

(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
2010 年 9 月 10 日(10.09.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/101136 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 22/66 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) C23F 1/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053315
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 2 日(02.03.2010)
- (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 2009-048613 2009 年 3 月 2 日(02.03.2009) JP
特願 2009-048619 2009 年 3 月 2 日(02.03.2009) JP
特願 2009-164920 2009 年 7 月 13 日(13.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セントラル硝子株式会社(CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 杉本 敏明 (SUGIMOTO, Toshiaki). 坂本 多門(SAKAMOTO, Tamon).
- (74) 代理人: 橋本 剛, 外 (HASHIMOTO, Takeshi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号

掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内
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, 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, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

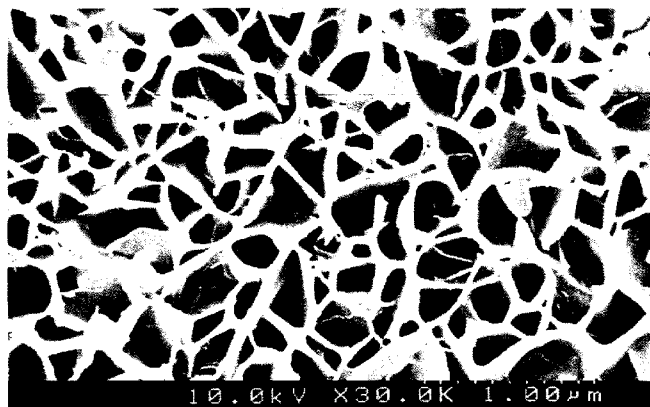
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POROUS NETWORK STRUCTURE, HYDROPHILIC MEMBER UTILIZING SAME, AND PROCESSES FOR PRODUCING THE POROUS NETWORK STRUCTURE AND THE HYDROPHILIC MEMBER

(54) 発明の名称: 網目状多孔質構造体およびそれを用いた親水性部材およびこれらの製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a porous network structure in which the matrix comprises aluminum or an alloy thereof and at least a part of the surface layer is treated by a basic mixed solution which comprises a base comprising lithium hydroxide, water and an organic solvent. The porous network structure is characterized by having pores each having a pore diameter of 5 to 500 nm and a depth of 0.05 to 10 μ m. The porous network structure is useful as a carrier for microparticles. A functional member can be produced by supporting and immobilizing functional microparticles on the porous network structure. Particularly, when the functional microparticles are hydrophilic, a hydrophilic member can be produced.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2010/101136 A1



開示されているのは、母材がアルミニウムもしくはその合金からなり、表層部の少なくとも一部を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で処理して形成した網目状多孔質構造体であって、当該網目状多孔質構造体が、孔径 $5\text{ nm}\sim 500\text{ nm}$ 、深さ $0.05\text{ }\mu\text{ m}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の細孔を含むことを特徴とする網目状多孔質構造体である。当該網目状多孔質構造体は微粒子の担体として有用であり、機能性微粒子を担持固定させることにより、機能性部材、特に機能性微粒子が親水性微粒子であれば親水性部材を製造できる。

明 細 書

発明の名称：

網目状多孔質構造体およびそれを用いた親水性部材およびこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウムもしくはその合金の表面に形成させた網目状多孔質構造体および当該網目状多孔質構造体に親水性処理を施した親水性部材、およびこれらの製造方法に関する。

発明の背景

[0002] アルミニウムもしくはその合金（以下、総称して「アルミニウム系」とする）に表面処理を行って細孔を形成する方法として、一般に、硫酸やシュウ酸の水溶液を電解浴としてアルミニウム等の表面に陽極酸化被膜を形成させる、いわゆる「アルマイト処理」が行われている（特許文献１）。このアルマイト処理は、細孔を有する耐食性の厚い被膜が得られる反面、工程が複雑で、しかも設備費および電力コストが高いという問題がある。また、アルマイト処理においては１０ｎｍ～２０ｎｍの細孔が形成されるものの、表面積が大きい。

[0003] そのため、処理液に浸漬するだけで被膜形成ができ、工程、設備が比較的簡単で処理コストが安い化学的処理の利用が望ましい。そこで、このような化学的処理として、例えば、アミン溶液にアルミニウム等を浸漬後、熱水処理することにより、表面に水和酸化被膜を形成させる、いわゆる「ペーマイト法」による処理が行われ、特許文献２等の開示されている。「ペーマイト法」による表面処理は、アルミニウムあるいはその合金に被膜を形成させ耐食性を高めることを目的にしている。

[0004] 一方、アルミニウム表面を、リチウムイオンを含む水酸化アルカリで処理することにより被膜を形成させる表面処理方法として、硝酸リチウムと苛性ソーダの水溶液にアルミニウム素材を浸漬させる方法が特許文献３の開示さ

れ、リチウムイオンと炭酸イオンを含むアルカリ溶液でアルミニウム表面を処理する方法が特許文献4に開示され、これらの方法によりアルミニウム表面に被膜が形成される。

[0005] また、金属の表面に親水性を付与することにより、水等の極性液体と物品との親和性が向上するため、親水性の被覆層と基材とを有する親水性部材は、水等の極性液体と接する環境にて、当該親和性を活用した防汚性物品、結露防止性物品、極性液体の循環性を向上させた物品等として利用される。これら応用分野の具体例として、ヒートパイプ、フィン等の熱交換素子用の部材が挙げられる。

[0006] 特にアルミニウムの基材に関して親水性を向上させる方法としては、アルミニウム表面に成膜処理を施すか、塗装処理が行われるのが一般的であり、以下のような方法が知られている。

(1) リチウム塩存在下、アルミニウム合金を、アミン類を含有する熱水または水蒸気に接触させるベーマイト処理を行う工程（特許文献2に開示）。

(2) アルミニウム表面をアルカリシリケート（アルカリ金属ケイ酸塩）と無機硬化剤と水溶性有機高分子化合物を含む溶液でコーティングすることにより親水性被膜を形成する方法（特許文献5に開示）

(3) アルミニウムからなる部品の表面に、シラノール基を有する化合物とポリビニルピロリドンを含む水性媒体中に浸漬することによる親水性付与の方法（特許文献6に開示）

(4) クロメート処理を施し、つぎに正リン酸を含むアルカリシリケート（アルカリ金属ケイ酸塩）水溶液を塗布した後、さらに正リン酸溶液を塗布し、しかる後加熱乾燥することによる親水性被膜形成方法（特許文献7に開示）

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-328467号公報

特許文献2：特開昭52-9642号公報

特許文献3：特開昭48－18131号公報

特許文献4：特開2005－8949号公報

特許文献5：特開昭62－235477号公報

特許文献6：特開昭62－272099号公報

特許文献7：特開平1－208475号公報

発明の概要

- [0008] 上記ベーマイト法による処理は、アルマイト処理と比べて工程・設備が簡単であり、処理コストも安く、省エネルギーの点でも有利であるものの、熱水処理を行う工程が必要であり製造に手間がかかる他、被膜の形成が必ずしも規則正しいものではなく、網目状多孔質構造体は得られない。
- [0009] 同様に、特許文献3または特許文献4に記載の方法では、水和酸化アルミニウムの被膜が得られるとの記載はあるものの網目状多孔質構造体についての記載はない。
- [0010] このように、従来法によるアルミニウムの表面処理においては、数nm～数100nmレベルの孔径であり、かつ表面積の大きい多孔質構造体は作れず、簡便な方法で得られる当該構造体およびその製造方法が求められていた。
- [0011] 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、化学的処理により、アルミニウムもしくはその合金の表層部の少なくとも一部に形成される網目多孔質構造体およびその製造方法の提供を目的とする。
- [0012] また、上記特許文献5および特許文献7に記載の方法は、アルカリシリケート（アルカリ金属ケイ酸塩）を利用しての親水性を付与するものであるが、部材と物理的に付着しているので密着性が必ずしも十分とはいえない。しかも、アルカリシリケートの強固な膜を形成させようとするすると400℃とかなり高温で処理する必要があるため工業的な手法とはいいがたく、120℃～150℃程度の比較的低温で処理した場合においては硬化が充分でなく、アルカリシリケート由来の親水性被膜を長時間にわたり水と接触させた場合、被膜中の親水性の部位が徐々に消滅するという問題を生じることがある。

また、特許文献6に記載の方法は、十分な親水性が得られないため問題がある。さらに、特許文献2、特許文献3および特許文献4に記載の方法では、水和酸化アルミニウムの被膜が得られるとの記載があるが、当該被膜は経時とともに親水性が低下していくことが知られている。

[0013] したがって、簡便な化学的処理により、アルミニウムもしくはその合金の表層部を処理して形成した細孔を有する部材に親水性を付与し、親水性および密着性に優れる部材およびその製造方法が求められていた。

[0014] 本発明は、かかる課題を解決することを目的とする。

[0015] 本発明者らは、上記問題を解決するために、アルミニウム系材料に化学的な処理を施し、細孔を形成させることを目的として一連の研究を重ねる過程で、アルミニウム系材料を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒を混合した塩基性混合溶液（特に特定の表面張力を有する塩基性混合溶液）で表面処理することにより、アルミニウム系材料の表面との濡れ性が改善され、アルミニウム表面と水酸化リチウムの速やかな反応が進行して、表層部の少なくとも一部に酸化被膜とは異なる網目状多孔質構造体が形成されることを見出し本発明に到達した。

[0016] 次いで、アルミニウム系材料を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒を混合した塩基性混合溶液（特に特定の表面張力を有する塩基性混合溶液）で処理することにより、アルミニウム系材料の表面との濡れ性が改善され、アルミニウム表面と水酸化リチウムの速やかな反応が進行して、表層部の少なくとも一部に酸化被膜とは異なる網目状多孔質構造体が形成され、親水性が著しく向上した親水性部材が得られることを見出し本発明に到達した。また、当該親水性部材に対してさらに親水性処理を施した親水性複合部材についても良好な親水性を維持することが認められた。

[0017] また、「水酸化リチウムを含む塩基性混合溶液」に「親水性微粒子」を混合してなる溶液または懸濁液を用いてアルミニウム系材料を処理することにより、網目状多孔質構造体が形成される側から親水性微粒子が速やかに担持され、簡単なプロセスにより親水性微粒子がより強固に担持された密着性に

優れる親水性部材が得られることを見出した。

[0018] なお、コロイダル金属酸化物やフィロ珪酸塩等の親水性微粒子は、アルカリ金属の水酸化物と反応することは当業者にも知られており、反応により形態の違う塩を形成する可能性もあり、親水性微粒子を水酸化リチウムを含む塩基性混合溶液に混合懸濁させることは通常は行われないプロセスである。

[0019] 以下に、課題を解決する手段について、順を追って示す。

[0020] 最初に、本発明者らは、アルミニウム系材料に化学的な処理を施し、細孔を形成させることを目的として一連の研究を重ねる過程で、アルミニウム系材料を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒を混合した塩基性混合溶液（特に特定の表面張力を有する塩基性混合溶液）で処理することにより、アルミニウム系材料の表面との濡れ性が改善され、アルミニウム表面と水酸化リチウムの速やかな反応が進行して、表層部の少なくとも一部に酸化被膜とは異なる網目状多孔質構造体が形成されることを見出し本発明に到達した。また、当該網目状多孔質構造体を担体として機能性微粒子を担持固定することにより、容易にアルミニウム系機能性部材を製造しうることを見出した。

[0021] 即ち、本発明において、母材がアルミニウムもしくはその合金からなり、表層部の少なくとも一部を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で処理して形成した網目状多孔質構造体であって、当該網目状多孔質構造体が、孔径 $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、深さ $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の細孔を含むことを特徴とする網目状多孔質構造体を得られ、当該網目状多孔質構造体は微粒子の担体として有用であり、機能性を有する微粒子を担持固定させることにより、機能性部材を製造できる。

[0022] 即ち、本発明は、以下の発明 1 ～ 発明 5 を含む。

[0023] 「発明 1」

母材がアルミニウムもしくはその合金からなり、表層部の少なくとも一部を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で接触処理して形成した網目状多孔質構造体であって、当該網目状多孔質構造体が、孔径 $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、深さ $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内の細孔

を含むことを特徴とする網目状多孔質構造体。

[0024] 「発明 2」

アルミニウムもしくはその合金を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で接触処理することにより、アルミニウムもしくはその合金の表層部の少なくとも一部に、網目状多孔質の細孔を形成することを特徴とする網目状多孔質構造体の製造方法。

[0025] 「発明 3」

塩基性混合溶液を構成する混合溶媒の表面張力が、 $18\text{ mN/m} \sim 60\text{ mN/m}$ の範囲内にあることを特徴とする発明 2 に記載のアルミニウム系親水性部材の製造方法。

[0026] 「発明 4」

塩基性混合溶液中の有機溶媒が、アルコール系、ニトリル系、ケトン系、エステル系、エーテル系、スルホキシド系、アミド系、グリコール系、芳香族系もしくは、含フッ素アルコール系の溶媒の少なくとも一種である発明 2 または発明 3 に記載の網目状多孔質構造体の製造方法。

[0027] 「発明 5」

塩基性混合溶液の pH が、 $9.0 \sim 13.5$ の範囲内にあることを特徴とする発明 2 乃至発明 4 のいずれか 1 つに記載の網目状多孔質構造体の製造方法。

[0028] 次いで、本発明者らは、アルミニウム系材料に様々な化学的な処理を施して細孔を形成させることにより、親水性を向上させることを目的として一連の研究の過程でアルミニウム系材料を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒を混合した塩基性混合溶液（特に特定の表面張力を有する塩基性混合溶液）で処理することにより、アルミニウム系材料の表面との濡れ性が改善され、アルミニウム表面と水酸化リチウムの速やかな反応が進行して、表層部の少なくとも一部に酸化被膜とは異なる網目状多孔質構造体が形成され、親水性が著しく向上した親水性部材が得られることを見出し本発明に到達した。また、当該親水性部材に対してさらに親水性処理を施した親水性複合部材

についても良好な親水性を維持することが認められた。

[0029] 即ち、本発明において、アルミニウム系親水性部材は、少なくとも水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒を混合した塩基性混合溶液でアルミニウム系材料を処理することにより、アルミニウム系材料の表面の少なくとも一部に網目状多孔質構造体を形成させる（第一工程）。第一工程で得られたアルミニウム系親水部材の網目状多孔質構造を担体として利用してさらなる親水性処理（第二工程）を施すことにより、機能性を有したアルミニウム系複合親水性部材が製造できる。

[0030] 即ち、本発明は、以下の発明 6～発明 14 を含む。

[0031] 「発明 6」

母材がアルミニウムもしくはその合金からなり、表層部の少なくとも一部を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で接触処理して形成した網目状多孔質構造体を有するアルミニウム系親水性部材であって、当該網目状多孔質構造体が、孔径 5 nm～500 nm、深さ 0.05 μ m～10 μ m の範囲内の細孔を含むことを特徴とするアルミニウム系親水性部材。

[0032] 「発明 7」

下記、第一工程よりなるアルミニウム系親水性部材の製造方法。

第一工程：アルミニウムもしくはその合金を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で接触処理することにより、アルミニウムもしくはその合金の表層部の少なくとも一部に、網目状多孔質の細孔を形成する工程。

[0033] 「発明 8」

塩基性混合溶液を構成する混合溶媒の表面張力が、18 mN/m～60 mN/m の範囲内にあることを特徴とする発明 7 に記載のアルミニウム系親水性部材の製造方法。

[0034] 「発明 9」

塩基性混合溶液中の有機溶媒が、アルコール系、ニトリル系、ケトン系、エ

ステル系、エーテル系、スルホキシド系、アミド系、グリコール系、芳香族系もしくは、含フッ素アルコール系の溶媒の少なくとも一種である発明 7 または発明 8 に記載のアルミニウム系親水性部材の製造方法。

[0035] 「発明 1 0」

塩基性混合溶液の pH が、9.0～13.5 の範囲内にあることを特徴とする発明 7 乃至発明 9 のいずれか 1 つに記載のアルミニウム系親水性部材の製造方法。

[0036] 「発明 1 1」

第一工程で得られた網目状多孔質構造を有する親水性部材の多孔質構造部位を担体として、親水性の微粒子を担持固定せしめる第二工程を施すことを特徴とする発明 7 乃至発明 1 0 のいずれか 1 つに記載のアルミニウム系複合親水性部材の製造方法。

[0037] 「発明 1 2」

親水性の微粒子がコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、コロイド状のチタニア、ゼオライト、シリカゲル、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、タルク、珪藻土、バーミキュライト、ヒル石、弁柄、貝殻焼成カルシウムの微粒子、または、金、銀、白金、パラジウム、ルテニウム、銅、ニッケル、バナジウム、チタン、インジウム、スズ、タングステンのナノ金属粒子もしくはナノ金属コロイドよりなる群より選ばれる少なくとも一つである発明 1 1 に記載のアルミニウム系複合親水性部材の製造方法。

[0038] 「発明 1 3」

第二工程において、親水性微粒子の質量が $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲内になるように担持させることを特徴とする発明 1 1 または発明 1 2 に記載のアルミニウム系複合親水性部材の製造方法。

[0039] 「発明 1 4」

発明 1 1 乃至発明 1 3 のいずれか 1 つに記載の製造方法により製造したアルミニウム系複合親水性部材。

[0040] 次いで、本発明者等は、かかる課題を解決するため、鋭意検討を行ったところ、「水酸化リチウムを含む塩基性混合溶液」に「親水性微粒子」を混合してなる溶液または懸濁液を用いてアルミニウム系材料を接触処理することにより、網目状多孔質構造体が形成される側から親水性微粒子が速やかに担持され、簡単なプロセスにより親水性微粒子がより強固に担持された密着性に優れる親水性部材が得られることを見出し、本発明に到達した。

[0041] なお、コロイダル金属酸化物やフィロ珪酸塩等の親水性微粒子は、アルカリ金属の水酸化物と反応することは当業者にも知られており、反応により形態の違う塩を形成する可能性もあり、親水性微粒子を、水酸化リチウムを含む塩基性混合溶液に混合懸濁させることは通常は行われないプロセスである。

[0042] 即ち、本発明において、アルミニウムもしくはその合金を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液に親水性微粒子を混合してなる溶液または懸濁液で接触処理することにより、アルミニウムもしくはその合金の表層部の少なくとも一部に網目状多孔質構造体を担体として形成するとともに、当該担体に前記親水性微粒子を担持固定させたアルミニウム系親水性材料が製造できる。

[0043] 即ち、本発明は、以下の発明 15～発明 21 を含む。

[0044] 「発明 15」

アルミニウムもしくはその合金を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液に親水性微粒子を混合してなる溶液または懸濁液で接触処理することにより、アルミニウムもしくはその合金の表層部の少なくとも一部に網目状多孔質構造体を形成するとともに、当該網目状多孔質構造体に前記親水性微粒子を担持固定させることを特徴とするアルミニウム系親水性部材。

[0045] 「発明 16」

塩基性混合溶液を構成する混合溶媒の表面張力が、 $18\text{ mN/m} \sim 60\text{ mN/m}$ の範囲内にあることを特徴とする発明 15に記載のアルミニウム系親水性部材。

[0046] 「発明 17」

塩基性混合溶液中の有機溶媒が、アルコール系、ニトリル系、ケトン系、エステル系、エーテル系、スルホキシド系、アミド系、グリコール系、芳香族系もしくは、含フッ素アルコール系の溶媒の少なくとも一種である発明 15 または発明 16 に記載のアルミニウム系親水性部材。

[0047] 「発明 18」

塩基性混合溶液の pH が、9.0～13.5 の範囲内にあることを特徴とする発明 15 乃至発明 17 のいずれか 1 つに記載のアルミニウム系親水性部材。

[0048] 「発明 19」

網目状多孔質構造体が孔径 5 nm～500 nm、深さ 0.05 μ m～10 μ m の範囲内の細孔を含むことを特徴とする発明 15 に記載のアルミニウム系親水性部材。

[0049] 「発明 20」

親水性微粒子がコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、コロイダルチタン、コロイダルスズ、コロイダルアンチモン、コロイダルムライト、コロイダル鉄、アルミナ、ゼオライト、シリカゲル、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、タルク、珪藻土、バーミキュライト、ヒル石、弁柄、貝殻焼成カルシウムの微粒子、または、金、銀、白金、パラジウム、ルテニウム、銅、ニッケル、バナジウム、チタン、インジウム、スズ、タングステンのナノ金属粒子もしくはナノ金属コロイドよりなる群より選ばれる少なくとも一つである発明 15 に記載のアルミニウム系親水性部材。

[0050] 「発明 21」

親水性微粒子の質量が 0.1 g/m²～20 g/m² の範囲内になるように担持させることを特徴とする発明 15 に記載のアルミニウム系親水性部材。

図面の簡単な説明

[0051] [図1] 実施例 1 において得られた網目状多孔質構造を有するアルミニウム板の SEM 写真である。

[図2]実施例4において得られた網目状多孔質構造を有するアルミニウム不織布のSEM写真である。

[図3]実施例5において得られた網目状多孔質にゼオライト粒子を担持したアルミニウム不織布のSEM写真である。

[図4]比較例2で得られた（水酸化ナトリウム／水／エタノール）混合溶液で接触処理したアルミニウム板のSEM写真である。（網目状微細多孔質構造は観察されなかった。）

[図5]実施例10において得られた網目状多孔質にIPA-ST微粒子を担持したアルミニウム板のSEM写真である。

[図6]実施例15において得られた網目状多孔質にカオリナイト微粒子を担持したアルミニウム板のSEM写真である。

詳細な説明

[0052] 本発明の網目状多孔質体は、その多孔質が担体として有用であることより、その多孔質の中に、触媒、色素、吸着性、親水性、撥水性の機能性を有する微粒子を担持固定化することにより当該機能を有する機能性材料として有用である。本発明の製造方法により、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒を混合した混合塩基溶液でアルミニウム系材料を処理するという簡便な方法で当該網目状多孔質体を容易に製造できる。

[0053] また、本発明のアルミニウム系親水性部材は、比較的簡便な方法により網目状多孔質構造に親水性粒子が担持された部材が得られるので工業的に有用である。本発明の親水性部材は、網目状多孔質構造体が形成される側から親水性微粒子が速やかに担持されるので、プロセス的に製造が簡単で、且つ密着性に優れた親水性部材が得られる。当該親水性部材は超親水性をしめすことより、ヒートパイプ、フィン等の熱交換素子の部材として有用である。

[0054] 即ち、本発明は、以下のとおりである。

[0055] 本発明者らは、上記問題を解決するために、アルミニウム系材料に化学的な処理を施し、細孔を形成させることを目的として一連の研究を重ねる過程で、アルミニウム系材料を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒を混合

した塩基性混合溶液（特に特定の表面張力を有する塩基性混合溶液）で接触処理することにより、アルミニウム系材料の表面との濡れ性が改善され、アルミニウム表面と水酸化リチウムの速やかな反応が進行して、表層部の少なくとも一部に酸化被膜とは異なる網目状多孔質構造体が形成されることを見出し本発明に到達した。

[0056] 最初に、本発明の網目状多孔質構造体およびその製造方法について詳しく説明する。

[0057] 本発明の網目状多孔質構造体は、アルミニウム系材料を対象とし、その表面の少なくとも一部に網目状微細多孔質の細孔を生成させたものである。本発明の対象となるアルミニウム系材料は、純度 99.9 質量%以上の純アルミニウムおよび各種のアルミニウム合金である。上記アルミニウム合金としては、具体的には、A1050、A1070、A1080、A1100、A1200等のような微量のSi、Fe、Cu、Mn、Mg等を含む合金、A2014、A2017、A2024等のような特にCuを多く含む合金、A5052、A5083、A5154のような特にMgを多く含む合金、A7075、A7N01等のような特にZnを多く含む合金、ADC12等のような多量のSiを含む鋳物用合金等、各種の合金があげられる。上記アルミニウム等は、その形状等を問わない。また、アルミニウム系材料として、アルミニウム箔、インゴット、プレート、パイプ、アルミニウム繊維、ダイキャストこれらのアルミニウム等からなる中間製品、アルミニウム等からなる完成品の全てが本発明のアルミニウム等の範疇に含まれる。

[0058] 本発明のアルミニウム系網目状多孔質構造体は、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液でアルミニウム系材料を接触処理し、アルミニウム系材料の表面の少なくとも一部に網目状多孔質構造体を形成させることにより製造できる。

[0059] ここで、本発明でいう「溶液」とは溶質が溶媒に完全に溶解していることをいい、溶質が溶媒に分散しているものや懸濁しているものは含まない。また、当該溶媒が水と有機溶媒の混合溶媒である場合、混合溶媒は分離すること

なく均一であるものとする。

- [0060] 少なくとも水酸化リチウムと水と有機溶媒を混合した塩基性混合溶液の調製において、水酸化リチウム等の塩基は溶質に完全に溶解していることが必須である。当該塩基性混合溶液中の溶媒は、水と有機溶媒との混合溶媒であるが、当該有機溶媒としては通常は後述する親水性溶媒が用いられる。
- [0061] 混合溶媒の表面張力を調整することにより、後述のようにアルミニウム系材料の表面との濡れ性が改善される為、アルミニウム表面と水酸化リチウムの反応が速やかに進行する。かかる表面張力は、 $18\text{ mN/m} \sim 60\text{ mN/m}$ の範囲内にあり、 $20\text{ mN/m} \sim 55\text{ mN/m}$ が好ましく、 $20\text{ mN/m} \sim 50\text{ mN/m}$ がより好ましい。水の表面張力が 20°C において 72 mN/m 程度であるが、有機溶媒を添加することにより表面張力を小さくすることができる。 18 mN/m よりも小さい場合は、アルミニウム表面への濡れ性は優れるものの、水の含有量が極めて小さくなり水酸化リチウムが溶解しないため好ましくない。また、表面張力が 50 mN/m よりも大きくなる場合は、アルミニウム表面への濡れ性が悪くなるため好ましくない。
- [0062] 塩基性混合溶液を構成する混合溶媒において、上記の表面張力を与える範囲に入っていれば特に問題はないが、実質的に混合溶媒を調製するための目安として、有機溶媒と水との混合比は、容量比で、有機溶剤／水： $90/10 \sim 10/90$ が好ましく、なかでも $70/30 \sim 30/70$ が特に好ましい。
- [0063] 上記塩基性混合溶液は、（１）溶質が溶媒に溶解していること、および、（２）塩基性混合溶液を構成する混合溶媒の表面張力が上記範囲に入っているならば、調製方法は特に限定されないが、通常、水酸化リチウムを含む溶液を調製後、有機溶媒を添加して調製する方法が用いられる。塩基性混合溶液の場合と同様、水酸化リチウムを含む塩基性溶液は、水酸化リチウム等の溶質を溶解している必要があり、溶媒は「水単独」か「水と親水性有機溶媒との混合溶媒」にするのが良い。
- [0064] 即ち、塩基性混合溶液の調整方法としては、

「１」水酸化リチウム等の溶質を水に溶解させて塩基性溶液を調製後、次いで親水性有機溶媒を添加して調製する方法

「２」水酸化リチウム等の溶質に「水と親水性有機溶媒の混合溶媒」を添加して溶解させ塩基性溶液を調製後、次いで同一または他の有機溶媒を添加する方法が挙げられるが、通常は「１」の方法が好適に用いられる。

[0065] 前記親水性溶媒としては、炭素数１～７のアルコール系、ニトリル系、ケトン系、エーテル系、スルホキシド、アミド系、エステル系、グリコール系の溶媒が好適に用いられる。かかる溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、プロピロニトリル、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｉ－プロピル、エチレングリコール、プロピレングリコール等があげられるがこれらに限定されない。上記の親水性溶媒のなかでも、入手の関係でメタノール、エタノールが特に好ましい。なお、これらの溶媒は１種又は２種以上を混合して用いることができる。

[0066] 次いで、上記塩基性溶液にさらに有機溶媒を混合して塩基性混合溶液の調製を行うが、塩基性溶液と有機溶剤との混合によって、水酸化リチウム等の溶質が析出しないことが重要である。塩基性溶液の溶媒が水単独であった場合は、使用する有機溶媒は、上記親水性溶媒が好適に用いられる。

[0067] 上記塩基性溶液の溶媒が、「水と親水性有機溶媒との混合溶媒」であった場合、有機溶媒として、上記の親水性有機溶媒中からさらに同種あるいは別の親水性有機溶媒を添加しても良いが、アルミニウム系材料表面へのさらなる濡れ性の改善を目的として、芳香族系、含フッ素アルコール系の溶剤を用いることができる。かかる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサフルオロイソプロピルアルコール等が挙げられるが、これらに限定され

ない。なお、これらの溶剤は1種又は2種以上を混合して用いることができる。

[0068] 適切な反応をさせるためには、塩基性混合溶液のpHは、pH 9.0～pH 13.5の範囲内にあることが望ましい。pH 9.0未満では反応が進行せず、pHが13.5を超えると被膜が激しく侵食されたり、網目状多孔質構造が破壊されて好ましくない。

[0069] 上記混合溶液において、かかるpHを与える溶質の濃度は、塩基性混合液を構成する混合溶媒に対する水酸化リチウム等の塩基の溶解度の違いに依存するので一概には規定できないが、0.5質量%～5質量%が好ましく1.0質量%～3.5質量%とするのが特に好ましい。0.5質量%未満では、反応不足となり、反対に5質量%を超えると被膜が激しく侵食されたり、網目状多孔質構造が破壊されることがあり、好ましくない。

[0070] 混合溶液が有機溶剤を全く含まない水溶液（表面張力 約72mN/m）である場合は、アルミニウム系材料の表面が撥水性であるために濡れ性が悪くなり、場合によっては塩基性溶液をはじいてしまうため均一な反応が進行しにくくなり好ましくない。また、塩基性水溶液の場合は、アルミニウム系材料との反応が進みにくいという欠点があり、反応が進行するまで数十分の誘導時間を要する。これはアルミニウムの表面に存在する数nmの酸化アルミニウム被膜が不動態として働くためと考えられる。

[0071] アルミニウム系材料の表面の撥水性部分（酸化アルミニウム被膜）を除去するには、一般には脱脂洗浄や、サンドペーパー掛け、サンドブラスト掛け、アーク照射、プラズマ処理等の表面活性処理を行うが、表面活性処理時のムラにより均一に処理されない場合がある。本発明の製造方法では、有機溶媒を用いて混合溶液の表面張力を18mN/m～60mN/mの範囲内に調整することにより、アルミニウム表面との濡れ性が改善されるため、表面処理時のムラに関係なく均一に反応させることが可能である。さらに、速やかに反応が進行するため、30秒～10分でアルミニウム材料の表面に均一な網目状多孔質構造を形成したアルミニウム系親水性部材が製造できる。

- [0072] 上記のように、第一工程の処理前にアルミニウム材料の脱脂洗浄や表面活性処理を行ってもよいが、作業が煩雑となるため工業的な方法ではない。本発明の製造方法は、水酸化リチウムを含む塩基性混合溶液がある程度の脱脂力を有しているため、脱脂洗浄や表面活性処理を省略することができる優れた方法である。
- [0073] 上記混合溶液の調製において、pHが9.0～13.5の範囲をとる限りにおいては、溶質として水酸化リチウムの他にアルカリ金属水酸化物あるいはアルカリ土類金属水酸化物をさらに添加することができる。用いるアルカリ金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等の水酸化物があげられる。また、アルカリ土類金属水酸化物としては、水酸化ベリリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム等の水酸化物があげられる。
- [0074] アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物によって、溶媒への溶解度、塩基の強さが異なるため、一概には規定できないが、混合溶液中に含まれる溶質である「水酸化リチウムと他のアルカリ金属水酸化物」もしくは「水酸化リチウムとアルカリ土類金属水酸化物」の濃度は、水酸化リチウムを最低限0.5質量%含み且つトータルで「0.5質量%より大きく5質量%以下」とするのが望ましい。この範囲内において、「水酸化リチウムと他のアルカリ金属水酸化物」、または「水酸化リチウムとアルカリ土類金属水酸化物」の混合割合を適宜調整することにより、pHの範囲を9.0～13.5に調製することができる。0.5質量%以下では、反応不足となり、反対に5質量%を超えると被膜が激しく侵食されまた微細孔が破壊されて好ましくない。特に、塩基性混合溶液の濃度は1.0質量%～3.5質量%にするのが好適である。
- [0075] 他のアルカリ金属水酸化物もしくはアルカリ金属水酸化物をさらに添加して用いる場合の調製方法については、水酸化リチウム単独の場合に準じて行うことができる。

- [0076] 本発明の網目状多孔質構造体の製造方法において、アルミニウム系材料を塩基性混合溶液で処理するにあたり、アルミニウム系材料を当該塩基性混合溶液と接触させる必要がある。接触させる方法は、特に限定されないが、当該塩基性混合溶液をスプレー等で吹き付ける方法、シリンジ等で滴下する方法、塩基性混合溶液の処理浴の中に浸漬する方法が挙げられるが、処理浴に浸漬する方法が好適に用いられる。処理浴への浸漬時間は、アルミニウム系材料の種類、形状、寸法、および塩基性水溶液の濃度、組成、浴温等に応じて適当な時間を選べばよく、通常は30秒～15分に設定される。また、浴温についても、浸漬時間との兼ね合いにより、適当な温度に設定すればよいが、通常は、塩基性溶液は、常温～50℃程度に設定され、より好適には、20℃～40℃に設定される。上記温度範囲よりも低いと、反応の進行に要する時間が非常に長くなり、反対に高いと、反応が速くなりすぎて、被膜が激しく侵食されたり、網目状多孔質構造が破壊されたり、表面が不均一になりやすく好ましくない。
- [0077] アルミニウム材料を浸漬させると、アルミニウムと水酸化リチウムの反応が進行し、浸漬後30秒～5分でアルミニウム材料表面から微細な水素発泡が観察される。目安として発泡してから30秒～5分の時間浸漬させることにより適度な反応を行わせることができる。
- [0078] 上記化学的処理において、処理浴中に浸漬した後に乾燥処理することが好ましい。乾燥処理は、通常は常温でもよいし、または熱風で加熱乾燥してもよい。また乾燥後にアルミニウムの基材をある程度の温度（100℃～350℃程度）まで加熱することも可能であり、特に限定されることなく各種の方法が行われる。この乾燥または加熱乾燥により、溶媒である親水性有機溶剤と水の混合溶媒は徐々に表面から蒸発し、その過程において表面にアルカリ成分が残留して徐々に濃度が上昇してアルミニウムの表面から反応が進み、金属結晶の結晶粒子が溶出して粒界壁を残した網目状構造が形成されるものと考えられる。
- [0079] 但し、温度勾配がある場合は表面での反応に偏りが生じるため好ましくな

い。また、乾燥処理を経ることなく水洗いした場合でも網目状構造体は形成されるので、乾燥処理は必須ではないものの、十分な網目構造を形成させる目的で、上記のような乾燥処理を入れることが望ましい。

[0080] 本発明の方法で形成した網目状多孔質体の表面を、走査型電子顕微鏡（略称、SEM）で観察したところ、孔径 $5\text{ nm}\sim 500\text{ nm}$ 、深さ $0.05\text{ }\mu\text{ m}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内の細孔が規則正しく並んでいることが観測された（実施例参照）。

[0081] 当該網目状多孔質構造体は、その多孔質が担体として有用であり、その多孔質の中に、触媒、色素、吸着性、親水性、撥水性等の機能性を有する微粒子を担持固定化することにより機能性を発現させることが可能である。

[0082] 微粒子の粒子径は、特に限定はされないが、 $5\text{ nm}\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内にすることが好ましい。平均粒径が 5 nm 未満であると、微粒子の粒径が小さ過ぎて長期の塗布時間が必要で効率が悪くまた、微粒子の有する表面エネルギーが非常に大きくなり、単分散が困難で凝集しやすく取り扱いが非常に困難である。一方、微粒子の平均粒径が $50\text{ }\mu\text{ m}$ を越えると、被膜上の網目状多孔質構造体の孔径よりも遥かに大きくなるために重力の影響が大きくなり孔径中に取り込まれた微粒子が保持しきれなくなり、摩擦により容易に剥がれてしまう等の問題が発生する。より好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{ m}\sim 40\text{ }\mu\text{ m}$ 、さらに好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{ m}\sim 20\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0083] なお、ここでいう粒子の粒径は所謂1次粒子の大きさを示し、微粒子同士が凝集した2次粒子の大きさを示しているのではない。親水膜においては、2次粒子の大きさは成膜に困難がなければ、特に限定されるものではない。

[0084] 前記の微粒子を網目状多孔質構造体に導入するにあたり、まず、微粒子の懸濁液を調製する。溶媒は微粒子の懸濁液を調製できるものであれば特に限定されないが、選択した微粒子の濡れ性等を勘案して適宜選択すればよい。具体的には、水、メタノール、エタノール、*i*-プロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、酢酸

エステル、カルボン酸、低級炭化水素、脂肪族、芳香族等の一般溶剤、又はこれらの混合物よりなる混合物をよりなる溶媒を用いて微粒子が懸濁化された懸濁液を調製する。また、分散性を改良するために分散剤等を添加してもよい。

[0085] 網目状多孔質構造体に当該微粒子を担持固定化する方法としては、微粒子を導入できるものであれば特に限定されず、上記懸濁液をコーティングする方法、または該懸濁液を含浸させる方法が挙げられる。

[0086] 懸濁液をコーティングする方法としては、湿式ではディップコート、フローコート、スプレーコート、メッキ、無電界メッキ、スクリーン印刷、フレキソ印刷等の手段で行うことができ、ディップコート、スプレーコート、メッキ、無電界メッキが簡便な方法として好適に用いられる。

[0087] 懸濁液のコーティングは乾式で行うこともでき、静電塗装法により帯電させた粉体を反対に帯電させた試料に衝突させて効率よく付着させる手法や、ブラスト法により親水性微粒子を高速で吹き付けて微細孔に緻密に塗布する手法が好適に用いられる。

[0088] 懸濁液を含浸させる方法としては、常圧含浸法、減圧含浸法、加圧含浸法、ゾルゲル法、電気泳動法、浸漬超音波含浸法などがあり、常圧含浸法、減圧含浸法、加圧含浸法、浸漬超音波含浸法が好適に用いられる。中でも、減圧加圧を併用する含浸法が好ましい。具体的な含浸法としては適当な真空容器中に網目状多孔質構造を形成したアルミニウム部材を置き、内部を減圧にしてから、当該微粒子の懸濁液を導入することによって表面細孔内に当該微粒子を密に充填することが出来る。また懸濁液を導入してから容器を加圧にしてより多くの微粒子を充填することもできる。また、浸漬超音波法も好適に用いられ、懸濁液に網目状多孔質構造を形成したアルミニウム部材を浸漬して、超音波をあてながら微粒子を導入するので、網目状多孔質構造の細部にまで微粒子が充填できる。

[0089] コーティングあるいは含浸により微粒子を導入後、乾燥・加熱することにより、造膜することができ、微粒子を担持固定することができる。乾燥・加

熱処理方法は、特に限定されないが、常温で乾燥してもよいし、または熱風で加熱乾燥してもよい。また乾燥後にアルミニウムの基材を100℃～350℃まで加熱してさらに乾燥する手法も用いられ、例えば、室温で30分乾燥後、150℃のオーブンで1時間程度加熱する方法が用いられる。このようにして、アルミニウム系複合親水性部材が製造できる。

[0090] 前記機能性を有する微粒子として、例えば吸着性を有する微粒子を担持することができ、10nm～500nm程度の粒径を持つゼオライト（例えば、ゼオラム）を用いて充填、担持固定した場合は、吸着性機能を付与したアルミニウム部材とすることができる。

[0091] 触媒機能を有する微粒子として、例えば光触媒を担持することができ、酸化チタン（例えば、石原産業株式会社製、商品名、STシリーズ）を用いて充填、担持固定した場合は、光触媒機能を付与したアルミニウム部材とすることができる。

[0092] また、酸化触媒能を有する金属を導入した場合、有害ガス、揮発性有機化合物等を分解することが可能となり、環境浄化機能を有する部材とすることができる。かかる金属としては、パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、ニッケル、コバルト、マンガン等が挙げられ、当該金属塩の溶液を用いた含浸法が好適に用いられる。

[0093] 例えば白金を導入する場合は、塩化白金酸の水溶液に本発明の網目状多孔質構造形成したアルミニウム部材を浸漬して、塩化白金酸の結晶を網目状多孔質膜に充填し、次いで空气中で焼成して白金の酸化物粒子した後に還元することにより、充填、担持固定化することが可能である。

[0094] 上記のように本発明の網目状多孔質構造体は、微粒子を担持する担体として有用であり、機能性を有する微粒子を担持させることにより、容易に機能性を有するアルミニウム部材を製造できる。

[0095] 次いで、アルミニウム系材料を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒を混合した塩基性混合溶液（特に特定の表面張力を有する塩基性混合溶液）で処理することにより、アルミニウム系材料の表面との濡れ性が改善され、

アルミニウム表面と水酸化リチウムの速やかな反応が進行して、表層部の少なくとも一部に酸化被膜とは異なる網目状多孔質構造体が形成され、親水性が著しく向上した親水性部材が得られることを見出し本発明に到達した。また、当該親水性部材に対してさらに親水性処理を施した親水性複合部材についても良好な親水性を維持することが認められた。

[0096] アルミニウムもしくはその合金（以下、統合してアルミニウム系ということもある）の表面に形成させた網目状多孔質構造体よりなる親水性部材および当該親水性部材にさらなる親水性処理を施した複合親水性部材、さらにはそれらの製造方法について説明する。

[0097] アルミニウム系親水性部材は、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で母材であるアルミニウム系材料を処理し、アルミニウム系材料の表面の少なくとも一部に網目状多孔質構造体を形成させる前述の網目状多孔質構造体およびその製造方法（第一工程）により製造できる。当該親水性部材は、それ自体でも優れた親水性を発現するが、第一工程で得られたアルミニウム系親水部材の網目状微小多孔質構造を担体として利用してさらなる親水性処理（第二工程）を施すことにより、機能性を有したアルミニウム系複合親水性部材が製造できる。

[0098] アルミニウム系材料は前述のものが好適に使用される。

[0099] 尚、アルミニウム系材料の中でも、メッシュ状のものは表面積が大きいいため、熱交換素子等のフィン、低温加湿装置の親水膜等の用途に好適に用いられる。メッシュ状のアルミニウム系材料は、アルミニウム金属不織布として入手できる。アルミニウム金属不織布シートは、アルミニウム金属繊維を板状に堆積してなるアルミニウム金属綿板を焼結処理したものを圧延して形成されたもので、アルミニウム繊維相互間に複雑に折れ曲がっているので、表面積が大きいという特徴がある。

[0100] 第1工程は、前述の網目状多孔質構造体およびその製造方法と同様である。

[0101] 本発明のアルミニウム系親水性部材は、下記、第一工程より製造できる。

第一工程：アルミニウムもしくはその合金を、少なくとも水酸化リチウムを

含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で処理することにより、アルミニウムもしくはその合金の表層部の少なくとも一部に、網目状多孔質の細孔を形成する工程。

[0102] 尚、混合溶媒には前述の溶媒を混合したものをを用いて、同じように調整した、同様の性質を持つ物を使用することが好ましい。

[0103] 本発明の第一工程の処理により得られるアルミニウム系親水性部材の表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、孔径5 nm～500 nm、深さ0.05 μm～10 μmの範囲内の細孔が網目状に規則正しく並んでいることが観測され、網目状多孔質構造を有することが判った。

[0104] 本発明の親水性部材において、その純水接触角は30度以下であることが望ましい。その純水接触角が30度を超えると、所定の親水性が得られないからである。より好ましくは20度以下、さらに好ましくは10度以下である。ここで、純水接触角が30度以下としたのは、例えば純水接触角が5度よりも小さくなると、高精度の測定は難しくなるが、極めて0度に近い純水接触角の親水性示す場合も含むからである。本明細書では、10度以下の純粋接触角を示す場合、「超親水性」と評価する。なお、純水接触角の測定は、JIS R 3257:1999「基板ガラス表面の濡れ性試験方法」に準じて行われる。

[0105] 上記、第一工程で得られた網目状多孔質構造を有するアルミニウム系部材の純水接触角を測定すると、水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり、被膜が超親水性であることが観察できる。

[0106] 次に、第二工程について説明する。第二工程は、第一工程で得られたアルミニウム系親水部材の網目状微小多孔質構造を担体として利用してさらなる親水処理を施すことにより、機能性を有したアルミニウム系複合親水性部材を製造する工程である。親水性処理を施すことにより表面に親水性が付与され、見かけの純水接触角はますます親水性が強くなるため、初期の微細な水滴が付着かつ成長しづらく、超親水性の機能を発現する親水被膜が得られる。

- [0107] 本発明の第二工程の親水性処理は、第一工程で得られた網目状多孔質構造を有するアルミニウム系部材の多孔質部位を担体として、親水性を有する機能性微粒子を担持固定させることを目的とする。この工程により、アルミニウム系複合親水性部材を製造することが可能となる。
- [0108] 第一工程で得られたアルミニウム系親水性部材は、親水性の孔径 $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の網目状多孔質構造体である。当該多孔質構造体の孔径にフィットするような親水性の微粒子をアンカーとして導入することにより、共に親水性である微粒子と多孔質構造体が付着するため強固な密着性を有する。用いる無機微粒子の中には、 500 nm より大きい粒子径を有するものがあるが、アンカーとして孔内に入った無機微粒子の最表面の部分とそれよりも大きい無機微粒子間での強固な結合が形成されるため、孔内の微粒子が膜の外側の粒子を保持する形で、複雑な表面を形成し比表面積の大きい被膜で覆われるものと思われる。当該被膜は親水性微粒子で構成されるため、優れた親水性が発現し、アルミニウム系親水性複合部材として有用である。
- [0109] 微粒子の粒子径は、特に限定はされないが、 $5\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内にすることが好ましい。平均粒径が 5 nm 未満であると、微粒子の粒径が小さ過ぎて長期の塗布時間が必要で効率が悪くまた、微粒子の有する表面エネルギーが非常に大きくなり、単分散が困難で凝集しやすく取り扱いが非常に困難である。一方、微粒子の平均粒径が $50\text{ }\mu\text{ m}$ を越えると、被膜上の網目状多孔質構造体の孔径よりも遥かに大きくなるために重力の影響が大きくなり孔径中に取り込まれた微粒子が保持しきれなくなり、摩擦により容易に剥がれてしまう等の問題が発生する。より好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{ m} \sim 40\text{ }\mu\text{ m}$ 、さらに好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{ m} \sim 20\text{ }\mu\text{ m}$ である。
- [0110] なお、ここでいう粒子の粒径は所謂 1 次粒子の大きさを示し、微粒子同士が凝集した 2 次粒子の大きさを示しているのではない。親水膜においては、2 次粒子の大きさは成膜に困難がなければ、特に限定されるものではない。
- [0111] 第 2 工程の親水性処理工程において、担持される親水性微粒子の単位面積当たりの質量は $0.1\text{ g/m}^2 \sim 20\text{ g/m}^2$ の範囲内にすることが必要である

。この親水性微粒子の単位面積当たりの質量が 0.1 g/m^2 未満の場合には十分な被覆がなされず、被覆にムラが生じるため好ましくない。一方、親水性微粒子の質量が 20 g/m^2 を超える場合には、網目状多孔質が微粉末で全面にわたって被覆され、完全に網目状多孔質が埋没して表面積が低下するため親水性が劣るばかりか経済的ではなく、摩擦や振動で容易に剥離脱落して機械的強度に著しく支障をきたす。

[0112] 用いられる親水性の微粒子としては、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、コロイド状のチタニア、ゼオライト、シリカゲル、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、タルク、珪藻土、バーミキュライト、ヒル石、弁柄、貝殻焼成カルシウムおよびフィロケイ酸塩、金属微粒子等が上げられ、これらの群より選ばれる少なくとも一つが好適に用いられる。これら粒子の中で、珪藻土、ゼオライト、シリカゲル、貝殻焼成カルシウムおよびフィロケイ酸塩は、その多孔質性等のために吸水性、抗菌性等を発揮でき、本発明の物品の付加価値を高めることができ、好適であり、特に貝殻焼成カルシウムおよびフィロケイ酸塩の使用が好適である。これらの微粒子は組み合わせて使用することも可能で、たとえば、フィロケイ酸塩である雲母と金属微粒子の銀粒子を混合して懸濁液とすることもできる。

[0113] 貝殻焼成カルシウムは、比表面積が大きいので水の表面吸着性を増大させ親水性を長時間維持する効果を有する。さらには、それ自身カルシウム源として食品への添加の他、病原菌、細菌等の駆除剤用、野菜や果樹の残存農薬の洗浄用、医薬品用として利用されており、消毒効果、消臭効果、抗菌効果が期待できる。したがって、微粒子として貝殻焼成カルシウムを導入した場合、親水性の維持ばかりでなく抗菌作用という機能を付加することが可能となる。

[0114] 貝殻焼成カルシウムは、焼成前の主成分が炭酸カルシウムである貝殻を焼成することで、脱炭酸（二酸化炭素を取り除く）が徐々に進むことにより得られる、酸化カルシウム（ CaO ）又は、酸化カルシウムと炭酸カルシウムの混在したもののである。焼成により、焼成前の主成分である炭酸カル

シウム 99 質量%が徐々に酸化カルシウムに変換されるが、併せて、焼成前の貝殻に含有している有機物 1 質量%の焼成も同時に進行する。焼成温度については、焼成温度を高くした場合には炭酸カルシウムが全て酸化カルシウムまで変換されるが、焼成温度が低い場合には、一部が酸化カルシウムに変わるが残りは炭酸カルシウムとして残る。

[0115] 用いる貝殻焼成カルシウムの成分については、特に限定されないが、炭酸カルシウムの一部が酸化カルシウムに変換できれば良く、本発明においては、具体的には、貝殻の主成分である炭酸カルシウムと、それを焼成することにより得られる酸化カルシウム、もしくは、酸化カルシウムと炭酸カルシウムの混在したもの又はそれぞれの混合状態（酸化カルシウムと炭酸カルシウムを混合）で用いることが好ましい。炭酸カルシウムと酸化カルシウム、各成分の割合は焼成温度および焼成時間により異なり、適宜、調整することができる。

[0116] 貝殻焼成カルシウムを製造する場合の焼成温度は、通常、500℃～1200℃である。好ましくは、600℃～1100℃の温度範囲内である。焼成時間については、焼成温度により異なるが、前述の貝殻焼成カルシウムを好ましい割合にするためには、適宜、調整することができる。

[0117] 貝殻焼成カルシウムとして用いる貝殻はホタテ貝、アワビ、カキ、およびウバガイから少なくとも1種類以上が選択されている親水性被膜であることが好ましい。もちろん、本発明で用いられる貝殻としては、焼成前の成分が炭酸カルシウムを主成分として含有する貝殻であれば特に限定はなく、具体的には、赤貝、アサリ、ホタテ貝、アワビ、カキ、ウバガイ（ホッキ貝）、イモガイ、サクラガイ、サザエ、シジミ、タイラギ、タニシ、トリガイ、ハマグリ、バカガイ等が用いられる。しかし、特に好ましくは、ホタテ貝、アワビ、カキ、およびウバガイの貝殻である。

[0118] フィロケイ酸塩は、アルミニウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム等の金属イオンとケイ酸が連結して、四面体シート層状構造を形成することが特徴である。この四面体シート層状構造の隙間に金属イオン有機物等を

交換する性質がありかつ、水を取り込む性質があるため、極めて良好な吸湿性を示すことが知られている。さらには、層状であることにより毛細管力、密着性、結束性の向上も期待できる。即ち、フィロケイ酸塩を微粒子として用いることにより、吸湿性の向上を含むこれらの新機能を付与できる。

- [0119] 本発明に用いられるフィロケイ酸塩として雲母、セピオライトやモンモリロナイト、ハロサイト、カオリナイト、スメクタイト、タルク、バーミュキュライト、緑泥石、ガイロライト、プレーナイト、珪孔雀、石ブドウ石、魚眼石、タルク、パイロフィライト、緑泥石、ディッカイト、蛇紋石、ゼオライト等があげられる。これらフィロケイ酸塩の中でも、粒子径、アスペクト比、入手のしやすさ、およびコストを勘案すれば、雲母（マイカ）、タルク、カオリナイトがより好ましい。
- [0120] 雲母としては、その形状や大きさによりさまざまな種類があり、例示するならば、白雲母、クロム白雲母、絹雲母、黒雲母、金雲母、フッ素金雲母、リチア雲母などが挙げられる。タルクは、滑石とも呼ばれ、ケイ酸マグネシウムの水和物 ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) である。また、カオリナイト ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 、三斜晶系・単斜晶系) はケイ酸アルミニウムの水和物であるが、類似のディク石 (dickite)、ナクル石もカオリンに含むものとする。
- [0121] 金属微粒子としては、金、銀、白金、パラジウム、ルテニウム、銅、ニッケル、バナジウム、チタン、インジウム、スズ、タングステン等のナノ金属粒子やナノ金属コロイド等が挙げられる。
- [0122] 前記の微粒子を、水、メタノール、エタノール、i-プロパノール、n-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール等のアルコール類、エチレングリコール、酢酸エステル、カルボン酸、低級炭化水素、脂肪族、芳香族等の一般溶剤、又はこれらの混合物よりなる溶媒を用いて微粒子が懸濁化された懸濁液を調製する。また、分散性を改良するために分散剤等を添加してもよい。
- [0123] 第一工程で得られた網目状多孔質構造体に当該微粒子を担持固定化する方

法としては、微粒子を導入できるものであれば特に限定されず、上記懸濁液をコーティングする方法、または該懸濁液を含浸させる方法が挙げられる。

[0124] 懸濁液をコーティングする方法としては、湿式ではディップコート、フローコート、スプレーコート、メッキ、無電界メッキ、スクリーン印刷、フレキソ印刷等の手段で行うことができ、ディップコート、スプレーコート、メッキ、無電界メッキが簡便な方法として好適に用いられる。

[0125] 懸濁液のコーティングは乾式で行うこともでき、静電塗装法により帯電させた粉体を反対に帯電させた試料に衝突させて効率よく付着させる手法や、ブラスト法により親水性微粒子を高速で吹き付けて微細孔に緻密に塗布する手法が好的に用いられる。

[0126] 懸濁液を含浸させる方法としては、常圧含浸法、減圧含浸法、加圧含浸法、ゾルゲル法、電気泳動法、浸漬超音波含浸法などがあり、常圧含浸法、減圧含浸法、加圧含浸法、浸漬超音波含浸法が好適に用いられる。中でも、減圧加圧を併用する含浸法が好ましい。具体的な含浸法としては適当な真空容器中に網目状多孔質構造を形成したアルミニウム部材を置き、内部を減圧にしてから、当該微粒子の懸濁液を導入することによって表面細孔内に当該微粒子を密に充填することが出来る。また懸濁液を導入してから容器を加圧にしてより多くの微粒子を充填することもできる。また、浸漬超音波法も好適に用いられ、懸濁液に網目状多孔質構造を形成したアルミニウム部材を浸漬して、超音波をあてながら微粒子を導入するので、網目状多孔質構造の細部にまで微粒子が充填できる。

[0127] コーティングあるいは含浸により親水性微粒子を導入後、乾燥・加熱することにより、造膜することができ、親水性微粒子を担持固定することができる。乾燥・加熱処理方法は、特に限定されないが、常温で乾燥してもよいし、または熱風で加熱乾燥してもよい。また乾燥後にアルミニウムの基材を100℃～500℃まで加熱してさらに乾燥する手法も用いられ、例えば、室温で30分乾燥後、150℃のオーブンで1時間程度加熱する方法が用いられる。このようにして、アルミニウム系複合親水性部材が製造できる。

- [0128] 本発明の複合親水性部材においても親水性部材の場合と同様、その純水接触角は30度以下であることが望ましい。その純水接触角が30度を超えると、所定の親水性が得られないからである。より好ましくは20度以下、さらに好ましくは10度以下である。得られた複合親水性部材の純水接触角を測定すると、水滴は被膜表面を広がり、便宜上接触角が0°として測定され、被膜が超親水性であることが観察できる。
- [0129] また、本発明者らは「水酸化リチウムを含む塩基性混合溶液」に「親水性微粒子」を混合してなる溶液または懸濁液を用いてアルミニウム系材料を処理することにより、網目状多孔質構造体が形成される側から親水性微粒子が速やかに担持され、簡単なプロセスにより親水性微粒子がより強固に担持された密着性に優れる親水性部材が得られることを見出した。
- [0130] なお、コロイダル金属酸化物やフィロ珪酸塩等の親水性微粒子は、アルカリ金属の水酸化物と反応することは当業者にも知られており、反応により形態の違う塩を形成する可能性もあり、親水性微粒子を水酸化リチウムを含む塩基性混合溶液に混合懸濁させることは通常は行われないプロセスである。
- [0131] 次いで、本発明のアルミニウムもしくはその合金を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液に親水性微粒子を混合してなる溶液または懸濁液で処理することにより、アルミニウムもしくはその合金の表層部の少なくとも一部に網目状多孔質構造体を担体として形成するとともに、当該担体に前記親水性微粒子を担持固定させることを特徴とするアルミニウム系親水性部材について説明する。
- [0132] 本発明においては、網目状多孔質構造体が形成しながら同時に親水性微粒子が多孔質体の凹凸表面や、多孔質空隙内部に速やかに親水性微粒子が担持されるため、より簡単な1回の工程で製造できるばかりでなく、親水性微粒子がより強固に担持された密着性に優れる親水性部材が得られるという効果を奏する。
- [0133] アルミニウム系材料は、前述のものが好適に使用される。
- [0134] 尚、混合溶媒には前述の溶媒を混合したものをを用いて、同じように調整した

、同様の性質を持つ物を使用し、それに親水性微粒子を添加する。

[0135] 微粒子の粒子径は、特に限定はされないが、 $5\text{ nm}\sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内に
あることが好ましい。平均粒径が 5 nm 未満であると、微粒子の粒径が小さ
過ぎて長期の塗布時間が必要で効率が悪くまた、微粒子の有する表面エネル
ギーが非常に大きくなり、単分散が困難で凝集しやすく取り扱いが非常に困
難である。一方、微粒子の平均粒径が $50\text{ }\mu\text{ m}$ を越えると、被膜上の網目状
多孔質構造体の孔径よりも遥かに大きくなるために重力の影響が大きくなり
孔径中に取り込まれた微粒子が保持しきれなくなり、摩擦により容易に剥が
れてしまう等の問題が発生する。より好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{ m}\sim 40\text{ }\mu\text{ m}$ 、さ
らに好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{ m}\sim 20\text{ }\mu\text{ m}$ である。

[0136] なお、ここでいう粒子の粒径は所謂1次粒子の大きさを示し、微粒子同士
が凝集した2次粒子の大きさを示しているのではない。親水膜においては、
2次粒子の大きさは成膜に困難がなければ、特に限定されるものではない。

[0137] 本発明でアルミニウム材料を処理する薬液は、上記塩基性混合溶液と上記
親水性微粒子を混合してなる溶液または懸濁液（以下、「微粒子混合液」と
いう）である。親水性微粒子は、親水性ゾルとして混合することもできる。
親水性微粒子の混合量は当該微粒子が形成される多孔質体に良好に担持可能
であれば特に限定されないが、塩基性混合用液に対して $0.01\text{ 質量}\%\sim 20\text{ 質量}\%$
が適当である。 $0.01\text{ 質量}\%$ よりも少なければ希薄すぎて十分な
担持ができなくなり、 $20\text{ 質量}\%$ よりも多い場合は粘度が高くなりすぎて操
作性が悪くなるばかりでなく、担持されない微粒子が多くなり無駄である。

[0138] 調製した微粒子混合液は、含有する親水性微粒子が塩基性混合溶液に均一
に分散していることが望ましく、攪拌や超音波を照射する等の処理を行うの
がよい。

[0139] 本発明においてアルミニウム系材料を上記微粒子混合液で処理するにあた
り、アルミニウム系材料を微粒子混合液と接触させる必要がある。

[0140] 前述のように、アルミニウム系材料の表面は酸化アルミニウムの被膜によ
り撥水性を有するので、薬液との濡れ性が悪い場合は、被膜除去の処理を行

うことがある。一般には脱脂洗浄や、サンドペーパー掛け、サンドブラスト掛け、アーク照射、プラズマ処理等の表面活性処理を行うが、表面活性処理時のムラにより均一に処理されない場合がある。本発明の親水性部材にかかる製造においては、有機溶媒を用いて微粒子混合液の表面張力を低くすることにより、アルミニウム表面との濡れ性が改善されるため、表面処理時のムラに関係なく均一に反応させることが可能である。また、水酸化リチウムを含む塩基性混合溶液がある程度の脱脂力を有しているため、微粒子混合液を用いることにより、脱脂洗浄や表面活性処理を省略することができる。

[0141] アルミニウム系材料を微粒子混合液と接触させる方法は、特に限定されないが、当該微粒子混合液をスプレー等で吹き付ける方法、シリンジ等で滴下する方法、微粒子混合液の処理浴の中に浸漬（含浸も含む）する方法が挙げられるが、処理浴に浸漬する方法が好適に用いられる。

[0142] 浸漬（含浸も含む）においては、常圧、減圧または加圧下で行うことができる。また、浸漬超音波法も好適に用いられ、微粒子混合液にアルミニウム材料を浸漬して、超音波をあてながら処理することも可能である。

[0143] 処理浴への浸漬時間は、アルミニウム系材料の種類、形状、寸法、および微粒子混合液の濃度、組成、浴温等に応じて適当な時間を選べばよく、通常は30秒～15分に設定される。また、浴温についても、浸漬時間との兼ね合いにより、適当な温度に設定すればよいが、通常は、微粒子混合液は、常温～50℃程度に設定され、より好適には、20℃～40℃に設定される。上記温度範囲よりも低いと、反応の進行に要する時間が非常に長くなり、反対に高いと、反応が速くなりすぎて、被膜が激しく侵食されたり、網目状多孔質構造が破壊されたり、表面が不均一になりやすく好ましくない。

[0144] アルミニウム材料を浸漬させると、アルミニウムと水酸化リチウムの反応が進行し、浸漬後30秒～5分でアルミニウム材料表面から微細な水素発泡が観察される。目安として発泡してから30秒～5分の時間浸漬させることにより適度な反応を行わせることができる。

[0145] 微粒子混合液でアルミニウム材料を処理することにより、アルミニウム材

料と塩基性混合用液とが反応し、アルミニウム材料の表面に孔径5～500 nmの網目状多孔質構造体が形成される。親水性微粒子は、当該多孔質構造体の孔径にフィットするようにアンカーとして担持され、共に親水性である微粒子と多孔質構造体が付着するため強固な密着性を有する。本発明では、当該多孔質体が形成される側から上記親水性微粒が担持されるため、2工程にわたる担持固定と比較してより密着性に優れる効果を奏する。

[0146] 用いる無機微粒子の中には、500 nmより大きい粒子径を有するものがあるが、アンカーとして孔内に入った無機微粒子の最表面の部分とそれよりも大きい無機微粒子間での強固な結合が形成されるため、孔内の微粒子が膜の外側の粒子を保持する形で、複雑な表面を形成し比表面積の大きい被膜で覆われるものと思われる。当該被膜は親水性微粒子で構成されるため、優れた親水性が発現し、アルミニウム系親水性複合部材として有用である。

[0147] 本発明において、担持される親水性微粒子の単位面積当たりの質量は0.1 g/m²～20 g/m²の範囲内にあることが必要である。この親水性微粒子の単位面積当たりの質量が0.1 g/m²未満の場合には十分な被覆がなされず、被覆にムラが生じるため好ましくない。一方、親水性微粒子の質量が20 g/m²を超える場合には、網目状多孔質が微粉末で全面にわたって被覆され、完全に網目状多孔質が埋没して表面積が低下するため親水性が劣るばかりか経済的ではなく、摩擦や振動で容易に剥離脱落して機械的強度に著しく支障をきたす

[0148] 上記の処理の後に、乾燥・加熱することにより、造膜することができ、親水性微粒子を担持固定することができる。乾燥・加熱処理方法は、特に限定されないが、常温で乾燥してもよいし、または熱風で加熱乾燥してもよい。また乾燥後にアルミニウムの基材を100℃～500℃まで加熱してさらに乾燥する手法も用いられ、例えば、室温で30分乾燥後、150℃のオーブンで1時間程度加熱する方法が用いられる。このようにして、アルミニウム系複合親水性部材が製造できる。

[0149] 本発明の処理により得られるアルミニウム系親水性部材の表面を走査型電

子顕微鏡で観察したところ、孔径 $5\text{ nm}\sim 500\text{ nm}$ 、深さ $0.05\text{ }\mu\text{ m}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の規則正しく並んだ網目状多孔質体の細孔に親水性微粒子が担持されていることが判った。

[0150] 本発明の親水性部材において、その純水接触角は 30 度以下であることが望ましい。その純水接触角が 30 度を超えると、所定の親水性が得られないからである。より好ましくは 20 度以下、さらに好ましくは 10 度以下である。ここで、純水接触角が 30 度以下としたのは、例えば純水接触角が 5 度よりも小さくなると、高精度の測定は難しくなるが、極めて 0° に近い純水接触角の親水性示す場合も含むからである。本明細書では、 10° 以下の純粋接触角を示す場合、「超親水性」と評価する。なお、純水接触角の測定は、JIS R 3257「基板ガラス表面の濡れ性試験方法」に準じて行われる。

[0151] 本発明の網目状多孔質構造に親水性微粒子を担持させたアルミニウム系部材の純水接触角を測定すると、水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり、被膜が超親水性であることが観察できる。

実施例

[0152] 次に、実施例について比較例と併せて説明するが、これらに限定されるものではない。なお、測定においては、以下の測定器を使用した。

[0153] 「走査型電子顕微鏡」

FE-SEM 日立製 S-4500型 加速電圧 10 kV

「純水接触角測定」

協和界面科学製 接触角計（型式CA-X型）

（純水 $10\text{ }\mu\text{ l}$ を表面に滴下して接触角を測定）

「走査型電子顕微鏡」（SEM）

FE-SEM 日立製 S-4500型 加速電圧 10 kV

[0154] 最初に、アルミニウム系材料に化学的な処理を施し、細孔を形成させることを目的として一連の研究を重ねる過程で、アルミニウム系材料を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒を混合した塩基性混合溶液（特に特定の表

面張力を有する塩基性混合溶液)で処理することにより、アルミニウム系材料の表面との濡れ性が改善され、アルミニウム表面と水酸化リチウムの速やかな反応が進行して、表層部の少なくとも一部に酸化被膜とは異なる網目状多孔質構造体が形成されることを確かめた。以下、実施例 1～6 に示す。

[0155] 「実施例 1」 アルミニウム板 (水酸化リチウム／水／E t O H 系)

水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 和光特級試薬) を 300 ml ビーカーに 6.0 g (0.14 mol) 秤り取り、次いでイオン交換水 100 ml を加えて常温で攪拌し溶解させた。さらに特級エタノール 100 ml を攪拌しながら徐々に添加して、1.9 質量%の濃度の水酸化リチウム処理溶液を調製した。当該処理溶液の pH は、11.1 であった。

[0156] アルミニウム系材料として、純度 99.5 質量%のアルミニウム基材 A1050 の平板 (厚さ 0.1 mm、サイズ 100 mm × 100 mm) を、上記のとおり調製した水酸化リチウム混合溶液に 25℃で浸漬させた。浸漬後 30 秒でアルミニウム基材表面から微細な水素の発泡が観察された。約 1 分間浸漬した後、4 mm/sec で引き上げて、次いで室温で 30 分間乾燥させた。乾燥後、蒸留水で十分にすすぎ、室温にて再度乾燥させた。表面の微細構造を走査型電子顕微鏡で観察したところ、図 1 に示すように表面に均一の網目微細構造体が形成していた。

[0157] 「実施例 2」 アルミニウム板 (水酸化リチウム／水／M e O H 系)

水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: 和光特級試薬) を 300 ml ビーカーに 8.0 g (0.19 mol) 秤り取り、次いでイオン交換水 100 ml を加えて常温で攪拌し溶解させた。さらに特級メタノール 100 ml を攪拌しながら徐々に添加して、2.5 質量%の濃度の水酸化リチウム処理溶液を調製した。当該処理溶液の pH は、11.3 であった。

[0158] アルミニウム系材料として、純度 99.5 質量%のアルミニウム基材 A1050 の平板 (厚さ 0.1 mm、サイズ 100 mm × 100 mm) を、上記のとおり調製した水酸化リチウム混合溶液に 25℃で浸漬させた。浸漬後 30 秒でアルミニウム基材表面から微細な水素の発泡が観察された。約 1 分

間浸漬した後、2 mm/secで引き上げて、次いで室温で30分間乾燥させた。乾燥後、蒸留水で十分にすすぎ、室温にて再度乾燥させた。表面の微細構造を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面に均一の網目微細構造体が形成していた。

[0159] 「実施例3」 アルミニウム板（水酸化リチウム／水／イソプロパノール系）

水酸化リチウム一水和物（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ：和光特級試薬）を300 ml ビーカーに5.0 g（0.12 mol）秤り取り、次いでイオン交換水140 mlを加えて常温で攪拌し溶解させた。さらに特級イソプロパノール60 mlを攪拌しながら徐々に添加して、1.5質量%の濃度の水酸化リチウム処理溶液を調製した。この溶液を50℃に加温して処理液とした。処理液のpHは11.0であった。

[0160] アルミニウム系材料として、純度99.5質量%のアルミニウム基材：A1050の平板（厚さ0.1 mm、サイズ100 mm×100 mm）を、上記調製した50℃の水酸化リチウム混合溶液に浸漬させた。浸漬後20秒でアルミニウム基材表面から微細な水素の発泡が観察された。約1分間浸漬した後、5 mm/secで引き上げて、次いで室温で20分間乾燥させた。乾燥後、蒸留水で十分にすすぎ、室温にて再度乾燥させた。表面の微細構造をSEMで観察したところ、表面に均一の網目微細構造体が形成していた。

[0161] 「実施例4」 アルミニウム金属不織布（水酸化リチウム／水／EtOH系）

アルミニウム系材料として、繊維の平均径が150 μm 、目付け量1.5 kg/m²、厚みが1 mmのアルミニウム金属不織布（商品名「メタシリー」、株式会社サーマル製）を用いて、実施例1で調製した水酸化リチウム処理溶液に上記アルミニウム金属不織布を25℃で浸漬させた。浸漬後30秒でアルミニウム基材表面から微細な水素発泡が見られ、約1分間保持した後、4 mm/secで引き上げて、室温で30分間乾燥させた。乾燥後十分に蒸留水ですすぎ表面の微細構造を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面が均

一の網目微細構造が形成されていた（図2）。

[0162] 「実施例5」 機能性アルミニウム部材の製造（ゼオライトの担持）

実施例4で得られた、表面に網目状多孔質構造を有するアルミニウム金属不織布に浸漬超音波含浸法にてゼオライト粒子の担持を行った。

[0163] 200mlのビーカーにゼオラム（東ソー・ゼオラム株式会社製）を5gとり、純水100mlを加え、株式会社サンテック製UX-300型超音波分散機にて60分間分散させ、懸濁液を調製した。実施例4で得られた表面に網目状多孔質構造を有するアルミニウム金属不織布を上記懸濁液に1分浸漬させた後、3mm/secで引き上げて、120℃で1時間乾燥させた。乾燥後、表面の微細構造をSEMで観察したところ、図3に示すように、網目状多孔質構造中にゼオライト微粒子が9.0g/m²で均一に埋め込まれていた。

[0164] 「実施例6」

上記実施例5で得られた、表面に形成した網目状多孔質構造にゼオライトを埋め込み吸着性を付与したアルミニウム不織布部材を用いて、アルデヒドの吸着性試験を行った。

a. 試験方法

コック付きの10Lデシケータに、実施例5で得られたゼオライトを担持したアルミニウム不織布を入れた。デシケータのコックを開き、シリンジにてアセトアルデヒドを注入し、初期濃度150ppmになるように調節した。初期値としてアセトアルデヒドの濃度を測定したところ143ppmであった。1時間経過後に、コックより気体を採取してアセトアルデヒドの濃度を測定したところ、82ppmに減少していた。さらに3時間後に同様に測定したところ21ppm、24時間経過後では2ppmに低減しており、アセトアルデヒドがアルミニウム不織布網目状多孔質構造のゼオライトに吸着されたことが認められた。

[0165] 「比較例1」 アルミニウム板（LiOH／水／水系）の場合

特級エタノールの代わりに水を用いた以外は実施例1と同様な方法で、1

． 9 質量%の濃度の水酸化リチウム水溶液を調製した。実施例 1 と同様に純度 99.5 質量%のアルミニウム基材 A 1 0 5 0 の平板（厚さ 0.1 mm、サイズ 1 0 0 mm × 1 0 0 mm）を、上記 1.9 質量%の濃度の水酸化リチウム水溶液に 25℃で 1 分間浸漬し、次いで室温で 30 分乾燥、水洗浄、室温にて再乾燥処理を行った。得たれたアルミニウム板の表面を目視により観察したところ、反応により白くなった部分と未反応と思われる光沢の部分がまだら状に存在していた。アルミニウム表面との均一な反応は進行せず、部分的に未反応な部分が残ったものと思われる。

[0166] 「比較例 2」 アルミニウム板（NaOH/EtOH/水系）の場合
水酸化リチウムの代替に水酸化ナトリウムを用いた以外は実施例 1 と同様な方法で、1.9 質量%の濃度の水酸化ナトリウム／水／エタノール混合溶液を調製した。当該混合溶液に、純度 99.5 質量%の濃度のアルミニウム基材 A 1 0 5 0 の平板（厚さ 0.1 mm、サイズ 1 0 0 mm × 1 0 0 mm）を浸漬し、実施例 1 と同様な処理を行った。目視において表面が灰色に変色していることが観測された。走査型電子顕微鏡で表面状態を観測したところ、図 4 に示すように、微細多孔質体構造は観測されなかった。水酸化ナトリウムは強力なアルカリとしてアルミニウム表面と激しく反応したためと思われる。

[0167] 次いで、アルミニウム系材料を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒を混合した塩基性混合溶液（特に特定の表面張力を有する塩基性混合溶液）で処理することにより、アルミニウム系材料の表面との濡れ性が改善され、アルミニウム表面と水酸化リチウムの速やかな反応が進行して、表層部の少なくとも一部に酸化被膜とは異なる網目状多孔質構造体が形成され、親水性が著しく向上した親水性部材が得られること、および当該親水性部材に対してさらに親水性処理を施した親水性複合部材についても良好な親水性を維持することを確認した。

[0168] また、「水酸化リチウムを含む塩基性混合溶液」に「親水性微粒子」を混合してなる溶液または懸濁液を用いてアルミニウム系材料を処理することに

より、網目状多孔質構造体が形成される側から親水性微粒子が速やかに担持され、簡単なプロセスにより親水性微粒子がより強固に担持された密着性に優れる親水性部材が得られることを確かめた。

[0169] 以下、実施例 7 ～ 14 に示す。

[0170] 「実施例 7」 親水性部材：アルミニウム板

実施例 1 の処理後のアルミニウム部材の接触角を測定したところ、水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり（便宜上接触角を 0 度とする）、被膜が超親水性であることを観察できた。また当該被膜を 1 L の水中に 2 昼夜浸漬した後に、再度純水接触角を測定したところ、やはり水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり（便宜上接触角を 0 度とする）、被膜が超親水性であることを観察できた。

[0171] 「実施例 8」 親水性部材： アルミニウム・メッシュ

実施例 4 の処理をした後のアルミニウム部材の接触角を測定したところ、水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり（便宜上接触角を 0 度とする）、被膜が超親水性であることを観察できた。また当該被膜を 1 L の水中に 2 昼夜浸漬した後に、再度純水接触角を測定したところ、やはり水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり（便宜上接触角を 0 度とする）、被膜が超親水性であることを観察できた。

[0172] 「実施例 9」 複合親水性部材 （アルミニウム板／カオリナイト）

実施例 1 と同様な方法で得られた網目状多孔質構造体を有する親水性部材（アルミニウム板）を、あらかじめ調合した親水微粒子（カオリナイト）懸濁液に浸漬して下記の手順でアルミニウム系複合親水性部材を製造し、水接触角を測定した。

[0173] 平均粒子 0.5 μ m のカオリナイト（竹原化学工業株式会社製）を 50 g 量りとり、純水を 1000 ml 加えて、株式会社サンテック製 UX-300 型超音波分散機にて 60 分間分散させた。この分散液 10 ml に室温で網目状多孔質微細構造を有する親水性部材（アルミニウム・板；5 × 5 cm）を 3 分間超音波振動させながら浸漬し、5 mm/sec で引き上げた。これを 3

0分間室温で乾燥させ、150℃乾燥機で1時間乾燥させた。アルミニウムの表面にカオリナイトが均一に塗布されており、膜の単位面積あたりの質量は4.1 g/m²であった。

[0174] 純水接触角を測定したところ、滴下直後は、5.9度の接触角であったが、1分以内に水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり（便宜上接触角を0°とする）、被膜が超親水性であることを観察できた。上水で3分間洗浄後に純水接触角を測定したところ、純水接触角は0度で親水性の変化は認められなかった。

[0175] 「実施例10」 複合親水性部材（アルミニウム板／コロイダルシリカ）

実施例1で得られた網目状多孔質構造体を有する親水性部材（アルミニウム板）をあらかじめ調合した親水微粒子（コロイダルシリカ）懸濁液に浸漬して下記の手順でアルミニウム系複合親水性部材を製造し、水接触角を測定した。

[0176] 平均粒子0.05 μmのコロイダルシリカ（日産化学工業株式会社製、商品名、IPA-ST）を10 gとり、イソプロパノールを100 ml加えて、株式会社サンテック製、UX-300型超音波分散機にて3分間分散させた。この分散液100 mlに室温で網目状多孔質構造を有する親水性部材（アルミニウム板：5×5 cm）を3分間超音波振動させながら浸漬し、4 mm/secで引き上げた。これを30分間室温で乾燥させ、150℃乾燥機で1時間乾燥させた。走査型電子顕微鏡で観察したところ、図5に示すように、アルミニウムの表面にコロイダルシリカが均一に塗布されていた。膜の単位面積あたりの質量は2.2 g/m²であった。

[0177] 純水接触角を測定したところ、滴下直後は、5.3度の接触角であったが、1分以内に水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり（便宜上接触角を0度とする）、被膜が超親水性であることを観察できた。上水で3分間洗浄後に純水接触角を測定したところ、純水接触角は0度で親水性の変化は認められなかった。

[0178] 「実施例11」 複合親水性部材（アルミニウム・メッシュ／コロイダル

シリカ)

実施例 8 と同様な方法で得られた網目状多孔質構造体を有する親水性部材 (アルミニウム・メッシュ) をあらかじめ調合した親水微粒子 (コロイダルシリカ) 懸濁液に浸漬して下記の手順でアルミニウム系複合親水性部材を製造し、水接触角を測定した。

[0179] 平均粒子 $0.05 \mu\text{m}$ のコロイダルシリカ (日産化学工業株式会社製、商品名 IPA-ST) を 10g とり、イソプロパノールを 100mL 加えて、株式会社サンテック製、UX-300 型超音波分散機にて 3 分間分散させた。この分散液 100mL に室温で、実施例 2 と同様な方法で得られた網目状多孔質構造を有する親水性部材 (アルミニウム・メッシュ) を 3 分間超音波振動させながら浸漬し、 5mm/sec で引き上げた。これを 30 分間室温で乾燥させ、 150°C 乾燥機で 1 時間乾燥させた。走査型電子顕微鏡で観察したところ、アルミニウムの表面にコロイダルシリカが均一に塗布されていた。膜の単位面積あたりの質量は 6.3g/m^2 であった。

[0180] 純水接触角を測定したところ、滴下直後は、 6.1 度の接触角であったが、1 分以内に水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり (便宜上接触角を 0 度とする)、被膜が超親水性であることを観察できた。上水で 3 分間洗浄後に純水接触角を測定したところ、純水接触角は 0 度で親水性の変化は認められなかった。

[0181] 「実施例 12」 複合親水性部材 (アルミニウム板/雲母)

実施例 1 と同様な方法で得られた網目状多孔質構造を有する親水性部材 (アルミニウム板) にあらかじめ調合した親水微粒子 (雲母) 懸濁液に浸漬して下記の手順でアルミニウム系複合親水性部材を製造した。

[0182] 平均粒子 $3 \mu\text{m}$ の雲母 (株式会社ヤマグチマイカ製、商品名、A-11) を 5g とり、エタノールを 100mL 加えて、株式会社サンテック製、UX-300 型超音波分散機にて 60 分間分散させた分散液を静置して 5 分後に上澄み 50mL を分取した。

[0183] 室温で網目状多孔質細構造を有する親水性部材 (アルミニウム・板: $5 \times$

5 cm) を 3 分間超音波振動させながら上記の分散液に浸漬し、3 mm/sec で引き上げた。これを 30 分間室温で乾燥させ、150°C 乾燥機で 1 時間乾燥させた。アルミニウムの表面に雲母が均一に塗布されており、膜の単位面積あたりの質量は 9.3 g/m² であった。

[0184] 純水接触角を測定したところ、滴下直後は、5.1 度の接触角であったが、1 分以内に水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり（便宜上接触角を 0 度とする）、被膜が超親水性であることを観察できた。上水で 3 分間洗浄後に純水接触角を測定したところ、純水接触角は 0 度で親水性の変化は認められなかった。

[0185] 「実施例 13」複合親水性部材（アルミニウム板／銀粒子／雲母）

実施例 1 と同様な方法で得られた網目状多孔質構造を有する親水性部材（アルミニウム・板）をあらかじめ調合した親水微粒子（銀粒子／雲母）懸濁液に浸漬して下記の手順でアルミニウム系複合親水性部材を製造し、純水接触角を測定した。

[0186] 平均粒子 0.2 μm の銀粒子（福田金属箔粉工業株式会社製）を 2 g とり、さらに雲母（竹原化学工業株式会社製、商品名 S J-005）4 g を加えイソプロパノールを 100 ml 加えて、株式会社サンテック製 UX-300 型超音波分散機にて 60 分間分散させ、分散液を調製した。室温で網目状多孔質構造を有する親水性部材（アルミニウム・板；5 × 5 cm）を 3 分間超音波振動させながら上記の分散液に浸漬し、次いで 3 mm/sec の速度で引き上げた。これを 30 分間室温で乾燥させ、150°C 乾燥機で 1 時間乾燥させた。アルミニウムの表面に銀微粒子と雲母が均一に塗布されており、膜の単位面積あたりの質量は 3.9 g/m² であった。

[0187] 純水接触角を測定したところ、滴下直後は、5.5 度の接触角であったが、1 分以内に水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり（便宜上接触角を 0 度とする）、被膜が超親水性であることを観察できた。上水で 3 分間洗浄後に純水接触角を測定したところ、純水接触角は 0 度で親水性の変化は認められなかった。

[0188] 「実施例 1 4」 複合親水性部材 （アルミニウム板／ホタテ焼成貝カルシウム）

実施例 1 と同様な方法で得られた網目状多孔質構造を有する親水性部材（アルミニウム・板）をあらかじめ調合した親水微粒子（ホタテ焼成貝カルシウム）懸濁液に浸漬して下記の手順でアルミニウム系複合親水性部材を製造し、純水接触角を測定した。

[0189] 平均直径 $3 \mu\text{m}$ のホタテ焼成貝オホーツクカルシウム（日本天然素材製） 5g をとり、メタノールを 100ml 加えて、ボールミルで 3 時間粉碎し、分散液を調製した。室温で網目状多孔質構造を有する親水性部材（アルミニウム板）を超音波振動させながら 3 分間上記の分散液に浸漬し、次いで 3mm/sec の速度で引き上げた。これを 30 分間室温で乾燥させ、次いで 150°C 乾燥機で 1 時間乾燥させた。アルミニウム板の表面を目視にて観察したところ、外観は灰色の被膜であり、表面にホタテ焼成貝オホーツクカルシウムが均一に塗布されていた。膜の単位面積あたりの質量は 7.0g/m^2 であった。

[0190] 純水接触角を測定したところ、滴下直後は、 4.9 度の接触角であったが、1 分以内に水滴は被膜表面を広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり（便宜上接触角を 0 度とする）、被膜が超親水性であることを観察できた。上水で 3 分間洗浄後に純水接触角を測定したところ、純水接触角は 0 度で親水性の変化は認められなかった。

[0191] 次いで、「水酸化リチウムを含む塩基性混合溶液」に「親水性微粒子」を混合してなる溶液または懸濁液を用いてアルミニウム系材料を処理することにより、網目状多孔質構造体が形成される側から親水性微粒子が速やかに担持され、簡単なプロセスにより親水性微粒子がより強固に担持された密着性に優れる親水性部材が得られることを確かめた。

[0192] 以下、実施例 1 5 ～ 1 7 に示す。

[0193] 「実施例 1 5」 親水性部材：アルミニウム板

水酸化リチウム一水和物（ $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ：和光特級試薬）を 300ml

ビーカーに6.0 g (0.14 mol) 秤り取り、次いでイオン交換水100 mlを加えて常温で攪拌し溶解させた。さらに特級エタノール100 mlを攪拌しながら徐々に添加して、1.9質量%の濃度の水酸化リチウム処理溶液を調製した。当該処理溶液のpHは、11.1であった。

[0194] 上記塩基性混合用液に、親水性微粒子として平均粒子0.5 μm のカオリナイト（竹原化学工業株式会社製）を10.0 g入れ、株式会社サンテック製UX-300型超音波分散機にて20分間分散させ微粒子混合液とした。

[0195] この微粒子混合液に、純度99.5質量%のアルミニウム基材：A1050の平板（厚さ0.1 mm、大きさ100 mm $\times$ 50 mm）を室温で超音波振動させながら浸漬した。浸漬後30秒でアルミニウム基材表面から微細な水素の発泡が観察された。約1分間保持浸漬した後、4 mm/secで引き上げて、次いで30分間室温で乾燥させ、150 $^{\circ}\text{C}$ 乾燥機で1時間乾燥させた。アルミニウムの表面にカオリナイトが均一に塗布されており、膜の単位面積あたりの質量は4.1 g/m²であった。

[0196] 純水接触角を測定したところ、滴下直後は、5.9度の接触角であったが、2秒以内に水滴は被膜表面を速やかに広がり、接触角が測定できない程度に小さくなり（便宜上接触角を0度とする）、被膜が超親水性であることを観察できた。さらに上水で3分間十分に表面を洗浄した後に、100 $^{\circ}\text{C}$ で1時間乾燥後、再度純水接触角を測定したところ、純水接触角は0度で親水性の変化は認められなかった。またSEMで表面を観察したところ洗浄前後でも多孔質体や親水性微粒子は十分に担持しており堅牢な被膜であった。

[0197] 「実施例16」

親水性微粒子としてコロイダルシリカを用いた以外は、実施例1と同様な方法で親水性部材を製造した。

[0198] 実施例15と同様の方法で調製した塩基性混合溶液に、親水性微粒として平均粒子0.05 μm のコロイダルシリカ（日産化学工業株式会社製、商品名、IPA-ST）を10 gとり、株式会社サンテック製UX-300型超音波分散機にて20分間分散させ白乳色の微粒子混合液を調製した。

[0199] この微粒子混合液に、純度99.5質量%のアルミニウム基材としてのA1050の平板（厚さ0.1mm、サイズ100mm×50mm）を室温で超音波振動させながら浸漬した。浸漬後30秒でアルミニウム基材表面から微細な水素の発泡が観察された。約1分間浸漬した後、4mm/secで引き上げて、次いで30分間室温で乾燥させ、150℃乾燥機で1時間乾燥させた。SEM観察によると、アルミニウムの多孔質体の空隙の50%にコロイダルシリカが充填されていた。従来の2段階工程で処理した方法より42%担持量が減少したが、親水性はまったく変化がなく、純水接触角も4.5度を示した。1段階工程では親水微粒子の担持量が半減するが、親水処理したアルミニウム基材の後加工において（切断、屈曲加工）、1回工程の方が被膜強度に優れていた。これは凹凸被膜に追従して親水微粒子が付着したためと推定される。

[0200] 「実施例17」

親水性微粒子として貝殻焼成カルシウムを用いた以外は、実施例15と同様な方法で親水性部材を製造した。

[0201] 実施例15と同様の方法で調製した塩基性混合溶液に、親水性微粒子として平均粒子5 μ mの焼成貝カルシウム（日本天然素材株式会社製）を10gとり、0.1質量%の濃度のPVA溶液を5ml添加して、株式会社サンテック製UX-300型超音波分散機にて20分間分散させ微粒子混合液を調製した。

[0202] この微粒子混合液に、純度99.5質量%のアルミニウム基材A1050の平板（厚さ0.1mm、サイズ100mm×50mm）を室温で超音波振動させながら浸漬した。浸漬後30秒でアルミニウム基材表面から微細な水素の発泡が観察された。約1分間浸漬した後、4mm/secで引き上げて、次いで30分間室温で乾燥させ、150℃乾燥機で1時間乾燥させた。SEM観察によると、アルミニウムの多孔質体の空隙に一部の微細な焼成貝微粒子が充填され、3 μ m～10 μ mの粗粒子は多孔質体の凹部にアンカー効果で固着しており、純水接触角も8.2度の親水性を示した。基材の後加工

において（切断、屈曲加工）も被膜が剥離等が見られず耐久性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0203] 本発明のアルミニウム系網目状多孔質構造体は、その多孔質が担体として有用であり、その多孔質の中に、触媒、色素、吸着性、親水性、撥水性の機能性を有する微粒子を担持固定化することにより当該機能を有する機能性材料として有用である。例えば、機能性微粒子としての超親水性微粒子を担持固定化させることで、網目状多孔質構造体は超親水性を示す親水性部材となり、ヒートパイプ、フィン等の熱交換素子の部材として有用に活用される。

請求の範囲

- [請求項1] 母材がアルミニウムもしくはその合金からなり、表層部の少なくとも一部を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で処理して形成した網目状多孔質構造体であって、当該網目状多孔質構造体が、孔径 $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、深さ $0.05\text{ }\mu\text{ m} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内にある細孔を含むことを特徴とする網目状多孔質構造体。
- [請求項2] アルミニウムもしくはその合金を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で処理することにより、アルミニウムもしくはその合金の表層部の少なくとも一部に、網目状多孔質の細孔を形成することを特徴とする網目状多孔質構造体の製造方法。
- [請求項3] 塩基性混合溶液を構成する混合溶媒の表面張力が、 $18\text{ mN/m} \sim 60\text{ mN/m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項2に記載のアルミニウム系親水性部材の製造方法。
- [請求項4] 塩基性混合溶液中の有機溶媒が、アルコール系、ニトリル系、ケトン系、エステル系、エーテル系、スルホキシド系、アミド系、グリコール系、芳香族系もしくは、含フッ素アルコール系の溶媒の少なくとも一種である請求項2または請求項3に記載の網目状多孔質構造体の製造方法。
- [請求項5] 塩基性混合溶液の pH が、 $9.0 \sim 13.5$ の範囲内にあることを特徴とする請求項2乃至請求項4のいずれか1項に記載の網目状多孔質構造体の製造方法。
- [請求項6] 母材がアルミニウムもしくはその合金からなり、表層部の少なくとも一部を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で処理して形成した網目状多孔質構造体を有する親水性部材であって、当該網目状多孔質構造体が、孔径 $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、深さ $0.05\text{ }\mu\text{ m} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内にある細孔を含むことを特徴とする親水性部材。

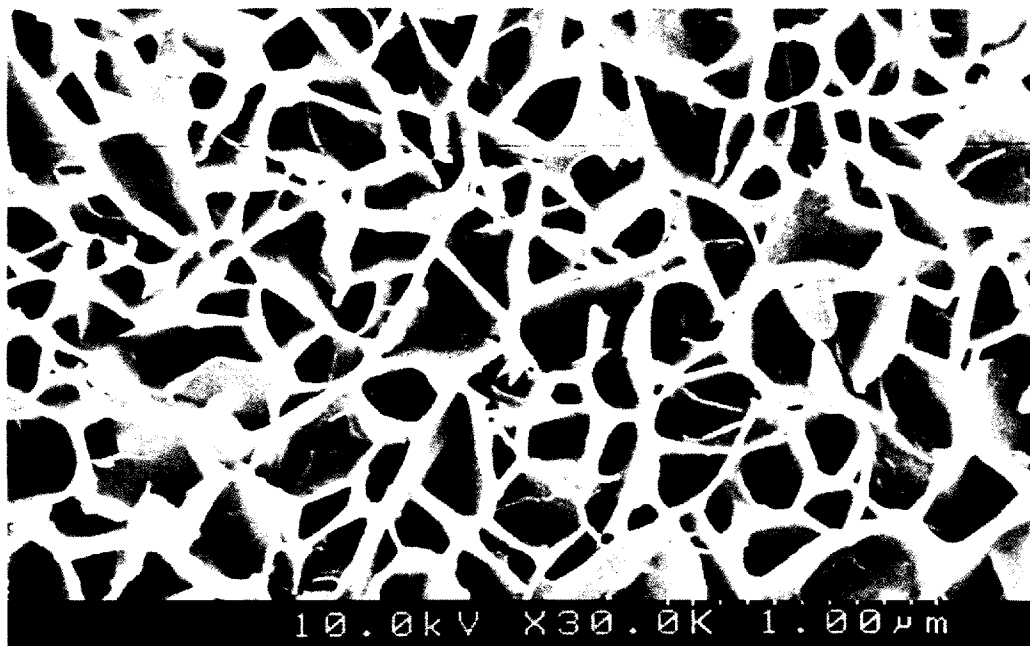
- [請求項7] 下記、第一工程よりなるアルミニウム系親水性部材の製造方法。
第一工程：アルミニウムもしくはその合金を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液で処理することにより、アルミニウムもしくはその合金の表層部の少なくとも一部に、網目状多孔質の細孔を形成する工程。
- [請求項8] 塩基性混合溶液を構成する混合溶媒の表面張力が、 $18\text{ mN/m} \sim 60\text{ mN/m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項7に記載のアルミニウム系親水性部材の製造方法。
- [請求項9] 塩基性混合溶液中の有機溶媒が、アルコール系、ニトリル系、ケトン系、エステル系、エーテル系、スルホキシド系、アミド系、グリコール系、芳香族系もしくは、含フッ素アルコール系の溶媒の少なくとも一種である請求項7または請求項8に記載のアルミニウム系親水性部材の製造方法。
- [請求項10] 塩基性混合溶液のpHが、 $9.0 \sim 13.5$ の範囲内にあることを特徴とする請求項7乃至請求項9のいずれか1項に記載のアルミニウム系親水性部材の製造方法。
- [請求項11] 第一工程で得られた網目状多孔質構造を有する親水性部材の多孔質構造部位を担体として、親水性の微粒子を担持固定せしめる第二工程を施すことを特徴とする請求項7乃至請求項10のいずれか1項に記載のアルミニウム系複合親水性部材の製造方法。
- [請求項12] 親水性の微粒子がコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、コロイド状のチタニア、ゼオライト、シリカゲル、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、タルク、珪藻土、バーミキュライト、ヒル石、弁柄、貝殻焼成カルシウムの微粒子、または、金、銀、白金、パラジウム、ルテニウム、銅、ニッケル、バナジウム、チタン、インジウム、スズ、タングステンのナノ金属粒子もしくはナノ金属コロイドよりなる群より選ばれる少なくとも一つである請求項11に記載のアルミニウム系複合親水性部材の製造方法。

- [請求項13] 第二工程において、親水性微粒子の質量が $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲内になるように担持させることを特徴とする請求項11または請求項12に記載のアルミニウム系複合親水性部材の製造方法。
- [請求項14] 請求項11乃至請求項13のいずれか1項に記載の製造方法により製造したアルミニウム系複合親水性部材。
- [請求項15] アルミニウムもしくはその合金を、水酸化リチウムを含む塩基と水と有機溶媒とを混合した塩基性混合溶液に親水性微粒子を混合してなる溶液または懸濁液で処理することにより、アルミニウムもしくはその合金の表層部の少なくとも一部に網目状多孔質構造体を担体として形成するとともに、当該担体に前記親水性微粒子を担持固定させることを特徴とするアルミニウム系親水性部材。
- [請求項16] 塩基性混合溶液を構成する混合溶媒の表面張力が、 $18 \text{ mN/m} \sim 60 \text{ mN/m}$ の範囲内であることを特徴とする請求項15に記載のアルミニウム系親水性部材。
- [請求項17] 塩基性混合溶液中の有機溶媒が、アルコール系、ニトリル系、ケトン系、エステル系、エーテル系、スルホキシド系、アミド系、グリコール系、芳香族系もしくは、含フッ素アルコール系の溶媒の少なくとも一種である請求項15または請求項16に記載のアルミニウム系親水性部材。
- [請求項18] 塩基性混合溶液のpHが、 $9.0 \sim 13.5$ の範囲内にあることを特徴とする請求項15乃至請求項17のいずれか1項に記載のアルミニウム系親水性部材。
- [請求項19] 網目状多孔質構造体が孔径 $5 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、深さ $0.05 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内にある細孔を含むことを特徴とする請求項15に記載のアルミニウム系親水性部材。
- [請求項20] 親水性微粒子がコロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、コロイド状のチタニア、ゼオライト、シリカゲル、シリカ、アルミナ、チタニア、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、タルク、珪藻土、バーミキュラ

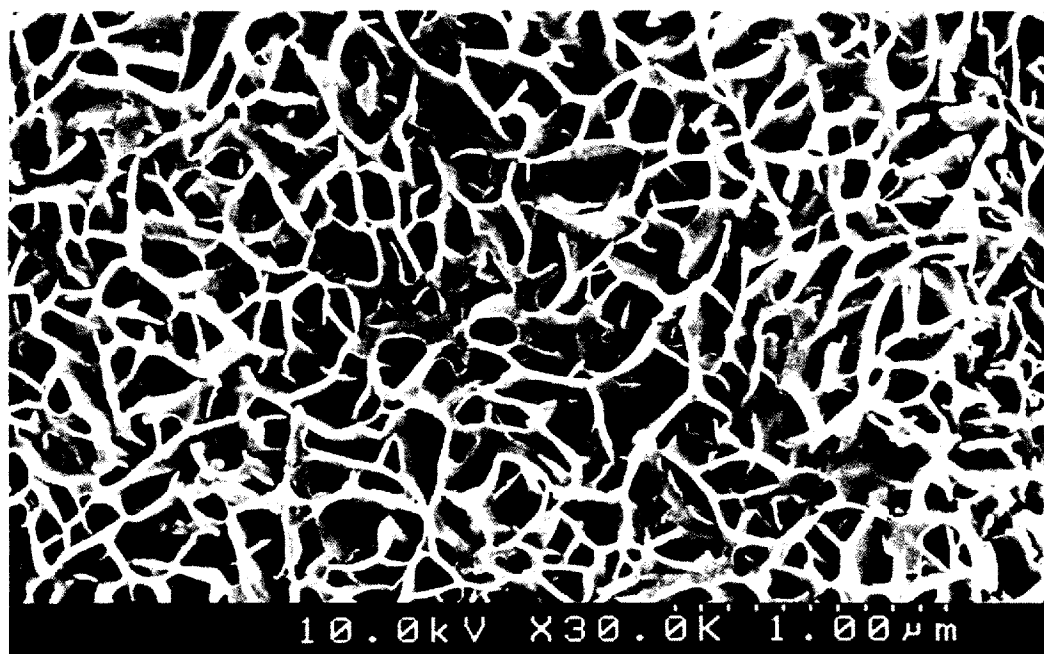
イト、ヒル石、弁柄、貝殻焼成カルシウムの微粒子、または、金、銀、白金、パラジウム、ルテニウム、銅、ニッケル、バナジウム、チタン、インジウム、スズ、タングステンのナノ金属粒子もしくはナノ金属コロイドよりなる群より選ばれる少なくとも一つである請求項 15 に記載のアルミニウム系親水性部材。

[請求項21] 親水性微粒子の質量が 0.1 g/m^2 の $\sim 20 \text{ g/m}^2$ の範囲内になるように担持させることを特徴とする請求項 15 に記載のアルミニウム系親水性部材。

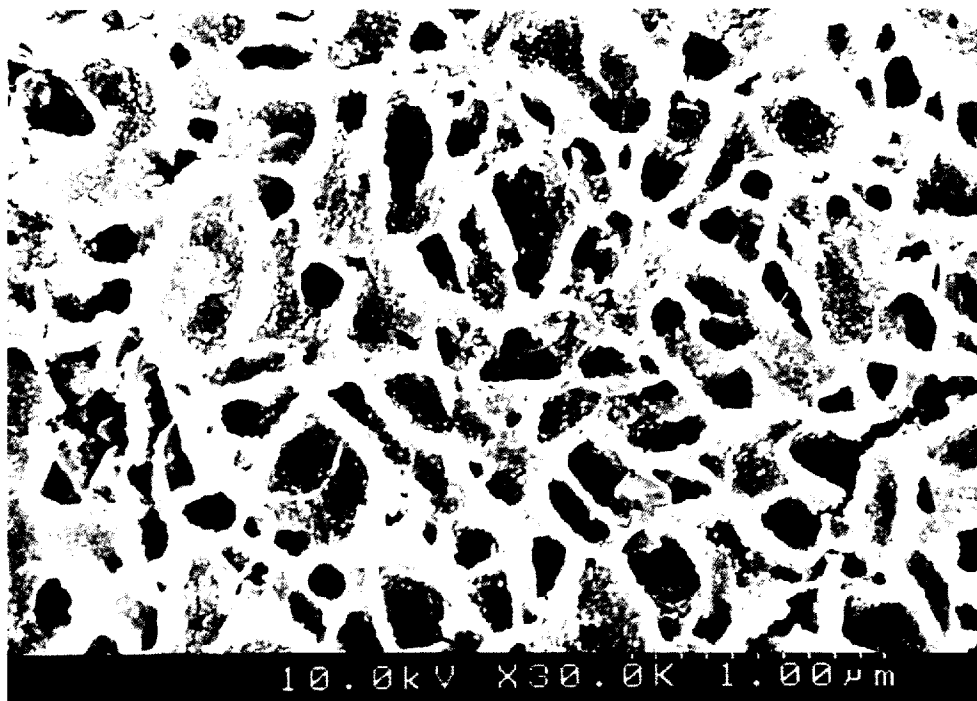
[図1]



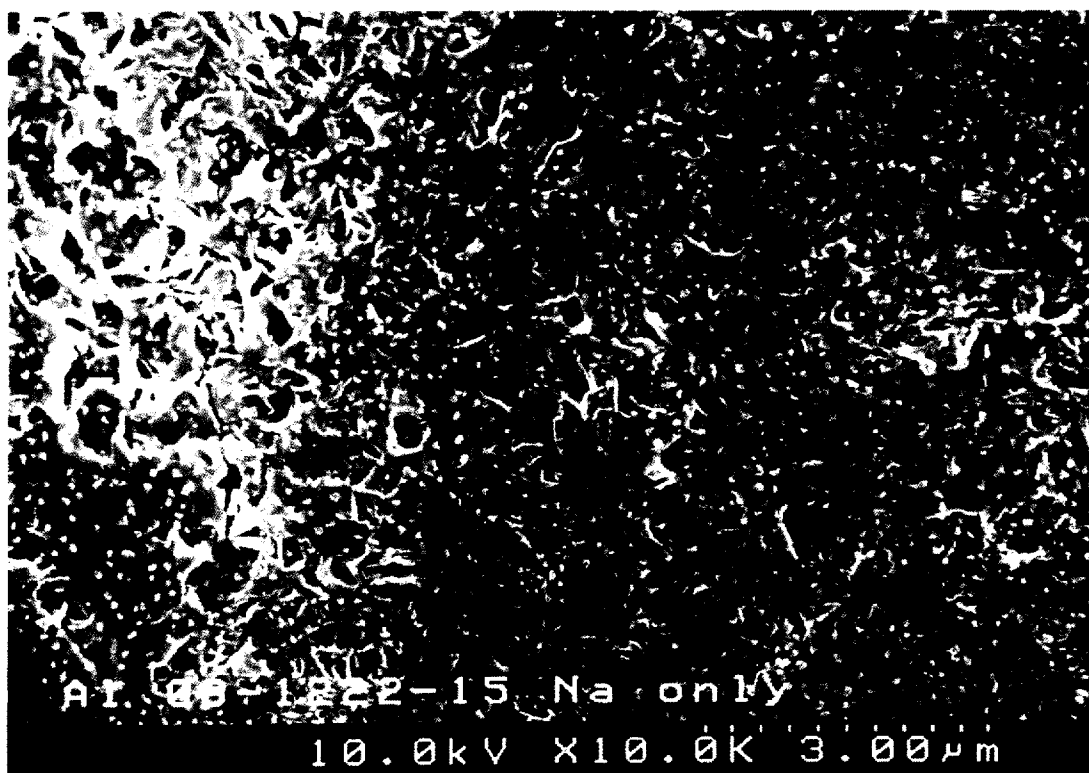
[図2]



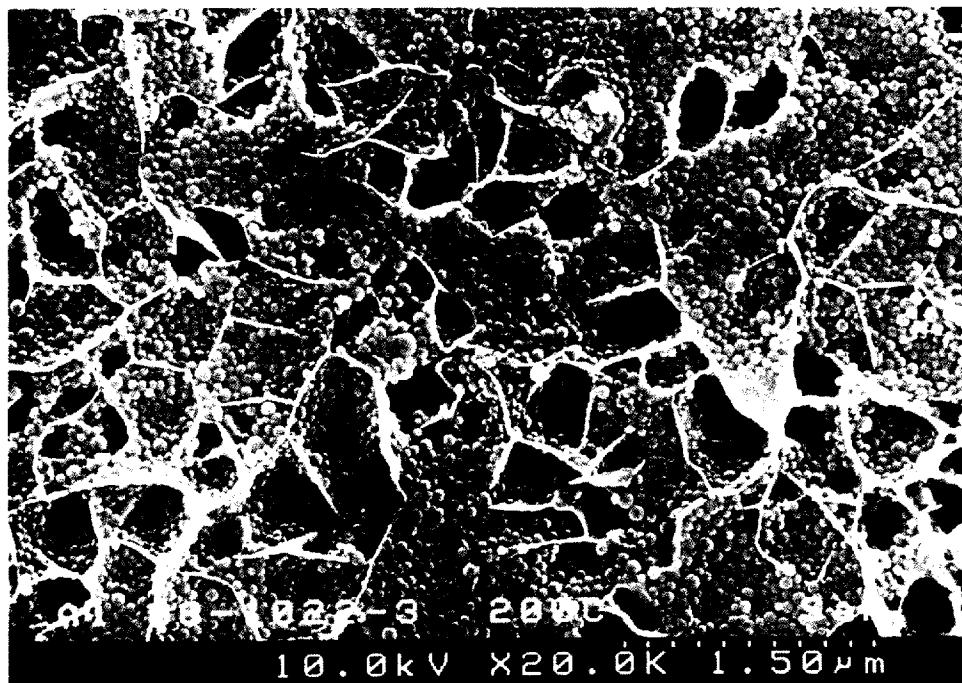
[図3]



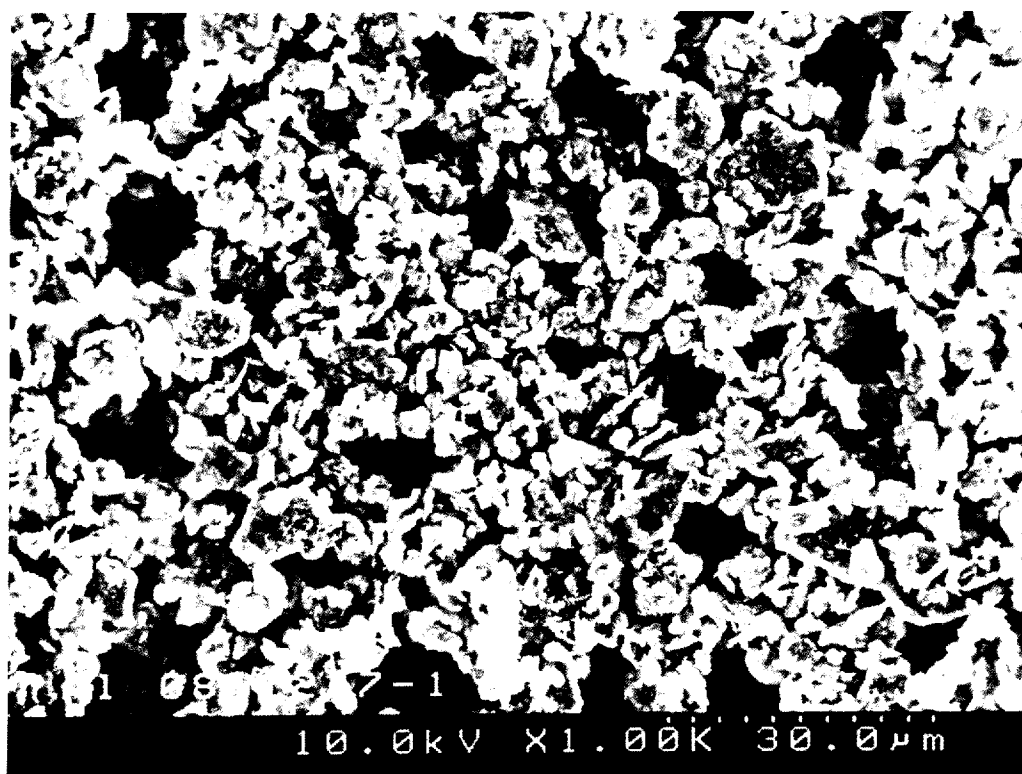
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C22/66(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C23F1/36(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)

C23C22/00-22/86, C23C24/00-28/00, C23F1/36

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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.
Y	JP 10-96599 A (Hitachi, Ltd.), 14 April 1998 (14.04.1998), claims 1, 9; paragraphs [0028], [0031] to [0043] & CN 1170125 A	1-5
Y	JP 49-106930 A (Honny Chemical Co., Ltd.), 11 October 1974 (11.10.1974), claims; page 1, column 2, line 17 to page 2, column 4, line 14 (Family: none)	1-21
Y	JP 2007-230088 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), paragraph [0046] (Family: none)	1-21



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

24 March, 2010 (24.03.10)

Date of mailing of the international search report

06 April, 2010 (06.04.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053315

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 10-501303 A (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization), 03 February 1998 (03.02.1998), page 13, line 28 to page 14, line 7 & JP 3963944 B & US 6022425 A & EP 769080 A & WO 1995/034693 A1 & DE 69518923 D & DE 69518923 T & AU PM621194 D & AU 2664995 A & CA 2192449 A & NO 965256 A & AU 683388 B & CZ 9603598 A & PL 317482 A & AT 196514 T & ES 2151069 T	1-21
Y	JP 10-281690 A (Hitachi, Ltd.), 23 October 1998 (23.10.1998), claims 1, 3, 4, 7; paragraphs [0021] to [0037] (Family: none)	1-21
Y	JP 62-272099 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 26 November 1987 (26.11.1987), claims 1, 5; page 3, upper right column, line 6 to lower left column, line 16 & US 4726886 A & EP 246578 A1 & DE 3716440 A & MX 169759 B & AU 7317787 A & CA 1306907 A	1-21

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C22/66(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C23F1/36(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. C23C22/00-22/86, C23C24/00-28/00, C23F1/36

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 請求項の番号
Y	JP 10-96599 A（株式会社日立製作所）1998.04.14, 請求項1, 9, 【0028】、【0031】－【0043】 & CN 1170125 A	1－5
Y	JP 49-106930 A（ハニー化成株式会社）1974.10.11, 特許請求の範囲, 第1頁第2欄第17行－第2頁第4欄第14行（ファミリーなし）	1－21
Y	JP 2007-230088 A（住友金属工業株式会社）2007.09.13, 【0046】（ファミリーなし）	1－21

☒ 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 4 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 4 . 2 0 1 0

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）

伊藤 寿美

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4 E

4 1 4 3

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 10-501303 A (コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・ インダストリアル・リサーチ・オーガナイゼーション) 1998.02.03, 第13頁第28行―第14頁第7行 & JP 3963944 B & US 6022425 A & EP 769080 A & WO 1995/034693 A1 & DE 69518923 D & DE 69518923 T & AU PM621194 D & AU 2664995 A & CA 2192449 A & NO 965256 A & AU 683388 B & CZ 9603598 A & PL 317482 A & AT 196514 T & ES 2151069 T	1-21
Y	JP 10-281690 A (株式会社日立製作所) 1998.10.23, 請求項1, 3, 4, 7, 【0021】―【0037】 (ファミリーなし)	1-21
Y	JP 62-272099 A (日本パーカライジング株式会社) 1987.11.26, 特 許請求の範囲1, 5, 第3頁右上欄第6行―左下欄第16行 & US 4726886 A & EP 246578 A1 & DE 3716440 A & MX 169759 B & AU 7317787 A & CA 1306907 A	1-21