

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02008/068942

発行日 平成22年3月18日 (2010.3.18)

(43) 国際公開日 平成20年6月12日 (2008.6.12)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 2 3 C 24/04 (2006.01) C 2 3 C 24/04 4 K O 4 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 27 頁)

出願番号	特願2008-548182 (P2008-548182)	(71) 出願人	301023238
(21) 国際出願番号	PCT/JP2007/067998		独立行政法人物質・材料研究機構
(22) 国際出願日	平成19年9月14日 (2007.9.14)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
(31) 優先権主張番号	特願2006-330067 (P2006-330067)	(74) 代理人	100093230
(32) 優先日	平成18年12月7日 (2006.12.7)		弁理士 西澤 利夫
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	川喜多 仁
(31) 優先権主張番号	特願2007-62821 (P2007-62821)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
(32) 優先日	平成19年3月13日 (2007.3.13)		行政法人物質・材料研究機構内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	黒田 聖治
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		F ターム (参考)	4K044 AA02 AA03 BA01 BA02 BA04
			BA06 BA08 BA10 BA12 BB11
			BC06 CA22 CA24 CA29 CA51
			CA53
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウォームスプレーコーティング方法とその粒子

(57) 【要約】

本発明のコーティング法は、粒子がこれよりも遙かに微小な粒子の集合体であって、その融点未満の温度に加熱して超音速で被処理物に吹き付け付着させることを特徴とする。

本発明のウォームスプレーでは、その粒子は、標準粒子とこれよりも大きい粒径を有する添加粒子は、下記の関係式で求めたK値が1以上2以下であるように混合されてなることを特徴とする。本発明は、接着剤などを用いなくとも、微小な酸化物結晶体を、その機能に変化を生じさせずに付着させることを目的とする。また、実質的に空隙のない緻密な層も実現する。

$$K = A \times (B / C) \times D$$

A : 添加粒子の含有質量%

B : 標準粒子の中心粒子径 (μm)

C : 添加粒子の中心粒子径 (μm)

D : 添加粒子の (最大粒子径 - 最小粒子径) / 10 (μm)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子を加熱し、超音速で被処理物に吹き付け付着させるウォームスプレーコーティング方法であって、前記粒子がこれよりも粒径の小さい微小粒子の集合体であって、その相転移温度未満の温度に加熱して超音速で被処理物に吹き付けることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記粒子は、微小粒子を有機化合物からなる糊剤により相互に集合固化されたものであり、吹き付け時の加熱温度がこの糊剤の昇華又は気化温度以上であることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記微小粒子は、酸化物結晶体である特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【請求項 4】

ウォームスプレーコーティング方法により相転移温度未満の温度で加熱され、超音速で被処理物表面に吹付けて付着される粒子であって、該粒子がこれよりも粒径の小さい微小粒子の集合体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング用粒子。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のウォームスプレーコーティング用粒子において、前記粒子は、微小粒子を有機化合物からなる糊剤により相互に集合固化されたものであり、該糊剤の昇華又は気化温度は、ウォームスプレー吹き付け時の加熱温度未満であることを特徴とするウォームスプレーコーティング法粒子。

20

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 に記載のウォームスプレーコーティング用粒子において、前記微小粒子は酸化物結晶体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング用粒子。

【請求項 7】

粒子を融点未満で加熱し、超音速で被処理物表面に吹付けて付着されるウォームスプレーコーティング方法であって、前記粒子として標準粒子とそれよりも大きい粒径を添加粒子を用い、以下の関係式で求めた K 値が 1 以上 2 以下であるように混合されてなることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

30

$$K = A \times (B / C) \times D$$

A : 添加粒子の含有質量 %

B : 標準粒子の中心粒子径 (μm)

C : 添加粒子の中心粒子径 (μm)

D : 添加粒子の (最大粒子径 - 最小粒子径) / 10 (μm)

【請求項 8】

請求項 7 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記標準粒子と添加粒子とは共に同種の金属粒子であることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記標準粒子と添加粒子は、その少くとも一方が、各々の粒子径よりも小さい微小粒子の集合体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

40

【請求項 10】

請求項 9 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記集合体を構成する微小粒子は酸化物結晶体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【請求項 11】

ウォームスプレーコーティング法により融点未満で加熱され、超音速で被処理物表面に吹付けて付着される粒子であって、コーティング標準粒子とこれよりも大きい粒径を有する添加粒子が、次関係式で求めた K 値が 1 以上 2 以下であるように混合されてなることを

50

特徴とするウォームスプレーコーティング。

$$K = A \times (B / C) \times D$$

A : 添加粒子の含有質量 %

B : 標準粒子の中心粒子径 (μm)

C : 添加粒子の中心粒子径 (μm)

D : 添加粒子の (最大粒子径 - 最小粒子径) / 10 (μm)

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記標準粒子と添加粒子と共に同種の金属粒子であることを特徴とする。

【請求項 1 3】

請求項 1 4 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記標準粒子と添加粒子は、その少くとも一方が、各々の粒子径より遥かに微小な粒子の集合体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載のウォームスプレーコーティングにおいて、前記集合体を構成する微小粒子は酸化物結晶体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被処理物の表面に、粒子を付着させるウォームスプレーコーティング方法とこれに用いる粒子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

被処理物の表面に各種の機能を持つ物質粒子を付着する方法としては、接着剤を介したり、ペイント状にして塗布するなど方法が代表的なものとして知られている。しかしながら、これらの方法では、たとえば機能性の物質粒子が結果的には接着剤などに覆われ、その表面での機能を阻害する結果を招いていた。

【0003】

特に、触媒などは、物質粒子としての結晶体の粒子をより小さくすることがその機能を効率よく発揮させることになるが、上記のような従来方法では、接着剤中に多くが埋没して機能不全を生じるという問題があった。

【0004】

このため、接着剤などを用いなくとも、微小な物質粒子、たとえば酸化物結晶体等であっても、その機能に変化を生じさせずに付着させることのできる技術手段が求められていた。

【0005】

一方、各種の物質粒子を被処理物の表面に付着させる方法として、粒子をその融点未満に加熱し、超音速で吹き付けて付着させるウォームスプレー法が知られている。この方法は、この種のウォームスプレー法では、非被処理物の表面を改質するのに、粒子を非対象物に吹き付け付着させることで完成することができるので、現場での改質作業などが実現できるなどの各種作業上の優位性により注目されるに至っている。

【0006】

そこで、機能性の物質粒子の付着についても、このウォームスプレーによるコーティング法を適用することが考えられる。しかしながら、従来では、機能性に変化を生じさせることなくウォームスプレー法により粒子付着させることは、その可能性からして考慮されて来ていない。また、具体的にこのことを実現するための方策についても検討されてきていない。

【0007】

そしてまた、ウォームスプレーによるコーティング方法については、その特有の課題として、粒子吹き付けによる場合は空隙が生じやすく、そのため粒子径をできるだけ小さく

10

20

30

40

50

する工夫がなされてきたが、噴射時のジェット圧により、その粒径の小ささには限界があることが解った。

【 0 0 0 8 】

このため、粒子粒径についての制約を克服して実質的に空隙のない緻密な層を形成するための技術手段の実現も望まれていた。

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

本発明は、以上のとおりの背景から、従来技術の問題点が制約を克服し、機能性に実質的な変化を生じさせることなく機能性の物質粒子を被処理物表面に付着させること、特にこのことをウォームスプレー法によって実現可能とすることとともに、粒子粒径の制約を超えて、実現的に空隙のない緻密な層をウォームスプレー法によって実現可能とする新しい技術手段を提供することを課題としている。

10

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記課題を達成するために、以下のことを特徴としている。発明 1 のウォームスプレーコーティング方法では、粒子がこれよりも粒径の小さい微小粒子の集合体であって、その相転移温度未満の温度に加熱して超音速で被処理物に吹き付け付着させることを特徴とする。

20

【 0 0 1 1 】

発明 2 は、発明 1 のコーティング法において、前記粒子は、微小粒子を有機化合物からなる糊剤により相互に集合固化されたものであり、吹き付け時の加熱温度がこの糊剤の昇華温度以上であることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

発明 3 は、発明 1 又は 2 のコーティング方法において、前記微小粒子は、酸化物結晶体であることを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

そして発明 4 から発明 6 は、発明 1 から発明 3 におけるウォームスプレーコーティング用粒子そのものを特徴としている。

30

【 0 0 1 4 】

また、発明 7 のウォームスプレーコーティング方法は、粒子を標準粒子とそれよりも大きい粒径の添加粒子を用い、以下の関係式で求めた K 値が 1 以上 2 以下であるように混合して吹き付けることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

$$K = A \times (B / C) \times D$$

A : 添加粒子の含有質量 %

B : 標準粒子の中心粒子径 (μm)

C : 添加粒子の中心粒子径 (μm)

D : 添加粒子の (最大粒子径 - 最小粒子径) / 10 (μm)

発明 8 は、発明 7 のウォームスプレー法において、標準粒子と添加粒子とは共に同種の金属粒子であることを特徴とする。

40

【 0 0 1 6 】

発明 9 の方法は、前記の標準粒子と添加粒子は、その少くとも一方が、各々の粒子径よりも小さい微小粒子の集合体であることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

発明 10 の方法は、発明 9 での集合体を構成する微小粒子は酸化物結晶体であることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

さらに、発明 11 から発明 14 は、発明 7 から発明 10 におけるウォームスプレーコーティング用の粒子そのものを特徴としている。

50

【発明の効果】

【0019】

発明１～６の方法は新しいウォームスプレー法に属するものである。従来では、吹き付け可能な粒子の粒径の最小値が限定されており、その最小値を超えると超音速での吹き付けは不可能とされていた。

【0020】

しかし、本発明によれば、その最小限度の限界を超えてサブミクロン以下の微小粒子も被処理物に吹き付け付着させることができるようになる。

【0021】

また、糊剤は飛翔中に昇華又は気化されてしまうので、従来のように接着剤により微小粒子が覆われてしまいその機能を発現できなくなるようなことがなくない。

10

【0022】

さらには、微小粒子状の結晶体を変質させることなく付着させることができ、被処理物表面において、それがもつ機能を最大限に発揮させることができる。

【0023】

また、発明７～１４によれば顕著に緻密な層（皮膜）が形成されることになる。従来では、緻密性を損なうとして排除されていた大型の粒子をわずかに添加すること自体、従来の技術常識からすれば全く予想だにできなかったことであり、さらに従来の技術常識からすれば真反対の効果を生じることになる。

20

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図１】本方法に用いスプレー装置の構造を示す概略図

【図２】実施例Ａの実験Ｎｏ．２で使用した粒子の顕微鏡写真

【図３】図２で示す粒子の断面拡大写真

【図４】実施例のコーティング層の表面拡大写真。

【図５】図４で示すコーティング層の側面拡大写真。

【図６】図５の一部を拡大した拡大写真。

【図７】実験Ｎｏ．１によるコーティング層の断面写真。

【図８】実験Ｎｏ．１によるコーティング層の４倍拡大断面写真。

【図９】実験Ｎｏ．１サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。

30

【図１０】実験Ｎｏ．２によるコーティング層の断面写真。

【図１１】実験Ｎｏ．２によるコーティング層の４倍拡大断面写真。

【図１２】実験Ｎｏ．２サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。

【図１３】実験Ｎｏ．３によるコーティング層の断面写真。

【図１４】実験Ｎｏ．３によるコーティング層の４倍拡大断面写真。

【図１５】実験Ｎｏ．３サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。

【図１６】実験Ｎｏ．４によるコーティング層の断面写真。

【図１７】実験Ｎｏ．４によるコーティング層の４倍拡大断面写真。

【図１８】実験Ｎｏ．４サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。

【図１９】実験Ｎｏ．５によるコーティング層の断面写真。

40

【図２０】実験Ｎｏ．５によるコーティング層の４倍拡大断面写真。

【図２１】実験Ｎｏ．５サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。

【図２２】実験Ｎｏ．６によるコーティング層の断面写真。

【図２３】実験Ｎｏ．６によるコーティング層の４倍拡大断面写真。

【図２４】実験Ｎｏ．６サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。

【図２５】実験Ｎｏ．７によるコーティング層の断面写真。

【図２６】実験Ｎｏ．７によるコーティング層の４倍拡大断面写真。

【図２７】実験Ｎｏ．７サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。

【図２８】実験Ｎｏ．８によるコーティング層の断面写真。

【図２９】実験Ｎｏ．８によるコーティング層の４倍拡大断面写真。

50

- 【図 3 0】実験 No. 8 サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。
 【図 3 1】実験 No. 9 によるコーティング層の断面写真。
 【図 3 2】実験 No. 9 によるコーティング層の 4 倍拡大断面写真。
 【図 3 3】実験 No. 9 サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。
 【図 3 4】実験 No. 10 によるコーティング層の断面写真。
 【図 3 5】実験 No. 10 によるコーティング層の 4 倍拡大断面写真。
 【図 3 6】実験 No. 10 サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。
 【図 3 7】実験 No. 11 によるコーティング層の断面写真。
 【図 3 8】実験 No. 11 によるコーティング層の 4 倍拡大断面写真。
 【図 3 9】実験 No. 11 サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。
 【図 4 0】実験 No. 12 によるコーティング層の断面写真。
 【図 4 1】実験 No. 12 によるコーティング層の 4 倍拡大断面写真。
 【図 4 2】実験 No. 12 サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真。

10

【符号の説明】

【0025】

- (1) 燃焼室
 (2) 燃料供給口
 (3) 酸素供給口
 (4) ノズル
 (5) 不活性ガス供給口
 (6) パレル
 (7) 粒子投入口
 (8) 被処理物

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

前記の発明 1 から発明 6 は、より粒径の小さい微小粒子の集合体である粒子を用いるウォームスプレーコーティング法と、そのための前記粒子に係わるものであるが、この場合のウォームスプレーコーティング法においては、前記のとおり、

< 1 > より粒径の小さい微小粒子、たとえば酸化物結晶体や金属、合金、その他セラミックス等の微小粒子の集合体をスプレー用粒子として用いること、

30

< 2 > この粒子の相転移温度未満の温度に加熱すること、
 を基本的な要件としている。本発明のウォームスプレーコーティングでは、前記の加熱された粒子を超音速で被処理物に吹き付けることになる。

【0027】

ここでの要件 < 1 > については、微小粒子やその集合体の粒径については任意とすることができ、被処理物、すなわち基板、基体に吹き付けられた皮膜の目的、用途、機能、そして、ウォームスプレーの装置規模や操作条件に対応して設定することができる。

【0028】

たとえば、微小粒子の粒径に対して、10 倍～1000 倍の粒径の集合体粒子とすることができる。たとえば、10～1000 nm 粒径の微小粒子から、10 μm～100 μm の粒径の集合体粒子とすること等が目安として考慮される。

40

【0029】

集合体としての粒子については、震動ふるい等の装置を用いて、所要の粒径範囲にあるものとすることができる。微小粒子の集合体を形成する方法については各種であってよい。たとえば、有機化合物や無機物の糊剤（バインダー）を用いてもよいし、静電引力により集合させ、その後焼成することで集合体を形成する等の方法が適宜に考慮される。

【0030】

集合体を簡便に形成することができ、取扱いも容易であって、吹き付け皮膜にも実質的な影響を及ぼさない方法としては有機化合物の糊剤を用いるものが好適に考慮される。この場合には、糊剤の有機化合物の昇華又は気化温度は、ウォームスプレー時の加熱温度以

50

下であることが望ましい。

【0031】

たとえば、このような糊剤としての有機化合物としては、入手や取扱の容易性、価格等を考慮して、ポリビニルアルコール（PVA）をはじめ、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系等の各種の合成高分子糊剤、あるいはデンプン等からなる天然又は半合成の糊剤等を使用することが考慮される。

【0032】

これらの糊剤の使用量は、前記微小粒子の集合体の形成と、フォームスプレー装置手段へのその供給時に粒子形状を保持できるものであればよい。その量は、最少量であってよい。集合体の形成は、前記微小粒子とこれらの糊剤とを混合し、加熱あるいは乾燥して造粒するという通常の手段によることができる。その際にはスプレードライ方法等が適宜に採用されてよい。

10

【0033】

前記要件<2>の加熱温度についての「相転移温度未満」との規定は、熱力学的な低温安定相が高温安定相に変わる時の温度として定義される「相転移温度」未満であることを意味している。たとえば後述の実施例でも用いている酸化チタンの場合には、「相転移温度」は1000k以上である。

【0034】

ここで「相転移温度未満」での加熱は、対象とされる粒子のウォームスプレーのジェット内への滞在時間は通常1ms以下と短いため、ジェット温度が測定値としては「相転移温度」を上まわっていても粒子の加熱温度は「相転移温度」に達していないと判断される場合がある。

20

【0035】

このような判断には、粒子の比熱や熱伝導度を考慮すればよい。

【0036】

たとえば、以上のことから、酸化チタンの場合には、ジェット温度の測定値としては1600k未満とすることが実際的には考慮される。

【0037】

ウォームスプレー法そのものの概要はすでに知られているものであり、本発明においては、これらの公知の知識を踏まえて実施することができる。

30

【0038】

たとえば、図1は、本発明の実施に使用したウォームスプレー用ガンの概要であって、燃料と酸素とを燃焼室(1)に圧入する燃料供給口(2)と酸素供給口(3)を有し、その燃焼室(1)の出口であるノズル(4)近くには、前記燃焼室(1)に不活性ガスを供給する口(5)を設けてある。このようにして、前記不活性ガスの圧入の増減に反比例して、前記酸素と燃料の供給量を増減し、前記ノズル(4)からのガス噴出スピードを余り変動しないようにしながら、その温度を $4 \times 10^2 \sim 25 \times 10^2$ の範囲で調整できるようにしてある。

【0039】

また、前記ノズル(4)の出口には筒状のバレル(6)が同心状に連結しており、このノズル側端部近くに、粒子を投入する投入口(7)が設けてある。

40

【0040】

たとえば上記の装置を用いて、本発明の場合には、好適には、被処理物への衝突速度500~1300m/sとなるような条件での超音速での吹き付けを行うことが考慮される。

【0041】

このような衝突速度流体力学シミュレーションとして算定することができ、この速度は、スプレー装置からのスプレージェットの噴出速度とスプレーノズル出口と被処理物との距離の調節によって可能とされる。

【0042】

50

超音速でのウォームスプレーコーティングが実現されることになる。

【 0 0 4 3 】

発明 1 ~ 6 によれば、微小粒子の持つ機能性を実質的に損うことなしにその集合体である粒子を用いてのウォームスプレーによって機能性皮膜を形成することができる。

【 0 0 4 4 】

また、本発明 7 ~ 1 4 のウォームスプレー方法とこれに用いる粒子については、粒子として、

< 1 > 標準粒子

< 2 > 標準粒子よりも大きい粒径の添加粒子

とによって構成し、前記のとおり関係式で求めた K 値が、1 以上 2 以下という特有の範囲となるように両者の粒子を混合して用いることを基本的な要件としている。これによって緻密な皮膜が容易に形成可能となる。

【 0 0 4 5 】

ここでの「標準粒子」については、通常、溶射方法に用いられているもので、市販品等として入手しやすい粒径粒子のものとしてよい。たとえば酸化チタンの場合には $4.5 \mu\text{m}$ 以下の粒径粒子で構成されているものと考えることができる。

【 0 0 4 6 】

一方の「添加粒子」は、通常では用いられていない大きな粒径のものであると定義される。

【 0 0 4 7 】

より大きな粒の添加粒子を標準粒子に特有の割合で混合することにより、つまり K 値が 1 以上 2 以下となるように混合することで、標準粒子のみを用いた場合に比べて皮膜の緻密性は顕著に向上することになる。

なお、皮膜の緻密性については、気孔率 P が低いことが緻密性が高いこととして評価されることになる。この気孔率 P の測定のための方法としては気孔中に水銀を詰め込み、その量を計測する方法がある。あるいは、気孔率 P は、電気化学的手法による数値 R_c (腐食抵抗) と関係があることが知られているので、後述の実施例でも用いているこの R_c 値を気孔率 (緻密性) の目安とすることができる。

【 0 0 4 8 】

標準粒子と添加粒子との混合では、相互に種類の異なるものであっても良いが、同種のもの、たとえば同種の金属粒子とすることが、緻密性の顕著な向上の点では好ましい。

【 0 0 4 9 】

なお、一種の標準粒子に対して複数種の添加粒子を用いて、緻密性の向上とともに複合機能性を実現するようにしてもよい。あるいは標準粒子を複数種であり、添加粒子が一種または複数種であることも考慮される。

【 0 0 5 0 】

そして、前記の混合については発明 1 ~ 6 と同様に、標準粒子や添加粒子は、その少くとも一方が、各々の粒子径よりも小さい微小粒子の集合体であってもよい。これによれば、緻密性が向上し、かつ微小粒子の機能性が皮膜において実質的に損なわれることなしに発現可能ともされる。

【 0 0 5 1 】

発明 7 ~ 1 4 においても、ウォームスプレー装置としては、たとえば図 1 の構成のものを用いることができる。この装置においては、たとえば混合粉末の供給時中のガス中の酸素濃度を 5 vol % 以下に、そして金属粒子等の場合にはガス温度を 1500 以下に制御することが望ましい。このような温度の制御は、燃焼ガス中への不活性ガスの混合によって行うことができる。

【 0 0 5 2 】

また、混合粒子の被処理物への衝突速度は前記の発明 1 ~ 6 の場合と同様に 500 ~ 1300 m / s とすることが望ましい。

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

50

たとえば後述の実施例では、Ti 粒子の場合について示しているが、これに限られることなく、酸素濃度が 5 vol % を超える場合や、ガス温度が 1500 を超える場合、さらには衝突速度が 500 m/s 未満の場合には、たとえば Ti の酸化を抑えることや、緻密な組織を得ることは難しくなる。一方、酸素濃度の下限については、高速フラームを生成させる燃焼反応後の酸素含有割合として可能な限り低いことが望ましい。ガス温度は、たとえば Ti 金属またはその合金粒子の加熱状態と、その流速を左右する。その下限については装置のスケールや粉末の供給料、粉末の種類、たとえば、Ti をはじめ、Mn、Sn、Zn、Mo、Ga、In、W、Al、Cu、Ta、Hf、Nb、Sb、V、Fe、Ni、Co、Rh、Pt 等の金属やこれらの 2 種類以上の合金、あるいはこれら金属の酸化物の 1 種以上、セラミックス複合酸化物等によっても相違するが、一般的には 900 以上とすることが目安となる。以上のことを考慮して、実際の操作では、装置スケール等をも考慮することで、不活性ガスの供給量、供給速度が定められることになる。

10

【0054】

不活性ガスの種類については、たとえば代表的には N_2 (窒素ガス) や、Ar (アルゴン)、He (ヘリウム) 等の希ガスが好適なものとして示される。また、条件によっては CO_2 等の他のものであってもよい。

【0055】

そこで、以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

20

【実施例】

【0056】

< 実施例 A >

糊剤として PVA (ポリビニルアルコール) を用い、酸化チタン、酸化鉄の各々の微小粒子の集合体粒子を用いてウォームスプレーコーティングを行った。

【0057】

この際に、図 1 に示した装置を用いて各種材料をコーティングした例を表 1、表 2 に示す。

【0058】

表 2 におけるジェットの温度では、酸化チタン、酸化鉄の粒子そのものの加熱温度は各々の相転移温度未満である。

30

【0059】

図 2 から図 6 は、実験 No. 2 に関する拡大写真である。

【0060】

他の実験例においても同様な外観を呈するので、それを示す写真は省略した。

【0061】

なお、糊剤としては、PVA に限らず、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系などの従来一般に知られた糊剤を使用できることも確認された。また、デンプン質からなる天然又は半合性の糊剤の使用も可能である。

【0062】

【表 1】

実験 No.	微小粒子		粒径 nm	粒子	
	材質	主機能		粒径 μm	糊剤
1	酸化チタン	光触媒	20	25~90	PVA
2	"	"	200	"	"
3	"	"	20	"	"
4	"	"	200	"	"
5	"	"	20	"	"
6	"	"	200	"	"
7	"	"	20	"	"
8	"	"	200	"	"
9	"	"	20	"	"
10	"	"	200	"	"
11	"	"	20	"	"
12	"	"	200	"	"
13	"	"	20	"	"
14	"	"	200	"	"
15	"	"	200	"	"
16	"	"	200	"	"
17	酸化鉄	電子貯蔵	80	"	"
18	"	"	800	"	"
19	"	"	80	"	"
20	"	"	800	"	"
21	"	"	80	"	"
22	"	"	800	"	"
23	"	"	80	"	"
24	"	"	800	"	"
25	"	"	80	"	"
26	"	"	800	"	"
27	"	"	80	"	"
28	"	"	800	"	"
29	"	"	80	"	"
30	"	"	800	"	"
31	"	"	800	"	"
32	"	"	800	"	"

10

20

30

40

【表 2】

実験No.	吹き付け(スプレージェット)			被処理物		結果	
	温度 K	速度 m/S	距離* mm	材質	厚さ mm	膜厚さ μm	主機能 の発現
1	1590.8	1337.5	50	(A)	5	(*2)	(*1)
2	1469.9	1030.5	100	"	"	"	"
3	1378.5	1314.0	50	"	"	"	"
4	1340.3	1103.5	100	"	"	"	"
5	1191.2	1262.0	50	"	"	"	"
6	1190.1	1128.4	100	"	"	"	"
7	1590.8	1337.5	50	"	"	5	○
8	"	"	"	"	"	"	"
9	1469.9	1030.5	100	"	"	"	"
10	"	"	"	"	"	"	"
11	1378.5	1314.0	50	"	"	"	"
12	"	"	"	"	"	"	"
13	1340.3	1103.5	100	"	"	"	"
14	"	"	"	"	"	"	"
15	1469.9	1030.5	"	(B)	"	"	"
16	1340.3	1103.5	"	"	"	"	"
17	1052.7	596.1	150	(A)	"	(*2)	(*1)
18	840.1	412.9	200	"	"	"	"
19	1008.6	665.0	150	"	"	"	"
20	810.0	465.3	200	"	"	"	"
21	956.1	718.2	150	"	"	"	"
22	778.0	510.6	200	"	"	"	"
23	1590.8	1337.5	50	"	"	5	○
24	"	"	"	"	"	"	"
25	1469.9	1030.5	100	"	"	"	"
26	"	"	"	"	"	"	"
27	1378.5	1314.0	50	"	"	"	"
28	"	"	"	"	"	"	"
29	1340.3	1103.5	100	"	"	"	"
30	"	"	"	"	"	"	"
31	1469.9	1030.5	"	(B)	"	"	"
32	1340.3	1103.5	"	"	"	"	"

距離*: パレル(6)先端から被処理物(8)表面までの間隔

(*1): コーティング条件確認用につき主機能については未確認。

○: 微小粒子が本来有する機能を良好に発揮した。

(*2): 粉末粒子の衝突と付着を確認したが膜厚さは測定せず。

(A): 316ステンレス

(B): SS400炭素鋼

【0064】

実験No. 1～6と実験No. 17～22は、本粒子が間違いなく付着できるか否かを確認する為のもので、機能面での評価は行っていない。

【0065】

なお、微小粒子は表中の糊剤を2質量%混合して、スプレードライ法にて造粒して表中の粒子を得たものである。

【0066】

主機能確認では、以下の方法によって酸化チタンの場合の光触媒機能と、酸化鉄の場合

10

20

30

40

50

の電子貯蔵機能について評価した。

【 0 0 6 7 】

光触媒機能：電解液中にコーティングを浸し、その表面に向けて紫外線を照射する。その状態でコーティングの電極電位をプラス方向に走査し、流れる電流値（光電流）を計測する。その大小にて比較する。

【 0 0 6 8 】

電子貯蔵機能：電解液中にコーティングを浸し、コーティングの電極電位をマイナス方向に走査し、流れる電流のピーク面積（充電容量）、およびプラス方向に走査し、流れる電流のピーク面積（放電容量）を計測する。その大小にて比較する。

【 0 0 6 9 】

このような評価方法による確認では、糊剤による影響は見られなかった。及び噴射時の温度が糊剤の気化又は昇華温度を超えるものであることから、前記糊剤は、噴射時の加熱により殆どが気化又は昇華したものであると思われる。

< 実施例 B >

標準粒子および添加粒子のいずれもチタンとした場合の混合粒子を用いたウォームスプレーコーティングを行った。

【 0 0 7 0 】

すなわち、図 1 に示した装置を用いて、以下の条件により、表 3 に示したように実験例 1 ~ 1 2 の各々の粒子を噴射してその性能を確認した。

【 0 0 7 1 】

燃料（灯油）：0 . 3 0 d m ³ / m i n

酸素：0 . 6 3 m ³ / m i n

窒素：1 . 5 0 m ³ / m i n

ガン出口から基材までの距離：1 0 0 m m

パス数：8

ガン移動速度：7 0 0 m m / s

ピッチ幅：4 m m

N 2（名称）：1 5 0 0 L / m i n

粒子の材質：チタン

対象部材の材質：炭素鋼

形成された皮膜の緻密性についての評価結果も表 3 に示した。

【 0 0 7 2 】

この表 3 においては、E p、R c は以下のことを意味している。

【 0 0 7 3 】

腐食電位 E p：銀・塩化銀参照電極に対する試料電極（チタンコーティング・炭素鋼基材）の人工海水中における浸漬電位の定常値である。

【 0 0 7 4 】

腐食抵抗 R c：試料電極（チタンコーティング・炭素鋼基材）を 2 枚向かい合わせ、両電極真に交流電圧を印加する。低周波数（1 0 0 m H z）におけるインピーダンスから高周波数（1 0 k H z）におけるインピーダンスを差し引くことで、腐食反応における抵抗値 R c を求める。

【 0 0 7 5 】

ここで、R c の高い値は緻密なコーティングができていることを示す。気孔率 P は電気化学的手法による数値 R c と関連性がある。また、R c の測定は気孔率に比べて簡便である。R c は、気孔率（緻密性）の目安として用いることができる。

【 0 0 7 6 】

また、P m i n（v o l %）は、最小気孔率を示している。

【 0 0 7 7 】

気孔率 P が低いことは緻密性が高いことを意味している。さらに気孔率がゼロ % となると、完全に緻密ということになる。一般的な溶射皮膜では気孔率が 1 % 以下となると、緻

10

20

30

40

50

密性が高いと言える。測定方法としては前記のように気孔中に水銀を詰め込み、その量を計測するものであるが、データの解釈上、その数値がある範囲内にあるとの表記をせざるを得ない。そこで、表 3 では最小気孔率 P_{min} (すなわち最大緻密性) を表記している。

【 0 0 7 8 】

そして表 3 では、最も気孔率の高かったもの (実験 No. 1 : 比較例) と、最も気孔率が低く、緻密性の高かったもの (実験 No. 4 : 実施例) についての P_{min} を示している。

【 0 0 7 9 】

なお、塩水浸漬試験を行っているが、この試験では、人口海水にサンプルを 3 日間浸漬し、その間の腐食電位 E_p および腐食抵抗 R_c を測定し、24 時間経過以降に定常に達した値からコーティングの緻密性を判断した。

【 0 0 8 0 】

実験No.	標準粒子		Mass %	添加粒子			結 果			
	粒子径			粒子径		A	K 値	E p (mV)	R c (Ω)	P min (vol%)
	1)	B		1)	C					
1 (比較例)	25-45	35	100	—	—	—	—	503	2220	2.3
2 (比較例)	25-45	35	90	60-90	75	3	14	432	2180	
3 (比較例)	25-45	35	95	60-90	"	"	7	465	2340	
4 (比較例)	25-45	35	99	60-90	"	"	1	328	13300	0.8
5 (比較例)	90-150	120	100	—	—	—	—	597	575	
6 (比較例)	25-45	35	50	90-150	120	6	87.5	597	575	
7 (比較例)	25-45	35	90	90-150	"	"	17.5	572	728	
8 (比較例)	25-45	35	95	90-150	"	"	8.75	584	536	
9 (実施例)	25-45	35	99	90-150	"	"	1	480	3330	
10 (比較例)	25-45	35	90	45-150	97.5	105	377	552	697	
11 (比較例)	25-45	35	95	45-150	"	"	5	514	1780	
12 (比較例)	25-45	35	99	45-150	"	"	1	529	1520	

1) 粒子径の範囲 (μ m)
A : 添加粒子の含有Mass%
B : 標準粒子の中心粒子径 (μ m)
C : 添加粒子の中心粒子径 (μ m)
D : 添加粒子の (最大粒子径-最小粒子径) / 10
粉末供給はスクリーナーで行った

表 3 の実験 No. 4 および実験 No. 9 は、K 値が 1 ~ 2 の範囲内の本発明の実施例であって、顕著な緻密性が得られていることがわかる。

【 0 0 8 2 】

なお、添付の図 7 ~ 図 4 3 については、実験 No. 1 ~ 1 2 の各試料の；

コーティング層の断面写真（図 7、1 0、1 3、1 6、1 9、2 2、2 5、2 8、3 1、3 4、3 7、4 0）、

コーティング層の 4 倍拡大断面図（図 8、1 1、1 4、1 7、2 0、2 3、2 6、2 9、3 2、3 5、3 8、4 1）、

サンプルの塩水浸漬試験の結果を示す写真（図 9、1 2、1 5、1 8、2 1、2 4、2 7、3 0、3 3、3 4、3 9、4 2）、

を示している。

【 0 0 8 3 】

「コーティング層の断面写真およびその拡大写真」となっているものは作製したコーティングの横断面を表したものであり、下方にある横一線が基材として用いた炭素鋼とコーティングであるチタン層との界面になる。また、横断面において黒い部分はチタン粒子が未充填の部分であり、コーティングが緻密であるほど黒い部分が少なくなる。さらに、「塩水浸漬試験の結果を示す写真」は炭素鋼上にチタンコーティングを施した後、コーティング表面中央部を円形状に残して、他の部分をシリコン樹脂にて絶縁被覆したもので、これを塩水に浸漬することで、コーティング表面に炭素鋼由来の赤錆（写真では黒）が現れるかどうかを観測し、コーティング中に貫通気孔があるかどうかを確認するものである。

< 実施例 C >

前記表 1 の実験 No. 1 の 2 5 ~ 9 0 ミクロンの集合体粒子の中から表 3 の実験 No. 4 に示す粒子径に該当するものを選別し、その実験 No. 4 に示したのと同様にして集合体粒子の混合粒子を作成した。

【 0 0 8 4 】

この粒子は、振動ふるい装置により、適切な範囲の粒子径に選別し、選別した粒子を任意に比率で混合し、スプレー装置に供給することが何ら問題なく行える。

【 0 0 8 5 】

これを、表 3 の実験 No. 9 と同様の条件で吹き付けた。

【 0 0 8 6 】

その結果、前記実験 No. 9 と同様な効果を得たのみならず、実験 No. 9 を越える緻密な微小粒子の層を得ることができ、付着力は強固なものであった。

【 産業上の利用可能性 】

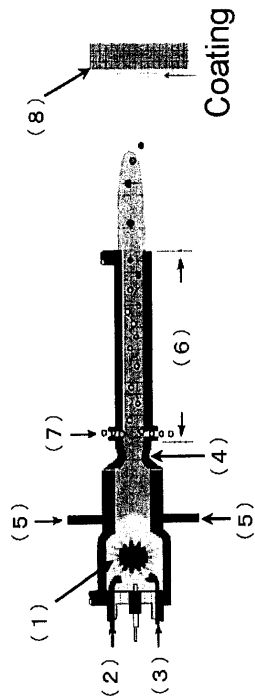
【 0 0 8 7 】

本発明の微小粒子の集合体粒子を用いるコーティング方法は、構造用鋼防食（鋼製橋脚、原子力用炉心格納容器内壁など）、太陽エネルギー変換・備蓄デバイス（ソーラーパネルなど）、大気汚染物質浄化（高速道路ガードレールなど）等において機能性材料の被処理物へのコーティングに有効に用いられるものである。

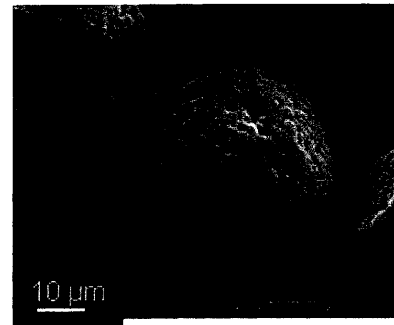
【 0 0 8 8 】

また、標準粒子と添加粒子との混合を用いる本発明では、緻密な皮膜が形成されることから、低耐食材料の防食目的のコーティングに最適である。具体的には、橋脚・建材など構造用鋼、反応容器など化学プラント、製紙用など各種ロール、生体インプラント用金属材料、海水熱交換器などに低耐食材料の防食コーティングを行うのに有効である。

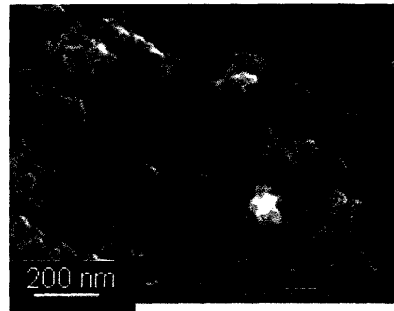
【 図 1 】



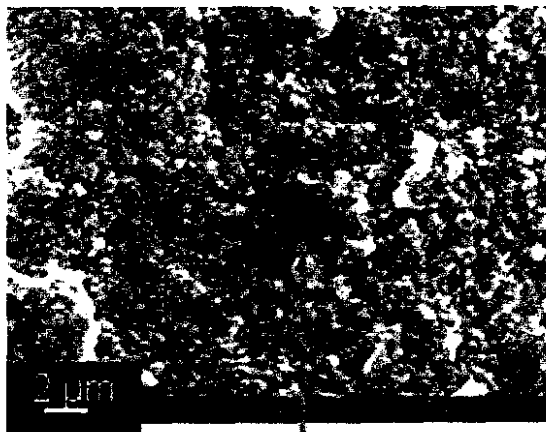
【 図 2 】



【 図 3 】

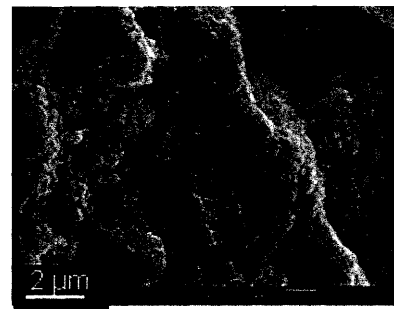


【 図 4 】

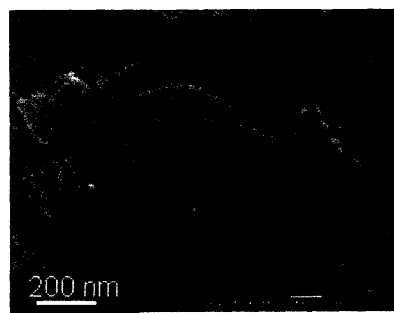


Melted area

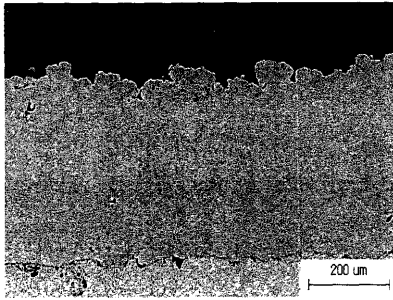
【 図 5 】



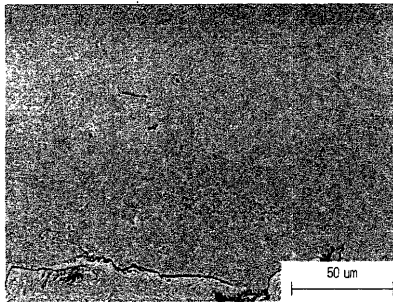
【 図 6 】



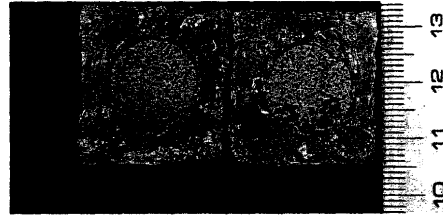
【 図 7 】



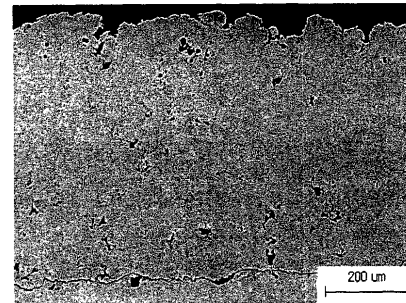
【 図 8 】



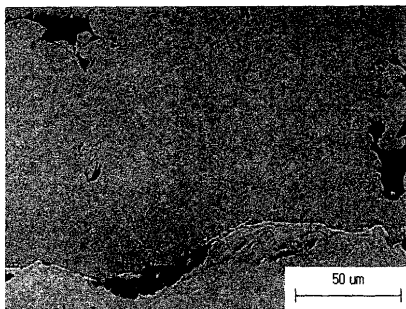
【 図 9 】



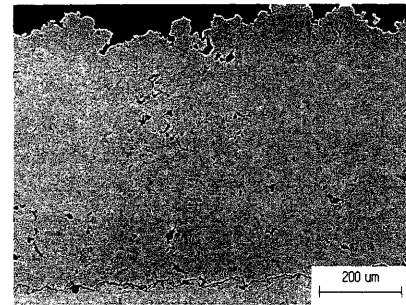
【 図 1 0 】



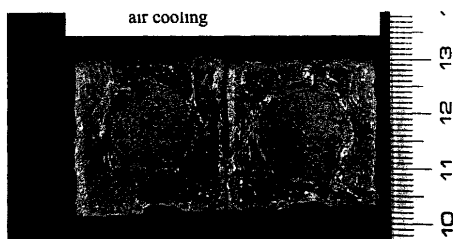
【 図 1 1 】



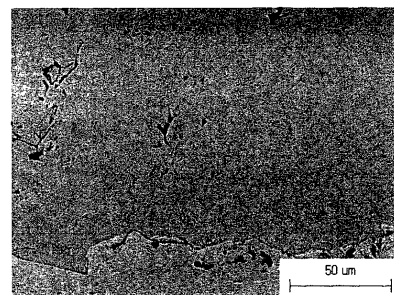
【 図 1 3 】



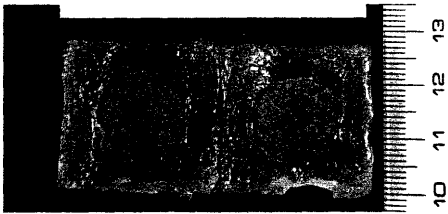
【 図 1 2 】



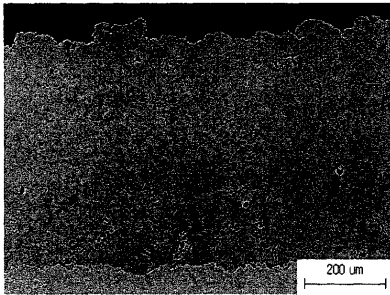
【 図 1 4 】



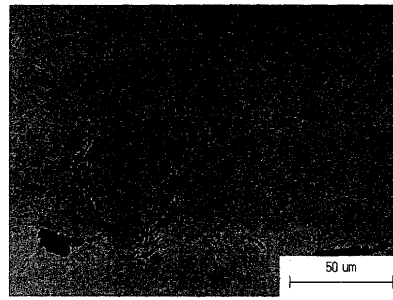
【図 15】



【図 16】



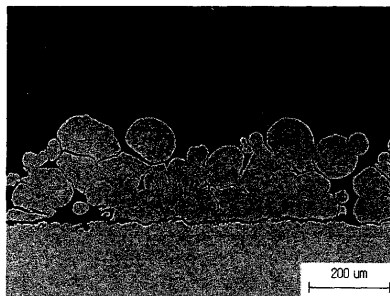
【図 17】



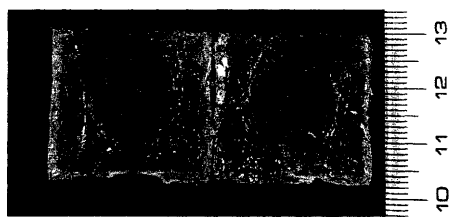
【図 18】



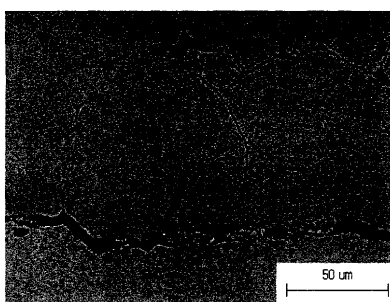
【図 19】



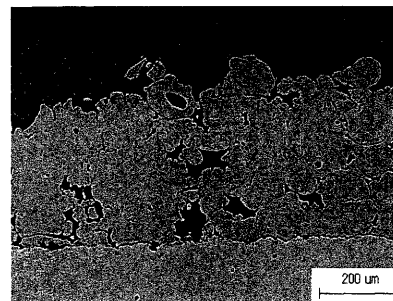
【図 21】



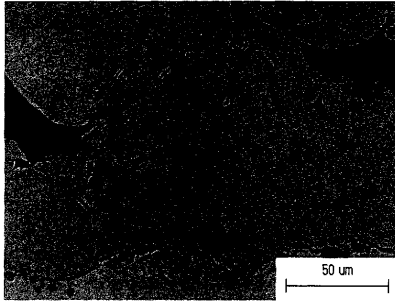
【図 20】



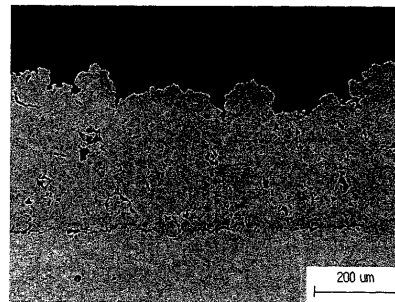
【図 22】



【図 2 3】



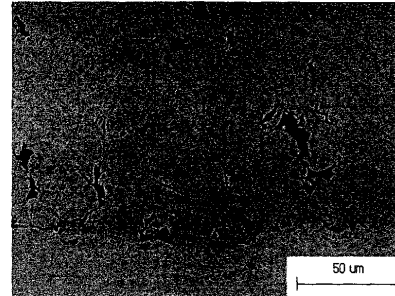
【図 2 5】



【図 2 4】



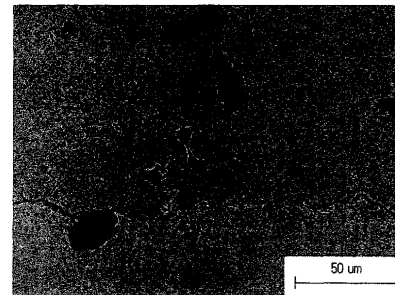
【図 2 6】



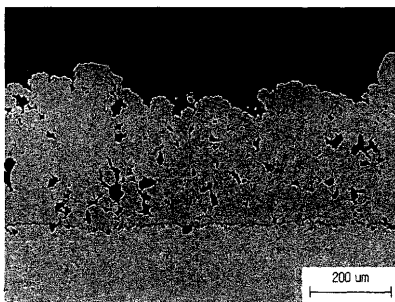
【図 2 7】



【図 2 9】



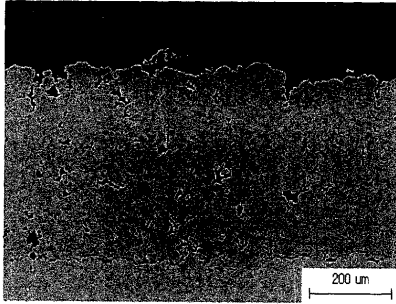
【図 2 8】



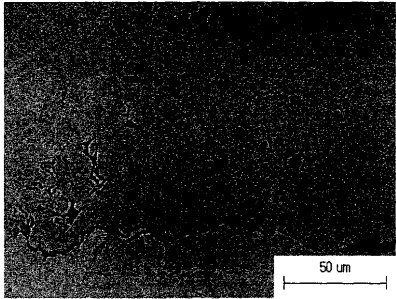
【図 3 0】



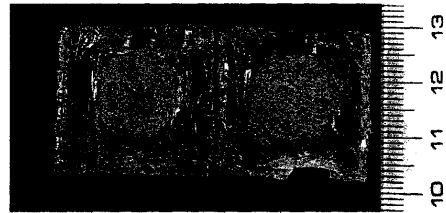
【図 3 1】



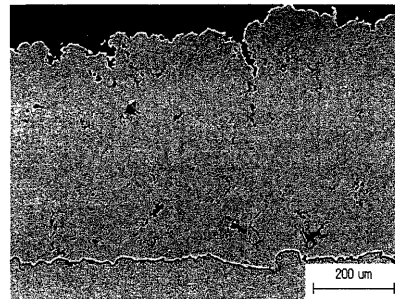
【図 3 2】



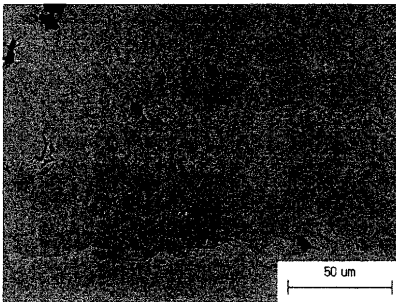
【図 3 3】



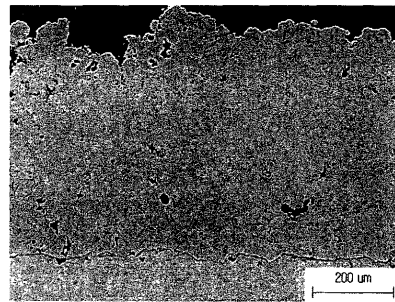
【図 3 4】



【図 3 5】



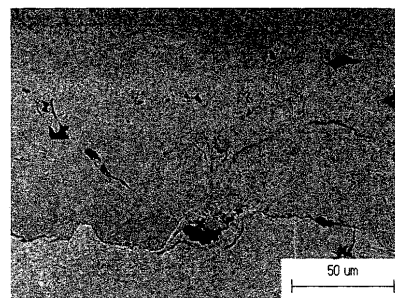
【図 3 7】



【図 3 6】



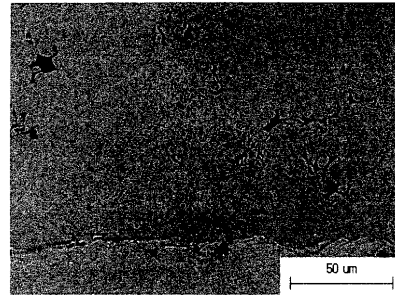
【図 3 8】



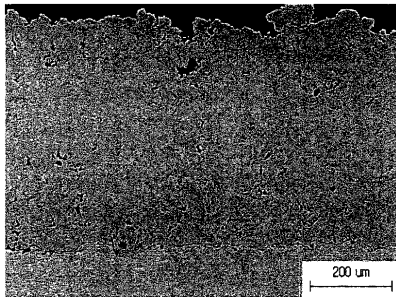
【図 3 9】



【図 4 1】



【図 4 0】



【図 4 2】



【手続補正書】

【提出日】平成20年10月7日(2008.10.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子を加熱し、超音速で被処理物に吹き付け付着させるウォームスプレーコーティング方法であって、前記粒子がこれよりも粒径の小さい微小結晶体の集合体であって、その相転移温度未満の温度に加熱して超音速で被処理物に吹き付けることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記粒子は、微小結晶体を有機化合物からなる糊剤により相互に集合固化されたものであり、吹き付け時の加熱温度がこの糊剤の昇華又は気化温度以上であることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記微小結晶体は、酸化物結晶体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【請求項 4】

ウォームスプレーコーティング方法により相転移温度未満の温度で加熱され、超音速で被処理表面に吹き付けて付着される粒子であって、該粒子がこれよりも粒径の小さい微小結晶体の集合体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング用粒子。

【請求項 5】

請求項 4 に記載のウォームスプレーコーティング用粒子において、前記粒子は、微小結晶体を有機化合物からなる糊剤により相互に集合固化されたものであり、該糊剤の昇華又は気化温度は、ウォームスプレー吹き付け時の加熱温度未満であることを特徴とするウォームスプレーコーティング用粒子。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 に記載のウォームスプレーコーティング用粒子において、前記微小結晶体は酸化物結晶体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング用粒子。

【請求項 7】

粒子を融点未満で加熱し、超音速で被処理表面に吹き付けて付着させるウォームスプレーコーティング方法であって、前記粒子として標準粒子とそれよりも大きい粒径の添加粒子を用い、以下の関係式で求めた K 値が 1 以上 2 以下であるように混合されてなることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

$$K = A \times (B / C) \times D$$

A : 添加粒子の含有質量 %

B : 標準粒子の中心粒子径 μm

C : 添加粒子の中心粒子径 μm

D : 添加粒子の (最大粒子径 - 最小粒子径) / $10 \mu\text{m}$

【請求項 8】

請求項 7 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記標準粒子と添加粒子とは共に同種の金属粒子であることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記標準粒子と添加粒子は、その少くとも一方が、各々の粒子径よりも小さい微小結晶体の集合体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のウォームスプレーコーティング方法において、前記集合体を構成する微粒結晶体は酸化物結晶体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング方法。

【請求項 11】

ウォームスプレーコーティング方法により融点未満の温度で加熱され、超音速で被処理表面に吹き付けて付着される粒子であって、標準粒子とこれよりも大きい粒径を有する添加粒子が、次の関係式で求めた K 値が 1 以上 2 以下であるように混合されてなることを特徴とするウォームスプレーコーティング用粒子。

$$K = A \times (B / C) \times D$$

A : 添加粒子の含有質量 %

B : 標準粒子の中心粒子径 μm

C : 添加粒子の中心粒子径 μm

D : 添加粒子の (最大粒子径 - 最小粒子径) / $10 \mu\text{m}$

【請求項 12】

請求項 11 に記載のウォームスプレーコーティング用粒子において、前記標準粒子と添加粒子は共に同種の金属粒子であることを特徴とするウォームスプレーコーティング用粒子。

【請求項 13】

請求項 11 に記載のウォームスプレーコーティング用粒子において、前記標準粒子と添加粒子は、その少くとも一方が、各々の粒子径より遥かに微小な結晶体の集合体の粒子であることを特徴とするウォームスプレーコーティング用粒子。

【請求項 14】

請求項 13 に記載のウォームスプレーコーティング用粒子において、前記集合体を構成する微小結晶体は酸化物結晶体であることを特徴とするウォームスプレーコーティング用粒子。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2007/067998
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C24/04 (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) C23C24/04		
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.
Y	JP 2006-249461 A (Toto Ltd.), 21 September, 2006 (21.09.06), Claims; Par. Nos. [0005] to [0024], [0066] (Family: none)	1-14
Y	JP 2003-277948 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 02 October, 2003 (02.10.03), Claims; Par. Nos. [0031] to [0041] & US 2006/0141144 A1 & WO 2002/036855 A1	1-14
Y	JP 2006-183135 A (United Technologies Corp.), 13 July, 2006 (13.07.06), Claims; Par. Nos. [0001] to [0031] & US 2006/0108031 A1 & EP 1659195 A2	1-14
☒ 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 01 November, 2007 (01.11.07)		Date of mailing of the international search report 13 November, 2007 (13.11.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/067998

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 2005-344171 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 December, 2005 (15.12.05), Claims; Par. Nos. [0010] to [0012], [0024]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1-14
Y	JP 2001-003180 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 09 January, 2001 (09.01.01), Claims; Par. Nos. [0007] to [0026]; Fig. 8 & US 6531187 B2 & EP 1046484 A2	1-14
Y	JP 2005-097747 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 14 April, 2005 (14.04.05), Par. Nos. [0016] to [0019] & US 2002/0018902 A1 & EP 1167565 A2	1-14
Y	JP 2005-314801 A (Toto Ltd.), 10 November, 2005 (10.11.05), Claims; Par. Nos. [0015] to [0017]; Figs. 1 to 3 & WO 2005/098090 A1	1-14

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 6 7 9 9 8									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C23C24/04 (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. C23C24/04											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				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
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									
Y	JP 2006-249461 A (東陶機器株式会社) 2006.09.21, 特許請求の範囲、段落【0005】-【0024】、段落【0066】 (ファミリーなし)	1-14									
Y	JP 2003-277948 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.10.02, 特許請求の範囲、段落【0031】-【0041】 & US 2006/0141144 A1 & WO 2002/036855 A1	1-14									
☒ 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 01.11.2007		国際調査報告の発送日 13.11.2007									
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								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 7 / 0 6 7 9 9 8

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	JP 2006-183135 A (ユナイテッド テクノロジーズ コーポレーション) 2006.07.13, 特許請求の範囲、段落【0001】－【0031】 & US 2006/0108031 A1 & EP 1659195 A2	1-14
Y	JP 2005-344171 A (富士写真フイルム株式会社) 2005.12.15, 特許請求の範囲、段落【0010】－【0012】、【0024】、 図1－3 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2001-003180 A (工業技術院長) 2001.01.09, 特許請求の範囲、段落【0007】－【0026】、図8 & US 6531187 B2 & EP 1046484 A2	1-14
Y	JP 2005-097747 A (信越化学工業株式会社) 2005.04.14, 段落【0016】－【0019】 & US 2002/0018902 A1 & EP 1167565 A2	1-14
Y	JP 2005-314801 A (東陶機器株式会社) 2005.11.10, 特許請求の範囲、段落【0015】－【0017】、図1－3 & WO 2005/098090 A1	1-14

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM), EP(AT,BE,BG,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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

特許法第30条第1項適用申請有り

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。