

(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
2014年9月4日(04.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/132445 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/36 (2006.01) C01B 21/064 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/055691
- (22) 国際出願日: 2013年3月1日(01.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 檜木 達也(HINOKI, Tatsuya); 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学エネルギー理工学研究所内 Kyoto (JP). 下田 一哉(SHIMODA, Kazuya); 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学エネルギー理工学研究所内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAEGUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, 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))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LIQUID DISPERSION OF CERAMIC MICROPARTICLES

(54) 発明の名称: セラミックス微粒子分散液の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a liquid dispersion of ceramic microparticles and is characterized in that ceramic microparticles having a mean grain size of less than 1 μm are added to a lower alcohol or water that serves as a dispersion medium, and the ceramic microparticles are dispersed in the dispersion medium by using a rotor/stator homogenizer. The present invention allows a highly uniform and adequately stable liquid dispersion to be obtained with a simple operation without the need for complicated operations even in the case of the nano-sized ceramic microparticles that are normally prone to aggregation and are difficult to form into a uniform liquid dispersion.

(57) 要約: 本発明は、分散媒としての低級アルコール又は水に、平均粒径が1 μm 未満のセラミックス微粒子を添加し、ローター・ステーター式ホモジナイザーを用いて、該セラミックス微粒子を分散媒中に分散させることを特徴とする、セラミックス微粒子分散液の製造方法を提供するものである。本発明によれば、凝集し易く、均一な分散液とすることが困難なナノサイズのセラミックス微粉末についても、煩雑な操作を要することなく、簡単な操作によって、均一性に優れ、安定性も良好な分散液を製造できる。



WO 2014/132445 A1

明 細 書

発明の名称：セラミックス微粒子分散液の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、セラミックス微粒子分散液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、パソコン、携帯電話、デジタルカメラ等の各種電子機器の高性能化、小型化には目覚ましいものがあり、これにともない重要な部品である電子工業用セラミックスの高性能化、小型化が求められている。

[0003] 例えば、炭化ケイ素は、バンドギャップが大きく、絶縁破壊特性、耐熱性、耐放射線性などに優れることから、小型で高出力の半導体等の電子デバイス材料として注目され、更に、光学的特性に優れた他の化合物半導体との接合性に優れることから、光学デバイス材料としても注目されている。更に、炭化ケイ素は、耐摩耗性等の機械的特性、耐熱性や熱伝導性等の熱的特性に優れ、化学的に極めて安定であり耐薬品性に優れていることから、従来から、研磨剤、耐火物、メカニカルシール、熱交換器等の構造材料として利用されている。

[0004] 炭化ケイ素粉末の工業的製造方法としては、アチソン法、シリカ還元法、シリコン炭化法等が知られているが、これらの方法では、平均粒子径はサブミクロン・オーダーまでが限界であるために、これまでは炭化ケイ素については平均粒子径がサブミクロン以上の粉末が主流であった。

[0005] 近年では、炭化ケイ素粉末の新たな応用分野として、耐摩耗性被膜、耐擦傷性被膜、耐熱性被膜、硬質性被膜等を形成するための塗料や複合メッキ用のフィラーへの応用が検討されており、ナノテクノロジー技術の進展の影響もあって、ナノサイズの炭化ケイ素粒子が大きな関心を集めている。

[0006] ナノサイズの炭化ケイ素粒子を得る方法としては、非酸化雰囲気下にて、高温、高活性を有し、高速冷却プロセスの導入が容易な熱プラズマを利用した熱プラズマ法が知られている（特許文献1参照）。この製造方法は、平均

粒径5～100nm程度の結晶性に優れた炭化ケイ素ナノ粒子を製造する方法として有用であり、高純度原料を選択することによって不純物の含有量が極めて少ない炭化ケイ素ナノ粒子を得ることが可能である。

[0007] また、有機ケイ素化合物、ケイ酸ゾル、ケイ酸ヒドロゲル等のケイ素を含む物質と、フェノール樹脂等の炭素を含む物質と、炭化ケイ素の粒成長を抑制するリチウム等の金属化合物とを含む混合物を非酸化性雰囲気下にて焼成して炭化ケイ素粒子を得るシリカ前駆体焼成法も知られている（特許文献2参照）。この方法によれば、粗大粒子を含まない非常に微細な炭化ケイ素粉末が得られるとされている。

[0008] 上記した方法で得られたナノサイズの炭化ケイ素微粉末を用いて、耐磨耗性被膜、耐擦傷性被膜、耐熱性被膜、硬質性被膜等を形成する方法としては、ナノサイズの炭化ケイ素微粉末を溶媒中に分散させた分散液を被処理物に塗布して塗膜を形成し、この塗膜を熱処理して炭化ケイ素粒子膜を形成する方法が考えられる。

[0009] しかしながら、上記した方法で得られるナノサイズの炭化ケイ素粒子は、アルミナやシリカ等の酸化物ナノ粒子と比較して粒子同士の凝集力が強いために、ナノサイズの粒子が均一に分散した分散液を作製することは困難である。さらに、従来のナノサイズの炭化ケイ素微粉末は粒子が凝集しやすいために溶媒に分散した場合、粘度が著しく高くなり、炭化ケイ素微粉末約8重量%以上の高濃度の分散液を調製しにくく、上記したような用途に使用するに際して低濃度の分散液しか調製できない。このため、たとえば、被膜形成時に低濃度であるために被膜を厚くすることが出来ず、また膜厚を厚くするためには塗布液の塗布乾燥を繰り返すことが必要となるなど、多くの問題を有している。

[0010] このため、例えば、炭化ケイ素粒子の分散性を高めるために、炭化ケイ素粒子を酸化雰囲気下で酸化することによって表面酸化層を形成し、溶液への親和性を高める方法などが検討されている（特許文献3参照）。

[0011] しかしながら、この方法では、炭化ケイ素粒子を酸化雰囲気下で熱処理し

た際に、表面酸化層が溶着を起こし、炭化ケイ素ナノ粒子同士が凝集してしまい、その結果、ナノ粒子の溶液中への分散化が困難になるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特許第3023435号公報
特許文献2：特開昭63-95105号公報
特許文献3：特開平7-330543号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされてものであり、その主目的は、セラミックス微粒子、特に、凝集し易く、均一な分散液とすることが困難なナノサイズのセラミックス超微粒子について、煩雑な操作を要することなく、均一で安定性に優れた分散液を製造できる方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、ナノサイズのセラミックス微粒子の中で、特に、これまで均一なナノサイズ粒子の分散液を得ることが困難であった炭化ケイ素、窒化ホウ素等の微粒子について、水又は低級アルコールを分散媒として、固定刃（外刃）と高速回転する回転刃（内刃）との相互作用を利用するローター・ステーター式ホモジナイザーを用いて分散液を作製することによって、粒度分布幅が狭い均一性のよいナノサイズ粒子の分散液が得られることを見出した。特に、低級アルコールを分散媒とする場合には、ローター・ステーター式ホモジナイザーを用いて分散液を作製する際に、分散液を冷却して液の対流を抑制することによって、超微粒子の凝集を抑制して、微細な粒径の粒子が均一に分散した分散液を得ることが可能となり、また、水を分散媒とする場合には、特定

の界面活性剤と高分子分散剤のいずれか一方、或いは両方の存在下に、ローター・ステーター式ホモジナイザーを用いて分散液を作製することによって、微細な粒径の粒子が均一に分散した分散液を得ることが可能となることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて、更に、研究を重ねた結果完成されたものである。

[0015] 即ち、本発明は、下記のセラミックス微粒子分散液の製造方法を提供するものである。

項 1. 分散媒としての低級アルコール又は水に、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満のセラミックス微粒子を添加し、ローター・ステーター式ホモジナイザーを用いて、該セラミックス微粒子を分散媒中に分散させることを特徴とする、セラミックス微粒子分散液の製造方法。

項 2. セラミックス微粒子が、炭化ケイ素微粉末又は窒化ホウ素微粉末であり、その平均粒径が 300nm 以下である、項 1 に記載のセラミックス微粒子分散液の製造方法。

項 3. 分散媒が低級アルコールであって、分散液の液温を 50°C 以下に制御してセラミックス微粒子を分散させる、項 1 又は 2 に記載のセラミックス微粒子分散液の製造方法。

項 4. 低級アルコールがイソプロピルアルコールである、項 3 に記載のセラミックス分散液の製造方法。

項 5. 分散媒が水であって、高分子分散剤及び界面活性剤の何れか一方又は両方の存在下にセラミックス微粒子を分散させる、項 1 又は 2 に記載のセラミックス微粒子分散液の製造方法。

項 6. 高分子分散剤がカチオン性基を有する高分子分散剤であり、界面活性剤がノニオン性界面活性剤である、項 5 に記載のセラミックス微粒子分散液の製造方法。

項 7. 高分子分散剤がポリエチレンイミンであり、界面活性剤がアルキルグリコシドである項 6 に記載のセラミックス微粒子分散液の製造方法。

項 8. セラミックス微粒子が炭化ケイ素微粒子又は窒化ホウ素微粒子であ

り、ポリエチレンイミン及びアルキルグリコシドの存在下に分散を行う項7に記載のセラミックス微粒子分散液の製造方法。

項9. 項1～8のいずれかの方法によって得られるセラミックス微粒子分散液。

[0016] 以下、本発明のセラミックス微粒子分散液の製造方法について、具体的に説明する。

[0017] 1. セラミックス微粒子

本発明の方法では、分散質とするセラミックス微粒子は、平均粒径が1 μ m未満の微粒子である。本発明方法によれば、均一な分散液を作製することが難しい平均粒径が1 μ mを下回るセラミックス微粒子を対象として、容易に均一で分散粒子径の小さい分散液を得ることができる。特に、平均粒径が300nm以下、更には100nm程度以下の凝集の生じ易いセラミックス超微粒子を対象とする場合にも、本発明方法によれば、分散粒子の平均粒径が小さい、均一な分散液を得ることができる。

[0018] 尚、本願明細書において、セラミックス微粒子の平均粒径は、電子顕微鏡写真の画像を用いて、画像内のセラミックス微粒子を任意に100個選択し、各粒子の最長部分の長さを測定してこの平均を求めた値である。

[0019] 処理対象とするセラミックス微粒子の種類についても特に限定はないが、分散液を製造する際に凝集が生じ易く、微細な微粒子が均一に分散した分散液を得ることが困難であるとされてきた、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ホウ素 (BN) 等についても、本発明方法によれば、均一な分散液を得ることができる点で、非常に有用性が高い方法である。

[0020] 2. 分散液の製造方法

本発明の分散液の製造方法では、分散媒として低級アルコール又は水を用い、これに分散質とするセラミックス微粒子を添加し、ローター・ステーター式ホモジナイザーを用いて、セラミックス微粒子を均一に分散させて、分散液を調製する。ローター・ステーター式ホモジナイザーとは、円筒状の固定刃 (外刃) と、該固定刃の内部空間に配置された高速回転する回転刃 (内

刃)を備えた装置であって、円筒状の固定刃には、複数のスリット状の孔が設けられており、固定刃の内部空間に存在する試料は、高速回転する内刃の遠心力で放射状に移動し、固定刃のスリット状の孔から排出される。試料を排出した後の固定刃(外刃)の内部空間には、固定刃の開口先端部から試料が入り込み、上記した試料の吹き出しと吸い込みが繰り返して行われ、回転刃(内刃)の先端で粗砕、内回転刃(内刃)から固定刃(外刃)のスリットを通して放出される直前に内刃と外刃の間で微砕が行われ、更に高速回転すると回転刃(内刃)と固定刃(外刃)のスリットの間で起こる超音波、高周波などの効果により微砕、均一化が行われる。

[0021] 本発明の処理対象とする平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ を下回るセラミックスのナノ粒子を対象とする場合には、分散媒として低級アルコール又は水を用いて、上記したローター・ステーター式ホモジナイザーを用いて、固定刃(外刃)と高速回転する回転刃(内刃)との相互作用を利用して分散させることによって、プロペラ式の分散装置、超音波式分散装置等、その他の分散装置を用いる場合と比較して、平均粒径が小さく、粒度分布の幅が狭い、均一性に優れた分散液を得ることができる。

[0022] ローター・ステーター式ホモジナイザーによる分散液の作製条件については、特に限定はなく、実際に使用する装置における固定刃及び回転刃の内径、スリットの形状等によって異なるが、処理対象とするセラミックス微粒子の種類、分散媒の種類、分散液の濃度などに応じて、均一な分散液が形成されるように適宜設定すればよい。

[0023] 以下、低級アルコールと分散媒とする場合と水を分散媒とする場合に分けて、分散液を作製するための好ましい条件を記載する。

[0024] (1) 低級アルコールを分散媒とする場合：

本発明では、低級アルコールを分散媒として用いることによって、特に、炭化ケイ素(SiC)、窒化ホウ素(BN)等を処理対象とする場合に、これらのセラミックス超微粒子との親和性が良好となって、微細な微粒子が均一に分散した分散液を得ることができる。

- [0025] 好ましい低級アルコールの具体例としては、エタノール、2-プロパノール（イソプロパノール）、1-ブタノール、2-ブタノール等の炭素数2～4の直鎖状又は分岐鎖状のアルコールを挙げることができる。特に、セラミックス超微粒子として、炭化ケイ素、窒化ホウ素等の超微粒子を用いる場合には、2-プロパノール（イソプロパノール）を分散媒とすることによって、良好な分散液を得ることができる。これに対して、アセトン、ヘキサンなどの低級アルコール以外の有機溶媒を用いる場合には、セラミックス超微粒子の濡れ性が悪く、ローター・ステーター式ホモジナイザーを用いて分散させた場合であっても、粒度分布が広く、均一性に劣る分散液が形成されやすい。
- [0026] 分散液中のセラミックス微粒子の含有量については特に限定はないが、良好な分散液を得るためには、セラミックス微粒子を含む分散液全体を基準として、セラミックス微粒子の含有量が30重量%程度以下であることが好ましく、15重量%程度以下であることがより好ましく、10重量%程度以下であることが更に好ましい。セラミックス微粒子の含有量の下限については特に限定はないが、通常、0.1重量%程度以上とすることによって、良好な分散液が得られる。
- [0027] 得られた分散液は、特に、20℃で剪断速度 50S^{-1} で測定した粘度が1～200mPa・s程度の範囲内にあることが好ましく、この粘度範囲の場合に特に安定な分散液となる。分散液の粘度は、分散粒子の平均粒径が小さく、分散液中の含有量が多い程高くなる傾向がある。このため、平均粒径が300nm程度以下のセラミックス超微粒子を分散させる場合には、上記した粘度範囲とするためには、分散液中のセラミックス超微粒子の含有量が15重量%程度以下であることが好ましく、10重量%程度以下であることがより好ましい。
- [0028] 低級アルコールを分散媒とする方法では、ローター・ステーター式ホモジナイザーによって分散させる際に、分散エネルギーによる粒子の振動によって分散液の温度が上昇して溶媒の揮発や液の対流が生じて、ホモジナイザーによる分散効率が低下することがある。このような場合には、液の対流を抑制

するために、分散液を収容した容器を氷水などを用いて冷却しながら分散液を調製することが好ましい。これにより、効率良く均一な分散液を得ることが可能となる。この場合の分散液の液温については特に限定はないが、例えば、50℃程度以下とすればよく、40℃以下とすることが好ましく、30℃以下とすることがより好ましい。但し、使用する分散媒の種類に応じて、蒸発を抑制できる温度とすることが好ましい。例えば、エタノールを分散媒とする場合には、40℃程度以下とすることが好ましい。液温の下限値については、特に限定的ではないが、20℃程度以上とすればよい。

[0029] 分散液を作製するための時間については特に限定はなく、使用するホモジナイザーにおける固定刃及び回転刃の形状、回転刃の回転数、セラミックス微粒子の種類、分散液の濃度などに応じて、粒度分布幅が狭く、微細で均一な分散液が形成される状態となるまでホモジナイザーによる分散を行えばよい。例えば、ローター・ステーター式ホモジナイザーによる分散処理を5～20分程度行えばよい。また、必要に応じて、ローター・ステーター式ホモジナイザーによる分散処理を一時的に停止した後、分散処理を繰り返すことによって、分散液の温度上昇を抑制して、均一性に優れた分散液を得ることができる。

[0030] (2) 水を分散媒とする場合：

水を分散媒とする方法についても、分散液中のセラミックス超微粒子の含有量は、低級アルコールを分散媒とする場合と同様とすればよい。

[0031] 水を分散媒とする場合には、特に、高分子分散剤及び界面活性剤のいずれか一方又は両方を分散液中に添加することが好ましい。これにより、分散粒子の平均粒径がより小さく、粒度分布幅の狭い均一性のよい安定した分散液を得ることが可能となる。

[0032] 水を分散媒とする場合の分散液のpHについては特に限定はないが、通常は、使用する装置への影響や、作業環境等を考慮すると、pH9程度の中性域からpH2程度の弱酸性域の範囲において分散液を調製することが好ましい。

[0033] 高分子分散剤の種類については特に限定はないが、pH2～9程度で分散液を

調製する場合には、カチオン性基を有する高分子分散剤を用いることによって、セラミックス超微粒子表面のゼータ電位を正の値として、安定な分散液とすることができる。

[0034] 特に、セラミックス微粒子として、SiC微粒子又はBN微粒子を用いる場合には、pH2~9程度では、通常、ゼロから負のゼータ電位を有し、その値も低く、しかもpHによってゼータ電位が変動し易いために、分散液の安定性が劣るものとなる。この場合、カチオン性基を有する高分子分散剤は、セラミックス微粒子に吸着し易く、しかもその表面のゼータ電位を正の比較的高い値とすることができるため、これを用いることによってpHの変動に対しても影響の少ない安定な分散液とすることができる。また、SiC微粒子の分散液を焼結体の原料とする場合には、通常、分散液中に焼結助剤として Al_2O_3 、 $Al_2O_3-Y_2O_3$ 等が含まれるが、これらの焼結助剤は、pH2~9程度では正のゼータ電位となりやすく、負のゼータ電位を有するSiC微粒子との間で凝集を生じ易い。この場合にも、カチオン性基を有する高分子分散剤を添加することによって、SiC微粒子が正のゼータ電位を有するものとなり、焼結助剤を含む分散液であっても、安定な分散液とすることができる。

[0035] カチオン性基を有する高分子分散剤としては、特に限定的ではないが、例えば、カチオン密度の高いポリマーであるポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等の合成高分子；ポリオルニチン、ポリリジン等を用いることができる。これらの高分子分散剤の分子量については特に限定的ではないが、例えば、重量平均分子量として、300~100,000程度のものを用いることができる。特に、処理対象のセラミックス微粒子の平均粒径が300nm程度以下の場合には、分子量が高すぎると粘度が上昇し易いので、重量平均分子量が、300~10,000程度の高分子分散剤を用いることが好ましい。

[0036] 界面活性剤についても特に限定はないが、分散したセラミックス超微粒子の再凝集を防止するためには立体障害の大きい界面活性剤が好ましい。このような界面活性剤として、非イオン性界面活性剤であるアルキルグリコシドな

どを例示できる。アルキルグリコシドの具体例としては、n-オクチル- β -D-グルコシド、n-オクチル- β -D-マルトシド、n-デシル- β -D-グルコシド、n-デシル- β -D-マルトシド、n-ヘプチル- β -D-チオグルコシド、n-オクチル- β -D-チオグルコシド、n-ノニル- β -D-チオマルトシド等を挙げることができる。

[0037] 界面活性剤の分子量についても特に限定的ではないが、分子量が高すぎると分散液の粘度上昇を生じ易い。このため、通常、界面活性剤の重量平均分子量は、100～1000程度であることが好ましく、200～800程度であることがより好ましく、250～600程度であることが特に好ましい。

[0038] 高分子分散剤及び界面活性剤の使用量については特に限定的ではないが、粒径分布が狭く、均一性の良好な分散液を得るためには、高分子分散剤については分散質とするセラミックス微粒子100重量部に対して、0.1～5重量程度とすることが好ましく、0.5～3重量部程度とすることがより好ましい。また、界面活性剤については、セラミックス微粒子100重量部に対して0.1～5重量部程度とすることが好ましく、0.5～3重量部程度とすることがより好ましい。

[0039] 本発明では、上記した条件の範囲内において、高分子分散剤と界面活性剤を併用することが好ましく、特に、カチオン性基を有する高分子分散剤とノニオン性界面活性剤を併用することが好ましい。特に、SiC微粒子又はBN微粒子を分散させる場合には、ポリエチレンイミンとアルキルグリコシドを併用することが好ましい。これにより、分散したセラミックス微粒子に正のゼータ電位を付与すると共に、立体抵抗効果によって再凝集を防止して、安定な分散液とすることができる。

[0040] 分散媒として水を用いる場合には、分散液中のセラミックス微粒子の含有量は、低級アルコールを分散媒とする場合と同様に、セラミックス微粒子を含む分散液全体を基準として、セラミックス微粒子の含有量が30重量%程度以下であることが好ましく、15重量%程度以下であることがより好まし

く、10重量%程度以下であることが更に好ましい。セラミックス微粒子の含有量の下限についても、0.1重量%程度以上とすればよい。

[0041] 尚、得られた分散液の粘度は、低級アルコールを分散媒とする場合と同様に、安定性の良好な分散液とするためには、20℃で剪断速度 50 s^{-1} で測定した粘度が1~200 $\text{ mPa}\cdot\text{ s}$ 程度の範囲内にあることが好ましい。従って、水を分散媒とする場合にも、平均粒径が300nm程度以下のセラミックス超微粒子を分散させる場合には、低級アルコールを分散媒とする場合と同様に、分散液中のセラミックス超微粒子の含有量が15重量%程度以下であることが好ましく、10重量%程度以下であることがより好ましい。

[0042] 分散媒として水を用いる場合にも、分散液を作製する際の分散液の液温については、低級アルコールを分散媒とする場合と同様に、揮発や対流が生じて分散効率が低下することを抑制するために、50℃程度以下とすることが好ましく、40℃以下とすることがより好ましく、30℃以下とすることが更に好ましい。液温の下限値については、通常、20℃程度以上とすればよい。

[0043] 分散液を作製するための時間についても、低級アルコールを分散媒とする場合と同様に、微細で均一な分散液が形成される状態となるまでホモジナイザーによる分散を行えばよい。例えば、ローター・ステーター式ホモジナイザーによる分散処理を5~20分程度行えばよい。また、必要に応じて、ローター・ステーター式ホモジナイザーによる分散処理を一時的に停止した後、分散処理を繰り返すことによって、分散液の温度上昇を抑制して、均一性に優れた分散液を得ることができる。

[0044] 3. セラミックス微粒子の分散液

上記した方法によれば、平均粒径が1 $\mu\text{ m}$ を下回るサブミクロンのセラミックス微粒子を対象物として、分散粒子の粒径が小さく、粒度分布幅が狭く、均一性に優れた安定性の良好な分散液を得ることができる。

[0045] 得られる分散液は、分散粒子の凝集が少なく、例えば、平均粒径が100nm以下のセラミックス超微粒子を分散質とした場合であっても、凝集の少ない、

均質な分散液とすることができる。

[0046] 上記した方法で得られる分散液は、均質で安定な分散液であり、分散質として用いるセラミックス微粒子の種類に応じて、各種の用途に用いることができる。例えば、SiCの分散液については、耐摩耗性被膜、耐擦傷性被膜、耐熱性被膜、硬質性被膜等を形成するための塗料原料及びフィラー、繊維強化型セラミックス複合材料のマトリックス部等の用途に有効に用いることができる。また、BNの分散液については、固体潤滑剤、電気絶縁性のヒートシンクや切削砥石等の原料、フィラー等の用途に有効に用いることが出来る。

発明の効果

[0047] 本発明のセラミックス微粒子分散液の製造方法によれば、凝集し易く、均一な分散液とすることが困難なナノサイズのセラミックス微粉末、特に、均一な分散液を得ることが困難であるとされてきた、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ホウ素 (BN) 等の微粒子についても、煩雑な操作を要することなく、簡単な操作によって、均一性に優れ、安定性も良好な分散液を製造できる。

[0048] 従って、本発明方法によって得られる分散液は、従来からセラミックス微粒子の分散液が用いられている各種の分野において、高性能の製品を製造するための原料として、非常に有用性が高いものである。

図面の簡単な説明

[0049] [図1]実施例1で用いた分散装置の構成を示す概略図。

[図2]実施例1で測定した粒度分布の測定結果を示すグラフ。

[図3]実施例2で測定した粒度分布の測定結果を示すグラフ。

[図4]実施例4で測定した粒度分布の測定結果を示すグラフ。

[図5]実施例5で測定した粒度分布の測定結果を示すグラフ。

[図6]試験例1で測定したSiC超微粒子のゼータ電位の測定結果を示すグラフ

。

[図7]試験例1で測定したBN超微粒子のゼータ電位の測定結果を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0050] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

[0051] 実施例 1

分散媒として、アセトン、ヘキサン又はイソプロパノールを用い、各溶媒100mlをビーカーに入れ、これにSiC超微粉末0.3gを添加した。SiC超微粒子としては、平均粒径40nm（粒径幅20～100nm）、BET比表面積93m²/g、見掛け密度0.08g/cm³、真密度3.0g/cm³、C/Si比1.0のものを用いた。

[0052] 図1に示す構成の装置を用い、SiC超微粉末を含む分散液を入れたビーカーを水と氷を入れた恒温槽に浸し、250mlビーカー内の分散液中に、ローター・ステーター式ホモジナイザーの先端部（ジェネレーター部）をビーカーの深さ2cmの位置まで入れてホモジナイザーを運転してSiC超微粉末の分散を行った。

[0053] ローター・ステーター式ホモジナイザーとしては、IKA社製のTSウルトラタラックスT25を用い、回転数500～25000rpmの範囲で回転数を調整して、分散液の液温を20℃以上40℃以下に維持しながら分散処理を行った。ホモジナイザーによる分散処理は5分間の処理を3回行った。

[0054] 上記した処理終了後、分散液の温度が安定した後、スポイドを用いて分散液を採取し、堀場製作所社製レーザ回折/散乱式粒度分布測定装置（モデルLA-920型）を用いてレーザ散乱光法によって、分散液中の分散粒子の粒径を求めた。結果を図2に示す。

[0055] 図2から明らかなように、分散媒としてイソプロパノールを用いた場合には、分散粒子の粒径が小さく、粒度分布幅が狭い分散液が得られた。これに対して、アセトン又はヘキサンを分散媒とした場合には、分散粒子の粒径が大きく、粒度分布幅の広い分散液が得られた。この結果から、SiC超微粉末の分散液を形成する場合に、分散媒としてイソプロパノールを用いることによって、良好な分散液が得られることが判る。

[0056] 実施例 2

純水100mlを入れたビーカーにSiC超微粉末0.3gを添加した。SiC超微粉末としては実施例1と同一のものを用いた。

このビーカーに、ポリエチレンイミン及びアルキルグリコシドをいずれか一

方又は両方を添加した。添加量は、次の4種類とした。

- (1) ポリエチレンイミン0.009 g。
- (2) ポリエチレンイミン0.0045 g。
- (3) アルキルグリコシド0.0045 g。
- (4) ポリエチレンイミン0.006 g 及びアルキルグリコシド0.003 g。

[0057] 使用したポリエチレンイミンは、和光純薬工業社製の重量平均分子量600のものであり、アルキルグリコシドは、和光純薬工業社製のn-オクチル-β-D-チオグルコシド（重量平均分子量308）である。

[0058] 上記した各試料について、実施例1と同様にして、ローター・ステーター式ホモジナイザーを用いてSiC超微粉末を分散させた。

[0059] 上記した分散処理終了後、スポイドを用いて分散液を採取し、分散液中の分散粒子の粒径を実施例1と同様の装置を用いてレーザー散乱光法によって求めた。結果を図3に示す。

[0060] 図3から明らかなように、分散媒として水を用いた場合には、ポリエチレンイミン及びアルキルグリコシドをいずれも添加しない場合には、分散粒子の粒度分布幅が広くなり、粒径の均一な分散液を得ることができなかった。これに対して、ポリエチレンイミン又はアルキルグリコシドを添加することによって、分散粒子の均一性が向上し、特に、ポリエチレンイミン及びアルキルグリコシドの両方を同時に添加した場合には、分散粒子の粒径が小さく、粒度分布幅が狭い分散液が得られた。

[0061] 実施例3

分散媒として、イソプロパノール100mlを用い、これに実施例1で用いたものと同じSiC超微粒子を0.3g又は10g添加した試料を作製した。

[0062] また、分散媒として、純水100mlを用い、これに実施例2で用いたものと同じポリエチレンイミンとアルキルグリコシドを添加し、更に、これに実施例1で用いたものと同じSiC超微粒子を0.3g又は10g添加した試料を作製した。ポリエチレンイミンとアルキルグリコシドの添加量は、SiC超微粒子の添加量が0.3gの場合にはそれぞれ0.006gと0.003gとし、SiC超微粒子の添加量が10g

の場合には、それぞれ0.2gと0.1gとした。

[0063] これらの各試料について、実施例1と同様にして、ローター・ステーター式ホモジナイザーを用いてSiC超微粒子を分散させた。

[0064] 上記した方法で調製した各分散液を蓋つきのプラスチック容器に移し替え、大気中20℃の温度環境下で0時間及び48時間経過させ、ブルックフィールド デジタル粘度計HADV-1を用いて50 s⁻¹のせん断速度でスラリーの粘度を測定した。結果を表1示す。

[0065] [表1]

溶媒	イソプロパノール		純水に2重量%ポリエチルイミン、1重量%アルキルグリコシド添加	
	0時間	48時間	0時間	48時間
分散処理後の経過時間				
0.3重量%SiC超微粒子分散液の粘度 (mPa・s)	6.56	6.63	14.8	14.9
10重量%SiC超微粒子分散液の粘度 (mPa・s)	20.2	20.3	30.3	31.5

[0066] 以上の結果から明らかなように、実施例1及び実施例2と同様の方法で作製した0.3重量%のSiC超微粒子分散液は、イソプロパノールを分散媒とした場合と水を分散媒とした場合のいずれの場合にも、分散液の調製直後と48時間経過後で粘度変化が殆どなく、安定性の良好な分散液が形成されたことが確認できた。

[0067] また、濃度10重量%のSiC超微粒子分散液についても、イソプロパノールを分散媒とした場合と水を分散媒とした場合のいずれの場合にも、分散液の調製直後と48時間経過後において、分散液の粘度変化が殆どなく、安定性の良好な分散液が形成されたことが確認できた。

[0068] 実施例4

分散媒として、アセトン、ヘキサン又はイソプロパノールを用い、各溶媒1

00mlをビーカーに入れ、これにBN超微粉末0.3gを添加した。BN超微粒子としては、平均粒径50nm（粒径幅20～300nm）、BET比表面積173m²/g、見掛け密度0.05g/cm³、真密度2.0g/cm³ のものを用いた。

[0069] 上記した各試料について、実施例1と同様にして、ローター・ステーター式ホモジナイザーを用いてBN超微粉末を分散させた。分散液の温度が安定した後、スポイドを用いて分散液を採取し、分散液中の分散粒子の粒径をレーザー散乱光法によって求めた。結果を図4に示す。

[0070] 図4から明らかなように、ヘキサン又はアセトン分散媒とした場合には、BN超微粒子の分散性が悪く、アセトン分散媒とした場合には粒径2μm程度のところにピークが生じ、ヘキサン分散媒とした場合には粒径6μm程度の位置にピークが生じており、いずれも、凝集したBN超微粒子が多量に存在することが認められた。これに対して、イソプロパノール分散媒とした場合には、粒径100nm程度の部分にピークが生じており、BN超微粒子の分散性が向上していることが確認できた。

[0071] 実施例5

純水100mlを入れたビーカーにBN超微粉末0.3gを添加した。BN超微粉末としては実施例4と同一のものを用いた。このビーカーに、実施例2と同様にして、ポリエチレンイミン及びアルキルグリコシドをいずれか一方又は両方を添加した。添加量は、次の3種類とした。

(1) ポリエチレンイミン0.009g。

(2) アルキルグリコシド0.009g。

(3) ポリエチレンイミン0.006g。

(4) アルキルグリコシド0.003g。

[0072] 上記した各試料について、実施例1と同様にして、ローター・ステーター式ホモジナイザーを用いてBN超微粉末を分散させた。

[0073] 分散処理終了後、スポイドを用いて分散液を採取し、分散液中の分散粒子の粒径を実施例1と同様の装置を用いてレーザー散乱光法によって求めた。結果を図5に示す。

[0074] 図5から明らかなように、分散媒として水を用いた場合には、ポリエチレンイミン及びアルキルグリコシドをいずれも添加しない場合には、分散粒子の粒径が大きく、しかも粒度分布幅が広い分散液が形成された。これに対して、ポリエチレンイミン又はアルキルグリコシドを添加することによって、分散粒子の均一性が向上し、特に、ポリエチレンイミン及びアルキルグリコシドの両方を同時に添加した場合には、粒径1 μm 付近と、数百nm付近にピークが認められ、BN超微粒子の分散性が向上していることが確認できた。

[0075] 試験例1 (ゼータ電位の測定)

(1) SiC超微粒子のゼータ電位の測定

実施例1で用いたものと同じSiC超微粒子0.3gと純水100gをビーカーに入れた試料と、更に、これに実施例2で用いたものと同じポリエチレンイミン0.006gとアルキルグリコシド0.003gを添加した試料を準備した。

[0076] 上記した各試料について、それぞれ、実施例1と同様にして、でローター・ステーター式ホモジナイザーを用いて分散液を作製した。

[0077] 得られた分散液を30分放置した後、上澄み液を2等分し、一方は、0.1M塩酸を用いてpH2~6の範囲に調整し、他方は0.1M水酸化ナトリウムを用いてpH7~11の範囲に調整した。各pH値の分散液について、それぞれゼータ電位を3回測定し、その平均値を求めた。なお、本明細書で言うゼータ電位は、電気泳動光散乱装置（堀場製作所製、nano Partica SZ-100）を用いて、室温で求めたものである。結果を図6に示す。

[0078] 図6から明らかなように、SiC超微粒子の分散液では、SiC超微粒子のゼータ電位は、pH2~11の範囲において、正の値から負の値に電位に変動した。これに対して、ポリエチレンイミンとアルキルグリコシドを添加した分散液では、SiC超微粒子はpH2~9の範囲において、正のゼータ電位を有し、その値も大きい値となった。ポリエチレンイミンとアルキルグリコシドを添加した分散液において良好な分散液が形成されることは、この点が寄与しているものと考えられる。

[0079] (2) BN超微粒子のゼータ電位の測定

実施例4で用いたものと同じBN超微粒子0.3gと純水100gをビーカーに入れた試料と、更に、これに実施例2で用いたものと同じポリエチレンイミン0.006gとアルキルグリコシド0.003gを添加した試料を準備した。

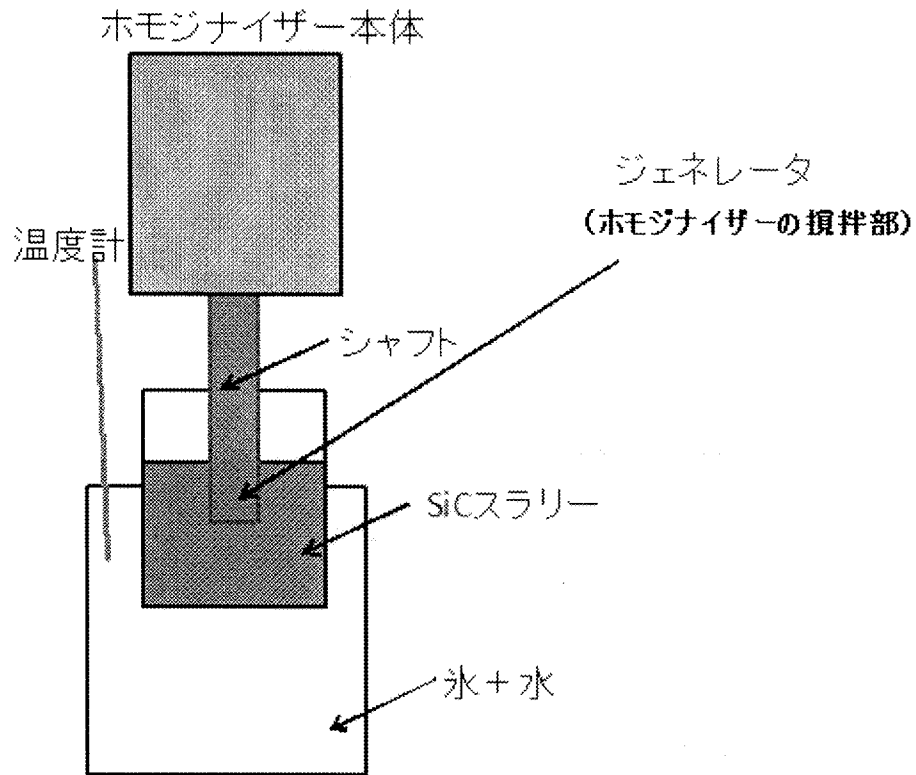
[0080] これらの各試料について、上記したSiC超微粒子のゼータ電位の測定方法と同様にして、分散液を作製し、BN超微粒子のゼータ電位を測定した。結果を図7に示す。

[0081] 図7から明らかなように、BN超微粒子の分散液についても、SiC超微粒子の分散液と同様に、ポリエチレンイミンとアルキルグリコシドを無添加の場合には、pH2~11の範囲において、正の値から負の値に電位に変動したのに対して、ポリエチレンイミンとアルキルグリコシドを添加した分散液では、BN超微粒子はpH2~9の範囲において、正のゼータ電位を有し、その値も安定した。

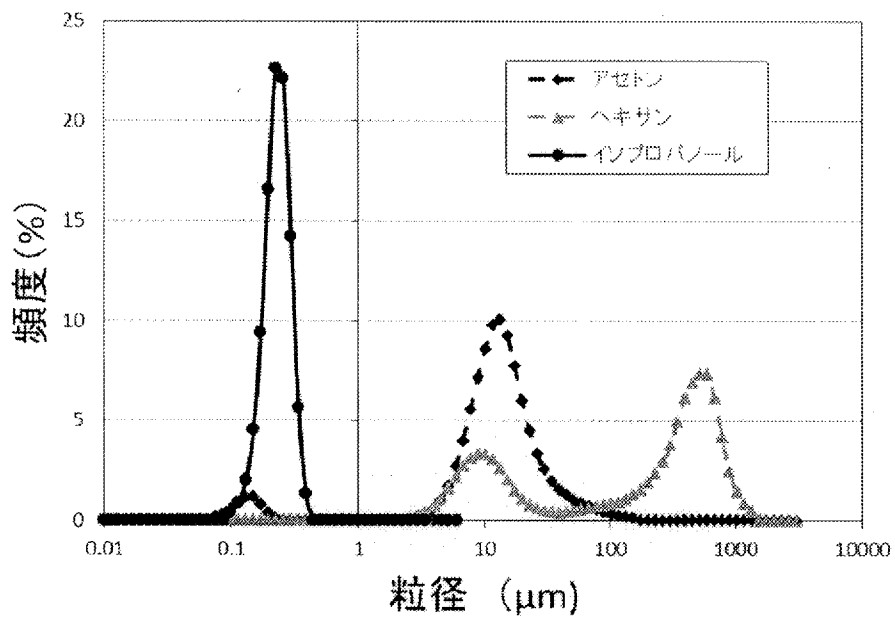
請求の範囲

- [請求項1] 分散媒としての低級アルコール又は水に、平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満のセラミック微粒子を添加し、ローター・ステーター式ホモジナイザーを用いて、該セラミック微粒子を分散媒中に分散させることを特徴とする、セラミック微粒子分散液の製造方法。
- [請求項2] セラミック微粒子が、炭化ケイ素微粉末又は窒化ホウ素微粉末であり、その平均粒径が 300nm 以下である、請求項1に記載のセラミック微粒子分散液の製造方法。
- [請求項3] 分散媒が低級アルコールであって、分散液の液温を 50°C 以下に制御してセラミック微粒子を分散させる、請求項1又は2に記載のセラミック微粒子分散液の製造方法。
- [請求項4] 低級アルコールがイソプロピルアルコールである、請求項3に記載のセラミック分散液の製造方法。
- [請求項5] 分散媒が水であって、高分子分散剤及び界面活性剤の何れか一方又は両方の存在下に、セラミック微粒子を分散させる、請求項1又は2に記載のセラミック微粒子分散液の製造方法。
- [請求項6] 高分子分散剤がカチオン性基を有する高分子分散剤であり、界面活性剤がアニオン性界面活性剤である、請求項5に記載のセラミック微粒子分散液の製造方法。
- [請求項7] 高分子分散剤がポリエチレンジアミンであり、界面活性剤がアルキルグリコシドである請求項6に記載のセラミック微粒子分散液の製造方法。
- [請求項8] セラミック微粒子が炭化ケイ素微粒子又は窒化ホウ素微粒子であり、ポリエチレンジアミン及びアルキルグリコシドの存在下に分散を行う請求項7に記載のセラミック微粒子分散液の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかの方法によって得られるセラミック微粒子分散液。

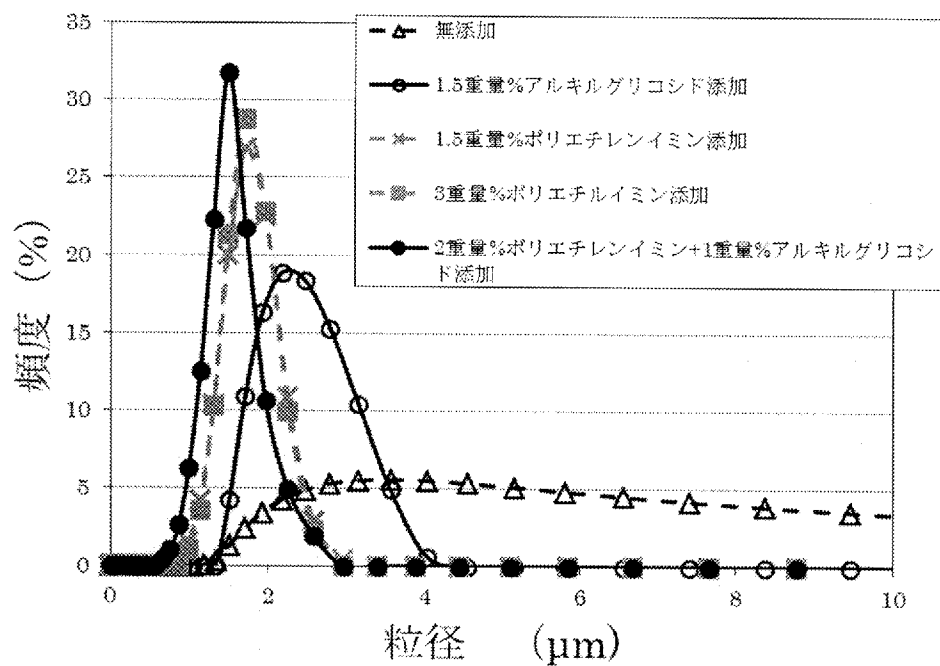
[図1]



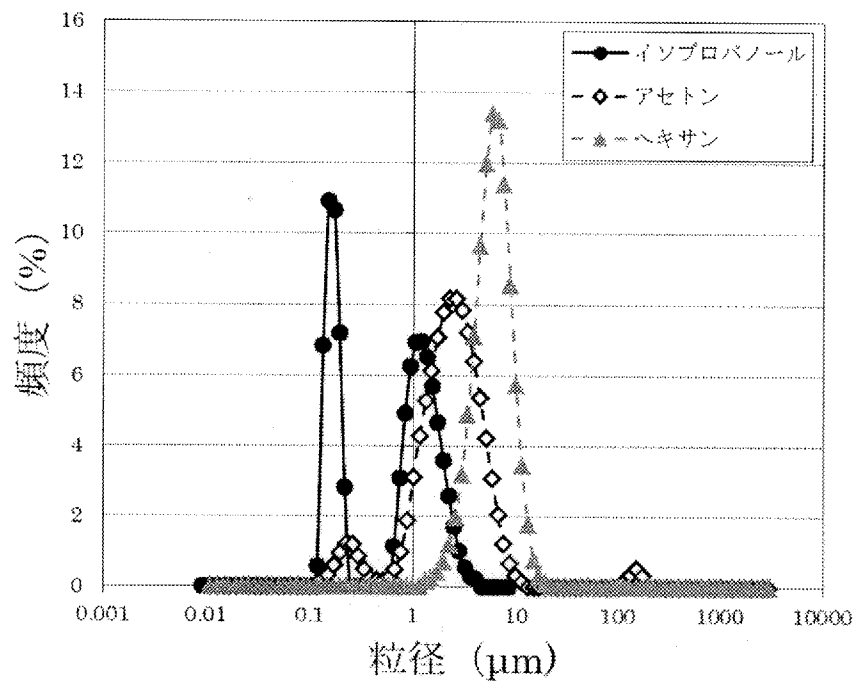
[図2]



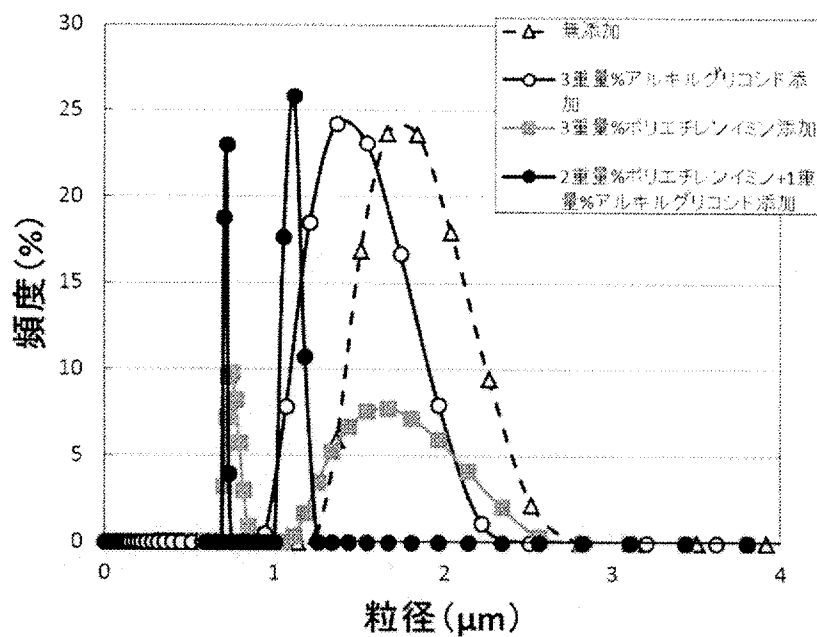
[図3]



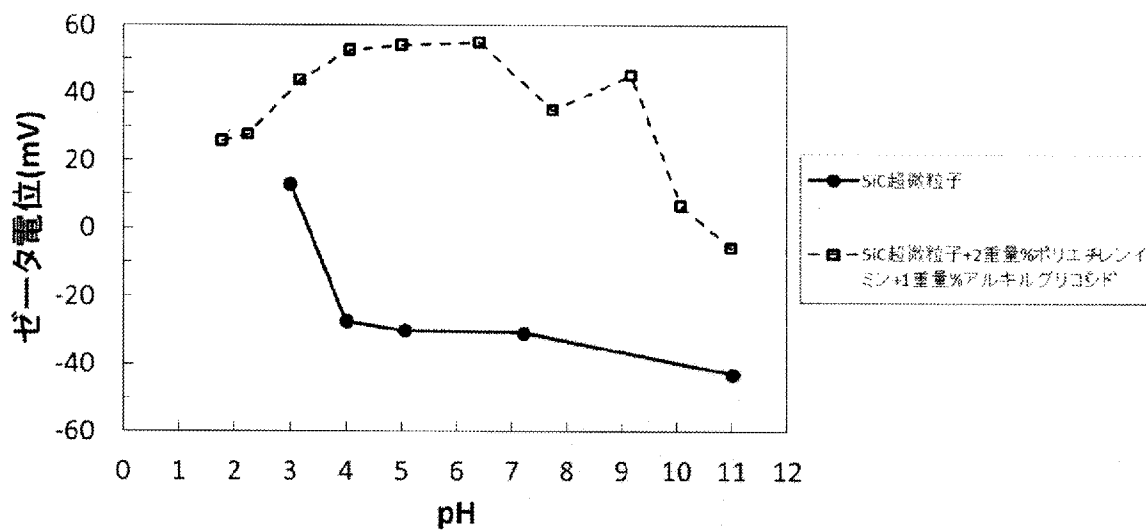
[図4]



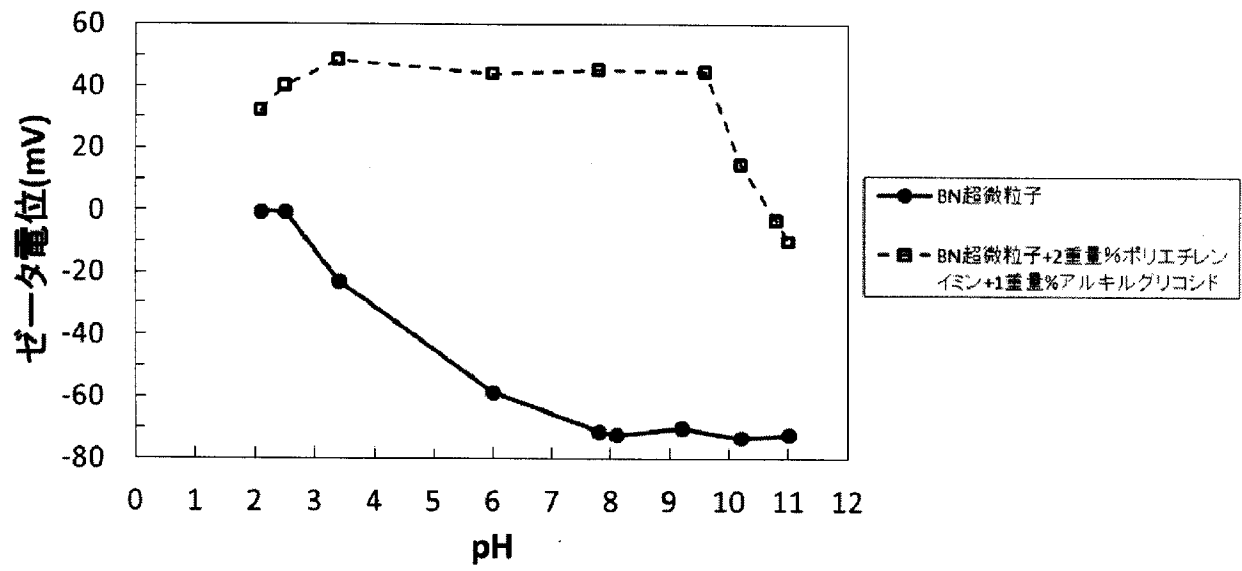
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/36(2006.01) i, C01B21/064(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)

C01B31/36, C01B21/064

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-140432 A (Toyota Motor Corp.), 21 July 2011 (21.07.2011), example 1; fig. 1 & WO 2011/070439 A1 & US 2012/0244056 A1	1, 3-7, 9 1-9
X Y A	JP 2004-331479 A (Tokuyama Corp.), 25 November 2004 (25.11.2004), claims; paragraphs [0020], [0048] to [0050]; table 1 (Family: none)	1, 3, 4, 9 1-4 5-8
X Y	JP 2009-013025 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), claims; paragraphs [0032], [0034], [0035]; example 1 (Family: none)	9 1-9

 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
15 May, 2013 (15.05.13)Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055691

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 2002-526630 A (Bayer AG.), 20 August 2002 (20.08.2002), paragraphs [0018], [0020], [0038] & WO 2000/020519 A2 & DE 19846096 A1 & CN 1411497 A	1-9
Y A	JP 2011-502043 A (Eastman Kodak Co.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims & WO 2009/058257 A2 & US 7441717 B1	1-4 5-9
Y A	JP 2002-069375 A (JSR Corp.), 08 March 2002 (08.03.2002), paragraphs [0028], [0029] (Family: none)	5-9 1-4
A	JP 2004-537489 A (Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims & JP 2009-35484 A & JP 2010-59055 A & WO 2003/013845 A1 & US 2003/0073769 A1 & EP 2511091 A2 & CA 2455794 A1 & CN 1538908 A & CN 101003436 A	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/055691

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:

Each of the following documents 1 and 2, which are cited in this international search report, discloses an invention relevant to the invention of claim 1, and therefore, the invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions disclosed in the documents 1 and 2 and does not have a special technical feature.

As a result of judging special technical features with respect to claims dependent on claim 1, the inventions of claims 1-8 are classified into a main invention group and the inventions of other claims are classified into different invention groups.

(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/JP2013/055691

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

Document 1: JP 2011-140432 A (Toyota Motor Corp.), 21 July 2011
(21.07.2011), & WO 2011/070439 A1 & US 2012/0244056 A1

Document 2: JP 2004-331479 A (Tokuyama Corp.), 25 November 2004
(25.11.2004), (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/36(2006.01)i, C01B21/064(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 (IPC))

Int.Cl. C01B31/36, C01B21/064

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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/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
X Y	JP 2011-140432 A (トヨタ自動車株式会社) 2011.07.21 実施例 1, 【図 1】 & WO 2011/070439 A1 & US 2012/0244056 A1	1, 3-7, 9 1-9
X Y A	JP 2004-331479 A (株式会社トクヤマ) 2004.11.25 特許請求の範囲, 【0020】, 【0048】 - 【0050】, 【表 1】 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 9 1-4 5-8

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

15.05.2013

国際調査報告の発送日

28.05.2013

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)

壺内 信吾

4G

3773

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
X	JP 2009-013025 A (住友大阪セメント株式会社) 2009.01.22	9
Y	特許請求の範囲, 【0032】 , 【0034】 , 【0035】 , 実施例 1 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2002-526630 A (バイエル アクチェンゲゼルシャフト) 2002.08.20 【0018】 , 【0020】 , 【0038】 & WO 2000/020519 A2 & DE 19846096 A1 & CN 1411497 A	1-9
Y	JP 2011-502043 A (イーストマン コダック カンパニー) 2011.01.20	1-4
A	特許請求の範囲 & WO 2009/058257 A2 & US 7441717 B1	5-9
Y	JP 2002-069375 A (ジェイエスアール株式会社) 2002.03.08	5-9
A	【0028】 , 【0029】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2004-537489 A (サンゴバン セラミックス アンド プラステ ィクス, インコーポレイティド) 2004.12.16 特許請求の範囲 & JP 2009-35484 A & JP 2010-59055 A & WO 2003/013845 A1 & US 2003/0073769 A1 & EP 2511091 A2 & CA 2455794 A1 & CN 1538908 A & CN 101003436 A	1-9

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。

下記の国際調査報告で引用した文献1, 2には、請求項1に係る発明に相当する発明が記載されており、請求項1に係る発明は、文献1, 2に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

そこで、請求項1の従属請求項について特別な技術的特徴を判断すると、請求項1-8に係る発明が主発明に区分され、それ以外の請求項に係る発明は別発明に区分される。

文献1：JP 2011-140432 A (トヨタ自動車株式会社) 2011.07.21
& WO 2011/070439 A1 & US 2012/0244056 A1

文献2：JP 2004-331479 A (株式会社トクヤマ) 2004.11.25 (ファミリーなし)

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。