

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/093121

発行日 平成29年10月12日 (2017.10.12)

(43) 国際公開日 平成28年6月16日 (2016.6.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8J 3/16 (2006.01)	CO8J 3/16	4FO70
CO1B 33/18 (2006.01)	CO1B 33/18	4GO72
		E

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 20 頁)

出願番号	特願2016-563635 (P2016-563635)	(71) 出願人	506218664 公立大学法人名古屋市立大学 愛知県名古屋市瑞穂区瑞穂町字川澄 1 番地
(21) 国際出願番号	PCT/JP2015/083862	(74) 代理人	100118706 弁理士 青山 陽
(22) 国際出願日	平成27年12月2日 (2015.12.2)	(72) 発明者	山中 淳平 愛知県名古屋市瑞穂区田辺通 3 丁目 1 番地 公立大学法人名古屋市立大学 大学院薬学 学研究科内
(31) 優先権主張番号	特願2014-252527 (P2014-252527)	(72) 発明者	豊玉 彰子 愛知県名古屋市瑞穂区田辺通 3 丁目 1 番地 公立大学法人名古屋市立大学 大学院薬学 学研究科内
(32) 優先日	平成26年12月12日 (2014.12.12)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

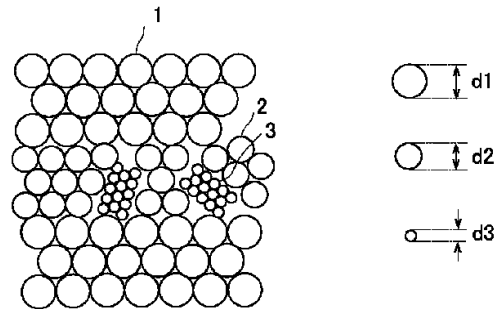
(54) 【発明の名称】コロイド共晶、コロイド共晶固化体、及びそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】格子定数の異なる複数種類のコロイド結晶が共存する集合体である「コロイド共晶」、それを固化したコロイド共晶固化体、及びそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】本発明のコロイド共晶は粒径の異なる 2 種以上の実質的に単分散のコロイド粒子からなるコロイド結晶が混在する。このコロイド共晶は、粒径の異なる 2 種以上のコロイド粒子と、該コロイド粒子（各コロイド粒子の粒子径の変動係数は 20% 未満）に実質的に吸着しない高分子を溶解する分散媒に分散されたコロイド分散液を準備（分散液準備工程）、このコロイド分散液を静置する（共析工程）ことにより得ることができる。

【選択図】図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子径の変動係数が 20%未満のコロイド粒子からなるオパール型のコロイド結晶が 2 種以上、固定された位置で混在しているコロイド共晶。

【請求項 2】

前記コロイド結晶の格子面は同一平面に配向している請求項 1 のコロイド共晶。

【請求項 3】

前記コロイド結晶は高分子コロイド粒子からなる請求項 1 又は 2 に記載のコロイド共晶。

【請求項 4】

前記高分子コロイド粒子はポリスチレンからなる請求項 3 に記載のコロイド共晶。

【請求項 5】

前記コロイド粒子の平均粒子径は 1 nm 以上 50 μm 以下である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のコロイド共晶。

【請求項 6】

前記コロイド結晶はシリカ粒子からなる請求項 1、2 及び 5 のいずれか 1 項に記載のコロイド共晶。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のコロイド共晶が固化剤によって固化されているコロイド共晶固化体。

【請求項 8】

粒径の異なる 2 種以上のコロイド粒子が高分子を溶解する分散媒に分散されており、各コロイド粒子の粒子径の変動係数は 20%未満であり、該分散媒の比重は該コロイド粒子の比重よりも小さいコロイド分散液を準備する分散液準備工程と、

該コロイド分散液を静置することにより、格子定数の異なる 2 種以上のオパール型のコロイド結晶を共析させる共析工程と、を備えることを特徴とするコロイド共晶の製造方法。

【請求項 9】

前記コロイド結晶は高分子の粒子からなる請求項 8 のコロイド共晶の製造方法。

【請求項 10】

前記コロイド結晶はポリスチレン粒子からなる請求項 8 又は 9 に記載のコロイド共晶の製造方法。

【請求項 11】

前記コロイド結晶はシリカ粒子からなる請求項 7 に記載のコロイド共晶の製造方法。

【請求項 12】

前記コロイド粒子の平均粒子径は 1 nm 以上 50 μm 以下である請求項 8 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のコロイド共晶の製造方法。

【請求項 13】

前記コロイド分散液に対する前記コロイド粒子の体積分率は 0.001 以上 0.1 以下である請求項 8 乃至 12 のいずれか 1 項に記載のコロイド共晶の製造方法。

【請求項 14】

粒径の異なる 2 種以上のコロイド粒子が高分子と光硬化性樹脂とを溶解する分散媒に分散されており、各コロイド粒子の粒子径の変動係数は 20%未満であり、該分散媒の比重は該コロイド粒子の比重よりも小さいコロイド分散液を準備する分散液準備工程と、

該コロイド分散液を静置することにより、格子定数の異なる 2 種以上のオパール型のコロイド結晶を共析させる共析工程と、

該共析工程で形成されたコロイド共晶に光を照射して固化する光照射工程と、

を備えることを特徴とするコロイド共晶固化体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、単分散のコロイド粒子からなるオパール型のコロイド結晶が2種以上固定された位置で混在する集合体（以下本明細書では「コロイド共晶」という）、それを固化したコロイド共晶固化体、及びそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

コロイドとは、数nmから数 μ mの大きさを有する分散相（コロイド粒子など）が分散媒中に分散している系をいう。コロイド中のコロイド粒子は、ある特殊な条件が揃うと規則正しく並んだ秩序構造を形成することがあり、これをコロイド結晶と呼んでいる。

【0003】

コロイド結晶は、通常結晶と同様に、格子面間隔に応じた電磁波をBragg回折する。その回折波長は、製造条件（粒子濃度、粒径、粒子あるいは媒体の屈折率など）を選ぶことで可視光領域に設定できる。このため、フォトニック材料をはじめとする光学素子などへの応用展開が、国の内外で現在盛んに検討されている。現在、光学材料製造法の主流は、多層薄膜法およびリソグラフィ法である。これらの手法によれば周期精度に優れたコロイド結晶を製造することができるが、前者では1次元、後者では1または2次元周期構造しか得られない。

【0004】

コロイド結晶には3つのタイプが存在する。

第一は、粒子間に剛体球反発のみが働く剛体球系におけるコロイド結晶である。このコロイド結晶化はエントロピーのみに依存し、具体的なパラメータは粒子濃度のみである。巨視的な球を限られた空間に詰め込んでいくと、規則配列する現象に似ており、結晶化した際の粒子体積分率は約0.5（濃度＝50体積％）以上である。このとき、粒子同士が接触していなくても結晶化が生じる。

第二はオパール結晶であり、粒子同士接触し充填した結晶構造の総称である。このときの体積分率は、結晶構造により異なるが、例えば体心立方格子で0.68、面心立方格子では0.74程度である。

第三は荷電型コロイド結晶であり、荷電したコロイド粒子の分散系（荷電コロイド系）において、粒子間に働く静電相互作用により形成される。静電相互作用は長距離におよぶため、粒子濃度の低い（粒子間の距離の長い）、粒子体積分率が約0.001程度でも結晶が生成し得る。

【0005】

コロイド粒子間に特別な相互作用が無いコロイド系において、粒径の揃った粒子を用いると、コロイド粒子は沈降し集合して規則正しく配列し、最密充填されたオパール型コロイド結晶が得られるという報告がある（特許文献1）。しかし、このオパール型コロイド結晶では、格子定数が一種類のコロイド結晶の集合体しか得られておらず、単分散のコロイド粒子からなるコロイド結晶が2種以上混在するコロイド共晶について報告された例はない。

【0006】

多成分系コロイドからコロイド結晶を析出させた例として、非特許文献1には、金微粒子と金ナノロッドを分級したという報告がされているが、前述したコロイド共晶は得られていない。すなわち、この文献では金微粒子と金ナノロッドの混合コロイドから金微粒子のみがコロイド結晶が形成され、その結晶粒界に金ナノロッドが集合することは報告されているが、金ナノロッドのコロイド結晶と金微粒子のコロイド結晶とが混合したコロイド共晶が形成されたわけではない。

【0007】

なお、最近、格子定数の異なる複数種類のコロイド結晶が分散媒中で共存する現象が見出されている（非特許文献2）。しかしながら、このコロイド結晶系は、複数種類のコロイド結晶が同じ比重の分散媒中に浮遊した状態であり、固定された位置で混在する集合体ではない。このため、ブラウン運動によってコロイド結晶の光軸の方

10

20

30

40

50

向が変化するおそれがあり、フォトニック材料をはじめとする光学素子などへ応用は困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2004-109178号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Kyoungweon P, et.al. Nanoletters 10, 1433-1439(2010)

【非特許文献2】Anna Kozina, et.al. Soft Matter, 10, 9523-9533(2014).

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであり、実質的に単分散のコロイド粒子からなるコロイド結晶が2種以上固定された位置で混在している集合体である「コロイド共晶」、それを固化したコロイド共晶固化体、及びそれらの製造方法を提供することを解決すべき課題としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、オパール型コロイド結晶の製造において、コロイド中に分散したコロイド粒子からコロイド結晶が生成する過程について、次のような検討を行った。

20

【0012】

分散媒中にコロイド粒子と、このコロイド粒子に吸着しない高分子とが分散している場合において、コロイド粒子どうしが互いに近づき、コロイド粒子に挟まれた狭い領域ができる。そして、この狭い領域が、分散媒中に分散している高分子が入り込めない程度の小さな領域になると、それ以外の広い領域との間で、高分子の濃度差が生ずる。そして、その濃度差によって浸透圧差が生じ、コロイド粒子間に引力が働き、コロイド粒子が集合する。ここで、コロイド粒子全ての粒径がそろっている単分散の場合には、格子定数の等しい最密充填型のコロイド結晶が生成する。一方、単分散コロイド粒子に不純物として混入していた粒子は、コロイド結晶に取り込まれることなく、コロイド結晶間にはじき出される（例えば非特許文献1参照）

30

【0013】

発明者らは、さらに、粒径の異なる複数種類の単分散コロイド粒子がコロイド中に混在している場合におけるコロイド結晶の形成過程について、詳細な研究を行った。その結果、分散媒の比重がコロイド粒子の比重よりも小さい場合には、複数種類のコロイド粒子のうち、1種のコロイド粒子がコロイド結晶となる際に、他のコロイド粒子はコロイド結晶外の領域に排除され、さらにその排除された領域において格子定数の異なる他のコロイド結晶を形成しながら分散媒中を沈降し、最終的に容器の底面に配向した複数のコロイド結晶が固定された位置で集合体（すなわちコロイド共晶）となるという、驚くべき共析現象を見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0014】

すなわち、本発明のコロイド共晶は、粒子径の変動係数が20%未満のコロイド粒子からなるオパール型のコロイド結晶が2種以上、固定された位置で混在していることを特徴とする。

【0015】

本発明のコロイド共晶では、粒子径の変動係数が20%未満のコロイド粒子からなるオパール型のコロイド結晶が2種以上固定された位置で混在している。換言すれば、格子定数の異なるオパール型のコロイド結晶が混在している。このため、それらのコロイド結晶の組み合わせや存在比率を調節する等すれば、回折色をコントロールすることができる。しかも、色素を用いていないため、退色しにくいという特色を有し、新規な色材として有

50

望な材料となる。

また、2種以上のオパール型のコロイド結晶の位置が固定されているため、非特許文献2に記載の複数のコロイド結晶が分散媒中に浮遊している系のように、コロイド結晶の光軸方向が変化するおそれもない。このため、フォトニック材料をはじめとする光学素子などへ好適に用いることができる。

なお、粒子径の変動係数(CV)とは、(粒子径の標準偏差×100/平均粒子径)の値をいい、好ましくは15%未満、より好ましくは12%未満、さらに好ましくは11%未満、さらに、より好ましくは10%未満、最も好ましくは約8%以下である。

【0016】

本発明のコロイド共晶は、次のようにして製造することができる。

すなわち、本発明のコロイド共晶の製造方法は、粒径の異なる2種以上のコロイド粒子が高分子を溶解した分散媒に分散されており、各コロイド粒子の粒子径の変動係数は20%未満であり、該分散媒の比重は該コロイド粒子の比重よりも小さいコロイド分散液を準備する分散液準備工程と、該コロイド分散液を静置することにより、格子定数の異なる2種以上のオパール型コロイド結晶を共析させる共析工程と、を備えることを特徴とする。

【0017】

このコロイド共晶の製造方法では、まず、分散液準備工程として、粒径の異なる2種以上のコロイド粒子が高分子を溶解した分散媒に分散されており、各コロイド粒子の粒子径の変動係数は20%未満であり、該分散媒の比重は該コロイド粒子の比重よりも小さいコロイド分散液を準備する。ここで、異なる粒径のコロイド粒子間における粒径の比率は1

．03を超えることが好ましく、さらに好ましいのは1．05以上であり、最も好ましいのは1．1以上である。また、分散液に対するコロイド粒子の合計の体積分率は0．001以上0．1以下が好ましく、さらに好ましいのは0．002以上0．05以下である。そして共析工程として、コロイド分散液を静置させる。この共析工程において、複数種類のコロイド粒子のうち、1種のコロイド粒子がオパール型コロイド結晶となる際に、他のコロイド粒子はオパール型コロイド結晶外の領域に排除され、さらにその排除された領域において格子定数の異なる他のオパール型コロイド結晶を形成する。ここで、分散媒の比重はコロイド粒子の比重よりも小さくされているため、複数のオパール型コロイド結晶が形成しながら分散媒中を沈降し、最終的にコロイド結晶の格子面が容器の底面に配向した複数のコロイド結晶の集合体(すなわちコロイド共晶)となる。

【0018】

コロイド共晶を作製するのに用いるコロイド粒子としては特に限定はなく、有機粒子や無機粒子を用いることができる。有機粒子としてはポリスチレンや、アクリル系樹脂(ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル等)等の高分子からなる粒子を用いることができる。本発明者らは、ポリスチレンからなる粒子をコロイド粒子として用い、確実にコロイド共晶が得られることを確認している。また、無機粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、金、銀等が挙げられる。

【0019】

発明者らの試験結果によれば、コロイド粒子の粒径は、1nm以上50μm以下であることが好ましい。1nm未満では共析工程におけるコロイド粒子の沈降が遅くなりすぎ、製造に長時間を要することとなる。一方、コロイド粒子が50μmを超えた場合、沈降が早すぎてコロイド共晶における結晶に乱れが生じやすい。特に好ましいのは10nm以上1μm以下である。なお、沈降速度を調製するために、分散媒の比重を適宜選択することが好ましい。分散媒の比重は重水や有機溶媒と混合すること、また低分子の溶質を溶解させることによって調整することができる。

【0020】

また、本発明のコロイド結晶は、固化剤によって固化した、コロイド共晶固化体とすることもできる。コロイド共晶固化体とすることにより、機械的強度を飛躍的に高めることができ、ハンドリングが極めて容易となる。

【0021】

コロイド共晶固化体は光硬化性樹脂等の固化剤を用いることによって容易に製造することができる。すなわち、本発明のコロイド共晶固化体の製造方法は、粒径の異なる2種以上のコロイド粒子が高分子と光硬化性樹脂とを溶解する分散媒に分散されており、該分散媒の比重は該コロイド粒子の比重よりも小さいコロイド分散液を準備する分散液準備工程と、該コロイド分散液を静置することにより、格子定数の異なる2種以上のオパール型のコロイド結晶を共析させる共析工程と、該共析工程で形成されたコロイド共晶に光を照射して固化する光照射工程とを備えることを特徴とする。

【0022】

固化剤としては、例えば、ゲルモノマー、架橋剤及び光重合開始剤を含む溶液等が挙げられる。ゲルモノマーとしては、アクリルアミド及びその誘導体などのビニル系モノマー、架橋剤としては、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、また光重合開始剤としては、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]等が挙げられる。この他、アジド系感光基をポリビニルアルコールにペンダントした水溶性の感光性樹脂等も用いることができる。また、樹脂モノマー中でコロイド共晶を形成させた後に、固化してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】実施形態のコロイド共晶の模式図である。

【図2】実施形態のコロイド共晶の製造工程を示す模式図。

【図3】高分子溶液中にコロイド粒子が分散している場合の枯渇効果を示した模式図である。

【図4】コロイド共晶の形成工程を示す模式図である。

【図5】実施例1のコロイド共晶の光学顕微鏡写真である（左上；赤色を透過するフィルターをかけた場合、左下；緑色を透過するフィルターをかけた場合、右：左上と左下の写真を重ね合わせ写真）。

【図6】実施例1のコロイド共晶の光学顕微鏡写真である。

【図7】実施例1のコロイド共晶の各結晶グレインのフーリエ変換像写真である。

【図8】実施例2のコロイド共晶の光学顕微鏡写真（左側）、各粒子における回折を表す模式図（中）、及び反射スペクトル（右側）である。

【図9】実施例3のコロイド共晶の光学顕微鏡写真（左側）、各粒子における回折を表す模式図（中）、及び反射スペクトル（右側）である。

【図10】実施例4の光硬化性樹脂で固定化したコロイド共晶の光学顕微鏡写真である。

【図11】実施例5～8におけるコロイド共晶の反射スペクトルである。

【図12】4種類のポリスチレンコロイド粒子（PS-1～PS4）を用いた場合のコロイド共晶の相図（縦軸は粒子径の比、横軸は体積分率（%表示））である。

【図13】実施例9～11におけるコロイド共晶の反射スペクトルである。

【図14】4種類のシリカコロイド粒子（PS-1～PS4）を用いた場合のコロイド共晶の相図（縦軸は粒子径の比、横軸は体積分率（%表示））である。

【図15】実施例12及び比較例1, 2における反射スペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明のコロイド共晶の例を図1に示す。このコロイド共晶は、粒子径が d_1 、 d_2 及び d_3 という異なる3種類のコロイド粒子からなり、それぞれのコロイド粒子のみからなるコロイド結晶1、コロイド結晶2及びコロイド結晶3が混在した状態となっている。それぞれのコロイド結晶は最密充填構造をとっている。また、コロイド結晶の格子面は紙面に平行となるように配向している

【0025】

このコロイド共晶は、図2に示す工程に従って製造することができる。

（分散液準備工程S1）

まず、分散液準備工程S1として、分散媒に高分子が溶解した溶液を用意し、この溶液

10

20

30

40

50

に、粒径の異なる2種類以上の単分散のコロイド粒子（図2では3種類であるが、2種類あるいは4種類以上でもよい）を加えて攪拌し、コロイド分散液とする。また、前もって各々のコロイド粒子を別途溶媒中に分散させた分散液としても良い。ここで、分散媒の比重はコロイド粒子の比重よりも小さいものが選択される。なお、コロイドの調製に当たっては、超音波発生装置を用いて（あるいは併用して）分散を促進させてもよい。分散媒としては高分子が溶解できる分散媒であれば特に限定はなく、水その他、アルコール等の有機溶媒を用いてもよい。また、高分子としては、コロイド結晶を形成できるものであれば、特に限定はなく、イオン性高分子や非イオン性高分子を用いることができる。

水溶性非イオン性高分子としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリエーテル、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。また、水溶性イオン性高分子としては、ポリビニルピリジン、ポリビニルベンジルアンモニウム、ポリペプチド等のカチオン性高分子や、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリペプチド、多糖類等の天然高分子等のアニオン性高分子が挙げられる。また、疎水性の高分子としてポリスチレンやポリジメチルシロキサンなどを挙げる（このときの溶媒としてトルエンやキシレン等を用いることができる）。

これら高分子の選択にあたっては、コロイド粒子の表面電荷と反対の符号の電荷を有する高分子は、コロイド粒子に吸着して荷電コロイドを形成してしまうため、好ましくない。ただし、コロイド粒子の表面電荷と反対の符号の電荷を有する高分子であっても、塩濃度を高くすれば、電気二重層が極めて薄くなり、コロイド粒子どうしが接近できるようになり、剛体球系のコロイドを形成し、さらには、後述するように、高分子の濃度差による浸透圧の差が生じて枯渇引力が発生し、オパール型コロイド結晶となるため、利用可能となる。さらには、この現象を積極的に利用し、コロイド中の塩濃度を適宜調節して電気二重層の厚さをコントロールすれば、コロイド粒子どうしの引力を制御でき、ひいてはオパール型コロイド結晶の成長速度やコロイド結晶の光に対する半値幅等を制御することができる。塩濃度を制御する方法としては、高分子中のイオン性基（カルボン酸塩やアミノ基等）の存在割合を制御したり、塩を添加したりすること等が挙げられる。

また、オパール型のコロイド結晶を形成するコロイド粒子以外に、それよりも細かい粒子を高分子として添加しておき、その添加粒子によって、後述する枯渇引力を働かせ、コロイド共晶を製造してもよい。

【0026】

（共析工程S2）

次に、分散液準備工程S1で調製したコロイド分散液をスポイトなどにとって、ガラスボトムディッシュ等の上に載せ、静置する（共析工程S2）。この共析工程S2において、同一粒径のコロイド粒子どうしがお互いに引き合って凝集し、格子定数の異なる3種以上のコロイド結晶C1, C2, C3から成るコロイド共晶が形成される。

コロイド粒子どうしがお互いに引き合う理由は、次のように推定される。すなわち、コロイド分散液中において添加された高分子は、分散媒に溶解し、本来分散媒中に均一に分散しているが、図3に示すように、コロイド粒子どうしが近づくと、高分子が入るためには小さすぎる狭い領域ができる。このため、その狭い領域は高分子が存在しない高分子の枯渇領域となり、それ以外のバルクの領域との間で高分子の濃度差ができる。このため、浸透圧差によってコロイド粒子どうしが接近し接触してコロイド結晶を形成するのである。したがって、添加される高分子がコロイド粒子に吸着するような場合には、こうした枯渇領域ができ難く、浸透圧差が生じ難いため、コロイド結晶の製造上好ましくない。

【0027】

このコロイド粒子の共晶構造の形成過程には、原子分子系の共晶形成に類似した挙動が観察される。すなわち、コロイド粒子どうしの接近は、同一の粒子径どうしで行われて第1のコロイド結晶C1を形成し、それ以外の粒径のコロイド粒子は、第1のコロイド結晶の粒界に集まる（図4左）。こうして第1のコロイド結晶C1の粒界に集まったコロイド粒子の中で、さらに同じ粒径どうしのコロイド粒子どうしが集まって第2のコロイド結晶C2が形成される（図4中）。さらに、第1及び第2のコロイド結晶C1, C2の粒界に

10

20

30

40

50

集まったコロイド粒子が第3のコロイド結晶C3を形成する(図4右)。

【0028】

こうしてコロイド結晶C1, C2, C3が形成されている間、分散媒よりも比重の大きいコロイド粒子からなるコロイド結晶C1, C2, C3は沈降を続ける。そして最終的に容器の底に沈殿し、コロイド結晶C1, C2, C3が固定された位置での集合体(すなわちコロイド共晶)が形成される。この時、コロイド結晶は底面に配向する。

【0029】

以下、本発明をさらに具体化した実施例について述べる。

(実施例1)

実施例1では3種類の単分散ポリスチレン粒子を用いて、コロイド共晶を作成した。すなわち、第1のポリスチレン粒子は球状の荷電ポリスチレン粒子PS600(Thermo社製、直径 $d=600$ nm、体積分率 = 0.05の水分散液として購入、粒子径の変動係数3%)であり、第2のポリスチレン粒子は球状の緑色蛍光荷電ポリスチレン粒子G500(市販品、直径 $d=500$ nm、体積分率 = 0.1、粒子径の変動係数5%)であり、第3のポリスチレン粒子は球状の赤色蛍光荷電ポリスチレン粒子DR390(市販品、直径 $d=約390$ nm、体積分率 = 0.01、粒子径の変動係数5%)である。これらの粒子を透析法およびイオン交換法によって精製し、第1のポリスチレン粒子：第2のポリスチレン粒子：第3のポリスチレン粒子 = 1 : 0.1 : 0.05(体積比)(計200 μ L)で混合し、さらに0.1w%ポリアクリル酸ナトリウムPAANa(分子量100万、中和度50%)水溶液を200 μ L添加し、攪拌し、剛体球系コロイド試料とした。そして、この剛体球系コロイド試料をガラスボトムディッシュ容器に400 μ L加え、数時間～1週間静置した後、倒立型光学顕微鏡で観察した。結果を図5及び図6に示す。図5の左上は赤色を透過するフィルターをかけた場合、左下は緑色を透過するフィルターをかけた場合、右側はフィルターをかけなかった場合の写真である。この写真から、第1～第3のポリスチレン粒子がそれぞれ個別に集合していることが分かる。また、図6から、集合した第1～第3のポリスチレン粒子が最密充填構造をとってコロイド結晶の集合体であるコロイド共晶を形成していることが分かった。

また、さらに各結晶グレインのフーリエ変換像を撮ったところ、図7に示すように、各コロイド粒子はそれぞれの結晶構造が成長して3種類のコロイド結晶の混合物(すなわちコロイド共晶)となっており、それらのコロイド結晶は全て容器の底面に配向していることが分かった。

【0030】

(実施例2)

実施例2では2種類の単分散ポリスチレン粒子を用いて、コロイド共晶を作成した。すなわち、第1のポリスチレン粒子は球状の荷電ポリスチレン粒子PS200(Thermo社製、直径 $d=200$ nm、体積分率 = 0.1、粒子径の変動係数5%)であり、第2のポリスチレン粒子は球状の荷電ポリスチレン粒子PS250(発明者らの合成品、直径 $d=250$ nm、体積分率 = 0.068、粒子径の変動係数15%)である。

ポリスチレン粒子は、ソープフリー乳化重合法により合成した。すなわち、水210 mL、メタノール100 mL、スチレンモノマー20 mL、アニオン性モノマーとしてp-スチレンスルホン酸ナトリウム0.15 g、ジビニルベンゼン1 mLを混合し、恒温槽で80 に保ち、回転数300rpm、アルゴン雰囲気下で約30分間の攪拌を行った。その後ラジカル重合開始剤としてペルオキシ二硫酸カリウム0.1 gを添加して7時間攪拌することによりポリスチレン粒子を合成した。

これらの粒子を透析法およびイオン交換法によって精製し、第1のポリスチレン粒子：第2のポリスチレン粒子 = 25 : 1(体積比)(計75 μ L)で混合し、さらにポリアクリル酸ナトリウムPAANa(分子量100万)、中和度50%、0.1w%水溶液)を200 μ L添加し、攪拌し、コロイド試料とした。それ以降の手順は実施例1と同様であり、説明を省略する。

【0031】

以上のようにしてガラスボトムディッシュに形成された沈殿物の光学顕微鏡写真撮影及び反射スペクトル測定(ファイバー分光計、Ocean Optics, USB2000)を行った。結果を

10

20

30

40

50

図 8 に示す。図 8 の左に示す光学顕微鏡写真から、2 種類の粒子のうち同じ粒径の粒子どうしが集まっていることが分かる。また、右側の反射スペクトルから、200nmの粒子が最密充填された場合に生ずる510nmの反射スペクトル及び250nmの粒子が最密充填された場合に生ずる630nmの反射スペクトルが観察され、それぞれ最密充填型のコロイド結晶が形成されていることが分かった。

【 0 0 3 2 】

(実施例 3)

実施例 3 では 3 種類の単分散ポリスチレン粒子を用いて、コロイド共晶を作成した。すなわち、第 1 のポリスチレン粒子は球状の荷電ポリスチレン粒子 PS200 (Thermo 社製、直径 $d=200$ nm、体積分率 = 0.1) であり、第 2 のポリスチレン粒子は球状の荷電ポリスチレン粒子 PS250 (発明者らの合成品 (実施例 2 で用いたもの)、直径 $d=250$ nm、体積分率 = 0.068) であり、第 3 のポリスチレン粒子は球状の荷電ポリスチレン粒子 PS300 (Thermo 社製、直径 $d=$ 約 300 nm、体積分率 = 0.1、粒子径の変動係数 3%) である。これらの粒子を透析法およびイオン交換法によって精製し、第 1 のポリスチレン粒子 : 第 2 のポリスチレン粒子 : 第 3 のポリスチレン粒子 = 4 : 3 : 5 (体積比) (計 100 μ L) で混合し、さらに 0.1w% ポリアクリル酸ナトリウム PAANA (分子量 100 万、中和度 50%) 水溶液を 200 μ L 添加し、攪拌し、コロイド分散液とした。それ以降の手順は実施例 1 と同様であり、説明を省略する。

【 0 0 3 3 】

以上のようにしてガラスボトムディッシュに形成された沈殿物の光学顕微鏡写真撮影及び反射スペクトル測定 (ファイバー分光計、Ocean Optics, USB2000) を行った。結果を図 9 に示す。図 9 の左に示す光学顕微鏡写真から、3 種類の粒子のうち同じ粒径の粒子どうしが集まっていることが分かる。また、右側の反射スペクトルから、200nmの粒子が最密充填された場合に生ずる510nmの反射スペクトル、250nmの粒子が最密充填された場合に生ずる630nmの反射スペクトル、及び、300nmの粒子が最密充填された場合に生ずる790nmの反射スペクトルが観察され、さらには、300nmの粒子のコロイド結晶の2次回折線と推定される410nmにも反射スペクトルが現われた。

【 0 0 3 4 】

(実施例 4)

<コロイド共晶固化体の調製>

実施例 4 では、2 種類の単分散ポリスチレン粒子を用いて、コロイド共晶の光硬化性ハイドロゲルによる固定化を行った。

すなわち、第 1 のポリスチレン粒子として球状の荷電ポリスチレン粒子 PS600 (Thermo 社製、直径 $d=200$ nm、体積分率 = 0.1)、及び、第 2 のポリスチレン粒子は球状の荷電ポリスチレン粒子 PS430 (発明者らの合成品 (実施例 2 で用いたもの)、直径 $d=430$ nm、体積分率 = 0.068) を透析法およびイオン交換法によって精製し、第 1 のポリスチレン粒子 : 第 2 のポリスチレン粒子 = 5 : 1 (体積比) (計 50 μ L) で混合し、さらにポリアクリル酸ナトリウム PAANA (分子量 100 万、中和度 50%) 0.1w% 水溶液を 200 μ L、下記のゲル化剤を 250 μ L および水 500 μ L を添加し攪拌し、コロイド分散液とした。それ以降の手順は実施例 1 と同様にしてコロイド共晶が形成されていることを光学顕微鏡で確認した後、紫外線を照射する事により、ゲル化剤の重合を開始させ、コロイド共晶固化体を得た。

・ゲル化剤の組成

ゲルモノマー : N,N' -ジメチロールアクリルアミド (N-MAM) 0.67mol/L

架橋剤 : メチレンビスアクリルアミド (BIS) 10mmol/L

光重合開始剤 :

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

4mg / mL

【 0 0 3 5 】

その結果、図 10 に示すように、格子定数の異なる 2 種類のコロイド結晶がゲル化剤によってしっかり固定化された状態で保たれていることが分かった。

【 0 0 3 6 】

<コロイド共晶の形成における粒子サイズの影響について>

異なる2種類の単分散のコロイド粒子からなるコロイド共晶を製造する場合において、コロイド粒子の粒子径がどのくらい異なっていれば、コロイド共晶が形成できるのかを調べるため、様々な粒子径のコロイド粒子を用い、以下の実験を行った。

すなわち、表1に示す、各種粒子径のポリスチレン(PS)粒子(Thermo社製等、PS-1~PS-5)およびシリカ粒子(日本触媒社製、S-1~S-4)を用い、高分子として、和光純薬工業社製のポリアクリル酸にNaOHを添加して中和度50%試料としたポリアクリル酸ナトリウム(NaPAA)を用いた。また、2種類のコロイド粒子の濃度は、合計で3.0vol%となるように、2種類のコロイド粒子分散液と0.1wt%NaPAAを混合してコロイド共晶を作製した。コロイド粒子の粒径d(nm)と表面電荷数Z(個/粒子)を表1に示す。また、実験を行った2成分コロイド系の組み合わせ及び2種類のコロイド粒子の粒子径の比を表2に示す。

10

【 0 0 3 7 】

【表1】

ポリスチレン	PS-1	PS-2	PS-3	PS-4	PS-5
d(nm)	171	205	211	247	282
Z(粒子)	561	649	767	745	1302
シリカ	S-1	S-2	S-3	S-4	
d(nm)	189	204	264	271	
Z(粒子)	719	608	1422	1361	

20

【 0 0 3 8 】

【表2】

	大粒子(L)	小粒子(S)	(L)の粒子径/(S)の粒子径
実施例5	PS-5	PS-1	1.65
実施例6	PS-4	PS-1	1.44
実施例7	PS-3	PS-1	1.23
実施例8	PS-3	PS-2	1.03
実施例9	S-3	S-2	1.29
実施例10	S-2	S-1	1.08
実施例11	S-4	S-3	1.03

30

【 0 0 3 9 】

・コロイド粒子としてポリスチレン粒子を用いた場合

コロイド共晶が調製されてから2日から4日経過後に、反射スペクトルを測定した。その結果、コロイド粒子としてポリスチレン粒子を用いた実施例5~8では、図11に示すように、粒子径の比が1.03と極めて小さい実施例8を除き、2本の回折ピークが明瞭に観察され、コロイド共晶が生成していることが分かった。一方、実施例8では、1本の回折ピークが観測された。これは粒子径の比が1.03と極めて小さいため、回折波長が近接するコロイド共晶が形成されたこと、あるいは固溶体が形成されたことによるものと推定された。

40

【 0 0 4 0 】

(相図の作成)

表1に示す4種類のポリスチレンコロイド粒子(PS-1~PS-4)を用い、様々な粒径比率(r_L / r_S)及び様々な体積分率のコロイド分散液を調製し、静置した後、沈殿物の反射

50

スペクトルを測定して、コロイド結晶の生成の有無を調べることにより、相図を作成した。結果を図 1 2 に示す。ここで、印は反射スペクトルを測定において 2 つの回折ピークが観測された条件（すなわち、コロイド共晶が観測された条件）を示し、印は反射スペクトルを測定において単一の回折ピークが観測された条件（すなわち、コロイド共晶が観測されなかった条件）を示す。

【0041】

・コロイド粒子としてシリカ粒子を用いた場合

コロイド共晶が調製されてから 2 日から 4 日経過後に、反射スペクトルを測定した。その結果、コロイド粒子としてシリカ粒子を用いた実施例 9 ~ 11 では、図 1 3 に示すように、粒子径の比が 1.03 と極めて小さい実施例 11 を除き、2 本の回折ピークが明瞭に観察され、コロイド共晶が生成していることが分かった。一方、実施例 11 では、1 本の回折ピークが観測された。これは、粒子径の比が 1.03 と極めて小さいため、回折波長が近接するコロイド共晶が形成されたこと、あるいは固溶体が形成されたことによるものと推定された。

10

【0042】

（相図の作成）

表 1 に示す 4 種類のシリカコロイド粒子（S-1 ~ S4）を用い、様々な粒径比率（ r_L / r_S ）及び様々な体積分率のコロイド分散液を調製し、静置した後、沈殿物の反射スペクトルを測定して、コロイド結晶の生成の有無を調べることにより、相図を作成した。結果を図 1 4 に示す。ここで、印及び印の意味はポリスチレンコロイド粒子を用いた場合と同様である。

20

【0043】

< ポリスチレン粒子及びシリカ粒子からなるコロイド共晶の形成 >

実施例 12 では、ポリスチレンコロイド粒子 PS-5（2.5 vol%）及びシリカコロイド粒子 S-2（0.5 vol%）を混合してコロイド分散液とし、これを静置させることによりポリスチレンコロイド結晶とシリカコロイド結晶とからなるコロイド共晶を調製した。

一方、比較例 1 では、ポリスチレンコロイド粒子 PS-5（3 vol%）のみからコロイド分散液を調製し、静置させることにより、ポリスチレンコロイド結晶を調製した。

また、比較例 2 では、シリカコロイド粒子 S-2（3.0 vol%）のみからコロイド分散液を調製し、静置させることにより、シリカコロイド結晶を調製した。

30

【0044】

こうして調製された実施例 12 のコロイド共晶及び比較例 1、2 のコロイド結晶について、調製の 2 ~ 4 日後に反射スペクトルの測定を行った。

その結果、図 1 5 に示すように、ポリスチレンコロイド粒子 PS-5 及びシリカコロイド粒子 S-2 から調製した実施例 12 では、ポリスチレンコロイド結晶の 1 次および 2 次ピーク、及びシリカコロイド結晶の 1 次ピークが観測された。これに対して、比較例 1 ではポリスチレンコロイド結晶の 1 次および 2 次ピークが観測され、比較例 2 ではシリカコロイド結晶の 1 次ピークが観測された。

以上の結果から、シリカコロイド粒子及びポリスチレンコロイド粒子という異なる成分のコロイド粒子を混合させても、コロイド共晶が得られることが分かった

40

【0045】

この発明は上記発明の実施の態様及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明のコロイド共晶は、原子・分子系結晶のモデル系として、結晶学分野での研究・開発の技術ツールとして用いることができる。特にコロイド結晶は、粒子が光学顕微鏡で観察可能であるため、原子・分子系結晶よりも観察が容易であるという利点を有する。また、多種類のコロイド結晶が混在するため、それらの存在比率を調節するなどすれば、回

50

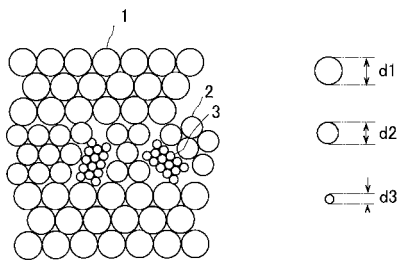
折色をコントロールすることができる。しかも、退色しにくいという特色を有することから、三原色混合色が出せる、新規な色材として有望である。また、電子材料として光学フィルターに利用したり、装飾材としてスマートフォン向けカバーやネイル材料として利用したりすることができる。

【符号の説明】

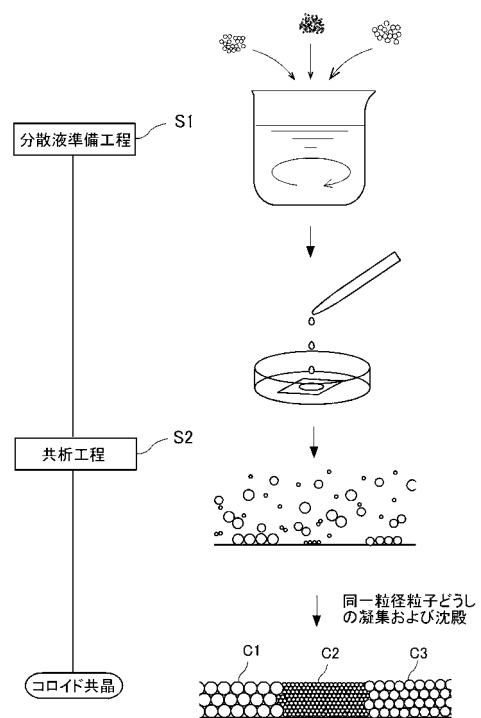
【0047】

1, 2, 3 ... コロイド結晶 (コロイド共晶)

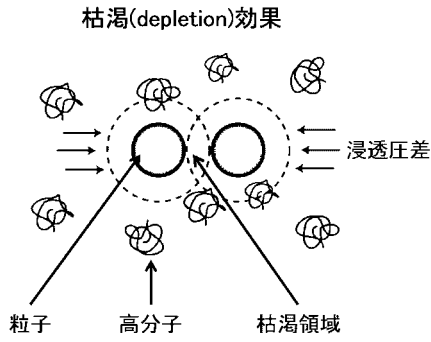
【図1】



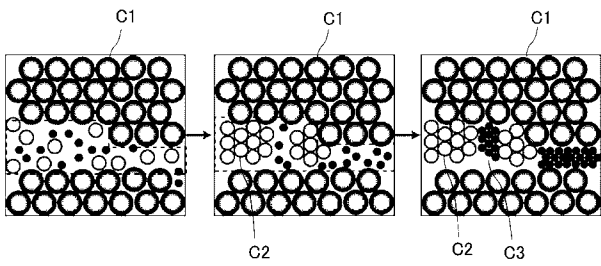
【図2】



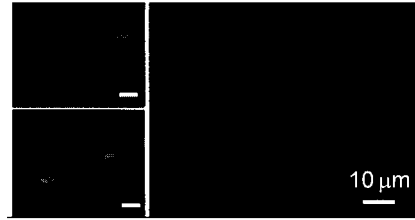
【图 3】



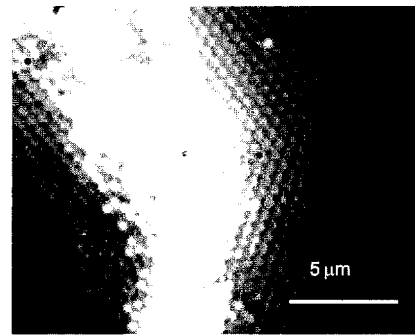
【图 4】



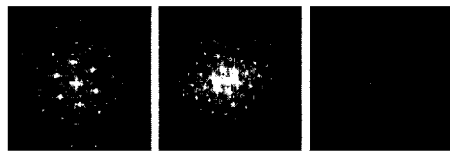
【图 5】



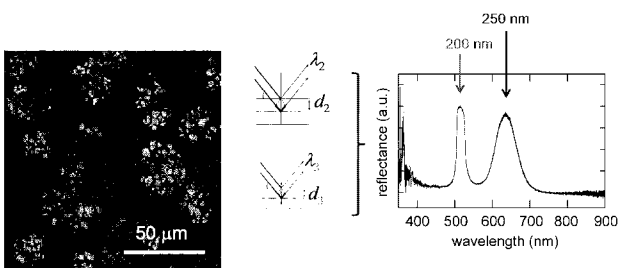
【图 6】



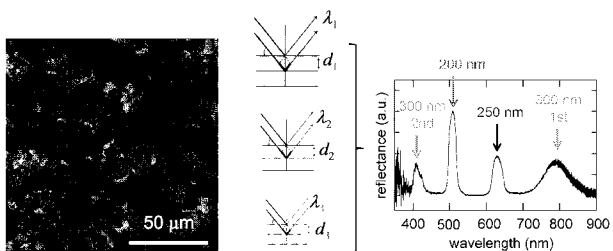
【图 7】



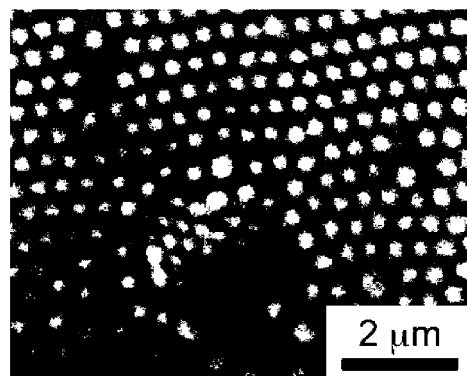
【图 8】



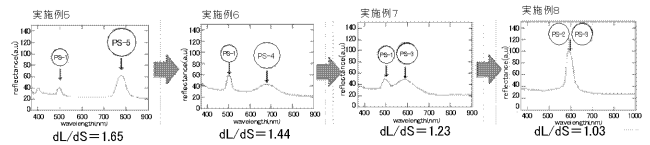
【图 9】



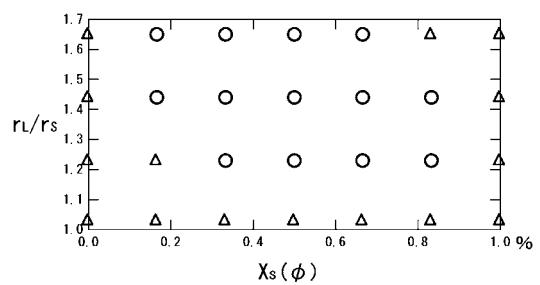
【图 10】



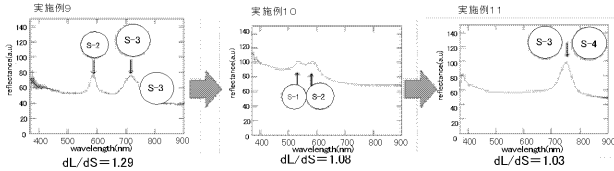
【图 11】



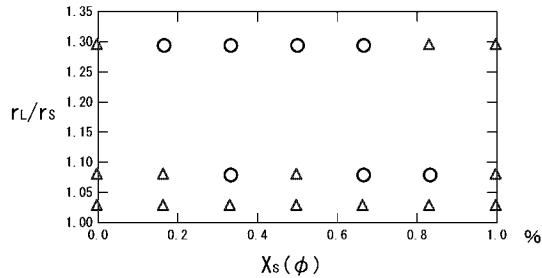
【图 12】



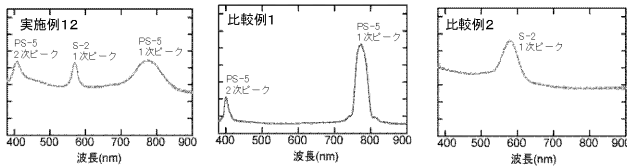
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成28年4月14日(2016.4.14)

【 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 】

粒子径の変動係数が20%未満のコロイド粒子からなる2種以上のオパール型のコロイド結晶によって構成されており、該コロイド結晶は固定された位置で混在しているコロイド共晶。

【 請求項 2 】

前記コロイド結晶の格子面は同一平面に配向している請求項1のコロイド共晶。

【 請求項 3 】

前記コロイド結晶は高分子コロイド粒子からなる請求項1又は2に記載のコロイド共晶。

【 請求項 4 】

前記高分子コロイド粒子はポリスチレンからなる請求項3に記載のコロイド共晶。

【 請求項 5 】

前記コロイド粒子の平均粒子径は1nm以上50μm以下である請求項1乃至4のいずれか1項に記載のコロイド共晶。

【 請求項 6 】

前記コロイド結晶はシリカ粒子からなる請求項1、2及び5のいずれか1項に記載のコロイド共晶。

【 請求項 7 】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のコロイド共晶が固化剤によって固化されているコロイド共晶固化体。

【請求項 8】

粒径の異なる 2 種以上のコロイド粒子が高分子を溶解する分散媒に分散されており、各コロイド粒子の粒子径の変動係数は 20% 未満であり、該分散媒の比重は該コロイド粒子の比重よりも小さいコロイド分散液を準備する分散液準備工程と、

該コロイド分散液を静置することにより、格子定数の異なる 2 種以上のオパール型のコロイド結晶を共析させる共析工程と、を備えることを特徴とするコロイド共晶の製造方法。

【請求項 9】

前記コロイド結晶は高分子の粒子からなる請求項 8 のコロイド共晶の製造方法。

【請求項 10】

前記コロイド結晶はポリスチレン粒子からなる請求項 8 又は 9 に記載のコロイド共晶の製造方法。

【請求項 11】

前記コロイド結晶はシリカ粒子からなる請求項 8 に記載のコロイド共晶の製造方法。

【請求項 12】

前記コロイド粒子の平均粒子径は 1 nm 以上 50 μm 以下である請求項 8 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のコロイド共晶の製造方法。

【請求項 13】

前記コロイド分散液に対する前記コロイド粒子の体積分率は 0.001 以上 0.1 以下である請求項 8 乃至 12 のいずれか 1 項に記載のコロイド共晶の製造方法。

【請求項 14】

粒径の異なる 2 種以上のコロイド粒子が高分子と光硬化性樹脂とを溶解する分散媒に分散されており、各コロイド粒子の粒子径の変動係数は 20% 未満であり、該分散媒の比重は該コロイド粒子の比重よりも小さいコロイド分散液を準備する分散液準備工程と、

該コロイド分散液を静置することにより、格子定数の異なる 2 種以上のオパール型のコロイド結晶を共析させる共析工程と、

該共析工程で形成されたコロイド共晶に光を照射して固化する光照射工程と、を備えることを特徴とするコロイド共晶固化体の製造方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/083862
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J13/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F12/08(2006.01)i, C08F257/02(2006.01)i, C08J3/16(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) B01J13, C08F2, C08F12, C08F257, C08J3 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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	GU Z-Z et al., "Fabrication of Colloidal Crystal Films", Journal of the Japan Society of Colour Material, 2003, vol.76, no.2, pages 67 to 70, ISSN 0010-180X, particularly, '1. Hajimeni', '5.Kongo Ryushi no Jiko Shugo', fig. 6	1-6 4, 7-14
X Y	JP 2004-514558 A (Merck Patent GmbH), 20 May 2004 (20.05.2004), entire text & US 2004/0071965 A1 entire text & WO 2002/044301 A2 & EP 1337600 A2	1, 3, 5-6 4, 7-14
<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 01 February 2016 (01.02.16)		Date of mailing of the international search report 09 February 2016 (09.02.16)
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/JP2015/083862

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/024709 A1 (Nagoya City University), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; paragraph [0037] & US 2012/0142860 A1 claims; paragraph [0045] & GB 2485089 A & DE 112010003375 T	7, 14
Y	PARK, Kyoungweon et al., Depletion-Induced Shape and Size Selection of Gold Nanoparticles, Nano Letters, 2010, Volume 10, Issue 4, pages 1433- 1439, ISSN 1530-6984, particularly, ABSTRACT, page 1434, left column, lines 1 to 20	8-14

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 8 3 8 6 2	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J13/00(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F12/08(2006.01)i, C08F257/02(2006.01)i, C08J3/16(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. B01J13, C08F2, C08F12, C08F257, C08J3			
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			
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	GU Z-Zほか, コロイド結晶膜の作製, 色材協会誌, 2003, Vol.76, No.2, Page.67-70, ISSN 0010-180X, 特に、「1.はじめに」, 「5.混合粒子の自己集合」, 図-6	1-6	
Y		4, 7-14	
X	JP 2004-514558 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフトング) 2004.05.20, 全文 & US 2004/0071965 A1, 全文 & WO 2002/044301 A2 & EP 1337600 A2	1, 3, 5-6	
Y		4, 7-14	
<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 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 01.02.2016		国際調査報告の発送日 09.02.2016	
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) 岩下 直人 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	4D 9841

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2015/083862
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
Y	WO 2011/024709 A1 (公立大学法人名古屋市立大学) 2011.03.03, 特許請求の範囲, [0037] & US 2012/0142860 A1, 特許請求の範囲, [0045] & GB 2485089 A & DE 112010003375 T	7, 14
Y	PARK, Kyoungweon et al., Depletion-Induced Shape and Size Selection of Gold Nanoparticles, Nano Letters, 2010, Volume 10, Issue 4, pages 1433-1439, ISSN 1530-6984, 特に、ABSTRACT, 1434 頁左欄 1 行-20 行	8-14

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 奥 蘭 透

愛知県名古屋市瑞穂区田辺通3丁目1番地 公立大学法人名古屋市立大学 大学院薬学研究科内

(72)発明者 宇田 聡

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

(72)発明者 野澤 純

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

Fターム(参考) 4F070 AA18 AC23 AC83 AE01 CB05 DA32 DA39

4G072 AA38 BB09 BB11 GG02 HH17 JJ47 KK17 LL06 MM21 NN21

RR12 TT01 TT02 UU30

(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。