(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
2011 年 3 月 24 日(24.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/034023 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 29/035 (2006.01) *C01B 37/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065729

(22) 国際出願日: 2010 年 9 月 13 日(13.09.2010)

(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 2009-212877 2009 年 9 月 15 日(15.09.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人広島大学(HIROSHIMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7398511 広島県東広島市鏡山一丁目３番２号 Hiroshima (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 犬丸 啓(INUMARU Kei) [JP/JP]; 〒7398527 広島県東広島市鏡山一丁目４番１号 国立大学法人広島大学大学院工学研究科内 Hiroshima (JP). 窪田 雄之(KUBOTA Yuji) [JP/JP]; 〒7398527 広島県東広島市鏡山一丁目４番１号 国立大学法人広島大学大学院工学研究科内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 木村 満(KIMURA Mitsuru); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町二丁目７番地 協販ビル２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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: PROCESS FOR PRODUCTION OF MICROPARTICULATE COMPLEX

(54) 発明の名称 : 微粒子複合体の製造方法

[図1]

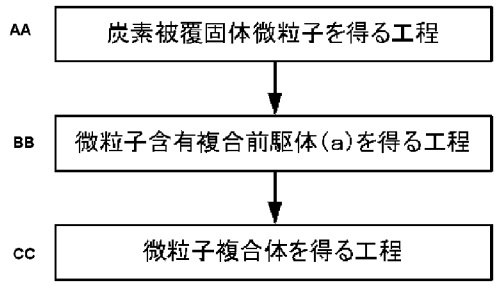


FIG. 1:
AA STEP OF PRODUCING CARBON-COATED SOLID MICROPARTICLES
BB STEP OF PRODUCING MICROPARTICLE-CONTAINING COMPOSITE PRECURSOR (a)
CC STEP OF PRODUCING MICROPARTICLE COMPLEX

(57) **Abstract**: Disclosed is a process for producing a microparticulate complex, which enables the production of a microparticulate complex that can be decomposed at almost the same decomposition rate as that of an organic substance such as an alcohol or an aldehyde by using titanium dioxide alone as solid microparticles. The process for producing a microparticulate complex comprises the steps of: coating the solid microparticles with carbon to produce carbon-coated solid microparticles; adding a component capable of producing a porous material to a synthetic medium containing the carbon-coated solid microparticles and mixing the resulting mixture to form a complex of the carbon-coated solid microparticles and the component capable of producing a porous material, thereby producing a microparticle-containing composite precursor (a); and burning the microparticle-containing composite precursor (a) to remove carbon from the microparticle-containing composite precursor (a), thereby producing a microparticulate complex comprising the solid microparticles and the porous material.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/034023 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

固体微粒子として二酸化チタンを用いた場合、二酸化チタン単体によるアルコールやアルデヒド等の有機物質の分解速度とほぼ同様の分解能を備える微粒子複合体を製造することができる微粒子複合体の製造方法を提供することを目的とする。微粒子複合体の製造方法は、固体微粒子を炭素で被覆して炭素被覆固体微粒子を得る工程と、前記炭素被覆固体微粒子を含む合成媒体中に多孔体を生成可能な成分を添加し、混合することにより、前記炭素被覆固体微粒子と前記多孔体を生成可能な成分とを複合化させて微粒子含有複合前駆体（ａ）を得る工程と、前記微粒子含有複合前駆体（ａ）を焼成し、前記炭素を消失させて、前記固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体を得る工程と、から構成される。

明　細　書

発明の名称 ： 微粒子複合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、微粒子複合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 固体微粒子は、そのサイズ、高い表面積を利用して工業的に様々な局面で用いられる。特に、直径がマイクロメートル以下の固体微粒子は、重量あたりの表面積が大きいため、光触媒等の触媒への様々な応用がなされている。

[0003] 有機分子や無機分子の変換や分解を行う触媒への固体微粒子の応用では、金属、金属酸化物、金属窒化物を問わず、触媒活性を有する物質が固体微粒子の形状で利用された場合には、触媒活性が増大することが知られている。

[0004] 光触媒においても、活性物質を固体微粒子化することにより性能の向上が図られている。しかし、固体微粒子は一般にその粒子径が小さくなるほど不安定化し、単独では十分な熱安定性が得られないことが多い。すなわち、加熱により固体微粒子の結晶相の変化・粒子成長・固体微粒子間の融合・表面積の低下などさまざまな現象が起こり、その性能を低下させる。

[0005] 通常、これらを防ぐために、メソポーラスシリカやゼオライト等、高表面積の多孔体担体上に二酸化チタン等の固体微粒子を分散担持することが行なわれている。多孔体に固体微粒子を担持させる方法として、例えば、特許文献１、２に開示された方法がある。

[0006] 特許文献１では、固体微粒子を、多孔体が生成する前の合成媒体中に分散させ、その後合成媒体中で多孔体を生成させることにより微粒子複合体を得る方法が開示されている。

[0007] また、特許文献２では、所謂ドライゲルコンバージョン法を用い、結晶性多孔体と固体微粒子との微粒子複合体を得る方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００５－３１４２０８号公報

特許文献2：特開２００９－１５５１７８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献１及び特許文献２の製造方法を用い、また固体微粒子として二酸化チタンを用いた場合、得られた微粒子複合体のアルコールやアルデヒド等の有機物質の分解速度は、二酸化チタン単体のものと比べて低い。触媒活性の観点からして、ここに未だ改善の余地があった。

[0010] 本発明は、上記事項に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、固体微粒子として二酸化チタンを用いた場合、二酸化チタン単体によるアルコールやアルデヒド等の有機物質の分解速度とほぼ同様の分解能を備える微粒子複合体を製造することができる微粒子複合体の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

[0011] 本発明の第１の観点に係る微粒子複合体の製造方法は、

固体微粒子を炭素で被覆して炭素被覆固体微粒子を得る工程と、

前記炭素被覆固体微粒子を含む合成媒体中に多孔体を生成可能な成分を添加し、混合することにより、前記炭素被覆固体微粒子と前記多孔体を生成可能な成分とを複合化させて微粒子含有複合前駆体（ａ）を得る工程と、

前記微粒子含有複合前駆体（ａ）を焼成し、前記炭素を消失させて、前記固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体を得る工程と、

を含むことを特徴とする。

[0012] 本発明の第２の観点に係る微粒子複合体の製造方法は、

固体微粒子を炭素で被覆して炭素被覆固体微粒子を得る工程と、

前記炭素被覆固体微粒子を含む合成媒体中に多孔体を生成可能な成分を添加し、混合することにより、前記炭素被覆固体微粒子と前記多孔体を生成可能な成分とを複合化させて微粒子含有複合前駆体（ａ）を得る工程と、

前記微粒子含有複合前駆体（ａ）を加熱水蒸気雰囲気中もしくは液体の水

存在下で加熱熟成させて微粒子含有複合前駆体（ｂ）を得る工程と、

前記微粒子含有複合前駆体（ｂ）を焼成し、前記炭素を消失させて、前記固体微粒子と結晶性多孔体とを含有する微粒子複合体を得る工程と、

を含むことを特徴とする。

[0013] また、前記固体微粒子に有機物を吸着させ、前記有機物を炭化させて前記炭素被覆固体微粒子を得ることが好ましい。

[0014] また、前記有機物を非酸素雰囲気下で加熱して炭化させてもよい。

[0015] また、脱水剤を用いて前記有機物を炭化させてもよい。

[0016] また、前記固体微粒子として酸化チタンを用いることが好ましい。

[0017] また、前記多孔体を生成可能な成分として、テトラ炭化水素オキシシラン、シリカ、シリカアルミナ、シリカゲル、水ガラス、及び、フュームドシリカからなる群から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明の第１の観点に係る微粒子複合体の製造方法では、二酸化チタン等の固体微粒子表面を炭素で被覆し、この炭素被覆固体微粒子を用いて微粒子含有複合前駆体（ａ）を形成し、微粒子含有複合前駆体（ａ）を焼成して被覆した炭素を消失させることで、固体微粒子と多孔体を含有する微粒子複合体を形成している。また、本発明の第２の観点に係る微粒子複合体の製造方法では、上記微粒子含有複合前駆体（ａ）を用い、所謂ドライゲルコンバージョン法により微粒子含有複合前駆体（ｂ）を得て、これを焼成して被覆した炭素を消失させることで、固体微粒子と結晶性多孔体を含有する微粒子複合体を形成している。このようにして得られた微粒子複合体では、多孔体に吸着された有害物質等の二酸化チタンへの移動速度が高く、吸着された有害物質等が速やかに固体微粒子に運ばれて分解される。このように、本発明に係る微粒子複合体の製造方法では、二酸化チタン単体による有害物の分解速度とほぼ同様の分解能を備え、触媒活性の高い微粒子複合体を得られる利点がある。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施の形態１に係る微粒子複合体の製造方法の工程図である。

[図2]実施の形態２に係る微粒子複合体の製造方法の工程図である。

[図3]ドライゲルコンバージョン法を行うための装置の概念図である。

[図4]実施例１の２－プロパノールの分解実験において、（Ａ）は２－プロパノールの濃度変化、（Ｂ）はアセトンの濃度変化、（Ｃ）は二酸化炭素の濃度変化を示すグラフである。

[図5]実施例２の２－プロパノールの分解実験において、（Ａ）は２－プロパノールの濃度変化、（Ｂ）はアセトンの濃度変化、（Ｃ）は二酸化炭素の濃度変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] （実施の形態１）

実施の形態１に係る微粒子複合体の製造方法は、図１の工程図に示すように、炭素被覆固体微粒子を得る工程と、微粒子含有複合前駆体（ａ）を得る工程と、微粒子複合体を得る工程と、から構成される。以下、各工程について詳細に説明する。

[0021] （炭素被覆固体微粒子を得る工程）

まず、炭素被覆固体微粒子を得る工程について説明する。固体微粒子の表面に炭素を被覆することができれば、特に限定されることはない。例えば、固体微粒子の表面に炭素を被覆する方法として、以下の方法が挙げられる。

[0022] 有機物を固体微粒子表面に吸着させた後、有機物を炭素に変換することにより、固体微粒子表面に炭素を被覆することができる。

[0023] 有機物として、アルカン、アルケン、アルコール、エステル、エーテルなどの含酸素化合物の他、ピリジン、アニリン、アミンなどの含窒素化合物も用いることができる。また、ベンゼン環、ピリジン環、ナフタレン環などを含む芳香族化合物に、窒素、酸素が結合している有機物を用いてもよい。

[0024] 有機物は分子の状態で固体微粒子表面に吸着させてもよく、固体微粒子表面にて重合反応を生じさせ、高分子の状態で被覆させてもよい。固体微粒子存在下で、有機物モノマーを重合させることにより、有機物の高分子を固体

微粒子に被覆させることができる。

[0025] また、有機物の高分子を溶媒に分散或いは溶解させた溶液に固体微粒子を含浸することにより、固体微粒子表面に有機物の高分子を被覆してもよい。用いる溶媒は有機溶媒でも水性溶媒でもよく、有機物に応じて適宜選択すればよい。たとえば、水溶性の高分子として、エーテル結合やエステル結合をもつ高分子や、ポリビニルアルコールのように水酸基をもつ高分子を用いた場合、水性溶媒を用いればよい。高分子としては、上述した有機物を重合させたものを用いればよい。

[0026] 固体微粒子表面に吸着させた有機物を炭素に変換する方法として、次のものを用いてよい。有機物を被覆した固体微粒子を酸素の非存在下、例えば、窒素ガスや不活性ガス気流中、或いは真空中にて加熱することにより、あらゆる有機物を炭化することができる。この方法により、固体微粒子表面を炭素で被覆した炭素被覆固体微粒子を得ることができる。

[0027] また、加熱もしくは非加熱で、吸着させた有機物を種々の薬品と化学反応させて炭化させてもよい。例えば、ショ糖のような糖質等の有機物を固体微粒子表面に吸着させた場合、常温で濃硫酸等の脱水剤と有機物とを反応させることで、加熱することなく容易に炭化させることができる。

[0028] 固体微粒子としては、マグネシア、アルミナ、シリカ、リン酸アルミニウム、ホウ素、炭素、窒化シリコン、窒化アルミニウムなど無機の酸化物、塩化物、窒化物、ホウ化物、炭化物、硫化物を用いてよい。また、この他、ポリエチレンなどの樹脂の粒子など、有機物を用いることも可能であるが、特に光触媒機能を有する微粒子であることが好ましい。

[0029] 光触媒機能を有する微粒子（以下、光触媒微粒子）としては、半導体としての特性を有し光触媒特性を持つとされるものであれば、あらゆるものが使用可能である。なかでも、金属硫化物や金属酸化物が好ましく、チタニア、ジルコニア、酸化ニオブ、酸化タングステン等の金属酸化物が最も好ましい。具体的なものとしては、TiO_2，$SrTiO_3$，WO_3，Fe_2O_3，Bi_2O_3，MoS_2，CdS，CdSe，GaP，GaAs，$MoSe_2$，CdTe

，Nb_2O_5，Ta_2O_5，ＮｂとＴａの複合酸化物の他、$H_3PW_{12}O_{40}$や$H_3PMo_{12}O_{40}$などのヘテロポリ酸及びそれらの塩などを挙げることができる。なかでも、光触媒活性が高いことが知られているTiO_2（二酸化チタン）が好ましい。なお、光触媒微粒子としては、凝集していない細かい粒子状のもの（例えば独デグサ社製のＰ－２５）を用いることが好ましい。

[0030] 固体微粒子としては、平均粒径が２ｎｍ以上５００００ｎｍ以下の細孔を形成するものであることが好ましい。下限としては、５ｎｍ以上がより好ましく、１０ｎｍ以上がさらに好ましい。上限としては、５００００ｎｍ以下がより好ましく、１０００ｎｍ以下がさらに好ましい。固体微粒子の平均粒径が上記範囲より小さいと、固体微粒子の結晶性が悪く、光触媒活性が低くなる。また、平均粒径が上記範囲より大きいと固体微粒子の重量あたりの表面積が小さくなるため、触媒活性の低下につながるからである。

[0031] （微粒子含有複合前駆体（ａ）を得る工程）

続いて、微粒子含有複合前駆体（ａ）を得る工程について説明する。

[0032] 上述のようにして得られた炭素被覆固体微粒子を含む合成媒体中に、多孔体を生成可能な成分を添加し、混合する。これにより、炭素被覆固体微粒子と多孔体を生成可能な成分とを複合化させて微粒子含有複合前駆体（ａ）を得ることができる。

[0033] 合成媒体としては、水性媒体であることが好ましい。水性媒体として、例えば、ｐＨを調整する目的で水にアンモニア、水酸化ナトリウム等が添加された媒体が挙げられる。合成媒体のｐＨは、９～１２、若しくは１～５であることが好ましい。ｐＨが前記範囲内であるとシリカが容易に析出する。

[0034] 多孔体を生成可能な成分として、多孔体を形成するものであれば特に限られるものではないが、珪素化合物を用いることが好ましい。珪素化合物としては、テトラ炭化水素オキシシラン、シリカ、シリカアルミナ、シリカゲル、水ガラスおよびフュームドシリカからなる群から選択される少なくとも１種の珪素化合物であることが好ましい。具体的には、テトラアルコキシシラン、テトラハロゲン化シランが挙げられる。これに他の金属のアルコキシド

や塩化物を加えてもよい。中でもテトラエトキシシランが好ましい。これらの珪素化合物はシリカを容易に生成するためである。

[0035] また、合成媒体中に界面活性剤を含有させておいてもよい。界面活性剤としては、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、水酸化テトラアルキルアンモニウムおよびハロゲン化テトラアルキルアンモニウムからなる群から選択される少なくとも１種の界面活性剤を用いるとよい。

[0036] 中でもテトラアルキルアンモニウムブロミド、テトラアルキルアンモニウムクロリド、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマーがより好ましいが、メソポーラスシリカの合成に一般に用いられているものであれば好適に用いることができる。具体的には、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド等が好ましい。これらの界面活性剤はメソ細孔を効率よく生成させるためである。

[0037] 炭素被覆固体微粒子を含む合成媒体を得る際に、合成媒体中に炭素被覆固体微粒子を添加し、超音波を照射して炭素被覆固体微粒子を合成媒体中に分散させることが好ましい。

[0038] 炭素被覆固体微粒子を含む合成媒体に多孔体を生成可能な成分を添加した後、混合する際の温度は、０～９０℃であることが好ましく、２０～５０℃であることがより好ましい。また混合に要する時間は、通常０．５秒～５時間、混合後に熟成させる時間は通常０～１０時間、好ましくは０．５～３時間である。前記範囲内ではシリカが効率よく生成し熟成されるためである。

[0039] 反応終了後、合成媒体からろ過等で生成物を取り出し、イオン交換水等で洗浄し、乾燥させることで、微粒子含有複合前駆体（ａ）を得ることができる。

[0040] （微粒子複合体を得る工程）

続いて、微粒子複合体を得る工程について説明する。上述のようにして得られた微粒子含有複合前駆体（ａ）を焼成することで、固体微粒子の表面を被覆している炭素を消失させて、微粒子複合体を得ることができる。

[0041] 焼成する際の温度は、４００～７００℃であることが好ましく、４５０～６００℃であることがより好ましい。また、焼成時間は、通常１～２０時間であり、２～８時間とすることがより好ましい。上記条件下で焼成を行うことで、固体微粒子の表面を被覆している炭素、及び、界面活性剤を消失させることができるとともに、多孔体の骨格をつくる化学結合を効率よく生成させることができる。

[0042] （実施の形態２）

続いて、実施の形態２に係る微粒子複合体の製造方法について説明する。実施の形態２に係る微粒子複合体の製造方法は、図２に示すように、炭素被覆固体微粒子を得る工程と、

微粒子含有複合前駆体（ａ）を得る工程、微粒子含有複合前駆体（ｂ）を得る工程と、微粒子複合体を得る工程と、から構成される。以下、各工程について詳細に説明する。

[0043] 炭素被覆固体微粒子を得る工程、及び、微粒子含有複合前駆体（ａ）を得る工程については、前述した実施の形態１と同様であるため、説明を省略する。

[0044] （微粒子含有複合前駆体（ｂ）を得る工程）

[0045] 微粒子含有複合前駆体（ａ）を加熱水蒸気雰囲気中もしくは液体の水存在下で、加熱熟成させることにより微粒子含有複合前駆体（ｂ）を得ることができる。この工程は、所謂ドライゲルコンバージョン法で行うとよい。ドライゲルコンバージョン法とは、ゼオライト合成の原料混合物を乾燥することにより得たドライゲルを水蒸気等で処理することによりゼオライトを結晶化する方法である。

[0046] 本工程を経て得られる微粒子複合体では、多孔体が結晶性多孔体として形成される。なお、ドライゲルコンバージョン法を行うための装置の概念図の一例を図３に示す。

[0047] 本工程において、加熱熟成を行う際の温度は、１００～２５０℃であることが好ましく１２０～２００℃であることがより好ましい。また、加熱熟成

を行う時間は、通常０～１０００時間であり、２～２００時間であることがより好ましい。

[0048] また、加熱熟成を、多孔体の鋳型剤となる有機物の存在下で行うことが好ましい。鋳型剤となる有機物の存在下で加熱熟成を行うと多孔体が生成しやすくなる。

[0049] 鋳型剤となる有機物として、水酸化テトラ炭化水素アンモニウムおよびハロゲン化テトラ炭化水素アンモニウムからなる群から選択される少なくとも１種の有機物を用いることが好ましく、テトラアルキルアンモニウムブロミドおよびテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドからなる群から選択される少なくとも１種の有機物を用いることがより好ましい。具体的には、テトラプロピルアンモニウムブロミドおよびテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドからなる群から選択される少なくとも１種の有機物を用いることが特に好ましい。

[0050] なお、本工程において、鋳型剤となる有機物を共存させる方法としては、例えば、微粒子含有複合前駆体（ａ）を、鋳型剤となる有機物を含む水溶液に添加し、超音波を照射することにより微粒子含有複合前駆体（ａ）を溶液中に分散させた後に、この溶液を蒸発乾固する方法が挙げられる。

[0051] また、本工程の前に、微粒子含有複合前駆体（ａ）を得る工程で界面活性剤を用いた場合には、この界面活性剤を除去する工程を加えてもよい。例えば、用いた界面活性剤の抽出が可能な溶媒に、微粒子含有複合前駆体（ａ）を加えて攪拌することにより、界面活性剤を除去することができる。

[0052] （微粒子複合体を得る工程）

上述のようにして得られた微粒子含有複合前駆体（ｂ）を焼成することで、固体微粒子と結晶性多孔体とを含有する微粒子複合体を得ることができる。微粒子含有複合前駆体（ｂ）を生成する際の焼成温度は、４００～７００℃であることが好ましく、４５０～６００℃であることがより好ましい。また、焼成時間は０．５～３０時間であり、１～１０時間であることがより好ましい。上記条件で焼成を行うことにより、効率よく固体微粒子の表面に被

覆した炭素、及び、鋳型剤となる有機物を除去できるうえ、結晶性多孔体の骨格をつくる化学結合を効率よく生成させることができる。

[0053] 実施の形態１及び２で説明した微粒子複合体の製造方法では、良好な結晶性の固体微粒子、即ち触媒活性の高い固体微粒子をそのまま用いることができるので、触媒活性の高い微粒子複合体を形成することができる。

[0054] そして、得られた微粒子複合体は、各種触媒として用いることができ、微粒子複合体を単独で用いてもよく、金属酸化物等の担体等と共に用いてもよい。

[0055] 微粒子複合体を含む触媒は、固体微粒子が金属化合物、より好ましくはTiO_2を含む場合には、光分解反応触媒として好適に用いることができる。このような微粒子複合体を含む触媒を用いる態様としては、例えば、アルコールやアルデヒドなどの有機物質等の試料を含む気体に、触媒が接触し得る状態で保持する態様が挙げられる。多孔体が有機物質等を吸着するとともに、固体微粒子が活性化する波長の光を触媒に照射することにより、固体微粒子が有機物質を速やかに変換、分解することになる。有機物質としては、具体的にはアセトアルデヒドや２－プロパノールが挙げられる。

[0056] また、微粒子複合体を含む触媒は、固体微粒子として金属の微粒子を含有する場合には、水素還元反応触媒、脱硝反応触媒、脱一酸化炭素反応触媒等として好適に用いられる。微粒子複合体に含まれる固体微粒子としては、Ｐｔ，Ｐｄ，Ｒｕ，Ｒｈ，Ｉｒ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｚｎ，Ｃｏ，Ｍｏ等の金属粒子やその酸化物、酸化チタン担持酸化バナジウム等の一般に触媒として用いられている粒子を用いることができるので、このような固体微粒子を用いて得られた微粒子複合体を含む触媒は、それぞれの固体微粒子に由来する触媒活性を有し、固体微粒子に応じた様々な反応触媒として用いることができる。

実施例 1

[0057] 固体微粒子として二酸化チタンを用い、実施の形態１に係る微粒子複合体の製造方法で、微粒子複合体を製造し、２－プロパノールの分解実験を行った。

[0058] （微粒子複合体の製造）

TiO_2（製品名：Ｐ－２５、Ｄｅｇｕｓｓａ（デグサ）製、粒子直径２０～３０ｎｍ）（以下、Ｐ－２５と記す）を２時間真空乾燥させた。

[0059] １Ｍ塩酸水溶液（２００ｍＬ）に界面活性剤ドデシル硫酸ナトリウム（４．６１ｇ）を溶解し、Ｐ－２５（３．０ｇ）およびアニリン（３．６８ｇ）を加えて攪拌した。この溶液に重合開始剤としてペルオキソ二硫酸アンモニウム（２．２８ｇ）を加えて２時間攪拌した。ポリアニリンの形成によって溶液の色は白から青、そして緑へと変化した。生成物を遠心分離によって回収し、エタノールで洗浄した後、７０℃で乾燥させて粉末を得た。

[0060] 得られた粉末を窒素気流下４５０℃で１２時間加熱し、Ｐ－２５に吸着させたポリアニリンを炭化させ、黒色粉末の炭素被覆固体微粒子を得た。以下、得られた黒色粉末をＣａｒｂｏｎＰ２５と記す。

[0061] 界面活性剤ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（０．８６ｇ）をイオン交換水（４６ｇ）に加温しながら溶解した後、２８％アンモニア水を加えてｐＨを１１．８に調整した。この溶液に炭素被覆したＣａｒｂｏｎＰ２５を１．５４ｇ加え、超音波を２０分間かけて分散させた。

[0062] この溶液を激しく攪拌しながら、テトラエトキシシラン（$Si(OC_2H_5)_4$）（３．３８ｇ）を一気に加えた。これにより、テトラエトキシシランの加水分解が起こり、界面活性剤のミセルの周りにシリカが形成された。

[0063] この混合溶液を１時間攪拌した後、ろ過して生成物を回収し、イオン交換水で洗浄した後、７０℃で乾燥させて、微粒子含有複合前駆体（ａ）を得た。

[0064] この微粒子含有複合前駆体（ａ）を４５０℃で６時間焼成し、界面活性剤及びＰ－２５表面に被覆されている炭素を消失させ、白色粉末の微粒子複合体であるメソポーラスシリカ－TiO_2複合体を得た。以下、これをＣａｒｂｏｎＮＣと記す。ＣａｒｂｏｎＮＣの表面積は４２４m^2g^{-1}であった。

[0065] また、参考例として、炭素被覆を行わなかった以外、上記同様に行って、白色粉末の微粒子複合体を得た。以下、この微粒子複合体をＮＣと記す。こ

のＮＣの比表面積は、４０９$m^2 g^{-1}$であった。

[0066] （２－プロパノールの分解実験）

上記で生成したＣａｒｂｏｎＮＣ、ＮＣ、及び、Ｐ－２５単体を用いて、２－プロパノールの分解をそれぞれ行った。

[0067] 外部からの光を遮断する密閉容器中にＣａｒｂｏｎＮＣと２－プロパノール（初期濃度５６８ｐｐｍ）を導入した。ＣａｒｂｏｎＮＣは、含有するＰ－２５の量が２０ｍｇになるように導入した。

[0068] ＣａｒｂｏｎＮＣを導入して９０分経過後、キセノンランプ（５００Ｗ）で紫外線を照射した。

[0069] ２－プロパノールは、アセトンを経て二酸化炭素に分解されるので、２－プロパノール、アセトン、及び二酸化炭素の各濃度の経時変化をガスクロマトグラフィーにて計測した。

[0070] 同様に、ＮＣ、及び、Ｐ－２５単体についても、それぞれＰ－２５の量が２０ｍｇになるように密閉容器中に導入し、２－プロパノールの分解を行い、２－プロパノール、アセトン、及び二酸化炭素の各濃度の経時変化を計測した。

[0071] それぞれの濃度変化を図４に示す。図４（Ａ）が２－プロパノールの濃度変化、図４（Ｂ）がアセトンの濃度変化、図４（Ｃ）が二酸化炭素の濃度変化である。

[0072] 図４（Ａ）を見ると、ＣａｒｂｏｎＮＣとＮＣは、多孔体であるメソポーラスシリカにより、ともに高い吸着能を示し、紫外線照射前における気相中の２－プロパノールをほとんど吸着していることがわかる。

[0073] また、図４（Ｂ）を見ると、反応中に生成するアセトンを外部に放出することなく、ほとんど吸着していることがわかる。

[0074] また、図４（Ｃ）を見ると、ＣａｒｂｏｎＮＣの二酸化炭素の生成速度は、Ｐ－２５単体とほぼ同等の速度を示し、炭素被覆を行わずに製造したＮＣよりも高い活性を示していることがわかる。

[0075] この結果から、炭素被覆の効果により、Ｐ－２５とメソポーラスシリカと

の密な複合化が実現し、吸着した有機分子のＰ－２５表面への移動速度を高め、Ｐ－２５単体と同様の触媒活性を示していると考えられる。

実施例 2

[0076] 固体微粒子として二酸化チタンを用い、実施の形態２に係る微粒子複合体の製造方法で、微粒子複合体を製造し、２－プロパノールの分解実験を行った。

[0077] （微粒子複合体の製造）

まず、実施例１と同様にして微粒子含有複合前駆体（ａ）を得た。

[0078] エタノール３９．２ｇに氷酢酸０．３０ｇを加えて０．１Ｍ酢酸／エタノール溶液を調製し、ここに乾燥させた微粒子含有複合前駆体（ａ）を加えて８０℃で２時間攪拌した。

[0079] これを濾過してエタノールで洗浄した後、７０℃で乾燥させた。この操作をもう一度繰り返し、界面活性剤ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドを取り除いた。

[0080] １０ｍＬのイオン交換水にテトラプロピルアンモニウムブロミド０．１ｇを溶かし、そこへ溶媒抽出によって界面活性剤を除去した微粒子含有複合前駆体（ａ）を０．５ｇ加え超音波で２０分間処理した。

[0081] この溶液を７０℃で乾固して粉末を得た。この粉末を図３の装置の概念図に示したオートクレーブ６内のポリテトラフルオロエチレンカップ２の上に置き、ポリテトラフルオロエチレン製の内筒５の底にイオン交換水９．５ｍＬとエチレンジアミン０．５ｍＬを入れ、１７５℃で７日間熟成させた。その後、生成物を遠心分離によって回収し、イオン交換水で洗浄後、７０℃で乾燥させた。

[0082] これを４５０℃で６時間焼成して、Ｐ－２５の表面に被覆されている炭素及び界面活性剤を消失させ、白色粉末の微粒子複合体であるシリカライト（ゼオライト）－TiO_2複合体を得た。以下、この白色粉末をＤＧＣ－ＣａｒｂｏｎＮＣと記す。ＤＧＣ－ＣａｒｂｏｎＮＣの比表面積は１８４$cm^2 g^{-1}$、そのミクロ孔容積は０．０５２$cm^3 g^{-1}$であった。

[0083] また、参考例として、炭素被覆を行わなかった以外、上記同様に行い、白色粉末の微粒子複合体を得た。以下、この微粒子複合体をＤＧＣ－ＮＣと記す。このＤＧＣ－ＮＣの比表面積は５１ｃｍ^{2}ｇ$^{-1}$、ミクロ孔容積は０．００９ｃｍ^{3}ｇ$^{-1}$であった。

[0084] （２－プロパノールの分解実験）

上記で生成したＤＧＣ－ＣａｒｂｏｎＮＣ、ＤＧＣ－ＮＣ、及び、Ｐ－２５単体を用いて、それぞれ２－プロパノールの分解を行った。

[0085] 外部からの光を遮断する密閉容器中に微粒子複合体と２－プロパノール（初期濃度５６８ｐｐｍ）を導入した。ＤＧＣ－ＣａｒｂｏｎＮＣは、含有するＰ－２５の量がそれぞれ２０ｍｇになるように導入した。

[0086] 導入して９０分経過後、キセノンランプ（５００Ｗ）で紫外線を照射した。実施例１と同様、２－プロパノール、アセトン、及び二酸化炭素の各濃度の経時変化をガスクロマトグラフィーにて計測した。

[0087] 同様に、ＤＧＣ－ＮＣ、及び、Ｐ－２５単体について、それぞれ含有するＰ－２５の量が２０ｍｇになるように密閉容器中に導入し、２－プロパノールの分解を行い、２－プロパノール、アセトン、及び二酸化炭素の各濃度の経時変化を計測した。

[0088] それぞれの濃度変化を図５に示す。図５（Ａ）が２－プロパノールの濃度変化、図５（Ｂ）がアセトンの濃度変化、図５（Ｃ）が二酸化炭素の濃度変化である。

[0089] 図５（Ａ）を見ると、ＤＧＣ－ＣａｒｂｏｎＮＣとＤＧＣ－ＮＣは、結晶性多孔体であるシリカライトにより、ともに高い吸着能を示し、紫外線照射前における気相中の２－プロパノールをほとんど吸着していることがわかる。また、図５（Ｂ）を見ると、２－プロパノールの分解で生じるアセトンもほとんど吸着していることがわかる。

[0090] また、図５（Ｃ）を見ると、ＤＧＣ－ＣａｒｂｏｎＮＣの二酸化炭素の生成速度は、Ｐ－２５単体とほぼ同等の速度を示し、炭素被覆を行わなかったＤＧＣ－ＮＣよりも高い活性を示していることがわかる。

[0091] この結果から、炭素被覆の効果により、Ｐ－２５とシリカライトとの密な複合化が実現し、吸着した有機分子のＰ－２５表面への移動速度を高め、Ｐ－２５単体と同様の触媒活性を示していると考えられる。

[0092] 本出願は、２００９年９月１５日に出願された日本国特許出願２００９－２１２８７７号に基づく。本明細書中に日本国特許出願２００９－２１２８７７号の明細書、特許請求の範囲、図面全体を参照として取り込むものとする。

産業上の利用可能性

[0093] 上記の製造方法で得られた微粒子複合体は、有機物質等の分解速度が高いので、有害な有機物質を速やかに分解でき、水や空気から極低濃度の有害物質を除去することができる。この技術は、あらゆる分野での浄化、有害物質除去に利用することができる。とくに空気中の有害物質を空気から吸着除去し、光照射下で効率的に分解できる。

符号の説明

[0094] １ 微粒子含有複合前駆体（ａ）

２ ポリテトラフルオロエチレンカップ

３ ステンレスメッシュ

４ イオン交換水，エチレンジアミン

５ 内筒

６ オートクレーブ

請求の範囲

[請求項1] 固体微粒子を炭素で被覆して炭素被覆固体微粒子を得る工程と、

前記炭素被覆固体微粒子を含む合成媒体中に多孔体を生成可能な成分を添加し、混合することにより、前記炭素被覆固体微粒子と前記多孔体を生成可能な成分とを複合化させて微粒子含有複合前駆体（ａ）を得る工程と、

前記微粒子含有複合前駆体（ａ）を焼成し、前記炭素を消失させて、前記固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体を得る工程と、

を含むことを特徴とする微粒子複合体の製造方法。

[請求項2] 固体微粒子を炭素で被覆して炭素被覆固体微粒子を得る工程と、

前記炭素被覆固体微粒子を含む合成媒体中に多孔体を生成可能な成分を添加し、混合することにより、前記炭素被覆固体微粒子と前記多孔体を生成可能な成分とを複合化させて微粒子含有複合前駆体（ａ）を得る工程と、

前記微粒子含有複合前駆体（ａ）を加熱水蒸気雰囲気中もしくは液体の水存在下で加熱熟成させて微粒子含有複合前駆体（ｂ）を得る工程と、

前記微粒子含有複合前駆体（ｂ）を焼成し、前記炭素を消失させて、前記固体微粒子と結晶性多孔体とを含有する微粒子複合体を得る工程と、

を含むことを特徴とする微粒子複合体の製造方法。

[請求項3] 前記固体微粒子に有機物を吸着させ、前記有機物を炭化させて前記炭素被覆固体微粒子を得ることを特徴とする請求項１又は２に記載の微粒子複合体の製造方法。

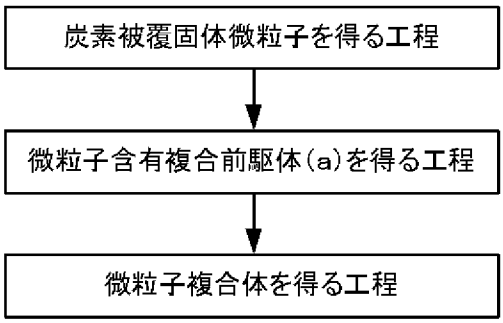
[請求項4] 前記有機物を非酸素雰囲気下で加熱して炭化させることを特徴とする請求項３に記載の微粒子複合体の製造方法。

[請求項5] 脱水剤を用いて前記有機物を炭化させることを特徴とする請求項３に記載の微粒子複合体の製造方法。

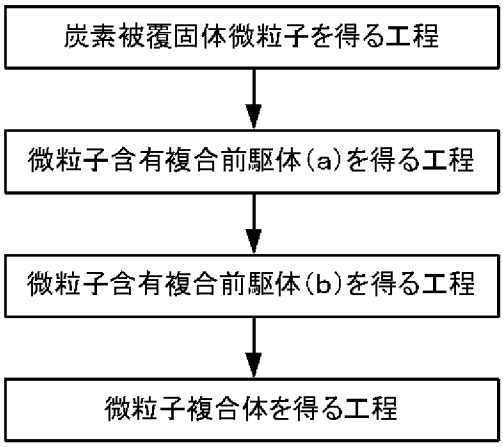
[請求項6] 前記固体微粒子として酸化チタンを用いることを特徴とする請求項１又は２に記載の微粒子複合体の製造方法。

[請求項7] 前記多孔体を生成可能な成分として、テトラ炭化水素オキシシラン、シリカ、シリカアルミナ、シリカゲル、水ガラス、及び、フュームドシリカからなる群から選択される少なくとも一種を用いることを特徴とする請求項１又は２に記載の微粒子複合体の製造方法。

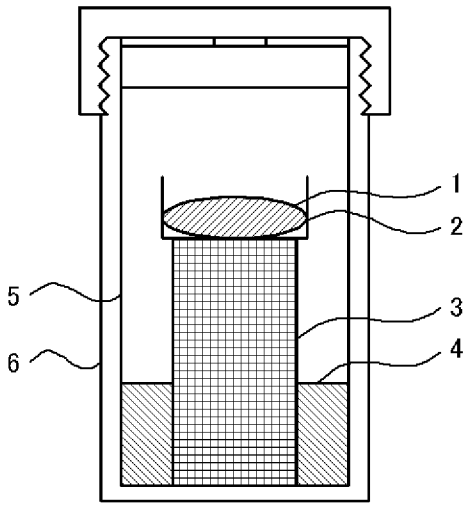
[図1]


炭素被覆固体微粒子を得る工程
微粒子含有複合前駆体(a)を得る工程
微粒子複合体を得る工程

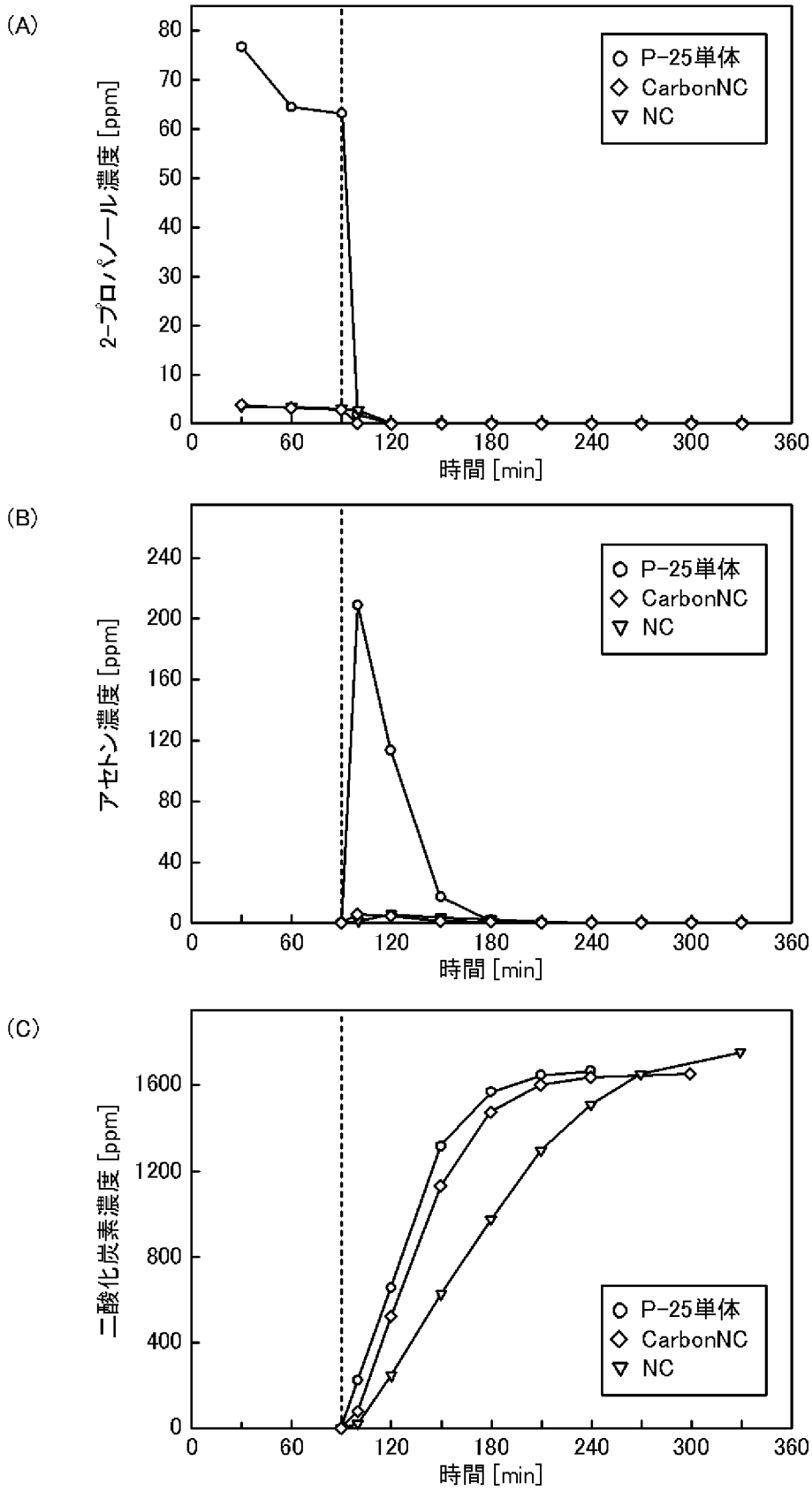
[図2]


炭素被覆固体微粒子を得る工程
微粒子含有複合前駆体(a)を得る工程
微粒子含有複合前駆体(b)を得る工程
微粒子複合体を得る工程

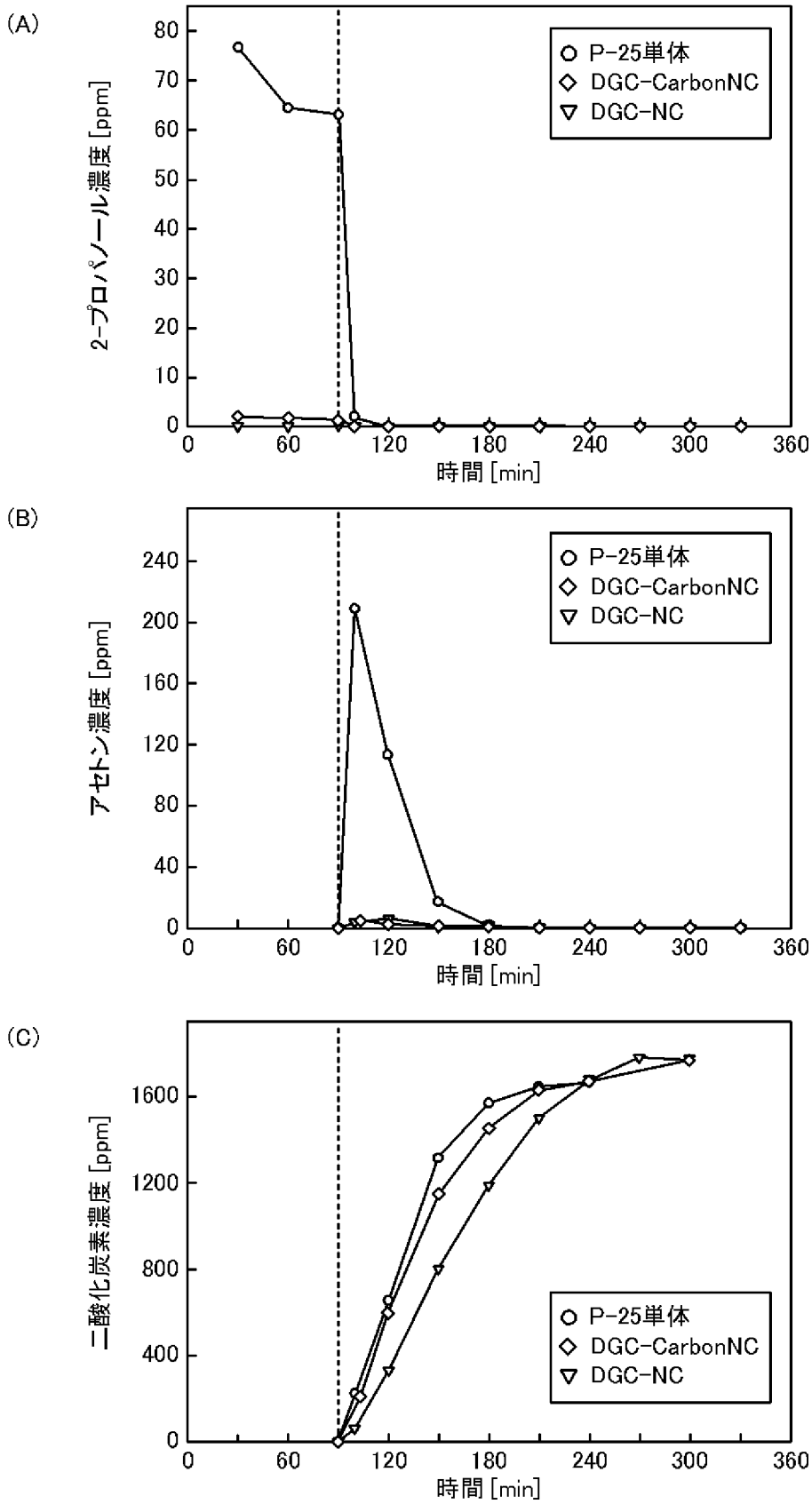
[図3]


1
2
3
4
5
6

[図4]


(A)
2-プロパノール濃度 [ppm]
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
60
120
180
240
300
360
時間 [min]
P-25単体
CarbonNC
NC
(B)
アセトン濃度 [ppm]
240
200
160
120
80
40
0
0
60
120
180
240
300
360
時間 [min]
P-25単体
CarbonNC
NC
(C)
二酸化炭素濃度 [ppm]
1600
1200
800
400
0
0
60
120
180
240
300
360
時間 [min]
P-25単体
CarbonNC
NC

[図5]


(A)
2-プロパノール濃度 [ppm]
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
60
120
180
240
300
360
時間 [min]
P-25単体
DGC-CarbonNC
DGC-NC
(B)
アセトン濃度 [ppm]
240
200
160
120
80
40
0
0
60
120
180
240
300
360
時間 [min]
P-25単体
DGC-CarbonNC
DGC-NC
(C)
二酸化炭素濃度 [ppm]
1600
1200
800
400
0
0
60
120
180
240
300
360
時間 [min]
P-25単体
DGC-CarbonNC
DGC-NC

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/065729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J35/02(2006.01)i, *B01J29/035*(2006.01)i, *B01J37/00*(2006.01)i, *C01B37/02*(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)
B01J35/02, B01J29/035, B01J37/00, C01B37/02

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 Y	WO 2007/063615 A1 (Osaka Industrial Promotion Organization), 07 June 2007 (07.06.2007), claims 9 to 14; carrying-out modes 1, 2; examples 1 to 3 & JP 2009-172601 A & JP 4402724 B2 & US 2009/0170693 A1	1,3,5-7 2,4
Y	JP 2009-155178 A (Hiroshima University), 16 July 2009 (16.07.2009), claims 19 to 29; paragraphs [0073] to [0092]; examples (Family: none)	2,4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
18 November, 2010 (18.11.10)	07 December, 2010 (07.12.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/065729

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 2008-207072 A (Osaka Industrial Promotion Organization), 11 September 2008 (11.09.2008), claims; paragraphs [0047], [0048], [0061], [0064], [0065], [0067] (Family: none)	4
A	JP 2009-131761 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 18 June 2009 (18.06.2009), (Family: none)	1-7
P,A	JP 2009-249268 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 29 October 2009 (29.10.2009), (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/065729

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Since a method for production of a complex of fine particles specified in claim 1 is described in the following document 1 cited in this international search report, the invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the invention described in the document 1 and does not have a special technical feature.

The inventions in claims 1, 3 - 7 are classified into main invention.

Document 1: WO 2007/063615 A1 (Osaka Industrial Promotion Organization), 07 June 2007 (07.06.2007), claims 9 to 14; carrying-out modes 1, 2; examples 1 to 3 & JP 2009-172601 A & JP 4402724 B & US 2009/0170693 A1

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６５７２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J35/02(2006.01)i, B01J29/035(2006.01)i, B01J37/00(2006.01)i, C01B37/02(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.　B01J35/02, B01J29/035, B01J37/00, C01B37/02

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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 Y	WO 2007/063615 A1 (財団法人大阪産業振興機構) 2007.06.07, 請求項９－１４，実施の形態１，２，実施例１－３ & JP 2009-172601 A & JP 4402724 B2 & US 2009/0170693 A1	1,3,5-7 2,4
Y	JP 2009-155178 A (国立大学法人広島大学) 2009.07.16, 請求項１９－２９，【0073】－【0092】，実施例（ファミリーなし）	2,4

☑　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 １８．１１．２０１０	国際調査報告の発送日 ０７．１２．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｇ　８９２６ 後藤　政博 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
Y	JP 2008-207072 A (財団法人大阪産業振興機構) 2008.09.11, 特許請求の範囲, 【0047】, 【0048】, 【0061】, 【0064】, 【0065】, 【0067】 (ファミリーなし)	4
A	JP 2009-131761 A (住友化学株式会社) 2009.06.18, (ファミリーなし)	1-7
P,A	JP 2009-249268 A (株式会社豊田中央研究所) 2009.10.29, (ファミリーなし)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６５７２９

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

国際調査報告で引用した下記の文献１には、請求項１で特定される微粒子複合体の製造方法が記載されていることから、請求項１に係る発明は、文献１に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

請求項１，３－７に係る発明が、主発明に区分される。

文献１：WO 2007/063615 A1 (財団法人大阪産業振興機構) 2007.06.07, 請求項９－１４，実施の形態１，２，実施例１－３ & JP 2009-172601 A & JP 4402724 B & US 2009/0170693 A1

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。