

(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  
2018年5月11日(11.05.2018)



(10) 国際公開番号

**WO 2018/083996 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C01G 3/02* (2006.01) *A61L 9/01* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/037885
- (22) 国際出願日: 2017年10月19日(19.10.2017)
- (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 2016-215434 2016年11月2日(02.11.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 一 憲 (TAKAHASHI Kazunori); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人航栄特許事務所, 外 (KOH-EI PATENT FIRM, P.C. et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング9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, 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.

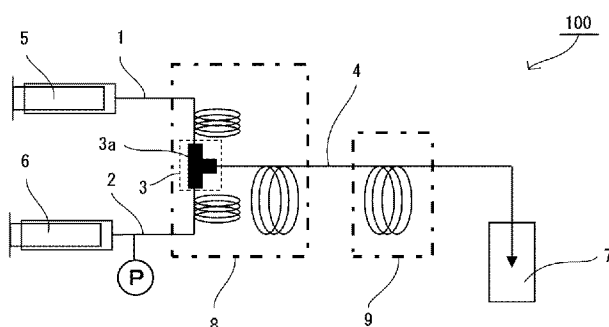
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MICROPARTICLES, DISPERSION LIQUID, AND DEODORIZER

(54) 発明の名称: 微粒子、分散液、及び消臭剤



(57) Abstract: Provided are: microparticles having sizes of the order of nanometers and having a high deodorant effect; a dispersion liquid containing the microparticles; and a deodorizer containing the microparticles or the dispersion liquid. Microparticles each comprising a copper oxide microparticle (a) of which the surface is coated with a coating layer (b) containing a monovalent copper compound, said microparticles having a specific surface area of  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  or more, an average primary particle diameter of 5 to 20 nm and an average secondary particle diameter of 5 to 50 nm.

(57) 要約: ナノメートルサイズの高い消臭効果をする微粒子、それを含有する分散液、及びこれらを含有する消臭剤を提供する。酸化銅微粒子(a)の表面が一価の銅化合物を含む被覆層(b)で被覆された微粒子であり、比表面積が  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であり、平均一次粒子径が5~20 nmであり、平均二次粒子径が5~50 nmである微粒子。



WO 2018/083996 A1

## 明 細 書

発明の名称：微粒子、分散液、及び消臭剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、微粒子、分散液、及び消臭剤に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、金属塩微粒子は、電子印刷分野、粉末冶金分野、化粧品分野、塗料分野、樹脂加工分野など、多くの分野において幅広く用いられている。例えば、酸化銅微粒子はプリンテッドエレクトロニクス（P E）と呼ばれる、プリント技術を利用した半導体回路の基板配線の形成用のナノメタルインクに用いられている。そして、配線の微細化にあわせ、数十nm以下という微粒子を安定に形成することが必要とされ、より分散性の高い酸化銅微粒子が求められている。

ナノメートルサイズの酸化銅微粒子を製造する方法として、フロー式反応（フローリアクター）を用いて酸化銅を製造する方法が報告されている。例えば特許文献1には、銅（I I）塩溶液と塩基性化合物とを合流して反応させ、酸化第二銅微粒子を製造する方法が記載されている。

[0003] また、粒子径が数十nm以下の金属塩微粒子は、その特性が一般の金属塩粒子と大きく異なり、特にその表面活性及び表面積が大きいことから、触媒、吸着剤等の分野でもその利用が提案されている。

特許文献2には、金属化合物をキレート剤と水をアルコールに溶解させた溶液に超音波照射を行い、金属をキレート化させるとともに微粒子化させ、抗菌消臭性能に優れた金属キレート微粒子が得られることが記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2016-160124号公報

特許文献2：日本国特開2015-190071号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 金属塩微粒子、特に100nm以下のナノサイズの微粒子は、そのサイズ効果のため、表面の活性が高く、粒子が過大成長、凝集しやすく、消臭効果を発揮することは困難であった。

本発明は、ナノメートルサイズの、高い消臭効果を有する微粒子を提供することを課題とする。また本発明は、微粒子の凝集を防ぎ、高い消臭効果を有する微粒子の分散液、及び消臭剤を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、酸化銅微粒子（a）の表面を一価の銅化合物を含む被覆層（b）で被覆し、その比表面積、平均一次粒子径、及び平均二次粒子径をそれぞれ特定の範囲とすることで、消臭効果に優れた微粒子が得られることを見出した。本発明はこれらの知見に基づきさらに検討を重ね、完成されるに至ったものである。

[0007] すなわち本発明の上記課題は以下の手段により解決される。

[0008] <1>

酸化銅微粒子（a）の表面が一価の銅化合物を含む被覆層（b）で被覆された微粒子であり、

比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上であり、

平均一次粒子径が5～20nmであり、

平均二次粒子径が5～50nmである

微粒子。

<2>

上記一価の銅化合物を含む被覆層（b）の表面が、さらに酢酸、又は酢酸塩に由来する有機層（c）で被覆された<1>に記載の微粒子。

<3>

上記一価の銅化合物が亜酸化銅である、<1>又は<2>に記載の微粒子。

## &lt;4&gt;

上記微粒子は、X線源としてCuK $\alpha$ を用いたX線回折における下記ピーク面積比(1)が0.01~0.10である<1>~<3>のいずれか1項に記載の微粒子。

$$\text{ピーク面積比(1)} = A_1 / (A_1 + A_2)$$

A<sub>1</sub>: 938.5 eVから948 eVまでに存在する2価のCuO由来のピークのピーク面積

A<sub>2</sub>: 928 eVから938.5 eVまでに存在するCuを含む全成分由来ピークのピーク面積

## &lt;5&gt;

上記微粒子は、pH 6.8の水に分散させた場合のゼータ電位が30 mV~50 mVである、<1>~<4>のいずれか1項に記載の微粒子。

## &lt;6&gt;

分散媒中に<1>~<5>のいずれか1項に記載の微粒子が分散した分散液であって、上記分散液中の上記微粒子の含有量が0.0001~14質量%である分散液。

## &lt;7&gt;

上記分散液中の微粒子の動的光散乱法による平均粒子径が5~50 nmである、<6>に記載の分散液。

## &lt;8&gt;

<1>~<5>のいずれか1項に記載の微粒子、又は<6>若しくは<7>に記載の分散液を含む消臭剤。

[0009] 本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、単に「銅塩」という場合、特に断りのない限り「銅(II)塩」を意味する。

本明細書において「微粒子」との用語は、球状に限らず、棒状、板状等、種々の形状の微細構造物を包含する意味に用いる。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、ナノメートルサイズの高い消臭効果を有する微粒子を提供できる。また、本発明の微粒子を含有する分散液、及びこれらを含有する消臭剤は、微粒子の凝集を防ぎ高い消臭効果を発揮することが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の微粒子の製造方法の好ましい実施形態を示すフロー図である。  
[図2]図1の実施形態において合流領域に設置するT字型ミキサーの断面図である。  
[図3]本発明の微粒子の製造方法の別の好ましい実施形態を示すフロー図である。  
[図4]図3の実施形態において合流領域に設置する2層筒型ミキサーの断面図である。  
[図5]図4の2層筒型ミキサーの合流部JをO側からみた図である。  
[図6]本発明の微粒子の製造方法のさらに別の好ましい実施形態を示すフロー図である。  
[図7]図6の実施形態において合流領域に設置する3層筒型ミキサーの断面図である。  
[図8]図7の3層筒型ミキサーの合流部JをO側からみた図である。  
[図9]実施例の微粒子1のXPS測定データであり、炭素C 1 sである。  
[図10]実施例の微粒子1のXPS測定データであり、銅Cu 2 p<sub>3/2</sub>である。  
[図11]XPS測定データの2価のCu O由来のピークの面積A<sub>1</sub>とCuを含む全成分由来ピークの面積A<sub>2</sub>である。  
[図12]実施例の微粒子1及び比較例の微粒子4の顕微鏡写真を示した図である。

## 発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明にかかる微粒子、分散液、及び消臭剤を詳しく説明する。  
また、本発明「酸化銅微粒子(a)の表面が一価の銅化合物を含む被覆層(b)で被覆された微粒子」を単に「酸化銅微粒子」と称する場合がある。

## [0013] &lt;微粒子&gt;

本発明の微粒子は、酸化銅微粒子（a）の表面が一価の銅化合物を含む被覆層（b）で被覆された微粒子であり、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、平均一次粒子径が $5\sim 20\text{ nm}$ であり、平均二次粒子径が $5\sim 50\text{ nm}$ である。

酸化銅微粒子（a）は、酸化銅（I）粒子（ $\text{Cu}_2\text{O}$ 粒子）を主成分とする一価又は二価の銅の酸化物で構成された酸化銅微粒子であることが好ましく、酸化銅（I）粒子（ $\text{Cu}_2\text{O}$ 粒子）、酸化銅（II）粒子（ $\text{CuO}$ 粒子）、又は酸化銅（I）粒子及び酸化銅（II）粒子の混合物であることがより好ましい。ここで、主成分とは、酸化銅微粒子（a）の $50\sim 100$ 重量%の量であることをいい、好ましくは $70\sim 100$ 重量%、より好ましくは $85\sim 100$ 重量%をいう。

被覆層（b）は、酸化銅微粒子（a）の表面を被覆している。酸化銅微粒子（a）の表面の、一部、又は全部を被覆層（b）で被覆していればよい。

酸化銅微粒子（a）の表面が一価の銅化合物を含む被覆層（b）で被覆されていることは、XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）測定により、 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ スペクトルにおける $938.5\text{ eV}$ から $948\text{ eV}$ までに2価の $\text{CuO}$ 由来のピークが存在することより確認できる。

被覆層（b）は、一価の銅化合物を含み、好ましくは一価の銅化合物を主成分として含む。一価の銅化合物は亜酸化銅であることが好ましい。ここで、主成分とは、被覆層（b）の $30\sim 100$ 重量%の量であることをいい、好ましくは $50\sim 100$ 重量%、より好ましくは $70\sim 100$ 重量%、最も好ましくは $85\sim 100$ 重量%をいう。被覆層（b）は、一価の銅化合物以外の成分として、水酸化銅、原料由来の塩などを含み得る。

[0014] 平均一次粒子径は、各一次粒子の直径を電子顕微鏡の画像から計測し、全一次粒子数の中の最も直径が小さい側の一次粒子数5%と、最も直径が大きい側の一次粒子数5%を除いた、90%の範囲の一次粒子の直径を平均した

値である。ここで直径とは、一次粒子の外接円相当直径のことをいう。

本発明の微粒子の平均一次粒子径は5～20 nmであり、5～15 nmが好ましく、5～10 nmがより好ましい。5～20 nmであれば消臭効果に優れた微粒子が得られる。

[0015] 二次粒子とは、該一次粒子同士が融合あるいは接触して構成される集合体と定義する。平均二次粒子径は、各二次粒子の直径を電子顕微鏡の画像から計測し、全二次粒子数の中の最も直径が小さい側の微粒子数5%と、最も直径が大きい側の微粒子数5%を除いた、90%の範囲の二次粒子の直径を平均した値である。

ここで直径とは、二次粒子の外接円相当直径のことをいう。

本発明の微粒子の平均二次粒子径は5～50 nmであり、15～50 nmが好ましく、20～50 nmがより好ましい。平均二次粒子径が5～50 nmであれば消臭効果に優れた微粒子が得られる。

[0016] 微粒子の平均粒子径は、レーザー回折による粒子径分布測定機等を用いて動的光散乱により測定できる。

[0017] 酸化銅微粒子(a)は、酢酸、又は酢酸塩に由来する有機層(c)により保護されることが好ましく、上記一価の銅化合物を含む被覆層(b)の表面が、さらに酢酸、又は酢酸塩に由来する有機層(c)で被覆されることがより好ましい。これにより、本発明の微粒子を分散媒に分散した場合、酢酸、又は酢酸塩に由来する有機層(c)により保護された電荷によって粒子同士が反発しあうため、凝集を抑制し、分散剤の添加や分散処理をしなくても酸化銅微粒子が沈降せずに安定化し、分散性に優れた分散液が得られる。

有機層(c)は、酢酸、又は酢酸塩に由来する有機物を主成分とする層である。ここで、主成分とは、有機層(c)の30～100重量%の量であることをいい、好ましくは50～100重量%、より好ましくは70～100重量%、最も好ましくは85～100重量%をいう。酢酸、又は酢酸塩に由来する有機物としては、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム等が挙げられ、酢酸、又は酢酸塩に由来する有機物以外の成分として原料由来の銅塩などを含み

得る。

有機層 (c) は、TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) によりその存在を確認できる。

[0018] 本発明の微粒子は、X線源としてCu K $\alpha$ を用いたX線回折における下記ピーク面積比 (1) が0.01~0.10であることが好ましい。

$$\text{ピーク面積比 (1)} = A_1 / (A_1 + A_2)$$

A<sub>1</sub>: 938.5 eVから948 eVまでに存在する2価のCuO由来のピークのピーク面積

A<sub>2</sub>: 928 eVから938.5 eVまでに存在するCuを含む全成分由来ピークのピーク面積

上記ピーク面積比 (1) を上記の範囲とすることで、本発明の微粒子が酢酸、又は酢酸塩に由来する有機層 (c) に被覆され易くなり、微粒子が分散媒中で安定に分散可能になるという利点がある。

[0019] 本発明の微粒子の比表面積は 100 m<sup>2</sup>/g以上であり、100~250 m<sup>2</sup>/gがより好ましい。比表面積が上記の範囲であれば、消臭効果に優れた微粒子が得られる。比表面積はBET一点法により測定することができる。

[0020] 本発明の微粒子の形状は粒子状であれば特に制限されない。粒子状とは小さい粒状を指し、その具体例としては、球状、楕円体状、棒状、板状などが挙げられる。完全な球や楕円体等である必要はなく、一部が歪んでいてもよい。棒状ないし板状であるよりも、球状であった方が、粒子同士の接触面積が減少し、凝集し難くなり有利である。

[0021] 本発明の微粒子は、pH 6.8の水に分散させた場合のゼータ電位が30 mV~50 mVであることが好ましい。ゼータ電位が上記の範囲であれば、分散性が優れ分散液における凝集を抑制し所望の粒径の微粒子を得ることができる。ゼータ電位は、公知の方法を用いて測定することができる。

[0022] 本発明の微粒子、及び微粒子の分散液の用途に特に制限はなく、例えば、基板配線形成用のメタルインク、無電解めっきの銅供給源、超伝導体などの

セラミックス原料、顔料、着色剤、釉薬等、種々の用途に用いることができる。

[0023] <分散液>

本発明は分散液にも関する。

本発明の分散液は、分散媒に本発明の微粒子が分散した分散液であって、分散液中の微粒子の含有量が0.0001～14質量%であり、好ましくは0.0001～10質量%であり、より好ましくは0.0005～5質量%であり、特に好ましくは0.0005～1質量%である。

[0024] 本発明の分散液において、本発明の微粒子は一部が凝集して分散した分散粒子となってもよい。分散液中の平均粒子径は、レーザー回折による粒子径分布測定機等を用いて動的光散乱により測定できる。分散液中の微粒子の平均粒子径は70nm以下であり、1～60nmが好ましく、5～50nmがより好ましい。酸化銅微粒子の平均粒子径が上記の範囲であれば、分散性に優れ凝集体の沈殿を抑制できる。

[0025] [分散媒]

本発明の分散液の分散媒としては、水、有機溶媒、あるいは水と有機溶媒の混合物を用いることができ、上記酸化銅微粒子の製造方法において溶媒として挙げられたものを挙げるができる。なかでも、水又はアルコール溶液が好ましく、水がより好ましい。

[0026] [添加剤]

本発明の分散液は、必要に応じ添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、防腐剤、pH調整剤、消泡剤、分散剤、分散安定剤等の公知の添加剤が挙げられる。

本発明の分散液に用いることのできる分散剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、両イオン性、ノニオン性もしくは低分子または高分子の分散剤を使用することができる。好ましくはヘキサメタン酸ナトリウムが挙げられる。分散剤の添加量は分散剤の種類等に応じて適宜調節すればよいが、例えば、分散液中に0～10質量%(wt%)含有することが好ましく、0

～8質量%がより好ましい。

[0027] <微粒子の製造>

本発明の微粒子は、その製造方法に特に制限はないが、フロー式反応により連続的に製造することが好ましい。本発明の微粒子の製造方法について図面を用いて以下に説明する。

[0028] 本発明の微粒子を製造するための好ましいフロー式反応システム（100）を図1に示す。図1に示されるフロー式反応システム（100）は、銅塩溶液が流通する第1流路（1）と、塩基性化合物溶液が流通する第2流路（2）と、第1流路（1）と第2流路（2）とが合流する合流領域（3）と、合流領域（3）の下流に繋がる反応流路（4）とを有する。

図1の実施形態において、第1流路（1）の上流には、銅塩溶液を第1流路（1）内に導入する銅塩溶液導入手段（5）が配設され、第2流路（2）の上流には、塩基性化合物溶液を第2流路（2）内に導入する塩基性化合物溶液導入手段（6）が配設されている。銅塩溶液導入手段（5）及び塩基性化合物溶液導入手段（6）に特に制限はなく、種々のポンプを用いることができる。なかでも流速を高精度に制御する観点からシリンジポンプを好適に用いることができる。これは、後述する第三液導入手段（11）についても同様である。

[0029] 図1の実施形態において、合流領域（3）にはT字型ミキサー（3a）が配設される。図2は、このT字型ミキサー（3a）を用いた溶液合流の状態を示す断面図である。第1流路（1）内を流通する銅塩溶液及び第2流路（2）内を流通する塩基性化合物溶液は、図2に示されるように、それぞれT字型ミキサー（3a）のA側（開口部A）及びB側（開口部B）からT字型ミキサー（3a）内へと導入される。T字型ミキサー（3a）内に導入された銅塩溶液と塩基性化合物溶液はT字型ミキサー（3a）内の合流部Jで合流し、この合流液がT字型ミキサーの（O）側に向けて流出し、反応流路（4）内へと導入される。

[0030] T字型ミキサー（3a）内で銅塩溶液と塩基性化合物溶液が合流すると銅

塩と塩基性化合物とが反応して水酸化銅 ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) が生成する。次いでこの水酸化銅は加熱下で脱水され、酸化銅微粒子が生成する。これらの反応は、銅塩と塩基性化合物が接触した時点から反応流路 (4) 内を流通している間に進行する。上記反応ないし反応条件の詳細は後述する。

[0031] 反応流路内において生成した酸化銅微粒子は、酸化銅微粒子分散液として、回収容器 7 内に回収される。

[0032] 本発明の微粒子を製造するための別の好ましいフロー式反応システム (200) を図 3 に示す。図 3 に示されるフロー式反応システム (200) は、銅塩溶液が流通する第 1 流路 (1) と、塩基性化合物溶液が流通する第 2 流路 (2) と、第 1 流路 (1) と第 2 流路 (2) とが合流する合流領域 (3) と、合流領域 (3) の下流に繋がる反応流路 (4) とを有する。

図 3 の実施形態において、第 1 流路 (1) の上流には、銅塩溶液を第 1 流路 (1) 内に導入する銅塩溶液導入手段 (5) が配設され、第 2 流路 (2) の上流には、塩基性化合物溶液を第 2 流路内に導入する塩基性化合物溶液導入手段 (6) が配設されている。

[0033] 図 3 の実施形態において、合流領域 (3) には、2 層筒型ミキサー (3b) が配設される。図 4 は、この 2 層筒型ミキサー (3b) を用いた溶液合流の状態を示す断面図である。第 1 流路 (1) は、2 層筒型ミキサー (3b) 内を貫通する内管 (T1) の A 側 (開口部 A) と接続され、あるいは第 1 流路 (1) 自体が内管 (T1) と一体となり、これにより、第 1 流路 (1) 内を流通する銅塩溶液は内管 (T1) 内を A 側から O 側に向けて流通する。

一方、第 2 流路 (2) は、2 層筒型ミキサー (3b) の導入部 B (開口部 B) と接続される。これにより、第 2 流路 (2) 内を流通してきた塩基性化合物溶液は、2 層筒型ミキサー (3b) の外管 (T2) と内管 (T1) との間を満たし、O 側に向かって流通する。

内管 (T1) 内を O 側に向けて流通する銅塩溶液は、内管 (T1) の O 側末端部 (合流部 J) において、外管 (T2) と内管 (T1) の間を O 側に向けて流通してきた塩基性化合物溶液と合流し、その下流に繋がる反応流路 (

4) 内へと導入される。

図4における合流部JをO側から見た断面を図5に示す。図5において、内管T1内に銅塩溶液が、外管T2と内管T1の間には塩基性化合物溶液がそれぞれ流通している。

[0034] 2層筒型ミキサー(3b)により銅塩溶液と塩基性化合物溶液が合流すると銅塩と塩基性化合物とが反応して水酸化銅( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )が生成する。次いでこの水酸化銅は加熱下で脱水され、酸化銅微粒子が生成する。これらの反応は、銅塩と塩基性化合物が接触した時点から反応流路(4)内を流通している間に進行する。上記反応ないし反応条件の詳細は後述する。

[0035] 図4の形態において、合流部Jで合流した銅塩溶液と塩基性化合物溶液は、層流の状態で反応流路(4)へと導入されて反応流路内を流通してもよいし、反応流路(4)内を流通しながら徐々に混じり合う態様で合流してもよい。また、合流部Jで乱流を生じてすばやく混じり合い、反応流路(4)へと流れてもよい。図4に示されるように、2層筒型ミキサーを用いて2液を合流する場合、銅塩と塩基性化合物との接触がミキサー内の管外壁で生じないため、ミキサー内の管外壁に酸化銅が析出しない。そのため、フロー反応中の圧力上昇が生じにくく、連続的な酸化第二銅の製造を、より安定的に実施することが可能となる。

[0036] なお、図3～5に示す実施形態において、銅塩溶液を外管(T2)と内管(T1)との間に流通させ、塩基性化合物溶液を内管T1内に流通させてもよく、この形態も本発明の微粒子の製造方法として好ましい。

[0037] 本発明の微粒子を製造方法の別の好ましいフロー式反応システム(300)を図6に示す。図6に示されるフロー式反応システム(300)は、銅塩溶液が流通する第1流路(1)と、塩基性化合物溶液が流通する第2流路(2)と、後述する第三液が流通する第3流路(10)と、第1流路(1)と第2流路(2)と第3流路(10)が合流する合流領域(3)と、合流領域(3)の下流に繋がる反応流路(4)とを有する。

図6の実施形態において、第1流路(1)の上流には、銅塩溶液を第1流

路（１）内に導入する銅塩溶液導入手段（５）が配設され、第２流路（２）の上流には、塩基性化合物溶液を第２流路内に導入する塩基性化合物溶液導入手段（６）が配設され、第３流路（１０）の上流には、第三液を第３流路（１０）内に導入する第三液導入手段（１１）が配設されている。

[0038] 図６の実施形態において、合流領域（３）には、３層筒型ミキサー（３ｃ）が配設される。図７は、この３層筒型ミキサー（３ｃ）を用いた溶液合流を示す断面図である。第１流路（１）は、３層筒型ミキサー（３ｃ）内を貫通する内管（Ｔ１）のＡ側（開口部Ａ）と接続され、あるいは第１流路（１）自体が内管（Ｔ１）と一体となり、これにより、第１流路（１）内を流通する銅塩溶液は内管（Ｔ１）内をＡ側からＯ側に向かって流通する。

また、第３流路（１０）は、３層筒型ミキサー（３ｃ）の導入部Ｃ（開口部Ｃ）と接続される。これにより、第３流路（１０）内を流通してきた第三液は、３層筒型ミキサー（３ｃ）の中管（Ｔ３）と内管（Ｔ１）との間を満たし、Ｏ側に向かって流通する。

また、第２流路（２）は、３層筒型ミキサー（３ｃ）の導入部Ｂ（開口部Ｂ）と接続される。これにより、第２流路（２）内を流通してきた塩基性化合物溶液は、３層筒型ミキサー（３ｃ）の中管（Ｔ３）と外管（Ｔ２）との間を満たし、Ｏ側に向かって流通する。

[0039] 内管（Ｔ１）内をＯ側に向けて流通する銅塩溶液は、内管（Ｔ１）のＯ側末端部（合流部Ｊ）において、中管（Ｔ３）と内管（Ｔ１）の間をＯ側に向けて流通してきた第三液、及び外管（Ｔ２）と中管（Ｔ３）の間をＯ側に向けて流通してきた塩基性化合物溶液と合流し、その下流に繋がる反応流路（４）内へと導入される。

図７における合流部ＪをＯ側から見た断面を図８に示す。図８において、内管（Ｔ１）内に銅塩溶液が、中管（Ｔ３）と内管（Ｔ１）との間に第三液が、外管（Ｔ２）と中管（Ｔ３）の間には塩基性化合物溶液がそれぞれ流通している。

[0040] 図６に示す形態では、合流部Ｊにおいて、銅塩溶液と塩基性化合物溶液と

の間には第三液が存在する。第三液としては水、有機溶媒、酸性化合物溶液、銅塩溶液、塩基性化合物溶液、分散安定剤を含む溶液およびこれらの混合液が挙げられる。

第三液として水を用いた場合、銅と塩基とが高濃度で接触することを避けることができ、反応液の濃度ムラが緩和できる。

第三液として酸性溶液（例えば塩酸、硫酸、硝酸、あるいは酢酸等のカルボン酸化合物の溶液）を用いた場合には、反応液のpHを制御することが可能となる。

第三液として分散安定剤を含む溶液を使用した場合、生成する酸化第二銅の粒子成長を制御して形状を調節したり、粒子サイズや分散安定性を制御したりすることが可能となる。この分散安定剤としては特に制限はなく、分散安定剤として機能しうる公知の化合物を使用することができ、例えば、エチレングリコールなどのジオール、オレイン酸、オレイン酸塩などのカルボン酸、オレイルアミン、オレイルアミン塩などのアミン、チオールを持つ化合物、ゼラチンなどの高分子化合物、そのほか一般的な有機溶媒を使用することができる。

[0041] 図7の形態において、合流部Jで合流した銅塩溶液と水と塩基性化合物溶液は、層流の状態で反応流路（4）へと導入されて反応流路内を流通してもよいし、反応流路（4）内を流通しながら徐々に混じり合ってもよい。また、合流部Jで乱流が生じてすばやく混じり合い、反応流路（4）へと流れてもよい。

図7に示されるように、3層筒型ミキサーを用いて銅塩溶液と塩基性化合物溶液を合流する場合には、銅塩と塩基性化合物との接触がミキサー内の管外壁で生じないため、ミキサー内の管外壁には酸化銅が析出しない。そのため、フロー反応中の圧力上昇を抑えることができ、連続的な酸化第二銅の製造を、より安定的に実施することが可能となる。

[0042] なお、図6～8に示す実施形態において、銅塩溶液を外管（T2）と中管（T3）との間に流通させ、塩基性化合物溶液を内管（T1）内に流通させ

てもよく、この形態も本発明の微粒子の製造方法の実施形態として好ましい。また、銅塩溶液を外管（Ｔ２）と中管（Ｔ３）との間に流通させ、塩基性化合物溶液を中管（Ｔ３）と内管（Ｔ１）との間に流通させ、且つ、銅塩溶液を内管に流通させる形態にしたり、塩基性化合物溶液を外管（Ｔ２）と中管（Ｔ３）との間に流通させ、銅塩溶液を中管（Ｔ３）と内管（Ｔ１）との間に流通させ、且つ、塩基性化合物溶液を内管に流通させる形態にすれば、銅塩溶液と塩基性化合物溶液との接触界面を大きくでき、合流後の拡散混合効率をより高めることができる。

[0043] 続いて、上述した実施形態における各部材の構成、及び酸化銅微粒子を生成する反応について順に説明する。

[0044] [合流領域の上流側流路]

合流領域（３）の上流側に配設される流路（図１、３、６に示す実施形態においては第１流路（１）、第２流路（２）及び第３流路（１０））の形状に特に制限はなく、通常は等価直径が０．１ｍｍ～５０ｍｍ程度（好ましくは０．１ｍｍ～１０ｍｍ）、長さが２０ｃｍ～５０ｍ程度のチューブが使用される。流路の断面形状に特に制限はなく、円形、楕円形その他、矩形、正方形等の多角形状であってもよい。配管内部に液溜りを生じにくくする観点から、流路の断面形状は円形であることがより好ましい。

本明細書において等価直径とは流路断面を円形に換算した場合の直径である。「等価直径（equivalent diameter）」は、相当（直）径とも呼ばれ、機械工学の分野で用いられる用語である。任意の管内断面形状の配管ないし流路に対し等価な円管を想定するとき、その等価円管の管内断面の直径を等価直径という。等価直径（ $d_{eq}$ ）は、 $A$ ：配管の管内断面積、 $p$ ：配管のぬれぶち長さ（内周長）を用いて、 $d_{eq} = 4A / p$ と定義される。円管に適用した場合、この等価直径は円管の管内断面の直径に一致する。等価直径は等価円管のデータを基に、その配管の流動あるいは熱伝達特性を推定するのに用いられ、現象の空間的スケール（代表的長さ）を表す。等価直径は、管内断面が一辺  $a$  の正四角形管では  $d_{eq} = 4a^2 / 4a = a$ 、

一辺  $a$  の正三角形管では  $d_{eq} = a / 3^{1/2}$ 、流路高さ  $h$  の平行平板間の流れでは  $d_{eq} = 2h$  となる（例えば、（社）日本機械学会編「機械工学事典」1997年、丸善（株）参照）。

流路を構成するチューブの材質も特に制限はなく、例えば、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）、テフロン（登録商標）、芳香族ポリエーテルケトン系樹脂、ステンレス、銅（又はその合金）、ニッケル（又はその合金）、チタン（又はその合金）、石英ガラス、ライムソーダガラスなどが挙げられる。可撓性、耐薬品性の観点からチューブの材質はPFA、テフロン（登録商標）、ステンレス、ニッケル合金（ハステロイ）又はチタンが好ましい。

[0045] [T字型ミキサー]

T字型ミキサー（3a）は、T字管の構造体である。T字型ミキサーは上述したように、図1の実施形態において用いられる。T字型ミキサーにおいて、T字型ミキサーが有する3つの開口部（図2のA、B、O）のうち、第1流路が接続される開口部は任意の1つである。また、第2流路が接続される接続部は、第1流路が接続される開口部を除く2つの開口部のうちいずれでもよい。好ましくは、第1流路と第2流路は、それぞれ、T字ミキサーの互いに対向する開口部（すなわち図2における開口部A及びB）に接続されることが好ましい。

[0046] T字型ミキサーの材質に特に制限はなく、例えば、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）、テフロン（登録商標）、芳香族ポリエーテルケトン系樹脂、ステンレス、銅（又はその合金）、ニッケル（又はその合金）、チタン（又はその合金）、石英ガラス、ライムソーダガラスなどの材質からなるものを用いることができる。

T字ミキサーの開口部の断面形状に特に制限はなく、円形、楕円形その他、矩形、正方形等の多角形状であってもよい。ミキサー内部で液の滞留を生じにくくする観点から、T字ミキサーの管の断面形状は円形であることがより好ましい。

[0047] T字型ミキサーの開口部の等価直径は、混合性能、圧損等の観点から0.1mm～5mmが好ましく、0.2mm～2mmがより好ましい。T字ミキサーの3つの開口部の等価直径は同一でも異なってもよい。

[0048] 用いるT字型ミキサーの市販品としては、例えば、ユニオン・ティー（Swagelok社製）、ロー・デット・ボリューム型ユニオン・ティー（Swagelok社製）、ティーユニオン（Upchurch社製）、3方ジョイント（東京理化機械株式会社製）、マイクロボリュームコネクタ（VICI社製）、及びナノボリュームフィッティング（VICI社製）を挙げることができる。

[0049] [多層筒型ミキサー]

銅塩溶液と塩基性化合物溶液とを合流する合流領域（3）には、多層筒型ミキサーを用いることができる。図3～8には、上述したように多層筒型ミキサーとして2層筒型ミキサー（3b）及び3層筒型ミキサー（3c）を用いた実施形態を示す。

合流領域（3）には、4層以上の多層筒型ミキサーを用いてもよい。図4及び7に示されるように、多層筒型ミキサーは、管と管との間に流路が形成される態様の多層構造の管と、最小管（内管）よりも外側の流路（内管と外管との間の流路）に液を導入するための導入口を備えた構造体である。多層筒型ミキサーにおいて、銅塩溶液を流通させる流路と塩基性化合物溶液を流通させる流路は隣接していてもよいし、銅塩溶液を流通させる流路と塩基性化合物溶液を流通させる流路との間の流路に、混合、反応および生成粒子の分散状態を調整する役割をする第三液（水、有機溶媒、酸などのpH調整剤、分散剤溶液、第二の銅塩溶液、第二の塩基性化合物溶液等）を流通させてもよい。

多層筒型ミキサーを用いることにより、図4及び7に示すように、ミキサー内に導入された各溶液を、ミキサーの下流に向けて層流として合流させることができる。層流となって合流した各溶液は、そのまま層流の状態で反応流路内を流れてもよいし、合流後すぐに、あるいは徐々に、乱流により混じ

り合って反応流路内を流れてもよい。

[0050] 多層筒型ミキサーの材質に特に制限はなく、例えば、パーフルオロアルコキシアルカン（PFA）、テフロン（登録商標）、芳香族ポリエーテルケトン系樹脂、ステンレス、銅（又はその合金）、ニッケル（又はその合金）、チタン（又はその合金）、石英ガラス、ライムソーダガラスなどの材質からなるものを用いることができる。

多層筒型ミキサーの管ないし開口部の断面形状に特に制限はなく、円形、楕円形その他、矩形、正方形等の多角形状であってもよい。ミキサー内部で液の滞留が起こりにくいという観点から、多層筒型ミキサーの管の断面形状は円形であることがより好ましい。

[0051] 多層筒型ミキサーの最小筒（内管）の等価直径は0.1 mm～50 mmが好ましく、0.2 mm～10 mmがより好ましい。また、最外筒（外管）の等価直径は、層構成の数にもよるが、通常は1 mm～100 mmであり、3 mm～30 mmとすることが好ましい。最小筒と最外筒の間の中管の等価直径は、内管と外管の等価直径に基づき適宜に調節することができる。

[0052] 用いうる多層筒型ミキサーは、例えば、ボアード・スルー・ユニオンティー（Swagelok社製）等の継ぎ手と、任意の内径および外形の配管を組み合わせて製造することができる。また、特開2006-96569号公報に記載の構造物など、公知の構造物を多層筒型ミキサーとして用いることができる。

[0053] [反応流路]

合流領域（3）で合流した溶液は、反応流路（4）内を流通する。合流後から反応流路内流通時に、銅塩と塩基性化合物が反応して水酸化銅が生成し、続く加熱下での脱水反応により酸化第二銅が微粒子状に析出する。

反応流路（4）はチューブ状であることが好ましい。反応流路（4）として、通常は等価直径が0.1 mm～5 cm程度（好ましくは0.1 mm～1 cm）、長さが20 cm～50 m程度のチューブが使用される。反応流路（4）の断面形状に特に制限はなく、円形、楕円形、矩形、正方形等のいずれ

の形状であってもよい。配管内部の液溜りが生じにくくする観点から、Ｔ字ミキサーの管の断面形状は円形であることがより好ましい。

反応流路（４）を構成するチューブの材質も特に制限はなく、例えば、パーフルオロアルコキシアルカン（ＰＦＡ）、テフロン（登録商標）、芳香族ポリエーテルケトン系樹脂、ステンレス、銅（又はその合金）、ニッケル（又はその合金）、チタン（又はその合金）、石英ガラス、ライムソーダガラスなどが挙げられる。可撓性、耐薬品性の観点からチューブの材質はＰＦＡ、テフロン（登録商標）、ステンレス、ニッケル合金（ハステロイ）又はチタンが好ましい。

[0054] [酸化銅微粒子の生成反応]

上記合流領域（３）で合流した銅塩溶液中の銅塩と塩基性化合物溶液中の塩基性化合物は、反応流路（４）内を流通しながら反応して水酸化銅を生じ、次いで加熱下で脱水されて酸化第二銅を生成する。この酸化第二銅は反応流路内の溶液中に微粒子状に析出する。反応流路内において生成した酸化銅微粒子は、酸化銅微粒子分散液として、回収容器７内に回収される。

[0055] 用いる銅塩としては、銅塩溶液の溶媒に溶解すれば特に制限はない。例えば、硝酸銅（１１）、塩化銅（１１）、臭化銅（１１）、ヨウ化銅（１１）、硫酸銅（１１）、ギ酸銅（１１）、酢酸銅（１１）、プロピオン酸銅（１１）、イソ酪酸銅（１１）、オレイン酸銅（１１）、クエン酸銅（１１）、フタル酸銅（１１）、シュウ酸銅（１１）、酒石酸銅（１１）、塩基性炭酸銅、及び塩基性硫酸銅、これら銅塩の水和物、銅の無機化合物錯体（例えばテトラアンミン銅錯体）、並びに銅の有機化合物錯体（例えば銅アセチルアセトナート）から選ばれる銅塩を使用することができ、これらは単独で用いても２種以上混合して用いてもよい。中でもギ酸銅（１１）、酢酸銅（１１）、酢酸銅（１１）水和物、ギ酸銅（１１）、酢酸銅（１１）、プロピオン酸銅（１１）、イソ酪酸銅（１１）、オレイン酸銅（１１）、クエン酸銅（１１）、フタル酸銅（１１）、シュウ酸銅（１１）、酒石酸銅（１１）及びこれら銅塩の水和物から選ばれる銅塩を用いることが好ましく、酢酸銅（１

1)、又は酢酸銅(11)水和物がより好ましい。

後述のように酸化銅微粒子の電荷を酢酸、又は酢酸塩に由来する有機層(c)により保護することで凝集を防ぎ分散性に優れた酸化銅微粒子が得られると推察されるため、電荷の保護の観点から銅塩として酢酸銅(11)、又は酢酸銅(11)水和物を用いることが好ましい。

[0056] 用いる塩基性化合物としては、銅塩と塩交換を行い、水酸化銅を生成することが出来れば特段の限定は無く、例えば、水酸化リチウム(LiOH)、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カリウム(KOH)、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、テトラメチルアミンヒドロキシド、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、及びテトラエチルアミンヒドロキシドから選ばれる塩基性化合物を使用することができ、これらは単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。中でも水酸化ナトリウムが好ましい。

[0057] 上記銅塩溶液及び塩基性化合物溶液に用いる溶媒は、銅塩および塩基性化合物を溶解することが出来れば特に限定されず、水、有機溶媒、あるいは水と有機溶媒の混合物を用いることができる。

有機溶媒は水溶性有機溶媒が好ましく、具体例として、メタノール、エタノールなどのアルコール、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン、テトラヒドロフランが挙げられる。

また、分子中に2個以上の水酸基を持つエチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール、ポリエチレングリコール、グリセロールなども使用できる。

有機溶媒は単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

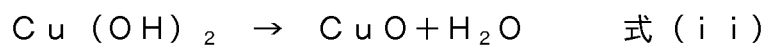
上記銅塩溶液及び塩基性化合物溶液に用いる溶媒は、水又はアルコール溶液が好ましく、水がより好ましい。すなわち、銅塩溶液及び塩基性化合物溶液は、それぞれ銅塩水溶液及び塩基性化合物水溶液であることが好ましい。

上記銅塩水溶液及び塩基性化合物水溶液に用いる水は、比抵抗値  $18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  以上の超純水が好ましい。

[0058] 銅塩と塩基性化合物とが反応すると水酸化銅が生成する。この反応は、銅塩として硝酸銅 (I I)、塩基性化合物として水酸化ナトリウムを用いた場合を例にとると下記式 (i) で表される。



[0059] 上記で生成した水酸化銅は、続いて加熱下で脱水され、酸化第二銅が微粒子状に析出する。この反応は下記式 (i i) で表される。



[0060] 上記式 (i i) の脱水反応は、高温下で効率的に進行する。そのため本発明の微粒子の製造方法では、銅塩と塩基性化合物との反応（すなわち、銅塩と塩基性化合物との接触から酸化第二銅の生成までの反応）を  $70^\circ\text{C}$  以上（より好ましくは  $80^\circ\text{C}$  以上、さらに好ましくは  $90^\circ\text{C}$  以上、さらに好ましくは  $90 \sim 100^\circ\text{C}$ ）で実施することが好ましい。すなわち、図 1、3 及び 6 に示されるように合流部 (3) から反応流路にかけて、加熱領域 (8) を設けることが好ましい。加熱領域 (8) は、ウォーターバス、オイルバス、恒温槽等を用いて設けることができる。反応温度を  $80^\circ\text{C}$  以上とすることで、得られる酸化銅微粒子による 2 次凝集塊の形成を抑えることができる。

[0061] 上記式 (i) で生成する  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  はゲル化しやすいため、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  が生成する反応をフロー式反応系に適用すると流路が閉塞しやすくなることが考えられる。しかし、本発明者らが実際に上記反応をフロー式反応系に適用してみると、生成した  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  を素早く脱水して酸化第二銅へと変換することができ、酸化第二銅を安定的に、連続的に製造する反応系を構築することがわかった。

[0062] また、得られる酸化銅微粒子分散物の熟成（粒子成長）を抑制するために、加熱領域 (8) の下流側に位置する反応流路を冷却領域 (9) 内に設置することが好ましい。冷却領域の温度は  $0 \sim 30^\circ\text{C}$  とすることが好ましい。冷却領域 (9) は、例えば反応流路を水冷する領域とすることができる。

[0063] 本発明の微粒子の製造方法では、第1流路内を流通する銅塩溶液と第2流路内を流通する塩基性化合物溶液とが合流する合流部（合流部J）において、第1流路内を流通する銅（II）塩溶液濃度をmol/L単位でW、第1流路内を流通する銅（II）塩溶液の流速をmL/min単位でX、第2流路内を流通する塩基性化合物溶液濃度をmol/L単位でY、第2流路内を流通する塩基性化合物溶液の流速をmL/min単位でZ、第2流路内を流通する塩基性化合物の価数をVとしたとき下記の式（1）の関係を満たす。

$$1.5 \geq [Y \times Z \times V] / [W \times X] \geq 1.1 \quad \text{式(1)}$$

[0064] ここで合流部Jにおける式（1）の関係は、単位時間あたりに第1流路を流通してきた銅塩溶液と、同じく単位時間あたりに第2流路を流通してきた塩基性化合物溶液とが均質に混じり合った状態を想定し、この均質に混じり合った状態の溶液中における、銅塩に対する塩基性化合物のモル当量の比を意味する。なお、銅塩溶液および塩基性化合物溶液が2以上の複数の流路に導入され流通する場合は、W、X、Y、Zはそれぞれ、銅塩溶液が流通する各流路における合算値と、塩基性化合物溶液が流通する各流路における合算値を用いる。

[0065] 「塩基性化合物の価数」とは塩基性化合物溶液の溶質である塩基性化合物1分子が受容できるプロトンの数、または1分子が放出できる水酸化物イオンの数である。例えば、水酸化ナトリウムやアンモニアは1価（価数1）、水酸化カルシウムやエチレンジアミンは2価（価数2）である。

[0066] 合流部Jにおける  $[Y \times Z \times V] / [W \times X]$  を特定の範囲に調節することにより、得られる酸化銅微粒子の形状を所望の形状に制御することができる。例えば、合流部Jにおける  $[Y \times Z \times V] / [W \times X]$  が小さければ、球状の酸化銅微粒子が得られ、 $[Y \times Z \times V] / [W \times X]$  を大きくすることにより、棒状の酸化銅微粒子が得られ、 $[Y \times Z \times V] / [W \times X]$  をさらに大きくすることにより、板状の酸化銅微粒子を得ることができる。合流部JにおけるW、X、Y、Z、Vが式（1）の関係を満たすことにより、得られる酸化銅微粒子の平均粒子径を70nm以下の微細な粒子とすることが

できる。

また、合流部 J における式 (1) は、下記の式 (2) であることが好ましい。

$$[0067] \quad 1.5 > [Y \times Z \times V] / [W \times X] \geq 1.3 \quad (2)$$

W : 第 1 流路内を流通する銅 (II) 塩溶液濃度 (mol/L)

X : 第 1 流路内を流通する銅 (II) 塩溶液の流速 (mL/min)

Y : 第 2 流路内を流通する塩基性化合物溶液濃度 (mol/L)

Z : 第 2 流路内を流通する塩基性化合物溶液の流速 (mL/min)

V : 第 2 流路内を流通する塩基性化合物の価数

[0068] 詳細な理由は不明ではあるが、合流部 J における W, X, Y, Z, V が式 (1)、好ましくは式 (2) の関係を満たすことにより、微粒子の表面に一価の銅化合物が形成された酸化銅微粒子が得られる。

[0069] 合流部の上流側の流路を流通する液の流速、及び反応流路を流通する溶液の流速に特に制限はなく、流路の等価直径、長さ等により適宜に調節される。例えば、上記各流路に流通する液の流速を 1 mL/min ~ 1000 mL/min とすることができ、2 mL/min ~ 400 mL/min とすることが好ましい。また、上記流速を 3 mL/min ~ 200 mL/min とすることも好ましく、4 mL/min ~ 100 mL/min とすることも好ましく、4 mL ~ 50 mL/min とすることも好ましく、5 mL/min ~ 30 mL/min としてもよい。また、合流部の上流側の各流路に流通する液の流速は、各流路の間で同じであってもよいし、流路毎に異なる流速としてもよい。

[0070] 合流部の上流側の流路を流通する液の線速度、及び反応流路を流通する溶液の線速度は、2 ~ 10000 mm/sec とすることが好ましく、20 ~ 500 mm/sec とすることがより好ましい。

また、合流領域 (3) に多層筒型ミキサーを配設した場合、この多層筒型ミキサーの最小筒 (内管) を流通する溶液の線速度 a1 と、最小筒以外の筒

を流通する溶液（すなわち、最小筒以外の筒と、この最小筒以外の筒と隣接する内側の筒との間を流通する溶液）の線速度  $b_1$  の比が、 $a_1 / b_1 = 1 \sim 10000$  を満たすことが好ましく、 $a_1 / b_1 = 0.01 \sim 100$  を満たすことがより好ましく、 $a_1 / b_1 = 0.02 \sim 50$  を満たすことがさらに好ましい。各筒を流通する溶液の線速度を上記好ましい範囲内とすることで、送液時の圧力損失が低減でき、各液を安定的に流通させることができる。

また、合流領域（３）に２層筒型ミキサーを配設した場合、この２層筒型ミキサーの最小筒（内管）を流通する溶液の線速度  $a_2$  と、最小筒以外の筒（外管）を流通する溶液（すなわち、外管と内管との間を流通する溶液）の線速度  $b_2$  の比が、 $a_2 / b_2 = 0.02 \sim 50$  を満たすことが好ましく、 $a_2 / b_2 = 0.05 \sim 20$  を満たすことがより好ましく、 $a_2 / b_2 = 0.1 \sim 10$  を満たすことがさらに好ましい。各筒を流通する溶液の線速度を上記好ましい範囲内とすることで、送液時の圧力損失が低減でき、それぞれの液を安定して流通させることができる。

[0071] 第１流路内を流通させる銅塩溶液の濃度に特に制限はないが、希薄である場合、生成する酸化銅（１１）の含有量が低下し、粒子の濃縮回収プロセスの負荷が増大するおそれがあり、一方濃厚である場合には、液の粘度が上昇し、ミキサーでの混合性が悪化する場合がある。したがって、上記銅塩溶液の濃度は  $0.01 \sim 5 \text{ mol/L}$  が好ましく、 $0.02 \sim 1 \text{ mol/L}$  がより好ましい。

また、同様の観点から、第２流路内を流通させる塩基性化合物溶液の濃度は、 $0.02 \sim 10 \text{ mol/L}$  が好ましく、 $0.04 \sim 4 \text{ mol/L}$  がより好ましい。

[0072] 合流部Ｊにおける  $W$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z$ 、 $V$  を上記式（１）の関係とすることにより、還元剤を使用しなくても平均粒子径が小さい酸化銅微粒子が得られるが、必要に応じ銅（１１）イオンを還元する還元剤を使用できる。

還元剤の使用量は特に制限されず、平均粒子径がより小さい酸化銅微粒子

が得られる点で、酸化銅 1 モルに対して、0～1 モルが好ましく、0.01～0.5 モルがより好ましい。

還元剤は、塩基性化合物溶液に添加することができる。

還元剤としては、その種類は特に制限されず、公知の還元剤を使用することができる。例えば、硫酸ヒドロキシルアミン、硝酸ヒドロキシルアミン、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜ジチオン酸ナトリウム、硫酸ヒドラジン、リン酸ヒドラジン、ヒドラジン、次亜リン酸および次亜リン酸ナトリウムなどが挙げられ、これらを 1 種または 2 種以上を用いてもよい。還元剤として好ましくは、ヒドラジンである。

[0073] 合流部 J における W, X, Y, Z, V を上記式 (1) の関係とすることにより、分散剤を使用しなくても分散性の高い酸化銅微粒子が得られるが、必要に応じ分散剤、分散安定剤等の公知の添加剤を使用できる。

分散剤は、銅塩溶液に添加することができる。

用いることのできる分散剤としては、例えば、アニオン性、カチオン性、両イオン性、ノニオン性もしくは低分子または高分子の分散剤を使用することができる。好ましくはヘキサメタン酸ナトリウムが挙げられる。分散剤の添加量は分散剤の種類等に応じて適宜調節すればよいが、例えば、得られる分散液中に 0～10 質量% (w%) 含有することが好ましく、0～8 質量% がより好ましい。

[0074] 本発明の酸化銅微粒子及び酸化銅微粒子が分散された分散液は、消臭用途以外にも抗菌、抗ウイルス用途に用いてもよい。

[0075] 以下に実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

## 実施例

[0076] [微粒子 1 及びその分散液 1 の製造]

### <フロー式反応システムの構築>

図 1 に示す構成のフロー式反応システムを構築した。第 1 流路 (1)、第 2 流路 (2)、反応流路 (4) として、SUS316 製チューブを用いた。

銅塩溶液導入手段（５）及び塩基性化合物溶液導入手段（６）として、シリンジポンプ（HARVARD社製 PHD ULTRA）を用い、各シリンジポンプに、銅塩水溶液が入ったシリンジ（容積１００ｍＬ）及び塩基性化合物水溶液が入ったシリンジ（容積１００ｍＬ）をそれぞれ装着する構成とした。

[0077] 銅塩溶液が入ったシリンジの先端を、外径 $1/8$  in（３．１８ｍｍ）、内径２．１７ｍｍの第１流路に接続した。また、塩基性化合物溶液が入ったシリンジの先端を、外径 $1/8$  in（３．１８ｍｍ）、内径２．１７ｍｍの第２流路に接続した。第２流路には圧力計を設置し、送液中の流路内の圧力を測定できるようにした。

第１流路（１）のうち下流側領域は、長さ５０ｃｍ、外径 $1/16$  in（１．５９ｍｍ）、内径１ｍｍの管をコイル状に巻いた構造とし、加熱領域（８、オイルバス）内に配設した。また、第２流路（２）のうち下流側領域も同様に、長さ５０ｃｍ、外径 $1/16$  in（１．５９ｍｍ）、内径１ｍｍの管をコイル状に巻いた構造とし、加熱領域（８）内に配設した。

第１流路（１）及び第２流路（２）の下流側末端に内径０．５ｍｍのＴ字型ミキサー（Upchurch社製）を設置し、銅塩溶液および塩基性化合物溶液が正面衝突するように、各流路とＴ字型ミキサー（商品名：ティーユニオン、Upchurch社製）の開口部（Ａ及びＢ）とを接続した。Ｔ字型ミキサー残りの開口部Ｃを、コイル状に巻いた長さ２ｍ、外径 $1/8$  in（３．１８ｍｍ）、内径２．１７ｍｍの流路に接続してこの流路を加熱領域（８、ウォーターバス（２０℃））内に設置し、さらにその下流に、コイル状に巻いた長さ１ｍ、外径 $1/8$  in（３．１８ｍｍ）、内径２．１７ｍｍの流路を接続し、冷却領域（９）内に設置した。冷却領域９の下流に回収容器（７）を設置し、反応液を回収する構成とした。

[0078] [微粒子１及びその分散液１]

酢酸銅（ⅠⅠ）水和物を水に溶解させ、水で希釈して酢酸銅水溶液（濃度０．２８５ｍｏｌ／Ｌ）を調製した。５０％（質量／体積）水酸化ナトリウ

ム水溶液を、水で希釈して水酸化ナトリウム水溶液（濃度  $0.399 \text{ mol/L}$ ）を調製した。

銅（ⅠⅠ）塩溶液として上記酢酸銅水溶液  $100 \text{ mL}$  及び塩基性化合物溶液として上記水酸化ナトリウム水溶液  $100 \text{ mL}$  を、それぞれガラス製シリンジ（容積  $100 \text{ mL}$ ）に充填し、上記フロー式反応システムのシリンジポンプにセットした。各液をそれぞれ  $5 \text{ mL/min}$  で送液した。このフロー式反応系において、加熱領域（8）の温度は  $90^\circ\text{C}$  とした。反応流路を通過してきた液（分散液1）を回収容器（容積  $250 \text{ mL}$  のポリエチレン容器）に  $100 \text{ mL}$  回収した。分散液1中、酸化銅微粒子の含有量は  $0.11 \text{ 質量\%}$  であった。

得られた分散液  $130 \text{ mL}$  を約  $10000 \text{ G}$  で遠心分離して微粒子を沈降させ、得られたペーストを  $40^\circ\text{C}$ 、5時間真空乾燥させることで平均一次粒子径が  $7 \text{ nm}$  の微粒子1の乾燥粉末を得た。

[0079] [微粒子2～4 及びその分散液2～4]

第1流路内を流通する銅（ⅠⅠ）塩溶液濃度（ $\text{mol/L}$ ）W及び第2流路内を流通する塩基性化合物溶液濃度（ $\text{mol/L}$ ）Yを、下記表1に記載のものに変更した以外は微粒子1 及びその分散液1と同様にして、微粒子2～4 及びその分散液2～4を得た。

分散液2～4中、酸化銅微粒子の含有量はそれぞれ、 $0.12 \text{ 質量\%}$ 、 $0.13 \text{ 質量\%}$ 、 $0.15 \text{ 質量\%}$  であった。

[0080] [表1]

| No. | 原料  | Cuモル濃度M (W) | NaOHモル濃度M (Y) | NaOHの価数 (V) | NaOH/銅原料モル比 | Cu(X) 及びNaOH (Z)の流量 $\text{mL/min}$ | 流量比 | $[Y \times Z \times V] / [W \times X]$ |     |
|-----|-----|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------------------------------|-----|----------------------------------------|-----|
| 1   | 酢酸銅 | 0.285       | 0.399         | 1           | 1.4         | 45                                  | 1   | 1.4                                    | 実施例 |
| 2   | 酢酸銅 | 0.285       | 0.427         | 1           | 1.5         | 45                                  | 1   | 1.5                                    | 実施例 |
| 3   | 酢酸銅 | 0.285       | 0.484         | 1           | 1.7         | 45                                  | 1   | 1.7                                    | 実施例 |
| 4   | 酢酸銅 | 0.285       | 2.280         | 1           | 8.0         | 45                                  | 1   | 8.0                                    | 比較例 |

[0081] W：第1流路内を流通する銅（ⅠⅠ）塩溶液濃度（ $\text{mol/L}$ ）

X：第1流路内を流通する銅（ⅠⅠ）塩溶液の流速（ $\text{mL/min}$ ）

Y：第2流路内を流通する塩基性化合物溶液濃度（mol/L）

Z：第2流路内を流通する塩基性化合物溶液の流速（mL/min）

V：第2流路内を流通する塩基性化合物の価数

[0082] [微粒子6及びその分散液6（比較例）]

酸化銅微粒子（関東科学 酸化銅（II）COPPER OXIDE（Catalog No. 07504-43、Mw：79.55））を減圧下4℃40時間にて、低温乾燥させ、水分を除去して、微粒子6を得た。

微粒子6を純水に溶かしマグネティックスターにて30分間均一に攪拌して0.11質量%の分散液6を得た。

[0083] [微粒子5及びその分散液5（比較例）]

分散液6に、分散液6に分散される酸化銅微粒子に対し10質量%のヘキサメタリン酸ナトリウムを加え、分散機（エムテック社製、クレアミックスー2.2S）を用いて、21500回転/分の条件で120分間せん断処理をして、分散液5を得た。

分散液5を減圧下40℃40時間にて、低温乾燥させ、水分を除去して乾燥粉を得た。

[0084] <微粒子の観察および物性>

（ピーク面積比（1））

上記で得られた微粒子1の乾燥粉末をXPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy）で下記の条件にて測定した。

表面に微量に存在するコンタミネーション由来のC1sピークを284.8eVに較正し（図9）、図10に示すCu2p<sub>3/2</sub>のスペクトルにおいて、938.5eVを基準に、938.5eVから948eVまでに存在する2価のCuO由来のピークの面積をA<sub>1</sub>とし、928から938.5eVまでに存在するCuを含む全成分由来ピークの面積をA<sub>2</sub>として算出した。ピーク面積A<sub>1</sub>、及びA<sub>2</sub>は図11に示す範囲とした。

微粒子中の亜酸化銅の存在比率をピーク面積比（1）として次の計算式から求めた。

$$\text{ピーク面積比 (1)} = A1 / (A1 + A2)$$

その結果、ピーク面積比 (1) が 0.04 と算出されたことから微粒子の表面に酸化第一銅が形成された酸化銅微粒子であることを確認した。

[0085] XPS測定条件：

- ・ X線源：単色化 Al-K $\alpha$ 線 (100  $\mu\text{m}\phi$ 、25W、15kV)
- ・ 帯電補正：あり (電子銃・低速イオン銃併用)
- ・ 光電子取出角度：45°
- ・ 測定範囲：300  $\mu\text{m}^2$  (エリア)
- ・ Pass Energy：23.5 eV
- ・ 測定元素：Cu 2p, Cu LMM、C 1s
- ・ エネルギー補正：C 1sを284.8 eVに補正

[0086] (DLS平均粒子径 (平均二次粒子径) の測定)

上記の処理で得た分散液1中のDLS (Dynamic light scattering) 平均粒子径はMarvelin社製動的光散乱測定装置 (ゼータサイザーZS) により測定した。平均粒子径はキュムラント解析による粒子径の平均値 (Z-Average) としてISO13321で定められている方式で測定した。

分散液1を水で希釈し、0.01質量%とし平均二次粒子径 (nm) を測定した。

[0087] (ゼータ電位の測定)

攪拌型ウルトラホルダー (アドバンテック東洋 (株) 製、型番：UHP-76K) に限外濾過膜 (分画分子量10,000、アドバンテック東洋製) を設置して、pH6.8の水を適宜加えながら分散液1の限外濾過を行い、0.01質量%の分散液を調製した。濾過を行うことで、イオン等の不純物を除去し、所定の導電率になるようにした。ガラス製の専用測定セルに所定量導入し、大塚電子社製 ELSZ1EASにてゼータ電位 (mV) を測定した。

[0088] (比表面積の測定)

上記で得られた微粒子 1 について、下記の条件にて比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を求めた。

前処理： 減圧乾燥 40℃, 40時間

測定装置： Quantachrome ChemBET 3000

測定方法： BET 一点法, 窒素 30% + ヘリウム 使用

[0089] (消臭試験)

上記で得られた微粒子 1 について、 $\text{H}_2\text{S}$  除去率 (%) を求めた。

$\text{H}_2\text{S}$  除去率は、ろ紙に塗布した微粒子 1 を用いて下記の条件にて臭気ガスを充填したテドラーバック内の  $\text{H}_2\text{S}$  の濃度を測定し、下記の式により算出した。

$$\text{H}_2\text{S 除去率} = (\text{残存する H}_2\text{S 濃度 ppm}) / (\text{初期 H}_2\text{S 濃度 ppm}) \times 100$$

[0090] 微粒子 1 の塗布量：100  $\text{cm}^2$  に 0.06 mg

試験方法、規格：織技協法 検知管法

臭気ガス種：硫化水素 20 ppm

希釈ガス条件：ドライ  $\text{N}_2$  ガスとの混合、20℃、湿度 65% で 24 時間以上調湿（織技協法の規定通り）

臭気ガス暴露時間：2 時間

上記臭気ガスを充填したテドラーバックの容量：3 L

[0091] 試験に用いたろ紙については、市販で入手可能なセルローズ性ろ紙で目付が 450  $\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ 1.5 mm のものを用いた

[0092] 微粒子 1 及びその分散液 1 と同様にして微粒子 2～6 及びその分散液 2～6 の観察および物性を測定し表 2 に記載した。また、微粒子 1 及び微粒子 4 の顕微鏡写真を図 12 に示した。

[0093]

[表2]

| No. | 平均<br>一次<br>粒子径<br>(nm) | 平均<br>二次<br>粒子径<br>(nm) | 比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | ゼータ電位<br>mV  | ピーク面積比<br>(1) | H <sub>2</sub> S 除去率% |     |
|-----|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------|---------------|-----------------------|-----|
| 1   | 7                       | 40                      | 160                         | +39          | 0.04          | 87                    | 実施例 |
| 2   | 10                      | 45                      | 128                         | +45          | 0.05          | 78                    | 実施例 |
| 3   | 20                      | 50                      | 105                         | +31          | 0.07          | 60                    | 実施例 |
| 4   | 80                      | 250                     | 86                          | 測定不可<br>(#1) | 0.25          | 40                    | 比較例 |
| 5   | 100                     | 130                     | 17                          | -50          | 0.25          | 17                    | 比較例 |
| 6   | 130                     | 300                     | 14                          | 測定不可<br>(#1) | 0.14          | 8                     | 比較例 |

(#1) 沈降粒子につき測定不可

[0094] これらのとおり、本発明の微粒子は、高いH<sub>2</sub>S除去率を示し、優れた消臭効果を有することがわかった。

### 産業上の利用可能性

[0095] 本発明によれば、ナノメートルサイズの高い消臭効果を有する微粒子を提供できる。また、本発明の微粒子を含有する分散液、及びこれらを含有する消臭剤は、微粒子の凝集を防ぎ高い消臭効果を発揮することが可能となる。

[0096] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2016年11月2日出願の日本特許出願（特願2016-215434）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

### 符号の説明

[0097] 100、200、300 フロー式反応システム

- 1 第1流路
- 2 第2流路
- 3 合流領域

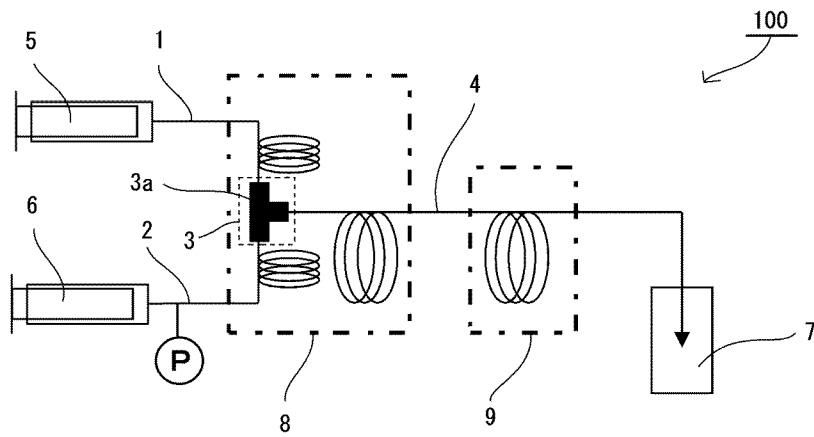
- 3 a T字型ミキサー
- 3 b 2層筒型ミキサー（多層筒型ミキサー）
- 3 c 3層筒型ミキサー（多層筒型ミキサー）
- 4 反応流路
- 5 銅塩溶液導入手段（シリンジポンプ）
- 6 塩基性化合物溶液導入手段（シリンジポンプ）
- 7 回収容器
- 8 加熱領域
- 9 冷却領域
- P 圧力計
- J 合流部
- T 1 内管
- T 2 外管
- T 3 中管
- 1 0 第3流路
- 1 1 第三液導入手段（シリンジポンプ）

### 請求の範囲

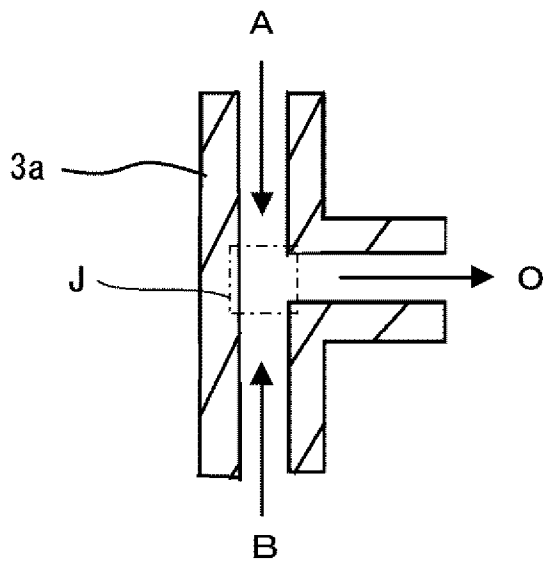
- [請求項1] 酸化銅微粒子（a）の表面が一価の銅化合物を含む被覆層（b）で被覆された微粒子であり、  
比表面積が  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であり、  
平均一次粒子径が  $5 \sim 20 \text{ nm}$  であり、  
平均二次粒子径が  $5 \sim 50 \text{ nm}$  である  
微粒子。
- [請求項2] 前記一価の銅化合物を含む被覆層（b）の表面が、さらに酢酸、又は酢酸塩に由来する有機層（c）で被覆された請求項1に記載の微粒子。
- [請求項3] 前記一価の銅化合物が亜酸化銅である、請求項1又は2に記載の微粒子。
- [請求項4] 前記微粒子は、X線源として  $\text{Cu K}\alpha$  を用いたX線回折における下記ピーク面積比（1）が  $0.01 \sim 0.10$  である請求項1～3のいずれか1項に記載の微粒子。  
$$\text{ピーク面積比（1）} = A_1 / (A_1 + A_2)$$
  
 $A_1$  :  $938.5 \text{ eV}$  から  $948 \text{ eV}$  までに存在する2価の  $\text{CuO}$  由来のピークのピーク面積  
 $A_2$  :  $928 \text{ eV}$  から  $938.5 \text{ eV}$  までに存在する  $\text{Cu}$  を含む全成分由来ピークのピーク面積
- [請求項5] 前記微粒子は、 $\text{pH } 6.8$  の水に分散させた場合のゼータ電位が  $30 \text{ mV} \sim 50 \text{ mV}$  である、請求項1～4のいずれか1項に記載の微粒子。
- [請求項6] 分散媒中に請求項1～5のいずれか1項に記載の微粒子が分散した分散液であって、前記分散液中の前記微粒子の含有量が  $0.0001 \sim 14$  質量％である分散液。
- [請求項7] 前記分散液中の微粒子の動的光散乱法による平均粒子径が  $5 \sim 50 \text{ nm}$  である、請求項6に記載の分散液。

[請求項8]           請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の微粒子、又は請求項 6 若しくは 7 に記載の分散液を含む消臭剤。

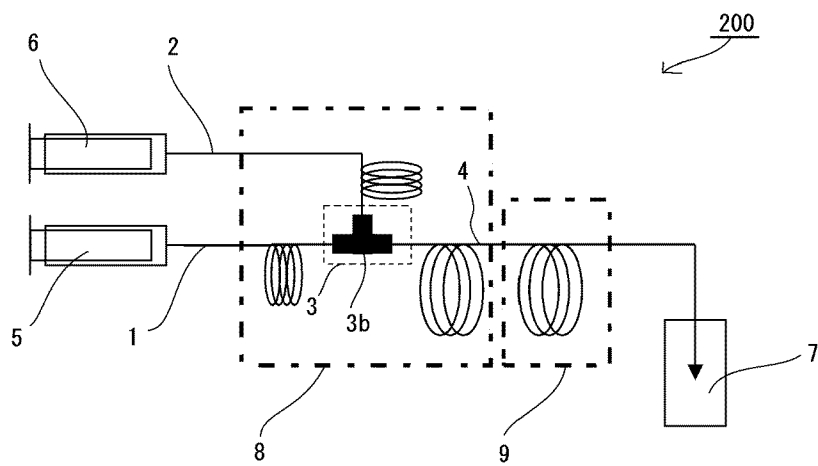
[図1]



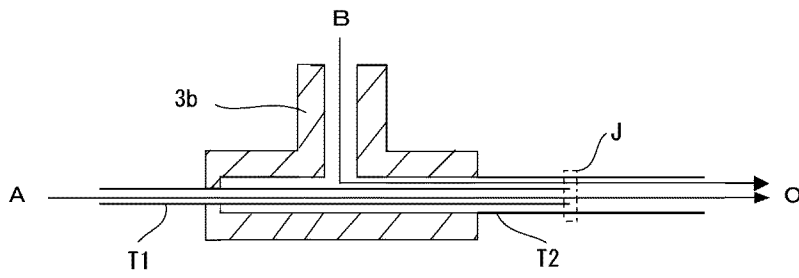
[図2]



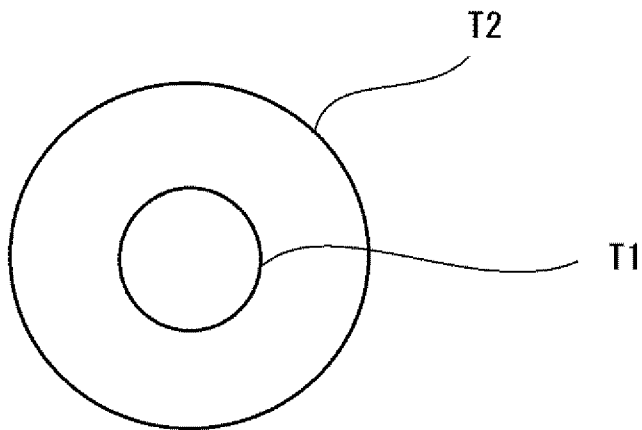
[図3]



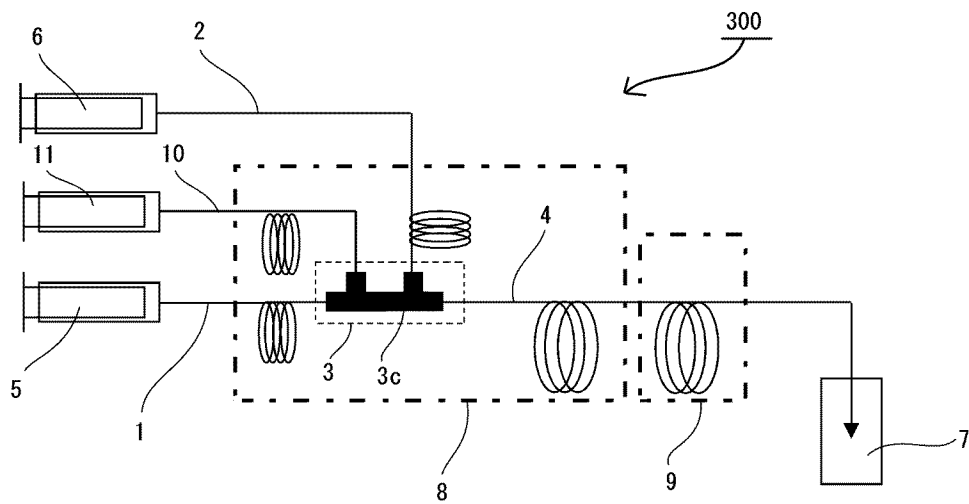
[図4]



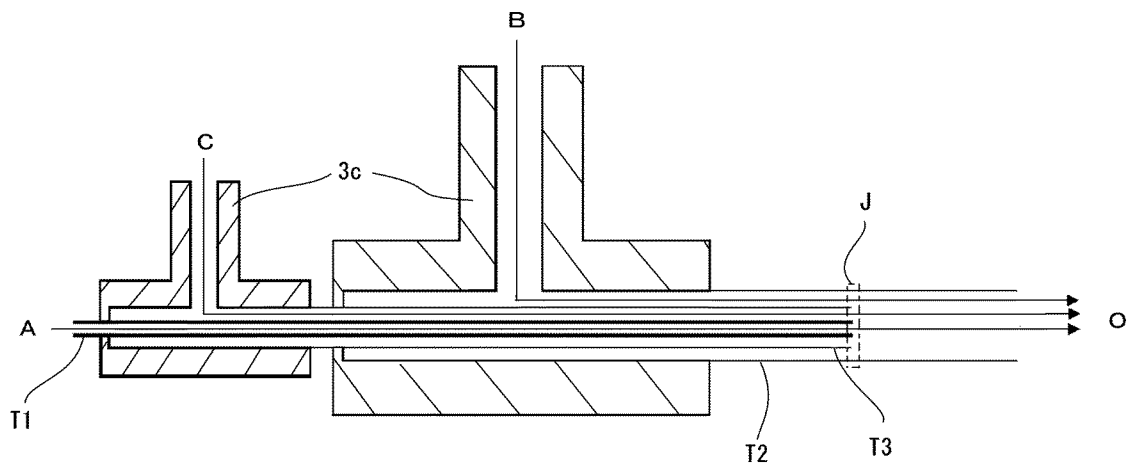
[図5]



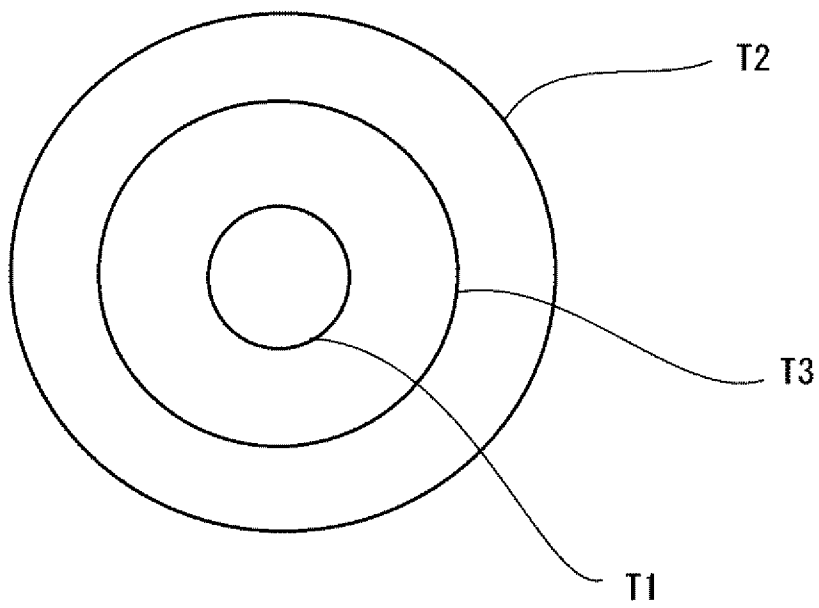
[図6]



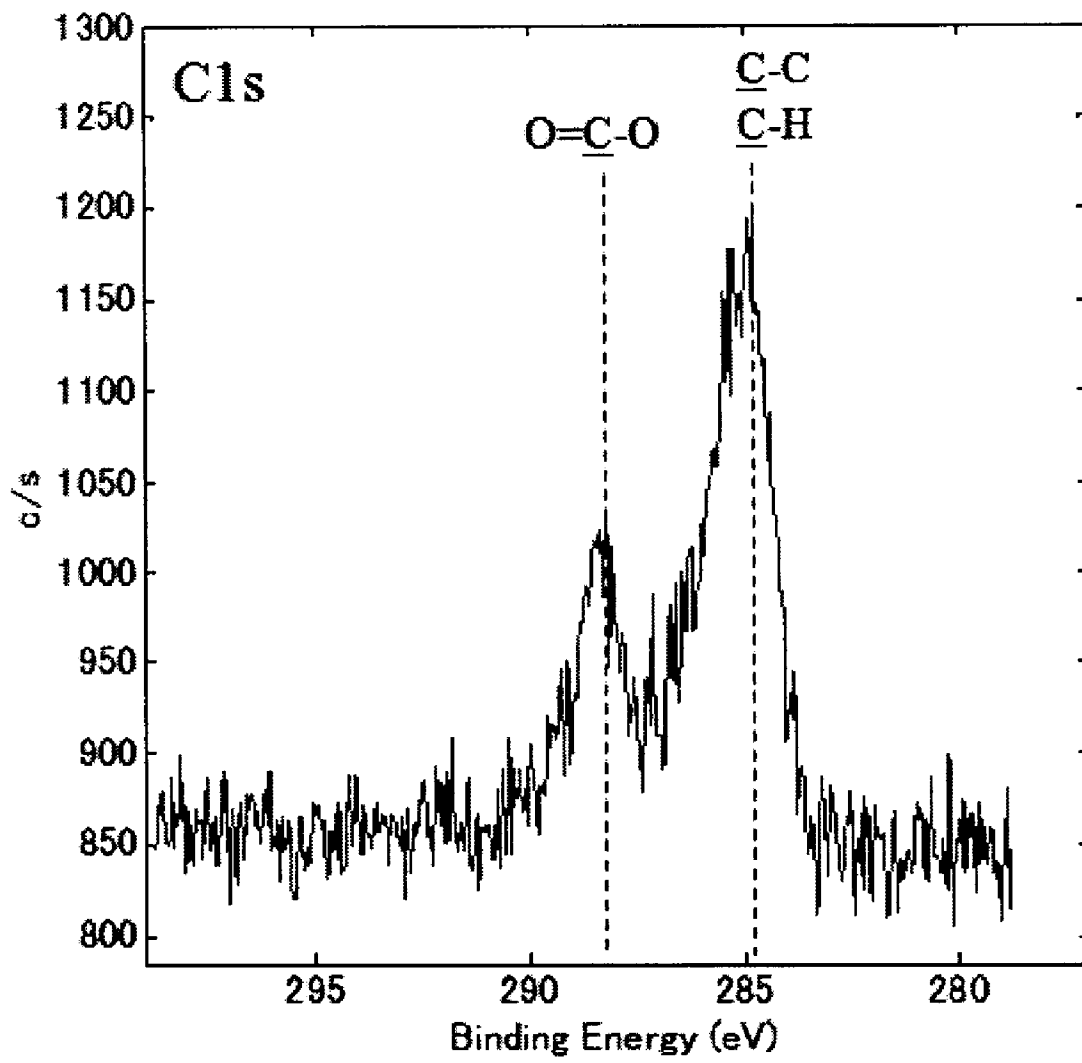
[図7]



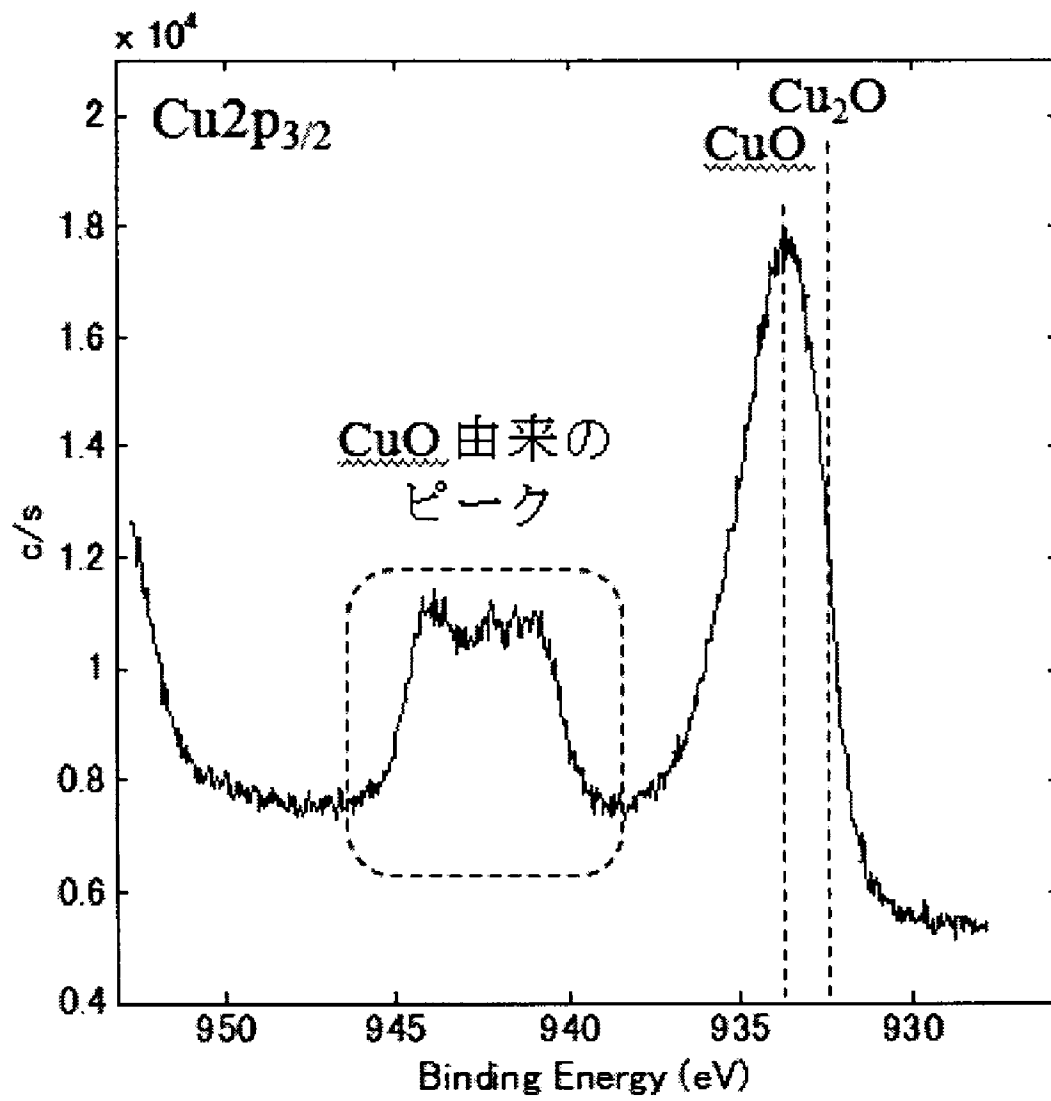
[図8]



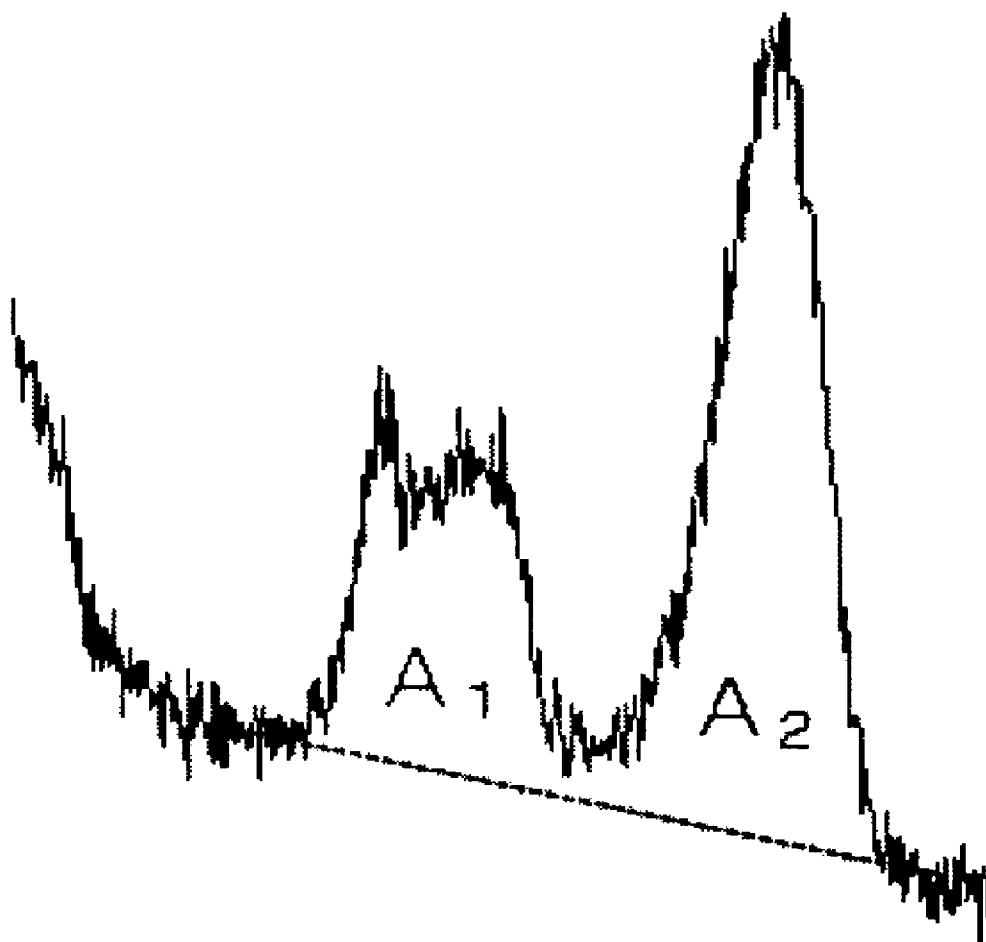
[図9]



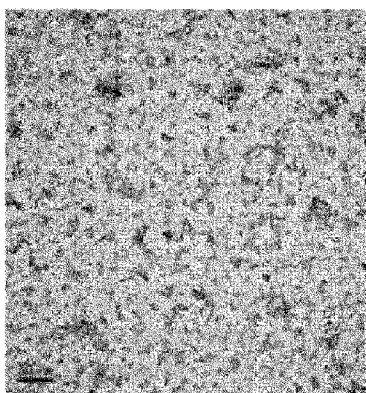
[図10]



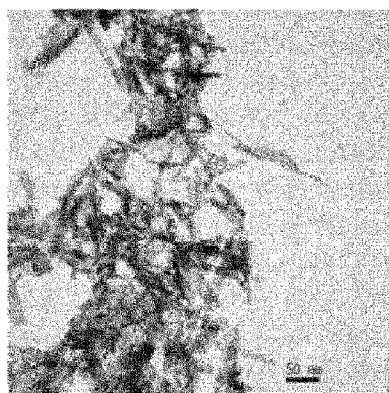
[図11]



[図12]



微粒子 1



微粒子 4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/037885

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01G3/02 (2006.01) i, A61L9/01 (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. C01G3/02, A61L9/01

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 | 1971-2017 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2017 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2017 |

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

JSTPlus (JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2016-160124 A (FUJIFILM CORP.) 05 September 2016, claims 1, 4, paragraphs [0040], [0048], examples 1, 4, fig. 1 (Family: none)                                                                                                                                                                              | 1-7<br>8              |
| X<br>Y    | BALAMURUGAN, B. et al., "Surface-modified CuO layer in size-stabilized single-phase Cu <sub>2</sub> O nanoparticles", Applied Physics Letters, October 2001, Vol. 79, No. 19, pp. 3176-3178, DOI: 10.1063/1.1416478, in particular, abstract, page 3176, right column, line 11 to page 3178, line 9, fig. 3, 4 | 1, 3<br>8             |



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  
18 December 2017 (18.12.2017)

Date of mailing of the international search report  
09 January 2018 (09.01.2018)

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/JP2017/037885

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 63-226357 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 21 September 1988, claims, example 1, table 1 (Family: none)                                                                                                         | 8                     |
| A         | WO 2004/050559 A1 (ASAHI KASEI CORPORATION) 17 June 2004, page 24, line 29 to page 25, line 5, examples 1, 5, 6 & US 2006/0098065 A1, paragraphs [0130], [0131], examples 1, 5, 6 & KR 10-2005-0084099 A & CN 1720196 A | 1-8                   |
| A         | JP 11-507982 A (AMERICAN CHEMET CORPORATION) 13 July 1999, claims, examples & US 5707438 A, claims, examples & WO 1997/031054 A1 & EP 882090 A1                                                                         | 1-8                   |
| A         | JP 2009-1474 A (DOWA HOLDINGS CO., LTD.) 08 January 2009, claims, examples (Family: none)                                                                                                                               | 1-8                   |
| A         | JP 2009-84678 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 23 April 2009, claims, paragraph [0031], table 1, examples & US 2010/0282022 A1, claims, paragraph [0031], table 1, examples & KR 10-2009-0032839 A               | 1-8                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01G3/02 (2006.01)i, A61L9/01 (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. C01G3/02, A61L9/01

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 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017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), CPlus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>Y          | JP 2016-160124 A (富士フイルム株式会社) 2016.09.05, 請求項 1, 4, [0040], [0048], 実施例 1, 4, 図 1 (ファミリーなし)                                                                                                                                                               | 1-7<br>8       |
| X<br>Y          | BALAMURUGAN, B. et al., Surface-modified CuO layer in size-stabilized single-phase Cu <sub>2</sub> O nanoparticles, Applied Physics Letters, 2001.10, Vol.79, No.19, p.3176-3178, DOI:10.1063/1.1416478, 特に, 要約, 第 3176 頁右欄第 11 行-第 3178 頁第 9 行, FIG 3, 4 | 1, 3<br>8      |

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

18.12.2017

国際調査報告の発送日

09.01.2018

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)

大城 公孝

4 G

4488

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                              |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 63-226357 A (三菱重工業株式会社) 1988. 09. 21, 特許請求の範囲, 実施例 1, 第 1 表 (ファミリーなし)                                                                                                     | 8              |
| A                     | WO 2004/050559 A1 (旭化成株式会社) 2004. 06. 17, 第 24 頁第 29 行 - 第 25 頁第 5 行, 実施例 1, 5, 6 & US 2006/0098065 A1 [0130], [0131], EXAMPLE 1, 5, 6 & KR 10-2005-0084099 A & CN 1720196 A | 1-8            |
| A                     | JP 11-507982 A (アメリカン ケメット コーポレーション) 1999. 07. 13, 特許請求の範囲, 実施例 & US 5707438 A 特許請求の範囲, 実施例 & WO 1997/031054 A1 & EP 882090 A1                                               | 1-8            |
| A                     | JP 2009-1474 A (DOWAホールディングス株式会社) 2009. 01. 08, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)                                                                                                       | 1-8            |
| A                     | JP 2009-84678 A (三星電機株式会社) 2009. 04. 23, 特許請求の範囲, [0031], 表 1, 実施例 & US 2010/0282022 A1 特許請求の範囲, [0031], 表 1, 実施例 & KR 10-2009-0032839 A                                     | 1-8            |