

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年9月27日 (27.09.2007)

PCT

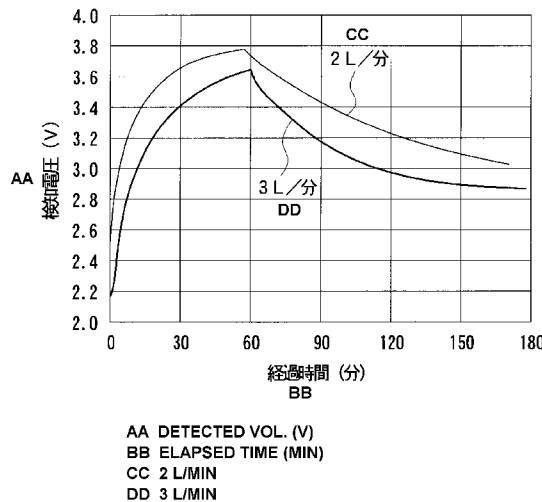
(10) 国際公開番号
WO 2007/108512 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 24/06 (2006.01) C04B 41/51 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) C04B 41/88 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055907
- (22) 国際出願日: 2007年3月22日 (22.03.2007)
- (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2006-078011 2006年3月22日 (22.03.2006) JP
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 角 毅 一 郎 (SUMI, Kiichirou) [JP/JP]; 〒3620808 埼玉県北足立郡伊奈町大字小針新宿789番 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 榎本 一郎 (ENOMOTO, Ichiro); 〒8020001 福岡県北九州市小倉北区浅野1丁目2番39号 小倉興産14号館405号 Fukuoka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING METAL COATING MATERIAL AND METAL COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 金属コーティング材の製造方法及び金属コーティング材



(57) Abstract: A process for producing a metal coating material through coating of a surface of base material with a metal, in which during production there is no danger of metal powder scattering or ignition, and in which any cumbersome operation, such as firing at high temperature, is not required to thereby ensure high productivity, and in which a coating material excelling in functions, such as ornamental effect and catalytic action, can be obtained. There is provided a process for producing a metal coating material, comprising carrying out mechanical alloying of a metal powder and a base material of any of ceramic, mineral, metal, synthetic resin and mixture thereof to thereby cause the metal powder to form a metal layer covering the surface of the base material.

(57) 要約: 基材の表面を金属でコーティングする金属コーティング材の製造方法に関し、製造時に金属粉が飛散したり発火したりするおそれなく、高温で焼成する等の煩雑な工程も要さず生産性に優れ、さらに装飾性や触媒作用等の機能性に優れる金属コーティング材の製造方法を提供することを目的とする。本発明の金属コーティング材の製造方法は、セラミック製、鉱物製、金属製、合成樹脂製、又はこれ

[続葉有]

WO 2007/108512 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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

金属コーティング材の製造方法及び金属コーティング材

技術分野

[0001] 本発明は、基材の表面を金属でコーティングする金属コーティング材の製造方法及び金属コーティング材に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、 TiO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 Fe_2O_3 等の金属酸化物が、光触媒材料として、水や空気の浄化、殺菌、消臭、防汚等の用途に広く使用されている。このような光触媒材料は通常、粉末状のものが用いられている。

しかしながら、粉末状のものは飛散し易く、また凝集して分散し難い等、取り扱いや回収が難しい等の欠点があるため、光触媒材料を基材に固定化する技術が開発されてきた。また、光触媒材料を基材の表面にコーティングする技術も開発されてきた。

このような従来技術として、(特許文献1)や(特許文献2)には「金属又はセラミック等の基材の表面に、チタン又はチタン合金からなる粉体を噴射して、基材の表面に酸化チタンの被膜を形成してなる光触媒コーティング組成物」が開示されている。

(特許文献3)には「チタンのアルコキシドを用いたコーティング液を、基材の表面にスピンコーティング法等の手段で塗布し、塗膜を乾燥した後、 $500\sim 700^\circ\text{C}$ で焼成して光触媒膜を製造する方法」が開示されている。

特許文献1:特開2000-61314号公報

特許文献2:特開2004-344687号公報

特許文献3:特開2000-271491号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら上記従来技術においては、以下のような課題を有していた。

(1) (特許文献1)や(特許文献2)の開示の技術は、チタン又はチタン合金の粉体を基材の表面に噴射することにより、チタン又はチタン合金の粉体が基材の表面に溶

融付着され、さらに溶融付着した被膜の最表面が酸化して酸化チタン被膜が形成されるものであるが、チタン又はチタン合金の粉体は高温下で発炎し易く、甚だしい場合は爆発のおそれがあるという課題を有していた。さらに、噴射された粉体が基材だけでなく、噴射装置や基材が配置されたチャンバー等の内部に付着するため効率が悪く、また清掃作業に多大な労力を要し生産性に欠けるという課題を有していた。

(2) 噴射粉体は直径が9mm程度のノズルから基材に噴射され、噴射粉体が噴射された基材の表面に局所的に酸化チタン被膜が形成されるので、基材の全面に酸化チタン被膜を形成する場合にはノズルや基材を走査する必要があり、生産性に欠けるという課題を有していた。

(3) (特許文献3)に開示の技術は、基材の表面にコーティング液を塗布して塗膜を形成する工程、塗膜を乾燥する工程、500～700℃で焼成する工程等、種々の工程が必要なため、煩雑であるとともに生産性に欠けるという課題を有していた。

(4) 基材及び塗膜を500～700℃で焼成したときに、基材が熱で変質することがあり品質の安定性に欠けるという課題を有していた。

[0004] 本発明は上記従来課題を解決するもので、製造時に金属粉が飛散したり発火したりするおそれがなく、高温で焼成する等の煩雑な工程も要さず生産性に優れる金属コーティング材の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、装飾性や触媒作用等の機能性に優れるとともに取扱性に優れる金属コーティング材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] 上記従来課題を解決するために本発明の金属コーティング材の製造方法及び金属コーティング材は、以下の構成を有している。

本発明の請求項1に記載の金属コーティング材の製造方法は、セラミック製、鉍物製、金属製、合成樹脂製、又はこれらの混合材のいずれかで形成された基材と金属粉をメカニカルアロイングすることにより、前記金属粉によって前記基材の表面を被覆した金属層を形成する構成を有している。

この構成により、以下のような作用が得られる。

(1) 金属層は、高エネルギーミル等に基材と金属粉を入れて機械的処理を行うメカニ

カルアロイング法によって得られるので、製造時に金属粉の発火や爆発等のおそれがなく、さらに高温で焼成する等の煩雑な工程を要さないため生産性に優れる。

(2)また、基材の表面積を考慮し、基材と金属粉との量比を調整して高エネルギーミル等に仕込めば金属コーティング材を得ることができるので、製造時に金属粉が飛散する等の無駄が生じ難く、また基材と金属粉に与えるエネルギー量を調整することによって容易に金属層の厚さ等を制御でき、さらに化学量論比以外の組成や種々の金属層が形成できるため自在性に優れる。

(3)基材の表面を金属層で被覆することにより、金属層による装飾作用や触媒作用等を発現するとともに取扱性に優れる金属コーティング材を製造できる。

(4)基材と金属粉をメカニカルアロイングすることにより、金属粉が粉碎され微細化されて基材の表面で圧縮されて膜状や微細粒状の金属層が形成されるため、金属層による装飾性や触媒作用等の機能性を高めることができる。

[0006] ここで、金属コーティング材は、金属粉の延展性を利用したメカニカルアロイング法により製造する。メカニカルアロイング法では、基材と金属粉を高エネルギーミル等で機械的に攪拌し、金属粉が基材と基材の間や基材とミル容器内壁等との間で粉碎され圧縮され錬り合わされることにより、金属粉の延展が進行し、固相反応によって基材の表面が金属層で被覆される。なお、機械的エネルギーを与える手段としては、振動ミル、遊星粉碎機(プラネタリミル)、アトライタ等の媒体攪拌型粉碎機、ブラスト装置、ジェット粉碎機等を用いることができる。

遊星粉碎機で金属コーティング材を製造する場合、自転が400rpm以上で、かつ、公転が200rpm以上であることが好ましい。また、回転時間は30秒以上が好ましい。基材と金属粉に高エネルギーを与えるためである。

[0007] 基材としては、セラミック製、鋳物製、金属製、合成樹脂製、又はこれらの混合材で、球状、多面体状、塊状、板状等に形成されたものが用いられる。球状、多面体状、塊状に形成された基材の場合は、金属粉と基材とを高エネルギーミル等に入れて機械的処理を行うことで、基材の表面に金属層を形成することができる。基材が板状の場合は、金属粉と基材の他に、ボールやロッド等の媒体も高エネルギーミル等に入れて機械的処理を行うことにより、媒体と基材によって金属粉を延展し、基材の表面

に金属層を形成することができる。

- [0008] セラミック製の基材としては、アルミナ、炭化珪素、窒化ケイ素、ジルコニア等で形成されたものを用いることができる。セラミックスは表面に開気孔を有しているので、金属層が開気孔内にめり込むため金属層の密着強度を高めることができる。また、ジルコニア等の遠赤外線放射効果を有するセラミックスを用いた場合、基材からの遠赤外線放射効果を期待できる。
- [0009] 鉱物製の基材としては、モザナイト等の放射性鉱物や、ヘマタイト、角閃岩、安山岩等で形成されたものを用いることができる。人工鉱物も用いることができる。鉱物は表面に微細な凹凸を有しているので、金属層が凹凸にめり込むため金属層の密着強度を高めることができる。また、放射性鉱物や遠赤外線放射効果を有する鉱物を用いることで、放射性物質による鎮痛効果や遠赤外線放射効果を期待できる。なお、緑石ゼオライト等の脆い鉱物は、メカニカルアロイングの際に碎け易いため好ましくない。
- [0010] 金属製の基材としては、廉価な汎用金属、例えば、鉄、アルミニウム、スズ、銅、ヘマタイト等で形成されたものを用いることができる。また、チタンや貴金属である金、白金等で形成されたものも用いることができる。金属層が基材と金属間化合物や固溶体を形成し合金状になるため、金属層の密着強度を高めることができる。
- [0011] 合成樹脂製の基材としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ABS樹脂、アクリル樹脂、ポリアセタール、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル等の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を用いることができる。また、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート等のエンジニアリング樹脂や、ポリサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリアミドイミド等の特殊エンジニアリング樹脂(スーパーエンブラ)等で形成されたものを用いることができる。メカニカルアロイングの際に熔融し難いからである。特に、エンジニアリング樹脂や特殊エンジニアリング樹脂(スーパーエンブラ)で形成されたものが好適に用いられる。耐熱性に優れ、メカニカルアロイングの際に熔融や変質し難いからである。合成樹脂は、金属粉とのメカニカルアロイングにより表面に微細な傷や凹凸が形成され、その傷や凹凸に金属層がめり込むため、金属層の密着強度を高めることができ、また軽量化を図ることができる。

[0012] 基材の粒径や長径としては、機械的エネルギーを与えることができれば、平均が0.3mm程度の微細なものから長尺状のものまで適宜選択できるが、平均が0.3～30mmのものが好適に用いられる。基材の比表面積を大きくできるからである。

また、金属粉の粒径としては、平均がサブミクロンから3mm好ましくは1 μ m～3mmのものであって、基材の粒径や長径よりも細かなものが好適に用いられる。メカニカルアロイング法において、金属粉を基材と基材の間や媒体と基材との間に挟み込んで、金属粉を粉砕することができ、さらに圧縮させて基材の表面に金属層を形成するためである。

[0013] 高エネルギーミル等の容器内に、基材と金属粉とを投入しメカニカルアロイングを行った後、さらに別の種類の金属粉を投入し再びメカニカルアロイングを行うことで、複数種の金属粉で合金状や積層状の金属層を形成することもできる。これにより、金属粉の種類にもよるが、金属層の光沢を増すことができたり、金属層に金属間化合物を形成して触媒機能等の新たな機能を発現させたりすることができる。

また、複数種の金属粉を基材とともに高エネルギーミル等の容器内に入れてメカニカルアロイングを行うことにより、合金状になった複数種の金属粉で構成された金属層を有する金属コーティング材を製造することができる。また、複数種の基材と1乃至複数種の金属粉を高エネルギーミル等の容器内に入れてメカニカルアロイングを行うことにより、多種多様な基材と金属層を組み合わせた金属コーティング材を一度に製造することもできる。

[0014] 本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の金属コーティング材の製造方法であって、前記金属粉が、スズ、銀、銅、金、白金、ルテニウム、パラジウム、イリジウムの中の1種又は複数種の元素を含有した構成を有している。

この構成により、請求項1で得られる作用に加え、以下のような作用が得られる。

(1) 金属粉がスズ、銀、銅、金、白金、ルテニウム、パラジウム、イリジウムの中の1種又は複数種の元素を含有しているので、金属層の光沢が良く装飾性に優れるとともに、メカニカルアロイングにより微細化・圧縮されて基材の表面に膜状や微細粒状に固定化された金属層の作用による高い触媒作用や除菌作用等を発現させることができる。

(2) 金属粉の融点が1800℃以下のため、メカニカルアロイング法によって容易に基材の表面に金属層を形成することができる。

[0015] 本発明の請求項3に記載の発明は、請求項1又は2に記載の金属コーティング材の製造方法であって、前記金属粉が、チタン元素を含有した構成を有している。

この構成により、請求項1又は2で得られる作用に加え、以下のような作用が得られる。

(1) 金属粉がチタン元素を含有しているので、遠赤外線放射効果を期待することができる。また、形成された金属層が酸化されるとチタン酸化物が形成されるため、光触媒機能を発現する金属コーティング材を製造できる。このようにして得られた金属コーティング材は、暗所下や可視光下でも効果を発揮することがわかった。この金属コーティング材によって、水や空気の浄化、除菌、消臭、防汚、食品の鮮度保持や食用油の劣化防止、液体燃料やガス燃料使用量の削減を行うことができる。また、水に接触させることで、植物の育成に適した水に改質させることができる。また、揚げ物用の油脂に浸漬することで揚げ物食品が包含する油脂量を減少させることができる。また、浸漬させた水を利用することで、金属配管内に生じた赤錆を黒変させる防錆効果や、農薬の毒性軽減等を図ることもできる。

[0016] ここで、チタン元素を含有する金属粉としては、JIS1種～4種等の純チタン製、Ti-3Al-2.5V、Ti-6Al-4V、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al等のチタン合金製が用いられる。

[0017] メカニカルアロイングを行う高エネルギーミル等の容器内を、酸素比率の多い雰囲気や酸化促進剤を混合することによって、金属層の酸素量を増加させ、金属層の光触媒機能を向上させることができる。また、容器内を不活性ガス雰囲気や窒素雰囲気にすることによって、金属層の酸素量を減少させ、金属光沢を増すこともできる。

[0018] 本発明の請求項4に記載の発明は、請求項1乃至3の内いずれか1に記載の金属コーティング材の製造方法であって、前記金属粉に酸化チタン粉末が添加された構成を有している。

この構成により、請求項1乃至3の内いずれか1で得られる作用に加え、以下のような作用が得られる。

(1) 金属層に酸化チタン粉末を担持させて、光触媒機能を高めることができるとともに、酸化チタン粉末の担体が金属層であって有機物ではないため、酸化チタン粉末の光触媒機能によって分解されることがなく、酸化チタン粉末を永続的に担持することができ耐久性に優れる。

[0019] ここで、酸化チタン粉末としては、結晶形がアナターゼ、ルチル、ブッカイトの粉末を用いることができる。また、酸化チタンを酸化珪素、アパタイト等の他の化合物と複合化させた粉末も用いることができる。複合化することにより酸化チタン粉末に他の機能を発現させることができる。

また、酸化チタン粉末に加え、天然ゼオライトや人工ゼオライト等の鉱物粉も添加することができる。ゼオライト等を担持させることで、鉱物粉が有機物等を一度吸着し、次いでそれに接触した酸化チタン粉末で有機物等を分解することができるため光触媒機能を高めることができる。

[0020] 酸化チタン粉末は、金属粉100重量部に対して1～100重量部好ましくは10～30重量部の割合で添加するのが好適である。10重量部より少なくなるにつれ酸化チタン粉末による光触媒作用の発現が乏しくなる傾向がみられ、30重量部より多くなるにつれ金属層による酸化チタン粉末の担持力が低下する傾向がみられるため、いずれも好ましくない。

[0021] 本発明の請求項5に記載の金属コーティング材は、請求項1乃至4の内いずれか1に記載の金属コーティング材の製造方法により製造した構成を有している。

この構成により、以下のような作用が得られる。

(1) 基材の表面が金属粉で形成された金属層で被覆されているので、金属層による装飾作用や触媒作用等を発現するとともに取扱性に優れる。

(2) 金属粉が粉砕され基材の表面で圧縮された膜状や微細粒状の金属層を有しているため、金属層による装飾性や触媒作用等の機能性に優れる。

発明の効果

[0022] 以上のように、本発明の金属コーティング材の製造方法及び金属コーティング材によれば、以下のような有利な効果が得られる。

請求項1に記載の発明によれば、

(1) 金属層は、高エネルギーミル等に基材と金属粉を入れて機械的処理を行うメカニカルアロイング法によって得られるので、製造時に金属粉の発火や爆発等のおそれがなく、さらに高温で焼成する等の煩雑な工程を要さないため生産性に優れた金属コーティング材の製造方法を提供できる。

(2) 基材の表面積を考慮し、基材と金属粉との量比を調整して高エネルギーミル等に仕込めば金属コーティング材を得ることができるので、製造時に金属粉が飛散する等の無駄が生じ難く、また基材と金属粉に与えるエネルギー量を調整することによって容易に金属層の厚さ等を制御でき、さらに化学量論比以外の組成や種々の金属層が形成できるため自在性に優れた金属コーティング材の製造方法を提供できる。

(3) 基材の表面を金属層で被覆することにより、金属層による装飾作用や触媒作用等を発現するとともに取扱性に優れる金属コーティング材を製造できる金属コーティング材の製造方法を提供できる。

(4) 基材と金属粉をメカニカルアロイングすることにより、金属粉が粉砕され微細化されて基材の表面で圧縮されて膜状や微細粒状の金属層が形成されるため、金属層による触媒作用等の機能を高めることができる金属コーティング材の製造方法を提供できる。

[0023] 請求項2に記載の発明によれば、請求項1の効果に加え、

(1) 金属層の光沢が良く装飾性に優れるとともに、メカニカルアロイングにより微細化されて基材の表面に膜状や微細粒状に固定化された金属粉の作用による高い触媒作用や除菌作用等を発現させることができる金属コーティング材の製造方法を提供できる。

(2) 金属粉の融点が1800℃以下のため、メカニカルアロイング法によって容易に基材の表面に金属層を形成することができる金属コーティング材の製造方法を提供できる。

[0024] 請求項3に記載の発明によれば、請求項1又は2の効果に加え、

(1) 金属粉がチタン元素を含有しているので、形成された金属層が酸化されるとチタン酸化物が形成されるため、光触媒機能を発現し、水や空気の浄化、除菌、消臭、防汚、食品の鮮度保持や食用油の劣化防止、液体燃料やガス燃料使用量の削減、

植物の育成に適した水への改質剤、揚げ物用の油脂に浸漬することで揚げ物食品が包含する油脂量を減少させる、浸漬させた水を利用することで金属配管内に生じた赤錆を黒変させる防錆効果、農薬の毒性軽減等を図る等の種々の機能を発現する金属コーティング材の製造方法を提供できる。

[0025] 請求項4に記載の発明によれば、請求項1乃至3の内いずれか1の効果に加え、(1)金属層に酸化チタン粉末を担持させて、光触媒機能を高めることができるとともに、酸化チタン粉末の担体が金属層であって有機物ではないため、酸化チタン粉末の光触媒機能によって分解されることがなく、酸化チタン粉末を永続的に担持することができ耐久性に優れた金属コーティング材の製造方法を提供できる。

[0026] 請求項5に記載の発明によれば、(1)基材の表面が金属粉で形成された金属層で被覆されているので、金属層による装飾作用や触媒作用等を発現するとともに取扱性に優れた金属コーティング材を提供できる。
(2)金属粉が粉砕され基材の表面で圧縮された膜状や微細粒状の金属層を有しているため、金属層による装飾性や触媒作用等の機能性に優れた金属コーティング材を提供できる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]密閉容器内のホルムアルデヒド濃度の推移を示す図

[図2]金属コーティング材の浸漬10分後の水道水の酸化還元電位に対する経過時間毎の酸化還元電位の変化率を示す図

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

平均粒径8mmのアルミナ製の球状の基材125gと、金属粉として粒径が50～100 μ m (純度99%)の銀粉2gと、粒径が50～100 μ mの二酸化チタン粉末2gをチタン製の遊星ミル容器に投入し、容器を公転500rpm、自転1250rpmで5分間遊星運動させてメカニカルアロイングを行った。基材を遊星ミル容器から取り出した後、水道

水に浸漬して洗浄した。顕微鏡で観察したところ、 $1\ \mu\text{m}$ 以下に微細化された銀粉と二酸化チタン粉末が基材の表面に固定化されていることが確認された。以上のことから、実施例1で得られたものは、銀と二酸化チタン粉末を含有する金属層が形成された金属コーティング材であることがわかった。

[0029] (試験例1)

実施例1の金属コーティング材を使って、脱臭効果の確認試験を行った。

実施例1の金属コーティング材100gを、容積が96Lの密閉容器内に収容した後、密閉容器内の空気をヒータで 150°C に加熱した。次に、密閉容器内にホルムアルデヒドを注射器で $20\ \mu\text{L}$ 注入し、同時に、ガスセンサで密閉容器内のホルムアルデヒド濃度の検知を開始した。ホルムアルデヒドを注入してから60分経過した後、密閉容器内に予め配置した送風機で密閉容器内の空気の循環を開始した。ホルムアルデヒド濃度の検知は、ホルムアルデヒドを注入してから170分経過するまで行った。なお、ホルムアルデヒド濃度の検知は、密閉容器内の空気を $2\text{L}/\text{分}$ の流量で循環させた場合、 $3\text{L}/\text{分}$ の流量で循環させた場合の各々について行った。また、この実験の間、密閉容器は暗所下に置いた。

図1は密閉容器内のホルムアルデヒド濃度の推移を示す図である。なお、ホルムアルデヒド濃度は、濃度に対応したガスセンサの検知電圧(V)によって示した。検知電圧が減少することは、密閉容器内のホルムアルデヒド濃度が小さくなることを示している。

図1から、測定開始から60分までは検知電圧が上昇していることから、ホルムアルデヒド濃度が次第に高まっていることがわかる。これは、注入されたホルムアルデヒドが密閉容器内に拡散していくことを示している。60分経過後、密閉容器内の空気の循環を開始し、密閉容器内の空気を金属コーティング材に接触させると、検知電圧が減少し始めることから、ホルムアルデヒド濃度が低下していることがわかる。そして、流量 $3\text{L}/\text{分}$ の場合の検知電圧の減少量(経過時間60~120分)は 0.68V であり、流量 $2\text{L}/\text{分}$ の場合の検知電圧の減少量(経過時間60~120分)は 0.56V であることから、流量の大きな方がホルムアルデヒド濃度の減少量が大きいことがわかる。流量が大きいということは、金属コーティング材に接触した空気の総体積が大きいことを

意味しているので、この実験から、金属コーティング材は、接触したホルムアルデヒドを分解し、脱臭効果に優れることが明らかである。

[0030] (実施例2)

平均粒径8mmのアルミナ製の球状の基材125gと、金属粉として粒径が50~100 μm (純度99%)のチタン粉2gと、をチタン製の遊星ミル容器に投入し、容器を公転500rpm、自転1250rpmで5分間遊星運動させてメカニカルアロイングを行った。基材を遊星ミル容器から取り出した後、水道水に浸漬して洗浄した。顕微鏡で観察したところ、チタンが基材の表面に膜状に付着していることが確認された。以上のことから、実施例2で得られたものは、チタンの金属層が形成された金属コーティング材であることがわかった。

[0031] (試験例2)

実施例2の金属コーティング材を使って、食用油の劣化防止効果を確認した。

市販のサラダ油1Lに、実施例2の金属コーティング材50gを浸漬し、180°Cで8時間加熱した後の酸価度を測定した。酸価度は、フェノールフタレインを指示薬として水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定して求めた。比較のために、金属コーティング材を浸漬せずに同じ条件で加熱したサラダ油、加熱前のサラダ油の酸価度も測定した。

その結果、加熱前のサラダ油の酸価度は0.05、金属コーティング材を浸漬せずに加熱したサラダ油の酸価度は0.08であったのに対し、実施例2の金属コーティング材を浸漬して加熱したサラダ油の酸価度は0.06であった。

この実験から、本実施例に係る金属コーティング材によれば、サラダ油の酸価度を低く抑えることができ、油の酸化(腐敗)を低減し油を長寿命化できることが確認された。

[0032] また、営業中の弁当店に協力を依頼し、サラダ油槽(18L)に実施例2の金属コーティング材を1kg浸漬して、通常の営業時と同数の揚げ物を揚げてもらったときのサラダ油の酸価度を1日1回測定した。酸価度は、フェノールフタレインを指示薬として水酸化カリウムのエタノール溶液で滴定して求めた。比較のために、金属コーティング材を浸漬せずに揚げ物を行った通常の営業時の油の酸価度も測定した。

この結果、金属コーティング材を浸漬せずに揚げ物を揚げた油は、8日目で酸価度が3を超えた。一般に弁当店等では、酸価度が3を超えると油を新しいものと交換するのであるが、金属コーティング材を浸漬して揚げ物を揚げた油では、14日を過ぎても酸価度が2以下であった。

以上のように、本実施例の金属コーティング材を用いることにより、サラダ油の劣化を防止できることが明らかになった。潤滑油、絶縁油等の化石燃料加工品についても、同様に劣化防止できることが期待される。

[0033] (実施例3)

平均粒径8mmのステンレス製の球状の基材300個程度と、金属粉として平均粒径 $100\mu\text{m}$ (純度99%)のチタン粉1gと、を遊星ミル容器に投入し、容器を公転500rpm、自転1250rpmで5分間遊星運動させてメカニカルアロイングを行った。基材を遊星ミル容器から取り出した後、水道水に浸漬して洗浄した。顕微鏡で観察したところ、チタンの膜状の金属層が基材の表面に形成されていることが確認された。

以上のことから、実施例3で得られたものは、チタンの金属層が形成された金属コーティング材であることがわかった。

(比較例1)

平均粒径8mmのステンレス製の基材をブラスト処理の噴射圧力で吹き飛ばされないように並べて保持した後、純チタン(純度99.5%)の噴射粉体(平均粒径 $80\mu\text{m}$)を圧力0.59MPaで直径9mmのノズルから噴射し、基材の表面にチタンをコーティングした。なお、ノズルから基材までの距離は200mmであった。噴射可能な基材面のコーティングが終わったら、影になっていた基材面が見えるように基材を並べかえて保持した後、同様にしてコーティングした。これを何度か繰り返すことによって、比較例1の金属コーティング材を得た。

[0034] (試験例3)

実施例及び比較例の金属コーティング材を使って、水道水の酸化還元電位の低下効果を確認した。

容器に埼玉県上尾市の水道水を100mL汲み取った後、屋内の暗所で、各々の容器内の水道水に実施例2及び3、比較例1の金属コーティング材を各々70gずつ浸

漬して静置した。金属コーティング材を浸漬して10分経過後から10分毎に水道水の酸化還元電位(ORP)を酸化還元電位計(ORP-203)で測定した。酸化還元電位計の測定電極は、浸漬した金属コーティング材の上面と水面との中間点に保持した。金属コーティング材を浸漬後60分経過したときに、容器内の水道水を注射器で吸入し、再び吐き出すことにより攪拌した。

図2は実施例2及び3、比較例1の金属コーティング材を浸漬した水道水、ブランク(金属コーティング材を浸漬していない水道水)について、金属コーティング材の浸漬10分後の酸化還元電位に対する経過時間毎の酸化還元電位の変化率を示す図である。

図2によれば、実施例2及び3の金属コーティング材を水道水に浸漬することによって、比較例1の金属コーティング材を水道水に浸漬した場合より、酸化還元電位を低下せられることが明らかである。これにより、本実施例に係る金属コーティング材は、物質の酸化や腐敗の抑制に効果を発揮することが確認された。

本実施例の金属コーティング材の酸化還元電位の低下効果が、比較例1の金属コーティング材より優れており高い還元力を有している理由は明らかではないが、メカニカルアロイング法によって微細化された金属粉が圧縮されて金属層を構成していることと関係があるのではないかとと思われる。

なお、実施例1の金属コーティング材を浸漬した水道水について、直射日光の下で酸化還元電位を測定したところ、図2に示すよりも、酸化還元電位をさらに大きく低下せられることがわかった。この結果から、本実施例に係る金属コーティング材は、暗所下での還元作用だけでなく、直射日光下での還元作用も発揮することが確認された。

[0035] (試験例4)

試験例4では、河川水の水質浄化試験について説明する。

3Lの河川水と約4cmの大きさの金魚1匹を入れた水槽を二つ用意し、一方の水槽にだけ実施例2の金属コーティング材50gを浸漬した。二つの水槽に金魚の餌を1日1回同量ずつ与え、水槽内の掃除は一切行わずに室内に21日間放置した後、二つの水槽内の水質検査を行った。

表1は水質検査の結果である。なお、表1において、金属コーティング材を浸漬したものは「浸漬」と表記し、金属コーティング材を浸漬していないものは「ブランク」と表記した。

[0036] [表1]

	浸漬	ブランク
硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素 (mg/L)	0.08	1.75
塩素イオン (mg/L)	31.8	37.4
過マンガン酸カリウム消費量 (mg/L)	32.2	193.4
一般細菌数 (個/1mL)	5400	244000

[0037] 表1から明らかなように、本実施例に係る金属コーティング材を浸漬した水槽は、水中の窒素や有機物濃度が低く、さらに一般細菌数も少ないため、本実施例に係る金属コーティング材は水質浄化作用に優れることが明らかである。

[0038] (実施例4)

平均粒径5mmのアルミナ製の球状の基材125gと、金属粉として粒径が50～100 μ m (純度99%)のスズ粉2gと、粒径が50～100 μ mの二酸化チタン粉末1gをチタン製の遊星ミル容器に投入し、容器を公転500rpm、自転1250rpmで5分間遊星運動させてメカニカルアロイングを行った。基材を遊星ミル容器から取り出した後、水道水に浸漬して洗浄した。顕微鏡で観察したところ、1 μ m以下に微細化されたスズ粉と二酸化チタン粉末が基材の表面に固定化されていることが確認された。

以上のことから、実施例4で得られたものは、スズと二酸化チタン粉末を含有する金属層が形成された金属コーティング材であることがわかった。

[0039] (試験例5)

実施例4の金属コーティング材を用いて、液体燃料の削減効果の確認試験を行った。

実施例4の金属コーティング材1kgを自動車のガソリタンクに入れてガソリンに浸漬し、走行時のガソリンの消費量を測定する燃費テストを行った。測定に用いた自動車は、スズキアルト(初年度登録:平成12年11月27日、型式GF-HA12S、原動機型式F6A)であった。なお、比較のために、金属コーティング材をガソリタンクに入

れないときの燃費も測定した。

燃料を満タンにした状態で、ほとんど傾斜がなく信号機のない一般道11kmを10往復走行し(総走行距離220km)、走行後の燃料消費量を測定した。

この結果、金属コーティング材をガソリタンクに浸漬しない場合の燃料消費量は22.3L(2回の実験の平均値)だったのに対し、金属部材をガソリタンクに浸漬した場合の燃料消費量は18.8L(10回の実験の平均値)であった。

以上のように本実施例によれば、約20%も燃料消費量を削減できることが明らかになった。また、ガソリンだけでなく、重油、軽油、灯油等の各種燃料における燃費改善効果も期待できる。

このように、本実施例に係る金属コーティング材は、ガソリタンクのような暗所でも効果を発揮するものであることが確認された。

[0040] (実施例6)

平均粒径8mmの合成樹脂製(ポリアミドイミド製、ガラス転移温度285℃)の球状の基材125gと、金属粉として粒径が50~100 μ m(純度99%)の銅粉2gと、をチタン製の振動ミル容器に投入し、容器を10分間振動させてメカニカルアロイングを行った。基材を振動ミル容器から取り出した後、水道水に浸漬して洗浄した。顕微鏡で観察したところ、銅が基材の表面に膜状に固定化されていることが確認された。

以上のことから、実施例6で得られたものは、銅を含有する金属層が形成された金属コーティング材であることがわかった。

実施例6の金属コーティング材をネット状の通液性を有する袋に入れ、台所の流しの排水口付近に吊るしておいたところ、排水口にヌメリが生じるのを抑制することができた。

[0041] (実施例7)

平均粒径8mmのヘマタイト製(人工鉱物)の球状の基材125gと、金属粉として粒径が50~100 μ m(純度99%)のチタン粉2gと、をチタン製の遊星ミル容器に投入し、容器を公転500rpm、自転1250rpmで5分間遊星運動させてメカニカルアロイングを行った。基材を遊星ミル容器から取り出した後、水道水に浸漬して洗浄した。顕微鏡で観察したところ、チタンが基材の表面に膜状に固定化されていることが確認さ

れた。

以上のことから、実施例7で得られたものは、チタンを含有する金属層が形成された金属コーティング材であることがわかった。

実施例7の金属コーティング材を木綿製の袋に入れて、腰の痛みを感じる人の肌着の内側に固定して腰に密着させたところ、暖かく感じられて、痛みが和らいだような感じがしたとの感想を得た。

[0042] 本発明は、上述した実施の形態に限定されず、その要旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能である。例えば、実施例1の金属コーティング材において、銀の金属粉に加えてスズや金の金属粉を混ぜることができる。また、実施例2の金属コーティング材において、酸化チタン粉末をさらに混合することができる。また、チタンの金属粉や酸化チタン粉末を用いずに、基材と銀や金の金属粉を用いて、装飾用の金属コーティング材を製造することもできる。

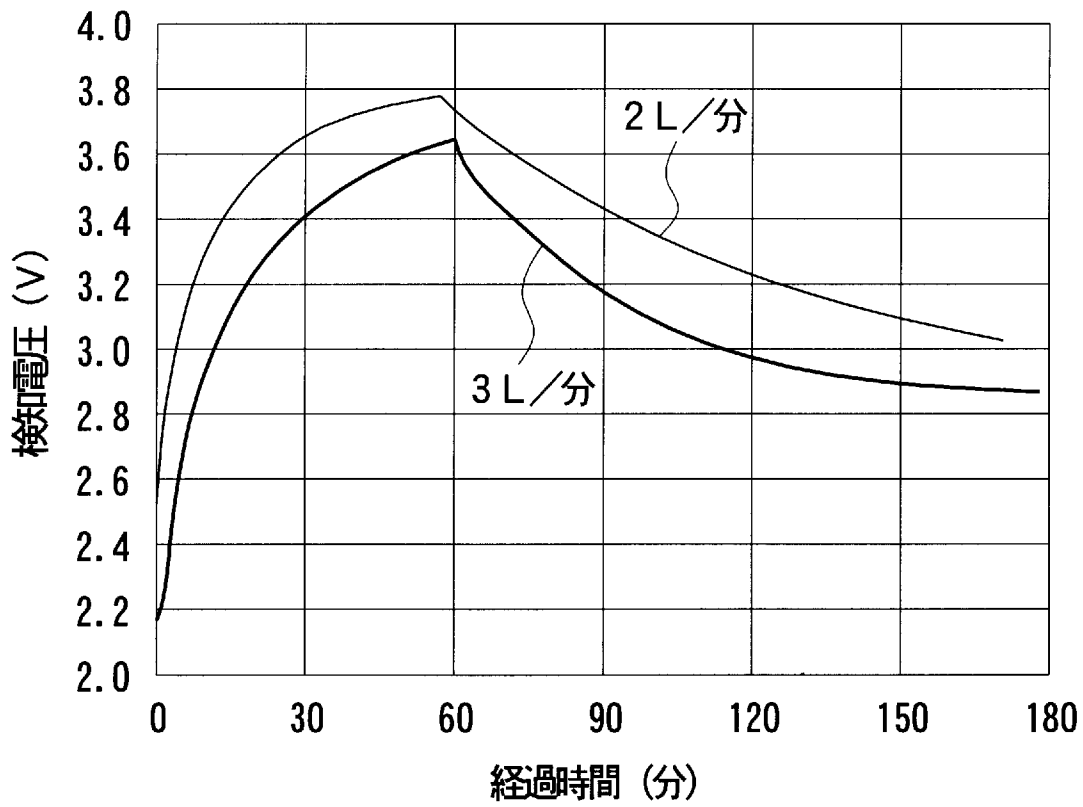
産業上の利用可能性

[0043] 本発明は、基材の表面を金属でコーティングする金属コーティング材の製造方法及び金属コーティング材に関し、製造時に金属粉が飛散したり発火したりするおそれがなく、高温で焼成する等の煩雑な工程も要さず生産性に優れる金属コーティング材の製造方法を提供することができ、また、装飾性や触媒作用等の機能性や取扱性に優れた金属コーティング材を提供することができる。

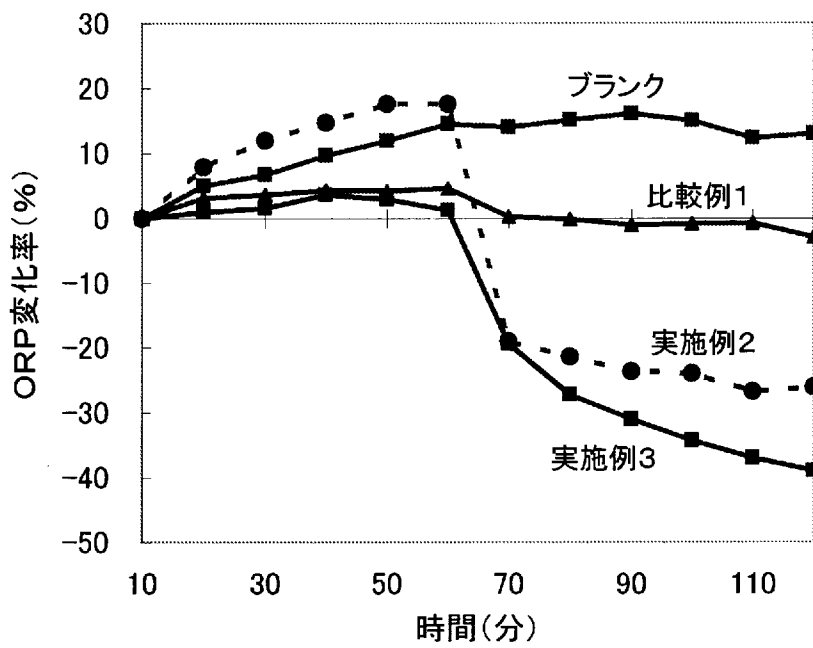
請求の範囲

- [1] セラミック製, 鉱物製, 金属製, 合成樹脂製, 又はこれらの混合材のいずれかで形成された基材と金属粉をメカニカルアロイングすることにより、前記金属粉によって前記基材の表面を被覆した金属層を形成することを特徴とする金属コーティング材の製造方法。
- [2] 前記金属粉が、スズ、銀、銅、金、白金、ルテニウム、パラジウム、イリジウムの中の1種又は複数種の元素を含有していることを特徴とする請求項1に記載の金属コーティング材の製造方法。
- [3] 前記金属粉が、チタン元素を含有していることを特徴とする請求項1又は2に記載の金属コーティング材の製造方法。
- [4] 前記金属粉に酸化チタン粉末が添加されていることを特徴とする請求項1乃至3の内いずれか1に記載の金属コーティング材の製造方法。
- [5] 請求項1乃至4の内いずれか1に記載の金属コーティング材の製造方法により製造したことを特徴とする金属コーティング材。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055907

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C24/06(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C04B41/51(2006.01)i, C04B41/88(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)
C23C24/06, B05D7/14, B05D7/24, C04B41/51, C04B41/88

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 <u>Y</u>	JP 2004-169077 A (Nippon Steel Corp.), 17 June, 2004 (17.06.04), Par. Nos. [0005] to [0022] (Family: none)	1-3, 5 <u>4</u>
X <u>Y</u>	JP 2002-020879 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 23 January, 2002 (23.01.02), Par. Nos. [0004] to [0042] & US 2002/0102427 A1 & EP 1031388 A2	1-3, 5 <u>4</u>
X <u>Y</u>	WO 2004/104268 A1 (SAINT-GOBAIN PERFORMANCE PLASTICS PAMPUS GMBH), 02 December, 2004 (02.12.04), Claims 1 to 12 & JP 2007-502370 A	1-3, 5 <u>4</u>

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
13 April, 2007 (13.04.07)

Date of mailing of the international search report
24 April, 2007 (24.04.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055907

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y <u>A</u>	JP 2004-256379 A (Aichi-ken), 16 September, 2004 (16.09.04), Par. Nos. [0022] to [0034] (Family: none)	4 <u>1-3,5</u>

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C23C24/06(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C04B41/51(2006.01)i, C04B41/88(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. C23C24/06, B05D7/14, B05D7/24, C04B41/51, C04B41/88

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 1971-2007年
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年
 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 Y	JP 2004-169077 A (新日本製鐵株式会社) 2004.06.17, 段落【0005】-【0022】 (ファミリーなし)	1-3, 5 <u>4</u>
X Y	JP 2002-020879 A (住友特殊金属株式会社) 2002.01.23, 段落【0004】-【0042】 & US 2002/0102427 A1 & EP 1031388 A2	1-3, 5 <u>4</u>
X Y	WO 2004/104268 A1 (SAINT-GOBAIN PERFORMANCE PLASTICS PAMPUS GMBH) 2004.12.02, 請求項 1-12 & JP 2007-502370 A	1-3, 5 <u>4</u>

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 13.04.2007	国際調査報告の発送日 24.04.2007
--------------------------	--------------------------

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) 市枝 信之 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4E	3548
---	--	----	------

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 請求の範囲の番号
Y <u>A</u>	JP 2004-256379 A (愛知県) 2004.09.16, 段落【0022】－【0034】 (ファミリーなし)	4 <u>1-3, 5</u>