

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6967294号
(P6967294)

(45) 発行日 令和3年11月17日 (2021. 11. 17)

(24) 登録日 令和3年10月27日 (2021. 10. 27)

(51) Int. Cl.		F I			
C 0 8 J	7/04	(2020. 01)	C 0 8 J	7/04	C F G A
C 0 8 J	3/12	(2006. 01)	C 0 8 J	3/12	C E P Z
B 3 2 B	9/00	(2006. 01)	B 3 2 B	9/00	A
B 3 2 B	9/02	(2006. 01)	B 3 2 B	9/02	
B 3 2 B	18/00	(2006. 01)	B 3 2 B	18/00	Z

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2018-565526 (P2018-565526)	(73) 特許権者	301021533
(86) (22) 出願日	平成30年1月29日 (2018. 1. 29)		国立研究開発法人産業技術総合研究所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2018/002683		東京都千代田区霞が関1-3-1
(87) 国際公開番号	W02018/143120	(74) 代理人	110002697
(87) 国際公開日	平成30年8月9日 (2018. 8. 9)		めぶき国際特許業務法人
審査請求日	令和1年7月23日 (2019. 7. 23)	(74) 代理人	100104709
(31) 優先権主張番号	特願2017-17898 (P2017-17898)		弁理士 松尾 誠剛
(32) 優先日	平成29年2月2日 (2017. 2. 2)	(72) 発明者	永田 夫久江
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ
(31) 優先権主張番号	特願2017-87852 (P2017-87852)		洞2266番地の98 国立研究開発法人
(32) 優先日	平成29年4月27日 (2017. 4. 27)		産業技術総合研究所中部センター内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(72) 発明者	官島 達也
			愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ
			洞2266番地の98 国立研究開発法人
			産業技術総合研究所中部センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス結晶の被覆層を有する複合体とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゼラチンまたは B S A を含む基材と、前記基材の表面の少なくとも一部を被覆するセラミックス層とを有し、

前記セラミックス層が、前記基材の外側に向かって c 軸方向に積層されているヒドロキシアパタイトの積層構造を有する結晶を含む複合体。

【請求項 2】

多糖類を含む基材と、前記基材の表面の少なくとも一部を被覆するセラミックス層とを有し、

前記セラミックス層が、前記基材の外側に向かって c 軸方向に積層されているヒドロキシアパタイトの積層構造を有する結晶を含む複合体。

【請求項 3】

請求項 2 において、

前記多糖類が、ペクチン、ヒアルロン酸、またはカルボキシメチルセルロースである複合体。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれかにおいて、

前記セラミックス層が積層構造を有する結晶から構成されている複合体。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれかにおいて、

10

20

前記セラミックス層の厚みが $0.3\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ である複合体。

【請求項 6】

請求項 5 において、

前記セラミックス層の厚みが $1\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ である複合体。

【請求項 7】

請求項 6 において、

前記セラミックス層の厚みが $1\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ である複合体。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 のいずれかにおいて、

前記基材をコアとし、前記セラミックス層をシェルとするコアシェル型粒子である複合体。 10

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれかにおいて、

前記基材がシート形状を有する複合体。

【請求項 10】

請求項 1 の複合体を製造する複合体の製造方法であって、

前記基材が水に分散している分散液と、濃度 2 mol/L 以下でカルシウムイオンを含む第一水溶液とを混合および攪拌し、リン酸イオンを含む第二水溶液をさらに加えて、 $\text{pH} 9$ 以上の環境下で攪拌する工程を有する複合体の製造方法。

【請求項 11】

20

請求項 2 の複合体を製造する複合体の製造方法であって、

前記基材が水に分散している分散液と、濃度 2 mol/L 以下でカルシウムイオンを含む第一水溶液とを混合および攪拌し、リン酸イオンを含む第二水溶液をさらに加えて、 $\text{pH} 9$ 以上の環境下で攪拌する工程を有する複合体の製造方法。

【請求項 12】

請求項 3 の複合体を製造する複合体の製造方法であって、

前記基材が水に分散している分散液と、濃度 2 mol/L 以下でカルシウムイオンを含む第一水溶液とを混合および攪拌し、リン酸イオンを含む第二水溶液をさらに加えて、 $\text{pH} 9$ 以上の環境下で攪拌する工程を有する複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、親水性高分子を含む基材と、この基材を被覆するセラミックス結晶を有する複合体とその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

基材をセラミックス層で被覆して複合体を作製することにより、耐化学性、耐薬品性、耐酸化性、耐摩耗性、耐腐食性などを基材に付与できたり、基材の高破壊強度化、高韌性化、強靱化、高硬度化、高弾性化、傾斜機能化などができたりする。このセラミックス層が薄ければ、この複合体は軽さと強さが両立できる。さらに、このセラミックス層がリン酸カルシウムセラミックスから構成されていれば、この複合体は、タンパク質などの吸着分離用素材、ウイルスなどを補足するフィルター、バイオセンサ、人工骨、人工歯根をはじめとする生体適合性材料などに応用できる。基材を被覆するリン酸カルシウム層が、連続的なひとつながりの結晶層でできていれば、複合体の光学的機能や内部安定性をより向上させることができる。近年、基材の高度化の中で、基材表面に薄く均一にセラミックス層を被覆させた材料が関心を集めている。 40

【0003】

上記目的に対して、基材の表面にセラミックス被膜を形成する方法が各種報告されている。例えば、この被膜形成方法としては、プラズマ溶射法、スパッタリング法、フレーム溶射法、焼き付け法などがあるが、高温処理による基材への障害が欠点となる。このため 50

、比較的低温でセラミックス被膜を薄く形成する方法が必要とされている。特許文献 1 には、有機ポリマー基材の表面の一部または全部にリン酸カルシウム系化合物層を形成させる手法が記載されている。しかしながら、特許文献 1 には、リン酸カルシウム系化合物層と有機ポリマー基材との界面に針状あるいは板状のリン酸カルシウム系化合物が存在することが記載されているに過ぎず、被覆層の厚みについては記載されていない。特許文献 2 には、疎水性高分子をコアとし、リン酸カルシウムをシェルとする複合体が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

10

【特許文献 1】特開 2003 - 253023 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2016 / 035750 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、親水性高分子を含む基材に、セラミックス結晶が薄く均一に被覆された複合体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】

【0006】

本発明の複合体は、親水性高分子を含む基材と、基材の表面の少なくとも一部を被覆するセラミックス層とを有し、セラミックス層が積層構造を有する結晶を含む。本発明の複合体の製造方法は、基材と、基材の表面の少なくとも一部を被覆するセラミックス層とを有する複合体の製造方法であって、基材が分散している分散液と、カルシウムイオンを含む第一溶液と、リン酸イオンを含む第二溶液を混合して攪拌する工程を有する。

20

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、親水性高分子を含む基材上に、セラミックス結晶が薄く均一に被覆された複合体が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

30

【図 1】実施例 1 の複合体の透過型電子顕微鏡写真。

【図 2】実施例 1 の複合体の透過型電子顕微鏡写真。

【図 3】実施例 2 の複合体の透過型電子顕微鏡写真。

【図 4】実施例 3 の複合体の透過型電子顕微鏡写真。

【図 5】実施例 4 の複合体の透過型電子顕微鏡写真。

【図 6】実施例 5 の複合体の透過型電子顕微鏡写真。

【図 7】実施例 6 の複合体の透過型電子顕微鏡写真。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の複合体と複合体の製造方法について、実施形態と実施例に基づいて説明する。なお、重複説明は適宜省略する。また、2つの数値の間に「～」を記載して数値範囲を表す場合には、この2つの数値も数値範囲に含まれる。

40

【0010】

本発明の実施形態に係る複合体は、基材と、基材の表面の少なくとも一部を被覆するセラミックス層とを有している。基材は、親水性高分子を含んでいる。親水性高分子としては、タンパク質、ペプチド、多糖類、合成高分子などが例示できるが、特に制限はない。親水性高分子はタンパク質または多糖類であることが好ましい。タンパク質の中でも、親水性高分子は、ゼラチンおよび BSA の少なくとも一方であることが好ましい。また、多糖類の中でも、親水性高分子は、ペクチン、ヒアルロン酸、およびカルボキシメチルセルロースの少なくとも一種であることが好ましい。基材が有している親水性官能基としては

50

、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基などが例示できるが、これらに限定されない。

【0011】

セラミックス層は積層構造を有する結晶を含んでいる。セラミックス層は、積層構造を有する結晶から構成されていてもよい。積層構造を有する結晶は、リン酸カルシウムを含んでいることが好ましい。リン酸カルシウムは、カルシウムイオン (Ca^{2+}) と、リン酸イオン (PO_4^{3-}) または二リン酸イオン ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) とからなる塩である。本実施形態のセラミックス層に含まれるリン酸カルシウムとしては、例えばリン酸二水素カルシウム ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)、リン酸二水素カルシウム一水和物 ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、リン酸水素カルシウム (CaHPO_4)、リン酸水素カルシウム二水和物 ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、リン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)、リン酸八カルシウム ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、ヒドロキシアパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) などが挙げられる。

10

【0012】

リン酸カルシウムは、ヒドロキシアパタイトを含むことが好ましい。そして、このヒドロキシアパタイトの積層構造は、基材の外側に向かってヒドロキシアパタイトがc軸方向に積層されたものであることが好ましい。基材の外側に向かってヒドロキシアパタイトがc軸方向に積層することによって、セラミックス層が強固になり、基材を安定して保持することができる。なお、この積層構造がセラミックス層の全面に渡って存在すること、例えば、セラミックス結晶の最外殻が、規則的な結晶構造を有するヒドロキシアパタイトから構成されていることが好ましい。

20

【0013】

本実施形態のセラミックス層は、リン酸カルシウムに含まれるカルシウムまたはリン酸の少なくとも一部が、基材表面の親水性官能基と化学結合している。すなわち、セラミックス層の内側部分に存在するカルシウムまたはリン酸と、基材表面に存在するアニオン性基に由来する官能基とが化学結合している。このため、本実施形態のセラミックス層は、基材から剥離しにくく壊れにくい。

【0014】

本実施形態のセラミックス層は、厚みが0.3nm~50nm、好ましくは1nm~20nm、さらに好ましくは1nm~10nmである場合、有機系基材の硬度付与や耐化学性付与などの用途に適している。セラミックス層の絶対量が少ないことにより、基材の軽さを損なうことなく、硬度や耐化学性が付与できるからである。さらに、セラミックス層の厚みを可視光の波長よりも小さくすることで、基材の光学的特性を損なうことが抑えられるからである。本実施形態の複合体は、基材をコアとし、セラミックス層をシェルとするコアシェル型粒子であってもよい。

30

【0015】

本発明の実施形態に係る複合体の製造方法は、基材と、基材の表面の少なくとも一部を被覆するセラミックス層とを有する複合体の製造方法であって、基材が分散している分散液と、カルシウムイオンを含む第一溶液と、リン酸イオンを含む第二溶液を混合して攪拌する工程を有する。分散液の分散媒、ならびに第一溶液および第二溶液の溶媒が水であることが好ましい。分散液、第一溶液、および第二溶液の調製や取り扱いが容易だからである。また、基材は、親水性高分子を含んでもよい。

40

【0016】

分散液には、セラミックス結晶を被覆させたい形状で基材が分散している。この分散液は、基材と分散媒を混合し、必要に応じて、プロペラ型攪拌機やマグネティックスターラーなどを用いた攪拌によって調製できる。なお、第一溶液に基材を分散させておいてもよいし、第二溶液に基材を分散させておいてもよい。水溶液である第一溶液としては、硝酸カルシウム四水和物水溶液、塩化カルシウム水溶液、塩化カルシウム一水和物水溶液、塩素酸カルシウム二水和物水溶液、過塩素酸カルシウム水溶液、臭化カルシウム水溶液、酢酸カルシウム水溶液などが例示できるが、特に制限はない。

【0017】

50

第一溶液のカルシウムイオンの濃度は、 2 mol/L 以下、好ましくは $1 \times 10^{-6}\text{ mol/L} \sim 2 \times 10^{-1}\text{ mol/L}$ であることが好ましい。基材の表面にリン酸カルシウムを規則的に析出させることができるからである。また、水溶液である第二溶液としては、リン酸水素二アンモニウム水溶液、リン酸二水素アンモニウム水溶液、リン酸水素ナトリウム水溶液、リン酸二水素ナトリウム一水和物水溶液、リン酸二水素ナトリウム二水和物水溶液、リン酸カリウム水溶液、リン酸水素二カリウム水溶液、リン酸二水素カリウム水溶液、リン酸水溶液などが例示できるが、特に制限はない。

【0018】

本実施形態の複合体の製造方法では、基材が分散している分散液と、第一溶液と、第二溶液を混合して攪拌する工程に代えて、(1) 基材が分散しており、カルシウムイオンを含む分散液と、第二溶液を混合して攪拌する工程、または(2) 基材が分散しており、リン酸イオンを含む分散液と、第一溶液を混合して攪拌する工程であってもよい。基材が分散している分散液と、第一溶液と、第二溶液を混合する順番は特に限定されない。なお、 $\text{pH} 9$ 以上の環境下で、基材が分散している分散液と、第一溶液と、第二溶液を攪拌することが好ましい。

【0019】

第二溶液中のリン酸イオンの物質量に対する第一溶液中のカルシウムイオンの物質量の比、いわゆるモル比は、 $0.8 \sim 20$ であることが好ましい。析出させたいヒドロキシアパタイトのこれらのモル比が 1.7 であり、材料のモル比も同程度であると効率よく析出させられるからである。攪拌の方法は特に限定されない。例えば、プロペラ型攪拌機やマグネティックスターラーなどの攪拌手段を用いて攪拌することができる。攪拌時間は、例えば $10\text{分} \sim 120\text{時間}$ であり、基材の表面にリン酸カルシウムの析出を促すために $1\text{時間} \sim 72\text{時間}$ であることが好ましい。

【0020】

この混合して攪拌する工程を経て、基材と、この基材の表面に形成されたセラミックス結晶を含む複合体の分散体を得られる。濾過、遠心分離、凍結乾燥などによってこの分散液を固液分離して、この複合体を単離できる。本実施形態の複合体の製造方法は、常温常圧で実施できるため、基材の変性を抑えることができる上、環境への負荷が少ない。なお、必要に応じて加熱することもできる。

【実施例】

【0021】

つぎに、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、実施例により限定されない。

【0022】

【実施例1】

ゼラチン(ニッピ製、HMG-BP) 0.005g を蒸留水 65mL 中に分散した。 0.018mol/L の酢酸カルシウム水溶液 10mL をこの分散液に加え、マグネティックスターラーを用いて 300rpm で 5分間 攪拌し、 0.003mol/L のリン酸水素二アンモニウム水溶液 25mL をさらに加えて攪拌した。その後、マグネティックスターラーを用いて 300rpm で 24時間 攪拌し、ゼラチンの表面にリン酸カルシウム結晶が被覆された複合体の水分散液を得た。この分散液を遠心分離で固液分離した後、凍結乾燥させてコアシェル型粒子を得た。

【0023】

このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真を図1に示す。この写真から、コアであるゼラチン繊維の表面に、厚み約 5nm のセラミックス結晶のシェルが均一に被覆していることを確認した。図2は、このコアシェル型粒子をさらに高倍率で観察した透過型電子顕微鏡写真である。透過型電子顕微鏡による格子像から、シェルの外側に向かってヒドロキシアパタイトが c 軸方向に積層していることがわかった。

【0024】

【実施例2】

0.010 mol/L の酢酸カルシウム水溶液 100 mL 中にウシ血清アルブミン (シグマ製、Bovine Serum Albumin、BSA) 50 mg を加え、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 5 分間攪拌し、0.006 mol/L のリン酸水素二アンモニウム水溶液 100 mL をさらに滴下して攪拌した。その後、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 3 時間攪拌し、BSA の表面にリン酸カルシウム結晶が被覆された複合体の水分散液を得た。この分散液を濾過した後、凍結乾燥させてコアシェル型粒子を得た。

【0025】

このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真を図 3 に示す。この写真から、コアである BSA の表面に、厚み約 5 nm のセラミックス結晶のシェルが均一に被覆していることを確認した。また、透過型電子顕微鏡による格子像から、シェルの外側に向かってヒドロキシアパタイトが c 軸方向に積層していることがわかった。

10

【0026】

[実施例 3]

ペクチン (和光純薬製、164-00552) 0.05 g を蒸留水 160 mL 中に分散した。0.080 mol/L の酢酸カルシウム水溶液 2 mL をこの分散液に加え、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 5 分間攪拌した。0.048 mol/L のリン酸水素二アンモニウム水溶液 25 mL をさらに加えて攪拌した。その後、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 24 時間攪拌し、ペクチンの表面にヒドロキシアパタイト結晶が形成されたコアシェル型粒子の水分散液を得た。この水分散液を遠心分離で固液分離した後、固形物を凍結乾燥させて、幅が約 20 nm で、長さが約 500 nm のコアシェル型粒子を得た。

20

【0027】

このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真を図 4 に示す。この写真から、コアであるペクチンの表面に、厚み約 10 nm のセラミックス結晶のシェルが均一に被覆していることを確認した。また、透過型電子顕微鏡による格子像から、シェルの外側に向かってヒドロキシアパタイトが c 軸方向に積層していることがわかった。

【0028】

[実施例 4]

ヒアルロン酸ナトリウム (和光純薬製、089-10343) 0.1 g を蒸留水 200 mL 中に分散した。2.00 mol/L の酢酸カルシウム水溶液 2 mL をこの分散液に加え、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 5 分間攪拌した。1.20 mol/L のリン酸水素二アンモニウム水溶液 2 mL をさらに加えて攪拌した。その後、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 24 時間攪拌し、ヒアルロン酸の表面にヒドロキシアパタイト結晶が形成されたコアシェル型粒子の水分散液を得た。この水分散液を遠心分離で固液分離した後、固形物を凍結乾燥させて、直径が約 20 nm のコアシェル型粒子を得た。

30

【0029】

このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真を図 5 に示す。この写真から、このコアシェル型粒子は、ヒアルロン酸繊維が球状化したコアの周囲を、厚み約 5 nm のヒドロキシアパタイト結晶シェルが覆った構造を備えていることがわかった。さらに、このコアシェル型粒子表面の結晶面が c 面であることがわかった。

40

【0030】

[実施例 5]

カルボキシメチルセルロース (和光純薬製、039-01335) 0.1 g を蒸留水 200 mL 中に分散した。0.80 mol/L の酢酸カルシウム水溶液 2 mL をこの分散液に加え、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 5 分間攪拌した。0.48 mol/L のリン酸水素二アンモニウム水溶液 2 mL をさらに加えて攪拌した。その後、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 24 時間攪拌し、カルボキシメチルセルロースの表面にヒドロキシアパタイト結晶が形成されたコアシェル型粒子の水分散液を得

50

た。この水分散液を遠心分離で固液分離した後、固形物を凍結乾燥させて、繊維状コアシェル型粒子を得た。

【0031】

このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真を図6に示す。この写真から、このコアシェル型粒子は、コアのカルボキシルメチルセルロース繊維を、厚み約10nmのヒドロキシアパタイト結晶シェルが覆った構造を備えていることがわかった。さらに、このコアシェル型粒子表面の結晶面がc面であることがわかった。

【0032】

[実施例6]

2.00mol/Lの酢酸カルシウム水溶液および1.20mol/Lのリン酸水素二アンモニウム水溶液を用いた点を除いて、実施例5と同様にして繊維状コアシェル型粒子を得た。このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真を図7に示す。この写真から、このコアシェル型粒子は、幅約5nmのカルボキシルメチルセルロース繊維をコアとし、その周囲を厚み約5nmのヒドロキシアパタイト結晶シェルが覆った構造を備えていることがわかった。さらに、このコアシェル型粒子表面の結晶面がc面であることがわかった。

10

【0033】

[実施例7]

ペクチン(和光純薬製、164-00552)0.1gを蒸留水160mL中に分散した。0.020mol/Lの酢酸カルシウム水溶液20mLをこの分散液に加え、マグネティックスターラーを用いて300rpmで5分間攪拌した。0.012mol/Lのリン酸水素二アンモニウム水溶液20mLをさらに加えて攪拌した。その後、マグネティックスターラーを用いて300rpmで72時間攪拌し、ペクチンの表面にヒドロキシアパタイト結晶が形成されたコアシェル型粒子の水分散液を得た。透析膜を用いてこの水分散液を脱塩した後、凍結乾燥させて、シート状コアシェル型粒子を得た。

20

【0034】

このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真から、このコアシェル型粒子は、ペクチンをコアとし、その周囲を厚み約5nmのヒドロキシアパタイト結晶シェルが覆った繊維状複合体が、短手方向に連なったシート構造を備えていることがわかった。さらに、このコアシェル型粒子表面の結晶面がc面であることがわかった。

【0035】

30

[実施例8]

0.040mol/Lの酢酸カルシウム水溶液および0.024mol/Lのリン酸水素二アンモニウム水溶液を用いた点、ならびにマグネティックスターラーを用いた攪拌を72時間から24時間に変更した点を除いて、実施例7と同様にしてシート状コアシェル型粒子を得た。このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真から、このコアシェル型粒子は、ペクチンをコアとし、その周囲を厚み約3nmのヒドロキシアパタイト結晶シェルが覆った繊維状複合体が、短手方向に連なったシート構造を備えていることがわかった。さらに、このコアシェル型粒子表面の結晶面がc面であることがわかった。

【0036】

[実施例9]

40

0.080mol/Lの酢酸カルシウム水溶液および0.048mol/Lのリン酸水素二アンモニウム水溶液を用いた点を除いて、実施例8と同様にしてシート状コアシェル型粒子を得た。このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真から、このコアシェル型粒子は、ペクチンをコアとし、その周囲を厚み約5nmのヒドロキシアパタイト結晶シェルが覆った繊維状複合体が、短手方向に連なったシート構造を備えていることがわかった。さらに、このコアシェル型粒子表面の結晶面がc面であることがわかった。

【0037】

[実施例10]

0.80mol/Lの酢酸カルシウム水溶液および0.48mol/Lのリン酸水素二アンモニウム水溶液20mLを用いた点、ならびにコアシェル型粒子の水分散液を遠心分

50

離で固液分離した点を除いて、実施例 9 と同様にしてシート状コアシェル型粒子を得た。このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真から、このコアシェル型粒子は、ペクチンをコアとし、その周囲を厚み約 10 nm のヒドロキシアパタイト結晶シェルが覆った繊維状複合体が、短手方向に連なったシート構造を備えていることがわかった。さらに、このコアシェル型粒子表面の結晶面が c 面であることがわかった。

【0038】

[実施例 11]

カルボキシメチルセルロース（和光純薬製、039-01335）0.1 g を蒸留水 160 mL 中に分散した。0.020 mol/L の酢酸カルシウム水溶液 20 mL をこの分散液に加え、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 5 分間攪拌した。0.012 mol/L のリン酸水素二アンモニウム水溶液 20 mL をさらに加えて攪拌した。その後、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 24 時間攪拌し、カルボキシメチルセルロースの表面にヒドロキシアパタイト結晶が形成されたコアシェル型粒子の水分散液を得た。透析膜を用いてこの水分散液を脱塩した後、凍結乾燥させて、シート状コアシェル型粒子を得た。

10

【0039】

このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真から、このコアシェル型粒子は、カルボキシメチルセルロース繊維をコアとし、その周囲を厚み約 2 nm のヒドロキシアパタイト結晶シェルが覆った繊維状複合体が、短手方向に連なったシート構造を備えていることがわかった。さらに、このコアシェル型粒子表面の結晶面が c 面であることがわかった。

20

【0040】

[実施例 12]

カルボキシメチルセルロース（和光純薬製、039-01335）0.5 g を蒸留水 180 mL 中に分散した。0.020 mol/L の酢酸カルシウム水溶液 20 mL をこの分散液に加え、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 5 分間攪拌した。0.012 mol/L のリン酸水素二アンモニウム水溶液 20 mL をさらに加えて攪拌した。その後、マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 72 時間攪拌し、カルボキシメチルセルロースの表面にヒドロキシアパタイト結晶が形成されたコアシェル型粒子の水分散液を得た。この水分散液を遠心分離で固液分離した後、固形物を凍結乾燥させて、シート状コアシェル型粒子を得た。

30

【0041】

このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真から、このコアシェル型粒子は、カルボキシメチルセルロース繊維をコアとし、その周囲を厚み約 5 nm のヒドロキシアパタイト結晶シェルが覆った繊維状複合体が、短手方向に連なったシート構造を備えていることがわかった。さらに、このコアシェル型粒子表面の結晶面が c 面であることがわかった。

【0042】

[実施例 13]

マグネティックスターラーを用いて 300 rpm で 72 時間攪拌した後、室温から 60℃ まで昇温した点を除いて、実施例 12 と同様にしてシート状コアシェル型粒子を得た。このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真から、このコアシェル型粒子は、カルボキシメチルセルロース繊維をコアとし、その周囲を厚み約 10 nm のヒドロキシアパタイト結晶シェルが覆った繊維状複合体が、短手方向に連なったシート構造を備えていることがわかった。さらに、このコアシェル型粒子表面の結晶面が c 面であることがわかった。

40

【0043】

[実施例 14]

0.020 mol/L の酢酸カルシウム水溶液および 0.012 mol/L のリン酸水素二アンモニウム水溶液を用いた点を除いて、実施例 8 と同様にしてシート状コアシェル型粒子を得た。このコアシェル型粒子の透過型電子顕微鏡写真から、このコアシェル型粒子は、ペクチンをコアとし、その周囲を厚み約 1 nm のヒドロキシアパタイト結晶シェルが覆った繊維状複合体が、短手方向に連なったシート構造を備えていることがわかった。

50

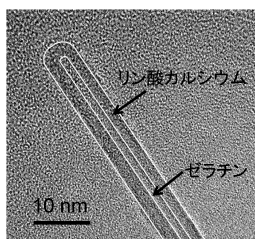
さらに、このコアシェル型粒子表面の結晶面がc面であることがわかった。

【産業上の利用可能性】

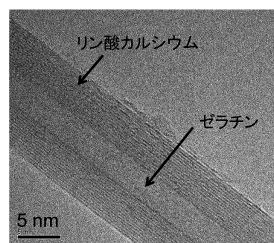
【0044】

本発明の複合体は、有機系基材の硬度付与や耐化学性付与などに利用できる。

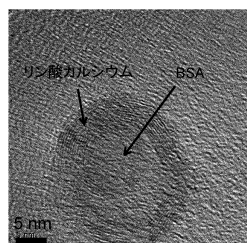
【図1】



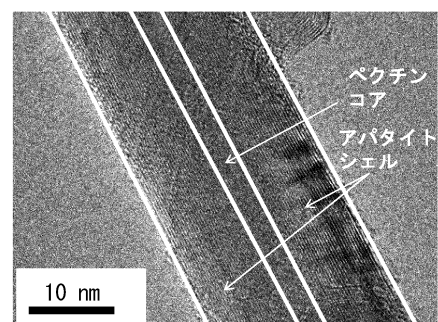
【図2】



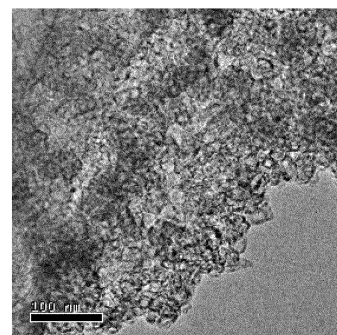
【図3】



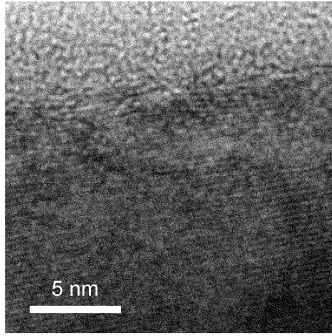
【図4】



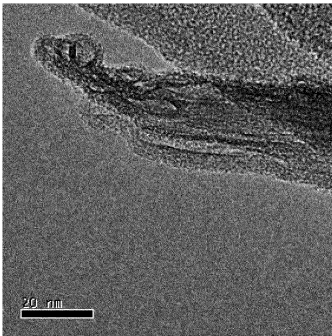
【図5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2017-171955(P2017-171955)

(32)優先日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(出願人による申告)平成28年度、国立研究開発法人科学技術振興機構、研究成果展開事業「レイヤード結晶シェルによる”単一結晶面粒子”の創製とその超精密機能化」委託研究、産業技術力強化法第17条の適用を受ける特許出願

(72)発明者 加藤 且也

愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞2266番地の98 国立研究開発法人産業技術総合研究所中部センター内

審査官 飛弾 浩一

(56)参考文献 特開平08-117323(JP,A)

国際公開第2016/035750(WO,A1)

中野貴由, 骨組織における生体アパタイト結晶の配向性とその力学機能, 生体医工学, 44巻4号, 2006年12月, 503-510頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 7/04

C08J 3/12

B32B 1/00-43/00