

(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
2014 年 4 月 17 日(17.04.2014)



(10) 国際公開番号

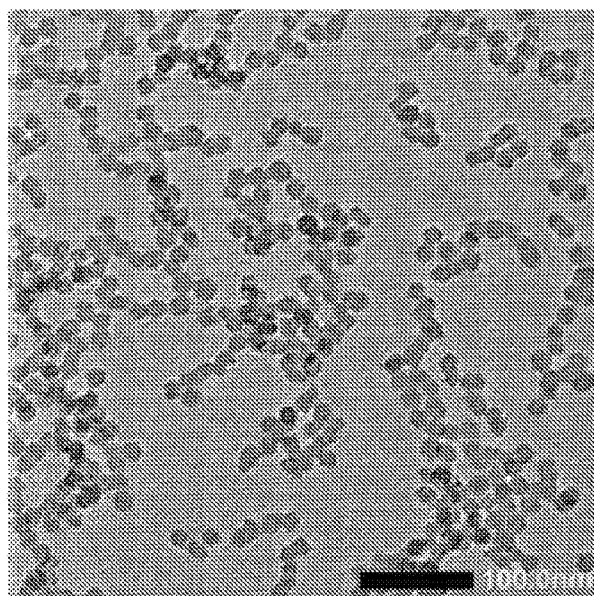
WO 2014/058014 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 87/00 (2006.01) *C01B 33/18* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *C08K 3/36* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C01B 33/145 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077594
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 10 日(10.10.2013)
- (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 2012-225044 2012 年 10 月 10 日(10.10.2012) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP). 一般財団法人川村理化学研
究所(KAWAMURA INSTITUTE OF CHEMICAL
RESEARCH) [JP/JP]; 〒2850078 千葉県佐倉市坂戸
6 3 1 番地 Chiba (JP).
- (72) 発明者: 袁 建軍(YUAN Jianjun); 〒2858668 千葉
県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社 総
合研究所内 Chiba (JP). 木下 宏司(KINOSHITA
Hiroshi); 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地
D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒
1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号
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, 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, LT, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ORGANIC-INORGANIC HYBRID SILICA NANOPARTICLE AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 有機無機複合シリカナノ粒子及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are organic-inorganic hybrid silica nanoparticles which have excellent monodispersity in the particle diameter range 5-100nm and which are formed by introducing an organic component (polymer) into a silica matrix and complexing an organic component and an inorganic component (silica) to form the whole particles; also provided is a simple and efficient method of producing said silica nanoparticles. These organic-inorganic hybrid silica nanoparticles are characterized by containing a copolymer (A) comprising an amorphous polyamine chain and a nonionic polymer chain, a compound (B) having an acid group, and silica (C); this organic-inorganic hybrid silica nanoparticle production method is characterized by involving a step in which, after the copolymer (A) comprising the amorphous polyamine chain and the nonionic polymer chain and the compound (B) having the acid group are associated in a medium, a sol-gel reaction of the silica source is performed in the presence of water with the aforementioned association product as the reaction field.

(57) 要約:

[続葉有]



シリカマトリックス中に有機成分（ポリマー）が導入され、粒子全体が有機成分と無機成分〔シリカ〕とが複合化されてなり、粒径が5～100nmの範囲内の単分散性に優れた有機無機複合シリカナノ粒子を提供すること、及び該シリカナノ粒子の簡便且つ効率的な製造方法を提供すること。非晶性のポリアミン鎖とノニオン性ポリマー鎖とからなる共重合体（A）と、酸性基を有する化合物（B）と、シリカ（C）とを含有することを特徴とする有機無機複合シリカナノ粒子、および非晶性のポリアミン鎖とノニオン性ポリマー鎖とからなる共重合体（A）と、酸性基を有する化合物（B）とを媒体中で会合させた後、水の存在下で前記会合体を反応場としてシリカソースのゾルゲル反応を行う工程を有することを特徴とする有機無機複合シリカナノ粒子の製造方法。

明 細 書

発明の名称：有機無機複合シリカナノ粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非晶性ポリアミンとノニオン性ポリマー鎖とからなる共重合体と、酸性基を有する化合物とを自己組織化させて会合体を形成し、その会合体をテンプレートとするゾルゲル反応によって、シリカマトリックス中に共重合体と酸性基を有する化合物とが導入され、粒子全体が有機無機複合化されたシリカナノ粒子とその製法に関する。

背景技術

[0002] シリカナノ粒子は樹脂のフィラーや触媒などの用途をはじめ、幅広い産業分野で利用されている。特に、このようなシリカナノ粒子は各種用途において求められる特性に応じて、有機成分の導入や単分散粒径の制御などの検討が様々なされている。

[0003] シリカナノ粒子に有機成分が導入された複合ナノ粒子の応用においては、有機成分とシリカとの複合状態、有機成分の導入量、複合粒子の粒径及び単分散性などが極めて重要な要素となる。有機無機複合シリカナノ粒子の一般的な製造方法としては、例えば、シランカップリング剤で表面処理したシリカナノ粒子に機能性有機分子やポリマーなどを結合させた有機無機複合ナノ粒子が開示されている（例えば、特許文献1、2参照）。しかしながら、前記特許文献1、2で得られる複合ナノ粒子は、有機成分をシェルとしてシリカ表面に形成させたものであり、シリカのマトリックスに有機成分を複合化したものではない。

[0004] 一方、シリカナノ粒子のハードコート樹脂フィラーや研磨剤充填物などの応用においては、球状であり、粒径が20nm以下の単分散性粒子が求められている。従来の単分散性シリカナノ粒子の一般的な製造方法としては、アルコールと高濃度のアンモニアと水との混合溶液の中でアルコキシシランのゾルゲル反応を行って球状ナノ粒子を得る、ストーバー法である（例えば、

非特許文献 1 参照)。また、このストーバー法を用いてシリカナノ粒子を合成する時に、ポリアミンを添加剤として少量加える事で、シリカの中にそのポリアミンを導入する方法(例えば、特許文献 3 参照)なども開示されている。しかしながら、これらの方法では、単分散性で粒径が 50 nm 以下の球状シリカナノ粒子の合成が困難であり、ゾルゲル反応に高アンモニア濃度が要求されるなど、環境負荷が大きい且つ生産性も低いものであった。

[0005] 近年、バイオシリカを模倣したナノシリカの合成が盛んになされており、ポリアミン類をテンプレートとして用いる事で、水性媒体中、温和条件下でのシリカナノ粒子合成が検討されている。例えば、バイオシリカから抽出されたポリアミンを有するポリペプチド、合成ポリアリルアミン、カチオン性ポリマーなどを使用して、水性媒体中で球状シリカを合成することが検討されている(例えば、非特許文献 2～4 参照)。また、直鎖状ポリエチレンイミンと多官能酸性基を有する化合物とからなる集合体を用いて、ゾルゲル反応を行う事で、ポリアミンを含む単分散シリカ微粒子を製造する方法が開示されている(例えば、特許文献 4 参照)。

[0006] しかしながら、これらの方法では、透明樹脂フィラーや研磨剤充填物として、幅広い分野で使用され得る単分散性が良く、粒径が 50 nm 以下の有機無機複合シリカナノ粒子を製造することが依然として困難であり、また、シリカ析出にテンプレートの設計が良くないことなどから、生産効率が低い面でも問題がある。今までシリカナノ粒子合成技術では、粒子径が均整であって、粒径が 5～30 nm 範囲内で制御でき、シリカマトリックスに有機成分が複合化され、粒子全体が有機成分とシリカとが複合されてなる、微小な有機無機複合シリカナノ粒子は合成されていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平 6－100313 号公報

特許文献2：特表 2010－508391 号公報

特許文献3：特開平 2－263707 号公報

特許文献4：特開2006-306711号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：W. Stober et al., J. Colloid Interface Sci., 1968, 26, 62.

非特許文献2：D. Morse, Nature, 2000, 403, 289.

非特許文献3：N. Kroger, et al., Science, 2002, 298, 584

非特許文献4：J. J. Yuan, et al., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 1717.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記実情を鑑み、本発明が解決しようとする課題は、シリカマトリックス中に有機成分（ポリマー）が導入され、粒子全体が有機成分と無機成分〔シリカ〕とが複合化されてなり、粒径が5～100nmの範囲内の単分散性に優れた有機無機複合シリカナノ粒子を提供すること、及び該シリカナノ粒子の簡便且つ効率的な製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、溶媒中で非晶性のポリアミン鎖とノニオン性ポリマー鎖からなる共重合体（A）に酸性官能基を有する化合物（B）を添加すると、容易に会合体が得られること、その会合体はコア／シェル構造を有し、コアはポリアミンと酸性官能基を有する化合物（B）とが相互作用し形成されるコンプレックスであって、シェルは共重合体（A）中のノニオン性ポリマー鎖であること、シェル層は会合体をナノ粒子として安定化させるために機能すること、その会合体をシリカ析出に触媒機能するテンプレートとし、ゾルゲル反応を行うと、会合体のコアから当該反応が進行し、シリカマトリックス中に共重合体が導入され、粒子全体が共重合体とシリカとが複合化された単分散性に優れた有機無機複合

シリカナノ粒子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち本発明は、非晶性のポリアミン鎖とノニオン性ポリマー鎖とからなる共重合体（A）と、酸性基を有する化合物（B）と、シリカ（C）とを含有することを特徴とする有機無機複合シリカナノ粒子、およびその簡便且つ効率的な製造方法も提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明で得られる有機無機複合シリカナノ粒子は、共重合体と酸性基を有する化合物との自己組織化を設計することで、単分散性に優れた粒径が100nm以下、特に5～20nm範囲内の超微小な有機無機複合シリカナノ粒子である。また、従来のコア／シェル型のシリカ微粒子と異なり、本発明の有機無機複合シリカナノ粒子はシリカマトリックスに均質的に有機成分である共重合体が導入された、分子レベルでのハイブリッド構造を有する。また、該有機無機複合シリカナノ粒子は、ポリアミン由来の化学的、または物理的な機能を備え、例えば、ポリアミンは強い配位子であるので、金属イオンをシリカ中に濃縮することが出来る。ポリアミンは還元剤でもあるので、濃縮された貴金属イオンを金属原子に還元して、シリカ／貴金属複合ナノ粒子を合成することもできる。また、ポリアミンはカチオンポリマーであることから、滅菌、耐ウイルスなどの機能を有するため、該複合ナノ粒子はそれらの機能を発現させることも出来る。従って、本発明の超微小な有機無機複合シリカナノ粒子は研磨剤充填物、樹脂フィラー、金属イオン／ナノ金属／金属酸化物のキャリアー、触媒、防菌剤、化粧品など多くの領域での応用展開が可能である。

[0013] また、本発明の製造方法では、生体系でのシリカ合成を模倣した反応法を用いることで、低温、中性などの温和な反応条件下で、単分散性に優れ、且つポリアミン機能を備えた超微小な有機無機複合シリカナノ粒子を短時間で生産することが出来る。該製造方法は環境負荷が少なく、生産プロセスも簡便であり、且つ、各種用途に応じた構造設計が可能である。

[0014] 単分散性が優れているということは、換言すれば、ナノ粒子の粒径分布の幅

が狭いことを意味しており、目的とした平均粒径より大きい粒子及び／又は小さい粒子の混入割合が、より少ないことを意味している。これによりは、例えば、大きい粒子がより多く混入することや小さい粒子がより多く混入することによる、不具合はより生じ難くなるという、技術的效果が期待できる。

具体的には、例えば、ハードコートフィラーとして用いる場合、大きな粒子がより多く混入すれば、光散乱状態が異なったものとなる上、透明性がより低くなりやすくなるので好ましくない。

また、触媒として用いる場合も、大きな粒子が多く混入すれば単位当たりの比表面積が小さくなるため、触媒効率が低下する恐れがある。また、小さな粒子が多すぎる場合は、保存安定性が悪化する可能性がある。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例1で得た有機無機複合シリカナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図2]実施例2で得た有機無機複合シリカナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図3]比較例2で得たシリカナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図4]実施例7で得た、枝分かれ状の有機無機複合シリカナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図5]実施例8で得た空洞を有する有機無機複合シリカナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

[図6]実施例10で得た有機無機複合シリカナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0016] 水存在下でのゾルゲル反応から、シリカ（酸化ケイ素）を、設計されたナノ構造／形状に作り上げるためには、三つの重要な条件が不可欠である。それは、（１）形状を誘導するテンプレート、（２）ゾルゲル反応を行う足場、（３）シリカソースを加水分解、重合させる触媒である。

[0017] 本発明においては、上記三つの要素を満たすために、非晶性のポリアミン鎖とノニオン性ポリマー鎖とからなる共重合体（A）と酸性基を有する化合物（B）とを使用することを特徴とする。共重合体（A）の溶液に酸性基を有する化合物（B）を添加すると、共重合体（A）中のポリアミン鎖と酸性基を有する化合物（B）とが相互作用し、架橋化されたコンプレックスを形成する。一方、共重合体（A）中のノニオン性ポリマー鎖は、酸性基を有する化合物（B）との相互作用がなく、溶媒中に分子として溶解するため、形成されたコンプレックスをミセル状ナノ粒子として安定化させる。このように、ポリアミンを有する共重合体（A）と酸性基を有する化合物（B）とを混合することで、容易に安定な会合体を形成することができる。その会合体の構造について、まだ完全に解明されていないが、以下のような構造を有する可能性がある。その会合体はコア／シェル構造を有し、コアはポリアミンと酸性基を有する化合物（B）とを相互作用してからなるコンプレックスであり、シェル層は共重合体中のノニオン性ポリマー鎖からなるものである。

[0018] 本発明は、上記によって得られる安定な会合体を反応場として用い、溶媒中で、会合体の触媒効果によってシリカソースのゾルゲル反応を行って、シリカからなるマトリックスに共重合体（A）が導入され、粒子の全体にわたって共重合体（A）とシリカ（C）とが複合化された単分散性の超微小な有機無機複合シリカナノ粒子を製造できることを見出したものである。

「単分散性に優れる」とは、具体的には、以下の式（1）で表される粒径分布の幅が15%以下であるということが出来る。

$$\text{粒径分布の幅} = (\text{粒子径の標準偏差}) \times 100 / \text{平均粒径} (\text{粒子径の平均値}) \cdots (1)$$

粒子の「平均粒径」及び「標準偏差」とは、同一条件下で製造された100個の粒子の直径を電子顕微鏡観察下において計測し、計測された直径から算出される平均値及び標準偏差をいう。

[0019] 〔非晶性のポリアミン鎖とノニオン性ポリマー鎖からなる共重合体（A）〕

本発明において、共重合体（A）中のポリアミンは、単独では結晶化することなく、酸性基を有する化合物（B）と共存させた場合にアミノ基と酸性基との相互作用によって架橋しコンプレックス（会合体）を形成できれば特に限定されず、例えば、分岐状ポリエチレンジアミン鎖、ポリアリルアミン鎖、ポリ〔2-（ジイソプロピルアミノ）エチルメタクリレート〕鎖、ポリ〔2-（ジメチルアミノ）エチルメタクリレート〕鎖、ポリビニルピリジン鎖などが使用できる。これらの中でも、水を含む媒体に溶解するものを用いるとより微小な会合体となることから好ましく、更に目的とする有機無機複合シリカナノ粒子を効率的に製造できる観点により、分岐状ポリエチレンジアミン鎖を用いることが望ましい。また、ポリアミン鎖部分の分子量は、酸性基を有する化合物（B）との相互作用によって安定な会合体を形成できる範囲であれば特に制限されないが、好適に会合体を形成する観点から、ポリアミン鎖の重合単位の繰り返し単位数が5～10,000の範囲であることが好ましく、特に10～8,000の範囲であることが好ましい。

[0020] 又、当該ポリアミン鎖部分の分子構造も特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、星状、又は楕状などであってもよい。シリカ析出の際にテンプレートとする会合体を効率的に形成できる観点から、分岐構造を有するポリアミン鎖であることが好ましい。

[0021] ポリアミン鎖の骨格は、アミンの単独重合体であっても、二種類以上のアミンの共重合体であっても良い。また、酸性基を有する化合物（B）との相互作用によって安定な会合体を形成できる範囲であれば、ポリアミン鎖の骨格にアミン以外の重合単位が存在していても良い。この場合、好適に会合体を形成するためには、ポリアミン鎖の骨格の中に他重合単位の割合が50モル%以下であることが好ましく、30モル%以下であることがより好ましく、15モル%以下であることが最も好ましい。

[0022] 共重合体（A）中のノニオン性ポリマー鎖は、アミンや酸性基と相互作用

することなく、会合体を形成する溶媒中に溶解できれば、特に制限されるものではない。例えば、水性媒体中で会合体を形成する場合には、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドンなどの水溶性ポリマー鎖であることが好ましく、疎水性の有機媒体中で会合体を形成させる場合には、ポリアクリレート、ポリスチレンなどの疎水性ポリマー鎖であることが好ましい。シリカソースのゾルゲル反応を効率的に行うには、水性媒体中で行うことが好ましい観点より、ノニオン性ポリマー鎖としては、ポリアルキレングリコール鎖を用いることが好ましい。これらのポリマー鎖の長さは、会合体をナノサイズで安定化できる範囲であれば特に制限されないが、好適に会合体を形成するためには、ノニオン性ポリマー鎖の重合単位の繰り返し単位数が5～100,000の範囲であることが好ましく、特に10～10,000の範囲であることが好ましい。

[0023] ポリアミン鎖とノニオン性ポリマー鎖の結合状態は安定な化学結合であれば、特に制限されず、例えば、ポリアミンの末端にカップリングすることによって結合したもの、またはポリアミンの骨格の上にグラフト化によって結合しても良い。

[0024] 共重合体（A）中のポリアミン鎖とノニオン性ポリマー鎖の割合は会合体が形成できる範囲であれば特に制限されない。好適に会合体を形成するためには、ポリアミン鎖の割合が共重合体中5～90質量%の範囲であることが好ましく、10～70質量%の範囲であることがより好ましく、15～60質量%の範囲であることが最も好ましい。

[0025] [酸性基を有する化合物（B）]

本発明において使用する酸性基を有する化合物（B）は、会合体を形成する溶媒中で、上記の共重合体（A）中のアミンとの間に、物理的な架橋構造（例えば水素結合）を構成して、ポリアミンとノニオン性ポリマー鎖とからなる共重合体（A）と酸性基を有する化合物（B）との安定な会合体を形成できるものであればよい。

[0026] 例えば、二官能以上の多官能酸性化合物（b1）を好適に用いることがで

きる。多官能酸性化合物（b 1）としては、無機系の多官能酸性化合物、有機系の多官能酸性化合物のいずれの酸性化合物を用いてもよく、二官能性以上のポリリン酸化合物、二官能性以上のカルボン酸化合物、二官能性以上のポリスルホン酸化合物などを挙げることができる。

[0027] 具体的には、無機酸の場合は2価以上の酸性化合物であれば好適に用いることができる。例えば、リン酸、2リン酸、ポリリン酸、硫酸、硼酸、2硫酸などを挙げることができる。

[0028] 有機酸の場合には、例えば、酒石酸、アンチモン酒石酸、マレイン酸、シクロヘキサントリカルボニル酸、シクロヘキサンヘキサカルボニル酸、アダマンタンジカルボン酸、アジピック酸、アゼレック酸、セバシク酸、ウンデカンジオイク酸、ジ（エチレングリコール）ビス（カルボキシメチル）エーテル、トリ（エチレングリコール）ビス（カルボキシメチル）エーテルなど脂肪族の酸類、テレフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、オキシビス安息香酸、ピペス（P I P E S）などの芳香族または脂肪族のスルホン酸類、acid yellow、acid blue、acid red、direct blue、direct yellow、direct red系列の染料、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（スチレンスルホン酸）などの高分子酸、酸性化のRNA、DNAオリゴマーなどが挙げられる。

[0029] また、酸性基を有する化合物（B）として、単官能酸性化合物の場合は、相互に疎水結合可能な疎水性鎖を有する単官能酸性化合物（b 2）であることが好ましい。その場合、酸性基はポリアミンの窒素原子と水素結合するが、疎水性鎖同士がお互いに疎水結合で集合することが可能であり、その結果、分子内或いは複数の分子間にポリアミン間に物理的な架橋を形成し、会合体を得ることが出来る。

[0030] 相互に疎水結合可能な疎水性鎖を有する単官能酸性化合物（b 2）の具体例としては、酸性の界面活性剤等が挙げられ、例えば、長鎖アルキルスルホンサン、長鎖アルキルカルボン酸、長鎖アルキルリン酸類を用いることがで

き、そのアルキル鎖長は炭素数が6～22であることが好ましい。

[0031] また、酸性基を有する化合物（B）として、表面に複数酸性基を有するナノ粒子（b3）であってもよく、その粒子のサイズは目的のシリカナノ粒子のサイズより小さく、共重合体（A）とを安定な会合体形成できれば、好適に用いることができる。また、複数酸性基を有するナノ粒子の材質はポリマー、金属、または酸化物などであってもよい。

[0032] 本発明において使用する酸性基を有する化合物（B）としては、各種機能性を有するものを適宜選択して用いることが可能であり、得られるシリカナノ粒子に任意の機能性分子を導入することが出来る。酸性基を有する化合物（B）として用いられる機能性分子としては、特に蛍光性化合物を用いることが好ましく、該蛍光性化合物を用いた場合には、得られるシリカナノ粒子も蛍光性を発現し、種々の応用分野で好適に用いることが可能となる。

[0033] 前記蛍光性化合物としては、例えば、テトラフェニルポルフィリンテトラカルボン酸、ピレンジカルボン酸類、ピレンジスルホン酸、ピレンテトラスルホン酸、テトラフェニルポルフィリンテトラスルホン酸、テトラフェニルポルフィリンテトラフォスホン酸、フタロシアニンテトラスルホン酸など、強い発光性もつ化合物を挙げることができる。

[0034] 酸性基を有する化合物（B）の使用割合としては、安定な会合体が得られる範囲であればよいが、前記共重合体（A）中のアミン単位と酸性基を有する化合物（B）中の酸性基との比が、アミン単位／酸性基で表されるモル比で4／1～0.1／1の範囲であることが好ましく、その比が2／1～0.1／1の範囲であればより好ましい、0.6／1～0.15／1の範囲であれば最も好ましい。

[0035] [有機無機複合シリカナノ粒子]

本発明の有機無機複合シリカナノ粒子は、シリカマトリックスに前述の共重合体（A）と酸性基を有する化合物（B）とが導入され、粒子全体がポリマー／シリカで複合されたものである。

[0036] 本発明の有機無機複合シリカナノ粒子は、その粒径が5～100nm範囲

のものであることが好ましく、特に5～20nmの範囲の超微小な有機無機複合シリカナノ粒子を好適に得ることができる。当該シリカナノ粒子の粒径は会合体の調製〔例えば、用いる共重合体（A）の種類・ポリマー鎖の長さ、酸性基を有する化合物（B）中の酸性基の数や種類、溶媒の種類など〕や、用いるシリカソースの種類及びゾルゲル反応条件等により調整できる。また、該有機無機複合シリカナノ粒子は極めて優れた単分散性を有し、特に粒径分布の幅が平均粒径に対して±15%以下とする事が可能である。

[0037] 本発明の有機無機複合シリカナノ粒子の形状は基本的に密に詰まった球であるが、合成の条件を変えることで、枝分かれ状や空洞を有する球状であることが可能である。該粒子の形状は会合体の調整やゾルゲル反応条件等により調整できる。

[0038] 本発明の有機無機複合シリカナノ粒子中のシリカの含有量は、反応条件などにより一定の幅で変化し、有機無機複合シリカナノ粒子全体の30～90質量%、好ましくは60～90質量%の範囲とすることができる。シリカの含有量はゾルゲル反応の際に用いた共重合体（A）中のポリアミンの量、会合体の量、シリカソースの使用量、ゾルゲル反応時間や温度などを変えることで変化させることができる。

[0039] 本発明の有機無機複合シリカナノ粒子は、会合体を安定化するために使用するノニオン性ポリマー鎖をそのナノ粒子の表面層に含有する。従って、本発明のシリカナノ粒子表面は基本的にこのポリマー鎖が存在する。シリカの析出の量を変えることで、シリカナノ粒子の表面層に存在するノニオン性ポリマー鎖の量を変化させることが出来る。即ち、この有機無機複合シリカナノ粒子は構造的にノニオン性ポリマー鎖（例えばポリエチレングリコール）で被覆された有機無機複合シリカナノ粒子であることも可能である。

[0040] また、本発明の有機無機複合シリカナノ粒子は、シリカ析出後に、有機シランを用いてゾルゲル反応を行う事で、有機無機複合シリカナノ粒子をポリシルセスキオキサンで修飾することができる。このため本発明の有機無機複合シリカナノ粒子は優れた単分散性を示すと共に、溶媒中で高いゾル安定性

を保つことが出来る。このような、有機無機複合シリカナノ粒子にポリスルセスキオキサンを有することにより、400℃以下での焼成を行った後、または乾燥して粉体とした後であっても、再び媒体中に再分散することができる。これは、従来シリカナノ粒子分散液を一旦乾燥したら、粒子状へ再分散ができないことと大きく異なる特性である。従来のストーバー法などで得られるシリカ微粒子の場合、得られた微粒子の表面を界面活性剤のような物質で化学修飾しない限り、媒体中での再分散は困難であり、又、乾燥によって、二次凝集などが生じるため、ナノレベルの超微小粒子を得るための粉碎処理等が必要である場合が多い。

[0041] また、本発明の有機無機複合シリカナノ粒子は、シリカマトリックスに存在するポリアミン鎖により、金属イオンを高度に濃縮して吸着することができる。また、該ポリアミンはカチオンであるため、本発明の有機無機複合シリカナノ粒子は、アニオン性の生体材料などの各種イオン性物質の吸着や固定化も可能である。さらに該共重合体（A）中のノニオン性ポリマー鎖にも目的とする機能を付与させることができ、または当該ノニオン性ポリマー鎖の構造制御も容易であることから、各種機能を付与することが可能である。

[0042] 機能の付与としては、例えば蛍光性物質の固定化などが挙げられる。例えば、ポリアミン鎖に少量の蛍光性物質、ピレン類、ポルフィリン類などが少量固定されたポリマーを導入することで、その機能性残基をシリカナノ粒子に取り込むことができる。さらに、ポリアミン鎖の塩基に酸性基、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基を有するポルフィリン類、フタロシアニン類、ピレン類など蛍光性染料を少量混合させたものを使用することでナノ粒子中に、これらの蛍光性物質を取り込むことができる。

[0043] また、本発明の有機無機複合シリカナノ粒子は乾燥して粉体としての使用が可能であり、その他の樹脂等の化合物へのフィラーとして用いることもできる。乾燥後の粉体を溶媒に再分散させてなる分散体、又はゾルとして、その他の化合物へ配合することも可能である。

[0044] [有機無機複合シリカナノ粒子の製造方法]

本発明の有機無機複合シリカナノ粒子の製造方法は、前述の共重合体（A）、酸性基を有する化合物（B）の存在下で、シリカ（C）を形成する工程を特徴とする方法である。さらに、前記工程中にシリカを形成させた後、有機シランのゾルゲル反応を行う工程を有することで、粒子中にポリシルセスキオキサンを含有させることもできる。

[0045] 本発明の製造方法においては、まず、共重合体（A）と酸性基を有する化合物（B）とを、溶媒中に混合する。これにより、共重合体（A）中のポリアミンと酸性基を有する化合物（B）とを水素結合で物理的に架橋することにより、コンプレックスを形成し、同時に共重合体（A）中のノニオン性ポリマー鎖は形成したコンプレックスをナノサイズ範囲で安定化させて、溶媒中に安定な会合体を形成すると考えられる。

[0046] 該会合体を形成する際の溶媒は安定な会合体を形成できるものであれば、特に制限されず、例えば、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホンオキシド、ジオキシラン、ピロリドンなどの有機溶媒を挙げることができる。上記有機溶媒は単独または混合して用いることもできる。生産性、環境やコストなどの観点から、アルコールを用いることが好ましく、エタノールを用いることがより好ましい。

[0047] 引き続きシリカを析出させるため、シリカソースを添加してゾルゲル反応を行うが、この反応には水が必要であることから、会合体の中に、または溶媒中に水を含ませる。水は会合体を形成する際に添加してもよく、会合体を形成した後に加えても良い。シリカソースが水媒体を含む溶液又は分散液の場合は、そのままその溶液／分散液を加えることも可能である。会合体溶液中の水の量は、ゾルゲル反応が良好に進行する観点から、体積比として（水／その他の溶媒）が、5／5～0.05／9.95の範囲であればよく、2／8～0.1／9.9の範囲であればより好ましい。

[0048] 会合体を調製する際の共重合体（A）の濃度としては、基本的に会合体同士との融合が起こらない範囲であれば、好ましく設定できる。好適な濃度範囲

としては、0.05～15質量%であり、さらに好ましい濃度範囲は0.5～10質量%である。

[0049] 本発明での溶媒中における、ポリアミンと酸との物理的な架橋と共重合体(A)中のノニオン性ポリマー鎖によるコンプレックスの安定化とによる会合体形成は、プロセス的には簡便であるが、その物理的な架橋を共有結合の架橋に変えることも可能であり、会合体類似のものを得ることもできる。例えば、ポリアミンのアミノ基と室温状態で反応できる2官能基以上を含むアルデヒド類架橋剤、エポキシ類架橋剤、酸クロリド類、酸無水物、エステル類架橋剤を用いることができる。アルデヒド類架橋剤としては、例えば、マロニルアルデヒド、スクシニルアルデヒド、グルタリルアルデヒド、アジホイルアルデヒド、フタロイルアルデヒド、イソフタロイルアルデヒド、テレフタロイルアルデヒドなどが挙げられる。また、エポキシ類架橋剤としては、例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、グリシジルクロライド、グリシジルブロマイドなどが挙げられる。酸クロリド類としては、例えば、マロニル酸クロリド、スクシニル酸クロリド、グルタリル酸クロリド、アジホイル酸クロリド、フタロイル酸クロリド、イソフタロイル酸クロリド、テレフタロイル酸クロリドなどが挙げられる。また、酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、スクシニル酸無水物、グルタリル酸無水物などが挙げられる。また、エステル類架橋剤としては、マロニル酸メチルエステル、スクシニル酸メチルエステル、グルタリル酸メチルエステル、フタロイル酸メチルエステル、ポリエチレングリコールカルボン酸メチルエステルなどを使用してもよい。

[0050] 本発明の有機無機複合シリカナノ粒子の製造方法は、前記会合体形成の工程に引き続き、シリカ形成の工程、即ち水の存在下で、前記会合体をテンプレートとし、シリカソースのゾルゲル反応を行う工程を有する。更にシリカ析出後に、有機シランを用いてゾルゲル反応を行う事で、有機無機複合シリカナノ粒子中にポリシルセスキオキサンを含ませることができる。

[0051] ゾルゲル反応を行う方法としては、会合体の溶液とシリカソースとを混合

することで、有機無機複合シリカナノ粒子を容易に得ることができる。シリカソースとしては、水ガラス、テトラアルコキシシラン類、テトラアルコキシシランのオリゴマー類などが挙げられる。

[0052] テトラアルコキシシラン類としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラターブトキシシランなどを挙げられる。

[0053] テトラアルコキシシランのオリゴマー類としては、例えば、テトラメトキシシランの4量体、テトラメトキシシランの7量体、テトラエトキシシラン5量体、テトラエトキシシラン10量体などを挙げられる。

[0054] 有機無機複合シリカナノ粒子を与える上記ゾルゲル反応は、溶媒の連続相では起こらず、会合体ドメインだけで選択的に進行する。従って、会合体が解体することがなければ、反応条件は任意である。

[0055] ゾルゲル反応においては、会合体の量に対し、シリカソースの量は特に制限されていない。目的とする有機無機複合シリカナノ粒子の組成に応じて、会合体とシリカソースとの割合は適宜に設定することが出来る。また、シリカ析出後に、有機シランを用いて、シリカナノ粒子をポリシルセスキオキサンで修飾する場合は、有機シランの量は、シリカソースの量に対して、50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。

[0056] ポリシルセスキオキサンでナノ粒子を修飾する場合に用いることができる有機シランとしては、例えば、アルキルトリアルコキシシラン類、ジアルキルアルコキシシラン類、トリアルキルアルコキシシラン類などが挙げられる。

[0057] アルキルトリアルコキシシラン類としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、i s o-プロピルトリメトキシシラン、i s o-プロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロブ

ロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシトキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシトキシプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトメトキシシラン、3-メルカプトトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、p-クロロメチルフェニルトリメトキシシラン、p-クロロメチルフェニルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0058] ジアルキルアルコキシシラン類としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシランなどが挙げられる。

[0059] トリアルキルアルコキシシラン類としては、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシランなどが挙げられる。

[0060] シリカソースでのゾルゲル反応、有機シランでのゾルゲル反応の温度としては、いずれも特に制限されず、水媒体を使用していることから0～100℃の範囲で任意に設定できるが、20～80℃の範囲であることが好ましい。反応効率を上げるために、反応温度を50～70℃の範囲に設定すればさらに好適である。

[0061] シリカソースでのゾルゲル反応の時間は1分から数週間まで様々であり任意で選択できるが、水ガラスやアルコキシシランの反応活性の高いメトキシシラン類の場合は、反応時間は1分～24時間でよく、反応効率を上げることから、反応時間を30分～5時間に設定すればさらに好適である。また、反応活性が低い、エトキシシラン類、ブトキシシラン類の場合は、ゾルゲル反応時間は5時間以上であることが好ましく、その時間を一週間程度とすることもできる。有機シランでのゾルゲル反応の時間としては、反応の温度によって、3時間～1週間の範囲にあることが望ましい。

- [0062] 本発明の製造方法によれば、互いに凝集せず、粒径が均一な単分散性の有機無機複合シリカナノ粒子を得ることができる。得られる有機無機複合シリカナノ粒子の粒径分布は、製造条件や、目的とする粒径によっても変化するが、目的とする粒径（平均粒径）に対し $\pm 15\%$ 以下、好ましい条件下では、 $\pm 10\%$ 以下の範囲のものを製造できる。
- [0063] さらに、この様に得られた有機無機複合シリカナノ粒子は、必要に応じて、焼成を行う事で、共重合体（A）の一部または全部を除去したシリカナノ粒子とすることも可能であり、本発明の製造法を用いて製造した有機無機複合シリカナノ粒子から得られる特徴的なナノ構造を持つシリカナノ粒子は、機能性ナノ粒子として、広範囲に応用展開が可能である。
- [0064] 以上記載したように、本発明の製造方法によれば、従来のシリカナノ粒子とは異なって、シリカマトリックスに共重合体（A）と酸性基を有する化合物（B）とが導入され、粒径が $5 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内であり、単分散性に優れた有機無機複合シリカナノ粒子を得ることができる。更にポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子も得ることができ、樹脂フィラーや研磨剤充填物としての応用が期待できる。
- [0065] また、本発明の有機無機複合シリカナノ粒子は、シリカマトリックスに存在するポリアミンにより各種物質の固定化や濃縮が可能であり、表面層に存在するノニオン性ポリマー鎖によりシリカ粒子表面を機能化することも可能である。このように本発明の有機無機複合シリカナノ粒子は、ナノサイズの球状中に金属や生体材料の固定化、濃縮や粒子表面に機能性ポリマー修飾が可能であることから、電子材料分野、バイオ分野、環境対応製品分野などの各種分野において有用な材料である。
- [0066] 本発明のシリカナノ粒子の製造方法は広範に利用されている既知ストーバー法等の製造方法に比べて、極めて容易であり、ストーバー法でできない超微小な有機無機複合シリカナノ粒子を製造できることから、その応用には業種、領域を問わず、大きな期待が寄せられる。シリカ材料の全般応用領域にはもちろんのこと、ポリアミンが応用される領域においても有用な材料であ

る。

実施例

[0067] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断わりがない限り、「%」は「質量%」を表わす。

[0068] [透過電子顕微鏡による観察]

合成した有機無機複合シリカナノ粒子のゾル溶液をエタノールで希釈し、それを炭素蒸着された銅グリッドに乗せ、サンプルを日本電子株式会社製、J E M - 2 2 0 0 F S にて観察を行った。

[0069] [X線小角散乱による粒径の評価]

共重合体 (A) と酸性基を有する化合物 (B) からなる会合体溶液、または有機無機複合シリカナノ粒子のゾル液を小角散乱 (リガク製、T T R I I) で測定し、散乱曲線の N A N O - S o l v e r 解析により粒子径を見積もった。

[0070] [NMR測定によるゾルゲル反応の追跡]

共重合体 (A) と酸性基を有する化合物 (B) からなる会合体溶液にシリカソースを加えた後に、その分散溶液に D M S O - d 6 キャピラリーを挿入し、それを測定用試料として、日本電子製 J N M - E C A 6 0 0 用いて ^1H -NMR と ^{29}Si -NMR 測定を行った。

[0071] <分岐状ポリエチレンイミンとポリエチレングリコール鎖からなる共重合体の合成>

合成例 1

窒素雰囲気下、数平均分子量が 5, 0 0 0 のポリエチレングリコール (アルドリッチ社製) 2 0. 0 g (4. 0 m m o l)、ピリジン 3. 2 g (4 0. 0 m m o l)、クロロホルム 2 0 m l の混合溶液に、p-トルエンスルホン酸クロライド 3. 8 g (2 0. 0 m m o l) を含むクロロホルム (3 0 m l) 溶液を、氷冷撹拌しながら 3 0 分間滴下した。滴下終了後、浴槽温度 4 0 °C でさらに 4 時間撹拌した。反応終了後、クロロホルム 5 0 m l を加えて反

応液を希釈した。引き続き、5%塩酸水溶液100ml、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液100ml、そして飽和食塩水溶液100mlで順次に洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥し、濾過、減圧濃縮した。得られた固形物をヘキサンで数回洗浄した後、濾過、80℃で減圧乾燥して、トシル化された生成物20.8gを得た。

[0072] 上記で合成したトシル化された生成物20.0g (3.88mmol)、平均分子量が10,000の分岐状ポリエチレンジイミン（日本触媒社製）を6.6g (0.66mmol)、炭酸カリウム0.07g及びN,N-ジメチルアセトアミド100mlを、窒素雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。得られた反応混合物に酢酸エチルとヘキサンの混合溶液（V/V=1/2）300mlを加え、室温で強力攪拌した後、生成物の固形物を濾過した。その固形物を酢酸エチルとヘキサンの混合溶液（V/V=1/2）100mlを用いて2回繰り返し洗浄した後、減圧乾燥して、分岐状ポリエチレンジイミンにポリエチレングリコールが結合した共重合体（以下、A-1）の固体を25.8g得た。

[0073] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 測定より、合成された共重合体（A-1）の合成を確認した（ δ (ppm) : 3.50 (s), 3.05~2.20 (m)）。

[0074] <ポリアリルアミンとポリエチレングリコール鎖からなる共重合体の合成>

合成例2

合成例1において、平均分子量が10,000の分岐状ポリエチレンジイミン（日本触媒社製）の代わりに、平均分子量が15,000のポリアリルアミン（日東紡社製）を0.44mol使用し、の共重合体（以下、A-2）を合成した。得られた共重合体（A-2）は25.7gであった。

[0075] <有機無機複合シリカナノ粒子の合成>

実施例1

合成例1で合成した共重合体（A-1）の0.1gをエタノール（4.5

mL)と水(0.5 mL)との混合溶媒中に溶解した。得られた共重合体(A-1)の溶液に10%リン酸水溶液の0.41 mLを加えることで、共重合体(A-1)とリン酸との会合体を得た。この会合体の分散溶液にMS 51(メトキシシランの4量体)の0.50 mLをシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を室温(20~30℃)にて1週間で静置した後、有機無機複合シリカナノ粒子を得た。分散液は安定なゾル液であった。仕込み量から見積もることにより、ナノ粒子中のシリカの含有量は~68%であり、ゾル分散溶液の固形分は8.8%であった。TEM観察により、得られた有機無機複合シリカナノ粒子は粒径が~16 nmであり、単分散性に優れた球状粒子であることを確認した(図1)(粒径分布の幅は10%以下であった)。

[0076] 実施例1で合成した、共重合体(A-1)とリン酸との会合体分散溶液を用いて、X線小角散乱測定したところ、平均サイズは12.0 nmであった。これに対して、リン酸を添加する前の共重合体(A-1)だけの溶液は5~15 nm付近に明確な散乱ピークが観察されなかった。これは共重合体(A-1)とリン酸との自己組織化により、会合体を形成することを強く示唆する。また、実施例1で合成した有機無機複合シリカナノ粒子もX線小角散乱測定により評価した。試料の散乱からの計算により、粒径は17 nmであった。これはTEM観察の結果とほぼ一致する。

[0077] また、NMR測定をもちいて、ゾルゲル反応を追跡した。その結果、MS 51の加水分解は24時間以内でほぼ終了であることが確認された。これは会合体コアであるポリエチレンイミン、またはポリエチレンイミンとリン酸とからなるコンプレックスがゾルゲル反応における触媒として機能することを示唆する。

[0078] 実施例2

実施例1で合成した会合体の分散溶液に、MS 51の0.50 mLをシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を60℃にて6時間静置することで、有機無機複合シリカナノ粒子を得た。実施例1より、高い温度でゾルゲ

ル反応を行ったために、有機無機複合シリカナノ粒子の合成時間を短縮することができた。TEM観察により、得られた有機無機複合シリカナノ粒子は粒径が $\sim 17\text{ nm}$ であり、単分散性に優れた球状粒子であることを確認した(図2)(粒径分布の幅は10%以下であった)。

[0079] 比較例1

MS51の0.5 mLをエタノール(4.5 mL)と水(0.5 mL)との混合溶媒中に加えた。得られた溶液を室温で48時間静置後、シリカの析出は見られなかった。溶液中にゾルゲル反応に触媒機能を持つテンプレートである共重合体(A)とリン酸とからなる会合体が存在しないために、シリカの析出は発生しない。

[0080] 比較例2

分岐状ポリエチレンジイミン(分子量1,0000、日本触媒社製)の0.1 gをエタノール(4.5 mL)と水(0.5 mL)との混合溶媒中に溶解した。得られた分岐状ポリエチレンジイミンの溶液に10%リン酸水溶液の0.75 mLを加えて、白色分散溶液を得た。この分散溶液にMS51の1.0 mLをシリカソースとして加え、得られた分散溶液を室温にて48時間静置した。このように得たサンプルにTEM観察を行ったところ、粒径が50 nmから300 nmまでの広い範囲にある球状シリカ粒子形成することが分かった(図3)。これはノニオン性ポリマー鎖であるポリエチレングリコールが存在しないために、ポリエチレンジイミンとリン酸とのコンプレックスを50 nm以下のサイズで安定化することができないことを示す。

[0081] 比較例3

合成例1で合成した共重合体(A-1)の0.1 gをエタノール(4.5 mL)と水(0.5 mL)との混合溶媒中に溶解した。得られた共重合体(A-1)の溶液にMS51の0.50 mLをシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を室温にて30分静置したところ、分散溶液がゲル化した。これはリン酸を添加しないために、ゾルゲル反応にテンプレートである会合体形成することができなく、ゾルゲル反応は溶液中全般的に進行した結果、

ナノ粒子の形成はなく、全体としてゲル化したものと考えられる。

[0082] 実施例 3

合成例 2 で得た共重合体 (A-2) の 0.1 g をエタノール (4.5 mL) と水 (0.5 mL) との混合溶媒中に溶解した。得られた共重合体 (A-2) の溶液に 10% リン酸水溶液を用いて、溶液の pH を中性付近に調節することで、共重合体 (A-2) とリン酸との会合体を得た。この会合体の分散溶液に MS 51 の 0.50 mL をシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を室温にて 1 週間で静置した後、有機無機複合シリカナノ粒子を得た。TEM 観察により、得られた有機無機複合シリカナノ粒子は粒径が数 10-30 nm であり、単分散性に優れた球状粒子であることを確認した (粒径分布の幅は 10% 以下であった)。

[0083] <ポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子の合成>
実施例 4

実施例 1 で合成した会合体の分散溶液に MS 51 の 0.50 mL をシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を室温にて 24 時間静置した後、トリメチルメトキシシランの 50 μ L を加えた。その分散溶液を室温にてさらに 1 週間静置することで、ポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子を得た。TEM 観察により、得られた有機無機複合シリカナノ粒子は粒径が 14~15 nm であり、単分散性に優れた球状粒子であることを確認した (粒径分布の幅は 10% 以下であった)。得られたポリシルセスキオキサンで修飾された有機無機複合シリカナノ粒子はエタノール溶媒中でのゾル安定性を評価したところ、ゾル溶液 (固形分 9.6%) は 3 が月経過しても、ゲル化や凝集や沈降なく、高いゾル安定性を示した。これはナノ粒子に含有させたポリシルセスキオキサンが、有機無機複合シリカナノ粒子のゲル化を抑制したことを示す。

[0084] 実施例 5

実施例 1 で合成した会合体の分散溶液に MS 51 の 0.50 mL をシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を 35 $^{\circ}$ C にて 4 時間静置した後、ト

リメチルメトキシシランの50 μ Lを加えた。その分散溶液を60℃でさらに24時間静置することで、ポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子を得た。実施例3より、高い温度でゾルゲル反応を行うために、有機無機複合シリカナノ粒子の合成時間を短縮することができた。TEM観察により、得られた有機無機複合シリカナノ粒子は粒径が12~14 nmであり、単分散性に優れた球状粒子であることを確認した（粒径分布の幅は10%以下であった）。

[0085] <枝分かれ状のポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子の合成>

実施例6

合成例1で得た共重合体(A-1)の0.1gをエタノール(4.5 mL)と水(0.5 mL)との混合溶媒中に溶解した。得られた共重合体(A-1)の溶液に10%リン酸水溶液の0.82 mLを加えることで、共重合体(A-1)とリン酸との会合体を得た。この会合体の分散溶液にMS51の0.25 mLをシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を35℃にて4時間で静置した後、トリメチルメトキシシランの100 μ Lを加えた。その分散溶液を35℃でさらに24時間静置することで、ポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子を得た。仕込み量から見積もることにより、ナノ粒子中のシリカ含有量は~36%であり、ゾル分散溶液の固形分は~8.4%であった。TEM観察により、得られた有機無機複合シリカナノ粒子の形状は枝分かれ状であり、そのネットワークの太さは20~60 nmであることが確認できた(図4)。エチレンイミン対リン酸のモル比を下げる事とシリカソースの使用量を減らすことで、枝分かれ状有機無機複合シリカナノ粒子形成ができた。

[0086] <空洞を有するポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子の合成>

実施例7

合成例1で合成した共重合体(A-1)の0.1gをエタノール(4.5

mL)と水(0.5 mL)との混合溶媒中に溶解した。得られた共重合体(A-1)の溶液に10%リン酸水溶液の1.2 mLを加えることで、共重合体(A-1)とリン酸との会合体を得た。この会合体の分散溶液にMS 51の1.0 mLをシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を35℃にて4時間で静置した後、トリメチルメトキシシランの400 μ Lを加えた。その分散溶液を60℃でさらに24時間静置することで、ポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子を得た。仕込み量から見積もることにより、ナノ粒子中のシリカ含有量は~50%であり、ゾル分散溶液の固形分は~24%であった。TEM観察により、得られた有機無機複合シリカナノ粒子形状は粒径が18~22 nmであり、単分散性の空洞を有する球状粒子であることを確認した(図5)(粒径分布の幅は10%以下であった)。

[0087] 実施例8

実施例1で合成した会合体の分散溶液にMS 51の1.0 mLをシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を35℃にて4時間で静置した後、トリメチルメトキシシランの400 μ Lを加えた。その分散溶液を60℃でさらに24時間静置することで、ポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子を得た。仕込み量から見積もることにより、ナノ粒子中にシリカの含有量は~51%であり、ゾル分散溶液の固形分は~24%であった。TEM観察により、得られた有機無機複合シリカナノ粒子は粒径が17~20 nmであり、単分散性に優れた球状粒子であることを確認した(粒径分布の幅は10%以下であった)。

[0088] 実施例9

実施例1で合成した会合体の分散溶液にMS 51の0.25 mLをシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を35℃にて4時間で静置した後、トリメチルメトキシシランの100 μ Lを加えた。その分散溶液を60℃でさらに24時間静置することで、ポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子を得た。仕込み量から見積もることにより、複合体ナノ

粒子中にシリカの含有量は～32%であり、ゾル分散溶液の固形分は～9.4%であった。TEM観察により、得られた有機無機複合シリカナノ粒子は粒径が20～30nmであり、単分散性に優れた球状粒子であることを確認した(図6)(粒径分布の幅は10%以下であった)。

[0089] 実施例10

合成例1で合成した共重合体(A-1)の0.05gをエタノール(4.7mL)と水(0.3mL)との混合溶媒中に溶解した。得られた共重合体(A-1)の溶液に10%リン酸水溶液を用いて、溶液のpHを7.0まで調節することで、共重合体(A-1)とリン酸との会合体を得た。この会合体の分散溶液にMS51の0.125mLをシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を35℃にて4時間で静置した後、トリメチルメトキシシランの50μLを加えた。その分散溶液を60℃でさらに24時間静置することで、ポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子を得た。TEM観察により、得られた有機無機複合シリカナノ粒子は粒径が9～11nmであり、単分散性に優れた球状粒子であることを確認した(粒径分布の幅は10%以下であった)。

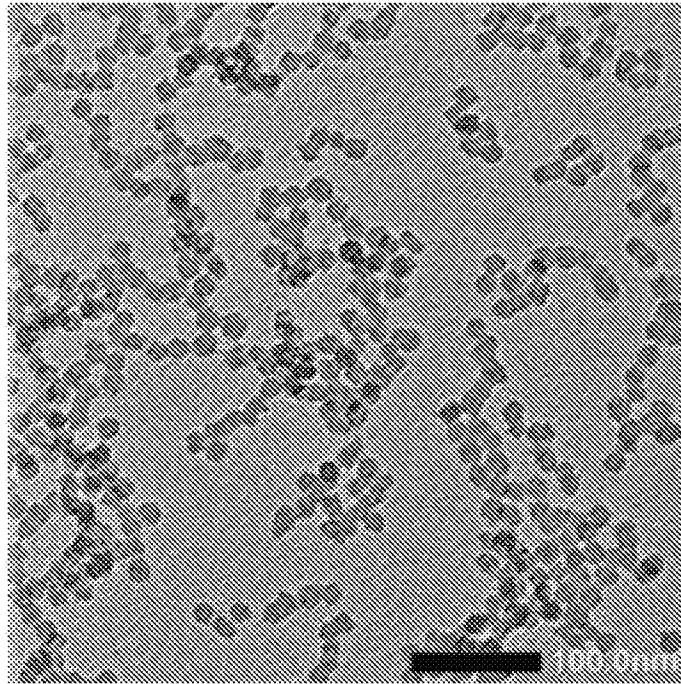
[0090] 実施例11

合成例1で合成した共重合体(A-1)の0.2gをエタノール(4.7mL)と水(0.3mL)との混合溶媒中に溶解した(4%共重合体(A-1)濃度)。得られた共重合体(A-1)の溶液に10%リン酸水溶液を用いて、溶液のpHを7.0まで調節することで、共重合体(A-1)とリン酸との会合体を得た。この会合体の分散溶液にMS51の0.5mLをシリカソースとして加えた。得られた分散溶液を35℃にて4時間で静置した後、トリメチルメトキシシランの200μLを加えた。その分散溶液を60℃でさらに48時間静置することで、ポリシルセスキオキサンを有する有機無機複合シリカナノ粒子を得た。TEM観察により、得られた有機無機複合シリカナノ粒子形状は粒径が10～13nmであり、単分散性に優れた球状粒子であることを確認した(粒径分布の幅は10%以下であった)。

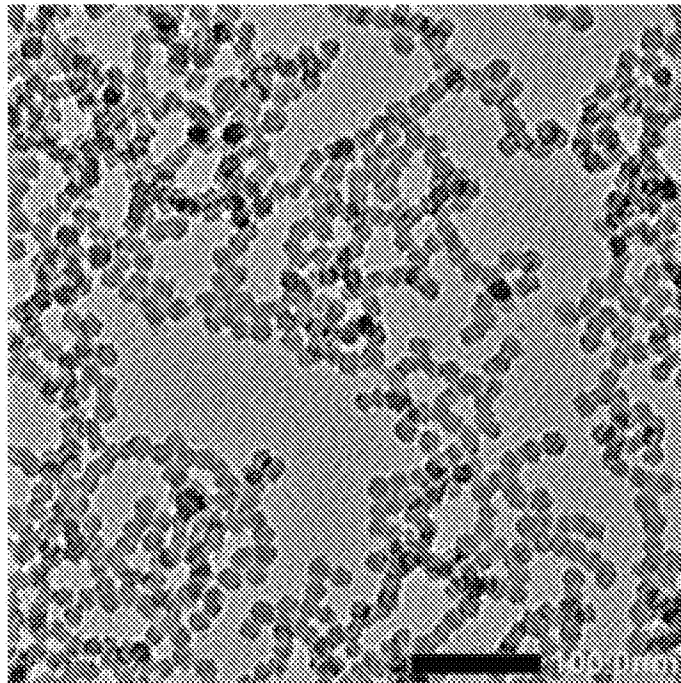
請求の範囲

- [請求項1] 非晶性のポリアミン鎖とノニオン性ポリマー鎖とからなる共重合体（A）と、酸性基を有する化合物（B）と、シリカ（C）とを含有することを特徴とする有機無機複合シリカナノ粒子。
- [請求項2] シリカ（C）のマトリックス中に共重合体（A）が複合化されてなるものである請求項1記載の有機無機複合シリカナノ粒子。
- [請求項3] 更にポリシルセスキオキサン（D）を含有する請求項1又は2記載の有機無機複合シリカナノ粒子。
- [請求項4] 前記非晶性のポリアミン鎖が分岐状ポリエチレンイミン鎖である請求項1～3の何れか1項記載の有機無機複合シリカナノ粒子。
- [請求項5] 平均粒径が5～100nmであり、単分散性である請求項1～4の何れか1項記載の有機無機複合シリカナノ粒子。
- [請求項6] 請求項1～5の何れか1項記載の有機無機複合シリカナノ粒子を有する分散液。
- [請求項7] 非晶性のポリアミン鎖とノニオン性ポリマー鎖とからなる共重合体（A）と、酸性基を有する化合物（B）とを媒体中で会合させた後、水の存在下で前記会合体を反応場としてシリカソースのゾルゲル反応を行う工程を有することを特徴とする有機無機複合シリカナノ粒子の製造方法。
- [請求項8] 更に、有機シランのゾルゲル反応を行う工程を有する請求項7記載の有機無機複合シリカナノ粒子の製造方法。
- [請求項9] 非晶性のポリアミン鎖とノニオン性ポリマー鎖とからなる共重合体（A）と、酸性基を有する化合物（B）とを媒体中で会合させた後、水の存在下で前記会合体を反応場としてシリカソースのゾルゲル反応を行う工程を有することを特徴とする有機無機複合シリカナノ粒子を有する分散液の製造方法。
- [請求項10] 更に、有機シランのゾルゲル反応を行う工程を有する請求項9記載の有機無機複合シリカナノ粒子を有する分散液の製造方法。

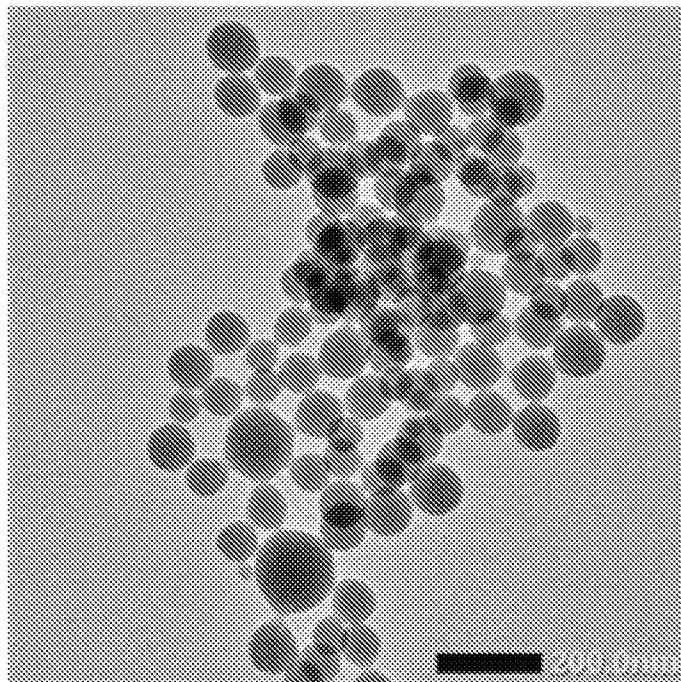
[図1]



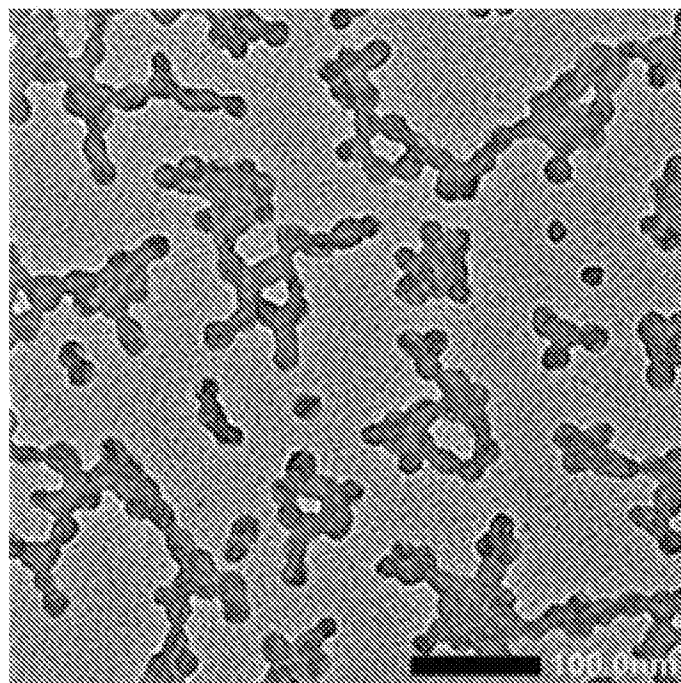
[図2]



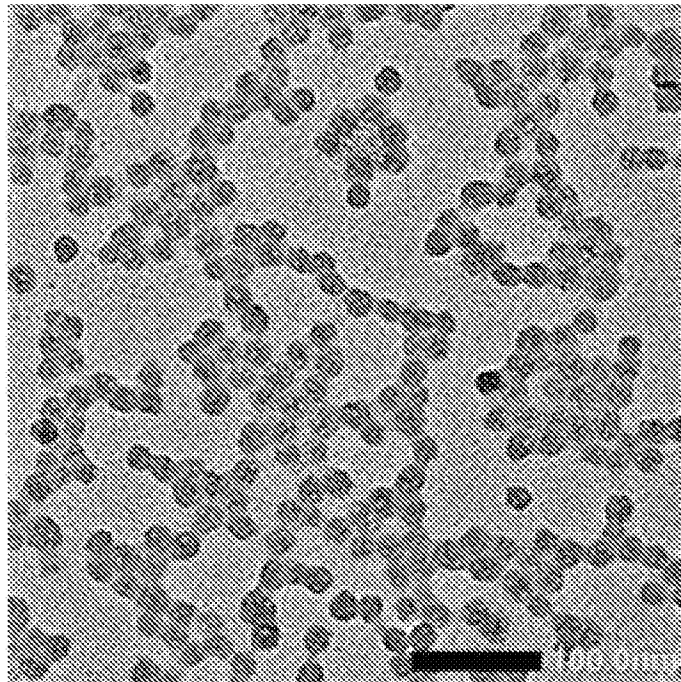
[図3]



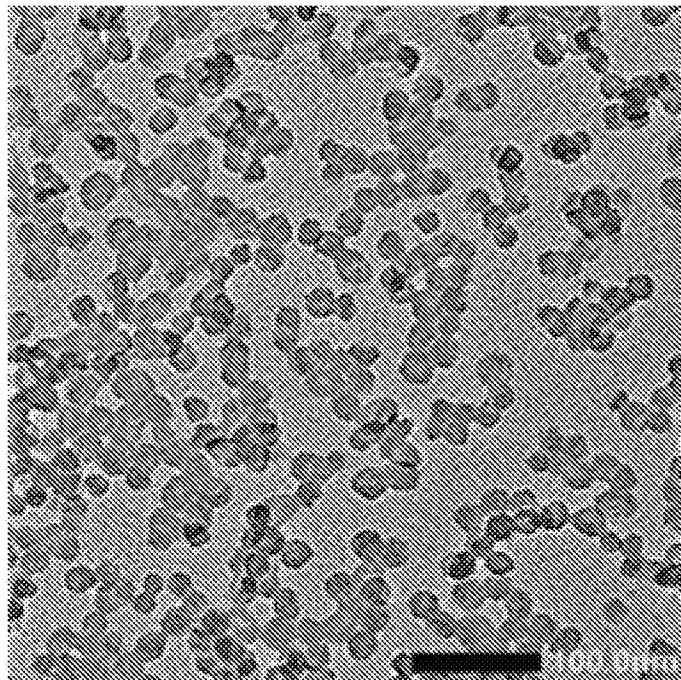
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L87/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C01B33/145(2006.01)i, C01B33/18(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L83/04(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)

C08L87/00, B82Y30/00, B82Y40/00, C01B33/145, C01B33/18, C08K3/36, C08L83/04

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/106760 A1 (Kawamura Institute of Chemical Research), 12 October 2006 (12.10.2006), claims; paragraph [0024]; examples & JP 2006-306711 A & US 2009/0036591 A1 & CN 101151323 A	1-10
X	Daisuke NODA et al., "Ethyleneimine Unit o Fukumu Block Kyojugotai to Chiral Shusekisan kara Naru Chobunshi Kozotai Oyobi Sore ni Yudo sareru Rasenjo Silica no Gosei", Polymer Preprints, 05 September 2012 (05.09.2012), 61 (2), pages 2806 to 2807	1-10

☒ 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
24 October, 2013 (24.10.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077594

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 2005/078021 A1 (Kawamura Institute of Chemical Research), 25 August 2005 (25.08.2005), & JP 2005-264421 A & US 2007/0166472 A1 & EP 1717273 A1 & KR 10-2007-0001954 A & CN 1922275 A & TWB 00I363771	1-10
A	JP 2009-024124 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 05 February 2009 (05.02.2009), (Family: none)	1-10
A	JP 10-330638 A (BASF AG.), 15 December 1998 (15.12.1998), & US 6129786 A & DE 19821665 A	1-10
A	Ren-Hua Jin et al., Hierarchically Structured Silica from Mediation of Linear Poly (ethyleneimine) Incorporated with Acidic/Basic Additives, Polymer Journal, 2007, 39(5), p. 464-470	1-10
A	Ren-Hua Jin et al., Synthesis of poly (ethyleneimine)s-silica hybrid particles with complex shapes and hierarchical structures, Chem. Commun., 2005, p.1399-1401	1-10
A	Ren-Hua Jin et al., "Poly(ethyleneimine) Shugotai Seigyo ni yoru Kaiso Kozo Silica no Kosoku Gosei", Polymer Preprints, 2005, 54(2), pages 4267 to 4268	1-10
A	Ren-Hua Jin et al., "Chokusajo Poly (ethyleneimine) no Hannoba Kino ni yoru Tanbunsansei Silica Silica Ryushi no Kosoku Gosei", Polymer Preprints, 2007, 56(1), page 1601	1-10
A	Ren-Hua Jin et al., "Chokusajo Poly (ethyleneimine) Soshikitai ni Yudo sareru Nano hybrid Zairyo", Polymer Preprints, 2008, 57(2), pages 2811 to 2812	1-10
P,X	Yuan Jianjun et al., "Muki Sankabutsu Nano Kozotai no Kaihatsu to Kokinoka", Polymer Material Forum, 2012, 21, page 101	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L87/00(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C01B33/145(2006.01)i, C01B33/18(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08L83/04(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（I P C））

Int.Cl. C08L87/00, B82Y30/00, B82Y40/00, C01B33/145, C01B33/18, C08K3/36, C08L83/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2006/106760 A1（財団法人川村理化学研究所）2006.10.12, 特許請求の範囲、[0024]、実施例 & JP 2006-306711 A & US 2009/0036591 A1 & CN 101151323 A	1 - 1 0
X	野田 大輔 et al., エチレンイミンユニットを含むブロック共重合体とキラル酒石酸からなる超分子構造体及びそれに誘導されるらせん状シリカの合成, Polymer Preprints, 2012.09.05, 61(2), p. 2806-2807	1 - 1 0

☒ 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

2 4 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

安田 周史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2005/078021 A1 (財団法人川村理化学研究所) 2005.08.25, & JP 2005-264421 A & US 2007/0166472 A1 & EP 1717273 A1 & KR 10-2007-0001954 A & CN 1922275 A & TWB 00I363771	1-10
A	JP 2009-024124 A (財団法人川村理化学研究所) 2009.02.05, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 10-330638 A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト) 1998.12.15, & US 6129786 A & DE 19821665 A	1-10
A	Ren-Hua Jin et al., Hierarchically Structured Silica from Mediation of Linear Poly(ethyleneimine) Incorporated with Acidic/Basic Additives, Polymer Journal, 2007, 39(5), p.464-470	1-10
A	Ren-Hua Jin et al., Synthesis of poly(ethyleneimine)s-silica hybrid particles with complex shapes and hierarchical structures, Chem. Commun., 2005, p.1399-1401	1-10
A	Ren-Hua Jin et al., ポリエチレンイミン集合体制御による階層構造シリカの高速合成, Polymer Preprints, 2005, 54(2), p.4267-4268	1-10
A	Ren-Hua Jin et al., 直鎖状ポリエチレンイミンの反応場機能による単分散性シリカシリ カ粒子の高速合成, Polymer Preprints, 2007, 56(1), p.1601	1-10
A	金 仁華 et al., 直鎖状ポリエチレンイミン組織体に誘導されるナノハイブリッド材 料, Polymer Preprints, 2008, 57(2), p.2811-2812	1-10
P, X	袁 建軍 et al., 無機酸化物ナノ構造体の開発と高機能化, ポリマー材料フォーラム, 2012, 21, p.101	1-10