

(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
2019年12月19日(19.12.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/239809 A1

(51) 国際特許分類:

<i>B01J 35/02</i> (2006.01)	<i>C09D 5/16</i> (2006.01)
<i>B32B 9/00</i> (2006.01)	<i>C09D 7/61</i> (2018.01)
<i>B32B 9/04</i> (2006.01)	<i>C09D 183/04</i> (2006.01)
<i>B32B 27/00</i> (2006.01)	<i>G02B 1/18</i> (2015.01)
<i>B32B 27/18</i> (2006.01)	<i>G06F 3/041</i> (2006.01)
<i>B32B 27/38</i> (2006.01)	<i>G09F 9/00</i> (2006.01)
<i>C09D 1/00</i> (2006.01)	<i>H01L 31/048</i> (2014.01)

望月 英宏(MOCHIZUKI, Hidehiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島5 7 7番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 八重樫 裕之(YAEGASHI, Hiroyuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島5 7 7番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/019961

(22) 国際出願日: 2019年5月20日(20.05.2019)

(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 2018-111458 2018年6月11日(11.06.2018) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2 6番3 0号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安 永 正(YASUNAGA, Tadashi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島5 7 7番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番1 7号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(54) Title: PHOTOCATALYST COMPOSITE MATERIAL, DISPLAY PROTECTION MEMBER FOR SIGNAGE, PROTECTIVE MEMBER FOR TOUCH PANEL, PROTECTIVE MEMBER FOR SOLAR CELL, PROTECTIVE MEMBER FOR SENSOR COVER, DISPLAY FOR SIGNAGE, TOUCH PANEL, SOLAR CELL, AND SENSOR COVER

(54) 発明の名称: 光触媒複合材、サイネージ用ディスプレイ保護部材、タッチパネル用保護部材、太陽電池用保護部材、センサカバー用保護部材、サイネージ用ディスプレイ、タッチパネル、太陽電池、及び、センサカバー

(57) Abstract: Provided is a photocatalyst composite material comprising: a photocatalyst layer containing titanium oxide particles and an amorphous titanium peroxide-type inorganic binder; and an inorganic particle-containing layer containing inorganic particles and a siloxane resin including an organic structure. When oleic acid is applied to the surface on the inorganic particle-containing layer side and the result is irradiated with ultraviolet rays at an irradiation intensity of 2.0 mW/cm², the time from when the water contact angle reaches the peak thereof to when the water contact angle becomes 10° or less is 100 hours or less. Also provided are a display protection member for signage, a protective member for a touch panel, a protective member for a solar cell, a protective member for a sensor cover, a display for signage, a touch panel, a solar cell, and a sensor cover that contain the photocatalyst composite material.

(57) 要約: 酸化チタン粒子、及び、アモルファス過酸化チタン型無機バインダーを含む光触媒層と、有機構造を含むシロキサン樹脂、及び、無機粒子を含む無機粒子含有層と、を含み、オレイン酸を上記無機粒子含有層側の表面に塗布し、照射強度2.0 mW/cm²の紫外線を照射した場合に、水接触角がピークに達した時間から水接触角が10°以下となる時間が100時間以下である光触媒複合材、上記光触媒複合材を含むサイネージ用ディスプレイ保護部材、タッチパネル用保護部材、太陽電池用保護部材、センサカバー用保護部材、サイネージ用ディスプレイ、タッチパネル、太陽電池及びセンサカバー。

(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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

光触媒複合材、サイネージ用ディスプレイ保護部材、タッチパネル用保護部材、太陽電池用保護部材、センサカバー用保護部材、サイネージ用ディスプレイ、タッチパネル、太陽電池、及び、センサカバー

技術分野

[0001] 本開示は、光触媒複合材、サイネージ用ディスプレイ保護部材、タッチパネル用保護部材、太陽電池用保護部材、センサカバー用保護部材、サイネージ用ディスプレイ、タッチパネル、太陽電池及びセンサカバーに関する。

背景技術

[0002] 近年、防汚、抗菌、抗ウイルス、消臭、防カビ等の機能の付与を目的として、ガラス、樹脂等の表面に光触媒材料を含む層を形成することが検討され一部実用化されている。

[0003] 特開平9-262481号公報には、触媒を基体に担持固定してなる光触媒体の製造法であって、光触媒とアモルファス型過酸化チタンゾルとを用いることを特徴とする光触媒体の製造法が記載されている。

特開2002-88276号公報には、過酸化基含有アモルファス型酸化チタンを0.5wt%以上2.0wt%以下（酸化チタン換算）の範囲で含有する水溶液にアナターゼ型酸化チタン微粒子が0.025wt%以上1.2wt%以下の範囲で含有され、かつシリコン系界面活性剤が0.01wt%以上0.8wt%未満の範囲で含有されていることを特徴とする防汚コーティング剤が記載されている。

特開2003-55580号公報には、チタニア系ペルオキシ化合物の微粒子と、ペルオキシチタン酸と、シリカ微粒子とを含むことを特徴とする水性塗料が記載されている。

特開2013-104035号公報には、下記成分を少なくとも含有する酸化チタン塗布液が記載されている。

- (A) 酸化チタン粒子
- (B) バインダー成分としてのペルオキシチタン酸
- (C) キレート化剤
- (D) 水
- (E) アルコール

[0004] また、上記光触媒材料を含む層上に機能性層を形成することも検討されている。

特開2010-99651号公報には、基材の表面に光触媒層と機能性層を形成して製造する複合材の製造方法において、基材の表面に光触媒を含有する光触媒層を形成した後、その表面に光触媒で分解可能な有機物を含有する機能性層を形成する工程と、機能性層に光を照射して光触媒層中の光触媒を活性化させ機能性層中の有機物を分解する工程とを有し、機能性層中の有機物の含有量が10～40質量%であることを特徴とする複合材の製造方法が記載されている。

国際公開第2002/100634号には、基材表面に光触媒膜が成膜され、その上に親水性物質膜が多孔質に成膜されている防曇素子において、上記光触媒膜の材料として、水酸化チタンゲル（オルトチタン酸）に過酸化水素を作用させて得られるか酸化チタン溶液に光触媒粒子を分散させたコーティング剤を用いる防曇素子が記載されている。

[0005] また近年、ガラス、樹脂等の基材の表面に、反射防止機能、耐傷等のハードコート機能、親水化機能等の機能を付与するために、機能性層を形成することも検討されている。

[0006] 特開2014-111717号公報には、エポキシ基含有アルコキシシランと、エポキシ基非含有アルコキシシランと、金属錯体とを混合した水性組成物であって、上記エポキシ基含有アルコキシシランと上記エポキシ基非含有アルコキシシランからなる全アルコキシシランに対して、上記エポキシ基含有アルコキシシランが占める割合が20～85質量%であり、上記エポキシ基含有アルコキシシランに対して上記金属錯体が占める割合が17～70

モル％である水性組成物が記載されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らは、特開2010-99651号公報又は国際公開第2002/100634号に記載のように光触媒材料を含む層上に上述の機能性層を形成して、機能性層による機能を付加した場合には、光触媒活性が低下してしまう場合があることを発見した。

[0008] 本開示に係る実施形態が解決しようとする課題は、無機粒子含有層側の表面における光触媒活性に優れ、かつ、無機粒子含有層による機能が付加された光触媒複合材、上記光触媒複合材を含むサインージ用ディスプレイ保護部材、上記光触媒複合材を含むタッチパネル用保護部材、上記光触媒複合材を含む太陽電池用保護部材、上記光触媒複合材を含むセンサカバー用保護部材、上記サインージ用ディスプレイ保護部材を含むサインージ用ディスプレイ、上記タッチパネル用保護部材を含むタッチパネル、上記太陽電池用保護部材を含む太陽電池、又は、上記センサカバー用保護部材を含むセンサカバーを提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 酸化チタン粒子、及び、アモルファス過酸化チタン型無機バインダーを含む光触媒層と、

有機構造を含むシロキサン樹脂、及び、無機粒子を含む無機粒子含有層と、を含み、

オレイン酸を上記無機粒子含有層側の表面に塗布し、照射強度2.0mW/cm²の紫外線を照射した場合に、水接触角がピークに達した時間から水接触角が10°以下となる時間が100時間以下である

光触媒複合材。

<2> 上記酸化チタン粒子が、アナターゼ型酸化チタン粒子である、上記<1>に記載の光触媒複合材。

<3> 上記有機構造を含むシロキサン樹脂における有機構造が、架橋構造である、上記<1>又は<2>に記載の光触媒複合材。

<4> 上記無機粒子含有層が、アルコキシシラン化合物と無機粒子とを含む組成物を硬化してなる層である、上記<1>～<3>のいずれか1つに記載の光触媒複合材。

<5> 上記アルコキシシラン化合物が、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物と、エポキシ基非含有アルコキシシラン化合物と、を含む、上記<4>に記載の光触媒複合材。

<6> 上記無機粒子が、シリカ、アルミナ及びジルコニアよりなる群から選ばれた少なくとも1種の粒子を含有する、上記<1>～<5>のいずれか1つに記載の光触媒複合材。

<7> 上記光触媒層の上記無機粒子含有層側とは反対側に、基材層を更に含む、上記<1>～<6>のいずれか1つに記載の光触媒複合材。

<8> 上記<1>～<7>のいずれか1つに記載の光触媒複合材を備えるサイネージ用ディスプレイ保護部材。

<9> 上記<1>～<7>のいずれか1つに記載の光触媒複合材を備えるタッチパネル用保護部材。

<10> 上記<1>～<7>のいずれか1つに記載の光触媒複合材を備える太陽電池用保護部材。

<11> 上記<1>～<7>のいずれか1つに記載の光触媒複合材を備えるセンサカバー用保護部材。

<12> 上記<8>に記載のサイネージ用ディスプレイ保護部材を備えるサイネージ用ディスプレイ。

<13> 上記<9>に記載のタッチパネル用保護部材を備えるタッチパネル。

<14> 上記<10>に記載の太陽電池用保護部材を備える太陽電池。

<15> 上記<11>に記載のセンサカバー用保護部材を備えるセンサカバー。

発明の効果

[0010] 本開示に係る実施形態によれば、無機粒子含有層側の表面における光触媒活性に優れ、かつ、無機粒子含有層による機能が付加された光触媒複合材、上記光触媒複合材を含むサインージ用ディスプレイ保護部材、上記光触媒複合材を含むタッチパネル用保護部材、上記光触媒複合材を含む太陽電池用保護部材、上記光触媒複合材を含むセンサカバー用保護部材、上記サインージ用ディスプレイ保護部材を含むサインージ用ディスプレイ、上記タッチパネル用保護部材を含むタッチパネル、上記太陽電池用保護部材を含む太陽電池、又は、上記センサカバー用保護部材を含むセンサカバーを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下において、本開示の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念で用いられる語であり、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの両方を包含する概念として用いられる語である。

本開示において「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本開示において、組成物の各成分の量は、各成分に該当する物質が層中に複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する上記複数の物質の合計量を意味する。

本開示において、特に断りのない限り、ポリマー成分における分子量は、テトラヒドロフラン（THF）を溶剤とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）又は数平均分子量（Mn）である。

なお、本開示において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

[0012] （光触媒複合材）

本開示に係る光触媒複合材は、酸化チタン粒子、及び、アモルファス過酸化チタン型無機バインダーを含む光触媒層と、有機構造を含むシロキサン樹脂、及び、無機粒子を含む無機粒子含有層と、を含み、オレイン酸を上記無機粒子含有層側の表面に塗布し、照射強度 2.0 mW/cm^2 の紫外線を照射した場合に、水接触角がピークに達した時間から水接触角が 10° 以下となる時間が 100 時間以下である。

[0013] 本開示に係る光触媒複合材は、無機粒子含有層側の表面における光触媒活性に優れ、かつ、無機粒子含有層による機能が付加されている。

上記効果が得られる推定メカニズムの詳細は、下記のように推測される。

本開示に係る光触媒層は、酸化チタン粒子と、アモルファス過酸化チタン型無機バインダーと、を含む。

本発明者らは、酸化チタン粒子、及び、有機バインダー型のバインダーからなる光触媒層よりも、アモルファス過酸化チタン型無機バインダーを含む光触媒層の方が高い光触媒活性を示すことを、それぞれの単層を比較する実験により確認した。このため、本開示に係る光触媒層は上記構成をとる。

また、本開示に係る無機粒子含有層は、機能性層として用いられる。機能性層は、その膜厚や組成に応じて、反射防止層、ハードコート層等として用いられ、反射防止性、耐傷性、熱伝導性、耐薬品性等の向上という機能を有

している。

ここで、従来の光触媒層上に、従来の反射防止層、ハードコート層等に用いられる材料を用いた機能性層を単に積層した場合には、おそらく光触媒層において発生するラジカルの機能性層表面への移動に係る問題のため、機能性層側の表面における光触媒活性が低下する場合があった。

上記機能性層の材質、膜構造、膜厚などで光触媒活性の低下度合いは異なる。

しかし、本開示にかかる光触媒複合材は、オレイン酸を本開示に係る無機粒子含有層側の表面に塗布し、照射強度 2.0 mW/cm^2 の紫外線を照射した場合、水接触角がピークに達した時間から水接触角が 10° 以下となる時間が 100 時間以下である。

上記オレイン酸が塗布された直後の無機粒子含有層側の表面の水接触角は、例えば 60° 以上の値となり、紫外線照射により例えば $80^\circ \sim 90^\circ$ といったピークの値となるが、本開示にかかる光触媒複合材においては、上記紫外線の照射により上記オレイン酸が分解され、水接触角がピークに達した時間から 100 時間以下の時間で上記水接触角が 10° 以下となると考えられる。

具体的には、本開示に係る光触媒層に、紫外線が照射された場合、酸化チタン粒子の光触媒作用によりラジカル（ヒドロキシラジカル、スーパーオキシドアニオンラジカル等）が発生する等により上記オレイン酸が分解され、水接触角が低下すると推測される。

ここで、上記オレイン酸の分解が 100 時間以下という短い時間内に起こるのであれば、無機粒子含有層側の表面に存在する、その他の化合物、菌、ウイルス等の分解も短時間で起こると考えられる。

すなわち、上記時間が 100 時間以下である本開示に係る光触媒複合材は、無機粒子含有層側の表面の防汚、抗菌、抗ウイルス、消臭、防カビ等の効果にも優れると考えられる。本開示において、上記の防汚、抗菌、抗ウイルス、消臭、防カビ等の効果に優れることを「光触媒活性に優れる」ともいう

。

このことは、おそらくは、無機粒子含有層の材質、膜構造、膜厚等の条件により、無機粒子含有層が多孔質状の構造となり、上述の光触媒層において発生するラジカルが無機粒子含有層の細孔を介して、光触媒複合材の無機粒子含有層側表面に達することにより、高い光触媒活性を維持できるためであると推測される。

[0014] <水接触角>

本開示における光触媒複合材は、オレイン酸を無機粒子含有層側の表面に塗布し、照射強度 2.0 mW/cm^2 の紫外線を照射した場合に、水接触角がピークに達した時間から 10° 以下となる時間が 100 時間以下である。

ここで、本開示における光触媒複合材における「無機粒子含有層側の表面」とは、光触媒複合材における光触媒層を基準として無機粒子含有層側の最外層の表面を指す。最外層の表面は、無機粒子含有層の表面であってもよいし、無機粒子含有層上に形成された公知のハードコート層等の層の表面であってもよいが、無機粒子含有層の表面であることが好ましい。

以下、本開示における水接触角の測定方法について説明する。

[0015] [水接触角の測定]

ー光触媒複合材の表面における有機物の除去ー

低圧水銀ランプを備える紫外線照射機を使用し、光触媒複合材の無機粒子含有層側の表面に対し、照射強度を 20 mW/cm^2 として紫外線を 5 分間照射する。

また、光触媒複合材の表面に汚れが認められる場合には、必要に応じて、上記紫外線の照射前に上記表面を拭き取る等のクリーニングを行ってもよい。

[0016] ーオレイン酸の塗布ー

オレイン酸の塗布は、光触媒複合材の無機粒子含有層側の表面にオレイン酸を滴下後、不織布にてオレイン酸を均一に塗り広げて行う。

塗布するオレイン酸の量は、 100 cm^2 あたり 2.0 mg になるように、

上記不織布にてオレイン酸を拭き取ることで調整する。上記オレイン酸の量は、 100 cm^2 あたり $2.0 \pm 0.2\text{ mg}$ の範囲内の量とすることができる。水接触角が 10° 以下となる時間の測定を、紫外線照射後に水接触角がピークとなった時点を始点として行うことにより、オレイン酸の塗布量における $\pm 0.2\text{ mg}$ 程度の誤差は除外して測定することが可能である。

オレイン酸は、例えば、東京化成工業（株）製のものを使用することができる。

[0017] ー紫外線の照射と水接触角の評価ー

波長 365 nm の紫外線照射機を使用し、光触媒複合材の無機粒子含有層側のオレイン酸を塗布した表面に対し、照射強度を $2.0\text{ mW}/\text{cm}^2$ として紫外線を照射する。

紫外線照射機としては、例えば、UVP社製のUVGL-25等を使用することができる。

紫外線の照射開始から1時間おきに水接触角を測定し、水接触角がピークに達した時間から、水接触角が 10° 以下となるまでの時間を測定し、本開示における「水接触角が 10° 以下となる時間」とする。

水接触角の測定は、協和界面化学（株）製のDM-501を用い、 25°C における無機粒子含有層側の表面上の水滴（純水、 $2.0\text{ }\mu\text{L}$ ）の接触角（ 0.2 秒後）として測定する。

純水としては、例えば、富士フイルム和光純薬（株）製のもの等を使用することができる。

[0018] 上記水接触角がピークに達した時間から、水接触角が 10° 以下となるまでの時間は、光触媒活性の観点から、50時間以下であることが好ましく、30時間以下であることがより好ましく、20時間以下であることが更に好ましい。

[0019] <光触媒層>

本開示に係る光触媒複合材は、酸化チタン粒子、及び、アモルファス過酸化チタン型無機バインダーを含む。

[0020] 〔酸化チタン粒子〕

本開示において用いられる酸化チタン粒子は、光触媒活性を有する粒子である。

本開示における酸化チタン粒子は、ルチル型、アナターゼ型、及びブルックライト型のいずれの結晶型であってもよいが、光触媒活性の観点から、アナターゼ型であることが好ましい。

[0021] 本開示における酸化チタン粒子の形状は、特に限定されないが、略球状であることが好ましい。

本開示における酸化チタン粒子の数平均粒径は、 $2\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であることが好ましく、 $5\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ であることがより好ましい。

本開示において、特別な記載がない限り、数平均粒径は、（株）日立ハイテクノロジーズ製のSU-8030型FE-SEM（電界放出形走査電子顕微鏡、加速電圧 2 kV 、二次電子像取得）を用いて算出する。

具体的には、分散した粒子をFE-SEMにより観察し、得られた写真から粒子の投影面積を求め、そこから円相当径を求めて、これを一次粒径とする。本開示における数平均粒径は、300個以上の粒子について投影面積を測定して、求めた円相当径（一次粒径）の算術平均値として算出することができる。

本開示における酸化チタン粒子としては、市販品の中から、上記FE-SEMにより数平均粒径を算出し、所望の粒径を含む材料を選別して用いてもよい。

[0022] 本開示における酸化チタン粒子における酸化チタン（ TiO_2 ）の含有量は、酸化チタン粒子の全質量に対して、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。

酸化チタン粒子に含まれる TiO_2 以外の成分としては、例えば、 SO_4^{2-} 、 Na_2O 等が挙げられるが、これらに限定されず他の成分を含んでいてもよい。

[0023] 本開示における酸化チタン粒子の含有量は、光触媒層の全質量に対し、5質量%～95質量%であることが好ましく、10質量%～90質量%であることがより好ましい。

また、本開示における光触媒層は、酸化チタン粒子を1種単独で含有してもよいし、2種以上の酸化チタン粒子を含んでもよい。

[0024] [アモルファス過酸化チタン型無機バインダー]

本開示における光触媒層は、アモルファス過酸化チタン型無機バインダーを含む。

アモルファス過酸化チタン型無機バインダーは、Ti-O結合を含む非晶質のバインダーである。

例えば、アモルファス過酸化チタン型無機バインダーは、ペルオキシチタン酸を加熱することにより得られることが好ましい。

具体的には、ペルオキシチタン酸を100℃～150℃にて数時間加熱することにより、ペルオキシチタン酸から酸素原子又は水酸基が脱離してチタン酸化物が得られると考えられる。しかし、上記加熱温度が低いために、上記チタン酸化物は結晶化せず、非晶質の酸化チタン（アモルファス過酸化チタン）として存在すると考えられる。

本開示において、このような非晶質の酸化チタンを、アモルファス過酸化チタン型無機バインダーという。

また、本開示において、ペルオキシチタン酸の加熱温度を高くすること、加熱時間を長くすること等により、非晶質の酸化チタンの少なくとも一部にアナタース相を形成してもよい。

また、ペルオキシチタン酸は、特に限定されないが、水酸化チタン（オルトチタン酸）に過酸化水素を作用させて得ることができる。

水酸化チタンは、例えば、四塩化チタンと塩基との反応により得られる。

ペルオキシチタン酸及び水酸化チタンを得る方法としては、特開平9-262481号公報の開示も参考にすることができる。

[0025] アモルファス過酸化チタン型無機バインダーの含有量は、光触媒層の全質

量に対し、5質量%～95質量%であることが好ましく、10質量%～90質量%であることがより好ましい。

また、本開示における光触媒層は、アモルファス過酸化チタン型無機バインダーを1種単独で含有してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0026] [その他の成分]

本開示における光触媒層は、その他の成分を更に含んでもよい。

その他の成分としては、界面活性剤等の公知の添加剤が特に制限なく用いられる。

[0027] [膜厚]

光触媒層の膜厚は、特に限定されないが、光触媒活性の観点からは、50nm以上であることが好ましく、100nm以上であることがより好ましく、200nm以上であることが更に好ましい。

また、上記膜厚は、塗膜形成時の収縮応力が大きくなることに伴うクラック又は密着不良の発生を抑制する観点からは、2,000nm以下であることが好ましく、1,000nm以下であることがより好ましい。

[0028] [光触媒層の製造方法]

本開示における光触媒層は、光触媒層形成用組成物を、例えば後述する基材等に塗布し、加熱することにより得ることができる。

光触媒層形成用組成物は、上述の酸化チタン粒子、及び、ペルオキシチタン酸を含むことが好ましい。

一例として、光触媒層形成用組成物は、ペルオキシチタン酸及び溶剤を含む組成物に、酸化チタン粒子を添加し、分散することにより調製される。

ペルオキシチタン酸及び溶剤を含む組成物としては、市販品を使用することもでき、例えば、ティオスカイコートA液（（株）ティオシステムズ製）を用いることができる。

また、光触媒層の膜厚を上述の範囲とするため、光触媒層形成用組成物を増粘する、光触媒層形成用組成物の塗布及び加熱を複数回行う、等の方法を採用してもよい。

光触媒層形成用組成物の塗布方法は、特に限定されず、公知の方法を用いればよいが、例えば、スリット塗布、スピン塗布、カーテン塗布、インクジェット塗布などの方法が挙げられる。

光触媒層形成用組成物の加熱方法は、特に限定されず、公知の方法を用いればよいが、例えば、ヒーター、オーブン、ホットプレート、赤外線ランプ、赤外線レーザー等の加熱手段を用いる方法が挙げられる。

加熱時間及び加熱温度は、上述のアモルファス過酸化チタン型無機バインダーの製造における加熱時間及び加熱温度として、適宜調整すればよい。

[0029] 光触媒層と基材層との密着力を高めるため、無機粒子含有層と基材層の間に、後述する易接着層を設けてもよい。

[0030] <無機粒子含有層>

無機粒子含有層は、有機構造を含むシロキサン樹脂、及び、無機粒子を含む。

無機粒子含有層が後述するハードコート層である場合、無機粒子含有層は本開示に係る光触媒複合材における最外層であることが好ましい。

また、無機粒子含有層が後述する反射防止層である場合、無機粒子含有層上に更に公知のハードコート層等の保護層を有していてもよい。

[0031] [無機粒子]

本開示における無機粒子含有層は、無機粒子を含む。

無機粒子は、無機粒子含有層において、有機構造を含むシロキサン樹脂と架橋されていてもよい。

無機粒子としては、光触媒活性の観点から、波長350nmの光に対して透明な金属酸化物粒子等があげられる。

また、本開示に係る光触媒複合材を、後述するサイネージ用、タッチパネル用、太陽電池用又はセンサカバー用等の用途に用いる場合においては、波長400nm～700nmの光に対して透明な金属酸化物粒子が好ましい。

本開示において、波長Aの光に対して透明であるとは、波長Aの光の透過率が50%以上であることを意味する。上記透過率は70%以上であること

が好ましく、80%以上であることがより好ましい。

また、波長A～Bに対して透明であるとは、波長10nm刻みで波長Aと波長Bとの間の波長の光の透過率を測定した場合に、すべての透過率の算術平均値が50%以上であることを意味する。上記透過率は70%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。

また、透過率は、分光光度計「V670」（日本分光（株）製）を用いて測定される。

[0032] 金属酸化物粒子の具体例としては、シリカ、アルミナ及びジルコニアよりなる群から選ばれた少なくとも1種の粒子を含むことが好ましい。特に、後述するアルコキシシラン化合物との架橋性の観点からは、シリカ粒子含むことが好ましい。

また、反射防止の向上のためには、シリカ粒子を含むことが好ましく、耐薬品性又は熱伝導性の向上のためには、アルミナ粒子を含むことが好ましく、耐薬品性の向上のためには、ジルコニア粒子を含むことが好ましい。

[0033] シリカ粒子としては、四塩化ケイ素の燃焼によって製造される乾燥粉末状のシリカを用いることもできるが、二酸化ケイ素又はその水和物が水に分散したコロイダルシリカを用いることがより好ましい。シリカ粒子の市販品としては、特に限定されないが、具体的には日産化学工業(株)製のスノーテックスシリーズ（例えば、スノーテックス033）などが挙げられる。

コロイダルシリカの数平均粒径は3nm～50nmであることが好ましく、4nm～50nmであることがより好ましく、4nm～40nmであることが更に好ましく、5nm～35nmであることが特に好ましい。

[0034] なお、コロイダルシリカは、後述する無機粒子含有層形成用組成物中に添加される時点でのpHが2～7の範囲に調整されていることがより好ましい。このpHが2～7であると、2よりも小さいあるいは7よりも大きい場合に比べて、アルコキシシラン化合物の加水分解物であるシラノールの安定性がより良好で、このシラノールの脱水縮合反応が速く進行することによる塗布液の粘度上昇を抑制することができる。

[0035] 本開示における無機粒子の数平均粒径は、5 nm～100 nmであることが好ましく、10 nm～80 nmであることがより好ましく、20 nm～40 nmであることが更に好ましい。

本開示における無機粒子としては、市販品の中から、上述のFE-SEMにより数平均粒径を算出し、所望の粒径を含む材料を選別して用いてもよい。

また、本開示における無機粒子の形状は、特に限定されないが、分散性の観点から、略球形であることが好ましい。

[0036] 本開示における無機粒子含有層の全質量に対し、無機粒子の含有量は、0質量%を超え80質量%以下であることが好ましく、1質量%～70質量%であることがより好ましく、3質量%～65質量%であることが更に好ましい。

本開示における無機粒子含有層は、無機粒子を1種単独で含有してもよいし、2種以上を併用してもよい。

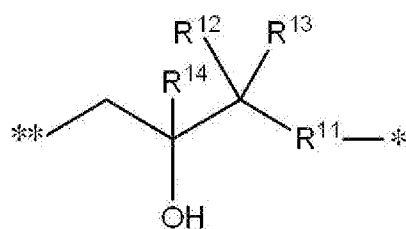
[0037] [有機構造を含むシロキサン樹脂]

有機構造を含むシロキサン樹脂における有機構造は、架橋構造であることが好ましい。

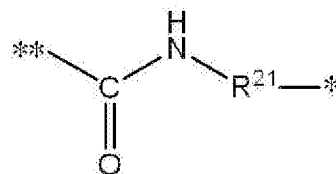
上記有機構造が架橋構造である場合、シロキサン樹脂同士が架橋されていてもよいし、シロキサン樹脂と無機粒子とが架橋されていてもよい。

上記架橋構造として含まれる有機構造としては、下記の式1-1～式1-3のいずれかにより表される構造であることが好ましい。

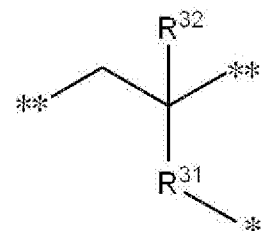
[0038] [化1]



式1-1



式1-2



式1-3

[0039] 式1-1～式1-3中、 R^{11} は、単結合、酸素原子、アリーレンオキシ基、アリーレンオキシアルキレン基、又はアルキレン基を表し、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、 $R^{12} \sim R^{14}$ のうちの少なくとも2つが結合し、環構造を形成していてもよく、 R^{21} は、単結合又はアルキレン基を表し、 R^{31} は、単結合、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンアミノカルボニル基、アルキレンオキシ基、酸素原子又はアリーレン基を表し、 R^{32} は、水素原子又はアルキル基を表し、**及び*はそれぞれ独立に、他の構造との結合部位を表す。

[0040] 式1-1により表される構造は、例えば、後述するアルコキシシラン化合物として、エポキシ基を有するアルコキシシラン化合物を用いることにより形成される。

式1-1中、 R^{11} は、酸素原子、又はアルキレンオキシアルキレン基が好ましい。

式1-1中、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、いずれも水素原子であることが好ましい。また、 $R^{12} \sim R^{14}$ の少なくとも2つが結合して環構造を形成する場合、 R^{12} 又は R^{13} と R^{14} とが結合することが好ましい。また、上記環構造としては炭化水素環が好ましく、シクロヘキサン環がより好ましい。

式1-1中、結合部位である*が結合する対象は、特に限定されないが、シロキサン樹脂に含まれるSi原子又は有機基であることが好ましく、シロキサン樹脂に含まれるSi原子であることがより好ましい。

式1-1中、結合部位である**が結合する対象は、特に限定されないが、シロキサン樹脂又は樹脂粒子に含まれる原子であることが好ましい。上記原子としては、酸素原子又は窒素原子であることが好ましい。

例えば、アルコキシシラン化合物として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いた場合、*はSi原子に結合し、 R^{11} はプロピレンオキシ基となり、 $R^{12} \sim R^{14}$ は水素原子となる。その場合、例えば**は、シロキサン樹脂における酸素原子、樹脂粒子における酸素原子、又は、樹脂粒子における窒素原子等に結合する。

[0041] 式 1-2 により表される構造は、例えば、後述するアルコキシシラン化合物として、イソシアネート基を有するアルコキシシラン化合物を用いることにより形成される。

式 1-2 中、 R^{21} は単結合又はアルキレン基を表し、炭素数 2~10 のアルキレン基であることが好ましい。

式 1-2 中、結合部位である * が結合する対象は、特に限定されないが、シロキサン樹脂に含まれる Si 原子又は有機基であることが好ましく、シロキサン樹脂に含まれる Si 原子であることがより好ましい。

式 1-2 中、結合部位である ** が結合する対象は、特に限定されないが、シロキサン樹脂又は樹脂粒子に含まれる原子であることが好ましい。上記原子としては、酸素原子又は窒素原子であることが好ましい。

例えば、アルコキシシラン化合物として 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランを用いた場合、* は Si 原子に結合し、 R^{21} はプロピレン基となる。その場合、例えば ** は、シロキサン樹脂における酸素原子、樹脂粒子における酸素原子、又は、樹脂粒子における窒素原子等に結合する。

[0042] 式 1-3 により表される構造は、例えば、後述するアルコキシシラン化合物として、エチレン性不飽和基を有するアルコキシシラン化合物を用いることにより形成される。

式 1-3 中、 R^{31} はアルキレンオキシカルボニル基、アルキレンアミノカルボニル基又はアリーレン基を表すことが好ましく、炭素数 2~10 のアルキレンオキシカルボニル基、炭素数 2~10 のアルキレンアミノカルボニル基又はフェニレン基がより好ましく、炭素数 2~10 のアルキレンオキシカルボニル基が更に好ましい。

式 1-3 中、結合部位である * が結合する対象は、特に限定されないが、シロキサン樹脂に含まれる Si 原子又は有機基であることが好ましく、シロキサン樹脂に含まれる Si 原子であることがより好ましい。

式 1-3 中、結合部位である ** が結合する対象は、特に限定されないが、他の式 1-3 により表される構造であることが好ましい。

例えば、アルコキシシラン化合物として3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランを用いた場合、*はSi原子に結合し、R³¹はプロピレンオキシカルボニル基となる。その場合、例えば**は、他の3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランにおけるメタクリロキシ基と重合する。

[0043] また、本開示において用いられる有機構造を含むシロキサン樹脂は、有機構造としてアルキル基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、エステル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基等の基を更に有していてもよい。

[0044] 有機構造の全含有量は、光触媒複合材の長期安定性の観点から、90質量%以下であることが好ましく、75質量%以下であることがより好ましい。

[0045] 〔無機粒子含有層形成用組成物〕

本開示において、無機粒子含有層は、アルコキシシラン化合物と、無機粒子とを含む組成物（以下、「無機粒子含有層形成用組成物」ともいう。）を硬化してなる層であることが好ましい。

すなわち、上記有機構造を含むシロキサン樹脂は、アルコキシシラン化合物の縮合物であることが好ましい。

上記アルコキシシラン化合物は、VOC (volatile organic compounds) による環境汚染を低減する観点から、水溶性又は水分散性の素材を使用することが好ましい。

また、上記無機粒子含有層形成用組成物は、溶媒として水を含む水性組成物であることが好ましい。上述の光触媒層における酸化チタン粒子及びアモルファス過酸化チタン型無機バインダーは、いずれも水に対する溶解度が低いため、上記無機粒子含有層形成用組成物が水を含むことにより、光触媒層の形成後に、光触媒層上に無機粒子含有層形成用組成物を塗布した場合であっても層間の混合が防がれる。

また、無機粒子含有層形成用組成物は、有機溶剤を実質的に含まないことが好ましい。本開示において、実質的に含まないとは、含有量が1質量%未満であることをいい、0.1質量%未満であることが好ましい。有機溶剤を

実質的に含まないことにより、無機粒子含有層形成用組成物を塗布し乾燥させる際に蒸発するものは、主に水成分となる。このため、有機溶剤を含む場合と比較して、環境への負荷を大幅に低減することができる。

[0046] また、上記アルコキシシラン化合物は、架橋性基含有アルコキシシラン化合物と、架橋性基非含有アルコキシシラン化合物と、を含むことが好ましく、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物と、エポキシ基非含有アルコキシシラン化合物と、を含むことがより好ましい。

[0047] 架橋性基含有アルコキシシラン化合物及び架橋性基非含有アルコキシシラン化合物は、いずれも加水分解性基を有する。この加水分解性基が例えば酸性の水溶液中で加水分解されることによりシラノールが生成され、シラノール同士が縮合することによって、シロキサン樹脂が生成される。

本開示における無機粒子含有層形成用組成物中においては、架橋性基含有アルコキシシラン化合物及び架橋性基非含有アルコキシシラン化合物の一部は加水分解されていてもよい。

[0048] ー架橋性基含有アルコキシシラン化合物ー

架橋性基含有アルコキシシラン化合物における架橋性基としては、エポキシ基、イソシアネート基及びラジカル重合性基が挙げられる。

架橋性基含有アルコキシシラン化合物としては、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物、イソシアネート基含有アルコキシシラン化合物、ラジカル重合性基含有アルコキシシラン化合物等が挙げられ、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物を含むことが好ましい。

[0049] <<エポキシ基含有アルコキシシラン化合物>>

エポキシ基含有アルコキシシラン化合物は、エポキシ基を有するアルコキシシラン化合物である。エポキシ基含有アルコキシシラン化合物としては、1分子中に1つ以上エポキシ基を有するものであればよく、エポキシ基の数は特に限定されない。エポキシ基含有アルコキシシラン化合物は、エポキシ基の他に、更に、アルキル基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、エステル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基などの基を有していてもよい。

[0050] 本開示において用いられるエポキシ基含有アルコキシシラン化合物としては、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。エポキシ基含有アルコキシシラン化合物の市販品としては、KBE-403（信越化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0051] <<イソシアネート基含有アルコキシシラン化合物>>

イソシアネート基含有アルコキシシラン化合物は、イソシアネート基を有するアルコキシシラン化合物である。イソシアネート基含有アルコキシシラン化合物としては、1分子中に1つ以上イソシアネート基を有するものであればよく、イソシアネート基の数は特に限定されない。イソシアネート基含有アルコキシシラン化合物は、イソシアネート基の他に、更に、アルキル基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、エステル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基などの基を有していてもよい。

[0052] 本開示において用いられるイソシアネート基含有アルコキシシラン化合物としては、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。イソシアネート基含有アルコキシシラン化合物の市販品としては、KBE-9007（信越化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0053] <<ラジカル重合性基含有アルコキシシラン化合物>>

ラジカル重合性基含有アルコキシシラン化合物は、ラジカル重合性基を有するアルコキシシラン化合物である。ラジカル重合性基含有アルコキシシラン化合物としては、1分子中に1つ以上ラジカル重合性基を有するものであればよく、ラジカル重合性基の数は特に限定されない。

ラジカル重合性基としては、特に限定されないが、（メタ）アクリロキシ基、（メタ）アクリルアミド基、ビニルフェニル基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

ラジカル重合性基含有アルコキシシラン化合物は、ラジカル重合性基の他に、更に、アルキル基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、エステル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基など基を有していてもよい。

[0054] 本開示において用いられるラジカル重合性基含有アルコキシシラン化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。ラジカル重合性基含有アルコキシシラン化合物の市販品としては、KBM-1003、KBE-1003、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103（信越化学工業（株）製）などが挙げられる。

また、無機粒子含有層形成用組成物がラジカル重合性基含有アルコキシシラン化合物を含む場合、無機粒子含有層形成用組成物は、公知のラジカル重合開始剤を更に含んでもよい。

[0055] <<含有量>>

無機粒子含有層形成用組成物の安定性、及び、得られる無機粒子含有層のアルカリ耐性を向上する観点から、無機粒子含有層形成用組成物に含まれるアルコキシシラン化合物の全質量に対して、架橋性基含有アルコキシシラン化合物の含有量は20質量%～85質量%であることが好ましい。架橋性基含有アルコキシシラン化合物の含有量は、20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることが更に好ましい。また、架橋性基含有アルコキシシラン化合物の含有量は、85質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより

好ましく、75質量%以下であることが更に好ましい。

[0056] ー架橋性基非含有アルコキシシラン化合物ー

架橋性基非含有アルコキシシラン化合物は、架橋性基を有さないアルコキシシラン化合物である。架橋性基非含有アルコキシシラン化合物は、架橋性基を有さないアルコキシシラン化合物であればよく、アルキル基、アミド基、ウレタン基、ウレア基、エステル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基などの基を有していてもよい。

[0057] 架橋性基非含有アルコキシシラン化合物は、テトラアルコキシシラン化合物又はトリアルコキシシラン化合物であるか、これらの混合物であることが好ましい。テトラアルコキシシラン化合物及びトリアルコキシシラン化合物の混合物であることがより好ましい。テトラアルコキシシラン化合物とトリアルコキシシラン化合物とを混合して含有することにより、無機粒子含有層を形成した際に、適度な柔軟性を有しつつも、十分な硬度を得ることができる。

[0058] 架橋性基非含有アルコキシシラン化合物が、テトラアルコキシシラン化合物とトリアルコキシシラン化合物との混合物である場合、テトラアルコキシシラン化合物とトリアルコキシシラン化合物とのモル比は、25：75～85：15であることが好ましく、30：70～80：20であることがより好ましく、30：70～65：35であることが更に好ましい。モル比を上記範囲内とすることにより、アルコキシシラン化合物の重合度を所望の範囲内に制御すること又は加水分解速度及びアルミキレートの溶解性の制御が容易となる。

[0059] テトラアルコキシシラン化合物は、4官能のアルコキシシラン化合物であり、各アルコキシ基の炭素数が1～4のものがより好ましい。中でも、テトラメトキシシラン化合物又はテトラエトキシシラン化合物が特に好ましく用いられる。炭素数を4以下とすることにより、酸性水と混ぜたときのテトラアルコキシシラン化合物の加水分解速度が遅くなりすぎることがなく、均一な水溶液にするまでの溶解に要する時間がより短くなる。これにより、無機

粒子含有層を製造する際の製造効率を高めることができる。テトラアルコキシシラン化合物の市販品としては、KBE-04（信越化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0060] トリアルコキシシラン化合物は、下記式Aで表される3官能のアルコキシシラン化合物である。



式A中、Rはアミノ基を含まない炭素数が1～15の有機基を表し、R¹は炭素数4以下のアルキル基を表す。

[0061] 式Aで表される3官能のアルコキシシラン化合物は、アミノ基を官能基として含まないことが好ましい。つまり、3官能のアルコキシシラン化合物は、アミノ基を持たない有機基Rを有している。Rがアミノ基を持たないことにより、4官能のアルコキシシラン化合物と混合して加水分解した場合に、生成するシラノール同士で脱水縮合が促進されにくく、無機粒子含有層形成用組成物の安定性が向上する。

[0062] 式A中、Rは、炭素数が1～15の範囲であるような分子鎖長をもつ有機基であればよい。炭素数を15以下とすることにより、無機粒子含有層の柔軟性が大きくなりすぎず、十分な硬度を得ることができる。また、Rの炭素数を上記範囲内とすることにより、脆性に優れた無機粒子含有層を得ることができる。更に、光触媒層と無機粒子含有層との密着性を高めることができる。

また、上記Rは、式A中のSi原子と、R中の炭素原子とが直接結合する基であることが好ましい。

また、上記Rで示す有機基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子などのヘテロ原子を有してもよい。有機基がヘテロ原子をもつことにより、光触媒層との密着性を高めることができる。

[0063] トリアルコキシシラン化合物としては、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニ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、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランを挙げることができる。中でも、メチルトリエトキシシラン、及びメチルトリメトキシシランは、特に好ましく用いられる。トリアルコキシシラン化合物の市販品としては、KBE-13（信越化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0064] ー無機粒子ー

無機粒子含有層形成用組成物は無機粒子を含む。無機粒子含有層形成用組成物における無機粒子は、上述の無機粒子含有層における無機粒子と同様であり、好ましい態様も同様である。

無機粒子含有層形成用組成物における無機粒子の含有量は、光触媒活性及び無機粒子含有層のアルカリ耐性の観点から、無機粒子含有層形成用組成物の全固形分に対する無機粒子の含有量を x 質量%とした場合に、 $0 \text{ 質量}\% < x \text{ 質量}\% \leq 80 \text{ 質量}\%$ であることが好ましい。 x 質量%は1質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることが更に好ましい。また、 x 質量%は、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、65質量%以下であることが更に好ましい。

[0065] また、無機粒子含有層形成用組成物の全固形分に対する無機粒子の含有量を x 質量%とした場合に、アルコキシシラン化合物の全質量に対する架橋性基含有アルコキシシラン化合物の含有量を y 質量%すると、 $y \text{ 質量}\% \geq x \text{ 質量}\% - 5 \text{ 質量}\%$ であることが好ましく、 $y \text{ 質量}\% \geq x \text{ 質量}\%$ であることがより好ましい。 y 質量%と x の質量%関係を上記範囲とすることにより、無機粒子含有層のより高い耐アルカリ耐性を得ることができ、アルカリ溶液に浸漬させた際のヘイズ値の変化を抑えることができる。更に、無機粒子含有層形成用組成物の安定性を高めることができる。

[0066] ー金属錯体（硬化剤）ー

無機粒子含有層形成用組成物は、金属錯体（硬化剤）を含むことが好まし

い。

また、本開示における無機粒子含有層は、金属錯体を含むことが好ましい。

金属錯体としては、Al、Mg、Mn、Ti、Cu、Co、Zn、Hf及びZrよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属を有する金属錯体が好ましく、これらを併用することもできる。

[0067] 本開示における金属錯体は、金属アルコキシドにキレート化剤を反応させることにより容易に得ることができる。キレート化剤の例としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンなどの β -ジケトン、アセト酢酸エチル、ベンゾイル酢酸エチルなどの β -ケト酸エステルなどを用いることができる。

[0068] 金属錯体の好ましい具体的な例としては、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセテートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）等のアルミニウムキレート化合物、エチルアセトアセテートマグネシウムモノイソプロピレート、マグネシウムビス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセトアセテートマグネシウムモノイソプロピレート、マグネシウムビス（アセチルアセトネート）等のマグネシウムキレート化合物、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナートビス（エチルアセトアセテート）、マンガンアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、銅アセチルアセトナート、チタンアセチルアセトナート、チタンオキシアセチルアセトナートが挙げられる。これらのうち、好ましくは、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、マグネシウムビス（アセチルアセトネート）、マグネシウムビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムテトラアセチルアセトナートであり、保存安定性、入手容易さを考慮すると

、アルミニウムキレート錯体であるアルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）が特に好ましい。市販品としては、アルミキレートA（W）、アルミキレートD、アルミキレートM（川研ファインケミカル（株）製）などが挙げられる。

[0069] 架橋性基含有アルコキシシラン化合物の全モル量に対し、金属錯体の含有量は、17モル%～70モル%であることが好ましい。上記含有量は、20モル%以上であることがより好ましい。上記含有量は、70モル%以下であることが好ましく、65モル%以下であることがより好ましく、60モル%以下であることが更に好ましい。

金属錯体を上記下限値以上含むことにより、金属粒子含有層を形成した際に優れたアルカリ耐性を得ることができる。また、上記上限値以下とすることにより、無機粒子含有層形成用組成物中における金属錯体の分散性を良好とし、かつ、製造コストを抑えることができる。

[0070] ーその他の添加剤ー

本開示において用いられる無機粒子含有層形成用組成物、及び、無機粒子含有層には、層の平滑性を向上させて塗膜表面の摩擦を軽減する目的で界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、特開2014-111717号公報の段落0039～0044に記載の界面活性剤が挙げられる。

また、顔料や染料、その他粒子等を分散させることによって無機粒子含有層を着色してもよい。更に、本開示において用いられる無機粒子含有層形成用組成物、及び、無機粒子含有層には、耐候性を向上させる目的で酸化防止剤等を添加してもよい。

[0071] 〔膜厚〕

無機粒子含有層の膜厚は、無機粒子含有層形成用組成物の塗布量を調整することにより制御することができる。

無機粒子含有層の膜厚は、用途に応じて設計すればよいが、50nm～250nmであることが好ましく、100nm～200nmであることがより好ましい。

また、無機粒子含有層において、無機粒子の数平均粒径が70nm以上100nm以下である場合、無機粒子含有層の膜厚は50nm～125nmであることが好ましく、無機粒子の数平均粒径が5nm以上70nm未満である場合、無機粒子含有層の膜厚は50nm～200nmであることが好ましい。

[0072] 〔無機粒子含有層の製造方法〕

無機粒子含有層は、光触媒層上に、無機粒子含有層形成用組成物を塗布して乾燥することにより、形成される。

無機粒子含有層形成用組成物の塗布方法は、特に限定されず、公知の方法を用いればよいが、例えば、スリット塗布、スピン塗布、カーテン塗布、インクジェット塗布などの塗布方法が挙げられる。

無機粒子含有層形成用組成物の加熱方法は、特に限定されず、公知の方法を用いればよいが、例えば、ヒーター、オーブン、ホットプレート、赤外線ランプ、赤外線レーザー等の加熱手段を用いる方法が挙げられる。

無機粒子含有層と光触媒層との間には、後述する易接着性層を含んでもよい。

[0073] 〔無機粒子含有層の特性〕

無機粒子含有層のある態様は、ハードコート層であることが好ましい。

無機粒子含有層をハードコート層として用いる場合、無機粒子含有層の表面の鉛筆硬度はB以上であることが好ましく、HB以上であることがより好ましい。

上記鉛筆硬度は、JIS K5600-5-4：1999に基づいて測定された値を意味する。鉛筆としては、三菱鉛筆（株）製のハイユニを使用する。

また、上記ハードコート層には、反射率の低減に優れるハードコート層、熱伝導性に優れるハードコート層、耐薬品性に優れるハードコート層など、複数の機能を付与することも可能である。

[0074] また、無機粒子含有層のある態様は、反射防止層であることが好ましい。

無機粒子含有層を反射防止層として用いる場合、無機粒子含有層の屈折率は、 $1.3 \sim 1.7$ の範囲内にすることが好ましく、 $1.4 \sim 1.6$ とすることがより好ましい。

屈折率は、特に断りがない限り、波長 600 nm でエリプソメトリーによって 25°C にて測定される値である。

[0075] <基材層>

本開示に係る光触媒複合材は、上記光触媒層の、上記無機粒子含有層側とは反対側に、基材層を含むことが好ましい。

基材層は、基材により形成される層であり、基材層における基材としては、樹脂基材、ガラス基材、金属基材等が挙げられる。

樹脂基材としては、特に制限されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリアリレート類、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリエーテルケトン、ポリスルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエステル系液晶ポリマー、トリアセチルセルロース、セルロース誘導体、ポリプロピレン、ポリアミド類、ポリイミド、ポリシクロオレフィン類等が好ましい。この中でも、PET、PEN、又は、トリアセチルセルロースがより好ましく、PET又はPENが更に好ましい。

樹脂基材は、延伸されたものであってもよく、2軸延伸されたものが好ましい。2軸延伸とは、樹脂フィルムの幅方向及び長手方向をそれぞれ1軸とみなして両方向に延伸させることである。このように2軸延伸されたポリエステルフィルムは、2軸での分子配向が十分に制御されているため非常に優れた機械強度を有する。延伸倍率は特に制限されるものではないが、一方向に対する延伸倍率が 1.5 倍～ 7 倍であることが好ましく、より好ましくは 2 倍～ 5 倍である。特に、1軸方向あたりの延伸倍率を 2 倍～ 5 倍として2軸延伸させたポリエステルフィルムは、分子配向がより効率良くかつ効果的に制御されているので、非常に優れた機械強度を備え、ポリエステルフィル

ムとして好適である。

ガラス基材としては、特に制限されないが、透明ガラス板、型ガラス板、網入りガラス板、線入りガラス板、強化ガラス板、熱線反射ガラス板、熱線吸収ガラス板、Low-E (Low Emissivity、低反射) ガラス板等のガラス基材が挙げられる。

金属基材としては、特に制限されないが、アルミニウム板、鋼板、銅版、その他合金板等が挙げられる。

[0076] 基材層として用いられる基材は、表面処理されたものであってもよく、工程の簡便さからコロナ処理又はグロー処理を施すことが好ましい。それらの処理により、基材の表面が親水化され、塗れ性を改善することができるので、光触媒層との密着力又は易接着層との密着力を高めることができる。常圧であるコロナ処理は減圧であるグロー処理より工程が更に簡便であるが、グロー処理の方が密着力向上の効果は高い。

[0077] <易接着層>

本開示に係る光触媒複合材は、基材層と光触媒層、又は、光触媒層と無機粒子含有層の接着性を向上させることを目的として易接着層を有してもよい。

例えば、本開示に係る光触媒複合材は、基材層と光触媒層との間、及び／又は、光触媒層と無機粒子含有層との間に、易接着層を有してもよい。

易接着層は、例えば、バインダーと硬化剤と界面活性剤とからなる塗布液を、基材の光触媒層が設けられる面、又は、光触媒層の無機粒子含有層が形成される面に塗布して形成される。易接着層には、有機又は無機の粒子を適宜添加してもよい。粒子としては、特に限定されないが例えば金属酸化物粒子が挙げられ、具体的には、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ニオブなどの粒子が好ましい。これらの粒子は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。粒子の市販品としては、例えば、ET-500W等のETシリーズ、FT-2000等のFTシリーズ、SN-100P等のSNシリーズ、FS-10D等のFSシリー

ズ（石原産業（株）製）などが挙げられる。

[0078] 易接着層に含まれるバインダーは、特に限定されないが、接着性の観点からは、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、スチレンブタジエン共重合体及びポリオレフィンの少なくとも1つを含むことが好ましい。なお、基材の表面に表面処理を施さない場合は、バインダーは、ポリエステル、ポリウレタン及びポリオレフィンのうち少なくとも1つを含むことが好ましく、ポリオレフィンであることがより好ましい。

また、バインダーは、水溶性又は水分散性を持つものが環境への負荷が少ない点で特に好ましい。バインダーの市販品としては、例えば、カルボジライトV-02-L2等のカルボジライトシリーズ（日清紡（株）製）、タケラックWS-5100等のタケラックWSシリーズ（三井化学（株）製）、アローベースSE1013N等のアローベースシリーズ（ユニチカ（株）製）、ハードレンNZ1004等のハードレンシリーズ（東洋紡（株）製）などが挙げられる。

[0079] 易接着層の厚みは、その塗布量を調節することで適宜調整することができる。易接着層の厚みは、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましい。厚みが $0.01\mu\text{m}$ 以上であると接着性が十分となりやすく、 $5\mu\text{m}$ 以下であれば易接着層の厚さが均一となりやすい。より好ましい厚みの範囲は、 $0.02\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ である。易接着層は、1層のみでもよいし、これを複数重ねた態様であってもよい。複数の易接着層を重ねた場合には、すべての易接着層の厚みの合計を易接着層の厚みとみなす。

[0080] <その他の層>

本開示に係る光触媒複合材は、基材層と光触媒層との間に、遮蔽層を有していてもよい。

遮蔽層を有する場合、例えば、光触媒層において発生したラジカルが、遮蔽層によりトラップされることにより、基材層における樹脂基材等のラジカルによる劣化が抑制されることが考えられる。

遮蔽層としては、例えば無機粒子含有層と同様の層、又は、無機粒子を含

まない以外は、無機粒子含有層と同様の層を遮蔽層として用いることが可能である。

[0081] <用途>

本開示における光触媒複合材は、保護部材であることが好ましく、サイネージ用ディスプレイ保護部材、タッチパネル用保護部材、太陽電池用保護部材、又は、センサカバー用保護部材であることが好ましい。

本開示における光触媒複合材は、光触媒層を含むことにより、防汚、抗菌、抗ウイルス、消臭、防カビ等の効果のうち1つ又は複数を有する。また、本開示における光触媒複合材は、無機粒子含有層の組成等に応じて、反射防止性、耐傷性、熱伝導性、耐薬品性等の効果のうち1つ又は複数を有する。

従って、本開示における光触媒複合材は、例えば、防汚性に優れ、かつ、耐傷性及び反射防止性に優れた保護部材として用いることが可能である。

[0082] (サイネージ用ディスプレイ保護部材、サイネージ用ディスプレイ)

本開示に係るサイネージ用ディスプレイ保護部材は、本開示に係る光触媒複合材を備える。

本開示に係るサイネージ用ディスプレイは、本開示に係るサイネージ用ディスプレイ保護部材を備える

本開示に係るサイネージ用ディスプレイ保護部材は、無機粒子含有層側の表面における光触媒活性に優れるため、例えば、無機粒子含有層をサイネージ用ディスプレイにおける最外層の表面とすることにより、汚れの付着を防止することができる。

サイネージ用ディスプレイ保護部材としては、例えば、サイネージ用ディスプレイ上に、光触媒層及び無機粒子含有層をこの順に積層して形成した光触媒複合材をサイネージ用ディスプレイ保護部材として形成して用いてもよい。或いは、例えば、樹脂フィルムを基材層とし、上記基材層上に光触媒層及び無機粒子含有層をこの順に積層した光触媒複合材をサイネージ用ディスプレイ保護部材としてとして作製し、このサイネージ用ディスプレイ保護部材をサイネージ用ディスプレイに貼り付けて使用してもよい。

また、本開示におけるサイネージは、デジタルサイネージであることが好ましい。

サイネージ用ディスプレイとしては、特に制限なく、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ＥＬ（エレクトロルミネッセンス）ディスプレイ、ＣＲＴ（Cathode Ray Tube）ディスプレイ、電子ペーパー、ＰＤＰ（プラズマディスプレイパネル）等の公知の画像表示装置が用いられる。

[0083]（タッチパネル用保護部材、タッチパネル）

本開示に係るタッチパネル用保護部材は、本開示に係る光触媒複合材を備える。

本開示に係るタッチパネルは、本開示に係るタッチパネル用保護部材を備える。

本開示に係るタッチパネル用保護部材は、無機粒子含有層側の表面における光触媒活性に優れるため、例えば、無機粒子含有層をタッチパネルにおけるタッチ部分（手が触れる部分）とすることにより、指紋等の汚れの付着を防止する、又は、汚れの除去を容易とすることができる。

タッチパネル用保護部材としては、例えば、従来のタッチパネルにおける最外層となる部材上に、光触媒層及び無機粒子含有層をこの順に積層して形成した光触媒複合材をタッチパネル用保護部材として形成して用いてもよい。或いは、例えば、樹脂フィルムを基材層として、基材層上に光触媒層及び無機粒子含有層をこの順に積層した光触媒複合材をタッチパネル用保護部材として作製し、このタッチパネル用保護部材を従来のタッチパネルにおける最外層となる部材に貼り付けて使用してもよい。

タッチパネルについては、特に制限なく公知のタッチパネルが用いられ、例えば特開２００２－４８９１３号公報等の記載を参酌できる。

[0084]（太陽電池用保護部材、太陽電池）

本開示に係る太陽電池用保護部材は、本開示に係る光触媒複合材を備える。

本開示に係る太陽電池は、本開示に係る太陽電池用保護部材を備える。

本開示に係る太陽電池用保護部材は、無機粒子含有層側の表面における光触媒活性に優れるため、例えば、無機粒子含有層を太陽電池用フロントシートにおける最外層とすることにより、汚れの付着を防止することができる。

太陽電池用保護部材としては、例えば、従来の太陽電池用における最外層となる部材（例えば、太陽電池用フロントシート）上に、光触媒層及び無機粒子含有層をこの順に積層して形成した光触媒複合材を太陽電池用保護部材として形成して用いてもよい。或いは、例えば、樹脂フィルムを基材層とし、上記基材層上に光触媒層及び無機粒子含有層をこの順に積層した光触媒複合材を太陽電池用保護部材として作製し、この太陽電池用保護部材を従来の太陽電池用における最外層となる部材に貼り付けて使用してもよい。

太陽電池用フロントシートについては、特開 2011-62877 号公報等の記載を参酌できる。

[0085] （センサカバー用保護部材、センサカバー）

本開示に係るセンサカバー用保護部材は、本開示に係る光触媒複合材を備える。

本開示に係るセンサカバーは、本開示に係るセンサカバー用保護部材を備える。

本開示に係るセンサカバー用保護部材は、無機粒子含有層側の表面における光触媒活性に優れるため、例えば、無機粒子含有層をセンサカバーにおける最外層とすることにより、汚れの付着を防止することができる。

センサカバー用保護部材としては、例えば、従来のセンサカバーにおける最外層となる部材上に、光触媒層及び無機粒子含有層をこの順に積層して形成した光触媒複合材をセンサカバー用保護部材として形成して用いてもよい。或いは、例えば、樹脂フィルムを基材層として、基材層上に光触媒層及び無機粒子含有層をこの順に積層した光触媒複合材をセンサカバー用保護部材として作製し、このセンサカバー用保護部材を従来のセンサカバーにおける最外層となる部材に貼り付けて使用してもよい。

センサカバーについては、カメラモジュールにおけるセンサカバー等が挙

げられ、特開 2016-130746 号公報等の記載を参酌できる。

[0086] (その他の用途)

その他、本開示に係る光触媒複合材を備える保護部材は、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機 EL (エレクトロルミネッセンス) ディスプレイ、CRT (Cathode Ray Tube) ディスプレイ、電子ペーパー、PDP (プラズマディスプレイパネル) 電磁波シールドフィルム等の保護部材としても好適に用いられる。

実施例

[0087] 以下、実施例により本開示を詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本開示の実施形態の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。したがって、本開示の実施形態の範囲は以下に示す具体例に限定されない。なお、本実施例において、「部」、「%」とは、特に断りのない限り、「質量部」、「質量%」を意味する。

[0088] (実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 9)

<光触媒複合材の作製>

[光触媒層の作製]

水溶液であるティオスカイコート A 液を、下記の増粘方法により増粘した組成物を調製した。ガラス基板上に、得られた組成物を滴下後、スピンコータ (ミカサ株式会社製 MS-A100) を用いて、表 1 に記載の膜厚になるように回転数を調節して塗り広げた。

次いで、ホットプレート (アズワン社製デジタルホットプレート HP-2SA) にて所定の温度で水分を乾燥させ、光触媒層 (TiO_2 層) を形成した。

例えば、500nm の光触媒層を形成する場合には、上記組成物をガラス上に滴下後、回転数 800rpm × 30s にてスピンコートし、ホットプレート上にて 120℃ で 10min の乾燥を行った。

ティオスカイコート A 液 ((株) ティオシステムズ) は、数平均粒径が 5

n m ~ 2 0 n m のアナターゼ型（結晶性）酸化チタン粒子及びペルオキシチタン酸を主成分とした水性組成物である。

[0089] < ティオスカイコート A 液の増粘方法 >

ティオスカイコート A 液の増粘は、ティオスカイコート A 液に増粘剤を添加し、混合することにより行なった。

増粘剤には、ヒドロキシアルキル（炭素数 1 ~ 3）セルロース 1 0 % 水溶液を使用した。

例えば、ティオスカイコート A 液に上記増粘剤を、ティオスカイコート A 液と上記増粘剤の合計質量に対して 1 3 . 1 % 添加した場合には、スピン回転数 8 0 0 r p m × 3 0 s の形成条件で 1 回当たりに形成される光触媒層の膜厚は 1 0 0 n m となる。また、ティオスカイコート A 液と上記増粘剤の合計質量に対して上記増粘剤を 3 0 . 7 質量% 添加した場合には、上記と同じ形成条件で、膜厚が 5 0 0 n m の光触媒層を形成することができる。

[0090] [無機粒子含有層の作製]

— 無機粒子含有層形成用組成物の調製 —

下記組成に記載の化合物を混合し、無機粒子含有層形成用組成物の調製を行った。

比較例 7 又は比較例 8 においては、無機粒子を添加しなかった。

[0091] — 組成 —

- ・ エポキシ基含有アルコキシシラン化合物（3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン）（信越化学工業（株）製、K B E - 4 0 3）： 8 0 質量部
- ・ テトラアルコキシシラン（テトラエトキシシラン、信越化学工業（株）製、K B E - 0 4）： 2 0 質量部
- ・ 酢酸水溶液（ダイセル化学工業（株）製、工業用酢酸の 1 % 水溶液）： 1 0 0 質量部
- ・ アルミニウムキレート錯体（川研ファインケミカル（株）製、アルミキレート D）： 2 2 . 1 質量部
- ・ 表 1 に記載の無機粒子： 2 0 0 質量部

・界面活性剤 A（三洋化成工業（株）製、サンデッド B L の 10%希釈液、アニオン性）：0.2 質量部

・界面活性剤 B（三洋化成工業（株）製、ナロアクティー C L - 95 の 10%希釈液、ノニオン性）：0.2 質量部

[0092] 無機粒子含有層形成用組成物の調製は、以下の手順で行った。

100 質量部の 1%酢酸水溶液にエポキシ基含有アルコキシシラン化合物（K B E 403）を添加して十分に加水分解した後、テトラアルコキシシラン（K B E 04）を添加した。次いで、アルミニウムキレート錯体をエポキシ基含有アルコキシシラン化合物に対して必要な質量部添加し、ここに表 1 に記載の無機粒子を添加した。その後、界面活性剤 A（サンデッド B L）の 10%希釈液と界面活性剤 B（ナロアクティー C L - 95）の 10%希釈液を 0.2 質量部ずつ添加し、固形分濃度が 15%になるように水を添加して無機粒子含有層形成用組成物とした。

[0093] ー無機粒子含有層の作製ー

上述の方法により作製した光触媒層上に、各実施例又は比較例において調製した無機粒子含有層形成用組成物を滴下し、スピコータ（ミカサ株式会社製 M S - A 100）を用いて、表 1 に記載の膜厚になるように回転数を調節して塗り広げた。次いで、ホットプレート（アズワン社製デジタルホットプレート H P - 2 S A）にて所定の温度で水分を乾燥させ、無機粒子含有層を形成し、光触媒複合材とした。

スピコート条件及び乾燥の条件は、各実施例又は比較例において作製する無機粒子含有層の膜厚に応じて調整した。

例えば、100 nm の薄膜を形成する場合であれば、無機粒子含有層形成用組成物を滴下後、回転数 4,000 rpm × 30 s のスピコートを行い、ホットプレート上で 170℃で 2 min の乾燥を行い、光触媒複合材を得た。

また、比較例 9 においては無機粒子含有層の作製を行わなかった。

[0094] <水接触角の測定>

〔光触媒複合材の表面における有機物の除去〕

低圧水銀ランプを備える紫外線照射機を使用し、光触媒複合材の無機粒子含有層側の表面（無機粒子含有層を有しない場合、光触媒層側の表面）に対し、照射強度を $20 \text{ mW} / \text{cm}^2$ として紫外線を5分間照射した。照射する紫外線の波長は 365 nm とした。

紫外線照射機としては、UVP社製「UVGL-25」を使用した。

[0095] 〔オレイン酸の塗布〕

光触媒複合材の無機粒子含有層側の表面に、 $200 \mu\text{l}$ のオレイン酸を滴下後、不織布にて均一に塗り広げ、 100 cm^2 あたり $2.0 \pm 0.2 \text{ mg}$ になるように拭き取りで調整した。

オレイン酸としては、東京化成工業（株）製のものを使用した。

[0096] 〔紫外線の照射と水接触角の評価〕

波長 365 nm の紫外線照射機を使用し、光触媒複合材の無機粒子含有層側の表面（無機粒子含有層を有しない場合、光触媒層側の表面）に対し、照射強度を $2.0 \text{ mW} / \text{cm}^2$ として紫外線を照射した。

紫外線照射機としては、上述のUVP社製「UVGL-25」を使用した。

紫外線の照射開始から1時間おきに水接触角を測定し、水接触角がピークに達した時間から、水接触角が 10° 以下となるまでの時間を測定し、本開示における「水接触角が 10° 以下となる時間」として、表1中の「 $<10^\circ$ 到達時間（h）」の欄に記載した。

上記「水接触角が 10° 以下となる時間」が短いほど、無機粒子含有層側の表面における光触媒活性に優れるといえる。

水接触角の測定は、協和界面化学（株）製「DM-501」を用い、 25°C における無機粒子含有層側の表面上の水滴（純水、 $2.0 \mu\text{L}$ ）の接触角（0.2秒後）として測定した。

純水としては、富士フイルム和光純薬（株）製のものを使用した。

[0097] <耐傷性の評価>

各実施例又は比較例において得られた光触媒複合材の無機粒子含有層側の表面（無機粒子含有層を有しない場合、光触媒層側の表面）に対し、新東科学（株）製 摩擦摩耗試験機HYDON Type 18を用い、 $r = 0.03$ mmのサファイア針で0 g～100 gの連続荷重にて移動速度600 mm/minで10回のスクラッチ試験を行った。

上記スクラッチ試験後、光触媒複合材の無機粒子含有層側の表面に目視で傷が認められない場合を「A」、傷が認められる場合を「B」として評価した。上記評価結果がAであれば耐傷性に優れるといえる。

[0098] <反射防止性の評価>

各実施例又は比較例における光触媒複合材に対し、ガラス基材とは反対の側の表面の反射率を測定した。

ガラス基材とは反対の側の表面は、無機粒子含有層が形成されている例においては、無機粒子含有層側の表面であり、無機粒子含有層が形成されていない例においては、光触媒層側の表面である。

反射率の測定は、紫外可視赤外分光光度計（型番：UV3100PC、（株）島津製作所製）を用い、波長400 nm～800 nmの光における反射率（％）を、積分球を用いて測定し、波長400 nm～800 nmの平均値を反射率とした。

無機粒子含有層を有しない比較例1に対し、1％以上反射率が低い場合に「A」、反射率が低下しないか、反射率の低下が1％未満である場合に「B」として評価した。上記位反射率が低いほど、反射防止性に優れるといえる。

[0099]

[表1]

	光触媒層	無機粒子含有層			<10° 到達 時間 (h)	評価結果	
	膜厚 (nm)	無機 粒子	数平均 粒径 (nm)	膜厚 (nm)		耐 傷 性	反射 防止性
実施例 1	500	S1	5	100	24	A	A
実施例 2	500	S1	5	200	20	A	A
比較例 1	500	S1	5	300	>100	A	A
実施例 3	500	S2	15	100	10	A	A
実施例 4	500	S2	15	200	80	A	A
比較例 2	500	S2	15	300	>100	A	A
実施例 5	500	S3	50	100	9	A	A
実施例 6	500	S3	50	200	48	A	A
比較例 3	500	S3	50	300	>100	A	A
実施例 7	500	S4	100	100	9	A	A
実施例 8	500	S4	100	125	50	A	A
比較例 4	500	S4	100	150	>100	A	A
比較例 5	500	S4	100	175	>100	A	A
比較例 6	500	S4	100	200	>100	A	A
比較例 7	500	含有せず		170	>100	A	A
比較例 8	500	含有せず		200	>100	A	A
比較例 9	500	形成せず			12	B	B

[0100] 表 1 中に記載した無機粒子の詳細は下記の通りである。

- ・ S 1 : シリカ粒子、スノーテックス O X S、日産化学工業（株）製
- ・ S 2 : シリカ粒子、スノーテックス O、日産化学工業（株）製
- ・ S 3 : シリカ粒子、スノーテックス O L、日産化学工業（株）製
- ・ S 4 : シリカ粒子、スノーテックス Z L、日産化学工業（株）製

[0101] 表 1 に記載の結果から、本開示に係る光触媒複合材は、無機粒子含有層側の表面における光触媒活性に優れ、かつ、無機粒子含有層による機能が付加されていることがわかる。

実施例 1 ～実施例 6 及び比較例 1 ～比較例 3 の結果から、無機粒子の数平均粒径が 5 nm ～ 50 nm の場合には、無機粒子含有層の膜厚を 200 nm 以下とした場合に、本開示における「水接触角が 10° 以下となる時間」が 100 時間以下となることがわかる。

実施例 7 ～実施例 8 及び比較例 4 ～比較例 6 の結果から、無機粒子の数平

均粒径が100nmである場合には、無機粒子含有層の膜厚が125nm以下の場合に、本開示における「水接触角が10°以下となる時間」が100時間以下となることがわかる。

また、比較例7及び比較例8の結果から、無機粒子含有層に代えて、無機粒子を含有しない層が形成されている場合には、「水接触角が10°以下となる時間」が100時間を超えており、膜厚に関係なく光触媒活性の効果は得られないことがわかる。

比較例9においては、無機粒子含有層を形成していないため、無機粒子含有層による機能が付加されていないことがわかる。

[0102] 2018年6月11日に出願された日本国特許出願2018-111458の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 酸化チタン粒子、及び、アモルファス過酸化チタン型無機バインダーを含む光触媒層と、
有機構造を含むシロキサン樹脂、及び、無機粒子を含む無機粒子含有層と、を含み、
オレイン酸を前記無機粒子含有層側の表面に塗布し、照射強度 2.0 mW/cm^2 の紫外線を照射した場合に、水接触角がピークに達した時間から水接触角が 10° 以下となる時間が 100 時間以下である光触媒複合材。
- [請求項2] 前記酸化チタン粒子が、アナターゼ型酸化チタン粒子である、請求項1に記載の光触媒複合材。
- [請求項3] 前記有機構造を含むシロキサン樹脂における有機構造が、架橋構造である、請求項1又は請求項2に記載の光触媒複合材。
- [請求項4] 前記無機粒子含有層が、アルコキシシラン化合物と無機粒子とを含む組成物を硬化してなる層である、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の光触媒複合材。
- [請求項5] 前記アルコキシシラン化合物が、エポキシ基含有アルコキシシラン化合物と、エポキシ基非含有アルコキシシラン化合物と、を含む、請求項4に記載の光触媒複合材。
- [請求項6] 前記無機粒子が、シリカ、アルミナ及びジルコニアよりなる群から選ばれた少なくとも1種の粒子を含有する、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の光触媒複合材。
- [請求項7] 前記光触媒層の前記無機粒子含有層側とは反対側に、基材層を更に含む、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の光触媒複合材。
- [請求項8] 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の光触媒複合材を備えるサイネージ用ディスプレイ保護部材。
- [請求項9] 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の光触媒複合材を備えるタッチパネル用保護部材。

- [請求項10] 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の光触媒複合材を備える太陽電池用保護部材。
- [請求項11] 請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の光触媒複合材を備えるセンサカバー用保護部材。
- [請求項12] 請求項8に記載のサイネージ用ディスプレイ保護部材を備えるサイネージ用ディスプレイ。
- [請求項13] 請求項9に記載のタッチパネル用保護部材を備えるタッチパネル。
- [請求項14] 請求項10に記載の太陽電池用保護部材を備える太陽電池。
- [請求項15] 請求項11に記載のセンサカバー用保護部材を備えるセンサカバー

。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/019961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. See extra sheet

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)

Int.Cl. B01J35/02, B32B9/00, B32B9/04, B32B27/00, B32B27/18, B32B27/38, C09D1/00, C09D5/16, C09D7/61, C09D183/04, G02B1/18, G06F3/041, G09F9/00, H01L31/048

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
A	JP 2000-280397 A (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 10 October 2000, claims, paragraph [0048] (Family: none)	1-15
A	JP 2003-181299 A (JFE STEEL CORPORATION) 02 July 2003, claims, paragraphs [0020], [0036]-[0053], fig. 1, 2 (Family: none)	1-15
A	JP 2002-273234 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 24 September 2002, claims, paragraphs [0019], [0035]-[0054], fig. 1, 2 (Family: none)	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 August 2019 (06.08.2019)

Date of mailing of the international search report
20 August 2019 (20.08.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/019961

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-138059 A (TEIO TECHNO KK) 02 June 2005, claims, paragraphs [0039]-[0046] (Family: none)	1-15
A	WO 2002/100634 A1 (MURAKAMI CORPORATION) 19 December 2002, claims, examples, fig. 1-14 & US 2004/0095660 A1: fig. 1-14, examples, claims & EP 1398146 A1 & CN 1401085 A	1-15
A	JP 2018-502975 A (ALLIED BIOSCIENCE, INC.) 01 February 2018, claims, paragraphs [0010]-[0015] & US 2016/0122587 A1: claims, paragraphs [0011]-[0016] & WO 2016/073634 A1 & EP 3215553 A1 & CA 2965978 A1 & KR 10-2017-0092557 A & CN 107207734 A	1-15
A	JP 2002-346393 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 03 December 2002, claims, paragraphs [0028], [0046]-[0064], fig. 1, 2 (Family: none)	1-15
A	JP 2007-536137 A (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 13 December 2007, claims, paragraphs [0045]-[0066] & US 2007/0218264 A1: claims, paragraphs [0075]-[0148] & WO 2005/110937 A2 & EP 1751072 A2 & FR 2869897 A1 & CA 2565871 A1 & KR 10-2007-0009682 A & CN 1950307 A	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/019961

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/02 (2006.01) i,	B32B9/00 (2006.01) i,	B32B9/04 (2006.01) i,
B32B27/00 (2006.01) i,	B32B27/18 (2006.01) i,	B32B27/38 (2006.01) i,
C09D1/00 (2006.01) i,	C09D5/16 (2006.01) i,	C09D7/61 (2018.01) i,
C09D183/04 (2006.01) i,	G02B1/18 (2015.01) i,	G06F3/041 (2006.01) i,
G09F9/00 (2006.01) i,	H01L31/048 (2014.01) i	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J35/02, B32B9/00, B32B9/04, B32B27/00, B32B27/18, B32B27/38, C09D1/00, C09D5/16, C09D7/61, C09D183/04, G02B1/18, G06F3/041, G09F9/00, H01L31/048

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
A	JP 2000-280397 A (旭化成工業株式会社) 2000.10.10, 特許請求の範囲, [0048] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2003-181299 A (J F E スチール株式会社) 2003.07.02, 特許請求の範囲, [0020], [0036]-[0053], [図 1], [図 2] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2002-273234 A (川崎製鉄株式会社) 2002.09.24, 特許請求の範囲, [0019], [0035]-[0054], [図 1], [図 2] (ファミリーなし)	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.08.2019

国際調査報告の発送日

20.08.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

壺内 信吾

4G

3773

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-138059 A (株式会社ティオテクノ) 2005.06.02, 特許請求の範囲, [0039]-[0046] (ファミリーなし)	1-15
A	WO 2002/100634 A1 (株式会社村上開明堂) 2002.12.19, 請求の範囲, 実施例, FIGs.1-14 & US 2004/0095660 A1: FIGs.1-14, Examples, Claims & EP 1398146 A1 & CN 1401085 A	1-15
A	JP 2018-502975 A (アライド バイオサイエンス, インコーポレイ テッド) 2018.02.01, 特許請求の範囲, [0010]-[0015] & US 2016/0122587 A1: Claims, [0011]-[0016] & WO 2016/073634 A1 & EP 3215553 A1 & CA 2965978 A1 & KR 10-2017-0092557 A & CN 107207734 A	1-15
A	JP 2002-346393 A (川崎製鉄株式会社) 2002.12.03, 特許請求の範囲, [0028], [0046]-[0064], [図 1], [図 2] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2007-536137 A (サンーゴバン グラス フランス) 2007.12.13, 特許請求の範囲, [0045]-[0066] & US 2007/0218264 A1: Claims, [0075]-[0148] & WO 2005/110937 A2 & EP 1751072 A2 & FR 2869897 A1 & CA 2565871 A1 & KR 10-2007-0009682 A & CN 1950307 A	1-15

発明の属する分野の分類

B01J35/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B9/04(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i,
B32B27/18(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C09D1/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i,
C09D7/61(2018.01)i, C09D183/04(2006.01)i, G02B1/18(2015.01)i, G06F3/041(2006.01)i,
G09F9/00(2006.01)i, H01L31/048(2014.01)i