

# 公告本

|      |                |
|------|----------------|
| 申請日期 | 86.3.26        |
| 案 號  | 86103817       |
| 類 別  | 發明 21/06.21/02 |

中文說明書修正本(90年5月)

A4  
C4

460321

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|              |               |                                                          |
|--------------|---------------|----------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>新型名稱 | 中 文           | 光觸媒體及其製法                                                 |
|              | 日 文           | 光触媒体及びその製造法                                              |
| 二、發明<br>創作人  | 姓 名           | 1.緒方 四郎<br>2.松井 義光                                       |
|              | 國 籍           | 均日本                                                      |
| 三、申請人        | 住、居所          | 1.日本國神奈川縣川崎市麻生區上麻生3-13-1-409<br>2.日本國佐賀縣杵島郡山内町宮野91-181   |
|              | 姓 名<br>(名稱)   | 1.日商塔歐股份有限公司<br>2.日商田中轉寫股份有限公司                           |
|              | 國 籍           | 均日本                                                      |
|              | 住、居所<br>(事務所) | 1.日本國東京都涉谷區富富谷1-52-1KN大樓3樓<br>2.日本國佐賀縣西松浦郡有田町中部丙2351-231 |
|              | 代 表 人<br>姓 名  | 1.緒方 四郎<br>2.田中 久隆                                       |

裝

訂

線

460321

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 分類： |

A6  
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利：申請日期：1996年03月29日 案號：75543/96 ☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明( 1 )

### [發明之技術領域]

本發明係關於一種具有優異光觸媒功能的光觸媒體及其製造方法以及使用此等之光觸媒組成物。

### [習知技術]

對半導體若照射一具有其能階帶隙以上能量之波長光，會產生氧化還原反應。如此之半導體稱為光觸媒半導體，或僅稱光觸媒。

光觸媒有以粉末狀態浮於溶液而使用之情形、與載持於某些基體上之形態而使用之情形。若從光觸媒活性之點而言，就其表面積之大小，一般而言前者更具活性，但若從實用性觀點而言，就其處理容易性，大多不得不採用後者。

為於基體上載持光觸媒，係採用於基體上以高溫燒結光觸媒粒子或載持之方法。又，亦提案出使用某種氟系聚合物作為粘結劑，將光觸媒載持於基體上之方法。例如，於特開平4-284851號公報中，係記載著積層、壓接光觸媒粒子與氟系聚合物之混合物的方法，於特開平4-334552號公報中記載著將光觸媒粒子熱熔接於氟系聚合物之方法。又，於特開平7-171408號公報中係記載著：介由一水玻璃等無機系及矽酮系聚合物等有機系所構成的難分解性結合劑而使光觸媒粒子接著於基體上的方法，以及於基體上設置難分解性結合劑作為第一層，於該第一層上設置由難分解性結合劑與光觸媒粒子所構成之第2層的光觸媒體製造方法。此外，於特開平5-309267號公報中記載著使用一由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(2)

金屬氧化物溶膠生成之金屬氧化物作為光觸媒粉末的載持固定化材，且，金屬氧化物之溶膠係以溶膠凝膠法所採用之金屬烷氧化物、乙醯基丙酮化物、羧酸鹽等之金屬有機化合物，或將四氯化鈦之氯化物的醇溶液在酸或鹼觸媒存在下進行水解而得到者。

## [發明欲解決之課題]

最近，使用光觸媒試圖將日常生活環境所產生之有害物質、惡臭成分、油分等分解、淨化或殺菌。光觸媒之適用範圍正急速擴大。伴隨於此，使光觸媒粒子載持於所有基體上而無損該光觸媒功能，可強固且長期間使用之方法乃為人所企求。尤其，使用光觸媒功能優異之氧化鈦溶膠作為光觸媒使用時，對基體之粘結功能很弱，故其附著性改良乃特別被要求。

但，前述之習知技術方法仍有如下問題：接著強度不充分，可長期間載持者很少，若欲提高接著強度使其可長期載持者，相反地光觸媒功能會下降。於使用由有機高分子樹脂所構成之基體時，與銳鈦礦型相比，即使為其觸媒功能很弱之所謂的金紅石型氧化鈦，亦會進行光觸媒反應，而與有機高分子樹脂本身之光化學反應相輔，因長期間使用會劣化分解。

又，使用有機高分子系樹脂作為基體時，可預先以二氧化矽溶膠等被覆，但二氧化矽溶膠會於凝集、乾燥之過程，發生龜裂或空孔，作為粘結劑之性能上有問題。

## [為解決課題之方法]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

取

訂

## 五、發明說明(3)

為解決上述課題，發明人等乃探索有關一種可在無損光觸媒功能下，可強固地且長期間使光觸媒粒子載持於所有基體上之方法，使用非晶型過氧化鈦溶膠作為粘結劑，發現可在無損其光觸媒功能下強固地且長期間使光觸媒粒子載持於所有基體上，終而完成本發明。

亦即，本發明係關於一種使光觸媒載持固定於基體上而構成之光觸媒體製造方法，使用氧化鈦等之光觸媒與非晶型過氧化鈦溶膠之光觸媒體製造方法，於基體上設有第一層(不具有使用非晶型過氧化鈦溶膠而調製成之光觸媒功能)，於該第一層上設有第二層(使用光觸媒與非晶型過氧化鈦溶膠而調製成者)之光觸媒體製造方法，及藉此等方法所製造之光觸媒體，以及使用於此製造中之光觸媒組成物。

本發明所使用之非晶型過氧化鈦溶膠可如下般製造。於如四氫化鈦 $TiCl_4$ 之鈦鹽水溶液中，加入如氨水或氫氧化鈉之氫氧化鹼金屬。產生之淡藍白色、無定形之氫氧化鈦 $Ti(OH)_4$ 亦稱正鈦酸 $H_4TiO_4$ ，若將此氫氧化鈦洗淨、分離後，以過氧化氫水處理，可得到本發明之非晶形態的過氧化鈦液。此非晶型過氧化鈦溶膠為pH 6.0-7.0，粒子徑8-20 nm，其外觀為黃色透明液體，常溫下長期間保存亦安定。又，溶膠濃度通常調整成1.40-1.60%，依需要可調整其濃度，低濃度下使用時，可以蒸餾水等稀釋而使用之。

此非晶型過氧化鈦溶膠在常溫下為非結晶的狀態，尚未結晶成銳鈦礦型氧化鈦，可作成密著性優異、成膜性高、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(4)

均一之平坦性薄膜，且，乾燥被覆膜具有不溶於水之性質。

又，非晶型之過氧化鈦溶膠若於 $100^{\circ}\text{C}$ 以上加熱，會變成銳鈦礦型氧化鈦溶膠，非晶型過氧化鈦溶膠被覆於基體上，然後乾燥固定者係藉 $250^{\circ}\text{C}$ 以上之加熱變成銳鈦礦型氧化鈦。

於本發明中可使用之光觸媒可舉的是 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CaP}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaAs}$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{NbO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SaO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{InPb}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 等，其中，以氧化鈦為佳，氧化鈦可以粒子狀或粉末狀之狀態，或溶膠狀之形態來使用。

溶膠狀之氧化鈦，亦即氧化鈦溶膠係如上述般可藉由以 $100^{\circ}\text{C}$ 以上溫度加熱非晶型過氧化鈦溶膠來製造，但氧化鈦溶膠之性狀多少會隨加熱溫度及加熱時間而變化，例如以 $100^{\circ}\text{C}$ 處理6小時所生成之銳鈦礦型氧化鈦溶膠為 $\text{pH}$  7.5~9.5，粒子徑8~20 nm，其外觀為黃色懸浮之液體。

此氧化鈦溶膠在常溫下長期間保存亦安定，但與酸或金屬水溶液等混合，會有沉澱產生，若 $\text{Na}$ 離子存在，有時會損及光觸媒活性或耐酸性。又，溶膠濃度通常係調整成2.70~2.90%，但依需要亦可調整濃度來使用。

光觸媒宜使用上述氧化鈦溶膠，亦可使用市售之「ST-01」(石原產業株式會社製)或「ST-31」(石原產業株式會社製)。

## 五、發明說明(5)

於本發明中，基體係可使用陶瓷、玻璃等無機材質，塑膠、橡膠、木、紙等有機材質，以及鋁、銅等金屬材質者。於此等之中，特別是適用丙烯腈樹脂、氯乙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂、甲基丙烯酸甲酯樹脂(丙烯酸樹脂)、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂等之有機高分子樹脂材可發揮優異之效果。其大小或形狀並無限制，亦可為蜂巢狀、纖維狀、過濾片狀、珠粒狀、發泡狀或此等之聚積物者。再者，若為通過紫外線之基體，其內面可適用光觸媒體，亦可適用所塗裝之物品。

於本發明中，不被光觸媒分解之粘著劑，乃意指很難被記載於如前述特開平7-171408號公報之水玻璃、膠體二氧化矽、水泥等無機系及氟系聚合物、矽系聚合物等之有機系所構成之光觸媒所分解的粘著劑。

其次，用以製造本發明光觸媒體之組成物的調製有若干方法。

首先，可舉出使氧化鈦粉末均一地懸浮於非晶型過氧化鈦溶膠之方法。為使之均一地混濁，在機械性攪拌後使用超音波乃有利。

其次，混合前述氧化鈦溶膠與非晶型過氧化鈦溶膠，以調製混合溶膠。兩者之混合比例係由本發明之光觸媒體所適用的製品部位或機器的使用條件而定，但此時，須考慮使用該混合溶膠所調製之光觸媒體對基體的附著性、成膜性、耐蝕性等。而且，可概略區分成3種。

①人會接觸、或其可能性高、視覺上亦必須化粧性，例如

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(6)

內裝磁磚、衛生陶器、各種單元製品、食器、建築內外裝材、汽車內裝材等。

②人不會接觸，但視覺上必須化粧性。例如照明器具、地下道、道路、隧道、土木資材、電器具外裝面板等。

③通常，人不會接觸、不會視及，可利用光觸媒功能產生之有機物分解功能、或半導體金屬本身擁有之性質，淨化槽、各種排水處理裝置、煮沸器、浴缸、空調機器、抽油煙機內部、或組裝於其他機器內之構件等。

接著，上述分類①中，較佳的是，對於氧化鈦溶膠與非晶型過氧化鈦溶膠之合計量，以30重量%以下之比例混合氧化鈦溶膠之混合溶膠而成膜的光觸媒體，使用此之製品，對於日常生活之殺菌或污染防止、殘留臭氣分解乃很充分，且，膜表面很硬，不會有打掃等引起之磨耗或雜物之附著，亦很難附著由接觸引起之指紋等。

又，屬於上述分類③之例如淨化槽，為使最終排水處理水之殘留有機物(BOD)值下降，所使用之光觸媒體，具有高的光觸媒活性乃最重要的性能，為此，最佳的是，對於氧化鈦溶膠與非晶型過氧化鈦溶膠之合計量，以70重量%以上比例混合氧化鈦溶膠之混合溶膠而成膜的光觸媒體。此光觸媒體其化粧性差，但此區分者通常為人不接觸或看不到的，此外，多少殘留物會附著之問題點亦可藉定期性除去、清掃而解決。

進而，上述分類②中，較佳的是對於氧化鈦溶膠與非晶型過氧化鈦溶膠之合計量，以20~80重量%之比例混合氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明( 7 )

化鈦溶膠之混合溶膠而成膜的光觸媒體。此光觸媒體於硬度、雜物之附著性、光觸媒活性等可顯示前二者之中間性質。

為於基體上塗布或噴上非晶型過氧化鈦溶膠、混合溶膠等而被覆，可利用例如浸漬、噴灑、塗布等公知方法。被覆時多次反覆塗布之情形很多。

如前述般塗布或噴上而被覆後，可使之乾燥、固化而得到本發明之光觸媒體，但亦可於200~400℃左右燒結而使之固化載持。又，氧化鈦之光觸媒功能因會受鈉離子影響而降低，故使用易受光觸媒分解之有機高分子樹脂作為基體時，在被覆之前，先以含有氫氧化鈉溶液等鈉離子之物質洗淨樹脂表面而使鈉源存在乃有利。

又，使用非晶型過氧化鈦溶膠作為第一層時，若加熱至250℃以上，會形成銳鈦礦型氧化鈦之結晶，產生光觸媒功能，故以比此還低溫例如80℃以下進行乾燥固化。又，此時，基於同於上述之理由，於過氧化鈦溶膠添加鈉離子。

成形前，可混合光觸媒以及由自發型紫外線放射材或蓄光型紫外線放射材之材料所構成的粒子或混入此等放射材之粒子。

自發型紫外線放射材(自發型發光陶瓷)係消耗內部能量而自己發光之材料，利用鐳或鈾之輻射衰減，發光中具有紫外線區域。又，現狀係利用含有如此成分之岩石精製粉末經固化者再度粉碎而成的破碎粒子。

蓄光型紫外線放射材(蓄光型發光陶瓷)，係可採入外部

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明( 8 )

能量，並一面將此一部份放出一面發光之材料，在發光中具有紫外線區域。市售的有「路米諾巴」(商品名，根本特殊化學株式會社)、「基普拉斯」(商品名，ネクスト・アイ株式會社)等。此等材料係以高純度氧化鋁、碳酸鋇、含鎔、鎢等成分之鋁酸鋇( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ )為主成分。吸收光譜之最大點係360 nm，粒徑係20  $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ 。然而，粉碎前之破碎狀態者，也可原狀作為破碎粒子取得供利用。

又，此等市售品中，若吸收濕氣，會有性能大大降低者之情形，此時，可預先封入於玻璃或如PC之透明有機高分子樹脂中，又，亦可混入於基體中或貼附於基體表面來使用。

混入如此之自發型發光陶瓷或蓄光型發光陶瓷之粒子或此等陶瓷之微粒子而成形的粒子(以下稱為混入粒子)，經混合於光觸媒而調製光觸媒體時，即使紫外線對光觸媒體照射中斷，藉由從自發型發光陶瓷粒子所放射出之紫外線、或蓄光型發光陶瓷之粒子消耗至該時所累積之能量所放出之紫外線，光觸媒體之光觸媒半導體激發，而持續光觸媒功能。又，自發型發光陶瓷或蓄光型發光陶瓷之粒子，通常亦會放出綠、藍或橙色之可見光，故可利用此而使用於裝飾或陰暗中之導引。

光觸媒半導體藉由調整其組成(添加無機顏料或金屬)，或調整製造過程之熱處理，而可改變觸媒功能發揮所必須之紫外線波長(吸收帶)，亦即激發波長。例如，若於 $\text{TiO}_2$ 添加少量 $\text{CrO}_3$ ，於長波長側吸收帶會偏移。藉此使光觸媒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明( 9 )

體側符合自發型紫外線放射材或蓄光型紫外線放射材之發光光譜特性，可選擇符合所供給紫外線波長之光觸媒半導體。

另外，與此相反的，也可使自發型紫外線放射材或蓄光型紫外線放射材之發光光譜特性符合光觸媒半導體之激發波長。例如氧化鈦之激發波長為180 nm~400 nm，但符合此之蓄光型紫外線放射材目前仍無市售品。

市售之長時間殘光的蓄光陶瓷，有根本特殊化學株式會社之「N夜光」，殘光時間亦有超過1000分者。此係於碳酸鋁或碳酸鈣之主要原料中之添加氧化鋁，加入鎔或鎢，其中加入鐳、銻、鐳、鈾、鈾、鈾、鈾、鈾、鎢、鎢、鎢、鎢之任一者元素及作為助熔劑之硼酸而以1300℃加熱處理，以產生長時間殘光之蓄光陶瓷。於此混合製法中係製成即使最短波長也有以440 nm為波峰之藍色發光體。

為將其形成氧化鈦之激發波長即400 nm以下的發光波長，係加入用以使前述「N夜光」具有之以360 nm作為波峰的吸收波長，與以440 nm作為波峰之發光波長接近的添加金屬元素，或在鋁或鉀、硼砂等礦物因擁有原來磷光波長特性之450 nm左右的藍色發光而不產生440 nm以下的發光波長之場合，將不會發出磷光色光，具有比鋁等還更短波長，且不發色之400 nm以下發光波長的礦物元素精製，調合加工而可開發蓄光型紫外線放射材。

光觸媒半導體只預先載持於單位粒子之表面時，於單位

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明(10)

粒子混合自發型發光陶瓷或蓄光陶瓷之粒子或混入粒子而製成成形品後，有時會載持於全體之表面。前者係光觸媒半導體不附著於自發型發光陶瓷或蓄光型發光陶瓷之粒子或混入粒子的表面，從此等粒子所放射之紫外線的量會變多。又，蓄光型發光陶瓷粒時，可有效率地吸收來自外部的紫外線。

光觸媒體於其製造過程中，有時添加光觸媒功能輔助添加金屬(Pt、Ag、Rh、RuO、Nb、Cu、Sn、NiO等)。此等作為促進補充光觸媒反應者已為人熟知。

## [實施例]

以下，揭示參考例及實施例而更具體地說明本發明，但本發明範圍不限於此等例示。

## 參考例1(非晶型過氧化鈦溶膠之製造)

將四氯化鈦 $TiCl_4$ 之50%溶液(住友ミテックス株式會社)以蒸餾水稀釋成70倍者，與將氫氧化銨 $NH_4OH$ 之25%溶液(高杉製藥株式會社)以蒸餾水稀釋成10倍者，混合成容量比7:1，進行中和反應。中和反應後將pH調整為6.5~6.8，短暫放置後，除去上清液。加入殘留之 $Ti(OH)_4$ 凝膠量的約4倍之蒸餾水，充分攪拌、放置。以硝酸銀檢查，反覆水洗直至檢測不出上清液中之氯離子，最後丟棄上清液而只留下凝膠。視情形可藉離心分離進行脫水處理。於此淡白色之 $Ti(OH)_4$  3600 ml中每30分鐘分成2次添加35%過氧化氫水210 ml，若以50℃攪拌一晚，則可得到黃色透明之非晶型過氧化鈦溶膠約2500 ml。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明( 11 )

又，於上述工程中，若不抑制發熱，有可能不溶於正鈦酸等之水的物質會析出，故全部之工程宜抑制發熱。

參考例2(來自非晶型過氧化鈦溶膠的氧化鈦溶膠之製造)

若以100℃加熱上述非晶型過氧化鈦溶膠，3小時左右經過後，會產生銳鈦礦型氧化鈦，若加熱6小時左右，可得到銳鈦礦型氧化鈦溶膠。若在100℃下加熱8小時，會帶淡黃色或懸浮螢光，若濃縮，可得到黃色不透明者，若於100℃下加熱16小時，可得到極淡黃色者，但此等係比上述100℃下加熱6小時，乾燥密著度若干降低。

此氧化鈦溶膠比非晶型過氧化鈦之粘性更低，為了易浸漬，濃縮至2.5重量%來使用。

### 實施例1

如以下般進行利用非晶型過氧化鈦溶膠與氧化鈦溶膠之混合比所產生的有機物質分解試驗。於基板上使用縱橫150 x 220 mm、厚4 mm之埃洛石化粧板(株式會社クレール・バーソ・セラミックス製)。於基板上噴塗厚約2 μm之各種混合比例的混合溶膠而進行被覆，自常溫乾燥至70℃後，以約400℃燒結30分鐘，得到在基板上載持光觸媒之5種類光觸媒體。將此等試驗用光觸媒體放入試驗容器中，然後，於容器內注入水直到被分解有機物質之著色溶液深度呈1 cm為止。此著色溶液係單偶氮紅之水性分散體(紅色液狀物)之鉍榴石紅PM-R(住化力ラ一株式會社製)稀釋成30倍。繼而，為防止容器內之著色溶液蒸發，容器以含鉛錫玻璃(遮蔽波長300以下)蓋住。於該試驗容器之上方5 cm、從基板

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明(12)

9.5 cm處，設置2根相距13 cm之紫外線放射器(20 w之藍色螢光管)，對各種光觸媒體照射，以著色溶液顏色消失之時間點作為有機物分解終了。結果如以下般。

於基板上使用氧化鈦溶膠100%者係從試驗開始72小時，顏色會消失，有機物質之分解能、亦即光觸媒功能優異之反面，分解殘留物很多。另外，非晶型過氧化鈦溶膠100%者係於150小時顏色會消失，有機物質之分解能亦即光觸媒功能係比使用上述氧化鈦溶膠100%者還差，但於附著、造膜性、耐蝕性、化粧性上較為優異。又，非晶型過氧化鈦溶膠與氧化鈦溶膠之混合比1：3者在78小時，混合比1：1者在102小時，混合比3：1者在120小時，顏色會分別消失。而且，從以上之實驗可知光觸媒功能與附著、造膜性、耐蝕性、化粧性至反比例的關係。從此等事實可知，若依本發明可藉由改變混合比例而使用於各種用途(製品適用部位、使用條件)。

## 實施例2

使用丙烯酸樹脂板與甲基丙烯酸樹脂板作為基體。將此等樹脂板浸漬於80℃之2%氫氧化鈉溶液中30分鐘，水洗後，乾燥之。於此樹脂板上以浸漬塗布一於參考例1製作之過氧化鈦溶膠中添加有界面活性劑0.5%者3-4次作為第一層。乾燥係於70℃下進行10分鐘。

以浸漬塗布同於實施例1之5種類的非晶型過氧化鈦溶膠與氧化鈦溶膠之調配比例者3-4次作為第二層。乾燥固化方面，丙烯酸樹脂板於120℃下進行3分鐘，甲基丙烯酸樹

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明 ( 13 )

脂板係乾燥機之溫度上昇至119℃後即終了。光觸媒功能係同於實施例1之結果，但於對樹脂板之附著力及光觸媒所造成之樹脂板的難分解等，設有第1層者特別優異。

### 實施例3

使用吸水性高之市售磁磚作為基體，首先，以中性清潔劑洗淨，乾燥後，使用塗布表面活性劑者。光觸媒組成物係使用就重量比係於參考例1製作之過氧化鈦溶膠(pH 6.4)50份中加入氧化鈦粉末「ST-01」(石原產業株式會社製)1份，機械攪拌約15分鐘後，以超音波攪拌，以不致形成顆粒者。以每秒0.3~0.5 cm之速度浸漬，在30℃下乾燥一晚。再於400℃下燒成30分鐘而製造光觸媒體。此觸媒體係長期間強固地接著於磁磚表面。

另外，使用分散有氧化鈦粉末之蒸餾水被覆於上述磁磚上，發現無法良好地接著。

### 實施例4

於一經脫脂、界面活性劑處理之含鉛、錫玻璃表面，以噴槍被覆玻璃珠之懸浮液數次。再於40℃下乾燥後，以700℃燒成30分鐘。對此含鉛、錫玻璃上固定有玻璃珠者，被覆在實施例3所使用之光觸媒組成物，乾燥後，以400℃下燒成30分鐘而製造光觸媒體。此光觸媒體係可長期間、強固地接著於一固定在含鉛、錫玻璃的玻璃珠上。

### 實施例5

於非晶型過氧化鈦溶膠中，以相對於溶膠中之過氧化鈦為25重量%的比例混合蓄光型紫外線放射材「キプラス」

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

## 五、發明說明 ( 14 )

(商品名株式會社ネクスト・アイ)，攪拌之，噴在作為基體之埃洛石化粧板，常溫下乾燥，以400℃燒成處理30分鐘，冷卻後，將激發波長調製成上述放射材之發光波長的氧化鈦溶膠經噴塗成1  $\mu\text{m}$ 厚，乾燥後，以40℃燒成30分鐘。此光觸媒體即使紫外線對光觸媒體之照射中斷，亦會藉紫外線放射材發出之紫外線持續光觸媒作用。

## 實施例6

將玻璃珠(東芝巴羅提尼株式會社製：GB602)150克放入120 mm  $\times$  80 mm的模具中，於720℃之溫度下燒成30分鐘，製得米泡糖點心狀的基體。其次，在參考例1所製得的非晶型過氧化鈦溶膠0.85重量%(鈦換算)液200ml中混合作為光觸媒之三氧化鎢 $\text{WO}_3$ (東京鎢株式會社製：FI- $\text{WO}_3$ )，使其鈦與鎢的莫耳比為1：4，再將之以浸入(dipping)的方式塗布到上述玻璃珠基體上，結果該混合物的附著量在含水狀態下為15克/150克。在100℃乾燥該混合物30分鐘。再於300℃下燒成30分鐘以製得光觸媒體。該光觸媒體在利用光觸媒作用之分解能上表現優異，且可長時間強固地接著於玻璃珠基體上。又，除了以 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{InPb}$ 做為光觸媒使用，以如上的調製方法製得光觸媒體。此等光觸媒體與用 $\text{TiO}_2$ 做為光觸媒者同樣地可長期間強固地接著於玻璃珠基體上。

## 實施例7

進行與實施例6相同之步驟，但於非晶型過氧化鈦溶膠

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

張

訂

## 五、發明說明 ( 15 )

中混合銳鈦礦型  $\text{TiO}_2$  (石原技術株式會社製: ST-01) 及上述三氧化鎢  $\text{WO}_3$  做為光觸媒, 此等金屬原子之混合比例為 1 : 1 : 1, 製得與實施例 6 相同的光觸媒體, 此光觸媒體可長期間強固地接著於玻璃珠基體上。

## 實施例 8

將實施例 6 及實施例 7 中所得到的光觸媒體加入試驗容器中, 其次在容器中注入水, 直到被分解有機物質的著色溶液深度達 1 公分為止。此著色溶液係單偶氮紅之水性分散體(紅色液狀物)之鉍榴石紅 PM-R(住友彩色株式會社製)稀釋成 30 倍者。繼而, 為防止容器內之著色溶液蒸發, 容器以含鉛、錫玻璃(遮蔽波長 300nm 以下)蓋住。於該試驗容器之上方 5cm、從基板 9.5cm 處, 設置 2 根紫外線放射器(20w 之藍色螢光管)相距 13cm, 對各種光觸媒體照射, 以著色溶液顏色消失之時點作為有機物分解終了者。結果如表 1 所示。又, 以 100% 非晶型過氧化鈦溶膠做為對照組, 在 150 小時以內並未觀察到變化。從表 1 可知此等光觸媒體具有良好的光觸媒分解能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 五、發明說明 ( 16 )

表 1

| 光觸媒                                | 時間(小時) |
|------------------------------------|--------|
| WO <sub>3</sub>                    | 85     |
| ZnO                                | 93     |
| SrTiO <sub>3</sub>                 | 90     |
| CdS                                | 87     |
| InPb                               | 88     |
| TiO <sub>2</sub> + WO <sub>3</sub> | 92     |
| 對照組                                | 150    |

## [發明之效果]

若依本發明，提供一種可在不使具有光觸媒之光觸媒功能降低下，使光觸媒載持固定於基體上，並能長期使用之光觸媒體的製造方法。又，使用氧化鈦與非晶型過氧化鈦溶膠時，藉由改變其混合比例，可適用於各種用途之製品。進而，藉由預先混合光觸媒以及由自發型紫外線放射材或蓄光型紫外線放射材之材料所構成的粒子或混入此等放射材之粒子，可於無紫外線放射器之戶外無間斷地顯現光觸媒功能。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 四、中文發明摘要（發明之名稱：光觸媒體及其製法）

本發明係關於一種製造光觸媒體之方法，使粉末狀或溶膠狀之氧化鈦等光觸媒與非晶型過氧化鈦溶膠被覆於有機高分子樹脂等基體後，乾燥、固化及/或燒結，使光觸媒載持固定於基體上。其時，按照用途可調製1~99重量%之混合比例者。又，可混合光觸媒體以及由自發型紫外線放射材或蓄光型紫外線放射材之材料所構的粒子或混入此等放射材之粒子。基體上設有一使用非晶型過氧化鈦溶膠之第1層，於該第1層上設有由光觸媒體所構成的第二層。

本發明之效果係提供一種不使具有光觸媒之光觸媒功能降低，光觸媒可載持固定於基體上，可長期使用之光觸媒體的製造方法。又，使用氧化鈦與非晶型過氧化鈦溶膠時，藉由改變其混合比例，可適用於各種用途之製品。

## 日文發明摘要（發明之名稱：光触媒体及びその製造法）

〔構成〕粉末状又はゾル状の酸化チタン等の光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルを、有機高分子樹脂等の基体にコーティング後乾燥・固化及び／又は焼結し、光触媒を基体上に担持固定した光触媒体を製造する。その際、用途に応じて1~99重量%の混合割合で調製することができる。また、光触媒と共に自発型紫外線放射材または蓄光型紫外線放射材の素材からなる粒子あるいはこれらの放射材を混入した粒子を混合しておくことができる。また基体上に、アモルファス型過酸化チタンゾルを用いて第一層を設け、該第一層の上に光触媒からなる第二層を設けてなる光触媒体を製造する。

〔効果〕光触媒が有する光触媒機能を低下させることなく、光触媒を基体に担持固定することができ、長期間にわたって使用可能な光触媒体の製造法を提供する。また、酸化チタンとアモルファス型過酸化チタンゾルを用いる場合は、その混合割合を変えることにより、種々の用途の製品への適用が可能となる。

90.5.10

## 六、申請專利範圍

1. 一種光觸媒體之製造方法，該光觸媒體係氧化鈦粒子、使光觸媒載持固定於基體上而成，其特徵在於使用選自氧化鈦粉末、或在 $100^{\circ}\text{C}$ 以上對非晶型過氧化鈦溶膠進行加熱處理所獲得之氧化鈦溶膠之光觸媒與非晶型過氧化鈦溶膠，其中相對於光觸媒與非晶型過氧化鈦溶膠的總量，光觸媒的混合比例為 $1\sim 99$ 重量%；又，相對於氧化鈦溶膠與非晶型過氧化鈦溶膠之總量，乃使用一以 $1\sim 99$ 重量%之比例混合氧化鈦溶膠而形成的混合溶膠。
2. 根據申請專利範圍第1項之光觸媒體之製造方法，其中係於基體上設有由不被光觸媒所分解之結合劑所構成的第一層，於第一層上設有一使用光觸媒與非晶型過氧化鈦溶膠而調製成之第二層。
3. 如申請專利範圍第1項之光觸媒體之製造方法，其中係於基體上設有一使用非晶型過氧化鈦溶膠而調製成的不具有光觸媒功能之第1層，於該第一層上設有一使用光觸媒與非晶型過氧化鈦溶膠而調製成之第二層。
4. 根據申請專利範圍第2或3項之光觸媒體之製造方法，其中第二層乃使用作為光觸媒之氧化鈦粒子或氧化鈦粉末與非晶型過氧化鈦溶膠而調製成者。
5. 根據申請專利範圍第2或3項之光觸媒體之製造方法，其中第二層乃使用如申請專利範圍第3及至7項中任一項之混合溶膠而調製成者。
6. 根據申請專利範圍第3項之光觸媒體之製造方法，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

第二層乃使用氧化鈦溶膠而調製成者。

7. 根據申請專利範圍第1或6項之光觸媒體之製造方法，其中氧化鈦溶膠為藉由非晶型過氧化鈦溶膠在100°C以上的加熱處理所得到者。
8. 根據申請專利範圍第1、2或3項之光觸媒體之製造方法，其於基體表面及／或第1層存在鈉離子。
9. 根據申請專利範圍第1、2或3項之光觸媒體之製造方法，其係與光觸媒粒子一起，又使用由自發型紫外線放射材或蓄光型紫外線放射材之材料所構成的粒子、或混入此等放射材之粒子。
10. 根據申請專利範圍第9項之光觸媒體之製造方法，其中該自發型紫外線放射材或蓄光型紫外線放射材乃具有使用之光觸媒激發波長的發光波長或蓄光波長。
11. 一種光觸媒組合物，含有氧化鈦粒子或氧化鈦粉末與非晶型過氧化鈦溶膠，其中相對於氧化鈦粒子或氧化鈦粉末與非晶型過氧化鈦溶膠的總量，氧化鈦粒子或氧化鈦粉末的混合比例為1~99重量%。
12. 一種光觸媒組合物，含有氧化鈦溶膠與非晶型過氧化鈦溶膠，其中相對於氧化鈦溶膠與非晶型過氧化鈦溶膠的總量，氧化鈦溶膠的混合比例為1~99重量%。
13. 根據申請專利範圍第1項之光觸媒組合物，其中該非晶型過氧化鈦溶膠，其係在鈦鹽水溶液中加入氫氧化鉀，再使製得之非晶型氫氧化鈦與過氧化氫水作用而得者。
14. 根據申請專利範圍第1項之光觸媒組合物，其中該氧化鈦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

溶膠，其係將非晶型過氧化鈦與溶膠加熱至 $100^{\circ}\text{C}$ 以上而得之銳鈦礦型氧化鈦溶膠者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

系

# 公告本

|      |                |
|------|----------------|
| 申請日期 | 86.3.26        |
| 案 號  | 86103817       |
| 類 別  | 發明 21/06.21/02 |

中文說明書修正本(90年5月)

A4  
C4

460321

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

|              |               |                                                          |
|--------------|---------------|----------------------------------------------------------|
| 一、發明<br>新型名稱 | 中 文           | 光觸媒體及其製法                                                 |
|              | 日 文           | 光触媒体及びその製造法                                              |
| 二、發明<br>創作人  | 姓 名           | 1.緒方 四郎<br>2.松井 義光                                       |
|              | 國 籍           | 均日本                                                      |
| 三、申請人        | 住、居所          | 1.日本國神奈川縣川崎市麻生區上麻生3-13-1-409<br>2.日本國佐賀縣杵島郡山内町宮野91-181   |
|              | 姓 名<br>(名稱)   | 1.日商塔歐股份有限公司<br>2.日商田中轉寫股份有限公司                           |
|              | 國 籍           | 均日本                                                      |
|              | 住、居所<br>(事務所) | 1.日本國東京都涉谷區富富谷1-52-1KN大樓3樓<br>2.日本國佐賀縣西松浦郡有田町中部丙2351-231 |
|              | 代 表 人<br>姓 名  | 1.緒方 四郎<br>2.田中 久隆                                       |

裝

訂

線

90.5.10

## 六、申請專利範圍

1. 一種光觸媒體之製造方法，該光觸媒體係氧化鈦粒子、使光觸媒載持固定於基體上而成，其特徵在於使用選自氧化鈦粉末、或在 $100^{\circ}\text{C}$ 以上對非晶型過氧化鈦溶膠進行加熱處理所獲得之氧化鈦溶膠之光觸媒與非晶型過氧化鈦溶膠，其中相對於光觸媒與非晶型過氧化鈦溶膠的總量，光觸媒的混合比例為 $1\sim 99$ 重量%；又，相對於氧化鈦溶膠與非晶型過氧化鈦溶膠之總量，乃使用一以 $1\sim 99$ 重量%之比例混合氧化鈦溶膠而形成的混合溶膠。
2. 根據申請專利範圍第1項之光觸媒體之製造方法，其中係於基體上設有由不被光觸媒所分解之結合劑所構成的第一層，於第一層上設有一使用光觸媒與非晶型過氧化鈦溶膠而調製成之第二層。
3. 如申請專利範圍第1項之光觸媒體之製造方法，其中係於基體上設有一使用非晶型過氧化鈦溶膠而調製成的不具有光觸媒功能之第1層，於該第一層上設有一使用光觸媒與非晶型過氧化鈦溶膠而調製成之第二層。
4. 根據申請專利範圍第2或3項之光觸媒體之製造方法，其中第二層乃使用作為光觸媒之氧化鈦粒子或氧化鈦粉末與非晶型過氧化鈦溶膠而調製成者。
5. 根據申請專利範圍第2或3項之光觸媒體之製造方法，其中第二層乃使用如申請專利範圍第3及至7項中任一項之混合溶膠而調製成者。
6. 根據申請專利範圍第3項之光觸媒體之製造方法，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線