

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月22日(22.09.2016)



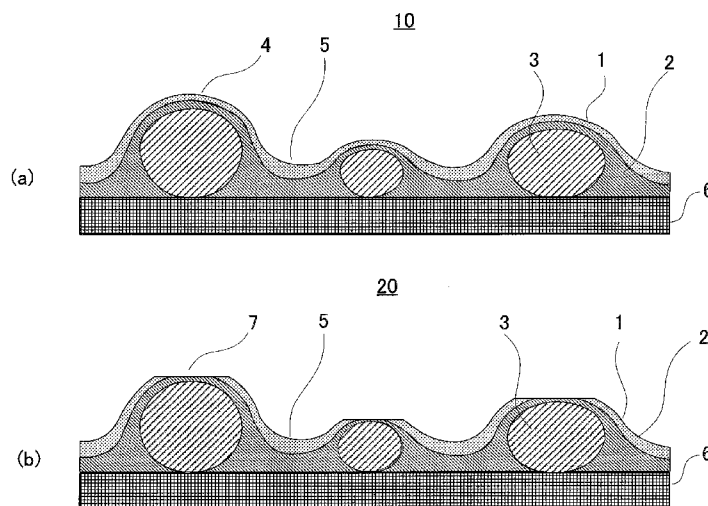
(10) 国際公開番号
WO 2016/148108 A2

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) B05D 7/00 (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) B05D 7/24 (2006.01)
B01J 23/50 (2006.01) B32B 9/00 (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01) C09D 1/00 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057999
- (22) 国際出願日: 2016年3月14日(14.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-050889 2015年3月13日(13.03.2015) JP
特願 2015-227994 2015年11月20日(20.11.2015) JP
特願 2016-032930 2016年2月24日(24.02.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社バイオミミック (BIOMIMIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西1-20-4 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 樋口 洋(HIGUCHI, Hiroshi); 〒2160033 神奈川県川崎市宮前区宮崎3-11-1 2 O Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人共生国際特許事務所(KYOSEI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1070052 東京都港区赤坂三丁目8番14号遠山ビルディング Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: PAINT COMPOSITE FILM COMPRISING ANATASE-TYPE TITANIUM OXIDE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: アナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜及びその製造方法



(57) Abstract: Provided is a paint composite film which comprises anatase-type titanium oxide, exhibits photocatalytic activity and generates active oxygen even in visible light and weak light rays, has a self-cleaning effect, and effectively blocks the invasive action of activated oxygen on interior surfaces. Also provided is a method for manufacturing the paint composite film comprising anatase-type titanium oxide. The present invention, in which a peroxotitanic acid solution serves as an A solution and an anatase-type titanium oxide dispersion solution obtained by heating the A solution to 70-200°C serves as a B solution, is characterized by providing: an exterior-use composite film having a photocatalyst layer and obtained by applying and drying the B solution, which has photocatalytic activity, on an undercoat layer formed by applying and drying the A solution, to which reinforcing particles have been added; and an interior-use composite film having antimicrobial activity even in dark places and obtained by applying and drying the B solution, to which a precious metal has been added, on an undercoat layer formed by applying and drying the A solution.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/148108 A2



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告なし；国際調査報告を受け取り次第公開される。（規則 48.2(g)）

可視光や弱い光線であっても、光触媒活性を有して活性酸素を生成し、自己洗浄作用を有すると共に、内装面に対する活性酸素の侵襲作用を効果的に遮蔽したナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜及びその製造方法を提供する。本発明は、ペルオキシチタン酸水溶液をA液とし、A液を70乃至200℃に加熱して製造したアナターゼ型酸化チタン分散液をB液とし、A液に強化粒子を加えて塗布乾固したアンダーコート層の上に光触媒活性を有するB液を塗布乾固した光触媒層を有する外装用複合膜、及びA液を塗布乾固したアンダーコート層の上にB液に貴金属を加えて塗布乾固した暗所でも抗菌活性を有する内装用複合膜を提供することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

アナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜及びその製造方法に係り、より詳しくは、光触媒活性及び抗菌活性に優れ、膜形成能が高く、塗装面との密着性が強く、且つ光化学反応によって生成する活性酸素による内壁面への侵襲が軽減された、アナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 酸化チタンは、アナターゼ型とルチル型の結晶型を有する。この中で、アナターゼ型酸化チタンは、強い光化学反応の触媒活性を有し、光の照射を受けてバンドギャップより大きいエネルギーを有する光を吸収して酸素を活性酸素に変換する光触媒機能を有し、生成した活性酸素は、強力な酸化作用を示して種々の物体を酸化分解し、自己清浄作用、強力な抗菌作用等を有することが知られている（例えば、特許文献 1、2 を参照）。

[0003] 例えば、光触媒膜による自己清浄作用は、光触媒が光エネルギーを吸収し吸収したエネルギーを酸素に移転して活性酸素を生成し、生成した活性酸素が外壁や窓ガラスの外側に付着した粘着性の有機汚性染物を酸化分解し、雨水が洗い流し易くなった汚染物を洗い流して建造物の外壁や窓ガラスを清浄に保つというメカニズムに基づくものであり、既に実用化されている。

[0004] また、ガラスの表面に形成されたアナターゼ型酸化チタン膜は、光を受けると活性酸素を発生させてガラスの表面に付着した汚染物を分解除去する。汚染物が除去されたガラスは、本来の親水性をとり戻すので（親水化作用）、表面に付着した水が水玉にならずに広がって曇りを生じない（防曇効果）。アナターゼ型酸化チタン被膜は、この作用を利用して自動車ミラーや交通標識の表面に塗布されている。

更に、光触媒皮膜から生成される活性酸素は、窒素酸化物（ NO_x ）や悪臭物質のような気体を酸化分解するので、アナターゼ型酸化チタン被膜が、高速道路の防音壁や家電製品などの空気清浄、脱臭作用等に用いられている。

[0005] 従来の、アナターゼ型酸化チタン被膜の形成方法は、酸化チタン粉体のスラリー、或は塩化チタンや硫酸チタンの水溶液を基体に塗布して焼成する塗布法、金属アルコキシドの加水分解で作製したゾルを基体に塗布して焼成するゾルゲル法、高真空中で酸化物のターゲットをスパッタリングし基体上に成膜するスパッタリング法、有機金属化合物やハロゲン化合物を揮発させ加熱炉の中で分解して基体上に膜を作製するCVD法、固体粒子を大気中で発生させたプラズマ中で溶融し基体表面に照射するプラズマ溶射等がある。

しかし塗布法は、アナターゼ型酸化チタン膜の形成には数百度以上の温度を必要とするために、基体は高温に耐えるものに限られるという問題点があるし、ゾルゲル法も、原料ゾル中に酸や有機物質を焼成除去するのに400℃以上の加熱が必要であるという問題点を有する。

[0006] 近年、アナターゼ型酸化チタンの製造方法として、チタン原料を、過酸化水素で処理して生成するペルオキシチタン酸水和物の水溶液を、約100℃に加熱することによって得られるアナターゼ型酸化チタン微粒の水中分散液を、塗布・乾燥するだけでアナターゼ型酸化チタン光触媒膜の形成が可能であることが開示された（例えば、特許文献3～7を参照）。

[0007] この製造方法で得られるアナターゼ型酸化チタン光触媒膜は、基材に塗布して乾燥するだけで皮膜を形成することができ、また可視光によっても光触媒活性を示すことができるという特徴を有する一方、従来の高温で焼き付けた光触媒よりも膜強度及び密着性がやや劣るという問題点を有する。

[0008] また、光触媒から放出される活性酸素は、基体も侵襲してしまうという問題点がある。即ち、ガラス、金属、及びコンクリートのように、活性酸素に侵襲されない基体の上には光触媒膜を形成することができるが、例えばペイント塗装面のよう、活性酸素に侵襲される基体の上に光触媒を塗布すると

、汚染物と共に基体が侵襲され、基体の劣化が促進されてしまう。このために、活性酸素に分解される基体の表面にアナターゼ型酸化チタン膜を形成するためには、活性酸素を遮断するアンダーコートが必要である。

[0009] 一方、アナターゼ型酸化チタンの中間体であるペルオキシチタン酸水和物を塗布、乾燥して得られる非結晶性酸化チタン膜は、光触媒作用は有しないものの、膜強度が優れると共に、アナターゼ型酸化チタン膜を含む多くの基材に対して密着性及が優れているという特徴を有する。

[0010] 更に光触媒は、光のない、若しくは光の弱い場所では、十分な活性を発揮することができないが、抗菌活性に関しては、特に暗所には菌が繁殖しやすいという問題がある。

また、建造物の外壁の塗膜は、非常に厳しい環境条件の下で数年～十数年の長期に亘る耐久性を要求されるので、非結晶性酸化チタンのアンダーコート層を設けることはある程度は有効ではあっても、それだけでは充分ではない場合がある。従って、アナターゼ型酸化チタンの触媒活性を保持しながら、膜の強度及び密着性を、更に強化する方法の開発が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：特開平7－155598号公報
特許文献2：特開平9－225319号公報
特許文献3：特許第2875993号公報
特許文献4：特許第3490012号公報
特許文献5：特許第3490013号公報
特許文献6：特許第2938376号公報
特許文献7：特許第3122658号公報
特許文献8：特許第4452689号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、上記のような問題点を解決するためになされたものであって、基材に対する活性酸素の侵襲を効果的に遮蔽し成膜性及び密着性が良く、触媒効率が高く、製造方法が容易であって安価なアナターゼ型酸化チタンを含有する内装用複合膜及びその製造方法を提供することを課題とする。

本発明の第一の実施形態は、可視光や弱い光線であっても、光触媒活性を有して活性酸素を生成し、自己洗浄作用を有すると共に、暗所においても強い抗菌活性を有するナターゼ型酸化チタンを含有する内装用複合膜を提供することを課題とする。

[0013] また、本発明の第二実施形態は、建築物の外装が曝される過酷な環境条件にも耐え得る、の強い密着性と塗膜強度を有し、光触媒作用による強力な自己洗浄作用を有すると共に、基材に対する活性酸素の侵襲を効果的に遮蔽したアナターゼ型酸化チタンを含有する外装用複合膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] かかる課題を解決するためのアナターゼ型酸化チタンを含有する内装用複合膜は、ペルオキシチタン酸水溶液をA液とし、A液を70乃至200℃に加熱して製造したアナターゼ型酸化チタン分散液に、貴金属の塩又はナノコロイドを加えた液をB液とし、建築物の内装面に、前記A液を塗布し乾燥させた上に、前記B液を塗布し乾燥させて形成したことを特徴とする。

[0015] 前記A液のペルオキシチタン酸の含有率は、ペルオキシチタン酸の重量を酸化チタンの重量に換算し、A液の重量を100重量部とした場合に、0.1乃至10重量部の範囲内であることができる。

前記B液のアナターゼ型酸化チタン含有率は、B液の重量を100重量部とした場合に、0.1乃至10重量部の範囲内であることができる。

[0016] 前記A液の含有するペルオキシチタン酸の重量を酸化チタンの重量に換算した重量と、前記B液の含有する酸化チタンの重量と、の比が、10：1乃至1：10の範囲内であることが好ましい。

前記貴金属の塩又はナノコロイドが、銅、銀、金、及び白金の塩又はナノコロイドからなる群のうちの1以上であることが好ましい。

[0017] 前記B液の前記貴金属の塩又はナノコロイドの含有率は、貴金属の塩又はナノコロイドの重量を金属の重量に換算し、B液の重量を100重量部とした場合に、 1×10^{-4} 乃至 1×10^{-9} 重量部の範囲内であることを特徴とする。

前記A液の塗装面に対する塗布量が1乃至100g/m²であり、前記B液の塗布量が1乃至100g/m²であることが好ましい。

前記塗装面が、建造物内部の壁、天井、床、仕切部材、家具、及び照明器具を含む内装面であることが好ましい。

[0018] また本発明のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜は、建築物の内装面に形成された非結晶性の酸化チタンから成るアンダーコート層と、該アンダーコート層上に形成された貴金属の塩又はナノコロイド、及びアナターゼ型酸化チタンから成る光触媒層と、を有し、前記貴金属の塩又はナノコロイドの含有量は、貴金属の塩又はナノコロイドの重量を金属の重量に換算し、前記アナターゼ型酸化チタンの重量を100重量部とした場合に、 1×10^{-1} 乃至 1×10^{-8} 重量部の範囲内であることを特徴とする。

[0019] 更に本発明のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜は、建築物の内装面に形成したペルオキシ基を含む非晶質固体層と、前記非晶質固体層の上に形成した貴金属の塩又はナノコロイドを含むアナターゼ型酸化チタン層と、を有し、前記貴金属の塩又はナノコロイドの含有量は、貴金属の塩又はナノコロイドの重量を金属の重量に換算し、前記アナターゼ型酸化チタンの重量を100重量部とした場合に、 1×10^{-1} 乃至 1×10^{-8} 重量部の範囲内であることを特徴とする。

[0020] 更に、本発明のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜は、非結晶性酸化チタン及び平均粒径が5乃至500μmでありモース硬度が5以上である強化粒子を含むアンダーコート層と、前記アンダーコート層の上に形成されたアナターゼ型酸化チタンを含む光触媒層と、を有し、前記非結晶性酸化チタンの質量を100質量部としたときに、前記強化粒子の質量が、1乃至100質量部であることを特徴とする。

[0021] 前記強化粒子が、長石、珪石、シリカゲル、アルミナ、又はチタニアの粒子中の1以上であることが好ましい。

前記アンダーコート層の前記非結晶性酸化チタンの塗布量は、0.1乃至100 g/m²であることができる。

前記光触媒層のアナターゼ型酸化チタンの塗布量は、0.1乃至50 g/m²であることが好ましい。

[0022] 前記光触媒層が、更に前記非結晶性酸化チタンを含むことができる。

前記光触媒層の塗布量は、アナターゼ型酸化チタンの塗布量と、非結晶性酸化チタンの塗布量と、を合計した塗布量が、0.1乃至50 g/m²であり、アナターゼ型酸化チタンの質量と、非結晶性酸化チタンの質量と、の比率が、1:0乃至1:2の範囲（但し0は除く）であることを特徴とする。

[0023] 更にまた、本発明のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法は、ペルオキシチタン酸水溶液をA液とし、前記A液を70乃至200℃に加熱して製造したアナターゼ型酸化チタン分散液に、貴金属の塩又はナノコロイドを加えた液をB液とし、建築物の内装面に、前記A液を塗布し乾燥させた上に、前記B液を塗布し乾燥させて形成することを特徴とする。

[0024] 前記A液のペルオキシチタン酸の含有率は、ペルオキシチタン酸の重量を酸化チタンの重量に換算し、A液の重量を100重量部とした場合に、0.1乃至10重量部の範囲内であることができる。

前記B液のアナターゼ型酸化チタン含有率は、B液の重量を100重量部とした場合に、0.1乃至10重量部の範囲内であることができる。

[0025] 前記A液の含有するペルオキシチタン酸の重量を酸化チタンの重量に換算した重量と、前記B液の含有する酸化チタンの重量と、の比が、10:1乃至1:10の範囲内であることを特徴とする。

前記貴金属の塩又はナノコロイドが、銅、銀、金、及び白金の塩又はナノコロイドからなる群のうちの1以上であることが好ましい。

[0026] 前記B液の前記貴金属の塩又はナノコロイドの含有率は、貴金属の塩又はナノコロイドの重量を金属の重量に換算し、B液の重量を100重量部とし

た場合に、 1×10^{-4} 乃至 1×10^{-9} 重量部の範囲内であることを特徴とする。

前記A液の塗装面に対する塗布量が1乃至 100 g/m^2 であり、前記Bの塗布量が1乃至 100 g/m^2 であることが好ましい。

前記塗装面が、建造物内部の壁、天井、床、仕切部材、家具、及び照明器具を含むことを特徴とする。

[0027] 更にまた、本発明のナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法は、チタン原料からペルオキシチタン酸水溶液を製造するペルオキシチタン酸水溶液製造工程と、前記ペルオキシチタン酸水溶液に含まれるペルオキシチタン酸の質量を酸化チタンの質量に換算して100質量部とし、前記ペルオキシチタン酸水溶液に平均粒径が5乃至 $500 \mu\text{m}$ でありモース硬度が5以上である強化粒子を1乃至100質量部加えてアンダーコート液を製造するアンダーコート液製造工程と、前記アンダーコート液を基体表面に塗布し乾燥して非結晶性酸化チタンと前記強化粒子を含むアンダーコート層を形成するアンダーコート層形成工程と、前記ペルオキシチタン酸水溶液を加熱してアナターゼ型酸化チタン分散液を含む光触媒液を製造する光触媒液製造工程と、前記光触媒液を、前記アンダーコート層の上に塗布し乾燥して光触媒層を形成する光触媒層形成工程と、を有することを特徴とする

[0028] 前記強化粒子が、長石、珪石、シリカゲル、アルミナ、又はチタニアの粒子の中の1以上であることが好ましい。

前記ペルオキシチタン酸水溶液に含まれるペルオキシチタン酸の含有量は、ペルオキシチタン酸の質量を酸化チタンの質量に換算し、前記ペルオキシチタン酸水溶液の質量を100質量部とした場合に、0.1乃至20質量部であることができる。

[0029] 前記アンダーコート液の塗布量は、ペルオキシチタン酸の質量を酸化チタンの質量に換算して、0.1乃至 500 g/m^2 になるように前記アンダーコート液を基材に塗布することが好ましい。

前記光触媒液に含まれるアナターゼ型酸化チタンの含有量は、前記光触媒液

の質量を100質量部とした場合に、0.1乃至20質量部であることを特徴とする。

[0030] 前記光触媒液の塗布量は、酸化チタンの質量が0.1乃至250 g/m²になるように前記光触媒液を前記アンダーコート層に塗布することが好ましい。

前記光触媒液が、更に前記ペルオキシチタン酸水溶液を含むことを特徴とする。

[0031] 前記光触媒液の質量を100質量部とし、前記光触媒溶液に含まれるペルオキシチタン酸の質量を酸化チタンの質量に換算した場合に、アナターゼ型酸化チタンの質量と、ペルオキシチタン酸の質量との合計が0.1乃至20質量部であり、アナターゼ型酸化チタンの質量とペルオキシチタン酸の質量の比率が、1:0乃至1:2の範囲であることを特徴とする。

発明の効果

[0032] 本発明のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜は、チタン原料と過酸化水素水とからA液（ペルオキシチタン酸水溶液）を製造し、A液を70乃至200℃で加熱して製造したアナターゼ型酸化チタン分散液に貴金属を加えてB液とし、内装面にA液を塗布し乾燥させた上に、B液を塗布し乾燥させて容易かつ安価に製造することができ、A液の加熱温度も、ゾル・ゲル法や酸化チタン塗布法よりはるかに低温で製造することができた。

[0033] また本発明の光触媒複合膜は、アンダーコート液も光触媒液も基材が水であって、水の沸点以下で製造し、アンダーコート液も及び光触媒液を順次に塗布乾燥すれば成膜できるので、製造が容易であるという特徴を有する。

[0034] 更に本発明の、A液を塗布後乾燥することによって形成された非結晶性の酸化チタン層は、種々の基体と膜形成性及び接着性の良い高密度の膜を形成すると共に、アナターゼ型酸化チタン分散液（B液）から形成されたアナターゼ型酸化チタン層とも良好な接着性を有し、アナターゼ型酸化チタン層の接着性の不足を補うと共に、光触媒反応で生成された活性酸素に対する良好なアンダーコート層の作用を示した。

[0035] 更にまた本発明の光触媒複合膜は、強力な光触媒作用を有し、室内光によっても光触媒作用を有する。また、光の照射を受けて光化学活性触媒機能を示し、活性酸素を生成して自己浄化作用、抗菌、抗カビ、抗ウイルス活性を有すると共に、消臭作用、及びホルムアルデヒド分解作用を示す

[0036] また本発明の第一の実施形態によれば、B液に貴金属を加えて塗布し乾燥して形成したアナターゼ型酸化チタン層は、可視光や弱い光線であっても、光の照射を受けて光化学活性触媒機能を示し、活性酸素を生成して強い自己浄化作用及び強い抗菌、抗カビ、抗ウイルス活性を有すると共に、消臭作用、及びホルムアルデヒド分解作用を示し、含まれた貴金属が、暗所においても強い抗菌、抗カビ、抗ウイルス活性を示し、暗所では活性を示さない光触媒の弱点を補い、内装用の塗装用複合膜としての優れた特徴を示した。

[0037] また本発明の第二実施形態によれば、膜強度及び接着性の優れた非結晶性酸化チタンのアンダーコート層に、平均粒径が $5 \sim 500 \mu\text{m}$ でありモース硬度が5以上である強化粒子を配合し、強化粒子の間に凹部を形成し、光触媒層を保護したことによって、光触媒層の強度及び耐摩耗性が向上し、外装用の塗装用複合膜としての優れた特徴を示した。また、光触媒層に非結晶性酸化チタンを加えることによって、更に光触媒層の強度及び耐摩耗性が向上した。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明の光触媒複合膜の模式断面図であって、(a)は、光触媒複合膜の塗布直後の図であり、(b)は光触媒複合膜の凸部の一部が摩耗し剥離した状態を示す図である。

[図2]図1 (b)の状態を示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0039] 以下に、本発明の実施形態に係るアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜およびその製造方法を詳しく説明する。

[塗装用複合膜]

本発明のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜は、ペルオキシ

チタン酸水溶液をA液とし、A液を70乃至200℃で加熱して製造したアナターゼ型酸化チタン分散液をB液とし、A液を基材に塗布し乾燥させて成膜性及び接着性の良いアンダーコート層を形成させて基材と光触媒層を接着させると共に活性酸素から基材を保護する段階と、アンダーコート層の上にB液を塗布し乾燥させて、アナターゼ型酸化チタン含有する光触媒層を有する。

[0040] (ペルオキシチタン酸水溶液の製造)

本発明で、A液として用いるペルオキシチタン酸水溶液は、本発明の実施に支障のないものであれば、何れの方法によって製造したものでも使用することができる。

特許文献5に記載されているように、チタン原料含有水溶液に、反応当量より過剰の水酸化水素水を加え、次いでアンモニア水を加えて中和し、得られた黄色溶液を放置してペルオキシチタン酸塩を沈殿させ、沈殿をろ取・洗浄し、水に懸濁させて過酸化水素水を加えると、黄色透明なペルオキシチタン酸水溶液（A液）が得られる。塗布され、乾燥されたA液は、ペルオキシ基を有する非晶質の固体を形成する。

[0041] また、特許文献6に記載されているように、チタン原料含有水溶液にアルカリ成分を加えて生成させた水酸化チタンゲルを用いることができる。ここで、沈殿形成に用いた物質が検出されなくなるまで十分に水洗することが好ましい。沈殿形成に用いた物質が残存していると、製造したペルオキシチタン酸水溶液（A液）及び時段階のアナターゼ型酸化チタン分散液の凝集が起こり、生成したアナターゼ型酸化チタン分散液の酸化チタン粒子の大きさが大きくなって、塗布剤が不安定になり、密着性あるいは密度が劣る場合がある。

得られた水酸化チタンゲルに、過酸化水素水を加えて一夜反応させると、黄色粘調液体のペルオキシチタン酸水溶液（A液）が得られる。

このほか、種々のペルオキシチタン酸水溶液（A液）の製造方法が特許文献7に記載されている。

[0042] ペルオキシチタン酸水溶液（A液）の濃度は、A液の重量を100重量部とした場合に、ペルオキシチタン酸を酸化チタンに換算した重量が0.1乃至10重量部であることが好ましい。ペルオキシチタン酸の酸化チタン重量に換算した含有量が0.1重量部以下では、十分な厚さのアンダーコート層を形成することができないことがあり、10重量部以上では、ペルオキシチタン酸水溶液の粘度が増加して取り扱いが困難になる場合がある。

[0043] ペルオキシチタン酸水溶液（A液）を塗布後乾固すると、ペルオキシチタン酸層が得られる。しかし、ペルオキシチタン酸（過酸化チタン酸）は、化学大辞典2（共立出版株式会社、昭和38年発行）によれば、「分子式が $\text{TiO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であって、加熱すると酸素と水を放出して酸化チタンに変化する」ものである。実際に、ペルオキシチタン酸は不安定な化合物であって、常温においても経時的に酸素と水を放出して、非結晶性酸化チタンに変化する。本願発明に係る内装用複合膜も、実際の使用形態においては、ペルオキシチタン酸層ではなく、非結晶性の酸化チタン層である。

[0044] （アナターゼ型酸化チタン分散液の製造）

ペルオキシチタン酸水溶液（A液）を70℃乃至200℃において、1時間乃至40時間、好ましくは80乃至120℃で3乃至30時間、最も好ましい実例として90℃乃至100℃未満で5乃至20時間の加熱処理をしてアナターゼ型酸化チタン分散液を製造することが好ましい。加熱温度が70℃以下では、反応に時間がかかりすぎて好ましくなく、200℃以上に加熱しても、反応が速くなりすぎて制御が困難になると共に、装置が大掛かりになるだけでそれに見合う効果がない。

特許文献5、6に記載されているように、ペルオキシチタン酸水溶液を加熱処理した液を塗布し固化させて形成された膜のX線解析スペクトルは、アナターゼ型酸化チタンに基づくピークを有する。

[0045] [第1実施形態]

本発明の第1実施形態は、貴金属とアナターゼ型酸化チタンとを含有する内装用複合膜に関する。ここで、内装とは、建築物の内面に設けられた装備

・部材であれば特に制限されないが、例えば壁、天井、床、扉、間仕切り、家具、照明器具、調理台、浴室、及び便所等を含むことができる。

[0046] 建築物の内装は、一般的に、外装のように厳しい外気条件には曝されることはなく、塗膜の強度はそれほど要求されないものの、より美麗さを要求され、また活性酸素の侵襲を受けやすい材料が多く用いられるので、その対策が必要である。更に、建築物の内部は、紫外線は実質的に入射せず、受ける可視光の量も外装より少ないので、従来の光触媒よりより高い活性を有するアナターゼ型酸化チタン複合膜が要求される。内装で処理すべき汚染物としては、通常の汚染物のほかに、悪臭、ホルムアルデヒド、煙草の煙などがあり、また抗菌活性、特に暗所での強い抗菌活性が要求される。

[0047] このため、本発明のアナターゼ型酸化チタンを含有する内装用複合膜は、ペルオキシチタン酸水溶液をA液とし、A液を70乃至200℃で加熱して製造したアナターゼ型酸化チタン分散液に貴金属を加えてB液とし、内装面の基材にA液を塗布し乾燥させて成膜性及び接着性の良いアンダーコート層を形成させて基材と光触媒層を接着させると共に活性酸素から基材を保護し、その上にB液を塗布し乾燥させて、アナターゼ型酸化チタン及び貴金属を含有し光触媒作用及び殺菌作用を有する内装用複合膜を形成した。

[0048] 本発明の第1実施形態は、アナターゼ型酸化チタン分散液に貴金属の塩又はナノコロイドを添加してB液とすることを特徴とする。使用する貴金属は、銅、銀、金、及び白金から選ばれる群のうちの1以上を含むことが好ましく、より好ましい例として、銀塩及び白金塩を挙げることができる。これらの貴金属は、強力な抗菌、抗カビ、及び抗ウィルス活性を示す。

[0049] (ペルオキシチタン酸水溶液の製造)

本発明で、A液として用いるペルオキシチタン酸水溶液は、本発明の実施に支障のないものであれば、何れの方法によって製造したものでも使用することができる。

特許文献5に記載されているように、チタン原料含有水溶液に、反応当量より過剰の水酸化水素水を加え、次いでアンモニア水を加えて中和し、得ら

れた黄色溶液を放置してペルオキシチタン酸塩を沈殿させ、沈殿をろ取・洗浄し、水に懸濁させて過酸化水素水を加えると、黄色透明なペルオキシチタン酸水溶液（A液）が得られる。塗布され、乾燥されたA液は、ペルオキシ基を有する非晶質の固体を形成する。

[0050] また、特許文献6に記載されているように、チタン原料含有水溶液にアルカリ成分を加えて生成させた水酸化チタンゲルを、沈殿形成に用いた物質が検出されなくなるまで十分に水洗して用いることができる。沈殿形成に用いた物質が残存していると、製造したペルオキシチタン酸水溶液（A液）及び時段階のアナターゼ型酸化チタン分散液の凝集が起こり、生成したアナターゼ型酸化チタン分散液の酸化チタン粒子の大きさが大きくなって、塗布剤が不安定になり、密着性あるいは密度が劣る場合があった。得られた水酸化チタンゲルに、過酸化水素水を加えて一夜反応させると、黄色粘調液体のペルオキシチタン酸水溶液（A液）が得られる。

このほか、種々のペルオキシチタン酸水溶液（A液）の製造方法が特許文献7に記載されている。

[0051] ペルオキシチタン酸水溶液（A液）の濃度は、A液の重量を100重量部とした場合に、ペルオキシチタン酸を酸化チタンに換算した重量が0.1乃至10重量部であることが好ましい。ペルオキシチタン酸の酸化チタン重量に換算した含有量が0.1重量部以下では十分な厚さのアンダーコート膜を形成することができないことがあり、10重量部以上では、ペルオキシチタン酸水溶液の粘度が増加して取り扱いが困難になる場合がある。

[0052] （アナターゼ型酸化チタン分散液の製造）

ペルオキシチタン酸水溶液（A液）を70℃乃至200℃において、40時間乃至2時間、好ましくは80乃至120℃で3乃至30時間、最も好ましい実例として90℃乃至100℃未満で5乃至20時間の加熱処理をしてアナターゼ型酸化チタン分散液を製造することができる。加熱温度が70℃以下では、反応に時間がかかりすぎて好ましくなく。200℃以上に加熱しても、反応が速くなりすぎて制御が困難になると共に、装置が大掛かりにな

るだけでそれに見合う効果がない。

特許文献 5、6 に記載されているように、ペルオキシチタン酸水溶液を加熱処理した液を塗布し固化させて形成された膜の X 線解析スペクトルは、アナターゼ型酸化チタンに基づくピークを有する。

[0053] (貴金属の塩又はナノコロイドの添加)

本発明は、アナターゼ型酸化チタン分散液に貴金属の塩又はナノコロイドを添加して B 液とすることを特徴とする。使用する貴金属は、銅、銀、金、及び白金から選ばれる群のうちの 1 以上を含むことが好ましく、より好ましい例として、銀塩及び白金塩を挙げることができる。これらの貴金属は、強力な抗菌、抗カビ、及び抗ウィルス活性を示す。

[0054] 貴金属を陽イオンとする貴金属塩の陰イオンは、強酸の塩として塩酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、硫酸塩、リン酸塩、テトラフロロホウ酸塩、及びヘキサフロロリン酸塩を例示することができ、また、弱酸の塩として酢酸塩、ギ酸塩、炭酸塩を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、白金塩としては、ヘキサクロロ白金酸及びテトラクロロ白金酸及びそれらの塩類を含むことができる。

貴金属ナノコロイドは、本発明の目的に可能物であれば、公知のものを使用することができる。

[0055] B 液中のアナターゼ型酸化チタンの濃度は、B 液の重量を 100 重量部とした場合に、酸化チタンの重量が 0.1 乃至 10 重量部であることが好ましい。酸化チタンの重量が 0.1 重量部以下では、十分な厚さの光触媒膜を形成することができにくくなり、10 重量部以上では、アナターゼ型酸化チタンの粘度が増加して取り扱いが困難になる場合がある。

[0056] B 液中の貴金属の塩又はナノコロイドの濃度は、貴金属の塩又はナノコロイドの重量を金属の重量に換算し、B 液の重量を 100 重量部とした場合に、 1×10^{-4} 乃至 1×10^{-9} 重量部の範囲内であることが好ましい。貴金属の量が 1×10^{-9} 重量部以下の濃度では、十分な抗菌活性を示すことができない可能性があり、また 1×10^{-4} 以上加えても、加えた量に比べて効果が

増強されない。

ここで、貴金属の塩又はナノコロイドの含有量は、貴金属の塩又はナノコロイドの重量を金属の重量に換算し、前記アナターゼ型酸化チタンの重量を100重量部とした場合に、 1×10^{-1} 乃至 1×10^{-8} 重量部の範囲内である。

[0057] (ペルオキシチタン酸水溶液 (A液) を塗布し乾燥する工程)

ペルオキシチタン酸水溶液 (A液) を塗布し乾燥する工程の塗布方法は、本発明の目的にかなうものであれば、何れの方法でもよい。塗布量は、特に制限されないが、1.0乃至100 ml/m²であることができる。1.0 ml/m²以下では、ペルオキシチタン酸膜の厚さが不十分になることがあり、100 ml/m²以上厚く塗布しても効果が増加しないので不利である。塗布は1回で行うことも、複数回に分けて行うこともできる。また、乾燥温度が70℃以上ではペルオキシチタン酸がアナターゼ型結晶に変化してしまうので、例えば40℃以下で行うことが好ましい。

[0058] B液を塗布し乾燥する工程の塗布方法は、本発明の目的にかなうものであれば、何れの方法でもよい。塗布量は、特に制限されないが、1.0乃至100 ml/m²であることができる。1.0 ml/m²以下では、内壁としてアナターゼ型酸化チタン膜の厚さが不十分なことがあり、100 ml/m²以上厚く塗布しても効果が増加しないので不利である。塗布は1回で行うことも、複数回に分けて行うこともできる。乾燥は60℃以下で行うことが好ましい。

[0059] A液とB液の比は、A液が含有するペルオキシチタン酸の重量を酸化チタンの重量に換算したチタン酸重量と、前記B液が含有するチタン酸重量と、の比が、10:1乃至1:10の範囲内であることが好ましく、4:1乃至1:4の範囲内であることがより好ましい。B液がA液の1/10以下では、アナターゼ型酸化チタン膜は光活性触媒として十分な活性を示すことができないことがあり、又A液がB液の1/10以下では、ペルオキシチタン酸膜はアナターゼ型酸化チタン膜が生成する活性酸素に対して十分なコーティ

ング作用を示すことができないことがあり、複合膜としての特徴を示すことができないことがある。

[0060] [第2実施形態]

発明者は、試作品の耐久性試験過程において、試験開発途上の強度及び密着性が不十分な光触媒装の試作品であっても、粗面を有する基材上に塗布された光触媒層は、平滑な面に塗布された光触媒層より有意に優れた耐摩耗性を有することを見出し、これにヒントを得て、粗面を有するアンダーコート層を有する光触媒複合膜を試作したところ、予想以上に耐摩耗性が増加するという効果を有することを見出した。

[0061] 図1は、本発明の光触媒複合膜の模式断面図であって、(a)は光触媒複合膜の塗布直後の図であり、(b)は光触媒複合膜の凸部の一部が摩耗し剥離した状態を示す図であり、図2は、図1(b)の状態を示す平面図である。

図1(a)に示すように、本発明の光触媒複合膜10は、基材6の上に強化粒子3を含むアンダーコート層2を塗布乾燥した後、光触媒層1を塗布乾燥して形成される。

[0062] 光触媒複合膜10は、薄膜であって、その摩耗が進行すると、図1(b)に示すように凸部4の頂部の光触媒層1の一部が摩耗し、アンダーコート層2が露出して露出部7が形成された光触媒複合膜20になる。しかし、図2に示すように、光触媒複合膜20の露出部7の面積の割合は小さいものであり、且つ活性酸素は拡散・移動するので、露出部7の汚染物も分解され得ると推定される。

[0063] 出願人は、図1(b)に示す状態になると、固い粒子及び非結晶性酸化チタンから形成される凸部4が、凹部5のアナターゼ型酸化チタンを保護するので、それ以上の光触媒複合膜20の摩耗の進行が遅延されるものと推定し、アンダーコート層2に強化粒子3を配合して、アンダーコート層2に粗面を形成することに想到して本発明を完成した。

通常、粗面を有するアンダーコート層を形成するためには、新たに1工程

増加させる必要があるが、本発明の場合は、既にアンダーコート層2を有し、強化粒子3を添加するだけで良いので、工程数の増加を必要としないという利点がある。

[0064] 以下に、第二実施形態に係る光触媒複合膜およびその製造方法を説明する。

本発明の光触媒複合膜10は、非結晶性酸化チタン及び強化粒子3を含むアンダーコート層2と、アンダーコート層2の上に塗布されたアナターゼ型酸化チタンを含む光触媒層1と、を有する。

[0065] 本発明で使用する強化粒子3は、平均粒子径（JIS Z 8901：2006 3.1）が5～500 μ mであり、モース硬度が5以上で、アンダーコート層2に粗面を形成できるものであれば、何れの粒子でも使用することができる。好ましく使用することができる強化粒子の実例として、長石、珪石を含む天然鉱物、シリカゲル、アルミナ、又はチタニアを含む無機粉末の中の1以上であることを例示できるが、本発明の強化粒子はこれに限定されるものではない。

強化粒子の形状は、アンダーコート層2に粗面を形成できる形状のものであれば特に限定されず、何れの形状の粒子でも用いることができる。

[0066] 強化粒子3の大きさは、平均粒子径が5～500 μ mの範囲であることが好ましく、10～300 μ mであることがより好ましく、15～200 μ mであることが最も好ましい。平均粒子径が5 μ m未満の粒子は、形成される凸部4の大きさが小さすぎて光触媒層1を十分に保護することができず、平均粒子径が500 μ mを超える粒子は、アンダーコート層2によって基材6に固着するのが困難になって、強化粒子3が剥離してしまうことがある。

強化粒子3の含有量は、アンダーコート層2を形成する非結晶性酸化チタンの質量を100質量部としたとき、強化粒子3の質量が1～100質量部であることが好ましく、2～50質量部であることがより好ましく、5～20質量部であることが最も好ましい。

強化粒子3の質量が1質量部未満では、十分な凸部4を形成することがで

きず、100質量部を超えると、保護される凹部の面積が小さくなって好ましくない。

[0067] 本発明の光触媒複合膜は、粗面に形成された薄膜であるので、塗膜の膜厚及び塗布量を実測定するのは困難である。従って、本発明の実施例では、塗布量は、単位面積の基材に塗布した酸化チタン (SiO_2 、モル質量80として計算)の質量、又は酸化チタンの質量に換算したペルオキシチタン酸の質量(以下「換算 SiO_2 質量」と記す)に基づき計算するものとする。

[0068] 本発明のアンダーコート層2に塗布する換算 SiO_2 質量は、0.1~100 g/m²であることが好ましく、0.2~50 g/m²であることがより好ましく、0.5~20 g/m²であることが最も好ましい。

アンダーコート層2の前記換算 SiO_2 質量が、0.1 g/m²未満では、十分な密着性及び／又は活性酸素の遮蔽機能を発揮することができず、100 g/m²を超えて厚くしても、それ以上の密着性及び／又は活性酸素の遮蔽機能の増加は認められないので経済的に好ましくない。

[0069] 本発明の光触媒層1の塗布量は、酸化チタンとして、0.1~50 g/m²であることが好ましく、0.2~20 g/m²であることがより好ましく、1~10 g/m²であることが最も好ましい。光触媒層1の塗布量が0.1 g/m²未満である場合は十分な光触媒活性を示すことができないことがあり、また容易に摩耗してしまうことがある。光触媒層1の塗布量が50 g/m²を超えて塗布しても、光触媒活性及び強度の増加は少ないので経済的に好ましくない。

[0070] また本発明は、光触媒層1に更に非結晶性酸化チタンを配合し、光触媒複合膜10の強度を増加させることができる。

更に他の実施例における光触媒層1の塗布量は、非結晶性酸化チタンの質量とアナターゼ型酸化チタンの質量と合計した場合(以下、「換算合計 SiO_2 質量」と記す)に、0.1~50 g/m²であることが好ましく、0.2~20 g/m²であることがより好ましく、1~10 g/m²であることが最も好ましい。「換算合計 SiO_2 質量」が、0.1 g/m²未満である場合は

充分な光触媒活性を示すことができず、又容易に摩耗してしまうことがあり、 50 g/m^2 を超えても光触媒活性及び強度の増加が少ないので、経済的に好ましくない。

また、光触媒液が含有するアナターゼ型酸化チタンの質量と、非結晶性酸化チタンとの質量比は、 $1:0\sim 1:2$ の範囲（但し0は除く）であることが好ましく、 $4:1\sim 2:3$ であることがより好ましく、 $3:2\sim 1:1$ であることが最も好ましい。アナターゼ型酸化チタンに対する非結晶性酸化チタンとの質量比が $1:2$ を超えると、光触媒複合膜の光触媒活性が低下して好ましくない。

[0071] 本発明品を、光沢を有する外壁面に塗布した場合は、本発明品は可視光線を実質的に吸収しないので、アンダーコート層に含まれる強化粒子3の平均粒子径が小さい場合には、外壁面に塗布された基材の光沢を損なうことが少ない。しかし、強化粒子3の平均粒子径が大きくなるにつれて、乱反射による艶消し効果を有するようになる。

[0072] （製造方法）

以下に、本発明の2実施形態に係る光触媒複合膜の製造方法について説明する。

本発明の第一実施形態の光触媒複合膜10は、チタン原料からペルオキシチタン酸水溶液を製造するペルオキシチタン酸水溶液製造工程と、ペルオキシチタン酸水溶液及び強化粒子3を含むアンダーコート液を製造するアンダーコート液製造工程と、基体6の表面にアンダーコート液を塗布し乾燥させてアンダーコート層2を形成する、アンダーコート層形成工程と、ペルオキシチタン酸水溶液を加熱してアナターゼ型酸化チタン分散液を含む光触媒液を製造する光触媒液製造工程と、光触媒液をアンダーコート層2の上に塗布し乾燥させて光触媒層1を形成する光触媒層形成工程と、を有することができる。

なお、光触媒複合膜を非常に苛酷な環境で使用する場合には、アナターゼ型酸化チタン分散液に、ペルオキシチタン酸水溶液を添加して光触媒層1を

更に強化することができる。

[0073] 〈ペルオキシチタン酸水溶液製造工程〉

第一実施例と同じである。

[0074] 〈アンダーコート液製造工程〉

ペルオキシチタン酸水溶液に平均粒径が $5 \sim 500 \mu\text{m}$ でありモース硬度が5以上である強化粒子3を添加してアンダーコート液を製造する。

アンダーコート液に含まれる強化粒子3の量は、ペルオキシチタン酸水溶液の質量を100質量部とした場合に、0.01～20質量部であることが好ましく、0.02～10質量部であることがより好ましい。

強化粒子3の含有量が0.01質量部未満である場合は、アンダーコート層2に十分な粗さを有する面を形成することができず、20質量部を超過する場合は、アンダーコート液の流動性が低下して塗布するのが困難になるか、又は／及び強化粒子3の含有量が相対的に多くなりすぎてアンダーコート層2の強度が低下する場合がある。

[0075] 〈アンダーコート層形成工程〉

アンダーコート液を所定量塗布してアンダーコート層を形成する。アンダーコート層は、当初は、ペルオキシチタン酸の層が形成されるが、経時的に酸素と水を放出して非結晶性酸化チタンの層に変化する。

アンダーコート液を塗布する方法は、本発明の目的にかなうものであれば、何れの方法でもよく、一回に塗布しても、複数回に分けて重ね塗りしてもよい。また、乾燥温度は、 70°C 以上ではペルオキシチタン酸が徐々にアナターゼ型結晶に変化してしまい強度及び密着性が低下することがあるので、 40°C 以下で行うことが好ましい。

[0076] アンダーコート液の塗布量は、アンダーコート液が含有するペルオキシチタン酸の「換算 SiO_2 質量」が、 $0.1 \sim 500 \text{ g/m}^2$ になるように塗布することが好ましい。「換算 SiO_2 質量」が、 0.1 g/m^2 未満では、十分な厚さのアンダーコート層2を形成することができず、光触媒層1との接着力を十分に強化できないと共に、光触媒によって生成された基材6から活

性酸素を十分に遮断することができないことがある。また、「換算 SiO_2 質量」が、 500 g/m^2 を超過する量を塗布しても、塗布するのに要する費用及び労力が増大するのに比して効果の増加は少ないので好ましくない。

[0077] 〈光触媒液製造工程〉

ペルオキシチタン酸水溶液を $70^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ において、 $0.2\sim 40$ 時間、好ましくは $80\sim 120^\circ\text{C}$ で $1\sim 30$ 時間、最も好ましい実例として $90^\circ\text{C}\sim 100^\circ\text{C}$ 未満で $1\sim 20$ 時間の加熱処理をしてアナターゼ型酸化チタン分散液を含む光触媒液を製造することができる。加熱温度が 70°C 未満では、反応に時間がかかりすぎて好ましくなく。 200°C を超して加熱しても、反応が速くなりすぎて制御が困難になると共に、高圧釜等が必要になり、装置が大掛かりになるだけでそれに見合う効果が得られないことがある。

[0078] 光触媒液のアナターゼ型酸化チタン濃度は、光触媒液の質量を 100 質量部とした場合に、酸化チタンの質量が $0.1\sim 20$ 質量部であることが好ましく、 $0.5\sim 10$ 質量部であることがより好ましい。酸化チタンの質量が 0.1 質量部未満では、十分な厚さの光触媒膜を形成しにくくなり、 20 質量部を超過する場合は、アナターゼ型酸化チタンの粘度が増加して取り扱いが困難になる場合がある。

ペルオキシチタン酸水溶液を加熱処理した液を塗布し固化させて形成された膜のX線回析スペクトルは、特許文献1、2に記載されているのと同様に、アナターゼ型酸化チタンに基づくピークを有する。

[0079] 〈光触媒層形成工程〉

光触媒液をアンダーコート層の上に塗布し乾燥させて光触媒層を形成する。塗布方法は、本発明の目的にかなうものであれば、何れの方法でもよい。塗布は1回で行うことも、複数回に分けて行うこともできる。乾燥方法は特に制限されないが、 60°C 以下で行うことが好ましい。

本発明の光触媒層1の塗布量は、アナターゼ型酸化チタンの量が $0.1\sim 250\text{ g/m}^2$ であることが好ましい。光触媒層1の塗布量が 0.1 g/m^2 未満の場合は、十分な厚さの光触媒層が形成できないことがあり、 250 g

／ m^2 を超えて塗布しても、塗布するのに要する費用及び労力が増大するのに比して光触媒活性及び強度の増加は少ないので好ましくない。

[0080] また本発明の光触媒層 1 は、更に非結晶性酸化チタンを含むことができる。他の実施形態の光触媒容液は、光触媒溶液の質量を 100 質量部とした場合、アナターゼ型酸化チタンの質量とペルオキシチタン酸の「換算 SiO_2 質量」の合計質量が、0.1～20 質量部であることが好ましく、0.5～5 質量部であることがより好ましい。前記合計質量が、0.1 質量部未満である場合は、十分な厚さのアンダーコート層を形成することができないことがあり、20 質量部を超過する場合は、光触媒液の粘度が増加して取り扱いが困難になることがある。

[0081] 本実施形態における触媒層 1 の塗布量は、「換算合計 SiO_2 質量」が 0.1～250 g/m^2 であることが好ましい。「換算合計 SiO_2 質量」が 0.1 g/m^2 未満の場合は、十分な厚さの光触媒層が形成できないことがあり、250 g/m^2 を超えて塗布しても、塗布するのに要する費用及び労力が増大するのに比して光触媒活性及び強度の増加は少ないので好ましくない。

また、光触媒液が含有するアナターゼ型酸化チタンの質量と、ペルオキシチタン酸の「換算 SiO_2 質量」と、の比は、1：0～1：2 の範囲であることが好ましく、4：1～2：3 であることがより好ましく、3：2～1：1 であることが最も好ましい。

実施例

[0082] 以下に、実施例を示し、本発明を詳細に説明する。

[実施例 1]

〈第 1 工程〉ペルオキシチタン酸水溶液（A 液）の製造

四塩化チタンの 60%（重量／容量）水溶液 39.6 ml を蒸留水で 4000 ml とした溶液に 2.5%（重量／容量）アンモニア水、440 ml を滴下して水酸化チタンを沈殿させた。沈殿物をろ取り、蒸留水で洗浄後、蒸留水を加えて 720 ml とした水酸化チタン懸濁液に、30%（重量／容量）の過酸化水素水、80 ml を加えて攪拌した。7℃において 24 時間放置

して余剰の過酸化水素水を分解させて、黄色粘性液体 1000 ml を得た。

[0083] 〈第2工程〉B液の製造

第一工程で得られたペルオキシチタン酸水溶液を耐圧ガラス容器に密閉して水浴中で12時間煮沸（98～100℃）したところ、淡黄色半透明の1.00%（重量／容量）のアナターゼ型酸化チタン分散液が生成した。

1.00%（重量／容量）のアナターゼ型酸化チタン分散液100 ml に対し、金属銀として0.1%（重量／容量）の銀を含む硝酸銀水溶液を0.1 ml 加え、 1×10^{-6} %（重量／容量）攪拌・混合しての銀を含むB液を作成した。

[0084] 〈第3工程〉ペルオキシチタン酸水溶液（A液）を内装面に塗布し乾燥する工程

第1工程で製造したペルオキシチタン酸水溶液（A液）を、噴射スプレーを用いてスライドガラス上に10 ml / m²の量で塗布して、25℃で乾燥することによって、ペルオキシチタン酸層を製造した。

[0085] [第4工程] B液を塗布し乾燥する工程

第3工程で製造したA液を塗布し乾燥したスライドガラス板の上に、第2工程で製造したB液を、10 ml / m²の量で塗布して、40℃で乾燥することによって、実施例1の第一実施形態に係るアナターゼ型酸化チタンを含有する内装用複合膜を塗布した試料を得た。

[0086] [実施例2]

〈第1工程〉A液の製造

60%（重量／容量）四塩化チタン水溶液、5.00 ml を蒸留水で500 ml に希釈した溶液に、30%（重量／容量）過酸化水素水、20 ml を加えて攪拌して褐色の透明液体を作製し、この溶液に10%アンモニア水（濃アンモニア水1容量部：水9容量部）を滴下してpHを7とし、黄色透明の溶液を作製した。得られた溶液を25℃で一昼夜放置し、黄色の析出沈殿物を生成させた。これを、ろ取し、洗浄後、蒸留水を加えて約150 ml とし、陽イオン交換樹脂（アンバーライトⅠR-120B、H型）及び陰イオ

ン交換樹脂（アンバーライトIRA-410、OH型）をそれぞれ25gずつ投入して30分間放置し、ろ過してイオン交換樹脂を取り除いた後、蒸留水で約180mlとし、氷水で冷却し、30%（重量／容量）過酸化水素水、20mlを加えて冷却することによって、1時間後に透明黄色液体のA液、200mlを得た。

第2工程～第4工程は、実施例1と同様に行って実施例2のアナターゼ型酸化チタンを含有する内装用複合膜を塗布した試料を得た。

[0087] [実施例3]

〈第1工程〉A液の製造

実施例1と同様にしてA液を得た。

〈第2工程〉B液の製造

第一工程で得られたペルオキシチタン酸水溶液を耐圧ガラス容器に封入して水浴中で12時間煮沸（98～100℃）したところ、淡黄色半透明の1.00%（重量／容量）のアナターゼ型酸化チタン分散液を得た。1.00%（重量／容量）のアナターゼ型酸化チタン分散液100mlに対し、金属白金として0.001%（重量／容量）の白金ナノコロイド（特許文献8を参照）を含む水溶液を0.1ml加え、 1×10^{-8} 重量部（重量／容量）の白金ナノコロイドを含む1.00%（重量／容量）のB液を作成した。

第3工程及び第4工程は、実施例1と同様に行って実施例3のアナターゼ型酸化チタンを含有する内装用複合膜を塗布した試料を得た。

[0088] [比較例1]

実施例1の第2工程で得たB液を、スライドガラス上に10ml/m²の量を塗布し、40℃で乾燥、加熱処理することによって、比較例1のアナターゼ型酸化チタン複合層が塗布した試料を得た。

[0089] [比較例2]

実施例1の第1工程で得たペルオキシチタン酸水溶液（A液）を、スライドガラス上に10ml/m²の量を塗布して、40℃で乾燥することによって、比較例2アナターゼ型酸化チタン複合膜を塗布した試料が得られた。

[0090] [比較例 3]

実施例 1 と同様に、但し第 2 工程で硝酸銀を加えずにアナターゼ型酸化チタン複合膜を塗布した試料を得た。

[0091] [実施例 4]

〈第 1 工程〉アンダーコート液の製造

四塩化チタンの 60% (質量/容量) 水溶液 39.6 ml を蒸留水で 4000 ml とした溶液に、2.5% (質量/容量) アンモニア水、440 ml を滴下して水酸化チタンを沈殿させた。沈殿物をろ取し、蒸留水で洗浄後、蒸留水を加えて 720 ml とした水酸化チタン懸濁液に、30% (質量/容量) の過酸化水素水、80 ml を加えて攪拌した。7℃において 24 時間放置して余剰の過酸化水素水を分解した後、水を加えて、黄色粘性液体のペルオキシチタン酸水溶液 1.00 kg を得た。ペルオキシチタン酸水溶液 100 質量部中のペルオキシチタン酸の「換算チタン酸質量」は、1.00 質量部である。

このペルオキシチタン酸水溶液 100 質量部に、平均粒子径が $20\ \mu\text{m}$ の珪石の粉末 0.1 質量部を加え、攪拌してアンダーコート液を得た。

[0092] 〈第 2 工程〉アンダーコート層の製造工程

第 1 工程で製造したアンダーコート液を攪拌しながら、噴射スプレーを用いてメラミン化粧合板上に $20\ \text{g}/\text{m}^2$ の量で塗布し、25℃で乾燥することによって、粗面を有するアンダーコート層を製造した。アンダーコート層中のペルオキシチタン酸の「換算チタン酸質量」を 100 質量部とした場合の珪石の質量は 10 質量部であった。

[0093] 〈第 3 工程〉光触媒液の製造工程

第一工程で得られたペルオキシチタン酸水溶液を耐圧ガラス容器に密閉して水浴中で 12 時間煮沸 (98~100℃) したところ淡黄色半透明の光触媒液を得た。光触媒液の質量を 100 質量部とした場合、アナターゼ型酸化チタンの質量は、1.0 質量部であった。

[0094] 〈第 4 工程〉光触媒複合膜製造工程

第3工程で製造した光触媒液を、第2工程で得たアンダーコート層上に $10 \text{ ml} / \text{m}^2$ の量で塗布して、 40°C で乾燥することによって、実施例1のアナターゼ型酸化チタンを含有する光触媒複合膜を塗布した実施例1の試料を得た。製造した試料の光触媒層のアナターゼ型酸化チタンの塗布量は、 $1.0 \text{ g} / \text{m}^2$ である。

[0095] [実施例5]

実施例1と同様に、但し、第4工程において、実施例1の第1工程で得たアンダーコート液と、第3工程で得た光媒液を1:1（質量、強化粒子3の質量は、少量なので無視した）で混合し、第2工程で得たアンダーコート上に塗布し乾燥して実施例2の光触媒複合膜を製造した。

[0096] [比較例4]

実施例1と同様に、但し、アンダーコート層に強化粒子を加えないで、粗面を有しない比較例1の光触媒複合膜を製造した。

[比較例5]

実施例5と同様に、但し、アンダーコート層に強化粒子を加えないで、粗面を有しないが光触媒層に非結晶性酸化チタンを含む比較例2の光触媒複合膜を製造した。

[0097] [比較例6]

メラミン化粧合板上に、 $10 \text{ ml} / \text{m}^2$ の光触媒液のみを塗布し乾燥した。

[比較例7]

メラミン化粧合板上に、アンダーコート液のみを塗布・乾燥し、アンダーコート層を形成した。

[0098] [試験例1] 酸化窒素除去試験

試料 : 実施例1～3及び比較例1、2の試験片、及びガラス片

試験方法 : JIS R 1701-1:2004, ファインセラミックス—光触媒材料

の空気浄化性能試験方法—第1部: 窒素酸化物の除去性能 6

. 1, 6. 2

試験機関：株式会社 環境技術研究所

[0099] 第 1 の実施形態の実施例 1 ～ 3 及び比較例の試料の測定結果を表 1 に示す。

光触媒層及びアンダーコート層を有する実施例 1 ～ 3 は、優れた酸化窒素除去作用を有することが示された。比較例 1 は、アナターゼ型酸化チタンの光触媒層を有するが、成膜性が良くないために、酸化窒素除去作用が実施例 1 ～ 3 より劣る。光触媒層を有していない比較例 2 及びガラス片は、酸化窒素除去作用を有していない。

[表1]

試料	塗布物質		NO除去量 [μモル]
	A液	B液	
実施例1	○	○	0.86
実施例2	○	○	0.84
実施例3	○	○	0.92
比較例1	×	○	0.72
比較例2	○	×	0.03
ガラス片	×	×	0.00

○:あり、 ×:なし

[0100] 第 2 の実施形態の実施例 4、5 及び比較例 4 ～ 7 の試料の測定結果を表 2 に示す。

表 2 の実施例 4 に示すように、本発明の第 2 実施形態の光触媒複合膜は、比較例 4 に示す従来の光触媒複合膜及び比較例 4 に示す非結晶型酸化チタンを含有する光触媒複合膜及び比較例 6 に示す光触媒層のみの試料と同等の光活性触媒機能（NO 除去作用）を示した。本発明の他の実施形態に係る、実施例 5 の光触媒層にアンダーコート層を含む試料の光触媒複合膜は、光活性触媒機能の低下がみられた。

[表2]

	平均粒子径 [μm]	粒子の量 [質量部]	NO除去量 [μmol]
実施例 4	20	10	0.62
実施例 5	20	10	0.35
比較例 4	—	10	0.63
比較例 5	—	10	0.33
比較例 6	—	10	0.65
比較例 7	—	10	0

[0101] [試験例 2] 活性酸素遮蔽試験

試料 : 10cm×10cmの表面を磨いた木片に、0.1molメチレンブルーの

エタノール溶液を均等に噴霧して活性酸素遮蔽試験片を作成した。

実施例 1～3 及び比較例 1、2の方法に従って、但しガラス片の代わりに上

記の活性酸素遮蔽試験片を用いて活性酸素遮蔽試験用の試料を作成し、暗所

で25℃で2日間乾燥した。

試験方法 1) 0.1molメチレンブルー、及びそれ2倍及び4倍に希釈した溶液を

塗布した標準色調片を作成した。

2) ガラス片の代わりに上記の活性酸素遮蔽試験片を用いて試料から10

cm離して、照度5000ルクスの蛍光灯で照射して試験片の色相の変化

を観測し、下記の評価用語に従って評価した。

4 : 変化なし

3 : 2 倍に希釈した標準色調片と同等の色調になった

2 : 4 倍に希釈した標準色調片と同等の色調になった

1 : 青色が殆ど消失した

0 : 青色が完全に消失した。

[0102] 第 1 実施形態の実施例 1 ～ 3 及び比較例の試料の測定結果を表 3 に示す。

触媒層を有し、アンダーコートを有していない比較例 1 は、メチレンブルーが急速に退色し、活性酸素が基材に達していることが示された。触媒層及びアンダーコートを有する実施例 1 ～ 3 は、メチレンブルーの退色速度が遅く、アンダーコートが活性酸素の侵襲を防いでいることが示された。

[表3]

試料	塗布物質		経過時間				
	A液	B液	0分	30分	60分	120分	240分
実施例1	○	○	4	4	4	3	2
実施例2	○	○	4	4	4	3	2
実施例3	○	○	4	4	4	3	2
比較例3	×	○	4	2	0	0	0
比較例2	○	×	4	4	4	4	4
ガラス片	×	×	4	4	4	4	4

○:あり、 ×:なし

[0103] 第 2 の実施形態の実施例 4 ～ 6 及び比較例の試料の測定結果を表 4 に示す。

実施例 4 ～ 6 の試料は、何れも優れた活性酸素の侵襲防止効果を示した。

[表4]

試料	塗布物質		経過時間				
	A液	B液	0分	30分	60分	120分	240分
実施例4	○	○	4	4	4	4	2
実施例5	○	○	4	4	4	3	2
実施例6	○	○	4	4	3	3	2
比較例1	×	○	4	1	0	0	0
比較例2	○	×	4	4	4	4	4
ガラス片	×	×	4	4	4	4	4

○:あり、 ×:なし

[0104] [試験例3] 抗菌試験

試料 : 実施例1、3及び比較例3の試験片

試験機関: 社団法人京都微生物研究所

試験方法: 光照射フィルム密着法(明条件、暗条件)

試験菌株: *Staphylococcus aureus* NBRC-12732

「抗菌性技術協議会の光照射フィルム密着法」に従い、蛍光灯照射(550 lx、10 cm) / 非照射試験片上に滴下した菌液中の菌液について、24時間後に生菌数を測定した。

[0105] 結果 結果を表5に示す。

触媒層、アンダーコート、及び貴金属を含む実施例1の試験片は、明条件及び

暗条件下の何れにおいても抗菌活性を有すが、貴金属を含まない比較例1、3

の試験片は、明条件下で抗菌活性を有するものの、暗条件下では抗菌活性を示さな。

[表5]

試料	塗布物質		貴金属	光照射	菌数	
	A液	B液			開始時	24時間後
ブランク	—	—	—	—	1.2×10^5	4.4×10^4
実施例1	○	○	銀	あり	1.2×10^5	<10
				なし	1.2×10^5	<10
比較例3	○	○	無し	あり	1.2×10^5	<10
				なし	1.2×10^5	3.9×10^4

[0106] [耐摩耗性試験]

〈試験片の製造〉

厚さ1.5mmのメラミン樹脂化粧合板を基材として用い、実施例1と同様に、但し第2工程で光触媒液100質量部に対して0.01質量部の赤色素を添加した赤色の光触媒層を製造し、塗布、乾燥後円形打抜き機で打ち抜いて耐摩耗性試験に供した。

(耐摩耗性の測定)

JIS K 5600 (摩耗輪法)に準拠して耐摩耗性試験を行ったが、塗膜が薄すぎて質量の正確な変化量が測定ができないため、摩耗輪の走査部分から排出される赤色の光触媒層粉末が目視において赤色ではなくなるまでの摩耗輪の回転数を測定した。試験を10回行い、測定値の算術平均を行い1の位は四捨五入した。

[0107] 本発明の第2実施例に係る実施例4、5及び比較例1～4について、耐摩耗性試験及び酸化窒素除去試験を行った。結果を表6に示す。

[表6]

	平均粒子径 [μm]	量 [質量部]	耐摩耗性 [回転数]
実施例 4	20	10	250
実施例 5	20	10	280
比較例 4	—	10	140
比較例 5	—	10	170
比較例 6	—	10	110
比較例 7	—	10	—

[0108] (強化粒子の平均粒子径の検討)

〈実施例 6～9〉

実施例 1 と同様に、但し、表 2 に示すように、アンダーコート層に含まれる珪石の平均粒子径を変えて、実施例 4～6 の光触媒複合膜を製造した。

〈比較例 8、9〉

実施例 1 と同様に、但し、表 2 に示すように、アンダーコート層に含まれる珪石の平均粒子径を変えて、比較 5、6 の光触媒複合膜を製造した。

[0109] 実施例 4、6～9 及び比較例 8、9 について、耐摩耗性試験及び酸化窒素除去試験を行った。結果を表 7 に示す。

[表7]

	平均粒子径 [μm]	耐摩耗性 [mg]	NO除去量 [μmol]
比較例8	1	170	0.62
実施例6	5	220	0.65
実施例4	10	250	0.63
実施例7	50	260	0.57
実施例8	200	230	0.59
実施例9	500	240	0.62
比較例9	1000	130	0.55

[0110] 表 7 に示すように、比較例 8 のように強化粒子の平均粒子径が $1\mu\text{m}$ では

、耐摩耗性を十分強化することができないが、実施例 4、6～9 に示すように、強化粒子の平均粒子径が 5～500 μm あれば有意な耐摩耗性強化作用を示す。

また強化粒子の粒子径が 1000 μm （比較例 9）では、強化粒子の欠落が起こって耐摩耗性の低下が起こった。

[0111]（強化粒子量の検討）

〈実施例 10～12〉

実施例 1 と同様に、但し、表 3 に示すように、アンダーコート層に含まれる珪石の量を変えて、実施例 7～9 の光触媒複合膜を製造した。

〈比較例 10、11〉

実施例 1 と同様に、但し、表 3 に示すように、アンダーコート層に含まれる珪石の量を変えて比較例 7、8 の光触媒複合膜を製造した。

[0112] 実施例 7～9 及び比較例 7、8 について、耐摩耗性試験及び酸化窒素除去試験を行った。結果を表 3 に示す。

[表8]

	粒子量	耐摩耗性	NO除去量
	[質量部]	[mg]	[μmol]
比較例10	0.5	160	0.61
実施例10	1	190	0.63
実施例4	10	250	0.63
実施例11	50	240	0.60
実施例12	100	210	0.61
比較例11	200	—	0.59

[0113] 表 8 に示すように、アンダーコート層の質量を 100 質量部としたときに、強化粒子の質量が 0.5 質量部以下〔比較例 10〕では十分な耐摩耗性の強化作用が見られないが、実施例 1、10～12 に示すように 1～100 質量部以上の強化粒子を添加すれば、耐摩耗性の有意な強化作用がみられる。

しかし、強化粒子の量が 200 質量部以上（比較例 11）になると強化粒

子が十分に固着されず、耐摩耗性の試験を行うことができなかった。100質量部でも、大きい強化粒子は十分に固着できないが、平均粒径が小さい強化粒子や、大小の粒子径を有する強化粒子の集まりで空隙が少ない場合などは使用可能であると判断された。

符号の説明

[0114]	1	光触媒層
	2	アンダーコート層
	3	強化粒子
	4	凹部
	5	凸部
	6	基材
	7	露出部
10		光触媒複合膜
20		光触媒複合膜（部分摩耗）

請求の範囲

- [請求項1] ペルオキシチタン酸水溶液をA液とし、
前記A液を70乃至200℃に加熱して製造したアナターゼ型酸化チタン分散液に、貴金属の塩又はナノコロイドを加えた液をB液とし、
建築物の塗装面に、前記A液を塗布し乾燥させた上に、前記B液を塗布し乾燥させて形成したことを特徴とするアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。
- [請求項2] 前記A液のペルオキシチタン酸の含有率は、ペルオキシチタン酸の重量を酸化チタンの重量に換算し、A液の重量を100重量部とした場合に、0.1乃至10重量部の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。
- [請求項3] 前記B液のアナターゼ型酸化チタン含有率は、B液の重量を100重量部とした場合に、0.1乃至10重量部の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。
- [請求項4] 前記A液の含有するペルオキシチタン酸の重量を酸化チタンの重量に換算した重量と、前記B液の含有する酸化チタンの重量と、の比が、10:1乃至1:10の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。
- [請求項5] 前記貴金属の塩又はナノコロイドが、銅、銀、金、及び白金の塩又はナノコロイドからなる群のうちの1以上であることを特徴とする請求項1に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。
- [請求項6] 前記B液の前記貴金属の塩又はナノコロイドの含有率は、貴金属の塩又はナノコロイドの重量を金属の重量に換算し、B液の重量を100重量部とした場合に、 1×10^{-4} 乃至 1×10^{-9} 重量部の範囲内であることを特徴とする請求項5に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。

- [請求項7] 前記A液の塗装面に対する塗布量が1乃至100g/m²であり、前記B液の塗布量が1乃至100g/m²であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。
- [請求項8] 前記塗装面が、建造物内部の壁、天井、床、仕切部材、家具、及び照明器具を含む内装面であることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。
- [請求項9] 建築物の内装面に形成された非結晶性の酸化チタンから成るアンダーコート層と、該アンダーコート層上に形成された貴金属の塩又はナノコロイド、及びアナターゼ型酸化チタンから成る光触媒層と、を有し、
前記貴金属の塩又はナノコロイドの含有量は、貴金属の塩又はナノコロイドの重量を金属の重量に換算し、前記アナターゼ型酸化チタンの重量を100重量部とした場合に、 1×10^{-1} 乃至 1×10^{-8} 重量部の範囲内であることを特徴とするアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。
- [請求項10] 前記非結晶性の酸化チタン層の重量と、前記アナターゼ型酸化チタン層の重量と、の比が、10:1乃至1:10の範囲内であることを特徴とする請求項9に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。
- [請求項11] 前記貴金属の塩又はナノコロイドが、銅、銀、金、及び白金の塩又はナノコロイドからなる群のうちの1以上であることを特徴とする請求項9に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。
- [請求項12] 前記内装面が、建造物内部の壁、天井、床、仕切部材、家具、及び照明器具を含むことを特徴とする請求項9乃至11の何れか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。
- [請求項13] 建築物の内装面に形成したペルオキシ基を含む非晶質固体層と、該非晶質固体層の上に形成した貴金属の塩又はナノコロイドを含むアナ

ターゼ型酸化チタン層と、を有し、

前記貴金属の塩又はナノコロイドの含有量は、貴金属の塩又はナノコロイドの重量を金属の重量に換算し、前記アナターゼ型酸化チタンの重量を100重量部とした場合に、 1×10^{-1} 乃至 1×10^{-8} 重量部の範囲内であることを特徴とするアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。

[請求項14] 前記非晶質固体の重量を酸化チタンの重量に換算した重量と、前記アナターゼ型酸化チタンの重量と、の比が、10:1乃至1:10の範囲内であることを特徴とする請求項13に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。

[請求項15] 前記貴金属の塩又はナノコロイドが、銅、銀、金、及び白金の塩又はナノコロイドからなる群のうちの1以上であることを特徴とする請求項13に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。

[請求項16] 前記内装面が、建造物内部の壁、天井、床、仕切部材、家具、及び照明器具を含むことを特徴とする請求項13乃至15の何れか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。

[請求項17] 非結晶性酸化チタン及び平均粒径が5乃至500 μm でありモース硬度が5以上である強化粒子を含むアンダーコート層と、

前記アンダーコート層の上に形成されたアナターゼ型酸化チタンを含む光触媒層と、

を有し、

前記非結晶性酸化チタンの質量を100質量部としたときに、前記強化粒子の質量が、1乃至100質量部であることを特徴とするアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。

[請求項18] 前記強化粒子が、長石、珪石、シリカゲル、アルミナ、又はチタニアの粒子中の1以上であることを特徴とする請求項17に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。

[請求項19] 前記アンダーコート層の前記非結晶性酸化チタンの塗布量は、0.

1乃至100 g/m²であることを特徴とする請求項17又は18に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。

[請求項20] 前記光触媒層のアナターゼ型酸化チタンの塗布量は、0.1乃至50 g/m²であることを特徴とする請求項17乃至19の何れか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。

[請求項21] 前記光触媒層が、更に前記非結晶性酸化チタンを含むことを特徴とする請求項17乃至19の何れか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。

[請求項22] 前記光触媒層の塗布量は、アナターゼ型酸化チタンの塗布量と、非結晶性酸化チタンの塗布量と、を合計した塗布量が、0.1乃至50 g/m²であり、アナターゼ型酸化チタンの質量と、非結晶性酸化チタンの質量と、の比率が、1:0乃至1:2の範囲（但し0は除く）であることを特徴とする請求項21に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜。

[請求項23] ペルオキシチタン酸水溶液をA液とし、
該A液を70乃至200℃に加熱して製造したアナターゼ型酸化チタン分散液に、貴金属の塩又はナノコロイドを加えた液をB液とし、
建築物の内装面に、前記A液を塗布し乾燥させた上に、前記B液を塗布し乾燥させて形成することを特徴とするアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項24] 前記A液のペルオキシチタン酸の含有率は、ペルオキシチタン酸の重量を酸化チタンの重量に換算し、A液の重量を100重量部とした場合に、0.1乃至10重量部の範囲内であることを特徴とする請求項23に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項25] 前記B液のアナターゼ型酸化チタン含有率は、B液の重量を100重量部とした場合に、0.1乃至10重量部の範囲内であることを特徴とする請求項23に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装

用複合膜の製造方法。

[請求項26] 前記A液の含有するペルオキシチタン酸の重量を酸化チタンの重量に換算した重量と、前記B液の含有する酸化チタンの重量と、の比が、 $10:1$ 乃至 $1:10$ の範囲内であることを特徴とする請求23に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項27] 前記貴金属の塩又はナノコロイドが、銅、銀、金、及び白金の塩又はナノコロイドからなる群のうちの1以上であることを特徴とする請求項23に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項28] 前記B液の前記貴金属の塩又はナノコロイドの含有率は、貴金属の塩又はナノコロイドの重量を金属の重量に換算し、B液の重量を100重量部とした場合に、 1×10^{-4} 乃至 1×10^{-9} 重量部の範囲内であることを特徴とする請求項27に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項29] 前記A液の塗装面に対する塗布量が1乃至100g/m²であり、前記Bの塗布量が1乃至100g/m²であることを特徴とする請求項23に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項30] 前記塗装面が、建造物内部の壁、天井、床、仕切部材、家具、及び照明器具を含むことを特徴とする請求項23に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項31] チタン原料からペルオキシチタン酸水溶液を製造するペルオキシチタン酸水溶液製造工程と、

前記ペルオキシチタン酸水溶液に含まれるペルオキシチタン酸の質量を酸化チタンの質量に換算して100質量部とし、前記ペルオキシチタン酸水溶液に平均粒径が5乃至500μmでありモース硬度が5以上である強化粒子を1乃至100質量部加えてアンダーコート液を製造するアンダーコート液製造工程と、

前記アンダーコート液を基体表面に塗布し乾燥して非結晶性酸化チタンと前記強化粒子を含むアンダーコート層を形成するアンダーコート層形成工程と、

前記ペルオキシチタン酸水溶液を加熱してアナターゼ型酸化チタン分散液を含む光触媒液を製造する光触媒液製造工程と、

前記光触媒液を、前記アンダーコート層の上に塗布し乾燥して光触媒層を形成する光触媒層形成工程と、

を有することを特徴とするアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項32] 前記強化粒子が、長石、珪石、シリカゲル、アルミナ、又はチタニアの粒子の中の1以上であることを特徴とする請求項31に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項33] 前記ペルオキシチタン酸水溶液に含まれるペルオキシチタン酸の含有量は、ペルオキシチタン酸の質量を酸化チタンの質量に換算し、前記ペルオキシチタン酸水溶液の質量を100質量部とした場合に、0.1乃至20質量部であることを特徴とする請求項7又は8に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項34] 前記アンダーコート液の塗布量は、ペルオキシチタン酸の質量を酸化チタンの質量に換算して、0.1乃至500g/m²になるように前記アンダーコート液を基材に塗布することを特徴とする請求項7乃至9の何れか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項35] 前記光触媒液に含まれるアナターゼ型酸化チタンの含有量は、前記光触媒液の質量を100質量部とした場合に、0.1乃至20質量部であることを特徴とする請求項7乃至9の何れか1項に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

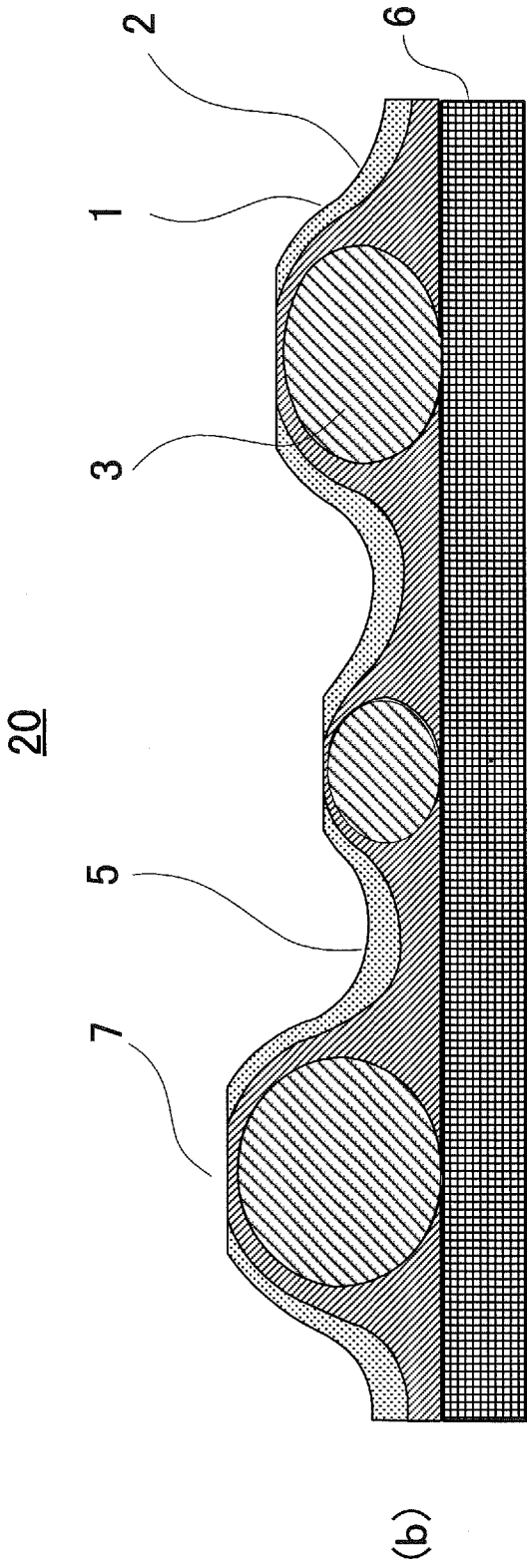
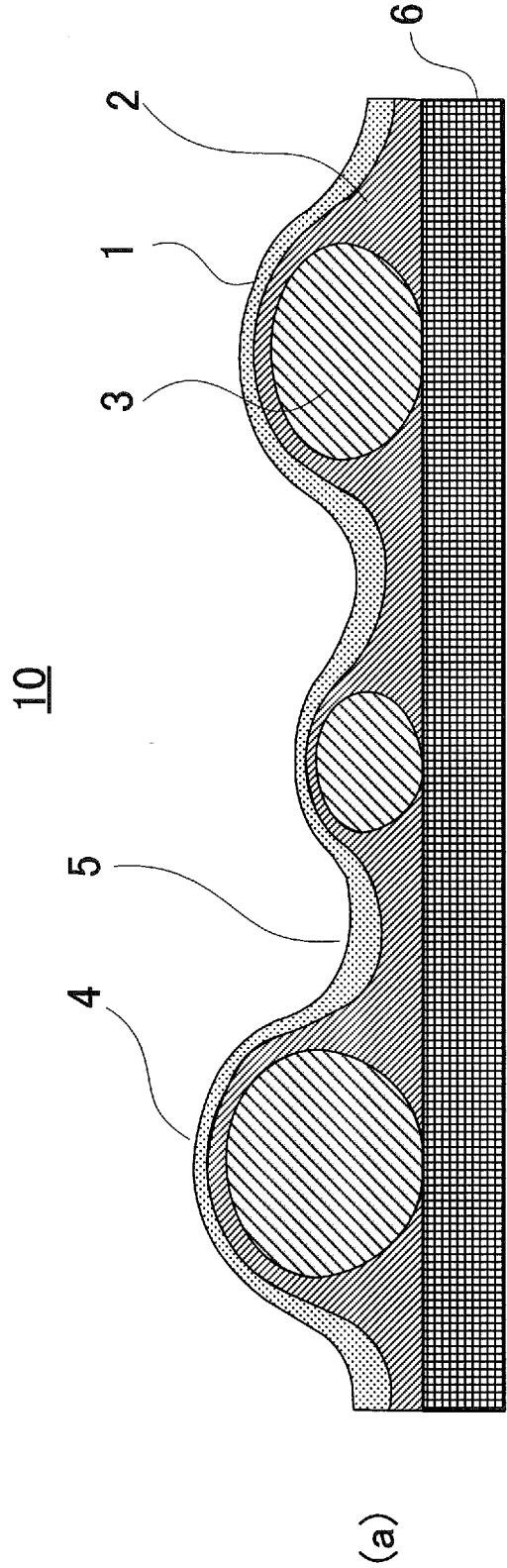
[請求項36] 前記光触媒液の塗布量は、酸化チタンの質量が0.1乃至250g/m²になるように前記光触媒液を前記アンダーコート層に塗布する

ことを特徴とする請求項 35 に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項37] 前記光触媒液が、更に前記ペルオキシチタン酸水溶液を含むことを特徴とする請求項 31 乃至 34 の何れか 1 項に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[請求項38] 前記光触媒液の質量を 100 質量部とし、前記光触媒溶液に含まれるペルオキシチタン酸の質量を酸化チタンの質量に換算した場合に、アナターゼ型酸化チタンの質量と、ペルオキシチタン酸の質量との合計が 0.1 乃至 20 質量部であり、アナターゼ型酸化チタンの質量とペルオキシチタン酸の質量の比率が、1 : 0 乃至 1 : 2 の範囲であることを特徴とする請求項 37 に記載のアナターゼ型酸化チタンを含有する塗装用複合膜の製造方法。

[図1]



[図2]

