

(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9日(09.02.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/017846 A1

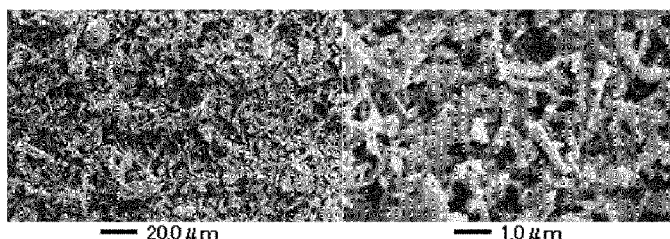
- (51) 国際特許分類:
C09D 183/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *C09D 151/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/066806
- (22) 国際出願日: 2011年7月25日(25.07.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-177352 2010年8月6日(06.08.2010) JP
特願 2010-276892 2010年12月13日(13.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): D I C株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP). 一般財団法人川村理化学研究所(Kawamura Institute of Chemical Research) [JP/JP]; 〒2850078 千葉県佐倉市坂戸631番地 Chiba (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 長田 裕仁(NAGATA Hirohito) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸631 D I C株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 金 仁華(JIN Ren-Hua) [CN/JP]; 〒2850078 千葉県佐倉市坂戸631番地 一般財団法人川村理化学研究所内 Chiba (JP). 諸 培新(ZHU Pei-Xin) [CN/JP]; 〒2850078 千葉県佐倉市坂戸631番地 一般財団法人川村理化学研究所内 Chiba (JP). 袁 建軍(YUAN Jian-Jun) [CN/JP]; 〒2850078 千葉県佐倉市坂戸631番地 一般財団法人川村理化学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D I C株式会社内 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).

[続葉有]

(54) Title: ONE-PACK COATING COMPOSITION, PHOTOCATALYST EMPLOYING SAME, COATING FILM OF SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 1液型塗料組成物とこれに用いる光触媒、その塗膜、及びそれらの製造方法

[図17]



(57) Abstract: The present invention provides a powder having sufficient photocatalytic function even under visible light, and a one-pack coating composition containing the same, the composition being adapted for direct coating onto a substrate. The powder comprises a composite wherein titanium oxide/tungsten oxide particles having nanometer-order particle diameters are fixed by being baked to a nanometer-order structure having silica as the principal component. The powder has a photocatalytic function superior to that obtained when the titanium oxide/tungsten oxide particles alone are employed as a starting material. A one-pack coating composition is obtained by blending these powders with a resin having a polysiloxane skeleton. Applying the coating composition to a variety of substrates, drying the composition, and irradiating the composition with specific light enable the titanium oxide and tungsten oxide particles to be exposed on the coating film surface. A coating film thus obtained exhibits a photocatalytic function under visible light and has an ultra-hydrophilic surface.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

可視光下でも十分な光触媒機能を有する粉体と、これを含有する 1 液型で基材に直塗りが可能な塗料組成物を提供することを課題とする。ナノメートルオーダーの粒子径を有する酸化チタン、酸化タングステンの粒子を、シリカを主構成成分とするナノメートルオーダーの構造体に焼き付けて固定してなる複合体からなる粉体は、原料として用いた酸化チタン、酸化タングステンの単独粒子よりも高い光触媒機能を有する。これら粉体とポリシロキサン骨格を有する樹脂とを混合することで、1 液型の塗料組成物が得られる。この塗料組成物を各種基材に塗布し、乾燥させた後、一定の光を照射することで、酸化チタンや酸化タングステンの粒子が塗膜表面に露出させることができる。この様にして得られる塗膜は、可視光下で光触媒機能を発現すると共に、表面は超親水性となる。

明 細 書

発明の名称：

1 液型塗料組成物とこれに用いる光触媒、その塗膜、及びそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、酸化チタン、酸化タングステンがシリカナノ構造体に固定されてなる粉体とポリシロキサン骨格を有する樹脂とを含有する 1 液型塗料組成物、これに用いる光触媒粉末、ならびにそれから得られる光触媒塗膜、超親水性塗膜及びそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、酸化チタンなどの光触媒は、汚れや有害物質等を自発分解し無害化できることで、産業的には非常に注目されている。その応用分野は、住宅、車、医療、土地処理などへと広がり、循環型社会構築の不可欠技術として位置付けられている。通常、光触媒そのものは粉末であり、現実空間で使用するためにはバインダー樹脂との混合による塗料化、さらには塗膜化することが必須となる。塗膜化した後、塗膜の触媒活性を発現するためには、光触媒活性点（例えば、酸化チタン粒子）が塗膜表面に分布、固定された状態にならなくてはならず、なおかつ、その光触媒が塗膜連続層（バインダー）、および塗布された基材を保護しなければならない。特に、有機系バインダーを主とする光触媒塗膜を目的とする場合、この問題は避けては通らない。即ち、光触媒塗膜が基材表面の汚れ防止とともに基材を保護しなければその応用はほとんど期待できない。従って、光触媒塗膜に関して、さまざまな工夫が検討されている。

[0003] 例えば、基材表面に下塗り膜を作製後、その上に光触媒含有の上塗り膜を形成させることが考案されている（例えば、特許文献 1～4 参照）。特許文献 1 では、下塗り用塗液として、アルコキシシランと紫外線吸収剤などを用いてこれを基材に塗布後乾かし、その上に酸化チタン等の光触媒粉末とシリ

カゾル液とからなる塗液を塗布して光触媒塗膜を形成させる方法が提供されている。この手法によれば、基材に耐候性をもたせ、上塗り層に光触媒が固定されることで、汚れ防止、超親水性付与などをもたらすことができる。特許文献2では、透明プラスチック基材用下塗り用の塗液として、アルコキシシラン類と側鎖に水酸基を有するフッ素系樹脂、更に必要により多官能イソシアネート樹脂成分が含まれた組成物を基材表面に塗布、乾燥後、その上に酸化チタン粉末を含む光触媒組成物を塗布する方法が提供されている。又、特許文献3では、紫外線にも劣化しない強い耐候性を有するフッ素樹脂含有ポリシロキサンゾル液を下塗り組成物として塗布乾燥後、その上に光触媒組成物を塗布することで、長寿命化を図る光触媒塗膜が提案されている。更に又、特許文献4では、光触媒コーティング剤による基材表面劣化が発生するおそれがある基材についての下塗り法も検討されている。具体的には、下塗り用組成物としてペルオキシチタン酸水溶液などを用いてミスト塗布を行い、その上に酸化チタン光触媒を塗布する方法が提案されている。

[0004] 下塗り膜を使用せず、基材表面に光触媒組成物を直塗りすることも考案されている。例えば、光触媒活性は低く紫外線吸収能力が高いルチル型酸化チタンと、光触媒活性が高いアナターゼ型酸化チタンなどを、ポリアクリレート、ポリシロキサン、コロイダルシリカなどを含む水性バインダーと混合し、その組成物を基材表面に直塗りすることで、光触媒塗膜を作製している（例えば、特許文献5参照）。この方法の狙いは、ルチル酸化チタンの紫外線吸収を強め、従来の下塗り層の機能を付与することにある。

[0005] 実際、光触媒塗料の場合、光触媒として機能する酸化チタンなどは、表面に裸出状態にならないとその機能は低下する。従って、酸化チタンの頭出しを工夫する光触媒塗膜の作製法も検討されている（例えば、特許文献6参照）。特許文献6では、充填材を含むシリコン樹脂塗料などを基材表面に塗布し、乾燥することで、塗膜表面を多孔質状態にし、次に、その多孔質膜の上に光触媒粉末とポリマーバインダーを含む組成物を塗布すると、ポリマーバインダーは溶液状態なので多孔質の孔に浸透し、光触媒固体はその表面に

残存しやすくなり、できるだけ多くの光触媒を塗膜表面から頭だしさせることができるとの記載がある。

[0006] また、蛍光灯と比較して長寿命且つ消費電力量が少ないＬＥＤ照明が急激な普及を見せており、近い将来にはＬＥＤ照明が室内用照明の大部分を占めると推測されている。このため、室内環境中において光触媒を有効に使用するためには、ＬＥＤランプの発光波長に対応する完全可視光応答型の光触媒の開発が必須である。

[0007] このＬＥＤ照明には紫外線が一切含まれておらず、全ての発光波長が可視光線であり、通常の酸化チタンでは光触媒機能を発現しない。また、現状の可視光応答型酸化チタン光触媒においても、ＬＥＤ光源下では微弱な光触媒活性を示すのみである。

[0008] 近年、可視光応答能力を持たない酸化チタンに変わり、もともと可視光吸収能力を持ち、且つ、光触媒機能を有する酸化タングステン光触媒に注目が集まっている。しかしながら、酸化タングステンのようにバンドギャップが低い場合、価電子帯から導電帯へと励起される電子は逆戻りしやすく、触媒機能を発現するには、その電子を「プールまたはトラップ」できる構造の設計が必要となり、例えば、遷移金属を酸化タングステンに担持する方法が研究されている（例えば、特許文献７参照）。しかし、この遷移金属担持酸化タングステン光触媒は現状の可視光応答型酸化チタンの３倍程度の光触媒活性でしかなく、室内空間におけるＬＥＤ照明用途に満足できる性能とは到底言えない。また、上記酸化タングステン光触媒の製造プロセスは、高温焼成において得られた酸化タングステン粒子を粉砕し、濾過フィルターに通すことによって酸化タングステンの微粒子を得た後、その微粒子上に遷移金属を担持するものであり、構造設計に至ってなく、その製造プロセスも非効率的であると言える。

[0009] 上記のように、可視光応答型の光触媒やこれを用いる光触媒塗膜及びその作製においては様々な検討が行なわれているが、どの手法も結局手間隙かかることが多く、実に煩雑である。このままでは、仮にこれらの塗膜の光触媒

機能が十分といっても、実用性には向いてない。実際、室内照明下で使用する光触媒塗膜については、有効性ばかり予測されるものの、いまだに実用面において有効な光触媒塗膜は見出されてない。下塗りという2度塗りなしで光触媒塗膜を作製するには、設計思想を見直しするしかない。それには、バインダー設計と光触媒設計とを同時に思案することが必須である。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2004-315722号公報
特許文献2：特開2008-045052号公報
特許文献3：特開2008-212821号公報
特許文献4：特開2008-073588号公報
特許文献5：特開2009-221362号公報
特許文献6：特開2004-148143号公報
特許文献7：特開2009-226299号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 実用的な光触媒塗膜を考えた場合、必ず1液型の直塗りが要求される。そのためには、光触媒塗膜構造を従来の方式から切り離して設計することが必要である。ここでの前提条件としては、どのような方式であっても、光触媒塗膜そのものが基材を劣化させることになってはならず、また、光触媒塗膜中の光触媒の活性サイトがバインダー樹脂そのものを傷めてはならないということである。
- [0012] 上記のことを総合的に考えた場合、光触媒塗膜の表面構造には、ナノからミクロンスケールでの凹凸構造が必要であり、その凸部に光触媒として機能する活性サイトが固定されていることがもっとも好ましいことになる。しかし、光触媒サイトが固定される凸部はバインダー樹脂で形成してはならない。さらに、バインダー樹脂そのものの自体が十分な耐候性をもたなければなら

ないし、光触媒を頑丈に固定することも必要である。

[0013] 従って、本発明が解決しようとする課題は、可視光下でも十分な光触媒機能を有する粉体と、これを含む1液型で基材に直塗りが可能な塗料組成物を提供することであり、該組成物を塗布し乾燥して得られる塗膜表面には凹凸構造が自発的に形成されると共に、凸部の最表面に光触媒の活性サイトが固定され、且つ該活性サイトと塗料組成物中のバインダー樹脂とが直接結合していない、光触媒機能を有する塗膜となりうる、その簡便な製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者は、前記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ナノファイバーをベースとする複雑形状を持つ高比表面積シリカナノ構造体に酸化チタンや酸化タングステンのナノ粒子が焼き付けられてなるシリカ・酸化チタン複合型の粉末状の光触媒、又はシリカ・酸化タングステン複合型の粉末状光触媒と、ポリシロキサン骨格を有するポリマー鎖が結合した（メタ）アクリレート系重合体の樹脂とを混合してなる塗料組成物を用いて任意材質の基材上に塗布し乾燥・硬化されてなる塗膜が、太陽光及び蛍光灯照射下において極めて高い光触媒機能と、当該構造に基づいた超親水性機能と、を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] 即ち本発明は、酸化チタン（a1）がシリカナノ構造体（a2）に固定されてなる粉体（A1）、及び／又は酸化タングステン（a3）がシリカナノ構造体（a2）に固定されてなる粉体（A2）と、ポリシロキサン骨格を有する樹脂（B）とを含むことを特徴とする1液型塗料組成物と、これを用いて得られる光触媒塗膜、超親水性塗膜、及びそれらの製造方法を提供するものである。

[0016] 更に、本発明は、酸化チタン（a1）又は酸化タングステン（a3）がシリカナノ構造体（a2）に固定されてなる複合体からなる粉体状の光触媒であって、前記シリカナノ構造体（a2）が、太さ又は厚みが10～100nmでアスペクト比が2以上のシリカナノファイバー又はシリカナノリボン

基本ユニットとして $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲で集合してなるものであり、かつ、当該複合体中における酸化チタン（a 1）又は酸化タングステン（a 3）の含有率が 10～80 質量%であることを特徴とする光触媒と、これらの簡便な製造方法を提供するものである。

発明の効果

[0017] 通常、光触媒として用いる酸化チタン結晶粉末は、その屈折率が高く、光触媒反応に必要とする大部分の光を反射させてしまい、光源からの光を有効的に活用できていない。本発明の酸化チタン／シリカナノ構造体の複合体である光触媒は、従来と全く違って、酸化チタンのナノ粒子と複雑形状のシリカナノ構造体とが複合してなる。この酸化チタン／シリカ複合型の光触媒において、光は酸化チタンに直接吸収されることだけではなく、シリカナノ構造体に散乱されやすく、その散乱光がシリカナノ構造体に固定された酸化チタンに当たることになる。その結果、光触媒活性サイトの酸化チタンの光吸収確率が増大し、結果として、光触媒活性が向上する。また、焼き付けされた酸化チタンのナノ粒子とシリカナノ構造体の間には、ナノレベルでの界面が形成され、そのナノ界面も酸化チタンの光触媒活性サイトの機能を増大させることにつながる。

[0018] 又、同様に、本来可視光応答型として光触媒機能を発現できる可能性を有する酸化タングステンの粒子を、シリカナノ構造体の表面に焼き付けて固定することで、アモルファスのシリカと結晶性の酸化タングステン間に、ナノレベルでの界面を形成させることができる。このナノ界面は一種の電子プール効果を持ち、光照射により発生した励起電子をトラップすることで、高い量子収率を発揮する。また、このように構成された酸化タングステン／シリカ複合型の光触媒においても、複雑な形状を有するシリカナノ構造体が光散乱を引き起こし、光子を触媒活性サイト周辺に閉じ込める機能を果たすことになる。

[0019] また、シリカナノ構造体は多くの空洞、隙間を有し、それらが空気を有効にトラップする。また、シリカのアモルファス構造にはシラノール基が多く

、それは常に水分子を効率的に吸着する。さらに、シリカナノ構造体表面は基質の有機物を触媒活性サイト周辺に有効に拡散・吸着・伝送することができる。従って、シリカ／酸化タングステン複合型の光触媒は、紫外線を含まないLED照明光下であっても、有機化合物を効率的に分解する触媒として機能することができる。

[0020] このような光触媒機能を有する特定の構造を有する粉体を塗膜作製に用いた際、複雑形状のシリカナノ構造体の構造が反映された凹凸表面が形成され、バインダー樹脂に植え込まれたシリカナノ構造体部分と、凸部として頭出ししているシリカナノ構造体部分とが一体として膜を形成する。従って、塗膜状態でも光散乱が起こりやすく、また、頭出しのナノ構造体部分に固定された光触媒活性サイトは当該光触媒の固体粉末と同様な状態で機能できる。これは、酸化チタン等の光触媒粉末を直接バインダーに結合する従来の光触媒塗膜と根本的に異なるものである。

[0021] さらに、本発明の光触媒塗膜は、膜全体にシリカナノ構造体による凹凸性を有するので、光触媒が機能する際、膜全体は超親水性になりやすい。また、本発明の光触媒塗膜は、塗料組成物を1液型として塗布し、乾燥させる簡便な工程で得ることができる。従って、本発明の光触媒塗膜は、室内、室外に対応できる高効率の光触媒塗膜として用いることができる。また、本発明の1液型塗料組成物は、基材の材質または形状を問わず、ガラス、プラスチック、金属、陶器、木材、紙、布にも適応できる。さらに、本発明の1液型塗料組成物は、作業性などの簡便さから、専門業者はもちろん、普通家庭でも必要箇所に塗布し、光触媒塗膜を作製することができる。即ち、本発明は、紫外線を含まない照明光下であっても、汚れ防止、セルフクリーニング、空気浄化、殺菌、抗ウイルスなどに機能する光触媒塗膜として、産業現場、医療現場、学校、老人ホーム、家庭など広い建物施設に快適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]合成例1で得られたシリカナノ構造体(a2-1)のSEM写真である

。

[図2]合成例1で得られたシリカナノ構造体(a2-2)のSEM写真である

。

[図3]合成例2で得られたシリカナノ構造体(a2-3)のSEM写真である

。

[図4]合成例2で得られたシリカナノ構造体(a2-4)のSEM写真である

。

[図5]合成例3で得られたシリカナノ構造体(a2-5)のSEM写真である

。

[図6]合成例3で得られたシリカナノ構造体(a2-6)の窒素ガス吸着(下)－脱着(上)の等温線である。

[図7]合成例3で得られたシリカナノ構造体(a2-6)のポア体積分布曲線である。

[図8]合成例3で得られたシリカナノ構造体(a2-6)のTEM写真である

。

[図9]合成例3で得られたシリカナノ構造体(a2-7)の窒素ガス吸着(下)－脱着(上)の等温線である。

[図10]合成例3で得られたシリカナノ構造体(a2-7)のポア体積分布曲線である。

[図11]合成例3で得られたシリカナノ構造体(a2-7)のTEM写真である。

[図12]合成例4で得られた酸化タングステン(a3-1)のSEM写真である。

[図13]合成例4で得られた酸化タングステン(a3-1)のX線回折パターンである。

[図14]合成例4で得られた酸化タングステン(a3-1)のUV-vis拡散反射スペクトルである。

[図15]合成例5で得られた酸化タングステン(α -1)のSEM写真である

。

[図16]実施例1で得られた粉体(A1-1)のTEM写真である。

[図17]実施例4で得られた塗膜のSEM写真である。

[図18]比較例2で得られた塗膜のSEM写真である。

[図19]実施例4で得られた塗膜(CA1)と比較例2で得られた塗膜(CB1)の、研磨前後(10回)の写真である(研磨後の写真はそれぞれCA2、CB2)。

[図20]実施例4で得られた塗膜をスポンジで5,000回研磨した時の、研磨前塗膜(□)、研磨後塗膜(△)のアセトアルデヒドの分解による二酸化炭素濃度の増加量対光照射時間のプロットである(照射条件:ブラックライト、光量1,000 lx)。

[図21]実施例4で得られた塗膜(□)、比較例2で得られた塗膜(△)、樹脂(B-1)のみを用いて得られた塗膜(○)のアセトアルデヒドの分解による二酸化炭素濃度の増加量対光照射時間のプロットである(照射条件:ブラックライト、光量1,000 lx)。

[図22]実施例4で得られた塗膜(□)、比較例2で得られた塗膜(△)、樹脂(B-1)のみを用いて得られた塗膜(○)のアセトアルデヒドの分解による二酸化炭素濃度の増加量対光照射時間のプロットである(照射条件:擬似太陽光、光量10,000 lx)。

[図23]実施例4で得られた塗膜(□)、比較例2で得られた塗膜(△)、樹脂(B-1)のみを用いて得られた塗膜(○)のアセトアルデヒドの分解による二酸化炭素濃度の増加量対光照射時間のプロットである(照射条件:蛍光灯、光量6,000 lx)。

[図24]実施例4で得られた塗膜の蛍光灯照射の時間経過に伴う接触角の変化を示すグラフである。

[図25]実施例4で得られた塗膜を用いた時のメチレンブルー色素の光脱色反応の写真である(照射条件:蛍光灯、光量6,000 lx)。

[図26]実施例5で得られた塗膜のSEM写真である。

[図27]比較例3で得られた塗膜のSEM写真である。

[図28]実施例5で得られた塗膜(□)、比較例3で得られた塗膜(△)、樹脂(B-1)のみを用いて得られた塗膜(○)のアセトアルデヒドの分解による二酸化炭素濃度の増加量対光照射時間のプロットである(照射条件:擬似太陽光、光量10,000 lx)。

[図29]実施例6で得られた塗膜のSEM写真である。

[図30]実施例6で得られた塗膜(□)、比較例2で得られた塗膜(△)、樹脂(B-1)のみを用いて得られた塗膜(○)のアセトアルデヒドの分解による二酸化炭素濃度の増加量対光照射時間のプロットである(照射条件:擬似太陽光、光量10,000 lx)。

[図31]実施例7で得られた塗膜の屋外暴露三ヵ月後の接触角である。(c1:塗布後暴露前、c2:塗布後暴露1時間後、c3:塗布後暴露三ヵ月後、d1:塗布無し暴露前、d2:塗布無し暴露三ヶ月後)

[図32]実施例8で得られた様々な基板上に作製した塗膜のアセトアルデヒドの分解による二酸化炭素濃度の増加量対光照射時間のプロットである(照射条件:ブラックライト、光量1,000 lx)。ガラス(…○…)、木材(□)、塩化ビニル板(△)、ポリエチレンテレフタレートフィルム(○)、アクリル板(◇)、ポリカーボネート板(×)、ポリスチレン板(+)、ステンレス板(*)、アルミ板(■)、内壁用タイル(▲)、屋外用タイル(●)、風呂用タイル(◆)、天然石(…□…)、布(—)。

[図33]実施例4(□)と実施例9(△)で得られた塗膜のアセトアルデヒドの分解による二酸化炭素濃度の増加量対光照射時間のプロットである(照射条件:擬似太陽光、光量10,000 lx)。

[図34]実施例10で得られた試料No. T43のTEM写真である。

[図35]実施例11で得られた試料No. T53のTEM写真である。

[図36]実施例12で得られた試料No. T63のTEM写真である。

[図37]実施例13で得られた試料No. T73のTEM写真である。

[図38]実施例14で得られた試料No. T83のTEM写真である。

[図39]実施例14で得られた試料No. T83のX線回折パターンである。

[図40]実施例14で得られた試料No. T83のUV-vis拡散反射スペクトルである。

[図41]実施例15で得られた試料No. T93のTEM写真である。

[図42]実施例15で得られた試料No. T93のX線回折パターンである。

[図43]実施例15で得られた試料No. T93のUV-vis拡散反射スペクトルであ

[図44]実施例16で得られた試料No. T103のTEM写真である。

[図45]実施例16で得られた試料No. T103のX線回折パターンである。

[図46]実施例16で得られた試料No. T103のUV-vis拡散反射スペクトルであ

[図47]評価1の結果を示すグラフである。(a3-1) : □、(α-1) : △

[図48]評価2の結果を示すグラフである。実施例10 : □、実施例11 : △、実施例12 : ○、比較例3 : ◇、比較例4 : ×

[図49]評価3の結果を示すグラフである。実施例13焼成後 : □、実施例13焼成前混合物 : △、比較例4 : ○

[図50]評価4の結果を示すグラフである。実施例13 : □、比較例4 : △

[図51]評価5の結果を示すグラフである。実施例14 : □、比較例4 : △

[図52]評価6の結果を示すグラフである。実施例15 : □、比較例4 : △

[図53]評価7の結果を示すグラフである。実施例16 : □、比較例4 : △

[図54]評価8の結果を示すグラフである。実施例10 : □、比較例4 : △

[図55]評価9の結果を示すグラフである。実施例10 : □、比較例4 : △

[図56]実施例18で得られた塗膜のSEM写真である。

[図57]実施例20で得られた塗膜のSEM写真である。

[図58]実施例22で得られた塗膜のSEM写真である。

[図59]塗膜評価11の結果を示すグラフである。実施例18 : □、実施例2

○ : △、実施例 22 : ×

[図60]塗膜評価 12の結果を示すグラフである。実施例 18 : □、実施例 2

○ : △、実施例 22 : ×

発明を実施するための形態

[0023] 光触媒塗膜はすでに 20 年近くの歴史をもっている。特に、屋外（紫外線）用途としての光触媒塗膜は汚れ防止と超親水性によるセルフクリーニング効果が示され、高層ビルや大型建築には酸化チタン粉体を用いた光触媒塗膜が稀に施行されている。しかし、屋内用途または戸建住宅などを考えた場合、酸化チタンの結晶粉末のままの光触媒を塗膜の構造に取り入れることだけでは、光触媒の活路は広がらない。又、可視光を吸収し有機物を分解できるとして知られている酸化タングステンは、可視光エネルギーが照射された状態では電子と正孔に電荷分離するが、そのエネルギーギャップが低いゆえに、電子／正孔の再結合が起こりやすいため、安定的な光触媒機能を有するとは言いがたく、やはりこれを塗膜化しても、長期的に有効な光触媒塗膜にはならない。

[0024] 光触媒塗膜の開拓には、まず塗膜構築に合わせて設計された光触媒がなくてはならない。そのため、本発明では、光触媒としての機能が通常の酸化チタン結晶粉末そのものより数倍高い機能を発現させるための構造設計を考案した。それは、シリカナノ構造体に酸化チタン又は酸化タングステンのナノ粒子を焼き付けした複合構造の光触媒である。このような複合型の光触媒は、光閉じ込め効果を引き起こしやすく、光触媒活性サイトの光利用効率を向上させることになると同時に、酸化チタンや酸化タングステンのナノ粒子とシリカナノ構造体でのナノ界面を形成させ、光触媒機能を向上させる。

[0025] 通常、触媒というのは、単純な活性サイトだけではなく、その活性サイト周辺構造を設計することにより、その全体が協調することで触媒として機能発現できるものである。酸化チタンや酸化タングステンを有効成分とする光触媒においても、その精密な構造設計により、電荷分離状態の長時間維持、分離された電子による酸素の還元からの活性酸素の発生、正孔による C-H

結合の直接酸化、及び水の酸化によるラジカル水酸基の生成などが期待できる。即ち、光触媒を酸化チタンや酸化タングステンの活性サイトだけで構成するのではなく、その周辺で光を拡散したり閉じ込めたりするための、言わば「光子濃縮」の機能、空気中の酸素と水分とを触媒活性サイト周辺にトラップする「酸素、水の濃縮」機能、基質有機物を触媒活性サイト周辺に効率的に拡散、集積する「足場」機能、触媒活性サイトの活性化を促進するナノ界面構造など、諸要素を満たす構成を構築しなければならない。

[0026] 上記本発明の複合型光触媒を塗膜形成に用いた場合、光触媒自身はバインダー樹脂に埋め込まれることがなく、表面にシリカナノ構造体による凹凸を形成させることで、容易に光触媒活性サイトの部分を頭出しにさせることができる。これは光触媒をバインダーから宙に浮かぶ状態にさせることに等しく、塗膜表面での光触媒機能を最大限に発現させることになる。光触媒塗膜の開拓には、バインダー樹脂に光触媒と一体化する化学構造要素と強い耐候性が要求される。それには、通常の有機ポリマーに無機成分が含まれた状態のハイブリッド樹脂が必要となる。本発明では、上記の要求を満たす光触媒設計とバインダー樹脂設計をベースに、光触媒塗膜の新しい概念を提案する。以下、本発明を詳細に述べる。

[0027] [酸化チタン (a 1)]

本発明で用いる酸化チタン (a 1) としては、特に限定されるものではなく、アナターゼ、ルチル、またはアナターゼ／ルチル混晶の何れの結晶相であっても良く、又当該酸化チタンの結晶中に金属イオンや窒素原子等がドーピングされた酸化チタンであっても良い。

[0028] また、酸化チタン (a 1) を後述するシリカナノ構造体 (a 2) 上に効率良く固定するためには、10～100 nmの微粒子状の酸化チタン粉末を使用することが好ましい。

[0029] [シリカナノ構造体 (a 2)]

本発明で用いるシリカナノ構造体 (a 2) は、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーが水性媒体中で形成する結晶性会合体を鋳型とし、シ

リカ前駆体であるアルコキシシランのゾルゲル反応を用いて製造するものである。具体的には、既に本発明者によって、特開2005-264421号、特開2005-336440号、特開2006-63097号、特開2006-306711号、特開2007-51056号、特開2009-24124号にて提供している何れのシリカナノ構造体であっても本発明のシリカナノ構造体(a2)として用いることができる。これらのシリカナノ構造体(a2)はシリカゲル等の一般的なマクロサイズシリカとは異なり、ナノメートルオーダーの基本ユニットを構成単位とし、これが三次元空間で集合してなるものであることを特徴とする。又、これらの特許文献において提供しているシリカナノ構造体中には、金属イオンや金属ナノ粒子が含まれている場合もあるが、これらは光触媒機能を阻害するものではないため(金属種によっては、光触媒機能を増強する効果も有する)、そのまま本発明で用いるシリカナノ構造体(a2)として好適に用いることができる。

[0030] 製造方法としては、例えば、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを水中に懸濁させ、80℃付近の温度で溶解させる。ポリマーの溶解を確認した後、室温(25～30℃)まで静置冷却を行う。30分程度の静置冷却で、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの全体構造や共存するその他の物質(金属イオンや酸性化合物など)により、ナノファイバー、ナノリボン、ナノナノファイバー等の構造を基本ユニットとする集合体である沈殿物が得られる。ここにテトラアルコキシシラン(縮合物を含む)等のシリカソースを20wt%程度含んだエタノール溶液を混合させることで、ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの種々の構造を有する基本ユニット上に均一にシリカを析出させるとともに、当該基本ユニット同士が集合体を形成し、ポリマー鎖を内部に有するシリカナノ構造体を得ることができる。

[0031] また、上記の直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを80℃の加温で溶解させる際に、ポリエチレングリコール等の他のポリマーを混合させることにより、異なった形状を基本ユニットとする沈殿物を得ることも可

能であり、この沈殿物中におけるポリエチレンイミン上に同様の手法でシリカを析出させた得られる複雑形状のシリカナノ構造体の使用も可能である。

[0032] また、上記の直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを水中に溶解させる方法としては、加温による溶解のみでなく、酸添加による溶解も可能である。この手法では、溶解後に塩基性化合物を添加し、pHを8程度に調製することで直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーのナノ結晶体を析出させることができ、それに前記と同様にシリカソースを混合すると、複雑形状のシリカナノ構造体を得ることができる。

[0033] これらの方法で得られるシリカナノ構造体は、ナノメートルオーダーの構造体を基本ユニットとし、これらが集合してマイクロサイズになっていることを特徴とする。

[0034] シリカナノ構造体（a2）として、具体的には、太さが10～100nm、好ましくは20～80nmであり、アスペクト比が2以上、好ましくは5以上のファイバー状の構造体（以下、ナノファイバー）を基本ユニットとしているものや、厚さが10～100nm、好ましくは15～50nmであり、この厚みに対する長さをアスペクト比とした場合のその値が2以上、好ましくは5以上のリボン状の構造体（以下、ナノリボン）を基本ユニットとしているものが挙げられる。そして、この基本ユニットを構成単位として集合してなる集合体の大きさ（TEM画像で観測したときの、最も長い部分）は、通常1μm～20μm、好ましくは3～15μmである。

[0035] また、上記の方法で調製したシリカナノ構造体の内部に存在する、鋳型として使用した直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーは、該構造体を400～900℃で焼成することにより除去することが可能である。このとき、全体形状は焼成の前後で変化が無い場合、シリカを主構成成分とするシリカナノ構造体を得ることができる。尚、シリカを主構成成分とするということは、焼成温度・雰囲気等によってポリマーが炭化した成分が残ることもあるが、意図的に第三成分を併用しない場合において、シリカ以外の成分を含まないことを示すものである。本発明においては、前述の、ポリマー鎖

を含むシリカナノ構造体（複合体）であっても、焼成によって該ポリマー鎖を除去したシリカナノ構造体であっても好適に用いることができる。

[0036] シリカナノ構造体（a 2）に酸化チタン（a 1）を固定した複合体からなる粉体（A 1）]

前記シリカナノ構造体（a 2）への酸化チタン（a 1）の固定は、「吸着」と引き続き行なう「焼成」によって容易且つ再現性良く実施することができる。具体的には、まず、シリカナノ構造体（a 2）の粉末と酸化チタン（a 1）の粉末とを水性媒体中で懸濁することによって、分散・混合、及び物理的吸着を行なう。このとき、超音波処理やスターラー等で攪拌、分散を行うことが好ましい。

[0037] 通常シリカの表面は多数のOH基の存在により極性が強く、また、酸化チタン表面も同様の理由で極性が高い。そのため、攪拌、分散処理を行ったあとに遠心分離等により、上澄み水溶液を取り除き、乾燥処理を行うことでシリカナノ構造体（a 2）の表面上に酸化チタン（a 1）の粉末を物理吸着させることができる。

[0038] 酸化チタン（a 1）の粉末とシリカナノ構造体（a 2）との使用割合としては、（a 1）／（a 2）で表される質量比として10／95～80／20であることが好ましく、より好ましくは、30／60～50／50の範囲である。

[0039] 酸化チタン（a 1）とシリカナノ構造体（a 2）とを混合する際に使用する水性媒体の量は特に限定するものではないが、酸化チタン（a 1）とシリカナノ構造体（a 2）との合計の質量に対し、質量比で10～30倍の範囲であれば好適である。

[0040] 前記水性媒体としては、水単独のほか、種々の親水性有機溶媒との混合溶媒であっても良く、例えば、エタノール、2-プロパノール、アセトン等が挙げられる。

[0041] 酸化チタン（a 1）とシリカナノ構造体（a 2）とを水性媒体中で混合する際に、より吸着を確実にするために、塩基性ポリマーを併用しても良い。

このとき使用できる塩基性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリリシンなどのポリアミン類を挙げることができる。

[0042] 酸化チタン（a 1）とシリカナノ構造体（a 2）との混合による吸着工程の詳細な方法については特に制限されるものではなく、例えば、一定割合で混合した後、それを室温（20～30℃）で1～24時間攪拌することで十分に物理吸着できる。

[0043] 上記で得られた、シリカナノ構造体（a 2）に酸化チタン（a 1）の粉末が吸着した構造体を加熱焼成することで、シリカナノ構造体（a 2）に酸化チタン（a 1）が固定された複合体からなる粉体（A 1）が得られる。

[0044] 加熱焼成温度は、用いたシリカナノ構造体（a 2）が、既に内部のポリマー鎖を除去したものである場合には、350～900℃の温度範囲であれば良く、ポリマー鎖が内部に存在するシリカナノ構造体（a 2）を用いた場合には、ポリマー鎖の除去を同時に行なう目的で400℃以上の温度で焼成する。

[0045] 焼成時間は通常2～8時間であればよく、温度上昇をプログラムの制御することが好ましい。例えば、室温から300℃まで1時間をかけて上昇させ、その後、30分かけて500℃まで上昇させた後、その温度で3時間保持させること等、段階的な焼成であることが好ましい。

[0046] 温度上昇プログラムは、得られる酸化チタン焼結固定後のシリカナノ構造体からなる粉体（A 1）の光触媒活性に影響を与えるが、固定する酸化チタン（a 1）の種類によってもそのプログラムをその都度調整することが好ましい。例えば、炭素または窒素ドーパされた酸化チタンを焼結固定する際は、ドーパされた構造を維持させるために、温度上昇での最高温度を500℃以下に設定することが望ましく、450℃以下がより望ましい。また、固定される酸化チタン結晶がすでにアナターゼとルチルの二つの結晶の混晶状態の場合、焼成における最高温度を600℃以下にすることが好ましい。

[0047] また、加熱焼成過程を空気雰囲気下で行なうことが好ましいが、不活性ガ

ス、例えば、窒素雰囲気下で行なうこともできる。

[0048] 焼成後の酸化チタン（a 1）の含有率は、基本的に吸着された酸化チタン（a 1）の量によって決まるものであり、10～80質量%の範囲に調製することができる。

[0049] 上記製法で得られる酸化チタン（a 2）を固定したシリカナノ構造体からなる粉体（A 1）において、酸化チタン（a 1）の結晶とシリカナノ構造体（a 2）とがどのような接合界面を形成しているかは不明であるが、焼成処理を行わないと触媒活性の向上が見られない点、シリカゲル等の複雑形状を持たないシリカ系でもある程度の光触媒活性の向上が見られる点から、酸化チタン（a 1）とシリカナノ構造体（a 2）の接合界面において高い光閉じ込め効果とナノ界面における有機物質の濃縮効果（光分解する有機物質を光触媒活性サイト近傍に濃縮すること）が発現していると推察される。

[0050] 前述の手法で得られた酸化チタン（a 1）がシリカナノ構造体（a 2）に固定されてなる複合体からなる粉体（A 1）はそのまま光触媒として機能発現する。酸化チタン（a 1）とシリカナノ構造体（a 2）との複合状態の粉体（A 1）は、酸化チタン単独の触媒より、活性が数倍向上する。例えば、アセトアルデヒドの分解反応において、単位重さ触媒量で比較した場合、一定量の複合状態の光触媒に含まれた酸化チタンがはるかに少ないにも関わらず、同じ重さの酸化チタンを用いた系より、光触媒活性が倍増する。

[0051] また、これで得られる粉体（A 1）は、様々な光源、例えば、太陽光、キセノンランプ、水銀ランプ、ハロゲンランプ、ブラックライト、蛍光灯などにより高い触媒活性を示す。

[0052] [シリカナノ構造体（a 2）に酸化タングステン（a 3）を固定した複合体からなる粉体（A 2）]

従来酸化タングステンの粉末の製造は、タングステン酸塩を用いるものであり、具体的にはタングステン酸塩類を各種溶液とし、これを乾燥させて得られた前駆体を焼成する方法である。この前駆体は特定の周期構造を持たないため、焼成により粒子成長を起こして大きなバルク体を形成する。バルク

体の酸化タングステン粉末を、シリカナノ構造体（a 2）の表面に固定することは困難である。

[0053] 本発明では、このようなバルク体への成長を制御する方法を検討し、酸化タングステン（a 3）の粒子のシリカナノ構造体（a 2）への固定方法として、下記工程を見出した。

[0054] 第一の方法は、前述のシリカナノ構造体（a 2）（内部にポリマーが存在していても、又焼成によって除去され、シリカを主構成成分とするものであっても良い。）の分散液に、タングステン酸塩（a 3'）を混合し、シリカナノ構造体（a 2）中にタングステン酸塩（a 3'）を吸着させた後、これを900℃以下で焼成し、シリカナノ構造体（a 2）への酸化タングステン（a 3）粒子の固定を行なうものである。

[0055] シリカナノ構造体（a 2）を媒体に分散させた分散液と、酸化タングステン（a 3）のソースであるタングステン酸塩（a 3'）を媒体中で混合すると、前記酸化チタン（a 1）を混合したときと同様に、シリカナノ構造体（a 2）の表面に当該タングステン酸塩（a 3'）が吸着され濃縮される。この状態にしてから焼成すると、表面に吸着されたタングステン酸塩（a 3'）は酸化タングステン（a 3）となるが、その場所が固定されていることから粒子の成長が制御され、ナノサイズの酸化タングステン（a 3）となる。

[0056] ここで用いることができるタングステン酸塩（a 3'）としては、焼成によって酸化タングステンになるものであれば良く、特に限定されるものではないが、例えば、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム、タングステン酸カルシウム等が挙げられ、工業的な原料入手容易性や、焼成によりカウンターイオンも除去できる観点から、メタタングステン酸アンモニウムを用いることが好ましい。

[0057] 通常シリカの表面は多数のOH基の存在により極性が強い。そのため、シリカナノ構造体（a 2）を媒体に分散させた分散液と、酸化タングステン（a 3）のソースであるタングステン酸塩（a 3'）を媒体中で攪拌、分散処理を行ったあとに遠心分離等により、上澄み水溶液を取り除き、乾燥処理を

行うと、シリカナノ構造体（a 2）表面上にタングステン酸塩（a 3'）が吸着している粉体を得られる。

[0058] タングステン酸塩（a 3'）とシリカナノ構造体（a 2）との使用割合としては、焼成後の酸化タングステン（a 3）と、焼成後のシリカナノ構造体（a 2）との比、即ち（a 3）／（a 2）で表される質量比として10／95～80／20となるように用いることが好ましく、より好ましくは、30／60～50／50の範囲である。

[0059] タングステン酸塩（a 3'）とシリカナノ構造体（a 2）とを混合する際に使用する媒体の量は特に限定するものではないが、タングステン酸塩（a 3'）とシリカナノ構造体（a 2）との合計の質量に対し、質量比で10～30倍の範囲であれば好適である。

[0060] 前記媒体としては、水単独のほか、種々の親水性有機溶媒との混合溶媒であっても良く、例えば、エタノール、2-プロパノール、アセトン等が挙げられる。

[0061] タングステン酸塩（a 3'）とシリカナノ構造体（a 2）とを媒体中で混合する際に、より吸着を確実にするために、ポリアミンを併用しても良い。即ち、シリカナノ構造体（a 2）の分散液にポリアミンを混合し、これを吸着させてから、タングステン酸塩（a 3'）を混合する方法であっても良い。

[0062] 前記ポリアミンとしては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリリシン類を挙げることができ、単独でも2種以上を併用しても良い。

[0063] タングステン酸塩（a 3'）とシリカナノ構造体（a 2）との混合による吸着工程の詳細な方法については特に制限されるものではなく、例えば、一定割合で混合した後、それを室温（20～30℃）で1～24時間攪拌することで十分に吸着できる。

[0064] 〔焼成工程〕

上記で得られた、タングステン酸塩（a 3'）がシリカナノ構造体（a 2

）に吸着している粉体を加熱焼成することで、シリカナノ構造体（a 2）に酸化タングステン（a 3）の粒子が固定される。

[0065] 加熱焼成温度は、既に内部のポリマー鎖を除去したシリカナノ構造体（a 2）を使用している場合は350～900℃の温度範囲であれば良く、ポリマー鎖が内部に存在するシリカナノ構造体（a 2）を用いた場合や、ポリアミンを併用している場合など、これらの有機物の除去を同時に行なう目的で600℃以上の温度で焼成することが好ましい。尚、900℃を超える温度では、シリカの溶融が始まり、シリカナノ構造体（a 2）の該構造が崩れる虞があり、又酸化タングステン（a 3）の粒子成長が起こる可能性もあるため、焼成温度の上限は900℃である。

[0066] 焼成時間は通常2～8時間であればよく、温度上昇をプログラムの制御することが好ましい。例えば、室温から300℃まで1時間をかけて上昇させ、その後、30分かけて500℃まで上昇させた後、その温度で3時間保持させること等、段階的な焼成であることが好ましい。

[0067] また、加熱焼成過程を空気雰囲気下で行なうことが好ましいが、不活性ガス、例えば、窒素雰囲気下で行なうこともできる。

[0068] 焼成後の酸化タングステン（a 3）の含有率は、基本的に吸着されたタングステン酸塩（a 3'）の量によって決まるものであり、10～80質量%の範囲に調製することができる。

[0069] [酸化タングステン（a 3）の粒子の製造方法と、これを用いる粉体（A 2）の製造方法]

また、予め酸化タングステン（a 3）の粒子を調整し、これを、シリカナノ構造体（a 2）に物理吸着させてから焼成することにより、酸化タングステン（a 3）の粒子のシリカナノ構造体（a 2）への固定を行なうこともできる。即ち、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを水性媒体中で会合させ、更に、タングステン酸塩（a 3'）の水溶液を混合してポリマーとタングステン酸又はタングステン酸塩（a 3'）が会合してなる析出物を得、これを加熱焼成すると酸化タングステン（a 3）の粒子を得ることが

でき、これを、前述と同様の方法でシリカナノ構造体（a 2）に吸着させてからこれを焼成すると、本発明の粉体（A 2）を得ることができる。

[0070] 前記、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの会合体を得る方法は、前述のシリカナノ構造体（a 2）を得る方法と同様である。ポリマーの会合体を得た後、シリカソースの変わりに、酸化タングステンのソースであるタングステン酸塩（a 3'）を水性媒体下で混合すると、当該ポリマーとタングステン酸塩（a 3'）又はタングステン酸とが複合化した沈殿物を得ることができる。

[0071] このとき、ポリマーとタングステン酸塩（a 3'）との使用割合としては、当該ポリマー中におけるエチレンイミンユニットと、タングステン酸塩（a 3'）とのモル比として95／5～20／80の範囲であることが、両者の複合化が確実に行なわれる点から好ましい。

[0072] また、ポリマーとタングステン酸塩（a 3'）との混合は、水性媒体中で行なうが、このときの濃度としてはポリマーの濃度として0.01～10.0質量%の範囲であることが好ましい。水性媒体としては、水単独のほか、アルコール類等の親水性溶媒と水との混合溶媒であっても良いが、ポリマーの会合体が溶解しない、若しくは溶解しにくいものであることが必要である。

[0073] また、直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーの会合体を得る際に、金属イオンを加えたり、有機酸等を加えたりすることより会合体の形態を制御することもできる。

[0074] 直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーとタングステン酸塩（a 3'）又はタングステン酸との複合化は速やかに進行するが、室温（20～30℃）で1～24時間程度の範囲で攪拌を行うのが好適である。

[0075] このようにして得られた複合体は沈殿物となる。これを単離後、加熱焼成することにより、酸化タングステン（a 3）のナノ粒子（ナノメートルオーダーの平均粒子径を有する粒子）が得られる。加熱焼成温度は500～800℃である事が好ましい。焼成時間は通常2～8時間であれば良く、温度上

昇をプログラムの的に制御することが好ましい。例えば、室温から300℃まで1時間をかけて上昇させ、その後、30分かけて500℃まで上昇させた後、その温度で3時間保持させること等、段階的な焼成であることが好ましい。また、加熱焼成過程は空気雰囲気下で行うことが望ましいが、不活性ガス、例えば窒素雰囲気下で行い、ポリマーを残留させることもできる。

[0076] 上記方法で得られる酸化タングステン(a3)のナノ粒子は、タングステン酸塩(a3')を単純乾燥により析出させ、焼成することにより調整したものと比較して比表面積が大きく、また、例えば、紫外線を含まないLED照明光でも光触媒活性を発現する。これは、ポリマーの自己組織化効果により、酸化タングステンの成長が制御されているためであると推察される。このようにして得られた酸化タングステン(a3)のナノ粒子を、前記と同様、シリカナノ構造体(a2)に固定することにより、その光触媒作用は更に活性化される。

[0077] 上記で得られた酸化タングステン(a3)ナノ粒子のシリカナノ構造体(a2)への固定による、粉体(A2)の製造方法は、基本的には、前述と同様である。即ち、前述の手法で得られた酸化タングステン(a3)のナノ粒子と、シリカナノ構造体(a2)と、を水性媒体中で混合し、酸化タングステン(a3)のナノ粒子をシリカナノ構造体(a2)に吸着させ、遠心分離等により上澄み液を取り除いて、乾燥処理を行った後、これを焼成する。

[0078] シリカナノ構造体(a2)と、酸化タングステン(a3)のナノ粒子との使用割合としては、特に限定されるものではないが、前者／後者で表される質量比として95／10～20／80の範囲であれば吸着が速やかに進行するため好適である。

[0079] 前記シリカナノ構造体(a2)と、酸化タングステン(a3)のナノ粒子とを混合する際に使用する水性媒体の量は特に限定するものではないが、固形分の合計質量に対し、10～30倍量であれば好適である。

[0080] また、前記水性媒体としては水単独、またはアルコール類等、親水性媒体と水との混合溶媒でもよい。このとき、前述同様、ポリアミンを併用するこ

とで、吸着を促進することも可能である。

[0081] 前記シリカナノ構造体（a 2）と、酸化タングステン（a 3）の粒子との混合方法としても特に限定されるものではなく、これらを一定割合で混合した後、それを室温（20～30℃）で1～24時間攪拌することで十分である。

[0082] 〔焼成工程〕

上記で得られた、酸化タングステン（a 3）のナノ粒子がシリカナノ構造体（a 2）に吸着している粉体を加熱焼成することで、シリカナノ構造体（a 2）に酸化タングステン（a 3）の粒子が固定される。

[0083] 加熱焼成温度は、既に内部のポリマー鎖を除去したシリカナノ構造体（a 2）を使用している場合は350～900℃の温度範囲であれば良く、ポリマー鎖が内部に存在する構造体（a 2）を用いた場合には、ポリマー鎖の除去を同時に行なう目的で600℃以上の温度で焼成することが好ましい。尚、900℃を超える温度では、シリカの溶融が始まり、シリカナノ構造体（a 2）の該構造が崩れる虞があり、又酸化タングステン（a 3）の粒子成長が起こる可能性もあるため、焼成温度の上限は900℃である。

[0084] 焼成時間は通常2～8時間であればよく、温度上昇をプログラムの制御することが好ましい。例えば、室温から300℃まで1時間をかけて上昇させ、その後、30分かけて500℃まで上昇させた後、その温度で3時間保持させること等、段階的な焼成であることが好ましい。

[0085] また、加熱焼成過程を空気雰囲気下で行なうことが好ましいが、不活性ガス、例えば、窒素雰囲気下で行なうこともできる。

[0086] 焼成後の酸化タングステン（a 3）の含有率は、基本的に吸着された酸化タングステン（a 3）粒子の量によって決まるものであり、10～80質量％の範囲に調製することができる。

[0087] 本発明における酸化タングステン（a 3）が固定されたシリカナノ構造体（a 2）からなる粉体（A 2）において、酸化タングステン（a 3）の粒子とシリカナノ構造体（a 2）とがどのような接合界面を形成しているかは不

明であるが、焼成処理を行わないと触媒活性の向上が見られない点から、酸化タングステン（a 3）とシリカナノ構造体（a 2）の接合界面において高い励起電子のプール効果、光閉じ込め効果、有機物質の濃縮効果が発現していると推察される。

[0088] 〔光触媒機能〕

前述の方法で得られた粉体（A 1）又は粉体（A 2）は、単独で有機物質の分解反応において有効であり、使用する光源は、太陽光・蛍光灯等、何れのものであっても良い。特に酸化タングステンを複合化してなる粉体（A 2）は、近紫外線光をも含まない（可視光のみを含む）光であるLED照明光下であっても、応答性を有し、その活性が高い点において、従来の光触媒よりもその応用範囲が広い。

[0089] 本発明において粉体（A 1）又は粉体（A 2）の活性を測る手法としては、一定濃度の揮発性有機化合物（VOC）ガスを封入したガラス製反応容器中に当該粉体を静置し、反応器に可視光／LED光を照射することで、揮発性有機化合物ガスが酸化分解することによって発生した、二酸化炭素濃度の光照射時間に伴う変化から見積もることができる。

[0090] 前述の手法で光触媒の活性を測る場合には、用いる揮発性有機化合物の濃度は50～500ppmであればよく、触媒作用を有する粉体の使用量は反応器の体積に対して5～100mg／500mL範囲であれば好適である。

[0091] 前記揮発性有機化合物としては、特に限定することではなく、低分子有機物全般を用いることができる。更に低分子化合物以外の有機化合物、例えば、有機色素、ポリマーなど光触媒の表面に付着可能であれば、光照射によって分解反応を行うことができ、例えば有機色素の発色度合いを測定することによっても光触媒の活性を測ることができる。

[0092] 光照射時間は、用いる有機物質の濃度またはその構造により異なるが、1時間～1日の範囲であることが望ましい。

[0093] 特に酸化タングステンを複合化してなる粉体（A 2）は、LED光源単独の照射下、その光量が非常に低い状態（例えば、室内照明光量が500lx

前後)であっても、十分光触媒として機能することができる。また、本発明の粉体(A1)、(A2)は、紫外線が含まれる単独光源、例えば、キセノンランプ、水銀ランプ、ハロゲンランプ、蛍光灯など、種々の光源下でも光触媒として機能することができる。当然であるが、本発明の光触媒は、直射光ではなく、太陽光、または各種光源照明に反射・散乱された状態の室内光であっても、光触媒として機能するものである。

[0094] [ポリシロキサン骨格を有する樹脂(B)]

本発明における塗料用組成物で、バインダーとして用いる樹脂は、ポリシロキサン骨格を有する樹脂(B)であればよく、(メタ)アクリレート系モノマーからなる重合体の一部のモノマー残基の側鎖に、ポリシロキサン骨格を有するポリマーが結合されてなる樹脂であることが好ましい。このような構造を有する樹脂(B)としては、DIC株式会社製のセラネート系列の製品が挙げられる。または、特開平10-36514号公報、特開2006-328354号公報及び国際公開WO2010/067742に開示された方法に従い、合成することもできる。

[0095] 例えば、トリアルコキシアルキル(フェニル)シランの加水分解性ケイ素化合物、又は前記トリアルコキシアルキル(フェニル)シランの加水分解性ケイ素化合物と、ジアルコキシジアルキルシラン類、テトラアルコキシシラン類である加水分解性ケイ素化合物とを含む混合物を加水分解縮合し、次いで得られる、ケイ素原子に結合した水酸基および／または加水分解性基を有するポリシロキサンと、加水分解性シリル基および酸基を併有する(メタ)アクリレート系共重合体とを縮合反応させたのち、塩基性化合物で部分中和ないし完全に中和して得られる樹脂を水に分散または溶解して得られる、水性樹脂の分散液または溶液を用いることができる。

[0096] または、前記のポリシロキサンと、加水分解性シリル基および酸基と、これ以外の官能基とを併有する(メタ)アクリレート系共重合体とを縮合反応させたのち、塩基性化合物で部分中和ないし完全に中和して得られる樹脂を水に分散または溶解して得られる、水性樹脂の分散液または溶液を用いるこ

とができる。

[0097] より、単純に言えば、上記水性の樹脂（B）の合成法には、とりわけ、（メタ）アクリレート系共重合体中の一部のモノマー残基の側鎖にトリアルコキシシランの官能基が含まれること、そして、その共重合体の側鎖のトリアルコキシシラン官能基とアルコキシシラン類とを混合し、加水分解的縮合反応させることで、（メタ）アクリレート系共重合体の側鎖にポリシロキサンを結合することを特徴とする。

[0098] その具体的例として、下記の反応を取り上げることができる。

反応容器にイソプロパノール470gを仕込み窒素ガスの通気下で80℃まで昇温した。次に同温度でスチレン100g、メチルメタアクリレート300g、*n*-ブチルメタクリレート334g、*n*-ブチルアクリレート186g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン30g、アクリル酸50gおよび*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート50gをイソプロパノール450gと混合し、先に反応容器に準備したイソプロパノール470gに4時間かけて滴下する。滴下終了後も同温度で16時間攪拌することにより、不揮発分53.5%でかつ数平均分子量が10000以上になるカルボキシル基およびトリメトキシシリル基を併有する共重合体を得る。

[0099] 上記共重合体1480gとフェニルトリメトキシシラン354gおよびイソプロパノール365gの混合物を80℃にまで昇温する。次に同温度でイソプロピルアシッドホスフェート2.9gとイオン交換水96gとの混合物を5分間かけて滴下し、同温度で4時間攪拌することでポリシロキサン構造を含む樹脂が生成する。次に、同温度でトリエチルアミン54gとイオン交換水1,050gを30分かけて滴下する。その後、減圧蒸留で溶剤であるイソプロパノールを除き、不揮発分が42.3%になる水性の樹脂（B）が得られる。このようにして得られる水性の樹脂（B）は、塗布後、室温乾燥だけでも硬化することができる。また、アルコキシシランシラン化合物と混合してから、塗布し乾燥することで硬化させることもできる。

- [0100] このように室温乾燥硬化で得られる塗膜は、強い耐候性を示す。例えば、サンシャイン・ウエザオメーターによる2,000時間に及ぶ曝露後でも、塗膜は劣化せず、クラックも発生せず、表面光沢性を90%以上維持できる。このことから、上記水性の樹脂(B)は光触媒のバインダー樹脂として好適に用いることができる。
- [0101] また、本発明で用いるポリシロキサン骨格を有する樹脂(B)としては、活性エネルギー線硬化性の樹脂であっても良い。このときのポリシロキサン骨格の含有率としては、樹脂(B)の質量を基準として10~95質量%の範囲が優れた耐久性を有する硬化塗膜を形成することが可能な紫外線硬化性樹脂を得ることができることから好ましく、30~95質量%がより好ましく、30~75質量%が更に好ましい。
- [0102] この様な樹脂(B)は、種々の方法で製造できるが、なかでも下記(1)~(3)に示す方法で製造することが好ましい。
- [0103] (1) シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有する重合体セグメントを予め調製しておき、この重合体セグメントと、シラノール基および／または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物とを混合し、加水分解縮合反応を行う方法。
- [0104] (2) シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有する重合体セグメントを予め調製する。また、シラノール基および／または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物を加水分解縮合反応してポリシロキサンも予め調製しておく。そして、重合体セグメントとポリシロキサンとを混合し、加水分解縮合反応を行う方法。
- [0105] (3) 前記重合体セグメントと、シラノール基および／または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物と、ポリシロキサンとを混合し、加水分解縮合反応を行う方法。
- [0106] 前記(1)~(3)で示す樹脂(B)の製造工程における加水分解縮合反応は、種々の方法で反応を進行させることができるが、前記製造工程で水と触媒とを供給することで反応を進行させる方法が簡便で好ましい。

[0107] なお、前記加水分解縮合反応とは、前記加水分解性基の一部が水などの影響で加水分解され水酸基を形成し、次いで該水酸基同士、あるいは該水酸基と加水分解性基との間で進行する縮合反応をいう。

[0108] 前記シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有する重合体セグメントとしては、例えば、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するアクリル重合体、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するフルオロオレフィン重合体、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するビニルエステル系重合体、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有する芳香族ビニル重合体やシラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するポリオレフィン重合体等のシラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するビニル重合体や、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するポリウレタン重合体、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するポリエステル重合体、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するポリエーテル重合体等を使用することができる。特に、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するビニル重合体やシラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するポリウレタン重合体を使用することが好ましく、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するアクリル重合体を使用することがより好ましい。

[0109] 前記シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有する重合体セグメントとしてアクリル重合体を用いる場合、該アクリル樹脂は、例えば、シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するビニル系単量体と必要に応じて他のビニル系単量体とを重合することにより得ることができる。

[0110] 前記シラノール基および／または加水分解性シリル基を含有するビニル系単量体としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリ（２－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、２－

トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等が挙げられる。中でも、加水分解反応を容易に進行でき、また反応後の副生成物を容易に除去することができることからビニルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

[0111] 必要に応じて用いる他のビニル系単量体としては、例えば、アクリル系単量体等が挙げられる。具体的には、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等の炭素原子数が1～22のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート類；ベンジル（メタ）アクリレート、2-フェニルエチル（メタ）アクリレート等のアラルキル（メタ）アクリレート類；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート類；2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、4-メトキシブチル（メタ）アクリレート等の ω -アルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；スチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル等のクロトン酸のアルキルエステル類；ジメチルマレート、ジ-*n*-ブチルマレート、ジメチルフマレート、ジメチルイタコネート等の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類；エチレン、プロピレン等の α -オレフィン類；フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン等のフルオロオレフィン類；エチルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；シクロペン

チルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類；N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド、N－（メタ）アクリロイルモルホリン、N－（メタ）アクリロイルピロリジン、N－ビニルピロリドン等の3級アミド基含有単量体類等が挙げられる。

[0112] 前記重合体セグメントとしてビニル重合体を用いる場合、該ビニル系重合体は、例えば、塊状ラジカル重合法、溶液ラジカル重合法、非水分散ラジカル重合法等の種々の重合法によって重合させることにより製造することができる。樹脂（B）を有機溶剤に溶解させて紫外線硬化性樹脂組成物とする場合は、有機溶剤中で前記ビニル単量体をラジカル重合させてビニル重合体とすることが好ましい。

[0113] 前記有機溶剤としては、例えばn－ヘキサン、n－ヘプタン、n－オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂肪族系又は脂環族系の炭化水素類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；メタノール、エタノール、n－ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類；酢酸エチル、酢酸n－ブチル、酢酸n－アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルn－アミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のポリアルキレングリコールジアルキルエーテル類；1，2－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；N－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド又はエチレンカーボネートを単独で使用又は2種以上を併用して使用することができる。

[0114] また、ラジカル重合法で前記ビニル単量体を重合させる際には、必要に応じて重合開始剤を使用することができる。かかる重合開始剤としては、例えば2，2’－アゾビス（イソブチロニトリル）、2，2’－アゾビス（2，4－ジメチルバレロニトリル）、2，2’－アゾビス（2－メチルブチロニ

トリル)等のアゾ化合物類; *tert*-ブチルパーオキシピバレート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート等の過酸化物類等を使用することができる。

[0115] 前記重合体セグメントとしては、数平均分子量で500~200,000の重合体セグメントが好ましく、数平均分子量で700~100,000の重合体セグメントがより好ましく、数平均分子量で1,000~50,000の重合体セグメントが特に好ましい。かかる範囲内の数平均分子量を有する重合体セグメントを使用することによって、樹脂(B)を製造する際の増粘やゲル化を防止でき、且つ耐久性に優れた塗膜が得られる紫外線硬化性樹脂組成物を得ることができる。

[0116] 本発明で使用する樹脂(B)を構成する重合体セグメントとして重合性二重結合基を有する重合体セグメントを用いることにより、より耐久性のある硬化塗膜を形成させることができる。重合性二重結合を有する重合体セグメントは、例えば、カルボキシル基を有する重合体セグメントを用い、ここに重合性二重結合とエポキシ基とを併有する化合物、例えばグリシジルメタアクリレートを添加・反応させる方法により得ることができる。

[0117] 前記方法(1)で用いるシラノール基および/または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物を含有するシラン化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリ(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、2-トリメトキシシリルエチルビニルエーテル、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等が挙げられる。

- [0118] 前記シラノール基および／または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物としては、加水分解縮合反応が容易に進行し、また反応後の副生成物を容易に除去することが可能なことから、ビニルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを使用することが好ましい。
- [0119] 前記方法（1）で用いるシラン化合物には必要に応じて、前記シラノール基および／または加水分解性シリル基、並びに重合性二重結合を併有するシラン化合物以外の他のシラン化合物を併用しても良い。
- [0120] 前記他のシラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリーn-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、i s o-ブチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等の各種のオルガノトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジーn-ブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルシクロヘキシルジメトキシシランもしくはメチルフェニルジメトキシシラン等の、各種のジオルガノジアルコキシシラン類；メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシランもしくはジフェニルジクロロシラン等のクロロシラン類が挙げられる。
- [0121] 前記他のシラン化合物としては、加水分解反応が容易に進行し、また反応後の副生成物を容易に除去することが可能なオルガノトリアルコキシシランやジオルガノジアルコキシシランが好ましい。
- [0122] また、前記他のシラン化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランもしくはテトラn-プロポキシシランなどの4官能アルコキシシラン化合物や該4官能アルコキシシラン化合物の部分加水分解縮合物を併用することもできる。前記4官能アルコキシシラン化合物又はその部分加水分解縮合物を併用する場合には、前記ポリシロキサンセグメントを構成する全

珪素原子に対して、該4官能アルコキシシラン化合物の有する珪素原子が、20モル%を超えない範囲となるように併用することが好ましい。

[0123] この様な樹脂(B)には、ポリシロキサン骨格に由来のシラノール(Si-OH)基が多く存在する。この官能基は、シリカ粉末と混合される際、シリカ表面のシラノール基と脱水縮合することができる。この性質は、本発明での光触媒塗膜設計における重要な構造的要素である。

[0124] [粉体(A1)及び／又は粉体(A2)と樹脂(B)とを含有する1液型塗料組成物]

本発明の1液型塗料組成物は、前述のシリカナノ構造体(a2)に酸化チタン(a1)のナノ粒子が固定された複合体からなる粉体(A1)、及び／又は前述のシリカナノ構造体(a2)に酸化タングステン(a3)のナノ粒子が固定された複合体からなる粉体(A2)と、ポリシロキサン骨格を有する樹脂(B)とを、媒体中で混合することで容易に調製できる。

[0125] 塗料組成物を調製する際、まずは媒体中に粉体(A1)及び／又は(A2)を混合し、その混合物をホモミキサー等の高剪断力の分散装置で攪拌し、光触媒粉体の分散液を調製することが好ましい。次に、これで得た分散液と樹脂(B)の分散液又は溶液と混合し、室温(20~30℃)で1~3時間攪拌することで、均一分散した塗料組成物が得られる。

[0126] 上記塗料組成物の調製の際、樹脂(B)の合成時やその分散液又は溶液を調整する際に用いた溶剤等を混合することもできる。

[0127] 塗料組成物中の粉体(A1)及び／又は粉体(A2)と、樹脂(B)との合計である固形分含有率(不揮発分)としては、10~80wt%の範囲であれば好適に用いることができるが、使用条件、目的に合わせ、適宜調製することが望ましい。

[0128] また、塗料組成物の不揮発分中の粉体(A1)及び／又は粉体(A2)と樹脂(B)との組成割合としては、粉体(A1)と粉体(A2)との合計と、前記樹脂(B)との使用割合が、 $[(A1) + (A2)] / (B)$ で表される質量比で10/90~80/20の範囲であることが好ましいが、光触媒

活性サイトの塗膜表面での密度を向上させるためには、その質量比を 35 / 65 ~ 65 / 35 の範囲に調整することがより好ましい。

[0129] 本発明の塗料組成物には、顔料、染料等混合し、着色塗料にすることもできる。顔料または染料の使用量は色の濃淡に合わせて調製できるが、樹脂（B）の 50 質量%以下であることが望ましい。

[0130] 前記で得られる 1 液型塗料組成物は一日以上長く静置させると、組成物中の光触媒である粉体が沈む傾向があるが、その液を軽く攪拌または振ることで、再び数時間安定分散状態を維持出来る。また、当該組成物は、半年以上室温保存した際、光触媒である粉体が沈むことはあっても、組成物全体がゲル化することは一切なく、長期保存後でも、好適に用いることができる。

[0131] [光触媒塗膜の作製]

上記で得られた、1 液型塗料組成物を任意形状の任意基材に塗布し、それを季節環境温度下で乾燥させ、光照射することで、極めて高い光触媒能力と耐候性とを有する光触媒塗膜を得ることができる。

[0132] 上記の塗料組成物の基材への塗布法は特に限定することなく、用途に合わせて適宜塗布することができる。適用方法としては、バーコート、スピスコート、ブラシ、スプレー、スクリーン印刷、グラビア印刷などの方法を取り上げることができる。

[0133] 上記の塗料組成物を用いた塗布によって形成される光触媒塗膜の膜厚は 1 μm ~ 30 μm の範囲であれば好適である。

[0134] 上記の塗料組成物を用いた塗布による塗膜硬化は季節環境温度（5 ~ 35 $^{\circ}\text{C}$ ） ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で硬化することができる。ここでいう季節環境温度での硬化とは、実は乾燥させることだけであり、その乾燥時間は 5 ~ 24 時間であれば好適である。加熱硬化の場合は、温度が高い程硬化時間は短く、数分から数時間範囲であることが好ましい。

[0135] 本発明の塗料組成物中には、種々のシラン化合物を混合して用いることもできる。シラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、

n-プロピルトリメトキシラン、n-プロピルトリエトキシラン、iso-プロピルトリメトキシシラン、iso-プロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-グリシトキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシトキシプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、p-クロロメチルフェニルトリメトキシシラン、p-クロロメチルフェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシアンなどが挙げられる。

[0136] また、上記の塗料組成物に光重合開始剤を加え、UV照射によって硬化させることも可能である。とくに樹脂(B)中に重合性二重結合を有するものを用いる場合には、活性エネルギー線硬化を行なうことが好ましい。その際、塗膜の硬化過程を空気雰囲気下、または不活性ガス、例えば、窒素雰囲気下で行なうこともできる。

[0137] 前記組成物を基材に塗布し硬化させた直後の塗膜表面には、凹凸構造を有するものの、頭出しの光触媒活性サイト(酸化チタンや酸化タングステンのナノ粒子が存在しているサイト)部分も、バインダー樹脂である樹脂(B)が付着しているため、このままでは光触媒塗膜として機能しない。光触媒塗膜として機能させるためには、硬化後の塗膜に光を当て、光触媒活性サイトに付着された樹脂を光照射により分解させる必要がある。光照射の方法としては、特別な光源に限定することなく、塗布後の塗膜を室外、室内の自然光環境に放置することで十分である。特に室外の太陽光下での暴露状態であれば、塗膜の光触媒機能は1時間以上の照射で効果的に発現できる。室内自然

光の場合は、数時間または一日以後であれば、塗膜の光触媒機能が効果的に発現される。

[0138] 塗膜の光触媒を発現させる際、作業上、特定光源が必要な場合、ブラックライト、蛍光灯、高圧水銀灯、キセノンランプなども好適に用いることができる。これら光源による光照射時間は、光源ランプの強度に依存するが、強度が強い、高圧水銀灯、キセノンランプなどの場合、1時間以上の照射で十分であり、強度が低いブラックライト、蛍光灯の場合、5～24時間範囲での照射が好適である。

[0139] [光触媒塗膜]

上記の各工程を経由して得られる光触媒塗膜は、基本構造には、表面に光触媒活性サイトが頭出し、その頭出しを支えるシリカナノ構造体は塗膜の連続層に植え込まれている。これはまるで、タコの頭（光触媒活性サイト）だけが外表面に出され、足は塗膜の連続層に伸び広がったような構造である。タコの足に等しいシリカナノ構造体（a2）のSi-OH官能基はバインダー樹脂である樹脂（B）中のSi-OH官能基と脱水縮合し、Si-O-Si結合を形成しているので、タコ足相当のシリカナノ構造体（a2）はバインダー層と一体となり、塗膜を形成する。従って、本発明での光触媒塗膜は、すべての構成成分（光触媒と樹脂）が化学結合していることを特徴とする。

[0140] 本発明の光触媒塗膜の厚みは、2～50 μ mの範囲で調製できる。光触媒塗膜の触媒活性、基材密着性、塗膜耐候性等を向上させるためには、塗膜の厚みを5～20 μ mに調製することが望ましい。

[0141] また、本発明の光触媒塗膜は着色状態にすることもできる。着色は、顔料または染料が塗膜のバインダー樹脂層に埋め込まれた状態になることが望ましい。この状態では、色素成分が頭出しの光触媒活性サイトと接触せず分離されている状態であるので、光触媒（酸化チタンや酸化タングステン）により分解することはない。

[0142] 本発明の光触媒塗膜の表面は凹凸構造で構成されているが、その頭出しの

凸部は親水性無機成分の $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、 WO_3/SiO_2 であり、それが膜表面全面に広がっている。従って、表面は水に濡れやすく、水滴を落としてもそれが膜表面に濡れ広がり、水接触角が 5° 以下を保つことを特徴とする。即ち、超親水性を示す。

- [0143] 本発明の超親水性を示す光触媒塗膜は、揮発性有機化合物（VOC）を効果的に二酸化炭素に分解することができる。揮発性有機化合物は、室外または室内自然光下で分解されるし、また、蛍光灯、LEDの照明用ランプ下でも分解される。特定光源を用いる場合、高圧水銀灯、キセノンランプ、ハロゲンランプ、ブラックライト照射下、揮発性有機化合物（有害ガス）を効果的に分解することができる。

実施例

- [0144] 以下、実施例および参考例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。特に断らない限り、「%」は「質量%」を表す。

- [0145] [酸化チタンおよび水性樹脂]

本実施例において酸化チタン（a1）として、日本アエロジル株式会社製P25を使用した[以下、酸化チタン（a1-1）とする]。水性のポリシロキサン骨格を有する樹脂（B）としてはDIC株式会社製セラネートWSA-1070[以下、樹脂（B-1）とする]を使用した。

- [0146] [走査型電子顕微鏡]

走査型電子顕微鏡はKEYENCE製のVE-9800を使用した。

- [0147] [UV-vis反射スペクトル]

UV-vis反射スペクトルはOceanOptics製のUSB-4000分光器、DH-2000ランプを使用した。

- [0148] [X線回折法（XRD）]

試料を測定試料用ホルダーにのせ、それを株式会社リガク製広角X線回折装置「Rintu-tma」にセットし、 $\text{Cu}/\text{K}\alpha$ 線、 $40\text{ kV}/30\text{ mA}$ 、スキャンスピード $1.0^\circ/\text{分}$ 、走査範囲 $20\sim40^\circ$ の条件で行っ

た。

[0149] [透過型電子顕微鏡による構造観察]

透過型電子顕微鏡はJ E O L製のTEM2200FSを使用し、電圧200 k e Vの条件で行った。

[0150] [B E T法による比表面積測定]

比表面積測定はS H I M A D Z U製のT r i S t a rを使用し、B E T法を用いて行った。また、ポアサイズ分布はポア体積分率対ポアサイズのプロットから見積もった。

[0151] [蛍光X線スペクトルによる酸化チタン／酸化タングステン含有量測定]

蛍光X線測定は株式会社リガク製のZ S Xを用いて、真空条件下で行った。

[0152] [光触媒活性評価]

光触媒活性は気相反応での、アセトアルデヒドの酸化分解反応における二酸化炭素発生量の時間変化から評価した。アセトアルデヒドガスは擬似太陽光、ブラックライト照射下では500 p p m、蛍光灯照射下では200 p p mで行った。粉体状の光触媒では0.2 g使用し、光触媒塗膜は10 c m²の大きさのものを使用し、500 m Lのガラス製反応器に封入した状態で光照射を行った。光量は擬似太陽光（S O L A X S E T-140F）約10,000 l x、ブラックライト（P a n a s o n i c製 F L10BL-B）約1,000 l x、蛍光灯（P a n a s o n i c製 F L-10D）は約6000 l xで行った。LED照明は株式会社東芝製 E-CORE L E L-BR9N-F型を用いて、約20,000 l x照射下で行った。なお、二酸化炭素発生量はI N N O V A社の光音響マルチガスモニタ1312型をテトラヒドロフラン製のチューブで光反応器に連結して調査した。

[0153] 塗膜表面の光触媒防汚機能性に関しては、一般的に光触媒塗膜防汚評価に良く使われるメチレンブルー色素（東京化成製）の脱色反応速度試験より評価した。使用したメチレンブルー試験液の濃度は30 p p mで、一滴を光触媒塗膜上に滴下し自然乾燥後に蛍光灯照射下で評価を行った。蛍光灯の光量

は約6,000 lxで行った。

[0154] 光触媒塗膜の超親水性機能評価に関しては、塗膜形成後にブラックライト照射を12時間行い凸部光触媒活性サイトに付着した樹脂成分を除去した後、約2週間暗所で静置し、その後蛍光灯（光量約6,000 lx）照射時間に伴う水接触角の低下を観察することにより行なった。

[0155] 合成例1〔シリカナノ構造体（a2-1）及び（a2-2）の製造〕

特許文献（特開2005-264421号公報、特開2005-336440号公報、特開2006-063097号公報、特開2007-051056号公報）に開示した方法により、シリカナノ構造体を製造した。

[0156] <線状のポリエチレンイミン（P5K）の合成>

市販のポリエチルオキサゾリン（数平均分子量500,000、平均重合度5,000、Aldrich社製）5gを、5Mの塩酸水溶液20mLに溶解させた。その溶液をオイルバスにて90℃に加熱し、その温度で10時間攪拌した。反応液にアセトン50mLを加え、ポリマーを完全に沈殿させ、それを濾過し、メタノールで3回洗浄し、白色のポリエチレンイミンの粉末を得た。得られた粉末を¹H-NMR（重水）にて同定したところ、ポリエチルオキサゾリンの側鎖エチル基に由来したピーク1.2ppm（CH₃）と2.3ppm（CH₂）が完全に消失していることが確認された。即ち、ポリエチルオキサゾリンが完全に加水分解され、ポリエチレンイミンに変換されたことが示された。

[0157] その粉末を5mLの蒸留水に溶解し、攪拌しながら、その溶液に15%のアンモニア水50mLを滴下した。その混合液を一晩放置した後、沈殿した粉末を濾過し、その粉末を冷水で3回洗浄した。洗浄後の粉末をデシケータ中で室温（25℃）乾燥し、線状のポリエチレンイミン（P5K）を得た。収量は4.5g（結晶水含有）であった。ポリオキサゾリンの加水分解により得られるポリエチレンイミンは、側鎖だけが反応し、主鎖には変化がない。従って、P5Kの重合度は加水分解前の5,000と同様である。

[0158] <シリカナノ構造体の合成>

一定量の P 5 K を蒸留水中に混合し、それを 9 0 °C に加熱し透明溶液を得た後、全体が 3 % の水溶液に調製した。該水溶液を室温 (2 5 °C) まで自然冷却し、真っ白の P 5 K の会合体の分散液を得た。攪拌しながら、その会合体分散液 1 0 0 m L 中に、7 0 m L の T M O S (テトラメトキシシラン) のエタノール溶液 (体積濃度 5 0 %) を加え、室温で 1 時間攪拌続けた。析出した沈殿物をろ過し、それをエタノールで 3 回洗浄した後、4 0 °C で加熱下乾燥することにより、粉体 1 5 g を得た。図 1 に得られた粉体の S E M 写真を示す。粉体はナノファイバーを基本ユニットとし、これが束状になった構造であることを確認した。これをシリカナノ構造体 (a 2 - 1) とする。

[0159] これを得たシリカナノ構造体 (a 2 - 1) の熱重量損失分析 (S I I N a n o T e c h n o l o g y I n c 社製の T G / D T A 6 3 0 0) から、ポリマー含有量が 7 w t % であることを確認した。また、比表面積測定 (M i c r o m e t r i c s 社製 F l o w S o r b I I 2 3 0 0) を行なった結果、 $112\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

[0160] <加熱焼成によるシリカナノ構造体 (a 2 - 2) の製造>

前記で得られたポリマーとシリカとの複合体であるシリカナノ構造体 (a 2 - 1) を 6 0 0 °C で 1 時間焼成することで、ポリマー成分を除去したシリカナノ構造体を得た。図 2 に焼成後のシリカナノ構造体の S E M 写真を示す。得られたシリカナノ構造体は焼成処理においても形状の変化等は見られず、シリカで構成されたナノファイバーの会合体であることを確認した。また、比表面積測定を行った結果、 $315\text{ m}^2/\text{g}$ であった。上記で得られた粉末をシリカナノ構造体 (a 2 - 2) とする。

[0161] 合成例 2 [シリカナノ構造体 (a 2 - 3) 及び (a 2 - 4) の製造]

合成例 1 の <直鎖状ポリエチレンイミンの合成>の前段と同様にしてポリエチルオキサゾリンの加水分解を行い、直鎖状ポリエチレンイミンの塩酸塩を得た。この塩酸塩 5 g を 9 0 m L の蒸留水に溶解し、攪拌しながら、その溶液に 1.4 mol/L のアンモニア水溶液 2 9. 5 m L を混合した。その混合液を 1 2 時間攪拌後、再び 1.4 mol/L のアンモニア水溶液 1 2.

5 mL を 10 時間おき 5 回に分けて滴下し、その後 1 時間攪拌を行うことで、白色の沈殿物を得た。析出した沈殿物を遠心分離にて 3 回洗浄した。洗浄後、得られた粉末を 120 mL の蒸留水中に分散した。その分散液中に、15 mL のメチルシリケート (MS 51) を加え、室温下 (20~25℃) 4 時間攪拌した。反応液を遠心分離にて処理し、析出した固形物をエタノールで洗浄後、室温にて乾燥することにより、ポリエチレンイミンとシリカとからなる複合体を得た。収量：9.7 g。図 3 には、得られた複合体の SEM 写真を示した。ナノシートの構造を持つ集合体であることが確認できる。XRD から直鎖状ポリエチレンイミンの結晶体由来のピークが観測された。これをシリカナノ構造体 (a2-3) とする。

[0162] <加熱焼成によるシリカナノ構造体 (a2-4) の製造>

前記工程で得られたナノシート状のシリカナノ構造体 (a2-3) 0.5 g をアルミナ坩堝に加え、それを電気炉内にて焼成した。炉内温度は、1 時間かけて 800℃ まで上げ、その温度にて 2 時間保持した。これを自然冷却し、ポリマー成分を除去し、粉末を得た。これで得た粉末の比表面積は 319.0 m²/g であった。図 4 には SEM 観察のイメージ写真を示した。ナノシートが重なり、構造は 800℃ 焼成後でも変化しなかった。このナノシートの集合体である粉末をシリカナノ構造体 (a2-4) とする。

[0163] 合成例 3 [シリカナノ構造体 (a2-5) 及び (a2-6) の製造]

<ポリエチレンイミン塩酸塩水溶液の調製、結晶化、複合ナノファイバーの合成>

合成例 1 の<直鎖状ポリエチレンイミンの合成>の前段と同様にしてポリエチルオキサゾリンの加水分解を行い、直鎖状ポリエチレンイミンの塩酸塩を得た。この塩酸塩 5 g を 60 mL の蒸留水に溶解し、攪拌しながら、その溶液に 5 mol/L の水酸化ナトリウム溶液 10 mL を滴下した。この混合液の pH は 9.0 であった。その混合液を 4 時間攪拌後、析出した会合体を遠心分離にて 3 回洗浄した。洗浄後の粉末を 500 mL の蒸留水中に分散した。この時点での分散液の pH 値は 6.5 であった。その分散液中に、5.

5 mL のメチルシリケート (MS 5 1) を加え、室温下 (20 ~ 25 °C) 1 時間攪拌した。反応液を遠心分離にて処理し、析出した固形物を水で洗浄後、室温にて乾燥し、ポリエチレンイミンとシリカとからなる複合体を得た。収量 : 10.8 g。図 5 には、得られた複合体の SEM 写真を示した。ファイバーが円盤状に集合した構造であることが確認できる。XRD から直鎖状ポリエチレンイミンの結晶体由来のピークが観測された。これをシリカナノ構造体 (a 2-5) とする。

[0164] < ナノチューブ状のシリカナノ構造体 (a 2-6) の製造 >

上記で得たシリカナノ構造体 (a 2-5) 0.5 g を 10 mL のメタノール中 1 時間浸漬後、ろ過し、固形分を室温にて乾燥させた。これにより、内部の直鎖状ポリエチレンイミンが溶解し、それを取り囲んでいたシリカの内表面に吸着され、ファイバーの芯が消失したナノチューブ状の複合体であるシリカナノ構造体 (a 2-6) が得られた。得られたシリカナノ構造体 (a 2-6) を表面分析測定に用いた。BET 表面積は $286 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。その等温線及びポア分布を、それぞれ図 6 と図 7 に示した。ポアサイズ分布の結果から、ポアサイズの 3.5 nm のところに、シャープなピークが現れた。このピーク値はちょうどチューブ内径サイズを反映する。ポアサイズは 2 nm から増大し、4 nm 以下でピーク値を経て、低下する。これは、このファイバー状のシリカ中には、規則的中空構造、即ちチューブを形成していることを強く示唆する。また、TEM 観察から、太さが 12 nm 以下の真っすぐ伸びたファイバーが密に重なり、それがシートを形成し、かつ、ファイバーの中心部が透明に映ることが確認された (図 8)。即ち、中心部は空洞で、その内径は 3 ~ 4 nm である。熱分析から、重量損失は 25.3 wt % であった。

[0165] < シリカナノ構造体 (a 2-6) の焼成によるシリカナノ構造体 (a 2-7) の製造 >

前記工程で得られたナノチューブ状の複合体であるシリカナノ構造体 (a 2-6) 0.5 g をアルミナ坩堝に加え、それを電気炉内にて焼成した。炉

内温度は、1時間かけて800℃まで上げ、その温度にて2時間保持した。
これを自然冷却し、ポリマー成分を除去し、粉末を得た。

[0166] これを得た粉末の比表面積は418.5 m²/gであった。この粉末の等温線及びポアサイズ分布は、それぞれ図9と図10に示した。ポアサイズは2 nmから低下するが、3 nmあたりから増大し、ピーク値後再び低下する。これはちょうどチューブ内径サイズを反映する。また、図11にはTEM観察のイメージ写真を示した。ナノファイバーの重なり構造は800℃焼成後も変化しなかった。ポアサイズ分布での中空のサイズ(4.2 nm)とTEM観察での内径(4 nm)はほぼ一致した。このナノチューブ状の粉末をシリカナノ構造体(a2-7)とする。

[0167] [酸化タングステンの粒子の製造]

合成例4<直鎖状ポリエチレンイミンを用いた酸化タングステン(a3-1)の粒子の製造>

前記合成例1で得られた直鎖状ポリエチレンイミンの粉末0.43 gを100 mlの蒸留水に懸濁させ、80℃で1時間攪拌し溶解させた。ポリマーの溶解を確認した後、室温(20~25℃)で30分静置冷却を行い、ナノファイバーを基本構造とするポリエチレンイミンの沈殿物を得た。得られた沈殿物の水分散液中にメタタングステン酸アンモニウム水溶液(日本無機化学工業株式会社製 NV. 50%水溶液)6.0 mlを加え、1時間攪拌した。遠心分離機を用いて蒸留水を除去し、さらに真空乾燥機を用いて12時間120℃で乾燥させた。乾燥した粉末を空気雰囲気下、電気炉を用いて室温から300℃まで30分加熱し、300℃/1時間保持後、さらに30分かけて600℃まで温度を上げ、その温度で30分保持した後、自然冷却した。これを得た粉末の表面を、SEMを用いて調査し、100 nm以下の酸化タングステンの粒子であることを確認した(図12)。結晶構造を、XRDで調べたところ、高い結晶度を持つ酸化タングステンであることが確認できた(図13)。更に、UV-vis反射スペクトルを用いて吸光度スペクトルを測定し、約520 nmまでの可視光領域に大きな吸収を持つことを確

認した（図14）。また、BET法による比表面積測定では $9.0 \text{ m}^{-2}/\text{g}$ であった。これで得られた酸化タングステンの粒子を（a3-1）とする。

[0168] 合成例5＜乾燥法での酸化タングステン粒子の製造＞

メタタングステン酸アンモニウム水溶液10mlを50mlナスフラスコ中でロータリーエバポレータを用いて蒸留水を除去し、得られた析出物を、真空乾燥機を用いて12時間120℃で乾燥させた。乾燥した粉末を空気雰囲気下、電気炉を用いて室温から300℃まで30分加熱し、300℃/1時間保持後、さらに30分かけて600℃まで温度を上げ、その温度で30分保持した後、自然冷却した。この焼成プログラムにより、酸化タングステンの粉末を得た。得られた粉末の表面を、SEM観察したところ、マイクロメートルオーダーのバルク体であることを確認した（図15）。また、BET法による比表面積測定では $3.2 \text{ m}^{-2}/\text{g}$ であった。これで得られた酸化タングステンの粒子を（α-1）とする。

[0169] 合成例6＜ポリシロキサン骨格を有する樹脂（B-2）の合成＞

特許文献（国際公開WO2010/067742）に開示した方法により、ポリシロキサン骨格を有する樹脂を合成した。

[0170] 攪拌機、温度計、滴下ロート、冷却管及び窒素ガス導入口を備えた反応容器に、フェニルトリメトキシシラン（PTMS）191gを仕込んで、120℃まで昇温した。次いで、メチルメタクリレート（MMA）169g、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（MPTMS）11g、tert-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート（TBPEH）18gからなる混合物を、前記反応容器中へ4時間かけて滴下した。その後、同温度で16時間攪拌し、トリメトキシシリル基を有するビニル重合体を調製した。

[0171] 次いで、前記反応容器の温度を80℃に調整し、メチルトリメトキシシラン（MTMS）131g、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（APTMS）226g、ジメチルジメトキシシラン（DMDMS）116gを、前記反応容器中へ添加した。その後、堺化学株式会社製の、iso

ープロピルアシッドホスフェート 6.3 g と脱イオン水 97 g との混合物を、5 分間で滴下し、同温度で 2 時間攪拌することにより、加水分解縮合反応させ、反応生成物を得た。反応生成物を、 $^1\text{H-NMR}$ で分析したところ、前記ビニル重合体が有するトリメトキシシリル基のほぼ 100% が加水分解していた。その後、前記反応生成物を、10~300 mmHg の減圧下で、40~60℃ の条件で 2 時間蒸留することにより、生成したメタノール及び水を除去することで、不揮発分が 99.4% であるポリシロキサンセグメントとビニル重合体セグメントとからなる樹脂 (B-2) を 600 g 得た。

[0172] 実施例 1 <シリカナノ構造体と酸化チタンとの複合型光触媒である粉体 (A1-1) の合成>

上記で得た直鎖状ポリエチレンイミンを内部に含むシリカナノ構造体 (a2-1) 10.5 g と酸化チタン (a1-1) の粉末 0.45 g を蒸留水 30 ml 中に懸濁させ、超音波照射を 1 時間行った後、遠心分離器にて上澄み蒸留水を除去し、固形分を真空乾燥機にて 120℃ 下で 2 時間乾燥した。乾燥した粉末を、空気雰囲気下、電気炉を用いて室温から 300℃ まで 30 分かけて昇温し、300℃ で 1 時間保持後、さらに 30 分かけて 600℃ まで温度を上げ、その温度で 30 分保持した後、自然冷却した。この焼成プログラムにより、酸化チタン (a1-1) とシリカナノ構造体 (a2-1) が複合された粉体 (A1-1) を得た。図 16 に得られた粉体 (A-1) の TEM 写真を示す。酸化チタン (a1-1) のナノ粒子がシリカナノファイバー上に結合接合し、突起部分を形成していることが確認できた。

[0173] 実施例 2 <1 液型塗料組成物の調製：媒体 水>

実施例 1 で得られた粉体 (A1-1) 1.5 g を蒸留水 30 mL 中に懸濁させ、ミキサー型分散機フィルミクス (PRIMIX 製 40-40 型) を用いて 40 m/s の回転速度で 30 秒間分散させた。粉体 (A1-1) と水性のポリシロキサン骨格を有する樹脂 (B-1) の固形分質量比 (A1-1) / (B-1) が表 1 に記載の割合になるよう混合し、超音波照射を 1 時間行い、1 液型塗料組成物を得た。

[0174] [表1]

組成物 No.	T 1 1	T 1 2	T 1 3	T 1 4	T 1 5	T 1 6
A1-1/B-1 (質量比)	10/90	20/80	35/65	50/50	65/35	80/20
不揮発分 (wt%)	3 7	3 3	3 0	2 7	2 4	2 2

[0175] 実施例3 <1液型塗料組成物の調製：媒体 イソプロパノール>

実施例2において、媒体をイソプロパノールとした以外は、実施例2と同様にして、表2に示す1液型塗料組成物を調製した。

[0176] [表2]

組成物 No.	T 2 1	T 2 2	T 2 3	T 2 4	T 2 5	T 2 6
A1-1/B-1 (質量比)	10/90	20/80	35/65	50/50	65/35	80/20
不揮発分 (wt%)	3 7	3 3	3 0	2 7	2 4	2 2

[0177] 比較例1 <酸化チタンと水性樹脂との混合物の調整：媒体 水>

酸化チタン（a 1-1）をそのまま用いる以外は、実施例2と同様にして蒸留水に分散させた後、酸化チタン（a 1-1）と樹脂（B-1）との固形分質量比（a 1-1）／（B-1）が表3に記載の割合になるよう混合し、超音波照射を1時間行い、比較用の水性塗料組成物を得た。

[0178] [表3]

組成物 No.	T 3 1	T 3 2	T 3 3	T 3 4	T 3 5	T 3 6
a 1-1/B-1 (質量比)	10/90	20/80	35/65	50/50	65/35	80/20
不揮発分 (wt%)	3 7	3 3	3 0	2 7	2 4	2 2

[0179] 実施例4 <1液型塗料組成物のガラス基材上への塗布による光触媒塗膜の形成>

実施例2で得られたNo. T14の1液型塗料組成物を、アプリケーション（YOSHIMITU製）を用いて速度10、RDS16バーコータでガラス基材上に塗布した。作製した塗膜を室温（25℃）で1晩静置乾燥後、ブラックライトを5時間照射し、光触媒塗膜を得た。この光触媒塗膜のSEM観察イメージを図17に示した。シリカナノ構造体の形状由来の表面凹凸構造が膜全体に広がっているイメージが確認できる。表面層に現われるシリカナノファイバー表面には白く映る粒粒見える。この粒粒は頭出し状態の酸化チタン（a1-1）のナノ粒子である。

[0180] 比較例2

比較として比較例1で得られた塗料組成物No. T34を用いて同様にし、バーコータで塗膜を作製し、室温で一晩静置乾燥した。この酸化チタンの粒子をそのまま用いた塗膜をSEMにて観察した結果、実施例4と異なり、複雑形状のようなものは一切確認することはできず平滑な塗膜を形成していた（図18）。酸化チタンの粒子はバインダー層に埋没した状態であることが確認できる。また、実施例4で得られた塗膜にはクラックが一切見られなかったが、比較例2の塗膜には明確なクラックが観察された。これらの相違から、実施例4の塗膜においては、粉体（A1-1）中のシリカナノ構造体が樹脂（B）中のポリシロキサンと強力的に結合し、ネットワーク構造を形成して塗膜強度を向上させている事を示唆している。

[0181] <塗膜評価1：耐摩耗性試験1>

実施例4と比較例2で得られた塗膜の耐摩耗性の試験を行った。日本製紙クレシア株式会社の紙製ウエス（キムワイプ）を用いて手作業で10回研磨した結果を図19に示す。実施例4の塗膜は研磨を行っても剥離等の現象は一切見られなかったが、比較例2の塗膜では、明確な剥離現象が確認された。このことは、シリカナノ構造体がバインダー樹脂と強力的に結合し、塗膜の物理強度を向上させていることを強く示唆する。

[0182] <塗膜評価2：耐摩耗性試験2>

実施例4と比較例2で得られた塗膜の耐摩耗性の試験を行った。磨耗材質

として、一般的に家庭等で使用される用途を想定し、スポンジ（ダスキン株式会社製台所用スポンジ抗菌タイプN、素材：エステル系ウレタンフォーム／ポリエステル不織布）の繰り返しこすり試験において性能を評価した。試験機はH E I D O N社製 往復磨耗試験機 T Y P E 3 0 Sを用い、1 0 gの負荷をかけて5, 0 0 0回研磨を行い、研磨前後の光触媒活性の変化を評価した。実施例4で得られた塗膜では、研磨前後の光触媒活性から、5, 0 0 0回研磨を行っても塗膜表面には一切劣化が見られないことが確認できた（図20）。一方、比較例2で得られた塗膜では、10回のキムワイプ研磨で剥離した。このことは本願における塗膜が従来型の光触媒塗膜と比較して極めて頑強で実用的な塗膜であることを強く示唆する。

[0183] <塗膜評価3：ブラックライト照射下における光触媒活性>

実施例4と比較例2で得られた塗膜、及び樹脂（B-1）をそのまま実施例4と同様にしてガラス基材に塗布し乾燥して得られた塗膜の光触媒活性をブラックライト照射下において評価した（図21）。実施例4の塗膜中における酸化チタンの含有率は比較例2の塗膜と比較して少ない酸化チタン量であるにもかかわらず、極めて高いアセトアルデヒド分解速度を示す。実施例4の塗膜中の実の酸化チタン量は比較例2の塗膜中に含まれる酸化チタンの35wt%であることから換算すると、酸化チタンの触媒活性が約6倍向上したことになる。

[0184] <塗膜評価4：擬似太陽光照射下における光触媒活性>

実施例4と比較例2で得られた塗膜、及び水性樹脂（B-1）をそのまま実施例4と同様にしてガラス基材に塗布し乾燥して得られた塗膜の光触媒活性を擬似太陽光照射下において評価した（図22）。実施例4の塗膜はブラックライト照射下同様、擬似太陽光照射下においても高い触媒活性を示した。このことは、本発明の塗膜が実空間における外壁塗布に応用できることを示唆している。

[0185] <塗膜評価5：蛍光灯照射下における光触媒活性>

実施例4と比較例2で得られた塗膜、及び水性樹脂（B-1）をそのまま

実施例 4 と同様にしてガラス基材に塗布し乾燥して得られた塗膜の光触媒活性を一般家庭において広く使用されている白色蛍光照射下において評価した（図 2 3）。上記評価結果と同様、蛍光灯照射下においても実施例 4 の塗膜は極めて高い光触媒活性を発現している。このことは、本発明の塗膜が外壁用途のみでなく、室内空間においても高い実用性を持っていることを強く示唆している。

[0186] <塗膜評価 6：蛍光灯照射下における超親水性能>

実施例 4 で得られた塗膜の超親水性能力を蛍光灯照射下で評価した。室温乾燥後の塗膜にブラックライト照射を 12 時間行い、酸化チタン面を露出させた。この時点で接触角は 5° 以下の超親水性表面となっている。この塗膜を暗所に 2 週間静置させた後、再び接触角を測定したところ約 28° であった。この接触角 28° の状態の塗膜に蛍光灯照射を行った。照射時間の経過に伴い接触角の低下が確認できた（図 2 4）。蛍光灯照射 9 時間で再び完全な超親水塗膜に戻った。この塗膜を再度暗所で 8 時間静置した後に接触角を測定したところ、超親水状態を保持したままであることを確認した。上記の結果は実施例 4 の塗膜が室内空間において極めて高い超親水性機能を発揮することを示しており、このことは、極めて高い実用性能（例えば風呂壁用、便器用等）を持っていることを強く示唆する。

[0187] <塗膜評価 7：蛍光灯照射下におけるメチレンブルー色素を用いた防汚機能評価>

実施例 4 で得られた塗膜の防汚機能を一般的に光触媒防汚機能の評価試薬として使用されるメチレンブルー色素の脱色速度より評価した。まず、室温乾燥後の塗膜にブラックライト照射を 12 時間行い、酸化チタン面を露出させた。次にメチレンブルー水溶液を一滴滴下し、室温乾燥後、蛍光灯照射下で脱色速度の評価を行った。蛍光灯照射時間の経過に伴いメチレンブルー色素の脱色が進んでいく様子が確認できる（図 2 5）。照射 5 時間でメチレンブルー色素の完全脱色が確認できた。これは、本発明の塗膜が蛍光灯照射下において有害ガス分解性能のみでなく、極めて高い光防汚機能を併せ持つて

いることを示しており、このことは、室内空間において高い実用性能を持っていることを強く示唆する。

[0188] 実施例 5 及び比較例 3

組成物中の樹脂固形分の存在比率が高い、組成物 No. T 1 2 を用いる以外は実施例 4 と同様にしてガラス基板上に塗膜を作製した（図 2 6）。樹脂の存在比率が高いことにより、酸化チタン（a 1 - 1）とシリカナノ構造体（a 2 - 1）が複合された粉体（A 1 - 1）が創った空間を樹脂が埋めていることが図 1 7 との比較より確認できる。ただし、塗膜の表面には凹凸があり、最表面には粉体（A 1 - 1）の存在を確認することができる。比較として、比較例 1 で得られた組成物 No. T 3 2 を用いて、同様に塗膜を作製した（図 2 7）。樹脂の存在比率が高いことにより、クラックの発生は抑えられているものの、樹脂中に酸化チタン（a 1 - 1）が埋没しており、触媒が塗膜表面に存在できていないことが確認できた。

[0189] <塗膜評価 8：擬似太陽光照射下における光触媒活性>

実施例 5 と比較例 3 で得られた塗膜、及び水性樹脂（B - 1）をそのまま実施例 3 と同様にしてガラス基材に塗布し乾燥して得られた塗膜の光触媒活性を擬似太陽光照射下において評価した（図 2 8）。樹脂固形分比が増加した場合においても、実の酸化チタン単位量あたりに換算すると 6 倍以上の光触媒活性を示していることが確認できる。これは、酸化チタン（a 1 - 1）をシリカナノ構造体（a 2 - 1）中のシリカナノファイバーと複合化させたことによって、塗膜表面に酸化チタン（a 1 - 1）を露出させることが可能となることを示すものである。

[0190] 実施例 6 <1 液型塗料組成物のガラス基材上への塗布による光触媒塗膜の形成：媒体 イソプロパノール>

実施例 3 で得られた組成物 No. T 2 4 を用いる以外は、実施例 4 と同様にしてガラス基材上に塗膜を作製した。作製した塗膜を室温で約 1 晩静置乾燥後、ブラックライト 5 時間照射し、光触媒塗膜を得た。この光触媒塗膜の SEM 観察イメージを図 2 9 に示した。実施例 4 で得られた塗膜と同様に、

その表面は凹凸であり、最表面に観測されるシリカナノファイバー表面上の頭出し状態の酸化チタン（a 1 - 1）のナノ粒子を確認することができる。

[0191] <塗膜評価 9：擬似太陽光照射下における光触媒活性>

実施例 6 と比較例 2 で得られた塗膜、及び水性樹脂（B - 1）をそのまま実施例 4 と同様にしてガラス基材に塗布し乾燥して得られた塗膜の光触媒活性を擬似太陽光照射下において評価した（図 3 0）。分散溶媒を蒸留水からイソプロパノールに変更した場合においても、酸化チタンの単位量あたりの触媒活性が 6 倍以上であることを確認した。このことは、本発明の塗料組成物は、媒体にアルコール類を用いても、良好な光触媒塗膜が作製可能であることを示唆するものである。

[0192] 実施例 7 <タイル板上に作製した超親水性を有する光触媒塗膜>

実施例 2 で得られた No. T 1 4 の塗料組成物を市販のはけを用いて、一般的に使用される陶磁器製のタイル上に塗布し、室温にて一晩乾燥硬化した。硬化後の塗膜に光を当てる前、水接触角を測ったところ、 108.3° であった（図 3 1 : c 1）。それを屋外の太陽光下 1 時間暴露後、再び水接触角を測ったところ、 5° 以下であった（図 3 1 : c 2）。暴露前は光触媒活性サイトの表面が樹脂に覆われたため、疎水的成分によって表面が形成されていることから水接触角が高くなっていたと考えられる。太陽光下の暴露によって、光触媒活性サイトを覆っていた樹脂成分が分解され、その表面層は光触媒活性サイトの頭出し状態に変化し、凹凸を有する塗膜表面は完全に超親水性膜になった。塗膜をそのまま、屋外に三ヶ月間暴露したところ、塗膜表面損傷またはダメージはなく、水接触角が 5° 以下の超親水性を保ったままであった（図 3 1 : c 3）。

[0193] 実施例 8 <様々な基材上に形成された光触媒塗膜及び光触媒活性>

実施例 2 で得られた No. T 1 4 の塗料組成物を用いてガラス基材以外の様々な基材上に塗膜を作製し、光触媒活性評価を行った。用いた基材は木材（ヒノキ）、塩化ビニル板、ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）、アクリル板、ポリカーボネート板（PC）、ポリスチレン板（PS）、

ステンレス板、アルミ板、内壁用タイル、屋外用タイル、風呂用タイル、天然石、布（綿）である。なお、塩化ビニル板、ポリエチレンテレフタレートフィルム、アクリル板、ポリカーボネート板、ポリスチレン板、ステンレス板、アルミ板に関しては、塗布前に数秒間プラズマ処理（春日電機株式会社製 プラズマシャワー PS-601S）を行い、表面を親水状態に処理した。それぞれの基板にN o. T 1 4の塗料組成物を塗布後、ブラックライト照射を12時間行い、酸化チタン面を露出させた。ブラックライト照射後の各光触媒塗膜は全ての基材で5°以下の超親水性機能を示した（表4～5参照）。擬似太陽光照射下におけるアセトアルデヒドガスの光分解反応においても、ガラス基材上の塗膜と同様、極めて高い光触媒活性を示した（図32）。このことは、本発明の1液型塗料組成物を用いることで、種々の基材上に簡便に光触媒塗膜を形成することが可能であることを示し、現実空間において極めて高い実用性能を持っていることを強く示唆する。

[0194] [表4]

基材名	木材	塩化ビニル板	PET	アクリル板	PC	PS	ステンレス板	アルミ板
塗布後光照射前 接触角(°)	104.3	102.2	104.3	104.8	101.9	101.2	102.2	106.1
塗布後光照射後 接触角(°)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[0195] [表5]

基材名	内壁用タイル	屋外用タイル	風呂用タイル	天然石	布
塗布後光照射前 接触角(°)	101.5	107.3	101.7	103.4	89.3
塗布後光照射後 接触角(°)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

[0196] 実施例9＜3ヶ月室温静置後の組成物を用いた塗膜の製造＞

実施例2で得られた組成物N o. T 1 4を25℃～30℃の室温下で3ヶ月間静置した。3ヶ月静置後の組成物は固形分が沈降していたが、手動で攪拌することにより再分散することが可能であった。再分散した後の組成物を

用いて、実施例4と同様にしてガラス基板上に塗膜を作製した。室温での乾燥を1日行った後、ブラックライト照射を12時間行い接触角が0.0であることを確認し、酸化チタン(a1-1)のナノ粒子を露出させることが可能であることを確認した。

[0197] <塗膜評価10：擬似太陽光照射下における光触媒活性>

実施例4と実施例9で得られた塗膜の光触媒活性を擬似太陽光照射下において評価した(図33)。調整後の1液型塗料組成物を室温で3ヶ月静置した後でも、得られる塗膜の光触媒活性が良好であり、調整後すぐ塗布したものと比較しても遜色のない光触媒塗膜であることを確認した。

[0198] 実施例10<酸化タングステン(a3-1)のシリカナノ構造体(a2-2)への固定>

合成例1で得られたシリカナノ構造体(a2-2)と合成例4で得られた酸化タングステン(a3-1)とをそれらの使用割合が表6に記載の値になるように用い、この混合物の合計1.5gを蒸留水30mlに懸濁させ、1時間超音波照射を行った後、1晩静置した。遠心分離機を用いて蒸留水を除去し、真空乾燥機を用いて更に乾燥した。得られた粉末を空気雰囲気下、電気炉を用いて室温から300℃まで30分加熱し、300℃/1時間保持後、さらに30分かけて400℃まで温度を上げ、その温度で30分保持した後、自然冷却した。この焼成プログラムにより、酸化タングステン(a3-1)の粒子をシリカナノ構造体(a2-2)上に焼き付けて固定をしたことになる。得られた粉末における酸化タングステンの含有率を表6に示す。

[0199] [表6]

試料No.	T41	T42	T43	T44	T45	T46
(a3-1)/(a2-2) 質量比	1/9	2/8	3.5/6.5	5/5	6.5/3.5	8/2
酸化タングステン含有率(%)	9.7	21.2	32.4	50.6	67.2	84.3

[0200] TEMを用いて試料No. T43の表面観察を行った結果、酸化タングステンの粒子がシリカのナノファイバー上に固定されていることが確認できた(図34)。

[0201] 実施例11<酸化タングステン(a3-1)のシリカナノ構造体(a2-

4) への固定>

用いるシリカナノ構造体として、合成例1で得られた構造体(a2-2)の代わりに、合成例2で得られたシリカナノ構造体(a2-4)を用いる以外は実施例10と同様にして、酸化タングステン(a3-1)のシリカナノ構造体への焼付けによる固定を行なった。酸化タングステン(a3-1)とシリカナノ構造体(a2-4)との使用割合、及び得られた固体中における酸化タングステン含有率を表7に示す。

[0202] [表7]

試料N o.	T51	T52	T53	T54	T55	T56
(a3-1)/(a2-4) 質量比	1/9	2/8	3.5/6.5	5/5	6.5/3.5	8/2
酸化タングステン含有率(%)	10.4	23.7	31.9	55.1	64.9	83.3

[0203] TEMを用いて試料N o. T53の表面観察を行った結果、酸化タングステンの粒子がシリカのナノシート上に固定されていることが確認できた(図35)。

[0204] 実施例12<酸化タングステン(a3-1)のシリカナノ構造体(a2-7)への固定>

用いるシリカナノ構造体として、合成例1で得られた構造体(a2-2)の代わりに、合成例3で得られたシリカナノ構造体(a2-7)を用いる以外は実施例10と同様にして、酸化タングステン(a3-1)のシリカナノ構造体への焼付けによる固定を行なった。酸化タングステン(a3-1)とシリカナノ構造体(a2-7)との使用割合、及び得られた固体中における酸化タングステン含有率を表8に示す。

[0205] [表8]

試料N o.	T61	T62	T63	T64	T65	T66
(a3-1)/(a2-7) 質量比	1/9	2/8	3.5/6.5	5/5	6.5/3.5	8/2
酸化タングステン含有率(%)	9.2	19.7	34.7	53.9	64.2	81.5

[0206] TEMを用いて試料N o. T63の表面観察を行った結果、酸化タングステンの粒子がシリカのナノチューブ上に固定されていることが確認できた(図36)。

[0207] 実施例 1 3<酸化タングステン (a 3-1) のシリカナノ構造体 (a 2-1) への吸着と焼成による固定>

合成例 1 で得られた構造体 (a 2-2) の代わりに、合成例 1 で得られたポリマーとシリカとの複合体であるシリカナノ構造体 (a 2-1) を用いる以外は実施例 1 0 と同様にして、酸化タングステン (a 3-1) のシリカナノ構造体への吸着と焼付けによる固定（同時にポリマーの除去）を行った。酸化タングステン (a 3-1) とポリマーとシリカとの複合体であるシリカナノ構造体 (a 2-1) との使用割合、及び得られた固体中における酸化タングステン含有率を表 9 に示す。

[0208] [表9]

試料N o.	T71	T72	T73	T74	T75	T76
(a3-1)/(a2-1) 質量比	1/9	2/8	3.5/6.5	5/5	6.5/3.5	8/2
酸化タングステン含有率(%)	10.2	23.2	36.1	58.3	67.3	84.7

[0209] T E Mを用いて試料N o. T 7 3 の表面観察を行った結果、酸化タングステンの粒子がシリカのナノファイバー上に固定されていることが確認できた（図 3 7）。

[0210] 実施例 1 4<タングステン酸塩を用いる、シリカナノ構造体 (a 2-7) への固定>

合成例 3 で得られたシリカナノ構造体 (a 2-7) 0. 2 g を秤量した。またメタタングステン酸アンモニウム水溶液を蒸留水を用いて 5 % に調整した。調整後の 5 % 水溶液を (a 3' -1) と称する。これらを、質量比で表 1 0 中記載の割合になるよう混合し、更に蒸留水を加えて全体の体積を 1 0 m l に調製した。これを 1 時間攪拌し、得られた懸濁液から蒸留水を除去し、更に真空乾燥器を用いて 1 2 時間 1 2 0 °C で乾燥した。乾燥した粉末を空気雰囲気下、電気炉を用いて室温から 3 0 0 °C まで 3 0 分加熱し、3 0 0 °C / 1 時間保持後、さらに 3 0 分かけて 6 0 0 °C まで温度を上げ、その温度で 3 0 分保持した後、自然冷却した。この焼成プログラムにより、酸化タングステンの粒子がシリカナノ構造体 (a 2-7) 上に焼き付けて固定をしたこ

となる。得られた固体における酸化タングステンの含有率を表10に示す。

[0211] [表10]

試料No.	T81	T82	T83	T84	T85	T86
(a3'-1)/(a2-7) 質量比	0.2/0.5	0.2/1.0	0.2/1.7	0.2/2.7	0.2/4.0	0.2/5.4
酸化タングステン含有率(%)	9.8	20.2	31.7	40.9	63.7	81.1

[0212] TEMを用いて試料No. T83の表面観察を行い、酸化タングステンの粒子がナノサイズでシリカナノチューブ中に固定されていることを確認した(図38)。また、X線回折測定を用いて試料No. T83の結晶構造を調査し、酸化タングステンの結晶構造であることを確認した(図39)。また、拡散反射スペクトルを用いて試料No. T83の吸光度スペクトルを測定し、約520nmまでの可視光領域に酸化タングステン由来の吸収領域を持つことを確認した(図40)。

[0213] 実施例15<直鎖状ポリエチレンジイミンを用いた、酸化タングステンナノ粒子のシリカナノ構造体(a2-7)への固定>

合成例3で得られたシリカナノ構造体(a2-7) 0.7gを蒸留水10mL中に分散させた後、合成例1で得られた直鎖状ポリエチレンジイミン(PEI)の粉末を加え、80℃で1時間攪拌してポリマーを溶解させた。その後、室温で30分静置冷却を行った。ここにシリカナノ構造体(a2-7)と、焼成後の酸化タングステンとの質量比が70/30になるようにメタタングステン酸アンモニウム水溶液0.6mLを加え、室温下で1時間攪拌した。上澄みの蒸留水を遠心分離器で除去した後、真空乾燥器を用いて12時間120℃で乾燥して粉末を得た。尚、PEIの使用量は、メタタングステン酸アンモニウムに対し、エチレンジイミンユニットとのモル比で表11中記載の割合になるように秤量して用いた。

[0214] 得られた粉末を空気雰囲気下、電気炉を用いて室温から300℃まで30分加熱し、300℃/1時間保持後、さらに30分かけて600℃まで温度を上げ、その温度で30分保持した後、自然冷却した。この焼成プログラム

により、直鎖状ポリエチレンイミンが除去されると共に、酸化タングステンの粒子がシリカナノ構造体（a 2-7）上に焼付け固定されたことになる。この結果を表 1 1 に示す。

[0215] [表11]

試料N o.	T91	T92	T93	T94	T95	T96
PEI/メタタングステン酸アンモニウム モル比	0.1/0.1	0.5/0.1	1.0/0.1	2.0/0.1	5.0/0.1	10.0/0.1
酸化タングステン含有率(%)	23.2	25.5	32.1	30.4	31.9	32.2

[0216] TEMを用いて試料N o. T 9 3の表面観察を行い、酸化タングステンの粒子がナノサイズでシリカナノチューブ上に固定されていることを確認した（図4 1）。また、X線回折測定を用いて試料N o. T 9 3の結晶構造を調査し、酸化タングステンの結晶構造であることを確認した（図4 2）。また、拡散反射スペクトルを用いて試料N o. T 9 3の吸光度スペクトルを測定し、約5 2 0 n mまでの可視光領域に酸化タングステン由来の吸収領域を持つことを確認した（図4 3）。

[0217] 実施例 1 6<ポリマーとシリカの複合体であるシリカナノ構造体（a 2-6）を用いた、酸化タングステンナノ粒子の固定>

合成例3で得られたポリマーとシリカの複合体であるナノチューブ状のシリカナノ構造体（a 2-6）0. 2 gを蒸留水1 0 m L中に分散させた後、5%に調整したメタタングステン酸アンモニウム水溶液（a 3'-1）を質量比で表 1 2記載の割合になるよう秤量し、混合後、室温下で1時間攪拌した。得られた懸濁液の上澄みを、遠心分離器を用いて除去し、蒸留水で洗浄する作業を3回繰り返した。得られた沈殿物を、真空乾燥器を用いて1 2時間1 2 0℃で乾燥し、粉末を得た。得られた粉末を空気雰囲気下、電気炉を用いて室温から3 0 0℃まで3 0分加熱し、3 0 0℃／1時間保持後、さらに3 0分かけて6 0 0℃まで温度を上げ、その温度で3 0分保持した後、自然冷却した。この焼成プログラムにより、シリカナノ構造体（a 2-6）中のポリマー成分が消失し、酸化タングステンナノ粒子がシリカナノ構造体（a 2-7）上に焼付け固定されたことになる。この結果を表 1 2に示した。

[0218] [表12]

試料N o.	T101	T102	T103	T104	T105	T106
(X-3)/(A'-1)質量比	0.2/0.5	0.2/1.0	0.2/1.7	0.2/2.7	0.2/4.0	10.0/0.1
酸化タングステン含有率(%)	13.2	21.9	27.6	33.1	35.9	36.6

[0219] TEMを用いて試料N o. T 1 0 3の表面観察を行い、酸化タングステンの粒子がナノサイズでシリカナノチューブ上に固定されていることを確認した（図4 4）。また、X線回折測定を用いて試料N o. T 1 0 3の結晶構造を調査し、酸化タングステンの結晶構造であることを確認した（図4 5）。また、拡散反射スペクトルを用いて試料N o. T 7 3の吸光度スペクトルを測定し、約5 2 0 n mまでの可視光領域に酸化タングステン由来の吸収領域を持つことを確認した（図4 6）。

[0220] 比較例3＜シリカゲルへの酸化タングステン（a 3 - 1）の固定＞
シリカ材料として、市販のシリカゲル（メルク：シリカゲル6 0、以下B' と称する）を使用する以外は実施例1 0と同様の手法で酸化タングステン（a 3 - 1）を焼き付けた。結果を表1 3に示す。

[0221] [表13]

試料N o.	T111	T112	T113	T114	T115	T116
(A-1)/(B') 質量比	1/9	2/8	3.5/6.5	5/5	6.5/3.5	8/2
酸化タングステン含有率(%)	11.3	21.4	32.8	49.9	61.9	84.1

[0222] 比較例4＜銅二価塩担持三酸化タングステン可視光応答型光触媒＞

LED照射下での光触媒活性を評価するために、比較例として銅二価塩担持三酸化タングステン可視光応答型光触媒の調製を行った（特開2 0 0 9 - 2 2 6 2 9 9号のトレース実験）。

[0223] 酸化タングステン粉末（平均粒径2 5 0 n m、株式会社高純度化学研究所）をフィルターに通して粒径1 μ m以上の粒子を除去し、6 5 0 °Cで3時間焼成する前処理を行うことによって、三酸化タングステンを得た。そしてこの三酸化タングステン微粒子を蒸留水中に1 0質量%になるように懸濁させ、次にこれに、0. 1質量%（Cu（II）vs. WO₃）の量でCuCl₂・2 H₂O（和光純薬工業株式会社製）を加え、攪拌しながら9 0 °Cに加熱し

て1時間保持した。次に、得られた懸濁液を吸引濾過によって濾別した後に、残渣を蒸留水によって洗浄し、さらに110℃で加熱乾燥することによって、銅二価塩を担持した三酸化タングステン微粒子を比較用サンプルとして得た。

[0224] 評価1

＜酸化タングステン（a3-1）の光触媒活性評価＞

合成例4で得た直鎖状ポリエチレンイミンを用いて作製した酸化タングステンのナノ粒子（a3-1）と、合成例5で得た酸化タングステンの粒子（ α -1）とを用いて、アセトアルデヒドの酸化分解実験を行い、光触媒としての触媒活性の評価を行なった。結果を図47に示す。酸化タングステンの粒子（ α -1）は酸化タングステンのナノ粒子（a3-1）と比較すると、3分の1程度の触媒活性しか示さない。これは、直鎖状ポリエチレンイミンを用いて酸化タングステンの粒子を製造することで、高い比表面積を持つナノサイズの粒子が形成されているためと推定される。

[0225] 評価2

＜酸化タングステンの粒子を固定したシリカナノ構造体の光触媒活性評価1＞

実施例10の試料No. T43、実施例11の試料No. T53、実施例12の試料No. T63を用いて光触媒活性評価を行なった。比較として、比較例3の試料No. T113及び比較例4で得られた銅二価塩担持三酸化タングステンを用いた。結果を図48に示す。ここでのLEDランプの光量は20000lxに設定した。本発明の全ての試料において、極めて高いアセトアルデヒド光分解活性が確認された。特にシリカナノチューブに焼付け固定を行った試料No. T63の触媒活性が高く、光照射20分後にはアセトアルデヒドの分解反応がほぼ終了する傾向であった。試料No. T63は、特に初期活性に優れており、単位時間光照射10分における二酸化炭素ガス発生量は比較例4の触媒の約40倍であった。No. T63は酸化タングステンの構成量が約35%であり、効率良く触媒が機能していることが確認

できる。比較例 3 で得られた試料 N o. T 1 1 3 においても、比較例 4 の触媒を若干上回る触媒活性を発揮したものの、本発明の光触媒と比較すると低い活性であった。

[0226] 評価 3

＜焼成前後の光触媒活性の比較＞

実施例 1 2 において、試料 N o. T 6 3 の焼成前後の光触媒活性の比較を行なった。結果を図 4 9 に示す。焼成処理によって酸化タングステンの焼付け固定を行なうことによって、触媒活性が向上することを確認した。このことから、酸化タングステンのナノ粒子とシリカナノ構造体の界面が光触媒機能に関与していることが推定できる。

[0227] 評価 4

＜酸化タングステンの粒子を固定したシリカナノ構造体の光触媒活性評価 2＞

実施例 1 3 で得られた試料 N o. T 7 1 の光触媒活性評価を行なった。比較として、比較例 4 の光触媒を用いた。結果を図 5 0 に示す。試料 N o. T 7 1 による単位時間光照射 1 0 分での二酸化炭素ガス発生量は比較用触媒の 2 8 倍であった。

[0228] 評価 5

＜酸化タングステンの粒子を固定したシリカナノ構造体の光触媒活性評価 3＞

実施例 1 4 で得られた試料 N o. T 8 3 の光触媒活性評価を行なった。比較として、比較例 4 の光触媒を用いた。結果を図 5 1 に示す。試料 N o. T 8 3 による単位時間光照射 1 0 分での二酸化炭素ガス発生量は比較用触媒の 3 0 倍であった。

[0229] 評価 6

＜酸化タングステンの粒子を固定したシリカナノ構造体の光触媒活性評価 4＞

実施例 1 5 で得られた試料 N o. T 9 3 の光触媒活性評価を行なった。比

較として、比較例 4 の光触媒を用いた。結果を図 5 2 に示す。試料 N o. T 9 3 による単位時間光照射 1 0 分での二酸化炭素ガス発生量は比較用触媒の 2 8 倍であった。

[0230] 評価 7

＜酸化タングステンの粒子を固定したシリカナノ構造体の光触媒活性評価 5＞

実施例 1 6 で得られた試料 N o. T 1 0 3 の光触媒活性評価を行なった。比較として、比較例 4 の光触媒を用いた。結果を図 5 3 に示す。試料 N o. T 1 0 3 による単位時間光照射 1 0 分での二酸化炭素ガス発生量は比較用触媒の 2 9 倍であった。

[0231] 評価 8

＜酸化タングステンの粒子を固定したシリカナノ構造体の 5 0 0 0 l x 照射下の光触媒活性評価＞

実施例 1 0 で得られた試料 N o. T 4 3 を用い、L E D 照射の光量を 5 0 0 0 l x に弱め、その条件下、アセトアルデヒドの光分解を行なった。比較として、比較例 4 の光触媒を用いた。結果を図 5 4 に示す。本発明での N o. T 4 3 は、照射初期から顕著な触媒活性を示し、光照射 6 0 分時点での二酸化炭素ガス発生量は比較用触媒の 1 2 倍であった。

[0232] 評価 9

＜酸化タングステンの粒子を固定したシリカナノ構造体の 5 5 0 l x 照射下による触媒活性評価＞

評価 8 において、照射する光量を 5 5 0 l x にする以外は、評価 8 と同様にして評価を行なった。結果を図 5 5 に示す。これほど弱い光量の照射であるにもかかわらず、本発明での試料 N o. T 4 3 は、照射時間に連れて、二酸化炭素発生量が顕著に増大し、6 0 分後の照射での二酸化炭素発生量は 1 6 5 p p m にまで上昇した。比較に用いた触媒の場合、低光量照射下では、照射 1 8 0 分後であっても明確な二酸化炭素の発生は確認できなかった。

[0233] 実施例 1 7 < 1 液型塗料組成物の調製：媒体 2 - プロパノール >

実施例 1 で得られた粉体 (A 1 - 1) 0. 3 7 5 g と実施例 1 2 で得られた試料 No. T 6 3 を 1. 1 2 5 g [2 5 / 7 5 (質 量 比)] を 2 - プ ロ パ ノール (和光純薬工業製、有機合成用) 3 0 m L 中に懸濁させ、ミキサー型分散機フィルミクス (P R I M I X 製 4 0 - 4 0 型) を用いて 4 0 m / s の回転速度で 3 0 秒間分散させた。この高速ミキサーを用いて分散処理を行うことにより、粉末 (A 1 - 1) と No. T 6 3 がナノレベルで均一に分散することを可能としている。合成例 6 で得られた樹脂 (B - 2) を、2 - プ ロ パ ノールを用いて樹脂固形分が 5 5 % になるように希釈し使用した。粉体 (A 1 - 1) 及び試料 No. T 6 3 の合計質量 (A) とバインダー樹脂 (B) の固形分質量比 [(A 1) + (A 2)] / (B) が表 1 に記載の割合になるよう混合し、超音波照射を 1 時間行い、1 液型塗料組成物を得た。

[0234] [表14]

組成物 No.	T121	T122	T123	T124	T125	T126
(A1+A2)/B (質量比)	10/90	20/80	35/65	50/50	65/35	80/20
不揮発分 (wt%)	37	33	30	27	24	22

[0235] 実施例 1 8 < 1 液型塗料組成物のガラス基材上への塗布による光触媒塗膜の形成 >

実施例 1 7 で得られた組成物 No. T 1 2 4 の 1 液型塗料組成物を、アプリケーション (Y O S H I M I T U 製) を用いて速度 1 0、R D S 1 6 バークォーターでガラス基材上に塗布した。作製した塗膜を室温 (2 5 ° C) で 1 晩静置乾燥し、光触媒塗膜を得た。この塗膜の S E M 観察イメージを図 5 6 に示した。シリカナノ構造体の形状由来の表面凹凸構造が膜全体に広がっているイメージが確認できる。

[0236] 実施例 1 9 < シリカナノ構造体と酸化チタンとの複合型光触媒である粉体 (A 1 - 1) と樹脂 (B - 2) との混合物の調整 : 媒体 2 - プ ロ パ ノール >

粉体（A 1－1）のみを用いる以外は、実施例 1 7 と同様にして 2－プロパノールに分散させた後、粉体（A 1－1）と、2－プロパノールを用いて樹脂固形分が 5 5 % になるように希釈した樹脂（B－2）との固形分質量比（A 1）／（B）が表 1 5 に記載の割合になるよう混合し、超音波照射を 1 時間行い、塗料組成物を得た。

[0237] [表15]

組成物 No.	T131	T132	T133	T134	T135	T136
A 1/B (質量比)	10/90	20/80	35/65	50/50	65/35	80/20
不揮発分 (wt%)	37	33	30	27	24	22

[0238] 実施例 2 0 <粉体（A 1－1）のみを含有する塗料組成物のガラス基材上への塗布による光触媒塗膜の形成>

実施例 1 9 で得られた No. T 1 3 4 の塗料組成物を用いる以外は、実施例 1 8 と同様にして、バーコータを用いてガラス基材上に塗布した。この光触媒塗膜の S E M 観察イメージを図 5 7 に示した。

[0239] 実施例 2 1 <シリカナノ構造体と酸化タングステンとの複合型光触媒である粉体（A 2）と樹脂（B－2）との混合物の調整：媒体 2－プロパノール>

実施例 1 2 で得られた試料 No. T 6 3 のみを用いる以外は、実施例 1 7 と同様にして 2－プロパノールに分散させた後、試料 No. T 6 3 と樹脂（B－2）との固形分質量比（A 2）／（B）が表 3 に記載の割合になるよう混合し、超音波照射を 1 時間行い、塗料組成物を得た。

[0240] [表16]

組成物 No.	T141	T142	T143	T144	T145	T146
A2/B (質量比)	10/90	20/80	35/65	50/50	65/35	80/20
不揮発分 (wt%)	37	33	30	27	24	22

[0241] 実施例 22 <粉体 (A2) のみを含有する塗料組成物のガラス基材上への塗布による光触媒塗膜の形成>

実施例 21 で得られた No. T144 の塗料組成物を用いる以外は、実施例 18 と同様にして、バーコータを用いてガラス基材上に塗布した。この光触媒塗膜の SEM 観察イメージを図 58 に示した。

[0242] <塗膜評価 11 : 太陽光暴露下における光触媒塗膜 No. T14 の超親水性評価>

実施例 18 で得られた塗膜、実施例 20 で得られた塗膜、実施例 22 で得られた塗膜を太陽光に暴露し、暴露日数の経過による水接触角の変化を評価した (図 59)。全ての塗膜から、暴露日数の経過に伴い、明確な水接触角の低下が確認でき、太陽光暴露 30 日後には全ての塗膜が接触角 5° 以下の超親水性塗膜となっていることを確認した。シリカナノ構造体と酸化タングステンの複合化を行った粉体 (A2) のみを含んでいる塗膜は超親水化が見られたものの、粉体 (A1) を使用したものと比較すると超親水化に長期間の太陽光暴露を必要としている。酸化チタンを含有する複合型の粉体 (A1) のみを用いた塗膜が最も短い太陽光暴露時間で超親水化が起こっている。これは、酸化チタン粒子とシリカナノ構造体を複合化した粉末 (A1) が太陽光暴露により、塗膜中において高い光触媒活性を発揮し、表面凹凸構造を形成しているシリカナノ構造体を被覆しているバインダー樹脂成分を分解したことにより、酸化チタンのナノ粒子が短い太陽光暴露日数で頭を出したためであると推察できる。また、粉体 (A1) と粉体 (A2) の両者を混合している塗膜も粉体 (A1) のみを用いた塗膜には劣るものの、粉体 (A2) のみを用いた塗膜と比較すると短い暴露期間において超親水化が確認できる。これは、ナノレベルで均一に分散している粉末 (A1) が太陽光照射下において極めて高い光触媒活性を発揮することにより、粉末 (A1) 周辺に存在する樹脂成分のみでなく、粉末 (A2) の周辺に存在する樹脂成分をも分解し、粉体 (A2) 中の触媒活性サイトである酸化タングステン粒子面を塗膜表面上に露出させたためであると推察できる。このことは、シリカナノ構

造体と酸化チタンの複合体である粉末（A 1）とシリカナノ構造体と酸化タングステンの複合体である粉末（A 2）とを混合し、塗膜を作製することで、高い可視光応答性を持つ酸化タングステン光触媒活性面を短期間の光照射下において効率的に露出させることが可能であることを示唆している。

[0243] ＜塗膜評価 1 2 : L E D 照明照射下における光触媒活性＞

塗膜評価 1 1 で超親水化が確認できるまで太陽光に暴露した後、L E D 照明照射下において光触媒活性評価を行った（実施例 1 8 で得られた塗膜：2 2 日間、実施例 2 0 で得られた塗膜：1 0 日間、実施例 2 2 で得られた塗膜：3 0 日間、それぞれ、太陽光に暴露した後評価を行った）。L E D 照明照射により、実施例 1 8 で得られた塗膜および実施例 2 2 で得られた塗膜から明確なアセトアルデヒドの分解が確認できる（図 6 0）。一方で、酸化チタンのみを活性サイトとする粉体（A 1）を用いた塗膜（実施例 2 0 で得られた塗膜）は L E D 照明照射下で光触媒活性を示さない。実施例 1 8 で得られた塗膜および実施例 2 2 で得られた塗膜は酸化タングステンを活性サイトとする粉体（A 2）が効率的に働くことにより、同程度の高い L E D 応答能力を発揮している。このことは、粉体（A 1）と粉体（A 2）とを混合し塗膜を作製することで、粉体（A 2）中の触媒活性サイトである酸化タングステン面が明確に塗膜表面上に露出し、L E D 照明照射下において高い活性を持つ光触媒塗膜として機能していることを示唆しており、粉体（A 1）の混合が粉体（A 2）の酸化タングステン活性面の露出を短期間の光照射により可能とすることを意味している。前述の結果から、本発明の光触媒塗膜において、特に酸化タングステンをを用いたものは実空間における室内 L E D 照明照射下においても高い実用性を持っていることを強く示唆する。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化チタン（a 1）がシリカナノ構造体（a 2）に固定されてなる粉体（A 1）、及び／又は酸化タングステン（a 3）がシリカナノ構造体（a 2）に固定されてなる粉体（A 2）と、ポリシロキサン骨格を有する樹脂（B）とを含有することを特徴とする1液型塗料組成物。
- [請求項2] 前記酸化チタン（a 1）又は前記酸化タングステン（a 3）が10～100nmの範囲の粒子径を有するものである請求項1記載の1液型塗料組成物。
- [請求項3] 前記シリカナノ構造体（a 2）が、太さ又は厚みが10～100nmでアスペクト比が2以上のファイバー状又はリボン状のシリカを主成分とする構造体である請求項1又は2記載の1液型塗料組成物。
- [請求項4] 前記粉体（A 1）又は（A 2）が、前記シリカナノ構造体（a 2）の集合体であって、該粉体（A 1）又は（A 2）の粒子径が1μm～20μmの範囲である請求項1～3の何れか1項記載の1液型塗料組成物。
- [請求項5] 前記粉体（A 1）中の酸化チタン（a 1）の含有率が質量基準で10～80質量％である請求項1～4の何れか1項記載の1液型塗料組成物。
- [請求項6] 前記粉体（A 2）中の酸化タングステン（a 2）の含有率が質量基準で10～80質量％である請求項1～4の何れか1項記載の1液型塗料組成物。
- [請求項7] 前記ポリシロキサン骨格を有する樹脂（B）が、（メタ）アクリレート系単量体類の重合体の側鎖にポリシロキサン骨格を有するポリマーが結合されてなるものである請求項1～6の何れか1項記載の1液型塗料組成物。
- [請求項8] 前記粉体（A 1）と前記粉体（A 2）との合計と、前記樹脂（B）との使用割合が、 $[(A 1) + (A 2)] / (B)$ で表される質量比で10/90～80/20の範囲である請求項1～7の何れか1項記載

の 1 液型塗料組成物。

[請求項9]

前記粉体 (A 1) が、

(1-1) 直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを、水性媒体中で会合させる工程、

(1-2) 水性媒体の存在下で、工程 (1-1) で得られたポリマーの会合体にアルコキシシランを加えることにより、前記ポリマーの会合体とシリカとの複合体を得る工程、

(1-3) 工程 (1-2) で得られた複合体、又は該複合体を焼成し、複合体中のポリマーを除去したシリカナノ構造体 (a 2) の分散液と、酸化チタン (a 1) の粉末と、を水性媒体中で混合し、酸化チタン (a 1) の粉末を吸着させる工程、

(1-4) 工程 (1-3) で得られた酸化チタン (a 1) の粉末を吸着した複合体又はシリカナノ構造体 (a 2) を 600~900℃で焼成し、シリカナノ構造体 (a 2) への酸化チタン (a 1) の固定を行なう工程、

を経て製造されたものである請求項 1~5、7、8 の何れか 1 項記載の 1 液型塗料組成物。

[請求項10]

酸化チタン (a 1) の粉末とシリカナノ構造体 (a 2) との使用割合が、(a 1) / (a 2) で表される質量比として 10 / 95~80 / 20 である請求項 9 記載の 1 液型塗料組成物。

[請求項11]

前記粉体 (A 2) が、

(2-1) 直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを水性媒体中で会合させる工程、

(2-2) 水性媒体の存在下で、工程 (2-1) で得られたポリマーの会合体にアルコキシシランを加えることにより、前記ポリマーとシリカとの複合体を得る工程、

(2-3) 工程 (2-2) で得られた複合体の分散液、又は該複合体を焼成し、複合体中のポリマーを除去したシリカナノ構造体 (a 2)

の分散液に、タングステン酸塩（a 3'）を混合し、複合体又はシリカナノ構造体（a 2）中にタングステン酸塩（a 3'）を吸着させる工程、

（2-4）工程（2-3）で得られたタングステン酸塩（a 3'）を有する、複合体又はシリカナノ構造体（a 2）を900℃以下で焼成し、シリカナノ構造体（a 2）への酸化タングステン（a 3）粒子の固定を行なう工程、

を経て製造されたものである請求項1～4、6、7、8の何れか1項記載の1液型塗料組成物。

[請求項12]

前記粉体（A 2）が、

（3-1）直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを水性媒体中で会合させる工程、

（3-2）水性媒体の存在下で、工程（3-1）で得られたポリマーの会合体にアルコキシシランを加えることにより、前記ポリマーとシリカとの複合体を得る工程、

（3-3）工程（3-2）で得られた複合体の分散液、又は該複合体を焼成し、複合体中のポリマーを除去したシリカナノ構造体（a 2）の分散液にポリアミンを混合し、シリカナノ構造体（a 2）の表面層にポリアミンを吸着させる工程、

（3-4）工程（3-3）で得られたポリアミンが吸着している、複合体又はシリカナノ構造体（a 2）の分散液に、タングステン酸塩（a 3'）を混合し、複合体又はシリカナノ構造体（a 2）中にタングステン酸塩（a 3'）を吸着させる工程、

（3-5）工程（3-4）で得られたタングステン酸塩（a 3'）を有する、複合体又はシリカナノ構造体（a 2）を900℃以下で焼成し、シリカナノ構造体（a 2）への酸化タングステン（a 3）粒子の固定を行なう工程、

を経て製造されたものである請求項1～4、6、7、8の何れか1項

記載の 1 液型塗料組成物。

[請求項13]

前記粉体 (A 2) が、

(4-1) 直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを水性媒体中で会合させる工程、

(4-2) 水性媒体の存在下で、工程 (4-1) で得られたポリマーの会合体にアルコキシシランを加えることにより、前記ポリマーとシリカとの複合体を得る工程、

(4-3) 直鎖状ポリエチレンイミン骨格を有するポリマーを水性媒体中で会合させ、更に、タングステン酸塩 (a 3') の水溶液を混合してポリマーとタングステン酸又はタングステン酸塩 (a 3') が会合してなる析出物を得、これを加熱焼成して酸化タングステン (a 3) の粒子を得る工程、

(4-4) 工程 (4-3) で得た酸化タングステン (a 3) の粉末と、工程 (4-2) で得られたポリマーとシリカとの複合体、又は該複合体を焼成し、複合体中のポリマーを除去したシリカナノ構造体 (a 2) と、を水性媒体中で混合し、酸化タングステン (a 3) の粒子をシリカナノ構造体 (a 2) に吸着させる工程、

(4-5) 工程 (4-4) で得た、酸化タングステン (a 3) の粒子が吸着した複合体又はシリカナノ構造体 (a 2) を 900℃以下で焼成し、シリカナノ構造体 (a 2) への酸化タングステン (a 3) 粒子の固定を行なう工程、

を経て製造されたものである請求項 1～4、6、7、8の何れか 1 項記載の 1 液型塗料組成物。

[請求項14]

酸化タングステン (a 3) 又はタングステン酸塩 (a 3') とシリカナノ構造体 (a 2) との使用割合が、(a 3) / (a 2) で表される質量比として 10 / 95～80 / 20である請求項 11～13の何れか 1 項記載の 1 液型塗料組成物。

[請求項15]

酸化チタン (a 1) 又は酸化タングステン (a 3) の粒子がシリカナ

ノ構造体（a 2）に固定されてなる複合体からなる光触媒であって、前記シリカナノ構造体（a 2）が、太さ又は厚みが10～100 nmでアスペクト比が2以上のシリカナノファイバー又はシリカナノリボンを基本ユニットとして1 μm～20 μmの範囲で集合してなるものであり、

かつ、当該複合体中における酸化チタン（a 1）又は酸化タングステン（a 3）の含有率が10～80質量%であることを特徴とする光触媒。

[請求項16] （I）酸化チタン（a 1）がシリカナノ構造体（a 2）に固定されてなる粉体（A 1）、及び／又は酸化タングステン（a 3）がシリカナノ構造体（a 2）に固定されてなる粉体（A 2）と、ポリシロキサン骨格を有する樹脂（B）とを混合し塗料組成物を調製する工程、

（I I）前記工程（I）で得られた塗料組成物を基材に塗布し硬化させる工程、

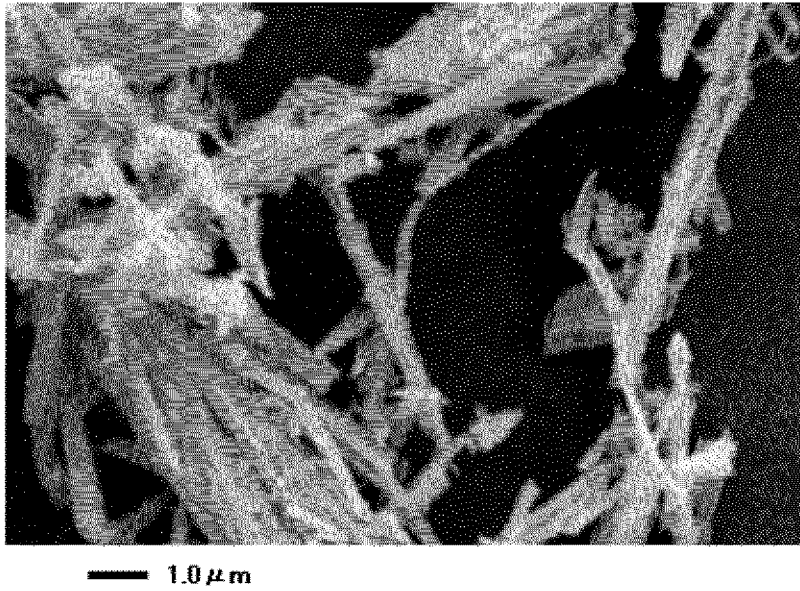
（I I I）前記工程（I I）で得られた塗膜に光照射して塗膜表層の有機成分を光分解する工程、

を有することを特徴とする塗膜の製造方法。

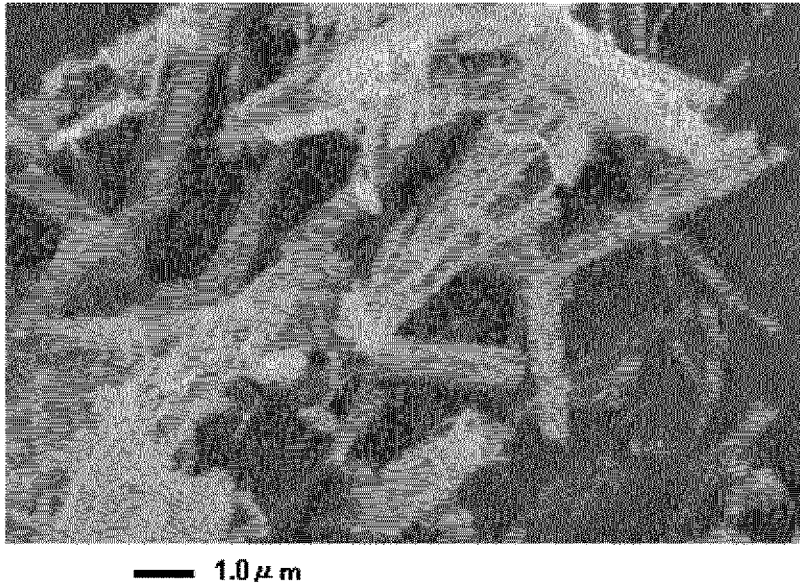
[請求項17] 請求項16記載の製造方法で得られることを特徴とする光触媒塗膜

[請求項18] 請求項16記載の製造方法で得られることを特徴とする超親水性塗膜。

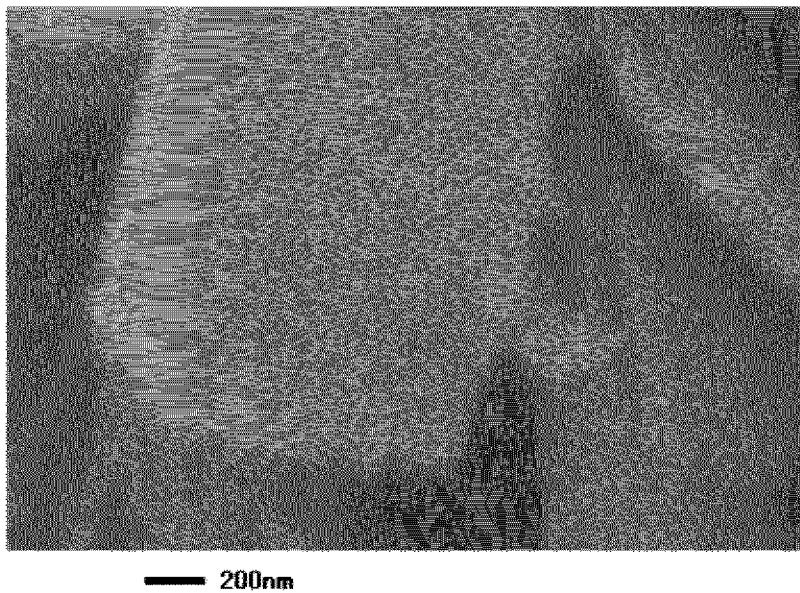
[図1]



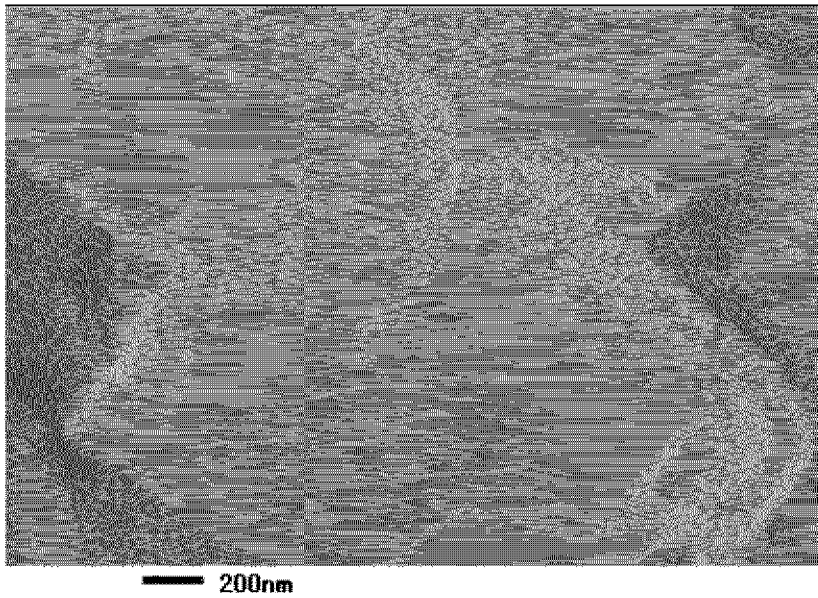
[図2]



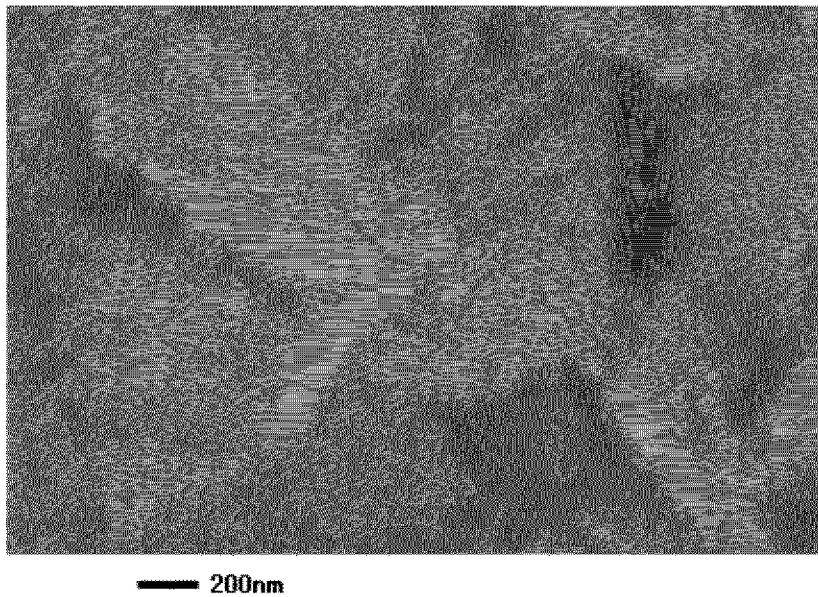
[図3]



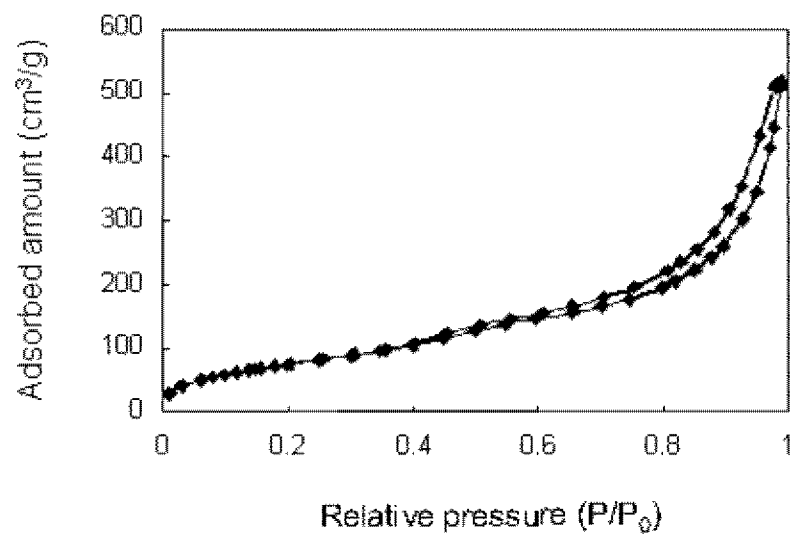
[図4]



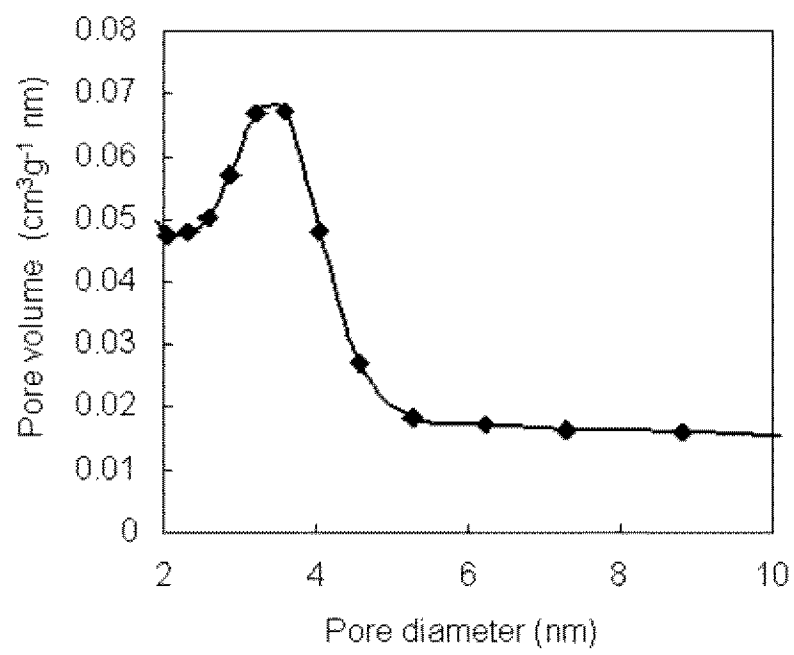
[図5]



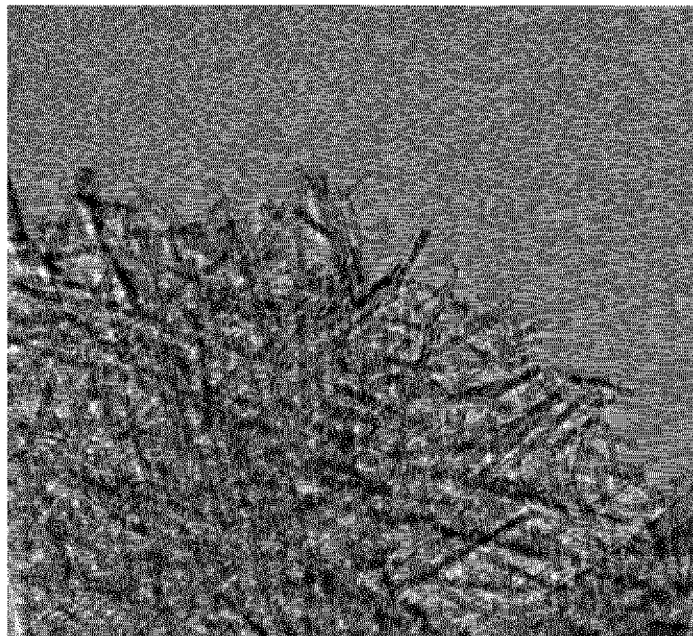
[図6]



[図7]

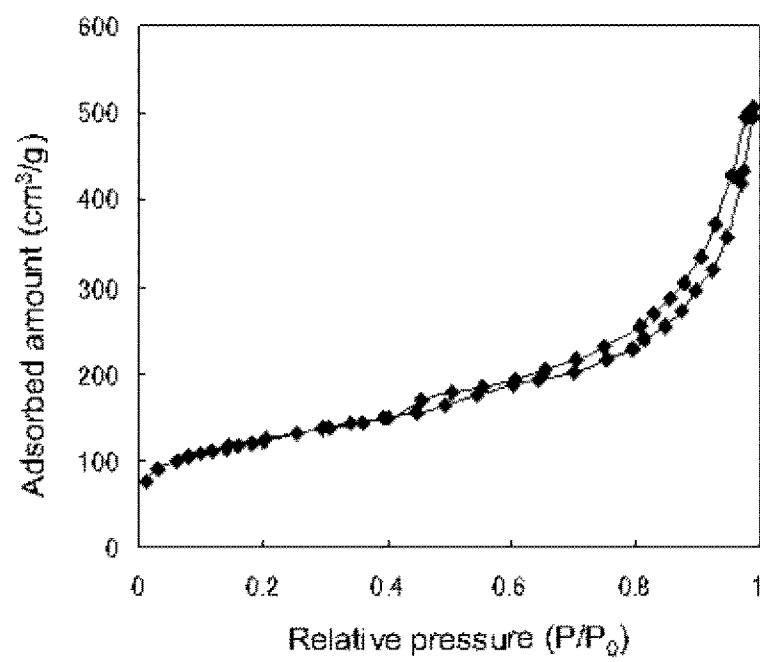


[図8]

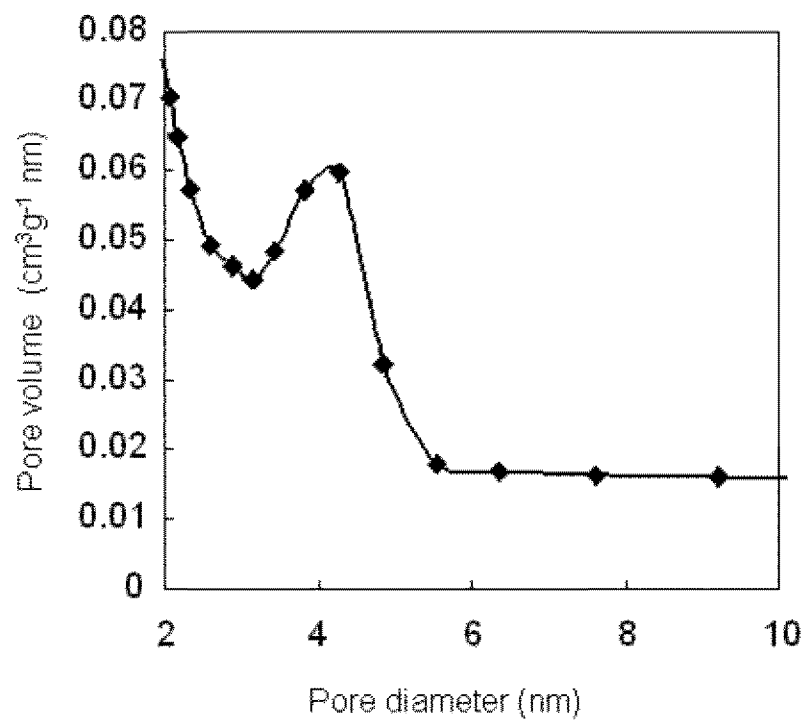


— 100nm

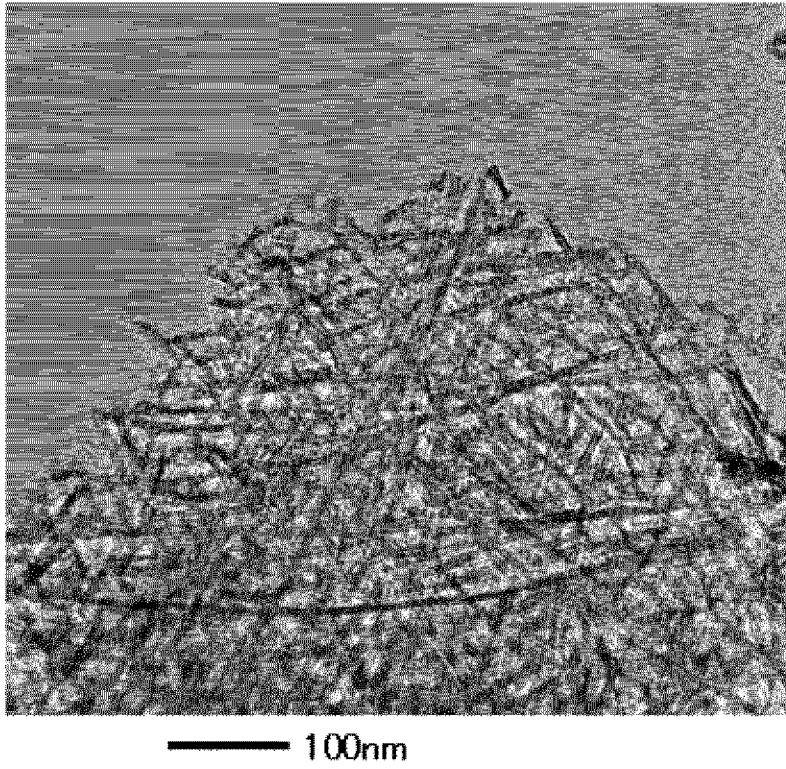
[図9]



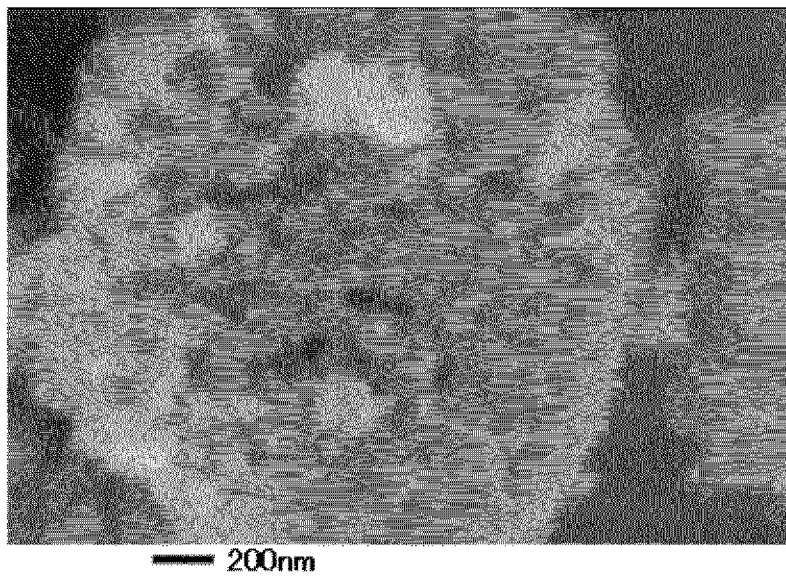
[図10]



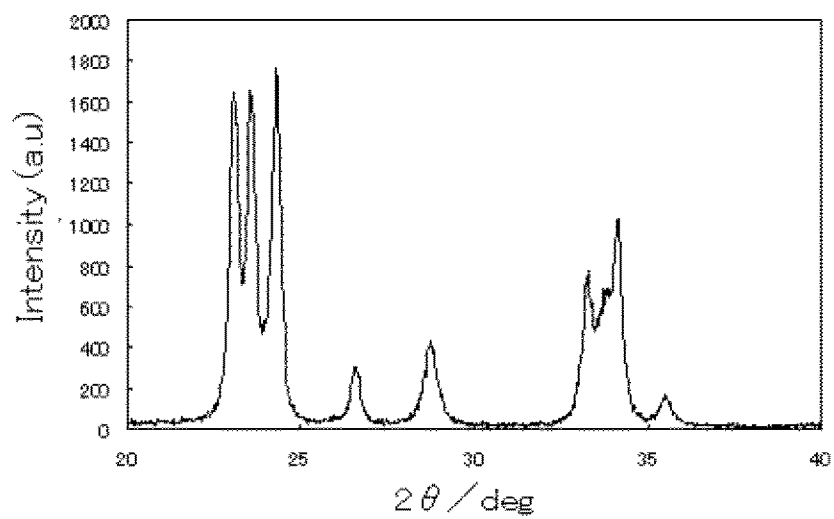
[図11]



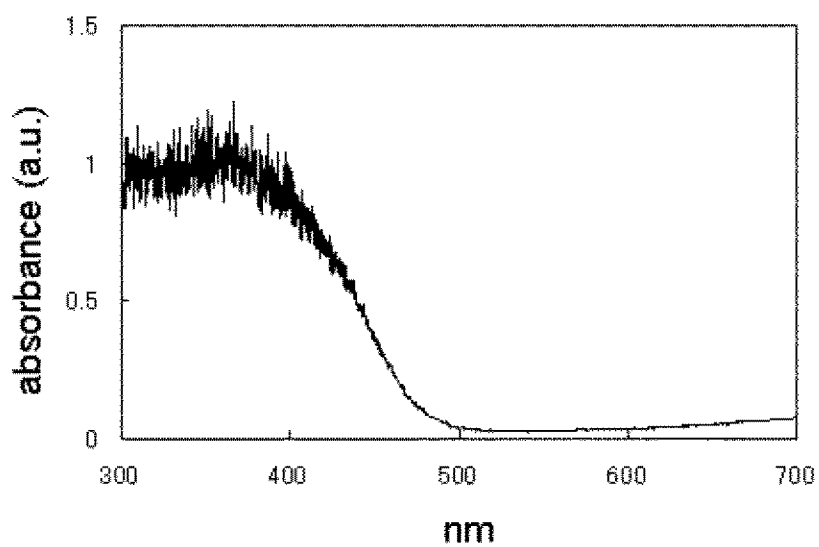
[図12]



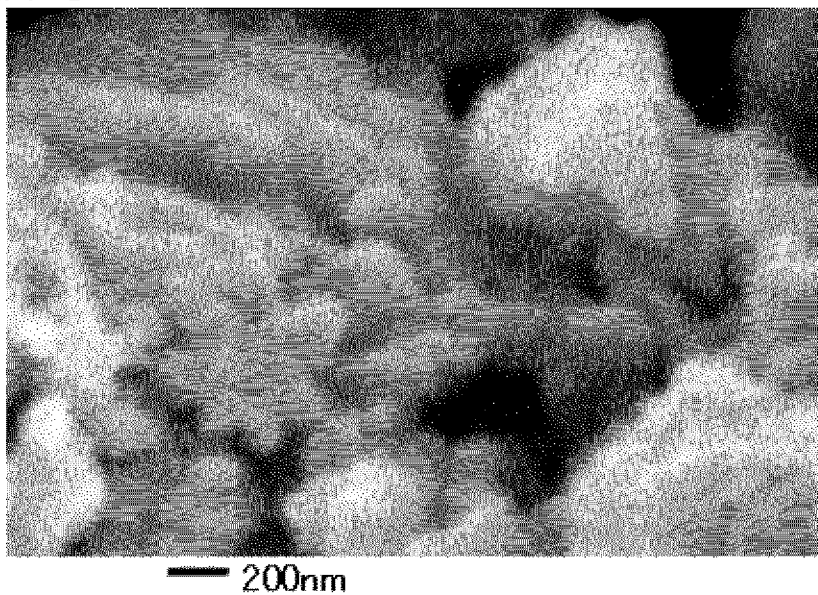
[図13]



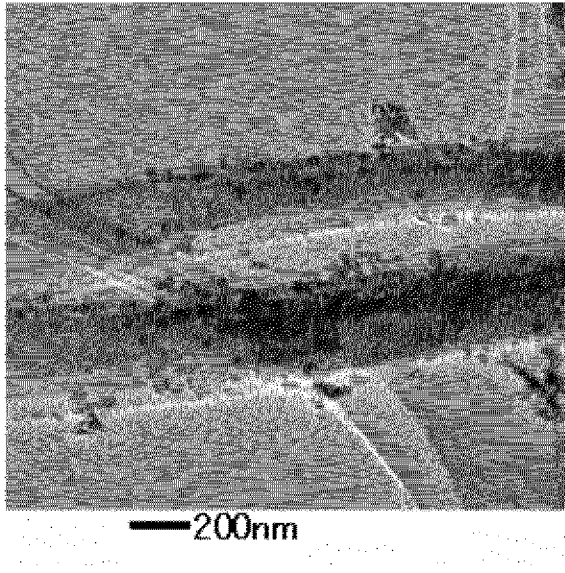
[図14]



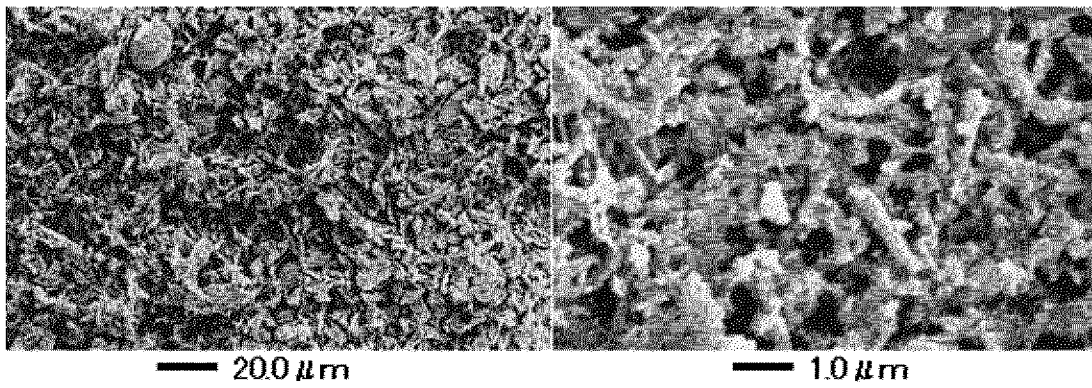
[図15]



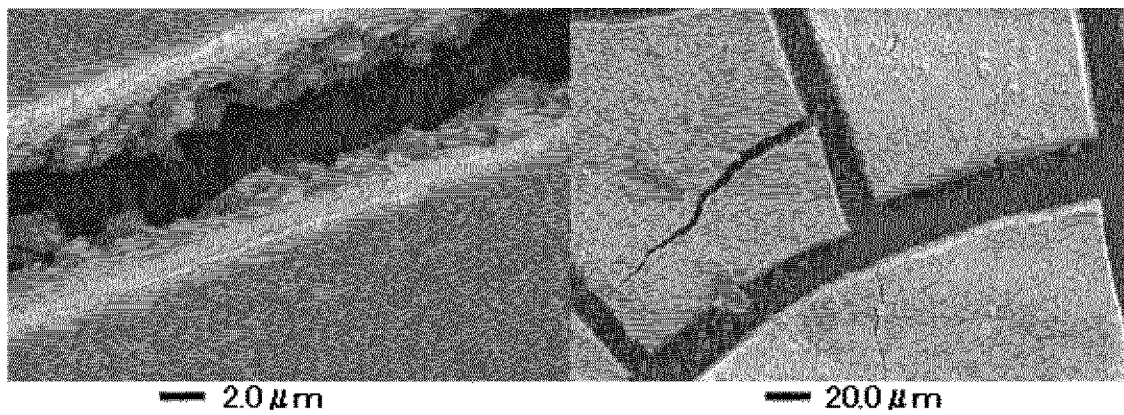
[図16]



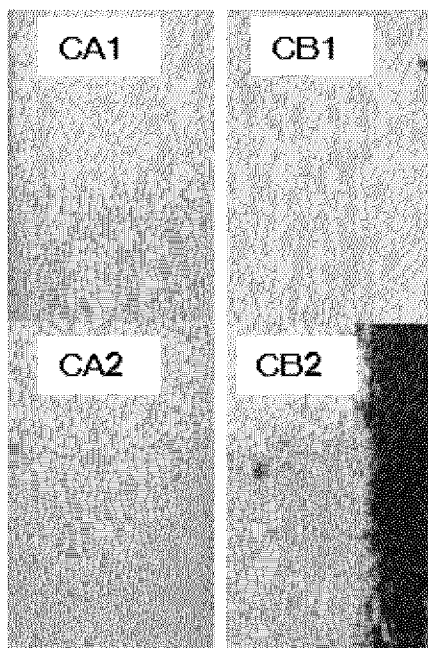
[図17]



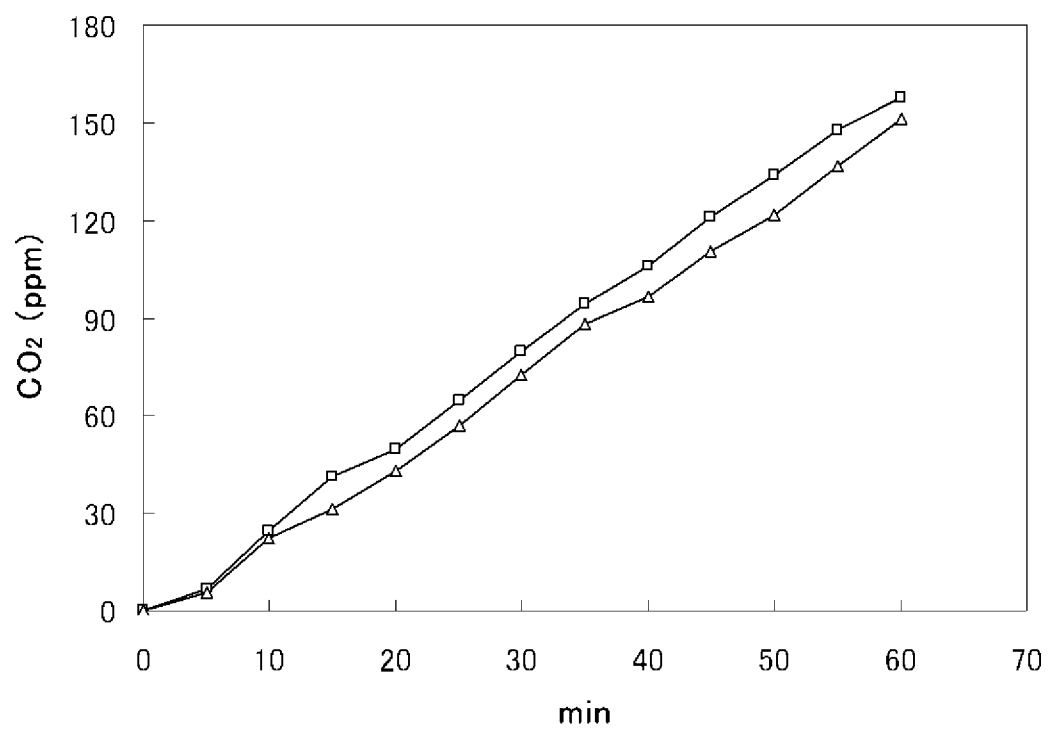
[図18]



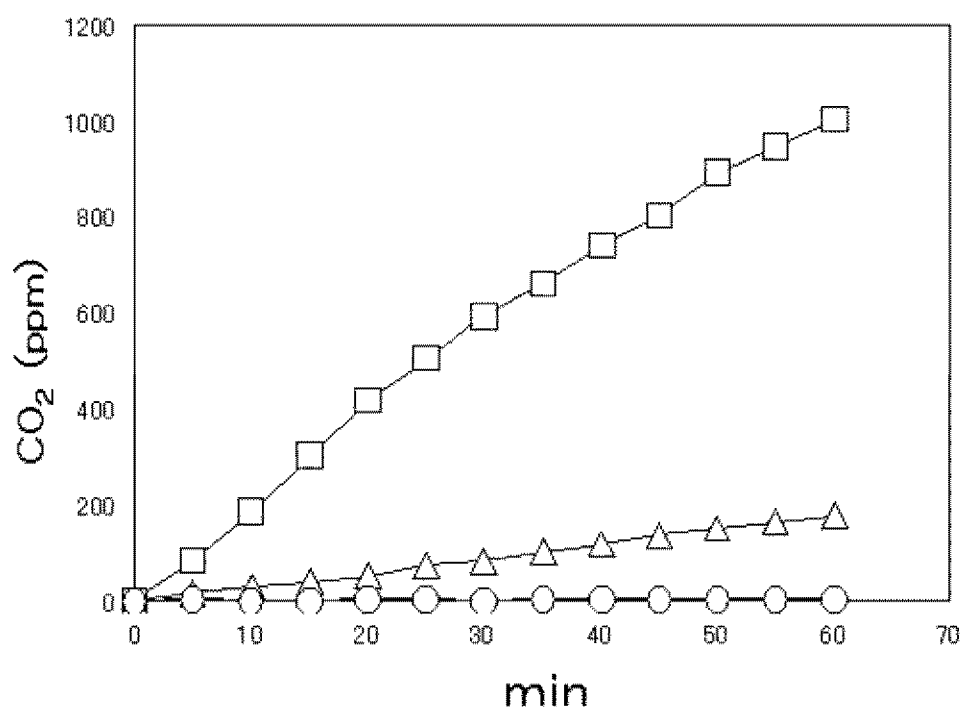
[図19]



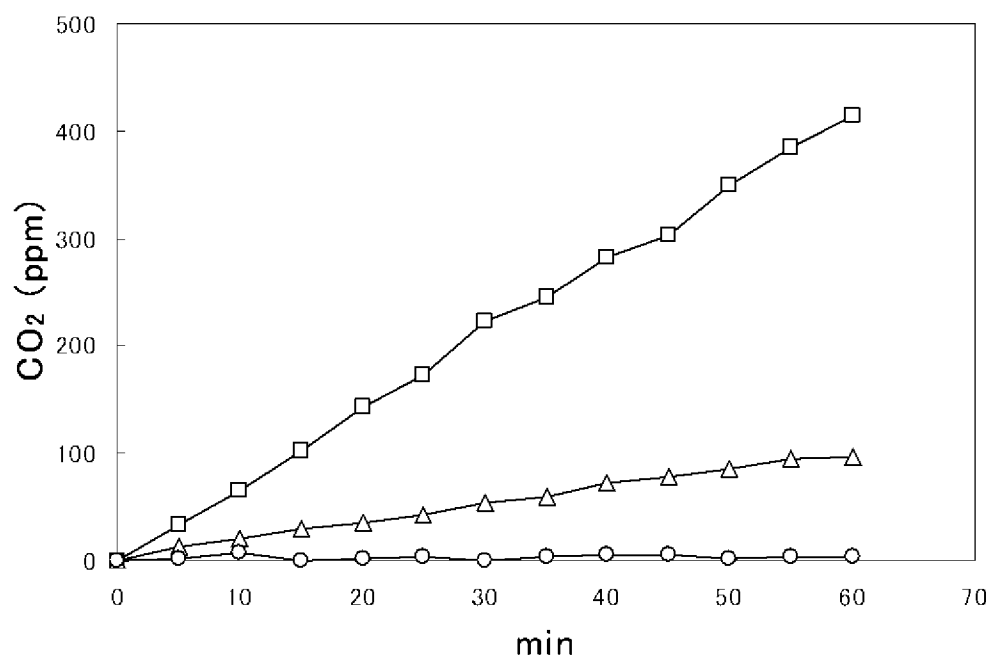
[図20]



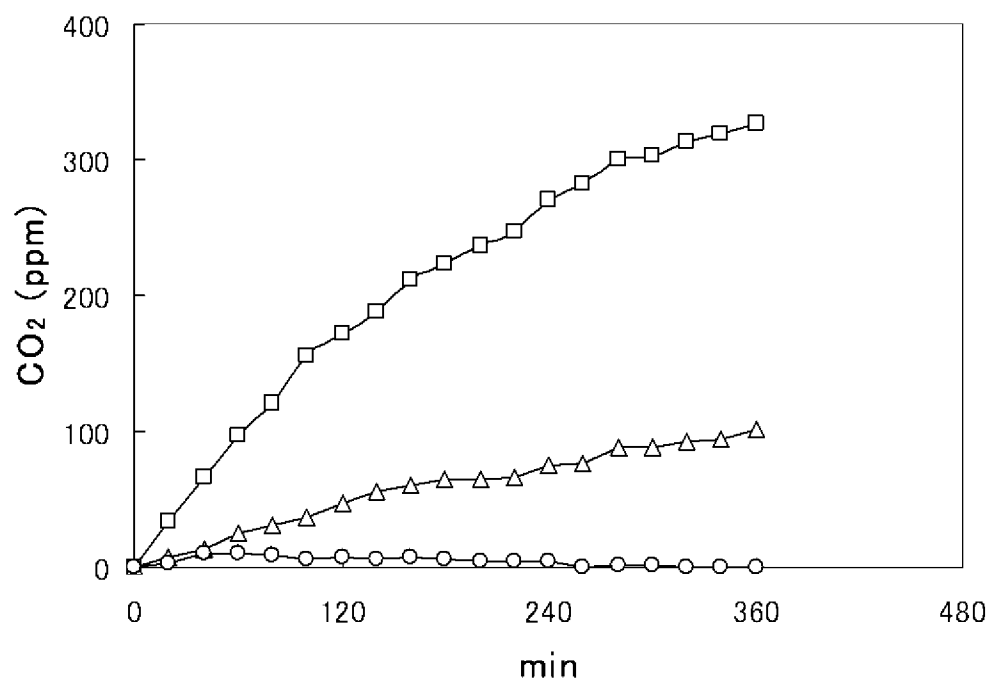
[図21]



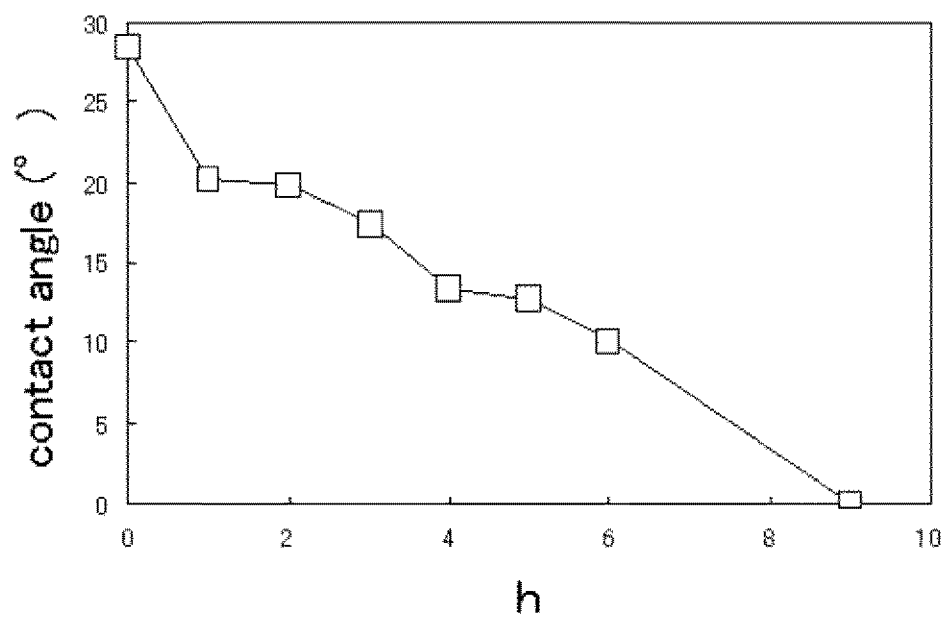
[図22]



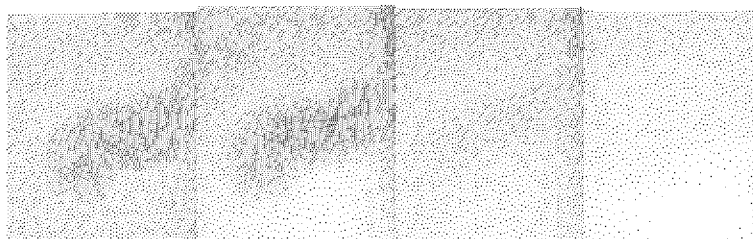
[図23]



[図24]

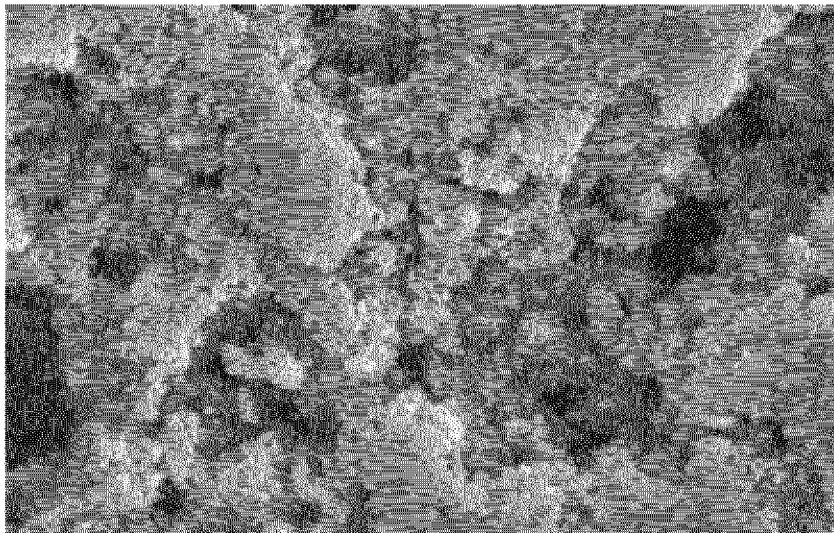


[図25]



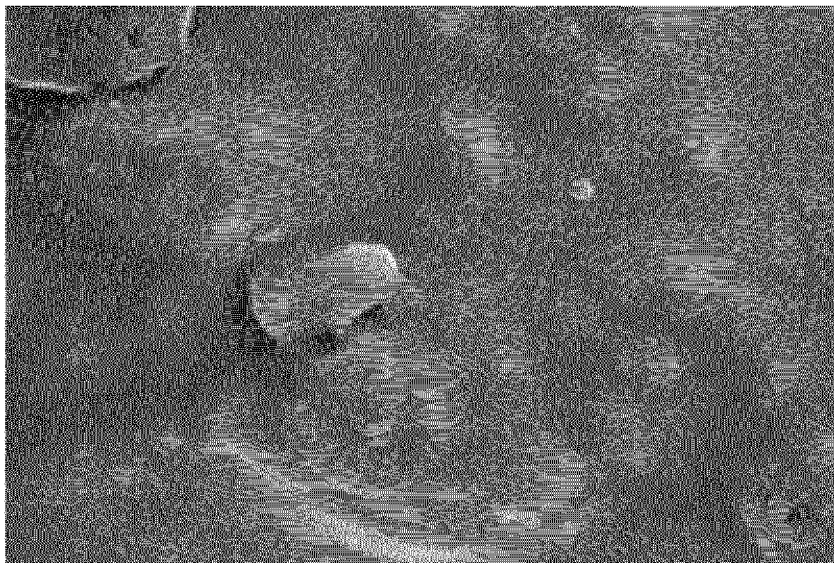
before irradiation 1h irradiation 3h irradiation 5h irradiation

[図26]



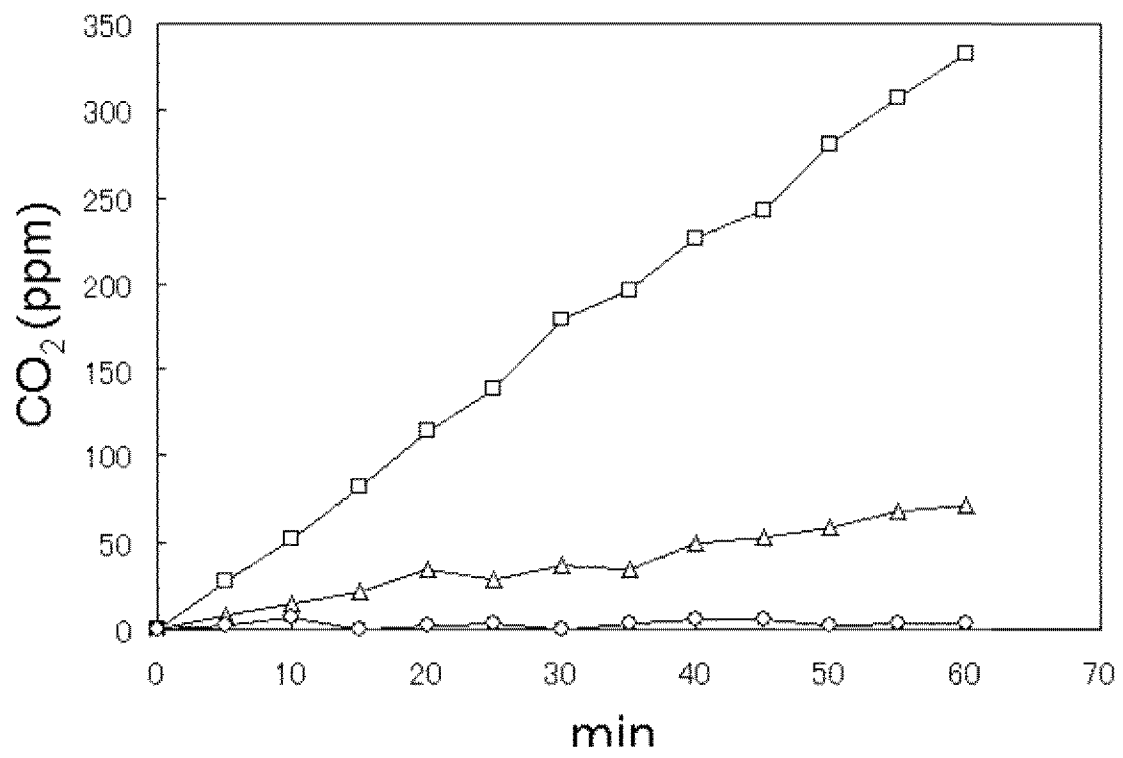
— 10 μ m

[図27]

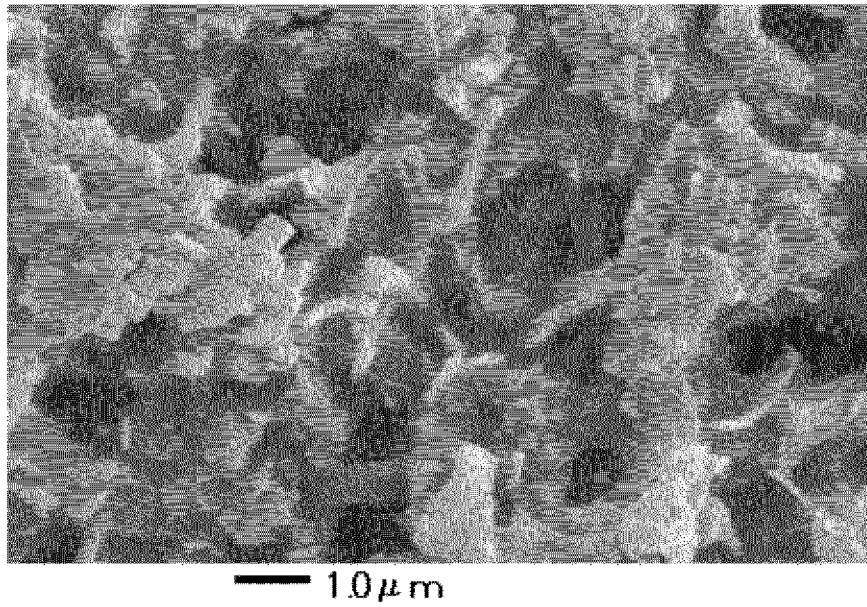


— 10 μ m

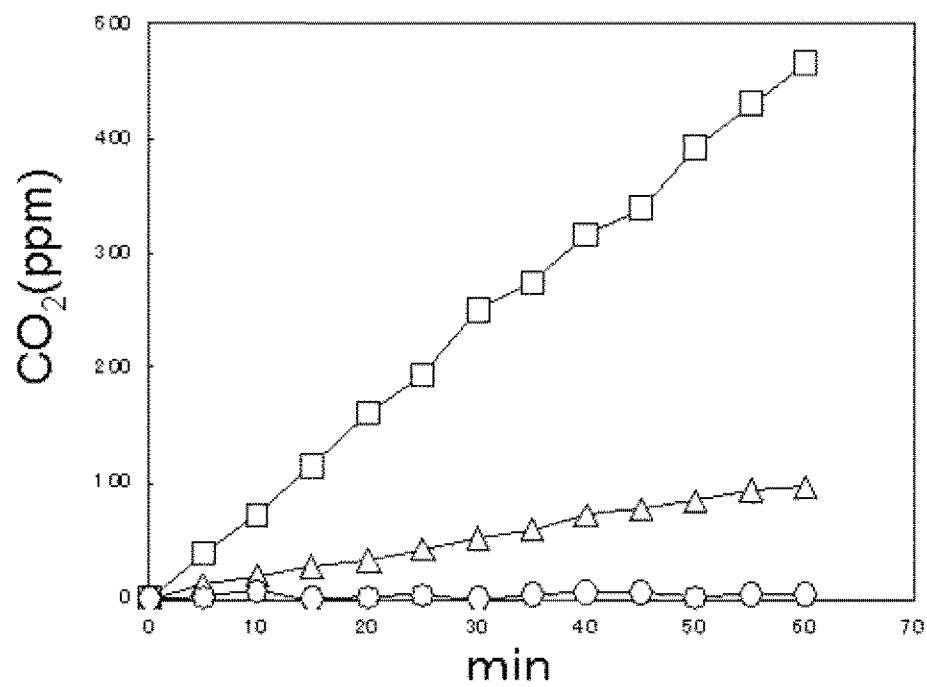
[図28]



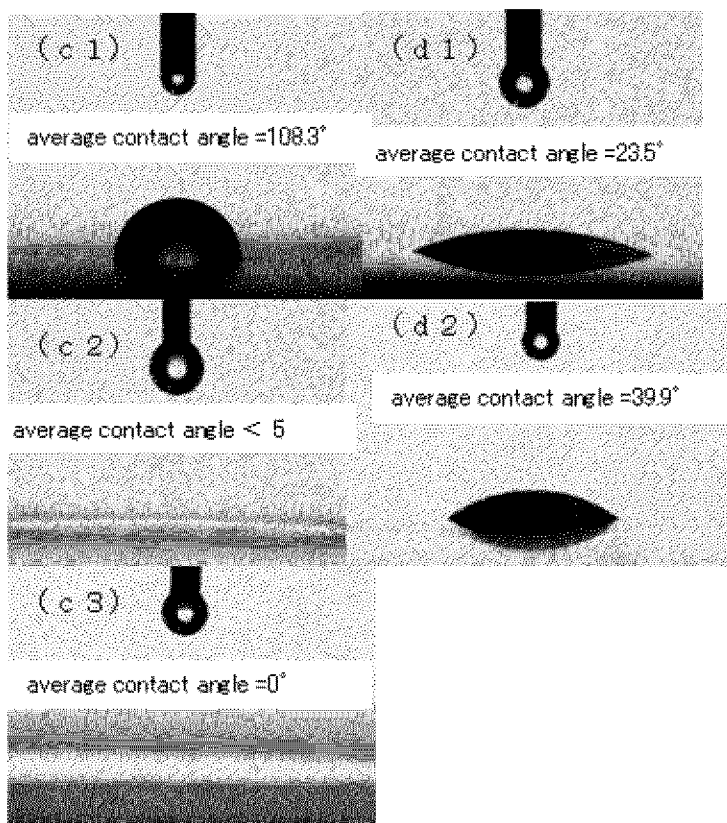
[図29]



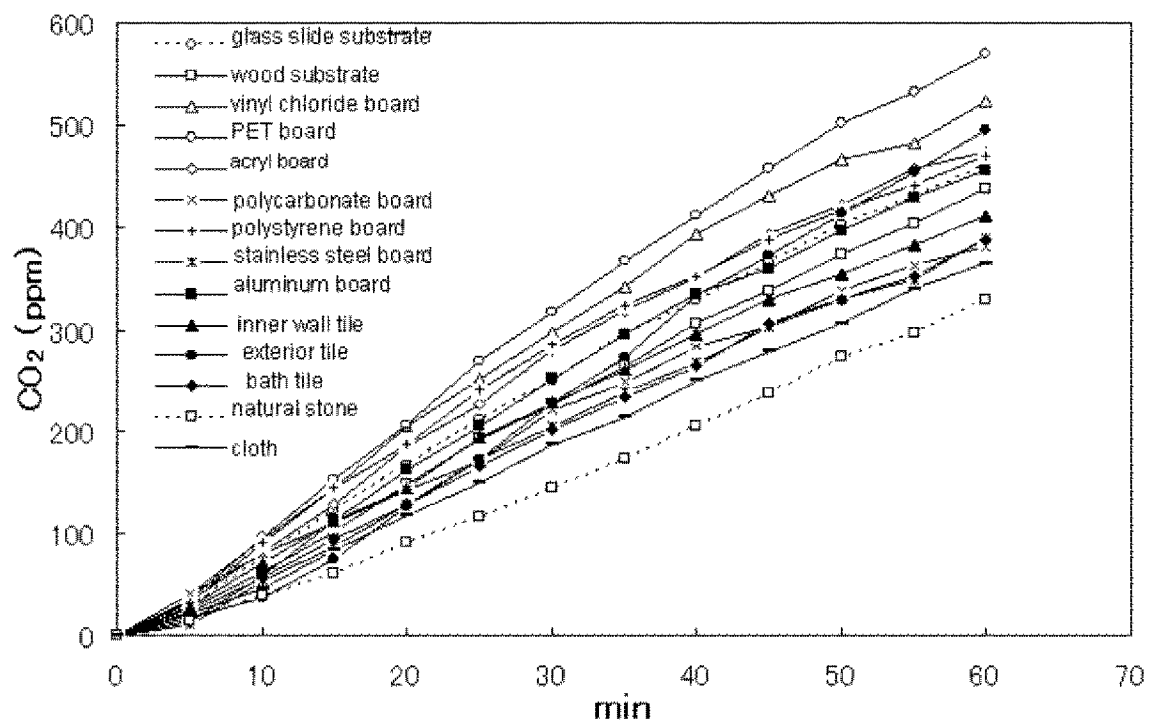
[図30]



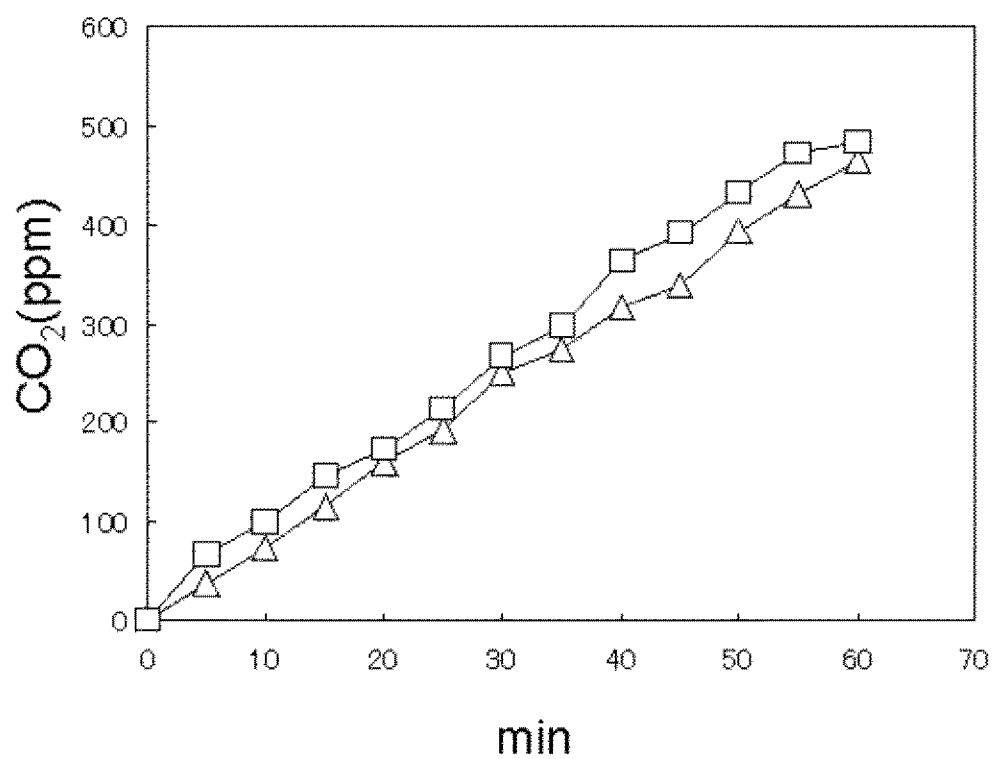
[図31]



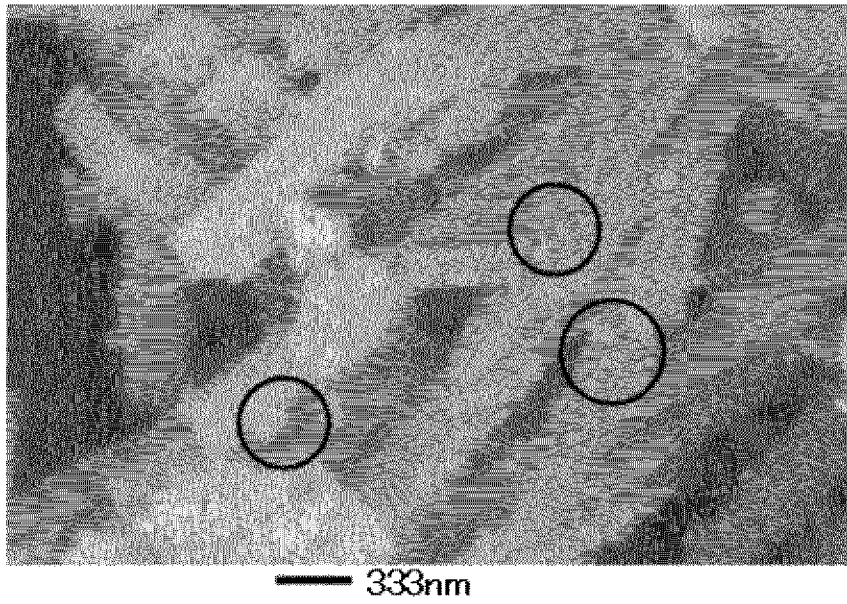
[図32]



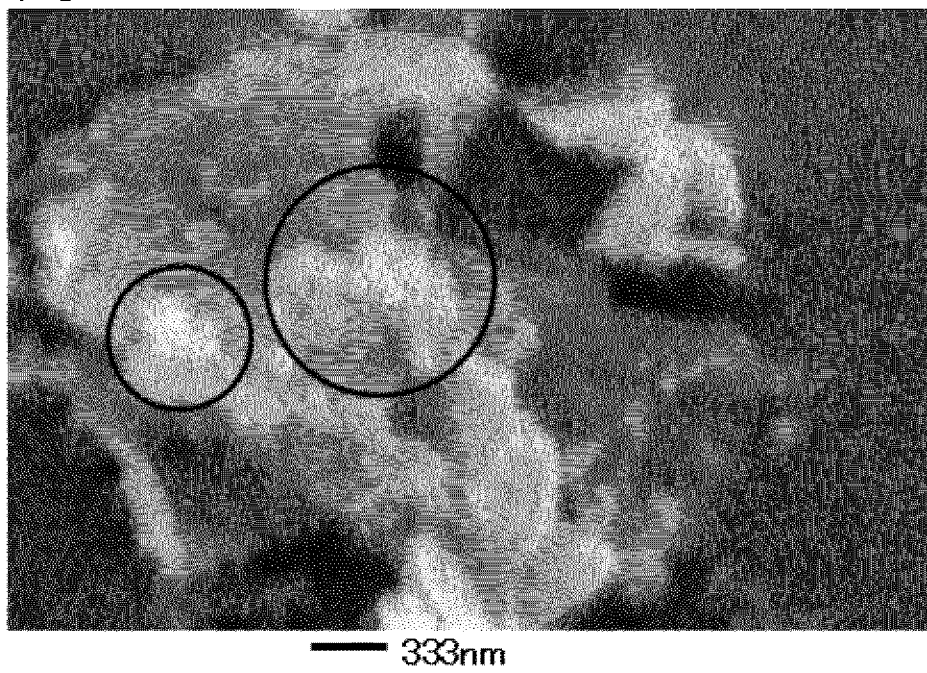
[図33]



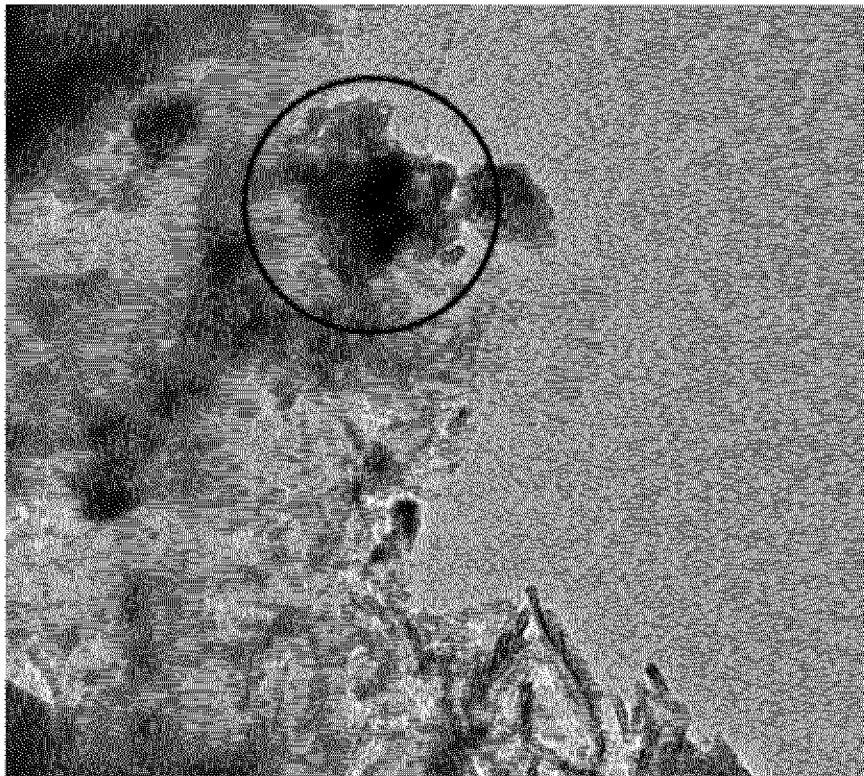
[図34]



[図35]

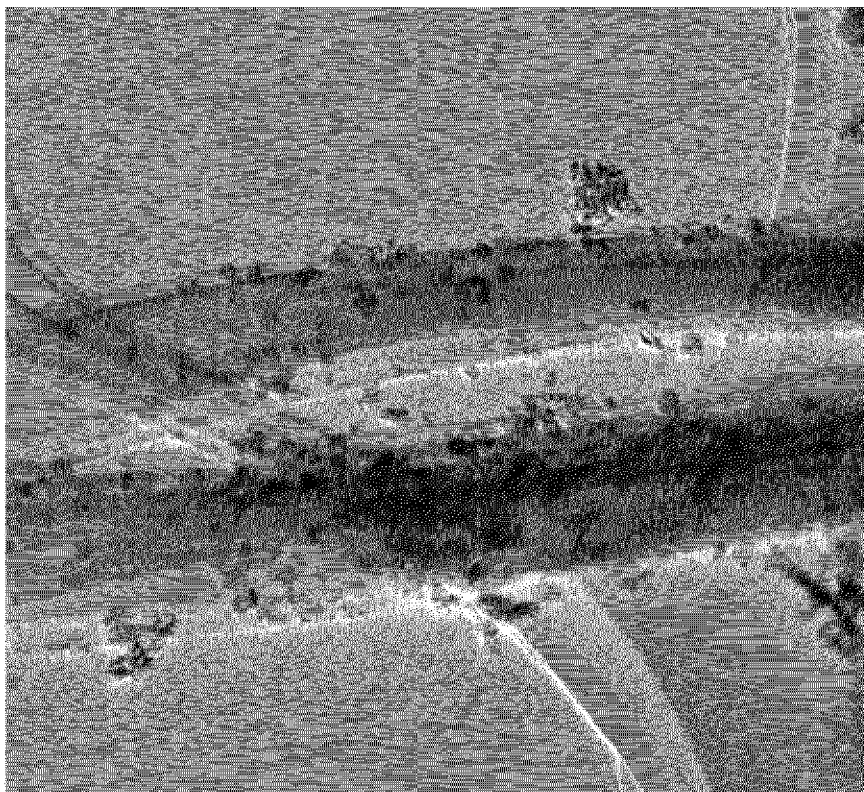


[図36]



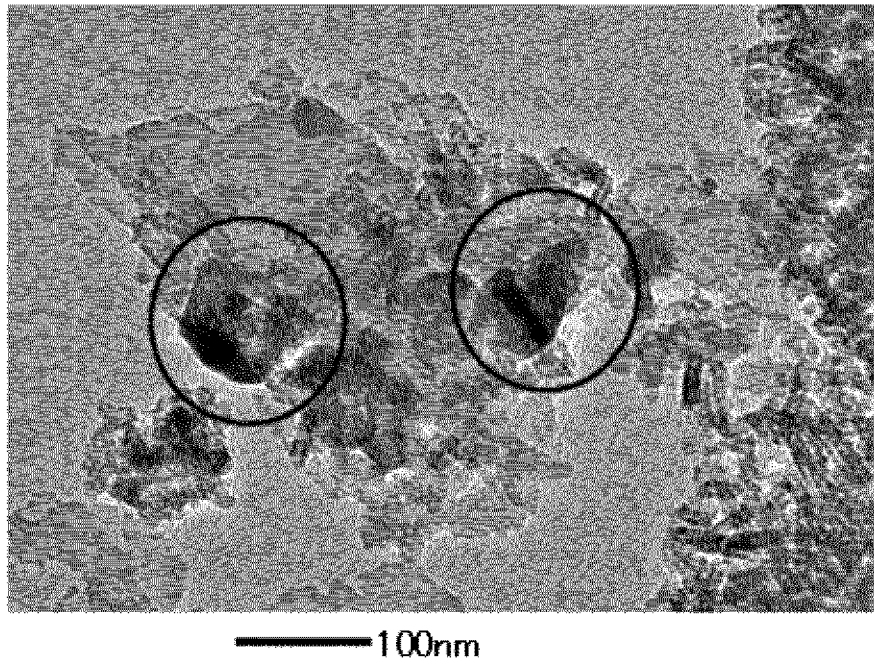
— 200nm

[図37]

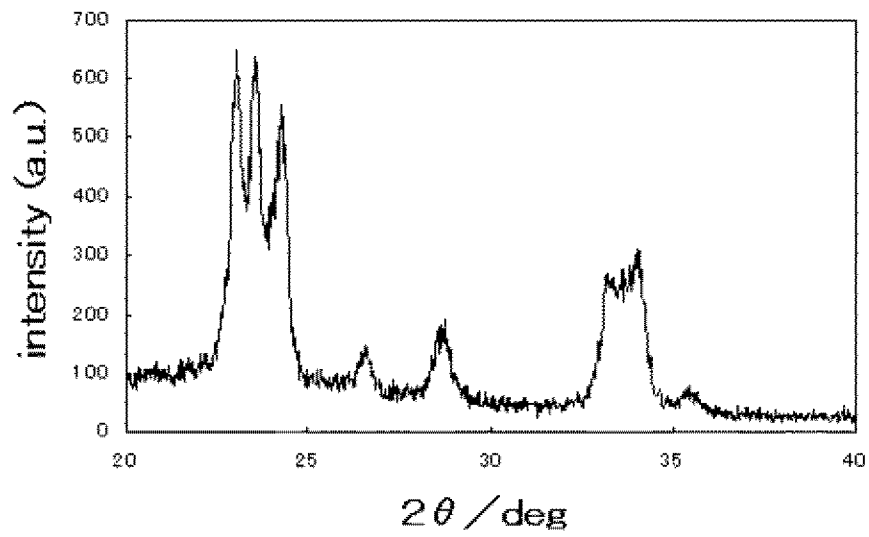


— 200nm

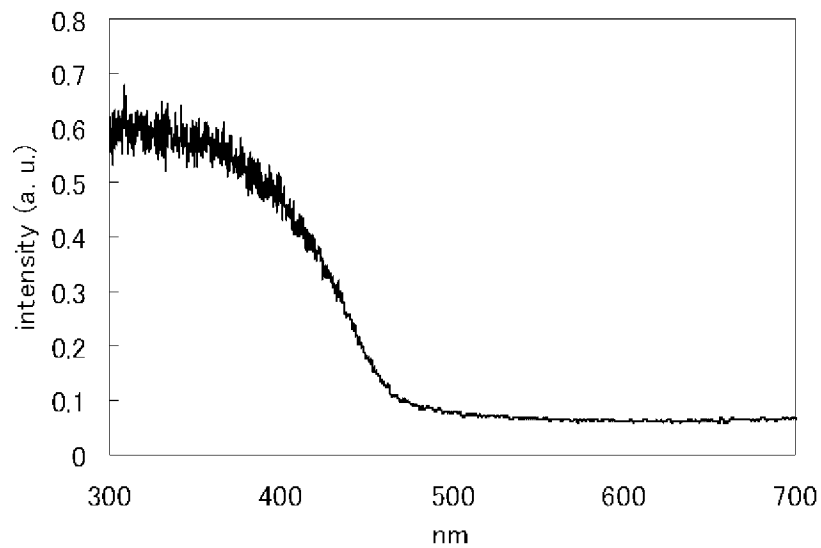
[図38]



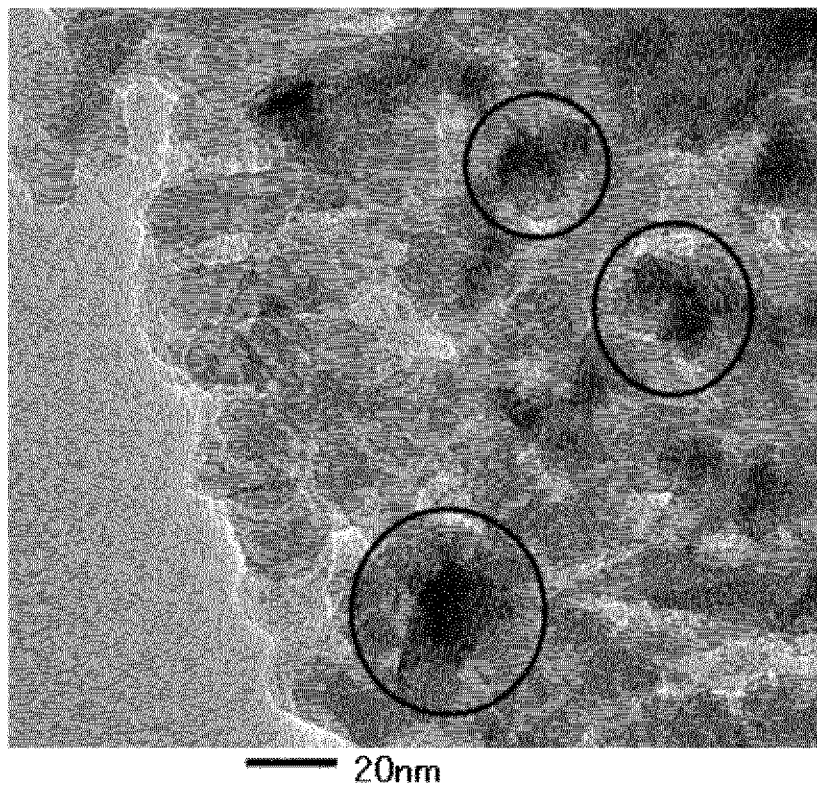
[図39]



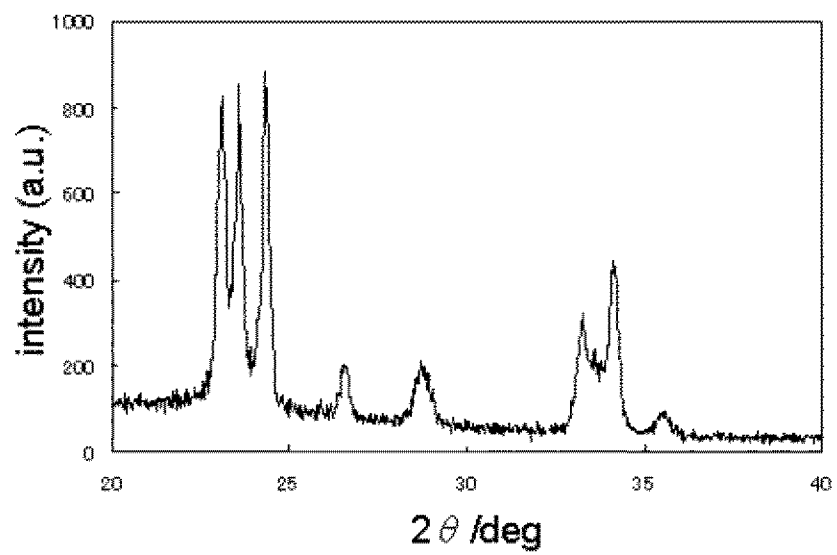
[図40]



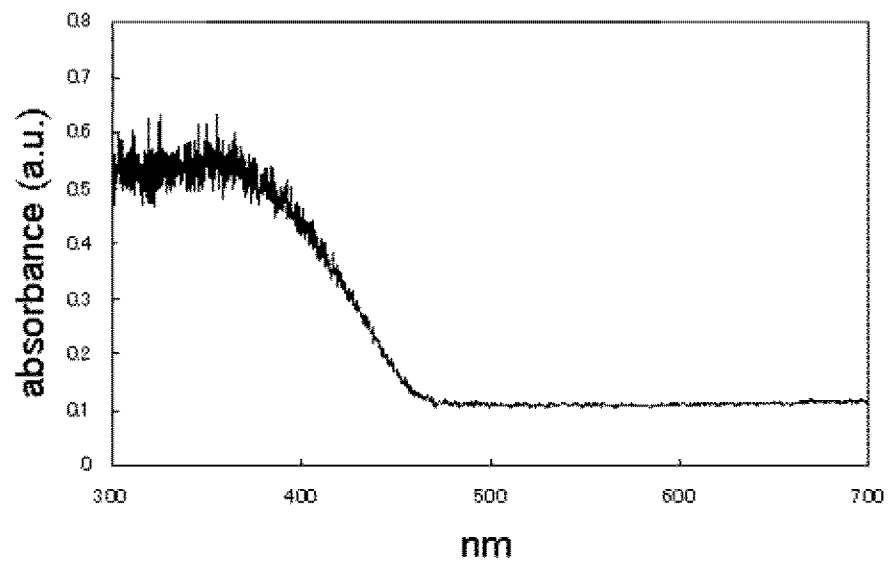
[図41]



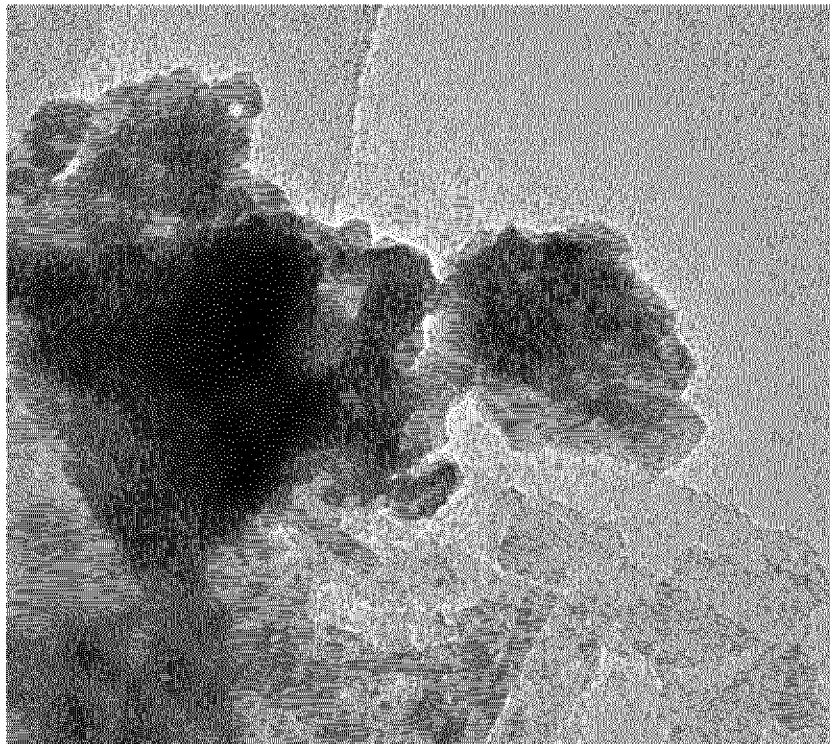
[図42]



[図43]

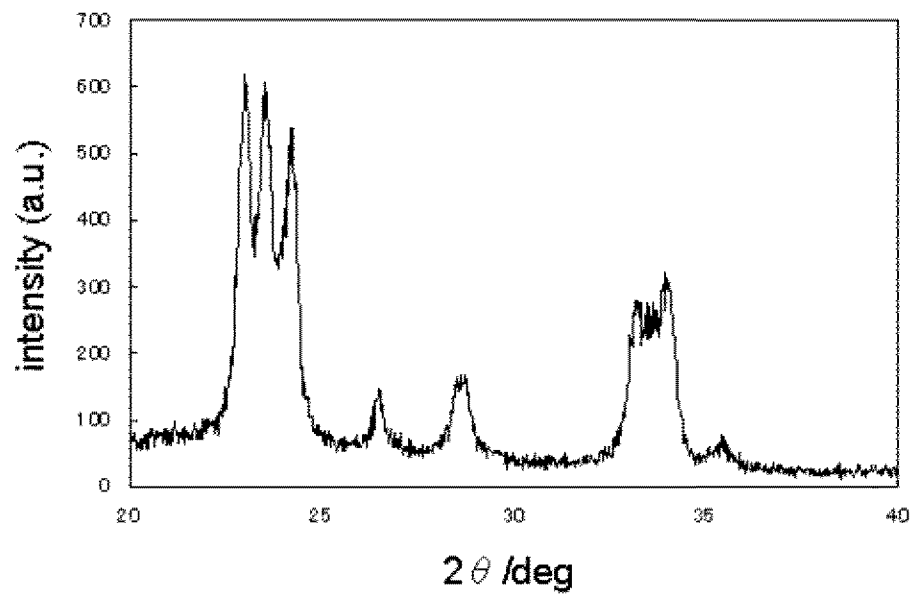


[図44]

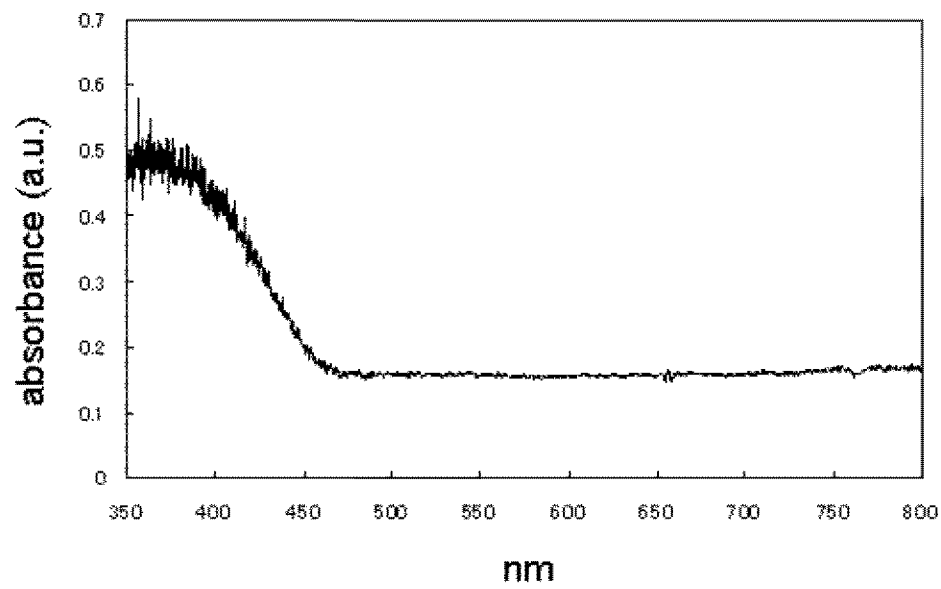


— 50nm

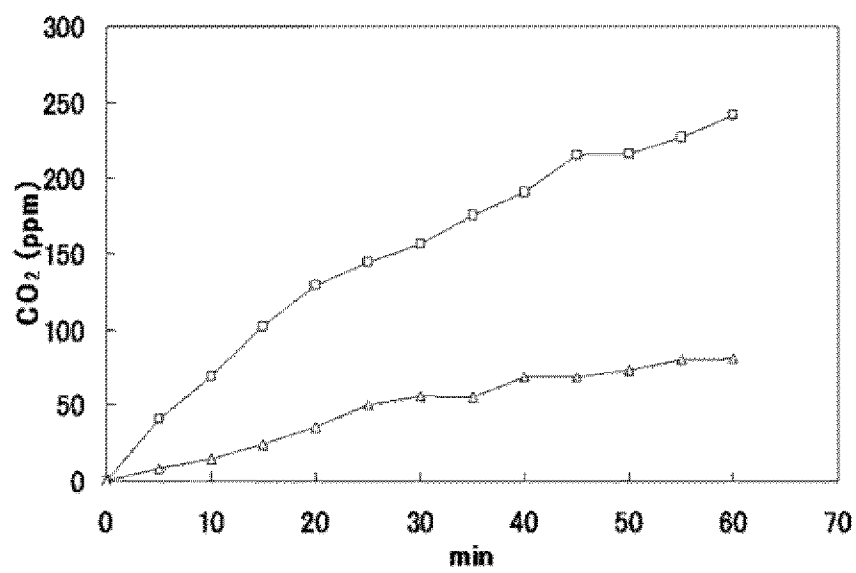
[図45]



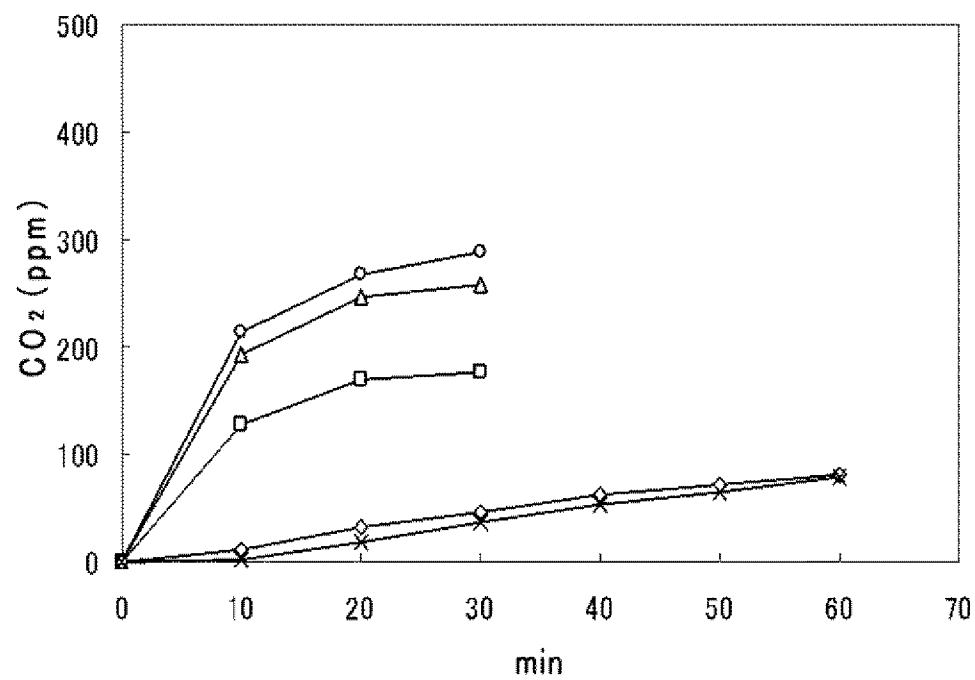
[図46]



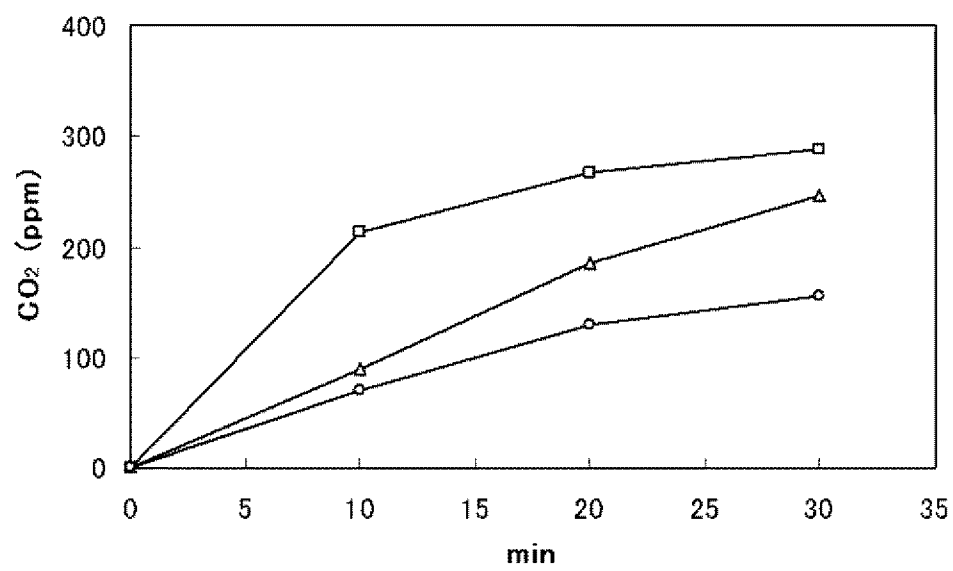
[図47]



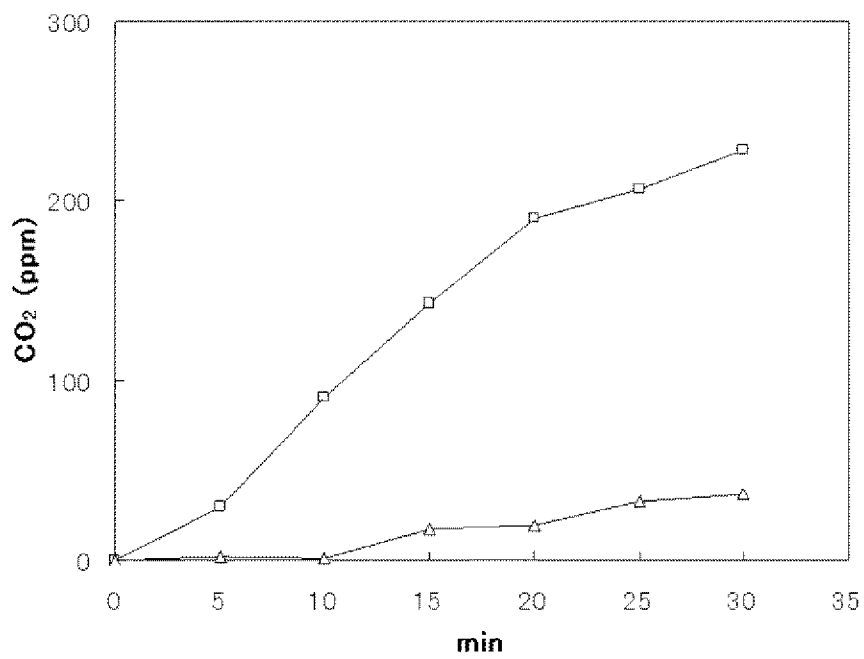
[図48]



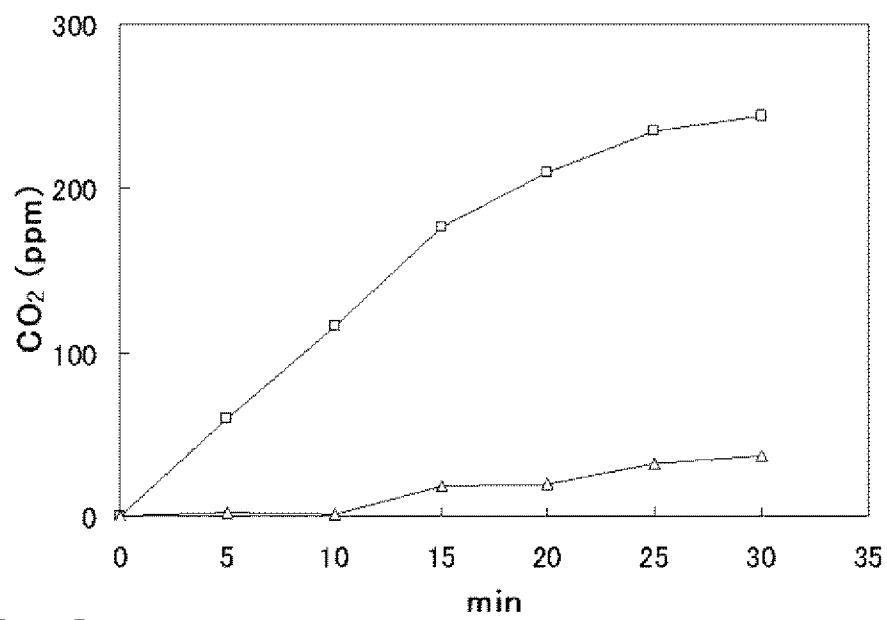
[図49]



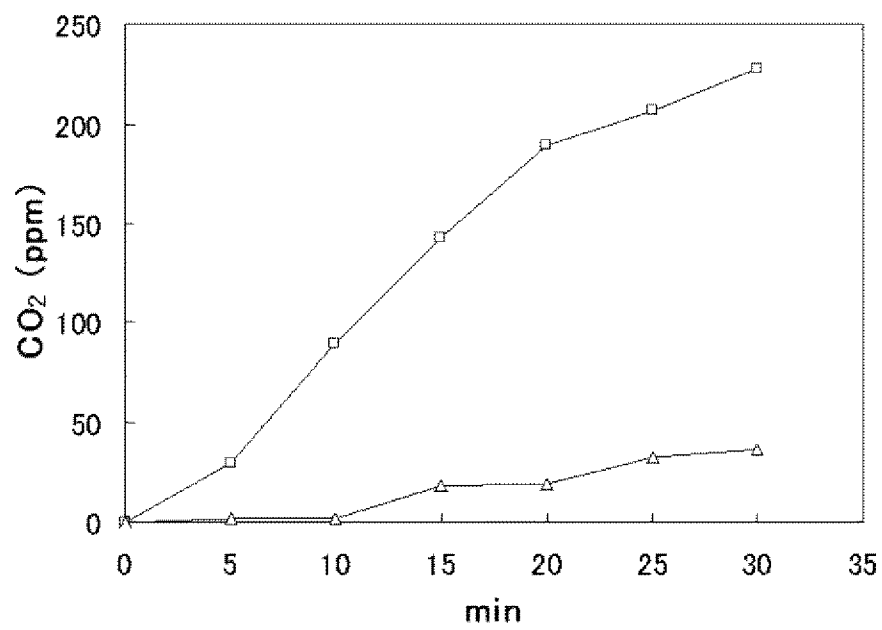
[図50]



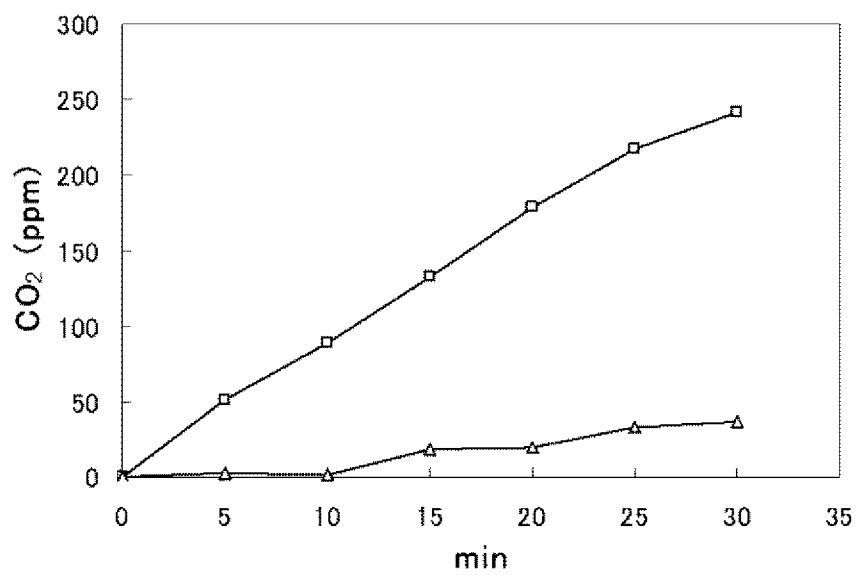
[図51]



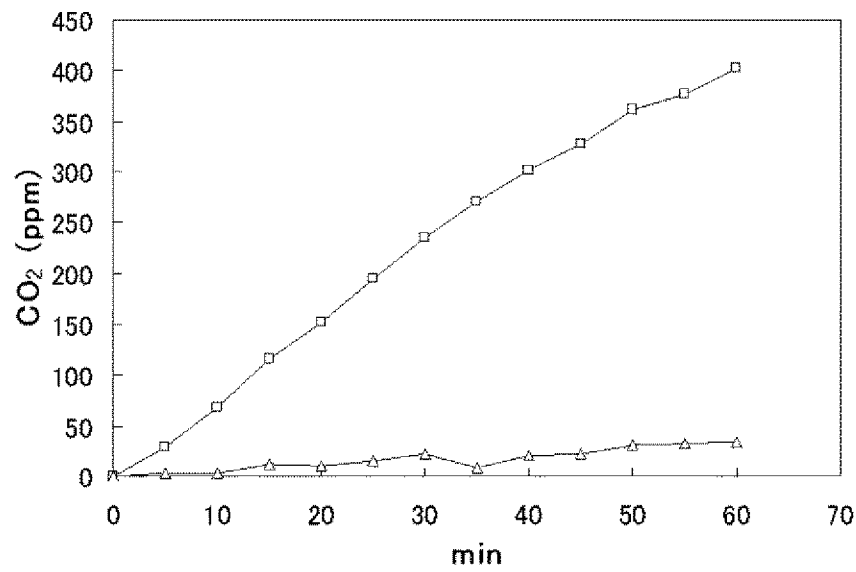
[図52]



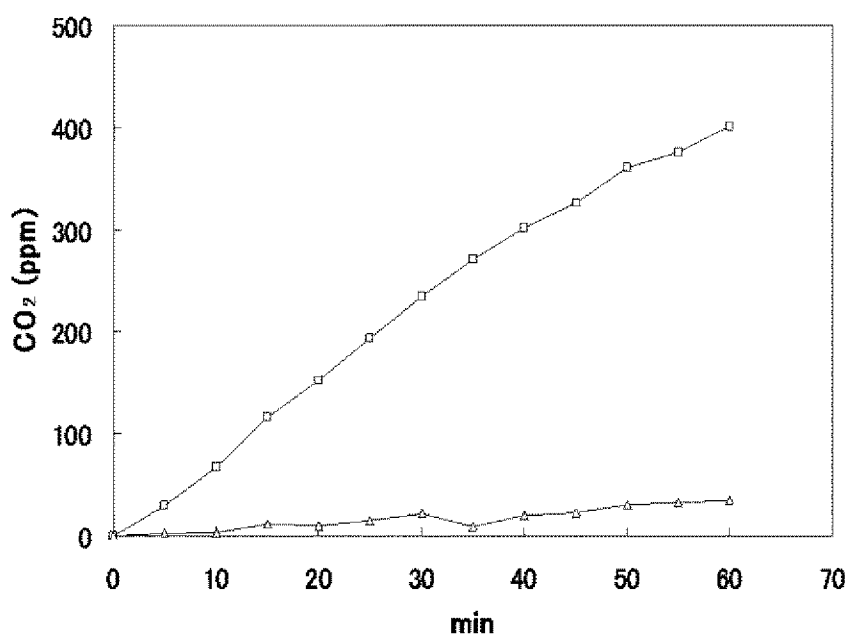
[図53]



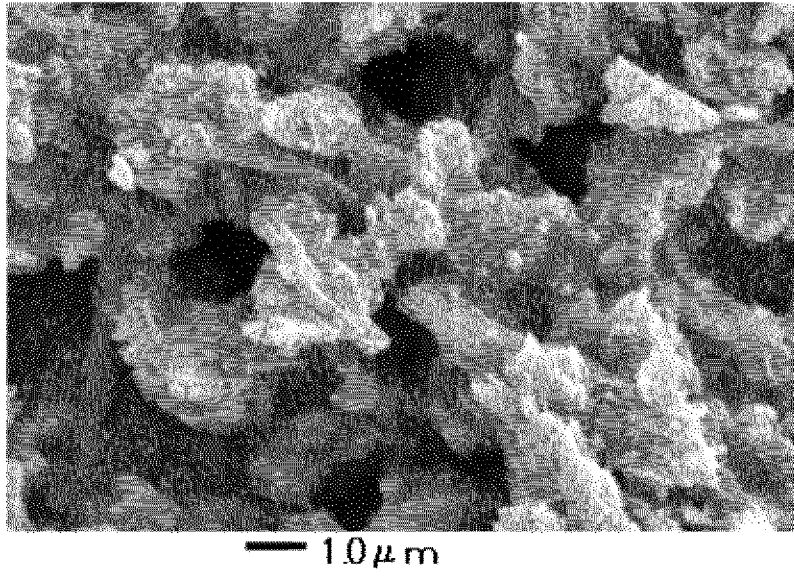
[図54]



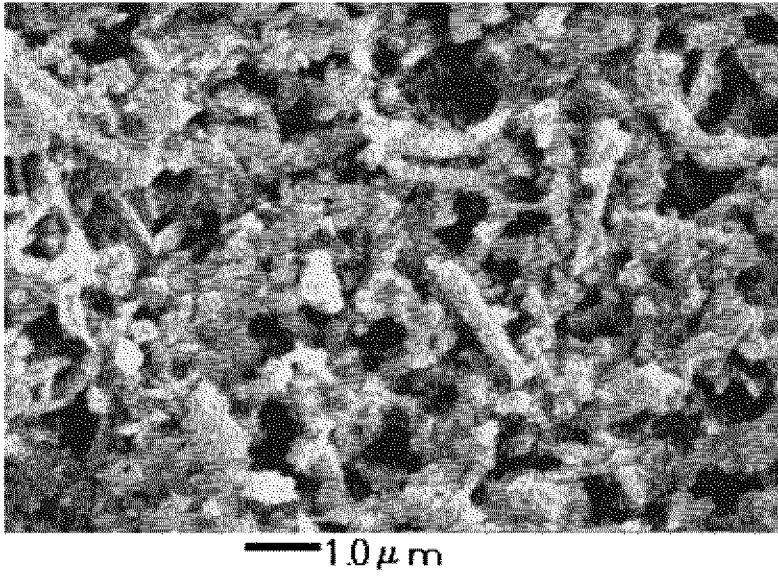
[図55]



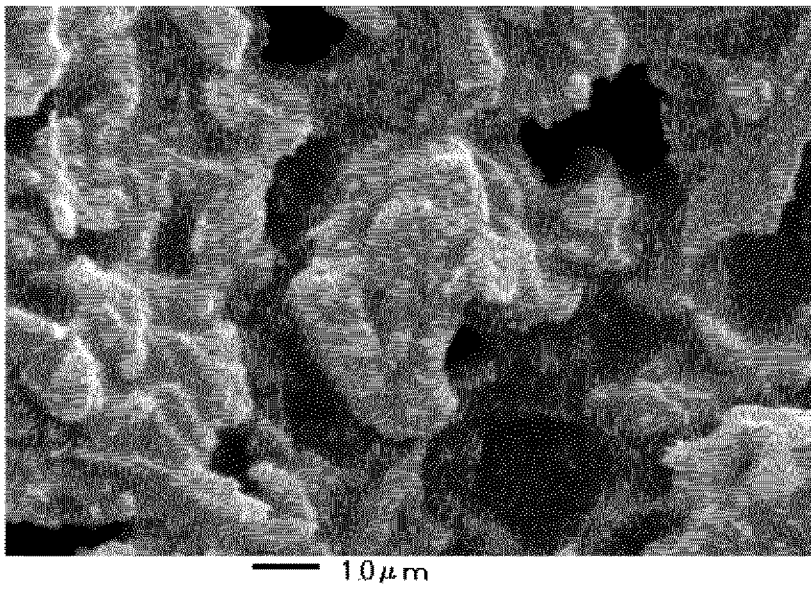
[図56]



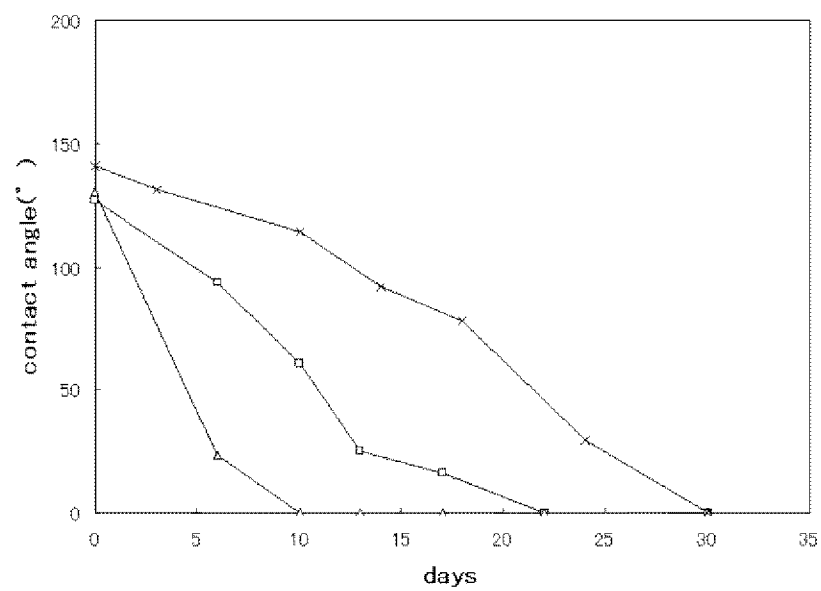
[図57]



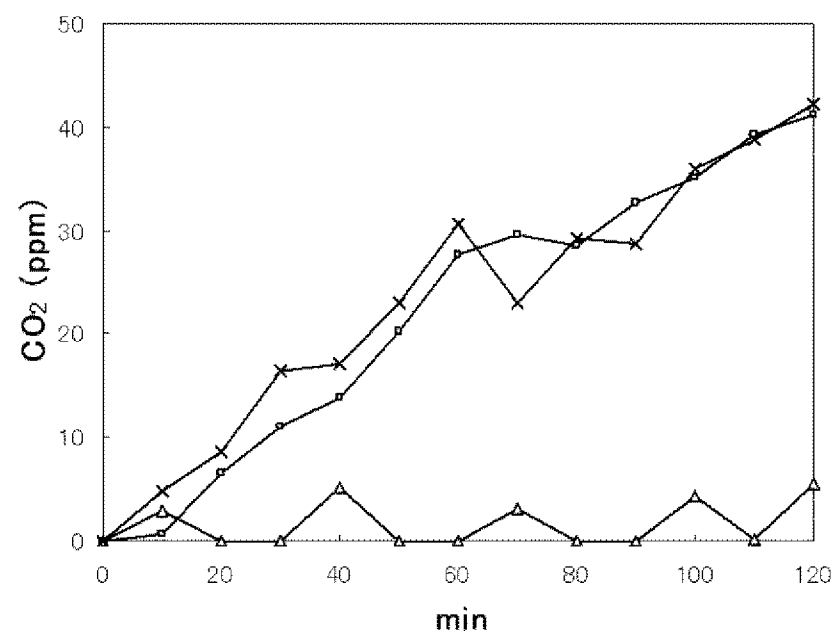
[図58]



[図59]



[図60]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D183/00(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D151/08(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)

C09D183/00, B01J35/02, C09D7/12, C09D151/08

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 1996-2011

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-325253 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), claims 1, 2; paragraph [0039]; examples (Family: none)	1-8, 16-18 9-15
Y A	JP 2008-043848 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 28 February 2008 (28.02.2008), claims 1 to 4, 6; paragraphs [0012], [0014], [0015], [0030] (Family: none)	1, 2, 4-8, 16-18 9-15
Y A	JP 10-277400 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 20 October 1998 (20.10.1998), claims 1, 2; paragraph [0005]; examples (Family: none)	1-8, 16-18 9-15



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

13 October, 2011 (13.10.11)

Date of mailing of the international search report

25 October, 2011 (25.10.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/066806

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/031489 A1 (Kawamura Institute of Chemical Research), 12 March 2009 (12.03.2009), entire text & US 2010/0215555 A1 & EP 2194027 A1	1-18
A	JP 2006-213888 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 17 August 2006 (17.08.2006), entire text (Family: none)	1-18
A	JP 2010-022963 A (Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), entire text (Family: none)	1-18
A	JP 02-026878 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 29 January 1990 (29.01.1990), entire text (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09D183/00(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D151/08(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. C09D183/00, B01J35/02, C09D7/12, C09D151/08			
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 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 1 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 請求項の番号	
Y A	JP 2005-325253 A（信越化学工業株式会社）2005.11.24, 請求項1, 2、【0039】、実施例 （ファミリーなし）	1-8, 16-18 9-15	
Y A	JP 2008-043848 A（関西ペイント株式会社）2008.02.28, 請求項1～4, 6、【0012】、【0014】、【0015】、 【0030】 （ファミリーなし）	1, 2, 4-8, 16-18 9-15	
☒ 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 1 3 . 1 0 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 2 5 . 1 0 . 2 0 1 1	
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） 阿川 寛樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4 V 4 4 3 7

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
Y A	JP 10-277400 A (工業技術院長) 1998. 10. 20, 請求項 1, 2、【0005】、実施例 (ファミリーなし)	1-8, 16-18 9-15
A	WO 2009/031489 A1 (財団法人川村理化学研究所) 2009. 03. 12, 全文 & US 2010/0215555 A1 & EP 2194027 A1	1-18
A	JP 2006-213888 A (財団法人川村理化学研究所) 2006. 08. 17, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2010-022963 A (信越石英株式会社) 2010. 02. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 02-026878 A (科学技術庁無機材質研究所長) 1990. 01. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-18