

(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
2020年3月5日(05.03.2020)



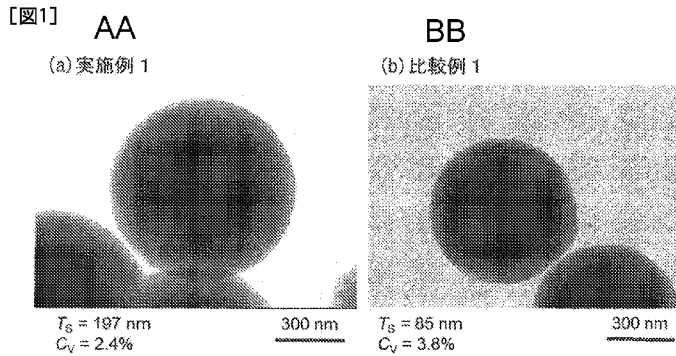
(10) 国際公開番号

WO 2020/045077 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/031828
- (22) 国際出願日: 2019年8月13日(13.08.2019)
- (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 2018-159597 2018年8月28日(28.08.2018) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP). 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 福田 大祐 (FUKUDA, Daisuke); 〒1080075 東京都港区港南2-18-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 長尾 大輔 (NAGAO, Daisuke); 〒9808577 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 Miyagi (JP). 石井 治之 (ISHII, Haruyuki); 〒9808577 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 Miyagi (JP). 石川 椿峰 (ISHIKAWA, Shunho); 〒9808577 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 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人秀和特許事務所 (IP FIRM SHUWA); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス 21ビル8階 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CORE-SHELL POROUS SILICA PARTICLES

(54) 発明の名称: コアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法



AA Example 1
BB Comparative example 1

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a method for producing core-shell porous silica particles wherein shells are increased in the film thickness. The problem is solved by a method for producing core-shell porous silica particles, which comprises (a) a preparation step, (b) a shell precursor formation step, (c) a shell formation step, (d) a preparation step, (e) a shell precursor formation step and (f) a shell formation step, and in which the steps (d) to (f) are repeated one to three more times (inclusive) and in this case, a shell formation step in the step (d) is the shell formation step in the step (f).

(57) 要約: 本発明の課題は、シェルが厚膜化されたコアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法の提供であり、該課題を、(a) 準備工程、(b) シェル前駆体形成工程、(c) シェル形成工程、(d) 準備工程、(e) シェル前駆体形成工程、及び(f) シェル形成工程を含み、前記工程(d)乃至(f)は、さらに1回以上3回以下繰り返され、その場合の工程(d)におけるシェル形成工程とは、工程(f)のシェル形成工程のことである、コアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法で解決する。

WO 2020/045077 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

明 細 書

発明の名称：コアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 多孔質シリカをはじめとする多孔質材料は、その比表面積の大きさから吸着剤や触媒として広く利用されており、また形状を粒子状にすることで用途の拡大が期待される。例えば、2～50 nm程度の細孔径を有するメソポーラスシリカ粒子（MSP）においては、粒径が100 nmであればドラッグデリバリー、ミクロンサイズであれば液体クロマトグラフィー用カラムの充填剤として応用が可能である。この場合、粒度ができるだけ均一であること、すなわち単分散系であることが要求される。さらには、多孔質シリカを液体クロマトグラフィー用充填材として用いる場合、該多孔質シリカには、送液抵抗が小さいこと、および分離効率が高いことが要求される。

[0003] 送液抵抗を小さくするためには、多孔質シリカの粒子径を大きくすればよい。しかし、多孔質シリカの粒子径を大きくすると、多孔質シリカに吸着され、多孔質シリカの中心部に到達した被分離物質が、多孔質シリカから放出されるまでに時間がかかるため、分離効率が低くなる。一方、分離効率を高くするために、多孔質シリカの粒子径を小さくすると、送液抵抗が大きくなる。

[0004] 小さい送液抵抗（圧力損失抑制）および高い分離効率を両立させるためには、無孔質のシリカコア粒子の表面を、多孔質のシリカからなるシェルで覆ったコアシェル型シリカ粒子を用いることが考えられる。該コアシェル型シリカ粒子は、中心部に無孔質のシリカコア粒子を有するため、コアシェル型シリカ粒子に吸着された被分離物質が表面付近のシェルに留まる。よって、被分離物質がコアシェル型シリカ粒子に吸着されてから放出されるまでの時間が短く、分離効率が高い。また、シリカコア粒子を大きくすれば、シェル

の厚さを抑えつつコアシェル型シリカ粒子の粒子径を大きくできるため、分離効率を低下させることなく、送液抵抗を小さくできる。

[0005] これまで様々なコアシェル型シリカ粒子が開発されている（例えば、特許文献1、非特許文献1）。球形度が高く、粒度分布が狭いコアシェル型シリカ粒子及びその製造方法も開発されている（特許文献2）。

また、単分散化およびピーク細孔径が増大したコアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法も開発されている（特許文献3）。しかし、該方法で形成された粒子は、さらに厚膜化されることなどの改良の余地がある。

厚膜化する技術としては、例えば、シェルの原料として微粒子を用いる場合として、所望のシェル厚が得られるまでシェル形成（コーティング）を多数回繰り返す技術が知られている（特許文献4、特許文献5）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2012-171833号公報
特許文献2：国際公開2007/122930号
特許文献3：国際公開2017/141821号
特許文献4：米国特許第3505785号明細書
特許文献5：米国特許出願公開第2007/0189944号明細書

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：J. Zhang et al., Journal of Colloid and Interface Science, 361 (2011) 16-24

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、シェルが厚膜化されたコアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは鋭意検討した結果、無孔質シリカ粒子の表面に多孔質シェル

を多段階で形成することで上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。本発明は以下の通りである。

[0010] [1] (a) 無孔質シリカ粒子、カチオン性界面活性剤、塩基性触媒、及びアルコールを含む水溶液を準備する準備工程、(b) 該水溶液にシリカ源を添加し、前記無孔質シリカ粒子の表面にシェル前駆体を形成するシェル前駆体形成工程、(c) 該シェル前駆体からカチオン性界面活性剤を除去し、多孔質のシェルを形成するシェル形成工程、(d) 該シェル形成工程で得られた多孔質シリカ粒子、カチオン性界面活性剤、塩基性触媒、及びアルコールを含む水溶液を準備する準備工程、(e) 該水溶液にシリカ源を添加し、前記多孔質シリカ粒子の表面にシェル前駆体を形成するシェル前駆体形成工程、及び(f) 該シェル前駆体からカチオン性界面活性剤を除去し、多孔質のシェルを形成するシェル形成工程を含み、前記工程(d)乃至(f)は、さらに1回以上3回以下繰り返され、その場合の工程(d)におけるシェル形成工程とは、工程(f)のシェル形成工程のことである、コアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法。

[2] 前記カチオン性界面活性剤が、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムハライド及び／又はオクタデシルトリメチルアンモニウムハライドである、

[1]に記載の製造方法。

[3] 前記塩基性触媒がアンモニアである、[1]又は[2]に記載の製造方法。

[4] 前記アルコールがエタノールである、[1]～[3]のいずれかに記載の製造方法。

[5] 前記シリカ源がテトラエトキシシランである、[1]～[4]のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、シェルが厚膜化されたコアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法を提供することができる。詳細には、コア粒子に対しシェル形成を1回だけ行った場合よりも十分な厚膜化されたコアシェル型多孔質シリカ粒

子を得ることができる。また、本発明によれば、崩壊しにくい安定したシェルを形成することができる。さらに、細孔が埋まってしまうことなどの欠点のない、所望の細孔構造を形成することができる。

すなわち、本発明によれば、十分に厚膜化され、所望の細孔構造を有し、崩壊しにくい安定したシェルを有するコアシェル型多孔質シリカ粒子を、短時間に簡便に低コストで製造することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] (a) は、実施例1で得た粒子の走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 画像であり (図面代用写真)、(b) は、比較例1で得た粒子の走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 画像である (図面代用写真)。

[図2] 実施例1および比較例1で得られた、(a) 窒素吸脱着等温線を示す図と (b) 細孔分布を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明は、(a) 無孔質シリカ粒子、カチオン性界面活性剤、塩基性触媒、及びアルコールを含む水溶液を準備する準備工程、(b) 該水溶液にシリカ源を添加し、前記無孔質シリカ粒子の表面にシェル前駆体を形成するシェル前駆体形成工程、(c) 該シェル前駆体からカチオン性界面活性剤を除去し、多孔質のシェルを形成するシェル形成工程、(d) 該シェル形成工程で得られた多孔質シリカ粒子、カチオン性界面活性剤、塩基性触媒、及びアルコールを含む水溶液を準備する準備工程、(e) 該水溶液にシリカ源を添加し、前記多孔質シリカ粒子の表面にシェル前駆体を形成するシェル前駆体形成工程、及び (f) 該シェル前駆体からカチオン性界面活性剤を除去し、多孔質のシェルを形成するシェル形成工程を含み、前記工程 (d) 乃至 (f) は、さらに1回以上3回以下繰り返され、その場合の工程 (d) におけるシェル形成工程とは、工程 (f) のシェル形成工程のことである、コアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法である。

本発明の製造方法は、前記各工程を含むが、その他の工程を含んでもよい。

[0014] <1. 工程 (a) : 準備工程>

本発明は、無孔質シリカ粒子、カチオン性界面活性剤、塩基性触媒、及びアルコールを含む水溶液を準備する準備工程を含む。該準備工程は、その他の工程を含んでもよい。ここで、本明細書における水溶液とは、物質が水に溶解した液体のことであってもよいし、物質が水に分散した液体であってもよい。すなわち、該水溶液の水は、溶媒であってもよいし、分散媒であってもよい。

[0015] (無孔質シリカ粒子)

本工程における無孔質シリカ粒子は、本発明の製造方法で製造されるコアシェル型多孔質シリカ粒子のコア粒子として用いられるものであり、実質的に無孔質である。

実質的に無孔質とは、窒素ガス吸着法にて測定したコア粒子の比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを意味する。コア粒子の比表面積を $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることにより、コアシェル型シリカを液体クロマトグラフィー用充填材として用いた場合、シェルに吸着された被分離物質がコア粒子に吸着されることがなく、分離効率が高くなる。コア粒子の比表面積は、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。

本工程における無孔質シリカ粒子は、市販のものを用いてもよく、例えば、特許文献3の実施例に記載した製造方法で製造してもよい。

[0016] 本工程における無孔質シリカ粒子の体積平均粒径 (D_v) は、無孔質シリカ粒子の反応溶液中での分散安定性確保の観点から、通常 20 nm 以上、好ましくは 30 nm 以上、より好ましくは 40 nm 以上である。一方で、コアシェル型多孔質シリカ粒子中の無孔質シリカ粒子体積分率を低く抑えるという観点から、通常 $1.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1.2 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以下である。

尚、体積平均粒径 (D_v) は、例えば、電子顕微鏡にて撮影した粒子像から 100 個程度の粒子を無作為に選びだし、その粒径を測定することによって得られる。

[0017] 本工程における無孔質シリカ粒子の粒径分散度 (C_v) は、最終的に製造されるコアシェル型多孔質シリカ粒子の高充填化の観点から、通常15%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは8%以下である。また、通常0%より大きい。

尚、粒径分散度 (C_v) も、例えば、電子顕微鏡にて撮影した粒子像から100個程度の粒子を無作為に選びだし、その粒径を測定することによって得られる。

[0018] 本工程により準備される無孔質シリカ粒子の、シェル前駆体形成工程 (b) における反応体積に対する体積分率を一定の値より大きくすることで、シリカ源のほぼ全量がシェルの形成に消費されるため、新たな多孔質シリカ粒子の生成が抑えられる。すなわち、反応体積に対する無孔質コア粒子の体積分率が小さすぎると、微小な多孔質シリカ粒子が生成する可能性があることから、通常0.001 vol%以上、好ましくは0.010 vol%以上、より好ましくは0.020 vol%以上である。一方で、溶液中での無孔質シリカ粒子間の衝突頻度低減の観点から、通常50 vol%以下、好ましくは20 vol%以下、より好ましくは10 vol%以下である。

[0019] (無孔質シリカ粒子の製造方法)

本工程における無孔質シリカ粒子の製造方法は特に制限されない。例えば、特許文献3の実施例における「コア粒子(無孔質シリカ粒子)の調製例1」に記載の製造方法が挙げられる。該実施例の製造方法では、内容積が110 mlの小型密閉式ガラス反応器を用い、攪拌はマグネティックスターラーにより反応溶液が均一になるように行った。

[0020] (カチオン性界面活性剤)

本工程におけるカチオン性界面活性剤は、シェルに細孔を形成するためのテンプレートとして働く。カチオン性界面活性剤の種類および濃度は、シェルの細孔の形状に大きな影響を与える。本工程では、1種のカチオン性界面活性剤を用いてもよく、2種以上を併用してもよいが、均一な細孔を有するシェルを形成するためには1種を用いることが好ましい。

本工程におけるカチオン性界面活性剤の種類は、本発明の所望の効果が奏されれば特に制限されないが、アルキルアンモニウムハライド、アルキルアミンが好ましい。

[0021] アルキルアンモニウムハライドとしては、テトラデシルトリメチルアンモニウムハライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムハライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムハライド、エイコシルトリメチルアンモニウムハライド、ドコシルトリメチルアンモニウムハライド等が挙げられる。中でも、形成する細孔径の大きさの観点から、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムハライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムハライドが好ましく、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（セチルトリメチルアンモニウムブロミド；CTAB）、オクタデシルトリメチルアンモニウムブロミドがより好ましい。

アルキルアミンとしては、炭素数が8～20の直鎖アルキルアミンが挙げられ、均一な細孔を形成しやすい点から、ドデシルアミンが特に好ましい。

[0022] カチオン性界面活性剤の濃度は、テンプレートとしての効果が十分に発揮されるように、総量で、通常0.1 mM以上、好ましくは1 mM以上、より好ましくは5 mM以上である。一方で、均一な細孔を形成するために、総量で、通常1000 mM以下、好ましくは500 mM以下、より好ましくは100 mM以下である。

[0023] （塩基性触媒）

本工程における塩基性触媒は特に制限されず、コアシェル型多孔質シリカ粒子の製造に用いることのできる無機及び有機の塩基性触媒を適宜用いることができる。1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、窒素系の塩基性触媒であるアンモニウム又はアミン系の塩基性触媒が好ましく、反応性の高いアンモニアがより好ましい。さらに、アンモニアを用いる場合、安全性の観点からアンモニア水溶液を用いることが好ましい。

[0024] 塩基性触媒の濃度は、反応促進の観点から、総量で、通常0.01 mM以上、好ましくは0.05 mM以上、より好ましくは0.1 mM以上、さらに

好ましくは1 mM以上、特に好ましくは10 mM以上である。一方で、反応制御性の観点から、総量で、通常10 M以下、好ましくは5 M以下、より好ましくは3 M以下、さらに好ましくは500 mM以下、特に好ましくは100 mM以下である。

[0025] (アルコール)

本工程におけるアルコールは、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、エチレングリコールおよびグリセリンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、シリカ原料の溶解性が良好である点から、メタノール、エタノールが好ましく、エタノールがより好ましい。

[0026] アルコールの濃度は、通常0.1 M以上、好ましくは0.5 M以上、より好ましくは1 M以上である。一方で、通常18 M以下、好ましくは17 M以下、より好ましくは15 M以下である。

[0027] 多孔質シリカを生成するシリカ源として、例えば、テトラエトキシシランを使用した場合、アルコール濃度を0.1 M以上とすることにより、アルコキシシランの加水分解を適当な速度に制御でき、シリカコア粒子の表面に均一に多孔質シリカを形成できる。また、アルコール濃度が18 M超となると、効率のよい多孔質シリカ製造の妨げとなる。

[0028] (その他)

本工程では、本発明の所望の効果が奏されれば、上記成分以外の成分を加えて水溶液を準備することができる。

[0029] <2. 工程 (b) : シェル前駆体形成工程>

本発明は、上記準備工程 (a) で準備した水溶液にシリカ源を添加し、前記無孔質シリカ粒子の表面にシェル前駆体を形成するシェル前駆体形成工程を含む。該シェル前駆体形成工程は、その他の工程を含んでもよい。

[0030] (シリカ源)

本工程におけるシリカ源は、反応によりケイ素酸化物を形成できるものであればよく、反応効率および取り扱いの点から、アルコキシシラン、ケイ酸ナトリウム、これらの混合物が好ましく、アルコキシシランが好ましい。ま

た、アルコキシシランの中でも、汎用性の点から、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、テトラエトキシシラン（テトラエチルオルトシリケート；TEOS）、テトラメトキシシランがより好ましく、テトラエトキシシラン（テトラエチルオルトシリケート；TEOS）が特に好ましい。

[0031] 本工程におけるシリカ源は、上記準備工程（a）で準備した水溶液に溶液として添加される。シリカ源は、上記準備工程（a）の「（アルコール）」欄に記載したアルコール溶液として添加されることが好ましいが、無孔質シリカ粒子の表面にシェル前駆体が形成できれば特に制限されない。

[0032] 本工程におけるシリカ源の濃度は、通常0.1 mM以上、好ましくは0.5 mM以上、より好ましくは1 mM以上である。一方で、通常200 mM以下、好ましくは150 mM以下、より好ましくは100 mM以下である。

シリカ源の濃度を0.1 mM以上とすることにより、コア粒子をシェルで十分に被覆できる。一方で、シリカ源の濃度を200 mM以下とすることにより、シリカ源のほぼ全量がシェルの形成に消費されるため、新たなシリカ粒子の生成が抑えられる。

[0033] （シェル前駆体の形成）

上記準備工程（a）で準備した水溶液と添加されたシリカ源とが反応することにより、無孔質コア粒子の表面にシリカがほぼ均一な厚さに析出する。この際、カチオン性界面活性剤のミセルがシリカ内に取り込まれることにより、シリカおよびカチオン性界面活性剤を含むシェル前駆体が形成される。

[0034] （pH）

シェル前駆体の形成時のpHは、通常8以上、好ましくは8.5以上、より好ましくは9以上である。一方で、通常13以下、好ましくは12.5以下、より好ましくは12以下である。

pHが8未満では、シリカ源の加水分解速度が遅いため好ましくない。一方でpHが13を超えると、シリカ源の加水分解速度が制御できないため好ましくない。

pHを調整する方法としては、塩基性化合物を添加する方法などが挙げられ、界面活性剤として塩基性の界面活性剤、たとえば、アルキルアミンを添加する方法などが挙げられる。

[0035] (温度)

シェル前駆体の形成時の温度は、反応速度の観点から、通常5℃以上、好ましくは10℃以上、より好ましくは15℃以上である。一方で、反応制御性および溶媒の沸点の観点から、通常80℃以下、好ましくは70℃以下、より好ましくは60℃以下である。

[0036] (時間)

シェル前駆体の形成時に費やす時間は、形成されるシェル前駆体の均一性の観点から、通常30分以上、好ましくは1時間以上、より好ましくは2時間以上である。一方で、効率的なシェル前駆体形成の観点から、通常48時間以下、好ましくは36時間以下、より好ましくは24時間以下である。

[0037] <3. 工程(c) : シェル形成工程>

本発明は、上記シェル前駆体形成工程(b)で形成したシェル前駆体からカチオン性界面活性剤を除去し、多孔質のシェルを形成するシェル形成工程を含む。該シェル形成工程は、その他の工程を含んでもよい。

[0038] 上記シェル前駆体形成工程(b)で形成したシェル前駆体から、カチオン性界面活性剤を除去する方法としては、該シェル前駆体を、カチオン性界面活性剤が溶解する溶媒に投入して溶媒に溶出させる方法や、上記シェル前駆体形成工程(b)で形成したシェル前駆体を焼成し、シェル前駆体に含まれるカチオン性界面活性剤を焼き飛ばす方法などを用いることができる。いずれも好ましい方法であり、カチオン性界面活性剤を完全に除去できる点から両者を併用することがより好ましい。

[0039] 後者の焼成による方法では、その焼成温度は、カチオン性界面活性剤の十分な除去の観点から、通常300℃以上、好ましくは350℃以上、より好ましくは400℃以上である。一方で、多孔質構造維持の観点から、通常1000℃以下、好ましくは900℃以下、より好ましくは800℃以下であ

る。

[0040] また、焼成時間は、カチオン性界面活性剤の十分な除去の観点から、通常30分以上、好ましくは1時間以上、より好ましくは2時間以上である。一方で、これらの効率的な除去の観点から、通常24時間以下、好ましくは12時間以下、より好ましくは6時間以下である。

[0041] 該シェル形成工程(c)は、シェル前駆体形成工程(b)で形成したシェル前駆体からカチオン性界面活性剤を除去し、多孔質のシェルを形成する工程のほかに、例えば、シェル前駆体形成工程(b)で形成したシェル前駆体を洗浄する洗浄工程や、シェル前駆体を乾燥する乾燥工程を含んでもよい。これらの工程の好ましい順序としては、シェル前駆体の形成に次いで、洗浄工程、乾燥工程、そして、上記カチオン性界面活性剤の除去である。

[0042] (洗浄工程)

洗浄工程においては、例えば、遠心分離によりシェル前駆体を沈殿し、溶液を交換することで洗浄できる。洗浄には水、特に脱イオン水(超純水)を用いることが好ましく、洗浄回数は通常3回である。

[0043] (乾燥工程)

乾燥工程においては、例えば、反応溶液を遠心により除去した後、例えば、室温で一晩真空下に静置することで乾燥できる。

[0044] <4. 工程(d): 準備工程>

本発明は、上記工程(c)のシェル形成工程で得られた多孔質シリカ粒子、カチオン性界面活性剤、塩基性触媒、及びアルコールを含む水溶液を準備する準備工程を含む。該準備工程は、その他の工程を含んでもよい。尚、ここでは、無孔性のシリカ粒子をコア粒子として有していても、多孔質のシェルを有していれば、「多孔質シリカ粒子」と称することとする。

本工程の説明には、前記工程(a)の説明における「無孔質シリカ粒子」欄及び「無孔質シリカ粒子の製造方法」欄の説明を除き、前記工程(a)の説明を援用する。

[0045] 本工程における多孔質シリカ粒子の体積平均粒径(D_v)は、多孔質シリカ

粒子の反応溶液中での分散安定性確保の観点から、通常20nm以上、好ましくは30nm以上、より好ましくは40nm以上である。一方で、コアシェル型多孔質シリカ粒子中の多孔質シリカ粒子体積分率を低く抑えるという観点から、通常1.5μm以下、好ましくは1.2μm以下、より好ましくは1.0μm以下である。

尚、体積平均粒径 (D_v) は、例えば、電子顕微鏡にて撮影した粒子像から100個程度の粒子を無作為に選びだし、その粒径を測定することによって得られる。

[0046] 本工程における多孔質シリカ粒子の粒径分散度 (C_v) は、最終的に製造されるコアシェル型多孔質シリカ粒子の高充填化の観点から、通常15%以下、好ましくは10%以下、より好ましくは8%以下である。また、通常0%より大きい。

尚、粒径分散度 (C_v) も、例えば、電子顕微鏡にて撮影した粒子像から100個程度の粒子を無作為に選びだし、その粒径を測定することによって得られる。

[0047] 本工程により準備される多孔質シリカ粒子の、シェル前駆体形成工程 (e) における反応体積に対する体積分率を一定の値より大きくすることで、シリカ源のほぼ全量がシェルの形成に消費されるため、新たな多孔質シリカ粒子の生成が抑えられる。すなわち、反応体積に対する無孔質コア粒子の体積分率が小さすぎると、微小な多孔質シリカ粒子が生成する可能性があることから、通常0.001vol%以上、好ましくは0.010vol%以上、より好ましくは0.020vol%以上である。一方で、溶液中での多孔質シリカ粒子間の衝突頻度低減の観点から、通常50vol%以下、好ましくは20vol%以下、より好ましくは10vol%以下である。

[0048] <5. 工程 (e) : シェル前駆体形成工程>

本発明は、上記準備工程 (d) で準備した水溶液にシリカ源を添加し、前記多孔質シリカ粒子の表面にシェル前駆体を形成するシェル前駆体形成工程を含む。該シェル前駆体形成工程は、その他の工程を含んでもよい。

本工程の説明には、前記工程（b）の説明を援用する。ただし、工程（b）の説明における「無孔質シリカ粒子」を、「多孔質シリカ粒子」と読み替える。また、工程（b）の説明における「準備工程（a）」を、「準備工程（d）」と読み替える。

[0049] <6. 工程（f）：シェル形成工程>

本発明は、上記シェル前駆体形成工程（e）で形成したシェル前駆体からカチオン性界面活性剤を除去し、多孔質のシェルを形成するシェル形成工程を含む。該シェル形成工程は、その他の工程を含んでもよい。

本工程の説明には、前記工程（c）の説明を援用する。ただし、「シェル前駆体形成工程（b）」を、「シェル前駆体形成工程（e）」と読み替える。

[0050] （反復回数）

本発明では、前記工程（d）乃至（f）は、反復回数として1回以上（都合2回以上）繰り返される。その場合の工程（d）におけるシェル形成工程とは、工程（f）のシェル形成工程のことである。

コア粒子に対しシェル形成を多数回行う方が厚膜化に有利である。しかし、シェル形成の回数が多いほど崩壊しやすいシェルが形成される場合や、細孔構造が変化して所望の細孔構造が得られなくなる場合がある。また、反復回数が多い分だけ、製造に時間を要し、操作が煩雑になり、製造コストが高くなる場合がある。そのため、十分に厚膜化され、所望の細孔構造を有し、崩壊しにくい安定したシェルを有するコアシェル型多孔質シリカ粒子が製造される限り、また好ましくは、短時間に簡便に低コストに該粒子が製造される限り、前記工程（d）乃至（f）の反復回数は制限されないが、3回以下（都合4回以下）であることが好ましく、2回以下（都合3回以下）であることがより好ましく、1回（都合2回）であることがさらに好ましい。

[0051] <7. コアシェル型多孔質シリカ粒子>

本発明の製造方法により製造されるのは、コアシェル型多孔質シリカ粒子である。

本発明の製造方法により製造されるコアシェル型多孔質シリカ粒子の体積平均粒径 (D_v) は、クロマトグラフィー用充填剤としてカラム圧力損失などの操作性の観点から、通常30 nm以上、好ましくは650 nm以上、より好ましくは750 nm以上である。一方で、クロマトグラフィー用充填剤としてカラム効率などのカラム性能の観点から、通常50 μ m以下、好ましくは20 μ m以下、より好ましくは10 μ m以下である。

体積平均粒径 (D_v) は、例えば、電子顕微鏡にて撮影した粒子像から100個程度の粒子を無作為に選びだし、その粒径を測定することによって得られる。

[0052] 本発明の製造方法により製造されるコアシェル型多孔質シリカ粒子の粒径分散度 (C_v) は、クロマトグラフィー用カラムへの充填性が良いことから、通常10%以下、好ましくは3.5%以下、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは2.5%以下である。また、通常0%より大きい。

粒径分散度 (C_v) は、例えば、電子顕微鏡にて撮影した粒子像から100個程度の粒子を無作為に選びだし、その粒径を測定することによって得られる。

[0053] 本発明の製造方法により製造されるコアシェル型多孔質シリカ粒子のシェル厚 (T_s) は、特に制限されないが、高い多孔性の観点から、通常10 nm以上、好ましくは90 nm以上、さらに好ましくは150 nm以上である。一方で、特に制限されないが、粒子の機械的強度の観点から、通常500 nm以下、次第に好ましくなる順に、400 nm以下、300 nm以下、200 nm以下である。

シェル厚 (T_s) は、例えば、本発明の製造方法により製造されるコアシェル型多孔質シリカ粒子とコア粒子の体積平均粒径 (D_v) の差を計算することで得られる。

また、本発明の製造方法により製造されるコアシェル型多孔質シリカ粒子は、これまで述べてきた通り、前記準備工程 (a) から前記シェル形成工程 (c) に加え、前記シェル前駆体形成工程 (d) から前記シェル形成工程 (

f) までの工程を経る製造方法により製造されるものである。後述する実施例の通り、製造される粒子のシェル厚 (T_s) は、前記シェル前駆体形成工程 (d) から前記シェル形成工程 (f) までの工程を経ずに製造される場合に比べて顕著に大きい。

[0054] 本発明の製造方法により製造されるコアシェル型多孔質シリカ粒子の比表面積 (S_{BET}) は、特に制限されないが、被分離物質の十分な透過性を確保する観点から、通常 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $360 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。一方で、特に制限されないが、クロマトグラフィー用充填剤として被分離物質の溶出時間などの操作性の観点から、通常 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積 (S_{BET}) は、例えば、窒素吸脱着等温線を BET 解析による計算によって得られる。

[0055] 本発明の製造方法により製造されるコアシェル型多孔質シリカ粒子の細孔容積 (V_p) は、特に制限されないが、被分離物質の十分な透過性を確保する観点であることから、通常 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.280 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.350 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。一方で、特に制限されないが、クロマトグラフィー用充填剤として被分離物質の溶出時間などの操作性の観点から、通常 $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、好ましくは $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。細孔容積 (V_p) は、例えば、飽和蒸気圧に対する蒸気圧の比が 0.99 のときの吸着量を換算することによって得られる。

[0056] 本発明の製造方法により製造されるコアシェル型多孔質シリカ粒子のピーク細孔径 (D_p) は、実際に液体クロマトグラフィー用充填材等に使用した場合に、吸着層として機能することから、通常 1 nm 以上、好ましくは 2 nm 以上、より好ましくは 2.3 nm 以上である。一方で、有機物やタンパク質等の分子のサイズによる分離に使用できることから、通常 10 nm 以下、好ましくは 5 nm 以下、より好ましくは 3 nm 以下、さらに好ましくは 2.5 nm 以下である。ピーク細孔径 (D_p) は、例えば、窒素吸脱着等温線を BJ

H解析することにより得られる。

実施例

[0057] 以下、具体的な実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0058] [実施例 1]

(コアシェル型多孔質シリカ粒子の原料)

コア粒子：無孔性シリカ粒子（堺化学工業社製、球状シリカ）（ $D_v = 451 \text{ nm}$ 、 $C_v = 4.7\%$ ）

カチオン性界面活性剤：ヘキサデシルトリメチルアンモニウムハライド（セチルトリメチルアンモニウムブロミド；CTAB）（特級試薬、純度98.0%、和光純薬工業社製）

塩基性触媒：アンモニア水溶液（特級試薬、25wt%、和光純薬工業社製）

アルコール：エタノール（特級試薬、99.5%、和光純薬工業社製）

シリカ源：テトラエトキシシラン（テトラエチルオルトシリケート；TEOS）（特級試薬、純度95.0%、和光純薬工業社製）

脱イオン水：超純水製造装置（Merck社）によりイオン除去、微粒子濾過されて製造された脱イオン水で、電気抵抗は $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$

[0059] (製造方法)

反応器にはスクリー管瓶を、攪拌にはマグネティックスターラーを用いた。

第一段階：コア粒子である無孔性シリカ粒子と、カチオン性界面活性剤であるCTABとを、30分間、脱イオン水中に超音波で分散させた。その後、アルコールとしてエタノール、塩基性触媒としてアンモニア水溶液を添加し、30分間攪拌し、シリカ源であるTEOSを加えることで加水分解・縮合反応を開始した。反応は35℃で18時間行った。反応終了後、生成粒子を遠心分離により回収し、60℃で一晩真空乾燥し、水分を除去した。その後大気中、550℃で4時間焼成することで、細孔の鑄型であるカチオン性

界面活性剤を除去し、多孔質シリカ粒子を回収した。

第二段階：前記第一段階で得た多孔質シリカ粒子と、カチオン性界面活性剤であるCTABとを、30分間、脱イオン水中に超音波で分散させた。その後、前記第一段階と同様の操作を1回反復して、コアシェル型多孔質シリカ粒子を得た。

尚、各試薬は、第一段階及び第二段階ともに、TEOSが60mM、CTABが20mM、アンモニア水溶液が10mM、エタノールが5M、脱イオン水が38M、エタノール/脱イオン水が0.42(v/v)とした。また、コア粒子（無孔質シリカ粒子）は0.40vol%とし、反応体積は300mlとした。

[0060] (評価方法)

・コアシェル型多孔質シリカ粒子の観察

粒子の形態観察には、走査透過型電子顕微鏡（FE-STEM、日立製、HD-2700）を用いた。TEM観察用試料はコロジオン膜張付メッシュ（日本電子株式会社製、200メッシュ）に生成物の懸濁液を滴下し、自然乾燥させたものを用いた。

[0061] ・BET比表面積 (S_{BET}) およびピーク細孔径 (D_p) の算出

粒子の窒素吸脱着等温線を、自動比表面積/細孔分布測定装置（BELSORP-mini II、マイクロトラック・ベル社製）により測定した。試料管として、パイレックス標準試料管を用い、前処理にはBELPREP-vac IIを使用した。測定試料には、製造したコアシェル型多孔質シリカ粒子を用い、真空下で300°C、3時間の前処理後に測定を開始した。また、解析ソフトにBEL Masterを用い、BET比表面積 (S_{BET})、細孔分布（BJH法）、ピーク細孔径 (D_p) を算出した。

[0062] ・体積平均粒径 (D_v)、粒径分散度 (C_v) およびシェル厚 (T_s) の算出

粒子の粒径分布算出のため、TEM像についてノギス（ミットヨ製）を用いて粒径を直接測定した。1試料につき、100個程度の粒径を測定し、下記定義式（1）から体積平均粒径 d_v （上記 D_v と同義である。）を、下記定義式（2）から標準偏差 σ を、下記定義式（3）から粒径分散度 C_v を算出した。なお、

式中の d_i は粒径、 n_i は粒子数を示す。また、シェル厚 (T_s) は、製造したコアシェル型多孔質シリカ粒子とコア粒子の D_v の差から計算した。

[0063] [数1]

$$d_v = \left(\frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i} \right)^{1/3} \quad (1)$$

[0064] [数2]

$$\sigma = \left[\sum_i \left\{ d_i - \left(\frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \right) \right\}^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

[0065] [数3]

$$Cv = \frac{\sigma}{\sum_i n_i d_i / \sum_i n_i} \times 100 \quad (3)$$

[0066] ・細孔容積 (V_p) の算出

細孔容積 (V_p) は、飽和蒸気圧に対する蒸気圧の比が 0.99 のときの吸着量から換算した。

[0067] [比較例 1]

第二段階は行わないこと以外は、実施例 1 と同様にした。

[0068] (結果)

実施例 1、比較例 1 で得た粒子の STEM 画像を、それぞれ図 1 (a)、図 1 (b) に示した。また、上記評価方法で評価した結果を下表 1 に示す。

さらに、窒素吸脱着等温線と細孔分布を、それぞれ図 2 (a)、図 2 (b) に示す。尚、図 2 中の三角のプロットは実施例 1 の結果を、丸のプロット

は比較例1の結果を示している。また、図2(a)中の塗りつぶしと白抜きのプロットは、実施例1と比較例1のそれぞれにおいて吸着時と脱着時の実験結果を示すものである。

[0069] [表1]

表1

	製造されたコアシェル型多孔質シリカ粒子						図番号
	体積平均粒径 D_v (nm)	粒径分散度 C_v (%)	シェル厚 T_s (nm)	比表面積 S_{BET} (m^2/g)	細孔容積 V_p (cm^3/g)	ピーク細孔径 D_p (nm)	
実施例1	845	2.4	197	556	0.365	2.4	図1(a)
比較例1	621	3.8	85	354	0.275	2.6	図1(b)

[0070] シェル厚 (T_s) については、比較例1では85 nmであったのに対し、実施例1では197 nmであり、比較例1の場合の約2倍の値となった。ここで、製造されたコアシェル型多孔質シリカ粒子のコア粒子に対する体積平均粒径 (D_v) の比は、実施例1では1.87倍であり、これは市販されている粒子 (Halo (登録商標) : 体積平均粒径 (D_v) 2700 nm、コア粒子径1700 nm、シェル厚500 nm) の場合 (1.6倍) よりも大きかった。孔径 (D_p) については、実施例1と比較例1とで顕著な差はなかった。その一方で、BET比表面積 (S_{BET}) 及び細孔容積 (V_p) は、比較例1の場合に対して、実施例1の場合では顕著に大きかった。

以上より、本発明の製造方法によれば、従来法よりも広い膜厚に厚膜化されたコアシェル型多孔質シリカ粒子が製造できることがわかった。

産業上の利用可能性

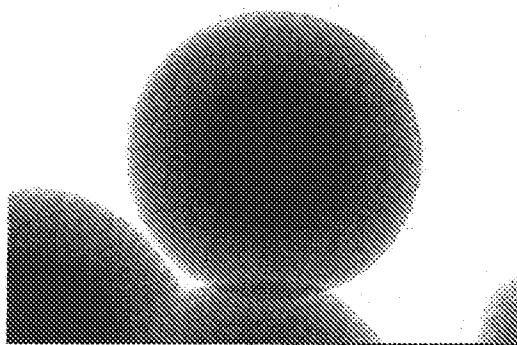
[0071] 本発明に係る製造方法は、例えば、ドラッグデリバリーシステム (DDS) や液体クロマトグラフィー用カラムの充填剤に用いられるコアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法として応用が可能である。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 無孔質シリカ粒子、カチオン性界面活性剤、塩基性触媒、及びアルコールを含む水溶液を準備する準備工程、
- (b) 該水溶液にシリカ源を添加し、前記無孔質シリカ粒子の表面にシェル前駆体を形成するシェル前駆体形成工程、
- (c) 該シェル前駆体からカチオン性界面活性剤を除去し、多孔質のシェルを形成するシェル形成工程、
- (d) 該シェル形成工程で得られた多孔質シリカ粒子、カチオン性界面活性剤、塩基性触媒、及びアルコールを含む水溶液を準備する準備工程、
- (e) 該水溶液にシリカ源を添加し、前記多孔質シリカ粒子の表面にシェル前駆体を形成するシェル前駆体形成工程、及び
- (f) 該シェル前駆体からカチオン性界面活性剤を除去し、多孔質のシェルを形成するシェル形成工程を含み、
- 前記工程 (d) 乃至 (f) は、さらに1回以上3回以下繰り返され、その場合の工程 (d) におけるシェル形成工程とは、工程 (f) のシェル形成工程のことである、
- コアシェル型多孔質シリカ粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記カチオン性界面活性剤が、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムハライド及び／又はオクタデシルトリメチルアンモニウムハライドである、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記塩基性触媒がアンモニアである、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記アルコールがエタノールである、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記シリカ源がテトラエトキシシランである、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

[図1]

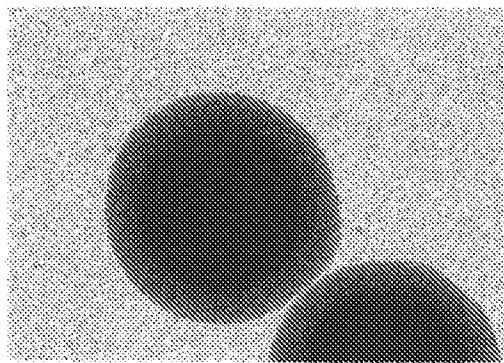
(a) 実施例 1



$T_s = 197 \text{ nm}$
 $C_v = 2.4\%$

300 nm

(b) 比較例 1

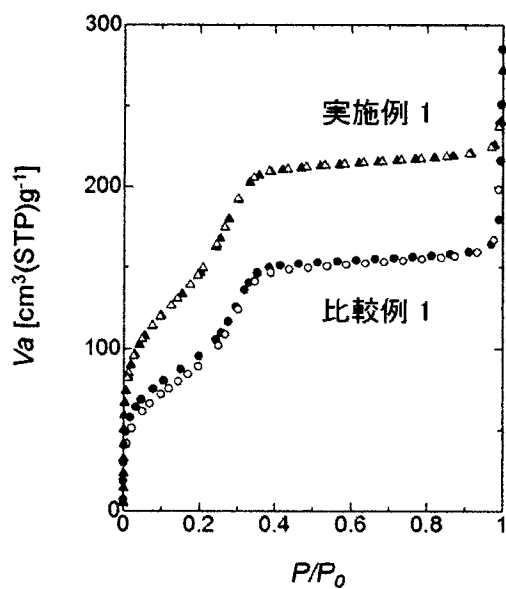


$T_s = 85 \text{ nm}$
 $C_v = 3.8\%$

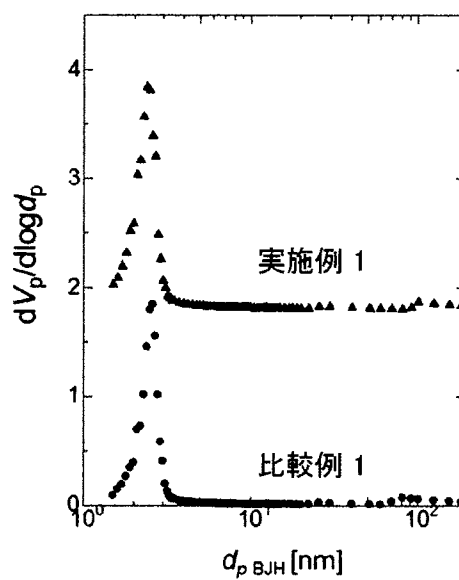
300 nm

[図2]

(a) 窒素吸脱着等温線



(b) 細孔分布



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/031828

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B33/18 (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)

Int.Cl. C01B33/00-33/193, C09C1/00-3/12

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

JSTPlus (JDreamIII), 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	JP 2012-509974 A (UNIV COLLEGE CORK NAT UNIV IE) 26 April 2012 & US 2011/0226990 A1 & KR 10-2011-0100230 A & CN 102272239 A	1-5
A	WO 2017/141821 A1 (TOHOKU UNIVERSITY) 24 August 2017 & EP 3418256 A1 & CN 108698838 A	1-5
A	WO 2007/122930 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 01 November 2007 & US 2009/0053524 A1 & EP 2008971 A1 & CN 101426725 A & KR 10-2008-0111032 A	1-5

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

- "I" 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
07 November 2019 (07.11.2019)

Date of mailing of the international search report
19 November 2019 (19.11.2019)

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/JP2019/031828

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/024379 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 13 February 2014, entire text & US 2014/0159025 A1, entire text & CN 103781726 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B33/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B33/00-33/193、C09C1/00-3/12

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 (JDreamIII), 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	JP 2012-509974 A (ユニバーシティ・カレッジ・コーカーナショナル・ユニバーシティ・オブ・アイルランド, コーク) 2012.04.26 & US 2011/0226990 A1 & KR 10-2011-0100230 A & CN 102272239 A	1-5
A	WO 2017/141821 A1 (国立大学法人東北大学) 2017.08.24 & EP 3418256 A1 & CN 108698838 A	1-5
A	WO 2007/122930 A1 (旭硝子株式会社) 2007.11.01 & US 2009/0053524 A1 & EP 2008971 A1 & CN 101426725 A & KR 10-2008-0111032 A	1-5

☑ 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。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.11.2019

国際調査報告の発送日

19.11.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9266

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2014/024379 A1 (パナソニック IP マネジメント株式会社) 2014.02.13, 全文 & US 2014/0159025 A1, 全文 & CN 103781726 A	1-5