

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4911376号
(P4911376)

(45) 発行日 平成24年4月4日 (2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月27日 (2012.1.27)

(51) Int. Cl.	F I
B 0 5 D 5/00 (2006.01)	B 0 5 D 5/00 H
C 0 9 D 1/00 (2006.01)	C 0 9 D 1/00
B 0 1 J 35/00 (2006.01)	B 0 1 J 35/00
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A
C 0 3 C 17/25 (2006.01)	C 0 3 C 17/25 A

請求項の数 54 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-534507 (P2000-534507)	(73) 特許権者	500374146 サン-ゴバン グラス フランス フランス国, エフ-92400 クールブ ボワ, アベニュー ダルザス, 18
(86) (22) 出願日	平成11年3月5日 (1999.3.5)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(65) 公表番号	特表2002-505349 (P2002-505349A)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(43) 公表日	平成14年2月19日 (2002.2.19)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(86) 国際出願番号	PCT/FR1999/000511	(73) 特許権者	390023135 ロディア・シミ フランス国92408クールブボワ、ケ・ ポール・ドゥーメ、25
(87) 国際公開番号	W01999/044954		
(87) 国際公開日	平成11年9月10日 (1999.9.10)		
審査請求日	平成18年3月3日 (2006.3.3)		
(31) 優先権主張番号	98/02676		
(32) 優先日	平成10年3月5日 (1998.3.5)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒被覆を有する基体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光触媒性被覆 (3) を少なくとも表面の一部に備える基体 (1) であって、結晶状態で光触媒性の少なくとも 1 種の金属 B の酸化物のみを含む無機バインダー (5) を用いて、光触媒性の金属 A の酸化物の結晶化粒子 (4) が、被覆 (3) に配合されている基体 (1) を得る方法であって、

前記被覆 (3) を、下記の成分を含む液相分散体から付着させ、そして熱処理し：

金属 A の酸化物の結晶化粒子 (4) ；及び

金属 B の酸化物のための少なくとも 1 種の前駆体、

金属 A の酸化物、及び金属 B の酸化物のための前駆体に含まれる金属の質量による相対的割合 A / B が、60 / 40 ~ 40 / 60 である、
光触媒性被覆 (3) を少なくとも表面の一部に備える基体 (1) を得る方法。

【請求項 2】

前記無機バインダー (5) が、光触媒特性を欠いている少なくとも 1 種の金属 M の酸化物を更に含み、かつ

前記被覆 (3) を、金属 M の酸化物のための少なくとも 1 種の前駆体を更に含む前記液相分散体から付着させ、金属 A の酸化物、金属 B の酸化物のための前駆体、及び金属 M の酸化物のための前駆体に含まれる金属の質量による相対的割合 A / (B + M) が、60 / 40 ~ 40 / 60 である、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記無機バインダー (5) が、酸化ケイ素 (Si) を更に含み、かつ

前記被覆 (3) を、酸化ケイ素 (Si) のための少なくとも 1 種の前駆体を更に含む前記液相分散体から付着させ、金属 A の酸化物、金属 B の酸化物のための前駆体、及び酸化ケイ素 (Si) のための前駆体に含まれる金属の質量による相対的割合 $A / (B + Si)$ が、 $60 / 40 \sim 40 / 60$ である、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記無機バインダー (5) が、光触媒特性を欠いている少なくとも 1 種の金属 M の酸化物及び酸化ケイ素 (Si) を更に含み、かつ

前記被覆 (3) を、金属 M の酸化物のための少なくとも 1 種の前駆体及び酸化ケイ素 (Si) のための少なくとも 1 種の前駆体を更に含む前記液相分散体から付着させ、金属 A の酸化物、金属 B の酸化物のための前駆体、金属 M の酸化物のための前駆体、及び酸化ケイ素 (Si) のための前駆体に含まれる金属の質量による相対的割合 $A / (B + M + Si)$ が、 $60 / 40 \sim 40 / 60$ である、

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記無機バインダー (5) が、少なくとも部分的に結晶化している、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

金属 A 及び B の酸化物が、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、及び酸化タングステンの少なくとも 1 種から選ばれる金属酸化物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

金属 A 及び B の酸化物の両方が、酸化チタンである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

金属 A の酸化物の結晶化粒子 (4) が、 $5 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$ の平均サイズの結晶干渉領域を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

金属 A の酸化物の結晶化粒子 (4) が、少なくとも 1 つの有機又は水性溶媒中の分散体として提供される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

金属 B の酸化物のための前駆体が、式 $B(OR)_4$ のテトラアルコキシド、式 $B_2R_2(OR)_3$ のトリアルコキシド、及び金属ハライドからなる群より選ばれる (R 及び R は炭素含有残基)、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

金属 B の酸化物のための前駆体が、少なくとも 1 つのキレート / 安定剤を含む液相中に分散されている、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

金属 M の酸化物のための前駆体が、式 $M(OR)_4$ のテトラアルコキシド、式 $M_2R_2(OR)_3$ のトリアルコキシド、及び金属ハライドからなる群より選ばれる (R 及び R は炭素含有残基)、請求項 2 又は 4 に記載の方法。

【請求項 13】

金属 M の酸化物のための前駆体が、少なくとも 1 つのキレート / 安定剤を含む液相中に分散されている、請求項 2 又は 4 に記載の方法。

【請求項 14】

前記被覆が、有機金属化合物型の前駆体及び結晶化粒子を含む分散体を用いて、液相熱分解により付着される、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記被覆が、有機金属化合物型の前駆体及び結晶化粒子を含む分散体を用いて、浸漬、

10

20

30

40

50

セル被覆、ラミナー被覆及びスプレー被覆からなる群より選択される付着法を使用するゾル-ゲル法によって、付着される、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記被覆に対する熱処理を、少なくとも 400 で行う、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

光触媒性被覆(3)を少なくとも表面の一部に備え、かつ結晶状態で光触媒性の少なくとも 1 種の金属 B の酸化物のみを含む少なくとも部分的に結晶化された無機バインダーを用いて、光触媒性の金属 A の酸化物の結晶化粒子(4)が、前記被覆(3)に配合されている、基体(1)であって、

10

前記被覆(3)は、金属 A の酸化物の結晶化粒子及び金属 B の酸化物に含有される金属の質量についての相対的割合 A/B が、 $60/40 \sim 40/60$ である、
光触媒性被覆(3)を少なくとも表面の一部に備える基体(1)。

【請求項 18】

前記無機バインダー(5)が、光触媒特性を欠いている少なくとも 1 種の金属 M の酸化物を更に含み、かつ

前記被覆(3)において、金属 A の酸化物、金属 B の酸化物、及び金属 M の酸化物に含まれる金属の質量による相対的割合 $A/(B+M)$ が、 $60/40 \sim 40/60$ である、
請求項 17 に記載の基体(1)。

20

【請求項 19】

前記無機バインダー(5)が、酸化ケイ素(Si)を更に含み、かつ

前記被覆(3)において、金属 A の酸化物、金属 B の酸化物、及び酸化ケイ素(Si)に含まれる金属の質量による相対的割合 $A/(B+Si)$ が、 $60/40 \sim 40/60$ である、
請求項 17 に記載の基体(1)。

【請求項 20】

前記無機バインダー(5)が、光触媒特性を欠いている少なくとも 1 種の金属 M の酸化物及び酸化ケイ素(Si)を更に含み、かつ

前記被覆(3)において、金属 A の酸化物、金属 B の酸化物、金属 M の酸化物、及び酸化ケイ素(Si)に含まれる金属の質量による相対的割合 $A/(B+M+Si)$ が、 $60/40 \sim 40/60$ である、
請求項 17 に記載の基体(1)。

30

【請求項 21】

屈折率を測定することにより計算される前記被覆(3)の多孔度が 40% よりも大きい、
請求項 17 ~ 20 のいずれか一項に記載の基体(1)。

【請求項 22】

前記被覆が、5 ~ 80 nm の大きさを有する前記結晶化粒子を含み、前記結晶化粒子の結晶干渉領域が、5 ~ 20 nm の大きさを有し、かつ無機バインダーが、少なくとも部分的に粒子の形態である、
請求項 17 ~ 21 のいずれか一項に記載の基体(1)。

【請求項 23】

前記無機バインダーが、少なくとも部分的に 5 ~ 25 nm の大きさを有する粒子の形態である、
請求項 22 に記載の基体(1)。

40

【請求項 24】

前記被覆が、結晶化 TiO_2 粒子、及び部分的に結晶化した TiO_2 を主成分とする無機バインダーを含む、
請求項 17 ~ 23 のいずれか一項に記載の基体(1)。

【請求項 25】

前記被覆が、 TiO_2 粒子、及び部分的に結晶化した TiO_2 と SiO_2 とを配合している無機バインダーを含んでいる、
請求項 17 ~ 23 のいずれか一項に記載の基体。

【請求項 26】

前記 TiO_2 粒子がアナターゼ型である、
請求項 24 又は 25 に記載の基体。

50

【請求項 27】

前記被覆が、最大で 2 の屈折率を有する、請求項 24 ~ 26 のいずれか一項に記載の基体。

【請求項 28】

少なくとも 1 種の層が、前記基体と前記光触媒性被覆との間に挿入されている、請求項 17 ~ 27 のいずれか一項に記載の基体。

【請求項 29】

前記少なくとも 1 種の層が、アルカリ金属に対するバリア機能、及び / 又は光学的功能、及び / 又は帯電防止機能、及び / 又は粘着機能を有する、請求項 28 に記載の基体。

【請求項 30】

前記少なくとも 1 種の層が、 Si 、 SiO_2 、 $SiOC$ 、 $SiON$ 、及び Si_3N_4 からなる群より選択される、請求項 28 又は 29 に記載の基体。

【請求項 31】

前記少なくとも 1 種の層が、金属酸化物を主成分とする層である、請求項 28 又は 29 に記載の基体。

【請求項 32】

ガラス又はプラスチック型の少なくとも 1 種の透明材料を含む、請求項 17 ~ 31 のいずれか一項に記載の基体。

【請求項 33】

ガラス又はプラスチック型の少なくとも 1 種の透明材料が、テレビ機器又はコンピューター機器用のスクリーンの窓材部分を形成するためのものである、請求項 32 に記載の基体。

【請求項 34】

前記スクリーンが、タッチスクリーンである、請求項 33 に記載の基体。

【請求項 35】

断熱窓材の内側又は外側面の一部、又は積層若しくは「モノリシック」窓材の一部を形成している、請求項 32 に記載の基体。

【請求項 36】

前記断熱窓材が、1 又は複数のガス中間層を有する断熱窓材又は「真空」断熱窓材の一部である、請求項 35 に記載の基体。

【請求項 37】

金属又はセラミック型の、壁材、クラディング材、屋根材、又は床材で構成されている、請求項 17 ~ 31 のいずれか一項に記載の基体。

【請求項 38】

請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法によって得られる、請求項 17 ~ 37 のいずれか一項に記載の基体。

【請求項 39】

結晶化二酸化チタン (Ti) 粒子、及び

結晶状態で光触媒性の金属 B の酸化物のための少なくとも 1 種の前駆体を含む液相分散体であって、

前記結晶化二酸化チタン (Ti) 粒子、及び金属 B の酸化物のための少なくとも 1 種の前駆体に含まれる金属の質量による相対的割合 Ti / B が、 $60 / 40 \sim 40 / 60$ である、

光触媒性被覆 (3) を少なくとも表面の一部に備える基体 (1) であって、結晶状態で光触媒性の少なくとも 1 種の金属 B の酸化物のみを含む無機バインダー (5) を用いて、光触媒性の金属 A の酸化物の結晶化粒子 (4) が前記被覆 (3) に配合されている基体 (1) を得るために用いられる分散体。

【請求項 40】

光触媒特性を欠いている少なくとも 1 種の金属 M の酸化物を更に含み、かつ

前記結晶化二酸化チタン (Ti) 粒子、金属 B の酸化物のための前駆体、金属 M の酸化

10

20

30

40

50

物のための前駆体に含まれる金属の質量による相対的割合 $Ti / (B + M)$ が、 $60 / 40 \sim 40 / 60$ である、

請求項 39 に記載の分散体。

【請求項 41】

酸化ケイ素 (Si) を更に含み、かつ

前記結晶化二酸化チタン (Ti) 粒子、金属 B の酸化物のための前駆体、及び酸化ケイ素 (Si) のための前駆体に含まれる金属の質量による相対的割合 $Ti / (B + Si)$ が、 $60 / 40 \sim 40 / 60$ である、

請求項 39 に記載の分散体。

【請求項 42】

光触媒特性を欠いている少なくとも 1 種の金属 M の酸化物及び酸化ケイ素 (Si) を更に含み、かつ

前記結晶化二酸化チタン (Ti) 粒子、金属 B の酸化物のための前駆体、金属 M の酸化物のための前駆体、及び酸化ケイ素 (Si) のための前駆体に含まれる金属の質量による相対的割合 $Ti / (B + M + Si)$ が、 $60 / 40 \sim 40 / 60$ である、

請求項 39 に記載の分散体。

【請求項 43】

前記二酸化チタン粒子がアナターゼ結晶形である、請求項 39 ~ 42 のいずれか一項に記載の分散体。

【請求項 44】

前記二酸化チタン粒子が、 $5 \sim 80 \text{ nm}$ の平均大きさ、及び $5 \sim 20 \text{ nm}$ の平均大きさの結晶干渉領域を有する、請求項 39 ~ 43 のいずれか一項に記載の分散体。

【請求項 45】

金属 B の酸化物が、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ及び酸化タングステンからなる群より選ばれる、請求項 39 ~ 44 のいずれか一項に記載の分散体。

【請求項 46】

金属 M の酸化物が、酸化アルミニウム及び酸化ジルコニウムからなる群より選ばれる、請求項 40 又は 42 に記載の分散体。

【請求項 47】

金属 B の酸化物のための前駆体が、有機金属化合物である、請求項 39 ~ 46 のいずれか一項に記載の分散体。

【請求項 48】

前記有機金属化合物が、式 $B(OR)_4$ のテトラアルコキシド、式 $BR'(OR)_3$ のトリアルコキシド、及び金属ハライドからなる群より選択される (R 及び R' は炭素含有残基)、請求項 47 に記載の分散体。

【請求項 49】

金属 M の酸化物のための前駆体が、有機金属化合物である、請求項 40 又は 42 に記載の分散体。

【請求項 50】

前記有機金属化合物が、式 $M(OR)_4$ のテトラアルコキシド、式 $MR'(OR)_3$ のトリアルコキシド、及び金属ハライドからなる群より選択される (R 及び R' は炭素含有残基)、請求項 49 に記載の分散体。

【請求項 51】

酸化ケイ素 (Si) のための前駆体が、シリコンアルコキシドからなる群より選ばれる、請求項 41 又は 42 に記載の分散体。

【請求項 52】

キレート/安定剤を更に含む、請求項 39 ~ 51 のいずれか一項に記載の分散体。

【請求項 53】

液相が、水、エチレングリコール、エタノール、プロピレングリコール、及びそれらの混合物からなる群より選ばれる溶媒を含む、請求項 39 ~ 52 のいずれか一項に記載の分

10

20

30

40

50

散体。

【請求項 5 4】

結晶化二酸化チタン (Ti) 粒子、
金属 B の酸化物のための前駆体としての、チタンテトラブトキシド、及び
酸化ケイ素 (Si) のための前駆体としての、テトラオルトシリケート
を含む、請求項 4 1 又は 4 2 に記載の分散体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、光触媒被覆を備える基体、そのような被覆を得る方法、及びその種々の用途に関する。

【0002】

本発明は特に、金属酸化物、特に酸化チタンに基づく半導体材料を含む被覆に関するものである。ここで、この被覆は、適切な波長の放射の効果により、有機物の酸化を生じるラジカル反応を開始する能力がある。

【0003】

このような被覆は、被覆される材料に新しい機能性、特に汚れ防止性、殺かび性、及び殺菌性を与えることを可能にし、そして任意に親水性、防曇性、光学的性質等を併有する。

【0004】

非常に幅広い種類の基体を考慮することができ、特に、窓ガラス製品 ($glazing$) ; タイル、スレート、スラブ及び舗装用材のような、壁材、クラッディング材、屋根材及び床材; 並びに特に乗物又は建築物の分野で用いられる材料、特に建築産業で用いられる材料を考慮することができる。これらの材料は、ガラス、金属、ガラス - セラミック、セメントレンガ、及び木、石又はこれらの天然材から再構成された材料、プラスチック又は、繊維状材料、特にろ過工程等のための無機羊毛状型の繊維状材料から製造されうる。

【0005】

さらに、それらは特に窓ガラスとして使用される透明材料として分類され得、たとえばガラス基体、又はポリエステル若しくはポリメチルメタクリレート ($PMMA$) のようなアクリレートで製造される基体のようなフレキシブル若しくはリジットのプラスチックで製造される基体が挙げられる。

【0006】

さらに、基体は、ガラス基体のような「単一材料」 (“ $single - material$ ”) であると考えられ、又は壁の下塗り ($wall - render$) 型の被覆を備えた壁材のような材料の重なり又は層を含む、と考えられうる。

【0007】

光触媒特性を有する結晶化アナターゼ TiO_2 を含む被覆は、国際特許出願 $WO97/10186$ 及び $WO97/10185$ ですでに知られており、これらの被覆は適切な有機金属前駆体の熱分解、及び / 又は無機又は有機バインダー中に埋込まれ、且つ「予め結晶化された」 TiO_2 粒子、から得られる。

【0008】

したがって、本発明の目的は、種々の期待される用途で出会うエージング条件にさらされるとき、光触媒性能が長く継続するように、これらの種類の被覆を改良することである。

【0009】

このように、本発明の目的は、これらの種類の被覆を改良して、その耐久性、特に機械的又は化学的耐久性を増大させると同時に、特に光触媒特性を維持又は向上することである。

【0010】

本発明の要旨は、第一に、少なくとも表面の一部に光触媒被覆を備える基体を得る方法であり、ここでは、光触媒特性を有する金属 A の酸化物の結晶化粒子が、結晶状態で光触

10

20

30

40

50

媒特性を有する少なくとも１種の金属Ｂの酸化物を含む無機バインダーを用いて、被覆中に配合されている。このバインダーは、さらに、任意に、少なくとも１種の、光触媒特性を欠いている金属Ｍの酸化物及び／又は少なくとも１種の酸化ケイ素 SiO_2 型のケイ素化合物を含有していてもよい。この方法は、（ａ）金属Ａの酸化物の結晶化粒子；及び（ｂ）無機バインダーの金属Ｂの酸化物のための少なくとも１種の前駆体化合物、並びに任意に金属Ｍの酸化物及び／又はケイ素化合物のための前駆体化合物を含む１又は複数の液相分散体から、被覆を付着させることを含み、ここで $A/(B+M+Si)$ 比で定義される相対的割合は $60/40 \sim 40/60$ である。この比は、一方で、金属Ａの質量と、金属Ｂ並びに任意の金属Ｍ及びケイ素（ Si ）の質量と比に相当し、粒子の形態の金属Ａの酸化物、並びに金属Ｂの酸化物及び任意の金属Ｍの酸化物と SiO_2 型のケイ素化合物のための前駆体は、組成物中にそれぞれ含まれる。

10

【００１１】

有利には、被覆の付着／処理条件は、無機バインダー、特にその一部を形成する金属Ｂの酸化物が、最終的な被覆で少なくとも部分的に結晶化するように選択される。

【００１２】

好適には、金属Ａ及び金属Ｂの酸化物は、少なくとも次の酸化物の一つから選択される：酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ及び酸化タンゲステン。一つの特に好適な態様は、金属Ａ及び金属Ｂの酸化物の双方を、酸化チタン（二酸化チタン）である高度に光触媒能を有するアナターゼ結晶形の形態で選択することにある。

【００１３】

20

固有の光触媒特性を欠いている金属Ｍの酸化物は例えば、酸化アルミニウム又は酸化ジルコニウムである。

【００１４】

本件発明者は、今まで容易には調和させられなかった二つの拘束、すなわち光触媒性能及び耐久性を調和することに、この方法において成功した。特に本件発明者は、被覆の光触媒性を長く継続させるのに成功した。これは、被覆の触媒効果が、それに配合されている粒子によることが大きいであろうことがわかり、その粒子はすでに結晶化されており、最初から触媒としますでに活性があるからである。したがって、被覆において粒子の量を最大にしたいところである。しかしながら、驚くべきことに、粒子は過度に多い量でも、そして過度に低い量でも、望ましい二つの目標（すなわち、光触媒特性及び十分な耐久性）に適さないことが判明した。本発明により見出された比の調整は、金属Ａの酸化物の粒子の量及び種類が、金属Ｂの酸化物を含むバインダーの形態、被覆の比較的著しい光触媒の特性における変化、並びに長い時間での保持においてそのようなパラメータの線形関数でないことに影響するとき、達成するのがますます困難である。

30

【００１５】

したがって、本発明の方法は、満足すべき水準の光触媒活性及びこの高い水準の光触媒活性の長時間化の維持の間を最大に調和させる範囲内で、 $A/(B+M+Si)$ 比を選択しうることを示す。少なくとも被覆の光触媒性能についてはこの理由は完全にはわからない。無機バインダーも被覆の活性に貢献しているのが有利であるかもしれない。さらに、得られる被覆は優れた光学的性質、特に高い光透過率及び非常に低い水準のヘイズを有するのに役立つことに注目すべきである。

40

【００１６】

上述の金属Ｂの酸化物のための前駆体及び任意の金属Ｍの酸化物のための前駆体は、適切な処理、特に熱処理の効果で、酸化物に分解することができる有機金属化合物であるのが好ましい。ケイ素化合物、特に SiO_2 前駆体については、シリコンアルコキサイド（シラン）類の化合物を用いることができる。

【００１７】

有利には、本発明の方法は、金属Ａの酸化物の結晶化粒子（特にアナターゼ形態で主に結晶化された TiO_2 ）を、微結晶（*crystallites*）の凝集体の形態、好ましくは約 $5 \sim 80 \text{ nm}$ の平均大きさの凝集体であって約 $5 \sim 20 \text{ nm}$ （特に $5 \sim 10 \text{ nm}$

50

）の平均大きさの微結晶を有する凝集体を、液相中の分散体特に水性媒体中のコロイド分散体又は有機溶媒中の分散体で使用する。これらの大きさは、対象となる凝集体及び微結晶の「直径」に相当し、それらの形状を球体になぞらえる（必ずしもこの場合にそうでなくても。特に、当該凝集体がほとんど水晶体の形状又は棒状であっても）。微結晶の凝集体について述べるよりもむしろ、もっと正確な用語が実際に使用され得、すなわち、凝集体は粒子であり、微結晶は結晶干渉の領域（domain of crystalline coherence）という用語により言及されうるものである。第1の近似で、同一の凝集体が最終的な被覆で見られ、これらは、ほとんど又は全く、構造的又は寸法の変更を受けないと考えられうる。事実、光触媒被覆を得るための方法が熱処理（以下に詳細に説明される）を含むときには、この処理で、これらの粒子は構造的に改変され、すなわち微結晶の大きさが明らかに増加することになる。例えば TiO_2 微結晶が最初は約5～10nmの大きさであるとき、それらは最終的な被覆において約10～20nmであるのが通常である。すなわち、それらの大きさはおよそ2倍になる（1.5～2.5倍）。これらの粒子の詳細な説明は、たとえば前述の出願において、WO97/10185、又はWO98/23549の番号で公開された1997年11月18日のWO/FR97/02068又はFR2,681,534において、みられる。

10

【0018】

好ましくは、金属Bの酸化物、及び任意に金属Mの酸化物のための前駆体有機金属化合物は、式 $\text{M}(\text{OR})_4$ （ここでMは当該金属、及びRは直鎖又は分枝アルキル型の炭素含有残基であり、これらはすべて同一か又は異なっており、特に1～6の炭素原子を有する）のテトラアルコキシド類から選ばれる。例えば、チタンテトラブトキシド又はチタンテトライソプロポキシドを挙げることができる。 $\text{MR}(\text{OR})_3$ 型のトリアルコキシド（R及びRは前述のテトラアルコキシドと同一又は異なった種類のもの）、又はハロゲン化物、特に塩化チタンからそれらを選ぶこともできる。これらの前駆体は高度に加水分解しやすく反応性に富むので、少なくとも1種のキレート/安定剤をそれらと一緒に溶解するのが好適である。例えば、アセチルアセトン（2,4-ペンタンジオン）、ベンゾイルアセトン（1-フェニル-1,3-ブタンジオン）及びジイソプロピルアセチルアセトンのようなβ-ジケトン型、又は他に酢酸、ジエタノールアミン、又はエチレングリコール又はテトラオクチレングリコールのようなグリコールの一族の化合物が挙げられる。次に、溶液中の前駆体濃度（たとえば、所与の固体含量）は、1又は2以上の有機溶媒を用いる適切な希釈により調整される。

20

30

【0019】

本発明の第1の変形によれば、本発明の被覆の無機バインダーは、金属Bの酸化物のみを含み、したがって、上述の $\text{A}/(\text{B} + \text{M} + \text{Si})$ 比はもっと簡単に A/B 比になる。

【0020】

本発明の第2の変形によれば、無機バインダーは、金属Bの酸化物、 TiO_2 型酸化物及びケイ素化合物である SiO_2 型酸化物を含み、したがって $\text{A}/(\text{B} + \text{M} + \text{Si})$ 比は $\text{A}/(\text{B} + \text{Si})$ となる。

【0021】

本発明による方法を実施する最も簡単な方法は、前駆体を含む分散体及び粒子を含む分散体から、被覆を付着させることからなり、この場合には分散体を基板上にスプレーするか又は単一分散体中に基板を浸漬する前に、単一分散体に予め混合される。ただし、いくつかの別々の分散体、特に2つの分散体から、予めそれらを混合することなしに、被覆を付着させることも考えられる。

40

【0022】

第1の種類の付着方法は、「熱間」付着といわれる。ここでは、分散体と基体との接触の間、基体は、前駆体を熱分解させるのに十分なほど高温である。これは液相熱分解型の方法である。

【0023】

第2の型の方法は「冷間」付着といわれる。ここでは、分散体と基体との接触の間、基

50

体は室温、又は少なくとも前駆体の熱分解を生じさせないような低い温度である。これらはゾル-ゲル型の方法であり、浸漬、セル(c e l l -)被覆、ラミナー(l a m i n a r -)被覆、又はスプレー被覆型の付着方法を含む。

【0024】

分散体と基体と接触段階の後の熱処理は、被覆を硬化させ、前駆体が完全に分解するのを確実にするために、「冷間」分解の場合に必要な。しかしながら、これは、「熱間」分解法の場合にも有利である。なぜなら、それは被覆の結合を向上し得、前駆体の分解から生じるバインダーの少なくとも部分的な結晶化にも有利でありうるからである。この処理は少なくとも400、例えば450超、より特に基体がこの種類の処理に耐える場合、すなわち基体がガラス、セラミック又はガラス-セラミックマトリックスを有する場合には、550~500の範囲で特に実施される。

10

【0025】

また、本発明は、結晶状態で光触媒特性を有する金属Bの酸化物を含む少なくとも部分的に結晶化された無機バインダーを用いて光触媒特性を有する金属Aの酸化物の結晶化粒子を配合した光触媒被覆を少なくとも表面の一部に備える基体であり、特に、上述の方法により得られるような基体である。この基体は、高い多孔度、特に40%超、好ましくは45~65%の多孔度により特徴づけられる。この多孔度は、実際の層の屈折率(index)を測定し、その物質が完全に密である場合の屈折率と比較することによって、間接的に計算されうる。屈折率測定は、層の表面粗さの程度を少なくとも部分的に考慮するので、この間接法は、層の多孔度及び表面形態をかなり示している。

20

【0026】

(他の間接法も存在し、特にこれは、被覆厚みに関連して、基体の面積あたり付着された被覆の質量を測定することからなる。)

【0027】

実際、この高多孔度は、多くの利点を有する。第1に、それは物質の屈折率を減少させること、そしてその光学的外観を変えることができる。TiO₂を主成分とする被覆(主にアナターゼとして結晶化されたTiO₂粒子及びTiO₂を主原料とするバインダー、任意にSiO₂を配合してなるものが挙げられる)の場合には、屈折率を2以下に低下させること;特に約1.4~1.8、好ましくは約1.7~1.8に低下させることができ、これはそのよく知られている反射性の外観を非常に減少させることを可能にする。

30

【0028】

さらに被覆の多孔度は、高表面粗さと関連しており、したがって被覆の高度に展開された表面積は、光触媒活性に有利である。

【0029】

最後に、前述のWO98/23549に記述されるように、多分2つの異なる種類があるこの粗さは、向上した永続的な親水性を被覆に与え、これによって著しい雨への耐性及び防曇性(水滴は不可視フィルムにひろがる)を与え、雨水に伴う飛沫同伴による鉱物不純物の除去を促進する。驚くべきことに、この高多孔度は、機械的観点から、被覆を過度にひどく弱くすることにはならない。

【0030】

また、本発明の要旨は、少なくとも表面の一部に光触媒特性を有する被覆を備える基体にあり、ここでは、結晶状態で光触媒特性を有する少なくとも1種の金属Bの酸化物、並びに任意の少なくとも1種の光触媒特性を欠いている金属Mの酸化物及び/又は酸化ケイ素型のケイ素化合物を含む無機バインダーを用いて、光触媒特性を有する金属Aの酸化物の結晶化粒子が配合されており、特にこの基体は前述の方法により得られる。この基体は、金属Aの酸化物粒子、並びに無機バインダーの金属Bの酸化物、及び任意の金属Mの酸化物及びケイ素化合物の組成物に含まれるそれぞれの金属(及び任意にSiの)の質量について、相対的割合A/(B+M+Si)が60/40~40/60であることにより特徴づけられる。

40

【0031】

50

本発明において、期待される基体は、多孔性であること（例えば期待される基体がタイルであるとき）、又は繊維状外観（たとえば無機断熱ウール（*mineral insulation wool*））を有しうること注目すべきである。基体が光触媒被覆を備えると述べられるとき、被覆はその表面に付着されるが、さらに基体が多孔質／繊維状であれば、ある深さを超えて基体に含浸させることも理解されるべきである。したがって、基体が多孔質でないとき、例えば基体がガラス基体であるときは、基体上の厚みによって被覆の量が表わされ、又は特に基体がある多孔度を有するときには、単位面積当たりの材料の量によって被覆の量が表わされうる。

【0032】

本発明による被覆は、上述の方法で得られていても且つ／又は固有の特徴が上述のとおり述べられた被覆に適合していても、有利には次の構造を有する（特に金属A及び金属Bの酸化物がともに TiO_2 を主成分とする場合）：結晶化粒子は5～80nmの大きさを有し、結晶干渉領域は5～20nmの大きさを有し（上述のきまりによる）、且つ無機バインダーは、粒子間のすきまで結晶化粒子のまわりにある少なくとも部分的に粒子の形であり、それらは、5～25nm、好ましくは10～20nmの平均大きさを有する。おおよそ球形のこれらの「粒子」は、完全には結晶せず、測定するのが困難なほど非常に小さい規模で多部分的に結晶化しており、それによって粒子を「包入」（*encapsulate*）して、それらを共に結合する。

【0033】

有利には、本発明の基体は、本発明の光触媒被覆を備え、それは本質的にアナタ－ゼ形の TiO_2 粒子、及び部分的に結晶化した TiO_2 と SiO_2 とを組み合わせている無機バインダーを含む。好ましくは、被覆は、屈折率が2以下、特に1.5～1.9、又は1.6～1.9、又は1.6～1.8である。

【0034】

一つの態様によると、少なくとも1種の層が、基体と光触媒被覆との間に挿入され、その層は種々の機能（光学的機能、基体から移動しやすいアルカリ金属のような化学種に対するバリア機能、帯電防止機能、粘着機能等）を有しうる。

【0035】

Si 、 SiO_2 、 SiON 、 SiOC 及び Si_3N_4 のようなケイ素化合物を主成分とする層、又は任意にドーブされた金属化合物（ $\text{F}:\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}:\text{SnO}_2$ 、等）を主成分とする層がありうる。

【0036】

このような被覆を備える基体は、すでに本出願の序言で言及された。それらは、ガラス又はプラスチック型の透明な材料を含み、特に建物又は乗物に取り付けられる窓ガラス、又はテレビ又はコンピューター型の機器のためのスクリーン、例えばタッチスクリーン、又は積層若しくは「モノリシック」窓ガラス（すなわち、単一の窓ガラス又は単一のプラスチックシート）の一部を形成するためである。さらに、本発明の被覆を備える透明な基体を断熱多層窓ガラス構造に組み入れることが有利であり、被覆は窓ガラスの内側面又は外側面になされる。基体は、1又は複数のガス中間層を有する一般的な断熱窓ガラスであってもよく、たとえばSaint-GobainVitrage社より、BIVER又はCLIMALITD、CONTRATHERM、CONTASONOR、CONTARISCの名で市場に出されている。また基体は、「真空」窓ガラスとよばれ、ガス中間層が真空中で置き換わっているものであってもよく、これらは例えばヨーロッパ特許645,516号に記載されている。特に後者の場合には外側に面する断熱ガラス窓の面上に、外側面として被覆をおくことが特に有利であり、その結果、その親水性によって、曇りの形成を防止する。

【0037】

本発明の被覆は、さらに、冷凍装置／冷蔵庫の窓ガラス壁に有利である。実際に、多くの材料を、本発明の被覆のための基体として用いることができ、例えば、金属、セラミック、プラスチック又はセメント材料は、タイル及びスレートのような、壁材、クラッディ

10

20

30

40

50

ング材又は屋根材としての用途で建築に用いられる。さらに、それらは、住居の内部又は外部の床又は壁に取り付けられる材料、例えばスラブ又はタイルであってもよい。

【 0 0 3 8 】

さらに、断熱及び／又は防音のための無機ウール型の繊維状材、又は他に補強のための織物系型の繊維にも被覆を付着させることができる。これらの繊維状材は、ろ過工程における用途を見出し得る。例えば所望に応じて、本発明の被覆の汚れ防止性、殺菌性、殺カビ性、及び防曇特性を活用することができる。

【 0 0 3 9 】

さらに本発明の要旨は、液相分散体にあり、それは特に上述のとおりであり、本発明による光触媒被覆の製造に用いられうる。この分散体は特に、水、エチレングリコール、エタノール、プロピレングリコール及びそれらの混合物から選ばれる溶媒を含む。

10

【 0 0 4 0 】

本発明の分散体の二酸化チタン結晶相は、好ましくは主にアナターゼ結晶相である。「主に」は、被覆の二酸化チタン粒子におけるアナターゼ含量が、質量で 5 0 % より大きいことを意味する。好適には、被覆の粒子は、8 0 % より大きいアナターゼ含量を有する。結晶相の結晶化度及び性質は、X 線回折により測定される。

【 0 0 4 1 】

本発明の分散体は、二酸化チタン粒子の分散体を、前駆体化合物及び／又はケイ素化合物の溶液と混合することにより通常得られる。使用される化合物の性質によって、この混合の間に、共溶媒、界面活性剤又は安定剤のような添加剤を加えることもできる。混合は、更に、超音波で分散体を攪拌することにより改良されうる。

20

【 0 0 4 2 】

本発明の更なる詳細及び有利な特徴は、以下の制限されない例証の説明、そして図面の助けを得て明らかであろう。

【 0 0 4 3 】

【実施例】

実施例の第 1 のシリーズは、本質的に二酸化チタンを主成分とし、透明基体 1 上へのいわゆる「汚れ防止」被覆の付着に関する。

【 0 0 4 4 】

基体 1 は、透明で、平らなシリカ - ソーダ石灰ガラス（面積 $15 \times 40 \text{ cm}^2$ 、厚さ 4 mm）である。本発明はこの特定の種類のガラスに限定されないのは、もちろんである。さらに、ガラスは平らでなく、曲がっていてもよい。

30

【 0 0 4 5 】

被覆 3 と基体 1 との間に、被覆の光触媒特性に有害なアルカリ金属に対する拡散バリアを形成させる目的で、シリコンオキシカーバイド（SiOC）を主成分とする薄層 2、及び／又は、光学的機能を有する層、例えば化学蒸着（CVD）法により公知の方法で付着され、且つ約 5 0 nm の厚さを有する層を任意に設けてもよい。

【 0 0 4 6 】

2 つの異なる「冷間」付着法を使用した。すなわち、約 5 ~ 3 0 cm / 分の排水速度の浴におけるセル被覆法での浸漬による付着、並びにスプレー被覆、すなわち冷液体スプレーによる付着法を使用した。これらのよく知られた方法は、上述の特許出願で詳細に説明されており、これを参照しうる。

40

【 0 0 4 7 】

被覆は、2 つの最初の溶液 / 分散体 1 及び 2 を混合することにより得られる分散体から付着される。

【 0 0 4 8 】

（溶液 1）

これは、 TiO_2 を主成分とする無機バインダーのための有機金属前駆体を含む溶液である。それは、エタノール中に溶解しているアセチルアセトネート（ $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_3$ ）で安定化されたチタニウムイソプロピレート { $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3$

50

)₂)₄}である。

【0049】

(分散体2)

これは、次の性質を有する光触媒結晶化粒子を含むエチレングリコール液相である：

粒子の比表面積： $350\text{ m}^2/\text{g}$

粒子の大きさ：約 40 nm

粒子を形成する微結晶の大きさ： 7 nm

結晶相：80%より多いアナターゼ。

【0050】

溶液1を分散体2と混合することによって得られる分散体の組成は、望ましい $\text{Ti}_{(2)}/\text{Ti}_{(1)}$ 比、すなわち分散体2の粒子からのチタニウム(2)の質量と、溶液1の前駆体からのチタニウム(1)の質量との比を得るために調整される。(前駆体の100%が酸化物に転換されると仮定すると、この比は、粒子からの酸化チタンの質量と、金属前駆体からの酸化チタンの質量との比であってもよく、これは同一のことに帰する。)

10

【0051】

実施例1～7は、相当する付着条件下、すなわち浴排出速度($6\text{ cm}/\text{分}$)及び溶液1の前駆体からのチタニウム濃度(すなわち、酸化物の質量に換算して3%固体含有が同じ条件でのセル被覆法浸漬による付着に関する)。

【0052】

付着の後に、基体は、約 $450\sim500$ で少なくとも30分間にわたって熱処理を受ける。

20

【0053】

下記の表1の記号は、それぞれ下記のとおりである：

$\text{Ti}_{(2)}/\text{Ti}_{(1)}$ 比：上述のとおり(単位なし)；

被覆(3)の厚み(e)：(単位 nm)；

光透過率値 T_L ：(単位%) D_{65} 発光体を用いて測定；

「ヘイズ」値：(単位%)全可視範囲にわたり積算光透過に対する拡散透過の比で測定

。

【0054】

【表1】

30

表 1

	$Ti_{(2)}/Ti_{(1)}$ (A/B比)	被覆厚さ e (nm)	光透過率 T_L (%)	ヘイズ (%)
実施例 1 (比較)	0/100 (0.0)	20	88.5	0.88
実施例 2 (比較)	20/80 (0.25)	20~30	89.6	0.27
実施例 3 (本発明)	40/60 (0.67)	40~50	89.5	0.76
実施例 4 (本発明)	50/50 (1.0)	40~60	90.2	0.50
実施例 5 (本発明)	60/40 (1.5)	60	90.5	0.61
実施例 6 (比較)	80/20 (4.0)	30~40	89.7	0.44
実施例 7 (比較)	100/0 (∞)	30~40	90.3	1

【 0 0 5 5 】

実施例 8 は、実施例 4 で使用されたのと同じ分散体から製造されたが、 0.7 bar ($0.7 \times 10^5 \text{ Pa}$) の圧力でいわゆるエアなしスプレーノズルを用いて冷スプレーで基体上に付着された。得られた層は、約 $450 \sim 500$ で少なくとも 30 分間の熱処理の後に、表 1 に示されるように、厚み約 $35 \sim 60 \text{ nm}$ 、 T_L 値 88.6% 、及びヘイズ値 0.6% を有していた。

【 0 0 5 6 】

上述の実施例 1 ~ 8 は、被覆の加速エージングをシミュレートする目的で処理の前後の光触媒活性に関して評価された。

【 0 0 5 7 】

光触媒活性は次のような方法で測定される。

- (1) 被覆の約 15 cm^2 について試験を実行；
- (2) 試料の秤量、並びに基体の厚さ、 T_L 及びヘイズの測定；
- (3) ガラス/スプレーノズル距離 20 cm 、基体は垂直、 $3 \sim 4$ 回の連続したパスで、パルミチン酸溶液 (1 L のクロロホルムについて酸 8 g) のスプレー付着；
- (4) 付着した酸の厚さを nm 単位測定するために、パルミチン酸を付着させた後の試料を秤量；
- (5) 付着後のヘイズ及び T_L の測定；
- (6) UVA 照射時間 (約 30 V/m^2) の関数として、ヘイズの変化の測定；
- (7) ヘイズが 50% に減少した時間のグラフによる決定：この時間は $T_{1/2}$ (消滅) と呼ばれる；
- (8) $(\text{nm/h}) = [\text{パルミチン酸の厚さ}(\text{nm})] / [2 \times t_{1/2}(\text{消滅})(\text{h})]$ で定義される、消滅速度 (nm/h) の速度として被覆の光触媒活性を評価。

【 0 0 5 8 】

被覆のエージングは、下記のように被覆を機械的に磨耗させることからなる：

試料の大きさ： $7 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$

荷重負荷： 600 g

研磨布の面積： 1.5 cm^2

サイクル数 (n) (1 サイクル = フェルト及び荷重のキャリアアームの 1 往復運動)：

200及び500。

【0059】

表2の記号は、それぞれ下記のとおりである：

消滅速度 1：磨耗前

消滅速度 2：200サイクル後

消滅速度 3：500サイクル後。

【0060】

【表2】

表2

	$\frac{Ti_{(2)}}{Ti_{(1)}}$ (A/B比)	消滅速度 $\nu 1$ (0サイクル)	消滅速度 $\nu 2$ (200サイクル)	消滅速度 $\nu 3$ (500サイクル)
実施例1 (比較)	$\frac{0}{100}$ (0.0)	20	10	0
実施例2 (比較)	$\frac{20}{80}$ (0.25)	40	5~10	0
実施例3 (本発明)	$\frac{40}{60}$ (0.67)	35	—	約10
実施例4 (本発明)	$\frac{50}{50}$ (1.0)	70	10~20	約10
実施例5 (本発明)	$\frac{60}{40}$ (1.5)	35	—	約5
実施例6 (比較)	$\frac{80}{20}$ (4.0)	20	1~2	0
実施例7 (比較)	$\frac{100}{0}$ (∞)	20	0	0
実施例8 (本発明： スプレー)	$\frac{50}{50}$ (1.0)	40	—	7

【0061】

さらに、分析は、実施例3、4及び5における被覆は、非常に単純化した態様で図1に示されるものに多分近い構造を有することを示した（ガラス基体1、SiOC層2及び被覆3）。この被覆は、被覆の無機バインダーを形成するアモルファス又はわずかに結晶性のTiO₂凝集体の間に、粒子又は結晶性集合体5を含む。

【0062】

図2は、特に実施例4に関し、実施例4の表面外観についての情報を与える走査電子顕微鏡で得られた写真である。ここでは、やや粗い表面は、被覆に大きな発達した表面積を

【0063】

実施例4は約1.65の屈折率を有することに注目すべきである。第1の近似で、「バルク」TiO₂の屈折率は2.4であることを前提とすると、被覆の多孔度は、約 $(2.4 - 1.65) / (2.4 - 1)$ 、すなわち約54%であると考えられる。実施例4による被覆も、強い親水性を示す。活性化するためにUVA光線に20分間されされ、暗所に入れられて、水の接触角が定期的に測定される：この接触角は少なくとも20日間にわたって暗所において10°未満のままである。

【0064】

次の結論がデータから引き出される：すべての望ましい性質を兼ね備えるのは、実施例

3、4、6及び8、並びに特に $Ti_{(2)}/Ti_{(1)}$ 比が50/50である実施例5である。ここで、望ましい性質は下記のとおりである：

・高い T_L 、低いヘイズ、及び2未満の屈折率。これらは被覆に非常に好ましい光学的外観を与える；

・機械的攻撃の後でさえなお存在する満足すべき光触媒活性。これは、被覆の耐久性を示し、受け入れられる「寿命」により、これらの被覆を現実の条件、例えば外部窓ガラスに用いることを可能にする。これらは実際に、適度な500磨耗サイクルの後にもかかわらず、なお光触媒活性を示す実施例である。

【0065】

第2のシリーズの実施例は、同一の「溶液1」及び同一の「分散体2」を主成分とする同一の種類の被覆に関する。付着条件は、浴排出時間が高く、24cm/分である差異を除けば、上述の実施例1～7と同一である。もう一つの差異は、基体に関する。基体は同一のガラスではあるが、CVDにより付着したSiOCの50nm第1層で予め被覆し、ついで公知の方法で粉末熱分解によりフッ素ドーパ酸化スズF：SnO₂の450nm第2層を付着させていた。更に、このシリーズの実施例では、光触媒被覆の量Qが、その厚さを測定するのではなく、基体の単位面積あたりの材料の量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で表わされる)を測定することによって評価される。

【0066】

実施例の光触媒活性は、磨耗試験の前に測定される。すなわち、これは上述の1値である。被覆の耐久性は単に、ラグ(布くず)で拭くことにより、定性的に評価される。ここで、「++」は、被覆が非常に強い耐久性を有することを意味し、「+」は、なお適切な耐久性を有することを意味し、また「-」は、ラグで拭いた後には、被覆が(ほとんど)除去されたことを意味する。

【0067】

下の表3は、実施例9～13に関するものであり、 $Ti_{(2)}/Ti_{(1)}$ 比(表1における同一の意味)、Q値、1値及びラグ拭き評価を示す：

【0068】

【表3】

表3

	$Ti_{(2)}/Ti_{(1)}$ (A/B比)	光触媒 被覆量Q ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	消滅速度 ν_1 (nm/h)	ラグ拭き評価
実施例9 (比較)	0/100 (0.0)	22	18	++
実施例10 (比較)	20/80 (0.25)	24	128	+
実施例11 (本発明)	40/60 (0.67)	23	159	+
実施例12 (本発明)	50/50 (1.0)	25	231	+
実施例13 (比較)	100/0 (∞)	23	222	-

【0069】

第1のシリーズについてと同一の傾向がこの表でみられる。すなわち、全く同一の又はほとんど同一の量の被覆が付着されている場合、 $Ti_{(2)}/Ti_{(1)}$ 比が40/60及び50/50である実施例11及び12において、最適な結果が得られた。実施例12

のみが 200 を超える光触媒活性及び修正された耐久性を示す。

【0070】

第3のシリーズの実施例は、先のすべての実施例で用いられた分散体の TiO_2 粒子を用いた被覆に関するが、 TiO_2 を SiO_2 に配合したハイブリッドバインダーを用いている。

【0071】

バインダーのための前駆体を含む溶液は、下記の成分を使用している：

溶媒：75/25の質量比のエタノール及びエチレングリコール；

安定剤：アセチルアセトネート；

TiO_2 前駆体：チタニウムテトラブトキシド (TBT)；

SiO_2 前駆体：テトラエチルオルソシリケート (TEOS)。

10

【0072】

TBTとTEOSとの相対的割合は、溶液中で $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ 質量比が 15/85 になるように調整される（すべてのTPTが TiO_2 に転換され、且つすべてのTEOSが SiO_2 に転換されるとする）。

【0073】

次に、この溶液は、先の実施例で用いられた粒子分散体に望ましい比 r 、 Ti 粒子 / (Ti 前駆体 + ケイ素前駆体) が得られるような割合で加えられる。（溶液の固体含量は3%である）。

【0074】

付着及び基体条件は実施例9～13におけるのと同じである。

20

【0075】

下記の表4は、上述の比 r の値、上述の速度 v_1 の値、被覆基体の反射率 R_L (%)、及び第1のシリーズの実施例の文脈で述べられた磨耗試験の500サイクル後に観察される T_L の変化 (T_L)、並びにチタン (Ti) 量のケイ素 (Si) 量に対する比 (酸化物質質量基準) r_1 { $r_1 = \text{TiO}_2$ 粒子 / (TiO_2 バインダー + SiO_2 バインダー) } を示している。

【0076】

さらに、表は、被覆における全 TiO_2 量である Q_1 (粒子及びチタン前駆体から生じる TiO_2) を $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 単位で、且つ被覆の全質量として計算される量 Q_2 を $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 単位で示している。

30

【0077】

【表4】

表4

	r	r_1	消滅 速度 v_1 (nm/h)	反射 率 R_L (%)	光透過 率差 ΔT_L (%)	全 TiO_2 量 Q_1 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	全被覆 量 Q_2 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
実施例14 (本発明)	45.1 /54.9	40/60	8	12.5	0	8.8	18.2
実施例15 (本発明)	55.3 /44.7	50/50	40	10	1	9.3	16.3
実施例16 (本発明)	65 /35	60/40	45	14	4	10.1	15.4

40

【0078】

50

溶液の固体含量及び排水速度を調整することにより、比 r を $55.3/44.7$ に固定し、且つ付着する被覆の量を変えて、被覆を繰り返した。

【0079】

下記の表5は、実施例15からの追加の例のために、上記のように、量 Q ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)、測定されたときの対応する厚さ e (nm)、 $\nu 1$ の値 (nm/h)、 R_L の値、及び T_L の値を示している。

【0080】

【表5】

表5

	光触媒 被覆量 Q ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	被覆厚さ e (nm)	消滅速度 $\nu 1$ (nm/h)	反射率 R_L (%)	光透過率差 ΔT_L (%)
実施例15a (本発明)	17	110	42	8.5	1.5
実施例15b (本発明)	33	—	88	12.1	2.5
実施例15c (本発明)	49	460	130	11	0.8

【0081】

この第3のシリーズの実施例から、バインダーに SiO_2 材料を添加するのが有利であることがわかる。この材料は光触媒に必要なではないが、被覆をより均一にし、且つ耐久性を増加させるのに役立つ。更に、比 r が重要であるが、他のパラメータも必要であり、被覆のコスト、及び光学的外観に関する厚さの影響の両方を考慮すると、好適には $15 \sim 45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ である値 Q が特に重要である。

【0082】

本発明はこれらの特定の実施例に限定されないのはもちろんである。特に、結晶格子にドーパントを導入することによって、又は先に述べた $\text{WO}97/10185$ に記載されているような、Fe、Cu、Ru、Mo、Bi、Ta、Nb、Co、Ni、Va等を含む種類のドーパントで粒子を被覆することによってそれらをドーピングして、粒子5の光触媒活性を更に改良することも、本発明の範囲内である。

【0083】

さらに、結晶状態で、光触媒でないか又はわずかしき光触媒活性を有さないような酸化物を含む無機バインダーを添加すること、例えばテトラエトキシシラン (TEOS) のような SiO_2 型の他の酸化物のための前駆体を分散体に添加することも、本発明の範囲内である。

【0084】

上述の $A/(B+M+Si)$ 比は、 $40/60 \sim 60/40$ の範囲が最適であるが、要求が厳しくない場合には $35/65 \sim 40/60$ 及び $65/35 \sim 60/40$ を考慮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の光触媒被覆の構造を示す。

【図2】 本発明の光触媒被覆の表面の走査電子顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図 1】

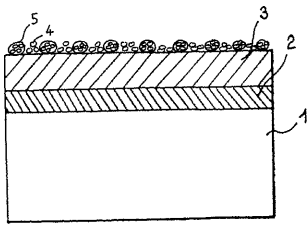


FIG. 1

【図 2】

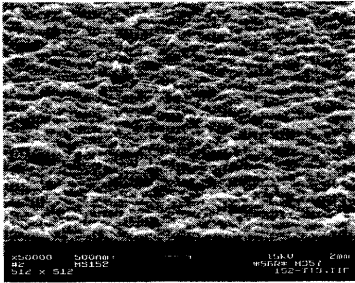


FIG-2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 3 C 25/42 (2006.01)	C 0 3 C 25/02	T
C 0 3 C 27/06 (2006.01)	C 0 3 C 27/06	1 0 1 H
C 0 9 D 5/00 (2006.01)	C 0 9 D 5/00	Z

(74)代理人 100099759
弁理士 青木 篤

(74)代理人 100077517
弁理士 石田 敬

(74)代理人 100077517
弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413
弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100128495
弁理士 出野 知

(74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志

(74)代理人 100123593
弁理士 関根 宣夫

(72)発明者 タルパエール, サビエール
フランス国, エフ - 7 5 0 1 9 パリ, アブニュ シモン ポリバール, 4 6

(72)発明者 シモネ, ミシェル
フランス国, エフ - 9 4 0 0 0 クレティユ, リュ シャルル ペグイ, 2

(72)発明者 ルオー, コリンヌ
フランス国, エフ - 7 5 0 1 1 パリ, リュ ペレー, 6

(72)発明者 ショパン, ティエリー
フランス国, エフ - 9 5 3 2 0 サン - ルー ラ フォーレ, リュ ディデロ 6

(72)発明者 マグナン - フイソ, フレデリック
フランス国, エフ - 7 7 3 8 0 コーム ラ ビル, アブニュ ラマルティーヌ 2 9

審査官 横島 隆裕

(56)参考文献 特表平 1 1 - 5 1 2 3 3 6 (J P , A)
特開平 0 4 - 1 7 4 6 7 9 (J P , A)
特表平 0 6 - 5 0 0 0 6 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 9 9 8 6 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B05D 1/00-7/26
B01J 2/00-49/02
B32B 1/00-43/00
C03C 1/00-29/00
C09D 1/00-201/10