

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6670055号  
(P6670055)

(45) 発行日 令和2年3月18日(2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年3月3日(2020.3.3)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C03C</b>	<b>3/083</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C03C</b>	<b>3/091</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C03C</b>	<b>4/00</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C03C</b>	<b>8/02</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>C03C</b>	<b>8/14</b>	<b>(2006.01)</b>

請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-159757 (P2015-159757)  
 (22) 出願日 平成27年8月13日(2015.8.13)  
 (65) 公開番号 特開2017-36192 (P2017-36192A)  
 (43) 公開日 平成29年2月16日(2017.2.16)  
 審査請求日 平成29年11月21日(2017.11.21)

(73) 特許権者 000198477  
 石塚硝子株式会社  
 愛知県岩倉市川井町1880番地  
 (74) 代理人 110001977  
 特許業務法人なじま特許事務所  
 (72) 発明者 石川 綾子  
 愛知県岩倉市川井町1880番地 石塚硝子株式会社内  
 (72) 発明者 山本 哲  
 愛知県岩倉市川井町1880番地 石塚硝子株式会社内  
 (72) 発明者 伊藤 勇治  
 愛知県岩倉市川井町1880番地 石塚硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス被膜形成材及びこれを用いたガラス被覆製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス質消臭剤を含有させたガラス被膜形成材であって、  
 このガラス質消臭剤は、 $SiO_2$  : 46 ~ 70 モル%、 $B_2O_3$  : 5 ~ 20 モル%、 $R_2O$  : ( R : アルカリ金属 ) 10 ~ 30 モル%、 $R' O$  ( R' : アルカリ土類金属 ) : 0 ~ 10 モル%、 $Al_2O_3$  : 0 ~ 6 %、 $CuO$  : 4 ~ 23 モル%を含有するアルカリ - アルカリ土類 - ホウケイ酸ガラス、または $SiO_2$  : 50 ~ 70 モル%、 $R_2O$  : 10 ~ 33 モル%、 $R' O$  : 0 ~ 15 モル%、 $Al_2O_3$  : 0 ~ 6 %、 $CuO$  : 4 ~ 23 モル%を含有するアルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩ガラスからなり、

これらのガラスは何れも $P_2O_5$ を含まない非水溶性のガラスであり、  
 ガラス中に保持された一価又は二価の銅イオンの触媒作用により、悪臭成分を分解する機能を有することを特徴とするガラス被膜形成材。

【請求項2】

釉薬中に、ガラス質消臭剤を含有させたことを特徴とする請求項1に記載のガラス被膜形成材。

【請求項3】

ガラス質消臭剤の含有率を100%としたことを特徴とする請求項1に記載のガラス被膜形成材。

【請求項4】

基材の表面に、請求項1 ~ 3の何れかに記載のガラス被膜形成材によるガラス被膜が形

成されていることを特徴とするガラス被覆製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガラス質消臭剤を利用したガラス被膜形成材及びこれを用いたガラス被覆製品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

トイレや浴室などで使用される衛生陶器などの陶磁器製品や、浴槽などのホーロー製品は、陶磁器本体やホーロー用鋼板の表面に釉薬によるガラス被膜が形成されており、美観を高めるとともに、防水性、耐久性を高めている。近年、ガラス被膜形成材である釉薬中に抗菌消臭剤や光触媒を含有させ、ガラス被膜である釉薬層への汚れの付着を防止した商品が普及している。例えば特許文献1には、表面の釉薬層に金属銀、酸化銀などの抗菌消臭剤を担持させた衛生陶器が開示されている。また特許文献2、特許文献3には、表面の釉薬層に光触媒を担持させた衛生陶器が開示されている。

10

【0003】

特許文献1の衛生陶器は、抗菌剤から銀イオンを溶出させて抗菌効果を発揮させるものである。しかし抗菌剤からの銀イオンの溶出量はその表面露出量に依存する。また銀イオンの溶出が進行すると表面露出量も低下し、抗菌消臭効果は次第に低下する。このように抗菌剤を溶出させるタイプのものは、効果の持続性に乏しいという問題がある。

20

【0004】

また特許文献2の衛生陶器は光触媒を使用しているため、溶出型の抗菌剤よりも抗菌効果が長期間にわたり持続する利点がある。しかし、光触媒はその機能を発揮するために光エネルギーを必要とする。従って、十分な光量を確保できないトイレや浴室においては、満足できる抗菌効果が得られないという問題がある。

【0005】

なお本出願人は、銀を含有するリン酸ガラスからなる水溶性のガラス質抗菌剤（特許文献3）を開発している。しかしこのガラス質抗菌剤も特許文献1と同様に溶出型のものであるから、仮に釉薬中に添加したとしても、効果の持続性に乏しいという問題がある。しかも上記した衛生陶器は何れも抗菌効果や汚れの付着防止を主目的としたものであり、高い消臭効果は得られない。特に特許文献1、3のものは、メチルメルカプタンのような硫黄系悪臭に対する消臭効果はあるが、低級脂肪酸や体臭成分等の悪臭物質に対する消臭効果はないという問題があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2013-6800号公報

【特許文献2】特開2014-69098号公報

【特許文献3】特開平5-202227号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って本発明の目的は上記した従来の問題点を解決し、十分な光量を確保できない場所においても優れた消臭効果を長期間にわたり発揮することができ、しかも硫化水素、メチルメルカプタン等の硫黄系悪臭物質のみならず、低級脂肪酸や体臭成分等の悪臭物質をも消臭する機能を備えたガラス被膜形成材及びこれを用いたガラス被覆製品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の課題を解決するためになされた本発明のガラス被膜形成材は、ガラス質消臭剤を

50

含有させたガラス被膜形成材であって、このガラス質消臭剤は、 $\text{SiO}_2$  : 46 ~ 70 モル%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  : 5 ~ 20 モル%、 $\text{R}_2\text{O}$  : ( R : アルカリ金属 ) 10 ~ 30 モル%、 $\text{R}'\text{O}$  ( R' : アルカリ土類金属 ) : 0 ~ 10 モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0 ~ 6 %、 $\text{CuO}$  : 4 ~ 23 モル%を含有するアルカリ - アルカリ土類 - ホウケイ酸ガラス、または $\text{SiO}_2$  : 50 ~ 70 モル%、 $\text{R}_2\text{O}$  : 10 ~ 33 モル%、 $\text{R}'\text{O}$  : 0 ~ 15 モル%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0 ~ 6 %、 $\text{CuO}$  : 4 ~ 23 モル%を含有するアルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩ガラスからなり、これらのガラスは何れも $\text{P}_2\text{O}_5$ を含まない非水溶性のガラスであり、ガラス中に保持された一価又は二価の銅イオンの触媒作用により、悪臭成分を分解する機能を有することを特徴とするものである。なお請求項2のように、釉薬中にガラス質消臭剤を含有させた形態とすることができ、また請求項3のように、ガラス質消臭剤の含有率を100%とした形態、すなわちガラス質消臭剤のみからなる形態とすることができる。

10

## 【0009】

また請求項4に記載した本発明のガラス被覆製品は、基材の表面に、請求項1~3の何れかに記載のガラス被膜形成材によるガラス被膜が形成されていることを特徴とするものである。

## 【発明の効果】

## 【0010】

本発明のガラス被膜形成材は、酸化状態の銅成分を含有し、 $\text{SiO}_2$ が46~70モル%であるアルカリ - アルカリ土類 - ホウケイ酸ガラスまたは酸化状態の銅成分を含有し、 $\text{SiO}_2$ が50~70モル%であるアルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩ガラスからなるガラス質消臭剤を含有させたものであって、このガラス質消臭剤はガラス中に保持された酸化状態の銅成分の触媒作用により、悪臭成分を分解することができる。この消臭効果は、十分な光量を確保できない場所においても発揮されることは言うまでもない。

20

## 【0011】

溶解性ガラスを用い、銀イオンと悪臭成分との化学反応を利用して消臭する消臭剤は開発されていたのに対し、従来、「触媒作用による消臭効果を示すガラス剤」は知られていなかった。本発明者らは、長年による研究の結果、上記組成のガラス中に含有させた銅成分が触媒として機能して、硫黄系悪臭物質の分解反応を促進し、硫黄系悪臭物質の消臭効果を奏するという新たな知見を見出した。

## 【0012】

30

本発明では、このように、ガラス中に含まれる銅成分を触媒として硫黄系悪臭物質の分解反応を促進するメカニズムを有するものであるため、化学吸着、物理吸着を利用した従来技術に比べて、消臭容量を増大させることができ、消臭効果を長期間に亘って安定して発揮することができる。すなわち、従来は化学吸着、物理吸着は何れも吸着剤の表面露出量に依存し、露出量によって消臭限界が決定されるのであるが、本発明では触媒反応を利用するため、露出量が少量であっても大きい消臭総量を得ることができる。このため消臭量のみに着目すればガラス質消臭剤の添加量は少量添加でもよいが、消臭スピードを加えるためには1質量%以上を含有させることが好ましい。

## 【0013】

本発明で用いたガラス質消臭剤は、特にメチルメルカプタンに対し、優れた消臭効果を発揮することができる。すなわちこのガラス質消臭剤は、メチルメルカプタンを触媒的に酸化分解し、二量体のジメチルジスルフィドを生成する。このときラジカルが発生し、酸化分解される。同様に、他のガスに対しても同様の酸化分解が可能である。なお、この点については後記する実施例においても言及する。しかし、消臭可能な悪臭は硫黄系悪臭物質に限られるものではない。具体的には、低級脂肪酸や、体臭(汗、足臭)として知られる酢酸、イソ吉草酸を始め、悪臭防止法で定められるプロピオン酸、ノルマル酪酸、ノルマル吉草酸や、中鎖脂肪酸のカプロン酸、エナント酸や、加齢臭として知られるトランス-2-ノネナールも消臭可能である。一般的に、炭素数2~4個のものを短鎖脂肪酸(低級脂肪酸)というが、本明細書においては炭素数1個の酢酸、5個の吉草酸も低級脂肪酸として取り扱う。

40

50

## 【0014】

このようなガラス被膜形成材によるガラス被膜が形成されたガラス被覆製品は、トイレや浴室などで使用される衛生陶器や、浴槽などに適したものである。しかしこれに限定されるものではなく、後述するような様々な用途に使用することができる。例えば花瓶として用いたり、装飾品として室内に置いて使用すれば、室内の臭気をなくすることができる。なお、このガラス質消臭剤の消臭効果は水の存在下で増加するため、水と接触する用途に特に適したものである。ただし水中では接触確率が極端に低下し、消臭効果(=水中に溶け込んだ悪臭成分の分解効果)が発揮されにくいので、水中での使用には適しない。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0015】

【図1】第2の実施形態を示す模式的な断面図である。

【図2】第3の実施形態を示す模式的な断面図である。

【図3】第4の実施形態を示す模式的な断面図である。

【図4】実施例Bの結果を示すグラフである。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

以下に本発明の実施形態を説明する。

本発明のガラス被膜形成材は、様々な方法で用いられるが、釉薬とともに使用する場合、すなわち含有率が100%未満の場合と、含有率を100%として、それ単独で使用する場合がある。また基材表面へのガラス被膜形成方法としては、基材表面に施釉する方法、施釉面のトップコート層として融着する方法、溶射する方法など様々な方法を採用することができる。これらの具体的な使用法の説明に先立ち、先ずガラス質消臭剤の組成について説明する。

## 【0017】

(アルカリ-アルカリ土類-ホウケイ酸ガラス)

上記した銅成分を含有するアルカリ-アルカリ土類-ホウケイ酸ガラスは、 $SiO_2$  : 46~70モル%、 $B_2O_3$  : 5~20モル%、 $R_2O$  : (R : アルカリ金属) 10~30モル%、 $R'O$  (R' : アルカリ土類金属) : 0~10モル%、 $Al_2O_3$  : 0~6%、 $CuO$  : 4~23モル%含有するガラスである。

## 【0018】

このガラス質消臭剤の好ましい組成は、 $SiO_2$  : 51~63モル%、 $B_2O_3$  : 5~20モル%、 $R_2O$  : (R : アルカリ金属) 10~30モル%、 $R'O$  : 2~7モル%、 $Al_2O_3$  : 0~5.5%、 $CuO$  : 1~13モル%である。ここで、 $B_2O_3$  : 8~17モル%、 $R_2O$  : 13~22モル%とすることができる。またこのガラス質消臭剤の最も好ましい組成は、 $SiO_2$  : 53~62モル%、 $B_2O_3$  : 10~17モル%、 $R_2O$  : 13~19モル%、 $R'O$  : 3~6モル%、 $Al_2O_3$  : 0~4.5%、 $CuO$  : 5.5~13モル%である。以下に、各ガラス組成について詳細に説明する。

## 【0019】

( $SiO_2$ )

$SiO_2$  は、ガラスの構造骨格を形成する主成分であり、その含有量は46~70モル%、好ましくは、51~63モル%、更に好ましくは53~62モル%とする。46モル%未満の場合、ガラスの化学的耐久性が不十分となり、またガラスが失透しやすくなり好ましくない。更に、46モル%未満の場合、ガラスの耐水性が不十分となり、水分存在下(大気中の水分を含む)で銅イオンが溶出しやすくなる結果、触媒作用による消臭効果よりも、イオン溶出によって起こる硫化反応による消臭効果が強くなるため好ましくない。70モル%を超える場合、融点が増加することにより、ガラスの熔融性が困難となる他、粘度上昇も起こるため好ましくない。

## 【0020】

( $B_2O_3$ )

$B_2O_3$  は、ガラスの溶解性、清澄性を向上させる成分であり、特定の組成においては

10

20

30

40

50

ガラスの構造骨格を形成する成分ともなる。 $B_2O_3$ は、その含有量によって、ガラスの安定性を大きく左右するものであり、本願発明ではガラスの融剤としての意味合いが大きい。その含有量は、 $B_2O_3$ の揮発量を勘案して、5～20モル%、好ましくは8～17モル%、さらに好ましくは10～17モル%とする。20モル%を超える場合、 $B_2O_3$ は熔融過程において揮発しやすく、組成制御が困難となるため好ましくない。

#### 【0021】

( $R_2O$ )

$R_2O$  ( $R = Li, Na, K$ )は、ガラスの構造骨格におけるSiとOの結合を切断して非架橋酸素を形成し、その結果、ガラスの粘性を低下させ、成形性や溶解性を向上させる成分であり、 $B_2O_3$ 同様の融剤である。その含有量は、 $R_2O$ の一種もしくは二種以上を、多成分との含有比も考慮しつつ、合計10～30モル%、好ましくは13～22モル%、更に好ましくは13～19モル%とする。30モル%を超える場合、ガラスの化学的耐久性が不十分となる。具体的には、ガラス剤と大気中の水分が反応してブルームと称される白化現象が引き起こされる。ブルームが発生することにより、悪臭ガスとの接触面積が減少するため望ましくない。

10

#### 【0022】

( $B_2O_3 + R_2O$ )

前記のように、 $B_2O_3$ と $R_2O$ は、共に、融剤として使用される。 $B_2O_3$ と $R_2O$ の合計含有量が、15～50モル%、好ましくは21～39モル%の範囲が、安全に消臭効果を示す領域となる。15モル%未満の場合、ガラスの熔融性が不十分となり、成形の際に失透が発生しやすくなるため好ましくない。50モル%を超えると、ガラスの耐水性が不十分となり、水分存在下(大気中の水分を含む)で銅イオンが溶出しやすくなる結果、触媒作用による消臭効果よりも、イオン溶出によって起こる硫化反応による消臭効果が強くなるため好ましくない。また、50モル%を超えると、熔融の際に分相を起こしやすく、それに伴いガラス剤の消臭効果が不十分となるため好ましくない。

20

#### 【0023】

( $R'O$ )

$R'O$  ( $R' = Mg, Ca, Sr, Ba$ )は、ガラスの化学的耐久性を向上させる成分である。その含有量は、 $R'O$  ( $R' = Mg, Ca, Sr, Ba$ )の一種もしくは二種以上を、合計0～10モル%、好ましくは2～7モル%、更に好ましくは3～6モル%とする。10モル%を超えると熔融時の粘性が高くなるとともに、ガラスが失透しやすくなるため好ましくない。なお $R'O$ は発明の消臭剤において必須成分ではなく、その含有量は0モル%でもよいが、2モル%以上とすることが好ましい。

30

#### 【0024】

( $Al_2O_3$ )

$Al_2O_3$ は、ガラスの化学的耐久性を向上させ、結晶構造安定性に影響を与える成分である。また、 $Al_2O_3$ は、ガラスの分相を抑制しガラス剤の均質性を高める働きをする。粘性を上げること、添加によってガラス中の銅イオンの酸化還元状態に影響を与える可能性があることから、その含有量は、6モル%以下、好ましくは5.5モル%以下、最も好ましくは4.5モル%以下とする。

40

#### 【0025】

( $CuO$ )

$CuO$ は、触媒として機能して、硫黄系悪臭物質の分解反応を促進し、硫黄系悪臭物質の消臭効果を奏するものである。その含有量は、4～23モル%、好ましくは5.5～13モル%、さらに好ましくは7～13モル%とする。23モル%を超えると未溶解物が残留しやすくなる他、急冷の際や加工時に金属銅が析出しやすくなるため好ましくない。金属銅の析出に伴いガラスに変色を生じるため、ガラスの変色が問題となる用途には適さない。また、金属銅として析出した場合、被毒が進行してしまう。これに対し、 $CuO$ をガラス成分として含ませれば被毒が進行し難く、触媒機能を長期間に亘って安定して発揮することができる。

50

## 【0026】

(その他の微量成分)

上記成分以外にも、微量成分として、 $ZnO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $P_2O_5$ 、 $Cs_2O$ 、 $Rb_2O$ 、 $TeO_2$ 、 $BeO$ 、 $GeO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $MoO_3$ 、または $Fe_2O_3$ 等も含めることができる。さらに、 $F$ 、 $Cl$ 、 $SO_3$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $SnO_2$ 、あるいは $Ce$ 等を清澄剤として添加してもよい。さらに着色剤として、 $CoO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $NiO$ 、 $CeO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ などを添加することもできる。

## 【0027】

(アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩ガラス)

また本発明ではガラス質消臭剤として、銅成分を含有するアルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩ガラスを用いることもできる。このガラスは、 $SiO_2$  : 50 ~ 70モル%、 $R_2O$  : 10 ~ 33モル%、 $R'O$  : 0 ~ 15モル%、 $Al_2O_3$  : 0 ~ 6%、 $CuO$  : 4 ~ 23モル%含有するガラスである。

## 【0028】

このガラス質消臭剤の好ましい組成は、 $SiO_2$  : 55 ~ 70モル%、 $R_2O$  : 12 ~ 24モル%、 $R'O$  : 2 ~ 10モル%、 $Al_2O_3$  : 0 ~ 5.5%、 $CuO$  : 1 ~ 20モル%である。またこのガラス質消臭剤の最も好ましい組成は、 $SiO_2$  : 55 ~ 65モル%、 $R_2O$  : 12 ~ 20モル%、 $R'O$  : 3 ~ 7モル%、 $Al_2O_3$  : 0 ~ 5%、 $CuO$  : 5.5 ~ 13モル%である。

## 【0029】

アルカリ - アルカリ土類 - ケイ酸塩ガラスは、上記したアルカリ - アルカリ土類 - ホウケイ酸ガラスとは異なり $B_2O_3$ を含有しないため組成の数値範囲が多少変化しているが、数値限定の理由はアルカリ - アルカリ土類 - ホウケイ酸ガラスと同様である。

## 【0030】

次に、本発明のガラス被膜形成材の具体的な使用法を説明する。

第1の実施形態では、本発明のガラス被膜形成材を釉薬中に含有させて使用する。釉薬は周知のとおり、800 ~ 850 程度の低温で溶融する低融点ガラスを粉末にしたフリットを主成分とし、これに粘土と少量の添加材と適量の水とを加えてスリップ状にしたものである。基材は陶磁器としてもホーロー用鋼板のような金属であってもよい。

## 【0031】

基材が陶磁器の場合、800 ~ 900 で焼成する「楽焼き」向けの使用が好ましい。1200 ~ 1250 で焼成する「本焼き」でもよいが、この場合、釉薬と本発明のガラスが完全に一体化した状態となる。本焼きの場合は、一体化したときに今回示す最適な組成範囲に該当するように添加量を多くしなければならない。楽焼きの場合も、もちろん軟化するが、完全な均質一体化には至らないため、添加した本発明のガラスの消臭効果が維持され易い。本発明のガラス被膜形成材を釉薬に添加すれば、従来の釉薬で使用してきた温度域のまま焼成が可能である。本発明のガラス被膜形成材は釉薬とは当然相性が良いため、添加量を多くすることは可能であるが、100質量%に近付くと第2の実施形態の単独使用に近付く。得られたガラス被覆製品は、例えばトイレの衛生陶器として適している。

## 【0032】

第2の実施形態では、本発明のガラス被膜形成材のみをプレス成形し、タイル素地の上に載せて焼成することにより、表面にガラス被膜が形成されたタイルが得られる。その断面を図1に模式的に示した。1は基材であるタイル素地、2はガラス被膜、3はガラス被膜2中に分散している銅成分である。800 ~ 900 での焼成でもよいが、1200 ~ 1250 で焼成すれば、密着性や美的外観を高めることができる。ガラス被膜形成材の含有率が100%であるため、高温で焼成しても消臭効果はそのまま維持される。このタイルはトイレ等のタイルとして適している。

10

20

30

40

50

## 【0033】

なお、本発明のガラス被膜形成材の粉末を常温でプレス成形すれば板状のプレス成形体  
が得られるので、それをタイルの上に載せて焼成すればよいが、一般的なガラスのフュー  
ジング法に従い、本発明のガラス被膜形成材を、粒状（ナゲット）、粉末（フリット）、  
棒状（ストリンガー）として焼き付けすることも可能である。

## 【0034】

第3の実施形態では、図2に示すように基材1の表面に通常の釉薬層4を形成し、その  
上に本発明のガラス被膜形成材を粉末にしたものを塗布して加熱し、融着固化させてガラ  
ス被膜2を形成する。図2に示すように、ガラスの凹凸が残るようにすれば表面積が大き  
くなり、消臭効果が高まる。ただし、釉薬とある程度の密着性が得られるように、ガラス  
転移点付近（500～650）で融着固化することが望ましい。

10

## 【0035】

第4の実施形態では、本発明のガラス被膜形成材を基材1の表面に溶射することにより  
、溶射されたガラス被膜層5を形成する。溶射されたガラス被膜層5は図3のような多孔  
質体とすることができるため、凹凸の内部でも消臭効果を示すことができる。なお腐食等  
の問題がある場合は、用途に応じて封孔処理を施せばよい。基材1としては、陶磁器のほ  
か、アルミ系および鉄鋼系の基材へも被膜成形可能である。溶射には、例えば、粉末式フ  
レーム溶射装置を用いればよい。

## 【0036】

溶射は、例えば粉末式フレーム溶射で以下のように実施することができる。例えば、本  
発明のガラス被膜形成材の粉末を850で溶射する。このとき、溶射される側の基材1  
も予熱しておき、溶射後に徐冷する。あるいは、本発明のガラス被膜形成材の粉末を30  
0～500で溶射し、その後800～850で焼き付け、徐冷する。この溶射温度等  
の調整により多孔質体とすることができる。溶射ガンの詰まりが起きないように粒径は1  
00μm以下が好ましい。

20

## 【0037】

ガラス被膜の特性として、耐酸性、耐海水性、耐久水性、耐衝撃性、耐熱衝撃性、他摩  
耗性、耐薬品性が期待できる。このほか蓄光材料を溶射する用途においては、消臭機能を  
付加した蓄光ガラス被膜とすることもできる。各種標識、建築・道路資材、装飾、繊維・  
製紙関連などに応用することができる。

30

## 【0038】

このようにして得られた本発明のガラス被覆製品は、ガラス質消臭剤中に保持された銅  
成分の触媒作用により、悪臭成分を分解する機能を有するものである。溶解性ガラスとは  
異なり、銅成分はガラス中に保持されたままで触媒作用により悪臭成分を分解するため、  
長期間にわたり消臭効果が維持され、持続性に優れる。また、溶解性ガラスは酸性ガラス  
であるため酸性悪臭である低級脂肪酸に対する消臭効果はないが、本発明におけるガラス  
質消臭剤は、低級脂肪酸や体臭成分等の悪臭物質に対する消臭効果を持つ。

## 【0039】

なお、上記した実施形態ではガラス質消臭剤を単独で使用したが、汎用のシリカゲル、  
ゼオライト、活性炭、粘土鉱物、光触媒（二酸化チタン）等の無機系消臭剤と複合使用す  
ることもできる。また特許文献3に記載の銀を含有するリン酸ガラスとともに使用す  
ることもできる。このような複合使用により、消臭速度のスピードアップや対象ガス拡大、コ  
ストダウン等の効果を狙うことが可能となる。

40

## 【0040】

また前記したように、釉薬本来の着色効果のため、各種着色剤を加えてもよい。着色剤  
を添加しない場合でも、本発明の消臭性釉薬は、含有する銅成分により青色に発色するの  
で、花瓶等の室内装飾品や装飾用タイルなどに用いれば、消臭効果の他に意匠的效果にも  
優れた陶磁器製品となる。

以下に本発明の実施例を示す。

## 【実施例】

50

## 【0041】

表1に示す組成となるようにガラス原料を調合し、1350 で6～8時間溶融の後、水冷し、粉砕、あるいは成形してガラス質消臭剤を製造した。これを用いて、表2に示すようにサンプルを作成した。表2中の釉薬との混合の場合には、市販の楽焼釉薬（無鉛、透明）のガラス質に対し、表2に示す割合で混合し、塗布、焼成した。プレス成形体の場合には、ガラス粉末（ $D_{96} = 100 \mu\text{m}$ ）をプレスし、タイルと同サイズのプレス成形体にした。タイルと同成形体を重ねて焼成し、ガラスタイルを得た。表3に示す熔融性ガラスも同様に実施したが、かなり垂れ落ちてしまいガラス層の薄いタイルしか得られなかった。溶射の場合には、粉末式フレイム溶射装置を用いて、ガラス粉末（ $D_{96} = 25 \mu\text{m}$ ）をタイルに800 で溶射した。サンプルの基材は何れも100mm×100mmの陶磁器タイルである。

## 【0042】

【表 1】

ガラス組成比(モル%)

組成番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO <sub>2</sub>	61.9	54.7	54.4	63.0	60.5	53.1	51.1	57.0	49.0	65.0	55.3	63.5	61.2	65.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.1	16.4	16.8	10.0	11.8	13.8	8.3	14.8	18.3	-	-	-	-	-
Na <sub>2</sub> O	19.0	13.1	14.7	15.8	14.3	14.1	16.7	22.1	25.6	19.5	19.9	12.1	15.0	18.0
CaO	4.9	4.9	3.2	2.2	4.4	6.0	5.6	6.1	1.1	10.0	7.0	6.0	3.1	2.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	4.4	3.9	1.3	1.1	3.0	5.4	0.0	2.0	0.0	5.0	5.4	1.1	0.0
CuO	4.0	6.5	7.0	7.7	7.9	10.0	12.9	0.0	4.0	5.5	12.8	13.0	19.6	15.0
備考	アルカリ-アルカリ土類-ホウケイ酸ガラス							アルカリ-アルカリ土類-ケイ酸塩ガラス						

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

【 表 2 】

	実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6	実験例7	実験例8	実験例9	実験例10
組成番号	7	6	5	2	13	14	11	3	10	1
成形法	糊薬との混合、施釉、焼成									
糊薬中のガラス剤に対する 消臭剤の含有率(質量%)	1	5	10	20	30	50	60	70	80	90

	実験例11	実験例12	実験例13	実験例14	実験例15	実験例16	実験例17	実験例18	実験例19
組成番号	1	3	4	12	8	1	5	8	9
成形法	プレス成形体とし焼成				溶射				

【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50

(実施例 A : 硫黄系悪臭、低級脂肪酸、加齢臭に対する消臭効果確認試験)

これらのサンプルを用い、消臭効果の確認試験を行った。試験はテドラーバッグにサンプルと悪臭成分とを封入し、室温で経過時間に伴う悪臭濃度を測定した。硫化水素、メチルメルカプタンはガスクロマトグラフで、酢酸、イソ吉草酸はガス検知管で測定した。なお比較のために、表 3 に示す組成の溶解性ガラス 1 ~ 4 を製造し、上記のプレス成形体と同様にサンプルを作製した。ブランクである実験例 15、18 は銅成分を含有しない組成番号 8 を使用したものである。その結果、表 4 に示すように、ブランク以外は、いずれの悪臭に対しても消臭効果があることが確認された。また硫化水素とメチルメルカプタンを用い、悪臭成分濃度の経時的変化を測定した。その結果、表 5 に示すように、溶解性ガラスは何れも消臭限界に達したのに対し、各実験例のものは消臭総量が多いことが確認された。溶解性ガラスは、反応限界で消臭限界が決定するため、比表面積の影響が大きい、銅成分を含有させたガラス質消臭剤は、触媒作用を示すため、比表面積が小さくとも消臭総量が発揮されるためである。しかし、ガラスは組成によって連続的に変化し、その効果も触媒反応から溶解性ガラスの吸着反応まで連続的に変化する。実験例 19 は、耐久性が低下した組成のため、溶解性ガラス同様の吸着反応が強くなり、消臭限界に達したことが確認された。

【 0 0 4 5 】

【表 3】

溶解性ガラス組成(モル%)

溶解性ガラス番号	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>				22.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				43.8
Na <sub>2</sub> O	3.0			8.3
K <sub>2</sub> O			25.0	
CaO			10.0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				0.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	49.5	49.0	55.0	
MgO	46.5	49.0		
CuO			10.0	25.4
Ag <sub>2</sub> O	1.0	2.0		

【 0 0 4 6 】

【 表 4 】

	硫化水素		メチルメルカプタン		酢酸		イソ吉草酸	
	初期濃度 (ppm)	72時間後 (ppm)	初期濃度 (ppm)	72時間後 (ppm)	初期濃度 (ppm)	72時間後 (ppm)	初期濃度 (ppm)	72時間後 (ppm)
釉薬のみ	2	2	1	1	2	2	2	2
実験例1	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例2	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例3	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例4	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例5	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例6	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例7	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例8	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例9	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例10	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例11	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例12	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例13	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例14	2	n.d.	1	n.d.	2	n.d.	2	n.d.
実験例15	2	2	1	1	2	2	2	2
溶解性ガラス1	5	n.d.	2	n.d.	5	5	5	5
溶解性ガラス2	5	n.d.	2	n.d.	5	5	5	5
溶解性ガラス3	5	n.d.	2	n.d.	5	5	5	5
実験例16	5	n.d.	2	n.d.	5	n.d.	5	n.d.
実験例17	5	n.d.	2	n.d.	5	n.d.	5	n.d.
実験例18	2	2	1	1	2	2	2	2
実験例19	5	n.d.	2	n.d.	5	n.d.	5	n.d.

【 0 0 4 7 】

10

20

30

【表5】

	硫化水素			メチルメルカプタン		
	初期濃度 (ppm)	48時間後 (ppm)	72時間後 (ppm)	初期濃度 (ppm)	48時間後 (ppm)	72時間後 (ppm)
実験例11	3	n.d.	n.d.	3	1	<1
実験例12	3	n.d.	n.d.	3	<1	n.d.
実験例14	3	n.d.	n.d.	3	<1	n.d.
溶解性ガラス2	3	2	2	3	3	3
溶解性ガラス3	3	1	1	3	2	2
溶解性ガラス4	3	<1	<1	3	1	1
実験例16	5	<1	n.d.	5	1	n.d.
実験例17	5	n.d.	n.d.	5	n.d.	n.d.
実験例19	5	<1	<1	5	1	1

10

## 【0048】

(実施例B：ガラス質消臭剤の基本特性・分解作用)

D<sub>50</sub> = 4.2 μmまで粉碎した表1の組成番号5からなるガラス1gとメチルメルカプタンを5Lのテドラバッグに封入し、室温で、経過時間に伴う袋内のメチルメルカプタン、ジメチルジスルフィドをガスクロマトグラフで測定した。またブランクとして、ガラス質消臭剤を封入しない同一容量の袋を用い、同様の操作を行った。なお、事前にガスクロマトグラフ質量分析計にて、袋内に存在するガス成分がこの二成分であることを確認していた。その結果、図4に示すように、本発明のガラス質消臭剤がメチルメルカプタンを分解し、ジメチルジスルフィドを生成する作用を示すことを確認した。ガラス質消臭剤の基本特性は、フィルム等に練りこんでも、当然保持される。

20

## 【0049】

(実施例C：ガラス質消臭剤の基本特性・ラジカル発生)

D<sub>50</sub> = 5.0 μmまで粉碎した表2の組成番号5、8、表3の溶解性ガラス1からなるガラス200mgに対し、pH = 7.4の0.1 mol/Lのリン酸緩衝溶液200 μLを添加した。そこに9.2 mol/LのDMPO (LABOTEC製、LM-2110) 10 μLを添加し、シェイクした。DMPO添加時点から10秒後、1分後、5分後にシェイクをやめ、溶液のみをヘマトクリット管で採取し、ESR (日本電子株式会社製、FR-30、Xバンド) 測定を実施した。また、ガラスを除いたものをブランクとした。全て、室温、蛍光灯下で実施した。当手法は、ラジカル測定の一般的な手法であるスピントラップ法に該当し、DMPOがラジカルを補足するとスピンアダクトが生成する。この生成物(DMPO-OH)をESRで検出した。なお、検出値の単位は、基準物質Mn<sup>2+</sup>に対するピーク面積値比率(エリアシングル/エリアマンガン、S/M)である。その結果を表6に示す。組成番号5のガラスはDMPO-OHの生成が確認されたのに対し、組成番号8、溶解性ガラス1はブランクと同様にバックグラウンドの値を示しただけであった。本発明のガラス質消臭剤がラジカルを発生する可能性が高いことが確認された。このため本発明によれば、発生したラジカルが水を分解してヒドロキシルラジカルを発生することとなり、水分の存在下でさらに消臭効果が助長されると考えられる。

30

40

## 【0050】

【表 6】

	10秒後 (S/M)	1分後 (S/M)	5分後 (S/M)
ブランク	0.05	0.05	0.06
組成番号5	0.48	0.53	0.58
組成番号8	0.05	0.05	0.07
溶解性ガラス1	0.05	0.06	0.06

10

## 【0051】

(実施例D：ガラス質消臭剤の基本特性・触媒劣化の抑制)

$D_{50}=4.2\ \mu\text{m}$ まで粉碎した表2の組成番号5からなるガラス0.1gとCuO試薬(平均粒径 $4\ \mu\text{m}$ )0.1gのそれぞれを1Lのテドラーバッグに封入し、室温で、経過時間に伴う袋内のメチルメルカプタン濃度をガスクロマトグラフで測定した。メチルメルカプタンの初期濃度は55ppmとし、繰返し10回まで実施した。また、ブランクとしてガラスなしで同様の操作を行った。その結果、表7に示すように、CuO試薬は、繰返しに伴い消臭効果が低減している。これは、一般的に知られるCuOの触媒劣化(硫黄吸着)である。それに対し、ガラスは消臭効果を維持しており、持続性が高いことが確認された。このメカニズム解明は課題が残るが、ガラス化することで触媒劣化が抑制されることが確認された。このときのガラス表面をXPS(アルバックファイ(株)製、PHI5000 VersaProbe)で解析したところ、表8に示すように、確かに消臭後に硫黄の吸着がないことが確認された。

20

## 【0052】

【表 7】

	繰返し1回目		繰返し5回目		繰返し10回目	
	初期濃度 [ppm]	24時間後 [ppm]	初期濃度 [ppm]	24時間後 [ppm]	初期濃度 [ppm]	24時間後 [ppm]
ブランク	55	54	55	55	55	54
組成番号5	55	n.d.	55	n.d.	55	n.d.
CuO試薬	55	n.d.	55	20	55	39

30

## 【0053】

【表 8】

	S 2p (Atomic mol%)	Cu 2p3 (Atomic mol%)
消臭前	<0.1	2.5
繰返し10回消臭後	<0.1	2.6

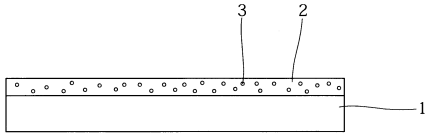
40

## 【符号の説明】

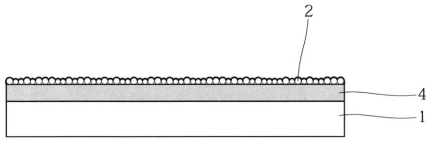
## 【0054】

- 1 基材
- 2 ガラス被膜
- 3 銅成分
- 4 釉薬層
- 5 溶射されたガラス被膜層

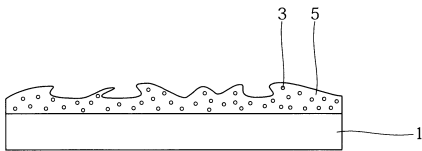
【図1】



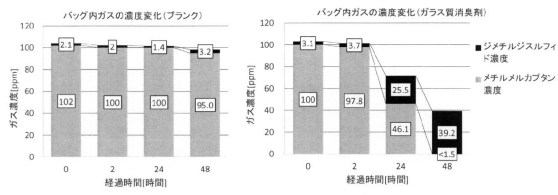
【図2】



【図3】



【図4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
A 6 1 L	9/00	(2006.01)	A 6 1 L	9/00	C
A 6 1 L	9/01	(2006.01)	A 6 1 L	9/01	B

(72)発明者 小田 達明  
愛知県岩倉市川井町1880番地 石塚硝子株式会社内

審査官 吉川 潤

(56)参考文献 特開平10-218637(JP,A)  
特開平03-146436(JP,A)  
特開昭56-129642(JP,A)  
特開昭56-129641(JP,A)  
国際公開第2014/085379(WO,A1)  
特表2014-512324(JP,A)  
国際公開第2015/126806(WO,A1)  
特開2016-027999(JP,A)  
国際公開第2016/147850(WO,A1)  
特開2005-170735(JP,A)  
特開2014-005194(JP,A)  
特開2017-024749(JP,A)  
特開平09-263423(JP,A)  
特開2010-099651(JP,A)  
特表2005-500972(JP,A)  
特開2014-083504(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 3 C 8 / 0 0 - 8 / 2 4  
C 0 3 C 1 7 / 0 0 - 1 7 / 0 4  
C 0 3 C 3 / 0 7 6 - 3 / 0 9 1  
C 0 3 C 4 / 0 0  
A 6 1 L 9 / 0 0 - 9 / 0 1  
A 0 1 N 2 5 / 0 0  
I N T E R G L A D