

2.4 超親水性

この節では、比較的最近開発された光触媒の超親水性技術を取り上げて解析対象とした。超親水性技術の代表的特許としては、1971年7月以降に公開された出願から抽出した特許94件を解析対象とした。

2.4.1 超親水性技術の課題と解決法

表2.4.1-1に、代表的特許に基づいた超親水性技術の各分野ごとに主な課題を示す。また、各マトリックスには、該当する代表的特許があるものを で示した。なお、表にあげられていない課題としては、機械的強度、防水性、耐食性などがある。

表2.4.1-1 超親水性の分野別課題

分野 課題	超親水性 材料	防曇性	結露 防止性	防汚性	着氷雪・着 水滴防止	塗料	濡れ性
触媒活性							
効果持続性							
可視光活性							
暗所微弱光 活性							
接着強度							
基材劣化防 止							
透明性							
耐摩耗性							
用途適合性							

：該当特許があるもの

全体的にみると効果の持続性、すなわち光照射が途切れても、超親水性による各種の性能が長期間継続させることが大きな課題となっており、それに対応する技術開発が行われている。超親水性材料では、基本的課題である触媒活性や効果の持続性、触媒粒子の基材に対する接着強度の向上が開発目的となっている。その他に可視光活性や暗所微弱光活性の増加、基材劣化防止などは超親水性に限らず光触媒に伴う課題である。防曇性の利用技術では、効果の持続性ととともに、透明性が主な課題である。防曇効果をより鮮明にするために光触媒とヒーターを組み合わせるなどの対応技術がみられる。結露防止性関連の技術では効果の持続性が課題または開発技術の効果である。防汚性では、屋外表示板、トンネル内壁、浴槽など新規用途への適合性を満足させるための技術が多い。着氷雪防止ではシリコーン樹脂と撥水性フッ素樹脂の採用による効果持続性が開発技術の効果となっている。超親水性を呈する塗料では、接着強度の向上が効果持続性ととともに大きな課題となっている。

超親水性技術について主な課題と、それらの課題を解決する要素技術をまとめたものが表2.4.1-2である。前表の表2.4.1-1では超親水性技術の各分野ごとに課題を示したが、表2.4.1-2では課題ごとにそれらを解決する要素技術を示している。

縦欄の課題または効果に対して、それらを解決する、またはそれらの効果を生み出す要素技術を横欄に示した。なお、表にあげられていない課題としては、機械的強度、防水性、耐食性などがある。

表2.4.1-2 超親水性の課題と解決技術

課題 \ 解決技術	触媒組成特性	触媒構造	添加共存物質	物理化学処理	担体バインダ	層形成層構造
触媒活性						
効果持続性						
可視光活性						
暗所微弱光活性						
接着強度						
基材劣化防止						
透明性						
耐摩耗性						
用途適合性						

： 1 件の代表的特許を示す

： 2 ～ 3 件の代表的特許を示す

： 4 件以上の代表的特許を示す

超親水性関連の技術では、層形成や層構造に関する技術が課題解決の手法として多い。特に用途適合性では、光触媒を層形成または層構造の形で新規な用途に適用しており、主たる技術が光触媒粒子層の形成や形状にかかわるものになっている。触媒活性や効果持続性の向上は、光触媒基本的技術では触媒への添加物が最も多かったが、超親水性では層形成、層構造が多くなっている。これは層形成のみで超親水性を示す触媒活性が発揮されるものや、層の成分や形状によって超親水性の効果持続性が高まる技術が含まれるからである。一方、触媒組成や触媒構造などはほとんど検討されていない。暗所微弱光活性は光触媒の属性にかかわる課題であるから、基本的に解決することは困難であるが、それでも触媒組成や添加物などの研究が行われている。接着強度向上は物理化学的処理と担体バインダの両面から開発が行われている。透明性や耐摩耗性は対象用途に関連するもので層形成技術で解決を図っている。超親水性では、操作使用方法や装置構成などの技術は解決技術にはなっていない。

表2.4.1-3～表2.4.1-9は、超親水性の各技術別に課題と、課題に対応する解決方法とその解決技術を示している。なお、解決技術欄の縦欄は、各超親水性技術ごとに該当する特許があるものについてのみ欄を設けてある。ここで、用途適合性とは、例えば光触媒の超親水性に基づく防汚性を新規な用途に適用したものを示し、その用途に適合させること自体が課題ないしは目的であるものである。解決方法の文章中の矢印は効果を示している。

表 2.4.1-3 超親水性(材料)の課題と解決(1/2)

課題	解決方法	解決技術				
		触媒組成特性	触媒構造	添加共存物質	物理化学処理	層形成層構造
効果持続性	チタニア結晶からなる表面層が光励起で水との接触角が 10° 以下となる複合材 (特許 2943768)					
	光励起により光触媒層の表面に部分的に水酸基が固定されている親水性部材 (特開平 9-225387)					
	酸化チタンと、アルミニウムとチタンからなる複合酸化物を含有する層を形成 (特開平 10-85608)					
	有機チタネートを塗布し、重縮合後タングステン酸を塗布して焼成 (特開平 10-95635)					
	酸化チタンと酸化タングステン含有層に電子吸引体を化学吸着させる (特開平 10-147771)					
	酸化チタン層にモリブデンとチタンからなる酸化物複合体を含有 (特開平 10-147770)					
	光触媒層表面に金属化合物薄膜形成 (特開平 10-57817)					
	無機コロイド水性ゾルで基板を前処理してから光触媒層形成 (特開平 11-114428)					
基材劣化防止	光励起で親水化するが酸化還元反応を生じない光触媒を用いた複合材 (特開平 9-226040)					
	表面親水化光触媒/シリコン層で被覆し、シリコン中の有機基を水酸基に置換 (特開平 10-67873)					
透明性	光触媒粒子径を 800nm 未満とする (特開平 9-241038)					
	シリコン系ハードコート層/光触媒層 (特開平 11-91030)					
暗所微弱光活性	伝導電子帯と価電子帯との間の禁制帯幅を 3.3~5.0eV に限定 (特開平 10-296902)					
	光触媒層/水酸基含有シリコン親水性層 (特許 2865065)					

表 2.4.1-3 超親水性(材料)の課題と解決(2/2)

課題	解決技術	解決方法	解決技術				
			触媒組成特性	触媒構造	添加共存物質	物理化学処理	層形成層構造
触媒活性		10~100nm 程度の親水部と親油部をモザイク状に分散形成 (特開平 10-166495)					
		光触媒層に固体酸として金属酸化物複合体を担持 油洗浄効果大 (特許 2917525)					
		外気に露出するように光触媒粒子を樹脂層に固定 (特開平 9-314052)					
		チタン金属を酸素を含む雰囲気中で 500~1100℃ で焼成 結晶性酸化チタン (特開平 9-228022)					
		ステンレス表面に原子種拡散防止層を形成してから光触媒層 クロムの悪影響なし (特開平 10-156992)					
可視光活性		伝導電子帯と価電子帯との間の禁制帯幅を 2.2~3.1eV に限定 (特開平 10-310653))					
		酸化チタンと、ジルコニアとチタンからなる複合酸化物を含有する層を形成 (特開平 10-114546)					
耐摩耗性		光触媒とシリコンマトリックスにシリカ添加 (特許 2756474)					
		光触媒金属酸化物粒子を板状に成形 (特開平 11-76834)					
接着強度		コロイダルシリカと界面活性剤で基板を前処理してから光触媒層形成 (特開平 11-106679)					
		コロイダルシリカと水溶性アルミニウム塩の水分散液で基板を前処理 (特開平 11-156201)					
		コロイダル状アルミニウムと界面活性剤とアクリル酸重合体分散液で前処理 (特開平 11-156205)					
		基材 / アクリルシリコン樹脂層 / 光触媒層 (特開平 10-315374)					

表 2.4.1-4 超親水性(防曇性)の課題と解決

課題	解決技術 解決方法	解決技術		
		触媒組成特性	添加共存物質	層形成層構造
効果持続性	反射コーティング層と透明光触媒層 光励起で水との接触角 5 ° 以下を示す防曇性鏡 (特許 2924902)			
	光触媒、シリカ、固体酸、シリコンを含む層を形成した道路鏡 (特開平 9-228326)			
	シリカ、固体酸、シリコン含有光触媒層を設けた車両用鏡 (特許 3063968)			
	シリカ、固体酸、シリコン含有透明光触媒層を設けた窓ガラス (特開平 9-227161)			
	透明基板上に酸化チタンとアモルファス酸化物の層を形成 (特許 3003593)			
	洗面用鏡表面に透明光触媒層を形成 (特許 3075195)			
触媒活性	白金添加酸化チタン層を設けた防曇性物品 (特開平 8-313705)			
	基板 / 透明光触媒層 / 多孔質無機酸化膜 毛細管現象により濡れ性向上 (特許 2901550)			
用途適合性	光触媒半導体屈折率を特定した鏡 2重像障害防止 (特開平 9-56549)			
透明性	ヒーター車両用付きミラーに透明光触媒層 (特開平 9-226531)			
	透明光触媒層を設けた車両用窓ガラス (特開平 9-227159)			
	熱線反射鏡と光触媒層を形成したゴーグル 保温で防曇効果促進 (特開平 9-56742)			
多目的性	保冷ショーケース透明窓に光触媒層 防曇 + エチレンガス分解 (特開平 9-56535)			

表 2.4.1-5 超親水性(結露防止性)の課題と解決

課題 \ 解決技術	解決方法	解決技術		
		添加共存物質	担体バインダ	層形成層構造
触媒活性	基材 / 導電層 / 光触媒層 電熱で結露防止促進 (特開平 9-226041)			
効果持続性	光触媒とシリコンと撥水性フッ素樹脂を含有する層を熱交換器フィンに形成 (特開平 10-132483)			
	光触媒とシリコンと撥水性フッ素樹脂を含有する層をプラスチックレンズに形成 (特開平 10-170702)			
	光触媒とシリコンと撥水性フッ素樹脂を含有する層を表面に有する部材 (特開平 10-237430、特開平 10-237380)			
基材劣化防止	無定型シリカで結着した光触媒粒子含有シリコン層と基材間に耐光酸化中間層形成したビニールハウス (特開平 9-224490)			
暗所微弱光活性	光触媒粒子と銀 / 白金とシラノール基が導入されているバインダ層を浴室に形成 (特開平 11-76375)			

表 2.4.1-6 超親水性(着水雪・着水滴防止性)の課題と解決

課題 \ 解決技術	解決方法	解決技術	
		触媒構造	層形成層構造
耐水性	屋外設置部材に光触媒粒子層を形成 表面粗さを小さくして水浸透防止 (特開平 9-228072)		
効果持続性	光触媒と電子補足性金属の下地層に撥水性被膜形成 (特開平 9-228073)		
	光触媒と撥水性シリコンと親水化を防止する物質を含む表面層を屋根に形成 (特開平 10-159264)		
	シリコンと光触媒と撥水性フッ素樹脂を含有する表面層を送電線に形成 (特開平 10-162655、特開平 10-163720)		
	シリコンと光触媒と撥水性フッ素樹脂を含有する表面層を車両の外表面に形成 (特開平 10-287237)		

表 2.4.1-7 超親水性(防汚性)の課題と解決

課題 \ 解決技術	解決方法	解決技術		
		担体 バインダ	担持 方法	層 形成 層 構造
機械強度	基材表面に無機質親水性物質と光触媒からなる層を形成 (特開平 8-267646)			
接着強度	結晶性ガラス基材を光触媒含有低融点ガラス母材で被覆 (特開平 9-226054)			
防水性	コンクリート基材と光触媒層との間に防水層 (特開平 9-77574)			
耐食性	金属表面に共析により光触媒層を形成したメッキ (特開平 11-158694)			
基材劣化防止	屋外シートと光触媒層の間に劣化保護層 (特開平 9-78454)			
用途適合性	屋外表示板への適用 (特開平 9-230810)			
	再帰反射路面表示への適用 (特開平 9-310318)			
	トンネル内壁への適用 (特開平 10-37688)			
	道路遮音壁への適用 (特開平 10-37135)			
	透水性舗装材への適用 (特開平 9-228307)			
	道路標識用反射板への適用 (特開平 9-78541)			
	ガードフェンスへの適用 (特開平 9-228331)			
	易洗浄性ガラス食器への適用 (特開平 9-224800)			
	浴槽への適用 (特開平 10-43078)			
	道路標識への適用 (特開平 10-219620)			

表 2.4.1-8 超親水性(塗料)の課題と解決

課題	解決技術 解決方法	解決技術		
		触媒構造	添加共存物質	担体バインダ
耐摩耗性	未硬化シリコーンと半導体光触媒粒子を溶媒に分散させたコーティング材 (特開平 9-59041)			
	特定シロキサンと加水分解性シランと光触媒粒子からなる (特開平 9-188850、特開平 9-227829)			
接着強度	アニオン系界面活性剤と親水基含有オルガノポリシロキサン (特開平 11-172201)			
	コロイダルシリカと非イオン界面活性剤 表面親水化で結合強度向上 (特開平 11-236549)			
効果持続性	光触媒と無定型アルミナ (特開平 9-227805)			
	コロイド状アルミナと非イオン界面活性剤とアクリル酸重合体 (特開平 11-123333)			
	シリカとポリビニルアルコールと湿潤剤 (特開平 11-128751)			
	ヒドロキシャルコキシセルロースとコロイド形成性無機酸 (特開平 11-138010)			
暗所微弱光活性	光触媒と水不溶性吸水性樹脂を水に分散 (特開平 11-156202)			
反射防止	屈折率 2 未満の媒体に晶子径 0.1 μm 以下の二酸化チタン粒子含有 (特開平 9-59042)			

表 2.4.1-9 超親水性(濡れ性)の課題と解決

課題 \ 解決技術	解決方法	解決技術		
		添加共存物質	担体バインダ	層形成層構造
用途適合性	眼用レンズを光触媒含有透明層で被覆 防汚 (特開平 9-230104)			
	合わせガラス接触面に光触媒層 気泡防止 (特開平 9-227178)			
	液中使用器材の表面に光触媒層 気泡防止 (特開平 9-314041)			
	シャワーなどの流体流通孔内表面に光触媒層 層流化 (特開平 10-76185)			
	電気絶縁基材表面に光触媒層 吸湿して帯電防止 (特開平 9-232096)			
	塗装鋼板の表面に光触媒層 水を引きつけ内部浸入防止・錆止め (特開平 10-278169)			
	光触媒と光触媒反応を抑制する物質を含むタイヤ 摩擦係数向上 (特開平 9-315106)			
	指紋照合機の指紋採取面に光触媒層 乾燥せず指との密着性向上 (特開平 11-250226)			
	アイススケートリンクの基材表面に光触媒層 水膜一様化 (特開平 9-329378)			
	潤滑油接触面に光触媒層 潤滑油が一様に広がる (特開平 10-43602)			
	軸受けに光触媒層 親油化して摺動特性向上 (特開平 11-190335)			
	成型用型の成形表面に光触媒層 離型性向上 (特開平 10-34668)			
	八ニカム基材 / 光触媒層 / 多孔質担体 / 触媒金属 / NOx 吸蔵材の排ガス浄化 触媒 光触媒により吸蔵材溶液に濃度勾配 吸蔵材が表面に集中 (特開平 11-76831)			
溶出防止	分離膜の細孔表面に光触媒層 シロキサン重合体でモノマー溶出なし (特開平 9-225276)			