

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-82902
(P2009-82902A)

(43) 公開日 平成21年4月23日(2009.4.23)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
B02C 7/14	(2006.01)	B02C	7/14	4D063
B01J 19/00	(2006.01)	B01J	19/00	4G075
B82B 3/00	(2006.01)	B82B	3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 160 頁)

(21) 出願番号 特願2008-176388 (P2008-176388)
 (22) 出願日 平成20年7月4日(2008.7.4)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-179098 (P2007-179098)
 (32) 優先日 平成19年7月6日(2007.7.6)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-179099 (P2007-179099)
 (32) 優先日 平成19年7月6日(2007.7.6)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-179100 (P2007-179100)
 (32) 優先日 平成19年7月6日(2007.7.6)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-179101 (P2007-179101)
 (32) 優先日 平成19年7月6日(2007.7.6)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 595111804
 エム・テクニク株式会社
 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1
 6号
 (74) 代理人 100086346
 弁理士 鮫島 武信
 (72) 発明者 榎村 真一
 大阪府和泉市テクノステージ二丁目2番1
 6号 エム・テクニク株式会社内
 Fターム(参考) 4D063 DD02 DD05 GA10 GD24
 4G075 AA27 BA10 DA02 DA18 EB01
 ED08 EE03 EE05 EE12 FB02
 FB04

最終頁に続く

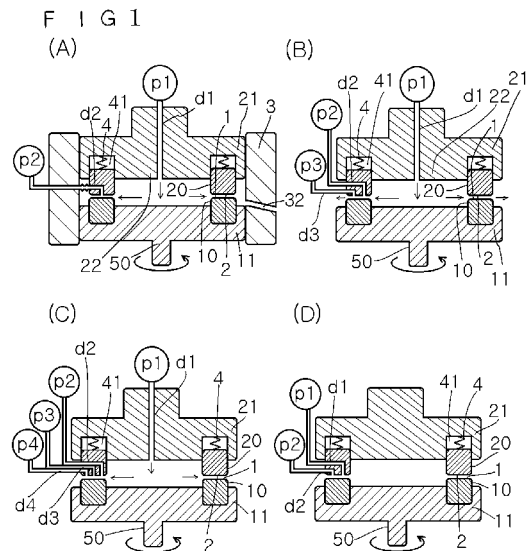
(54) 【発明の名称】 強制超薄膜回転式処理法を用いたナノ粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安定的に、かつ大量生産が行える製造方法として、微小流路下における複数種類の流体の攪拌・瞬間的な均一混合を用いたナノ粒子の析出法を提供する。

【解決手段】 接近・離反可能な相対的に回転する2つの処理用面間に1mm以下の微小間隔を維持し、この微小間隔に維持された2つの処理用面間を被処理流動体の流路とすることによって、被処理流動体の強制薄膜を形成し、この強制薄膜中においてナノ粒子の析出を行うことを特徴とするナノ粒子の製造方法を提供する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

接近・離反可能な相対的に回転する 2 つの処理用面間に 1 mm 以下の微小間隔を維持し、この微小間隔に維持された 2 つの処理用面間を被処理流動体の流路とすることによって、被処理流動体の強制薄膜を形成し、この強制薄膜中においてナノ粒子の析出を行うことを特徴とするナノ粒子の製造方法。

【請求項 2】

接近・離反可能な相対的に変位する 2 つの処理用面の間に複数種類の被処理流動体を供給し、当該流動体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力とを含む接近方向への力と離反方向への力との圧のバランスによって処理用面間の距離を微小間隔に維持し、この微小間隔に維持された 2 つの処理用面間を上記の被処理流動体の流路とすることによって、被処理流動体の強制薄膜を形成し、この強制薄膜中においてナノ粒子の析出を行うものであることを特徴とするナノ粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

複数種類の流動体からなる被処理流動体が、上記の 2 つの処理用面間の上記強制薄膜内で攪拌され混合された状態でナノ粒子の析出が行われることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のナノ粒子の製造方法。

【請求項 4】

得られるナノ粒子の粒度分布における体積平均粒子径が 1nm ~ 200nm であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のナノ粒子の製造方法。

20

【請求項 5】

析出後のナノ粒子を含む被処理流動体が、上記の 2 つの処理用面間の上記強制薄膜内でさらに攪拌された後、処理用面間から排出されることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のナノ粒子の製造方法。

【請求項 6】

被処理流動体に圧力を付与する流体圧付与機構と、

第 1 処理用部、及び、この第 1 処理用部に対して相対的に接近・離反可能な第 2 処理用部の、少なくとも 2 つの処理用部と、

上記の第 1 処理用部と第 2 処理用部とを相対的に回転させる回転駆動機構とを備え、

上記の各処理用部において互いに対向する位置に、第 1 処理用面及び第 2 処理用面の少なくとも 2 つの処理用面が設けられており、

30

上記の各処理用面が、上記圧力の付与された被処理流動体が流される、密封された流路の一部を構成する強制超薄膜回転式処理装置を用い、

上記の両処理用面間にて、2 種以上の被処理流動体を均一に混合し析出を行うものであり、

上記第 1 処理用部と第 2 処理用部のうち、少なくとも第 2 処理用部は受圧面を備えるものであり、且つ、この受圧面の少なくとも一部が上記の第 2 処理用面により構成され、

この受圧面は、上記の流体圧付与機構が被処理流動体に付与する圧力を受けて第 1 処理用面から第 2 処理用面を離反させる方向に移動させる力を発生させ、

接近・離反可能、且つ相対的に回転する第 1 処理用面と第 2 処理用面との間に上記の 2 種以上の被処理流動体を通されることにより、当該被処理流動体が所定膜厚の流体膜を形成しながら両処理用面間を通過し、上記の 2 つの処理用面間の上記強制薄膜内で攪拌され混合された状態でナノ粒子の析出が行われることを特徴とする請求項 2 記載のナノ粒子の製造方法。

40

【請求項 7】

上記の複数種類の流動体の何れもが、得られるナノ粒子よりも大きな粒子を含まないものであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のナノ粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本願発明は、近接・離反可能な少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する処理用部における処理用面の間で被処理物の処理を行うことによるナノ粒子の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

【特許文献1】特開平7-144102号公報

【特許文献2】特開2002-97281号公報

【特許文献3】特開2007-8924号公報

【特許文献4】特開2004-49957号公報

【非特許文献1】小泉光恵(他)著、「ナノマテリアルの最新技術」、第1版、株式会社シーエムシー出版、2001年4月

【非特許文献2】ナノテクノロジーハンドブック編集委員会編、「ナノテクノロジーハンドブック-I編 創る」、第1版、株式会社オーム社、平成15年5月

【0003】

粒度分布における体積平均粒子径が1 μ m未満の微粒子(以下、これを本願においてナノ粒子という)、特に100nm以下のナノ粒子は粒子の体積に対する表面積の比が急激に増大し、新たな特性が出現するため、ナノ粒子単独あるいはその集合体や有機-無機複合体など、ナノマテリアルに21世紀の材料としての大きな期待が寄せられている(非特許文献1)。つまり、従来の物質を微粒子化するだけで、その物質に新機能を発現させることが出来るため、産業界全般に渡ってナノ粒子が重要テーマとなり、ナノテクノロジーを前進させる上で、微粒子、特にナノ粒子との関係は当然ながら切り離せるものではない(非特許文献2)。

【0004】

そのため、ナノ粒子を製造する新たな方法が懇願されている。さらに、工業的に活用するためには、安定的に、かつ大量生産が行える製造方法を確立する事がナノテクノロジーにおける最重要課題である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

微粒子を液中で作製する方法として、特許文献1に示されるように特定の溶質を溶解した溶液を攪拌しながら、温度差によって生じる溶媒の溶質に対する溶解度差を利用して微粒子を析出させる方法がある。この方法では、ある一定の温度での溶媒に対する溶質の溶解度が溶媒の温度を下げる事で溶解度も低下し、飽和溶解度を越えた量の溶質が溶媒中に析出する事を利用している。しかし、この方法はファウドラ-翼を有する汎用釜を用いたものであるため、実質的にナノサイズの粒子の作製は困難を要し、また結晶を析出させる事を目的とする場合、その結晶型が均一になりにくい。そのため、特許文献2のように、有機物を有機溶媒に溶解し、その有機物溶液を前記有機溶媒よりも溶解度の低い溶媒に注入する方法、つまり溶質に対して溶解度の高い良溶媒と、溶解度の低い貧溶媒を混合する事で良溶媒中の見かけの溶解度を下げ、飽和溶解度を越えた溶質を析出させて微粒子を得る方法が一般的となりつつある。しかし、上記2つの方法は共に、いわゆるバッチ式の反応容器、並びに反応釜で物質を析出させる方法であり、ナノサイズの微粒子もしくは均一な結晶型などを安定的に製造する事が非常に難しい。その理由は一般的に攪拌操作を用いたバッチ内での析出反応の場合、そのバッチ内に必ず温度勾配や濃度勾配、それによる反応場の不均一化が起こる事による。そのため、バッチ内の温度管理、濃度管理が非常に難しく、必然的に均一な反応を行う事が難しい。そのため、必然的に反応時間を長くする必要が発生する等、全ての反応条件を管理する事は至難の業である。

【0006】

また、特許文献3のように、微小反応器、微小流路式反応器であるマイクロミキサーやマイクロリアクターを用いて溶解度差を利用して微粒子を得る方法がある。しかし、一般的なマイクロリアクターを用いる場合にはマイクロデバイス及びシステムの利点は数ある

としても、実際にはマイクロ流路径が狭くなればなるほどその圧力損失は流路の4乗に反比例する事、つまり実際には流体を送り込むポンプが入手し難いくらい大きな送液圧力が必要となる事、また析出を伴う反応の場合、生成物が流路に詰まる現象や反応によって生じる泡によるマイクロ流路の閉鎖、さらに基本的には分子の拡散速度にその反応を期待するため、全ての反応に対してマイクロ空間が有効・適応可能と言う訳ではなく、現実的にはトライアルアンドエラー方式に反応を試行し、首尾良いものを選択する必要性があるなど、その問題も多い。さらにスケールアップについても、マイクロリアクターそのものの数を増やす方法、つまりナンバリングアップで解決されて来たが、実際には積層可能数は数十が限界であり、自ずと製品価値の高い製品に的が絞られやすく、また、装置が増えるという事は、その故障原因の絶対数も増えるという事であり、実際に詰まりなどの問題が発生した場合、その故障箇所など、問題箇所を検出する事が大変困難と成りうる可能性がある。

10

20

30

40

50

【0007】

本願は、従来の「マイクロ化学プロセス技術」と呼ばれていた技術の課題や問題点を解決した、全く新しいコンセプトのマイクロ化学プロセス技術に基づき、より詳しくは、本願出願人によって出願された特許文献4に示す装置の原理を用いて行う、微小流路下における複数種類の流体の攪拌・瞬間的な均一混合を用いたナノ粒子の析出法を提供することを目的とする。この装置はメカニカルシールの原理を利用し、接近離反可能な相対的に変位する処理用面の間に被処理流体の強制薄膜を形成して、回転する処理用面の間に被処理流体を供給し、当該流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって処理用面間の距離を微小間隔とする事を実現する。上記原理における方法より以前の方法では、その処理用面間の距離を機械的に調節するなどの方法であり、回転により発生する熱とそれにより生じる変形、又は芯ぶれなどを吸収できず、微小な処理用面間の距離、少なくともその距離を $10\mu\text{m}$ 以下にするのは実質的に不可能であった。つまり、上記特許文献4の装置の原理を利用して、微小流路中において瞬間的な化学的・物理化学的反応等によるナノ粒子の析出を実現する事を可能とし、本願発明者らは鋭意研究の成果により、 1mm 以下は勿論、驚くべきことに $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の微小流路中での瞬間的な攪拌・混合・析出を可能とした。そしてこの発明によって本質的に「マイクロ化学プロセス技術」と呼べる、理想的な析出条件を生み出した。本願は、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する処理用面の間にできる薄膜流体中で微粒子を析出させるという新たな方法を用いて、ナノ粒子を製造することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本願の請求項1に記載の発明は、接近・離反可能な相対的に回転する2つの処理用面間に 1mm 以下の微小間隔を維持し、この微小間隔に維持された2つの処理用面間を被処理流動体の流路とすることによって、被処理流動体の強制薄膜を形成し、この強制薄膜中においてナノ粒子の析出を行うことを特徴とするナノ粒子の製造方法を提供する。

【0009】

また、本願の請求項2に記載の発明は、接近・離反可能な相対的に変位する2つの処理用面の間に複数種類の被処理流動体を供給し、当該流動体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力とを含む接近方向への力と離反方向への力との圧のバランスによって処理用面間の距離を微小間隔に維持し、この微小間隔に維持された2つの処理用面間を上記の被処理流動体の流路とすることによって、被処理流動体の強制薄膜を形成し、この強制薄膜中においてナノ粒子の析出を行うものであり、上記の複数種類の流動体の何れもが、得られるナノ粒子よりも大きな粒子を含まないものであることを特徴とするナノ粒子の製造方法を提供する。

【0010】

また、本願の請求項3に記載の発明は、複数種類の流動体からなる被処理流動体が、上

記の2つの処理用面間の上記強制薄膜内で攪拌され混合された状態でナノ粒子の析出が行われることを特徴とする請求項1又は2記載のナノ粒子の製造方法を提供する。

【0011】

また、本願の請求項4に記載の発明は、得られるナノ粒子の粒度分布における体積平均粒子径が1nm~200nmであることを特徴とする、請求項1~3のいずれかに記載のナノ粒子の製造方法を提供する。

【0012】

また、本願の請求項5に記載の発明は、析出後のナノ粒子を含む被処理流動体が、上記の2つの処理用面間の上記強制薄膜内でさらに攪拌された後、処理用面間から排出されることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のナノ粒子の製造方法を提供する。

10

【0013】

また、本願の請求項6に記載の発明は、被処理流動体に圧力を付与する流体圧付与機構と、第1処理用部、及び、この第1処理用部に対して相対的に接近・離反可能な第2処理用部の、少なくとも2つの処理用部と、上記の第1処理用部と第2処理用部とを相対的に回転させる回転駆動機構とを備え、上記の各処理用部において互いに対向する位置に、第1処理用面及び第2処理用面の少なくとも2つの処理用面が設けられており、上記の各処理用面が、上記圧力の付与された被処理流動体が流される、密封された流路の一部を構成する強制超薄膜回転式処理装置を用い、上記の両処理用面間にて、2種以上の被処理流動体を均一に混合し析出を行うものであり、上記第1処理用部と第2処理用部のうち、少なくとも第2処理用部は受圧面を備えるものであり、且つ、この受圧面の少なくとも一部が上記の第2処理用面により構成され、この受圧面は、上記の流体圧付与機構が被処理流動体に付与する圧力を受けて第1処理用面から第2処理用面を離反させる方向に移動させる力を発生させ、接近・離反可能、且つ相対的に回転する第1処理用面と第2処理用面との間に上記の2種以上の被処理流動体を通されることにより、当該被処理流動体が所定膜厚の流体膜を形成しながら両処理用面間を通過し、上記の2つの処理用面間の上記強制薄膜内で攪拌され混合された状態でナノ粒子の析出が行われることを特徴とする請求項2記載のナノ粒子の製造方法を提供する。

20

【0014】

また、本願の請求項6に記載の発明は、上記の複数種類の流動体の何れもが、得られるナノ粒子よりも大きな粒子を含まないものであることを特徴とする請求項1~6のいずれかに記載のナノ粒子の製造方法を提供する。

30

【0015】

本願発明にあつては、二種以上の被処理流動体を上記の強制薄膜中にて攪拌・混合して反応等を行わしめることにより微小なナノ粒子の析出を可能とした。これらの複数種類の被処理流動体は、上記の相対的に回転する2つの処理用面間の経路中において1種類以上の被処理流動体に他の被処理流動体が投入され、あるいは処理用面間の直前において両者が投入され、さらには処理用面間に至るまでに予め混合されているが、当該相対的に回転する2つの処理用面間における強制薄膜中にて攪拌・混合作用を受けることにより望ましい混合状態が実現し、良好な析出作用が実現する。特に、上記の複数種類の被処理流動体の何れもが、得られるナノ粒子よりも大きな粒子を含まず、二種以上の被処理流動体を上記の強制薄膜中にて攪拌・混合して反応等を行わしめることにより微小なナノ粒子の析出をなすものであり、その条件を正しくコントロールすることによって、目的とする粒子径のナノ粒子を得ることができる。しかも、相対的に回転する2つの処理用面間の経路中において当該析出がなされるため、生成物によるマイクロ流路の閉塞という事態の発生が生ずることなく、連続的な生産が可能となる。また、条件によっては、析出したナノ粒子に対して、相対的に回転する2つの処理用面間において、攪拌、分散、微粒化等の作用が加えられる場合もある。

40

【発明の効果】

【0016】

本願発明は、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対し

50

て相対的に回転する処理用面の間にはできる薄膜流体中で微粒子を析出させるという新たな方法を用いて、ナノ粒子を製造することができたものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明で用いる、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にはできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する方法としては、例えば本願出願人による、特開2004-49957号公報に記載されたものと同原理である装置を使用できる。

【0018】

以下、この方法の実施に適した流体処理装置について説明する。

10

図1(A)へ示す通り、この装置は、対向する第1及び第2の、2つの処理用部10, 20を備え、少なくとも一方の処理用部材が回転する。両処理用部10, 20の対向する面が、夫々処理用面として、両処理用面間にて、被処理流動体の処理を行う。第1処理用部1は第1処理用面1を備え、第2処理用部20は第2処理用面2を備える。

両処理用面1, 2は、被処理流動体の流路に接続され、被処理流動体の流路の一部を構成する。

より詳しくは、この装置は、少なくとも2つの被処理流動体の流路を構成すると共に、各流路を、合流させる。

即ち、この装置は、第1の被処理流動体の流路に接続され、当該第1被処理流動体の流路の一部を形成すると共に、第1被処理流動体とは別の、第2被処理流動体の流路の一部を形成する。そして、この装置は、両流路を合流させて、処理用面1, 2間において、両流動体を混合し、反応させる。図1(A)へ示す実施の形態において、上記の各流路は、密閉されたものであり、液密(被処理流動体が液体の場合)・気密(被処理流動体が気体の場合)とされている。

20

【0019】

具体的に説明すると、図1(A)に示す通り、この装置は、上記の第1処理用部材10と、上記の第2処理用部20と、第1処理用部10を保持する第1ホルダ11と、第2処理用部20を保持する第2ホルダ21と、接面圧付与機構4と、回転駆動部と、第1導入部d1と、第2導入部d2と、流体圧付与機構p1と、第2流体供給部p2と、ケース3とを備える。

30

尚、回転駆動部は図示を省略する。

第1処理用部10と第2処理用部20とは、少なくとも何れか一方が、少なくとも何れか他方に、接近・離反可能となっており、両処理用面1, 2は、接近・離反できる。

この実施の形態では、第1処理用部10に対して、第2処理用部20が接近・離反する。但し、これとは、逆に、第1処理用部10が、第2処理用部20に対して接近・離反するものであってもよく、両処理用部10, 20が互いに接近・離反するものであってもよい。

【0020】

第2処理用部20は、第1処理用部10の上方に配置されており、第2処理用部20の、下方を臨む面即ち下面が、上記の第2処理用面2であり、第1処理用部10の、上方を臨む面即ち上面が、上記の第1処理用面1である。

40

図1(A)へ示す通り、この実施の形態において、第1処理用部10及び第2処理用部20は、夫々環状体、即ちリングである。以下、必要に応じて第1処理用部10を第1リング10と呼び、第2処理用部20を第2リング20と呼ぶ。

この実施の形態において、両リング10, 20は、金属製の一端が鏡面研磨された部材であり、当該鏡面を第1処理用面1及び第2処理用面2とする。即ち、第1リング10の上端面が第1処理用面1として、鏡面研磨されており、第2リングの下端面が第2処理用面2として、鏡面研磨されている。

【0021】

少なくとも一方のホルダは、回転駆動部にて、他方のホルダに対して相対的に回転する

50

ことができる。図1(A)の50は、回転駆動部の回転軸を示している。回転駆動部には電動機を採用することができる。回転駆動部にて、一方のリングの処理用面に対して、他方のリングの処理用面を相対的に回転させることができる。

この実施の形態において、第1ホルダ11は、回転軸50にて、回転駆動部から駆動力を受けて、第2ホルダ21に対して回転するものであり、これにて、第1ホルダ10と一体となっている第1リング10が第2リング20に対して回転する。第1リング10の内側において、回転軸50は、平面視、円形の第1リング10の中心と同心となるように、第1ホルダ11に設けられている。

第1リング10の回転は、リング10の軸心を中心とする。図示はしないが、軸心は、リング10の中心線を指し、仮想線である。

10

【0022】

上記の通り、この実施の形態において、第1ホルダ11は、第1リング10の第1処理用面1を上方に向けて、第1リング10を保持し、第2ホルダ21は、第2リング20の第2処理用面2を下方に向けて、第2リング20を保持している。

具体的には、第1及び第2ホルダ11, 21は、夫々は、凹状のリング収容部を備える。この実施の形態において、第1ホルダ11のリング収容部に、第1リング10が嵌合し、第1ホルダ11のリング収容部から出脱しないように、第1リング10はリング収容部に固定されている。

【0023】

即ち、上記の第1処理用面1は、第1ホルダ11から露出して、第2ホルダ21側を臨む。

20

第1リング10の材質は、金属の他、セラミックや焼結金属、耐磨耗鋼、その他金属に硬化処理を施したもののや、硬質材をライニングやコーティング、メッキなどを施工したものを採用する。特に、回転するため、軽量の素材にて第1処理用部10を形成するのが望ましい。第2リング20の材質についても、第1リング10と同様のものを採用して実施すればよい。

【0024】

一方、第2ホルダ21が備えるリング収容部41は、第2リング20の処理用部2を出脱可能に収容する。

この第2ホルダ21が備えるリング収容部41は、第2リング20の、主として処理用面2側と反対側の部位を収容する凹部であり、平面視において、円を呈する、即ち環状に形成された、溝である。

30

リング収容部41は、第2リング20の寸法より大きく形成され、第2リング20との間に十分なクリアランスを持って、第2リング20を収容する。

このクリアランスにより、当該第2リング20は、このリング収容部41内にて、環状のリング収容部41の軸方向について、更に、当該軸方向と交差する方向について、変位することができる。言い換えれば、このクリアランスにより、当該第2リング20は、リング収容部41に対して、リング20の中心線を、上記リング収容部41の軸方向と平行の関係を崩すようにも変位できる。

40

以下、第2ホルダ21の、第2リング20に囲まれた部位を、中央部分22と呼ぶ。

上記について、換言すると、当該第2リング20は、このリング収容部41内にて、リング収容部41のスラスト方向即ち上記出脱する方向について、更に、リング収容部41の中心に対して偏心する方向について、変位することが可能に収容されている。また、リング収容部41に対して、リング20の周方向の各位置にて、リング収容部41からの出脱の幅が夫々異なるようにも変位可能に即ち芯振れ可能に、当該第2リング20は収容されている。

【0025】

上記の3つの変位の自由度、即ち、リング収容部41に対する第2リング20の、軸方向、偏心方向、心振れ方向についての自由度を備えつつも、第2リング20は、第1リング10の回転に追従しないように第2ホルダ21に保持される。図示しないが、この点に

50

については、リング収容部 4 1 と第 2 リング 2 0 との夫々に、リング収容部 4 1 に対してその周方向に対する回転を規制する適当な当たりを設けて実施すればよい。但し、当該当りは、上記 3 つの変位の自由度を損なうものであってはならない。

【 0 0 2 6 】

上記の接面圧付与機構 4 は、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 とを接近させる方向に作用させる力を、処理用部に付与する。この実施の形態では、接面圧付与機構 4 は、第 2 ホルダ 2 1 に設けられ、第 2 リング 2 0 を第 1 リング 1 0 に向けて付勢する。

接面圧付与機構 4 は、第 2 リング 2 0 の周方向の各位置即ち処理用面 2 の各位置を均等に、第 1 リング 1 0 へ向けて付勢する。接面圧付与機構 4 の具体的な構成については、後に詳述する。

図 1 (A) へ示す通り、上記のケース 3 は、両リング 1 0 , 2 0 外周面の外側に配置されたものであり、処理用面 1 , 2 間にて生成され、両リング 1 0 , 2 0 の外側に排出される生成物を収容する。ケース 3 は、図 1 (A) へ示すように、第 1 ホルダ 1 0 と第 2 ホルダ 2 0 を、収容する液密な容器である。但し、第 2 ホルダ 2 0 は、当該ケースの一部としてケース 3 と一体に形成されたものとして実施することができる。

上記の通り、ケース 3 の一部とされる場合は勿論、ケース 3 と別体に形成される場合も、第 2 ホルダ 2 1 は、両リング 1 0 , 2 0 間の間隔、即ち、両処理用面 1 , 2 間の間隔に影響を与えるようには可動となっていない。言い換えると、第 2 ホルダ 2 1 は、両処理用面 1 , 2 間の間隔に影響を与えない。

ケース 3 には、ケース 3 の外側に生成物を排出するための排出口 3 2 が設けられている。

【 0 0 2 7 】

第 1 導入部 d 1 は、両処理用面 1 , 2 間に、第 1 の被処理流動物を供給する。

上記の流体圧付与機構 p 1 は、直接或いは間接的に、この第 1 導入部 d 1 に接続されて、第 1 被処理流動体に、流圧を付与する。流体圧付与機構 p 1 には、コンプレッサをその他のポンプを採用することができる。

この実施の形態において、第 1 導入部 d 1 は、第 2 ホルダ 2 1 の上記中央部分 2 2 の内部に設けられた流体の通路であり、その一端が、第 2 ホルダ 2 1 の、第 2 リング 2 0 が平面視において呈する円の中心位置にて、開口する。また、第 1 導入部 d 1 の他の一端は、第 2 ホルダ 2 0 の外部即ちケース 3 の外部において、上記流体圧付与機構 p 1 と接続されている。

【 0 0 2 8 】

第 2 導入部 d 2 は、第 1 の被処理流動体と、反応させる第 2 の流動体を処理用面 1 , 2 へ供給する。この実施の形態において、第 2 導入部は、第 2 リング 2 0 の内部に設けられた流体の通路であり、その一端が、第 2 処理用面 2 にて開口し、他の一端に、第 2 流体供給部 p 2 が接続されている。

第 2 流体供給部 p 2 には、コンプレッサ、その他のポンプを採用することができる。

【 0 0 2 9 】

流体圧付与機構 p 1 により、加圧されている、第 1 の被処理流動体は、第 1 導入部 d 1 から、両リング 1 0 , 2 0 の内側の空間に導入され、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 との間を通り、両リング 1 0 , 2 0 の外側に通り抜けようとする。

このとき、第 1 被処理流動体の送圧を受けた、第 2 リング 2 0 は、接面圧付与機構 4 の付勢に抗して、第 1 リング 1 0 から遠ざかり、両処理用面間に微小な間隔を開ける。両処理用面 1 , 2 の接近・離反による、両面 1 , 2 間の間隔について、後に詳述する。

両処理用面 1 , 2 間に置いて、第 2 導入部 d 2 から第 2 の被処理流動体が供給され、第 1 の被処理流動体と合流し、処理用面の回転により、反応が促進される。そして、両流動体の反応による反応生成物が両処理用面 1 , 2 から、両リング 1 0 , 2 0 の外側に排出される。リング 1 0 , 2 0 の外側に排出された反応生成物は、最終的に、ケースの排出口からケースの外部に排出される。

上記の被処理流動体の混合及び反応は、第 2 処理用部 2 0 に対する第 1 処理用部材 1 0

10

20

30

40

50

の駆動部 5 による回転にて、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 とによって行われる。

第 1 及び第 2 の処理用面 1, 2 間において、第 2 導入部 d 2 の開口部 m 2 の下流側が、上記の第 1 の被処理流動体と第 2 の被処理流動体とを反応させる反応室となる。具体的には、両処理用面 1, 2 間において、第 2 リング 20 の底面を示す図 11 (C) にて、斜線で示す、第 2 リング 20 の径の内外方向 r 1 について、第 2 導入部の開口部 m 2 即ち第 2 開口部 m 2 の外側の領域 H が、上記の処理室即ち反応室として機能する。従って、この反応室は、両処理用面 1, 2 間において、第 1 導入部 d 1 と第 2 導入部 d 2 の両開口部 m 1, m 2 の下流側に位置する。

第 1 開口部 m 1 からリングの内側の空間を経て両処理用面 1, 2 間へ導入された第 1 の被処理流動体に対して、第 2 開口部 m 2 から、両処理用面 1, 2 間に導入された第 2 の被処理流動体が、上記反応室となる領域 H にて、混合され、両被処理流動体は反応する。流体圧付与機構 p 1 により送圧を受けて、流体は、両処理用面 1, 2 間の微小な隙間にて、リングの外側に移動しようとするが、第 1 リング 10 は回転しているので、上記反応の領域 H において、混合された流動体は、リングの径の内外方向について内側から外側へ直線的に移動するのではなく、処理用面を平面視した状態において、リングの回転軸を中心として、渦巻き状にリングの内側から外側へ移動する。このように、混合されて反応を行う領域 H にて、渦巻き状に内側から外側へ移動することによって、両処理用面 1, 2 間の微小間隔にて、十分な反応に要する区間を確保することができ、均一な反応を促進することができる。

また、反応にて生ずる生成物は、上記の微小な第 1 及び第 2 の処理用 1, 2 間にて、均質な反応物となり、特に晶析や析出の場合微粒子となる。

少なくとも、上記の流体圧付与機構 p 1 が負荷する送圧と、上記の接面圧付与機構 4 の付勢力と、リングの回転による遠心力のバランスの上に、両処理用面 1, 2 間の間隔を好ましい微小な間隔にバランスさせることができ、更に、流体圧付与機構 p 1 が負荷する送圧とリングの回転による遠心力を受けた被処理流動体が、上記の処理用面 1, 2 間の微小な隙間を、渦巻き状に移動して、反応が促進される。

上記の反応は、流体圧付与機構 p 1 が負荷する送圧やリングの回転により、強制的に行われる。即ち、反応は、近接・離反可能に互いに対向して配設され且つ少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 で、強制的に均一混合しながら起こる。

従って、特に、反応による生成物の晶出又は析出は、流体圧付与機構 p 1 が負荷する送圧の調整や、リングの回転速度即ちリングの回転数の調整という、比較的コントロールし易い方法により、制御できる。

このように、この処理装置は、送圧や遠心力の調整にて、生成物の大きさ影響を与える処理用面 1, 2 間の間隔の制御行え、更に、生成物の均一な生成に影響を与える上記反応の領域 H にて移動する距離の制御が行える点、優れたものである。

また、上記の反応処理は、生成物が、析出するものに限らず、液体の場合も含む。

尚、回転軸 50 は、鉛直に配置されたものに限らず、水平方向に配位されたものであってもよく、傾斜して配位されたものであってもよい。処理中、図示は両処理用面 1, 2 間の微細な間隔にて反応がなされるものであり、実質的に重力の影響を排除できるからである。

図 1 (A) にあっては、第 1 導入部 d 1 は、第 2 ホルダ 21 において、第 2 リング 20 の軸心と一致し、上下に鉛直に伸びたものを示している。但し、第 1 導入部 d 1 は、第 2 リング 20 の軸心と一致しているものに限らず、両リング 10, 20 に囲まれた空間に、第 1 被処理流動体を供給できるものであれば、第 2 ホルダ 21 の中央部分 22 の他の位置設けられていてもよく、更に、鉛直でなく、斜めに伸びるものであってもよい。

【 0 0 3 0 】

図 12 (A) へ、上記装置のより好ましい実施の形態を示す。図示の通り、第 2 処理用部 20 は、上記の第 2 処理用面 2 と共に、第 2 処理用面 2 の内側に位置して当該第 2 処理用面 2 に隣接する受圧面 23 とを備える。以下この受圧面 23 を離反用調整面 23 とも呼

10

20

30

40

50

ぶ。図示の通り、この離反用調整面 2 3 は、傾斜面である。

前述の通り、第 2 ホルダ 2 1 の底部即ち下部には、リング収容部 4 1 が形成され、そのリング収容部 4 1 内に、第 2 処理用部 2 0 が受容されている。また、図示はしないが、回り止めにて、第 2 処理用部 2 0 は、第 2 ホルダ 2 1 に対して回転しないよう、受容されている。上記の第 2 処理用面 2 は、第 2 ホルダ 2 1 から露出する。

この実施の形態において、処理用面 1 , 2 間の、第 1 処理用部 1 0 及び第 2 処理用部 2 0 の内側が、被処理物の流入部であり、第 1 処理用部 1 0 及び第 2 処理用部 2 0 の外側が、被処理物の流出部である。

【 0 0 3 1 】

前記の接面圧力付与機構 4 は、第 1 処理用面 1 に対して第 2 処理用面 2 を、圧接又は近接した状態に押圧するものであり、この接面圧力と流体圧力などの両処理用面 1、2 間を離反させる力との均衡によって、上記の所定膜厚の流体膜を発生させる。言い換えれば、上記力の均衡によって、両処理用面 1、2 間の間隔を所定の微小間隔に保つ。

具体的には、この実施の形態において、接面圧力付与機構 4 は、上記のリング収容部 4 1 と、リング収容部 4 1 の奥に即ちリング収容部 4 1 の最深部に設けられた発条受容部 4 2 と、スプリング 4 3 と、エア導入部 4 4 とにて構成されている。

但し、接面圧力付与機構 4 は、上記リング収容部 4 1 と、上記発条受容部 4 2 と、スプリング 4 3 と、エア導入部 4 4 の少なくとも、何れか 1 つを備えるものであればよい。

【 0 0 3 2 】

リング収容部 4 1 は、リング収容部 4 1 内の第 2 処理用部 2 0 の位置を深く或いは浅く、即ち上下に、変位することが可能なように、第 2 処理用部 2 0 を遊嵌している。

上記のスプリング 4 3 の一端は、発条受容部 4 2 の奥に当接し、スプリング 4 3 の他端は、リング収容部 4 1 内の第 2 処理用部 2 0 の前部即ち上部と当接する。図 1 において、スプリング 4 3 は、1 つしか現れていないが、複数のスプリング 4 4 にて、第 2 処理用部 2 0 の各部を押圧するものとするのが好ましい。即ち、スプリング 4 3 の数を増やすことによって、より均等な押圧力を第 2 処理用部 2 0 に与えることができるからである。従って、第 2 ホルダ 2 1 については、スプリング 4 3 が数本から数十本取付けられたマルチ型とするのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

この実施の形態において、上記エア導入部 4 4 にて他から、空気をリング収容部 4 1 内に導入することを可能としている。このような空気の導入により、リング収容部 4 1 と第 2 処理用部 2 0 との間を加圧室として、スプリング 4 3 と共に、空気圧を押圧力として第 2 処理用部 2 0 に与えることができる。従って、エア導入部 4 4 から導入する空気圧を調整することにて、運転中に第 1 処理用面 1 に対する第 2 処理用面 2 の接面圧力を調整することが可能である。尚空気圧を利用するエア導入部 4 4 の代わりに、油圧などの他の流体圧にて押圧力を発生させる機構を利用しても実施可能である。

接面圧力付与機構 4 は、上記の押圧力即ち接面圧力の一部を供給し調節する他、変位調整機構と、緩衝機構とを兼ねる。

詳しくは、接面圧力付与機構 4 は、変位調整機構として、始動時や運転中の軸方向への伸びや磨耗による軸方向変位にも、空気圧の調整によって追従し、当初の押圧力を維持できる。また、接面圧力付与機構 4 は、上記の通り、第 2 処理用部 2 0 を変位可能に保持するフローティング機構を採用することによって、微振動や回転アライメントの緩衝機構としても機能するのである。

【 0 0 3 4 】

次に、上記の構成を採る処理装置の使用の状態について、図 1 (A) に基づいて説明する。

まず、第 1 の被処理流動体が、流体圧付与機構 p 1 からの送圧を受けて、密閉されたケースの内部空間へ、第 1 導入部 d 1 より導入される。他方、回転駆動部による回転軸 5 0 の回転によって、第 1 処理用部 1 0 が回転する。これにより、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 とは微小間隔を保った状態で相対的に回転する。

10

20

30

40

50

第1の被処理流動体は、微小間隔を保った両処理用面1, 2間で、流体膜となり、第2導入部d2から導入された第2被処理流動体は、両処理用面1, 2間において、当該流体膜と合流して、同様に流体膜の一部を構成する。この合流により、第1及び第2の被処理流動体が混合され、両流動体が反応して、均一な反応が促進されて、その反応生成物が形成される。これにより、析出を伴う場合にあっては比較的均一で微細な粒子の生成が可能となり、析出を伴わない場合にあっては、均一な反応が実現される。なお、析出した反応生成物は、第1処理用面1の回転により第2処理用面2との間で剪断を受けることにて、さらに微細化される場合もあると考えられる。ここで、第1処理用面1と第2処理用面2とは、1 μ mから1mm、特に1 μ mから10 μ mの微小間隔に調整されることにより、均一な反応を実現すると共に、数nm単位の超微粒子の生成をも可能とする。

10

生成物は、両処理用面1, 2間から出て、ケース3の排出口33からケース外部へ排出される。排出された生成物は、周知の減圧装置にて、真空或いは減圧された雰囲気内にて霧状にされ、雰囲気内の他に当たることによって流動体として流れ落ちたものが脱気後の液状物として回収することができる。

尚、この実施の形態において、処理装置は、ケースを備えるものとしたが、このようなケースを設けず実施することもできる。例えば、脱気するための減圧タンク即ち真空タンクを設け、そのタンク内部に、処理装置を配置して、実施することが可能である。その場合、当然上記の排出口は、処理装置には備えられない。

【0035】

上記のように、第1処理用面1と第2処理用面2とは、機械的なクリアランスの設定では不可能とされた μ m単位の微小間隔に調整され得るものであるが、そのメカニズムを次に説明する。

20

第1処理用面1と第2処理用面2とは、相対的に接近離反可能であり、且つ相対的に回転する。この例では、第1処理用面1が回転し、第2処理用面2が軸方向に摺動して第1処理用面に対して接近離反する。

よって、この例では、第2処理用面2の軸方向位置が、力即ち、前述の接面圧力と離反力のバランスによって、 μ m単位の精度で設定されることにより、両処理用面1, 2間の微小間隔の設定がなされる。

【0036】

図12(A)へ示す通り、接面圧力としては、接面圧力付与機構4において、エア導入部44から空気圧即ち正圧を付与した場合の当該圧力、スプリング43の押圧力を挙げる

30

ことができる。
尚、図13~15に示す実施の形態において、図面の煩雑を避けるため、第2導入部d2は、省略して描いてある。この点について、第2導入部d2が設けられていない位置の断面と考えればよい。また、図中、Uは上方を、Sは下方を、夫々示している。

他方、離反力としては、離反側の受圧面、即ち第2処理用面2及び離反用調整面23に作用する流体圧と、第1処理用部1の回転による遠心力と、エア導入部44に負圧を掛けた場合の当該負圧とを挙げる

ことができる。
尚、装置を洗浄するに際して、上記のエア導入部44に掛ける負圧を大きくすることにより、両処理用面1, 2を大きく離反させることができ、洗浄を容易に行うことができる。

40

そして、これらの力の均衡によって、第2処理用面2が第1処理用面1に対して所定の微小間隔を隔てた位置にて安定することにより、 μ m単位の精度での設定が実現する。

【0037】

離反力をさらに詳しく説明する。

まず、流体圧に関しては、密閉された流路中にある第2処理用部20は、流体圧付与機構pから被処理流動体の送り込み圧力即ち流体圧を受ける。その際、流路中の第1処理用面に対向する面、即ち第2処理用面2と離反用調整面23が離反側の受圧面となり、この受圧面に流体圧が作用して、流体圧による離反力が発生する。

次に、遠心力に関しては、第1処理用部10が高速にすると、流体に遠心力が作用し、

50

この遠心力の一部は両処理用面 1, 2 を互いに遠ざける方向に作用する離反力となる。

更に、上記のエア導入部 44 から負圧を第 2 処理用部 20 へ与えた場合には、当該負圧が離反力として作用する。

以上、本願の説明においては、第 1 第 2 の処理用面 1, 2 を互いに離反させる力を離反力として説明するものであり、上記の示した力を離反力から排除するものではない。

【0038】

上述のように、密閉された被処理流動体の流路において、処理用面 1, 2 間の被処理流動体を介し、離反力と、接面圧力付与機構 4 が奏する接面圧力が均等した状態を形成することにより、両処理用面 1, 2 間に、均一な反応を実現すると共に、微細な反応生成物の晶出・析出を行うのに適した流体膜を形成する。このように、この装置は、処理用面 1, 2 間に強制的に流体膜を介することにより、従来の機械的な装置では、不可能であった微小な間隔を、両処理用面 1, 2 維持することを可能として、反応生成物として微粒子を、高精度に生成することを実現したのである。

10

【0039】

言い換えると処理用面 1, 2 間における流体膜の膜厚は、上述の離反力と接面圧力の調整により、所望の厚みに調整し、必要とする均一な反応の実現と、微細な生成物の生成処理を行うことができる。従って、流体膜の厚みを小さくしようとする場合、離反力に対して相対的に接面圧力が大きくなるように、接面圧力或いは離反力を調整すればよく、逆に流体膜の厚みを大きくしようとするれば、接面圧力に対して相対的に離反力が大きくなるように、離反力或いは接面圧力を調整すればよい。

20

接面圧力を増加させる場合、接面圧力付与機構 4 において、エア導入部 44 から空気圧即ち正圧を付与し、又は、スプリング 43 を押圧力の大きなものに変更或いはその個数を増加させればよい。

離反力を増加させる場合、流体圧付与機構 p1 の送り込み圧力を増加させ、或いは第 2 処理用面 2 や離反用調整面 23 の面積を増加させ、またこれに加えて、第 2 処理用部 20 の回転を調整して遠心力を増加させ或いはエア導入部 44 からの圧力を低減すればよい。もしくは負圧を付与すればよい。スプリング 43 は、伸びる方向に押圧力を発する押し発条としたが、縮む方向に力を発する引き発条として、接面圧力付与機構 4 の構成の一部又は全部とすることが可能である。

30

離反力を減少させる場合、流体圧付与機構 p1 の送り込み圧力を減少させ、或いは第 2 処理用面 2 や離反用調整面 23 の面積を減少させ、またこれに加えて、第 2 処理用部 20 の回転を調整して遠心力を減少させ或いはエア導入部 44 からの圧力を増加させればよい。もしくは負圧を低減すればよい。

【0040】

さらに、接面圧力及び離反力の増加減少の要素として、上記の他に粘度などの被処理流動体の性状も加えることができ、このような被処理流動体の性状の調整も、上記の要素の調整として、行うことができる。

【0041】

なお、離反力のうち、離反側の受圧面即ち、第 2 処理用面 2 及び離反用調整面 23 に作用する流体圧は、メカニカルシールにおけるオープニングフォースを構成する力として理解される。

40

メカニカルシールにあっては、第 2 処理用部 20 がコンプレッションリングに相当するが、この第 2 処理用部 20 に対して流体圧が加えられた場合に、第 2 処理用部 2 を第 1 処理用部 1 から離反する力が作用する場合、この力がオープニングフォースとされる。

より詳しくは、上記の第 1 の実施の形態のように、第 2 処理用部 20 に離反側の受圧面即ち、第 2 処理用面 2 及び離反用調整面 23 のみが設けられている場合には、送り込み圧力の全てがオープニングフォースを構成する。なお、第 2 処理用部 20 の背面側にも受圧面が設けられている場合、具体的には、後述する図 12 (B) 及び図 17 の場合には、送り込み圧力のうち、離反力として働くものと接面圧力として働くものとの差が、オープニングフォースとなる。

50

【 0 0 4 2 】

ここで、図 1 2 (B) を用いて、第 2 処理用部 2 0 の他の実施の形態について説明する。

図 1 2 (B) に示す通り、この第 2 処理用部 2 0 のリング収容部 4 1 より露出する部位であり且つ内周面側に、第 2 処理用面 2 と反対側即ち上方側を臨む近接用調整面 2 4 が設けられている。

即ち、この実施の形態において、接面圧力付与機構 4 は、リング収容部 4 1 と、エア導入部 4 4 と、上記近接用調整面 2 4 とにて構成されている。但し、接面圧力付与機構 4 は、上記リング収容部 4 1 と、上記発条受容部 4 2 と、スプリング 4 3 と、エア導入部 4 4 と、上記近接用調整面 2 4 の少なくとも、何れか 1 つを備えるものであればよい。

10

【 0 0 4 3 】

この近接用調整面 2 4 は、被処理流体に掛けた所定の圧力を受けて第 1 処理用面 1 に第 2 処理用面 2 を接近させる方向に移動させる力を発生させ、近接用接面圧力付与機構 4 の一部として、接面圧力の供給側の役目を担う。一方第 2 処理用面 2 と前述の離反用調整面 2 3 とは、被処理流体に掛けた所定の圧力を受けて第 1 処理用面 1 から第 2 処理用面 2 を離反させる方向に移動させる力を発生させ、離反力の一部についての供給側の役目を担うものである。

近接用調整面 2 4 と、第 2 処理用面 2 及び離反用調整面 2 3 とは、共に前述の被処理流動体の送圧を受ける受圧面であり、その向きにより、上記接面圧力の発生と、離反力の発生という異なる作用を奏する。

20

【 0 0 4 4 】

処理用面の接近・離反の方向、即ち第 2 リング 2 0 の出沒方向と直交する仮想平面上に投影した近接用調整面 2 4 の投影面積 A 1 と、当該仮想平面に投影した第 2 処理用部 2 0 の第 2 処理用面 2 及び離反側受圧面 2 3 との投影面積の合計面積 A 2 との、面積比 A 1 / A 2 は、バランス比 K と呼ばれ、上記のオープニングフォースの調整に重要である。

近接用調整面 2 4 の先端と離反側受圧面 2 3 の先端とは、共に環状の第 2 調整用部 2 0 の内周面 2 5 即ち先端線 L 1 に規定されている。このため、近接用調整面 2 4 の基端線 L 2 をどこに置くかの決定で、バランス比の調整が行われる。

即ち、この実施の形態において、被処理流動体の送り出しの圧力をオープニングフォースとして利用する場合、第 2 処理用面 2 及び離反用調整面 2 3 との合計投影面積を、近接用調整面 2 4 の投影面積より大きいものとすることによって、その面積比率に応じたオープニングフォースを発生させることができる。

30

【 0 0 4 5 】

上記のオープニングフォースについては、上記バランスライン、即ち近接用調整面 2 4 の面積 A 1 を変更することで、被処理流動体の圧力、即ち流体圧により調整できる。

摺動面実面圧 P、即ち、接面圧力のうち流体圧によるものは次式で計算される。

$$P = P_1 \times (K - k) + P_s$$

ここで P 1 は、被処理流動体の圧力即ち流体圧を示し、K は上記のバランス比を示し、k はオープニングフォース係数を示し、P s はスプリング及び背圧力を示す。

このバランスラインの調整により摺動面実面圧 P を調整することで処理用面 1 , 2 間を所望の微小隙間量にし被処理流動体による流動体膜を形成させ、生成物を微細とし、また、均一な反応処理を行うのである。

40

【 0 0 4 6 】

通常、両処理用面 1 , 2 間の流体膜の厚みを小さくすれば、生成物をより細かくすることができる。逆に、当該流体膜の厚みを大きくすれば、処理が粗くなり単位時間あたりの処理量が増加する。従って、上記の摺動面実面圧 P の調整により、両処理用面 1 , 2 間の隙間を調整して、所望の均一な反応を実現すると共に微細な生成物を得ることができる。以下、摺動面実面圧 P を面圧 P と呼ぶ。

この関係を纏めると、上記の生成物を粗くする場合、バランス比を小さくし、面圧 P を小さくし、上記隙間を大きくして、上記膜厚を大きくすればよい。逆に、上記の生成物を

50

より細かくする場合、バランス比を大きくし、面圧Pを大きくし、上記隙間を小さくし、上記膜厚を小さくする。

このように、接面圧力付与機構4の一部として、近接用調整面24を形成して、そのバランスラインの位置にて、接面圧力の調整、即ち処理用面間の隙間を調整するものとしても実施できる。

【0047】

上記の隙間の調整には、既述の通り、他に、前述のスプリング43の押圧力や、エア導入部44の空気圧を考慮して行う。また、流体圧即ち被処理流動体の送り圧力の調整、更に、遠心力の調整となる、第1処理用部10即ち第1ホルダ11の回転の調整も、重要な調整の要素である。

上述の通り、この装置は、第2処理用部20と、第2処理用部20に対して回転する第1処理用部10とについて、被処理流動体の送り込み圧力と当該回転遠心力、また接面圧力で圧力バランスを取り両処理用面に所定の流体膜を形成させる構成にしている。またリングの少なくとも一方をフローティング構造とし芯振れなどのアライメントを吸収し接触による磨耗などの危険性を排除している。

【0048】

この図12(B)の実施の形態においても、上記の調整用面を備える以外の構成については、図1(A)に示す実施の形態と同様である。

また、図12(B)に示す実施の形態において、図17に示すように、上記の離反側受圧面23を設けずに実施することも可能である。

図12(B)や図17に示す実施の形態のように、近接用調整面24を設ける場合、近接用調整面24の面積A1を上記の面積A2よりも大きいものとすることにより、オープニングフォースを発生させずに、逆に、被処理流動体に掛けられた所定の圧力は、全て接面圧力として働くことになる。このような設定も可能であり、この場合、他の離反力を大きくすることにより、両処理用面1,2を均衡させることができる。

上記の面積比にて、流体から受ける力の合力として、第2処理用面2を第1処理用面1から離反させる方向へ作用させる力が定まる。

【0049】

上記の実施の形態において、既述の通り、スプリング43は、摺動面即ち処理用面に均一な応力を与える為に、取付け本数は、多いほどよい。但し、このスプリング43については、図13へ示すように、シングルコイル型スプリングを採用することも可能である。これは、図示の通り、中心を環状の第2処理用部20と同心とする1本のコイル型スプリングである。

第2処理用部20と第2ホルダ21との間は、気密となるようにシールし、当該シールには、周知の手段を採用することができる。

【0050】

図14に示すように、第2ホルダ21には、第2処理用部20を、冷却或いは加熱して、その温度を調整することが可能な温度調整用ジャケット46が設けられている。また、図14の3は、前述のケースを示しており、このケース3にも、同様の目的の温度調整用ジャケット35が設けられている。

第2ホルダ21の温度調整用ジャケット46は、第2ホルダ21内において、リング収容部41の側面に形成された水回り用の空間であり、第2ホルダ21の外部に通じる通路47,48と連絡している。通路47,48は、何れか一方が温度調整用ジャケット46に、冷却用或いは加熱用の媒体を導入し、何れか他方が当該媒体を排出する。

また、ケース3の温度調整用ジャケット35は、ケース3の外周を被覆する被覆部34にて、ケース3の外周面と当該被覆部34との間に設けられた、加熱用水或いは冷却水を通ずる通路である。

この実施の形態では、第2ホルダ21とケース3とが、上記の温度調整用のジャケットを備えるものとしたが、第1ホルダ11にも、このようなジャケットを設けて実施することが可能である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

接面圧力付与機構 4 の一部として、上記以外に、図 1 5 に示すシリンダ機構 7 を設けて実施することも可能である。

このシリンダ機構 7 は、第 2 ホルダ 2 1 内に設けられたシリンダ空間部 7 0 と、シリンダ空間部 7 0 をリング収容部 4 1 と連絡する連絡部 7 1 と、シリンダ空間部 7 0 内に収容され且つ連絡部 7 1 を通じて第 2 処理用部 2 0 と連結されたピストン体 7 2 と、シリンダ空間部 7 0 上部に連絡する第 1 ノズル 7 3 と、シリンダ空間部 7 0 下部に第 2 ノズル 7 4 と、シリンダ空間部 7 0 上部とをピストン体 7 2 との間に介された発条などの押圧体 7 5 とを備えたものである。

【 0 0 5 2 】

ピストン体 7 2 は、シリンダ空間部 7 0 内にて上下に摺動可能であり、ピストン体 7 2 の当該摺動にて第 2 処理用部 2 0 が上下に摺動して、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 との間の隙間を変更することができる。

図示はしないが、具体的には、コンプレッサなどの圧力源と第 1 ノズル 7 3 とを接続し、第 1 ノズル 7 3 からシリンダ空間部 7 0 内のピストン体 7 2 上方に空気圧即ち正圧を掛けることにて、ピストン体 7 2 を下方に摺動させ、第 2 処理用部 2 0 を第 1 及び第 2 処理用面 1 , 2 間の隙間を狭めることができる。また図示はしないが、コンプレッサなどの圧力源と第 2 ノズル 7 4 とを接続し、第 2 ノズル 7 4 からシリンダ空間部 7 0 内のピストン体 7 2 下方に空気圧即ち正圧を掛けることにて、ピストン体 7 2 を上方に摺動させ、第 2 処理用部 2 0 を第 1 及び第 2 処理用面 1 , 2 間の隙間を広げる、即ち開く方向に移動させることができる。このように、ノズル 7 3 , 7 4 にて得た空気圧で、接面圧力を調整できるのである。

【 0 0 5 3 】

リング収容部 4 1 内における第 2 処理用部 2 0 の上部と、リング収容部 4 1 の最上部との間に余裕があっても、ピストン体 7 がシリンダ空間部 7 0 の最上部 7 0 a と当接するように設定することにより、このシリンダ空間部 7 0 の最上部 7 0 a が、両処理用面 1 , 2 間の隙間の幅の上限を規定する。即ち、ピストン体 7 とシリンダ空間部 7 0 の最上部 7 0 a とが、両処理用面 1 , 2 の離反を抑止する離反抑止部として、更に言い換えると、両処理用面 1 , 2 間の隙間の最大開き量を規制する機構として機能する。

【 0 0 5 4 】

また、両処理用面 1 , 2 同士が当接していなくても、ピストン体 7 がシリンダ空間部 7 0 の最下部 7 0 b と当接するように設定することにより、このシリンダ空間部 7 0 の最下部 7 0 b が、両処理用面 1 , 2 間の隙間の幅の下限を規定する。即ち、ピストン体 7 とシリンダ空間部 7 0 の最下部 7 0 b とが、両処理用面 1 , 2 の近接を抑止する近接抑止部として、更に言い換えると、両処理用面 1 , 2 間の隙間の最小開き量を規制する機構として機能する。

このように上記隙間の最大及び最小の開き量を規制しつつ、ピストン体 7 とシリンダ空間部 7 0 の最上部 7 0 a との間隔 z_1 、換言するとピストン体 7 とシリンダ空間部 7 0 の最下部 7 0 b との間隔 z_2 を上記ノズル 7 3 , 7 4 の空気圧にて調整する。

【 0 0 5 5 】

ノズル 7 3 , 7 4 は、別個の圧力源に接続されたものとしてもよく、一つの圧力源を切り換えて或いはつなぎ換えて接続するものとしてもよい。

また圧力源は、正圧を供給するものでも負圧を供給するものでも何れでも実施可能である。真空などの負圧源と、ノズル 7 3 , 7 4 とを接続する場合、上記の動作は反対になる。

前述の他の接面圧力付与機構 4 に代え或いは前述の接面圧力付与機構 4 の一部として、このようなシリンダ機構 7 を設けて、被処理流動体の粘度や性状によりノズル 7 3 , 7 4 に接続する圧力源の圧力や間隔 z_1 , z_2 の設定を行い流動体液膜の厚みを所望値にしせん断力をかけて均一な反応を実現し、微細な粒子を生成させることができる。特に、このようなシリンダ機構 7 にて、洗浄時や蒸気滅菌時など摺動部の強制開閉を行い洗浄や滅菌

10

20

30

40

50

の确实性を上昇させることも可能とした。

【0056】

図16(A)~(C)に示すように、第1処理用部10の第1処理用面1に、第1処理用部10の中心側から外側に向けて、即ち径方向について伸びる溝状の凹部13...13を形成して実施してもよい。この場合、図16(A)へ示すように、凹部13...13は、第1処理用面1上をカーブして或いは渦巻き状伸びるものとして実施可能であり、図16(B)へ示すように、個々の凹部13がL字状に屈曲するものであっても実施可能であり、また、図16(C)に示すように、凹部13...13は真っ直ぐ放射状に伸びるものであっても実施可能である。

【0057】

また、図16(D)へ示すように、図16(A)~(C)の凹部13は、第1処理用面1の中心側に向かう程深いものとなるように勾配をつけて実施するのが好ましい。また、溝状の凹部13は、連続したものの他、断続するものであっても実施可能である。

このような凹部13を形成することにより被処理流動体の吐出量の増加または発熱量の減少への対応や、キャピテーションコントロールや流体軸受けなど効果がある。

上記の図16に示す各実施の形態において、凹部13は、第1処理用面1に形成するものとしたが、第2処理用面2に形成するものとしても実施可能であり、更には、第1及び第2の処理用面1,2の双方に形成するものとしても実施可能である。

【0058】

処理用面に、上記の凹部13やテーパを設けない場合、若しくは、これらを処理用面の一部に偏在させた場合、処理用面1,2の面粗度が被処理流動体に与える影響は、上記凹部13を形成するものに比して、大きいものとなる。従って、このような場合、被処理流動体の粒子が小さくなればなるほど、面粗度を下げる即ちきめの細かいものとする必要がある。特に均一な反応を目的とする場合その処理用面の面粗度については、既述の鏡面即ち鏡面加工を施した面とするほうが均一な反応を実現し、微粒子を得る事を目的とする場合には、微細で単分散な反応物の晶出・析出を実現する上で有利である。

図13乃至図17に示す実施の形態においても、特に明示した以外の構成については図1(A)又は図11(C)に示す実施の形態と同様である。

【0059】

また、上記の各実施の形態において、ケース内は全て密封されたものとしたが、この他、第1処理用部10及び第2処理用部20の内側のみ密封され、その外側は開放されたものとしても実施可能である。即ち、第1処理用面1及び第2処理用面2との間を通過するまでは流路は密封され、被処理流動体は送圧を全て受けるものとするが、通過後は、流路は開放され処理後の被処理流動体は送圧を受けないものとしてもよい。

流体圧付与機構p1には、加圧装置として、既述のとおり、コンプレッサを用いて実施するのが好ましいが、常に被処理流動体に所定の圧力を掛けることが可能であれば、他の手段を用いて実施することもできる。例えば、被処理流動体の自重を利用して、常に一定の圧力を被処理流動体に付与するものとしても実施可能である。

【0060】

上記の各実施の形態における処理装置について総括すると、被処理流動体に所定の圧力を付与し、この所定の圧力を受けた被処理流動体が流される密封された流体流路に、第1処理用面1及び第2処理用面2の少なくとも2つの接近離反可能な処理用面を接続し、両処理用面1,2を接近させる界面圧力を付与し、第1処理用面1と第2処理用面2とを相対的に回転させることにより、メカニカルシールにおいてシールに利用される流体膜を、被処理流動体を用いて発生させ、メカニカルシールと逆に(流体膜をシールに利用するのではなく)、当該流体膜を第1処理用面1及び第2処理用面2の間から敢えて漏らして、反応の処理を、両面間1,2にて膜とされた被処理流動体間にて実現し、回収することを特徴とするものである。

このような画期的な方法により、両処理用面1,2間の間隔を1 μ から1mmとする調整、特に、1~10 μ とする調整を可能とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

上記の実施の形態において、装置内は密閉された流体の流路を構成するものであり、処理装置の（第1被処理流動体の）導入部側に設けた流体圧付与機構 p にて、被処理流動体は加圧されたものであった。

この他、このような流体圧付与機構 p を用いて加圧するものではなく、被処理流動体の流路は開放されたものであっても実施可能である。

図 1 8 乃至図 2 0 へ、そのような処理装置の一実施の形態を示す。尚、この実施の形態において、処理装置として、脱気機能を備えたもの、即ち、処理物として生成されたものから、液体を除去し、目的とする固体（結晶）のみを最終的に確保する機能を備えた装置を例示する。

図 1 8 (A) は処理装置の略縦断面図であり、図 1 8 (B) はその一部切欠拡大断面図である。図 1 9 は、図 1 8 に示す処理装置が備える第 1 処理用部材 1 の平面図である。図 2 0 は、上記処理装置の第 1 及び第 2 処理用部材 1 , 2 の一部切欠要部略縦断面図である。

【 0 0 6 2 】

この図 1 8 乃至図 2 0 に示す装置は、上記の通り、大気圧下で、処理の対象となる流体即ち被処理流動体或いはこのような処理の対象物を搬送する流体が投入されるものである。

尚、図 1 8 (B) 及び図 2 0 において、図面の煩雑を避けるため、第 2 導入部 d 2 は、省略して描いてある（第 2 導入部 d 2 が設けられていない位置の断面と考えればよい）。

図 1 8 (A) に示す通り、この処理装置は、反応装置 G と、減圧ポンプ Q とを備えたものである。この反応装置 G は、回転する部材である第 1 処理用部材 1 0 1 と、当該処理用部材 1 0 1 を保持する第 1 ホルダ 1 1 1 と、ケースに対して固定された部材である第 2 処理用部材 1 0 2 と、当該第 2 処理用部材 1 0 2 が固定された第 2 ホルダ 1 2 1 と、付勢機構 1 0 3 と、動圧発生機構 1 0 4 (図 1 9 (A)) と、第 1 ホルダ 1 1 1 と共に第 1 処理用部材 1 0 1 を回転させる駆動部と、ハウジング 1 0 6 と、第 1 被処理流動体を供給（投入する）する第 1 導入部 d 1 と、流体を減圧ポンプ Q へ排出する排出部 1 0 8 とを備える。駆動部については図示を省略する。

【 0 0 6 3 】

上記の第 1 処理用部材 1 0 1 と第 2 処理用部材 1 0 2 は、夫々、円柱の中心をくり抜いた形状の環状体である。両処理用部材 1 0 1 , 1 0 2 は、両処理用部材 1 0 1 , 1 0 2 の夫々が呈する円柱の一底面を処理用面 1 1 0 , 1 2 0 とする部材である。

上記の処理用面 1 1 0 , 1 2 0 は、鏡面研磨された平坦部を有する。この実施の形態において、第 2 処理用部材 1 0 2 の処理用面 1 2 0 は、面全体に鏡面研磨が施された平坦面である。また、第 1 処理用部材 1 0 1 の処理用面 1 1 0 は、面全体を第 2 処理用部材 1 0 2 と同様の平坦面とするが、図 1 9 (A) へ示す通り、平坦面中に、複数の溝 1 1 2 . . . 1 1 2 を有する。この溝 1 1 2 . . . 1 1 2 は、第 1 処理用部材 1 0 1 が呈する円柱の中心を中心側として円柱の外周方向へ、放射状に伸びる。

上記の第 1 及び第 2 の処理用部材 1 0 1 , 1 0 2 の処理用面 1 1 0 , 1 2 0 についての、鏡面研磨は、面粗度 $R a 0.01 \sim 1.0 \mu m$ とするのが好ましい。この鏡面研磨について、 $R a 0.03 \sim 0.3 \mu m$ とするのがより好ましい。

処理用部材 1 0 1 , 1 0 2 の材質については、硬質且つ鏡面研磨が可能なものを採用する。処理用部材 1 0 1 , 1 0 2 のこの硬さについて、少なくともピッカース硬さ 1 5 0 0 以上が好ましい。また、線膨張係数が小さい素材を、若しくは、熱伝導の高い素材を、採用するのが好ましい。処理にて熱を発する部分と他の部分との間で、膨張率の差が大きいと歪みが発生して、適正なクリアランスの確保に影響するからである。

このような処理用部材 1 0 1 , 1 0 2 の素材として、特に、S I C 即ちシリコンカーバイドでピッカース硬さ 2 0 0 0 ~ 2 5 0 0 、表面に D L C 即ちダイヤモンドライクカーボンでピッカース硬さ 3 0 0 0 ~ 4 0 0 0 、コーティングが施された S I C 、W C 即ちタングステンカーバイドでピッカース硬さ 1 8 0 0 、表面に D L C コーティングが施された W

10

20

30

40

50

C、 ZrB_2 やBTC, B_4C に代表されるボロン系セラミックでビッカース硬さ4000~5000などを採用するのが好ましい。

【0064】

図18に示されるハウジング106は、底部の図示は省略するが、有底の筒状体であり、上方が上記の第2ホルダ121に覆われている。第2ホルダ121は、下面に上記第2処理部材102が固定されており、上方に上記導入部d1が設けられている。導入部d1は、外部から流体や被処理物を投入するためのホッパ170を備える。

図示はしないが、上記の駆動部は、電動機などの動力源と、当該動力源から動力の供給を受けて回転するシャフト50とを備える。

図18(A)に示すように、シャフト50は、ハウジング106の内部に配され上下に伸びる。そして、シャフト50の上端部に上記の第1ホルダ111が、設けられている。第1ホルダ111は、第1処理用部材101を保持するものであり、上記の通りシャフト50に設けられることにより、第1処理用部材101の処理用面110を第2処理用部材102の処理用面120に対応させる。

【0065】

第1ホルダ111は、円柱状体であり、上面中央に、第1処理用部材101が固定されている。第1処理用部材101は、第1ホルダ111と一体となるように、固着され、第1ホルダ111に対してその位置を変えない。

一方、第2ホルダ121の上面中央には、第2処理用部材102を受容する受容凹部124が形成されている。

上記の受容凹部124は、環状の横断面を有する。第2処理用部材102は、受容凹部124と、同心となるように円柱状の受容凹部124内に収容される。

この受容凹部124の構成は、図1(A)に示す実施の形態と同様である(第1処理用部材101は第1リング10と、第1ホルダ111は第1ホルダ11と、第2処理用部材102は第2リング20と、第2ホルダ121は第2ホルダ21と対応する)。

【0066】

そして、この第2ホルダ121が、上記の付勢機構103を備える。付勢機構103は、バネなどの弾性体を用いるのが好ましい。付勢機構103は、図1(A)の接面圧付与機構4と対応し、同様の構成を採る。即ち、付勢機構103は、第2処理用部材102の処理用面120と反対側の面即ち底面を押圧し、第1処理用部材101側即ち下方に第2

【0067】

一方、受容凹部124の内径は、第2処理用部材102の外径よりも大きく、これにて、上記の通り同心に配設した際、第2処理用部材102の外周面102bと受容凹部124の内周面との間には、図18(B)に示すように、隙間t1が設定される。

同様に、第2処理用部材102の内周面102aと受容凹部124の中心部分22の外周面との間には、図18(B)に示すように、隙間t2が設定される。

上記隙間t1、t2の夫々は、振動や偏芯挙動を吸収するためのものであり、動作寸法以上確保され且つシールが可能となる大きさに設定する。例えば、第1処理用部材101の直径が100mmから400mmの場合、当該隙間t1、t2の夫々は、0.05~0.3mmとするのが好ましい。

第1ホルダ111は、シャフト50へ一体に固定され、シャフト50と共に回転する。また、図示しないが、回り止めによって、第2ホルダ121に対して、第2処理用部材102は回らない。しかし、両処理用面110、120間に、処理に必要な0.1~10ミクロンのクリアランス、即ち図20(B)に示す微小な間隔tを確保するため、受容凹部124の底面即ち天部と第2処理用部材102の天部124aを臨む面即ち上面と間に隙間t3が設けられる。この隙間t3については、上記のクリアランスと共に、シャフト150の振れや伸びを考慮して設定する。

【0068】

上記のように、隙間t1~t3の設定により、第1処理用部材101は、第2処理用部

10

20

30

40

50

材 1 0 2 に対して近接・離反する方向に可変であるのみならず、その処理用面 1 1 0 の中心や向き即ち方向 z_1 , z_2 についても可変としている。

即ち、この実施の形態において、付勢機構 1 0 3 と、上記隙間 $t_1 \sim t_3$ とが、フローティング機構を構成し、このフローティング機構によって、少なくとも第 2 処理用部材 1 0 2 の中心や傾きを、数ミクロンから数ミリの程度の僅かな量、可変としている。これにて、回転軸の芯振れ、軸膨張、第 1 処理用部材 1 0 1 の面振れ、振動を吸収する。

【 0 0 6 9 】

第 1 処理用部材 1 0 1 の研磨用面 1 1 0 が備える前記の溝 1 1 2 について、更に詳しく説明する。溝 1 1 2 の後端は、第 1 処理用部材 1 0 1 の内周面 1 0 1 a に達するものであり、その先端を第 1 処理用部材 1 0 1 の外側 y 即ち外周面側に向けて伸ばす。この溝 1 1 2 は、図 1 9 (A) へ示すように、その横断面積を、環状の第 1 処理用部材 1 0 1 の中心 x 側から、第 1 処理用部材 1 0 1 の外側 y 即ち外周面側に向かうにつれて、漸次減少するものとしている。

溝 1 1 2 の左右両側面 1 1 2 a , 1 1 2 b の間隔 w_1 は、第 1 処理用部材 1 0 1 の中心 x 側から、第 1 処理用部材 1 0 1 の外側 y 即ち外周面側に向かうにつれて小さくなる。また、溝 1 1 2 の深さ w_2 は、図 1 9 (B) へ示すように、第 1 処理用部材 1 0 1 の中心 x 側から、第 1 処理用部材 1 0 1 の外側 y 即ち外周面側に向かうにつれて、小さくなる。即ち、溝 1 1 2 の底 1 1 2 c は、第 1 処理用部材 1 0 1 の中心 x 側から、第 1 処理用部材 1 0 1 の外側 y 即ち外周面側に向かうにつれて、浅くなる。

このように、溝 1 1 2 は、その幅及び深さの双方を、外側 y 即ち外周面側に向かうにつれて、漸次減少するものとして、その横断面積を外側 y に向けて漸次減少させている。そして、溝 1 1 2 の先端即ち y 側は、行き止まりとなっている。即ち、溝 1 1 2 の先端即ち y 側は、第 1 処理用部材 1 0 1 の外周面 1 0 1 b に達するものではなく、溝 1 1 2 の先端と外周面 1 0 1 b との間には、外側平坦面 1 1 3 が介在する。この外側平坦面 1 1 3 は、処理用面 1 1 0 の一部である。

【 0 0 7 0 】

この図 1 9 へ示す実施の形態において、このような溝 1 1 2 の左右両側面 1 1 2 a , 1 1 2 b と底 1 1 2 c とが流路制限部を構成している。この流路制限部と、第 1 処理用部材 1 0 1 の溝 1 1 2 周囲の平坦部と、第 2 処理用部材 1 0 2 の平坦部とが、動圧発生機構 1 0 4 を構成している。

但し、溝 1 1 2 の幅及び深さの何れか一方についてのみ、上記の構成を採るものとして、断面積を減少させるものとしてよい。

上記の動圧発生機構 1 0 4 は、第 1 処理用部材 1 0 1 の回転時、両処理用部材 1 0 1 , 1 0 2 間を通り抜けようとする流体によって、両処理用部材 1 0 1 , 1 0 2 の間に所望の微小間隔を確保することを可能とする、両処理用部材 1 0 1 , 1 0 2 を離反させる方向に働く力を発生させる。このような動圧の発生により、両処理用面 1 1 0 , 1 2 0 間に、0 . 1 ~ 1 0 μm の微小間隔を発生させることができる。このような微小間隔は、処理の対象によって、調整し選択すればよいのであるが、1 ~ 6 μm とするのが好ましく、より好ましくは、1 ~ 2 μm である。この装置においては、上記のような微小間隔による従来にない均一な反応の実現と微細粒子の生成が可能である。

【 0 0 7 1 】

溝 1 1 2 . . . 1 1 2 の夫々は、真っ直ぐ、中心 x 側から外側 y に伸びるものであっても実施可能である。但し、この実施の形態において、図 1 9 (A) に示すように、第 1 処理用部材 1 0 1 の回転方向 r について、溝 1 1 2 の中心 x 側が、溝 1 1 2 の外側 y よりも、先行するように即ち前方に位置するように、湾曲して溝 1 1 2 を伸びるものとしている。

このように溝 1 1 2 . . . 1 1 2 が湾曲して伸びることにより、動圧発生機構 1 0 4 による離反力の発生をより効果的に行うことができる。

【 0 0 7 2 】

次に、この装置の動作について説明する。

ホッパ 1 7 から投入され、第 1 導入部 d_1 を通ってくる第 1 被処理流動体 R は、環状の

10

20

30

40

50

第2処理用部材102の中空部を通り、第1処理用部材101の回転による遠心力を受けた流体は、両処理用部材101, 102間に入り、回転する第1処理用部材101の処理用面110と、第2処理用部材102の処理用面120との間にて、均一な反応と微細粒子の生成処理が行われ、その後、両処理用部材101, 102の外側に出て、排出部108から減圧ポンプQ側へ排出される。以下必要に応じて第1被処理流動体Rを単に流体Rと呼ぶ。

上記において、環状の第2処理用部材102の中空部に入った流体Rは、図20(A)へ示すように、先ず、回転する第1処理用部材101の溝112に入る。一方、鏡面研磨された、平坦部である両処理用面110, 120は、空気や窒素などの気体を通して気密性が保たれている。従って、回転による遠心力を受けても、そのままでは、付勢機構103によって、押し合わされた両処理用面110, 120の間に、溝112から流体は入り込むことはできない。しかし、流路制限部として形成された溝112の上記両側面112a, 112bや底112cに、流体Rは徐々に突き当たり、両処理用面110, 120を離反させる方向に働く動圧を発生させる。図20(B)へ示すように、これによって、流体Rが溝112から平坦面に滲み出し、両処理用面110, 120の間に微小間隔t即ちクリアランスを確保することができる。そして、このような鏡面研磨された平坦面の間で、均一な反応と微細な粒子の生成処理が行われる。また上述の溝112の湾曲が、より確実に流体へ遠心力を作用させ、上記動圧の発生をより効果的にしている。

このように、この処理装置は、動圧と付勢機構103による付勢力との均衡にて、両鏡面即ち処理用面110, 120間に、微細で均一な間隔即ちクリアランスを確保することを可能とした。そして、上記の構成により、当該微小間隔は、1 μ m以下の超微細なものとすることができる。

また、上記フローティング機構の採用により、処理用面110, 120間のアライメントの自動調整が可能となり、回転や発生した熱による各部の物理的な変形に対して、処理用面110, 120間の各位置における、クリアランスのばらつきを、抑制し、当該各位置における上記の小間隔の維持を可能とした。

【0073】

尚、上記の実施の形態において、フローティング機構は、第2ホルダ121にのみ設けられた機構であった。この他、第2ホルダ121に代え、或いは第2ホルダ121と共に、フローティング機構を、第1ホルダ111にも設けるものとして実施することも可能である。

【0074】

図21乃至図23に、上記の溝112について、他の実施の形態を示す。

図21(A)(B)に示すように、溝112は、流路制限部の一部として、先端に平らな壁面112dを備えるものとして実施することができる。また、この図14に示す実施の形態では、底112cにおいて、第1壁面112dと、内周面101aとの間に段差112eが設けられており、この段差112eも流路制限部の一部を構成する。

図22(A)(B)に示すように、溝112は、複数に分岐する枝部112f...112fを備えるものとし、各枝部112fがその幅を狭めることにより流路制限部を備えるものとしても実施可能である。

図14及び図15の実施の形態においても、特に示した以外の構成については、図1(A)、図11(C)、図18乃至図20に示す実施の形態と同様である。

【0075】

また、上記の各実施の形態において、溝112の幅及び深さの少なくとも何れか一方について、第1処理用部材101の内側から外側に向けてその寸法を漸次小さくすることによって、流路制限部を構成するものとした。この他、図23(A)や図23(B)へ示す通り、溝112の幅や深さを変化させずに、溝112に終端面112fを設けることによって、このような溝112の終端面112fを流路制限部とすることができる。図19、図21及び図22に示す実施の形態において示した通り、動圧発生は、溝112の幅及び深さを既述の通り変化させることによって溝112の底や両側面を傾斜面とすることで、この

傾斜面が流体に対する受圧部になり動圧を発生させた。一方図23(A)(B)に示す実施の形態では、溝112の終端面が流体に対する受圧部になり動圧を発生させる。

また、この図23(A)(B)に示す場合、溝112の幅及び深さの少なくとも何れか一方の寸法を漸次小さくすることも併せて実施することができる。

尚、溝112の構成について、上記の図19、図21乃至図23に示すものに限定するものではなく、他の形状の流路制限部を備えたものとして実施することが可能である。

例えば、図19、図21乃至図23に示すものでは、溝112は、第1処理用部材101の外側に突き抜けるものではなかった。即ち、第1処理用部材101の外周面と、溝112との間には、外側平坦面113が存在した。しかし、このような実施の形態に限定するものではなく、上述の動圧を発生されることが可能であれば、溝112は、第1処理用部材101の外周面側に達するものであっても実施可能である。

例えば、図23(B)に示す第1処理用部材101の場合、点線で示すように、溝112の他の部位よりも断面積が小さな部分を、外側平坦面113に形成して実施することができる。

また、溝112を、上記の通り内側から外側へ向けて漸次断面積を小さくするように形成し、溝112の第1処理用部材101の外周に達した部分(終端)を、最も断面積が小さいものとするればよい(図示せず)。但し、動圧を効果的に発生させる上で、図19、図21乃至図23に示すように、溝112は、第1処理用部材101の外周面側に突き抜けないほうが好ましい。

【0076】

ここで、上記図18乃至図23に示す各実施の形態について、総括する。

この処理装置は、平坦処理用面を有する回転部材と同じく平坦処理用面を有する固定部材とをそれらの平坦処理用面で同心的に相対向させ、回転部材の回転下に固定部材の開口部より被反応原料を供給しながら両部材の対向平面処理用面間より反応処理する処理装置において機械的にクリアランスを調整するのではなく、回転部材に増圧機構を設けてその圧力発生によりクリアランスを保持しかつ機械的クリアランス調整では、不可能であった1~6 μ mの微小クリアランスを可能とし生成粒子の微細化及び反応の均一化の能力が著しく向上出来たものである。

即ち、この処理装置は、回転部材と固定部材がその外周部に平坦処理用面を有しその平坦処理用面において、面上の密封機能を有することで、流体静力学的な即ちハイドロスタティックな力、一流体動力学的即ちハイドロダイナミックな力、或いは、エアロスタティック・エアロダイナミックな力を発生させる高速回転式の処理装置を提供しようとするものである。上記の力は、上記密封面間に僅かな間隙を発生させ、また非接触で機械的に安全で高度な微細化及び反応の均一化の機能を有した反応処理装置を提供することができる。この僅かな隙間が形成される要因は、一つは、回転部材の回転速度によるものであり、もう一つは、被処理物(流体)の投入側と排出側の圧力差によるものである。投入側に圧力付与機構が付設されている場合は、投入側に圧力付与機構が付設されていない場合即ち大気圧下で被処理物(流体)を投入される場合、圧力差が無いわけであるから回転部材の回転速度だけで密封面間の分離を生じさせる必要がある。これは、ハイドロダイナミックもしくはエアロダイナミック力として知られている。

【0077】

図18(A)に示す装置において、減圧ポンプQを上記反応装置Gの排出部に接続したものを示したが、既述の通りハウジング106を設けず、また減圧ポンプQを設けず、図24(A)に示すように処理装置を減圧用のタンクTとして、当該タンクTの中に、反応装置Gを配設することにて実施することが可能である。

この場合、タンクT内を真空或いは真空に近い状態に減圧することにて、反応装置Gにて生成された被処理物をタンクT内に霧状に噴射せしめ、タンクTの内壁にぶつかって流れ落ちる被処理物を回収すること、或いはこのような流れ落ちる被処理物に対して気体(蒸気)として分離されタンクT内上部に充満するものを回収することにて、処理後の目的物を得ることができる。

10

20

30

40

50

また、減圧ポンプQを用いる場合も、図24(B)へ示すように、処理装置Gに、減圧ポンプQを介して、気密なタンクTを接続することにより、当該タンクT内にて、処理後の被処理物を霧状にして、目的物の分離・抽出を行うことができる。

更に、図24(C)へ示すように、減圧ポンプQを直接処理装置Gに接続し、当該タンクTに、減圧ポンプQと、減圧ポンプQとは別の流体Rの排出部とを接続して、目的物の分離を行うことができる。この場合、気化部については、減圧ポンプQに吸いよせられ、液体R(液状部)は排出部より、気化部とは別に排出される。

【0078】

上述してきた各実施の形態では、第1及び第2の2つの被処理流動体を、夫々第2ホルダ21, 121及び第2リング20, 102から、導入して、混合し反応させるものを示した。

10

次に、装置への被処理流動体の導入に関する他の実施の形態について、順に説明する。

【0079】

図1(B)へ示す通り、図1(A)へ示す処理装置に、第3導入部d3を設けて第3の被処理流動体を、両処理用面1, 2間へ導入して、第2被処理流動体と同様第1被処理流動体へ混合し反応させるものとしても実施できる。

第3導入部d3は、第1の被処理流動体と、混合させる第3の流動体を処理用面1, 2へ供給する。この実施の形態において、第3導入部d3は、第2リング20の内部に設けられた流体の通路であり、その一端が、第2処理用面2にて開口し、他の一端に、第3流体供給部p3が接続されている。

20

第3流体供給部p3には、コンプレッサ、その他のポンプを採用することができる。

第3導入部d3の第2処理用面2における開口部は、第2導入部d2の開口部よりも、第1処理用面1の回転の中心の外側に位置する。即ち、第2処理用面2において、第3導入部d3の開口部は、第2導入部d2の開口部よりも、下流側に位置する。第3導入部d3の開口部と第2導入部d2の開口との間には、第2リング20の径の内外方向について、間隔が開けられている。

この図1(B)へ示す装置も、第3導入部d3以外の構成については、図1(A)へ示す実施の形態と同様である。尚、この図1(B)、更に、以下に説明する、図1(C)、図1(D)、図2~図11において、図面の煩雑を避けるため、ケース3を省略する。尚、図9(B)(C)、図10、図11(A)(B)において、ケース3の一部は、描いてある。

30

【0080】

更に、図1(C)へ示すように、図1(B)へ示す処理装置に、第4導入部d4を設けて第4の被処理流動体を、両処理用面1, 2間へ導入して、第2及び第3の被処理流動体と同様第1被処理流動体へ混合し反応させるものとしても実施できる。

第4導入部d4は、第1の被処理流動体と、混合させる第4の流動体を処理用面1, 2へ供給する。この実施の形態において、第4導入部d4は、第2リング20の内部に設けられた流体の通路であり、その一端が、第2処理用面2にて開口し、他の一端に、第4流体供給部p4が接続されている。

第4流体供給部p4には、コンプレッサ、その他のポンプを採用することができる。

40

第4導入部d4の第2処理用面2における開口部は、第3導入部d3の開口部よりも、第1処理用面1の回転の中心の外側に位置する。即ち、第2処理用面2において、第4導入部d4の開口部は、第3導入部d3の開口部よりも、下流側に位置する。

この図1(C)へ示す装置について、第4導入部d4以外の構成については、図1(B)へ示す実施の形態と同様である。

また、図示はしないが、更に、第5導入部や、第6導入部など、5つ以上の導入部を設けて、夫々5種以上の被処理流動体を、混合し反応させるものとしても実施できる。

【0081】

また、図1(D)へ示す通り、図1(A)の装置では、第2ホルダ21に設けられている第1導入部d1を、第2ホルダ21に設ける代わりに、第2導入部d2同様、第2処理

50

用面 2 に設けて実施することができる。この場合、第 2 処理用面 2 において、第 1 導入部 d 1 の開口部は、第 2 導入部 d 2 よりも、回転の中心側即ち上流側に位置する。

上記の図 1 (D) へ示す装置では、第 2 導入部 d 2 の開口部と、第 3 導入部 d 3 の開口部は、共に第 2 リング 2 0 の第 2 処理用面 2 に配置されるものであった。しかし、導入部の開口部は、このような処理用面に対する配置に限定するものではない。特に、図 2 (A) へ示す通り、第 2 導入部 d 2 の開口部を、第 2 リング 2 0 の内周面の、第 2 処理用面 2 に隣接する位置に設けて実施することもできる。この図 2 (A) へ示す装置において、第 3 導入部 d 3 の開口部は、図 1 (B) へ示す装置と同様第 2 処理用面 2 に配置されているが、第 2 導入部 d 2 の開口部を、このように第 2 処理用面 2 の内側であって、第 2 処理用面 2 へ隣接する位置に配置することによって、第 2 の被処理流動体を処理用面に直ちに導入

10

【 0 0 8 2 】

このように第 1 導入部 d 1 の開口部を第 2 ホルダ 2 1 に設け、第 2 導入部 d 2 の開口部を第 2 処理用面 2 の内側であって、第 2 処理用面 2 へ隣接する位置に配置することで（この場合、上記第 3 導入部 d 3 を設けることは必須ではない）、特に複数の被処理流体を反応させる場合において、第 1 導入部 d 1 から導入される被処理流体と第 2 導入部 d 2 から導入される被処理流体とを反応させない状態で両処理用面 1 , 2 間へ導入し、両処理用面 1 , 2 間において両者を初めて反応させることができる。よって、上記構成は、特に反応性の高い被処理流体を用いる場合に適している。

【 0 0 8 3 】

なお、上記の「隣接」とは、第 2 導入部 d 2 の開口部を、図 2 (A) に示すように第 2 リング 2 0 の内側側面に接するようにして設けた場合に限られるものではない。第 2 リング 2 0 から第 2 導入部 d 2 の開口部までの距離が、複数の被処理流体が両処理用面 1 , 2 間へ導入される前に混合・反応が完全になされない程度とされていれば良く、例えば、第 2 ホルダ 2 1 の第 2 リング 2 0 に近い位置に設けたものであっても良い。また、第 2 導入部 d 2 の開口部を第 1 リング 1 0 あるいは第 1 ホルダ 1 1 の側に設けても良い。

20

【 0 0 8 4 】

更に、上記の図 1 (B) へ示す装置において、第 3 導入部 d 3 の開口部と第 2 導入部 d 2 の開口部との間には、第 2 リング 2 0 の径の内外方向について、間隔が開けられていたが、図 2 (A) へ示す通り、そのような間隔を設けずに、両処理用面 1 , 2 間に第 2 及び第 3 の被処理流動体を導入されると直ちに両流動体が合流するものとしても実施できる。処理の対象によって、このような図 2 (A) へ示す装置を選択すればよい。

30

また、上記の図 1 (D) へ示す装置についても、第 1 導入部 d 1 の開口部と第 2 導入部 d 2 の開口部との間には、第 2 リング 2 0 の径の内外方向について、間隔が開けられていたが、そのような間隔を設けずに、両処理用面 1 , 2 間に第 1 及び第 2 の被処理流動体を導入すると直ちに両流動体が合流するものとしても実施できる。処理の対象によって、このような開口部の配置を選択すればよい。

上記の図 1 (B) 及び図 1 (C) に示す実施の形態では、第 2 処理用面 2 において、第 3 導入部 d 3 の開口部を、第 2 導入部 d 2 の開口部の下流側、言い換えると、第 2 リング 2 0 の径の内外方向について第 2 導入部 d 2 の開口部の外側に配置するものとした。この

40

他、図 2 (C) 及び図 3 (A) へ示す通り、第 2 処理用面 2 において、第 3 導入部 d 3 の開口部を、第 2 導入部 d 2 の開口部と、第 2 リング 2 0 の周方向 r 0 について異なる位置に配置するものとしても実施できる。図 3 において、m 1 は第 1 導入部 d 1 の開口部即ち第 1 開口部を、m 2 は第 2 導入部 d 2 の開口部即ち第 2 開口部を、m 3 は第 3 導入部 d 3 の開口部（第 3 開口部）を、r 1 はリングの径の内外方向を、夫々、示している。

また、第 1 導入部 d 1 を、第 2 リング 2 0 に設ける場合も、図 2 (D) へ示す通り、第 2 処理用面 2 において、第 1 導入部 d 1 の開口部を、第 2 導入部 d 2 の開口部と、第 2 リング 2 0 の周方向について異なる位置に配置するものとしても実施できる。

【 0 0 8 5 】

上記の図 2 (B) へ示す装置では、第 2 リング 2 0 の処理用面 2 において、周方向 r 0

50

の異なる位置に2つの導入部の開口部が配置されたものを示したが、図3(B)へ示す通り、リングの周方向 r_0 の異なる位置に3つの導入部の開口部を配置し、或いは図3(C)へ示す通り、リングの周方向 r_0 の異なる位置に4つの導入部の開口部を配置して実施することもできる。尚、図3(B)(C)において、 m_4 は、第4導入部の開口部を示し、図3(C)において m_5 は第5導入部の開口部を示している。また、図示はしないが、導入部の開口部を、リングの周方向 r_0 の異なる位置に5つ以上設けて実施することもできる。

上記の図2(B)(D)、及び、図3(A)~(C)に示す装置において、第2導入部乃至第5導入部は、夫々異なる被処理流動体即ち、第2、第3、第4、第5の被処理流動体を、導入することができる。一方、第2~第5の開口部 m_2 ~ m_5 から、全て同種の即ち、第2被処理流動体を処理用面間に導入するものとしても実施できる。図示はしないが、この場合、第2導入部乃至第5導入部は、リング内部にて連絡しており、一つの流体供給部、即ち第2流体供給部 p_2 に接続されているものとして実施できる。

また、リングの周方向 r_0 の異なる位置に導入部の開口部を複数設けたものと、リングの径方向即ち径の内外方向 r_1 の異なる位置に導入部の開口部を複数設けたものを、複合して実施することもできる。

例えば、図3(D)へ示す通り、第2処理用面2に8つの導入部の開口部 m_2 ~ m_9 が設けられており、そのうち4つ m_2 ~ m_5 は、リングの周方向 r_0 の異なる位置であり且つ径方向 r_1 について同じ位置に設けられたものであり、他の4つ m_5 ~ m_8 はリングの周方向 r_0 の異なる位置であり且つ径方向 r_1 について同じ位置に設けられている。そして、当該他の開口部 m_5 ~ m_8 は、径方向 r について、上記4つの開口部 m_2 ~ m_5 の径方向の外側に配置させていれる。また、この外側の開口部は、夫々、内側の開口部と、リングの周方向 r_0 について、同じ位置に設けてもよいが、リングの回転を考慮して、図3(D)へ示すように、リングの周方向 r_0 の異なる位置に設けて実施することもできる。また、その場合も、開口部について、図3(D)に示す配置や数にするものではない。

例えば、図3(E)へ示す通り、径方向外側の開口部が多角形の頂点位置、即ちこの場合四角形の頂点位置に配置され、当該多角形の辺上に、径方向内側の開口部が位置するように配置することもできる。勿論この他の配置を採ることもできる。

また、第1開口部 m_1 以外の開口部は、何れも第2被処理流動体を処理用面間に導入するものとした場合、各第2被処理流動部を導入する当該開口部を、処理用面の周方向 r_0 について、点在させるのではなく、図3(F)へ示す通り、周方向 r_0 について、連続する開口部として実施することもできる。

【0086】

尚、処理の対象によっては、図4(A)へ示す通り、図1(A)に示す装置において、第2リング20に設けていた第2導入部 d_2 を、第1導入部 d_1 と同様、第2ホルダ21の中央部分22へ設け実施することもできる。この場合、第2リング20の中心に位置する第1導入部 d_1 の開口部に対し、その外側に、間隔を開けて、第2導入部 d_2 の開口部が位置する。また、図4(B)へ示す通り、図4(A)へ示す装置について、第2リング20に第3導入部 d_3 を設けて実施することもできる。図4(C)へ示す通り、図3(A)へ示す装置において、第1導入部 d_1 の開口部と第2導入部 d_2 の開口部との間に間隔を設けず、第2リング20の内側の空間へ第2及び第3の被処理流動体を導入されると直ちに両流動体が合流するものとしても実施できる。更にまた、処理の対象によっては、図4(D)へ示す通り、図3(A)へ示す装置において、第2導入部 d_2 同様、第3導入部 d_3 も第2ホルダ21に設けて実施することができる。図示はしないが、4つ以上の導入部を第2ホルダ21に設けて実施することもできる。

また、処理の対象によっては、図5(A)へ示す通り、図4(D)へ示す装置において、第2リング20に第4導入部 d_4 を設けて第4の被処理流動体を両処理用面1,2間へ導入するものとしても実施できる。

【0087】

図5(B)へ示す通り、図1(A)へ示す装置において、第2導入部 d_2 を、第1リン

10

20

30

40

50

グ 10 へ設け、第 1 処理用面 1 に第 2 導入部 d 2 の開口部を備えるものとしても実施できる。

図 5 (C) へ示す通り、図 5 (B) へ示す装置において、第 1 リング 10 に第 3 導入部 d 3 を設けて、第 1 処理用面 1 において、第 3 導入部 d 3 の開口部を、第 2 導入部 d 2 の開口部と、第 1 リング 10 の周方向について異なる位置に配置するものとしても実施できる。

図 5 (D) へ示す通り、図 5 (B) へ示す装置において、第 2 ホルダ 21 へ第 1 導入部 d 1 を設ける代わりに、第 2 リング 20 へ第 1 導入部 d 1 を設け、第 2 処理用面 2 に、第 1 導入部 d 1 の開口部を配置するものとしても実施できる。この場合、第 1 及び第 2 の導入部 d 1 , d 2 の両開口部は、リングの径の内外方向について、同じ位置に配置されている。

10

【 0088 】

また、図 6 (A) へ示す通り、図 1 (A) へ示す装置において、第 3 導入部 d 3 を、第 1 リング 10 へ設け、第 1 処理用面 1 へ第 3 導入部 d 3 の開口部を配置するものとしても実施できる。この場合、第 2 及び第 3 の導入部 d 2 , d 3 の両開口部は、リングの径の内外方向について、同じ位置に配置されている。但し、上記の両開口部を、リングの径の内外方向について、異なる位置に配置するものとしてもよい。

図 5 (C) へ示す装置において、第 1 リング 10 の径の内外方向について同じ位置に設けると共に、第 1 リング 10 の周方向即ち回転方向について異なる位置に設けたが、当該装置において、図 6 (B) へ示す通り、第 2 及び第 3 導入部 d 2 , d 3 の両開口部を、第 1 リング 10 の径の内外方向について異なる位置に設けて実施することができる。この場合図 6 (B) へ示す通り、第 2 及び第 3 導入部 d 2 , d 3 の両開口部の間には、第 1 リング 10 の径の内外方向に間隔を開けておくものとしても実施でき、または図示はしないが、当該間隔を開けずに直ちに、第 2 被処理流動体と第 3 被処理流動体とが合流するものとしても実施できる。

20

また、図 6 (C) へ示す通り、第 2 ホルダ 21 へ第 1 導入部 d 1 を設ける代わりに、第 2 導入部 d 2 と共に、第 1 リング 10 へ第 1 導入部 d 1 を設けて実施することもできる。この場合、第 1 処理用面 1 において、第 1 導入部 d 1 の開口部を、第 2 導入部 d 2 の開口部の、上流側 (第 1 リング 11 の径の内外方向について内側) に設ける。第 1 導入部 d 1 の開口部と第 2 導入部 d 2 の開口部との間には、第 1 リング 11 の径の内外方向について、間隔を開けておく。但し図示はしないが、このような間隔を開けずに実施することもできる。

30

また、図 6 (D) へ示す通り、図 6 (C) へ示す装置の第 1 処理用面 1 にあって、第 1 リング 10 周方向の異なる位置に、第 1 導入部 d 1 と第 2 導入部 d 2 夫々の開口部を配置するものとして実施することができる。

また、図示はしないが、図 6 (C) (D) へ示す実施の形態において、第 1 リング 10 へ 3 つ以上の導入部を設けて、第 2 処理用面 2 において、周方向の異なる位置に、或いは、リングの径の内外方向の異なる位置に、各開口部を配置するものとして実施することもできる。例えば、第 2 処理用面 2 において採った、図 3 (B) ~ 図 3 (F) に示す開口部の配置を第 1 処理用面 1 においても採用することができる。

40

【 0089 】

図 7 (A) へ示す通り、図 1 (A) へ示す装置において、第 2 導入部 d 2 を第 2 リング 20 へ設ける代わりに、第 1 ホルダ 11 へ設けて実施することができる。この場合、第 1 ホルダ 11 上面の第 1 リング 10 に囲まれた部位において、第 1 リング 10 の回転の中心軸の中心に第 2 導入部 d 2 の開口部を配置するのが好ましい。

図 7 (B) へ示す通り、図 7 (A) へ示す実施の形態において、第 3 導入部 d 3 を、第 2 リング 20 へ設けて、第 3 導入部 d 3 の開口部を第 2 処理用面 2 へ配置することができる。

また、図 7 (C) へ示す通り、第 1 導入部 d 1 を第 2 ホルダ 21 へ設ける代わりに、第 1 ホルダ 11 へ設けて実施することができる。この場合、第 1 ホルダ 11 上面の第 1 リン

50

グ 10 に囲まれた部位において、第 1 リング 10 の回転の中心軸に第 1 導入部 d 1 の開口部を配置するのが好ましい。また、この場合、図示の通り、第 2 導入部 d 2 を第 1 リング 10 へ設けて、第 1 処理用面 1 へ、その開口部を配置することができる。また、図示はしないが、この場合、第 2 導入部 d 2 を第 2 リング 20 へ設けて、第 2 処理用面 2 へ、その開口部を配置することができる。

更に、図 7 (D) へ示す通り、図 7 (C) へ示す第 2 導入部 d 2 を、第 1 導入部 d 1 と共に、第 1 ホルダ 11 へ設けて実施することもできる。この場合、第 1 ホルダ 11 上面の第 1 リング 10 に囲まれた部位において、第 2 導入部 d 2 の開口部を配置する。また、この場合、図 7 (C) において、第 2 リング 20 へ設けた第 2 導入部 d 2 を、第 3 導入部 d 3 とすればよい。

【0090】

上記の図 1 ~ 図 7 に示す各実施の形態において、第 1 ホルダ 11 及び第 1 リング 10 が、第 2 ホルダ 21 及び第 2 リング 20 に対して回転するものとした。この他、図 8 (A) へ示す通り、図 1 (A) へ示す装置において、第 2 ホルダ 21 に、回転駆動部から回転力を受けて回転する回転軸 51 を設けて、第 1 ホルダ 11 の逆方向に、第 2 ホルダ 21 を回転させるものとしても実施できる。回転駆動部は、第 1 ホルダ 11 の回転軸 50 を回転させるものと別に設けるものとしてもよく、或いはギアなどの動力伝達手段により、第 1 ホルダ 11 の回転軸 50 を回転させる駆動部から、動力を受けるものとしても実施できる。この場合、第 2 ホルダ 21 は、前述のケースと別体に形成されて、第 1 ホルダ 11 と同様、当該ケース内に回転可能に収容されたものとする。

また、図 8 (B) へ示す通り、図 8 (A) に示す装置において、第 2 リング 20 に第 2 導入部 d 2 を設ける代わりに、図 7 (B) の装置と同様に第 1 ホルダ 11 に第 2 導入部 d 2 を設けて実施することができる。

また、図示はしないが、図 8 (B) へ示す装置において、第 2 導入部 d 2 を、第 1 ホルダ 11 に代え第 2 ホルダ 21 へ設けて実施することもできる。この場合、第 2 導入部 d 2 は、図 7 (A) の装置と同様である。図 8 (C) へ示す通り、図 8 (B) へ示す装置において、第 2 リング 20 に第 3 導入部 d 3 を設けて、当該導入部 d 3 の開口部を、第 2 処理用面 2 に配置して実施することもできる。

更に、図 8 (D) へ示す通り、第 1 ホルダ 11 を回転させずに、第 2 ホルダ 21 のみを回転させるものとしても実施できる。図示はしないが、図 1 (B) ~ 図 7 に示す装置においても、第 1 ホルダ 11 と共に第 2 ホルダ 21 を、或いは第 2 ホルダ 21 のみ単独で回転させるものとしても実施できる。

【0091】

図 9 (A) へ示すように、第 2 処理用部 20 は、リングとし、第 1 処理用部 10 を、リングでなく、他の実施の形態の第 1 ホルダ 11 と同様の、直接回転軸 50 を備えて回転する部材とすることができる。この場合、第 1 処理用部 10 の上面を、第 1 処理用面 1 とし、当該処理用面は、環状でなく、即ち中空部分を備えない、一様に平らな面とする。また、この図 9 (A) に示す装置において、図 1 (A) の装置と同様、第 2 導入部 d 2 を、第 2 リング 20 に設け、その開口部を第 2 処理用面 2 に配置している。

【0092】

図 9 (B) へ示す通り、図 9 (A) へ示す装置において、第 2 ホルダ 21 を、ケース 3 と独立したものとし、ケース 3 と当該第 2 ホルダ 21 との間に、第 2 リング 20 が設けられた第 1 処理用部 10 へ接近・離反させる弾性体などの接面圧付与機構 4 を設けて実施することもできる。この場合、図 9 (C) へ示すように、第 2 処理用部 20 をリングとするのではなく、上記の第 2 ホルダ 21 に相当する部材とし、当該部材の下面を第 2 処理用面 2 として形成することができる。更に、図 10 (A) へ示す通り、図 9 (C) へ示す装置において、第 1 処理用部 10 もリングとするのではなく、図 9 (A) (B) へ示す装置と同様他の実施の形態において第 1 ホルダ 11 に相当する部位を第 1 処理用部 10 とし、その上面を第 1 処理用面 1 として実施することができる。

【0093】

10

20

30

40

50

上記の各実施の形態において、少なくとも第1の被処理流動体は、第1処理用部10と第2処理用部20即ち、第1リング10と第2リング20の中心部から供給され、他の被処理流動体による処理、即ち混合及び反応後、その径の内外方向について外側へ排出されるものとした。

この他、図10(B)へ示す通り、第1リング10及び第2リング20の外側から、内側に向けて、第1の被処理流動体を供給するものとしても実施できる。この場合、図示の通り、第1ホルダ11及び第2ホルダ21の外側をケース3にて密閉し、第1導入部d1を当該ケース3に直接設けて、ケースの内側であって、両リング10, 20の突合せ位置と対応する部位に、当該導入部の開口部を配置する。そして、図1(A)の装置において第1導入部d1が設けられていた位置、即ち第1ホルダ11におけるリング1の中心となる位置に、排出部36を設ける。また、ホルダの回転の中心軸を挟んで、ケースの当該開口部の反対側に、第2導入部d2の開口部を配置する。但し、第2導入部dの開口部は、第1導入部d1の開口部と同様、ケースの内側であって、両リング10, 20の突合せ位置と対応する部位に配置するものであればよく、上記のように、第1導入部d1の開口部の反対側に形成するのみに限定するものではない。

処理後の生成物の排出部36を設けておく。この場合、両リング10, 20の径の外側が、上流となり、両リング10, 20の内側が下流側となる。

図10(C)に示す通り、図10(B)へ示す装置において、ケース3の側部に設けた第2導入部d2を、当該位置に代え、第1リング11に設けて、その開口部を第1処理用面1に配置するものとしても実施できる。この場合において、図10(D)に示す通り、第1処理用部10をリングとして形成するのではなく、図9(B)、図9(C)や図10(A)に示す装置と同様、他の実施の形態において、第1ホルダ11に相当する部位を、第1処理用部10とし、その上面を第1処理用面1とし、更に、当該第1処理用部10内に第2導入部d2を設けて、その開口部を第1処理用面1に配置するものとして実施できる。

【0094】

図11(A)へ示す通り、図10(D)へ示す装置において、第2処理用部20もリングとして形成するのではなく、他の実施の形態において第2ホルダ21に相当する部材を、第2処理用部2とし、その下面を第2処理用面2として実施することができる。そして、第2処理用部20を、ケース3と独立した部材とし、ケース3と第2処理用部20との間に、図9(C)(D)、図10(A)に示す装置と同じ界面圧付与機構4を設けて実施することができる。

また、図11(B)へ示す通り、図11(A)に示す装置の第2導入部d2を第3導入部d3とし、別途第2導入部d2を設けるものとしても実施できる。この場合、第2処理用面2において第2導入部d2の開口部を第3導入部d3の開口部よりも上流側に配置する。

前述の図4に示す各装置、図5(A)図7(A)(B)(D)、図8(B)(C)に示す装置は、処理用面1, 2間に達する前に、第1の被処理流動体に対して、他の被処理流動体が合流するものであり、晶出や析出の反応の速いものには適さない。しかし、反応速度の遅いものについては、このような装置を採用することもできる。

【0095】

本願発明に係る方法の発明の実施に適した処理装置について、以下に纏めておく。

前述の通り、この処理装置は、被処理流動体に所定の圧力を付与する流体圧付与機構と、この所定圧力の被処理流動体が流される密封された流体流路に設けられた第1処理用部10と第1処理用部10に対して相対的に接近離反可能な第2処理用部20の少なくとも2つの処理用部と、これらの処理用部10, 20において互いに対向する位置に設けられた第1処理用面1及び第2処理用面2の少なくとも2つの処理用面と、第1処理用部10と第2処理用部20とを相対的に回転させる回転駆動機構とを備え、両処理用面1, 2間にて、少なくとも2種の被処理流動体の混合・反応の処理を行うものである。第1処理用部10と第2処理用部20のうち少なくとも第2処理用部20は、受圧面を備えるもので

あり、且つ、この受圧面の少なくとも一部が第2処理用面2により構成され、受圧面は、流体圧付与機構が被処理流動体の少なくとも一方に付与する圧力を受けて第1処理用面1から第2処理用面2を離反させる方向に移動させる力を発生させる。そして、この装置にあって、接近離反可能且つ相対的に回転する第1処理用面1と第2処理用面2との間に上記の圧力を受けた被処理流動体を通されることにより、各被処理流動体が所定膜厚の流体膜を形成しながら両処理用面1, 2間を通過することで、当該被処理流動体間において、所望の反応が生じる。

【0096】

また、この処理装置において、第1処理用面1及び第2処理用面2の少なくとも一方の、微振動やアライメントを調整する緩衝機構を備えたものを採用するのが好ましい。

10

【0097】

また、この処理装置において、第1処理用面1及び第2処理用面2の一方又は双方の、磨耗などによる軸方向の変位を調整して、両処理用面1, 2間の流体膜の膜厚を維持することを可能とする変位調整機構を備えたものを採用するのが好ましい。

【0098】

更に、この処理装置にあっては、上記の流体圧付与機構として、被処理流動体に対して一定の送り込み圧を掛けるコンプレッサなどの加圧装置を採用することができる。

尚、上記の加圧装置は、送り込み圧の増減の調整を行えるものを採用する。この加圧装置は、設定した圧力を一定に保つことができる必要があるが、処理用面間の間隔を調整するパラメータとして、調整を行える必要があるからである。

20

【0099】

また、この処理装置には、上記の第1処理用面1と第2処理用面2との間の最大間隔を規定し、それ以上の両処理用面1, 2の離反を抑止する離反抑止部を備えるものを採用することができる。

【0100】

更にまた、この処理装置には、上記の第1処理用面1と第2処理用面2との間の最小間隔を規定し、それ以上の両処理用面1, 2の近接を抑止する近接抑止部を備えたものを採用することができる。

【0101】

更に、この処理装置には、第1処理用面1と第2処理用面2の双方が、互いに逆の方向に回転するものを採用することができる。

30

【0102】

また、この処理装置には、上記第1処理用面1と第2処理用面2の一方或いは双方の温度を調整する、温度調整用のジャケットを備えたものを採用することができる。

【0103】

また更に、この処理装置には、上記第1処理用面1及び第2処理用面2の一方或いは双方の少なくとも一部は、鏡面加工されたものを採用するのが好ましい。

【0104】

この処理装置には、上記第1処理用面1及び第2処理用面2の一方或いは双方は、凹部を備えたものを採用することができる。

40

【0105】

更に、この処理装置には、一方の被処理流動体に反応させる他方の被処理流動体の供給手段として、一方の被処理流動体の通路とは独立した別途の導入路を備え、上記第1処理用面と第2処理用面の少なくとも何れ一方に、上記の別途の導入路に通じる開口部を備え、当該別途の導入路から送られてきた他方の被処理流動体を、上記一方の被処理流動体に導入することができるものを採用するのが好ましい。

【0106】

また、本願発明を実施する処理装置として、被処理流動体に所定の圧力を付与する流体圧付与機構と、この所定圧力の被処理流動体が流される密封された流体流路に接続された第1処理用面1及び第2処理用面2の少なくとも2つの相対的に接近離反可能な処理用面

50

と、両処理用面 1, 2 間に界面圧力を付与する界面圧力付与機構と、第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 とを相対的に回転させる回転駆動機構と、を備えることにより、両処理用面 1, 2 間にて、少なくとも 2 種の被処理流動体の反応処理を行うものであって、界面圧力が付与されつつ相対的に回転する第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 との間に、流体圧付与機構から圧力を付与された少なくとも一種の被処理流動体を通され、更に、他の一種の被処理流動体を通されることにより、流体圧付与機構から圧力を付与された上記一種の被処理流動体が所定膜厚の流体膜を形成しながら両処理用面 1, 2 間を通過する際に、当該他の一種の被処理流動体が混合され、被処理流動体間にて、所望の反応を生じさせるものを採用することができる。

この界面圧付与機構が、前述の装置における、微振動やアライメントを調整する緩衝機構や、変位調整機構を構成するものとして実施することができる。

【0107】

更に、本願発明を実施する処理装置として、反応させる 2 種の被処理流動体のうち少なくとも一方の被処理流動体を当該装置に導入する第 1 導入部と、第 1 導入部に接続されて当該一方の被処理流動体に圧力を付与する流体圧付与機構 p と、反応させる 2 種の被処理流動体のうち少なくとも他の一方を当該装置に導入する第 2 導入部と、当該一方の被処理流動体が流される密封された流体流路に設けられた第 1 処理用部 10 と第 1 処理用部 10 に対して相対的に接近離反可能な第 2 処理用部 20 の少なくとも 2 つの処理用部と、これらの処理用部 10, 20 において互いに対向する位置に設けられた第 1 処理用面 1 及び第 2 処理用面 2 の少なくとも 2 つの処理用面と、第 2 処理用面 2 が露出するように第 2 処理用部 20 を受容するホルダ 21 と、第 1 処理用部 10 と第 2 処理用部 20 とを相対的に回転させる回転駆動機構と、第 1 処理用面 1 に対して第 2 処理用面 2 を圧接又は近接した状態に第 2 処理用部 20 を押圧する界面圧付与機構 4 とを備え、両処理用面 1, 2 間にて、被処理流動体間の反応処理を行い、上記ホルダ 21 が、上記第 1 導入部の開口部を備えると共に、処理用面 1, 2 間の隙間に影響を与えるようには可動でないものであり、第 1 処理用部 10 と第 2 導入部 20 の少なくとも一方が、上記第 2 導入部の開口部を備え、第 2 処理用部 20 が、環状体であり、第 2 処理用面 2 がホルダ 21 に対して摺動して第 1 処理用面 1 に接近離反するものであり、第 2 処理用部 20 が受圧面を備え、受圧面は、流体圧付与機構 p が被処理流動体に付与する圧力を受けて第 1 処理用面 1 から第 2 処理用面 2 を離反させる方向に移動させる力を発生させ、上記受圧面の少なくとも一部は、第 2 処理用面 2 にて構成され、接近離反可能且つ相対的に回転する第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 との間に圧力が付与された一方の被処理流動体を通されると共に、他の一方の被処理流動体が、両処理用面 1, 2 間に供給されることにより、両被処理流動体が所定膜厚の流体膜を形成しながら両処理用面 1, 2 間を通過し、通過中の被処理流動体が混合させることで、被処理流動体間における、所望の反応を促進させるものであり、界面圧力付与機構 4 の界面圧力と、流体圧付与機構 p が付与する流体圧力の両処理用面 1, 2 間を離反させる力との均衡によって、上記の所定膜厚の流体膜を発生させる微小間隔を両処理用面 1, 2 間に保つものを採用することができる。

【0108】

この処理装置において、第 2 導入部も、第 1 導入部に接続されたのと同様の、別途の流体圧付与機構に接続されて、加圧されるものとしても実施できる。また、第 2 導入部から導入される被処理流動体は、別途の流体圧付与機構にて加圧されるのではなく、第 1 導入部にて導入される被処理流動体の流圧にて第 2 導入部内に生じる負圧により、両処理用面 1, 2 間に吸引されて供給されるものとしても実施できる。更に、当該他方の被処理流動体は、第 2 導入部内を、自重にて移動即ち上方より下方に流れて、処理用面 1, 2 間に供給されるものとしても実施できる。

上記のように、一方の被処理流動体の装置内への供給口となる第 1 導入部の開口部を第 2 ホルダに設けるものに限るものではなく、第 1 導入部の当該開口部を第 1 ホルダに設けるものとしてもよい。また、第 1 導入部の当該開口部を、両処理用面の少なくとも一方に形成して実施することもできる。但し、反応によって、先に処理用面 1, 2 間に導入

10

20

30

40

50

しておく必要のある被処理流動体を、第1導入部から供給する必要がある場合において、他方の被処理流動体の装置内への供給口となる第2導入部の開口部は、何れかの処理用面において、上記第1導入部の開口部よりも、下流側に配置する必要がある。

【0109】

更に、本願発明の実施に用いる処理装置として、次のものを採用することができる。

この処理装置は、反応させる2種以上の被処理流動体を別々に導入する複数の導入部と、当該2種以上の被処理流動体の少なくとも一つに圧力を付与する流体圧付与機構pと、この被処理流動体が流される密封された流体流路に設けられた第1処理用部10と第1処理用部10に対して相対的に接近離反可能な第2処理用部20の少なくとも2つの処理用部と、これらの処理用部10, 20において互いに対向する位置に設けられた第1処理用面1及び第2処理用面2の少なくとも2つの処理用面1, 2と、第1処理用部10と第2処理用部20とを相対的に回転させる回転駆動機構とを備え、両処理用面1, 2間にて、被処理流動体間の反応処理を行うものであって、第1処理用部10と第2処理用部20のうち少なくとも第2処理用部20は、受圧面を備えるものであり、且つ、この受圧面の少なくとも一部が第2処理用面2により構成され、受圧面は、流体圧付与機構が被処理流動体に付与する圧力を受けて第1処理用面1から第2処理用面2を離反させる方向に移動させる力を発生させ、更に、第2処理用部20は、第2処理用面2と反対側を向く近接用調整面24を備えるものであり、近接用調整面24は、被処理流体に掛けた所定の圧力を受けて第1処理用面1に第2処理用面2を接近させる方向に移動させる力を発生させ、上記近接用調整面24の接近離反方向の投影面積と、上記受圧面の接近離反方向の投影面積との面積比により、被処理流動体から受ける全圧力の合力として、第1処理用面1に対する第2処理用面2の離反方向へ移動する力が決まるものであり、接近離反可能且つ相対的に回転する第1処理用面1と第2処理用面2との間に圧力が付与された被処理流動体を通され、当該被処理流動体に反応させる他の被処理流動体が両処理用面間において混合され、混合された被処理流動体が所定膜厚の流体膜を形成しながら両処理用面1, 2間を通過することで、処理用面間の通過中に所望の反応生成物を得るものである。

【0110】

また、本願発明に係る処理方法について纏めると、この処理方法は、第1の被処理流動体に所定の圧力を付与し、この所定の圧力を受けた被処理流動体が流される密封された流体流路へ、第1処理用面1及び第2処理用面2の少なくとも2つの相対的に接近離反可能な処理用面を接続し、両処理用面1, 2を接近させる接面圧力を付与し、第1処理用面1と第2処理用面2とを相対的に回転させ且つこれらの処理用面1, 2間に被処理流動体を導入するものであり、当該被処理流動体と反応する第2の被処理流動体を上記と別途の流路により、上記処理用面1, 2間に導入し、両被処理流動体を反応させるものであり、少なくとも第1の被処理流動体に付与した上記の所定の圧力を両処理用面1, 2を離反させる離反力とし、当該離反力と上記接面圧力とを、処理用面1, 2間の被処理流動体を介して均衡させることにより、両処理用面1, 2間を所定の微小間隔に維持し、被処理流動体を所定の厚みの流体膜として両処理用面1, 2間を通過させて、この通過中に両被処理流動体の反応を均一に行い、析出を伴う反応の場合にあっては所望の反応生成物を晶出または析出させるものである。

【0111】

以下、本願発明のその他の実施形態について説明する。図25は近接・離反可能な少なくとも一方が他方に対して相対的に回転する処理用面の間で反応物を反応させる反応装置の略断面図である。図26の(A)は図25に示す装置の第1処理用面の略平面図であり、(B)は図25に示す装置の処理用面の要部拡大図である。図27の(A)は第2導入路の断面図であり、(B)は第2導入路を説明するための処理用面の要部拡大図である。

図25においてUは上方を、Sは下方をそれぞれ示している。

図26(A)、図27(B)においてRは回転方向を示している。

図27(B)においてCは遠心力方向(半径方向)を示している。

【0112】

10

20

30

40

50

この装置は、少なくとも2種類の流体を用いるものであり、そのうちで少なくとも1種類の流体については反応物を少なくとも1種類含むものであり、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間で上記の各流体を合流させて薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において上記の反応物を反応させる装置である。

【0113】

図25に示す通り、この装置は、第1ホルダ11と第1ホルダ11の上方に配置された第2ホルダ21と共に流体圧付与機構Pと接面圧付与機構とを備える。接面圧力付与機構は、スプリング43と、エア導入部44とにて構成されている。

第1ホルダ11には第1処理用部10と回転軸50が設けられている。第1処理用部10はメインテングリングと呼ばれる環状体であり鏡面加工された第1処理用面1を備える。回転軸50は第1ホルダ11の中心にボルトなどの固定具81にて固定されたものであり、その後端が電動機などの回転駆動装置82（回転駆動機構）と接続され、回転駆動装置82の駆動力を第1ホルダ11に伝えて当該第1ホルダ11を回転させる。第1処理用部10は上記第1ホルダ11と一体となって回転する。

【0114】

第1ホルダ11の上部には、第1処理用部10を受容する事が可能な受容部が設けられており、当該受容部内にはめ込む事にて、第1ホルダ11への第1処理用部10の上記取り付けが行われている。さらに第1処理用部10は回り止めピン83にて第1ホルダ11に対して回転しないように固定されている。ただし、回り止めピン83に代え、焼き嵌めなどの方法にて回転しないように固定するものとしても良い。

上記の第1処理用面1は、第1ホルダ11から露出して、第2ホルダ21を臨む。第1処理用面の材質は、セラミックや焼結金属、対磨耗鋼、その他金属に硬化処理を施したもののや、硬質材をライニングやコーティング、鍍金などを施工したものを採用する。

【0115】

第2ホルダ21には、第2処理用部20と、処理用部内側より流体が導入する第1導入部d1と、接面圧力付与機構としてスプリング43と、エア導入部44とが設けられている。

【0116】

第2処理用部20は、コンプレッションリングと呼ばれる環状体であり、鏡面加工された第2処理用面2と、第2処理用面2の内側に位置して当該第2処理用面2に隣接する受圧面23（以下離反用調整面23と呼ぶ。）とを備える。図示の通り、この離反用調整面23は、傾斜面である。第2処理用面2に施す鏡面加工は、第1処理用面1と同様の方法を採用する。また、第2処理用部20の素材についても、第1処理用部10と同様のものを採用する。離反用調整面23は、環状の第2処理用部20の内周面25と隣接する。

【0117】

第2ホルダ21の底部（下部）には、リング収容部41が形成され、そのリング収容部41内に、Oリングと共に第2処理用部20が受容されている。また、回り止め84にて、第2処理用部20は、第2ホルダ21に対して回転しないよう、受容されている。上記の第2処理用面2は、第2ホルダ21から露出する。この状態において、第2処理用面2は、第1処理用部10の第1処理用面1と対面する。

この第2ホルダ21が備えるリング収容部41は、第2リング20の、主として処理用面2側と反対側の部位を収容する凹部であり、平面視において、環状に形成された、溝である。

リング収容部41は、第2リング20の寸法より大きく形成され、第2リング20との間に十分なクリアランスを持って、第2リング20を収容する。

【0118】

このクリアランスにより、当該第2処理用部20はこのリング収容部41内にて収容部41の軸方向について、さらに、当該軸方向と交差する方向について変位する事ができるように収容されている。またリング収容部41に対して第2処理用部20の中心線（軸方

10

20

30

40

50

向)を上記リング収容部41の軸方向と平行ではなくなるように変位可能に当該第2処理用部20は収容されている。

少なくとも第2ホルダ21のリング収容部41には処理用部付勢部としスプリング43が設けられている。スプリング43は第2処理用部20を第1処理用部10に向けて付勢する。さらに他の付勢方法として、空気導入部44などの空気圧またはその他の流体圧を供給する加圧手段を用いて第2ホルダ21が保持する第2処理用部20を第1処理用部10へ近づける方向に付勢する方法でもよい。

スプリング43及び空気導入部44などの接面圧付与機構は第2処理用部20の周方向の各位置(処理用面の各位置)を均等に、第1処理用部10へ向けて付勢する。

この第2ホルダ21の中央に上記の第1導入部d1が設けられ、第1導入部d1から処理用部外周側へ圧送されてくる流体は、まず当該第2ホルダ21が保持する第2処理用部20と第1処理用部10と当該第1処理用部10を保持する第1ホルダ11とに囲まれた空間内に導かれる。そして第1処理用部10から第2処理用部20を付勢部の付勢に抗して離反させる方向に、第2処理用部20に設けられた受圧面23に流体圧付与機構Pによる上記流体の送圧(供給圧)を受ける。

なお、他の箇所においては説明を簡略にするため、受圧面23についてのみ説明をしているが、正確に言えば、図29(A)(B)に示すように、上記の受圧面23と共に、後述する溝状の凹部13の第2処理用部20に対する軸方向投影面のうちで、上記受圧面23が設けられていない部分23Xも受圧面として、流体圧付与機構Pによる上記流体の送圧(供給圧)を受ける。

【0119】

上記受圧面23を設けずに実施する事もできる。その場合、図26(A)に示されたように、接面圧力付与機構が機能するように形成された溝状の凹部13を備えた第1処理用面1が回転する事によって得られる処理用面間への被処理流体の導入効果(マイクロポンプ効果)を用いても良い。ここでのマイクロポンプ効果とは第1処理用面1が回転する事で凹部内の流体が凹部の外周方向先端へと速度を持って進み、次に凹部13の先端に送り込まれた流体がさらに凹部13の内周方向からの圧力を受け、最終的に処理用面を離反させる方向への圧力となり、同時に流体が処理用面間に導入される効果である。さらに回転していない場合であっても第1処理用面1に設けられた凹部13内の流体が受けた圧力は最終的に離反側に作用する受圧面として第2処理用面2に作用する。

処理用面に設けられた凹部13については、反応物及び生成物を含む流体の物性に対応してその深さ、処理用面に対して水平方向への総面積、本数、及び形状を実施できる。

なお、上記受圧面23と上記凹部13とを一装置内に共に設けても実施できる。

【0120】

この凹部13の深さについては $1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ とし、さらの前記処理用面に設けられた凹部であって、処理用面に対して水平方向への総面積が処理用面全体に対して5%~50%、好ましくは15%~25%とし、さらに前記処理用面に設けられた凹部であって、その本数が3~50本、好ましくは8~24本とし、形状が処理用面上をカーブ、もしくは渦巻状で伸びるもの、またはL字状に屈曲するものと、さらに深さに勾配を持たせる事で高粘度域から低粘度域まで、またマイクロポンプ効果を用いて導入する流体が固体を含む場合にも安定的に処理用面間に流体を導入できる。また、処理用面に設けられた凹部は導入側つまり処理用面内側で各凹部同士がつながっていても良いし、分断されていても良い。

【0121】

上記のように受圧面23は傾斜面とされている。この傾斜面(受圧面23)は、被処理流体の流れ方向を基準とした上流側端部での、凹部13が設けられた処理用部の処理用面に対する軸方向における距離が、下流側端部での同距離に比べて大きくなるように形成される。そしてこの傾斜面は、被処理流体の流れ方向を基準とした下流側端部が上記凹部13の軸方向投影面上に設置されたものとするのが好ましい。

【0122】

10

20

30

40

50

具体的には図28(A)に示すように、上記傾斜面(受圧面23)の下流側端部60が上記凹部13の軸方向投影面上となるように設置する。上記傾斜面の第2処理用面2に対する角度 θ_1 は 0.1° から 85° の範囲である事が好ましく、 10° から 55° の範囲がより好ましく、 15° から 45° の範囲がさらに好ましい。この角度 θ_1 は、被処理物の処理前の性状によって適宜変更できる。また、上記傾斜面の下流側端部60は、第1処理用面1に設けられた凹部13の上流側端部13-bから下流側に 0.01mm 離れた位置より、下流側端部13-cから上流側に 0.5mm 離れた位置までの領域内に設けられる。より好ましくは、上流側端部13-bから下流側に 0.05mm 離れた位置より、下流側端部13-cから上流側に 1.0mm 離れた位置までの領域内に設けられる。上記傾斜面の角度と同様、この下流側端部60の位置についても、被処理物の性状に応じて適宜変更できる。また、図28(B)に示すように、傾斜面(受圧面23)をアール面としても実施できる。これにより、被処理物の導入をさらに均一に行うことができる。

10

【0123】

凹部13は上記のように連続したものの他、断続するものであっても実施可能である。断続する場合にあっては、断続する凹部13の、第1処理用面1の最も内周側における上流側端部が上記13-bとなり、同じく第1処理用面1の最も外周側における上流側端部が上記13-cとなる。

【0124】

また、上記では凹部13を第1処理用面1に形成するものとし、受圧面23を第2処理用面2に形成するものとしたが、逆に、凹部13を、第2処理用面2に形成するものとし、受圧面23を第1処理用面1に形成するものとしても実施可能である。

20

【0125】

更には、凹部13を第1処理用面1と第2処理用面2の両方に形成し、凹部13と受圧面23を各処理用面1,2の周方向に交互に設けることによって、第1処理用面1に形成した凹部13と第2処理用面2に形成した受圧面23とが対向し、同時に、第1処理用面1に形成した受圧面23と第2処理用面2に形成した凹部13とが対向するものとする事も可能である。

【0126】

処理用面に、凹部13とは異なる溝を施す事もできる。具体的な例としては図16(F)や図16(G)のように凹部13よりも径方向外側(図16(F))もしくは径方向内側(図16(G))に、放射状に伸びる新規な凹部14を施す事ができる。これは、処理用面間の滞留時間を延ばしたい場合や、高粘稠物の流体を処理する場合に有利である。

30

尚、凹部13とは異なる溝については、形状、面積、本数、深さに関しては特に限定されない。目的に応じて当該溝を施す事ができる。

【0127】

上記の第2処理用部20には上記処理用面に導入された流体の流路とは独立し、処理用面間に通じる開口部d20を備える第2導入部d2が形成されている。

具体的には、第2導入部d2は、図27(A)に示すように、上記の第2処理用面2の開口部d20からの導入方向が、第2処理用面2に対して所定の仰角(θ_1)で傾斜している。この仰角(θ_1)は、0度を超えて90度未満に設定されており、さらに反応速度が速い反応の場合には1度以上45度以下で設置されるのが好ましい。

40

また、図27(B)に示すように、上記の第2処理用面2の開口部d20からの導入方向が、上記の第2処理用面2に沿う平面において、方向性を有するものである。この第2流体の導入方向は、処理用面の半径方向の成分にあっては中心から遠ざかる外方向であって、且つ、回転する処理用面間における流体の回転方向に対しての成分にあっては順方向である。言い換えると、開口部d20を通る半径方向であって外方向の線分を基準線gとして、この基準線gから回転方向Rへの所定の角度(θ_2)を有するものである。

この仰角(θ_1)は、0度を超えて90度未満に設定されており、さらに反応速度が速い反応の場合には1度以上45度以下で設置されるのが好ましい。

また、角度(θ_2)についても、0度を超えて90度未満に設定されており、図27(C)

50

B) の網かけ部分に向けて開口部 d 2 0 から吐出される。さらに反応速度が速い反応の場合には、当該角度 (2) は小さいものであってもよく、反応速度が遅い場合には、当該角度 (2) も大きく設定することが好ましい。また、この角度は、流体の種類、反応速度、粘度、処理用面の回転速度などの種々の条件に応じて、変更して実施することができる。

【 0 1 2 8 】

開口部 d 2 0 の口径は、好ましくは $0.2 \mu\text{m} \sim 3000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ とする。また、開口部 d 2 0 の口径は比較的大きくとも、第 2 導入部 d 2 の径が $0.2 \mu\text{m} \sim 3000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ とされており、実質的には、開口部 d 2 0 の径が流体の流れに影響を及ぼさない場合には、第 2 導入部 d 2 の径が当該範囲内に設定されればよい。また、直進性を求める場合と、拡散性を求める場合とで、開口部 d 2 0 の形状などを変化することも好ましく、これらは流体の種類、反応速度、粘度、処理用面の回転速度などの種々の条件に応じて、変更して実施することができる。

10

【 0 1 2 9 】

さらに、前記別流路における開口部 d 2 0 は、第 1 処理用面 1 に設けられた凹部からマイクロポンプ効果によって導入される際の流れ方向が処理用面間で形成されるスパイラル状で層流の流れ方向に変換される点よりも外径側に設置すればよい。つまり図 2 6 (B) において、第 1 処理用面 1 に設けられた凹部の最も処理用面径方向外側から径方向外側への距離 n を 0.5 mm 以上とするのが好ましい。さらに開口部を同じ流体に対して複数個設ける場合には同心円上に設置するのが好ましい。また、開口部を異なる流体に対して複数個設ける場合には半径の異なる同心円上に設置するのが好ましい。(1) A+B C (2) C+D E のような反応が順番どおり実行され、A+B+C F のような本来同時反応すべきでは無い反応や反応物が効率よく接触せず、反応が実行されないというような問題を回避するのに効果的である。

20

また上記処理用部を流体中に浸し、上記処理用面間にて反応させて得られた流体を直接処理用部の外部にある液体、もしくは空気以外の気体に投入して実施できる。

さらに処理用面間もしくは処理用面から吐出された直後の被処理物に超音波エネルギーを付加する事もできる。

【 0 1 3 0 】

次に、上記第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 との間、つまり処理用面間に温度差を生じさせるために、第 1 処理用部 1 0 及び第 2 処理用部 2 0 の少なくとも一つに温調機構 (温度調整機構) J 1 , J 2 を設けた場合について説明する。

30

この温調機構は特に限定されないが、冷却が目的の場合には処理用部 1 0 , 2 0 に冷却部を設ける。具体的には、温調用媒体としての氷水や各種の冷媒を通す配管、あるいはペルチェ素子などの、電気的もしくは化学的に冷却作用をなすことのできる冷却素子を処理用部 1 0 , 2 0 に取り付ける。

加熱が目的の場合には処理用部 1 0 , 2 0 に加熱部を設ける。具体的には、温調用媒体としてのスチームや各種の温媒を通す配管、あるいは電気ヒーターなどの、電気的もしくは化学的に発熱作用をなすことのできる発熱素子を処理用部 1 0 , 2 0 に取り付ける。

また、リング収容部に処理用部と直接接する事の出来る新たな温調用媒体用の収容部を設けても良い。それらにより、処理用部の熱伝導を用いて処理用面を温調する事ができる。また、処理用部 1 0 , 2 0 の中に冷却素子や発熱素子を埋め込んで通電させたり、冷温媒通過用通路を埋め込んでその通路に温調用媒体 (冷温媒) を通す事で、内側より処理用面を温調する事もできる。なお、図 2 5 に示した温調機構 J 1 , J 2 は、その一例であって、各処理用部 1 0 , 2 0 の内部に設けられた温調用媒体を通す配管 (ジャケット) である。

40

【 0 1 3 1 】

上記温調機構 J 1 , J 2 を利用して、一方の処理用面が他方の処理用面よりも温度が高いものとし、処理用面間に温度差を発生させる。例えば、第 1 処理用部 1 0 を上記いずれかの方法で 6 0 に加温し、第 2 処理用部 2 0 を上記いずれかの方法で 1 5 とする。こ

50

の際、処理用面間に導入された流体の温度は第1処理用面1から第2処理用面2に向かって60 から15 に変化する。つまり、この処理用面間における流体に温度勾配が発生する。そして、処理用面間の流体はその温度勾配によって対流し始め、処理用面に対して垂直方向の流れが発生する事になる。なお、上記「垂直方向の流れ」とは、流れの方向成分に、少なくとも上記処理用面に対して垂直方向の成分が含まれるものを指す。

【0132】

第1処理用面1もしくは第2処理用面2が回転している場合にも、その処理用面に対して垂直方向の流れは継続されるので、処理用面が回転する事による処理用面間のスパイラル状で層流の流れに、垂直方向の流れを付加する事ができる。この処理用面間の温度差は1 ~ 400 、好ましくは5 ~ 100 で実施できる。

10

【0133】

尚、本装置における回転軸50は、鉛直に配置されたものには限定するものではない。例えば斜めに配置されていてもよい。処理中、両処理用面1, 2間に形成される流体の薄膜により、実質的に重力の影響を排除できるからである。図25(A)に示す通り、第1導入部d1は、第2ホルダ21において、第2リング20の軸心と一致し、上下に鉛直に伸びる。但し、第1導入部d1は、第2リング20の軸心と一致しているものには限定するものではなく、両リング10, 20に囲まれた空間に、第1被処理流動体を供給できるものであれば、第2ホルダ21の中央部分22において、上記軸心以外の位置に設けられていてもよく、更に、鉛直でなく、斜めに伸びるものであってもよい。そのどの配置角度の場合であっても、処理用面間の温度勾配によって処理用面に対して垂直な流れを発生させる事を可能としている。

20

【0134】

上記処理用面間における流体の温度勾配において、その温度勾配が小さければ流体に熱伝導が行われるだけであるが、温度勾配がある臨界値を越えると、流体中にベナール対流という現象が発生する。その現象は、処理用面間の距離をL、重力の加速度をg、流体の体積熱膨張率を β 、流体の動粘性率を ν 、流体の温度伝導率を k 、処理用面間の温度差をTとするとき、

$$Ra = L^3 \cdot g \cdot \beta \cdot T / (\nu \cdot k)$$

で定義される無次元数であるレイリー数Raによって支配される。ベナール対流が生じ始める臨界レイリー数は処理用面と被処理物流体との境界面の性質によって異なるが約1700とされている。それより大きな値ではベナール対流が発生する。さらに、そのレイリー数Raが 10^{10} 付近より大きな値の条件となると流体は乱流状態となる。つまり、その処理用面間の温度差 Tもしくは処理用面の距離Lを、レイリー数Raが1700以上になるようにして本装置を調節する事で、処理用面間に処理用面に対して垂直方向の流れを発生する事ができ、上記反応操作を実施できる。

30

【0135】

しかし上記ベナール対流は、1~10 μm 程度の処理用面間の距離においては発生しにくい。厳密には10 μm 以下の間隔中の流体に上記レイリー数を適用し、ベナール対流発生条件を検討すると、水の場合でその温度差に数千以上を必要とする事になり、現実的には難しい。ベナール対流は流体の温度勾配における密度差による対流、つまり重力に関係する対流である。10 μm 以下の処理用面の間は微小重力場である可能性が高く、そのような場所では浮力対流は抑制される。つまり、この装置で現実的にベナール対流が発生するのは、処理用面間の距離が10 μm を超える場合である。

40

【0136】

処理用面間の距離が1~10 μm 程度では、密度差による対流ではなく、温度勾配による流体の表面張力差によって対流が発生している。そのような対流がマランゴニ対流であり、処理用面間の距離をL、流体の動粘性率を ν 、流体の温度伝導率を k 、処理用面間の温度差を T、流体の密度を ρ 、表面張力の温度係数(表面張力の温度勾配)を σ_T とすると

$$Ma = \rho \cdot T \cdot L / (\nu \cdot \sigma_T)$$

50

で定義される無次元数であるマランゴニ数によって支配される。マランゴニ対流が発生し始める臨界マランゴニ数は80付近であり、その値よりも大きな値となる条件ではマランゴニ対流が発生する。つまり、その処理用面間の温度差 ΔT もしくは処理用面の距離 L を、マランゴニ数 Ma が80以上になるようにして本装置を調節する事で、 $10 \mu\text{m}$ 以下の微小流路であっても処理用面間に処理用面に対して垂直方向の流れを発生させる事ができ、上記反応操作を実施できる。

【0137】

レイリー数の計算には以下の式を用いた。

【数1】

$$Ra = \frac{L^3 \cdot \beta \cdot g}{\nu \cdot \alpha} \Delta T$$

$$\Delta T = (T_1 - T_0)$$

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot C_p}$$

10

L : 処理用面間の距離[m], β : 体積熱膨張率[1/K], g : 重力加速度[m/s²]
 ν : 動粘性率[m²/s], k : 温度伝導率[(m²/s)], ΔT : 処理用面間の温度差[K]
 ρ : 密度[kg/m³], C_p : 定圧比熱[J/kg·K], k : 熱伝導率[W/m·K]
 T_1 : 処理用面における高温側の温度[K], T_0 : 処理用面における低温側の温度[K]

20

【0138】

ベナール対流の発生し始めるときのレイリー数を臨界レイリー数 Ra_c とした場合、そのときの温度差 ΔT_{c1} は以下のように求められる。

【数2】

$$\Delta T_{c1} = \frac{Ra_c \cdot \nu \cdot \alpha}{L^3 \cdot \beta \cdot g}$$

30

【0139】

マランゴニ数の計算には以下の式を用いた。

【数3】

$$Ma = \frac{\sigma_t \cdot L}{\rho \cdot \nu \cdot \alpha} \Delta T$$

$$\Delta T = (T_1 - T_0)$$

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot C_p}$$

40

L : 処理用面間の距離[m], ν : 動粘性率[m²/s], k : 温度伝導率[(m²/s)]
 ΔT : 処理用面間の温度差[K], ρ : 密度[kg/m³], C_p : 定圧比熱[J/kg·K]
 k : 熱伝導率[W/m·K], σ_t : 表面張力温度係数[N/m·K]
 T_1 : 処理用面における高温側の温度[K], T_0 : 処理用面における低温側の温度[K]

【0140】

50

マランゴニ対流の発生し始めるマランゴニ数を臨界マランゴニ数 Ma_c とした場合、そのときの温度差 T_{c2} は以下のように求められる。

【数 4】

$$\Delta T_{c2} = \frac{Ma_c \cdot \rho \cdot v \cdot \alpha}{\sigma_t \cdot L}$$

【0141】

以下に、本発明をさらに具体的に、ナノ粒子が生成する反応について、以下の種々の例により詳細に説明する。しかし、本発明は以下の例に限定されるものではない。

10

【0142】

(A) 顔料ナノ粒子

以下に、強制超薄膜回転式反応法を用いて、例えば図30に示すような顔料ナノ粒子が生成する反応を説明する。

【0143】

(アシッドペースティング法)

強制超薄膜回転式反応法をアシッドペースティング法に用いる場合にはまず、一つの流路である第1導入部d1より、第1流体として水又はアルカリ性溶液を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間に導入して、この処理用面間に第1流体膜を作る。

20

【0144】

次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体として、反応物である顔料物質を溶解した酸を含む流体(顔料酸性溶液)を、上記処理用面1, 2間に作られた第1流体膜に直接導入する。

【0145】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を固定された処理用面1, 2間にて、第1流体と第2流体とが超薄膜状態を維持したまま、瞬間的に混合され、顔料粒子が生成する反応を行う事が出来る。

【0146】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものでも良い。つまり、各溶媒における第1、第2という表現は、複数存在する溶媒の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の溶媒も存在し得る。

30

【0147】

第1流体は前述どおり、水、又はアルカリ性溶液を含む溶液である。水としてはイオン交換水、純水、または蒸留水などの精製した水が好ましい。また、アルカリ性溶液としては、アンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液などが例として挙げられる。

40

【0148】

第2流体に用いられる強酸としては、顔料に対する溶解性を示せば問題なく、特に限定されないが、例えば酸性水溶液の場合は硫酸、塩酸、硝酸、トリフルオロ酢酸を用いる事ができる。好ましくは強酸、特に95%以上の濃硫酸を用いる事ができる。

【0149】

さらに、第1流体もしくは第2流体に、顔料の結晶型の制御や顔料の品質コントロールなどの目的のために有機溶剤を混合してもよい。有機溶剤としては公知のものが使用できる。また、有機溶剤以外にも、ブロック共重合体や高分子ポリマー、界面活性剤などの分散剤を含んでもよい。

【0150】

50

(再沈法)

次に、強制超薄膜回転式反応法を再沈法に用いる場合にはまず、一つの流路である第1導入部 d 1 より、第1流体として顔料に対して貧溶媒となり、後記溶媒とは相溶性である溶媒を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 間に導入して、この処理用面 1, 2 間に第1流体膜を作る。

【0151】

次いで別流路である第2導入部 d 2 より、第2流体として顔料物質を溶解した有機溶媒を含む流体を、上記処理用面 1, 2 間に作られた第1流体膜に直接導入する。

【0152】

上記のように、流体の供給圧と処理用面 1, 2 の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を固定された処理用面 1, 2 間にて第1流体と第2流体が超薄膜状態を維持したまま、瞬間的に混合され、顔料粒子が生成する反応を行う事が出来る。

10

【0153】

なお、処理用面 1, 2 間にて上記反応を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部 d 1 より第2流体を導入し、第2導入部 d 2 より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各溶媒における第1、第2という表現は、複数存在する溶媒の第 n 番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の溶媒も存在し得る。

【0154】

第1流体としては前述どおり、顔料に対して貧溶媒で第2流体を形成する顔料を溶解する溶媒の相溶性であれば特に限定されないが、水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、芳香族系溶媒、二硫化炭素、脂肪族系溶媒、ニトリル系溶媒、スルホキシド系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系溶媒、イオン性溶液、またはこれら2種以上の混合溶媒から選択されることが好ましい。

20

【0155】

第2流体に用いられる有機溶媒としては顔料に対する溶解性を示せば問題なく、特に限定されないが、好ましくは1-メチル-2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、 ϵ -カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリックトリアミドのようなアミド系溶媒を用いる事ができる。

30

【0156】

さらに、第1流体もしくは第2流体に、ブロック共重合体や高分子ポリマー、界面活性剤などの分散剤を含んでもよい。

【0157】

(pH調整法)

次に、強制超薄膜回転式反応法をpH変化法に用いる場合にはまず、一つの流路である第1導入部 d 1 より、第1流体として、pHを変化させる顔料析出用溶液を、上記の回転する処理用面 1, 2 間に導入して、この処理用面間に第1流体膜を作る。

【0158】

次いで別流路である第2導入部 d 2 より、第2流体として、酸性またはアルカリ性であるpH調製溶液或いは前記pH調製溶液と有機溶媒との混合溶液のいずれかに、少なくとも1種類の顔料を溶解した顔料溶液を、上記処理用面 1, 2 間に作られた上記の第1流体膜に直接導入する。

40

【0159】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面 1, 2 の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を制御された処理用面 1, 2 間にて、第1流体と第2流体とが薄膜状態を維持したまま、瞬間的に混合され、顔料粒子が生成する反応を行う事が出来る。

【0160】

具体的には、例えば、ある有機溶媒にほとんど溶解しない有機顔料を、前記の有機溶媒

50

にアルカリの物質を加えたアルカリ性の溶液に加えることで溶解させて有機顔料溶液（第2流体）とし、その有機顔料溶液を水、若しくは他の有機溶媒、若しくは前記アルカリの物質を含まない有機溶媒、若しくは酸を含む溶媒が用いられた顔料析出用溶液（第1流体）に加える事で、有機顔料溶液のpHが変化し、顔料が析出する反応を処理用面1, 2間にて行う事が出来る。この場合、加えられる酸とアルカリは、顔料種に応じて、顔料を溶解するために加えるか、析出させるために加えるかを選択すればよい。

【0161】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。

10

【0162】

第1流体とされた顔料析出用溶液は前述どおり、前記顔料溶液のpHを変化させることのできる溶液であり、析出の目的とする顔料に溶解性を示さない、若しくは、第2流体とされた顔料溶液に含まれる溶媒よりも顔料に対する溶解性が小さいものであれば特に限定されないが、水もしくは有機溶媒、若しくはそれらの混合物からなる。水としてはイオン交換水、純水、または蒸留水などの精製された水が好ましい。有機溶媒としては、特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、t-ブタノールに代表される一価のアルコール系溶媒、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、もしくはトリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール系溶媒、1-メチル-2-ピロリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、2-ピロリジノン、 γ -カプロラクタム、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロパンアミド、ヘキサメチルホスホリクトリアミド、尿素、もしくはテトラメチル尿素等のようなアミド系溶媒、その他、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、もしくはトリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級モノアルキルエーテル系溶媒、エチレングリコールジメチルエーテル（モノグライム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）、もしくはトリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）等のポリエーテル系溶媒、スルホラン、ジメチルスルホキシド、もしくは3-スルホレン等の含イオウ系溶媒、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能系溶媒、酢酸、マレイン酸、ドコサヘキサエン酸、トリクロロ酢酸、もしくはトリフルオロ酢酸等のカルボン酸系溶媒、メタンスルホン酸、もしくはトリフルオロスルホン酸等のスルホン酸系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン系溶媒等が挙げられる。

20

30

【0163】

さらに、溶媒に酸又はアルカリであるpH調整物質を加えた、酸性またはアルカリ性であるpH調整溶液としても実施できる。その場合のpH調整物質は特に限定されないが、アルカリの場合は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、もしくは水酸化バリウムなどの無機塩基、またはトリアルキルアミン、ジアザピシクロウンデセン、金属アルコキシドなどの有機アルカリである。酸の場合には、ギ酸、硝酸、硫酸、塩酸、もしくは燐酸などの無機酸、または酢酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸、メタンスルホン酸、もしくはトリフルオロメタンスルホン酸などの有機酸である。それらを固体状態で加えても良いし、水溶液や有機溶媒溶液として加えても実施できる。

40

【0164】

第2流体とされた顔料溶液に用いられる溶媒としても、第1流体と同様の溶媒を用いることができる。ただし、第1流体に含まれる溶媒よりも顔料に対する溶解性が大きいもの

50

を選択するのが好ましい。そして、pH調整物質としても第1流体と同様の物質を加えて実施できる。第2流体が第1流体に含まれる溶媒よりも顔料に対する溶解性が大きくなるように、pH調製物質を選択することが好ましい。

【0165】

さらに、上記の第1流体ならびに第2流体に含まれる溶媒及びpH調製物質の混合溶液(pH調整溶液)は、全ての物質が完全に溶け合った溶液状態であっても、懸濁状態であっても使用できる。

【0166】

さらに、第1流体もしくは第2流体に、顔料の結晶型の制御や顔料の品質コントロールなどの目的のために有機溶剤を混合してもよい。有機溶剤としては公知のものが使用できる。また、有機溶剤以外にも、高分子ポリマー、ブロック共重合体等の分散剤、界面活性剤などを含んでもよい。

10

【0167】

上記の各方法に用いられる顔料としては特に限定されないが、多環キノ系顔料、ペリレン系顔料、アゾ系顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、フタロシアニン顔料などの公知の有機系顔料が挙げられる。

【0168】

また、顔料としては粒状固体、染料化合物のような顔料を含む。顔料の例として、無機の無彩色顔料、有機、無機の有彩色顔料があり、また、無色または淡色の顔料、金属光沢顔料等を使用してもよい。本発明のために、新規に合成した顔料を用いてもよい。以下に顔料の具体例を挙げる。

20

【0169】

黒色の顔料としては、例えば、以下のものを挙げることができる。即ち、Raven 1060、Raven 1080、Raven 1170、Raven 1200、Raven 1250、Raven 1255、Raven 1500、Raven 2000、Raven 3500、Raven 5250、Raven 5750、Raven 7000、Raven 5000 ULTRA II、Raven 1190 ULTRA II (以上、コロンビアン・カーボン社製)である。また、Black Pearls L、Mogul - L、Regal 400R、Regal 660R、Regal 330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400 (以上、キャボット社製)である。また、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Printex 35、Printex U、Printex 140U、Printex V、Printex 140V (以上デグツサ社製)である。また、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF - 88、MA600、MA7、MA8、MA100 (以上三菱化学社製)等である。しかしこれらに限定されない。

30

40

【0170】

シアン色の顔料としては、以下のものを挙げることができる。即ち、C.I. Pigment Blue - 1、C.I. Pigment Blue - 2、C.I. Pigment Blue - 3である。また、C.I. Pigment Blue - 15、C.I. Pigment Blue - 15 : 2、C.I. Pigment Blue - 15 : 3、C.I. Pigment Blue - 15 : 4である。また、C.I. Pigment Blue - 16、C.I. Pigment Blue - 22、C.I. Pigment Blue - 60等である。

【0171】

マゼンタ色の顔料としては、以下ものを挙げることができる。即ち、C.I. Pig

50

ment Red - 5、C . I . Pigment Red - 7、C . I . Pigment Red - 12 である。また、C . I . Pigment Red - 48、C . I . Pigment Red - 48 : 1、C . I . Pigment Red - 57、C . I . Pigment Red - 112 である。また、C . I . Pigment Red - 122、C . I . Pigment Red - 123、C . I . Pigment Red - 146、C . I . Pigment Red - 168 である。また、C . I . Pigment Red - 184、C . I . Pigment Red - 202、C . I . Pigment Red - 207 等である。

【0172】

黄色の顔料としては、以下のものを挙げることができる。即ち、C . I . Pigment Yellow - 12、C . I . Pigment Yellow - 13、C . I . Pigment Yellow - 14、C . I . Pigment Yellow - 16 である。また、C . I . Pigment Yellow - 17、C . I . Pigment Yellow - 74、C . I . Pigment Yellow - 83、C . I . Pigment Yellow - 93 である。また、C . I . Pigment Yellow - 95、C . I . Pigment Yellow - 97、C . I . Pigment Yellow - 98、C . I . Pigment Yellow - 114 である。また、C . I . Pigment Yellow - 128、C . I . Pigment Yellow - 129、C . I . Pigment Yellow - 151、C . I . Pigment Yellow - 154 等である。

【0173】

さらに、上記の黒色、シアン色、マゼンタ色、黄色の顔料以外にも目的の色に応じて様々な顔料を用いる事ができる。代表的にPigment Violet - 23のような紫色の顔料やPigment Green - 7のような緑色の顔料、Pigment Orange - 43のような橙色の顔料などが挙げられるが、顔料としての色を呈するものであれば実施できる。

【0174】

また、本発明においては顔料同様に染料を用いることもできる。例としては、C . I . ソルベントブルー、- 33、- 38、- 42、- 45、- 53、- 65、- 67、- 70、- 104、- 114、- 115、- 135 を挙げることができる。また、C . I . ソルベントレッド、- 25、- 31、- 86、- 92、- 97、- 118、- 132、- 160、- 186、- 187、- 219 を挙げることができる。また、C . I . ソルベントイエロー、- 1、- 49、- 62、- 74、- 79、- 82、- 83、- 89、- 90、- 120、- 121、- 151、- 153、- 154 等を挙げることができる。

【0175】

水溶性染料も使用することが出来る。例としては、C . I . ダイレクトブラック、- 17、- 19、- 22、- 32、- 38、- 51、- 62、- 71、- 108、- 146、- 154 ; C . I . ダイレクトイエロー、- 12、- 24、- 26、- 44、- 86、- 87、- 98、- 100、- 130、- 142 ; C . I . ダイレクトレッド、- 1、- 4、- 13、- 17、- 23、- 28、- 31、- 62、- 79、- 81、- 83、- 89、- 227、- 240、- 242、- 243 ; C . I . ダイレクトブルー、- 6、- 22、- 25、- 71、- 78、- 86、- 90、- 106、- 199 ; C . I . ダイレクトオレンジ、- 34、- 39、- 44、- 46、- 60 ; C . I . ダイレクトバイオレット、- 47、- 48 ; C . I . ダイレクトブラウン、- 109 ; C . I . ダイレクトグリーン、- 59 等の直接染料、C . I . アシッドブラック、- 2、- 7、- 24、- 26、- 31、- 52、- 63、- 112、- 118、- 168、- 172、- 208 ; C . I . アシッドイエロー、- 11、- 17、- 23、- 25、- 29、- 42、- 49、- 61、- 71 ; C . I . アシッドレッド、- 1、- 6、- 8、

- 32 , - 37 , - 51 , - 52 , - 80 , - 85 , - 87 , - 92 , - 94 , - 115 , - 180 , - 254 , - 256 , - 289 , - 315 , - 317 ; C . I . アシッドブルー , - 9 , - 22 , - 40 , - 59 , - 93 , - 102 , - 104 , - 113 , - 117 , - 120 , - 167 , - 229 , - 234 , - 254 ; C . I . アシッドオレンジ , - 7 , - 19 ; C . I . アシッドバイオレット , - 49 等の酸性染料、C . I . リアクティブブラック , - 1 , - 5 , - 8 , - 13 , - 14 , - 23 , - 31 , - 34 , - 39 ; C . I . リアクティブイエロー , - 2 , - 3 , - 13 , - 15 , - 17 , - 18 , - 23 , - 24 , - 37 , - 42 , - 57 , - 58 , - 64 , - 75 , - 76 , - 77 , - 79 , - 81 , - 84 , - 85 , - 87 , - 88 , - 91 , - 92 , - 93 , - 95 , - 102 , - 111 , - 115 , - 116 , - 130 , - 131 , - 132 , - 133 , - 135 , - 137 , - 139 , - 140 , - 142 , - 143 , - 144 , - 145 , - 146 , - 147 , - 148 , - 151 , - 162 , - 163 ; C . I . リアクティブレッド , - 3 , - 13 , - 16 , - 21 , - 22 , - 23 , - 24 , - 29 , - 31 , - 33 , - 35 , - 45 , - 49 , - 55 , - 63 , - 85 , - 106 , - 109 , - 111 , - 112 , - 113 , - 114 , - 118 , - 126 , - 128 , - 130 , - 131 , - 141 , - 151 , - 170 , - 171 , - 174 , - 176 , - 177 , - 183 , - 184 , - 186 , - 187 , - 188 , - 190 , - 193 , - 194 , - 195 , - 196 , - 200 , - 201 , - 202 , - 204 , - 206 , - 218 , - 221 ; C . I . リアクティブブルー , - 2 , - 3 , - 5 , - 8 , - 10 , - 13 , - 14 , - 15 , - 18 , - 19 , - 21 , - 25 , - 27 , - 28 , - 38 , - 39 , - 40 , - 41 , - 49 , - 52 , - 63 , - 71 , - 72 , - 74 , - 75 , - 77 , - 78 , - 79 , - 89 , - 100 , - 101 , - 104 , - 105 , - 119 , - 122 , - 147 , - 158 , - 160 , - 162 , - 166 , - 169 , - 170 , - 171 , - 172 , - 173 , - 174 , - 176 , - 179 , - 184 , - 190 , - 191 , - 194 , - 195 , - 198 , - 204 , - 211 , - 216 , - 217 ; C . I . リアクティブオレンジ , - 5 , - 7 , - 11 , - 12 , - 13 , - 15 , - 16 , - 35 , - 45 , - 46 , - 56 , - 62 , - 70 , - 72 , - 74 , - 82 , - 84 , - 87 , - 91 , - 92 , - 93 , - 95 , - 97 , - 99 ; C . I . リアクティブバイオレット , - 1 , - 4 , - 5 , - 6 , - 22 , - 24 , - 33 , - 36 , - 38 ; C . I . リアクティブグリーン , - 5 , - 8 , - 12 , - 15 , - 19 , - 23 ; C . I . リアクティブブラウン , - 2 , - 7 , - 8 , - 9 , - 11 , - 16 , - 17 , - 18 , - 21 , - 24 , - 26 , - 31 , - 32 , - 33 等の反応染料 ; C . I . ベーシックブラック , - 2 ; C . I . ベーシックレッド , - 1 , - 2 , - 9 , - 12 , - 13 , - 14 , - 27 ; C . I . ベーシックブルー , - 1 , - 3 , - 5 , - 7 , - 9 , - 24 , - 25 , - 26 , - 28 , - 29 ; C . I . ベーシックバイオレット , - 7 , - 14 , - 27 ; C . I . フードブラック , - 1 , - 2 等が挙げられる。

【0176】

使用しうる染料は、公知のものでも新規のものでもよい。例えば以下に述べるような直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素の水溶性染料、脂溶性（油溶性）染料又は、分散染料の不溶性色素を用いることができる。これらは、固体化した状態で使用しても良い。この点では好ましくは、例えば、油溶性染料を使用し得る。

【0177】

本発明で言う油溶性染料とは、有機溶媒に溶解する染料を言い、脂溶性染料とも呼ばれる。

【0178】

界面活性剤及び分散剤としては顔料の分散用途に用いられる様々な市販品を使用できる

。特に限定されないが、例えばネオゲン R - K (第一工業製薬) のようなドデシルベンゼンスルホン酸系や、ソルスパス 20000、ソルスパス 24000、ソルスパス 26000、ソルスパス 27000、ソルスパス 28000、ソルスパス 41090 (以上、アビシア社製)、ディスパービック 160、ディスパービック 161、ディスパービック 162、ディスパービック 163、ディスパービック 166、ディスパービック 170、ディスパービック 180、ディスパービック 181、ディスパービック 182、ディスパービック - 183、ディスパービック 184、ディスパービック 190、ディスパービック 191、ディスパービック 192、ディスパービック - 2000、ディスパービック - 2001 (以上、ビッケミー社製)、ポリマー 100、ポリマー 120、ポリマー 150、ポリマー 400、ポリマー 401、ポリマー 402、ポリマー 403、ポリマー 450、ポリマー 451、ポリマー 452、ポリマー 453、EFKA - 46、EFKA - 47、EFKA - 48、EFKA - 49、EFKA - 1501、EFKA - 1502、EFKA - 4540、EFKA - 4550 (以上、EFKA ケミカル社製)、フローレンドOPA - 158、フローレンドOPA - 22、フローレンドOPA - 17、フローレング - 700、フローレング - 720W、フローレング - 730W、フローレング - 740W、フローレング - 745W、(以上、共栄社化学社製)、アジスパー PA 111、アジスパー PB 711、アジスパー PB 811、アジスパー PB 821、アジスパー PW 911 (以上、味の素社製)、ジョンクリル 678、ジョンクリル 679、ジョンクリル 62 (以上、ジョンソンポリマー社製) 等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

10

20

【0179】

また本発明においてブロック共重合体として、具体的な例として以下を挙げることができる。即ち、アクリル系、メタクリル系ブロック共重合体、ポリスチレンと他の付加重合系または縮合重合系のブロック共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシアルキレンのブロックを有するブロック共重合体等である。そして、従来から知られているブロック共重合体を用いることもできる。本発明に用いられるブロック共重合体は両親媒性であることが好ましい。具体的に好ましい形としては、疎水セグメントと有機酸あるいはそのイオン性塩ユニットを持つ親水セグメントからなるジブロック共重合体を挙げることができる。また、疎水セグメントと有機酸あるいはそのイオン性塩ユニットを持つ親水セグメントとさらに別のセグメントを有するトリブロック共重合体が好ましく用いられる。トリブロックの場合、疎水セグメント、非イオン性の親水セグメント、有機酸あるいはそのイオン性塩ユニットを持つ親水セグメントである形が好ましく用いられ、内包状態の安定化の意味でも好ましい。例えば前述したトリブロック共重合体を使用して、顔料物質と、溶媒として水を使用して分散液を調製すると、顔料をトリブロック共重合体が形成するミセル中に内包させることが可能であり、そのように顔料内包型のインク組成物を形成することも可能となる。また、その分散組成物の粒子の粒径も非常に揃った均一なものとすることも可能である。さらにはその分散状態を極めて安定なものとすることも可能である。これらの処理を、強制超薄膜回転式反応法を用いて行うと顔料物質分散物の粒子の粒径も非常に揃い均一性がさらに向上する。

30

40

【0180】

また上記の各方法以外にも、強制超薄膜回転式反応法を用いた顔料ナノ粒子の製造方法として、その強制薄膜中で顔料を直接合成してもよい。一例として銅フタロシアニンの合成例の場合には、無水フタル酸またはその誘導体、銅またはその化合物、尿素またはその誘導体及び触媒を有機溶媒中またはその不存在下において反応させる事で、銅フタロシアニン顔料を得る方法に代表されるような、顔料を種々の反応を用いて直接合成しても良い。これにより、これまでの方法では、合成工程によって出来た粗大な顔料粒子を粉碎する工程が必要であったが、これがなくなる事や、さらに粉碎工程が必要な場合にも、運転条件によって薄膜中にせん断力を与え、粉碎工程を含むことができる。

【0181】

50

本発明においては、混合流路中での混合は、層流支配下で行なうこともできるし、乱流支配下で行なうこともできる。

【0182】

さらに、処理用面間を加熱、冷却したり、あるいは処理用面間にマイクロウェーブを照射することも可能である。また処理用面間に紫外線（UV）を照射したり、また処理用面間に超音波エネルギーを与えてもかまわない。特に、第1処理用面1と第2処理用面2とで温度差を設けた場合は、薄膜流体中で対流を発生させることができるため、これにより反応を促進させることができるという利点がある。

【0183】

より具体的に、加熱、冷却については、例えば各処理用部10、20の少なくとも一方或いは双方にヒーターや熱媒、冷媒を通すジャケットを設けることにより、薄膜流体を加熱、冷却できるようにする。あるいは、各処理用部10、20の少なくとも一方或いは双方にマイクロウェーブを照射する為の、マグネトロンなどのマイクロ波発生装置を備えることにより、処理流体の加熱、反応促進を行う。また、紫外線（UV）を照射することについては、例えば各処理用部10、20の少なくとも一方或いは双方に紫外線を照射するランプなどの素子を設け、対応する処理用面から薄膜流体に紫外線（UV）を照射できるようにする。また、超音波エネルギーを与えることについては、例えば各処理用部10、20の少なくとも一方或いは双方に超音波発振体を設けることができるし、処理用面間での混合・反応を超音波雰囲気の容器内で行っても実施できる。

10

【0184】

また、上記析出を減圧または真空状態を確保できる容器内で行い、少なくとも処理後流体が吐出される2次側を減圧または真空状態とする事で、析出反応中に発生するガス並びに上記流体中に含まれるガスの脱気、もしくは上記流体の脱溶剤が行える。それにより、顔料ナノ粒子析出とほぼ同時に脱溶剤処理を行う場合にも、処理用面間で析出した顔料ナノ粒子を含む流体が、処理用面より噴霧状態で吐出するため、その流体の表面積が増大し、脱溶剤効率が非常に高い。そのため、これまでよりも簡単に、実質1工程で顔料ナノ粒子作製処理と脱溶剤処理とが行える。

20

【0185】

また前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあつては、例えば上記のアシッドペースティング法では、各導入部から、水又はアルカリ性溶液、顔料を溶解した酸を含む流体、顔料の結晶型の制御や顔料の品質コントロール等の目的のための有機溶剤等をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。また、pH調整による場合にあつては、各導入部から、pHを変化させる顔料析出用溶液、顔料溶液を含む流体、顔料の結晶型の制御や顔料の品質コントロール等の目的のための有機溶剤等をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、顔料ナノ粒子が生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であつて、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

30

【0186】

本願発明における強制超薄膜回転式反応法は、その微小流路のレイノルズ数を自由に变化させる事が可能であるため、粒子径、粒子形状、結晶形など、目的に応じて単分散で再分散性の良い顔料ナノ粒子が作成出来る。しかもその自己排出性により、析出を伴う反応の場合であっても生成物の詰まりも無く、大きな圧力を必要としない。ゆえに、安定的に顔料ナノ粒子を作製でき、また安全性に優れ、不純物の混入もほとんど無く、洗浄性も良い。さらに目的の生産量に応じてスケールアップ可能であるため、その生産性も高い顔料ナノ粒子の製造方法を提供可能である。

40

【0187】

以下、顔料ナノ粒子について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0188】

50

尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。

【0189】

図1(A)に示す、強制超薄膜回転式反応法を可能とする装置において、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて銅フタロシアニンを濃硫酸に溶解したペースト液と分散剤を含む水溶液を薄膜中で合流させ、薄膜中で均一混合しながら顔料ナノ粒子を析出させた。

【0190】

(実施例A1)

中央から第1流体としてディスパー-BYK 184(ビッケミー社製)水溶液を、供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.01MPa、回転数1000 rpm、送液温度20 で送液しながら、第2流体として3%銅フタロシアニン顔料/98%濃硫酸水溶液を10ml/minで処理用面1,2間に導入した。顔料ナノ粒子分散液が処理用面より吐出された。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、体積平均粒子径は14nmであり、その粒度分布のCV値は13%であった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、体積平均粒子径は強制超薄膜回転式反応法にて得られた直後と同じ、体積平均粒子径14nmであった。

【0191】

(実施例A2)

中央から第1流体としてディスパー-BYK 184(ビッケミー社製)水溶液を、供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.01MPa、回転数1000 rpm、送液温度20 で送液しながら、第2流体として3%キナクリドン顔料/98%濃硫酸水溶液を10ml/minで処理用面1,2間に導入した。顔料ナノ粒子分散液が処理用面より吐出された。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、体積平均粒子径は15nmであり、その粒度分布のCV値は14%であった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、体積平均粒子径は強制超薄膜回転式反応法にて得られた直後と同じ、体積平均粒子径15nmであった。

【0192】

(比較例A1)

ディスパー-BYK 184(ビッケミー社製)水溶液20gを、ビーカー内、溶液温度20、30 0rpmで攪拌しながら、3%銅フタロシアニン顔料/98%濃硫酸水溶液を20g投入した。水系の銅フタロシアニン顔料分散体を得られた。得られた顔料粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、体積平均粒子径は1345nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、体積平均粒子径は強制超薄膜回転式反応法にて得られたものよりも大きく、体積平均粒子径2882nmであった。

【0193】

(比較例A2)

10

20

30

40

50

ディスパー-BYK 184 (ピクケミー社製) 水溶液20gを、ビーカー内、溶液温度20、30rpmで攪拌しながら、3%キナクリドン顔料/98%濃硫酸水溶液を20g投入した。水系のキナクリドン顔料分散体を得られた。得られた顔料粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、体積平均粒子径は1833nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、体積平均粒子径は強制超薄膜回転式反応法にて得られたものよりも大きく、体積平均粒子径3345nmであった。

10

【0194】

(実施例A3)

中央から第1流体としてイオン交換水を、供給圧力/背圧力=0.01MPa/0.01MPa、回転数1000 rpm、送液温度25 で送液しながら、第2流体として0.5%非置換直鎖状キナクリドン顔料/1-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液を10ml/minで処理用面1,2間に導入した。顔料ナノ粒子分散液が処理用面より吐出された。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、体積平均粒子径は18 nmであり、その粒度分布のCV値は17%であった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。粉末X線回折の結果得られたキナクリドン顔料は 型であると考えられた。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、体積平均粒子径は強制超薄膜回転式反応法にて得られた直後と同じ、体積平均粒子径18nmであった。

20

【0195】

(実施例A4)

中央から第1流体としてメタノールを、供給圧力/背圧力=0.01MPa/0.01MPa、回転数1000 rpm、送液温度25 で送液しながら、第2流体として0.5%非置換直鎖状キナクリドン顔料/1-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液を10ml/minで処理用面1,2間に導入した。顔料ナノ粒子分散液が処理用面より吐出された。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、体積平均粒子径は20nmであり、その粒度分布のCV値は17%であった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。粉末X線回折の結果得られたキナクリドン顔料は 型であると考えられた。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、体積平均粒子径は強制超薄膜回転式反応法にて得られた直後と同じ、体積平均粒子径20nmであった。

30

【0196】

(比較例A3)

イオン交換水20gを、ビーカー内、溶液温度25、300rpmで攪拌しながら、0.5%非置換直鎖状キナクリドン顔料/1-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液を20g投入した。水系のキナクリドン顔料分散体を得られた。得られた顔料粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、体積平均粒子径は2243nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、体積平均粒子径は強制超薄膜回転式反応法にて得られたものよりも大きく、体積平均粒子径2882nmであった。

40

50

【 0 1 9 7 】

(比較例 A 4)

メタノール20gを、ビーカー内、溶液温度25℃、300rpmで攪拌しながら、0.5%非置換直鎖状キナクリドン顔料/1-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液を20g投入した。水系のキナクリドン顔料分散体を得られた。得られた顔料粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、体積平均粒子径は3321nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、体積平均粒子径は強制超薄膜回転式反応法にて得られたものよりも大きく、体積平均粒子径4211nmであった。

10

【 0 1 9 8 】

上記の結果を表1に示す。なお、表中の実施例1~4及び比較例1~4は、それぞれ上記実施例A1~A4及び比較例A1~A4と読み替えるものとする。

【 0 1 9 9 】

【表1】

例	第一流体	第二流体	回転数	供給圧力	背圧力	温度	平均粒子径	CV値	再分散性	結晶型
			[rpm]	[MPaG]	[MPaG]	[℃]	[nm]	[%]	[%]	
実施例1	ディスパー-BYK 184水溶液	3%銅フタロシアニン/98%濃硫酸水溶液	1000	0.02	0.01	20	14	13	◎	-
実施例2		3%キナクリドン/98%濃硫酸水溶液	1000	0.02	0.01	20	15	14	◎	-
比較例1		3%銅フタロシアニン/98%濃硫酸水溶液	ビーカーテスト			20	1345	-	x	-
比較例2		3%キナクリドン/98%濃硫酸水溶液	ビーカーテスト			20	1833	-	x	-
実施例3	イオン交換水	0.5%キナクリドン/NMP	1000	0.01	0.01	25	18	17	◎	γ
実施例4	メタノール	0.5%キナクリドン/NMP	1000	0.01	0.01	25	20	17	◎	α
比較例3	イオン交換水	0.5%キナクリドン/NMP	ビーカーテスト			25	2243	-	x	-
比較例4	メタノール	0.5%キナクリドン/NMP	ビーカーテスト			25	3321	-	x	-

20

【 0 2 0 0 】

実施例A1で得られた顔料ナノ粒子を用いて、以下に示す配合でインクジェット用インクを調製した。

実施例A1で得られた顔料：5%

低分子分散剤(サンプロコ社製 ディスパーズエイド W-28)：1%

0.75%消泡剤(共栄社化学製 アクアレン1435)：0.75%

イオン交換水：89.25%

高分子分散剤(ピクケミー社製ディスパー-BYK 184)：4%

30

【 0 2 0 1 】

上記インクの保存安定性につき、顔料の沈降を遠心沈降法で加速させて評価したが、2年間放置しても顔料がほとんど沈降しないレベルであった。ヘッド目詰まりは、一定量の文字を印字後、キャッピングなどをしない状態で30分間放置した後に印字を再開したが、一文字目から正常に印字できた。印字品質は、文字のにじみ、かすれなどを目視で評価したが、欠陥のないきれいな印字であった。耐候性は、1年間の太陽光照射に相当する条件のウエザーメーターテストを行ったが、テスト後の色の変化が5%以内であった。

40

【 0 2 0 2 】

以上の事から明らかのように、本発明によるインクは、顔料が極めて微粒子にまで分散されているために保存安定性に優れており、またヘッド目詰まりがなく、さらにインクジェット用インクとして耐候性にも優れている事が明らかとなった。

【 0 2 0 3 】

次に、以下の実施例においては、図1(A)に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて、Pigment Red 254(構造名:ジケトピロロピロール、以下、PR 254と記す)を含む溶液と界面活性剤水溶液を薄膜中で合流させ、薄膜中で均一混合しながら顔料ナノ粒子を析出させた。

【 0 2 0 4 】

50

(実施例 A 5)

中央から第1流体としてドデシル硫酸ナトリウム水溶液を、供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.01MPa、回転数1000 rpm、送液温度20 で送液しながら、第2流体として1.71 w/w % PR 254/82.32 w/w % ジメチルスルホキシド(DMSO) / 15.97 w/w % 8 N水酸化カリウム水溶液の混合懸濁溶液を1ml/minで処理用面1, 2間に導入した。顔料ナノ粒子分散液が処理用面より吐出された吐出液のpHは11.6であった。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は13 nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析し、ドデシル硫酸ナトリウム、DMSO等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名: クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径は処理用面より吐出された直後と同じ、平均粒子径13 nmであった。

10

【0205】

(実施例 A 6)

中央から第1流体としてドデシル硫酸ナトリウム水溶液を、供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.01MPa、回転数500 rpm、送液温度20 で送液しながら、第2流体として1.71 w/w % PR 254/96.70 w/w % ジメチルスルホキシド(DMSO) / 1.59 w/w % 8 N水酸化カリウム水溶液の混合溶液を1ml/minで処理用面1, 2間に導入した。顔料ナノ粒子分散液が処理用面より吐出された吐出液のpHは11.1であった。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は12 nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析し、ドデシル硫酸ナトリウム、DMSO等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名: クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径は処理用面より吐出された直後と同じ、平均粒子径12 nmであった。

20

【0206】

(実施例 A 7)

中央から第1流体としてDisperbyk-190(ビッグケミー製)ケミーのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶液を、供給圧力/背圧力=0.05MPa/0.01MPa、回転数1000 rpm、送液温度20 で送液しながら、第2流体として2.55 w/w % PR 254/76.55 w/w % テトラヒドロフラン(THF) / 0.77 w/w % ナトリウムエトキシド / 20.13 w/w % エタノールの混合溶液を1ml/minで処理用面1, 2間に導入した。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は17 nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物からナトリウムエトキシド、THF等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名: クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径は処理用面より吐出された直後と同じ、平均粒子径17 nmであった。

30

40

【0207】

(比較例 A 5)

ドデシル硫酸ナトリウム水溶液100gを、ビーカー内、溶液温度20、300rpmで攪拌しながら1.71 w/w % PR 254/82.32 w/w % ジメチルスルホキシド(DMSO) / 15.97 w/w % 8 N水酸化カリウム水溶液の混合懸濁溶液を20g投入した。顔料ナノ粒子分散液が得られた。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザ

50

ドップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、平均粒子径は542nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析し、ドデシル硫酸ナトリウム、DMSO等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径はビーカー中で得られた直後よりも大きく、平均粒子径995nmであった。

【0208】

(比較例A6)

ドデシル硫酸ナトリウム水溶液100gを、ビーカー内、溶液温度20℃、300rpmで攪拌しながら1.71w/w% PR 254/96.70w/w% ジメチルスルホキシド(DMSO)/1.59w/w% 8N水酸化カリウム水溶液の混合溶液を20g投入した。顔料ナノ粒子分散液が得られた。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、平均粒子径は489nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて純水にて24時間透析し、ドデシル硫酸ナトリウム、DMSO等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径はビーカー中で得られた直後よりも大きく、平均粒子径985nmであった。

【0209】

(比較例A7)

Disperbyk-190(ビッグケミー製)ケミーのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶液100gを、ビーカー内、溶液温度20℃、300rpmで攪拌しながら2.55w/w% PR 254/76.55w/w% テトラヒドロフラン(THF)/0.77w/w% ナトリウムエトキシド/20.13w/w% エタノールの混合溶液を20g投入した。顔料ナノ粒子分散液が得られた。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、平均粒子径は791nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物からPGMEA、THF等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径はビーカー中で得られた直後よりも大きく、平均粒子径1185nmであった。

【0210】

以上の事から、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて得られた顔料ナノ粒子は、ナノサイズの微粒子でありながら再分散性に優れていることが明らかとなった。

【0211】

(実施例A8)

次に、図1(A)に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて、カラーフィルター用途等に用いられるPigment Red 177(構造名:アンスラキノン、以下、PR-177)を含む溶液と界面活性剤水溶液を薄膜中で合流させ、薄膜中で均一混合しながら顔料ナノ粒子を析出させた。

中央から第1流体としてアクアロンKH-10(第一工業製薬(株)製)水溶液を、供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.01MPa、回転数100rpm、送液温度20℃で送液しながら、第2流体として3.0w/w% PR-177/97.0w/w% 濃硫酸溶液を1ml/minで処理用面1,2間に導入した。顔料ナノ粒子分散液が処理用面より吐出された。得られた顔料ナ

10

20

30

40

50

ノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、平均粒子径は17nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて24時間透析し、アクアロンKH-10、硫酸等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径は処理用面より吐出された直後と同じ、平均粒子径17nmであった。

得られた顔料ナノ粒子のTEM写真を図31に示す。

【0212】

(実施例A9)

次に、同じくカラーフィルター用途等に用いられるPigment Green 7(以下、PG-7)を含む溶液と界面活性剤水溶液を薄膜中で合流させ、薄膜中で均一混合しながら顔料ナノ粒子を析出させた。

中央から第1流体としてアクアロンKH-10(第一工業製薬(株)製)水溶液を、供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.01MPa、回転数500rpm、送液温度20で送液しながら、第2流体として0.2w/w% PG-7/99.8w/w%濃硫酸溶液を5ml/minで処理用面1,2間に導入した。顔料ナノ粒子分散液が処理用面より吐出された。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、平均粒子径は12nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて24時間透析し、アクアロンKH-10、硫酸等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径は処理用面より吐出された直後と同じ、平均粒子径12nmであった。

【0213】

(実施例A10)

次に、インクジェントインク等に用いられるPigment Yellow 128(以下、PY-128)を含む溶液と界面活性剤水溶液を薄膜中で合流させ、薄膜中で均一混合しながら顔料ナノ粒子を析出させた。

中央から第1流体としてドデシル硫酸ナトリウム水溶液を、供給圧力/背圧力=0.05MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度20で送液しながら、第2流体として1.22w/w% PY-128/5.8w/w% 8N-KOH水溶液/87.8w/w% ジメチルスルホキシド(DMSO)/5.1w/w% イオン交換水の混合溶液を1ml/minで処理用面1,2間に導入した。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、平均粒子径は13nmであった。また、その顔料ナノ粒子分散物を透析チューブを用いて24時間透析し、KOH、DMSO等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径は処理用面より吐出された直後と同じ、平均粒子径13nmであった。得られた顔料ナノ粒子のTEM写真を図32に示す。

【0214】

(実施例A11)

次に、同じくインクジェントインク等に用いられるPigment Red 170(以下、PR-170)を含む溶液と界面活性剤水溶液を薄膜中で合流させ、薄膜中で均一混合しながら顔料ナノ粒子を析出させた。

中央から第1流体としてドデシル硫酸ナトリウム水溶液を、供給圧力/背圧力=0.05MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度20で送液しながら、第2流体として1.59w/w% PR-170/1.70w/w% 8N-KOH水溶液/75.7w/w% ジメチルスルホキシド(DMSO)/21.6w/w% イオン交換水の混合

10

20

30

40

50

溶液を 1ml/min で処理用面 1, 2 間に導入した。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0 〕を用いて測定したところ、平均粒子径は 1 4 n m であった。また、その顔料ナノ粒子分散物を透析チューブを用いて 2 4 時間透析し、K O H、D M S O 等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径は処理用面より吐出された直後と同じ、平均粒子径 1 4 n m であった。

【 0 2 1 5 〕

(比較例 A 8)

アクアロン K H - 1 0 (第一工業製薬(株)製)水溶液 1 0 0 g を、ビーカー内、溶液温度 20 、300rpm で攪拌しながら 3 . 0 w / w % P R 1 7 7 / 9 7 . 0 w / w % 濃硫酸溶液を 2 0 g 投入した。顔料ナノ粒子分散液が得られた。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0 〕を用いて測定したところ、平均粒子径は 4 4 2 n m であった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて 2 4 時間透析しアクアロン K H - 1 0、硫酸等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径はビーカー中で得られたものよりも大きく、平均粒子径 9 9 2 n m であった。

10

20

【 0 2 1 6 〕

(比較例 A 9)

アクアロン K H - 1 0 (第一工業製薬(株)製)水溶液 1 0 0 g を、ビーカー内、溶液温度 20 、300rpm で攪拌しながら 0 . 2 w / w % P G - 7 / 9 9 . 8 w / w % 濃硫酸溶液を 2 0 g 投入した。顔料ナノ粒子分散液が得られた。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0 〕を用いて測定したところ、平均粒子径は 5 5 1 n m であった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて 2 4 時間透析し、アクアロン K H - 1 0、硫酸等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径はビーカー中で得られたものよりも大きく、平均粒子径 9 7 2 n m であった。

30

【 0 2 1 7 〕

(比較例 A 1 0)

ドデシル硫酸ナトリウム水溶液 1 0 0 g を、ビーカー内、溶液温度 20 、300rpm で攪拌しながら 1 . 2 2 w / w % P Y - 1 2 8 / 5 . 8 w / w % 8 N - K O H 水溶液 / 8 7 . 8 w / w % ジメチルスルホキシド(D M S O) / 5 . 1 w / w % イオン交換水の混合溶液を 2 0 g 投入した。顔料ナノ粒子分散液が得られた。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0 〕を用いて測定したところ、平均粒子径は 6 4 1 n m であった。また、その顔料ナノ粒子分散物を、透析チューブを用いて 2 4 時間透析し、ドデシル硫酸ナトリウム、D M S O 等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径はビーカー中で得られたものよりも大きく、平均粒子径 1 1 2 2 n m であった。

40

【 0 2 1 8 〕

(比較例 A 1 1)

ドデシル硫酸ナトリウム水溶液 1 0 0 g を、ビーカー内、溶液温度 20 、300rpm で攪拌しながら 1 . 5 9 w / w % P R - 1 7 0 / 1 . 7 0 w / w % 8 N - K O H 水溶液 / 7 5 . 7 w / w % ジメチルスルホキシド(D M S O) / 2 1 . 6 w / w % イオン交換水の

50

混合溶液 (pH > 16) を 20g 投入した。顔料ナノ粒子分散液が得られた。得られた顔料ナノ粒子分散液の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置 (日機装 (株) 製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0) を用いて測定したところ、平均粒子径は 448 nm であった。また、その顔料ナノ粒子分散物を透析チューブを用いて 24 時間透析し、ドデシル硫酸ナトリウム、DMSO 等を除去した後、乾燥し、顔料ナノ粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機 (商品名 : クレアミックス、エム・テック社製) にて攪拌したところ、再び顔料ナノ粒子分散物を得、平均粒子径はビーカー中で得られたものよりも大きく、平均粒子径 968 nm であった。

【 0 2 1 9 】

以上の事から、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて得られた顔料ナノ粒子は、ナノサイズの微粒子でありながら再分散性に優れていることが明らかとなった。

【 0 2 2 0 】

(B) 金属担持カーボン

以下に、本発明の金属担持カーボンが生成する反応を説明する。

【 0 2 2 1 】

この反応は、図 1 (A) に示す装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1 , 2 間で強制的に均一混合しながら起こる。

【 0 2 2 2 】

まず、一つの流路である第 1 導入部 d 1 より、第 1 流体としてカーボンブラックを分散させて還元剤を添加した水溶液を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1 , 2 間に導入して、この処理用面間に第 1 流体膜を作る。

【 0 2 2 3 】

次いで別流路である第 2 導入部 d 2 より、第 2 流体として、反応物である金属塩の水溶液あるいはコロイド分散系を、上記処理用面 1 , 2 間に作られた第 1 流体膜に直接導入する。

【 0 2 2 4 】

上記水溶液あるいはコロイド分散系に含まれる金属としては、白金、パラジウム、金、銀、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、チタン等が例示できるが、特に貴金属が好適である。

【 0 2 2 5 】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を固定された処理用面 1 , 2 間にて、第 1 流体と第 2 流体とが瞬間的に混合され、カーボンブラックの表面に液相還元法によって金属微粒子を担持させた金属担持カーボンが生成する反応を行う事が出来る。

【 0 2 2 6 】

なお、処理用面 1 , 2 間にて上記反応を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第 1 導入部 d 1 より第 2 流体を導入し、第 2 導入部 d 2 より第 1 流体を導入するものでも良い。つまり、各溶媒における第 1、第 2 という表現は、複数存在する溶媒の第 n 番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第 3 以上の溶媒も存在し得る。

【 0 2 2 7 】

金属担持カーボン及び金属触媒の触媒担持量や均一性、さらに担持する金属の粒子径は、処理用部 10 , 20 の回転数や、上記各流体の供給圧力を変化させることにより、上記各流体の流速やレイノルズ数、または処理用面 1 , 2 間の距離を変え、また、上記各流体の濃度を変えることにより調節することができる。また、均一な金属担持カーボンが生成

10

20

30

40

50

でき、担持した金属の粒子径を目的どおりに調節することができる。

【0228】

上記生成された金属担持カーボンは、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2によって生じる遠心力により処理装置から取り出されるため、大きな圧力は必要ない。また、このことにより処理装置が自己排出性を有し、これにより、生成物の詰まりも無く、また必要な生産量に応じて一般的なスケールアップ概念を用いて機体の大型化が可能である。

【0229】

前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあつては、例えば各導入部から、カーボンブラックを分散させた水溶液、還元剤を添加した水溶液、金属塩の水溶液あるいはコロイド分散系をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、金属担持カーボンが生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であつて、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

【0230】

次に、フラレンナノウイスキー・ナノファイバーナノチューブが生成する反応を説明する。本発明で用いるフラレンとしては、代表的なものとしてC60又はC70がある。

【0231】

フラレン分子からなる結晶及びフラレンナノウイスキー・ナノファイバーナノチューブの析出反応は、図1(A)に示す製造装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面で強制的に均一混合しながら起こる。

【0232】

まず、一つの流路である第1導入部d1より、反応物であるフラレンを溶解している第1溶媒を含む溶液を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間に導入して、この処理用面間に第1流体膜を作る。

【0233】

次いで別流路である第2導入部d2より、第1溶媒よりもフラレンの溶解度が小さな第2溶媒を、上記処理用面1, 2間に作られた第1流体膜に直接導入する。

【0234】

ここで、上記の第2溶媒に触媒を溶かした溶液を用いる際には、この溶液は特に限定されないが、Cu/ZnO/Al₂O₃, PtCl₄, Cu, Ru/PtCl₄, Ru, Pt から選ばれる1種若しくは1種以上の触媒を溶かした溶液を用いる事により、触媒を担持させた、フラレン分子からなる結晶及びフラレンナノウイスキー・ナノファイバーナノチューブを製造できる。

【0235】

また、フラレンを溶解している第1溶媒を含む溶液にフラレンの白金誘導体を添加して得られる溶液を用いる事によつても、触媒を担持もしくはフラレン結晶中に触媒を含む、フラレン分子からなる結晶及びフラレンナノウイスキー・ナノファイバーナノチューブを製造できる。

【0236】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによつて距離を固定された処理用面1, 2間にて、第1溶媒を含む溶液と第2溶媒とが攪拌・混合され、フラレン分子からなる結晶及びフラレンナノウイスキー・ナノファイバーナノチューブの析出反応を行う事が出来る。

【0237】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2溶媒を導入し、第2導入部d2より第1溶媒を含む溶液を導入するものであつても良い。つまり、各溶媒における第1、第2という表現は、複数存在する溶媒の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以

10

20

30

40

50

上の溶媒も存在し得る。

【0238】

得られるフラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブの長さ及び太さの制御は、処理用部10, 20の回転数や流速及び処理用面1, 2間の距離や、触媒や原料濃度を変えることにより、調節することができる。

【0239】

また、得られた結晶及びフラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブを構成するフラレン分子が、金属内包フラレン又はフラレン誘導体であっても良い。

【0240】

また、得られたフラレン分子からなる結晶及びフラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブは、閉じた形状を持っていても良いし、穴が開いた形状を持っていても良い。

【0241】

なお、上記の触媒担持について、より詳しくは、上記により生成されたフラレン分子からなる結晶及びフラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブを真空加熱炉で加熱することによって行われる。具体的には、300 から1000 まで加熱される。

【0242】

前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、第1溶媒を含む溶液、第2溶媒、安定化剤・分散剤を含む溶液をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、析出反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

【0243】

上記のようにして得られたフラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブに、合成樹脂と溶剤とを混合して成型し、得られるフィルムを用いて燃料電池の膜/電極接合体を提供することができる。

【0244】

次に、本発明のフラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブの製造装置を用いて、水素発生装置を提供することもできる。

【0245】

上記製造装置の近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2の間に、フラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブを生成させ、かつ、Cu/ZnO/Al₂O₃, PtCl₄, Cu, Ru/PtCl₄, Ru, Pt から選ばれる1種若しくは1種以上の触媒を担持させる。そして、この製造装置に、上記の触媒が担持もしくはフラレン結晶中に触媒が含まれたフラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブを付着させることにより得られる。そして、処理用面1, 2の間に、液体燃料又は気体燃料を充填することにより、水素を発生させることができる。液体燃料としては、メタノールやボロハイドライド等を用いることができ、気体燃料としては、メタンやブタン等を用いることができる。

【0246】

本発明は、フラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブを製造する反応をコントロールするのが易しい製造方法、製造装置、これを用いた水素発生装置を提供することが出来るので、フラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブを安定的に製造することが出来、また、フラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブを量産化することができ、産業上有用である。

【0247】

以下に、金属担持カーボン及びフラレンナノウiskカー・ナノファイバーナノチューブについて実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0248】

尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。

【0249】

(実施例B1)

図1(A)に示すように、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間に行える、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて、還元剤としてフルクトースを溶解し、さらにカーボンブラックを分散させた水溶液を薄膜中で金属化合物を含む水溶液と合流させ、薄膜中で均一混合しながら液相還元法によって、金属微粒子を担持させる。

10

【0250】

中央から第1流体として2%カーボンブラック〔ライオン(株)製のケッチェンブラックEC〕/エタノール/フルクトース水溶液を、供給圧力/背圧力=0.30MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度80で送液しながら、第2流体として5%ジニトロジアンミン硝酸白金溶液を10ml/minで処理用面間に導入した。カーボンブラックの表面に担持された白金微粒子分散体が処理用面より吐出された。

【0251】

TEM観察より、カーボン粒子上に粒子径が1nm程度の白金微粒子が高分散に担持されている事を確認した。また、白金担持量は48%であった。

20

【0252】

(実施例B2)

中央から第1流体として2%カーボンブラック〔ライオン(株)製のケッチェンブラックEC〕/エタノール/フルクトース水溶液を、供給圧力/背圧力=0.20MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度80で送液しながら、第2流体として5%ジニトロジアンミン硝酸白金溶液を10ml/minで処理用面間に導入した。カーボンブラックの表面に担持された白金微粒子分散体が処理用面より吐出された。

【0253】

TEM観察より、カーボン粒子上に粒子径が1nm程度の白金微粒子が高分散に担持されている事を確認した。また、白金担持量は44%であった。

30

【0254】

(実施例B3)

中央から第1流体として2%カーボンブラック〔ライオン(株)製のケッチェンブラックEC〕/エタノール/フルクトース水溶液を、供給圧力/背圧力=0.20MPa/0.01MPa、回転数2000rpm、送液温度80で送液しながら、第2流体として5%ジニトロジアンミン硝酸白金溶液を10ml/minで処理用面間に導入した。カーボンブラックの表面に担持された白金微粒子分散体が処理用面より吐出された。

【0255】

TEM観察より、カーボン粒子上に粒子径が1nm程度の白金微粒子が高分散に担持されている事を確認した。また、白金担持量は40%であった。

40

【0256】

(実施例B4)

中央から第1流体として2%カーボンブラック〔ライオン(株)製のケッチェンブラックEC〕/エタノール/フルクトース水溶液を、供給圧力/背圧力=0.10MPa/0.01MPa、回転数2000rpm、送液温度80で送液しながら、第2流体として5%ジニトロジアンミン硝酸白金溶液を10ml/minで処理用面間に導入した。カーボンブラックの表面に担持された白金微粒子分散体が処理用面より吐出された。

【0257】

TEM観察より、カーボン粒子上に粒子径が1nm程度の白金微粒子が高分散に担持され

50

ている事を確認した。また、白金担持量は40%であった。

【0258】

(比較例B1)

2%カーボンブラック〔ライオン(株)製のケッチェンブラックEC〕/エタノール/フルクトース水溶液100gを、ビーカー内、溶液温度80℃、300rpmで攪拌しながら5%ジニトロジアンミン硝酸白金溶液を20g投入した。カーボンブラックの表面に担持された白金微粒子分散体が処理用面より吐出された。TEM観察より、カーボン粒子上に粒子径が5~15nm程度の白金微粒子が不均一に担持されている事を確認した。また、白金担持量は12%であった。

【0259】

(実施例B5)

図1に示す、フラーレン分子からなる結晶及びフラーレンナノウisker・ナノファイバーナノチューブの製造装置を用いて、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間にイソプロピルアルコール(IPA)を投入し、別流路からトルエンに溶かされたフラーレン(C60)を処理用面1,2の間の薄膜流体に直接投入し、薄膜流体のまま、均一に攪拌・混合した。強制的に攪拌・混合された薄膜中での界面反応は非常に速く、大量生産が可能であった。

【0260】

(実施例B6)

実施例B5と同じフラーレンナノウisker・ナノファイバーナノチューブの製造装置を用いて、イソプロピルアルコール(IPA)に代えて、イソプロピルアルコール(IPA)にPtCl₄, Ru/PtCl₄の触媒を溶かしたものをを用いて、実施例B1と同様にして近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間で界面反応させる。得られたフラーレンナノウisker・ナノファイバーナノチューブを真空加熱炉で300℃から1000℃まで加熱した。Pt, Ru/Pt触媒が担持されたフラーレンナノウisker・ナノファイバーナノチューブを得ることができた。作られたフラーレンナノウisker・ナノファイバーナノチューブは高い表面積を有する。

【0261】

(実施例B7)

実施例B6で得られたPt, Pt/Ruが担持されたフラーレンナノウisker・ナノファイバーナノチューブが付着した製造装置に、メタノールを充填した。温度を200-600℃に上げると、水素の気泡が発生した。

【0262】

(実施例B8)

実施例B6で得られたPt, Ru/Pt触媒が担持されたフラーレンナノウisker・ナノファイバーナノチューブに高分子電解質と溶剤を加えてペーストを作成し、これをスクリーン印刷して乾燥させた。ここでは、高分子電解質としてナフィオン、溶剤としてエチレングリコールジメチルエーテル、n-酢酸ブチルの有機溶剤を用いた。得られた被膜は、膜/電極接合体(MEA構造)として高分子電解質燃料電池の部材として利用することが出来た。

【0263】

(C) 金属微粒子

以下に、本発明の金属化合物の還元反応による微粒子の生成を説明する。

【0264】

この反応は、図1(A)に示す装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2間で強制的に均一混合しながら起こる。

【0265】

まず、一つの流路である第1導入部d1より、第1流体として高分子分散剤及び、反応物である金属化合物を含む水溶液を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2間に導入して、この処理用面間に第1流

10

20

30

40

50

体膜を作る。

【0266】

次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体として還元剤水溶液を、上記処理用面1, 2間に作られた第1流体膜に直接導入する。

【0267】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を固定された処理用面1, 2間にて、第1流体と第2流体とが合流し、薄膜中で均一に混合しながら還元反応が行われる。そして、還元された金属微粒子を含む金属コロイド溶液が装置から吐出される。

【0268】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各溶媒における第1、第2という表現は、複数存在する溶媒の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の溶媒も存在し得る。

【0269】

得られる金属微粒子の粒子径や、金属コロイド溶液の単分散度の制御は、処理用面1, 2の回転数や処理用面1, 2間の距離、及び、薄膜流体の流速や原料濃度を変えることにより調節することができる。

【0270】

本発明により得られる金属微粒子は高結晶性で再分散性も良く、平均粒子径は1~200nm、金属微粒子の粒度分布におけるCV値は5~40%、好ましくは10~20%である。

【0271】

本発明の金属微粒子の製造方法で用いられる金属化合物に含まれ、上記金属微粒子となる金属元素は特に限定されないが、貴金属又は銅が好ましい。貴金属は特に限定されるものではなく、例えば、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金等を挙げることができる。なかでも、金、銀、白金、パラジウムが好ましい。さらに鉄、ニッケル、クロム、マンガン、アルミニウム、モリブデン、ニオブ、タンタル等、化学周期表に表示される単体、常温状態で金属の物性を示す元素について上記製造方法を使用する事ができる。

【0272】

上記金属化合物も特に限定されるものではなく、例えば、テトラクロロ金(III)酸四水和物(塩化金酸)、亜硫酸金、金酸カリウム、硝酸銀、酢酸銀、過塩素酸銀(IV)、ヘキサクロロ白金(IV)、酸六水和物(塩化白金酸)、塩化白金酸カリウム、塩化銅(II)二水和物、酢酸銅(II)一水和物、硫酸銅(II)、塩化パラジウム(II)二水和物、三塩化ロジウム(III)三水和物等を挙げることができる。これらは、1種又は2種以上を併用して使用することができる。

【0273】

上記溶媒としては上記金属化合物を溶解することができるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、水、有機溶媒等を挙げることができる。上記有機溶媒等とは特に限定されず、例えば、エタノール、エチレングリコール等の炭素数1~4のアルコール、アセトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類等が挙げられる。上記溶媒としては1種又は2種以上を用いることができる。上記溶媒が水と有機溶媒との混合物である場合には、上記有機溶媒としては水可溶性のものが好ましく、例えば、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール等が挙げられる。本発明においては、上記金属化合物の溶解性の点から、水、アルコール並びに、水及びアルコールの混合溶液が好ましい。

【0274】

本発明に用いられる還元剤としては、液相の反応系中で、金属元素のイオンを還元することで、金属微粒子として析出させることができる種々の還元剤がいずれも使用可能であ

10

20

30

40

50

るが、後述の分散剤存在下で金属化合物と還元剤とが、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる、薄膜流体中で還元反応することにより、多大な熱エネルギーを与えずに、金属化合物由来の金属イオンが金属に還元される。

【0275】

上記強制超薄膜回転式均一混合反応法での還元反応は、導入流体の温度設定及び処理用面を直接温度調整する事で反応温度を制御できる。

【0276】

還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、遷移金属元素のイオン（三価のチタンイオン、二価のコバルトイオン等）やメタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコールや、あるいはアスコルビン酸等を挙げることができる他、エチレングリコール、グルタチオン、有機酸類（クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等）、還元性糖類（グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、スクロース、マルトース、ラフィノース、スタキオース等）、および糖アルコール類やソルビトールなどがあげられる。また還元剤としてアミンを使用してもよく、係るアミンとしては例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、N, N, N, N - テトラメチルエチレンジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、N, N, N, N - テトラメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族アミン、ピペリジン、N - メチルピペリジン、ピペラジン、N, N - ジメチルピペラジン、ピロリジン、N - メチルピロリジン、モルホリン等の脂環式アミン、アニリン、N - メチルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、トルイジン、アニシジン、フェネチジン等の芳香族アミン、ベンジルアミン、N - メチルベンジルアミン、N, N - ジメチルベンジルアミン、フェネチルアミン、キシリレンジアミン、N, N, N, N - テトラメチルキシリレンジアミン等のアラキルアミン等を挙げることができる。また、上記アミンとして、例えば、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、2 - (3 - アミノプロピルアミノ)エタノール、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン、ジメチルアミノプロパノール等のアルカノールアミンも挙げることができる。これらのうち、アルカノールアミンが好ましく、ジメチルエタノールアミンがより好ましい。

【0277】

分散剤としては、溶液に対して良好な溶解性を有すると共に、析出した金属微粒子を、溶液中に良好に分散させることができる種々の分散剤がいずれも使用可能である。上記分散剤としては、種々のものが利用できるが、例えば、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン等のアミン系の分散剤や、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース等の、分子中にカルボン酸基を有する炭化水素系の高分子分散剤、ポバール（ポリビニルアルコール）、あるいは、1分子中に、ポリエチレンイミン部分とポリエチレンオキサイド部分とを有する共重合体等の、極性基を有する高分子分散剤が挙げられる。また、その分子量は、10000以下であるのが好ましい。また、市販されているものを使用することもできる。上記市販品としては、例えば、ソルスパース20000、ソルスパース24000、ソルスパース26000、ソルスパース27000、ソルスパース28000、ソルスパース41090（以上、アビシア社製）、ディスパービック160、ディスパービック161、ディスパービック162、ディスパービック163、ディスパービック166、ディスパービック170、ディスパービック180、ディスパービック181、ディスパービック182、ディスパービック - 183、ディスパービック184、ディスパービック190、ディスパービック191、ディスパービック192、ディスパービック - 2000、ディスパービック - 2001（以上、ビッケミー社製）、ポリマー100、ポリマー120、ポリマー150、ポリマー400、ポリマー401、ポリマー402、ポリマー403、ポリマー450、ポリマー451、ポリマー452、ポリマー453、E

10

20

30

40

50

FKA - 46、E F K A - 47、E F K A - 48、E F K A - 49、E F K A - 1501、E F K A - 1502、E F K A - 4540、E F K A - 4550（以上、E F K A ケミカル社製）、フローレンDOPA - 158、フローレンDOPA - 22、フローレンDOPA - 17、フローレンG - 700、フローレンTG - 720W、フローレン - 730W、フローレン - 740W、フローレン - 745W、（以上、共栄社化学社製）、アジスパーPA111、アジスパーPB711、アジスパーPB811、アジスパーPB821、アジスパーPW911（以上、味の素社製）、ジョンクリル678、ジョンクリル679、ジョンクリル62（以上、ジョンソノポリマー社製）等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0278】

この分散剤は、上記のように析出した金属微粒子を溶液中に良好に分散させるためのものであるため、上記の第1流体と第2流体とのいずれに混合しても良い。また、下記のように、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間に分散剤のみを含む水溶液を導入し、薄膜中で上記第1流体と第2流体との両方に混合しても良い。

【0279】

ここで前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、高分子分散剤を含む水溶液、金属化合物を含む水溶液、還元剤水溶液をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、金属微粒子が生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

【0280】

なお、本発明の還元反応としては、上記の他、各処理用面が導電性材料で作製されており、上記の各処理用面間に電位差をかけることで各処理用面で電子の授受を行うことによる、電気化学的な還元方法を用いても良い。

【0281】

以下、金属化合物の還元反応について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0282】

尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。

【0283】

図1(A)に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて金属化合物を含む水溶液を薄膜中で分散剤及び還元剤の水溶液と合流させ、薄膜中で均一混合しながら析出反応を行う。

【0284】

(実施例C1)

中央から第1流体として10%ヒドラジン水溶液を、供給圧力/背圧力 = 0.02 MPa / 0.01 MPa、回転数1000 rpm、送液温度80 で送液しながら、第2流体として直前にアンモニア水でpHを12に調製した20%硝酸銀/2%ポリビニルピロリドン(分子量20000)水溶液を10 ml/minで処理用面1, 2間に導入した。黄色のプラズモン吸収を有する、水系の銀コロイド溶液が処理用面1, 2間より吐出された。さらに吐出された溶液を、ガラス性の容器に保存しても、容器壁面に銀の膜が形成される事はなく、銀鏡反応を示すことはなかった。

【0285】

次に、得られた銀コロイド溶液を遠心分離して、銀微粒子よりも軽い不純物を除去する

10

20

30

40

50

操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、銀微粒子の粒度分布を、レーザー Doppler 法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は 4.4 nm であり、その粒度分布の CV 値は 13% であった。さらにその銀粒子の収率は 95% であった。

【0286】

(実施例 C2)

中央から第 1 流体として 10% ヒドラジン水溶液を、供給圧力/背圧力 = 0.10 MPa / 0.01 MPa、回転数 2000 rpm、送液温度 80 で送液しながら、第 2 流体として直前にアンモニア水で pH を 12 に調製した 20% 硝酸銀 / 2% ポリビニルピロリドン (分子量 20000) 水溶液を 10 ml / min で処理用面 1, 2 間に導入した。黄色のプラズモン吸収を有する、水系の銀コロイド溶液が処理用面 1, 2 間より吐出された。さらに吐出された溶液を、ガラス性の容器に保存しても、容器壁面に銀の膜が形成される事はなく、銀鏡反応を示すことはなかった。

10

【0287】

次に、得られた銀コロイド溶液を遠心分離して、銀微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、銀微粒子の粒度分布を、レーザー Doppler 法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は 8.8 nm であり、その粒度分布の CV 値は 18% であった。さらにその銀粒子の収率は 91% であった。得られた銀粒子の TEM 写真を図 33 に示す。粒子に干渉縞が観測される事から結晶性の高い粒子である事を確認した。

20

【0288】

(実施例 C3)

中央から第 1 流体として 10% ジメチルアミノエタノール (DMAE) 水溶液を、供給圧力/背圧力 = 0.02 MPa / 0.02 MPa、回転数 1000 rpm、送液温度 80 で送液しながら、第 2 流体として直前にアンモニア水で pH を 12 に調製した 20% 硝酸銀 / 2% BYK-190 (ビッケミー社製) 水溶液を 10 ml / min で処理用面 1, 2 間に導入した。黄色のプラズモン吸収を有する、水系の銀コロイド溶液が処理用面 1, 2 間より吐出された。さらに吐出された溶液を、ガラス性の容器に保存しても、容器壁面に銀の膜が形成される事はなく、銀鏡反応を示すことはなかった。

30

【0289】

次に、得られた銀コロイド溶液を遠心分離して、銀微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、銀微粒子の粒度分布を、レーザー Doppler 法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は 8.1 nm であり、その粒度分布の CV 値は 15% であった。さらにその銀粒子の収率は 82% であった。

【0290】

(実施例 C4)

中央から第 1 流体として 10% DMAE 水溶液を、供給圧力/背圧力 = 0.02 MPa / 0.01 MPa、回転数 1000 rpm、送液温度 80 で送液しながら、第 2 流体として直前にアンモニア水で pH を 12 に調製した 20% 硝酸銀 / 2% BYK-190 (ビッケミー社製) 水溶液を 10 ml / min で処理用面 1, 2 間に導入した。黄色のプラズモン吸収を有する、水系の銀コロイド溶液が処理用面 1, 2 間より吐出された。さらに吐出された溶液を、ガラス性の容器に保存しても、容器壁面に銀の膜が形成される事はなく、銀鏡反応を示すことはなかった。

40

【0291】

次に、得られた銀コロイド溶液を遠心分離して、銀微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、銀微粒子の粒度分布を、レーザー Doppler 法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は 9.7 nm であり、その粒度分布

50

のCV値は25%であった。さらにその銀粒子の収率は88%であった。

【0292】

(実施例C5)

中央から第1流体として10%ヒドラジン水溶液を、供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度80で送液しながら、第2流体として直前にアンモニア水でpHを12に調製した20%硝酸銀/18%硝酸銅/2%BYK-190(ビッケミー社製)水溶液を10ml/minで処理用面1,2間に導入した。水系の銀、銅または銀銅合金のコロイド溶液が処理用面1,2間より吐出された。さらに吐出された溶液を、ガラス性の容器に保存しても、容器壁面に銀の膜が形成される事はなく、銀鏡反応を示すことはなかった。

10

【0293】

次に、得られた金属コロイド溶液を遠心分離して、微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、微粒子の粒度分布を、レーザー Doppler法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は8.3nmであり、その粒度分布のCV値は13%であった。また、銀イオンと銅イオンとの配合比率(原子数比)は10:9であった。さらにその銀、銅または銀銅合金粒子の収率は94%であった。

【0294】

(実施例C6)

中央から第1流体として10%DMAE水溶液を、供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.02MPa、回転数1000rpm、送液温度80で送液しながら、第2流体として直前にアンモニア水でpHを12に調製した20%硝酸銀/18%硝酸銅/2%BYK-190(ビッケミー社製)水溶液を10ml/minで処理用面1,2間に導入した。水系の銀、銅または銀銅合金のコロイド溶液が処理用面1,2間より吐出された。さらに吐出された溶液を、ガラス性の容器に保存しても、容器壁面に銀の膜が形成される事はなく、銀鏡反応を示すことはなかった。

20

【0295】

次に、得られた金属コロイド溶液を遠心分離して、微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、微粒子の粒度分布を、レーザー Doppler法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は9.9nmであり、その粒度分布のCV値は15%であった。また、銀イオンと銅イオンとの配合比率(原子数比)は10:9であった。さらにその銀、銅または銀銅合金粒子の収率は90%であった。

30

【0296】

(比較例C1)

10%ヒドラジン水溶液20gを、ビーカー内、溶液温度80、300rpmで攪拌しながら、直前にアンモニア水でpHを12に調製した20%硝酸銀/2%ポリビニルピロリドン(分子量20000)水溶液20gを投入した。水系の銀コロイド溶液が得られた。しかし、吐出された溶液を、ガラス性の容器に保存しておく、容器壁面に銀の膜が形成され、銀鏡反応を示した。

40

【0297】

次に、得られた銀コロイド溶液を遠心分離して、微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、銀微粒子の粒度分布を、レーザー Doppler法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は230nmであり、その粒度分布のCV値は120%であった。

【0298】

(比較例C2)

10%DMAE水溶液20gを、ビーカー内、溶液温度80、300rpmで攪拌しながら、直前にアンモニア水でpHを12に調製した20%硝酸銀/18%硝酸銅/2%

50

BYK-190 (ビックケミー社製) 水溶液 20 g を投入した。水系の銀、銅または銀銅合金コロイド溶液が得られた。しかし、吐出された溶液を、ガラス性の容器に保存しておくと、容器壁面に銀及び銅の膜が形成された。

【0299】

次に、得られた金属コロイド溶液を遠心分離して、微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、微粒子の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は300 nmであり、その粒度分布のCV値は140%であった。また、銀イオンと銅イオンとの配合比率(原子数比)は10:3であった。さらにその銀、銅または銀銅合金粒子の収率は9%であった。

10

【0300】

上記の結果を表2に示す。なお、表中の実施例1~6及び比較例1~2は、それぞれ上記実施例C1~C6及び比較例C1~C2と読み替えるものとする。

【0301】

【表2】

例	第一流体	第二流体	回転数	供給圧力	背圧力	平均粒子径	CV値	収率	銀鏡反応
			[rpm]	[MPaG]	[MPaG]	[nm]	[%]	[%]	
実施例1	10%ヒドラジン水溶液	20%硝酸銀/2%ポリビニルピロリドン水溶液	1000	0.02	0.01	4.4	13	95	無し
実施例2			2000	0.10	0.01	8.8	18	91	無し
実施例3	10%DMAE水溶液	20%硝酸銀/2%BYK-190水溶液	1000	0.02	0.02	8.1	15	82	無し
実施例4			1000	0.02	0.01	9.7	25	88	無し
実施例5	10%ヒドラジン水溶液	20%硝酸銀/18%硝酸銅/2% BYK-190	1000	0.02	0.01	8.3	13	94	無し
実施例6	10%DMAE水溶液	20%硝酸銀/18%硝酸銅/2% BYK-190	1000	0.02	0.02	9.9	15	90	無し
比較例1	10%ヒドラジン水溶液	20%硝酸銀/2%ポリビニルピロリドン水溶液	ピーカーテスト			230	120	24	有り
比較例2	10%DMAE水溶液	20%硝酸銀/2%ポリビニルピロリドン水溶液				300	140	9	有り

20

【0302】

(実施例C7)

中央から第1流体として水素化ホウ素ナトリウム/BYK-190/0.1N NaOH水溶液を、供給圧力/背圧力=0.05MPa/0.01MPa、回転数1140 rpm、送液温度45 で送液しながら、第2流体としてヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物/BYK-190/1.0N H₂SO₄水溶液を6 ml/minで処理用面1, 2間に導入した。水系の白金コロイド溶液が処理用面1, 2間より吐出された。得られた白金コロイド溶液を、100万G×10分間の条件で遠心分離して、白金微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、白金微粒子の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は4.2 nmであった。また、その白金コロイド溶液を、透析チューブを用いてBYK-190、水素化ホウ素ナトリウム等を除去した後、乾燥し、白金微粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌して再分散したところ、再び白金コロイド溶液を得、平均粒子径は処理用面より吐出された直後と同じ、平均粒子径4.2 nmであった。また、得られた白金微粒子粉体をトルエンに再分散させた場合も同様に平均粒子径は4.2 nmであった。得られた白金微粒子のTEM写真を図34及び図35に示す。

30

【0303】

(実施例C8)

中央から第1流体として水素化ホウ素ナトリウム/BYK-190/0.1N NaOH水溶液を、供給圧力/背圧力=0.01MPa/0.005MPa、回転数600 rpm、送液温度55 で送液しながら、第2流体として四塩化白金/酢酸パラジウム/BYK-190/アセトン/エタノール溶液を8 ml/minで処理用面1, 2間に導入した。水系の白金-パラジウム合金コロイド溶液が処理用面1, 2間より吐出された。得られた白金-パラジウム合金コロイド溶液を、100万G×10分間の条件で遠心分離して、白金-パラジウム合金微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、白金-パラジウム合金微粒子の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は5.1 nmであっ

40

50

た。また、その白金-パラジウム合金コロイド溶液を、透析チューブを用いてBYK-190、水素化ホウ素ナトリウム等を除去した後、乾燥し、白金-パラジウム合金微粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機（商品名：クレアミックス、エム・テック社製）にて攪拌して再分散したところ、再び白金-パラジウム合金コロイド溶液を得、平均粒子径は処理用面より吐出された直後と同じ、平均粒子径5.1nmであった。また、得られた白金-パラジウム合金微粒子粉体をトルエンに再分散させた場合も同様に平均粒子径は5.1nmであった。得られた白金-パラジウム合金微粒子のTEM写真を図36及び図37に示す。TEM-EDX分析による表面分析の結果、白金（Pt）とパラジウム（Pd）の比は、Pt：Pd=73：27（mol%）であり、ICP発光分析の結果、白金（Pt）とパラジウム（Pd）の比はPt：Pd=77：23（mol%）であった。以上の事から、得られた微粒子が白金-パラジウムの合金粒子であることを確認した。

10

【0304】

(実施例C9)

中央から第1流体としてヒドラジン/BYK-190水溶液を、供給圧力/背圧力=0.04MPa/0.03MPa、回転数290rpm、送液温度85で送液しながら、第2流体として硝酸銅・2水和物水溶液を10ml/minで処理用面1,2間に導入した。水系の銅コロイド溶液が処理用面1,2間より吐出された。さらに吐出された溶液を、ガラス性の容器に保存しても、容器壁面に銅の膜が形成される事はなかった。得られた銅コロイド溶液を、100万G×10分間の条件で遠心分離して、銅微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、銅微粒子の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は4.4nmであった。また、その銅微粒子分散物を、透析チューブを用いてBYK-190、ヒドラジン等を除去した後、乾燥し、銅微粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機（商品名：クレアミックス、エム・テック社製）にて攪拌したところ、再び銅微粒子分散物を得、平均粒子径は処理用面より吐出された直後と同じ、平均粒子径4.4nmであった。

20

【0305】

(実施例C10)

中央から第1流体として5.5%ヒドラジン/2.75%ディスパービッグBYK-190水溶液を、供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.05MPa、回転数1000rpm、送液温度25で送液しながら、第2流体として35%硫酸ニッケル六水和物/2.77%ディスパービッグBYK-190水溶液を2ml/minで処理用面1,2間に導入した。水系のニッケル微粒子溶液が処理用面1,2間より吐出された。尚、水溶液を作製するための水は、窒素パブリックを行い、脱酸素を行ったイオン交換水である。

30

【0306】

次に、得られたニッケルコロイド溶液を、超遠心機（BECKMAN COULTER社製、OptimaTM MAX-XP Ultracentrifuge）を用いて40000G×20分間の条件で遠心分離して、ニッケル微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、ニッケル微粒子の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置日機装(株)製の商品名ナノトラックUPA-EX150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は4.2nmであった。

40

【0307】

得られたニッケル微粒子分散液を凍結乾燥し、得られたニッケル微粒子粉体をX線回折装置（PANalytical社製の全自動多目的X線回折装置、X'Pert PRO MPD）にて解析した結果、得られたニッケル微粒子がアモルファスであることを確認した。つまり、本願発明では、上記の実施例C2のように高結晶性の金属微粒子も製造できるし、この実施例C10のようにアモルファスである金属微粒子も製造できる。

【0308】

上記にて得られたニッケルアモルファス微粒子粉体をトルエンに混合し、超音波洗浄機にて再分散した。粒度分布測定結果より平均粒子径は4.1nmであり、得られたニッケ

50

ルアモルファス微粒子の再分散性の良い事を確認した

【0309】

得られたニッケル微粒子のTEM写真を図38に示す。

【0310】

(比較例C3)

水素化ホウ素ナトリウム/BYK-190/0.1N NaOH水溶液100gを、ビーカー内、溶液温度45℃、300rpmで攪拌しながらヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物/BYK-190/1.0N H₂SO₄水溶液を20g投入した。白金コロイド溶液が得られた。得られた白金コロイド溶液を遠心分離して、白金微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、白金微粒子の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は645nmであった。また、その白金コロイド溶液を、透析チューブを用いてBYK-190、水素化ホウ素ナトリウム等を除去した後、乾燥し、白金微粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び白金コロイド溶液を得、平均粒子径はビーカー中で得られた直後よりも大きく、平均粒子径335nmであった。

10

【0311】

(比較例C4)

水素化ホウ素ナトリウム/BYK-190/0.1N NaOH水溶液100gを、ビーカー内、溶液温度55℃、300rpmで攪拌しながら四塩化白金/酢酸パラジウム/BYK-190/アセトン/エタノール溶液を20g投入した。白金-パラジウム合金コロイド溶液が得られた。得られた白金-パラジウム合金コロイド溶液を遠心分離して、白金-パラジウム合金微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、白金-パラジウム合金微粒子の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は756nmであった。また、その白金-パラジウム合金コロイド溶液を、透析チューブをもちいてBYK-190、水素化ホウ素ナトリウム等を除去した後、乾燥し、白金-パラジウム合金微粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び白金-パラジウム合金コロイド溶液を得、平均粒子径はビーカー中で得られた直後よりも大きく、平均粒子径881nmであった。

20

30

【0312】

(比較例C5)

ヒドラジン/BYK-190水溶液100gを、ビーカー内、溶液温度85℃、300rpmで攪拌しながら硝酸銅・2水和物水溶液を20g投入した。銅コロイド溶液が得られた。得られた銅コロイド溶液を遠心分離して、銅微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、銅微粒子の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は756nmであった。また、その白金-パラジウム合金コロイド溶液を、透析チューブをもちいてBYK-190、ヒドラジン等を除去した後、乾燥し、銅微粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び銅コロイド溶液を得、平均粒子径はビーカー中で得られた直後よりも大きく、平均粒子径944nmであった。

40

【0313】

以上の事から、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて得られた金属微粒子は、ナノサイズの微粒子でありながら再分散性に優れていることが明らかとなった。

50

【0314】

(比較例C6)

5.5% ヒドラジン / 2.75% ディスパービグBYK-190水溶液100mlを、ビーカー内、溶液温度25、300rpmで攪拌しながら、35% 硫酸ニッケル六水和物 / 2.77% ディスパービグBYK-190水溶液1mlを投入した。水系のニッケルコロイド溶液が得られた。

【0315】

次に、得られたニッケルコロイド溶液を、超遠心機(BECKMAN COULTER社製、OptimaTM MAX-XP Ultracentrifuge)を用いて400000G×20分間の条件で遠心分離して、ニッケル微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、ニッケル微粒子の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置日機装(株)製の商品名ナノトラックUPA-EX150)を用いて測定したところ、平均粒子径は199.2nmであった。

10

【0316】

得られたニッケル微粒子分散液を凍結乾燥し、得られたニッケル微粒子粉体をトルエンに混合し、超音波洗浄機にて再分散した。粒度分布測定結果より平均粒子径はビーカー中で得られた直後よりも大きく、311.6nmであった。

【0317】

(D) 生体摂取物微粒子

以下、生体摂取物微粒子の製造方法の具体的な態様について説明する。まず、溶解度の変化によって生体摂取物微粒子を析出させる方法について述べる。

20

【0318】

上記に説明した装置の処理用面の間に形成される薄膜中で、微粒子化する対象物質である生体摂取物微粒子原料を少なくとも1種類溶解している第1溶媒を含む溶液と、前記生体摂取物微粒子原料に対して第1溶媒よりも溶解度の低い第2溶媒となりうる溶媒を混合させ、生体摂取物微粒子を析出させる。

【0319】

上記の生体摂取物には薬物が含まれる。この発明は、多種多様な薬物で実施できる。薬物は、実質的に純粋な状態で存在する有機物質が好ましい。薬物は、少なくとも一種の溶媒に低い溶解性で分散可能であり、少なくとも一種の溶媒に可溶である必要がある。低い溶解性とは、薬物が処理温度(例えば、室温)で溶媒(例えば、水)に約10mg/mL未満、好ましくは約1mg/mL未満の溶解性を有することを意味する。また、ここで可溶とは10mg/mL以上に溶解することを意味する。なお、必要に応じて溶媒を加温または冷却することも可能である。また、分散剤(界面活性剤)や水溶性高分子、安定剤、保存剤、pH調製剤、等張化剤等を必要に応じて、第1溶媒もしくは第2溶媒、あるいはその両方にあらかじめ添加しておくことが良い。

30

【0320】

適当な薬物は、例えば、鎮痛薬、抗炎症薬、駆虫薬、抗不整脈薬、抗生物質(ペニシリン類を含む)、抗凝固薬、抗降圧薬、抗糖尿病薬、抗てんかん薬、抗ヒスタミン薬、抗悪性腫瘍薬、抗肥満薬、食欲抑制薬、降圧薬、抗ムスカリン薬、抗ミコバクテリア薬、抗新生物薬、免疫抑制薬、抗甲状腺薬、抗菌薬、抗ウイルス薬、不安解消薬(催眠薬および神経弛緩薬)、アストリンゼント、アドレナリン性受容体遮断薬、血液製剤および代用血漿、心筋変性力薬、コントラスト媒質、コルチコステロイド、咳抑制薬(去痰薬および粘液破壊薬)、診断薬、診断像形成薬、利尿薬、ドーパミン作用薬(抗パーキンソン氏病薬)、止血薬、免疫薬、リピッド調節薬、筋肉弛緩薬、副交感神経刺激興奮薬、副甲状腺カルシトニンおよびピホスホネート類、プロスタグランジン、放射性医薬、性ホルモン(ステロイド類を含む)、抗アレルギー薬、興奮薬および食欲減退物質、交感神経興奮薬、甲状腺薬、血管拡張剤およびキサンチン類、白内障治療剤、副腎皮質ホルモン剤、を含む各種既知薬物類から選ぶことができる。好ましい薬物としては、水に低溶解度で経口投与お

40

50

よび注射剤を意図するものが挙げられる。これらのクラスの薬物類の記載および各クラスに含まれるリストは、「Martindale, The Extra Pharmacopoeia, 第29版、The Pharmaceutical Press, London, 1989」に見い出すことができる。これらの薬物は市販されており、または当該技術分野で既知の方法で製造できる。

【0321】

この発明を実施する上で有用な薬物の具体例としては、17-β-プレグノ-2,4-ジエン-20-イノ-[2,3-d]-イソキサゾール-17-オール(ダナゾール)、タクロリムス水和物、プロゲステロン、トラニラスト、ベンズプロマロン、メフェナム酸、〔6-メトキシ-4-(1-メチルエチル)-3-オキソ-1,2-ベンズイソチアゾール-2(3H)-イル〕メチル2,6-ジクロロベンゾエート1,1-ジオキシド(WIN 63,394)、3-アミノ-1,2,4-ベンゾトリアジン-1,4-ジオキシド(WIN 59,075)、ピボサルファム、ピボサルファン、カプトテシン、アセトミノフェン、アセチルサリチル酸、アミオダロン、コレスチフミン、コレスチポール、クロモリンナトリウム、アルブテロール、スクラルフェート、スルファサラジン、ミノキシジル、テンパゼパム、アルプラゾラム、プロボキシフェン、オーラノフィン、エリスロマイシン、サイクロスポリン、アシクロビア、ガンシクロビア、エトボサイド、メファラン、メトトリキセート、ミノキサントロン、ダウノルピシン、ドキシソルピシン、メガステロール、タモキシフェン、メドロキシプロゲステロン、ナスタチン、テルブタリン、アンホテリシンB、アスピリン、イブプロフェン、ナプロキセン、インドメタシン、ジクロフェナック、ケトプロフェン、フルビプロフェン、ジフルミサル、エチル-3,5-ジアセトアミド-2,4,6-トリヨードベンゾエート(WIN 8883)、エチル(3,5-ビス(アセチルアミノ)-2,4,6-トリヨードベンゾイルオキシ)アセテート(WIN 12,901)およびエチル-2-(3,5-ビス(アセチルアミノ)-2,4,6-トリヨードベンゾイルオキシ)アセテート(WIN 16,318)が代表的なものとして挙げられる。

10

20

【0322】

この発明の好ましい形態では、薬物がダナゾール(Danazol)またはタクロリムス水和物のような免疫抑制剤、トラニラストのような抗アレルギー薬、プロゲステロンのようなステロイド、抗ウイルス薬、抗悪性腫瘍薬または抗炎症薬である。

30

【0323】

特に好ましい安定化剤・分散剤(界面活性剤)としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、Tween 20およびTween 80(これらは、ICI Specialty Chemicalsから入手できる、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類である)、ポリビニルピロリドン、チロキサポール、プルロニック(Pluronic) F68およびF108(これらは、BASFから入手できるエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマーである)、テトロニック(Tetronic) 908(T908)(これは、BASFから入手できる、エチレンジアミンへのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの連続付加物由来の4官能性ブロックコポリマーである)、デキストラン、レシチン、エアゾール(Aerosol) OT(これは、American Cyanamidから入手できる、スルホコハク酸ナトリウムのジオクチルエステルである)、デュポノール(Duponol) P(これは、DuPontから入手できる、ラウリル硫酸ナトリウムである)、トリトン(Triton) X-200(これは、Rohm and Haasから入手できる、アルキルアリアルポリエーテルスルホネートである)、カーボワックス(Carbowax) 3350および934(これらは、Union Carbideから入手できる、ポリエチレングリコール類である)、クロDESTA(Crodesta) F-110(これは、Croda Inc.から入手できる、シュークロースステアレートおよびシュークロース

40

50

ジステアレートの混合物である)、クロデスタ5L-40(これはCroda Inc.から入手できる)、ならびにSA90HCO〔これは、 $C_{18}H_{37}CH_2-(CON(CH_3)CH_2(CHOH)_4CH_2OH)_2$ である〕、また、塩化ベンゼトニウム、塩化ベンザルコニウム等の4級アミン系界面活性剤やポリオキシエチレン高級アルコールエーテル類、グリセリン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、脂肪酸ポリエチレングリコール、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等の非イオン性界面活性剤類が挙げられる。目的の生体摂取物微粒子及び析出反応に応じて使い分ければよい。

10

【0324】

水溶性高分子としては、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルメチルセルロース、プロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等を挙げることでできる。

本発明における該薬物の含有量は、特に制限はない。高濃度の懸濁液を作り、使用濃度に合わせて希釈して製剤とする事も可能である。

【0325】

安定剤としては、エデト酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、ジブチルヒドロキシトルエン、トコフェロールなどを挙げることでできる。

20

【0326】

保存剤としては、パラオキシ安息香酸エステル、クロロブタノール、フェニルエチルアルコール、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム、グルコン酸クロルヘキシジン、アルキルポリアミノエチルグリシン類、ソルビン酸などが挙げることができる。

【0327】

pH調整剤としては、塩酸、硫酸、酢酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、リン酸、ホウ酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジエチルアミン、アンモニア及びこれらの塩類などを挙げることでできる。

【0328】

等張化剤としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、マンニトール等を挙げることでできる。

30

【0329】

本発明における上記生体摂取物微粒子原料を少なくとも1種類含む流体に用いる溶媒としては、超純水やイオン交換水などの水と、目的に応じてメチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドのような水混和性有機溶剤、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレン、ジエチルエーテル、酢酸エチルのような水不混和性有機溶剤を、目的に応じて適宜選んで実施できる。

【0330】

なお、本発明の生体摂取物微粒子は、生体に摂取する事を目的とするものであれば特に限定されないが、例えば医薬品における薬物のように生体内に吸収し、生体内での効果を発現させる事を目的とするものや、造影剤としての硫酸バリウムのような、体内を通過させるものやドラッグデリバリーシステムにおける薬物成分の運搬用物質、または化粧品のように、生体皮膚に塗布するもの、及び食品と上記物質の中間体などが挙げられる。

40

【0331】

微粒子の析出反応は、図1(A)に示す装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2間で強制的に均一混合しながら起こる。

【0332】

50

まず、一つの流路である第1導入部d1より、上記の第1溶媒を含む溶液を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間に導入して、この処理用面間に第1流体膜を作る。

【0333】

次いで別流路である第2導入部d2より、第1溶媒よりも溶解度の低い第2溶媒となりうる溶媒を、上記処理用面1, 2間に作られた第1流体膜に直接導入する。

【0334】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を固定された処理用面1, 2間にて、第1溶媒を含む溶液と第2溶媒とが混合され、微粒子の析出反応を行う事が出来る。

10

【0335】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2溶媒を導入し、第2導入部d2より第1溶媒を含む溶液を導入するものであっても良い(下記の例においても同じ)。つまり、各溶媒における第1、第2という表現は、複数存在する溶媒の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の溶媒も存在し得る。

【0336】

前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、第1溶媒を含む溶液、第2溶媒、安定化剤・分散剤を含む溶液をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、析出反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

20

【0337】

次に、中和反応またはpH変化により生体摂取物微粒子を析出させる方法について述べる。以下の方法は、生体摂取物微粒子原料を流体中において中和反応またはpH変化により析出させて生体摂取物微粒子を製造するに際して、上記の流体を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体とするものであり、当該薄膜流体中において中和反応またはpH変化により生体摂取物微粒子を析出させることを特徴とする。

30

【0338】

以下、本発明の具体例として、造影剤として生体内に摂取する、硫酸バリウム生体摂取物微粒子を例としてより詳細に説明する。しかし、本発明はこの例にとられるものではない。

【0339】

この反応は、図1(A)に示す装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間で強制的に均一混合しながら起こる。

【0340】

まず、一つの流路である第1導入部d1より、第1流体として塩化バリウムや水酸化バリウムまた、酢酸バリウム等の水溶性バリウム塩の溶液を少なくとも1種類含む第一の流体を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間に導入して、この処理用面間に第1流体膜を作る。

40

【0341】

次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体として、硫酸や硫酸アンモニウムなどの水溶性硫酸化合物溶液を少なくとも1種類含む第二の流体を、上記処理用面1, 2間に作られた第1流体膜に直接導入する。

【0342】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を制御された処理用面1, 2間にて、薄膜流体中で第1流体と第2流体とが合

50

流する。その薄膜流体中で第 1 流体と第 2 流体とが混合され、上記 2 種の物質を反応させる。より具体的には、中和反応または pH 変化により、硫酸バリウム生体摂取物微粒子が生成する反応を行うことができる。

【 0 3 4 3 】

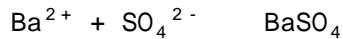
次に、硫酸バリウム以外の生体摂取物微粒子を得る方法の場合を説明する。

【 0 3 4 4 】

ここで、上記で例示した硫酸バリウムの析出に係する最も単純な化学反応式(イオン反応式)は以下ようになる。

【 0 3 4 5 】

(イオン反応式)



【 0 3 4 6 】

本発明における中和反応とは一般的に言われる最も基本的な酸塩基反応としての中和反応、つまり酸と塩基における、双方の性質を打ち消しあうとともに水と塩が生成する中和反応と、上記イオン反応式における陽イオン性物質としての $^{2+}$ と陰イオン性の物質としての SO_4^{2-} が反応し BaSO_4 のような物質を生成する反応を含む。また、この場合の酸と塩基の定義はアレニウスの定義であっても、ブレンステッド・ローリーの定義であっても、ルイスの定義であっても良い。

【 0 3 4 7 】

ここで、用いる陽イオン性物質もしくは陰イオン性物質を変更する事で、目的の物質を変更して得られる。陽イオン性物質もしくは陰イオン性物質は特に限定されず、 Na^+ や Cl^- のような単原子イオンであっても良いし、 NH_4^+ や CH_3COO^- のような多原子イオンであっても良い。さらに錯イオンであっても良い。また、特に医薬用薬物などに多く見られるような、有機物における構造の一部が溶液中でイオン化したものでも実施できる。

【 0 3 4 8 】

なお、第 1 流体と第 2 流体の両方に同一のイオンが含まれたものであっても良い。

【 0 3 4 9 】

また、上記の中和反応が行われる際に、溶媒の pH の変化を伴うものでも良い。

【 0 3 5 0 】

本発明で得られる生体摂取物微粒子の粒子径や単分散度、又は結晶型の制御は、処理用面 1, 2 の回転数や処理用面 1, 2 間の距離、及び、薄膜流体の流速や温度又は原料濃度等を変えることにより調節することができる。

【 0 3 5 1 】

本発明で得られる生体摂取物微粒子は、所望の粒度分布 / 粒子径分布を成しており、結晶化度が、得られた該粒子の合計質量を基準として 50% 以上であり、かつ、該粒子を含む液は、その調製後長時間にわたり凝集沈殿または粒子凝集を示さない安定な分散体である。また、対向して配設された処理用面の間隔は自由に調整可能であるため、粒子径コントロールが可能であり、処理用面の少なくとも一方が他方に対して回転することにより、結晶形を自由にコントロール可能である。

【 0 3 5 2 】

また、この発明で得られた分散体は安定であり、この分散体は液体分散媒質と前記生体摂取物微粒子からなる。そして、本発明の生体摂取物微粒子又は該粒子を含有する分散体に、薬学的に許容されるキャリアを混合して医薬組成物を得ることができる。

【 0 3 5 3 】

なお、下記実施例のようにこの分散体を懸濁点眼薬液として用いる場合にあっては、薬物の物性にもより、溶解しないことが前提となるが、pH 3 ~ 9 であることが好ましく、より好ましくは pH 3.0 ~ 6.5 である。これ以外の範囲では、目に対する刺激が大きくなるため、好ましくない。

【 0 3 5 4 】

上記得られた生体摂取物微粒子の、粒度分布 / 粒子径分布の 90% 粒径は 500 nm (

10

20

30

40

50

つまり、500nmより大きな粒子径を示す粒子が粒子全体に占める割合の10%未満である)以下であることが好ましい。粒度分布/粒子径分布の90%粒径を500nm以下とすることにより、粗大粒子が核となり、凝集する現象を防止し、表面積が増大し、見掛けの溶解度が高まるため、懸濁点眼液における有効成分の角膜透過性が向上する。

【0355】

濾過滅菌の観点から見ると、懸濁点眼液剤の粒度分布/粒子径分布の90%粒径を好ましくは220nm以下とすることで、濾過滅菌が可能となり、従来技術に比して安価に無菌化することが出来る。

【0356】

濾過滅菌フィルターは、市販されている無菌保証されたフィルターであれば種々の材質のフィルターを使用することが出来る。材質として例えば、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等があげられる。

10

【0357】

フィルターの細孔の大きさは、好ましくは0.45 μ m以下であり、更に好ましくは0.22 μ m以下のものが使用される。上記範囲より大きな粒度分布/粒子径分布の場合には、濾過用フィルターが目詰まりを起こしたり、収率が低下するため好ましくない。

【0358】

本発明における懸濁点眼液は、界面活性剤及び/或いは水溶性高分子を加え、該薬物粒子のゼータ電位の絶対値を20mV~150mVの範囲とすることにより、分散安定性を良好にできる。ゼータ電位の調整に用いる界面活性剤・水溶性高分子の量は、pHによっても異なるが懸濁点眼液中で0.05%~3%の範囲であることが好ましい。

20

【0359】

このようにして、平均一次粒子径が0.5~10000nmで、好ましくは1~500nm、より好ましくは30~200nmの生体摂取物微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができる。さらに、生体摂取物微粒子原料を含む溶液に上記の分散剤を添加した場合には、表面に分散剤が配位された生体摂取物微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができ、得られた生体摂取物微粒子の再分散性が非常に良くなる。また、製造工程におけるコンタミネーションが少なく、結晶を析出させる場合にはその結晶化度を高くコントロールできるため、医薬品や化粧品のような生体摂取を目的とする生体摂取物微粒子を得る場合には特に都合の良い製造方法である。

30

【0360】

なお、本明細書で使用する「粒子サイズ」とは、当該技術分野で周知の通常の粒子径測定法、例えば、動的光散乱法・レーザー回折方式などによって測定されるような平均粒子径をいう。

【0361】

処置用薬物の有効用量レベルは、投与する特定の組成物および方法に対する所望の治療応答を得るための有効量である。従って、選ばれた用量レベルは、特定の薬物、所望の治療効果、投与経路、所望の処置持続時間および他の因子に依存する。記載したように、この発明の医薬組成物は下記実施例で具体的に説明するような驚くべき高い生体内吸収率を示すものであり、大変有益である。

40

【0362】

この発明の医薬組成物は、経口および静注をはじめとする非経口投与方法において特に有用であるものと考えられる。従来は静注できなかった難水溶性薬物も、本発明によって安全に投与できることが期待される。さらに、生体利用効率が乏しいため経口投与できなかった薬物も本発明により有効に投与可能である。

【0363】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0364】

尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処

50

理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。

【0365】

(実施例D1)ダナゾール粒子の製造

図1(A)に示すように、対向して配設された近接・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間に行われる薄膜流体中で、均一に拡散・攪拌・混合する反応装置を用いて、薬物を溶解している水溶液とその薬物に対して溶解度の低い溶液と高分子分散剤又は安定化剤の混合液を、薄膜流体中で晶析反応を行う。

【0366】

中央から第1流体として0.1%Tween80水溶液を供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度35℃で送液し、粉末ダナゾールをエタノールで溶解した液を第2流体として10mL/minで処理用面間に導入した。第1流体と第2流体は薄膜内で混合され、ダナゾール分散溶液が処理用面より30g/minで吐出された。

【0367】

回収したダナゾール分散溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は65nmであり、その粒度分布/粒子径分布のCV値は17%であった。また、回収したダナゾール分散溶液にエタノールを加え溶解し、パーティクルカウンター〔リオン(株)製の商品名パーティクルカウンターKS65〕にて異物混入を確認したところ、1mL中に10μm以上のものが13個、25μm以上の粒子は1個であった(0.05%ダナゾール溶液)。

【0368】

次に、回収したダナゾール分散溶液を乾燥し、X線回折・示差走査熱量計DSCおよびフーリエ変換赤外分光光度計FT-IRにて物質の同定をおこなったところ、ダナゾール原末と一致し、結晶化度80%を得た。

【0369】

上記、本発明微粒子(平均粒子径65nm)をナノサスペンションとしてイヌに投与した場合の生物学的利用率(BA)が92.9%であった。これは、市販品(平均粒子径:10μm)を懸濁液として投与した場合の生物学的利用率(BA)が5.1%であったことからして、大幅に生体内吸収率が上昇したといえる。

【0370】

微細化に要したエネルギー量は、本願出願人が製造した粉砕機SS5-100にて粉砕を行ったものと比較すると、32000分の1となった。

【0371】

次に条件を変え、中央から第1流体として0.1%Tween80水溶液を供給圧力/背圧力=0.10MPa/0.02MPa、回転数1000rpm、送液温度35℃で送液し、粉末ダナゾールをエタノールで溶解した液を第2流体として10mL/minで処理用面間に導入した。第1流体と第2流体は薄膜内で混合され、ダナゾール分散溶液が処理用面より70g/minで吐出された。

【0372】

回収したダナゾール分散溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は135nmであり、その粒度分布/粒子径分布のCV値は19%であった。

【0373】

次に、回収したダナゾール分散溶液を乾燥し、X線回折・示差走査熱量計DSCおよびフーリエ変換赤外分光光度計FT-IRにて物質の同定をおこなったところ、ダナゾール原末と一致し、結晶化度75%を得た。

【0374】

10

20

30

40

50

更に条件を変え、中央から第1流体として水を供給圧力/背圧力 = 0.02 MPa / 0.01 MPa、回転数 1000 rpm、送液温度 35 で送液し、粉末ダナゾールを Tween 80 混和エタノールで溶解した液を第2流体として 10 mL/min で処理用面間に導入した。第1流体と第2流体は薄膜内で混合され、ダナゾール分散溶液が処理用面より 30 g/min で吐出された。

【0375】

回収したダナゾール分散溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は 78 nm であり、その粒度分布/粒子径分布の CV 値は 18% であった。

【0376】

次に、回収したダナゾール分散溶液を乾燥し、X線回折・示差走査熱量計 DSC およびフーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR にて物質の同定をおこなったところ、ダナゾール原末と一致し、結晶化度 82% を得た。

【0377】

(実施例 D2) タクロリムス水和物粒子の製造

中央から第1流体として 0.1% Tween 80 水溶液を供給圧力/背圧力 = 0.02 MPa / 0.01 MPa、回転数 2000 rpm、送液温度 30 で送液し、タクロリムス水和物をエタノールで溶解した液を第2流体として 10 mL/min で処理用面間に導入した。第1流体と第2流体は薄膜内で混合され、タクロリムス水和物分散溶液が処理用面より 30 g/min で吐出された。

【0378】

回収したタクロリムス水和物分散溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は 116 nm であり、その粒度分布/粒子径分布の CV 値は 16% であった。

【0379】

次に、回収したタクロリムス水和物分散溶液を乾燥し、X線回折・示差走査熱量計 DSC およびフーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR にて物質の同定をおこなったところ、タクロリムス水和物原末と一致し、結晶化度 90% を得た。

【0380】

次に条件を変え、中央から第1流体として 0.1% Tween 80 水溶液を供給圧力/背圧力 = 0.02 MPa / 0.01 MPa、回転数 1000 rpm、送液温度 30 で送液し、タクロリムス水和物をエタノールで溶解した液を第2流体として 10 mL/min で処理用面間に導入した。第1流体と第2流体は薄膜内で混合され、タクロリムス水和物分散溶液が処理用面より 20 g/min で吐出された。

【0381】

回収したタクロリムス水和物分散溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック UPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は 98 nm であり、その粒度分布/粒子径分布の CV 値は 13% であった。

【0382】

次に、回収したタクロリムス水和物分散溶液を乾燥し、X線回折・示差走査熱量計 DSC およびフーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR にて物質の同定をおこなったところ、タクロリムス水和物原末と一致し、結晶化度 95% を得た。

【0383】

(実施例 D3) トラニラスト粒子の製造

中央から第1流体として水を供給圧力/背圧力 = 0.02 MPa / 0.01 MPa、回転数 1000 rpm、送液温度 27 で送液し、Tween 80 を添加した pH13 の水酸化カリウム溶液にトラニラストを溶解した液を第2流体として 10 mL/min で処理用面間に導入した。第1流体と第2流体は薄膜内で混合され、トラニラスト分散溶液が処理用面より 3

10

20

30

40

50

0 g / m i n で吐出された。

【0384】

回収したトラニラスト水和物分散溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0 〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は120nmであり、その粒度分布/粒子径分布のCV値は15%であった。

【0385】

次に、回収したトラニラスト分散溶液をセルロース透析チューブにて純水で透析を行い塩を取り除いた後、乾燥し、X線回折・示差走査熱量計DSCおよびフーリエ変換赤外分光光度計FT-IRにて物質の同定をおこなったところ、トラニラスト原末と一致し、結晶化度86%を得た。

10

【0386】

上記、本発明微粒子(平均粒子径120nm)をO/Wクリーム製剤とし、テストスキン(LSE-high)を用いて8時間に亘る皮膚透過性試験を行ったところ、原末(平均粒子径45μm)と比較して5倍の透過性を示した。

【0387】

(実施例D4~D7)硫酸バリウムの析出

図1(A)に示すように、対向して配設された近接・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間にできる薄膜流体中で、均一に拡散・攪拌・混合する反応装置を用いて、塩化バリウム水溶液と硫酸ナトリウム水溶液を、薄膜流体中で中和反応させて、硫酸バリウムの析出を行う。

20

【0388】

(実施例D4)

中央から第1流体として25%硫酸ナトリウム水溶液を、供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.01MPa、回転数500rpm、送液温度25℃で送液し、17%塩化バリウム水溶液を第2流体として10mL/minで処理用面間に導入した。第1流体と第2流体は薄膜内で混合され、硫酸バリウム分散溶液が処理用面より20mL/minで吐出された。

【0389】

次に、この分散体より透析チューブを用いて不純物を除去し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中の硫酸バリウム微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、50nmであった。

30

【0390】

さらに、その硫酸バリウム分散体を真空凍結乾燥して得られた粉末状の硫酸バリウム微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び硫酸バリウム微粒子分散物を得、平均一次粒子径は真空凍結乾燥前と同じ、平均一次粒子径50nmであり、得られた硫酸バリウム微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

【0391】

実施例D5からD7については、実施例D1と同様の硫酸ナトリウム水溶液と塩化バリウム水溶液をもちいて、回転数、供給圧力、背圧力を変化させて硫酸バリウム粒子分散体及び硫酸バリウム粉体を得た。

40

【0392】

(比較例D1)

前記硫酸ナトリウム水溶液をクレアミックス(エム・テクニク社製)を用いて攪拌しながら、前記塩化バリウム水溶液を加えて硫酸バリウム微粒子分散体を形成した。この時クレアミックスの回転数は20000rpmで30分間攪拌を行った。平均一次粒子径900nmの硫酸バリウム微粒子分散液を得た。また、実施例と同様に再分散性を確認したが、再分散後は粒子径1700nmとなり、真空凍結乾燥前よりも強く凝集していた。上記の結果を表3に示す。なお、表中の実施例4~7及び比較例1は、それぞれ上記実施例D4~D7及び比較例D1と読み替えるものとする。

50

【 0 3 9 3 】

【 表 3 】

実施例	第一流体	第二流体	回転数	供給圧力	背圧力	体積平均一次粒子径	再分散性
			[rpm]	[MPaG]	[MpaG]	[nm]	
4	25%硫酸ナトリウム水溶液	17%塩化バリウム水溶液	500	0.02	0.01	50	○
5				0.04		75	○
6			1000	0.04	0.01	40	○
7				0.05	30	○	
比較例1			20000	-	-	900	×

10

【 0 3 9 4 】

(実施例 D 8 ~ D 1 0) フルオロメトロン懸濁点眼液の製造

中央から第1流体として0.05% Tween 80溶液を回転数100~1000rpm、送液温度25℃で送液し、フルオロメトロンをピリジンに溶解した液を第2流体として処理用面間に導入した。第1流体と第2流体は薄膜内で混合され、フルオロメトロン懸濁液が処理用面より吐出された。回収したフルオロメトロン懸濁液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定した。回収したフルオロメトロン懸濁液を乾燥し、X線回折・示差走査熱量計DSCおよびフーリエ変換赤外分光光度計FT-IRにて物質の同定をおこなったところ、フルオロメトロン原末と一致した。

20

【 0 3 9 5 】

一方、比較例D2およびD3は、フルオロメトロン原末を、ホモジナイザー(エムテック社製クレアミックス2.2S)を用い、20000rpmにて30min予備粉碎分散した。比較例D1はその後更に、超薄膜式高速回転粉碎機(エムテック社製SS5-100)を用い、微細化処理し粉碎分散した。比較例D4についてはどちらの処理も行わず、原末のpH調製のみとした。そして、上記処理を行った原末を溶かした懸濁液を作成した。上記の処理条件および粒度分布/粒子径分布測定結果を表4に示す。なお、表中の実施例8~10及び比較例2~4は、それぞれ上記実施例D8~D10及び比較例D2~D4と読み替えるものとする(表5~10についても同じ)。

30

【 0 3 9 6 】

【 表 4 】

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ホモジナイザー処理	無	無	無	有	有	無
超薄膜高速回転粉碎処理	無	無	無	有	無	無
第1・第2流体の混合比	4:1	2:1	2:1	-	-	-
吐出流量[mL/min]	30	20	20	-	-	-
回転数[rpm]	100	100	1000	20000/10000	20000/-	-
ホモジナイザー/超薄膜高速回転式粉碎						
最終フルオロメソロン濃度	0.08	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
中心粒子径[nm]	218	186	96	1027	6287	33232
90%メジアン径[nm]	498	325	198	2479	20670	180815
エネルギー投下率	1.45×10^{-6}	1.45×10^{-6}	1.45×10^{-3}	47.20	0.90	-

40

【 0 3 9 7 】

< 濾過滅菌適性の確認 >

上記の実施例D8~D10、及び比較例D2~D4の六例の各試験液について、0.2μmの細孔を有するPVDFフィルターを用いて、濾過滅菌処理を行った。濾過滅菌前後のフルオロメトロン濃度をHPLCにて測定し、濾過滅菌処理のときの収率を求めた。結果を表5に示す。

【 0 3 9 8 】

50

【表 5】

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 2	比較例 3	比較例 4
濾過前濃度[%]	0.0050	0.0052	0.0050	0.0051	0.0050	0.0051
濾過後濃度[%]	0.0012	0.0046	0.0050	濾過不可	濾過不可	濾過不可
収率[%]	24.0	88.5	100.0	-	-	-

【0399】

また、 $0.45\ \mu\text{m}$ の細孔を有するPVDフイルターを用いた場合の収率を表6に示す。

【表 6】

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 2	比較例 3	比較例 4
濾過前濃度[%]	0.0049	0.0052	0.0051	0.0051	0.0050	0.0051
濾過後濃度[%]	0.0040	0.0052	0.0051	濾過不可	濾過不可	濾過不可
収率[%]	81.6	100.0	100.0	-	-	-

10

【0400】

次に、第1流体である0.05% Tween 80溶液と第2流体であるフルオロメトロン溶解した液(溶媒はアセトン)を $0.22\ \mu\text{m}$ のフィルターにて無菌濾過後、回転数100rpmで、第一流体と第二流体の混合比を4:1、吐出流量を150mL/minとしたとき、平均粒子径 $2.2\ \mu\text{m}$ の粒子を得た。比較例として、原末を乾熱滅菌後、ホモジナイザー(エムテック社製クレアミックス2.2S:18000rpm、30min)および、超薄膜式高速回転粉碎機(エムテック社製SS5-100)を用いて微細化処理したものは、平均粒子径 $2.1\ \mu\text{m}$ であった。そして、本発明に係る方法の実施に要したエネルギー投下量は、上記比較例に比べ、約30000分の1程度であった。

20

【0401】

(実施例D11~D13)ピレノキシン懸濁点眼液の製造

中央から第1流体として $0.05\ \text{mol/L}$ の硝酸水溶液を回転数100~1000rpm、送液温度25で送液し、ピレノキシンを $0.1\ \text{mol/L}$ の水酸化ナトリウムに溶解した液を第2流体として処理用面間に導入した。第1流体と第2流体は薄膜内で混合され、ピレノキシン懸濁液が処理用面より吐出された。回収したピレノキシン懸濁液を透析チューブにて、純水にて透析することで副生成物を除去し、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置(日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150)を用いて測定した。回収したピレノキシン懸濁液を乾燥し、X線回折・示差走査熱量計DSCおよびフーリエ変換赤外分光光度計FT-IRにて物質の同定をおこなったところ、ピレノキシン原末と一致した。

30

【0402】

一方、比較例D5およびD6は、ピレノキシン原末を、ホモジナイザー(エムテック社製クレアミックス2.2S)を用い、18000rpmにて30min予備粉碎分散した。比較例D1はその後更に、超薄膜式高速回転粉碎機(エムテック社製SS5-100)を用い、微細化処理し粉碎分散した。比較例D7についてはどちらの処理も行わず、原末のpH調製のみとした。そして、上記処理を行った原末を溶かした懸濁液を作成した。

40

【0403】

上記の処理条件および粒度分布/粒子径分布測定結果を表7に示す。

【0404】

【表 7】

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ホモジナイザー処理	無	無	無	有	有	無
超薄膜高速回転粉碎処理	無	無	無	有	無	無
第1・第2流体の混合比	4:1	2:1	2:1	-	-	-
回転数[rpm]	100	100	1000	18000/10000	18000/-	-
ホモジナイザー／超薄膜高速回転式粉碎						
最終ピレノキシン濃度	0.08	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
中心粒子径[nm]	98	20	8	97	800	21970
90%メジアン径[nm]	186	105	89	198	5890	65860
エネルギー投下量	1.45×10^{-6}	1.45×10^{-6}	1.45×10^{-3}	46.96	0.66	-

10

【0405】

微細化に要したエネルギー量は、超薄膜式高速回転粉碎機（エムテック社製SS5-100）と比較すると、 3.2×10^7 分の1～ 3.2×10^4 分の1となり、エネルギー効率に優れている。

【0406】

そして、実施例D11～D13については、pHを3.0～5.5に調製した場合、中心粒子径が8nm～98nm、90%粒径が89nm～186nmであった。

【0407】

<光安定性試験>

上記の実施例D11～D13、及び比較例D5～D7の各試験液を10mLずつガラス透明バイアルに入れ、光照射試験機にて2000Lux・hrの光源より光を照射した。各バイアルの試験液を経時的にサンプリングし、ピレノキシン濃度をHPLCにて測定し、ピレノキシンの残存割合（%）を評価した。結果を表8に示す。なお、表中の数値は実験回数（N）3回の平均値である。

20

【表 8】

経過日数 [日]	実施例11	実施例12	実施例13	比較例5	比較例6	比較例7
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
1	98.3	97.8	98.6	98.3	97.9	95.4
2	97.0	98.1	98.2	97.0	97.3	90.8
3	96.3	97.9	97.6	96.3	97.0	88.7
4	95.0	97.4	98.0	95.0	96.7	84.0
5	93.5	97.0	97.7	93.7	96.8	79.5
6	92.3	96.9	97.3	92.6	95.1	75.6
7	89.9	95.0	96.6	89.5	93.5	72.8
10	85.7	94.6	95.1	85.7	86.8	61.4
25	81.9	93.0	94.5	80.2	79.0	50.9

N=3の平均値

30

【0408】

<皮膚透過性試験>

横型2チャンパー拡散セル（有効面積有効面積0.3cm²，セル容積5mL，温度32℃）に、日本家兎より摘出した角膜を角膜上皮がドナー側となるよう固定した。リザーバー液は、pH7.5のリン酸等張緩衝液とした。ドナー側に実施例D1、実施例D2、及び比較例D1～比較例D3の各試験液をそれぞれ用いた。ドナー側に各試験溶液を加えた時刻をゼロ時間目とし、経時的にリザーバー液をサンプリングした。サンプリング液中のピレノキシン濃度をHPLCにて測定し、角膜を移行してきたピレノキシンを評価した。結果を表9に示した。なお、表中の数値は実験回数（N）3回の平均値である。

40

【0409】

【表 9】

時間 [hr]	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 5	比較例 6	比較例 7
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.0	4.2	13.4	14.6	4.5	0.0	0.0
1.5	36.7	56.7	58.8	35.7	3.8	0.0
2.0	85.9	102.8	112.6	85.9	34.7	18.3
3.0	128.6	179.6	198.0	123.8	64.8	26.8
6.0	405.6	530.5	584.2	412.8	286.7	38.9

単位[ng/mL]。但し、N=3の平均値を示す。

10

【0410】

< 濾過滅菌適性の確認 >

上記の実施例 D 1 1 ~ D 1 3、及び比較例 D 5 ~ D 7 の六例の各試験液について、0.22 μm の細孔を有する P V D F フィルターを用いて、濾過滅菌処理を行った。濾過滅菌前後のピレノキシン濃度を H P L C にて測定し、濾過滅菌処理のときの収率を求めた。結果を表 8 に示す。

【0411】

【表 10】

	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 5	比較例 6	比較例 7
濾過前濃度[%]	0.0050	0.0052	0.0049	0.0052	0.0050	0.0051
濾過後濃度[%]	0.0049	0.0052	0.0049	0.0051	0.0012	濾過不可
収率[%]	98.0	100.0	100.0	98.1	24.0	-

20

【0412】

(E) セラミックスナノ粒子

以下に、本発明のセラミックスナノ粒子が生成する反応を説明する。

【0413】

この反応は、図 1 (A) に示す装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 間で強制的に均一混合しながら起こる。

30

【0414】

まず、一つの流路である第 1 導入部 d 1 より、第 1 流体として pH 調製剤を含む流体を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 間に導入して、この処理用面間に第 1 流体膜を作る。

【0415】

次いで別流路である第 2 導入部 d 2 より、第 2 流体として、反応物であるセラミックス原料を含む流体を、上記処理用面 1, 2 間に作られた第 1 流体膜に直接導入する。

【0416】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を固定された処理用面 1, 2 間にて、第 1 流体と第 2 流体とが混合され、セラミックス原料が加水分解されてセラミックスナノ粒子が生成する反応を行う事が出来る。

40

【0417】

なお、処理用面 1, 2 間にて上記反応を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第 1 導入部 d 1 より第 2 流体を導入し、第 2 導入部 d 2 より第 1 流体を導入するものでも良い。つまり、各溶媒における第 1、第 2 という表現は、複数存在する溶媒の第 n 番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第 3 以上の溶媒も存在し得る。

【0418】

得られるセラミックスナノ粒子の粒子径や単分散度、結晶型の制御は、処理用面 1, 2

50

の回転数や処理用面 1, 2 間の距離、及び、薄膜流体の流速や原料濃度、または温度などを変えることにより調節することができる。

【0419】

本発明により得られるセラミックスナノ粒子の粒度分布におけるCV値は5~40%、好ましくは10~20%である。

【0420】

本発明のセラミックスナノ粒子の製造方法で得られるセラミックスナノ粒子は特に限定されないが、例えば、アルミナ、ジルコニア、チタン酸バリウムからなるセラミックスナノ粒子である。その他のセラミックスとしては、ゼオライト、酸化セリウムなどが挙げられる。

10

【0421】

本発明のセラミックスナノ粒子の製造方法で用いられるセラミックス原料は特に限定されないが、例えばAl、Ba、Mg、Ca、La、Fe、Si、Ti、Zr、Pb、Sn、Zn、Cd、As、Ga、Sr、Bi、Ta、Se、Te、Hf、Mg、Ni、Mn、Co、S、Ge、Li、B、Ceの中から選ばれた少なくとも1種の金属のアルコキシド、もしくは金属塩を用いる事ができる。

【0422】

例えばアルミナナノ粒子の原料であれば、アルミニウムイソプロポキシドのようなアルミニウムアルコキシドや硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウムのようなアルミニウム塩、アルミン酸ナトリウムのようなアルミン酸アルカリ等を用いる事ができる。

20

【0423】

セラミックス原料を溶解する溶媒、またはpH調整剤を作製するための溶媒としては特に限定されないが、イオン交換水やRO水、超純水などの水やメタノールやエタノール、イソプロピルアルコール(IPA)などのアルコールの他、トルエンやキシレンなどの有機溶媒が例示できる。

【0424】

また本発明において、セラミックス原料と混合するセラミックス原料は特に限定されないが、 $Mg(OR)_2$ 、 $Ca(OR)_2$ 、 $La(OR)_3$ 、 $Fe(OR)_2$ 、 $Si(OR)_4$ 、 $Ti(OR)_4$ 、 $Zr(OR)_4$ (Rはアルキル基を示す)等のような金属のアルコキシドや、その他、 $Ce(NO_3)_3$ や $In(NO_3)_3$ のような金属塩などを用いる事ができる。

30

【0425】

また、本発明においてセラミックス原料を加水分解する際にpHをコントロールするためのpH調整剤は特に限定されないが、酸性の場合には塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸やクエン酸、酢酸などの有機酸などが用いられ、塩基性の場合には水酸化ナトリウムや水酸化カリウムまたはアンモニア水溶液などが用いられる。場合によっては上記に例示したpH調整剤を前記の溶媒で希釈、または溶解して使用できる。

【0426】

前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、pH調整剤、セラミックス原料の溶液、加水分解速度の調節剤をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、セラミックスナノ粒子が生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

40

【0427】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0428】

尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部d2から導

50

入される、前述の第2被処理流動体を指す。

【0429】

(実施例E1)

図1(A)に示す近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて塩酸水溶液でpH2に調製した水溶液を薄膜中でセラミック原料を含むIPA溶液水と合流させ、薄膜中で均一混合しながら加水分解反応を行う。

【0430】

中央から第1流体として塩酸水溶液でpH2に調製した水溶液を、供給圧力/背圧力=0.30MPa/0.01MPa、回転数1000 rpmで送液しながら、第2流体として4%アルミニウムイソプロポキシド/IPA溶液を10ml/minで処理用面1, 2間に導入した。アルミナナノ粒子分散体が処理用面より吐出された。

10

【0431】

粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は11nmであり、その粒度分布のCV値は18%であった。

【0432】

(実施例E2)

中央から第1流体として塩酸水溶液でpH2に調製した水溶液を、供給圧力/背圧力=0.10MPa/0.01MPa、回転数1000 rpmで送液しながら、第2流体として4%アルミニウムイソプロポキシド/IPA溶液を10ml/minで処理用面1, 2間に導入した。アルミナナノ粒子分散体が処理用面より吐出された。

20

【0433】

粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は10nmであり、その粒度分布のCV値は17%であった。

【0434】

(実施例E3)

中央から第1流体として塩酸水溶液でpH2に調製した水溶液を、供給圧力/背圧力=0.30MPa/0.01MPa、回転数2000 rpmで送液しながら、第2流体として4%アルミニウムイソプロポキシド/IPA溶液を10ml/minで処理用面1, 2間に導入した。アルミナナノ粒子分散体が処理用面より吐出された。

30

【0435】

粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は14nmであり、その粒度分布のCV値は15%であった。

【0436】

(実施例E4)

中央から第1流体として塩酸水溶液でpH2に調製した水溶液を、供給圧力/背圧力=0.30MPa/0.01MPa、回転数1000 rpmで送液しながら、第2流体として10%アルミニウムイソプロポキシド/IPA溶液を10ml/minで処理用面1, 2間に導入した。アルミニウムナノ粒子分散体が処理用面より吐出された。

40

【0437】

粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は11nmであり、その粒度分布のCV値は19%であった。

【0438】

(比較例E1)

塩酸水溶液でpH2に調製した水溶液20gを、ビーカー内、140rpmで攪拌しながら、直4%アルミニウムイソプロポキシド/IPA溶液20g投入した。アルミナナノ粒子分散体が得ら

50

れた。

【0439】

粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、平均粒子径は3200 nmであり、その粒度分布のCV値は140%であった。

【0440】

(比較例E2)

塩酸水溶液でpH2に調製した水溶液20gをビーカー内、140rpmで攪拌しながら、直10%アルミニウムイソプロポキシド/IPA溶液20g投入した。アルミナナノ粒子分散体が得られた。

10

【0441】

粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0〕を用いて測定したところ、平均粒子径は5500 nmであり、その粒度分布のCV値は150%であった。

【0442】

上記の結果を表11に示す。

【0443】

【表11】

例	第一流体	第二流体	回転数	供給圧力	背圧力	平均粒子径	CV値
			[rpm]	[MPaG]	[MPaG]	[nm]	[%]
実施例1	塩酸水溶液(pH2)	4%アルミニウムイソプロポキシド/IPA	1000	0.30	0.01	11	18
実施例2			1000	0.10	0.01	10	17
実施例3			2000	0.30	0.01	14	15
実施例4		10%アルミニウムイソプロポキシド/IPA	1000	0.30	0.01	11	19
比較例1		4%アルミニウムイソプロポキシド/IPA	ビーカーテスト			3200	140
比較例2		10%アルミニウムイソプロポキシド/IPA				5500	150

20

【0444】

次に、図1(A)に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2の間に行える、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて硝酸亜鉛エタノール溶液を薄膜中でKOHエタノール溶液と合流させ、薄膜中で均一混合しながら析出反応を行う。

30

【0445】

(実施例E5)

中央から第1流体としてBYK-190/0.08N KOHエタノール溶液を、供給圧力/背圧力=0.06MPa/0.005MPa、回転数1000 rpm、送液温度23℃で送液しながら、第2流体として硝酸亜鉛・6水和物のエタノール溶液を6 ml/minで処理用面1, 2間に導入した。微粒子分散液が処理用面1, 2間より吐出された。

【0446】

次に、得られた微粒子分散液を、100万G×10分間の条件で遠心分離して、微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、11 nmであった。得られた微粒子のTEM写真を図39に示す。また、得られた微粒子分散液を凍結乾燥し、得られた微粒子粉体をX線回折装置(PANalytical社製の全自動多目的X線回折装置、X'Pert PRO MPD)にて解析した結果、得られた微粒子が酸化亜鉛微粒子である事を確認した。

40

【0447】

さらに、得られた酸化亜鉛微粒子粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再び酸化亜鉛微粒子分散物を得、平均一次粒子径は凍結乾燥前と同じ、平均一次粒子径11 nmであり、得られた酸化亜鉛微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

【0448】

50

(比較例 E 3)

BYK-190/0.08N KOHエタノール溶液100gを、ビーカー内、溶液温度23℃、300rpmで攪拌しながら硝酸亜鉛・6水和物のエタノール溶液を20g投入した。酸化亜鉛微粒子分散液が得られた。

【0449】

次に、得られた酸化亜鉛微粒子分散液を、100万G×10分間の条件で遠心分離して、酸化亜鉛微粒子よりも軽い不純物を除去する操作を繰り返し行い、ついで、純水によって洗浄した後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、酸化亜鉛微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、381nmであった。

10

【0450】

以上の事から、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面間にてできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて得られた酸化亜鉛微粒子は、ナノサイズの微粒子でありながら再分散性に優れていることが明らかとなった。

【0451】

(F, G)半導体微粒子

以下に、本発明の化合物半導体微粒子が生成する反応を説明する。

【0452】

この反応は、図1(A)に示す装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間で強制的に均一混合しながら起こる。

20

【0453】

まず、一つの流路である第1導入部d1より、第1流体として半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含む第一の流体を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間に導入して、この処理用面間に第1流体膜を作る。

【0454】

次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体として、前記第一の流体に含まれるイオンとは異なる種類の、半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含む第二の流体を、上記処理用面1, 2間に作られた第1流体膜に直接導入する。

30

【0455】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を固定された処理用面1, 2間にて、第1流体と第2流体とが合流して薄膜流体となる。その薄膜流体中で第1流体と第2流体とが混合され、上記2種のイオンを反応させる。より具体的には、共沈・析出により化合物半導体微粒子が生成する反応を行うことが出来る。

【0456】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行うことが出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。

40

【0457】

また、第1流体と第2流体のいずれかにのみ半導体原料である元素を有するイオンが含まれたものであっても良い。そして、第1流体と第2流体の両方に同一のイオンが含まれたものであっても良い。

【0458】

得られる化合物半導体微粒子の粒子径や単分散度、又は結晶型の制御は、処理用面1, 2の回転数や処理用面1, 2間の距離、及び、薄膜流体の流速や温度又は原料濃度等を変

50

えることにより調節することができる。

【0459】

また上記第1流体として、有機溶媒に分散剤（下記に例示）と水とを加えた逆ミセル溶液に、半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含む水溶液を加えて得られた第1の逆ミセル溶液と、上記第2流体として、前記第1の逆ミセル溶液に含まれるイオンとは異なる、半導体原料である元素を有するイオンを少なくとも1種類含む第2の逆ミセル溶液とを用いても良い。つまり、逆ミセル法を用いて化合物半導体微粒子を作製することもできる。

【0460】

本発明の化合物半導体微粒子の製造方法で得られる化合物半導体微粒子は特に限定されないが、好ましくは、II-VI族化合物半導体、III-V族化合物半導体、IV族化合物半導体、I-III-VI族化合物半導体のいずれかの化合物半導体微粒子、具体的には、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdO、CdS、CdMnS、CdSe、CdMnSe、CdTe、CdMnTe、HgS、HgSe、HgTe、InP、InAs、InSb、InN、GaN、GaP、GaAs、GaSb、TiO₂、WO₃、PbS、PbSe、MgTe、SiC、SiGe、AlAs、AlP、AlSb、AlS、AlGaAs、InGaAs、InGaP、InAlAs、InGaAlP、InGaAsP、InGaNが挙げられる。

【0461】

さらに本発明の化合物半導体微粒子の製造方法で得られる化合物半導体微粒子は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、錫等の周期表第14族元素の単体、リン（黒リン）等の周期表第15族元素の単体、セレン、テルル等の周期表第16族元素の単体、炭化ケイ素（SiC）等の複数の周期表第14族元素からなる化合物、酸化錫（IV）（SnO₂）、硫化錫（II, IV）（Sn(II)Sn(IV)S₃）、硫化錫（IV）（SnS₂）、硫化錫（II）（SnS）、セレン化錫（II）（SnSe）、テルル化錫（II）（SnTe）、硫化鉛（II）（PbS）、セレン化鉛（II）（PbSe）、テルル化鉛（II）（PbTe）等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、窒化ホウ素（BN）、リン化ホウ素（BP）、砒化ホウ素（BAS）、窒化アルミニウム（AlN）、リン化アルミニウム（AlP）、砒化アルミニウム（AlAs）、アンチモン化アルミニウム（AlSb）、窒化ガリウム（GaN）、リン化ガリウム（GaP）、砒化ガリウム（GaAs）、アンチモン化ガリウム（GaSb）、窒化インジウム（InN）、リン化インジウム（InP）、砒化インジウム（InAs）、アンチモン化インジウム（InSb）等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物、硫化アルミニウム（Al₂S₃）、セレン化アルミニウム（Al₂Se₃）、硫化ガリウム（Ga₂S₃）、セレン化ガリウム（Ga₂Se₃）、テルル化ガリウム（Ga₂Te₃）、酸化インジウム（In₂O₃）、硫化インジウム（In₂S₃）、セレン化インジウム（In₂Se₃）、テルル化インジウム（In₂Te₃）等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化タリウム（I）（TlCl）、臭化タリウム（I）（TlBr）、ヨウ化タリウム（I）（TlI）等の周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物、酸化亜鉛（ZnO）、硫化亜鉛（ZnS）、セレン化亜鉛（ZnSe）、テルル化亜鉛（ZnTe）、酸化カドミウム（CdO）、硫化カドミウム（CdS）、セレン化カドミウム（CdSe）、テルル化カドミウム（CdTe）、硫化水銀（HgS）、セレン化水銀（HgSe）、テルル化水銀（HgTe）等の周期表第12族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化砒素（III）（As₂S₃）、セレン化砒素（III）（As₂Se₃）、テルル化砒素（III）（As₂Te₃）、硫化アンチモン（III）（Sb₂S₃）、セレン化アンチモン（III）（Sb₂Se₃）、テルル化アンチモン（III）（Sb₂Te₃）、硫化ビスマス（III）（Bi₂S₃）、セレン化ビスマス（III）（Bi₂Se₃）、テルル化ビスマス（III）（Bi₂Te₃）等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化銅（I）（Cu₂O）等の周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化銅（I）（CuCl）、臭化銅（I）（CuBr）、ヨウ化銅（I）（CuI）、塩化銀（AgCl）、臭化銀（AgBr）等の周期表第11族元素

10

20

30

40

50

と周期表第17族元素との化合物、酸化ニッケル(II)(NiO)等の周期表第10族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化コバルト(II)(CoO)、硫化コバルト(II)(CoS)等の周期表第9族元素と周期表第16族元素との化合物、四酸化三鉄(Fe₃O₄)、硫化鉄(II)(FeS)等の周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化マンガン(II)(MnO)等の周期表第7族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化モリブデン(IV)(MoS₂)、酸化タングステン(IV)(WO₂)等の周期表第6族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化バナジウム(II)(VO)、酸化バナジウム(IV)(VO₂)、酸化タンタル(V)(Ta₂O₅)等の周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化チタン(TiO₂、Ti₂O₅、Ti₂O₃、Ti₅O₉等)等の周期表第4族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化マグネシウム(MgS)、セレン化マグネシウム(MgSe)等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化カドミウム(II)クロム(III)(CdCr₂O₄)、セレン化カドミウム(II)クロム(III)(CdCr₂Se₄)、硫化銅(II)クロム(III)(CuCr₂S₄)、セレン化水銀(II)クロム(III)(HgCr₂Se₄)等のカルコゲンスピネル類、バリウムチタネート(BaTiO₃)等が挙げられる。

10

【0462】

上記に例示した元素単体あるいは化合物を構成する元素が即ち、半導体原料である元素であり、流体中では当該元素を含むイオンとして存在する。なお、本発明では、この半導体原料である元素が下記ZnS微粒子における硫黄(S)原である、H₂Sのような気体のように、イオン以外の形態で流体中に存在していることも許容される。

20

【0463】

本発明において、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にはできる薄膜流体中における化合物半導体微粒子の製造方法に共沈法を用いる場合、例えば、ZnS微粒子を作製する場合には、まず第1流体として水系溶媒に亜鉛(Zn)の酢酸塩あるいは硝酸塩等を溶解した水溶液を用い、第2流体に硫化ナトリウム(Na₂)のような硫黄(S)源を溶解した水溶液もしくは硫化水素(H₂S)の様な気体の硫黄(S)源を用いることにより、ZnS微粒子が合成できる。その際、上記の水溶液に付活元素としてマンガン(Mn)、銅(Cu)、銀(Ag)、テルビウム(Tb)、ツリウム(Tm)、ユーロピウム(Eu)、サマリウム(Sm)、フッ素(F)、塩素(Cl)、アルミニウム(Al)等を添加しておけば、これらの元素がZnS微粒子に付活剤として添加されるので、それぞれ固有の発光特性を持たせることができる。また上記水系溶媒としては特に限定されないが、イオン交換水や純水などの精製水やアルコールやメタノール、トルエンやキシレンなどの有機溶媒、またはそれらの混合溶媒を用いることができる。混合溶媒の場合にあっては、均一に相溶している溶液であっても、相溶していない懸濁液であっても良い。さらに共沈反応後の生成物の溶解度を調節する目的のためにメタノールなどのアルコール類などを添加しても実施できる。

30

【0464】

また、上記の流体に分散剤を添加することもできる。上記の場合において、この分散剤はZnS微粒子の表面に配位される。分散剤としてはヘキサリン酸、オクタリン酸、テトラリン酸、トリリン酸等のポリリン酸類、酢酸、アクリル酸やメタクリル酸などの高分子有機酸やポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールやヘキサメタリン酸ナトリウムのような高分子有機物、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、2-メルカプトエチルアミン、 α -チオジグリコール、2,2'-チオ二酢酸等のチオール類、またはポリスチレンや、ホスフィンオキシド類の様な水溶性有機物、またはスルホコハク酸ジイソオクチルナトリウム(AOT)を用いて実施できる。

40

【0465】

さらに、有機配位子の配位を促進するために、処理用面間を加熱(加温)したり、処理用面間に紫外線(UV)を照射したりしてもかまわない。特に、第1処理用面1と第2処理用面2とで温度差を設けた場合は、薄膜流体中で対流を発生させることができるため、これにより反応を促進させることができるという利点がある。

50

【0466】

また同時に、反応時のpHを調整するためにpH調整剤を添加できる。反応条件をアルカリ性とする場合には、pH調整剤として水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム溶液、水酸化カルシウム水溶液、水酸化バリウム水溶液、アンモニア水などの強アルカリ性や弱アルカリ性の水溶液を用いることができる。

【0467】

反応条件を酸性とする場合には、pH調整剤として塩酸水溶液や硝酸溶液、酢酸水溶液やクエン酸水溶液などの強酸性や弱酸性の水溶液を用いることができる。

【0468】

このようにして、水系溶媒中に平均一次粒子径が1~30nm、好ましくは1~10nm、より好ましくは2~7nmのZnS微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができる。さらに、Znの酢酸塩あるいは硝酸塩等を溶解した水溶液に上記の分散剤を添加した場合には、表面に分散剤が配位されたZnS微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができ、得られた化合物半導体微粒子の再分散性が非常に良くなる。

10

【0469】

前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、pH調整剤、半導体原料である元素を有するイオンの水溶液、分散剤をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、化合物半導体微粒子が生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

20

【0470】

ここで、Znの塩の代わりに、カドミウム(Cd)等の塩を用いれば、硫化カドミウム(CdS)等硫化物からなる化合物半導体微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができる。また、硫化ナトリウム(Na₂S)のような硫黄(S)源の代わりに、セレン化ナトリウム(Na₂Se)のようなセレン(Se)源を添加することにより、セレン化亜鉛(ZnSe)、セレン化カドミウム(CdSe)等のセレン化物からなる化合物半導体微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができる。

【0471】

さらに、硫化ナトリウム(Na₂S)のような硫黄(S)源の代わりに、水酸化ナトリウム(NaOH)のような酸素(O)源を添加することにより、酸化亜鉛(ZnO)、酸化カドミウム(CdO)等の酸化物からなる化合物半導体微粒子が分散された水系分散液(懸濁液)を作製することができる。

30

【0472】

また、本発明において、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中における化合物半導体微粒子の製造方法に逆ミセル法を用いる場合も、上記共沈法の場合とほぼ同じであるが、例えば、ZnS微粒子を作製する場合には、第1流体として適当な有機溶媒、たとえばヘプタンに水と適当な分散剤、例えばビス(2-エチレンヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(以下、AOT)を入れ、逆ミセル溶液を作製する。その逆ミセル溶液に酢酸亜鉛水溶液を入れ亜鉛を含む逆ミセル溶液を作製する。次に第2流体として硫化ナトリウム(Na₂S)のような硫黄(S)源を含む逆ミセル溶液を用いることにより、ZnS微粒子を含むサスペンションが得られる。その際、上記の逆ミセル溶液に付活元素としてマンガン(Mn)、銅(Cu)、銀(Ag)、テルビウム(Tb)、ツリウム(Tm)、ユーロピウム(Eu)、サマリウム(Sm)、フッ素(F)、塩素(Cl)、アルミニウム(Al)等を添加しておけば、これらの元素がZnS微粒子に付活剤として添加されるので、それぞれ固有の発光特性を持たせることができる。

40

【0473】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例の

50

みに限定されるものではない。

【0474】

尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。

【0475】

(実施例F1)

図1(A)に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて亜鉛・マンガン混合水溶液を薄膜中で硫化ナトリウム水溶液と合流させ、薄膜中で均一混合しながら共沈反応を行う。

【0476】

中央から第1流体として0.2mol/L酢酸亜鉛水溶液に、亜鉛の量に対してマンガンの量が0.5原子%(atm%)になるように酢酸マンガン4水和物を添加したものを、供給圧力/背圧力=0.20MPa/0.01MPa、回転数500rpm、送液温度25で送液しながら、第2流体として0.4mol/L硫化ナトリウム水溶液に2-メルカプトエタノールを1.0mol/Lになるように添加したものを10ml/minで処理用面1, 2間に導入した。Mn添加ZnS微粒子分散体が処理用面より吐出された。

【0477】

次に、この分散体より透析チューブを用いてMn添加ZnS微粒子を採取し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中のMn添加ZnS微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、4nmであった。

【0478】

次いで、この分散液に真空凍結乾燥法を適用し、溶媒を除去した。得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子に334nmの波長の光を照射し、励起した発光スペクトルを蛍光分光光度計(FP-777、日本分光社製)を用いて測定した。蛍光強度は良好な値を示していた。

【0479】

さらに、その得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再びMn添加ZnS微粒子分散物を得、平均一次粒子径は真空凍結乾燥前と同じ、平均一次粒子径4nmであり、得られた化合物半導体微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

【0480】

(実施例F2)

中央から第1流体として0.2mol/L酢酸亜鉛水溶液に亜鉛の量に対してマンガンの量が0.5原子%(atm%)になるように酢酸マンガン4水和物を添加したものを、供給圧力/背圧力=0.40MPa/0.01MPa、回転数500rpm、送液温度25で送液しながら、第2流体として0.4mol/L硫化ナトリウム水溶液に2-メルカプトエタノールを1.0mol/Lになるように添加したものを10ml/minで処理用面1, 2間に導入した。Mn添加ZnS微粒子分散体が処理用面より吐出された。

【0481】

次に、この分散体より透析チューブを用いてMn添加ZnS微粒子を採取し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中のMn添加ZnS微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、6nmであった。

【0482】

さらに、実施例F1と同様の方法で得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製

10

20

30

40

50

）にて攪拌したところ、再びMn添加ZnS微粒子分散物を得、平均一次粒子径は真空凍結乾燥前と同じ、平均一次粒子径6nmであり、得られた化合物半導体微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

【0483】

(実施例F3)

中央から第1流体として0.2mol/L酢酸亜鉛水溶液に亜鉛の量に対してマンガンの量が0.5原子%(atm%)になるように酢酸マンガン4水和物を添加したものを、供給圧力/背圧力=0.40MPa/0.01MPa、回転数500rpm、送液温度45で送液しながら、第2流体として0.4mol/L硫化ナトリウム水溶液に2-メルカプトエタノールを1.0mol/Lになるように添加したものを10ml/minで処理用面1,2間に導入した。Mn添加ZnS微粒子分散体が処理用面より吐出された。

10

【0484】

次に、この分散体より透析チューブを用いてMn添加ZnS微粒子を採取し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中のMn添加ZnS微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、4nmであった。

【0485】

さらに、実施例F1と同様の方法で得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再びMn添加ZnS微粒子分散物を得、平均一次粒子径は真空凍結乾燥前と同じ、平均一次粒子径4nmであり、得られた化合物半導体微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

20

【0486】

(実施例F4)

中央から第1流体として0.2mol/L酢酸亜鉛水溶液に亜鉛の量に対してマンガンの量が0.5原子%(atm%)になるように酢酸マンガン4水和物を添加したものを、供給圧力/背圧力=0.20MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度25で送液しながら、第2流体として0.4mol/L硫化ナトリウム水溶液に2-メルカプトエタノールを1.0mol/Lになるように添加したものを10ml/minで処理用面1,2間に導入した。Mn添加ZnS微粒子分散体が処理用面より吐出された。

【0487】

次に、この分散体より透析チューブを用いてMn添加ZnS微粒子を採取し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中のMn添加ZnS微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、10nmであった。

30

【0488】

さらに、実施例F1と同様の方法で得られた粉末状のMn添加ZnS微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テック社製)にて攪拌したところ、再びMn添加ZnS微粒子分散物を得、平均一次粒子径は真空凍結乾燥前と同じ、平均一次粒子径10nmであり、得られた化合物半導体微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

40

【0489】

(実施例F5)

中央から第1流体として0.2mol/L酢酸亜鉛水溶液に亜鉛の量に対してマンガンの量が0.5原子%(atm%)になるように酢酸マンガン4水和物を添加したものを、供給圧力/背圧力=0.20MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度52で送液しながら、第2流体として0.4mol/L硫化ナトリウム水溶液に2-メルカプトエタノールを1.0mol/Lになるように添加したものを10ml/minで処理用面1,2間に導入した。Mn添加ZnS微粒子分散体が処理用面より吐出された。

【0490】

次に、この分散体より透析チューブを用いてMn添加ZnS微粒子を採取し、透過型電子

50

顕微鏡 (TEM) を用いて、この分散液中の Mn 添加 Zn S 微粒子を観察した。そこから無作為に 100 個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、4 nm であった。

【0491】

さらに、実施例 F1 と同様の方法で得られた粉末状の Mn 添加 Zn S 微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機 (商品名: クレアミックス、エム・テック社製) にて攪拌したところ、再び Mn 添加 Zn S 微粒子分散物を得、平均一次粒子径は真空凍結乾燥前と同じ、平均一次粒子径 4 nm であり、得られた化合物半導体微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

【0492】

(比較例 F1)

0.2 mol/L 酢酸亜鉛水溶液に亜鉛の量に対してマンガンの量が 0.5 原子% (atm%) になるように酢酸マンガンを 4 水和物を添加したもの 20g を、ビーカー内、溶液温度 25、300rpm で攪拌しながら、0.4 mol/L 硫化ナトリウム水溶液に 2-メルカプトエタノールを 1.0 mol/L になるように添加したものを 20g 投入した。Mn 添加 Zn S 微粒子分散体を得られた。得られた Mn 添加 Zn S 微粒子分散体より透析チューブを用いて Mn 添加 Zn S 微粒子を採取し、透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察した。そこから無作為に 100 個の粒子を選んでこの分散液中の Mn 添加 Zn S 微粒子の平均一次粒子径を測定したところ、950 nm であった。さらに、実施例 F1 と同様の方法で得られた粉末状の Mn 添加 Zn S 微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機 (商品名: クレアミックス、エム・テック社製) にて攪拌したところ、再び Mn 添加 Zn S 微粒子分散体を得られたが、Mn 添加 Zn S 微粒子が強く凝集している様子が観察された。

【0493】

上記の結果を表 12 に示す。なお、表中の実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 は、それぞれ上記実施例 F1 ~ F5 及び比較例 F1 と読み替えるものとする。

【表 12】

実施例	第一流体	第二流体	回転数	供給圧力	背圧力	処理温度	体積平均一次粒子径	再分散性
			[rpm]	[MPaG]	[MPaG]	[°C]	[nm]	[%]
1	酢酸亜鉛 aq (0.2mol/L) 酢酸マンガナ q (0.5Zn%)	硫化ナトリウム aq (0.4mol/L) 2-メルカプトエタノール aq (1.0mol/L)	500	0.2	0.01	25	4	○
6							○	
45						4	○	
4			1000	0.2	0.01	25	10	○
5						52	4	○
比較例 1						ビーカーテスト		

【0494】

以下に、本発明の半導体微粒子が還元によって生成する反応を説明する。

【0495】

この反応は、図 1 (A) に示す装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 間で強制的に均一混合しながら起こる。

【0496】

まず、一つの流路である第 1 導入部 d1 より、第 1 流体として還元剤を少なくとも 1 種類含む第一の流体を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 間に導入して、この処理用面間に第 1 流体膜を作る。

【0497】

次いで別流路である第 2 導入部 d2 より、第 2 流体として、半導体元素を含む化合物を少なくとも 1 種類含む流体を少なくとも 1 種類含む第二の流体を、上記処理用面 1, 2 間

に作られた第1流体膜に直接導入する。

【0498】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を制御された処理用面1, 2間にて薄膜流体ができる。そして、この薄膜流体中で第1流体と第2流体とが合流して混合され、上記半導体元素を含む化合物と還元剤を反応させる。より具体的には、半導体元素を還元して半導体微粒子が生成する反応を行うことができる。

【0499】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行うことが出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。

【0500】

また、第1流体と第2流体のいずれかにのみ半導体元素を含む化合物が含まれたものであっても良いし、第1流体と第2流体の両方に同一の半導体元素を含む化合物が含まれたものであっても良い。

【0501】

得られる半導体微粒子の粒子径や単分散度、又は結晶型の制御は、処理用面1, 2の回転数や処理用面1, 2間の距離、及び、薄膜流体の流速や温度又は原料濃度、原料種等を変えることにより調節することができる。

【0502】

また上記第1流体として、有機溶媒に分散剤(下記に例示)と還元剤を少なくとも1種類含む水溶液(極性液)とを加えて得られた第1の逆ミセル溶液と、上記第2流体として、有機溶媒に分散剤と半導体元素を含む化合物を少なくとも1種類含む水溶液(極性液)とを加えて得られた第2の逆ミセル溶液とを用いても良い。つまり、逆ミセル法を用いて半導体微粒子を作製することもできる。

【0503】

本発明において、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にてできる薄膜流体中における半導体微粒子の製造方法の形態としては、例えば、シリコン微粒子を作製する場合には、まず第1流体として硫酸ヒドラジン等を水などの溶媒に溶解した還元剤溶液を用い、第2流体に四塩化ケイ素(SiCl_4)のようなシリコン化合物を溶解した溶液を用いることにより、単元系のシリコン微粒子が合成できる。

【0504】

還元剤としては、特に限定されないが、前記硫酸ヒドラジン以外に、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、遷移金属元素のイオン(三価のチタンイオン、二価のコバルトイオン等)やメタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコールや、あるいはアスコルビン酸等を挙げることができる他、エチレングリコール、グルタチオン、有機酸類(クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等)、還元性糖類(グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、スクロース、マルトース、ラフィノース、スタキオース等)、および糖アルコール類やソルビトールなどがあげられる。また還元剤としてアミンを使用してもよく、係るアミンとしては例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、N, N, N, N - テトラメチルエチレンジアミン、1, 3 - ジアミノプロパン、N, N, N, N - テトラメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族アミン、ピペリジン、N - メチルピペリジン、ピペラジン、N, N - ジメチルピペラジン、ピロリジン、N - メチルピロリジン、モルホリン等の脂環式アミン、アニリン、N - メチルアニリン、N, N - ジメチルアニリン、トルイジン、アニシ

10

20

30

40

50

ジン、フェネチジン等の芳香族アミン、ベンジルアミン、N - メチルベンジルアミン、N , N - ジメチルベンジルアミン、フェネチルアミン、キシリレンジアミン、N , N , N , N - テトラメチルキシリレンジアミン等のアルキルアミン等を挙げることができる。また、上記アミンとして、例えば、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、2 - (3 - アミノプロピルアミノ) エタノール、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン、ジメチルアミノプロパノール等のアルカノールアミンも挙げることができる。また、アルカリ金属・ナフタレン錯体や、 EI_2 (E = サマリウム、イッテルビウム、ユーロピウムのような希土類元素)、さらに M^+Z^- (Z = 芳香族分子から選ばれる電子吸引分子、M = アルカリ金属) である金属錯体を用いても実施できる。具体的には特に限定されないが、アルカリ金属・ナフタレン錯体の他に、アルカリ金属・ピフェニル錯体、アルカリ金属・4 , 4' - ジ - ターシャル - プチルピフェニル錯体などの、アルカリ金属原子 (リチウム、ナトリウム、カリウム等) と芳香族分子からなるアルカリ金属アレーニド、ニヨウ化サマリウム (SmI_2)、ニヨウ化イッテルビウム (YbI_2)、ニヨウ化ユーロピウム (EuI_2) などの希土類ヨウ化物を挙げることができる。このほかに、マグネシウム・アントラセン錯体も用いることができる。また、これらの還元剤を組み合わせて用いることもできる。また、 $LiBH_4$ や $LiAlH_4$ 、 $LiBH(CH_2CH_3)_3$ などを用いても実施できる。これらのうち、目的に応じて適宜使い分ければ良い。さらに、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、のような不均一系の固体触媒を用いても実施できるが、処理用面間での均一性の面から、好ましくは均一系触媒を用いる。

10

20

【 0 5 0 5 】

シリコン化合物としては、特に限定されないが、シリコン元素を含む、四塩化ケイ素 ($SiCl_4$)、臭化シラン ($SiBr_4$) などのハロゲン化シラン (SiX_4 、X = ハロゲン元素)、テトラエトキシシラン ($SiOEt_4$ 、OEt = エトキシ基) などのアルコキシシラン ($SiOR_4$ 、OR = アルコキシ基) を用いることができる。シリコン以外の半導体微粒子を製造する場合には、特に限定されないが、半導体化合物として、ハロゲン化ゲルマニウム (GeX_4)、アルコキシゲルマニウム ($GeOR_4$)、ハロゲン化錫 (SnX_4)、アルコキシ錫 ($SnOR_4$)、四臭化炭素などのハロゲン化炭素 (CX_4) などを用いることができる。

30

【 0 5 0 6 】

また、半導体微粒子を製造する際、上記のシリコン、ゲルマニウム、炭素、および錫からなる群から選ばれた半導体元素を含んでなる化合物に、付活元素としてその他の元素を含む化合物を組み合わせることができる。前記その他の元素としては、得に限定されないが、たとえば、鉛、チタニウム、バナジウム、ジルコニウム、およびハフニウム、リン、ホウ素からなる群から選ばれる金属元素を含む化合物を組み合わせることで、それらの金属元素を含む半導体微粒子を製造することもできる。

鉛、チタニウム、バナジウム、ジルコニウム、およびハフニウム、リン、ホウ素元素の供給源としては、特に限定されないが、ハロゲン化鉛 (PbX_4)、アルコキシ鉛 ($PbOR_4$)、ハロゲン化チタン (TiX_4)、アルコキシチタン ($TiOR_4$)、ハロゲン化バナジウム (VX_4)、ハロゲン化ジルコニウム (ZrX_4)、アルコキシジルコニウム ($ZrOR_4$)、ハロゲン化ハフニウム (HfX_4)、アルコキシハフニウム ($HfOR_4$)、ハロゲン化ホウ素 (BX_3) などの化合物を用いることができる。

40

【 0 5 0 7 】

その際、例えばシリコンからなる半導体元素を含んでなる化合物を含む流体に、ゲルマニウム、炭素、および錫や、上記のその他の元素を含んでなる化合物を同時に含むことで多元系の半導体微粒子を得ても実施できる。さらに、第一流体に還元剤、第二流体にシリコンからなる半導体元素を含んでなる化合物を含む流体を用い、第三流体としてシリコン以外の半導体元素を含む流体を用いる事で、シリコン微粒子表面を他の半導体元素からなる半導体で被覆しても実施できる。

50

【0508】

また、溶媒として、水、イオン交換水、超純水等の水系溶媒やトルエン、キシレン、アルコールなどの有機溶媒を用いても実施できる。

【0509】

さらに、有機溶媒系で半導体微粒子を作成する場合には、上述した還元剤や塩化シリコンとは反応しない不活性有機溶媒を用いても実施でき、前記した化合物に対応して適宜選択される。そのような有機溶媒として、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル（以下 glyme と表記）、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エーテル結合を有する溶媒を用いることができる。

【0510】

さらに、処理用面間を加熱（加温）もしくは冷却したり、処理用面間に紫外線（UV）を照射したり、マイクロウェーブを照射してもよい、また処理用面間に超音波エネルギーを与えてもかまわない。特に、半導体微粒子は生成時の温度環境によって、その粒子径または結晶形に大きく影響を与えられる物質であり、薄膜である処理用面間を直接加熱もしくは冷却することで反応条件における温度管理を厳密に行うことができ、効果的である。また、第1処理用面1と第2処理用面2とで温度差を設けた場合は、薄膜流体中で対流を発生させることができるため、これにより反応を促進させることができるという利点がある。

【0511】

より具体的に、加熱（加温）については、上記でも既に説明したように、例えば各処理用部10、20の少なくとも一方にヒーターや熱媒を通すジャケットを設けることにより、薄膜流体を加熱（加温）できるようにする。また、紫外線（UV）を照射することについては、例えば各処理用部10、20の少なくとも一方或いは双方に紫外線を照射するランプなどの素子を設け、対応する処理用面から薄膜流体に紫外線（UV）を照射できるようにする。また、各処理用部10、20の少なくとも一方或いは双方にマイクロウェーブを照射する為の、マグネトロンなどのマイクロ波発生装置を備えることにより、処理流体の加熱、反応促進を行う。また、超音波エネルギーを与えることについては、例えば各処理用部10、20の少なくとも一方或いは双方に超音波発振体を設けることができる。

【0512】

さらに上記反応を減圧または真空状態を確保できる容器内で行い、処理後流体（半導体微粒子分散体）が吐出される2次側を減圧または真空状態とすることで、上記薄膜流体中の各流体の合流により発生するガス並びに上記流体中に含まれるガスの脱気、もしくは上記流体の脱溶剤を行える。それにより、半導体微粒子作成処理とほぼ同時に脱溶剤処理を行う場合にも、処理用面間における半導体微粒子を含む流体が、処理用面より噴霧状態で吐出するため、その流体の表面積が増大し、脱溶剤効率が非常に高い。そのためこれまでよりも簡単に、実質1工程で半導体微粒子作成処理と脱溶剤処理が行える。

【0513】

上記の反応を不活性ガスを充填できる容器内で行い、不活性ガス雰囲気下に処理後の分散体を吐出させても実施できる。大気中の水分や酸素などにより起こる、半導体元素を含む化合物が本発明の意図するところでは無い反応を防ぐ事ができる。前記不活性ガスとしては、原料および反応生成物に対して不活性であるガスを目的に応じて選択すれば特に制限されないが、例えばアルゴンガスや窒素ガスなどが挙げられる。

【0514】

また、上記反応を温調できる容器内で行うことで、例えば吐出された直後の処理後流体（半導体微粒子分散体）を冷却できる。それにより、反応により得られた半導体微粒子を微粒子として安定な温度域まで迅速に冷却することができる。また、容器内を加温することにより、上記脱溶剤処理及び脱気処理の効率を向上させることもできる。

【0515】

また同時に、反応時のpHを調整するためにpH調整剤を添加できる。反応条件をアルカリ性とする場合には、pH調整剤として特に限定されないが、水酸化ナトリウム水溶液

10

20

30

40

50

や水酸化カリウム溶液、水酸化カルシウム水溶液、水酸化バリウム水溶液、アンモニア水などの強アルカリ性や弱アルカリ性の水溶液を用いることができる。反応条件を酸性とする場合には、pH調整剤として特に限定されないが、塩酸水溶液や硝酸溶液、酢酸水溶液やクエン酸水溶液などの強酸性や弱酸性の水溶液を用いることができる。還元反応は溶液のpHに影響を受けるため、本願発明のように半導体微粒子と還元剤を反応させる場合には効果的である。

【0516】

また、上記の流体に必要な応じて分散剤を添加することもできる。上記の場合において、この分散剤は半導体微粒子の表面に配位される。分散剤としては特に限定されないが、半導体微粒子を分散体として取り扱う場合に、分散媒中で半導体微粒子が凝集しない目的、または、医薬、蛍光および発光特性を変更するなどの目的で半導体微粒子表面を保護するものであれば良い。例えば、ヘキサリン酸、オクタリン酸、テトラリン酸、トリリン酸等のポリリン酸類、酢酸、アクリル酸やメタクリル酸などの高分子有機酸やポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールやヘキサメタリン酸ナトリウムのような高分子有機物、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、2-メルカプトエチルアミン、 α -チオグリコール、2,2'-チオ二酢酸等のチオール類、またはポリスチレンや、ホスフィンオキシド類の様な有機物、またはスルホコハク酸ジイソオクチルナトリウム(AOT)を用いて実施できる。

10

【0517】

前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあつては、例えば各導入部から、pH調整剤、半導体元素を含む化合物の溶液、還元剤をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、半導体微粒子が生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であつて、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。また、リチウム、4,4'-ジターシャール-ブチルピフェニル錯体(以下DBBと表記)とテトラヒドロフランを原料として反応させる事で得られるリチウム・DBB錯体(以下LDBB錯体と表記)のような還元剤を処理用面間のその場で生成させて、実際の半導体元素の還元反応直前に合成することも効果的である。

20

【0518】

このようにして、水系溶媒中もしくは有機溶媒中に平均一次粒子径が0.8~100nm、好ましくは1~50nm、より好ましくは1~20nmの半導体微粒子が分散された分散体(懸濁液)を作製することができる。さらに、還元剤あるいは半導体元素を含む化合物を溶解した溶液に上記の分散剤を添加した場合には、表面に分散剤が配位された半導体微粒子が分散された分散体(懸濁液)を作製することができ、得られた半導体微粒子の再分散性が非常に良くなる。本発明の製造方法にて得られた半導体微粒子は、太陽電池等の目的に用いることができる。また本発明の製造方法にて得られた半導体微粒子表面を親水化した半導体微粒子は、好ましくは抗原、抗体、DNA等の生体関連物質や、ダイオキシン等の環境関連物質の測定に用いることができる。また、粒度分布がシャープで単分散な半導体微粒子は分子認識系交代のマーカー物質として用いた場合等に、極めて精度の高い測定を行うことができる。本発明の半導体ナノ粒子の用途としては、ディスプレイ装置や蛍光灯、生体関連物質検出用のマーカー物質等が挙げられる。また、シリコン等の比較的毒性の低い物質からなる場合には、細胞動態等を調べるためのセルイメージングシステムにも好適に用いることができる。

30

40

【0519】

また、本発明において、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中における半導体微粒子の製造方法に逆ミセル法を用いる場合も、上記の場合とほぼ同じであるが、例えば、シリコン微粒子を作製する場合には、第1流体としてLiAlH₄のTHF溶液を用いる。次に第2流体として適当な有機溶媒、たとえばトルエンに適当な分散剤、例えばテトラオクチルアンモ

50

ニウムブロマイドと四塩化ケイ素を入れ、逆ミセル溶液を用いることにより、シリコン微粒子を含むサスペンションが得られる。その際、上記の逆ミセル溶液に付活元素として鉛、チタニウム、バナジウム、ジルコニウム、およびハフニウム、リン、ホウ素元素からなる化合物を添加しておけば、これらの元素がシリコン微粒子に付活剤として添加されるので、それぞれ固有の発光特性、蛍光特性などを持たせることができる。

【0520】

また、得られた半導体微粒子の表面安定化処理を行っても実施できる。表面安定化処理とは、例えば塩素終端半導体微粒子をそのまま大気中に取り出すことによって、表面塩素原子と大気中の水分が反応し、表面が水酸基に変わることを防ぐことに代表されるような現象を防ぐための処理である。例えば水酸基終端シリコン微粒子同士が接触すると、室温程度の熱によって容易に加水分解が起こり表面から酸化劣化してゲル状シリコンが生じるため、表面安定化処理は重要な操作である。

10

【0521】

表面安定化処理における方法としては、例えばまず、塩素終端シリコン微粒子分散体溶液を0℃付近に冷やし、臭化ヘキシルマグネシウムを溶解させたジエチルエーテル溶液をゆっくり滴下する。0℃付近で反応させた後、寒剤を取り除き、室温に自然昇温させて攪拌する。こうすることで、目的物である、アルキル基（ヘキシル基）終端シリコンナノ粒子が生成する。

溶液中の副生成物からアルキル基終端シリコンナノ粒子を抽出し精製し、目的物であるアルキル基終端されたシリコンナノ粒子を得ることができる。

20

また、このような表面安定化処理としては、有機リチウム試薬を用いる方法などがある。塩素終端シリコンナノ粒子を含む溶液を0℃に冷やし、ヘキシルリチウムが溶けたジエチルエーテル溶液を加えて攪拌し、室温に自然昇温させ、反応させる。こうすることで、上述した臭化ヘキシルマグネシウムを用いた場合と同様の、アルキル基（ヘキシル基）終端シリコンナノ粒子を生成することができる。

【0522】

そのほか、塩素終端シリコン微粒子を一旦水素終端化した後、炭素二重結合を含む有機試薬（たとえばアルケン）で改めて表面終端する方法もある。塩素終端シリコンナノ粒子を含む溶液を0℃に冷やし、リチウムアルミニウムヒドライドを溶かした *glyme* 溶液を加えて攪拌し、室温に自然昇温させ、さらに反応させることで水素終端シリコン微粒子に表面改質する。次にメタノールを加えて、未反応のリチウムアルミニウムヒドライドをクエンチする。その後、反応触媒である塩化白金酸塩・イソプロパノール溶液を触媒量加え、続いてアルケンの1種であるヘキセンを、還流させながら反応させる。こうすることで、上述したグリニャール試薬や有機リチウム試薬を用いた場合と同様の、アルキル基（ヘキシル基）終端シリコンナノ粒子を生成することができる。

30

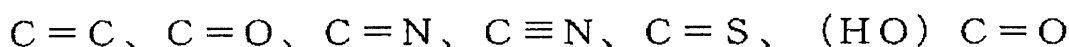
【0523】

このほか、表面安定化処理におけるヘキシル基以外の官能基は、特に限定されないが、以下のものが挙げられる。中でも炭素 - 炭素二重結合 $C=C$ を有する化合物が好ましく用いられる。

【0524】

40

【化1】



【0525】

上記末端に炭素 - 炭素二重結合を有する分子としては特に限定されず、例えば、一般式 $H_2C=CH-(CH_2)_{n-1}-X$ で表される分子が挙げられる。ここで、 X は官能基を示し、 n は正の整数を示す。上記官能基 X としては、例えば、 $-NR_2$ 、 $-NR'R$ 、 $-NHR$ 、 $-NH_2$ 等のアミノ基や、 $-CR''R'R$ 、 $-CR'_2R$ 、 $-CR_3$ 、 $-CHR_2$ 、 $-C$

50

H R' R、 - C H₂ R、 - C H₃、 - S R、 - S H、 - I、 - B r、 - C l、 - F が挙げられる。なお、ここで R''、 R'、 R は有機飽和化合物基、又は、粒子表面の S i - H とは反応しないその他の反応性官能基を示す。この場合、更に粒子表面にその他の反応性官能基と反応する化合物により表面処理を施すことが可能となる。

【 0 5 2 6 】

また、上記末端に反応性官能基を有する分子として、末端に反応性官能基を有し、かつ、親水性基を有する分子を用いれば、上記還元工程により得られた半導体微粒子を親水化することができる。上記末端に反応性官能基を有し、かつ、親水性基を有する分子としては特に限定されないが、例えば、アリルアミン等の末端に炭素 - 炭素二重結合を有し、かつ、親水基を有する分子等が挙げられる。

10

【 0 5 2 7 】

上記還元工程により得られた半導体ナノ粒子の表面に上記末端に炭素 - 炭素二重結合を有する分子を反応させる際に用いる触媒としては特に限定されず、例えば、H₂P t C l₆等を用いることができる。還元工程における触媒の種類は、例えば、触媒添加後、室温にて攪拌するだけでも反応は進行するもの、熱や光等によって反応開始するもの等適宜選択することができる。

【 0 5 2 8 】

上記のような表面安定化処理の工程について、公知の方法と同様に処理用面からの吐出された半導体微粒子分散体中の微粒子表面安定化処理を一般的なビーカーやフラスコ、タンクなどで行っても良いし、または本発明における処理用面間中で半導体微粒子の表面安定化処理まで施しても実施できる。つまり、第 1 流体として還元剤を含む流体、第 2 流体に半導体元素を含む化合物を含む流体、第 3 流体として表面処理安定化剤を含む流体というように、すべての処理を 1 実質 1 工程で実施することもできる。

20

【 0 5 2 9 】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【 0 5 3 0 】

なお、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図 1 (A) に示す処理装置の「第 1 導入部 d 1 から」という意味であり、第 1 流体は、前述の第 1 被処理流動体を指し、第 2 流体は、上述した、図 1 (A) に示す処理装置の「第 2 導入部 d 2 から導入される、前述の第 2 被処理流動体を指す。

30

【 0 5 3 1 】

(実施例 G 1)

図 1 (A) に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1 , 2 の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いてシリコン化合物を薄膜中で還元剤と合流させ、薄膜中で均一混合しながらシリコン化合物を還元し、シリコン微粒子を得る。

【 0 5 3 2 】

(第一流体の調整)

フラスコ内に予めリチウム 3 0 ミリモルを測りとり、アルゴンガスで十分に乾燥させる。次いで、滴下ロートを介して、D B B 4 0 ミリモルが溶けた無水テトラヒドロフラン (以下 T H F という) 溶液 2 0 0 m l を注入し、室温で攪拌子を用いて反応溶液を攪拌しながら L D B B 錯体を生成させた (L D B B / T H F 溶液) 。

40

中央から第 1 流体として上記にて作成した L D B B / T H F 溶液を、供給圧力 / 背圧力 = 0 . 0 5 M P a / 0 . 0 1 M P a、回転数 5 0 0 rpm、送液温度 - 5 0 で送液しながら、第 2 流体として四塩化ケイ素を 0 . 5 m l / m i n で処理用面 1 , 2 間に導入した。シリコン半導体微粒子の分散体が吐出をアルゴンガス雰囲気化に吐出させた。

表面安定化処理を行うために、吐出液を 0 付近に温調し、次に臭化ヘキシルマグネシウム 2 0 ミリモルを溶解させたジエチルエーテル溶液をゆっくり滴下した。3 0 分程度、0 付近で反応させた後、寒剤を取り除き、室温に自然昇温させて 2 4 時間攪拌した。目的

50

物である、アルキル基（ヘキシル基）終端シリコンナノ粒子が生成した。

溶液中からアルキル基終端シリコンナノ粒子を抽出し精製するために、次にフラスコにヘキサン100 mlを注入し、十分に攪拌して、シリコンナノ粒子を完全に溶かした。ピペットで抽出したこのヘキサン溶液は、分液ロートを用いて純水で3回水洗し、残存するリチウム塩、マグネシウム塩を除去した。水洗したヘキサン溶液は硫酸マグネシウムに潜らせて脱水した。次いで、カラム分離でDBBとヘキサンをそれぞれ除去し、目的物であるアルキル基終端されたシリコン微粒子を得た。

電子顕微鏡観察、および透過電子顕微鏡観察から、アルキル基終端シリコンナノ粒子のシリコン部分の平均粒径はおよそ2.5 nmであることが確認できた。構成元素の組成分析によれば、塩素と酸素は検出されなかったので、純度の高い微粒子が得られた。

このアルキル基終端シリコンナノ粒子のヘキサン溶液の蛍光特性は、350 nmの紫外線励起によって、ピーク発光波長450 nm、スペクトル半値幅約55 nmの蛍光スペクトルが得られた。蛍光量子効率をローダミン6G色素を基準にして求めたところ、約44%の値が得られた。このことから、本発明の合成法により、効率よく発光するシリコン系半導体材料が得られた。

【0533】

（実施例G2～G4）

実施例G2～G4は実施例G1と同様の手順で送液温度だけを変更して行った。

【0534】

上記の結果を表13に示す。なお、表中の実施例1～4は、上記実施例G1～G4と読み替えるものとする。

【0535】

【表13】

実施例	第一流体	第二流体	回転数	供給圧力	背圧力	処理温度	平均一次 粒子径	ピーク発光 波長	スペクトル半値幅
			[rpm]	[MPaG]	[MpaG]	[°C]	[nm]	[nm]	[nm]
1	LDBB/THF溶液	四塩化ケイ素	500	0.05	0.01	-50	2.5	450	55
2						-70	4.0	650	65
3						-80	5.6	810	75
4						-90	8.1	970	80

【0536】

（比較例G1）

第1流体として上記実施例G1にて作成したLDBB/THF溶液20gを、ビーカー内、溶液温度-50、300rpmで攪拌しながら、四塩化ケイ素を20g投入した。シリコン半導体微粒子の分散体を得られた。得られた半導体微粒子の表面安定化処理、及び分散体からのDBBとヘキサンの除去は実施例G1と同様に行った。電子顕微鏡観察、および透過電子顕微鏡観察から、アルキル基終端シリコンナノ粒子のシリコン部分の平均粒径はおよそ4.2 nmであることが確認できた。

【0537】

（実施例G5）

図1(A)に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間に行ける、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて逆ミセル法を用いてシリコン化合物を薄膜中で還元剤と合流させ、薄膜中で均一混合しながらシリコン化合物を還元し、シリコン微粒子を得る。

【0538】

中央から第1流体としてトルエン100mlにSiCl₄、92μlとテトラオクチルアンモニウムブロマイド1.5gを添加し、クレアミックス1.5S（エム・テクニク社製）を用いて8000rpmで10分間攪拌して得られた逆ミセル溶液を、供給圧力/背圧

10

20

30

40

50

力 = 0.08 MPa / 0.01 MPa、回転数 1000 rpm、送液温度 30 で送液しながら、第 2 流体として 1.0 M LiAlH₄ / THF 溶液を 1.0 ml / min で処理用面 1, 2 間に導入した。シリコン半導体微粒子の分散体が吐出された。

吐出されたシリコン半導体微粒子の分散体に、メタノールを加えた。得られた半導体ナノ粒子溶液に 1-ヘプテン 2 mL と H₂PtCl₆ の 0.1 M イソプロパノール 0.1 mL 溶液とを添加しクレアミックス 1.5 S (エム・テック社製) を用いて 8000 rpm で 3 時間攪拌した。得られた溶液の精製は、まずロータリーエバポレーターにより上記溶液中のトルエンとヘプテンを除去した。次いでこれにヘキサンを添加し、さらに nメチルホルムアミド 2 を添加し分液ロートに移し攪拌し nメチルホルムアミドに移行した未反応の還元剤及び界面活性剤を分離することにより精製を行った。この nメチルホルムアミド添加以降の操作をさらに 2 回行いヘキサン中にある 1-ヘプテンによりキャップされた Si からなる半導体微粒子を得た。

【0539】

(実施例 G6 ~ G8)

実施例 G6 ~ G8 は実施例 G5 と同様の手順で回転数および供給圧力を変更して行った。

【0540】

上記の結果を表 14 に示す。なお、表中の実施例 5 ~ 8 は、上記実施例 G5 ~ G8 と読み替えるものとする。

【0541】

【表 14】

実施例	第一流体	第二流体	回転数	供給圧力	背圧力	処理温度	平均一次粒子径
			[rpm]	[MPaG]	[MpaG]	[°C]	[nm]
5	1. 0MLiAlH ₄ / THF 溶液	トルエン/SiCl ₄ /テトラオクチルアンモニウムブロマイド逆ミセル溶液	1000	0.08	0.01	30	2
6				0.05			3.0
7			0.08	1.8			
8				0.05			3.4

【0542】

(比較例 G2)

トルエン 100 ml に SiCl₄、92 μl とテトラオクチルアンモニウムブロマイド 1.5 g を添加し、クレアミックス 1.5 S (エム・テック社製) を用いて 8000 rpm で 10 分間攪拌して得られた逆ミセル溶液 20g を、ビーカー内、溶液温度 30、300 rpm で攪拌しながら、1.0 M LiAlH₄ / THF 溶液を 60 g 投入した。得られた半導体ナノ粒子溶液に 1-ヘプテン 2 mL と H₂PtCl₆ の 0.1 M イソプロパノール 0.1 mL 溶液とを添加しクレアミックス 1.5 S (エム・テック社製) を用いて 8000 rpm で 3 時間攪拌した。得られた溶液の精製は、まずロータリーエバポレーターにより上記溶液中のトルエンとヘプテンを除去した。次いでこれにヘキサンを添加し、さらに nメチルホルムアミド 2 を添加し分液ロートに移し攪拌し nメチルホルムアミドに移行した未反応の還元剤及び界面活性剤を分離することにより精製を行った。この nメチルホルムアミド添加以降の操作をさらに 2 回行いヘキサン中にある 1-ヘプテンによりキャップされた Si からなる半導体微粒子を得た。Si からなる半導体微粒子の平均粒径はおよそ 44.2 nm であることが確認できた。

【0543】

(実施例 G9)

図 1 (A) に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて逆ミセル法を用いてシリコン化合物を薄膜中で還元剤と合流させ、薄膜中で

均一混合しながらシリコン化合物を還元し、シリコン微粒子を得る。

【0544】

中央から第1流体として0.1mol/L硫酸ヒドラジン水溶液を、供給圧力/背圧力 = 0.20MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度80℃で送液しながら、第2流体として0.1mol/L四塩化ケイ素水溶液を1.0ml/minで処理用面1,2間に導入した。シリコン半導体微粒子の分散体が吐出された。分散体中の不純物を除去後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散体中のシリコン半導体微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、5.1nmであった。また、蛍光分光光度計FP-6500(日本分光社製)を用いて量子効率を計測したところ、58%であった。LUMI-COUNTER 2500を用いて、27℃での活性酸素生成速度を測定したところ、0.5ml/min/gであった。

10

【0545】

(実施例G10~G12)

実施例G10~G12は実施例G9と同様の手順で送液温度を変更して行った。

【0546】

上記の結果を表15に示す。なお、表中の実施例9~12は、上記実施例G9~G12と読み替えるものとする。

【0547】

【表15】

実施例	第一流体	第二流体	回転数	供給圧力	背圧力	粒子径	処理温度	量子効率	活性酸素生成速度
			[rpm]	[MPaG]	[MpaG]	[nm]	[°C]	[%]	[ml/min/g]
9	0.1mol/L硫酸ヒドラジン水溶液	0.1mol/L四塩化ケイ素水溶液	1000	0.2	0.01	5.1	80	58	0.5
10						5.1	50	45	1.1
11						5.1	40	21	2.4
12						5.1	30	2	3.1

20

【0548】

(比較例G3)

0.1mol/L硫酸ヒドラジン水溶液20gを、ビーカー内、溶液温度30℃、300rpmで攪拌しながら、0.1mol/L四塩化ケイ素水溶液を20g投入した。得られたシリコン半導体微粒子の分散体中の不純物を除去後、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散体中のシリコン半導体微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、33.5nmであった。

30

【0549】

(H)二酸化チタン超微粒子

以下に、本発明の二酸化チタン超微粒子が生成する反応を説明する。

【0550】

この反応は、図1(A)に示す装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2間で強制的に均一混合しながら起こる。

40

【0551】

まず、一つの流路である第1導入部d1より、第1流体としてチタン化合物を加水分解させるための水系溶媒を含む流体を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2間に導入して、この処理用面間に薄膜流体である第1流体膜を作る。

【0552】

次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体としてチタン化合物を少なくとも1種類含む流体を、上記処理用面1,2間に作られた第1流体膜に直接導入する。

50

【0553】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を制御された処理用面1, 2間にて薄膜流体ができる。そして、この薄膜流体中で第1流体と第2流体とが合流して混合され、チタン化合物が加水分解されて、二酸化チタン超微粒子が生成(析出)する反応を行うことができる。

【0554】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行うことが出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第1, 第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。

10

【0555】

また、第1流体と第2流体のいずれかにのみチタン化合物が含まれたものであっても良い。そして、第1流体と第2流体の両方に同一あるいは異なる種類のチタン化合物が含まれたものであっても良い。

【0556】

得られる二酸化チタン超微粒子の粒子径や単分散度、又は結晶型の制御は、処理用面1, 2の回転数や処理用面1, 2間の距離、及び、薄膜流体の流速や温度、又は原料濃度を変えることにより調節することができる。

【0557】

本発明で用いる上記チタン化合物を少なくとも1種類含む流体の溶媒としては、水やメチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドのような水混和性有機溶剤、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレン、ジエチルエーテル、酢酸エチルのような水不混和性有機溶剤を、使用するチタン化合物の種類及び反応形態に応じ適宜選んで実施できる。

20

【0558】

また上記第1流体として、有機溶媒に分散剤(下記に例示)と水とを加えて得られた逆ミセル溶液を用い、上記第2流体として、非水系溶媒にチタン化合物を少なくとも1種類含む非水溶液を用いても良い。つまり、逆ミセル法を用いて二酸化チタン超微粒子を作製することもできる。なお、上記第2流体としては、チタン化合物を含む水溶液や、チタン化合物を含む逆ミセル溶液を用いても良い。

30

【0559】

上記チタン化合物としては特に限定されないが、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラ-t-ブトキシチタンなどのテトラアルコキシチタン或はその誘導体、四塩化チタン、硫酸チタニル、クエン酸チタン、及び四硝酸チタンから選ばれる少なくとも1種を用いて実施できる。

【0560】

そして上記流体のうち少なくとも一つに、前記チタン化合物とは別に二酸化チタンに固溶する元素(付活元素)を含む金属化合物を含んでも実施できる。上記二酸化チタンに固溶する元素を含む金属化合物としては特に限定されないが、Al、Ba、Mg、Ca、La、Fe、Si、Zr、Pb、Sn、Zn、Cd、As、Ga、Sr、Bi、Ta、Se、Te、Hf、Mg、Ni、Mn、Co、S、Cr、V、Ge、Li、Bの中から選ばれた少なくとも1種のアルコキシド、もしくは塩が例示できる。さらに、化学周期表に表示される全ての元素について、上記二酸化チタンに固溶する元素を含む化合物として使用する事ができる。

40

【0561】

このように、上記付活元素を含ませること、言い換えるとドーピングすること(ドーピング)により、二酸化チタンの光最大吸収波長を長波長側にシフトさせ、可視光での二酸化チタン触媒の動作を可能としたり、光触媒、抗菌剤、消臭剤、光学材料、エレクトロニクス材料等としての性能を向上させる事ができる。

50

【0562】

また、上記流体のうち少なくとも一つに分散剤を添加することもできる。上記の場合において、この分散剤は二酸化チタン超微粒子の表面に配位される。この分散剤は特に限定されないが、澱粉、メチルセルロース、エチルセルロースのようなセルロース類、ポリアクリルイミド、ポリエチレンオキシド、ポリ（ヒドロオキシステアリン酸 - g - メタクリル酸メチル - co - メタクリル酸）共重合体等の高分子分散安定剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、または、ヘキサリン酸、オクタリン酸、テトラリン酸、トリリン酸等のポリリン酸類、酢酸、アクリル酸やメタクリル酸などの高分子有機酸やポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールやヘキサメタリン酸ナトリウムのような高分子有機物、またはスルホコハク酸ジイソオクチルナトリウム（AOT）のうち少なくとも一つを用いて実施できる。

10

【0563】

また、上記流体のうち少なくとも一つに、反応時のpHを調整するためにpH調整剤を添加できる。特に限定されないが、例えば反応条件をアルカリ性とする場合には、pH調整剤として水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム溶液、水酸化カルシウム水溶液、水酸化バリウム水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラプロピルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン等のアミン類とそのアミン類からなる高分子アミンおよびその塩、並びにアンモニア水などの強アルカリ性や弱アルカリ性の水溶液を用いることができる。

20

【0564】

反応条件を酸性とする場合には、pH調整剤として塩酸水溶液や硝酸溶液、酢酸水溶液やクエン酸水溶液などの強酸性や弱酸性の水溶液等を用いることができる。pH調整を行うことにより、処理用面間で作製された二酸化チタン微粒子の一次粒子を、凝集していない状態で得たり、結晶化速度を速めたり、結晶型を制御することができる。

【0565】

また、上記流体のうち少なくとも一つに、同時に結晶型と結晶化度を制御するために過酸化水素を添加できる。これにより、結晶化及びアモルファスについて、また、アナターゼ、ブルッカイト、ルチルなどの結晶型について制御しやすくなる利点があり、特に結晶型がルチル型の二酸化チタン超微粒子を得るときには、この過酸化水素の添加が有効である。

30

【0566】

また上記に加え、このように過酸化水素を添加した場合、40 程度の比較的低温で結晶化が行えることから、流体の温度管理が比較的容易である。

【0567】

また、上記pH調整剤のうちアルカリ性水溶液と合わせて、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、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、1, 5 -ペンタンジオール、2 -ブテン- 1, 4 -ジオール、ヘキシレングリコール、オクチレングリコール、グリセリン、ヘキサグリセロール、及び1, 2, 6 -ヘキサントリオールから選ばれるジオールまたはトリオールの内、少なくとも1種を添加できる。

40

【0568】

このジオールまたはトリオールの二酸化チタン超微粒子作製における作用としては、核形成した酸化チタンの特異面への化学吸着により、ある特異面の成長を阻害することによって特異な形状及び結晶型を得られることが挙げられる。例えばアナターゼ型の高結晶性二酸化チタン超微粒子を得る場合に都合が良い。また、このジオールまたはトリオールの添加は、その表面修飾によって分散性の高い状態を保持する事を目的とする場合などに効

50

果がある。

【0569】

また、上記流体のうち少なくとも一つに、酸化ケイ素および/またはケイ素を含有するガラスと、ケイ素を含む複合酸化物のうち少なくとも1種を含有する物質との混合物および/または固溶物を、塩酸、硫酸および硝酸の少なくとも1種に溶解したものを添加できる。これにより、二酸化チタン粒子内部に酸化ケイ素または酸化ケイ素複合酸化物が含有された、光触媒能を有する二酸化チタン化合物を析出させることができ、このような二酸化チタン化合物を必要とするような場合に都合が良い。

【0570】

また、上記流体のうち少なくとも一つに、塩酸などの塩素イオンを含む酸を加えた後、さらに硝酸イオンおよびリン酸イオンなどのプレステッド塩基を少なくとも1種添加できる。なおその際には、チタン化合物として、加水分解により塩化水素が生成する四塩化チタンを用いることが、塩酸の添加量を減少させることができるために好ましい。このような酸の添加は、例えばブルッカイト型の二酸化チタンを生成させる場合に都合が良い。なお、上記のプレステッド塩基を添加する流体は、上記の酸が加えられた流体であっても良いし、それとは別の流体であっても良い。

10

【0571】

また、上記流体のうち少なくとも一つに、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化亜鉛に代表されるような酸化物と、アルミニウム、ジルコニウム、アンチモン、スズ、亜鉛、チタンのうち少なくとも1種を含む、金属キレート化合物、環状金属オリゴマーまたは金属アルコキシドのような有機金属化合物とを添加できる。二酸化チタン超微粒子の表面を上記物質からなる被覆層で覆うことで、当該粒子の光触媒活性を制御できる。ここで、ルチル型の二酸化チタンはアナターゼ型の二酸化チタンと比べて光触媒活性を有しないと言われているが、実際には光触媒活性を有している。このようにしてルチル型の二酸化チタンの光触媒活性を十分に制御できるため、酸化物にて表面処理されたルチル型の二酸化チタン超微粒子と、有機金属化合物とを含有する場合に都合がよい。もちろん、他の結晶型の二酸化チタンにあっても、この表面被覆は有効である。

20

【0572】

このように、酸化物や有機金属化合物による表面被覆により、二酸化チタン超微粒子の光触媒活性を十分に制御することができるものであるから、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(EL)等のフラットパネルディスプレイ(FPD)の表示面の反射防止膜等に用いる場合、特にその効果を利用できる。

30

【0573】

また、上記流体のうち少なくとも一つに、スチレン、及びクロロスチレン及びメチルスチレン等のスチレンの誘導体；アクリル酸、及びアクリル酸メチル等のアクリル酸の誘導体；メタクリル酸、及びメタクリル酸メチル等のメタクリル酸の誘導体などの重合性単量体や、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、カリックスアレン化合物、含金属染料、及びニグロシン等の樹脂でない帯電制御剤；4級アンモニウム基若しくは4級アンモニウム塩基含有共重合体、スルホン酸基若しくはスルホン酸塩基含有共重合体、並びにカルボン酸基若しくはカルボン酸塩基含有共重合体等の帯電制御樹脂等の、帯電制御剤を添加できる。重合性単量体を添加することで、重合性単量体中に二酸化チタン超微粒子及び帯電制御剤を均一に分散、溶解できるため都合が良い。また、帯電制御剤の添加は、電子ペーパー、電子写真用現像剤、液晶表示装置用スプレー、フォトクロミック粒子等の用途に利用するための二酸化チタン超微粒子を作製する場合に都合が良い。

40

【0574】

また、上記流体のうち少なくとも一つに、前記チタン化合物とは別に炭酸カルシウム及びリン酸、もしくはハイドロキシアパタイトを含んでも実施できる。これは、二酸化チタ

50

ン・アパタイト複合体もしくはリン酸カルシウムからなる多孔体の骨格表面に配置されている二酸化チタン多孔体を作製する場合に都合が良い。

【0575】

このような二酸化チタン多孔体には、例えば、分解、除去、消臭、抗菌、防汚、防曇等の作用を付活できる。そのため、塗料、繊維製品、シックハウス解消剤、建材、自動車等への内装材、家具、家電製品、住宅設備、食器等の防汚、消臭、除菌のため、あるいは、工業排水・排ガス等の無害化処理剤、医用材料等の様々な用途に好ましく用いることができる。

【0576】

さらに、有機配位子の配位を促進、または結晶化の促進、または結晶型の変更などを行うために、処理用面間を加熱（加温）したり、処理用面間に紫外線（UV）を照射したり、また処理用面間に超音波エネルギーを与えてもかまわない。特に、第1処理用面1と第2処理用面2とで温度差を設けた場合は、薄膜流体中で対流を発生させることができるため、これにより反応及び上記目的を促進させることができるという利点がある。

10

【0577】

より具体的に、加熱（加温）については、例えば各処理用部10, 20の少なくとも一方にヒーターや熱媒を通すジャケットを設けることにより、薄膜流体を加熱（加温）できるようにする。また、紫外線（UV）を照射することについては、例えば各処理用部10, 20の少なくとも一方に紫外線を照射するランプなどの素子を設け、対応する処理用面から薄膜流体に紫外線（UV）を照射できるようにする。また、超音波エネルギーを与えることについては、例えば各処理用部10, 20の少なくとも一方に超音波発振体を設けることができる。

20

【0578】

このようにして、溶媒中に体積平均粒子径が0.5~1000nm、好ましくは1~30nm、より好ましくは1~10nmの二酸化チタン超微粒子が分散された分散液（懸濁液）を作製することができる。さらに、チタン化合物を溶解した水溶液もしくは加水分解させるための水系溶媒の少なくともいずれかに上記の分散剤を添加した場合には、表面に分散剤が配位された二酸化チタン超微粒子が分散された分散液（懸濁液）を作製することができ、得られた二酸化チタン超微粒子の再分散性が非常に良くなる。

【0579】

前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、pH調整剤、チタン化合物を少なくとも1種類含む溶液、分散剤をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、二酸化チタン超微粒子が生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

30

【0580】

また、本発明において、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中における二酸化チタン超微粒子の製造方法に逆ミセル法を用いる場合も、上記の場合とほぼ同じであるが、例えば、適当な有機溶媒、たとえばイソオクタンに水と適当な分散剤、例えばビス（2-エチルヘキシル）スルホン酸ナトリウム（AOT）あるいはポリオキシエチレン（20）ソルビタンオレートを、逆ミセル溶液を作製する。次に第2流体として1-ブタノールで所定濃度に希釈したチタニウムテトラブトキシド（TNBT）含溶液を用いることにより、二酸化チタン超微粒子を含むサスペンションが得られる。

40

【0581】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0582】

尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1（A）に示す処

50

理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。

【0583】

(実施例H1)

図1(A)に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて四塩化チタン溶液を薄膜中で均一混合しながら加水分解反応を行う。

【0584】

中央から第1流体として塩酸水溶液でpH2に調製した水溶液を、供給圧力/背圧力=0.20Mpa/0.01Mpa、回転数1000rpm、送液温度95℃で送液しながら、第2流体として四塩化チタン水溶液(Ti含有量15.4質量%)を3ml/minで処理用面1,2間に導入した。水分散二酸化チタンが処理用面より吐出された。また、吐出液の温度も95℃であった。反応で生成した残留塩素を電気透析により取り除くために、得られた水分散二酸化チタンの電気透析を、旭化成工業(株)製電気透析装置G3型を用い分散液のpHを監視しながら実施し、水分散二酸化チタンを得た。

10

【0585】

得られた水分散二酸化チタンを、120℃乾燥器で乾燥させて二酸化チタンの粉末を得た。このようにして得られた二酸化チタン超微粒子の結晶比を以下の方法で実施した。

【0586】

(結晶比)

X線回折は、粉末をパナリティカル製粉末X線回折装置で測定した。結晶比は、装置に付属のリートベルト解析ソフトにより求めた。98.2%ルチル型二酸化チタンであった。

20

【0587】

(一次粒子径)

水分散二酸化チタンを、導電性の試料台上で乾燥させ、走査型電子顕微鏡を使用し、倍率100,000倍以上で観察し、一視野の中での粒子径範囲を測定した。一次粒子径は10~15nmであった。また粒子の形状は球形であった。

【0588】

(再分散性)

得られた二酸化チタン粉末を10w/w%二酸化チタン/1w/w%ポリビニルピロリドン水分散体となるように配合し、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び二酸化チタン超微粒子分散物を得、その水分散二酸化チタンを、120℃乾燥器で乾燥させて二酸化チタンの粉末を再び得た。走査型電子顕微鏡を使用し、倍率100,000倍以上で観察し、一視野の中での粒子径範囲を測定した。一次粒子径は10~15nmであった。得られた二酸化チタン超微粒子粉体の再分散性が良い事を確認した。

30

【0589】

(実施例H2)

回転数を2000rpmとした以外は実施例H1と同様にして水分散二酸化チタンを得た。

【0590】

(実施例H3)

回転数を3000rpmとした以外は実施例H1と同様にして水分散二酸化チタンを得た。

【0591】

(実施例H4)

供給圧を0.10Mpaとした以外は実施例H1と同様にして水分散二酸化チタンを得た。

40

50

【0592】

(実施例H5)

供給圧を0.30MPaとした以外は実施例H1と同様にして水分散二酸化チタンを得た。

【0593】

(実施例H6)

背圧力を0.10MPaとした以外は実施例H1と同様にして水分散二酸化チタンを得た。

【0594】

(比較例H1)

塩酸水溶液でpH2に調製した水溶液200gを、ビーカー内、溶液温度95℃、140rpmで攪拌しながら四塩化チタン水溶液(Ti含有量15.4質量%)溶液20g投入した。上記実施例と同様の方法で水分散二酸化チタンを得た。

10

【0595】

(実施例H7)

中央から第1流体として塩酸水溶液でpH1に調製した水溶液を、供給圧力/背圧力=0.30MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度95℃で送液しながら、第2流体としてチタンテトライソプロポキシド(WAKO一級)を4ml/minで処理用面1,2間に導入した。二酸化チタン粒子分散体が処理用面より吐出された。

【0596】

(一次粒子径)

水分散二酸化チタンを、導電性の試料台上で乾燥させ、走査型電子顕微鏡を使用し、倍率100,000倍以上で観察し、一視野の中での粒子径範囲を測定した。一次粒子径は10~20nmであった。また粒子の形状は球形であった。

20

【0597】

(再分散性)

得られた二酸化チタン粉末を10w/w%二酸化チタン/1w/w%ポリビニルピロリドン水分散体となるように配合し、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再び二酸化チタン超微粒子分散物を得、その水分散二酸化チタンを、120℃乾燥器で乾燥させて二酸化チタンの粉末を再び得た。走査型電子顕微鏡を使用し、倍率100,000倍以上で観察し、一視野の中での粒子径範囲を測定した。一次粒子径は10~20nmであった。得られた二酸化チタン超微粒子粉体の再分散性が良い事を確認した。

30

【0598】

(実施例H8)

回転数を2000rpmとした以外は実施例H1と同様にして水分散二酸化チタンを得た。

【0599】

(実施例H9)

回転数を3000rpmとした以外は実施例H1と同様にして水分散二酸化チタンを得た。

40

【0600】

(実施例H10)

供給圧を0.10MPaとした以外は実施例H1と同様にして水分散二酸化チタンを得た。

【0601】

(比較例H2)

塩酸水溶液でpH1に調製した水溶液200gを、ビーカー内、溶液温度95℃、140rpmで攪拌しながらチタンテトライソプロポキシド(WAKO一級)20g投入した。上記実施例と同様の方法で水分散二酸化チタンを得た。

50

【0602】

上記の結果を表16に示す。なお、表中の実施例1～10及び比較例1～2は、それぞれ上記実施例H1～H10及び比較例H1～H2と読み替えるものとする。

【0603】

【表16】

実施例	第一流体	第二流体	回転数	供給圧力	背圧力	一次粒子径	再分散性		
			[rpm]	[MPa]	[Mpa]	[nm]			
1	塩酸水溶液 (pH2)	四塩化チタン水溶液 (Ti含有量15.4質量%)	1000	0.20	0.01	10-15	○		
2			2000			10-25	○		
3			3000			8-33	○		
4			塩酸水溶液 (pH1)	チタンテトライソプロポキシド	1000	0.10	0.10	3-15	○
5						0.30		12-17	○
6						0.20		10-17	○
比較例1					ビーカテスト			20-331	×
7	塩酸水溶液 (pH1)	チタンテトライソプロポキシド	1000	0.30	0.01	10-20	○		
8			2000			2-8	○		
9			3000			12-972	○		
10			1000	0.10	21-41	○			
比較例2			ビーカテスト			98-687	×		

10

【0604】

(I) 磁性体微粒子

以下に、本発明の磁性体微粒子が生成する反応を説明する。

【0605】

この反応は、図1(A)に示す装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間で強制的に均一混合しながら起こる。

【0606】

まず、一つの流路である第1導入部d1より、磁性体原料を少なくとも1種類含む流体を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間に導入して、この処理用面間に第1流体膜を作る。

30

【0607】

次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体として還元剤などの磁性体微粒子析出剤を少なくとも1種類含む流体を、上記処理用面1, 2間に作られた第1流体膜に直接導入する。

【0608】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を制御された処理用面1, 2間にて薄膜流体ができる。そして、この薄膜流体中で第1流体と第2流体とが合流して混合され、磁性体微粒子を析出させて磁性体微粒子が生成する反応を行う事が出来る。反応処理装置からは、磁性体微粒子を含む磁性流体として取り出される。

40

【0609】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応を行う事が出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものでも良い。つまり、各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。

【0610】

得られる磁性体微粒子の粒子径や単分散度、また結晶性及び結晶化度の制御は、処理用面1, 2の回転数や処理用面1, 2間の距離、及び、薄膜流体の流速や温度、または原料濃度を変えることにより調節することができる。

50

【0611】

また本発明において、上記第1流体として有機溶媒に分散剤と磁性体原料水溶液を加えて得られた第1の逆ミセル溶液と、上記第2流体として磁性体微粒子析出剤を少なくとも1種類含む第2の逆ミセル溶液とを用いた場合、つまり磁性体を合成する方法として逆ミセル法を用いた場合であっても、磁性流体及び磁性体微粒子を作製することができる。

【0612】

本発明の製造方法で得られる磁性体微粒子に含まれる金属としては、単体もしくは化合物の状態で磁性を持つものであれば特に限定されないが、ニッケル、コバルト、イリジウム、鉄、白金、金、銀、マンガン、クロム、パラジウム、イットリウム、ランタニド（ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム）などの遷移元素のうち少なくとも1種類を含む事が好ましい。

10

【0613】

磁性体微粒子には、上記以外の元素を含むものであっても良い。例えば、銅、亜鉛、マグネシウム、レニウム、ビスマス、珪素が挙げられる。

【0614】

なお、上記の磁性体微粒子は、磁性以外の物性、例えば半導体としての物性を共に有するものであっても良い。例えば、キュリー温度が150Kよりも低いEuX(XはS、SeなどのVI族元素を示す)、 $CdCr_2Se_4$ からなる磁性半導体微粒子がある。

【0615】

また、II-VI族化合物半導体、III-V族化合物半導体、IV族化合物半導体、I-III-VI族化合物半導体に、Mnなどの3d遷移金属を磁性元素として混入させた混晶半導体からなる磁性半導体微粒子がある。この例で、代表的なII-VI族DMS（希薄磁性半導体）としてCdMnTe、CdHgMnTeがある。また、代表的III-V族DMSとしてInMnAs（50K）、GaMnAs（160K）、InGaMnAs（130K）がある。なお、前記（ ）内の数値は強磁性転位温度を示し、前記各物質は低温で強磁性を示すものである。

20

【0616】

その他としては、BeMnZnSeからなる磁性体微粒子がある。

【0617】

一方、特に上記のような物性を有しないものであっても良い。例えば、鉄銅合金、鉄白金合金、ニッケル、ニッケル鉄合金、コバルト、コバルト鉄合金、マンガン、マンガン鉄合金、チタン、チタン鉄合金、バナジウム、バナジウム銅合金、マグネタイト（ Fe_3O_4 ）は、素材そのものとしては、半導体としての物性を有さない磁性体である。

30

【0618】

ただし、素材単位については上記のように単一の物性を有するものであっても、上記とは異種の素材が単一素材からなる微粒子に添加された場合や、単一素材からなる微粒子が複数種類集合した集合体となる場合は、各素材に由来した複数の物性を有することとなる。そこで本願では、少なくとも磁性体微粒子を含む製品においては、その製品が有している複数の物性のうちで磁性を利用するものを磁性体製品として扱うものとする。例えば、磁性体としての物性と半導体としての物性を共に持ち合わせた集合体であっても、専ら磁性体としての物性を利用した製品は磁性体製品とする。

40

【0619】

この磁性体製品の例としては、製品全体としての磁極を固定した状態で利用するもの（永久磁石）や、製品全体で磁極が転換する現象を利用するもの（電磁石の磁心、磁性体結合ポリマー製凝集剤、磁性付与薬剤など）、製品のうち部分的な磁極の転換を利用するもの（磁気ディスクなどの磁気記録媒体）、磁界の遮断を行うもの（電磁波遮蔽材料など）が挙げられる。また、磁性体製品は固体状のものに限定されるものではなく、粉体の製品（印刷機用トナーなど）や液体状の製品（磁性流体）もこの磁性体製品の一種である。

【0620】

これら磁性体製品の製造方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、磁性体微粒子を含む多数の微粒子やその他の素材を固めて種々の形状に成形したり、樹脂

50

などに磁性体微粒子を含む多数の微粒子を混入させたり、ディスクなどの表面に磁性体微粒子を含む多数の微粒子を塗布、蒸着、スパッタリングなどの手段で付着させて製造することができる。また、流体に磁性体微粒子を含む多数の微粒子をコロイド状に分散させて製造することができる。

【0621】

本発明において、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中で磁性体微粒子を得る場合、例えば、FeCu（鉄銅合金）微粒子のような金属からなる磁性体微粒子を作製する場合には、まず第1流体として水系溶媒に鉄の塩として例えば塩化第一鉄、銅の塩として硫酸銅等を溶解した水溶液を用い、第2流体にヒドラジンやジメチルアミノエタノールなどの還元剤としての磁性体微粒子析出剤を溶解した水溶液を用いる事により、FeCu微粒子が作製できる。また上記水系溶媒としては特に限定されないがイオン交換水や純水などの精製水を用いることができる。

10

【0622】

磁性体微粒子析出剤として用いられる還元剤は特に限定されないが、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、遷移金属元素のイオン（三価のチタンイオン、二価のコバルトイオン等）やメタノール、エタノール、2-プロパノール等のアルコールや、あるいはアスコルビン酸等を挙げることができる他、エチレングリコール、グルタチオン、有機酸類（クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等）、還元性糖類（グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、スクロース、マルトース、ラフィノース、スタキオース等）、および糖アルコール類やソルビトールなどが挙げられる。また還元剤としてアミンを使用してもよく、係るアミンとしては例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルエチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、N,N,N,N-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族アミン；ピペリジン、N-メチルピペリジン、ピペラジン、N,N-ジメチルピペラジン、ピロリジン、N-メチルピロリジン、モルホリン等の脂環式アミン；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、トルイジン、アニシジン、フェネチジン等の芳香族アミン；ベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、フェネチルアミン、キシリレンジアミン、N,N,N,N-テトラメチルキシリレンジアミン等のアラルキルアミン等を挙げることができる。また、上記アミンとして、例えば、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、プロパノールアミン、2-(3-アミノプロピルアミノ)エタノール、ブタノールアミン、ヘキサノールアミン、ジメチルアミノプロパノール等のアルカノールアミンも挙げることができる。

20

30

【0623】

上記反応において、磁性体微粒子を窒化するために処理用面間に窒素含有ガスや窒素と水素の混合ガス、またはアンモニアガスを導入しても良い。同様に、磁性体微粒子に酸化皮膜を形成する場合には、処理用面間に適当な酸素濃度の、酸素と不活性ガスの混合ガスを導入して実施できる、さらに、それぞれの処理を促進するために、処理用面間を加熱（加温）したり、処理用面間に紫外線（UV）を照射したり、処理用面間に超音波エネルギーを与えたりしても実施できる。

40

【0624】

また、マグネタイト（ Fe_3O_4 ）微粒子のような金属酸化物からなる磁性体微粒子を作製する場合には、例えば、まず第1流体として水系溶媒に2価鉄イオンの塩として塩化第一鉄や硝酸第一鉄、又は硫酸第一鉄を用い、3価鉄イオンの塩として塩化第二鉄などを用いて、2価鉄イオンと3価鉄イオンが2価：3価＝1：2となるように溶解した水溶液を用い、第2流体に水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、またはアンモニアなどのアルカリ性

50

共沈剤としての磁性体微粒子析出剤を溶解した水溶液を用いる事により、マグネタイト微粒子が作製できる。また上記水系溶媒としては特に限定されないがイオン交換水や純水などの精製水を用いることができる。また、種々の目的でメタノールなどの水溶性有機溶媒を混合しても良い。

【0625】

また、金属硫化物からなる磁性体微粒子を作製する場合には、例えば、上記第1流体として水系溶媒に、磁性体であるコバルトの硝酸塩と、これに加えて他の金属として銅の硝酸塩等を溶解した水溶液を用い、第2流体に硫化ナトリウム(Na_2S)のような硫黄(S)源を溶解した水溶液もしくは硫化水素(H_2S)の様な気体の硫黄(S)源を磁性体微粒子析出剤として用いる事により、この磁性体微粒子が作製できる。これらも上記と同様に、目的に応じて窒化処理や酸化処理、加熱処理やUV処理などができる。

10

【0626】

また、上記流体のうち、少なくとも1種類の流体に、磁性体微粒子の表面に配位する分散剤を添加できる。分散剤としては特に限定されないが、溶液に対して良好な溶解性を有すると共に、析出した磁性体微粒子を、溶液中に良好に分散させることができる種々の分散剤が、いずれも使用可能である。特に、高分子分散剤が好適に使用される。上記高分子分散剤としては種々のものが利用できるが、例えば、ポリエチレンイミン、ポリビニルピロリドン等の高分子分散剤や、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース等の、分子中にカルボン酸基を有する炭化水素系の高分子分散剤、ポバール(ポリビニルアルコール)、あるいは、1分子中に、ポリエチレンイミン部分とポリエチレンオキサイド部分とを有する共重合体等の、極性基を有する高分子分散剤が挙げられる。また、その分子量は、100000以下であるのが好ましい。また、市販されているものを使用することもできる。上記市販品としては、例えば、ソルスパース20000、ソルスパース24000、ソルスパース26000、ソルスパース27000、ソルスパース28000、ソルスパース41090(以上、アビシア社製)、ディスパービック160、ディスパービック161、ディスパービック162、ディスパービック163、ディスパービック166、ディスパービック170、ディスパービック180、ディスパービック181、ディスパービック182、ディスパービック-183、ディスパービック184、ディスパービック190、ディスパービック191、ディスパービック192、ディスパービック-2000、ディスパービック-2001(以上、ビッケミー社製)、ポリマー100、ポリマー120、ポリマー150、ポリマー400、ポリマー401、ポリマー402、ポリマー403、ポリマー450、ポリマー451、ポリマー452、ポリマー453、EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48、EFKA-49、EFKA-1501、EFKA-1502、EFKA-4540、EFKA-4550(以上、EFKAケミカル社製)、フローレンドOPA-158、フローレンドOPA-22、フローレンドOPA-17、フローレング-700、フローレング-720W、フローレン-730W、フローレン-740W、フローレン-745W、(以上、共栄社化学社製)、アジスパーPA111、アジスパーPB711、アジスパーPB811、アジスパーPB821、アジスパーPW911(以上、味の素社製)、ジョンクリル678、ジョンクリル679、ジョンクリル62(以上、ジョンソンポリマー社製)等を挙げることができる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。オレイン酸やエルカ酸、リノール酸、ヘキサリン酸、オクタリン酸、テトラリン酸、トリリン酸等のポリリン酸類、酢酸、アクリル酸やメタクリル酸などの高分子有機酸やポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールやヘキサメタリン酸ナトリウムのような高分子有機物、2-メルカプトエタノール、メルカプト酢酸、2-メルカプトエチルアミン、2,2'-チオジグリコール、2,2'-チオ二酢酸等のチオール類、またはポリスチレンや、ホスフィンオキシド類を用いて実施できる。

20

30

40

【0627】

また適宜、反応時のpHを調整するためにpH調整剤を添加できる。反応条件をアルカ

50

り性とする場合には pH 調整剤として水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム溶液、水酸化カルシウム水溶液、水酸化バリウム水溶液、アンモニア水などの強アルカリ性や弱アルカリ性の水溶液を用いる事ができる。

【0628】

反応条件を酸性とする場合には pH 調整剤として塩酸水溶液や硝酸溶液、酢酸水溶液やクエン酸水溶液などの強酸性や弱酸性の水溶液を用いる事ができる。

【0629】

さらに、処理用面間を加熱（加温）したり、処理用面間に紫外線（UV）を照射したり、また処理用面間に超音波エネルギーを与えてもかまわない。特に、第1処理用面1と第2処理用面2とで温度差を設けた場合は、薄膜流体中で対流を発生させることができるため、これにより反応を促進させることができるという利点がある。

10

【0630】

より具体的に、加熱（加温）については、例えば各処理用部10, 20の少なくとも一方にヒーターや熱媒を通すジャケットを設けることにより、薄膜流体を加熱（加温）できるようにする。また、紫外線（UV）を照射することについては、例えば各処理用部10, 20の少なくとも一方に紫外線を照射するランプなどの素子を設け、対応する処理用面から薄膜流体に紫外線（UV）を照射できるようにする。また、超音波エネルギーを与えることについては、例えば各処理用部10, 20の少なくとも一方に超音波発振体を設けることができる。

20

【0631】

また、上記析出を減圧または真空状態を確保できる容器内で行い、少なくとも処理後流体が吐出される2次側を減圧または真空状態とする事で、析出反応中に発生するガス並びに上記流体中に含まれるガスの脱気、もしくは上記流体の脱溶剤が行える。それにより、磁性体微粒子析出とほぼ同時に脱溶剤処理を行う場合にも、処理用面間で析出した磁性体微粒子を含む流体が、処理用面より、噴霧状態で吐出するため、その流体の表面積が増大し、脱溶剤効率が非常に高い。そのためこれまでよりも簡単に、実質1工程で磁性体微粒子作製処理と脱溶剤処理が行える。

【0632】

このようにして、水系溶媒中に体積平均粒子径が0.5~1000nm、好ましくは1~30nm、より好ましくは5~11nmの磁性体微粒子が分散された水系分散液（懸濁液）である磁性流体を作製することができる。さらに、金属の硝酸塩等を溶解した水溶液に分散剤を添加した場合には、表面に分散剤が配位された磁性体微粒子が分散された水系分散液（懸濁液）である磁性流体を作製することができ、得られた磁性体微粒子の再分散性が非常に良い。そのため、再び、目的に応じた磁性流体を再度調製する場合にも好都合である。

30

【0633】

前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、pH調製剤、金属イオンの水溶液、分散剤、磁性体微粒子析出剤をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、磁性体微粒子が生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

40

【0634】

また、本発明において、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間にできる薄膜流体中における磁性体微粒子の製造方法に逆ミセル法を用いる場合も上記の場合とほぼ同じであるが、例えば、FePt微粒子を作製する場合には、適当な有機溶媒、たとえばヘプタン、オクタン、ノナンなどの炭素数7~12のアルカンもしくはジエチルエーテルやジプロピルエーテルなどのエーテルに水と適当な分散剤、例えばセチルトリメチルアンモニウムプロマイドまたはペンタエチレングリコールドデシルエーテルを入れ、逆ミセル溶液を作製する。その逆ミセル溶液に鉄及び白

50

金の硝酸塩や硫酸塩、塩酸塩、酢酸塩もしくは金属カルボニルなど鉄もしくは白金の化合物の水溶液を入れ、第1流体としての鉄及び白金化合物を含む逆ミセル溶液を作製する。次に第2流体として磁性体微粒子析出剤である還元剤を含む逆ミセル溶液を用いることにより、FePt微粒子を含むサスペンションが得られる。

【0635】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0636】

図1(A)に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2の間にできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて鉄・銅混合水溶液を薄膜中で還元させ、薄膜中で均一混合しながら磁性体微粒子を得る。

10

【0637】

尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。

【0638】

(実施例I1)

中央から第1流体として10%ヒドラジン水溶液を、供給圧力/背圧力=0.02MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度80で送液しながら、第2流体として直前にアンモニア水でpHを12に調製した20%硫酸第一鉄/18%硫酸銅/2%BYK-190(ピクケミー社製)水溶液を10ml/minで処理用面間1, 2間に導入した。水系の鉄銅合金コロイド溶液である磁性流体が処理用面1, 2間より吐出された。

20

【0639】

次に、得られた鉄銅合金コロイド溶液について、透析チューブを用いて不純物を除去し、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、この分散液中の鉄銅微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、9.3nmであった。また、鉄イオンと銅イオンとの配合比率(原子数比)は10:9であった。さらにその鉄銅粒子の収率は94%であった。また、得られた鉄銅合金微粒子を透過型顕微鏡にて確認したところ、粒子の形状は球形であった。

30

【0640】

(実施例I2)

中央から第1流体として0.3mol/L苛性ソーダ(水酸化ナトリウム)水溶液を、供給圧力/背圧力=0.40MPa/0.01MPa、回転数500rpm、送液温度95で送液しながら、第2流体として、原料金属塩として塩化第二鉄六水和物、塩化コバルト六水和物、塩化ニッケル六水和物、及び塩化クロム六水和物を用い、0.25mol/lの Fe^{3+} 水溶液、0.10mol/lの Co^{2+} 水溶液、0.10mol/lの Ni^{2+} 水溶液、及び0.10mol/lの Cr^{3+} 水溶液を $Fe^{3+}:Co^{2+}:Ni^{2+}:Cr^{3+}=2:1:0.3:0.3$ になるように混合したものを10ml/minで処理用面1, 2間に導入した。黒色微粒子分散体である磁性流体が処理用面より吐出された。

40

【0641】

得られた黒色微粒子分散体の一部をろ過して得た沈殿物を元素分析した結果、Feが47.6%、Coが14.1%、Niが2.9%、Crが2.4%であった。粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、体積平均粒子径は18nmであった。この粒子は物理特性測定システム(PPMS)を用いて磁気測定を行った結果、飽和磁化が $57.2 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} / \text{kg}$ 、保持力 $H_c J$ が421kA/mであった。

【0642】

50

さらに、その黒色微粒子分散体を純水によって洗浄した後、真空乾燥して黒色微粒子粉体を得た。その粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機（商品名：クレアミックス、エム・テクニク社製）にて攪拌したところ、再び黒色微粒子分散物を得、体積平均粒子径は真空乾燥前と同じ、体積平均粒子径18nmであり、得られた黒色微粒子粉体の再分散性が良い事を確認した。

【0643】

（実施例I3）

中央から第1流体として、 NaBH_4 を水（脱酸素：0.1mg/l以下）に溶解した還元剤水溶液に、エーロゾルOTとデカンとオレイルアミン2mlとを混合したアルカン溶液を添加、混合して逆ミセル溶液（0.9% NaBH_4 /18.8%脱酸素水/12.7%エーロゾルOT/65.9%デカン/1.7%オレイルアミン）、を供給圧力/背圧力=0.10MPa/0.01MPa、回転数1000rpm、送液温度50で送液しながら、第2流体として三シュウ酸三アンモニウム鉄（ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ）と塩化白金酸カリウム（ K_2PtCl_4 ）を水（脱酸素）に溶解した金属塩水溶液に、エーロゾルOTとデカンとを混合したアルカン溶液を添加、混合して逆ミセル溶液（1.1% $\text{Fe}(\text{NH}_4)_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ /0.9% K_2PtCl_4 /18.9%脱酸素水/12.8%エーロゾルOT/66.3%デカン）を調製したものを10ml/minで処理用面1,2間に導入した。微粒子分散体を含む逆ミセル溶液である磁性流体が処理用面より吐出された。

10

【0644】

得られた逆ミセルを破壊するために、水：メタノール=1：1の混合溶液を添加して水相と油相とに分離した。油相側にナノ粒子が分散した状態が得られた。油相側を水：メタノール=3：1の混合溶液で5回洗浄した。

20

【0645】

その後、メタノールを添加してナノ粒子にフロキュレーションを起こさせて沈降させた。上澄み液を除去して、ヘプタンを添加して再分散した。さらに、メタノール添加による沈降とヘプタン分散との沈降分散を3回繰り返して、最後にヘプタンを添加して、水と界面活性剤との質量比（水/界面活性剤）が2のFePt（鉄白金合金）ナノ粒子分散液を調製した。

【0646】

得られたFePtナノ粒子分散液について、透析チューブを用いて不純物を除去し、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、この分散液中の鉄銅微粒子を観察した。そこから無作為に100個の粒子を選んで平均一次粒子径を測定したところ、4.0nmであった。

30

【0647】

（比較例I1）

0.3mol/L苛性ソーダ水溶液を、高速攪拌型分散機（商品名：クレアミックス、エム・テクニク社製）にて液温95、2000rpmで攪拌しながら、原料金属塩として塩化第二鉄六水和物、塩化コバルト六水和物、塩化ニッケル六水和物、及び塩化クロム六水和物を用い、0.25mol/lの Fe^{3+} 水溶液、0.10mol/lの Co^{2+} 水溶液、0.10mol/lの Ni^{2+} 水溶液、及び0.10mol/lの Cr^{3+} 水溶液を $\text{Fe}^{3+}:\text{Co}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{Cr}^{3+}=2:1:0.3:0.3$ になるように混合したものを導入した。黒色微粒子分散体である磁性流体が得られた。

40

【0648】

得られた黒色微粒子の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、体積平均粒子径は970nmであった。

【0649】

さらに、実施例I2と同様の方法で得られた黒色微粒子粉体を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機（商品名：クレアミックス、エム・テクニク社製）にて攪拌したところ、再び黒色微粒子分散物を得られたが、体積平均粒子径は真空乾燥前よりも大きく、

50

体積平均粒子径1640nmであった。

【0650】

磁性体微粒子を得る為に要したエネルギー量は、比較例に比べて上記実施例の方が体積平均粒子径が小さくなっているにもかかわらず全て十分の一以下となった。これより上記実施例の製造方法がエネルギー効率に優れている事がわかった。

【0651】

(J) 生体摂取物(分散)

以下に、本発明の生体摂取物を分散によって得るための操作について説明する。

【0652】

具体的には、対向して配設された近接・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間に、水系分散溶媒を第1流体(被処理流動体)として、脂溶性の薬理活性物質を含有する油相成分を第2流体(被処理流動体)として、各流体を、独立した状態を保持したまま各流体に対応する独立した経路を通じて、処理用面の間に導入して薄膜流体とし、その中で各流体を混合することにより所望の粒子径を有する微小粒子である生体摂取物を得る。この生体摂取物は、上記第1流体が連続相であり、この連続相中に上記第2流体が分散相として存在するO/W形の分散液として、上記処理用面の間から取り出される。また、界面活性剤を使用する場合、第1流体もしくは第2流体、または各流体の両方に適宜添加すれば良い。

10

【0653】

なお、ここでいう薬理活性物質とは、生物に対して生理作用ないしは薬理作用を発現する物質単体および化合物のことをいう。例えば、医薬品・医薬部外品、食品・食品添加物・健康食品・化粧品・ビタミン剤などに含まれる薬効成分を意味する。

20

【0654】

また、対向して配設された近接・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間に、油系分散溶媒を第1流体(被処理流動体)として、水溶性の薬理活性物質を含有する水相成分を第2流体(被処理流動体)として、各流体を、独立した状態を保持したまま各流体に対応する独立した経路を通じて、処理用面の間に導入して薄膜流体とし、その中で各流体を混合することにより所望の粒子径を有する微小粒子である生体摂取物を得る。この生体摂取物も上記と同様、上記第1流体が連続相であり、この連続相中に上記第2流体が分散相として存在するW/O形の分散液として、上記処理用面の間から取り出される。

30

【0655】

上記のように薄膜流体中で各流体の混合がなされるため、不均一な予備分散調製物を用いることなく、直接調製することが可能となり常に均一な混合場を与えるため、目的とする粒子径の生体摂取物を容易に得ることが出来る。

【0656】

上記のように、各流体が独立した状態を保持したまま処理用面の間に導入され、そこでできる薄膜流体中で各流体を混合させることができるので、従来必要であった予備混合工程を省略することができる。これにより、従来よりも低エネルギーで生体摂取物を得ることができる。

40

【0657】

なお、ここでいう各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。第3以上の流体を用いると、複合エマルション粒子や油相及び水相成分を含有するリポソームの製造時に有益である。

【0658】

生体摂取物の製造において、必要に応じて薬理活性物質以外に、分散相あるいは連続相に種々の物質を添加することができる。例えば、低分子ないし高分子の修飾物質、例えば、アミノ酸やペプチド、トランスフェリン、ガラクトースやマンノース等の糖類を、独立した経路より上記薄膜流体中に導入して上記各流体と混合することにより、生体摂取物の

50

表面を所望の修飾物質により安定化することができる。また、薬理活性物質についても、上記の組み合わせに限らず、分散相と連続相のいずれの流体に添加しても良く、場合によっては両方の流体に添加しても良い。

【0659】

上記の操作によって得られた生体摂取物の粒子径は、連続相と分散相の予備混合が不要となることから、不均一な混合粒子が発生することなく、また、均一にエネルギーが投下できるため、従来に比べて単一分散が可能である。また、第1処理用部と第2処理用部の間隔を自由に調節することにより、粒子径をコントロールすることができる。

【0660】

また、生体摂取物の製造にあたり、例えば図18(A)に示すように減圧ポンプQを用い、第1処理用部10と第2処理用部20の外側、すなわち被処理流動体の通過する流路の周囲を減圧状態(真空状態を含む)にし、エマルション化及びリボソーム化工程中の被処理流動体中に含まれている空気や溶存酸素などの気体、低沸点の有機溶剤、蒸気などを脱気、もしくは脱溶剤することも可能である。こうすると、処理用面間で混合し得られた生体摂取物を含む流体が、処理用面より噴霧状態で吐出するため、その流体の表面積が増大し、脱気・脱溶剤効率が非常に高い利点がある。このように脱気もしくは脱溶剤した処理物(生体摂取物)は長期安定性に優れている。

10

【0661】

生体摂取物であるリボソームの製造方法においては、分散相もしくは連続相の被処理流動体のうち少なくともどちらか一方に、天然及び合成リン脂質、それらの水素化誘導体及びそれらの混合物を一種以上含むものとする。

20

【0662】

上記リン脂質は具体的には、ホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルセリン、ホスファチジン酸、ホスファチジルグリセロール、ホスファチジルイノシトール、カルジオリピン、卵黄レシチン、大豆レシチン、水添卵黄レシチン、水添大豆レシチン等のグリセロリン脂質類、スフィンゴエミリン、セラミドホスホリルエタノールアミン、セラミドホスホリルグリセロール等から選ばれるスフィンゴリン脂質類、プラスマローゲン類、ジガラクトシルジグリセリド、ガラクトシルジグリセリド硫酸エステル等のグリセロ脂質類などが挙げられる。

【0663】

上記に加え、両親媒性化合物、イオン性及び非イオン性界面活性剤、スフィンゴ糖脂質(例えば、ガラクトシルセラミド、グリコシルセラミド、ガラクトシルセラミド硫酸エステル、ラクトシルセラミド、ガングリオシドG7、ガングリオシドG6、ガングリオシドG4)、生理学的胆汁酸塩(例えばコール酸ナトリウム、デヒドロコール酸ナトリウム、デオキシコール酸ナトリウム、グリココール酸ナトリウム及びタウロコール酸ナトリウム)、飽和及び不飽和脂肪酸または脂肪アルコール、エトキシ化脂肪酸または脂肪アルコール、及びそれらのエステル及びエーテル、アルキルアリアル ポリエーテルアルコール(例えばチロキサポール)、糖または糖アルコールと脂肪酸または脂肪アルコールとのエステル及びエーテル、アセチル化またはエトキシ化モノ 及びジグリセリド、合成生物分解性ポリマー(例えばポリオキシエチレン及びポリオキシプロピレンオキサイドのブロック共重合体)、エトキシ化ソルビタンエステルまたはソルビタンエーテル、アミノ酸、ポリペプチド及びタンパク質(例えばゼラチン及びアルブミン)、ステロール類(例えば植物ステロール、コレステロール、トコフェロール)を含んでも良い。

30

40

【0664】

生体摂取物の組成成分に不飽和脂肪酸を有する場合は、脂質の酸化を防止するため、処理用面に窒素ガスまたはアルゴンガスのような不活性の気体を導入し、その雰囲気中で処理を行うことが好ましい。例えば、第1処理用部と第2処理用部の外側、すなわち被処理流動体の通過する流路の周囲を上記不活性の気体で満たす。

【0665】

生体摂取物の製造において、連続相に使用する水系分散溶媒、あるいは分散相に使用する

50

る水相成分は、薬理的に許容される液体であれば良く、特に限定されるものではないが、水、緩衝液、エタノール、プロピレングリコール、ジメチルスルホキシド（DMSO）またはメチルイソブチルケトン（MIBK）、またはそれらの混合物などが挙げられる。これらのうち、水あるいは緩衝液が好ましい。

【0666】

生体摂取物の製造において、連続相に使用する油系分散溶媒、あるいは分散相に使用する油相成分は、大豆油、オリーブ油等の天然油の他、合成油を用いることができる。

【0667】

生体摂取物の製造において分散相成分に相転移温度を有するものを含む場合、処理用面の間でできる薄膜流体を相転移温度 + 5 ~ + 45 の温度範囲に調整し、その後、薄膜流体中で得られた生体摂取物を相転移温度以下に急冷することにより所望の生体摂取物を得る。急冷を行う理由は、製造した生体摂取物が凝集や合一、クリーミングを引き起こさない様にするためである。

10

【0668】

例えば、リン脂質の相転移温度は、ジミリストイルフォスファチジルコリンが 23 ~ 24、ジパルミトイルフォスファチジルコリンが 41.0 ~ 41.5、ジステアロイルフォスファチジルコリンが 54.1 ~ 58.0、水素添加大豆レシチンが約 53 である。

【0669】

なお、得られたリポソーム及びマイクロエマルジョン粒子は、好ましくは 0.45 μm、より好ましくは 0.22 μm のフィルターで無菌濾過することができる。

20

【0670】

また、本発明により得られたリポソーム及びマイクロエマルジョン粒子は、冷暗所（4）で一ヶ月以上、可視的凝集体の形成は確認されなかった。よって、本発明により得られたリポソーム及びマイクロエマルジョン粒子は安定性に優れる。なお、得られた生体摂取物の粒度分布における体積平均粒子径が 10 ~ 400 nm のものが、特に安定性に優れている。

【0671】

本発明により得る生体摂取物は、生体に摂取する事を目的とするものであれば特に限定されないが、例えば、薬剤カプセル、経皮吸収剤、経口剤、免疫アジュバンド、人口赤血球、人口血小板などの医薬品のように生体内で、何らかの効果を発現させるものや、ドラッグデリバリーシステムにおける薬物成分の運搬用物質、遺伝子導入ベクター、または化粧品のように皮膚に塗布するクリーム剤やローションおよび育毛・養毛剤、または食品や食品添加物、健康食品、香料などが挙げられる。

30

【0672】

このように、本発明における生体摂取物の製造方法は、これまで不可欠であった予備分散工程を不要とし、且つ、予備分散状態における各種薬物不均等配位や不均等熱履歴、不均等エネルギー投下量の影響を排除し、常に新しい混合場を与えるため均一な粒子径を得ることが可能となった。また、第1処理用部と第2処理用部の間隔を容易に自由に調節することが可能であるため、粒子径を自由にコントロールすることができる。これにより、作業工程を簡略化することができ、従来の方法に比べて、短時間で所望の粒子を得ることができ、エネルギー効率が良く、生産性が良い。

40

【0673】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。実施例 J1 ~ J4 及び J9 ~ J21 はリポソームに関するものであり、実施例 J5 ~ J8 はマイクロエマルジョン粒子に関するものである。

【0674】

以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処理装置の「第1導入部 d1 から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部 d2」から導入

50

される、前述の第2被処理流動体を指す。

【0675】

(実施例J1)

中央から第1流体として、20%トレハロース水溶液240gと10%マンニトール水溶液60gの混合液を85に加熱し、供給圧力/背圧力=0.13MPa/0.12MPa、回転数5000rpmで送液し、第2流体として、水素添加(水添)大豆レシチン12g、コレステロール6g、1,3-ブチレングリコール24g、パラベン1.2gを混合し、加熱溶解した液を第1処理用面1と第2処理用面2の間に導入し、吐出液が90ml/minとなるように混合した。処理時間は処理量300g当たり3.3minである。また、吐出液は各処理用部間より吐出後、急冷し35以下とした。

10

【0676】

上記、処理後溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は45.8nmであった。

【0677】

(実施例J2)

中央から第1流体として、20%トレハロース水溶液240gと10%マンニトール水溶液6gの混合液を85に加熱し、供給圧力/背圧力=0.11MPa/0.12MPa、回転数8000rpmで送液し、第2流体として、水添大豆レシチン12g、コレステロール6g、1,3-ブチレングリコール24g、パラベン1.2gを混合し、加熱溶解した液を第1処理用面1と第2処理用面2の間に導入し、吐出液が90ml/minとなるように混合した。処理時間は処理量300g当たり3.3minである。また、吐出液は各処理用部間より吐出後、急冷し35以下とした。

20

【0678】

上記、処理後溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は21.6nmであった。

【0679】

(実施例J3)

中央から第1流体として、20%トレハロース水溶液240gと10%マンニトール水溶液60gの混合液を85に加熱し、供給圧力/背圧力=0.14MPa/0.12MPa、回転数3000rpmで送液し、第2流体として、水添大豆レシチン12g、コレステロール6g、1,3-ブチレングリコール24g、パラベン1.2gを混合し、加熱溶解した液を第1処理用面1と第2処理用面2の間に導入し、吐出液が90ml/minとなるように混合した。処理時間は処理量300g当たり3.3minである。また、吐出液は各処理用部間より吐出後、急冷し35以下とした。

30

【0680】

上記、処理後溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は60.9nmであった。

40

【0681】

(実施例J4)

中央から第1流体として、20%トレハロース水溶液240gと10%マンニトール水溶液60gの混合液を85に加熱し、供給圧力/背圧力=0.14MPa/0.25MPa、回転数5000rpmで送液し、第2流体として、水添大豆レシチン12g、コレステロール6g、1,3-ブチレングリコール24g、パラベン1.2gを混合し、加熱溶解した液を第1処理用面1と第2処理用面2の間に導入し、吐出液が30ml/minとなるように混合した。また、吐出液は各処理用部間より吐出後、急冷し35以下とした。

【0682】

上記、処理後溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔日機装(株)製

50

の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0) を用いて測定したところ、平均粒子径 (体積) は 3 6 . 8 n m であった。

【 0 6 8 3 】

(比較例 J 1)

水添大豆レシチン 10.5 g、コレステロール 5.25 g、1,3-ブチレングリコール 2 1 g、パラベン 1.05 g を加熱溶解した液に 2 0 % トレハロース水溶液 210 g と 1 0 % マンニトール水溶液 52.5 g を加え、8 5 に温調後、ホモジナイザー (エム・テック製クレアミックス W モーション) でローター 1 8 0 0 0 r p m / スクリーン 1 7 0 0 0 r p m、1 0 m i n 処理し、その後ローター / スクリーン各 6 0 0 0 r p m にて 3 5 まで急冷した。

【 0 6 8 4 】

上記、処理後溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置 [日機装 (株) 製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0] を用いて測定したところ、平均粒子径 (体積) は 6 3 . 8 n m であった。

【 0 6 8 5 】

(比較例 J 2)

水添大豆レシチン 10.5 g、コレステロール 5.25 g、1,3-ブチレングリコール 2 1 g、パラベン 1.05 g を加熱溶解した液に 2 0 % トレハロース水溶液 210 g、1 0 % マンニトール水溶液 52.5 g を加え、ホモジナイザー (クレアミックス) 8000rpm にて粗分散後、乳化・分散機 (エム・テック製 SS5) で回転数 5000 r p m、8 5 にて処理し、吐出液が 3 0 m l / m i n となるようにした。

【 0 6 8 6 】

上記、処理後溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置 [日機装 (株) 製の商品名マイクロトラック U P A 1 5 0] を用いて測定したところ、平均粒子径 (体積) は 56.8 n m であった。

【 0 6 8 7 】

【 表 1 7 】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
回転数[rpm]	5000	8000	3000	5000	18000/17000	5000
処理時間[min]	3.3	3.3	3.3	10	10	10
粒子径D ₅₀ [nm]	45.8	21.6	60.9	36.8	63.8	56.8
エネルギー投下率[-]	0.074	0.351	0.019	0.257	1	0.93

注意：処理量はすべて 300g とし、組成最終濃度を一定とした。

実施例 1 ~ 4 の処理時間は 300g 処理するのに要した時間とした。

【 0 6 8 8 】

表 1 7 に示すように (なお、表中の実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 は、それぞれ上記実施例 J 1 ~ J 4 及び比較例 J 1 ~ J 2 と読み替えるものとする)、リポソーム化に要したエネルギー量は、比較例 J 1 に比べて、本発明の実施例 J 1 で約 14 分の 1、実施例 J 2 で約 3 分の 1、実施例 J 3 で約 5 3 分の 1、実施例 J 4 で約 4 分の 1 となった。また、比較例 J 2 に比べ、本発明の実施例 J 1 で約 13 分の 1、実施例 J 2 で約 3 分の 1、実施例 J 3 で約 49 分の 1、実施例 J 4 で約 4 分の 1 となった。これより、上記実施例の製造方法がエネルギー効率に優れていることがわかる。

【 0 6 8 9 】

(実施例 J 5)

中央から第 1 流体として、注射用水 8 5 3 . 5 g に濃グリセリン 2 2 . 1 g と pH 調整剤 (水酸化ナトリウム水溶液) を混合した溶液を供給圧力 / 背圧力 = 0 . 0 2 0 M P a / 0 . 0 1 M P a、回転数 1 0 0 0 r p m で送液し、第 2 流体として、精製オリーブ油 1 0 0 g と高度精製卵黄レシチン 1 8 g、オレイン酸 2 . 4 g の混合液にプロスタグランジン E1 5 m g を加えてさらに攪拌溶解した液を第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 の間に導入し、吐

10

20

30

40

50

出液が50ml/minとなるように混合した。処理時間は処理量300g当たり6minである。

【0690】

上記、処理後溶液を、レーザー回折・散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔SIMAZU製の商品名SALD-7000〕を用いて測定したところ、平均粒子径（体積）は70.4nmであった。

【0691】

（実施例J6）

中央から第1流体として、注射用水853.5gに濃グリセリン22.1gとpH調整剤（水酸化ナトリウム水溶液）を混合した溶液を供給圧力/背圧力=0.010MPa/0.01MPa、回転数2000rpmで送液し、第2流体として、精製オリーブ油100gと高度精製卵黄レシチン18g、オレイン酸2.4gの混合液にプロスタグランジンE15mgを加えてさらに攪拌溶解した液を第1処理用面1と第2処理用面2の間に導入し、吐出液が50ml/minとなるように混合した。処理時間は処理量300g当たり6minである。

10

【0692】

上記、処理後溶液を、レーザー回折・散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔SIMAZU製の商品名SALD-7000〕を用いて測定したところ、平均粒子径（体積）は38.3nmであった。

【0693】

（実施例J7）

中央から第1流体として、注射用水853.5gに濃グリセリン22.1gとpH調整剤（水酸化ナトリウム水溶液）を混合した溶液を供給圧力/背圧力=0.015MPa/0.01MPa、回転数1500rpmで送液し、第2流体として、精製オリーブ油100gと高度精製卵黄レシチン18g、オレイン酸2.4gの混合液にプロスタグランジンE15mgを加えてさらに攪拌溶解した液を第1処理用面1と第2処理用面2の間に導入し、吐出液が50ml/minとなるように混合した。処理時間は処理量300g当たり6minである。

20

【0694】

上記、処理後溶液を、レーザー回折・散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔SIMAZU製の商品名SALD-7000〕を用いて測定したところ、平均粒子径（体積）は68.5nmであった。

30

【0695】

（実施例J8）

中央から第1流体として、注射用水853.5gに濃グリセリン22.1gとpH調整剤（水酸化ナトリウム水溶液）を混合した溶液を供給圧力/背圧力=0.040MPa/0.01MPa、回転数1500rpmで送液し、第2流体として、精製オリーブ油100gと高度精製卵黄レシチン18g、オレイン酸2.4gの混合液にプロスタグランジンE15mgを加えてさらに攪拌溶解した液を第1処理用面1と第2処理用面2の間に導入し、吐出液が100ml/minとなるように混合した。処理時間は処理量300g当たり3minである。

40

【0696】

上記、処理後溶液を、レーザー回折・散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔SIMAZU製の商品名SALD-7000〕を用いて測定したところ、平均粒子径（体積）は70.1nmであった。

【0697】

（比較例J3）

注射用水257.08gに濃グリセリン6.65gを加えて攪拌混合した。これとは別に精製オリーブ油30.12g、高度精製卵黄レシチン5.42g、オレイン酸0.73gを攪拌溶解し、これにプロスタグランジンE1 1.5mgを加え、さらに攪拌溶解した

50

。これを先に調整した注射用水とグリセリン混液に加え、ホモジナイザー（エム・テクニク製クレアミックスWモーション）でローター18000rpm/スクリーン17000rpmで10min処理し、水酸化ナトリウムでpH約5に調整し、プロスタグランジンE1の脂肪乳剤を得た。

【0698】

上記、処理後溶液を、レーザー回折・散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔SIMAZU製の商品名SALD-7000〕を用いて測定したところ、平均粒子径（体積）は117.3nmであった。

【0699】

（比較例J4）

注射用水257.08gに濃グリセリン6.65gを加えて攪拌混合した。これとは別に精製オリーブ油30.12g、高度精製卵黄レシチン5.42g、オレイン酸0.73gを攪拌溶解し、これにプロスタグランジンE1 1.5mgを加え、さらに攪拌溶解した。これを先に調整した注射用水とグリセリン混液に加え、乳化・分散機（エム・テクニク製SS5）で回転数5000rpmで6min処理し、吐出液が50ml/minとなるようにした。その後、水酸化ナトリウムでpH約5に調整し、プロスタグランジンE1の脂肪乳剤を得た。

【0700】

上記、処理後溶液を、レーザー回折・散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔SIMAZU製の商品名SALD-7000〕を用いて測定したところ、平均粒子径（体積）は109.5nmであった。

【表18】

	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例3	比較例4
回転数[rpm]	1000	2000	1500	1500	18000/17000	5000
処理時間[min]	6	6	6	3	10	6
粒子径D ₅₀ [nm]	70.4	38.3	68.5	70.1	117.3	109.5
エネルギー投下率[-]	0.05	0.40	0.17	0.08	1	0.56

注意：処理量はすべて300gとし、組成最終濃度を一定とした。

実施例5～8の処理時間は300g処理するのに要した時間とした。

【0701】

表18に示すように（なお、表中の実施例5～8及び比較例3～4は、それぞれ上記実施例J5～J8及び比較例J3～J4と読み替えるものとする）、マイクロエマルジョン化に要したエネルギー量は、比較例J3にくらべて、本発明の実施例J5で約20分の1、実施例J6で約3分の1、実施例J7で6分の1、実施例J8で13分の1となった。また、比較例J4にくらべて、本発明の実施例J5で約11.2分の1、実施例J6で約1.4分の1、実施例J7で3.3分の1、実施例J8で7.0分の1となった。これより、上記実施例の製造方法がエネルギー効率に優れていることがわかる。

【0702】

（実施例J9～J21）

次に、投入温度と処理後の冷却温度の違いによる生体摂取物の粒子径の違いを検証した。

【0703】

1.2g水素添加大豆レシチンを10g大豆油に分散させた液を油相とし、25gグリセリンを863g精製水に溶解させた液を水相とし、表19の条件にて処理を行った（なお、表中の実施例9～21は、上記実施例J9～J21と読み替えるものとする）。図1（A）に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2の間に行える、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する処理装置を用いて油相を薄膜中で水相と合流させ、薄膜中で均一混合しながら乳化・分散を行う。

【表 19】

	投入温度 [°C]	冷却温度 [°C]	回転数 [rpm]	吐出量 [g/min]
実施例9	40	35	5000	30
実施例10	53	35		
実施例11	58	35		
実施例12	68	35		
実施例13	78	35		
実施例14	98	35		
実施例15	100	35		
実施例16	68	25		
実施例17	68	40		
実施例18	58	50		
実施例19	68	50		
実施例20	98	50		
実施例21	100	50		

* 水素添加大豆レシチンの相転移温度は約53°C。

【0704】

粒子径の測定結果を表20に記す（なお、表中の実施例9～21は、上記実施例J9～J21と読み替えるものとする）。

【表 20】

	粒子径D ₅₀ [nm]
実施例9	568.7
実施例10	263.5
実施例11	84.6
実施例12	72.9
実施例13	78.5
実施例14	69.4
実施例15	326.8
実施例16	70.8
実施例17	139.6
実施例18	385.7
実施例19	368.9
実施例20	376.9
実施例21	584.3

【0705】

(K) 樹脂微粒子

以下に、本発明における樹脂微粒子の生成を説明する。

【0706】

この樹脂微粒子の生成は、図1(A)に示す装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間で強制的に均一混合しながらなされる。

【0707】

まず、一つの流路である第1導入部d1より、第1流体として水性溶媒を少なくとも1種類含む流体を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1, 2間に導入して、この処理用面間に第1流体膜を作る。

【0708】

次いで別流路である第2導入部d2より、第2流体として樹脂に対して溶解性及び相溶性である溶媒に少なくとも1種類の樹脂を溶解、好ましくは分子分散させた流体を、上記処理用面1, 2間に作られた第1流体膜に直接導入する。

【0709】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を固定された処理用面1, 2間にて薄膜流体ができる。そして、この薄膜流体中で第1流体と第2流体とが合流して薄膜流体となる。その薄膜流体中で第1流体と第2流体とが合流して混合され、析出あるいは乳化により樹脂微粒子が生成する。なお、通常は第1流体もしくは第2流体に界面活性剤を加えておき、樹脂微粒子を水相中に分散させた樹脂微粒子水分散体を得る。また、本発明の場合、樹脂の転相を伴っても伴わなくてもよい。

10

【0710】

また、上記の「乳化」には、上記処理用面間の薄膜流体中にて第1流体と第2流体とが合流して、薄膜流体中で溶解(分子分散)した樹脂を乳化する事により、樹脂エマルジョン粒子を作製する工程を含む。作製された樹脂エマルジョン粒子が樹脂微粒子そのものである場合、もしくは樹脂エマルジョン粒子を含む流体を脱溶剤する事により樹脂エマルジョン粒子を取り出した場合、この樹脂エマルジョン粒子により樹脂微粒子の水分散体及び樹脂微粒子を得る事もできる。

20

【0711】

なお、処理用面1, 2間にて上記樹脂微粒子の生成を行うことが出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。

【0712】

得られる樹脂微粒子の粒子径や単分散度の制御は、処理用面1, 2の回転数や処理用面1, 2間の距離、及び、薄膜流体の流速や温度又は原料濃度等を変えることにより調節することができる。このように、これまでの反応方法によって得られた樹脂微粒子よりも体積平均粒子径が小さく、単分散の樹脂微粒子を得ることができる。また、連続的に効率良く樹脂微粒子を得ることができ、製造効率も良く、大量生産に対応できる。また、本発明の処理装置は、必要な生産量に応じて一般的なスケールアップ概念を用いて機体の大型化が可能である。また、樹脂微粒子が低エネルギーで均一に得られる。

30

【0713】

樹脂を溶解、分子分散させる溶媒としては、樹脂に対して溶解性もしくは相溶性を示せば特に限定されないが、具体的な溶媒として、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。

【0714】

本発明に用いる水性溶媒としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール(メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)などが挙げられる。

40

【0715】

また上記樹脂に対して溶解性及び相溶性である溶媒に樹脂を溶解、もしくは分子分散させた流体の代わりに、溶融樹脂を少なくとも1種含む流体を用いても良い。つまり、薄膜流体中で溶融樹脂を乳化・分散し、その後、樹脂を固体化しても実施できる。ここで樹脂が溶融するとは、例えば結晶性樹脂の場合には融点以上の温度に加温した場合に、液状の流体としての性質を示すことをいう。また、非晶質の樹脂の場合には樹脂を加温し、樹脂の粘度が下がり始め、樹脂が流体としての挙動を示すようになること、目安としてはガラス転移点以上の温度となることを言う。その際、樹脂の溶融は樹脂のみで行っても良いし

50

、樹脂に対して溶解性及び相溶性のない溶媒中で行ってもよい。また、樹脂の固化とは溶融と逆の意味を示す。これにより、溶融樹脂について、直前に加温して溶融させ、乳化・分散処理後に即冷却が行えるため、短時間で処理でき、樹脂に対する熱履歴（＝（温度×時間）の総和）を実質的に小さく出来るため、樹脂の加水分解のリスクを低減できる。さらにそのため、乳化・分散処理温度を従来の製造方法より高められる。そのため、樹脂粘度をより低下させて乳化・分散処理でき、結果、低エネルギーで目的とする粒度分布を得られる。また、高温にて溶融樹脂を析出あるいは乳化・分散する場合にも、その保有量が小さいことから装置を小型化でき、取り扱い易く安全性も高い。

【0716】

さらに、本発明の樹脂微粒子水分散体の製造方法によれば、これまでの技術では樹脂の粒子を順次細分化するために不可欠であった、樹脂と水性溶媒の予備混合工程を省略できる。つまり、本発明では上記処理用面1, 2間への上記流体の導入に先立って、樹脂を粗大な粒子の状態と水性溶媒に分散した状態とするように樹脂と水性溶媒とをあらかじめ混合しておく予備混合工程を必要とせず、各流体をそのまま装置に導入できる。そのため、工程の簡略化はもとより、同時に、工程の複雑化による収率の低減を回避でき、予備混合時に発生する樹脂の熱履歴を省略でき、樹脂の加水分解リスクを低減できる等の利点がある。なお、上記処理用面1, 2間への上記流体の導入に先立って、第1流体、第2流体の各々の単位で樹脂と水性溶媒の一部とを混合しておくことは上記の「予備混合」に該当しない。これは、樹脂に流体としての挙動を持たせるための処理であり、従来のように樹脂の粒子を順次細分化していくための処理に当たらないからである。

【0717】

ただし、本願発明に係る製造方法は予備混合工程を完全に排除するものではない。よって、場合によっては従来と同様の予備混合工程を設けても良い。

【0718】

また、上記処理用面間を冷却又は加温することで所望の樹脂微粒子を得ることができる。特に、第1処理用面1と第2処理用面2とで温度差を設けた場合は、薄膜流体中で対流を発生させることができるため、これにより、各処理用面1, 2間での強制的な均一混合を更に促進させることができるという利点がある。

【0719】

また、目的に応じて処理用面間に紫外線（UV）を照射してもかまわない。

【0720】

さらに上記析出あるいは乳化・分散処理を減圧または真空状態を確保できる容器内で行い、処理後流体（樹脂微粒子水分散体）が吐出される2次側を減圧または真空状態とすることで、上記薄膜流体中での各流体の合流により発生するガス並びに上記流体中に含まれるガスの脱気、もしくは上記流体の脱溶剤を行える。それにより、析出あるいは乳化・分散処理とほぼ同時に脱溶剤処理を行う場合にも、処理用面間における樹脂微粒子を含む流体が、処理用面より噴霧状態で吐出するため、その流体の表面積が増大し、脱溶剤効率が非常に高い。そのためこれまでよりも簡単に、実質1工程で析出あるいは乳化・分散処理と脱溶剤処理が行える。

【0721】

また、上記析出あるいは乳化・分散処理を温調できる容器内で行うことで、例えば吐出された直後の処理後流体（樹脂微粒子水分散体）を冷却し、溶融樹脂の固化処理を行うことができる。それにより、析出あるいは乳化・分散により得られた樹脂微粒子を微粒子として安定な温度域、つまり、上記の融点以下、もしくはガラス転移点以下まで迅速に冷却することができる。また、容器内を加温することにより、上記脱溶剤処理及び脱気処理の効率を向上させることもできる。

【0722】

上記樹脂としては、いかなる樹脂であっても使用できるが、具体的には、ビニル重合系熱可塑性樹脂（スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ハロゲン含有樹脂、ビニルエステル系樹脂又はその誘導体など）、縮合系熱可塑性樹脂（ポリエステル系

10

20

30

40

50

樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ(チオ)エーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリイミド系樹脂など)、天然物由来樹脂(セルロースエステル系樹脂など)、エポキシ系樹脂などが例示できる。これらの樹脂は単独で又は二種以上組み合わせで使用できる。また、上記樹脂は結晶性であっても非晶質であってもどちらでも実施できる。

【0723】

スチレン系樹脂としては、スチレン系単量体(スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなど)の単独又は共重合体(ポリスチレン、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン- α -メチルスチレン共重合体など)、スチレン系単量体と共重合性単量体との共重合体(スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体(MS樹脂など)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体などのブロック共重合体、ゴム成分の存在下で少なくともスチレン系単量体をグラフト重合したグラフト重合体(耐衝撃性ポリスチレン(HIPS、又はゴムグラフトポリスチレン系樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)、前記ABS樹脂のブタジエンゴムBに代えて、エチレンプロピレンゴムE、アクリルゴムA、塩素化ポリエチレンC、酢酸ビニル重合体などのゴム成分を用いたグラフト共重合体(AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂などのAXS樹脂)、上記ABS樹脂のアクリロニトリルに代えて、(メタ)アクリル系単量体(メタクリル酸メチルなど)を用いたグラフト共重合体(メタクリル酸メチル-ブタジエンゴム-スチレン共重合体(MBS樹脂)など)などが挙げられる。

10

20

【0724】

オレフィン系樹脂としては、C2-6オレフィンの単独又は共重合体、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ(メチルペンテン-1)などのオレフィンの単独又は共重合体、オレフィンと共重合性単量体との共重合体(エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体など)が挙げられる。

【0725】

アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル系単量体((メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸C1-18アルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリロニトリルなど)の単独又は共重合体、例えば、ポリ(メタ)アクリル酸メチルなどのポリ(メタ)アクリル酸エステル、メタクリル酸メチル-(メタ)アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体、メタクリル酸メチル-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-スチレン共重合体(MS樹脂など)などが挙げられる。

30

【0726】

ハロゲン含有樹脂としては、例えば、ポリ塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン系樹脂、フッ素樹脂などが挙げられる。ビニルエステル系樹脂又はその水不溶性誘導体としては、例えば、カルボン酸ビニルエステルの単独又は共重合体(ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体など)、これらのケン化物(ケン化度50%以下のポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのビニルアルコール系樹脂)、ケン化物(ビニルアルコール系樹脂)からの誘導体(例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラールなどのポリビニルアセタール系樹脂など)などが挙げられる。

40

【0727】

ポリエステル系樹脂としては、ジカルボン酸成分、ジオール成分、オキシカルボン酸、ラクトン類を用いた種々の樹脂、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリ(トリメチレンテレフタレート)、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキシルジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートなどのポリC2-6アルキレン-アリレート系樹脂、C2-6

50

アルキレン - アリレート単位を主成分（例えば、50重量%以上）として含むコポリエステル（例えば、共重合成分が、オキシアルキレン単位を有するポリオキシC2-4アルキレンジオールやC6-12の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸などの非対称性芳香族ジカルボン酸などのコポリエステル）、ポリアリレート系樹脂、液晶性ポリエステルなどの芳香族ポリエステル系樹脂；ポリC2-6アルキレン - オギザレート、ポリC2-6アルキレン - サクシネート、ポリC2-6アルキレン - アジペートなどのポリ（C2-6アルキレングリコール - C2-10脂肪族ジカルボン酸エステル）、ポリオキシカルボン酸系樹脂（例えば、ポリグリコール酸やポリ乳酸、グリコール酸 - 乳酸共重合体など）、ポリラクトン系樹脂（例えば、ポリカプロラクトンなどのポリC3-12ラクトン系樹脂など）、これらのコポリエステル（例えば、ポリカプロラクトン - ポリブチレンサクシネート共重合樹脂など）などが挙げられる。ポリエステル系樹脂はウレタン結合を含んでいてもよい。さらに、ポリエステル系樹脂は生分解性を有していてもよい。

【0728】

ポリアミド系樹脂、例えば、脂肪族ポリアミド系樹脂（例えば、ポリアミド46、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド1010、ポリアミド1012、ポリアミド1212など）、コポリアミド（例えば、ポリアミド6/11、ポリアミド6/12、ポリアミド66/11、ポリアミド66/12など）；脂環式ポリアミド系樹脂；芳香族ポリアミド系樹脂などが挙げられる。ポリアミド系樹脂のジカルボン酸成分はダイマー酸単位を含んでいてもよい。さらに、ポリアミド系樹脂は生分解性を有していてもよい。

【0729】

ポリウレタン系樹脂としては、例えば、ジイソシアネート類（ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類又はその水添ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類又はその水添ジイソシアネート類など）と、ポリオール類（例えば、ポリエステルポリオール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなど）と、必要により鎖伸長剤との反応により得られるポリウレタン系樹脂が例示できる。

【0730】

ポリ（チオ）エーテル系樹脂としては、例えば、ポリオキシアルキレン系樹脂（安定化されたポリオキシメチレングリコール又はホモ又はコポリアセタール系樹脂、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールなどのポリオキシC1-4アルキレンジオール）、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンエーテルケトン系樹脂、ポリスルフィド系樹脂（ポリフェニレンスルフィド又はその共重合体などのポリチオエーテル系樹脂）、ポリエーテルケトン系樹脂（ポリエーテルエーテルケトン系樹脂を含む）などが含まれる。

【0731】

ポリカーボネート系樹脂としては、ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂などのビスフェノール類をベースとする芳香族ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートなどの脂肪族ポリカーボネートなどが含まれる。

【0732】

ポリスルホン系樹脂としては、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリールスルホン樹脂などが例示できる。ポリイミド系樹脂としては、ポリエーテルイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリベンズイミダゾール系樹脂などが例示できる。

【0733】

セルロース誘導体としては、セルロースエステル類（例えば、セルロースジアセテート、セルローストリアセテートなどのセルロースアセテート（酢酸セルロース）、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セル

10

20

30

40

50

ロースアセテートブチレートなどのアシルセルロース；セルロースの無機酸エステルなど）、セルロースカーバメート類（セルロースフェニルカーバメートなど）などが挙げられる。なお、必要であれば、水不溶性セルロースエーテル類として、例えば、エチルセルロース、イソプロピルセルロース、ブチルセルロースなどのアルキルセルロース；ベンジルセルロースなどのアラルキルセルロース；シアノエチルセルロースなどを用いてもよい。

【0734】

熱可塑性樹脂には、熱可塑性エラストマー（例えば、ポリアミド系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリスチレン系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー、ポリ塩化ビニル系エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーなど）、熱可塑性シリコン樹脂、天然樹脂又はその誘導体なども含まれる。

10

【0735】

エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド（19）の開環重合物、ポリエポキシド（19）と活性水素基含有化合物（D）〔水、ポリオール〔前記ジオール（11）および3価以上のポリオール（12）〕、ジカルボン酸（13）、3価以上のポリカルボン酸（14）、ポリアミン（16）、ポリチオール（17）等〕との重付加物、またはポリエポキシド（19）とジカルボン酸（13）または3価以上のポリカルボン酸（14）の酸無水物との硬化物などが挙げられる。

【0736】

これらの樹脂のうち、例えば、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、ハロゲン含有樹脂、ビニルエステル系樹脂又はその誘導体（ポリビニルアセタール系樹脂など）、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリ（チオ）エーテル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリイミド系樹脂、及びセルロースエステル系樹脂（酢酸セルロース系樹脂など）、エポキシ樹脂が好ましい。また、生分解性樹脂、例えば、脂肪族ポリエステル系樹脂（例えば、ポリ乳酸系樹脂やポリC3-12ラクトン系樹脂など）、ポリエステルアミドなどの生分解性ポリエステル系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、前記セルロース誘導体も好ましい。

20

【0737】

また、上記樹脂が、着色剤を含む樹脂混練物であっても実施できる。

【0738】

着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエローS、ハンザイエロー（10G、5G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエローL、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、バラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リゾールファストスカーレットG、プリリアントファストスカーレット、プリリアントカーミンBS、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL、F4RH）、ファストスカーレットVD、バルカンファストルピンB、プリリアントスカーレットG、リゾールルピンGX、パーマネントレッドF5R、プリリアントカーミン6B、ボグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームパーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストス

30

40

50

カイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサンバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジंकグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。

【0739】

さらに、上記流体の少なくとも1種類の流体に分散剤を含んでも実施できる。分散剤としては、特に限定されないが、水性溶媒の場合にはポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、水溶性アクリル系樹脂、水溶性スチレン系樹脂、ポリビニルピロリドン、セルロースエーテル系樹脂などの水溶性樹脂やオリゴ糖類を含む水溶性糖組成物が挙げられ、その他の溶媒の場合であっても公知の界面活性剤が使用可能であり、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の中から選ばれる分散安定剤を用いることができる。これらの界面活性剤は2種以上を併用してもよい。

10

【0740】

カチオン性界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイドなどが挙げられる。

20

【0741】

アニオン性界面活性剤の具体例としては、スルホン酸塩（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アリールアルキルポリエーテルスルホン酸ナトリウム、3,3-ジスルホンジフェニル尿素-4,4-ジアゾ-ビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2,5,5-テトラメチル-トリフェニルメタン-4,4-ジアゾ-ビス-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウムなど）、硫酸エステル塩（ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウムなど）、脂肪酸塩（オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムなど）などが挙げられる。

30

【0742】

ノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドとポリエチレンオキサイドの組み合わせ、ポリエチレングリコールと高級脂肪酸とのエステル、アルキルフェノールポリエチレンオキサイド、高級脂肪酸とポリエチレングリコールのエステル、高級脂肪酸とポリプロピレンオキサイドのエステル、ソルビタンエステル等をあげることができる。

【0743】

カルボキシル基を導入したポリエステル樹脂などの水分散体を作製する場合、上記流体に分散体の中和による安定化のために、分散体表面のカルボキシル基などの極性基の一部、あるいは全部を上記流体に含んでも実施できる。

40

【0744】

上記中和に使用できる塩基性物質としては、例えば、アンモニアやトリエチルアミンに代表されるアミン化合物、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどに代表される無機塩基類を挙げることができる。

【0745】

上記アミン化合物としては、具体的には、アンモニア、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノ-n-プロピルアミン、ジメチル-n-プロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタ

50

ノールアミン、またはトリエタノールアミンをはじめ、N - メタノールアミン、N - アミノエチルエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン、またはN, N - ジメチルプロパノールアミンなどを挙げることができる。特に好ましいのは、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン、またはN, N - ジメチルプロパノールアミンなどである。また、これらのアミン化合物を2種以上併用しても良い。

【0746】

また、得られた樹脂を電子写真用トナーに用いる場合等には、上記樹脂微粒子の製造方法における流体に、上記着色剤や帯電制御剤、離型剤、外添剤、磁性キャリア、導電粉の内、少なくとも1種類を含む流体を用いても実施できる。

10

【0747】

離型剤としてはワックスを用いることが好ましい。ワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18 - オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などのカルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。

20

【0748】

帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。

【0749】

具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP - 51、含金属アゾ染料のボントロンS - 34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE - 82、サリチル酸系金属錯体のE - 84、フェノール系縮合物のE - 89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP - 302、TP - 415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP 2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP 2036、コピーチャージNX VP 434（以上、ヘキスト社製）、LRA - 901、ホウ素錯体であるLR - 147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

30

【0750】

外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ペンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

40

【0751】

この他、高分子系微粒子例えばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げら

50

れる。このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコンオイル、変性シリコンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

【0752】

磁性キャリアとしては、鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂等があげられる。

10

【0753】

導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。

【0754】

さらに上記樹脂微粒子の製造方法における流体に、銀ナノ粒子を含む流体を用いても実施できる。これによって銀ナノ粒子を樹脂構造内に均一に分散させた、銀微粒子含有樹脂微粒子が作製でき、樹脂製品へ抗菌効果を付与できる。

【0755】

このようにして、体積平均粒子径が1~10000nm、好ましくは10~800nm、より好ましくは40~500nmの樹脂微粒子の分散液(懸濁液)を作製することができる。

20

【0756】

なお前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあつては、例えば各導入部から、樹脂の溶液、界面活性剤溶液、着色剤をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各溶液の濃度や圧力を個々に管理することができ、樹脂微粒子が生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であつて、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

【0757】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

30

【0758】

図1(A)に示す、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間でできる、薄膜流体中で均一に攪拌・混合する反応装置を用いて、樹脂を溶液あるいは水分散体としたものを薄膜中で水性溶媒と合流させ、薄膜中で均一混合させる。

【0759】

尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。また、ここでの「部」は「重量部」のことである。

40

【0760】

(体積平均粒子径)

粒度分布は、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定し、体積平均粒子径を採用した。

【0761】

(実施例K1)

攪拌機、蒸留塔、温度計および窒素導入管を取り付けたガラス製4つ口フラスコに、ネオペンチルグリコール8モル、エチレングリコール4モル、テレフタル酸8モルの比率で

50

仕込んだ。これをマントルヒーター中、窒素気流下にて180℃まで昇温し、そこで酸およびアルコール成分の総仕込量に対して0.14%の重合開始剤(チタンテトラブトキシド)を加え、攪拌しながら加熱することにより反応させた。反応の進行は、酸価を測定することにより追跡し、所定の酸価に達した時点で反応を終了させて、重量平均分子量が650、T_gが56℃、T_mが103℃、酸価が3.2のポリエステル樹脂を得た。

【0762】

中央から第1流体として水性溶媒(1%ドデシル硫酸ナトリウム水溶液)を、供給圧力/背圧力=0.20MPa/0.01MPa、回転数500 rpmで送液しながら、第2流体として、上記のポリエステル樹脂を用いた5%ポリエステル樹脂酢酸エチル溶液を10ml/minで処理用面1, 2間に導入し、吐出流量が30g/minとなるように混合した。体積平均粒径45.2nmのポリエステル樹脂微粒子分散体を得た。

10

【0763】

(実施例K2~K4)

実施例K2~K4については、実施例K1と同様のポリエステル樹脂酢酸エチル溶液と水性溶媒を用いて、回転数、供給圧力、吐出流量を変化させてポリエステル樹脂微粒子分散体を得た。

【0764】

(実施例K5)

中央から第1流体として水性溶媒(1%ドデシル硫酸ナトリウム/0.5%ポリビニルアルコール水溶液)を、供給圧力/背圧力=0.60MPa/0.45MPa、回転数500 rpmで送液しながら、第2流体としてポリエステル樹脂(重量平均分子量16,000、軟化温度=105℃)210gをイオン交換水490g中に混合し(なお、この「混合」は従来の「予備混合」には該当しない)、そのポリエステル樹脂水分散体を150℃まで導入直前で加温し、樹脂を軟化させたのち(30%軟化ポリエステル樹脂水分散体)その軟化ポリエステル樹脂水分散体を10ml/minで処理用面1, 2間に導入した。体積平均粒径63.1nmのポリエステル樹脂微粒子分散体を得た。

20

【0765】

(実施例K6~K8)

実施例K6~K8については、実施例K5と同様のイオン交換水中の軟化させたポリエステル樹脂(軟化ポリエステル樹脂水分散体)と水性溶媒を用いて、回転数、供給圧力、吐出流量を変化させてポリエステル樹脂微粒子分散体を得た。

30

【0766】

(実施例K9)

中央から第1流体として水性溶媒(0.7%スルホコハク酸ジイソオクチルナトリウム(商品名:AOT、和光純薬社製)/脱イオン水99.3%溶液)を、供給圧力/背圧力=0.15MPa/0.01MPa、回転数1000 rpmで送液しながら、第2流体として0.4%ポリスチレン(PS)(商品名:Polystyrene、アルドリッチ(Aldrich)社製)/テトラヒドロフラン(THF)99.6%溶液(「PS溶液」とも呼ぶ)を10ml/minで処理用面1, 2間に導入し、吐出流量が20g/minとなるように混合・乳化して、体積平均粒径58.3nmのポリスチレン樹脂微粒子分散体を得た。

40

【0767】

(実施例K10~K12)

実施例K10~K12については、実施例K9と同様のPS溶液と水性溶媒を用いて、回転数、供給圧力、吐出流量を変化させてポリスチレン樹脂微粒子分散体を得た。

【0768】

(比較例)

実施例K1と同様のポリエステル樹脂酢酸エチル溶液と水性溶媒を用い、前記ポリエステル樹脂酢酸エチル溶液を、クレアミックス(エム・テクニク社製)を用いて上記水性溶媒中に懸濁させてポリエステル樹脂微粒子分散体を形成した。この時クレアミックスの回転数は20000rpmで30分間攪拌を行った。体積平均粒径105.4nmの

50

ポリエステル樹脂微粒子分散液を得た。

【0769】

上記の結果を表21に示す（なお、表中の実施例1～12及び比較例1は、それぞれ上記実施例K1～K12及び比較例K1と読み替えるものとする）。

【表21】

実施例	第1流体	第2流体	回転数	供給圧力	吐出流量	体積平均一次粒子径
			[rpm]	[MPaG]	[g/min]	[nm]
1	1%ドデシル硫酸ナトリウム/水溶液	5%ポリエステル樹脂酢酸エチル溶液	500	0.2	30	45.2
2				0.4	50	66.5
3			0.4	50	32.1	
4				50	29.9	
5	1%ドデシル硫酸ナトリウム/0.5%ポリビニルアルコール水溶液	30%軟化ポリエステル樹脂水分散液	500	0.6	50	63.1
6			1000			44.8
7			2000			53.1
8			3000			74.1
9	0.7%AOT/脱イオン水99.3%溶液	0.4%ポリスチレン/テトラヒドロフラン溶液	1000	0.15	20	58.3
10				0.22	52	71.8
11			0.4	50	28.3	
12				50	46.2	
比較例1	1%ドデシル硫酸ナトリウム/水溶液	5%ポリエステル樹脂酢酸エチル溶液	20000	-	-	105.4

10

20

30

40

50

【0770】

樹脂微粒子を得る為に要したエネルギー量は、比較例に比べて本発明の実施例の方が体積平均粒子径が小さくなっているにもかかわらず全て十分の一以下となった。これより上記実施例の製造方法がエネルギー効率に優れていることがわかる。

【0771】

(L) エマルション

以下に、エマルションを得るための操作について説明する。

【0772】

具体的には、対向して配設された近接・離反可能な処理用面であって、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面の間に、連続相を形成する液体を第1流体として、分散相を形成する液体を第2流体として、各流体を、独立した状態を保持したまま各流体に対応する独立した経路を通じて、処理用面の間に導入して薄膜流体とし、その中で各流体を混合することにより所望の粒子径を有するエマルション粒子を得る。上記第1流体が水相である場合、連続相である水相中に、油相である第2流体が分散相として混合され、O/W形の分散液として上記処理用面の間から取り出される。また、第1流体が油相である場合は、第2流体は水相となり、W/O形の分散液として、上記処理用面の間から取り出される。

【0773】

ここで使用される分散相液体は、液滴状に分散されるものであり、連続相液体は分散相液体からなる液滴の周囲を取り囲む溶液である。よって、分散相を形成する液体と連続相を形成する液体は、互いに相溶しない液体である必要があれば特に限定されるものではない。例えば、連続相または分散相が水相（水、エタノール、緩衝溶液およびその混合液など）の場合、他方は実質的に水に不溶な有機相（油相）となる。また、本発明においては、転相を伴っても構わない。

【0774】

また、分散相液体は微粒子などの固体を含有しているスラリー状のもので、複数の液

体からなる混合液でもよい。特に、微粒子などの固体を含有しているスラリー状のものを分散相として第1流体に使用する場合、スラリー中の微粒子と液体とに比重差がある場合でも、処理用面間で第2流体と合流させエマルション化することで、第1流体の微粒子と液体との分離を抑制し、微粒子を効率良く取り込むことが可能となる。これは、処理用面間が微小流路であるため、重力による影響が界面張力や粘性力の影響と比較して小さくなるためである。

【0775】

また、より均一な体積粒度をもつエマルションを得るために、第1流体もしくは第2流体、または各流体の両方に、非イオン界面活性剤やカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤などの分散剤を加えることが好ましい。非イオン界面活性剤やカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、両性界面活性剤としては、エマルション粒子表面に配位し、分散相中のエマルション粒子を安定化させるものであれば特に限定されない。

10

【0776】

流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を制御された処理用面1, 2間にて、薄膜流体中で第1流体と第2流体とが合流し、その薄膜流体中で第1流体と第2流体とが混合され、エマルションを形成する。

【0777】

薄膜流体中で各流体の混合がなされるため、不均一な予備分散調製物を用いることなく、直接調製することが可能となり常に均一な混合場を与えるため、目的とする粒子径分布における体積粒度の変動係数が0.3~30%であるエマルションを容易に得ることが出来る。ここで変動係数については下記式を用いて算出される。

20

【数1】

$$\text{変動係数C.V.(％)} = \frac{\text{標準偏差STD.}}{\text{体積平均粒子径 } d} \times 100$$

また、上記式における体積平均粒子径および標準偏差は下記の二式で計算される。なお、ここでいう標準偏差は、測定した粒度分布の分布幅の目安となるもので、統計学上の標準偏差(統計的誤差)を意味するものではない。

【数2】

30

$$\text{体積平均粒子径 } d = \frac{\sum(d_i V_i)}{\sum(V_i)}$$

粒子径の小さい順から、 $d_1, d_2, \dots, d_i, \dots, d_k$ の粒子径を持つ粒子がそれぞれ $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_k$ 個あるとし、粒子1個当たりの体積を V_i とする。

【数3】

40

$$\text{標準偏差STD.} = \frac{d_{84\%} - d_{16\%}}{2}$$

【0778】

また、各流体が独立した状態を保持したまま処理用面1, 2の間に導入され、そこでできる薄膜流体中で各流体を混合させることができるので、従来必要であった予備混合工程を省略することができる。これにより、従来よりも低エネルギーで所望のエマルションを得ることができる。

【0779】

連続相と分散相の予備混合が不要となることから、不均一な混合粒子が発生することなく、均一にエネルギーが投下できるため、従来に比べて均一な体積粒度をもつエマルシ

50

ンの作製が可能である。また、第1処理用部10と第2処理用部20の間隔を自由に調節することにより、エマルションの粒子径をコントロールすることができる。また、得られるエマルションの粒子径は、処理用面1, 2の間隔以外にも、連続相および分散相の粘度、界面張力、これらの液体の送液速度、処理用面の回転速度などの各種条件により制御可能であり、適宜、必要に応じて設定することができる。

【0780】

なお、ここでいう各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。第3以上の流体を用いると、複合エマルションの製造時や、多種のエマルションを同分散相中に作成する場合に有益である。

10

【0781】

また、エマルションの製造にあたり、例えば図18(A)に示すように減圧ポンプQを用い、第1処理用部10と第2処理用部20の外側、すなわち被処理流動体の通過する流路の周囲を減圧状態(真空状態を含む)にし、エマルション化工程中の被処理流動体中に含まれている空気や溶存酸素などの気体、低沸点の有機溶剤、蒸気などを脱気、もしくは脱溶剤することも可能である。こうすると、処理用面間で混合し得られたエマルションが、処理用面より噴霧状態で吐出するため、その流体の表面積が増大し、脱気・脱溶剤効率が非常に高い利点がある。

【0782】

組成成分に不飽和脂肪酸などの酸化しやすい物質を含有する場合は、酸化を防止するため、処理用面に窒素ガスまたはアルゴンガスのような不活性の気体を導入し、その雰囲気中で処理を行うことが好ましい。例えば、第1処理用部10と第2処理用部20の外側、すなわち被処理流動体の通過する流路の周囲を上記不活性の気体で満たす。

20

【0783】

本発明により得られたエマルションは、例えば、トナー・熱膨張剤・感圧複写紙・感熱記録紙、スプレー、高速液体クロマトグラフィー用カラムの充填剤、圧力測定フィルム、熱媒体、調光ガラス、サーモクロミック(感温液晶、感温染料)、磁気泳動カプセル、農薬、人工飼料、人工種子、芳香剤、香料、クリームやローション、口紅、ビタミン類カプセル、活性炭、含酵素カプセル、DDS(ドラッグデリバリーシステム)などの用途に使用できる。

30

【0784】

このように、本発明におけるエマルションの製造方法は、粒子径分布における体積粒度の変動係数が0.3~30%のエマルションを容易に得ることができ、単分散で安定な粒子を得ることができる。また、これまで不可欠であった予備分散工程を不要とし、さらに常に新しい混合場を与え且つ、予備分散状態における不均等熱履歴、不均等エネルギー投下量の影響を排除できるため均一な粒子径を得ることが可能となった。また、第1処理用部10と第2処理用部20の間隔を容易に自由に調節することが可能であるため、粒子径を自由にコントロールすることができる。これにより、作業工程を簡略化することができ、従来の方法に比べて、短時間で所望の粒子を得ることができ、エネルギー効率が良く、生産性が良い。

40

【0785】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0786】

以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流動体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部d2」から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。また、変動係数については上記説明の通りに算出した。

【0787】

50

(実施例 L 1)

中央から第 1 流体として 2%Tween80水溶液を、供給圧力/背圧力 = 0.1 MPa / 0.05 MPa、回転数 10000 rpm で送液し、第 2 流体として、流動パラフィンを用いて第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 の間に導入し、吐出液が 5.7 ml/min となるように混合した。なお、流動パラフィンが全吐出量の 2% となるように第 2 流体を送液した。図 25 に示すエマルションが得られた。処理後溶液を、レーザー回折・散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔SIMAZU 製の商品名 SALD-7000〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は 2.42 μm であり、CV 値は 2.8% であった。

【0788】

(実施例 L 2)

中央から第 1 流体として 2%Tween80水溶液を、供給圧力/背圧力 = 0.1 MPa / 0.02 MPa、回転数 10000 rpm で送液し、第 2 流体として、流動パラフィンを用いて第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 の間に導入し、吐出液が 10.4 ml/min となるように混合した。なお、流動パラフィンが全吐出量の 2% となるように第 2 流体を送液した。図 26 に示すエマルションが得られた。処理後溶液を、レーザー回折・散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔SIMAZU 製の商品名 SALD-7000〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は 11.07 μm であり、CV 値は 0.58% であった。

【0789】

(実施例 L 3)

中央から第 1 流体として 2%Tween80水溶液を、供給圧力/背圧力 = 0.1 MPa / 0.10 MPa、回転数 10000 rpm で送液し、第 2 流体として、流動パラフィンを用いて第 1 処理用面 1 と第 2 処理用面 2 の間に導入し、吐出液が 2.6 ml/min となるように混合した。なお、流動パラフィンが全吐出量の 2% となるように第 2 流体を送液した。処理後溶液を、動的光散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔マイクロトラック製の商品名 UP A 150〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は 0.36 μm であり、CV 値は 28.6% であった。

【0790】

(比較例 L 1)

2%Tween80水溶液 294 ml に流動パラフィンを 6 ml 加え、クレアミックス(エム・テック社製)にて 20000 rpm で 10 min 処理した。処理後溶液を、レーザー回折・散乱法を測定原理とする粒度分布測定装置〔SIMAZU 製の商品名 SALD-7000〕を用いて測定したところ、平均粒子径(体積)は 6.64 μm であり、CV 値は 34.6% であった。

【0791】

(エネルギー投下率について)

実施例 L 1 ~ L 3 及び比較例 L 1 についてエネルギー投下率を表 2 2 に示す(なお、表中の実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 は、それぞれ上記実施例 L 1 ~ L 3 及び比較例 L 1 と読み替えるものとする)。

【表 2 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
回転数[rpm]	10000	10000	10000	20000
粒子径(D50)[μm]	2.42	11.07	0.36	6.64
変動係数[%]	2.8	0.58	28.6	34.6
エネルギー投下率[-]	0.38	0.12	0.57	1

これより、実施例の方が比較例よりも小さな CV 値であるにも関わらず、実施例のエネルギー投下率は比較例に対して約半分から 10 分の 1 であった。これより本発明における製造方法が低エネルギーで効率よく、目的のサイズのエマルション粒子を製造できる事が示された。

【0792】

(エマルション微粒子の経時変化について)

実施例 L 1 ~ L 3 及び比較例 L 1 について処理後の平均粒子径及び CV 値と 1 日後及び 7 日後の平均粒子径及び CV 値を表 2 3 に示す（なお、表中の実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 は、それぞれ上記実施例 L 1 ~ L 3 及び比較例 L 1 と読み替えるものとする）。

【表 2 3】

	処理後		1日後		7日後	
	D ₅₀ [μ m]	CV[%]	D ₅₀ [μ m]	CV[%]	D ₅₀ [μ m]	CV[%]
実施例1	2.42	2.8	2.48	2.8	2.40	2.9
実施例2	11.07	0.58	11.25	0.62	11.26	0.63
実施例3	0.36	28.6	0.41	28.6	0.34	28.8
比較例1	6.64	34.6	8.95	86.4	-	-

10

【0793】

比較例に対して実施例のエマルションが、時間を経ても変化していないことがわかる。比較例に関しては 7 日後、水相と油相が完全に分離してしまった。これにより、本発明におけるエマルションの製造方法によって得られたエマルション微粒子が保存安定性に優れていることがわかる。

【0794】

(M) 温度変化による析出

以下に、温度変化による析出によって微粒子が生成する反応について、アシクロビルを例として説明する。

【0795】

アシクロビル（一般名：JAN、INN）[化学名：9 - [(2 - ヒドロキシエトキシ)メチル]グアニン]は、プリン骨格を有する抗ウイルス作用薬であり、単純ヘルペスウイルスおよび水痘・帯状疱疹ウイルスに起因する感染症、すなわち、免疫機能の低下した患者（悪性腫瘍・自己免疫疾患等）に発症した単純疱疹・水痘・帯状疱疹、脳炎・髄膜炎等に対する治療剤として広く臨床的に使用されている化合物である。アシクロビルは常温の水に対する溶解度は低い（約 0.001 w/v % ~ 0.01 w/v %）が、70 以上に加温することにより溶解度が増し、約 8 w/v % まで溶解することが可能となる。

20

【0796】

この反応は、図 1 (A) に示す装置の、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 間で強制的に均一混合しながら起こる。

30

【0797】

まず、一つの流路である第 1 導入部 d 1 より、第 1 流体として下記第 2 流体よりも低温の水溶性溶媒を含む冷却用流体を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 間に導入して、この処理用面間に第 1 流体膜を作る。

【0798】

次いで別流路である第 2 導入部 d 2 より、第 2 流体として、85 に加温した水にアシクロビルを溶解した溶液を少なくとも 1 種類含む流体を、上記処理用面 1, 2 間に作られた第 1 流体膜に直接導入する。

40

【0799】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を制御された処理用面 1, 2 間にできる薄膜流体中で第 1 流体と第 2 流体とが合流する。その薄膜流体中で第 1 流体と第 2 流体とが混合され、第 1 流体と第 2 流体の混合液の温度が 70 未満となる事で、その混合液中、元々第 2 流体に含まれていたアシクロビルが析出する。より具体的には、処理用面 1, 2 間でアシクロビル溶液の温度が下がる事で、水に対するアシクロビルの溶解度が下がり、アシクロビル微粒子を析出させることが出来る。少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面 1, 2 により、処理用面 1, 2 間の薄膜流体が強制的に均一混合されるため、第 1 流体と第 2 流体との間で界面が出来てうまく混ざり合わないということもなく、上記の温度低下による溶解度の変化は迅速

50

になされる。

【0800】

なお、処理用面1, 2間にて上記反応(析出反応)を行うことが出来れば良いので、上記とは逆に、第1導入部d1より第2流体を導入し、第2導入部d2より第1流体を導入するものであっても良い。つまり、各流体における第1、第2という表現は、複数存在する流体の第n番目であるという、識別のための意味合いを持つに過ぎないものであり、第3以上の流体も存在し得る。

【0801】

また、第1流体と第2流体の両方に同一の微粒子原料が含まれたものであっても良い。

【0802】

得られる微粒子の粒子径や単分散度、又は結晶型の制御は、処理用面1, 2の回転数や処理用面1, 2間の距離、及び、薄膜流体の流速や温度又は原料濃度等を変えることにより調節することができる。

【0803】

アシクロビル以外に用いられる微粒子原料としては、溶液に対する溶解度が温度により変化するものであれば特に限定されない。このとき、温度に対する溶解度の曲線(溶解度曲線)が、温度が上昇する事により溶解度が上がる場合であっても、また、水に対する水酸化カルシウムや硫酸セシウムのように、温度が上昇する事により溶解度が下がる場合であっても実施できる。さらに、硫酸ナトリウムのように特定温度(この場合は34.38)で溶解度が最大となる場合であっても実施できる。上記アシクロビルの場合には第2流体として冷却用流体を導入したが、水酸化カルシウムや硫酸セシウムのような場合には第2流体として加温用流体を導入すればよい。硫酸ナトリウムのような場合には特定温度を境に、冷却用流体と加温用流体を使い分ければよい。

【0804】

また、用いる溶媒も上記微粒子原料と同様に特に限定されない。水やイオン交換水、超純水、酸性、アルカリ性の水性溶媒や、メタノールやエタノール、トルエンなどの有機溶媒を用いても実施できる。また、シリコンオイルや不飽和脂肪酸を含む油脂、ひまわり油または工業用のギヤー油のような油を用いても実施できる。

【0805】

また、上記のように処理用面1, 2間で冷却、加温を行うために上記冷却用流体や加温用流体などの温調用流体を用いなくても実施できる。その場合には、第1処理用部10及び第2処理用部20の少なくとも一つに温調機構(温度調整機構)J1, J2を設け、溶解度が温度変化に伴って変化する微粒子原料溶液を、前記温調機構を用いて処理用面間を直接温調して処理用面1, 2間で微粒子を析出させればよい。

この温調機構は特に限定されないが、冷却が目的の場合には処理用部10, 20に冷却部を設ける。具体的には、温調用媒体としての氷水や各種の冷媒を通す配管、あるいはペルチェ素子などの、電気的もしくは化学的に冷却作用をなすことのできる冷却素子を処理用部10, 20に取り付ける。

加熱が目的の場合には処理用部10, 20に加熱部を設ける。具体的には、温調用媒体としてのスチームや各種の温媒を通す配管、あるいは電気ヒーターなどの、電気的もしくは化学的に発熱作用をなすことのできる発熱素子を処理用部10, 20に取り付ける。

また、リング収容部に処理用部と直接接する事の出来る新たな温調用媒体用の収容部を設けても良い。それらにより、処理用部の熱伝導を用いて処理用面を温調する事ができる。また、処理用部10, 20の中に冷却素子や発熱素子を埋め込んで通電させたり、冷温媒通過用通路を埋め込んでその通路に温調用媒体(冷温媒)を通す事で、内側より処理用面を温調する事もできる。なお、図25に示した温調機構J1, J2は、その一例であって、各処理用部10, 20の内部に設けられた温調用媒体を通す配管(ジャケット)である。

また、処理用部10, 20の全体を温調用流体に浸しても実施できる。例えば、処理用部10, 20を容器内に収容し、その容器内に温調用流体を導入する事で、処理用部及び

10

20

30

40

50

処理用面間を直接温調する。

また、このような機構は、第2流体として温調用流体を用いた場合であっても併用できる。

【0806】

また、上記の第1流体や第2流体など、混合する溶液の少なくともどちらか一方に界面活性剤を含んでも実施できる。

【0807】

用いる界面活性剤としては、公知の界面活性剤であっても新規に合成されたものであっても特に限定されないが、溶液に対して良好な溶解性を有すると共に、析出した微粒子を、溶液中に良好に分散させることができる種々の界面活性剤が使用可能である。各種の陽イオン性界面活性剤や陰イオン性界面活性剤や非イオン性界面活性剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム、ショ糖脂肪酸エステル、Tween 20およびTween 80（これらは、ICI Specialty Chemicalsから入手できる、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類である）、ポリビニルピロリドン、チロキサポール、プルロニック（Pluronic）F68およびF108（これらは、BASFから入手できるエチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックコポリマーである）、テトロニック（Tetronic）908（T908）（これは、BASFから入手できる、エチレンジアミンへのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドの連続付加物由来の4官能性ブロックコポリマーである）、デキストラン、レシチン、エーロゾル（Aerosol）OT（これは、American Cyanamidから入手できる、スルホコハク酸ナトリウムのジオクチルエステルである）、デュポノール（Duponol）P（これは、DuPontから入手できる、ラウリル硫酸ナトリウムである）、トリトン（Triton）X-200（これは、Rohm and Haasから入手できる、アルキルアリアルポリエーテルスルホネートである）、カーボワックス（Carbowax）3350および934（これらは、Union Carbideから入手できる、ポリエチレングリコール類である）、クロDESTA（Crodesta）F-110（これは、Croda Inc.から入手できる、シュークロースステアレートおよびシュークロースジステアレートの混合物である）、クロDESTA 5L-40（これはCroda Inc.から入手できる）、ならびにSA90HCO〔これは、 $C_{18}H_{37}CH_2-(CON(CH_3)CH_2(CHOH)_4CH_2OH)_2$ である〕等が挙げられる。目的の微粒子に応じて使い分ければよい。

【0808】

さらに、処理用面間を加熱（加温）したり、処理用面間に紫外線（UV）を照射したり、また処理用面間に超音波エネルギーを与えてもかまわない。特に、第1処理用面1と第2処理用面2とで温度差を設けた場合は、薄膜流体中で対流を発生させることができるため、これにより反応を促進させることができるという利点がある。

【0809】

より具体的に、加熱（加温）については、上記でも既に説明したように、例えば各処理用部10, 20の少なくとも一方にヒーターや熱媒を通すジャケットを設けることにより、薄膜流体を加熱（加温）できるようにする。また、紫外線（UV）を照射することについては、例えば各処理用部10, 20の少なくとも一方に紫外線を照射するランプなどの素子を設け、対応する処理用面から薄膜流体に紫外線（UV）を照射できるようにする。また、超音波エネルギーを与えることについては、例えば各処理用部10, 20の少なくとも一方に超音波発振体を設けることができる。

【0810】

また、上記析出反応を減圧または真空状態を確保できる容器内で行い、少なくとも処理後流体が吐出される2次側を減圧または真空状態とする事で、反応中に発生するガス並びに上記流体中に含まれるガスの脱気、もしくは上記流体の脱溶剤を行える。それにより、

10

20

30

40

50

析出処理とほぼ同時に脱溶剤処理を行う場合にも、処理用面間で析出された微粒子を含む流体が、処理用面より、噴霧状態で吐出するため、その流体の表面積が増大し、脱溶剤効率が非常に高い利点がある。そのためこれまでよりも簡単に、実質1工程で微粒子作製処理と脱溶剤処理が行える。

【0811】

このようにして、平均一次粒子径が0.5~10000nmで、好ましくは1~500nm、より好ましくは10~200nmの微粒子が分散された懸濁液を作製することができる。さらに、微粒子原料を含む溶液に上記の界面活性剤を添加した場合には、表面に分散剤が配位された微粒子が分散された懸濁液を作製することができ、得られた微粒子の再分散性が非常に良くなる。また、製造工程における異物混入が少なく、結晶を析出させる場合にはその結晶化度を高くコントロールできる。

10

【0812】

また、前述のように、第1導入部d1、第2導入部d2以外に第3導入部d3を処理装置に設けることもできるが、この場合にあっては、例えば各導入部から、温調用流体、微粒子原料を含む溶液、界面活性剤をそれぞれ別々に処理装置に導入することが可能である。そうすると、各流体の濃度や圧力を個々に管理することができ、微粒子が生成する反応をより精密に制御することができる。第4以上の導入部を設けた場合も同様であって、このように処理装置へ導入する流体を細分化できる。

【0813】

以下本発明について実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

20

【0814】

尚、以下の実施例において、「中央から」というのは、前述した、図1(A)に示す処理装置の「第1導入部d1から」という意味であり、第1流体は、前述の第1被処理流体を指し、第2流体は、上述した、図1(A)に示す処理装置の「第2導入部d2から導入される、前述の第2被処理流動体を指す。

【0815】

図1(A)に示すように、対向して配設された近接・離反可能な処理用面をもつ、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2の間にできる薄膜流体中で、均一に拡散・攪拌・混合する反応装置を用いて、85のアシクロビル水溶液を、薄膜流体中で冷却させて、アシクロビルの析出を行う。

30

【0816】

(実施例M1)

中央から第1流体として5%Tween80水溶液を、供給圧力/背圧力=0.15MPa/0.01MPa、回転数500rpm、送液温度15で送液し、85、3%アシクロビル水溶液を第2流体として、10mL/minで処理用面間に導入した。第1流体と第2流体は薄膜内で混合され、アシクロビル微粒子分散溶液が処理用面より吐出された。吐出液の温度は48であった。

【0817】

アシクロビル微粒子の粒度分布を、レーザードップラー法を応用した粒度分布測定装置〔日機装(株)製の商品名マイクロトラックUPA150〕を用いて測定したところ、平均粒子径は88.6nmであった。

40

【0818】

さらに、そのアシクロビル分散溶液を真空凍結乾燥して得られた粉末状のアシクロビル微粒子を再びイオン交換水に投じて、高速攪拌型分散機(商品名:クレアミックス、エム・テクニク社製)にて攪拌したところ、再びアシクロビル微粒子分散体を得、平均粒子径は真空凍結乾燥前と同じ、平均粒子径88.1nmであり、得られたアシクロビル微粒子粉体の再分散性が良いことを確認した。

【0819】

実施例M2からM4については、実施例M1と同様のTween80水溶液とアシクロビル水

50

溶液をもちいて、回転数、供給圧力、背圧力を変化させてアシクロビル微粒子分散体及びアシクロビル粉体を得た。

【0820】

(比較例M1)

4%Tween80/2%アシクロビル水溶液を攪拌しながら85℃まで加温し、アシクロビルを溶解した。次にその溶液をクレアミックス(エム・テック社製)を用いて攪拌しながら、48℃まで冷却してアシクロビル微粒子分散体を形成した。この時クレアミックスの回転数は2000rpmで行った。平均粒子径1340nmのアシクロビル微粒子分散液を得た。また、実施例と同様に再分散性を確認したが、再分散後は粒子径3800nmとなり、真空凍結乾燥前よりも強く凝集していた。

10

【0821】

上記の結果を表24に示す(なお、表中の実施例1~4及び比較例1は、それぞれ上記実施例M1~M4及び比較例M1と読み替えるものとする)。

【0822】

【表24】

例	第1流体	第2流体	回転数	供給圧力	背圧力	平均粒子径	再分散性
			[rpm]	[MPaG]	[MPaG]	[nm]	
実施例1	5%Tween80水溶液	3%アシクロビル水溶液	500	0.15	0.01	88.6	○
実施例2			1000	0.15	0.01	74.3	○
実施例3				0.30	0.01	101.5	○
実施例4			2000	0.30	0.01	64.1	○
比較例1	4%Tween80/2%アシクロビル水溶液		20000	-	-	1340	x

20

【0823】

アシクロビル微粒子を作製するために要したエネルギー投下率は、比較例にくらべて、本発明の実施例M1で約200分の1、実施例M2、M3で約24分の1、実施例M4で3分の1、となった。これより、実施例の調製方法が比較例よりも微小な粒子を作製できるにも関わらず、エネルギー効率に優れていることがわかった。

【0824】

上記の結果を表25に示す(なお、表中の実施例1~4及び比較例1は、それぞれ上記実施例M1~M4及び比較例M1と読み替えるものとする)。

【0825】

【表25】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
回転数[rpm]	500	1000	1000	2000	21500
粒子径D50[nm]	88.6	74.3	101.5	64.1	1340
エネルギー投下率[-]	0.005	0.041	0.041	0.330	1

30

【0826】

(N)有機反応による析出

以下に、有機反応による析出によって微粒子が生成する反応について、コハク酸ジエステルとニトリルの反応を例として説明する。

40

【0827】

一つの流路である第1導入部d1より、第1流体として、強塩基存在下に溶解した形態のR₁-CNと表されるニトリル、またはR₂-CNと表されるニトリル、あるいはこれらニトリルの混合物を少なくとも1種類含む流体を、近接・離反可能に互いに対向して配設され、少なくとも一方が他方に対して回転する処理用面1,2間に導入して、この処理用面間に第1流体膜を作る。

【0828】

上記コハク酸ジエステルとニトリルの反応の場合の式中、R₁およびR₂は同一であるか異なっており、それぞれ未置換もしくは置換された同素環または複素環芳香族基である

50

。好ましい同素環式芳香族 R_1 および R_2 基は、単環式ないし 4 環式であり、特に単環式または 4 環式の基であって、例えばフェニル、ピフェニルおよびナフチルである。好ましい複素環式芳香族 R_1 および R_2 基は、単環式ないし 3 環式であり、さらに 1 以上の縮合ベンゼン環を有することができる。前記シアノ基は、複素環上だけでなく同素環上にあっても良い。複素環基の例としては、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、トリアジニル、フリル、ピロリル、チオフェニル、キノリル、クマリニル、ベンゾフラニル、ベンズイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ジベンゾフラニル、ベンゾチオフェニル、ジベンゾチオフェニル、インドリル、カルバゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、チアゾリル、インダゾリル、ベンゾチアゾリル、ピリダジニル、シノリル、キナゾリル、キノキサリル、フタラジニル、フタラジンジオニル、フタルアミジル、クロモニル、ナフトラクタミル、キノロニル、オルトスルホベンズイミジル、マレイミジル、ナフタリジニル、ベンズイミダゾロニル、ベンゾオキサゾロニル、ベンゾチアゾロニル、ベンゾチアゾチオニル、キナゾロニル、キノキサロニル、フタラゾニル、ジオキソピリミジニル、ピリドニル、イソキノロニル、イソキノリニル、イソチアゾリル、ベンゾイソオキサゾリル、ベンゾイソチアゾリル、インダゾロニル、アクリドニル、キナゾリンジオニル、キノキサリンジオニル、ベンゾオキサジンジオニル、ベンゾオキサジノニルおよびナフタルイミジルがある。前記の同素環式および複素環式芳香族基は、例えば以下のような通常の置換基を有することができる。(1) 塩素、臭素またはフッ素原子などのハロゲン原子。(2) 炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 12、特に 1 ~ 8、さらに好ましくは 1 ~ 4 の分岐または未分岐のアルキル基。これらのアルキル基は、F、OH、CN、 $-OCOR_{16}$ 、 OR_{17} 、 $COOR_{16}$ 、 $CONR_{17}R_{18}$ および $R_{16}-O-CO-NHR_{16}$ からなる群から選択される 1 以上の、例えば 1、2、3、4 または 5 個の置換基によって置換されていても良く； R_{16} はアルキル、例えばナフチル、ベンジル、ハロベンジル、フェニル、ハロフェニル、アルコキシフェニルまたはアルキルフェニルなどのアリール、または複素環基であり； R_{17} および R_{18} は同一でも異なっても良く、水素もしくはアルキルを表し、そのアルキルはシアノ、水酸基もしくは $C_5 \sim C_6$ -シクロアルキル、アリールもしくはヘテロアリールで、特にフェニルまたはハロゲン、アルキル-もしくはアルコキシ-置換されたフェニルで置換されていても良く；あるいは R_{17} と R_{18} が窒素原子と一体となって、例えばモルホリン、ペペリジンまたはフタルイミドなどの 5 員もしくは 6 員の複素環を形成している。前記アルキル基上のさらに別の可能な置換基は、モノまたはジアルキル化アミノ基、ナフチル、フェニル、ハロフェニル、アルキルフェニルもしくはアルコキシフェニルなどのアリール基、ならびに 2-チエニル、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-ベンズイミダゾリル、6-ベンズイミダゾロニル、2-、3-もしくは 4-ピリジル、2-、4-もしくは 6-キノリルなどのヘテロ芳香族基である。アルキルは(2)の冒頭で言及した意味を有する。未置換および置換アルキル基の例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、1,1,3,3-テトラメチルブチル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、ヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、シアノメチル、メトキシカルボニルメチル、アセトキシメチルおよびベンジルなどがある。(3) アルコキシ基- OR_{19} 。 R_{19} は、水素、上記で定義のアルキルまたはアリール、 $C_5 \sim C_6$ -シクロアルキル、アラルキルまたは複素環基である。好ましい R_{19} 基はメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、トリフルオロエチル、フェニル、*o*-、*m*-もしくは *p*-クロロフェニル、*o*-、*m*-もしくは *p*-メチルフェニル、-もしくは-ナフチル、シクロヘキシル、ベンジル、チエニルまたはピラニルメチルである。(4) $-SR_{19}$ 基。 R_{19} は(3)で定義した通りである。 R_{19} の具体例には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、フェニル、*o*-、*m*-もしくは *p*-クロロフェニル、*o*-、*m*-もしくは *p*-メチルフェニル、-もしくは-ナフチル、シクロヘキシル、ベンジル、チエニルまたはピラニルメチルがある。(5) シアノ基。(6) 式 $-NR_{17}R_{18}$ の基。 R_{17} および R_{18} はそれぞれ(2)で定義

10

20

30

40

50

した通りである。例としては、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、イソプロピルアミノ、 - ヒドロキシエチルアミノ、 - ヒドロキシプロピルアミノ、 N, N- ビス(- ヒドロキシエチル)アミノ、 N, N- ビス(- シアノエチル)アミノ、シクロヘキシルアミノ、フェニルアミノ、 N- メチルフェニルアミノ、ベンジルアミノ、ジベンジルアミノ、ピペリジルまたはモルホリルがある。(7)式 -COOR_{16} の基。 R_{16} は(2)で定義した通りである。例としては、メチル、エチル、*tert*-ブチル、フェニル、*o*-、*m*-もしくは*p*-クロロフェニル、*o*-、*m*-もしくは*p*-メチルフェニルまたは - もしくは - ナフチルがある。(8)式 -COR_{19} の基。 R_{19} は(3)で定義した通りである。例としては、メチル、エチル、*tert*-ブチル、フェニル、*o*-、*m*-もしくは*p*-クロロフェニル、*o*-、*m*-もしくは*p*-メチルフェニルまたは - もしくは - ナフチルがある。(9)式 $\text{-NR}_{20}\text{COR}_{16}$ の基。 R_{16} は(2)で定義した通りであり、 R_{20} は水素、アルキル、アリール(例えば、ナフチルあるいは特に未置換またはハロゲン - 、アルキル-もしくは -O- アルキル-置換フェニル)、 $\text{C}_5\sim\text{C}_6$ -シクロアルキル、アラルキルまたは -COR_{16} であり、2個の COR_{16} が窒素原子と一体となって複素環を形成していても良い。アルキル R_{20} は例えば、(2)で好ましいものと記載された数の炭素原子を有することができる。例としては、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチリルアミノ、ベンゾイルアミノ、*p*-クロロベンゾイルアミノ、*p*-メチルベンゾイルアミノ、 N- メチルアセチルアミノ、 N- メチルベンゾイルアミノ、 N- コハク酸イミドまたは N- フタルイミドがある。(10)式 $\text{-NR}_{19}\text{COOR}_{16}$ の基。 R_{19} および R_{16} はそれぞれ(2)または(3)で定義された通りである。例としては、 -NHCOOCH_3 、 $\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$ または $\text{NHCOOC}_6\text{H}_5$ の基がある。(11)式 $\text{-NR}_{19}\text{CONR}_{17}\text{R}_{18}$ の基。 R_{19} 、 R_{17} および R_{18} はそれぞれ(3)または(2)で定義された通りである。例としては、ウレイド、 N- メチルウレイド、 N- フェニルウレイドまたは N, N'-2', 4'- ジメチルフェニルウレイドがある。(12)式 $\text{-NH}\text{SO}_2\text{R}_{16}$ の基。 R_{16} は(2)で定義した通りである。例としては、メタンスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、*p*-トリルスルホニルアミノまたは - ナフチルスルホニルアミノがある。(13)式 $\text{-SO}_2\text{R}_{16}$ または -SOR_{16} の基。 R_{16} は(2)で定義した通りである。例としては、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、2-ナフチルスルホニル、フェニルスルホキシジルがある。(14)式 $\text{-SO}_2\text{OR}_{16}$ の基。 R_{16} は(2)で定義した通りである。 R_{16} の例としては、メチル、エチル、フェニル、*o*-、*m*-もしくは*p*-クロロフェニル、*o*-、*m*-もしくは*p*-メチルフェニル、 - もしくは - ナフチルがある。(15)式 $\text{-CONR}_{17}\text{R}_{18}$ の基。 R_{17} および R_{18} はそれぞれ(2)で定義した通りである。例としては、カルバモイル、 N- メチルカルバモイル、 N- エチルカルバモイル、 N- フェニルカルバモイル、 N, N- ジメチルカルバモイル、 N- メチル- N- フェニルカルバモイル、 N- - ナフチルカルバモイルまたは N- ピペリジルカルバモイルがある。(16)式 $\text{-SO}_2\text{NR}_{17}\text{R}_{18}$ の基。 R_{17} および R_{18} はそれぞれ(2)で定義した通りである。例としては、スルファモイル、 N- メチルスルファモイル、 N- エチルスルファモイル、 N- フェニルスルファモイル、 N- メチル- N- フェニルスルファモイルまたは N- モルホリルスルファモイルがある。(17)式 -N=N-R_{21} の基。 R_{21} は、カップリング要素の基あるいは未置換またはハロゲン - 、アルキル-もしくは -O- アルキル-置換フェニル基である。アルキルの R_{21} は例えば、(2)で好ましいものとして記載されている炭素原子数を有することができる。 R_{21} の例としては、アセトアセトアリーリド、ピラゾリル、ピリドニル、*o*-もしくは*p*-ヒドロキシフェニル、*o*-ヒドロキシナフチル、*p*-アミノフェニルまたは*p*- N, N- ジメチルアミノフェニル基がある。(18)式 -OCOR_{16} の基。 R_{16} は(2)で定義した通りである。 R_{16} の例としては、メチル、エチル、フェニル、*o*-、*m*-もしくは*p*-クロロフェニルがある。(19)式 -OCONHR_{16} の基。 R_{16} は(2)で定義した通りである。 R_{16} の例としては、メチル、エチル、フェニ

10

20

30

40

50

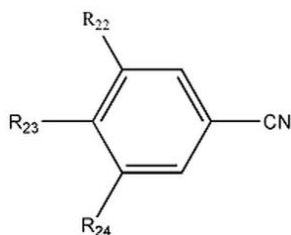
ル、*o*-、*m*-もしくは*p*-クロロフェニルがある。上記コハク酸ジエステルとニトリルの反応の場合において好ましい実施態様では、 R_1 および R_2 は独立に、フェニル；1個もしくは2個の塩素原子、1個もしくは2個のメチル基、メトキシ、トリフルオロメチル、シアノ、メトキシカルボニル、*tert*-ブチル、ジメチルアミノまたはシアノフェニルで置換されたフェニル；ナフチル；ビフェニル；ピリジル；アミルオキシで置換されたピリジル；フリルまたはチエニルである。特に好ましくは R_1 および R_2 はそれぞれ、フェニル、3または4-クロロフェニル、3,5-ジクロロフェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニル、3-トリフルオロメチルフェニル、4-トリフルオロメチルフェニル、3-シアノフェニル、4-シアノフェニル、4-メトキシカルボニルフェニル、4-メチルフェニル、4-*tert*-ブチルフェニル、4-ジメチルアミノフェニル、4-(*p*-シアノフェニル)フェニル、1-もしくは2-ナフチル、4-ビフェニル、2-ピリジル、6-アミルオキシ-3-ピリジル、2-フリルまたは2-チエニルである。

10

【0829】

特に下記式のニトリルが好ましい。

【化2】



20

【0830】

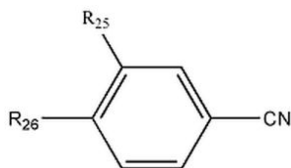
上記の式中、 R_{22} 、 R_{23} および R_{24} は独立に、水素、フッ素、塩素、臭素、カルバモイル、シアノ、トリフルオロメチル、 $C_2 \sim C_{13}$ -アルキルカルバモイル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルメルカプト、 $C_2 \sim C_{13}$ -アルコキシカルボニル、 $C_2 \sim C_{13}$ -アルカノイルアミノ、 $C_1 \sim C_{12}$ -モノアルキルアミノ、 $C_2 \sim C_{24}$ -ジアルキルアミノ、未置換またはハロゲン-、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキル-もしくは $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシ-置換フェニル、フェニルメルカプト、フェノキシカルボニル、フェニルカルバモイルまたはベンゾイルアミノであり、前記のアルキルおよびフェニル基は未置換であるかハロゲン、 $C_1 \sim C_{12}$ -アルキルまたは $C_1 \sim C_{12}$ -アルコキシによって置換されており、 R_{22} 、 R_{23} および R_{24} のうちの1以上が水素である。

30

【0831】

さらに詳細には、下記式のニトリルである。

【化3】



40

【0832】

式中、 R_{25} および R_{26} のうちの一方は水素、塩素、臭素、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル、シアノ、 $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ、未置換または塩素-、メチル-もしくは $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ-置換フェニル、カルバモイル、 $C_2 \sim C_5$ -アルキルカルバモイル、未置換または塩素-、メチル-もしくは $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ-置換フェニルカルバモイルであり、他方は水素である。

【0833】

50

上記コハク酸ジエステルとニトリルの反応の場合に用いられる強塩基は特に限定されないが、好ましくはリチウムアミド、ナトリウムアミドまたはカリウムアミドなどのアルカリ金属アミド；あるいは水素化リチウム、水素化ナトリウムまたは水素化カリウムなどのアルカリ金属水素化物；あるいはリチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウム *n*-プロポキシド、ナトリウム *n*-プロポキシド、カリウム *n*-プロポキシド、リチウムイソプロポキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムイソプロポキシド、リチウム *n*-ブトキシド、ナトリウム *n*-ブトキシド、カリウム *n*-ブトキシド、リチウム *sec*-ブトキシド、ナトリウム *sec*-ブトキシド、カリウム *sec*-ブトキシド、リチウム *tert*

-ブトキシド、ナトリウム *tert*-ブトキシド、カリウム *tert*-ブトキシド、リチウム 2-メチル-2-ブトキシド、ナトリウム 2-メチル-2-ブトキシド、カリウム 2-メチル-2-ブトキシド、リチウム 2-メチル-2-ペントキシド、ナトリウム 2-メチル-2-ペントキシド、カリウム 2-メチル-2-ペントキシド、リチウム 3-メチル-3-ペントキシド、ナトリウム 3-メチル-3-ペントキシド、カリウム 3-メチル-3-ペントキシド、リチウム 3-エチル-3-ペントキシド、ナトリウム 3-エチル-3-ペントキシドもしくはカリウム 3-エチル-3-ペントキシドなどの、特に炭素原子数 1~10 の 1 級、2 級または 3 級脂肪族アルコールから誘導されるアルカリ土類またはアルカリ金属アルコキシドがある。上記塩基の混合物も用いることができる。上記コハク酸ジエステルとニトリルの反応の場合に用いられる強塩基は好ましくはアルカリ金属アルコキシドであり、その場合のアルカリ金属は詳細にはナトリウムまたはカリウムであり、前記アルコキシドは、2 級もしくは 3 級アルコールから誘導される。従って、特に好ましい強塩基は例えば、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムイソプロポキシド、ナトリウム *sec*-ブトキシド、カリウム *sec*-ブトキシド、ナトリウム *tert*-ブトキシド、カリウム *tert*-ブトキシド、ナトリウム、*tert*-アミルオキシドおよびカリウム *tert*-アミルオキシドである。

【0834】

また、上記強塩基は次のコハク酸ジエステルを含む流体に用いても実施できる。

【0835】

次いで別流路である第 2 導入部 d 2 より、第 2 流体として、コハク酸ジエステルを少なくとも 1 種類含む流体を、上記処理用面 1, 2 間に作られた第 1 流体膜に直接導入する。

【0836】

上記コハク酸ジエステルとニトリルの反応の場合に用いるコハク酸ジエステルとしては、特に限定されないが、ジアルキル、ジアリールまたはモノアルキルモノアリールエステルであることができ、その中でもコハク酸ジアルキルおよびジアリールは非対称であることもできる。しかしながら、対称のコハク酸ジエステル、特に対称のコハク酸ジアルキルを用いることが好ましい。コハク酸ジアリールまたはモノアリールモノアルキルが存在する場合、アリールは詳細には、未置換フェニルあるいは塩素のようなハロゲン、メチル、エチル、イソプロピルもしくは *tert*-ブチルのような C₁~C₆-アルキルまたはメトキシもしくはエトキシのような C₁~C₆アルコキシによって置換されたフェニルである。コハク酸ジアルキルまたはモノアルキルモノアリールの場合、アルキルは未分岐または分岐であることができ、好ましくは分岐であり、好ましくは炭素原子数 1~18、特に 1~12、より好ましくは 1~8、特に好ましくは 1~5 である。分岐アルキルは好ましくは、イソプロピル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミルまたはシクロヘキシルなどの *sec*-もしくは *tert*-アルキルである。コハク酸ジエステルの例としては、コハク酸ジメチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジプロピル、コハク酸ジブチル、コハク酸ジペンチル、コハク酸ジヘキシル、コハク酸ジフェニル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソプロピル、コハク酸ジ-*sec*-ブチル、コハク酸ジ-*tert*-ブチル、コハク酸ジ-*tert*-アミル、コハク酸ジ-[1, 1-ジメチルブチル]、コハク酸ジ-[1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル]、コハク酸ジ-[1, 1-ジメチル

10

20

30

40

50

ペンチル]、コハク酸ジ - [1 - メチル - 1 - エチルブチル]、コハク酸ジ - [1 , 1 - ジエチルプロピル]、コハク酸ジフェニル、コハク酸ジ - [4 - メチルフェニル]、コハク酸ジ - [2 - メチルフェニル]、コハク酸ジ - [4 - クロロフェニル]、コハク酸モノエチルモノフェニル、コハク酸ジシクロヘキシルがある。特に好ましいものは、コハク酸ジイソプロピルである。

【 0 8 3 7 】

上記コハク酸ジエステルとニトリルの反応の場合に用いる強塩基と、 $R_1 - CN$ と表されるニトリル、または $R_2 - CN$ と表されるニトリル、あるいはこれらニトリルの混合物と、コハク酸ジエステルとは液状または溶液状であることが好ましく、そのために用いることができる溶媒は、イオン交換水、精製水、水道水、超純水などの水や有機溶媒など、特に限定されないが、好適な有機溶媒の例としては、メタノール、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、*sec* - ブタノール、*tert* - ブタノール、*n* - ペタノール、2 - メチル - 2 - ブタノール、2 - メチル - 2 - ペタノール、3 - メチル - 3 - ペタノール、2 - メチル - 2 - ヘキサノール、3 - エチル - 3 - ペタノール、2 , 4 , 4 - トリメチル - 2 - ペタノールなどの炭素原子数 1 ~ 10 の 1 級、2 級または 3 級アルコール類；あるいはエチレングリコールまたはジエチレングリコールなどのグリコール類；あるいはテトラヒドロフランまたはジオキサンなどのエーテル類；あるいはエチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、ジメチルホルムアミド、*N,N* - ジメチルアセトアミド、ニトロベンゼン、*N* - メチルピロリドンなどの極性非プロトン性溶媒；あるいはベンゼンまたはトルエン、キシレン、アニソールもしくはクロロベンゼンのようなアルキル - , アルコキシ - もしくはハロゲン - 置換ベンゼンなどの脂肪族もしくは芳香族炭化水素；あるいはピリジン、ピコリンまたはキノリンなどの芳香族複素環がある。さらに、式 (VI) もしくは (VII) の反応物ニトリルあるいは反応物コハク酸ジエステルを、それらが反応を行う温度範囲で液体である場合に溶媒としても用いることが可能である。上記の溶媒は混合物として用いることもできる。上記コハク酸ジエステルとニトリルの反応は好ましくは、溶媒としてのアルコール、特に 2 級もしくは 3 級アルコール中で行う。好ましい 3 級アルコールには、*tert* - ブタノールおよび *tert* - アミルアルコールがある。この関係で興味深いものとしては、これら好ましい溶媒と、トルエンもしくはキシレンなどの芳香族炭化水素あるいはクロロベンゼンなどのハロゲン置換ベンゼンとの混合物もある。

【 0 8 3 8 】

上記のように、流体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力との圧力バランスによって距離を制御された処理用面 1 , 2 間にて、薄膜流体中で第 1 流体と第 2 流体とが合流する。その薄膜流体中で第 1 流体と第 2 流体とが混合され、上記 2 種の物質を反応させる。より具体的には、コハク酸ジエステルとニトリルを反応させることが出来る。

【 0 8 3 9 】

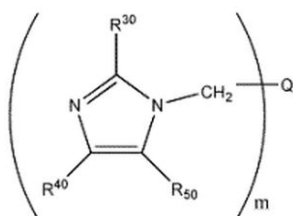
また、強塩基と、 $R_1 - CN$ と表されるニトリル、または $R_2 - CN$ と表されるニトリル、あるいはこれらニトリルの混合物と、コハク酸ジエステルの全てを処理用面間での反応に影響を与えない程度に混合した流体を第 1 流体若しくは第 2 流体として用いても実施できる。

【 0 8 4 0 】

さらに具体的にはジケトピロロピロール顔料を合成でき、その場合には上記コハク酸ジエステルとニトリルの反応を顔料分散剤、好ましくはジケトピロロピロール類およびキナクリドン類に基づく分散剤の存在下に行うことができる。そのような分散剤には例えば、下記式の化合物が挙げられる。

【 0 8 4 1 】

【化 4】



【 0 8 4 2 】

上記の式中、R30、R40およびR50は独立であるか異なっており、それぞれ水素、塩素、臭素、フッ素、ニトロ、C1～C6アルキル、C1～C6アルコキシ、ベンゾイルアミノ、同素環もしくは複素環芳香族基であり、特に水素またはメチルであり；Qはキナクリドン基またはジケトピロロピロール基、好ましくはF、Cl、Br、C1～C4-アルキル、C1～C4-アルコキシ、C1～C6-アルキル基によって置換されていても良いカルボキサミドおよびフェノキシから選択される1、2、3もしくは4個の置換基によって置換されていても良いキナクリドン基あるいは上記のように置換されていても良いジケトピロロピロール基であり、mは0.1～4である。

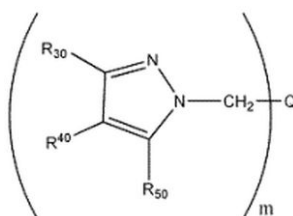
10

【 0 8 4 3 】

また、分散剤として下記式の化合物が挙げられる。式中、R30、R40、R50、m、およびQはそれぞれ上記で定義した通りである。

20

【化 5】

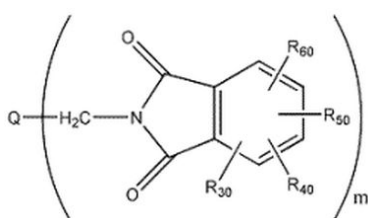


【 0 8 4 4 】

また、分散剤として下記式の化合物が挙げられる。式中、R30、R40、R50、m、およびQはそれぞれ上記で定義した通りであり、R60はR30、R40またはR50の意味のいずれかであり、好ましくはR30～R60はそれぞれ、水素、メチル基または塩素である。

30

【化 6】

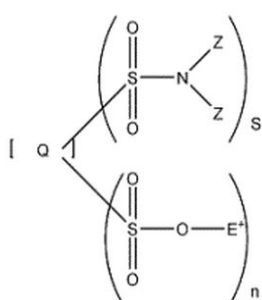


【 0 8 4 5 】

また、分散剤として下記式の化合物が挙げられる。

40

【化 7】



【 0 8 4 6 】

50

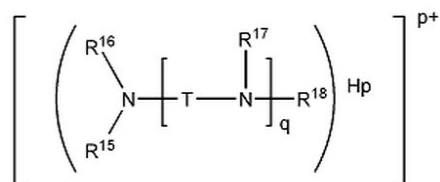
上記の式中、Q は上記で定義した通りであり；s および n は独立に 0 ~ 4 であるが、両方がゼロであることはなく；E⁺ は、H⁺ あるいは例えば Li¹⁺、Na¹⁺、K¹⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Mn²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Zn²⁺、Fe²⁺、Al³⁺、Cr³⁺ または Fe³⁺ などの、化学元素の周期律表の主要な 1 ~ 5 族または 1 もしくは 2 または 4 ~ 8 の遷移族からの金属カチオン M^{f+} の相当する M^{f+} / f (f は 1、2 または 3 である)；アンモニウムイオン N + R₉ R₁₀ R₁₁ R₁₂ であり；R₉、R₁₀、R₁₁ および R₁₂ はそれぞれ独立に、水素原子、C₁ ~ C₃₀ - アルキル、C₂ ~ C₃₀ - アルケニル、C₅ ~ C₃₀ - シクロアルキル、フェニル、(C₁ ~ C₈) - アルキル - フェニル、(C₁ ~ C₄) - アルキレン - フェニル (例：ベンジル) または式 - [CH(R₈₀) - CH(R₈₀) - O]_k - H (k は 1 ~ 30 であり、2 個の R₈₀ は独立に、水素、C₁ ~ C₄ - アルキルまたは k > 1 の場合にはそれらの組合せである) の (ポリ) アルキレンオキシ基であり；アルキル、アルケニル、シクロアルキル、フェニルまたはアルキルフェニルである R₉、R₁₀、R₁₁ および / または R₁₂ はアミノ、水酸基および / またはカルボキシルによって置換されていても良く；あるいは R₉ と R₁₀ が 4 級窒素原子と一体となって、例えばピロリドン、イミダゾリジン、ヘキサメチレンイミン、ペペリジン、ペペラジンまたはモルホリン型のように、所望に応じて O、S および N からなる群から選択されるさらに別のヘテロ原子を有する 5 ~ 7 員の飽和環系を形成していても良く；あるいは R₉、R₁₀ および R₁₁ が 4 級窒素原子と一体となって、例えばピロール、イミダゾール、ピリジン、ピコリン、ピラジン、キノリンまたはイソキノリン型のように、所望に応じて O、S および N からなる群から選択されるさらに別のヘテロ原子を有し、しかも所望に応じて別の環に縮合していても良い 5 ~ 7 員の芳香環系を形成していても良く；あるいは E⁺ は下記式のアンモニウムイオンを規定するものである。

10

20

【0847】

【化8】



30

【0848】

上記の式中、R₁₅、R₁₆、R₁₇ および R₁₈ は独立に、水素または式 - [CH(R₈₀) - CH(R₈₀) O]_k - H の (ポリ) アルキレンオキシ基であり；k は 1 ~ 30 であり、2 個の R₈₀ は独立に、水素、C₁ ~ C₄ - アルキルまたは k > 1 の場合にはそれらの組合せであり；q は 1 ~ 10、好ましくは 1、2、3、4 または 5 であり；p は 1 ~ 5 であり、ただし p = q + 1 であり；T は分岐または未分岐の C₂ ~ C₆ - アルキレン基であり；あるいは q > 1 の場合には、T は分岐または未分岐の C₂ ~ C₆ - アルキレン基の組合せであることもでき；2 個の Z 基は同一であるか異なっており、Z は Z₁ または Z₄ の定義を有し；Z₁ は -[X-Y]_qR⁹¹ と表される基である。

40

【0849】

-[X-Y]_qR⁹¹ の式中、X は C₂ ~ C₆ - アルキレン基、C₅ ~ C₇ - シクロアルキレン基またはそれらの組合せであり；それらの基は 1 ~ 4 個の C₁ ~ C₄ - アルキル基、水酸基、(C₁ ~ C₄) - ヒドロキシアルキル基および / または 1 ~ 2 個のさらに別の C₅ ~ C₇ - シクロアルキル基によって置換されていても良く；あるいは q > 1 の場合には、X は上記の意味の組合せであっても良い。

【0850】

Y は、-O-、または下記式の基、または -NR₉₀ 基であり；あるいは q > 1 の場合には、Y は上記の意味の組合せであることができ；q は 1 ~ 10、好ましくは 1、2、3、4 または 5 であり；R₉₀ および R₉₁ は独立に、水素原子、置換または未置換またはフッ素化またはパーフルオロ化した分岐もしくは未分岐の (C₁ ~ C₂₀) - アルキル基

50

、置換もしくは未置換の C 5 ~ C 7 - シクロアルキル基または置換もしくは未置換もしくはフッ素化もしくはパーフルオロ化 (C 2 ~ C 2 0) - アルケニル基であり；それらの置換基は、水酸基、フェニル、シアノ、塩素、臭素、アミノ、C 2 ~ C 4 - アシルまたは C 1 ~ C 4 - アルコキシであることができ、好ましくは 1 ~ 4 個であり；あるいは R 9 0 と R 9 1 は窒素原子と一体となって、飽和、不飽和または芳香族の 5 ~ 7 員の複素環を形成しており；それらの環は 1 個もしくは 2 個のさらに別の窒素、酸素もしくは硫黄原子を有していても良く、OH、フェニル、CN、Cl、Br、C 1 ~ C 4 - アルキル、C 1 ~ C 4 - アルコキシ、C 2 ~ C 4 - アシルおよびカルバモイルからなる群から選択される 1 個、2 個もしくは 3 個の置換基によって置換されていても良く、1 個もしくは 2 個のベンゾ縮合した飽和、不飽和または芳香族の炭素環または複素環を有していても良く；Z 4 は水素、水酸基、アミノ、フェニル、(C 1 ~ C 4) - アルキレン - フェニル、C 5 ~ C 7 - シクロアルキルまたは C 1 ~ C 2 0 - アルキルであり；そのフェニル環、(C 1 ~ C 4) - アルキレン - フェニル基およびアルキル基は、Cl、Br、CN、NH₂、OH、C₆H₅、モノ - , ジ - もしくはトリ - C 1 ~ C 4 - アルコキシ置換 C₆H₅、カルバモイル、C 2 ~ C 4 - アシルおよび C 1 ~ C 4 - アルコキシ (例：メトキシまたはエトキシ) からなる群からの 1 以上、例えば 1、2、3 もしくは 4 個の置換基によって置換されていても良く；前記フェニル環および (C 1 ~ C 4) - アルキレン - フェニル基は N R 9 0 R 9 1 (R 9 0 および R 9 1 は上記で定義の通りである) によって置換されていても良く；あるいは前記アルキル基はパーフルオロ化またはフッ素化されている。

10

【 0 8 5 1 】

20

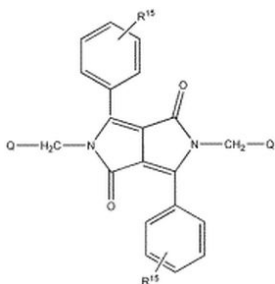
【 化 9 】



【 0 8 5 2 】

また、分散剤として下記式の化合物が挙げられる。

【 化 1 0 】



30

【 0 8 5 3 】

上記の式中、R 1 5 は水素、塩素、臭素、フッ素、C 1 ~ C 6 - アルキル、C 1 ~ C 6 - アルコキシ、フェニル、ジ - (C 1 ~ C 6 - アルキル) アミノ、C 1 ~ C 6 - アルキルチオ、フェニルチオまたはフェノキシであり；好ましくは R 1 5 は 4 位でフェニル基に結合しており；Q は上記で定義した通りであり；式 (I X) の化合物は 0 ~ 6 個の S O 3 - E + 基を有しており；E は上記で定義した通りである。

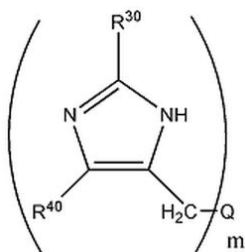
40

【 0 8 5 4 】

また、分散剤として下記式の化合物が挙げられる。式中、R 3 0、R 4 0、m および Q はそれぞれ上記で定義した通りである。

【 0 8 5 5 】

【化 1 1】



【0856】

本発明の方法はさらに、好ましくはキナクリドン類およびジケトピロロピロール類に基づいたサッカリン含有顔料分散剤を用いて行うことができる。

10

【0857】

上記コハク酸ジエステルとニトリルの反応の場合には、界面活性剤、充填剤、標準化剤、樹脂、消泡剤、防塵剤、展着剤、遮光着色剤、保存剤、乾燥遅延剤、レオロジー調節添加剤またはそれらの組合せからなる群から選択される補助剤を用いることもできる。有用な界面活性剤には、アニオン系、カチオン系およびノニオン系の物質またはそれらの混合物などがある。有用なアニオン系物質には例えば、脂肪酸タウリド類、脂肪酸N-メチルタウリド類、脂肪酸イセチオン酸類、アルキルフェニルスルホン酸類、アルキルナフタレンスルホン酸類、アルキルフェノールポリグリコールエーテル硫酸類、脂肪酸アルコールポリグリコールエーテル硫酸類、脂肪酸アミドポリグリコールエーテル硫酸類、アルキルスルホスクシナメート類、アルケニルコハク酸モノエステル類、脂肪酸アルコールポリグリコールエーテルスルホコハク酸類、アルカンスルホン酸類、脂肪酸グルタミン酸類、アルキルスルホコハク酸類、脂肪酸サルコシド類；例えばパルミチン酸、ステアリン酸およびオレイン酸などの脂肪酸類；例えば脂肪酸樹脂、ナフテン酸類およびアビエチン酸などの樹脂酸、ロジン変性マレイン酸樹脂などのアルカリ可溶性樹脂、ならびにシアヌルクロライド、タウリン、N, N'-ジエチルアミノプロピルアミンおよびp-フェニレンジアミンに基づく縮合生成物のアルカリ金属塩のような石鹸などがある。特に好ましいものとしては、樹脂酸のアルカリ金属塩である樹脂石鹸である。有用なカチオン系物質には例えば、4級アンモニウム塩類、脂肪酸アミンアルコキシレート類、アルコキシ化ポリアミン類、脂肪酸アミノポリグリコールエーテル類、脂肪酸アミン類、脂肪酸アミン類または脂肪酸アルコール類から誘導されるジ-およびポリアミン類、それらのジ-およびポリアミン類から誘導されるアルコキシレート類、脂肪酸から誘導されるイミダゾリン類、ならびにこれらカチオン系物質の塩などがある。有用なノニオン系物質には例えば、アミノキサイド類、脂肪酸アルコールポリグリコールエーテル類、脂肪酸ポリグリコールエステル類、脂肪酸アミドN-プロピルベタイン類などのベタイン類、脂肪酸アルコール類もしくは脂肪酸アルコールポリグリコールエーテル類のホスホン酸エステル類、脂肪酸アミドエトキシレート類、脂肪酸アルコール-アルキレンオキシサイド付加物ならびにアルキルフェノールポリグリコールエーテル類などがある。

20

30

【0858】

上記分散剤及び補助剤の両方、または、分散剤若しくは補助剤のいずれかのみが第一流体と第二流体のどちらに存在しても実施できるし、前記第一流体、第二流体と異なる、新たな第三流体に存在しても実施できる。

40

【0859】

また、上記コハク酸ジエステルとニトリルの反応にて得られた塩を加水分解することもできる。前記加水分解を実施する場合には、前記ニトリルおよび前記コハク酸エステルの反応から形成された物質を含む流体と加水分解剤とを少なくとも1種類含む流体を処理用面間で合流させる。合流の方法としては、前記ニトリルおよび前記コハク酸エステルの反応から形成された物質を含む流体を再度、第一流体とし、加水分解剤を少なくとも1種類含む流体を第二流体として、第一流体と第二流体を処理用面間にて合流させて実施できる。実施の他の形態としては上記コハク酸ジエステルとニトリルとの反応を処理用面間の上

50

流で行い、得られた反応物を含む流体と加水分解剤との反応を処理用面間の下流で行っても実施できる。また、加水分解剤を処理用面間での反応に影響を与えない程度にコハク酸ジエステルもしくはニトリルを含む流体に混合した流体を用いても実施できる。

【0860】

上記コハク酸ジエステルとニトリルの反応にて得られた塩に用いられる加水分解剤は特に限定されないが、好ましくは、水、アルコール類及び酸類、またはアルコール若しくは酸類並びにそれらの混合物、そして適宜に選択された、上記とはさらに別の溶媒である。有用なアルコールには例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、イソブタノール、tert-ブタノールおよびtert-アミルアルコールなどがある。酸は例えば、塩酸、リン酸および好ましくは硫酸などの無機酸；あるいはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ヘキサノ酸、シュウ酸、安息香酸、フェニル酢酸、ベンゼンスルホン酸またはp-トルエンスルホン酸、好ましくは酢酸およびギ酸または酸混合物などの脂肪族もしくは芳香のカルボン酸類またはスルホン酸類である。

【図面の簡単な説明】

【0861】

【図1】(A)は本願発明の実施に用いる装置の概念を示す略縦断面図であり、(B)は上記装置の他の実施の形態の概念を示す略縦断面図であり、(C)は上記装置のまた他の実施の形態の概念を示す略縦断面図であり、(D)は上記装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図2】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図3】(A)は図2(C)に示す装置の要部略底面図であり、(B)は上記装置の他の実施の形態の要部略底面図であり、(C)はまた他の実施の形態の要部略底面図であり、(D)は上記装置の更に他の実施の形態の概念を示す略底面図であり、(E)は上記装置のまた更に他の実施の形態の概念を示す略底面図であり、(F)は上記装置の更にまた他の実施の形態の概念を示す略底面図である。

【図4】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図5】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図6】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図7】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図8】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図9】(A)～(C)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図10】(A)～(D)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図である。

【図11】(A)及び(B)は、夫々、図1に示す装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図であり、(C)は図1(A)に示す装置の要部略底面図である。

【図12】(A)は図1(A)に示す装置の受圧面について、他の実施の形態を示す要部略縦断面図であり、(B)は当該装置の更に他の実施の形態の要部略縦断面図である。

【図13】図12(A)に示す装置の接面圧付与機構4について、他の実施の形態の要部略縦断面図である。

【図14】図12(A)に示す装置に、温度調整用ジャケットを設けた、他の実施の形態の要部略縦断面図である。

【図15】図12(A)に示す装置の接面圧付与機構4について、更に他の実施の形態の要部略縦断面図である。

10

20

30

40

50

【図 16】(A) は図 12 (A) に示す装置の更に他の実施の形態の要部略横断面であり、(B) (C) (E) ~ (G) は当該装置のまた他の実施の形態の要部略横断面図であり、(D) は当該装置のまた他の実施の形態の一部切欠要部略縦断面図である。

【図 17】図 12 (A) に示す装置の更に他の実施の形態の要部略縦断面図である。

【図 18】(A) は本願発明の実施に用いる装置の更に他の実施の形態の概念を示す略縦断面図であり、(B) は当該装置の一部切欠要部説明図である。

【図 19】(A) は図 12 に示す上記装置の第 1 処理用部材 1 の平面図であり、(B) はその要部縦断面図である。

【図 20】(A) は図 12 に示す装置の第 1 及び第 2 処理用部材 1, 2 の要部縦断面図であり、(B) は微小間隔が開けられた上記第 1 及び第 2 処理用部材 1, 2 の要部縦断面図である。

【図 21】(A) は上記第 1 処理用部材 1 の他の実施の形態の平面図であり、(B) はその要部略縦断面図である。

【図 22】(A) は上記第 1 処理用部材 1 の、更に他の実施の形態の平面図であり、(B) はその要部略縦断面図である。

【図 23】(A) は第 1 処理用部材 1 のまた他の実施の形態の平面図であり、(B) は第 1 処理用部材 1 の更にまた他の実施の形態の平面図である。

【図 24】(A) (B) (C) は、夫々、処理後の被処理物の分離方法について、上記以外の実施の形態を示す説明図である。

【図 25】本願発明の装置の概要を説明するための縦断面の概略図である。

【図 26】(A) は図 25 に示す装置の第 1 処理用面の略平面図であり、(B) は図 25 に示す装置の第 1 処理用面の要部拡大図である。

【図 27】(A) は第 2 導入路の断面図であり、(B) は第 2 導入路を説明するための処理用面の要部拡大図である。

【図 28】(A) 及び (B) は、夫々、処理用部に設けられた傾斜面を説明するための要部拡大断面図である。

【図 29】処理用部に設けられた受圧面を説明するための図であり、(A) は第 2 処理用部の底面図、(B) は要部拡大断面図である。

【図 30】顔料ナノ粒子の電子顕微鏡写真である。

【図 31】顔料ナノ粒子の電子顕微鏡写真である。

【図 32】顔料ナノ粒子の電子顕微鏡写真である。

【図 33】銀粒子の TEM 写真である。

【図 34】白金微粒子の TEM 写真である。

【図 35】白金微粒子の TEM 写真である。

【図 36】白金-パラジウム合金微粒子の TEM 写真である。

【図 37】白金-パラジウム合金微粒子の TEM 写真である。

【図 38】ニッケル微粒子の TEM 写真である。

【図 39】微粒子の TEM 写真である。

【図 40】実施例 L1 に係るエマルションの顕微鏡写真である。

【図 41】実施例 L2 に係るエマルションの顕微鏡写真である。

【符号の説明】

【0862】

- 1 第 1 処理用面
- 2 第 2 処理用面
- 10 第 1 処理用部
- 11 第 1 ホルダ
- 20 第 2 処理用部
- 21 第 2 ホルダ

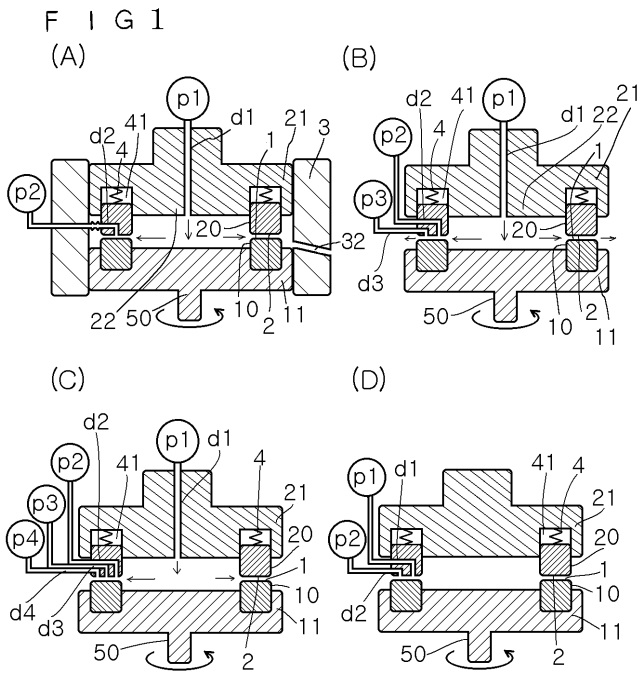
10

20

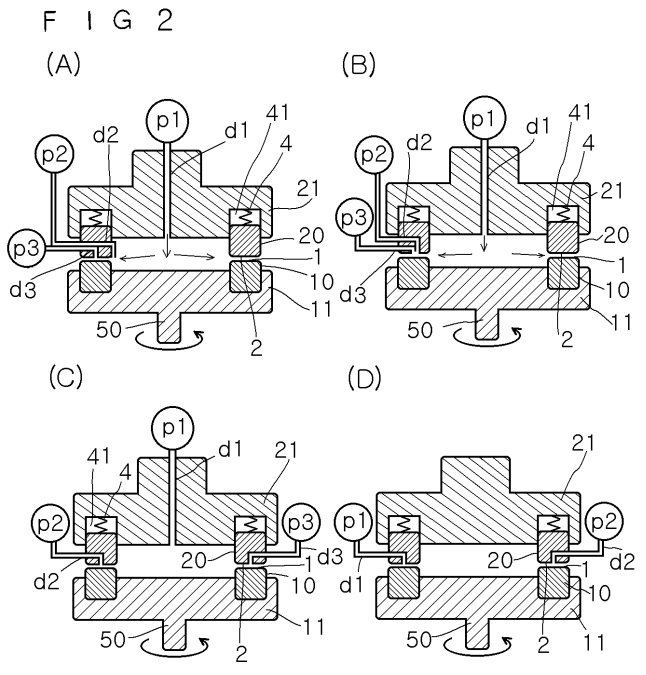
30

40

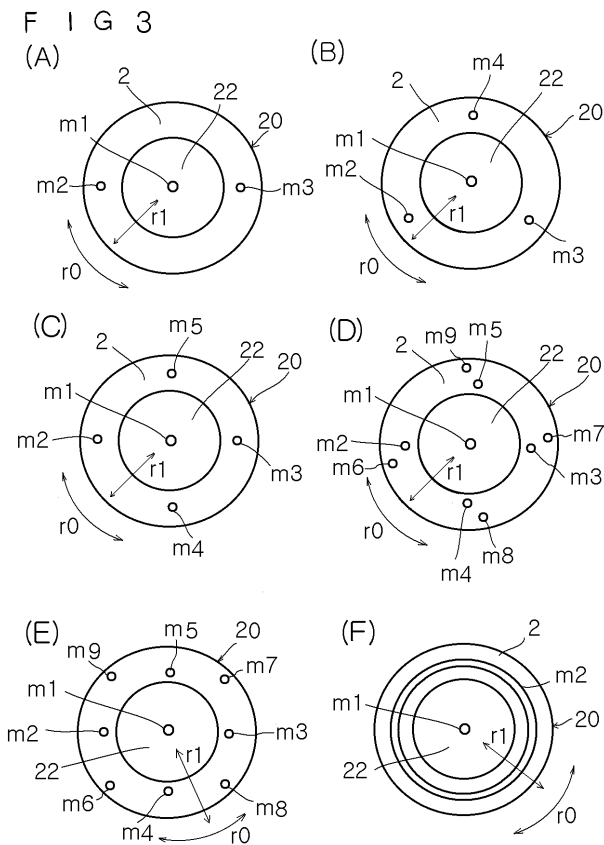
【 図 1 】



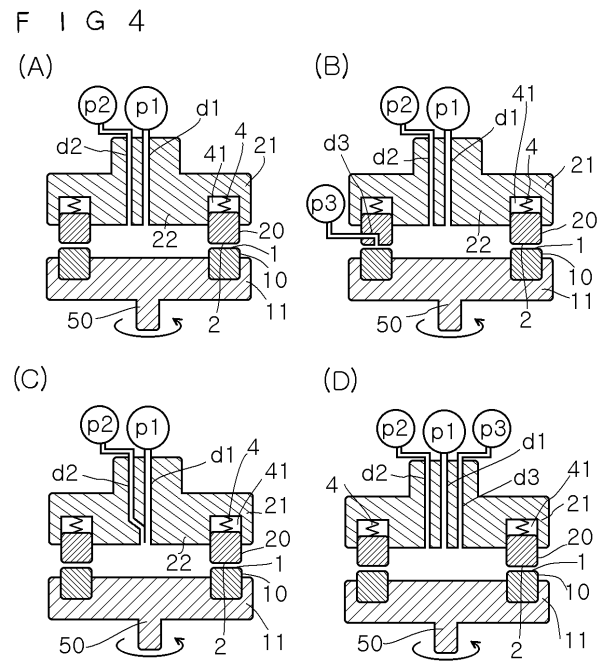
【 図 2 】



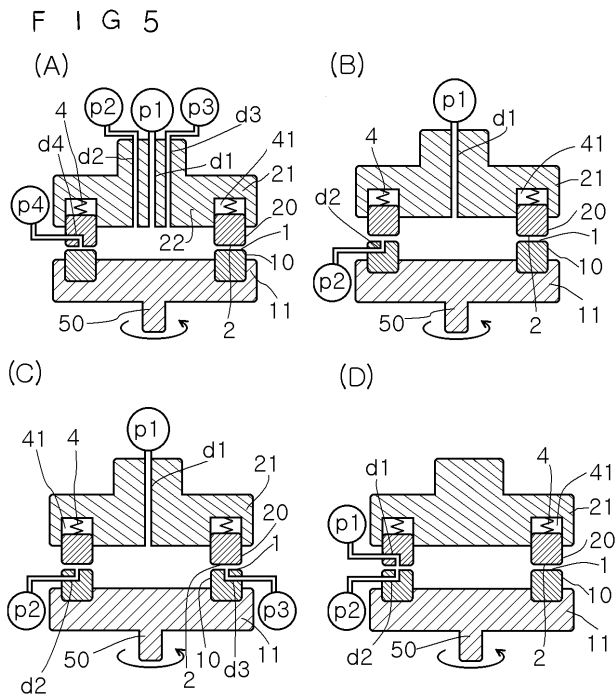
【 図 3 】



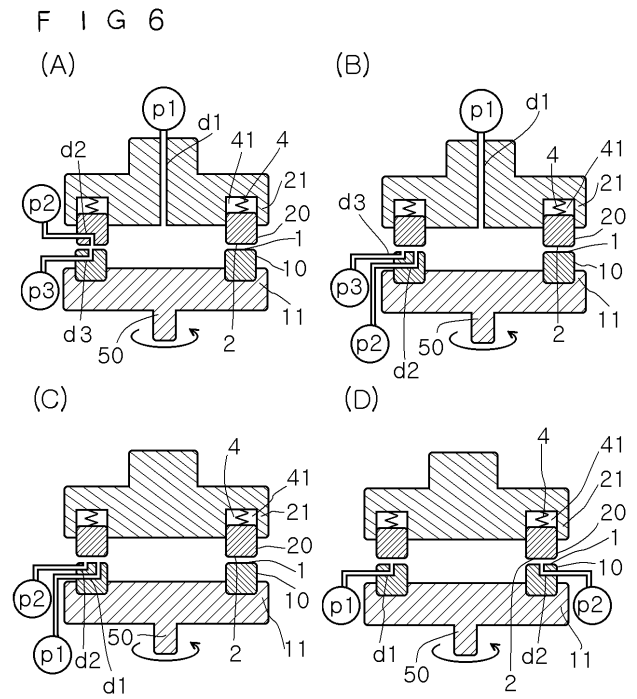
【 図 4 】



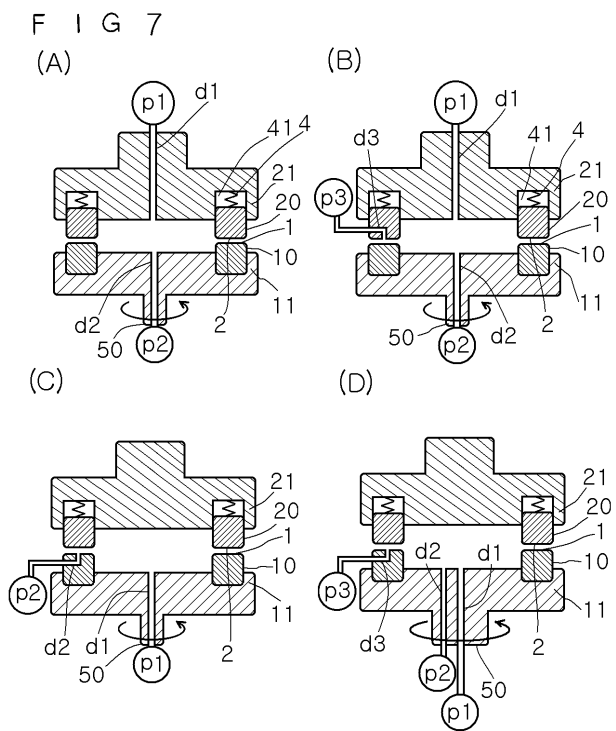
【 図 5 】



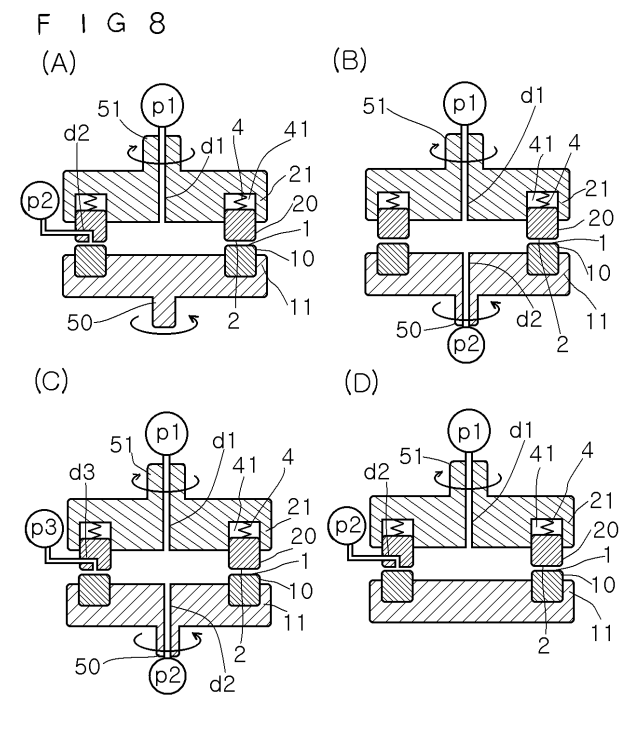
【 図 6 】



【 図 7 】

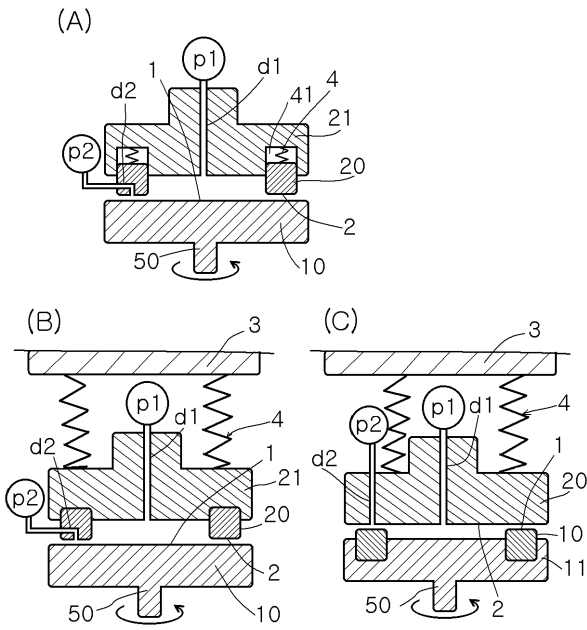


【 図 8 】



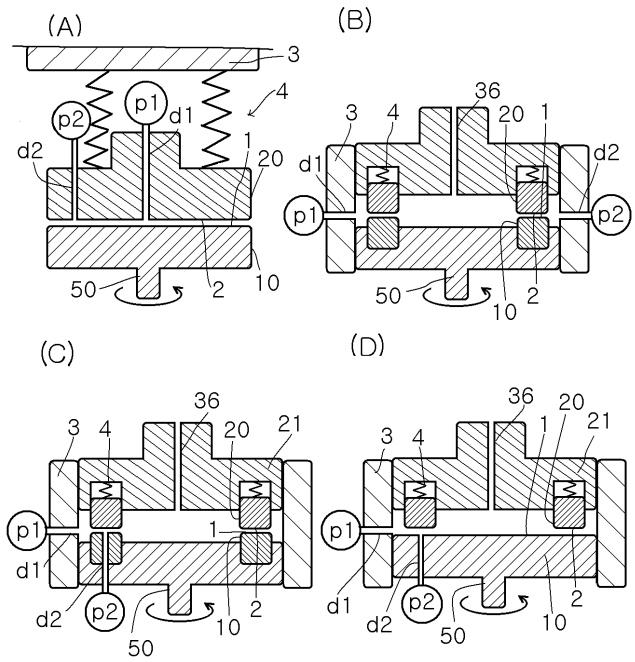
【 図 9 】

F I G 9



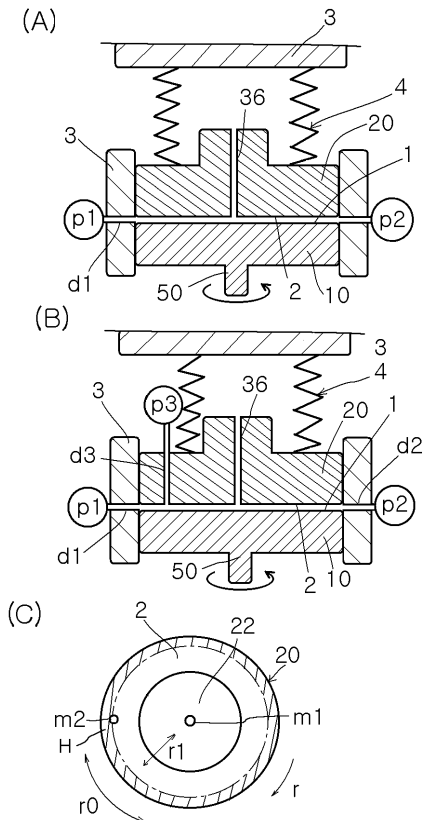
【 図 1 0 】

F I G 10



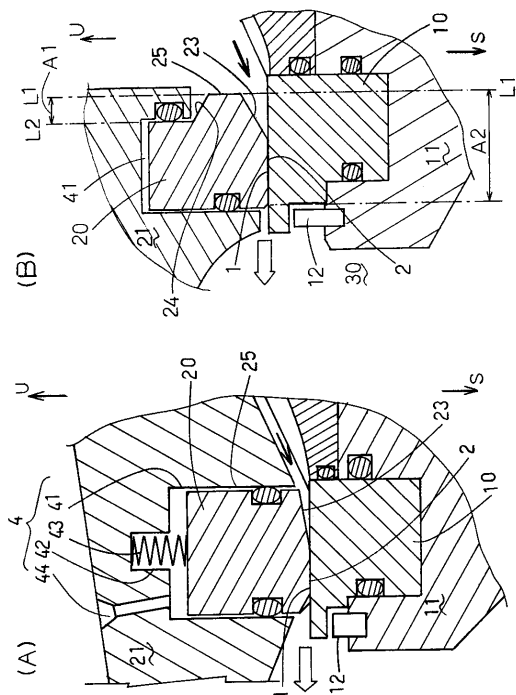
【 図 1 1 】

F I G 11

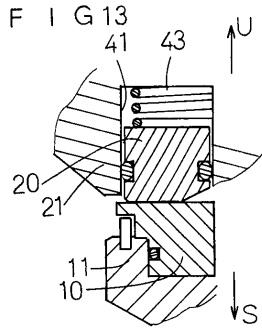


【 図 1 2 】

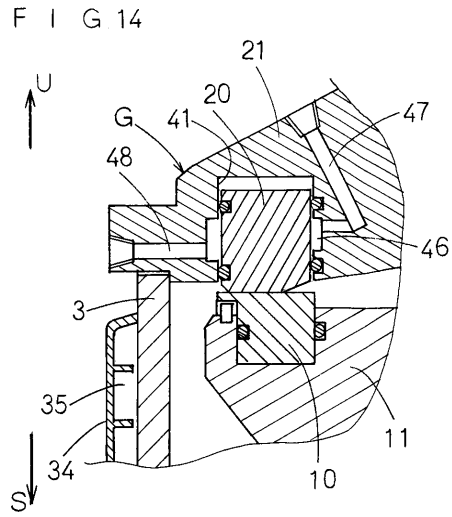
F I G 12



【図 13】

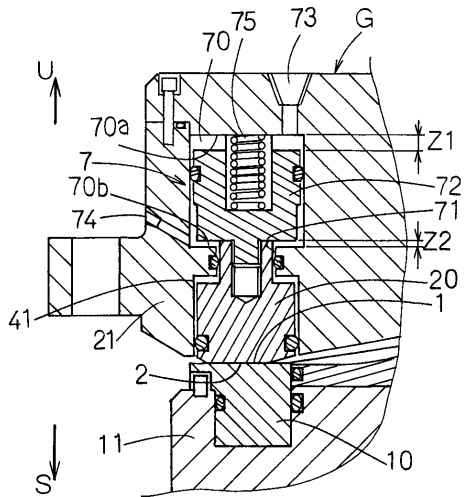


【図 14】

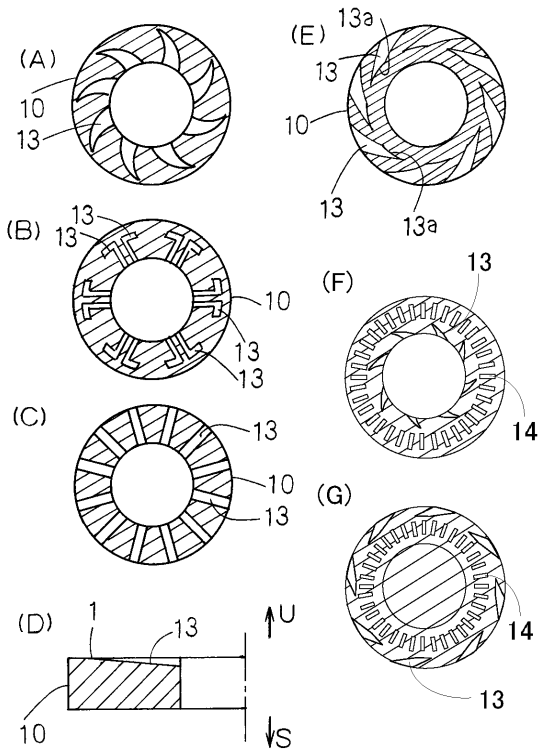


【図 15】

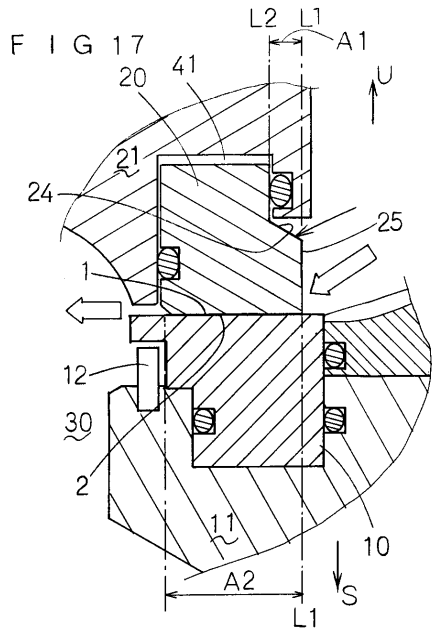
F I G 15



【図 16】

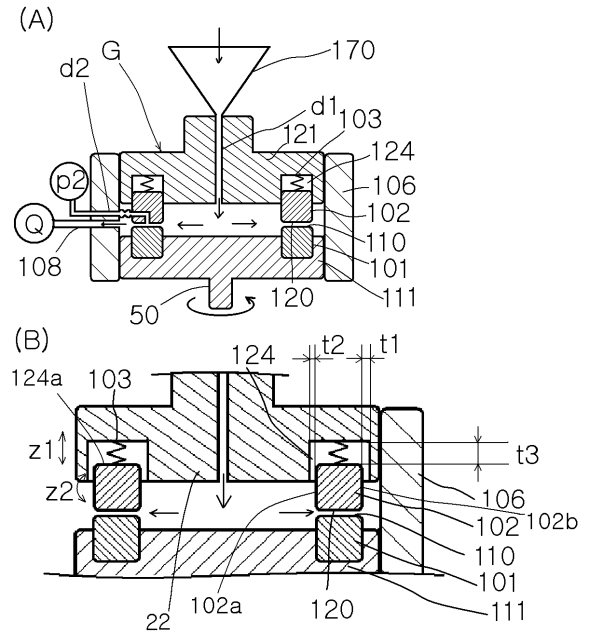


【 図 1 7 】

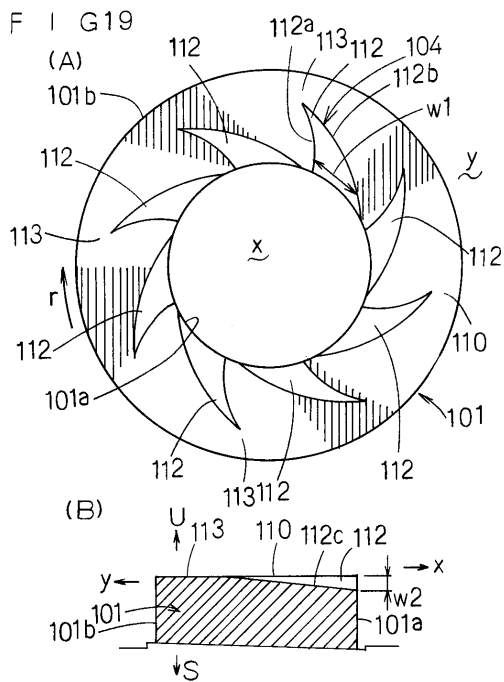


【 図 1 8 】

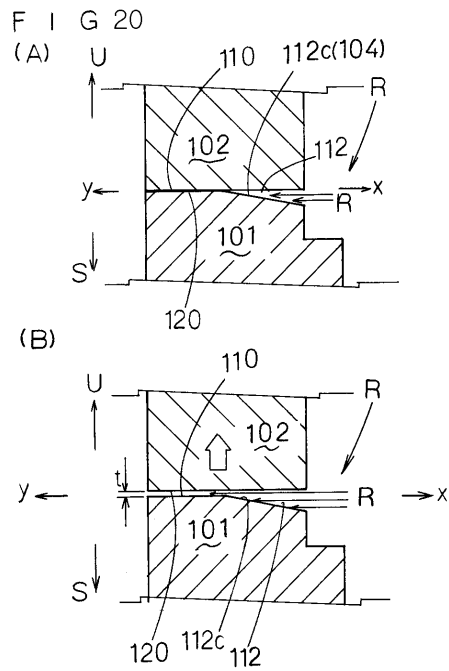
FIG 18



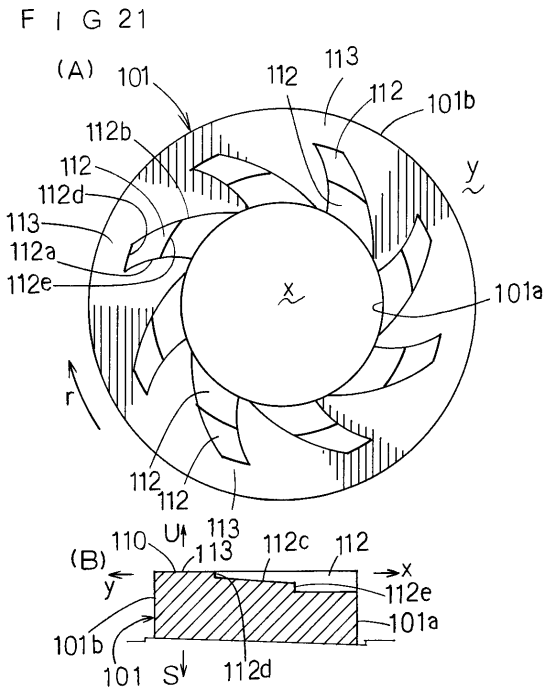
【 図 1 9 】



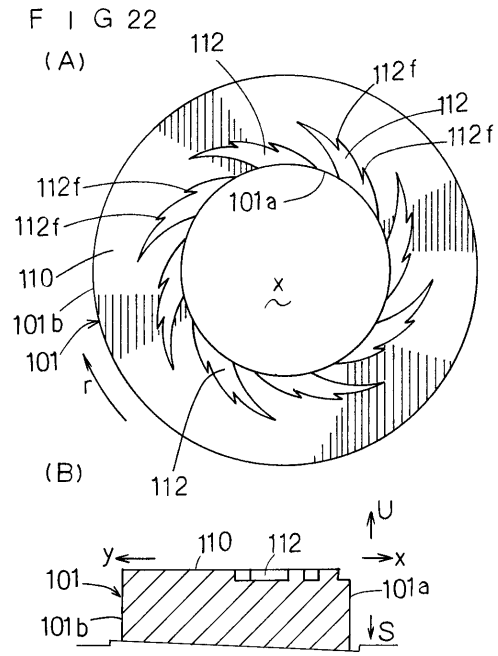
【 図 2 0 】



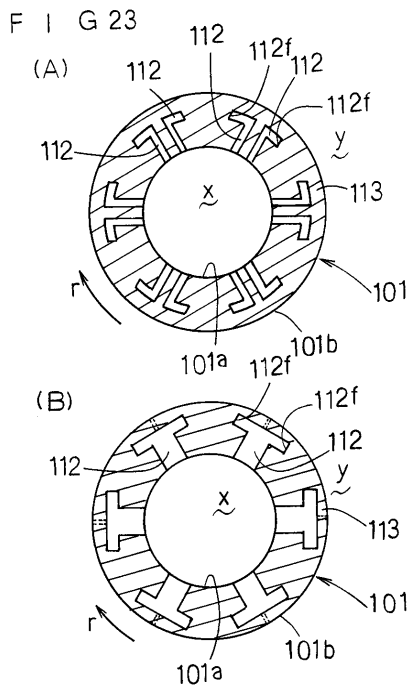
【 図 2 1 】



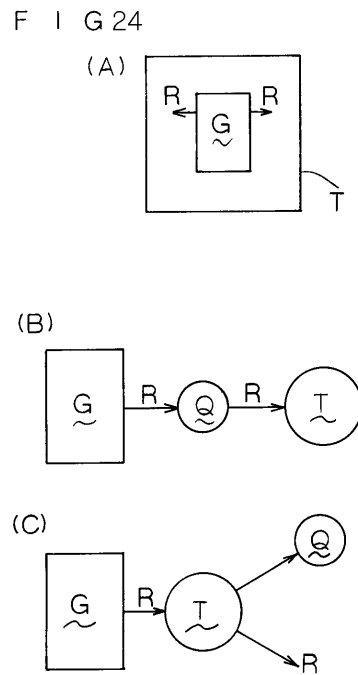
【 図 2 2 】



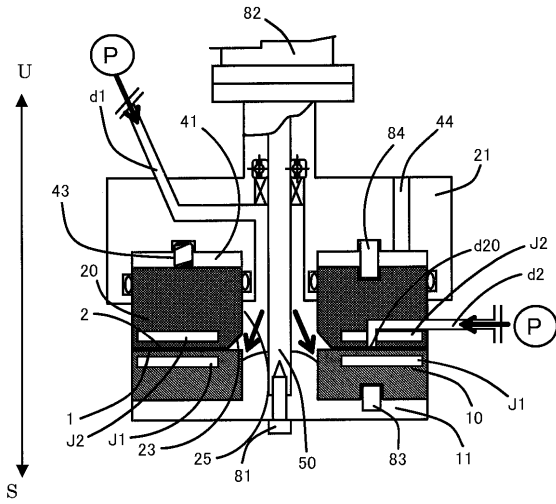
【 図 2 3 】



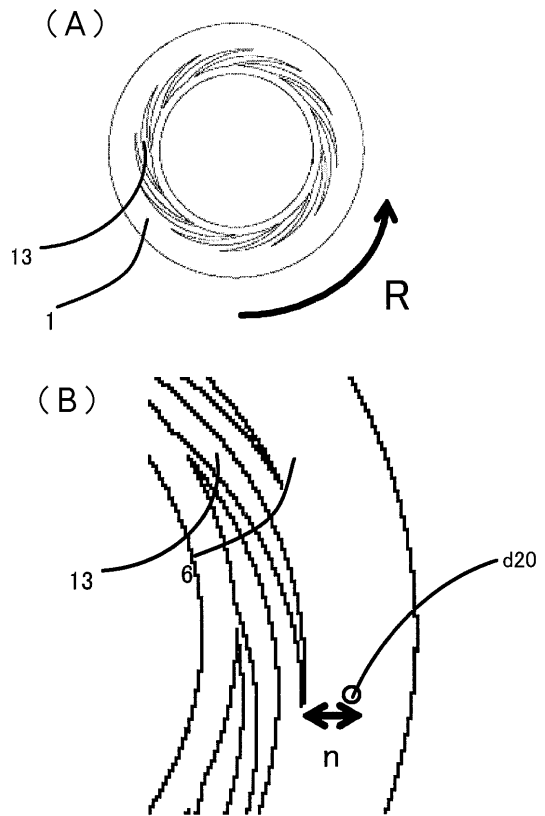
【 図 2 4 】



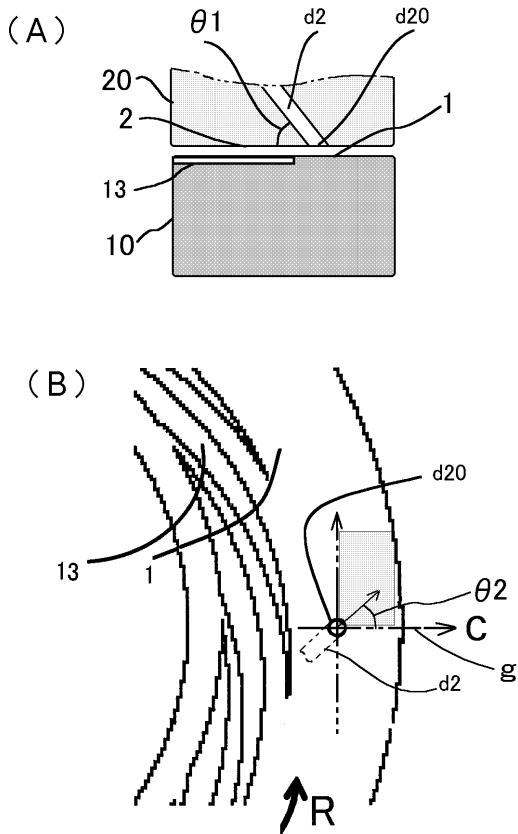
【 図 2 5 】



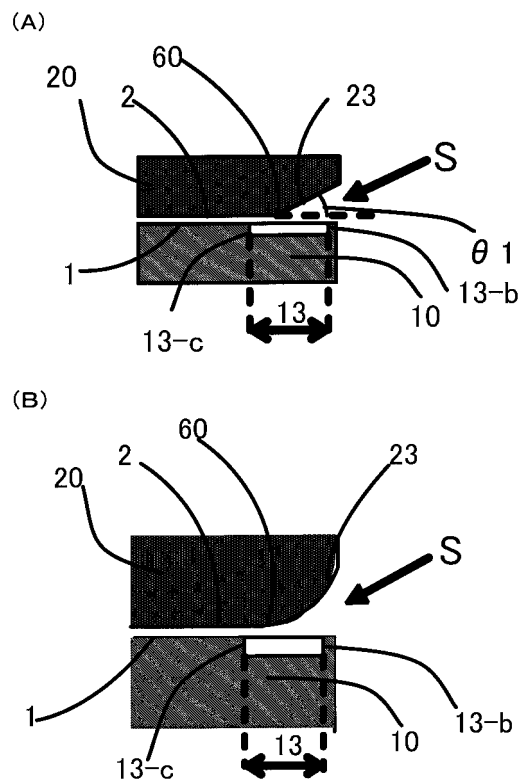
【 図 2 6 】



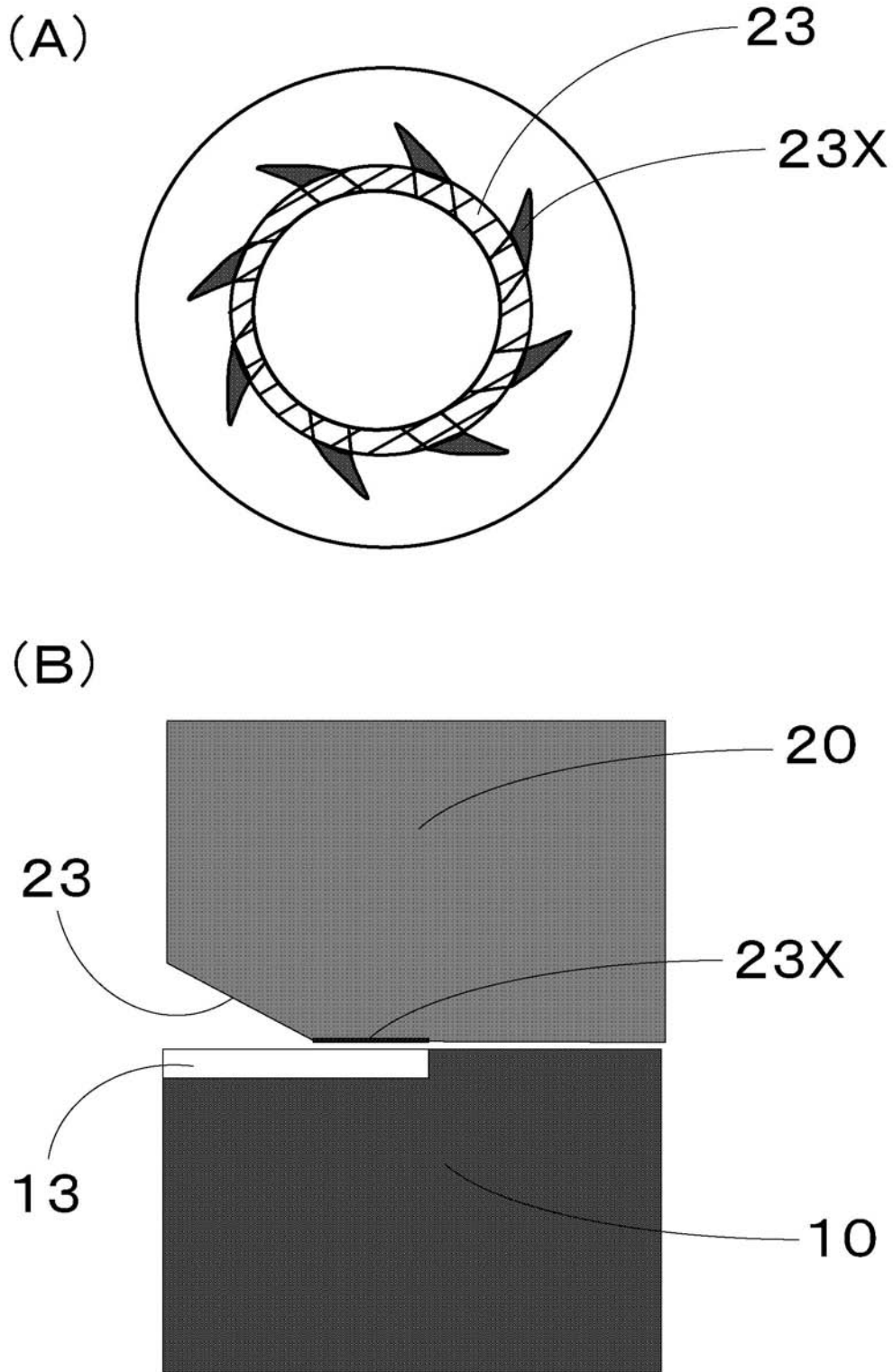
【 図 2 7 】



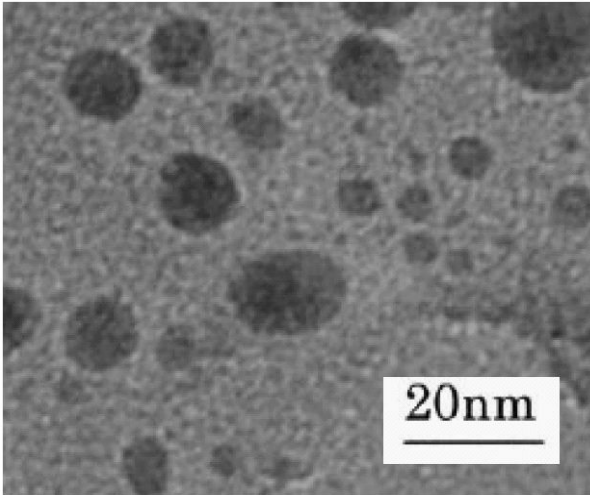
【 図 2 8 】



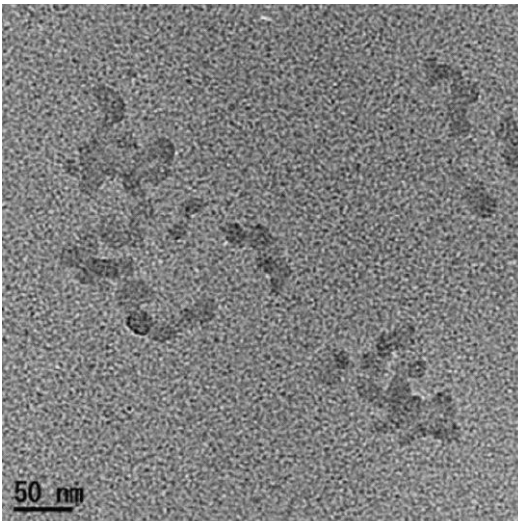
【図 29】



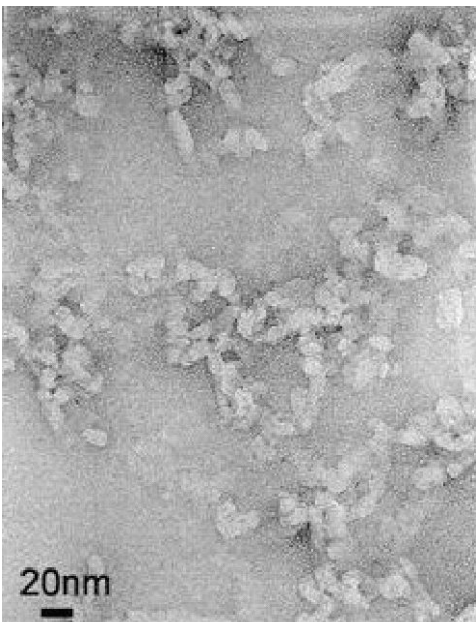
【 図 3 0 】



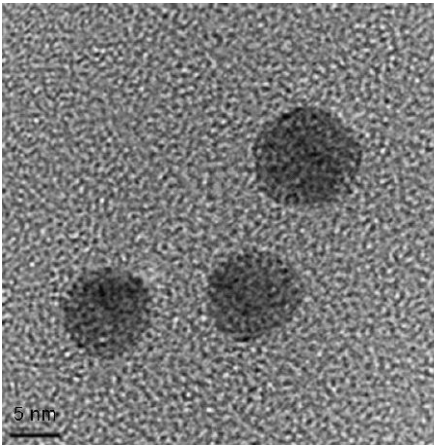
【 図 3 1 】



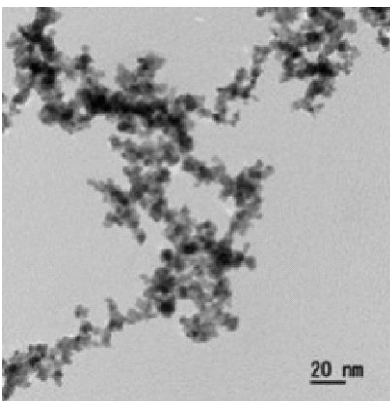
【 図 3 2 】



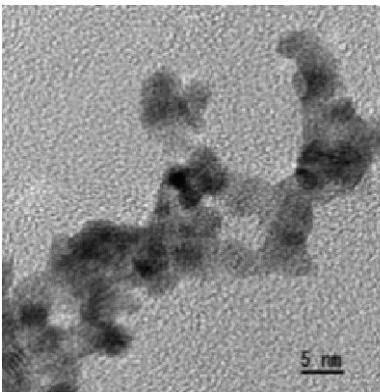
【 図 3 3 】



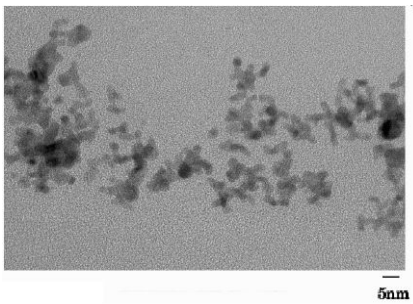
【 図 3 4 】



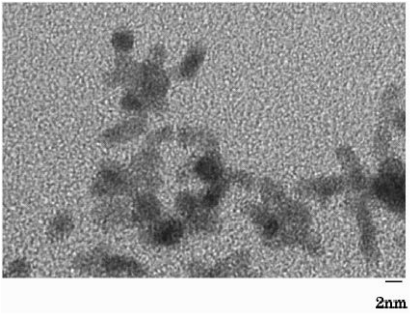
【 図 3 5 】



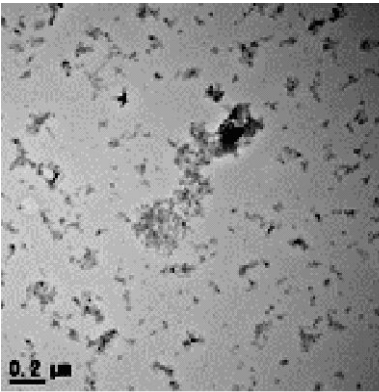
【 図 3 6 】



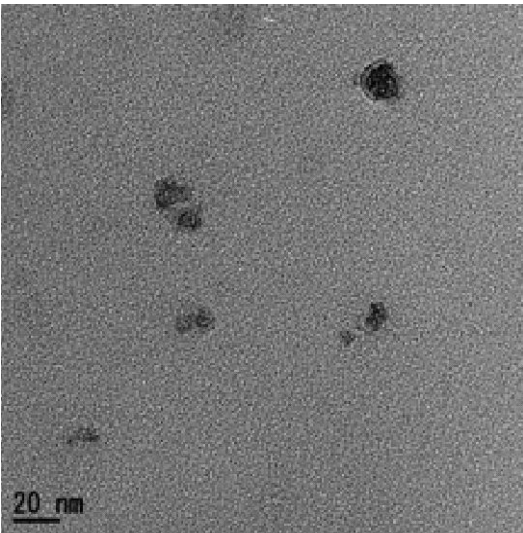
【 図 3 7 】



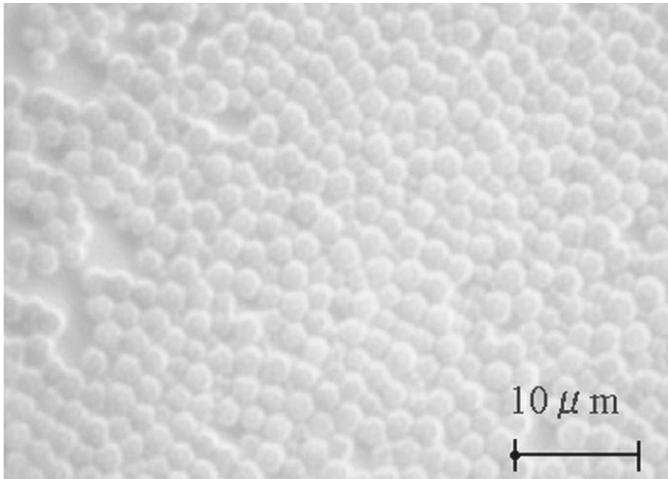
【 図 3 8 】



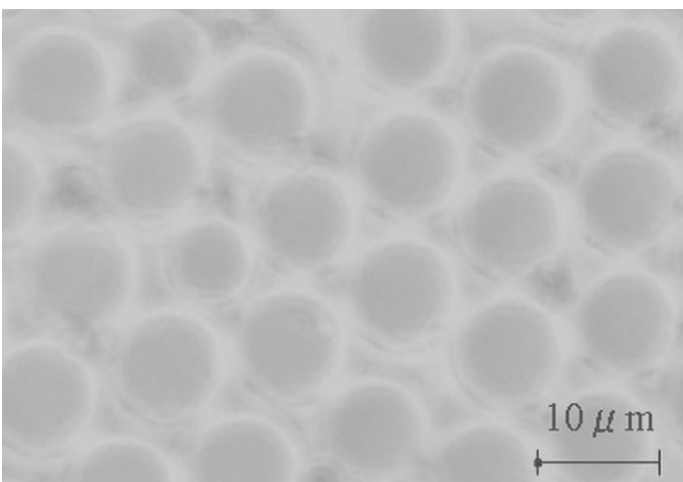
【 図 3 9 】



【図 4 0】



【図 4 1】



【手続補正書】

【提出日】平成20年7月7日(2008.7.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 2】

接近・離反可能な相対的に変位する 2 つの処理用面の上に複数種類の被処理流動体を供給し、当該流動体の供給圧と回転する処理用面の間にかかる圧力とを含む接近方向への力と離反方向への力とのバランスによって処理用面間の距離を微小間隔に維持し、この微小間隔に維持された 2 つの処理用面間を上記の被処理流動体の流路とすることによって、被処理流動体の強制薄膜を形成し、この強制薄膜中においてナノ粒子の析出を行うものであることを特徴とするナノ粒子の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

また、本願の請求項 2 に記載の発明は、接近・離反可能な相対的に変位する 2 つの処理用面の上に複数種類の被処理流動体を供給し、当該流動体の供給圧と回転する処理用面の

間にかかる圧力とを含む接近方向への力と離反方向への力とのバランスによって処理用面間の距離を微小間隔に維持し、この微小間隔に維持された2つの処理用面間を上記の被処理流動体の流路とすることによって、被処理流動体の強制薄膜を形成し、この強制薄膜中においてナノ粒子の析出を行うものであり、上記の複数種類の流動体の何れもが、得られるナノ粒子よりも大きな粒子を含まないものであることを特徴とするナノ粒子の製造方法を提供する。

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 特願2007-179102(P2007-179102)
(32)優先日 平成19年7月6日(2007.7.6)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2007-179103(P2007-179103)
(32)優先日 平成19年7月6日(2007.7.6)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2007-179104(P2007-179104)
(32)優先日 平成19年7月6日(2007.7.6)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2007-180349(P2007-180349)
(32)優先日 平成19年7月9日(2007.7.9)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2007-203850(P2007-203850)
(32)優先日 平成19年8月6日(2007.8.6)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2007-207426(P2007-207426)
(32)優先日 平成19年8月9日(2007.8.9)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2007-214821(P2007-214821)
(32)優先日 平成19年8月21日(2007.8.21)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
- (31)優先権主張番号 特願2007-233557(P2007-233557)
(32)優先日 平成19年9月10日(2007.9.10)
(33)優先権主張国 日本国(JP)