

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-69802
(P2006-69802A)

(43) 公開日 平成18年3月16日(2006.3.16)

(51) Int. Cl.
C01B 33/44 (2006.01)

F I
C O 1 B 33/44

テーマコード (参考)
4 G O 7 3

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 10 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-246544 (P2004-246544)</p> <p>(22) 出願日 平成16年8月26日 (2004.8.26)</p> <p>特許法第30条第1項適用申請有り 2004年2月27日から2月28日 SHISEIDO Co., Ltd. (Japan), The Clay Science Society of Japan, CREST (Japan Science and Technology Agency) 主催の「Nano-structured Materials Based on Layerd Inorganics」において文書をもって発表</p> <p>特許法第30条第1項適用申請有り 平成16年3月11日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第84春季年会 講演予稿集1」に発表</p>	<p>(71) 出願人 301023238 独立行政法人物質・材料研究機構 茨城県つくば市千現一丁目2番1号</p> <p>(72) 発明者 藤井 和子 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内</p> <p>(72) 発明者 藤田 武敏 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内</p> <p>(72) 発明者 井伊 伸夫 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立行政法人物質・材料研究機構内</p> <p>Fターム(参考) 4G073 BB48 BB69 BD16 BD18 BD22 CA06 CM07 CP01 CP05 UA08</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 無機ケイ素化合物／有機複合ナノシートとその製造方法及び層状ケイ素化合物／有機複合体の膨潤処理法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】層状の無機／有機複合体を無機の層状化合物と同様にナノシート化させられれば、新規な材料開発に大きな波及効果を及ぼすと期待できる。また、有機系の汎用樹脂や塗料等のフィラーとしての用途や親油性基板上の薄膜の作製などの目的には、親油性のナノシートの開発が待たれていた。

【解決手段】3辺の内2辺が0.1~2μmであり、残る1辺が1~3nmである、厚さがナノオーダーのシート状であり、かつ無機部分と有機部分が共有結合しており、組成が、一般式 $R_n M_{6-i} Si_j O_k (OH)_l$ (ここで、Rは有機基、MはMg, Al, Feのうちの少なくとも1種の元素を示し、0.1 ≤ n ≤ 1、iは元素Mの価数を、2 ≤ j ≤ 4、6 ≤ k ≤ 10、2 ≤ l ≤ 6を示す。)で表される無機／有機複合ナノシート。ここで、無機部分は、元素Mが八面体シートを形成し、その八面体シートがSiが形成する2枚の四面体シートで挟みこまれた、2:1型の層状粘土鉱物と類似の構造を持つ。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 辺の内 2 辺が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、残る 1 辺が $1 \sim 3 \text{ nm}$ である、厚さがナノオーダーのシート状であり、かつ無機部分と有機部分が共有結合しており、組成が、一般式 $R_h M_{6/i} Si_j O_k (OH)_l$ (ここで、R は有機基、M は Mg, Al, Fe のうちの少なくとも 1 種の元素を示し、 $0.1 \leq h \leq 1$ 、 i は元素 M の価数を、 $2 \leq j \leq 4$ 、 $6 \leq k \leq 10$ 、 $2 \leq l \leq 6$ を示す。) で表される無機 / 有機複合ナノシート。ここで、無機部分は、元素 M が八面体シートを形成し、その八面体シートが Si が形成する 2 枚の四面体シートで挟みこまれた、2 : 1 型の層状粘土鉱物と類似の構造を持つ。

【請求項 2】

請求項 1 記載の一般式 $R_h M_{6/i} Si_j O_k (OH)_l$ の M の一部をアルカリ金属のうち少なくとも 1 種の元素で置換した、組成が、 $R_h (M_{(6/i-m)} L_m) Si_j O_k (OH)_l$ (ここで、L はアルカリ金属のうち少なくとも 1 種の元素を示し、 $0.005 \leq m \leq 1$) で表される無機 / 有機複合ナノシート。

【請求項 3】

上記 R がプロピルオクタデシルジメチルアンモニウム基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の無機 / 有機複合ナノシート。

【請求項 4】

3 辺の内 2 辺が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、残る 1 辺が $0.5 \sim 5 \text{ nm}$ である、厚さがナノオーダーのシート状であり、有機基とシロキサン部分が共有結合しており、組成が一般式 $[R'_n Si_p O_q (OJ)_r]_s$ (ここで、R' は有機基を示し、J は H、Si、又は溶液中や懸濁液中で容易に OJ 基が OH 基に変化する基を示し、 $0.5 \leq n \leq 2$ 、 $1.5 \leq p \leq 3$ 、 $2.5 \leq q \leq 4$ 、 $1 \leq r \leq 2.5$ 、 $2 \leq s \leq 200$ を示す) で表される無機 / 有機複合ナノシート。

【請求項 5】

上記 R' がオクタデシル基又はヘキサデシル基であることを特徴とする請求項 4 記載の無機 / 有機複合ナノシート。

【請求項 6】

組成が、一般式 $R_h M_{6/i} Si_j O_k (OH)_l$ 、又は $R_h L_m (M_{(6/i-m)} L_m) Si_j O_k (OH)_l$ (ここで、R は有機基、M は Mg, Al, Fe のうちの少なくとも 1 種の元素、L はアルカリ金属のうち少なくとも 1 種の元素を示し、 $0.1 \leq h \leq 1$ 、 i は元素 M の価数を、 $2 \leq j \leq 4$ 、 $6 \leq k \leq 10$ 、 $2 \leq l \leq 6$ 、 $0.005 \leq m \leq 1$ を示す。) で表され、かつケイ酸塩部分と有機部分が共有結合している層状ケイ酸塩 / 有機複合体に有機溶剤を作用させて剥離することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の無機 / 有機複合ナノシートの製造方法。

【請求項 7】

層状ケイ酸塩 / 有機複合体に有機溶剤を作用させて剥離する前に、有機溶剤を作用させて層状ケイ酸塩 / 有機複合体を膨潤させることを特徴とする請求項 6 記載の無機 / 有機複合ナノシートの製造方法。

【請求項 8】

組成が、一般式 $[R'_n Si_p O_q (OJ)_r]_s$ (ここで、R' は有機基を示し、J は H、Si、又は溶液中や懸濁液中で容易に OJ 基が OH 基に変化する基を示し、 $0.5 \leq n \leq 2$ 、 $1.5 \leq p \leq 3$ 、 $2.5 \leq q \leq 4$ 、 $1 \leq r \leq 2.5$ 、 $2 \leq s \leq 200$ を示す) で表される層状オルガノシロキサンに有機溶剤を作用させて剥離することを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の無機 / 有機複合ナノシートの製造方法。

【請求項 9】

層状オルガノシロキサンに有機溶剤を作用させて剥離する前に、有機溶剤を作用させて層状オルガノシロキサンを膨潤させることを特徴とする請求項 8 記載の無機 / 有機複合ナノシートの製造方法。

【請求項 10】

有機溶剤にトルエンを用いることを特徴とする請求項 6 ないし 9 のいずれかに記載の無機 / 有機複合ナノシートの製造方法。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

室温で有機溶剤を作用させることを特徴とする請求項 6 ないし 10 のいずれかに記載の無機 / 有機複合ナノシートの製造方法。

【請求項 12】

層状ケイ酸塩 / 有機複合体に有機溶剤を作用させることによる層状ケイ酸塩 / 有機複合体の膨潤処理法。

【請求項 13】

層状オルガノシロキサンに有機溶剤を作用させることによる層状オルガノシロキサンの膨潤処理法。

【請求項 14】

室温で有機溶剤を作用させることを特徴とする請求項 12 又は 13 に記載の層状ケイ素化合物 / 有機複合体の膨潤処理法。 10

【請求項 15】

請求項 1 ないし 5 のいずれかの無機 / 有機複合ナノシートを有効成分として含有していることを特徴とするコーティング剤。

【請求項 16】

請求項 1 ないし 5 のいずれかの無機 / 有機複合ナノシートを用いて少なくともその一部を構成したことを特徴とするフィラー。

【請求項 17】

請求項 1 ないし 5 のいずれかの無機 / 有機複合ナノシートが少なくともその一部を構成しており、当該する無機 / 有機複合ナノシートを用いて構築された層状無機 / 有機複合体。 20

【請求項 18】

請求項 1 ないし 5 のいずれかの無機 / 有機複合ナノシートを基板上に整列させることにより得られた薄膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機 / 有機複合ナノシートとその製造方法及び層状ケイ素化合物 / 有機複合体の膨潤処理法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、無機部分と有機部分とが共有結合している層状ケイ素化合物 / 有機複合体を剥離することにより可能となった無機 / 有機複合ナノシートの製造方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

粘土鉱物をはじめとする無機の層状化合物の層間に有機物をインターカレーション反応により導入した層間化合物が多数報告されている。有機部分と無機部分が共有結合などの堅牢な接合部を介して複合化している層状有機ケイ素系ポリマー（特許文献 1）や本発明者らが発明した熱可塑性層状アルキルシロキサン（特許文献 2）も公知である。

【0003】

また、層状チタン酸塩などの層状化合物を剥離させてナノシートを製造する方法は既に知られている（例えば、特許文献 3、4、非特許文献 1）。ナノシートを用いた新規材料の開発が広く期待されていることなどから、近年多数の層状酸化物のナノシートについて 40

【0004】

【特許文献 1】特開平 06 - 200034 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 107494 号公報

【特許文献 3】特開平 09 - 175816 号公報

【特許文献 4】特開平 10 - 087320 号公報

【非特許文献 1】J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 8329

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

層状の無機/有機複合体を無機の層状化合物と同様にナノシート化させられれば、新規な材料開発に大きな波及効果を及ぼすと期待できる。また、有機系の汎用樹脂や塗料等のフィラーとしての用途や親油性基板上の薄膜の作製などの目的には、親油性のナノシートの開発が待たれていた。

【0006】

しかしながら、前述の無機の層状化合物からナノシートを得る方法を単純に無機/有機複合ナノシートの製造に応用しようとしても無駄である。何故ならば、層状無機/有機複合体を剥離し、ナノレベルにまで分離していき、ついに単一層にまで分離されると、当然のことながら無機物と有機物に分離してしまい、得られた生成物はもはや無機/有機複合ナノシートではなく、無機ナノシートと有機物の単なる混合物でしかない。

10

【0007】

また、無機/有機複合ナノシートが得られた暁の実用を考慮するとナノシートの製造方法のみではなく、膨潤処理法までも開示されていれば、層状の複合体から、その膨潤状態、さらには無機/有機複合ナノシート、と連続する状態を用途に合わせて自由に選択することが出来、非常に便利である。膨潤に関しては層状粘土鉱物/有機物複合体の多くが有機溶剤中で膨潤することが知られている。しかしながら、本発明の無機/有機複合ナノシートの利便性を高めるためには、無機部分と有機部分が共有結合により強固に結びついている層状複合体の膨潤処理法を提供する必要がある。しかし、後者の処理法は未だ知られていない。

【0008】

そこで、本発明は、上記のとおり従来技術の問題点を解消し、無機/有機複合ナノシートとその製造方法を提供し、さらに無機部分と有機部分が共有結合により接合した層状ケイ素化合物/有機複合体の膨潤処理法を提供することを課題としている。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

かかる課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは有機部分と無機部分が共有結合などの堅牢な接合部を介して複合化している層状無機/有機複合体を応用する方法が有効であることを見出した。すなわち、前述したように層状無機/有機複合体の多くは無機ナノシートを得る方法を応用しても、ついには無機ナノシートと有機物の単なる混合物になってしまうが、両者が共有結合等を介した堅牢な界面を持つ複合体はこの限りではないことに気付いた。該当する共有結合を介した複合体は前記のとおり既に複数の化合物が公知となっている。

30

【0010】

本発明に用いる複合体の条件としては、1. 有機部分と無機部分が共有結合を介した堅牢な界面を持つ、2. ナノシート化に用いる溶剤に対する親和性が高い、3. ナノシート化操作条件下で安定である、等が挙げられる。これらの条件を満たす層状無機/有機複合体として本発明者らが既に開発した複合体(例えば、特許文献2; 特開2004-107494号公報)を用いることが最適であることを見出した。

【0011】

ナノシート化の方法としては、1. より簡便で、2. 高価な装置を用いず、3. 室温近傍、常圧、活性の高い試薬を用いない等の穏やかな条件で、行えばより応用範囲の広いナノシート化方法が提供できると考えた。

40

【0012】

また、膨潤処理法としては、ナノシート化と連続的に行える方法がより望ましい。例えば同一の溶剤、容器で溶剤の混合割合を変化させるだけで、膨潤状態からナノシート化までの処理を一連の処理として行えば非常に便利である。

【0013】

上記の条件を満足する方法で、下記に示すように無機/有機複合ナノシートを得ることに成功し、また層状ケイ酸塩/有機複合体及び層状オルガノシロキサンの無機部分と有機部分の結合を保ちつつ膨潤せしめることに成功したものである。

50

【0014】

すなわち、本発明は、まず第1には、3辺の内2辺が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、残る1辺が $1 \sim 3 \text{ nm}$ である、厚さがナノオーダーのシート状であり、かつ無機部分と有機部分が共有結合しており、組成が、一般式 $R_h M_{6/i} Si_j O_k (OH)_l$ (ここで、Rは有機基、MはMg, Al, Feのうちの少なくとも1種の元素を示し、 $0.1 \leq h \leq 1$ 、 i は元素Mの価数を、 $2 \leq j \leq 4$ 、 $6 \leq k \leq 10$ 、 $2 \leq l \leq 6$ を示す。)で表される無機/有機複合ナノシートを提供する。

【0015】

第2には、上記の一般式 $R_h M_{6/i} Si_j O_k (OH)_l$ のMの一部をアルカリ金属のうち少なくとも1種の元素で置換した、組成が、 $R_h (M_{(6/i-m)} L_m) Si_j O_k (OH)_l$ (ここで、Lはアルカリ金属のうち少なくとも1種の元素を示し、 $0.005 \leq m \leq 1$)で表される無機/有機複合ナノシートを提供する。 10

【0016】

第3には、上記第1、第2の発明について、Rがプロピルオクタデシルジメチルアンモニウム基であることを特徴とする無機/有機複合ナノシートを提供する。

【0017】

また、第4には、本発明は、3辺の内2辺が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、残る1辺が $0.5 \sim 5 \text{ nm}$ である、厚さがナノオーダーのシート状であり、有機基とシロキサン部分が共有結合しており、組成が一般式 $[R'_n Si_p O_q (OJ)_r]_s$ (ここで、R'は有機基を示し、JはH、Si、又は溶液中や懸濁液中で容易にOJ基がOH基に変化する基を示し、 $0.5 \leq n \leq 2$ 、 $1.5 \leq p \leq 3$ 、 $2.5 \leq q \leq 4$ 、 $1 \leq r \leq 2.5$ 、 $2 \leq s \leq 200$ を示す)で表される無機/有機複合ナノシートを提供する。溶液中や懸濁液中で容易にOJ基がOH基に変化する基としては、アルコキシ基のように配位子交換反応や触媒の作用によりOH基に変化する基が挙げられる。 20

【0018】

さらに、第5には、上記第4の発明について無機/有機複合ナノシートの有機基がオクタデシル基又はヘキサデシル基であることを特徴とする無機/有機複合ナノシートを提供する。

【0019】

さらに、本発明は、第6には、組成が、一般式、 $R_h M_{6/i} Si_j O_k (OH)_l$ 、又は $R_h (M_{(6/i-m)} L_m) Si_j O_k (OH)_l$ (ここで、Rは有機基、MはMg, Al, Feのうちの少なくとも1種の元素、Lはアルカリ金属のうち少なくとも1種の元素を示し、 $0.1 \leq h \leq 1$ 、 i は元素Mの価数を、 $2 \leq j \leq 4$ 、 $6 \leq k \leq 10$ 、 $2 \leq l \leq 6$ 、 $0.005 \leq m \leq 1$ を示す。)で表され、かつケイ酸塩部分と有機部分が共有結合している層状ケイ酸塩/有機複合体に有機溶剤を作用させて剥離することを特徴とする上記1ないし3のいずれかの無機/有機複合ナノシートの製造方法を提供する。 30

【0020】

さらに、第7には、本発明は、層状ケイ酸塩/有機複合体に有機溶剤を作用させて剥離する前に、有機溶剤を作用させて層状ケイ酸塩/有機複合体を膨潤させることを特徴とする上記第6の無機/有機複合ナノシートの製造方法を提供する。

【0021】

さらに、第8には、本発明は、組成が一般式 $[R'_n Si_p O_q (OJ)_r]_s$ (ここで、R'は有機基を示し、JはH、Si、又は溶液中や懸濁液中で容易にOJ基がOH基に変化する基を示し、 $0.5 \leq n \leq 2$ 、 $1.5 \leq p \leq 3$ 、 $2.5 \leq q \leq 4$ 、 $1 \leq r \leq 2.5$ 、 $2 \leq s \leq 200$ を示す)で表される層状オルガノシロキサンに有機溶剤を作用させて剥離することを特徴とする上記4又は5の無機/有機複合ナノシートの製造方法を提供する。 40

【0022】

さらに、第9には、本発明は、層状オルガノシロキサンに有機溶剤を作用させて剥離する前に、有機溶剤を作用させて層状オルガノシロキサンを膨潤させることを特徴とする上記第8の無機/有機複合ナノシートの製造方法を提供する。

【0023】

そして、第10には、本発明は上記第6ないし9のいずれかの製造方法において、有機溶剤にトルエンを用いることを特徴とする製造方法を、また、第11には室温で有機溶剤 50

を作用させることを特徴とする製造方法を提供する。

【0024】

また、第12には、本発明は、層状ケイ酸塩/有機複合体（但し、ケイ酸塩部分と有機基は共有結合している）に有機溶剤を作用させることによる層状ケイ酸塩/有機複合体の膨潤処理法を提供し、第13には、層状オルガノシロキサンに有機溶剤を作用させることによる層状オルガノシロキサンの膨潤処理法を提供する。また、第14には、第12並びに13の膨潤処理法において、室温で処理することを特徴とする層状ケイ素化合物/有機複合体の膨潤処理法を提供する。

【0025】

そして、本発明は、第15には、第1ないし第5の発明のいずれかの無機/有機複合ナノシートを有効成分として含有していることを特徴とするコーティング剤を、第16には、第1ないし第5の発明のいずれかの無機/有機複合ナノシートを用いて少なくともその一部を構成したことを特徴とするフィラーを、第17には、第1ないし第5の発明のいずれかの無機/有機複合ナノシートが少なくともその一部を構成しており、当該する無機/有機複合ナノシートを用いて構築された層状無機/有機複合体を、第18には、第1ないし第5の発明のいずれかの無機/有機複合ナノシートを基板上に整列させることにより得られた薄膜を提供する。

10

【0026】

本発明の上記第6、第8の発明の方法により、無機/有機複合ナノシートが形成される理由は次のように考えられる。有機溶剤分子と有機部分の親和性により、有機溶剤分子が複合体の層間に取り込まれ、複合体が膨潤する。さらに、有機溶剤の混合割合を増やして系中に過剰の有機溶剤が存在するとき、有機部分と有機溶剤の親和性が強く、かつ層状複合体と有機溶剤の親和性が適度な組み合わせであれば、有機溶剤が複合体の有機部分を溶媒和し、層状複合体が剥離する。有機溶剤と有機部分の親和性は主にファン・デル・ワールス力であると考えられる。有機溶剤と複合体全体の間には双極子-双極子間引力も働いていると考えられる。

20

【発明の効果】

【0027】

本発明の解決手段は、以上の通りであるが、これらの解決手段によって無機/有機複合ナノシートの製造が可能となった。また、ナノシートを単一種で用いるのではなく、有機部分又は無機部分あるいはその両方が異なる化学種である、異なる複数種の複合ナノシートを組み合わせることで多数の層状無機/有機複合体の製造が可能となる。これにより、例えば異なる2種以上の有機部分が同一の2次元場（1対の隣り合うシート状の無機部分が形成する層間）に存在できる。インターカレーション反応等により得られる従来の層状ケイ酸塩/有機複合体で問題となっていたsegregationも解決できる可能性が有る。

30

【0028】

さらに、この発明は共有結合により無機部分と有機部分が結合した層状ケイ素化合物/有機複合体の膨潤処理法も提供しているので、層状ケイ素化合物からその膨潤状態を経て無機/有機複合ナノシートまで広い範囲にわたって本発明の手法を用いて形成することが出来る。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

本発明は、上記の通りの特徴を持つものであるが、以下にその実施の形態について説明する。発明者らは、ナノレベルまで細分化することと、無機/有機の接合を両立することが無機/有機複合ナノシートを得るために、最も重要であることに着目した。そして、これを両立しうる複合ナノシートを与える出発物質である層状複合体として、1.無機部分と有機部分が共有結合を介した堅牢な界面を持ち、2.比較的穏やかな条件でナノレベルにまで細分化でき、3.ナノレベルに細分化しても猶、無機部分の2次元方向の構造が安定である、すなわち一方向（積層方向）の結合は弱い、残る2方向（層内）の結合は堅

50

牢である様な特徴を持ち、4. ナノシート化操作を経ても安定である、ものが望ましい。このような知見からは、本発明者らによって先に開発した層状ケイ素化合物/有機物複合体(例えば、特許文献2;特開2004-107494号公報)が最適である。

【0030】

すなわち、本出願の第1並びに第2の発明が提供する無機/有機複合ナノシートは、前記の通り、3辺の内2辺が $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ であり、残る1辺が $1 \sim 3 \text{ nm}$ の、ナノオーダーの厚みのシート状であるが、無機部分と有機部分が共有結合しているためナノレベルにまで溶剤に取り囲まれることにより細分化されても無機/有機の界面は保たれ、ナノレベルの複合体を製造することに成功した。

【0031】

また、無機/有機複合ナノシートの組成は、一般式 $R_h M_{6/i} Si_j O_k (OH)_l$ (ここで、Rは有機基、MはMg, Al, Feのうちの少なくとも1種の元素を示し、 $0.1 < h < 1$ 、iは元素Mの価数を、 $2 < j < 4$ 、 $6 < k < 10$ 、 $2 < l < 6$ を示す。)で表されるが、ここで、無機部分は、元素Mが八面体シートを形成し、その八面体シートがSiが形成する2枚の四面体シートで挟みこまれた、2:1型の層状粘土鉱物と類似の構造を持つので、ナノレベルにまで細分化しても層内の構造は安定なまま保持され、2方向のサイズが $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ と厚み方向に対して比較的大きいためシート状の形態を持つ。また、このような無機部分、有機部分及び無機/有機界面は、本出願の第6並びに第8の発明で提供したナノシート化操作後も安定である。

【0032】

また、本出願の第2の発明が提供するように、八面体シートを形成する元素Mが元素Lで一部置換された無機/有機複合ナノシートを得ることも可能である。ここで、Lは前述の様にアルカリ金属の内少なくとも1種の元素を示す。様々なアルカリ金属を含み、さらに無機部分の電荷を変化させることが出来るため、用途に合わせた自在なナノシートの設計の可能性がある。

【0033】

本出願の第1又は2及び第6の発明で有機基Rの係数hは0より大きくなければならず、理論的には4まで許される。しかしながら、無機ケイ酸塩部分の構造上の安定性から、より実際的には1以下とした。

【0034】

本発明の第1又は2及び第6の発明で有機基Rとしては、アルキル基やアルキルアンモニウム基等が、比較的安定で親油性の基であるため特に便利であると考えられるが、いうまでもなくこの限りではない。本発明で提供する無機/有機複合ナノシートの無機部分は本出願の第4及び第5の発明が提供するように、二次元的な広がりを持つシロキサンシートでも可能である。

【0035】

無機/有機複合ナノシートの製造方法としては、本出願の第6又は第8の発明が提供するように、目的の無機/有機複合ナノシートと類似の組成式で表せ、目的のナノシートが積み重なった様な構造である層状ケイ素化合物/有機複合体に有機溶剤を作用させるのが最も利便性が高く、広く応用可能である。また、本出願の第7又は第9の発明が提供するように、有機溶剤を作用させて剥離する前に、有機溶剤を作用させて膨潤させることもできる。

【0036】

また、用いる有機溶剤は、1.用いる層状無機/有機複合体との親和性、特に有機部分との親和性が高く、2.用いる層状無機/有機複合体や目的の無機/有機複合ナノシートを分解しない、ものでなければならない。また、室温近傍の穏やかな条件で操作出来ることが望ましいので、室温近傍で液体であるものが良い。また、揮発性は高すぎるとナノシート化操作に特別な環境を要するし、低すぎると得られた目的の複合ナノシートの精製処理等が面倒となる。例えば、本出願の第10の発明が提供するようにトルエン、キシレン等を用い、本出願の第11の発明が提供するように室温で有機溶剤を作用させると非常に容易である。

10

20

30

40

50

【0037】

さらに、層状ケイ素化合物/有機複合体の膨潤処理法を本出願の第12ないし14の発明が提供する。これにより、固体の層状ケイ素化合物/有機複合体、その膨潤状態、複合ナノシートに亘る様々な状態の複合体を連続的に用いることが出来、実用上大変便利である。例えば、粘性調整剤として用いる場合、目的の粘性に応じて層状ケイ素化合物/有機複合体を膨潤状態で添加することができる。

【0038】

本出願の無機/有機複合ナノシートには様々な用途が考えられるが、本出願の第15並びに第16の発明で提供するように、コーティング剤並びにフィラーとして、あるいはそれらの一部の構成剤として用いることが出来る。

10

【0039】

また、本出願の無機/有機複合ナノシートを用いると前述の様な様々な新規の材料の設計が可能となる。本出願の第17の発明で提供する複合ナノシートの再構築により得られる新規層状無機/有機複合体や、第18の発明で提供する薄膜も新規材料の一つである。

【実施例1】

【0040】

以下に実施例を示し、この発明の実施の形態について更に詳しく説明する。

シリカゾル 9.13g、オクタデシルジメチル(3-トリメトキシシリルプロピル)アンモニウムクロライドの50wt%メタノール溶液45.26g、水酸化マグネシウム3.50g、フッ化リチウム0.31gを秤量しイオン交換水に充分分散させて反応液を調製した。この反応液を、200で3日間保持し、生成物をろ別した後、メタノールで、続いてイオン交換水で洗浄した。得られた試料を乾燥し粉末を得た。

20

【0041】

この粉末は、無機部分がヘクトライト類似の2:1構造、すなわち1枚の八面体シートが2枚のSi四面体シートで挟み込まれた構造を持つ層がさらに積層した構造、を持ち、有機部分が脂肪族4級アンモニウム基であり、有機部分が無機部分の層間に存在し、さらに共有結合を介して複合化している、組成を $R_{0.43}Li_{0.009}(Mg_{2.99}Li_{0.009})Si_{3.22}O_k(OH)_l$ で表せる層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体であった。この粉末を出発材料として用いた。層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の粉末200mgをトルエン1mlに添加し、室温で約30分攪拌したところコロイド状の混合溶液(混合溶液A)が得られた。

30

【0042】

さらに、この混合物をトルエンで10倍に薄めた濃度20mg/1mlの混合コロイド溶液のX線回折パターンを測定した(図1(a))。低角側に4.4nmのd値に相当する反射が見られた。2.3nmに相当する反射は2次反射であると考えられる。出発材料である層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の面間隔は約2.3nmであるので、トルエンを作用させることにより複合体が膨潤したことがわかる。

【0043】

ここで議論している面間隔は、積層方向の面間隔であり、1つの2:1層の厚みと層と層の間の距離の和である。この混合コロイド溶液を基板上に滴下し、乾燥させた後、走査電子顕微鏡(SEM)観察を行った。図2(a)に示すように、積層した層状の像が観察された。

40

【実施例2】

【0044】

実施例1で得られたコロイド状の混合溶液(混合溶液A)に、さらに、トルエンを加え混合溶液Aの約67倍に希釈して濃度3mg/1mlの混合コロイド溶液とした。こうして得られた試料でも同様にXRDパターンを測定したが、図1(b)に示すように、反射が見られなくなり、ナノシート化が示唆された。

【0045】

さらに100倍に希釈し濃度 3×10^{-2} mg/1mlとした試料を基板上に滴下し、乾燥させた後、SEM観察を行ったところ、図2(b)に示すように、様々な大きさのナノシートが異なる方向

50

で分散、凝集した像が見られ、10倍希釈の試料（図2(a)）とは非常に異なる像が見られた。混合溶液中でトルエン分子が複合体の層間に過剰にインターカレートされ、さらには有機部分（アルキルアンモニウム基）を溶媒和し、ついには層と層を剥離すると考えられる。剥離することによりナノシート化した無機/有機複合ナノシートが、基板上での乾燥過程で基板上に降り積もった結果であると考えられる。これらの結果から、トルエン溶液中で、親油性の無機/有機複合ナノシートが得られることが示された。

【実施例3】

【0046】

実施例1と同じく層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体を出発材料として用いた。層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の粉末200mgを1-オクタノール1mlに添加し、室温で約1時間攪拌したところ、コロイド状の混合溶液が得られた。混合溶液のXRDパターンを測定したところ、約4nmに相当する反射が見られ、層状複合体の膨潤が示唆された。この膨潤状態は非常に安定であり、スライドガラス上で、乾燥室素雰囲気下で丸1日乾燥させても膨潤状態を保った。図3に、乾燥過程のXRDパターンを示す。図3(a)は、滴下直後（膨潤状態）、図3(b)は、2日乾燥後を示している。

10

【産業上の利用可能性】

【0047】

以上詳しく説明した通り、本発明によって、無機ケイ素化合物と有機物の特徴をあわせ持つ、無機/有機複合ナノシートを提供することが出来る。すなわち、無機と有機の特徴をあわせ持ち、かつナノレベルのサイズを持つ全く新しい複合材料を得ることが可能となった。これにより、親油性のナノシート、すなわち親油性溶媒中で存在可能なナノシートが製造可能なのであるから、コーティング剤やフィラー、粘稠性調整剤として広い範囲で用いることが出来る。

20

【図面の簡単な説明】

【0048】

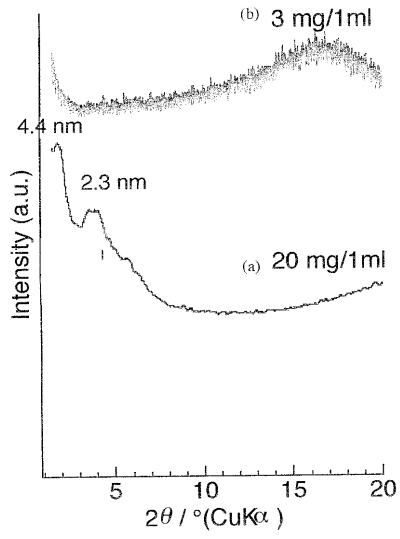
【図1】実施例1及び2において、層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体とトルエンの混合溶液のXRDパターン。(a)20mg/1ml、(b)3mg/1ml。

【図2】実施例1及び2において、層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体とトルエンの混合溶液を滴下、乾燥させて得られた観察試料の図面代用SEM像。(a)20mg/1ml、(b) 3×10^{-2} mg/1ml。

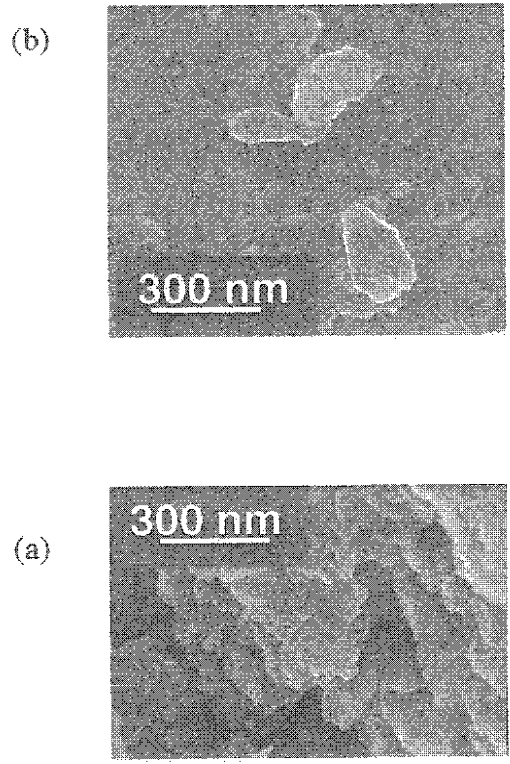
30

【図3】実施例3において、1-オクタノールにより膨潤した層状ケイ酸塩/アルキルアンモニウム複合体の乾燥過程のXRDパターン。(a)滴下直後（膨潤状態）、(b)2日乾燥後。

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

