

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3690864号
(P3690864)

(45) 発行日 平成17年8月31日(2005.8.31)

(24) 登録日 平成17年6月24日(2005.6.24)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B O 1 J 35/02

B O 1 J 35/02

J

B O 1 J 37/02

B O 1 J 37/02

3 O 1 M

B 3 2 B 9/00

B 3 2 B 9/00

A

C O 1 G 23/04

C O 1 G 23/04

Z

請求項の数 12 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-75543
 (22) 出願日 平成8年3月29日(1996.3.29)
 (65) 公開番号 特開平9-262481
 (43) 公開日 平成9年10月7日(1997.10.7)
 審査請求日 平成13年8月9日(2001.8.9)

前置審査

(73) 特許権者 501321730
 株式会社ティオテクノ
 佐賀県佐賀郡大和町大字尼寺1592-1
 (73) 特許権者 000005278
 株式会社ブリヂストン
 東京都中央区京橋1丁目10番1号
 (74) 代理人 100107984
 弁理士 廣田 雅紀
 (72) 発明者 緒方 四郎
 東京都渋谷区富ヶ谷1丁目52番1号 K
 Nビル3階 株式会社タオ内
 (72) 発明者 松井 義光
 佐賀県西松浦郡有田町中部丙2351-2
 31 株式会社田中転写内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒体の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光触媒を基体に担持固定してなる光触媒体の製造法であって、光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルとを混合し、コーティングした後、80 以下で乾燥させ、固化させて得たことを特徴とする光触媒体の製造法。

【請求項2】

基体上に、光触媒によって分解されない結着剤からなる第一層を設け、該第一層の上に、光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルとの混合物を用いて調製した第二層を設けることを特徴とする光触媒体の製造法。

【請求項3】

基体上に、アモルファス型過酸化チタンゾルを用いて調製した光触機能を有さない第一層を設け、該第一層の上に、光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルとの混合物を用いて調製した第二層を設けることを特徴とする光触媒体の製造法。

【請求項4】

光触媒として、酸化チタン粒子又は酸化チタン粉末を用いて調製したものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の光触媒体の製造法。

【請求項5】

光触媒として、酸化チタンゾルを用いて調製したものであることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の光触媒体の製造法。

【請求項6】

10

20

酸化チタンゾル濃度が 2.70 ~ 2.90 %、アモルファス型過酸化チタンゾル濃度が 1.40 ~ 1.60 % のとき、酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを 30 重量 % 以下の割合で混合した混合ゾルを用いることを特徴とする請求項 5 記載の光触媒体の製造法。

【請求項 7】

酸化チタンゾル濃度が 2.70 ~ 2.90 %、アモルファス型過酸化チタンゾル濃度が 1.40 ~ 1.60 % のとき、酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを 20 ~ 80 重量 % の割合で混合した混合ゾルを用いることを特徴とする請求項 5 記載の光触媒体の製造法。

【請求項 8】

酸化チタンゾル濃度が 2.70 ~ 2.90 %、アモルファス型過酸化チタンゾル濃度が 1.40 ~ 1.60 % のとき、酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを 70 重量 % 以上の割合で混合した混合ゾルを用いることを特徴とする請求項 5 記載の光触媒体の製造法。

【請求項 9】

酸化チタンゾルが、アモルファス型過酸化チタンゾルの 100 以上の加熱処理により得られるものであることを特徴とする請求項 5 ~ 8 のいずれか記載の光触媒体の製造法。

【請求項 10】

基体表面及び / 又は第一層に、ナトリウムイオンを存在させることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか記載の光触媒体の製造法。

【請求項 11】

光触媒粒子と共に、自発型紫外線放射材又は蓄光型紫外線放射材の素材からなる粒子、あるいはこれらの放射材を混入した粒子を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか記載の光触媒体の製造法。

【請求項 12】

自発型紫外線放射材又は蓄光型紫外線放射材が、使用する光触媒の励起波長の発光波長又は蓄光波長を有することを特徴とする請求項 11 記載の光触媒体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、優れた光触媒機能を有する光触媒体及びその製造法並びにそれらに使用する光触媒組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体にそのバンドギャップ以上のエネルギーを有する波長の光を照射すると、酸化還元反応が生じる。このような半導体を光触媒半導体、あるいは単に光触媒という。

光触媒は、粉末状で溶液に懸濁させて用いられる場合と、何らかの基体上に担持した形で使用される場合がある。光触媒活性という見地から見ると、その表面積の大きさから一般に前者の方がより活性であるが、実用的な見地からすると、その取り扱い易さからいって、前者より後者の方を採用せざるを得ない場合が多い。

基体上に光触媒を担持させるには、基体上で光触媒粒子を高温で焼結させ担持させたりする方法が採用されている。また、ある種のフッ素系のポリマーをバインダーとして用い光触媒を基体に担持する方法も提案されている。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、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。また、特開平 7 - 171408 号公報には、水ガラス等の無機系及びシリコン系ポリマー等の有機系からなる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る方法並びに基体上に難分解性の結着剤を第一層として設け、その第一層の上に難分解性の結着剤と光触媒粒子とからなる第二層を設ける光触媒体の製造法が記載されている。さらに、特開平 5 - 309267 号公報光触媒粉末の担持固定化材として金属酸化物ゾルより生成する

10

20

30

40

50

金属酸化物を用いる方法が記載され、金属酸化物のゾルは、ゾルゲル法で採用されるような金属のアルコキシド、アセチルアセトネート、カルボキシレートなどの金属有機化合物や、四塩化チタンといった塩化物のアルコール溶液を酸あるいはアルカリ触媒存在下加水分解して得られる旨の記載がある。

【0003】

【発明が解決すべき課題】

最近、光触媒を用いて、日常の生活環境で生じる有害物質、悪臭成分、油分などを分解・浄化したり、殺菌したりする試みがあり、光触媒の適用範囲が急速に拡大している。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わせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させる方法が求められている。特に、光触媒機能に優れた酸化チタンゾルを光触媒として使用する場合、基体へのバインダー機能が弱いことから、その付着性の改良が特に求められていた。

10

しかしながら、前記の従来技術の方法では、接着強度が十分ではなく、長期間にわたって担持することができるものが少なく、接着強度を高め長期間担持できるものを作ろうとすると、逆に光触媒機能が低下するという問題があった。有機高分子樹脂からなる基体を用いる場合においては、アナターゼ型に比べてその光触媒機能が弱いといわれているルチル型の酸化チタンであっても、光触媒反応が進行し、有機高分子樹脂自体の光化学反応と相俟って、長期間の使用により劣化分解する。

また、基体として有機高分子系樹脂を使用する場合には、シリカゾル等であらかじめコーティングすることが考えられていたが、シリカゾルが凝集・乾燥の過程で、割れや空孔が発生し、バインダーとしての性能上問題があった。

20

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決すべく、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させる方法について探索した結果、アモルファス型過酸化チタンゾルをバインダーとして使用すると意外にも、光触媒粒子をあらゆる基体上に、その光触媒機能を損なわせることなく、強固に、かつ、長期間にわたって担持させることができることを見だし、本発明を完成させた。

【0005】

すなわち本発明は、光触媒を基体に担持固定してなる光触媒体の製造法であって、酸化チタン等の光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルとを用いる光触媒体の製造法、基体上に、アモルファス型過酸化チタンゾルを用いて調製した光触機能を有さない第一層を設け、該第一層の上に、光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルとを用いて調製した第二層を設けてなる光触媒体の製造法、及び、これらの方法により製造される光触媒体、並びに、その製造に用いられる光触媒組成物に関する。

30

【0006】

本発明において用いられるアモルファス型過酸化チタンゾルは、例えば次のようにして製造することができる。四塩化チタン TiCl_4 のようなチタン塩水溶液に、アンモニア水ないし水酸化ナトリウムのような水酸化アルカリを加える。生じる淡青味白色、無定形の水酸化チタン $\text{Ti}(\text{OH})_4$ はオルトチタン酸 H_4TiO_4 と呼ばれ、この水酸化チタンを洗浄・分離後、過酸化水素水で処理すると、本発明のアモルファス形態の過酸化チタン液が得られる。このアモルファス型過酸化チタンゾルは、 pH 6.0 ~ 7.0、粒子径 8 ~ 20 nm であり、その外観は黄色透明の液体であり、常温で長期間保存しても安定である。また、ゾル濃度は通常 1.40 ~ 1.60 % に調整されているが、必要に応じてその濃度を調整することができ、低濃度で使用する場合は、蒸留水等で希釈して使用する。

40

【0007】

また、このアモルファス型過酸化チタンゾルは、常温ではアモルファスの状態で未だアナターゼ型酸化チタンには結晶化しておらず、密着性に優れ、成膜性が高く、均一でフラットな薄膜を作成することができ、かつ、乾燥被膜は水に溶けないという性質を有している。

50

なお、アモルファス型の過酸化チタンのゾルを100以上で加熱すると、アナターゼ型酸化チタンゾルになり、アモルファス型過酸化チタンゾルを基体にコーティング後乾燥固定したものは、250以上の加熱によりアナターゼ型酸化チタンになる。

【0008】

本発明において使用しうる光触媒としては、 TiO_2 、 ZnO 、 $SrTiO_3$ 、 CdS 、 CdO 、 CaP 、 InP 、 In_2O_3 、 $CaAs$ 、 $BaTiO_3$ 、 K_2NbO_3 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiC 、 SiO_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 $InPb$ 、 RuO_2 、 CeO_2 などを挙げることができるが、これらの中でも酸化チタンが好ましく、酸化チタンは粒子状又は粉末状の形態で、あるいはゾル状の形態で使用する。

10

【0009】

ゾル状の酸化チタン、すなわち酸化チタンゾルは、上記のように、アモルファス型過酸化チタンゾルを100以上の温度で加熱することにより製造できるが、酸化チタンゾルの性状は加熱温度と加熱時間とにより多少変化し、例えば100で6時間処理により生成するアナターゼ型の酸化チタンゾルは、 $pH7.5 \sim 9.5$ 、粒子径 $8 \sim 20nm$ であり、その外観は黄色懸濁の液体である。

この酸化チタンゾルは、常温で長期間保存しても安定であるが、酸や金属水溶液等と混合すると沈殿が生じることがあり、また、 Na イオンが存在すると光触媒活性や耐酸性が損なわれる場合がある。また、ゾル濃度は通常 $2.70 \sim 2.90\%$ に調整されているが、必要に応じてその濃度を調整して使用することもできる。

20

光触媒としては上記の酸化チタンゾルを用いるのが望ましいが、市販の「ST-01」（石原産業株式会社製）や「ST-31」（石原産業株式会社製）をも使用しうる。

【0010】

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、プラスチック、ゴム、木、紙などの有機材質、並びにアルミニウム、鋼などの金属材質のものを用いることができる。これらの中でも特に、アクリロニトリル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネイト樹脂、メチルメタクリレート樹脂（アクリル樹脂）、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等の有機高分子樹脂材への適用が優れた効果を発揮する。また、その大きさや形には制限されず、ハニカム状、ファイバー状、濾過シート状、ビーズ状、発砲状やそれらが集積したものでよい。さらに、紫外線を通する基体であればその内面に光触媒体を適用できるし、また塗装した物品にも適用しうる。

30

【0011】

本発明において、光触媒によって分解されない結着剤とは、例えば前記特開平7-171408号公報に記載されているような、水ガラス、コロイダルシリカ、セメント等の無機系及びフッ素系ポリマー、シリコン系ポリマー等の有機系、からなる光触媒によって分解されにくい結着剤を意味する。

【0012】

次に、本発明の光触媒体を製造するための組成物の調製にはいくつかの方法がある。

まず、酸化チタン粉末をアモルファス型過酸化チタンゾルに均一に懸濁させたものを用いる方法を挙げることができる。均一に混濁させるため、機械的攪拌後超音波を使用することが有利である。

40

【0013】

次に、前記の酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとを混合し、混合ゾルを調製する。両者の混合割合は、本発明の光触媒体が適用される製品部位や機器の使用条件により決定されるが、その際、該混合ゾルを用いて調製された光触媒体の基体への付着性、成膜性、耐食性、化粧性等が考慮される。そして、概略次の3つの区分に分けることができる。

▲1▼人が接触する、もしくはその可能性が高く、視覚的にも化粧性を必要とする、例えば、内装タイル、衛生陶器、各種ユニット製品、食器、建築内外装材、自動車内装材等。

▲2▼人が接触することはないが、視覚的に化粧性を必要とする、例えば、照明器具、地

50

下道、道路、トンネル、土木資材、電気器具外装パネル等。

▲ 3 ▼ 通常、人が接触・視覚することではなく、光触媒機能に基づく有機物の分解機能や半導体金属自体のもつ性質を利用する、浄化槽、各種排水処理装置、湯沸器、風呂釜、空調機器、レンジフード内部、その他機器内に組み込まれた部材等。

そして、上記の区分 ▲ 1 ▼ には、酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを 30 重量% 以下の割合で混合した混合ゾルを用いて成膜した光触媒体が好適であり、これを用いた製品は、日常生活における殺菌や汚染防止、残留臭気分解には十分であり、かつ、膜表面は硬く、掃除等による磨耗や雑物の付着がなく、接触による指紋等も付きにくいことがわかった。

また、上記区分 ▲ 3 ▼ に属する、例えば浄化槽では、最終排水処理水の残留有機物 (BOD) 値を下げるために、高い光触媒活性が、使用される光触媒体として要求される最も重要な性能であり、これには酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを 70 重量% 以上の割合で混合した混合ゾルを用いて成膜した光触媒体が最適であることがわかった。この光触媒体は化粧性は劣るが、この区分のものは人が通常接触・視覚しないものであり、また多少の残留物が付着するという問題点も、定期的な除去・清掃により解決できることがわかった。

さらに、上記区分 ▲ 2 ▼ には、酸化チタンゾルとアモルファス型過酸化チタンゾルとの含量に対し、酸化チタンゾルを 20 ~ 80 重量% の割合で混合した混合ゾルを用いて成膜した光触媒体が適していることがわかった。この光触媒体は、硬度、雑物の付着性、光触媒活性等において、前二者の中間の性質を示す。

【 0 0 1 4 】

基体に酸化チタンゾル、アモルファス型過酸化チタンゾル、混合ゾル等を塗布したり、吹き付けたりしてコーティングするには、例えば、ディッピング、吹付スプレー、塗布等の公知の方法が利用できる。コーティングに際しては、複数回塗布を繰り返すとよい場合が多い。

【 0 0 1 5 】

前記のようにして塗布あるいは吹き付けたりしてコーティングした後、乾燥させ、固化させて本発明の光触媒体を得ることができるが、200 ~ 400 前後で焼結して固化坦持させることもできる。また、酸化チタンの光触媒機能はナトリウムイオンによって低下することから、基体として光触媒によって分解を受けやすい有機高分子樹脂を使用する場合は、コーティングに先立って、水酸化ナトリウム溶液等ナトリウムイオンを含有する物質で樹脂表面をクリーニングする等してナトリウム源を存在させておくのが有利である。なお、アモルファス型過酸化チタンゾルを第一層として用いる場合は、250 以上に加熱すると、アナターゼ型酸化チタンの結晶となり光触媒機能が生じるので、それより低温、例えば 80 以下で乾燥固化させる。また、この場合、上記と同様な理由から過酸化チタンゾルにナトリウムイオンを添加しておくこともできる。

【 0 0 1 6 】

成形前に、光触媒と共に、自発型紫外線放射材または蓄光型紫外線放射材の素材からなる粒子あるいはこれらの放射材を混入した粒子を混合しておくことができる。

自発型紫外線放射材 (自発型発光セラミック) は、内部のエネルギーを消費して自ら発光する材で、ラジウムやプロメチウムの放射崩壊を利用しており、発光に紫外線領域を有している。なお、現状ではこのような成分を含む岩石の精製粉末を固めたものを再度粉碎した破碎粒子を利用する。

蓄光型紫外線放射材 (蓄光型発光セラミック) は、外部のエネルギーを取り込み、その分を放出しながら発光する材で、発光に紫外線領域を有している。「ルミノバ」(商品名 株式会社 根本特殊化学)、「キプラス」(商品名 株式会社ネクスト・アイ) が市販されている。これらは、高純度のアルミナ、炭酸ストロンチウム、ユウロピウム、ジスプロシウムなどの成分を含んだストロンチウムアルミネート (SrAl_2O_4) を主成分とするものである。吸収スペクトルの最大点は 360 nm にあり、粒径は 20 μm ~ 50 μm である。しかし、粉碎前の破碎した状態のものをそのまま破碎粒子として得ることもできる

10

20

30

40

50

。

なお、これら市販品の中で、湿気を吸収すると性能が大きく低下してしまうもの場合には、あらかじめガラスやポリカーボネートのような透明な有機高分子樹脂中に封入して用いることもできるし、また、基体中に混入することや基体表面に貼付して使用することもできる。

【 0 0 1 7 】

このような自発型発光セラミックや蓄光型発光セラミックの粒子あるいはこれらセラミックの微粒子を混入して成形した粒子（以下、混入粒子と呼ぶ）を光触媒に混合して光触媒体を調製すると、光触媒体に対する紫外線の照射が中断されても、自発型発光セラミック粒子から放射される紫外線、あるいは、蓄光型発光セラミックの粒子がそれまでに蓄積したエネルギーを消費して発する紫外線によって、光触媒体の光触媒半導体が励起され、光触媒機能を持続する。また、自発型発光セラミックや蓄光型発光セラミックの粒子は、通常緑とか青あるいは橙色の可視光線も発するので、これを利用して装飾や暗闇での案内に用いることができる。

10

【 0 0 1 8 】

また、光触媒半導体は、その組成を調整（無機顔料や金属の添加）したり、製造過程での熱処理を調整することによって、触媒機能の発揮に必要とする紫外線の波長（吸収帯）、すなわち励起波長を変えることができる。例えば、 TiO_2 に CrO_3 を少量添加すると長波長側に吸収帯が変位する。これによって光触媒体側を自発型紫外線放射材または蓄光型紫外線放射材の発光スペクトル特性に合わせることができ、供給される紫外線の波長に合わせた光触媒半導体を選択することができる。

20

【 0 0 1 9 】

他方、これとは逆に、自発型紫外線放射材または蓄光型紫外線放射材の発光スペクトル特性を光触媒半導体の励起波長に合わせることもできる。例えば、酸化チタンの励起波長は $180\text{ nm} \sim 400\text{ nm}$ であるが、それに見合う蓄光型紫外線放射材で現在市販されているものはない。

市販されている長時間残光する蓄光セラミックとしては、根本特殊化学株式会社の「N夜光」があり、残光時間は 1000 分を超えるものもある。これは炭酸ストロンチウムや炭酸カルシウムを主原料にアルミナを加え賦活剤としてユウロピウムやジスプロシウムを加え、その中にランタン、セリウム、プラセオジウム、サマリウム、カドニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、マンガン、スズ、ビスマスのいずれかの元素と、フラックスとして硼酸を加えて 1300 で加熱処理して長時間残光の蓄光セラミックが生まれている。この混合製法では最も短波長でも 440 nm をピークとする青色発光体である。

30

これを、酸化チタンの励起波長である 400 nm 以下の発光波長にするには、前述の「N夜光」が有する、 360 nm をピークとする吸収波長と、 440 nm をピークとする発光波長とを近づけるための添加金属元素を加えるか、又は、ストロンチウムやカリウム、硼砂など、鉱物のもつ元々の燐光波長特性である 450 nm 前後の青色発光によって 440 nm 以下の発光波長が生じないとすれば、燐光色は発光しないが、ストロンチウム等よりも、もっと短波長であり、発色はしない 400 nm 以下の発光波長をもつ鉱物元素を精製して、調合加工して蓄光型紫外線放射材を開発することができる。

40

【 0 0 2 0 】

光触媒半導体は、単位粒子の表面にのみあらかじめ担持させておく場合と、単位粒子に自発型発光セラミックや蓄光セラミックの粒子あるいは混入粒子を混合して成形品にした後、全体の表面に担持させる場合がある。前者の方が自発型発光セラミックや蓄光型発光セラミックの粒子あるいは混入粒子の表面に光触媒半導体が付着せず、これら粒子から放射される紫外線の量が多くなる。また、蓄光型発光セラミック粒子の場合は、外部からの紫外線を効率よく吸収することができる。

【 0 0 2 1 】

光触媒体には、その製造過程で、光触媒機能補助添加金属（ Pt , Ag , Rh , RuO ,

50

Nb, Cu, Sn, NiOなど)を付加することがある。これらは光触媒反応を促進補完するものとしてよく知られている。

【0022】

【実施例】

以下に、参考例及び実施例を掲げてこの発明を更に具体的に説明するが、この発明の範囲はこれらの例示に限定されるものではない。

【0023】

参考例1 (アモルファス型過酸化チタンゾルの製造)

四塩化チタン $TiCl_4$ の50%溶液(住友シテイクス株式会社)を蒸留水で70倍に希釈したものと、水酸化アンモニウム NH_4OH の25%溶液(高杉製薬株式会社)を蒸留水で10倍に希釈したものとを、容量比7:1に混合し、中和反応を行う。中和反応後pHを6.5~6.8に調整し、しばらく放置後上澄液を捨てる。残った $Ti(OH)_4$ のゲル量の約4倍の蒸留水を加え十分に攪拌し放置する。硝酸銀でチェックし上澄液中の塩素イオンが検出されなくなるまで水洗を繰り返し、最後に上澄液を捨ててゲルのみを残す。場合によっては遠心分離により脱水処理を行うことができる。この淡青味白色の $Ti(OH)_4$ 3600mlに、35%過酸化水素水210mlを30分毎2回に分けて添加し、約5で一晩攪拌すると黄色透明のアモルファス型過酸化チタンゾル約2500mlが得られる。

なお、上記の工程において、発熱を抑えないとメタチタン酸等の水に不溶な物質が析出する可能性があるので、すべての工程は発熱を抑えて行うのが望ましい。

【0024】

参考例2 (アモルファス型過酸化チタンゾルからの酸化チタンゾルの製造)

上記アモルファス型過酸化チタンゾルを100で加熱すると、3時間程度経過後にアナターゼ型酸化チタンが生じ、6時間程度加熱するとアナターゼ型酸化チタンゾルが得られる。また、100で8時間加熱すると、淡黄色やや懸濁蛍光を帯び、濃縮すると、黄色不透明のものが得られ、100で16時間加熱すると極淡黄色のものが得られるが、これらは上記100、6時間加熱のものに比べて乾燥密着度が多少低下する。

この酸化チタンゾルは、アモルファス型過酸化チタンに比べ粘性が低下しているのでディッピングしやすいように2.5重量%まで濃縮して使用する。

【0025】

参考例3

アモルファス型過酸化チタンゾルと酸化チタンゾルとの混合比による有機物質の分解試験を次のようにして行った。基板には、縦横150×220mm、厚さ4mmのセラミット化粧板(株式会社クレール・バーン・セラミックス製)を使用した。この基板に各種混合割合の混合ゾルを厚さ約2μmにスプレー法によりコーティングし、常温から70で乾燥後、約400で30分間焼結し、基板上に光触媒を担持した5種類の光触媒体を得た。これら試験用の光触媒体を試験容器の中に入れ、次いで、容器内に被分解有機物質の着色溶液を深さが1cmとなるように注水した。この着色溶液は、モノアゾレッドの水性分散体(赤色液状物)であるポルックスレッドPM-R(住化カラー株式会社製)を30倍に希釈したものである。次に、容器内の着色溶液の蒸発を防ぐために、容器にフLOATグラス(波長300nm以下をカット)で蓋をした。該試験容器の上方5cm、基板から9.5cmのところ紫外線放射器(20wのブルーカラー蛍光管)を13cm離して2本設置し、各種光触媒体に照射し、着色溶液の色が消えた時点をもって有機物の分解が終了したものとした。結果は以下の通りである。

基板に酸化チタンゾル100%のものをを用いたものは、試験開始から72時間で色が消え、有機物質の分解能、すなわち光触媒機能に優れていた反面、分解残留物が多かった。一方、アモルファス型過酸化チタンゾル100%のものは150時間で色が消え、有機物質の分解能、すなわち光触媒機能としては上記酸化チタンゾル100%使用のものに比べて劣るが、付着・造膜性、耐食性、化粧性においては優れていた。また、アモルファス型過酸化チタンゾルと酸化チタンゾルとの混合比1:3のものは78時間で、混合比1:1

10

20

30

40

50

のものは102時間で、混合比3:1のものは120時間で、それぞれ色が消えた。そして、以上の実験から、光触媒機能と付着・造膜性、耐食性、化粧性とは反比例の関係にあることがわかった。これらのことから、本発明によると、混合割合を変えることにより種々の用途(製品適用部位、使用条件)のものに使用できることがわかった。

【0026】

実施例1

基体として、アクリル樹脂板とメタクリル樹脂板を用いた。これら樹脂板を、80の2%水酸化ナトリウム溶液に30分間浸漬し水洗後乾燥する。この樹脂板に、第一層として、参考例1で作った過酸化チタンゾルに界面活性剤を0.5%添加したものを、ディッピングにて3~4回塗布した。乾燥は70で10分間行った。

10

第二層として、参考例3と同様5種類のアモルファス型過酸化チタンゾルと酸化チタンゾルの配合割合のものをディッピングにて3~4回塗布した。乾燥・固化は、アクリル樹脂板は120で3分間、メタクリル樹脂板は乾燥機の温度が119へ上昇したところで終了した。光触媒機能は参考例3と同様の結果であったが、樹脂板への付着力及び光触媒による樹脂板の難分解等においては、第一層を設けた方が格段に優れていた。

【0027】

参考例4

基体として、吸水性の高い市販のタイルを用いた。まず、中性洗剤で洗浄し、乾燥後表面活性剤を塗布したものをを用いた。光触媒組成物としては、重量比で、参考例1で作った過酸化チタンゾル(pH6.4)50部に、酸化チタン粉末「ST-01」(石原産業株式会社製)1部を加え約15分間機械攪拌した後、ダマを作らないように超音波を用いて攪拌したものをを用いた。毎秒0.3~0.5cmの速さでディッピングし、30で一晩乾燥した。このものを400で30分間焼成して光触媒体を製造した。この光触媒体は長期間にわたって強固にタイル表面に接着していた。

20

一方、酸化チタン粉末を蒸留水に分散させたものをを用いて上記タイルにコーティングしたところ、うまく接着することはできなかった。

【0028】

参考例5

脱脂・表面活性剤処理をしたフロートガラス表面に、ガラスビーズの懸濁液をスプレーガンで数回コーティングした。このものを40で乾燥後700で30分間焼成した。このフロートガラスにガラスビーズを固定したものに、参考例4で使用した光触媒組成物をコーティングし乾燥後、400で30分間焼成して光触媒体を製造した。この光触媒体はフロートガラスに固定したガラスビーズに長期間にわたって強固に接着していた。

30

【0029】

参考例6

アモルファス型過酸化チタンゾルに、蓄光型紫外線放射材「キプラス」(商品名 株式会社ネクスト・アイ)を、ゾル中の過酸化チタンに対し25重量%の割合で混合、攪拌し、基体としてのセラミット化粧板に吹き付け、常温乾燥し、400で30分間焼成処理し、冷却後、上記放射材の発光波長にその励起波長を調製した酸化チタンゾルを1μmの厚みになるように吹き付け乾燥後、40で30分間焼成する。この光触媒体は、光触媒体に対する紫外線の照射が中断されても、紫外線放射材が発する紫外線によって光触媒作用を持続する。

40

【0030】

【発明の効果】

本発明によると、光触媒が有する光触媒機能を低下させることなく、光触媒を基体に坦持固定することができ、長期間にわたって使用可能な光触媒体の製造法を提供する。また、酸化チタンとアモルファス型過酸化チタンゾルを用いる場合は、その混合割合を変えることにより、種々の用途の製品への適用が可能となる。さらに、光触媒と共に自発型紫外線放射材または蓄光型紫外線放射材の素材からなる粒子あるいはこれらの放射材を混入した粒子を混合しておくことにより、紫外線放射器のない戸外で間断なく光触媒機能を発現さ

50

せることができる。

フロントページの続き

審査官 大工原 大二

- (56)参考文献 特開昭62-283817(JP,A)
特開平08-309203(JP,A)
特開平09-071418(JP,A)
特開平09-221324(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

B01J 21/00~38/74

C01G 23/00~23/08

EUROPAT(QUESTEL)

JSRTPlus(JOIS)

CAplus(STN)