

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/133606

発行日 平成29年4月6日 (2017.4.6)

(43) 国際公開日 平成27年9月11日 (2015.9.11)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C O 1 B 33/155 (2006.01) C O 1 B 33/155 4 G O 7 2

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

出願番号	特願2016-506571 (P2016-506571)	(71) 出願人	304021277 国立大学法人 名古屋工業大学 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番
(21) 国際出願番号	PCT/JP2015/056655	(74) 代理人	110001128 特許業務法人ゆうあい特許事務所
(22) 国際出願日	平成27年3月6日 (2015.3.6)	(72) 発明者	藤 正督 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内
(31) 優先権主張番号	特願2014-43371 (P2014-43371)	(72) 発明者	今別府 寛 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内
(32) 優先日	平成26年3月6日 (2014.3.6)	(72) 発明者	白井 孝 愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法

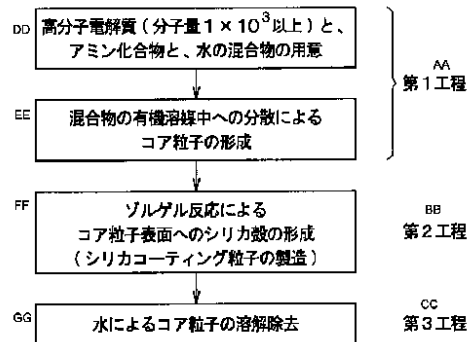
(57) 【要約】

【課題】 ナノメートルサイズのシリカ殻からなるナノ中空粒子の殻形成を短時間で行う。

【解決手段】

分子量が 1×10^3 以上であって、水溶性を有する高分子電解質と、水溶性を有するアミン化合物と、水とを混合した混合物を用意する。続いて、この混合物を有機溶媒中に分散させることによって、混合物からなるコア粒子を形成する。続いて、コア粒子の外表面に、シリコンアルコキシド化合物のゾルゲル反応によってシリカ殻を形成する。これにより、ナノ中空粒子の殻形成を短時間で行うことができる。続いて、シリカコーティング粒子内部のコア粒子を水に溶解させて除去することで、ナノ中空粒子が得られる。

【選択図】 図 1



- AA First step
- BB Second step
- CC Third step
- DD Prepare mixture of polyelectrolyte (molecular weight of 1×10^3 or more), amine compound, and water
- EE Form core particles by dispersing mixture into organic solvent
- FF Form silica shells on core particle surfaces by sol-gel reaction (Produce silica-coated particles)
- GG Dissolve and remove core particles with water

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

分子量が 1×10^3 以上であって、水溶性を有する少なくとも 1 種類の高分子電解質と、水溶性を有する少なくとも 1 種類のアミン化合物と、水とを混合した混合物を用意し、前記混合物を有機溶媒中に分散させることによって、前記混合物からなるコア粒子を形成する第 1 工程と、

前記コア粒子の外表面に、シリコンアルコキシド化合物のゾルゲル反応によってシリカ殻を形成してシリカコーティング粒子を製造する第 2 工程と、

前記シリカコーティング粒子内部の前記コア粒子を水に溶解させて除去する第 3 工程とを行うシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

10

【請求項 2】

前記高分子電解質として、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリアリルアミンヒドロクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリ(n-ビニルピロリドン-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)ジメチルサルフェートのいずれかを用い、

前記アミン化合物として、エチレンジアミン、3,3-ジアミノジロピルアミン、トリエチレントトラアミン、3,3-ジアミノプロピルジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ブチルアミン、NNNNテトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、のいずれかを用いる請求項 1 に記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記高分子電解質として、ポリアクリル酸を用い、

20

前記アミン化合物として、エチレンジアミン、3,3-ジアミノジロピルアミン、トリエチレントトラアミン、3,3-ジアミノプロピルジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ブチルアミンのいずれかを用いる請求項 1 に記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記混合物として、さらに、アンモニアを混合したものを用いる請求項 1 に記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記高分子電解質として、ポリアクリル酸を用い、

30

前記アミン化合物として、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルエチレンジアミンのいずれかを用いる請求項 4 に記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項 6】

分子量が 1×10^4 以上であって、水溶性を有する少なくとも 1 種類の高分子電解質と、アンモニアと、水とを混合した混合物を用意し、前記混合物を有機溶媒中に分散させることによって、前記混合物からなるコア粒子を形成する第 1 工程と、

前記コア粒子の外表面に、シリコンアルコキシド化合物のゾルゲル反応によってシリカ殻を形成してシリカコーティング粒子を製造する第 2 工程と、

前記シリカコーティング粒子内部の前記コア粒子を水に溶解させて除去する第 3 工程とを行うシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

40

【請求項 7】

前記高分子電解質として、ポリアリルアミンヒドロクロライド、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリ(n-ビニルピロリドン-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)ジメチルサルフェートのいずれかを用いる請求項 6 に記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項 8】

前記有機溶媒として、エタノール、メタノール、プロパノール、ジエチレングリコールの少なくとも 1 つを用いる請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項 9】

50

前記シリコンアルコキシド化合物として、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラプロポキシシラン、トリブトキシシラン、トリブトキシシランの少なくとも1つを用いる請求項1ないし8のいずれか1つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項10】

前記第2工程において、前記シリコンアルコキシド化合物の反応開始から前記シリカ殻の形成までに要する反応時間が6時間以内である請求項1ないし9のいずれか1つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項11】

前記第3工程後に得られるナノ中空粒子が球形であって、平均粒径10～300nmである請求項1ないし10のいずれか1つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

10

【請求項12】

前記第3工程後に得られるナノ中空粒子のシリカ殻の厚さが3～30nmであり、前記シリカ殻の平均細孔径が2.5nm以下である請求項1ないし11のいずれか1つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項13】

前記第1工程において、所定量の水が予め添加された前記有機溶媒を用いる請求項1ないし12のいずれか1つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、マイクロカプセルと称される中空体が注目されている。例えば、医薬や化粧品分野では、中空体内部に有効成分を内包した徐放性医薬や徐放性化粧品のほか、外環境との接触により分解あるいは劣化してしまう物質の保護、ドラッグデリバリーシステムのための担体等に、中空体（マイクロカプセル）を活用する研究が盛んに行われている。また、製紙分野では、内部に染料を内包した中空体（マイクロカプセル）が感圧紙に使われている。この他にも軽量充填材としての利用等、中空体は数多くの適用分野が見込まれ、多方面に亘る応用が期待されていることから、その製造に関して種々の検討がなされている。そして、近年においては、ナノテクノロジー技術の一環として、数百nm以下の粒子径を有する粒子についての応用研究が盛んに行われており、中空粒子についてもナノメートルサイズのものが囑望されている。

30

【0003】

ここで、中空粒子、特にシリカ質の中空粒子に関する技術として、例えば、特許文献1において、メトキシシリケートやエトキシシリケートなどの有機ケイ素化合物と発泡剤を混合噴霧した後に加水分解することにより中空シリカ粉末が得られることが記載されている。また、特許文献2においては、オルトケイ酸テトラエチルに、アルコール、水及び酸触媒を加えて部分加水分解を行わせた後、フタル酸ジブチルを添加し、この溶液を界面活性剤を含んだアンモニア水溶液中で混合攪拌、乳化し、重縮合反応させることにより球状で中空の多孔質シリカ粒子を製造する方法が提案されている。更に、特許文献3においては、テトラアルコキシシランと水とで起こす加水分解と縮重合反応により合成されるミクロンサイズの球状シリカであって、当該シリカ粒子を構成する殻が、外側が緻密で内側ほど粗な濃度傾斜構造をもったミクロンサイズの中空の球状シリカ粒子が提案されている。また、特許文献4においては、特定条件下でケイ酸アルカリ金属からシリカ以外の支持体上に活性シリカを沈殿させた後、該支持体を除去することによって、緻密シリカシェルからなる中空シリカ粒子を製造する方法も提案されている。

40

【0004】

50

さらに、非特許文献1には、ポリアクリル酸とアンモニア水を混合させたポリアクリル酸塩をエタノールに滴下し凝集させた凝集体をコアとして用いる方法が記載されている。このコアはエタノールなどのアルコールには不溶ではあるが、水には溶解する性質を持つ。この方法では、このコアにシリコンアルコキシドのゾルゲル反応を利用してシリカコーティングを施し、その後水を加えてコアを溶解除去することにより中空粒子を製造する。

【0005】

これらのうち、特許文献1～3に記載の技術においては、気体-液体あるいは液体-液体(水相-油相)の界面でシリカを析出させる、所謂、界面反応を利用したものであり、得られる中空粒子は球状で、粒子径はミクロンオーダー以上のものとなり、サブミクロンからナノオーダーの中空粒子を得ることはできない。また、特許文献4に記載の技術においては、20nm以上の中空粒子が製造できるとの記述はあるものの本発明者らの実験においては、ナノオーダーになると凝集が激しくなり、結果的にはミクロンオーダーの凝集粒子となってしまうことがわかっている。

10

【0006】

一方、非特許文献1においては、100nm以上の中空粒子が製造できると記載されており、ポリアクリル酸塩の量やシリコンアルコキシドの量を変えることにより粒子径やシリカ殻の厚みを容易に制御することが可能である。ところが、非特許文献1における、ポリアクリル酸塩をコアとして用いたシリカコーティングは、シリコンアルコキシドの加水分解、および続く縮合反応の進行が遅いため、コアにシリカがコーティングする時間が長くなり、その結果、中空粒子の生成に要する反応時間が長時間となるという問題があった。なお、本発明者らの実験によると、非特許文献1に記載の方法での中空粒子の生成に要する反応時間は14時間であった(後述する比較例1参照)。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平6-91194号公報

【特許文献2】特許第2590428号公報

【特許文献3】特開平11-29318号公報

【特許文献4】特許第3419787号公報

【非特許文献】

30

【0008】

【非特許文献1】Yong Wan and Shu-Hong Yu、J. Phys. Chem. C 2008、112、3641-3647

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、かかる従来技術の不具合を解決すべくなされたものであって、ナノメートルサイズのシリカ殻を有する中空粒子、すなわち、シリカ殻からなるナノ中空粒子を短時間で得る製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0010】

本発明者らは、コアに用いる高分子電解質と、アンモニアまたはアミンとを選択することにより、上記課題を解決しうることを見出した。すなわち、本発明によれば、以下の方法が提供される。

【0011】

本発明の第1の特徴は、分子量が 1×10^3 以上であって、水溶性を有する少なくとも1種類の高分子電解質と、水溶性を有する少なくとも1種類のアミン化合物と、水とを混合した混合物を用意し、混合物を有機溶媒中に分散させることによって、混合物からなるコア粒子を形成する第1工程と、

コア粒子の外表面に、シリコンアルコキシド化合物のゾルゲル反応によってシリカ殻を

50

形成してシリカコーティング粒子を製造する第2工程と、

シリカコーティング粒子内部のコア粒子を水に溶解させて除去する第3工程とを行うことである。

【0012】

これによれば、後述する実施例からわかるように、非特許文献1に記載の技術と比較して、シリカ殻からなるナノ中空粒子を短時間で得ることができる。さらに、非特許文献1に記載の技術と比較して、シリカ殻からなるナノ中空粒子を高い製造効率で得ることができる。

【0013】

第1の特徴においては、例えば、高分子電解質として、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリアリルアミンヒドロクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリ(n-ビニルピロリドン-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)ジメチルサルフェートのいずれかを用い、

アミン化合物として、エチレンジアミン、3,3-ジアミノジロピルアミン、トリエチレントetraアミン、3,3-ジアミノプロピルジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ブチルアミン、NNNNテトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、のいずれかを用いることができる。

【0014】

または、例えば、高分子電解質として、ポリアクリル酸を用い、

アミン化合物として、エチレンジアミン、3,3-ジアミノジロピルアミン、トリエチレントetraアミン、3,3-ジアミノプロピルジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ブチルアミンのいずれかを用いることができる。

【0015】

第1の特徴においては、混合物として、さらに、アンモニアを混合したものをを用いることができる。

【0016】

第1の特徴においては、高分子電解質として、ポリアクリル酸を用い、

アミン化合物として、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルエチレンジアミンのいずれかを用いることができる。

【0017】

本発明の第2の特徴は、分子量が 1×10^4 以上であって、水溶性を有する少なくとも1種類の高分子電解質と、アンモニアと、水とを混合した混合物を用意し、混合物を有機溶媒中に分散させることによって、混合物からなるコア粒子を形成する第1工程と、

コア粒子の外表面に、シリコンアルコキシド化合物のゾルゲル反応によってシリカ殻を形成してシリカコーティング粒子を製造する第2工程と、

シリカコーティング粒子内部のコア粒子を水に溶解させて除去する第3工程とを行うことである。

【0018】

これによれば、後述する実施例からわかるように、非特許文献1に記載の技術と比較して、シリカ殻からなるナノ中空粒子を短時間で得ることができる。さらに、非特許文献1に記載の技術と比較して、シリカ殻からなるナノ中空粒子を高い製造効率で得ることができる。

【0019】

第2の特徴においては、高分子電解質として、例えば、ポリアリルアミンヒドロクロライド、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリ(n-ビニルピロリドン-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)ジメチルサルフェートのいずれかを用いることができる。

【0020】

第1、第2の特徴においては、有機溶媒として、例えば、エタノール、メタノール、プロパノール、ジエチレングリコールの少なくとも1つを用いることができる。

【0021】

10

20

30

40

50

第1、第2の特徴においては、シリコンアルコキシド化合物として、例えば、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラプロポキシシラン、トリプトキシシラン、トリプトキシシランの少なくとも1つを用いることができる。

【0022】

第1、第2の特徴によれば、第2工程におけるシリコンアルコキシド化合物の反応開始からシリカ殻の形成までに要する反応時間を6時間以内とすることができる。

【0023】

また、第1、第2の特徴によれば、球形であって、平均粒径10～300nmであるナノ中空粒子が得られる。

【0024】

また、第1、第2の特徴によれば、シリカ殻の厚さが3～30nmであり、シリカ殻の平均細孔径が2.5nm以下であるナノ中空粒子が得られる。

【0025】

また、第1、第2の特徴では、第1工程において、所定量の水が予め添加された有機溶媒を用いることが好ましい。これによれば、有機溶媒中に添加される水の量とシリカ殻の細孔径の大きさとの関係に基づいて、有機溶媒に添加する水の量を所望の細孔径を得るための量に設定することで、所望の細孔径を有するナノ中空粒子を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の第1の製造方法を示すフローチャートである。

【図2】本発明の第2の製造方法を示すフローチャートである。

【図3A】実施例1で製造したナノ中空粒子の電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図3B】図3AのIIIB領域中の1つのナノ中空粒子を模式的に示した拡大図である。

【図4A】実施例2で製造したナノ中空粒子の電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図4B】図4AのIVB領域中の1つのナノ中空粒子を模式的に示した拡大図である。

【図5A】実施例4で製造したナノ中空粒子の電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図5B】図5AのVB領域中の1つのナノ中空粒子を模式的に示した拡大図である。

【図6A】実施例18で製造したナノ中空粒子の電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図6B】図6AのVIB領域中の1つのナノ中空粒子を模式的に示した拡大図である。

【図7A】実施例21で製造したナノ中空粒子の電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図7B】図7AのVII B領域中の1つのナノ中空粒子を模式的に示した拡大図である。

【図8A】実施例24で製造したナノ中空粒子の電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図8B】図8AのVIII B領域中の1つのナノ中空粒子を模式的に示した拡大図である。

【図9A】実施例27で製造したナノ中空粒子の電子顕微鏡(SEM)写真である。

【図9B】図9AのIX B領域中の1つのナノ中空粒子を模式的に示した拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、図面を参照しつつ本発明の実施の形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、変更、修正、改良を加え得るものである。

【0028】

図1、2に示すように、本発明のシリカ殻からなるナノ中空粒子の第1、第2の製造方法は、どちらも、コア粒子を形成する第1工程と、シリカコーティング粒子を製造する第2工程と、コア粒子を水に溶解させて除去する第3工程とを順に行うことで、シリカ殻からなるナノ中空粒子を得るものである。

【0029】

図1に示すように、第1の製造方法の第1工程では、分子量が 1×10^3 以上であって、水溶性を有する高分子電解質と、水溶性を有するアミン化合物と、水とを混合した混合物を用意する。この水は、高分子電解質とアミン化合物の溶媒として用いられるものであ

10

20

30

40

50

る。混合物として、例えば、アミン化合物の水溶液に高分子電解質を混合したものや、高分子電解質の水溶液とアミン化合物の水溶液を混合したものをを用いてもよい。また、この混合物として、さらに、アンモニアを混合したものをを用いてもよい。すなわち、水溶性を有する高分子電解質と、水溶性を有するアミン化合物と、アンモニアと、水とを混合した混合物を用いてもよい。また、この混合物を分散させるための有機溶媒を用意する。

【0030】

そして、上記混合物を有機溶媒中に分散させることによって、混合物からなるコア粒子を形成する。例えば、上記混合物を攪拌しながら有機溶媒中に滴下して、有機溶媒中に混合物が粒子状に分散したエマルジョンを製造することにより、コア粒子を形成する。このコア粒子は、高分子電解質とアミン化合物の水和ゲルで構成される。また、1つのコア粒子は、高分子電解質とアミン化合物の水和ゲルの微粒子凝集体で構成される。なお、有機溶媒中に混合物が粒子状に分散したエマルジョンを製造できれば、上記混合物を攪拌しながら有機溶媒中に滴下する操作に限らず、他の操作を行ってもよい。

10

【0031】

第2工程では、コア粒子の外表面に、シリコンアルコキシド化合物のゾルゲル反応によってシリカ殻を形成する。例えば、第1工程でコア粒子が形成された有機溶媒中に、シリコンアルコキシド化合物を加える。これにより、シリコンアルコキシド化合物のゾルゲル反応、すなわち、加水分解および縮重合反応によって、コア粒子の外表面にシリカ殻を形成する。

20

【0032】

第3工程では、シリカコーティング粒子内部のコア粒子を水に溶解させて除去する。例えば、第2工程後のシリカ殻を形成した有機溶媒中に水を添加したり、有機溶媒から分離したシリカコーティング粒子に対して水を添加したりすることにより、コア粒子を除去する。

【0033】

一方、図2に示すように、第2の製造方法の第1工程では、分子量が 1×10^4 以上であって、水溶性を有する高分子電解質と、アンモニアと、水とを混合した混合物を用意する。この水は、高分子電解質とアンモニアの溶媒として用いられるものである。この混合物として、例えば、アンモニア水に高分子電解質を混合したものや、高分子電解質の水溶液とアンモニア水を混合したものをを用いてもよい。混合物を用意した後の工程は、第1の製造方法と同じである。

30

【0034】

第1、第2の製造方法で用いる高分子電解質は、電解質の性質を有する高分子であり、換言すると、高分子鎖中に解離基をもち、水中で解離して高分子イオンとなるものである。第1、第2の製造方法で用いる高分子電解質は、アミンとの混合物またはアンモニアとの混合物が有機溶媒（例えば、アルコール）には不溶であるが、水に溶解する性質（水溶性）を有する少なくとも1種の高分子電解質であればよい。

【0035】

第1の製造方法で用いる高分子電解質は、分子量が 1×10^3 以上のものであればよいが、第2の製造方法で用いる高分子電解質は、分子量が 1×10^4 以上のものであることが必要である。分子量が 1×10^4 以上のものをを用いることにより、分子量が 1×10^4 よりも低いものをを用いる場合と比較して、シリコンアルコキシド化合物の加水分解およびこれに続く縮合反応の進行を早めることができ、結果として、中空粒子生成に要する反応時間を短縮できるからである。

40

【0036】

第1の製造方法で用いる高分子電解質としては、例えば、ポリアクリル酸（PAA、分子量 5×10^3 ）、ポリアリルアミンヒドロクロライド（PAAH、分子量 17×10^4 ）、ポリメタクリル酸ナトリウム（PMANa、分子量 7×10^4 ）、ポリ（n-ビニルピロリドン-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート）ジメチルサルフェート（PQ-11、分子量 8×10^5 ）、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド（PDA

50

D M A C、分子量 $12 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4$)、などが挙げられる。

【0037】

一方、第2の製造方法で用いる高分子電解質としては、上記列挙した高分子電解質(ただし、P A Aを除く)が挙げられる。

【0038】

なお、高分子電解質の水に対する溶解度は、 10 g/L 以上であることが好ましく、 100 g/L 以上であることがより好ましい。

【0039】

第1の製造方法で用いるアミン化合物は、アンモニアの水素原子を炭化水素基で置換した化合物である。したがって、このアミン化合物にはアンモニアは含まれない。アミン化合物は、水に溶解する性質(水溶性)を有する少なくとも1種類のアミンであればよい。アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、3,3-ジアミノジロピルアミン、トリエチレントトラアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ブチルアミン、NNNNテトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、3,3-ジアミノプロピルジアミン等を用いることができる。

10

【0040】

第1の製造方法において、高分子電解質とアミン化合物の混合比(重量比)は $0.09 : 1.0 \sim 0.09 : 6.15$ が好ましい。また、第2の製造方法において、高分子電解質に対するアンモニアの混合比(重量比)は $0.09 : 0.9 \sim 0.09 : 6.5$ が好ましい。

20

【0041】

第1、第2の製造方法で用いる有機溶媒としては、シリコンアルコキシド化合物と水に対して溶解性があり、さらにシリコンアルコキシド化合物の加水分解を促進可能なものであればよく、例えば、エタノール、メタノール、プロパノール、ジエチレングリコールなどが好ましい。コアとなる凝集体を有機溶媒中に生成させ、さらにシリコンアルコキシドを加えてコア表面にシリカをコーティングする際の有機溶媒の温度は $5 \sim 70$ が好ましい。なお、シリカ殻からなるナノ中空粒子の平均粒径は、1つのコア粒子を構成する前記微粒子凝集体の外径により決まるが、当該微粒子凝集体の外径は、コアとなる微粒子凝集体を有機溶媒中に生成させる際の攪拌操作により制御することができる。コアとなる微

30

【0042】

第1、第2の製造方法で用いるシリコンアルコキシド化合物は、その加水分解によりシリカを析出させることができるものであればよい。シリコンアルコキシド化合物としては、例えば、テトラエトキシシラン(以下、T E O Sと記す)、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラプロポキシシラン、トリプトキシシラン、トリプロトキシシラン等を用いることができる。

【0043】

第1の製造方法では、コア表面にシリカをコーティングした後、コアである高分子電解質とアミン化合物と水の混合物が水に溶解してシリカ殻のみ残る。同様に、第2の製造方法では、コア表面にシリカをコーティングした後、コアである高分子電解質とアンモニアと水との混合物が水に溶解してシリカ殻のみ残る。本発明により得られるシリカ殻からなるナノ中空粒子は、球状の形態である。「球状」とは、完全な球状に限らず、楕円体形状や断面形状が歪な円形状も含めた形状をいう。

40

【0044】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0045】

(実施例1~4、比較例1)

50

実施例 1 ~ 4 では、高分子電解質としての P A A と下記の表 1 に示す各アミン化合物水溶液とを混合した混合物を、有機溶媒としての脱水したエタノールに攪拌しながら滴下混合して、エタノール中にコア粒子を生成させた。続いて、コア粒子が生成したエタノール中に、T E O S を 2 時間毎に添加して、室温 (2 0) で所定時間反応させ、シリカコーティング粒子を製造した。その後、エタノールと反応残留物を除去した後、水を加えてコア粒子を溶解除去し、残留物を洗浄除去してシリカ殻からなる中空粒子を得た。なお、中空粒子は、中空粒子が水に分散した中空粒子水分散体として得られた。

【 0 0 4 6 】

また、比較例 1 では、混合物として、P A A と濃度が 2 5 % であるアンモニア水溶液との混合物を用いて、コア粒子を生成させた。その他は、実施例 1 ~ 4 と同じ手順で、中空粒子を製造した。

10

【 0 0 4 7 】

中空粒子が生成するために必要な反応時間は、次のように評価した。コア粒子 / エタノール分散液に T E O S を 2 時間毎に添加し、所定時間経過後に当該分散液から遠心分離により固液分離し、エタノール、蒸留水を用いて洗浄、コア粒子の除去をした。コア粒子を除去した粒子をエタノールに分散させ、その分散液をマイクログリッドに滴下し、デシケータにて乾燥させて電子顕微鏡用試料を作製し、観察を行い、中空構造を確認できた時間を、中空粒子を生成するために必要な反応時間とした。

【 0 0 4 8 】

表 1 に、実施例 1 ~ 4 および比較例 1 の合成条件、反応時間を示す。なお、実施例 4 のみ、T E O S を 2 4 分毎に添加した。また、実施例 1 ~ 4 における表 1 中の蒸留水の欄は、アミン化合物水溶液の溶媒、すなわち、高分子電解質とアミン化合物と水の混合物中の水の量を示している。比較例 1 における表 1 中の蒸留水の欄は、アンモニア水の溶媒の量を示している。

20

【 0 0 4 9 】

【表 1】

	高分子電解質 [g]	アンモニアまたはアミン [ml]	TEOS [ml]	蒸留水 [ml]	エタノール [ml]	反応時間 [h]
実施例 1	PAA 0.09	エチレンジアミン 0.37	0.3	0.16	29.85	6
実施例 2	PAA 0.09	3,3-ジアミノプロピルアミン 0.93	0.3	0.40	29.85	6
実施例 3	PAA 0.09	トリエチレンテトラアミン 1.80	0.3	0.77	29.85	6
実施例 4	PAA 0.09	3,3-ジアミノプロピルジアミン 0.93	0.6	0.40	29.85	4
比較例 1	PAA 0.09	25%アンモニア水溶液 1.13	1.5	0.38	29.85	14

10

20

30

40

【0050】

比較例 1 では、中空粒子は確認できたが、反応時間が 14 時間と多く要した。これに対して、実施例 1 ~ 4 では、ナノ中空粒子の合成時間を 4 ~ 6 時間に短縮することができた

50

。図3A、4A、5BA、それぞれ、実施例1、2、4で合成したナノ中空粒子の顕微鏡写真を載せる。また、図3B、4B、5Bに、それぞれ、図3A、4A、5A中の領域IIIB、領域IVB、領域VBの拡大図を示す。これらの拡大図では、各領域中の1つのナノ中空粒子を模式的に示している。図3A、4A、5Aに示す顕微鏡写真より、得られたナノ中空粒子の形状が球状であることを確認できる。

【0051】

(実施例5～15、比較例2、3)

実施例5～15、比較例2、3では、表2に示す各高分子電解質と、表2に示す各アミン化合物等と、蒸留水との混合物を用いて、実施例1～4と同様の方法を行った。そして、中空粒子の生成の有無を電子顕微鏡により確認した。その結果を表2に示す。

【0052】

【表 2】

	高分子電解質	25% アンモニアまたはアミン [ml]	TEOS [ml]	蒸留水 [ml]	エタノール [ml]	中空粒子の生成 の有無 (電子顕 微鏡により確認)
実施例 5	PAA 0.09g	1,6-ヘキサレンジアミン 0.37	0.3	0.16	29.85	○
実施例 6	PAA 0.09g	トリエチルアミン/アンモニア 0.1/0.27	0.3	0.16	29.85	○
実施例 7	PAA 0.09g	トリエタノールアミン/アンモニア 0.1/0.27	0.3	0.16	29.85	○
実施例 8	PAA 0.09g	テトラメチルエチレンジアミン/アンモニア 0.1/0.27	0.3	0.16	29.85	○
実施例 9	PAA 0.09g	ブチルアミン 0.37	0.3	0.16	29.85	○
実施例 10	PAAH 0.12 ml	アンモニア 0.8	0.5	2.38	50.0	○
実施例 11	PAAH 0.06ml	アンモニア 0.5	0.55	0.04	20.0	○
実施例 12	PAAH/PQ-11 0.12 ml/0.008ml	アンモニア 0.6	0.6	0.272	20.0	○
実施例 13	PMANa/PQ-11 0.1 ml/0.008ml	アンモニア 0.5	0.8	0.292	25.0	○
実施例 14	PMANa/PQ-11 0.1 ml/0.008ml	アンモニア 0.5	0.8	2.092	25.0	○
実施例 15	PMANa/PQ-11 0.07 ml/0.004ml	アンモニア 0.6	0.6	1.676	25.0	○
比較例 2	PAA 0.09g	N,N-ジイソプロピルエチルアミン 0.37	0.3	0.16	29.85	×
比較例 3	PAA 0.09g	アニリン 0.37	0.3	0.16	29.85	×

【 0 0 5 3 】

表 2 中の略語は以下のように対応する。ポリアクリル酸：PAA、ポリメタクリル酸ナ

トリウム：P M A N a、ポリアリルアミンヒドロクロライド：P A A H、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド：P D A D M A C、ポリ(n-ビニルピロリドン-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)ジメチルサルフェート：P Q - 1 1である。なお、他の表においても同様である。

【0054】

表2に示すように、実施例5～15では、中空粒子生成の反応時間はいずれも6時間以内であった。一方、比較例2、3では、長時間(14時間)の生成でも中空粒子は確認できなかった。

【0055】

本発明の第1、第2の製造方法では、高分子電解質とアミン化合物等と水との混合物をエタノール中に分散させてコアを形成する。その際、エタノール中に溶解する水分の量を制御することにより生成したシリカナノ中空粒子の殻に存在する細孔の大きさを制御することができる。

10

【0056】

すなわち、本発明の第1、第2の製造方法では、上記した第1工程において、所定量の水が予め添加された有機溶媒を用いることで、所望の細孔径を有するシリカナノ中空粒子が得られる。なお、ここでいう水は、混合物中の水とは別に、有機溶媒中に添加されるものである。下記の通り、有機溶媒中に添加される水の量とシリカ殻の細孔径の大きさとの間に所定の関係がある。そこで、この関係に基づいて、所望の細孔径を有するシリカナノ中空粒子が得られるように、有機溶媒に添加する水の量を設定すればよい。

20

【0057】

表3、4、5、6に、実施例16～24の合成条件、合成したシリカナノ中空粒子のシリカ殻の細孔径を示す。実施例16～24では、脱水したエタノールに所定量の蒸留水を添加し、このエタノールに各混合物を滴下混合した。その他は、実施例1～4と同じ手順で、中空粒子を製造した。シリカ殻の細孔径は乾燥状態のシリカナノ中空粒子をガス吸着法により求めた。

【0058】

【表 3】

	PAA [ml]	1,6-エチレンジアミン [ml]	TEOS [ml]	蒸留水 [ml]	脱水エタノール [ml]	脱水エタノールに 添加した蒸留水 [ml]	細孔径 [nm]
実施例 16	0.09	0.37	0.30	0.16	29.85	0.05	1.00
実施例 17	0.09	0.37	0.30	0.16	29.85	0.10	0.80
実施例 18	0.09	0.37	0.30	0.16	29.85	1.00	0.15 (実質的無孔)

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

【表 4】

	PAAH [ml]	アンモニア25%水溶液 [ml]	TEOS [ml]	蒸留水 [ml]	脱水エタノール [ml]	脱水エタノールに 添加した蒸留水 [ml]	細孔径 [nm]
実施例 19	0.12	0.37	0.30	0.16	29.85	0	2.11
実施例 20	0.12	0.37	0.30	0.16	29.85	0.10	1.70
実施例 21	0.12	0.37	0.30	0.16	29.85	1.00	1.41

【 0 0 6 0 】

10

20

30

40

【表 5】

	PAAH/PQ-11 [ml]	アンモニア25%水溶液 [ml]	TEOS [ml]	蒸留水 [ml]	脱水エタノール [ml]	脱水エタノールに 添加した蒸留水 [ml]	細孔径 [nm]
実施例 22	0.12/0.008	0.6	0.6	0.272	20.0	0	2.20
実施例 23	0.12/0.008	0.6	0.6	0.272	20.0	0.10	1.82
実施例 24	0.12/0.008	0.6	0.6	0.272	20.0	1.00	1.00

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

【表 6】

	PAANa/PQ-11 [ml]	アンモニア25%水溶液 [ml]	TEOS [ml]	蒸留水 [ml]	脱水エタノール [ml]	脱水エタノールに 添加した蒸留水 [ml]	細孔径 [nm]
実施例 25	0.10/0.008	0.5	0.8	0.292	25.0	0	1.88
実施例 26	0.10/0.008	0.5	0.8	0.292	25.0	0.10	1.47
実施例 27	0.10/0.008	0.5	0.8	0.292	25.0	1.00	0.80

【0062】

表 6 中の PAANa は、ポリアクリル酸ナトリウムである。

【0063】

10

20

30

40

50

実施例 16 ~ 27 を高分子電解質ごとに比べると、脱水エタノールに添加した蒸留水量の多い実施例 18、実施例 21、実施例 24、および実施例 27 が他の実施例と比べてシリカ殻の細孔径は小さくなった。したがって、脱水エタノールに添加した蒸留水の量が多いほど、細孔径が小さくなるという関係がある。また、平均細孔径は、いずれの実施例も 2.5 nm 以下であった。

【0064】

また、実施例 16 ~ 27 のシリカ殻からなる中空粒子は、平均粒子径はいずれも 10 ~ 300 nm であり、殻厚は 3 ~ 30 nm であった。平均粒子径および殻厚の測定は、透過型電子顕微鏡 (TEM: JEOL JEM 2000 FX / 日本電子(株)) により、100,000 倍の場合の 1 視野内の複数粒子を観察して行った。

10

【0065】

なお、図 6A、7A、8A、9A に、実施例 18、実施例 21、実施例 24 および実施例 27 で合成したナノ中空粒子の電子顕微鏡写真 (SEM) を示す。また、図 6B、7B、8B、9B に、それぞれ、図 6A、7A、8A、9A 中の領域 VIB、領域 VII B、領域 VIII B、領域 IX B の拡大図を示す。これらの拡大図では、各領域中の 1 つのナノ中空粒子を模式的に示している。これらの図より、いずれのナノ中空粒子も形状が球状であることを確認できる。

【0066】

以上の説明の通り、実施例 1 ~ 4、5 ~ 9 と比較例 1 とを比較してわかるように、高分子電解質と、アミン化合物と、水との混合物をコアとすることにより、分子量が 1×10^4 よりも小さな高分子電解質とアンモニアと水の混合物をコアとする場合に比べて、シリカ殻の形成時間を短くすることができた。これは、高分子電解質にアミンを加えて架橋することにより、コアである高分子電解質の分子鎖の運動性が小さくなり、シリカ粒子がコーティングされやすくなったからであると推察する。

20

【0067】

また、実施例 10 ~ 15 と比較例 1 とを比較してわかるように、分子量が 1×10^4 よりも大きな高分子電解質とアンモニアと水の混合物をコアとすることにより、分子量が 1×10^4 よりも小さな高分子電解質とアンモニアと水の混合物をコアとする場合に比べて、シリカ殻の形成時間を短くすることができた。分子量が小さな高分子電解質を用いた場合の方が、シリカ殻の形成時間が長い理由は、分子量が小さいと分子運動性が高く、またコア (ハイドロゲル) が弱いため、分子レベルでもサブミクロンあるいはミクロンレベルでも表面が安定せず、シリカの析出効率が低下するからであると推察する。

30

【0068】

表 7 に、実施例 1、2、10、12 および比較例 1 の製造効率の算出結果を示す。この製造効率は、得られた中空粒子の質量から Si 元素の質量に換算した換算値 (中空粒子換算質量) と、投入した TEOS の質量から Si 元素の質量に換算した換算値 (TEOS 換算質量) とを用いて、次式より算出した。

【0069】

$$\text{製造効率 (\%)} = (\text{中空粒子換算質量}) / (\text{TEOS 換算質量}) \times 100$$

なお、この算出においては、実施例 1、2、10、12 では反応時間 6 時間後のデータを用い、比較例 1 では反応時間 14 時間後のデータを用いた。

40

【0070】

【表 7】

	実施例 1	実施例 2	実施例 10	実施例 12	比較例 1
製造効率 (%)	72	76	48	67	20

【0071】

表 7 より、実施例 1、2、10、12 の方が、比較例 1 よりも製造効率が高いことがわ

50

かる。このことから、本発明の第1、第2の製造方法は、非特許文献1のように、分子量が 1×10^4 よりも小さな高分子電解質とアンモニアと水の混合物をコアとする場合と比較して製造効率が高い点で、優れていると言える。

【0072】

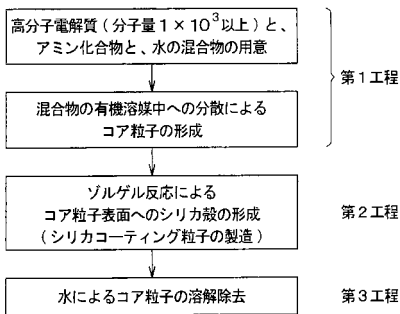
さらに、実施例1、2の方が、実施例10、12よりも製造効率が高いことがわかる。このことから、本発明の第1の製造方法は、本発明の第2の製造方法と比較して製造効率が高い点で、より優れていると言える。

【産業上の利用可能性】

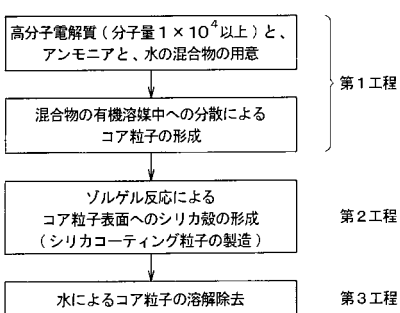
【0073】

本発明は、シリカ殻からなるナノ中空粒子の製造に利用できる。

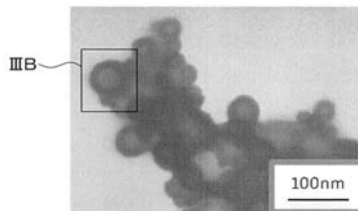
【図1】



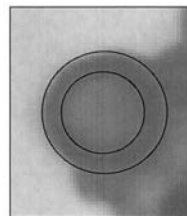
【図2】



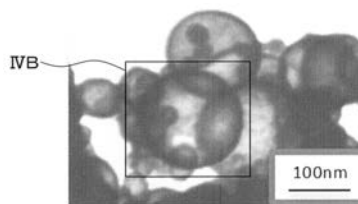
【図3A】



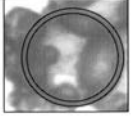
【図3B】



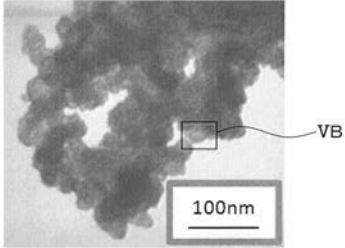
【図4A】



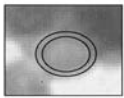
【 図 4 B 】



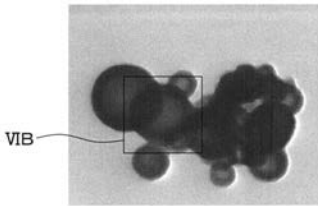
【 図 5 A 】



【 図 5 B 】



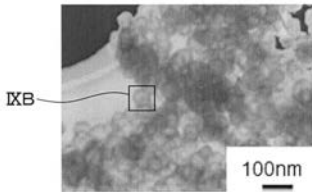
【 図 6 A 】



【 図 8 B 】



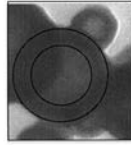
【 図 9 A 】



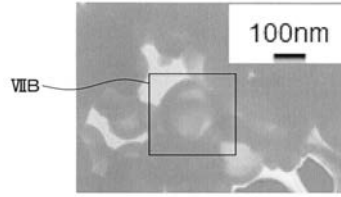
【 図 9 B 】



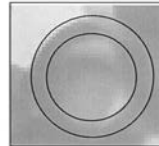
【 図 6 B 】



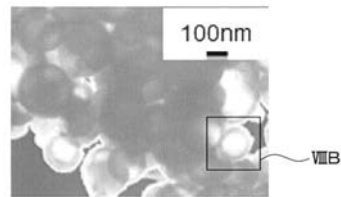
【 図 7 A 】



【 図 7 B 】



【 図 8 A 】



【手続補正書】

【提出日】平成28年10月17日(2016.10.17)

【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】

分子量が 1×10^3 以上であって、水溶性を有する少なくとも1種類の高分子電解質と、水溶性を有する少なくとも1種類のアミン化合物と、水とを混合した混合物を用意し、前記混合物を有機溶媒中に分散させることによって、前記混合物からなるコア粒子を形成する第1工程と、

前記コア粒子の外表面に、シリコンアルコキシド化合物のゾルゲル反応によってシリカ殻を形成してシリカコーティング粒子を製造する第2工程と、

前記シリカコーティング粒子内部の前記コア粒子を水に溶解させて除去する第3工程とを行い、

前記高分子電解質として、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリアリルアミンハイドロクロライド、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ポリ(n-ビニルピロリドン-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)ジメチルサルフェートのいずれかを用い、

前記アミン化合物として、エチレンジアミン、3,3-ジアミノジロピルアミン、トリエチレンテトラアミン、3,3-ジアミノプロピルジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ブチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、のいずれかを用いるシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項2】

分子量が 1×10^3 以上であって、水溶性を有する少なくとも1種類の高分子電解質と、水溶性を有する少なくとも1種類のアミン化合物と、水とを混合した混合物を用意し、前記混合物を有機溶媒中に分散させることによって、前記混合物からなるコア粒子を形成する第1工程と、

前記コア粒子の外表面に、シリコンアルコキシド化合物のゾルゲル反応によってシリカ殻を形成してシリカコーティング粒子を製造する第2工程と、

前記シリカコーティング粒子内部の前記コア粒子を水に溶解させて除去する第3工程とを行い、

前記高分子電解質として、ポリアクリル酸を用い、

前記アミン化合物として、エチレンジアミン、3,3-ジアミノジロピルアミン、トリエチレンテトラアミン、3,3-ジアミノプロピルジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、ブチルアミンのいずれかを用いるシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項3】

分子量が 1×10^3 以上であって、水溶性を有する少なくとも1種類の高分子電解質と、水溶性を有する少なくとも1種類のアミン化合物と、水とを混合した混合物を用意し、前記混合物を有機溶媒中に分散させることによって、前記混合物からなるコア粒子を形成する第1工程と、

前記コア粒子の外表面に、シリコンアルコキシド化合物のゾルゲル反応によってシリカ殻を形成してシリカコーティング粒子を製造する第2工程と、

前記シリカコーティング粒子内部の前記コア粒子を水に溶解させて除去する第3工程とを行い、

前記混合物として、さらに、アンモニアを混合したものを用いるシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項4】

前記高分子電解質として、ポリアクリル酸を用い、

前記アミン化合物として、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルエチレンジアミンのいずれかを用いる請求項3に記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項5】

分子量が 1×10^4 以上であって、水溶性を有する少なくとも1種類の高分子電解質と、アンモニアと、水とを混合した混合物を用意し、前記混合物を有機溶媒中に分散させることによって、前記混合物からなるコア粒子を形成する第1工程と、

前記コア粒子の外表面に、シリコンアルコキシド化合物のゾルゲル反応によってシリカ殻を形成してシリカコーティング粒子を製造する第2工程と、

前記シリカコーティング粒子内部の前記コア粒子を水に溶解させて除去する第3工程とを行い、

前記高分子電解質として、ポリアリルアミンヒドロクロライド、ポリメタクリル酸ナトリウム、ポリ(n-ビニルピロリドン-2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)ジメチルサルフェートのいずれかを用いるシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項6】

前記有機溶媒として、エタノール、メタノール、プロパノール、ジエチレングリコールの少なくとも1つを用いる請求項1ないし5のいずれか1つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項7】

前記シリコンアルコキシド化合物として、テトラエトキシシラン、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、テトラプロポキシシラン、トリブトキシシラン、トリブトキシシランの少なくとも1つを用いる請求項1ないし6のいずれか1つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項8】

前記第2工程において、前記シリコンアルコキシド化合物の反応開始から前記シリカ殻の形成までに要する反応時間が6時間以内である請求項1ないし7のいずれか1つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項9】

前記第3工程後に得られるナノ中空粒子が球形であって、平均粒径10~300nmである請求項1ないし8のいずれか1つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項10】

前記第3工程後に得られるナノ中空粒子のシリカ殻の厚さが3~30nmであり、前記シリカ殻の平均細孔径が2.5nm以下である請求項1ないし9のいずれか1つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【請求項11】

前記第1工程において、所定量の水が予め添加された前記有機溶媒を用いる請求項1ないし10のいずれか1つに記載のシリカ殻からなるナノ中空粒子の製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/056655
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B33/155(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) C01B33/00-33/193 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015		
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.
A	JP 2013-133250 A (Nagoya Institute of Technology), 08 July 2013 (08.07.2013), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2009-234854 A (JSR Corp.), 15 October 2009 (15.10.2009), entire text (Family: none)	1-13
A	WO 2012/121130 A1 (Nagoya Institute of Technology), 13 September 2012 (13.09.2012), entire text (Family: none)	1-13
<input checked="" 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 06 April 2015 (06.04.15)		Date of mailing of the international search report 14 April 2015 (14.04.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056655

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-131592 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2010-105840 A (DIC Corp.), 13 May 2010 (13.05.2010), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2013-103860 A (Nagoya Institute of Technology), 30 May 2013 (30.05.2013), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2011-168437 A (Nagoya Institute of Technology), 01 September 2011 (01.09.2011), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2013-82599 A (Nagoya Institute of Technology), 09 May 2013 (09.05.2013), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2009-203115 A (Kao Corp.), 10 September 2009 (10.09.2009), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2014-9261 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 20 January 2014 (20.01.2014), entire text (Family: none)	1-13

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2015/056655									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B33/155(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. C01B33/00-33/193											
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>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015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	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015年										
国際調査で使用した電子データベース (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									
A	JP 2013-133250 A (国立大学法人名古屋工業大学) 2013.07.08, 全文 (ファミリーなし)	1-13									
A	JP 2009-234854 A (JSR 株式会社) 2009.10.15, 全文 (ファミリーなし)	1-13									
A	WO 2012/121130 A1 (国立大学法人 名古屋工業大学) 2012.09.13, 全文 (ファミリーなし)	1-13									
<input checked="" 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」 同一パテントファミリー文献									
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 06.04.2015		国際調査報告の発送日 14.04.2015									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 廣野 知子	4G 9266								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 6 6 5 5
C (続き) . 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
A	JP 2010-131592 A (日立化成工業株式会社) 2010.06.17, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2010-105840 A (DIC 株式会社) 2010.05.13, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2013-103860 A (国立大学法人名古屋工業大学) 2013.05.30, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2011-168437 A (国立大学法人名古屋工業大学) 2011.09.01, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2013-82599 A (国立大学法人名古屋工業大学) 2013.05.09, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2009-203115 A (花王株式会社) 2009.09.10, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2014-9261 A (三井化学株式会社) 2014.01.20, 全文 (ファミリーなし)	1-13

フロントページの続き

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

(72)発明者 高井 千加

愛知県名古屋市昭和区御器所町字木市29番 国立大学法人名古屋工業大学内

Fターム(参考) 4G072 AA28 BB07 BB16 CC04 CC05 DD05 DD06 GG01 GG03 HH30
KK15 KK17 LL06 LL11 MM40 PP17 TT01 TT08

(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。