

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年3月7日(07.03.2024)



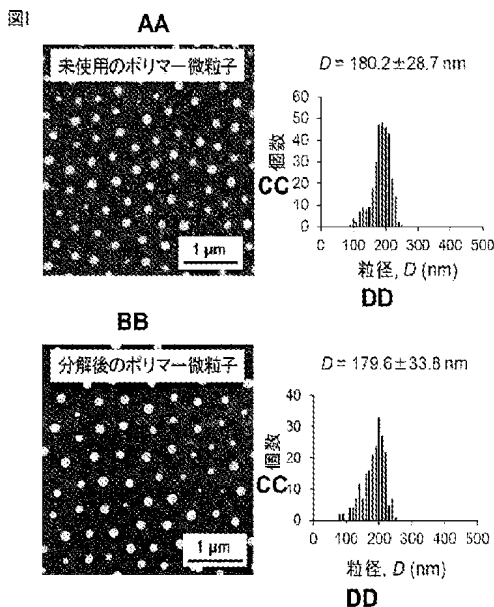
(10) 国際公開番号

WO 2024/048770 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 11/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/032035
- (22) 国際出願日: 2023年8月31日(31.08.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-138463 2022年8月31日(31.08.2022) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 大介 (SUZUKI, Daisuke); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目15番1
- 号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 湊 遥香(MINATO, Haruka); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMER FINE PARTICLES, POLYMER FINE PARTICLE MOLDED BODY AND METHOD FOR RECYCLING POLYMER FINE PARTICLES

(54) 発明の名称: ポリマー微粒子の製造方法、ポリマー微粒子成形体、及びポリマー微粒子のリサイクル方法



AA Unused polymer fine particles
BB Polymer fine particles after dismantling
CC Number of particles
DD Particle diameter

(57) Abstract: The present invention provides a method for recycling polymer fine particles, the method being applicable to various polymers. This method for recycling polymer fine particles comprises (A) a step for dismantling a first polymer fine particle molded body, which has been obtained by molding first polymer fine particles, into second polymer fine particles by applying external stimuli to the first polymer fine particle molded body.

WO 2024/048770 A1

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

一 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 多様なポリマーに適用可能なポリマー微粒子のリサイクル方法の提供。ポリマー微粒子をリサイクルする方法であって、(A) 第1のポリマー微粒子を成形した第1のポリマー微粒子成形体に外部刺激を加えることにより、第1のポリマー微粒子成形体を第2のポリマー微粒子に分解する工程を含む方法。

明 細 書

発明の名称：

ポリマー微粒子の製造方法、ポリマー微粒子成形体、及びポリマー微粒子のリサイクル方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリマー微粒子の製造方法、ポリマー微粒子成形体、及びポリマー微粒子のリサイクル方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、資源の枯渇及び環境汚染を抑制する観点からポリマーのリサイクル方法の開発が盛んにおこなわれている。ポリマーのリサイクル方法としては、ポリマーを溶媒に溶解させることにより精製し、ポリマーとして再利用する方法（例えば、特許文献1及び2）と、ポリマーをモノマーに分解して再利用する方法（例えば、特許文献3及び4）がある。

[0003] 特許文献1（特開2009-30017号公報）には、ポリメチルメタクリレート等のポリマーを水と、ポリマーに対する貧溶媒とを含む液体に溶解し、ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を再利用に供するポリマーのリサイクル方法が記載されている。

[0004] 特許文献2（特開2001-302842号公報）には、廃発泡ポリスチレンをリモネンに溶解し、リモネン溶液からリモネンを蒸発分離し、ポリスチレンを回収する廃発泡ポリスチレンの処理方法が記載されている。

[0005] 特許文献3（特開2006-83145号公報）には、回収された発泡ポリスチレンをd-リモネンからなる溶媒に溶解してポリスチレン溶液とする工程、該ポリスチレン溶液を加熱し、気化してポリスチレンを分離する工程、該ポリスチレンをスチレンモノマーとして再生する工程、再生された該スチレンモノマーを原料とし、フリーデルクラフト反応を用いて1, 1-ジアリールエタンを生成する工程、とからなる発泡ポリスチレンを用いたリサイクル方法が記載されている。

- [0006] 特許文献4（特開2004-196880号公報）には、ポリエチレンテレフタレートを加熱、溶融して解重合を行うに際し、押出機と、この押出機の出口に続いて設けられた反応器とを使用して、前記ポリエチレンテレフタレートの加熱、溶融、及び解重合反応を実施するとともに、前記押出機の出口以降においてグリコールを投入し、かつ前記押出機と反応器との間に設けられたミキサによって前記グリコールをポリエチレンテレフタレートと混合させるポリエチレンテレフタレートの解重合方法が記載されている。
- [0007] 一方、ポリマーの成形体として、ポリマー微粒子を成形した材料が提案されている（特許文献5及び6：特開2021-195521号公報、特開2022-91113号公報）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2009-30017号公報
特許文献2：特開2001-302842号公報
特許文献3：特開2006-83145号公報
特許文献4：特開2004-196880号公報
特許文献5：特開2021-195521号公報
特許文献6：特開2022-91113号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 上記のようなポリマーを溶媒に溶解させることにより精製し、ポリマーとして再利用する方法、及びポリマーをモノマーに分解して再利用する方法は、適用可能なポリマーに制限がある、精製プロセスが複雑である、製造コストが大きいなどの問題があった。
- [0010] 本発明の目的は、簡便な操作でポリマー微粒子の成形体からポリマー微粒子を製造する方法を提供することである。一実施態様では、ポリマー微粒子の成形体から製造されたポリマー微粒子は、再利用に供される。さらに、本

発明の目的は、簡易な操作により分解することができるポリマー微粒子成形体を提供することである。さらに、本発明の目的は、多様なポリマーに適用可能なポリマー微粒子のリサイクル方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 従来技術の方法は、ポリマーをポリマー鎖又はモノマーまで分解することにより、ポリマーを再利用するという試みである。一方で、本発明者らは、ポリマーを微粒子の形態で扱うことにより、多様なポリマーを成形し、分解して再利用することが可能であることを見出した。

[0012] すなわち、本発明は次の態様を含む。

[1]

ポリマー微粒子を製造する方法であって、
ポリマー微粒子の成形体に外部刺激を加えることにより、前記成形体をポリマー微粒子に分解することを含む方法。

[2]

前記外部刺激を加える方法が、溶媒により前記ポリマー微粒子を膨潤させることである、[1]に記載の方法。

[3]

前記溶媒が、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、炭素原子数2～6のアルコール、炭素原子数3～5のケトン、炭素原子数6～10の芳香族炭化水素、及び式 R^1COOR^2 （式中、 R^1 は水素、又は炭素原子数1～3のアルキル基であり、 R^2 は炭素原子数1～3のアルキル基である。）で表されるエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、[2]に記載の方法。

[4]

前記ポリマー微粒子を構成するポリマーが、(メタ)アクリレート系ポリマー又はポリ(メタ)アクリルアミド系ポリマーである、[1]～[4]の何れかに記載の方法。

[5]

ポリマーの微粒子を成形してなるポリマー微粒子成形体であって、
前記ポリマーを構成するモノマーの80モル%以上が、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、アルコキシ基含有メタクリレート、炭素原子数2以上のアルコキシ基含有アクリレート、（メタ）アクリルアミド、及びこれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーである、ポリマー微粒子成形体。

[6]

ロタキサン由来の構造を含まない、[5]に記載のポリマー微粒子成形体。

[7]

ポリマー微粒子をリサイクルする方法であって、前記方法が、
（A）第1のポリマー微粒子を成形した第1のポリマー微粒子成形体に外部刺激を加えることにより、前記第1のポリマー微粒子成形体を第2のポリマー微粒子に分解する工程
を含む方法。

[8]

前記成形前の第1のポリマー微粒子の平均粒径が50nm～5μmである、[7]に記載のリサイクル方法。

[9]

前記成形前の第1のポリマー微粒子の平均粒径と、前記分解後の第2のポリマー微粒子の平均粒径との変化率が15%以下である、[7]又は[8]に記載のリサイクル方法。

[10]

前記成形時に使用した第1のポリマー微粒子の総質量に対する、前記分解後に得られた第2のポリマー微粒子の総質量の比が、0.95以上である [7]～[9]の何れかに記載のリサイクル方法。

[11]

前記方法が更に、

(B) 前記工程 (A) で得られた前記第 2 のポリマー微粒子を成形して第 2 のポリマー微粒子成形体を製造する工程

を含む、[7] ~ [10] の何れかに記載のリサイクル方法。

[12]

前記工程 (B) における成形が、前記第 2 のポリマー微粒子が分散媒に分散された第 2 のポリマー微粒子分散体を用いて行われる、[11] に記載のリサイクル方法。

[13]

前記方法が更に、前記工程 (B) で得られた第 2 のポリマー微粒子成形体を、前記工程 (A) の第 1 のポリマー微粒子成形体として用いて、前記工程 (A) を再度実施することを含む、[11] 又は [12] に記載のリサイクル方法。

[14]

前記第 1 のポリマー微粒子成形体が、機能化剤を更に含む、[9] ~ [11] の何れかに記載のリサイクル方法。

[15]

前記第 2 のポリマー微粒子と前記機能化剤を分離する工程を更に含む、[14] に記載の方法。

[16]

ポリマー微粒子を用いたポリマーのクローズドループリサイクル方法であって、

(a) ポリマー微粒子と分散媒とを含むポリマー微粒子分散体を提供する工程、

(b) 前記ポリマー微粒子分散体を成形して成形体を得る工程、及び

(c) 前記成形体に外部刺激として溶媒を加えることにより前記成形体を構成する前記ポリマー微粒子を膨潤させ、前記成形体を前記ポリマー微粒子に分解する工程、

をこの順で含む、方法。

[17]

前記ポリマー微粒子の平均粒径が50 nm～5 μmである、[16]に記載の方法。

[18]

前記ポリマー微粒子が、(メタ)アクリル系重合体微粒子、又はポリ(メタ)アクリルアミド微粒子である、[16]又は[17]に記載の方法。

[19]

前記溶媒が、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、炭素原子数2～6のアルコール、炭素原子数3～5のケトン、炭素原子数6～10の芳香族炭化水素、及び式 R^1COOR^2 (式中、 R^1 は水素、又は炭素原子数1～3のアルキル基であり、 R^2 は炭素原子数1～3のアルキル基である。)で表されるエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、[18]に記載の方法。

[20]

前記ポリマー微粒子分散体中の前記ポリマー微粒子と、前記(c)工程において得られる前記ポリマー微粒子の平均粒径の変化率が15%以下である、[16]～[19]のいずれかに記載の方法。

[21]

前記分散媒が水系溶媒である、[16]～[19]のいずれかに記載の方法。

[22]

前記(b)工程が、前記水系溶媒を揮発させて成形体を得る工程である、[21]に記載の方法。

[23]

前記(b)工程が、前記成形体をアニールする工程を含む、[22]に記載の方法。

[24]

前記ポリマー微粒子分散体が、機能化剤を更に含む、[21]～[23]

のいずれかに記載の方法。

[25]

前記(c)工程の後に、
(d)前記ポリマー微粒子と前記機能化剤を分離する工程
を更に含む、[24]に記載の方法。

[26]

前記分散媒が空気である、[16]～[20]のいずれかに記載の方法。

[27]

前記(b)工程が、前記ポリマー微粒子分散体をヒートプレスして成形体
を得る工程である、[26]に記載の方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、簡便な操作でポリマー微粒子の成形体からポリマー微粒子を製造することができる。ポリマー微粒子の成形体から製造したポリマー微粒子は、再利用することができる。本発明によれば、簡易な操作により分解することができるポリマー微粒子成形体を提供することができる。さらに、本発明によれば、多様なポリマーに適用可能なポリマー微粒子のリサイクル方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]製造例5のポリマー微粒子（未使用のポリマー微粒子）、及び実施例10の分解後のポリマー微粒子についてのAFM像、及び個々のポリマー微粒子の粒径（クルムバイン径）（nm）のヒストグラムである。

[図2]実施例10で製造されたポリマー微粒子膜MA-E（サイクル0）、及びポリマー微粒子膜MA-E（サイクル1）の応力-ひずみ曲線である。

[図3]実施例16で製造された青色ポリマー微粒子膜MA-E（サイクル0）、及びポリマー微粒子膜MA-E（サイクル1）の応力-ひずみ曲線である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に本発明について詳細に説明する。本発明の一実施態様として、ポリ

マー微粒子の成形体（以下、単に成形体ということがある）からポリマー微粒子を製造する方法を含む。また別の実施態様としてポリマー微粒子の成形体を含む。また別の実施態様として、ポリマー微粒子のリサイクル方法を含む。以下、これらについて説明する。

[0016] 〈ポリマー微粒子〉

まず本発明で利用されるポリマー微粒子について説明する。

[0017] 本発明で用いられるポリマー微粒子（以下、ポリマー微粒子ということがある）の成形体を構成するポリマー微粒子を構成するポリマーの種類は、特に制限されない。ポリマー微粒子を構成するポリマーは、1種であってよく、2種以上であってもよい。ポリマーとしては、天然樹脂、及び合成ポリマーが挙げられる。天然樹脂としては、カゼイン、ゼラチン、及びでんぷん等が挙げられる。合成ポリマーとしては、例えば、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ノボラック樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、セルロース系樹脂、ポリアルキレングリコール、ポリシロキサン、ポリロタキサン、及びこれらの樹脂の誘導体が挙げられる。

[0018] ポリマー微粒子を構成する各ポリマーは、単一種のモノマーからなる単体重合体（ホモポリマー）でもよく、複数種のモノマーからなる共重合体（コポリマー）でもよい。共重合体の場合は、ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。

[0019] ポリマー微粒子を構成するポリマーの重量平均分子量は、制限されるものではないが、下限は通常10,000以上、又は50,000以上、又は80,000以上とすることができ、上限は通常5,000,000以下、又は4,000,000以下、又は3,000,000以下とすることができる。本明細書において重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した標準ポリスチレン換算値を意味する。

[0020] 本発明で用いるポリマーの微粒子の平均粒径は、特に制限はされないが、50nm～5 μ mであることが好ましく、60nm～1500nmであるこ

とがより好ましく、70 nm～1200 nmであることが更に好ましい。

- [0021] 本開示において、ポリマー微粒子の平均粒径は、原子間力顕微鏡を用いて得られた像からポリマー微粒子の粒子の高さ（最大値－最小値）が半分になるときの粒子幅を、画像解析ソフトウェアを用いて解析し、任意のポリマー微粒子を100個選択して得られた値の平均値である。
- [0022] 本発明で用いるポリマー微粒子は、階層構造を有さなくてよく、コアシェル構造のような階層構造を有していてもよい。
- [0023] 本発明で用いるポリマー微粒子の形態は、特に制限されないが、球形、楕円体、又はロッド状であってよい。ポリマー微粒子は、中空であっていてもよい。
- [0024] 本発明で用いるポリマー微粒子は、溶媒を含んでいてよく、溶媒を含まなくてもよい。ポリマー微粒子に含まれる溶媒としては、例えば、ポリマーの微粒子を製造する際に用いる溶媒、及びポリマー微粒子成形体を製造する際に用いる分散媒が挙げられ、具体例として水が挙げられる。
- [0025] 一実施態様では、ポリマー微粒子を構成するポリマーは、（メタ）アクリル系重合体、又はポリ（メタ）アクリルアミドである。これらのポリマーは、架橋構造を有していてもよく、有さなくてもよい。
- [0026] （メタ）アクリル系重合体の製造に用いられる（メタ）アクリレートは、特に制限されず、その具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、及びステアシル（メタ）アクリレート等の直鎖、又は分岐アルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロヘキシル（メタ）アクリレート、及びイソボルニル（メタ）アクリレート等の環状アルキル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチ

ル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、及び2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート、2-（2-メトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール-テトラメチレングリコール）（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール-テトラメチレングリコール）（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、9-アントリル（メタ）アクリレート等の芳香族基含有（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、及びN，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-プロポキシエチル（メタ）アクリレート、及び2-シクロヘキシルオキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等のアリールオキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-モルホリノエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。中でも、分解がしやすいことから、直鎖、又は分岐アルキル（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、及びアルコキシエチル（メタ）アクリレートが好ましく、アルキル基の炭素原子数が1～4の直鎖、又は分岐アルキル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコール単位を含むポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、及びアルコキシ基の炭素原子数が1～3のアルコキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましく、メチル（メタ）アクリ

レート、2-(2-メトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、及び2-エトキシエチル(メタ)アクリレートが更に好ましい。(メタ)アクリレートは、単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組合せで併用してもよい。

[0027] 一実施態様において、(メタ)アクリル系重合体は、(メタ)アクリレートのホモポリマー又はコポリマーである。(メタ)アクリル系重合体は、(メタ)アクリレートとその他のモノマーの共重合体であってもよい。その他のモノマーは、特に制限されず、その具体例としては、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、アクリロニトリル、スチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、及び1つの重合性不飽和基を有するロタキサン等が挙げられる。その他のモノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組合せで併用してもよい。

[0028] ポリ(メタ)アクリルアミドの製造に用いられる(メタ)アクリルアミドは、特に制限されず、その具体例としては、(メタ)アクリルアミド、*N*、*N*-ジメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、*N*-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、及び*N*-ベンジルアクリル(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。(メタ)アクリルアミドは、単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組合せで併用してもよい。

[0029] (モノマーからのポリマー微粒子の製造方法)

前記ポリマー微粒子のモノマーからの製造方法は特に限定されず、本発明で用いられるポリマー微粒子成形体を製造可能なポリマー微粒子を適宜製造することができる。一態様としては、ポリマー微粒子を構成するポリマーの構成成分であるモノマーを、定法により微粒子状に重合し、必要に応じて精製することによって、ポリマー微粒子を製造することができる。具体的な一態様として、ポリマー微粒子をポリマー微粒子分散体として製造することが

できる。以下、ポリマー微粒子分散体について説明する。

- [0030] ポリマー微粒子分散体は、ポリマー微粒子と、分散媒とを含む。ここで用いるポリマー微粒子は、前記と同様である。
- [0031] 分散媒としては、溶媒、及び空気が挙げられる。分散媒が溶媒である場合、ポリマー微粒子分散体は、分散液として提供される。分散媒が空気である場合、ポリマー微粒子分散体は、粉体として提供される。
- [0032] 一実施態様において、分散媒は水系溶媒である。本開示において、水系溶媒とは、水の含有量が50体積%を超える溶媒を意味する。分散媒中の水の含有量は、80体積%以上、90体積%以上、95体積%以上、99体積%以上、又は100体積%としてよい。水系溶媒は、水と水混和性有機溶媒とを含んでよい。水混和性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、及びアセトンが挙げられる。水系溶媒は、好ましくは水である。水としては、蒸留水、脱イオン水、及び純水等を用いることができる。
- [0033] この実施態様において、ポリマー微粒子分散体は、ポリマー微粒子の水系溶媒分散液として提供される。水系溶媒分散液中のポリマー微粒子の含有量は、1質量%~50質量%であることが好ましく、3質量%~40質量%であることがより好ましい。上記範囲であれば、水系溶媒分散液中のポリマー微粒子の分散安定性が良好である。
- [0034] ポリマー微粒子の水系溶媒分散液は、機能化剤を含むことができる。機能化剤は、成形体に特定の機能を付与し、かつ、水系溶媒に溶解又は分散可能であれば、特に制限されず、その具体例として、顔料、染料、有機フィラー、及び無機フィラー等が挙げられる。分散可能な機能化剤のサイズは、通常、1nm~1mmである。機能化剤は、単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組合せで併用してもよい。
- [0035] 顔料としては、例えば、無機顔料、及び有機顔料が挙げられる。
- [0036] 無機フィラーとしては、例えば、シリカフィラー、及びカーボンブラック等が挙げられる。

- [0037] ポリマー微粒子の水系溶媒分散液中の機能化剤の含有量は、0.01質量%～20質量%であることが好ましく、0.01質量%～5質量%であることがより好ましい。上記範囲であれば、水系溶媒中の機能化剤の分散安定性が良好である。
- [0038] 機能化剤の使用量は、ポリマー微粒子100質量部に対して50質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましく、30質量部以下であることが更に好ましい。50質量部以下であれば、ポリマー微粒子の成形性が良好である。
- [0039] ポリマー微粒子の水系溶媒分散液は、任意成分として融着剤、軟化剤、及び粒子間架橋剤等の添加剤を含むことができる。融着剤、軟化剤、及び粒子間架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることで、ポリマー微粒子の成形性を向上させることができる。
- [0040] ポリマー微粒子の水系溶媒分散液は、未反応のモノマー、及びポリマー微粒子に取り込まれていないポリマー、並びに後述するポリマー微粒子分散体の製造方法において任意選択的に使用される界面活性剤、及び重合開始剤等を含んでいてもよい。
- [0041] 一実施態様において、分散媒は空気である。この実施態様において、ポリマー微粒子分散体は、ポリマー微粒子の粉体として提供される。
- [0042] (モノマーからのポリマー微粒子分散体の製造方法)
ポリマー微粒子分散体を製造する方法は、特に制限されない。例えば、モノマーを水系溶媒中で重合してポリマー微粒子の水系溶媒分散液を得て、必要に応じて精製操作を行うことでポリマー微粒子分散体を得る方法が挙げられる。
- [0043] 重合方法としては、乳化重合、ソープフリー乳化重合、懸濁重合、分散重合、マイクロエマルジョン重合、ミニエマルジョン重合、及びマイクロサスペンション重合等が挙げられる。ポリマー微粒子のサイズ制御がしやすいという観点から、乳化重合、及びソープフリー乳化重合が好ましい。
- [0044] モノマーを重合する際には、必要に応じて界面活性剤、重合開始剤、架橋

剤、及び無機塩からなる群から選択される少なくとも1種を使用することができる。

- [0045] 界面活性剤としては、特に制限されないが、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、及び両面界面活性剤が挙げられる。
- [0046] アニオン界面活性剤としては、オレイン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、並びにこれらに相当するカリウム塩、カルシウム塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、及びアルキルリン酸エステル等が挙げられる。
- [0047] カチオン界面活性剤としては、ラウリルアミンアセテート、及びステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、並びにラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。
- [0048] ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、及びグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。
- [0049] 両性界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミンオキサイド等が挙げられる。
- [0050] 界面活性剤は、使用するモノマーの種類、及び重合方法等に応じて適宜選択することができる。(メタ)アクリル系重合体、又はポリ(メタ)アクリルアミドを乳化重合により製造する場合、界面活性剤は、好ましくはアニオン界面活性剤であり、より好ましくはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである。
- [0051] 界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組合せで併用してもよい。
- [0052] 界面活性剤の使用量は、モノマー100質量部に対して、0.0001~10質量部であることが好ましく、0.001~8質量部であることがより

好ましく、0.01～5質量部であることが更に好ましい。上記範囲であれば、得られるポリマー微粒子のサイズが適切である。

[0053] ラジカル重合性モノマーを使用する場合、重合開始剤を使用することが好ましい。重合開始剤としては、特に制限されないが、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、及び過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、*o*-クロロ過酸化ベンゾイル、*o*-メトキシ過酸化ベンゾイル、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、キュメンヒドロパーオキシド、及び*t*-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、並びに2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、及び4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ化合物が挙げられる。中でも、過硫酸塩が好ましく、過硫酸カリウムがより好ましい。重合開始剤は、単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組合せで併用してもよい。

[0054] 重合開始剤の使用量は、モノマー100質量部に対して、0.05～15質量部であることが好ましく、0.5～12質量部以上であることがより好ましい。

[0055] 架橋剤は、モノマーに対して反応性を有する2つ以上の官能基を有する化合物であれば、特に制限されない。ラジカル重合性モノマーを使用する場合、架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘ

キサジオールジ（メタ）アクリレート、及びジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。中でも、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及び1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレートが好ましい。架橋剤としては、2つ以上の重合性不飽和基を有するロタキサも挙げられる。ロタキサは、環状分子、環状分子に串刺し状に包接される直鎖状分子、及び環状分子が直鎖状分子から脱離することを防止するためのかさ高い末端基から構成される。環状分子及び直鎖状分子の少なくとも一方が、2つ以上の重合性不飽和基を有してよく、好ましくは環状分子及び直鎖状分子の双方が重合性不飽和基を有する。2つ以上の重合性不飽和基を有するロタキサは、例えば、ロタキサの有する官能基に対して反応性を有する官能基及び重合性不飽和基を有する化合物をロタキサと反応させることで得ることができる。例えば、ロタキサの有する官能基が水酸基である場合、イソシアナト基及び重合性不飽和基を有する化合物、例えば、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレートを用いることができる。重合性不飽和基としては、ビニル基、及び（メタ）アクリル基等が挙げられる。水酸基を有するロタキサとしては、SH2400P、及びSH1300P（以上、株式会社ASM）を用いることができる。

[0056] 架橋剤は、単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組合せで併用してもよい。

[0057] 架橋剤の使用量は、モノマー100質量部に対して、0.001~50質量部であることが好ましく、0.001~25質量部であることがより好ましい。

[0058] 無機塩は、エマルション及びポリマー微粒子の分離（分散）安定性を調節する目的で使用される。無機塩の具体例としては、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、硝酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、チオシアン酸ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、炭酸カリウム、硫酸カリウム、チオ硫酸カリウム、リン酸二水素カリウ

ム、硝酸カリウム、過塩素酸カリウム、チオシアン酸カリウム、及び硫酸マグネシウム等が挙げられる。無機塩は、単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組合せで併用してもよい。

[0059] 無機塩の使用量は、モノマー100質量部に対して、0.0001~10質量部であることが好ましく、0.01~5質量部であることがより好ましい。無機塩の使用量が0.0001質量部以上であれば、無機塩に由来する分離（分散）安定性を調節しやすい。無機塩の使用量が10質量部以下であれば、ポリマー微粒子が凝集することなく、得られるポリマー微粒子のサイズが適切である。

[0060] 重合反応の温度及び時間は、使用するモノマー、重合方法、及び重合開始剤等に応じて適宜選択することができる。例えば、モノマーとして（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、及び（メタ）アクリルアミド誘導体からなる群から選択される少なくとも1種を用い、乳化重合又はソープフリー乳化重合する場合の反応温度及び時間の好ましい範囲は、25~90℃、及び5~36時間であり、より好ましい範囲は60~80℃、及び10~24時間である。

[0061] 分散媒が水系溶媒である実施態様において、重合反応により得られたポリマー微粒子の水系溶媒分散液をそのまま成形して成形体を製造してもよいが、成形体の品質を高める観点から、遠心分離、ろ過、及び透析等の精製操作を行い、必要に応じてポリマー微粒子を水系溶媒に再分散させることによって、ポリマー微粒子分散体（ポリマー微粒子の水系溶媒分散液）を得ることが好ましい。

[0062] 分散媒が水系溶媒である実施態様において、必要に応じて、ポリマー微粒子の水系溶媒分散液に機能化剤、及び添加剤等の任意成分を加えることができる。

[0063] 分散媒が空気である実施態様において、重合反応により得られたポリマー微粒子分散液を必要に応じて遠心分離、及び透析等の精製操作により精製した後、溶媒を除去することによって、ポリマー微粒子分散体（ポリマー微粒

子の粉体)を得ることができる。溶媒を除去する方法としては、特に制限されないが、凍結乾燥が挙げられる。

[0064] (ポリマー微粒子の成形体の製造方法)

ポリマー微粒子の成形体は、例えば、前記ポリマー微粒子分散体を用いて製造することができる。

[0065] ポリマー微粒子の分散液を用いて成形体を製造する方法としては、例えば、分散媒としての溶媒を揮発させる方法が挙げられる。具体的には、ポリマー微粒子の分散液を基材上に塗布又は噴霧するか、型枠に入れ、次いで溶媒を揮発させることにより、ポリマー微粒子の成形体を得ることができる。溶媒を揮発させる方法は、特に制限されないが、具体的には、溶媒を、必要に応じて加熱しつつ、大気圧下、又は減圧下で揮発させる方法が挙げられる。

[0066] ポリマー微粒子の粉体を用いて成形体を製造する方法としては、例えば、ポリマー微粒子の粉体をヒートプレスする方法が挙げられる。具体的には、ポリマー微粒子の粉体を型枠に入れ、加熱及び加圧することにより、成形体を得ることができる。

[0067] ヒートプレスする際の温度は、ポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移温度 (T_g) を超え、かつ、ポリマー微粒子を溶融させない範囲で適宜設定することができる。例えば、ポリマー微粒子がポリメチルメタクリレートである場合、ヒートプレスする際の温度は好ましくは $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $100 \sim 150^\circ\text{C}$ である。

[0068] ヒートプレスする際の圧力は、ポリマー微粒子を破壊しない範囲で適宜設定することができる。ヒートプレスする際の圧力は、例えば $0.2 \sim 100 \text{ MPa}$ 、又は $0.3 \sim 50 \text{ MPa}$ である。

[0069] 得られたポリマー微粒子成形体は、更にアニールしてもよい。前記ポリマー微粒子成形体は、アニールすることにより、ポリマー微粒子間のポリマー鎖の 0102 の度合いを増加させる、すなわち、界面厚みを増加させることができる。

[0070] アニールする温度及び時間は、特に制限されないが、ポリマー微粒子を構

成するポリマーの種類、及びガラス転移温度（ T_g ）等に応じて適宜設定することができる。例えば、ポリマー微粒子を構成するポリマーがポリメチルアクリレートである場合、好ましい温度は25～200℃であり、ポリマー微粒子を構成するポリマーがポリメチルメタクリレートである場合、好ましい温度は100～200℃であり、ポリマー微粒子を構成するポリマーがポリ（ N -イソプロピルアクリルアミド）である場合、好ましい温度は33～200℃である。アニールする時間は、温度にもよるが、通常、1～200時間である。

[0071] [ポリマー微粒子成形体]

一実施態様のポリマー微粒子成形体、すなわち、ポリマーの微粒子を成形してなるポリマー微粒子成形体は、ポリマーを構成するモノマーの80モル%以上が、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、アルコキシ基含有メタクリレート、炭素原子数2以上のアルコキシ基含有アクリレート、（メタ）アクリルアミド、及びこれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーである、ポリマー微粒子成形体である。（これらを以下、特定モノマーで構成されたポリマー微粒子成形体ともいう。）ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、アルコキシ基含有メタクリレート、炭素原子数2以上のアルコキシ基含有アクリレート、（メタ）アクリルアミド、及びこれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーが、ポリマーを構成するモノマーの90モル%以上を占めることが好ましく、95モル%以上を占めることがより好ましく、99モル%以上を占めることが更に好ましい。ポリマーを構成するモノマーの100モル%が、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、アルコキシ基含有メタクリレート、炭素原子数2以上のアルコキシ基含有アクリレート、（メタ）アクリルアミド、及びこれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーであってもよい。

[0072] 一実施態様において、特定モノマーで構成されたポリマー微粒子成形体は、ポリマー微粒子が、ポリマー微粒子間のポリマー鎖の絡み合いにより互い

に結合した成形体である。このような特徴により形成された成形体は、強靱性等のポリマー自体の特徴を有する。

[0073] 特定モノマーで構成されたポリマー微粒子成形体は、本発明のポリマー微粒子の成形体からポリマー微粒子を製造する方法に供することより、容易にポリマー微粒子を製造することができる新規の成形体である。これらは既知の一般的な方法で各モノマーを重合して得られるポリマーに対し、容易にポリマー微粒子として分解、回収、及び再利用ができる点で好ましい。

[0074] 上記のモノマーの誘導体の例としては、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、上記のモノマーが一又は二以上の置換基により置換された化合物が挙げられる。この場合の置換基の例としては、制限されるものではないが、ヒドロキシ基、チオール基、カルボキシ基、ニトロ基、シアノ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ノニル基等のアルキル基；エテニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基等のアルケニル基；プロパルギル基等のアルキニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ビスクロオクチル基、スピロオクチル基等のシクロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基；フェニル基、ベンジル基、トリル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基；フェニルオキシ基、ベンジロキシ基、ナフチロキシ基等のアリールオキシ基；アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、パラメトキシベンゾイル基、シンナモイル基等のアシル基；無置換のアミノ基、及びジメチルアミノ基、ベンジルアミノ基、トリフェニルメチルアミノ基等の置換アミノ基；フラニル基、チオフェニル基、ピラニル基、ピロリニル基、ピロリル基、2, 3-ジヒドロ-1H-ピロリル基、ピペリジニル基、ピペラジ

ニル基、ホモピペラジニル基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、1, 2, 4, 6-テトラヒドロピリジル基、ヘキサヒドロピリミジル基、ヘキサヒドロピリダジル基、1, 2, 4, 6-テトラヒドロピリジル基、1, 2, 4, 6-テトラヒドロピリダジル基、3, 4-ジヒドロピリジル基、イミダゾリル基、4, 5-ジヒドロ-1H-イミダゾリル基、2, 3-ジヒドロ-1H-イミダゾリル基、ピラゾリル基、4, 5-ジヒドロ-1H-ピラゾリル基、2, 3-ジヒドロ-1H-ピラゾリル基、オキサゾリル基、4, 5-ジヒドロ-1, 3-オキサゾリル基、2, 3-ジヒドロ-1, 3-オキサゾリル基、2, 5-ジヒドロ-1, 3-オキサゾリル基、チアゾリル基、4, 5-ジヒドロ-1, 3-チアゾリル基、2, 3-ジヒドロ-1, 3-チアゾリル基、2, 5-ジヒドロ-1, 3-チアゾリル基、カルバゾリル基等の複素環式基；フラニルオキシ基、ピロリルオキシ基、インドリルオキシ基、キノリルオキシ基等の複素環オキシ基；以上の基が1又は2以上の置換基（例えばハロゲン基）で置換された基などが挙げられる。

[0075] ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートの具体例としては、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール-テトラメチレングリコール）（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール-テトラメチレングリコール）（メタ）アクリレート、及びポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0076] アルコキシ基含有メタクリレートの具体例としては、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-プロポキシエチルメタクリレート、及び2-シクロヘキシルオキシエチルメタクリレートが挙げられる。

- [0077] 炭素原子数2以上のアルコキシ基含有アクリレートの具体例としては、2-エトキシエチルアクリレート、2-プロポキシエチルアクリレート、及び2-シクロヘキシルオキシエチルアクリレートが挙げられる。
- [0078] (メタ)アクリルアミドとその誘導体の具体例としては、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、及びN,N-二置換(メタ)アクリルアミドが挙げられる。(メタ)アクリルアミド誘導体の置換基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等のアルキル基、シクロプロピル基等の環状アルキル基、フェニル基等のアリアル基、ベンジル基などが挙げられる。N,N-二置換(メタ)アクリルアミドでは、置換基が結合して環構造を形成していてもよい。(メタ)アクリルアミド誘導体の具体例としては、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロプロピル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン、及びN-ベンジルアクリル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。
- [0079] 中でも、得られるポリマーのガラス転移温度(T_g)が適切であり、成形及び分解がしやすいことから、ジエチレングリコール単位を含むポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、アルコキシ基の炭素原子数が1~3のアルコキシエチルメタクリレート、アルコキシ基の炭素原子数が2~3のアルコキシエチルアクリレート、及びN-置換(メタ)アクリルアミドが好ましく、2-(2-メトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、及びN-イソプロピル(メタ)アクリルアミドがより好ましい。
- [0080] ポリマーを構成するその他のモノマーとしては、例えば、直鎖、又は分岐アルキル(メタ)アクリレート、環状アルキル(メタ)アクリレート、メトキシ基含有アクリレート、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート、芳香族

基含有（メタ）アクリレート、アミノ基含有（メタ）アクリレート、アリアルオキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、アクリロニトリル、スチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、及び1つの重合性不飽和基を有するロタキサンの挙げられる。中でも、直鎖、又は分岐アルキル（メタ）アクリレート、及びメトキシ基含有アクリレートが好ましく、アルキル基の炭素原子数が1~4の直鎖、又は分岐アルキル（メタ）アクリレート、及びメトキシエチルアクリレートがより好ましく、メチル（メタ）アクリレート、及びメトキシエチルアクリレートが更に好ましい。一実施態様では、ポリマーを構成するモノマーは、1つの重合性不飽和基を有するロタキサンを含まない。

[0081] 特定モノマーで構成されたポリマー微粒子を構成するポリマーは、架橋構造を有していてもよく、有さなくてもよい。ポリマーに架橋構造を与える架橋剤は、ポリマーを構成するモノマーに対して反応性を有する2つ以上の官能基を有する化合物であれば、特に制限されない。架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、及びジシクロペンチルオキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。中でも、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及び1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレートが好ましい。架橋剤としては、2つ以上の重合性不飽和基を有するロタキサンも挙げられる。重合性不飽和基としては、ビニル基、及び（メタ）アクリル基等が挙げられる。

[0082] 一実施態様では、特定モノマーで構成されたポリマー微粒子成形体は、ロタキサン由来の構造を含まない。ロタキサン由来の構造を含まないものは、

製造コストの面で有利である点で好ましい。

[0083] 特定モノマーで構成されたポリマー微粒子成形体の形状は、特に制限されない。ポリマー微粒子成形体は、基材上に形成された塗布膜であってよく、自立膜などの自立した成形体であってもよい。また適当な型枠を用いることで、任意形状の成形体を得ることができる。シート状の成形体を製造する場合、その厚みは、通常、10nm～1cmである。

[0084] 特定モノマーで構成されたポリマー微粒子成形体は、機能化剤を含んでよい。機能化剤は、前記ポリマー微粒子分散体に含まれるものと同様である。機能化剤を含んだポリマー微粒子分散体を用いて、本発明で用いられるポリマー微粒子成形体を製造した場合、通常、前記成形体に機能化剤の機能が付与される。

[0085] 機能化剤の前記成形体中の含有量は、ポリマー微粒子100質量部に対して50質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましく、30質量部以下であることが更に好ましい。

[0086] 一実施態様において、特定モノマーで構成されたポリマー微粒子成形体は、ポリマー微粒子が、ポリマー微粒子間のポリマー鎖の絡み合いにより互いに結合した成形体である。この場合、ポリマー微粒子間の界面では、ポリマー鎖が互いに侵入しているため、界面はある程度の厚み（界面厚み）をもつ。この実施態様において、ポリマー微粒子間の界面厚みは、例えば、2.5～5.0nm、2.8～4.8nm、又は3.0～4.5nmである。いかなる理論に拘束される訳ではないが、ポリマー微粒子の表面近傍では、微粒子の中心部に比べてポリマー鎖の密度が低く、ポリマー鎖が動きやすい。したがって、成形中に、隣接するポリマー微粒子の表面それぞれに存在するポリマー鎖が絡み合うことでポリマー微粒子が互いに結合され、成形体が形成される。ポリマー鎖の絡み合いの形成を促進する手段としては、成形体をアニールすること、及びポリマー微粒子の水系溶媒分散液に少量、すなわち、ポリマー微粒子を溶解させない程度の有機溶媒を添加することが挙げられる。これらの手段により、ポリマー微粒子表面のポリマー鎖を動きやすくする

ことができると考えられる。有機溶媒としては、ポリマー微粒子を構成するポリマーと親和性の高い有機溶媒が好ましく用いられる。好ましい有機溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミドが挙げられる。

[0087] [ポリマー微粒子の成形体からポリマー微粒子を製造する方法]

一実施態様のポリマー微粒子を製造する方法は、ポリマー微粒子の成形体に外部刺激を加えることにより、成形体をポリマー微粒子に分解することを含む。ポリマー微粒子の成形体は、前記ポリマー微粒子の成形体の製造方法と同様の方法により製造することができる。なお、ポリマー微粒子の成形体からポリマー微粒子を製造する方法で使用できる成形体は、前記特定モノマーで構成されたポリマー微粒子成形体に限定されない。ポリマー微粒子の成形体において、原料のポリマー微粒子の粒子性は完全には失われていない。したがって、外部刺激を加えることにより、成形体をポリマー微粒子に分解することができる。

[0088] ポリマー微粒子の成形体に外部刺激を加える方法としては、例えば、成形体を構成するポリマー微粒子を溶媒により膨潤させることが挙げられる。いかなる理論に拘束される訳ではないが、ポリマー微粒子の成形体において、ポリマー微粒子は、ある程度の粒子性を保持したままその表面のポリマー鎖の絡み合いにより互いに結合している。ポリマー微粒子の成形体に外部刺激として溶媒を加えると、絡み合ったポリマー鎖の間に溶媒が入り込み、ポリマー鎖の絡み合いがほどける。その結果、成形体がポリマー微粒子に分解される。

[0089] 溶媒は、成形体を構成するポリマー微粒子を膨潤させることができる溶媒であれば、特に制限されない。例としては、水、水系溶媒、及び有機溶媒が挙げられる。中でも、ポリマー微粒子を構成するポリマーに対して親和性の高い溶媒が好ましく用いられる。溶媒は、単独で用いてもよく、2種以上を任意の比率及び組合せで併用してもよい。

[0090] 具体的に、溶媒は、例えば、ポリマー微粒子を構成するポリマーの化学構造、及びハンセンの溶解度パラメータ等に基づき選択することができる。

[0091] ハンセンの溶解度パラメータ（HSP値）は、ヒルデブランドにより提案された溶解度パラメータ（SP値）を分散項（ δ_D ）、極性項（ δ_P ）、及び水素結合項（ δ_H ）の3成分に分割し、3次元空間に表したものである。ハンセンの溶解度パラメータ（HSP値）は、溶解性を3次元のベクトルで表し、一般的に、そのベクトルが似ているもの同士は溶解性が高い。ポリマーのHSP値と溶媒のHSP値の間の距離 R_a は、以下の式によって計算される。

$$R_a = (4(\delta_{D2} - \delta_{D1})^2 + (\delta_{P2} - \delta_{P1})^2 + (\delta_{H2} - \delta_{H1})^2)^{1/2}$$

δ_{D1} ：溶媒の分散項、 δ_{D2} ：ポリマーの分散項、 δ_{P1} ：溶媒の極性項、 δ_{P2} ：ポリマーの極性項、 δ_{H2} ：溶媒の水素結合項、 δ_{H1} ：ポリマーの水素結合項

距離 R_a が小さいことは、分子間の相互作用が似ていることを示し、ポリマーの膨潤しやすさの指標となる。HSP値は、例えば、HSP値が既知の溶媒に対する溶解又は膨潤の有無から求めることができる。HSP値は、構造式から推算することもでき、例えば、ソフトウェア（HSPiP ver. 4.1.07）を用いて計算することができる。

[0092] 溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、炭素原子数2～6のアルコール、炭素原子数3～5のケトン、炭素原子数6～10の芳香族炭化水素、及び式 R^1COOR^2 （式中、 R^1 は水素、又は炭素原子数1～3のアルキル基であり、 R^2 は炭素原子数1～3のアルキル基である。）で表されるエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

[0093] 炭素原子数2～6のアルコールとしては、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノール、及びペンタノールが挙げられる。

[0094] 炭素原子数3～5のケトンとしては、例えば、アセトン、及びエチルメチルケトンが挙げられる。

[0095] 炭素原子数6～10の芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、及びキシレンが挙げられる。

[0096] 式 R^1COOR^2 （式中、 R^1 は水素、又は炭素原子数1～3のアルキル基であり、 R^2 は炭素原子数1～3のアルキル基である。）で表されるエステルとしては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酪酸メチル、及び酪酸エチルが挙げられる。

[0097] ポリマー微粒子が、（メタ）アクリル系重合体微粒子、又はポリ（メタ）アクリルアミド微粒子である場合、溶媒は、好ましくはN，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、炭素原子数2～6のアルコール、炭素原子数3～5のケトン、炭素原子数6～10の芳香族炭化水素、及び式 R^1COOR^2 （式中、 R^1 は水素、又は炭素原子数1～3のアルキル基であり、 R^2 は炭素原子数1～3のアルキル基である。）で表されるエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、より好ましくはN，N-ジメチルホルムアミド、炭素原子数2～5のアルコール、アセトン、エチルメチルケトン、及び炭素原子数6～10の芳香族炭化水素からなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、更に好ましくはN，N-ジメチルホルムアミド、炭素原子数2～5のアルコール、アセトン、及びトルエンから選ばれる少なくとも1種を含む。

[0098] 溶媒が、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、炭素原子数2～6のアルコール、炭素原子数3～5のケトン、炭素原子数6～10の芳香族炭化水素、及び式 R^1COOR^2 （式中、 R^1 は水素、又は炭素原子数1～3のアルキル基であり、 R^2 は炭素原子数1～3のアルキル基である。）で表されるエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む場合、溶媒は、これらの溶媒を合計で例えば50～100質量%、60～95質量%、又は70～90質量%含む。溶媒は、水及び他の有機溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種を更に含んでよい。

[0099] [ポリマー微粒子をリサイクルする方法]

一実施態様のポリマー微粒子をリサイクルする方法は、（A）第1のポリマー微粒子を成形した第1のポリマー微粒子成形体に外部刺激を加えることにより、第1のポリマー微粒子成形体を第2のポリマー微粒子に分解する工

程を含む。工程（A）で得られた第2のポリマー微粒子は、再利用することができる。

- [0100] 第1のポリマー微粒子としては、前記の本発明で利用されるポリマー微粒子を用いることができる。第1のポリマー微粒子成形体に外部刺激を加えるとしては、前記ポリマー微粒子の成形体からポリマー微粒子を製造する方法における外部刺激を加える方法と同様の方法を用いることができる。
- [0101] 第1のポリマー微粒子成形体は、前記ポリマー微粒子の成形体の製造方法と同様の方法で製造することができる。なお、ポリマー微粒子をリサイクルする方法で使用できる成形体は、前記特定モノマーで構成されたポリマー微粒子成形体に限定されない。
- [0102] 成形前の第1のポリマー微粒子の平均粒径は、50 nm～5 μmであることが好ましく、60 nm～1500 nmであることがより好ましく、70 nm～1200 nmであることが更に好ましい。
- [0103] 成形前の第1のポリマー微粒子の平均粒径と、分解後の第2のポリマー微粒子の平均粒径との変化率（第1のポリマー微粒子の平均粒径（nm）と、第2のポリマー微粒子の平均粒径（nm）の差／第1のポリマー微粒子の平均粒径（nm）×100）（%）は、好ましくは15%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは8%以下、いっそう好ましくは5%以下である。一実施態様のポリマー微粒子をリサイクルする方法では、ポリマー微粒子間のポリマー鎖の可逆的な絡み合いの形成及び解消により成形体の成形及び分解を行うため、ポリマー微粒子の品質は実質的に変化しない。すなわち、前記第2のポリマー微粒子は、前記第1のポリマー微粒子と同様の性質を有する。
- [0104] 第1のポリマー微粒子成形体の成形時に使用した第1のポリマー微粒子の総質量に対する、分解後に得られた第2のポリマー微粒子の総質量の比は、好ましくは0.95以上、より好ましくは0.97以上、更に好ましくは0.99以上である。一実施態様のポリマー微粒子をリサイクルする方法では、ポリマー微粒子間のポリマー鎖の可逆的な絡み合いの形成及び解消により

成形体の成形及び分解を行うため、ポリマー微粒子の品質は実質的に変化せず、高い回収率を得ることができる。

また後述するような、前記第1のポリマー微粒子成形体が前記機能化剤を含んでいる場合は、第1のポリマー微粒子成形体の成形時に使用した第1のポリマー微粒子の総質量に対する、分解後に得られた第2のポリマー微粒子の総質量の比は、特に制限されないが、好ましくは0.70以上である。第2のポリマー微粒子と前記機能化剤を分離する工程を行なう場合があるからである。

[0105] 一実施態様のポリマー微粒子をリサイクルする方法は、更に、(B)上記工程(A)で得られた第2のポリマー微粒子を成形して第2のポリマー微粒子成形体を製造する工程を含む。

[0106] 工程(B)における成形は、例えば、第2のポリマー微粒子が分散媒に分散された第2のポリマー微粒子分散体を用いて行うことができる。具体的には、上記ポリマー微粒子の成形体の製造方法と同様の方法で行うことができる。

[0107] 分散媒が溶媒である実施態様において、必要に応じて、第2のポリマー微粒子分散体に機能化剤、及び添加剤等の任意成分を加えることができる。

[0108] (A)工程において、溶媒によりポリマー微粒子を膨潤させることにより第1のポリマー微粒子成形体を第2のポリマー微粒子に分解した場合は、第2のポリマー微粒子の分散液が得られる。この場合、得られた第2のポリマー微粒子の分散液をそのまま成形して第2のポリマー微粒子成形体を製造してもよいが、成形体の品質を高める観点から、遠心分離、ろ過、及び透析等の精製操作を行い、必要に応じて第2のポリマー微粒子を溶媒に再分散させることによって、第2のポリマー微粒子分散体を得ることが好ましい。分散媒が空気である実施態様では、(A)工程により得られた第2のポリマー微粒子の分散液を必要に応じて遠心分離、及び透析等の精製操作により精製した後、溶媒を除去することによって、第2のポリマー微粒子分散体を得ることができる。溶媒を除去する方法としては、特に制限されないが、凍結乾燥

が挙げられる。

- [0109] 一実施態様において、第2のポリマー微粒子成形体も、ポリマー微粒子が、ポリマー微粒子間のポリマー鎖の絡み合いにより互いに結合した成形体である。前記同様、ポリマー微粒子間の界面厚みは、例えば、2.5~5.0 nm、2.8~4.8 nm、又は3.0~4.5 nmである。
- [0110] また(B)工程は、第2のポリマー微粒子成形体をアニールする工程を含んでもよい。
- [0111] 第2のポリマー微粒子成形体の形状は、特に制限されない。第2のポリマー微粒子成形体は、基材上に形成された塗布膜であってよく、自立膜などの自立した成形体であってもよい。
- [0112] 一実施態様において、(B)工程は、第2のポリマー微粒子を溶解又は融解させる工程を含まない。
- [0113] 一実施態様のポリマー微粒子をリサイクルする方法は、更に、上記工程(B)で得られた第2のポリマー微粒子成形体を、上記工程(A)の第1のポリマー微粒子成形体として用いて、上記工程(A)を再度実施することを含む。このように、工程(A)及び(B)を繰り返して行うことで、ポリマー微粒子を繰り返し使用することができる。
- [0114] 第1のポリマー微粒子成形体は、前記機能化剤を含んでいてもよい。第1のポリマー微粒子成形体が機能化剤を含む場合、ポリマー微粒子をリサイクルする方法は、工程(A)の後に、第2のポリマー微粒子と機能化剤を分離する工程を更に含んでもよい。第2のポリマー微粒子と機能化剤を分離する方法は、特に制限されず、公知の方法を用いて実施することができる。具体例としては、遠心分離、ろ過、及び透析等が挙げられる。上記分離工程を実施することにより、第2のポリマー微粒子と機能化剤をそれぞれ回収し、別々に再利用することが可能となる。一般的に、機能化剤を含む成形体からのポリマーの分離、回収は困難であるが、ポリマー微粒子のリサイクル方法では、成形体において、ポリマー微粒子の粒子性がある程度保持されているため、遠心分離、及び透析等の簡易な操作によりポリマー微粒子と機能化剤を分

離することができる。

[0115] [ポリマー微粒子のクローズドループリサイクル方法]

以下、前述の本発明のポリマー微粒子のリサイクル方法のより具体的な一態様（これを「クローズドループリサイクル方法」と言う場合がある。）について説明する。但し本態様はあくまでも本発明のポリマー微粒子のリサイクル方法の一例であって、本発明のポリマー微粒子のリサイクル方法は如何なる意味でも本態様には限定されない。

[0116] 一実施態様のポリマーのクローズドループリサイクル方法は、（a）ポリマー微粒子と分散媒とを含むポリマー微粒子分散体を提供する工程、（b）ポリマー微粒子分散体を成形して成形体を得る工程、及び（c）成形体に外部刺激として溶媒を加えることにより成形体を構成するポリマー微粒子を膨潤させ、成形体をポリマー微粒子に分解する工程、をこの順で含む。一般的に、ポリマーの成形は、ペレットなどの原料を適当な溶媒に溶解させた状態、又は原料を加熱して溶融させた状態で行われる。すなわち、成形体において原料の形状は残っていない。一方で、この実施態様のポリマー微粒子を用いたポリマーのクローズドループリサイクル方法は、ポリマー微粒子を含むポリマー微粒子分散体を成形して、ポリマー微粒子から構成される成形体を得ることを含む。ポリマー微粒子から構成される成形体において、原料のポリマー微粒子の粒子性は完全には失われていない。したがって、外部刺激として溶媒を加えるという簡易な操作により成形体をポリマー微粒子に分解し、当該ポリマー微粒子をリサイクルすることができる。

[0117] <（a）ポリマー微粒子と分散媒とを含むポリマー微粒子分散体を提供する工程>

前記モノマーからのポリマー微粒子分散体の製造方法と同様の工程である。

[0118] <（b）ポリマー微粒子分散体を成形して成形体を得る工程>

前記ポリマー微粒子分散体を用いて、前記ポリマー微粒子の成形体を製造する方法と同様の工程である。

[0119] く（c）成形体に外部刺激として溶媒を加えることにより成形体を構成するポリマー微粒子を膨潤させ、成形体をポリマー微粒子に分解する工程）

前記ポリマー微粒子の成形体から前記ポリマー微粒子を製造する方法と同様の工程である。すなわち、前記第1のポリマー微粒子成形体に外部刺激を加えることにより、前記第1のポリマー微粒子成形体を第2のポリマー微粒子に分解する工程と同様である。

[0120] く（d）ポリマー微粒子と機能化剤を分離する工程）

ポリマー微粒子分散体（ポリマー微粒子の水系溶媒分散体）が機能化剤を含む実施態様において、（c）工程の後に、（d）ポリマー微粒子と機能化剤を分離する工程を更に実施してもよい。ポリマー微粒子と機能化剤を分離する方法は、特に制限されず、公知の方法を用いて実施することができる。具体例としては、遠心分離、ろ過、及び透析等が挙げられる。（d）工程を実施することにより、ポリマー微粒子と機能化剤をそれぞれ回収し、別々に再利用することが可能となる。一般的に、機能化剤を含む成形体からのポリマーの分離、回収は困難であるが、ポリマー微粒子を用いたポリマーのクローズドループリサイクル方法では、成形体において、ポリマー微粒子の粒子性がある程度保持されているため、遠心分離、及び透析等の簡易な操作によりポリマー微粒子と機能化剤を分離することができる。

実施例

[0121] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0122] （1）評価方法

（ポリマー微粒子の平均粒径）

ポリマー微粒子の平均粒径（nm）の測定方法

原子間力顕微鏡：株式会社日立ハイテクサイエンス社製 AFM5200S

画像解析ソフトウェア：エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 NanoNav11（NanoNavi Station、Version5.6

OA、)

測定サンプル調製法：ポリマー微粒子水分散液（0.1質量%）100 μ Lを100 μ Lのエタノールと混合した。この混合物（200 μ L）をガラス製シャーレに入れた約20mLの水の表面に載せた。1分後、洗浄剤及び脱イオン水で洗浄したガラス基板（縦18mm、横18mm、松浪硝子工業株式会社）を水の表面に接触させた後、水の表面に対して垂直にゆっくりと引き上げた。このガラス基板を室温（25 $^{\circ}$ C）で乾燥させ、測定用サンプルを得た。

原子間力顕微鏡の撮像から、ポリマー微粒子の粒子の高さ（最大値－最小値）が半分になるときの粒子幅を画像解析ソフトウェアを用いて解析し、任意のポリマー微粒子を100個選択して得られた値の平均値を求めた。

[0123]（ポリマー微粒子の形状及び平均クルムバイン径）

ポリマー微粒子の形状及びクルムバイン径（投影した粒子像の定方向の最大長さ）の測定方法

原子間力顕微鏡：株式会社日立ハイテクサイエンス社製 AFM5200S

画像解析ソフトウェア：Image J（1.53k、Wayne Rasband、アメリカ国立衛生研究所）

任意のポリマー微粒子を100個選択して得られた値の平均値を平均クルムバイン径として決定した。測定サンプルは、上記のポリマー微粒子の平均粒径と同様の方法で得た。

[0124]（ポリマー微粒子の平均流体力学的直径）

ポリマー微粒子の平均流体力学的直径（ D_h ）（nm）は、ゼータサイザー ナノS（マルバーン インスツルメンツ社）を用いたDLS測定により評価した。

測定サンプル調製方法：0.01質量%のポリマー微粒子水分散液を用いた。

データは、強度自己相関を用い、30秒の取得時間で、30回の測定につ

いて平均化された。散乱強度は、 173° の全散乱角度で検出された。ポリマー微粒子の水中の流体力学的直径をストークス-アインシュタインの式を用いて算出した。上記の手順で各サンプルについて3回評価を行い、得られた流体力学的直径の平均値を平均流体力学的直径として決定した。

[0125] (引張特性)

試験片打ち抜き機(高分子計器株式会社)を用いて、ポリマー微粒子膜又はポリMAバルク膜から試験片(ISO 37に規定されるType 4のダンベル形状)を3つ切り抜いた。得られた試験片の厚みをデジタルマイクロメータ(MCD130-25D、新潟精機株式会社)を用いてそれぞれ3点測定し、その平均値を試験片厚みとして決定した。3つの試験片について50Nのロードセルを用いて引張試験(STB-1225L、株式会社エー・アンド・ディ)を実施し、応力-ひずみ曲線を得た。破断強度(MPa)及び破断エネルギー(MJ/m³)をそれぞれ算出し、その平均値をポリマー微粒子膜又はポリMAバルク膜の破断強度及び破断エネルギーとして決定した。引張試験の条件は、温度 $26 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、及び引張速度1000mm/分とした。結果を表3並びに図2及び3に示す。

[0126] (2) 原料

実施例及び比較例で使用した原料は以下のとおりである。

[0127] ポリマー微粒子を製造する際に用いるモノマーとして、メチルアクリレート(MA、富士フィルム和光純薬株式会社)、2-メトキシエチルメタクリレート(MEMA、東京化成工業株式会社)、2-エトキシエチルメタクリレート(EMA、東京化成工業株式会社)、2-メトキシエチルアクリレート(MEA、富士フィルム和光純薬株式会社)、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート(MEO₂MA、Aldrich社)、エトキシジエチレングリコールアクリレート(DEGA、東京化成工業株式会社)、メチルメタクリレート(MMA、富士フィルム和光純薬株式会社)、及びN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAm、富士フィルム和光純薬株式会社)を用いた。

[0128] [製造例1] ポリマー微粒子水分散液MA-Aの製造

界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（東京化成工業株式会社）0.11質量部を水200質量部に溶解させた。得られた溶液、及びメチルアクリレート34.4質量部を、攪拌機、還流冷却器、温度計及び不活性ガス導入口を備えた4つ口型フラスコに入れ、窒素ガス雰囲気下、70℃にて30分間加熱攪拌した。この溶液に、5mLの水に溶解させた0.0540質量部の過硫酸カリウム（富士フィルム和光純薬株式会社）（2mM）を加え、窒素ガス雰囲気下、70℃にて1日間加熱攪拌し、室温まで冷却することにより、ポリマー微粒子水分散液MA-Aを得た。

[0129] [製造例2] ポリマー微粒子水分散液MA-Bの製造

水600質量部、及びメチルアクリレート51.6質量部を、攪拌機、還流冷却器、温度計及び不活性ガス導入口を備えた4つ口型フラスコに入れ、窒素ガス雰囲気下、70℃にて30分間加熱攪拌した。この溶液に、5mLの水に溶解させた0.0540質量部の過硫酸カリウム（2mM）を加え、窒素ガス雰囲気下、70℃にて1日間加熱攪拌し、室温まで冷却することにより、ポリマー微粒子水分散液MA-Bを得た。

[0130] [製造例3] ポリマー微粒子水分散液MA-Cの製造

水600質量部、メチルアクリレート51.6質量部、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート（富士フィルム和光純薬株式会社）0.15質量部、及び塩化ナトリウム（富士フィルム和光純薬株式会社）0.18質量部を、攪拌機、還流冷却器、温度計及び不活性ガス導入口を備えた4つ口型フラスコに入れ、窒素ガス雰囲気下、70℃にて30分間加熱攪拌した。この溶液に、10mLの水に溶解させた0.1080質量部の過硫酸カリウム（2mM）を加え、窒素ガス雰囲気下、70℃にて1日間加熱攪拌し、室温まで冷却することにより、ポリマー微粒子水分散液MA-Cを得た。

[0131] [製造例4] ポリマー微粒子水分散液MA-Dの製造

界面活性剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.39質量部を水200質量部に溶解させた。得られた溶液、メチルアクリレート34.

4質量部、及び1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート0. 1質量部を、攪拌機、還流冷却器、温度計及び不活性ガス導入口を備えた4つ口型フラスコに入れ、窒素ガス雰囲気下、70℃にて30分間加熱攪拌した。この溶液に、5mLの水に溶解させた0. 0540質量部の過硫酸カリウム(2mM)を加え、窒素ガス雰囲気下、70℃にて1日間加熱攪拌し、室温まで冷却することにより、ポリマー微粒子水分散液MA-Dを得た。

[0132] [製造例5~8]

表1に記載の組成を用いたこと以外は製造例4と同様の方法で、ポリマー微粒子水分散液(それぞれポリマー微粒子水分散液MA-E、F、G、及びポリマー微粒子水分散液ME₂MA)を得た。

[0133] [製造例9~13]

表1に記載の組成を用いたこと以外は製造例3と同様の方法で、ポリマー微粒子水分散液(それぞれポリマー微粒子水分散液MEMA、EEMA、MEA、DEGA、及びNIPAm、)を得た。これらのポリマー微粒子水分散液を型に入れ、乾燥させることにより、ポリマー微粒子膜を製造することができた。

[0134] [製造例14]

表1に記載の組成を用いたこと以外は製造例2と同様の方法で、ポリマー微粒子水分散液MMAを得た。ポリマー微粒子水分散液MMAを型に入れ、乾燥させることにより、ポリマー微粒子膜を製造することができた。

[0135] [製造例15] 青色顔料分散液の調製

3つ口型フラスコに90質量部の水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリウム濃度: 50mM)を仕込み、10質量部のMF-5460 Blue(製品名)(C. I. で規定される青色顔料: PB-28、大日精化工業株式会社)を加え、振り混ぜることにより、青色顔料水分散液を得た。水分散液中に沈殿物がないことを目視で確認した。

[製造例16] 赤色顔料分散液の調製

3つ口型フラスコに90質量部の水酸化ナトリウム水溶液(水酸化ナトリ

ウム濃度：50 mM) を仕込み、10質量部のMF-5160 Brown (製品名) (C. I. で規定される赤色顔料：PR-101、大日精化工業株式会社) を加えた。この混合液を超音波ホモジナイザー (VCX-750、家田貿易株式会社) を用いて氷浴中で10分間、375 Wにて超音波処理し、赤色顔料水分散液を得た。水分散液中に沈殿物がないことを目視で確認した。

[0136] [実施例1] ポリMA微粒子の成形体の製造及び分解

(ポリマー微粒子膜MA-Aの製造)

製造例1で得られたポリマー微粒子水分散液MA-Aをシリコンゴム製の型(縦3.5 cm、横3.5 cm、深さ1 mm)に48 mg (ポリマー微粒子) / cm²となるように入れ、低温恒温器 (LT1-2100、東京理化学器械株式会社) 内で25℃にて24時間乾燥させ、ポリマー微粒子膜MA-Aを得た。

[0137] (ポリマー微粒子膜MA-Aの分解)

攪拌機を備えた3つ口型フラスコ中で、94質量部のN,N-ジメチルホルムアミド(富士フィルム和光純薬株式会社)に0.5質量部のポリマー微粒子膜MA-Aを浸漬させ、室温(25℃)にて24時間攪拌した。ポリマー微粒子膜MA-Aが分解したことを目視で確認した。

[0138] [実施例2~7、及び14] ポリMA微粒子の成形体の製造及び分解

ポリマー微粒子水分散液、及びポリマー微粒子膜の分解に用いる溶媒を表2に記載のとおりとした以外は実施例1と同様の手順で、ポリマー微粒子膜(ポリマー微粒子膜MA-A、MA-B、MA-C、及びMA-G)の製造及び分解を行った。実施例2~7、及び14について、ポリマー微粒子膜(ポリマー微粒子膜MA-A、MA-B、MA-C、及びMA-G)が分解したことを目視で確認した。

[0139] [実施例8] ポリMA微粒子の成形体の製造及び分解

(ポリマー微粒子膜MA-Dの製造)

ポリマー微粒子水分散液MA-Aの代わりにポリマー微粒子水分散液MA

ーDを用いた以外は実施例1と同様の手順でポリマー微粒子膜MAーDを得た。

[0140] (ポリマー微粒子膜MAーDの分解)

攪拌機を備えた3つ口型フラスコ中で、84質量部のエタノール(富士フイルム和光純薬株式会社)80体積%水溶液に0.5質量部のポリマー微粒子膜MAーDを浸漬させ、室温(25℃)にて24時間攪拌し、ポリMA微粒子分散液を得た。この分散液をロータリーエバポレーターで濃縮し、ポリMA微粒子水分散液を得た。得られたポリMA微粒子水分散液を用い、ポリMA微粒子の平均流体力学的直径を決定した。

[0141] [実施例9] ポリMA微粒子の成形体の製造及び分解

(ポリマー微粒子膜MAーDの製造)

実施例8と同様の手順でポリマー微粒子膜MAーDを得た。

[0142] (ポリマー微粒子膜MAーDの分解)

攪拌機を備えた3つ口型フラスコ中で、94質量部のN,N-ジメチルホルムアミドに0.5質量部のポリマー微粒子膜MAーDを浸漬させ、室温(25℃)にて24時間攪拌し、ポリMA微粒子分散液を得た。この分散液を脱イオン水中で透析膜を用いて精製し、ポリMA微粒子水分散液を得た。得られたポリMA微粒子水分散液を用い、ポリMA微粒子の平均流体力学的直径を決定した。

[0143] [実施例10] ポリMA微粒子のリサイクル

(ポリマー微粒子膜MAーE(サイクル0)の製造)

ポリマー微粒子水分散液MAーAの代わりにポリマー微粒子水分散液MAーEを用いた以外は実施例1と同様の手順で、ポリマー微粒子膜MAーE(サイクル0)を得た。得られたポリマー微粒子膜MAーE(サイクル0)を用いて、引張特性の評価を行った。結果を表3及び図2に示す。

[0144] (ポリマー微粒子膜MAーE(サイクル0)の分解)

実施例1と同様の手順で、ポリマー微粒子膜MAーE(サイクル0)の分解を行った。得られたポリMA微粒子分散液を脱イオン水中で透析膜を用い

て精製し、ポリMA微粒子水分散液を得た。得られたポリMA微粒子水分散液を用い、ポリMA微粒子の平均粒径を決定した。加えて、ポリMA微粒子のクルムバイン径の測定も行った。結果を分解後のポリマー微粒子として図1に示す。

[0145] 得られたポリMA微粒子水分散液の一部を遠心分離により精製した。精製後の分散液に含まれるポリMA微粒子の質量を測定し、分解後に得られたポリMA微粒子の総質量を算出した。これを用い、ポリマー微粒子膜MA-E（サイクル0）の製造に用いたポリMA微粒子の総質量に対する、分解後に得られたポリMA微粒子の総質量の比を算出した。結果を表2に示す。

[0146] （ポリマー微粒子膜MA-E（サイクル1）の製造）

製造例1で得られたポリマー微粒子水分散液MA-Aの代わりに、ポリマー微粒子膜MA-E（サイクル0）の分解により得られたポリMA微粒子水分散液を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、ポリマー微粒子膜MA-E（サイクル1）を得た。得られたポリマー微粒子膜MA-E（サイクル1）を用いて、引張特性の評価を行った。結果を表3及び図2に示す。

[0147] [実施例11] ポリMA微粒子の成形体の製造及び分解

ポリマー微粒子水分散液及びポリマー微粒子膜の分解に用いる溶媒を表2に記載のとおりとした以外は実施例1と同様の手順で、ポリマー微粒子膜MA-Eの製造及び分解を行った。得られたポリMA微粒子分散液をロータリーエバポレーターで濃縮し、ポリMA微粒子水分散液を得た。得られたポリMA微粒子水分散液を用い、ポリMA微粒子の平均粒径を決定した。

[0148] 得られたポリMA微粒子水分散液の一部を遠心分離により精製した。精製後の分散液に含まれるポリMA微粒子の質量を測定し、分解後に得られたポリMA微粒子の総質量を算出した。これを用い、ポリマー微粒子膜MA-Eの製造に用いたポリMA微粒子の総質量に対する、分解後に得られたポリMA微粒子の総質量の比を算出した。結果を表2に示す。

[0149] [実施例12] ポリMA微粒子の成形体の製造及び分解

ポリマー微粒子水分散液及びポリマー微粒子膜の分解に用いる溶媒を表2

に記載のとおりとした以外は実施例1と同様の手順で、ポリマー微粒子膜MA-Fの製造及び分解を行った。得られたポリMA微粒子分散液をロータリーエバポレーターで濃縮し、ポリMA微粒子水分散液を得た。得られたポリMA微粒子水分散液を用い、ポリMA微粒子の平均流体力学的直径を決定した。

[0150] [実施例13] ポリMA微粒子の成形体の製造及び分解

ポリマー微粒子水分散液及びポリマー微粒子膜の分解に用いる溶媒を表2に記載のとおりとした以外は実施例1と同様の手順で、ポリマー微粒子膜MA-Fの製造及び分解を行った。得られたポリMA微粒子分散液を脱イオン水中で透析膜を用いて精製し、ポリMA微粒子水分散液を得た。得られたポリMA微粒子水分散液を用い、ポリMA微粒子の平均流体力学的直径を決定した。

[0151] [実施例15] ポリME₂MA微粒子の成形体の製造及び分解

(ポリマー微粒子膜ME₂MAの製造)

製造例8で得られたポリマー微粒子水分散液ME₂MAをシリコーンゴム製の型(縦3.5cm、横3.5cm、深さ1mm)に48mg(ポリマー微粒子)/cm²となるように入れ、低温恒温器(LTI-2100、東京理化学器械株式会社)内で25℃にて24時間乾燥し、ポリマー微粒子膜ME₂MAを得た。

[0152] (ポリマー微粒子膜ME₂MAの分解)

攪拌機を備えた3つ口型フラスコ中で、脱イオン水にポリマー微粒子膜ME₂MAを浸漬させ、10℃にて24時間攪拌し、ポリマー微粒子水分散液ME₂MAを得た。得られたポリME₂MA微粒子水分散液を用い、ポリME₂MA微粒子の平均クルムバイン径を決定した。

[0153] [実施例16] ポリMA微粒子のリサイクル

(青色ポリマー微粒子膜MA-E(サイクル0)の製造)

攪拌機を備えた3つ口型フラスコ中で、製造例5で得られたポリマー微粒子水分散液MA-Eと製造例15で得られた青色顔料水分散液を混合した。

得られた混合液 (MF-5460 Blue: 10質量%) をシリコンゴム製の型 (縦3.5 cm、横3.5 cm、深さ1 mm) に48 mg (ポリマー微粒子) / cm²となるように入れ、低温恒温器 (LTI-2100、東京理化学株式会社) 内で25°Cにて24時間乾燥させ、青色ポリマー微粒子膜MA-E (サイクル0) を得た。得られた青色ポリマー微粒子膜MA-E (サイクル0) を用いて、引張特性の評価を行った。結果を表3及び図3に示す。

[0154] (青色ポリマー微粒子膜MA-E (サイクル0) の分解)

攪拌機を備えた3つ口型フラスコ中で、84質量部のエタノール80体積%水溶液に0.5質量部の青色ポリマー微粒子膜MA-E (サイクル0) を浸漬させ、室温 (25°C) にて24時間攪拌し、青色顔料を含むポリMA微粒子分散液を得た。この分散液をロータリーエバポレーターで濃縮し、青色顔料を含むポリMA微粒子水分散液を得た。

[0155] (ポリMA微粒子と青色顔料の分離)

得られた青色顔料を含むポリMA微粒子水分散液を遠心分離して上澄みを回収し、ポリMA微粒子分散液を得た。得られたポリMA微粒子分散液を用い、ポリMA微粒子の平均流体力学的直径を決定した。一方で、残渣物を脱イオン水に再分散させることにより、青色顔料分散液を得た。

[0156] 得られたポリMA微粒子分散液の一部を用いて、分散液に含まれるポリMA微粒子の質量を測定し、分解後に得られたポリMA微粒子の総質量を算出した。これを用い、青色ポリマー微粒子膜MA-E (サイクル0) の製造に用いたポリMA微粒子の総質量に対する、分解後に得られたポリMA微粒子の総質量の比を算出した。結果を表2に示す。

[0157] (ポリマー微粒子膜MA-E (サイクル1) の製造)

製造例1で得られたポリマー微粒子水分散液MA-Aの代わりに、青色顔料と分離することにより得られたポリMA微粒子分散液を用いたこと以外は実施例1と同様の手順でポリマー微粒子膜MA-E (サイクル1) を得た。得られたポリマー微粒子膜MA-E (サイクル1) を用いて、引張特性の評

価を行った。結果を表3及び図3に示す。

[0158] [実施例17] ポリMA微粒子の成形体の製造及び分解

(赤色ポリマー微粒子膜MA-Eの製造)

製造例15で得られた青色顔料水分散液の代わりに製造例16で得られた赤色顔料水分散液を用いた以外は実施例16と同様の手順で赤色ポリマー微粒子膜MA-Eを得た。

[0159] (赤色ポリマー微粒子膜MA-Eの分解)

青色ポリマー微粒子膜MA-Eの代わりに赤色ポリマー微粒子膜MA-Eを用いた以外は実施例16と同様の手順で赤色顔料を含むポリMA微粒子水分散液を得た。

[0160] (ポリMA微粒子と赤色顔料の分離)

得られた赤色顔料を含むポリMA微粒子水分散液を遠心分離して上澄みを回収し、ポリMA微粒子分散液を得た。得られたポリMA微粒子分散液を用い、ポリMA微粒子の平均流体力学的直径を決定した。一方で、残渣物を脱イオン水に再分散させることにより、赤顔料分散液を得た。

[0161] 得られたポリMA微粒子分散液の一部を用いて、分散液に含まれるポリMA微粒子の質量を測定し、分解後に得られたポリMA微粒子の総質量を算出した。これを用い、赤色ポリマー微粒子膜MA-Eの製造に用いたポリMA微粒子の総質量に対する、分解後に得られたポリMA微粒子の総質量の比を算出した。結果を表2に示す。

[0162] [実施例18] ポリMMA微粒子の成形体の製造

(ポリマー微粒子膜MMAの製造)

製造例14で得られたポリマー微粒子水分散液MMAを凍結乾燥させ、ポリマー微粒子MMAの粉体を得た。得られた粉体0.80gを金型(ISO 37に規定されるType 4のダンベル形状)に入れ、120℃、20MPa(メモリ圧力)の条件で2時間ヒートプレス(小型熱プレス機HC300-01)し、ポリマー微粒子膜MMAを得た。得られたポリマー微粒子膜MMAは、ポリマー微粒子同士を結合させる他の材料を使用することなく形

成された成形体であり、外部刺激を加えることにより、ポリMMA微粒子に分解することができると考えられる。より具体的には、外部刺激として適当な溶媒を加えることにより、成形体を構成するポリMMA微粒子を膨潤させ、成形体をポリMMA微粒子に分解することができると考えられる。

[0163] [参考例1]

(ポリMAバルク膜の製造)

メチルアクリレート(富士フィルム和光純薬株式会社) 3.44質量部(40mmol)、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート0.01質量部(0.04mmol)、及びIrgacure(商標)500(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社)0.034質量部の混合物を、シリコーンゴム製枠の両面それぞれに剥離シート(PET25G、リンテック株式会社)及びガラス板をこの順で積層して作製した型に注入した。次いで、超高压UVランプ(USH-250SC2、ウシオ電機株式会社)を用いて一方のガラス板の面から20分間紫外線照射を行い、光重合反応を行った。得られた光重合物をジクロロメタン中で膨潤させ、次いでメタノール中で脱膨潤させる操作を2回繰り返すことにより、光重合物を精製した。精製した光重合物を25℃にて24時間乾燥させ、次いで12時間凍結乾燥機(FDU-1200、東京理化器械株式会社)を用い、減圧下、25℃で乾燥させることにより、ポリMAバルク膜を得た。得られたポリMAバルク膜を用いて、引張特性の評価を行った。結果を表3に示す。

[0164]

[表1-1]

表1 (組成は質量部)

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7
モノマー	メチルアクリレート	34.4	51.6	34.4	34.4	34.4	34.4
	2-メトキシエチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-
	2-エトキシエチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-
	2-メトキシエチルアクリレート	-	-	-	-	-	-
	2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-
	エトキシジエチレングリコールアクリレート	-	-	-	-	-	-
	メチルメタクリレート	-	-	-	-	-	-
	4-イソプロピルアクリルアミド	-	-	-	-	-	-
	1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート	-	-	0.15	0.1	0.1	0.1
	エチレングリコールジメタクリレート	-	-	-	-	-	-
架橋剤	環状シリコン樹脂	0.11	-	1.39	0.07	0.007	0.07
	縮合シリコン樹脂	-	-	0.18	-	-	-
無機塩	水	200	600	200	200	200	200
	細	178	625	1079	95	145	293
溶媒	細	223	728	1137	112	180	349
	細	170	741	1048	80	122	218
平均粒径							
平均分子量							
平均流体力学的直径							

[0165] [表1-2]

(表1の続き)

	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14
モノマー							
	メチルアクリレート						
	2-メトキシエチルメタクリレート	7.14					
	2-エトキシエチルメタクリレート		7.83				
	2-メトキシエチルアクリレート			6.44			
	2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート	9.3					
	エトキシエチレングリコールアクリレート				9.32		
	メチルメタクリレート						20
	N-イソプロピルアクリルアミド					1.64	
架橋剤							
	1,6-ヘキサジオールジメタクリレート						
	エチレングリコールジメタクリレート	0.29	0.275	0.275	0.275	0.275	
界面活性剤							
無機塩		0.03					
溶媒							
	水	95	100	100	100	100	200
平均粒径							
	nm						
平均分子量		253					
平均流体力学的直径							
	nm	217	113	135	126	2049	417

[0166] [表2]

	ポリマー微粒子水分散液	顔料分散液	溶媒	平均粒径 (nm) ^{*)}		粒径変化率 (%)	成形時に使用したポリマー微粒子の総質量比
				成形前	分解後		
実施例 1	MA-A	-	DMF	178	-	-	-
実施例 2	MA-A	-	アセトン	178	-	-	-
実施例 3	MA-A	-	トルエン	178	-	-	-
実施例 4	MA-A	-	エタノール80体積%水溶液	178	-	-	-
実施例 5	MA-A	-	1-ペンタノール80体積%水溶液	178	-	-	-
実施例 6	MA-B	-	DMF	625	-	-	-
実施例 7	MA-C	-	DMF	1079	-	-	-
実施例 8	MA-D	-	エタノール80体積%水溶液	80	91	13.8	-
実施例 9	MA-D	-	DMF	80	87	8.8	-
実施例 10	MA-E	-	DMF	145	143	1.4	>0.99
実施例 11	MA-E	-	エタノール80体積%水溶液	145	143	1.4	>0.99
実施例 12	MA-F	-	エタノール80体積%水溶液	218	221	1.4	-
実施例 13	MA-f	-	DMF	218	218	0.0	-
実施例 14	MA-G	-	DMF	149	-	-	-
実施例 15	ME ₂ MA	-	水	253	253	0.0	-
実施例 16	MA-E	青色顔料	エタノール80体積%水溶液	136	133	2.2	>0.92
実施例 17	MA-E	赤色顔料	エタノール80体積%水溶液	132	134	1.6	>0.73

*) 実施例8、9、12、13、16、及び17については平均流体力学的直径、実施例15については平均クルムハムトン径である。

[0167] [表3]

表3

	成形体	サイクル	破断強度 (MPa)	破断エネルギー (MJ/m ³)
実施例10	ポリマー微粒子膜MA-E	0	13.9	54.7
	ポリマー微粒子膜MA-E	1	12.8	47.7
実施例16	青色ポリマー微粒子膜MA-E	0	-	-
	ポリマー微粒子膜MA-E	1	9.3	43.5
参考例1	ポリMAバルク膜	-	4.6	16.9

[0168] 実施例10で製造されたポリマー微粒子膜MA-E（サイクル0）、及び参考例1で製造されたポリMAバルク膜の引張特性評価から、同じ架橋度で比較した場合、ポリマー微粒子膜は、バルク膜よりも高い破断強度を有することが示された。実施例10及び16の引張特性評価から、成形及び分解の工程を経ても、未使用のポリマー微粒子から製造されたポリマー微粒子膜（サイクル0）と同等の引張特性を有するポリマー微粒子膜（サイクル1）を製造できることが示された。実施例16及び17から顔料を含むポリマー微粒子膜から顔料とポリマー微粒子を分離して回収することが可能であることが示された。

産業上の利用可能性

[0169] ポリマー微粒子を用いることにより、多様なポリマーに適用可能なポリマーのリサイクル方法を提供することができる。

請求の範囲

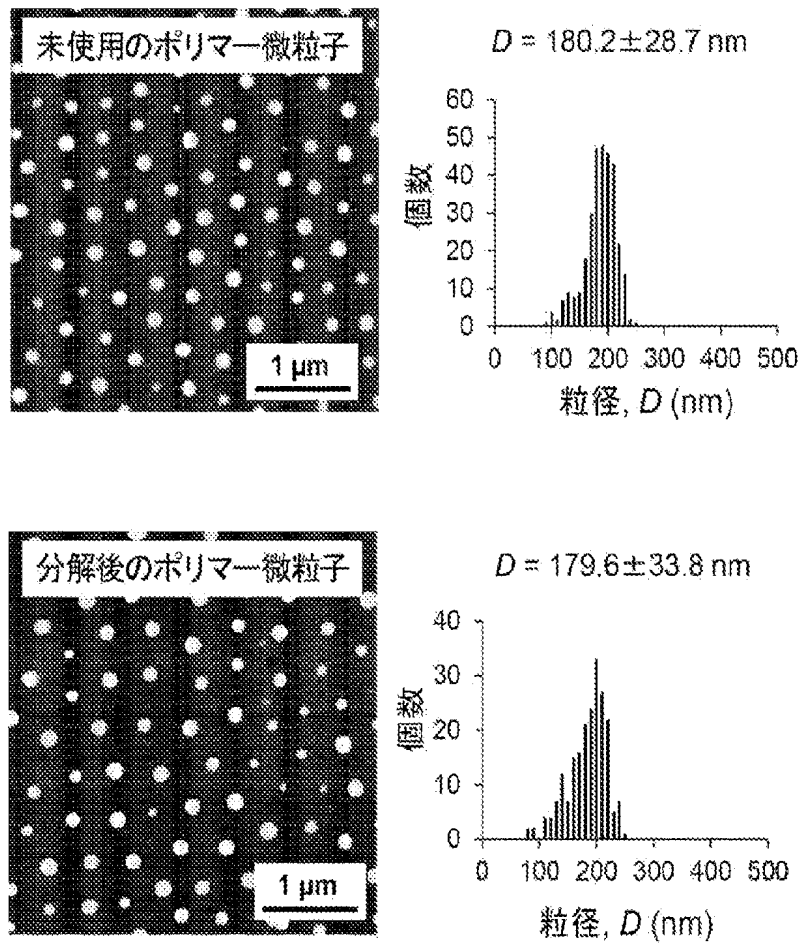
- [請求項1] ポリマー微粒子を製造する方法であって、
ポリマー微粒子の成形体に外部刺激を加えることにより、前記成形体をポリマー微粒子に分解することを含む方法。
- [請求項2] 前記外部刺激を加える方法が、溶媒により前記ポリマー微粒子を膨潤させることである、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記溶媒が、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、炭素原子数2～6のアルコール、炭素原子数3～5のケトン、炭素原子数6～10の芳香族炭化水素、及び式 R^1COOR^2 （式中、 R^1 は水素、又は炭素原子数1～3のアルキル基であり、 R^2 は炭素原子数1～3のアルキル基である。）で表されるエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項2に記載の方法。
- [請求項4] 前記ポリマー微粒子を構成するポリマーが、（メタ）アクリレート系ポリマー又はポリ（メタ）アクリルアミド系ポリマーである、請求項1～4の何れか一項に記載の方法。
- [請求項5] ポリマーの微粒子を成形してなるポリマー微粒子成形体であって、
前記ポリマーを構成するモノマーの80モル%以上が、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、アルコキシ基含有メタクリレート、炭素原子数2以上のアルコキシ基含有アクリレート、（メタ）アクリルアミド、及びこれらの誘導体からなる群から選択される少なくとも1種のモノマーである、ポリマー微粒子成形体。
- [請求項6] ロタキサン由来の構造を含まない、請求項5に記載のポリマー微粒子成形体。
- [請求項7] ポリマー微粒子をリサイクルする方法であって、前記方法が、
（A）第1のポリマー微粒子を成形した第1のポリマー微粒子成形体に外部刺激を加えることにより、前記第1のポリマー微粒子成形体を第2のポリマー微粒子に分解する工程

を含む方法。

- [請求項8] 前記成形前の第1のポリマー微粒子の平均粒径が50nm～5μmである、請求項7に記載のリサイクル方法。
- [請求項9] 前記成形前の第1のポリマー微粒子の平均粒径と、前記分解後の第2のポリマー微粒子の平均粒径との変化率が15%以下である、請求項7又は8に記載のリサイクル方法。
- [請求項10] 前記成形時に使用した第1のポリマー微粒子の総質量に対する、前記分解後に得られた第2のポリマー微粒子の総質量の比が、0.95以上である請求項7～9の何れか一項に記載のリサイクル方法。
- [請求項11] 前記方法が更に、
(B) 前記工程(A)で得られた前記第2のポリマー微粒子を成形して第2のポリマー微粒子成形体を製造する工程
を含む、請求項7～10の何れか一項に記載のリサイクル方法。
- [請求項12] 前記工程(B)における成形が、前記第2のポリマー微粒子が分散媒に分散された第2のポリマー微粒子分散体を用いて行われる、請求項11に記載のリサイクル方法。
- [請求項13] 前記方法が更に、前記工程(B)で得られた第2のポリマー微粒子成形体を、前記工程(A)の第1のポリマー微粒子成形体として用いて、前記工程(A)を再度実施することを含む、請求項11又は12に記載のリサイクル方法。
- [請求項14] 前記第1のポリマー微粒子成形体が、機能化剤を更に含む、請求項9～11の何れか一項に記載のリサイクル方法。
- [請求項15] 前記第2のポリマー微粒子と前記機能化剤を分離する工程を更に含む、請求項14に記載の方法。

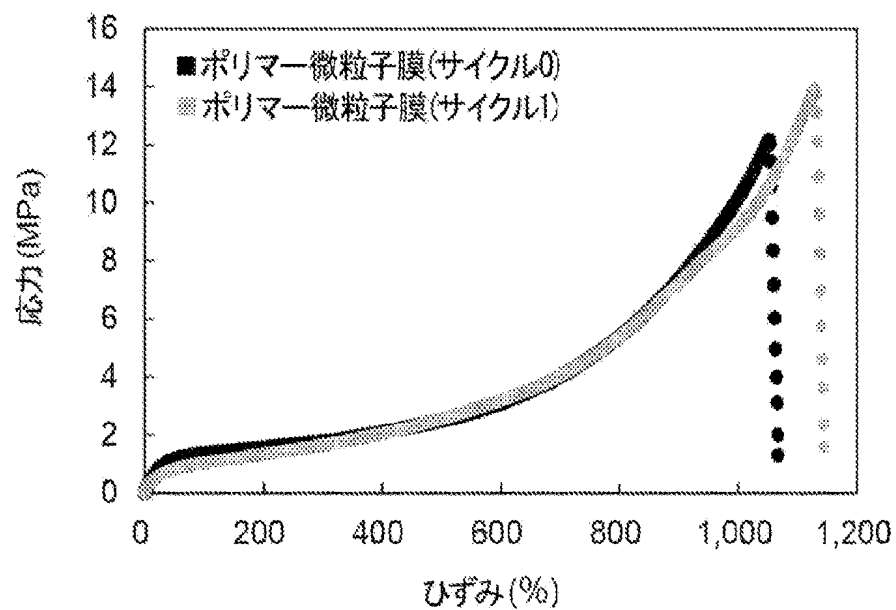
[図1]

図1



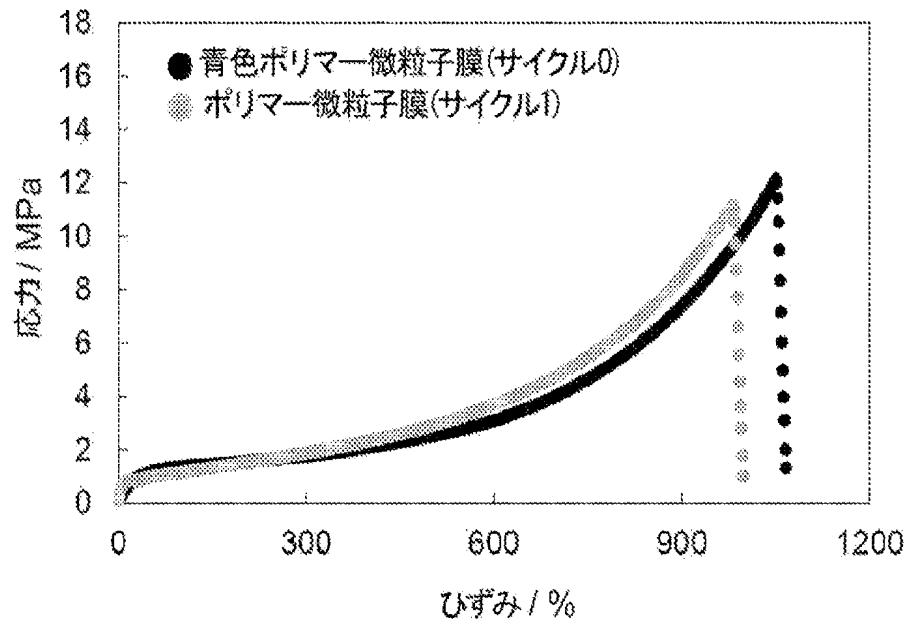
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/032035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08J 11/08(2006.01); FI: C08J11/08		
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) C08J11/08,B29C67/00,C08F220/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-353787 A (MINOLTA CO., LTD.) 25 December 2001 (2001-12-25) claims 3, 9, 10, paragraphs [0005], [0086], [0092]	1, 7, 11, 14-15
Y	same as above	2-4, 8-10, 12-13
Y	JP 2017-57428 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 23 March 2017 (2017-03-23) claims 1, 4, paragraphs [0062]-[0063]	2-4
Y	JP 2021-195521 A (SHINSHU UNIVERSITY) 27 December 2021 (2021-12-27) claim 1	5-6
Y	claims 1, paragraph [0048]	8-10
Y	claim 2	12-13
Y	JP 2022-91113 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 20 June 2022 (2022-06-20) claim 1, paragraph [0022]	5-6
Y	claim 1, paragraph [0027]	8-10
<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 another 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 06 November 2023		Date of mailing of the international search report 14 November 2023
Name and mailing address of the ISA/IP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: JP 2001-353787 A (MINOLTA CO., LTD.) 25 December 2001 (2001-12-25), claims 9, 10, paragraphs [0086], [0092] (Family: none)

The claims are classified into the following three inventions.

(Invention 1) Claims 1-4

Document 1 discloses "a three-dimensional shaping method in which a powder material is adhesively bonded in a reusable manner and performing shaping, the three-dimensional shaping method including: a step (a) for applying an adhesion liquid containing a decomposable adhesive to a powder material; and a step (b) for curing the adhesion liquid (claim 9). The three-dimensional shaping method according to claim 9 further including a step (c), which is performed after the step (b), for decomposing the adhesion liquid that the shaped object has (claim 10)". A synthetic polymeric material and a natural polymeric material are given as specific examples of the powder material (paragraph [0086]), and it is indicated that a decomposable polymer that can be decomposed by heat, light, electron beam, or micro-organisms can be used as the decomposable adhesive (paragraph [0092]).

When the invention as in claim 1 and the invention disclosed in document 1 are compared, it is found that the "three-dimensional shaped object" of the latter corresponds to the "molded body of polymer microparticles" of the former, and the "step for decomposing the adhesive that the shaped object has" of the latter, which is a step in which the adhesive is "decomposed by heat, light, electron beam, or micro-organisms", corresponds to "decomposing the molded body into polymer microparticles" of the former.

Therefore, claim 1 lacks novelty in the light of document 1 and thus does not have a special technical feature.

However, claim 2 depending from claim 1 has the special technical feature of "the method for applying external stimulation causes the polymer microparticles to expand due to the solvent". Claims 3-4 cite claim 2, and thus, share the same special technical feature with claim 2. Therefore, claims 1-4 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 5-6

Claims 5-6 cannot be said to share the same or corresponding features with claim 2 classified as invention 1.

Furthermore, claims 5-6 do not depend from claim 1 classified as invention 1, and are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified into invention 1.

Therefore, claims 5-6 cannot be classified as invention 1.

Claims 5-6 are classified as invention 2 as a result of having the special technical feature of "a polymer microparticle molded body in which at least 80 mol% of monomers constituting the polymer are the monomers specified in claim 5.

(Invention 3) Claims 7-15

Claims 7-15 cannot be said to share the same or corresponding special technical features with claim 2 classified as invention 1 or claim 5 classified as invention 2.

Furthermore, claims 7-15 do not depend from claim 1 classified as invention 1 or claim 5 classified as invention 2, and are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified into invention 1 or invention 2.

Therefore, claims 7-15 cannot be classified as invention 1 or invention 2.

Claims 7-15 are classified as invention 3 as a result of having the special technical feature of "a method for recycling polymer microparticles".

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/032035

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2001-353787	A	25 December 2001	(Family: none)	
JP	2017-57428	A	23 March 2017	(Family: none)	
JP	2021-195521	A	27 December 2021	(Family: none)	
JP	2022-91113	A	20 June 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 11/08(2006.01); FI: C08J11/08										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J11/08, B29C67/00, C08F220/00										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2001-353787 A (ミノルタ株式会社) 25.12.2001 (2001-12-25) 請求項3, 請求項9, 請求項10, 段落0005, 段落0086, 段落0092	1, 7, 11, 14-15								
Y	同上	2-4, 8-10, 12-13								
Y	JP 2017-57428 A (セイコーエプソン株式会社) 23.03.2017 (2017-03-23) 請求項1, 請求項4, 段落0062-段落0063	2-4								
Y	JP 2021-195521 A (国立大学法人信州大学) 27.12.2021 (2021-12-27) 請求項1	5-6								
Y	請求項1, 段落0048	8-10								
Y	請求項2	12-13								
Y	JP 2022-91113 A (横浜ゴム株式会社) 20.06.2022 (2022-06-20) 請求項1, 段落0022	5-6								
Y	請求項1, 段落0027	8-10								
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー "A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの "E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの "I" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） "O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 "P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日以後に公表された文献 "T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの "X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの "Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの "&" 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 06.11.2023	国際調査報告の発送日 14.11.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 齋藤 光子 4W 3030 電話番号 03-3581-1101 内線 3483									

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 2001-353787 A（ミノルタ株式会社）25.12.2001（2001-12-25）請求項9, 請求項10, 段落0086, 段落0092（ファミリーなし）

請求の範囲は、以下の3つの発明に区分される。

（発明1）請求項1-4

文献1には「粉末材料を再利用可能に接着して造形を行う三次元造形方法であって、（a）分解性接着剤を含む接着液を粉末材料に付与する工程と、（b）前記接着液を硬化される工程と、を有する三次元造形方法。（請求項9）、請求項9に記載の三次元造形方法であって、前記工程（b）の後に、（c）造形物が有する前記接着液を分解させる工程、をさらに有する三次元造形方法。（請求項10）」が記載されており、粉末材料の具体例としては、合成高分子材料、天然高分子材料が挙げられ（段落0086）、分解性接着剤としては、熱、光、電子線、微生物により分解される分解性ポリマーが使用可能であることが記載されている（段落0092）。

ここで、請求項1に係る発明と、文献1記載の発明とを対比すると、後者の「三次元造形物」が、前者の「ポリマー微粒子の成形体」に相当し、後者の「造形物が有する前記接着剤を分解させる工程」であって、「熱、光、電子線、微生物により分解される」工程が、前者の「成形体をポリマー微粒子に分解すること」に相当する。

すると、請求項1は、文献1により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

しかしながら、請求項1の従属請求項である請求項2は「外部刺激を加える方法が、溶媒により前記ポリマー微粒子を膨張させる」という特別な技術的特徴を有しており、請求項3-4は請求項2を引用するため、請求項2と同一の特別な技術的特徴を有している。したがって、請求項1-4を発明1に区分する。

（発明2）請求項5-6

請求項5-6は、発明1に区分された請求項2と、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているとはいえない。

また、請求項5-6は、発明1に区分された請求項1の従属請求項でもなく、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係がない。

したがって、請求項5-6は発明1に区分できない。

そして、請求項5-6は、「ポリマーを構成するモノマーの80モル%以上が、請求項5で特定されたモノマーである、ポリマー微粒子成形体」という特別な技術的特徴を有しているので、発明2に区分する。

（発明3）請求項7-15

請求項7-15は、発明1に区分された請求項2と、発明2に区分された請求項5と同一の又は対応する特別な技術的特徴を有しているとはいえない。

また、請求項7-15は、発明1に区分された請求項1又は発明2に区分された請求項5の従属請求項でもなく、発明1又は発明2に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係がない。

したがって、請求項7-15は発明1または発明2に区分できない。

そして、請求項7-15は、「ポリマー微粒子をリサイクルする方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明3に区分する。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付があった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/032035

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-353787 A	25.12.2001	(ファミリーなし)	
JP 2017-57428 A	23.03.2017	(ファミリーなし)	
JP 2021-195521 A	27.12.2021	(ファミリーなし)	
JP 2022-91113 A	20.06.2022	(ファミリーなし)	