(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-91986
(P2012-91986A)
(43)公開日　平成24年5月17日(2012.5.17)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C01B 13/14	(2006.01)	C01B	13/14	A	4G042
C01F 5/14	(2006.01)	C01F	5/14		4G076
C01F 11/02	(2006.01)	C01F	11/02	A	4H028
C09K 21/02	(2006.01)	C09K	21/02		

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 21 頁）

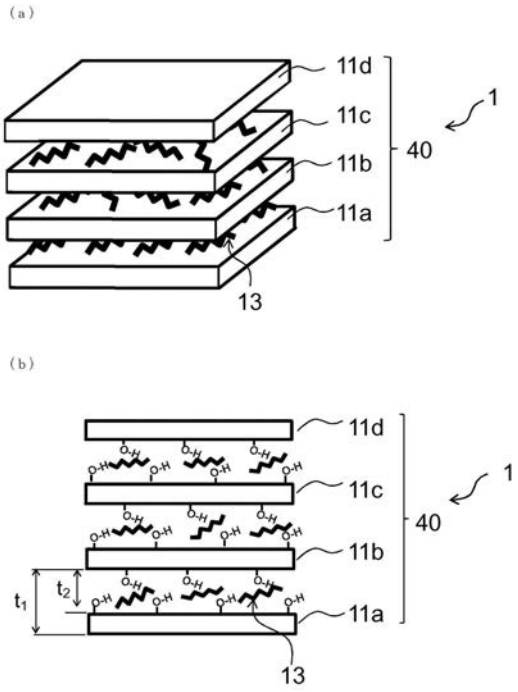
(21)出願番号　特願2010-242726 (P2010-242726)
(22)出願日　平成22年10月28日 (2010.10.28)

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　田村　堅志
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　森本　和也
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　山田　裕久
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考)　4G042 DA01 DB26 DC03
4G076 AA10 AA24 AA26 BF10 DA05
4H028 AA08 AA10 AA12 AA24 BA06

(54)【発明の名称】有機・無機ハイブリッド及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】本発明は、難燃性、柔軟性、成形加工性及び有機化合物との親和性が高く、炭素数の大きな有機化合物を包摂可能な有機・無機ハイブリッド及びその製造方法を提供することを課題とする。
【解決手段】板状の無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄが積層した水酸化鉱物４０と、無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄの層間に包摂された有機化合物１３と、を有する有機・無機ハイブリッドであって、水酸化鉱物４０が、Ｍｇ（ＯＨ）$_2$、Ｃａ（ＯＨ）$_2$、Ａｌ（ＯＨ）$_3$、ＡｌＯ（ＯＨ）、Ｆｅ（ＯＨ）$_3$またはＦｅＯ（ＯＨ）から選択される一つの水酸化鉱物であり、有機化合物１３が、炭素数４以上４０以下の糖類である有機・無機ハイブリッド１を用いることによって前記課題を解決できる。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
板状の無機化合物層が積層した水酸化鉱物と、前記無機化合物層の層間に包摂された有機化合物と、を有する有機・無機ハイブリッドであって、
前記水酸化鉱物が、Ｍｇ（ＯＨ）$_2$、Ｃａ（ＯＨ）$_2$、Ａｌ（ＯＨ）$_3$、ＡｌＯ（ＯＨ）、Ｆｅ（ＯＨ）$_3$またはＦｅＯ（ＯＨ）から選択される一つの水酸化鉱物であり、
前記有機化合物が、炭素数４以上４０以下の糖類であることを特徴とする有機・無機ハイブリッド。
【請求項２】
前記水酸化鉱物が、ブルーサイト、ポートランダイト、ギブサイト、ベーマイト、ノルドストランダイト、ドイライト、バイアライト、バーナライト、およびレピドクロサイトからなる群から選択される一つの水酸化鉱物であることを特徴とする請求項１に記載の有機・無機ハイブリッド。
【請求項３】
前記無機化合物層が電気的に中性で、前記無機化合物層表面に多くの水酸基を持つことを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の有機・無機ハイブリッド。
【請求項４】
前記無機化合物層が、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Al^{3+}またはFe^{3+}のいずれか一つの金属イオンにOH^-イオンまたはO^{2-}イオンが六配位した八面体が稜共有で板状に配列した層であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の有機・無機ハイブリッド。
【請求項５】
前記炭素数４以上４０以下の糖類が、糖アルコール、糖又はこれらの誘導体のいずれかであることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の有機・無機ハイブリッド。
【請求項６】
前記糖アルコールが、エリトリトール、トレイトール、アラビニトール、キシリトール、リビトール、イジトール、ガラクチトール、ソルビトール、マンニトール、ボレミトール、ペルセイトール、およびＤ－エリトロ－Ｄ－ガラクト－オクチトールからなる群から選択される一つの糖アルコールであることを特徴とする請求項５に記載の有機・無機ハイブリッド。
【請求項７】
前記糖が、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、ラフィノース、ガラクトース、スタキオース、デンプン、グリコーゲン、セルロース、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、およびアガロースからなる群から選択される一つの糖であることを特徴とする請求項５に記載の有機・無機ハイブリッド。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか１項に記載の有機・無機ハイブリッドの製造方法であって、前記水酸化鉱物と炭素数４以上４０以下の糖類とを混合して混合体を生成する工程と、前記混合体を溶融させる工程と、を有することを特徴とする有機・無機ハイブリッドの製造方法。
【請求項９】
前記混合体を、前記炭素数４以上４０以下の糖類の熱分解温度未満であって、１５０℃以上の温度範囲で溶融させることを特徴とする請求項８に記載の有機・無機ハイブリッドの製造方法。
【請求項１０】
前記炭素数４以上４０以下の糖類が、糖アルコール、糖又はこれらの誘導体のいずれかであることを特徴とする請求項８又は請求項９に記載の有機・無機ハイブリッドの製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、有機・無機ハイブリッド及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
水酸化鉱物は、ブルーサイト、ポートランダイト、ギブサイト、ベーマイト、レピドクロサイト等に代表される鉱物であって、地球表層上に豊富に存在するユビキタスな物質である。
水酸化鉱物は、吸着性、触媒活性、人体に無害なこと（抗原抗体反応を起こさない）などの様々な特性を有している。そのため、水や廃油の浄化用吸着剤、石油クラッキングなどの触媒、火力発電所の排ガス中の硫黄酸化物の除去、酸性化した河川や土壌の中和剤、あるいは医薬品原料、プラスチックの難燃剤など様々な分野で用いられている。
特に、医薬品原料及び難燃剤として注目されている。
【０００３】
例えば、特許文献１には、制酸性が優れる水酸化鉱物を利用した医薬品原料が開示されている。また、特許文献２には、水酸化鉱物を利用した薬物伝達システム（ドラッグデリバリーシステム：Ｄｒｕｇ　Ｄｅｌｉｖｅｒｙ　Ｓｙｓｔｅｍ：以下、ＤＤＳという。）用材料（以下、ＤＤＳ用材料という。）が開示されている。なお、ＤＤＳは、体内に注入した生体分子や薬物の分布を、量的・空間的・時間的にコントロールする技術である。
【０００４】
水酸化鉱物は、例えば、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}等の金属にOH^{-}もしくはO^{2-}が六配位した八面体が稜共有で平面状に配列した層（以下、ユニット層という。）を基本構造とし、多層化された構造体である。そのため、前記ユニット層の層間に有機化合物を挿入すれば、有機化合物との親和性を高めることができると考えられる。
【０００５】
実際、粘土鉱物、層状チタン酸塩、カルコゲン化合物、アルミニウム－マグネシウム系複水酸化物（以下、ハイドロタルサイトという。）等のような積層構造の無機化合物では、その層間に存在する層間イオン（以下、交換性イオンともいう。）に代えて有機化合物を挿入し、前記有機化合物が前記無機化合物にナノ領域で複合化（以下、ナノ複合化という。）した構造体（以下、有機・無機ハイブリッドという。）を形成する。特に、ナノ領域に踏み込んだＤＤＳの開発では、層間に交換性イオンを持つに生体分子や薬物を包摂（以下、インターカレーションともいう。）させた有機・無機ハイブリッドが形成されている。
【０００６】
非特許文献１、２には、室温で液体の糖アルコールである炭素数が２のグリコールや、炭素数が３のグリセロールを高温処理して調製した有機・無機ハイブリッドが記載されている。
【０００７】
しかし、水酸化鉱物のユニット層は電気的に中性であり、前記ユニット層の電荷を中和するための層間イオンを持たず、前記ユニット層の隣接した面同士は水素結合によって強固に結合されている。そのため、前記ユニット層の狭い層間に有機化合物を包摂することが困難であった。
また、前記ユニット層の層間を結合する水素結合を切断する有効な方法がなく、有機分子を効率的に包摂させることができなかった。
また、ＤＤＳ用材料として用いること考えると、薬物の効果を有する有機化合物は炭素数の大きなものが多いが、前記ユニット層の狭い層間には、炭素数の大きい有機化合物を包摂することは困難であった。
また、包摂した有機化合物を、一定の時間経過とともに一定量ずつ徐々に放出可能な除放性に優れた材料とすることも困難であった。

更にまた、前記ハイドロタルサイトはアルミニウムを含有する。そのため、前記ハイドロタルサイトをＤＤＳ用材料として使用すると、アルミ脳症等を引き起こす懸念があった。
【０００８】
なお、水酸化鉱物が、プラスチックの難燃剤として使用可能なことも公知とされている。例えば、ブルーサイトやギブサイトは２００～４００℃で激しく脱水分解し、吸熱反応を行う。ギブサイトでは約１．５ｋＪ／ｇ、ブルーサイトでは１．３９ｋＪ／ｇの吸熱反応が進む。ポリエチレンの発熱反応はグラム当たり４３．４ｋＪとなる。そのため、仮に、ポリエチレンにギブサイトを６６質量％ブレンドすると、燃焼による発熱と、ギブサイトの分解による吸熱がほぼ同じになり、燃焼反応場の温度は下降し、燃焼は継続しない。このように、水酸化鉱物は、プラスチックの燃焼反応を阻害し、プラスチックの燃焼時の温度上昇を抑え、自己消化性を有し、発煙抑制を促す。更に、ブルーサイトやギブサイトは、燃焼時にダイオキシンや有毒ガスを発生しない。そのため、環境に優しいノンハロゲン系の難燃剤として用いられている。
しかし、水酸化鉱物をポリエチレンのような高分子中に高充填すると、柔軟性と成形加工性を著しく損なう恐れがあり、実用面で大きな課題となっていた。
【０００９】
また、無機化合物をナノメートルレベルまで微細化してプラスチックやゴム成分中に分散することによって、難燃性の高いナノコンポジットを得ることができる。微細無機化合物は燃焼表面にチャーとよばれる炭化膜を形成し、燃焼反応下での酸素供給を阻害することで難燃効果を発揮する。
しかし、親水性の水酸化鉱物をそのまま高分子中に複合化しても、分散性を著しく損なうので、微細分散による難燃効果を発揮させることは困難であった。
【先行技術文献】
【特許文献】
【００１０】
【特許文献１】特許第３９７７７２４号
【特許文献２】ＷＯ２００７－０２９３７６
【非特許文献】
【００１１】
【非特許文献１】Ｍ．Ｉｎｏｕｅ，Ｈ．Ｋｏｍｉｎａｍｉ，Ｙ．Ｋｏｎｄｏ，Ｔ．Ｉｎｕｉ，“Ｏｒｇａｎｉｃ Ｄｅｒｉｖａｔｉｖｅｓ ｏｆ Ｌａｙｅｒｅｄ Ｉｎｏｒｇａｎｉｃｓ Ｈａｖｉｎｇ ｔｈｅ Ｓｅｃｏｎｄ Ｓｔａｇｅ Ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ” Ｃｈｅｍ．Ｍａｔｅｒ．，９，１６１４－１６１９（１９９７）．
【非特許文献２】Ｆ．Ｗｙｐｙｃｈ，Ｗ．Ｈ．Ｓｃｈｒｅｉｎｅｒ，Ｒ．Ｍａｒａｎｇｏｎｉ，“Ｃｏｖａｌｅｎｔ Ｇｒａｆｔｉｎｇ ｏｆ Ｅｔｈｙｌｅｎｅ Ｇｌｙｃｏｌ ａｎｄ Ｇｌｙｃｅｒｏｌ ｉｎｔｏ Ｂｒｕｃｉｔｅ”．Ｊ．Ｃｏｌｌｏｉｄ．Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ．Ｓｃｉ．，２５３，１８０－１８４（２００２）．
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１２】
本発明は、難燃性、柔軟性、成形加工性及び有機化合物との親和性が高く、炭素数の大きな有機化合物を包摂可能な有機・無機ハイブリッド及びその製造方法を提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【００１３】
本発明者らは、溶融混合法によって、電気的に中性な無機化合物層の層間に炭素数４以上の糖類を包摂することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。
すなわち、本発明は、以下の（１）～（１０）に示される構成を有する。
【００１４】
（１）　板状の無機化合物層が積層した水酸化鉱物と、前記無機化合物層の層間に包摂さ

れた有機化合物とを有する有機・無機ハイブリッドであって、前記水酸化鉱物が、Ｍｇ（ＯＨ）$_2$、Ｃａ（ＯＨ）$_2$、Ａｌ（ＯＨ）$_3$、ＡｌＯ（ＯＨ）、Ｆｅ（ＯＨ）$_3$またはＦｅＯ（ＯＨ）から選択される一つの水酸化鉱物であり、前記有機化合物が、炭素数４以上４０以下の糖類であることを特徴とする有機・無機ハイブリッド。

（２）　前記水酸化鉱物が、ブルーサイト、ポートランダイト、ギブサイト、ベーマイト、ノルドストランダイト、ドイライト、バイアライト、バーナライト、およびレピドクロサイトからなる群から選択される一つの水酸化鉱物であることを特徴とする（１）に記載の有機・無機ハイブリッド。

（３）　前記無機化合物層が電気的に中性で、前記無機化合物層表面に水酸基を持つことを特徴とする（１）又は（２）に記載の有機・無機ハイブリッド。

（４）　前記無機化合物層が、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Al^{3+}またはFe^{3+}のいずれか一つの金属イオンにOH^-イオンまたはO^{2-}イオンが六配位した八面体が稜共有で板状に配列した層であることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の有機・無機ハイブリッド。

（５）　前記炭素数４以上４０以下の糖類が、糖アルコール、糖又はこれらの誘導体のいずれかであることを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載の有機・無機ハイブリッド。

（６）　前記糖アルコールが、エリトリトール、トレイトール、アラビニトール、キシリトール、リビトール、イジトール、ガラクチトール、ソルビトール、マンニトール、ボレミトール、ペルセイトール、およびＤ－エリトロ－Ｄ－ガラクト－オクチトールからなる群から選択される一つの糖アルコールであることを特徴とする（５）に記載の有機・無機ハイブリッド。

（７）　前記糖が、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、ラフィノース、ガラクトース、スタキオース、デンプン、グリコーゲン、セルロース、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、およびアガロースからなる群から選択される一つの糖であることを特徴とする（５）に記載の有機・無機ハイブリッド。

（８）　先に記載の有機・無機ハイブリッドの製造方法であって、前記水酸化鉱物と炭素数４以上４０以下の糖類とを混合して混合体を生成する工程と、前記混合体を溶融させる工程と、を有することを特徴とする有機・無機ハイブリッドの製造方法。

（９）　前記混合体を、前記炭素数４以上４０以下の糖類の熱分解温度未満であって、１５０℃以上の温度範囲で溶融させることを特徴とする（８）に記載の有機・無機ハイブリッドの製造方法。

（１０）　前記炭素数４以上４０以下の糖類が、糖アルコール、糖又はこれらの誘導体のいずれかであることを特徴とする（８）又は（９）に記載の有機・無機ハイブリッドの製造方法。

【発明の効果】

【００１５】

本発明の有機・無機ハイブリッドは、無機化合物が配列されて、板状の無機化合物層が積層した水酸化鉱物と、前記無機化合物層の層間に包摂された有機化合物とを有する有機・無機ハイブリッドであって、前記水酸化鉱物が、Ｍｇ（ＯＨ）$_2$、Ｃａ（ＯＨ）$_2$、Ａｌ（ＯＨ）$_3$、ＡｌＯ（ＯＨ）、Ｆｅ（ＯＨ）$_3$またはＦｅＯ（ＯＨ）から選択される一つの水酸化鉱物であり、前記有機化合物が、炭素数４以上４０以下の糖類である構成なので、水酸化鉱物の高難燃性を有し、炭素数４以上４０以下の糖類の高柔軟性及び高成形加工性を有する材料とでき、それ自身を難燃剤として利用できる。また、前記構成により、有機化合物との親和性を具備し、プラスチックに容易に混合でき、難燃性の高いナノコンポジットへ応用が可能となる。更にまた、前記構成により、水酸化鉱物の層間の糖類同士の隙間に、糖類と親和性の高い有機化合物を保持することができ、かつ、除放性を有する材料とすることができる。これにより、物質デリバリー材料へ応用が可能となる。

【００１６】
本発明の有機・無機ハイブリッドの製造方法は、先に記載の有機・無機ハイブリッドの製造方法であって、水酸化鉱物と炭素数４以上４０以下の糖類とを混合して混合体を生成する工程と、前記混合体を溶融させる工程と、を有する構成なので、水酸化鉱物の層同士を強固に結合している水素結合を切断し、前記層間の間隔を広げて、炭素数４以上４０以下の糖類を包摂させることができ、無機化合物が配列されて、板状の無機化合物層が積層した水酸化鉱物と、前記無機化合物層の層間に包摂された有機化合物とを有する有機・無機ハイブリッドを容易に製造することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１７】
【図１】本発明の有機・無機ハイブリッドの一例を示す概略図であって、（ａ）は斜視図であり、（ｂ）は側面図である。
【図２】無機化合物層の一例を示す斜視図である。
【図３】無機化合物層の別の一例を示す斜視図である。
【図４】水酸化鉱物の一例を示す概略側面図である。
【図５】ブルーサイト（ａ）およびブルーサイト／Ｄ－ソルビトールハイブリッド（ｂ）（１８０℃反応）のＸＲＤパターンである。
【図６】ブルーサイト（ａ）およびブルーサイト／Ｄ－ソルビトールハイブリッド（ｂ）（１８０℃反応）のＦＴ－ＩＲスペクトルである。
【図７】ブルーサイト（ａ）およびブルーサイト／キシリトールハイブリッド（ｂ）（１８０℃反応）のＸＲＤパターンである。
【図８】ブルーサイト（ａ）およびブルーサイト／キシリトールハイブリッド（ｂ）（１８０℃反応）のＦＴ－ＩＲスペクトルである。
【図９】ポートランダイト（ａ）およびポートランダイト／Ｄ－ソルビトールハイブリッド（ｂ）（１８０℃反応）のＸＲＤパターンである。
【図１０】ポートランダイト（ａ）およびポートランダイト／Ｄ－ソルビトールハイブリッド（ｂ）（１８０℃反応）のＦＴ－ＩＲスペクトルである。
【図１１】ポートランダイト（ａ）およびポートランダイト／エリトリトールハイブリッド（ｂ）（１８０℃反応）のＸＲＤパターンである。
【図１２】ポートランダイト（ａ）およびポートランダイト／エリトリトールハイブリッド（ｂ）（１８０℃反応）のＦＴ－ＩＲスペクトルである。
【図１３】ブルーサイト（ａ）およびブルーサイト／Ｄ－ソルビトールハイブリッド（ｂ）（１５０℃反応）のＸＲＤパターンである。
【図１４】ブルーサイト（ａ）およびブルーサイト／Ｄ－ソルビトールハイブリッド（ｂ）（１５０℃反応）のＦＴ－ＩＲスペクトルである。
【図１５】ブルーサイト（ａ）およびブルーサイト／Ｄ－ソルビトールハイブリッド（ｂ）（１２０℃反応）のＸＲＤパターンである。
【図１６】ブルーサイト（ａ）およびブルーサイト／Ｄ－ソルビトールハイブリッド（ｂ）（１２０℃反応）のＦＴ－ＩＲスペクトルである。
【図１７】ブルーサイト（ａ）および水溶媒で調製したブルーサイト／Ｄ－ソルビトール（ｂ）（水熱反応１８０℃、２４時間）のＸＲＤパターンである。
【発明を実施するための形態】
【００１８】
（本発明の実施形態）
以下、添付図面を参照しながら、本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッドについて説明する。
図１は、本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッドの一例を示す概略図である。
図１（ａ）に示すように、本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１は、有機化合物と無機化合物とからなる構造体であって、板状の無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄが積層された水酸化鉱物４０と、無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１

ｄの層間に挿入された有機化合物１３と、を有して概略構成されている。
なお、図１（ａ）では、無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄは４層積層されているが、これに限られるものではなく、２層以上であればよい。２層以上であれば、層間に有機化合物１３を挿入できるためである。

【００１９】

水酸化鉱物４０は、水酸化マグネシウムＭｇ（ＯＨ）$_2$（ブルーサイト）、水酸化カルシウムＣａ（ＯＨ）$_2$（ポートランダイト）、及び、γ－Ａｌ（ＯＨ）$_3$（ギブサイト）、γ－ＡｌＯ（ＯＨ）（ベーマイト）、β－Ａｌ（ＯＨ）$_3$（ノルドストランダイト）、δ－Ａｌ（ＯＨ）$_3$（ドイライト）、α－Ａｌ（ＯＨ）$_3$（バイアライト）に代表される水酸化アルミニウム、及び、Ｆｅ（ＯＨ）$_3$（バーナライト）、γ－ＦｅＯ（ＯＨ）（レピドクロサイト）に代表される水酸化鉄（III）の群から選択される一つの水酸化鉱物である。ブルーサイト、ギブサイト，ベーマイト、ポートランダイトがより好ましい。これらの材料は、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、鉄の金属イオンからなり、無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄが水素結合で結びついて結晶構造をなし、安定性の高い有機・無機ハイブリッドを製造できる。

【００２０】

水酸化鉱物４０は、天然に産出する鉱物でもよく、人工的に合成したものであってもよい。合成方法としては、例えば、比較的低温でアルカリによる中和反応や、過飽和水溶液からの析出、金属アルコキシドの加水分解などの方法を挙げることができる。

【００２１】

図１（ｂ）は、図１（ａ）に示す有機・無機ハイブリッド１の側面図である。
図１（ｂ）に示すように、無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄの隣接する層のＯＨ基同士には水素結合が形成されていない。無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄの層間には有機化合物１３が包摂されている。
なお、図１に示す有機・無機ハイブリッド１では、無機化合物層の層間の水素結合はすべて切断されているが、一部の水素結合が切断されず、残されていてもよい。
また、無機化合物層１１ａ、１１ｂの隣接面間距離はｔ$_2$、無機化合物層１１ａ、１１ｂの底面距離はｔ$_1$とされている。

【００２２】

無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄは、無機化合物が配列されて、板状とされてなる。
前記無機化合物は、Ｍｇ（ＯＨ）$_2$、Ｃａ（ＯＨ）$_2$、Ａｌ（ＯＨ）$_3$、ＡｌＯ（ＯＨ）、Ｆｅ（ＯＨ）$_3$またはＦｅＯ（ＯＨ）の群から選択される一つの水酸化鉱物であることが好ましい。

【００２３】

図２は、無機化合物層の一例を示す斜視図であり、水酸化鉱物としてブルーサイト、ポートランダイト等を用いた場合の一例を示す図である。
また、図３は、無機化合物層の別の一例を示す斜視図であり、水酸化鉱物としてベーマイト、レピドクロサイト等を用いた場合の一例を示す図である。
図２及び図３に示す無機化合物層１１ａの構成単位となる八面体は、その中心にMg^{2+}、Ca^{2+}、Al^{3+}またはFe^{3+}のいずれか一の金属イオンを有しており、各頂点にOH^-イオンまたはO^{2-}イオンが配位してなる。
図２及び図３に示すように、無機化合物層１１ａは、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Al^{3+}またはFe^{3+}のいずれか一つの金属イオンにOH^-イオンまたはO^{2-}イオンが六配位した八面体が稜共有で板状に配列した層を用いることが好ましい。安定な無機化合物層とすることができるためである。

【００２４】

無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄは電気的に中性で、前記無機化合物層表面に多くの水酸基を持つことが好ましい。層電荷をもつとそれを中和するために層間に交換性イオンが存在しなくてはならない。交換性イオンがある場合、それと対になるイオン性

有機物質でないと安定して層間に包摂することが困難になる。本発明においては層表面の水酸基と炭素数４以上４０以下の糖および／または糖アルコールが強い親和性を持つため安定な包摂化合物を形成する。

【００２５】

有機化合物１３は、炭素数４以上４０以下の糖類であることが好ましい。炭素数４未満では高分子との親和性が十分でないために微細分散状態を達成することが困難であり、難燃性や機械的特性の十分な向上を見込むことが出来ず、炭素数が４０を超えると分子のサイズが大きすぎて水酸化鉱物の無機化合物層間に包摂することが難しくなる。

炭素数４以上４０以下の糖類を用いることにより、本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１を高柔軟性及び高成形加工性を有する材料とでき、それ自身を難燃剤として利用できる。また、有機化合物との親和性を高くして、プラスチック中に容易に微細な無機化合物層を分散できる材料にすることができる。これにより、難燃性の高いナノコンポジットへ応用が可能となる。更にまた、無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄの層間の糖類１３同士の隙間に、糖類１３と親和性の高く、薬物として使用可能な有機化合物を保持することができ、かつ、この薬物を一定の時間経過とともに一定量ずつ徐々に放出可能な除放性に優れた材料とすることができる。これにより、ＤＤＳ用材料へ応用が可能となる。

【００２６】

炭素数４以上の糖類としては、糖アルコール、糖又はこれらの誘導体のいずれかを挙げることができる。

前記糖アルコールは、エリトリトール、トレイトール、アラビニトール、キシリトール、リビトール、イジトール、ガラクチトール、ソルビトール、マンニトール、ボレミトール、ペルセイトール、Ｄ－エリトロ－Ｄ－ガラクト－オクチトールの群から選択される一の糖アルコールであることが好ましい。

【００２７】

前記糖は、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、ラフィノース、ガラクトース、スタキオース、デンプン、グリコーゲン、セルロース、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、アガロースの群から選択される一の糖であることが好ましい。

【００２８】

なお、無機化合物層の層間に包摂する炭素数４以上４０以下の糖類は、１種類に限られるものではなく、２種類以上の糖類を包摂させてもよい。これにより、有機・無機ハイブリッドの特性をより最適化できる。

【００２９】

次に、本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッドの製造方法について説明する。

本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッドの製造方法は、溶融混合法と呼称する方法であり、有機・無機ハイブリッド１の製造方法であって、水酸化鉱物と炭素数４以上４０以下の糖類とを混合して混合体を生成する工程（以下、混合体生成工程という。）と、前記混合体を溶融させる工程（以下、溶融工程という。）と、を有する。

【００３０】

（混合体生成工程）

まず、水酸化鉱物と炭素数４以上４０以下の糖類とをそれぞれ所定の量だけ準備してから、これらを混合して混合体を生成する。前記水酸化鉱物は、粉末状とすると、均一の割合で混合された混合体を生成することができる。水酸化鉱物と炭素数４以上４０以下の糖類とを、なるべく多くの面積で接触させることが重要である。

【００３１】

図４は、水酸化鉱物４０の一例を示す概略側面図であり、無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄが積層されてなり、かつ、各層がＯＨ基間の水素結合により強固に結合されている。

【００３２】
（溶融工程）
次に、前記混合体を、温度・撹拌制御が可能な反応容器に投入する。
次に、前記糖類の熱分解温度未満であって、１５０℃以上の温度範囲で溶融させる。溶融時間は、例えば、２４時間とする。これにより、図１に示す有機・無機ハイブリッド１を容易に製造することができる。
なお、反応後、反応生成物をメタノール等の有機溶媒で洗浄、ろ過してから、乾燥してもよい。これにより、不純物をより除去でき、有機・無機ハイブリッド１の純度を向上させることができる。
更にまた、本溶融混合法において、上述の各成分を混合した後、溶融混練してもよい。これにより、水酸化鉱物の無機化合物層の層間に、より均一に有機化合物を包摂させることができる。溶融混練の方法は、具体的には、バンバリーミキサー、ブラベンダー、ニーダー、ロール、単軸もしくは多軸の押出機及びコニーダーなどの公知の加熱・混練方法を用いて連続、或いはバッチ生産する方法を挙げることができる。
【００３３】
前記混合体の溶融温度は、前記糖類の熱分解温度未満であって、１５０℃以上の温度範囲で溶融させることが好ましい。
前記混合体の溶融温度が１５０℃未満の場合には、無機化合物層の層間の水素結合が切断されない部分が残ってしまい、十分な量の有機化合物を包摂させることができない。逆に、前記混合体の溶融温度が炭素数４以上４０以下の糖類の熱分解温度以上の場合には、長時間の溶融混合によって糖、糖アルコールの熱劣化が進んでしまい、均質な有機・無機ハイブリッドを調製できなくなる。
【００３４】
有機・無機ハイブリッドとする前の水酸化鉱物４０の無機化合物層１１ａ、１１ｂの隣接面間距離t_4は、有機・無機ハイブリッドとした後の水酸化鉱物４０の無機化合物層１１ａ、１１ｂの隣接面間距離t_2よりも狭い。また、有機・無機ハイブリッドとする前の水酸化鉱物４０の無機化合物層１１ａ、１１ｂの底面距離t_3は、有機・無機ハイブリッドとした後の水酸化鉱物４０の無機化合物層１１ａ、１１ｂの底面距離t_1よりも狭い。
しかし、本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッドの製造方法を用いることにより、無機化合物層を結合する水素結合を切断し、隣接面間距離及び底面距離を広げ、層間に炭素数４以上４０以下の糖類等の有機化合物を包摂させることができる。
なお、水酸化鉱物に有機化合物を包摂させるためには、一般的には粉末固体状の糖類を良溶媒に溶解させた後、反応させる方法（溶媒法）が用いられるが、この溶媒法は、無機化合物層の層間の水素結合を効率よく切断することができないので、十分な量の有機化合物を包摂させることができず、本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１を製造することができない。
【００３５】
本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１は、板状の無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄが積層した水酸化鉱物４０と、無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄの層間に包摂された有機化合物１３と、を有する有機・無機ハイブリッドであって、前記水酸化鉱物が、$Mg(OH)_2$、$Ca(OH)_2$、$Al(OH)_3$、ＡｌＯ（ＯＨ）、$Fe(OH)_3$またはＦｅＯ（ＯＨ）から選択される一つの水酸化鉱物であり、有機化合物１３が、炭素数４以上４０以下の糖類である構成なので、水酸化鉱物の高難燃性を有し、炭素数４以上４０以下の糖類の高柔軟性及び高成形加工性を有する材料とでき、それ自身を難燃剤として利用できる。また、前記構成により、有機化合物との親和性を具備し、プラスチックに容易に混合でき、難燃性の高いナノコンポジットへ応用が可能となる。更にまた、前記構成により、水酸化鉱物の層間の糖類同士の隙間に、糖類と親和性の高い有機化合物を保持することができ、かつ、除放性を有する材料とすることができる。これにより、物質デリバリー材料へ応用が可能となる。
特に、本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１を、アルミニウムを含まない構

成、例えば、有機化合物とブルーサイト（Ｍｇ（ＯＨ）$_2$）のハイブリッドとすることにより、アルミ脳症等を引き起こす懸念のないＤＤＳ用材料とすることができる。

【００３６】

本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１は、水酸化鉱物４０が、ブルーサイト、ポートランダイト、ギブサイト、ベーマイト、ノルドストランダイト、ドイライト、バイアライト、バーナライト、およびレピドクロサイトからなる群から選択される一つの水酸化鉱物である構成なので、安定な層構造を有し、安定性の高い有機・無機ハイブリッドを製造できる。

【００３７】

本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１は、無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄが電気的に中性で、前記無機化合物層表面に多くの水酸基を持つ構成なので、炭素数４以上４０以下の糖アルコールおよび／または糖を包摂させることができる。

【００３８】

本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１は、無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄが、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Al^{3+}またはFe^{3+}のいずれか一つの金属イオンにOH^-イオンまたはO^{2-}イオンが六配位した八面体が稜共有で板状に配列した層である構成なので、安定な無機化合物層とすることができ、有機・無機ハイブリッド１の安定性を高めることができる。

【００３９】

本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１は、前記炭素数４以上４０以下の糖類が、糖アルコール、糖又はこれらの誘導体のいずれかである構成なので、有機・無機ハイブリッド１を高柔軟性及び高成形加工性を有する材料とでき、それ自身を難燃剤として利用できる。また、有機化合物との親和性を高くして、プラスチックに容易に微細複合化できる材料にすることができる。これにより、難燃性の高いナノコンポジットへ応用が可能となる。更にまた、無機化合物層１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄの層間の糖類１３同士の隙間に、糖類１３と親和性の高く、薬物として使用可能な有機化合物を保持することができ、かつ、この薬物を一定の時間経過とともに一定量ずつ徐々に放出可能な除放性に優れた材料とすることができる。これにより、ＤＤＳ用材料へ応用が可能となる。

【００４０】

本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１は、前記糖アルコールが、エリトリトール、トレイトール、アラビニトール、キシリトール、リビトール、イジトール、ガラクチトール、ソルビトール、マンニトール、ボレミトール、ペルセイトール、およびＤ－エリトロ－Ｄ－ガラクト－オクチトールからなる群から選択される一つの糖アルコールである構成なので、難燃性、柔軟性、成形加工性及び有機化合物との親和性が高く、炭素数の大きな有機化合物を包摂可能な有機・無機ハイブリッドとすることができる。

【００４１】

本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１は、前記糖が、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、マルトース、スクロース、ラクトース、フラクトオリゴ糖、ガラクトオリゴ糖、ラフィノース、ガラクトース、スタキオース、デンプン、グリコーゲン、セルロース、ペクチン、アルギン酸、グルコマンナン、キチン、ヒアルロン酸、コンドロイチン、およびアガロースからなる群から選択される一つの糖である構成なので、難燃性、柔軟性、成形加工性及び有機化合物との親和性が高く、炭素数の大きな有機化合物を包摂可能な有機・無機ハイブリッドとすることができる。

【００４２】

本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１の製造方法は、先に記載の有機・無機ハイブリッドの製造方法であって、水酸化鉱物４０と炭素数４以上４０以下の糖類１３とを混合して混合体を生成する工程と、前記混合体を溶融させる工程と、を有する構成なので、水酸化鉱物４０の無機化合物層同士を強固に結合している水素結合を切断し、前記層間の間隔を広げて、炭素数４以上４０以下の糖類１３を包摂させることができ、無機化合物が配列されて、板状とされた無機化合物層と、積層された前記無機化合物層の層間に包

摂された有機化合物と、を有する有機・無機ハイブリッドを容易に製造することができる。

【００４３】

本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１の製造方法は、前記混合体を、前記糖類の熱分解温度未満であって、１５０℃以上の温度範囲で溶融させる構成なので、前記無機化合物層の層間の水素結合を十分に切断し、十分な量の有機化合物を包摂させることができる。また、長時間の溶融混合によっても、糖、糖アルコールの熱劣化を進ませることがなく、均質な有機・無機ハイブリッドを調製することができる。

【００４４】

本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッド１の製造方法は、前記炭素数４以上４０以下の糖類が、糖アルコール、糖又はこれらの誘導体のいずれかである構成なので、難燃性、柔軟性、成形加工性及び有機化合物との親和性が高く、炭素数の大きな有機化合物を包摂可能な有機・無機ハイブリッドを容易に製造することができる。

【００４５】

本発明の実施形態である有機・無機ハイブリッドは、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で、種々変更して実施することができる。本実施形態の具体例を以下の実施例で示す。しかし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【００４６】

（実施例１）

水酸化鉱物／糖ハイブリッドの評価には、調製前後の試料をＸ線回折装置（Ｃｕ－Ｋα線）（ＵＬＴＩＭＡ－Ⅳ、リガク製）により底面反射の変化を調べた。

同時にフーリエ変換赤外吸収測定装置（ＩＲＡｆｆｉｎｉｔｙ、島津製作所製）を使用してＡＴＲ法により水酸化鉱物層間の水素結合のスペクトル変化を調べた。

【００４７】

水酸化鉱物としてブルーサイト（（株）レアメタリック製）１ｇと糖としてＤ－ソルビトール（ナカライテスク（株）製）１０ｇを混合し、温度・撹拌制御が可能な反応容器（Ｃｈｅｍｉｓｔ　Ｐｌａｚａ，柴田科学（株）製）に投入し、溶融混合の条件を１８０℃、２４時間とした。反応後、メタノールで洗浄、ろ過して、乾燥して水酸化鉱物／糖アルコールハイブリッド粉末を調製した。

Ｘ線回折測定の結果、ブルーサイトの底面距離（０．４８ｎｍ）は、Ｄ－ソルビトールとの反応後１．２ｎｍに拡大していた（図５）。また、ＦＴ－ＩＲスペクトルはＤ－ソルビトールとの反応後、３６９０ｃｍ$^{-1}$近傍のＯＨ伸縮振動が消失し、２９００ｃｍ$^{-1}$、２８４０ｃｍ$^{-1}$のＣＨ伸縮振動が現れた。これはブルーサイト層間の水素結合が切れ、Ｄ－ソルビトールがインターカレートしたことを示唆している（図６）。

【００４８】

（実施例２）

糖をキシリトール（ナカライテスク（株）製）に変えた以外はすべて実施例１と同様に行った。Ｘ線回折測定の結果を図７に示す。ブルーサイトの底面距離（０．４８ｎｍ）は、キシリトールとの反応後０．９ｎｍに拡大していた（図７）。ＦＴ－ＩＲスペクトルの結果は、キシリトールとの反応後、３６９０ｃｍ$^{-1}$近傍のＯＨ伸縮振動が消失し、２９００ｃｍ$^{-1}$、２８４０ｃｍ$^{-1}$のＣＨ伸縮振動が現れ、キシリトールのインターカレーションが確認された（図８）

【００４９】

（実施例３）

水酸化鉱物を水酸化カルシウムＣａ（ＯＨ）$_2$（和光純薬製）（ポートランダイト）に変えた以外はすべて実施例１と同様に行った。Ｘ線回折測定の結果を図９に示す。ポートランダイトの０．４９ｎｍの底面間隔が１．３ｎｍに拡大していた。ＦＴ－ＩＲスペクトルの結果は、Ｄ－ソルビトールとの反応後、３６４０ｃｍ$^{-1}$近傍のＯＨ伸縮振動が消失し

、ブロードな２９００ｃｍ$^{-1}$、２８４０ｃｍ$^{-1}$のＣＨ伸縮振動が現れ、Ｄ－ソルビトールのインターカレーションが確認された（図１０）

【００５０】

（実施例４）

糖アルコールをエリトリトール（ナカライテスク（株）製）に変えた以外はすべて実施例３と同様に行った。Ｘ線回折測定の結果を図１１に示す。ポートランダイトの０．４９ｎｍの底面間隔が０．９ｎｍに拡大していた。ＦＴ－ＩＲスペクトルの結果は、エリトリトールとの反応後、３６４０ｃｍ$^{-1}$近傍のＯＨ伸縮振動が消失し、２９００ｃｍ$^{-1}$、２８４０ｃｍ$^{-1}$のＣＨ伸縮振動が現れ、エリトリトールのインターカレーションが確認された（図１２）

【００５１】

（実施例５）

溶融混合の条件を１５０℃、７２時間とした以外は、実施例２と同様に行った。ブルーサイトの底面距離（０．４８ｎｍ）は、キシリトールとの反応後０．９ｎｍに拡大していた（図１３）。ＦＴ－ＩＲスペクトルの結果は、キシリトールとの反応後、３６９０ｃｍ$^{-1}$近傍のＯＨ伸縮振動が消失し、２９００ｃｍ$^{-1}$、２８４０ｃｍ$^{-1}$のＣＨ伸縮振動が現れ、キシリトールのインターカレーションが確認された（図１４）。このことは、キシリトールがインターカレートできなかったことを示している。

【００５２】

（比較例１）

溶融混合の条件を１２０℃、２４時間とした以外は、実施例１と同様に行った。ブルーサイトの底面距離（０．４８ｎｍ）は、Ｄ－ソルビトールとの反応後も変化しなかった（図１５）。ＦＴ－ＩＲスペクトルの結果は、Ｄ－ソルビトールの反応後も３６９０ｃｍ$^{-1}$近傍のＯＨ伸縮振動が観察された。弱い２９００ｃｍ$^{-1}$、２８４０ｃｍ$^{-1}$のＣＨ伸縮振動が現れた（図１６）。このことは、Ｄ－ソルビトールがインターカレートできなかったことを示している。

【００５３】

（比較例２）

Ｄ－ソルビトール（ナカライテスク（株）製）２０ｇを蒸留水２０ｍｌに溶かし、ブルーサイト（（株）レアメタリック製）０．３ｇを加えたのち、前記水熱反応容器を用いて１８０℃、２４時間、加熱して試料を調製した。得られた試料を洗浄乾燥後、前記実施例と同様に評価した。その結果、ブルーサイトの底面距離（０．４８ｎｍ）は、Ｄ－ソルビトールとの反応後も変化しなかった（図１７）。ＦＴ－ＩＲスペクトルの結果は、Ｄ－ソルビトールの反応後も３６９０ｃｍ$^{-1}$近傍のＯＨ伸縮振動が観察され、図１６とほぼ同様スペクトルが得られた。このことは、Ｄ－ソルビトールがインターカレートできなかったことを示している。

【産業上の利用可能性】

【００５４】

本発明の有機・無機ハイブリッドは、難燃性、柔軟性、成形加工性及び有機化合物との親和性の高い有機・無機ハイブリッド及びその製造方法に関するものであり、水や廃油の浄化用吸着剤、石油クラッキングなどの触媒、火力発電所の排ガス中の硫黄酸化物の除去、酸性化した河川や土壌の中和剤、あるいは医薬品原料、プラスチックの難燃剤など様々な用途で用いることができ、特に、難燃剤、ＤＤＳ用材料として有効であり、有機合成化学産業、医薬品産業等において利用可能性がある。

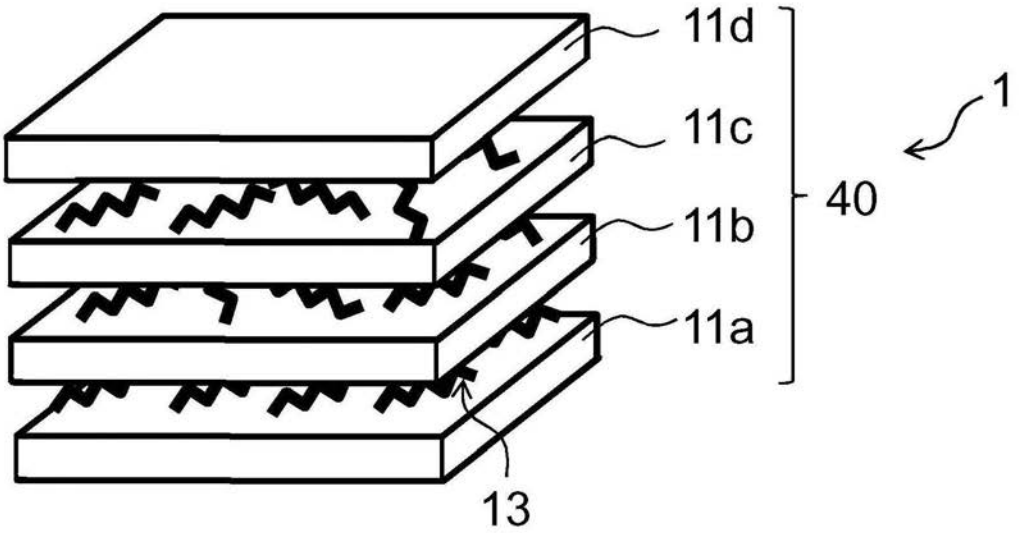
【符号の説明】

【００５５】

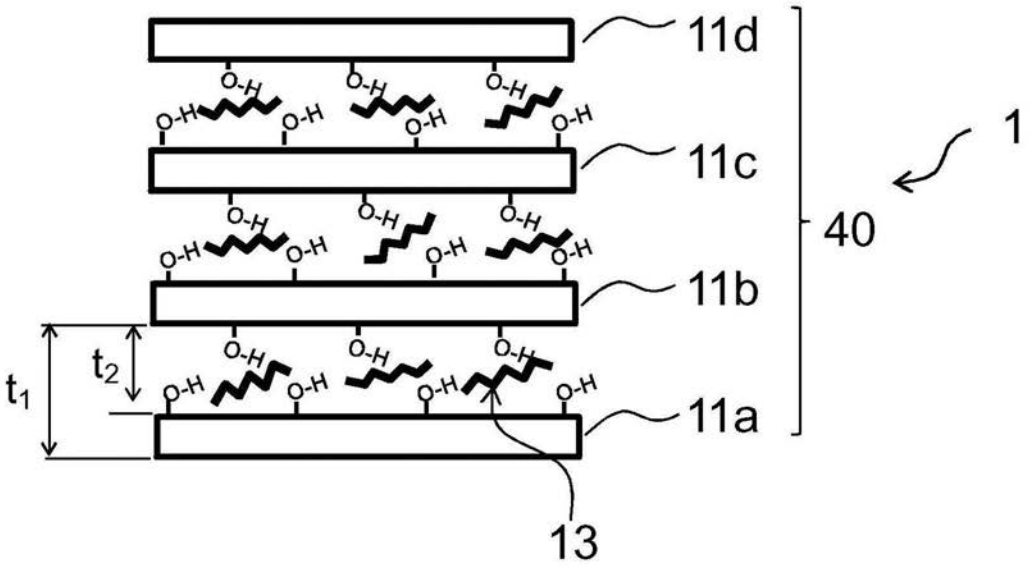
１…有機・無機ハイブリッド、１１ａ、１１ｂ、１１ｃ、１１ｄ…無機化合物層、１３…有機化合物（炭素数４以上の糖類）、４０…水酸化鉱物、t_1、t_3…底面距離、t_2、t_4…無機化合物層の隣接面間距離。

【図１】

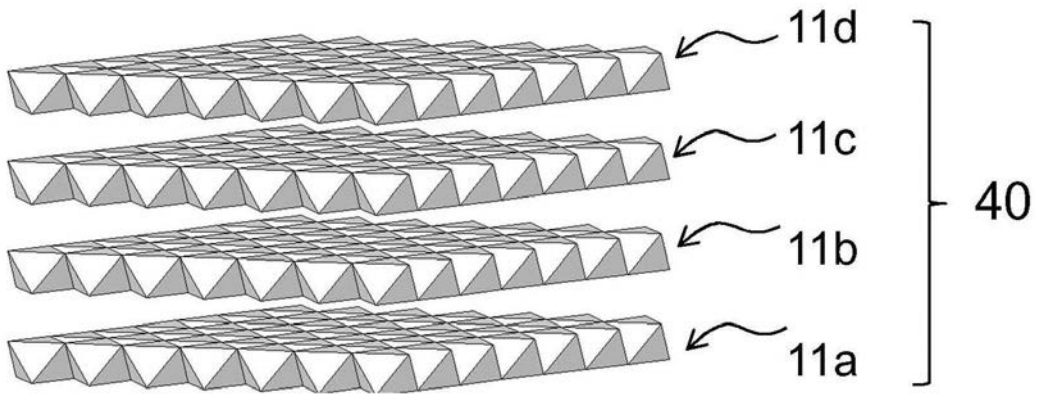
（ａ）



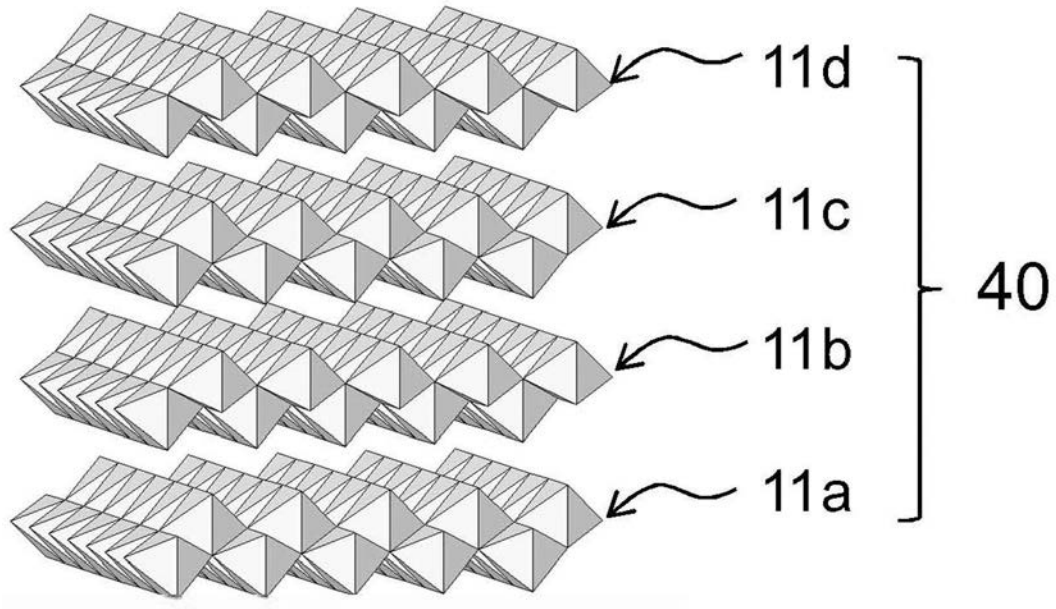
（ｂ）



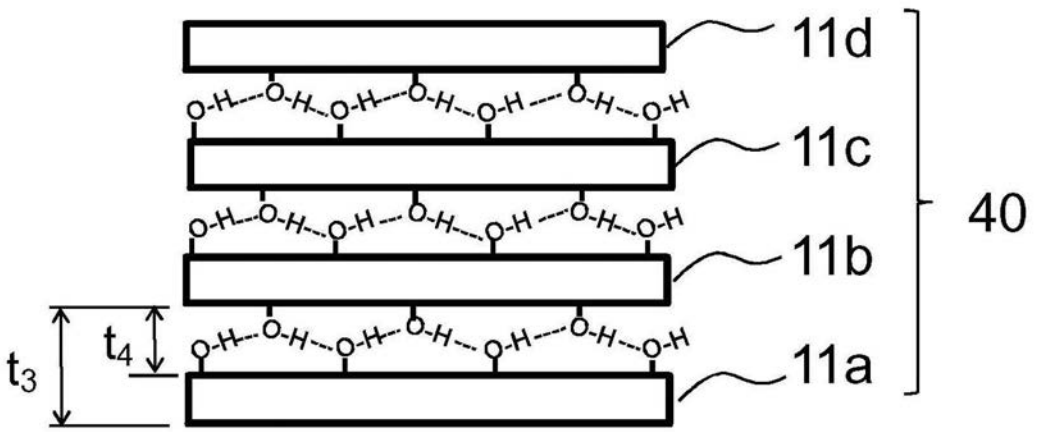
【図２】



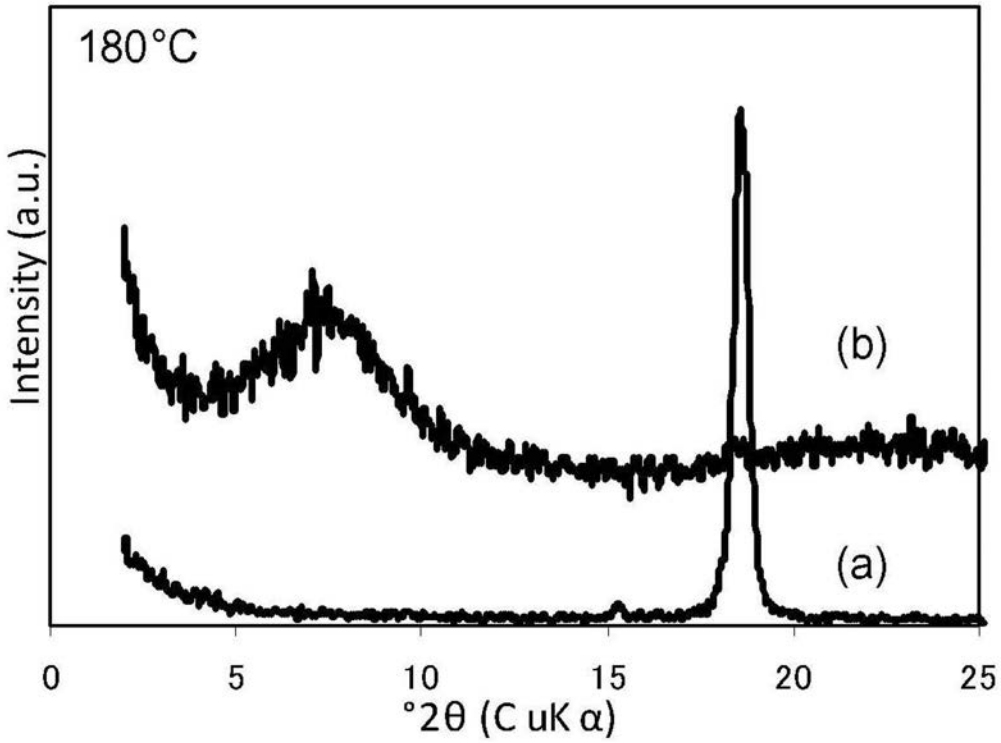
【図３】



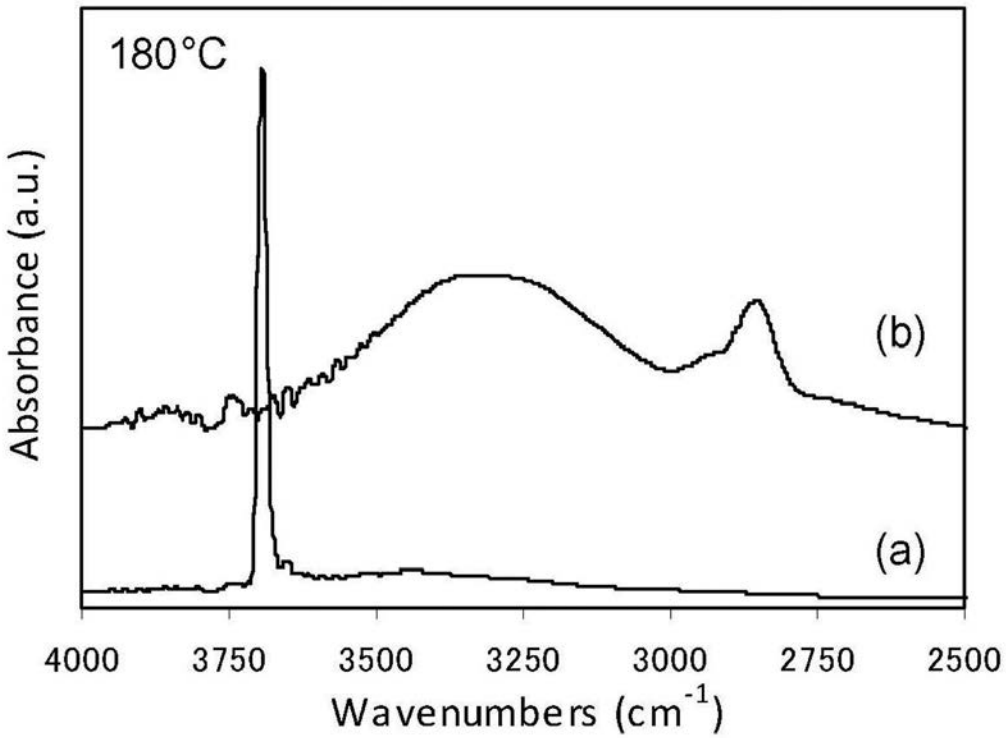
【図４】



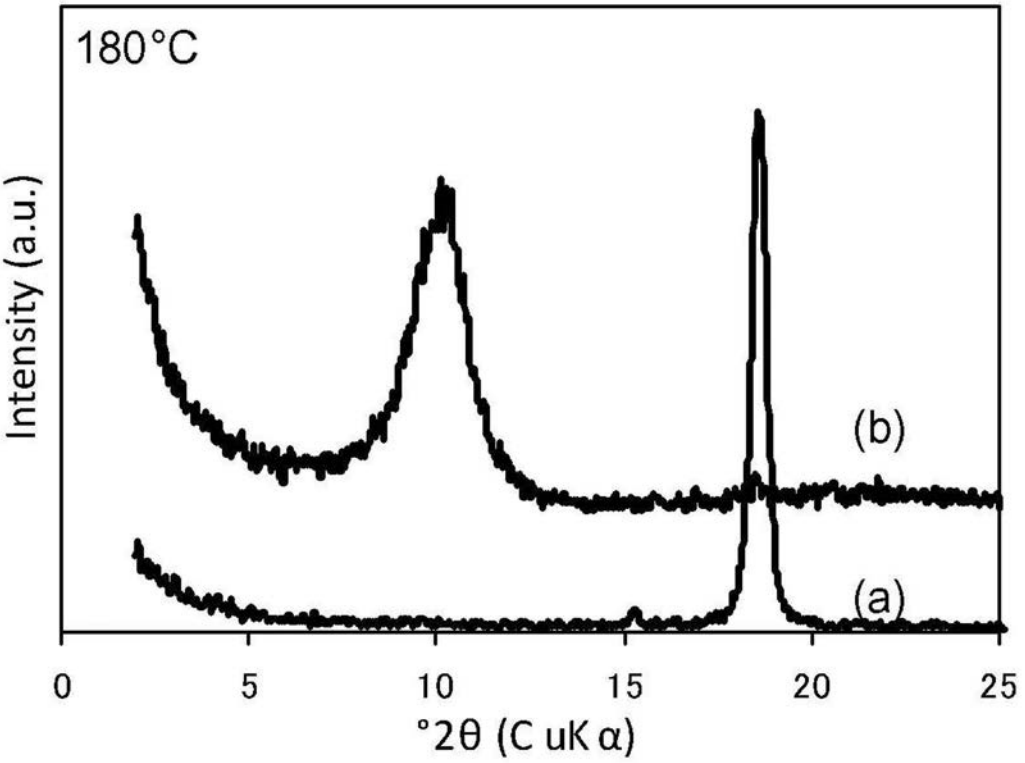
【図５】


180°C
Intensity (a.u.)
(b)
(a)
0
5
10
15
20
25
°2θ (C uK α)

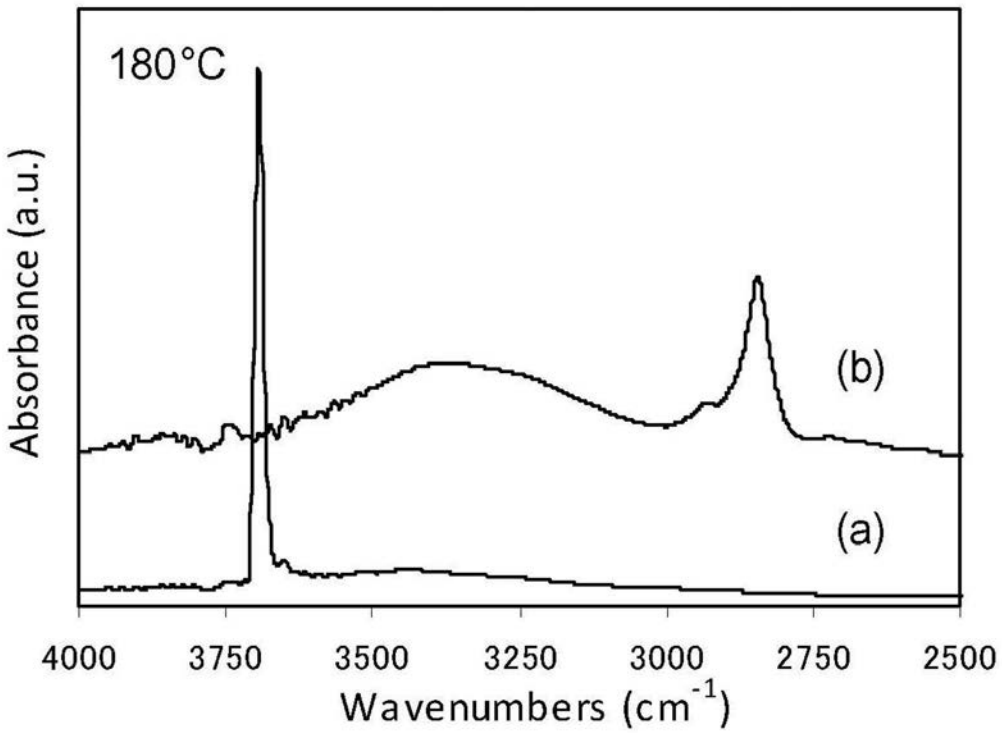
【図６】


180°C
Absorbance (a.u.)
(b)
(a)
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
Wavenumbers (cm-1)

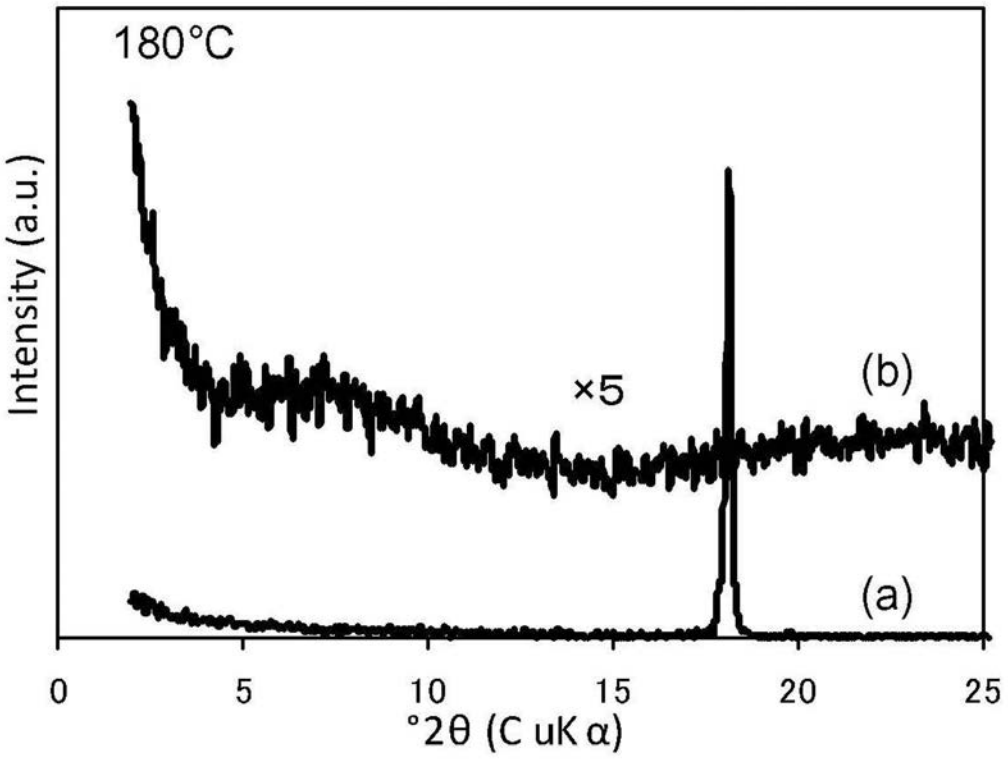
【図７】


180°C
Intensity (a.u.)
(b)
(a)
0
5
10
15
20
25
°2θ (C uK α)

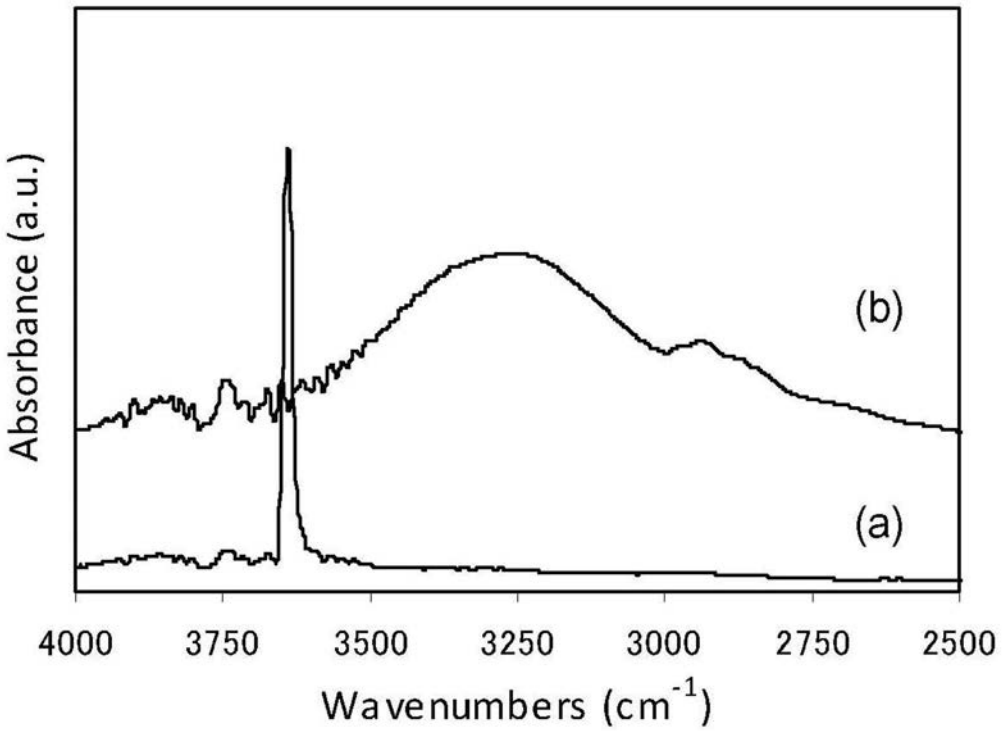
【図８】


180°C
Absorbance (a.u.)
(b)
(a)
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
Wavenumbers (cm-1)

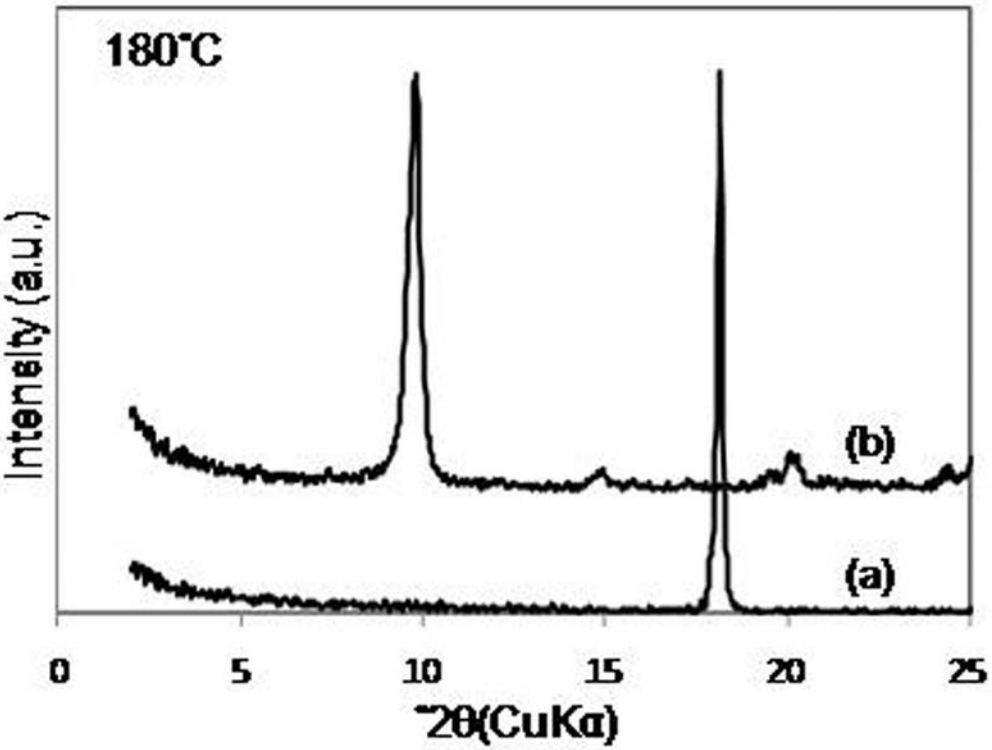
【図９】


180°C
Intensity (a.u.)
×5
(b)
(a)
0
5
10
15
20
25
°2θ (C uK α)

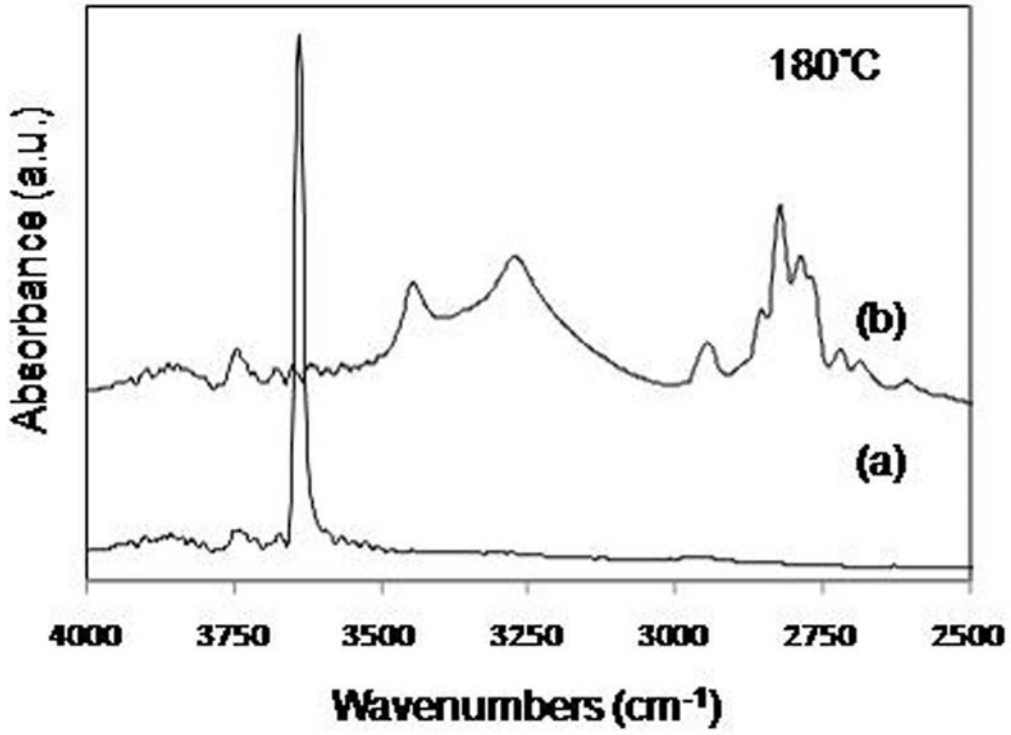
【図１０】


Absorbance (a.u.)
(b)
(a)
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
Wavenumbers (cm-1)

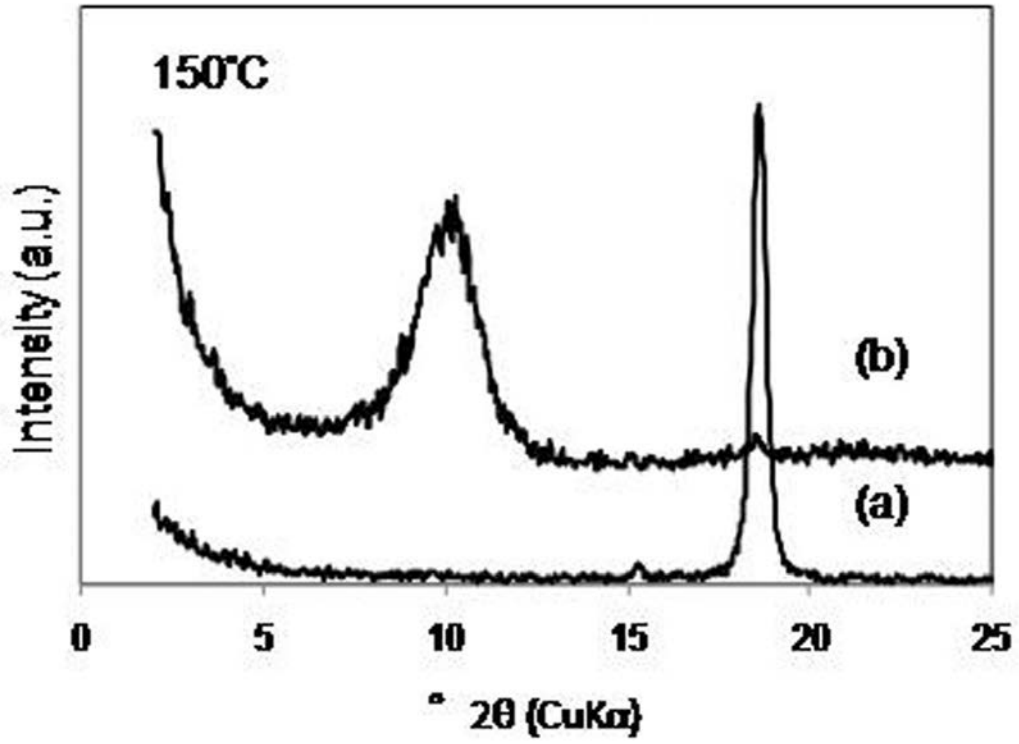
【図１１】


180℃
Intenelty (a.u.)
(b)
(a)
0
5
10
15
20
25
2θ(CuKα)

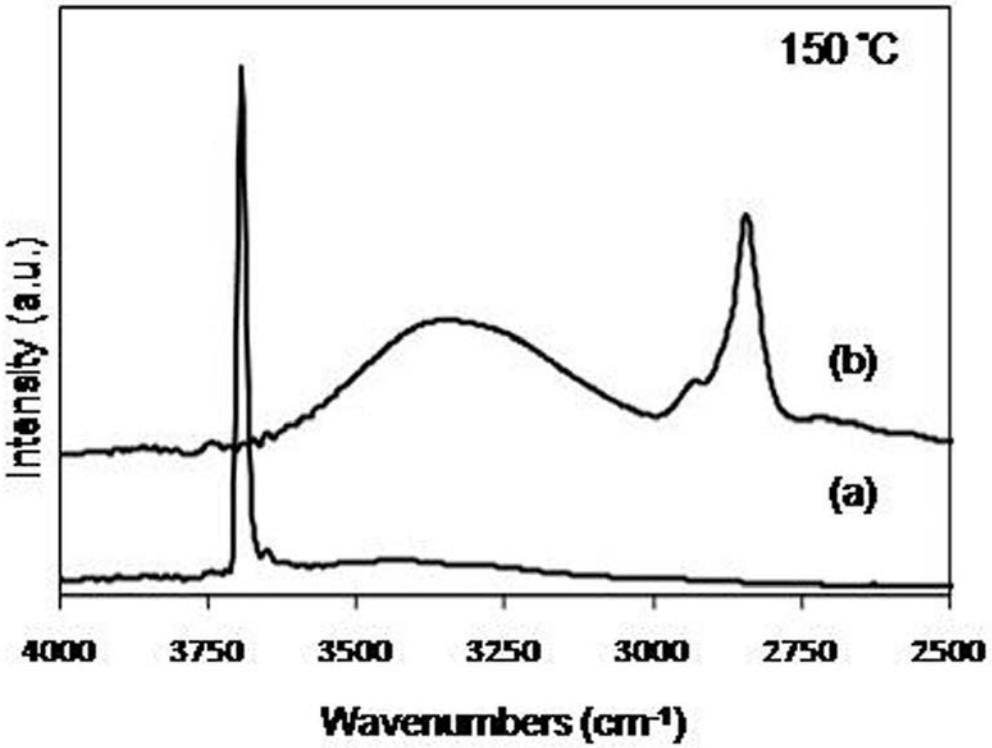
【図１２】


180℃
Absorbance (a.u.)
(b)
(a)
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
Wavenumbers (cm-1)

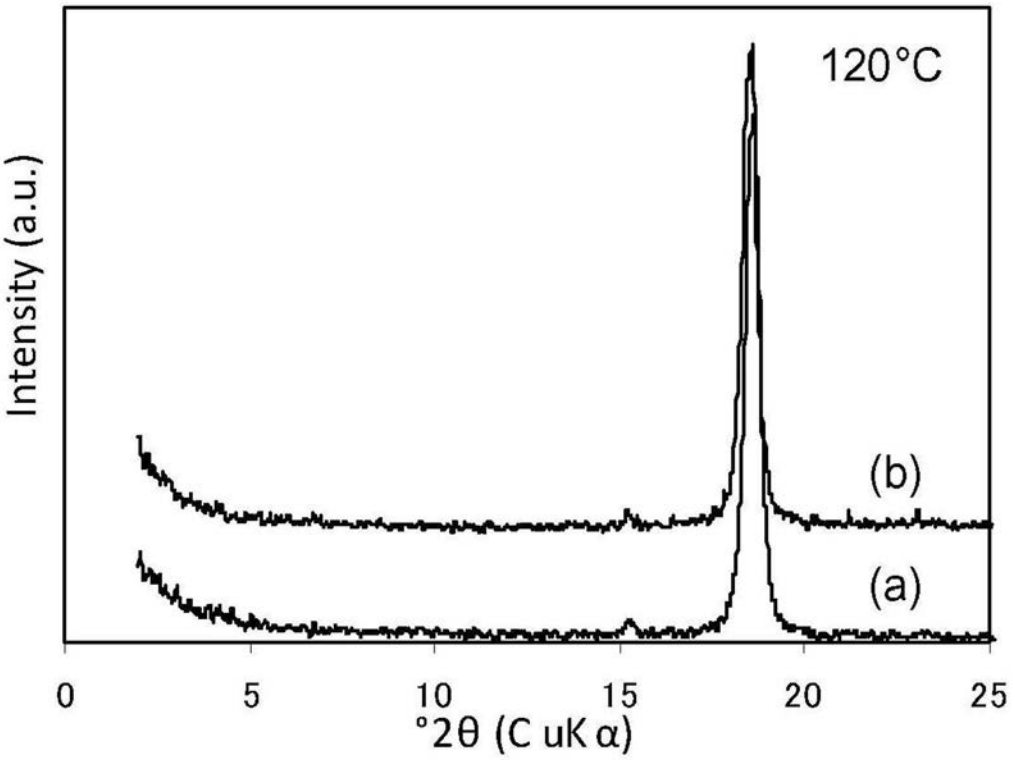
【図１３】


150℃
Intensity (a.u.)
(b)
(a)
0
5
10
15
20
25
° 2θ (CuKα)

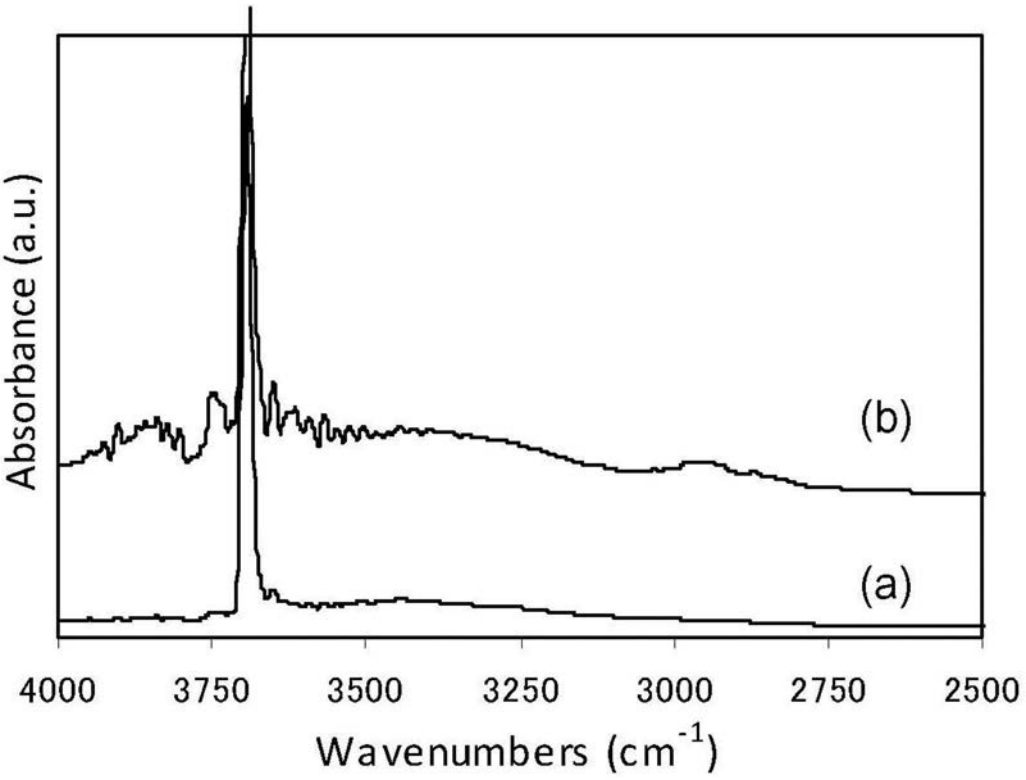
【図１４】


150 ℃
Intensity (a.u.)
(b)
(a)
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
Wavenumbers (cm-1)

【図１５】


120°C
Intensity (a.u.)
(b)
(a)
0
5
10
15
20
25
°2θ (C uK α)

【図１６】


Absorbance (a.u.)
(b)
(a)
4000
3750
3500
3250
3000
2750
2500
Wavenumbers (cm-1)

【図１７】

