、それによって x が 1 以上である $P - (A - - - B - M)_x$ 粒子含有体を形成するステップ、

前記 $P - (A - - - B - M)_x$ 粒子含有体を前記媒体中に分散させるステップを含む、方法。

【請求項 2 7】

ポリマー M が、前記媒体に可溶性であり、又は可溶化され、前記媒体中の粒子 P 間の立体又は静電反発を誘起する、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

粒子 P を媒体中で逐次的に分散及び凝集させる方法であって、前記方法が以下のステップ：

請求項 2 6 に従って A 官能性固体粒子 P の分散体を前記媒体中で調製し、それによって前記媒体中に分散した $P - (A - - - B - M)_x$ 粒子含有体を形成するステップであって、B 官能性分子 M は 1 個又は数個の可逆的共有結合を介して A 官能性粒子 P に可逆的に付

10

20

30

40

50

着している、ステップ、

前記媒体中の分子Mの溶解性を低下させることによって、及び/又は可逆的共有結合 - A - - - B - を切断することによって、前記粒子Pを凝集させるステップを含む、方法。

【請求項 29】

前記媒体中の分子Mの溶解性を低下させることが、前記媒体の温度、pH、イオン強度、極性の変更によって、又は前記媒体を露光することによって実施され、それによって粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ を回収する、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】

可逆的共有結合 - A - - - B - の切断が、pHの変更によって、又は可逆的共有結合 - A - - - B - を切断可能な少なくとも1個の官能基を有する競合分子の前記媒体中の添加によって実施され、それによってA官能性粒子P及びB官能性分子Mを回収する、請求項 28 に記載の方法。

10

【請求項 31】

さらに、凝集のステップ後に、ろ過又は遠心分離などの物理的分離によって粒子Pを回収するステップを含み、前記粒子PがA官能性粒子Pの形態で、又は粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ の形態で回収される、請求項 28 から 30 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 32】

さらに、回収された粒子が粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ の形態であるときに、可逆的共有結合 - A - - - B - を切断し、それによってA官能性粒子Pを回収するステップを含む、請求項 31 に記載の方法。

20

【請求項 33】

次いで、少なくとも1つのB官能性ポリマーMを1個又は数個の可逆的共有結合 - A - - - B - を介してA官能性粒子Pに付着させることによって、回収されたA官能性粒子Pが同じ媒体又は異なる媒体に再分散することができ、A及びBが、P及びMにそれぞれグラフトして、xが1以上である粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ を形成する官能基である、請求項 28 から 32 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 34】

請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ 、又は請求項 22 から 25 のいずれか一項に記載の媒体中の固体粒子Pの分散体、を含む組成物。

30

【請求項 35】

インク、塗料、着色剤、ポリマー溶融物又は重合可能な反応性媒体などの液体組成物である、請求項 34 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1個又は数個の可逆的共有結合を介してポリマーに付着した固体粒子、並びにこれらの粒子を含む分散体、これらの分散体の調製方法、これらの分散体の破壊方法、及び前記固体粒子の再利用方法を対象とする。

40

【背景技術】

【0002】

小径粒子、特にマイクロ粒子又はナノ粒子は、化粧品、医薬品、薬理学、微小電気機械システム(MEMS)、印刷、インク、インクジェットインク、トナー、半導体、センサー、接触反応、エラストマー強化、ポリマー強化、コーティング、プラスチック、ゴムなどの極めて多種多様な技術分野で使用されている。別の適用分野としては、セラミックス、着色剤、耐摩耗性ポリマー、電子写真、香味向上剤、殺虫剤又は潤滑剤が挙げられる。小径粒子は、それが導入される媒体の化学又は機械的性質を実際に改変することができる

50

。

【0003】

しかし、媒体中に分散すると、粒子は、互いの相互作用力のために凝集し、それによって分散体を不安定にする傾向がある。したがって、分散体の媒体は、安定な分散体を得るために、各粒子の具体的化学的性質に慎重に適合しなければならず、安定添加剤 (stability additive) がさらに必要な場合が多い。

【0004】

分散体中の粒子を安定化する一手法は、その表面にポリマーを吸着又はグラフトすることである。分散媒体内のポリマー鎖によって誘起される立体又は静電相互作用のために、粒子間に反発が起き、それによって分散体を安定化する。

10

【0005】

しかし、立体又は静電相互作用が起こるには、ポリマーが分散媒体に可溶化する必要がある。したがって、ポリマーがグラフト又は吸着した粒子は、ポリマーを可溶化し得る一部の特定の媒体にしか分散することができない。したがって、この手法では、粒子にポリマーがグラフトすると、任意の種類の媒体に粒子を分散させることはできない。

【0006】

さらに、粒子の表面にポリマーがグラフト又は吸着すると、裸の粒子として回収し、再使用することはもはやできない。したがって、粒子の化学修飾は、可逆的でない。

【0007】

したがって、任意の化学的性質の溶媒又は媒体に容易に分散することができ、長期間安定な分散体を与えることができ、別の媒体に再分散させるために容易に回収することができる、粒子が必要である。

20

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、1個又は数個の可逆的共有結合 - A - - - B - を介して少なくとも1つのポリマーMに付着し、それによって任意の媒体全般に分散し得るようになった新しい固体粒子P、すなわち任意の種類の溶媒、反応性溶媒、樹脂、マトリックスに安定な様式で分散することができる粒子、並びに可逆的で制御可能な、すなわち粒子を必要に応じてさらに凝集させ、回収し、次いで再分散することができる、これらの粒子の分散体を提供することによって、これらの要望すべてを満たすものである。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

一実施形態においては、本発明は、粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ を対象とする。ここで、Pは、1個又は数個の可逆的共有結合 - A - - - B - を介して少なくとも1つのポリマーMに付着した固体粒子であり、

A及びBは、P及びMにそれぞれグラフトして、xが1以上である $P - (A - - - B - M)_x$ 粒子含有体を形成する官能基であり、Mは重合度が5から1000、好ましくは5から500であり、

可逆的共有結合 - A - - - B - は、ジスルフィド、ボロン酸エステル又はアセタールから選択される。

40

【0010】

別の一実施形態においては、本発明は、前記粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ を調製する方法を対象とし、前記方法は、以下のステップ、すなわち

- 官能基Aを固体粒子Pの表面に付着させ、それによってA官能性粒子Pを形成するステップ、又は前記A官能性粒子Pを供給するステップ、

- 官能基BをポリマーMに付着させ、それによってB官能性ポリマーMを形成するステップ、又は前記B官能性ポリマーMを供給するステップ、ここで官能基Bは官能基Aと可逆的共有結合を形成することができる、

- A官能性粒子Pを少なくとも1つのB官能性ポリマーMと反応させて、官能基Aと

50

Bの可逆的共有結合を形成し、それによってxが1以上である $P-(A-B-M)_x$ 粒子含有体を形成するステップを含む。

【0011】

別の一実施形態においては、本発明は、粒子含有体 $P-(A-B-M)_x$ 中の可逆的共有結合-A-B-を逐次的に形成し、切断する方法を対象とする。ここで、Pは、1個又は数個の可逆的共有結合-A-B-を介して少なくとも1つのポリマーMに付着した固体粒子であり、

A及びBは、P及びMにそれぞれグラフトして、xが1以上である $P-(A-B-M)_x$ 粒子含有体を形成する官能基であり、Mの重合度が5から1000、好ましくは5から500であり、

可逆的共有結合-A-B-は、イミン、ジスルフィド、ボロン酸エステル又はアセタールから選択され、前記方法は以下のステップ、すなわち

- 官能基Aを固体粒子Pの表面に付着させ、それによってA官能性粒子Pを形成するステップ、又は前記A官能性粒子Pを供給するステップ、

- 官能基BをポリマーMに付着させ、それによってB官能性ポリマーMを形成するステップ、又は前記B官能性ポリマーMを供給するステップ、ここで官能基Bは官能基Aと可逆的共有結合を形成することができる、

- A官能性粒子Pを少なくとも1つのB官能性ポリマーMと反応させて、官能基AとBの可逆的共有結合を形成し、それによって $P-(A-B-M)_x$ を形成するステップ、

- A官能性粒子とB官能性粒子を連結する共有結合-A-B-を切断するステップを含む。

【0012】

別の一実施形態においては、本発明は、媒体中の固体粒子Pの分散体を対象とする。ここで、各固体粒子Pは、1個又は数個の可逆的共有結合-A-B-を介して少なくとも1つのポリマーMに付着しており、

A及びBは、P及びMにそれぞれグラフトして、xが1以上である粒子含有体 $P-(A-B-M)_x$ を形成する官能基であり、

Mは、粒子Pを前記媒体中に分散可能な安定剤であり、重合度が5から1000、好ましくは5から500であり、

可逆的共有結合-A-B-は、イミン、ジスルフィド、ボロン酸エステル又はアセタールから選択される。

【0013】

別の一実施形態においては、本発明は、媒体中の固体粒子Pの前記分散体を調製する方法を対象とし、前記方法は、以下のステップ、すなわち

- 官能基Aを固体粒子Pの表面に付着させ、それによってA官能性粒子Pを形成するステップ、又は前記A官能性粒子Pを供給するステップ、

- 官能基BをポリマーMに付着させ、それによってB官能性ポリマーMを形成するステップ、又は前記B官能性ポリマーMを供給するステップ、ここで官能基Bは官能基Aと可逆的共有結合を形成することができる、

- 可逆反応によって、A官能性粒子Pを少なくとも1つのB官能性ポリマーMと反応させて、官能基AとBの可逆的共有結合を形成し、それによってxが1以上である $P-(A-B-M)_x$ 粒子含有体を形成するステップ、

- $P-(A-B-M)_x$ 粒子含有体を媒体中に分散させるステップを含む。

【0014】

別の一実施形態においては、本発明は、A官能性粒子Pを媒体中で逐次的に分散及び凝集させる方法を対象とし、前記方法は、以下のステップ、すなわち

- 上記方法に従ってA官能性固体粒子Pの分散体を前記媒体中で調製し、それによって前記媒体中に分散した $P-(A-B-M)_x$ 粒子含有体を形成するステップ、ここでB官能性分子Mは1個又は数個の可逆的共有結合を介してA官能性粒子Pに可逆的に付

10

20

30

40

50

着している、

- 媒体中のポリマーMの溶解性を低下させることによって、及び/又は可逆的共有結合(単数又は複数)-A-B-を切断することによって、A官能性粒子Pを凝集させるステップを含む。

【0015】

媒体中に可溶化して、粒子含有体 $P-(A-B-M)_x$ 間の立体又は静電反発を誘起し、それによって分散体を安定化することができる適切なB官能性ポリマーMを選択することによって、本発明の粒子含有体 $P-(A-B-M)_x$ は、いかなる種類の媒体中でもA官能性固体粒子Pの安定分散体を調製するのに使用することができる。

【0016】

可逆的共有結合-A-B-の特定の性質のために、A官能性固体粒子Pは、

- まず、 $P-(A-B-M)_x$ 粒子含有体を凝集させ、次いで可逆的共有結合-A-B-を切断すること、又は
- まず、可逆的共有結合-A-B-を切断し、次いでA官能性粒子Pを回収することによって、分散体から回収することができる。

【0017】

本発明の状況においては、可逆的共有結合-A-B-は、粒子PとポリマーMにそれぞれグラフトした官能基Aと官能基Bの間で形成される。

【0018】

その結果、官能基Aと官能基Bが可逆的共有結合を形成することができるという条件で、いかなる種類のB官能性ポリマーMでも任意の種類のA官能性粒子Pに付着させることができる。

【0019】

可逆的共有結合は、本発明の意味では、特定の条件下で、複数回、例えば少なくとも2回又は3回、切断及び再形成することができる共有結合である。

【0020】

共有結合の可逆性は、外部刺激の適用によって、又は共有結合-A-B-に干渉し得る競合分子Cの添加によって、誘導することができる。

【0021】

例えば、共有結合の可逆性は、pH、還元/酸化剤、競合体Cの除去/添加などの様々な刺激によって誘導することができる。可逆性は、穏和な条件($T < 40$ 、 $3 < \text{pH} < 10$)で利用できることが好ましい。

【0022】

固体粒子P

本発明は、特定の固体粒子に限定されず、無機質、有機又は混合粒子を含めて、あらゆる種類の粒子を包含すると理解される。

【0023】

無機質粒子としては、金属粒子が挙げられるが、それだけに限定されない。金属粒子は、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属及びその合金から選択される金属のみで形成された粒子を包含する。一部の実施形態においては、金属は、アルミニウム、銅、カドミウム、セレン、銀、金、インジウム、鉄、白金、ニッケル、モリブデン、ケイ素、チタン、タングステン、アンチモン、パラジウム、亜鉛、スズ及びその合金とすることができる。これらの金属粒子は、その表面にグラフトした化学物質を有する、又は有機硫黄化合物などの化合物の自己組織化単層膜をその表面に有する、金属オルガノ変性ナノ粒子とすることができる。

【0024】

一部の実施形態においては、粒子は、酸化チタン、亜鉛、セリウム、ジルコニウム、アルミニウムなどの金属酸化物、オキシ塩化ビスマス、炭化物、窒化物、ホウ化物、硫化物若しくは水酸化物、無機塩、例えば、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸水素マグネシウム(magnesium hydrocarbo

10

20

30

40

50

n a t e)、炭素原子 8 から 2 2、好ましくは炭素原子 1 2 から 1 8 を有する有機カルボン酸由来の金属石鹸、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム若しくはリチウム、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸マグネシウム、クレイ、シリカート、アルミナ、シリカ、カオリン、又はヒドロキシアパタイトの粒子とすることができる。

【 0 0 2 5 】

粒子は、典型的には有機ポリマーから形成された、有機粒子とすることもできる。

【 0 0 2 6 】

有機ポリマーは、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、スチレンと C 1 ~ C 4 アルキル (メタ) アクリラートのコポリマー、スチレンとアクリルアミドのコポリマー、スチレンとアクリロニトリルのコポリマー、スチレンと酢酸ビニルのコポリマー、アクリルアミドと C 1 ~ C 4 アルキル (メタ) アクリラートのコポリマー、アクリロニトリルと C 1 ~ C 4 アルキル (メタ) アクリラート由来のコポリマー、アクリロニトリルとアクリルアミドのコポリマー、スチレン、アクリロニトリル及びアクリルアミド由来のターポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、コポリマースチレン/ブタジエン、スチレン/アクリル酸、スチレン/ビニルピロリドン及びブタジエン/アクリロニトリルを包含するが、それだけに限定されない。

【 0 0 2 7 】

例えば、有機ナノ粒子としては、ナイロン (例えば、A T O C H E M 製「O R G A S O L 2 0 0 2 E D N A T C O S」)、ポリエチレン (p o l e t h y l e n e) 粉体 (例えば、P L A S T L A B O R 製「C O A T H Y L E N E H A 1 6 8 1」)、ポリ - 2 - アラニン粉体、ポリテトラフルオロエチレン (例えば、D U P O N T D E N E M O U R S 製「M P 1 4 0 0」) などの多フッ素化粉体、アクリルコポリマー粉体 (例えば、D O W C H E M I C A 製「P O L Y T R A P Q 5 6 6 0 3」)、ポリスチレン粉体 (例えば、P R E S P E R E S E 製「P O L Y S P H E R E 3 0 0 0 S P」)、ポリエステル粉体、熱可塑性材料中の発泡ミクロスフェア (例えば、E X P A N C E L 製「E X P A N C E L 5 5 1 D E」)、ケイ素樹脂の微小球 (m i c r o b a l l s) (例えば、(T O S H I B A 製 T o s p e a r l s)、ポリアクリラート (p o l a c r y l a t e) などの合成親水性ポリマー粉体 (例えば、M A T S U M O T O 製「M I C R O P E A R L M 1 0 0」)、アクリルポリアミド (例えば、O R I S 製のもの)、不溶性ポリウレタン (例えば、T O S H N U 製「P L A S T I C P O W D E R D 8 0 0」)、セルロースの多孔質ミクロスフェア、P T F E (ポリテトラフルオロエチレン) のマイクロ又はナノ粒子が挙げられるが、それだけに限定されない。

【 0 0 2 8 】

一部の実施形態においては、粒子は顔料とすることができる。これらの顔料は、(インクジェットインク組成物を含めた) インク組成物、(塗料調合物 (p a i n t f o r m u l a t i o n s) を含めた) コーティング組成物、液体及び固体トナー、フィルム、プラスチック、ゴムなどに使用される顔料とすることができるが、それだけに限定されない。例としては、黒色顔料 (例えば、カーボンブラックのような炭素生成物) 及び他の有色顔料 (例えば、高分子及び有機顔料、又は無機顔料) が挙げられるが、それだけに限定されない。有色顔料は、青、黒、白、茶、シアン、緑、青紫、マゼンタ、赤、黄及びその混合物とすることができる。有機有色顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー (ピグメントブルー 1 5 などの銅フタロシアニンブルー及びその誘導体)、フタロシアニングリーン、アントラキノン (ピグメントレッド 4 3、ピグメントレッド 1 9 4 (ペリノンレッド)、ピグメントレッド 2 1 6 (臭素化ピラントロン (P y a n t h r o n e) レッド) 及びピグメントレッド 2 2 6 (ピラントロンレッド))、ジアゾ、モノアゾ、ピラントロン、ペリレン (ピグメントレッド 1 2 3 (朱色)、ピグメントレッド 1 4 9 (深紅色)、ピグメントレッド 1 7 9 (栗色)、ピグメントレッド 1 9 0 (赤)、ピグメントバイオレット、ピグメントレッド 1 8 9 (イエローシェードレッド) 及びピグメントレッド 2 2 4)、複素環式黄色 (ピグメントイエロー 1、ピグメントイエロー 3、ピグメントイエロー

10

20

30

40

50

12、ピグメントイエロー13、ピグメントイエロー14、ピグメントイエロー17、ピグメントイエロー65、ピグメントイエロー73、ピグメントイエロー74、ピグメントイエロー、ピグメントイエロー117、ピグメントイエロー128及びピグメントイエロー138)、キナクリドン(ピグメントオレンジ48、ピグメントオレンジ49、ピグメントレッド122、ピグメントレッド192、ピグメントレッド202、ピグメントレッド206、ピグメントレッド207、ピグメントレッド209、ピグメントバイオレット19及びピグメントバイオレット42)、並びに(チオ)インジゴイド(ピグメントレッド86、ピグメントレッド87、ピグメントレッド88、ピグメントレッド181、ピグメントレッド198、ピグメントバイオレット36及びピグメントバイオレット38)が挙げられる。かかる顔料は、BASF Corporation、Engelhard Corporation及びSun Chemical Corporationを含めて、幾つかの供給元から粉体又は圧縮塊の形で市販されている。他の適切な有色顔料の例は、「色の化学(Colour Chemistry)」, H. ゾリンガー(Zollinger), 第3版, ワイリー-VCH(Wiley-VCH), ワインハイム(Weinheim), 2003年. ISBN: 3-906390-23-3に記載されている。

【0029】

適切なクラスの無機有色顔料としては、例えば、二酸化チタン、硫化亜鉛、亜鉛スルホセレニド、酸化亜鉛、酸化鉄(針鉄鉱、鱗鉄鉱、赤鉄鉱、磁赤鉄鋼、磁鉄鉱)、酸化クロム緑、クロム黄、カドミウム顔料(硫化物及びスルホセレニド)、三酸化アンチモン、クロム酸カルシウム、セルリアンブルー(錳酸コバルト)が挙げられる。かかる顔料は、Cabot、Degussa、Ciba-Geigy、Union Colours及びMerckを含めて、幾つかの供給元から粉体又は圧縮塊の形で市販されている。他の適切な無機有色顔料の例は、「工業用無機顔料(Industrial Inorganic Pigments)」, G. バンクスバウム(Bunxbaum), VCH, ワインハイム(Weinheim), 1993年. ISBN: 3-527-28624-1に記載されている。

【0030】

黒色顔料の代表例としては、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランブブラックなどの種々のカーボンブラック(ピグメントブラック7)が挙げられ、例えば、Cabot Corporationから入手可能なRegal(登録商標)、Black Pearls(登録商標)、Elftex(登録商標)、Monarch(登録商標)、Mogul(登録商標)及びVulcan(登録商標)の商標で販売されているカーボンブラック(Black Pearls(登録商標)2000、Black Pearls(登録商標)1400、Black Pearls(登録商標)1300、Black Pearls(登録商標)1100、Black Pearls(登録商標)1000、Black Pearls(登録商標)900、Black Pearls(登録商標)880、Black Pearls(登録商標)800、Black Pearls(登録商標)700、Black Pearls(登録商標)L、Elftex(登録商標)8、Monarch(登録商標)1400、Monarch(登録商標)1300、10 Monarch(登録商標)1100、Monarch(登録商標)1000、Monarch(登録商標)900、Monarch(登録商標)880、Monarch(登録商標)800、Monarch(登録商標)700、Mogul(登録商標)L、Regal(登録商標)330、Regal(登録商標)400、Vulcan(登録商標)Pなど)が挙げられる。他の適切なカーボンブラックとしては、Printex 40、Printex 80、Printex 300、Printex L、Printex U、Printex V、Special 15 Black 4、Special Black 5、FW200(以上、Degussa Corporationから入手可能)、Raven 780、Raven 890、Raven 1020、Raven 1040、Raven 1255、Raven 1500、Raven 5000、Raven 5250(以上、Columbian Chemical Corporati

10

20

30

40

50

onから入手可能)、及びMitsubishi Chemical Corporationから入手可能なMAI 00及びMA 440が挙げられるが、それだけに限定されない。カーボンは、結晶タイプでも非結晶タイプでもよい。例としては、グラファイト、カーボンブラック、ガラス状炭素、炭素繊維、活性炭、活性炭が挙げられるが、それだけに限定されない。

【0031】

特定の一実施形態においては、粒子は、例えばカーボンナノチューブ(CNT)などの伝導性粒子とすることができる。

【0032】

特定の一実施形態においては、粒子は、例えばフェライト、マグネタイトなどの磁性粒子とすることができる。

10

【0033】

特定の一実施形態においては、粒子は、触媒として使用することができる。

【0034】

好ましい一実施形態においては、固体粒子は、金属、金属酸化物、シリカ、セルロース粒子、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェンシート、又はTiO₂、Cr₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、アントラキノン、フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、インジゴイド、伝導性若しくは磁性粒子、触媒として使用することができる粒子などの顔料から選択することができる。

【0035】

20

本発明の固体粒子は、任意のサイズとすることができ、特にマイクロ粒子又はナノ粒子とすることができる。

【0036】

本発明の状況において用いられる粒子は、例えば、粒子サイズが0.005から1000 μm、より好ましくは0.01から100 μm、更により好ましくは0.01から10 μmとすることができる。

【0037】

一実施形態においては、粒子は、どのタイプの薬物送達システム用でもない。特に、本発明による粒子Pは、タンパク質でもリポソームでもなく、ポリマーMは生体高分子ではない。

30

【0038】

好ましい一実施形態においては、固体粒子は、その表面に付着する可逆的共有結合を形成することができる官能基Aがグラフトしている(ここでは「A官能性粒子P」と表す)。

【0039】

CAB-O-SIL(登録商標)TG-Cシリーズ(Cabot Corporation)、SpectraL(登録商標)(Cabot Corporation)、Nanopartz(商標)Accurate(商標)球状金ナノ粒子(Nanopartz Inc.)、Nanopartz(商標)金ナノロッド(Nanopartz Inc.)、Conjugated Nanopartz(商標)金ナノ粒子(Nanopartz Inc.)、Conjugated Nanopartz(商標)金ナノ粒子(Nanopartz Inc.)、140306-10(Corpuscular Inc)140320-10(Corpuscular Inc)、140350-10(Corpuscular Inc)、140390-10(Corpuscular Inc)、140444-10(Corpuscular Inc)、140460-10(Corpuscular Inc)、140480-10(Corpuscular Inc)、130320-10(Corpuscular Inc)、130370-10(Corpuscular Inc)、130390-10(Corpuscular Inc)、130426-10(Corpuscular Inc)、130444-10(Corpuscular Inc)、130460-10(Corpuscular Inc)

40

50

Inc)、130480-10(Corpuscular Inc)、220320-10(Corpuscular Inc)、220350-10(Corpuscular Inc)、220374-10(Corpuscular Inc)、220390-10(Corpuscular Inc)、220412-10(Corpuscular Inc)、(Corpuscular Inc)、220418-10(Corpuscular Inc)、181109-05(Corpuscular Inc)、(Corpuscular Inc)、181113-05(Corpuscular Inc)、181117-05(Corpuscular Inc)、AJ11017(Aldlab Nanotech)、AJ11020(Aldlab Nanotech)、AJ11155(Aldlab Nanotech)、AJ11156(Aldlab Nanotech)、AJ11090(Aldlab Nanotech)、AJ11092(Aldlab Nanotech)、AJ11094(Aldlab Nanotech)などの多数の官能性粒子が市販されている。

10

【0040】

本発明の方法は、ポリマーMに、Aと可逆的共有結合を形成することができる官能基(単数又は複数)Bを付与するだけでよいので、実施が特に容易である。

【0041】

本発明の状況においては、A官能性粒子Pは、1個又は数個の可逆的共有結合-A-B-を介して少なくとも1つのB官能性ポリマーMに付着し、好ましくはMは粒子Pを所望の媒体中に分散可能なものである。

20

【0042】

特定の一実施形態においては、固体粒子Pは、化学的性質の異なる幾つかの官能基Aをグラフトすることができ、官能基Aは、B官能性ポリマーMと可逆的共有結合を形成可能なものである。この実施形態においては、したがって、可逆的共有結合-A-B-の一部のみを選択的に切断することができる。

【0043】

別の特定の一実施形態においては、A官能性粒子Pは、化学的性質の異なる幾つかのポリマーMに付着させることができ、好ましくは、Mは、粒子Pを所望の媒体中に分散可能なものである。この実施形態においては、したがって、複数の刺激によって粒子の分散性に影響を及ぼすことができ、各グラフトポリマーが可溶化され得る様々な媒体中の粒子Pの分散性を可能にすることができる。

30

【0044】

別の特定の一実施形態においては、A官能性粒子Pは、化学的性質の異なる幾つかの可逆的共有結合-A-B-を介して、少なくとも1つのB官能性ポリマーMに付着する。この実施形態においては、したがって、可逆的共有結合-A-B-の一部のみを選択的に切断することができる。

【0045】

好ましい一実施形態においては、A官能性粒子Pは、媒体内の粒子の良好な分散性を可能にするのに十分なB官能性ポリマーMがその表面に付着しているべきである。粒子の良好な分散性を確保するのに必要なポリマーMの数は、粒子P、ポリマーM及び媒体の性質に全面的に依存し、当業者によって調節することができる。

40

【0046】

この好ましい実施形態においては、A官能性粒子Pは、B官能性ポリマーMと可逆的共有結合-A-B-を形成する十分な官能基Aを有すべきであり、好ましくは、粒子の良好な分散性を確保するのに必要なB官能性ポリマーMと少なくとも同数の官能基Aを有すべきである。

【0047】

実際、いかなる理論にも拘泥するものではないが、ポリマーMが粒子Pの表面に付着すると、粒子表面付近に結合したポリマーが粒子を互いに分離して、粒子間の反発を生じることが認められた。反発は、粒子が媒体中で凝集するのを防止する限り、立体的でも静電

50

的でもよい。各粒子Pに付着するポリマーMが多いほど、粒子間で誘起される反発も大きくなり、それによって分散体が安定化する。

【0048】

A官能性粒子Pは、例えば、「アリールジアゾニウム塩(Aryl Diazonium Salts)」,モハメド・メヘディ・チェヒミ(Mohamed Mehdi Chehimi)(編),出版社:ワイリーVCH(Wiley-VCH);ISBN-10:3527329986,ISBN-13:978-3527329984に開示されたような、当業者に周知の技術によって調製することができる。

【0049】

ポリマーM

10

本発明のA官能性固体粒子Pは、1個又は数個の可逆的共有結合-A-B-を介して少なくとも1つのポリマーMに可逆的に付着している。

【0050】

本発明に使用されるB官能性ポリマーMの重合度は、5から1000、好ましくは5から500である。

【0051】

好ましい一実施形態においては、Mは、粒子Pを媒体中に分散可能な安定剤であり、すなわち、粒子凝集体の形成を防止し、媒体中の粒子の分散体の安定性を改善する。

【0052】

本発明の分散体は、例えば、光学顕微鏡法で観察して、20μmを超える凝集体、特に10μmを超える凝集体を含まない。

20

【0053】

固体粒子に関して、本発明は、組成、形態、官能性の点で、特定のタイプのポリマーMに限定されないことを理解すべきである。

【0054】

ポリマーMは、例えば、有機、無機、親水性、疎水性、中性又はイオン性とすることができる。ポリマーMは、線状、分岐、超分岐、グラフト、くし状、星状、環式又はこれらの形態の組合せとすることができる。ポリマーMは、ホモポリマー、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー、グラジエントコポリマー、交互共重合体又はマルチブロックコポリマーとすることもできる。

30

【0055】

ポリマーMは、極性、無極性、親水性、疎水性、中性、正帯電及び/又は負帯電とすることができる。

【0056】

この目的で既に最新技術で使用されているポリマーすべてを本発明に使用することができる(「実用分散体:スラリーを理解し、処方するためのガイド(Practical Dispersion: A Guide to Understanding and Formulating Slurries)」;R.F.コンリー(Conley);出版社:ジョン・ワイリー&サンズ社(John Wiley & Sons Inc)(1996年3月27日);ISBN-10:0471186406;ISBN-13:978-0471186400;「コロイド状ポリマー:合成及び特性分析(Colloidal Polymers: Synthesis and Characterization)」;出版社:マーセル・デッカー社(Marcel Dekker Inc)(2003年8月6日),ISBN-10:0824743040,ISBN-13:978-0824743048)。ポリマーは、nタイプの繰り返し単位を含むことができる。nは1から20、好ましくは1から6の範囲である。ポリマーは、ラジカル重合、制御ラジカル重合、配位重合、メタセシス重合、開環重合、アニオン重合、カチオン重合、重縮合又は重付加によって得ることができる。

40

【0057】

ポリマーMとしては、ポリオレフィン、ポリオレフィンコポリマー、ポリ塩化ビニル、

50

ポリスチレン及びスチレンポリマーポリジエン(styrenics polymers polydienes)、ポリラクトン、ポリラクタム、ポリカルボナート、ポリアミド、ポリアミン、高分子電解質(polyelectrolites)、ポリエステル、ポリエーテル、ポリイミド、ポリイミン、硫黄含有ポリマー、メタクリレートポリマー、アクリレートポリマー、アクリロニトリル、ポリエチレングリコール、ポリ塩化ビニルなどの塩素化ポリマー、フッ素化ポリマー及び他のハロゲン化ポリマー、アイオノマー、ポリビニルケトン、ケトン基含有ポリマー、液晶ポリマー、オレフィン二重結合(単数又は複数)含有ポリマー、ポリフェニレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、ポリ尿素、アセタールポリマー、ポリビニルエステル、熱可塑性エラストマーなどが挙げられるが、それだけに限定されない。

10

【0058】

ポリマーMは、上記ポリマーのコポリマーも含む。

【0059】

ポリマーは、刺激応答性ポリマーも含む。刺激応答性ポリマーは、例えば開示によって、当業者によく知られている(「刺激応答性ポリマー材料の新たな用途(Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials)」; M. A. コーエン・スチュアート(Cohen Stuart)ら; ネイチャー・マテリアルズ(Nature Materials), 9(2010), 101-113、又は「刺激応答性ポリマーの設計における最近の進歩及び課題(Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers)」; F. リウ(Liu), M. W. アーバン(Urban); プログレス・イン・ポリマー・サイエンス(Progress in Polymer Science), 35(2010)3-23)。このクラスのポリマーは、その性質が、例えば、光、pH、温度、極性、イオン強度、電場、磁場などの物理化学的パラメータに敏感なポリマーを包含する。

20

【0060】

本発明によれば、ポリマーMは、粒子をその中に分散させようとする媒体に応じて選択される。前記ポリマーMは、好ましくは、前記媒体に可溶であるべきである。実際、いかなる理論にも拘泥するものではないが、ポリマーMが粒子Pの表面に付着すると、ポリマーの一部が粒子の表面に結合し、分子の残りの部分が粒子表面から媒体中に延び、それによって粒子間の反発を誘起することが認められた。反発は、粒子が媒体中で凝集するのを防止する限り、立体的でも静電的でもよい。媒体に可溶であるポリマーMが多いほど、粒子間で誘起される反発も大きくなり、それによって分散体が安定化する。粒子が分散される媒体がポリマー-溶融物であるときには、前記ポリマーM、及びポリマー-溶融物由来の溶融鎖は、好ましくは、負のフローリ相互作用パラメータ χ を示すべきである。

30

【0061】

ポリマーMに、可逆的共有結合を形成することができる官能基Bを付与することもできる(ここでは、「B官能性ポリマーM」と表す)。例えば、JEFFAMINE(登録商標)(Huntsman)、SP-6P-6-001(Specific Polymers)、SP-6P-6-002(Specific Polymers)、SP-1P-4-003(Specific Polymers)、SP-1P-6-001(Specific Polymers)、SP-4P-4-003(Specific Polymers)、CN UVA 421(Sartomer)、CN501(Sartomer)、CN503(Sartomer)、CN525(Sartomer)、CN550(Sartomer)、CN554(Sartomer)、P6135-MMANH2(Polymer Source(商標))、P3820-MMANH2(Polymer Source(商標))、P5115-MMANH2(Polymer Source(商標))、P3523-MMANH2(Polymer Source(商標))、P3542-MMANH2(Polymer Source(商標))、P5836A-AANH2(Polymer Source(商標))、P5839A-AANH2(

40

50

Polymer Source (商標))、P9984 - AANH₂ (Polymer Source (商標))、P9754 - AAOH (Polymer Source (商標))、P9981A - PrAANH₂ (Polymer Source (商標))、P9984A - nBuANH₂ (Polymer Source (商標))、P5836 - tBuANH₂ (Polymer Source (商標))、P5839 - tBuANH₂ (Polymer Source (商標))、P9840 - tBuANH₂ (Polymer Source (商標))、P3544 - tBuMANH₂ (Polymer Source (商標))、P3541 - tBuMANH₂ (Polymer Source (商標))、P6007 - tBuMANH₂ (Polymer Source (商標))、P10118 - tBuA - アセタール (Polymer Source (商標))、P10109 - MMA - アセタール (Polymer Source (商標))、P10109B - MMA - アセタール (Polymer Source (商標))、P10109A - MMA - アセタール (Polymer Source (商標))、P2605 - EtAOH (Polymer Source (商標))、P1729 - EtAOH (Polymer Source (商標))、P2606 - EtAOH (Polymer Source (商標))、P9324 - EtMAOH (Polymer Source (商標))、P2590 - MMAOH (Polymer Source (商標))、P10423 - MMAOH (Polymer Source (商標))、P6609 - MMAOH (Polymer Source (商標))、P6610D - MMAOH (Polymer Source (商標))、P9321 - MMAOH (Polymer Source (商標))、P10466 - MMAOH (Polymer Source (商標))、P10465 - MMAOH (Polymer Source (商標))、P2590 - MMAOH (Polymer Source (商標))、P10423 - MMAOH (Polymer Source (商標))、P6609 - MMAOH (Polymer Source (商標))、P9321 - MMAOH (Polymer Source (商標))、P10466 - MMAOH (Polymer Source (商標))、P1755 - nBuAOH (Polymer Source (商標))、P1733 - nBuAOH (Polymer Source (商標))、P9754A - tBuAOH (Polymer Source (商標))、P9322 - tBuAOH (Polymer Source (商標))、P9323 - nBuMAOH (Polymer Source (商標))、P6828 - BzPrAOH (Polymer Source (商標))、P9565 - AzMAOH (Polymer Source (商標))、P3647 - NPMMAOH (Polymer Source (商標))、P5741 - MMASH (Polymer Source (商標))、P5740 - MMASH (Polymer Source (商標))、P5738 - MMASH (Polymer Source (商標))、P7103C - NIPAMNH₂ (Polymer Source (商標))、P10405A - NIPAMNH₂ (Polymer Source (商標))、P6145J - NIPAMNH₂ (Polymer Source (商標))、(Polymer Source (商標))、P10430A - NIPAMNH₂ (Polymer Source (商標))、P6145A - NIPAMNH₂ (Polymer Source (商標))、P5534 - NIPAMOH (Polymer Source (商標))、P6690 - NIPAMSH (Polymer Source (商標))、P5754 - NIPAMSH (Polymer Source (商標))、P3977 - BdNH₂ (Polymer Source (商標))、P3975 - BdNH₂ (Polymer Source (商標))、P3979 - BdNH₂ (Polymer Source (商標))、P3952 - BdNH₂ (Polymer Source (商標))、P6056 - BdNH₂ (Polymer Source (商標))、P6057 - BdNH₂ (Polymer Source (商標))、P10047 - BdOH (Polymer Source (商標))、(Polymer Source (商標))、P2894 - BdOH (Polymer Source (商標))、P9054 - BdOH (Polymer Source (商標))、

(商標))、P8266-BdOH(Polymer Source(商標))、P8944-BdOH(Polymer Source(商標))、P4148-BdOH(Polymer Source(商標))、P8657-BdOH(Polymer Source(商標))、P4971-BdOH(Polymer Source(商標))、P4963-BdOH(Polymer Source(商標))、P2094-BdOH(Polymer Source(商標))、P9761-BdOH(Polymer Source(商標))、P4127-IPOH(Polymer Source(商標))などの多数のB官能性ポリマーが市販されている。

【0062】

本発明は、粒子Pに、Bと可逆的共有結合を形成することができる官能基(単数又は複数)Aを付与するだけでよいので、実施が特に容易である。

【0063】

B官能性ポリマーMは、当業者に周知の技術によって調製することができる(「巨大分子工学:正確な合成、材料特性、適用(Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications)」; K. マチャゼウスキー(Matyjaszewski), Y. グナノウ(Gnanou), L. ライブラー(Leibler); 出版社:ワイリー-VCH出版社(Wiley-VCH Verlag GmbH)(2007年2月23日), ISBN-10:3527314466; ISBN-13:978-3527314461、「原子移動ラジカル重合によって調製されたナノ構造機能材料(Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization)」; K. マチャゼウスキー(Matyjaszewski)及びN. V. ツアレフスキー(Tsarevsky); ネイチャー・マテリアルズ(Nature materials)(2009)1 276-288、「RAFT重合ハンドブック(Handbook of RAFT Polymerization)」, C. バーナ-コウォリック(Barner-Kowollik)(編); ISBN-10:3527319247 ISBN-13:978-3527319244)。

【0064】

B官能性ポリマーMは、A官能性粒子Pと可逆的共有結合を形成することができる1個又は数個の官能基Bを有することができる。官能基Bの数は、したがって、1以上であり、例えば1から10とすることができる。

【0065】

分散媒体内のA官能性粒子Pの分散又は凝集は、可逆的共有結合-A-B-の数及び/又は位置を調節することによって制御することができる。例えば、B官能性ポリマーMが、A官能性粒子Pと可逆的共有結合を形成することができる幾つかの官能基Bを含むときには、B官能性ポリマーMは、A官能性粒子Pと1個を超える結合を形成することができ、したがって幾つかのA官能性粒子Pに連結することができる。これは、「機能性多壁カーボンナノチューブのプロセッシングにおける複数の水素結合相互作用(Multiple Hydrogen Bond Interactions in the Processing of Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes)」, M. キンタナ(Quintana), ACSナノ(ACS Nano), 6(1), 23-31(2012年))と題する刊行物に説明されているように、媒体中の粒子の凝集を促進する。

【0066】

したがって、好ましい一実施形態においては、B官能性ポリマーMは、一度に1個のA官能性粒子Pにのみ付着することができる。

【0067】

A官能性粒子の凝集は、B官能性ポリマーMに沿った官能基Bの位置にも依存する。ポリマーM内で分布し、離隔している官能基Bが多いほど、A官能性粒子Pの凝集が促進さ

10

20

30

40

50

れる。

【0068】

好ましい一実施形態においては、官能基（単数又は複数）Bは、ポリマーMのポリマー鎖の末端に位置する。

【0069】

別の一実施形態においては、官能基（単数又は複数）Bは、ポリマーMの鎖の末端に存在するブロック中に位置する。この実施形態においては、官能基（単数又は複数）Bを含むブロックの重合度は1から20であり、好ましくは1から10個の官能基（単数又は複数）Bを含む。

【0070】

可逆的共有結合 / 可逆的分散

本発明によれば、B官能性ポリマーMは、1個又は数個の可逆的共有結合 - A - - - B - を介してA官能性粒子Pに可逆的に付着する。

【0071】

既に説明したように、「可逆的共有結合」という用語は、本発明の状況においては、特定の条件下で、複数回、例えば少なくとも2回又は3回、切断及び再形成することができる共有結合を意味する。

【0072】

本発明の一効果は、A官能性粒子Pを更なる再使用のために回収できることである。

【0073】

実際、媒体中に分散した粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ は、次いで、当業者に周知の任意の技術によって可逆的共有結合 - A - - - B - を切断することによって凝集させることができる（T. W. グリーン（Greene）, P. G. M. ワッツ（Wuts）, 「有機合成における保護基（Protective Groups in Organic Synthesis）」, 第3版, 1999年, ISBN0-471-160-19-9; P. T. コーベット（Corbett）ら, 「動的コンビナトリアルケミストリー（Dynamic Combinatorial Chemistry）」, ケミカル・レビューズ（Chem. Rev.）2006年, 106, 3652-3711; 「ボロン酸：有機合成及び医薬品における調製及び適用（Boronic Acids: Preparation And Applications In Organic Synthesis And Medicine）」; D. G. ホール（Hall）, 出版社：ワイリー-VCH出版社（Wiley-VCH Verlag GmbH）（2005年11月18日）, ISBN-10: 3527309918, ISBN-13: 978-3527309917; 「硫黄含有官能基の化学的性質（The Chemistry of sulphur-containing functional groups）」; S. パタイ（Patai）, Z. ラッポポート（Rappoport）; ジョン・ワイリー&サンズ社（John Wiley & Sons Ltd）（1993年9月30日）, ISBN-10: 0471930466; ISBN-13: 978-0471930464）。例えば、可逆的共有結合の切断は、媒体のpHを増減して、媒体に還元剤を添加して、あるいはA若しくはB官能基と、又はA - - - B可逆的共有結合と反応可能な競合分子Cを添加して、それによって可逆的共有結合A - - - Bを切断することによって、実施することができる。

【0074】

凝集後、A官能性粒子Pは、ろ過、遠心分離などの物理的分離によって回収することができる。

【0075】

回収後、A官能性粒子Pは、次いで、新しい適切なB官能性ポリマーMを付着後、同じ又は異なる媒体に再分散させることができる。

【0076】

本発明の状況においては、可逆的共有結合は、イミン、ジスルフィド、ボロン酸エステ

10

20

30

40

50

ル又はアセタール官能基から選択することができる。

【0077】

イミン結合

イミン結合は、イミン結合を形成可能な反応基を含まない任意の種類の溶媒又は媒体中で、アルデヒド、ケトン又はイミンを第一級アミン、ヒドロキシルアミン又はイミンと反応させることによって形成することができる（例えば、T. W. グリーン (Greene), P. G. M. ワッツ (Wuts), 「有機合成における保護基 (Protective Groups in Organic Synthesis)」, 第3版, 1999年, ISBN 0-471-160-19-9; 「動的イミン化学反応 (Dynamic imine chemistry)」; M. E. ベロウイチャ (Belowich) 及び J. F. ストッダート (Stoddart), ケミカル・ソサイアティ・レビューズ (Chem. Soc. Rev.), 2012年, 41, 2003-2024 参照)。イミン結合は、温度 0 から 100、好ましくは 10 から 40 で形成することができる。

10

【0078】

したがって、本発明の好ましい一実施形態においては、生成する - A - - B - 可逆的共有結合がイミンであるように、官能基 A と B の一方が、アミン官能基、ヒドロキシルアミン官能基又はイミン官能基を含み、他方が、アルデヒド官能基、ケトン官能基又はイミン官能基を含む。A 官能基と B 官能基のモル比 ($[A] / [B]$) は、0.01 から 10、好ましくは 0.1 から 1 とすることができる。

20

【0079】

イミン結合は、酸加水分解によって温度 0 から 100、好ましくは 10 から 40 で切断することができる。

【0080】

無機酸及び有機酸をイミン結合酸加水分解に使用することができる。使用することができる無機酸としては、HCl、H₂SO₄ が挙げられるが、それだけに限定されない。使用することができる有機酸としては、p-トルエンスルホン酸、カルボン酸が挙げられるが、それだけに限定されない。(T. W. グリーン (Greene), P. G. M. ワッツ (Wuts), 「有機合成における保護基 (Protective Groups in Organic Synthesis)」, 第3版, 1999年, ISBN 0-471-160-19-9)。酸は、触媒作用量で使用することができ、モル比は、B 官能性ポリマー M に対して、0.001 から 1、好ましくは 0.01 から 0.1 である。水は、B 官能性ポリマー M に対するモル比で 1 から 20、好ましくは 1 から 10 で使用することができる。

30

【0081】

イミン結合は、競合分子 C との反応によって温度 0 から 100、好ましくは 10 から 40 で切断することができる。競合分子は、以下の官能基、すなわち第一級アミン、ヒドロキシルアミン、アルデヒド、ケトン又はイミンの少なくとも 1 個を有する小有機分子又はポリマーとすることができる（「動的イミン化学反応 (Dynamic imine chemistry)」; M. E. ベロウイチャ (Belowich) 及び J. F. ストッダート (Stoddart), ケミカル・ソサイアティ・レビューズ (Chem. Soc. Rev.), 2012年, 41, 2003-2024; P. T. コーベット (Corbett) ら, 「動的コンビナトリアルケミストリー (Dynamic Combinatorial Chemistry)」, ケミカル・レビューズ (Chem. Rev.) 2006年, 106, 3652-3711)。競合体 C は、B 官能性ポリマー M に対するモル比 ($[C] / [B]$) で 1 から 20、好ましくは 1 から 10 で使用することができる。

40

【0082】

一部の実施形態においては、共有結合の可逆性を阻止することが望ましい場合もある。イミン可逆的共有結合の可逆性は、例えば水素化ホウ素ナトリウム又はシアノ水素化ホウ素ナトリウムを用いて、イミン官能基をアミン官能基に還元することによって完全に明確

50

に抑制することができる(「ホウ化水素及びボラン還元剤を用いたカルボニル化合物の還元的アミノ化(Reductive Aminations of Carbonyl Compounds with Borohydride and Borane Reducing Agents)」- E. W. バクスター(Baxter)及びA. B. レイツ(Reitz) - 有機反応(Organic Reactions) 59巻(2002年) - 有機反応(Org. React) 59巻, 2002年 - ISBN 9780471176558)。

【0083】

ジスルフィド結合

ジスルフィド結合は、ジスルフィド結合を形成可能な反応基を含まない任意の種類の溶媒又は媒体中で、2個のチオール、1個のチオールを1個のジスルフィド又は2個のジスルフィドと反応させることによって形成することができる(「硫黄含有官能基の化学的性質(The Chemistry of sulphur-containing functional groups)」; S. パタイ(Patai), Z. ラッポポート(Rappoport); ジョン・ワイリー&サンズ社(John Wiley & Sons Ltd)(1993年9月30日), ISBN - 10: 0471930466; ISBN - 13: 978 - 0471930464; P. T. コーベット(Corbett)ら, 「動的コンビナトリアルケミストリー(Dynamic Combinatorial Chemistry)」, ケミカル・レビューズ(Chem. Rev.) 2006年, 106, 3652 - 3711)。ジスルフィド結合は、温度0から100、好ましくは10から40で形成することができる。

【0084】

したがって、本発明の好ましい一実施形態においては、生成する - A - - - B - 可逆的共有結合がジスルフィドであるように、官能基AとBの一方はチオール官能基又はジスルフィド官能基を含み、他方はチオール又はジスルフィド官能基を含む。A官能基とB官能基のモル比([A]/[B])は、0.01から10、好ましくは0.1から1とすることができる。

【0085】

ジスルフィド共有結合は、還元剤との反応によって温度0から100、好ましくは10から40で切断することができる。使用することができる還元剤としては、ジチオトレイトールなどのチオール、トリフェニルホスフィン(triphenylphosphine)、トリブチルホスフィン、トリ(2-カルボキシエチル)ホスフィンなどのホスフィン、水、亜鉛、水素化ホウ素ナトリウムが挙げられるが、それだけに限定されない。還元剤及び/又は水は、B官能性ポリマーMに対するモル比で1から20、好ましくは1から10で使用する可以使用。

【0086】

ジスルフィド結合も、競合分子Cとの反応によって温度0から100、好ましくは10から40で切断することができる。競合分子は、少なくともチオール又はジスルフィド官能基を有する小有機分子又はポリマーとすることができる(「硫黄含有官能基の化学的性質(The Chemistry of sulphur-containing functional groups)」; S. パタイ(Patai), Z. ラッポポート(Rappoport); ジョン・ワイリー&サンズ社(John Wiley & Sons Ltd)(1993年9月30日), ISBN - 10: 0471930466; ISBN - 13: 978 - 0471930464; P. T. コーベット(Corbett)ら, 「動的コンビナトリアルケミストリー(Dynamic Combinatorial Chemistry)」, ケミカル・レビューズ(Chem. Rev.) 2006年, 106, 3652 - 3711)。競合分子Cは、B官能性ポリマーMに対するモル比([C]/[B])で1から20、好ましくは1から10で使用する可以使用。

【0087】

ボロン酸エステル官能基

ボロン酸エステル官能基は、ボロン酸エステルを形成可能な反応基を含まない任意の種類の溶媒又は媒体中で、ボロン酸をアルコール、1, 2 - 若しくは1, 3 - ジオール、又はポリオールと反応させることによって形成することができる。

【0088】

ボロン酸エステル官能基は、ボロン酸エステルを形成可能な反応基を含まない任意の種類の溶媒又は媒体中で、ボロン酸エステルをアルコール、1, 2 - 若しくは1, 3 - ジオール、又はポリオールと反応させることによって形成することもできる。

【0089】

ボロン酸エステル官能基は、ボロン酸エステルを形成可能な反応基を含まない任意の種類の溶媒又は媒体中で、ボロン酸エステルをボロン酸と反応させることによって形成することもできる。

10

【0090】

ボロン酸エステル官能基は、さらに、ボロン酸エステルを形成可能な反応基を含まない任意の種類の溶媒又は媒体中で、ボロン酸エステルを別のボロン酸エステルと反応させることによって形成することもできる（「ボロン酸：有機合成及び医薬品における調製及び適用（*Boronic Acids: Preparation And Applications In Organic Synthesis And Medicine*）」；D. G. ホール（Hall），出版社：ワイリー-VCH出版社（Wiley-VCH Verlag GmbH）（2005年11月18日），ISBN-10：3527309918，ISBN-13：978-3527309917；P. T. コーベット（Corbett）ら，「動的コンビナトリアルケミストリー（*Dynamic Combinatorial Chemistry*）」，ケミカル・レビューズ（Chem. Rev.）2006年，106，3652-3711参照）。

20

【0091】

ボロン酸エステルの形成反応は、温度0から100、好ましくは10から40で実施することができる。

【0092】

したがって、本発明の好ましい一実施形態においては、生成する-A-B-可逆的共有結合がボロン酸エステルであるように、官能基AとBの一方はアルコール、1, 2 - 若しくは1, 3 - ジオール、ポリオール又はボロン酸エステルを含み、他方はボロン酸又はボロン酸エステル官能基を含む。A官能基とB官能基のモル比（[A]/[B]）は、0.01から10、好ましくは0.1から1とすることができる。

30

【0093】

ボロン酸エステル官能基は、pH3から10及び温度0から100、好ましくは10から40で加水分解によって切断することができる。加水分解に対するボロン酸エステルの安定性は、ボロン酸の置換基、並びにアルコール、ジオール、ポリオールの構造及び官能性を変えることによって任意に調節することができる。非水媒体においては、酸は、触媒作用量で使用することができ、モル比は、B官能性ポリマーMに対して、0.001から1、好ましくは0.01から0.1である。水は、B官能性ポリマーMに対するモル比で1から20、好ましくは1から10で実施することができる。加水分解は、温度0から100、好ましくは10から40で実施することができる。

40

【0094】

ボロン酸エステル官能基も、競合分子Cとの反応によって温度0から100、好ましくは10から40で切断することができる。競合分子は、以下の官能基、すなわちアルコール、1, 2 - 若しくは1, 3 - ジオール、ボロン酸又はボロン酸エステルの少なくとも1個を有する小有機分子又はポリマーとすることができる。ポリオールも、ボロン酸エステル官能基の切断に使用することができる（「ボロン酸：有機合成及び医薬品における調製及び適用（*Boronic Acids: Preparation And Applications In Organic Synthesis And Medicine*）」；D. G. ホール（Hall），出版社：ワイリー-VCH出版社（Wiley

50

- VCH Verlag GmbH) (2005年11月18日), ISBN - 10 : 3 527309918, ISBN - 13 : 978 - 3 527309917; 「分子自己組織化におけるボロン酸 (Boronic Acids in Molecular Self-Assembly)」, N. フジタ (Fujita) ら, ケミストリ・アジア・ジャーナル (Chem. Asian J.) 2008年, 3, 1076 - 1091; P. T. コーベット (Corbett) ら, 「動的コンビナトリアルケミストリー (Dynamic Combinatorial Chemistry)」, ケミカル・レビューズ (Chem. Rev.) 2006年, 106, 3652 - 3711)。競合体 C は、B 官能性ポリマー M に対するモル比 ($[C] / [B]$) で 1 から 20、好ましくは 1 から 10 で使用することができる。

10

【0095】

アセタール官能基

アセタール官能基は、アセタール官能基を形成可能な反応基を含まない任意の種類の溶媒又は媒体中で、アルコール、1, 2 - 若しくは 1, 3 - ジオール、又はポリオールをアルデヒド又はケトンと反応させることによって形成することができる。

【0096】

アセタール官能基は、アセタール官能基を形成可能な反応基を含まない任意の種類の溶媒又は媒体中で、アルコール、1, 2 - 若しくは 1, 3 - ジオール、又はポリオールをアセタールと反応させることによって形成することもできる。

【0097】

アセタール官能基は、アセタール官能基を形成可能な反応基を含まない任意の種類の溶媒又は媒体中で、アセタールを別のアセタールと反応させることによって形成することもできる。

20

【0098】

アセタール官能基は、さらに、アセタール官能基を形成可能な反応基を含まない任意の種類の溶媒又は媒体中で、アルデヒド又はケトンのアセタールと反応させることによって形成することもできる (T. W. グリーン (Greene), P. G. M. ワッツ (Wuts), 「有機合成における保護基 (Protective Groups in Organic Synthesis)」, 第3版, 1999年, ISBN 0 - 471 - 160 - 19 - 9; P. T. コーベット (Corbett) ら, 「動的コンビナトリアルケミストリー (Dynamic Combinatorial Chemistry)」, ケミカル・レビューズ (Chem. Rev.) 2006年, 106, 3652 - 3711)。

30

【0099】

アセタール官能基は、温度 0 から 100、好ましくは 10 から 40 で形成することができる。

【0100】

したがって、本発明の好ましい一実施形態においては、生成する A - - - B - 可逆的共有結合がアセタール官能基であるように、官能基 A と B の一方はアルコール官能基、1, 2 - 若しくは 1, 3 - ジオール、ポリオール又はアセタールを含み、他方はアルデヒド、ケトン又はアセタール官能基を含む。

40

【0101】

A 官能基と B 官能基のモル比 ($[A] / [B]$) は、0.01 から 10、好ましくは 0.1 から 1 とすることができる。

【0102】

アセタール官能基は、酸加水分解によって温度 0 から 100、好ましくは 10 から 40 で切断することができる。(T. W. グリーン (Greene), P. G. M. ワッツ (Wuts), 「有機合成における保護基 (Protective Groups in Organic Synthesis)」, 第3版, 1999年, ISBN 0 - 471 - 160 - 19 - 9)。無機酸及び有機酸をアセタール加水分解に使用することができ

50

る。使用することができる無機酸としては、 HCl 、 H_2SO_4 が挙げられるが、それだけに限定されない。使用することができる有機酸としては、ピリジニウム4-トルエンサルホナート、p-トルエンサルホン酸、トリフリック酸、カルボン酸が挙げられるが、それだけに限定されない。酸は、触媒作用量で使用することができ、モル比は、B官能性ポリマーMに対して、0.001から1、好ましくは0.01から0.1である。水は、B官能性ポリマーMに対するモル比で1から20、好ましくは1から10で使用するすることができる。

【0103】

アセタール官能基も、競合分子Cとの反応によって温度0から100、好ましくは10から40で切断することができる。競合分子は、少なくとも以下の官能基、すなわちアルコール官能基、1,2-若しくは1,3-ジオール、ポリオール、アルデヒド、ケトン又はアセタール官能基を有する小有機分子又はポリマーとすることができる(T.W. グリーン(Greene), P.G.M. ワッツ(Wuts), 「有機合成における保護基(Protective Groups in Organic Synthesis)」, 第3版, 1999年, ISBN0-471-160-19-9; P.T. コーベット(Corbett)ら, 「動的コンビナトリアルケミストリー(Dynamic Combinatorial Chemistry)」, ケミカル・レビューズ(Chem. Rev.) 2006年, 106, 3652-3711)。競合体Cは、B官能性ポリマーMに対するモル比([C]/[B])で1から20、好ましくは1から10で使用する

【0104】

分散体

本発明は、媒体中の固体粒子Pの分散体であって、固体粒子Pが、1個又は数個の可逆的共有結合-A-B-を介して少なくとも1つのポリマーMに付着した、分散体も対象とし、

ここで、A及びBは、P及びMにそれぞれグラフトして、xが1以上である粒子含有体 $P-(A-B-M)_x$ を形成する官能基であり、

Mは、粒子Pを媒体中に分散可能な安定剤であり、重合度が5から1000、好ましくは5から500であり、

可逆的共有結合-A-B-は、イミン、ジスルフィド、ボロン酸エステル又はアセタール官能基から選択される。

【0105】

好ましい一実施形態においては、本発明の分散体においては、A官能性粒子は、分散体の25重量%以下の量で存在し、B官能性ポリマーMは、分散体の50重量%以下の量で存在する。

【0106】

好ましい一実施形態においては、ポリマーMは、媒体に可溶性であり、又は可溶化され、媒体中の粒子間の立体又は静電反発を誘起する。

【0107】

本発明の分散体に使用される固体粒子Pは、前述したように、任意の種類とすることができ、好ましくは、金属、金属酸化物、シリカ、セルロース粒子、カーボンナノチューブ(CNT)、グラフェンシート、又は TiO_2 、 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、アントラキノン、フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、インジゴイド、伝導性若しくは磁性粒子、触媒として使用することができる粒子などの顔料から選択することができる。

【0108】

本発明の分散体に使用されるポリマーは、前述したように、任意の種類とすることができ、例えば、有機、無機、親水性、疎水性、中性又はイオン性から選択することができる。ポリマーMは、線状、分岐、超分岐、グラフト、くし状、星状、環式又はこれらの形態の組合せとすることができる。ポリマーMは、ホモポリマー、ブロックコポリマー、ラン

ダムコポリマー、グラジエントコポリマー、交互共重合体又はマルチブロックコポリマーとすることもできる。

【0109】

分散相内の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ の分散又は凝集は、例えば θ 温度に達したときに、媒体の温度を調節することによって制御することもできる。溶媒が、排除体積増大の効果を取り消すのに十分なほど正確に貧 (poor) である場合、シータ (θ) 条件を満たす。所与のポリマー - 溶媒対では、シータ条件は、シータ (θ) 温度と称するある温度で満たされる。上限臨界共溶温度を示すポリマー - 溶媒系では、ポリマー鎖は、シータ温度を超えると所与の溶媒に可溶性であり、シータ温度未満では沈殿する。下限臨界共溶温度を示すポリマー - 溶媒対では、ポリマー鎖は、シータ温度未満では所与の溶媒に可溶性であり、シータ温度を超えると沈殿する。その場合、立体又は静電反発によって分散体を安定化するポリマー M は、分散体を加熱又は冷却することによって膨張又は崩壊し得る。シータ温度及びシータ溶媒の収集は、文献から可能である。(「ポリマーハンドブック (Polymer Handbook)」, 第4版; J. ブランドラップ (Brandrup), E. H. イマーグット (Immergut), E. A. グルルケ (Grulke); ワiley-インターサイエンス (Wiley-Interscience); 第4版 (1999年2月22日); ISBN - 10 : 0471166286; ISBN - 13 : 978 - 0471166283)。

10

【0110】

ポリマー M が刺激応答性ポリマーであるときには、分散相内の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ の分散又は凝集は、刺激応答性ポリマーのタイプに応じて、温度、pH 又はイオン強度の変更、媒体の露光など、適切な物理化学的刺激を媒体に与えることによって制御することもできる。

20

【0111】

本発明の一効果は、粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ が媒体中に分散すると、媒体中へのポリマー M の溶解性を低下させることによって、粒子含有体を凝集させることができることである。上述したように、それは、溶媒 / ポリマー M 対が上限臨界共溶温度若しくは下限臨界共溶温度を示すときには分散体を加熱若しくは冷却することによって、又はポリマー M が刺激応答性ポリマーであるときには適切な物理化学的刺激を媒体に与えることによって、行うことができる。同様に、分散体の粘度は、所望のとおり増減することができる。

30

【0112】

凝集後、粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ は、ろ過、遠心分離などの物理的分離によって回収することができる。

【0113】

回収後、粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ は、次いで、同じ又は異なる媒体中に再分散させることができる。

【0114】

別の一実施形態においては、分散相内の粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ の分散又は凝集は、磁場又は電場を調節することによって制御することもできる。例えば、マグネタイト、フェライトなどの磁性粒子 P は、磁場をかけることによって凝集させることができ、磁場を遮断すると再分散させることができる。同様に、カーボンナノチューブなどの伝導性粒子は、電場をかけることによって分散させることができ、電場を遮断すると凝集させることができる。

40

【0115】

別の一実施形態においては、回収後、B官能性ポリマー M と A官能性粒子 P の可逆的共有結合を切断するために、粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ を処理することができる。それは、(上述したように) 当業者に周知の技術によって実施することができる。例えば、可逆的共有結合性 (reversible covalent) の切断は、媒体の pH を増減することによって、還元剤を媒体に添加することによって、又は競合剤 C を添加

50

することによって、行うことができる。

【0116】

媒体又は分散相

媒体又は分散相は、粒子が分散することができる任意の種類液体媒体とすることができる。

【0117】

一実施形態においては、媒体は、溶媒、例えば、極性、無極性、プロトン性、非プロトン性、イオン性又は非イオン性溶媒とすることができる。媒体は、種々の溶媒の混合物とすることができる。

【0118】

別の一実施形態においては、媒体は、溶媒のないポリマー熔融物とすることができる。

【0119】

別の一実施形態においては、媒体は、モノマー、重合性オリゴマー、多官能性モノマー及びラジカル開始剤で構成される反応性溶媒とすることができる。ラジカル開始剤は、光開始剤又は熱開始剤とすることができる。

【0120】

方法

本発明の一目的は、先に開示した粒子含有体 $P - (A - \cdots B - M)_x$ を調製する方法であって、前記方法は、以下のステップ、すなわち

- 官能基 A を固体粒子 P の表面に付着させ、それによって A 官能性粒子 P を形成するステップ、又は前記 A 官能性粒子 P を供給するステップ、
- 官能基 B をポリマー M に付着させ、それによって B 官能性ポリマー M を形成するステップ、又は前記 B 官能性ポリマー M を供給するステップ、ここで官能基 B は官能基 A と可逆的共有結合を形成することができる、
- A 官能性粒子 P を少なくとも 1 つの B 官能性ポリマー M と反応させて、官能基 A と B の可逆的共有結合を形成し、それによって x が 1 以上である $P - (A - \cdots B - M)_x$ 粒子含有体を形成するステップを含む。

【0121】

本発明の別の一目的は、先に開示した粒子含有体 $P - (A - \cdots B - M)_x$ 中の可逆的共有結合 $-A - \cdots B -$ を逐次的に形成し、切断する方法であって、前記方法は、以下のステップ、すなわち

- 官能基 A を固体粒子 P の表面に付着させ、それによって A 官能性粒子 P を形成するステップ、又は前記 A 官能性粒子 P を供給するステップ、
- 官能基 B をポリマー M に付着させ、それによって B 官能性ポリマー M を形成するステップ、又は前記 B 官能性ポリマー M を供給するステップ、ここで官能基 B は官能基 A と可逆的共有結合を形成することができる、
- A 官能性粒子 P を少なくとも 1 つの B 官能性ポリマー M と反応させて、官能基 A と B の可逆的共有結合を形成し、それによって x が 1 以上である $P - (A - \cdots B - M)_x$ 粒子含有体を形成するステップ、
- A 官能性粒子と B 官能性粒子を連結する共有結合 $-A - \cdots B -$ を切断するステップを含む。

【0122】

この方法は、さらに、共有結合（単数又は複数） $-A - \cdots B -$ の切断後に、ろ過、遠心分離などの物理的分離によって粒子 P を回収するステップを含むことができる。

【0123】

本発明の別の一目的は、本発明の分散体を調製する方法であって、前記方法は、以下のステップ、すなわち

- 官能基 A を固体粒子 P の表面に付着させ、それによって A 官能性粒子 P を形成するステップ、又は前記 A 官能性粒子 P を供給するステップ、
- 官能基 B をポリマー M に付着させ、それによって B 官能性ポリマー M を形成するス

10

20

30

40

50

テップ、又は前記 B 官能性ポリマー M を供給するステップ、ここで官能基 B は官能基 A と可逆的共有結合を形成することができる、

- 可逆反応によって、A 官能性粒子 P を少なくとも 1 つの B 官能性ポリマー M と反応させて、官能基 A と B の可逆的共有結合を形成し、それによって x が 1 以上である $P - (A - \cdots - B - M)_x$ 粒子含有体を形成するステップ、

- $P - (A - \cdots - B - M)_x$ 粒子含有体を媒体中に分散させるステップを含む。

【0124】

好ましい一実施形態においては、B 官能性ポリマー M は、媒体に可溶性であり、又は可溶化され、媒体中の粒子 P 間の立体又は静電反発を誘起する。

【0125】

好ましい一実施形態においては、ポリマー M、及び粒子含有体 $P - (A - \cdots - B - M)_x$ が分散したポリマー溶融物の溶融鎖は、負のフローリ相互作用パラメータ χ を示す。

【0126】

上述したように、その表面に付着する可逆的共有結合を形成することができる官能基 A を有する多数の固体粒子 P が市販されている。同様に、可逆的共有結合を形成することができる官能基 B を備えた多数のポリマー M が市販されている。A 官能性粒子 P 又は B 官能性ポリマー M は、当業者に周知の技術によって調製することもできる。

【0127】

前記 A 官能性粒子 P を前記 B 官能性ポリマー M と媒体中で反応させて、可逆的共有結合 - A - $\cdots$ - B - を形成するステップは、(前述のように)最新技術に記載の条件に従って実施することができる。

【0128】

分散ステップは、超音波処理、ボールミル粉碎、粉碎など、機械的に、又は機械化学的方法によって、実施することができる。

【0129】

本発明の別の目的は、ナノ粒子を溶媒中で逐次的に分散及び凝集させる方法であって、前記方法は、以下のステップ、すなわち

- 先に開示したように A 官能性固体粒子 P の分散体を媒体中で調製し、それによって前記媒体中に分散した粒子含有体 $P - (A - \cdots - B - M)_x$ を形成するステップ、ここで B 官能性ポリマー M は 1 個又は数個の可逆的共有結合を介して A 官能性粒子 P に可逆的に付着している、

- 媒体中のポリマー M の溶解性を低下させることによって、及び / 又は可逆的共有結合 (単数又は複数) - A - $\cdots$ - B - を切断することによって、粒子 P を凝集させるステップを含む。

【0130】

上述したように、粒子 P の凝集は、一実施形態においては、分散媒体中のポリマー M の溶解性を低下させて媒体中のポリマー M 間の立体又は静電反発を低下させることによって、生じさせることができる。これは、上述したように、媒体 / ポリマー M 対が上限臨界共溶温度又は下限臨界共溶温度を示すときに、分散体を加熱又は冷却することによって行うことができる。ポリマー M が刺激応答性ポリマーであるときには、上述したように、適切な物理化学的な刺激を与えることによって行うことができる。例えば、それは、分散体の温度、pH 若しくはイオン強度を変えることによって、又は分散体を露光することによって、行うことができる。粒子が磁性又は伝導性粒子であるときには、それは、前述のように、外部磁場又は電場をかけることによって行うことができる。

【0131】

好ましい一実施形態においては、媒体中のポリマー M の溶解性を低下させることは、媒体の温度の変更によって実施することができ、それによって粒子含有体 $P - (A - \cdots - B - M)_x$ を回収することができる。

【0132】

粒子 P の凝集が分散媒体中のポリマー M の溶解性を低下させることによって行われると

10

20

30

40

50

きには、本発明の方法は、さらに、凝集のステップ後に、粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ をろ過、遠心分離などの物理的分離によって回収するステップを含むことができる。

【0133】

この方法は、さらに、回収された粒子が粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ の形であるときに可逆的共有結合 $-A - - - B -$ を切断し、それによってA官能性粒子を回収するステップを含むことができる。

【0134】

別の一実施形態においては、媒体中の粒子Pの凝集は、可逆的共有結合（単数又は複数） $-A - - - B -$ を切断することによって生じさせることもできる。この共有結合の切断は、（前述のように）可逆的共有結合のタイプに応じて、最新技術に記載のように適切な条件下で実施することができる。例えば、それは、pHの変更によって、又は媒体中の競合分子Cの添加によって、実施することができる。競合分子は、上述したように、可逆的共有結合 $-A - - - B -$ を切断可能な少なくとも1個の官能基を有する小有機分子又はポリマーとすることができる。

10

【0135】

この実施形態においては、本発明の方法は、さらに、A官能性粒子Pをろ過、遠心分離などの物理的分離によって回収するステップを含むことができる。

【0136】

回収後、A官能性粒子Pは、次いで、少なくとも1つのB官能性ポリマーMを1個又は数個の可逆的共有結合 $-A - - - B -$ を介してA官能性粒子Pに付着させることによって、同じ又は異なる媒体中に再分散させることができる。

20

ここで、A及びBは、P及びMにそれぞれグラフトして、 x が1以上である粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ を形成する官能基である。

【0137】

かかる分散／凝集／回収／再分散サイクルは、粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ 中のA官能性粒子PとB官能性ポリマーMを連結する可逆的共有結合の可逆性のゆえに、複数回実施することができる。

【0138】

適用

30

本発明の一目的は、先に開示した粒子含有体 $P - (A - - - B - M)_x$ 又は本発明の分散体を含む組成物でもある。特に、組成物は、上述したように、インク、塗料、着色剤、ポリマー溶融物、重合可能な反応性媒体などの液体組成物とすることができる。

【0139】

本発明の1個又は数個の可逆的共有結合 $-A - - - B -$ を介して少なくとも1つのポリマーMに付着した固体粒子Pは、反応媒体中で触媒として使用することもできる。

【0140】

触媒の粒子は、上述したように、粒子を凝集させることによって反応媒体から容易に回収ことができ、次いで物理的分離によって反応媒体から回収することができる。

【実施例】

40

【0141】

B官能性ポリマーを含む媒体中のA官能性粒子の分散体の調製

【0142】

実施例1～31

これらの実施例の目的は、純粋な溶媒溶液と比較して、B官能性ポリマーを含む溶液中のA官能性粒子の分散性を説明することである。これらの実施例では、本発明によって得られる分散体を説明する。

【0143】

実施例1～31では、式1に示すように、2段階の連続反応に従った。第一段階においては、化学基Aを粒子Pの表面に付着させ、それによってA官能性粒子Pを形成した（実

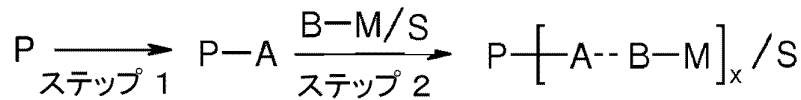
50

施例 1 ~ 2)。次の段階では、B 官能性ポリマー M を含む媒体 S 中に A 官能性粒子 P を分散させた。粒子を媒体中に $P - (A - B - M)_x$ 体として分散させた (実施例 3 ~ 10 及び 17 ~ 24)。下記スキームは、説明のためのものであって、限定するためのものではない。それに対して、本発明の粒子分散体を説明するために、A 官能性粒子 P を純粋な媒体 S に分散させた (実施例 10 ~ 16 及び 25 ~ 31)。

【0144】

【数 1】

式 1



10

【0145】

P = 多壁カーボンナノチューブ (MWCNT) 及びストーバーシリカ (SiO₂)、A = ベンズアルデヒド (ald)、B = 第一級アミン (NH₂)、M = ポリスチレン (PS)、ポリ (プロピレンオキシド - エチレンオキシド) (PPO/PEO) 及びポリ (エチレングリコール) (PEG)、並びに S = シクロヘキサン、トルエン、クロロホルム、アセトニトリル、N, N - ジメチルホルムアミド (dimethylformamide) (DMF)、エチルアルコール及び水の実施例を以下に示す。

20

【0146】

ベンズアルデヒド官能性粒子 (P = MWCNT 及び SiO₂、A = ベンズアルデヒド) の調製

【0147】

実施例 1 ~ 2

以下の一般的手順に従ってベンズアルデヒド官能性粒子を調製した。

【0148】

粒子 P (5 mmol) を超音波処理 (1 H) によって水 50 mL に分散させ、次いで亜硝酸イソアミル (10 mmol) 及び 3 - アミノベンズアルデヒドエチレンアセタール (10 mmol) を混合物に添加した。次いで、反応媒体を激しく攪拌しながら 80 °C に 24 時間加熱した。得られた混合物を室温に冷却し、次いで水の大部分を減圧蒸発させた。DMF 50 mL を添加し、ベンズアルデヒド官能性粒子を PTFE 膜でろ過し、ろ液が透明になるまで洗浄した。生成した粉体を終夜減圧乾燥させた。

30

【0149】

【表 1】

実施例	粒子	モル比 (P:亜硝酸イソアミル:A)	処理
1	MWCNT, Graphistrength C100 (Arkema)	1 : 2 : 2	水, 80°C
2	ストーバーシリカ	1 : 2 : 2	水, 80°C

40

【0150】

アミノ官能性ポリマーを含む異なる溶媒 S 中のベンズアルデヒド官能性 MWCNT の分散体の調製 (P = MWCNT、A = ベンズアルデヒド、B = NH₂、M = PS、PPO/PEO、S = シクロヘキサン、トルエン、クロロホルム、アセトニトリル、DMF、エチルアルコール、水)

【0151】

実施例 3 ~ 16

50

これらの実施例の目的は、純粋な溶媒溶液と比較して、アミノ官能性ポリマー溶液中のベンズアルデヒド官能性MWCNTの分散性を説明することである。

【0152】

以下の一般的手順に従ってベンズアルデヒド官能性MWCNT (MWCNT - ald) の分散体を調製した。

【0153】

0.05重量%MWCNT - aldを超音波処理(150W、30分)によって0.05～0.15重量%NH₂-ポリマーM溶液(実施例3～9)又は純粋な溶媒(実施例10～16)に分散させた。分散体を24時間静置し、校正した接眼レンズ(10x/0.30PHI)を備えたライカLeitz DM RD光学顕微鏡で観察した。10μmを超える凝集体がないことは、MWCNT - aldの安定な分散体を示す。結果を表1に示す。

【0154】

【表 2】

表1					
実施例	MWCNT-ald (g)	NH ₂ -M (g)	媒体S (g)	凝集体 > 10 μ m	
3	0.005	0.012 PS-NH ₂	9.983 シクロヘキサン	なし	10
4	0.005	0.012 PS-NH ₂	9.983 トルエン	なし	
5	0.005	0.012 PS-NH ₂	9.983 クロロホルム	なし	
6	0.005	0.007 PPO/PEO- NH ₂	9.983 アセトニトリル	なし	20
7	0.005	0.007 PPO/PEO- NH ₂	9.983 DMF	なし	
8	0.005	0.007 PPO/PEO- NH ₂	9.983 エチルアルコール	なし	
9	0.005	0.007 PPO/PEO- NH ₂	9.983 水	なし	30
10	0.005		9.995 シクロヘキサン	あり	
11	0.005		9.995 トルエン	あり	
12	0.005		9.995 クロロホルム	あり	40
13	0.005		9.995 アセトニトリル	なし	
14	0.005		9.995 DMF	なし	
15	0.005		9.995 エチルアルコール	あり	50
16	0.005		9.995 水	あり	

これらの実施例は、安定な従来の分散体が、ベンズアルデヒドとアミン官能基の反応によって形成されるイミン可逆的共有結合のために、アミノ官能性ポリマーMの良溶媒中でベンズアルデヒド官能性MWCNT及びアミノ官能性ポリマーを用いて調製できることを示している。ベンズアルデヒド官能性MWCNTは、どちらもMWCNTに付着したベンズアルデヒド官能基を可溶化することができる極性非プロトン性溶媒であるDMF及びアセトニトリル中を除いて、アミノ官能性ポリマーMの非存在下で凝集する。

【0156】

アミノ官能性ポリマーMを含む異なる溶媒S中のベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の分散体の調製（ $P = SiO_2$ 、 $A =$ ベンズアルデヒド、 $B = NH_2$ 、 $M = PS$ 、 PPO 、 PEO 、 PEG 、 $S =$ シクロヘキサン、トルエン、クロロホルム、アセトニトリル、DMF、エチルアルコール、水）

10

【0157】

実施例17～31

これらの実施例の目的は、純粋な溶媒溶液と比較して、アミノ官能性ポリマーM溶液中のベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の分散性を説明することである。

【0158】

以下の一般的手順に従ってベンズアルデヒド官能性シリカ粒子（ $SiO_2 - ald$ ）の安定分散体を調製した。

【0159】

0.05重量% $SiO_2 - ald$ を超音波処理（150W、30分）によって0.05～0.15重量% $NH_2 -$ ポリマーM溶液（実施例17～24）又は純粋な溶媒（実施例25～31）に分散させた。分散体を24時間静置し、校正した接眼レンズ（10x / 0.30PHI）を備えたライカLeitz DM RD光学顕微鏡で観察した。10 μm を超える凝集体がないことは、 $SiO_2 - ald$ の安定な分散体を示す。結果を表2に示す。

20

【0160】

【表 3】

表2				
実施例	SiO ₂ -ald (g)	NH ₂ -M (g)	媒体S (g)	凝集体> 10 μm
17	0.005	0.01 PPO/PEO- NH ₂	9.985 シクロヘキサン	なし
18	0.005	0.01 PS-NH ₂	9.985 トルエン	なし
19	0.005	0.012 PS-NH ₂	9.985 クロロホルム	なし
20	0.005	0.01 PPO/PEO- NH ₂	9.985 アセトニトリル	なし
21	0.005	0.01 PPO/PEO- NH ₂	9.985 DMF	なし
22	0.005	0.01 PPO/PEO- NH ₂	9.985 エチルアルコール	なし
23	0.005	0.01 PPO/PEO- NH ₂	9.985 水	なし
24	0.005	0.01 PEG- NH ₂	9.985 水	なし
25	0.005		9.995 シクロヘキサン	あり
26	0.005		9.995 トルエン	少し
27	0.005		9.995 クロロホルム	少し
28	0.005		9.995 アセトニトリル	なし
29	0.005		9.995 DMF	なし
30	0.005		9.995 エチルアルコール	少し
31	0.005		9.995 水	あり

これらの実施例では、安定な従来の分散体が、ベンズアルデヒドとアミン官能基の反応によって形成されるイミン可逆的共有結合のために、アミノ官能性ポリマーの良溶媒中でベンズアルデヒド官能性シリカ粒子及びアミノ官能性ポリマーMを用いて調製できることを示す。ベンズアルデヒド官能性シリカ粒子は、シリカ粒子に付着したベンズアルデヒド官能基を可溶化することができないそれぞれ無極性非プロトン性溶媒及び極性プロトン性溶媒であるシクロヘキサン及び水中で、アミノ官能性ポリマーMの非存在下で大きな凝集体を形成する。ベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の幾つかの小さい凝集体（約10 μm）が、トルエン、クロロホルム及びエチルアルコール中で観察された。

【0162】

A官能性粒子PとB官能性ポリマーMを連結する可逆的共有結合 - A - - - B - の切断によるB官能性ポリマーを含む媒体中のA官能性粒子の凝集、及びそれに続く再分散体

10

【0163】

実施例32～42

これらの実施例の目的は、A官能性粒子PとB官能性ポリマーMを連結する可逆的共有結合 - A - - - B - の切断によるB官能性ポリマーM溶液中のA官能性粒子の制御された凝集を説明することである。これらの実施例では、実施例3～9及び17～24に記載のように粒子再利用及び再分散についても説明する。

【0164】

以下の一般的手順に従ってベンズアルデヒド官能性粒子を凝集させた。この手順は、説明のためのものであって、限定するためのものではない。1から3滴の無機又は有機酸Xを前述の安定分散体に添加した。10から30分以内に凝集が生じた。ベンズアルデヒド官能性粒子を遠心分離によってB官能性ポリマー溶液から分離した。

20

【0165】

こうして回収したベンズアルデヒド官能性粒子は、次いで、実施例3～9及び17～24に記載の手順に従って別のB官能性ポリマー溶液に再分散させることができた。凝集体を肉眼で観察し、校正した接眼レンズ（10x / 0.30 PHI）を備えたライカLeitz DM RD光学顕微鏡で分散体を観察した。10 μmを超える凝集体がないことは、ベンズアルデヒド官能性粒子の安定な分散体を示す。すべての凝集/再分散手順を少なくとも2回繰り返した。

【0166】

アミノ官能性ポリマーを含むトルエン中のベンズアルデヒド官能性MWCNTの凝集（P = MWCNT、A = ベンズアルデヒド、B = NH₂、M = PS、PPO / PEO、S = トルエン）、及びアミノ官能性ポリマーを含む水溶液中の再分散

30

【0167】

実施例32～35

これらの実施例では、A官能性粒子PとB官能性ポリマーMを連結する可逆的共有結合 - A - - - B - の切断によるアミノ官能性ポリマー溶液中のベンズアルデヒド官能性MWCNTの制御された凝集を説明する。実施例3～9に記載のように粒子再利用及び再分散についても説明する。

【0168】

以下の一般的手順に従ってベンズアルデヒド官能性MWCNTを凝集させた。2滴の無機又は有機酸Xをトルエン中のMWCNT - a1dの安定分散体に添加した。10から30分以内に凝集が生じた。ベンズアルデヒド官能性MWCNTを遠心分離によってアミノ官能性ポリマー溶液から分離した。こうして回収したベンズアルデヒド官能性MWCNTは、次いで、実施例3～9に記載の手順に従って別のアミノ官能性ポリマー溶液に再分散させることができた。校正した接眼レンズ（10x / 0.30 PHI）を備えたライカLeitz DM RD光学顕微鏡で分散体を観察した。10 μmを超える凝集体がないことは、ベンズアルデヒド官能性MWCNTの安定な分散体を示す。凝集体を肉眼で観察した。すべての凝集/再分散手順を少なくとも2回繰り返した。結果を表3に示す。

40

【0169】

50

【表 4】

表3						
実施例	分散体 NH ₂ -M/S	液滴数, X 酸	凝集	全凝集時間 (分)	再分散 NH ₂ -M/S	凝集体> 10 μm
32	0.07 重量%	2	あり	20	0.07 重量%	なし
	NH ₂ - PPO/PEO トルエン	HCl 37%			NH ₂ - PEG 水	
33	0.07 重量%	2	あり	20		
	NH ₂ - PPO/PEO トルエン	PTSA				
34	0.07 重量%	2	あり	20	0.07 重量%	なし
	NH ₂ - PS トルエン	HCl 37%			NH ₂ - PEG 水	
35	0.07 重量%	2	あり	20		
	NH ₂ - PS トルエン	PTSA				

PTSA: パラトルエンスルホン酸

【0170】

これらの実施例は、アミノ官能性ポリマー溶液中のベンズアルデヒド官能性多壁カーボンナノチューブの安定分散体を、A官能性粒子PとB官能性ポリマーMを連結するイミン可逆的共有結合 - A - - B - の酸加水分解による切断によって凝集させることができることを示している。ベンズアルデヒド官能性 MWCNT は、可溶性アミノ官能性ポリマーMの存在下で回収し、別の溶媒に再分散させることができる。

【0171】

アミノ官能性ポリマーを含む溶媒S中のベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の凝集、及びアミノ官能性ポリマーMの溶液中の再分散 (P = SiO₂、A = ベンズアルデヒド、B = NH₂、M = PS、PPO/PEO、PEG、S = シクロヘキサン、トルエン、水)

【0172】

実施例 36 ~ 42

これらの実施例では、A官能性粒子PとB官能性ポリマーM - を連結する可逆的共有結合 - A - - B - の切断によるアミノ官能性ポリマーM溶液中のベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の制御された凝集を説明する。実施例 17 ~ 24 に記載のように粒子再利用及び再分散についても説明する。

【0173】

以下の一般的手順に従ってベンズアルデヒド官能性シリカ粒子を凝集させた。1から3滴のHCl 37%を前述の安定分散体に添加した。1から30分以内に凝集が生じた。ベンズアルデヒド官能性シリカ粒子を遠心分離によってアミノ官能性ポリマー溶液から分離した。こうして回収したベンズアルデヒド官能性シリカ粒子は、次いで、実施例 17 ~ 24 に記載の手順に従って別のアミノ官能性ポリマー溶液に再分散させることができた。校正した接眼レンズ (10x / 0.30 PHI) を備えたライカLeitz DM RD 光学顕微鏡で分散体を観察した。10 μmを超える凝集体がないことは、ベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の安定な分散体を示す。凝集体を肉眼で観察した。すべての凝集/再分散手順を少なくとも2回繰り返した。結果を表4に示す。

【0174】

【表 5】

表4						
実施例	分散体 NH ₂ -M/S	液滴数, HCl 37%	凝集	全凝集時間 (分)	再分散 NH ₂ -M/S	凝集体> 10 μm
36	0.1 重量% NH ₂ - PPO/PEO シクロヘキサン	3	あり	20	0.1 重量% NH ₂ - PEG 水	なし
37	0.1 重量% NH ₂ - PEG 水	3	あり	20	0.1 重量% NH ₂ - PS トルエン	なし
38	0.1 重量% NH ₂ - PEG 水	2	あり	30		
39	0.1 重量% NH ₂ - PEG 水	1	あり	30		
40	0.1 重量% NH ₂ - PRO/PEO 水	3	あり	20		
41	0.1 重量% NH ₂ - PRO/PEO 水	2	あり	30		
42	0.1 重量% NH ₂ - PRO/PEO 水	1	あり	30		

【0175】

これらの実施例では、アミノ官能性ポリマーM溶液中のベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の安定分散体は、A官能性粒子PとB官能性ポリマーMを連結するイミン可逆的共有結合 - A - - B - の酸加水分解による切断によって凝集させることができることを示す。ベンズアルデヒド官能性シリカ粒子は、可溶性アミノ官能性ポリマーMの存在下で回収し、別の溶媒に再分散させることができる。これらの実施例は、凝集時間が酸量に相関し、酸を触媒作用量で添加してイミン官能基の切断を誘発し、それによってベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の凝集を誘発できることも示している。

【0176】

シート条件下のB官能性ポリマーMを含む溶媒S中のA官能性粒子の温度制御凝集及び再分散体 (P = MW CNT、SiO₂、A = ベンズアルデヒド、B = NH₂、M = PS、PPO/PEO、S = シクロヘキサン、水)

【0177】

実施例43～46

これらの実施例の目的は、溶媒/ポリマーM対が上限臨界共溶温度又は下限臨界共溶温

10

20

30

40

50

度を示すときに、温度を変えることによる B 官能性ポリマー溶液中の A 官能性粒子の制御凝集 / 分散プロセスを説明することである。

【 0 1 7 8 】

以下の一般的手順に従ってベンズアルデヒド官能性粒子を凝集させた。この手順は、説明のためのものであって、限定するためのものではない。温度 T 1 の安定分散体を温度 T 2 に加熱又は冷却した。凝集を肉眼で観察した。次いで、不均一溶液を、攪拌又は超音波処理下、温度 T 1 に冷却又は加熱した。較正した接眼レンズ (1 0 x / 0 . 3 0 P H I) を備えたライカ L e i t z D M R D 光学顕微鏡で再分散を観察した。10 μm を超える凝集体がないことは、P - (A - - - B - M)_x 体の安定な分散体を示す。すべての凝集 / 再分散手順を少なくとも 2 回繰り返した。

10

【 0 1 7 9 】

アミノ官能性ポリスチレンを含むシクロヘキサン中のベンズアルデヒド官能性粒子の温度制御凝集及び再分散体 (P = M W C N T、S i O₂、A = ベンズアルデヒド、B = N H₂)

【 0 1 8 0 】

実施例 4 3 ~ 4 4

シクロヘキサン (c y c l o h e x a n e) / ポリスチレン対は、上限臨界共溶温度を示す。これは、ポリスチレンがシクロヘキサンにもはや可溶性でない温度シート (シータ = 3 1 ~ 3 3) が存在することを意味する。シクロヘキサン中のアミノ官能性ポリスチレンの存在下のベンズアルデヒド官能性粒子の安定分散体を 5 0 に加熱した。0 ~ 5 に冷却すると、10 ~ 30 分以内に凝集が生じた。5 0 に再加熱すると、攪拌又は超音波処理下で 1 0 ~ 1 2 0 分以内に再分散した。

20

【 0 1 8 1 】

凝集を肉眼で観察し、較正した接眼レンズ (1 0 x / 0 . 3 0 P H I) を備えたライカ L e i t z D M R D 光学顕微鏡で再分散体も観察した。10 μm を超える凝集体がないことは、P - (A - - - B - M)_x 体の安定な分散体を示す。すべての凝集 / 再分散手順を少なくとも 2 回繰り返した。

【 0 1 8 2 】

【表 6】

実施例	分散体 NH ₂ -M/S	粒子	全凝集温度 及び時間 (分)	凝集	再分散温度 及び時間 (分)	凝集体> 10 μm
43	0.1 重量% NH ₂ - PS シクロヘキサン	0.05 重量% MWCNT	5℃ 120	あり	50℃ 5	なし
44	0.1 重量% NH ₂ - PS シクロヘキサン	0.05 重量% SiO ₂	0℃ 10	あり	50℃ 10	なし

30

40

【 0 1 8 3 】

アミノ官能性 P P O / P E O を含む水中のベンズアルデヒド官能性粒子の温度制御凝集及び再分散体 (P = M W C N T、S i O₂、A = ベンズアルデヒド、B = N H₂)

【 0 1 8 4 】

実施例 4 5 ~ 4 6

水 / ポリ (プロピレンオキシド - エチレンオキシド) (J e f f a m i n e (登録商標) M 2 0 0 5) 対は下限臨界共溶温度を示す。これは、ポリ (プロピレンオキシド - エチレンオキシド) がもはや可溶性でない温度シート (シータ = 1 8) が存在することを意

50

味する。水中のアミノ官能性ポリ（プロピレンオキシド - エチレンオキシド）の存在下のベンズアルデヒド官能性粒子の安定分散体を 0 ~ 5 に冷却した。50 に加熱すると、10 ~ 120 分以内に凝集が生じた。0 ~ 5 に再冷却すると、攪拌又は超音波処理下で 10 ~ 120 分以内に再分散した。凝集体を肉眼で観察し、校正した接眼レンズ（10 × / 0 . 30 P H I）を備えたライカ L e i t z D M R D 光学顕微鏡で再分散体も観察した。10 μ m を超える凝集体がないことは、P - (A - - - B - M)_x 体の安定な分散体を示す。すべての凝集 / 再分散手順を少なくとも 2 回繰り返した。

【 0 1 8 5 】

【表 7】

実施例	分散体 NH ₂ -M/S	粒子	全凝集温度 及び時間 (分)	凝集	再分散温度 及び時間 (分)	凝集体> 10 μ m
45	0.1 重量%					
	NH ₂ -	0.05 重量%	50℃	あり	5℃	なし
	PPO/PEO	MWCNT	120		5	
46	水					
	0.1 重量%					
	NH ₂ -	0.05 重量%	50℃	あり	0℃	なし
	PPO/PEO	SiO ₂	30		10	
	水					

10

20

【 0 1 8 6 】

これらの実施例は、溶媒がポリマーのシータ溶媒であるときに、アミノ官能性ポリマー M 溶液中のベンズアルデヒド官能性粒子の安定分散体を温度変化によって凝集及び再分散できることを示している。それらは、温度がイミン可逆的の共有結合の可逆性に影響しないことも示している。

【 0 1 8 7 】

A 官能性粒子と B 官能性ポリマー M を連結する可逆的の共有結合 - A - - - B - を切断することができる競合体 C の添加による A 官能性粒子の安定分散体の凝集（P = S i O₂、A = ベンズアルデヒド、B = N H₂、C = ベンズアルデヒド、N H₂ - P E G）

30

【 0 1 8 8 】

実施例 47 ~ 48

これらの実施例の目的は、P - (A - - - B - M)_x 体の可逆的の共有結合 - A - - - B - を切断することができる競合分子又はポリマー C の添加による、B 官能性ポリマー M 溶液中の A 官能性粒子の制御凝集を説明することである。C は、A 及び B と同じ種類の可逆的の共有結合を形成することができ、したがって A（実施例 47）又は B（実施例 48）と競合することができる。

【 0 1 8 9 】

以下の一般的手順に従ってベンズアルデヒド官能性粒子を凝集させた。この手順は、説明のためのものであって、限定するためのものではない。0 . 05 重量%ベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の安定分散体に、溶媒中の安定剤ではない競合体 C 1 ~ 5 重量%を添加した。数秒から 5 分以内に凝集が肉眼で観察された。

40

【 0 1 9 0 】

【表 8】

実施例	分散体 NH ₂ -M/S	競合分子C	全凝集時間	凝集
47	0.1 重量% NH ₂ - PEG 水	5 重量% ベンズアルデヒド	数秒	あり
48	0.1 重量% NH ₂ - PPO/PEO シクロヘキサン	1 重量% NH ₂ -PEG	5分	あり

【0191】

10

これらの実施例は、アミノ官能性ポリマー溶液中のベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の安定分散体が、ベンズアルデヒド、アミン又はイミン官能基の競合体を用いてイミン可逆的共有結合を切断することによって凝集できることを示している。競合体Cは、検討媒体中で安定剤ではない。

【0192】

シート条件下のA官能性粒子の安定分散体の凝集、及び同じ条件下で可溶性である競合体Cの添加による再分散（ $P = SiO_2$ 、 $A = \text{ベンズアルデヒド}$ 、 $B = NH_2$ 、 $Y = NH_2 - PEG$ ）

【0193】

実施例49

20

以下の一般的手順に従ってベンズアルデヒド官能性粒子を凝集及び再分散させた。この手順は、説明のためのものであって、限定するためのものではない。

【0194】

水/ポリ（プロピレンオキシド - エチレンオキシド）（Jeffamine（登録商標）M2005）対は下限臨界共溶温度を示す。これは、ポリ（プロピレンオキシド - エチレンオキシド）がもはや可溶性でない温度シート（シート = 18）が存在することを意味する。水中のアミノ官能性ポリ（プロピレンオキシド - エチレンオキシド）の存在下のベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の安定分散体を0～5℃に冷却した。NH₂-PEG 1重量%を0℃で添加し、次いで混合物を50℃に加熱した。シリカ粒子の凝集は認められず、遊離アミノ官能性PPO/PEOポリマーは粘ちゅう性液体として崩壊した。

30

【0195】

この実施例は、非安定化アミノ官能性ポリマーMを安定化アミノ官能性ポリマーMと交換することによって、所与の溶媒中のベンズアルデヒド官能性シリカ粒子の凝集体を再分散できることを示している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 L 101/00	(2006.01)	C 0 8 K 3/04
C 0 9 D 17/00	(2006.01)	C 0 8 L 101/00
C 0 9 D 11/00	(2014.01)	C 0 9 D 17/00
B 8 2 Y 40/00	(2011.01)	C 0 9 D 11/00
		B 8 2 Y 40/00

(73)特許権者 505351201

セントレ ナショナル デ ラ ルシェルシェ シエンティフィーク セエヌエールエス
フランス国 7 5 7 9 4 パリ セデックス 1 6 リュ ミシェル - アンジュ 3

(74)代理人 100106002

弁理士 正林 真之

(74)代理人 100120891

弁理士 林 一好

(74)代理人 100165157

弁理士 芝 哲央

(74)代理人 100126000

弁理士 岩池 満

(72)発明者 レイブラー ルートヴィク

フランス国 エフ - 7 5 0 0 6 パリ リュ サン アンドレ デ アール 3 3

(72)発明者 プレヴォトー アレクサンドレ

フランス国 エフ - 7 5 0 1 8 パリ リュ オルドゥネ 8 2

(72)発明者 グリッフェテ ネベヴィア

フランス国 エフ - 9 3 1 9 0 リブリ - ガルガン アヴェニュー モンテスキュー 2

(72)発明者 ニコライ ルノー

フランス国 エフ - 9 2 1 2 0 モンリュージュ リュ ロジェ サロングロ 1 1

(72)発明者 スーリエ - ジアコヴィック コリン

フランス国 エフ - 7 5 0 1 3 パリ リュ パスカル 4 0

審査官 中川 裕文

(56)参考文献 特公昭47 - 0 0 1 6 0 1 (J P , B 1)

特表2012 - 5 0 0 2 0 8 (J P , A)

特表2012 - 5 2 4 1 2 0 (J P , A)

特開2011 - 0 0 0 1 2 7 (J P , A)

特開2002 - 2 5 3 2 6 3 (J P , A)

米国特許第6986943 (U S , B 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8
9 9 / 0 0

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 1 B 1 / 0 0 - 3 3 / 1 9 3

B 8 2 Y 4 0 / 0 0

C 0 9 D 1 1 / 0 0

C 0 9 D 1 7 / 0 0