

(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
2012年2月2日(02.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/014893 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) C09D 1/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066967
- (22) 国際出願日: 2011年7月26日(26.07.2011)
- (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 2010-170072 2010年7月29日(29.07.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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). 第一稀元素化学工業株式会社(DAICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5590025 大阪府大阪市住之江区平林南1丁目6番38号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長江 達志(NAGAE, Tatsushi) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内 Fukuoka (JP). 中西 義行(NAKANISHI, Yoshiyuki) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内 Fukuoka (JP). 大山 創史(OYAMA, Soshi) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内 Fukuoka (JP). 小林 秀紀(KOBAYASHI, Hideki) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島
- (74) 代理人: 紺野 昭男(KONNO, Akio); 〒1000006 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号 有楽町ビル4階 千代田合同特許事務所 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, 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, IS, JP, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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(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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: INORGANIC MATERIAL COMPRISING PHOTOCATALYST LAYER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND PHOTOCATALYST COATING LIQUID FOR INORGANIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 光触媒層を備えた無機材料およびその製造方法、並びに無機材料用光触媒コーティング液

(57) Abstract: Disclosed is an inorganic material that is capable of exhibiting excellent photocatalytic gas degradation function, while maintaining wear resistance which inorganic materials are usually required to have. This inorganic material is characterized in that a photocatalyst layer is formed on the surface of an inorganic material base by firing and that the photocatalyst layer contains: photocatalyst particles; zirconia particles having a BET specific surface area of 10 m²/g or more, or crystalline zirconia particles having an average crystallite diameter less than 20 nm; and an alkali silicate. This inorganic material, which is provided with the photocatalyst layer, exhibits excellent photocatalytic gas degradation function, while maintaining wear resistance which inorganic materials are usually required to have.

(57) 要約: 無機材料に通常求められる耐摩耗性を維持しつつ優れた光触媒ガス分解機能を発揮できる無機材料が開示されている。この無機材料は、その無機材料基材の表面に、焼成により光触媒層が形成されており、前記光触媒層は、光触媒粒子と、BET比表面積10m²/g以上のジルコニア粒子又は平均結晶子径20nm未満の結晶性ジルコニア粒子と、アルカリシリケートとを含有していることを特徴とする光触媒層を備えた無機材料は、無機材料に通常求められる耐摩耗性を維持しつつ優れた光触媒ガス分解機能を発揮する。



WO 2012/014893 A1

明 細 書

発明の名称：

光触媒層を備えた無機材料およびその製造方法、並びに無機材料用光触媒コーティング液

関連出願

[0001] 本出願は、2010年7月29日に出願された日本国特許出願2010-170072号の優先権を主張するものであり、この日本出願の明細書は引用することにより本願の開示の一部とされる。

技術分野

[0002] 本発明は、光触媒層を備えた無機材料およびその製造方法、並びに無機材料用光触媒コーティング液に関する。

背景技術

[0003] 酸化チタンなどの光触媒が、近年広く利用されている。光触媒の利用により、光エネルギーを利用してNO_xなどの種々の有害物質を分解できる。

[0004] 従来より、光触媒を用いてNO_x分解する技術について、種々の提案がある（例えば、特開平1-218622号公報（特許文献1）、特開2001-162176号公報（特許文献2）など）。

[0005] 特開平1-218622号公報（特許文献1）では、光触媒とガス吸着剤として活性炭を配合している。しかしながら、活性炭に耐熱性がないため、この組成を焼成して利用することはできない。

[0006] 特開2001-162176号公報（特許文献2）では、ガラス繊維布に、光触媒粒子とZrO₂等の弱酸性酸化物とフッ素樹脂バインダーとの混合物を370℃2分の熱処理で固着させている。しかしながら、フッ素樹脂は柔らかいため、十分な耐摩耗性を得ることができない。

[0007] 一方、タイル等の焼成建材に光触媒層を形成する技術についても、種々の提案がある（例えば、特開昭63-83106号公報（特許文献3）、特開2000-136370号公報（特許文献4）、国際公開第00/0630

0号パンフレット（特許文献5）など）。

- [0008] 特開昭63-83106号公報（特許文献3）では、タイル表面にチタンテトライソプロポキシドを塗布し480℃で1時間焼成して光触媒タイルを得ている。しかし、本発明者らの知る限りでは、この方法ではタイル基材と光触媒層との固着性を確保しようとする膜厚の薄い光触媒層しか形成できず、十分な光触媒ガス分解活性が得られない。
- [0009] 特開2000-136370号公報（特許文献4）では、光触媒性酸化チタン粒子とそれ以外にアルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、アルミニウム、白金、パラジウム、ルテニウム、アルミナ、ジルコニア、セリア、イットリアの1群から選ばれた少なくとも1種を配合し、880℃で1時間焼成して光触媒タイルを得ている。この方法では、880℃以上という高温での焼成によりタイル基材と光触媒層とは十分に密着し、かつ光触媒親水機能については十分に発揮されるが、本発明者らの知る限りでは、800℃以上の焼成により酸化チタンの焼結反応が生じ、それに伴い酸化チタン粒子が粒成長するため、十分な光触媒ガス分解活性が得られない。
- [0010] 国際公開第00/06300号パンフレット（特許文献5）では、タイル基材表面に、光触媒性酸化チタン粒子およびアルカリシリケートを塗布し、その塗布面を急速加熱することにより光触媒タイルを得ている。この方法では、光触媒層表面がアルカリシリケートの熱処理によりタイル基材と光触媒層とは十分に密着し、かつ比較的平滑になるため、光触媒親水機能、光触媒抗菌機能等については十分に発揮されるが、本発明者らの知る限りでは、十分な光触媒ガス分解活性が得られない。
- [0011] さらに、光触媒層を形成する際に、光触媒粒子以外に、Zr系の材料を用いる技術についても、種々の提案がある（例えば、国際公開第99/28393号パンフレット（特許文献6）、特開2009-270040号公報（特許文献7）、特開2000-136370号公報（特許文献4）など）。
- [0012] 国際公開第99/28393号パンフレット（特許文献6）では、比表面積が50～400m²/gの光触媒性酸化チタン粒子およびオキシ塩化ジルコ

ニウム、ヒドロ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、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、燐酸ナトリウムジルコニウムおよびプロピオン酸ジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも一種のZr化合物をガラス板に150℃で固定する技術が開示されている。ここで、Zr化合物は低温で基材に光触媒性酸化チタン粒子を固定するバインダーとして利用されている。しかし、この公報の第29段落に、「耐熱性基材の場合には、200～400℃で熱処理し、光触媒性酸化物粒子を焼結させることも可能である」とあるように、バインダーとしての機能については400℃をこえると急激に悪化する。そのため、400℃以上の高温で焼成する場合には、十分な耐摩耗性を得ることができない。

[0013] 特開2009-270040号公報（特許文献7）には、光触媒性酸化チタン粒子と粒子径D50が1～30nmであり非晶質であるZr-O系粒子が分散媒中に分散されてなり、無機酸とカルボン酸またはその塩を含み、ゼータ電位が20mV以上の非晶質のZr-O系粒子を分散質とする酸性ゾルとを配合し、ガラス板に110℃で固定する技術が開示されている。ここで、非晶質のZr-O系粒子は低温で基材に光触媒性酸化チタン粒子を固定するバインダーとして利用されている。しかしながら、400℃をこえる高温で焼成する場合には、Zr-O系粒子が粒成長し、十分な耐摩耗性を得ることができない。

[0014] また、国際公開第00/06300号パンフレット（特許文献5）に示される光触媒性酸化チタン粒子およびアルカリシリケート系のコーティング液に対しては、Zr系の材料の粒子を分散させようとしても、本発明者らの行った類似の実験では分散させることができなかった。

[0015] 特開2000-136370号公報（特許文献4）には、光触媒性酸化チタン粒子とジルコニア粒子を配合し、880℃で1時間焼成して光触媒タイルも開示されている。ここで、ジルコニア粒子は光触媒親水機能の向上のために配合されている。しかしながら、この構成では800℃以上の焼成によ

り酸化チタンの焼結反応が生じ、それに伴い酸化チタン粒子が粒成長するため、十分な光触媒ガス分解活性が得られない。また、ジルコニア粒子も粒成長し、光触媒ガス分解活性の向上に十分に寄与しない。

先行技術文献

特許文献

- [0016] 特許文献1：特開平1-218622号公報
特許文献2：特開2001-162176号公報
特許文献3：特開昭63-83106号公報
特許文献4：特開2000-136370号公報
特許文献5：国際公開第00/06300号パンフレット
特許文献6：国際公開第99/28393号パンフレット
特許文献7：特開2009-270040号公報

発明の概要

- [0017] 本発明者らは、今般、無機材料基材の表面に、焼成により光触媒層を形成する場合に、光触媒粒子と、アルカリシリケート以外に、ジルコニア粒子を焼成後にBET比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の状態を維持するように含有させるか、又は平均結晶子径 20 nm 未満の結晶性ジルコニア粒子となるように含有させることで、十分な耐摩耗性を維持しつつ優れた光触媒ガス分解機能を発揮できるとの知見を得た。
- [0018] したがって、本発明は、十分な耐摩耗性を維持しつつ優れた光触媒ガス分解機能を発揮できる無機材料、およびその製造方法、並びに無機材料用光触媒コーティング液の提供をその目的としている。
- [0019] そして、本発明による光触媒層を備えた無機材料は、無機材料基材の表面に、焼成により光触媒層が形成されており、前記光触媒層は、光触媒粒子と、BET比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のジルコニア粒子と、アルカリシリケートとを少なくとも含有しているか、または、無機材料基材の表面に、焼成により光触媒層が形成されており、前記光触媒層は、光触媒粒子と、平均結晶子径 20 nm 未満の結晶性ジルコニア粒子と、アルカリシリケートとを少なく

とも含有してなることを特徴とする。

[0020] また、本発明による上記光触媒層を備えた無機材料の製造方法は、下記2つのいずれかによる。

(1) 無機材料基材の表面に、光触媒粒子と粒子径D50が1~30nmの非晶質のZr-O系粒子とアルカリシリケートとを含有するコーティング液を適用した後、その表面の温度を300℃以上800℃未満にすることにより光触媒層を形成する。

(2) 無機材料基材の表面に、光触媒粒子と炭酸ジルコニウムアンモニウムとアルカリシリケートとを含有するコーティング液を適用した後、その表面の温度を400℃を超え800℃以下にすることにより光触媒層を形成する。

[0021] さらにまた、本発明による無機材料用光触媒コーティング液は、下記2つのいずれかによる。

(1) 光触媒粒子と、粒子径D50が1~30nmの非晶質のZr-O系粒子と、アルカリシリケートと、塩基性溶媒とを少なくとも含んでなる、無機材料基材に適用した後に焼成して、無機材料基材の表面に光触媒層を形成するために用いられる無機材料用光触媒コーティング液。

(2) 光触媒粒子と、炭酸ジルコニウムアンモニウムと、アルカリシリケートとを少なくとも含んでなり、かつ塩基性である、無機材料基材に適用した後に焼成して、無機材料基材の表面に光触媒層を形成するために用いられる無機材料用光触媒コーティング液。

[0022] また、本発明の別の態様によれば、上記本発明による無機材料の、有害ガス分解のための使用が提供される。

[0023] さらにまた、本発明の別の態様によれば、上記本発明による無機材料と、有害ガスを含む気体とを接触させることを含んでなる、有害ガスの分解の方法が提供される。

[0024] 本発明による光触媒層を備えた無機材料は、十分な耐摩耗性を維持しつつ優れた光触媒ガス分解機能を発揮できる効果を有する。

発明を実施するための形態

[0025] 光触媒層を備えた無機材料

本発明の無機材料の第一の態様によれば、ジルコニア粒子のBET比表面積は $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。このようなジルコニア粒子を用いることにより、十分な耐摩耗性を維持しつつ優れた光触媒ガス分解機能を有する無機材料が実現できる。

[0026] 本発明の無機材料の第二の態様によれば、ジルコニア粒子の平均結晶子径が 20 nm 未満であり、より好ましくは 15 nm 未満、最も好ましくは 10 nm 未満とされる。このようなジルコニア粒子を用いることにより、十分な耐摩耗性を維持しつつ優れた光触媒ガス分解機能を有する無機材料が実現できる。

[0027] 本発明の好ましい態様によれば、アルカリシリケートの前記光触媒層中の含有量は SiO_2 換算で 0.5 質量%以上 20 質量%未満とされることが好ましく、より好ましくは 1 質量%以上 20 質量%未満、さらに好ましくは 3 質量%以上 20 質量%未満とされることが好ましく、より好ましくは 4 質量%以上 15 質量%未満、最も好ましくは 5 質量%以上 10 質量%未満である。アルカリシリケートの前記光触媒層中の含有量が、 3 質量%以上、より好ましくは 4 質量%以上、最も好ましくは 5 質量%以上とされることで、良好な耐摩耗性が発揮される。また、アルカリシリケートの前記光触媒層中の含有量が、 20 質量%未満、より好ましくは 15 質量%未満、最も好ましくは 10 質量%未満とされることで、優れた光触媒ガス分解機能を有する無機材料が実現できる。

[0028] 本発明において、無機材料基材としては、タイル、大型陶磁器パネル等の陶磁器、天然石、珪瑯、セラミック、ガラス、およびコンクリートからなる群から選ばれる1種が好適に利用できる。陶磁器基材としては、陶器質基材、せっき質基材、磁器質基材のいずれでもよく、また、施釉品でも無釉品でも利用できる。また、形状、用途も特に限定されるものではなく、建材、イ

インテリア、エクステリア、窓、便器、洗面器、流し台、システムキッチン、墓石、橋桁、橋梁、碍子、陶磁器プラグ等に好適に利用できる。

[0029] 本発明において、光触媒層は、基材表面に光触媒粒子が存在すれば、完全な膜状に加え、例えば部分的に膜状になっている状態も包含する。また、基材表面上に島状に離散して存在していても良い。本発明の好ましい態様によれば、この光触媒層はコーティング液を適用して得られるものである。

[0030] 本発明において、光触媒層は、十分な耐摩耗性を得るために、無機材料基材と望まれる強度をもって密着させる必要があり、そのために焼成処理を行う。この焼成処理は光触媒層と無機材料基材との界面に十分に熱が行きわたる方法であればいずれの方法も利用可能である。すなわち、光触媒層を備えた無機材料全体を加熱しても、光触媒層が形成された無機材料基材表面を部分的に加熱してもよい。

[0031] 本発明において、光触媒層の膜厚は $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。それにより無機材料基材の有する意匠、質感を維持しつつ、十分な耐摩耗性を維持しつつ優れた光触媒ガス分解機能を発揮できる。

[0032] 本発明において、光触媒層中の光触媒粒子とジルコニウム粒子との質量比は、好ましくは $80/20\sim 20/80$ であり、さらに好ましくは $75/25\sim 30/70$ である。それにより、優れた光触媒ガス分解機能を有する無機材料が実現できる。

[0033] 本発明に用いられる光触媒粒子は、光触媒活性を有する粒子であれば特に限定されないが、その好ましい例としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタンなどの酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステンのような金属酸化物の粒子が挙げられ、より好ましくは酸化チタン粒子、最も好ましくはアナターゼ型酸化チタン粒子である。

[0034] 光触媒粒子は $10\ \text{nm}$ 以上 $100\ \text{nm}$ 以下の平均粒径を有するのが安定的なガス分解活性の発現の観点から好ましく、より好ましくは $10\ \text{nm}$ 以上 6

0 nm以下である。

[0035] 本発明に用いるアルカリシリケートは、リチウムシリケート、ナトリウムシリケート、カリウムシリケート、それらの混合物等が好適に利用できる。

[0036] 本発明の光触媒層中に存在するジルコニア粒子は、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、最も好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

[0037] 本発明の光触媒層中に存在するジルコニア粒子は、平均結晶子径 20 nm 未満であり、より好ましくは 15 nm 未満、最も好ましくは 10 nm 未満の結晶性ジルコニア粒子である。また、ジルコニア粒子の平均結晶子径の下限値は好ましくは 2 nm 以上である。ジルコニア粒子が結晶質の場合、その結晶型は単斜晶、正方晶、立方晶、菱面体晶、斜方晶等のいずれでもよいが、単斜晶又は正方晶が好ましく、最も好ましくは正方晶である。

[0038] 本発明の好ましい態様によれば、光触媒層は、光触媒粒子およびジルコニア粒子以外の無機酸化物粒子を含有していてもよい無機酸化物粒子としては、アルミナ、セリア、イットリア、ポロニア、マグネシア、カルシア、フェライト、無定型チタニア、ハフニア等の単一酸化物の粒子；およびチタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム等の複合酸化物の粒子などが利用可能である。

[0039] さらに本発明の好ましい態様によれば高い抗菌・抗ウイルス・防カビ性能を発現するために、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、銅、酸化第一銅、酸化第二銅、銀、酸化銀、白金および金からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属および／またはその金属からなる金属化合物を、光触媒層中に存在させてもよい。その量は光触媒粒子に対して、 $0.001\sim 10$ 質量%、より好ましくは $0.05\sim 5$ 質量%程度の添加量が好ましい。

[0040] 光触媒層を備えた無機材料の製造方法

本発明による無機材料の製造方法の第一の様態によれば、無機材料基材の表面に、光触媒粒子と粒子径 D_{50} が $1\sim 30\text{ nm}$ の非晶質のZr-O系粒子とアルカリシリケートとを少なくとも含んでなるコーティング液を適用し

た後、そのコーティング液を適用した表面の温度を300℃以上800℃未満、好ましくは300℃以上600℃以下、最も好ましくは300℃以上400℃以下にすることにより光触媒層を形成する。

[0041] 本発明による無機材料の製造方法の第二の様態によれば、無機材料基材の表面に、光触媒粒子と炭酸ジルコニウムアンモニウムとアルカリシリケートとを少なくとも含んでなるコーティング液を適用した後、その適用した表面の温度を400℃を超え800℃以下にすることにより光触媒層を形成する。

[0042] ここで、無機材料基材としては、タイル、大型陶磁器パネル等の陶磁器、天然石、珪瑯、セラミック、ガラス、コンクリートの群から選ばれる1種が好適に利用できる。陶磁器基材としては、陶器質基材、せつ器質基材、磁器質基材のいずれでもよく、また、施釉品でも無釉品でも利用できる。

また、形状、用途も特に限定されるものではなく、建材、インテリア、エクステリア、窓、便器、洗面器、流し台、システムキッチン、墓石、橋桁、橋梁、碍子、陶磁器プラグ等に好適に利用できる。

[0043] 本発明に用いられるコーティング液は、第一の様態によれば、光触媒粒子と粒子径D50が1~30nmの非晶質のZr-O系粒子とアルカリシリケートとを含有する。

[0044] 本発明に用いられるコーティング液は、第二の様態によれば、光触媒粒子と炭酸ジルコニウムアンモニウムとアルカリシリケートとを含有する。

[0045] 本発明に用いられる光触媒粒子は、焼成後において光触媒活性を有する粒子であれば特に限定されないが、その好ましい例としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタンなどの酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステンのような金属酸化物の粒子が挙げられ、より好ましくは酸化チタン粒子、最も好ましくはアナターゼ型酸化チタン粒子である。

[0046] 本発明に用いられる光触媒粒子は10nm以上100nm以下の平均粒径を有するのが好ましく、より好ましくは10nm以上60nm以下である。

- [0047] 本発明に用いられるアルカリシリケートとしては、リチウムシリケート、ナトリウムシリケート、カリウムシリケート、それらの混合物等が好適に利用できる。
- [0048] 本発明の好ましい様態によれば、アルカリシリケートの前記コーティング液中の固形分全体に対する含有量は SiO_2 換算で3質量%以上20質量%未満とされることがこのましく、より好ましくは4質量%以上15質量%未満、最も好ましくは5質量%以上10質量%未満である。
- [0049] 本発明の第一の様態によれば、光触媒粒子と粒子径 D_{50} が1~30nmの非晶質のZr-O系粒子の ZrO_2 換算値との質量比は、好ましくは80/20~20/80であり、さらに好ましくは75/25~30/70である。
- [0050] 本発明の第二の様態によれば、光触媒粒子と炭酸ジルコニウムアンモニウムの ZrO_2 換算値との質量比は、好ましくは80/20~20/80であり、さらに好ましくは75/25~30/70である。
- [0051] 本発明に用いられる、粒子径 D_{50} が1~30nmの非晶質のZr-O系粒子は、成分元素としてZr及びOを含有しているものであればよく、例えば水酸化ジルコニウム(Zr(OH)_4)、水酸化ジルコニル(ZrO(OH)_2)、水和酸化ジルコニウム($\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)及びこれらの混合物が例示される。
- [0052] 本発明に用いられるコーティング液は、Zr-O系粒子のZrに対して0.1~1.2モル比の量で炭酸化学種を含有するのが好ましい。炭酸化学種は水溶性の炭酸塩を水に溶解したときにその水溶液中に生成する化学種であればよく、炭酸水素イオン(HCO_3^-)や炭酸イオン(CO_3^{2-})などが例示される。炭酸化学種の添加により、コーティング液の分散性が良好になる。炭酸化学種は、300℃以上の熱処理では分解されるため、焼成して用いるコーティング液としては悪影響をもたらさない。
- [0053] また、本発明に用いられるコーティング液は、カルボン酸またはその塩、グリセロール及びエタノールアミン類から選ばれる1種又は複数種を含有す

ることもできる。Zrに対するカルボン酸又はその塩、グリセロール及びエタノールアミン類から選ばれる1種以上のモル比の好ましい値は、0.2未満であり、好ましくは0.05未満である。これらの成分は分散を安定に保持する効果があるとともに、300℃以上の熱処理では分解されるため、焼成して用いるコーティング液としては悪影響をもたらさない。カルボン酸としてはクエン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、グルコン酸など、エタノールアミン類としてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが好適に利用できる。カルボン酸又はその塩の目的は後述するように、コーティング液の非晶質Zr-O系粒子の供給源として使用できる非晶質Zr-O系粒子を分散質とするゾルにカルボン酸を供給し安定性を与えることであるため、Zr-O系粒子を分散質とするゾルおよびコーティング液の溶媒に溶解するものであればいずれでもよく、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが例示される。

[0054] 本発明に用いるコーティング液の溶媒は塩基性であるのがよい。コーティング液は水系であることが好ましいが、エタノール等が水と混合されていてもよい。コーティング液は、好ましくはpHは7.5~10である。

[0055] また、本発明に用いられるコーティング液の固形分濃度は特に限定されないが、1~10質量%とするのが塗布し易さにおいて好ましい。なお、コーティング組成物中の構成成分の分析は、コーティング液を限外ろ過によって粒子成分と濾液に分離し、それぞれを赤外分光分析、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、蛍光X線分光分析などで分析し、スペクトルを解析することによって評価することができる。

[0056] 本発明に用いられるコーティング液には、光触媒粒子およびジルコニア粒子以外の無機酸化物粒子が含有されていてもよい。

無機酸化物粒子としては、アルミナ、セリア、イットリア、ボロニア、マグネシア、カルシア、フェライト、無定型チタニア、ハフニア等の単一酸化物の粒子；およびチタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム等の複合酸化物の粒子などが利用可能である。

- [0057] 本発明に用いられるコーティング液の詳細は後述するが、その基材への適用方法は、刷毛塗り、ローラー、スプレー、ロールコーター、フローコーター、ディップコート、流し塗り、スクリーン印刷等、一般に広く行われている方法を利用できる。
- [0058] 本発明による第一の様態および第二の様態の何れにあっても、コーティング液の基材への適用の前に、基材表面を予備加熱してもよい。予備加熱は、基材の表面を20℃～200℃に加熱することにより行われる。加熱された基材表面に塗布された光触媒コーティング組成物は、均一に広がり、むらのない塗膜が得られるので有利である。
- [0059] コーティング液の基材への適用後、第一実施形態にあつては、その表面の温度が300℃以上800℃未満、好ましくは300℃以上600℃以下、最も好ましくは300℃以上400℃以下となるように焼成し、光触媒層を無機材料基材上に形成する。
- [0060] ここで、コーティング液を適用した表面の温度が300℃以上800℃未満、好ましくは300℃以上600℃以下、最も好ましくは300℃以上400℃以下にする方法は、電気炉、ガス炉で徐々に昇温してその温度に達するようにしてもよい。また、高エネルギーを1秒～1分程度瞬間的に基材表面に照射して表面付近のみ、より好ましくは無機材料表面から無機材料基材と光触媒層との界面にかけて300℃以上800℃未満、好ましくは300℃以上600℃以下、最も好ましくは300℃以上400℃以下にしてもよい。後者の方法は基材の耐熱性が比較的低い無機材料基材、例えば、天然石、コンクリートなどの場合に便利である。
- [0061] コーティング液の基材への適用後、第二の様態にあつては、その適用した表面の温度を400℃を超え800℃以下となるように焼成し、光触媒層を無機材料基材上に形成する。
- [0062] ここで、コーティング液を適用した表面の温度が400℃を超え800℃以下となるようにする方法は、電気炉、ガス炉で徐々に昇温してその温度に達するようにしてもよい。また、高エネルギーを1秒～1分程度瞬間的に基

材表面に照射して表面付近のみ、より好ましくは無機材料表面から無機材料基材と光触媒層との界面にかけて400℃を超え800℃以下にしてもよい。後者の方法は基材の耐熱性が比較的低い無機材料基材、例えば、天然石、コンクリートなどの場合に便利である。

[0063] 無機材料用光触媒コーティング液

本発明による無機材料用光触媒コーティング液の第一の態様として、光触媒粒子と、粒子径D50が1~30nmの非晶質のZr-O系粒子と、アルカリシリケートと、塩基性溶媒とを少なくとも含んでなる、無機材料基材に適用した後に焼成して、無機材料基材の表面に光触媒層を形成するために用いられる無機材料用光触媒コーティング液が提供される。

[0064] 本発明による無機材料用光触媒コーティング液の第二の態様として、光触媒粒子と、炭酸ジルコニウムアンモニウムと、アルカリシリケートとを少なくとも含んでなり、かつ塩基性である、無機材料基材に適用した後に焼成して、無機材料基材の表面に光触媒層を形成するために用いられる無機材料用光触媒コーティング液が提供される。

[0065] 本発明による無機材料用光触媒コーティング液は、上述の本発明による無機材料の製造に適したものであるから、それが適用される無機材料基材も、上述の本発明による無機材料について説明したものと同一であってよい。従って、無機材料基材としては、タイル、大型陶磁器パネル等の陶磁器、天然石、珪瑯、セラミック、ガラス、コンクリートの群から選ばれる1種が好適に利用できる。陶磁器基材としては、陶器質基材、せつ器質基材、磁器質基材のいずれでもよく、また、施釉品でも無釉品でも利用できる。また、形状、用途も特に限定されるものではなく、建材、インテリア、エクステリア、窓、便器、洗面器、流し台、システムキッチン、墓石、橋桁、橋梁、碍子、陶磁器プラグ等に好適に利用できる。

[0066] 本発明の好ましい態様によれば、アルカリシリケートの前記無機材料用光触媒コーティング液中の固形分全体に対する含有量はSiO₂換算で3質量%以上20質量%未満とされることが好ましく、より好ましくは4質量%以上

15質量%未満、最も好ましくは5質量%以上10質量%未満である。

- [0067] 本発明による無機材料用光触媒コーティング液に含まれる光触媒粒子は、焼成後において光触媒活性を有する粒子であれば特に限定されないが、その好ましい例としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、ブルックライト型酸化チタンなどの酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステンのような金属酸化物の粒子が挙げられ、より好ましくは酸化チタン粒子、最も好ましくはアナターゼ型酸化チタン粒子である。
- [0068] 本発明による無機材料用光触媒コーティング液において、光触媒粒子は10nm以上100nm以下の平均粒径を有するのが好ましく、より好ましくは10nm以上60nm以下である。
- [0069] 本発明による無機材料用光触媒コーティング液に用いられるアルカリシリケートとしては、リチウムシリケート、ナトリウムシリケート、カリウムシリケート、それらの混合物等が好適に利用できる。
- [0070] 本発明による無機材料用光触媒コーティング液の第一の態様において、光触媒粒子と粒子径D50が1~30nmの非晶質のZr-O系粒子のZrO₂換算値との質量比は、好ましくは80/20~20/80であり、さらに好ましくは75/25~30/70である。
- [0071] 本発明による無機材料用光触媒コーティング液の第二の態様において、光触媒粒子と炭酸ジルコニウムアンモニウムのZrO₂換算値との質量比は、好ましくは80/20~20/80であり、さらに好ましくは75/25~30/70である。
- [0072] 本発明による無機材料用光触媒コーティング液に用いられる、粒子径D50が1~30nmの非晶質のZr-O系粒子は、成分元素としてZr及びOを含有しているものであればよく、例えば水酸化ジルコニウム(Zr(OH)₄)、水酸化ジルコニル(ZrO(OH)₂)、水和酸化ジルコニウム(ZrO₂·xH₂O)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)及びこれらの混合物が例示される。

- [0073] 本発明による無機材料用光触媒コーティング液は、Zr-O系粒子のZrに対して0.1～1.2モル比の量で炭酸化学種を含有するのが好ましい。炭酸化学種は水溶性の炭酸塩を水に溶解したときにその水溶液中に生成する化学種であればよく、炭酸水素イオン(HCO₃⁻)や炭酸イオン(CO₃²⁻)などが例示される。炭酸化学種の添加により、コーティング液の分散性が良好になる。炭酸化学種は、300℃以上の熱処理では分解されるため、焼成して用いる無機材料用光触媒コーティング液としては悪影響をもたらさない。
- [0074] また、本発明による無機材料用光触媒コーティング液は、カルボン酸またはその塩、グリセロール及びエタノールアミン類から選ばれる1種又は複数種を含有することもできる。Zrに対するカルボン酸又はその塩、グリセロール及びエタノールアミン類から選ばれる1種以上のモル比の好ましい値は、0.2未満であり、好ましくは0.05未満である。これら成分は分散を安定に保持する効果があるとともに、300℃以上の熱処理では分解されるため、焼成して用いる無機材料用光触媒コーティング液としては悪影響をもたらさない。カルボン酸としてはクエン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、グルコン酸など、エタノールアミン類としてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが好適に利用できる。カルボン酸又はその塩の目的は後述するように、コーティング液の非晶質Zr-O系粒子の供給源として使用できる非晶質Zr-O系粒子を分散質とするゾルにカルボン酸を供給し安定性を与えることであるため、Zr-O系粒子を分散質とするゾルおよびコーティング液の溶媒に溶解するものであればいずれでもよく、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが例示される。
- [0075] 本発明による無機材料用光触媒コーティング液の溶媒は塩基性であるのがよい。コーティング液は水系であることが好ましいが、エタノール等が水と混合されていてもよい。コーティング液は、好ましくはpH7.5～10である。
- [0076] また、本発明による無機材料用光触媒コーティング液の固形分濃度は特に限

定されないが、0.5～20質量%、より好ましくは1～10質量%とするのが塗布し易さにおいて好ましい。なお、光触媒コーティング組成物中の構成成分の分析は、コーティング液を限外ろ過によって粒子成分と濾液に分離し、それぞれを赤外分光分析、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、蛍光X線分光分析などで分析し、スペクトルを解析することによって評価することができる。

[0077] 本発明の無機材料用光触媒コーティング液は、光触媒粒子およびジルコニア粒子以外の無機酸化物粒子を含有していてもよい。無機酸化物粒子としては、アルミナ、セリア、イットリア、ポロニア、マグネシア、カルシア、フェライト、無定型チタニア、ハフニア等の単一酸化物の粒子；およびチタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム等の複合酸化物の粒子などが利用可能である。

[0078] 本発明による無機材料用光触媒コーティング液は、任意成分として界面活性剤を含んでよい。その添加量は、無機材料用光触媒コーティング液の乾燥物重量に対して0質量部以上10質量部未満であり、好ましくは0質量部以上8質量部以下であり、より好ましくは0以上6質量部以下である。界面活性剤の添加により、レベリングすなわち塗工表面の平滑化、均一化を図ることが出来る。また、界面活性剤は無機材料用光触媒コーティング液の濡れ性を改善するために有効な成分であるが、濡れ性を問題にしないのであれば界面活性剤は実質的にあるいは一切含まないことが好ましい場合がある。

[0079] 界面活性剤は、光触媒や無機酸化物粒子の分散安定性、中間層上に塗布した際の濡れ性を勘案し適宜選択されてよいが、非イオン性界面活性剤が好ましく、より好ましくは、エーテル型非イオン性界面活性剤、エステル型非イオン性界面活性剤、ポリアルキレングリコール非イオン性界面活性剤、フッ素系非イオン性界面活性剤、シリコン系非イオン性界面活性剤が挙げられる。

[0080] 非晶質のZr-O系粒子

本発明で用いるZr-O系粒子は、粒子径D50を単分散に維持し、容易に無機材料用光触媒コーティング液へ導入できる点で、非晶質のZr-O系粒

子を分散質とするゾルから供給されることが好ましい。なお、ゾルの分散質の非晶質Zr-O系粒子の粒子径D50は1~30nmであることが好ましい。粒子径D50がこの範囲であれば、ゾルの増粘や凝集を生ずることがなくゾルとして安定であり、また、最終製品である無機材料とした場合のジルコニア粒子のBET比表面積及び平均結晶子径が所定のものとなる。

[0081] さらに、このゾルは、ゾル自体およびコーティング液となった後のコーティング液の分散質を安定に分散させるため、安定化剤として炭酸化学種を含有していることが好ましい。非晶質のZr-O系粒子の分散安定化剤として既知のものなかで、最も低温で分解、揮発するのが炭酸化学種である。概して、光触媒層には、原料由来の不純物が残存しないことが好ましいため、焼成して、無機材料基材の表面に光触媒層を形成するために用いられる、無機材料用光触媒コーティング液の原料として使用するゾルの安定化剤として、本発明の条件で完全に分解、揮発させることができる炭酸化学種は最適である。炭酸化学種は水溶性の炭酸塩を水に溶解したときにその水溶液中に生成する化学種であればよく、炭酸水素イオン(HCO₃⁻)や炭酸イオン(CO₃²⁻)などが例示される。

[0082] また、ゾルは、カルボン酸またはその塩、グリセロール及びエタノールアミン類から選ばれる1種又は複数種を含有することもできる。Zrに対するカルボン酸又はその塩、グリセロール及びエタノールアミン類から選ばれる1種以上のモル比の好ましい値は、0.2未満であり、好ましくは0.05未満である。

[0083] これら成分は分散を安定に保持する効果があるとともに、300℃以上の熱処理では分解されるため、焼成して用いる無機材料用光触媒コーティング液としては悪影響をもたらさない。カルボン酸としてはクエン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、グルコン酸など、エタノールアミン類としてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが好適に利用できる。カルボン酸又はその塩の目的はゾルにカルボン酸を供給し安定性を与えることであるため、溶媒に溶解するものであればいずれでもよく、ア

ンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などが例示される。

[0084] カルボン酸またはその塩、グリセロール及びエタノールアミン類は必ずしも含有されなくてもよいが、炭酸化学種よりも強い安定化作用があるため、非晶質Zr-O系粒子を分散質とするゾルおよびコーティング液に必要な分散の安定性に応じて添加すればよい。

[0085] 上記のように、炭酸化学種を含有する非晶質のZr-O系粒子を分散質とするゾルを使用することで、ゾルおよびコーティング液の分散安定化剤の一部乃至全部を分解、揮発しやすい炭酸化学種でまかなうことができるため、最も低不純物な光触媒層の設計が可能となる。低不純物であることによって、光触媒層として形成されたときより高い比表面積を発現することができると考えられる。非晶質Zr-O系粒子を分散質とするゾルが含有する上記以外の成分については、特に限定されるものではなく、最終製品の品質要求に応じて制御すればよい。ゾルの溶媒は水であることが好ましいが、エタノール等が水と混合されていてもよい。

[0086] 上記の非晶質のZr-O系粒子を分散質とするゾルの製造方法の一例を述べる。例えば、特開2007-70212号に開示される、水酸化ジルコニウム、酸及び溶媒からなる反応分散液中のZrO₂換算のジルコニウム濃度をX重量%及び1モルのZrに対する酸のグラム当量数Yとした場合、

$$3 \leq X \leq 20 \text{ かつ } (2.0 - 0.07X) \leq Y \leq (3.0 - 0.08X)$$

となるように該反応分散液を調製し、ついでこれを80℃（好ましくは90℃）以上で加熱して得た非晶質のZr-O系粒子を分散質とするゾルなど公知のものを原料として使用できる。

[0087] 次に、上記の非晶質のZr-O系粒子を分散質とするゾルへ炭酸化学種を供給する。炭酸化学種の供給源としては、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸セシウム、炭酸水素セシウム等の粉末又はその水溶液やアンモニア、水酸化アルカリ及びアミン等の塩基性水溶液に炭酸ガスを吸収させた

ものなどが例示され、即ち、炭酸化学種を供給できるあらゆる化合物を使用できる。

- [0088] 本発明においては、最終的なゾルの Z_r に対する炭酸化学種のモル比が規定されるのみで、製造過程での Z_r に対する炭酸化学種のモル比は制限されないが、非晶質の Z_r-O 系粒子を分散質とするゾルへの炭酸化学種の添加量は、通常は、Z_r に対する炭酸化学種のモル比が 0.1~1.2 が適当で、より好ましくは 0.3~1.0 である。さらに、炭酸化学種の中でも Z_r-O 系粒子の表面に負電位を与える作用をする炭酸化学種は主に炭酸水素イオン (HCO₃⁻) や炭酸イオン (CO₃²⁻) であると考えられるため、これらの化学種の濃度が高くなるように、炭酸化学種が添加されたゾルの pH を塩基性に調整することで、より高い分散安定性を得ることができる。
- [0089] pH の調整にはアンモニア、水酸化アルカリ及びジメチルアミン、エチルメチルアミン、ジエチルアミン、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、ジメチルアミノエタノール等のアミン類の各々又は数種類の組み合わせが使用でき、概ねゾルの pH が 7~12 となるように添加することが好ましい。pH 12 を超える場合は、ゾルが含有するアンモニア、アルカリ金属、アミン類などの塩基が過剰となるため、ゾルを原料として使用する無機材料用光触媒コーティング液およびその最終製品の品質に対して悪影響を及ぼす可能性がある。
- [0090] また、炭酸化学種が添加されたゾルに、カルボン酸又はその塩、グリセロール及びエタノールアミン類から選ばれる 1 種以上を添加することでも、ゾルの分散安定性を向上させることができる。その添加量は、Z_r に対するカルボン酸又はその塩及びグリセロールおよびエタノールアミン類のモル比の総和が 0.2 未満、好ましくは 0.1 未満、さらに好ましくは 0.05 未満となる量である。原料とする非晶質の Z_r-O 系粒子を分散質とするゾルが、塩酸や硝酸、金属イオンなどの不純物を含有する場合もあるため、それらを除去するために、必要に応じて限外ろ過、透析、逆浸透などの方法でゾルの精製や濃縮を行っても良い。

[0091] 上記非晶質のZr-O系粒子を分散質とするゾルへの、炭酸化学種、pH調整用のアンモニア、水酸化アルカリおよびアミン類ならびにカルボン酸又はその塩、グリセロール及びエタノールアミン類から選ばれる1種以上の添加順序は、特に限定されないが、非晶質のZr-O系粒子の凝集を防止するためには、まず、炭酸化学種、次に、pH調整用のアンモニア、水酸化アルカリおよびアミン類、そして、カルボン酸又はその塩、グリセロールおよびエタノールアミン類から選ばれる1種以上の順番で添加するか、あるいは、炭酸化学種、アンモニア、水酸化アルカリおよびアミン類ならびにカルボン酸またはその塩、グリセロールおよびエタノールアミン類から選ばれる1種以上を溶媒で溶解した液を攪拌しながら、そこへゾルを添加することが好ましい。本発明で使用できる非晶質のZr-O系粒子を分散質とするゾルの製造方法は上記に限定されるものではないが、製造方法が製造効率やゾルの粒子径D50の制御精度の点で上記の方法が最も優れている。

[0092] 尚、本発明において、粒子径D50とはレーザードップラー法によってゾルの粒子径測定を行ったときの体積換算累積頻度が50%となる粒子径を意味する。

実施例

[0093] 本発明を以下の例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0094] 調合例1：粒子径D50が1~30nmの非晶質のZr-O系粒子含有ゾルの調合

水酸化ジルコニウム（ZrO₂換算で30重量%含有）300gを純水1070gに分散し、適度に攪拌しながらそこへ67.5重量%硝酸126gを添加し反応分散液を調製した。この分散液を95℃で24時間保持し、冷却後限外濾過によって精製することで、ZrO₂換算で10重量%、pH3.2の非晶質Zr-O系粒子を分散質とする硝酸酸性のゾル（Z1）を得た。

[0095] 得られた硝酸酸性のゾル（Z1）1000gに、炭酸水素アンモニウム49gを添加し、つぎに、25重量%アンモニア水を29g、トリエタノール

アミン 18 g を添加し、さらに、水を 1343 g 添加して、 ZrO_2 換算で 4.1 重量%、pH 9.3 のゾルを得た。このゾルを限外ろ過によって精製濃縮した後、25 重量%アンモニア水を添加して pH 9.4 とした。これを純水で希釈して、最終的に ZrO_2 換算で 7 重量%、 NH_4 を 0.4 重量%、 CO_3 を 1.3 重量%、トリエタノールアミンを 0.7 重量%含有するゾルを得た。得られたゾルの CO_3/Zr モル比は 0.4 であった。

[0096] 調合例 2 : 粒子径 D50 が 1~30 nm の非晶質の $Zr-O$ 系粒子含有ゾルの調合

調合例 1 の途中で得られた硝酸酸性のゾル (Z1) 1000 g に無水クエン酸 64 g を添加し、次に、120 g の 25 重量%アンモニア水を添加して、 ZrO_2 換算で 6 重量%、pH 9.5 のゾルを得た。このゾルを限外ろ過によって精製濃縮し、 ZrO_2 換算で 10 重量%、 NH_4 を 0.5 重量%、クエン酸を 4.5 重量%含有するゾルを得た。得られたゾルのクエン酸/ Zr モル比は 0.3 であった。

[0097] 実施例 1 :

平均結晶子径 7 nm、1 次粒径 50 nm のアナターゼ型酸化チタンゾルと、アルカリシリケートと、調合例 1 で得られた粒子径 D50 が 1~30 nm の非晶質の $Zr-O$ 系粒子含有ゾルと、溶媒とを、酸化チタン粒子とアルカリシリケートと非晶質の $Zr-O$ 系粒子の ZrO_2 換算量との質量比が 45 : 3 : 52 となるように配合し、光触媒コーティング液 (A1) を作製した。ここで、溶媒には水を用いた。

[0098] 平均結晶子径 7 nm、1 次粒径 50 nm のアナターゼ型酸化チタンゾルとアルカリシリケートと調合例 1 で得られた粒子径 D50 が 1~30 nm の非晶質の $Zr-O$ 系粒子含有ゾルと溶媒とを、酸化チタン粒子とアルカリシリケートと非晶質の $Zr-O$ 系粒子の酸化物換算量との質量比が 50 : 8 : 80 となるように配合し、光触媒コーティング液 (A2) を作製した。ここで、溶媒には水を用いた。

[0099] 平均結晶子径 7 nm、1 次粒径 50 nm のアナターゼ型酸化チタンゾルと

アルカリシリケートと調合例1で得られた粒子径D50が1~30nmの非晶質のZr-O系粒子含有ゾルと溶媒とを、酸化チタン粒子とアルカリシリケートと非晶質のZr-O系粒子の酸化物換算量との質量比が24:8:80となるように配合し、光触媒コーティング液(A3)を作製した。ここで、溶媒には水を用いた。

[0100] 平均結晶子径7nm、1次粒径50nmのアナターゼ型酸化チタンゾルとアルカリシリケートと調合例1で得られた粒子径D50が1~30nmの非晶質のZr-O系粒子含有ゾルと溶媒とを、酸化チタン粒子とアルカリシリケートと非晶質のZr-O系粒子の酸化物換算量との質量比が41:4:32となるように配合し、光触媒コーティング液(A4)を作製した。ここで、溶媒には水を用いた。

[0101] この光触媒コーティング液(A1)~(A4)を、予め80~150℃に予備加熱した施釉タイル(T1)上にスプレーコーティング法により塗布しタイル(B1)~(B4)を得た。

[0102] 次に、上記タイル(B1)~(B4)を、炉内雰囲気温度800~1100℃(熱電対はバーナー付近の直接炎が当たらない位置に設置)、加熱を単位面積当りの発熱量が1000MJ/m²・hである発熱体を用いて行い、該発熱体から前記コーティング液を塗布した表面までの距離を5mm~300mmの範囲に設定して10~20秒焼成した。その結果、タイル表面に膜厚約0.5μmの光触媒層が形成された施釉タイル(C1)~(C4)が作製された。本試料における炉から搬出された直後の施釉タイル(C1)~(C4)の表面温度は300~400℃であった。

[0103] 得られた試料(C1)~(C4)について、光触媒によるNO_x分解機能と、耐摩耗性とを次のようにして確認した。

[0104] 光触媒によるNO_x分解機能は、JIS R1701-1「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」の試験法で行った。結果は、ΔNO_xが(C1)2.3μmol、(C2)1.5μmol、(C3)1.3μmol、(C4)1.1μmolであった。これは良好な結

果である。

[0105] さらに、耐摩耗性については、試料表面をナイロン製のブラシで1200回摺動した後に、光触媒機能が維持されている程度を硝酸銀呈色試験により確認した。すなわち、光触媒層上に濃度1%硝酸銀水溶液を塗布し、BLBランプを照度2mW/cm²で20分照射し、余剰の硝酸銀を洗浄した。ブラシによる摺動前後についてこの試験を行い、その色差変化 ΔE を測定した。結果は、いずれも $\Delta E = 15$ を超えており、とくに(C1)については $\Delta E = 33$ であった。これは良好な結果である。

[0106] 参考例

調合例1および調合例2のZr-O系粒子含有ゾル、並びに炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液について、種々の温度で焼成して、BET比表面積(m²/g)および平均結晶子径の温度による変化を調べた。BET比表面積の結果は表1に、結晶型および平均結晶子径(nm)の結果は表2に示される通りであった。尚、平均結晶子径は粉末X線回折法により、 $2\theta = 27 \sim 29^\circ$ 近辺に出現するピークをバックグラウンド除去の上ピーク分離して結晶型を確定し、その単斜晶ピーク(M(111)、M(11-1))、正方晶ピークT(111)のそれぞれの分離ピークの半価幅を求め、シェラー式に基づき算出し、ピークが単数の場合はその値を、ピークが複数ある場合はその平均値を平均結晶子径とした。

[0107] [表1]

焼成温度	調合例1	調合例2	炭酸ジルコニウムアンモニウム
250℃	180	198	3
400℃	95	107	2
600℃	12	25	19

[0108]

[表2]

焼成温度	調合例 1		調合例 2		炭酸ジルコウムアンモウム	
	結晶型	平均結晶径	結晶型	平均結晶径	結晶型	平均結晶径
250°C	非晶質	—	非晶質	—	非晶質	—
400°C	T	8	T	7	非晶質	—
600°C	T, M	11	T, M	11	T	18
800°C	M	22	M	23	T, M	18

表中、Tは正方晶を、Mは単斜晶を表わす。

請求の範囲

- [請求項1] 無機材料基材と、その表面に形成された光触媒層とを含んでなる無機材料であって、
該光触媒層が焼成により形成されたものであり、
前記光触媒層が、光触媒粒子と、BET比表面積 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のジルコニア粒子と、アルカリシリケートとを少なくとも含有してなることを特徴とする、無機材料。
- [請求項2] 前記ジルコニア粒子の平均結晶子径が 20 nm 未満である、請求項1に記載の無機材料。
- [請求項3] 無機材料基材と、その表面に形成された光触媒層とを含んでなる無機材料であって、
該光触媒層が焼成により形成されたものであり、
前記光触媒層が、光触媒粒子と、平均結晶子径 20 nm 未満の結晶性ジルコニア粒子と、アルカリシリケートとを少なくとも含有してなることを特徴とする、無機材料。
- [請求項4] 前記アルカリシリケートの前記光触媒層中の含有量が、 SiO_2 換算で 0.5 質量%以上 20 質量%未満である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の無機材料。
- [請求項5] 前記無機材料基材が、陶磁器、天然石、珪瑯、セラミック、ガラス、およびコンクリートからなる群から選ばれる1種である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の無機材料。
- [請求項6] 請求項1乃至5のいずれか一項に記載の無機材料の製造方法であって、
無機材料基材の表面に、光触媒粒子と粒子径 $D50$ が $1\sim30\text{ nm}$ の非晶質のZr-O系粒子とアルカリシリケートとを少なくとも含有してなるコーティング液を適用した後、その表面の温度を 300°C 以上 800°C 未満にすることにより光触媒層を形成することを特徴とする、無機材料の製造方法。

- [請求項7] 請求項1乃至5のいずれか一項に記載の無機材料の製造方法であって、
無機材料基材の表面に、光触媒粒子と炭酸ジルコニウムアンモニウムとアルカリシリケートとを含有するコーティング液を適用した後、その表面の温度を400℃を超え800℃以下にすることにより光触媒層を形成することを特徴とする、無機材料の製造方法。
- [請求項8] 前記無機材料が、陶磁器、天然石、珪瑯、セラミック、ガラス、およびコンクリートの群から選ばれる1種である、請求項6又は7に記載の無機材料の製造方法。
- [請求項9] 光触媒粒子と、粒子径D50が1～30nmの非晶質のZr-O系粒子と、アルカリシリケートと、塩基性溶媒とを少なくとも含んでなる、無機材料基材に適用した後に焼成して、無機材料基材の表面に光触媒層を形成するために用いられる、無機材料用光触媒コーティング液。
- [請求項10] 光触媒粒子と、炭酸ジルコニウムアンモニウムと、アルカリシリケートとを少なくとも含んでなり、かつ塩基性である、無機材料基材に適用した後に焼成して、無機材料基材の表面に光触媒層を形成するために用いられる、無機材料用光触媒コーティング液。
- [請求項11] 前記アルカリシリケートの前記コーティング液中の固形分全体に対する含有量がSiO₂換算で3質量%以上20質量%未満である、請求項9または10に記載の無機材料用光触媒コーティング液。
- [請求項12] 前記無機材料基材が、陶磁器、天然石、珪瑯、セラミック、ガラス、およびコンクリートの群から選ばれる1種である、請求項9乃至11のいずれか一項に記載の無機材料用光触媒コーティング液。
- [請求項13] 有害ガスの分解に用いられる、請求項1～5のいずれか一項に記載の無機材料。
- [請求項14] 請求項1～5のいずれか一項に記載の無機材料の、有害ガス分解のための使用。

[請求項15] 請求項1～5のいずれか一項に記載の無機材料と、有害ガスを含む気体とを接触させることを含んでなる、有害ガスの分解の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066967

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/02(2006.01)i, B01J21/06(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C09D1/02(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(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, B01J21/06, B01J37/08, C09D1/02, C09D5/16, C09D7/12

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-80829 A (Toto Ltd.), 22 March 2002 (22.03.2002), claims 1, 3, 4, 6, 14, 16, 28, 30, 31 (Family: none)	1-15
X	JP 2000-237597 A (Toto Ltd.), 05 September 2000 (05.09.2000), claims 2, 3, 12 to 14, 18 to 20 (Family: none)	1-15
A	JP 2009-270040 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd. et al.), 19 November 2009 (19.11.2009), claim 15 (Family: none)	1-15

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
21 October, 2011 (21.10.11)

Date of mailing of the international search report
01 November, 2011 (01.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066967

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-136869 A (Taki Chemical Co., Ltd.), 14 May 2002 (14.05.2002), claim 1 (Family: none)	1-15

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, B01J21/06(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, C09D1/02(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(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, B01J21/06, B01J37/08, C09D1/02, C09D5/16, C09D7/12

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 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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)
 JSTPlus(JDreamII)

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 請求項の番号
X	JP 2002-80829 A (東陶機器株式会社) 2002.03.22, 請求項1, 3, 4, 6, 14, 16, 28, 30, 31 (ファミリーなし)	1-15
X	JP 2000-237597 A (東陶機器株式会社) 2000.09.05, 請求項2, 3, 12-14, 18-20 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2009-270040 A (住友化学株式会社, 外1名) 2009.11.19, 請求項15 (ファミリーなし)	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。 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、一般的な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 21.10.2011	国際調査報告の発送日 01.11.2011
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) 西山 義之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2002-136869 A (多木化学株式会社) 2002.05.14, 請求項1 (ファミリーなし)	1-15