



保有産業財産権(特許)の一覧

担当部所：栃木県産業技術センター 技術交流部

保有産業財産権(特許19件)

※2017年7月1日時点の内容

No	登録 番号	名称
S01	3166077	麹菌を利用した γ -アミノ酪酸富化食品の製造方法
S02	4478795	磁性砥粒及び磁気研磨法
S03	4831580	廃水浄化装置
S04	5002299	リチウム含有EDI型ゼオライトの合成方法 【電気化学工業㈱】※左記の同業者以外のこと
S05	5034033	板状蛍光体とそれを使用したディスプレイ
S06	5279134	板状蛍光体とその利用
S07	5305388	スタンプ用表面材
S08	5317328	ナスの下漬液からのアントシアニン系色素の精製方法 【㈱荒井食品】※左記の同業者以外のこと
S09	5411210	金属担持ダイヤモンド微粉の製造方法及び金属担持ダイヤモンド微粉
S10	5428018	ゼオライトXに分散する金属ナノ粒子、金属ナノ粒子分散ゼオライトXおよび 金属ナノ粒子分散ゼオライトXの製造方法
S11	5594710	リチウム型ゼオライトの製造方法
S12	5700326	青色に発光する蛍光体とその製造方法および利用
S13	5750662	酸化セリウムナノ粒子-ゼオライト複合体、その製造方法および紫外線遮蔽材 としての利用
S14	5942118	耐溶損性鋳物およびその製造方法、ならびに金属溶湯接触部材
S15	5942119	耐溶損性鋳物、その製造方法および金属溶湯接触部材
S16	6028190	ABW型ゼオライトの製造方法

出願公開中の産業財産権(特許2件)

No	出願番号	名称
S17	2013-175517	ユークリプタイト多孔体およびその製造方法
S18	2014-154642	静電容量式角度検出装置 【丸井計器㈱】※左記の同業者以外のこと

麹菌を利用した γ -アミノ酪酸富化食品の製造方法

担当部所 : 栃木県産業技術センター 食品技術部

詳細な説明

技術の背景

γ -アミノ酪酸(GABA)とは、動植物界に広く分布しているアミノ酸の一種である。動物の脳髄に存在し、神経の主要な抑制伝達物質として、脳の血流を活発にし、脳への酸素供給量を増加させ、脳細胞の代謝機能を促進させる。脳卒中後遺症、脳動脈硬化症等による頭痛、耳鳴り、記憶障害、意欲低下などの症状を改善する作用や、延髄の血管運動中枢に作用して血圧を降下させる作用等が認められている。

本発明

酒・味噌・醤油等の製造に用いられる麹菌(蒸米等の表面に麹菌を繁殖させた“麹”を含む)の作用により、グルタミン酸をGABAに変換させる方法を提供する。

製造方法

水分を含み流動性があり比較的グルタミン酸を多く含む食品素材(グルタミン酸水溶液や、タンパク質としてグルタミン酸を多く含むパン生地等)に麹菌を混合し、一定時間(20℃、5~6時間等)作用させることにより、GABA高含有食品が簡単に製造できる。

※ グルタミン酸のGABAへの変換反応を促進し、GABA高含有食品を製造する際の留意点

- ① 食塩はGABAへの変換反応を阻害する。
- ② 麹菌を破碎処理することにより変換率は向上する。
- ③ グルタミン酸(塩)に各種糖類を2~4%加えて高圧滅菌処理することにより、GABAへの変換率は向上する。
- ④ pHが5.5の時、GABA生成量が最大となる(図1)。
- ⑤ 反応温度が5℃の時、GABA生成量が最大となるが、最大生成量に到達するには時間がかかる(図2)。

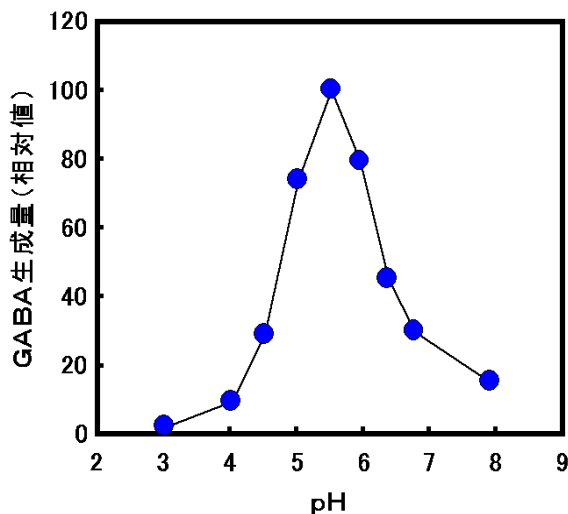


図1 pHとGABA生成量

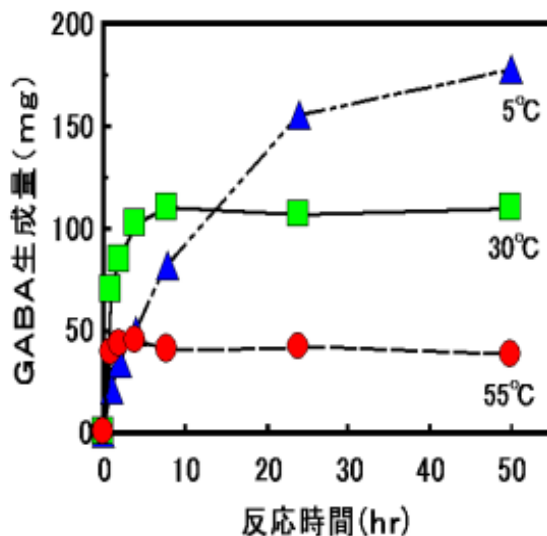


図2 各温度における反応時間とGABA生成量

発明の効果

- グルタミン酸を含む食品素材を γ -アミノ酪酸の含有割合が極めて高い食品に変えることができる。
- 味噌、醤油や豆乳等GABA富化のできる食品素材が広いので、健康増進機能を持ったさまざまな食品を得ることができる。

磁性砥粒及び磁気研磨法

ーガスアトマイズ法による新しい磁気研磨工具の作製ー

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : 宇都宮大学

詳細な説明

【発明の背景】

現在、国内で市販されている磁気研磨工具は、酸化鉄とアルミニウムの化学反応により作られ、鉄と酸化アルミニウムの2成分から構成されている。

鉄を母材とした工具であるため、錆が発生しやすく、加工面に付着した研磨材の酸化アルミニウムの完全な除去が困難なため、高性能な電子機器部品等へは磁気援用加工技術を適用できない状況にある。

また、この工具の平均粒径は $80\mu\text{m}$ で形状が一定でないため、細管に充填することが困難であり、内径が 1mm 以下の細管内面の研磨加工を行うことができない。

このため、錆の発生や加工面への研磨材の付着がなく、細管への充填が容易な加工性能に優れた磁気研磨工具の開発が強く望まれている。

【発明の内容】

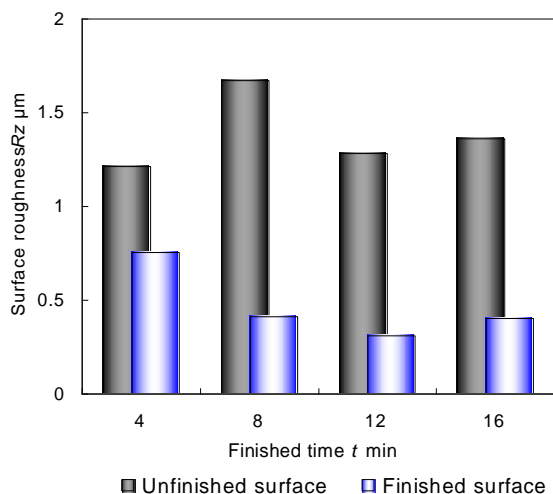
本発明の磁性工具は、ガスアトマイズ法で製造される平均粒径が数 μm ～数百 μm の真球に近い球状の微粒子で、微細な切れ刃を有する。

溶湯の組成を調整することにより、磁気特性(加工力)や硬さ及び耐食性に優れた磁気研磨工具を作製することができる。

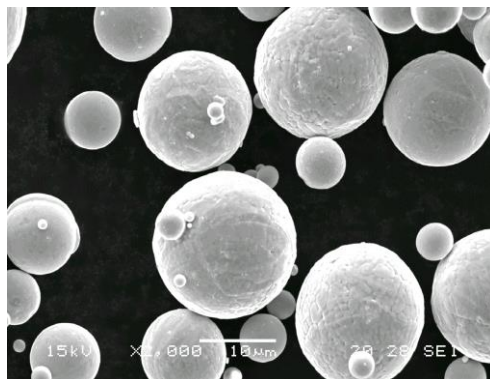
この工具の形状は球状であることから細管に充填しやすく、磁場の変化に追従して微小空間でのスムーズな相対移動を実現できるので、極めて精密な研磨加工を行う事ができる。

この工具を用いて、内径が 0.8mm のSUS304内面の磁気援用加工を行ったところ、 $0.03\mu\text{mRz}$ の仕上げ面が得られ、従来の磁気研磨工具に比べて優れた加工性能が認められた。

また、加工後、研磨工具に錆は発生せず、加工面に研磨材の付着も認められなかった。



ガスアトマイズ磁気研磨工具による細管内面加工結果(内径 0.8mm , SUS304)



ガスアトマイズ法により作製した磁気研磨工具外観のSEM像

発明の効果

- ガスアトマイズ法で製造される本発明の磁性砥粒はその成分を調整することにより任意の磁気特性(加工力)や硬さを有するので、所望の加工能力を有し且つ精密加工可能な磁気研磨工具として用いることができる。
- 形状が真球若しくは略真球であるので細管内面に充填しやすく、磁場の変化に追従して微小空間でのスムーズな相対移動を実現できるので、極めて精密な研磨加工を行うことができる。
- 本発明の磁性工具は研磨面に付着しやすい成分(酸化アルミニウム)を含まないので、高性能な電子機器部品等の磁気援用加工に適用できる。

廃水浄化装置

担当部所 : 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター
共同出願者 : 中部電力株式会社、古河産機システムズ株式会社

詳細な説明

鉱山廃水の発生場所が山奥等へき地の場合、
廃水処理装置の設置はコストが高くなりがち

設置
敷地の確保

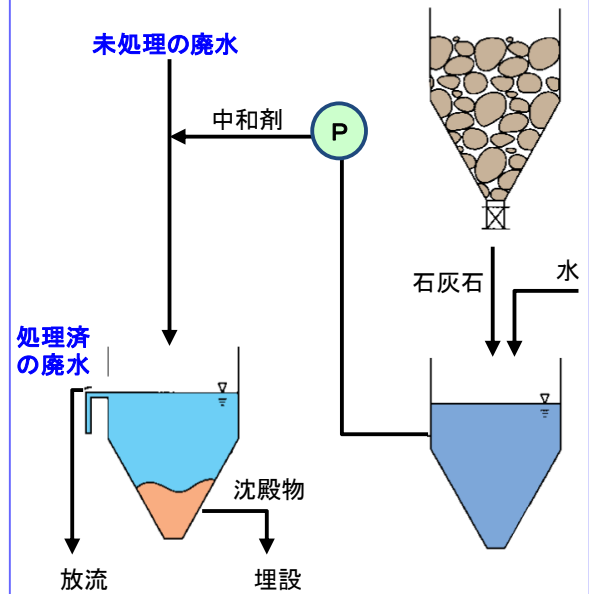
動力
電気設備等

メンテナンス
沈殿物除去、逆洗

本装置の特徴

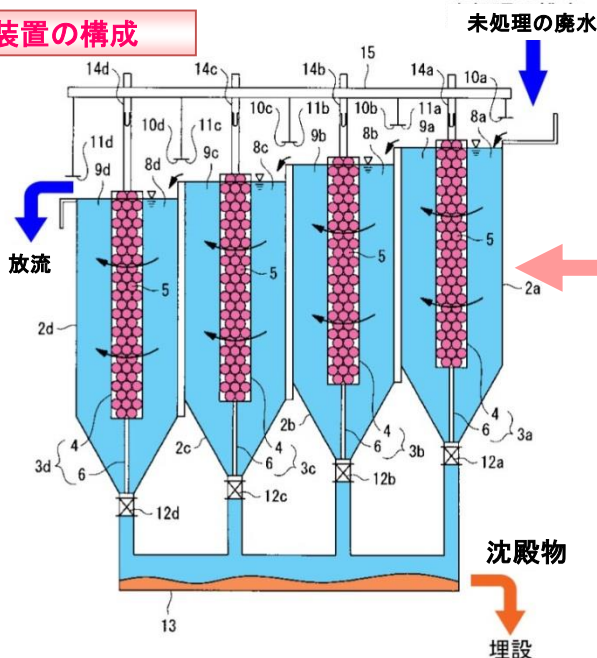
- 充填したゼオライトにより重金属を除去
- 処理装置以外の施設不要
- 運転に動力を必要としない
- 沈殿物の発生量が少なく、付着物はハンマー等の打撃で落とせ、メンテナンスが容易

従来方式の処理の例



※ポンプ、攪はん混合、逆洗等で動力を必要とする

装置の構成



- 廃水は装置内を自然流下で流れ処理されるので、動力を必要としない

内部にゼオライトを充填

◆ 充填するゼオライトの一例



造粒型

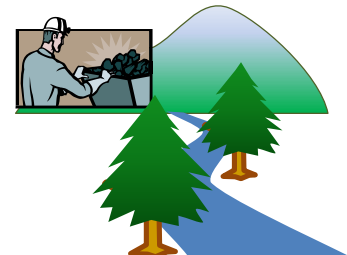


皮膜型

- ゼオライトは付着物を落とすことで処理能力が回復 → 長期間使用可能
- 簡素な機構なので交換が容易

発明の効果

- 重金属を含む鉱山や工場廃水の処理装置として利用可能。
- 特に設置条件の厳しい山間部・へき地では、設置やメンテナンスのコストが抑えられ、本装置の導入に適している。



リチウム含有EDI型ゼオライトの合成方法

※右記赤字企業の同業者以外とする

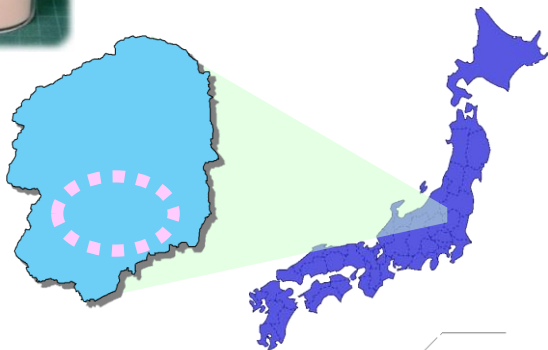
担当部所 : 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター
共同出願者 : 電気化学工業株式会社、金沢工業大学、法政大学

詳細な説明



原料のアロフェンは・・・

- 一般組成式 $(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_{1.3} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$
- 栃木県は国内有数の産出地のひとつ
- 特に鹿沼土として有名



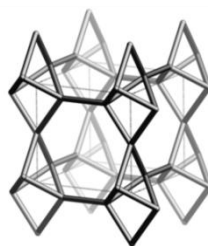
従前の方法では・・・

- ・合成に使用する原材料が高価
- ・高純度のLi含有EDI型ゼオライトが得られない

本特許では

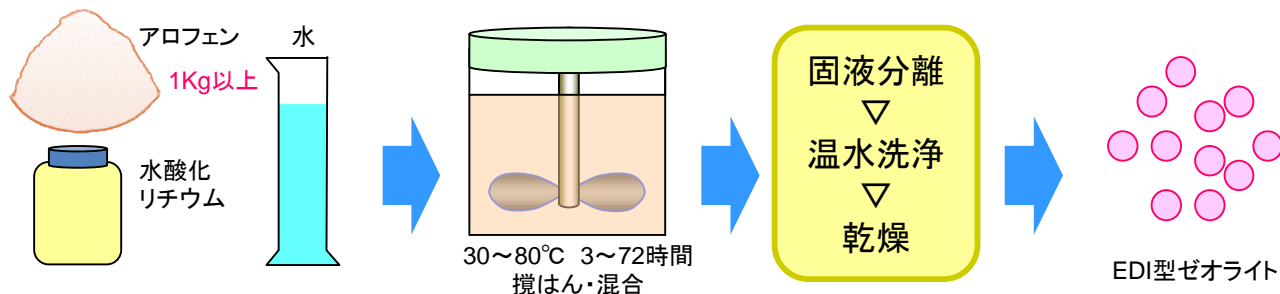
- ・原材料に水ひ精製したアロフェンを使用
- ・バッチあたり1Kg以上の仕込み量

⇒効率的にリチウム含有EDI型ゼオライトの合成が可能



EDI型ゼオライトの構造

本特許での合成方法



反応温度と合成結果

実験 No.	反応温度 (°C)	XRD による同定結果			Li ₂ O 含有量 (%)	Na ₂ O 含有量 (%)	K ₂ O 含有量 (%)	平均結晶径 (μm)	備考
		Strong	Middle	Weak					
3-1	20	—	—	EDI	2.0	0.02	0.01	0.8	比較例
3-2	30	—	EDI	—	3.0	0.02	0.01	1.0	実施例
3-3	40	EDI	—	—	3.3	0.02	0.01	1.3	実施例
3-4	50	EDI	—	—	3.4	0.02	0.01	1.6	実施例
1-3	60	EDI	—	—	3.5	0.02	0.01	1.8	実施例
3-5	70	EDI	—	—	3.7	0.02	0.01	2.0	実施例
3-6	80	EDI	—	ABW	3.3	0.02	0.01	2.7	実施例
3-7	90	EDI	ABW	—	2.8	0.02	0.01	3.8	比較例

EDI…EDI 型ゼオライト、ABW…ABW 型ゼオライト

反応温度を40~70°Cとすることで、ABW型ゼオライトを生成せずに、平均結晶径1.3μm以上の粒径を制御したEDI型ゼオライトが得られる

$\text{Li}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=3.0$ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=1.73$
反応時間 24時間

発明の効果

- 天然に産出するアロフェンを原料に用い、効率的にリチウム含有EDI型ゼオライトを作成可能。
- リチウム含有EDI型ゼオライトは以下の用途への利用が期待される。

触媒

調湿材

分子ふるい

吸着材

イオン交換体

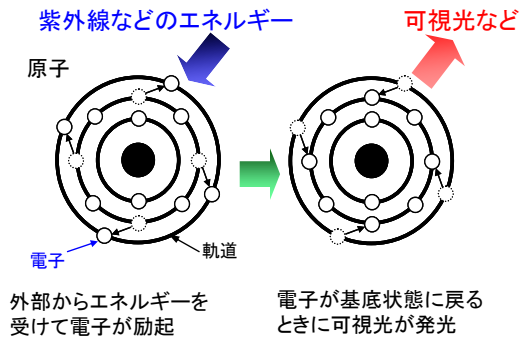
板状蛍光体とそれを使用したディスプレイ

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : 吉澤石灰工業株式会社、龍谷大学

詳細な説明

蛍光体とは

結晶(母結晶)とその中に分散する希土類元素などの発光元素とから構成されている



次世代蛍光体

高効率低速電子線励起特性や希土類使用量の低減の要求から、ナノサイズ化が求められている

従来の蛍光体(2~10μm)

ナノサイズ蛍光体

ナノサイズ板状蛍光体

電子線
紫外線

可視光

欠点
・粒子中心部が
発光しない

欠点
・機械的加工処理(粉碎・摩砕)による微細化で発光強度減少

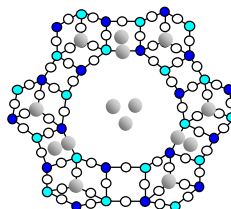
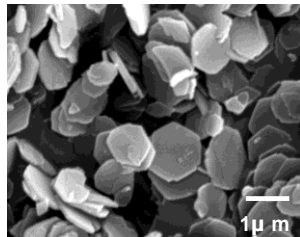
特徴
・ゼオライトの形態・粒径を維持して蛍光特性付与
・機械的加工処理によらず、ナノサイズ化が可能

新規板状蛍光体

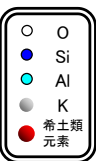
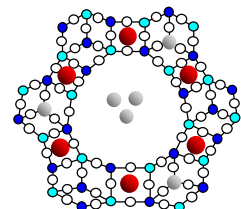
板状形態のゼオライトにイオン交換により希土類元素を導入し、蛍光特性を付与

リンデQゼオライト
 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$

六角板状の結晶形態



希土類元素導入



板状蛍光体のメリット

板状蛍光体粒子

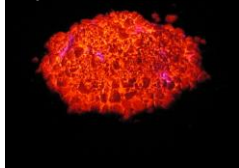
球状蛍光体粒子

可視光発光板状蛍光体

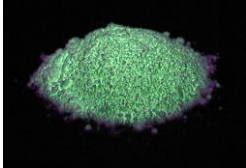
ユーロピウム(Eu): 赤

テルビウム(Tb): 緑

Eu^{3+}

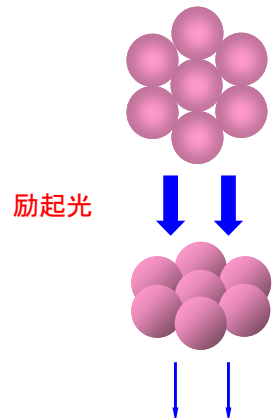
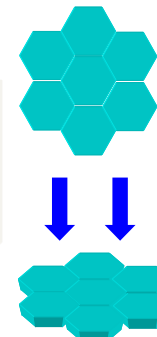


Tb^{3+}



ツリウム(Tm): 青

塗布性・隠ぺい性に優れる
↓
・励起光のロス低減
・使用量の低減



希土類元素の種類を変えることで光の3原色の発光に成功

発明の効果

- ディスプレイ、照明の発光材料として利用可能。
- 印刷、塗料分野における蛍光顔料として実用化が期待される。



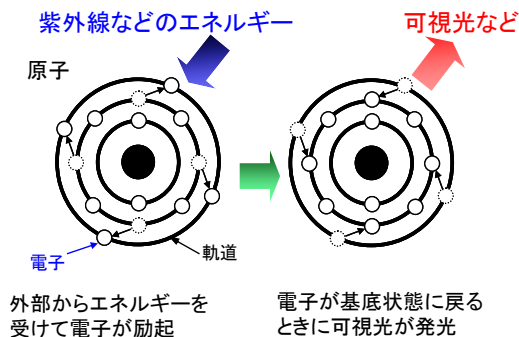
板状蛍光体とその利用

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : 吉澤石灰工業株式会社、龍谷大学

詳細な説明

蛍光体とは

結晶(母結晶)とその中に分散する希土類元素などの発光元素とから構成されている



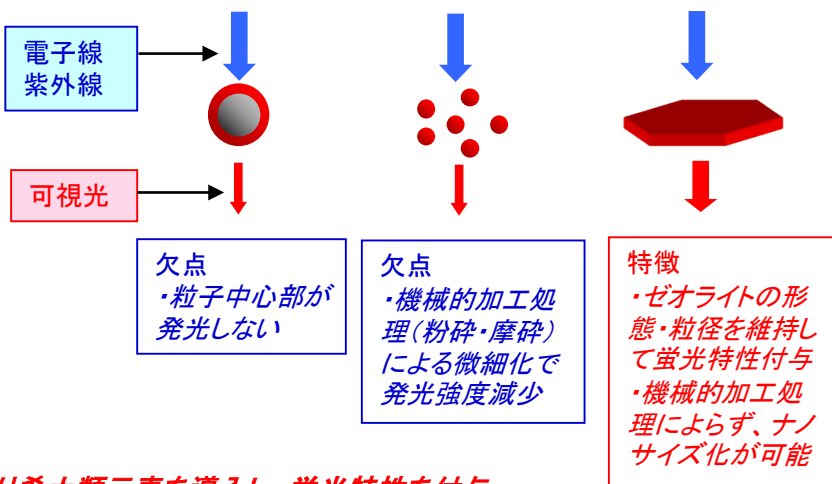
次世代蛍光体

高効率低速電子線励起特性や希土類使用量の低減の要求から、ナノサイズ化が求められている

従来の蛍光体(2~10μm)

ナノサイズ蛍光体

ナノサイズ板状蛍光体



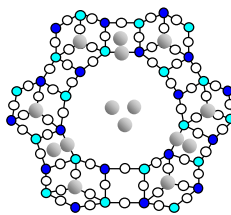
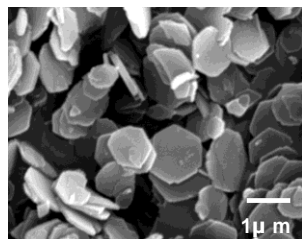
新規赤外線発光板状蛍光体

板状形態のゼオライトにイオン交換により希土類元素を導入し、蛍光特性を付与

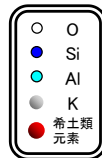
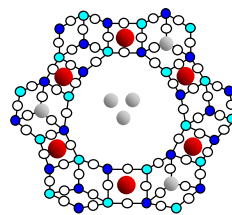
リンデQゼオライト

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$

六角板状の結晶形態



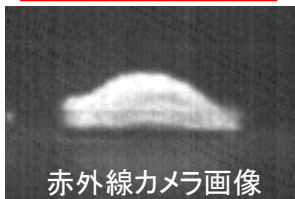
希土類元素導入



板状蛍光体のメリット

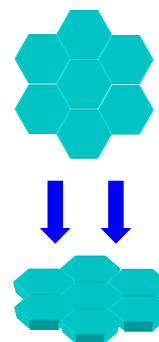
赤外線発光板状蛍光体

ネオジウム(Nd):赤外線

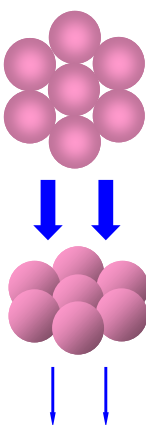


塗布性・隠ぺい性に優れる
↓
・励起光のロス低減
・使用量の低減

板状蛍光体粒子



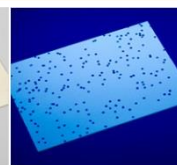
球状蛍光体粒子



希土類元素をネオジウムイオンとすることで赤外線発光に成功

発明の効果

●偽造防止のためのセキュリティ印刷分野における蛍光顔料として実用化が期待される。



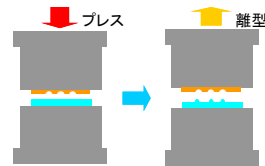
スタンパ用表面材

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : トーメダイヤ株式会社、株式会社協同インターナショナル、東京工業大学

詳細な説明

スタンパとは？

- ・インプリント(型押し)技術により、形状転写で物質の表面に微細形状を形成するための型
(材質候補:ダイヤモンド、石英、金属、等)
- ・ガラスを離型剤なしで微細加工できる型は実用化されていない。

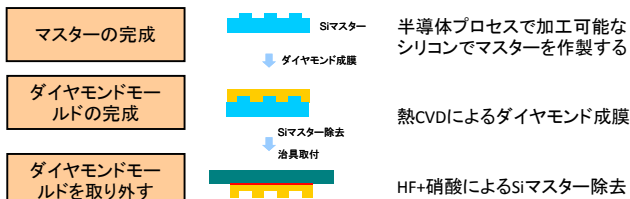


我々のグループは、ガラス成形用として、ダイヤモンドを材質にしたスタンパを提案！

○ダイヤモンドモールドの性質

- ・世界で最も硬い
(機械的熱的耐久性(真空)があり、量産成形が可能)
- ・自己潤滑性をもつ
(ガラスに対しても離型剤がいらない)

○製造方法



既存技術における課題

ダイヤモンドを実用厚みまで成膜すると、内部応力によりソリが発生する。

★ソリがあるダイヤモンドモールドでは、精密な形状をインプリントできないため製品化が不可能

本発明

アモルファス炭素等により構造を制御し、モールド全体のソリを低減させる！

ダイヤモンドモールドの構造



・転写面をダイヤモンドとし、アモルファス炭素等へと組成勾配をとるダイヤモンドモールド

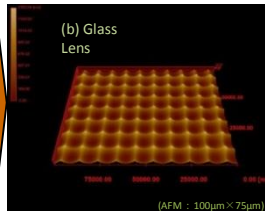
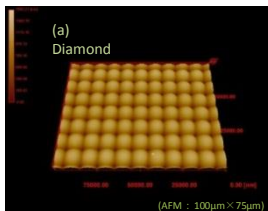


・転写面をダイヤモンドとし、ダイヤモンド層とアモルファス炭素等による層とのハイブリッド構造をとる

ダイヤモンドモールドの作製例



4インチサイズのダイヤモンドモールド

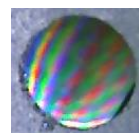


作製したダイヤモンドモールドを用いて
ガラス製・石英ガラス製マイクロレンズアレイの試作に成功！！

本特許は、平成20年度地域イノベーション創出研究開発事業(経済産業省)で得られた成果の一部です。

発明の効果

- 超微細形状のガラス部品が型成形で大量生産できるようになります。
- 光学、医療、化学等、様々な分野において、ご相談、ご提案をお待ちしています。



ナスの下漬液からのアントシアニン系色素の精製方法

※右記赤字企業の同業者以外とする

担当部所 : 栃木県産業技術センター 食品技術部
共同出願者 : 株式会社荒井食品、宇都宮大学

詳細な説明

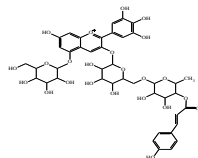
背景

本発明は、ナスの漬物の加工工程で発生した下漬液から、ナス由来の紫色のアントシアニン系色素を分離精製する方法に関するもの。

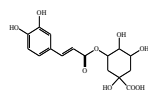
ナスの塩漬を製造する工程で発生する多量の下漬液には食品産業にとって有益なナスニンを主とするアントシアニン系色素が多量に含まれていることが知られていたが、これまではそれを有効に回収する手段がなく、ほとんど捨てられてしまっているのが現状である。



ナス下漬け状態



ナスニン



クロロゲン酸

※ナスニン及びクロロゲン酸は、高い抗酸化性(生活習慣病などを防ぐ働き)を持つことから、抽出により有効活用できる。



カラム処理の様子

特許出願技術

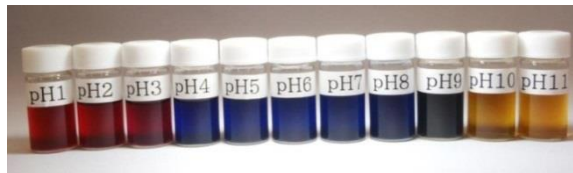
- ・ナス下漬液中で、添加したアルミニウムミョウバンによって安定化している、ナスニン及び共存するクロロゲン酸を、カラムに充填した合成吸着剤に吸着させる。
- ・上記合成吸着剤を水洗し、ナス下漬液に含まれる、塩分及びアルミニウムミョウバン(ナスニンと結合していないもの)を除去する。
- ・酢酸などの酸性溶液を用いて、合成吸着剤に吸着しているナスニン及びクロロゲン酸を溶出し、約25倍に濃縮され、塩分等を除去した溶液を得る。

産業上の活用

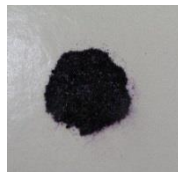
本特許により得られる溶出液を粉末化したものには、次の機能性が認められている。

- ・抗酸化性
- ・チロシナーゼ抑制効果
- ・抗アレルギー活性

今後、さまざまな機能性を持った色素素材として、食品・化粧品等への展開が考えられる。



各pHにおける色調変化



粉末素材



発明の効果

- 多孔質樹脂に一旦吸着させたナスニンを主成分とするアントシアニン系色素は多孔質樹脂からカルボン酸液で効率良く分離されて極めて高い回収率が得られる。
- 本来化学的に不安定であるアントシアニン色素のナスニンはアルミヨウバンとカルボン酸液に結合して安定化されて、変質を起こすことなく回収することが可能となる。

金属担持ダイヤモンド微粉の製造方法及び 金属担持ダイヤモンド微粉

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : トーメイダイヤ株式会社、東京工業大学

詳細な説明

背景

ダイヤモンド粒子の高機能化

◎ニーズ

- ・砥粒と母材との接合強度向上
- ・酸化による劣化防止
- ・導電性等の複合機能発現

ダイヤモンド粒子の表面被覆



中間膜、導電膜、保護膜

金属被覆

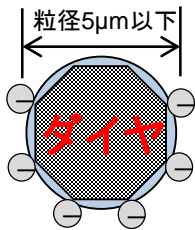
用途

- ・金属ボンド工具用粒子
- ・ダイヤモンド焼結体製造用結合剤
- ・磁性を有する研磨剤

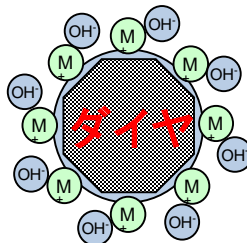
課題:ダイヤモンド粒子が細くなるほど困難・・・。

そこで、従来困難であった平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下、特にサブミクロン級のダイヤモンド微粉の粒子上に、均一な金属担持層を形成する新たな技術を開発した。

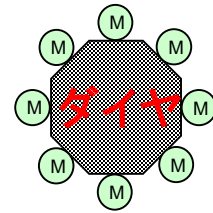
金属担持ダイヤモンドの製造方法



ダイヤモンド粒子を水中に分散して負に帯電・懸濁

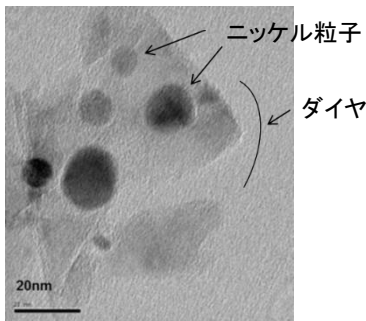


正に帯電する金属イオンを添加後、金属イオンの電荷を中和し、金属前駆体を付着

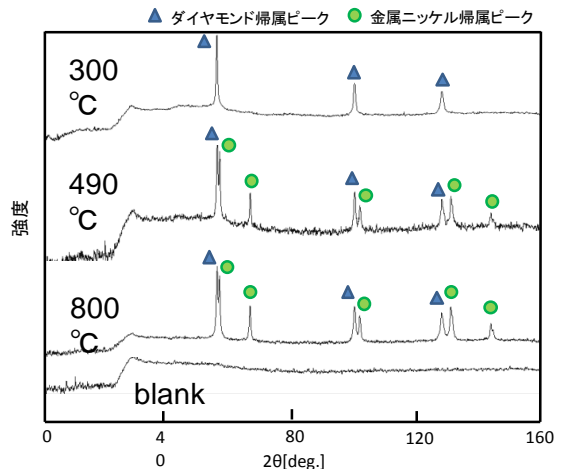


前駆体を金属に還元し、金属担持ダイヤモンドとなる

金属担持ダイヤモンドの作製例(Ni担持)



Ni担持ダイヤモンドのTEM像



作製した金属担持ダイヤモンド微粉のXRDプロファイル

ニッケル、コバルトの担持に成功！！

発明の効果

- 精密研磨用砥粒として工具に用いられ、砥粒の有効利用と廃棄物量の大幅な低減が期待される。
- ダイヤモンド焼結体原料として、微細粒子で構成された靱性の大きな切削工具の製作が可能。
- 微細磁性砥粒として、ダイヤモンドの優れた研磨性能を利用した精密仕上げ研磨が可能。



ゼオライトXに分散する金属ナノ粒子、金属ナノ粒子分散ゼオライトX および金属ナノ粒子分散ゼオライトXの製造方法

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : 龍谷大学

詳細な説明

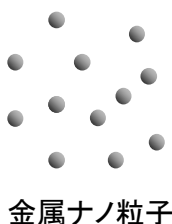
金属ナノ粒子

ー金属のナノ粒子化の効果ー



金属をナノサイズに微粒子化

触媒特性、電気的特性、磁気的
特性などの向上、新機能発現

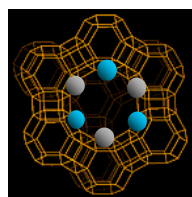


ー金属のナノ粒子化の課題ー

- 粉砕法が適応できない
- 溶液法による微粒子化が困難
- ナノ粒子の凝集力が強い

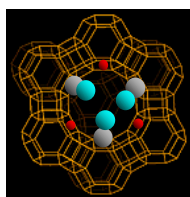
本発明

ーゼオライト中における金属ナノ粒子の作製方法ー



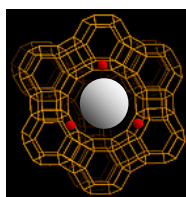
$M^+ + NH_4^+$

ゼオライトのイオン交換性
を利用し、金属イオンとア
ンモニウムイオンを導入



$M^+ + NH_3 + H^+$

ゼオライトを加熱し、アンモ
ニウムイオンをアンモニア
と水素イオンに分解

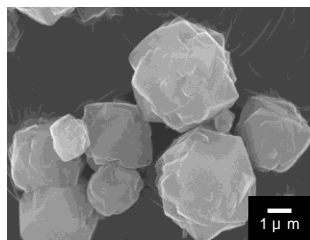


$M + H^+$

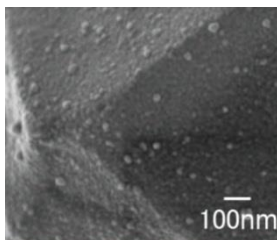
分解生成したアンモニアに
より金属イオンを還元しナ
ノ粒子を生成

- NH_4^+
- M^+ 金属イオン
- NH_3
- H^+
- M 金属ナノ粒子

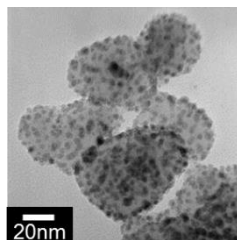
ーゼオライトX粒子内における銀ナノ粒子の作製例ー



ゼオライトX粒子



SEMによる表面観察像



TEMによる内部観察像

ゼオライト粒子の内部
と表面に数nmの銀ナ
ノ粒子が生成

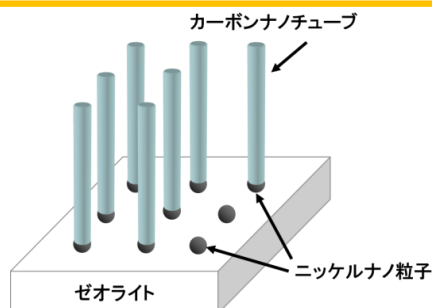
本発明の特徴

- ・ゼオライトの細孔内を反応場とすることで、金属粒子の成長が制限されナノ粒子が生成する。
- ・金属イオンと還元物質前駆体が細孔内に均一に分散しているため、均一な粒径のナノ粒子が得られる。
- ・金属ナノ粒子がゼオライト内に存在するため酸化が抑制される。

ニッケルナノ粒子、コバルトナノ粒子の作製にも成功

発明の効果

- 金属の種類によって、次のような様々な用途への応用が期待される
 - ・銀ー抗菌剤、蛍光材料、
 - ・ニッケルーカーボンナノチューブ合成用等の触媒
 - ・コバルトー磁性砥粒



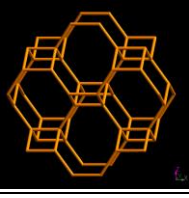

リチウム型ゼオライトの製造方法

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : (公財)鉄道総合技術研究所、龍谷大学

詳細な説明

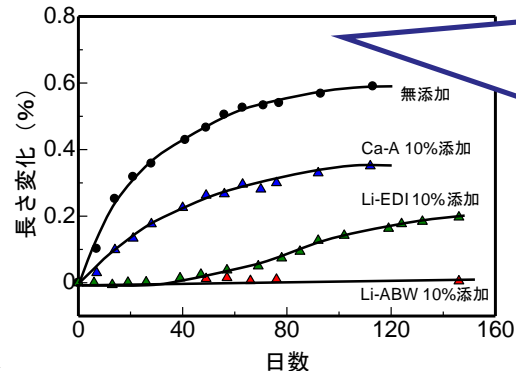
リチウム型ゼオライト

種類と特性

種類	Li-ABW	Li-EDI
構造タイプ	ABW	EDI
構造モデル		
	R.Barrer, 1951	T.Matsumoto, 2006
組成	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.26\text{H}_2\text{O}$

結晶構造の異なる二種類のリチウム型ゼオライトが知られている

リチウム型ゼオライトはコンクリートの膨張をもたらすアルカリシリカ反応(ASR)の抑制効果が高い



リチウム型ゼオライトは従来のカルシウム型ゼオライト(Ca-A)の2倍以上のASR抑制効果

図 ゼオライトを添加したコンクリートの膨張率の経時変化

従来の合成方法の問題点

○合成温度が100~250℃と高い ○原料が高価

本発明 メタカオリンからのリチウム型ゼオライトの合成

メタカオリンとは

カオリン鉱物

層状ケイ酸塩粘土鉱物で、 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 組成
用途: 陶磁器原料、耐火物原料、製紙用原料

500~600℃

メタカオリン($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)

非晶質、化学的反応性が高い、安価

合成

メタカオリン

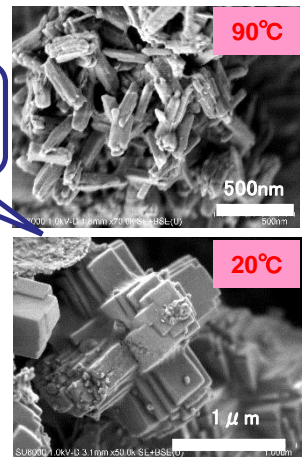
低温ではLi-EDIが生成し、高温ではLi-ABWが生成する

1M LiOH 水溶液

$2.2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 125\text{H}_2\text{O}$

20~90℃

リチウム型ゼオライト



リチウム型ゼオライトのSEM像

メタカオリンを原料とするリチウム含有ゼオライトの安価な合成方法の確立

発明の効果

アルカリ骨材反応が生じた構造物



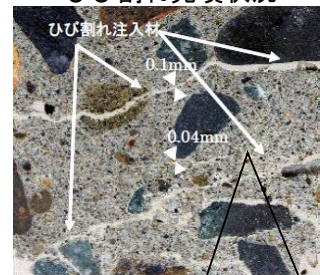
アルカリシリカ反応より生じたクラック

低圧注入試験状況



リチウム型ゼオライトと微粒モルタルセメントを混合したペースト材のひび割れ注入試験を実施

ひび割れ充填状況



ASRによって生じた0.1 mm以下、0.04 mm程度のひび割れまで注入材が充填されることを確認

- リチウム型ゼオライトのアルカリシリカ反応抑制効果を利用したコンクリートひび割れ補修材として利用可能

○平成23年度第66回日本セラミックス協会賞技術賞受賞、○日本粘土学会平成24年度技術賞

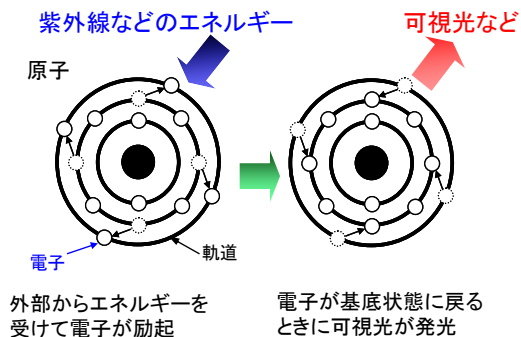
青色に発光する蛍光体とその製造方法および利用

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : 吉澤石灰工業株式会社

詳細な説明

蛍光体とは

結晶(母結晶)とその中に分散する希土類元素などの発光元素とから構成されている



次世代蛍光体

高効率低速電子線励起特性や希土類使用量の低減の要求から、ナノサイズ化が求められている

従来の蛍光体(2~10μm)

ナノサイズ蛍光体

ナノサイズ板状蛍光体

電子線
紫外線

可視光

欠点
・粒子中心部が発光しない

欠点
・機械的加工処理(粉碎・摩砕)による微細化で発光強度減少

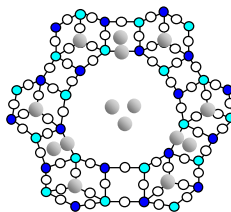
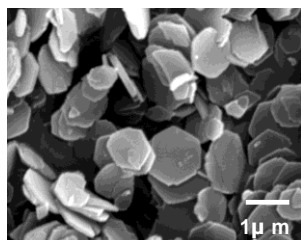
特徴
・ゼオライトの形態・粒径を維持して蛍光特性付与
・機械的加工処理によらず、ナノサイズ化が可能

板状形態のゼオライトにイオン交換により希土類元素を導入し、蛍光特性を付与

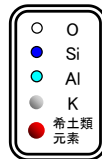
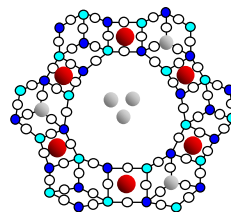
リンデQゼオライト

$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$

六角板状の結晶形態



希土類元素導入



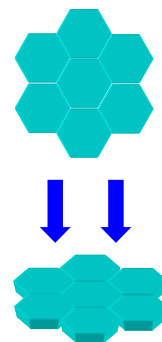
特許5034033号

「板状蛍光体とそれを使用したディスプレイ」
青色板状蛍光体の改良

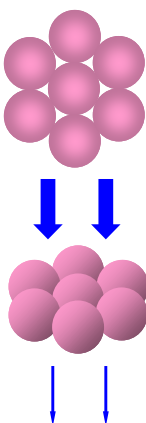
板状蛍光体のメリット

塗布性・隠ぺい性に優れる
↓
・励起光のロス低減
・使用量の低減

板状蛍光体粒子



球状蛍光体粒子



希土類元素をセリウムイオンとすることで発光強度の高い青色発光に成功

発明の効果

- ディスプレイ、照明の発光材料として利用可能
- 印刷、塗料分野における蛍光顔料として実用化が期待される。



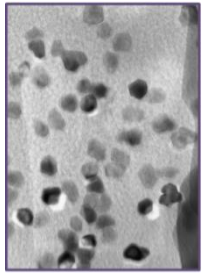
酸化セリウムナノ粒子 - ゼオライト複合体、 その製造方法および紫外線遮蔽材としての利用

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : 吉澤石灰工業株式会社

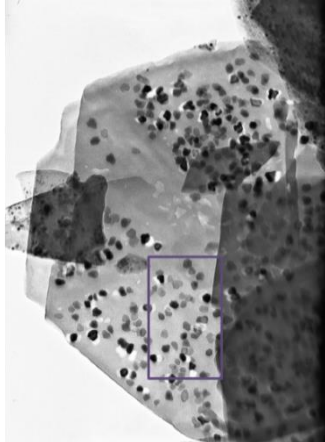
詳細な説明

紫外線遮蔽材、触媒分野では、酸化セリウム材料の機能向上のため、ナノ粒子化とナノ粒子の安定的な分散が求められている。

酸化セリウムナノ粒子がゼオライト中に分散した複合体



複合体の透過像



100nm

特徴

- 板状粒子内にナノサイズの酸化セリウム粒子が分散して存在する。
- 酸化セリウム粒子の粒径は数～20nmで、粒度分布が狭い。
- 原料であるゼオライトを選択することによって、形態・粒径が制御できる。
- 板状形態であるため、配向性、隠蔽性に優れ、少量で効果を発揮する。

酸化セリウムの特性

- 紫外線吸収性
- 酸化触媒活性
- 酸素吸蔵能
- イオン伝導性

作製方法

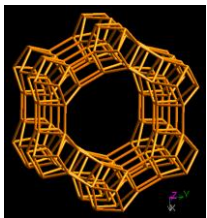
原料

リンデQゼオライト

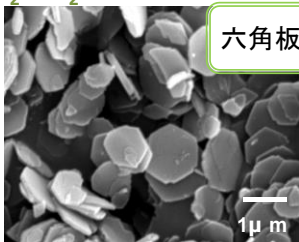


イオン交換容量が
大きいゼオライト

六角板状形態



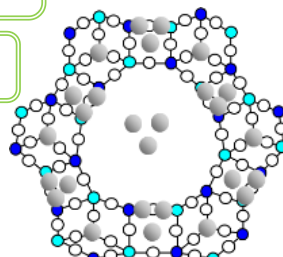
Zeolite code : BPH



1μm

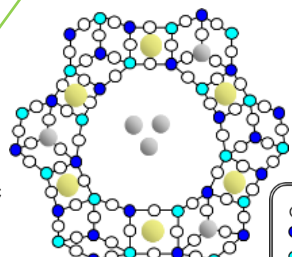
イオン交換処理

ゼオライトのイオン交換能を利用
してK⁺とCe³⁺を交換



カリウム型リンデQゼオライト

イオン交換



セリウムイオン交換
リンデQゼオライト

○ O
● Si
● Al
● K
● Ce

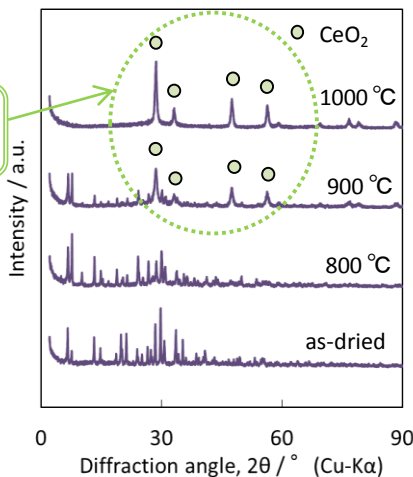
構造内にセリウムイオンを
均一に分散

加熱処理

酸化セリウムの
生成

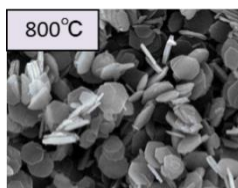
加熱

大気中
800～1000℃

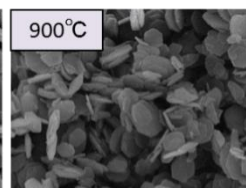


加熱試料の構造・形態

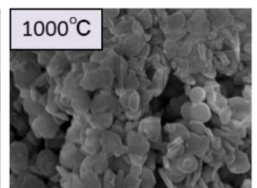
900℃まで、原料であるリンデQ
ゼオライトの形態・粒径を維持



800℃



900℃



1000℃

1μm

発明の効果

- 酸化セリウム粒子のナノサイズでの粒径制御が可能。
- 優れた分散性を維持し、ナノ粒子としての機能を十分に発揮できる。
- 紫外線遮蔽材として利用可能。
- 化粧品用材料、塗料・プラスチック成形品の添加剤として実用化が期待される。

耐溶損性鋳物およびその製造方法、 ならびに金属溶湯接触部材

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : 古河キャステック株式会社

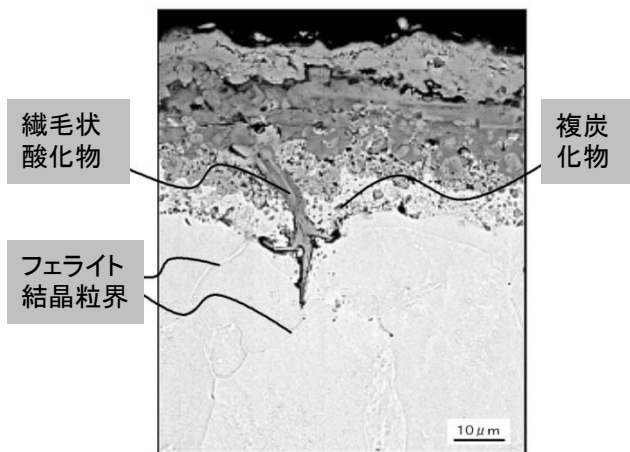
詳細な説明

1 背景および目的

- アルミニウムは多様な方法によって成形可能であるが、中でも、溶かした金属(溶湯)を型に流して固める鋳造は、広く採用されている成形方法の一つである。
- しかし、アルミニウム溶湯を入れる鋳鉄製の容器などは、600～700℃の温度に曝され早期に劣化し、更にアルミニウムと反応して鉄が溶出し溶損しやすいため、比較的短時間の使用で新品と交換する必要があった。
- そこで、鋳鉄製製品より鉄の溶出が極めて少なく、設備コストやランニングコストにも優れる耐溶損性鋳物を発明し、その鋳物でできた金属溶湯接触部材を提供することを目的とする。

2 発明の内容

- 熱間金型の素材として一般的な合金工具鋼SKD61をベースに特殊元素を添加した合金を鋳造し、熱処理を行うことにより、アルミニウム溶湯などに対する耐溶損性が飛躍的に向上する鋳物を開発した。
- その鋳物は、母材金属層と、熱処理により母材金属層の表面に形成された酸化物層からなる。
- 特徴は、溶損にくい酸化物層が、母材金属層の結晶粒界に繊維状(根を張るような形状)にくっついているため、母材金属層から剥離しにくいことである。繊維状酸化物の断面写真を右図に示す。
- 繊維状酸化物の形成により耐溶損性が従来のものより極めて優れているだけでなく、鋳物の合金元素も最小限に抑えているのでコストダウンを図ることに成功した。



繊維状酸化物の断面写真(撮影倍率1,500倍)

3 特許請求の主な範囲

- 母材金属層と酸化物層からなり、酸化物層の一部が繊維状に伸長していることを特徴とする耐溶損性鋳物。
- SKD61に特殊元素を添加した合金から構成されていることを特徴とする耐溶損性鋳物。
- 上記の耐溶損性鋳物からなる金属溶湯接触部材。

発明の効果

- 本発明による耐溶損性鋳物は、ダイカストマシン、金属溶湯処理装置、金属溶解炉、金型鋳造法に用いられる金型等において、アルミニウムやマグネシウム等の金属溶湯と接触する部材(金属溶湯接触部材)に利用可能である。



耐溶損性鋳物、その製造方法および金属溶湯接触部材

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部

共同出願者 : 古河キャステック株式会社

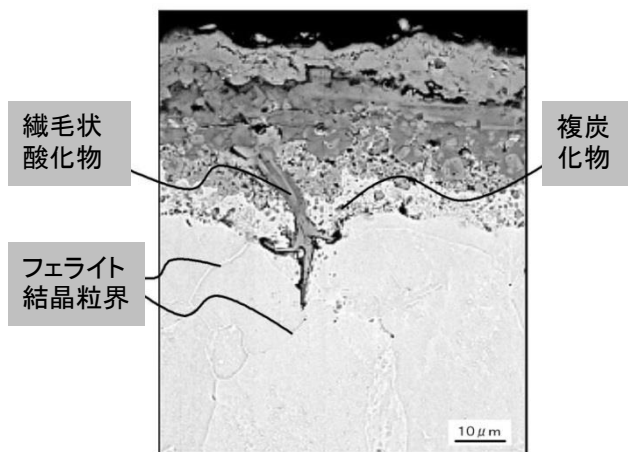
詳細な説明

1 背景および目的

- アルミニウムは多様な方法によって成形可能であるが、中でも、溶かした金属(溶湯)を型に流して固める鋳造は、広く採用されている成形方法の一つである。
- しかし、アルミニウム溶湯を入れる鋳鉄製の容器などは、600～700℃の温度に曝され早期に劣化し、更にアルミニウムと反応して鉄が溶出し溶損しやすいため、比較的短時間の使用で新品と交換する必要があった。
- そこで、鋳鉄製製品より鉄の溶出が極めて少なく、設備コストやランニングコストにも優れる耐溶損性鋳物を発明し、その鋳物でできた金属溶湯接触部材を提供することを目的とする。

2 発明の内容

- 熱間金型の素材として一般的な合金工具鋼SKD61をベースに特殊元素を添加した合金を鋳造し、熱処理を行うことにより、アルミニウム溶湯などに対する耐溶損性が飛躍的に向上する鋳物を開発した。
- その鋳物は、母材金属層と、熱処理により母材金属層の表面に形成された酸化物層からなる。
- 特徴は、溶損にくい酸化物層が、母材金属層の結晶粒界に繊維毛状(根を張るような形状)にくっついているため、母材金属層から剥離しにくいことである。繊維毛状酸化物の断面写真を右図に示す。
- 繊維毛状酸化物の形成により耐溶損性が従来のものより極めて優れているだけでなく、鋳物の合金元素も最小限に抑えているのでコストダウンを図ることに成功した。



繊維毛状酸化物の断面写真(撮影倍率1,500倍)

3 特許請求の主な範囲

- SKD61に特殊元素を添加した合金からなる母材金属層と、酸化物層からなり、酸化物層の一部が繊維毛状に伸長していることを特徴とする耐溶損性鋳物。
- SKD61に特殊元素を添加した合金からなる母材金属と、熱処理工程を含むことを特徴とする耐溶損性鋳物の製造方法。
- 上記の耐溶損性鋳物からなる金属溶湯接触部材。

発明の効果

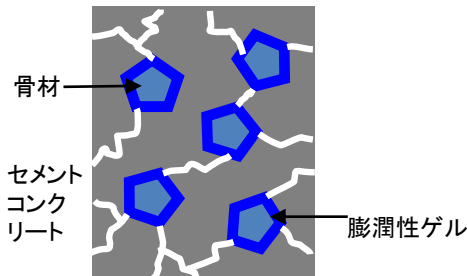
- 本発明による耐溶損性鋳物は、ダイカストマシン、金属溶湯処理装置、金属溶解炉、金型鋳造法に用いられる金型等において、アルミニウムやマグネシウム等の金属溶湯と接触する部材(金属溶湯接触部材)に利用可能である。

ABW型ゼオライトの製造方法

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : 公益財団法人 鉄道総合技術研究所

詳細な説明

アルカリシリカ反応 (ASR) (アルカリ骨材反応) とは？



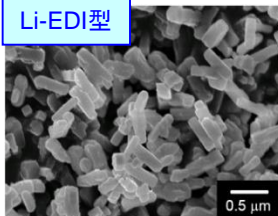
コンクリート中の骨材（珪物）とアルカリ性溶液との化学反応（アルカリシリカ反応）によって、局所的な容積膨張が生じ、コンクリートにひび割れを生じさせるとともに、強度低下が生じる現象

コンクリートの強度低下をもたらす

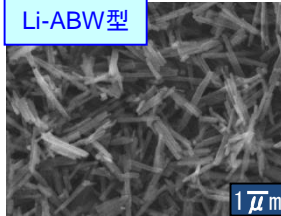
リチウム含有ゼオライトのASR抑制効果

2種類のリチウム含有ゼオライトの製造方法を開発

Li-EDI型



Li-ABW型



メタカオリンを原料とする製造方法の特許取得
特許5594710号

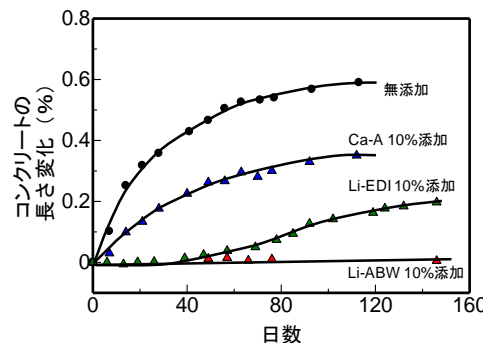


図 リチウム型ゼオライトのASR抑制試験結果

リチウム含有ゼオライトは従来のASR抑制材であるカルシウム含有ゼオライト(Ca-A)の2倍以上のASR抑制効果を示す

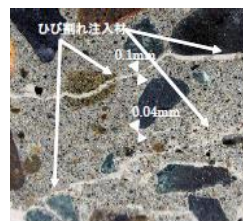
ひび割れ注入試験



大型コンクリート試験体



ひび割れ注入方法



ひび割れ注入状態

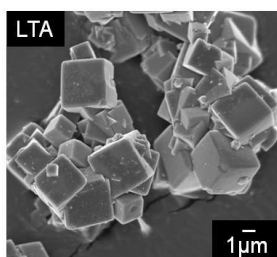
EDI型ゼオライトの、ひび割れ浸入特性とASR抑制効果を確認

コンクリートのひび割れ補修材として商品化

課題: ABW型ゼオライトは、ASR抑制効果は高いが、針状結晶のため流動性が低く、ひび割れ注入材には不適

本発明

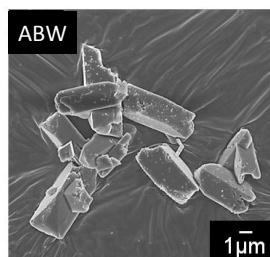
ゼオライトAから流動性に優れたABW型ゼオライトの合成に成功



ナトリウム含有ゼオライトA(LTA型)

水酸化リチウム溶液

加熱



リチウム含有ABW型ゼオライト

・角柱あるいは紡錘形の流動性に優れた形態

・ASRの原因である原料中のナトリウムがほとんど取り込まれない

表 ABW型ゼオライトの化学組成

SiO ₂	39.14
Al ₂ O ₃	34.53
Li ₂ O	9.61
Na ₂ O	0.21
H ₂ O	15.29
Total	98.78
Mass %	

発明の効果

- コンクリートのひび割れ補修材として利用可能
- ゼオライトを利用した新技術・新製品開発のご検討の際には、ご相談ください。

ユークリプタイト多孔体およびその製造方法

担当部所 : 栃木県産業技術センター 材料技術部
共同出願者 : 吉澤石灰工業株式会社

詳細な説明

ユークリプタイト多孔体

β-ユークリプタイトの柱状粒子で構成された多孔質セラミックス

低熱膨張性
熱膨張係数
 10^{-6} 以下

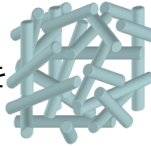
β-eucryptite($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

- ・熱膨張係数: $\alpha_a = 8.2$, $\alpha_c = -17.6 (\times 10^{-6} \text{deg}^{-1}) (20-820^\circ\text{C})$ ¹⁾
- ・ゼオライトABWを950°C以上加熱することで得られる。

1) Bayer, G., Proc.Br.Ceram.Sci., 22, 39, (1973).

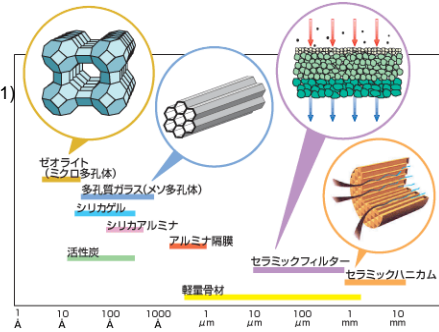
高気孔率
気孔率50%
以上

部分焼結法
柱状や板状の異方性粒子を用いて成形体を作製することで、焼結体の空隙が多くなる。



多孔質セラミックス

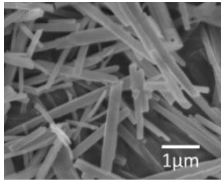
熱や応力に強いセラミックスに、気孔の性質を持たせた材料



参考: 日本ガイシ㈱

ユークリプタイト多孔体の作製方法

原料: ゼオライトABW異方性粒子



成形

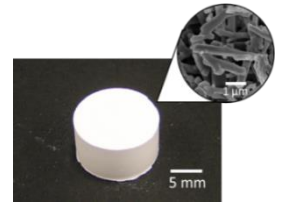
ゼオライトABW成形体



成形例 ゼオライトABW
スラリーを真空ろ過、乾燥

加熱

ユークリプタイト多孔体



加熱後、ゼオライトABW
成形体の形態を維持

ユークリプタイト多孔体の気孔径制御

実施例 成形条件(スラリーのpH調整)による気孔径制御

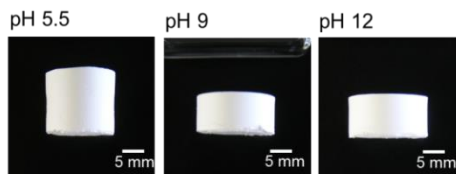
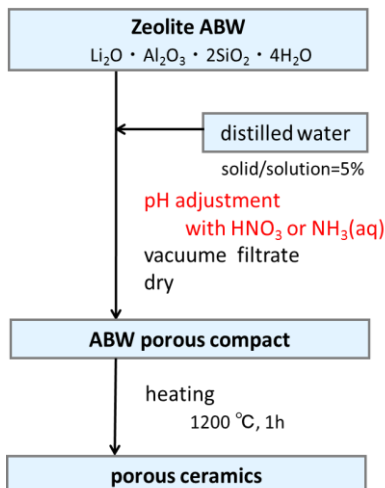


写真 pHを調整したスラリーから作製した
ユークリプタイト多孔体

表 ユークリプタイト多孔体の気孔特性と熱膨張特性

pH	Bulk density [g/ml]	Porosity [%]	Pore diameter [μm]	Thermal expansion coefficient * $\times 10^{-6} [1/K]$	
				axial	radial
5.5	0.33	86.0	1.00	0.61	3.71
9	0.57	75.9	0.49	-1.83	3.93
12	0.50	78.5	0.58	0.90	3.20

* calculate temperature : 30-1000°C

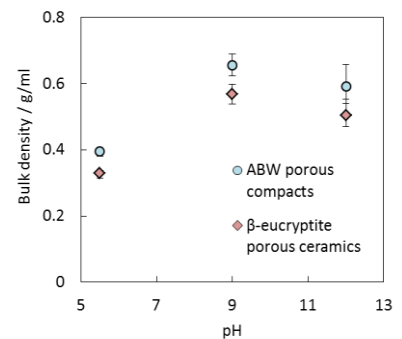


図 ABW成形体とユークリプタイト
多孔体の嵩密度

- 低熱膨張性: 熱膨張係数 10^{-6} 以下
- 高気孔率: 気孔率50%以上
- 大きい気孔径: 平均気孔径1μm以上

発明の効果

- 高気孔率・低熱膨張性の多孔質セラミックスです。
- 高温排ガス用集塵フィルターとして応用が期待されます。
- 発電プロセス、セラミック関連企業等と連携し、火力発電所やボイラーへの集塵フィルターとして実用化を目指しています。



静電容量式角度検出装置

※右記赤字企業の同業者以外とする

担当部所 : 栃木県産業技術センター 機械電子技術部
共同出願者 : 丸井計器株式会社

詳細な説明

○技術の概略

平成25年度共同研究「静電容量式角度計の開発」で、静電容量の変化から絶対角度(アブソリュート角度)を計測するセンサの開発を行った。本発明は、そのセンサ電極パターンに関するものである。

○角度センサの種類と原理

○開発した角度センサ

計測方式



動作原理

インクリメント型

相対回転量をパルスで出力する。パルスの数を積算することで回転角度を検出する。

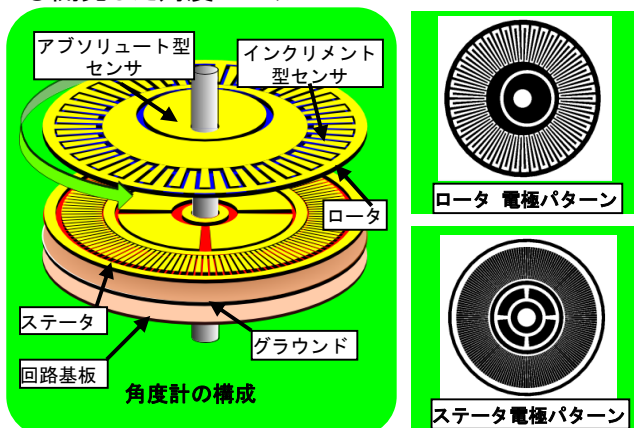
光電方式

磁気方式

アブソリュート型

絶対角度が検出可能。原点合わせが不要、電源断後の値の保持が可能等の利点がある。

静電容量方式

電気的通電方式
など

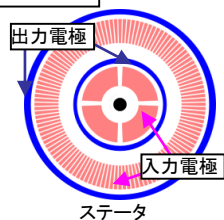
	絶対角度	精度
インクリメント型	×	高
アブソリュート型	○	低

インクリメント型とアブソリュート型を合わせることで、絶対角度を高精度に出力可能で小型な角度センサが実現できる。

○発明の内容

従来技術では、同一平面上に2つのセンサを搭載すると、センサ間の干渉による精度低下が起きるため、小型化が困難であった。本発明では、ロータ部分の電位を回転角によらず一定とすることで、センサ相互の干渉を抑え、更なる小型化とインクリメント型程度の高精度化を実現した。

従来例

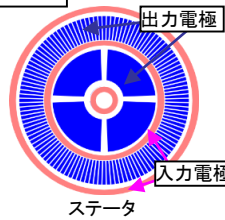


センサ間の干渉を抑えるため、スペースが必要。



ロータの電位が回転とともに変化するため、センサ相互の干渉が起きる。センサを分離する必要があるため、小型化が困難。

本発明



センサ間の干渉がないため、スペースが不要。



ロータの電位が回転角によらず一定となるよう電極を配置し、センサ相互の干渉を抑えることで、小型化が可能。

発明の効果

- 角度計やロータリーエンコーダ等に応用可能。
- 共同研究相手の丸井計器(株)で製品に組み込み、製品化に向け検討している。

