

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02007/088957

発行日 平成21年6月25日(2009.6.25)

(43) 国際公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 3/07 (2006.01)	CO8J 3/07 CER	4FO70
CO8F 293/00 (2006.01)	CO8F 293/00	4J026

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

出願番号 特願2007-556924 (P2007-556924)	(71) 出願人 504173471 国立大学法人 北海道大学 北海道札幌市北区北8条西5丁目8番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2007/051760	
(22) 国際出願日 平成19年2月2日(2007.2.2)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-26944 (P2006-26944)	(74) 代理人 100105050 弁理士 鷺田 公一
(32) 優先日 平成18年2月3日(2006.2.3)	(74) 代理人 100131587 弁理士 飯沼 和人
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 藪 浩 北海道札幌市北区北21条西10丁目 国立大学法人北海道大学 電子科学研究所附属ナノテクノロジー研究センター内
	(72) 発明者 樋口 剛志 北海道札幌市北区北10条西8丁目 国立大学法人北海道大学大学院理学研究院内

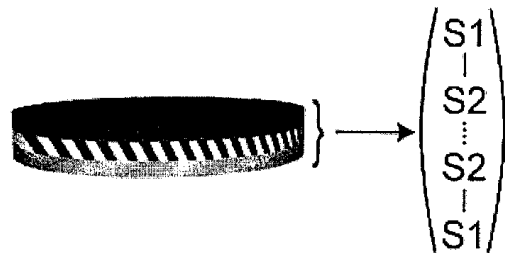
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブロック共重合体からなるナノディスク

(57) 【要約】

幅広い材料からなり、かつ応用性の高いナノディスクとその製造方法を提供する。

2分子のブロック共重合体の主鎖方向に直列してなる基本単位が平面方向に集合して形成されている、厚み1nm~100nm、直径10nm~5μmならびにアスペクト比が1以上であるナノディスク。本発明のナノディスクの厚みは100nm以下であり、可視領域の光に対して透過性を有し、また架橋構造部分に金属元素を持たせることごとによって磁性や導電性を有するナノディスク、あるいは触媒作用や高屈折率を有するナノディスクとして利用することが可能であり、微粒子粉体工学、コロイド界面科学、電子材料、光学材料等の広範な分野に応用され得る。



【特許請求の範囲】

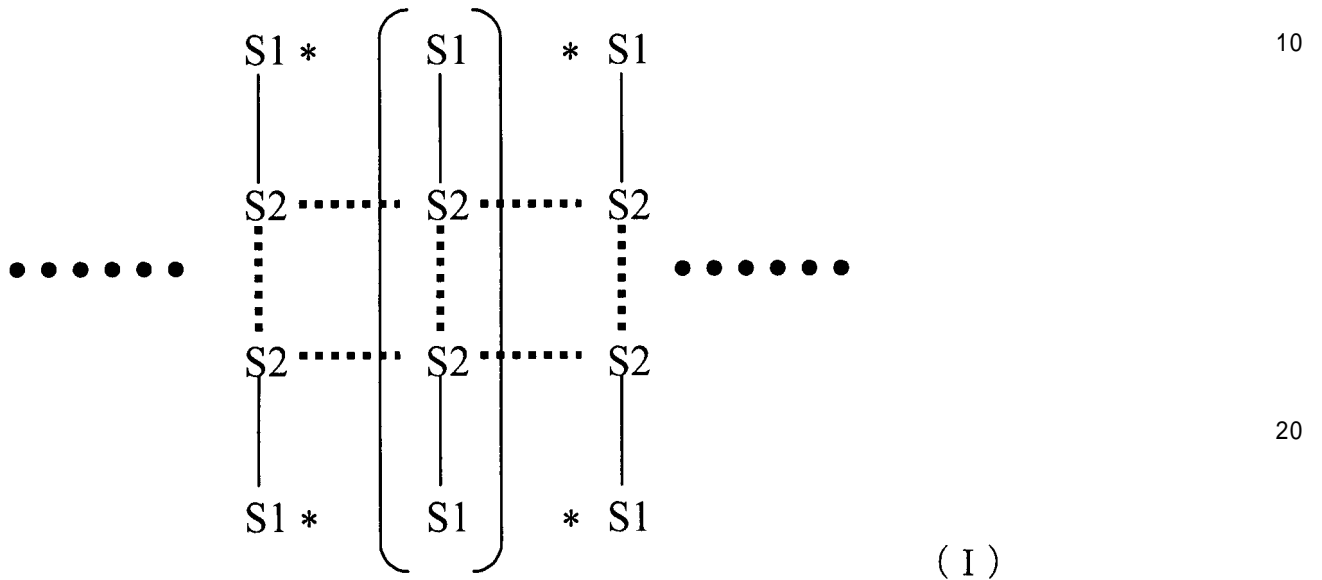
【請求項 1】

2分子のブロック共重合体が主鎖方向に直列してなる基本単位が平面方向に集合して形成されている、厚み1nm～100nm、直径10nm～5μmならびにアスペクト比が1以上であるナノディスク。

【請求項 2】

下記式(I)で表される構造を有する、請求の範囲第1項に記載のナノディスク：

【化 1】



10

20

(I)

式中、() は2分子のブロック共重合体S1-S2が主鎖方向に直列してなる基本単位を表し、S1は1種のブロック又は2種以上のブロックの集合を表し、S2はS1とは異なるブロックを表し、.....はブロック間のファンデルワールス結合を表し、-は共有結合を表し、.....は繰り返しを表し、*にはファンデルワールス結合が存在していてもよく、S1とS2の溶解度パラメータ差が2以上であり、かつS2/(S1+S2)は0.3～0.8である。

30

【請求項 3】

S1がメチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、スチレンスルホン酸、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、ビニルピリジン及びこれらの重合性誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される1種のブロック又は2種以上のブロックであり、かつS2がスチレン、イソプレン、ブタジエン、ビスフェノールA、ポリイミド、エチレン、プロピレン、-メチルスチレン、ビニルカルバゾール及びこれらの重合性誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成されるブロックである、請求の範囲第2項に記載のナノディスク。

【請求項 4】

S1がスチレン、イソプレン、ブタジエン、ビスフェノールA、ポリイミド、エチレン、プロピレン、-メチルスチレン、ビニルカルバゾール及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される1種のブロック又は2種以上のブロックであり、かつS2を構成するモノマー単位がメチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、スチレンスルホン酸、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、ビニルピリジン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成されるブロックである、請求の範囲第2項に記載のナノディスク。

40

【請求項 5】

請求の範囲第2項～第4項のいずれかのナノディスクが2～100枚重なってなる集積体。

50

【請求項6】

以下の工程 a) ~ c) を含む、請求の範囲第 2 項 ~ 第 4 項のいずれかに記載のナノディスクの製造方法。

a) 式 S 1 - S 2 で表されるブロック共重合体と該ブロック共重合体に対する良溶媒とを含む高分子溶液に、該良溶媒と相溶する前記ブロック共重合体に対する貧溶媒を添加して混合溶液を調製する工程、ここで S 1 は 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックの集合を表し、S 2 は S 1 とは異なるブロックを表す、

b) 前記混合溶液から良溶媒を除去して前記ブロック共重合体からなるラメラ層構造を有する微粒子を形成させる工程、

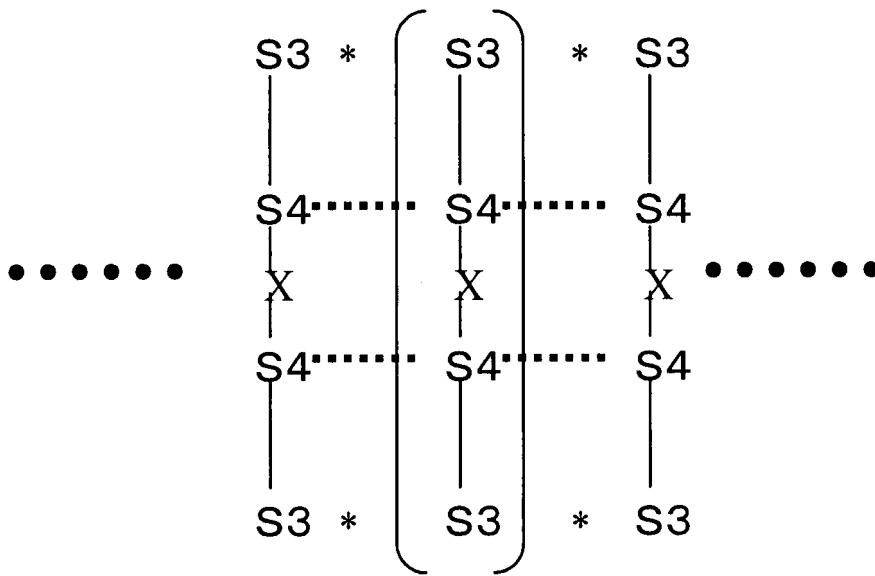
c) ラメラ層構造中で互いに隣接する S 1 間のファンデルワールス力を解消することのできる溶媒中に前記微粒子を置いて、ナノディスクを形成させる工程

10

【請求項7】

下記式(II)で表される構造を有する、請求の範囲第 1 項に記載のナノディスク：

【化2】

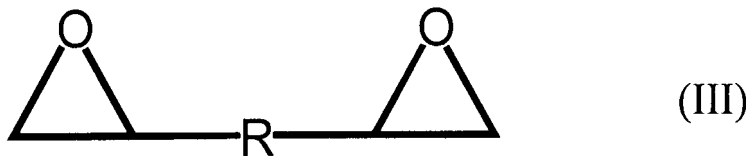


20

30

式中、() は 2 分子のブロック共重合体 S 3 - S 4 が主鎖方向に直列してなる基本単位を表し、S 3 は 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックの集合を表し、S 4 は不飽和結合を有するモノマー単位からなるブロックを表し、..... はブロック間のファンデルワールス結合を表し、..... は繰り返しを表し、- は共有結合を表し、X は O s O 4、R u O 4 または式(III)

【化3】



40

で表される二官能性エポキシ樹脂と S 2 を構成するモノマー単位の不飽和結合とによって形成され得る架橋構造を表し、ここで R はビスフェノール A 誘導体またはその重合体であり、* にはファンデルワールス結合が存在していてもよく、S 4 ブロックには架橋構造を有するモノマー単位と架橋構造を有しないモノマー単位とがランダムに存在していてもよく、かつ S 4 / (S 3 + S 4) は 0 . 3 ~ 0 . 8 である。

【請求項8】

S 3 がスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、イソブチレン、クロロスチ

50

レン、カプロラクトン、D - 及び/又はL - 乳酸、ジメチルシロキサン、ジアセチレンアセチレン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成されるブロックである、請求の範囲第7項に記載のナノディスク。

【請求項9】

S4がイソプレンもしくはブタジエンから構成されるブロックである、請求の範囲第7項に記載のナノディスク。

【請求項10】

請求の範囲第6項～第8項のいずれかのナノディスクが2～100枚重なってなる集積体。

【請求項11】

10

以下の工程1)～4)を含む、請求の範囲第7項に記載のナノディスクの製造方法。

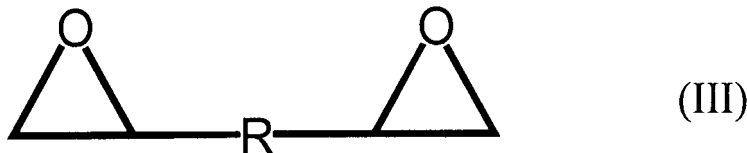
1)式S3-S4で表されるブロック共重合体と該ブロック共重合体に対する良溶媒とを含む高分子溶液に、該良溶媒と相溶する前記ブロック共重合体に対する貧溶媒を添加して混合溶液を調製する工程、ここでS3は1種のブロック又は2種以上のブロックの集合を表し、S4は不飽和結合を有するモノマー単位からなるブロックを表し、

2)前記混合溶液から良溶媒を除去して前記ブロック共重合体からなるラメラ層構造を有する微粒子を形成させる工程、

3)前記微粒子に OsO_4 、 RuO_4 または式(III)

【化4】

20



で表される二官能性エポキシ樹脂を添加してS4間に架橋構造を形成させる工程、ここでRはビスフェノールA誘導体またはその重合体である、

4)ラメラ層構造中で互いに隣接するS3間に生じるファンデルワールス力を解消することのできる溶媒中に前記微粒子を置いて、ナノディスクを形成させる工程

【請求項12】

30

S3がスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、イソブチレン、クロロスチレン、カプロラクトン、D - 及び/又はL - 乳酸、ジメチルシロキサン、ジアセチレンアセチレン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される1種のブロック又は2種以上のブロックの集合である、請求の範囲第11項に記載のナノディスクの製造方法。

【請求項13】

S4がイソプレンもしくはブタジエンから構成されるブロックである、請求の範囲第11項に記載のナノディスクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、ブロック共重合体からなるナノディスクとその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ナノテクノロジーと呼ばれる技術分野において、ナノメートルスケールの微粒子(ナノ微粒子)の種々の技術分野への応用、例えば電子材料、光学材料、触媒、バイオテクノロジー、医療あるいは光結晶等が、ここ数年に渡って益々注目されるようになってきた。

【0003】

従来のナノ微粒子、特に有機ポリマーからなるナノ微粒子の製造の殆どは、適当なポリマーを有機溶媒に乳化あるいは分散させて微粒子を形成させる方法に基づいている。この

50

液中でのポリマーの分散を基にする方法では、必然的に微粒子の形状は概ね球状粒子となり、非球形の、特に平板状のナノ微粒子すなわちナノディスクは、単に溶媒中にポリマーを分散するだけでは容易に製造することはできない。

【0004】

平板状のナノ微粒子は、主に写真乳剤の分野において注目されているが、その様な微粒子はいずれもハロゲン化銀、特に塩化銀を有する平板状粒子であり、その構成成分並びに用途は限定的である（例えば特許文献1、特許文献2）。

【0005】

また、特許文献3は熱可塑性樹脂を用いた偏平板形状の有機フィラーとその製造方法を開示しているが、この方法は熱可塑性樹脂を含む層と、該熱可塑性樹脂よりも低い融点を有する熱可塑性樹脂を含む層との少なくとも2層が積層された積層体を繰り返し積層して超多層積層体を形成するなどの複雑な工程を必要とする（特許文献3）。

10

【0006】

【特許文献1】特開2000-56419（P2000-56419A）

【特許文献2】特開平10-319528

【特許文献3】特開平11-199706

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、写真乳剤などの用途に限定されることなく、幅広い材料からなり、かつ応用性の高いナノディスクと、その製造方法を提供するものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、特願2004-260844で開示した2種以上の性質の異なる微細領域からなる相分離構造を有する高分子微粒子を基にして、その微粒子の相構造を剥離させることによって、ナノディスクが形成可能であることを見だし、以下の各発明を完成した。

【0009】

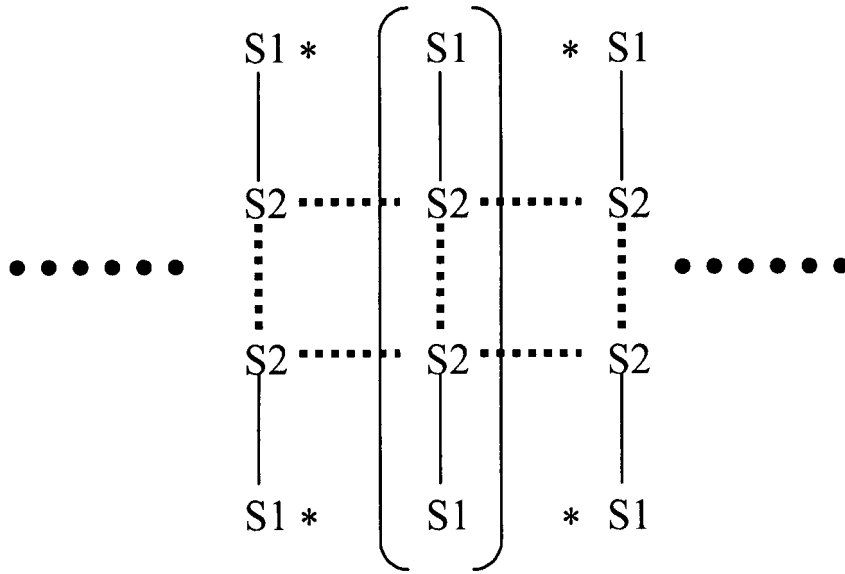
(1) 2分子のブロック共重合体が主鎖方向に直列してなる基本単位が平面方向に集合して形成されている、厚み1nm～100nm、直径10nm～5μmならびにアスペクト比が1以上であるナノディスク。

30

【0010】

(2) 下記式(1)で表される構造を有する、(1)に記載のナノディスク：

【化 1】



(I)

10

【0011】

式中、() は 2 分子のブロック共重合体 S 1 - S 2 が主鎖方向に直列してなる基本単位を表し、S 1 は 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックの集合を表し、S 2 は S 1 とは異なるブロックを表し、..... はブロック間のファンデルワールス結合を表し、- は共有結合を表し、..... は繰り返しを表し、* にはファンデルワールス結合が存在していてもよく、S 1 と S 2 の溶解度パラメータ差が 2 以上であり、かつ $S 2 / (S 1 + S 2)$ は 0.3 ~ 0.8 である。

20

【0012】

(3) S 1 がメチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、スチレンスルホン酸、N - イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、ビニルピリジン及びこれらの重合性誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックであり、かつ S 2 がスチレン、イソプレン、ブタジエン、ビスフェノール A、ポリイミド、エチレン、プロピレン、-メチルスチレン、ビニルカルバゾール及びこれらの重合性誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成されるブロックである、(2) に記載のナノディスク。

30

【0013】

(4) S 1 がスチレン、イソプレン、ブタジエン、ビスフェノール A、ポリイミド、エチレン、プロピレン、-メチルスチレン、ビニルカルバゾール及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックであり、かつ S 2 を構成するモノマー単位がメチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、スチレンスルホン酸、N - イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、ビニルピリジン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成されるブロックである、(2) に記載のナノディスク。

40

【0014】

(5) (2) ~ (4) のいずれかのナノディスクが 2 ~ 100 枚重なってなる集積体。

【0015】

(6) 以下の工程 a) ~ c) を含む、(2) ~ (4) のいずれかに記載のナノディスクの製造方法。

【0016】

a) 式 S 1 - S 2 で表されるブロック共重合体と該ブロック共重合体に対する良溶媒とを含む高分子溶液に、該良溶媒と相溶する前記ブロック共重合体に対する貧溶媒を添加して混合溶液を調製する工程、ここで S 1 は 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックの集合を

50

表し、S 2 は S 1 とは異なるブロックを表す、

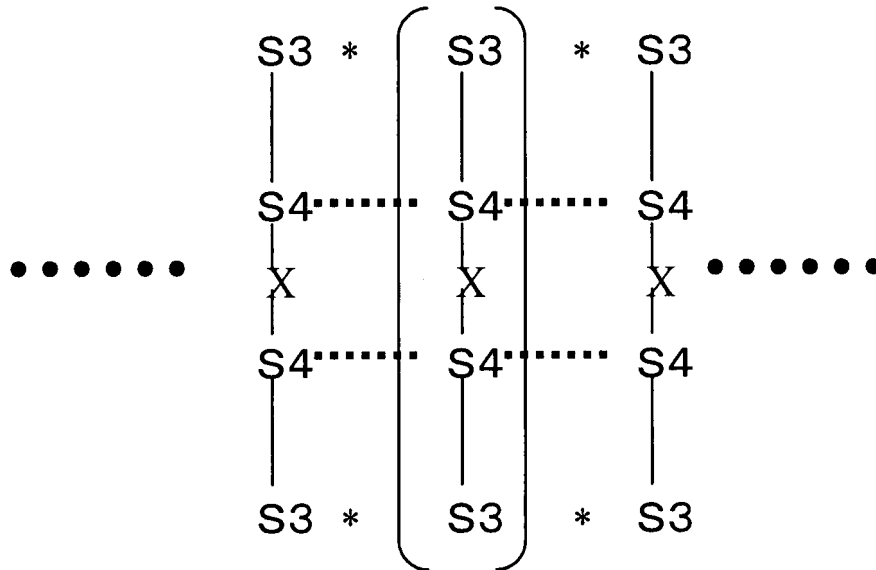
b) 前記混合溶液から良溶媒を除去して前記ブロック共重合体からなるラメラ層構造を有する微粒子を形成させる工程、

c) ラメラ層構造中で互いに隣接する S 1 間のファンデルワールス力を解消することのできる溶媒中に前記微粒子を置いて、ナノディスクを形成させる工程。

【0017】

(6) 下記式(II)で表される構造を有する、(1)に記載のナノディスク：

【化2】



10

20

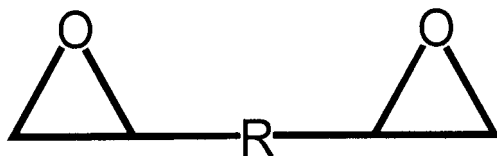
(II)

【0018】

式中、() は 2 分子のブロック共重合体 S 3 - S 4 が主鎖方向に直列してなる基本単位を表し、S 3 は 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックの集合を表し、S 4 は不飽和結合を有するモノマー単位からなるブロックを表し、..... はブロック間のファンデルワールス結合を表し、..... は繰り返しを表し、- は共有結合を表し、X は OsO_4 、 RuO_4 または式(III)

30

【化3】



(III)

【0019】

で表される二官能性エポキシ樹脂と S 2 を構成するモノマー単位の不飽和結合とによって形成され得る架橋構造を表し、ここで R はビスフェノール A 誘導体またはその重合体であり、* にはファンデルワールス結合が存在していてもよく、S 4 ブロックには架橋構造を有するモノマー単位と架橋構造を有しないモノマー単位とがランダムに存在していてもよく、かつ $S_4 / (S_3 + S_4)$ は 0.3 ~ 0.8 である。

40

【0020】

(8) S 3 がスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、イソブチレン、クロロスチレン、カプロラクトン、D-及び/又はL-乳酸、ジメチルシロキサン、ジアセチレンアセチレン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成されるブロックである、(7)に記載のナノディスク。

【0021】

50

(9) S4 がイソブレンもしくはブタジエンから構成されるブロックである、(7)に記載のナノディスク。

【0022】

(10) (7) ~ (9) のいずれかのナノディスクが 2 ~ 100 枚重なってなる集積体。

【0023】

(11) 以下の工程 1) ~ 4) を含む、(7) ~ (9) のいずれかに記載のナノディスクの製造方法。

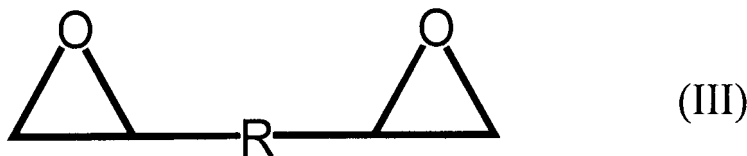
【0024】

1) 式 S3 - S4 で表されるブロック共重合体と該ブロック共重合体に対する良溶媒とを含む高分子溶液に、該良溶媒と相溶する前記ブロック共重合体に対する貧溶媒を添加して混合溶液を調製する工程、ここで S3 は 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックの集合を表し、S4 は不飽和結合を有するモノマー単位からなるブロックを表し、

2) 前記混合溶液から良溶媒を除去して前記ブロック共重合体からなるラメラ層構造を有する微粒子を形成させる工程、

3) 前記微粒子に OsO_4 、 RuO_4 または式 (III)

【化 4】



【0025】

で表される二官能性エポキシ樹脂を添加して S4 間に架橋構造を形成させる工程、ここで R はビスフェノール A 誘導体またはその重合体である、

4) ラメラ層構造中で互いに隣接する S3 間に生じるファンデルワールス力を解消することのできる溶媒中に前記微粒子を置いて、ナノディスクを形成させる工程

(12) S3 がスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、イソブチレン、クロロスチレン、カプロラクトン、D-及び/又は L-乳酸、ジメチルシロキサン、ジアセチレンアセチレン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックの集合である、(11)に記載のナノディスクの製造方法。

【0026】

(13) S4 がイソブレンもしくはブタジエンから構成されるブロックである、(11)に記載のナノディスクの製造方法。

【発明の効果】

【0027】

本発明のナノディスクの厚みは 100 nm 以下であり、可視領域の光に対して透過性を有する。また、架橋構造部分に金属元素を持たせることことによって、磁性や導電性を有するナノディスク、あるいは触媒作用や高屈折率を有するナノディスクとして利用することが可能である。

【0028】

従って、本発明の高分子微粒子は、微粒子粉体工学、コロイド界面科学、電子材料、光学材料等の広範な分野に応用されるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

<ナノディスク>

本発明は、2 分子のブロック共重合体の主鎖方向に直列してなる基本単位が平面方向に集合して形成されている、厚み 1 nm ~ 100 nm、直径 10 nm ~ 5 μm ならびにアスペクト比が 1 以上であるナノディスクを提供する。

10

20

30

40

50

【0030】

本発明のナノディスクの基本構造を、最も単純な構造である2つのブロックS1とS2とからなるブロック共重合体Aを例にして以下に説明すると共に、模式図を図1に示す。

【0031】

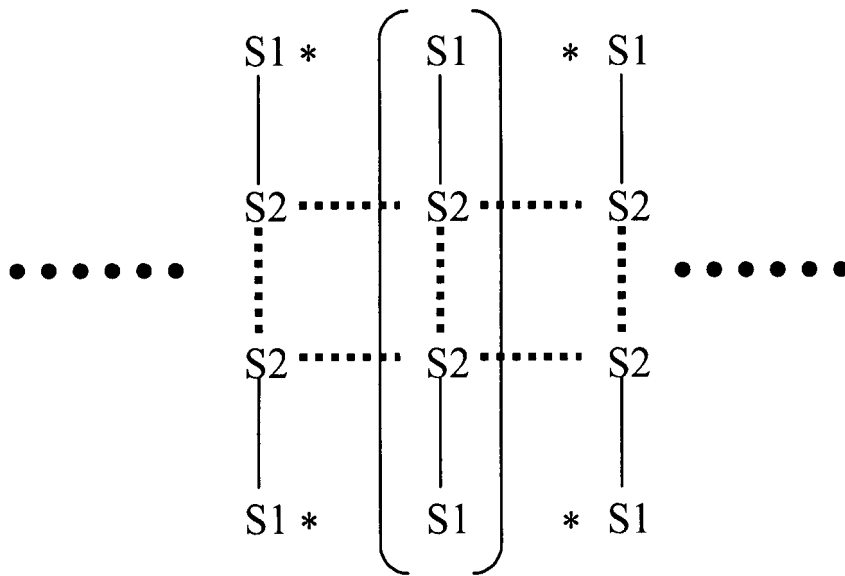
この例におけるナノディスクは、ブロック共重合体Aの2分子が、共重合体の一方の端にあるブロックS2を介して主鎖方向に直列してなる基本単位を有する。2本のブロック共重合体Aを直列につなぎ止めているものは、S2間に生ずるファンデルワールス結合あるいはS2間に形成される架橋構造である。そしてこの基本単位が、主鎖に対して垂直方向（最終的に形成されるナノディスクの面方向に同じ）に集合して、円盤（ディスク）を形成するのである。基本単位同士を前記垂直方向に集合させているものは、一の基本単位におけるS2と他の基本単位におけるS2との間に生ずるファンデルワールス結合である。従って、上記基本単位を構成する2本のブロック共重合体の主鎖方向の長さが概ねナノディスクの厚みを定め、前記垂直方向に集合している基本単位の繰り返し数が、ナノディスクの大きさ（直径）を定めるものとなる。

10

【0032】

上記に説明されるナノディスクの構造において、基本単位を構成する2本のブロック共重合体を主鎖方向につなぎ止める力がファンデルワールス結合である本発明のナノディスクは、次の式(1)で表すことができる。

【化5】



(I)

20

30

【0033】

ここで、式中、() は2分子のブロック共重合体S1 - S2が主鎖方向に直列してなる基本単位であり、..... はブロック間のファンデルワールス結合を表し、- は共有結合を表している。また..... は上記構造が繰り返されていることを示す。*にはファンデルワールス結合が存在していてもよい。

40

【0034】

また、S1は1種のブロックでも2種以上のブロックの集合であってもよいが、S2はS1とは異なるブロックであり、かつS1とS2の溶解度パラメータ差が2以上であり、基本単位に含まれるS2の比率(S2 / (S1 + S2))は0.3 ~ 0.8である。

【0035】

好ましくは、ブロックS1が、メチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、スチレンスルホン酸、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、ビニルピリジン及びこれらの重合性誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される1種のブロック又は2種以上のブロックである場合、S1とは異なりかつ溶解度パラメータ差が2

50

以上であるブロックS2としては、スチレン、イソブレン、ブタジエン、ビスフェノールA、ポリイミド、エチレン、プロピレン、 α -メチルスチレン、ビニルカルバゾール及びこれらの重合性誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成されるブロックとすればよい。

【0036】

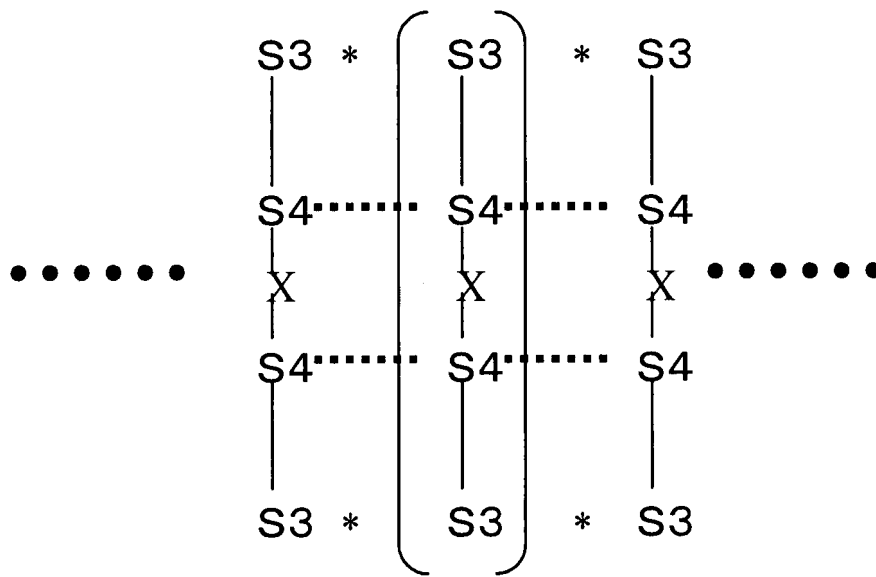
また、上記の構造において、S1とS2を構成するブロックは互いに置き換えることもできる。すなわち、スチレン、イソブレン、ブタジエン、ビスフェノールA、ポリイミド、エチレン、プロピレン、 α -メチルスチレン、ビニルカルバゾール及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される1種のブロック又は2種以上のブロックをS1としてもよい。この場合のS2は、メチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、スチレンスルホン酸、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、ビニルピリジン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成されるブロックとすることができる。

10

【0037】

また、基本単位を構成する2本のブロック共重合体を主鎖方向につなぎ止める力が架橋構造である本発明のナノディスクは、次の式(II)で表すことができる。

【化6】



20

30

(II)

【0038】

式中、() は2分子のブロック共重合体S3-S4が主鎖方向に直列してなる基本単位を表し、.....はブロック間のファンデルワールス結合を表し、-は共有結合を表している。また.....は上記構造が繰り返されていることを示す。*にはファンデルワールス結合が存在していてもよい。

【0039】

S3は1種のブロック又は2種以上のブロックの集合であってよいが、S4は不飽和結合を有するモノマー単位からなるブロックであり、かつ $S4 / (S3 + S4)$ は0.3~0.8である。

40

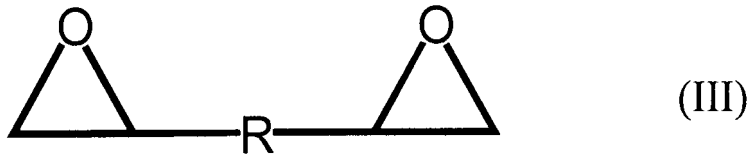
【0040】

好ましくは、ブロックS3はスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、イソブチレン、クロロスチレン、 ϵ -カプロラクトン、D-及び/又はL-乳酸、ジメチルシロキサン、ジアセチレンアセチレン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される1種のブロック又は2種以上のブロックである。またS4はイソブレンもしくはブタジエンから構成されるブロックである。

【0041】

50

Xは、 OsO_4 、 RuO_4 または式(III)
【化7】

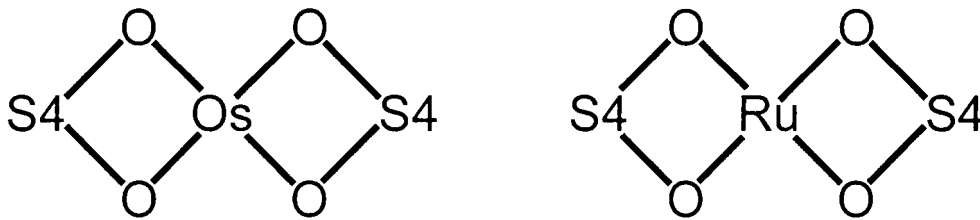


【0042】

で表される二官能性エポキシ樹脂とS4を構成するモノマー単位の不飽和結合とによって形成され得る架橋構造を表す。ここでRはビスフェノールA誘導体またはその重合体である。 OsO_4 あるいは RuO_4 と不飽和結合との反応によって形成される架橋構造は下式のように表すことができる。

10

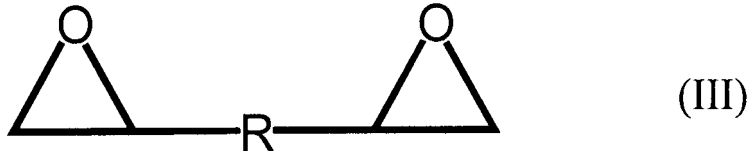
【化8】



【0043】

また、式(III)

【化9】



30

【0044】

で表される二官能性エポキシ樹脂と不飽和結合との反応によって形成される架橋構造は、下式のように表すことができる。

【化10】



【0045】

なお、ブロックS4には架橋構造Xを有するモノマー単位と架橋構造Xを有しないモノマー単位とがランダムに存在していてもよい。

40

【0046】

上記の基本単位を構成するブロック共重合体S1-S2あるいはS3-S4は、一般的な共重合体の製造方法に従って、それぞれモノマー単位を上記の中から選択して合成することができる。また一部の共重合体、例えばS1がビニルピリジンでS2がスチレンであるブロック共重合体や、S3がスチレンでS4がイソプレンであるブロック共重合体は、米国ポリマーソース社などから市販されており、本発明ではこれら市販のブロック共重合体も使用することができる。

【0047】

また、本発明のナノディスクは、2~100枚が互いに集積して集積体を形成すること

50

ができ、この集積体もまた本発明として提供される。集積体の模式図を図 4 に示す。

【 0 0 4 8 】

< ナノディスクの製造方法 >

本発明は、上記で説明したナノディスクの製造方法も提供する。

【 0 0 4 9 】

本発明であるナノディスクの基本単位を構成する 2 本のブロック共重合体を主鎖方向につなぎ止める力がファンデルワールス力である該ナノディスクの製造方法は、下記の工程 a) ~ c) を含む。

【 0 0 5 0 】

a) 式 S 1 - S 2 で表されるブロック共重合体と該ブロック共重合体に対する良溶媒とを含む高分子溶液に、該良溶媒と相溶する前記ブロック共重合体に対する貧溶媒を添加して混合溶液を調製する工程、ここで S 1 と S 2 は前記ナノディスクの構造で説明したとおりである、

10

b) 前記混合溶液から良溶媒を除去して前記ブロック共重合体からなるラメラ層構造を有する微粒子を形成させる工程、

c) ラメラ層中で互いに隣接する S 1 間のファンデルワールス力を解消することのできる溶媒中に前記微粒子を置いて、ナノディスクを形成させる工程。

【 0 0 5 1 】

また、本発明であるナノディスクの基本単位を構成する 2 本のブロック共重合体を主鎖方向につなぎ止める力が架橋構造である該ナノディスクの製造方法は、下記の工程 1) ~ 4) を含む。

20

【 0 0 5 2 】

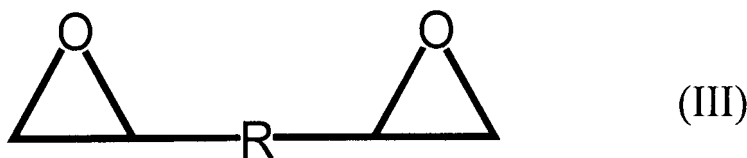
1) 式 S 3 - S 4 で表されるブロック共重合体と該ブロック共重合体に対する良溶媒とを含む高分子溶液に、該良溶媒と相溶する前記ブロック共重合体に対する貧溶媒を添加して混合溶液を調製する工程、ここで S 3 と S 4 は前記ナノディスクの構造で説明したとおりである、

2) 前記混合溶液から良溶媒を除去して前記ブロック共重合体からなるラメラ層構造を有する微粒子を形成させる工程、

3) 前記微粒子に $O s O_4$ 、 $R u O_4$ または式 (III)

【 化 1 1 】

30



【 0 0 5 3 】

で表される二官能性エポキシ樹脂を添加して S 4 間に架橋構造を形成させる工程、ここで R はビスフェノール A 誘導体またはその重合体である、及び

4) ラメラ層中で互いに隣接する S 3 間に生じるファンデルワールス力を解消することのできる溶媒中に前記微粒子を置いて、ナノディスクを形成させる工程。

40

【 0 0 5 4 】

上記工程 a) b) 並びに 1) 2) によって形成される微粒子は、ブロック共重合体 S 1 - S 2 又は S 3 - S 4 (S 1 ~ S 4 は前記の通り、以下同じ) から構成される、表面部にラメラ構造を有する高分子微粒子 (以下、ラメラ微粒子とする) である。

【 0 0 5 5 】

ラメラ微粒子と工程 a) b) 並びに 1) 2) の基本となる、ブロック共重合体からなる高分子微粒子とその製造方法は、特願 2 0 0 4 - 2 6 0 8 4 4 (高分子微粒子及びその製造方法) として特許出願されている。この方法は、ブロック共重合体とこの共重合体に対する溶解性の高い溶媒 (良溶媒) とを含む高分子溶液を用意し、かかる良溶媒とは相溶す

50

るが前記ブロック共重合体に対する溶解性の低い溶媒（貧溶媒）を前記高分子溶液に加えて両溶媒の混合液を調製した後、良溶媒を選択的に混合液から蒸発等させて除去することで、高分子微粒子を形成する方法である。

【0056】

特願2004-260844に記載された方法で形成される高分子微粒子は、粒径が通常100 μ m以下、好ましくは10nm~10 μ mである。またその表面部に、ブロック共重合体のブロック間の物性の相違或いは斥力、より特定的には各ブロック間の斥力に基づいて形成されるラメラ構造を有している。すなわちこのラメラ構造を構成する各層は、ブロック共重合体を構成するブロックがそれぞれ寄り集まって形成されるものである。このラメラ微粒子の一例の模式図を図2に示す。

10

【0057】

本発明のナノディスクの製造方法における工程a) b)並びに1) 2)は、特願2004-260844に記載された方法において、それぞれ前記の特徴を有するブロック共重合体S1-S2並びにS3-S4を利用したものに相当する。上記ブロック共重合体の良溶媒ならびに貧溶媒としては、用いるブロック共重合体の種類、両溶媒の相溶性を考慮して適宜選択し組み合わせればよい。その際、良溶媒としては適当な極性を有し、貧溶媒に比べて低沸点のものを、貧溶媒としては極性の高い溶媒を用いることが好ましい。

【0058】

例えばS1-S2の一方が芳香族炭化水素系ブロックであり、他方が脂肪族炭化水素系ブロックであるブロック共重合体に対する良溶媒としてはテトラヒドロフラン、アセトン、ジオキサン、アセトニトリル、エタノール等が挙げられる。またS3-S4の場合には、良溶媒としてはテトラヒドロフラン、アセトン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。

20

【0059】

高分子溶液中のブロック共重合体の濃度は、S1-S2、S3-S4共に飽和濃度以下であれば特に限定されないが、好ましくは飽和濃度から飽和濃度の1/100程度の濃度である。

【0060】

これらの良溶媒に対して組み合わせ利用可能な貧溶媒の具体例は、S1-S2の一方が芳香族炭化水素系ブロックであり、他方が脂肪族炭化水素系ブロックであるブロック共重合体に対する貧溶媒としては水あるいはエタノールやブタノール等の低級アルコールが挙げられる。S3-S4の場合も水あるいはエタノールやブタノール等の低級アルコールを貧溶媒として挙げることができる。

30

【0061】

高分子溶液に添加される貧溶媒の量は、ブロック共重合体の種類、良溶媒の種類並びに製造しようとする微粒子の粒径などを考慮して適宜選択されるが、一般的には高分子溶液の量に対して0.5~10倍の量の貧溶媒を添加すればよい。貧溶媒の添加によって混合液を調製する、換言すれば高分子溶液を貧溶媒の添加によって希釈する操作を行う際の温度は特に限定されず、例えば0~90の範囲の任意の温度で行うことができ、好ましくは室温で行うことができる。また、高分子溶液への貧溶媒の添加速度は特に限定されない。

40

【0062】

上記貧溶媒の添加の後、上記良溶媒を除去、好ましくは蒸発させてブロック共重合体の溶解度を低下させることで、ラメラ微粒子が析出される。図2に示されるように、このラメラ微粒子は、S1ブロックから形成される層とS2ブロックから形成される層とが交互に重なり合った微細構造を有している。

【0063】

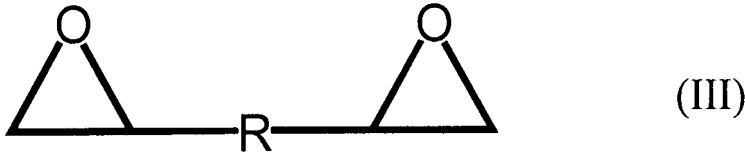
上記の工程a) b)並びに1) 2)によって調製されるラメラ微粒子の粒径は、良溶媒に溶解した高分子溶液中のブロック共重合体の濃度、及び添加する貧溶媒の量（良溶媒量に対する比率）を調整することによって制御することができる。一般に、高分子溶液中のブロック共重合体の濃度が高ければ微粒子の粒径は大きくなり、該濃度が低ければ微粒子

50

の粒径は小さくなる。また添加する貧溶媒の量（良溶媒量に対する比率）が多くなれば微粒子の粒径は小さくなり、添加する貧溶媒の量（良溶媒量に対する比率）が少なくなれば微粒子の粒径は大きくなる。また、良溶媒ならびに貧溶媒として互いによく混和する溶媒を選択し、貧溶媒の添加による高分子溶液の希釈を短い時間に均等に行うことによって、粒径分布のより狭い微粒子を製造することができる。

【0064】

ナノディスクの基本単位を構成する2本のブロック共重合体を主鎖方向につなぎ止める力が架橋構造である場合に必要となる工程3)は、 OsO_4 、 RuO_4 あるいは式(III)
【化12】

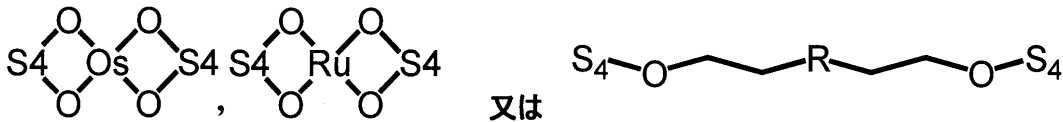


10

【0065】

で表される二官能性エポキシ樹脂（RはビスフェノールA誘導体またはその重合体）を工程1)2)で形成されたラメラ微粒子に加えて、 S_4 ブロック間に下記式で表される架橋構造を形成させる工程である。

【化13】



20

【0066】

この反応工程によって、ラメラ微粒子を構成するブロック共重合体中の不飽和結合が互いに架橋され、基本単位を構成する2分子のブロック共重合体が共有結合によってつなぎ止められることとなる。

【0067】

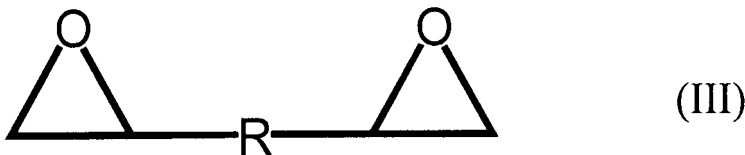
なお、 S_4 ブロックの不飽和結合の全てが架橋剤によって架橋される必要はなく、 S_4 ブロックには架橋構造が形成されたモノマー単位と架橋構造が形成されていないモノマー単位とがランダムに存在していてもよい。また架橋構造が形成されたモノマー単位と架橋構造が形成されていないモノマー単位の配列ないし順序にも制限はない。従って、 S_4 内部における架橋構造が形成されたモノマー単位と架橋構造が形成されていないモノマー単位はランダムに存在してよい。

30

【0068】

OsO_4 、 RuO_4 あるいは式(III)

【化14】



40

【0069】

で表される二官能性エポキシ樹脂のラメラ微粒子に対する添加量は、工程1)2)で形成されるラメラ微粒子中に存在する不飽和結合に対して、モル比で同程度もしくは過剰量とすればよい。また、架橋構造を形成させる反応には、メチル-5-ノルボネン-2,3-ジカルボン酸無水物、ドデセニルこはく酸無水物、ヨードニウムカチオン系硬化剤等の硬

50

化剤を、架橋剤に対して0.1%~10%程度添加すればよい。工程3)の架橋形成反応の処理温度や時間等に格別の制限はないが、好ましくは20~100で0.05時間~10時間の範囲で設定することができる。

【0070】

本発明の方法における工程c)並びに4)は、上記工程a) b)あるいは工程1)~3)により調製され貧溶媒中に分散しているラメラ微粒子を、あるいは該貧溶媒から遠心分離操作等によって回収して再び適当な溶媒に分散させたラメラ微粒子を、ラメラ層中で互いに隣接するS1間あるいはS3間のファンデルワールス力を解消することのできる溶媒中に置いて、ナノディスクを形成させる工程である。ラメラ微粒子のラメラ層は、前記溶媒にラメラ微粒子が置かれることで、S1ブロック間あるいはS3ブロック間に生じていたファンデルワールス結合が解かれることになり、S1ブロックあるいはS3ブロックから形成される層がその中間から分離されることになる。その結果、ラメラ微粒子から先に説明した本発明のナノディスクが生じる。ラメラ微粒子から本発明のナノディスクが形成される過程の模式図を図3に示す。

10

【0071】

工程c)で用いられるS1間のファンデルワールス力を解消することのできる溶媒溶媒としては、工程a)で利用した良溶媒を利用すればよい。例えば、S1ブロックがスチレンの様な芳香族炭化水素系のブロックである場合には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。特にテトラヒドロフランの利用が好ましい。また、S1ブロックが脂肪族炭化水素系のブロックである場合には、テトラヒドロフラン、アセトン、ジオキサン等が挙げられる。

20

【0072】

工程4)で用いられるS3間のファンデルワールス力を解消することのできる溶媒溶媒としては、工程1)で利用した良溶媒、例えばテトラヒドロフラン、クロロホルムなどを利用することができる。

【0073】

また、ラメラ微粒子を工程c)あるいは4)で使用する溶媒中に置いている間、当該溶媒に対して超音波処理や加熱処理を行ってもよい。これらの操作を加えることによって、ラメラ微粒子からのナノディスクの生成を促進することもできる。

【図面の簡単な説明】

30

【0074】

【図1】本発明のナノディスクを模式的に表した図である。

【図2】本発明の製造法において形成されるラメラ微粒子の構造を模式的に表した図である。

【図3】本発明の製造法によってラメラ微粒子からナノディスクが形成される過程を模式的に表した図である。

【図4】本発明のナノディスクの集積体を模式的に表した図である。

【図5】本発明の製造法によって形成される架橋構造を有するラメラ微粒子の走査型透過電子顕微鏡写真を示す。

【図6】本発明のナノディスクの走査型透過電子顕微鏡写真を示す。

40

【図7】本発明の製造法によって形成される架橋構造を有するラメラ微粒子の走査型透過電子顕微鏡写真を示す。

【図8】本発明のナノディスクの走査型透過電子顕微鏡写真を示す。

【図9】本発明の製造法によって形成される架橋構造を有するラメラ微粒子及びナノディスクの透過率測定結果を示す。縦軸が透過率を、横軸が波長を、それぞれ示す。

【0075】

以下、実施例により本発明の具体的態様をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

【実施例1】

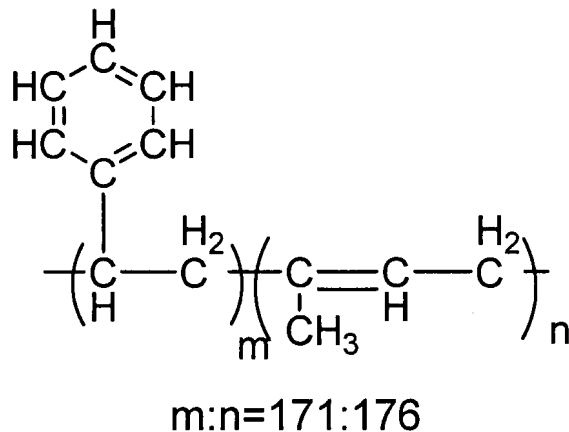
【0076】

50

< ナノディスクの製造 >

工程 a) : 次式で表されるポリ (スチレン - ブロック - イソブレン) をテトラヒドロフラン (THF、安定剤含有、和光純薬工業製 EP 級) 中に溶解させて、0.20 mg/mL の濃度の高分子溶液を調製した。

【化 15】



10

【0077】

この高分子溶液 1 mL に対して 2 mL の純水を加えて混合溶液とした。

20

【0078】

工程 b) : 上記混合溶液を常圧下、25 で静置し、THF を蒸発させてラメラ微粒子を形成させた。動的光散乱により形成された微粒子の粒径を測定したところ、450nm であった。

【0079】

工程 c) : 純水中のラメラ微粒子 0.2 mg に 4.0 mg の四酸化オスミウムを加え、20 で 120 分間反応させた。反応後の微粒子を走査型透過電子顕微鏡 (STEM、図 5) で観察した。微粒子内部にラメラ状の相分離構造が形成されていることを確認した。

【0080】

工程 d) : 遠心分離 (5、13000 rpm、15 分) により微粒子を回収した後、2 mL の THF を加え、超音波 (トミー精工社製 UD-200、出力 50 ~ 100 W、20 分間) を照射した。その後再び STEM により観察したところ、厚みが 21 nm 程度、直径が 300 ~ 500 nm のディスク状ブロック共重合体 (ナノディスク) を得た (図 6)。

30

【実施例 2】

【0081】

工程 a) ポリスチレンとポリイソブレンからなるブロック共重合体 (Poly(styrene-b-isoprene)、Mn (PSt): 141,500、Mn (PI): 80,600、Mw/Mn: 1.07) を THF に溶解させて、0.1 mg/mL の濃度の高分子溶液を調製した。この高分子溶液 1 mL に対し 2 mL の純水を加えて混合溶液とした。

40

【0082】

工程 b) 上記混合溶液を常圧下、10 で静置し、THF を蒸発させてラメラ微粒子を形成させた。

【0083】

工程 c) 純水中のラメラ微粒子 0.2 mg に 4.0 mg の四酸化オスミウムを加え、20 で 120 分間反応させ、ポリイソブレンの二重結合部位を架橋・染色した。反応後の微粒子を走査型透過電子顕微鏡 (STEM、図 7) で観察したところ、微粒子内部に周期 55 nm のラメラ状相分離構造が形成されていることを確認した。

【0084】

工程 d) 遠心分離 (5、12,000 rpm、15 分) により微粒子を沈殿させ、水分

50

を除去した後、THFを加え、超音波（トミー精工社製UD-200、出力50～100W、20分間）を照射した。その後再びSTEMにより観察したところ、厚みが54nm程度、直径が300～500nmのディスク状ブロック共重合体（ナノディスク）を得た（図8）。

【実施例3】

【0085】

ポリスチレンとポリイソプレンからなるブロック共重合体（Poly(styrene-b-isoprene)、Mn(PSt):17,800、Mn(PI):12,000、Mw/Mn:1.02）をTHFに溶解させて、0.1mg/mLの高分子溶液を調製した。この高分子溶液1mLに対し2mLの純水を加えて混合溶液とした。この常圧下、25℃で静置し、THFを蒸発させてラメラ微粒子を含む微粒子分散液を形成させた。微粒子分散液を全量3mLになるよう水を加えて希釈し、この微粒子分散液の400～700nmの可視光領域における透過率を測定した。

10

【0086】

その後、全微粒子溶液に四酸化オスミウムを加え、20℃で120分間反応させ、ポリイソプレンの二重結合部位を架橋・染色した。反応後の微粒子を遠心分離（5、12,000rpm、15分）により沈殿させ、余剰の四酸化オスミウムを取り除くため純水で2回洗浄を行った。その後、微粒子分散液を全量3mLになるよう調製し、同様に透過率測定を行った。

【0087】

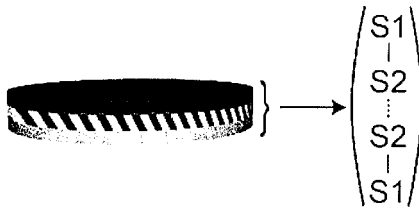
さらに、遠心分離（5、12,000rpm、15分）により微粒子を再沈殿させ、水分を除去した後、THFを加え、超音波（トミー精工社製UD-200、出力50～100W）を4時間照射した。その後、このTHF溶液を全量3mLになるよう調製し、同様に透過率測定を行った。

20

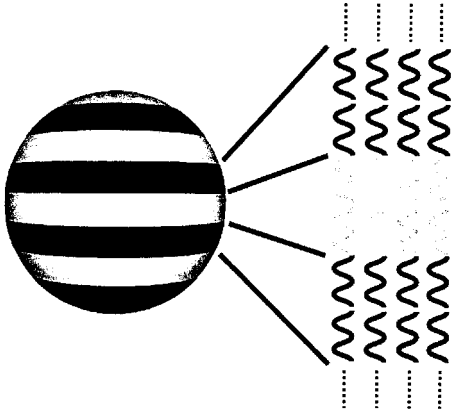
【0088】

その結果、ラメラ微粒子の透過率が25%～50%程であるのに対して、本発明のナノディスクの透過率は95%以上であることが確認された（図9）。

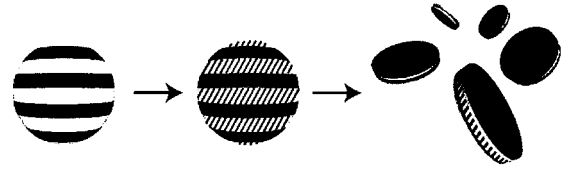
【 図 1 】



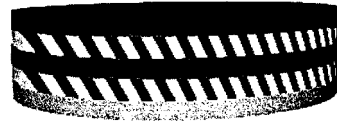
【 図 2 】



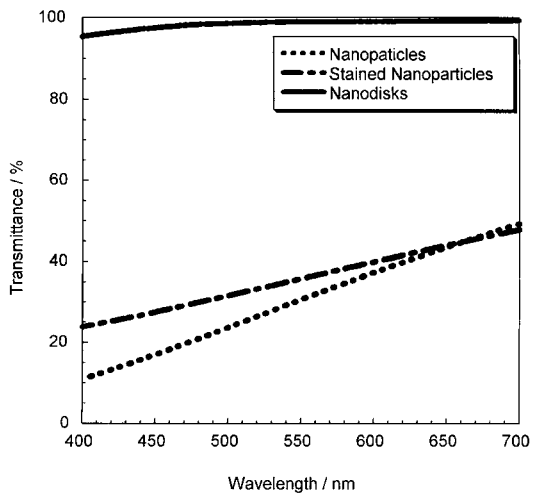
【 図 3 】



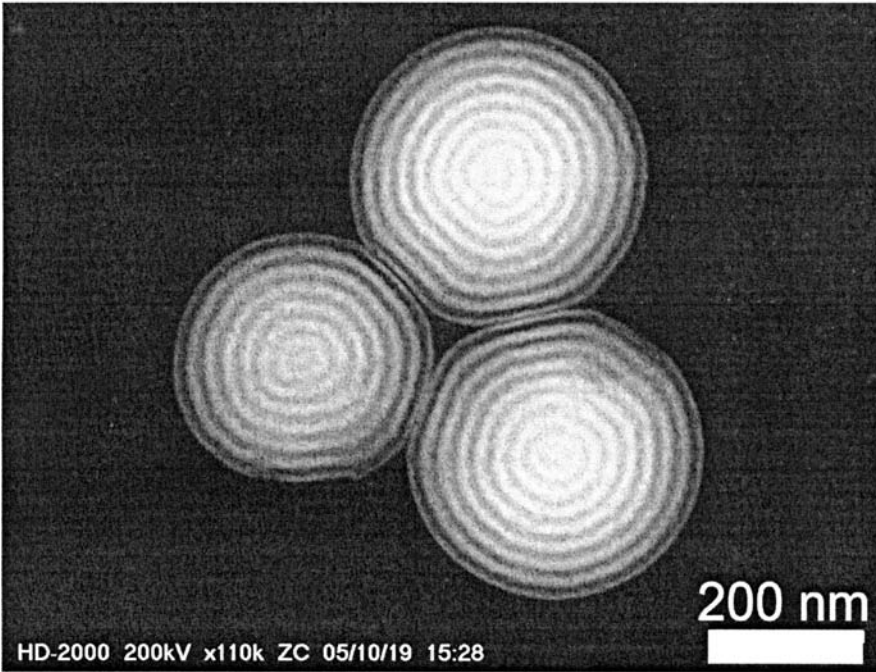
【 図 4 】



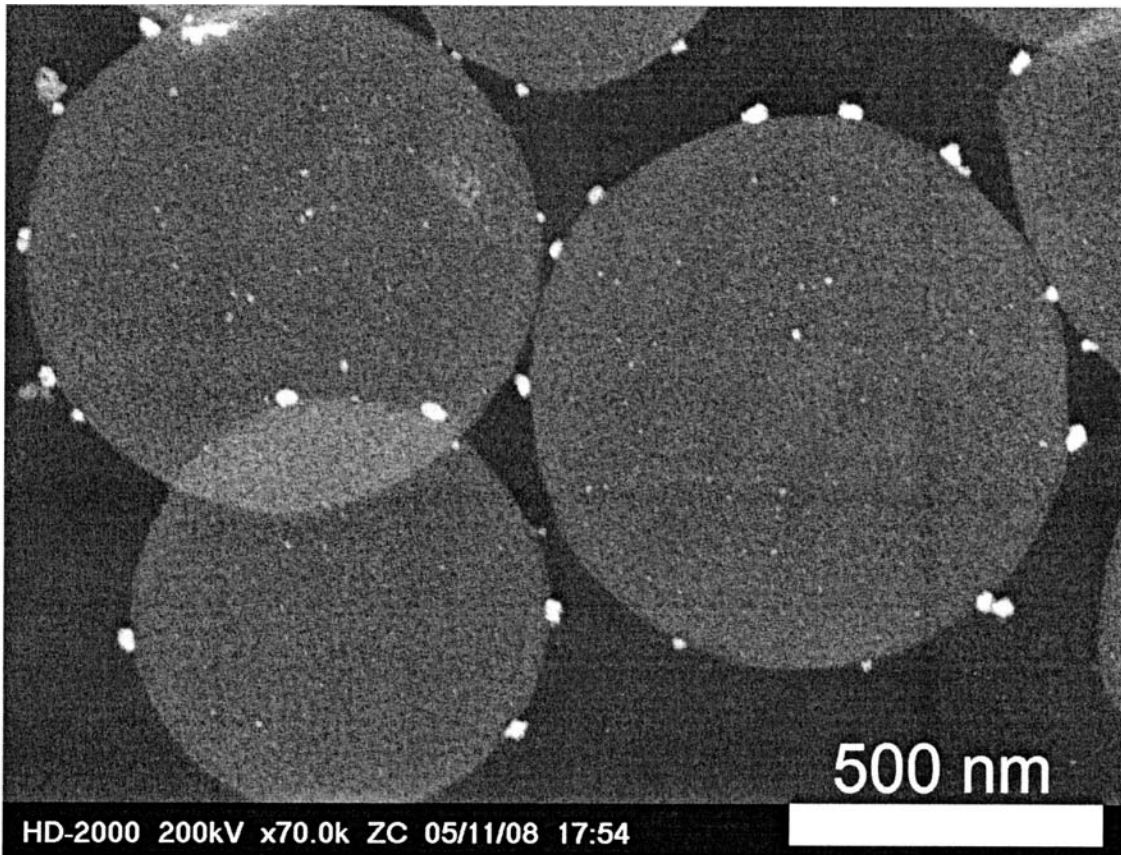
【 図 9 】



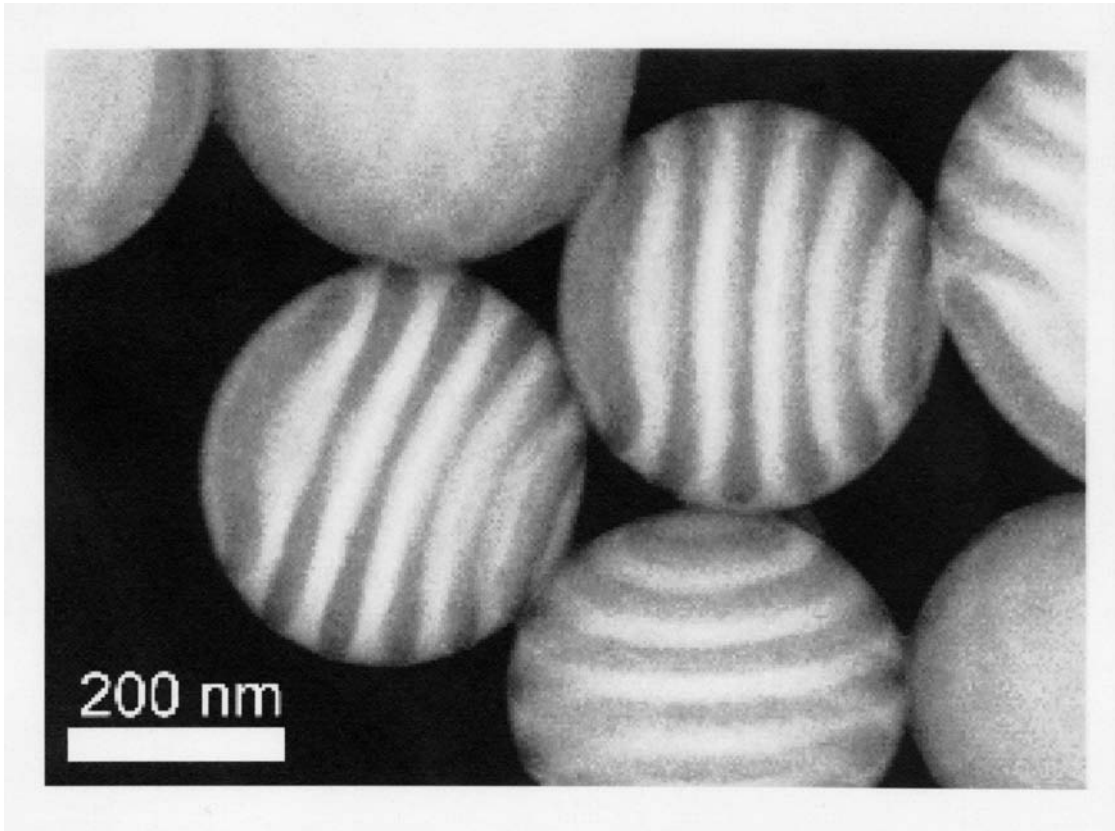
【 図 5 】



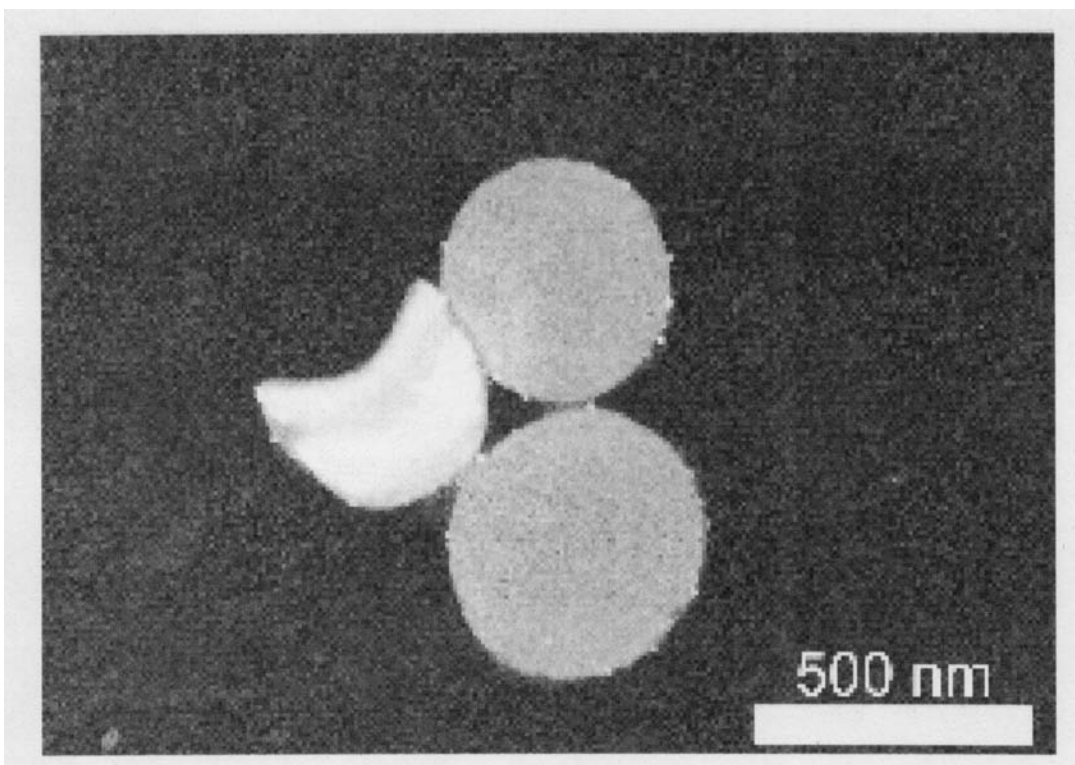
【 図 6 】



【図 7】



【図 8】



【手続補正書】

【提出日】平成19年8月3日(2007.8.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

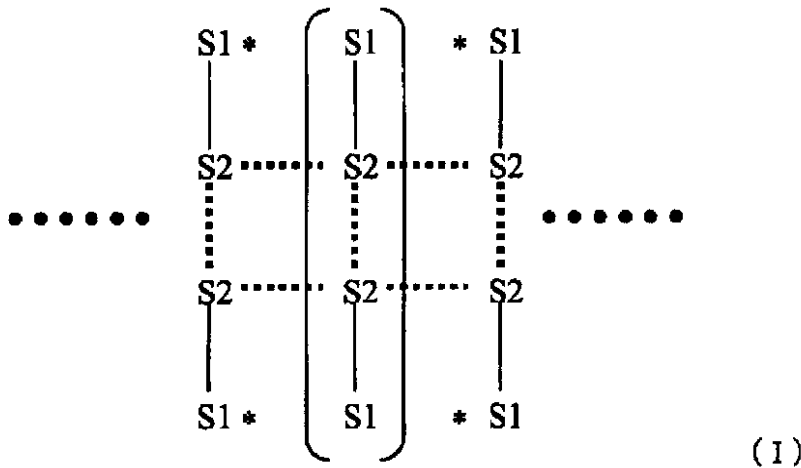
【請求項 1】

2分子のブロック共重合体が主鎖方向に直列してなる基本単位が平面方向に集合して形成されている、厚み1 nm ~ 100 nm、直径10 nm ~ 5 μmならびにアスペクト比が1以上であるナノディスク。

【請求項 2】

下記式 (I) で表される構造を有する、請求の範囲第 1 項に記載のナノディスク：

【化 1】



式中、() は 2 分子のブロック共重合体 S 1 - S 2 が主鎖方向に直列してなる基本単位を表し、S 1 は 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックの集合を表し、S 2 は S 1 とは異なるブロックを表し、..... はブロック間のファンデルワールス結合を表し、- は共有結合を表し、..... は繰り返しを表し、* にはファンデルワールス結合が存在していてもよく、S 1 と S 2 の溶解度パラメータ差が 2 以上であり、かつ $S 2 / (S 1 + S 2)$ は 0.3 ~ 0.8 である。

【請求項 3】

S 1 がメチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、スチレンスルホン酸、N - イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、ビニルピリジン及びこれらの重合性誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックであり、かつ S 2 がスチレン、イソプレン、ブタジエン、ビスフェノール A、ポリイミド、エチレン、プロピレン、-メチルスチレン、ビニルカルバゾール及びこれらの重合性誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成されるブロックである、請求の範囲第 2 項に記載のナノディスク。

【請求項 4】

S 1 がスチレン、イソプレン、ブタジエン、ビスフェノール A、ポリイミド、エチレン、プロピレン、-メチルスチレン、ビニルカルバゾール及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックであり、かつ S 2 を構成するモノマー単位がメチルメタクリレート、メタクリル酸、アクリル酸、スチレンスルホン酸、N - イソプロピルアクリルアミド、アクリルアミド、ビニルピリジン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成されるブロックである、請求の範囲第 2 項に記載のナノディスク。

【請求項 5】

(削除)

【請求項 6】

以下の工程 a) ~ c) を含む、請求の範囲第 2 項 ~ 第 4 項のいずれかに記載のナノディスクの製造方法。

a) 式 S 1 - S 2 で表されるブロック共重合体と該ブロック共重合体に対する良溶媒とを

含む高分子溶液に、該良溶媒と相溶する前記ブロック共重合体に対する貧溶媒を添加して混合溶液を調製する工程、ここでS 1は1種のプロック又は2種以上のプロックの集合を表し、S 2はS 1とは異なるプロックを表す、

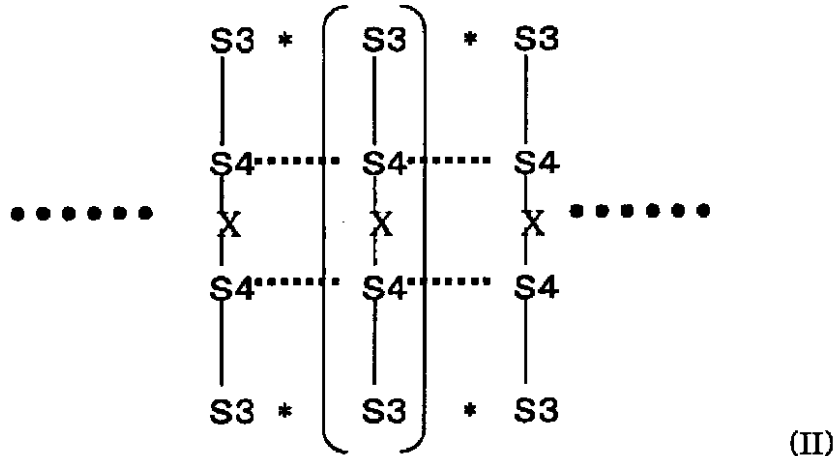
b) 前記混合溶液から良溶媒を除去して前記ブロック共重合体からなるラメラ層構造を有する微粒子を形成させる工程、

c) ラメラ層構造中で互いに隣接するS 1間のファンデルワールス力を解消することのできる溶媒中に前記微粒子を置いて、ナノディスクを形成させる工程

【請求項7】

下記式(II)で表される構造を有する、請求の範囲第1項に記載のナノディスク：

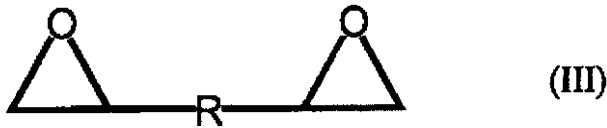
【化2】



(II)

式中、()は2分子のブロック共重合体S 3 - S 4が主鎖方向に直列してなる基本単位を表し、S 3は1種のプロック又は2種以上のプロックの集合を表し、S 4は不飽和結合を有するモノマー単位からなるプロックを表し、.....はプロック間のファンデルワールス結合を表し、.....は繰り返しを表し、-は共有結合を表し、XはO s O₄、R u O₄または式(III)

【化3】



(III)

で表される二官能性エポキシ樹脂とS 2を構成するモノマー単位の不飽和結合とによって形成され得る架橋構造を表し、ここでRはビスフェノールA誘導体またはその重合体であり、*にはファンデルワールス結合が存在していてもよく、S 4プロックには架橋構造を有するモノマー単位と架橋構造を有しないモノマー単位とがランダムに存在していてもよく、かつS 4 / (S 3 + S 4)は0.3 ~ 0.8である。

【請求項8】

S 3がスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、イソブチレン、クロロスチレン、カプロラクトン、D-及び/又はL-乳酸、ジメチルシロキサン、ジアセチレンアセチレン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成されるプロックである、請求の範囲第7項に記載のナノディスク。

【請求項9】

S 4がイソプレンもしくはブタジエンから構成されるプロックである、請求の範囲第7項に記載のナノディスク。

【請求項10】

(削除)

【請求項11】

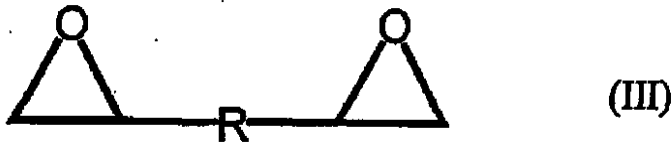
以下の工程 1) ~ 4) を含む、請求の範囲第 7 項に記載のナノディスクの製造方法。

1) 式 S 3 - S 4 で表されるブロック共重合体と該ブロック共重合体に対する良溶媒とを含む高分子溶液に、該良溶媒と相溶する前記ブロック共重合体に対する貧溶媒を添加して混合溶液を調製する工程、ここで S 3 は 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックの集合を表し、S 4 は不飽和結合を有するモノマー単位からなるブロックを表し、

2) 前記混合溶液から良溶媒を除去して前記ブロック共重合体からなるラメラ層構造を有する微粒子を形成させる工程、

3) 前記微粒子に OsO_4 、 RuO_4 または式 (III)

【化 4】



で表される二官能性エポキシ樹脂を添加して S 4 間に架橋構造を形成させる工程、ここで R はビスフェノール A 誘導体またはその重合体である、

4) ラメラ層構造中で互いに隣接する S 3 間に生じるファンデルワールス力を解消することのできる溶媒中に前記微粒子を置いて、ナノディスクを形成させる工程

【請求項 1 2】

S 3 がスチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、イソブチレン、クロロステレン、カプロラクトン、D - 及び / 又は L - 乳酸、ジメチルシロキサン、ジアセチレンアセチレン及びこれらの誘導体よりなる群から選ばれるモノマー単位から構成される 1 種のブロック又は 2 種以上のブロックの集合である、請求の範囲第 1 1 項に記載のナノディスクの製造方法。

【請求項 1 3】

S 4 がイソプレンもしくはブタジエンから構成されるブロックである、請求の範囲第 1 1 項に記載のナノディスクの製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/051760
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F293/00(2006.01)i, C08J3/14(2006.01)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) C08F293/00, C08J3/14 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007 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 A	H.Yabu et al., Unique Phase-Separation Structures of Block- Copolymer Nanoparticles, Advanced Materials, 2005, 17, 2062- 2065	5, 10 1-4, 6-9, 11-13
A	JP 2004-67883 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	1-13
A	JP 2002-347107 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 04 December, 2002 (04.12.02), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 16 April, 2007 (16.04.07)		Date of mailing of the international search report 01 May, 2007 (01.05.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2007/051760									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F293/00(2006,01)i, C08J3/14(2006,01)i											
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)) Int.Cl. C08F293/00, C08J3/14											
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>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007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	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2007年										
日本国実用新案登録公報	1996-2007年										
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 請求の範囲の番号									
X A	H.Yabu et al., Unique Phase-Separation Structures of Block - Copolymer Nanoparticles, Advanced Materials, 2005, 17, 2062 - 2065	5, 10 1-4, 6-9, 11-13									
A	J P 2004-67883 A (理化学研究所) 2004.03. 04, 特許請求の範囲, 【0021】 (ファミリーなし)	1-13									
A	J P 2002-347107 A (理化学研究所) 2002.1 2.04, 特許請求の範囲, 【0021】 (ファミリーなし)	1-13									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input 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 「L」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		の日の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矛盾するものではなく、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 16.04.2007		国際調査報告の発送日 01.05.2007									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 橋本 栄和	4 J 8620								
		電話番号 03-3581-1101 内線	3457								

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

(72)発明者 下村 政嗣

北海道札幌市北区北21条西10丁目 国立大学法人北海道大学 電子科学研究所附属ナノテクノロジー研究センター内

Fターム(参考) 4F070 AA06 AA13 AA15 AA17 AA18 AA29 AA32 AA35 AA36 AA55
AB08 BB06 CA12
4J026 AC33 HA16 HB06 HE01

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。