

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5427602号
(P5427602)

(45) 発行日 平成26年2月26日(2014.2.26)

(24) 登録日 平成25年12月6日(2013.12.6)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 2 F 9/24 (2006.01)
B 2 2 F 9/00 (2006.01)
H 0 1 B 5/00 (2006.01)
H 0 1 B 13/00 (2006.01)

B 2 2 F 9/24 F
 B 2 2 F 9/24 E
 B 2 2 F 9/24 C
 B 2 2 F 9/24 B
 B 2 2 F 9/24 Z

請求項の数 2 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-505755 (P2009-505755)
 (86) (22) 出願日 平成19年4月12日(2007.4.12)
 (65) 公表番号 特表2009-533558 (P2009-533558A)
 (43) 公表日 平成21年9月17日(2009.9.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/003258
 (87) 国際公開番号 W02007/118669
 (87) 国際公開日 平成19年10月25日(2007.10.25)
 審査請求日 平成22年4月6日(2010.4.6)
 (31) 優先権主張番号 102006017696.0
 (32) 優先日 平成18年4月15日(2006.4.15)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 513125647
 クラリアント・インターナショナル・アク
 チェンゲゼルシャフト
 C l a r i a n t I n t e r n a t i o
 n a l A G
 スイス、ツューハー4132ムッテンツ
 、ロートハウスシュトラッセ61番
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属粒子の製造方法、該方法によって製造された金属粒子およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属粒子含量が 1 g/L 以上である金属粒子ゾルの製造方法であって、

(a) ミクロリアクター中で、連続的に、金属塩溶液を、水酸化物イオンを含有する溶液と反応させる工程；および

(b) ミクロリアクター中で、連続的に、工程(a)から得られた溶液を、還元剤と反応させる工程；

を含み、工程(a)の溶液の少なくとも1つが分散助剤を含有し、製造された金属粒子は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子サイズ d_{50} 値を有する、方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の金属粒子ゾルの製造方法であって、製造された金属粒子は、触媒、被覆材料、透明導電層、冶金製品、電子製品、電子セラミック、光学材料、インクジェット印刷およびスクリーン印刷のためのインク、導電性微細構造、偽造立証マーキングのための材料、ポリマー複合材料および/または抗微生物材料を製造するための金属粒子である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、 1 g/L の金属粒子含量を有する金属粒子ゾルの製造方法であって、金属塩溶液を、水酸化物イオンを含有する溶液と反応させる工程、ならびに、先の工程から得

られた溶液を還元剤と反応させる工程を含む方法に関する。さらに本発明は、本発明の方法によって製造された金属粒子ならびに該金属粒子の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明における金属粒子には、ナノ粒子およびサブミクロ粒子が含まれる。本発明におけるナノ粒子は、少なくとも1つの次元において100nmより小さい粒子と定義される。ミクロ粒子は、3つ全ての次元においてサイズが1~1000μmである粒子であると考えられる。サブミクロ粒子は、3つ全ての次元において100nmより大きく、かつ少なくとも1つの次元において1μmより小さい粒子であると定義される。ゾルまたはコロイドは、液体中のナノ粒子またはサブミクロ粒子の分散液である。

10

【0003】

ナノスケールおよびサブミクロスケール金属粒子の使用分野および特性のための重要な基準には、粒子形態、平均粒子サイズ、粒子サイズ分布、分散液の安定性(コロイド化学の点から)、および粒子の加工特性が含まれる。

【0004】

金属コロイドを、そのUV/Visスペクトルを用いて特定の特性に関して特徴付けることができる。例えば、これらは、振動外部電磁場に対する反応として伝導電子の集団振動に由来する、いわゆるプラズモンピークを示す。プラズモンピークの形状およびサイズを、 E_{m+100}/E_m 比によって特徴付けることができる(ここで、 E_m はプラズモンピークの吸収最大値であり、 E_{m+100} は、最大吸収+100nmでのUV/Visスペクトルにおける金属ゾルの吸収値である)。銀ナノ粒子については、 E_{500}/E_m 比を使用すること、即ち、500nmおよび最大ピークにおける吸収値の比をとることが、確立された慣行になっている。これは、400および420nmの間の最大吸収を、銀ナノ粒子に仮定することができるので妥当である。次いで、プラズモンピークの形状およびサイズを用いて、試料の粒子サイズおよび粒子サイズ分布についての結論を導くことができる。さらに、UV/Visスペクトルは、試料が凝集したときに変化する(プラズモンピークはその強さが低下し、広がる)。

20

【0005】

先行技術は、金属ナノ粒子の種々の製造方法を開示している。既知の原理は、液相における溶解金属イオンの直接の化学的還元である。この方法の多くの変法の目的は、コロイド化学の点で安定な、狭い粒子サイズ分布および規定された表面特性を有する金属ナノ粒子の分散液の製造である。様々な変形体が、反応物質、反応条件および反応処方を選択によって特徴付けられる。この原理による金属ナノ粒子の製造は、通常はバッチ法として行われる。しかし、後の濃縮工程の実施を必要とすることなく、1g/Lまたはそれ以上の金属粒子含量を有する分散液を製造することは、現在まで不可能であった。

30

【0006】

ここで、「コロイド化学の点で安定な」という表現は、コロイド分散液またはコロイドそれ自体の特性が、適用前の通常の貯蔵時間中に有意に変化しないこと、例えば、コロイド粒子の有意の集合または凝集が起こらないことを意味する。

【0007】

40

ナノスケール金属粒子の製造への1つの可能性あるさらなる経路は、ナノスケール金属酸化物粒子を合成し、これを次の工程で還元することである。

酸化銀ナノ粒子の合成および該粒子の金属銀への変換が、例えば、欧州特許出願公開EP1493780A1に議論されている。この文献は、皮膜形成に高温を必要とすることなく、金属銀と同等の高い導電性および優れた柔軟性を有する導電性染料を供することができる導電性組成物を開示している。

【0008】

この導電性組成物は、粒状銀化合物およびバインダーを含有し、さらに所望により還元剤およびバインダーを含有する。酸化銀、炭酸銀、酢酸銀などを、粒状銀化合物として使用する。エチレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールジアセテート

50

などを、還元剤として使用する。微細粉末または熱硬化樹脂、例えば、多価フェノール化合物、フェノール樹脂、アルキド樹脂またはポリエステル樹脂、あるいは、熱可塑性樹脂、例えば、スチレン樹脂またはポリエチレンテレフタレート(平均粒子直径は20 nm ~ 5 μmである)を、バインダーとして使用する。

さらに、粒状銀化合物の平均粒子直径は、好ましくは0.01 ~ 10 μmである。

【0009】

しかし、EP1493780A1は、銀ナノ粒子の濃厚分散液をどのようにして製造しうるかについては開示していない。その代わりに、粒状銀化合物を、バインダー中、150 を超える温度で還元して、互いに融合した銀粒子にしている。

【0010】

即ち、濃厚ナノスケール金属酸化物分散液の製造方法およびナノスケール金属粒子の製造における該分散液のさらなる使用は、現在まで開示されていない。従って、先行技術において、濃厚金属粒子ナノゾルを、例えば濃厚ナノスケール金属酸化物分散液から製造する方法の必要性がなお存在している。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、先行技術において言及されている欠点の少なくとも1つを解消することである。より具体的には、本発明の目的は、金属粒子含量が__1 g / Lである金属粒子ゾルの製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の目的は、金属粒子含量が__1 g / Lである金属粒子ゾルの製造方法であって、
(a)金属塩溶液を、水酸化物イオンを含有する溶液と反応させる工程；および
(b)工程(a)から得られた溶液を、還元剤と反応させる工程；
を含み、工程(a)の溶液の少なくとも1つが分散助剤を含有する方法によって達成される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

特定の理論に縛られるものではないが、本発明の方法の工程(a)において、金属塩溶液中に存在する金属カチオンが、水酸化物イオンを含有する溶液の水酸化物イオンと反応し、金属酸化物、金属水酸化物、混合金属酸化物水酸化物および/またはこれらの水和物として、溶液から析出するものと仮定される。この過程は、ナノスケールおよびサブミクロスケール粒子の不均一析出とすることができる。

【0014】

本発明の方法の第2の工程(b)において、金属酸化物/水酸化物の粒子を含有する溶液を、還元剤と反応させる。この工程においては、固相で変換が起こる。

【0015】

本発明の方法の区別される特徴は、ナノスケールおよびサブミクロスケール粒子の不均一析出が、保護コロイドとしても知られる分散助剤の存在下に起こることである。

【0016】

本発明の方法は、先行技術を凌ぐいくつかの利点を供する。例えば、濃縮を必要とすることなく、高い固体濃度を有する金属ナノ粒子の分散液を製造することが可能になる。銀ナノ粒子の場合、例えば、__1 g / L ~ __15.0 g / Lの固体含量を達成することができる。しかし、濃縮(本発明の方法によって製造される分散液もこれに適している)が選択されるべきときには、__97.0 g / Lまたはそれより高い固体含量を達成することができる。

【0017】

金属ナノゾルの高い固体含量に加えて、さらなる利点は、狭い粒子サイズ分布を有する粒子を製造しうることである。例えば、UV / Visスペクトルが、__0.01 ~ __0.8

10

20

30

40

50

、 $\underline{\hspace{1cm}}0.1 \sim \underline{\hspace{1cm}}0.35$ および $\underline{\hspace{1cm}}0.15 \sim \underline{\hspace{1cm}}0.25$ の E_{500} / E_m 比を有する銀ナノゾルを製造することができる。

【0018】

さらに、本発明に従って製造される金属ナノゾルは、所望による濃縮の場合に維持されるコロイド化学の点で高い安定性が顕著である。

【0019】

本発明の方法は、金属粒子の粒子サイズ分布を不均一析出工程および還元工程の制御によって正確に調節して、狭い粒子サイズ分布を有するゾルを製造することを可能にする。

【0020】

さらに、本発明の方法により、広いpH範囲、例えばpH $\underline{\hspace{1cm}}2 \sim$ pH $\underline{\hspace{1cm}}12$ のpH範囲にわたって安定な金属ナノゾルを供することが可能である。

【0021】

本発明に従って製造される金属粒子ゾルまたは金属粒子は、ゾル中で凝集しないのが好ましい。本発明において、「凝集しない」とは、金属粒子ゾルのUV/VISスペクトルにおいて、プラズモンピークが、 $\underline{\hspace{1cm}}0.001 \sim \underline{\hspace{1cm}}0.8$ 、好ましくは $\underline{\hspace{1cm}}0.01 \sim \underline{\hspace{1cm}}0.75$ 、より好ましくは $\underline{\hspace{1cm}}0.02 \sim \underline{\hspace{1cm}}0.7$ の E_{m+100} / E_m 比を有することを意味する。銀粒子の場合には、同じ言及を、 E_{500} / E_m 比に対して行うことができる。

【0022】

本発明の方法のための適する溶媒は水である。しかし、例えば方法を 0 以下または 100 以上の温度で行うとき、あるいは、得られる生成物を、水の存在が望ましくないマトリックス中に導入するときには、他の溶媒も考えられる。例えば、極性-プロトン性の溶媒、例えばアルコールおよびアセトン、極性-非プロトン性の溶媒、例えばN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、または非極性の溶媒、例えば CH_2Cl_2 を使用することができる。上記した溶媒および溶媒群の混合物も適している。

【0023】

適切であれば、さらなる物質(例えば、低分子量添加剤、塩、外性イオン、界面活性剤および錯生成剤)を、反応物質溶液[工程(b)における還元剤の溶液、または工程(a)の後に得られる溶液をも意味すると解される]に添加することもできる。さらに、反応物質溶液を、例えば、酸素および CO_2 を除去するために、反応前に脱ガスすることができる。同様に、反応物質溶液を、保護ガス下および/または暗中で取り扱うこともできる。

【0024】

酸または塩基を、工程(a)の後に得られる溶液に添加して、所望のpHを確立することができる。これは、例えば、pHを酸性範囲に維持するのに好都合である。これは、後の工程(b)における粒子分布の単分散の改善を可能にする。

【0025】

水酸化物イオン量：金属カチオン量のモル比として、 $\underline{\hspace{1cm}}0.5 : 1 \sim \underline{\hspace{1cm}}10 : 1$ 、好ましくは $\underline{\hspace{1cm}}0.7 : 1 \sim \underline{\hspace{1cm}}5 : 1$ 、より好ましくは $\underline{\hspace{1cm}}0.9 : 1 \sim \underline{\hspace{1cm}}2 : 1$ を選択するのが適切である。

【0026】

方法の工程(a)を行う温度は、例えば、 $\underline{\hspace{1cm}}0 \sim \underline{\hspace{1cm}}100$ 、好ましくは $\underline{\hspace{1cm}}5 \sim \underline{\hspace{1cm}}50$ 、より好ましくは $\underline{\hspace{1cm}}10 \sim \underline{\hspace{1cm}}30$ の範囲内であってよい。

【0027】

還元工程(b)において、過剰の還元剤当量として、 $\underline{\hspace{1cm}}1 : 1 \sim \underline{\hspace{1cm}}100 : 1$ 、好ましくは $\underline{\hspace{1cm}}2 : 1 \sim \underline{\hspace{1cm}}25 : 1$ 、より好ましくは $\underline{\hspace{1cm}}4 : 1 \sim \underline{\hspace{1cm}}5 : 1$ を選択するのが適切である。

【0028】

方法の工程(b)を行う温度は、例えば、 $\underline{\hspace{1cm}}0 \sim \underline{\hspace{1cm}}100$ 、好ましくは $\underline{\hspace{1cm}}30 \sim \underline{\hspace{1cm}}95$ 、より好ましくは $\underline{\hspace{1cm}}55 \sim \underline{\hspace{1cm}}90$ の範囲内であってよい。

【0029】

生成物の分散液(即ち、金属粒子分散液)中に溶解している付随の物質および/または塩

10

20

30

40

50

を除去するために、および分散液を濃縮するために、通常の機械的液体除去法(例えば、高圧フィルターまたは遠心力場での濾過、重力場または遠心力場下での沈降)、抽出法、膜技術(透析)法および蒸留法を使用することができる。

【0030】

また、生成物の分散液を、通常の方法[限外濾過、遠心、沈降(恐らくは凝集助剤または貧溶媒の添加後)、透析および蒸発濃縮]によって濃縮し、所望により洗浄することもできる。

【0031】

洗浄工程によってまたは添加剤の添加によって、所望により、生成物分散液の性能特性およびコロイド化学の点での安定性をさらに最適化することができる。

10

【0032】

分散助剤の使用の結果として、金属粒子ナノゾルおよびその酸化物前駆体相は、コロイド化学の点で高い安定性を有する。このことは、特に、本発明の方法によって製造したゾルのコロイド特性が、後に濃縮する場合であっても維持されることによって示される。さらに、溶媒を除去し、次いで、そのコロイド特性を失うことなく粒子を再分散することもできる。

【0033】

分散助剤は、ポリマーを重量平均 M_w として表した場合に、 $\text{___}100\text{ g / モル} \sim \text{___}1,000,000\text{ g / モル}$ 、好ましくは $\text{___}1,000\text{ g / モル} \sim \text{___}100,000\text{ g / モル}$ の分子量を有することが意図される。

20

【0034】

また、分散助剤の選択は、粒子の表面特性の調節をも可能にする。粒子表面に付着する分散助剤は、例えば、粒子に陽性または陰性の表面電荷を与えることができる。

【0035】

本発明の1つの態様において、分散助剤は、アルコキシレート、アルキロールアミド、エステル、アミノオキシド、アルキルポリグルコシド、アルキルフェノール、アリールアルキルフェノール、水溶性ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、グラフトポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルのコポリマー、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、ゼラチン誘導体、アミノ酸ポリマー、ポリリジン、ポリアスパラギン酸、ポリアクリレート、ポリエチレンスルホネート、ポリスチレンスルホネート、ポリメタクリレート、芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合生成物、ナフタレンスルホネート、リグノスルホネート、アクリルモノマーのコポリマー、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリ(2-ビニルピリジン)および/またはポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドからなる群から選択される。

30

【0036】

このような分散助剤は、第1に、金属ナノゾルの粒子サイズおよび粒子サイズ分布に影響を与えることができる。ある種の用途のためには、狭い粒子サイズ分布が存在していることが重要である。他の用途のためには、広いまたは多様な粒子サイズ分布が存在しているのが有利である(粒子が、より緊密な充填をとりうるため)。これらの分散助剤のさらなる利点は、それが粒子表面に付着し、粒子に制御された特性を与えうることである。既に言及した陽性および陰性の表面電荷(これは、相互反発の結果としてコロイド安定性に寄与することもできる)に加えて、表面の親水性または疎水性および生体適合性にも言及しておくべきである。ナノ粒子の親水性および疎水性は、例えば、粒子を特定の媒体(例えばポリマー)中に分散させるときに重要になる。表面の生体適合性は、医療用途でのナノ粒子の使用を可能にする。

40

【0037】

本発明のさらなる態様において、分散助剤は、少なくとも1つの反応物質溶液中に、 $\text{___}0.1\text{ g / L} \sim \text{___}100\text{ g / L}$ 、好ましくは $\text{___}1\text{ g / L} \sim \text{___}60\text{ g / L}$ 、より好ましくは $\text{___}5\text{ g / L} \sim \text{___}40\text{ g / L}$ の濃度で存在する。本発明の方法の工程(a)の両溶液が分散助

50

剤を含んでいるときには、分散助剤が異なることおよび異なる濃度で存在することが可能である。

【0038】

このような濃度範囲の選択は、第1に、粒子が溶液から沈殿するときに、所望の特性(例えば、安定性および再分散性)が維持される程度まで、分散助剤で覆われることを確実にする。第2に、分散助剤による粒子の過剰被覆が妨げられる。不必要な過剰の分散助剤は、還元剤と反応することもあり、望ましくない。さらに、過剰の分散助剤は、粒子のコロイド安定性にとって不利であり、さらなる加工を妨げる。この選択は、特に、製造技術の点で取扱いが容易な粘度を有する液体の加工を可能にする。

【0039】

本発明のさらなる態様において、金属塩溶液は、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛および/またはカドミウムからなる群から選択されるイオンを含有する。これらの金属は、塩基性溶液から確実に酸化物/水酸化物として沈殿し、還元形態においては、大気中酸素による酸化に対して安定である。さらに、これらは、電流を容易に通し、所望の触媒特性を有する(その大きい表面積のゆえに、それをさらに高めることができる)。銀および金は、生体適合性でもある。特に、銀は抗微生物特性をも有する。

【0040】

金属カチオンに対して適する対イオンは、例えば、硝酸塩、塩化物、臭化物、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩、テトラフルオロホウ酸塩またはテトラフェニルホウ酸塩である。

【0041】

本発明のさらなる態様において、金属イオンは、金属塩溶液中に、 0.001 モル/L \sim 2 モル/L、好ましくは 0.01 モル/L \sim 1 モル/L、より好ましくは 0.1 モル/L \sim 0.5 モル/Lの濃度で存在する。より低い濃度で達成されるナノゾルの固体含量は低すぎて、高コストの後処理工程が必要になるため、この濃度範囲が有利である。より高い濃度においては、酸化物/水酸化物粒子の沈殿が速すぎて進行し、これは、不均一な粒子形態の結果になるであろう。さらに、高濃度の結果として、粒子がさらに凝集するであろう。

【0042】

本発明のさらなる態様において、水酸化物イオンを含有する溶液は、 LiOH 、 NaOH 、 KOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、脂肪族アミン、芳香族アミン、アルカリ金属アミドおよび/またはアルコキシドからなる群から選択される塩基の反応によって得られる。このような塩基は、安価に得ることができ、本発明の方法からの溶液を後に廃水処理する場合に、廃棄が容易であるという利点を有する。

【0043】

水酸化物イオンを含有する溶液中の水酸化物イオンの濃度は、 0.001 モル/L \sim 2 モル/L、好ましくは 0.01 モル/L \sim 1 モル/L、より好ましくは 0.1 モル/L \sim 0.5 モル/Lの範囲内であるのが適切であろう。

【0044】

本発明のさらなる態様において、還元剤は、ポリアルコール、アミノフェノール、アミノアルコール、アルデヒド、糖、酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸およびその塩、トリエタノールアミン、ヒドロキノン、亜ジチオン酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィオン酸、二亜硫酸ナトリウム、ホルムアミジンスルフィン酸、亜硫酸、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、エチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ヒドロキシルアミンスルフェート、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒド、アルコール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールジアセテート、グリセロールおよび/またはジメチルアミノエタノールからなる群から選択される。

【0045】

原則的に、金属酸化物/水酸化物粒子を、陽極および陰極を用いて電気化学経路によっ

10

20

30

40

50

て還元しうることも考えられる。しかし、言及した還元剤は、さらに複雑な装置を必要とすることなく使用することができ、本発明の方法からの溶液を後に廃水処理する場合に、廃棄が容易であるので好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明の特定の態様において、少なくとも工程(a)および/または(b)を、連続操作モードで行う。連続操作モードに適するリアクターの種類は、例えば、連続攪拌タンクまたはそのカスケード、または流管およびマイクロリアクターである。

【 0 0 4 7 】

本発明のさらなる態様において、少なくとも工程(a)および/または(b)を、マイクロリアクターにおいて行う。本発明における「マイクロリアクター」とは、小型化したリアクター、好ましくは連続リアクターを指し、これらは、他の名称の中で特に、「マイクロリアクター」、「ミニリアクター」、「マイクロミキサー」または「ミニミキサー」として知られる。その例は、TおよびYミキサー、ならびに、多くの異なる会社からのマイクロミキサーである(例えば、Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH、Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH、Siemens AG、CPC Cellular Process Chemistry Systems GmbH)。

【 0 0 4 8 】

湿式化学法および不均一析出法によるマイクロ粒子およびナノ粒子の連続製造において、混合ユニットの使用が必要になるので、マイクロリアクターが有利である。使用する混合ユニットは、上記したマイクロリアクターおよび分散ノズルまたはジェットリアクターであってよい。ジェットリアクターの例は、マイクロジェットリアクター(Synthesechemie GmbH)およびジェットディスペンサー(Bayer Technology Services GmbH)である。バッチ法と比較して、連続法は、実験室スケールから製造スケールへのスケールアップを、「規模拡大」方式に代えて「数増大」方式によって単純化するという利点を有する。

【 0 0 4 9 】

本発明の方法のさらなる利点は、容易に制御できる生成物特性のゆえに、マイクロリアクターにおける実施が、連続運転中に詰まることなく可能であることである。

【 0 0 5 0 】

不均一析出法を行って、金属酸化物/水酸化物粒子を、第1遅滞ゾーン、第2遅滞ゾーン、マイクロリアクター、第3遅滞ゾーンおよび圧力バルブを含む細管系においてマイクロ法として製造するのが好ましい。特に好ましいのは、反応物質溶液(即ち、金属塩溶液および水酸化物イオンを含む溶液)を、ポンプまたは高圧ポンプ(例えばHPLCポンプ)により、系または細管系を通して一定流速でポンプ輸送することである。冷却器の下流の圧力バルブを用いて液体を減圧し、それを排出細管を通して生成物容器に集める。

【 0 0 5 1 】

マイクロリアクターは、__ 0.01 秒 ~ __ 10 秒、好ましくは__ 0.05 秒 ~ __ 5 秒、より好ましくは__ 0.1 秒 ~ __ 0.5 秒の混合時間を有するミキサーであるのが適切である。

【 0 0 5 2 】

適する遅滞ゾーンは、__ 0.05 mm ~ __ 20 mm、好ましくは__ 0.1 mm ~ __ 10 mm、より好ましくは__ 0.5 mm ~ __ 5 mmの直径を有する細管である。

【 0 0 5 3 】

遅滞ゾーンの長さは、__ 0.05 m ~ __ 10 m、好ましくは__ 0.08 m ~ __ 5 m、より好ましくは__ 0.1 m ~ __ 0.5 mであるのが適切である。

【 0 0 5 4 】

系中の反応混合物の温度は、__ 0 ~ __ 100、好ましくは__ 5 ~ __ 50、より好ましくは__ 3 ~ __ 30 であるのが適切である。

【 0 0 5 5 】

マイクロリアクターユニットあたりの反応物質流の流速は、__ 0.05 ml / 分 ~ __ 5000 ml / 分、好ましくは__ 0.1 ml / 分 ~ __ 250 ml / 分、より好ましくは__ 1 ml / 分 ~ __ 100 ml / 分であるのが適切である。

【 0 0 5 6 】

さらに本発明は、本発明の方法によって製造しうる金属粒子に関する。これらの金属粒子は、例えば、その粒子サイズについては、 d_{50} 値が $0.01 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02 \mu\text{m} \sim 0.4 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.03 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$ であってよい。UV/VIS スペクトルにおいて測定したプラズモンピークの形状、 E_{m+10}/E_m は、 $0.01 \sim 0.8$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.35$ 、より好ましくは $0.15 \sim 0.25$ の値であってよい。銀粒子の場合、同じ言及を E_{500}/E_m 比に対して行うことができる。

【0057】

同様に、本発明は、触媒、被覆材料、機能層、透明導電層、冶金製品、電子製品、電子セラミック、光学材料、バイオラベル、インクジェット印刷およびスクリーン印刷のためのインク、導電性微細構造、偽造立証マーキングのための材料、ポリマー複合材料、抗微生物材料および/または活性成分配合物を製造するための、本発明の方法によって製造した金属粒子の使用に関する。

10

【0058】

図1は、実施例2の銀ナノゾルのUV/VIS スペクトルを示す。吸光度を、波長 に対して規格化吸光度 E/E_{max} としてプロットした。 $E_{500}/E_m = 0.22$ の顕著なプラズモンピークが認められる。最大ピークは 412 nm に現れた。

【実施例】

【0059】

本発明を、以下の実施例1～11によりさらに詳しく説明する。

20

粒子の特性化のために、粒子サイズ、粒子サイズ分布および粒子形態を、透過電子顕微鏡法(TEM、Philips CM 20)、動的光散乱(流体力学粒子サイズ、Brookhaven BIC-90 Plus)およびUV/VIS 分光法(Hewlett Packard Diode Array Spectrophotometer 8452 A)によって特徴付けた。UV/VIS 分光法において、結果を、波長の関数として規格化吸光度で示す。波長 における規格化吸光度が、 E/E_{max} に対応する。

【0060】

実施例1：バッチ法における Ag_2O 核の製造

反応物質1として硝酸銀の 54 m モル溶液 (9.17 g/L の AgNO_3) および反応物質2として 10 g/L の分散助剤濃度を有する NaOH の 54 m モル溶液 (2.14 g/L) を調製した。使用した溶媒は、脱塩水(Milli-Qplus, QPAK^R 2, Millipore Corporationで調製)であった。使用した分散助剤は、PVP K15 ポリビニルピロリドン(Fluka Chemie GmbH)であった。最初に、ガラスビーカーに室温で反応物質1 (250 mL) を入れた。連続的に攪拌しながら、反応物質2 (250 mL) を、反応溶液に10秒間で均一に計量投入した。従って、反応物質混合物中の塩基の銀塩に対する当量比は1.0である。次いで、この混合物を、さらに10分間攪拌した。これにより、コロイド化学の点で安定な灰-黒色の Ag_2O ナノゾルが得られた。

30

【0061】

実施例2：バッチ法における Ag_2O 核から金属銀粒子への還元

実施例1で製造した Ag_2O ナノゾル (500 mL) を、連続的に攪拌しながら室温で、 2.33 mol 水性ホルムアルデヒド溶液 (70 g/L) (25 mL) と混合し、 60°C で30分間保存し、冷却した。これにより、金属銀ナノ粒子を含むコロイド化学の点で安定なゾルが得られた。次いで、粒子を、遠心 ($30,000 \text{ rpm}$ で60分間、Avanti J 30i, Rotor JA 30.50, Beckman Coulter GmbH) によって単離し、超音波(Branson Digital Sonifier)を導入することによって脱塩水中に再分散した。コロイド化学の点で安定であり、固体含量 0.92 重量\% および $\text{pH } 7.4$ を有する Ag ナノゾルが得られた。

40

電子顕微鏡法による粒子サイズの検査は、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ の直径を有する粒子を示した。

動的光散乱による粒子サイズの検査は、 46 nm の有効流体力学直径を有する結晶性 Ag 粒子を示した。

銀ナノゾルをUV/VIS 分光法により検査した。このスペクトルを図1に示す。この

50

検査は、 $E_{500} / E_m = 0.22$ の顕著な比較的狭いプラズモンピークを示した。最大ピークは412 nmに現れた。

【0062】

実施例3：実施例1および2と同様の Ag_2O 核から銀ナノ粒子への製造および還元

反応物質1として硝酸銀の300 mモル水溶液(51.0 g / Lの $AgNO_3$)および反応物質2として40 g / Lの分散助剤濃度を有する $NaOH$ の300 mモル水溶液(12.0 g / L)を調製した。使用した分散助剤は、PVP K15 ポリビニルピロリドン(Fluka Chemie GmbH)であった。実施例2と同様の粒子の洗浄法(遠心および脱塩水中への再分散による)を1回行った。

1回洗浄した銀ゾルを、UV / Vis分光法により調べた。この検査は、 $E_{500} / E_m = 0.22$ の顕著な比較的狭いプラズモンピークを示した。最大ピークは400 nmに現れた。 10

次いで、実施例2と同様に、銀ゾルをさらに2回洗浄した。コロイド化学の点で安定であり、固体含量9.7重量%を有する Ag ナノゾルが得られた。

動的光散乱によるこのナノゾルの粒子サイズ検査は、78 nmの有効流体力学直径を有する粒子を示した。

UV / Vis検査は、 $E_{500} / E_m = 0.09$ の顕著な比較的狭いプラズモンピークを示した。最大ピークは400 nmに現れた。

【0063】

実施例4：実施例1および2と同様の Ag_2O 核から銀ナノ粒子への製造および還元 20

反応物質1として硝酸銀の54 mモル水溶液(9.17 g / Lの $AgNO_3$)および反応物質2として10 g / Lの分散助剤濃度を有する $NaOH$ の54 mモル水溶液(2.14 g / L)を調製した。使用した分散助剤は、PVP K90 ポリビニルピロリドン(Fluka Chemie GmbH)であった。実施例1および2と同様に、コロイド化学の点で安定であり、固体含量1.5重量%を有する Ag ナノゾルが得られた。

動的光散乱による粒子サイズの検査は、135 nmの有効流体力学直径を有する粒子を示した。

銀ナノゾルをUV / Vis分光法により検査した。この検査は、 $E_{500} / E_m = 0.24$ の顕著な比較的狭いプラズモンピークを示した。最大ピークは422 nmに現れた。

【0064】

実施例5：実施例1および2と同様の Ag_2O 核から銀ナノ粒子への製造および還元 30

反応物質1として硝酸銀の54 mモル水溶液(9.17 g / Lの $AgNO_3$)および反応物質2として10 g / Lの分散助剤濃度を有する $NaOH$ の54 mモル水溶液(2.14 g / L)を調製した。使用した分散助剤は、Baypure DS 100 solid(Lanxess)であった。実施例1と同様に、コロイド化学の点で安定であり、固体含量0.9重量%を有する Ag ナノゾルが得られた。

動的光散乱による粒子サイズの検査は、62 nmの有効流体力学直径を有する粒子を示した。

UV / Vis検査は、 $E_{500} / E_m = 0.67$ の顕著な比較的狭いプラズモンピークを示した。最大ピークは420 nmに現れた。 40

【0065】

実施例6：実施例1および2と同様の Ag_2O 核から銀ナノ粒子への製造および還元

反応物質1として硝酸銀の54 mモル水溶液(9.17 g / Lの $AgNO_3$)および反応物質2として10 g / Lの分散助剤濃度を有する $NaOH$ の54 mモル水溶液(2.14 g / L)を調製した。使用した分散助剤は、Tamol NH 7519(BASF AG)であった。実施例1と同様に、コロイド化学の点で安定であり、固体含量1.2重量%を有する Ag ナノゾルが得られた。

動的光散乱による粒子サイズの検査は、65 nmの有効流体力学直径を有する粒子を示した。

UV / Vis検査は、 $E_{500} / E_m = 0.67$ の顕著な比較的狭いプラズモンピーク 50

を示した。最大ピークは420 nmに現れた。

【0066】

実施例7：実施例1および2と同様のAg₂O核から銀ナノ粒子への製造および還元

反応物質1として硝酸銀の54 mモル水溶液(9.17 g/LのAgNO₃)および反応物質2として10 g/Lの分散助剤濃度を有するNaOHの54 mモル水溶液(2.14 g/L)を調製した。使用した分散助剤は、PVP K15 ポリビニルピロリドン(Fluka Chemie GmbH)であった。実施例1と同様に、Ag₂O核を製造した。

連続的に攪拌しながら、Ag₂Oナノゾル(500 ml)を、室温で5.43 モル水性グリセロール溶液(500 g/L)(25 ml)と混合し、60 で30分間保存し、冷却した。これにより、コロイド化学の点で安定であり、固体含量0.7重量%を有するAgナノゾルが得られた。

10

動的光散乱による粒子サイズの検査は、78 nmの有効流体力学直径を有する粒子を示した。

銀ナノゾルをUV/Vis分光法により検査した。この検査は、E₅₀₀/E_m = 0.35の顕著なプラズモンピークを示した。最大ピークは402 nmに現れた。

【0067】

実施例8：マイクロリアクターにおけるAg₂O核の連続製造

供給細管、即ち、第1遅滞ゾーンおよび第2遅滞ゾーン(ミキサーに至る)ならびに第3遅滞ゾーン(ミキサーの下流)は、内径2.25 mmの細管からなる。第1、第2および第3遅滞ゾーンは、それぞれ長さ30 cmである。使用したミキサーは、多薄板ミキサー(くし型ミキサー、Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)であった。第1、第2および第3遅滞ゾーンならびにミキサーの温度を、10 の水浴に浸漬することによって制御した。

20

反応物質1として硝酸銀の54 mモル溶液(9.17 g/LのAgNO₃)および反応物質2として10 g/Lの分散助剤濃度を有するNaOHの54 mモル溶液(2.14 g/L)を調製した。使用した溶媒は、脱塩水(Milli-Qplus, QPAK^R 2, Millipore Corporationで調製)であった。使用した分散助剤は、PVP K15 ポリビニルピロリドン(Fluka Chemie GmbH)であった。

圧力センサーを備えた高圧HPLCポンプ(Shimadzu LC-7 A)を用いて、両反応物質を反応物質容器から、室温でそれぞれ3 ml/分の一定流速で系中にポンプ輸送した。系中の圧力を、圧力バルブ(R3A リリーフバルブ、Nupro Company)の調節によって20 バールに調整した。

30

これにより、コロイド化学の点で安定であり、有意に沈降しない灰-黒色のAg₂Oナノゾルが得られた。

【0068】

実施例9：実施例8のAg₂O核から金属銀ナノ粒子への還元

連続的に攪拌しながら、実施例8で製造したAg₂Oナノゾル(200 ml)を、室温で2.33 モル水性ホルムアルデヒド溶液(70 g/L)(50 ml)と混合し、60 で30分間保存し、冷却した。これにより、金属銀ナノ粒子を含むゾルが得られ、これを、脱塩水に対して透析(ZelluTrans Roth 透析管 25.0 V, Carl Roth GmbH & Co.)することによって調製した。コロイド化学の点で安定であり、固体含量が0.21重量%であり、導電性が5 μS/cm未満であるAgナノゾルが得られた。

40

電子顕微鏡法による粒子サイズの検査は、直径が10 nm以下の結晶性Ag粒子を示した。

銀ナノゾルをUV/Vis分光法により検査した。この検査は、E₅₀₀/E_m = 0.05の顕著なプラズモンピークを示した。最大ピークは406 nmに現れた。

【0069】

実施例10：パッチ法におけるFe(II)SO₄の存在下でのAg₂O核から金属銀粒子への還元

実施例1で製造したAg₂Oナノゾル(500 ml)を、連続的に攪拌しながら、Fe(II)SO₄の1.0 mモル水性および酸素不含溶液(50 ml)と、次いで2.33 モル水性ホル

50

ムアルデヒド溶液(70 g/L)(25 ml)と混合し、60 で30分間保存し、冷却した。これにより、金属銀ナノ粒子を含むコロイド化学の点で安定なゾルが得られた。実施例2と同様の粒子の洗浄法(遠心および脱塩水中への再分散による)を3回行った。コロイド化学の点で安定であり、pH 7.7を有するAgナノゾルが得られた。

電子顕微鏡法による粒子サイズの検査は、実施例2のFe(II)SO₄を含まない試料と比較して微細分画が有意に減少した15~60 nmの直径を有する粒子を示した。

電子顕微鏡法による粒子サイズの検査は、84 nmの有効流体力学直径を有する結晶性Ag粒子を示した。

銀ナノゾルをUV/Vis分光法により検査した。この検査は、 $E_{500}/E_m = 0.35$ の顕著なプラズモンピークを示した。最大ピークは414 nmに現れた。

10

【0070】

実施例11：バッチ法におけるpH 3でのAg₂O核から金属銀ナノ粒子への還元

実施例1で製造したAg₂Oナノゾル(500 ml)を、連続的に攪拌しながら、0.1モル硝酸溶液でpH 3.0に調整した。次いで、このゾルを、連続的に攪拌しながら、2.33モル水性ホルムアルデヒド溶液(70 g/L)(25 ml)と混合し、60 で30分間保存し、冷却した。これにより、金属銀ナノ粒子を含むコロイド化学の点で安定なゾルが得られた。実施例2と同様の粒子の洗浄法(遠心および脱塩水中への再分散による)を1回行った。コロイド化学の点で安定であり、pH 4.1を有するAgナノゾルが得られた。

電子顕微鏡法による粒子サイズの検査は、15~30 nmの直径を有する結晶性Ag粒子を示した。

20

動的光散乱による粒子サイズの検査は、34 nmの有効流体力学直径を有する粒子を示した。

銀ナノゾルをUV/Vis分光法により検査した。この検査は、 $E_{500}/E_m = 0.12$ の顕著なプラズモンピークを示した。最大ピークは414 nmに現れた。

【0071】

実施例12：実施例1および2と同様のAg₂O核から銀ナノ粒子への連続的な製造および還元

Ag粒子を、図2に図示する方法によって連続的に製造した。

図2は、本方法を連続的に行うための装置を模式的に示すものであるが、これに限定はされない。

30

図2の符号は次の通りである：

- 1．遅滞ゾーン
- 2．遅滞ゾーン
- 3．ミキサー(酸化銀の析出)
- 4．遅滞ゾーン
- 5．遅滞ゾーン
- 6．ミキサー(酸化銀から銀への還元)
- 7．遅滞ゾーン
- 8．圧力バルブ
- 9．出口細管
- 10．生成物容器

40

【0072】

供給細管、即ち遅滞ゾーン(1)および(2)[これらはミキサー(3)に至る]ならびに供給細管、即ち遅滞ゾーン(4)および(5)[これらはミキサー(6)に至る]、遅滞ゾーン(7)は、内径2.25 mmの細管からなる。遅滞ゾーン(1)、(2)、(4)および(5)は、それぞれ長さ30 cmである。析出および還元の両段階に使用したミキサーは、多薄板ミキサー(くし型ミキサー、Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH)であった。遅滞ゾーン(1、2、4、5および7)ならびにミキサー(3)および(6)の温度を、10 の水浴に(3)および(6)を浸漬することによって制御した。

【0073】

50

反応物質 1 として硝酸銀の 54 m モル溶液 (9.17 g / L の AgNO_3) および反応物質 2 として 10 g / L の分散助剤濃度を有する NaOH の 54 m モル溶液 (2.14 g / L) を調製した。反応物質 3 は、1350 m モルのホルムアルデヒド溶液 (40.5 g / L) からなっていた。使用した溶媒は、脱塩水 (Milli-Qplus、QPAK[®] 2、Millipore Corporation で調製) であった。使用した分散助剤は、PVP K15 ポリビニルピロリドン (Fluka Chemie GmbH) であった。

【0074】

圧力センサーを備えた高圧 HPLC ポンプ (Shimadzu LC-7 A) を用いて、両反応物質を反応物質容器から、室温でそれぞれ 3 ml / 分の一定流速で系中にポンプ輸送した。系中の圧力を、圧力バルブ (R3A リリーフバルブ、Nupro Company) の調節によって 20 バールに調整した。

これにより、コロイド化学の点で安定であり、有意に沈降しない褐色の Ag ナノゾルが得られた。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

- 〔1〕 金属粒子含量が 1 g / L である金属粒子ゾルの製造方法であって、
 - (a) 金属塩溶液を、水酸化物イオンを含有する溶液と反応させる工程；および
 - (b) 工程 (a) から得られた溶液を、還元剤と反応させる工程；
 を含み、工程 (a) の溶液の少なくとも 1 つが分散助剤を含有することを特徴とする方法。
- 〔2〕 分散助剤が、アルコキシレート、アルキロールアミド、エステル、アミノオキシド、アルキルポリグルコシド、アルキルフェノール、アリールアルキルフェノール、水溶性ホモポリマー、ランダムコポリマー、ブロックコポリマー、グラフトポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルのコポリマー、ポリビニルピロリドン、セルロース、デンプン、ゼラチン、ゼラチン誘導体、アミノ酸ポリマー、ポリリジン、ポリアスパラギン酸、ポリアクリレート、ポリエチレンスルホネート、ポリスチレンスルホネート、ポリメタクリレート、芳香族スルホン酸とホルムアルデヒドの縮合生成物、ナフタレンスルホネート、リグノスルホネート、アクリルモノマーのコポリマー、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ポリ(2-ビニルピリジン)および/またはポリジアリルジメチルアンモニウムクロリドからなる群から選択される〔1〕に記載の方法。
- 〔3〕 分散助剤が、少なくとも 1 つの反応物質溶液中に、0.1 g / L ~ 100 g / L、好ましくは 1 g / L ~ 60 g / L、より好ましくは 5 g / L ~ 40 g / L の濃度で存在する〔1〕または〔2〕に記載の方法。
- 〔4〕 金属塩溶液が、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛および/またはカドミウムからなる群から選択されるイオンを含有する〔1〕~〔3〕のいずれかに記載の方法。
- 〔5〕 金属イオンが、金属塩溶液中に、0.001 モル / L ~ 2 モル / L、好ましくは 0.01 モル / L ~ 1 モル / L、より好ましくは 0.1 モル / L ~ 0.5 モル / L の濃度で存在する〔1〕~〔4〕のいずれかに記載の方法。
- 〔6〕 水酸化物イオンを含有する溶液が、LiOH、NaOH、KOH、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、脂肪族アミン、芳香族アミン、アルカリ金属アミドおよび/またはアルコキシドからなる群から選択される塩基の反応によって得られる〔1〕~〔5〕のいずれかに記載の方法。
- 〔7〕 還元剤が、ポリアルコール、アミノフェノール、アミノアルコール、アルデヒド、糖、酒石酸、クエン酸、アスコルビン酸およびその塩、トリエタノールアミン、ヒドロキノン、亜ジチオン酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィオン酸、二亜硫酸ナトリウム、ホルムアミジンスルフィオン酸、亜硫酸、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、エチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ヒドロキシルアミンスルフェート、水素化ホウ素ナトリウム、ホルムアルデヒド、アルコール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、エチレングリコール、エチレングリコールジアセテート、グリセロールおよび/またはジメチルアミノエタノール

10

20

30

40

50

ルからなる群から選択される〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の方法。

〔８〕 少なくとも工程(a)および/または(b)をマイクロリアクター中で行う〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の方法。

〔９〕 少なくとも工程(a)および/または(b)を連続操作モードで行う〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の方法。

〔１０〕 〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の方法によって製造された金属粒子。

〔１１〕 粒子サイズ d_{50} 値が $0.01 \sim 0.5 \mu m$ であることを特徴とする〔１０〕に記載の金属粒子。

〔１２〕 触媒、被覆材料、機能層、透明導電層、冶金製品、電子製品、電子セラミック、光学材料、バイオラベル、インクジェット印刷およびスクリーン印刷のためのインク、導電性微細構造、偽造立証マーキングのための材料、ポリマー複合材料、抗微生物材料および/または活性成分配合物を製造するための、〔１１〕に記載の金属粒子の使用。

10

【図面の簡単な説明】

【００７５】

【図１】実施例２の銀ナノゾルのUV/VISスペクトルである。

【図２】本方法を連続的に行うための装置の模式図である。

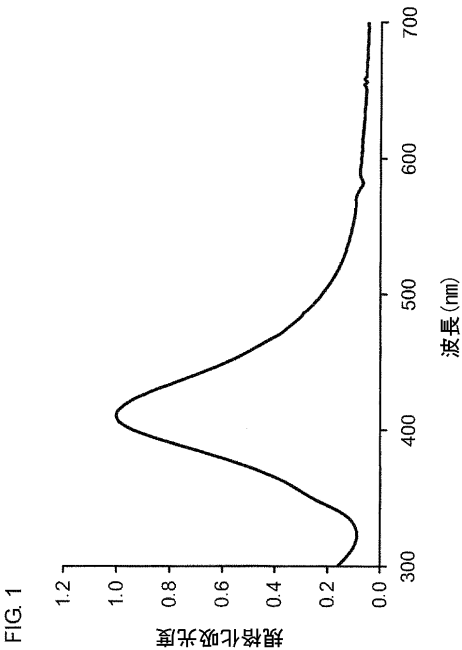
【符号の説明】

【００７６】

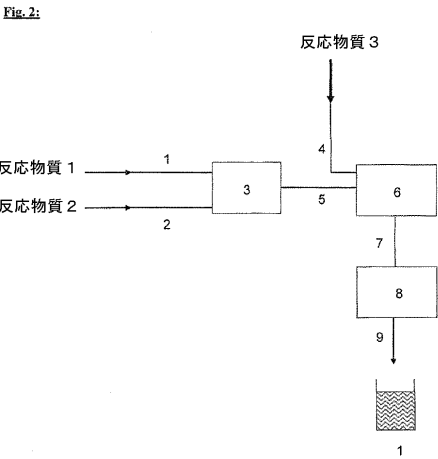
- １ 遅滞ゾーン
- ２ 遅滞ゾーン
- ３ ミキサー(酸化銀の析出)
- ４ 遅滞ゾーン
- ５ 遅滞ゾーン
- ６ ミキサー(酸化銀から銀への還元)
- ７ 遅滞ゾーン
- ８ 圧力バルブ
- ９ 出口細管
- １０ 生成物容器

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 B 2 2 F 9/00 B
 H 0 1 B 5/00 F
 H 0 1 B 13/00 5 0 1 Z

(74)代理人 100172605

弁理士 岩木 郁子

(72)発明者 ヨハン・ケイルストラ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 5 1 9 オーデンタール、クヴェレンヴェーク 1 0 番

(72)発明者 ペーター・ハー・ヴォイタ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、ディリンガーシュトラッセ 6 番

(72)発明者 デルク・シュトルヒ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 5 ケルン、メスマーシュトラッセ 7 番

(72)発明者 ダニエル・ダフ

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、アルテ・ラントシュトラッセ 1 4 0 番

(72)発明者 ヴェルナー・ホーアイゼル

ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 1 ケルン、レオポルト - グメリン - シュトラッセ 2 9 アー番

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 米国特許第 2 9 0 2 4 0 0 (U S , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 9 3 1 1 9 (J P , A)
 米国特許第 3 6 1 5 7 8 9 (U S , A)
 米国特許第 2 8 0 6 7 9 8 (U S , A)
 特開昭 6 1 - 2 8 4 5 0 (J P , A)
 米国特許第 3 2 0 1 2 2 3 (U S , A)
 特開 2 0 0 1 - 7 9 3 8 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B 2 2 F 9 / 2 4

B 2 2 F 9 / 0 0