

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年2月29日(29.02.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/043115 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 33/18 (2006.01) C09C 1/28 (2006.01)
C01B 33/141 (2006.01) C09D 17/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/029224

(22) 国際出願日: 2023年8月10日(10.08.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-133566 2022年8月24日(24.08.2022) JP

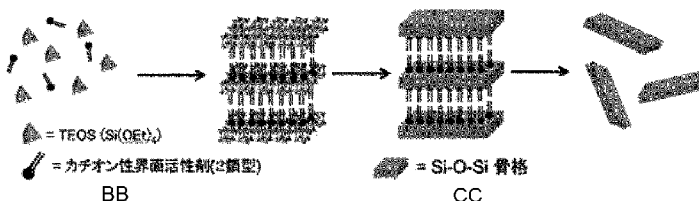
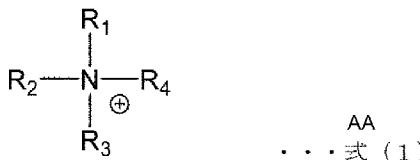
(71) 出願人: 学校法人早稲田大学 (WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 Tokyo (JP). 日産化学株式会社 (NISSAN CHEMICAL

CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 下嶋 敦 (SHIMOJIMA Atsushi); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 藤野 康輝 (FUJINO Koki); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 彌富 昌 (YATOMI Masashi); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 服部 哲也 (HATTORI Tetsuya); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 高熊 紀之 (TAKAKUMA Noriyuki); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖11番1 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 福岡

(54) Title: AMORPHOUS SILICA PARTICLE DISPERSION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: アモルファスシリカ粒子分散液及びその製造方法



AA Formula (1)
BB Cationic surfactant (double-chain type)
CC Si-O-Si skeleton

(57) Abstract: The purpose is to provide disk-shaped amorphous silica particles having excellent dispersibility. The purpose is to provide a silica particle dispersion containing disk-shaped amorphous silica particles by using a complex of quaternary ammonium and silicic acid formed in a hydrophilic solvent at an alkaline pH without going through delamination treatment which makes it difficult to obtain uniform single-layer exfoliated particles, and a method for producing the same. The above purposes are achieved by the following silica particle dispersion: Disk-shaped amorphous silica particles having an average diameter of 30-1000 nm inclusive and an average thickness of 0.1-3 nm inclusive. A silica particle dispersion containing disk-shaped amorphous silica particles; quaternary ammonium represented by formula (1): in formula (1), substituents R₁ to R₄ each independently

拓也(FUKUOKA Takuya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 劉 佳昊(LIU Jiahao); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖1 1 番1 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人浅村特許事務所(ASAMURA IP P.C.); 〒1000004 東京都千代田区大手町1-5-1 大手町ファーストスクエア ウエストタワー1 7 F Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

represent a C1-16 alkyl group; and an anion.

(57) 要約: 優れた分散性を有する円盤状アモルファスシリカ粒子を提供することを目的とする。均一な単層剥離粒子を得るのが困難な層間剥離処理を介さずに、アルカリ性のpHにて、親水性溶媒中で形成した第4級アンモニウムとケイ酸との複合体を用いることで、円盤状アモルファスシリカ粒子を含むシリカ粒子分散液、及びその製造方法を提供することを目的とする。上記目的は下記シリカ粒子分散液により達成される: 平均直径が30nm以上1000nm以下であり、及び平均厚さが0.1nm以上3nm以下である、円盤状アモルファスシリカ粒子。円盤状アモルファスシリカ粒子、式(1)で表される第4級アンモニウム: 式(1)中、置換基 $R_1 \sim R_4$ は互いに独立した炭素原子数1~16のアルキル基を示す、及びアニオン、を含む、シリカ粒子分散液。

明 細 書

発明の名称：アモルファスシリカ粒子分散液及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、新規な円盤状アモルファスシリカ粒子及び円盤状アモルファスシリカ粒子の分散液、並びにその製造方法に関する。より具体的には、従来なし得なかったナノサイズの円盤状アモルファスシリカ粒子、及びアルカリ性のpHにて、親水性溶媒中で形成した第4級アンモニウムとケイ酸縮合物との複合体から得られたシリカ粒子分散液、並びにその製造方法に関する。

背景技術

[0002] Si原子がシロキサン結合(Si-O-Si)を通じて平面構造を構築したシート状の構造体は「シリカナノシート」と呼ばれ(本発明において、単に「シリカ粒子」とも称する)、シリカ単層～数層からなり、厚さが0.1nm～数nm程度の厚みを有する。これらシリカナノシートはガスバリア膜に利用されている。

[0003] シリカナノシートの製造方法としては、層状結晶を合成後、結晶層間を剥離させる方法があり、具体的には、Na型オクトシリケートの層間に、第4級アンモニウムイオンとしてジデシルジメチルアンモニウムイオンや、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムイオンをインターカレーションした層状化合物を、ペンタン溶剤中で超音波照射下に層間剥離を行う方法が開示されている(非特許文献1)。

[0004] また、二酸化ケイ素-カルシウムと濃塩酸とを混合して層状シロキセンを合成し、ジメチルスルホキシドと混合攪拌する方法が開示されている(特許文献1)。

[0005] これらの方法に対し、工程の簡略化等を目的として、ケイ酸を層状に配列させ、重縮合及び剥離により直接シリカナノシートを得る方法が研究されている。当該方法としては、セチルトリメチルアンモニウムブロミド及び非イオン性界面活性剤を用いて界面活性剤-シリカ層状複合体を合成し、これを

利用してシリカナノシートを作製する方法が報告されている（特許文献2及び非特許文献2）。

[0006] また、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリドとテトラエトキシシランを反応させて、焼成により中空ディスク粒子や中実ディスク粒子を得る方法が報告されている（非特許文献3）。

[0007] しかし、これらの方法で作製されたナノシートは、単層に近い厚さを有するものであっても、層の面方向の形状が不定形かつ不均一であり、粒子径が $1\mu\text{m}$ より大きいため、分散液とした場合の分散安定性に課題があった。また、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であっても、厚さが数十 nm あるため分散液を得られないという課題があった。さらに、このようなナノシートを用いて樹脂等と複合化させたナノコンポジットを作製する場合、ナノシートが均一分散しにくいという課題があり、期待されるガスバリア性能等が発現しないおそれがあった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-184839号公報

特許文献2：特開2023-026142号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Shimon Osada et al., “Exfoliation of Layered Octosilicate by Simple Cation Exchange with Didecyldimethylammonium Ions”, Chemistry Letters, 2013, Vo.42, p.80-82

非特許文献2：公益社団法人日本セラミックス協会 第34回秋季シンポジウム 講演予稿集 “界面活性剤-シリカ層状複合体からのアモルファスシリカナノシートの単層剥離” 藤原康輔、山本瑛祐、小林亮、長田実

非特許文献3：Shingo Machida et al., “Well-defined plate and hollow disk shaped particles of silica dialkyldimethylammonium hybrids”, Journal of Colloid and Interface Science, 2014, Vol.420, p.66-69

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は上記の課題を解決するためになされたものである。すなわち、従来なし得なかった優れた分散性を有する円盤状アモルファスシリカ粒子を提供することを目的とする。さらには、均一な単層剥離粒子を得るのが困難な層間剥離処理を介さずに、アルカリ性のpHにて、親水性溶媒中で形成した第4級アンモニウムとケイ酸との複合体を用いることで、前記円盤状アモルファスシリカ粒子を含むシリカ粒子分散液、及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、アルカリ性のpHにて、親水性溶媒中で形成した第4級アンモニウムとケイ酸との複合体を用いることで、特定のサイズの円盤状アモルファスシリカ粒子を得られることを見出し、本発明の完成に至った。

[0012] すなわち、以下に限定されないが、本発明及び諸態様は以下の〔1〕～〔26〕である。

〔1〕

平均直径が30nm以上1000nm以下であり、及び
平均厚さが0.1nm以上3nm以下である、
円盤状アモルファスシリカ粒子。

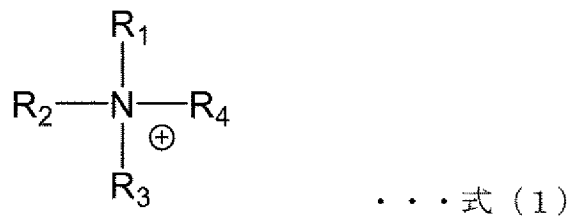
〔2〕

単層構造又は二層構造である、〔1〕に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子。

〔3〕

〔1〕又は〔2〕に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子、
式（1）で表される第4級アンモニウム：

〔化1〕



式 (1) 中、置換基 $R_1 \sim R_4$ は互いに独立した炭素原子数 1 ～ 16 のアルキル基を示す、及び

アニオン、

を含む、シリカ粒子分散液。

[4]

前記円盤状アモルファスシリカ粒子の濃度が、 SiO_2 換算濃度で 0.01 質量%以上 30.0 質量%以下である、請求項 3 に記載のシリカ粒子分散液。

[5]

前記アニオンが、アミン水性溶液又は無機塩基水性溶液の少なくともどちらか 1 種から生じる、[3] 又は [4] に記載のシリカ粒子分散液。

[6]

前記アニオンがアミン水性溶液から生じる場合、アミンが、式 (2) で表されるアミン：

[化 2]



式 (2) 中、置換基 $R_5 \sim R_7$ は互いに独立した炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 5 のアルコキシ基、又は水素原子を示す、

である、[5] に記載のシリカ粒子分散液。

[7]

前記アニオンが無機塩基水性溶液から生じる場合、無機塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又はアンモニアである、[5] に記載のシリカ

粒子分散液。

[8]

前記第 4 級アンモニウムが、式 (1) 中、置換基 $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも 2 つが炭素原子数 8 ～ 1 6 のアルキル基を示し、残りの置換基が炭素数 1 ～ 7 のアルキル基を示す、[3] ～ [7] のいずれかに記載のシリカ粒子分散液。

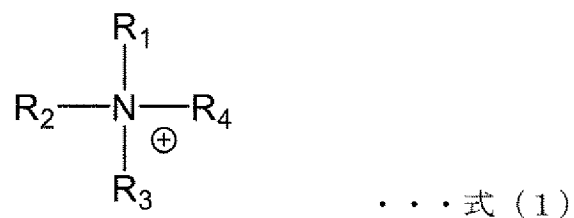
[9]

前記第 4 級アンモニウムの濃度が、 0.1 mmol/L 以上 30 mmol/L 以下である、[3] ～ [8] のいずれかに記載のシリカ粒子分散液。

[1 0]

工程 (a) : アルカリ性の pH にて、式 (1) で表される第 4 級アンモニウム :

[化 3]



と親水性溶媒とを混合する工程、

工程 (b) : 前記混合溶液中でケイ酸を縮合する工程、及び

工程 (c) : pH を酸性に調整後、前記第 4 級アンモニウムを除去する工程、

を含む、シリカ粒子分散液の製造方法。

[1 1]

式 (1) 中、置換基 $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも 2 つが炭素原子数 8 ～ 1 6 のアルキル基を示し、残りの置換基が炭素数 1 ～ 7 のアルキル基を示す、[1 0] に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[1 2]

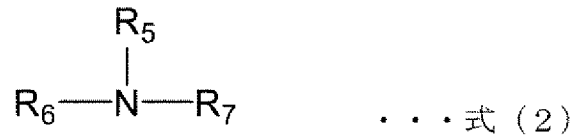
工程 (a) の混合溶液中の第 4 級アンモニウムの濃度が 0.1 mmol/L /

L以上30mmol/L以下である、[10]又は[11]に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[13]

工程(a)が、式(2)で表されるアミン：

[化4]



又は無機塩基の少なくともどちらか1種を添加してpHをアルカリ性に調整することを含む、[10]～[12]のいずれかに記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[14]

工程(a)が、式(2)で表されるアミンを添加してpHをアルカリ性に調整する場合、工程(a)の混合溶液中の前記アミンの濃度が0.1mmol/L以上50mmol/L以下である、[13]に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[15]

工程(a)が、無機塩基を添加してpHをアルカリ性に調整する場合、工程(a)の前記無機塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又はアンモニアであり、混合溶液中の前記無機塩基の濃度が0.1mmol/L以上50mmol/L以下である、[13]に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[16]

工程(b)のケイ酸が、シリコンアルコキシドの加水分解物、又はケイ酸アルカリ水溶液の陽イオン除去物である、[10]～[15]のいずれかに記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[17]

前記ケイ酸が、テトラエトキシシランの加水分解物、又はケイ酸ナトリウ

ム水溶液の陽イオン除去物である、[16]に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[18]

工程(b)が、室温～100℃にて攪拌することにより行われる、[10]～[17]のいずれかに記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[19]

工程(c)におけるpHの調整が、有機酸又は鉱酸を用いて行われる、[10]～[18]のいずれかに記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[20]

工程(c)における前記第4級アンモニウムの除去が、限外ろ過、透析、陽イオン交換により行われる、[10]～[19]のいずれかに記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[21]

[3]～[9]のいずれかに記載のシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子又は[10]～[20]のいずれかに記載の製造方法により得られるシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子を、300℃以上1000℃未満で加熱する工程含む、円盤状アモルファスシリカ粒子の製造方法。

[22]

[1]若しくは[2]に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は[3]～[9]のいずれかに記載のシリカ粒子分散液を用いて作製された膜形成用組成物。

[23]

[1]若しくは[2]に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は[3]～[9]のいずれかに記載のシリカ粒子分散液を用いて作製された塗布膜。

[24]

[1]若しくは[2]に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は[3]～[9]のいずれかに記載のシリカ粒子分散液を用いて作製されたLangmuir-Blodgett(LB)膜。

[2 5]

[1] 若しくは [2] に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は [3]
～ [9] のいずれかに記載のシリカ粒子分散液を用いて作製された自立膜。

[2 6]

[1] 若しくは [2] に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は [3]
～ [9] のいずれかに記載のシリカ粒子分散液を用いて作製されたガスバリ
ア膜。

また、本発明及び諸態様は以下の [1'] ～ [2 5'] であってもよい。

[1']

平均直径が 1 0 0 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下であり、及び
平均厚さが 0. 1 n m 以上 3 n m 以下である、
円盤状アモルファスシリカ粒子。

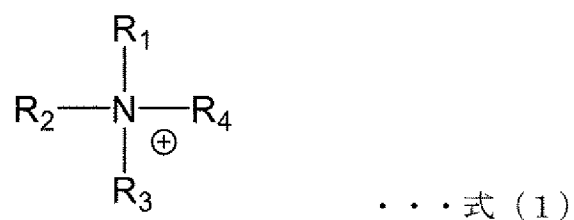
[2']

単層構造又は二層構造である、[1'] に記載の円盤状アモルファスシリ
カ粒子。

[3']

[1'] 又は [2'] に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子、
式 (1) で表される第 4 級アンモニウム：

[化 1']



式 (1) 中、置換基 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は互いに独立した炭素原子数 1 ～ 1 6 のアル
キル基を示す、及び

アニオン、

を含む、シリカ粒子分散液。

[4']

前記円盤状アモルファスシリカ粒子の濃度が、 SiO_2 換算濃度で0.01質量%以上1.0質量%以下である、[3']に記載のシリカ粒子分散液。

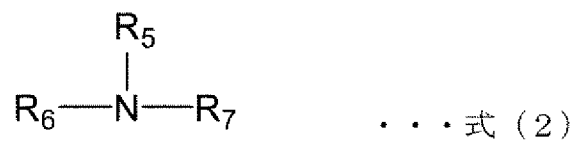
[5']

前記アニオンが、アミン水性溶液又は無機塩基水性溶液の少なくともどちらか1種から生じる、[3']又は[4']に記載のシリカ粒子分散液。

[6']

前記アニオンがアミン水性溶液から生じる場合、アミンが、式(2)で表されるアミン：

[化2']



式(2)中、置換基 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ は互いに独立した炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、又は水素原子を示す、

である、[5']に記載のシリカ粒子分散液。

[7']

前記アニオンが無機塩基水性溶液から生じる場合、無機塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又はアンモニアである、[5']に記載のシリカ粒子分散液。

[8']

前記第4級アンモニウムが、式(1)中、置換基 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のうち、少なくとも2つが炭素原子数8～16のアルキル基を示し、残りの置換基が炭素数1～7のアルキル基を示す、[3']～[7']のいずれかに記載のシリカ粒子分散液。

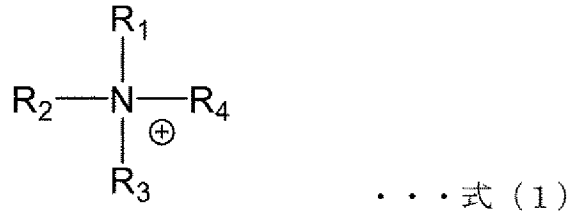
[9']

前記第4級アンモニウムの濃度が、0.1mmol/L以上30mmol/L以下である、[3']～[8']のいずれかに記載のシリカ粒子分散液。

[1 0']

工程（a）：アルカリ性のpHにて、式（1）で表される第4級アンモニウム：

[化 3']



と親水性溶媒とを混合する工程、

工程（b）：前記混合溶液中でケイ酸を縮合する工程、及び

工程（c）：pHを酸性に調整後、前記第4級アンモニウムを除去する工程、

を含む、シリカ粒子分散液の製造方法。

[1 1']

式（1）中、置換基 $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも2つが炭素原子数8～16のアルキル基を示し、残りの置換基が炭素数1～7のアルキル基を示す、

[1 0] に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[1 2']

工程（a）の混合溶液中の第4級アンモニウムの濃度が0.1 mmol/L以上30 mmol/L以下である、[1 0'] 又は [1 1'] に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[1 3']

工程（a）が、式（2）で表されるアミン：

[化 4']



又は無機塩基の少なくともどちらか1種を添加してpHをアルカリ性に調

整することを含む、[10']～[12']のいずれかに記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[14']

工程(a)が、式(2)で表されるアミンを添加してpHをアルカリ性に調整する場合、工程(a)の混合溶液中の前記アミンの濃度が0.1mmol/L以上50mmol/L以下である、[13']に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[15']

工程(a)が、無機塩基を添加してpHをアルカリ性に調整する場合、工程(a)の前記無機塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又はアンモニアであり、混合溶液中の前記無機塩基の濃度が0.1mmol/L以上50mmol/L以下である、[13']に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[16']

工程(b)のケイ酸が、シリコンアルコキシドの加水分解物、又はケイ酸アルカリ水溶液の陽イオンを除去したものである、[10']～[15']のいずれかに記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[17']

工程(b)が、室温～100℃にて攪拌することにより行われる、[10']～[16']のいずれかに記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[18']

工程(c)におけるpHの調整が、有機酸又は鉱酸を用いて行われる、[10']～[17']のいずれかに記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[19']

工程(c)における前記第4級アンモニウムの除去が、限外ろ過、透析、陽イオン交換により行われる、[10']～[18']のいずれかに記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[20']

〔 3' 〕 ～ 〔 9' 〕 のいずれかに記載のシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子又は 〔 1 0' 〕 ～ 〔 1 9' 〕 のいずれかに記載の製造方法により得られるシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子を、 3 0 0℃以上 1 0 0 0℃未満で加熱する工程含む、円盤状アモルファスシリカ粒子の製造方法。

〔 2 1' 〕

〔 1' 〕 若しくは 〔 2' 〕 に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は 〔 3' 〕 ～ 〔 9' 〕 のいずれかに記載のシリカ粒子分散液を用いて作製された膜形成用組成物。

〔 2 2' 〕

〔 1' 〕 若しくは 〔 2' 〕 に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は 〔 3' 〕 ～ 〔 9' 〕 のいずれかに記載のシリカ粒子分散液を用いて作製された塗布膜。

〔 2 3' 〕

〔 1' 〕 若しくは 〔 2' 〕 に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は 〔 3' 〕 ～ 〔 9' 〕 のいずれかに記載のシリカ粒子分散液を用いて作製された Langmuir-Blodgett (LB) 膜。

〔 2 4' 〕

〔 1' 〕 若しくは 〔 2' 〕 に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は 〔 3' 〕 ～ 〔 9' 〕 のいずれかに記載のシリカ粒子分散液を用いて作製された自立膜。

〔 2 5' 〕

〔 1' 〕 若しくは 〔 2' 〕 に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は 〔 3' 〕 ～ 〔 9' 〕 のいずれかに記載のシリカ粒子分散液を用いて作製されたガスバリア膜。

発明の効果

[0013] 本発明は、層状ケイ酸の剥離処理を介さずに、アルカリ性の pH にて、親水性溶媒中で形成された第 4 級アンモニウムとケイ酸との複合体を用いることで、 1 μ m 以下の直径及び 3 nm 以下の平均厚みを有する円盤状アモルフ

アスシリカ粒子及び前記円盤状アモルファスシリカ粒子を含むシリカ粒子分散液、並びにその製造方法を提供することができる。また、当該円盤状アモルファスシリカ粒子は高い分散安定性を有するため、分散液において沈降物を生じにくいという効果を奏するものである。

[0014] さらに本発明では、前記円盤状アモルファスシリカ粒子又はシリカ粒子分散液を用いて膜形成用組成物を作製することで、種々の膜を形成することができる。また、該分散液に含まれるアモルファスシリカ粒子を用いてLangmuir-Blodgett (LB) 膜、塗布膜、並びに自立膜を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明のシリカ粒子の生成過程を示す。第4級アンモニウムイオンが溶媒中で形成する構造体（ミセルやベシクル等）の周囲でケイ酸の脱水縮合が進行し、第4級アンモニウムイオンとケイ酸の複合体を生成する。その後、複合体から第4級アンモニウムイオンを除去することでシリカ粒子が得られる。

[図2]実施例1で作製したシリカ粒子のSEM像を示す。

[図3]実施例1で作製したシリカ粒子のAFM分析結果を示す。

[図4]実施例1で作製したシリカ粒子のX線回折測定の結果を示す。

[図5]実施例1で作製したシリカ粒子のFT-IR分析結果を示す。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明は、
平均直径が30nm以上1000nm以下であり、及び
平均厚さが0.1nm以上3nm以下である、
円盤状アモルファスシリカ粒子、である。

[0017] 本発明は、
平均直径が100nm以上1000nm以下であり、及び
平均厚さが0.1nm以上3nm以下である、
円盤状アモルファスシリカ粒子、であってもよい。

- [0018] 前記円盤状アモルファスシリカ粒子は、円形の形状を有した薄片状（板状）の非晶質のシリカ粒子である。本発明において、円盤状とは、該シリカ粒子の平均長径と、一番長い長径と直交する平均幅の差が小さい形状のことを意味する。本発明において、平均長径と平均幅の長さの比（平均長径／平均幅）が、0.7以上1.3以下である粒子を「円盤状粒子」と呼ぶ。また、本発明において、円盤状粒子の平均長径のことを「平均直径」と呼ぶ。
- [0019] 当該円盤状アモルファスシリカ粒子は、平均直径が30nm以上1000nm以下であり、平均厚さが0.1nm以上3nm以下である。アモルファスシリカ粒子の形状及び平均長径は、走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡により観察することができる。
- [0020] 当該円盤状アモルファスシリカ粒子は、平均直径が100nm以上1000nm以下であり、平均厚さが0.1nm以上3nm以下であってもよい。アモルファスシリカ粒子の形状及び平均長径は、走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡により観察することができる。
- [0021] また、アモルファスシリカ粒子の平均厚さは、走査型プローブ顕微鏡又は原子間力顕微鏡により観察することができる。この際、Langmuir-Blodgett法により基材に作製したLangmuir-Blodgett（LB）膜を観察に用いることもできる。
- [0022] 円盤状アモルファスシリカ粒子は、矩形のシリカナノシートに比べ、層の面方向の形状が均一であるため分散液中での分散安定性に優れる。また、膜の作成時において、粒子の向きのバラつきによる影響が小さいため、より均一な膜の作成が期待できる。さらには、応力を加えた際の変形に強いと考えられる。
- [0023] 本発明の円盤状アモルファスシリカ粒子は、平均直径が30nm以上1000nm以下である。好ましくは、平均直径が30nm以上600nm以下である。より好ましくは、平均直径が30nm以上300nm以下である。シリカ粒子の大きさは分散液中での分散性に影響するところ、円盤状アモルファスシリカ粒子の平均直径が1000nm以下であることで分散性に優れ

る。

[0024] 本発明の円盤状アモルファスシリカ粒子は、平均直径が100nm以上1000nm以下であってもよい。好ましくは、平均直径が100nm以上600nm以下であってもよい。より好ましくは、平均直径が100nm以上300nm以下であってもよい。シリカ粒子の大きさは分散液中での分散性に影響するところ、円盤状アモルファスシリカ粒子の平均直径が1000nm以下であることで分散性に優れる。

[0025] 本発明の円盤状アモルファスシリカ粒子は、平均厚さが0.1nm以上3nm以下である。好ましくは、平均厚さが0.1nm以上2nm以下である。シリカ粒子の平均厚さは分散液の透明性及び分散性に影響するところ、円盤状アモルファスシリカ粒子の平均厚さが3nm以下であることで分散液の透明性及び分散性に優れる。また、該分散液を用いて膜を形成した際、膜の視認性に優れることから、例えばガスバリア膜の用途で用いる場合、円盤状アモルファスシリカ粒子の薄膜を重ねることが可能であるため、より高いバリア機能を発揮する。

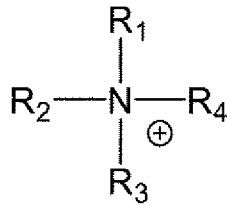
[0026] 一態様において、本発明の円盤状アモルファスシリカ粒子は単層構造又は二層構造であってよい。円盤状アモルファスシリカ粒子が単層構造又は二層構造であることは、当該円盤状アモルファスシリカ粒子が十分な薄さを有するため、前述のとおり分散液の透明性及び分散性に優れ、形成される膜の機能面も優れる。円盤状アモルファスシリカ粒子が単層構造又は二層構造であることは、走査型プローブ顕微鏡及び原子間力顕微鏡により観察することで確認することができる。

[0027] 本発明によれば、以下のシリカ粒子分散液が提供される。

円盤状アモルファスシリカ粒子、

式(1)で表される第4級アンモニウム：

[化1]



・・・式(1)

式(1)中、置換基 $R_1 \sim R_4$ は互いに独立した炭素原子数1～16のアルキル基を示す、及び

アニオン、

を含む、シリカ粒子分散液。

[0028] 本発明のシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子は、前述の円盤状アモルファスシリカ粒子であるところ、その大きさは、平均直径が30nm以上1000nm以下であり、平均厚さが0.1nm以上3nm以下である。

[0029] 本発明のシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子は、前述の円盤状アモルファスシリカ粒子であるところ、その大きさは、平均直径が100nm以上1000nm以下であり、平均厚さが0.1nm以上3nm以下であってもよい。

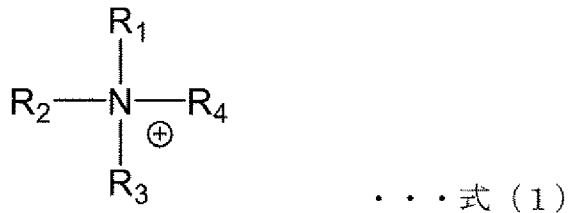
[0030] 一態様において、本発明のシリカ粒子分散液に含まれる円盤状アモルファスシリカ粒子の濃度は、 SiO_2 換算濃度で0.01質量%以上1.0質量%以下であってよい。 SiO_2 換算の濃度は焼成法により算出することができる。

[0031] 一態様において、本発明のシリカ粒子分散液に含まれる円盤状アモルファスシリカ粒子の濃度は、 SiO_2 換算濃度で0.01質量%以上5.0質量%以下であってよい。 SiO_2 換算の濃度は焼成法により算出することができる。

[0032] 一態様において、本発明のシリカ粒子分散液に含まれる円盤状アモルファスシリカ粒子の濃度は、 SiO_2 換算の濃度で0.01質量%以上30.0質量%以下であってよい。 SiO_2 換算の濃度は焼成法により算出することができる。

[0033] 本発明のシリカ粒子分散液には、式（１）で表される第４級アンモニウムが含まれる。

[化2]



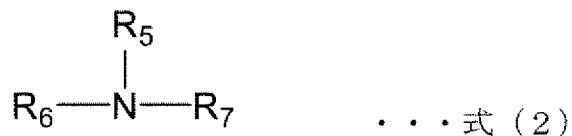
式（１）中、置換基 $R_1 \sim R_4$ は互いに独立した炭素原子数 1 ～ 16 のアルキル基を示す。

[0034] 前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基が挙げられる。置換基 $R_1 \sim R_4$ は同一でもよく、異なってもよい。

[0035] このような第４級アンモニウムとしては、ジオクチルジメチルアンモニウムイオン、ジオクチルジエチルアンモニウムイオン、ジオクチルジプロピルアンモニウムイオン、ジオクチルジブチルアンモニウムイオン、ジオクチルジペンチルアンモニウムイオン、ジオクチルジヘキシルアンモニウムイオン、ジオクチルジヘプチルアンモニウムイオン、ジノニルジメチルアンモニウムイオン、ジノニルジエチルアンモニウムイオン、ジノニルジプロピルアンモニウムイオン、ジノニルジブチルアンモニウムイオン、ジノニルジペンチルアンモニウムイオン、ジノニルジヘキシルアンモニウムイオン、ジノニルジヘプチルアンモニウムイオン、ジノニルジメチルアンモニウムイオン、ジノニルジエチルアンモニウムイオン、ジノニルジプロピルアンモニウムイオン、ジノニルジブチルアンモニウムイオン、ジノニルジペンチルアンモニウムイオン、ジノニルジヘキシルアンモニウムイオン、ジノニルジヘプチルアンモニウムイオン、ジドデシルジメチルアンモニウムイオン等が挙げられる。

- [0036] また、一態様において、前記第4級アンモニウムは、式(1)中、置換基 $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも2つが炭素原子数8～16のアルキル基を示し、残りの置換基が炭素数1～7のアルキル基を示してもよい。前記第4級アンモニウムは、円盤状アモルファスシリカ粒子の生成過程において鑄型として機能するところ、上記の第4級アンモニウムにより良好な分散性を発現できる円盤状アモルファスシリカ粒子を得ることができる。
- [0037] 一態様において、前記第4級アンモニウムの濃度は、 0.1 mmol/L 以上 30 mmol/L 以下であってよい。前記第4級アンモニウムの濃度が、 0.1 mmol/L 以上 30 mmol/L 以下であることで、良好な分散性を発現することができる。前記第4級アンモニウムは、円盤状アモルファスシリカ粒子の生成過程において鑄型として機能するところ、最終的に得られる分散液においては、前記第4級アンモニウムの一部が除去されてもよい。すなわち、前記第4級アンモニウムの濃度は、好ましくは 0.1 mmol/L 以上 20 mmol/L 以下であってよく、より好ましくは 0.1 mmol/L 以上 10 mmol/L 以下であってよい。
- [0038] 上記第4級アンモニウムはハロゲン化物を由来とするものを用いることができる。当該ハロゲン化物としては、例えば、塩化物、臭化物、ヨウ化物等が挙げられる。
- [0039] 本発明のシリカ粒子分散液には、アニオンが含まれる。
- 一態様において、前記アニオンが、アミン水性溶液又は無機塩基水性溶液の少なくともどちらか1種から生じるものであってよい。前記アニオンは、媒体中で水酸化イオンを生成することができる。
- [0040] 本発明においてはアニオンとして水酸化物イオン以外に、炭酸イオン、ハロゲンイオンを含んでいてもよい。ハロゲンイオンは、例えば、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン等が挙げられる。
- [0041] 一態様において、前記アニオンがアミン水性溶液から生じる場合、アミンは、式(2)で表されるアミンであってもよい。

[化3]



式(2)中、置換基 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ は互いに独立した炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基、又は水素原子を示す。

[0042] 上記アミンとしては、第3級アミン、第2級アミン、第3級のアルカノールアミン、第2級のアルカノールアミン、及び第1級のアルカノールアミンが挙げられる。

[0043] 上記第3級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジエチルプロピルアミン、ジエチルブチルアミン、ジエチルペンチルアミン、ジプロピルメチルアミン、ジプロピルエチルアミン、ジプロピルブチルアミン、ジプロピルペンチルアミン、ジブチルメチルアミン、ジブチルエチルアミン、ジブチルプロピルアミン、ジブチルペンチルアミン、ジペンチルメチルアミン、ジペンチルエチルアミン、ジプロピルブチルアミン、ジプロピルペンチルアミン等が挙げられる。

[0044] 上記第2級アミンとしては、例えば、エチル n プロピルアミン、エチルイソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エチルブチルアミン、 n プロピルブチルアミン、ジブチルアミン、エチルペンチルアミン、 n プロピルペンチルアミン、イソプロピルペンチルアミン、ジペンチルアミン、エチルオクチルアミン、 i プロピルオクチルアミン、ブチルオクチルアミン、ジオクチルアミン等が挙げられる。

[0045] 上記第1級アミンとしては、例えば、メチルアミン、エチルアミン、 n プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、オクチルアミン等が挙げられる。

[0046] また、上記第3級のアルカノールアミンとしては、例えば、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、トリプロパノールアミン、トリブタノールアミン、トリペンタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジメチルプロパノールアミン、ジメチルブタノールアミン、ジメチルペンタノールアミン、ジエチルメタノールアミン、ジエチルプロパノールアミン、ジエチルブタノールアミン、ジエチルペンタノールアミン、ジプロピルメタノールアミン、ジプロピルエタノールアミン、ジプロピルブタノールアミン、ジプロピルペンタノールアミン、ジブチルメタノールアミン、ジブチルエタノールアミン、ジブチルプロパノールアミン、ジブチルペンタノールアミン、ジペンチルメタノールアミン、ジペンチルエタノールアミン、ジプロピルブタノールアミン、ジプロピルペンタノールアミン等が挙げられる。

[0047] 上記第2級のアルカノールアミンとしては、例えば、ジメタノールアミン、ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジブタノールアミン、ジペンタノールアミン、モノメタノールモノエタノールアミン、メチルプロパノールアミン、メチルブタノールアミン、メチルペンタノールアミン、エチルメタノールアミン、エチルプロパノールアミン、エチルブタノールアミン、エチルペンタノールアミン、プロピルメタノールアミン、プロピルエタノールアミン、プロピルブタノールアミン、プロピルペンタノールアミン、ブチルメタノールアミン、ブチルエタノールアミン、ブチルプロパノールアミン、ブチルペンタノールアミン、ペンチルメタノールアミン、ペンチルエタノールアミン、プロピルブタノールアミン、プロピルペンタノールアミン等が挙げられる。

[0048] 上記第1級のアルカノールアミンとしては、例えば、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ペンタノールアミン、ペンタノールアミン等が挙げられる。

[0049] 前記アニオンが無機塩基水性溶液から生じる場合、無機塩基は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又はアンモニアであってよい。

[0050] 本発明において、アミン水性溶液又は無機塩基水性溶液とは、水、有機溶

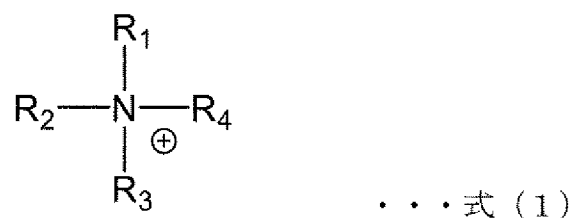
媒、又はこれらの混合物の液体媒体を用いた溶液である。

[0051] 前記有機溶媒は、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類、及び含窒素有機化合物類からなる群から選ばれる少なくとも1種又は2種以上を用いることができる。これらの有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、γ-ブチラクトン等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、キシレン、n-ペンタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の含窒素有機化合物類等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0052] また、本発明によれば、以下のシリカ粒子分散液の製造方法が提供される。

工程（a）：アルカリ性のpHにて、式（1）で表される第4級アンモニウム：

[化4]



と親水性溶媒とを混合する工程、

工程（b）：前記混合溶液中でケイ酸を縮合する工程、及び

工程（c）：pHを酸性に調整後、前記第4級アンモニウムを除去する工程、

を含む、シリカ粒子分散液の製造方法。

[0053] 工程（a）

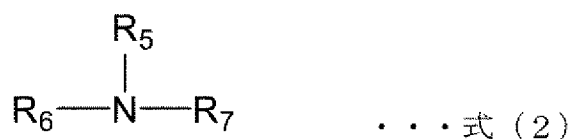
工程（a）は、アルカリ性のpHにて、式（1）で表される第4級アンモニウムと親水性溶媒とを混合する工程である。工程（a）により得られた混合溶液は、第4級アンモニウムを含む溶液である。後述する工程（b）において、当該混合溶液にケイ酸を加えた際に、第4級アンモニウムが界面活性剤として形成するミセル等を鋳型として利用することで、ケイ酸を層状に自己組織化することができる。

[0054] 工程（a）において、前記第4級アンモニウムは、式（1）中、置換基 $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも2つが炭素原子数8～16のアルキル基を示し、残りの置換基が炭素数1～7のアルキル基を示すものを用いることができる。第4級アンモニウムはケイ酸を層状に自己組織化する際の鋳型として機能するところ、前記構造をとることにより最終的に得られるシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子のサイズを適切なものとすることができる。

[0055] また、工程（a）における混合溶液中の第4級アンモニウムの濃度は、 0.1 mmol/L 以上 30 mmol/L 以下とすることができる。第4級アンモニウムの濃度を当該範囲にすることにより、第4級アンモニウムはケイ酸を層状に自己組織化する際の鋳型として適切に機能し、最終的に得られるシリカ粒子分散液において良好な分散性を発現することができる。

[0056] また、工程（a）はアルカリ性のpHで行われるところ、混合溶液のpHをアルカリ性に調整してもよい。混合溶液のpHをアルカリ性とする場合、事前に親水性溶媒のpHをアルカリ性としてもよいし、第4級アンモニウムと親水性溶媒とを混合する際に同時にpHをアルカリ性としてもよいし、第4級アンモニウムと親水性溶媒とを混合後に混合溶液のpHをアルカリ性としてもよい。一態様において、工程（a）は、式（2）で表されるアミン：

[化5]



又は無機塩基の少なくともどちらか1種を添加してpHをアルカリ性に調

整することを含んでもよい。

[0057] 工程（a）が、式（2）で表されるアミンを添加してpHをアルカリ性に調整する場合、工程（a）の混合溶液中の前記アミンの濃度は0.1 mmol/L以上50 mmol/L以下にすることができる。

[0058] 工程（a）が、無機塩基を添加してpHをアルカリ性に調整する場合、工程（a）の前記無機塩基は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又はアンモニアであってよく、混合溶液中の前記無機塩基の濃度が0.1 mmol/L以上50 mmol/L以下にすることができる。

[0059] 前記アミン又は前記無機塩基の濃度を当該範囲とすることにより、工程（a）における混合溶液のpHをアルカリ性に調製することができる。

[0060] 工程（b）

工程（b）は、工程（a）で得られた混合溶液にケイ酸を加え、混合溶液中でケイ酸を縮合する工程である。前記ケイ酸は混合溶液中でケイ酸イオンとして存在する。ケイ酸イオンは、 $(SiO_4)_nH_2O$ によるアニオンで示され、アルカリ溶液中で解離し、 $Si-O^-$ を生じるイオンである。ケイ酸イオンは、混合溶液中の第4級アンモニウムが界面活性剤として形成するミセル等を鋳型として層状に自己組織化することができる。層状に自己組織化したケイ酸イオンは脱水縮合により、シロキサン結合（ $Si-O-Si$ ）を骨格とするシート構造を形成する。

[0061] 前記ケイ酸は公知の方法で製造することができる。前記ケイ酸としては、シリコンアルコキシドの加水分解物、又はケイ酸アルカリ水溶液の陽イオンを除去したものをを用いることができる。

[0062] 前記シリコンアルコキシドは、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等が挙げられる。テトラエトキシシランを用いる場合は、公知の方法により、テトラエトキシシランを水と反応させ、加水分解することでケイ酸を得ることができる。

[0063] 前記ケイ酸アルカリ水溶液は、例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液（水ガラス）、ケイ酸カリウム水溶液、ケイ酸リチウム水溶液等が挙げられる。ケイ

酸ナトリウム水溶液を用いる場合は、公知の方法により得られた無水ケイ酸ナトリウムを水に溶解した水溶液を用いることができる。例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液とH型陽イオン交換樹脂とを接触させ、ナトリウムイオンを除去することができる。前記接触はバッチ式やカラム式で行うことができ、工業的にはイオン交換塔に陽イオン交換樹脂を充填し、ケイ酸アルカリ水溶液を通液する方法を用いることができる。通液速度は空間速度（L／h r）で1～30であり、温度は10～80℃にて行うことができる。陽イオン交換樹脂は、例えば、スルホン酸型のH型強酸性陽イオン交換樹脂、又はカルボン酸型のH型弱酸性陽イオン交換樹脂が挙げられ、好ましくは、スルホン酸型強酸性陽イオン交換樹脂をH型に調整して用いることができる。

[0064] スルホン酸型の強酸性陽イオン交換樹脂は、例えば、オルガノ株式会社製、商品名アンバーライト（登録商標）IR-120Bが挙げられる。

[0065] また、前記ケイ酸アルカリ水溶液は市販品を用いることができ、例えば、株式会社トクヤマ、愛知珪曹工業株式会社、及びオリエンタルシリカコーポレーション等より入手することができる。

[0066] 当該ケイ酸の構造や重合度に特に制限はなく、最も単純な構造ものは四面体構造を有するオルトケイ酸イオン（ SiO_4^{4-} ）であるが、オルトケイ酸イオンが鎖状、環状、層状、かご状、3次元的に縮合した構造であってもよい。

[0067] 前述のとおり、前記ケイ酸には種々の化合物を用いることができる。一態様において、前記ケイ酸は、テトラエトキシシランの加水分解物、又はケイ酸ナトリウム水溶液の陽イオン除去物である。すなわち、好ましくは、前記シリコンアルコキシドが、テトラエトキシシランである。また、好ましくは、前記ケイ酸アルカリ水溶液が、ケイ酸ナトリウム水溶液である。

[0068] 一態様において、工程（b）は、室温～100℃にて混合溶液を攪拌することにより行うことができる。攪拌温度は好ましくは40～80℃であってよく、より好ましくは55～65℃であってよい。攪拌時間は3～12時間であってよく、好ましくは4～8時間であってよい。

[0069] 工程 (c)

工程 (c) は、混合溶液の pH を酸性に調整後、前記第 4 級アンモニウムを除去する工程である。第 4 級アンモニウムを除去することにより、シロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) を骨格とするシート構造が剥離し、円盤状アモルファスシリカ粒子を得ることができ、円盤状アモルファスシリカ粒子を含むシリカ粒子分散液を得ることができる。

[0070] 工程 (c) における混合溶液の pH の調整は、有機酸又は鉱酸を用いて行うことができる。酸性の pH は 1 ～ 7 である。前記有機酸は pH を酸性に調整できれば、特に制限されないが、親水性溶媒に溶解するカルボン酸が好ましい。有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、クエン酸、シュウ酸等が挙げられる。鉱酸としては、例えば、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウ酸等が挙げられる。

[0071] 工程 (c) における第 4 級アンモニウムの除去方法としては、例えば、限外ろ過、透析、陽イオン交換等が挙げられる。

[0072] 工程 (C) において混合溶液中の第 4 級アンモニウムが除去されるところ、最終的に得られるシリカ粒子分散液の第 4 級アンモニウムの濃度は、 0.1 mmol/L 以上 30 mmol/L 以下であり、好ましくは 0.1 mmol/L 以上 15 mmol/L 以下であり、より好ましくは 0.1 mmol/L 以上 5 mmol/L 以下である。

[0073] 本発明は前述のシリカ粒子分散液又は前述の製造方法により得られたシリカ粒子分散液を用いた、円盤状アモルファスシリカ粒子の製造方法を提供する。本発明はシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子を、 300°C 以上 1000°C 未満で加熱する工程を含む、円盤状アモルファスシリカ粒子の製造方法である。

[0074] 当該製造方法において、シリカ粒子分散液に含まれる溶媒を除去した後、電気炉、又は焼成炉にて、 300°C 以上 1000°C 未満の温度範囲で加熱することができる。前記温度範囲は好ましくは 300°C 以上 800°C 未満であってよく、より好ましくは 300°C 以上 600°C 未満であってよい。前記溶

媒の除去工程は、蒸発法等の公知の方法にて行うことができる。

[0075] 本発明において、円盤状アモルファスシリカ粒子及びシリカ粒子分散液を用いて、膜生成用組成物、塗布膜、Langmuir-Blodgett (LB) 膜、自立膜、及びガスバリア膜等を作製することができる。これらの膜形成用組成物、塗布膜、Langmuir-Blodgett (LB) 膜、自立膜、及びガスバリア膜等は、前述の円盤状アモルファスシリカ粒子を含有するため、膜を作製した際に、優れた視認性（光透過性）を有するとともに、水蒸気等の任意の気体の透過を防ぐこと（ガスバリア性）が期待できる。

[0076] 本発明の円盤状アモルファスシリカ粒子及びシリカ粒子分散液を用いて作製された膜形成用組成物は、当該円盤状アモルファスシリカ粒子と、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、及び紫外線硬化樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の樹脂とを含む組成物である。

[0077] 前記樹脂は、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、及びフォスファーゲン系樹脂等が用いられる。

[0078] 前記膜形成用組成物における、円盤状アモルファスシリカ粒子と樹脂との成分割合は特に限定されないが、例えば、円盤状アモルファスシリカ粒子100質量部に対して、樹脂が25～400質量部の質量割合にて含むことができる。

[0079] さらに、当該膜形成用組成物には、硬化反応を促進するために硬化触媒（硬化剤）を含有させることができる。硬化触媒（硬化剤）としては、たとえば、アミノ酸類、金属アルコキシド、金属キレート化合物、有機酸金属塩、過塩素酸類又はその塩、酸類又はその塩、及び金属塩化物からなる群より選ばれる少なくとも1種の硬化触媒である。

[0080] なお、当該膜形成用組成物における、全固形分の濃度は、例えば、1.0質量%～50質量%とすることができる。

[0081] 本発明の円盤状アモルファスシリカ粒子及びシリカ粒子分散液を用いて作製された塗布膜は、円盤状アモルファスシリカ粒子を用いて基板上に作製さ

れたものであればよく、当該分散液、又は前記膜形成用組成物を基板上に塗布した塗布膜である。

[0082] 基材はガラス、プラスチック、シリコンウェハー等からなる各種基材が用いられる。基材表面に塗布する方法としてはディッピング法、スピン法、スプレー法等の通常行われる方法が適用できる。中でも面積度の観点からディッピング法、スピン法が特に好ましい。

[0083] 本発明の本発明の円盤状アモルファスシリカ粒子及びシリカ粒子分散液を用いて作製されたLangmuir-Blodgett (LB) 膜は、円盤状アモルファスシリカ粒子を用いてLangmuir-Blodgett (LB) 法により基板上に作製されたものであれば良く、当該分散液、又は前記膜形成用組成物を用いて、Langmuir-Blodgett (LB) 法により基板上に作製された単分子の膜である。Langmuir-Blodgett (LB) 法により作製された膜は、例えば、円盤状アモルファスシリカ粒子を含むシリカ分散液を、シリコンウェハー基板に滴下し、スピコートさせることで、溶媒の揮発と同時にシリコンウェハー上に作製することができる。

[0084] 本発明の円盤状アモルファスシリカ粒子及びシリカ粒子分散液を用いて作製された自立膜は、円盤状アモルファスシリカ粒子を用いて作製されたものであればよく、当該分散液、又は前記膜形成用組成物を用いて作製した自立膜である。

[0085] 自立膜とは基材等の支持材を要せずに自立できる膜を指す。例えば、前記シリカ粒子分散液又は膜形成用組成物を基材に塗布し、溶媒を除去した後、硬化処理を行うことで形成した膜を、基材から剥離することで作製することができる。

[0086] 本発明の円盤状アモルファスシリカ粒子及びシリカ粒子分散液によれば、前述のように優れた光透過性とガスバリア性を有する膜を得ることができる。したがって、当該膜は例えば、食品用ラップや半導体電子部品用カバーテープ等の視認性と水蒸気等からの保護が求められる製品に利用することが可

能である。

実施例

[0087] 以下、本発明を具体的に説明する。なお、本発明はいかなる意味においても、以下の実施例によって限定されるものではない。

[0088] (評価方法)

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察: HITACHI 社製 装置名: S-5500 を使用した。

原子間力顕微鏡 (AFM) 厚み測定: Digital Instruments 社製 装置名: Nanoscope III を使用してタッピングモードで測定した。カンチレバー (探査針) は BRUKER 社製の標準 Si 製プローブ (製品名: 従来型汎用 Tapping AFM 用 プローブ NCHV) を使用した。

XRD 測定: RIGAKU 社製 装置名: Ultima III を使用して測定した。

FT-IR スペクトル分析: 日本分光社製 装置名: FT/IR-6100 を使用し KBr 法で測定した。

固体 NMR 測定: JEOL 社製 装置名: ECX-400 を使用して測定した。

[0089] (実施例 1)

200 mL ガラスフラスコに純水 120 g を入れ、ジドデシルジメチルアンモニウム臭化物 (東京化成工業株式会社製 純度 98%) 0.8 g とトリエタノールアミン (富士フイルム和光純薬株式会社製 純度 98%) 0.21 g を加えて、シンフレックスで 60°C を保持しながら 1 時間攪拌し、反応溶液を調製した。調製した反応溶液に、テトラエトキシシラン (キシダ化学株式会社製 純度 99%) 0.12 g を 60 分かけて滴下して、さらにシンフレックスで液温 60°C を保持しながら 12 時間攪拌し、シリカ粒子-界面活性剤複合体の分散液を調製した。

[0090] 調製した分散液 20 mL を透析セルロースチューブ (アズワン社製 製品

名：ヴィスキングチューブ）に入れて、2 M酢酸水溶液とエタノールを体積比1：1で混合した透析液250 mLに室温で24時間浸漬した。透析液を新しいものに入れ替えて24時間浸漬する操作をさらに2回繰り返し、透析チューブ内の液が無色透明になるまで透析した。透析膜チューブ内の液を回収し、シリカ粒子分散液10 mLを得た。SiO₂濃度は0.03質量%であった。

[0091] 得られたシリカ粒子分散液をエタノールで300倍に希釈し、シリコンウェハー（アズワン社製）にスポイトで10 μ L滴下し、5秒かけて回転数を2000 rpmまで増大させ、25秒間スピコートを実施して観察試料を作成した。得られた試料をSEM観察すると円盤状のシリカ粒子が確認でき、平均直径は500 nmであった。また、AFM分析するとシリカ粒子の平均厚みは1 nmであった（図2及び図3参照）。

[0092] 得られたシリカ粒子分散液10 mLをメンブレンフィルター（メルク株式会社製0.1 μ m口径）で吸引ろ過し、フィルター上にシリカ粒子積層膜を作製した。フィルターごとシリカ粒子積層膜のXRD測定を実施したところ、 $2\theta = 9.1^\circ$ 付近にシリカ粒子積層膜由来のピークを確認した（図4参照）。ブラッグの式より $d = 0.98$ nmであることから積層膜を構成するシリカ粒子1枚分の厚みは約1 nmであると推定した。

[0093] 得られたシリカ粒子分散液をシャーレ上で加熱乾燥し、得られた白色粉末のFT-IRスペクトルを測定した。1050 cm^{-1} 付近にSi-O-Si結合の伸縮振動に由来する吸収バンドを確認した（図5参照）。

[0094] （実施例2）

テトラエトキシシランの量を実施例1の5倍である0.6 gに変更した以外は実施例1と同じ条件でシリカ粒子分散液を作製した。

[0095] 実施例1と同様の手順でSEM観察すると、実施例1と同様の直径500 nmの円盤状シリカ粒子の他に、平均粒子径20 nmの球状粒子も副生していることが確認できた。また、AFM分析するとシリカ粒子の平均厚みは1 nmであった。

[0096] (実施例3)

テトラエトキシシランの量を実施例1の5倍である0.6gに変更し、トリエタノールアミンの量を実施例1の4倍である0.84gに変更した以外は実施例1と同じ条件でシリカ粒子分散液を作製した。

[0097] 実施例1と同様の手順でSEM観察すると円盤状のシリカ粒子が確認でき、平均直径は200nmであった。また、AFM分析するとシリカ粒子の平均厚みは1nmであった。

[0098] (実施例4)

ジドデシルジメチルアンモニウム臭化物の量を実施例1の0.02倍である0.016gに変更した以外は実施例1と同じ条件でシリカ粒子分散液を作製した。

[0099] 実施例1と同様の手順でSEM観察すると円盤状のシリカ粒子が確認でき、平均直径は500nmであった。また、AFM分析するとシリカ粒子の平均厚みは1nmであった。

[0100] (実施例5)

ジドデシルジメチルアンモニウム臭化物の量を実施例1の1.5倍である1.2gに変更した以外は実施例1と同じ条件でシリカ粒子分散液を作製した。

[0101] 実施例1と同様の手順でSEM観察すると円盤状のシリカ粒子が確認でき、平均直径は500nmであった。また、AFM分析するとシリカ粒子の平均厚みは1nmであった。

[0102] (実施例6)

トリエタノールアミンの量を実施例1の4倍である0.84gに変更した以外は実施例1と同じ条件でシリカ粒子分散液を作製した。

[0103] (実施例7)

ジドデシルジメチルアンモニウム臭化物の量を実施例1の0.75倍である0.6gに変更し、ジドデシルジメチルアンモニウム臭化物（東京化成工業株式会社製 純度98%）0.35gをさらに加えた以外は実施例1と同じ

条件でシリカ粒子分散液を作製した。

[0104] 実施例 1 と同様の手順で SEM 観察すると円盤状のシリカ粒子が確認でき、平均直径は 150 nm であった。また、AFM 分析するとシリカ粒子の平均厚みは 1 nm であった。

[0105] (実施例 8)

ジドデシルジメチルアンモニウム臭化物の量を実施例 1 の 0.5 倍である 0.4 g に変更し、ジドデシルジメチルアンモニウム臭化物（東京化成工業株式会社製 純度 98%）0.18 g をさらに加えた以外は実施例 1 と同じ条件でシリカ粒子分散液を作製した。

[0106] 実施例 1 と同様の手順で SEM 観察すると円盤状のシリカ粒子が確認でき、平均直径は 50 nm であった。また、AFM 分析するとシリカ粒子の平均厚みは 1 nm であった。

[0107] (実施例 9)

3 L ガラスフラスコに純水 1700 g とジドデシルジメチルアンモニウム臭化物（東京化成工業株式会社製 純度 98%）16 g を入れて、オイルバスで液温 80℃ を保持しながら 1 時間攪拌し、反応溶液を調製した。1 L ポリスチレン製容器に、活性ケイ酸水溶液（ケイ酸アルカリ水溶液からイオン交換樹脂で陽イオンを除去したもの SiO₂ 濃度は 3.4 質量%）20.4 g とトリエタノールアミン（富士フイルム和光純薬株式会社製 純度 98%）4.2 g と純水 700 g を入れて、マグネットスターラーで 1 時間攪拌してケイ酸溶液を調製した。液温 80℃ を保持しながら反応溶液にケイ酸溶液を 120 分で滴下して、さらにオイルバスで液温 80℃ を保持しながら 6 時間攪拌し、シリカ粒子-界面活性剤複合体の分散液を調製した。

[0108] 実施例 1 と同様の手順で SEM 観察すると円盤状のシリカ粒子が確認でき、平均直径は 100 nm であった。また、AFM 分析するとシリカ粒子の平均厚みは 1 nm であった。

[0109] (実施例 10)

3 L ガラスフラスコに純水 2400 g とジドデシルジメチルアンモニウム

臭化物（東京化成工業株式会社製 純度 98%）80 g とトリエタノールアミン（富士フィルム和光純薬株式会社製 純度 98%）4.2 g を入れて、オイルバスで液温 80℃を保持しながら 1 時間攪拌し、反応溶液を調製した。調製した反応溶液に、テトラエトキシシラン（キシダ化学株式会社製 純度 99%）24 g を 60 分で滴下して、さらにオイルバスで液温 80℃を保持しながら 6 時間攪拌し、シリカ粒子－界面活性剤複合体の分散液を調製した。2 M 酢酸水溶液とエタノールを体積比 1 : 1 で混合して洗浄液を調製した。洗浄液 1 L と分散液 1 L を混合した後、限外ろ過装置（分画分子量 20 万、ポリアミド製メンブレンフィルター）で加圧ろ過した。ろ液が 1 L に到達する毎に洗浄液 1 L を追加する操作を 5 回繰り返した後に、さらに加圧ろ過を継続して濃縮した。濃縮液を回収し、シリカ粒子分散液 90 mL を得た。ろ過後に回収した分散液の SiO₂濃度は 3.2 質量%であった。

[0110] 実施例 1 と同様の手順で SEM 観察すると円盤状のシリカ粒子が確認でき、平均直径は 100 nm であった。また、AFM 分析するとシリカ粒子の平均厚みは 1 nm であった。

[0111] （比較例 1）

実施例 1 において、トリエタノールアミンを添加しなかった事以外は実施例 1 と同じ条件で実施した。実施例 1 と同様の手順で SEM 観察すると円盤状のシリカ粒子は確認できず、球状シリカの凝集体であった。

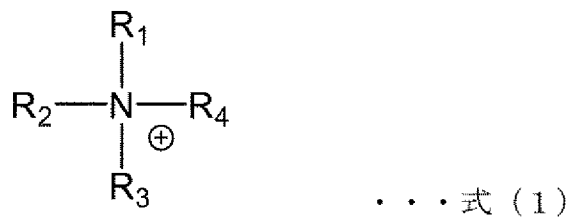
産業上の利用可能性

[0112] 本発明の円盤状アモルファスシリカ粒子及びシリカ粒子分散液は、従来のシリカナノシートではなし得なかった優れた分散性という顕著な技術的效果を有する。また、本発明の円盤状アモルファスシリカ粒子及びシリカ粒子分散液は、基板に塗布した時に均一な膜厚の円盤状アモルファスシリカ粒子の薄膜となりガスバリア膜等に利用可能である。したがって、本発明はシリカ粒子又はガスバリア膜等を利用する、化学産業、日用品産業、食品産業をはじめとする各種製造業等の産業の各分野において高い利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] 平均直径が30 nm以上1000 nm以下であり、及び
平均厚さが0.1 nm以上3 nm以下である、
円盤状アモルファスシリカ粒子。
- [請求項2] 単層構造又は二層構造である、請求項1に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子、
式(1)で表される第4級アンモニウム：

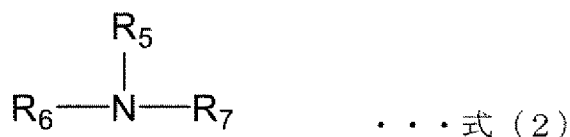
[化1]



式(1)中、置換基 $R_1 \sim R_4$ は互いに独立した炭素原子数1～16のアルキル基を示す、及び
アニオン、
を含む、シリカ粒子分散液。

- [請求項4] 前記円盤状アモルファスシリカ粒子の濃度が、 SiO_2 換算濃度で0.01質量%以上30.0質量%以下である、請求項3に記載のシリカ粒子分散液。
- [請求項5] 前記アニオンが、アミン水性溶液又は無機塩基水性溶液の少なくともどちらか1種から生じる、請求項3又は4に記載のシリカ粒子分散液。
- [請求項6] 前記アニオンがアミン水性溶液から生じる場合、アミンが、式(2)で表されるアミン：

[化2]



式（２）中、置換基 $R_5 \sim R_7$ は互いに独立した炭素原子数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 5 のアルコキシ基、又は水素原子を示す、

である、請求項 5 に記載のシリカ粒子分散液。

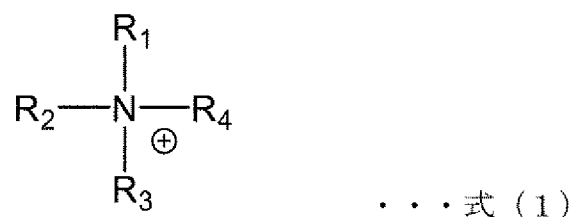
[請求項 7] 前記アニオンが無機塩基水性溶液から生じる場合、無機塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又はアンモニアである、請求項 5 に記載のシリカ粒子分散液。

[請求項 8] 前記第 4 級アンモニウムが、式（１）中、置換基 $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも 2 つが炭素原子数 8 ～ 16 のアルキル基を示し、残りの置換基が炭素数 1 ～ 7 のアルキル基を示す、請求項 3 ～ 7 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液。

[請求項 9] 前記第 4 級アンモニウムの濃度が、 0.1 mmol/L 以上 30 mmol/L 以下である、請求項 3 ～ 8 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液。

[請求項 10] 工程（a）：アルカリ性の pH にて、式（１）で表される第 4 級アンモニウム：

[化 3]



と親水性溶媒とを混合する工程、

工程（b）：前記混合溶液中でケイ酸を縮合する工程、及び

工程（c）：pH を酸性に調整後、前記第 4 級アンモニウムを除去する工程、

を含む、シリカ粒子分散液の製造方法。

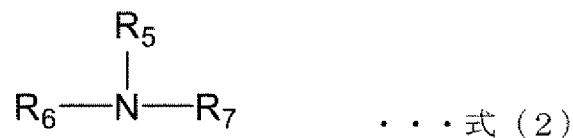
[請求項 11] 式（１）中、置換基 $R_1 \sim R_4$ のうち、少なくとも 2 つが炭素原子数 8 ～ 16 のアルキル基を示し、残りの置換基が炭素数 1 ～ 7 のアル

キル基を示す、請求項 10 に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[請求項12] 工程 (a) の混合溶液中の第 4 級アンモニウムの濃度が 0.1 mmol/L 以上 30 mmol/L 以下である、請求項 10 又は 11 に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[請求項13] 工程 (a) が、式 (2) で表されるアミン：

[化4]



又は無機塩基の少なくともどちらか 1 種を添加して pH をアルカリ性に調整することを含む、請求項 10～12 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[請求項14] 工程 (a) が、式 (2) で表されるアミンを添加して pH をアルカリ性に調整する場合、工程 (a) の混合溶液中の前記アミンの濃度が 0.1 mmol/L 以上 50 mmol/L 以下である、請求項 13 に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[請求項15] 工程 (a) が、無機塩基を添加して pH をアルカリ性に調整する場合、工程 (a) の前記無機塩基が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、又はアンモニアであり、混合溶液中の前記無機塩基の濃度が 0.1 mmol/L 以上 50 mmol/L 以下である、請求項 13 に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[請求項16] 工程 (b) のケイ酸が、シリコンアルコキシドの加水分解物、又はケイ酸アルカリ水溶液の陽イオン除去物である、請求項 10～15 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[請求項17] 前記ケイ酸が、テトラエトキシシランの加水分解物、又はケイ酸ナトリウム水溶液の陽イオン除去物である、請求項 16 に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[請求項18] 工程 (b) が、室温～100℃にて攪拌することにより行われる、

請求項 10～17 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[請求項19] 工程 (c) における pH の調整が、有機酸又は鉍酸を用いて行われる、請求項 10～18 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[請求項20] 工程 (c) における前記第 4 級アンモニウム除去が、限外ろ過、透析、陽イオン交換により行われる、請求項 10～19 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液の製造方法。

[請求項21] 請求項 3～9 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子又は請求項 10～20 のいずれか一項に記載の製造方法により得られるシリカ粒子分散液に含まれるシリカ粒子を、300℃以上1000℃未満で加熱する工程含む、円盤状アモルファスシリカ粒子の製造方法。

[請求項22] 請求項 1 若しくは 2 に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は請求項 3～9 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液を用いて作製された膜形成用組成物。

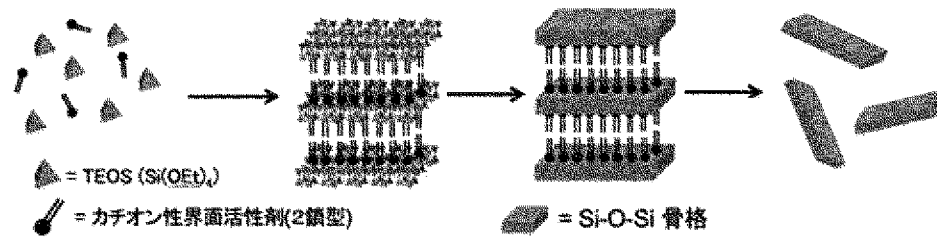
[請求項23] 請求項 1 若しくは 2 に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は請求項 3～9 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液を用いて作製された塗布膜。

[請求項24] 請求項 1 若しくは 2 に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は請求項 3～9 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液を用いて作製された Langmuir-Blodgett (LB) 膜。

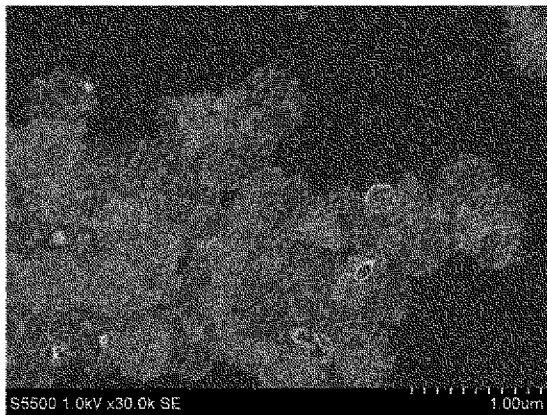
[請求項25] 請求項 1 若しくは 2 に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は請求項 3～9 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液を用いて作製された自立膜。

[請求項26] 請求項 1 若しくは 2 に記載の円盤状アモルファスシリカ粒子又は請求項 3～9 のいずれか一項に記載のシリカ粒子分散液を用いて作製されたガスバリア膜。

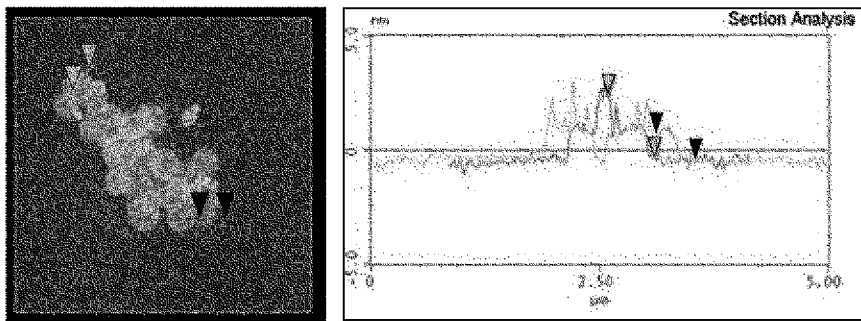
[図1]



[図2]



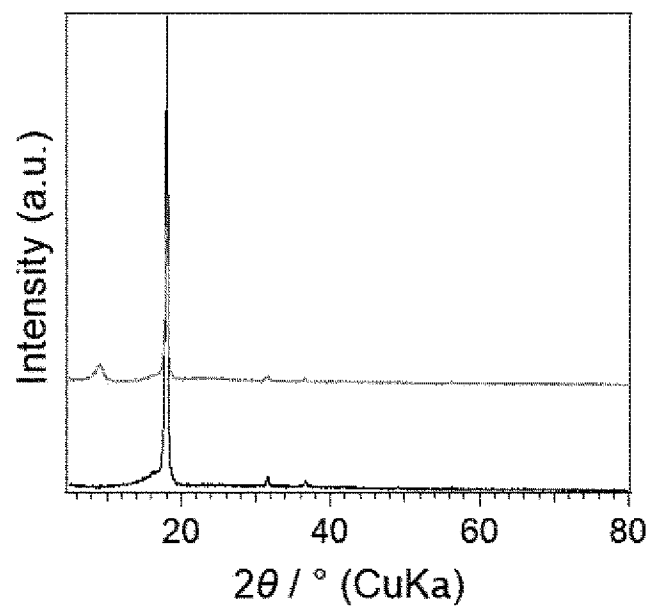
[図3]



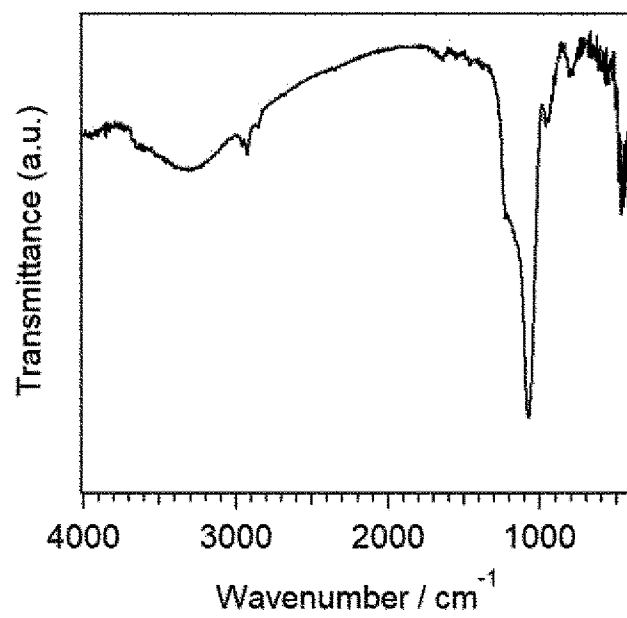
▼の高さの差: 1.100 nm → 1枚の厚み

▼の高さの差: 2.677 nm → 2枚重なってる

[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/029224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C01B 33/18**(2006.01)i; **C01B 33/141**(2006.01)i; **C09C 1/28**(2006.01)i; **C09D 17/00**(2006.01)i

FI: C01B33/18 Z; C01B33/141; C09C1/28; C09D17/00

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)

C01B33/18; C01B33/141; C09C1/28; C09D17/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/039212 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 21 March 2013 (2013-03-21) entire text	1-26
A	JP 2010-184856 A (MIZUSAWA IND. CHEM., LTD.) 26 August 2010 (2010-08-26) entire text	1-26
A	JP 2009-149493 A (JGC CATALYSTS & CHEMICALS LTD.) 09 July 2009 (2009-07-09) entire text	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

10 October 2023

Date of mailing of the international search report

24 October 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/029224

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2013/039212	A1	21 March 2013	US	2013/0075651	A1
				entire text		
				US	2016/0319173	A1
				EP	2757070	A1
				EP	3168191	A1
				CN	103748037	A
				KR	10-2014-0071356	A
				KR	10-2019-0097307	A
				CN	105800622	A
				JP	2016-216344	A

JP	2010-184856	A	26 August 2010	WO	2010/082442	A1
				entire text		

JP	2009-149493	A	09 July 2009	US	2011/0209413	A1
				entire text		
				US	2016/0186030	A1
				WO	2010/052945	A1

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 33/18(2006.01)i; C01B 33/141(2006.01)i; C09C 1/28(2006.01)i; C09D 17/00(2006.01)i FI: C01B33/18 Z; C01B33/141; C09C1/28; C09D17/00										
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）） C01B33/18; C01B33/141; C09C1/28; C09D17/00										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
国際調査で使用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); JSTChina (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								
A	WO 2013/039212 A1 (日産化学工業株式会社) 21.03.2013 (2013 - 03 - 21) 全文	1-26								
A	JP 2010-184856 A (水澤化学工業株式会社) 26.08.2010 (2010 - 08 - 26) 全文	1-26								
A	JP 2009-149493 A (日揮触媒化成株式会社) 09.07.2009 (2009 - 07 - 09) 全文	1-26								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 10.10.2023	国際調査報告の発送日 24.10.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 磯部 香 4G 3637 電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/029224

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2013/039212	A1	21.03.2013	US	2013/0075651	A1	
				全文			
				US	2016/0319173	A1	
				EP	2757070	A1	
				EP	3168191	A1	
				CN	103748037	A	
				KR	10-2014-0071356	A	
				KR	10-2019-0097307	A	
				CN	105800622	A	
				JP	2016-216344	A	

JP	2010-184856	A	26.08.2010	WO	2010/082442	A1	
				全文			

JP	2009-149493	A	09.07.2009	US	2011/0209413	A1	
				全文			
				US	2016/0186030	A1	
				WO	2010/052945	A1	
