

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3557747号  
(P3557747)

(45) 発行日 平成16年8月25日(2004.8.25)

(24) 登録日 平成16年5月28日(2004.5.28)

(51) Int.C1.<sup>7</sup>

F 1

D 2 1 H	17/68	D 2 1 H	17/68
B 0 1 D	53/86	B 3 2 B	3/28
B 3 2 B	3/28	B 6 5 D	5/00
B 6 5 D	5/00	D 2 1 H	21/14
D 2 1 H	21/14	B 0 1 D	53/36

B  
B  
J

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平7-239308

(22) 出願日

平成7年8月23日(1995.8.23)

(65) 公開番号

特開平9-59892

(43) 公開日

平成9年3月4日(1997.3.4)

審査請求日

平成14年8月20日(2002.8.20)

(73) 特許権者 000162102

日板パッケージ株式会社

埼玉県草加市弁天3丁目3番75号

(73) 特許権者 000104009

オリベスト株式会社

滋賀県野洲郡野洲町大字三上2110番地

(74) 代理人 100087882

弁理士 大石 征郎

(72) 発明者 石田 太作

滋賀県守山市大林町294番地

(72) 発明者 古川 博康

滋賀県大津市陽明町3番8号

(72) 発明者 寺脇 誠吉

滋賀県野洲郡野洲町大字三上2110番地

オリベスト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】酸化チタン含有紙を用いた段ボールおよび脱臭エレメント

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

原紙を波形に段成形した中芯とフラットな原紙であるライナーとからなる段ボールであつて、それら中芯またはライナーの少なくとも一方として、

X線粒径100nm以下の光触媒用超微細酸化チタン(T)またはその超微細酸化チタン(T')の表面を金属または金属化合物で修飾した光触媒用修飾超微細酸化チタン(T')と、それらの超微細酸化チタン(T)または修飾超微細酸化チタン(T')を担持するためのセピオライト、シリカゲル、ベントナイト、ゼオライト、硫酸マグネシウム、アスベストおよび活性炭よりなる群から選ばれた少なくとも1種のうち少なくともセピオライトを含む無機質系填料(F)と、抄紙能を有する有機纖維質材料(P)とを必須の構成成分とする抄紙物からなる酸化チタン含有紙を用いたこと

を特徴とする段ボール。

## 【請求項 2】

酸化チタン含有紙全体に占める超微細酸化チタン(T)または修飾超微細酸化チタン(T')と無機質系填料(F)との合計量が5~90重量%であり、無機質系填料(F)に対する超微細酸化チタン(T)または修飾超微細酸化チタン(T')の重量比が0.02~20であり、有機纖維質材料(P)の割合が5~90重量%である請求項1記載の段ボール。

## 【請求項 3】

修飾超微細酸化チタン(T')における超微細酸化チタン(T)と、修飾剤である金属または金属化合物との重量比が、65:35~99:1である請求項1または2記載の段ボール。

10

20

**【請求項 4】**

請求項 1 の段ボールが多段に積層された構造を有することを特徴とする脱臭エレメント。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、無修飾のまたは修飾された光触媒用超微細酸化チタンを含有する酸化チタン含有紙を中芯またはライナーの少なくとも一方として用いた段ボール、さらにはその段ボールを多段に積層した脱臭エレメントに関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

10 気体雰囲気中の臭気成分、不純成分、塵埃などを除去するフィルターとして、活性炭を不織布や網体に包んだものを空調機に装備する脱臭フィルターが従来より使用されている。

**【0003】**

特開昭59-69125号公報には、空気を清浄化するための一つの方法として、クレープまたはエンボス加工した紙をロール状に巻き取ると共に、必要に応じ巻き取りロールの紙と紙の間または紙中に脱臭剤等の薬剤（活性炭、脱臭剤、芳香剤、乾燥剤等）を介在させ、この巻き取りロールの一方の端面から他方の端面に空気を通過させる間に清浄化を図る方法が開示されている。

**【0004】**

特開昭56-15828号公報、特開昭56-16097号公報、特開昭57-1022  
21号公報には、被処理気体中の臭気を除去するものとして、平面状シート素材と波形シート素材の一方あるいは双方を活性カーボン纖維混入紙で構成し、両シート素材を重層してなる脱臭用エレメントが開示されている。

**【0005】**

脱臭に関するものではないが、特開昭55-159827号公報には、吸着剤（活性炭等）を含有させた紙から製段加工され、多数の並行なガス通路を有するハニカム構造体に水吸収剤（塩化リチウム等）を含浸させた除湿体を内蔵した含湿ガスの除湿装置が開示されている。

**【0006】**

本出願人の出願にかかる実開昭62-114621号公報には、平面状シートと波形シートとを貼り合せた段ボールを多層に積層して多数の並行な透孔を有する積層物となすに際し、シート素材として非可燃紙を使用すると共に、この非可燃紙にツバキ科植物の抽出分または乾留分を添着させた気体処理用積層構造物が示されている。

**【0007】**

同じく本出願人の出願にかかる実開平4-106624号公報には、平面状シートと波形シートとをコルゲーターにより貼り合せてなる段ボールを多層に積層して多数の並行な透孔を有するハニカム状の積層物となし、この積層物の透孔を通して気体を通過することにより気体処理を行うフィルターにおいて、前記のハニカム状の積層物に、消臭有効成分としてセミカルバジドを添着させた消臭フィルターが示されている。

**【0008】**

上記とは全く別の観点に立つものとして、近時、光触媒機能を有する超微細酸化チタンが、光脱臭（タバコ臭、生活臭、体臭等）、大気净化（NO<sub>x</sub>、トリクロロエタン等）、汚れ分解（タバコのヤニ、油類等）、抗菌（衛生陶器、タイル等）、水質の改善または浄化に有効であることが報告されている。たとえば、「電気化学および工業物理化学、68, No. 1, p. 9-13 (1995)」、「社団法人電気化学協会発行」、「日経ビジネス、1994年3月21日号、60~61頁」を参照。

**【0009】**

また、木材パルプを水に分散させてスラリーとしたものに、予め水酸化アルミニウムで凝集させた酸化チタンゾルを添加して抄紙に供することも報告されている。

**【0010】**

10

20

30

40

50

**【発明が解決しようとする課題】**

上記の従来技術のうち、光触媒機能を有する超微細酸化チタンは、光エネルギーにより活性化され、多くの有機有害物質や悪臭物質を酸化分解する働きがあるので、その脱臭フィルターへの応用が考えられる。

**【0011】**

そこで本発明者らは、光触媒用超微細酸化チタンを抄紙工程において添加することにより紙に含有させると共に、その含有紙を空調機の脱臭エレメントや脱臭機能を有する壁紙などに適用することにつき種々の検討を行っていたが、含有された光触媒用超微細酸化チタンが、悪臭物質のみならず、支持体であるパルプそのものまで短期間のうちに酸化分解してしまうという事態に直面した。本発明者らの研究によれば、パルプは光触媒用超微細酸化チタンの粒子が接触している部位で酸化分解されるようである。10

**【0012】**

光触媒用超微細酸化チタンとして、予め水酸化アルミニウムで凝集させた酸化チタンゾルを用いることや、吸着固定能の小さな無機質系填料と光触媒用超微細酸化チタンとを凝集剤で強制的に共凝集させたものについても試験を行ってみたが、紙の劣化がある程度改善されるにとどまり、実用化にはなお解決すべき課題が残っている。

**【0013】**

また本発明者らの研究によれば、空調機に装着する脱臭エレメントの用途に用いる場合には、単に光触媒用超微細酸化チタンを含有させた酸化チタン含有紙では脱臭効果に限界があるため、さらに改良を図る必要性を感じた。20

**【0014】**

本発明は、このような背景下において、良好な脱臭能を有しあつ紙が劣化しがたい酸化チタン含有紙を中芯またはライナーの少なくとも一方として用いた段ボール、およびその段ボールを多段に積層した脱臭エレメントを提供すること、さらには、修飾された光触媒用超微細酸化チタンを含有させた酸化チタン含有紙を用いた段ボールおよび脱臭エレメントを提供することを目的とするものである。

**【0015】****【課題を解決するための手段】**

本発明の段ボールは、

原紙を波形に段成形した中芯とフラットな原紙であるライナーとからなる段ボールであつて、それら中芯またはライナーの少なくとも一方として、30

X線粒径 100 nm 以下の光触媒用超微細酸化チタン(T) またはその超微細酸化チタン(T)の表面を金属または金属化合物で修飾した光触媒用修飾超微細酸化チタン(T')と、これらの超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')を担持するためのセピオライト、シリカゲル、ベントナイト、ゼオライト、硫酸マグネシウム、アスベストおよび活性炭よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のうち少なくともセピオライトを含む無機質系填料(F) と、抄紙能を有する有機纖維質材料(P) とを必須の構成成分とする抄紙物からなる酸化チタン含有紙を用いたことを特徴とするものである。

**【0016】**

本発明の脱臭エレメントは、上記の段ボールが多段に積層された構造を有することを特徴とするものである。40

**【0017】****【発明の実施の形態】**

以下本発明を詳細に説明する。

**【0018】****酸化チタン含有紙**

光触媒用超微細酸化チタン(T) としては、X線粒径 (Scherrerの式により算出) が 100 nm 以下のものが用いられる。X線粒径の好ましい範囲は 2 ~ 50 nm、特に好ましい範囲は 3 ~ 30 nm である。このような超微細の酸化チタンは、一般に光触媒機能を有する。超微50

細酸化チタン(T)の結晶形はアナタース形とすることが多いが、ルチル形であっても差し支えない。超微細酸化チタン(T)は粉体またはゾルの形態で入手でき、通常は粉体で用いるが(このときのBET比表面積は $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、殊に $180\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらには $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい)、ゾルであってもよい。

## 【0019】

上記の光触媒用超微細酸化チタン(T)は、そのままで本発明の目的に使用することができるが、その表面を金属または金属化合物で修飾して光触媒用修飾超微細酸化チタン(T')としたものが、脱臭性能が一段と高まるので、本発明の目的にはより好適である。ここで修飾剤としての金属または金属化合物としては、金、銀、銅、白金、亜鉛、ケイ素、鉄などの金属や、これらの金属の酸化物や水酸化物があげられる。特に好ましい修飾剤は酸化亜鉛(または酸化亜鉛と酸化ケイ素)である。修飾は、種々の方法により行うことができ、たとえば特開平6-199524号公報に記載の方法を採用することができる。酸化亜鉛で修飾する場合の一例をあげると、超微細酸化チタン(T)の分散液と、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛などの亜鉛の塩と、アルカリ物質の水溶液とを混合し、ついで中和して析出させ、必要に応じて洗浄した後、乾燥する。

## 【0020】

修飾超微細酸化チタン(T')における超微細酸化チタン(T)と、修飾剤である金属または金属化合物との重量比は、通常は $65:35\sim99:1$ 、好ましくは $70:30\sim98:2$ 、さらに好ましくは $75:25\sim97:3$ の範囲から選ばれる。修飾剤の割合がこの範囲より少ないとときは修飾による脱臭効果の向上が少なく、一方修飾剤の割合が余りに多いときはかえって脱臭効果が小さくなる。

## 【0021】

無機質系填料(F)は、上記の光触媒用超微細酸化チタン(T)または光触媒用修飾超微細酸化チタン(T')を担持するためのものであるが、一般的の無機質填料は超微細酸化チタン(T)または修飾超微細酸化チタン(T')を吸着固定する能力に大きな差があるので、本発明においては、セピオライト、シリカゲル、ベントナイト、ゼオライト、硫酸マグネシウム、アスベストおよび活性炭よりなる群から選ばれた少なくとも1種うち少なくともセピオライトを含むを用いる。特にセピオライトが重要であるからである。そのような特定の填料を用いると、紙中の超微細酸化チタン(T)または修飾超微細酸化チタン(T')の含有量を大幅に向上させることができる。この無機質系填料(F)は、粉体状、微粉に近い纖維状、ウイスカースター状のいずれであってもよい。

## 【0022】

上記無機質系填料(F)の超微細酸化チタン(T)または修飾超微細酸化チタン(T')の吸着固定能は、両者を水中で混合したときの凝集速度や凝集状態で確認することができる。また、抄紙後の紙を高倍率( $1000\sim3000$ 倍程度)で顕微鏡観察することによっても確認することができる。ここで言う固定能は、填料そのものに超微細酸化チタン(T)または修飾超微細酸化チタン(T')を吸着固定する能力があるということで、定着剤や凝集剤で強制的に固定したものは、経時的に酸化チタンの脱落等が発生し、好ましい結果が得られない。

## 【0023】

なお、水酸化アルミニウム、カオリン、炭酸カルシウム、タルクなどの無機質は、超微細酸化チタン(T)または修飾超微細酸化チタン(T')の吸着固定能力が小さいので、これらを併用することは差し支えないが、上記の無機質系填料(F)の代替の意味はほとんど有しない。

## 【0024】

抄紙能を有する有機纖維質材料(P)としては、通常のパルプが好適に用いられるが、抄紙能を有する限りにおいて他の有機纖維質を用いることもできる。

## 【0025】

抄紙にあたっては、上述の超微細酸化チタン(T)または修飾超微細酸化チタン(T')、無機質系填料(F)、および有機纖維質材料(P)と共に、他の補強纖維、たとえばガラス纖維、

10

20

20

30

30

40

40

50

セラミックス纖維、合成纖維などを加えてよい。また、有機質または無機質のバインダーを適量添加してもよい。そのほか、通常の抄紙に際して添加される種々の助剤ないし添加剤を添加することもできる。

#### 【0026】

抄紙後の酸化チタン含有紙全体に占める超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')と無機質系填料(F)との合計量は、5～90重量%、殊に10～70重量%、なかんずく20～60重量%とすることが好ましい。無機質系填料(F)に対する超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')の重量比は、0.02～20、特に0.1～10、なかんずく0.5～5とすることが好ましい。超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')の過少は脱臭効果の不足を招き、その許容限度を越える過多は紙強度の低下を招く。無機質系填料(F)が余りに少ないと超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')の必要量を吸着固定させることができず、余りに多いときは相対的に超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')の割合が小さくなるので、脱臭効果等が不足するようになる。

#### 【0027】

抄紙後の紙全体に占める有機纖維質材料(P)の割合は、5～90重量%、殊に10～60重量%、なかんずく10～40重量%とすることが好ましい。有機纖維質材料(P)の過少は紙強度の不足を招き、その過多は超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')および無機質系填料(F)の割合の相対的な低下を招き、脱臭効果が不足するようになる。

#### 【0028】

抄紙は、上述の超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')、無機質系填料(F)、および有機纖維質材料(P)(必要に応じ、さらに補強纖維、バインダー、助剤、添加剤、他の脱臭用薬剤などを併用することもある)を、水に分散させた状態で常法に従って湿式抄紙することにより達成される。これにより目的とする抄紙物、すなわち酸化チタン含有紙が得られる。

#### 【0029】

**段ボール**  
このようにして得られた酸化チタン含有紙からは、段ボールが作製される。周知のように、段ボールは、原紙を波形に段成形した中芯とフラットな原紙であるライナーとからなる。本発明においては、上記の酸化チタン含有紙を中芯またはライナーの少なくとも一方(好ましくは双方)として用いて、コルゲート加工により片面段ボール、両面段ボール、複両面段ボール、複々両面段ボールなどの段ボールを作製する。

#### 【0030】

**脱臭エレメント**  
この段ボールを多段に積層すれば(全段を同一方向に積層する場合と、熱交換のために一段ごとに直角方向に積層する場合がある)、多数の透孔を有するハニカム状の積層物となるので、空調機、空気清浄機、集塵機、脱臭機、除湿機、送・排風機などの機器の脱臭エレメント(脱臭フィルター)とすることができる。この脱臭エレメントは、その構造上、圧損が小さいものである。ハニカム状の積層物となすに際し各層の積層が階段状にずれるようにすると、光照射に際し光線がより内部にまで入るようになる。空調機に適用するときの脱臭エレメントの段ボールの段数および段の高さは、ろ過効率、圧損などを考慮して、たとえば、段数33～96/30cm程度、段の高さ1.1～5.0mmの範囲に設定することが多い。上記の脱臭エレメントには、他の薬剤や調湿剤を担持させることもできる。

#### 【0031】

**【作用】**  
本発明の段ボールおよび脱臭エレメントの作製に用いる酸化チタン含有紙にあっては、少なくともセピオライトを含む特定の無機質系填料(F)は光触媒用超微細酸化チタン(T) または光触媒用修飾超微細酸化チタン(T')を有効に吸着固定する役割を果たす。そして、無機質系填料(F)に吸着固定された超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')

10

20

30

40

50

は、光の照射下においてすぐれた酸化作用を発揮し、超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')に接触する悪臭や有機物質を分解する。この場合、超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')は、無機質系填料(F) に吸着固定された状態で紙中に存在するので、パルプなどの有機纖維質材料(P) に対する超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')の接触部分は僅少であり、光照射がなされても、有機物である有機纖維質材料(P) が存在しているにかかわらず紙の劣化が極めて小さい。

#### 【0032】

修飾超微細酸化チタン(T')における酸化亜鉛などの修飾剤は、臭気成分を一旦吸着捕捉し、超微細酸化チタン(T) による臭気成分の酸化分解を助ける役割を果たすものと考えられる。そのため、修飾剤の修飾量が適切である限り、超微細酸化チタン(T) よりも修飾超微細酸化チタン(T')の方が一段と脱臭効率が増す。10

#### 【0033】

上記の酸化チタン含有紙から作製された本発明の段ボールおよび脱臭エレメントによる脱臭効果は顕著であり、また通常の吸着系の脱臭剤では除去しがたい硫化水素やアンモニアのような悪臭成分も効果的に除去することができる。そして上記の酸化チタン含有紙を用いた段ボールおよび脱臭エレメントを脱臭に用いながら光照射するか、脱臭に用いたのち光照射すれば、脱臭能力が回復するので、繰り返し再使用することができる。上記の酸化チタン含有紙は、これを段ボール、さらには脱臭エレメントに加工したときに、その脱臭能が最大限に発揮されるのである。

#### 【0034】

また、上記の酸化チタン含有紙は、それを構成する各成分の種類や量を選ぶことにより、難燃性ないし不燃性とすることもできる。20

#### 【0035】

#### 【実施例】

次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下「部」とあるのは重量部である。

#### 【0036】

##### 酸化チタン含有紙の製造

###### 実施例1

光触媒用修飾超微細酸化チタン(T')として石原産業株式会社製の光触媒用酸化チタン「S T - 3 1」(結晶形：アナタース、110 乾燥品の TiO<sub>2</sub> 含量：81重量%、ZnO 含量：14重量%、X線粒径：7nm、BET比表面積：260m<sup>2</sup>/g) 40部、無機質系填料(F) としてセピオライト10部、有機纖維質材料(P) としてパルプ20部を用い、さらに補強纖維としてセラミックス纖維10部、バインダーとしてアルミナゾル10部、ラテックスエマルジョン5部および有機纖維状バインダー5部を用い、常法に従って湿式抄紙を行った。30

#### 【0037】

これにより、坪量161g/m<sup>2</sup>、厚み0.26mm、密度0.62g/cm<sup>3</sup>、引張強度3.4kg/15mm の酸化チタン含有紙が得られた。なおこの酸化チタン含有紙をライターの火にさらしたところ、不燃性であって焦げを生ずることもなく、単に厚みが減少するだけであった。

#### 【0038】

###### 実施例2

光触媒用超微細酸化チタン(T)として石原産業株式会社製の光触媒用酸化チタン「S T - 0 1」(結晶形：アナタース、110 乾燥品の TiO<sub>2</sub> 含量：95重量%、X線粒径：7nm、BET比表面積：320m<sup>2</sup>/g) 40部、無機質系填料(F) としてセピオライト10部、有機纖維質材料(P) としてパルプ20部を用い、さらにセラミックス纖維(実施例1で用いたもの)10部、バインダーとしてアルミナゾル10部、ラテックスエマルジョン5部および有機纖維状バインダー5部を用い、常法に従って湿式抄紙を行った。40

#### 【0039】

これにより、坪量160g/m<sup>2</sup>、厚み0.25mm、密度0.63g/cm<sup>3</sup>、引張強度3.3kg/15mm の酸化チタン含有紙が得られた。なおこの酸化チタン含有紙をライターの火にさらしたところ50

、不燃性であって焦げを生ずることもなく、単に厚みが減少するだけであった。

【0040】

比較例1

無機質系填料(F)としてのセピオライト10部に代えて、填料としての炭酸カルシウム10部を用いたほかは実施例1を繰り返した。これにより、坪量140g/m<sup>2</sup>、厚み0.25mm、密度0.56g/cm<sup>3</sup>、引張強度3.4kg/15mmの酸化チタン含有紙が得られた。なお、炭酸カルシウムは吸着固定能が小さいため、実施例1に比し修飾超微細酸化チタン(T')の含有率が低くなってしまった。

【0041】

比較例2

実施例1で用いた修飾超微細酸化チタン(T')40部と填料としての水酸化アルミニウム10部とを予め凝集剤で凝集させたものを用い、補強纖維およびバインダーは実施例1の場合と同一条件にして、実施例1を繰り返した。これにより、坪量160g/m<sup>2</sup>、厚み0.24mm、密度0.67g/cm<sup>3</sup>、引張強度2.5kg/15mmの酸化チタン含有紙が得られた。

【0042】

比較例3

実施例2で用いた超微細酸化チタン(T)40部と填料としての水酸化アルミニウム10部とを予め凝集剤で凝集させたものを用い、補強纖維およびバインダーは実施例2の場合と同一条件にして、実施例2を繰り返した。これにより、坪量162g/m<sup>2</sup>、厚み0.25mm、密度0.66g/cm<sup>3</sup>、引張強度2.6kg/15mmの酸化チタン含有紙が得られた。

【0043】

紫外線による劣化試験

上記の実施例1～2および比較例1～3で得た酸化チタン含有紙に30cmの高さから15W紫外線蛍光灯により紫外線照射を行ったときの引張強度およびハンター白色度(JIS P 8123)の変化は、次の表1の通りであった。実施例1～2と比較例1～3との対比からも、本発明における酸化チタン担持紙の紫外線による劣化は許容範囲にあることがわかる。

【0044】

【表1】

10

20

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
<b>照射前</b>					
引張強度 (kg/15mm)	3.4	3.3	3.4	2.5	2.6
引張強度保持率 (%)	100	100	100	100	100
ハンター白色度 (%)	95.8	96.0	95.8	96.0	96.0
<b>10日照射後</b>					
引張強度 (kg/15mm)	3.0	2.7	2.5	2.0	2.0
引張強度保持率 (%)	88	82	74	80	77
ハンター白色度 (%)	95.4	95.4	95.4	95.6	95.6
<b>20日照射後</b>					
引張強度 (kg/15mm)	2.8	2.6	1.7	1.6	1.6
引張強度保持率 (%)	82	79	50	64	62
ハンター白色度 (%)	95.2	95.2	95.2	95.4	95.2
<b>30日照射後</b>					
引張強度 (kg/15mm)	2.7	2.4	1.1	1.2	1.2
引張強度低下率 (%)	79	73	32	48	46
ハンター白色度 (%)	95.1	95.0	95.0	95.2	95.0

## 【0045】

## 酸化チタン含有紙の消臭効力の測定

上記実施例 1 および実施例 2 で得た酸化チタン含有紙  $0.01\text{m}^2$  に 4 W 紫外線蛍光灯を照射できるように固定して、悪臭物質（アンモニア  $\text{NH}_3$  、酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  、硫化水素  $\text{H}_2\text{S}$  ）と共に容積 5 リットルのガラス容器に密閉し、室温で 1 時間放置してから、残留ガス濃度をガス検知管にて測定した。なお対照には酸化チタン含有紙を入れない空試験を用いた。実施例 1 の含有紙を用いた場合の結果を表 2 に、実施例 2 の含有紙を用いた場合の結果を表 3 に示す。

## 【0046】

## 【表 2】

悪臭物質	含有紙の有無	紫外線照射	1時間後濃度	除去率
NH <sub>3</sub>	なし	なし	1700 ppm	—
NH <sub>3</sub>	あり	なし	320 ppm	82.4 %
NH <sub>3</sub>	あり	あり	180 ppm	89.6 %
CH <sub>3</sub> COOH	なし	なし	300 ppm	—
CH <sub>3</sub> COOH	あり	なし	60 ppm	80.0 %
CH <sub>3</sub> COOH	あり	あり	10 ppm	96.7 %
H <sub>2</sub> S	なし	なし	1100 ppm	—
H <sub>2</sub> S	あり	なし	20 ppm	98.2 %
H <sub>2</sub> S	あり	あり	10 ppm	99.1 %

【0047】

【表3】

悪臭物質	含有紙の有無	紫外線照射	1時間後濃度	除去率
NH <sub>3</sub>	なし	なし	1680 ppm	—
NH <sub>3</sub>	あり	なし	420 ppm	75.0 %
NH <sub>3</sub>	あり	あり	240 ppm	85.7 %
CH <sub>3</sub> COOH	なし	なし	280 ppm	—
CH <sub>3</sub> COOH	あり	なし	80 ppm	71.4 %
CH <sub>3</sub> COOH	あり	あり	20 ppm	92.9 %
H <sub>2</sub> S	なし	なし	1000 ppm	—
H <sub>2</sub> S	あり	なし	30 ppm	97.0 %
H <sub>2</sub> S	あり	あり	20 ppm	98.0 %

【0048】

表2～3から、上記の酸化チタン含有紙は良好な消臭性能を持っており、紫外線照射しながら試験すれば、さらにすぐれた消臭性能を発揮することがわかる。

【0049】

酸化チタン含有紙の製造

実施例3

実施例1で用いた修飾超微細酸化チタン(T')30部、無機質系填料(F)としてセピオライト7部と粒径10数μmの活性炭20部、有機纖維質材料(P)としてパルプ20部を用い、さらに補強纖維としてセラミックス纖維8部、バインダーとしてアルミニゾル5部、ラテックスエマルジョン6部および有機纖維状バインダー4部)を用い、常法に従って湿式抄紙を行った。これにより、坪量171g/m<sup>2</sup>、厚み0.29mm、密度0.59g/cm<sup>3</sup>、引張強度2.7kg/15mmの酸化チタン含有紙が得られた。

【0050】

実施例4

実施例2で用いた超微細酸化チタン(T)30部、無機質系填料(F)としてセピオライト7部と粒径10数μmの活性炭20部、有機纖維質材料(P)としてパルプ20部を用い、さ

10

20

30

40

50

らに補強纖維としてセラミックス纖維 8 部、バインダーとしてアルミナゾル 5 部、ラテックスエマルジョン 6 部および有機纖維状バインダー 4 部) を用い、常法に従って湿式抄紙を行った。これにより、坪量  $170 \text{ g/m}^2$ 、厚み  $0.28 \text{ mm}$ 、密度  $0.61 \text{ g/cm}^3$ 、引張強度  $2.8 \text{ kg}/15 \text{ mm}$  の酸化チタン含有紙が得られた。

#### 【0051】

##### 段ボールおよび脱臭エレメントの作製

上記の実施例 3 ~ 4 で得た酸化チタン含有紙をコルゲーターに供給し、波形に段成形した中芯とフラットなライナーとからなる片面段ボールを製造し、ついでこの片面段ボールを  $15 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$  に裁断して 50 層に積層すると共に、その周囲をアルミニウム製の枠体で囲んでリベット留めし、脱臭エレメントを作製した。

10

#### 【0052】

##### 消臭効力の測定

上記で得た脱臭エレメントを家庭用の空気清浄機にセットして、タバコから発生するアンモニア、アセトアルデヒド、酢酸および硫化水素の消臭効力を次の手順にて調べた。

#### 【0053】

(1) 搅拌ファンを備え、空気清浄機およびタバコ吸煙機を出入する開閉小窓と検知管插入口とを設けた  $1 \text{ m}^3$  ( $1 \text{ m} \times 1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ ) のガラス製の測定ボックスを用意した。この測定ボックスは、6畳の部屋の容積 ( $24 \text{ m}^3$ )、自然換気係数、タバコ長さ比率、壁吸着率、人体喫煙と機械喫煙との相違などを考慮すると、6畳の部屋の約  $1/40$  に相当するものである。

20

#### 【0054】

(2) 空気清浄機の運転を停止した状態で、送風機の背面に円盤状のタバコホルダーを取り付けたタバコ吸煙機にタバコ(マイルドセブン)を5本セットすると共に、搅拌ファンを  $0.5 \text{ m}^3/\text{min}$  となるように作動させながら 5 ~ 7 分かけて 5 本を同時に燃焼させた。この場合、吸煙機は最も燃焼の速いタバコがタバコフィルターに達した時点で作動を停止するようになり、残りは自然発煙させた。

#### 【0055】

(3) タバコの燃焼が終了してから 2 ~ 5 分後に、検知管を用いて臭気成分の初期濃度を測定した。この際、アンモニア検知管とアセトアルデヒド検知管とを直列に接続しますアンモニア濃度とアセトアルデヒド濃度とを同時に測定し、ついで酢酸検知管により酢酸濃度を測定した。タバコ燃焼後に、硫化水素を添加して、その除去効果を測定した。

30

#### 【0056】

(4) 初期濃度の測定後、空気清浄機の運転を 30 分間行ってから運転を停止し、上記と同様の方法により臭気成分の濃度を測定することにより、空気清浄機運転後の臭気成分の濃度を測定した。

#### 【0057】

(5) 空気清浄機にセットしたエレメントの耐久性を判断すべく、上記(2)、(3) および(4) の操作を繰り返した。

#### 【0058】

実施例 3 の結果を表 4 に、実施例 4 の結果を表 5 に示す。表中、「本」はタバコ本数(累積本数)である。「初 / 30」は、初期濃度(ppm) / 30 分間空気清浄機運転後の濃度(ppm)である。「除去 %」は除去率(%)である。「-」は測定を行っていない。

40

【0059】

【表4】

回数	本	<u>NH<sub>3</sub></u>		<u>CH<sub>3</sub>CHO</u>		<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>		<u>H<sub>2</sub>S</u>	
		初/30	除去%	初/30	除去%	初/30	除去%	初/30	除去%
1	5	25/1	96.0	12/1	91.7	10/0	100.0	35/0	100.0
2	10	22/2	90.9	13/2	84.6	13/1	92.3	35/0	100.0
3	15	30/4	86.7	10/2	80.0	10/1	90.0	35/0	100.0
4	20	27/5	81.5	10/2	80.0	12/1	91.7	35/0	100.0
5	25	30/7	76.7	11/3	72.7	10/2	80.0	35/0	100.0
6	30	25/9	64.0	12/5	58.3	12/2	83.3	—	—
7	35	30/10	66.7	12/7	41.7	10/2	80.0	—	—
8	40	34/14	58.8	10/8	20.0	14/3	78.6	—	—
9	45	27/18	33.3	—	—	11/3	72.7	—	—
10	50	35/20	42.9	—	—	12/3	75.0	—	—
15	75	—	—	—	—	13/4	69.2	—	—
20	100	—	—	—	—	10/5	50.0	—	—
25	125	—	—	—	—	10/6	40.0	—	—

【0060】

【表5】

回数	本	<u>NH<sub>3</sub></u>		<u>CH<sub>3</sub>CHO</u>		<u>CH<sub>3</sub>COOH</u>		<u>H<sub>2</sub>S</u>	
		初/30	除去%	初/30	除去%	初/30	除去%	初/30	除去%
1	5	20/1	95.0	13/1	92.3	12/0	100.0	35/0	100.0
2	10	25/2	92.0	12/2	83.3	10/1	90.0	35/0	100.0
3	15	23/4	82.6	12/3	75.0	12/1	91.7	35/0	100.0
4	20	30/7	76.7	11/4	63.6	10/1	90.0	35/0	100.0
5	25	25/9	64.0	11/5	54.5	13/2	84.6	35/0	100.0
6	30	24/11	54.2	10/6	40.0	10/2	80.0	—	—
7	35	25/12	52.0	12/8	33.3	12/2	83.3	—	—
8	40	22/13	40.9	—	—	11/3	72.7	—	—
9	45	25/16	36.0	—	—	13/3	76.9	—	—
10	50	—	—	—	—	13/4	69.2	—	—
15	75	—	—	—	—	12/5	58.3	—	—
18	90	—	—	—	—	13/6	53.8	—	—
20	100	—	—	—	—	12/7	41.7	—	—

## 【0061】

表4の実施例3から、除去率が50%以下になるまでのタバコ累積本数は、アンモニア除去率の場合で40本、アセトアルデヒド除去率の場合で30本、酢酸除去率の場合で100本であり、悪臭成分の除去率が良いことがわかる。そして、特に硫化水素の除去性が非常に良いことがわかる。また表5から、実施例4の場合は実施例3に準ずる悪臭成分の除去率が得られることがわかる。

30

## 【0062】

## 段ボールおよび脱臭エレメントの作製

上記の実施例3～4で得た酸化チタン含有紙をコルゲーターに供給し、波形に段成形した中芯とフラットなライナーとからなる片面段ボールを製造し、ついでこの段ボールを5mm×100mmに裁断して11層に積層して脱臭エレメントを作製した。

## 【0063】

## 静的消臭効力の測定

上記で得た脱臭エレメントに4W紫外線蛍光灯を照射できるように固定して、悪臭物質(アンモニアNH<sub>3</sub>、アセトアルデヒドCH<sub>3</sub>CHO、酢酸CH<sub>3</sub>COOH)と共に容積5リットルのガラス容器に密閉し、室温で所定時間(1時間、6時間)放置してから、残留ガス濃度をガス検知管にて測定した。なお対照には脱臭エレメントを入れない空試験を用いた。実施例3の場合の結果を表6に、実施例4の場合の結果を表7に示す。

40

## 【0064】

## 【表6】

悪臭物質	エレメン トの有無	紫外線 照射	1時間後濃度(ppm)	6時間後濃度(ppm)
			/除去率(%)	/除去率(%)
NH <sub>3</sub>	なし	なし	1600/-	1560/-
NH <sub>3</sub>	あり	なし	400/75.0	360/76.9
NH <sub>3</sub>	あり	あり	220/86.3	15/99.0
CH <sub>3</sub> CHO	なし	なし	800/-	800/-
CH <sub>3</sub> CHO	あり	なし	300/62.5	240/70.0
CH <sub>3</sub> CHO	あり	あり	80/90.0	0/100.0
CH <sub>3</sub> COOH	なし	なし	380/-	390/-
CH <sub>3</sub> COOH	あり	なし	25/93.4	15/96.2
CH <sub>3</sub> COOH	あり	あり	10/97.4	3/99.2

【0065】

20

【表7】

悪臭物質	エレメン トの有無	紫外線 照射	1時間後濃度(ppm)	6時間後濃度(ppm)
			/除去率(%)	/除去率(%)
NH <sub>3</sub>	なし	なし	1600/-	1560/-
NH <sub>3</sub>	あり	なし	500/68.8	400/74.4
NH <sub>3</sub>	あり	あり	380/76.3	25/98.4
CH <sub>3</sub> CHO	なし	なし	800/-	800/-
CH <sub>3</sub> CHO	あり	なし	340/57.5	300/62.5
CH <sub>3</sub> CHO	あり	あり	120/85.0	10/98.8
CH <sub>3</sub> COOH	なし	なし	380/-	390/-
CH <sub>3</sub> COOH	あり	なし	40/89.5	20/94.9
CH <sub>3</sub> COOH	あり	あり	20/94.7	5/98.7

【0066】

40

表6～7から、上記の酸化チタン含有紙を用いた段ボールおよび脱臭エレメントは、良好な消臭性能を持っており、紫外線照射しながら試験すれば、さらにすぐれた消臭性能を発揮することがわかる。

【0067】

## 【発明の効果】

本発明において材料として用いている酸化チタン含有紙にあっては、光触媒用超微細酸化チタン(T) または光触媒用修飾超微細酸化チタン(T')は、少なくともセピオライトを含む特定の無機質系填料(F) に吸着固定した状態で紙中に存在するので、パルプなどの有機纖維質材料(P) に対する超微細酸化チタン(T) または修飾超微細酸化チタン(T')の接触部分は僅少であり、光照射がなされても、有機物である有機纖維質材料(P) が存在しているに

50

かかわらず紙の劣化が極めて小さい。

【0068】

そして、無機質系填料(F)に吸着固定された超微細酸化チタン(T)または修飾超微細酸化チタン(T')は、光の照射下においてすぐれた酸化作用を発揮し、超微細酸化チタン(T)または修飾超微細酸化チタン(T')に接触する悪臭や有機物質を分解する。このときの脱臭効果(特に修飾超微細酸化チタン(T')を用いたときの脱臭効果)は顕著であり、また通常の吸着系の脱臭剤では除去しがたい硫化水素やアンモニアのような悪臭成分も効果的に除去することができる。この酸化チタン含有紙を脱臭に用いながら光照射するか、脱臭に用いたのち光照射すれば、脱臭能力が回復するので、繰り返し再使用することができる。そして、本発明においては、上記の酸化チタン含有紙を段ボール、さらには脱臭エレメントに加工しているので、その脱臭能が最大限に発揮される。10

【0069】

よって、上記の酸化チタン含有紙から作製した本発明の段ボール、およびその段ボールを多段に積層した本発明の脱臭エレメントは、実用性が極めて大きいものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 大橋 渡  
滋賀県野洲郡野洲町大字三上2110番地 オリベスト株式会社内

審査官 山崎 利直

(56)参考文献 実開平04-106624 (JP, U)  
特開昭62-197309 (JP, A)  
特開平08-257360 (JP, A)  
特開平08-866602 (JP, A)  
特開平09-206602 (JP, A)  
特開昭62-114621 (JP, A)  
特開昭56-015828 (JP, A)  
特開昭57-102221 (JP, A)  
特開昭56-016097 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)

D21H11/00-27/42

B32B 1/00-35/00

B65D 5/00- 5/76

B01D53/36