

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3999746号

(P3999746)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 2/00 (2006.01) C O 8 F 2/00 A
C O 8 F 20/00 (2006.01) C O 8 F 20/00 5 1 0

請求項の数 7 外国語出願 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-20987(P2004-20987)	(73) 特許権者	590002035
(22) 出願日	平成16年1月29日(2004.1.29)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公開番号	特開2004-346301(P2004-346301A)		ROHM AND HAAS COMPA NY
(43) 公開日	平成16年12月9日(2004.12.9)		アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9
審査請求日	平成16年4月1日(2004.4.1)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ ンディペンデンス モール ウェスト 1 0 0
(31) 優先権主張番号	60/471697	(74) 代理人	110000589
(32) 優先日	平成15年5月19日(2003.5.19)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(33) 優先権主張国	米国(US)	(74) 代理人	100117570
			弁理士 近藤 実
		(74) 代理人	100101281
			弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーナノ粒子の高固形分調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーナノ粒子を調製する方法であって、溶媒及び反応物を容器に加えるステップと、前記反応物を反応させて架橋されたポリマーナノ粒子を生成するステップとを含み、ここで、前記反応物には、アルキル(メタ)アクリレート、脂環式(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、アルケニル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、アルキルアリール(メタ)アクリレート、アミン含有(メタ)アクリレート、リン含有(メタ)アクリレート、硫黄含有(メタ)アクリレート、ビニル芳香族モノマー、(メタ)アクリル酸、置換エチレンモノマー、及びこれらの組み合わせから選択されるモノマーが含まれ、さらに前記反応物には、架橋剤も含まれ、前記ポリマーナノ粒子の平均粒径は1～50nmであり、前記方法は溶液重合及び沈殿重合からなる群から選択され、前記反応物はパルスの添加法を用いて容器に加えられ、前記反応物の添加終了前に、反応物が供給されない時間間隔が存在し、該時間間隔が30秒～8時間であり、得られるポリマーナノ粒子固形分は45重量%以上となる方法。

【請求項 2】

前記方法が、バッチ方法、半連続方法、および連続方法からなる群より選択される請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記方法が、溶液重合である請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記反応物が前記容器に少なくとも2つのアリコートで添加される、請求項1記載の方法。

【請求項5】

前記反応物が、反応性基を有する官能性ポリマーをさらに含む請求項1記載の方法。

【請求項6】

前記反応物が、無機物質をさらに含む請求項1記載の方法。

【請求項7】

反応温度が -30°C ～ 150°C の間である、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

10

【0001】

ポリマーナノ粒子は、過去数年間にわたって、だんだん注目されるようになっている。従来の化合物と比較すると、ポリマーナノ粒子は、機械的強度が改善され、輸送量がより制御しやすく、材料の性質が調整可能であり、そして寸法安定性である。これらの性質のため、ポリマーナノ粒子は、触媒、コーティング、制御放出機構としての医薬、生体構造充填剤、エレクトロニクス、およびポリマー複合材料などの種々の用途に有用である。

【0002】

現在では、ポリマーナノ粒子の生成を成功するためには、反応物および最終生成物を反応媒体中に十分に分散させることが必要であると考えられている。ポリマーナノ粒子の生成のために開発された方法としては、溶液重合および分散重合が挙げられる。現在の溶液法および分散法では、ポリマーナノ粒子は低固形分でのみ生成可能である。乳化重合を使用し、希釈条件および／または界面活性剤などの分散剤を多量に使用することによって、一般に平均粒径が粒径が 50 nm を超える小さな粒子を高固形分で生成することもできる。多量の界面活性剤および重合性界面活性剤の使用は、水性乳化重合でポリマーナノ粒子を生成する効率的な手段として当技術分野ではよく知られている。しかし残念ながら、多量の界面活性剤を使用すると、性能特性に問題が生じる。たとえば、コーティング用途では、このような問題として、耐水性および耐擦傷性の低下が挙げられる。

20

【0003】

界面活性剤の使用を回避することによってこれらの問題を解決しようとする試みが行われている。ポリマーナノ粒子は、界面活性剤を使用しない希薄非水性溶液法を使用して生成されている。たとえば、特許文献1には、重量平均分子量が $5,000\sim 20,000$ である架橋されたポリマーを生成するための溶液重合法が開示されている。架橋されたポリマーゾルを調製され、ゲル化が起こる前に単離される、この特許に開示されるあらゆる方法の最高%固形分は20%であった。

30

【0004】

さらに、特許文献2には、界面活性剤を使用しない溶液重合法によって架橋されたポリマーナノ粒子を生成することで問題に対処する試みが記載されている。しかし、25%を超える固形分で実施した実験では、マクロゲルが形成され、ナノ粒子を含有しないゲルが得られた。

40

【0005】

【特許文献1】米国特許第5,863,996号明細書

【特許文献2】米国特許出願第2003/0008989A1号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

これらの方法は、界面活性剤を排除したが、高い固形分でポリマーナノ粒子を生成する方法はなお不足している。高固形分の製造方法は、時間と費用の両方が節約されるため望ましく、高固形分法は工業的方法としてより実用的である。本発明の方法は、当技術分野で解決できなかった問題を解決した。本発明の方法は、ポリマーナノ粒子を30重量%以上の固形分で生成し、ゲル化および低収率の問題は発生しない。

50

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、ポリマーナノ粒子を調製する方法に関し、前記方法は、反応物を容器に加えるステップと、前記反応物を反応させて架橋されたポリマーナノ粒子を生成するステップとを含み、前記ポリマーナノ粒子の平均粒径は1～200nmであり、前記方法はエマルションを使用せず、前記方法によって得られるポリマーナノ粒子の固形分は30重量%以上である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の一態様は、本発明の方法がエマルションを使用しないことである。本明細書で 10
使用される場合、用語「エマルション」は、少ない比率の乳化剤と呼ばれる物質によってサスペンション中に維持される2種類以上の非混和性液体の安定な混合物を意味する。すべてのエマルションは連続相および分散相で構成される。たとえば、乳化重合では、水が連続相であり、モノマーが分散相であり、界面活性剤が乳化剤として使用されることが多い。

【0009】

本発明の方法によって生成されるポリマーナノ粒子は架橋させることができる。架橋は、重合中に多官能性反応物を使用することによって、または後反応で官能基を介してポリマー鎖を互いに連結させることによって実施される。たとえば、架橋剤を1～100重量%の量で加えることができ、別の例としては架橋剤を5～80重量%の量で加えることができ、さらに別の例としては架橋剤を10～50重量%の量で加えることができる。 20

【0010】

粒径は、平均粒径を測定することによって求めることができる。平均粒径以外では、粒径分布を測定することもできる。本発明の方法によって生成されるポリマーナノ粒子の平均粒径の例は1～200nmの範囲であり、別の例は1～100nmの範囲であり、さらに別の例は1～50nmの範囲である。粒径分布の例は1～200nmであり、別の例は2～100nmであり、さらに別の例は2～50nmである。平均粒径および粒径分布の制御は、溶媒の選択、開始剤の選択、全固形分、開始剤量、反応物の種類と量、および反応条件などの方法で実施可能である。平均粒径および粒径分布を測定するための方法は、限定するものではないがたとえば標準的な動的光散乱、小角中性子散乱NMR拡散、X線散 30
乱、およびゲル相クロマトグラフィーなどの技術を使用して決定することができる。

【0011】

ポリマーナノ粒子に関して得られるゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）の溶出時間によって、平均粒径の指標が得られる。ポリマーナノ粒子の粒径は、ポリマーナノ粒子を、分子量と流体力学的半径とが既知であるポリスチレン標準物質と比較することによって求めることができる。使用されるゲル浸透クロマトグラフィー技術では、10μm PLゲルを含有するカラムを使用して、架橋されたポリマーナノ粒子の溶出時間を、分子量と流体力学的半径とが既知であるポリスチレン標準物質の溶出時間と比較する。

【0012】

さらに、本発明の方法は、連続的、段階的、一定時間ごと、またはパルス的な添加などの方法で反応物を加えることによって実施してよい。このような供給の一例は、パルスの添加であって、複数回の添加で反応物が反応容器に加えられ、その各添加は、反応物供給が行われないある時間間隔で分離される。各添加の間の時間間隔は、同じである場合もあるし、異なる場合もある。反応物のアリコート各添加を分離する時間間隔の例は1秒以上であってよく、前記時間間隔の別の例は1秒～8時間であってよく、前記時間間隔のさらに別の例は30秒～8時間であってよい。また、反応物は、2つ以上のアリコートとして加えてもよい。反応物の添加の別の例は少なくとも3つのアリコートの添加であってよく、さらに別の例は4つ以上のアリコートであってよい。理論によって束縛しようとするものではないが、パルス的な添加法による反応物の添加によって、ポリマーナノ粒子の少なくとも一部は反応混合物中に形成されて、分散した後に次のアリコートが加えられ、その 40
50

ためマクロゲルが形成されずに固形分が増加すると考えられる。

【0013】

本発明の方法の総反応時間は、たとえば、2秒～24時間とすることができ、別の例では本発明の方法の総反応時間は1時間～20時間とすることができ、さらに別の例では本発明の方法の総反応時間は3時間～15時間とすることができる。

【0014】

本発明を実施することによって達成されるポリマーナノ粒子の固形分は、たとえば30重量%以上であり、別の例では固形分は35重量%以上、40重量%以上、45重量%以上、50重量%以上、55重量%以上、60重量%以上となる場合があり、さらに別の例では固形分は65重量%以上となる。重量%固形分は、本発明の方法によって生成した最終ポリマーナノ粒子溶液の固形分の測定を、最終ポリマーナノ粒子溶液の秤量した試料を固形分用天秤にのせ、試料を160℃に加熱し、さらに揮発分が発生しなくなるまで加熱を続け、失われた揮発性非固形分物質の重量を測定して行うことによって、求めることができる。初期重量から失われた重量を減算し、初期重量で割って、100を掛けた値が、本発明の方法によって生成されるポリマーナノ粒子溶液の重量%固形分に等しい。

10

【0015】

さらに、重量%固形分は、反応物の各あるコートの添加後に同様の方法を使用して測定してよい。たとえば、第1の添加後に測定される重量%固形分は、最大5重量%、最大10重量%、最大15重量%、最大20重量%、またはそれを超える値となってよい。第2のアリコートの添加によって、重量%固形分が増加して、合計で最大10重量%、または最大15重量%、最大20重量%、最大30重量%、またはそれを超える値となってよい。引き続きアリコートによって固形分は増加し続け、最終的に所望の固形分が得られる。

20

【0016】

複数のアリコート、パルスの添加、および反応時間の組み合わせの例として、反応物の第1のアリコートが反応容器に15分間の時間をかけて添加され、その後に30分間の待機時間が続き、続いて第2のアリコートの添加が15分間かけて行われ、その後に30分間の待機時間が続き、続いて第3のアリコートの添加が15分間の時間をかけて行われ、その後に30分間の待機時間が続くものであってよい。この反応物の添加と待機の過程は、30重量%以上の所望の固形分の架橋されたポリマーナノ粒子が得られるまで続けられる。

30

【0017】

本発明の方法の別の例は次の通りである：反応部物の第1のアリコートが反応容器に60分間の時間をかけて添加され、その後に10分間の待機時間が続き、続いて第2のアリコートの添加が30分間かけて行われ、その後に30分間の待機時間が続き、続いて第3のアリコートの添加が15分間の時間をかけて行われ、その後に30分間の待機時間が続く。この反応物の添加と待機の過程は、30重量%以上の所望の固形分の架橋されたポリマーナノ粒子が得られるまで続けられる。

【0018】

本発明の方法のさらに別の例は次の通りである：反応部物の第1のアリコートが反応容器に10分間の時間をかけて添加され、その後に30分間の待機時間が続き、続いて第2のアリコートの添加が10分間かけて行われ、その後に30分間の待機時間が続き、続いて第3のアリコートの添加が10分間の時間をかけて行われ、その後に30分間の待機時間が続く。この反応物の添加と待機の過程は、30重量%以上の所望の固形分の架橋されたポリマーナノ粒子が得られるまで続けられる。

40

【0019】

反応物の添加中、典型的には反応温度は一定に保たれるが、反応温度を変動させることもできる。反応物の混合物の添加終了後、別の反応物を反応に加えることができ、および／または待機時間を使用することができる。代表的な反応温度の範囲は、-30℃～150℃であり、別の代表的範囲は0～120℃であり、さらに別の代表的な範囲は30～90℃である。

50

【0020】

本発明の方法は、溶液重合、分散重合、懸濁重合、および沈殿重合によって行うことができる。

【0021】

本明細書において「溶液重合」とは、ポリマーの溶媒中での重合を意味する。本明細書において「ポリマーの溶媒」とは、ポリマーナノ粒子と実質的に同様の重合されるモノマー単位を有する線状ランダム（コ）ポリマーがその溶媒に溶解性であることを意味する。好適な溶媒または溶媒混合物は、本明細書に開示される溶解度パラメータ分析を使用して選択することもできる。

【0022】

本発明の方法によって生成されるポリマーナノ粒子は、水性溶媒系中、および非水性溶媒系中、およびそれらの組み合わせの中で調製することができる。溶媒の非限定的な例としては、炭化水素、たとえばアルカン、ハロ炭化水素、たとえば塩素化、フッ素化、および臭素化炭化水素、芳香族炭化水素、エーテル、ケトン、エステル、水、アルコール、およびそれらの混合物が挙げられる。特に好適な溶媒としては、ドデカン、デカン、メシチレン、キシレン、ジフェニルエーテル、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カプロラクトン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ならびにアルキルアルコール、たとえばデカノール、 n -ブタノール、およびイソプロパノール（「IPA」）が挙げられる。

【0023】

本発明によって生成されるポリマーナノ粒子は、分散重合によって調製することができる。本明細書において「分散重合」とは、生成されるポリマーは不溶性であるが静電的または立体的安定化によって均一相として維持される溶媒中での重合を意味する。

【0024】

本発明によって生成されるポリマーナノ粒子は、懸濁重合によって調製することができる。本明細書において「懸濁重合」とは、生成されるポリマーは不溶性であるが静電的または立体的安定化によって安定な二相系として維持される溶媒中での重合を意味する。

【0025】

本発明によって生成されるポリマーナノ粒子は、沈殿重合によって調製することができる。本明細書において「沈殿重合」とは、生成されるポリマーが不溶性となる溶媒中での重合を意味する。

【0026】

本発明の方法によって調製されるポリマーナノ粒子は、あらゆる反応性物質、たとえばモノマー、架橋可能なポリマー、または架橋しているポリマーなどを使用して調製することができる。

【0027】

本発明の実施に有用な反応物は、有機物質、たとえばモノマーであるアルキル（メタ）アクリレート、脂環式（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、酢酸ビニル、アルケニル（メタ）アクリレート、アリール（メタ）アクリレート、アルキルアリール（メタ）アクリレート、アミン含有（メタ）アクリレート、リン含有（メタ）アクリレート、硫黄含有（メタ）アクリレート、ビニル芳香族モノマー、（メタ）アクリル酸、および置換エチレンモノマーなどであってよい。代表的なアルキル（メタ）アクリレートはポリマーナノ粒子の調製に有用であり、たとえば、メチルメタクリレート（「MMA」）、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート（「BMA」）、ブチルアクリレート（「BA」）、IBMA、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート（「EHA」）、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ウンデシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、ペン

10

20

30

40

50

タデシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、ヘプタデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ノナデシルメタクリレート、コシルメタクリレート、エイコシルメタクリレート、およびそれらの混合物が挙げられる。

【0028】

酸官能性モノマーを含有するポリマーナノ粒子の調製に有用な置換アルキル（メタ）アクリレートモノマーとしては、アルキル基中に1つ以上のヒドロキシル基を有するモノマー、たとえば（ $C_2 - C_6$ ）アルキル、分岐および未分岐アルキル基からなる群より選択される置換アルキル基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートモノマーを挙げることができる。同様に、ヒドロキシル基含有モノマー、またはアセトアセトキシ基含有モノマーがポリマーナノ粒子の調製に使用される場合、酸官能性モノマーを添加してそれらの基と反応させることができる。そのようなモノマーの例は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（「HEMA」）、2-ヒドロキシエチルアクリレート（「HEA」）、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、およびアセトアセトキシメタクリレートである。有用なアミン含有（メタ）アクリレートとしては、アミノエチルメタクリレート、およびジメチルアミノエチルメチアクリレートが挙げられる。有用な硫黄含有モノマーとしては、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、およびスチレンスルホン酸が挙げられる。

10

【0029】

有用なリン含有モノマーとしては、ビニルホスホン酸、およびメタクリル酸エチルホスホネートが挙げられる。

20

【0030】

本発明に有用なその他の置換（メタ）アクリレートモノマーとしては、ケイ素含有モノマー、たとえば、 γ -プロピルトリ（ $C_1 - C_6$ ）アルコキシシリル（メタ）アクリレート、 γ -プロピルトリ（ $C_1 - C_6$ ）アルキルシリル（メタ）アクリレート、 γ -プロピルジ（ $C_1 - C_6$ ）アルコキシ（ $C_1 - C_6$ ）アルキルシリル（メタ）アクリレート、 γ -プロピルジ（ $C_1 - C_6$ ）アルキル（ $C_1 - C_6$ ）アルコキシシリル（メタ）アクリレート、ビニルトリ（ $C_1 - C_6$ ）アルコキシシリル（メタ）アクリレート、ビニルジ（ $C_1 - C_6$ ）アルコキシ（ $C_1 - C_6$ ）アルキルシリル（メタ）アクリレート、ビニル（ $C_1 - C_6$ ）アルコキシジ（ $C_1 - C_6$ ）アルキルシリル（メタ）アクリレート、ビニルトリ（ $C_1 - C_6$ ）アルキルシリル（メタ）アクリレート、およびこれらの混合物を挙げることができる。本発明の不飽和モノマーとして有用なビニル芳香族モノマーとしては、スチレン（「STY」）、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 p -メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルピリジンビニルキシレン、およびそれらの混合物を挙げることができる。

30

【0031】

本発明の不飽和モノマーとして有用な代表的エチレン系モノマーおよび置換エチレンモノマーとしては、シクロペンタ（ジ）エン、アリル系モノマー、ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ビニルホルムアミド、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、および臭化ビニリデンを挙げることができる。

【0032】

本発明のモノマーとして有用な代表的非エチレン系不飽和反応物としては、付加反応または縮合反応によって結合してポリマーを生成することができる多官能性反応物を挙げることができる。有用なモノマーとしては、限定するものではないが、アルコール、酸、アミン、ハロゲン化物、酸ハロゲン化物、イソシアネート、無水物、エステル、アミド、アルコキシシランなどが挙げられる。適切で非限定的な反応性の組み合わせは当業者には公知であるが、そのような例としては、たとえば、アルコールとイソシアネートの反応（ジイソシアナトヘキサノールとヘキサノール-1, 6-ジオールの反応）、酸とアルコールの反応（アジピン酸とヘキサノール-1, 6-ジオールの反応）、無水物とアミンの反応（エチレンジアミンとエチレンジアミン四酢酸無水物の反応）、およびハロゲン化物とアルコールの反応（たとえばジヨードエタンとレゾシノール（resocinol）の反応）が挙げられる

40

50

。

【0033】

さらに、分解性有機物質有機物質を、本発明の方法の反応物として使用してよい。分解性有機物質は、光、熱、水、酵素、および電磁放射の作用によって分解しうる化学基を含む群より選択することができる。前記化学基の例としては、限定するものではないが、ジスルフィド、ヒドロキシアлкаノエート、糖類、ペプチド、アゾ、ペルオキシド、ビニル、活性カーボネート、活性エステル、およびアミドが挙げられる。

【0034】

さらに、架橋剤も、本発明の方法における反応物として使用してよい。架橋剤としては、限定するものではないが、2、3、4、またはより多くの多官能性のエチレン系不飽和モノマー、たとえばエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート (ALMA)、エチレングリコールジメタクリレート (EGDMA)、DEGDMA、プロピレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、TMPTMA、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1-6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール200ジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタ
20
クリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールA
ジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、ポリエチレングリ
コール600ジメタクリレート、ポリ(ブタンジオール)ジアクリレート、ペンタエリスリ
トールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリアクリレート、グリ
セリルプロポキシトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート (PET
TA)、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート (PETMA)、およびそれらの混
合物が挙げられる。本発明に有用な他の架橋剤としては、DVB、ビニルウレタン、ジ
アリルエーテル、ジアリルエステル、ビニルポリエステル、トリビニルベンゼン、ジビ
ニルトルエン、ジビニルピリジン、ジビニルナフタレン、およびジビニルキシレン、ジ
エチレングリコールジビニルエーテル、およびトリビニルシクロヘキサン、ジプロモ
エタン、ジ
30
エチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 2-ジアミノエタン、マロン酸、ビ
スマレアミド、トリアクリル酸イソシアヌレート (triacrylic isocyanate)、トリア
リルイソシアヌレート、ジアリルオキシ酢酸、トルエンジイソシア
ネート、リモネン、尿素、ジプロモブタンを挙げることができる。

【0035】

ケイ素含有樹脂を使用する高温抵抗性用途に使用される場合、架橋剤は好ましくは、シリル基含有モノマー、たとえばジビニルシラン、トリビニルシラン、ジメチルジビニルシラン、ジビニルメチルシラン、メチルトリビニルシラン、ジフェニルジビニルシラン、ジビニルフェニルシラン、シロキサン含有モノマー、たとえばジメチルビニルジシロキシ
40
サン、ポリ(メチルビニルシロキサン)、ポリ(ビニルヒドロシロキサン)、ポリ(フェニル
ビニルシロキサン)、および混合物を含んでよい。

【0036】

さらに、官能性ポリマーおよびオリゴマーを、架橋剤または架橋可能なポリマーとして使用してもよい。本発明の架橋剤としての使用に好適な官能性ポリマーとしては、限定するものではないが、アクリレートおよびスチレン官能性ホモポリマーおよびコポリマーであって、限定するものではないが、多価アルコール、たとえばポリ(エチレングリコール)、ポリ(プロピレングリコール)、加水分解および部分的に加水分解したポリ(ビニルアルコール)；ポリ(シロキサン)、たとえばポリ(ジメチルシロキサン)；ポリ(ヒドロキシエチルアクリレート)、ポリ(ヒドロキシプロピルアクリレート)；ポリ(ヒドロキシスチレン)；分解性ポリマー、たとえばデンプン；糖類、たとえばグルコース、デキ
50

ストロース、フルクトース、デキストラン、シクロデキストリン、セルロース、キチン、キトサンを含むポリマーと適切な官能性ビニルモノマーとの反応によって誘導されるホモポリマーおよびコポリマーが挙げられる。架橋剤として使用すると好適な他のポリマーとしては、限定するものではないが、官能性ポリマー、たとえば：ポリ（アリルアミン）；ポリ（アクリル酸）；ポリ（塩化アクリロイル）；ポリアラニン；ポリ（アミノスチレン）；ポリアニリン；ポリ（プロモスチレン）；ポリブタジエン；ポリアミドおよびポリエステル、たとえばポリヒドロキシアлкаノエート；ポリカプロラクトン、ポリカプロラクトンジオール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンー6, 6；ポリエチレンイミン；ポリ（フルフリルアルコール）；ポリ（グリコリド）；ポリ（ラクチド）；ポリ乳酸；ポリ（イタコン酸）；ポリ（マレイン酸）；ポリ（無水マレイン酸）；ポリ（ビニルアミン）；ポリ（塩化ビニル）；ヒドロキシ、カルボン酸、ハロゲン、およびアミノ官能性デンドリマーまたは高分岐ポリマー、たとえばポリ（アミドアミン）；ポリ（ベンジルエーテル）、ポリ（アルキルイミン）が挙げられる。上記架橋剤は分子量が10,000ダルトン以下である。

10

【0037】

当業者であれば、本発明の方法が、フリーラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、金属触媒重合および縮合重合の機構、ならびにカップリング架橋反応などの技術によって実施できることを理解できるであろう。

【0038】

反応機構がフリーラジカル重合である場合、本発明の実施に有用な開始剤としては、たとえば、1種類以上の、ペルオキシエステル、ジアルキルペルオキシド、アルキルヒドロペルオキシド、過硫酸塩、アゾ開始剤、レドックス開始剤などが挙げられる。有用なフリーラジカル開始剤としては、限定するものではないが、過酸化ベンゾイル、過オクタン酸トープチル、ペルオキシピバリン酸トーマミル、クメンヒドロペルオキシド、ならびにアゾ化合物、たとえばアゾイソブチルニトリルおよび2, 2'-アゾビス（2-メチルブタンニトリル）が挙げられる。使用されるフリーラジカル開始剤の量は、典型的には全モノマーの重量に対して0.05~10重量%である。任意に連鎖移動剤を本発明の方法に使用して、ポリマーナノ粒子を調製することができる。好適な連鎖移動剤としては、たとえば、アルキルメルカプタン、たとえばドデシルメルカプタン、亜リン酸、活性水素を有する芳香族炭化水素、たとえばトルエン、ハロゲン化アルキル、たとえばプロモトリクロロメタン、およびアルコール、たとえばイソプロパノールが挙げられる。

20

30

【0039】

反応機構がアニオン重合である場合、本発明の実施に有用な開始剤としては、たとえば、1種類以上の強力な陰イオン、たとえば有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、グリニャール化学物質などが挙げられる。有用なアニオン開始剤としては、限定するものではないが、ブチルリチウム、ナトリウムナフタリド、液体アンモニア、カリウムアミド、カリウムトープトキシド、金属カリウム、アミルナトリウム。代表的なアニオン開始剤はブチルリチウムである。使用されるアニオン開始剤の量は、典型的には全モノマーの重量に対して0.05~10重量%である。

【0040】

反応機構がカチオン重合である場合、本発明の実施に有用な開始剤としては、たとえば、1種類以上の、プロトン酸、ルイス酸、および／または陽イオンを生成可能な化合物、または電離放射線が挙げられる。有用なカチオン開始剤としては、限定するものではないが、塩酸、メタンスルホン酸、三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、塩化スズ、臭化スズ、塩化アンチモン、塩化チタン（IV）、二塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、ヨウ素が挙げられる。代表的なカチオン開始剤は三塩化アルミニウムである。使用されるカチオン開始剤の量は、典型的には全モノマーの重量に対して0.05~10重量%である。

40

【0041】

反応機構が金属触媒重合である場合、たとえばメタセシス、開環重合、チーグラマー・ナ

50

ッタ、および原子移動ラジカル重合。本発明の実施に有用な開始剤としては、限定するものではないが、遷移金属ハロゲン化物の錯体などが挙げられる。有用な金属触媒重合開始剤としては、限定するものではないが、ビス（トリシクロヘキシルホスフェン）ベンジリジニルテニウム（IV）二塩化物、2，6-ジイソプロピルフェニルイミドネフェリデン〔（S）-BIPHEN〕モリブデン（VI）（シュロック・ホベイダ（Schrock-Hoveyda）触媒）、2，6-ジイソプロピルフェニルイミドネフェリデンモリブデン（VI）ビス（t-ブトキシド）、2，6-ジイソプロピルフェニルイミドネフェリデンモリブデン（VI）ビス（ヘキサフルオロ-t-ブトキシド（シュロック（Schrock）触媒）が挙げられる。使用されるフリーラジカル開始剤の量は、典型的には全モノマーの重量に対して0.05～10重量%の量である。

10

【0042】

反応機構が縮合重合である場合、本発明の実施に有用な開始剤としては、たとえば、限定するモノではないが、以下の1種類以上のものを挙げるができる：酸、たとえば塩酸、p-トルエンスルホン酸、メチレンスルホン酸、ショウノウスルホン酸など；塩基、たとえば金属アルコキシド、たとえばナトリウムメトキシド、およびカリウムメトキシドなど；金属酢酸塩、たとえば酢酸カドミウム、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸コバルト、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム；アルカリ金属、たとえばナトリウムおよびカリウム。使用される触媒の量は、典型的には全モノマーの重量に対して0.05～10重量%である。

【0043】

さらに、無機ナノ粒子および無機前駆物質を、反応物として使用して、高固形分ポリマーナノ粒子複合材料を生成することができる。

20

【0044】

本発明の実施に有用な無機ナノ粒子としては、限定するものではないが、クレー（合成および天然の両方）、シリカ（コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、非晶質シリカ）、シリカゾル、二酸化チタン、金属（アルミナおよびジルコニア）、金属酸化物（たとえば、酸化セシウム、酸化アルミナ、酸化イットリウム、酸化アンチモン）、金属窒化物、無機顔料、金属炭化物、金属硫化物、金属ケイ酸塩、金属ホウ化物、金属炭酸塩、ゼオライト、およびカーボンナノチューブが挙げられる。無機粒子の平均粒径は、たとえば1～1000nmの間であり、別の例では1～100nmの間であり、さらに別の例では2～50nmの間である。

30

【0045】

本発明の実施に有用な無機前駆物質としては、限定するものではないが、オルガノシラン、有機ジルコン酸塩、有機チタン酸塩、金属アルコキシド、金属ジケトネート、および金属カルボン酸塩が挙げられる。

【0046】

本発明のポリマーナノ粒子は、沈殿重合によって調製してもよい。本明細書において「沈殿重合」とは、生成されるポリマーが不溶性となる溶媒中での重合を意味する。

【0047】

本発明の方法によるポリマーナノ粒子の一般的な計画は以下のとおりである。本発明のポリマーナノ粒子は、最初に、溶媒のヒール（heel）、またはあるいは溶媒混合物と反応物の一部とを、攪拌装置、温度計、および還流冷却器を取り付けた反応器に投入することによって調製することができる。反応物投入材料は、典型的にはモノマー、開始剤、ポリマー、および必要に応じてその他の反応物で構成される。その他の反応物は、任意に他の反応物とは別に投入してもよい。溶媒または溶媒／反応物の投入材料のヒールは、窒素ブランケット下で攪拌されながら適切な反応温度にされる。典型的な反応温度は-30℃～約150であるが、これより高温または低温も使用可能である。ヒール投入材料が、初期反応に十分な温度に到達すると、反応物投入材料または反応物投入材料の残部が反応容器に加えられる。全反応物の添加時間は、典型的には15分～8時間の範囲であるが、これより短いおよび長い時間も実際には想定される。

40

【実施例】

50

【0048】

以下の実施例は本発明の説明を意図しており、本発明は実施例によって限定されるものではなく、請求の範囲によってのみ限定される。他に明記しない限りすべての比、パーセント値、および比率は重量を基準としており、他に明記しない限り使用されるすべての化学物質は上級の工業用品質である。粒径測定は、マルバーン (Malvern) HPPS を使用した動的光散乱法、またはゲル浸透クロマトグラフィーによって求めた。

【0049】

(実施例1：BA/MMA/AA/TMPTAの架橋されたポリマーナノ粒子のバッチ反応器生成)

1000 mL の反応器に、熱電対、温度調節器、パージガス入口、パージガス出口を有する水冷還流冷却器、攪拌装置、および添加漏斗を取り付けた。添加漏斗に、12.25 g のブチルアクリレートと、7 g のアクリル酸と、12.25 g メチルメタクリレートと、3.5 g のトリメチロールプロパントリアクリレートと、ミネラルスピリット中のｔ-アミルペルオキシピバレート75%溶液1.4 g とからなる36.4 g のモノマー混合物を投入した。400 g の2-プロパノール (IPA) が入れられた反応器に窒素を30分間流し込み、続いて反応器内容物を80℃まで加熱した。反応器内容物が80℃に達してから、添加漏斗中のモノマー混合物を反応器に投入し、温度を90分間維持した。上記モノマー混合物の第2のアリコート反応器に添加し、続いてさらに90分間維持した。このパルスの添加をさらに4回繰り返した。最後のモノマー混合物の添加終了から90分後、ミネラルスピリット中のｔ-アミルペルオキシピバレート75%溶液2 g からなるチェーサーショットを加えた。このチェーサーアリコートの終了後、反応器内容物を80℃で4時間維持して、反応を終了させた。この反応を測定すると固形分は35%であった。アセトン中の平均粒径を動的光散乱で測定すると4 nm となり、粒径分布は2~20 nm の間であった。

【0050】

(実施例2：BA/MMA/TMPTAの架橋されたナノ粒子のバッチ反応器生成)

2000 mL の反応器に、熱電対、温度調節器、パージガス入口、パージガス出口を有する水冷還流冷却器、攪拌装置、および添加漏斗を取り付けた。添加漏斗に、30 g のブチルアクリレート、30 g のメチルメタクリレート、6.7 g のトリメチロールプロパントリアクリレート、ミネラルスピリット中のｔ-アミルペルオキシピバレート75%溶液2.7 g と、16.7 g の2-プロパノール (IPA) とからなる86 g のモノマー混合物を投入した。400 g のIPA が入れられた反応器に窒素を30分間流し込み、続いて反応器内容物を79℃まで加熱した。反応器内容物が79℃に達してから、添加漏斗中のモノマー混合物を反応器に投入し、温度を90分間維持した。上記モノマー混合物の第2のアリコート反応器に添加し、続いてさらに90分間維持した。このパルスの添加をさらに4回繰り返した。最後のモノマー混合物の添加終了から60分後、ミネラルスピリット中のｔ-アミルペルオキシピバレート75%溶液8.0 g からなるチェーサー投入材料を加えた。第2のチェーサーアリコートの終了後、反応器の内容物を80℃で30分間維持して、反応を終了させた。この反応を測定すると固形分は47%であった。ゲル浸透クロマトグラフィーによって、テトラヒドロフラン中の平均粒径を測定すると26 nm であった。

【0051】

(予言的实施例3：BA/MMA/TMPTAの架橋されたナノ粒子の半連続反応器生成)

一連の3つの反応器を直列に組み立てる。反応器Aには、移送漏斗からのモノマー混合物と、各30分後ごとに反応器Cからリサイクルされる溶媒とが再充填される。反応器Bは加熱された待機タンクである。反応器Cは減圧下にある溶媒ストリップングタンクである。

【0052】

反応器Aは1000 mL の反応器であり、温度調節器に接続された熱電対、パージガス

入口、パージガス出口を有する水冷還流冷却器、攪拌装置、添加漏斗、および反応器Aから反応器Bへの移送ラインが取り付けられる。反応器Aの添加漏斗に、30gのブチルアクリレートと、30gのメチルメタクリレートと、6.7gのトリメチロールプロパントリアクリレートと、ミネラルスピリット中のｔ-アミルペルオキシピバレートの75%溶液2.7gと、16.7gの2-プロパノール（「IPA」）とからなる86gのモノマー混合物が投入される。反応器Bは1000mLの反応器であり、温度調節器に接続された熱電対、パージガス入口、パージガス出口を有する水冷還流冷却器、攪拌装置、および反応器Aから反応器Cまでの移送ラインが取り付けられる。反応器Cは1000mLの反応器であり、温度調節器に接続された熱電対、蒸留物捕集器を有する水冷還流冷却器、および攪拌装置が取り付けられる。

10

【0053】

400gの酸素非含有IPAが入れられた反応器Aは79℃に加熱され、その後添加漏斗のモノマー混合物が添加される。反応器Aの温度が30分間維持されてから、混合物が反応器Bに圧送される。前述のモノマー混合物の第2のバッチ投入材料および溶媒が反応器Aに加えられ、反応サイクルが再開される。反応器Bの内容物は温度が30分間維持されてから、反応器内容物が反応器Cに圧送される。反応器Aの内容物が反応器Bに移される。反応器Cの内容物の溶媒は減圧除去され、反応器Aに移されて、反応器C中には乾燥ポリマー固体が残留し、これが回収されてから、反応器Bの内容物が、空になったばかりの反応器Cに移される。この方法を連続的に操作することができる。

【0054】

20

（予言的实施例4：沈殿重合によるBA/MMA/TMPTAの架橋されたナノ粒子の生成）

2000mLの反応器に、熱電対、温度調節器、パージガス入口、パージガス出口を有する水冷還流冷却器、攪拌装置、および添加漏斗が取り付けられる。添加漏斗に、30gのブチルアクリレートと、30gのメチルメタクリレートと、6.7gのトリメチロールプロパントリアクリレートと、ミネラルスピリット中のｔ-アミルペルオキシピバレートの75%溶液2.7gと、16.7gのn-デカンとからなる86gのモノマー混合物が投入される。400gのn-デカンが入れられた反応器に窒素が30分間流し込まれ、続いて反応器内容物が79℃まで加熱される。反応器内容物が79℃に達してから、添加漏斗中のモノマー混合物が反応器に投入され、温度が90分間維持される。上記モノマー混合物の第2のアリコートが反応器に添加され、続いてさらに90分間維持される。このパルスの添加がさらに4回繰り返される。最後のモノマー混合物の添加終了から60分後、30分間の間隔が開けられる2つのチェーサーアリコートであって、ミネラルスピリット中のｔ-アミルペルオキシピバレートの75%溶液8.0gからなる2つのチェーサーアリコートの第1回目に加えられる。第2のチェーサーアリコートの終了後、反応器の内容物は80℃で30分間維持され、反応が終了する。最終固形分は45%となる。

30

【0055】

（予言的实施例5：溶液重合によるグルコースナノ粒子の生成）

アクリル酸（10g、1当量）と、ヒドロキノン（500ppm）と、ジシクロヘキシルカルボジイミド（32g、1.1当量）とが、熱ジメチルホルムアミド（34g）中のグルコース（100g）に加えられる。この混合物が60℃で8時間攪拌される。得られた溶液をろ過し、冷却した後に、4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）（2g）と水酸化ナトリウム（0.5g）とが上澄みに加えられ、このバッチが6つの同量のアリコートに分割される。

40

【0056】

500mLの反応器に、熱電対、温度調節器、パージガス入口、パージガス出口を有する水冷還流冷却器、攪拌装置、および添加漏斗が取り付けられる。添加漏斗に、上記マクロモノマー混合物のアリコートの1つが投入される。150gの脱イオン水が入れられた反応器に窒素が30分間流し込まれ、続いて反応器内容物が90℃まで加熱される。反応器内容物が90℃に達してから、添加漏斗中のマクロモノマー混合物が反応器に投入され

50

、温度が90分間維持される。上記モノマー混合物の第2のアリコートが反応器に添加され、続いてさらに90分間維持される。このパルスの添加がさらに4回繰り返される。一連のモノマー投入の終了後、反応器の内容物を90℃で60分間維持して、反応が終了する。最終固形分は44%となる。

【0057】

(予言的实施例6：溶液重合による架橋されたジメチコーン（ポリメチルシロキサン530）ナノ粒子の生成）

アクリル酸（27g、2当量）と、ヒドロキノン（500ppm）と、メタンスルホン酸（3.6g、0.2当量）とが、トルエン（34g）中のジメタコーン（dimethacone）（100g）に加えられる。この混合物を、水の発生が完全に停止するまで、ディーン・スターク（Dean-Stark）装置中で還流させる。冷却後、t-アミルペルオキシピバレート（2g）が加えられ、このバッチが6つの同量のアリコートに分割される。500mLの反応器に、熱電対、温度調節器、パージガス入口、パージガス出口を有する水冷還流冷却器、攪拌装置、および添加漏斗が取り付けられる。添加漏斗に、上記マクロモノマー混合物のアリコート1つが投入される。150gのトルエンが入れられた反応器に窒素が30分間流し込まれ、続いて反応器内容物が79℃まで加熱される。反応器内容物が79℃に達してから、添加漏斗中のマクロモノマー混合物が反応器に投入され、温度が90分間維持される。上記モノマー混合物の第2のアリコートが反応器に添加され、続いてさらに90分間維持される。このパルスの添加がさらに4回繰り返される。モノマー混合物の添加終了から60分後、30分間の間隔が開けられる2つのチェーサーアリコートであって、ミネラルスピリット中のt-アミルペルオキシピバレートの75%溶液8.0gと20gのトルエンとからなる2つのチェーサーアリコートの第1回目が加えられる。第2のチェーサーアリコートの終了後、反応器の内容物は80℃で60分間維持され、反応が終了する。最終固形分は40%となる。

【0058】

(予言的实施例7：モンモリロナイトの存在下での溶液重合によるBA/MMA/AA/TMPTAポリマーナノ粒子の生成)

1000mLの反応器に、熱電対、温度調節器、パージガス入口、パージガス出口を有する水冷還流冷却器、攪拌装置、および添加漏斗が取り付けられる。添加漏斗に、12.25gのブチルアクリレートと、7gのアクリル酸と、12.25gのメチルメタクリレートと、3.5gのトリメチロールプロパントリアクリレートと、ミネラルスピリット中のt-アミルペルオキシピバレートの75%溶液1.4gとからなる36.4gのモノマー混合物が投入される。400gのIPAと1gのモンモリロナイトとが入れられた反応器に窒素が30分間流し込まれ、続いて反応器内容物が80℃まで加熱される。反応器内容物が80℃に達してから、添加漏斗中のモノマー混合物が反応器に投入され、温度が90分間維持される。上記モノマー混合物の第2のアリコートが反応器に添加され、続いてさらに90分間維持される。このパルスの添加がさらに4回繰り返される。最後のモノマー混合物の添加終了から90分後、ミネラルスピリット中のt-アミルペルオキシピバレート75%溶液2gからなるチェーサーショットが加えられる。チェーサーアリコートの終了後、反応器の内容物が80℃で4時間維持され、反応が終了する。最終固形分は34%となる。

【0059】

(予言的实施例8：架橋反応による架橋されたポリスチレンーポリビニルピリジンコポリマーの生成)

250mLの反応器に、熱電対、温度調節器、パージガス入口、パージガス出口を有する水冷還流冷却器、攪拌装置、および添加漏斗を取り付けた。添加漏斗に、5gのポリスチレンーコポリビニルピリジンコポリマーと1gの1,4-ジブromobutanと、5gのジオキサンの反応混合物が投入される。次に、50gのジオキサンが入れられた反応器に窒素が30分間流し込まれ、続いて反応器内容物が90℃まで加熱される。反応器内容物が90℃に達してから、添加漏斗中のモノマー混合物が反応器に投入され、温度が90

10

20

30

40

50

分間維持される。上記反応混合物の第2のアリコートが反応器に添加され、続いてさらに90分間維持される。このパルスの添加がさらに6回繰り返される。最終アリコートの終了後、反応器の内容物は90℃で3時間維持され、反応が終了する。最終固形分は35%となる。

フロントページの続き

(74)代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

(72)発明者 エリック・ジー・ランドキスト

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19454, ノース・ウェールズ, チャーチル・サークル・107

(72)発明者 ウェイン・デボンポート

アメリカ合衆国ペンシルバニア州18901, ドイルズタウン, ブリンカー・ドライブ・80

審査官 ▲吉▼澤 英一

(56)参考文献 特開2003-137907 (JP, A)

特開2002-332302 (JP, A)

特開平09-087334 (JP, A)

特開昭56-090819 (JP, A)

特開2003-048905 (JP, A)

特開昭62-041265 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00-2/60