

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年8月31日 (31.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/090499 A1

(51) 国際特許分類:

C01G 3/02 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)
C01G 45/02 (2006.01) C01B 13/32 (2006.01)
C01G 1/02 (2006.01)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 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]; 〒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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016732

(22) 国際出願日: 2005年9月12日 (12.09.2005)

(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2005-048975 2005年2月24日 (24.02.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立
行政法人科学技術振興機構 (JAPAN SCIENCE AND
TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県
川口市本町 4-1-8 Saitama (JP). 独立行政法人産
業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF AD-
VANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOL-
OGY) [JP/JP]; 〒100-8921 東京都千代田区霞が関一丁
目3番1号 Tokyo (JP).

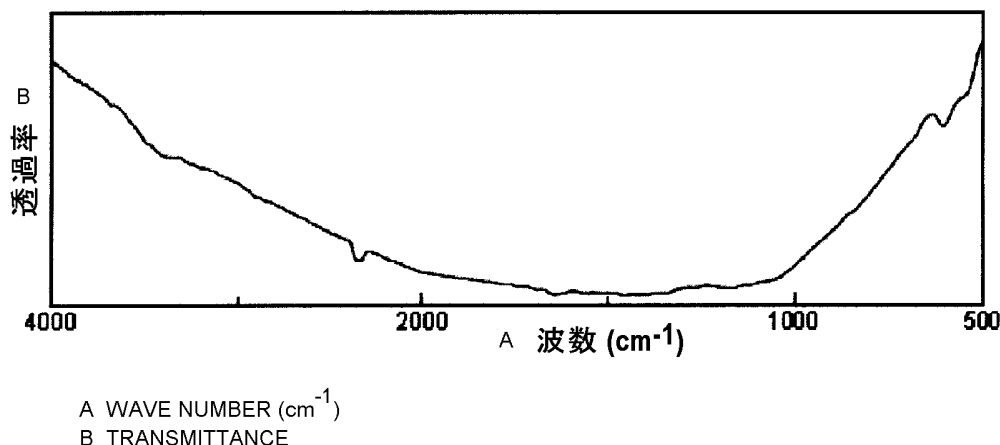
(74) 代理人: 下田 昭, 外 (SHIMODA, Akira et al.); 〒
1040031 東京都中央区京橋 3-3-4 京橋日英ビ
ル 4 階 Tokyo (JP).

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

[続葉有]

(54) Title: TRANSITION METAL OXIDE NANO-TUBE

(54) 発明の名称: 遷移金属酸化物ナノチューブ



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a nano-tube comprising an oxide of a transition metal and a method for preparation thereof. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A nano-tube comprising a transition metal oxide and having an average diameter of 10 to 1000 nm and an average length of about 1 to 100 μ m can be prepared by a method comprising causing a peptide lipid represented by a general formula: $\text{RCO}(\text{NHCH}_2\text{CO})_m\text{OH}$ [wherein R represents a hydrocarbon group having 6 to 18 carbon atoms, and m represents an integer of 1 to 3] to coexist with a transition metal ion, to thereby form a fibrous material, and sintering the fibrous material at a temperature of 300 to 600°C.

(57) 要約: 【課題】 遷移金属の酸化物から成るナノチューブ及びその製法を提供する。 【解決手段】 水中で、一般式 $\text{RCO}(\text{NHCH}_2\text{CO})_m\text{OH}$ (式中、Rは炭素数6～18の炭化水素基、mは1～3の整数を表す。) で表わされるペプチド脂質と遷移金属イオンとを共存させ、形成した繊維状物質を300～600°Cで焼結することにより、平均直径約10～1000nm、平均長さ約1～100 μ mの遷移金属酸化物から成るナノチューブを得ることができる。



WO 2006/090499 A1



(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, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

遷移金属酸化物ナノチューブ

技術分野

[0001] この発明は、遷移金属の酸化物から成るナノチューブに関する。

背景技術

[0002] 従来、金属酸化物ナノチューブを製造する方法としては、脂質などが形成する棒状や中空状の繊維を鋳型にして、繊維の表面にゾルーゲル法を用いてケイ素、チタン、ジルコニウムなどの酸化物を形成させ、高温で焼結することにより繊維を取り除き、金属酸化物ナノチューブとして得る二段階の製造方法が知られている(非特許文献1、特許文献1)。

また、溶液法で金属酸化物ナノチューブを合成した例もいくつか知られているが、亜鉛など限られた遷移金属のみが金属酸化物ナノチューブを形成するものであった(非特許文献2)。

一方、本発明者らは、長鎖炭化水素基にバリンやグリシンなどを結合させたペプチド脂質を水中で遷移金属イオンへ配位させることにより形成されるペプチド脂質と遷移金属からなる微細繊維や微細中空繊維の研究開発を進めてきた(特許文献2、3、非特許文献3等)。

[0003] 特許文献1:特開2004-26509

特許文献2:特開2004-250797

特許文献3:特許第3560333号

非特許文献1:Nano Letters, 2(1), 17-20, 2002

非特許文献2:Chem. Commun., 262-263, 2002

非特許文献3:J. Colloid Interface Sci., 273, 394-399, 2004

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 遷移金属の酸化物から成るナノチューブは、有用な性質を有すことから、様々な研究者により、その作成が検討されてきた。

従来行われてきたゾルーゲル法に基づく金属酸化物ナノチューブの合成法は、ケイ素、チタン、ジルコニウム等の特定の金属に限られ(非特許文献1)、更に、二段階の複雑な反応を必要とするものであり、汎用性に乏しかった。そのため、遷移金属の酸化物から成るナノチューブを製造することは出来なかった。

また、溶液法による金属酸化物ナノチューブの合成法も、亜鉛など限られた金属以外の多くの遷移金属への汎用性はなかった(非特許文献2)。

即ち、本発明は、遷移金属の酸化物から成るナノチューブ、及びその製造のための簡易な方法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

- [0005] 発明者らは、既に、多種の遷移金属イオンが配位したペプチド脂質微細繊維を合成する技術を開発してきたが(非特許文献3、特許文献3)、これらの遷移金属イオンからなる微細中空繊維は世界でも類を見ないものであった。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、このペプチド脂質と遷移金属からなる微細中空繊維を自己鋳型として用いて、高温で焼結することにより、微細中空繊維中のペプチド脂質を分解除去し、遷移金属イオンを酸化することで、一段階の反応で遷移金属酸化物チューブが形成することを見だし、本発明をなすに至った。

本発明は、従来望まれていたが得ることのできなかった遷移金属の酸化物から成るナノチューブを非常に簡易な方法により製造できることを見出した画期的なものである。

発明の効果

- [0006] 本発明の遷移金属酸化物ナノチューブはナノ電子部品やナノ磁性材料として電子・情報・エレクトロニクス分野などの工業分野で利用可能である。

発明を実施するための最良の形態

- [0007] まず、本発明の微細中空繊維の鋳型を、水中にペプチド脂質と遷移金属イオンを共存させて形成させる。

このペプチド脂質は、一般式 $\text{RCO}(\text{NHCH}_2\text{CO})_m\text{OH}$ で表わされる。

この式中、Rは炭素数が6～18の炭化水素基、好ましくは炭素数2以下の側鎖が付

いてもよい直鎖炭化水素である。この炭化水素基は飽和であっても不飽和であってもよく。不飽和の場合には3個以下の二重結合を含むことが好ましい。

mは1～3の整数を表す。

[0008] この炭化水素基にペプチド結合で結合するグリシン残基が本発明において特長的な役割を果たしており、このグリシンがポリグリシン(II)型構造と呼ばれる水素結合を形成することにより(Crick, F. H. C.; Rich, A. Nature 1955, 176, 780-781)、中空繊維状構造をとるものと考えられる。このグリシン残基を他のアミノ酸で置き換えても通常の条件においては単に繊維状構造物しか形成せず、本発明でグリシン残基を用いた場合のような中空繊維状構造物を形成しない。

[0009] 遷移元素は、 ^{21}Sc から ^{30}Zn まで、 ^{39}Y から ^{48}Cd まで、及び ^{57}La から ^{80}Hg までの金属であり、好ましくはマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、銀、パラジウム、金、又は白金である。これらを単品で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよいが、単品を用いることが好ましい。

[0010] 微細中空繊維の鑄型は、水中に上記ペプチド脂質と遷移金属イオンを共存させると瞬時に形成される。具体的には、まず水中に上記ペプチド脂質を溶解させる。ペプチド脂質に塩基を加えることにより脂質末端にカルボキシレートアニオンが形成される。この塩基としては、アルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど)やテトラアルキルアンモニウム水酸化物(テトラメチルアンモニウム水酸化物、テトラエチルアンモニウム水酸化物など)などの比較的強い塩基が適している。このときのペプチド脂質の濃度は1～50ミリモル／リットルが好ましい。なお、溶媒は水以外でもかまわないと考えられるが現時点で試験した結果は水が最も好ましい。次に、遷移金属イオンを加えるが、水中で遷移金属イオンとなるような前駆体であればどのような構造のものを用いてもよい。最も簡便であるのは遷移金属の塩であり、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸などの遷移金属塩を用いることができる。

[0011] このようにして、水中でカルボキシレートアニオンと遷移金属イオンとが直ちに反応して、ペプチド脂質と遷移金属の結合体が形成され、この結合体は自己集合性である。遷移金属イオンを加えると瞬時に微細中空繊維が形成されるため、適宜微細中空繊維の形成状況を観察しながら遷移金属の供給速度を決めればよい。なお、この

際の温度はいかなる温度でもよいが、室温で十分反応は進行する。

この繊維状物質を捕集し、風乾又は真空乾燥することにより、空气中で安定な微細中空繊維が得られる。

- [0012] 微細中空繊維の鋳型は、ペプチド脂質のカルボキシレートアニオンと遷移金属イオンとが結合した下式



(式中、R及びmは上記と同様であり、Xは遷移金属イオンを表す。)で表される化合物から成ると考えられる。

この微細中空繊維の鋳型は、外側に遷移金属、内側にペプチド脂質が配位するような厚さが約4.4nm程度の層を形成し、この層が何層(約5～10層ほど)にも中空部分を取り囲むことにより微細中空繊維を構成している。その結果チューブの膜厚は約20～50nm程度になる。この微細中空繊維の平均直径は約10～1000nm、平均長さは約1～100 μmである。

- [0013] 次に、得られた微細中空繊維の鋳型を、例えば、約100ml/分程度の流量で微量の空気を流しながら、約5時間程度、300～600℃で焼結させる。

その結果遷移金属の酸化物から成るナノチューブが得られ、このナノチューブのサイズは、鋳型と同様に、平均直径約10～1000nm、平均長さ約1～100 μmである。

通常の光学顕微鏡を用いて容易に観察することができる。この構造はレーザー顕微鏡、原子間力顕微鏡、電子顕微鏡を用いることにより、より詳細に確認することができる。

- [0014] 以下、実施例にて本発明を例証するが本発明を限定することを意図するものではない。

製造例1

グリシルグリシンベンジルエステル塩酸塩0.57g(2.2ミリモル)にトリエチルアミン0.31ml(2.2ミリモル)を加えエタノール10mlに溶解した。ここにウンデカンカルボン酸0.40g(2ミリモル)を含むクロロホルム溶液50mlを加えた。この混合溶液を-10℃で冷却しながら1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩0.42g(2.2ミリモル)を含むクロロホルム溶液20mlを加え、徐々に室温に戻した。

がら一昼夜攪拌した。反応溶液を10重量%クエン酸水溶液50ml、4重量%炭酸水素ナトリウム水溶液50ml、水50mlの純に洗浄した後、減圧下で濃縮し白色固体としてN-(グリシルグリシンベンジルエステル)ウンデカンカルボキサミド0.50g(収率60%)を得た。この化合物0.42g(1ミリモル)をジメチルホルムアミド100mlに溶解し、触媒として10重量%パラジウム／炭素を0.5g加え、接触水素還元を行った。6時間後、触媒をセライトを用いてろ別した後、減圧下で濃縮することにより、白色固体のペプチド脂質(N-(グリシルグリシン)ウンデカンカルボキサミド)0.16g(収率50%)を得た。このものの物理的性状及び元素分析値を次に示す。

融点:160°C

元素分析値($C_{16}H_{30}N_2O_4 \cdot 0.5H_2O$):

C H N

計算値(%) 59.41 9.662 8.663

実測値(%) 60.09 9.341 8.583

[0015] 製造例2

製造例1で得たペプチド脂質1ミリモルをサンプル瓶にとり、これに1倍当量の水酸化ナトリウム40mg(1ミリモル)を含む蒸留水50mlを加え、超音波照射(バス型)を施すことによりペプチド脂質を溶解させた。この水溶液に20ミリモル／リットルの酢酸銅(II)50ml(0.5ミリモル)を常温・常圧下で加えると瞬時に溶液が濁り、青色の沈殿物が形成した。

沈殿物の赤外吸収スペクトルを測定した所、ペプチド脂質ナトリウム塩のカルボキシレートアニオンに特異的な 1604cm^{-1} の吸収がなくなっており、また 1408cm^{-1} の吸収が 1419cm^{-1} 付近に大きくシフトしていた。この結果はカルボキシレートアニオンに金属イオンが配位したときに特異的にあらわれる現象であることから得られた沈殿物がペプチド脂質と金属イオンからなることが証明された。沈殿物を透過型電子顕微鏡観察することにより、平均直径が10～1000nmであり、平均長さが1～100 μm であるペプチド脂質と銅(II)イオンからなる微細中空繊維の形成を確認した。

[0016] 製造例3

製造例1で得たペプチド脂質1ミリモルをサンプル瓶にとり、これに1倍当量の水酸

化ナトリウム40mg (1ミリモル)を含む蒸留水50mlを加え、超音波照射(バス型)を施すことによりペプチド脂質を溶解させた。この水溶液に20ミリモル/リットルの酢酸マンガンの(II) 50ml (0.5ミリモル)を常温・常圧下で加えると瞬時に溶液が濁り、青色の沈殿物が形成した。

沈殿物の赤外吸収スペクトルを測定した所、ペプチド脂質ナトリウム塩のカルボキシレートアニオンに特異的な 1604cm^{-1} の吸収がなくなっており、また 1408cm^{-1} の吸収が 1419cm^{-1} 付近に大きくシフトしていた。この結果はカルボキシレートアニオンに金属イオンが配位したときに特異的にあらわれる現象であることから得られた沈殿物がペプチド脂質と金属イオンからなることが証明された。沈殿物を透過型電子顕微鏡観察することにより、平均直径が $10\sim 1000\text{nm}$ であり、平均長さが $1\sim 100\mu\text{m}$ であるペプチド脂質とマンガンの(II)イオンからなる微細中空繊維の形成を確認した。

実施例 1

- [0017] 製造例2で得たペプチド脂質と銅からなる微細中空繊維の粉末を、微量の空気を流しながら 400°C で4時間加熱した。得られた灰黒色粉末を赤外吸収スペクトルで測定すると、加熱によってペプチド脂質が完全に分解して消滅し、銅イオンが酸化されることにより酸化銅が形成したことがわかった(図1)。電子顕微鏡で観察した結果、平均直径が $60\sim 100\text{nm}$ 、長さが $1\sim 10\mu\text{m}$ であるチューブ状の酸化銅が形成していることが明らかとなった(図2)。ペプチド脂質と銅からなる微細中空繊維が自分自身を鋳型とすることにより、同じ形態をもつ酸化銅ナノチューブが形成したと考えられる。

実施例 2

- [0018] 製造例3で得たペプチド脂質とマンガンの(II)からなる微細中空繊維の粉末を、微量の空気を流しながら 400°C で4時間加熱した。得られた黒色粉末を赤外吸収スペクトルで測定すると、加熱によってペプチド脂質が完全に分解して消滅し、マンガンの(II)イオンが酸化されることにより酸化マンガンの(II)が形成したことがわかった(図3)。電子顕微鏡で観察した結果、平均直径が $50\sim 200\text{nm}$ 、長さが $1\sim 10\mu\text{m}$ であるチューブ状の酸化マンガンの(II)が形成していることが明らかとなった(図4)。ペプチド脂質と銅からなる微細中空繊維が自分自身を鋳型とすることにより、同じ形態をもつ酸化マンガンの(II)ナノチューブが形成したと考えられる。

ーブが形成したと考えられる。

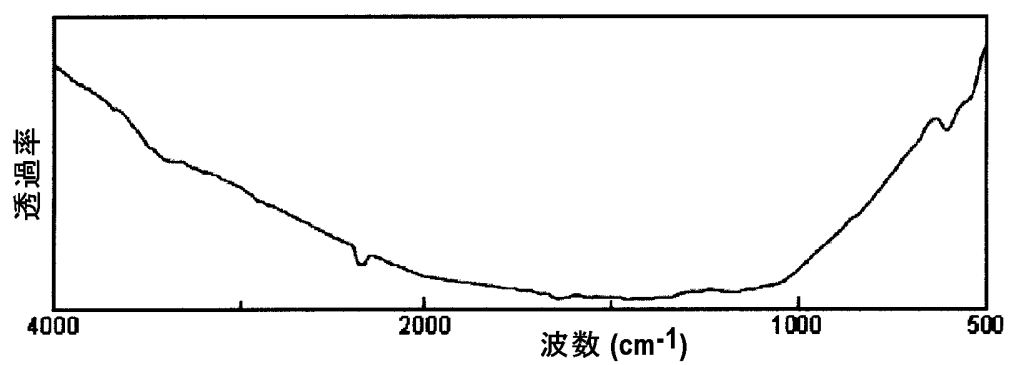
図面の簡単な説明

- [0019] [図1]酸化銅ナノチューブの赤外吸収スペクトルを示す図である。
[図2]酸化銅ナノチューブの透過型電子顕微鏡写真を示す図である。
[図3]酸化マンガンナノチューブの赤外吸収スペクトルを示す図である。
[図4]酸化マンガンナノチューブの透過型電子顕微鏡写真を示す図である。

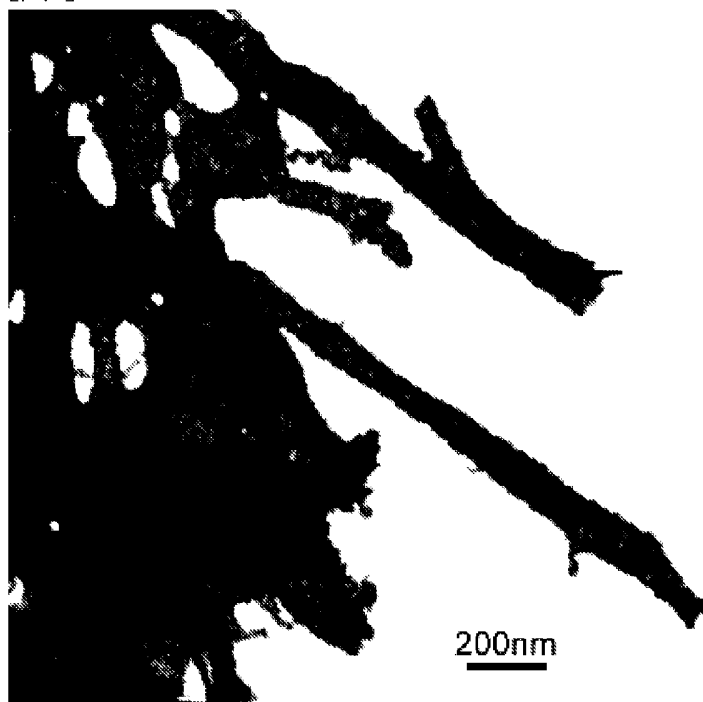
請求の範囲

- [1] 平均直径約10～1000nm、平均長さ約1～100 μ mの遷移金属酸化物から成る遷移金属酸化物ナノチューブ。
- [2] 前記遷移金属が ^{21}Sc から ^{30}Zn まで、 ^{39}Y から ^{48}Cd まで、及び ^{57}La から ^{80}Hg までのいずれかの金属又はこれらの混合である請求項1に記載の遷移金属酸化物ナノチューブ。
- [3] 水中で、一般式
- $$\text{RCO}(\text{NHCH}_2\text{CO})_m\text{OH}$$
- (式中、Rは炭素数6～18の炭化水素基、mは1～3の整数を表す。)で表わされるペプチド脂質と遷移金属イオンとを共存させ、形成した繊維状物質を300～600℃で焼結する方法により製造された請求項1又は2に記載の遷移金属酸化物ナノチューブ。
- [4] Rが直鎖炭化水素である請求項3に記載の遷移金属酸化物ナノチューブ。

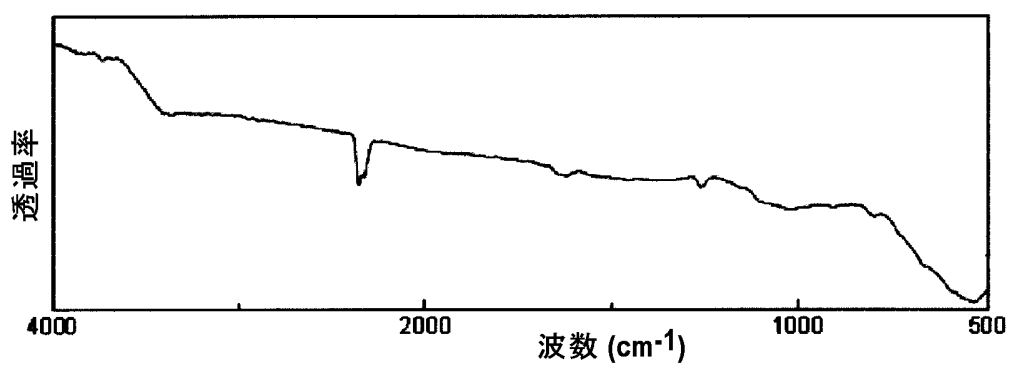
[図1]



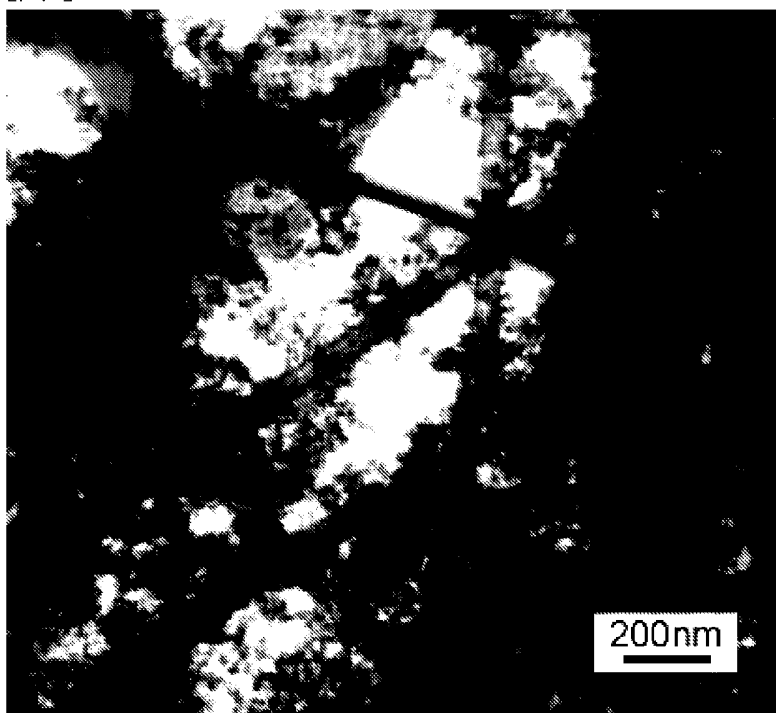
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01G3/02 (2006.01), **C01G45/02** (2006.01), **C01G1/02** (2006.01), **B82B1/00** (2006.01), **C01B13/32** (2006.01)

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)

C01G1/00 (2006.01) - **C01G57/00** (2006.01), **B82B1/00** (2006.01), **C01B13/32** (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-331490 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claims; example 2 & WO 2004/092072 A1	1-4
X	Jun Zhang, Lingdong Sun, et al., A simple route towards tubular ZnO, Chemical Communications, No.3, 07 February, 2002 (07.02.02), pages 262 to 263	1-4
X	JP 2004-26509 A (Japan Science and Technology Corp.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims & WO 2003/099713 A1 & EP 1518823 A1	1-4

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 November, 2005 (10.11.05)

Date of mailing of the international search report
22 November, 2005 (22.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C01G3/02** (2006.01), **C01G45/02** (2006.01), **C01G1/02** (2006.01), **B82B1/00** (2006.01), **C01B13/32** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C01G1/00**(2006.01) - **C01G57/00** (2006.01), **B82B1/00** (2006.01), **C01B13/32** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2004-331490 A (住友化学工業株式会社) 2004.11.25, 特許請求の範囲、実施例2 & WO 2004/092072 A1	1-4
X	Jun Zhang, Lingdong Sun, et al., A simple route towards tubular ZnO, Chemical Communications, No.3, 2002.02.07, p. 262-263	1-4
X	JP 2004-26509 A (科学技術振興事業団) 2004.01.29, 特許請求の範囲 & WO 2003/099713 A1 & EP 1518823 A1	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

10.11.2005

国際調査報告の発送日

22.11.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416