

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-538808

(P2010-538808A)

(43) 公表日 平成22年12月16日(2010.12.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 35/02 (2006.01)	B O 1 J 35/02 J	4 G O 5 9
B O 1 J 21/06 (2006.01)	B O 1 J 21/06 M	4 G 1 6 9
C O 3 C 17/34 (2006.01)	C O 3 C 17/34 Z	
C O 4 B 41/89 (2006.01)	C O 4 B 41/89 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-523576 (P2010-523576)	(71) 出願人	500374146 サンーゴバン グラス フランス フランス国, エフー92400 クールブ ボワ, アベニュー ダルザス, 18
(86) (22) 出願日	平成20年9月9日 (2008.9.9)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成22年4月21日 (2010.4.21)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 国際出願番号	PCT/FR2008/051602	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 国際公開番号	W02009/044066	(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康
(87) 国際公開日	平成21年4月9日 (2009.4.9)	(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博
(31) 優先権主張番号	0757467		
(32) 優先日	平成19年9月10日 (2007.9.10)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒特性を有する材料

(57) 【要約】

【課題】 光触媒材料を提供する。

【解決手段】 その表面の少なくとも1つの少なくとも一部が、光触媒酸化チタンを含む塗膜でコーティングされている基材を含む材料であって、前記基材および/又は前記基材と光触媒酸化チタンを含む前記被膜との間に設置された被膜が、可視又は赤外線領域の波長を有する放射線を紫外線領域の波長を有する放射線に変換することが可能である少なくとも1つの化合物を含むことを特徴とする前記材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

その表面の少なくとも 1 つの少なくとも一部が、光触媒酸化チタンを含む被膜でコーティングされている基材を含む材料であって、前記基材および / 又は前記基材と光触媒酸化チタンを含む前記被膜との間に設置された被膜が、可視又は赤外線領域の波長を有する放射線を紫外線領域の波長を有する放射線に変換することが可能である少なくとも 1 つの化合物（波長変換化合物）を含むことを特徴とする前記材料。

【請求項 2】

前記基材が、ガラス、セラミック、ガラスセラミック又はポリマー材料製である請求項 1 に記載の材料。

10

【請求項 3】

前記酸化チタンが、少なくとも部分的にアナターゼ形に結晶化されている請求項 1 又は 2 に記載の材料。

【請求項 4】

酸化チタンを含む前記被膜が酸化チタンから成る請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 5】

前記酸化チタンを含む被膜が、有機および / 又は鉱物結合剤、特にゾル - ゲルプロセスによって得られる鉱物結合剤に分散された酸化チタンの粒子を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の材料。

20

【請求項 6】

前記少なくとも 1 つの波長変換化合物が、鉱物マトリックスに加えられた少なくとも 1 つの希土類又は遷移金属のイオンを含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 つの希土類又は遷移金属のイオンが、 Yb^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Ti^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Os^{4+} 、 Re^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} のイオンから選択される請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 8】

前記鉱物マトリックスが、結晶化されている請求項 6 又は 7 に記載の材料。

30

【請求項 9】

前記鉱物マトリックスが、ハロゲン化物、特にフッ化物、又は酸化物である請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 10】

前記鉱物マトリックスが、 $NaYF_4$ 、 Y_2O_3 、 Y_2SiO_5 、 $LaPO_4$ 、 TeO_2 又は Y_3 又は Al_5O_{12} から選択される請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 11】

前記波長変換化合物が、 Pr^{3+} / Nd^{3+} ドープした TeO_2 、 Pr^{3+} ドープした Y_2SiO_5 、 Er^{3+} ドープした $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Yb^{3+} / Tb^{3+} ドープした CaF_2 、 Yb^{3+} / Tb^{3+} ドープした Y_2O_3 および Yb^{3+} / Tb^{3+} ドープした $NaYF_4$ から選択される請求項 6 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の材料。

40

【請求項 12】

前記波長変換化合物が、基材に含まれている請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 13】

前記基材が、結晶および非晶質結合剤を含むガラスセラミックであり、前記結晶の少なくとも一部が波長変換化合物を構成している請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 14】

前記波長変換化合物が、被膜（波長変換被膜）に含まれている請求項 1 ~ 11 のいずれ

50

か 1 項に記載の材料。

【請求項 1 5】

前記波長変換化合物が、鉱物結合剤又は有機結合剤に分散された粒子形で被膜に含まれる請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 1 6】

前記波長変換化合物が、1 つの波長変換化合物からなる請求項 1 4 に記載の材料。

【請求項 1 7】

紫外線放射の少なくとも一部を反射する副層又は複数の副層のスタックが、波長変換被膜と基材との間に設置されている請求項 1 4 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の材料。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載の材料を組み込んでなる、単一の、複数のおよび / 又は積層したガラスユニット、曲がったおよび / 又は強化されたガラス、透明又は色付きガラス、ディスプレイ画面、アクアリウム、温室、室内の設備、タイル、鏡、又は光学あるいは眼科品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光触媒材料、特に低エネルギー放射線にさらされるときに光触媒活性を有する材料分野に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化チタンは、特にアナターゼ形で結晶化されているときに、380nm以下の、それゆえに紫外線領域に位置する波長を有する放射線によって励起されて光触媒特性を有し、ラジカル酸化反応に触媒作用を及ぼす特殊性を有している。放射線の影響下で、酸化チタンの表面に存在している可能性のある有機化合物を分解するのに役立つ電子正孔対が生成する。それゆえ、光触媒酸化チタンに基づいた被膜を含む材料は、自浄化、抗菌性、又は汚染された液体あるいはガス状の排出物を浄化する、という特に評価すべき特性を有している。そのような材料は、例えばヨーロッパ出願公開第0850204号から公知である。

【0003】

酸化チタンの欠点は、その光触媒活性が主として高エネルギー放射線、この場合には紫外線放射によって開始されるということである。この欠点は、太陽光放射が紫外線の要素を含んでいるので、材料が太陽光放射にさらされるときに不利益ではないが、材料が十分に紫外線放射にさらされない場所（居住の部屋、車両の客室、トンネルなど）に位置するときにはそのようになる。太陽光紫外線放射の主要部は実際にガラスユニットにより吸収され、一方人工光源は紫外線を弱く放射するに過ぎない。それゆえ、可視は勿論赤外線領域に位置する波長に対して活性が増加し得る光触媒層を開発することが望ましい。

【0004】

この問題に対する解決策が提案されていて、それは、酸化チタンの価電子帯と伝導帯との間のギャップを修正するために様々な原子（例えば、窒素）で酸化チタンの結晶格子をドーピングすることにある。そのような解決策は、例えば、国際出願公開第2005-102953号に記載されている。

しかしながら、この解決策は、このようにドーピングした材料が可視領域に吸収、それゆえ特定の着色を有するので、欠点がある。加えて、ドーピングは量子効率の低下をもたらす酸化チタンの構造の欠陥を生じさせる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、上記の欠点を有さず紫外線放射がなくてもその光触媒活性が増加し得る酸化チタンに基づく光触媒材料を提供することである。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

この目的に対して、本発明の主題は、その表面の少なくとも1つの少なくとも一部が光触媒酸化チタンを含む被膜でコーティングされている基材を含む材料である。前記材料は、前記基材および/又は前記基材と光触媒酸化チタンを含む前記被膜との間に設置された被膜が、可視又は赤外線領域の波長を有する放射線を紫外線領域の波長を有する放射線に変換することが可能である少なくとも1つの化合物を含むことを特徴とする。

【発明を実施するための形態】

【0007】

可視又は赤外線領域の波長を有する放射線を紫外線領域の波長を有する放射線に変換することが可能である前記化合物は、本明細書および特許請求の範囲を通して「波長変換化合物」と呼ばれる。この用語が違って解釈されないと理解される。特に、それは、紫外線放射を放射することができない化合物を意味すると、又は紫外線領域の放射線を可視又は赤外線領域の放射線に変換することが可能である化合物を意味すると解釈され得ない。

本発明の意義の範囲内で、紫外線領域は100～400nmの波長を含む。可視領域は400～800nmの波長を含む。赤外線領域は800nm～12μmの波長を含む。

蛍光性化合物は、所定の波長の放射線にさらされるとき、より高い波長の、従って入射放射線のものよりも低エネルギーの第2の放射線を再放射する特殊性を有している。

【0008】

しかしながら、最近、入射放射線よりも高いエネルギーの放射線を放射できる化合物が見出された。いくつかの光量子の1つおよび同じイオンによる逐次的吸収により又は異なるイオンによる続いて前記のイオン間のエネルギーの移動により説明されているこの現象は、非常にまれである。実際、それは2～3のイオンに対しての、特に希土類又は遷移金属のイオンで起る。さらに、現象が起る可能性自体が非常に低いので、結合ルミネセンス効率は一般に非常に低い。これらの化合物の中で、いくつかは赤外線放射を可視放射線に変換し、そして画像化、光ガルバニー電気等の分野で用途を見出している。本発明の前後関係で、「波長変換化合物」と呼ばれる他の稀な化合物は、可視又は赤外線放射を紫外線放射に変換することが可能である。

【0009】

本発明による材料において、そのような化合物は酸化チタンに基づく光触媒被膜の下副層内又は基材自体内のいずれかに存在している。本発明の作動原理は次のように概略的に示され得る。酸化チタンは可視光又は赤外線放射の主要部に対して透過性であるので、この放射線が光触媒被膜を通過し、次いで部分的に波長変換化合物によって吸収される。次いで、この化合物が等方的に紫外線放射を再放射し、その一部が酸化チタンによって吸収される。次いで、この紫外線放射によって励起された酸化チタンが光触媒として最大限にその役割を果す。有機汚れものは酸化チタンと接触していなければならないので、波長変換化合物が光触媒被膜の下で且つその上ではなくて設置されることが重要である。

【0010】

前記基材は、好適にはガラス製（特に、ソーダ石灰又はホウケイ酸塩ガラス製）、ガラスセラミック製又はポリマー材料製である。基材は、有利には平面又は曲ったものである。基材は、好適には少なくとも部分的に透明である。また、基材は、繊維状、例えばミネラルウールのブランケット（ガラスウール又はロックウール）、ガラス又はシリカ繊維のフェルト又は織物であり得る。基材がポリマー材料製であるときは、それはポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリエチレン又はポリプロピレン製であることが好ましい。

【0011】

酸化チタンは、アナターゼ形が最も活性的な結晶形態であるので、少なくとも部分的にアナターゼ形に結晶化していることが好ましい。また、ルチル形も、単独で又はアナターゼ形との混合物として有利である。

【0012】

10

20

30

40

50

前記の酸化チタンを含む被膜は、酸化チタンから成り得て、例えば、液体、固体又は気体の形態で酸化チタンの有機金属前駆体を用いるプロセス、例えばゾル-ゲル型又はCVD（化学蒸着、任意的にプラズマ助長、好適には大気圧下）型のプロセスによって得られる被膜であり得る。また、それは、物理的气相成長法（PVD）技術、例えばスパッタリング、特に磁場によって助長されたもの（マグネトロンスパッタリングプロセス）、又は蒸発によって得られる被膜であり得る。マグネトロンスパッタリングプロセスによって酸化チタンを堆積させる技術は、例えば国際出願公開第2002-24971号に記載されている。マグネトロンスパッタリングプロセスによる堆積物の場合、国際出願公開第2005-040058号に記載されているようにアナターゼ TiO_2 、特に BaTiO_3 又は SrTiO_3 のエピタキシャル成長を促進する副層が最初に堆積され得る。

10

【0013】

また、酸化チタンを含む被膜は、有機および/又は鉱物結合剤、特にゾル-ゲルプロセスにより得られる鉱物結合剤に分散した酸化チタンの粒子を含み得る。粒子は、ナノスケールの粒度のもの（ナノ粒子）、特に0.5~100nm、特に1~80nmの平均直径を有するものである。それは、通常0.5~10nmの直径を有する個々の微結晶又は粒子のクラスターから成る。粒子は、少なくとも部分的にアナターゼ形に結晶化していることが好ましい。前記結合剤は、好適には酸化チタンの光触媒活性によって分解されないように鉱物結合剤である。それは、好適にはシリカ（ SiO_2 ）、アルミナ（ Al_2O_3 ）、ジルコニア（ ZrO_2 ）、又はそれらの任意の混合物に基づいている。酸化チタンを含む被膜は、有利にはバインダーの前駆体（通常、有機金属化合物）および酸化チタン粒子を含む溶液のゾル-ゲルプロセスによって、例えば層流流し塗り、スピンコーティング、あるいはセルコーティングによって得られる。前記結合剤は、好適にはシリコンアルコラート（例えば、TEOS、テトラエトキシシラン）からゾル-ゲルプロセスによって容易に得られるシリカ（ SiO_2 ）結合剤である。この結合剤、特にシリカ結合剤は、通常2~50nmの粒度を有する秩序孔を含んでいるという意味では、有利にはメソポーラスであり得る。そのような結合剤は、例えば国際出願公開第2003-087002号で公知であり、特に高い光触媒活性を得ることを可能とする。

20

【0014】

光触媒被膜の厚さは、被膜が酸化チタンから成るときは、好適には5nm以上、特に10nm以上および/又は1μm以下、特に50nm以下である。この理由は、光学的外観が重要である（特に、ガラス設備）特定の用途において、厚さが大きいと高い、従って望ましくない可視光の反射をもたらすからである。光触媒被膜の下に材料の光反射を低減するおよび/又は反射における着色を無色にする役割を持つ少なくとも1つの層を加えることは可能である。これは、特に国際出願公開第2002-24971号に記載されている複数の層又は複数の層の積み重ね（スタック）であり得る。また、光触媒被膜は、国際出願公開第2005-110937号に記載されているようにそれ自体が反射防止スタックに含まれ得る。

30

【0015】

酸化チタンを含む被膜は、好適には空気と接触し、それゆえ基材上に堆積した唯一の層又はスタックの最後の層である。しかしながら、酸化チタンを含む被膜は、それ自体特にケイ素を含む酸化物、そして好適にはシリカ（ SiO_2 ）に基づく非常に薄い、好適には非被覆の層でコーティングされ得る。この層は、暗闇でも光誘起され持続的親水性の特性を与えることおよび/又はスタックの耐摩耗性を改良することを可能とし得る。その厚さは、好適には5nm以下である。国際出願公開第2005-040056号にはそのような被覆層が記載されている。

40

【0016】

また、酸化チタンを含む被膜は、特に銀、白金又はパラジウムから選択される金属に基づく非常に薄い金属の、好適には非被覆の層（例えば、マイクロ格子形で）でコーティングされ得る。この導電性の層は、酸化チタンの活性化の間に生成される電子正孔対の再結合を防止することを可能とし得る。

50

1つの又は各波長変換化合物は、好適には鉱物マトリックスに加えた希土類の又は遷移金属の少なくとも1つのイオンを含む。この理由は、鉱物マトリックスが有機マトリックスよりも高い耐久性を有しているからである。希土類（ランタニド類）のイオンはこれらが最も高い変換効率を有しているので好適である。

【0017】

希土類の又は遷移金属のイオンは、好適には Yb^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Eu^{2+} 、 Er^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Ti^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mo^{3+} 、 Os^{4+} 、 Re^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} のイオンから選択される。可視又は赤外線放射を吸収する1つとエネルギーの変換後に紫外線放射を再放射するもう1つの2つの異なるイオンを用いることが好適であり得る。 Yb^{3+} イオン（980nmに近い波長を吸収する）と Tb^{3+} 又は Tm^{3+} あるいは Er^{3+} とで形成されるペアは、例えば高いルミネセンス効率を得ることを可能とする。また、 Pr^{3+} / Nd^{3+} イオンのペアも有利である。ただ一つの特性の1つのイオンを用いる場合には、 Pr^{3+} 又は Er^{3+} イオンが好適である。

10

【0018】

ガラス類の用途においては、例えば上述の Yb^{3+} / Tb^{3+} 又は Tm^{3+} あるいは Er^{3+} のペアを含む化合物の場合の赤外線放射を吸収するが可視光は吸収しない波長変換化合物を選択することが有利である。

鉱物マトリックスは非晶質（例えば、ガラスであり得る。）又は結晶質であり得る。非晶質マトリックスを選択することの有利な点は、それが大量のイオンを含み得ることである。しかしながら、結晶質マトリックスは、イオンの環境（そしてそれ故にその放出/吸収スペクトル）が完全に制御されるので好適である。さらに、非晶質マトリックスは、通常多くの構造欠陥を含んでいて、中間のエネルギーレベルを生じさせ且つそれゆえ非放射的移動（例えば、フォノンの放出による）による又は放射ではあるが低エネルギーの移動による脱励起を促進する。

20

【0019】

マトリックスが結晶質である場合は、活性イオンはマトリックスのイオンの代わりに結晶格子に加えられなければならない。それゆえに、イットリウム（Y）、ランタン（La）、ガドリニウム（Gd）又はルテチウム（Lu）原子を含むマトリックスは、これらのイオンを結晶格子内にて希土類イオンで容易に置き換えられ得ることが観察されてきたので好適である。

30

結晶質マトリックスのフォノン振動数は、好適には非放射移動による脱励起を防止するように放出振動数より少なくとも4倍未満である。それゆえ、好適な結晶質マトリックスはハロゲン化物（特に、フッ化物、また臭化物又は塩化物）又は酸化物から選択される。

【0020】

鉱物マトリックスは、例えば、 NaYF_4 、 Y_2O_3 、 Y_2SiO_5 、 LaPO_4 、 TeO_2 又は $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ （YAG）から選択される（限定されない）。ドーパントイオンの量は、 Yb^{3+} が問題であるときは通常0.01~50%（置き換えられるイオンに対するモルで）、特に5~50%であり、前述の他のドーパントイオンに対しては0.01~10%である。

40

波長変換化合物： Pr^{3+} / Nd^{3+} ドーブした TeO_2 、 Pr^{3+} ドーブした Y_2SiO_5 、 Er^{3+} ドーブした $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 Yb^{3+} / Tb^{3+} ドーブした CaF_2 、 Yb^{3+} / Tb^{3+} ドーブした Y_2O_3 および Yb^{3+} / Tb^{3+} ドーブした NaYF_4 は特に効果的であることを示した。用語の「ドーブした」は、前述のように比較的高くあり得る存在するイオン量を必ずしも予断しないで、マトリックスが前述のイオンを含むことを意味すると理解される。

【0021】

波長変換化合物は基材内に含まれ得る。それゆえ、後者は、結晶および非晶質結合剤、波長変換化合物を構成する前記結晶の少なくとも一部を含むガラスセラミックであり得る。 CaF_2 結晶が形成されていて結晶がその結晶構造に Yb^{3+} および Tb^{3+} イオンを

50

加える $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{CaF}_2$ に基づくガラスセラミックは、それゆえ、約 380 nm の波長が中心の放射線を再放射するために 980 nm の波長を有する放射線を吸収することが出来る。

波長変換化合物は、二者択一的に又は累積的に基材と光触媒酸化チタンを含む被膜との間に設置された被膜に含まれ得る。この被膜は以下の明細書において「波長変換被膜」と称される。

【0022】

波長変換化合物は、鉱物結合剤又は有機結合剤に分散された粒子状で被膜に含まれ得る。この粒子は、材料の透明性に影響を及ぼし得る寄生散乱を生じさせないために、好適には 500 nm 未満、特に 300 nm 未満そして 200 nm 未満又は 100 nm 未満の粒度を有し得る。また、屈折率が粒子のそれに等しい結合剤を選択することによって散乱は避けられ得る。結合剤内の波長変換化合物の粒子の量は、少なくとも 1% (質量) そして好適には 5% より大である。被膜の厚さは、好適には少なくとも 100 nm であり、好適には 500 nm 以上でありそして 1 μm 以上、および / 又は 10 μm 以上、又は 5 μm 以上でさえある。

【0023】

有機結合剤は、例えば、アクリル系、エポキシ系、セルロース系あるいはシリコン系であり得て、光触媒酸化チタンによる分解可能性に対して不安定性がより低いので後者の系が好適である。必要であれば、第 1 の被膜の第 2 の被膜によるどのような分解をも防止するために、波長変換被膜と光触媒被膜との間に障壁層が設置され得る。

【0024】

鉱物結合剤は、例えばシリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2) 又はこれらの混合物から選択される材料製の結合剤であり得る。この結合剤は、特に有機金属又はハロゲン化物の前駆体の分解のプロセス、例えばゾル - ゲル型プロセス又は大気圧プラズマ化学気相成長法 (APPECVD) によって得ることができる。また、結合剤は、例えばスクリーン印刷によって堆積したガラス原料を溶融させることによって得られるエナメル又は釉薬であり得る。

【0025】

また、波長変換被膜は波長変換化合物から成るものであり得る。活性粒子が結合剤に分散した前述の態様とは反対に、波長変換化合物が被膜自体を形成する。

この被膜を堆積させるために様々な技術、特にプラズマ助長および大気圧である化学蒸着 (CVD) 技術、ゾル - ゲル型の技術、又は例えば、磁場によって特に助長されたスパッタリング (マグネトロンスパッタリングプロセス) あるいは蒸発による物理的気相成長法 (PVD) 技術が可能である。また、被膜は、波長変換化合物が非晶質鉱物マトリックスを含むとき、例えばスクリーン印刷により堆積したガラス原料を溶融することによって得られるエナメル又は釉薬であり得る。

【0026】

紫外線放射の少なくとも一部を反射する副層又は副層のスタックが、有利には波長変換被膜と基材との間に設置される。波長変換化合物によって放射された紫外線放射は、この放射の一部が基材の方向に放射され且つ光触媒被膜の方向に放射されないように、実際に等方性である。紫外線放射の少なくとも一部を反射する副層により、放射された放射線のこの部分は光触媒被膜に向って反射され、それゆえ後者の活性を増加させることを可能とする。二者択一的に高い反射指数と低い反射指数とを有する少なくとも 3 層を含む副層のスタックは、これらが可視領域では非常に低い反射を有するが紫外領域では高い反射を有するので好適である。

【0027】

好適な態様は、微粒子状の波長変換化合物を含むゾル - ゲル型のプロセスにより得られるシリカの層でコーティングされていて、この層自体はゾル - ゲル型のプロセスによって得られて且つアナターゼ状に結晶化された酸化チタンの微粒子を含みシリカ層を載せているソーダ石灰シリカ製の透明基材からなる。

【0028】

基材がアルカリ金属イオンを含むとき（特に、約13質量%の酸化ナトリウムを含むソーダ石灰シリカの場合）、後者は基材を載せている複数の層内で特に温度の影響の下で移動することが可能である。この移動は波長変換化合物のルミネセンス効率の低減を引き起こすことができるので、基材と波長変換被膜との間のアルカリ金属イオンの移動に対する障壁として作用する副層を設置することが好適である。そのような副層は、また公知であり、例えば SiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_xC_y 、 Si_3N_4 、 SnO_2 などで作られ得る。

【0029】

本発明の他の主題は、本発明による材料を組み込んでいる様々な製品である。基材が透明であるとき、特に基材がソーダ石灰シリカガラス製であるとき、本発明による材料はガラスユニット、例えば単一の、複数のおよび/又は積層したガラス、曲がったおよび/又は強化されたガラス、透明あるいは色付きガラスに組み入れられ得る。また、本発明による材料は、ディスプレイ画面、アクアリウム、温室、室内の設備、タイル面又は鏡に組み込まれ得る。後者の場合、基材は、ラッカーで被覆した銀層である1つの面に堆積された透明ガラスのシートを含む鏡であり得る。そのように得られた鏡は、例えば浴室で特に目立つ特性である自浄性で且つ防曇性の特性を有する。また、本発明による材料は、光学および眼科で用いられ得る。また、本発明の材料は、例えばフランス出願公開第2868799号に記載されているように、特にガラスで作られたタイルとして用いられ得る。

【0030】

本発明による材料は、特に基材が線維質であるときは、液体又はガス状の廃出物をろ過又は浄化するための構造体に挿入し得る。

可視又は赤外線放射によって活性化されているその特性を考慮して、本発明による材料は、その表面に堆積した有機汚れものを分解するために住居又は車両の客車内で用いられ得る。

本発明は、限定することなく本発明を説明する以下に説明する典型的な態様を考慮するとより理解される。

【実施例】

【0031】

実施例1

本実施例においては、波長変換化合物をエナメル型の被膜内に含ませた。

18モル%のイッテルビウム Yb^{3+} と2モル%のテルビウム Tb^{3+} をドープしたミクロン粒度の酸化イットリウム(Y_2O_3)を、シリカおよび酸化ビスマスに基づく低融点(600)を有するガラス原料に分散した。得られたペーストを、スクリーン印刷によってソーダ石灰シリカガラス基材に堆積し、次いで680の温度で6分間アニーリングした。冷却後、前駆体としてテトライソプロピラートチタンを用いて、化学蒸着(CVD)による既知の方法で50nmの厚さの酸化チタンの層を堆積させた。

光触媒の手順を大部分が900~1000nmで放射するランプを用いる励起によって活性化した。この放射線を受けて、波長変換材料が、光触媒効果を引き起こす波長である380nmで放射した。

【0032】

実施例2

本実施例は、波長変換化合物をシリカのゾルゲル結合剤に分散して被膜に含ませた態様を説明する。

20モル%の Yb^{3+} 、2モル%の Er^{3+} を NaYF_4 ナノ粒子のコロイド溶液4mLに、シリカのゾル-ゲル溶液の1mLを加えた。ナノ粒子の直径は30nm±10nmであり、ナノ粒子のコロイド溶液の濃度は10質量%であった。シリカのゾル-ゲル溶液は、テトラエトキシシラン(TEOS)、無水エタノールおよび塩酸を用いて酸性化した $\text{pH}=2.5$ を有し、各々の成分のモルが1:4:4である混合物の水溶液を加水分解(持続時間=4時間)することによって得た。次いで、20モル% Yb^{3+} 、2モル% Er

10

20

30

40

50

NaYF_4 ナノ粒子およびシリカのゾル - ゲルを含有する溶液を、2 wt % の R B S (界面活性剤) を含む水溶液を用いて予め清浄化したソーダ石灰シリカガラス基材にスピニングによって堆積した。次いで、得られた被膜を 100 で 1 時間乾燥し、次いで 450 で 3 時間アニーリングした。被膜の厚さは 450 nm であり、その光透過率は可視スペクトルにわたって 80 % より大であった。

【0033】

これらの工程の最後で、メソポーラスシリカのゾル - ゲル結合剤に分散した TiO_2 のナノ粒子に基づく光触媒被膜を堆積した。これを行うために、第 1 工程で、22.3 mL のテトラエトキシシラン、22.1 mL の無水エタノールおよび 9 mL の脱塩水中の HCl を溶液が透明になる (1.25 の pH) まで混合し、次いで得られた溶液を 60 で 1 時間置いた。第 2 工程で、先に得られたゾルに、登録商標 Pluronic PE6800 (分子量 8000) にてバスフにより販売されているポリオキシエチレン / ポリオキシプロピレンブロックコポリマーの溶液状の有機構造化剤を、モル比が PE6800 / Si = 0.01 の割合で加えた。これは、3.78 g の PE6800、50 mL のエタノールおよび 25 mL のゾルを混合することによって得られた。こうして得られた液体組成物に、アナターゼ形に結晶化され且つ約 50 nm の粒度を有する TiO_2 のナノ粒子を、試料上への堆積の前に原子比 Ti / Si が 1 の量を加えた。堆積をスピニングにより行った。次いで、メソポーラス被膜を固化しそして溶媒と有機構造化剤を排出するために、試料に 250 で 2 時間の熱処理を加えた。このようにして形成された被膜の細孔は 4 ~ 5 nm の大きさを有していた。

光触媒の手順は、大部分が 900 ~ 1000 nm を放出するランプを用いる励起により活性化した。この放射線を受けて、波長変換材料は光触媒効果を引き起こす波長である 380 nm で放射した。

【0034】

実施例 3

本実施例では、波長変換材料は基材自体に含ませた。

基材は、モル組成 SiO_2 (47 %) / Al_2O_3 (19 %) / CaF_2 (28 %) / TbF_3 (2 %) / YbF_3 (3 %) の母ガラスのセラミック化により得られたガラスセラミックであった。波長変換化合物は Tb^{3+} および Yb^{3+} イオンでドーピングした CaF_2 マトリックスからなると考えられる。

50 nm の厚さを有する TiO_2 の被膜をこのガラスセラミック基材に堆積した。この被膜は、テトライソプロピラートチタン (TiPt) を用いて 500 で化学蒸着 (CVD) により堆積した。

光触媒の手順は、大部分が 900 ~ 1000 nm を放出するランプを用いる励起により活性化した。この放射線を受けて、波長変換材料は光触媒効果を引き起こす波長である 380 nm で放射した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/051602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C3/00 C03C4/12 C03C10/16 C03C17/23 C03C17/245 C03C17/34 C09K11/02 C09K11/77		
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) C03C C09K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2007/131722 A (SCHOTT AG [DE]; FECHNER HINRICH [DE]; HUEBER BRIGITTE [DE]; OTT FRANZ) 22 November 2007 (2007-11-22) abstract claim 1 page 5, line 23 - line 28 page 6, line 20 - line 28	1-4,6,7, 9,12,18
A	EP 0 756 021 A (YAMAMURA GLASS CO LTD [JP] NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD [JP]) 29 January 1997 (1997-01-29) abstract page 5, line 57 - page 6, line 3 example 1 ----- -/--	1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 3 avril 2009		Date of mailing of the international search report 15/04/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Picard, Sybille

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/051602

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 868 770 A (SAINT GOBAIN GLASS FRANCE SA [FR]) 14 October 2005 (2005-10-14) cited in the application abstract page 2, line 13 - line 32 -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2008/051602

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007131722	A	22-11-2007	DE 102006023115 A1	22-11-2007
EP 0756021	A	29-01-1997	DE 69613772 D1	16-08-2001
			US 5824419 A	20-10-1998
FR 2868770	A	14-10-2005	CN 1997606 A	11-07-2007
			EP 1748965 A2	07-02-2007
			WO 2005102953 A2	03-11-2005
			JP 2007532290 T	15-11-2007
			US 2008115471 A1	22-05-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/051602

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE				
INV. C03C3/00	C03C4/12	C03C10/16	C03C17/23	C03C17/245
C03C17/34	C09K11/02	C09K11/77		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C C09K				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents			no. des revendications visées
P, X	WO 2007/131722 A (SCHOTT AG [DE]; FECHNER HINRICH [DE]; HUEBER BRIGITTE [DE]; OTT FRANZ) 22 novembre 2007 (2007-11-22) abrégé revendication 1 page 5, ligne 23 - ligne 28 page 6, ligne 20 - ligne 28 -----			1-4, 6, 7, 9, 12, 18
A	EP 0 756 021 A (YAMAMURA GLASS CO LTD [JP] NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD [JP]) 29 janvier 1997 (1997-01-29) abrégé page 5, ligne 57 - page 6, ligne 3 exemple 1 ----- -/-			1-18
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe				
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets				
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
3 avril 2009			15/04/2009	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé Picard, Sybille	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/051602

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 868 770 A (SAINT GOBAIN GLASS FRANCE SA [FR]) 14 octobre 2005 (2005-10-14) cité dans la demande abrégé page 2, ligne 13 - ligne 32 -----	1-18

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/051602

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2007131722	A	22-11-2007	DE 102006023115 A1	22-11-2007
EP 0756021	A	29-01-1997	DE 69613772 D1	16-08-2001
			US 5824419 A	20-10-1998
FR 2868770	A	14-10-2005	CN 1997606 A	11-07-2007
			EP 1748965 A2	07-02-2007
			WO 2005102953 A2	03-11-2005
			JP 2007532290 T	15-11-2007
			US 2008115471 A1	22-05-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 ベッソン, ソフィー

フランス国, エフ - 7 5 0 1 9 パリ, リュ デュ エノー 9 ビス

(72)発明者 ブルムルシュ, フランソワ - ジュリアン

フランス国, エフ - 7 5 0 1 パリ, アブニュ レイユ 2 6

(72)発明者 ウィグナール, アルノー

フランス国, エフ - 7 5 0 1 8 パリ, リュ ラマルク 3 3 ビス

F ターム(参考) 4G059 AA01 AA04 AA07 AA08 AA11 AB01 AB09 AB11 AC06 AC07

AC22 CB05 CB10 EA04 EA18 EB01 EB02 EB04 EB07 GA01

GA04 GA12

4G169 AA02 BA02B BA04A BA04B BA13A BA13B BA14A BA14B BA22A BA36A

BA48A BB04A BB04B BB08A BB14A BC02A BC02B BC09A BC09B BC16A

BC25B BC40A BC40B BC42A BC44A BC44B BC50A BC50B BC58A BC59A

BC62A BC64A BC68A BC73A BD02A BD05A BD10A BD15A BD15B CA10

CA11 EA08 ED04 EE06 HA01 HB01 HC15 HC27 HD14 HE01

HE05 HE06 HE07