

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-515005
(P2009-515005A)

(43) 公表日 平成21年4月9日(2009.4.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8F 292/00 (2006.01)	CO8F 292/00	4J002
CO8K 9/04 (2006.01)	CO8K 9/04	4J011
CO8L 101/00 (2006.01)	CO8L 101/00	4J026
CO8F 2/44 (2006.01)	CO8F 2/44	A

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-538819 (P2008-538819)
 (86) (22) 出願日 平成18年11月2日 (2006.11.2)
 (85) 翻訳文提出日 平成20年7月1日 (2008.7.1)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2006/004535
 (87) 国際公開番号 W02007/052964
 (87) 国際公開日 平成19年5月10日 (2007.5.10)
 (31) 優先権主張番号 60/733, 958
 (32) 優先日 平成17年11月4日 (2005.11.4)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

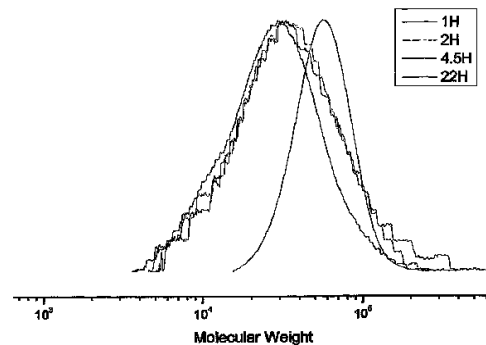
(71) 出願人 505297002
 エルエス ケーブル リミテッド
 LS Cable Ltd.
 大韓民国 135-090 ソウル ガン
 ナム-グ サムスン-ドン エーエスイ
 エム タワー 159 19-20エフ
 19-20F ASEM Tower 1
 59 Samsung-dong, Ga
 ngnam-gu, Seoul 135
 -090 Republic of Ko
 rea

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水酸化マグネシウムポリマーハイブリッド粒子の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、水酸化マグネシウムからなるコア及び連結された共重合体鎖を含む有機/無機ハイブリッド粒子の製造方法に関する。本発明による水酸化マグネシウム (MDH) 粒子は、付着された鎖の Mn / Mw が 2.0 未満である連結された (共) 重合体鎖を含む。MDH 組成物を用意するために、付着された開始剤の官能性によって制御ラジカル (共) 重合法が行われる。前記制御ラジカル (共) 重合法は、NMP、RAFT / MADIX、及び ATRP のうち選択された 1 つの方法である。前記 ATRP において、溶媒 / 反応物内または添加された溶媒に溶解されることで、反応が完了した後、前記 MDH 組成物から触媒複体を分離させることができるリガンドが選択される。ポリマー混合物のために、MDH 組成物が、添加されたプラスチック物質内に分散される。MDH 粒子を用意するために、スラリーまたは分散液内で重合が誘導される。最初の MDH 粒子は、重合反応を開始させる官能基をさらに含む分子とのエステル化反応が行われることで官能化される。



【選択図】 図 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(共)重合体鎖が付着された水酸化マグネシウム(MDH)粒子において、前記(共)重合体鎖の M_n/M_w は2.0未満であることを特徴とする水酸化マグネシウム(MDH)組成物。

【請求項 2】

請求項第1項に記載の水酸化マグネシウム(MDH)組成物の製造方法は、付着された開始剤の官能性によって行われる制御ラジカル(共)重合法であることを特徴とする水酸化マグネシウム(MDH)組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記制御ラジカル(共)重合法は、NMP、RAFT/MADIX、及びATRPのうち選択された1つの方法であることを特徴とする請求項第2項に記載の水酸化マグネシウム(MDH)組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記制御ラジカル(共)重合法は、ATRPであることを特徴とする請求項第2項に記載の水酸化マグネシウム(MDH)組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記ATRPは、反応が完了した後、溶媒/反応物内または添加された溶媒に溶解されることで前記MDH組成物から触媒複合体を分離させることができるリガンドが選択されて行われることを特徴とする請求項第4項に記載の水酸化マグネシウム(MDH)組成物の製造方法。

【請求項 6】

添加されたプラスチック物質内に請求項第1項に記載の水酸化マグネシウム(MDH)組成物が分散されてなることを特徴とするポリマー混合物。

【請求項 7】

請求項第1項に記載の水酸化マグネシウム(MDH)組成物の製造方法において、スラリーまたは分散液内で重合が行われることを特徴とする水酸化マグネシウム(MDH)組成物の製造方法。

【請求項 8】

最初のMDH粒子は、重合反応を開始させる官能基をさらに含む分子とのエステル化反応を行うことで官能化されることを特徴とする請求項第7項に記載の水酸化マグネシウム(MDH)組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水酸化マグネシウムからなるコア及び連結された共重合体鎖を含む有機/無機ハイブリッド粒子の製造方法に関する。前記共重合体鎖は、標的とされたプラスチック物質中に分散して機械的物性、電気的物性、及び難燃性を改善させるための目的で選択され得る組成成分からなる。

【背景技術】**【0002】**

フリーラジカル重合法(Free radical polymerization、以下、「RP」と略する)は、商業的に実施可能な多様なプロセスを用いて、多様な種類のモノマーから、所定の分子量(MW)、低い重合分散度(PDI)、組成成分の調整、部位特異的な作用、選択的鎖トポロジー(chain topology)などを有する重合物質を重合し、かつバイオまたは無機種を最終産物に融合することができる重合方法である。制御ラジカル重合方法(Controlled radical polymerization、以下、「CRP」と略する)は、従来のRP法の有する全ての長所を合わせもつため、この技術が知られて以来、注目が高まりつつある。

【0003】

10

20

30

40

50

最も多く研究されて実用性のあるCRP方法には、ニトロキシド媒介重合法(nitroxide mediated polymerization、以下、「NMP」と略する)、原子移動ラジカル重合法(atom transfer radical polymerization、以下、「ATRP」と略する)、及び可逆的付加-開裂移動反応によってジチオエステルに変質遷移される連鎖移動重合法(reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization、以下、「RAFT」と略する)の3種の方法がある。これら3種の方法それぞれは、低濃度の活性成長鎖(propagating chain)と高濃度の休止鎖(dormant chain)との間の動的平衡状態の形成に依存している。前記休止鎖は、これ以上伝播することができないか、または、終止されたものであり、前記成長鎖の寿命が終わったことを意味する。活性種の低い濃度は2分子間の終結反応の可能性を減少させ、リビング(living)システムとして行動するラジカル重合過程を誘導する。

10

【0004】

分子量及び分子量の分布を調節するため、定量的に速い開始速度(R_i)は少なくとも伝播速度(R_p)と同程度に速くなければならない($DP_n = [M] / [I]_0$)を調節することで $R_i \ll R_p$ から $R_i \sim R_p$)。ここで、 $[M]$ は重合されたモノマーのモル数を示し、 $[I]_0$ は添加された開始剤の初期濃度を示す。一方、CRPプロセスはラジカルに基づいた重合過程であるため、ある程度の終結反応は避けられない。全てのラジカル重合法において、ラジカルの濃度($[P^*]$)の二乗に依存する反応速度($R_t = k_t [P^*]^2$)から二価ラジカル終結定数(k_t)が現われる。したがって、適用されたシステムが従来のRPシステムであるかまたはCRPシステムであるかを問わず、同一の重合速度(ラジカル濃度が同一)では必ず同一の鎖数で終結される。RPシステムにおいて、大部分の鎖は小さいラジカルと成長ポリマーラジカルの反応によって終結されるため、ある程度のマクロ-ラジカルの拡散効果は無視される。SFRPまたはATRPシステムの場合には、このような初期終結反応は、持続的なラジカル効果から過量の休止種を形成し、その結果、前述した平衡を左に導く(k_{deact} が増加する)(非特許文献1)。従来のプロセス内では全ての鎖が終結される実質的な結果が発生するが、これとは違って、CRPでは終結された鎖は単に全ての鎖の一部のみ(1ないし10%)で存在し、多数の成長鎖が存在する。残存する種は、ブロック共重合体などを形成するための再活性、官能性、鎖拡張性などの能力を有する休止種である。よって、CRPはリビング(living)システムとして挙動する(非特許文献2)。さらに、少なくとも伝播速度と同程度の、相対的に速い開始速度は、分子量制御($DP_n = [M] / [I]_0$;すなわち、重合度は添加された開始剤の濃度に対して消費されたモノマーの濃度比として定義される)及び狭い分子量分布を提供する。

20

30

【0005】

本明細書において、ポリマー(polymer)とは一般に5またはそれ以上のモノマーが化学的に結合されたマクロ分子である。前記ポリマーは、ランダム共重合体、統計的(statistical)共重合体、交互(alternating)共重合体、傾斜(gradient)共重合体、周期(periodic)共重合体、テレケリック(telechelic)ポリマー、及びブロック共重合体、グラフト(graft)ポリマー、スター(star)ポリマー、ボトルブラシ(bottle-brush)共重合体、櫛型(comb)ポリマー、分岐(branched)または多分岐(hyperbranched)ポリマーを含む任意のトポロジーを有するポリマー、その他のポリマー構造はもちろん粒子表面や偏平な表面に付着されたポリマーなどを含む単独重合体及び共重合体を含む。

40

【0006】

ATRPプロセスは、最も頻繁に使われるCRP技術であり、コーティング剤、シール剤、接着剤、分散剤はもちろん健康及び美容製品、電子的応用、並びに生物医学応用品などのような多様な特性を有する材料に対して、商業的利用可能性を提供することができる

50

技術である。最も頻繁に使われる ATRP プロセスは、最も代表的な物質である銅のような酸化還元活性のある遷移金属化合物が触媒として用いられた簡単かつ可逆性のハロゲン原子の伝達に基づく。

【0007】

ATRP プロセスは制御/「リビング」ラジカル重合 (CRP) の最も効果的な方法の一つであり、共同譲受人として出願した一連の特許文献 1 ~ 24 などの米国特許及び米国特許出願などに具体的に開示されている。また、ATRP は共同著者であるマティジャスゼウスキーの名義で刊行された多数の刊行物に開示されており、いくつかの文献で検討された (非特許文献 3 ~ 6 参照)。このような刊行物には、類似の重合過程が遷移金属触媒重合 (transition metal mediated polymerization) または原子移動重合 (atom transfer polymerization) などのように他の名称で言及されているが、これらの過程は相互類似であり、本明細書ではこれを「ATRP」と表現している。

10

【0008】

ATRP プロセスは、以下に示すように、商業的に利用可能な多数の開始剤が使用でき、ウェハー、無機コロイド、ガラス、ペーパー、及びタンパク質、DNA、炭水化物を含む生物活性分子と、多くの商業的ポリマーを含む多様なマクロ開始剤 (macroinitiator) が容易に合成でき; ATRP によって生成された多数のポリマーは親核置換、ラジカル添加、または他のラジカル結合反応を通じてアジド、アミン、ホスフィン及び他の官能基が末端のハロゲンを代替することで末端基の容易な官能性付与または変形が可能になり; 多様な (共) 重合可能なモノマーが利用可能であるなどの特定の利点がある。ARTP プロセスはブロック共重合体、傾斜共重合体、周期共重合体などに存在する官能基及び組成物の成分を調節する能力と結合してスター、櫛型、及びデンドリマーのような複合体トポロジーを有する巨大分子の生産を可能にして、ポリマーの立体規則性 (tacticity) までも調節可能にする。ATRP プロセスは、バルク内、有機溶媒内、同質または異質状態下の水内、またはイオン性液体内、超臨界 CO₂ 内で行える簡単な過程である。

20

【0009】

多くの商業的なプラスチック材料は、有機ハロゲンタイプの難燃剤を用いることで火に燃えない不燃性を有するように製造される。しかし、このような方法は難燃剤の毒性、溶融進行中の装備の腐食、及び進行中やその後の火災で煙と有毒性フューム (fume) が放出されるなどの問題を引き起す。よって、従来の難燃剤を、無毒性であって前述したような難燃性を避け得る水酸化アルミニウム (ATH) 及び水酸化マグネシウム (MDH) のような無機物質として代替するため、多くの努力がなされている。このような種類の難燃剤は、ATH 及び MDH 両方とも火災中に水蒸気を放出するため、最も環境にやさしい物質であると予想される。放出された水は火炎を遮断し、空気と接触したときに可燃性のガスを希釈させることで酸素を遮断する。また、ポリマー製品の表面に形成されたチャー (char) は、可燃性分解生成物の流れを遮ることで熱の絶縁膜として作用する。添加剤は単独または他の膨張性添加剤の存在下で作用する。しかし、ATH は約 180 で脱水が始まるため、加工温度が 200 以上であるポリエステルのような熱可塑性樹脂では使

30

40

【0010】

ATH 及び MDH は両方とも若干の欠点がある。有効な難燃剤として作用するためには高充填荷重 (60 重量%) が必要であり、機械的特性において深刻な損失がもたらされる恐れがあり、特に伸張破壊及び曲げ変形で応力白化現象などが発生することがある。近年、電線産業において、電線の絶縁材料として熱可塑性物質ベースの樹脂の開発が強く求められている。特に最近では、主なポリマーとして使われる PVC 及び PE/EVA に可塑性を与えて自動車用の絶縁電線に適用している。PVC はポリオレフィンより難燃性に優れ

50

るが、塩素を含む化学物質を放出する恐れがあるため、健康及び環境問題の原因になる。

【0011】

M D H 粒子で充填されたポリプロピレン組成物に関する近年の技術は H o n g 等によって開示されている（非特許文献7）。該文献の従来技術に対する要約で、粒子の形態、大きさ、分散度、粒子に適用された表面コーティングが M D H が充填された P P 組成物の機械的特性に対して影響を与えると開示している。フィラーとポリマーマトリクスとの間に凝着がないため、M D H の混合量の増加に比例して引張降伏強度（*t e n s i l e y i e l d s t r e n g t h*）が減少することが知られている。しかし、ステアリン酸ナトリウムを用いた表面コーティングは樹脂との親和性を向上させるが、充填剤とマトリクスとの間に化学的結合は提供しない。また、ステアリン酸を用いた表面コーティングは、凝着の発熱作用が低いために、純粋な M D H を含む組成物に比べて組成物の引張降伏強度が減少する。P P g M A 分子は P P g M A にグラフトされたカルボキシル基とフィラー表面の水酸基との間の酸 - 塩基作用に起因して充填剤の表面で化学的に結合されるという報告がある。表面作用が偶然に起きることで、P P g M A / M D H 混成が改善されているにもかかわらず、それぞれのマトリクス物質のために互いに異なるグラフトポリマーが用意されなければならない。共重合体に偶然にグラフトされるため、分子量を調節することができず、最終組成物構造の形態も、M D H 粒子に付着した物質の量も調節することができなくなる。

10

【0012】

したがって、難燃性を提供し、特性を改善するため、ポリオレフィン、熱可塑性及び熱硬化性プラスチック内に効果的に分散可能である環境的に柔軟な難燃剤が求められている。開示された物質はマトリクスポリマーで混和可能なポリマー鎖が付着された粒子であり、これら粒子は本質的にナノ組成物粒子であって、ここに付着されたポリマー鎖はマトリクス全体に亘って粒子が均一に分散するように作用し、その結果物である混合物（*a l l o y*）では応力挙動のようなバルクの物理的特性が改善される。

20

【0013】

本明細書で引用された参考文献に含まれている定義は本願に適用されるが、本発明を詳細に説明する前に、本発明は特定組成物、成分または工程段階に限らずさまざまに応用される可能性があることと理解されなければならない。また、本願で使われた技術用語は単に特定実施例を説明するためのものであって、これらを限定するためのものではないことを理解しなければならない。

30

【0014】

本明細書及び添付された特許請求の範囲で使われたように、文章にて明らかに示さない限り、単数表記は複数を含むことを理解しなければならない。例えば、「ポリマー」は1つ以上のポリマーを含み、「置換基」は1つ以上の置換基を含み、「層」は1つ以上の層を含む。

【0015】

置換基または化合物を指称するために使われる「不活性」とは、（1）前記置換基または化合物と接触する可能性がある試薬の存在下で、または（2）前記置換基または化合物が置かれる条件下（例えば、不活性残基が基材表面に付着した後に起きる化学工程）で、前記置換基または化合物が変形されないことを意味する。

40

【0016】

選択的に置き換えられた炭素原子を指すために使われる「利用可能な」とは、1つ以上の水素原子と共有結合された炭素原子を指し、ここで水素原子は前記分子の残り構造を破壊するか又は不安定化させない限り、指定された置換基によって置き換えられ得る。

【0017】

「選択的」または「選択的に」とは、その後説明する状況が生じることも生じないこともあり得るという意味であり、したがって説明には前記状況が生じた例と生じなかった例を含む。例えば、「選択的に置き換えられた」という用語は、非水素置換基が存在するか又は存在しないことを意味し、したがって説明には非水素置換基が存在する構造、及び

50

非水素置換基が存在しない構造を含む。

- 【特許文献1】米国特許第5,763,548号
 【特許文献2】米国特許第5,807,937号
 【特許文献3】米国特許第5,789,487号
 【特許文献4】米国特許第5,945,491号
 【特許文献5】米国特許第6,111,022号
 【特許文献6】米国特許第6,121,371号
 【特許文献7】米国特許第6,124,411号
 【特許文献8】米国特許第6,162,882号
 【特許文献9】米国特許第6,407,187号 10
 【特許文献10】米国特許第6,512,060号
 【特許文献11】米国特許第6,538,091号
 【特許文献12】米国特許第6,541,580号
 【特許文献13】米国特許第6,624,262号
 【特許文献14】米国特許第6,624,263号
 【特許文献15】米国特許第6,627,314号
 【特許文献16】米国特許第6,759,491号
 【特許文献17】米国特許出願第09/534,827号
 【特許文献18】米国特許出願第09/972,056号
 【特許文献19】米国特許出願第10/034,908号 20
 【特許文献20】米国特許出願第10/269,556号
 【特許文献21】米国特許出願第10/289,545号
 【特許文献22】米国特許出願第10/638,584号
 【特許文献23】米国特許出願第10/860,807号
 【特許文献24】米国特許出願第10/684,137号
 【特許文献25】米国特許出願第10/781,061号
 【特許文献26】米国特許出願第10/992,249号
 【非特許文献1】Fischer, H. Chem, Rev. 2001, 101, 3581-3610
 【非特許文献2】Greszta, D. et. al. Macromolecules 1994, 27, 638 30
 【非特許文献3】ACS Symp. Ser., 1998, 685
 【非特許文献4】ACS Symp. Ser., 2000; 768
 【非特許文献5】Chem. Rev. 2001, 101, 2921-2990
 【非特許文献6】ACS Symp. Ser., 2003; 854
 【非特許文献7】Hong, et. al: Journal of Applied Polymer Science 97: 2311-2318, 2005
 【発明の開示】
 【発明が解決しようとする課題】
 【0018】 40
 本発明は、前述したような従来技術の問題点を解決するために、水酸化マグネシウムからなるコア及び連結された共重合体鎖を含む有機/無機ハイブリッド粒子の製造方法を提供することを目的とする。前記共重合体鎖は、標的とされたプラスチック物質に分散して機械的物性、電気的物性、及び難燃性を改善させるための目的で選択され得る組成成分からなる。
 【課題を解決するための手段】
 【0019】
 上記の目的を達成するため、本発明は連結された鎖の M_n / M_w が 2.0 未満である (共) 重合体鎖が付着された水酸化マグネシウム (MDH) 粒子を提供する。
 【0020】 50

また、本発明は、付着された開始剤の官能性によって行われる制御ラジカル（共）重合法である水酸化マグネシウム（MDH）組成物の製造方法を提供する。

【0021】

望ましくは、前記制御ラジカル（共）重合法は、NMP、RAFT/MADIX、及びATRPのうち選択された1つの方法である。

【0022】

望ましくは、前記制御ラジカル（共）重合法は、ATRPである。

【0023】

望ましくは、前記ATRPにおいて、反応が完了した後、溶媒/反応物内または添加された溶媒に溶解されることで前記MDH組成物から触媒複合体を分離することができるリガンドが選択される。

10

【0024】

望ましくは、添加されたプラスチック物質内にMDH組成物が分散されてなるポリマー混合物が提供される。

【0025】

望ましくは、スラリーまたは分散液内で重合が行われるMDH組成物の製造方法が提供される。

【0026】

望ましくは、最初のMDH粒子は、重合反応を開始させる官能基をさらに含む分子とのエステル化反応を行うことで官能化される。

20

【0027】

市販中の水酸化マグネシウム（ $Mg(OH)_2$ ）またはMDHの種類は多様である。プラスチックとMDHとの親和性を強化させるために、近年の粒子は沈澱過程を用いてシラン（Toshimitsu, J., Suzuki, J., Suzuki, J.: Eur. Pat. Appl.: 1422262, 2004）、アミンまたは重合による物質でコーティングされて、ポリマー内に（変性MDH粒子を）分散している。しかし、このような例で使われたMDHはその非特異的官能性により、明確に限定された組成成分の構造を提示することができない。

【0028】

組成成分の構造に対する1つのアプローチが、特開2005-179576号に開示されており、ここで調節されていないグラフト反応について記載している。前記組成成分は、3-メタアクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（不飽和C-Cダブルボンドを含むカップリング剤）で水酸化マグネシウムを処理し、フリーラジカル開始剤としてのAIBNの存在下で、スチレンがグラフトされてシラン処理された $Mg(OH)_2$ から付着されたポリマー層を有する $Mg(OH)_2$ 粒子を作り出すことで用意されている。前記ポリマー層の厚さは6.0nmであり、前記ポリマーの数平均分子量（ M_n ）は20,000であり、重量平均分子量（ M_w ）は95,000である。MWD（分子量分布）は4.0以上であり、任意的に付着されたポリスチレン鎖の厚さや前記粒子に付着された鎖の数を調節する方法はない。

30

【0029】

したがって、通常のプラスチックで組成成分構造の分散性を改善するために、MDH粒子にラジカル共重合可能な鎖を制御可能にグラフトする過程が必要である。「調節可能に重合される」の定義は引用された文献の記載と同様である。

40

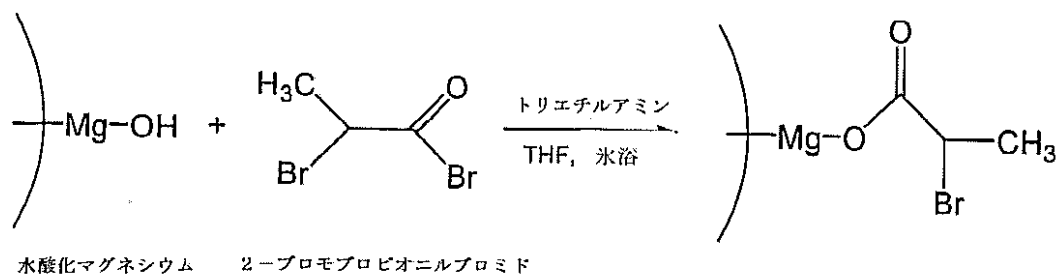
【0030】

$Mg(OH)_2$ 粒子はその表面に水酸基を含み、これらはATRP開始剤を提供するために官能化され得る。具体的に、官能化反応の一実施例はエステル化反応であり、下記化学式1に表しているMDH開始剤合成過程のように、プロモプロピオニルプロミドで反応を誘導することができる。

【0031】

【化1】

化1



10

【0032】

付着された鎖の一部だけがここに接触するマトリクス内の1つの粒子の分散を助けるため、粒子表面の全ての水酸基が最終物質で粒子の分散性を改善するために官能化される必要はない。しかし、MDH粒子と反応する最初の機能剤の量を調節することで目的に応じて結合された鎖数を調節することができる。ATRP開始剤の前駆体との反応によって機能するMDH粒子に存在する-OH基の割合は、粒子の大きさ及び官能化反応に使われる粒子に対する酸ハロゲン化物の比率によって0.01%ないし5%範囲で変化することができる。

20

【0033】

下記実施例では、開始種が0.1ないし1.0%範囲で連結された粒子が使われた。

【0034】

本発明では、商業的に使用することのできるMDH粒子が使われた。

【0035】

本発明の他の実施例では、ATRP触媒複合体に対するリガンドは、最終MDH組成物から添加された樹脂に吸着させるかまたは添加された溶媒に抽出させることで、触媒複合体を分離するように選択され得る。

【0036】

逆ATRPまたはAGET ATRPが使われた場合はそのまま、または、正ATRPが使われれば、還元の後、前記触媒は再利用することができる。

30

【0037】

前記付着されたハロゲン化合物の官能基は、他のCRPプロセスを誘導しようとするのであれば、公知された過程を用いてNMPまたはRAFTのための開始剤に転換することができる。

【0038】

どのような技術であっても、その末端または粒子表面の利用可能な官能基にポリマーが共有結合されていれば、表面-結合ブラシポリマーの提供に使うことができる。以下、詳細に説明する望ましい技術は、リビングフリーラジカル重合開始剤もしくはリビングフリーラジカル重合開始剤の前駆体として前記露出された官能基の誘導反応とその後の置換または非置換されたビニールモノマーのリビングフリーラジカル重合を含む。

40

【0039】

共重合可能なビニールモノマーの範囲は引用された文献の記載と同様である。

【0040】

他の望ましい制御重合技術は、環状エーテル、ラクトン、ラクチドなどのような環状エステルにおいて、適切なプロモーターの存在下で、そして選択的にアルミニウムアルコキシドのような有機金属性プロモーターの存在下で表面開始される開環重合(ring-opening polymerization、以下、「ROP」とする)を含む。例えば、水酸基は開環重合のための重合開始部として用いることができる。

50

【0041】

ポリマーコーティングの厚さ及び共有結合されたポリマーの多分散度の変化は、重合時間、温度、触媒などのような因子によって容易に制御することができる。

【0042】

さらに他の望ましい重合技術は、基材表面に結合される明確に限定された開始基から開始される調節された過程を含む。このような重合技術はカチオン処理、メタセシス（ROMP）重合などを含むが、これに制限されることはない。他の方法では、前記官能基は縮合重合に関係し得るが、この場合には、重合段階によってモノマー、オリゴマー及びポリマーがその表面に付着された官能基と反応する。

【0043】

従って、本発明は（共）重合体鎖が付着されたMDH粒子の製造及びその用途に関し、標的とされたプラスチック材料に混合可能な物質を提供するために、前記付着された（共）重合体鎖の分子量、組成成分、及び官能性を選択することができる。

【0044】

単独でまたは他の膨脹性添加剤との結合を通じて製造されたMDHナノ組成物粒子は、最終組成物の構造に難燃性を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

以下、MDH粒子をポリマー鎖に結合する方法を説明する。後述する例は本発明に関する実施例であるが、グラフト反応を行うための単一重合法に本発明が限定されることはない。

【実施例】

【0046】

MDH（ $d = 50 \sim 100 \text{ nm}$ 、 $a = 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、堺化学工業株式会社製）をコンベクションオープンで完全に乾燥した。他の反応物はアルドリッチ社製を用いて、モノマーを除いてはこれ以上の精製なく反応に使った。アクリレートモノマー内の重合抑制剤は塩基性アルミナの充填コラムを通すことで除去した。

【0047】

E1/C1：開始剤部分が付着されたMDH粒子の用意

乾燥したMDH（ 8.5 g 、 100 mM ）、トリエチルアミン（ 13.93 mL 、 100 mM ）及びTHF（ 150 mL ）を 250 mL フラスコに入れて氷浴（ice bath）につけた。2-プロモプロピオニルプロミド（ 15.71 mL 、 150 mM ）を滴下ポート（dropping funnel）を使って一滴ずつゆっくり添加するが、2-プロモプロピオニルプロミドは激しい発熱反応を起こすことがあるので気を付けて使わなければならない。混合物を2時間かき混ぜてから、これを濾過紙に注いだ後、薄い黄土色になるまで蒸留水で数回洗浄した。混合物の色が濃くなる場合、アセトン洗浄を追加して余分のプロミドを除去した。粉末を真空状態で乾燥した。さらに、ATRPで使うために、前記開始剤粉末は乳棒と乳鉢を使って粉碎した。この段階で、MDHは水を除去するために真空オープンで乾燥しなければならない、そうでなければ予期せぬ粉末の凝固が発生し反応性が低くなる。

【0048】

さらに他の工程がこの後の実験室規模の実施例でより望ましく行われたため、上記工程には比較例として含まれるが、この工程は、産業上良好な工程制御を有するはずである。

【0049】

E2：開発後の工程

乾燥したMDH（ 8.5 g 、 100 mM ）、トリエチルアミン（ 13.93 mL 、 100 mM ）及び無水THF（ 150 mL ）を 250 mL のフラスコに入れて氷浴につけた。2-プロモプロピオニルプロミド（ 15.71 mL 、 150 mM ）を滴下ポートを使って一滴ずつゆっくり添加した。このとき、2-プロモプロピオニルプロミドは激しい発熱反応を起こすことがあるので注意する。氷浴で混合物を2時間かき混ぜた後、反応物を常温

10

20

30

40

50

で保持させた。24時間が経過した後、前記混合物にTHFを添加し希釈して遠心分離した。その後、遠心分離した上澄み液を注ぎ出してきれいなTHFに換えた。この段階を液が無色透明になるまで繰り返した。

【0050】

E3：2-ブロモ-2-メチルプロピオニル開始剤をMDHに付着

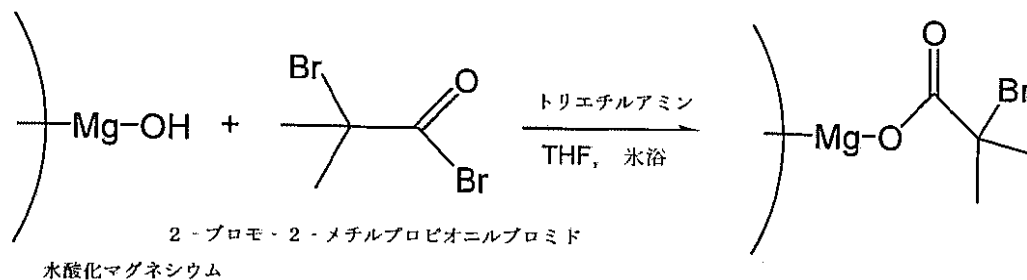
本段階で、MDH(8.5g、100mM)、トリエチルアミン(13.93ml、100mM)は冷たいフラスコのTHFによってスラリー状になり、2-ブロモ-2-メチルプロピオニルプロミド(18.54ml、150mM)は下記化学式2の作用開始剤が付着されたMDH粒子で示したような付着された開始剤を形成するために徐々に添加した。

10

【0051】

【化2】

化2



20

【0052】

次の実施例は、鎖成長の速度及び量を決めるために、精製されたモノマー及び酸素が排除された環境が使われる反応動力学に従って行った。産業的環境では反応動力学は明確に規定されており低レベルの空気が許容されうるため、このような前反応注意(pre-reaction care)は求められない。

【0053】

E4/C2：ポリスチレン鎖が付着されたMDH粒子の用意

30

本実施例には、第1官能基が付着されたMDH粒子を形成する手順の重要性について説明するための比較例が含まれている。上記のE1/C1で用意したMDH系開始剤は1つのMDH粒子からグラフトする第1ATRPに使われる。

【0054】

Mg(OH)₂ 開始剤(0.073g; 0.2226mM)、PMDETA(0.077g; 0.4451mM)、スチレン(2.315g; 22.256mM)及び2滴のトルエンを50mlのシュレンクフラスコに入れた。窒素を用いて浄化しながら、3回連続で冷凍-ポンプ-解凍(freeze-pump-thaw)サイクルを行った後、CuBr(0.064g; 0.4451mM)をフラスコに添加して110で2時間バルク重合を行った。この反応で製造されたポリマーはGPC(ゲルろ過クロマトグラフィー)で測定された分子量として 2.6×10^5 であり、PDIは1.73であった。開始剤とモノマーの割合は1:100であるが、分子量は開始剤がモノマーに比べて2.5倍大きい。実際値と理論上の分子量との相当な差は、MDH粒子の官能化の非均質性に起因し、このような開始剤の不均一な分布の理由としては水酸基の反応性が低いことが考えられ、官能化後粒子を乾燥する間に粒子のサイズが過度に大きくなることからさらに著しくなることがある。シリカ粒子の官能性についての文献(Kohji Ohno et al., *Macromolecules* 2005 38, 2138)によれば、全ての反応中に粒子を濡れた状態に維持することが、開始剤及び粒子から成長したポリマー鎖の均一な分布のために必須である。前記文献において、著者は遠心分離法を用いて数回の溶媒入れ替えを行った。粒子を常に濡れた状態に維持する前述したアプローチは、次の実施例で使

40

50

われた。また、前記文献では、さらに小さいMDH粒子が凝集の問題の克服に役立つということも紹介されている。

【0055】

E5/C3：ポリ(ブチルアクリレート)鎖が付着されたMDH粒子の用意

本実施例は、ATRP触媒複合体を形成するために使われるリガンドが適切な活性を有する触媒複合体の提供のためにのみ選択されるとき、如何なる現象が発生するかを示すための比較例が含まれている。

【0056】

ブチルアクリレートのバルク重合は官能化されたMDH粒子からのATRPを通じて行われた。エチル2-プロモイソブチレートは重合の進行度を観察するための犠牲開始剤として使われた。Mg(OH)₂-開始剤(0.164g)、エチル2-プロモイソブチレート(0.098g)、PMDETA(0.173g)、ブチルアクリレート(3.2g)、及び2滴のトルエンを50mlのシュレンクフラスコに入れた。窒素を用いて浄化しながら、3回連続で冷凍-ポンプ-解凍サイクルを行った後、CuBr(0.144g)をフラスコに添加して50 でバルク重合を行った。この実験では、反応速度が速過ぎてその調節が難しく、これはPMDETA触媒複合体を使ったことに因ると考えられる。前記反応が50 で10時間維持されたにもかかわらず、反応物の色は反応開始後2時間で暗い緑に変わった。前記犠牲開始剤の使用により、1時間後には分子量が3、570、PDIが1.08であり、10時間後には分子量が9、040、PDIが1.14であるフリーポリマーの成長を確認することができた。1時間に31%であったモノマーの転換率が、10時間でほぼ99%に増加した。重合が完了した後、固体組成物粒子はTHF内で遠心分離法を繰り返して分離したが、Cu(II)複合体を水溶性Cu(I)複合体に転換する錫オクタノエート還元剤を用いたにもかかわらず、CuBr₂から白色のMDH粒子を分離することはほとんど不可能であった。このような問題は、Cuを含む不溶性複合体を形成するリガンドとしてPMDETAを使ったために引き起されたのである。

10

20

【0057】

次の実施例では、水溶性複合体を形成するリガンドとしてdNbipyを用いる。

【0058】

E6：ブチルアクリレート鎖が結合されたMDH粒子

開始剤が付着されたMDH粒子(0.312g、0.95mM)、2-プロモプロピオン酸メチル(0.0056mL、0.05mM)、dNdpy(0.409g、1mM)、及びブチルアクリレート(36.6mL、250mM)を50mLのシュレンクフラスコに入れた。窒素気体を用いて浄化しながら、3回連続で冷凍-ポンプ-解凍サイクルを行って反応物内の不純物を除去した。前記フラスコにCuBr(0.072g; 0.5mM)を添加して反応器を70 に予熱した油浴(oil bath)に入れた。本実施例で、2-プロモプロピオン酸メチルはMDH粒子の表面から成長したポリマーの分子量を評価するための犠牲開始剤として使われた。前記犠牲開始剤はMDH粒子に付着された前記開始剤と類似の2次構造を有する。前記MDHの表面に付着された開始剤と犠牲開始剤との割合が0.95:0.05であると仮定しても、これに対して正確に測定する必要がある。注射器でガスを除去する過程を経ながら反応が行われる間に得られたサンプルを用いて転換率及び分子量を周期的に測定した。これら結果は図1に示した。分子量に関する図から、開始剤は遅くて不規則に作用するが、徐々に状況が安定化していることが分かる。もし、CuBr₂の添加が開始効率を増進させるのであれば、このような現象は純粋なCuBrの使用によって引き起される速い開始反応速度に起因している。22時間が経過した後、最終分子量は51,230、PDIは1.17に至り、これは反応からグラフトが好適に調節されたことを表す(成長したポリマーの分子量測定は粒子から付着した鎖を開裂した後に行った)。重合反応が終わった後、フラスコ内の混合物をガラス瓶に注いで、THFと共に激しく混合した。dNdpyとCuBr₂の複合物は、官能基を有する粒子から注ぎ出した上澄みのTHFに溶解しており、官能基を有する粒子は再びTHFに分散させた。このような混合/遠心分離過程は5回繰り返した。前記粒子は真空チャンバー

30

40

50

内で乾燥した。

【0059】

前述した過程の経過を示すため、前記純粋なMDH、官能基を有する開始剤が付着されたMDH、及びポリ(n-ブチルアクリレート)鎖が結合された最終MDHに対するTGAダイアグラムが図2に示され、これは前述した3種のサンプル間の差を明らかに表している。通常のMg(OH)₂粉末は加熱時に27ないし30%の水を放出できることが知られている。図中の曲線によれば、MDHと開始剤が付着された粒子との間には約3%程度の差があり、付着された開始官能基の存在を示している。MDH粒子の付着されたポリマーは、略39%程度が水と有機部分である。残りの部分はMg(OH)₂の脱水によって形成されたMgOである。

10

【0060】

E7: ブチルアクリレート鎖が結合されたMDH粒子

新たなバッチのMDH粒子の官能化過程で、乾燥される間に巨大粒子に凝集し、このように乾燥された粒子は均一な粒子に粉碎され難いことが分かった。ブチルアクリレート重合が前述したような非均質な粒子から誘導されると、MWは時間が経つにつれて増加するが、最終ポリマーのPDIは1.49のような大きい値になる。よって、巨大粒子に凝集することを防止するために、分離過程で常に「湿った」状態が維持されなければならない。粒子がTHF内でトリエチルアミン及び2-プロモプロピオニルプロミドと反応した後、ここに水を追加して混合し、1時間遠心分離した。遠心分離後、溶媒を除去してきれいな水を添加する。これらの過程を5回繰り返してHBrを除去した。前述したようなスラリー/遠心分離過程を通じて前記溶媒はTHFに置換された。前記粒子はTHFスラリーとして蓄えられる。重合の前に、前記粒子は再び遠心分離してTHFをブチルアクリレートに変えた。前記粒子とモノマーとの混合物は50mlのシュレンクフラスコに入れ、下記表1(ブチルアクリレート重合のための試薬とその含量)に示されている反応に必要な他の試薬をフラスコに添加した。

20

【0061】

【表1】

表1

No.	反応物	MW	含量		mM
1	Mg(OH) ₂ - 開始剤	328	3.05g	Ini.:0.136g	Ini.:0.5
2	2-プロモプロピオン酸 エステル	167	0.084g	0.056ml	0.5
3	CuBr	143.5	0.036g		0.25
4	CuBr ₂	223.4	0.0028g		0.0125
5	dNdpv	408.7	0.205g		0.5
6	ブチルアクリレート	128	32g	36.57ml	250
7	トルエン		2滴		

30

40

【0062】

前記反応は、70℃で50時間行った。重合が行われる間の分子量、多分散度、転換率は図3に示した。

【0063】

前記実験から、以前の他の実施例に比べさらに改善された調節性が発現され、これはCuBr₂と湿った粒子を使った結果であることが分かる。

【0064】

MDHに付着されたポリマー鎖の分離

50

本過程は、先行文献 (H. G. Bøslashr n e r , K . B e e r s , K . M a t y j a s z e w s k i , S . S . S h e i k o a n d M . M ö m l l e r , M a c r o m o l e c u l e s 2 0 0 1 , 3 4 , 4 3 7 5) に開示された従来の方法を用いて行った。

【0065】

50 ml の丸底フラスコに MDH - p o l y B A (5 0 m g)、THF (3 0 m l)、1 - ブチルアルコール (1 5 m l)、及び濃縮された硫酸 (1 m l) を充填した。前記フラスコに水凝縮器を取り付け、前記混合物は 1 週間 9 5 ないし 1 0 0 で攪拌した。前記溶媒は真空下で除去し、残余固形分はクロロホルムに分散させた。少量の水を用いて硫酸成分を抽出すると、有機成分が分離され、溶媒は蒸留によって除去した。前記残余固形分は無水化 THF に分散させた。前記液体内の MDH は P T F E 膜で濾過して除去し、前記濾過物内の分離された p o l y B A の分子量は G P C を用いて分析した。結果は図 4 に示しており、図 4 でフリーポリマーの分子量と比較される。フリーポリマーの分子量と多分散性は 2 0 , 3 0 0 と 1 . 4 9 であり、開裂されたポリマーの分子量と多分散性は 1 9 , 1 0 0 と 1 . 1 6 であって、それぞれは重合過程で調節されたグラフトが発現されたことを示している。

10

【0066】

MDH - p o l y B A ハイブリッド粒子の分析

2 つのガラス瓶の 1 つは原形 MDH を、他の 1 つは MDH - p o l y B A 粒子を THF で分散させ、スラリーの安定性比較のために並べて置いた。時間が経つにつれて、前記原形 MDH の方は 3 0 分後から沈殿物が生成し始め、5 時間後には完全に沈殿された。一方、MDH - p o l y B A 粒子は、2 週が経過した後にも相変わらず安定した分散性を保持していた。

20

【0067】

E 8 : MDH - p o l y M M A ハイブリッド粒子の合成

平均粒径が 8 0 n m である MDH 粒子に p o l y M M A 鎖を付着するため、前述した実施例における MMA モノマー重合と類似の方法を用いた。このような反応において、A T R P プロセスに好適な MMA に結合された開始剤を形成することと同様に、MDH 粒子は氷浴内でトリエチルアミン及び THF を用いて 2 - プロモ - 2 - メチルプロピオニルブロミドと反応することで官能化される。この実験で、エチル 2 - プロモイソブチレートは重合進行度及び p o l y M M A の分子量をチェックするために第 3 犠牲開始剤として採択された。前記 MDH 粒子に付着された開始剤部分の量は評価し難いため、前記 MDH 粒子に 1 % の開始剤部分が付着されるという仮定下で化学量論的に計算した (正確な分析のために、事後に開始剤が付着された粒子に対して元素分析を行い、以下に提供した)。その結果、前記 MDH 粒子内の水酸基 6 0 個のうちの 1 つ程度が実際に官能化されたことが分かる。

30

【0068】

開始剤が付着された MDH 粒子 (1 g、推定された開始剤の量 : 0 . 1 7 m M)、エチル 2 - プロモイソブチレート (0 . 0 2 5 m l、0 . 1 7 m M)、d N d p y (0 . 0 7 g、0 . 1 7 m M)、メチルメタクリレート (3 6 . 4 m l、3 4 0 m M)、及び M E K (3 0 m l) を 5 0 m l のシュレンクフラスコに入れた。窒素気体を用いて浄化しながら、3 回連続で冷凍 - ポンプ - 解凍サイクルを行って反応物内の不純物を除去した。前記フラスコに C u B r (0 . 0 1 2 g、0 . 0 8 3 m M)、C u B r ₂ (0 . 0 0 0 9 4 g、0 . 0 0 4 2 m M) を添加した後、前記反応器を 7 0 に予熱した油浴に載置した。前述した反応が行われる間に、少量のサンプルを用いてフリーポリマーの分子量と重合の進行程度を測定した。2 4 時間が経過した後、空気に露出させて反応を終結させた。フラスコ内の粘性のある白い混合物を遠心分離管に注いで、きれいな THF と混合した。十分に混合した後、この混合物を遠心分離して沈殿された粒子からきれいな上澄み液を注ぎ出した。これによって THF に溶解されたフリーポリマーはもちろん d N d p y と C u B r ₂ との複合体を共に除去した。不純物を除去するために、この段階を 5 回繰り返した。他の物

40

50

質の除去を確認するために、遠心分離管内の上澄み液をサンプルとして用いてNMR分析を行ったが、THFのピークのみが観察された。

【0069】

反応進行程度、転換率、分子量、及びPDIは、前記反応をモニターするためフリーポリマーを用いて重合過程の間に測定された。過大な溶媒としてMEKが添加されても、反応が始まってから12時間が経過して急なゲル化が観察され、フラスコ内の混合物が粘性を有するようになった。前記PDIはゲル化が進むにつれてその値が大きくなり始めた。結果的に、24時間が経過した後、Mnが127,000、PDIが1.40であるpoly MMAの付着された粒子が76%の転換があつてから合成された。

【0070】

AFMはMDH粒子にポリマー鎖が実際に付着されたか否かをチェックするために使った。拡大イメージを図5に示した。前記粒子周辺の一部鎖は前記粒子表面上に広がっているのが検出される。

【0071】

E9: MDH - ポリ(メチルメタクリレート)ハイブリッド粒子の大量合成

また、より好適に実用的なテストを行うために、MDH - ポリ(メチルメタクリレート)粒子を大量に用意した。

【0072】

この実験で使われる方法は前述した実験例で提示された大部分の方法と同様である。官能性開始剤が付着されたMDH粒子(17g、推定された開始剤: 3mM)、エチル2-プロモイソブチレート(0.44ml、3mM)、dNbpy(1.23g、3mM)、メチルメタクリレート(642ml、6M)、及びトルエン(100ml)を1リットルのシュレンクフラスコに入れた。窒素で浄化しながら、冷凍-ポンプ-解凍サイクルを3回繰り返して反応物内の不純物を除去した。前記フラスコにCuBr(0.215g、1.5mM)、CuBr₂(0.0168g、0.075mM)を添加し、反応器を70まで予熱した油浴に載置した。反応の進行に伴い、フリーポリマー鎖の分子量に対するGPC分析のために、反応混合物の少量のサンプルを周期的に採取した。43時間後、空気に露出させて反応を終結させた(除去の容易性のために全ての触媒をCu(II)に変換させた)。前記フラスコ内の粘性のある混合物を遠心分離管に注いで、きれいなTHFと混合した。完全に分散するように十分に混合した後、前記混合物を遠心分離して沈澱された粒子からきれいな上澄み液を注ぎ出すことでフリーポリマー鎖も共に除去した。THFに溶解されていたdNbpyとCuBr₂との複合体も、前記遠心分離段階で除去された。純粋なハイブリッド粒子を分離するために、前記スラリー/遠心分離過程は5回繰り返して行った。GPCを用いて測定したフリーポリマー鎖の分子量は120,800であり、PDIは1.18であった。その結果は図6に示した。

【0073】

E10: MDH - ポリ(ドデシルメタクリレート)ハイブリッド粒子の合成

オレフィンマトリクスポリマーとのさらに良好な混合特性を持たせるために、MDH粒子により長いアルキル官能基を有するポリマー鎖を付着させてドデシルメタクリレート(DDMA)モノマー重合を行った。

【0074】

開始剤が付着されたMDH粒子(1g; 推定された開始剤部分: 0.17mM)、エチル2-プロモイソブチレート(0.025ml、0.17mM)、dNdpy(0.07g、0.17mM)、ドデシルメタクリレート(19.93ml、68mM)、及びトルエン(30ml)を100mlのシュレンクフラスコに入れた。窒素で浄化しながら、冷凍-ポンプ-解凍サイクルを3回繰り返して反応物内の不純物を除去した。フラスコにCuBr(0.012g、0.083mM)、CuBr₂(0.00094g、0.0042mM)を添加して反応器を油浴に70まで予熱した載置した。反応中に、フリーポリマーの分子量と重合の進行程度を測定するために、反応混合物の少量のサンプルを周期的に採取した。50時間後、空気に露出させて反応を終結させた。前記フラスコ内の粘性の

10

20

30

40

50

ある混合物を十分混合した後遠心分離管に注いで、きれいなTHFと混合した。十分に混合した後、混合物を遠心分離して沈澱された粒子からきれいな上澄み液を注ぎ出すことで、THFに溶解されていたフリーポリマー及び形成されたdNdpyとCuBr₂との複合体を除去した。この段階は純粋なハイブリッド粒子を分離するために、5回繰り返して行った。転換の進行度及び分子量は重合が行われる間にフリーポリマーを用いて測定し、その結果は前述した反応が比較的的好適に調節されたことを示している。初期には速い反応速度が観察され、時間に対する分子量の増加勾配は減少していることが分かった。最終ポリマーの89%の転換率における分子量は52,300であり、PDIは1.21であった。

【0075】

E11:MDH-ポリ(オクタデシルメタクリレート)ハイブリッド粒子の合成

オクタデシルメタクリレート(ODMA)モノマーは本質的に長いアルキル鎖を有しているため選択された。ナノ組成物に付着されたポリマー鎖の化学的性質/組成は、ポリマーブレンドにおいて親和性と独特の特性を決定する基本的な要素であるため、ODMAはオレオフィリック(oleophilic)マトリクスに溶解され得る組成物構造を製造するための有望な候補物質である。

【0076】

モノマーは重合に先立って従来の方法を用いて精製した。オクタデシルメタクリレートはヘキサンに溶解させ、5%のNaOH水溶液で4回抽出した。無水硫酸マグネシウムで有機相を乾燥させた後、前記溶液を中性のアルミナに通過させ、減圧下で前記溶媒を除去した。予め用意した開始剤が付着されたMDH粒子(1g;推定された開始剤量:0.17mM)、エチル2-プロモイソブチレート(0.025ml、0.17mM)、dNdpy(0.07g、0.17mM)、オクタデシルメタクリレート(22.21ml、56.7mM)、及びトルエン(30ml)を100mlのシュレンクフラスコに入れた。窒素で浄化させた後、冷凍-ポンプ-解凍サイクルを繰り返して反応物内の不純物は除去した。該フラスコにCuBr(0.012g、0.083mM)、CuBr₂(0.00094g、0.0042mM)を添加して反応器を70℃まで予熱した油浴に載置した。前記反応中の重合の進行度はモノマーの転換率とフリーポリマーの測定された分子量による。57時間が経過した後、空気に露出させて反応を終結させた。他の全ての過程はODMAの重合とほとんど同様であった。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明によれば、MDH粒子はATRP重合のための好適なさまざまな開始剤で官能化することができ、ナノ組成物構造は多様なモノマーを用いたグラフトされた重合によって用意することができる。触媒複合体は適切な反応速度を得て最終組成物粒子を分離し易くするために選択することができる。

【0078】

上記の制限された例は、概念を説明しており、引用文献に記載されたように、任意の(共)重合可能なモノマーが基材に分散されるための複合構造の調整に使用することができる。

【0079】

一方、上記実施例では、単独重合体が提供されたが、共重合体は引用文献に記載されたように用意することができる。傾斜共重合体が結合されたナノ複合体は、特にブレンドの強化と難燃性付与のために使用することができる。

【0080】

また、ニトロキシド媒介重合とRAFT/MADIX重合のための官能化において、前記付着されたハロゲン化合物の官能性を如何に転換させるかは知られているため、前記MDH粒子の官能化のための開示された工程は、MDH粒子から任意の制御ラジカル重合の開始に好適な粒子を提供するために使用することができる。

【0081】

10

20

30

40

50

さらに、固有の官能性または付加された官能性は、他の制御された重合過程を開始するために採択されることもできる。

【0082】

したがって、前述した実施例から、鎖の組成物が接触するモノマー単位の選択によって調節され得る付着されたポリマー鎖を有するMDH粒子を用意可能であることが分かる。鎖の長さは付着する開始基の数、モノマー濃度、そして温度、時間、選択される溶媒、及び組成物に好適な触媒など適切な反応条件の選択を考慮して、予め決定することができる。

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】図1は、MDH粒子からグラフトされたブチルアクリレートの分子量分布図（1時間後、 $M_n = 26,680$ ；2時間後、 $M_n = 24,790$ ；4時間後、 $M_n = 21,480$ ；22時間後、 $M_n = 51,230$ ）。

【図2】図2は、純粋なMDH、開始剤が付着されたMDH、及びポリマー（ポリ（*n*-ブチルアクリレート））が付着されたMDHのTGAグラフ。

【図3】図3は、分子量、多分散性、及び転換率。

【図4】図4は、開裂されたポリマー（cleaved polymer）とフリーポリマー（free polymer）の分子量比較。

【図5】図5は、MDH-polyMMAに対する2D映像のAFM顕微鏡写真。

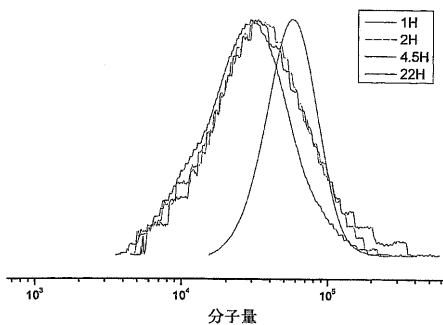
【図6】図6は、開始剤が付着されたMDHからMMAへの大容量重合が行われる間の分子量分布図。

10

20

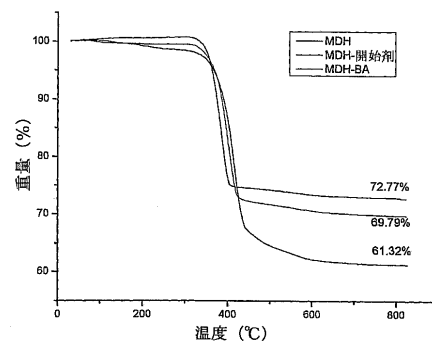
【図1】

図1



【図2】

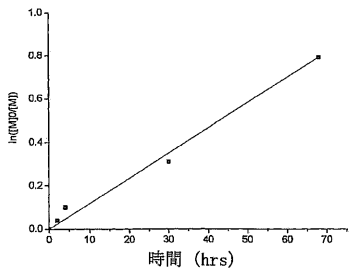
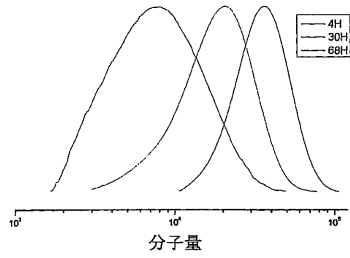
図2



【 図 3 】

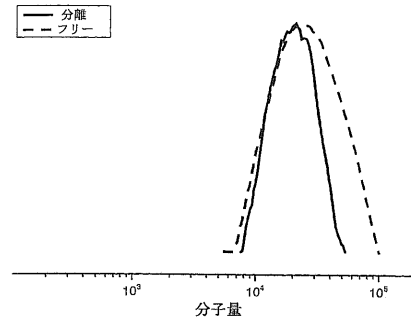
図 3

	2H	4H	30H	68H
M_n	2,100	6,300	18,700	32,300
PDI	1.49	1.47	1.39	1.15
転換率 (%)	4	10	27	55



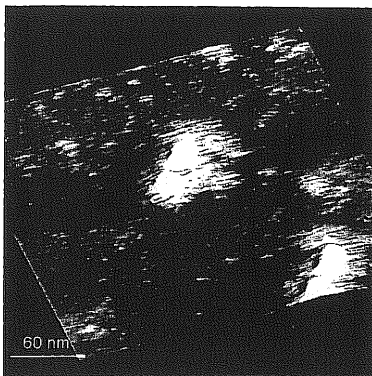
【 図 4 】

図 4



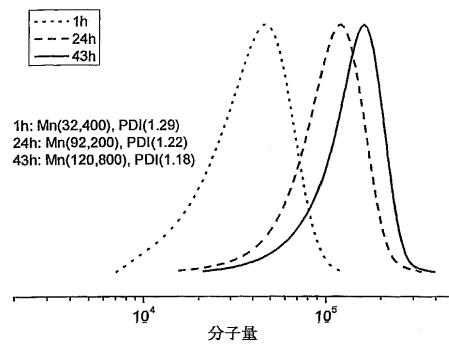
【 図 5 】

図 5





【 図 6 】

図 6



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2006/004535
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08K 3/20(2006.01)i, C08J 3/00(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC8 C08K 3/20; C08J 3/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Patents and applications for inventions since 1975 Korean Utility models and applications for Utility models since 1975 Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKIPASS (KIPO internal) "magnesium hydroxide, hybrid, polymer, tether, attach, graft"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Surface Initiated Polymerization from Nanoparticle Surfaces. Journal of Dispersion Science and Technology. 2003, Vol. 24, No. 3-4, pages 343-361	1-8
A	Synthesis of Polymer Brushes Using Atom Transfer Radical Polymerization. MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATION. 2004, Vol. 24, Part 18, pages 1043-1059 ISSN 1022-1336	1-8
A	US 6 620 516 B1 (MASAAKI KURIHARA. et al.) 16 September 2003 See the abstract, claims ; fig.1	1
A	US 6 858 696 B2 (MATHIAS DESTARAC. et al.) 22 February 2005 See the abstract, claims -----	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 FEBRUARY 2007 (07.02.2007)		Date of mailing of the international search report 07 FEBRUARY 2007 (07.02.2007)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer CHUNG, Jin Sung Telephone No. 82-42-481-5546 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2006/004535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6 620 516 B1	16-09-2003	AU 200064765 A1	13.03.2001
		AU 200064765 A5	13.03.2001
		CN 1206285 C	15.06.2005
		CN 1409746 A	09.04.2003
		DE 60027013 G0	18.05.2006
		DE 60027013 T2	11.01.2007
		EP 01243619 A1	25.09.2002
		EP 01243619 B1	29.03.2006
		EP 01243619 A4	22.01.2003
		US 6620516 BA	16.09.2003
		WO 0112726 A1	22.02.2001
US 6 858 696 B2	22-02-2005	WO 0208307 A1	31.01.2002

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(71)出願人 508132643

カーネギー メロン ユニバーシティ

CARNEGIE MELLON UNIVERSITY

アメリカ合衆国, ペンシルバニア州 15213-3890, ピッツバーグ, スイート 302, フォーブス アヴェニュー 4615

4615 Forbes Avenue, Suite 302, Pittsburgh, PA 15213-3890 (US)

(74)代理人 100097180

弁理士 前田 均

(74)代理人 100110917

弁理士 鈴木 亨

(74)代理人 100156834

弁理士 橋村 一誠

(74)代理人 100147393

弁理士 堀江 一基

(74)代理人 100146639

弁理士 船本 康伸

(72)発明者 オーケー, チェオン - ビン

大韓民国, ソウル 139-784, ノウォン - グ, チュンゲ2 - ドン, サング - エイ アパート, 17-309

(72)発明者 クルチスストフ, マティジャスゼウスキー

アメリカ合衆国, ペンシルバニア州 15213-3890, ピッツバーグ, スイート 302, フォーブス アヴェニュー 4615

F ターム(参考) 4J002 AA001 DE076 FB266 FD016

4J011 PA07 PB06 PB15 PB22 PC02 PC08

4J026 AC00 BA05 BA26 BB01 FA02 GA01 GA02 GA09