(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6882306号
(P6882306)
(45)発行日　令和3年6月2日(2021.6.2)　(24)登録日　令和3年5月10日(2021.5.10)

(51)Int.Cl.		F I	
B01F 3/12	(2006.01)	B01F	3/12
C01B 32/194	(2017.01)	C01B	32/194
C09D 17/00	(2006.01)	C09D	17/00
C09K 5/00	(2006.01)	C09K	5/00

請求項の数 24　(全 23 頁)

(21)出願番号　特願2018-538921(P2018-538921)
(86)(22)出願日　平成28年10月14日(2016.10.14)
(65)公表番号　特表2019-502549(P2019-502549A)
(43)公表日　平成31年1月31日(2019.1.31)
(86)国際出願番号　PCT/AU2016/000352
(87)国際公開番号　WO2017/063024
(87)国際公開日　平成29年4月20日(2017.4.20)
審査請求日　令和1年7月18日(2019.7.18)
(31)優先権主張番号　2015904217
(32)優先日　平成27年10月15日(2015.10.15)
(33)優先権主張国・地域又は機関
オーストラリア(AU)

(73)特許権者　518133614
ジ　オーストラリアン　ナショナル　ユニヴァーシティー
THE AUSTRALIAN NATIONAL UNIVERSITY
オーストラリア、２６０１　エイシーティー、アクトン、オーストラリアン　ナショナル　ユニヴァーシティー、チャイルダーズ　ストリート、エックス－００５、レヴェル　６
(74)代理人　100107641
弁理士　鎌田　耕一
(74)代理人　100202201
弁理士　兒島　淳一郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】プレートレット状粒子の水性媒体から非水性媒体への抽出

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を調製する方法であって、
ａ）水に前記プレートレット状粒子が分散している分散系を前記非水性媒体と混ぜ合わせて、前記非水性媒体、水、および前記プレートレット状粒子を含み、前記プレートレット状粒子がその表面に界面活性剤の完全な単層を有している混合物を得ることと、
ｂ）前記混合物から前記水を除去して前記非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している前記分散系を得ることと、
を含み、
水に前記プレートレット状粒子が分散している前記分散系は、前記界面活性剤と錯体形成可能な塩を含む、方法。
【請求項２】
前記プレートレット状粒子は、剥離グラファイト、剥離タルク、剥離モリブデナイト、剥離タングステナイト、剥離二硫化タングステン、剥離二硫化モリブデン、剥離テルル化ビスマス、剥離マイカ、剥離クレー、およびこれらのうちいずれか２種の混合物からなる群より選択される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記プレートレット状粒子は、グラフェンを含む、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
前記界面活性剤は、高分子界面活性剤である、請求項１～３のいずれか一項に記載の方

法。
【請求項５】
前記界面活性剤は、非イオン性である、請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
前記塩は、多価カチオンの塩である、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
前記塩は、塩化第二鉄である、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
工程ａ）の前に、前記塩を前記水に加えることを含む、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
層状材料を水中で剥離して、水にプレートレット状粒子が分散している前記分散系を調製することを含む剥離工程を含む、請求項１～８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
前記剥離工程は、前記界面活性剤の水溶液中で、前記プレートレット状粒子を前記水溶液中に生じさせるのに十分な時間、前記層状材料に対して超音波処理を行うことを含み、前記水溶液中の前記界面活性剤の濃度を、前記超音波処理の間常に、前記水溶液中の前記層状材料および前記プレートレット状粒子の表面に完全な単層を形成するのに十分な濃度に維持する、請求項９に記載の方法。
【請求項１１】
・前記非水性媒体は、水よりも低い蒸気圧を有し、
・工程ｂ）は、前記混合物から前記水を揮発させて、前記非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している前記分散系を残存させることを含む、
請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
前記非水性媒体は、水と混和可能である、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記非水性媒体は、ベンジルアルコール、グリコールエーテル、反応性アミン、および双極性非プロトン溶媒からなる群より選択される、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
・前記非水性媒体は、水と混和不能であり、
・工程ａ）は、前記分散系を前記非水性媒体とともに撹拌することを含み、
・工程ｂ）は、前記混合物を分離させて、前記非水性媒体に前記プレートレット状粒子が分散している前記分散系から前記水を分離させることを含む、
請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１５】
前記非水性媒体は、ハロゲン化溶媒である、請求項１４に記載の方法。
【請求項１６】
・前記非水性媒体に前記プレートレット状粒子が分散している前記分散系に、前記非水性媒体よりも蒸気圧が高い共沸混合物を水とともに形成する共沸溶媒を加えることと、
・前記共沸混合物を前記分散系から揮発させることと、
をさらに含む、請求項１～１５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１７】
・前記非水性媒体に前記プレートレット状粒子が分散している前記分散系を固体乾燥剤に曝露することと、
・前記固体乾燥剤を前記分散系から分離することと、
をさらに含む、請求項１～１６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１８】
前記固体乾燥剤は、ゼオライトである、請求項１７に記載の方法。
【請求項１９】

ポリマー複合材料を調製する方法であって、
・非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を、
ａ）水に前記プレートレット粒子状が分散している分散系を前記非水性媒体と混ぜ合わせて、前記非水性媒体、水、および前記プレートレット粒子状を含み、前記プレートレット状粒子がその表面に界面活性剤の完全な単層を有している混合物を得ることと、
ｂ）前記混合物から前記水を除去して前記非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している前記分散系を得ることと、
によって調製することと、ここで、水に前記プレートレット状粒子が分散している前記分散系は、前記界面活性剤と錯体形成可能な塩を含み、前記非水性媒体は、１分子中に少なくとも２つのアミン基を含む、
・前記非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している前記分散系を、１分子中に少なくとも２つのアミン反応性基を含む試薬と混ぜ合わせることと、
・前記非水性媒体を前記試薬と反応させて、前記非水性媒体と前記試薬との反応生成物に分散している前記プレートレット状粒子を含むポリマー複合材料を形成することと、
を含む方法。
【請求項２０】
水と混和可能な有機液体にグラフェン粒子が分散している分散系を調製する方法であって、水にグラフェン粒子が分散している分散系を水と混和可能な有機液体と混ぜ合わせて、前記水と混和可能な有機液体、水、および前記グラフェン粒子を含み、前記グラフェン粒子がその表面に界面活性剤の完全な単層を有している分散系を得ること、を含み、水に前記グラフェン粒子が分散している前記分散系は、前記界面活性剤と錯体形成可能な塩を含む、方法。
【請求項２１】
前記水と混和可能な有機液体は、双極性非プロトン液体である、請求項２０に記載の方法。
【請求項２２】
前記水と混和可能な有機液体は、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ホウ酸エステル、ポリエチレンオキシド、Ｎ‐メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミン、ヘキサメチルホスホルアミド、イオン性液体、およびこれらのうちいずれか２種以上の混合物からなる群より選択される、請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
前記水の前記水と混和可能な有機液体に対する比率は、約１：５～５：１であり、１：３～３：１または１：２～２：１であってもよい、請求項２０～２２のいずれか一項に記載の方法。
【請求項２４】
前記水の少なくとも一部を除去する工程をさらに含む、請求項２０～２３のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、プレートレット状粒子を水性媒体から非水性媒体へ移し入れることに関する。
【優先権主張】
【０００２】
この出願は、オーストラリア仮特許出願第２０１５９０４２１７号に基づく優先権を主張し、該仮特許出願の全内容が相互参照により本明細書に組み込まれる。
【背景技術】
【０００３】
ナノ粒子およびその分散系に対して、大きな商業的関心が集まっている。特にグラフェ

ンは、その興味深い電子的、熱的、機械的特性のために有望である。グラフェンは、広範な芳香族炭素環ネットワークでできた複数のシートを含んでおり、剥離グラファイトとみなし得る。しかし、従来の技術を用いて製造されるグラフェンの量は比較的少ないため、グラフェンの商業用途での使用は限られていた。また、グラフェンシートは、分散系中であっても凝集する傾向が強い。この問題は、分散系におけるグラフェンの濃度が増加するほど顕著になる。同様の問題は、プレートレットまたはシートからなる他の材料、例えばタルクやクレーなどにもあてはまる。

【０００４】

プレートレットまたはシート（本明細書では「二次元粒子」または「２Ｄ粒子」ともいう）の分散系中での凝集は、界面活性剤を用いることで抑制し得る。しかし、多くの界面活性剤は、剥離シートの表面から脱離し得るため、その結果凝集が起こり、分散系が不安定になる可能性がある。さらに、剥離シートを乾燥させる場合、再凝集が起こるために再分散させることが通常困難である。再懸濁した物質を再剥離させるためには超音波処理が必要となる場合がある。これらの問題は、国際特許出願ＰＣＴ／ＡＵ２０１２／０００８４７（公開番号ＷＯ２０１３／０１０２１１）「界面活性剤中での超音波処理による層状材料の剥離」で対処されており、該国際特許出願の全内容が相互参照により本明細書に組み込まれる。

【０００５】

ＷＯ２０１３／０１０２１１の発明に関して問題なのは、その発明が主として剥離材料の水性分散系を取り扱っていることである。これらの材料は、多くの用途において、他の溶媒中にあることが必要である。例えばグラフェンなどの二次元粒子の分散系を、それら粒子が用いられることになる溶媒中で直接製造するための取り組みが過去に行われている。しかし、通常、二次元粒子を分散させる溶媒の主成分が水でない場合、直接剥離させた材料の濃度は非常に低くなる可能性がある。二次元粒子を水を主成分とする媒体中で生成させると、剥離粒子の収量を大幅に高くできる。水以外の媒体で剥離ができるとしても、各種の２Ｄ粒子に適したそのような媒体の種類は通常限られている。

【０００６】

そこで、水以外の媒体に剥離材料またはプレートレット状材料が分散している分散系を生成することが求められている。

【発明の概要】

【０００７】

本発明の第１の態様では、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を調製する方法であって、ａ）水に前記粒子が分散している分散系を前記非水性媒体と混ぜ合わせて、前記非水性媒体、水、および前記粒子を含む混合物を得ることと、ｂ）前記混合物から前記水を除去することと、を含む方法が提供される。

【０００８】

以下の選択肢が、個別にまたは任意の好適な組み合わせで、第１の態様と併用できる。

【０００９】

プレートレット状粒子は、剥離グラファイト、剥離タルク、剥離モリブデナイト、剥離タングステナイト、剥離二硫化タングステン、剥離二硫化モリブデン、剥離テルル化ビスマス、剥離マイカ、剥離クレー、またはこれらのいずれか２種の混合物を含んでもよく、または剥離グラファイト、剥離タルク、剥離モリブデナイト、剥離タングステナイト、剥離二硫化タングステン、剥離二硫化モリブデン、剥離テルル化ビスマス、剥離マイカ、剥離クレー、またはこれらのいずれか２種の混合物であってもよい。プレートレット状粒子は、グラフェンを含んでもよく、またはグラフェンであってもよい。

【００１０】

プレートレット状粒子は、その表面に界面活性剤の完全な単層（ｃｏｍｐｌｅｔｅ　ｍｏｎｏｌａｙｅｒ）を有してもよい。界面活性剤は、高分子界面活性剤であってもよい。界面活性剤は、非イオン性であってもよい。水に該粒子が分散している分散系は、該界面活性剤と錯体を形成可能であるか、さもなくば界面活性剤に作用可能な塩を含んでもよい

。塩は、多価カチオンの塩であってもよい。塩は、例えば塩化第二鉄などの第二鉄の塩であってもよい。本方法は、工程ａ）の前に、該塩を水に加えることを含んでもよい。

【００１１】

本方法は、水中で層状材料を剥離して、水にプレートレット状粒子が分散している分散系を調製する工程を含んでもよい。この剥離工程は、界面活性剤の水溶液中で、プレートレット状粒子を該水溶液中に生じさせるのに十分な時間、層状材料に対して超音波処理を行うことを含んでもよい。この超音波処理は、水溶液中の界面活性剤の濃度が、超音波処理の間常に、水溶液中の層状材料およびプレートレット状粒子の表面に完全な単層を形成するのに十分な濃度に維持されるように行われてもよい。

【００１２】

非水性媒体は、水よりも低い蒸気圧を有してもよい。この場合、工程ｂ）は、混合物から水を揮発させて、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を残存させることを含んでもよい。好適な非水性媒体としては、ベンジルアルコール、グリコールエーテル、オリゴエーテル（これらは、末端にヒドロキシル基を有してもよく、モノアルコキシ化されていてもよく、またはジアルコキシ化されていてもよく、例えばジエチレングリコールやそのモノメトキシ化またはジメトキシ化誘導体である）、反応性アミン、双極性非プロトン溶媒、およびこれらのうちいずれか２種以上の混合物が挙げられる。非水性媒体は、水と混和可能であってもよい。また、工程ａ）は、分散系を非水性媒体とともに撹拌することを含んでもよい。非水性媒体は、２５℃で液体であってもよい。

【００１３】

非水性媒体は、水と混和不能であってもよい。この場合、工程ａ）は、分散系を非水性媒体とともに撹拌することを含み、工程ｂ）は、該混合物を分離させて、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系から水を分離することを含んでもよい。好適な非水性媒体としては、ハロゲン化媒体およびそれらの混合物が挙げられる。非水性媒体が水と混和不能である場合、非水性媒体は、約０℃～約１００℃の間のある温度、通常約２０℃～約５０℃の間のある温度で液体であってもよい。

【００１４】

本方法は、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系に、蒸気圧が非水性媒体よりも高い共沸混合物を水とともに形成する共沸液体を加えることと、次いで該共沸混合物を分散系から揮発させること（例えば、共沸混合物を沸騰させて分散系から除去すること）とをさらに含んでもよい。

【００１５】

本方法は、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を固体乾燥剤に曝露することと、該固体乾燥剤を分散系から分離することとをさらに含んでもよい。これは、通常、非水性媒体が液体である温度で行われる。固体乾燥剤は、例えば、ゼオライトであってもよい。固体乾燥剤は、相当の量のプレートレット状粒子を除去することなく除去できるような十分に大きな粒径を有してもよい。固体乾燥剤は、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系に沈殿させることによって、または浮遊させることによって分離可能であってもよい。

【００１６】

一実施形態では、水よりも蒸気圧が低い、水と混和可能であってもよい非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を調製する方法であって、ａ）水に前記粒子が分散している分散系を前記非水性媒体と混ぜ合わせて、前記非水性媒体、水、および前記粒子を含む混合物を得ることと、ｂ）前記混合物から前記水を揮発させることによって前記混合物から前記水を除去して、前記非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を残存させることと、を含む方法が提供される。プレートレット状粒子は、グラフェンを含んでもよく、またはグラフェンであってもよい。

【００１７】

別の実施形態では、１分子中に少なくとも２つのアミン基を含む、蒸気圧が水よりも低い非水性媒体にグラフェン粒子が分散している分散系を調製する方法であって、ａ）水に

前記粒子が分散している分散系を前記非水性媒体と混ぜ合わせて（場合によっては前記非水性媒体とともに撹拌して）、前記非水性媒体、水、および前記粒子を含む混合物を得ることと、ｂ）前記混合物から前記水を揮発させることによって前記混合物から前記水を除去して、前記非水性媒体にグラフェン粒子が分散している分散系を残存させることと、を含む方法が提供される。この実施形態では、非水性媒体は、工程ａ）が行われる温度で液体であってもよく、該温度は約０℃～約１００℃であってもよい。

【００１８】

別の実施形態では、例えばハロゲン化媒体などの水と混和不能な非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を調製する方法であって、ａ）水に前記粒子が分散している分散系を前記非水性媒体とともに撹拌して、前記非水性媒体、水、および前記粒子を含む混合物を得ることと、ｂ）前記混合物を分離させて、前記非水性媒体に前記プレートレット状粒子が分散している分散系から水を分離することと、を含む方法が提供される。この実施形態では、非水性媒体は、工程ａ）が行われる温度で液体であってもよく、該温度は約０℃～約１００℃であってもよい。

【００１９】

別の実施形態では、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を調製する方法であって、ａ）例えば塩化第二鉄などの多価イオンの塩を水に加え、前記水に前記粒子が分散している分散系を前記非水性媒体と混ぜ合わせて、前記非水性媒体、水、および前記粒子を含む混合物を得ることと、ｂ）前記混合物から前記水を除去することと、を含む方法が提供される。

【００２０】

本発明の第２の態様では、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系であって、第１の態様に係る前記方法によって製造される分散系が提供される。

【００２１】

本発明の第３の態様では、第２の態様に係る分散系の、ポリマー複合材料の製造のための使用が提供される。

【００２２】

本発明の第４の態様では、ポリマー複合材料を調製する方法であって、１分子中に少なくとも２つのアミン基を含む非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を第１の態様の方法によって調製することと、前記分散系を１分子中に少なくとも２つのアミン反応性基を含む試薬と混ぜ合わせることと、前記非水性媒体を前記試薬と反応させて、前記非水性媒体と前記試薬との反応生成物に分散している前記プレートレット状粒子を含むポリマー複合材料を形成することと、を含む方法が提供される。

【００２３】

一実施形態では、ポリマー複合材料を調製する方法であって、

・１分子中に少なくとも２つのアミン基を含み、水と混和可能であり、蒸気圧が水よりも低い非水性媒体にグラフェン粒子が分散している分散系を調製することであって、

ａ）水に前記粒子が分散している分散系を前記非水性媒体と混ぜ合わせて、前記非水性媒体、水、および前記粒子を含む混合物を得ることと、

ｂ）前記混合物から前記水を揮発させることによって前記混合物から前記水を除去して、前記非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を残存させることと、を含むことと、

・前記分散系を１分子中に少なくとも２つのアミン反応性基を含む試薬と混ぜ合わせることと、

・前記非水性媒体を前記試薬と反応させて、前記非水性媒体と前記試薬との反応生成物に分散している前記プレートレット状粒子を含むポリマー複合材料を形成することと、

を含む方法が提供される。

【００２４】

この実施形態では、分散系を調製する工程が、工程ｂ）の後に、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を固体乾燥剤に曝露し、該固体乾燥剤を分散系から分

離する追加工程ｃ）を含んでもよい。
【００２５】
本発明の第５の態様では、第２の態様に係る分散系の半導体製造における使用、潤滑剤としての使用、触媒としての使用、またはコーティング組成物、インク、熱伝導材料、塗料、合成繊維、または合成フィルム（例えばリヨセル、アラミド等）の製造における使用が提供される。
【００２６】
本発明の第６の態様では、グラフェンの分散系を調製する方法であって、水に前記グラフェンが分散している分散系を水と混和可能な有機液体と混ぜ合わせて、前記有機液体、水、およびグラフェンを含む分散系を得ることを含む方法が提供される。
【００２７】
以下の選択肢が、個別にまたは任意の好適な組み合わせで、第６の態様と併用できる。
【００２８】
有機液体は、双極性非プロトン液体であってもよい。有機液体は、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ホウ酸エステル、ポリエチレンオキシド、１－メチル－２－ピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミン、ヘキサメチルホスホルアミド、またはイオン性液体であってもよく、またはこれらのうちいずれか２種以上の混合物であってもよい。有機液体は、２５℃において少なくとも約０．１Ｗ／ｍ・Ｋの熱伝導率を有してもよい。
【００２９】
水の有機液体に対する比率は、約１：５～５：１であってもよく、場合によっては、１：３～３：１または１：２～２：１であってもよい。水の有機液体に対する比率は、例えば、約１：５、１：４、１：３、１：２、１：１、２：１、３：１、４：１、または５：１であってもよい。
【００３０】
本方法は、水の少なくとも一部、場合によっては実質的に全量、を除去する工程をさらに含んでもよい。また、分散系に水が残留してもよい。
【００３１】
本発明の第７の態様では、水と混和可能な有機液体にグラフェンが分散している分散系を含み、さらに水を含んでいてもよい熱伝導流体が提供される。ある実施形態では、熱伝導流体は、約１体積％未満の水を含む。他の実施形態では、熱伝導流体は、約１０～約８０体積％の水を含む。有機液体は、２５℃において少なくとも約０．１Ｗ／ｍ・Ｋの熱伝導率を有してもよい。
【００３２】
第７の態様の熱伝導流体は、第６の態様の方法によって作られてもよい。第６の態様の方法は、第７の態様の熱伝導流体を作るための方法であってもよい。
【図面の簡単な説明】
【００３３】
【図１】図１は、グラフェン濃度ｖｓクロロホルム中への抽出の繰り返し回数のグラフを示す。
【図２】図２は、レーザーフラッシュ法（ＡＳＴＭ　Ｅ１４６１－１３）を用いて求めた、グラフェンのエチレングリコール懸濁液の熱伝導率のグラフを示す。
【図３】図３は、レーザーフラッシュ法（ＡＳＴＭ　Ｅ１４６１－１３）を用いて求めた、グラフェンのテトラエチレングリコール懸濁液の熱伝導率のグラフを示す。
【発明を実施するための形態】
【００３４】
本発明は、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を調製する方法に関する。この方法では、水に該粒子が分散している分散系を非水性媒体と混ぜ合わせて、非水性媒体、水、および粒子を含む混合物を得る。この後、混合物から水を除去する。この方法によれば、非水性媒体中のプレートレット状粒子の濃度をこれまでに達成可能であ

った濃度よりも高くできる。達成可能な実際の濃度は、粒子および媒体の性質に依存する。

【００３５】

ここでは、分散系とは、媒体に分散している固体粒子を指すとみなしてもよい。固体粒子は、実質的に均一に分散し得る。分散系は、懸濁液であってもよい。分散系は、液体分散系であってもよく、固体分散系であってもよい。分散系は、安定であり得る。分散系は、実質的に均一になるように撹拌し、その後２５℃で静置した場合に、１時間、１日間、１週間、または１ヶ月間実質的に均一なままである程度に安定であり得る。「実質的に均一」とは、分散系の上部５０体積％分が、固体粒子の４５～５５体積％、場合によっては４９～５１体積％または４９．５～５０．５体積％を含有していることを指すと解されるべきである。分散系が固体分散系である場合、非水性媒体の固体マトリクスの存在により、分散した粒子の分離が防止、または少なくとも強く抑制されるために、分散系はほぼ無期限に安定となりやすいことが理解されるであろう。

【００３６】

本出願においては、プレートレット状粒子とは、その厚さが幅および長さと比べて小さい粒子のことである。通常、その厚さは、幅および長さのうち小さい方の約１０％未満であり、または約５％未満、約２％未満、または約１％未満である。幅および長さは同程度であってもよい。幅および長さは、ほぼ等しくてもよく、約５：１～約１：５、または約２：１～約１：２の比率であってもよい。通常、このような粒子は、グラファイト、タルク、モリブデナイト、タングステナイト、二硫化タングステン、二硫化モリブデン、テルル化ビスマス、マイカ、またはクレーなどの層状材料の剥離によって得られる。剥離は、全体的であってもよく、部分的であってもよい。したがって、プレートレット状粒子は、単一層からなってもよく（すなわち原子１個分の厚さであってもよい）、少数の複数の層（例えば、２層、３層、４層、５層、６層、７層、８層、９層または１０層）を含んでもよい。分散系には、層の数が異なる粒子が存在してもよい。プレートレット状粒子の具体的な一例はグラフェンであり、例えばグラファイトの剥離によって得られる。したがって、プレートレット状材料を得るための層状材料は、プレートレット状粒子でできた複数の略平行な粒子層を含む構造を有してもよいことが理解されるであろう。

【００３７】

「非水性媒体」という用語は、プレートレット状粒子をその内部に分散できる物質を意味する。非水性媒体は、約１５℃～約５０℃の間のある温度、例えば、約１５℃、２０℃、２５℃、３０℃、３５℃、４０℃、４５℃、または５０℃で液体であってもよい。しかし、場合によっては、非水性媒体は、より高い融点、例えば、約５０℃を超える融点、または約６０℃、８０℃、１００℃、１２０℃、１４０℃、１６０℃、１８０℃、または２００℃を超える融点を有してもよい。少なくとも非水性媒体が１００℃を超える融点を有している場合には、非水性媒体が水と混和可能であり、水、非水性媒体、および粒子の混合物からの水の分離を該混合物から水を揮発させることによって行うことが好ましい。「非水性」という用語は、媒体が水ではないことを意味する。非水性媒体は、少量の水、例えば、約１０重量％未満、または約５重量％、２重量％、または１重量％未満の水を含んでもよく、水を全く含んでいなくてもよい。

【００３８】

非水性媒体は、水と混和可能であってもよく、水と混和不能であってもよい。何らかの物質が全く水と混和しないということはほとんどなく、疎水性が非常に高い物質であっても、平衡状態で測定可能な量の水を含有し得ることは理解されるであろう。しかし、ここでは、「混和可能」という用語および「混和不能」という用語は、本発明において２つの媒体（水および非水性媒体）が用いられる比率における混和性を意味すると解されるべきである。そこで、本方法の工程ａ）は、水に上記粒子が分散している分散系を非水性媒体と混ぜ合わせて、混合物を得ることを含む。したがって、ここでは、「混和可能」とは、水と非水性媒体とが、工程ａ）で用いられる割合において完全に混和する（すなわち単一の相を形成する）ことを意味し、「混和不能」とは、水と非水性媒体とが、工程ａ）で用

いられる割合において、場合によっては部分的に混和するとしても、完全には混和しないことを意味する。この比率（水／非水性媒体）は、例えば、約０．１～約１０（体積基準）であってもよく、または約０．１～５、０．１～２、０．１～１、０．１～０．５、０．１～０．２、０．２～１０、０．５～１０、１～１０、２～１０、５～１０、０．２～５、０．５～２、０．２～１、０．５～１、１～１０、または１～５であってもよく、例えば、約０．１、０．２、０．３、０．４、０．５、０．６、０．７、０．８、０．９、１、１．５、２、２．５、３、３．５、４、４．５、５、６、７、８、９、または１０であってもよい。本明細書において、混和性を評価する温度で非水性媒体が固体である場合、「混和可能」という用語は「溶解可能」を包含すると解されるべきであり、同様に、「混和不能」という用語は「溶解不能」を包含すると解されるべきである。

【００３９】

非水性媒体中のプレートレット状粒子の濃度を高くするために、水分散系（すなわち、水にプレートレット状粒子が分散している分散系）の非水性媒体に対する比率を高くしてもよい。そこで、例えば、水分散系の非水性媒体に対する比率を２：１とすると、得られる非水性媒体分散系の粒子濃度は、出発材料である水分散系の粒子濃度のおよそ２倍となる（ただし、実質的に全ての粒子が移し入れられる場合）。

【００４０】

本発明の工程ａ）は、状況の詳細に応じて任意の好適な温度で行えばよい。例えば、安定性を向上させ、凝集を抑えるなどするために、より低い温度を採用してもよく、また、粘度を低下させるためおよび／または非水性媒体が確実に液体状態であるようにするために、より高い温度を採用してもよい。最適な温度を決定する際には、水と非水性媒体との混和性への影響も考慮に入れるべきである。好適な温度は、通常、約０℃～約５０℃、または０～３０℃、０～２０℃、０～１０℃、１０～５０℃、２０～５０℃、１０～３０℃、または２０～４０℃であり、例えば、約０℃、５℃、１０℃、１５℃、２０℃、２５℃、３０℃、３５℃、４０℃、４５℃、または５０℃であるが、場合によってはより高い温度を採用してもよい。この温度は、非水性媒体の融点以上であるべきである。

【００４１】

好適な水と混和可能な非水性媒体としては、高分子材料の製造に用いられ得る反応性化合物が挙げられる。このような化合物としては、ジアミノ化合物、ポリアミノ化合物、および、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシポリマーなどの製造に用いられ得るプレポリマーが挙げられる。好適なこのような化合物としては、テトラメチレンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンが挙げられる。他の好適な水と混和可能な非水性媒体としては、イオン性媒体、ヘキサメチルホスホラストリアミン（ＨＭＰＴ）、ヘキサメチルホスホルアミド（ＨＭＰＡ）、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ－メチルモルホリン－Ｎ－オキシドなどの高沸点極性非プロトン溶媒、さらには、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールやジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル、などの高沸点アルコールが挙げられる。

【００４２】

好適な水と混和不能な非水性媒体としては、沸点が約１１０℃より高い、または沸点が約１２０℃、１２５℃、１３０℃、１３５℃、１４０℃、１４５℃、または１５０℃より高い炭化水素、通常は芳香族炭化水素、が挙げられる。その他には、例えば塩素化または臭素化炭化水素などのハロゲン化炭化水素が挙げられる。これらはモノハロゲン化炭化水素またはジハロゲン化炭化水素であってもよく、１分子中に２つより多い数の（例えば、３つ、４つ、５つ、または６つ）のハロゲン原子を有してもよい。ハロゲン化炭化水素が１分子中に１つより多い数のハロゲン原子を有する場合、それらハロゲン原子は全て同じであってもよく、そのうちの１つ以上が異なっていてもよい。ハロゲン化炭化水素は芳香族であってもよく、脂肪族であってもよい。例としては、ジブロモジクロロメタン、ブロモクロロベンゼン、テトラクロロメタン、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロエタン、ベンジルクロリド、クロロトルエンなどが挙げ

られる。

【００４３】

本明細書において「水」という場合、その水は純水でなくてもよいと理解されるべきである。水は溶解物を含んでもよい。溶解物は、塩であってもよく、溶存ガスであってもよく、界面活性剤であってもよく、その他の種類の溶質であってもよい。水に１つより多い種類の溶解物が存在していてもよい。ある実施形態では、本方法の工程ａ）の分散系の水には、いかなる有機溶媒も溶解していない。

【００４４】

水に粒子が分散している分散系におけるプレートレット状粒子の含有量は、少なくとも約０．０１％であってもよく、または少なくとも約０．０２％、０．０５％、０．１％、０．２％、０．５％、１％、２％、５％または１０％であってもよく、または約０．０１％～約２０％であってもよく、または約０．０１～１０％、０．０１～１％、０．０５～２０％、０．０５～１０％、０．０５～１％、０．１～２０％、０．１～１０％、０．１～５％、０．１～１％、０．１～１％、０．１～０．５％、０．５～２０％、１～２０％、２～２０％、５～２０％、１０～２０％、０．５～５％、１～１０％、１～５％、または５～１０％であってもよく、例えば、約０．０１％、０．０２％、０．０３％、０．０４％、０．０５％、０．０６％、０．０７％、０．０８％、０．０９％、０．１％、０．２％、０．３％、０．４％、０．５％、１％、２％、３％、４％、５％、６％、７％、８％、９％、１０％、１１％、１２％、１３％、１４％、１５％、１６％、１７％、１８％、１９％、または２０％であってもよい。非水性媒体に粒子が分散している最終的に得られる分散系の濃度は、少なくとも約０．０１％であってもよく、または少なくとも約０．０２％、０．０５％、０．１％、０．２％、０．５％、１％、２％、５％または１０％であってもよく、または約０．０１％～約２０％であってもよく、または約０．０１～１０％、０．０１～１％、０．０５～２０％、０．０５～１０％、０．０５～１％、０．１～２０％、０．１～１０％、０．１～５％、０．１～１％、０．１～１％、０．１～０．５％、０．５～２０％、１～２０％、２～２０％、５～２０％、１０～２０％、０．５～５％、１～１０％、１～５％、または５～１０％であってもよく、例えば、約０．０１％、０．０２％、０．０３％、０．０４％、０．０５％、０．０６％、０．０７％、０．０８％、０．０９％、０．１％、０．２％、０．３％、０．４％、０．５％、１％、２％、３％、４％、５％、６％、７％、８％、９％、１０％、１１％、１２％、１３％、１４％、１５％、１６％、１７％、１８％、１９％、または２０％であってもよい。これらの濃度はｗ／ｗ基準であってもよく、ｗ／ｖ基準であってもよい。

【００４５】

通常、水に粒子が分散している分散系は、界面活性剤の存在によって安定化される。界面活性剤は、好ましくは粒子の表面に完全な単層として存在する。界面活性剤の単層は、非水性媒体中の粒子もその表面に界面活性剤の単層を有するように、方法を実施する間、粒子の界面活性剤に常に存在し続けてもよい。

【００４６】

界面活性剤は、高分子であってもよい。界面活性剤は、非イオン性界面活性剤であってもよい。界面活性剤は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体であってもよい。界面活性剤は、水中におけるｄγ／ｄｃ（濃度の変化に伴う表面張力の変化率）の値が約０Nm^{-1}・mol^{-1}・Ｌ未満であってもよく、または約－０．１Nm^{-1}・mol^{-1}・Ｌ～約－５Nm^{-1}・mol^{-1}・Ｌであってもよい。界面活性剤の臨界ミセル濃度（ｃｍｃ）は、約１ｍＭより高くてもよく、または約１．５ｍＭ、２ｍＭ、２．５ｍＭ、または３ｍＭより高くてもよく、または約１ｍＭ～約５ｍＭであってもよく、または約１～３ｍＭ、１～４ｍＭ、１．５～５ｍＭ、２～５ｍＭ、１．５～３ｍＭ、または２～４ｍＭであってもよく、例えば約０．５ｍＭ、１ｍＭ、１．５ｍＭ、２ｍＭ、２．５ｍＭ、３ｍＭ、３．５ｍＭ、４ｍＭ、４．５ｍＭ、または５ｍＭであってもよい。

【００４７】

界面活性剤が高分子である場合、その分子量（数平均または重量平均分子量）は、約５

００～約５００００であってもよく、または約５００～１００００、５００～５０００、５００～１０００、１０００～５００００、１００００～５００００、１０００～１００００、１０００～５０００、または５０００～１００００であってもよく、例えば、約５００、６００、７００、８００、９００、１０００、１５００、２０００、２５００、３０００、３５００、４０００、４５００、５０００、６０００、７０００、８０００、９０００、１００００、１５０００、２００００、２５０００、３００００、３５０００、４００００、４５０００、または５００００であってもよい。界面活性剤は、分子量範囲が狭くてもよく、分子量範囲が広くてもよい。比Ｍｗ／Ｍｎは、約１．１より大きくてもよく、または約１．２、１．３、１．４、１．５、２、３、４または５より大きくてもよく、比Ｍｗ／Ｍｎは、約５より小さくてもよく、または約４、３、２、１．５または１．２より小さくてもよい。比Ｍｗ／Ｍｎは、例えば、約１．１、１．２、１．３、１．４、１．５、２、２．５、３、３．５、４、４．５または５であってもよい。界面活性剤の重合度は、約１０～約１０００であってもよく、または約１０～５００、１０～２００、１０～１００、１０～５０、２０～１０００、５０～１０００、１００～１０００、５００～１０００、２０～２００、２０～１００または１００～２００であってもよく、例えば、約１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、６０、７０、８０、９０、１００、１５０、２００、２５０、３００、３５０、４００、４５０、５００、６００、７００、８００、９００、または１０００であってもよい。複数の界面活性剤の混合物を用いてもよい。この場合、複数の界面活性剤のうちの少なくとも１つ、場合によっては複数の界面活性剤の全てが、上述の通りであってもよい。

【００４８】

界面活性剤は、共重合体であってもよい。界面活性剤は、エチレンオキシド‐プロピレンオキシド共重合体であってもよい。界面活性剤は、他のコモノマーを有してもよく、他のコモノマーを有しなくてもよい。界面活性剤は、窒素原子に結合した１つ以上（場合によっては３つ）のエチレンオキシド‐プロピレンオキシド共重合体置換基を有するアミンであってもよい。界面活性剤は、ブロック共重合体であってもよい。界面活性剤は、トリブロック共重合体であってもよい。界面活性剤は、エチレンオキシド‐プロピレンオキシドブロック共重合体であってもよい。界面活性剤は、ポロキサマーであってもよい。界面活性剤は、エチレンオキシド‐プロピレンオキシド‐エチレンオキシドトリブロック共重合体であってもよい。２つのエチレンオキシドブロックは、長さが同じであってもよく、長さが異なっていてもよい。この重合体におけるエチレンオキシドの割合は、重量％またはモル％で、約１０％～約９０％であってもよく、または約１０～５０％、１０～３０％、５０～９０％、７０～９０％、２０～８０％、２０～５０％、５０～８０％、２０～４０％、または６０～８０％であってもよく、例えば、約１０％、２０％、３０％、４０％、５０％、６０％、７０％、８０％、または９０％であってもよい。

【００４９】

界面活性剤の親水性親油性バランス（ＨＬＢ）は、約６より大きくてもよく、または約７、８、１０、１２、１５または２０より大きくてもよく、または約６、７、８、９、１０、１１、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、１９、２０、２１、２２、２３、または２４であってもよく、または２４より大きくてもよい。本発明に用いられ得る好適な界面活性剤としては、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）Ｐ１２３（公称$HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$：ＨＬＢ＝約７）、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）Ｌ３１（公称$HO(CH_2CH_2O)_2(CH_2CH(CH_3)O)_{16}(CH_2CH_2O)_2H$：ＨＬＢ＝約１～７）、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）Ｆ１２７（公称$HO(CH_2CH_2O)_{101}(CH_2CH(CH_3)O)_{56}(CH_2CH_2O)_{101}H$：ＨＬＢ＝約２２）、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）Ｆ１０８（公称$HO(C_2H_4O)_{141}(C_3H_6O)_{44}(C_2H_4O)_{141}H$：ＨＬＢ＞２４）、およびアミノ官能性ポリエーテル（例えば、商品名「Ｊｅｆｆａｍｉｎｅ（登録商標）」として販売されているもの）が挙げられる。一般に、界面活性剤は、ＨＬＢが高いほど、曇り点も高い。通常、ＨＬＢが約１２を超える界面活性剤の曇り点は、約１００℃を超える。したがって、好ましい実施形態では

、界面活性剤のＨＬＢは、１２を超えていてもよい。界面活性剤の曇り点は、１００℃を超えていてもよく、または約１１０℃、１２０℃、１３０℃、１４０℃、または１５０℃を超えていてもよい。一般に、分散系をより良好に安定化させるためには、ＨＬＢが高いほど好ましい。界面活性剤は、非発泡性の界面活性剤であってもよい。

【００５０】

場合によっては、水の中に塩が存在してもよい。これにより、非水性媒体中への抽出が容易になる場合がある。塩は、界面活性剤と錯体を形成するか、さもなくば界面活性剤に結合するかして界面活性剤の疎水性を増大させることにより、非水性媒体中への抽出を容易にし得る。塩は、水分散系を非水性媒体と混ぜ合わせる前に加えてもよいし、混ぜ合わせた後に加えてもよい。塩は、ハロゲン化化合物と錯体を形成可能であるか、さもなくばハロゲン化化合物に結合可能な塩であるべきである。通常、塩は、多価カチオン（すなわち一価ではない、例えば２＋、３＋、または４＋のカチオン）を有する塩である。したがって、好適な塩としては、例えば塩化第二鉄または臭化第二鉄といったFe^{3+}塩などの鉄の塩、およびLa^{3+}塩が挙げられる。特定の界面活性剤のＰＥＯ鎖に作用可能な、$Fe(SCN)^{2+}$塩などの他の錯体を形成する塩を用いてもよい。これらの塩は、その濃度を非水性相において測色的に（colorimetrically）特定できるため、便利である。好適な水中での濃度は、約０．０１～０．５Ｍであり、または約０．０５～０．５Ｍ、０．１～０．５Ｍ、０．１～０．５Ｍ、または０．０５～０．２Ｍであり、例えば約０．０１Ｍ、０．０２Ｍ、０．０３Ｍ、０．０４Ｍ、０．０５Ｍ、０．０６Ｍ、０．０７Ｍ、０．０８Ｍ、０．０９Ｍ、０．１Ｍ、０．１５Ｍ、０．２Ｍ、０．２５Ｍ、０．３Ｍ、０．３５Ｍ、０．４Ｍ、０．４５Ｍ、または０．５Ｍである。

【００５１】

水の除去は、部分的な除去であってもよいし、全体的な除去であってもよい。場合によっては、後ほど詳述するように、水の大部分を最初の工程で除去し、続く乾燥工程で残りの水のほとんどまたは全てを除去する。最初の水除去工程では、例えば、水の少なくとも約９０％を除去してもよく、または、水の少なくとも約９５％、９６％、９７％、９８％、９９％、または９９．５％を除去してもよい。この段階での除去の程度は、非水性媒体の性質および除去方法に依存する。

【００５２】

水を除去する工程は、２つの互いに混和不能な媒体を物理的に分離することで行ってもよく、水を揮発させる（例えば、ロータリーエバポレーターを用いて、または蒸留、場合によっては分留によって、または凍結乾燥によって）ことで行ってもよく、または他の好適な方法で行ってもよい。水を除去する的確な方法は、例えば非水性媒体の性質に依存する。

【００５３】

特に、非水性媒体が水と混和可能である場合、本方法の工程ａ）で形成される混合物は、単一の媒体相のみを有する（ただし、混合物は固体相として分散した粒子を含有する）。この場合、水を除去するための好適な方法は、揮発による方法である。通常、この方法には、水が揮発するまたは沸騰する温度まで混合物を加熱することが含まれることが多い。一般的に、この方法では、非水性媒体が、水の蒸気圧よりも低い蒸気圧を有する必要がある。非水性媒体の１００℃での蒸気圧は、約９０ｋＰａ未満であってもよく、または約８０ｋＰａ、７０ｋＰａ、６０ｋＰａ、５０ｋＰａ、４０ｋＰａ、３０ｋＰａ、２０ｋＰａ、または１０ｋＰａ未満であってもよく、または約９０ｋＰａであってもよく、または約８０ｋＰａ、７０ｋＰａ、６０ｋＰａ、５０ｋＰａ、４０ｋＰａ、３０ｋＰａ、２０ｋＰａ、または１０ｋＰａであってもよい。非水性媒体の沸点（通常の大気圧における）は、少なくとも約１１０℃であってもよく、または少なくとも約１２０℃、１３０℃、１４０℃、または１５０℃であってもよい。場合によっては、非水性媒体の沸点は測定不可能であってもよい（すなわち、非水性媒体は、沸点に達する前に分解してもよい）。

【００５４】

上述したプロセスは、水を除去しながら非水性媒体の大部分（通常、少なくとも約６０

％、または少なくとも約７０％、８０％、または９０％）を残存させるための混合物の分留を意味するとみなし得る。この場合、上述したように、界面活性剤が存在しているならば、界面活性剤の曇り点が１００℃より高いか、または水の除去が行われる温度よりも高いことが好ましい。工程ｂ）を減圧下、例えば絶対圧力で約５０ｋＰａ未満、または約４０ｋＰａ、３０ｋＰａ、２０ｋＰａ、１０ｋＰａ、５ｋＰａ、２ｋＰａ、または１ｋＰａ未満、または、約０．１ｋＰａ～約５０ｋＰａ、約０．１～２０ｋＰａ、０．１～１０ｋＰａ、０．１～５ｋＰａ、０．１～１ｋＰａ、１～５０ｋＰａ、５～５０ｋＰａ、１０～５０ｋＰａ、２０～５０ｋＰａ、１０～２０ｋＰａ、または１～１０ｋＰａ、例えば約０．１ｋＰａ、０．２ｋＰａ、０．３ｋＰａ、０．４ｋＰａ、０．５ｋＰａ、０．６ｋＰａ、０．７ｋＰａ、０．８ｋＰａ、０．９ｋＰａ、１ｋＰａ、２ｋＰａ、３ｋＰａ、４ｋＰａ、５ｋＰａ、１０ｋＰａ、１５ｋＰａ、２０ｋＰａ、２５ｋＰａ、３０ｋＰａ、３５ｋＰａ、４０ｋＰａ、４５ｋＰａ、または５０ｋＰａで行うことによって、水の除去を促進してもよい。大気圧より低い圧力を用いることによって、水の除去を、大気温度での場合よりも低い温度で行うことが可能になる。さらに／あるいは、混合物に、通常細かく分離された気泡の状態で気体を通過させることによって（例えば、フリットまたは同様の装置を用いる）、または混合物の薄膜を形成することによって（例えば、ロータリーエバポレーターを用いる）、除去を促進してもよい。特定の有機媒体は水と共沸可能であることが知られており、この現象を利用して水の除去を行う温度を低下させてもよい。例えば、トルエンは、およそ８４℃で沸騰する水との共沸混合物を形成可能である。したがって、トルエンが存在しない場合には水の沸点は１００℃（１気圧下）であるが、適切な量のトルエンを加えれば、約８４℃（１気圧下）に加熱することで水を除去できる。水／トルエン共沸混合物は約８０重量％のトルエンを含有するため、この例では、水の重量の約４倍のトルエンを加える必要がある。

【００５５】

水を除去するための別の好適な方法は、凍結乾燥による方法である。この方法は、工程ａ）の混合物の凝固点以下の任意の好適な温度で行えばよい。該凝固点は、非水性媒体の性質によるが、通常約０℃未満である。この方法は、絶対圧力約１０ｋＰａ未満、または約５ｋＰａ、２ｋＰａ、１ｋＰａ、０．５ｋＰａ、０．２ｋＰ、または０．１ｋＰａ未満で行ってもよい。凍結乾燥を行う温度において、非水性媒体の蒸気圧が水の蒸気圧よりも低い必要がある。

【００５６】

非水性媒体が水と混和可能ではない場合、非水性媒体の蒸気圧が水の蒸気圧よりも高ければ、上述したような揮発／沸騰または凍結乾燥によって水を除去してもよい。なお、上述したように、特定の媒体は水と共沸する。そこで、非水性媒体自体が水と共沸混合物を形成するのであれば、非水性媒体自体が（水と混和可能か否かに関わらず）水よりも揮発性が高い場合に水の除去を達成し得る。例えば、水と混和可能でなく水よりも揮発性が高い四塩化炭素は、約６７℃で沸騰する水との共沸混合物を形成するが、この温度は純粋な四塩化炭素の沸点よりもおよそ１０℃低い。したがって、該共沸混合物を揮発させることによって、この非常に揮発しやすい溶媒から水を除去し得る。同様に、水と混和可能であって水よりも揮発性が高いｎ‐プロパノールは、約８８℃で沸騰する水との共沸混合物を形成するが、この温度は純粋なｎ‐プロパノールの沸点よりもおよそ９℃低い。したがって、該共沸混合物を揮発させることによって、この非常に揮発しやすい溶媒から水を除去し得る。

【００５７】

水と混和不能な非水性媒体から水を除去するための別の方法は、それら２つの媒体を単に物理的に分離することである。そこで、水と混和不能な非水性媒体の例として、クロロベンゼンが挙げられる。クロロベンゼンの密度は、水の密度よりも約１０％高い。したがって、クロロベンゼンと水との混合物は、水が上層となりクロロベンゼンが下層となるように分離する傾向がある。これらは、下層を流出させることによって、または上層をデカントすることによって、または何らかの同様の方法によって分離し得る。２つの互いに混

和不能な媒体の分離は、遠心分離によって促進し得る。この場合、外側の媒体が密度が高い方の媒体となるが、その外側の媒体を遠心分離機の外へ出すことによって分離してもよい。この場合の具体的な例では、非水性媒体の融点が約５℃～約１００℃であれば、水に粒子が分散している分散系と非水性媒体とを非水性媒体の融点よりも高い温度で撹拌し、次いで温度を該融点未満まで低下させることにより、粒子が分散した状態になった非水性媒体を固化させてもよい。その後、単にデカントすることによって、または濾過することによって、または固液分離に好適な他の何らかの方法によって、水を除去してもよい。この場合、プレートレット状粒子が水相と非水相とに分配される。どのように分配されるかは、例えば、非水相の性質、水相における塩濃度、これら２つの相の体積の比、プレートレット状粒子の性質、プレートレット状粒子の水分散系を安定化するために用いる界面活性剤の性質などの要素に依存する。通常、非水相の方に多く分配される（すなわち、水相中よりも非水相中により多くのプレートレット状粒子が存在することになる）。非水相中のプレートレット状粒子の水相中のプレートレット状粒子に対する比は、約１（すなわち１：１）～１０００（すなわち、１０００：１）であってもよく、または約１～１００、１～１０、１～５、１～２、２～１０００、１０～１０００、１００～１０００、５００～１０００、１０～１００、１０～５０、５０～１００、または５０～５００であってもよく、例えば、約１、１．５、２、２．５、３、３．５、４、４．５、５、６、７、８、９、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０、６０、７０、８０、９０、１００、１５０、２００、２５０、３００、３５０、４００、４５０、５００、６００、７００、８００、９００、または１０００であってもよい。

【００５８】

好適な水と混和不能な非水性媒体としては、例えば塩素化化合物などのハロゲン化化合物（ハロゲン化溶媒など）が挙げられる。

【００５９】

混合物から水を除去した後、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している得られた分散系を乾燥させてもよい。最初の水の除去が不完全であり、そのために分散系に水が残留している可能性があるからである。例えば、単に水を分留することによって水と混和可能な媒体から水を残らず取り除くことは通常困難である。乾燥のための好適な方法としては、共沸する媒体を加え、例えばディーン・スターク分離装置または他の好適な装置を用いて残留水を共沸除去することが挙げられる。さらに／または、例えばゼオライト、無水塩、水反応性物質（例えば、ナトリウム金属）、または他の好適な乾燥剤などの乾燥剤を用いて水を除去してもよい。当業者であれば、ある特定の状況に対してこれらの方法のうちどの方法が適しているか容易に理解するであろう（例えば、非水性媒体がアルコールなどのプロトン性媒体である場合、ナトリウム金属の使用は不適切となる）。

【００６０】

上述したように、プレートレット状粒子は、特に水中における剥離によって得ることができる。この場合、前駆体となる層状材料（例えばグラファイト、マイカなど）に対して水中で超音波処理を行うことを含んでもよい。この超音波処理は、界面活性剤の存在下で行うことが好ましく、界面活性剤の濃度が、超音波処理の間常に、分散系中の各種粒子（層状プレートレット状粒子および剥離プレートレット状粒子）上に完全な単層を形成するのに十分な濃度に維持されるように行うことが好ましい。この方法は、ＷＯ２０１３／０１０２１１に詳述されている。１つの選択肢では、混合物における初期の界面活性剤濃度が、層状材料が一旦剥離された後、引き続き行われる超音波処理の間に形成される剥離粒子上に単層を形成するのに十分な濃度である。別の選択肢では、混合物における初期の界面活性剤濃度が初期の層状粒子上に単層を形成するのに十分な濃度であり、超音波処理の間常に、界面活性剤の濃度が分散系中の全ての粒子上に完全な単層を形成するのに十分な濃度となるように、超音波処理を行いながら界面活性剤を連続的にまたは回分式に加える。なお、剥離が進行するにつれて、合計の表面積が増加するので、分散系中の全ての粒子上に単層を形成するためにはより多くの界面活性剤が必要となる。

【００６１】

上述した第１の選択肢では、初期の界面活性剤濃度を、算出した剥離プレートレット状粒子の表面積と既知である界面活性剤の１分子あたりの面積とから容易に決定し得る。後者は、容易に利用可能な文献から取得してもよく、例えばラングミュア‐ブロジェット装置を用いて実験的に測定してもよい。上述した第２の選択肢では、界面活性剤の添加率を決定するための好適な方法は以下の通りである。

１．液相（水）の表面張力を界面活性剤の濃度の関数として測定し、下方値（Ｃ１）から予想閾値（Ｃ２ｅ、通常約４８～５０ｍＪ／m^2より大きい表面張力に対応）までの表面張力に対応する濃度領域を特定する。

２．まず、界面活性剤を層状材料の分散系に加えて濃度約Ｃ１の液を作る。

３．分散系の超音波処理を開始し、一定の時間間隔で試料を取り出す。液相の表面張力を超音波処理開始からの経過時間の関数として求める。

４．工程３で得られたデータから検量線（例えば図３参照）を作成する。この検量線は、界面活性剤が剥離材料に吸着して消費された結果である溶液の表面張力を時間の関数として示す。

５．工程４で得た表面張力／時間曲線が横ばいになることを確認することによって、剥離が終了した時点（Ｔ１）を求めることができる。その時点における濃度が閾値Ｃ２である。

６．最小限の消費率（Ｃ１－Ｃ２）／Ｔ１にて界面活性剤を補給する。

【００６２】

通常、下方値Ｃ１は、約４５ｍＪ／m^2未満、または約４４ｍＪ／m^2、４３ｍＪ／m^2、４２ｍＪ／m^2、４１ｍＪ／m^2、または４０４５ｍＪ／m^2未満、または約３５ｍＪ／m^2～約４５ｍＪ／m^2、または約３８～４５ｍＪ／m^2、４０～４５ｍＪ／m^2、３５～４３ｍＪ／m^2、３５～４０ｍＪ／m^2、３８～４２ｍＪ／m^2または４０～４２ｍＪ／m^2であり、例えば約３５ｍＪ／m^2、３６ｍＪ／m^2、３７ｍＪ／m^2、３８ｍＪ／m^2、３９ｍＪ／m^2、４０ｍＪ／m^2、４１ｍＪ／m^2、４２ｍＪ／m^2、４３ｍＪ／m^2、４４ｍＪ／m^2、または４５ｍＪ／m^2である。閾値（Ｃ２ｅ、Ｃ２）は、通常、４５ｍＪ／m^2より大きく、または４６ｍＪ／m^2、４７ｍＪ／m^2、４８ｍＪ／m^2、４９ｍＪ／m^2、または５０ｍＪ／m^2より大きく、または約４５～５５ｍＪ／m^2であり、または約４５～５０ｍＪ／m^2、５０～５５ｍＪ／m^2、４８～５２ｍＪ／m^2、または４７～４０ｍＪ／m^2であり、例えば、約４５ｍＪ／m^2、４６ｍＪ／m^2、４７ｍＪ／m^2、４８ｍＪ／m^2、４９ｍＪ／m^2、５０ｍＪ／m^2、５１ｍＪ／m^2、５２ｍＪ／m^2、５３ｍＪ／m^2、５４ｍＪ／m^2、または５５ｍＪ／m^2である。

【００６３】

超音波処理の出力は、約１０Ｗより大きくてもよく、または約２０Ｗ、５０Ｗ、１００Ｗ、２００Ｗ、５００Ｗ、１０００Ｗ、２０００Ｗ、３０００Ｗ、または４０００Ｗより大きくてもよく、または約１０Ｗ～約１０００Ｗであってもよく、または約１０～５００Ｗ、１０～２００Ｗ、１０～１００Ｗ、１０～５０Ｗ、５０～１０００Ｗ、５０～１００Ｗ、１００～１０００Ｗ、２００～１０００Ｗ、５００～１０００Ｗ、１０００～５０００Ｗ、１０００～４０００Ｗ、２００～５０００Ｗ、１００～５００Ｗ、３００～７００Ｗ、または５００～８００Ｗであってもよく、例えば、約１０Ｗ、２０Ｗ、３０Ｗ、４０Ｗ、５０Ｗ、６０Ｗ、７０Ｗ、８０Ｗ、９０Ｗ、１００Ｗ、１５０Ｗ、２００Ｗ、２５０Ｗ、３００Ｗ、３５０Ｗ、４００Ｗ、４５０Ｗ、５００Ｗ、６００Ｗ、７００Ｗ、８００Ｗ、９００Ｗ、１０００Ｗ、１５００Ｗ、２０００Ｗ、２５００Ｗ、３０００Ｗ、３５００Ｗ、４０００Ｗ、４５００Ｗ、または５０００Ｗであってもよい。超音波処理の周波数は、約２ｋＨｚより高くてもよく、または約５ｋＨｚ、１０ｋＨｚ、２０ｋＨｚ、５０ｋＨｚ、１００ｋＨｚ、１５０ｋＨｚ、または２００ｋＨｚより高くてもよく、または約２ｋＨｚ～約２００ｋＨｚであってもよく、または約２～１００ｋＨｚ、２～５０ｋＨｚ、２～２０ｋＨｚ、２～１０ｋＨｚ、１０～２００ｋＨｚ、２０～２００ｋＨｚ、５０～２００ｋＨｚ、１００～２００ｋＨｚ、１０～１００ｋＨｚ、５０～１００ｋＨｚ、または１０～５０ｋＨｚであってもよく、例えば、約２ｋＨｚ、３ｋＨｚ、４ｋＨｚ、５ｋＨｚ

、６ｋＨｚ、７ｋＨｚ、８ｋＨｚ、９ｋＨｚ、１０ｋＨｚ、１５ｋＨｚ、２０ｋＨｚ、２５ｋＨｚ、３０ｋＨｚ、３５ｋＨｚ、４０ｋＨｚ、４５ｋＨｚ、５０ｋＨｚ、６０ｋＨｚ、７０ｋＨｚ、８０ｋＨｚ、９０ｋＨｚ、１００ｋＨｚ、１２０ｋＨｚ、１４０ｋＨｚ、１６０ｋＨｚ、１８０ｋＨｚ、または２００ｋＨｚであってもよい。好適な超音波処理の条件は、例えば、出力約５０～１００Ｗ、周波数約１０～５０ｋＨｚであり得る。超音波処理は、所望の程度の剥離を達成するのに十分な時間継続してもよい。好適な時間は、例えば、少なくとも約０．５分であってもよく、または、少なくとも約１分、２分、５分、１０分、１５分、２０分、３０分、４０分、５０分、または６０分であってもよく、または約０．５分～約６０分であってもよく、または約０．５～３０分、０．５～１０分、０．５～２分、０．５～１分、１～６０分、２～６０分、５～６０分、１０～６０分、３０～６０分、１～３０分、１～１０分、１～５分、５～３０分、１０～３０分、１０～２０分、または５～１５分であってもよく、例えば、約０．５分、１分、２分、３分、４分、５分、１０分、１５分、２０分、２５分、３０分、３５分、４０分、４５分、５０分、５５分、または６０分であってもよい。超音波処理の時間は、約３０分未満であってもよく、または約２５分、２０分、または１５分未満であってもよい。場合によっては、超音波処理自体によって分散系を調製するのに必要な撹拌を起こし、別途撹拌を行わなくてもよい。

【００６４】

上記のようにして調製された、非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系は、以下の様々な用途に用いることができる。

・潤滑剤。プレートレット状粒子が潤滑剤特性を付与できる。

・半導体製造。特にプレートレット状粒子がグラフェンである場合、これら粒子は、該粒子の分散系を半導体製造に非常に適したものにする有用な電気的特性を有し得る。

・触媒反応。プレートレット状粒子は、その比表面積が非常に大きいため、高い触媒活性を付与できる。粒子が元々触媒特性を有する場合には、そのまま用いてもよく、または、触媒部位を結合させることにより粒子を変性させて、表面積の大きい触媒分散系としてもよい。

・複合材料製造（コーティングを含む）。非水性媒体が反応性である場合、すなわち、非水性媒体が反応してポリマーを形成可能である場合、プレートレット状粒子の分散系によって、それら粒子が充填されたポリマーを得るための簡易経路が与えられる。充填材の補強特性およびその他の有効な特性は、通常その比表面積に依存することから、本発明で用いられるようなプレートレット状粒子は、ポリマーの特性を変化させるのに非常に適している。そこで、例えば、反応性アミンを本明細書に記載のプレートレット状粒子とともに準備し、次いでその反応性アミンを用いてポリウレタンを調製してもよい。このポリウレタンには該粒子が分散して存在することになり、高いレベルの補強がなされる。重要なことに、プレートレット状粒子が含まれることによって向上し得るのは力学的な補強だけではない。熱伝導性が向上することも、例えば、集積回路用途における３Ｄチップパッケージング用の熱伝導材料、高温部位用（例えば航空宇宙用や自動車用）複合材料部品の加工温度の拡大（プレートレット状粒子が含まれることによって、熱をより広範囲にわたって、より効率的に分散できるため）、合成繊維、特にセルロースの熱的特性の改善、家庭用電子機器（例えば携帯電話や装着型機器）における熱拡散性の改善などの多くの用途において重要である。プレートレット状粒子が存在することによる電気伝導性の向上も、例えば、航空宇宙用複合材料部品の落雷保護、航空宇宙用途（航空機、人工衛星など）、家庭用電子機器、およびマイクロエレクトロニクス機器のための電磁放射遮蔽、導電性インクの調製（変色する銀系インクの代替品として）、電池用途のための電極およびスーパーキャパシタの形成（通常、流涎溶液から形成する）、３Ｄプリント用材料（例えば熱硬化性材料や熱可塑性材料）との適合性の向上、などにおいて重要となり得る。

【００６５】

反応性アミン基は、他の何らかの官能基と反応して他の分子と結合可能なアミン基であり得る。これらは、１級アミンであってもよく、２級アミンであってもよい。例えば、反

応性アミンを非水性媒体として用い、該媒体にグラフェンが分散している分散系を製造してもよい。次いでこの分散系を用いて、グラフェンが充填されたポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリイミド、または他の好適なポリマー系を製造してもよい。そこで、具体的な例としては、１分子中に少なくとも２つのアミン基を含む非水性媒体にプレートレット状粒子が分散している分散系を本明細書に記載の方法によって調製し、得られた分散系を１分子中に少なくとも２つのアミン反応性基（すなわち、上記アミン基と反応可能な基）を含む試薬と混ぜ合わせ、非水性媒体を試薬と反応させて、非水性媒体と試薬との反応生成物に分散しているプレートレット状粒子を含むポリマー複合材料を形成することが挙げられる。上述したアミン反応性基は、例えば、エポキシ基（エポキシ樹脂を作製するため）、イソシアネート基（ポリウレタンを作製するため）、環状無水物（ポリイミドを作製するため）、酸または酸ハロゲン化物（ポリアミドを作製するため）などであってもよい。

【００６６】

上記の例は、他のプレートレット状粒子（本明細書の他の箇所に記載されたものなど）およびジアミン以外の反応性媒体にまで拡張され得ることが理解されるであろう。すなわち、より広義には、１分子中に少なくとも２つの反応性官能基を有する媒体を用いてプレートレット状粒子の分散系を作製してもよく、その媒体を１分子中に少なくとも２つの相補的な反応性官能基を有する試薬と反応させて複合材料を形成してもよい。この場合、相補的な反応性官能基は、媒体の反応性官能基と反応（例えば縮合）可能な基である。

【００６７】

本発明のある態様は、非イオン性高分子界面活性剤で安定化されている、水相で剥離された２Ｄ粒子を抽出溶媒中に抽出することに関する。本発明において、「２Ｄ」粒子は有限の厚さを有するが、その厚さは、非常に小さくてもよく、特に他の寸法（長さ、幅）と比べて非常に小さいことが理解されるであろう。このような粒子の厚さは、わずか原子１個分であってもよく、またはわずか約原子２個分、原子３個分、原子４個分、原子５個分、原子６個分、原子７個分、原子８個分、原子９個分、または原子１０個分であってもよい。抽出のメカニズムは、抽出溶媒の性質に依存すると考えられる。抽出溶媒は、非水性であってもよい。抽出溶媒は、有機性であってもよい。抽出溶媒は、非水性かつ有機性であってもよい。抽出溶媒は、例えば、ハロゲン化抽出溶媒、非プロトン性極性抽出溶媒、グリコールエーテル抽出溶媒、アリールアルコール抽出溶媒、またはアミノ官能性抽出溶媒であってもよい。

【００６８】

本発明は、例えば、グラフェン、単層遷移金属カルコゲナイド、テルル化ビスマスなど、幅広い範囲の剥離２Ｄ粒子に適用できる。

【００６９】

現在、グラフェンが分散した非水性媒体は、コーティングおよび複合材料（プラスチック材料）の製造に使用されることが多い。分散系の濃度を増加させ、かつ、様々な溶媒で分散系を製造できれば、これら分散系の潜在用途および潜在市場が拡大する。具体的には、グラフェンが入った非プロトン性極性溶媒は、アラミドポリマー（Ｋｅｖｌａｒなど）ナノ複合材料の補強に非常に好適である。グラフェンが入ったハロゲン化溶媒は、ＳＢＲ（スチレン‐ブタジエンゴム）用途に有用である。グラフェンが入ったグリコールエーテルは、非水性塗料での使用に好適である。反応性アミンは、エポキシ系コーティングおよび複合材料に使用されることが多いが、エポキシ系コーティングおよび複合材料では、補強のためや、熱的特性（熱伝導および凍結防止）、難燃性、および防水性の向上のためにグラフェンを使用できる。本発明の分散系を用いて作製し得る複合材料のための市場としては、航空宇宙産業、スポーツ用品産業、建設産業、プリント産業、パッケージング産業などが挙げられる。重要なことに、これら市場の全ては、粒子の濃度の増加によって可能となる大量用途である。エレクトロニクス、半導体、潤滑剤、触媒反応（油およびガス）、金属コーティング（耐腐食、耐摩耗）などのその他の市場も、具体的な分散媒および溶媒抽出法を調整することによって対象となり得る。

【００７０】
この技術の市場区分としては、複合材料の製造およびエンドユーザー、コーティング、塗料、保護フィルム、薬品、およびプラスチック材料などが挙げられる。
【００７１】
分散系の濃度が高いほど、製品に含まれることになるグラフェンまたは他のプレートレット状粒子の量を大きくでき、その結果製造コストが大幅に低くなる。溶媒系の選択の自由度が高いことは、既存の製造プロセスとの適合性の向上をもたらし、例えば、上述した市場にグラフェン技術をより迅速に取り入れることにつながる。
【００７２】
市場で入手可能な「グラフェン」の多くは、酸化グラフェンまたは還元型酸化グラフェンに基づいている。本発明で用いられる材料は、グラファイト自体の剥離によって生成し得るため、「新品」の状態、すなわち、欠陥のない状態であり得る。本発明によれば、様々な溶媒にグラフェンが様々な濃度で分散している安定した分散系を製造できるようになる。
【００７３】
本発明の分散系の具体的な用途の１つは、熱伝導流体である。多くの液体の熱的特性は、界面活性剤によって安定化されたグラフェンを加えることによって向上させることができ、これにより、それら液体を熱伝導流体としての使用に適するようにできる可能性がある。好適な液体または流体としては、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ホウ酸エステル、ポリエチレンオキシド（またはポリエチレングリコール）、およびこれらの混合物が挙げられる。この用途において有用であるためには、分散系は、高温で安定であるべきである。ＮＭＰや同様の非プロトン性極性溶媒などの他の液体も、グラフェンを加えることで、高沸点熱伝導流体として機能し得る。蒸気圧の低い溶媒が特に注目される。
【００７４】
非常に安定なグラフェンの分散系が、本明細書において先述した方法により、多くの溶媒系を用いて調製されている。国際特許出願ＷＯ２０１３／０１０２１１には、液相剥離を用いた、界面活性剤水溶液中でのグラフェンのスケーラブルな製造が記載されているが、本発明者は、この国際特許出願に開示されている発明に基づき、これら固体材料を、以前には記載されていなかった溶媒および混合溶媒中に抽出した。こうして得られた粒子懸濁液は、好適な界面活性剤を用い、再凝集および沈殿に対して安定化される。
【００７５】
これら懸濁液には多くの潜在用途があるが、いくつかの懸濁液は、沸点、熱容量、熱伝導率などの熱的特性の組み合わせから、熱伝導用途において特に有望である。粘度や限界熱流束などの関連する特性も、検討する必要のある重要なパラメータである。
【００７６】
多くの液体は元来熱伝導率が低く、このことは、それら液体の熱伝導用途での使用には限界があることを意味する。水との混合は、この限界を克服するための有効な手法であるが、その代わりに沸点が低くなる。そのため、沸点を犠牲にすることなく熱伝導率を向上させることが求められている。さらに、ブレーキ液などの水を完全に回避しなければならない用途もある。本明細書では、特定の溶媒に懸濁させたグラフェンの熱伝導用途での使用について説明する。
【００７７】
グラフェンによって改良された熱伝導流体を製造する方法は、液相の組成に依存する。例えば、界面活性剤を用いる水性系の上述した方法によってグラフェンを製造した後、このグラフェンを非水性液体に配合することができる。このような例の場合、エチレンオキシド‐プロピレンオキシドブロック共重合体であるＰｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）Ｆ１２７（概ね$EO_{100}PO_{65}EO_{100}$）またはＦ１０８（概ね$EO_{130}PO_{55}EO_{130}$）（曇り点＞１００℃）などの非イオン性界面活性剤を用いて安定化させた濃度０．５％ｗ／ｗのグラフェンの水性懸濁液を、同程度の量のエチレングリコールに、単に撹拌しながら加える

。所望の沸点や他の熱的特性によっては、水を加えてもよく、または、揮発、蒸留、透過気化、限外濾過、透析、または他の好適な手段によって水を除去してもよい。実際、場合によっては、グラフェンの水相からＮＭＰなどの溶媒中への抽出に関して説明したのと同様の方法で全ての水を除去し得る。このことについては、本明細書において既に詳述した。エチレングリコールおよび上記した他の溶媒以外に、市販の冷却液およびブレーキ液にも同様の手順でグラフェンを加え、グラフェン粒子の再凝集および沈降に対する安定性が、単純な溶媒よりも複雑な配合物中で好適であることが確認されている。

【００７８】

より少量の非水性溶媒中にさらに抽出することでグラフェンの濃度を増加させ、それにより熱的特性を向上させてもよい。流体の沸点は、界面活性剤によって安定化されたグラフェンを加えても、ほとんど、または全く変化しない。しかし、粘度は上昇し、グラフェン粒子の濃度に依存する。

【００７９】

１つの形態では、プレートレット状粒子の分散系を製造するための上述した方法を工程ｂ）を行わずに、すなわち水の除去を行わずに、実施してもよい。この場合、プレートレット状粒子はグラフェンであってもよい。非水性媒体を水と混和可能な有機液体で置き換えてもよい。この有機液体は、非水性であってもよく、多少の水が混合されていてもよい。この方法は、分散したグラフェンの存在により液体の熱伝導率が向上するため、改良された熱伝導流体を製造するのに有用であり得る。

【００８０】

好適な有機液体としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ホウ酸エステル、ポリエチレンオキシド、Ｎ‐メチルピロリジノン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミン、ヘキサメチルホスホルアミド、イオン性液体、およびこれらのうちいずれか２種以上の混合物などの双極性非プロトン液体が挙げられる。好ましくは、該液体は、分散したグラフェン粒子が存在しない状態でも、２５℃で少なくとも約０．１Ｗ／ｍ・Ｋの熱伝導率を有する。好適な熱伝導率は、少なくとも約０．２Ｗ／ｍ・Ｋ、０．３Ｗ／ｍ・Ｋ、０．４Ｗ／ｍ・Ｋ、０．５Ｗ／ｍ・Ｋ、０．６Ｗ／ｍ・Ｋ、０．７Ｗ／ｍ・Ｋ、０．８Ｗ／ｍ・Ｋ、０．９Ｗ／ｍ・Ｋ、または１Ｗ／ｍ・Ｋである。分散したグラフェンの存在により、熱伝導率が、少なくとも約０．３Ｗ／ｍ・Ｋ、または少なくとも約０．４Ｗ／ｍ・Ｋ、０．５Ｗ／ｍ・Ｋ、１Ｗ／ｍ・Ｋ、２Ｗ／ｍ・Ｋ、３Ｗ／ｍ・Ｋ、４Ｗ／ｍ・Ｋ、５Ｗ／ｍ・Ｋ、６Ｗ／ｍ・Ｋ、７Ｗ／ｍ・Ｋ、８Ｗ／ｍ・Ｋ、９Ｗ／ｍ・Ｋ、または１０Ｗ／ｍ・Ｋとなり、または、約０．３Ｗ／ｍ・Ｋ～約１５Ｗ／ｍ・Ｋ、または約０．３～１０Ｗ／ｍ・Ｋ、０．３～８Ｗ／ｍ・Ｋ、０．３～５Ｗ／ｍ・Ｋ、０．３～２Ｗ／ｍ・Ｋ、０．３～１Ｗ／ｍ・Ｋ、０．３～０．５Ｗ／ｍ・Ｋ、０．５～１５Ｗ／ｍ・Ｋ、１～１５Ｗ／ｍ・Ｋ、２～１５Ｗ／ｍ・Ｋ、５～１５Ｗ／ｍ・Ｋ、１０～１５Ｗ／ｍ・Ｋ、１～１０Ｗ／ｍ・Ｋ、１～５Ｗ／ｍ・Ｋ、５０～１０Ｗ／ｍ・Ｋ、３～７Ｗ／ｍ・Ｋ、または０．４～９．６Ｗ／ｍ・Ｋとなり、例えば、約０．３Ｗ／ｍ・Ｋ、０．４Ｗ／ｍ・Ｋ、０．５Ｗ／ｍ・Ｋ、０．６Ｗ／ｍ・Ｋ、０．７Ｗ／ｍ・Ｋ、０．８Ｗ／ｍ・Ｋ、０．９Ｗ／ｍ・Ｋ、１Ｗ／ｍ・Ｋ、１．５Ｗ／ｍ・Ｋ、２Ｗ／ｍ・Ｋ、２．５Ｗ／ｍ・Ｋ、３Ｗ／ｍ・Ｋ、３．５Ｗ／ｍ・Ｋ、４Ｗ／ｍ・Ｋ、４．５Ｗ／ｍ・Ｋ、５Ｗ／ｍ・Ｋ、６Ｗ／ｍ・Ｋ、７Ｗ／ｍ・Ｋ、８Ｗ／ｍ・Ｋ、９Ｗ／ｍ・Ｋ、９．６Ｗ／ｍ・Ｋ、１０Ｗ／ｍ・Ｋ、１１Ｗ／ｍ・Ｋ、１２Ｗ／ｍ・Ｋ、１３Ｗ／ｍ・Ｋ、１４Ｗ／ｍ・Ｋ、または１５Ｗ／ｍ・Ｋとなる。実際の伝導率は、含水率、溶媒の性質、およびグラフェン含有率に依存する。

【００８１】

水の有機液体に対する比率は、重量基準または体積基準で、約１：５～５：１であってもよく、場合によっては１：３～３：１または１：２～２：１であってもよい。水の有機液体に対する比率は、例えば、約１：５、１：４、１：３、１：２、１：１、２：１、３：１、４：１、または５：１であってもよい。

【００８２】

ある場合には、本明細書の他の箇所で説明したように、水の少なくとも一部が除去される。また、分散系に水が残存してもよい。水の比較的低い沸点はある用途においては不利であるが、水の存在によって熱伝導率が向上する場合もある。有機液体の沸点は、少なくとも約１００℃であってもよく、または少なくとも約１２０℃、１４０℃、１６０℃、１８０℃、または２００℃であってもよい。高温用途では、高い沸点が必要となる。そこで、該液体の沸点は、その想定される最高使用温度よりも少なくとも約１０℃高くてもよい。

【００８３】

上記の方法によって得られる熱伝導流体は、水と混和可能な有機液体にグラフェンが分散している分散系を含んでもよい。熱伝導流体は、場合によっては、水も含み得る。ある実施形態では、熱伝導流体は、約１体積％または重量％未満の水を含み、または約０．５％、０．２％、または０．１％未満の水を含む。他の実施形態では、熱伝導流体は、約１０体積％または重量％～約８０体積％または重量％の水を含み、または約１０～７０％、１０～６０％、１０～５０％、１０～４０％、１０～３０％、２０～８０％、５０～８０％、または３０～６０％の水を含み、例えば、約１０％、２０％、３０％、４０％、５０％、６０％、７０％、または８０％の水を含む。

【実施例】

【００８４】

クロロホルム（水と混和不能な溶媒）中への抽出

ＷＯ２０１３／０１０２１１に既に記載されている方法を用いて、グラフェン水性懸濁液を調製した。このとき、非イオン性ブロック共重合体界面活性剤である、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ　Ｆ１０８（登録商標）を用いて剥離グラフェンシートを安定化した。水相におけるグラフェンの濃度は１ｍｇ／ｍＬであった。グラフェンの水性懸濁液に$FeCl_3$を、最終濃度が０．１Ｍとなるように加えた。その後直ちに、このグラフェン水性懸濁液２０ｍＬを、クロロホルム２０ｍＬを加えた分液漏斗に移し入れた。漏斗の内容物をおよそ１５分間穏やかに撹拌し、その間に、Ｆ１０８によって安定化されたグラフェンをより密度の高いクロロホルム相中へ抽出した。このようにして、グラフェンを水相から有機相へと抽出したが、抽出されたグラフェンの割合は、紫外可視分光法によって求めたところ、９５％を超えていた。液‐液界面にある物質が析出した。グラフェンは、顕著な沈殿が観察されるまで１週間を超える期間クロロホルム中で安定であった。

【００８５】

この抽出作業は、液‐液界面の張力が低い水と混和不能な有機溶媒を用いた場合に最も成功した。ジクロロメタンを用いた場合にも、同様の抽出結果が得られた。

【００８６】

クロロホルム中のグラフェンの濃度を２つの方法を用いて高めた。第１の方法では、最初の抽出の後に、水相を除去して、０．１Ｍの$FeCl_3$を含むグラフェン水性懸濁液の新たな２０ｍＬ分で置き換えた。２つの液体を再度穏やかに撹拌し、その後すぐに、Ｆ１０８によって安定化されたグラフェンをクロロホルム相中へ抽出した。抽出効率が著しく低下するまでに、この作業を６回繰り返すことができた。この作業を用いて達成されたクロロホルム中のグラフェンの濃度の最高値は、４．２ｍｇ／ｍＬであった。グラフェン濃度ｖｓ抽出回数のグラフを図１に示す。

【００８７】

より高濃度の非水性懸濁液を作製するための第２の方法についても検討した。この方法では、$FeCl_3$を加えた１ｍｇ／ｍＬのグラフェン水性懸濁液５０ｍＬとクロロホルム１０ｍＬとを用いて抽出工程を１回行った。１５分間穏やかに撹拌した後、グラフェンの大部分を有機相中へ抽出した。クロロホルム中のグラフェンの濃度は、３．９ｍｇ／ｍＬであった。

【００８８】

上に概要を説明した抽出方法を用いて、グラフェンを除く他のプレートレット状粒子の非水性懸濁液を作製した。剥離タルク、MoS_2、WS_2、およびｈ－ＢＮの水性懸濁液を

ＷＯ２０１３／０１０２１１に記載されているのと同様の方法で調整した。分散媒としてＰｌｕｒｏｎｉｃ　Ｆ１０８を再度用いたが、同じ系統の分散媒（Ｌ６４、Ｐ１２３、Ｆ６８、Ｆ１２７）も用いた。ＰＥＯ‐ＰＰＯ‐ＰＥＯ構造に加えて、ポリエーテルアミンについても検討した。良好な抽出を達成するのに必要な塩イオンの濃度は、懸濁液中に含まれるＥＯ基の濃度と関連がある。より短鎖の高分子界面活性剤であるほど、所定の質量濃度のグラフェン懸濁液を得るのに必要な塩が少なくなる。塩濃度が非常に高い場合（約０．５Ｍ超）、有機相中への抽出の前に、凝集および沈殿が生じる可能性がある。

【００８９】

Ｎ‐メチルピロリドン（水と混和可能な溶媒）中への抽出

非イオン性トリブロック共重合体界面活性剤を分散媒として用いたグラフェン水性懸濁液を、ＷＯ２０１３／００１０２１１に記載された方法を用いて調製した。ＮＭＰ、ＤＭＡｃ、ＤＭＦ、またはＤＭＳＯなどの極性非プロトン性溶媒中への抽出についての典型的な実験では、水中での曇り点が１００℃より高い共重合体界面活性剤、例えばＰｌｕｒｏｎｉｃ　Ｆ１２７またはＦ１０８を用いた。より曇り点が低い他の界面活性剤を用いてもよいが、揮発の温度を高くすると、懸濁液が凝集を起こす可能性がある。

【００９０】

丸底フラスコ内で、Ｆ１０８によって安定化されたグラフェンの水性懸濁液（１ｍｇ／ｍＬ）を同量のＮ‐メチルピロリドンに加えた。この混合物の内容成分を、ロータリーエバポレータを用いて減圧下で加熱した。急激な沸騰および凝集の可能性を回避するために、グラフェン‐水‐ＮＭＰ混合物を加熱するのに用いる浴の温度を７０℃に設定した。７０℃では、水およびＮＭＰの蒸気圧は、それぞれ３１．２ｋＰａおよび０．８ｋＰａである。混合物の体積が初期体積の半分となるまで、水を揮発させた。グラフェンのＮＭＰ懸濁液に分子篩を加えて残りの水をさらに回収した。次いで、グラフェンのＮＭＰ懸濁液に対してカール‐フィッシャー滴定を行って、含水率を確認した（０．２％ｗ／ｗ未満）。また、グラフェンのＮＭＰ懸濁液を透析して含水率をさらに低減することができた。グラフェンのＮＭＰ懸濁液の濃度は、紫外可視分光法によって求めたところ、約１ｍｇ／ｍｌであった。

【００９１】

エチレングリコール熱伝導流体の調製および特性評価

丸底フラスコ内で、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）Ｆ１０８によって安定化されたグラフェンの水性懸濁液（１ｍｇ／ｍＬ）を同量のエチレングリコールに加えた。この混合物の内容成分を、ロータリーエバポレータを用いて減圧下で加熱した。急激な沸騰および凝集の可能性を回避するために、グラフェン‐水‐エチレングリコール混合物を加熱するのに用いる浴の温度を７０℃に設定した。７０℃では、水およびエチレングリコールの蒸気圧は、それぞれ３１．２ｋＰａおよび０．２７ｋＰａである。混合物の最終体積が初期体積の半分未満となるまで、水を揮発させた。グラフェン‐エチレングリコール懸濁液の沸点は１９７℃と測定され、これにより水がほとんど存在しないことが確認された。

【００９２】

グラフェン‐エチレングリコール懸濁液は、有効な熱伝導剤として作用し得る。この懸濁液の熱拡散率を、ＡＳＴＭ　Ｅ１４６１－１３に記載の条件下、レーザーフラッシュ装置を用いて測定することにより、懸濁液の熱伝導率を求めた。図２に示すように、濃度１％ｗ／ｗのグラフェンが入ったエチレングリコール懸濁液の熱伝導率は、９６％増加した。同様に、０．１％ｗ／ｗのグラフェンが入ったエチレングリコールでは、熱伝導率の顕著な向上が確認された。

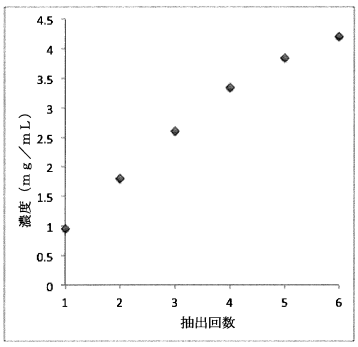
【００９３】

テトラエチレングリコール油圧液の調製および特性評価

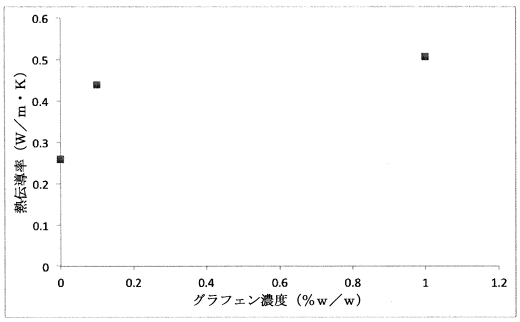
テトラエチレングリコールは、掘削液、油圧液、およびブレーキ液の多くに共通する成分である。丸底フラスコ内で、Ｐｌｕｒｏｎｉｃ（登録商標）Ｆ１０８によって安定化されたグラフェンの水性懸濁液（１ｍｇ／ｍＬ）を同量のテトラエチレングリコールに加えた。この混合物の内容成分を、ロータリーエバポレータを用いて減圧下で加熱した。急激

な沸騰および凝集の可能性を回避するために、グラフェン‐水‐テトラエチレングリコール混合物を加熱するのに用いる浴の温度を７０℃に設定した。７０℃では、水の蒸気圧は３１．２ｋＰａであり、テトラエチレングリコールの蒸気圧は０．０１ｋＰａ未満である。混合物の最終体積が初期体積の半分未満となるまで、水を揮発させた。次いで、懸濁液の熱拡散率を、ＡＳＴＭ　Ｅ１４６１－１３に記載の条件下、レーザーフラッシュ装置を用いて測定することにより、懸濁液の熱伝導率を求めた。そのデータをグラフェン濃度の関数として図３に示す。

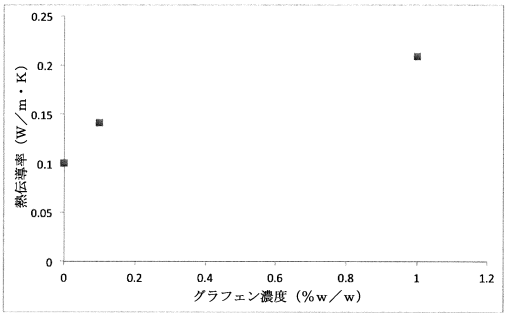
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　ノトリー，シャノン　マーク
オーストラリア、２６０７　エイシーティー、ピアース、ロウ　プレイス、７

審査官　中村　泰三

(56)参考文献　欧州特許出願公開第０２３９５０４３（ＥＰ，Ａ１）
特開２０１５－０５９０７９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１５３５９０（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１５／０２７９５０６（ＵＳ，Ａ１）
特開２０１０－０９５４４０（ＪＰ，Ａ）
特表２０１４－５２９３１９（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２４２２０９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１１－５１３１６７（ＪＰ，Ａ）
特表２０１３－５３０９０８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－１５５２５０（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００８／０２０６１２４（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１４／０２２５０２６（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１５／０２８４２５３（ＵＳ，Ａ１）
Sheng-Zhen Zu et al, Aqueous Dispersion of Graphene Sheets Stabilized by Pluronic Copolymers: Formation of Supramolecular Hydrogel, Journal of Physical Chemistry C, 米国, American Chemical Sosiety, ２００９年　7月　2日, 113, 13651-13657
TaeYoung Kim et al, Synthesis of Phase Transferable Graphene sheets Using Ionic Liquid Polymers, ACS NANO, ACS NANO, ２０１０年　3月２３日, Vol.4　No.3, 1612-1618

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ０１Ｄ　１２／００
Ｂ０１Ｆ　　３／１２
Ｂ０１Ｊ　１３／００
Ｂ８２Ｙ　４０／００
Ｃ０１Ｂ　３２／１８２－１９８
Ｃ０９Ｄ　１７／００
Ｃ０９Ｋ　　５／００