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

特許第4227802号
(P4227802)

(45)発行日　平成21年2月18日(2009.2.18)　(24)登録日　平成20年12月5日(2008.12.5)

(51)Int.Cl.		F I		
C09C 1/36	(2006.01)	C09C	1/36	
B01J 35/02	(2006.01)	B01J	35/02	J
C09C 3/12	(2006.01)	C09C	3/12	
C09D 17/00	(2006.01)	C09D	17/00	

請求項の数 3　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願2002-350672(P2002-350672)
(22)出願日　平成14年12月3日(2002.12.3)
(65)公開番号　特開2004-182838(P2004-182838A)
(43)公開日　平成16年7月2日(2004.7.2)
審査請求日　平成17年7月12日(2005.7.12)

(73)特許権者　000004581
日新製鋼株式会社
東京都千代田区丸の内３丁目４番１号
(73)特許権者　000205638
大阪有機化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区安土町１丁目７番２０号
(74)代理人　100110423
弁理士　曾我　道治
(74)代理人　100084010
弁理士　古川　秀利
(74)代理人　100094695
弁理士　鈴木　憲七
(74)代理人　100111648
弁理士　梶並　順

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒分散トナー

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
イソプロパノール，ブチルセロソルブの混合溶媒にアナターゼ型チタニア粉末，オルガノアルコキシシランが配合され、０．１～１０質量％の範囲で添加量が選定された水が添加されており、部分加水分解したオルガノアルコキシシランで被覆したアナターゼ型チタニア粉末が分散していることを特徴とする光触媒分散トナー。
【請求項２】
粒径５～２００ｎｍのアナターゼ型チタニア粉末を３０～６０質量％配合している請求項１記載の光触媒分散トナー。
【請求項３】
一般式$R^1Si(OR^2)_3$〔R^1は炭素数１～３のアルキル基，ビニル基，3,4-エポキシシクロヘキシル基，γ-グリシドキシプロピル基又はγ-メルカプトプロピル基、R^2は炭素数１～４のアルキル基又はアリール基〕で表されるオルガノアルコキシシランを１～１０質量％配合している請求項１記載の光触媒分散トナー。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、各種器物，機器の基材表面に光触媒塗膜を形成する際に使用される光触媒分散トナーに関する。
【０００２】

【従来の技術】
塗膜に光触媒粒子を分散させると、セルフクリーニング作用が塗膜表面に付与され、長期間にわたって清浄な塗膜表面が維持される。有機物ベースの塗膜は光照射で生成した活性酸素によって分解しチョーキング現象が発生するので、活性酸素による分解のない無機物をベースに光触媒塗膜を形成している。
【０００３】
光触媒粒子として代表的なアナターゼ型チタニア粉末を用いて塗料組成物を調合すると、バインダとの混合と同時にアナターゼ型チタニア粉末の凝集沈殿が開始し、貯蔵安定性が極めて悪い。そのため、光触媒分散トナー及び無機系バインダを個別に用意しておき、塗装直前に両者を混合する方法が採用されている。たとえば、テトラエトキシシラン等のアルコキシドを溶解した水／エタノール混合溶媒にTiO_2の水分散ゾルを混合し（ＷＯ９６／２９３７５）、或いはオルガノシリカゾルを有機溶媒に溶解させた溶液にTiO_2粉末を分散させること（特開平８－６７８３５号公報）により塗料組成物を調合している。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
塗装直前に光触媒分散トナー，無機系バインダを混合することにより調合した塗料組成物でも、アナターゼ型チタニア粉末の凝集沈殿が進行するため塗装性や塗膜性状が安定化しない。凝集沈殿は、アナターゼ型チタニア粉末のゼータ電位が４．５～６．０の範囲にあり、貯蔵安定化のために調整した無機系バインダのｐＨ３～６．５に重複することが原因である。
【０００５】
そこで、本発明者等は、アナターゼ型チタニア粉末の凝集沈殿を防止するため、バインダ成分であるオルガノアルコキシシランの一部を光触媒分散トナーに予め添加することを提案した（特開２００２－１０５３５７号公報）。光触媒分散トナーに添加されたオルガノアルコキシシランがアナターゼ型チタニア粉末の表面を覆うと、粉末表面のゼータ電位が無機系バインダのｐＨ値から外れ、結果として無機系バインダと混合した場合でもアナターゼ型チタニア粉末の凝集沈殿が抑制されるものと推察される。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明は、先願・特開２００２－１０５３５７号公報で紹介した光触媒塗料組成物を更に改良すべく案出されたものであり、部分加水分解によりオルガノアルコキシシランのアルコキシ基をアナターゼ型チタニア粉末表面のＯＨ基と反応させ、光触媒分散トナーにおいてもアナターゼ型チタニア粉末の分散性を一層改善することを目的とする。
【０００７】
本発明の光触媒分散トナーは、その目的を達成するため、イソプロパノール，ブチルセロソルブの混合溶媒にアナターゼ型チタニア粉末，オルガノアルコキシシランが少量の水と共に配合され、水添加で部分加水分解したオルガノアルコキシシランで被覆したアナターゼ型チタニア粉末が分散していることを特徴とする。水添加量は、オルガノアルコキシシランを部分加水分解させるが、オルガノアルコキシシラン相互の脱水縮合反応を進行させない０．１～１０質量％の範囲で選定される。
【０００８】
アナターゼ型チタニア粉末としては、粒径５～２００ｎｍの粉末が好ましく、３０～６０質量％の割合で配合される。オルガノアルコキシシランは、一般式$R^1Si(OR^2)_3$〔R^1は炭素数１～３のアルキル基，ビニル基，3,4-エポキシシクロヘキシル基，γ-グリシドキシプロピル基又はγ-メルカプトプロピル基、R^2は炭素数１～４のアルキル基又はアリール基〕で表され、１～１０質量％の割合で配合される。
【０００９】
【作用及び実施の形態】
光触媒分散トナーに配合したオルガノアルコキシシランは、アナターゼ型チタニア粉末の表面にオルガノアルコキシシランのまま吸着し、或いは溶剤中に単に分散した状態で存在

する。吸着したオルガノアルコキシシランはアナターゼ型チタニア粉末の分散性を向上させるが、長期間にわたる貯蔵では分散性が十分とはいえない。

【００１０】

水が存在する系では、オルガノアルコキシシランのアルコキシ基が部分加水分解する。加水分解生成物がアナターゼ型チタニア粉末表面のＯＨ基と結合するので、この結合を介しアナターゼ型チタニア粉末表面にオルガノアルコキシシランが付着する。アナターゼ型チタニア粉末は、オルガノアルコキシシランの付着によって分散性が向上し、長期にわたって凝集沈殿なく光触媒分散トナー中に懸濁する。その結果、貯蔵安定性に優れた光触媒分散トナーが得られる。良好な分散性は、無機系バインダと混合した後でも維持される。

【００１１】

アナターゼ型チタニア粉末表面に対するオルガノアルコキシシランの付着量は光触媒分散トナーの水添加量で制御でき、オルガノアルコキシシラン付着による分散性の向上は０．１質量％以上の水添加量でみられる。水添加量の増加に応じてアナターゼ型チタニア粉末表面に付着するオルガノアルコキシシランが多くなり、アナターゼ型チタニア粉末の分散性が向上する。しかし、１０質量％を超える過剰量の水を添加すると、アナターゼ型チタニア粉末表面に付着するアルコキシ基の加水分解生成物が多くなりすぎ、光触媒活性が損なわれる。過剰量の水添加は、光触媒分散トナーに添加したオルガノアルコキシシラン相互の脱水縮合を促進させ、アナターゼ型チタニア粉末表面に付着する加水分解生成物の割合が却って減少する。

【００１２】

光触媒分散トナーに配合される水以外の成分は、次のように定めることが好ましい。

光触媒としては、光触媒活性が高く化学的安定性にも優れた粒径５～２００ｎｍのアナターゼ型チタニア粉末を用い、３０～６０質量％の割合で配合する。粒径５ｎｍの粉末は製造自体が難しく、２００ｎｍを置ける粒径では光触媒活性が不十分となる。アナターゼ型チタニア粉末の配合割合が３０質量％未満になるとチクソ性がなく粒子の沈降が早く固めのケーキになるため、トナー使用時の再分散が困難になる。逆に６０質量％を超える配合量では、チクソ性が高くなりすぎ却ってトナーとしての流動性が損なわれる。

【００１３】

オルガノアルコキシシランは、一般式$R^1Si(OR^2)_3$〔R^1はアルキル基，ビニル基，3,4-エポキシシクロヘキシル基，γ-グリシドキシプロピル基又はγ-メルカプトプロピル基，R^2は炭素数１～４のアルキル基又はアリール基〕で表され、１～１０質量％の割合で配合される。オルガノアルコキシシランは、有機官能基の導入によってシラン相互の反応が抑制され、アナターゼ型チタニア粉末の表面に付着する割合が高くなる。この点、テトラアルコキシシランでは、加水分解が過度に進行してアナターゼ型チタニア粉末の表面に付着するだけでなく、シラン相互が反応する結果としてアナターゼ型チタニア粉末の分散に寄与しない割合が高くなる。オルガノアルコキシシランであっても、有機官能基が２個以上になるとアナターゼ型チタニア粉末の表面に付着する有機物の量が増加する。過剰の有機物が付着したアナターゼ型チタニア粉末の分散トナーから作製された光触媒塗膜を光照射環境に置くと有機物が分解し、塗膜のチョーキングが短時間に進行する。そこで、Ｓｉに直接結合する有機官能基を一つだけとし、炭素数１～３のアルキル基，ビニル基，3,4-エポキシシクロヘキシル基，γ-グリシドキシプロピル基又はγ-メルカプトプロピル基にすることが好適である。

【００１４】

オルガノアルコキシシランの配合量は、１～１０質量％の範囲に定められる。１質量％未満の配合量では分散性の向上がみられず、逆に１０質量％を超える配合量ではアナターゼ型チタニア粉末表面の被覆率が高くなりすぎて塗膜形成後の光触媒活性が極端に低下する。オルガノアルコキシシランの配合量はアナターゼ型チタニア粉末の粒径に依存する。たとえば、７ｎｍのTiO_2粉末は約３００m^2／ｇの大きな表面積をもつので、８質量％のオルガノアルコキシシランで最も大きな効果が得られる。粒径２０ｎｍのTiO_2粉末では表面積が５０m^2／ｇ程度であり、オルガノアルコキシシランの配合量３質量％で最も

効果的になる。

【００１５】

溶媒には、イソプロパノール，ブチルセロソルブの混合溶媒が使用される。混合比率は、イソプロパノール：４０～６０質量％，ブチルセロソルブ：４０～６０質量％が好ましい。混合比率の調整によって，アナターゼ型チタニア粉末の分散性が改善されると共に、光触媒分散トナーをバインダと混合した後で塗膜を形成する際に揮発スピードが適度にコントロールされるので、剥離に至るクラックの発生が防止される。

光触媒分散トナーは、オルガノアルコキシシラン，水を添加したイソプロパノール／ブチルセロソルブの混合溶媒にアナターゼ型チタニア粉末を加え、攪拌機で攪拌した後、充填したビーズが攪拌状態に維持されている横型ミルに流量１リットル／分の速さで注入することにより調製される。必要に応じ、顔料，染料等の着色剤や増粘剤等の添加材を添加することも可能である。

【００１６】

光触媒分散トナーと配合可能な無機系バインダには、アルコキシシラン及び／又はオルガノアルコキシシランを加水分解させて縮合したもの，当該加水分解縮合物に水系又はアルコール系のコロイダルシリカを配合したシリカ系、アルミニウムアルコキシドを加水分解させて縮合したもの，当該加水分解縮合物に水系又はアルコール系のコロイダルアルミナを配合したアルミナ系等が挙げられる。シリカ系，アルミナ系を混合して使用することもでき、水系，溶剤系の何れにも配合できる。塗膜に柔軟性を付与する場合には、アクリルシリケート等を配合したバインダを用いても良い。

【００１７】

光触媒分散トナー，無機系バインダから塗料を調製する際，固形分としてTiO_2が５～８０質量％となる配合比率で光触媒分散トナー，無機系バインダを混合する。十分な光触媒活性を得る上で５質量％以上のTiO_2含有量が必要であるが、８０質量％を超える過剰量のTiO_2が含まれると塗膜の密着性が低下する。混合に際しては、十分に攪拌された光触媒分散トナーに無機系バインダを徐々に加え、更に攪拌することにより塗料化できる。

【００１８】

調製された塗料は、スプレー法，浸漬法，フローコーティング法，ロールコート法，スクリーン印刷法，静電塗装法等によって、前処理された基材に塗布される。塗布後、８０～１３０℃で１～３０分加熱することにより、基材に対する密着性に優れた塗膜が形成される。塗膜の厚さは、基材の種類や用途に応じて異なるため一概に定めることはできないが、通常１～３０μｍの範囲で調整される。光触媒塗料組成物が塗布される基材には、普通鋼，めっき鋼板，ステンレス鋼板，アルミニウム，銅、真鍮等の金属や、セメント，コンクリート，タイル，スレート板，ガラス，石材等がある。加熱時の温度によっては、プラスチック等の有機材料にも塗装可能である。

【００１９】

【実施例】

アナターゼ型チタニア粉末分散トナーの調製

イソプロパノール：５０質量％，ブチルセロソルブ：５０質量％の混合溶媒に３質量％のオルガノアルコキシシラン，水を添加し、更に粒径２０ｎｍのアナターゼ型チタニア粉末を添加した。アナターゼ型チタニア粉末の添加量は、塗料全体の４０質量％となる割合に設定した。ビーズミルを用いた攪拌機で混合物を分散させることにより光触媒分散トナーを調製した。

【００２０】

無機系バインダの調製

水系コロイダルシリカ：２１．２ｇ（平均粒径５～２０ｎｍ，固形分２０質量％，ｐＨ３．０）とイソプロパノール系コロイダルシリカ６２．６ｇ（平均粒径５～２０ｎｍ，固形分２０質量％）を混合した後、メチルトリメトキシシラン１３．９ｇを加え、３０℃で５時間攪拌して加水分解を完了させた。次いで、加水分解物にイソプロパノール：３３質量％

，ブチルセロソルブ：６７質量％の混合溶媒を添加し、更にアンモニア水を添加してｐＨを４．５に調整した。
得られた光触媒分散トナー，無機系バインダを固形分中のTiO_2含有量が４０質量％となる割合で混合攪拌し、５０μｍのメッシュを用いて濾過し塗料化した。
【００２１】
前処理したSUS304ステンレス鋼基材に塗料をスプレー塗布し、２００℃で２０分加熱することにより膜厚１０μｍの塗膜を形成した。比較のため、水無添加の光触媒分散トナーを無機系バインダと混合することにより調製された塗料を用いて同様にSUS304ステンレス鋼基材を塗装した。
【００２２】
調製された光触媒塗料組成物の分散性及び塗膜の光触媒活性を以下の方法で評価した。
(１)光触媒塗料組成物の分散性
光触媒分散トナー，無機系バインダを混合した塗料化した後、１日経過後にTiO_2粒子の凝集状態を調査した。５μｍ以上のツブが検出されない塗料組成物を○，１０μｍ以上のツブはないが５～１０μｍのツブが検出された塗料組成物を△，１０μｍ以上のツブが生じた塗料組成物を×として分散性を評価した。
(２)塗膜の光触媒活性
付着量０．２ｍｇ／ｃｍ^{2}でサラダ油を試験片表面に付着させ、５ｍＷ／ｃｍ^{2}のブラックライトで２４時間照射した後、試験片に残存しているサラダ油の重量を測定し、重量減少率を油分解率として光触媒活性を評価した。
【００２３】
表１の調査結果にみられるように、オルガノアルコキシシランを添加した水無添加の光触媒分散トナーから得られた塗料組成物を使用した場合では、分散性はある程度良好であるが、光触媒活性に劣っていた。これに対し、本発明に従った光触媒分散トナーから得られた塗料組成物は、水添加の効果によって分散性が一層よくなりアナターゼ型チタニア粉末が塗膜中に均一分散しており、光触媒活性も一段と向上していた。
【００２４】

表１：光触媒分散トナーの分散性及び塗膜の光触媒活性

試験番号	光触媒分散トナー			油分解率(%)	区分
	オルガノアルコキシシランの種類	水添加量(質量%)	分散性		
1	メチルトリメトキシシラン	0.1	○	45	本発明例
2	〃	1.0	○	55	
3	〃	5.0	○	52	
4	〃	10.0	○	44	
5	ビニルトリエトキシシラン	3.0	○	52	
6	2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン	1.0	○	51	
7	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	1.0	○	53	
8	γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	1.0	○	50	
9	メチルトリメトキシシラン	－	△	41	比較例
10	ビニルトリエトキシシラン	－	△	40	

【００２５】

【発明の効果】

以上に説明したように、アナターゼ型チタニア粉末，オルガノアルコキシシランを配合した光触媒分散トナーに少量の水を添加してオルガノアルコキシシランを部分加水分解し、アナターゼ型チタニア粉末表面のＯＨ基にアルコキシ基の加水分解生成物を反応させるとき、アナターゼ型チタニア粉末の凝集沈殿が抑制され分散性が向上する。この光触媒分散トナーを無機系バインダと配合することにより調製された塗料組成物は、アナターゼ型チタニア粉末の優れた分散状態を維持したままで塗装原板に塗布され、アナターゼ型チタニア粉末の光触媒活性が効率よく発現する光触媒塗膜となる。

フロントページの続き

(74)代理人 100122437
弁理士 大宅 一宏
(72)発明者 小浦 節子
千葉県市川市高谷新町７番１号 日新製鋼株式会社技術研究所内
(72)発明者 梶本 淳
千葉県市川市高谷新町７番１号 日新製鋼株式会社技術研究所内
(72)発明者 坂本 佳子
千葉県市川市高谷新町７番１号 日新製鋼株式会社技術研究所内
(72)発明者 阿波 克全
千葉県市川市高谷新町７番１号 日新製鋼株式会社技術研究所内
(72)発明者 中村 浩茂
千葉県市川市高谷新町７番１号 日新製鋼株式会社技術研究所内
(72)発明者 牧野 智訓
千葉県市川市高谷新町７番１号 日新製鋼株式会社技術研究所内
(72)発明者 伴 崇
大阪府柏原市片山町１８番８号 大阪有機化学工業株式会社内

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開２００２－１０５３５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２２７８３１（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１９５３７９（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３２４８１７（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２９０４９６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09C 1/36
B01J 35/02
C09C 3/12
C09D 17/00