(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3952238号

(P3952238)

(45)発行日　平成19年8月1日(2007.8.1)　(24)登録日　平成19年5月11日(2007.5.11)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 35/02	(2006.01)	B01J	35/02	ZABJ
B01J 21/06	(2006.01)	B01J	21/06	A
B01J 23/22	(2006.01)	B01J	23/22	A
B01J 23/38	(2006.01)	B01J	23/38	A
B01J 23/70	(2006.01)	B01J	23/70	A

請求項の数 13　(全 14 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10-208673
(22)出願日　平成10年7月7日(1998.7.7)
(62)分割の表示　特願平10-92380の分割
原出願日　平成6年6月27日(1994.6.27)
(65)公開番号　特開平11-188272
(43)公開日　平成11年7月13日(1999.7.13)
審査請求日　平成13年6月22日(2001.6.22)

(73)特許権者　000000354
石原産業株式会社
大阪府大阪市西区江戸堀一丁目３番１５号
(73)特許権者　591115936
藤嶋　昭
神奈川県川崎市中原区中丸子７１０－５
(73)特許権者　592116165
橋本　和仁
神奈川県横浜市栄区飯島町２０７３番地の２　ニューシティ本郷台Ｄ棟２１３号
(73)特許権者　000010087
ＴＯＴＯ株式会社
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒による有害物質等の除去方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基体上に、難分解性結着剤を塗布しあるいは吹き付けて、難分解性結着剤を含有し、光触媒粒子を含有しない第一層を設け、さらに、第一層の上に難分解性結着剤と光触媒粒子との混合物を塗布しあるいは吹き付け室温～２００℃の温度で乾燥し２００℃よりも高い温度の加熱処理を行わずに第二層を設け、光触媒粒子の量が光触媒粒子と第二層の難分解性結着剤との合量に対する容積基準として、（１）難分解性結着剤がセメント及び／又はセッコウの場合５～４０％、（２）難分解性結着剤がセメント及び／又はセッコウ以外の場合２０～９８％である光触媒体を使用し、基体を水と接触させて光触媒粒子のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射させることにより、基体上の有害物質、悪臭物質、油分、細菌、放線菌、菌類、藻類を除去し、あるいは、藻類、ゴミ、汚れの付着を防止する方法。

【請求項２】

光触媒粒子の量が光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準として、（１）難分解性結着剤がセメント及び／又はセッコウの場合５～２５％、（２）難分解性結着剤がセメント及び／又はセッコウ以外の場合５０～９８％である光触媒体を用いることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項３】

光触媒粒子の量が光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準として、難分解性結着剤がセメント及び／又はセッコウ以外の場合７０～９８％である光触媒体を用いる

ことを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項４】
第二層の難分解性結着剤がセメント、セッコウ、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマー及びケイ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である光触媒体を用いることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項５】
カップリング剤、架橋剤及び吸着剤から選ばれる少なくとも一種と、難分解性結着剤と光触媒粒子とを含有する第二層を設けた光触媒体を用いることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項６】
第一層の難分解性結着剤がセメント、セッコウ、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマー及びケイ素化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種である光触媒体を用いることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項７】
難分解性結着剤と光触媒機能を有さない無機粒子とを含有する第一層を設けた光触媒体を用いることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項８】
光触媒粒子として酸化チタンを用いることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項９】
光触媒粒子として光触媒粒子の内部及び／又はその表面に、第二成分として、Ｖ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｐｔ及びＡｕからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属及び／又は金属化合物を含有する粒子を用いることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
基体上に、難分解性結着剤を塗布しあるいは吹き付けて、難分解性結着剤を含有し、光触媒粒子を含有しない第一層を設け、さらに、第一層の上に難分解性結着剤である無機系結着剤と光触媒粒子との混合物を塗布しあるいは吹き付け室温～２００℃の温度で乾燥し２００℃よりも高い温度の加熱処理を行わずに第二層を設けてなる光触媒体を使用し、基体を水と接触させて光触媒粒子のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射させることにより、基体上の有害物質、悪臭物質、油分、細菌、放線菌、菌類、藻類を除去し、あるいは、藻類、ゴミ、汚れの付着を防止する方法。
【請求項１１】
無機系結着剤としてケイ素化合物を用いることを特徴とする請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記光触媒体を用いて、有害物質、悪臭物質、油分、細菌、放線菌、菌類、藻類を除去する請求項１０に記載の方法。
【請求項１３】
前記光触媒体を用いて、藻類を除去する請求項１０に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、基体上に光触媒粒子を接着させてなる光触媒体およびその製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
光触媒粒子にそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光励起により伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じる。この光励起により生じた電子の持つ強い還元力や正孔の持つ強い酸化力は、有機物質の分解・浄化、水の分解などに利用されている。このような処理に用いられる光触媒粒子は、通常、光触媒粒子の飛散や流出を防止し、処理系からの分離を容易にするために、光触媒粒子より大きな基体の上に光触媒粒子を接着させている。基体上に光触媒粒子を接着させるには、基体上で光触媒粒子を４００℃

以上の温度で焼結して接着させたり、加熱分解して光触媒粒子となる物質を４００℃程度の温度に加熱した基体上に吹き付けて接着させたりする方法が採られている。また、ある種のフッ素系ポリマーを用いて光触媒粒子を固定化する方法が提案されている。例えば、特開平４―２８４８５１号公報には、光触媒粒子とフッ素系ポリマーとの混合物を積層、圧着する方法が記載されている。また、特開平４―３３４５５２号公報には、光触媒粒子をフッ素系ポリマーに熱融着する方法が記載されている。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

近年、光触媒粒子を用いて日常の生活環境で生じる有害物質、悪臭物質や油分などを分解・浄化したり、殺菌したりする試みがあり、光触媒粒子の適用範囲が拡大している。これに伴い、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なうことなく、強固に、かつ、長期間にわたって接着させる方法が求められている。しかしながら、前記の従来技術の方法では、外圧によって剥がれやすいなど接着強度が充分でなく、また、高温で加熱する必要があるため、プラスチックなどの熱に脆弱な基体、加熱し難いオフィスの壁などの建材や種々の製品の表面を基体とする場合などには適用し難く、さらに、高温加熱処理に伴い光触媒粒子の比表面積が低下し、そのため光触媒粒子の光触媒機能の低下が起こるなどの問題がある。また、圧着手段や熱融着の手段などの特殊な手段が必要となったりする。

【０００４】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なうことなく、強固に、かつ、長期間にわたって接着させる方法を探索した結果、（１）結着剤を用いて光触媒粒子を基体上に接着させた場合、該光触媒粒子の光触媒機能により結着剤が分解・劣化し、該光触媒粒子が基体から脱離するが、難分解性結着剤を用いると、光触媒粒子をあらゆる基体上に脱離することなく接着できること、さらに、意外にも、本発明の光触媒体は充分な光触媒機能が得られること、（２）光触媒粒子を、該光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準で５～９８％とすることにより、得られる光触媒体の光触媒機能を低下せしめることなく接着できること、（３）難分解性結着剤としてフッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーの有機系結着剤或いは無機系結着剤を用いると、光触媒粒子が持つ光触媒機能による結着剤の分解・劣化が極めて少なく、光触媒粒子を強固に、かつ、長期間にわたって接着することができること、特に、ビニルエーテルおよび／またはビニルエステルとフルオロオレフィンとのコポリマーを主成分としたフッ素系ポリマーが好ましいこと、（４）光触媒粒子としては、高い光触媒機能を有し、化学的に安定であり、かつ、無害である酸化チタンが好ましいこと、（５）光触媒粒子を接着させる方法としては、光触媒粒子と難分解性結着剤を基体上に配置させ、次いで、固化する方法が簡便、かつ、容易であり好ましいこと、特に、光触媒粒子と難分解性結着剤と溶媒とを含有させてなる塗料組成物を各種製品などの基体表面に塗布し或いは吹き付けて配置させ、次いで、固化することにより、各種製品の表面を比較的容易に光触媒体とすることができ、その光触媒機能を手軽に各家庭内でも活用することができることなどを見出し、本発明を完成した。

【０００５】

すなわち、本発明は光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なうことなく、強固に、かつ、長期間にわたって接着させた光触媒体を提供することにある。

【０００６】

本発明は、難分解性結着剤を介して光触媒粒子を基体上に接着させた光触媒体である。本発明において、難分解性結着剤とは、光触媒粒子が持つ光触媒機能による分解の速度が極めて遅い結着剤であり、実施例記載の方法で測定した光触媒体中の結着剤の重量減少が１０％以下、好ましくは５％以下、特に好ましくは３％以下、最も好ましくは１％以下のものである。前記重量減少が１０％より大きい場合は、結着剤の分解・劣化が激しく、光触媒粒子の脱離が極めて多いため望ましくない。本発明の難分解性結着剤としては、例えば、水ガラス、コロイダルシリカ、ポリオルガノシロキサンなどのケイ素化合物、リン酸亜

鉛、リン酸アルミニウムなどのリン酸塩、重リン酸塩、セメント、石灰、セッコウ、ほうろう用フリット、グラスライニング用うわぐすり、プラスターなどの無機系結着剤、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーなどの有機系結着剤などが挙げられ、これらの結着剤を単一または２種以上を組み合わせて用いることができる。特に、接着強度の観点から無機系結着剤、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマーが好ましい。セメントとしては、例えば早強セメント、普通セメント、中庸熱セメント、耐硫酸塩セメント、ホワイト（白色）セメント、油井セメント、地熱井セメントなどのポルトランドセメント、フライアッシュセメント、高硫酸塩セメント、シリカセメント、高炉セメントなどの混合セメント、アルミナセメントなどを用いることができる。プラスターとしては、例えばセッコウプラスター、石灰プラスター、ドロマイトプラスターなどを用いることができる。フッ素系ポリマーとしては、例えばポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化三フッ化エチレン、ポリ四フッ化エチレン、ポリ四フッ化エチレン－六フッ化プロピレンコポリマー、エチレン－ポリ四フッ化エチレンコポリマー、エチレン－塩化三フッ化エチレンコポリマー、四フッ化エチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマーなどの結晶性フッ素樹脂、パーフルオロシクロポリマー、ビニルエーテル－フルオロオレフィンコポリマー、ビニルエステル－フルオロオレフィンコポリマーなどの非晶質フッ素樹脂、各種のフッ素系ゴムなどを用いることができる。特に、ビニルエーテル－フルオロオレフィンコポリマー、ビニルエステル－フルオロオレフィンコポリマーを主成分としたフッ素系ポリマーが分解・劣化が少なく、また、取扱が容易であるため好ましい。シリコン系ポリマーとしては、直鎖シリコン樹脂、アクリル変性シリコン樹脂、各種のシリコン系ゴムなどを用いることができる。

【０００７】

本発明において、光触媒粒子とは、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光触媒機能を発現する粒子のことであり、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化鉄、チタン酸ストロンチウムなどの公知の金属化合物半導体を、単一または２種以上を組み合わせて用いることができる。特に、高い光触媒機能を有し、化学的に安定であり、かつ、無害である酸化チタンが好ましい。さらに、光触媒粒子の内部および／またはその表面に、第二成分として、Ｖ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、ＰｔおよびＡｕからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属および／または金属化合物を含有させると、一層高い光触媒機能を有するため好ましい。前記の金属化合物としては、例えば、金属の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硫酸塩、ハロゲン化物、硝酸塩、さらには金属イオンなどを含む。第二成分の含有量はその物質により適宜設定できる。前記の金属および／または金属化合物を含有させる光触媒粒子としては、酸化チタンが好ましい。光触媒粒子の含有量は、該光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準で５～９８％が好ましい。光触媒粒子の量が前記範囲より小さいと光触媒体としたときの光触媒機能が低下し易いため好ましくなく、また、前記範囲より大きいと接着強度が低下し易いため好ましくない。難分解性結着剤としてセメントまたはセッコウを用いる場合には、光触媒粒子の含有量は５～４０％、特に５～２５％が好ましい。また、難分解性結着剤としてセメント、セッコウ以外の無機系結着剤或いは有機系結着剤を用いる場合には、光触媒粒子の含有量は好ましくは２０～９８％、より好ましくは５０～９８％、もっとも好ましくは７０～９８％である。

【０００８】

本発明において光触媒粒子は、公知の方法で得られる。例えば酸化チタンを得る方法としては、▲１▼硫酸チタニル、塩化チタン、チタンアルコキシドなどのチタン化合物を、必要に応じて核形成用種子の存在下に、加熱加水分解する方法、▲２▼必要に応じて核形成用種子の存在下に、硫酸チタニル、塩化チタン、チタンアルコキシドなどのチタン化合物にアルカリを添加し、中和する方法、▲３▼塩化チタンやチタンアルコキシドなどを気相酸化する方法、▲４▼前記▲１▼、▲２▼の方法で得られた酸化チタンを焼成或いは水熱処理する方法などがあり、特に、前記▲１▼の方法で得られた酸化チタン或いは１００℃以上の温度で水熱処理して得られた酸化チタンは、光触媒機能が高いため好ましい。本発

明において酸化チタンとは、酸化チタンのほか、含水酸化チタン、水和酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸、水酸化チタンなどと一般に呼ばれているものを含み、その結晶型は問わない。光触媒粒子の内部および／またはその表面に、第二成分として、Ｖ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、ＰｔおよびＡｕからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属および／または金属化合物を含有させるには、光触媒粒子を製造する際に該金属および／または該金属化合物を添加し、吸着させる方法、光触媒粒子を製造した後に該金属および／または該金属化合物を添加し、吸着させ、必要に応じて加熱したり、或いは必要に応じて還元したりする方法を用いることができる。

【０００９】

本発明において、基体としては、セラミックス、ガラスなどの無機材質の物品、プラスチック、ゴム、木、紙などの有機材質の物品、アルミニウムなどの金属、鋼などの合金などの金属材質の物品を用いることができる。基体の大きさや形には特に制限されない。また、塗装した物品でも用いることができる。

【００１０】

本発明においては、難分解性結着剤を介して、光触媒粒子と吸着剤とを基体上に接着させると、被処理物質を吸着する作用を兼ね備えることができるため好ましい。前記の吸着剤としては、一般的な吸着剤を用いることができ、例えば、活性炭、ゼオライト、シリカゲルなどを用いることができる。

【００１１】

さらに、本発明においては、基体上に、結着剤からなる、光触媒粒子を含有しない第一層を設け、さらに、該第一層の上に、難分解性結着剤と光触媒粒子とからなる第二層を設けることができる。光触媒粒子を含有しない第一層を設けることによって、基体と、光触媒粒子を含有した第二層との結びつきが強固になって、該光触媒粒子を基体上に、一層強固に、かつ、一層長期間にわたって接着させることができる。このような結着剤としては、有機系結着剤が好ましく、前記の難分解性結着剤がより好ましい。さらに、前記の第一層には、充填剤として、光触媒機能を有さない無機粒子を含有させるのが好ましい。このような無機粒子としては、光触媒機能を有さないように、酸化ケイ素、酸化アルミニウムや酸化ジルコニウムなどで表面処理を施した、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムなどを用いることができる。

【００１２】

本発明の光触媒体を製造するには、光触媒粒子と難分解性結着剤とを基体の少なくとも一部に配置させ、次いで、固化して、該基体上に難分解性結着剤を介して光触媒粒子を接着させる。本発明においては、特に、光触媒粒子と難分解性結着剤とを溶媒に分散させて塗料組成物とし、次いで、該塗料組成物を基体に塗布し或いは吹き付けて、該光触媒粒子と該難分解性結着剤とを基体の少なくとも一部に配置させるのが好ましい。前記の溶媒としては、水やトルエン、アルコールなどの有機溶媒を用いることができる。前記塗料組成物中に含有させる難分解性結着剤は前述のものを用いることができるが、含有する溶媒に可溶なものが好ましい。本発明においては、塗料組成物中に含有する難分解性結着剤として前記のフッ素系ポリマーおよび／またはシリコン系ポリマーが好ましい。塗料組成物中の光触媒粒子の量は、該光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準で５～９８％、好ましくは２０～９８％、より好ましくは５０～９８％、もっとも好ましくは７０～９８％である。前記塗料組成物には、架橋剤、分散剤、充填剤などを配合させることができる。架橋剤としては、イソシアネート系、メラミン系などの通常の架橋剤を、分散剤としては、カップリング剤などを使用することができる。特に、塗料組成物中の光触媒粒子の含有量を、該光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準で４０～９８％とする場合には、該塗料組成物中にカップリング剤を配合するのが好ましい。このカップリング剤の添加量は、好ましくは５～５０％、より好ましくは７～３０％である。

【００１３】

基体に塗料組成物を塗布したり或いは吹き付けたりするには、例えば、含浸法、ディップコーティング法、スピナーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティ

ング法、ワイヤーバーコーティング法、リバースロールコーティング法などの通常の方法で塗布したり、或いは、スプレーコーティング法などの通常の方法で吹き付けたりして、基体の少なくとも一部に光触媒粒子と難分解性結着剤とを配置させることができる。なお、基体に該塗料組成物を塗布したり或いは吹き付けたりする前に、必要に応じて、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂などの有機系結着剤や難分解性結着剤を基体に塗布し或いは吹き付けたりして、光触媒粒子を含有しない第一層とし、さらに、該第一層の上に、該塗料組成物を塗布或いは吹き付けて、光触媒粒子と難分解性結着剤とからなる第二層を設けることができる。

【００１４】

前記のようにして塗布或いは吹き付けた後、固化させて本発明の光触媒体を得る。固化は、乾燥したり、紫外線を照射したり、加熱したり、冷却したり、架橋剤を使用したりする方法で行なうことができが、固化の温度は、４００℃より低い温度、好ましくは室温～２００℃の温度で行なう。この場合、４００℃より高いと結着剤が熱劣化し、光触媒粒子が脱離し易くなるため好ましくない。本発明においては、イソシアネート系、メラミン系などの架橋剤を使用して固化させる方法が好ましい。

【００１５】

本発明の光触媒体は、このものにその光触媒粒子のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射させることにより、その回りに存在する有害物質、悪臭物質、油分などを分解して浄化したり、殺菌したりすることができる。照射する光としては、紫外線を含有した光などが挙げられ、例えば、太陽光や蛍光灯、ブラックライト、ハロゲンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀灯などの光を用いることができる。特に、３００～４００ｎｍの近紫外線を含有した光が好ましい。光の照射量や照射時間などは処理する物質の量などによって適宜設定できる。

【００１６】

【実施例】

実施例１

硫酸チタニルを加熱加水分解して得た酸性チタニアゾル（石原産業株式会社製、ＣＳ－Ｎ）に水酸化ナトリウムを加えｐＨ７に調節した後濾過、洗浄を行なった。次いで、得られた酸化チタン湿ケーキに水を加え、TiO_2 に換算して１００ｇ／ｌのスラリーを調製した。このスラリーに水酸化ナトリウムを加えｐＨ１０に調節した後、オートクレーブで１５０℃の温度で３時間水熱処理を行なった。次いで、水熱処理後のスラリーに硝酸を加えｐＨ７に中和し、濾過、水洗を行なった後、１１０℃の温度で３時間乾燥させて酸化チタンを得た。

次に、以下に示す組成の混合物をペイントシェイカーで３時間振とうして充分混合し、分散させて塗料組成物を得た。なお、下記のルミフロンＬＦ２００Ｃは、ビニルエーテルとフルオロオレフィンとのコポリマーを主成分としたフッ素系ポリマーである。

酸化チタン	９．８０ｇ
フッ素系ポリマー（旭ガラス社製、ルミフロンＬＦ２００Ｃ）	０．８０ｇ
イソシアネート系硬化剤	０．１６ｇ
チタンカップリング剤（味の素社製、プレーンアクト３３８Ｘ）	１．００ｇ
トルエン	２３．６０ｍｌ

前記組成の塗料組成物を２０cm^2 のガラス板に塗布した後、１２０℃の温度で２０分間乾燥させて、本発明の光触媒体（試料Ａ）を得た。この試料Ａの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で９０％であった。

【００１７】

実施例２

実施例１で使用したものと同一の酸化チタンを以下に示す組成の混合物としてペイントシェイカーで３時間振とうして充分混合し、分散させて塗料組成物を得た。

酸化チタン	７．６４ｇ
フッ素系ポリマー（旭ガラス社製、ルミフロンＬＦ２００Ｃ）	２．３６ｇ

イソシアネート系硬化剤　０．４７ｇ
チタンカップリング剤（味の素社製、プレーンアクト３３８Ｘ）０．７６ｇ
トルエン　２２．５０ｍｌ
前記組成の塗料組成物を２０ｃｍ^2 のガラス板に塗布した後、１２０℃の温度で２０分間乾燥させて、本発明の光触媒体（試料Ｂ）を得た。この試料Ｂの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で７０％であった。

【００１８】

実施例３

実施例１で使用したものと同一の酸化チタンを以下に示す組成の混合物としてペイントシェイカーで１時間振とうして充分混合し、分散させて塗料組成物を得た。

酸化チタン　９．８ｇ
ポリオルガノシロキサン系無機結着剤
（日本合成ゴム社製、Ｔ２２０２ＡとＴ２２０２Ｂの３：１混合品）２．７ｇ
イソプロピルアルコール　２１．５ｍｌ
前記組成の塗料組成物を２０ｃｍ^2 のガラス板に塗布した後、１８０℃で１０分間乾燥させて、本発明の光触媒体（試料Ｃ）を得た。この試料Ｃの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で９０％であった。

【００１９】

実施例４

硫酸チタニルを加熱加水分解して得た酸性チタニアゾル（石原産業株式会社製、ＣＳ－Ｎ）に水酸化ナトリウムを加えｐＨ７に調節した後濾過、洗浄を行なった。次いで、得られた酸化チタン湿ケーキを１１０℃の温度で３時間乾燥させて酸化チタンを得た。

次に、以下に示す組成の混合物としてペイントシェイカーで３時間振とうして充分混合し、分散させて塗料組成物を得た。

酸化チタン　７．０ｇ
ポリオルガノシロキサン系無機結着剤
（日本合成ゴム社製、Ｔ２２０２ＡとＴ２２０２Ｂの３：１混合品）４．３ｇ
イソプロピルアルコール　２２．５ｍｌ
前記組成の塗料組成物を２０ｃｍ^2 のガラス板に塗布した後、１８０℃で１０分間乾燥させて、本発明の光触媒体（試料Ｄ）を得た。この試料Ｄの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で８０％であった。

【００２０】

比較例１

実施例１で使用したものと同一の酸化チタンを以下に示す組成の混合物としてペイントシェイカーで１時間振とうして充分混合し、分散させて塗料組成物を得た。

酸化チタン　９．８ｇ
酢酸ビニル－アクリルコポリマー
（大日本インキ化学工業社製、ボンコート６２９０）　０．７ｇ
水　２４．８ｍｌ
前記組成の塗料組成物を２０ｃｍ^2 のガラス板に塗布した後、１２０℃で１０分間乾燥させて、光触媒体（試料Ｅ）を得た。この試料Ｅの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと結着剤との合量に対する容積基準で９０％であった。

【００２１】

前記実施例および比較例で得た光触媒体（試料Ａ～Ｅ）を用いて、各試料の表面で紫外光強度が７ｍＷ／ｃｍ^2 となるようにブラックライトの光を照射し、５時間続けた。ブラックライト照射前後の光触媒体中の結着剤の重量減少を測定した。この結果、本発明の試料Ａ～Ｄは重量減少が認められず、結着剤は分解されなかった。しかし、難分解性結着剤を使用していない比較例の試料Ｅは８５％の重量減少があり、酸化チタンの光触媒機能によって結着剤の大部分は分解された。しかも、試料Ｅは、黄変が認められ、酸化チタンが部分的に剥離した。実施例の試料Ａ、Ｃおよび比較例の試料Ｅのブラックライト照射による

光触媒体中の結着剤の重量減少の推移を図１に示す。なお、実施例１および２の試料ＡおよびＢでは、カップリング剤を配合しているが、このカップリング剤が光触媒粒子の表面に吸着して、難分解性結着剤と光触媒粒子との間を架橋するため、光触媒粒子が直接結着剤に接触しないから、結着剤は分解され難い。

【００２２】

次に、本発明の試料Ａ～Ｄを３リットルのガラス容器にそれぞれ別個に入れた後、悪臭成分であるアセトアルデヒドを９０ｐｐｍの濃度となるように添加してガラス容器を密封した。次に、各試料の表面で紫外光強度が１４ｍＷ／ｃｍ^2 となるように水銀灯を照射し、６０分間続けた。照射後、ガラス容器中のアセトアルデヒドの濃度を測定した。この結果を表１に示す。試料Ａ～Ｄは、酸化チタンの光触媒機能によりアセトアルデヒドが効率良く分解された。

【００２３】

【表１】

	試料	アルデヒド濃度（ｐｐｍ）
実施例１	Ａ	０．５
実施例２	Ｂ	０．５
実施例３	Ｃ	３０．０
実施例４	Ｄ	０．５

【００２４】

実施例５

硫酸チタニルを加熱加水分解して得た酸性チタニアゾル（石原産業株式会社製、ＣＳ－Ｃ）に水酸化ナトリウムを加えてｐＨ７に調節した後、濾過、洗浄、乾燥し、次いで粉砕して酸化チタンを得た。この酸化チタン０．２ｇ、白色セメント（小野田セメント株式会社製）０．８ｇ、水０．７ｇとを混合し、面積５０ｃｍ^2 のガラス板に全量塗布し、室温で乾燥して光触媒体（試料Ｆ）を得た。この試料Ｆの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で１７％であった。

【００２５】

実施例６

実施例５において、白色セメントに代えてデンカハイアルミナセメント（電気化学工業株式会社製、Ｈｉ）を０．８ｇ用いること以外は、実施例５と同様にして本発明の光触媒体（試料Ｇ）を得た。この試料Ｇの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で１７％であった。

【００２６】

比較例２

実施例５で使用した白色セメント１．０ｇと水０．７ｇとを混合し、面積５０ｃｍ^2 のガラス板に全量塗布し、室温で乾燥して試料Ｈを得た。

【００２７】

比較例３

実施例６で使用したデンカハイアルミナセメント（Ｈｉ）１．０ｇと水０．７ｇとを混合し、面積５０ｃｍ^2 のガラス板に全量塗布し、室温で乾燥して試料Ｉを得た。

【００２８】
前記実施例および比較例で得た試料Ｆ～Ｉをそれぞれ容量４リットルの容器に入れ、次いで一酸化窒素標準ガスを注入した。次に、各試料の表面で紫外光強度が１ｍＷ／ｃｍ^2 となるようにブラックライトの光を照射し、各容器のNO_x ガスの濃度をNO_x 検知管（ガステック社製１１Ｌ）で経時的に測定した。この結果を表２に示す。実施例５および６の試料Ｆ、ＧはNO_x ガスの濃度が大幅に減少しているのに対して、比較例２および３の試料Ｈ、ＩではNO_x ガスの濃度は殆ど変化していないことがわかる。このことから、本発明の光触媒体は一酸化窒素を酸化し、除去するのに有効であることが明らかとなった。なお、前記方法で試料ＦおよびＧ中のセメントの重量減少を測定したところ重量減少は認められず、セメントは分解されなかった。

【００２９】
【表２】

	試料	NO_x 濃度（ｐｐｍ）			
		０分	１０分後	２０分後	３０分後
実施例５	Ｆ	１８．８	８．９	３．１	１．２
実施例６	Ｇ	１３．５	０．３	０	０
比較例２	Ｈ	１５．５	１３．５	１３．５	１３．５
比較例３	Ｉ	１３．５	１３．２	１０．６	１０．６

【００３０】
実施例７
実施例１の方法に準じて得た塗料組成物を面積１００ｃｍ^2 の透明アクリル板に全量塗布し、１２０℃の温度で２０分間乾燥して本発明の光触媒体（試料Ｊ）を得た。この試料Ｊの酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で９０％であった。

【００３１】
比較例４
実施例７で使用した透明アクリル板を試料Ｋとした。

【００３２】
前記実施例および比較例で得た試料Ｊ、Ｋをそれぞれ容量５０リットルの水槽の内壁に張りつけた。この水槽に水４５リットルと金魚（和金）２０匹とを入れ、水槽の外側から２０Ｗの蛍光灯２本の光を照射した。
２週間飼育した時点で、比較例４の試料Ｋの表面には藻類の付着が認められたのに対し、実施例７の試料Ｊの表面には藻類の付着は認められなかった。これは実施例７の試料Ｊの表面では藻類が付着しても直ちに光触媒機能により藻類を分解するためである。なお、前記方法で試料Ｊ中のフッ素系ポリマーの重量減少を測定したところ、重量減少は認められず、フッ素系ポリマーは分解されなかった。

【００３３】
実施例８
実施例７において、以下に示す組成の混合物をペイントシェイカーで１時間振とうして充分混合し、分散させて得た塗料組成物をスピンコーター（１０００ｒ．ｐ．ｍ．×１０秒）で透明アクリル板に全量塗布して、該透明アクリル板上に、難分解性結着剤からなる、

光触媒粒子を含有しない第一層を設けた基体を用いたこと以外は、実施例７と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料Ｌ）を得た。この試料Ｌの第二層中の光触媒粒子である酸化チタン含有量は、該酸化チタンと難分解性結着剤との合量に対する容積基準で９０％であった。

光触媒機能を有さない酸化チタン（ＣＲ－９０、石原産業社製）　３．３ｇ
フッ素系ポリマー（旭ガラス社製、ルミフロンＬＦ２００Ｃ）　５．５ｇ
イソシアネート系硬化剤　１．１ｇ
トルエン　２０．７ｍｌ

【００３４】

前記方法で試料Ｌに用いた結着剤の重量減少を測定したところ、本発明の試料Ｌは重量変化が認められず、結着剤は分解されず、酸化チタン光触媒粒子は基体から剥がれなかった。また、実施例８の試料Ｌの膜強度を鉛筆硬度で調べた結果３Ｈであり、酸化チタンの光触媒粒子が強固に接着していることがわかった。さらに、この試料Ｌを水流中に入れ表面の紫外光強度が２ｍＷ／ｃｍ^2 となるようにブラックライトの光を照射し、３週間続けたところ、酸化チタン光触媒粒子は基体から剥がれなかった。

【００３５】

実施例９

実施例１において、酸化チタンに代えて、亜鉛化合物を担持した酸化チタンを用いたこと以外は、実施例１と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料Ｍ）を得た。この試料Ｍ中の亜鉛化合物を担持した酸化チタン光触媒粒子の含有量は、該光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準で９０％であった。

なお、亜鉛化合物を担持した酸化チタンは次のようにして調製した。

硫酸チタニルを加熱加水分解して得た酸化チタンのスラリーに水と水酸化ナトリウムを加えて、ｐＨが１０であって、TiO_2 に換算して１００ｇ／ｌのスラリーとした。このスラリーをオートクレーブで１５０℃の温度で５時間水熱処理を行った後、硝酸で中和し、濾過、水洗を行った。得られた酸化チタン湿ケーキに水を加え、TiO_2 に換算して１００ｇ／ｌのスラリーに調製した後、塩酸を添加して、スラリーのｐＨを４とした。このスラリー１リットルに対し、撹拌下、１ｍｏｌ／ｌの塩化亜鉛水溶液７．２ｍｌを滴下し、次いで２Ｎの水酸化ナトリウムで中和した後、濾過、水洗を行い、その後１２０℃の温度で１６時間乾燥し、粉砕して、亜鉛化合物を担持した酸化チタンを得た。この酸化チタンには、$ZnO：TiO_2$ ＝１：９９の量の亜鉛化合物をその酸化チタンの表面に含有していた。

【００３６】

実施例１０

実施例１において、酸化チタンに代えて、鉄化合物を担持した酸化チタンを用いたこと以外は、実施例１と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料Ｎ）を得た。この試料Ｎ中の鉄化合物を担持した酸化チタン光触媒粒子の含有量は、該光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容積基準で９０％であった。

なお、鉄化合物を担持した酸化チタンは次のようにして調製した。

硫酸チタニルを加熱加水分解して得た酸化チタン１０ｇをTiO_2 に換算して１００ｇ／ｌのスラリーを調整した。このスラリーに塩化鉄（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）の５ｇ／ｌ水溶液を２．９ｍｌ添加し、１時間攪拌した後、希アンモニア水を加えｐＨ７に調節した。次いで、前記スラリーを１時間攪拌した後、濾過、水洗し、１１０℃の温度で３時間乾燥して、鉄化合物を担持した酸化チタンを得た。この酸化チタンには、$Fe／TiO_2$ ＝３００ｐｐｍの量の鉄化合物をその酸化チタンの表面に含有していた。

【００３７】

実施例１１

実施例１０において、塩化鉄水溶液の濃度を５０ｇ／ｌにしたこと以外は、実施例１０と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料Ｏ）を得た。この試料Ｏ中の鉄化合物を担持した酸化チタン光触媒粒子の含有量は、該光触媒粒子と難分解性結着剤との合量に対する容

積基準で９０％であった。この酸化チタンには、Ｆｅ／ＴｉＯ$_2$ ＝３０００ｐｐｍの量の鉄化合物をその酸化チタンの表面に含有していた。

【００３８】

実施例１２

実施例１において、酸化チタン８．９ｇ、吸着剤として活性炭０．５ｇを含有した塗料組成物としたこと以外は実施例１と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料Ｐ）を得た。この試料Ｐの酸化チタンと活性炭の合計の含有量は、酸化チタン、活性炭および難分解性結着剤との合量に対する容積基準で９０％であった。

【００３９】

実施例１３

実施例１２において、活性炭に代えてゼオライト０．８ｇを用いたこと以外は実施例１２と同様に処理して、本発明の光触媒体（試料Ｑ）を得た。この試料Ｑの酸化チタンとゼオライトの合計の含有量は、酸化チタン、ゼオライトおよび難分解性結着剤との合量に対する容積基準で９０％であった。

【００４０】

前記方法で試料Ｌ～Ｑに用いた結着剤の重量減少を測定したところ、本発明の試料Ｌ～Ｑは重量変化が認められず、結着剤は分解されず、酸化チタン光触媒粒子は基体から剥がれなかった。

【００４１】

次に、本発明の試料Ａ、ＮおよびＯを０．８リットルのガラス容器にそれぞれ別個に入れた後、悪臭成分であるアセトアルデヒドを約１００ｐｐｍの濃度となるように添加してガラス容器を密封した。次に、３０分間紫外線を照射せずに放置した後、各試料の表面で紫外光強度が１ｍＷ／ｃｍ^2 となるようにブラックライトの光を照射し、６０分間続けた。照射後、ガラス容器中のアセトアルデヒドの濃度を測定した。この結果を表３に示す。試料Ａ、ＮおよびＯは、酸化チタンの光触媒機能によりアセトアルデヒドが効率良く分解された。

【００４２】

【表３】

	試料	アルデヒド濃度（ｐｐｍ）
実施例１	Ａ	１０．５
実施例１０	Ｎ	２．０
実施例１１	Ｏ	０．４

【００４３】

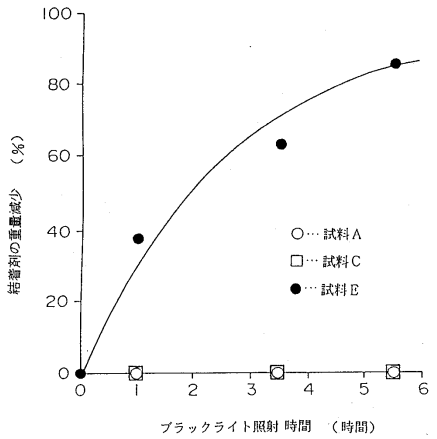
次に、本発明の試料Ｍ、ＰおよびＱを０．８リットルのガラス容器にそれぞれ別個に入れた後、悪臭成分であるメチルメルカプタンを約５００ｐｐｍの濃度となるように添加してガラス容器を密封した。次に、２時間紫外線を照射せずに放置した後、各試料の表面で紫外光強度が１ｍＷ／ｃｍ^2 となるようにブラックライトの光を照射し、６０分間続けた。照射後、ガラス容器中のメチルメルカプタンの濃度を測定した。この結果を表４に示す。試料Ｍ、ＰおよびＱは、酸化チタンの光触媒機能によりメチルメルカプタンを効率よく除去できた。

【００４４】
【表４】

	試料	メチルメルカプタン濃度（ｐｐｍ）
実施例９	Ｍ	１２
実施例１２	Ｐ	９０
実施例１３	Ｑ	１２５

【００４５】
なお、上記試験において、２時間紫外線を照射せずに放置した後のメチルメルカプタンの濃度はそれぞれ２５０ｐｐｍであり、この後さらに１時間紫外線を照射せずに放置した後のメチルメルカプタンの濃度は、実施例９、１３の試料Ｍ、Ｑを用いた場合は２４０ｐｐｍであり、実施例１２の試料Ｐを用いた場合は２２０ｐｐｍであった。
【００４６】
【発明の効果】
本発明の光触媒体は、難分解性結着剤を介して光触媒粒子を基体上に接着させたものであって、その光触媒機能による結着剤の分解・劣化が極めて少なく、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なうことなく、強固に、かつ、長期間にわたって接着することができる。本発明の光触媒体の光触媒機能を利用して有害物質、悪臭物質、油分、細菌、放線菌、菌類、藻類などを迅速、かつ、効率よく除去することができるので、工業用途ばかりでなく一般家庭用の脱臭体、殺菌体などとして極めて有用なものである。また、本発明の光触媒体は、長期間にわたって使用でき、安全性が高く、適応できる有害物質の範囲が広く、さらに、廃棄しても環境を汚さないため、産業的に極めて有用なものである。本発明の光触媒体を製造するに際し、難分解性結着剤としてフッ素系ポリマーを用いた場合は、フッ素系ポリマー自体の粘着力が弱いために、光触媒体の表面にゴミや汚れが付着し難いという、好ましい光触媒体を製造することができる。
また、本発明の光触媒体の製造方法は、プラスチックなどあらゆる材質のものを基体として用いることができ、しかも、簡便、かつ、容易に安定した品質の光触媒体を製造できるなど有用な方法である。
さらに、本発明の塗料組成物は、あらゆる形状の基体や基体の必要箇所に塗布しあるいは吹き付けることができ、その光触媒機能を手軽に利用することができるなど、特に一般家庭用としても有用なものである。
【図面の簡単な説明】
【図１】実施例の試料Ａ、Ｃおよび比較例の試料Ｅのブラックライト照射による光触媒体中の結着剤の重量減少の推移を示した図である。

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	
B01J 37/00	***(2006.01)***	B01J 37/00	H
C09D 127/12	*(2006.01)*	C09D 127/12	

(72)発明者 村澤 貞夫
滋賀県草津市西渋川二丁目３番１号 石原産業株式会社 中央研究所内
(72)発明者 村上 肇
滋賀県草津市西渋川二丁目３番１号 石原産業株式会社 中央研究所内
(72)発明者 福井 靖郎
滋賀県草津市西渋川二丁目３番１号 石原産業株式会社 中央研究所内
(72)発明者 渡辺 満
滋賀県草津市西渋川二丁目３番１号 石原産業株式会社 中央研究所内
(72)発明者 藤嶋 昭
神奈川県川崎市中原区中丸子７１０番地５
(72)発明者 橋本 和仁
神奈川県横浜市栄区小菅ケ谷町２０００番地の１０南小菅ケ谷住宅２棟５０６号

審査官 新居田 知生

(56)参考文献 特開平０４－２８４８５１（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２５３５４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２７３５１４（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２１８６３５（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２２５６４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B01J 21/00～38/74