

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011年9月9日(09.09.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/108530 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 13/14 (2006.01) C01B 33/159 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01) C01G 9/02 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01) C01G 23/04 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054602
- (22) 国際出願日: 2011年3月1日(01.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-044406 2010年3月1日(01.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人九州大学 (Kyushu University, National University Corporation) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中島 直敏 (NAKASHIMA Naotoshi) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP). 藤ヶ谷 剛彦(FU-

JIGAYA Tsuyohiko) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎6丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 平井 安雄, 外 (HIRAI Yasuo et al.); 〒8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前2丁目20-1 大博多ビル9階 Fukuoka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

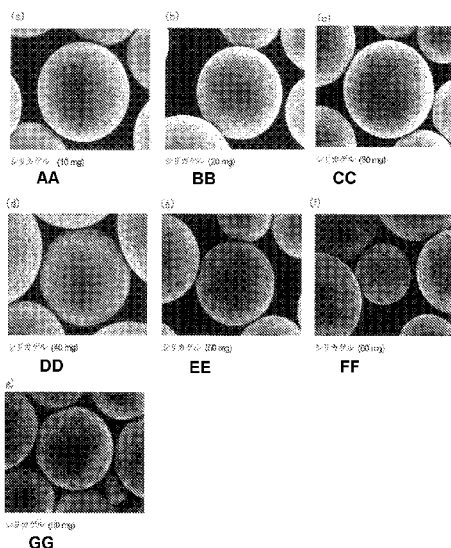
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: PARTICLE COATED WITH CARBON NANOTUBES, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブでコーティングされた粒子およびその製造方法

[図1]



AA SILICA GEL (10 mg)
BB SILICA GEL (20 mg)
CC SILICA GEL (30 mg)
DD SILICA GEL (40 mg)
EE SILICA GEL (50 mg)
FF SILICA GEL (60 mg)
GG SILICA GEL (70 mg)

(57) Abstract: A novel carbon nanotube (CNT) coating technique is established that retains the characteristics of CNTs by coating with intact CNTs, and disclosed are a novel particle that is coated with CNTs on the basis of said CNT coating technique and a method for producing same. Intact carbon nanotubes are dispersed in a nitrogen-atom-containing polar solvent, and particles coated with carbon nanotubes are produced by means of agitating the particles, the surfaces of which are modified by a group of atoms or a functional group having polarity, within said dispersion.

(57) 要約: インタクトなCNTをコーティングすることで、CNTの特性を保持した新規のCNTコーティング技術確立し、該CNTコーティング技術に基づいて、CNTがコーティングされた新規の粒子およびその製造方法を提供する。インタクトなカーボンナノチューブを窒素原子含有極性溶媒に分散し、当該分散液中に、極性を有する官能基または原子団で表面が修飾された粒子を攪拌することにより、カーボンナノチューブでコーティングされた粒子を製造する。

WO 2011/108530 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

カーボンナノチューブでコーティングされた粒子およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ナノテクノロジーの分野に属し、特に、カーボンナノチューブをコーティングする新規な技術に関する。

背景技術

[0002] 近年、カーボンナノチューブ（carbon nanotube；CNT）が我が国で発見されてから、CNTが有する様々な特性について研究が盛んに行われている。CNTは、熱伝導性、電気伝導度、機械的強度等に関して優れた特性をもつ。この優れた特性に着目して、既存の粒子にCNTをコーティングすることで、CNTの特性を活用した新規の機能性素材も研究されている。

[0003] 従来のCNTコーティングに関しては、化学蒸着処理により酸化チタン粒子にCNTをコーティングする技術がある（例えば、特許文献1参照）。また、酸性条件下におけるゾルゲル法を用いてCNTに対してチタニア（酸化チタン）を担持させたチタニア担持CNT複合材料も開示されている（例えば、特許文献2参照）。

[0004] また、CNTに酸処理して置換基を導入する方法もあり、例えば、CNT上に導入された末端カルボキシル基をジアミン系有機化合物と反応させてジアミン単分子層を形成させ、ジアミン単分子層をカルボキシル化されたCNTと反応させる技術（例えば、特許文献3参照）や、CNTの炭素原子に置換または無置換アミノ基が結合した構造の親水性CNTも開示されている（例えば、特許文献4参照）。

[0005] さらに、CNTは凝集性が高いことから、該凝集性を解決するためにCNTを分散させる分散溶液も検討されており、例えば、CNTをアミド系極性有機溶媒およびポリビニルピロリドン（PVP）に分散したCNT分散溶液を作成する技術（例えば、特許文献5参照）や、双極性非プロトン溶剤を少

なくとも含んだ有機溶剤にCNTからなる微粒子を分散する技術（例えば、特許文献6参照）がある。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2009-249206号公報
特許文献2：特開2007-54694号公報
特許文献3：特開2004-142097号公報
特許文献4：WO2007/097406号公報
特許文献5：特開2005-162877号公報
特許文献6：特開2002-255528号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、上記に示されるように、CNTコーティングに関して、化学蒸着処理およびゾルゲル法を用いる場合には、コーティング対象にCNTが均一にコーティングされ難いという課題がある。また、酸処理して置換基を導入する場合には、CNT表面は、欠陥部位を多く持つこととなり、本来のCNTの特性が失われるという課題がある。
- [0008] さらに、CNTを分散させた分散溶液を用いる場合には、CNTを均一に分散させるにとどまっておき、均一に分散させたCNTを各種粒子に均一にコーティングすることは未だ技術的に困難であるという課題がある。
- [0009] 本発明の目的は、インタクト（未処理）なCNTをコーティングすることで、CNTの特性を保持した新規のCNTコーティング技術を確立し、該CNTコーティング技術に基づいて、CNTがコーティングされた新規の粒子およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らはCNTを特定の極性溶媒に分散して、特定の修飾された粒子と攪拌することにより、インタクトなCNTをコーティングできることを見

出し、本発明を導き出した。

かくして、本発明に従えば、インタクトなCNTを窒素原子含有極性溶媒に分散し、当該分散液中に、極性を有する官能基または原子団で表面が修飾された粒子を攪拌することを特徴とするCNTでコーティングされた粒子の製造方法が提供される。

また、本発明に従えば、上記の方法によって製造され、インタクトなCNTでコーティングされていることを特徴とする粒子も提供される。

発明の効果

- [0011] 本発明のCNTでコーティングされた粒子は、CNTの優れた特性を何ら損なうことなく保持できることから、クロマトグラフィー用固定相等の広汎な用途を有する。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1] 溶媒としてNMPを用いた本発明に係るCNTでコーティングされたシリカゲル粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す。
- [図2] 本発明に係るCNTでコーティングされたシリカゲル粒子のNMP以外の溶媒を用いた実験結果を示す。
- [図3] 本発明に係る金属製SWCNTでコーティングされたシリカゲル粒子に関する実験結果を示す。
- [図4] 本発明に係るCNTでコーティングされたシリカゲル粒子をカラムクロマトグラフィーに供した実験結果を示す。
- [図5] 本発明に係るCNTでコーティングされた酸化チタンおよび酸化亜鉛の実験結果を示す。
- [図6] 本発明に係るCNTでコーティングされた粒子径の異なるシリカゲル粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す。
- [図7] 比較のための例として、極性官能基ではない官能基で表面修飾されたシリカゲルにCNTコーティングを試みた場合の走査型電子顕微鏡写真を示す。
- [図8] 本発明に係る半導体CNTでコーティングされたシリカゲル粒子の走査

型電子顕微鏡写真を示す。

[図9]本発明に係るCNTでコーティングされたカルボキシル基修飾シリカゲル粒子の走査型電子顕微鏡結果を示す。

[図10]本発明に係るCNTでコーティングされたシリカゲル粒子を用いるクロマトグラフィによる各種の分子とCNTとの相互作用を示すクロマトグラムである。

[図11]本発明に係るCNTでコーティングされたシリカゲルが添加されたフタロシアニン溶液の上澄液の吸収スペクトルを示す。

発明を実施するための形態

- [0013] 本発明のカーボンナノチューブでコーティングされた粒子は、カーボンナノチューブを窒素原子含有極性溶媒に分散し、当該分散液中に、極性を有する官能基または原子団で表面が修飾された粒子を攪拌することにより製造される。得られるカーボンナノチューブコーティング粒子は、SEM等による観察やスペクトル（紫外可視分光光度計（UV-vis-NIR）吸収スペクトル、ラマンスペクトル）測定などにより確認することができる（後述の実施例参照）。
- [0014] 本発明で用いられる窒素原子含有極性溶媒とは、窒素原子を含む化学構造式で表される有極性の分子から成る溶媒である。この窒素原子含有極性溶媒としては、原理的には、CNTを分散させ得る各種の溶媒が適用可能であり、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）、1-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの環状アミド系極性溶媒；ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセタミド（DMAc）などの鎖状アミド系極性溶媒を使用することができる。このうち好ましい例としては、NMP、DMF、およびDMAcを挙げることができ、特に好ましい例は、NMPおよびDMAcである。
- [0015] 本発明は、既存の各種の粒子をCNTコーティングすることに適用することができるが、入手容易性などの点から、好ましい例として、シリカゲル(silica gel)、酸化チタン、酸化亜鉛などの粒子を挙げることができ、特に、後

述する極性官能基（原子団）で表面修飾された広範な種類と粒径のものが得られCNTのコーティングの制御が容易であることから、シリカゲルの粒子が好ましい。

[0016] 本発明では、上記のような各種粒子のうち、極性を有する官能基または原子団で表面を修飾された粒子を使用する。

これらの極性を有する官能基または原子団としては、特に限定されないが、例えば、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、ヒドロキシ基、アルデヒド基、アセチル基、カルボニル基、イミノ基、シアノ基、アゾ基、アジ基、チオール基、エポキシ基、スルホ基、ニトロ基、ビニル基、アリル基、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基などが挙げられる。このうち、極性の強さおよび取扱いの容易さから、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基が好ましく、特にアミノ基が好ましい。これらの官能基または原子団で表面を修飾された粒子は、上述の窒素原子含有極性溶媒でも容易に分散される。

[0017] このように、極性の強い官能基を使用することで、CNTと π 電子間相互の電子間引力による親和性が得られることとなり、CNTをより強固に粒子にコーティングすることができるものと推察される。

[0018] 上記のように極性を有する官能基または原子団で表面が修飾された粒子は、一般によく知られたカップリング剤を用いて、それらの官能基または原子団で粒子の表面を修飾したものである。これらは、使用に際して既知の方法に従い調製してもよいが、一般に多くの種類のものが市販されており、本発明では、それらの市販されたものをそのまま用いることができる。

[0019] なお、カップリング剤としては、よく知られているように、シランカップリング剤、カチオニックシラン、Si官能形シリルイソシアネート、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコニウム系カップリング剤などが挙げられるが、一般的には、シランカップリング剤で生成されたものが多く入手できる。

[0020] 本発明は、従来から知られた各種タイプのCNTに適用することができる。よく知られているように、CNTには、単層カーボンナノチューブ(Single

-Walled

Carbon Nanotube ; SWNT)、多層カーボンナノチューブ(Multi-Walled Carbon Nanotube ; MWNT)があり、本発明はいずれのCNTにも適用することができる。

- [0021] その他、CNTには、原子間結合の幾何学的特徴に応じて、アームチェア (armchair) 型、ジグザグ (zigzag) 型、カイラル(chiral)型といった構造があり、さらに、CNTの直径とカイラル角に応じて、金属相と半導体相が入れ替わることから、金属性 (導電性) を呈するCNTや、半導体性を呈するCNTがあるが、本発明は、それらのCNTのいずれにも同様に適用することができる。これらのCNTも、各種の構造のものが市販されているので、本発明では、目的に応じて、それらを使用することができる。
- [0022] 上記の方法から理解されるように、本発明により製造されるCNTでコーティングされた粒子においては、CNTは、インタクトな状態 (未処理な状態) のCNTであることが特徴である。ここで、本発明に関連して、「インタクト (未処理) なカーボンナノチューブ (CNT)」とは、当該分野ではpristineカーボンナノチューブとも称されており、CVD法やHPco法などの方法で製造されたままのカーボンナノチューブであって、何らの化学修飾や物理的処理を受けていないカーボンナノチューブであり、製造に際して副生する触媒金属に付着したものやアモルファスなものなどの不純物を除くものを意味する。
- [0023] さらに、従来のような酸処理されたCNTでコーティングされた粒子の場合では、CNT同士の化学的相互作用でCNTが重疊的にコーティングされてしまい、コーティング表面が凸凹状(ラフネスが高い状態)となっていたが、本発明では、インタクトなCNTを使用できることから、コーティング表面が均一かつ滑らかな新規の粒子が得られる。
- [0024] このように、粒子をコーティングするCNTが、粒子の表層面のみに存在することから、粒子またはCNT量を増減させることにより、粒子に対するCNTコーティングの粗密を制御することができる。この制御により、本発

明のCNTコーティング粒子を、クロマトグラフィーの固定相に使用する場合には、クロマトグラフィーの理論段数の制御に使用することができ、研磨材に使用する場合には、研磨材として滑らかなものや荒いものを作り分けることができ、光捕集材料に使用する場合には、光捕集材料として受光した光の収集量に変化をつけることができる。

[0025] 以上のように製造された本発明のCNTでコーティングされた粒子は、例えば、CNTと各種の物質とから機能性材料を開発するのに際して、CNTと当該物質との相互作用を簡便に評価するクロマトグラフィー用固定相（カラム）として使用することができる。このようなクロマトグラフィー固定相は、CNTがインタクトな状態であるので、CNTとの親和性を精度よく評価することができる新規材料としての使用が可能である。

[0026] また、本発明のCNTでコーティングされた粒子は、光線を捕集する光捕集材料として使用することができる。このような光捕集材料は、CNTがインタクトな状態であるので、紫外-可視領域から近赤外領域までのすべての波長領域を光吸収するCNTの特性を最大限活用できることとなり、従来に無い量の光線を捕集することができる新規材料となる。

[0027] さらに、本発明によるCNTでコーティングされた粒子は、表面研磨用スラリーとして使用することができる。このような表面研磨用スラリーは、CNTがインタクトな状態であるので、CNTのもつ機械的強度を最大限活用できることとなり、その高い機械的研磨効果により、高速かつ平滑な研磨面を得ることができる新規材料としての使用が可能である。このように、本発明のCNTでコーティングされた粒子は、CNTがインタクトな状態であるので、CNTの各種特性そのものに由来する特性を発揮する新規材料となる。

[0028] 本発明の特徴を更に具体的に示すため以下に実施例を記すが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。実施例で用いた試薬および機器を、以下に記載する。

（試薬）

- ・ SWNT (HiPco) (Unidym社製、CNI、Lot. ATP029)
 - ・ 金属性SWNT (純度99%, 粉末, NanoIntegris社製)
 - ・ 半導体性SWNT (純度99%, 粉末, NanoIntegris社製)
 - ・ NH₂-シリカゲル (ケムコ社製、粒子径 : 5 μm, 3.5 μm)
 - ・ NH₂-シリカゲル (コアフロント社製、粒子径 : 1 μm, 500nm, 200nm. 水中分散体として入手したものをろ過して使用)
 - ・ COOH-シリカゲル (コアフロント社製、粒子径 : 5.0 μm)
 - ・ NH₂-酸化チタン (Aldrich社製、粒子径 : 5 μm)
 - ・ NH₂-酸化亜鉛 (Aldrich社製、粒子径 : 5 μm)
 - ・ 1-メチル-2-ピロリドン (NMP) (Acros Organics社製、spectrophotometric grade 99.0%)
 - ・ ジメチルホルムアミド (DMF) (キシダ化学社製、99.5%)
 - ・ ジメチルアセタミド (DMAc) (Wako社製、98.0%)
 - ・ テトラヒドロフラン (THF) (Wako社製、99.5%)
 - ・ NPスラリー (ケムコ社製)
 - ・ RPスラリー (ケムコ社製)
 - ・ メタノール (キシダ化学社製、99.5%)
 - ・ トルエン (Wako社製、HPLC、99.8%)
 - ・ 水
- (機器)
- ・ バス型超音波照射機 (BRANSON社製、5510)
 - ・ Ultrasonic Disruptor社製 UD-200
 - ・ VortexShaker UR-36、TAITEC社製
 - ・ Vacuum (KNF社製、LABOPORT)
 - ・ 遠心分離機 (日立社製、himacCF15R)
 - ・ 分光光度計 (Jasco社製、V670S、ダブルビーム)

測定モード : Abs、レスポンス : Fast、データ取込間隔 : 1.0nm

可視・紫外部のバンド幅 : 2.0 nm、近赤外部のバンド幅 : 8.0nm

セル長：1mm

・ラマン分光光度計（RXN1マクロ測定システム）

波長：785nm

・走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope；SEM）（JEOL社製、JS M6701F）

[0029] 以下の実施例では、CNTの対象例として、Unidym社製の単層カーボンナノチューブ（Single-Walled Carbon Nanotube；SWNT）を使用した。多層カーボンナノチューブ（Multi-Walled Carbon Nanotube；MWNT）に対しても同様に本発明を適用できることは、当業者にとって明らかなことである。

実施例 1

[0030] （NMP溶媒を用いたSWNTコーティングシリカゲルの作製）

アミノ基で表面が修飾されたシリカゲル（ NH_2 -シリカゲル、粒子径 $5\ \mu\text{m}$ ）に対して、CNTのコーティングを行った。実験結果を図1に基づいて説明する。図1は、溶媒としてNMPを用いた本発明に係るCNTでコーティングされたシリカゲル粒子の走査型電子顕微鏡結果を示す。

[0031] SWNT可溶化溶液（SWNT／NMP、1mg/mL）を調製しNMPでさらに100倍に希釈することで0.01mg/mLのSWNT／NMP可溶化溶液を調整し（The Journal of Physical Chemistry, 110 (32), 15708 (2009).）、10、20、30、40、50、60、90mgの NH_2 -シリカゲルに3mLずつ加えた。これらの溶液を攪拌（1時間、300r/分）した後、遠心分離（1.5時間、4700 x g）を行った。

[0032] 沈殿を濾過し回収した後、走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope；SEM）で吸着の様子を観察した結果を図1に示す。この結果から、SEM像から吸着の均一性を視覚的に判断することができ、 NH_2 -シリカゲルの添加量とSWNTの吸着量は規則的な関係であることが理解される。

[0033] 吸着の均一性から、0.01mg/mLのSWNT/NMP可溶化溶液3mLに対して、10mg～40mgのNH₂-シリカゲルを加えることが好ましく、特に40mgのNH₂-シリカゲルを加えることが好ましい。同図から、上記溶液3mLに対して、40mg以上のNH₂-シリカゲルを加えた場合には、均一性が失われることが理解される。

[0034] さらに、粒子径が3.5 μ m、1 μ m、500nmおよび200nmのNH₂-シリカゲルを用いて、上記と同様にSWNTコーティングシリカゲルを作製した。すなわち、0.01mg/mLのSWNT/NMP溶液3mLを30mgの各粒子径のNH₂-シリカゲルに添加し、得られた溶液を攪拌（1時間、300rpm）した後、遠心分離（1.5時間、4700xg）を行った。沈殿を濾過除去した後、SEM観察した。その結果を図6に示す。粒子径3.5 μ mのNH₂-シリカゲルの場合は、上記の5 μ mのNH₂-シリカゲルと同様に均一で高密度のSWNTの観察が認められ（図6（A））、粒子径1 μ mのNH₂-シリカゲルでも、3.5 μ mの場合ほどではないが、均一で高密度のSWNTコーティングが認められた（図6（B））。しかし、粒子径500nm（図6（C））および粒子径200nm（図6（D））においては、SWNTコーティングは薄くなっている。この条件下において、均一で高密度のSWNTコーティングを得るには、粒子径の大きい方が好ましいことが示された。

[0035] 〔比較例1〕

（表面官能基の異なるシリカゲルを用いたSWNTコーティングシリカゲルの作製）

表面官能基として極性の官能基ではないオクチル基またはオクタデシル基で表面が修飾された直径5.0 μ mのシリカゲル（C8シリカゲルまたはC16シリカゲル）に対して、SWNTのコーティングを行った。実験結果を図7に基づいて説明する。図7は、溶媒としてNMPを用いたSWNTでコーティングされたシリカゲル粒子の走査型電子顕微鏡結果を示す。

SWNT可溶化溶液（NMP、1mg/mL）を調製しNMPでさらに100倍に希釈することで0.01mg/mLのSWNT/NMP可溶化溶液を調製しこの溶液2mL

に20mgのC8シリカゲルまたはC16シリカゲルを加えた。これらの溶液を攪拌（1時間、300 r /分）した後、遠心分離（1.5時間、4700xg）を行った。

- [0036] 沈殿を濾過し回収した後、走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope ; SEM）で吸着の様子を観察した結果を図7（左：C8シリカゲル、右：C16シリカゲル）に示す。この結果から、不均一なSWNTのコーティングが確認され、表面官能基がC8またはC16基の場合においては均一なコーティングが困難であることが示された。

実施例 2

- [0037] （NMP以外の溶媒を用いたSWNTコーティングシリカゲルの作製）

上記のNMP溶媒以外の溶媒を用いたSWNTコーティングシリカゲルを作製した。実験結果を図2に基づいて説明する。図2は、本発明に係るCNTでコーティングされたシリカゲル粒子のNMP以外の溶媒を用いた実験結果を示す。

- [0038] ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセタミド（DMAc）の2つの溶媒を用いて0.01mg/mLのSWNT可溶化溶液を調製した。30mgのNH₂-シリカゲルを3mLのSWNT可溶化溶液に加えた。

この2つの溶液を攪拌（1時間、300r/分）し、遠心分離（1.5時間、4700 x g）を行った上澄みの紫外可視分光光度計（UV-vis-NIR）吸収スペクトルを測定した。また、遠心分離を行わずに濾過して回収したサンプルのラマンスペクトルを測定し、SEMで観察した。

- [0039] 図2(a)に示すように、DMFとDMAcにおいてもSWNTが均一に分散した。これらのSWNT可溶化溶液にNH₂-シリカゲルを添加したところ、同図(b)に示すように、吸収スペクトルに変化が現れた。

また、同図(c)に示すように、濾過して回収したサンプルのラマンスペクトルにおいてSWNT由来のピークが検出された。SEMで観察した結果、同図(d)に示すように、SWNTが均一に吸着したSWNT-NH₂-シリカゲルが確認された。

実施例 3

[0040] (金属性SWNTまたは半導体性SWNTコーティングシリカゲルの作製)

金属性SWNTまたは半導体性SWNTを用いてシリカゲルのコーティングを行った。

金属性SWNT (m-SWNT) または半導体性SWNT (s-SWNT) を用いて0.01mg/mLのm-SWNT/NMPまたはs-SWNT/NMP可溶化溶液を調製した。この溶液30mLにNH₂-シリカゲルを400mg加えて攪拌 (1時間、300r/分) した。この溶液を濾過して乾燥させた後、ラマンスペクトルを測定し、SEMで観察した。

[0041] 図3は、金属性SWNTでコーティングされたシリカゲル粒子に関する実験結果を示す。図3(a)に示すように、m-SWNT/NMP可溶化溶液は濃青色を示したことから、m-SWNTがNMPにおいて均一に分散したことがわかる。また、同図(b)のラマンスペクトルに示すように、この可溶化溶液を用いて作製したm-SWNT-NH₂-シリカゲルからm-SWNT由来のピークが検出された。m-SWNT-NH₂-シリカゲルのSEM像を観察した結果、m-SWNTが吸着した様子が観察された。

[0042] s-SWNTについても、s-SWNT/NMP可溶化溶液が茶褐色を示したことから、s-SWNTがNMPに均一に分散したことが理解された。この溶液にNH₂-シリカゲルを添加したところ、溶液の色が薄くなり黒色の沈殿が見られたことからs-SWNTはNH₂-シリカゲルに吸着されたことがわかった。沈殿物として得られたSEM像を観察したところ、図8に示すように、s-SWNTが吸着された様子が確認された。

実施例 4

[0043] (SWNTコーティングシリカゲルを用いたカラムの作製)

以下のように、SWNTコーティングシリカゲルを用いたカラムを作製した。実験結果を図4に基づいて説明する。図4は、本発明に係るCNTでコーティングされたシリカゲル粒子をカラムクロマトグラフィーに供した実験結果を示す。

[0044] 上記で作製したSWNT-NH₂-シリカゲル (346mg) をNPスラリー (2

mL) とクロロホルム (2mL) の混合溶媒に加え、超音波照射してパッカーに入れた。加圧溶媒 (イソプロパノール-クロロホルム、1:1) を流して充填させた後、パージ溶媒 (加圧溶媒と同様) でカラムの中を洗浄した。十分洗浄したら圧力を下げ、カラムを取り出した。

[0045] このようにして作製された SWNT-NH₂-シリカカラム (SWNT-NH₂-シリカゲルを充てんしたカラム) と NH₂-シリカカラム (NH₂-シリカゲルを充てんしたカラム) を比較し、カラムの評価を行った。

[0046] 移動相: トルエン、化合物: THF、NMP、DMAc、DMF、流量: 0.1mL/分、圧力: 0.5MPa でカラムに流入した結果として、図4に示すクロマトグラムが得られた。

この結果から、SWNT-NH₂-シリカカラムを使った場合および NH₂-シリカカラムを使った場合のいずれも、左側のピークはTHF由来であり、右のピークは残りの3つの溶媒由来のピークが重なったものであることがわかった。この2つのピークに対してより分かれたクロマトグラムが得られたのは SWNT-NH₂-シリカカラムであったことから、SWNT-NH₂-シリカカラムのほうがより分解能が良いことが認められた。

[0047] このように、SWNT と NH₂-シリカゲルは強い相互作用で吸着しており、高速液体クロマトグラフィー (High performance liquid chromatography; HPLC) の固定相として用いられることが認められた。これにより、CNT と分子との相互作用をクロマトグラフィーにおける溶出時間というパラメータで高精度に評価することができる。

実施例 5

[0048] (SWNT コーティングした酸化チタンの作製)

上記の SWNT コーティングシリカゲルの他に、SWNT コーティングした酸化チタンを作製した。実験結果を図5(a)および(b)に基づいて説明する。図5(a)および(b)は、本発明に係る CNT でコーティングされた酸化チタンの実験結果を示す。

[0049] ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒として 0.01mg/mL の SWNT 可溶化

溶液を調製した。30mgの NH_2 -酸化チタンを3mLのSWNT可溶化溶液に加えた。

この2つの溶液を攪拌（1時間、300r/分）し、遠心分離（1.5時間、4700 x g）を行った上澄みの紫外可視分光光度計（UV-vis-NIR）吸収スペクトルを測定した。また、遠心分離を行わずに濾過して回収したサンプルのラマンスペクトルを測定し、SEMで観察した。

[0050] 図5(a)に示すように、濾過して回収したサンプルのラマンスペクトルにおいてSWNT由来のピークが検出された。SEMで観察した結果、同図(b)に示すように、SWNTが均一に吸着したSWNT- NH_2 -酸化チタンが確認された。

実施例 6

[0051] （SWNTコーティングした酸化亜鉛の作製）

上記のSWNTコーティングシリカゲルの他に、SWNTコーティングした酸化亜鉛を作製した。実験結果を図5(c)に基づいて説明する。図5(c)は、本発明に係るCNTでコーティングされた酸化亜鉛の実験結果を示す。

[0052] ジメチルホルムアミド（DMF）を溶媒として0.01mg/mLのSWNT可溶化溶液を調製した。30mgの NH_2 -酸化亜鉛を3mLのSWNT可溶化溶液に加えた。

この2つの溶液を攪拌（1時間、300r/分）し、遠心分離（1.5時間、4700 x g）を行った上澄みの紫外可視分光光度計（UV-vis-NIR）吸収スペクトルを測定した。また、遠心分離を行わずに濾過して回収したサンプルのラマンスペクトルを測定した。

図5(c)に示すように、濾過して回収したサンプルのラマンスペクトルにおいてSWNT由来のピークが検出され、SWNT- NH_2 -酸化亜鉛が確認された。

実施例 7

[0053] （カルボキシル基修飾シリカゲルを用いたSWNTコーティングシリカゲルの作製）

極性官能基としてカルボキシル基で表面が修飾された直径 $5.0\mu\text{m}$ のシリカゲル（ COOH シリカゲル）に対して、SWNTのコーティングを行った。実験結果を図9に基づいて説明する。図9は、溶媒としてNMPを用いた本発明に係るSWNTでコーティングされたシリカゲル粒子の走査型電子顕微鏡結果を示す。

SWNT可溶化溶液（SWNT／NMP、 1mg/mL ）を調製しNMPでさらに100倍に希釈することで 0.01mg/mL のSWNT／NMP可溶化溶液を調整しこの溶液 3mL に 30mg の COOH シリカゲルを加えた。これらの溶液を攪拌（1時間、 300r/分 ）した後、遠心分離（1.5時間、 $4700\times g$ ）を行った。

沈殿を濾過し回収した後、走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope；SEM）で吸着の様子を観察した結果を図9に示す。この結果から、SWNTのコーティングが確認され、表面官能基が COOH 基の場合においてもコーティングが可能であることが示された。

実施例 8

[0054] （SWNTコーティングシリカゲルを用いたクロマトグラフィーによる分子とSWNTとの相互作用評価）

実施例4と同様にして作製したSWNT- NH_2 -シリカゲルを充填したカラムを用いるクロマトグラフィーにより、各種の芳香族分子とSWNTとの相互作用を調べた。移動相としてTHFを用い、流量は 0.1mL/分 または 0.5mL/分 として、 254nm または 340nm における吸光度を測定した。

得られたクロマトグラムを図10に示す。保持時間が長い程、CNTとの相互作用が強いことを示しており、その順位は、ベンゼン（benzene）＜ナフタレン（naphthalene）＜ビフェニル（biphenyl）＜フルオレン（fluorene）＜フェナンスレン（phenanthrene）＜アントラセン（anthracene）～ピレン（pyrene）＜トリフェニレン（triphenylene）＜p-テルフェニル（p-terphenyl）＜テトラフェン（tetraphene）＜テトラセン（tetracene）である。このように、本発明に従うCNTコーティングシリカゲルはCNTとの相互作用を評価するのに有用であることが確認された。

実施例 9

[0055] (CNTコーティングシリカゲルを用いたフタロシアニン吸着能の評価)

SWNT-NH₂-シリカゲルを用いてフタロシアニンとSWNTとの吸着性について実験を行った。実験結果を図11に基づいて説明する。図11は本発明にかかるSWNT-NH₂-シリカゲルを用いたフタロシアニンとSWNTとの吸着性評価に関する実験結果を示す。フタロシアニンはSWNTとの吸着性が強いいため、上記クロマトグラフィーによる吸着性評価においては溶出を与えず解析が困難な分子である。フタロシアニンとしては29H, 31H-phthalocyanine (以下PC-1), 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis(octyloxy)-29H, 31H-phthalocyanine (以下PC-2), 2, 11, 20, 29-Tetra-tert-butyl-2, 3-naphthalocyanine (以下PC-3) and 2, 9, 16, 23-Tetra-tert-butyl-29H, 31H-phthalocyanine (以下PC-4) の4種類の分子を用いた。

[0056] PC-1, PC-2, PC-3, PC-4のそれぞれの5 μMテトラヒドロフラン (THF) 溶液を5mL調製した。この溶液にSWNT-NH₂-シリカゲルを30, 60, 90, 120mgと量を変えて加えて振とう (1時間、300 r / 分) した。この溶液を1時間静置した後、上澄み溶液を吸収分光測定装置により可視領域の吸収を測定した。

図11に示すように、PC-1, PC-2, PC-3, PC-4すべての溶液においてSWNT-NH₂-シリカゲルの添加量が増えるに従い吸収ピークが減少したことがわかる。この減少量からフタロシアニン構造の違いによるSWNTへの吸着性の違いが理解できる。実施例9のクロマトグラフィー法では吸着性の違いが評価できないような大きな分子に対してもCNTとの相互作用を評価することが可能であり、本発明に従うCNTコーティングシリカゲルの有用性が示された。

請求の範囲

- [請求項1] インタクトなカーボンナノチューブを窒素原子含有極性溶媒に分散し、当該分散液中に、極性を有する官能基または原子団で表面が修飾された粒子を攪拌することを特徴とするカーボンナノチューブでコーティングされた粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記官能基または原子団が、アミノ基であることを特徴とする請求項1のカーボンナノチューブでコーティングされた粒子の製造方法。
- [請求項3] 前記窒素原子含有極性溶媒が、1-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）のうちのいずれかであることを特徴とする請求項1または請求項2記載のカーボンナノチューブでコーティングされた粒子の製造方法。
- [請求項4] 前記カーボンナノチューブが、単層カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかのカーボンナノチューブでコーティングされた粒子の製造方法。
- [請求項5] 前記カーボンナノチューブが、多層カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかのカーボンナノチューブでコーティングされた粒子の製造方法。
- [請求項6] 前記カーボンナノチューブが、金属性カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかのカーボンナノチューブでコーティングされた粒子の製造方法。
- [請求項7] 前記カーボンナノチューブが、半導体性カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかのカーボンナノチューブでコーティングされた粒子の製造方法。
- [請求項8] 前記カーボンナノチューブによりコーティングされる粒子が、シリカゲル粒子であることを特徴とする請求項1～請求項7のいずれかのカーボンナノチューブでコーティングされた粒子の製造方法。
- [請求項9] 前記カーボンナノチューブによりコーティングされる粒子が、酸化

チタン粒子であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 7 のいずれかのカーボンナノチューブでコーティングされた粒子の製造方法。

[請求項10] 前記カーボンナノチューブによりコーティングされる粒子が、酸化亜鉛粒子であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 7 のいずれかのカーボンナノチューブでコーティングされた粒子の製造方法。

[請求項11] インタクトなカーボンナノチューブでコーティングされていることを特徴とする粒子。

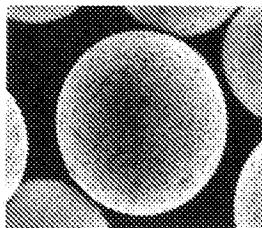
[請求項12] 粒子がシリカゲル粒子であることを特徴とする請求項 1 1 のカーボンナノチューブコーティング粒子。

[請求項13] カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブであることを特徴とする請求項 1 1 または 1 2 のカーボンナノチューブ粒子。

[請求項14] 請求項 1 1 ～請求項 1 3 のいずれかのカーボンナノチューブコーティング粒子を含有することを特徴とするクロマトグラフィー用カラム。

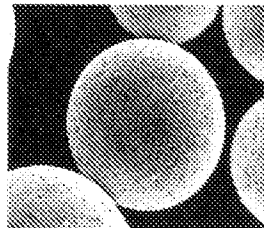
[図1]

(a)



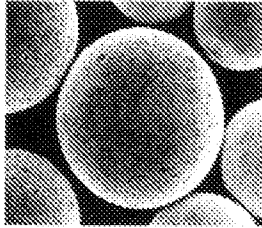
シリカゲル (10 mg)

(b)



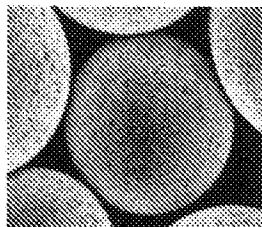
シリカゲル (20 mg)

(c)



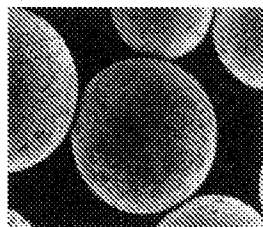
シリカゲル (30 mg)

(d)



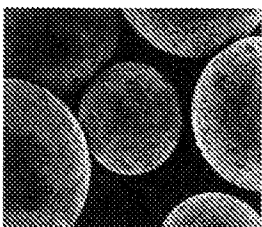
シリカゲル (40 mg)

(e)



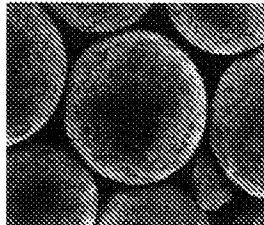
シリカゲル (50 mg)

(f)



シリカゲル (50 mg)

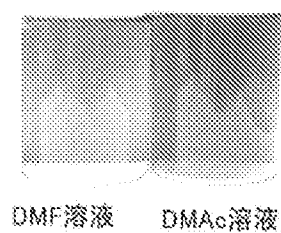
(g)



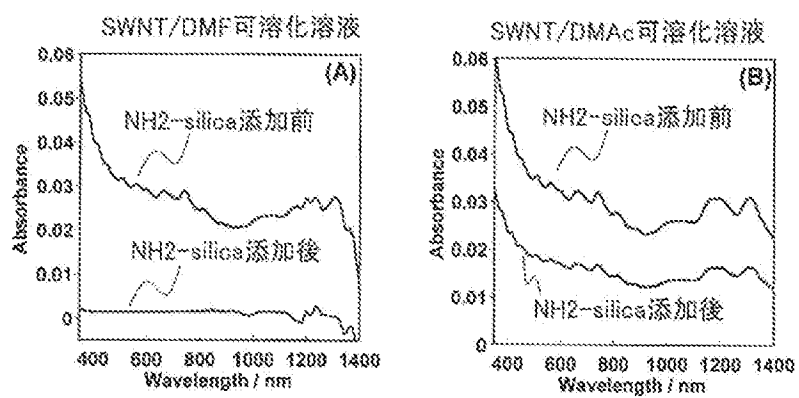
シリカゲル (80 mg)

[図2]

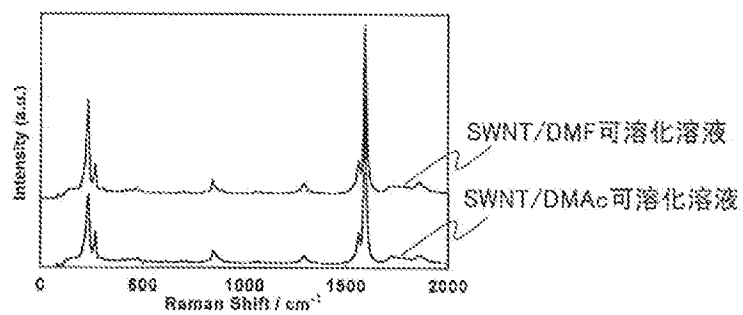
(a)



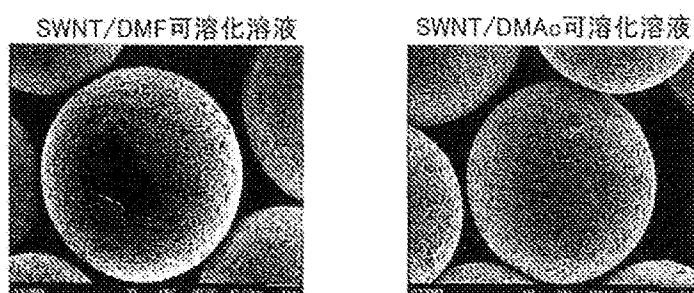
(b)



(c)

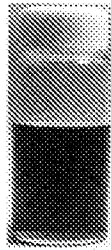


(d)

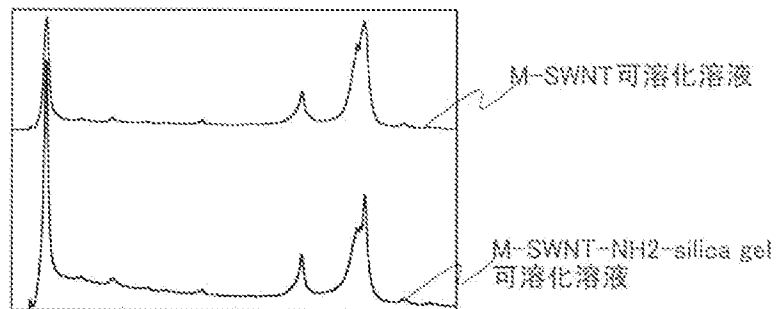


[図3]

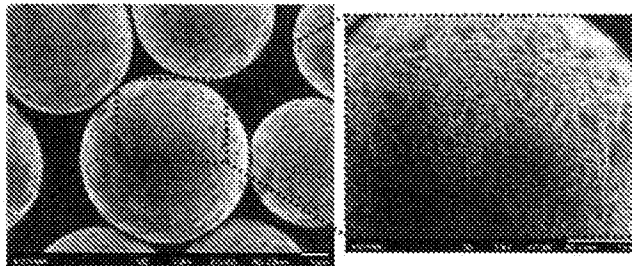
(a)



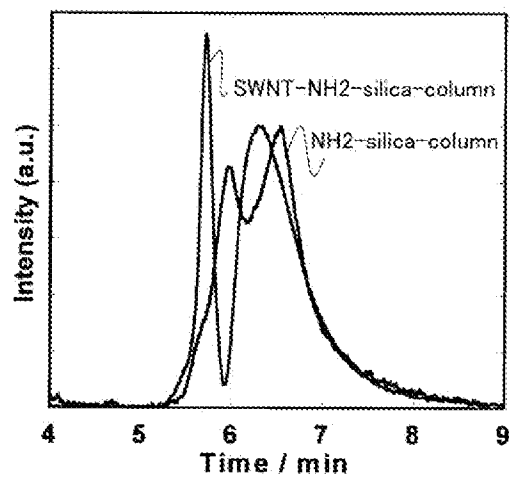
(b)



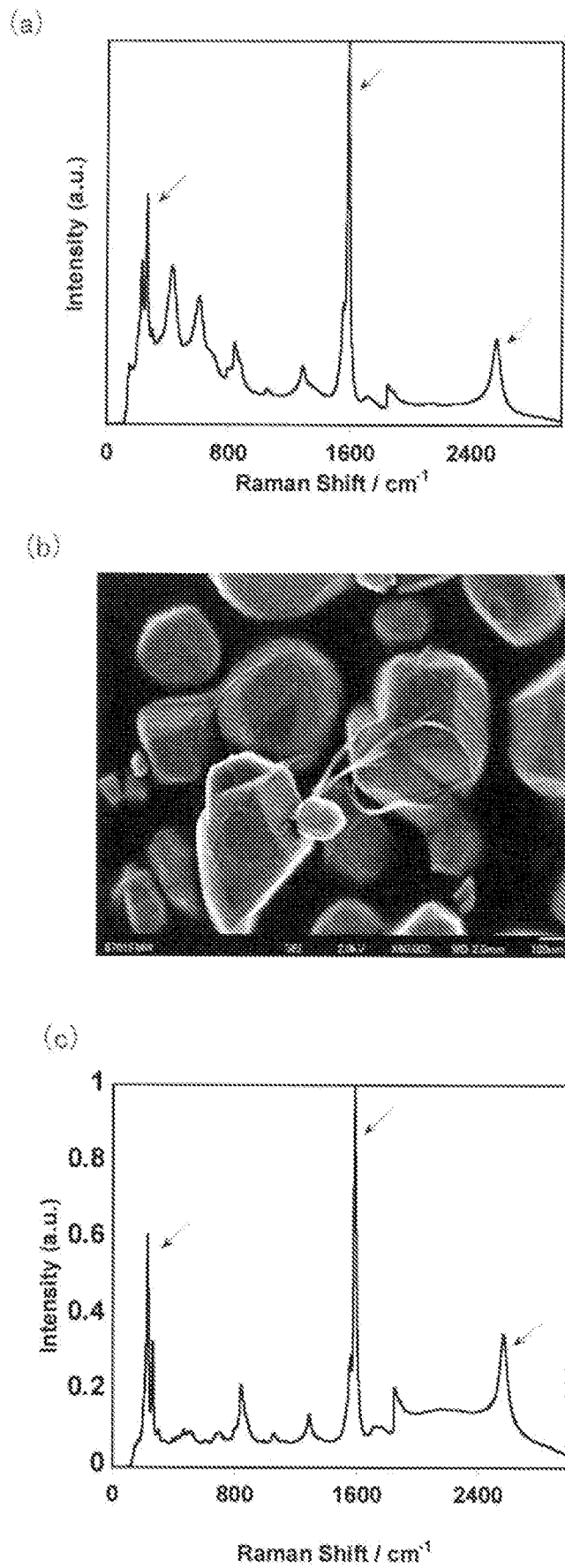
(c)



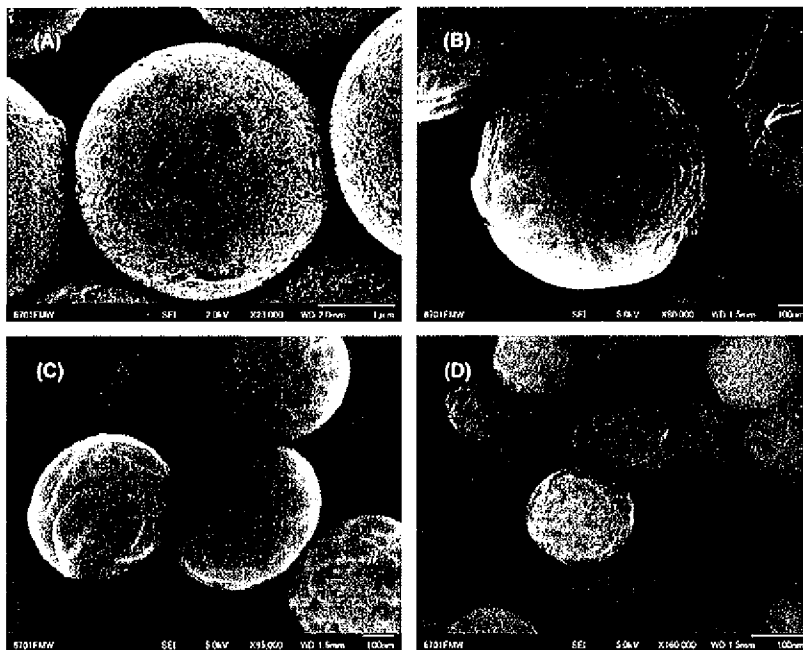
[図4]



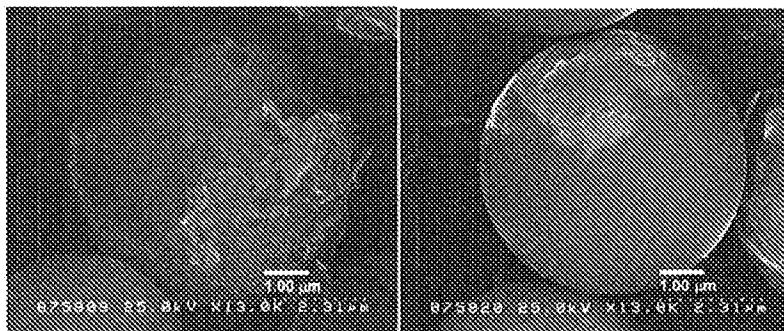
[図5]



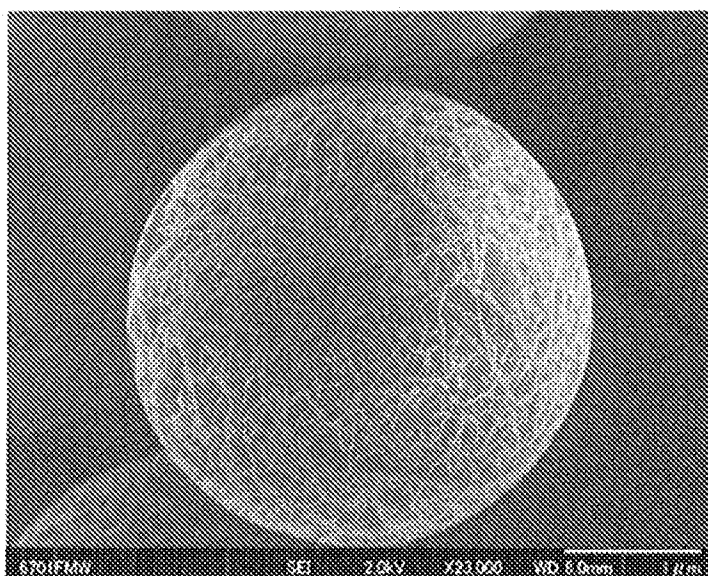
[図6]



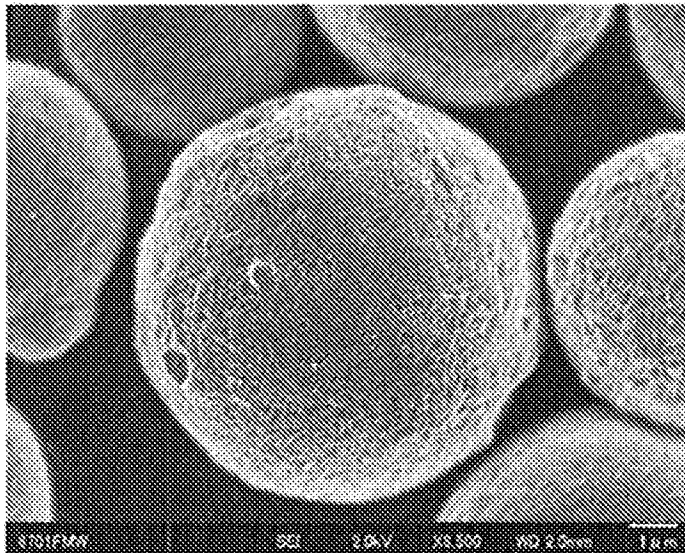
[図7]



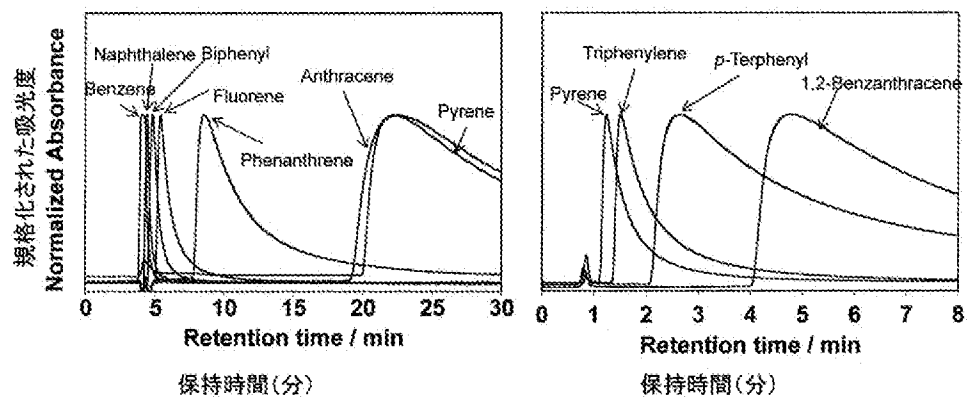
[図8]



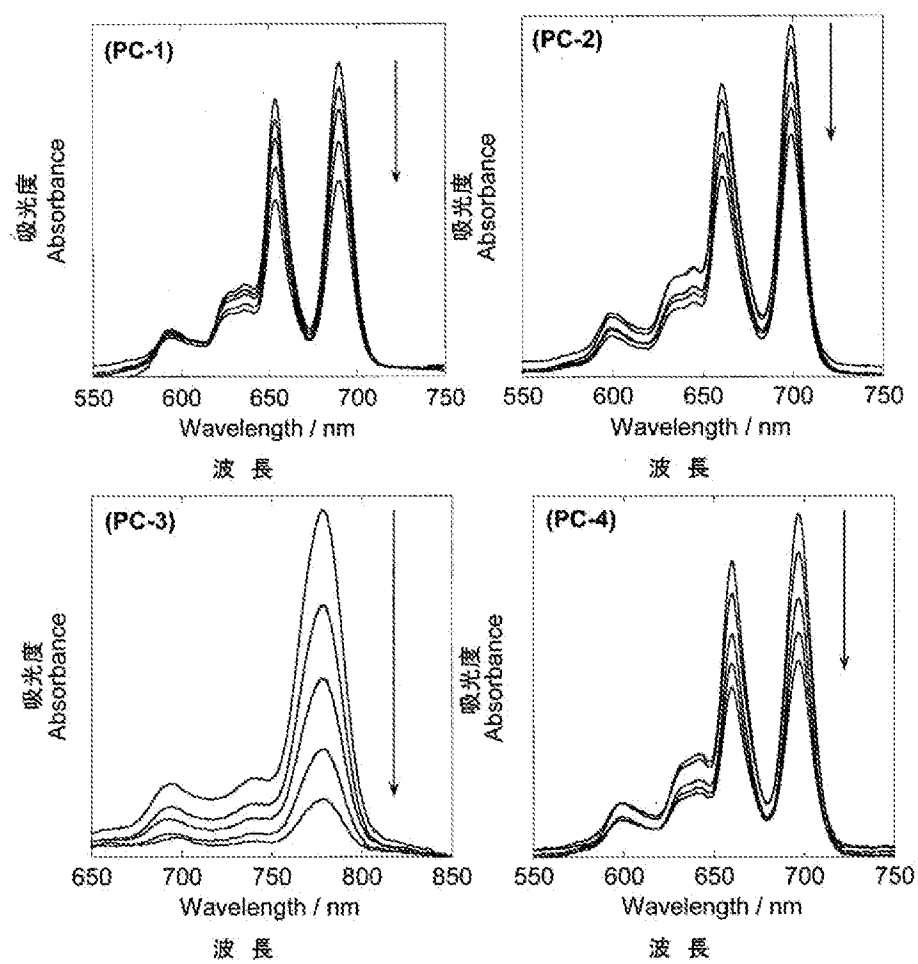
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B13/14(2006.01)i, B82B1/00(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C01B33/159(2006.01)i, C01G9/02(2006.01)i, C01G23/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B13/14, B82B1/00, B82B3/00, C01B31/02, C01B33/159, C01G9/02, C01G23/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

Science Direct, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	T. FUJIGAYA, et al., A method for the coating of silica spheres with an ultrathin layer of pristine single-walled carbon nanotubes, Carbon, Volume 49, Issue 2, ELSEVIER, 2010.09.29, p468-476, [on line]	1-14
X Y A	JP 2009-533518 A (Arkema France), 17 September 2009 (17.09.2009), claims 1, 21; paragraphs [0070] to [0072], [0086], [0105] to [0120], [0148] & US 2009/0200517 A1 & EP 1845124 A1 & CN 101421338 A	1, 2, 4-7, 11 3 8-10, 12-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2011 (07.04.11)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054602

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-162877 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 23 June 2005 (23.06.2005), claims 1, 2; paragraph [0031] & US 2007/0224106 A1 & WO 2005/052053 A1	3
X A	E. MENNA, et al., Carbon nanotubes on HPLC silica microspheres, Carbon, 2006.03.20, Volume 44, Issue 8, p1609-1613, [on line]	11-14 1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054602

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

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

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

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

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

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

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

Document 1: JP 2009-533518 A (Arkema France), 17 September 2009 (17.09.2009), claims 1, 21, paragraphs [0070] to [0072], [0086], [0105] to [0120], [0148] & US 2009/0200517 A1 & EP 1845124 A1 & CN 101421338 A

The invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the document 1 and does not have a special technical feature.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

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

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054602

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Consequently, claim 1 and claims 2 - 14 have no same or corresponding special technical feature and do not comply with the requirement of unity of invention.

Meanwhile, the inventions in claims 1 - 4, 6, 8 are relevant to main invention.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B13/14(2006.01)i, B82B1/00(2006.01)i, B82B3/00(2006.01)i, C01B31/02(2006.01)i,
C01B33/159(2006.01)i, C01G9/02(2006.01)i, C01G23/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B13/14, B82B1/00, B82B3/00, C01B31/02, C01B33/159, C01G9/02, C01G23/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Science Direct
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	T. FUJIGAYA, et al., A method for the coating of silica spheres with an ultrathin layer of pristine single-walled carbon nanotubes, Carbon, Volume 49, Issue 2, ELSEVIER, 2010.09.29, p468-476, [on line]	1-14
X	JP 2009-533518 A (アルケマ フランス) 2009.09.17, 請求項 1, 21、 【0070】-【0072】、【0086】、【0105】-【0120】、【0148】 & US 2009/0200517	1, 2, 4-7, 11
Y	A1 & EP 1845124 A1 & CN 101421338 A	3
A		8-10, 12-14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 7 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 哲

4 G

4 7 6 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-162877 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2005.06.23, 請求項 1, 2、【0031】 & US 2007/0224106 A1 & WO 2005/052053 A1	3
X A	E. MENNA, et al., Carbon nanotubes on HPLC silica microspheres, Carbon, 2006.03.20, Volume 44, Issue 8, p1609-1613, [on line]	11-14 1-10

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

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

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

文献1：JP 2009-533518 A（アルケマ フランス）2009.09.17，請求項1, 21、【0070】－【0072】、【0086】、【0105】－【0120】、【0148】 & US 2009/0200517 A1 & EP 1845124 A1 & CN 101421338 A

請求項1に係る発明は、文献1より新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。
よって、請求項1と請求項2－14は、同一の又は対応する特別な技術的特徴を有さず、発明の単一性の要件を満たしていない。
なお、請求項1－4，6，8に係る発明が主発明である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。