

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年4月3日 (03.04.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/038643 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) *C09D 5/16* (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C09D 201/00* (2006.01)
C09D 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/068616 (74) 代理人: 小山 有 (KOYAMA, Yuu); 〒1020094 東京都千代田区紀尾井町3-29 フルヤビル4階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2007年9月26日 (26.09.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (30) 優先権データ:
 特願2006-263652 2006年9月28日 (28.09.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 多木化学株式会社 (TAKI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750124 兵庫県加古川市別府町緑町2番地 Hyogo (JP). TOTO株式会社 (TOTO LTD.) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒田 武利 (KURODA, Taketoshi) [JP/JP]; 〒6750124 兵庫県加古川市別府町緑町2番地 多木化学株式会社内 Hyogo (JP). 井筒 裕之 (IZUTSU, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒6750124 兵庫県加古川市別府町緑町2番地 多木化学株式会社内 Hyogo (JP). 山口 勇 (YAMAGUCHI, Isamu) [JP/JP];
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書

(54) Title: PHOTOCATALYST TITANIUM OXIDE SOL, AND COATING COMPOSITION AND MEMBER UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: 光触媒酸化チタンゾル及びこれを用いたコーティング組成物並びに部材

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a photocatalyst titanium oxide sol that exhibits antibacterial activity in dark places and that even when silver is contained, is stable without discoloration by light, and provide a coating composition and member utilizing the same. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] There is provided a photocatalyst titanium oxide sol comprising silver, copper and quaternary ammonium hydroxide. Further, there is provided a photocatalyst coating composition having the photocatalyst titanium oxide sol dispersed in a binder. Still further, there is provided a member having a surface of base material coated with the photocatalyst coating composition. This photocatalyst titanium oxide sol has realized containing of highly antibacterial silver through ingenious use of copper and quaternary ammonium hydroxide. Thus, not only can antibacterial effects by silver alone in dark places be exerted but also, in conventional uses involving ultraviolet sterilization, etc., more effective antibacterial effects can be attained by the use of this photocatalyst titanium oxide sol in combination with an ultraviolet sterilizing device, etc.

(57) 要約: 【課題】暗所で抗菌性を発現する光触媒酸化チタンゾルであり、殊に銀を含有させたときにおいても、光による変色を生じない安定な光触媒酸化チタンゾル及びこれを用いたコーティング組成物並びに部材を得る。【解決手段】銀および銅並びに水酸化第四アンモニウムを含有する光触媒酸化チタンゾルである。また、バインダー中にこの光触媒酸化チタンゾルを分散してなる光触媒コーティング組成物である。更に、基材の表面に前記の光触媒コーティング組成物が被覆された部材である。この本発明の光触媒酸化チタンゾルは、銅と水酸化第四アンモニウムを巧みに利用することにより、抗菌性の高い銀を含有させることが可能となったため、暗所での銀単独での抗菌効果は勿論、従来の紫外線殺菌を行う用途等において、本発明の光触媒酸化チタンゾルとこれら紫外線殺菌装置等とを併用することにより、より有効な抗菌効果を得ることができる。

WO 2008/038643 A1

明 細 書

光触媒酸化チタンゾル及びこれを用いたコーティング組成物並びに部材
技術分野

[0001] 本発明は、暗所で抗菌性を発現する光触媒酸化チタンゾルに関し、殊に銀を含有させたときにおいても、光による変色を生じない安定な光触媒酸化チタンゾル及びこれを用いたコーティング組成物並びに部材に関する。

背景技術

[0002] 酸化チタンは紫外線を照射することにより酸化還元作用を発現し、有害物質を分解したり、抗菌性、超親水現象を示したりする光触媒効果を有することが知られており、この効果を利用した工業製品の開発が盛んに行われている。光触媒反応は酸化チタンの表面近傍における反応であるため、薄膜状にして利用されることが多く、酸化チタンの微粒子からなる酸化チタンゾルが薄膜形成材料として広く用いられている。ところで、酸化チタンの光触媒効果は、その名の通り光のエネルギーによって発現することから、その効果は太陽光や紫外線ランプなどの光が照射されているときだけに限定されている。光触媒による効果の内、超親水性に起因する防汚性については連続的に紫外線が照射されずとも、間欠的な照射によって光触媒機能を有する膜表面の外観的な汚れは取り除くことができる。また、有害物質の分解においても、自然に増加しない物質であれば、間欠的な光照射で徐々に分解が進むことになる。しかしながら、抗菌性や脱臭効果については、光触媒効果が発現していない間に菌や臭気が増殖、拡大することから、効果を持続させるためには連続的な紫外線の照射が必要となる。空気清浄機や浄化装置に組み込まれた光触媒のように連続して光照射を行うことができる製品は常に光照射することができるが、屋内、屋外において用いられる建材やその他のアメニティー関連製品などは独自の光源を持たないため太陽光やランプがない暗所では光触媒が機能しないことになる。このことは、光触媒による有害物分解、防汚効果とともに抗菌性を期待する光触媒製品にとって大きな問題であり、光触媒への暗所での抗菌性や脱臭効果が強く切望されていた。

[0003] 一方、光のない暗所で抗菌効果を発現させるには、光触媒以外の抗菌剤を光触媒

と併用させることがもっとも安易で簡便な方法である。抗菌剤には各種の化合物があるが、光触媒が有機物を分解することから、光触媒と併用する場合には、無機物からなる抗菌剤を使用する必要がある。無機の抗菌性成分としては銀、銅、亜鉛等の金属が挙げられ、これらを基材表面に存在させて抗菌性を発現させる各種の工業製品が数多く開発されている。

光触媒においてもこのような抗菌性金属の効果を利用することができ、例えば光触媒と抗菌性金属を同一塗膜上に存在させることによって照射光の有無にかかわらず抗菌性を発現させることができる。例えば、酸化チタンを含む光触媒膜を予め作成し、その表面に更に抗菌性金属を含有する化合物、例えば銀や銅の各種塩の水溶液を塗布した後、熱処理したり、還元処理する等によって光触媒効果と金属イオンによる抗菌性を付与させた膜を形成することができ、暗所における抗菌性を発現させることができる。しかしながら、このような方法では塗布、乾燥の工程数が増えることになり、コストアップになることは明らかである。工業的な観点からすると、光触媒と抗菌性金属を含む一種類の薬液を一度で塗布、乾燥することにより塗膜が得られることが好ましい。そのためには、光触媒を含む塗膜形成材料に抗菌性金属である銀や銅を混合することが考えられる。

[0004] 塗膜形成材料としては前述の通り酸化チタンゾルが好ましく利用されており、銀や銅はそれぞれ硝酸塩水溶液の状態で混合することが考えられる。硝酸で安定化された商品名酸化チタンゾルSTS-01(石原産業株式会社製)に硝酸銀水溶液を加えた場合、硝酸銀を添加してしばらくは見かけ上安定である。しかし、やがて銀成分が還元を受けてゾルが黄色から茶色に着色し、ついには銀成分の沈殿さえ生じるようになる。ゾルに沈殿が生じると、塗膜が安定に形成できず、沈殿物により塗布後の外観に不具合が生じたり、抗菌性効果にバラツキが生じる。そこで、着色や沈殿が生じないように塗膜の製造直前にゾルに銀成分を都度添加することも考えられるが合理的ではない。そこで、本発明者らは、保存安定性に優れた抗菌性金属を含む光触媒能を有する酸化チタンゾルを製造する方法について鋭意検討を行った。

抗菌性金属の一つである銅を含有する酸化チタンゾルについては、本出願人らが既に技術を公開しており、それによれば銅はアルコールアミンに溶解させた錯体の状

態で酸化チタンゾル中に安定に分散される。(特許文献1参照)

しかし、銀を含む光触媒能を有する酸化チタンゾルについては、これまで変色なく安定に銀を含有させたゾルおよびその製造方法は報告されていない。これは銀が銅に比べて還元されやすい状態にあることに由来している。

ところで、無機系コロイド抗菌剤として、負の電荷を有する無機酸化物コロイド粒子に銀、銅、亜鉛、錫、鉛、ビスマス、カドミウム、クロム、水銀のなかから選択される一種以上の抗菌性金属成分を付着せしめた抗菌性無機酸化物コロイド溶液からなる抗菌剤が開示されている。(特許文献2参照)

[0005] この特許文献2には TiO_2 の記載はあるが、光触媒能の付与を目的としたものではなく、抗菌剤の担持体としての例示である。また、この特許文献2には、チタン、ジルコニウム、および亜鉛成分を組み合わせて使用するとそれらの成分が紫外線吸収剤として作用して、銀成分の変色を防止する効果があることが記載されているが、チタンが光触媒能を有する酸化チタンゾルの場合は全く逆であり、光触媒の強い酸化還元力により光触媒能のない無定形の酸化チタンのゾルよりもよきわめて迅速に銀の還元による変色が認められる。

例えば、負の電荷を有するアナターゼ型酸化チタンゾルとして商品名タイノックA-6 (TiO_2 = 6質量%、pH11; 多木化学株式会社製)を用い、これにアンモニアに溶解させた酸化銀を添加すると、ゾルは安定で増粘やゲル化などは発生しないものの、蛍光灯レベルの光照射によってきわめて短時間に変色し、やがて還元された黒色の銀が沈殿する。このような変色、沈殿現象は機能低下ばかりでなく、外観、使用利便性等の商品価値を大きく低下させることとなる。

[0006] 特許文献1:特開2002-68915号公報

特許文献2:特開平6-80527号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで本発明者らは、抗菌性金属として銀を含んでいるにもかかわらず、光触媒である酸化チタンゾルによる変色や沈殿発生の無い安定な光触媒酸化チタンゾルについて鋭意検討を重ねた結果、以下に詳述する本発明を完成したものである。

課題を解決するための手段

- [0008] 前述の課題を解決するために本発明の光触媒酸化チタンゾルは、銀および銅並びに水酸化第四アンモニウムを含有することを特徴とする。
- [0009] 本発明の好ましい態様においては、光触媒酸化チタンゾルは300～400nmの波長閾の光照射による色質指数 ΔL 値が10以下であることが特徴である。
- [0010] 本発明の好ましい態様においては、銀が酸化チタンに対して $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ として0.1～5質量%であり、銀に対する銅の割合が $\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$ (質量比)として1～30であることが特徴である。
- [0011] 本発明の好ましい態様としては、水酸化第四アンモニウムとして水酸化テトラメチルアンモニウムを使用することである。
- [0012] また、本発明の好ましい態様としては、水酸化第四アンモニウム量が酸化チタン(TiO_2) 1モルに対して0.01～0.1モルであることが特徴である。
- [0013] 本発明の光触媒コーティング組成物の好ましい態様としては、前記光触媒酸化チタンゾルをバインダー中に分散させることにある。
- [0014] 更に、本発明の部材の一態様としては、基材の表面に前記光触媒コーティング組成物を被覆することである。

発明の効果

- [0015] 本発明の光触媒酸化チタンゾルは、光触媒である酸化チタンと抗菌性金属として銀を含んでいるにもかかわらず、光照射による変色が僅少で、ゲル化や増粘が極めて少ないことが特徴である。本発明では銅と水酸化第四アンモニウムを巧みに利用することにより、抗菌性の高い銀を含有させることが可能となったため、暗所での銀単独での抗菌効果は勿論、従来の紫外線殺菌を行う用途等において、本発明の光触媒酸化チタンゾルとこれら紫外線殺菌装置等とを併用することにより、より有効な抗菌効果を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 以下に詳細に、本発明の光触媒酸化チタンゾルについて説明を行なう。
- [0017] 本発明の光触媒酸化チタンゾルの酸化チタンは、光触媒効果を有するアナターゼ型またはルチル型の結晶並びにこれらの混合物からなり、少なくともゾルを乾燥して

得られる粉の粉末X線回折が明らかにアナターゼ型またはルチル型と同定されるものをいう。このようなアナターゼ型またはルチル型を示す酸化チタンは高い光触媒性能を示すことから本発明のゾルを構成する酸化チタンとして必要不可欠なものである。光触媒酸化チタンゾルの濃度に関しては、通常の濃縮等の操作によって調整可能であるが、概ね TiO_2 として3~15質量%の範囲が好ましい。下限を下廻ると塗料化して基材に塗布する際に薄膜になり過ぎるため効果が低くなる傾向にあり、場合によっては、複数回の塗布が必要となり生産的でない。逆に上限を超えるとゾルの粘度が高くなる等により操作性が悪くなる傾向にある。

本発明の光触媒酸化チタンゾルに含有させる銀の形態に関しては、酸化物、水酸化物などのイオン化していない形態が好ましい。本発明ゾル中の銀の含有量に関しては、銀が酸化チタンに対して $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ として0.1~5質量%の範囲、より好ましくは、1~3質量%の範囲が推奨される。下限を下廻ると銀の抗菌効果が期待できず、上限以上になるとゾル中に安定に分散させることが困難となる。

[0018] 次に本発明に用いる水酸化第四アンモニウムについて詳述する。水酸化第四アンモニウムは、本発明の光触媒酸化チタンゾルを安定にするための必須成分の一つである。通常、アンモニアや一級~三級アミン類等のアルカリ化合物はいずれもアルカリ性の酸化チタンのゾル自体を安定化する成分として知られているが、一方でこれらのアルカリ化合物は銀などの抗菌性金属を溶解させる傾向にある。一般に抗菌金属成分の変色は抗菌金属のイオン化によるところが大きいと考えられ、抗菌性金属を溶解させるこれらアルカリ化合物がゾル中に存在することは好ましくない。そこで、本発明者らは、鋭意検討した結果、ゾルの分散安定化剤として水酸化第四アンモニウムを用いることにより、上記問題を解決したものである。すなわち、水酸化第四アンモニウムは抗菌金属をほとんど溶解させないため、酸化チタンゾルを安定化させながら抗菌金属の変色を抑制する傾向にあることを見出した。本発明に使用する水酸化第四アンモニウムとしては水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウムを例示することができる。特に水酸化テトラメチルアンモニウムはそれ自身安定であり、容易に入手できることから本発明のゾルの安定化剤として好適である。

[0019] 水酸化第四アンモニウムの含有量についてはゾルを安定化させるため、酸化チタン(TiO_2)1モルに対して0.01~0.1モルの範囲で含有されることが望ましい。水酸化第四アンモニウムは下限以上であれば酸化チタンゾルを安定化させることができ、一方上限を超えて添加してもゾルの安定性が大幅に悪化することはないが、水酸化第四アンモニウムはわずかながら抗菌金属を溶解させるため、大量に用いることは好ましくない。

本発明において驚くべきことは、光触媒酸化チタンゾル中の銀の変色が上記水酸化第四アンモニウムに加えて、銅の存在下で更に抑えられることである。銅のゾル中の形態については不明であるが、添加する材料形態としては酸化物、水酸化物などがゾルを不安定化する硝酸イオンや塩素イオンを含まないため好ましい。本発明ゾル中の銅の含有量に関しては、銀に対する銅の割合が $\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$ (質量比)として1~30の範囲、好ましくは1~10の範囲で用いることが重要である。即ち、銅は少なくとも銀と同量以上用いる必要があり、下限を下廻ったときは銅の変色抑制効果は極度に低下する。また、上限を上廻って銅を添加してもそれに見合った変色抑制効果はない。

[0020] 上述したように、本発明の光触媒酸化チタンゾルは銀および銅と水酸化第四アンモニウムとを含有する酸化チタンゾルであって、銀の変色を大幅に抑えることができ、その変色の目安として本発明では、300~400nmの波長閾の光照射による色質指数 ΔL 値が10以下であることが特徴である。色質指数 ΔL 値に関しては後述するが、この ΔL 値が10を超えると変色が大きく商品価値が著しく低下する。

次に本発明の酸化チタンゾルの製造方法について詳細に説明する。

本発明に用いるチタン塩としては、塩化チタン、硫酸チタン等を例示することができ、本発明のゾルはこれらチタン塩をアンモニア水で中和分解して得られるチタン酸のゲルを出発原料として用いることができる。これらのゲルを100°C以上の温度で水熱処理してアナターゼ型の結晶子を有する酸化チタンゾルが得られることは既に出願人らが開示しているが、本発明の光触媒酸化チタンゾルの製造方法に関しては、(1)チタン酸のゲルに銀および銅の酸化物または水酸化物を添加してから水熱処理した後、水酸化第四アンモニウムを添加する方法。(2)チタン酸のゲルに水酸化第四アンモ

ニウムのみを添加してから水熱処理した後、銀および銅の酸化物または水酸化物を添加する方法。(3)チタン酸のゲルに銀および銅の酸化物または水酸化物並びに水酸化第四アンモニウムを同時に添加してから水熱処理する方法。(4)チタン酸のゲルを水熱処理した後に銀および銅の酸化物または水酸化物並びに水酸化第四アンモニウムを添加する方法。等を例示することができる。(1)および(3)の如く銀および銅の酸化物または水酸化物共存下で水熱処理した方が、銀の変色を抑えることができる。一般的に、これら添加物が多くなるに従い酸化チタンのアナターゼ型への結晶化を阻害する場合もあるのでこれら添加物の種類、量などを本発明の範囲内で適宜選択して製造することが好ましい。また、(4)の如く水熱処理後に銀と銅の酸化物または水酸化物および水酸化第四アンモニウムを添加した場合には、必要に応じて更に加熱することによってさらに安定化させることができる。加熱の時間は60～100℃の温度で1～3時間処理すればよい。

[0021] 本発明の光触媒酸化チタンゾルは、変色を大幅に低減化した酸化チタンからなるゾルであり、意匠性を重視した内装材用の薄膜形成材料として優れた効果を発揮するゾルであり、暗所のみならず光触媒効果を期待する各種用途に用いることができる。

本発明の光触媒酸化チタンゾルは、そのまま各種基材の表面に塗布することにより、光触媒性部材を製造することができる。また、必要に応じてバインダーを任意に添加して光触媒コーティング組成物とし、各種基材の表面に塗布することにより、光触媒性部材を製造することができる。

本発明の光触媒酸化チタンゾルに添加するバインダー材料については特に制限されるものではなく、有機系バインダーであっても無機系バインダーであっても良い。

[0022] 有機系バインダーとしては、ポリエステル樹脂、PVA樹脂、ポリエチレン-PVA共重合樹脂、酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリルウレタン樹脂、アクリルスチレン樹脂、アクリルシリコン樹脂、塩化ビニル樹脂等が挙げられる。

無機系バインダーとしてはジルコニウム化合物、ケイ素化合物、アルミニウム化合物等が挙げられる。具体的には、ジルコニウム化合物としては、四塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭

酸ジルコニウム等のジルコニウム塩、テトラエトキシジルコニウム、テトラ-*i*-プロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトラ-*t*-ブトキシジルコニウム等のジルコニウムアルコキシド、等が挙げられる。ケイ素化合物としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム、珪酸セシウム、珪酸ルビジウム等のアルカリ珪酸塩、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロルシラン、メチルトリブROMシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ-*t*-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブROMシラン、エチルトリイソプロポキシシラン等のアルコキシシラン、アルコキシシランの加水分解生成物であるシラノール、等が挙げられる。アルミニウム化合物としては、乳酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、塩化アルミニウム等のアルミニウム塩、トリエトキシアルミニウム、トリ-*i*-プロポキシアルミニウム、トリ-*n*-ブトキシアルミニウム、トリ-*t*-ブトキシアルミニウムアルミニウムアルコキシド等のアルミニウムアルコキシド、等が挙げられる。

また、コーティング組成物中にバインダー以外の添加物を添加することで、付加機能を持たせることも可能である。ここで、コーティング組成物中に添加できる添加物としては、例えば、コーティング組成物を着色するための顔料成分、塗膜に親水性能を付与するためのシリカ成分、コーティング組成物の保管安定性や作業性を良好に保つための増粘剤、消泡剤、分散剤等が挙げられる。

[0023] 光触媒コーティング組成物を適用する基材は特に制限されるものではないが、基材が金属やセラミックス、例えばタイル等の耐熱性基材である場合は、光触媒コーティング組成物を表面に塗布した後に加熱乾燥することができ、基材表面に形成された光触媒含有膜は強く基材に密着する。また、基材が熱に弱い材質であったり、既存の壁面である場合には、常温で硬化可能なバインダーを含む光触媒コーティング組成物を表面に塗布することが好ましい。

[0024] [実施例]

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によってなんら制限を受けるものではない。なお、特に断らない限り%は質量%を示す。

本発明でいう色質指数 ΔL 値の測定方法および抗菌試験の方法については、以下に定義する。

[0025] 〈色質指数 ΔL の測定方法〉

銀含有光触媒酸化チタンゾルを $\text{Ag}_2\text{O}=0.05\%$ になるよう濃度調整した後、50ml のガラス製サンプル瓶に30g分注する。ブラックライト照射前のゾルの色質指数 $L1$ 値を測定した後、サンプル瓶は震盪器に据え付け、20W型のブラックライト照射下で容器表面が $1\text{mW}/\text{cm}^2$ (365nm) になるようにセットし、30分間照射後のゾルの色質指数 $L2$ 値を測定する。なお、色質指数 L 値の測定は日本電色工業(株)製 Z-1001 DP を用い、照射面積 $30\text{mm } \phi$ のセルに試料 5g を入れて測定し、その差を色質指数 ΔL 値 = $|L1-L2|$ とした。

[0026] 〈抗菌試験の方法〉

平成17年度経済産業省委託事業成果「基準認証研究開発事業・光触媒試験方法の標準化」(平成18年3月、社団法人日本ファインセラミック協会)記載の「ファインセラミックスー光照射下での光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果」に基づくフィルム密着法にて試験を行った。試験に用いた細菌は、大腸菌 (*Escherichia coli*) NBRC3972 である。また、試験に用いた培地などは、以下の通りである。

[0027] a) 1/500濃度普通ブイオン培地(以下、1/500NBという。) 精製水1000ml に対して肉エキス3.0g、ペプトン10.0g、塩化ナトリウム5.0gを採り、フラスコに入れて混合し、内容物を十分に溶解した後、 $\text{pH}7.1 \pm 0.1$ (25°C) となるように水酸化ナトリウム溶液又は塩酸溶液で調整する。これを精製水で500倍に希釈し、 $\text{pH}6.7 \sim 7.2$ (25°C) になるように水酸化ナトリウム溶液又は塩酸溶液で調整し、必要に応じて試験管又は三角フラスコに分注し、綿栓をして高圧蒸気殺菌する。

[0028] b) ニュートリエント寒天培地 精製水1000ml に対して肉エキス3.0g、ペプトン5.0g、寒天15.0gを採り、フラスコに入れて混合し、沸騰する水浴中で加熱して内容物を十分に溶解した後、 $\text{pH}6.8 \pm 0.2$ (25°C) になるように $0.1\text{mol}/\text{l}$ 水酸化ナトリウム溶液で調整し、綿栓をして高圧蒸気殺菌する。

[0029] c) SCDLP培地 精製水1000ml に対してガゼイン酸ペプトン17.0g、大豆製ペプトン3.0g、塩化ナトリウム5.0g、リン酸二水素カリウム2.5g、グルコース2.5g、レシ

チン1.0gを採り、フラスコに入れて混合し、内容物を十分に溶解し、更に非イオン界面活性剤7.0gを加えて溶解した後、pH7.0±0.2(25°C)になるように水酸化ナトリウム溶液又は塩酸溶液で調整し、必要に応じて試験管又は三角フラスコに分注し、綿栓をして高圧蒸気殺菌する。

- [0030] d) 生理食塩水 精製水1000mlに対して塩化ナトリウム8.5gを採り、フラスコに入れて十分に溶解した後、必要に応じて試験管又は三角フラスコに分注し、高圧蒸気殺菌する。
- [0031] 次に、試験における光の照射方法について以下に示す。紫外照射強度の測定は、光照射装置の床面に紫外線照度計の受光部を据え付け、受光部の上に試験に使用するフィルム及びガラス板を置き、指示値を読み取って行う。所定の紫外線照度が得られる位置を決め、試験片設置位置とする。試験菌液を接種した試験片への光照射は、試験菌液を接種した試験片の入った保存シャーレを保湿用ガラス又は保存シャーレの蓋で覆い、温度25±5°Cに保った状態で光照射する。
- [0032] 試験菌液を接種した試験片の暗条件での保存は、試験菌液を接種した試験片の入った保存シャーレを保湿用ガラス又は保存シャーレの蓋で覆い、温度25±5°Cに保った状態で光が当たらないように保存する。
- [0033] 試験片には、平板状サンプルの平らな部分を50±2mm角(厚さ10mm以内)の正方形に切り取ったものを用いる。(光触媒抗菌加工していない試験片は9個、光触媒抗菌加工した試験片は6個準備する。)試験片の洗浄は、試験片の全面をエタノールを吸収させた局方ガーゼ又は脱脂綿で軽く2～3回拭いた後、十分に乾燥させて行う。
- [0034] 試験菌の前培養は、菌を保存菌株からニュートリエント寒天培地に1白金耳移植し、温度37±1°Cで16～24時間培養する。さらに、この培養菌から新たなニュートリエント寒天培地に1白金耳移植し、温度37±1°Cで16～20時間培養する。
- [0035] 試験菌液の調製は、前培養した試験株の菌体1白金耳量を少量の1/500NBに均一に分散させ、顕微鏡による直接観察して菌数を測定する。この菌液を1/500NBを用いて適宜希釈し、菌数が約 6.7×10^5 ～約 2.6×10^6 個/mlとなるように調製し、これを試験菌液とする。

- [0036] 試験菌液の接種は、試験菌液をピペットで正確に採取し、これを各試験片に滴下する。滴下した試験菌液の上に密着フィルムを被せ、菌液が密着フィルムの端からこぼれないように注意しながら試験菌液が密着フィルム全体に行きわたるように軽く押さえつけた後、保湿用ガラスを載せる。
- [0037] 接種した試験菌液の洗い出しは、密着フィルムと試験片とを菌液がこぼれないように注意しながら滅菌したピンセットを用いて滅菌済みストマッカー袋内に入れ、これにピペットでSCDLP培地10mlを加え、手で試験片及び被覆フィルムを十分にもみ、試験菌を洗い出す。洗い出し液は速やかに、以下に示す菌数の測定に供する。
- [0038] 菌数の測定は、10倍希釈法による混釈平板培養法によって行う。洗い出し液を滅菌したピペットで1ml採り、生理食塩水 9 ± 0.1 mlが入った試験管に加え、十分に攪拌する。さらに、この試験管から1mlを新しいピペットで採り、生理食塩水 9 ± 0.1 mlが入った別の試験管に加え、十分に攪拌する。この操作を順次繰り返して、10倍希釈法による希釈系列を作製し、各希釈系列の試験管からそれぞれ別のシャーレ2枚に新しいピペットで1ml採り、 $45 \sim 48$ 度に保温したニュートリエント寒天培地15～20ミリリットルを入れ、蓋をして15分間室温で放置する。培地が凝固したら、シャーレを倒置し、 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ で40～48時間培養する。培養後、30～300個のコロニーが現れた希釈系列のシャーレのコロニー数を測定し、洗い出し液の菌濃度を式(数1)によって有効数字2桁まで求める。

[0039] [数1]

$$P = Z \times R$$

P : 菌濃度(個/ml)

Z : 2枚のシャーレのコロニー数の平均値(個)

R : 希釈倍率

コロニー数が“<1”の場合、平均値を“1”として計算する。

[0040] 生菌数は、式(数1)で求めた菌濃度から、式(数2)によって求めることができる。

[0041] [数2]

$$N = P \times V$$

N : 生菌数(個)

P : 式(数1)で求めた菌濃度(個/ml)

V : 洗い出しに用いたSCDLP培地の液量(ml)

[0042] コロニー数が“<1”の場合の生菌数は“<10”と表示し(Vが10mlの場合)、平均値を“10”として計算する。また、コロニー数が30個未満の場合は、測定したコロニー数を用いて生菌数を計算する。

抗菌活性値 R_L 、 R_D と光照射による効果 ΔR は、式(数2)で求めた生菌数をもとに、以下の式(数3)、式(数4)、式(数5)により算出することができる。

[0043] [数3]

$$R_L = [\log (B_L / A) - \log (C_L / A)] = \log [B_L / C_L]$$

L : 試験で用いた紫外放射照度 (mW/cm²)

R_L : 紫外線照射条件 L での光触媒抗菌加工製品の抗菌活性値

A : 光触媒抗菌加工していない試験片の接種直後の生菌数の平均値 (個)

B_L : 光触媒抗菌加工していない試験片を紫外放射照度条件 L で所定時間光照射した後の生菌数の平均値 (個)

C_L : 光触媒抗菌加工した試験片を紫外放射照度条件 L で所定時間光照射した後の生菌数の平均値 (個)

[0044] [数4]

$$R_D = [\log (B_D / A) - \log (C_D / A)] = \log [B_D / C_D]$$

R_D : 紫外線照射条件 L での光触媒抗菌加工製品の抗菌活性値

A : 光触媒抗菌加工していない試験片の接種直後の生菌数の平均値 (個)

B_D : 光触媒抗菌加工していない試験片を所定時間暗所に保存した後の生菌数の平均値 (個)

C_D : 光触媒抗菌加工した試験片を所定時間暗所に保存した後の生菌数の平均値 (個)

[0045] [数5]

$$\Delta R = \log [C_D / C_L]$$

ΔR : 光触媒抗菌加工製品の光照射による効果

実施例 1

[0046] 四塩化チタン水溶液(TiO₂=0.5%)にアンモニア水(NH₃=3.0%)を攪拌下で添加し、チタンゲルを生成させた。これをろ液中の塩素イオンがチタンゲル(TiO₂)に

対して100ppm以下になるまでろ過水洗し、 $\text{TiO}_2=6.2\%$ のチタンゲルからなるスラリーを得た。このスラリー200gに $\text{Ag}_2\text{O}+\text{CuO}$ が酸化チタン(TiO_2)に対して5質量%、銀に対する銅の割合が $\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$ (質量比)=5となる酸化銀(Ag_2O 、和光純薬工業(株)製)0.1gと水酸化銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、関東化学(株)製)0.6gを添加した。さらに、酸化チタン(TiO_2)1モルに対して0.03モルとなる水酸化テトラメチルアンモニウム25%水溶液(多摩化学工業(株)製)1.7gを添加してよく攪拌した後、これをオートクレーブに入れ、 130°C で10時間の水熱処理を行い、本発明のゾル($\text{TiO}_2=6.10\%$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}=0.05\%$ 、 $\text{CuO}=0.24\%$ 、水酸化テトラメチルアンモニウム=0.2%)を得た。このゾルを 100°C で乾燥させて得られる粉を粉末X線回折法により測定したところ、アナターゼ型の酸化チタンのピークが認められた。また、得られた本発明のゾルの変色の程度を評価するため、色質指数 ΔL 値を求めたところ、1.29であった。

[0047] [比較例1]

実施例1において、水酸化銅0.6gを添加しないことを除いてはまったく同一の条件で試験を行い、得られたゾルの色質指数 ΔL 値を求めたところ、12.33であった。

実施例 2

[0048] 硫酸チタン水溶液($\text{TiO}_2=0.5\%$)にアンモニア水($\text{NH}_3=3.0\%$)を攪拌下で添加し、チタンゲルを生成させた。これをろ液中の硫酸イオンがチタンゲル(TiO_2)に対して100ppm以下になるまでろ過水洗し、 $\text{TiO}_2=6.2\%$ のチタンゲルからなるスラリーを得た。このスラリー200gに $\text{Ag}_2\text{O}+\text{CuO}$ が酸化チタン(TiO_2)に対して5質量%、銀に対する銅の割合が $\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$ (質量比)=5となる酸化銀0.1gと水酸化銅0.6gおよび水酸化テトラメチルアンモニウム25%水溶液1.7gを添加してよく攪拌した後、これをオートクレーブに入れ、 130°C で10時間の水熱処理を行ない、本発明のゾル($\text{TiO}_2=6.1\%$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}=0.05\%$ 、 $\text{CuO}=0.24\%$ 、水酸化テトラメチルアンモニウム=0.2%)を得た。このゾルを 100°C で乾燥させて得られる粉を粉末X線回折法により測定したところ、アナターゼ型の酸化チタンのピークが認められた。さらに、得られた本発明のゾルの変色の程度を評価するため、色質指数 ΔL 値を求めたところ、2.24であった。

実施例 3

[0049] 四塩化チタン水溶液 ($\text{TiO}_2 = 0.5\%$) にアンモニア水 ($\text{NH}_3 = 3.0\%$) を攪拌下で添加し、チタンゲルを生成させた。これをろ液中の塩素イオンがチタンゲル (TiO_2) に対して 100ppm 以下になるまでろ過水洗した。このゲルをオートクレーブに入れ 120°C で24時間の水熱処理を行い、 $\text{TiO}_2 = 6.2\%$ のチタンゾルを得た。このゾル 200g に表1に示す割合になるように酸化銀と水酸化銅および水酸化テトラメチルアンモニウム 25% 水溶液 1.7g を添加してよく攪拌し、本発明のゾルを得た。このゾルを 100°C で乾燥させて得られる粉を粉末X線回折法により測定したところ、アナターゼ型の酸化チタンのピークが認められた。さらに、得られた本発明のゾルの変色の程度を評価するため、色質指数 ΔL 値を求めた。

また、本発明の各ゾルを室温で1ヶ月間放置した後観測したが、いずれも沈殿は見られず安定なゾルであった。

[0050] [表1]

Ag ₂ O (%)	CuO (%)	CuO / Ag ₂ O (質量比)	色質指数 ΔL 値
2.00	1.00	0.5	22.23
1.00	2.00	2	8.55
0.5	2.50	5	0.43
0.34	2.66	8	0.06
4.66	2.34	0.5	13.27
2.34	4.66	2	9.12
1.16	5.84	5	1.69
0.77	6.23	8	0.27

注) 表中 Ag₂O (%) および CuO (%) は TiO_2 に対する割合を示す。

[0051] [比較例2]

四塩化チタン水溶液 ($\text{TiO}_2 = 0.5\%$) にアンモニア水 ($\text{NH}_3 = 3.0\%$) を攪拌下で添加し、チタンゲルを生成させた。これをろ液中の塩素イオンがチタンゲル (TiO_2) に対して 100ppm 以下になるまでろ過水洗し、 $\text{TiO}_2 = 6.2\%$ のチタンゲルからなるスラリーを得た。このスラリー 200g に酸化銀 0.1g と水酸化銅 0.6g を添加してよく攪拌した後、これをオートクレーブに入れ、 130°C で10時間の水熱処理を行なったところ、ゲル化してゾルは得られなかった。

[0052] [比較例3]

四塩化チタン水溶液($\text{TiO}_2 = 0.5\%$)にアンモニア水($\text{NH}_3 = 3.0\%$)を攪拌下で添加し、チタンゲルを生成させた。これをろ液中の塩素イオンがチタンゲル(TiO_2)に対して100ppm以下になるまでろ過水洗し、 $\text{TiO}_2 = 6.2\%$ のチタンゲルからなるスラリーを得た。このスラリー200gに酸化銀0.1gと水酸化銅0.6gおよびモノエタノールアミン0.3gを添加してよく攪拌した後、これをオートクレーブに入れ、 130°C で10時間の水熱処理を行ない、ゾルを得た。このゾルを 100°C で乾燥させて得られる粉を粉末X線回折法により測定したところ、アナターゼ型の酸化チタンのピークが認められた。さらに、得られた本発明のゾルの変色の程度を評価するため、色質指数 ΔL 値を求めたところ、4.82であった。

しかしながら、得られたゾルは、室温で保存中7日後には粘度が上昇し、ゲル化した。

実施例 4

[0053] 実施例1で得られた光触媒酸化チタンゾルに、アルカリ珪酸塩と水とを混合攪拌し、光触媒コーティング組成物を得た。光触媒コーティング組成物の組成は以下の通りである。

[0054] 光触媒酸化チタン(Ag_2O 、 CuO 含有) 13~30%

SiO_2	45~70%
Na_2O	0~20%
Li_2O	0~20%
K_2O	0~20%

コーティング組成物中の TiO_2 と SiO_2 との比率は1対3とし、コーティング組成物の固形分濃度は0.5%とした。本コーティング組成物を施釉タイルにスプレー塗布して 80°C で1分間加熱乾燥し、50mm角に切り出したものを抗菌試験のサンプルとした。表2に示す条件で抗菌試験を行ったところ、抗菌活性値は、 R_L が4.3、 R_D が2.5であった。

実施例 5

[0055] 実施例1で得られた光触媒酸化チタンゾルに、アクリル樹脂エマルジョン、顔料酸化チタン、タルク、繊維顔料、コロイダルシリカ、水を加えて攪拌し、光触媒コーティング

組成物を得た。光触媒コーティング組成物の組成は以下の通りである。

[0056]	光触媒酸化チタン(Ag_2O 、 CuO 含有)	0.05~5%
	アクリル樹脂	30~50%
	顔料(白)	30~40%
	タルク	5~10%
	繊維顔料	5~10%
	SiO_2	5~20%

コーティング組成物中の TiO_2 とアクリル樹脂との比率は1対200とし、コーティング組成物の固形分濃度は50%とした。本コーティング組成物をアルミニウム基材にローラー塗布して常温で7日間乾燥し、50mm角に切り出したものを抗菌試験のサンプルとした。表2に示す条件で抗菌試験を行ったところ、抗菌活性値は、 R_L が4.0、 R_D が4.1であった。

[0057] [表2]

	実施例 4	実施例 5
基材	施釉タイル	アルミニウム板
光源の種類	ブラックライト蛍光灯 (BLB351nm)	
紫外放射照度計	UV 強度計	
密着フィルムの種類	35×35mm ²	40×40mm ²
光照射条件	0.1mW/cm ² 、4hr	0.25mW/cm ² 、2hr
試験に用いた菌種	大腸菌 (<i>Escherichia coli</i>) ; NBRC3972	
懸濁液	1/500NB	
希釈液	SCDLP	BS
回収液	SCDLP 10ml	
保存温度	25±1℃	
回収方法	洗い出し	
接種量	0.12ml	0.1ml
試験菌液の生菌数	1.5×10 ⁶ 個/ml	1.8×10 ⁶ 個/ml
A	1.8×10 ⁵ 個	1.8×10 ⁵ 個
B _L	2.1×10 ⁵ 個	2.0×10 ⁵ 個
C _L	<10 個	13 個
R _L	4.3	4.0
B _D	2.4×10 ⁵ 個	2.4×10 ⁵ 個
C _D	7.1×10 ² 個	<10 個
R _D	2.5	4.1

請求の範囲

- [1] 銀および銅並びに水酸化第四アンモニウムを含有する光触媒酸化チタンゾル。
- [2] 300～400nmの波長閾の光照射による色質指数 ΔL 値が10以下である請求項1記載の光触媒酸化チタンゾル。
- [3] 銀が酸化チタンに対して $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ として0.1～5質量%であり、銀に対する銅の割合が $\text{CuO}/\text{Ag}_2\text{O}$ (質量比) として1～30である請求項1または2記載の光触媒酸化チタンゾル。
- [4] 水酸化第四アンモニウムが水酸化テトラメチルアンモニウムである請求項1、2または3記載の光触媒酸化チタンゾル。
- [5] 水酸化第四アンモニウム量が酸化チタン (TiO_2) 1モルに対して0.01～0.1モルである請求項1～4のいずれか1項に記載の光触媒酸化チタンゾル。
- [6] バインダー中に請求項1～5のいずれか1項に記載の光触媒酸化チタンゾルを分散してなる光触媒コーティング組成物。
- [7] 基材の表面に請求項6記載の光触媒コーティング組成物が被覆された部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/068616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/02(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C09D5/14(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J35/02, B01J23/89, B32B9/00, C09D5/14, C09D5/16, C09D7/12, C09D201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2000/06300 A1 (Toto Ltd.), 10 February, 2000 (10.02.00), Example 1 & US 6368668 B1 & EP 1118385 A1	7 1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 November, 2007 (29.11.07)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2007 (18.12.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J35/02(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C09D5/14(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J35/02, B01J23/89, B32B9/00, C09D5/14, C09D5/16, C09D7/12, C09D201/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI, JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X A	WO 2000/06300 A1 (東陶機器株式会社) 2000.02.10, 実施例 1 & US 6368668 B1 & EP 1118385 A1	7 1-6	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 29.11.2007		国際調査報告の発送日 18.12.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 岡田 隆介	4G 3442
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	