

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02829078. X

[51] Int. Cl.

C09D 201/00 (2006.01)

A01N 59/16 (2006.01)

E04B 1/62 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1317346C

[22] 申请日 2002.6.4 [21] 申请号 02829078. X

[86] 国际申请 PCT/JP2002/005517 2002.6.4

[87] 国际公布 WO2003/102096 日 2003.12.11

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.3

[73] 专利权人 富士通株式会社

地址 日本神奈川

[72] 发明人 若村正人

[56] 参考文献

JP 200327315A 2000.11.28

JP 2001302220A 2001.10.31

JP 200080560A 2000.3.21

JP 200279109A 2002.3.19

审查员 宋晓晖

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 健

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 4 页

[54] 发明名称

建筑材料用的抗菌防污涂料以及用其涂装的
建筑材料

[57] 摘要

本发明提供一种建筑材料用的抗菌防污涂料，
其包含涂料用树脂组合物、含在磷灰石结晶构造中的
金属原子的一部分是光催化性金属的粉末状的金
属修饰磷灰石。金属磷灰石优选具有羟基钙磷灰石
的 Ca 的一部分用 Ti 取代的化学结构。

1. 一种抗菌防污涂料，是建筑材料用的抗菌防污涂料，其包含涂料用树脂组合物和粉末状的金属修饰磷灰石，所述金属修饰磷灰石的含在磷灰石结晶构造中的金属原子的一部分是光催化性金属，在该抗菌防污涂料中，所述金属修饰磷灰石的含率为 0.01 ~ 30wt%。

2. 根据权利要求 1 的抗菌防污涂料，其中，前述金属修饰磷灰石具有羟基钙磷灰石的 Ca 的一部分用 Ti 取代的化学结构。

3. 根据权利要求 2 的抗菌防污涂料，其中，前述金属修饰磷灰石中的 $Ti / (Ti + Ca)$ 的值以摩尔比表示为 0.03-0.11。

4. 根据权利要求 1 的抗菌防污涂料，其中，前述金属修饰磷灰石是在生成后于 580-660℃ 的温度下烧结的金属修饰磷灰石。

5. 建筑材料，其用抗菌防污涂料涂装，所述抗菌防污涂料包含涂料用树脂组合物、含在磷灰石结晶构造中的金属原子的一部分是光催化性金属的粉末状金属修饰磷灰石，在该抗菌防污涂料中，所述金属修饰磷灰石的含率为 0.01 ~ 30wt%。

6. 根据权利要求 5 的建筑材料，其中，前述金属修饰磷灰石具有羟基钙磷灰石的 Ca 的一部分用 Ti 取代的化学结构。

7. 根据权利要求 6 的建筑材料，其中，前述金属修饰磷灰石中的 $Ti / (Ti + Ca)$ 的值以摩尔比表示为 0.03-0.11。

8. 根据权利要求 5 的建筑材料，其中，前述金属修饰磷灰石是在生成后于 580-660℃ 的温度下烧结的金属修饰磷灰石。

建筑材料用的抗菌防污涂料以及用其涂装的建筑材料

技术领域

本发明涉及用于涂装住宅或楼房等建筑物的建筑材料的抗菌防污涂料、以及用该涂料涂装的建筑材料。

背景技术

对住宅或楼房等建筑物的外壁或内壁实施新的涂装时,一直以来,采取的手法有剥离壁面上的旧的涂膜,水洗除去涂装底面繁殖的霉等的污垢后,对该壁面涂布涂料的手法。在水洗壁面时,有使用含有抗菌剂的洗涤剂的情况。通过使用这样的洗涤剂谋求涂装底面的杀菌消毒。并且,在该底面实施涂装时,在该底面与涂膜之间达到一定程度的无菌化。

但是,作为这样的手法,由于霉菌等从外界的污染,涂膜容易从其露出面一侧受到侵蚀。这是由于涂膜通过被覆杀菌消毒的涂装底面那样地形成,对露出到外部的面不用实施措施的缘故。另外,在涂膜上一旦繁殖霉菌,有时不仅仅涂膜,就连壁材也受到侵蚀,所以不优选。

作为对建筑物的外壁面和内壁面赋予为了防止乃至抑制由于霉菌等微生物的污染或侵蚀的抗菌性的手段,已知有用含有粉末状的光催化剂的涂料涂装壁面的技术。作为光催化剂,有使用氧化钛(TiO_2)等的具有光催化功能的一部分的半导体物质的情形。

在具有光催化功能的半导体物质中,一般地通过吸收具有相当于价电子带和导电带的带隙的能量的光,价电子带的电子迁移到导电带,通过该电子的转移,在价电子带产生空穴。导电带的电子具有移动到吸附在该光催化性半导体的表面的物质上的性质,这样该吸附物质可被还原。价电子带的空穴具有从吸附在该光催化性半导体的表面的物质夺取电子的性质,这样该吸附物质可被氧化。

在具有光催化功能的氧化钛 (TiO_2) 中, 迁移到导电带的电子还原空气中的氧, 使其生成超氧化物阴离子 ($\cdot\text{O}_2^-$)。与此同时, 在价电子带生成的空穴氧化氧化钛表面的吸附水, 使其生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。羟基自由基具有非常强的氧化力。因此, 例如有机物吸附光催化性氧化钛上时, 通过羟基自由基的作用, 该有机物有时最终分解为水和二氧化碳。在具有光催化功能的半导体物质中, 特别是氧化钛发挥作为有机物的这样的氧化分解反应的良好催化剂的作用, 因此广泛利用在抗菌剂、脱臭剂、环境净化剂等中。

但是, 氧化钛光催化剂本身是通过吸收光而能发挥催化剂功能的物质。因此, 即使用含有光催化性的氧化钛的涂料涂装壁材, 在建筑物的该壁面的使用处或者保管该壁材的场所是暗处时, 氧化钛因为不能吸收光或光量不充分, 所以不能期待基于光催化功能产生的分解作用的抗菌作用和防污作用。另外, 在白天即使在接触阳光的好的场所使用的壁材, 由于在夜间氧化钛不能吸收光或光量不充分, 也不能期待基于光催化功能的抗菌作用。

另外, 氧化钛本身缺乏在其表面吸附任何物质的能力。因此, 为了充分发挥氧化钛的催化功能, 需要提高形成氧化分解的分解对象物质和氧化钛的接触效率。例如在特开平 11-343210 号公报和特开 2000-1631 号公报中公开了以提高分解对象物与氧化钛的接触效率为目的, 在涂料中使氧化钛和吸附性物质共存的技术。

作为这样的用途的吸附性物质, 已知有羟基钙磷灰石 (CaHAP)。 CaHAP 由于容易交换阳离子与阴离子所以富有吸附性, 特别是在吸附蛋白质等的有机物的能力。因此, 对于 CaHAP 正盛行在色谱用吸附剂、化学传感器、离子交换体等广泛领域上的应用研究。但是, 对涂料分别添加这样的 CaHAP 等吸附性物质和氧化钛使各自适当分散在制造涂料中的效率不高。另外, 只是使氧化钛和吸附性物质在涂料中简单共存, 提高分解对象物与氧化钛的接触效率比较小。

发明内容

本发明是鉴于以上的状况考虑出来的发明, 目的是提供无论在明

处还是在暗处均具有良好抗菌效果的建筑材料用的抗菌防污涂料，以及涂装该涂料的建筑材料。

本发明的第一方面是提供一种建筑材料用的抗菌防污涂料。该抗菌防污涂料包含涂料用树脂组合物、和含在磷灰石结晶构造中的金属原子的一部分是光催化性金属的粉末状的金属修饰磷灰石。

本发明的第二方面是提供一种建筑材料。该建筑材料用含有涂料用树脂组合物、含在磷灰石结晶构造中的金属原子的一部分是光催化性金属的粉末状的金属修饰磷灰石的抗菌防污涂料涂装。

本发明的第一方面和第二方面中，金属修饰磷灰石优选具有羟基钙磷灰石的Ca的一部分是用Ti取代的化学结构。

金属修饰磷灰石中的 $Ti/(Ti + Ca)$ 的值优选为0.03-0.11(摩尔比)。

金属修饰磷灰石优选在生成后在580-660℃的温度下烧结。

抗菌防污涂料中的金属修饰磷灰石的含率优选在0.01-30wt%。

附图的简单说明

图1表示本发明使用的金属修饰磷灰石的表面化学结构的模型。

图2表示本发明使用的金属修饰磷灰石的制造方法的流程图。

图3是表示实施例1到实施例4中的抗菌效果的图。

图4是表示比较例1和比较例2的抗菌效果的图。

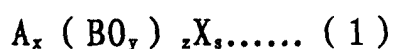
具体实施方式

本发明的建筑材料用的抗菌防污涂料含有涂料用树脂组合物、具有光催化功能的金属修饰磷灰石的粉末。金属修饰磷灰石粉末分散在涂料用树脂组合物中。

作为本发明使用的涂料用树脂组合物，例如可以举出含硅聚合物、含氟聚合物、环氧树脂、聚氨酯树脂、饱和聚酯树脂、不饱和聚酯树脂、三聚氰胺树脂、酚树脂、聚酰胺树脂、酮树脂、丙烯酸树脂、乙烯树脂、烃树脂等。

本发明使用的金属修饰磷灰石是在原子水平将吸附力优良的所谓的磷灰石与具有光催化功能的金属氧化物复合化的金属修饰磷灰石。

在金属修饰磷灰石中，构成其基本构架的磷灰石可以用如下的通式表示。



式(1)中的A表示Ca、Co、Ni、Cu、Al、La、Cr、Fe、Mg等的金属原子。B表示P、S等原子。X表示羟基(-OH)或卤原子(例如，F、Cl)等。更具体地，作为磷灰石，可举出例如羟基磷灰石、氟磷灰石、以及氟磷灰石的金属盐，以及磷酸三钙、磷酸氢钙等。构成本发明的金属修饰磷灰石的基本骨架的磷灰石优选上式中X为羟基(-OH)的羟基磷灰石。更优选上式中A为钙(Ca)、B为磷(P)、X为羟基(-OH)的羟基钙磷灰石(CaHAP)，即 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 。

所谓本发明的金属修饰磷灰石，是指在上述式(1)表示的磷灰石的结晶结构中含有金属原子A的一部分置换为光催化性金属原子的磷灰石。这里，所谓的光催化性金属是指通过氧化物的状态能发挥作为光催化中心的金属。作为光催化性金属，例如可举出钛(Ti)、锌(Zn)、钨(W)、锰(Mn)、锡(Sn)、铟(In)、铁(Fe)等。通过将这样的光催化性金属原子作为构成式(1)表示的磷灰石的结晶结构的金属原子的一部分进入到磷灰石结晶结构中，形成在磷灰石结晶结构中可发挥光催化功能的光催化性部分结构。所谓光催化性部分结构，更具体地，认为是相当于由替代式(1)中的金属原子A的一部分导入的光催化性金属原子、和式(1)中的氧原子构成的具有光催化功能的金属氧化物的结构。通过形成这样的光催化性部分结构，认为具有作为磷灰石结晶体的物性的光催化功能。

图1表示选择Ti作为光催化性金属，选择羟基钙磷灰石作为磷灰石而成的Ti-CaHAP的表面化学结构的模型。

如图1所示，在Ti-CaHAP中，通过导入Ti，形成了在磷灰石结晶结构中以Ti为中心的光催化性部分结构。该部分结构以外的区域认为是具有与通常的CaHAP同样吸附力。在这样的Ti-CaHAP中，光催化性部分结构即光催化部位、与对作为分解对象物的规定的有机物(没有图示)吸附力高的吸附部位在同一结晶面上以原子水平的等级散在

着。因此 Ti - CaHAP 同时具有高吸附力和光催化性能，可以高效地发挥抗菌作用和防污作用。

具体地，在光照射条件下，Ti - CaHAP 中的氧化钛样的光催化部位中，与氧化钛同样，从吸附水生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。在吸附部位吸附有机物。吸附的有机物通过表面扩散移动到 Ti - CaHAP 表面，在光催化部位以及其附近通过羟基自由基氧化分解。另外，通过 Ti - CaHAP 的吸附部位微生物被强力地吸附时，由于阻止、抑制该微生物的增殖，所以 Ti - CaHAP 即使在由于没有在光照射条件下而光催化部位不能发挥光催化功能的场合，该 Ti - CaHAP 也具有抗菌作用。

对于相对于金属修饰磷灰石的磷灰石结晶结构中所含的全部金属的光催化性金属的比例，从高效提高金属修饰磷灰石的吸附性和光催化剂功能这两者的观点，优选 3-11mol% 的范围。即，例如在 Ti - CaHAP 中优选 $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Ca})$ 的值为 0.03-0.11 (摩尔比)。该比例高于 11mol% 时，存在结晶结构混乱，催化功能降低的情况。该存在率低于 3mol% 时，具有在过剩的吸附部位吸附的物质在少的催化表现部位不能充分被处理的状态的倾向。这在催化效率上不优选。

通过用含有这样的金属修饰磷灰石的粉末的本发明的抗菌防污涂料涂装建筑材料，可以赋予该建筑材料优良的抗菌防污性。

本发明的抗菌防污涂料中所含的金属修饰磷灰石粉末如上述在光照射条件下发挥基于光催化功能的分解作用。因此，霉菌等微生物吸附在由本发明的抗菌防污涂料实施涂装的建筑材料时，在光照射条件下通过分解细胞膜等，杀死该微生物。或者是，分解微生物的代谢物。由此，消除或者充分地减少霉菌等微生物的繁殖或其代谢物产生的建筑材料的污染。即，对该建筑材料抗菌防污。在光照射条件下，通过享受这样的抗菌防污效果，抑制该建筑材料的劣化。

另外，本发明的抗菌防污涂料中所含的金属修饰磷灰石粉末如上述在暗处发挥基于吸附作用的抗菌作用。因此，霉菌等微生物吸附在由本发明的抗菌防污涂料实施涂装的建筑材料时，在暗处阻止、抑制该微生物的增殖。由此，消除或者充分地减少霉菌等微生物的繁殖

产生的建筑材料的污染。即，对该建筑材料抗菌。通过在暗处享受这样的抗菌效果，该建筑材料的劣化得以抑制。在暗处增殖得到阻止、抑制的微生物一旦建筑材料暴露在光照射条件下，如上所述被分解。

这样，本发明的抗菌防污涂料无论在明处还是在暗处都可以发生作用，结果，发挥优异的抗菌防污效果。因此，通过将本发明的抗菌防污涂料涂布到壁材等建筑材料上，可以充分抑制该建筑材料的劣化。

图2是本发明采用的金属修饰磷灰石的制造流程图。在制造金属修饰磷灰石中，首先在原料混合工序S1中混合用于构成金属修饰磷灰石的原料。例如，对单一的水溶液系统分别添加规定量的上述磷灰石通式中相对于A、 BO_x 、X以及光催化性金属的化学种，混合。形成金属修饰磷灰石Ti-CaHAP时，作为Ca供给剂可以使用硝酸钙等。作为 PO_4 供给剂，可以使用磷酸等。羟基由后述的pH调节时使用的氨水、氢氧化钙水溶液、或氢氧化钠水溶液等的碱水溶液供给。作为光催化性金属的Ti的供给剂，可以使用氯化钛或硫酸钛。

相对于含在磷灰石结晶结构中的全部金属的光催化金属的比率如上所述优选3-11mol%的范围。因此在原料混合工序S1中，使所形成的金属修饰磷灰石中的光催化性金属的比率为3-11mol%那样，优选决定各原料的供给量，调整应该供给的相对的物质质量。

然后在pH调节工序S2中，如上所述那样，对于准备的原料溶液，调节作为目的的金属修饰磷灰石的生成反应开始的pH。调节该pH，可以使用氨水、氢氧化钾水溶液、或氢氧化钠水溶液等。例如形成金属修饰磷灰石Ti-CaHAP时，优选调节原料溶液的pH为8-10的范围。

接下来，在生成工序S3中，通过促进金属修饰磷灰石的生成，提高作为目的的金属修饰磷灰石的结晶性。具体地，例如通过将使磷灰石成分与光催化性金属的一部分共沉淀的原料溶液在100℃、6小时老化，获得结晶性高的金属修饰磷灰石。例如在制造Ti-CaHAP时，在该工序中，共沉淀时在磷灰石结晶结构的Ca位置导入Ti离子，Ti-CaHAP成长。

接下来，在干燥工S4中，干燥在前述工序中生成的金属修饰磷灰

石。具体地，过滤在生成工序 S3 中析出的金属修饰磷灰石粉末后，用纯水洗涤过滤的沉淀，再干燥。干燥温度优选 100-200℃。通过该工序原料溶液中的液体成分从金属磷灰石除去。

这样制造的粉末状的金屬修饰磷灰石根据需要进行烧结工序 S5。在烧结工序 S5 中，与干燥工序 S4 不同，通过再次加热金属修饰磷灰石，烧结金属修饰磷灰石。烧结温度优选 580-660℃的范围。例如对于 Ti - CaHAP，经过本工序提高光催化活性。

在调制本发明的抗菌防污涂料时，相对于涂料用树脂组合物添加这样制造的金屬修饰磷灰石粉末，混合它们。抗菌防污涂料中的金属修饰磷灰石的含有率为 0.01-30wt % 那样地添加。不足 0.01wt % 时，具有不能获得建筑材料所要求的充分的抗菌效果的倾向。超过 30wt % 时，具有涂料中的金属修饰磷灰石过度凝聚的倾向，难于适度地分散金属修饰磷灰石。如果将这样的涂料涂装在建筑材料上，存在损坏建筑材料的表面质地感的情况。

添加时，可以直接向涂料用树脂组合物中添加金属修饰磷灰石，也可以向对应涂料用树脂组合物的水等稀液中分散金属修饰磷灰石，将其与涂料用树脂组合物混合。

为了使涂料中的金属修饰磷灰石的分散状态良好，例如在向涂料用树脂组合物中添加前，可以对金属修饰磷灰石粉末实施粉碎处理。粉碎处理例如可以通过将金属修饰磷灰石粉末添加到水等分散溶剂中后，用球磨机粉碎分散溶剂中的金属修饰磷灰石粉末。作为分散溶剂，可以使用对应于涂料用树脂组合物的稀液。通过这样的粉碎处理，可以适当消除金属修饰磷灰石粉末的一级粒子之间凝聚形成的比较大的二级粒子。将经过这样粉碎处理的金属修饰磷灰石与分散溶剂一起添加到涂料用树脂组合物中后，将其混合时，在涂料用树脂组合物中可以适当分散具有合适二级粒子径的金属修饰磷灰石。结果在涂装后所形成的涂膜中可以适当地避免由于金属修饰磷灰石粉末凝聚体而损害涂膜质感的情形。

这样调制的抗菌防污涂料例如通过喷雾可以对外壁、内壁、柱等

建筑材料涂布。在建筑材料表面形成的涂膜如上述不仅在光照条件下，在暗处也能作用于微生物等，发挥抗菌防污效果。结果，可以适当避免该建筑材料的污染和劣化。

以下，对本发明的实施例与比较例进行说明。

[实施例 1]

<金属修饰磷灰石的制造>

本实施例中，制造 Ti - CaHAP 作为金属修饰磷灰石。具体地，准备实施了脱碳酸气体处理的纯水 1L，在该纯水中，在氮气气氛下添加硝酸钙、硫酸钛、磷酸进行混合。硝酸钙的浓度为 0.09mol/L，硫酸钛的浓度 0.01mol/L，硫酸的浓度为 0.06mol/L。然后，通过添加 15mol/L 的氨水，调整该原料溶液的 pH 为 9.0。然后，对该原料溶液在 100℃、进行 6 小时老化。通过这样的操作，用该原料溶液进行金属修饰磷灰石的生成和析出，混悬原料溶液。过滤该混悬液后用 5L 的纯水洗涤分出的沉淀。然后，在 70℃ 的干燥炉中干燥 12 小时。这样，得到平均 1 个粒径 0.05 μm 的 Ti - CaHAP。该 Ti - CaHAP 中的 Ti 与 Ca 的存在比例为 Ti: Ca = 1: 9。即，相对于含在金属修饰磷灰石结晶构造中的全部金属原子的催化性金属原子 Ti 的存在比例为 10mol%。Ti 与 Ca 的存在比例通过 ICP-AES(等离子发光分析) 鉴定的。

<抗菌防污涂料的制造>

混合上述制得的 Ti - CaHAP 粉末 10 重量份与住宅用硅类外壁涂料剂(商品名: アレスシリコン, 关西涂料制造) 90 重量份, 将 Ti - CaHAP 粉末均匀分散在涂料剂中。这样制造本实施例的抗菌防污涂料。

<抗菌试验>

考察上述制造的抗菌防污涂料的抗菌防污效果。具体地，首先将抗菌防污涂料均一旋涂在 50 × 50mm 的玻璃板上。然后通过干燥该涂料，在玻璃板上形成抗菌防污涂膜。然后，在这样形成的抗菌防污涂膜上滴下 1 滴大肠菌的培养液后，对滴下处持续照射紫外线(小于 300nm)，在 25℃ 放置。从紫外线照射开始经过规定时间的多个时间点测定抗菌防污涂膜上的大肠菌的生存个体数目，算出对初始的生存个

体数目的存活率。以经过时间为横轴，以大肠菌的存活率为纵轴作图，得到图 3 所示的图 A1。

[实施例 2]

使用与实施例 1 同样的抗菌防污涂料，与实施例 1 同样在 $50 \times 50\text{mm}$ 的玻璃板上形成抗菌防污涂膜。对该抗菌防污涂膜不对大肠菌照射紫外线，放在暗处，除此之外，与实施例 1 同样考察抗菌效果。以经过时间为横轴，以大肠菌的存活率为纵轴作图，得到图 3 所示的图 A2。

[实施例 3]

使用与实施例 1 同样的 Ti - CaHAP 粉末，此外，在 650°C 的温度烧结 30 分钟。然后，使用该 Ti - CaHAP 粉末，与实施例 1 同样制造抗菌防污涂料。然后使用该抗菌防污涂料与实施例 1 同样在 $50 \times 50\text{mm}$ 的玻璃板上形成抗菌防污涂膜。然后，对于该抗菌防污涂膜与实施例 1 同样考察抗菌效果。以经过时间为横轴，以大肠菌的存活率为纵轴作图，得到图 3 所示的图 A3。

[实施例 4]

使用与实施例 3 同样的 Ti - CaHAP 粉末，与实施例 1 同样在 $50 \times 50\text{mm}$ 的玻璃板上形成抗菌防污涂膜。对该抗菌防污涂膜不对大肠菌照射紫外线，放在暗处，除此之外，与实施例 1 同样考察抗菌效果。以经过时间为横轴，以大肠菌的存活率为纵轴作图，得到图 3 所示的图 A4。

[比较例 1]

混合光催化氧化钛粉末（商品名：ST21，石原产业制造）10 重量份与住宅用硅类外壁涂料剂（商品名：アレスシリコン，关西涂料制造）90 重量份，将光催化氧化钛粉末均匀分散在涂料剂中。这样制造本比较例的抗菌防污涂料。具体地，首先将本比较例的涂料剂一旋涂在 $50 \times 50\text{mm}$ 的玻璃板上。然后通过干燥该涂料，在玻璃板上形成涂膜。然后，在这样形成的涂膜上滴下 1 滴大肠菌的培养液后，对滴下处持续照射紫外线（小于 300nm ），在 25°C 放置。从紫外线照射开始经过规

定时间的多个时间点测定涂膜上的大肠菌的生存个体数目，算出对初始的生存个体数目的存活率。以经过时间为横轴，以大肠菌的存活率为纵轴作图，得到图 4 所示的图 B1。

〔比较例 2〕

使用与比较例 1 同样的涂料，与比较例 1 同样在 $50 \times 50\text{mm}$ 的玻璃板上形成涂膜。对该涂膜不对大肠菌照射紫外线，放在暗处，除此之外，与比较例 1 同样考察抗菌效果。以经过时间为横轴，以大肠菌的存活率为纵轴作图，得到图 4 所示的图 B2。

〔抗菌性的评价〕

如图 3 和图 4 所示那样，从放置开始到经过 4 小时的大肠菌的存活率为，实施例 1 中 30%，实施例 2 中 50%，实施例 3 中 10%，实施例 4 中 45%，比较例 1 中 0%，比较例 2 中 90%。从该结果可以理解，本发明所用的抗菌防污涂料的实施例 1-4 中，无论在光照射条件下还是在暗处都得到了良好的抗菌效果。这是因为从本发明抗菌防污涂料所形成的涂膜在光照射条件下可以发挥基于高吸附力与光催化功能的分解作用的协同效果的防菌作用，而且在暗处可以发挥基于高吸附力的抗菌作用。另外，还可以得知，在使用经过烧结工序的金属修饰磷灰石的实施例 3 和 4 中，比使用没有经过烧结工序的金属修饰磷灰石的实施例 1 和 2 中获得更好的抗菌效果。这认为是通过烧结提高了金属修饰磷灰石的结晶性与光催化活性，与此相伴提高了抗菌作用的缘故。

另一方面，可以得知，在替代金属修饰磷灰石使用含有氧化钛的涂料的比较例 1 和 2 中，在没有光（紫外线）照射的条件下，几乎得不到抗菌效果。这是由于氧化钛只能发挥通常的以光能量为驱动力的光催化剂的功能，在暗处不能起作用的缘故。

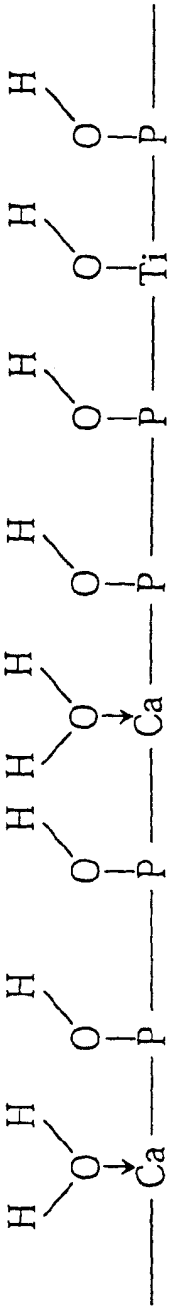


图1

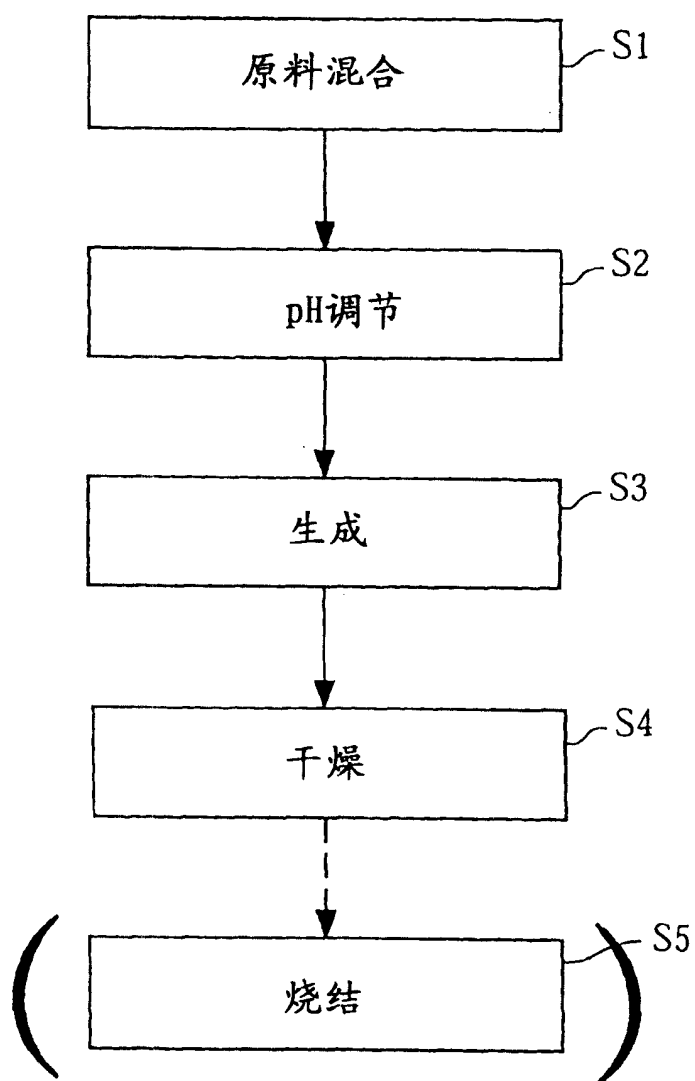


图 2

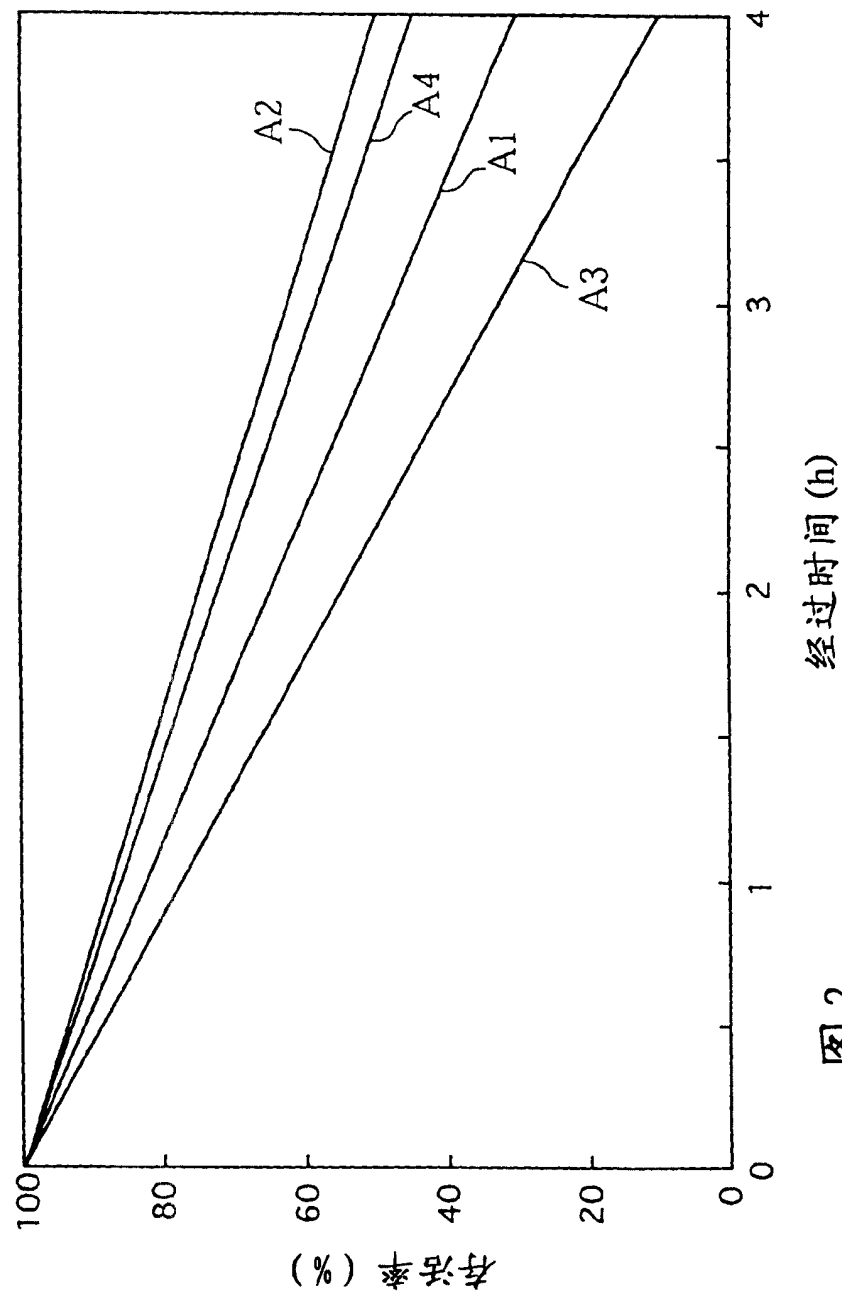


图 3

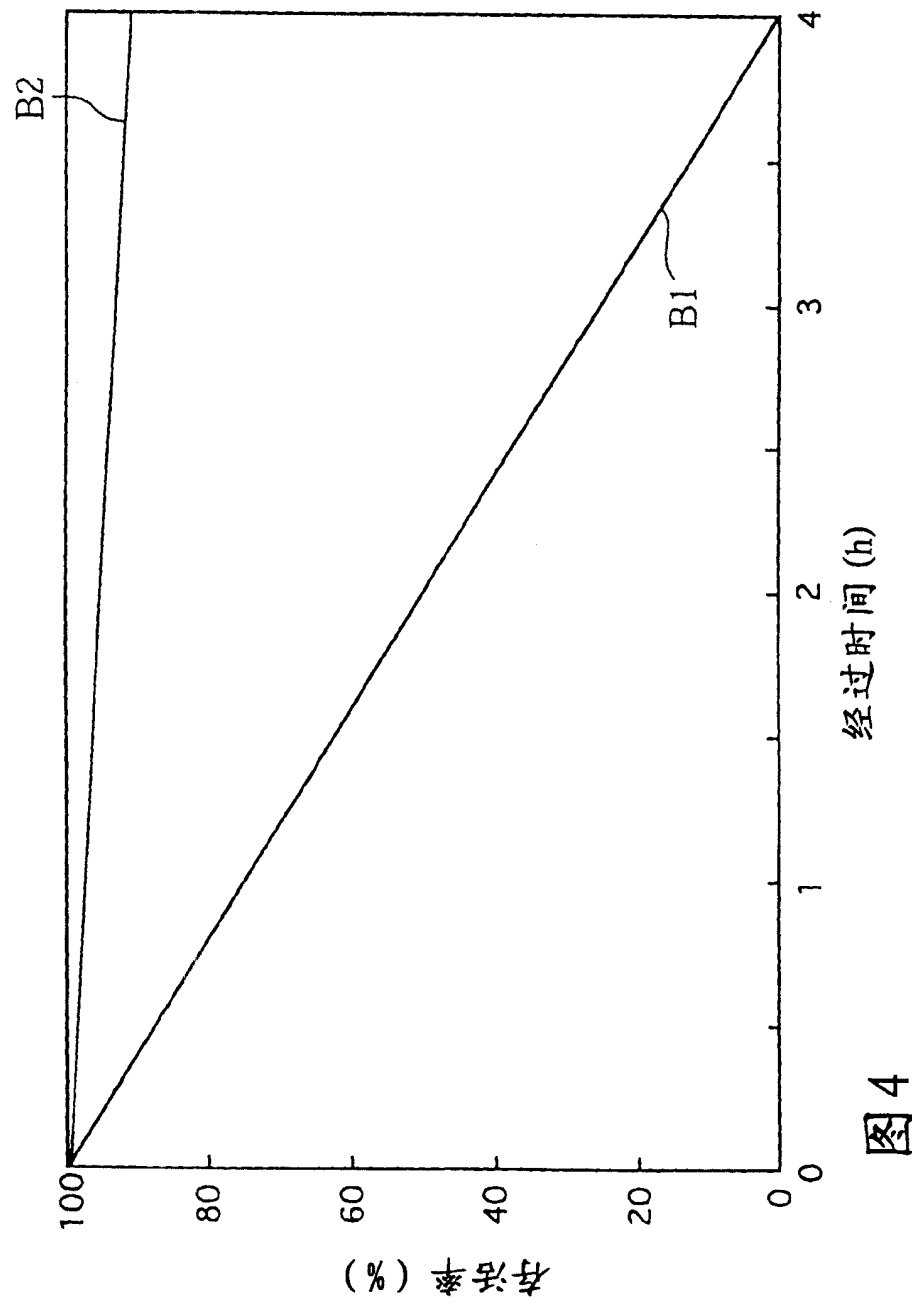


图4