

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年2月14日 (14.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/018178 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 27/182 (2006.01) *B01J 35/02* (2006.01)
B01D 53/86 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)
 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 野浪亨 (NONAMI, Toru) [JP/JP]; 〒4700348 愛知県豊田市貝津町床立 101 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/000855 (74) 代理人: 速水進治, 外(HAYAMI, Shinji et al.); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西2-17-16代官山TKビル1階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2007年8月8日 (08.08.2007)
- (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, 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, 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
- (30) 優先権データ:
 特願2006-218632 2006年8月10日 (10.08.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鍋田貴司 (NABETA, Takashi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 宮添智 (MIYAZOE, Satoru) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 堀内伸彦 (HORIUCHI, Nobuhiko) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 水津宏 (SUIZU, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32
- (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).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書

(54) Title: PHOTOCATALYST, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, PHOTOCATALYST DISPERSION CONTAINING PHOTOCATALYST, AND PHOTOCATALYST COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光触媒、その製法、光触媒を含有する光触媒分散液、および光触媒塗料組成物

(57) Abstract: Disclosed is a photocatalyst comprising a base having a photocatalytic activity and a silicon oxide film covering the base. The photocatalyst further comprises a compound containing phosphorus and calcium, while satisfying the following conditions (a) and (b): (a) the phosphorus content is not less than 0.1% by weight but not more than 10% by weight; and (b) the calcium content is not less than 0.2% by weight but not more than 20% by weight.

(57) 要約: 光触媒が、光触媒活性を有する基体と、該基体を被覆する、酸化珪素膜を有し、さらにリンおよびカルシウムを含む化合物を含み、以下に示す条件 (a) および (b) を満たす: (a) リン含有量が0.1重量%以上、10重量%以下、(b) カルシウム含有量が0.2重量%以上、20重量%以下である。

WO 2008/018178 A1

明 細 書

光触媒、その製法、光触媒を含有する光触媒分散液、および光触媒塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、光触媒に関し、その使用に際して、基材となる有機重合物を光触媒機能から保護することを特徴とする光触媒、その製法、光触媒を含有する光触媒分散液、および光触媒を含有する光触媒塗料組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 結晶性酸化チタンにバンドギャップ以上のエネルギーを有する波長の光を照射すると、光励起されて電子と正孔が生成する。この電子及び正孔により酸化チタン表面にスーパーオキシドイオンや水酸ラジカル等の活性酸素種が発生し、強い酸化力が発現する。この光触媒反応を利用して、酸化チタンに吸着された汚染成分や悪臭成分を酸化分解し無害化したり、さらには油等の有機物を分解して二酸化炭素と水に変えるといういわゆる防汚効果や殺菌効果を基材に付与することが知られている。

[0003] ここで、汚染物質や臭気成分とは、窒素酸化物、アンモニア等の無機化合物、有機ハロゲン、アルデヒド類、低級脂肪酸等の有機化合物などが挙げられる。

[0004] このように結晶性酸化チタン、特にアナターゼ型の酸化チタンは、光触媒反応に基づいて種々の優れた作用を示す。これらの作用は、建材、タイル、レンガ等の外装材、壁紙、カーテン、天井材等の内装材、あるいは衣服、カーテン等の繊維製品に代表される基材の表面に、バインダー等を用いて光触媒を固定させた状態で発現させることが一般的である。その為、防汚、脱臭、抗菌作用を維持し、かつ長期間にわたって、剥離、欠落が生じない、光触媒の基材への固定化技術が開発されている。

[0005] しかしながら、基材が樹脂板、フィルムあるいは繊維等の有機重合体の場

合には、光触媒作用により、基材自体が酸化的に分解されてしまう。これら基材が分解、劣化すると、ひび割れ、き裂が生じて光触媒が基材から剥離してしまう可能性がある。その結果、光触媒作用が消失する、基材自身の物性が低減する、表面がチョーキングあるいは虫食い状の穴の生成により景観を損ねる等の悪影響が生じる。

[0006] 従って、塗料の白色顔料など、光触媒作用を必要としない用途では、光触媒活性が低いルチル型の酸化チタンを使用したり、ルチル型の酸化チタンに対して、表面をシリカやアルミナで被覆することにより光触媒作用の発現を防止するような工夫がなされている。

[0007] 一方、防汚、脱臭、抗菌を目的とする、すなわち、光触媒作用の発現を必要とする場合は、光触媒の使用に際し、様々な工夫がなされている。例えば、多孔質無機物質、あるいは結晶性無機物質を光触媒の表面上に被覆し、有機基材と光触媒の直接接触を防止し、有機基材の分解を抑制する方法が報告されている（特許文献 1、2、及び 3）。これらの報告例では、確かに、有機基材の分解が抑制されるものの、多孔質無機物質あるいは結晶性無機物質により、酸化チタンが吸収する紫外線量の減少、また、酸化チタン上の活性点の減少を招くこととなる。そして、結果的に光触媒作用が低下する。

[0008] また、有機基材と光触媒層の間に、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、その他無機化合物等からなる活性遮断層を設置し、有機基材と光触媒が直接接触することを防止することで、有機基材の劣化を抑制する方法も検討されている（特許文献 4 及び 5）。この方法によれば、確かに有機基材の劣化は抑制可能である。しかしながら、多層構造となる為、加工費が高価となることに懸念がある。また、有機基材と活性遮断層、活性遮断層と光触媒層の接着安定性にも課題を残す。

[0009] また、バインダーを含む光触媒層を有機基材上に塗布する際に、バインダーを含む光触媒層中に含まれる光触媒を傾斜配置することにより、基材の分解・劣化を抑制する方法も報告されている（特許文献 6 及び 7）。すなわち、基材との接着面から外表面に近づくに従い、光触媒濃度を高め、基材の安

定性を向上させる方法である。この方法においても、基材と光触媒との接触を完全に防止するわけではなく、従って、有機基材の劣化を完全に抑制可能しているとはいえない。

特許文献1：特開平09-276706号公報

特許文献2：特開平10-244166号公報

特許文献3：特開2003-24797号公報

特許文献4：特開平08-141503号公報

特許文献5：特開平09-229493号公報

特許文献6：特開平11-010803号公報

特許文献7：特開2000-071360号公報

発明の開示

[0010] 本発明は、以上のような状況に鑑みてなされたものであり、防汚、脱臭、抗菌を始めとする光触媒機能を十分に保持しつつ、その使用に際して、基材となる有機重合物の劣化を抑制可能な光触媒、その製法、光触媒を含有する光触媒分散液、および光触媒を含有する光触媒塗料組成物に関するものである。

[0011] 本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討した結果、光触媒活性を有する基体を酸化珪素膜により被覆し、さらにリン酸カルシウムクラスターが存在する擬似体液中でリンとカルシウムからなる化合物を析出させた光触媒を見出した。すなわちかかる光触媒が、外装材・内装材・繊維製品等へ使用した際に、十分な光触媒機能を保持しつつ、かつ、基材となる有機重合物の劣化を抑制可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] すなわち、本発明として〔1〕～〔20〕を提供する。

〔1〕光触媒活性を有する基体と、

該基体を被覆する、酸化珪素膜を有し、

さらにリンおよびカルシウムを含む化合物を含み、

以下に示す条件（a）および（b）を満たすことを特徴とする光触媒：

（a）リン含有量が0.1重量%以上、10重量%以下である。

(b) カルシウム含有量が0.2重量%以上、20重量%以下である。

[0013] なお、ここで上記のリンおよびカルシウムの含有量は、光触媒全体の重量を基準として重量%で表したものである。

[0014] [2] リンおよびカルシウムを含む前記化合物が、前記化合物を含有する固定化物として、前記酸化珪素膜の表面上および／または前記酸化珪素膜で覆われていない前記基体の表面上に位置する、[1]に記載の光触媒。

[3] 前記酸化珪素膜が、焼成膜である、[2]に記載の光触媒。

[4] 前記焼成膜が、400℃以上で焼成された焼成膜である、[3]に記載の光触媒。

[5] 窒素吸着法による20～500オングストロームの領域の細孔径分布測定において、前記酸化珪素膜が細孔を有しない、[4]に記載の光触媒。

[6] 前記酸化珪素膜を有する前記基体の表面積1m²当りの珪素担持量が、0.10mg以上、2.0mg以下である、[5]に記載の光触媒。

[7] 前記基体が、アナターゼ型、ルチル型、またはこれらの混合物を含む酸化チタンである、[6]に記載の光触媒。

[8] 前記基体が粒子である、[7]に記載の光触媒。

[9] [1]に記載の光触媒の製造方法であって、以下の工程：

(A) 前記基体を含む水系媒体と珪酸塩、珪酸塩を含む水系媒体と前記基体、および

前記基体を含む水系媒体と珪酸塩を含む水系媒体からなる群より選ばれる少なくとも一組を混合し、前記基体上に酸化珪素膜を有する光触媒を得る工程、

(B) 前記工程(A)で得られた光触媒を前記水系媒体から分離する工程、

(C) 前記工程(B)で得られた光触媒に対して400℃以上で焼成を行う工程、

(D) リンを含む化合物およびカルシウムを含む化合物の水溶液を用いて、前記工程(C)で得られた光触媒の表面にリンおよびカルシウムを含む化合物を含有する固定化物を形成する工程、

(E) 前記工程 (D) で得られた光触媒を前記水溶液から分離する工程、
(F) 前記工程 (E) で得られた光触媒に対して $50^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行う工程、
を含み、かつ前記工程 (A) において前記基体および前記珪酸塩の両方を含む混合液の pH を 5 以下に維持する、光触媒の製造方法。

[10] 前記工程 (C) において、前記工程 (B) で得られた光触媒を乾燥し、その後に焼成を行う、[9] に記載の光触媒の製造方法。

[11] 前記工程 (C) において、 1200°C 以下で前記工程 (B) で得られた光触媒を焼成する、[10] に記載の光触媒の製造方法。

[12] リンを含む化合物およびカルシウムを含む化合物の前記水溶液として、 NaCl 、 NaHCO_3 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 KCl 、 KHCO_3 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 NaF 、 HCl 、および $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 の化合物を水に溶解した擬似体液を用いる、[11] に記載の光触媒の製造方法。

[13] 前記擬似体液が、 Na^+ : $120 \sim 160 \text{ mM}$ 、 K^+ : $1 \sim 20 \text{ mM}$ 、 Ca^{2+} : $0.5 \sim 50 \text{ mM}$ 、 Mg^{2+} : $0.5 \sim 50 \text{ mM}$ 、 Cl^- : $80 \sim 200 \text{ mM}$ 、 HCO_3^- : $0.5 \sim 30 \text{ mM}$ 、 HPO_4^{2-} : $1 \sim 20 \text{ mM}$ 、 SO_4^{2-} : $0.1 \sim 20 \text{ mM}$ 、および F^- : $0 \sim 5 \text{ mM}$ を含む水溶液である、[12] に記載の光触媒の製造方法。

[14] [1] に記載の光触媒、液状媒体、および分散安定剤を含む光触媒分散液。

[15] 前記液状媒体が水である、[14] に記載の光触媒分散液。

[16] 前記分散安定剤がイオン性界面活性剤である、[14] に記載の光触媒分散液。

[17] [1] に記載の光触媒、液状媒体、および結着剤を含む光触媒塗料組成物。

[18] 前記結着剤としてチタンまたは珪素を含有する化合物を含む、[1

7] に記載の光触媒塗料組成物。

[19] 前記チタンを含有する化合物が、過酸化チタンを含有する化合物である、[18] に記載の光触媒塗料組成物。

[20] 前記液状媒体として水および／またはアルコールを含む、[17] に記載の光触媒塗料組成物。

[0015] 本発明によれば、酸化チタンからなる市販光触媒、あるいは既報技術を用いた際には困難とされる、光触媒機能を保持しながら、光触媒と接触する有機重合物の分解、劣化を抑制可能な光触媒、その製法、該光触媒を含有する光触媒分散液、および該光触媒を含有する光触媒塗料組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の画面によってさらに明らかになる。

[図1] 光触媒1のlog微分細孔容積分布曲線（実線）と、この光触媒の基体に該当する酸化珪素膜を有しない光触媒（光触媒4）のlog微分細孔容積分布曲線（点線）とを示す図である。

[図2-A] 光触媒1～5のアセトアルデヒド光分解活性を示す図である。

[図2-B] 光触媒1～5のアセトアルデヒド光分解活性を示す図である。

[図3] 光触媒1～5及びポリアクリル酸からなる膜の重量残存率を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明における光触媒は、光触媒活性を有する基体と、該基体を被覆する、酸化珪素膜を有し、さらにリンおよびカルシウムを含む化合物を含み、以下に示す条件（a）および（b）を満たす：（a）リン含有量が0.1重量%以上、10重量%以下、（b）カルシウム含有量が0.2重量%以上、20重量%以下である。

[0018] 本願明細書で「酸化珪素膜を被覆した光触媒」とは、光触媒機能を有する

基体の表面を酸化珪素からなる膜で被覆したものを意味する。したがって、酸化珪素の存在下で後から光触媒を形成して製造される、酸化珪素に光触媒を固定化したものや、酸化珪素と光触媒とを同一容器中で並行して形成させた複合体は含まれない。

[0019] 酸化珪素膜が基体を被覆する態様は特に制限されず、基体の一部を被覆する態様、全部を被覆する態様のいずれをも含む。より高い光分解活性を得る観点からは、基体の表面が酸化珪素からなる膜で一様に被覆されていることが好ましい。

[0020] ここで、酸化珪素膜とは、未焼成の膜および焼成後の膜いずれの形態でもよい。本発明においては、焼成後の酸化珪素の焼成膜が好ましい。

[0021] 光触媒活性を有する基体（以下、適宜「基体」と略記する。）としては、金属化合物光半導体を用いることができる。金属化合物光半導体としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、およびチタン酸ストロンチウムなどがある。このうち、光触媒活性に優れており、無害かつ安定性にも優れる酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしては、例えば、非晶質、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型等が挙げられる。このうち、光触媒活性に優れているアナターゼ型あるいはルチル型、または、これらの混合物がより好ましく、これらに非晶質が少量含まれていても構わない。

[0022] 基体として、金属化合物光半導体に１種以上の遷移金属を添加したもの、金属化合物半導体に１４族、１５族、および／または１６族の典型元素を１種以上添加したもの、２種以上の金属化合物からなる光半導体、および２種以上の金属化合物半導体の混合物を使用してもよい。

[0023] さらに、基体としては、金属化合物光半導体の粒子を用いることが好ましい。また、例えば、金属化合物光半導体の表面の一部が露出している成形体、繊維、および塗膜等を用いることも可能である。また、基体としては、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の金属化合物光半導体を含有するものが好ましい。

[0024] なお、基体が粒子として明確に認識できる場合を除き、成形体、繊維、塗膜等に固定化された基体の比表面積は、比表面積測定法として一般的なＢＥ

T法に供することが出来ない。このような場合には、X線回折分析とシェラー式による算出、あるいは電子顕微鏡を用いた一次粒子の観察から求まる一次粒子径を元にする。そして、球形換算で「表面積」を算出する。かつ、X線や電子線の回折分析から結晶相を把握してその結晶相の真密度と前記球形換算から求まる体積とから「重量」を算出する。これによって、比表面積を求めることが可能である。

[0025] 「窒素吸着法による20～500オングストロームの領域の細孔径分布測定において、酸化珪素膜が細孔を有しない」とは、酸化珪素膜を被覆した光触媒を製造する際に原料として使用する光触媒活性を有する基体と、この光触媒活性を有する基体を用いて調製した、酸化珪素膜を被覆した光触媒とについて、20～500オングストロームの領域で細孔径分布を比較した場合に、酸化珪素膜に細孔が実質的に存在しないことを意味する。具体的には、光触媒活性を有する基体、および酸化珪素膜が設けられた該基体を含む光触媒の細孔径分布を、窒素吸着法等の細孔分布測定によって把握する。そして、これらを比較することによって酸化珪素膜に細孔が実質的に存在しないか否かを判定できる。

[0026] 窒素吸着法での把握方法をより具体的に述べると、以下の(1)～(4)の手法によって酸化珪素膜の細孔の有無を判定することができる。ここでは、基体として、光触媒粒子を用いる例を挙げて説明する。

(1) 光触媒粒子を、200℃で乾燥した後、脱着過程でのN₂吸着等温線を測定する。

(2) 酸化珪素膜を被覆した光触媒の脱着過程でのN₂吸着等温線を測定する。

(3) BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法で、前記二つのN₂吸着等温線を解析して、20～500オングストロームの領域のlog微分細孔容積分布曲線を求める。

(4) 二つのlog微分細孔容積分布曲線を比較し、酸化珪素膜を被覆した光触媒のlog微分細孔容積分布が、光触媒粒子のlog微分細孔容積分布よりも0

・ $1 \text{ m l} / \text{g}$ 以上大きい領域が存在しない場合には、酸化珪素膜に細孔が実質的にないと判定し、 $0.1 \text{ m l} / \text{g}$ 以上大きい領域が存在する場合には、酸化珪素膜に細孔があると判定する。なお、 $0.1 \text{ m l} / \text{g}$ 以上とするのは、窒素吸着法による細孔分布測定では、 10 g 微分細孔容積値で約 $0.1 \text{ m l} / \text{g}$ 幅の測定誤差が生じることが多いためである。

[0027] $20 \sim 500$ オングストロームの範囲で2つの 10 g 微分細孔容積分布曲線を比較すれば、酸化珪素膜の細孔の有無を実質的に判定することができる。

[0028] なお、二つの 10 g 微分細孔容積分布曲線を比較し、 $10 \sim 1000$ オングストロームの領域で酸化珪素膜を被覆した光触媒の 10 g 微分細孔容積が、光触媒粒子の 10 g 微分細孔容積よりも $0.1 \text{ m l} / \text{g}$ 以上大きい領域が存在しないことがより好ましい。

[0029] ここで、酸化珪素膜に細孔が存在する場合、光分解活性が向上し難い。この理由は必ずしも明らかではないが、細孔の存在によって酸化珪素膜での光の散乱や反射が起こりやすくなり、光触媒活性を有する基体に到達する紫外線の光量が減少し、光触媒励起による正孔と電子の生成量が減少することによるものと推察される。また、同じ酸化珪素量で被覆した場合、細孔有りのものは、細孔無しのものに比べ、細孔の容積の分だけ酸化珪素膜の厚さが増す結果、光触媒活性を有する基体と分解対象物である有機物との物理的距離が大きくなるため、十分な光分解活性が得られないものと推察される。

[0030] 本発明に係る酸化珪素膜を被覆した光触媒の表面積 1 m^2 当りの珪素担持量は、酸化珪素膜を被覆した光触媒が含有する珪素量と、酸化珪素膜を被覆した光触媒の表面積から算出される計算値である。酸化珪素膜を被覆した光触媒の表面積 1 m^2 当りの珪素担持量は、その表面積 1 m^2 当りの珪素担持量が 0.10 mg 以上、 2.0 mg 以下であり、好ましくは 0.12 mg 以上、 1.5 mg 以下、より好ましくは 0.16 mg 以上、 1.25 mg 以下、さらに好ましくは 0.18 mg 以上、 1.25 mg 以下である。 0.10 mg 未満では、酸化珪素膜による光触媒活性向上効果が小さい。一方、 2.0 m

gを超えると、酸化珪素膜を被覆した光触媒に占める基体の割合が低下しすぎるので、光触媒機能がほとんど向上しない。珪素担持量を上記範囲とすることで、酸化珪素膜による光触媒活性向上効果が顕著になる。

[0031] 光触媒の表面積は、露点 -19.5°C 以下の乾燥ガス気流下、 150°C で15分加熱処理した後に、窒素吸脱着によるBET法比表面積測定装置を用いて測定することができる。

[0032] 本発明における酸化珪素膜の被覆方法は、水系媒体中に存在させた基体に珪酸塩を用いて酸化珪素膜を被覆する際、基体と珪酸塩の両方を含む混合液のpHを5以下に維持することを特徴とする。

[0033] 酸化珪素膜で被覆された構造の光触媒を製造する従来の方法は、以下に示す課題を有していた。

(A) 酸化珪素膜の原料が高価であること。

(B) 製造時にアルコールが副生するため、および／または有機媒体を用いるため、防爆型の高価な専用設備を必要とすること。

(C) 気相で処理することから、珪素の担持量を任意に制御することが困難であり、安定的に担持量を制御しての製造が難しいこと。

(D) アルコール等の危険物を含む廃液が生じるため、その処理が煩雑となること。

(E) 珪酸化合物が速やかにゲル化するpH領域で被覆するため、細孔を有する酸化珪素膜が形成されること。

[0034] これに対し、本発明に係る製造方法では、珪酸塩を原料としているため、酸化珪素膜の原料を安価なものとすることができる。その上、製造時にアルコールが副生することがない。また、水系媒体として水のみを使用した場合には、有機媒体や、アルコール等を用いない。そのため、防爆型の高価な専用設備が不要となるとともに、廃液処理が煩雑化しない。

[0035] さらに、液相で処理することができるので、珪素の担持量を任意に制御することが比較的容易となる。また、基体に酸化珪素膜を被覆する際、基体と珪酸塩の両方を含む混合液のpHを5以下としている。そのため、珪酸化

合物を含む溶液を安定に存在させることができ、かつ、基体の表面に、細孔を実質的に有しない酸化珪素を形成することができる。

[0036] 上記製造方法において、水系媒体としては、水、あるいは水を主成分とし、脂肪族アルコール類、脂肪族エーテル類等のうち、水に溶解可能な有機溶媒を含む混合液が挙げられる。水系媒体を具体的に例示するとすれば、水、および水とメチルアルコール、水とエチルアルコール、水とイソプロパノール等の混合液が挙げられる。これらの中では水が好ましい。また、これらの水および混合液は、1種単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。更に、水系媒体には、基体の分散性あるいは溶解性を向上させるために、脂肪族アルコール類、脂肪族エーテル類等のうち、水に溶解可能な有機溶媒、並びに脂肪族アミン類、脂肪族ポリエーテル類およびゼラチン類等の界面活性剤を混ぜることもできる。

[0037] 珪酸塩としては、珪酸および／またはそのオリゴマーの塩を用い、2種以上を混合して用いてもよい。ナトリウム塩およびカリウム塩は、工業的に入手容易である点から好ましく、溶解工程を省略できるので珪酸ナトリウム水溶液（J I S K 1 4 0 8 “水ガラス”）がさらに好ましい。

[0038] 水系媒体中に存在させた基体に珪酸塩を用いて酸化珪素膜を被覆する際には、水系媒体、基体、および珪酸塩を混合し、続けてこの混合液を熟成する。

[0039] 具体的に示すと、

(i) 基体を含む水系媒体と珪酸塩、

(ii) 珪酸塩を含む水系媒体と基体、および

(iii) 基体を含む水系媒体と珪酸塩を含む水系媒体、

の少なくともいずれか一組を混合する工程、並びにこの混合液を熟成する工程からなる被覆方法である。熟成する工程では、基体に対する酸化珪素膜の被覆が徐々に進むこととなる。

[0040] この際、基体および珪酸塩の両方を含む混合液のpHを5以下に維持することが必要であり、pH0以上、pH4以下の酸性領域とすることがより好

ましい。基体の非存在下で pH 5 以下を維持した場合、珪酸、珪酸イオンおよび／またはこれらのオリゴマーから、珪酸化合物の縮合物が単独では析出しにくい。一方、基体の存在下で pH 5 以下を維持した場合、基体の表面が珪酸化合物の縮合触媒として作用し、酸化珪素膜が基体の表面にのみ速やかに生成される。すなわち、pH が 5 以下の酸性領域は、珪酸化合物を含む溶液を安定に存在させることができ、かつ、基体の表面に酸化珪素を膜状に形成可能な領域である。

[0041] pH 11 以上の塩基性領域においても、pH 5 以下の酸性領域と同様に珪酸、珪酸イオンおよび／またはこれらのオリゴマーを含む液を熟成した際に、珪酸化合物の縮合物は析出しにくい。しかしながら、用いた珪酸塩のうちの一部しか酸化珪素膜を形成しないので、好ましくない。また、pH 6～11 の領域は、珪酸化合物の縮合物、すなわち、酸化珪素微粒子および／またはゲル等が生じやすいため、酸化珪素膜が多孔質となったり、基体の表面上で局所的に酸化珪素が形成される可能性がある。

[0042] 水系媒体中にアルコール等の有機媒体が存在する場合には、水用の pH 電極では pH を正確に測定できないので、有機媒体を含む水溶液用の pH 電極を用いて測定する。別途、有機媒体を同体積の水で置き換えて pH を測定することも可能である。

[0043] 基体と珪酸塩の両方を含む混合液を、pH 5 以下に維持する方法としては、基体、珪酸塩、および水系溶媒の混合および熟成を行う際、水系媒体の pH を常時測定し、適宜、酸および塩基を加えて調整する方法でも構わない。しかし、製造に用いる珪酸塩に含まれる塩基成分の総量を中和した上で pH 5 以下となるに十分な量の酸を予め水系媒体中に存在させておくことが簡便である。

[0044] 酸は、どのような酸でも使用可能であるが、塩酸、硝酸、硫酸等の鉱酸が好適に用いられる。酸は、1 種のみを用いても、2 種以上を混合して用いても良い。この中で塩酸、硝酸が好ましい。硫酸を使用する場合、光触媒中の硫黄含有量が多く残存すると、吸着効率が経時劣化することがある。光触媒

中の硫黄含有量は、光触媒の全重量を基準として、0.5重量%以下が好ましく、0.4重量%以下がより好ましい。

[0045] 塩基は、珪酸塩に含まれる塩基成分の総量を中和した上でpH5以下となるのに十分な量の酸を予め水系媒体中に存在させておく前述した方法を使用する場合には、特に別途用いる必要は無い。しかしながら、塩基を用いる場合は、どのような塩基でも使用可能である。なかでも、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物が好適に用いられる。

[0046] 混合溶液を熟成し、基体に対して酸化珪素膜を被覆する際の反応温度および反応時間等の反応条件は、目的とする酸化珪素膜の生成に悪影響を与えない条件であれば特に限定されない。反応温度は10℃以上200℃以下であることが好ましく、20℃以上80℃以下であることがより好ましい。反応温度が低すぎると、珪酸化合物の縮合が進行し難くなることにより、酸化珪素膜の生成が著しく遅延し、生産性の悪化を招くことがある。反応温度が高すぎると、珪酸化合物の縮合物、すなわち、酸化珪素微粒子および／またはゲル等が生じやすいため、酸化珪素膜が多孔質となったり、基体表面上で局部的に酸化珪素が形成されてしまうことがある。

[0047] 熟成時間は、10分以上、500時間以下であることが好ましく、1時間以上、100時間以下であることがより好ましい。熟成時間が短すぎると、酸化珪素膜による被覆が十分に進行せず、被膜による光分解活性の向上効果が十分に得られない場合がある。熟成時間が長すぎると、光触媒活性を有する基体は、酸化珪素膜により十分に被覆され、光分解活性も向上するが、生産性が悪化することがある。

[0048] また、混合液中に含まれる光触媒活性を有する基体の濃度は1重量%以上50重量%以下であることが好ましく、5重量%以上30重量%以下であることがより好ましい。基体濃度が低すぎると、生産性が悪くなる可能性がある。一方、基体濃度が高すぎると基体に対する酸化珪素膜の被覆が均一に進行せず、光分解活性の向上効果が十分に得られないことがある。

混合液中に含まれる珪素の濃度は0.05重量%以上5重量%以下である

ことが好ましく、0.1重量%以上3重量%以下であることがより好ましい。珪素濃度が低すぎると、珪酸化合物の縮合が遅延し、基体に対する酸化珪素膜の被覆が充分でなくなることがある。珪素濃度が高すぎると、基体に対する酸化珪素膜の被覆が均一に進行しないことがある。

[0049] 本発明の製造方法において、光触媒活性を有する基体および珪酸塩の使用量の比率は、前記基体の表面積 1 m^2 当りの珪素原子として、 0.01 mg/m^2 以上、 0.5 mg/m^2 以下であることが好ましい。この範囲の比率で製造すれば、前記基体の表面に酸化珪素膜を形成する工程において、すなわち、前記基体を含む水系媒体と珪酸塩、珪酸塩を含む水系媒体と前記基体、および前記基体を含む水系媒体と珪酸塩を含む水系媒体、の少なくともいずれか一組を混合し熟成する工程において、基体の表面に所望の酸化珪素膜を形成できる。それと共に、基体の表面で縮合せずに未反応で残った、珪酸、珪酸イオン、および／またはこれらのオリゴマーの量を少なく抑えられるので、細孔を有する酸化珪素膜が形成されることが少ない。 0.5 mg/m^2 以上、 5.0 mg/m^2 以下の範囲では、比率が大きくなるほど、未反応物の量が増え、細孔を有する酸化珪素膜が形成されることがある。しかしながら、未反応物の縮合が進行して細孔が生じることは、処理時間を短くすることで回避することが可能である。

[0050] 本発明の酸化珪素膜の被覆方法をより具体的に示すとすれば、例えば、
(工程 a) 基体を含む水系媒体と珪酸塩、珪酸塩を含む水系媒体と基体、および基体を含む水系媒体と珪酸塩を含む水系媒体、からなる群より選ばれる少なくともいずれか一組を混合する工程、
(工程 b) この混合液を熟成し、前記基体に対して酸化珪素膜を被覆する工程、
(工程 c) 混合液を中和せずに、酸化珪素膜を被覆した光触媒を水系媒体から分離および洗浄する工程、
(工程 d) 酸化珪素膜を被覆した光触媒を乾燥および／または焼成する工程
からなり、かつ、工程 a 並びに工程 b において、前記基体および珪酸塩の両

方を含む水系媒体のpH5以下に維持する製造方法が挙げられる。

[0051] 水系媒体から酸化珪素膜を被覆した光触媒を分離する際に、中和すると、以下の点が問題となる。すなわち、洗浄工程でのアルカリ金属分の低減効率が悪くなる点、および水系媒体中に溶解したまま残った珪素化合物が縮合、ゲル化して多孔質シリカ膜が形成される点が問題となる。上記の問題は、予め珪酸塩溶液を脱アルカリし、この脱アルカリした液を調製して製造に用いること、および光触媒活性を有する基体および珪酸塩の使用量の比率を小さくすること、によって回避あるいは極小化することも可能である。しかしながら、中和せずに酸化珪素膜を被覆した光触媒を水系媒体から分離すると、上記問題を回避でき、かつ製法が簡便なので好ましい。

[0052] 酸化珪素膜を被覆した光触媒の混合液からの分離方法は特に限定されないが、例えば、自然濾過法、減圧濾過法、加圧濾過法、遠心分離法などの公知の方法が好適に利用できる。

酸化珪素膜を被覆した光触媒の洗浄方法は特に限定されないが、例えば、純水への再分散化とろ過の繰り返し、イオン交換処理による脱塩洗浄、デカンテーションの繰り返しなどが好適に利用できる。また、酸化珪素膜を被覆した光触媒の用途によっては、洗浄工程を省略することも可能である。

[0053] 酸化珪素膜を被覆した光触媒の乾燥方法は特に限定されないが、例えば、風乾、減圧乾燥、加熱乾燥、噴霧乾燥、などが好適に利用できる。また、酸化珪素膜を被覆した光触媒の用途によっては、乾燥工程を省略することも可能である。

[0054] 酸化珪素膜を被覆した光触媒の焼成方法は特に限定されないが、例えば、減圧焼成、空気焼成、窒素焼成等が好適に利用できる。通常、焼成は200℃以上1200℃以下の温度で実施できるが、400℃以上1000℃以下が好ましく、400℃以上800℃以下がより好ましい。焼成温度が低すぎると、基体表面上に所望する酸化珪素の焼成膜が生成せず、十分な光分解活性が得られない可能性がある。焼成温度が高すぎると、酸化珪素膜を被覆した光触媒の焼結が進行しすぎて、十分な光分解活性が得られない可能性がある。

る。

[0055] 酸化珪素膜を被覆した光触媒に含有される水分含有量は、7重量%以下であることが好ましい。5重量%以下がさらに好ましく、4重量%以下が最も好ましい。水分含有量が高すぎると、多量の水が酸化珪素周辺に存在することにより、ガスに対する吸着性能が十分に発揮されず、同時に十分な光分解活性も得られない可能性がある。

[0056] このようにして得られた酸化珪素膜を被覆した光触媒は、酢酸等の酸性ガス、アンモニア等の塩基性ガス、トルエン等の非極性ガスいずれも吸着でき、光触媒性能にも優れている。

[0057] 上記のように、本発明の酸化珪素膜を被覆した光触媒の製造方法は、細孔を有さない酸化珪素膜を得るために、pHを低くするとともに、珪酸塩の濃度、基体の濃度、使用する酸性溶液、膜形成後の焼成温度、焼成時間等の条件を適宜選択することが重要となる。

[0058] 本発明において、「リンとカルシウムを含む化合物」とは、その構成物質として、リンおよびカルシウムを含有してなる化合物である。その形状、構造、組成、製造法等は限定されるものではないが、リンとカルシウムを含む化合物として、アパタイトを一例として挙げることができる。アパタイトとは、 $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ の組成を持った鉱物群の総称として知られており、MとZの主成分は、それぞれ、カルシウムとリンであることが一般的に知られている。また、XはF、Cl、OH、および CO_3 からなる群より選択される一以上である。ここで、アパタイトは通常、六角柱状の棒状、板状等の形状を有することが知られている。

[0059] 「リンとカルシウムを含む化合物」とは光触媒中に、リンとカルシウムを含むことを示しており、含有形態、含有量、および調製方法については特に限定されるものではない。

[0060] 本発明における光触媒中に含まれるリン含有量およびカルシウム含有量は、以下の通りである。リン含有量は、光触媒全体の重量に対して好ましくは0.1重量%以上10重量%以下、より好ましくは1重量%以上10重量%

以下である。また、カルシウム含有量は、光触媒全体の重量に対して好ましくは0.2重量%以上20重量%以下、より好ましくは2重量%以上20重量%以下である。リン含有量またはカルシウム含有量が少なすぎると、光触媒活性を有する基体に対するリンとカルシウムを含む化合物の被覆量が充分でなく、有機基材の保護効果が充分に現れない。一方、リン含有量またはカルシウム含有量が高すぎると、光触媒活性を有する基体に対する、リンとカルシウムを含む化合物の被覆量が多すぎて、紫外光が充分に光触媒活性を有する基体に届かなくなる。その結果、光触媒活性の著しい低下を招くこととなる。

[0061] 本発明において、リンとカルシウムを含む化合物を製造する段階は特に限定しないが、予め製造した酸化珪素膜を被覆した光触媒に対してリンとカルシウムを含む化合物を製造、固定化する方法が、最も簡便かつ効果的な手法である。

[0062] リンとカルシウムを含む化合物を製造し、酸化珪素膜を被覆した光触媒へ固定化物として固定化する方法は特に限定されるものではないが、アパタイトを製造する方法を応用することが可能である。アパタイトの製造に際しては、析出法、湿式法、水熱法、メカノケミカル法等を挙げることが出来るが、擬似体液中で析出させることを特徴とする析出法が最も望ましい。

[0063] 本発明で用いられる擬似体液は、 NaCl 、 NaHCO_3 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 KCl 、 KHCO_3 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、および NaF などから選ばれる任意の化合物を水に溶解させることにより、調製可能である。しかしながら、カルシウムを含む化合物およびリンを含む化合物を添加することは必須である。また、必要に応じて HCl 、 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ 等を添加することも可能である。

[0064] 擬似体液の調製に際しては、前記化合物を単一の擬似体液中に調製しても良いし、各化合物を含む溶液を別々に調製した上で、適宜、添加していき、最終的に擬似体液となるように調製しても良い。例えば、カルシウムを含む溶液と、リンを含む溶液とを別々に調製し、後から、2つの溶液を混合して

、最終的に擬似体液を調製する等の方法が実施可能である。

[0065] 擬似体液に対して、酸化珪素膜を被覆した光触媒を添加する順序は特に限定するものではない。擬似体液を調製した後、酸化珪素膜を被覆した光触媒を添加しても良いし、カルシウムを含む溶液に対して酸化珪素膜を被覆した光触媒を添加した後に、リンを含む溶液を添加しても良いし、リンを含む溶液に対して酸化珪素膜を被覆した光触媒を添加した後に、カルシウムを含む溶液を添加しても良い。いずれの順序でも、所望の光触媒を製造可能である。

[0066] 本発明に用いられる擬似体液の組成は、 Na^+ : 120~160mM、 K^+ : 1~20mM、 Ca^{2+} : 0.5~50mM、 Mg^{2+} : 0.5~50mM、 Cl^- : 80~200mM、 HCO_3^- : 0.5~30mM、 HPO_4^{2-} : 1~20mM、 SO_4^{2-} : 0.1~20mM、 F^- : 0~5mM、が好ましい。これらの濃度が低すぎると、リン酸カルシウムの生成に時間がかかる可能性がある。また、これらの濃度が高すぎると、リン酸カルシウムの生成が急激に起こって、多孔質度や膜厚の制御が困難となる可能性がある。

[0067] 前記擬似体液と酸化珪素膜で被覆した光触媒を混合してから保持させる浸漬時間は特に限定されないが、1秒間~10日間で好ましく、1分間~5日間でより好ましい。

[0068] 前記擬似体液と酸化珪素膜で被覆した光触媒を混合してから保持させる際の浸漬温度は特に限定されないが、0℃以上100℃以下が好ましく、30℃以上80℃以下がより好ましい。温度が低すぎるとリンとカルシウムからなる化合物の生成に時間がかかる可能性があり、温度が高すぎると擬似体液の蒸発により、リンとカルシウムからなる化合物の生成の制御が困難になる可能性がある。

[0069] 上述の製造方法により、リンとカルシウムを含む化合物を固定化物としてを含む光触媒を製造可能である。この光触媒は用途に応じて、熱処理工程、表面処理工程等、所望の後処理を施すことが可能である。熱処理に際しては、リンとカルシウムを含む化合物の固定化、および結晶化の観点から、50

℃～700℃で行うことが望ましい。

[0070] 本発明の光触媒において、上記のリンとカルシウムを含む化合物を含有する固定化物は、吸着剤、あるいはスパーサーとしての効果を示す。かかる光触媒は、吸着性能に優れ、および有機基材（樹脂等の有機物からなる基材）の劣化が起こりにくい。ここで「有機基材の劣化」とは、有機基材に光触媒を添加した場合に、光触媒の分解力によって有機基材が分解されて劣化することである。光触媒における、固定化物のスパーサー効果とは、酸化チタン粒子が直接有機基材に接触しない構造によるものである。したがって、光触媒の分解力を保ちつつ、有機基材が分解されにくい。

[0071] 本発明のリンとカルシウムを含む化合物を含有する固定化物は、その形状は、スパーサーとしての効果を示すものであれば特に限定されるものではなく、酸化チタン粒子が有機基材に直接接触することを防止できる構造であればよい。例えば、本発明の光触媒は、その表面に上述の析出等の方法により固定化された上述の固定化物を含む。固定化物とは、リンとカルシウムを含む化合物を含有し、酸化珪素膜の表面上および／または酸化珪素膜で覆われていない基体の表面上に位置し、かかる表面に固定化されたものを意味するものとする。固定化物の形状としては、例えば、棒状、針状、円錐状等の突出物、膜、または表層が挙げられる。また、固定化物は基体より小形の形状を有する。さらに、好ましくは、リンとカルシウムを含む化合物の固定化物は、基体上に形成された酸化珪素膜の厚みよりも厚く、または粒径が大きく、光触媒表面から突出した形状を有する。

[0072] 本発明に関わる光触媒は、例えば次のような用途に用いることが可能である。ただし、記載した用途は、適用可能な例であって、本発明を限定するものではない。

抗菌性を目的とするものとしては、自動車のシート地、シートカバー、カーペット、ハンドル、ハンドルカバー、シフトノブ、ダッシュボード、ルームランプ、電車のつり革、網棚、内張り、メーターパネル、ドアノブ、内壁、床、天井、室内のフローリング等床材、畳、ブラインド、ロールスクリー

ン、家具、化粧板、すだれ、浴室用部材、手すり、テーブルクロス、壁紙、壁材、ロックウール等の天井材、ふすま、障子、冷蔵庫、調理器、手乾燥器、パソコン、マウス、キーボード等の電化製品、めがね部材、人工観葉植物、医療用器具、照明器具の蛍光灯カバー、シーリング材、建築用ゴム等の左官材料、カーテン、クロス、衣類、寝具、敷物、椅子張り、のれん、糸、布、ロープ、網、不織布等の繊維製品、上着、ズボン、シャツ、靴下等の衣類、シーツ、ふとん、毛布等の寝具類、カーテン、シートカバー、ハンカチ、タオル、書道用紙、障子紙、新聞用紙、非塗工印刷用紙（上級印刷紙、中級印刷紙、下級印刷紙、薄葉印刷紙）、塗工印刷用紙（アート紙、コート紙、軽量コート紙など）、特殊印刷用紙（色上質紙、その他特殊印刷用紙）、情報用紙（コピー用紙、ノーカーボンペーパーなど）、包装用紙（未晒し包装紙、晒し包装紙）、衛生用紙（ティシュペーパー、ちり紙など）、雑種紙（工業用雑種紙、家庭用雑種紙）等へ適用することができる。

また、防汚を目的として、自動車、電車のランプカバー、自動二輪メーター、ヘルメットシールド、外装用サイジング材として適用することができる。

[0073] 上記の用途には、有機材に直接光触媒を含有させても良い。その際、高濃度で光触媒を含有するマスターバッチを製造した後に、所望の樹脂に応用させてもよい。あるいは、フェノール樹脂、ビニル樹脂、エポキシ樹脂等の接着剤や、ペンキ、インク、コート剤、壁紙表面仕上げ剤、天井用建材仕上げ剤、等の塗料に光触媒を混合させた後、各機材に光触媒層を被覆させて用いてもよい。

[0074] また、本発明に係る光触媒は必要に応じ、分散液または塗料組成物の形態で利用することも可能である。更に、高活性化、可視光応答性付与、抗菌性金属化合物との複合化、表面変性による分散性付与、あるいは光触媒として不活性な化合物との複合化による光触媒含有材料の劣化抑制など、公知の光触媒改良法の原料として用いることも可能である。

[0075] 本発明に係る光触媒を含む光触媒分散液は、本発明に係る光触媒、液状媒

体、および分散安定剤を含有する。この分散液を使用する方法は特に限定しないが、光触媒機能を付与させたい対象である基材に混ぜ込んだ後に成形して用いてもよいし、基材の表面に塗布、および任意の乾燥および／または焼成処理を施した後に用いてもよい。あるいは基材に対して、スプレー状に噴霧した後に用いることも可能である。対象とする基材としては、陶磁器、ガラス、フィルム、壁紙、建材、カーテン、衣料、天井材、食器等に用いることができる。本発明に係る光触媒は有機基材を保護可能であることから、主として有機重合体からなる、壁紙、カーテン、衣料、不織布、クロス、フィルム、有機系塗料、有機系内装材、有機系建材その他繊維製品、等に用いることがより本発明の効果が発揮される点で望ましい。また、光触媒含有材料および光触媒塗料組成物等の原料として用いることも可能である。

[0076] 液状媒体としては、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン等のケトン類が挙げられる。これらは用途に合わせ1種単独あるいは2種以上を混合して好適に使用できる。しかしながら、環境調和の観点から、水を用いることがより望ましい。

[0077] 分散安定剤としては、イオン性界面活性剤、湿潤剤、増粘剤、酸、塩基等を好適に使用可能である。これらの分散安定剤のうち、1種を含んでいてもよいし、2種以上を含んでいてもよい。界面活性剤としては、分散性の観点から、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩、アルキルアミン塩、4級アンモニウム塩等のイオン性界面活性剤であることがより望ましい。

[0078] 光触媒分散液中に含まれる光触媒の濃度は特に限定されないが、光触媒分散液全体に対して、2重量%以上50重量%以下であることが望ましく、5重量%以上30重量%以下であることがより望ましい。光触媒の濃度が低すぎると、分散液中に含まれる光触媒の濃度が低下し、経済性が悪化することがある。光触媒の濃度が高すぎると、分散液中に含まれる光触媒の分散性が悪化することがある。

- [0079] 光触媒分散液中に含まれる分散安定剤の濃度は特に限定しないが、分散安定剤の総量が、光触媒に対して1重量%以上1000重量%以下であることが望ましく、2重量%以上200重量%以下であることがより望ましい。分散安定剤の濃度が低すぎると、分散安定剤による光触媒の分散が十分に進行しないことがある。分散安定剤の濃度が高すぎると、分散液を実際に使用する際に、光触媒作用を示す有効成分が低下することがある。
- [0080] 本発明に係る光触媒の分散に際しては、使用する機器を特に限定はしないが、ボールミル粉砕機、ビーズミル粉砕機、超音波粉砕機、高圧湿式微粒化装置等の湿式分散機器が好適に使用可能である。分散に際してはこれらの湿式分散機器を単独で用いても良いし、複数の機器を連続して使用しても良い。また、湿式粉砕機器にて分散を施す前に、乾式粉砕機器等の粉砕機器により粗粉砕を行っても良い。
- [0081] 本発明に係る光触媒を含む光触媒塗料組成物は、本発明に係る光触媒、液状媒体、および結着剤を含む。この光触媒塗料組成物を使用する方法は特に限定しないが、光触媒機能を付与させたい対象である基材の表面に塗布、及び任意の乾燥及び／または焼成処理を施した後に用いてもよい。この際、対象となる基材に対し直接塗布してもよいし、また、接着性の改善や、基材の保護のために一層以上の中間層を塗膜した上に、塗布しても構わない。あるいは、基材に対して、スプレー状に噴霧した後に用いることも可能である。対象とする基材としては、上記と同様のものをを用いることができる。しかしながら、本発明に係る光触媒は有機基材を保護可能であることから、主として例えば上記に例示したような有機重合体からなる製品等に用いることがより本発明の効果が発揮される点で望ましい。
- [0082] 液状媒体としては、例えば、上記に例示した光触媒分散液に用いられるものと同様のものをを用いることができる。これらは、用途に合わせ1種単独あるいは2種以上を混合して好適に使用できる。しかしながら、環境調和の観点から、液状媒体として水を用いることが好ましい。
- [0083] 結着剤としては、例えばコロイダルシリカ、シリコーン樹脂、アルコキシ

シラン、およびその部分加水分解物、炭化水素基で一部置換されたアルコキシシランであるオルガノアルコキシシラン、といった珪素化合物、オルトチタン酸、過酸化チタン、チタンアルコキシド、チタンのアセチルアセトネート、酸化チタンのゾル等のチタン化合物、アクリル、ウレタン、フッ素樹脂等の有機重合物、などを1種単独で使用してもよく、また、2種以上を混用してもよい。また、一分子内に2種以上の部分構造を持つブロックポリマー体や傾斜ポリマー等を用いることもできる。このうちチタン化合物、珪素化合物、並びにフッ素樹脂は難分解性なので好ましい。特に、チタン化合物および珪素化合物は、塗布後の加熱処理に対する制約が厳しくないため好ましい。特に環境調和の観点から完全に無機物のみである、コロイダルシリカ、オルトチタン酸、過酸化チタン、酸化チタンゾルがより好ましい。

[0084] 本発明に係る光触媒塗料組成物は、特に製造方法に制限は無く、分散や粉碎効果を有する湿式の処理方法であればどのような方法でも構わない。また、構成成分を一度に混合した後に、分散、粉碎処理に供しても、段階的に処理を行ってもよい。また、前記の光触媒分散液に結着剤を混合する方法も利用できる。

実施例

[0085] 以下、本発明を実施例および比較例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、以下では、未被覆の光触媒、酸化珪素膜を被覆した光触媒、リンとカルシウムからなる化合物を含む光触媒、いずれも「光触媒」という。

[0086] はじめに、実施例で用いた評価方法について説明する。ここで、特に示さない限り、リン含有量およびカルシウム含有量は光触媒全体を基準として重量%を示すものとする。

(i) カルシウム含有量

カルシウム含有量は、蛍光X線分析法（LAB CENTER XRE-1700，島津製作所）を用いて定量した。

(ii) リン含有量

リン含有量は、蛍光X線分析法（LAB CENTER XRE-1700，島津製作所）を用いて定量した。

(iii)珪素含有量

珪素含有量は、蛍光X線分析法（LAB CENTER XRE-1700，島津製作所）を用いて定量した。

(iv)比表面積

比表面積はBET法比表面積測定装置により測定した。

（実施例1）

[0087] ガラスフラスコに水200gと1N塩酸水溶液66.9gを加え、二酸化チタン（ST-01、石原産業株式会社、吸着水分量9重量%、BET法比表面積測定装置による比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ ）24.5gを分散させて、A液とした。ビーカー内に水100gと水ガラス1号（ SiO_2 含有量35～38重量%、JIS-K1408）10.7gを加え、攪拌しB液とした。A液を 35°C に保持し、攪拌しているところに、B液を $2\text{mL}/\text{分}$ で滴下し、混合液Cを得た。この時点における混合液CのpHは2.3であった。混合液Cを 35°C に保持したまま3日間攪拌を継続した。この後、混合液Cを減圧ろ過し、得られた濾物を、500mLの水への再分散化、および減圧ろ過を4回繰り返して洗浄した後、室温で2日間放置した。得られた固形物を乳鉢で粉碎した後、 600°C 、3時間焼成処理を施し、光触媒1を得た。この光触媒1のリン含有量は0.05重量%以下、カルシウム含有量は0.05重量%以下、珪素含有量は6.9重量%であった。また、この光触媒1の比表面積は $212.8\text{m}^2/\text{g}$ であった。よって、光触媒1の表面積 1m^2 当りの珪素担持量は 0.32mg であった。

この光触媒1の細孔分布を測定した結果を図1に示す。

次に、擬似体液として、 NaCl 、 NaHCO_3 、 KCl 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 と、 Na_2SO_4 、 HCl 、 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ と、蒸留水とを用いて、 Na^+ : 147mM 、 K^+ : 5mM 、 Ca^{2+} : 2.5mM 、 Mg^{2+} : 1.5mM 、 Cl^- : 147mM 、 HCO_3^-

: 4. 2 mM、 HPO_4^{2-} : 1. 0 mM、 SO_4^{2-} : 0. 5 mMの組成の水溶液を調整し、その中に光触媒 1 を添加し、5 0 °Cで 1 4 日間放置した。放置後、濾別し、1 0 0 °Cで 3 時間、熱処理を施すことにより、光触媒 2 を得た。

この光触媒 2 のリン含有量は 0. 8 重量%、カルシウム含有量は 1. 8 重量%、珪素含有量は 6. 5 重量%であった。また、この光触媒 2 の比表面積を B E T 法比表面積測定装置により測定したところ、1 9 9. 1 m^2/g であった。よって、光触媒 2 の表面積 1 m^2 当りの珪素担持量は 0. 3 3 mg であった。

(実施例 2)

[0088] 擬似体液として、 NaCl 、 NaHCO_3 、 KCl 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CaCl_2 と、 Na_2SO_4 、 HCl 、 $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ と、蒸留水とを用いて、 Na^+ : 1 4 7 mM、 K^+ : 5 mM、 Ca^{2+} : 7. 5 mM、 Mg^{2+} : 1. 5 mM、 Cl^- : 1 4 7 mM、 HCO_3^- : 4. 2 mM、 HPO_4^{2-} : 1 5. 0 mM、 SO_4^{2-} : 0. 5 mMの組成の水溶液を調整し、その中に光触媒 1 を添加し、5 0 °Cで 1 4 日間放置した。放置後、濾別し、1 0 0 °Cで 3 時間、熱処理を施すことにより、光触媒 3 を得た。

この光触媒 3 のリン含有量は 1. 7 重量%、カルシウム含有量は 3. 9 重量%、珪素含有量は 6. 1 重量%であった。また、この光触媒 3 の比表面積を B E T 法比表面積測定装置により測定したところ、2 0 7. 0 m^2/g であった。よって、光触媒 3 の表面積 1 m^2 当りの珪素担持量は 0. 2 9 mg であった。

[0089] [比較例 1]

二酸化チタン (S T - 0 1、石原産業株式会社、吸着水分量 9 重量%、比表面積 3 0 0 m^2/g) を、空气中、2 0 0 °Cで乾燥して光触媒 4 とした。この光触媒 4 のリン含有量は 0. 0 5 重量%以下、カルシウム含有量は 0. 0 5 重量%以下、珪素含有量は 0. 0 重量%であった。また、この光触媒 4 の比表面積を B E T 法比表面積測定装置により測定したところ、2 1 4. 3 m^2

／gであった。よって、光触媒4の表面積1m²当りの珪素担持量は0.0mgであった。

[0090] [比較例2]

擬似体液として、NaCl、NaHCO₃、KCl、K₂HPO₄・3H₂O、MgCl₂・6H₂O、CaCl₂と、Na₂SO₄、HCl、(CH₂OH)₃CNH₂と、蒸留水とを用いて、Na⁺:147mM、K⁺:5mM、Ca²⁺:2.5mM、Mg²⁺:1.5mM、Cl⁻:147mM、HCO₃⁻:4.2mM、HPO₄²⁻:1.0mM、SO₄²⁻:0.5mMの組成の水溶液を調整し、その中に光触媒4を添加し、50℃で14日間放置した。放置後、濾別し、100℃で3時間、熱処理を施すことにより、光触媒5を得た。

この光触媒5のリン含有量は1.9重量%、カルシウム含有量は4.3重量%、珪素含有量は0.0重量%であった。また、この光触媒5の比表面積をBET法比表面積測定装置により測定したところ、188.2m²/gであった。よって、光触媒5の表面積1m²当りの珪素担持量は0.0mgであった。

[0091] (光分解活性評価用光触媒試料板の作成)

100mLポリエチレン製広口瓶中に、光触媒2を5.0g、直径1mmのガラスビーズ50.0g、エタノール44.0g、1規定塩酸0.5g、並びに、界面活性剤(Triton X-100、ユニオン・カーバイド社登録商標)0.5gを加え、密封した。これを、内容積300mLのステンレス製ボールミルポットに入れ、広口瓶がボールミルポットの中央になるように、隙間に布を詰めた。そして、ボールミルポットを密封した後、ボールミル回転台に載せて、毎分60回転の速度で18時間分散化処理を施した。処理後、広口瓶を取り出し、ナイロン製メッシュシートでガラスビーズをろ別して、光触媒2のエタノール分散液Aを得た。次に、予め重量を測定したスライドガラス(2.6cm×7.6cm、厚さ1mm)の光触媒2のエタノール分散液Aに対する浸漬および引き上げを行なった。90秒毎に、毎秒0.4cmの速度で12回、スライドガラスの3分の2が浸るようにした。

その後、このスライドガラスを室温で乾燥した。次に、スライドガラスの 2. 6 cm × 7. 6 cm の一方の面（スライドガラスの一方の表面）を除き、他の面に付着した光触媒 2 を、ガラス板で擦って全て除去した。

さらに、電気炉で空気雰囲気下、400℃、3時間焼成処理をスライドガラスに対して行なうことによって、光触媒試料板 A を作製した。

光触媒固定化の前後の重量測定、並びに光触媒 2 を固定化した部分の長さ寸法の計測をしたところ、光触媒 2 の塗布重量は 6. 0 mg、塗布面積は 11. 8 cm²、面積当りの塗布重量は、5. 1 g/m²であった。

[0092] 光触媒 2 のかわりに光触媒 3 を用い、浸漬および引き上げを 1 回とした以外は上記と同様にして、光触媒試料板 B を作製した。光触媒固定化の前後の重量測定、並びに光触媒 3 を固定化した部分の長さ寸法の計測をしたところ、光触媒 3 の塗布重量は 5. 9 mg、塗布面積は 11. 7 cm²、面積当りの塗布重量は、5. 0 g/m²であった。

[0093] 光触媒 2 のかわりに光触媒 4 を用い、浸漬および引き上げを 1 回とした以外は上記と同様にして、光触媒試料板 C を作製した。光触媒固定化の前後の重量測定、並びに光触媒 4 を固定化した部分の長さ寸法の計測をしたところ、光触媒 4 の塗布重量は 5. 9 mg、塗布面積は 11. 8 cm²、面積当りの塗布重量は、5. 0 g/m²であった。

[0094] 光触媒 2 のかわりに光触媒 5 を用い、浸漬および引き上げを 1 回とした以外は上記と同様にして、光触媒試料板 D を作製した。光触媒固定化の前後の重量測定、並びに光触媒 5 を固定化した部分の長さ寸法の計測をしたところ、光触媒 5 の塗布重量は 5. 8 mg、塗布面積は 11. 8 cm²、面積当りの塗布重量は、4. 9 g/m²であった。

[0095] 光触媒 2 のかわりに光触媒 1 を用い、浸漬および引き上げを 1 回とした以外は上記と同様にして、光触媒試料板 E を作製した。光触媒固定化の前後の重量測定、並びに光触媒 1 を固定化した部分の長さ寸法の計測をしたところ、光触媒 1 の塗布重量は 5. 9 mg、塗布面積は 11. 7 cm²、面積当りの塗布重量は、5. 0 g/m²であった。

[0096] (アセトアルデヒド光分解試験)

上記(光触媒試料板の調製)で作製した光触媒試料板A、B、C、D、およびEに、空気雰囲気下、 5.4 mW/cm^2 の紫外線を3時間照射した。光源には27Wのブラックライトブルー灯(三共電気、FPL27BLB)を用い、紫外線強度測定には、UVA-365(カスタム社製)を用いた。

そして、シリコンパッキン付きコネクターおよびミニコックが一つずつ付属した、容積1リットルのテドラー(デュポン社登録商標)バッグを3つ用意し、このテドラー(デュポン社登録商標)バッグの一辺を切り、先に紫外線照射処理を施した光触媒試料板A~Cをそれぞれ入れ、5mm角の両面テープでバッグの中央に貼付けた。そして、ヒートシーラーで密封した。続いて、真空ポンプを用いてミニコックから内部の空気を抜き出してからコックを閉じ、暗所に一晩放置した。

[0097] 次に、酸素20%、窒素80%の混合ガスを15°Cのイオン交換水に潜らせた湿潤混合ガスと、1%アセトアルデヒド/窒素混合ガスとを、混合して、アセトアルデヒド濃度101ppmのガスを調製した。このガスを600mL採取して、光触媒試料板入りのバッグに注入した後、バッグを暗所に20時間放置した。その後、バッグ内部のガスのアセトアルデヒド濃度および二酸化炭素濃度を測定した。濃度測定には、メタナイザー付きのガスクロマトグラフ(島津製作所、GC-14)を使用した。分析後、バッグに収納された光触媒試料板に対し、フルホワイต์蛍光灯(松下電工製、10W、FL10N)を用いて光照射を行い、光照射2時間毎にバッグ内部のガスの分析を行った。この時、光触媒試料板の光触媒を固定化してある面は、蛍光灯から4cmの距離に置いた。バッグと同じフィルム1枚をフィルターとして同一の場所で測定した紫外線強度は、 $11 \mu\text{W/cm}^2$ であった。

[0098] 図2-Aに、バッグ内部のガス中のアセトアルデヒド濃度の経時変化を示す。また、図2-Bにバッグ内部のガス中の二酸化炭素濃度の経時変化を示す。

[0099] (有機基材劣化評価用試料板の作成)

100mlポリエチレン製広口瓶中に、光触媒2を5g、直径1mmのガラス製ボール50g、エタノール45g、を順に加え、密閉した。これを、内容積300mLのステンレス製ボールミルポットに入れ、広口瓶がボールミルポットの中央になるように、隙間に布を詰めた。そして、ボールミルポットを密封した後、ボールミル回転台に載せて、毎分60回転の速度で18時間分散化処理を施した。処理後、広口瓶を取り出し、ナイロン製メッシュシートでガラスビーズをろ別して、光触媒2のエタノール分散液を得た。100mlガラス製ビーカー中に、ポリアクリル酸25000（平均分子量：25000）5g、エタノール45gを加えた後、30分間スターラー攪拌し、ポリアクリル酸溶液を得た。

上記の光触媒2のエタノール分散液、及びポリアクリル酸溶液を等量混合した後、30分間スターラー攪拌し、光触媒-ポリアクリル酸塗布液を得た。

次に、予め重量を測定したスライドガラス（2.6cm×7.6cm、厚さ1mm）の光触媒-ポリアクリル酸塗布液に対する浸漬および引き上げを行なった。90秒毎に、毎秒0.4cmの速度で12回、スライドガラスの3分の2が浸るようにした。

その後、このスライドガラスを室温で風乾し、次に、スライドガラスの2.6cm×7.6cmの一方の面（スライドガラスの一方の表面）を除き、他の面に付着した光触媒及びポリアクリル酸を、ガラス板で擦って全て除去し、光触媒試料板Fを得た。光触媒固定化の前後の重量測定を行ったところ、光触媒2、及びポリアクリル酸の合計塗布重量は0.81mgであった。

[0100] 光触媒2のかわりに光触媒3を用い、浸漬および引き上げを1回とした以外は上記と同様にして、光触媒試料板Gを作製した。光触媒固定化の前後の重量測定を行ったところ、光触媒3、及びポリアクリル酸の合計塗布重量は0.79mgであった。

[0101] 光触媒2のかわりに光触媒4を用い、浸漬および引き上げを1回とした以外は上記と同様にして、光触媒試料板Hを作製した。光触媒固定化の前後の

重量測定を行ったところ、光触媒 4、及びポリアクリル酸の合計塗布重量は 0.84 mg であった。

[0102] 光触媒 2 のかわりに光触媒 5 を用い、浸漬および引き上げを 1 回とした以外は上記と同様にして、光触媒試料板 I を作製した。光触媒固定化の前後の重量測定を行ったところ、光触媒 5、及びポリアクリル酸の合計塗布重量は 0.78 mg であった。

[0103] 光触媒 2 のかわりに光触媒 1 を用い、浸漬および引き上げを 1 回とした以外は上記と同様にして、光触媒試料板 J を作製した。光触媒固定化の前後の重量測定を行ったところ、光触媒 1、及びポリアクリル酸の合計塗布重量は 0.83 mg であった。

[0104] (有機基材劣化抑制能評価試験)

上記(有機基材劣化評価用試料板の作成)で作製した光触媒試料板 F、G、H、I、および J に、空気雰囲気下、 4.0 mW/cm^2 の紫外線を所定時間照射した。光源には 27 W のブラックライトブルー灯(三共電気、FPL 27 BLB)を用い、紫外線強度測定には、UVA-365(カスタム社製)を用いた。

各光触媒試料板に対し、紫外線照射前後の塗布重量変化を秤量した。

図 3 に、塗布重量の経時変化を示す。

[0105] 図 2-A および図 2-B から、本発明の光触媒である光触媒 2 および 3 は、優れた光触媒活性を示した。ここで、酸化珪素膜を有さない光触媒 5 は 8 時間後においてもアセトアルデヒド濃度および CO_2 生成濃度に大きな変化が見られなかった。したがって、光触媒 5 は光触媒活性に劣るものであった。

また、有機基材劣化抑制能を評価した結果、図 3 に示すように、光触媒 2 および 3 では紫外線照射 12 時間後においても重量残存率が 60% 以上、すなわち、ポリアクリル酸が 20% 以上残存し、有機基材劣化抑制能に優れていることがわかった。ここで、光触媒とポリアクリル酸の混合比は 1:1 であり、重量残存率 50% とはポリアクリル酸の全量が光分解したことを示している。一方、光触媒 1、あるいは 4 を用いた場合、12 時間後の重量残存

率は50%以下、すなわち、ポリアクリル酸は完全に分解されており、有機基材劣化抑制に劣るものであった。

以上の結果から、本発明の光触媒は、光触媒活性と有機基材抑制効果の両方のバランスに優れるものであった。

請求の範囲

- [1] 光触媒活性を有する基体と、
 該基体を被覆する、酸化珪素膜を有し、
 さらにリンおよびカルシウムを含む化合物を含み、
 以下に示す条件（a）および（b）を満たすことを特徴とする光触媒：
 （a）リン含有量が0.1重量%以上、10重量%以下である。
 （b）カルシウム含有量が0.2重量%以上、20重量%以下である。
- [2] リンおよびカルシウムを含む前記化合物が、前記化合物を含有する固定化物として、前記酸化珪素膜の表面上および／または前記酸化珪素膜で覆われていない前記基体の表面上に位置する、請求項1に記載の光触媒。
- [3] 前記酸化珪素膜が、焼成膜である、請求項2に記載の光触媒。
- [4] 前記焼成膜が、400℃以上で焼成された焼成膜である、請求項3に記載の光触媒。
- [5] 窒素吸着法による20～500オングストロームの領域の細孔径分布測定において、前記酸化珪素膜が細孔を有しない、請求項4に記載の光触媒。
- [6] 前記酸化珪素膜を有する前記基体の表面積1m²当りの珪素担持量が、0.10mg以上、2.0mg以下である、請求項5に記載の光触媒。
- [7] 前記基体が、アナターゼ型、ルチル型、またはこれらの混合物を含む酸化チタンである、請求項6に記載の光触媒。
- [8] 前記基体が粒子である、請求項7に記載の光触媒。
- [9] 請求項1に記載の光触媒の製造方法であって、以下の工程：
 （A）前記基体を含む水系媒体と珪酸塩、珪酸塩を含む水系媒体と前記基体、および
 前記基体を含む水系媒体と珪酸塩を含む水系媒体からなる群より選ばれる少なくとも一組を混合し、前記基体上に酸化珪素膜を有する光触媒を得る工程、
 （B）前記工程（A）で得られた光触媒を前記水系媒体から分離する工程、
 （C）前記工程（B）で得られた光触媒に対して400℃以上で焼成を行う

工程、

(D) リンを含む化合物およびカルシウムを含む化合物の水溶液を用いて、前記工程 (C) で得られた光触媒の表面にリンおよびカルシウムを含む化合物を含有する固定化物を形成する工程、

(E) 前記工程 (D) で得られた光触媒を前記水溶液から分離する工程、

(F) 前記工程 (E) で得られた光触媒に対して $50^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行う工程、

を含み、かつ前記工程 (A) において前記基体および前記珪酸塩の両方を含む混合液の pH を 5 以下に維持する、光触媒の製造方法。

[10] 前記工程 (C) において、前記工程 (B) で得られた光触媒を乾燥し、その後焼成を行う、請求項 9 に記載の光触媒の製造方法。

[11] 前記工程 (C) において、 1200°C 以下で前記工程 (B) で得られた光触媒を焼成する、請求項 10 に記載の光触媒の製造方法。

[12] リンを含む化合物およびカルシウムを含む化合物の前記水溶液として、 NaCl 、 NaHCO_3 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 KCl 、 KHCO_3 、 K_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 NaF 、 HCl 、および $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{CNH}_2$ からなる群から選ばれる少なくとも 1 の化合物を水に溶解した擬似体液を用いる、請求項 11 に記載の光触媒の製造方法。

[13] 前記擬似体液が、 Na^+ : $120 \sim 160 \text{ mM}$ 、 K^+ : $1 \sim 20 \text{ mM}$ 、 Ca^{2+} : $0.5 \sim 50 \text{ mM}$ 、 Mg^{2+} : $0.5 \sim 50 \text{ mM}$ 、 Cl^- : $80 \sim 200 \text{ mM}$ 、 HCO_3^- : $0.5 \sim 30 \text{ mM}$ 、 HPO_4^{2-} : $1 \sim 20 \text{ mM}$ 、 SO_4^{2-} : $0.1 \sim 20 \text{ mM}$ 、および F^- : $0 \sim 5 \text{ mM}$ を含む水溶液である、請求項 12 に記載の光触媒の製造方法。

[14] 請求項 1 に記載の光触媒、液状媒体、および分散安定剤を含む光触媒分散液。

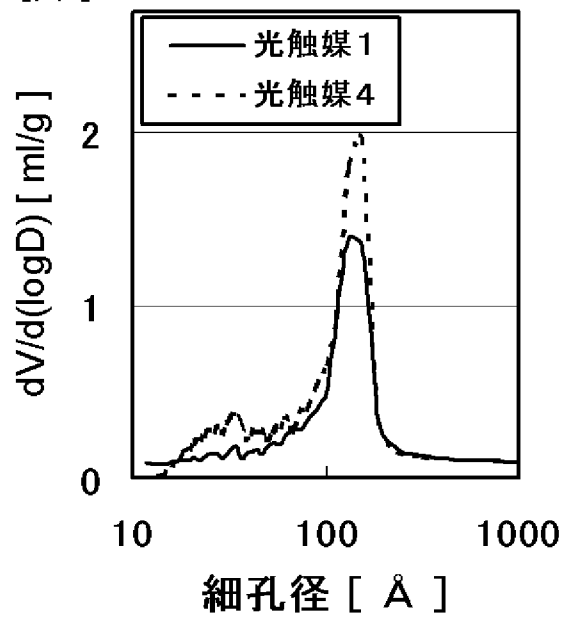
[15] 前記液状媒体が水である、請求項 14 に記載の光触媒分散液。

[16] 前記分散安定剤がイオン性界面活性剤である、請求項 14 に記載の光触媒

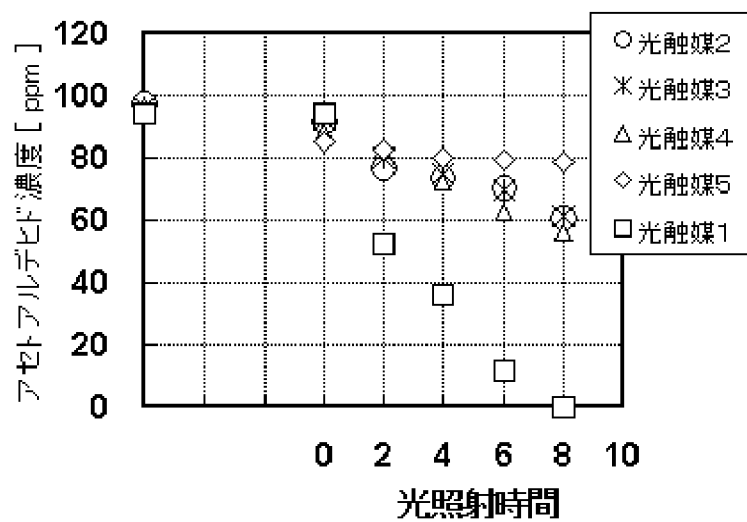
分散液。

- [17] 請求項 1 に記載の光触媒、液状媒体、および結着剤を含む光触媒塗料組成物。
- [18] 前記結着剤としてチタンまたは珪素を含有する化合物を含む、請求項 17 に記載の光触媒塗料組成物。
- [19] 前記チタンを含有する化合物が、過酸化チタンを含有する化合物である、請求項 18 に記載の光触媒塗料組成物。
- [20] 前記液状媒体として水および／またはアルコールを含む、請求項 17 に記載の光触媒塗料組成物。

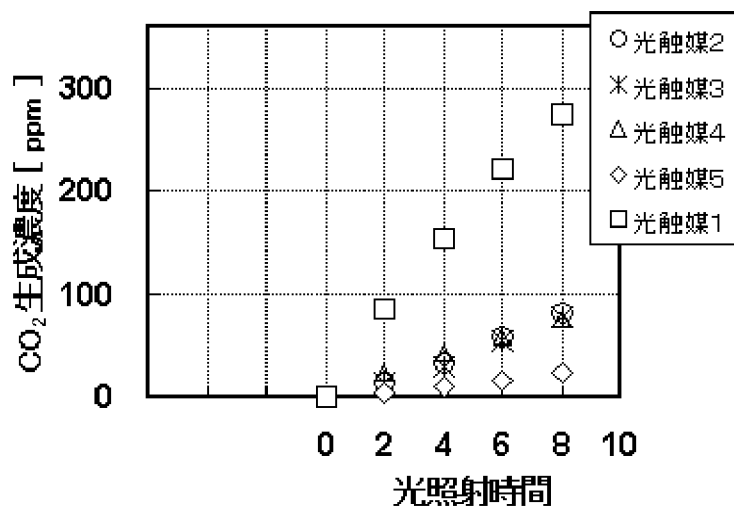
[図1]



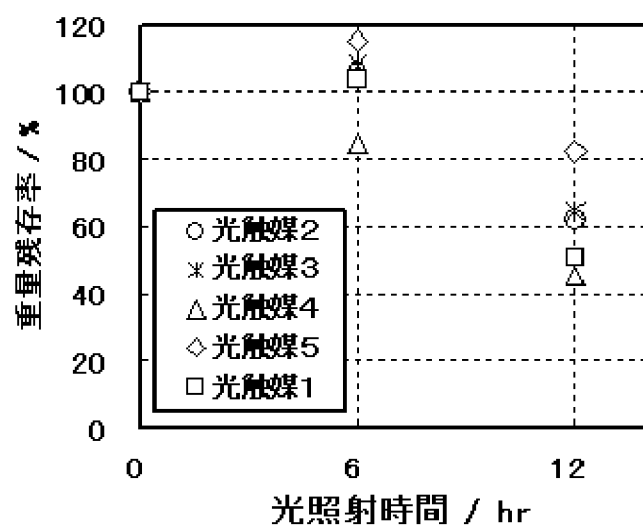
[図2-A]



[図2-B]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J27/182 (2006.01) i, **B01D53/86** (2006.01) i, **B01J35/02** (2006.01) i, **B01J37/08** (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)

B01J27/182, **B01D53/86**, **B01J35/02**, **B01J37/08**

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2001-017680 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 15 March, 2001 (15.03.01), Claims 1 to 3; page 4, lines 7 to 9; page 5, lines 8 to 11; page 7, line 26 to page 8, line 2; example 1 & US 6383980 B1	1-4, 6-8 14-20 5, 9-13
Y A	JP 2000-135755 A (Toto Ltd.), 16 May, 2000 (16.05.00), Par. Nos. [0028], [0035] to [0039] & JP 2000-321411 A & JP 2000-321412 A	14-16 1-13, 17-20
Y A	JP 2001-040245 A (Toto Ltd.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claim 4; Par. Nos. [0062], [0073], [0074] (Family: none)	17-20 1-16

☒ 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
22 October, 2007 (22.10.07)

Date of mailing of the international search report
06 November, 2007 (06.11.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/000855

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 2004-035672 A (Menogaia Co., Ltd.), 05 February, 2004 (05.02.04), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-20
A	JP 2003-275601 A (Janis Ltd.), 30 September, 2003 (30.09.03), Claims 1, 2; Par. Nos. [0035] to [0044] (Family: none)	1-20
A	JP 2003-095805 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 03 April, 2003 (03.04.03), Par. No. [0022] & US 2004/0245496 A1 & EP 1437397 A1 & WO 2003/029394 A1	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01J27/182(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J37/08(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（I P C）） Int.Cl. B01J27/182, B01D53/86, B01J35/02, B01J37/08											
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 <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2－1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1－2 0 0 7 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6－2 0 0 7 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4－2 0 0 7 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2－1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1－2 0 0 7 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 0 7 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 0 7 年
日本国実用新案公報	1 9 2 2－1 9 9 6 年										
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1－2 0 0 7 年										
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 0 7 年										
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 0 7 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）											
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 Y A	WO 2001-017680 A1 (昭和電工株式会社) 2001.03.15 請求の範囲 1～3, 第 4 頁第 7 行～9 行, 第 5 頁第 8 行～11 行, 第 7 頁第 26 行～第 8 頁第 2 行, 実施例 1 & US 6383980 B1	1-4, 6-8 14-20 5, 9-13									
Y A	JP 2000-135755 A (東陶機器株式会社) 2000.05.16 【0028】, 【0035】～【0039】 & JP 2000-321411 A & JP 2000-321412 A	14-16 1-13, 17-20									
☒ 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。											
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * 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 </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> 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 </td> </tr> </table>				* 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						
* 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 2 2 . 1 0 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 0 6 . 1 1 . 2 0 0 7									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 60%;">特許庁審査官（権限のある職員） 壺内 信吾</td> <td style="width: 10%; text-align: center; border: 1px solid black;">4 G</td> <td style="width: 30%; text-align: center; border: 1px solid black;">3 7 7 3</td> </tr> <tr> <td colspan="3">電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 1 6</td> </tr> </table>		特許庁審査官（権限のある職員） 壺内 信吾	4 G	3 7 7 3	電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 1 6				
特許庁審査官（権限のある職員） 壺内 信吾	4 G	3 7 7 3									
電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 1 6											

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 請求の範囲の番号
Y A	JP 2001-040245 A (東陶機器株式会社) 2001.02.13 【請求項 4】，【0062】，【0073】，【0074】 (ファミリーなし)	17-20 1-16
A	JP 2004-035672 A (株式会社メノガイア) 2004.02.05 【請求項 1】～【請求項 3】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2003-275601 A (ジャニス工業株式会社) 2003.09.30 【請求項 1】，【請求項 2】，【0035】～【0044】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2003-095805 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.04.03 【0022】 US 2004/0245496 A1 & EP 1437397 A1 & WO 2003/029394 A1	1-20