

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-268282

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 49/00

識別記号

庁内整理番号

Z 7514-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 22 頁)

(21)出願番号

特願平4-175951

(22)出願日

平成4年(1992)6月11日

(71)出願人 000248129

有限会社久保技術事務所

東京都渋谷区渋谷2丁目5番12号-408

(72)発明者 久保 哲治郎

東京都渋谷区渋谷2丁目5番12の408

(74)代理人 弁理士 宮本 隆司

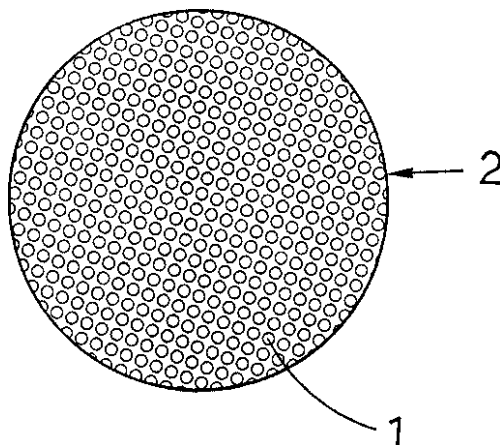
(54)【発明の名称】 電気石利用の永久電極担持物

(57)【要約】

【目的】 適度の導電度を有した担持物を用いて、その電気石微粉末の持つ永久電極の働きを最大に発揮させる担持物の提供。

【構成】 直径 0.3 ~ 5ミクロン程度特に0.5または3ミクロン程度の電気石結晶微細粉末 1、該電気石結晶微細粉末 1 を担持するものであってその直流電気抵抗値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度の担持物 2、より構成される。

【効果】 担持物の電導度を考慮したことにより、その電気石微粉末の持つ永久電極の働きを最大に発揮させた。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】直径 0.3 ~ 5 ミクロン程度特に 0.5 または 3 ミクロン程度の電気石結晶微細粉末、該電気石結晶微細粉末を担持するものであってその直流電気抵抗値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度の担持物、より構成されることを特徴とした電気石利用の永久電極担持物。

【請求項 2】直径 0.3 ~ 5 ミクロン程度特に 0.5 または 3 ミクロン程度の電気石結晶微細粉末、該電気石結晶微細粉末を担持するものであって複数物質が混合して成る担持物で且つその全体としての直流電気抵抗値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度の担持物、より構成されることを特徴とした電気石利用の永久電極担持物。

【請求項 3】直径 0.3 ~ 5 ミクロン程度特に 0.5 または 3 ミクロン程度の電気石結晶微細粉末、該電気石結晶微細粉末を担持するものであって微細孔を有し互いに連結した公定水分率の高い繊維等の高公定水分率性物質で且つその直流電気抵抗値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度の担持物、より構成されることを特徴とした電気石利用の永久電極担持物。

【請求項 4】直径 0.3 ~ 5 ミクロン程度特に 0.5 または 3 ミクロン程度の電気石結晶微細粉末、該電気石結晶微細粉末を担持するものであって担持物を構成する結晶粒の粒界の電気的性質に依ってその粒界が電子を輸送するセラミック等の粒界電子輸送性物質で且つその粒界の直流電気抵抗値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度の担持物、より構成されることを特徴とした電気石利用の永久電極担持物。

【請求項 5】直径 0.3 ~ 5 ミクロン程度特に 0.5 または 3 ミクロン程度の電気石結晶微細粉末、該電気石結晶微細粉末を担持するものであってプラスチックやゴム等の高電気絶縁性物質にブラックカーボンやグラファイトや金属等の電気良導性粉末を混合することにより成る担持物で且つその直流電気抵抗値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度の担持物、より構成されることを特徴とした電気石利用の永久電極担持物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、広くは電気石製品に関するものであり、特に電気石の微粉末を利用した無数の永久電極に関するものである。就中、この永久電極の担持物の内容に関するものである。

【0002】

【従来の技術】本願出願の発明者は 1988 年に、電気石の結晶が、外部から電気エネルギーの供給をすることなしに、自らが電極を保持すると言う、永久電極といえるような対の電極を持っていることを発見した。これは、

丁度、磁石における永久磁極に相当するようなものである。通常の大きさの結晶では、この電極の性質を測定等で知ることが難しい。本願出願の発明者は、たまたま 3 ミクロン位の大きさに粉碎した微細な結晶を用いていくつかの実験を行ってこのことを実証することが出来た。

【0003】そこで、これに関し特許出願（特願平 1 - 2 5 7 1 3 0）する一方、この詳細を学術誌「固体物理」（1989, Vol. 24, 12）に発表し、その後、日本物理学会を始め、いくつかの学会や学術誌に発表してきた。以後、国立の大学や研究所等の研究者によってもその理論が実験によって追認された。また、この電気石の性質を応用した製品はすでに各方面に拡大しつつある。さらに、これに関連した特許出願も種々してきた。その主なものは、特願平 2 - 4 6 4 4 9 と特願平 4 - 1 2 2 9 2 5 等である。「永久電極」という名は、磁石における永久磁極に対応する本願発明者の造語である。すなわち、この現象は従来の物理学の定説では否定されていたもので、他にこの現象を説明するための適切な用語がないゆえに、このように表現したものであって、その技術的内容に付いてはこの明細書で定義してある。

【0004】しかし、1988 年に本願出願の発明者による電気石のこの性質が発見される前の 1925 年に、O. HEAVSIDE やわが国の江口博士等によって、ある種のワックスとレジンを溶融し混和したものを直流高電界中で徐冷固化し電界を取り除いた後、このワックスの表面および内部にまで静電荷が残留し、この残留電荷はその環境条件が良いとき、長時間保持されることが発見された。このものを磁気における永久磁石に対応するものとして、エレクトレット (Electret) と名付けられた。

【0005】以後、有機や無機の多くの誘電物質にエレクトレットになしうるものが見つかり数多くの研究と応用がなされている。これらの材料は、 $10^{12} \cdot \text{cm}$ 以上の電気抵抗値を持つものがほとんどである。このエレクトレットをつくるには、ある種の誘電物質に熱を加えこの物質の内部のイオンまたは双極子を自由な状態にし、これに外部から直流電界に加える。そして、イオンの移動や双極子の配向を生じたのち冷却固化して誘電物質を分極したままの状態に保持することによってつくられる。加熱の代わりに、光や放射線を照射し、イオンや双極子の代わりに電子と正孔を生じた分極状態にしてエレクトレットを作ることも出来る。

【0006】本願出願の発明者は、最初にこの永久電極の現象を発見したときに、これはこのエレクトレットであろうと勘違いした。その典型的なものは、同人の特許願、昭 6 3 - 2 2 2 5 5 9 に現れている。しかし、その後の研究により、このようなエレクトレットにおける電気分極と電気石の電極の生成機構およびその機構は全く異なったものであることが判明した。その主な点を列記する。

【0007】a. 電気石の電極は、外部から電界を加えてつくられたものではない。

b. 電気石の電極は、常温では外部電場によって影響をうけない。

c. また、大気温度や水の中でも影響を受けず減衰しない。水中でも水に電気分解を生じるだけの十分なエネルギーを保持している。

d. 電気石の電極は鉄電気石の典型的なものでは、おおそ950 ~ 1000 の間の高温に保つことによって消滅する。この温度は、電気石の電極を保持しているエネルギーの強さを示している。

e. エレクトレットのほとんどのものは、 10^{12} · cm 以上の電気抵抗を持っている。このような高い値の電気抵抗値を持つものでなければ、誘電体における電気分極現象であるエレクトレットは容易に電氣的に中和され消滅する。一方、電気石結晶の電気抵抗値は、おおそ 10^{10} · cm であって、エレクトレットをつくる物質より2桁程低い。それにかかわらず900 ~ 1000 の高い温度にあってもその電極とも言えるような性質は失われない。また、水を電気分解して、水素ガスを発生する。

【0008】以上のような事実から考えても、エレクトレットの名称は電気石こそがふさわしいものであり、電気石は永久エレクトレット（永久電石）と言えるものである。しかし、今日すでにエレクトレットの名が他の物質に一般名として用いられている以上、名称についての混乱や混同を生じない為にも別な名称で呼ぶ必要がある。電気石の電極が電解質溶液を電気分解したり金属塩の水溶液の金属イオンを電着することから考えても「電極」(Electrode) の言葉を用いることは決して不自然でないし、エレクトレットとの混同もおきない。

【0009】そこで、電気石の電極の作用とその機構を述べる。まず、電気石の結晶はイオン結晶であり、結晶の格子点が本来在るべき位置からずれているものである。このずれは、結晶生成の過程における外的な原因によって生まれたものなのかあるいは、内的な原因によるものなのかは現段階では分かっていない。電気石の結晶は、1880年にジャックスとピエルのキュリー兄弟によって圧電性をもつことが発見され、さらに焦電性を示すことも明らかにされた。その後のレントゲンによる研究や元東京大学物性研教授で現東海大学教授の中村氏等の最近の研究により、この電気石の焦電性は熱膨張によって生じる結晶の歪みで生じた2次的な性質であることが確認されている。電気石結晶の圧電性の場合には水圧のような方向性を持たない全方位型の圧力によって一定の結晶軸方向に電位差を生じることが知られている。

【0010】電気石結晶が結晶構造に自発歪を持った極性結晶体であることは、一定の結晶軸の方向にはじめから電位差が生じ、固定されていると考えることは不自然ではない(図2参照。なお、図2中、aは圧電による帯

電した電荷量、bは自発電荷(電極の強度 - 電圧をつくる)部分で、cは自発歪を表しており、dは圧力による歪の部分であり、fは歪の方向を表している。)。またこの電位差は、これを生じた原因である初期の自発歪みが除かれない限り消滅しないことも当然の事である。電気石結晶内部に存在するこの電位差は電荷のキャリアーである電子をその電位差に沿って輸送し、輸送された電子は輸送が終わる結晶の一つの端の部分から順次貯えられて行く。

10 【0011】この電子は、同じ負の電荷をもっているため、互いに反発し一定の密度以上になることが出来ず、電子の輸送が始まる結晶軸の端の部分から輸送が終わる端との間でその密度は増大し、終わりの端における電子密度は一定のもとなる。このようにして、特定の結晶軸に沿って貯えられた電子密度の結晶の両端に於ける差がこの結晶の両端における電位差(電圧)をつくる。電子密度の高い結晶の端の部分がカソード極をつくって、低い方の端の部分がアノード極となる(図3を参照。なお、図3中、eは電子である。)

20 【0012】このような過程で生まれた電気石の電極は、その存在する系の中に電子を放出し、またその失われた分だけ電子を取り入れることによりその強度を保持する。また、この電極は、外部に電場を作る。このことは、この電気石結晶の両端に一对の電極が存在していることを意味する。この電極が示す色々な電極反応のエネルギーは、電気石結晶の外部からは供給されない。このエネルギーは、前述のように電気石自身が内部に貯えられた歪み(自発歪み)のエネルギー(弾性エネルギー)であり、950 ~ 1000 程度に加熱して始めて消失する。この現象はその機構は全く異なるが、磁石の磁極が消失する温度(キュリー温度)の存在と類似している。

30 【0013】また、常温では、外部からの電場を加えても変化しない。いわゆる、永久電極といえるような性質を示す。このエネルギーは、電気石結晶格子の自発歪みによってつくられ貯えられているものである。そして、結晶の中を電荷のキャリアーである電子を輸送するエネルギーの補給は、格子の歪みによって対象的でなくなった格子振動が有限の温度に於て有する熱振動のエネルギーによって行われている。

40 【0014】そこで、電気石電極の利用について以下に述べる。まず、電気石の持つ電極を多くの実用上の分野で利用することが出来る。最初に、その基本的なものについて記載する。

a. 電気石の微細な電極を用いて、水を電解圧(理論上は約0.7ボルト)以下の電圧で電気分解することにより界面活性をもった水をつくることができる。現在、学界でも実証、追認され、「久保理論」と呼ばれている。

b. 電気石の電極のうちカソード極に正電荷を帯びた金属イオンのうちイオン化傾向が水素より小さなものは、カソードから電子を与えられて電極面に金属として

電着し金属皮膜をつくる。また、このようにして電極面に電着した金属は色々な目的のために利用することが出来る。

c. 適当な手段を用いて、電気石の微細電極を人体の表面に接触させ表面の部分に流れる微小電流が、神経系統や感覚受容器に与える電気刺激による電気信号は直接または大脳を経て血行促進や鎮痛その他多くの健康や医療の上では有効な効果をもたらす。

d. 電気石がほとんど減衰しない電極を有することは新しい発見であるだけに、今後さらに新しい基本技術が生まれることが期待される。そして、素材としての電気石について述べる。まず、電気石は、その分子構造の中に含まれている金属原子の違いによっていくつかの種類に分かれ、結晶の色も異なる。きれいな色の質の良い結晶は、宝石の原石として古くから珍重されている。産業用等に利用する電気石は、黒色の鉄電気石 (Schorl) のような宝石などに利用されないもので、その産出量の多いものが適している。

【0015】電気石は、その産出される状態によって次の二通りのものに大別される。

a. ペグマタイト (巨晶花崗岩) のなかに産出され、純度の高い原鉱石として容易に分離採集できる。

b. マグマの活動における火成岩の貫入に伴う高温ガスや熱水等により、周囲の岩石に物質の交代や変成が生じて出来る接触変成岩の一種であるスカルン (Skarn) の中に、小さな電気石結晶が斑状に散在している。このスカルンに含まれる電気石の量は3~10%程度であるが、スカルン鉱石と共に粉碎して、粒体や粉体として利用することができる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】ここで、電気石の微細結晶の担持物について述べる。前述したような電気石に関する基本技術および応用技術を用いて実用化する場合に、電気石原鉱石を粉碎して粉末や粒体または塊体として用いることもできる。しかし、その効果を大きくし、また取扱いを容易にするために電気石以外の物質と微粉末状の電気石とを混合、成型してつくられる担持物を用いる方が都合がよい場合が多い。このとき用いられる電気石結晶の大きさは、おおむね数ミクロンから0.5ミクロンの間のものが多く用いられる。このような、微細な電気石結晶を担持した担持物の表面部分にある一つの微細結晶の電極が電極反応に寄与する効果は小さい。しかし、担持物の表面の電気石の電極の数は膨大なものである。電極反応系内の対象となる物質は、この膨大な数の微細電極との接触において有効な作用を受けるものである。

【0017】この微細な電気石結晶を分散し固定させる担持物としては、多くのものを用いることができる。電極を有する電気石を担持した担持物が行う電極反応における電極の機能は二通りある。その一つは、反応に於て

電子を供給し (カソード極) また受け取る (アノード極) 機能である。もう一つは、反応を行う系内に、物質 (液体・気体・固体) と担持した電気石電極の界面を反応の場として提供し、エネルギー効率の増加、および目的とする反応の選択性の向上等を行なう機能である。

【0018】A 図4に示す本発明にかかる永久電極担持物の一部拡大側面断面図のごとくに、電気石の微細結晶1の電極の一对の両方ともが担持物2の表面に露出していることはない。正負の電極のうちどちらかが表層にある確率しかない。しかも、表層にある電極も担持物2を構成している物質によってその電極表面は覆われている。だが、その厚みはまちまちである。このような電気石担持物を用いて担持物2が存在する系のなかで反応の対象となる物質に対してカソード電極から電子が供給され、電極反応を生じたあと電子はアノード極で受け取られて直ちに結晶1内を輸送されてカソード極に再び補充される。要約すれば、電荷のキャリアーである電子は供給 (カソード極) 電極反応 (系内物質) 受領 (アノード極) 輸送 (結晶内) 補充 (カソード極) の循環する流れによって電極エネルギーは減衰することなく維持されるのである。

【0019】B 上記の電子の流れの経路のなかで電気石電極を担持する物質が反応系内物質と二つの電極との界面の間に存在している。この担持物2は、そのほとんどが電氣的にみて絶縁体に属する。もしも、この担持物2の電気抵抗値が電気石結晶体の電気抵抗値 (おおよそ $5 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$) よりも大きい場合は、電子の輸送は難しく結果としては電極反応を示すことはない。

【0020】結果としては、個々の電気石の二つの電極と反応系内物質との間にある担持物2の電気抵抗値の合計した値が、その経路にある担持された電気石結晶1の電気抵抗値よりも充分小さいことが、電極反応を生じるために必要である (図4と図6に示す永久電極担持物の一部拡大側面図および図7に示す図6のものの電流の流れを説明するための電気回路面図を参照。なお、図6では電気石の微粉末の結晶1から担持物2内の電気回路L1とL2および電気反応系内物質3がその回路を形成されている。そして、図7では、その担持物2内の回路が電気抵抗R1とR2であることを示している)。電気石粒度が平均3ミクロンとした場合、電極間の距離を同じく3ミクロンと仮定する。電気石結晶1の長さ方向の電気抵抗の値は、 $(5 \times 10^{10}) \times (3 \times 10^{-4}) = 1.5 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ となる。

【0021】一方、担持物2をつくる物質の電気抵抗値を $\cdot \text{cm}$ としたとき、この一つの電気石の二つの電極と系内物質との間にあるこの担持物質が占める長さを1とする。この1に相当する距離を電子が転送されるためには、 $\times 1 \cdot \text{cm}$ の値が個々の電気石結晶1の電気抵抗値が $(10^7 \cdot \text{cm})$ より充分小さくしなければならない。仮に、1を10cm (10ミクロン) とした場合、

は $10^7 / 1 = 10^{10}$ ・cmとなる。これより充分小さい値として、この 100~10000 分の1の範囲の電気抵抗値を示す担持物2が適当なものと仮定したとき、 $10^6 \sim 10^8$ 程度のものでなければならない。この値は、担持物内における電気石の粒度の大小、および担持される電気石の量によっても変わる。実際には電気石担持物をつくって、その電極強度の強弱を測定することによって判定する。

【0022】さらに、電気石担持物が必要とする条件を述べる。

a. 電気石担持物は、適度な直流電気絶縁性をもつものでなければならない。金属のような電導性の良好なものは担持物とならない。この場合、電極そのものの存在が消滅することになる。

b. 電気石担持物は、適度な電気抵抗値をもつものでなければならない。何故なら、電気石結晶体のもつ電気抵抗値（おおむね $10^{10} \sim 10^{11}$ ・cm）以上の物質に担持させた場合、電気石微細電極のカソードとアノードとの反応の対象となっている系の物質の間にこの抵抗値の高い物質が存在することにより、反応の系内では電極の間での電子の流れ（輸送）はほとんど生じないため、電気石の電極はその機能を失う。ただし、この電気抵抗値とは、担持物を構成する固体物質固有の電気抵抗値だけを意味しない。この固体物質が一種類でなく複数の混合によって成り立っている場合、この混合した物全体として示される電気抵抗値のことを意味する。

【0023】また、セラミック等の場合の2種類以上のものを電気石粉体と混合し造粒し焼成したとき、このそれぞれのセラミックの電気抵抗の値が電気石のそれよりも高い物であっても、その粒界の電気的性質によっては粒界が電子の輸送路となることももある。たとえば、粒界の部分の電気抵抗が充分小さいか、または異なった誘電率のものがつくる粒界と電極面の存在によって粒界に沿って電位差が生じて、電子を輸送する駆動力をつくる場合もある。

【0024】さらに、繊維のように電気抵抗値が高いものでも、内部に微細孔があり互いに連結し公定水分率の高い繊維では、結果として電気抵抗値は $10^7 \sim 10^8$ ・cm程度に低下している。レーヨン等がそのよい例である。この場合レーヨンは、電気石担持物としてその効果を表すことができる。また、その別な例としては、プラスチックやゴムや塗料等は、通常その電気抵抗値が $10^{12} \sim 10^{14}$ ・cmと高く、そのままでは電気石担持物に適さないが、これにブラックカーボンやグラファイト、金属、金属化合物、その他導電性物質の粉など、電気良導性の物質を微量混入することによって見かけ上の電気抵抗値を適当に低くして、色々な物質を電気石担持物として用いることができる。

【0025】(a) 電気石担持物において、使用する電気石粉末の大きさと混合量は次の条件を検討して決め

られる。電気石結晶の硬度は、モース硬度で7.5程度である。この程度の硬度のものを乾式粉碎法によって微粉碎を行う。平均粒度3ミクロン程度までが経済的な粉碎粒度の限度である。それ以下は、湿式粉碎によるため粉碎コストが大幅にアップする。セラミック、塗料、プラスチック等に担持させるときは、担持物2の大きさや厚みが比較的大であるために3μ程度のものでもよい。

(b) 繊維やゴム等の場合は、商品自体に担持させて用いることが多く、商品の機械的強度等を維持するために、使用する電気石粉体は充分小さなものでなければならない。このときは、湿式粉碎でつくられる $1\mu \sim 0.3\mu$ 程度の微粉末を使用する。

【0026】C 電気石原鉱石および粉体等素材および各種担持物が示す電極作用の強さの測定

電気石原鉱石および各種の担持物の電極作用の有無、さらにはその強さを測定によって知ることが重要なことである。これができなければ、原鉱石の電極の強さをすることもできないし、また、電気石の種類や電気石担持物の電極強度の違いを判別することもできない。使用する色々な応用商品の効果や性能を知り商品の開発や製造や検査および管理にとっても必要である。

【0027】つぎに、その測定方法についてのべる。無数の電気石電極は系内の物質との間に電極反応をする。pHを3.0に調整した塩酸水溶液中において、電気石の微細電極はこれを電気分解する。その結果生じたイオン種のうち、 H^+ イオンは容易に H_2 （水素ガス）となって水溶液中から失われる。 H^+ イオンが H となることにより、水素イオンの濃度を表すpH値は3.0から増加することになる。また、このイオン種の減少は比電導度の低下をもたらす。pH値または比電導度（25）の対数値を径時的に測定してグラフで表示する。

【0028】図5に示すごとくに、「pHの値」および「比電導度の対数値の変化」は、2つに折れた直線によって表される。電気石結晶1の電極（カソード）から始めのうち、なだれのように電子を放出する段階Aと、一定の速度で流れる電子の流れBの二つに区分される。Aの傾斜度はアトランダムであるが、Bの傾斜度は一定である。このBの傾きは、カソードで供給される電子によって、 H^+ イオンが電子によって中和していく速さに比例する。このBの延長線と縦軸が交叉した時間0におけるpH値または比電導度の対数値のそれぞれの増加と低減の速さは電極反応の強さに比例すると考えてよい。この変化の大きさを電極強度の比較のための値として用いる。

【0029】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物は、以上の問題点を鑑みて、電気石の微粉末のサイズを考慮すると同時に、それを担持する担持物の直流電気抵抗値をも考慮し、微弱ではあるが実用に用いるだけのそこを適度な電流が電石結晶の膨大な

微粉末から流れるものとしたものである。

【0030】以下に、本発明にかかる具体的な構成を詳細に記載する。最初に、本発明にかかる請求項1に記載の発明の構成を説明する。まず、電気石結晶微細粉末がある。この電気石結晶微細粉末は、直径0.3～5ミクロン程度特に0.5または3ミクロン程度のものである。つぎに、担持物がある。この担持物2は、電気石結晶微細粉末を担持するものであってその直流電気抵抗値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度のものである。

【0031】つぎに、本発明にかかる請求項2の発明の構成を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の構成と同一ゆえに、上記の請求項1の発明の構成の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用し、以下の構成の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は複数物質が混合して成るものである。

【0032】そして、本発明にかかる請求項3の発明の構成を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の構成と同一ゆえに、上記の請求項1の発明の構成の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の構成の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、微細孔を有し互いに連結した公定水分率の高い繊維等の高公定水分率性物質である。

【0033】さらに、本発明にかかる請求項4の発明の構成を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の構成と同一ゆえに、上記の請求項1の発明の構成の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の構成の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、担持物2を構成する結晶粒の粒界の電気的性質によってその粒界が電子を輸送するセラミック等の粒界電子輸送性物質である。

【0034】最後に、本発明にかかる請求項5の発明の構成を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の構成と同一ゆえに、上記の請求項1の発明の構成の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の構成の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、プラスチックやゴム等の高電気絶縁性物質にブラックカーボンやグラファイトや金属等の電気良導性粉末を混合することにより成るものである。

【0035】

【作用】本発明にかかるは、以上のごとくに構成したゆえに以下の作用が生じた。最初に、本発明にかかる請求項1に記載の発明の作用を説明する。まず、電気石結晶微細粉末が、直径0.3～5ミクロン程度特に0.5または3ミクロン程度のものであるゆえに、有効な電極の作用が生じる。つぎに、担持物が、電気石結晶微細粉末1を担持するものであってその直流電気抵抗値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度のものであるゆえに、その電極反応における電子の輸送されるルートを程よい状態につくる。

【0036】つぎに、本発明にかかる請求項2の発明の作用を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の作用と同一ゆえに、上記の請求項1の発明の作用の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の作用の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は複数物質が混合して成るものであるゆえ、単独物質でなくても同等な作用を保つ。

【0037】そして、本発明にかかる請求項3の発明の作用を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の作用と同一ゆえに、上記の請求項1の発明の作用の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の作用の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、微細孔を有し互いに連結した公定水分率の高い繊維等の高公定水分率性物質であるゆえに、その吸湿性により程よい電気抵抗値を保つ。

【0038】さらに、本発明にかかる請求項4の発明の作用を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の作用と同一ゆえに、上記の請求項1の発明の作用の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の作用の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、担持物2を構成する結晶粒の粒界の電気的性質によってその粒界が電子を輸送するセラミック等の粒界電子輸送性物質であるゆえに、その電子の輸送されるルートを程よい状態につくる。

【0039】最後に、本発明にかかる請求項5の発明の作用を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の作用と同一ゆえに、上記の請求項1の発明の作用の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の作用の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、プラスチックやゴム等の高電気絶縁性物質にブラックカーボンやグラファイトや金属等の電気良導性粉末を混合することにより成るものであるゆえに、その電気良導性粉末により程よい電気抵抗値を保つものとなる。

【0040】

【実施例】以下に、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物2をその一実施例を用いて添付の図面と共に詳細に述べる。図1は、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の一実施例の正面図を示したものである。図4は、図1のものの一部拡大側面断面図である。図7は、図1のものの電流の流れを説明するための電気回路図を示したものである。

【0041】まず、電気石を担持したセラミック球状物について述べる。ブラジル産の鉄電気石を粉碎して、平均3ミクロン程度の粉体とする。この粉体の鉄電気石結晶としての含有純度は、おおよそ95%以上である。不純物としては、結晶表面に付着していた雲母や長石等がほとんどである。この鉄電気石粉末を用いて次表の組成のものを混合し造粒し加熱し950で3時間保持・焼成し以後除冷した。この焼成後に、ボールミル様の横円筒

形の容器に水と共に入れておよそ20分間回転し、友
り研磨により球状物の表面の仕上げを行なった。これを*

* よく水洗の後、常温で風乾した。
【0042】この組成を下記に記す。

[組 成]

- a . 鉄電気石粉末 (ブラジル産) 3 ミクロン 10部
- b . 活性アルミナ (アルコア製) 0.3 ミクロン 40部
- c . 硼硅酸系ガラス (旭硝子製) 3 ミクロン 40部
- d . 粘土系焼成助剤 (市販のもの) 10部

計 100部

【0043】球状体は、平均およそ3.5ミリ径になる
ように調節して造粒した。この電気石を担持したセラミ
ック球状物 100gを 900 cc の塩酸水溶液 (pH - 3)
の入っている1リットルのビーカーの底に液を攪拌しな
がら投入する。投入後、30分まで経過に伴ってpH値と
比電導度の対数値を測り記録する。このpH値と比電導
度の変化は電気石の電極反応によるものであり、変化の
速さは電極反応の強さを現す。

【0044】上記の組成のうち、粒度 0.3ミクロンの活
性アルミナを粒度の粗い平均3ミクロンのものと置き換
えた結果、上記の電極反応の強度を表す値は約 1/2に減
少した。粒界が作る電子を運ぶ通路の数の減少とそれに
伴う電気抵抗の増加によるものと考えられる。

【0045】測定作業は、測定する対象物の形状等によ
ってそれぞれ異なるが基本原理は同じである。初めのp
H値は 3.0 でなくても 3.5 でもよく、測定値を比較し
易い条件を得易いものを用いる。用いる器具は、ビーク
ー (0.5 ~ 1リットル程度) と、水溶液攪拌器具、pH
メーター、比電導度計、温度計 (水温) 等である。測定
対象物の量と水溶液の初期のpH値と水量を一定にして
おくと測定値の比較が容易である。

【0046】アルミナもシリカも電気石に比べその電気
抵抗は大きく、 $10^{12} \sim 10^{13}$ ・cm程度である。この
球状物の焼成物の場合は電気抵抗値の高い、アルミナや
シリカ等の結晶の内部は電子の運搬路にならない。これ
らの結晶の「粒界」が電子の輸送路となる。この場合、
アルミナの誘電率は 9.0 でシリカの誘電率は 3.5 と差
が大きく、誘電率の異なったものの粒界が電極面と接し
た場合、この粒界に沿って電位差が生じ、この電位差が
電子を運ぶ時の駆動力となるのである。

【0047】実施例 2 . 電気石の結晶1を担持し
た繊維

電気石結晶1の粉体を担持した繊維にはその担持させる
方法の違いによって二通りのものがある。

A) レーヨンのような再生セルロース繊維や化学合成
繊維の場合は予め加熱して液状になっているものの中に

1~0.5ミクロンの電気石微粉末の一定量 (0.2~ 10%
W t % - 対固形物) を混入分散させた後、通常の方法で
原綿をつくる。これを紡糸して原系となし、他の種類の
糸と混紡して布地をつくる。また、不織布等を通常の方
法によってつくることができる。

B) もう一つは、色々な繊維、又は繊維製品にウレタ
ンやアクリル系などの液状のバインダーの中に電気石の
微粉末を予め混合、分散させ、これを繊維、又は繊維製
品の表面に適量付着させた後溶剤を分離蒸散し固化させ
ることによる、いわゆる「後加工」と呼ばれている方法
が用いられる。

【0048】A) の例
レーヨンの製造メーカーに依頼して、従来の製造工程に
おけるレーヨンの溶解液の中に 0.5 ミクロンの電気石
微粉を固形物換算で 3 % になるように混入、分散させ
てつくった原綿を用い平均 10 cm の長繊維の原系を得
た。これを用いて色々な布が出来るが、測定はこの原系
について行った。

【0049】その測定の方法について述べる。

a 1000ccのビーカーの中に、900cc のpH3に調整し
た塩酸水溶液を入れておく。これは、スターラーで攪拌
した状態にしておく。

b 径2.0ミリのステンレス線の網で、径80ミリ、高さ
80ミリの筒状のものをつくり、この外周に前記のレー
ヨン糸を出来るだけ等間隔になるように全長3mの糸を巻
き付け、糸の両端を留めて緩まないように固定する。

c 前項 (b) のものを、ビーカー内の攪拌されている
塩酸水溶液の中に入れる。

d 浸漬したときから経時的にpHの値および比電導度
(25) の対数値を測定記録した。

e 結果

40 測定は30分間行い、その結果を次の表に示す。ここ
に、レーヨン内に混入した電気石の電極による電極反応
が水溶液内で生じている事とその強さが示されている。

【0050】

| 時間 (分) | pH | 比電導度 us / cm | 25 換算 | % | 水温 () |
|----------|-----|--------------|-------|-----|--------|
| 0 | 3.0 | 460 | 520 | 100 | 20 |
| 0.5 | 3.1 | 480 | 540 | 100 | 20 |
| 1 | 3.1 | 450 | 500 | 96 | 20 |
| 2 | 3.1 | 440 | 490 | 94 | 20 |
| 3 | 3.1 | 430 | 480 | 92 | 20 |

(8)

| 13 | | | | 14 | |
|----|-----|-----|-----|----|----|
| 4 | 3.2 | 420 | 470 | 90 | 20 |
| 5 | 3.2 | 410 | 460 | 88 | 20 |
| 6 | 3.2 | 400 | 450 | 87 | 20 |
| 8 | 3.2 | 380 | 430 | 83 | 20 |
| 10 | 3.3 | 370 | 410 | 79 | 20 |
| 12 | 3.3 | 350 | 390 | 75 | 20 |
| 15 | 3.3 | 340 | 380 | 73 | 20 |
| 20 | 3.4 | 320 | 360 | 69 | 20 |
| 25 | 3.4 | 310 | 350 | 67 | 20 |
| 30 | 3.5 | 290 | 320 | 62 | 20 |

備考

× 1.12

【0051】測定にあたっては、実施例で示すように担持物2の材質や形状によって若干の工夫が必要であるが、測定方法の原理と基本は同じである。

B)の例

電気石微粉末(平均0.5ミクロン)をおおよそ3%(乾量比)混入したレーヨン糸(太さ約10ミクロン)を30%とポリエステル糸を70%、で混紡した布地をつくる。そして、この布地10cm×30cmを用いて電*

*極反応の強度(電極力価と呼ぶ)を測定した。そして、500ccのビーカー中にpH3に調整した塩酸水溶液を用い、後は上記の(A)の場合と同じ方法で測定した。但し、この布を折曲げて専用のステンレス網の筒に巻き付けて水溶液中に浸漬して測定した。下記の表は、この布地に混入された電気石の電極作用が現れていることを示している。

【0052】

電極力価測定データ

布地

(布地面積 300cm²)

| 時間(分) | pH | 比電導度(25 μ/cm) | % | 水温 |
|-------|-----|---------------|-----|----|
| 0 | 3.0 | 580 | 100 | 20 |
| 0.5 | 3.0 | 560 | 97 | 20 |
| 1 | 3.1 | 540 | 93 | 20 |
| 2 | 3.1 | 520 | 90 | 20 |
| 3 | 3.1 | 500 | 86 | 20 |
| 4 | 3.1 | 500 | 86 | 20 |
| 5 | 3.1 | 500 | 86 | 20 |
| 6 | 3.2 | 490 | 84 | 20 |
| 8 | 3.2 | 490 | 84 | 20 |
| 10 | 3.2 | 490 | 84 | 20 |
| 12 | 3.2 | 490 | 84 | 20 |
| 15 | 3.2 | 490 | 84 | 20 |
| 20 | 3.2 | 490 | 84 | 20 |
| 25 | 3.2 | 490 | 84 | 20 |
| 30 | 3.2 | 490 | 84 | 20 |

【0053】ここで、「生体における電気刺激」について述べる。まず、電気信号(電気パルス)と神経活動に関して記す。物の形や太さや表面の状態とか硬さ等は、「視る」という視覚によってそのイメージを得られるが、「触る」という触覚によってもすばやくイメージ化できる。指先等を始め皮膚面には多くの神経が張り巡らされている。この神経は、ニューロンという細胞である。この神経細胞の始めの一端は、皮膚表面にある「感覚受容器」につながっている。この神経細胞は、数珠繋ぎ状に繋がっていて、その終わりの一端は中枢神経を経て脳に通じる。触覚の感覚受容器は、圧力及び温度のセンサーであるこの受容器で生じる。圧力や温度の変化

は、ここで電気信号に変換される。

40 【0054】この電気信号によって神経細胞の細胞膜の内外の電位差(膜電位)の変化が生じる。これによって神経の興奮が生じる。この膜電位変化は、1ミリ秒(1/1000秒)程度の短い時間の電氣的な過渡現象である。このようなメカニズムは、触覚だけでなく、視覚や味覚や臭覚など全ての感覚に共通したものである。その差は感覚受容器が違うだけである。このようにして、神経回路網における情報の伝達は電氣的なパルスによって行われている。これを、有随神経の模式図として、図8に(図中、11は樹状突起で、12は核で、13はミエリン鞘で、14はランビエ紋輪で、15は軸索原形質で、16

は軸索膜である)、そして軸索内から軸索外に向けて流した電流刺激による膜電位の変化の表図として図9に記した(ヤリイカ巨大神経に発生するインパルスの一例 - 松本元著 神経興奮の現象と実体(上) 丸善より引用)。

【0055】そこで、神経電流について述べる。1791年イタリアの生物学者ガルバニーは解剖実験をしているとき、周囲で生じた放電と同時にカエルの下肢が動く事に気が付いた。これが電流を発見した始まりであり、神経電流を解明するきっかけになった。このとき、カエルに起きた現象が電気刺激といわれていることと同じ物である。

【0056】現在我々の周りには、電気という言葉で溢れている。余りにも聞き慣れているために電気について考えることもない。例えば、電気や電圧や電流や電場とか電子といった言葉の意味について理解して用いているとは言えない。電気刺激についても同じ事が言える。電気刺激を我々が感じるの、電圧・電場によるものだろうか? 高圧線に止まっている雀や高圧線の真下の電場の中で我々は何も刺激を感じないのは何故だろうか? 一方、人間は、100ボルトの電極を握って即死する。ドアのノブを触るとピリッと刺激を感じるのも、電流が皮膚を流れることによる。電気刺激は、電圧が如何に高くともそれだけではおきない。しかし、電流が生体内を流れる事で初めて生じる現象である。正確に言うと、電子が流れるとき起きる。

【0057】電子の流れを我々は便宜的に電流と呼んでいるが、1873年マックスウエルによって電子が帯びている電荷をマイナスと決められた為に、電流の流れは電子の流れと逆の方向になっている。金属等電気の導体を流れる時電流と言い、真空や大気での電子の移動を放電と呼んでいる。電気刺激は生体を流れる電流(電子)によるものであって、電圧(電場)ではこの刺激を生じない。電圧(電場)は潜在的なエネルギーを持っているが、何らかの手段で電流という顕在エネルギーに変わって、はじめて電気刺激という電気的な作用を生体を与えるのである。

【0058】そして、電気石の微細電極による電気刺激について述べる。電極をもった電気石の微細結晶粉末をセラミック粒状物や繊維等に担持させ、種々の形の物を造る事ができる。このような物を人体の皮膚表面に接触や押迫させるとき、電気石の微細な電極によって微量な電流が水分を含んだ導電性の皮膚表面部分を流れる。この電流は、極めて微量な流れである。この流れの方向は電流とは逆であるが、物質の流れとしては電子が生体面を流れる事である。この電子が生体の水以外の色々な物質の中をかき分けながら、移動する時に電荷による電気的な反応やジュール熱の発生による影響を生じる。生体の皮膚表面には、毛細血管や網目状の神経および感覚受容器が無数に存在する。圧通点または「つぼ」と呼ばれ

る局部はこれらのものが特異的に存在し機能する場所をつくっている。

【0059】現在西洋医学および東洋医学において、その表現の相違はあっても感覚受容器の存在とその役割、そこで受けた色々な感覚刺激が神経細胞によって伝達され脳に達し、その情報によって体の内臓や各部に色々な指令が発せられることが、学問的に一致していることとなっている。重要な事は、感覚受容器が受ける感覚の種類が何であっても、すべて電気信号に変換され伝達されると言うことである。電流による刺激は最も直接的なものとして、全ての感覚受容器で直接電気信号となりシグナル化される。電気石の微細電極が皮膚の表面でつくる微量電流が、その微弱であることと無数の局部電流をつくることとが相まって穏やかではあるが大きな医療、健康上の効果を発明する所以である。

【0060】さらに、電気石の微細電極がつくるパルス電流と定常電流について述べる。電気石の微細結晶を用いて水の電気分解進行を経時的に測定をすると、興味ある事実が判明する。これは、始めの短い時間(30秒以内)に急激な電子の放出があり、水素イオンの中和に消費される。この後、ゆるやかな電子の放出がいつまでも続く。このことは皮膚表面においても同じようにおきているはずである。それを図に表すと、図10のような電気石の微細結晶の水の電気分解進行経時的測定図になる。始めに強い電流がパルスをつくりその後弱い電流が続く。このパターンは、お灸や指圧とかハリなど皮膚表面や圧通点に対し行われている治療法に共通したパターンである。このことは、おそらく治療の上で大きな意味をもつものと思われる。

【0061】最後に、電気石結晶微細粉末1を担持する物質が必要とする条件について述べる。まず、電気石担持体2が行なう電極反応を行うのは系内の物質(液体・気体・固体)と担持する電気石の電極との界面である。この界面で、電極の一方極から電子が供給されて正極面へと流入して、電子の流れが生じる。この電子を供給する負極面と流入受け入れる正極面の間にある電気石結晶1のこの流路に沿っての電気抵抗値は、電気石の固有抵抗値(5×10^{10} · cm) × (電極の長さ · μ) に比べ、界面と電極の間に在る担持物2のものの電気抵抗(流入側と供給側の含み)が電気石結晶の平均の抵抗値の1/10 ~ 1/100程度にある必要がある。この値が電気石結晶1のその値に比べて著しく大きいときは、電流がほとんど流れないことになり電極反応はみられない。

【0062】電気石の微細結晶1を担持した物の表層では、この微細結晶1のもつ電極のうち表層に存在しているのは一對の正負の電極の片方だけである確率が最も高い。このような電気石担持物を用いて、電極反応を生ずるためにはその担持物2が存在する系の中で一方の電極(負極)から電子が系内の物質に供給され、電極反応を

17

行なったある電子は他の反対符号の正の電極に受けとられ結晶1内に在る電位によって元の負極に輸送されなければならない。このような電荷のキャリアーである電子を供給(カソード) 反応系内 受け入れ(アノード) 輸送(結晶内)と循環することによって電気石結晶1*

18

*の電極エネルギーは維持されるのである。
【0063】以下に、日本繊維製品消費科学会編の繊維製品消費科学ハンドブック・光生館に記載の繊維の公定水分率表を参考までに記載する。

【0064】

繊維および繊維製品の性質

| 繊維 | 水分率(%) | 繊維 | 水分率(%) |
|---------|--------|---------|--------|
| 綿 | 8.5 | アクリル系 | 2.0 |
| 麻 | 12.0 | ビニロン | 5.0 |
| 羊毛 | 15.0 | ポリ塩化ビニル | 0 |
| 絹 | 11.0 | ビニリデン | 0 |
| レーヨン | 11.0 | ポリエチレン | 0 |
| キュプラ | 11.0 | ポリプロピレン | 0 |
| アセテート | 6.5 | ポリウレタン | 0.1 |
| トリアセテート | 3.5 | ポリクラール | 1.0 |
| プロミックス | 5.0 | ベンゾエート | 0.4 |
| ナイロン | 1.5 | 芳香族ナイロン | 4.5 |
| ポリエステル | 2.0 | ふっそ繊維 | 0 |
| アクリル | 2.0 | | |

【0065】

20

各種繊維の水分率

| 繊維 | 20%R.H. | 65%R.H. | 95%R.H. |
|---------|-----------|-------------|----------------|
| 綿 | | 7% | 24 ~ 27% |
| 麻 | | 7 ~ 10 | 23 ~ 31 (100%) |
| 羊毛 | | 16 | 22 |
| 絹 | | 9 | 36 ~ 39 (100%) |
| レーヨン | 4.5 ~ 6.5 | 12.0 ~ 14.0 | 25.0 ~ 30.0 |
| キュプラ | 4.0 ~ 4.5 | 10.5 ~ 12.0 | 21.0 ~ 25 |
| アセテート | 1.2 ~ 2.4 | 6.0 ~ 7.0 | 10.0 ~ 11.0 |
| トリアセテート | | 3.0 ~ 4.0 | 8.8 |
| プロミックス | 2.0 ~ 4.0 | 4.5 ~ 5.5 | 8.9 ~ 9.0 |
| ナイロン | 1.0 ~ 1.8 | 3.5 ~ 5.0 | 8.0 ~ 9.0 |
| ポリエステル | 0.1 ~ 0.3 | 0.4 ~ 0.5 | 0.6 ~ 0.7 |
| アクリル | 0.3 ~ 0.5 | 1.2 ~ 2.0 | 1.5 ~ 3.0 |
| アクリル系 | 0.1 ~ 0.3 | 0.6 ~ 1.0 | 1.0 ~ 1.5 |
| ビニロン | 1.2 ~ 1.8 | 3.5 ~ 5.0 | 10.0 ~ 12.0 |
| ポリ塩化ビニル | 0 | 0 | 0 ~ 0.3 |
| ビニリデン | 0 | 0 | 0 ~ 0.1 |
| ポリエチレン | 0 | 0 | 0 ~ 0.1 |
| ポリプロピレン | 0 | 0 | 0 ~ 0.1 |
| ポリクラール | 1.6 ~ 2.1 | 2.5 ~ 3.5 | 5.3 ~ 6.6 |
| ベンゾエート | 0.1 ~ 0.3 | 0.4 ~ 0.5 | 0.6 ~ 0.7 |
| 芳香族ナイロン | 2.5 ~ 3.0 | 4.0 ~ 5.5 | 7.0 ~ 8.0 |
| ふっそ繊維 | 0 | 0 | 0 |

【0066】

【発明の効果】本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物は、以上のごとくになしたゆえに以下のごとき多大な効果が生じた。すなわち、電気石を担持する物質の種類および形状として多くのものを利用できる。また、電気石担持物がもつ電気石の電極による対象とする物質に

対する電極反応を効果的に行うことが出来る。そして、電気石の微細結晶の使用および取扱が非常に容易になった。

【0067】その上に、電気石担持物の再生利用が容易となった。すなわち、電気石を担持したセラミック球状物を水中で友すり研磨することにより電極面に電着した

金属等を削り取り再び電着して再生したり、他の目的のために使用することが容易に出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の一実施例の正面図を示したものである。

【図2】電気石の格子点のずれと永久電極の関係を示した表図である。

【図3】電気石の永久電極と電子密度の高さを示した表図である。

【図4】図1のものの一部拡大側面断面図である。

【図5】電気石の永久電極の塩酸水溶液 (pH 3) における比電導度の対数値と時間の関係を示した表図であ *

*る。【図6 電気石の永久電極からの電流がその担持物を通る回路図を示したものである。

【図7】図6のもの電流の流れを説明するための電気回路面図を示したものである。

【図8】有随神経の模式図である。

【図9】電流刺激による膜電位の変化の表図である。

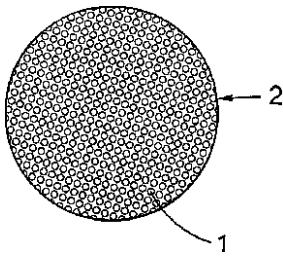
【図10】電気石の微細結晶の水の電気分解進行経時的測定図

【符号の説明】

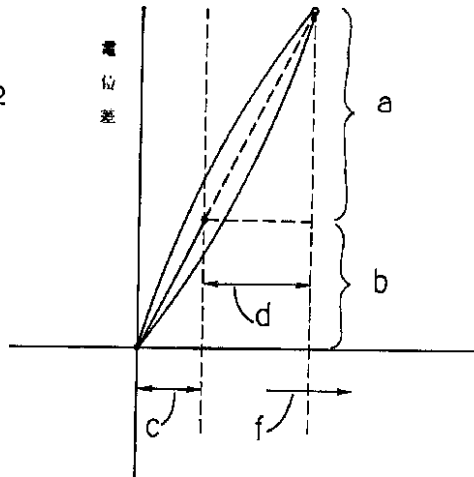
10 1 電気石微粉末結晶

2 担持物

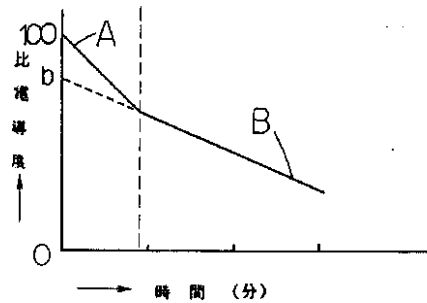
【図1】



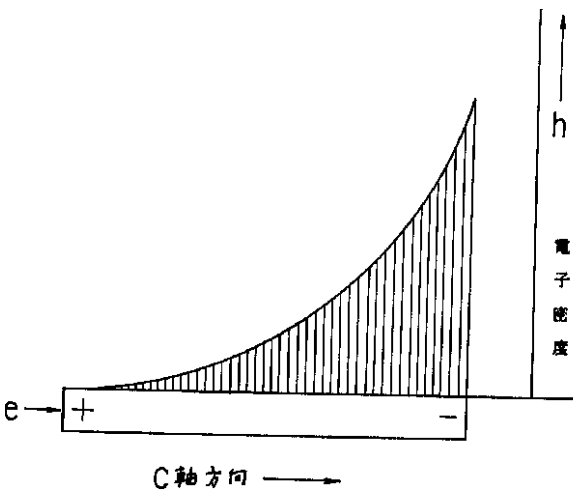
【図2】



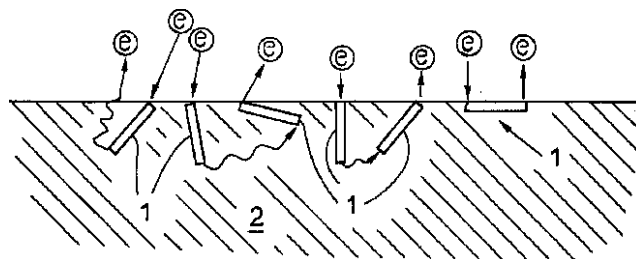
【図5】



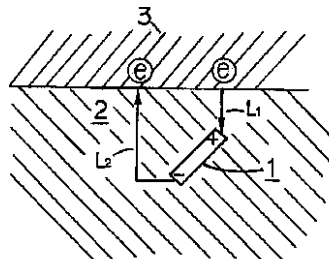
【図3】



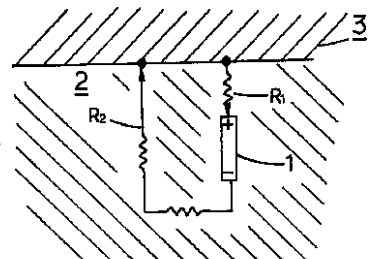
【図4】



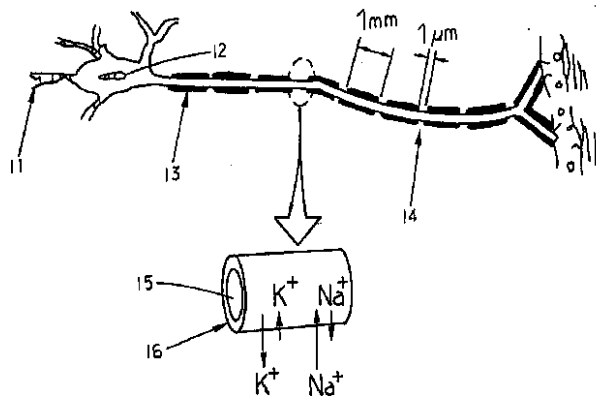
【図6】



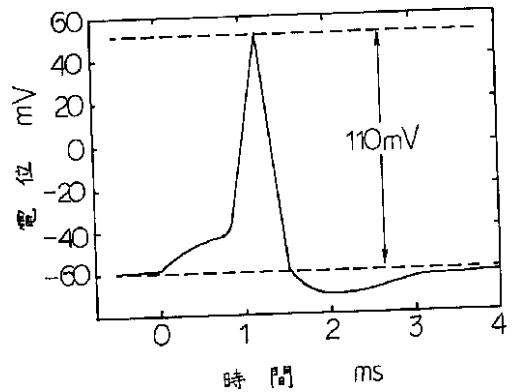
【図7】



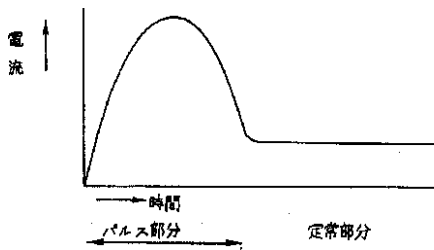
【図8】



【図9】



【図10】



【手続補正書】

【提出日】平成5年8月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】電気石利用の永久電極担持物

【特許請求の範囲】

【請求項1】直径0.3～5ミクロン程度特に0.5～3ミクロン程度の電気石微細粉末、該電気石微細粉末を担持するものであってその直流電気抵抗（体積抵抗を言う。以下同じ）の値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度の担持物、より構成されることを特徴とした電気石利用の永久電極担持物。

【請求項2】直径0.3～5ミクロン程度特に0.5～3ミクロン程度の電気石微細粉末、該電気石微細粉末を担持するものであって複数物質が混合して成る担持物で且つその全体としての直流電気抵抗の値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \cdot \text{cm} \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度の担持物、より構成されることを特徴とした電気石利用の永久電極担持物。

【請求項3】直径0.3～5ミクロン程度特に0.5～3ミ

クロン程度の電気石微細粉末、該電気石微細粉末を担持するものであって公定水分率の高い繊維等の高公定水分率性物質で且つその直流電気抵抗の値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \cdot \text{cm} \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度の担持物、より構成されることを特徴とした電気石利用の永久電極担持物。

【請求項4】直径0.3～5ミクロン程度特に0.5～3ミクロン程度の電気石微細粉末、該電気石微細粉末を担持するものであって担持物を構成するセラミック結晶粒の粒界の電気的性質に依ってその粒界が電子を輸送する電子輸送性質を持つ担持物、より構成されることを特徴とした電気石利用の永久電極担持物。

【請求項5】直径0.3～5ミクロン程度特に0.5～3ミクロン程度の電気石微細粉末、該電気石微細粉末を担持するものであってプラスチックやゴム等の高電気絶縁性物質にカーボンブラックやグラファイトや金属等の電気良導性粉末を混合することにより成る担持物で且つその直流電気抵抗の値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \cdot \text{cm} \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度の担持物、より構成されることを特徴とした電気石利用の永久電極担持物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、広くは電気石製品に関

するものであり、特に電気石の微粉末が有する無数の永久電極の利用に関するものである。就中、この永久電極の担持物の内容に関するものである。

【0002】

【従来の技術】本願出願の発明者は1988年に、電気石の結晶が、外部から電気エネルギーの供給をすることなしに、自らが電極を保持すると言う、永久電極といえるような対の電極を持っていることを発見した。これは、丁度、磁石における永久磁極に相当するようなものである。通常の大サイズの結晶では、この電極の性質を測定等で知ることは難しい。本願出願の発明者は、たまたま3ミクロン位の大きさに粉碎した微細な結晶を用いていくつかの実験を行ってこのことを実証することが出来た。

【0003】そこで、これに関し特許出願(特願平1-257130)する一方、この詳細を学術誌「固体物理」(1989, Vol.24, 12)に発表し、その後、日本物理学会を始め、いくつかの学会や学術誌に発表してきた。以後、国立の大学や研究所等の研究者によってもその理論が実験によって追認された。また、この電気石の性質を応用した製品はすでに各方面に拡大しつつある。さらに、これに関連した特許出願も種々してきた。その主なものは、特願平2-46449と特願平4-122925等である。「永久電極」という名は、磁石における永久磁極に対応する本願発明者がつくった語句である。すなわち、この現象は従来の物理学では明らかになっていないもので、他にこの現象を説明するための適切な用語がないゆえに、このように表現したものであって、その技術的内容に付いてはこの明細書で定義してある。

【0004】しかして、1988年に本願出願の発明者による電気石のこの性質が発見される前の1925年に、O. HEAVSIDE やわが国の江口博士等によって、ある種のワックスとレジンを溶融し混和したものを直流高電界中で徐冷固化し電界を取り除いた後、このワックスの表面および内部にまで静電荷が残留し、この残留電荷はその環境条件が良いとき、長時間保持されることが発見された。このものを磁気における永久磁石に対応するものとして、エレクトレット(Electret)と名付けられた。

【0005】以後、有機や無機の多くの誘電物質にエレクトレットになしうるものが見つかり数多くの研究と応用がなされている。これらの材料は、 10^{12} ・cm以上の電気抵抗の値を持つものでなければならぬ。これは、正負の電荷が、経時と共に中和し減衰するからである。このエレクトレットをつくるには、ある種の誘電物質に熱を加えこの物質の内部のイオンまたは双極子を自由な状態にし、これに外部から直流電界に加え、イオンの移動や双極子の配向を生じたのち冷却固化して誘電物質を分極したままの状態に保持することによってつくられる。加熱以外に、光や放射線を照射し、イオンや双極子の代わりに電子と正孔を生じた分極状態にしてエレクトレット

をつくることも出来る。

【0006】本願出願の発明者は、最初にこの永久電極の現象を発見したときに、これはこのエレクトレットであろうと勘違いした。その典型的なものは、同人の特許願、昭63-222559に現れている。しかし、その後の研究により、このようなエレクトレットにおける電気分極と電気石の電極の生成機構およびその機序は全く異なったものであることが判明した。その主な点を列記する。

【0007】a. 電気石の電極は、外部から電場を加えてつくられたものではない。

b. 電気石の電極は、常温では外部電場によって影響をうけない。

c. また、大気中の温度や水の中でも影響を受けず減衰しない。水中でも水に微弱ではあるが電気分解を生じる。このとき水素ガスを発生し、電流をつくる。この現象は電極(electrode)であることを実証し、電極分解における電気分極(pole)でないことを示している。

d. 電気石の電極は鉄電気石の典型的なものでは、おおそ950~1000の間の高温に保つことによって消滅する。この温度は、電気石の電極を保持しているエネルギーの強さを示している。

e. エレクトレットのほとんどのものは、 10^{12} ・cm以上の電気抵抗を持っている。このような高い値の電気抵抗の値を持つものでなければ、誘電体における電気分極現象であるエレクトレットは容易に電氣的に中和され消滅する。一方、電気石結晶の電気抵抗の値は、おおそ 10^{10} ・cm~ 10^{11} ・cmであって、エレクトレットをつくる物質より2桁以上低い。それにかかわらず900~1000の高い温度にあってもその電極とも言えるような性質は失われない。また、水を電解圧以下の電圧で電気分解して、水素ガスを発生し、明らかに電極の存在を示す。

【0008】以上のような事実から考えても、エレクトレットの名称は電気石こそがふさわしいものであり、電気石は永久エレクトレット(永久電石)と言えるものである。しかし、今日すでにエレクトレットの名が他の物質に学術名として用いられている以上、名称についての混乱や混同を生じない為にも別な名称で呼ぶ必要がある。電気石の電極が電解質水溶液を電気分解したり金属塩の水溶液の金属イオンを電着することから考えても「電極」(Electrode)の言葉を用いることは決して不自然でないし、エレクトレットとの混同もおきない。

【0009】そこで、電気石の電極の作用とその機構を述べる。まず、電気石の結晶はイオン結晶であり、結晶の格子点が本来在るべき位置からずれているものである。このずれは、結晶生成の過程における外的な原因によって生まれたものなのかあるいは、内的な原因によるものなのかは現段階では分かっていない。電気石の結晶は、1880年にジャックスとピエルのキュリー兄弟によ

て圧電性をもつことが発見され、さらに焦電性を示すことも明らかにされた。その後のレントゲンによる研究や元東京大学物性研教授で現東海大学教授の中村輝太郎氏等の最近の研究により、この電気石の焦電性は熱膨張によって生じる結晶の歪みで生じた二次的な性質であることが確認されている。電気石の圧電性の場合には水圧のような方向性を持たない全方位型の圧力によっても一定の結晶軸方向に電位差を生じることが知られている。

【0010】電気石が結晶構造に自発歪（残留）を持った極性結晶体であることは、一定の結晶軸の方向にはじめから電位差が生じ、固定されていると考えることは不自然ではない（図2参照。なお、図2中、aは圧電による帯電した電荷量、bは自発歪に対応する自発電荷（電極の強度・電圧をつくる）部分で、cは自発歪を表しており、dは圧力による歪の部分であって、d'はaに対応する歪の大きさである。fは歪の方向を表している）。またこの電位差は、これを生じた原因である初期の自発歪みが除かれない限り消滅しないことも当然の事である。電気石内部に存在するこの電位差は電荷のキャリアである電子をその電位差に沿って輸送し、輸送された電子は輸送が終わる結晶の一つの端の部分から順次貯えられて行く。電気石結晶に、外部または内部に起因する応力が加わった場合、結晶格子は一定の方向に歪み、結晶のこの方向の端に電荷を生じる。いわゆる、圧電気である。このとき応力が除かれても、歪は元に戻らず「残留歪」が残る。この残留歪に相当した電荷によって電位差が生まれる。この電位差によって、電子を輸送する駆動力が生じ、この両端がアノードとカソードの2つの電極を作る。

【0011】この電子は、同じ負の電荷をもっているため、互いに反発し一定の密度以上になることが出来ず、電子の輸送が始まる結晶軸の端の部分から輸送が終わる端との間にそってその密度は増大し、終わりの端における電子密度は一定の大きさとなる。このようにして、特定の結晶軸に沿って貯えられた電子密度の結晶の両端に於ける差がこの結晶の両端における電位差（電圧）をつくる。電子密度の高い結晶の端の部分がカソード極をつくって、低い方の端の部分がアノード極となる（図3を参照。なお、図3中、eは電子である。）。

【0012】このような過程で生まれた電気石の電極は、その存在する系の中に電子を放出し、またその失われた分だけ電子を取り入れることによりその電極強度を保持する。また、この電極は、外部に電場を作る。このことは、この電気石の両端に一對の電極が存在していることを意味する。この電極が示す色々な電極反応のエネルギーは、電気石の外部からは供給されない。このエネルギーは、前述のように電気石自身が内部に貯えられた歪（自発歪）のエネルギー（弾性エネルギー）であり、鉄電気石（スコール）の場合950～1000程度に加熱して始めて消失する。この現象はその機構は全く異なる

が、磁石の磁極が消失する温度（キュリー温度）の存在と類似している。

【0013】また、常温では、外部からの電場を加えても変化しない。いわゆる、永久電極といえるような性質を示す。このエネルギーは、電気石結晶格子の自発歪みによってつくられ貯えられているものである。そして、結晶の中を電荷のキャリアーである電子を輸送するエネルギーの補給は、格子の歪みによって対称的でなくなった格子振動が有限の温度に於て有する熱振動のエネルギーによって行われている。

【0014】そこで、電気石電極の利用について以下に述べる。まず、電気石の持つ電極を多くの実用上の分野で利用することが出来る。最初に、その基本的なものについて記載する。

a. 電気石の微細な電極を用いて、水を電解圧（理論上は約0.7ボルト）以下の電圧で電気分解することにより界面活性をもった水をつくることことができる。現在、学界でも実証、追認され、「久保理論」と呼ばれている。

b. 電気石の電極のうちカソード極に正電荷を帯びた金属イオンのうちイオン化傾向が水素より小さなものは、カソードから電子を与えられて電極面に金属として電着し金属皮膜をつくる。また、このようにして電極面に電着した金属は色々な目的のために利用することが出来る。

c. 適当な手段を用いて、電気石の微細電極を人体の表面に接触させ身体の表面の部分に流れる微小電流が、神経系統や感覚受容器に与える電気刺激による電気信号は直接または大脳を経て血行促進や鎮痛その他多くの健康や医療の上での有効な効果をもたらす。

d. 電気石がほとんど減衰しない電極を有することは新しい発見であるだけに、今後の研究によってさらに新しい基本技術が生まれることが期待される。そして、素材としての電気石について述べる。まず、電気石は、その分子構造の中に含まれている金属原子の違いによっていくつかの種類に分かれ、結晶の色も異なる。きれいな色の質の良い結晶は、宝石の原石として古くから珍重されている。産業用等に利用する電気石は、黒色の鉄電気石（Schorl）のような宝石などに利用されないもので、その産出量の多いものが適している。

【0015】電気石は、その産出される状態によって次の二通りのものに大別される。

a. ペグマタイト（巨晶花崗岩）のなかに産出され、純度の高い原鉱石として容易に分離採集できる。

b. マグマの活動における火成岩の貫入に伴う高温ガスや熱水等により、周囲の岩石に物質の交代や変成が生じて出来る接触変成岩の一種であるスカルン（Skarn）の中に、小さな電気石が斑状に散在している。このスカルンに含まれる電気石の量は3～10%程度であるが、スカルン鉱石と共に粉碎して、粒体や粉体として利用することができる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】ここで、電気石の微細結晶の担持物について述べる。前述したような電気石に関する基本技術および応用技術を用いて実用化する場合に、電気石原鉱石を粉砕して粉末や粒体または塊体として用いることもできる。しかし、その効果を大きくし、また取扱いを容易にするために電気石以外の物質と微粉末状の電気石とを混合、成型してつくられる担持物を用いる方が都合がよい場合が多い。このとき用いられる電気石結晶の大きさは、おおむね数ミクロンから0.5ミクロンの間のものが多く用いられる。このような、微細な電気石結晶を担持した担持物の表面部分にある一つの微細結晶の電極が電極反応に寄与する効果は小さい。しかし、担持物の表層の電気石の電極の数は膨大なものである。電極反応系内の反応の対象となる物質は、この膨大な数の微細電極との間において有効な作用が生まれるものである。

【0017】この微細な電気石を分散し固定させる担持物としては、一定の条件を持つものでなければならない。電極を有する電気石を担持した担持物が行う電極反応における電極の機能は二通りある。その一つは、反応に於て電子を供給し(カソード極)また受け取る(アノード極)機能である。もう一つは、反応を行う系内に、物質(液体・気体・固体)と担持した電気石電極の界面を反応の場として提供して、反応エネルギー効率の増加、および目的とする反応の選択性の向上等を行なう機能である。

【0018】A 図4に示す本発明にかかる永久電極担持物の一部拡大側面断面図のごとくに、電気石の微細結晶1の電極の一对の両方ともが担持物2の表層に露出していることはない。正負の電極のうちどちらか一つが表面にある確率しかない。しかも、表面にある電極も担持物2を構成している物質によってその電極表面は覆われている。だが、その厚みはまちまちである。このような電気石担持物を用いて担持物2が存在する系のなかで反応の対象となる物質に対してカソード電極から電子が供給され、電極反応を生じたあと電子はアノード極で受け取られて直ちに結晶1内を輸送されてカソード極に再び補充される。要約すれば、電荷のキャリアーである電子が、供給(カソード極) 電極反応(系内物質) 受領(アノード極) 輸送(結晶内) 補充(カソード極) と言う具合に循環する電子の流れをつくることによって、電極エネルギーは減衰することなく維持されるのである。

【0019】B 上記の電子の流れの経路のなかで電気石電極を担持する物質が反応系内物質と二つの電極との界面の間に存在している。この担持物2は、そのほとんどが電気的にみて絶縁体に属する。もしも、この担持物2の電気抵抗の値が電気石の電気的絶縁抵抗の値(およそ 5×10^{10} ・cm)よりも大きい場合は、電子の輸

送は難しく結果としては電極反応を示すことはない。すなわち、電気的に絶縁された状態になる。

【0020】結論としては、個々の電気石の二つの電極と反応系内物質との間にある担持物2の電気抵抗の値の合計した値が、その経路にある担持された電気石1の電気抵抗の値よりも充分小さいことが、電極反応を生じるために必要である(図4と図6に示す永久電極担持物の一部拡大側面図および図7に示す図6のものの電流の流れを説明するための電気回路面図を参照。なお、図6では電気石の微粉末の結晶1から担持物2内の電気回路L1とL2および電気反応系内物質3がその回路を形成されている。そして図7では、その担持物2内の回路が電気抵抗R1とR2であることを示している)。電気石粒度が平均3ミクロンとした場合、電極間の距離を同じく3ミクロンと仮定する。電気石1の長さ方向の電気抵抗の値は、 $(5 \times 10^{10} \cdot \text{cm}) \times (3 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}) = 1.5 \times 10^7 \cdot \text{cm}$ となる(これは、電気石結晶体の体積電気抵抗値を $5 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ としての計算)。

【0021】一方、担持物2をつくる物質の電気抵抗の値を $\cdot \text{cm}$ としたとき、この一つの電気石の二つの電極と系内物質との間にあるこの担持物質が占める長さの合計を1とする。この1に相当する距離を電子が転送されるためには、 $\times 1 \cdot \text{cm}$ の値が個々の電気石1の電気抵抗の値($10^7 \cdot \text{cm}$)より充分小さくなければならない。仮に、1を10cm(10ミクロン)とした場合、 $は 10^7 / 1 = 10^{10} \cdot \text{cm}$ となる。これより充分小さい値として、この100~10000分の1の範囲の電気抵抗の値を示す担持物2が適当なものと仮定したとき、 $10^6 \sim 10^8$ 程度のものでなければならない。この値は、担持物内における電気石の粒度の大小、および担持される電気石の量によっても変わる。実際には電気石担持物をつくって、その電極強度を一定の方法により相対的な値を測定することによって判定する。

【0022】さらに、電気石担持物が必要とする条件を述べる。

a. 電気石担持物は、適度な直流電気絶縁性をもつものでなければならない。金属のような電導性の良好なものは担持物とならない。この場合、電極そのものの存在が消滅することになる。

b. 電気石担持物は適度な電気抵抗の値をもつものでなければならない。何故なら、電気石結晶体のもつ電気抵抗の値(おおむね $10^{10} \sim 10^{11} \cdot \text{cm}$)以上の物質に担持させた場合、電気石微細電極のカソードとアノードとの反応の対象となっている系の物質と電極の間にこの抵抗の値の高い物質が存在することにより、反応の系内では電極の間での電子の流れ(輸送)はほとんど生じないため、電気石の電極はその機能を失う。ただし、この電気抵抗の値とは、担持物を構成する固体物質固有の電気抵抗の値だけを意味しない。この固体物質が一種類でなく複数の混合によって成り立っている場合、この混

合した物全体として示される電気抵抗の値のことを意味する。

【0023】また、セラミック等の場合の2種類以上のものを電気石粉体と混合し造粒し焼成したとき、このそれぞれのセラミックの電気抵抗の値が電気石のそれよりも高い物であっても、その粒界の電気的性質によっては粒界が電子の輸送路となることももある。たとえば、粒界の部分の電気抵抗の値が充分小さいか、または「異なった誘電率のものがつくる粒界と電極面の存在によって粒界に沿って電位差が生じ」（高木理論）で、電子を輸送する駆動力をつくる場合もある。

【0024】さらに、繊維のように電気抵抗の値が高いものでも、内部に微細孔があり水分率の高い繊維では、結果として電気抵抗の値は $10^7 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度に低下しているものがある。レーヨン等がそのよい例である。この場合、レーヨンは、電気石担持物としてその効果を表すことができる。また、その別な例としては、プラスチックやゴムや塗料等は、通常その電気抵抗の値が $10^{12} \cdot \text{cm} \sim 10^{18} \cdot \text{cm}$ と高く、そのままでは電気石担持物に適さないが、これにカーボンブラックやグラファイト、金属、金属化合物、半導体物質、その他良電導性物質の粉など、良電導性の物質を微量混入することによって全体としての見かけ上の電気抵抗の値を適当に低くして、色々な物質を電気石担持物として用いることができる。

【0025】a) 電気石担持物において、使用する電気石粉末の大きさと混合量は次の条件を検討して決められる。電気石の硬度は、モース硬度で7.5程度である。この程度の硬度のものを乾式粉砕法により微粉砕を行う。平均粒度3ミクロン程度までが経済的な粉砕粒度の限度である。それ以下は、分級または湿式粉砕によるため粉砕コストが大幅にアップする。セラミック、塗料、プラスチック等に担持させるときは、担持物の大きさや厚みが比較的大であるために平均3μ程度のものでよい。b) 繊維やゴム等の場合は、商品自体に担持させて用いることが多く、商品の機械的強度等を維持するために、使用する電気石粉体は充分小さなものでなければならない。このときは、湿式粉砕でつくられる $1\mu \sim 0.3\mu$ 程度の微粉末を使用する。

【0026】c) 電気石原鉱石および粉体等素材および各種担持物が示す電極作用の強さの測定
電気石原鉱石および各種の担持物の電極作用の有無、さらにはその強さを測定によって知ることは重要なことである。これができなければ、原鉱石の電極の強さをすることもできないし、また、電気石の種類や電気石担持物の電極強度の違いを判別することもできない。電気石を使用した色々な応用商品の効果や性能を知り商品の開発や製造や検査および管理にとっても必要である。

【0027】つぎに、その測定方法についてのべる。無数の電気石電極は、反応系内の物質との間に電極反応を

する。pHを3.0に調整した塩酸水溶液中において、電気石の微細電極はこれを電気分解する。その結果生じたイオン種のうち、 H^+ イオンは容易に H_2 （水素ガス）となって水溶液中から失われる。 H^+ イオンが H となることにより、水素イオンの濃度を表すpH値は3.0から増加することになる。 Cl^- イオンはpH3においては Cl^- および HOCl になり、イオンの状態のものは少ない。また、このイオン種の減少は比電導度の低下をもたらす。pH値または比電導度（25）の対数値を径時的に測定してグラフで表示する。

【0028】図5に示すごとく、「pHの値」および「比電導度の対数値の変化」は、2つに折れた直線によって表される。電気石1の電極（カソード）から始めのうち、なだれのように電子を放出する段階Aと、一定の速度で流れる電子の流れBの二つに区分される。Aの傾斜度はアトランダムであるがBの傾斜度は一定である。このBの傾きは、カソードで供給される電子によって、 H^+ イオンが中和されていく速さに比例する。このBの延長線と縦軸が交叉した時間0におけるpH値または比電導度の対数値のそれぞれの増加と低減の速さは電極反応の強さに比例すると考えてよい。この変化の大きさを電極強度の相対的な比較のための値として用いる。

【0029】

【課題を解決するための手段】本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物は、以上の問題点を鑑みて、電気石の微粉末のサイズと担持物の直流電気抵抗の値をも考慮し、微少な電気石結晶の膨大な数の電極の間を、一つ一つは微弱ではあるが実用に用いうるに適度な電流が流れるものとしたものである。

【0030】以下に、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の具体的な構成を詳細に記載する。最初に、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の請求項1に記載の発明の構成を説明する。まず、電気石微細粉末がある。この電気石微細粉末は、直径0.3～5ミクロン程度特に0.5～3ミクロン程度のものである。つぎに、担持物がある。この担持物2は、電気石微細粉末を担持するものであってその直流電気抵抗の値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \cdot \text{cm} \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度のものである。

【0031】つぎに、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の請求項2の発明の構成を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の構成と同一ゆえ、上記の請求項1の発明の構成の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の構成の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は複数物質が混合して成るものである。

【0032】そして、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の請求項3の発明の構成を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の構成と同一ゆえ、上記の請求項1の発明の構成の説明の全文の内か

ら下記の点を除きここに引用して、以下の構成の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、微細孔を有し互いに連結した水分率の高い繊維等の高水分率の物質である。

【0033】さらに、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の請求項4の発明の構成を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の構成と同一ゆえ、上記の請求項1の発明の構成の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の構成の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、担持物2を構成する誘電率の異なるセラミック等の結晶粒の粒界の電気的性質によってその粒界が電子を輸送する電子輸送性物質である。したがって、ここでは特にその電気抵抗の値を表示していない。

【0034】最後に、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の請求項5の発明の構成を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の構成と同一ゆえ、上記の請求項1の発明の構成の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の構成の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、プラスチックやゴム等の高電気絶縁性物質にカーボンブラックやグラファイトや金属等の良電導性粉末を混合することにより成るものである。

【0035】

【作用】本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物は、以上のごとくに構成したゆえに以下の作用が生じた。最初に、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の請求項1に記載の発明の作用を説明する。まず、電気石微細粉末が、直径0.3~5ミクロン程度特に0.5~3ミクロン程度のものであるゆえに、有効な電極の作用が生じる。つぎに、担持物が、電気石微細粉末を担持するものであってその直流電気抵抗の値が $10^4 \cdot \text{cm} \sim 10^8 \cdot \text{cm}$ 程度特に $10^5 \cdot \text{cm} \sim 10^7 \cdot \text{cm}$ 程度のものであるゆえに、その電極反応における電子の輸送されるルートを程よい状態につくる。

【0036】つぎに、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の請求項2の発明の作用を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の作用と同一ゆえ、上記の請求項1の発明の作用の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の作用の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は複数物質が混合して成るものであるゆえ、単独物質でなくても同様な作用を示す。

【0037】そして、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の請求項3の発明の作用を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の作用と同一*

*ゆえ、上記の請求項1の発明の作用の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の作用の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、微細孔を有し互いに連結した水分率の高い繊維等の高水分率の物質であるゆえに、その吸湿性により程よい電気抵抗の値を保つ。

【0038】さらに、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の請求項4の発明の作用を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の作用と同一ゆえ、上記の請求項1の発明の作用の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の作用の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、担持物を構成する結晶粒の粒界の電気的性質によってそのセラミック等粒界が電子を輸送する電子輸送性物質であるゆえに、その電子の輸送されるルートを程よい状態につくる。

【0039】最後に、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の請求項5の発明の作用を説明する。これは、以下の点以外は上記の請求項1の発明の作用と同一ゆえ、上記の請求項1の発明の作用の説明の全文の内から下記の点を除きここに引用して、以下の作用の説明をこれに追加する。すなわち、この担持物は、プラスチックやゴム等の高電気絶縁性物質にカーボンブラックやグラファイトや金属等の電気良導性粉末を混合することにより、程よい電気抵抗の値を保つものとなる。

【0040】

【実施例】以下に、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物2をその一実施例を用いて添付の図面と共に詳細に述べる。図1は、本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の一実施例の正面図を示したものである。図4は、図1のものの一部拡大側面断面図である。図7は、図1のものの電流の流れを説明するための電気回路図を示したものである。

【0041】まず、電気石を担持したセラミック球状物について述べる。ブラジル産の鉄電気石を粉碎して、平均3ミクロン程度の粉体とする。この粉体の鉄電気石としての含有純度は、およそ95%以上である。不純物としては、結晶表面に付着していた雲母や長石等がほとんどである。この鉄電気石粉末を用いて次表の組成のものを混合し造粒し加熱し950で3時間保持・焼成し以後除冷した。この焼成後に、ボールミル様の横円筒形の容器に水と共に入れておよそ20分間回転し、友ざり研磨により球状物の表面の仕上げを行なった。これをよく水洗の後、常温で風乾した。

【0042】この組成を下記に記す。

[組 成]

| | | | |
|--------------------|-----|------|-----|
| a . 鉄電気石粉末 (ブラジル産) | 3 | ミクロン | 10部 |
| b . 活性アルミナ (アルコア製) | 0.3 | ミクロン | 40部 |
| c . 硼硅酸系ガラス (旭硝子製) | 3 | ミクロン | 40部 |

d. 粘土系焼成助剤（市販のもの）

【0043】球状体は、平均およそ3.5ミリ径になるように調節して造粒した。この電気石を担持したセラミック球状物100gを900ccの塩酸水溶液（pH-3）の入っている1リットルのビーカーの底に液を攪拌しながら投入する。投入後、30分まで時間経過に伴ってpH値と比電導度の対数値を測り記録する。このpH値と比電導度の変化は電気石の電極反応によるものであり、2つの屈曲した直線の後の方の直線の部分の傾きを示す変化の速さは、電極反応の強さを現す。

【0044】上記の組成のうち、粒度0.3ミクロンの活性アルミナを粒度の粗い平均3ミクロンのものと置き換えた結果、上記の電極反応の強度を表す値は約1/2に減少した。粒界が作る電子を運ぶ通路の数の減少とそれに伴う電気抵抗の増加によるものと考えられる。

【0045】電極の強さを測る測定作業は、測定する対象物の形状等によってその方法はそれぞれ異なるが基本原理は同じである。初めのpH値は3.0でなくても3.5でもよく、測定値の比較がしやすい条件を得られるものを用いる。用いる器具は、ビーカー（0.5～1リットル程度）と、水溶液攪拌器具、pHメーター、比電導度計、温度計（水温）等である。測定対象物の量と水溶液の初期のpH値と水量を一定にしておくことと測定値の相対的比較が容易である。

【0046】アルミナもシリカも電気石に比べその電気抵抗は大きく、 $10^{12} \sim 10^{13}$ ・cm以上である。この球状物の焼成物の場合には電気抵抗の値の高い、アルミナやシリカ化合物等の結晶の内部は電子の運搬路になりえない。これらの結晶の「粒界」が電子の輸送路となる。この場合、アルミナの誘電率は9.0でシリカ化合物の誘電率は3.5程度とその差が大きく、誘電率の異なったものの粒界が電極面と接した場合、この粒界に沿って電位差が生じることは高木理論としてすでに公知のことである、この電位差が電子を運ぶ駆動力となるのである。

【0047】実施例2. 電気石の結晶1を担持した繊維

電気石結晶1の粉体を担持した繊維にはその担持させる方法の違いによって二通りのものがある。

A) レーヨンのような再生セルロース繊維や化学合成*

| 時間(分) | pH | 比電導度 $\mu\text{s}/\text{cm}$ | 25 換算 | % | 水温() |
|-------|-----|------------------------------|-------|-----|-------|
| 0 | 3.0 | 460 | 520 | 100 | 20 |
| 0.5 | 3.1 | 480 | 540 | 100 | 20 |
| 1 | 3.1 | 450 | 500 | 96 | 20 |
| 2 | 3.1 | 440 | 490 | 94 | 20 |
| 3 | 3.1 | 430 | 480 | 92 | 20 |
| 4 | 3.2 | 420 | 470 | 90 | 20 |
| 5 | 3.2 | 410 | 460 | 88 | 20 |
| 6 | 3.2 | 400 | 450 | 87 | 20 |
| 8 | 3.2 | 380 | 430 | 83 | 20 |

10部

計 100部

* 繊維の場合は予め加熱して液状になっているものの中に1～0.5ミクロンの電気石微粉末の一定量（0.2～10% Wt%—対固形物）を混入分散させた後、通常の方法で原綿をつくる。これを紡糸して原糸となし、他の種類の糸と混紡して布地をつくる。また、不織布等を通常の方法によってつくることができる。

B) もう一つは、色々な繊維、又は繊維製品にウレタンやアクリル系などの液状のバインダーの中に電気石の微粉末を予め混合、分散させ、これを繊維、又は繊維製品の表面に適量付着させた後溶剤を分離蒸散し固化させることによる、いわゆる「後加工」と呼ばれている方法が用いられる。

【0048】A) の例

レーヨンの製造メーカーに依頼して、従来の製造工程におけるレーヨンの溶解液の中に0.5ミクロンの電気石微粉末を固形物換算で3%になるように混入、分散させてつくった原綿を用い平均10cmの長繊維の原糸を得た。これを用いて色々な布が出来ることが、測定はこの原糸について行った。

【0049】その測定の方法について述べる。

a 1000ccのビーカーの中に、900ccのpH3に調整した塩酸水溶液を入れておく。これは、攪拌具、スターラーで攪拌した状態にしておく。

b 径2.0ミリメートルのステンレス線の網で、径80ミリメートル、高さ80ミリメートルの筒状のものをつくり、この外周に前記のレーヨン糸を出来るだけ等間隔になるように全長3メートルの糸を巻き付け、糸の両端を留めて緩まないように固定する。

c 前項(b)のものを、ビーカー内の攪拌されているpH3程度の塩酸水溶液の中に入れる。

d 浸漬したときから経時的にpHの値および比電導度(25)の対数値を測定記録した。

e 結果

測定は30分間行い、その結果を次の表に示す。ここに、レーヨン内に混入した電気石の電極による電極反応が水溶液内で生じている事とその強さを得られる。

【0050】

| | | | | | |
|----|-----|-----|-----|----|----|
| 10 | 3.3 | 370 | 410 | 79 | 20 |
| 12 | 3.3 | 350 | 390 | 75 | 20 |
| 15 | 3.3 | 340 | 380 | 73 | 20 |
| 20 | 3.4 | 320 | 360 | 69 | 20 |
| 25 | 3.4 | 310 | 350 | 67 | 20 |
| 30 | 3.5 | 290 | 320 | 62 | 20 |

備考

× 1.12

【0051】測定にあたっては、実施例で示すように担持物2の材質や形状に依って若干の工夫が必要であるが、測定方法の原理と基本は同じである。

B)の例

電気石微粉末(平均0.5ミクロン)をおおよそ3%(乾量比)混入したレーヨン系(太さ約10ミクロン)を30%とポリエステル糸を70%、で混紡した布地をつくる。そして、この布地10cm×30cmを用いて電*

*極反応の強度(電極力価と呼ぶ)を測定した。そして、500ccのビーカー中にpH3に調整した塩酸水溶液を用い、後は上記の(A)の場合と同じ方法で測定した。但し、この布を専用のステンレス網の筒に巻き付けて水溶液中に浸漬して測定した。下記の表は、この布地に混入された電気石の電極作用が現れていることを示している。

【0052】

電極力価測定データ

布地

(布地面積 300cm²)

| 時間(分) | pH | 比電導度(μ/cm)-25 | 換算 | % | 水温 |
|-------|-----|---------------|----|-----|----|
| 0 | 3.0 | 580 | | 100 | 20 |
| 0.5 | 3.0 | 560 | | 97 | 20 |
| 1 | 3.1 | 540 | | 93 | 20 |
| 2 | 3.1 | 520 | | 90 | 20 |
| 3 | 3.1 | 500 | | 86 | 20 |
| 4 | 3.1 | 500 | | 86 | 20 |
| 5 | 3.1 | 500 | | 86 | 20 |
| 6 | 3.2 | 490 | | 84 | 20 |
| 8 | 3.2 | 490 | | 84 | 20 |
| 10 | 3.2 | 490 | | 84 | 20 |
| 12 | 3.2 | 490 | | 84 | 20 |
| 15 | 3.2 | 490 | | 84 | 20 |
| 20 | 3.2 | 490 | | 84 | 20 |
| 25 | 3.2 | 490 | | 84 | 20 |
| 30 | 3.2 | 490 | | 84 | 20 |

【0053】ここで、「生体における電気刺激」について述べる。まず、電気信号(電気パルス)と神経活動に関して記す。物の形や太さや表面の状態等は、「視る」という視覚によってそのイメージを得られるが、硬さ同様「触る」という触覚によってもすばやくイメージ化できる。指先等を始め皮膚面には多くの神経が張り巡らされている。この神経は、ニューロンという細胞である。この神経細胞の始めの一端は、皮膚表層にある「感覚受容器」につながっている。この神経細胞は、数珠繋ぎ状に繋がっていて、その終わりの一端は中枢神経を経て脳に通じる。触覚の感覚受容器は、圧力及び温度のセンサーであるこの受容器において、圧力や温度の変化を電気信号に変換する。

【0054】この電気信号によって神経細胞の細胞膜の内外の電位差(膜電位)に変化が生じ、神経の興奮が生じる。この膜電位の変化は、1ミリ秒(1/1000秒)程度

の短い時間の電氣的な過渡現象である。このようなメカニズムは、触覚だけでなく、視覚や味覚や臭覚など全ての感覚に共通したものである。その差は感覚受容器が違うだけである。このようにして、神経回路網における情報の伝達は電氣的なパルスによって行われている。これを、有随神経の模式図として、図8に(図中、11は樹状突起で、12は核で、13はミエリン鞘で、14はランビエ紋輪で、15は軸索原形質で、16は軸索膜である)、そして軸索内から軸索外に向けて流れた電流の刺激による膜電位の変化の表図として図9に記した(ヤリイカ巨大神経に発生するインパルスの一例 - 松本元著 神経興奮の現象と実体(上)丸善より引用)。

【0055】以下に、神経電流について述べる。1791年イタリアの生物学者ガルバニーは解剖実験をしているとき、周囲で生じた放電と同時にカエルの下肢が動く事に気が付いた。これが電流を発見した始まりであり、神

経電流を解明するきっかけになった。このとき、カエルに起きた現象が電気刺激といわれているものと同じものがある。

【0056】現在我々の周りには、電気と言う言葉で溢れている。余りにも聞き慣れているために電気について考えることもない。例えば、電気や電圧や電流や電場とか電子といった言葉の意味について理解して用いているとは言えない。電気刺激についても同じ事が言える。電気刺激を我々が感じるの、電圧・電場によるものだろうか？ 高圧線に止まっている雀や高圧線の真下の電場の中で我々は何も刺激を感じないのは何故だろうか？ 一方、人間は、100ボルトの電極を握って即死する。ドアのノブを触るとピリッと刺激を感じるのも、電流が皮膚を流れることによる。電気刺激は、電圧が如何に高くともそれだけではおきない。しかし、電流が生体内を流れる事で初めて生じる現象である。正確に言うと、電気を帯びた物質である電子が流れるとき起きる。

【0057】電子の流れを我々は便宜的に電流と呼んでいるが、1873年マックスウエルによって電子が帯びている電荷をマイナスと決められた為に、電流の流れは電子の流れと逆の方向になっている。金属等電気の導体を流れる時電流と言い、真空や大気での電子の移動を放電と呼んでいる。電気刺激は生体を流れる電流（電子）によるものであって、電圧（電場）ではこの刺激と言うものは生じない。電圧（電場）は潜在的なエネルギーを持っているが、何らかの手段で電流という顕在エネルギーに変わって、はじめて電気刺激といえる電氣的な作用を生体に与えるのである。

【0058】そして、電気石の微細電極による電気刺激について述べる。電極をもった電気石の微細結晶粉末をセラミック粒状物や繊維等に担持させ、種々の形の物を造る事ができる。このような物を人体の皮膚表面に接触や押迫させるとき、電気石の無数の微細な電極によって微少な電流が水分を含んだ電導性の皮膚表面部分を通れる。この電流は、極めて微少な流れである。この流れの方向は電流とは逆であるが、物質の流れとしては電子と言う電気を帯びた物質が生体内を通れる事である。この電子が生体の中の水や色々な物質の中をかき分けながら、移動する時に電荷による電氣的な反応やジュール熱の発生による影響を生じる。生体の皮膚表面には、毛細血管や網目状の神経および感覚受容器が無数に存在する。圧痛点または「つぼ」と呼ばれる局部は、これらのものが特異的に存在し機能する場所である。

【0059】現在西洋医学および東洋医学において、その表現の相違はあっても感覚受容器の存在とその役割は、そこで受けた色々な感覚刺激が神経細胞によって伝達され脳に達し、その情報によって体の内臓や各部に色々な指令が発せられることが、学問的にも一致しているものとなっている。重要な事は、感覚受容器が受ける感覚の種類が何であっても、すべて電気信号に変換され伝

達されると言うことである。したがって、電流による刺激は最も直接的なものとして、全ての感覚受容器や神経細胞で直接電気信号となりシグナル化され電気刺激をつくることは自然である。電気石の微細電極が皮膚の表面でつくる微少電流が、その微弱であることと無数の局部電流をつくることとが相まって穏やかではあるが大きな医療、健康上の持続的な効果を発現する所以である。

【0060】さらに、電気石の微細電極がつくるパルス電流と定常電流について述べる。電気石の微細結晶を用いた電解質水溶液の電気分解の進行を経時的に測定をすると、興味ある事実が判明する。これは、始めの短い時間（30秒以内）に急激な電子の放出があり、水素イオンの中和に消費される。この後、ゆるやかな電子の放出が一定の速度でいつまでも続く。このことは皮膚表面においても同じようおきているはずである。それを図に表すと、図10のような電気石の微細結晶の水の電気分解進行の経時的測定図になる。始めに強い電流がパルスをつくりその後弱い電流が続く。このパターンは、お灸や指圧とかハリなど皮膚表面や圧痛点に対し行われている治療法に共通したパターンである。このことは、おそらく治療の上でも大きな意味をもつものと思われる。

【0061】最後に、電気石微細粉末1を担持する物質が必要とする条件について述べる。まず、電気石担持物2が行なう電極反応を行うのは、反応系内の物質（液体・気体・固体）と担持する電気石の電極との界面である。この界面で、電極のカソードから電子が供給されてアノード面へと流入して、電子の流れが生じる。この電子を供給するカソード面と流入受け入れるアノード面の間にある電気石結晶1のこの流路に沿っての電気抵抗の値は、電気石の電気抵抗の値（ $5 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ ） \times （電極の長さ $\cdot \mu$ ）に比べ、界面と電極の間に在る担持物2のもつ電気抵抗（流入側と供給側の間の）が電気石結晶の電気抵抗値の1/10～1/100程度にある必要がある。この値が電気石結晶1のその値に比べて大きいときは、電流がほとんど流れないことになり電極反応はみられない。電極間は、絶縁された状態にある。

【0062】電気石の微細結晶1を担持した物の表層では、この微細結晶1のもつ電極のうち表面に存在しているのは一對の正負の電極の片方だけである確率が最も高い。このような電気石担持物を用いて、電極反応を生ずるためにはその担持物2が存在する系の中で一方の電極（カソード）から担持物の表面を経て電子が反応系内の物質に供給され、電極反応を行なったある電子は他の反対符号のアノードに受けとられ結晶1内に在る電位によって元のカソードに輸送されなければならない。このような電荷のキャリアーである電子を供給（カソード）反応系内 受け入れ（アノード）輸送（結晶内）と循環することによって電気石結晶1の電極エネルギーは維持されるのである。

【0063】以下に、日本繊維製品消費科学会偏の繊維

製品消費科学ハンドブック・光生館に記載の繊維の公定 * 【0064】
水分率表を参考までに記載する。 *

色々な湿度における繊維および繊維製品の水分率

| 繊維 | 水分率 (%) | 繊維 | 水分率 (%) |
|---------|---------|---------|---------|
| 綿 | 8.5 | アクリル系 | 2.0 |
| 麻 | 12.0 | ビニロン | 5.0 |
| 羊毛 | 15.0 | ポリ塩化ビニル | 0 |
| 絹 | 11.0 | ビニリデン | 0 |
| レーヨン | 11.0 | ポリエチレン | 0 |
| キュブラ | 11.0 | ポリプロピレン | 0 |
| アセテート | 6.5 | ポリウレタン | 0.1 |
| トリアセテート | 3.5 | ポリクラール | 1.0 |
| プロミックス | 5.0 | ベンゾエート | 0.4 |
| ナイロン | 1.5 | 芳香族ナイロン | 4.5 |
| ポリエステル | 2.0 | ふっそ繊維 | 0 |
| アクリル | 2.0 | | |

【0065】

各種繊維の水分率

| 繊維 | 20%R.H. | 65%R.H. | 95%R.H. |
|---------|-----------|-------------|----------------|
| 綿 | | 7 % | 24 ~ 27 % |
| 麻 | | 7 ~ 10 | 23 ~ 31 (100%) |
| 羊毛 | | 16 | 22 |
| 絹 | | 9 | 36 ~ 39 (100%) |
| レーヨン | 4.5 ~ 6.5 | 12.0 ~ 14.0 | 25.0 ~ 30.0 |
| キュブラ | 4.0 ~ 4.5 | 10.5 ~ 12.0 | 21.0 ~ 25 |
| アセテート | 1.2 ~ 2.4 | 6.0 ~ 7.0 | 10.0 ~ 11.0 |
| トリアセテート | | 3.0 ~ 4.0 | 8.8 |
| プロミックス | 2.0 ~ 4.0 | 4.5 ~ 5.5 | 8.9 ~ 9.0 |
| ナイロン | 1.0 ~ 1.8 | 3.5 ~ 5.0 | 8.0 ~ 9.0 |
| ポリエステル | 0.1 ~ 0.3 | 0.4 ~ 0.5 | 0.6 ~ 0.7 |
| アクリル | 0.3 ~ 0.5 | 1.2 ~ 2.0 | 1.5 ~ 3.0 |
| アクリル系 | 0.1 ~ 0.3 | 0.6 ~ 1.0 | 1.0 ~ 1.5 |
| ビニロン | 1.2 ~ 1.8 | 3.5 ~ 5.0 | 10.0 ~ 12.0 |
| ポリ塩化ビニル | 0 | 0 | 0 ~ 0.3 |
| ビニリデン | 0 | 0 | 0 ~ 0.1 |
| ポリエチレン | 0 | 0 | 0 ~ 0.1 |
| ポリプロピレン | 0 | 0 | 0 ~ 0.1 |
| ポリクラール | 1.6 ~ 2.1 | 2.5 ~ 3.5 | 5.3 ~ 6.6 |
| ベンゾエート | 0.1 ~ 0.3 | 0.4 ~ 0.5 | 0.6 ~ 0.7 |
| 芳香族ナイロン | 2.5 ~ 3.0 | 4.0 ~ 5.5 | 7.0 ~ 8.0 |
| ふっそ繊維 | 0 | 0 | 0 |

【0066】

【発明の効果】本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物は、以上のごとくになしたゆえ以下のごとき多大な効果が生じた。すなわち、電気石を担持する物質の種類および形状を確実に選ぶことが可能となり多くのものを利用することに役立つ。また、電気石担持物をもつ電気石の電極による対象とする物質における電極反応を効果的に行うことが出来る。そして、電気石の微細結晶の使用および取扱が非常に容易になった。

【0067】その上に、セラミック球の場合は、電気石担持物の再生利用が容易となった。すなわち、電気石を担持したセラミック球状物を水中で友すり研磨することにより電極面に電着した金属等を削り取り再び電着して再生したり、他の目的のために再び使用することが容易に出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる電気石利用の永久電極担持物の一実施例の正面図を示したものである。

【図2】電気石の格子点のずれと永久電極の関係を示した表図である。

【図3】電気石の永久電極と電子密度の高さを示した表図である。

【図4】図1のものの一部拡大側面断面図である。

【図5】電気石の永久電極の塩酸水溶液（pH3）における比電導度の対数値と時間の関係を示した表図である。

【図6】電気石の永久電極からの電流がその担持物を流れる回路図を示したものである。*

*【図7】図6のもの電流の流れを説明するための電気回路図を示したものである。

【図8】有随神経の模式図である。

【図9】電流刺激による膜電位の変化の表図である。

【図10】電気石の微細結晶による水溶液の電気分解進行経時的測定図を示したものである。

【符号の説明】

- 1 電気石微粉末結晶
- 2 担持物

【手続補正書】

【提出日】平成5年8月25日

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】

