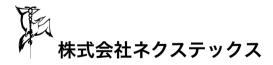
# 詳細な説明

ver. 1.0 Rev.B



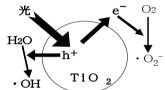
# 1 光触媒効果の原理

## 1.1 原理

現代日本において白色顔料の主原料であり、食品添加物としても認められている二酸化チタンは、表面に電磁波が当たると光触媒反応が起きることが知られています。光触媒反応とは、光のエネルギーで物質が触媒として他の物質の変化を促進した上で自身の性質を反応前後で変化させないもののことです。その代表が、緑色植物の葉緑体内で起こっている光合成です。光合成は、光のエネルギーを使って、二酸化炭素と水から糖類を合成しています。二酸化チタンの光触媒反応は、水分から活性酸素を作り出す反応であり、その反応の前後では二酸化チタンは変化しません。

二酸化チタンは光を浴びると、その電子が励起して周囲の空気中の水蒸気を分解します。これによって活性酸素としては最も活性が高い(求核反応の強い)ハイドロキシルラジカルが作られます。このラジカル(=遊離基、不対電子を持つ原子群)が二酸化チタンの表面に薄い層を作り、その酸化力によって表面に付着したり接触したものを分解していくのです。この活性酸素は、表面から数ミクロ

ン離れるとすぐに周囲の物質と反応して、通常の水蒸気に戻ってしまいます。 そのため、光触媒塗料を塗布した壁に人間が触ったとしても、活性酸素は一切 H2O 害を及ぼすことはありません。



## 1.2 電子の励起について

物質を構成する分子は、いくつかの原子の結合によって作られています。原子は、陽子や中性子からなる原子核と、その周囲に存在する電子から成り立っています。電子は、確率論的に原子核を中心とした一定軌道上に分布すると推定され、その確率論的な存在可能性を

電子殻と呼んでいます。

原子核の周囲の軌道は原子核から近い順にK殻、L殻、M殻、N殻、O殻…と呼ばれており、原子核に近いほどエネルギーの低い安定した状態にあります。原子が何らかのエネルギーを受けて電子が動きが活発になると、電子は外側の殻に移動します。この電子を励起した電子と呼びます。この電子が元の殻に戻る時に発散されるエネルギーが光であり、この光は電子殻ごとに固有の光を持っており、それを輝線スペクトルと呼びます。

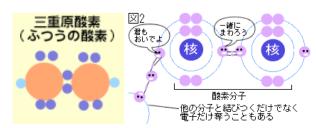
二酸化チタンは光を浴びると電子が励起し、励起した電子が原子外に飛び出します。この励起電子が周囲の水蒸気と反応して、酸素と水からなるhydroxylハイドロキシル(文献によってはヒロドキシルと表記しています)ラジカル(不対電子を持つ原子及び原子団)を形成します。

# 1.3 活性酸素の種類

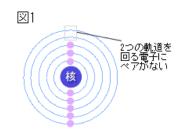
## 1)ふつうの酸素

酸素分子は他の分子に結びついたり、電子を奪ったりする性質があります。一般的にはこれを酸化と呼んで

います。これは、原子核の周りにいる電子が原因です。 電子には同じ電子の軌道(この場合は副軌道=オービタ ルを指します)に2つで対になって入りたい習性がありま す。ところが酸素の場合、分子になっても対にならない 不対電子が生じてしまいます。これが相手を探して飛び 回り、見つけ次第強引に結びついていくわけです。



酸素原子が持つ電子は8個。この8個で、5つの軌道を回らなくてはなりません (パウリの禁制律)。このため外側の4、5番目の軌道 (実際には副軌道2p) の電子は、1個ずつ孤独に回るしかありません。2つの酸素原子の孤独な電子がくっついて酸素分子となります。それでも2個の電子が余っている状態。余った電子はそれぞれペアを探そうと必死なのです。

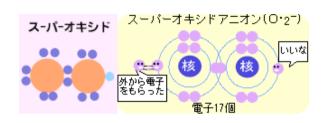


#### 2)4つの活性酸素

#### 1.スーパーオキシドアニオン

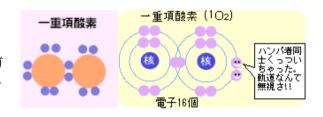
一番ポピュラーな活性酸素。片側だけが不対電子にな り、不安定に。

人間の体内でもっとも大量に発生しますが、他に比べる と反応性が低く、身体に与える影響も少ないと考えられ ています。ただし、電子や水素原子のやりとりが進むこ とで、ヒドロキシルラジカルなど、毒性の強い活性酸素 に変化する可能性が高い。



#### 2.一重項酸素

紫外線によって皮下組織でよく発生するのがこれです。 片側の電子がもう一方の副軌道に入り、副軌道が一つガラ空き状態になっています。非常に反応性に富む。電子 そのものはすべてペアになっていますが、酸化力が強い。これは、空になった副軌道が2個の電子を強く求め

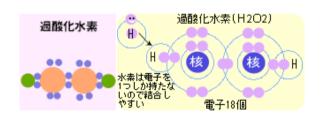


ているためです。体内でこの酸素がどのくらい生成されているのか、また、何らかの危害を加えているのか についてははっきりと分かっていません。

#### 3. 過酸化水素

酸素原子2コと水素原子2コから成る。不対電子はありませんがとても不安定。殺菌剤の成分にも使われており、体に侵入した細菌も殺してくれる。

過酸化水素の電子はすべてペアになっているため酸化力は大きくありません。しかし、わずかなきっかけで2つに別れ、協力なヒドロキシルラジカルになってしまうの

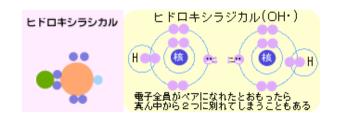


が問題。過酸化水素は「オキシドール」とも呼ばれ、消毒薬として利用されているが 実際に消毒(殺菌) 作用を行っているのは、過酸化水素から変化したヒドロキシルラジカルである場合が多いと言われていま す。

# 4.ヒドロキシルラジカル

最も反応性に富んだ活性酸素。酸素原子1コと水素原子1コから成る。過酸化水素が金属イオンと反応した時などにできます。

活性酸素の中で最も反応性が強く、酸化力も強い。脂質、糖質、タンパク質など近くにあるあらゆる化合物



と反応してしまう。つまり、体内への影響力が最も強い活性酸素です。ただ、反応性が強いため、特に体内 に影響を及ぼさない化合物と反応し、無害な物質

となって排出されることも多い。ヒドロキシルラジカルは、スーパーオキシドアニオン、過酸化水素から発生します(体内で酸素から直接生成されるということはない)。

#### 3)活性酸素による酸化とは

原子核のまわりの電子が2コでペアになっているのが、いわゆる安定した状態です。そこで、不対電子をもった不安定な活性酸素は、何とかして自分は安定しようと、あたりかまわず近くの原子から電子を奪い取ってしまいます(求電子攻撃)。これが「酸化」です。

こんな具合に体内の細胞を酸化させ、細胞の正常な働きを失わせ、その結果、老化やいろいろな病気を引き起こす原因ともなります。シミやシワなどのほか、ガン・動脈硬化・糖尿病・老人性痴呆・白内障といった 大変な病気の引き金にもなるといわれています。

## 2 消臭・殺菌効果について

# 2.1 効果の原理

上述のように、二酸化チタンの塗膜に光が当たると、表面に活性酸素の中でも最も求電子攻撃の力の強いヒドロキシルラジカルが発生します。このラジカルが、表面についてものから電子を奪い、分子構造自体を破壊します。

物質は分子から成り立ち、分子は原子から構成されます。原子は電子を媒介にして結合しています。この結合には、イオン結合と共有結合があります。配位結合と言う結合の種類もありますが、実質は共有結合の変形だと言って構いません。イオン結合は、イオン化された元素等が異極同士で引き合い結合するものです。 共有結合は、原子同士が電子を共有することで、結びついています。これらの結合に対して、その電子を奪ってしまうと結合は簡単に外れ、分子は分解し、また新たな物質への変化します。これが光触媒塗料の塗膜上で実際に起こっています。

また、光は波長が短くなればなるほど持っているエネルギーが強くなります。ですから、赤外線、可視光線、紫外線という順にエネルギーが高くなっていきます。光は電磁波の一種ですから、これよりも波長の短いX線やガンマ線はよりエネルギーの強いものだといえます。

室内の天井や壁に、光触媒塗料を塗布します。そこに光が当たると、上述のような反応が起こりヒドロキシルラジカルが発生します。これが共有結合している電子を奪い、原子の結合が解けます。これによって、物質が原子レベルで分解します。通常、室内では必ず空気の流れがあり、対流が起きています。

その対流に乗って流れている臭いの元や細菌等は、必ず天井や壁に当たります。また、絶対零度ではない空気の分子は、必ず熱により振動しています。臭いの元や細菌等はこの空気の分子の振動により、ブラウン運動を起こして室内に均等に分散します。 このように、天井や壁に接触した瞬間に、接触したものはラジカルによって酸化分解されるのです。そのため、臭いの元が接触すれば、それが分解されて消臭となり、 細菌等が接触すれば、それが分解されて殺菌となるわけです。同じ原理で、花粉が接触すれば、酸化分解されて花粉症の軽減に繋がりますし、アトピーの原因物質やアレルゲンが接触して分解されれば、アトピーの症状の緩和やアレルギーの症状の緩和に繋がります。これについては、後述しております。

## 2.2 他の工法との差

#### 1)他の吸着塗料との差

臭いの元が吸着されても、実質的には消臭効果を持ちます。しかし、それには限度があり、吸着によって表面がすべて臭いの元で覆われて飽和してしまうと、吸着された臭いの元はしばしば何らかの刺激で発散されます。この場合、臭いの元は、経時変化によりより不快な臭いになっていることも多々あります。臭いの原因物質は、脂肪や糖類等の炭化水素やタンパク質の成分であるアミドであることが多く、それらが腐敗したり重合したりすることで出来る物質がより人間が深いと感じる物質になる可能性は高いと推測出来ます。

また、一部の炭塗料や珪藻土の業者が主張するような「吸着され表面に滞留する物質が電子により分解する」という反応は、自然状態で放置した物質が事件の経過とともに崩壊していくようなもので、数百年と言った単位では起こりえますが、物質の分解を効果として期待出来るほどではありません。壁の構造や塗料の組織の方が、分子量が大きいだけに先に崩壊すると思った方が良いでしょう。

#### 2)吸着塗料との区別

光触媒塗料の場合は、塗膜表面で分解が起こります。そのため、分解した物質は二酸化炭素や水蒸気等になって気化します。とくに有機物はかならず二酸化炭素になって気化します。そこで、消臭効果が起きた時に光触媒効果か単なる吸着による消臭なのかを判断するには、発生する二酸化炭素の量に着目すればよいわけです。消臭効果が見られても二酸化炭素の量に変化がなければ吸着で、二酸化炭素が増加していれば酸化分解であることがわかります。

#### 3)界面活性剤による消臭について

臭いの元を、界面活性剤を使って化学的に分解する商品が、多く出回っています。これらの多くは界面活性剤をスプレーで臭いの発生源に噴霧したり、室内に拡散したりしています。化学的に合成された界面活性剤の多くは、人体の、特に粘膜にはあまり好ましいものではありません。スペイン政府は2009年に、消臭スプレーの使用が大人のぜんそくの原因の一定の部分を占めるという公式発表をしています。

光触媒は食品添加物として1975年から認可されている二酸化チタンを使用し、塗膜を形成する樹脂にも有機溶剤を一切使っていないため、人体に有害であると指弾される要素はありません。

# 2.3 新種の生物の出現とその対応について

2010年に、トリインフルエンザから進化した新型インフルエンザが流行し、社会が混乱したことは記憶に新しいことです。実際に、渡り鳥の体内には、組み合わせとして考えられる144種類のインフルエンザのウイルス全てが存在しているという学説もあります。2010年から2011年で渡りの最中に死亡した野鳥の死体のほとんど全てから、トリインフルエンザのウイルスが検出されています。このように、新種の病原が出現し猛威をふるう可能性は高いと思われます。

光触媒効果は、表面に接触したものを全て分解するものです。光触媒効果による殺菌は、表面構造を破壊し、その後細胞内の原形質に至るまで酸化分解することにあります。ですから、出現する可能性のある新生物を予見し、その表面構造を分解することが出来ることを確認出来れば、新生物への対策として有効だと言えます。

そこで、細菌をその表面の成分からグラム陽性菌とグラム陰性菌に分類します。これは、細菌の細胞膜がグラム染色という方法で染色することによって色素に染まるかどうかで菌類を分類する方法です。グラム染色

法で染まるグラム陽性菌は、ペプチドグリカンが厚い構造をしており、これは人体で生産される酵素によって損傷を受けるため、人体にとっては害のないものが多いのです。しかし、例外として結核菌や肺炎のような症状を呈するノカルジア菌も存在するため、一概に無害だとは言い切れません。

染まらないグラム陰性菌は、一般的に病原性の高いものが多い傾向にあります。細胞膜の最外部にリポ毒素を持っているものが多く、また人間の抗原抗体反応をかいくぐるために表面を莢膜や粘液で覆って、免疫システムの発動を遅らせるためです。

全ての細菌はグラム陽性機若しくはグラム陰性菌に分類され、新種の細菌が発見されたとしてもこのどちらかに分類されます。ですから、この両方の種類に対して殺菌効果があることを確認出来れば。既存の全ての菌についてもこれから発見される菌についても殺菌効果があることを類推することが出来ます。そこで、中立な第三者機関にグラム陽性菌及びグラム陰性菌に対する殺菌効果を評価していただいたのです。

同様にウイルスについても、表面構造から2種類に分類することが出来ます。

ウイルスは現在では便宜上生物ではなく物質と分類されており、生物の体に侵入してから生物のような活動をします。生物の細胞の中で生物のシステムを利用して自分の遺伝子を増殖させます。増殖したウイルスは細胞外に出ますが、その時に元々の生物の細胞膜を被って偽装することで、生物の抗原抗体反応をかいくぐるうとする種類があります。エンベロープ形と呼ばれるウイルスがそれで、これは生物の細胞膜の構造(リン脂質やコリン等のアミン)が分解されることをそのまま援用出来ます。細胞外に出る際に生物の細胞膜を被らない非エンベロープ形のウイルスは、ウイルスの外殻構造であるヌクレオカプシドが分解するかどうかで、光触媒による分解が可能かどうかが判断出来ます。

細菌の場合と同様に、エンベロープ形と非エンベロープ形の両方についてテストしてみれば、すべてのウイルス及び新型のウイルスについて、光触媒は分解効果があることが理解出来ます。

以上のような方法で、全ての細菌及びウイルス、そしてこれから出現するかも知れない新型の細菌やウイルスについて、殺菌効果(正確にはウイルスについては分解効果)を実証することが出来たわけです。

## 3 汚れ防止効果について

## 3.1 効果の原理

光触媒効果の本義は、光が当たった二酸化チタンの表面に活性酸素の中でも最も強力なヒドロキルラジカルが発生し、その酸化分解力により表面に接触したものを全て分解すると言うことです。ですから、臭いの元がつけば消臭になり、菌がつけば殺菌になります。同様に、汚れが塗膜の表面に付着すれば汚れを分解するので、汚れ防止効果を持ちます。求電子攻撃でほとんどの有機物を分解してしまいます。無機物は分解しませんが、汚れはほとんどの場合、有機物が接着剤になって壁や天井にくっついています。そこで、有機物を分解することによって、分解出来ない無機物の汚れも、自重や風で塗膜表面から剥離してしまうのです。

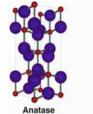
#### 3.2 他の工法との差

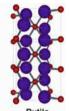
他の光触媒工法のほとんどが、「光触媒塗料を外壁に塗布すると、外壁が親水性を帯びる。そのため、雨が降ると汚れと外壁の間に雨水が入り込んで、汚れを剥離させてしまう。」と説明しています。

ところが、当社の光触媒塗料は、光が当たると表面に活性酸素を発生させて、汚れ自体を酸化分解してしまいます。ですから、外壁に塗った場合には、雨を待たずに汚れを除去出来るため、外壁では雨の当たらない軒下や吹き抜けの高所、室内では厨房や喫煙室等汚れ防止としてご使用いただけます。基材に親水性を持たせる事で汚れ防止をする光触媒塗料では、室内では全く効果を発揮することが出来ません。

二酸化チタンには結晶型が3種類有ります。アナターゼ、ルチル、ブルッカイトと呼ばれ、アナターゼ型のみが、光が当たると表面に活性酸素を発生させる性質を持っています。二酸化チタンは基本的に水にも有機溶剤にも溶けません。そんな二酸化チタンを塗料にする過程で、他社製品はアナターゼ型の結晶型がルチル形に変化していくのです。当社の光触媒塗料は二酸化チタンをアナターゼ型のまま結晶型を維持して液化することに成功しました。そのため、光が当たると活性酸素が発生するという、本来の光触媒効果を発揮することが出来るのです。

また、外壁に塗ると表面に常に水分子を微細なレベルで水分子を貼り付け、やはり汚れを外壁から浮かせて、雨によって剥離させるという汚れ防止工法も発売されています。これは、実際にはよく磨いたガラスと同じく基材表面に水酸イオンを並べるもので、実際に窓ガラスが汚れることから分かるように実用性に乏しいものと言わざるを得ません。





4 花粉の分解効果について

# 4.1 効果の原理と実際

光触媒塗料の酸化作用により、花粉の分解が出来ます。そこで、天井や壁、車内等に塗布することで、花粉 症の軽減が出来ます。

花粉が体内に入ると、花粉表面(花粉壁と言います)に存在するタンパク質が溶け出します。これがマクロファージ(貪食細胞)に取り込まれて異物として認識されます。その情報がヘルパーT細胞Th2を経由して、B細胞に伝えられ、ここで抗体としてIgE(免疫グロブリンE)が作られます。その後、アレルゲンが体内に侵入するとIgEにより抗原抗体反応が引き起こされ、花粉症が発症するのです。ですから、体内に花粉が取り込まれる前に、アレルゲンである花粉壁のタンパク質(後述のCry J1)を分解してしまえば、花粉が体内に入っても花粉症は発症しないわけです。

実際に天井と壁に塗布した部屋では、花粉の飛散する季節に花粉症が発症しなかった例が多数有ります。全例で、窓を開けておいても発症しなかったと報告されておりますし、このうちの数例では花粉症が治癒してしまったとの報告も為されております。

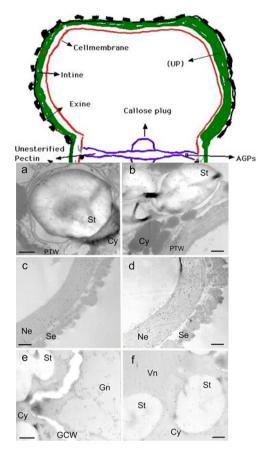
同様に、タクシーの車内(車内天井及びリアパーセルシェルフ)に塗布した結果、花粉症のお客様が乗って数分で症状が軽くなったという報告がされております。花粉のほとんどが衣服に付いて運ばれることから考えて、光触媒工法は花粉症の軽減には非常に有用であると言えるでしょう。余談ですが、タクシーの場合は運転手が数分前まで吸っていた煙草の臭いも全くお客様が感じなかったとの報告も、同時にされています。

# 4.2 アレルゲンとしての花粉の発現の仕方と光触媒反応によるその不活性化

杉花粉に限らず、花粉は数種類の内包物(精原細胞、不稔細胞、花粉管細胞(写真a、b))とそれを取り囲む花粉壁によって作られます。花粉症のアレルゲンであるCry j1(クリ ジェイワン)は花粉壁(エキシンExine(写真c、dのNe(ネキシン=内壁)、Se(セキシン=外壁)の総称))に存在しており、内包物には見つかっていません。前述のように、Cry J1が体内で溶け出し、IgEと反応することで花粉症が発症します。

エキシンの主成分はスポロポレニンという酸にもアルカリにも強い カロチノイドとエステルの重合体です。しかし、これに分散するCry J1のみを分解してしまえば、花粉のアレルゲンとしての機能は失わ れます。

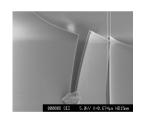
光触媒反応によって発生した活性酸素に花粉が接触することで、当然タンパク質は変成・分解します。Cry j1 はタンパク質なので、酸やアルカリには弱く、活性酸素による変成は一般的な形で行われます。そこで、花粉が活性酸素の層に接触した際に、表面が酸化分解してアレルゲンとしての表面構造を失うものと考えられます。

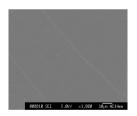


# 5 塗膜強度について

# 5.1 塗膜強度の測定

鉛筆硬度は、以下のような測定方法をします。 新品の鉛筆を先を平たく削って芯の幅をそのまま保持 し、1kgの荷重をかけながら10cmの距離を30秒以上掛けて 引っ張ります。その際に、傷がついた鉛筆の芯の硬度の直前 の硬度が塗膜の硬度となります。





# SEMで見た表面の写真です。

左の写真は、塗膜強度の弱い一般的な光触媒塗料の表面です。表面で塗膜が剥離していることが分かります。右側の写真は当社の光触媒塗料エンゼルクリーンの表面です。剥離は一切見られません。表面の白い線は、基材と塗膜の熱膨張率の差により生じた歪みだと思われます。

# 5.2 塗膜強度の差について

一般の光触媒塗料は、上の図のように樹脂の中に二酸化チタンの粉体が浮いて分散している状態です。ですから、塗膜強度は 塗料の溶媒に依存し、粉体の存在が溶媒の樹脂構造を断裂させ るため、強度を弱めることにもなります。

エンゼルクリーンは、下のように二酸化チタンを中心とした架 橋構造を形成しています。ですから、二酸化チタンが塗膜を補 強し、強靱な塗膜を形成します。

このために、塗膜強度には非常に大きな差が生じるのです。

