

(43) 国際公開日
2009年7月30日 (30.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/093604 A1

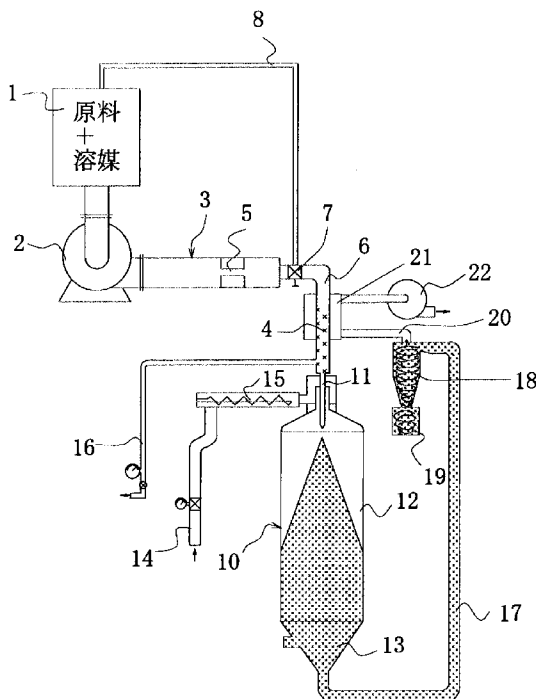
- (51) 国際特許分類:
B82B 3/00 (2006.01) C07H 15/12 (2006.01)
B01F 5/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/050863
- (22) 国際出願日: 2009年1月21日 (21.01.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2008-013280 2008年1月24日 (24.01.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浅川 真澄 (ASAKAWA, Masumi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 小木曾 真樹 (KOGISO, Masaki) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東1-1-1 中央第5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 清水 敏美 (SHIMIZU, Toshimi) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (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, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC NANOTUBE MANUFACTURING METHOD AND ORGANIC NANOTUBE MANUFACTURING DEVICE

(54) 発明の名称: 有機ナノチューブ製造方法および製造装置

[図1]



1 MATERIAL + SOLVENT

(57) Abstract: This object aims to provide an organic nanotube manufacturing method and an organic nanotube manufacturing device that pressurize an organic nanotube material dispersion solution comprised of an organic nanotube material and an organic solvent and make the pressurized organic nanotube material dispersion solution pass through a fine orifice, thereby making it possible to continuously manufacture an organic nanotube. An organic nanotube manufacturing device is provided with a tank that receives an organic nanotube material dispersion solution comprised of an organic nanotube material and an organic solvent, a pump that highly pressurizes the organic nanotube material dispersion solution and pressure-feeds the same from the tank, a cylindrical casing that makes the organic nanotube material dispersion solution pressure-fed by the pump continuously flow, an orifice set in the cylindrical casing, an organic nanotube precipitation tube connected with an outlet of the cylindrical casing, and a drying means set subsequent to the organic nanotube precipitation tube.

(57) 要約: 本発明は、有機ナノチューブ原料および有機溶媒からなる有機ナノチューブ原料分散溶液を加圧して微細なオリフィスを通してることにより、連続して有機ナノチューブを製造できる方法および装置を提供することを目的とする。本発明の有機ナノチューブの製造装置は、有機ナノチューブ原料および有機溶媒からなる有機ナノチューブ原料分散溶液を収容するタンクおよび該タンクから有機ナノチューブ原料分散溶液を加圧して高圧・圧送するポンプを設け、該ポンプから圧送された有機ナノチューブ原料分散溶液を連続して流すための筒状ケーシングと該筒状ケーシング内に装着されたオリ

フィスとを設け、筒状ケーシングの出口に有機ナノチューブ析出管を連結して設け、該有機ナノチューブ析出管に続いて乾燥手段を設けることを特徴としている。



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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

有機ナノチューブ製造方法および製造装置

技術分野

- [0001] 本発明は、高機能性材料、例えば、医薬・化成品分野における包接・分離用材料又は薬剤徐放材料として有用な有機ナノチューブを簡便かつ大量に製造する方法および装置に関する。

背景技術

- [0002] 0.5～500nmの細孔を有するナノチューブ状材料のなかで、人工的に初めて合成された無機系ナノチューブであるカーボンナノチューブは、そのサイズ、形状、化学構造、等に由来する特性への期待から、ナノスケールの電子デバイス、高強度材料、電子放出、及びガス貯蔵等への用途開発とともに、実用化への要望から精力的に量産化に関する研究が進められている(特許文献1)。

また、1nm以下の細孔を有する有機環状化合物としてシクロデキストリンが知られており、種々の低分子有機化合物をその環状中空部に内包できることから、健康食品分野、化粧品分野、抗菌消臭・家庭品分野、工業・農業・環境分野への貢献を目的に、様々なシクロデキストリン包接品が研究開発され、事業化されている(特許文献2等)。シクロデキストリンは、量産可能であり、その構造がブドウ糖6～8単位を環状に連ねたものであり、生体への安全性が確保されていることから、広範な用途開発がなされている。

- [0003] 一方、本発明者らは、既に水溶液中で自己集合して得られる有機ナノチューブを開発している(特許文献3、非特許文献1～3等)。本発明者らが開発したこの有機ナノチューブは中空シリンダー部の内孔サイズが5～500nmであり、シクロデキストリンよりも一桁以上大きいため、シクロデキストリンでは包接することができない5～500nmの径を有するタンパク質、ウイルス、薬剤、金属微粒子などの機能性物質をその中空シリンダー内部に捕捉できる可能性があり、その用途開発が期待されている。

- [0004] しかし、今までこの有機ナノチューブは水溶液中で合成されてきたため、その製造には水を大量に必要とする上に、加熱攪拌操作と長時間の放置を必要としていたた

め、量産化が困難であった。また、この有機ナノチューブは、水溶液中で合成されるため、その構造中に強固に水を保持しており(以下、この方法で合成した有機ナノチューブを「含水有機ナノチューブ」という。)、通常の方法ではその水を除くことが困難であり、含水有機ナノチューブ内へ機能性物質の包接を効率良く行うことができないという問題があった。

特許文献1:特表2003-535794号公報

特許文献2:特開2005-306763号公報

特許文献3:特許第3664401号公報

非特許文献1:Langmuir, 2005, 21,743

非特許文献2:Chem.Comm., 2004, 500

非特許文献3:Chem.Mater., 2004, 16, 2826

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、上記問題を解決するため研究を進めた結果、N-グリコシド型糖脂質又はペプチド脂質を水ではなく有機溶媒中で自己集合させることによって、無水有機ナノチューブを簡便かつ大量に製造できることを見出し、すでに有機ナノチューブおよびその製造方法について特許出願している(PCT/JP2007/061703、PCT/JP2007/061706)。

また、これまで、有機ナノチューブの製造装置について試行錯誤を繰り返し検討してきたところ、原料を有機溶媒に溶解させる手段としては、ポンプで圧送した懸濁溶液を微細なオリフィスを通すことにより、高圧剪断力が加えられ、溶質を短時間に完全溶解する装置が適していることが判明した。更に、この装置を利用することで、有機ナノチューブの製造に必要な溶媒量を、前記特許(PCT/JP2007/061703、PCT/JP2007/061706)記載の大気中での製造方法に比べて1/5~1/10と大幅に減らすことが出来る。

また、得られたエマルジョンをろ過乾燥しなくてはならないが、このエマルジョンは有機ナノチューブの超濃厚分散液であることから、ろ過乾燥に時間がかかること、また、エマルジョン中でナノチューブ以外の構造に変化してしまう危険性があることから、連

続的に効率良く乾燥できる手段が必要である。ろ過乾燥手段について検討を重ねた結果、スプレードライヤーという装置が適していることが判明した。このスプレードライヤーとは、ノズルから溶液を噴霧し連続して乾燥する装置である。

[0006] 本発明は、有機ナノチューブ原料および有機溶媒からなる有機ナノチューブ原料分散溶液を加圧して微細なオリフィスを通過させることにより、連続して有機ナノチューブを製造できる方法および装置を提供することを目的とする。

また、本発明は、乾燥手段としてスプレードライヤーを利用することにより、連続して有機ナノチューブを製造できるとともに乾燥効率のよい装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するため、本発明の有機ナノチューブの製造方法は、有機ナノチューブ原料および有機溶媒からなる有機ナノチューブ原料分散溶液を加圧してオリフィスを通過させ、該オリフィスを通過する際に剪断力が作用して有機溶媒に有機ナノチューブ原料が完全溶解した超過飽和溶液を生成し、超過飽和溶液を冷却することにより有機ナノチューブ分散溶液を形成することを特徴としている。

また、本発明の有機ナノチューブの製造方法は、有機ナノチューブ分散溶液をスプレードライヤー装置の噴霧ノズルから噴霧して溶媒蒸気と有機ナノチューブに分離することにより、有機ナノチューブを乾燥粉末として回収することを特徴としている。

また、本発明の有機ナノチューブの製造装置は、有機ナノチューブ原料および有機溶媒からなる有機ナノチューブ原料分散溶液を収容するタンクおよび該タンクから有機ナノチューブ原料分散溶液を加圧して高圧・圧送するポンプを設け、該ポンプから圧送された有機ナノチューブ原料分散溶液を連続して流すための筒状ケーシングと該筒状ケーシング内に装着されたオリフィスとを設け、筒状ケーシングの出口に有機ナノチューブ析出管を連結して設け、該有機ナノチューブ析出管を冷却して有機ナノチューブを析出させる冷却手段を設けることを特徴としている。

また、本発明の有機ナノチューブの製造装置は、前記有機ナノチューブ析出管をスプレードライヤー装置の噴霧ノズルに連結し、スプレードライヤー装置は、噴霧ノズルから噴霧される有機ナノチューブ分散溶液を噴霧乾燥するための乾燥チャンバー

を備え、噴霧ノズルの周囲に乾燥空気を供給する乾燥空気供給手段、および、噴霧ノズルに圧力空気を供給するための圧力空気供給手段を設けることを特徴としている。

また、本発明の有機ナノチューブの製造装置は、前記スプレードライヤー装置の乾燥チャンバーに搬送管を介して接続されたサイクロンを設け、該サイクロンの下部に生成物容器を設け、サイクロン上部に接続して設けられた排気管を前記有機ナノチューブ析出管の周囲に設けられた熱交換器を経由して排気ファンに接続し、該排気ファンを溶媒回収容器に接続することを特徴としている。

また、本発明の有機ナノチューブの製造装置は、前記スプレードライヤー装置の乾燥チャンバーに搬送管を介して接続されたメッシュを設け、該メッシュの周囲に設けられた排気管を前記有機ナノチューブ析出管の周囲に設けられた熱交換器を経由して排気ファンに接続し、該排気ファンを溶媒回収容器に接続することを特徴としている。

発明の効果

[0008] 本発明の有機ナノチューブ製造方法は、以下のような優れた効果を奏する。

- (1) 有機ナノチューブ原料分散溶液を加圧してオリフィスを通させる手段を採用することにより、連続して有機ナノチューブを合成し製造することができる。また、必要な溶媒量も大気中での製造方法に比べて $1/5 \sim 1/10$ と大幅に減らすことが出来る。
- (2) スプレードライヤー装置を使用することにより、有機ナノチューブの狭い内空間に強力に保持された溶媒を容易に除去することが出来る。また、短時間で乾燥が可能であるため、熱による構造変化も防ぐことが出来る。

また、本発明の有機ナノチューブ製造装置は、以下のような優れた効果を奏する。

- (1) 有機ナノチューブ原料分散溶液を加圧して高圧・圧送するポンプを設け、該ポンプから圧送された有機ナノチューブ原料分散溶液を連続して流すための筒状ケーシングと該筒状ケーシング内に装着されたオリフィスとを設け、筒状ケーシングの出口に設けた有機ナノチューブ析出管とスプレードライヤー装置を連結することにより、連続して有機ナノチューブを製造できるとともに乾燥効率のよい装置を提供することができる。

(2)有機ナノチューブ原料分散溶液を加圧して高圧・圧送するポンプを設け、該ポンプから圧送された有機ナノチューブ原料分散溶液を連続して流すための筒状ケーシングと該筒状ケーシング内に装着されたオリフィスとを設け、筒状ケーシングの出口に設けた有機ナノチューブ析出管をスプレードライヤー装置に連結し、スプレードライヤー装置の乾燥チャンバーにサイクロンを接続し、該サイクロンの下部に生成物容器を設け、サイクロン上部に接続して設けられた排気管を前記有機ナノチューブ析出管の周囲に設けられた熱交換器を経由して排気ファンに接続し、該排気ファンを溶媒回収容器に接続することにより、溶液の加圧および冷却、溶媒の回収という煩雑、高エネルギー消費操作を簡便でエネルギーコスト削減に繋がる装置で実現することができる。なお、サイクロンに代えてメッシュを用いても同様に実現することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の有機ナノチューブ製造方法および装置の実施の形態を説明するための全体図である。

符号の説明

- [0010]
- 1 タンク
 - 2 ポンプ
 - 3 筒状ケーシング
 - 4 有機ナノチューブ
 - 5 オリフィス
 - 6 有機ナノチューブ析出管
 - 7 切替弁
 - 8 戻り管
 - 10 スプレードライヤー装置
 - 11 噴霧ノズル
 - 12 乾燥チャンバー
 - 13 下部チャンバー
 - 14 乾燥空気供給手段

- 15 加熱ヒータ
- 16 圧力空気供給手段
- 17 搬送管
- 18 サイクロン
- 19 生成物容器
- 20 排気管20
- 21 熱交換器21
- 22 排気ファン22

発明を実施するための最良の形態

[0011] 有機ナノチューブ原料をメタノールに分散し、筒状ケーシング内のオリフィスを通過させると、溶液の温度上昇を伴い高圧剪断力が加えられるため、有機ナノチューブ原料が瞬時に溶解し超過飽和溶液ができる。オリフィスを通過させる際にかかる圧力はできるだけ高い方が良く、一般的な装置では最高245MPaである。オリフィスを通過後、熱交換機によりできるだけ急速に冷却することで、超過飽和溶液中で有機ナノチューブ原料が自己集合し有機ナノチューブ分散溶液を製造できる。

次に、有機ナノチューブ分散溶液をスプレードライヤー装置に通す。有機ナノチューブ原料のゲル-液晶転移温度以下に加熱された乾燥空気と共に有機ナノチューブ分散液を噴霧ノズルから噴霧することで、有機ナノチューブの構造を壊すことなく溶媒を蒸発させることができる。その後、連続してサイクロンに導入することで、溶媒蒸気と有機ナノチューブを分離し、乾燥粉末状の有機ナノチューブを製造することが出来る。なお、有機ナノチューブ分散溶液は他の方法によって製造された有機ナノチューブ分散溶液であってもよい。

以下、図面を参照して、本発明の有機ナノチューブ製造の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改良を加えうるものである。

[0012] 図1は、本発明の有機ナノチューブ製造方法および装置の実施の形態を説明するための全体図である。

有機ナノチューブ製造装置には、タンク1が設けられ、該タンク1内に有機ナノチューブの原料および有機溶媒が所定量収容されている。

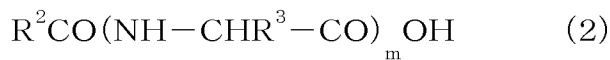
有機ナノチューブの原料としては、N-グリコシド型糖脂質又はペプチド脂質が用いられる。

N-グリコシド型糖脂質は、下記一般式(1)

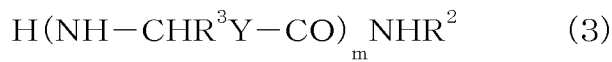


(式中、Gは糖のアノマー炭素原子に結合するヘミアセタール水酸基を除いた糖残基を表し、 R^1 は炭素数が10～39の不飽和炭化水素基を表す。)で表わされるものである。

また、ペプチド脂質は、長鎖炭化水素基を有するペプチド脂質、すなわち下記の一般式(2)



又は下記の一般式(3)



(式中、 R^2 は炭素数6～18の炭化水素基、 R^3 はアミノ酸側鎖、mは1～10を表す。)で表わされるものである。

[0013] 溶媒としては、有機溶媒を用いる点に特徴がある。この有機溶媒は沸点以下に加熱する。そのためN-グリコシド型糖脂質又はペプチド脂質の溶解量を多くすることができる。この溶液中のN-グリコシド型糖脂質又はペプチド脂質の濃度は高いほど好ましく、飽和であることが最も好ましい。

この有機溶媒としては、沸点が120℃以下であるアルコール類又は沸点が120℃以下である環状エーテル類を用いることができる。この有機溶媒は単独でもよいし、2種以上の混合溶媒であつてもよい。また、この有機溶媒に少量の水を混合してもよい。

[0014] タンク1内において、有機ナノチューブ原料は有機溶媒に一部溶解され、また一部分散され、分散溶液として調製されている。

タンク1にポンプ2の吸入側が接続して設けられ、該ポンプ2の吐出側に接続するようにして、ポンプ2から吐出された有機ナノチューブ原料分散溶液を連続して流すた

めの筒状ケーシング3が設けられている。該筒状ケーシング3内には有機ナノチューブ原料分散溶液の流れを絞るための微細なオリフィス5が設けられている。このオリフィス5は、図では1段のみ設けられているが、2段以上、複数段設けてもよい。ポンプ2から吐出された有機ナノチューブ原料分散溶液は微細なオリフィス5を通過する際、狭まった壁面との間で高圧剪断力が加えられ、溶質を個々の分子が孤立した状態に分散する(完全溶解)。オリフィス5を通過する際の圧力は約100MPa~300MPaである。

[0015] 筒状ケーシング3の出口側には有機ナノチューブ析出管6が接続され、該有機ナノチューブ析出管6は乾燥手段としてのスプレードライヤー装置10の噴霧ノズル11に連結されている。また、有機ナノチューブ析出管6の途中には有機ナノチューブ析出管6と前記タンク1を連結する戻り管8が接続されており、該接続部には切替弁7が設けられている。このため、万一、何らかの原因で有機ナノチューブが析出されないときには、切替弁7を操作して有機ナノチューブ分散溶液をタンク1に戻すことができる。

[0016] ポンプ2から吐出された有機ナノチューブ原料分散溶液が、オリフィス5を通過する際に、溶液の温度上昇を伴い高圧剪断力が加えられるため、通常の容器中で有機溶媒に有機ナノチューブ原料を完全溶解するためには所定の時間と溶媒量を要するところ、瞬時に1/5~1/10容量の溶媒に有機ナノチューブ原料が完全溶解され、前記有機ナノチューブ析出管6においては超過飽和溶液となる。この有機ナノチューブ析出管6における超過飽和溶液が後記する熱交換器21によって冷却される過程において、有機ナノチューブ原料が自己集合することにより有機ナノチューブ4を析出する。

[0017] スプレードライヤー装置10は、前記した噴霧ノズル11から有機ナノチューブ4を含む分散液を噴霧乾燥するための乾燥チャンバー12を備え、該乾燥チャンバー12頂部には噴霧ノズル11の周囲に乾燥空気を供給する乾燥空気供給手段14が接続され、該乾燥空気供給手段14の途中に加熱ヒータ15が設けられている。

また、噴霧ノズル11に圧力空気を供給するための圧力空気供給手段16が噴霧ノズル11に接続されている。

[0018] スプレードライヤー装置10の乾燥チャンバー12の下部には下部チャンバー13が

設けられ、該下部チャンバー13は搬送管17によりサイクロン18に接続されている。

噴霧ノズル11から噴霧される有機ナノチューブ4を含む分散液は、乾燥チャンバー12において瞬時に液滴が蒸発され、乾燥状態の有機ナノチューブが形成される。蒸発した気体と乾燥状態の有機ナノチューブは共に下部チャンバー13から搬送管17を通りサイクロン18に入る。

[0019] サイクロン18の下部には生成物容器19が設けられ、また、サイクロン18の上部には排気管20が接続されている。排気管20は、前記した有機ナノチューブ析出管6を冷却するための熱交換器21を経由して終端部に設けられた排気ファン22に接続している。熱交換器21での温度は、 -20°C ～ 20°C くらいである。

[0020] 有機溶媒の蒸気と有機ナノチューブの混合物はサイクロン18で遠心分離され、有機ナノチューブは生成物容器19に集積され、溶媒蒸気は熱交換器21で熱交換を行った後、排気ファン22から図示しない溶媒回収器に送られる。溶媒回収器で液状になった溶媒は前記したタンク1に充填され、再び有機ナノチューブ製造に利用される。この時、サイクロン18で集めきれなかった極微細粉末を回収するため、排気ファン22の手前にフィルターを設置してもよい。

[0021] また、有機溶媒の蒸気と有機ナノチューブの混合物を分離する装置としては、サイクロンには限らず、メッシュ状の例えばバグフィルターなどを用いることもできる。この場合、フィルターの周囲を一回り大きな筒状の容器で囲い、有機溶媒の蒸気を熱交換機21へ送ることができるようにする。

[0022] (製造例1)

有機ナノチューブ原料である一般式(2)のペプチド脂質(式中、 R^2 は13の炭化水素基、 R^3 は水素、 m は2)25gをメタノール1Lに分散し、圧力245MPa、流速300ml／分でオリフィスを通させた後、5度の冷水を流した熱交換機で急速に冷却させることで、有機ナノチューブのメタノール分散液を製造した。

[0023] (製造例2)

有機ナノチューブ原料である一般式(2)のペプチド脂質(式中、 R^2 は13の炭化水素基、 R^3 は水素、 m は2)50gをメタノール1Lに分散し、この分散液を50度に加温した後、圧力245MPa、流速300ml／分でオリフィスを通させた後、5度の冷水を流

した熱交換機で急速に冷却させることで、有機ナノチューブのメタノール分散液を製造した。

[0024] (製造例3)

有機ナノチューブ原料である一般式(2)のペプチド脂質(式中、 R^2 は13の炭化水素基、 R^3 は水素、 m は2) 20gをメタノール1Lに分散し、この分散液を50度に加温した後、圧力245MPa、流速100ml/分でオリフィスを通させた直後に、20度の水を流した熱交換機で急速に冷却させることで、有機ナノチューブのメタノール分散液を製造した。

[0025] (製造例4)

製造例3で製造した有機ナノチューブ分散液170mlを、加熱ヒータで60度に熱した圧力空気により噴霧ノズルから吐出させ、その後サイクロンで回収することにより、1.9gの乾燥粉末の有機ナノチューブを得た。

[0026] (製造例5)

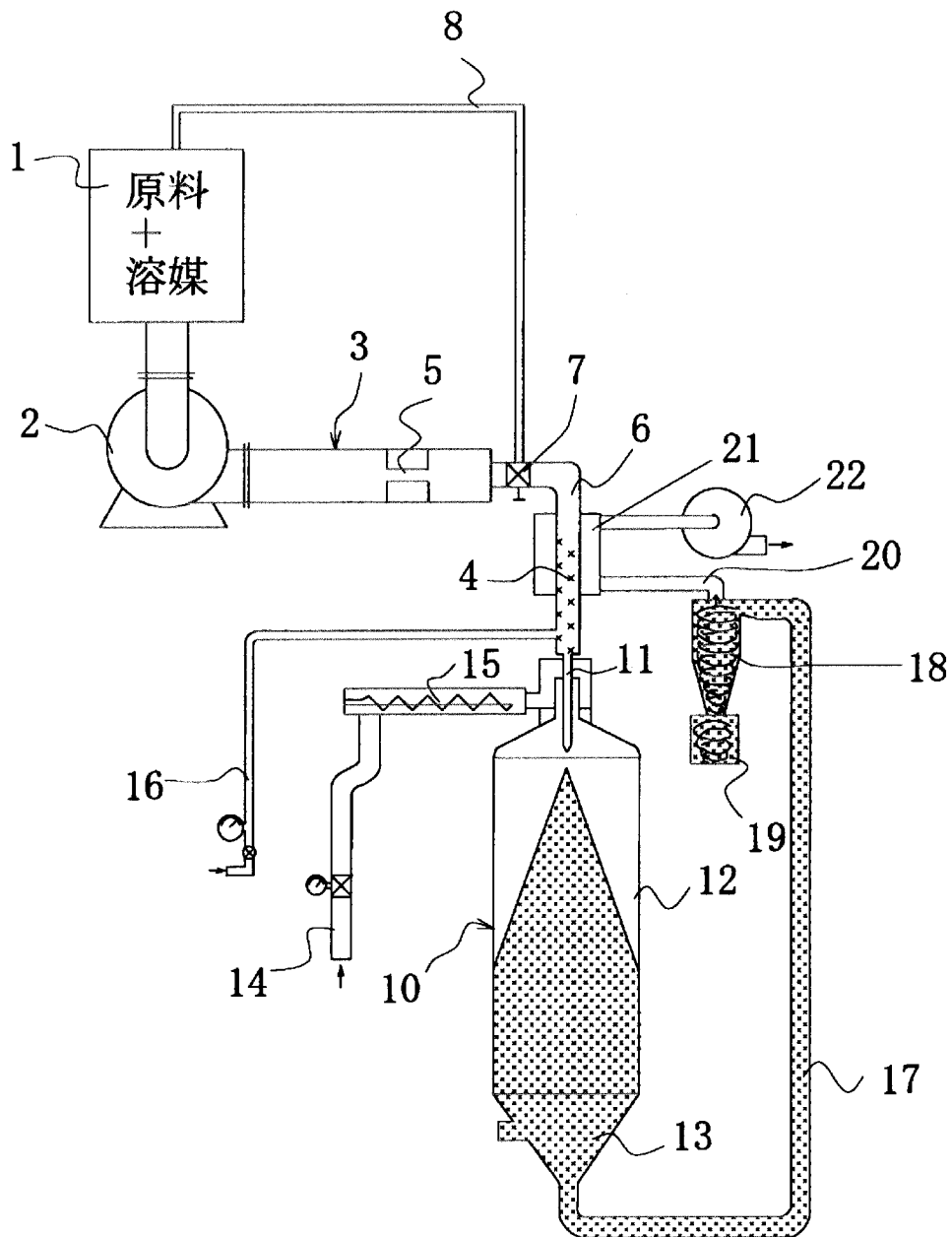
製造例3で製造した有機ナノチューブ分散液200mlを、加熱ヒータで60度に熱した圧力空気により噴霧ノズルから吐出させ、その後バグフィルターで回収することにより、2.6gの乾燥粉末の有機ナノチューブを得た。

請求の範囲

- [1] 有機ナノチューブ原料および有機溶媒からなる有機ナノチューブ原料分散溶液を加圧してオリフィスを通過させ、該オリフィスを通過する際に剪断力が作用して有機溶媒に有機ナノチューブ原料が完全溶解した超過飽和溶液を生成し、超過飽和溶液を冷却することにより有機ナノチューブを析出させて有機ナノチューブ分散溶液を形成することを特徴とする有機ナノチューブの製造方法。
- [2] 有機ナノチューブ分散溶液をスプレードライヤー装置の噴霧ノズルから噴霧して溶媒蒸気と有機ナノチューブに分離することにより、有機ナノチューブを乾燥粉末として回収することを特徴とする有機ナノチューブの製造方法。
- [3] 有機ナノチューブ原料および有機溶媒からなる有機ナノチューブ原料分散溶液を収容するタンクおよび該タンクから有機ナノチューブ原料分散溶液を加圧して高圧・圧送するポンプを設け、該ポンプから圧送された有機ナノチューブ原料分散溶液を連続して流すための筒状ケーシングと該筒状ケーシング内に装着されたオリフィスとを設け、筒状ケーシングの出口に有機ナノチューブ析出管を連結して設け、該有機ナノチューブ析出管を冷却して有機ナノチューブを析出させる冷却手段を設けたこと特徴とする有機ナノチューブの製造装置。
- [4] 前記有機ナノチューブ析出管をスプレードライヤー装置の噴霧ノズルに連結し、スプレードライヤー装置は、噴霧ノズルから噴霧される有機ナノチューブ分散溶液を噴霧乾燥するための乾燥チャンバーを備え、噴霧ノズルの周囲に乾燥空気を供給する乾燥空気供給手段、および、噴霧ノズルに圧力空気を供給するための圧力空気供給手段を設けることを特徴とする請求項3記載の有機ナノチューブの製造装置。
- [5] 前記スプレードライヤー装置の乾燥チャンバーに搬送管を介して接続されたサイクロンを設け、該サイクロンの下部に生成物容器を設け、サイクロン上部に接続して設けられた排気管を前記有機ナノチューブ析出管の周囲に設けられた熱交換器を経由して排気ファンに接続し、該排気ファンを溶媒回収容器に接続することを特徴とする請求項4記載の有機ナノチューブの製造装置。
- [6] 前記スプレードライヤー装置の乾燥チャンバーに搬送管を介して接続されたメッシュを設け、該メッシュの周囲に設けられた排気管を前記有機ナノチューブ析出管の

周囲に設けられた熱交換器を経由して排気ファンに接続し、該排気ファンを溶媒回収容器に接続することを特徴とする請求項4記載の有機ナノチューブの製造装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/050863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B3/00(2006.01) i, B01F5/06(2006.01) i, C07H15/12(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)

B82B1/00-3/00, B01F1/00-5/26, C07H15/12

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/145158 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 21 December, 2007 (21.12.07), Par. Nos. [0026], [0028] to [0029], [0033] & JP 2008-30185 A & JP 2008-31152 A & WO 2008/001599 A1	1-6
Y	JP 6-87120 A (Gebruder Sulzer AG.), 29 March, 1994 (29.03.94), Par. Nos. [0001] to [0002], [0013] to [0015] & EP 472491 A1 & US 6419386 B1 & US 6428200 B1	1, 3-6
Y	JP 2004-77731 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Par. Nos. [0011] to [0015]; Fig. 1 (Family: none)	2, 4-6

☒ 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
21 April, 2009 (21.04.09)

Date of mailing of the international search report
12 May, 2009 (12.05.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/050863

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 2002-34510 A (Takehara Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 05 February, 2002 (05.02.02), Par. Nos. [0028] to [0032]; Figs. 3 to 4 (Family: none)	2, 4-6
A	Masumi ASAKAWA, Toshimi SHIMIZU, "Yasukute Anzen · Ko Kino na Yuki Nano Tube", Expected Materials for the Future, 10 October, 2007 (10.10.07), Vol.7, No.10, pages 38 to 43	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/050863

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:

(See the 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

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, 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/JP2009/050863

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

This international application includes two inventions that do not comply with the requirement of unity of invention because of the following reasons:

Main invention: claims 1 and 3-6

Second invention: claim 2

The special technical feature of the main invention is that an organic nanotube material dispersion solution comprised of an organic nanotube material and an organic solvent is pressurized and the pressurized organic nanotube material dispersion solution is made to pass through an orifice, wherein shear strength is exerted on the organic nanotube material dispersion solution passing through the orifice to produce an excessively supersaturated solution in which the nanotube material is fully solved in the organic solvent and the excessively supersaturated solution is cooled to separate out the organic nanotube, thereby forming an organic nanotube dispersion solution.

The special technical feature of the second invention is that an organic nanotube dispersion solution is sprayed from a spray nozzle of a spray drier device to separate solvent vapor and an organic nanotube, thereby collecting the organic nanotube as dried powders.

Since "the organic nanotube dispersion solution" common to the main invention and the second invention does not make any contribution over the prior art as disclosed in the description attached to the international application, the organic nanotube dispersion solution is not "the special technical feature" in the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

Therefore, since the main invention and the second invention have no technical relationships to include one or more of the same or corresponding special technical features, it cannot be deemed that the main invention and the second invention are linked to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B82B3/00(2006.01)i, B01F5/06(2006.01)i, C07H15/12(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. B82B1/00-3/00, B01F1/00-5/26, C07H15/12

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

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

JSTPlus/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
Y	WO 2007/145158 A1（独立行政法人産業技術総合研究所） 2007.12.21 【0026】、【0028】－【0029】、【0033】 & JP 2008-30185 A & JP 2008-31152 A & WO 2008/001599 A1	1－6
Y	JP 6-87120 A（ゲブリューダー ズルツアー アクチエン ゲゼルシャフト） 1994.03.29 【0001】－【0002】、【0013】－【0015】 & EP 472491 A1 & US 6419386 B1 & US 6428200 B1	1, 3－6

☒ 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

2 1 . 0 4 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 5 . 2 0 0 9

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山口 剛

2 G

9 8 0 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

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 2004-77731 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 03. 11 【0011】－【0015】、図1 (ファミリーなし)	2, 4－6
Y	JP 2002-34510 A (竹原化学工業株式会社) 2002. 02. 05 【0028】－【0032】、図3－4 (ファミリーなし)	2, 4－6
A	浅川真澄、清水敏美, “安くて安全・高機能な有機ナノチューブ”, 未来材料, 2007. 10. 10, 第7巻、第10号, pp. 38-43	1－6

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（P C T 17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P C T 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。

（特別ページ参照）

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。

以下の理由により、この国際出願は発明の単一性の要件を満たさない2の発明を含む。

主発明 「請求の範囲1、3－6」

第2発明 「請求の範囲2」

上記主発明の特別な技術的特徴は、有機ナノチューブ原料および有機溶媒からなる有機ナノチューブ原料分散溶液を加圧してオリフィスを通過させ、該オリフィスを通過する際に剪断力が作用して有機溶媒に有機ナノチューブ原料が完全溶解した超過飽和溶液を生成し、超過飽和溶液を冷却することにより有機ナノチューブを析出させて有機ナノチューブ分散溶液を形成することであり、

上記第2発明の特別な技術的特徴は、有機ナノチューブ分散溶液をスプレードライヤー装置の噴霧ノズルから噴霧して溶媒蒸気と有機ナノチューブに分離することにより、有機ナノチューブを乾燥粉末として回収することである。

主発明と第2発明とに共通する「有機ナノチューブ分散溶液」については、本国際出願に添付された明細書にも開示されているように先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、「特別な技術的特徴」ではない。

したがって、これら主発明及び第2発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。