

(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  
2022年10月27日(27.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/224954 A1

(51) 国際特許分類:

*B01J 35/02* (2006.01)      *B01J 37/06* (2006.01)  
*A61L 9/00* (2006.01)      *B01J 37/10* (2006.01)  
*A61L 9/01* (2006.01)      *B01J 37/16* (2006.01)  
*B01J 23/745* (2006.01)    *C01G 23/04* (2006.01)  
*B01J 23/835* (2006.01)    *C01G 23/053* (2006.01)  
*B01J 37/04* (2006.01)

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, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/018159

(22) 国際出願日: 2022年4月19日(19.04.2022)

(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 2021-072100 2021年4月21日(21.04.2021) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 古 舘 学 (FURUDATE Manabu); 〒3140102 茨城県神栖市東和田1番地 信越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研究所内 Ibaraki (JP). 井上 友博 (INOUE Tomohiro); 〒3140102 茨城県神栖市東和田1番地 信越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研究所内 Ibaraki (JP). 樋上 幹哉 (HINOUE Mikiya); 〒3140102 茨城県神栖市東和田1番地 信越化学工業株式会社 塩ビ・高分子材料研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人牛木国際特許事務所 (USHIKI & ASSOCIATES); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目14番1号 郵政福祉琴平ビル3階 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,

(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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: TITANIUM OXIDE PARTICLE/METAL PARTICLE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 酸化チタン粒子・金属粒子組成物及びその製造方法

(57) Abstract: Provided are: a titanium oxide particle/metal particle composition that has higher optical catalyst activity than in the prior art and that exhibits high antimicrobial properties irrespective of whether irradiation with light occurs; and a method for producing the composition. This titanium oxide particle/metal particle composition contains two types of particles, specifically: (i) titanium oxide particles in which no iron components or silicon components are formed in solid solution, and of which the surfaces are modified; and (ii) metal particles that contain an antimicrobial metal.

(57) 要約: 従来よりも高い光触媒活性を持ち、更に光照射の有無に関わらず高い抗菌性を示す、酸化チタン粒子・金属粒子組成物及びその製造方法の提供。 i) 鉄成分及びケイ素成分は固溶されておらず、表面に修飾されている酸化チタン粒子と、 i i) 抗菌性金属を含有する金属粒子との2種類の粒子を含有する、酸化チタン粒子・金属粒子組成物。



WO 2022/224954 A1

## 明 細 書

### 発明の名称：酸化チタン粒子・金属粒子組成物及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、酸化チタン粒子・金属粒子組成物及びその製造方法に関し、更に詳細には、光照射の有無に関わらず、抗菌性を示す、透明性の高い光触媒薄膜を簡便に作製することができる酸化チタン粒子・金属粒子組成物（分散液、分散液を用いて形成される光触媒薄膜、光触媒薄膜を表面に有する部材）及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、消費者が衛生的な生活環境を求める傾向が強くなっており、抗菌・抗カビ・抗ウイルス・防臭・防汚などの清潔さを保つ加工が施された生活用品への関心が高まっている。

光触媒材料は、太陽光や人工照明などの光が照射された際に起こる光触媒反応によって、抗菌・抗カビ・抗ウイルス・防臭・防汚など、基材表面の清浄化に対して広く効果が得られることから注目を集めている。

[0003] 光触媒反応とは、酸化チタンを代表とする光触媒が光を吸収することによって生じた励起電子及び正孔が起こす反応のことをいう。光触媒反応により酸化チタン表面に生成した励起電子及び正孔は、酸化チタン表面に吸着している酸素や水と酸化還元反応を起こして活性種を生じる。有機物からなる微生物、ウイルス、臭いや汚れはこの活性種によって分解されるため、上述のような基材表面の清浄化の効果をj得ることができると考えられている。

基本的に有機物であれば相手を選ばないために広く様々な種類の微生物、ウイルス、臭いや汚れに対して効果が得られること、経時劣化がほとんどないことなどが光触媒の強みと言える。

[0004] 最近、上述のような光触媒作用の適用は、紫外線（波長10～400nm）が利用できる屋外での使用のみならず、蛍光灯のように可視領域の光（波長400～800nm）が大部分を占める光源で照らされた室内空間でも利

用できるようにする検討が行われ、例えば、可視光応答型光触媒として、酸化タングステン光触媒体（特開2009-148700号公報：特許文献1）が開発されている。

[0005] 酸化チタンを利用した光触媒の可視光活性向上方法としては、酸化チタン微粒子や金属をドーブした酸化チタン微粒子の表面に、鉄や銅を担持させる方法（例えば、特開2012-210632号公報：特許文献2、特開2010-104913号公報：特許文献3、特開2011-240247号公報：特許文献4、特開平7-303835号公報：特許文献5）、スズと可視光活性を高める遷移金属を固溶（ドーブ）した酸化チタン微粒子と銅を固溶した酸化チタン微粒子とをそれぞれ準備した後混合して用いる方法（国際公開第2014/045861号：特許文献6）、スズと可視光応答性を高める遷移金属を固溶した酸化チタン微粒子と鉄族元素を固溶した酸化チタン微粒子とをそれぞれ準備した後混合して用いる方法（国際公開第2016/152487号：特許文献7）などが知られている。

[0006] 特許文献7のスズと可視光活性を高める遷移金属を固溶した酸化チタン微粒子と鉄族元素を固溶した酸化チタン微粒子とをそれぞれ準備した後、混合して得られる可視光応答型光触媒酸化チタン微粒子分散液を用いて製膜した光触媒膜を用いると、可視領域の光のみの条件下で高い分解活性が得られるものである。更に、スズと可視光活性を高める遷移金属を固溶した酸化チタン微粒子の表面に鉄成分を吸着（＝担持）させた酸化チタン微粒子分散液を用いて製膜した光触媒膜を用いた場合にも可視光領域の光のみの条件下でアセトアルデヒドガスの分解が可能なことも示されているが、鉄成分によって酸化チタン微粒子が凝集・沈殿して得られる光触媒膜の品質が損なわれるために添加可能な鉄成分の量が制限され、得られる光触媒活性は低かった。

[0007] 上述のように、光触媒活性を高める検討は盛んに行われているものの、実環境においては有害物質が可能な限り速やかに分解・除去されることが重要であるため、更なる光触媒活性の向上が求められている。

[0008] また、光触媒反応は、紫外領域の光（波長10～400nm）や可視領域

の光（波長400～800nm）の照射により引き起こされるものであるため、自然光や人工照明の当たらない暗所では原理的にその効果は得られない。

一方で、細菌や真菌（カビ）は、光がなくても増殖するため、抗菌製品のように要望される期間、性能の持続性を要求される製品には、光が当たらない暗所でも抗菌性を発現する材料が求められている。

[0009] 上記のような課題に対応するため、光触媒と光触媒以外の抗菌剤との併用により、光触媒の機能を補完した光触媒材料の検討が行われている。光触媒は、有機物を分解することから、無機系の抗菌材を使用することが適当である。例えば、抗菌・抗カビ成分として銀や銅を添加して、暗所での抗菌性や抗カビ性を獲得させる（特開2000-051708号：特許文献8、特開2008-260684号：特許文献9）ことを開示している。

[0010] 一般的に、光触媒は、光触媒粒子を溶媒に分散させ、造膜成分を混合して塗料化して基材に塗布して使用されるが、上記のように、抗菌性能向上のために銀、銅、亜鉛などの金属成分を添加すると、実用上の問題点が発生することが多かった。即ち、銀、銅、亜鉛などの金属やその化合物を担持する方法として、光触媒粒子粉末に金属原料を反応させて担持させる場合は、これを後から溶媒中に分散させるのに多大な労力を必要とするために好ましくなく、光触媒粒子を予め分散させた分散液に金属原料を添加する場合は、光触媒粒子の分散安定性が阻害されて凝集を引き起こす原因となり、様々な基材にこの光触媒薄膜を形成するときに実用上必要とされる透明性を得るのが難しいことが多かった。

[0011] また、光触媒活性を向上させる成分を光触媒表面に付着（吸着、修飾、担持）させたタイプの光触媒の場合、これらの金属成分を単純に添加すると光触媒活性向上成分を付着させた効果が弱まり、期待した光触媒機能が得られないという問題もあり、実用に足る抗菌性と、様々な基材に応用するために必要とされる透明性を併せ持った光触媒薄膜はこれまで存在しなかった。

**先行技術文献**

## 特許文献

- [0012] 特許文献1：特開2009-148700号公報  
特許文献2：特開2012-210632号公報  
特許文献3：特開2010-104913号公報  
特許文献4：特開2011-240247号公報  
特許文献5：特開平7-303835号公報  
特許文献6：国際公開第2014/045861号  
特許文献7：国際公開第2016/152487号  
特許文献8：特開2000-051708号公報  
特許文献9：特開2008-260684号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0013] 従って、本発明は、従来よりも高い光触媒活性を持ち、更に光照射の有無に関わらず高い抗菌性を示す、酸化チタン粒子・金属粒子組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0014] 本発明者らは、上記目的を達成するため、酸化チタン粒子に修飾する金属元素やその組み合わせ、酸化チタン粒子と種々の材料の組合せやその量比などを詳細に検討した結果、鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子と、別途調製した抗菌性金属を含有する金属粒子との2種類の粒子を含有する酸化チタン粒子・金属粒子組成物が、従来よりも光触媒活性が飛躍的に向上しており、更に光照射の有無に関わらず高い抗菌性を示し、透明性の高い光触媒薄膜を簡便に作製できることを見出し、本発明をなすに至った。
- [0015] 従って、本発明は、下記に示す酸化チタン粒子・金属粒子組成物及びその製造方法を提供するものである。

- [0016] [1]

i) 鉄成分及びケイ素成分は固溶されておらず、表面に修飾されている酸化チタン粒子と、

ii) 抗菌性金属を含有する金属粒子と

の2種類の粒子を含有する、酸化チタン粒子・金属粒子組成物。

[2]

ii) の抗菌性金属を含有する金属粒子表面に保護剤が吸着している、[1]に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。

[3]

ii) の抗菌性金属を含有する金属粒子に含有される抗菌性金属が、銀、銅及び亜鉛から選ばれる、少なくとも1種類の金属である、[1]又は[2]に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。

[4]

ii) の抗菌性金属を含有する金属粒子に含有される抗菌性金属が、少なくとも銀を含有する、[3]に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。

[5]

i) の酸化チタン粒子の表面に修飾されている鉄成分（酸化物換算）の酸化チタンとの質量比（ $TiO_2/Fe_2O_3$ ）が10～100,000であり、ケイ素成分（酸化物換算）の酸化チタンとの質量比（ $TiO_2/SiO_2$ ）が1～10,000である、[1]～[4]に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。

[6]

ii) 抗菌性金属を含有する金属粒子に含有される抗菌性金属成分（M）と、i) 鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾されている酸化チタン粒子に含有される酸化チタンとの質量比（ $TiO_2/M$ ）が0.0001～10である、[1]～[5]に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。

[7]

更に、バインダーを含有する[1]～[6]に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。

[8]

バインダーがケイ素化合物系バインダーである [7] に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。

[9]

酸化チタン粒子・金属粒子組成物が、酸化チタン粒子・金属粒子の分散液である、[1]～[8]のいずれか1つに記載の組成物。

[10]

酸化チタン粒子・金属粒子組成物が、酸化チタン粒子・金属粒子の薄膜である、[1]～[8]のいずれか1つに記載の組成物。

[11]

[10]に記載の組成物を表面に有する部材。

[12]

下記工程(1)～(8)を有する[9]に記載の組成物の製造方法。

(1) 原料チタン化合物、塩基性物質、過酸化水素及び水性分散媒から、ペルオキシチタン酸溶液を製造する工程

(2) 上記(1)の工程で製造したペルオキシチタン酸溶液を、圧力制御の下、80～250℃で加熱し、酸化チタン粒子分散液を得る工程

(3) 鉄化合物、ケイ素化合物及び水性分散媒から、鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液を製造する工程

(4) 上記(2)の工程で製造した酸化チタン粒子分散液と、(3)の工程で製造した鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液を混合して鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液を得る工程

(5) 原料抗菌性金属化合物を含む溶液と、該金属化合物を還元するための還元剤及び金属粒子を被覆し保護する保護剤を含む溶液と、をそれぞれ製造する工程

(6) 上記(5)の工程で製造した原料抗菌性金属化合物を含む溶液と該金属化合物を還元するための還元剤及び金属粒子を被覆し保護する保護剤を含む溶液とを混合して金属粒子分散液を製造する工程

(7) 上記(6)の工程で製造した金属粒子分散液を膜ろ過法により水性分散媒で洗浄する工程

(8) (4)と(7)の工程で得られた酸化チタン粒子分散液と金属粒子分散液とを混合する工程

### 発明の効果

[0017] 本発明の酸化チタン粒子・金属粒子組成物は従来よりも高い光触媒活性を有し、更に光照射の有無に関わらず高い抗菌性を示し、透明性の高い光触媒薄膜を簡便に作製することができる。したがって、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子組成物は、基材表面の速やかな清浄化が求められる実環境下で利用する部材に有用である。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明について詳細に説明する。

<酸化チタン粒子・金属粒子組成物>

本発明の酸化チタン粒子・金属粒子組成物は、

i) 鉄成分及びケイ素成分は固溶されておらず、表面に修飾されている酸化チタン粒子と、

ii) 抗菌性金属を含有する金属粒子と、

の2種類の粒子を含有するものである。

本発明の酸化チタン粒子・金属粒子組成物の一態様は、該組成物が酸化チタン粒子・金属粒子の分散液である。また、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子組成物の別の態様は、該組成物が酸化チタン粒子・金属粒子の薄膜（光触媒薄膜）である。

[0019] まず、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子組成物が酸化チタン粒子・金属粒子の分散液である態様について説明する。

本発明の酸化チタン粒子・金属粒子分散液は、

水性分散媒中に、

i) 鉄成分及びケイ素成分は固溶されておらず、表面に修飾されている酸化チタン粒子と、

i i) 抗菌性金属を含有する金属粒子と、  
の2種類の粒子が分散されているものであり、後述する通り、別々に構成された、酸化チタン粒子分散液と金属粒子分散液との2種類の粒子分散液を混合することによって得られるものである。

[0020] 本発明の酸化チタン粒子・金属粒子分散液中の、i) 酸化チタン粒子と、  
i i) 金属粒子に含有される抗菌性金属成分(M)との含有割合は、質量比で $TiO_2/M$ が1~100,000であり、好ましくは10~10,000であり、更に好ましくは100~1,000である。該質量比が1未満の場合は、光触媒性能が十分に発揮されないため好ましくなく、100,000超過の場合は抗菌性能が十分に発揮されないために好ましくない。

[0021] ここで、酸化チタン粒子・金属粒子分散液中の酸化チタン粒子及び金属粒子の混合物の分散粒子径は、レーザー光を用いた動的光散乱法により測定される体積基準の50%累積分布径( $D_{50}$ )が、3~50nmであることが好ましく、より好ましくは3~40nm、更に好ましくは3~30nmである。 $D_{50}$ が、3nm未満の場合、光触媒活性が不十分になることがあり、50nm超過の場合、分散液及び該分散液から形成される光触媒薄膜が不透明となることがあるためである。

また、体積基準の90%累積分布径( $D_{90}$ )は、5~100nmであることが好ましく、より好ましくは5~80nmである。 $D_{90}$ が、5nm未満の場合、光触媒活性が不十分になることがあり、100nm超過の場合、分散液及び該分散液から形成される光触媒薄膜が不透明となることがあるためである。

なお、酸化チタン粒子及び金属粒子の混合物の分散粒子径を測定する装置は、例えば、ELS Z-2000 ZS (大塚電子(株)製)、ナノトラックUPA-EX150 (日機装(株)製)、LA-910 (堀場製作所(株)製)等を使用することができる。

[0022] ・水性分散媒

水性分散媒としては、水を用いることが好ましいが、水と任意の割合で混

合される親水性有機溶媒と水との混合溶媒を用いてもよい。水としては、例えば、ろ過水、脱イオン水、蒸留水、純水等の精製水が好ましい。また、親水性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール-*n*-プロピルエーテル等のグリコールエーテル類が好ましい。混合溶媒を用いる場合には、混合溶媒中の親水性有機溶媒の割合が0質量%より多く、50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0023] ・ i) 鉄成分及びケイ素成分は固溶されておらず、表面に修飾されている酸化チタン粒子

本発明の酸化チタン粒子・金属粒子の分散液に含まれる、酸化チタン粒子成分 i) は、酸化チタン粒子と、鉄成分及びケイ素成分とを含有するものである。鉄成分及びケイ素成分は酸化チタン粒子表面に修飾されているものであるが、一部の鉄成分及びケイ素成分は分散液中に遊離していてもよい。

ここで、修飾とは固体表面に種々の成分を反応・吸着させて付着させることを言い、固体表面の性質を変えること、新たな機能を付与すること、などを目的として行われるものである。

酸化チタン粒子成分 i) は、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子分散液に、酸化チタン粒子分散液として配合されることが好ましい。

[0024] 酸化チタン粒子自体、すなわち、未修飾状態の酸化チタン粒子は特に限定されず、光触媒として使用される酸化チタンを用いることができ、酸化チタン粒子；窒素、炭素、硫黄及び金属成分を固溶した酸化チタン粒子のいずれでもよく、中でも、酸化チタン粒子；金属成分を固溶した酸化チタン粒子を用いることが好ましい。

酸化チタンに固溶させる金属成分は特に限定されないが、スズ成分及び可視光活性を高める遷移金属成分などが挙げられる。

[0025] 酸化チタン粒子の結晶相としては、通常、ルチル型、アナターゼ型、ブル

ツカイト型の3つが知られているが、本発明の酸化チタン粒子は、主としてアナターゼ型又はルチル型であることが好ましい。なお、ここでいう「主として」とは、酸化チタン粒子全体のうち、当該結晶相の酸化チタン粒子を50質量%以上含有することを意味し、好ましくは70質量%以上、更に好ましくは90質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0026] ここで、本明細書において、固溶体とは、ある一つの結晶相の格子点にある原子が別の原子と置換するか、格子間隙に別の原子が入り込んだ相、即ち、ある結晶相に他の物質が溶け込んだとみなされる混合相を有するものをいい、結晶相としては均一相であるものをいう。格子点にある溶媒原子が溶質原子と置換したものを置換型固溶体、格子間隙に溶質原子が入ったものを侵入型固溶体というが、本明細書では、このいずれをも指すものとする。

[0027] 酸化チタン粒子は、スズ原子及び／又は可視光活性を高める遷移金属原子と固溶体を形成していてもよい。固溶体としては、置換型であっても侵入型であってもよい。酸化チタンの置換型固溶体は、酸化チタン結晶のチタンサイトが各種金属原子に置換されて形成されるものであり、酸化チタンの侵入型固溶体は、酸化チタン結晶の格子間隙に各種金属原子が入って形成されるものである。酸化チタンに各種金属原子が固溶されると、X線回折などにより結晶相を測定した際、酸化チタンの結晶相のピークのみが観測され、添加した各種金属原子由来の化合物のピークは観測されない。

[0028] 金属酸化物結晶に異種金属を固溶する方法は特に限定されるものではないが、気相法（CVD法、PVD法など）、液相法（水熱法、ゾル・ゲル法など）、固相法（高温焼成法など）などを挙げることができる。

[0029] 酸化チタン粒子にスズ成分を固溶させる場合、スズ成分はスズ化合物から誘導されるものであればよく、例えば、スズの金属単体（ $\text{Sn}$ ）、酸化物（ $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ ）、水酸化物、塩化物（ $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ ）、硝酸塩（ $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ ）、硫酸塩（ $\text{SnSO}_4$ ）、塩化物以外のハロゲン（ $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ ）化合物、オキソ酸塩（ $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SnO}_3$ ）、錯化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種類以上を組み合わせ使用したものでもよい。その中でも

酸化物 ( $\text{SnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ )、塩化物 ( $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{SnCl}_4$ )、硫酸塩 ( $\text{SnSO}_4$ )、オキソ酸塩 ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SnO}_3$ ) を使用することが好ましい。酸化チタン粒子にスズ成分を固溶させると、酸化チタン粒子径及び結晶相をコントロールすることができる。

[0030] 酸化チタン粒子に固溶されるスズ成分の量は、酸化チタンとのモル比 ( $\text{TiO}_2/\text{Sn}$ ) で1~1,000が好ましく、より好ましくは5~500、更に好ましくは5~100である。これは、モル比が1未満の場合、酸化チタンの含有割合が低下し光触媒効果が十分発揮されないためであり、1,000超過の場合、酸化チタン粒子径及び結晶相に対するスズ添加の効果が不十分となることがあるためである。

[0031] 酸化チタン粒子に固溶する可視光活性を高める遷移金属は、周期表第3族~第11族のうち、例えば、バナジウム、クロム、マンガン、ニオブ、モリブデン、ロジウム、タングステン、セリウムをいうが、その中でもモリブデン、タングステン及びバナジウムが好ましい。従って、遷移金属である鉄は可視光活性を高める遷移金属には含まれない。一方、ケイ素は酸化チタン粒子表面を修飾するが酸化チタン粒子に固溶しない。すなわち、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子組成物に含まれる i) 酸化チタン粒子は、鉄成分及びケイ素成分を固溶していないものである。

[0032] 酸化チタン粒子に固溶される遷移金属成分は、当該遷移金属化合物から誘導されるものであればよく、金属、酸化物、水酸化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、塩化物以外のハロゲン (Br、I) 化物、オキソ酸塩、各種錯化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。

[0033] 酸化チタン粒子に固溶される遷移金属成分の量は、遷移金属成分の種類に応じて適宜選定し得るが、チタンとのモル比 ( $\text{TiO}_2/\text{遷移金属}$ ) で1以上であることが好ましく、さらには1~10,000であることがより好ましい。

[0034] 酸化チタン粒子は、1種で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。異なる光応答性を持つ2種以上を組み合わせした場合、光触媒活

性が高まる効果が得られることがある。

- [0035] 酸化チタン粒子表面に修飾されている鉄成分及びケイ素成分は、光触媒薄膜の光触媒活性を高めるものである。
- [0036] 鉄成分は、光触媒薄膜の光触媒活性を高めるためのものであるが、鉄化合物から誘導されるものであればよく、例えば、鉄の金属単体 (Fe)、酸化物 ( $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ )、水酸化物 ( $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ )、オキシ水酸化物 ( $FeO(OH)$ )、塩化物 ( $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ )、硝酸塩 ( $Fe(NO_3)_3$ )、硫酸塩 ( $FeSO_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ )、塩化物以外のハロゲン (Br、I) 化物、錯化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。
- [0037] 鉄成分 (酸化物換算) の含有量は、酸化チタンとの質量比 ( $TiO_2/Fe_2O_3$ ) で10~100,000が好ましく、より好ましくは20~10,000、更に好ましくは50~1,000である。これは、質量比が10未満の場合、酸化チタン粒子が凝集・沈殿して得られる光触媒薄膜の品質が低下し光触媒効果が十分発揮されないことがあり、100,000超過の場合、活性を高める効果が不十分となることがあるためである。
- [0038] ケイ素成分は、鉄成分添加時の酸化チタン及び鉄成分の凝集・沈殿を抑制することで光触媒薄膜の品質低下を防いで光触媒効果の低下を抑制するものであるが、ケイ素化合物から誘導されるものであればよく、ケイ素化合物としては、例えば、ケイ素の金属単体 (Si)、酸化物 ( $SiO$ 、 $SiO_2$ )、アルコキシド ( $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OCH(CH_3)_2)_4$ )、ケイ酸塩 (ナトリウム塩、カリウム塩) 及びこのケイ酸塩からナトリウムやカリウム等のイオンの少なくとも一部を除去した活性ケイ酸等が挙げられ、これらの1種又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。その中でも、ケイ酸塩 (ケイ酸ナトリウム) や活性ケイ酸、特に活性ケイ酸を使用することが好ましい。
- [0039] ケイ素成分 (酸化物換算) の含有量は、酸化チタンとの質量比 ( $TiO_2/SiO_2$ ) で1~10,000が好ましく、より好ましくは2~5,000、

更に好ましくは5～1,000である。これは、質量比が1未満の場合、酸化チタンの含有割合が低下し光触媒効果が十分発揮されないことがあり、10,000超過の場合、酸化チタンの凝集・沈殿の抑制効果が不十分となることがあるためである。

[0040] 鉄成分及びケイ素成分に加えて、更に光触媒活性を高める成分として、酸化チタン粒子表面にチタン成分が表面に修飾されていてもよい。チタン成分は、光触媒薄膜の光触媒活性を更に高めるためのものであるが、チタン化合物から誘導されるものであればよく、例えば、チタンの金属単体(Ti)、水酸化物(Ti(OH)<sub>4</sub>)、オキシ水酸化物(TiO(OH)<sub>2</sub>)、塩化物(TiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>3</sub>、TiCl<sub>2</sub>)、硝酸塩(Ti(NO)<sub>4</sub>)、硫酸塩(Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、TiOSO<sub>4</sub>)、塩化物以外のハロゲン(Br、I)化物、錯化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0041] チタン成分(酸化物換算)の含有量は、酸化チタンとの質量比(TiO<sub>2</sub>(酸化チタン粒子)/TiO<sub>2</sub>(修飾成分))で10～100,000が好ましく、より好ましくは20～10,000、更に好ましくは50～1,000である。これは、質量比が10未満の場合、酸化チタンが凝集・沈殿して得られる光触媒薄膜の品質が低下し光触媒効果が十分発揮されないことがあり、100,000超過の場合、活性を高める効果が不十分となることがあるためである。

[0042] 酸化チタン粒子分散液の水性分散媒には、水を用いることが好ましいが、水と任意の割合で混合される親水性有機溶媒と水との混合溶媒を用いてもよい。水としては、例えば、ろ過水、脱イオン水、蒸留水、純水等の精製水が好ましい。また、親水性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール等のグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール-n-プロピルエーテル等のグリコールエーテル類が好ましい。混合溶媒を用いる場合には、混合溶媒中の親水性

有機溶媒の割合が0質量%より多く、50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0043] 鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液中の酸化チタン粒子は、レーザー光を用いた動的光散乱法により測定される体積基準の50%累積分布径（以下、 $D_{50}$ と表記することがある）が、3~50nmであることが好ましく、より好ましくは3~40nm、更に好ましくは3~30nmである。 $D_{50}$ が、3nm未満の場合、光触媒活性が不十分になることがあり、50nm超過の場合、分散液及び該分散液から得られる光触媒薄膜が不透明となることがあるためである。

[0044] また、体積基準の90%累積分布径（以下、 $D_{90}$ と表記することがある）は、それぞれ5~100nmであることが好ましく、より好ましくは5~80nmである。 $D_{90}$ が、5nm未満の場合、光触媒活性が不十分になることがあり、100nm超過の場合、分散液及び該分散液から得られる光触媒薄膜が不透明となることがあるためである。

[0045] 酸化チタン粒子は $D_{50}$ 及び $D_{90}$ が上述した範囲にある粒子であることが、高い光触媒活性を有し、かつ透明性の高い分散液及び該分散液から得られる光触媒薄膜が得られるため、好ましい。

なお、上記酸化チタン粒子分散液中の酸化チタン粒子の $D_{50}$ 及び $D_{90}$ を測定する装置としては、例えば、ELS Z-2000 ZS（大塚電子（株）製）、ナノトラックUPA-EX150（日機装（株）製）、LA-910（堀場製作所（株）製）等を使用することができる。

[0046] 酸化チタン粒子分散液中の酸化チタン粒子の濃度は、所要の厚さの光触媒薄膜の作製し易さの点で、0.01~20質量%が好ましく、特に0.5~10質量%が好ましい。

[0047] ・ i i ) 抗菌性金属を含有する金属粒子

本発明の酸化チタン粒子・金属粒子の分散液に含まれる、金属粒子成分 i i ) は、抗菌性を高める金属成分を少なくとも1種含んだ金属成分からなるものである。

抗菌性を高める金属成分とは、菌やカビなどの微生物には有害であるが、人体には比較的害の少ない金属成分のことを指し、例えばフィルムに金属成分粒子をコーティングし、JIS Z 2801 抗菌加工製品の規格試験を行った場合、黄色ブドウ球菌や大腸菌の生菌数の減少が確認される、銀、銅、亜鉛、白金、パラジウム、ニッケル、アルミニウム、チタン、コバルト、ジルコニウム、モリブデン及びタングステンなどが挙げられる。抗菌性を高める金属成分としては、特に、銀、銅及び亜鉛から選ばれる少なくとも1種の金属であることが好ましい。

[0048] 金属粒子成分(i)は、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子分散液に、金属粒子分散液として配合されることが好ましい。

これらの抗菌性を高める金属成分はそれ自体、又はその溶液を酸化チタン粒子に添加して使用することもできるが、表面修飾して活性を高めた酸化チタン粒子に金属成分自体又はその溶液を添加した場合には、その光触媒活性を高める効果を低下させてしまう。これを防ぐために、別途調製した金属粒子を酸化チタン粒子に添加することが好ましく、その金属粒子表面には保護剤を吸着させることがより好ましい。

[0049] 金属粒子は、これらのうち少なくとも1種の金属を含む金属粒子であり、2種以上の金属を含む合金粒子であってもよい。

[0050] 合金粒子としては、例えば、銀銅、銀パラジウム、銀白金、銀錫、金銅、銀ニッケル、銀アンチモン、銀銅錫、金銅錫、銀ニッケル錫、銀アンチモン錫、白金マンガン、銀チタン、銅錫、コバルト銅、亜鉛マグネシウム、銀亜鉛、銅亜鉛、銀銅亜鉛などの金属成分の組み合わせを含む合金粒子を挙げることができる。

[0051] 金属粒子中の抗菌性を高める金属成分以外の金属成分は、特に限定されないが、例えば、金、アンチモン、錫、ナトリウム、マグネシウム、ケイ素、カリウム、カルシウム、スカンジウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ガリウム、ゲルマニウム、ヒ素、セレン、イットリウム、ニオブ、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、インジウム、テルル、セシウム、バリウム

、ハフニウム、タンタル、レニウム、オスミウム、イリジウム、水銀、タリウム、鉛、ビスマス、ポロニウム、ラジウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、アクチニウム及びトリウムのうち、少なくとも1種類から選ぶことができる。

[0052] 金属粒子中の抗菌性を高める金属成分の含有量は、抗菌性金属が、金属粒子の全質量に対して、1～100質量%、好ましくは10～100質量%、より好ましくは50～100質量%とすることができる。これは、抗菌性を高める金属成分が1質量%未満の場合、抗菌性能が十分発揮されないことがあるためである。

[0053] 金属粒子の保護剤としては、金属粒子表面に吸着して安定化させるものであって、還元析出した金属粒子が凝集・肥大化することや、抗菌性金属が酸化チタン粒子に修飾された鉄成分及びケイ素成分の光触媒活性を高める効果を低下させることを防止できるものであれば特に限定されず、界面活性剤や分散剤としての能力を有する有機化合物を使用することができる。更に、還元性を示すものは後述の還元剤を兼ねることもできる。金属粒子の保護剤としては、例えば、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤などの界面活性剤；ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、ポリスルホン酸、ポリアクリル酸、メチルセルロースなどの水溶性高分子化合物；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミンなどの脂肪族アミン化合物；ブチルアミン、ジブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オレイルアミン、オクタデシルアミンなどの第一級アミン化合物；N,N-ジメチルエチレンジアミン、N-N-ジエチルエチレンジアミンなどのジアミン化合物；メルカプトスルホン酸、トルエンスルホン酸などのスルホン酸化合物；メルカプト酢酸、クエン酸、ス

テアリン酸、オレイン酸などのカルボン酸化合物；臭化ヘキサトリメチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、臭化ドデシルトリメチルアンモニウム、臭化テトラデシルトリメチルアンモニウムなどの臭化物；ドデカンチオールなどの脂肪族チオール化合物；フラボノイド、フェノール酸などのポリフェノール類、などのうち、少なくとも1種類から選ぶことができる。

[0054] 保護剤の含有量は、金属粒子との質量比（金属粒子／金属粒子の表面に吸着している保護剤）で0.01～100が好ましく、より好ましくは0.05～20である。これは質量比が0.01未満の場合、金属粒子の含有割合が低下し抗菌効果が十分発揮されないことがあり、100超過の場合、金属粒子の保護効果が不足し、金属粒子の凝集・肥大化や光触媒活性が低下することがあるためである。保護剤の含有量は後述の方法で測定できる。

[0055] 金属粒子分散液の水性分散媒には、通常、水性溶媒が使用され、水、水と混合可能な水溶性有機溶媒、水と水溶性有機溶媒の混合溶媒を用いることが好ましい。水としては、例えば、脱イオン水、蒸留水、純水等が好ましい。また、水溶性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、*tert*-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどのアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール-*n*-プロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、2-ピロリドン、*N*-メチルピロリドンなどの水溶性の含窒素化合物、酢酸エチルなどが挙げられ、これらの1種又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0056] 金属粒子分散液中の金属粒子の平均粒子径は、レーザー光を用いた動的光散乱法により測定される体積基準の50%累積分布径（ $D_{50}$ ）が、200nm

以下であることが好ましく、より好ましくは100nm以下、更に好ましくは70nm以下である。平均粒子径の下限值については、特に限定されず、理論上、抗菌性を有し得る最小の粒子径のものまで使用可能ではあるが、実用上は1nm以上であることが好ましい。また、平均粒子径が200nm超過の場合、分散液及び該分散液から得られる光触媒薄膜が不透明となることがあるため好ましくない。

[0057] また、体積基準の90%累積分布径 ( $D_{90}$ ) は、1,000nmであることが好ましく、より好ましくは500nm以下、更に好ましくは200nm以下である。 $D_{90}$ の下限值については、特に限定されないが、実用上は1nm以上であることが好ましい。また、 $D_{90}$ が1,000nm超過の場合、分散液及び該分散液から得られる光触媒薄膜が不透明となることがあるため好ましくない。

[0058] なお、平均粒子径を測定する装置としては、例えば、ELS Z-2000 ZS (大塚電子 (株) 製)、ナノトラックUPA-EX150 (日機装 (株) 製)、LA-910 (堀場製作所 (株) 製) 等を使用することができる。

[0059] 金属粒子分散液中の金属粒子の濃度は特に限定されないが、一般に濃度が薄いほど分散安定性がよいので、0.0001~10質量%が好ましく、より好ましくは0.001~5質量%、更に好ましくは0.01~1質量%である。0.0001質量%未満の場合、生産性が著しく低くなるため好ましくない。

[0060] ・バインダー

更に、酸化チタン粒子・金属粒子分散液には、後述する各種部材表面に該分散液を塗布し易くすると共に該粒子を接着し易いようにする目的でバインダーを添加してもよい。バインダーとしては、例えば、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム等を含む金属化合物系バインダーやフッ素系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂等を含む有機樹脂系バインダー等が挙げられる。

[0061] バインダーと酸化チタン粒子・金属粒子の質量比 [(酸化チタン粒子+金

属粒子) / バインダー] としては、99~0.01、より好ましくは9~0.1、更に好ましくは2.5~0.4の範囲で添加して使用することが好ましい。これは、上記質量比が99超過の場合、各種部材表面への酸化チタン粒子の接着が不十分となり、0.01未満の場合、光触媒活性が不十分となることがあるためである。

[0062] 中でも、光触媒活性及び透明性の高い優れた光触媒薄膜を得るためには、特にケイ素化合物系バインダーを質量比(酸化チタン+金属粒子/ケイ素化合物系バインダー)99~0.01、より好ましくは9~0.1、更に好ましくは2.5~0.4の範囲で添加して使用することが好ましい。ここで、ケイ素化合物系バインダーとは、固体状又は液体状のケイ素化合物を水性分散媒中に含んでなるケイ素化合物の、コロイド分散液、溶液、又はエマルジョンであって、具体的には、コロイダルシリカ(好ましい粒径1~150nm); シリケート等のケイ酸塩類溶液; シラン、シロキサン加水分解物エマルジョン; シリコーン樹脂エマルジョン; シリコーン-アクリル樹脂共重合体、シリコーン-ウレタン樹脂共重合体等のシリコーン樹脂と他の樹脂との共重合体のエマルジョン等を挙げることができる。

[0063] <酸化チタン粒子・金属粒子分散液の製造方法>

本発明の酸化チタン粒子・金属粒子分散液は、最終的に、水性分散媒中に、i) 鉄成分及びケイ素成分は固溶されておらず、表面に修飾されている酸化チタン粒子とii) 抗菌性金属を含有する金属粒子との2種類の粒子が分散された状態で得られるものであり、その製造方法としては、例えば、以下の工程(1)~(8)を有する方法が挙げられる。

[0064] (1) 原料チタン化合物、塩基性物質、過酸化水素及び水性分散媒から、ペルオキシチタン酸溶液を製造する工程

(2) 上記(1)の工程で製造したペルオキシチタン酸溶液を、圧力制御の下、80~250℃で加熱し、酸化チタン粒子分散液を得る工程

(3) 鉄化合物、ケイ素化合物及び水性分散媒から、鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液を製造する工程

(4) 上記(2)の工程で製造した酸化チタン粒子分散液と、(3)の工程で製造した鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液を混合して、鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液を得る工程

(5) 原料抗菌性金属化合物を含む溶液と、該金属化合物を還元するための還元剤及び金属粒子を被覆し保護する保護剤を含む溶液と、をそれぞれ製造する工程

(6) 上記(5)の工程で製造した原料抗菌性金属化合物を含む溶液と該金属化合物を還元するための還元剤及び金属粒子を被覆し保護する保護剤を含む溶液とを混合して金属粒子分散液を製造する工程

(7) 上記(6)の工程で製造した金属粒子分散液を膜ろ過法により水性分散媒で洗浄する工程

(8) (4)と(7)の工程で得られた酸化チタン粒子分散液と金属粒子分散液とを混合する工程

[0065] 工程(1)～(4)は、鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾されている酸化チタン粒子分散液を製造するものである。

工程(5)～(7)は、金属粒子分散液を製造するものであり、物理的方法や化学的方法がある中、特に、合成条件調整が容易で、組成、粒径・粒度分布などの制御可能範囲が広く、生産性の点において優位性がある化学的方法の一つである液相還元法を利用するもので、原料となる金属イオンを含んだ溶液に還元剤を混合することで、金属粒子として析出させるものである。このとき、反応系内に金属粒子の保護剤を共存させることで、金属粒子の溶媒への分散性の向上や粒子径の制御、酸化チタン粒子と混合した際の光触媒活性の低下の抑制などがより容易にできるようになる。

工程(8)は、工程(4)で得られた鉄成分とケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液と工程(7)で得られた抗菌性金属を含有する金属粒子分散液とを混合して、最終的に酸化チタン粒子・金属粒子分散液を製造するものである。

以下、各工程についての詳細を述べる。

[0066] <鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾されている酸化チタン粒子分散液の製造方法>

鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾されている酸化チタン粒子分散液の製造方法は、酸化チタン粒子分散液と鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液とをそれぞれ製造し、酸化チタン粒子分散液と鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液とを混合することにより調製される。

[0067] 鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾されている酸化チタン粒子分散液の製造方法としては、具体的には下記工程（１）～（４）を有する製造方法を挙げることができる。

（１）原料チタン化合物、塩基性物質、過酸化水素及び水性分散媒から、ペルオキシチタン酸溶液を製造する工程

（２）上記（１）の工程で製造したペルオキシチタン酸溶液を、圧力制御の下、 $80\sim 250^{\circ}\text{C}$ で加熱し、酸化チタン粒子分散液を得る工程

（３）鉄化合物、ケイ素化合物及び水性分散媒から、鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液を製造する工程

（４）上記（２）の工程で製造した酸化チタン粒子分散液と、（３）の工程で製造した鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液を混合して鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液を得る工程

[0068] なお、酸化チタン粒子にスズ成分及び／または遷移金属成分を固溶する場合、上述の工程（１）において原料チタン化合物に、スズ化合物及び／または遷移金属化合物を添加する以外は同様にしてスズ成分及び／または遷移金属成分を固溶した、チタン成分及びケイ素成分を含有する、酸化チタン粒子分散液を得ることができる。

また、光触媒薄膜の光触媒活性を更に高めるために、酸化チタン粒子分散液がチタン成分を含有する場合、上述の工程（３）において更にチタン化合物を添加する以外は同様にして、鉄成分、ケイ素成分及びチタン成分が表面に修飾されている酸化チタン粒子分散液を得ることができる。

[0069] 工程（１）～（２）が酸化チタン粒子分散液を得る工程であり、工程（３

) が鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液を得る工程であり、そして、工程(4)は鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子を含有する分散液を得る工程である。

[0070] ・工程(1) :

工程(1)では、原料チタン化合物、塩基性物質及び過酸化水素を水性分散媒中で反応させることにより、ペルオキシチタン酸溶液を製造する。

より具体的には、水性分散媒中の原料チタン化合物に塩基性物質を添加して水酸化チタンとし、含有する金属イオン以外の不純物イオンを除去し、過酸化水素を添加してペルオキシチタン酸溶液を得る。

[0071] スズ成分及び/または遷移金属成分を固溶させる場合は、工程(1)においてスズ化合物及び/または遷移金属化合物を添加する。

このときの反応方法としては、下記 i) ~ i i i) の方法のいずれでもよい。

i) 水性分散媒中の原料チタン化合物及び塩基性物質に対して、スズ化合物及び/または遷移金属化合物を添加して溶解させてから、スズ成分及び遷移金属成分含有水酸化チタンとし、含有する金属イオン以外の不純物イオンを除去し、過酸化水素を添加してスズ成分及び遷移金属成分含有ペルオキシチタン酸とする方法

i i) 水性分散媒中の原料チタン化合物に塩基性物質を添加して水酸化チタンとし、含有する金属イオン以外の不純物イオンを除去した後にスズ化合物及び/または遷移金属化合物を添加し、次いで過酸化水素を添加することでスズ成分及び遷移金属成分含有ペルオキシチタン酸とする方法

i i i) 水性分散媒中の原料チタン化合物に塩基性物質を添加して水酸化チタンとし、含有する金属イオン以外の不純物イオンを除去し、過酸化水素を添加してペルオキシチタン酸とした後にスズ化合物及び/または遷移金属化合物を添加して、スズ成分及び遷移金属成分含有ペルオキシチタン酸とする方法

[0072] なお、i) の方法の前段において、「水性分散媒中の原料チタン化合物及

び塩基性物質」を、「原料チタン化合物を分散させた水性分散媒」と「塩基性物質を分散させた水性分散媒」のように2液の水性分散媒に分けて、スズ化合物及び遷移金属化合物のそれぞれの化合物の当該2液への溶解性に従って、それぞれの化合物を当該2液のいずれか一方又は両方へ溶解させた後に、両者を混合してもよい。

[0073] ここで、原料チタン化合物としては、例えば、チタンの塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の無機酸塩、蟻酸、クエン酸、蔞酸、乳酸、グリコール酸等の有機酸塩、これらの水溶液にアルカリを添加して加水分解することにより析出させた水酸化チタン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。その中でも、チタンの塩化物 ( $TiCl_3$ 、 $TiCl_4$ ) を使用することが好ましい。

[0074] スズ化合物、遷移金属化合物、及び水性分散媒としては、それぞれ前述のものが、前述の配合となるように使用される。なお、原料チタン化合物と水性分散媒とから形成される原料チタン化合物水溶液の濃度は、60質量%以下、特に30質量%以下であることが好ましい。濃度の下限は適宜選定されるが、通常1質量%以上であることが好ましい。

[0075] 塩基性物質は、原料チタン化合物をスムーズに水酸化チタンにするためのもので、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、アルカノールアミン、アルキルアミン等のアミン化合物が挙げられ、その中でも特にアンモニアを使用することが好ましく、原料チタン化合物水溶液のpHを7以上、特にpH7~10になるような量で添加して使用される。なお、塩基性物質は、上記水性分散媒と共に適当な濃度の水溶液にして使用してもよい。

[0076] 過酸化水素は、上記原料チタン化合物又は水酸化チタンをペルオキシチタン、つまり  $Ti-O-O-Ti$  結合を含む酸化チタン化合物に変換させるためのものであり、通常、過酸化水素水の形態で使用される。過酸化水素の添加量は、Tiの物質質量、又はTi、遷移金属及びSnの合計物質質量の1.5~20倍モルとすることが好ましい。また、過酸化水素を添加して原料チタ

ン化合物又は水酸化チタンをペルオキシチタン酸にする反応において、反応温度は5～80℃とすることが好ましく、反応時間は30分～24時間とすることが好ましい。

[0077] こうして得られるペルオキシチタン酸溶液は、pH調整等のため、アルカリ性物質又は酸性物質を含んでいてもよい。ここでいう、アルカリ性物質としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、アルキルアミン等が挙げられ、酸性物質としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸、炭酸、リン酸、過酸化水素等の無機酸及び蟻酸、クエン酸、蔞酸、乳酸、グリコール酸等の有機酸が挙げられる。この場合、得られたペルオキシチタン酸溶液のpHは、1～9、特に4～7であることが取り扱いの安全性の点で好ましい。

[0078] ・工程（2）：

工程（2）では、上記工程（1）で得られたペルオキシチタン酸溶液を、圧力制御の下、80～250℃、好ましくは100～250℃の温度において0.01～24時間水熱反応に供する。反応温度は、反応効率と反応の制御性の観点から80～250℃が適切であり、その結果、ペルオキシチタン酸は、酸化チタン粒子に変換されていく。なお、ここで圧力制御の下とは、反応温度が分散媒の沸点を超える場合には、反応温度が維持できるように、適宜加圧を行い、反応温度を維持することをいい、分散媒の沸点以下の温度とする場合に大気圧で制御する場合を含む。ここで用いる圧力は、通常0.12～4.5MPa程度、好ましくは0.15～4.5MPa程度、より好ましくは0.20～4.5MPa程度である。反応時間は、1分～24時間であることが好ましい。この工程（2）により、酸化チタン粒子分散液が得られる。

この工程（2）で得られる酸化チタン粒子分散液のpHは、7～14であることが好ましく、9～14であることがより好ましい。この工程（2）で得られる酸化チタン粒子分散液は前述のpHとなるように、pH調整等のため、アルカリ性物質又は酸性物質を含んでいてもよく、アルカリ性物質、酸

性物質及びpH調整の方法は、前述の工程（1）で得られるペルオキシチタン酸溶液と同様である。

[0079] ここで得られる酸化チタン粒子の粒子径（ $D_{50}$ 及び $D_{90}$ ）は、既に述べた通りの範囲のものが好ましく、反応条件を調整することで粒子径を制御することが可能であり、例えば、反応時間や昇温時間を短くすることによって粒子径を小さくすることができる。

[0080] ・工程（3）：

工程（3）では、上記工程（1）～（2）とは別に、原料鉄化合物及び原料ケイ素化合物を水性分散媒中に溶解または分散させることにより、鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液を製造する。

[0081] 原料鉄化合物としては、上述した鉄化合物、例えば、鉄の金属単体（Fe）、酸化物（ $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ ）、水酸化物（ $Fe(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ ）、オキシ水酸化物（ $FeO(OH)$ ）、塩化物（ $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ ）、硝酸塩（ $Fe(NO)_3$ ）、硫酸塩（ $FeSO_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ ）、塩化物以外のハロゲン（Br、I）化物、錯化合物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。その中でも、酸化物（ $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ ）、オキシ水酸化物（ $FeO(OH)$ ）、塩化物（ $FeCl_2$ 、 $FeCl_3$ ）、硝酸塩（ $Fe(NO)_3$ ）、硫酸塩（ $FeSO_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ ）を使用することが好ましい。

[0082] 原料ケイ素化合物としては、上述したケイ素化合物、例えば、ケイ素の金属単体（Si）、酸化物（ $SiO$ 、 $SiO_2$ ）、アルコキシド（ $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OCH(CH_3)_2)_4$ ）、ケイ酸塩（ナトリウム塩、カリウム塩）及びこのケイ酸塩からナトリウムやカリウム等のイオンを除去した活性ケイ酸等が挙げられ、これらの1種又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。その中でも、ケイ酸塩（ケイ酸ナトリウム）や活性ケイ酸を使用することが好ましい。活性ケイ酸は、例えばケイ酸ナトリウムを純水に溶解したケイ酸ナトリウム水溶液に陽イオン交換樹脂を添加してナトリウムイオンの少なくとも一部を除去することで得られ、得られた活性ケ

イ酸溶液のpHが2~10、好ましくは2~7となるように陽イオン交換樹脂を添加することが好ましい。

[0083] こうして得られる鉄成分及びケイ素成分含有溶液または分散液も、pH調整等のため、アルカリ性物質又は酸性物質を含んでいてもよく、ここでいう、アルカリ性物質及び酸性物質、そしてpH調整も前述と同様に取り扱うことができる。

鉄成分及びケイ素成分含有溶液または分散液のpHは1~7であることが好ましく、1~5であることがより好ましい。

[0084] 工程(3)で製造する鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液中の原料鉄化合物濃度は0.001~10質量%が好ましく、0.01~5質量%がより好ましく、原料ケイ素化合物濃度は0.001~10質量%が好ましく、0.01~5質量%がより好ましい。

[0085] また、この鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液は、更にチタン成分を溶解または分散していてもよい。

[0086] チタン成分を含有させる場合の原料チタン化合物としては、上述したチタン化合物、例えば、チタンの金属単体(Ti)、水酸化物(Ti(OH)<sub>4</sub>)、オキシ水酸化物(TiO(OH)<sub>2</sub>)、塩化物(TiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>3</sub>、TiCl<sub>2</sub>)、硝酸塩(Ti(NO)<sub>4</sub>)、硫酸塩(Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、TiOSO<sub>4</sub>)、塩化物以外のハロゲン(Br、I)化物、錯化合物、ペルオキシチタン化合物(Ti-O-O-Ti結合を含む酸化チタン化合物)等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。その中でも、水酸化物(Ti(OH)<sub>4</sub>)、オキシ水酸化物(TiO(OH)<sub>2</sub>)、塩化物(TiCl<sub>4</sub>、TiCl<sub>3</sub>、TiCl<sub>2</sub>)、硝酸塩(Ti(NO)<sub>4</sub>)、硫酸塩(Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、TiOSO<sub>4</sub>)、ペルオキシチタン化合物(Ti-O-O-Ti結合を含む酸化チタン化合物)を使用することが好ましい。

[0087] ・工程(4) :

工程(4)では、工程(2)で得られた酸化チタン粒子分散液と工程(3)で得られた鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液とを混合する。混合

方法は特に限定されず、攪拌機で攪拌する方法でも、超音波分散機で分散させる方法でもよい。混合時の温度は20～100℃、好ましくは20～80℃、より好ましくは20～40℃であり、時間は1分～3時間であることが好ましい。混合比については、酸化チタン粒子分散液中のTiO<sub>2</sub>とFe及びSiの酸化物換算(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びSiO<sub>2</sub>)の質量比が、既に述べた通りの質量比になるように混合すればよい。

[0088] 上記の工程(1)～(4)で得られた酸化チタン粒子分散液は、pH調整等のため、アルカリ性物質又は酸性物質を含んでいてもよく、pH調整剤としては上述のようなものを使用することができる。また、イオン成分濃度の調整のためにイオン交換処理やろ過洗浄処理を行ったり、溶媒成分変更のために溶媒置換処理を行ったりしてもよい。

酸化チタン粒子分散液のpHは7～14であることが好ましく、8～12であることがより好ましい。

[0089] 酸化チタン粒子分散液に含まれる酸化チタン粒子の質量は、酸化チタン粒子分散液の質量と濃度から算出できる。なお、酸化チタン粒子分散液の濃度の測定方法は、酸化チタン粒子分散液の一部をサンプリングし、105℃で1時間加熱して溶媒を揮発させた後の不揮発分(酸化チタン粒子)の質量とサンプリングした酸化チタン粒子分散液の質量から、次式に従い算出することができる。

酸化チタン粒子分散液の濃度(%) = [不揮発分質量(g) / 酸化チタン粒子分散液質量(g)] × 100

[0090] <抗菌性金属を含有する金属粒子分散液の製造方法>

抗菌性金属を含有する金属粒子分散液の製造方法は、抗菌性金属化合物を含む溶液と還元剤及び保護剤を含む溶液を混合して得た金属粒子分散液を、膜ろ過法により金属粒子以外の成分を除去・精製することにより調製される。

[0091] 抗菌性金属を含有する金属粒子分散液の製造方法としては、具体的には下記工程(5)～(7)を有する製造方法を挙げることができる。

[0092] (5) 原料抗菌性金属化合物を含む溶液と、該金属化合物を還元するための還元剤及び金属粒子を被覆し保護する保護剤を含む溶液と、をそれぞれ製造する工程

(6) 上記(5)の工程で製造した原料抗菌性金属化合物を含む溶液と該金属化合物を還元するための還元剤及び金属粒子を被覆し保護する保護剤を含む溶液とを混合して金属粒子分散液を製造する工程

(7) 上記(6)の工程で製造した金属粒子分散液を膜ろ過法により水性分散媒で洗浄する工程

[0093] なお、金属粒子を複数の金属からなる合金粒子とする場合、上述の工程(5)において原料抗菌性金属化合物を含む溶液に更に金属化合物を添加する以外は同様にして複数の金属からなる合金粒子分散液を得ることができる。

[0094] ・工程(5)：

工程(5)では、原料抗菌性金属化合物を水性分散媒中に溶解させた溶液と該原料抗菌性金属化合物を還元するための還元剤を水性分散媒中に溶解させた溶液とを製造する。

[0095] これらの溶液の製造方法は、水性分散媒に、原料抗菌性金属化合物及び該原料抗菌性金属化合物を還元するための還元剤を、それぞれ別々に添加し、攪拌して溶解する方法でよい。攪拌方法については、水性分散媒に均一に溶解させることができる方法であれば特に限定されず、一般的に入手可能な攪拌機を使用することができる。

[0096] 原料抗菌性金属化合物としては、種々の抗菌性金属化合物を使用することができるが、例えば、抗菌性金属の塩化物、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩、蟻酸、クエン酸、蔞酸、乳酸、グリコール酸などの有機酸塩、アンミン錯体、シアノ錯体、ハロゲノ錯体、ヒドロキシ錯体などの錯塩が挙げられ、これらの1種又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。その中でも、塩化物、硝酸塩、硫酸塩などの無機酸塩を使用することが好ましい。

[0097] 還元剤としては、特に限定されないが、原料抗菌性金属化合物を構成する金属のイオンを還元することができる種々の還元剤がいずれも使用可能であ

る。例えば、ヒドラジン、ヒドラジン-水和物、フェニルヒドラジン、硫酸ヒドラジニウムなどのヒドラジン類；ジメチルアミノエタノール、トリエチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミノボラン、ベンゾトリアゾールなどのアミン類；クエン酸、アスコルビン酸、酒石酸、リンゴ酸、マロン酸、蟻酸などの有機酸類；水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化トリエチルホウ素リチウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化トリブチルスズ、水素化トリ（*sec*-ブチル）ホウ素リチウム、水素化トリ（*sec*-ブチル）ホウ素カリウム、水素化ホウ素亜鉛、アセトキシ水素化ホウ素ナトリウムなどのヒドリド類；ポリビニルピロリドン、1-ビニルピロリドン、N-ビニルピロリドン、メチルピロリドンなどのピロリドン類；グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、スクロース、マルトース、ラフィノース、スタキオースなどの還元性糖類；ソルビトールなどの糖アルコール類などが挙げられ、これらの1種又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。還元剤を溶解する水性分散媒としては、上記金属化合物に使用する水性分散媒と同様のものを使用することができる。

[0098] 還元剤を水性分散媒中に溶解させた溶液には保護剤を添加してもよい。保護剤としては上述のものが、金属粒子に対して上述の質量比で含まれていることが好ましい。

[0099] 水性分散媒（水性溶媒）としては、上述のものが用いられることが好ましい。

[0100] 上記溶媒には塩基性物質又は酸性物質を添加してもよい。塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩、*tert*-ブトキシカリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、などのアルカリ金属アルコキシド、ブチルリチウムなどの脂肪族炭化水素のアルカリ金属塩、トリエチルアミン、ジエチルアミノエタノール、ジエチルアミンなどのア

ミン類などが挙げられる。酸性物質としては、王水、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸や、蟻酸、酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、蔞酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸などの有機酸が挙げられる。

[0101] これら2つの溶液の濃度は、特に限定されないが、一般に、濃度が低いほど形成される個々の金属粒子の一次粒子径を小さくできる傾向があることから、目的とする一次粒子径の範囲に応じて好適な濃度の範囲を設定することが好ましい。

[0102] これら2つの溶液のpHは特に限定されず、目的とする金属粒子中の金属のモル比や一次粒子径などに応じて好適なpHに調整するのが好ましい。

[0103] ・工程（6）：

工程（6）では、工程（5）で調製した、原料抗菌性金属化合物を水性分散媒中に溶解させた溶液と該原料抗菌性金属化合物を還元するための還元剤を水性分散媒中に溶解させた溶液とを混合し、金属粒子分散液を製造する。

[0104] これらの2つの溶液を混合する方法としては、これらの2つの溶液を均一に混合できる方法であれば特に限定されないが、例えば、反応容器に金属化合物溶液と還元剤溶液を入れて攪拌混合する方法、反応容器に入れた金属化合物溶液を攪拌しながら還元剤溶液を滴下して攪拌混合する方法、反応容器に入れた還元剤溶液を攪拌しながら金属化合物溶液を滴下して攪拌混合する方法、金属化合物溶液と還元剤溶液を連続的に定量供給し、反応容器やフローリアクターなどで混合する方法などが挙げられる。

[0105] 混合時の温度は特に限定されず、目的とする一次粒子径や反応時間などに応じて好適な温度に調整するのが好ましい。

[0106] ・工程（7）：

工程（7）では、工程（6）で製造した金属粒子分散液を膜ろ過法により水性分散媒で洗浄する。

[0107] 水性分散媒としては、水、水と混合可能な水溶性有機溶媒、水と水溶性有機溶媒の混合溶媒を用いることが好ましい。水としては、例えば、脱イオン水、蒸留水、純水等が好ましい。また、水溶性有機溶媒としては、例えば、

メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、*tert*-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール-*n*-プロピルエーテルなどのグリコールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、2-ピロリドン、*N*-メチルピロリドンなどの水溶性の含窒素化合物、酢酸エチルなどが挙げられ、水溶性有機溶媒は、これらの1種又は2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0108] 膜ろ過法により、金属粒子分散液から、金属粒子以外の不要な不揮発分、例えば、原料金属化合物中の金属以外の成分、還元剤、金属粒子の表面に吸着していない余剰の保護剤などを洗浄・分離する。金属粒子とその表面に吸着している保護剤以外の成分はこの工程で金属粒子分散液から分離されることが好ましい。

金属粒子分散液中の、表面に保護剤が吸着している金属粒子と、それ以外の不揮発分の質量比（表面に保護剤が吸着している金属粒子／それ以外の不揮発分）が1以上となるまで洗浄することが好ましく、より好ましくは10以上、更に好ましくは100以上である。1未満の場合、金属粒子の含有割合が低下し抗菌効果が十分発揮されないことがあるためである。

[0109] ・金属粒子分散液中の金属成分濃度の定量（ICP-OES）

金属粒子分散液中の金属成分（金属粒子）濃度  $C$ （質量%）は、金属粒子分散液を純水で適宜希釈し、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（商品名“Agilent 5110 ICP-OES”、アジレント・テクノロジー（株））に導入して測定することができる。

[0110] ・金属粒子分散液中の表面に保護剤が吸着している金属粒子の定量

表面に保護剤が吸着している金属粒子の質量  $M_2$ （g）は、下記のようにし

て算出することができる。

まず、金属粒子分散液をサンプリングし、質量 $M_1$  (g) を計測する。次に、質量 $M_1$  (g) の金属粒子分散液を、 $105^\circ\text{C}$ で3時間加熱して溶媒を揮発させた後の不揮発分の質量 $M_a$  (g) を計測する。このとき揮発した溶媒の質量 $S$  (g) は質量 $S$  (g) =  $M_1$  (g) -  $M_a$  (g) である。更に、質量 $M_a$  (g) の不揮発分を、純水に分散させて洗浄したのちに、遠心分離で表面に保護剤が吸着した金属粒子を沈降させて、表面に保護剤が吸着した金属粒子以外の不揮発分 $M_3$  (g) を含む上澄みを除去する操作を5回繰り返し、得られた沈降物（表面に保護剤が吸着しや金属粒子）を更に $105^\circ\text{C}$ で3時間加熱し、冷却した後その質量 $M_2$  (g) を計測する。

表面に保護剤が吸着している金属粒子の質量 $M_2$  (g)

= サンプリングした金属粒子分散液の質量 $M_1$  (g) - 溶媒 $S$  (g) - 表面に保護剤が吸着した金属粒子以外の不揮発分 $M_3$  (g)

[0111] ・金属粒子の表面に吸着している保護剤の定量

金属粒子表面に吸着している保護剤の質量 $M_4$  (g) は、上述のように求めた金属成分濃度 $C$  (質量%)、サンプリングした金属粒子分散液の質量 $M_1$  (g)、表面に保護剤が吸着している金属粒子の質量 $M_2$  (g) から算出することができる。

金属粒子表面に吸着している保護剤の質量 $M_4$  (g)

= 表面に保護剤が吸着した金属粒子の質量 $M_2$  (g) - [サンプリングした金属粒子分散液の質量 $M_1$  (g) × 金属成分濃度 $C$  (質量%) ÷ 100]

[0112] ・金属粒子分散液中の表面に保護剤が吸着した金属粒子以外の不揮発分の定量

表面に保護剤が吸着した金属粒子以外の不揮発分の質量 $M_3$  (g) は、上述のように求めたサンプリングした金属粒子分散液の質量 $M_1$  (g)、溶媒の質量 $S$  (g)、表面に保護剤が吸着している金属粒子の質量 $M_2$  (g) から算出することができる。

表面に保護剤が吸着した金属粒子以外の不揮発分の質量 $M_3$  (g)

= サンプリングした金属粒子分散液の質量  $M_1$  (g) - 溶媒の質量  $S$  (g) - 表面に保護剤が吸着している金属粒子の質量  $M_2$  (g)

[0113] 膜ろ過法に使用される膜としては、金属粒子分散液から表面に保護剤が吸着した金属粒子とそれ以外の不揮発分を分離できるものであれば特に限定されないが、例えば、精密ろ過膜や限外ろ過膜、ナノろ過膜が挙げられ、これらのうち、適切な細孔径を有する膜を用いて実施することができる。

[0114] ろ過方式としては、遠心ろ過、加圧ろ過、クロスフローろ過などのいずれの方式も採用できる。

[0115] ろ過膜の形状としては、中空糸型、スパイラル型、チューブラー型、平膜型など、適宜の形態のものが使用できる。

[0116] ろ過膜の材質としては、金属粒子分散液に対して耐久性があるものであれば特に限定されず、ポリエチレン、4フッ化エチレン、ポリプロピレン、酢酸セルロース、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの有機膜、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニアなどの無機膜などから適宜選択して使用できる。

[0117] 上記のようなろ過膜として、具体的には、マイクロザ（旭化成ケミカルズ（株）製）、アミコンウルトラ（メルクミリポア（株）製）、ウルトラフィルター（アドバンテック東洋（株））、MEMBRALOX（日本ポール（株））、セフィルト（日本ガイシ（株））などを挙げるができる。

[0118] ・工程（8）

工程（8）では、工程（4）で得られた鉄成分とケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液と工程（7）で得られた抗菌性金属を含有する金属粒子分散液とを混合し、酸化チタン粒子・金属粒子分散液を得る。

[0119] 混合方法については、2種の分散液が均一に混合される方法であれば特に限定されず、例えば、一般的に入手可能な攪拌機を使用した攪拌により混合することができる。

[0120] 酸化チタン粒子分散液と金属粒子分散液との混合割合は、酸化チタン粒子と金属粒子の各分散液中の粒子の質量比（酸化チタン粒子／金属粒子）で、

1～100,000、好ましくは10～10,000、更に好ましくは100～1,000である。1未満の場合は光触媒性能が十分に発揮されないために好ましくなく、100,000超過の場合は抗菌性能が十分に発揮されないために好ましくない。

[0121] 酸化チタン粒子・金属粒子分散液中の酸化チタン粒子及び金属粒子の混合物の分散粒子径に係るレーザー光を用いた動的光散乱法により測定される体積基準の50%累積分布径 ( $D_{50}$ ) (以下、「平均粒子径」ということがある。)は、上述の通りである。

また、平均粒子径を測定する装置も、上述の通りである。

[0122] こうして調製された酸化チタン粒子・金属粒子分散液中の酸化チタン粒子と金属粒子及びそれ以外の不揮発分の合計の濃度は、上述した通り、所要の厚さの光触媒薄膜の作製し易さの点で、0.01～20質量%が好ましく、特に0.5～10質量%が好ましい。濃度調整については、濃度が所望の濃度より高い場合には、水性溶媒を添加して希釈することで濃度を下げることができ、所望の濃度より低い場合には、水性溶媒を揮発もしくは濾別することで濃度を上げることができる。

[0123] ここで、酸化チタン粒子・金属粒子分散液の濃度の測定方法は、酸化チタン粒子・金属粒子分散液の一部をサンプリングし、105℃で3時間加熱して溶媒を揮発させた後の不揮発分(酸化チタン粒子、表面に保護剤が吸着した粒子及び不揮発性の不純物)の質量とサンプリングした酸化チタン粒子・金属粒子分散液の質量から、次式に従い算出することができる。

$$\text{酸化チタン粒子・金属粒子分散液の濃度 (\%)} = \left[ \frac{\text{不揮発分質量 (g)}}{\text{酸化チタン粒子・金属粒子分散液質量 (g)}} \right] \times 100$$

[0124] また、上述した膜形成性を高めるバインダーを添加する場合には、上述したバインダーの溶液(水性バインダー溶液)を、混合した後に所望の濃度となるよう、上述のように濃度調整を行った酸化チタン粒子・金属粒子分散液に対して添加することが好ましい。

なお、酸化チタン粒子分散液に含まれるケイ素成分は酸化チタン粒子及び

鉄成分の凝集・沈殿を抑制し、光触媒活性の低下を抑制するものであり、酸化チタン粒子と鉄成分を混合するとき同時に添加されるものである。一方、バインダーは、酸化チタン粒子・金属粒子分散液の膜形成性を高めるものであり、酸化チタン粒子・金属粒子分散液を調製後、塗工する前に添加されるものであり、両者は異なるものである。

[0125] 次に、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子組成物が酸化チタン粒子・金属粒子の薄膜である態様について説明する。

本発明の一態様である酸化チタン粒子・金属粒子分散液は、各種部材の表面に光触媒薄膜を形成させるために使用することができる。ここで、各種部材は、特に制限されないが、部材の材料としては、例えば、有機材料、無機材料が挙げられる。これらは、それぞれの目的、用途に応じた様々な形状を有することができる。

[0126] 有機材料としては、例えば、塩化ビニル樹脂（PVC）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリカーボネート（PC）、アクリル樹脂、ポリアセタール、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、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）、ポリビニルブチラール（PVB）、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリアイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド（PPS）、ポリエーテルイミド（PEI）、ポリエーテルエーテルイミド（PEEI）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）樹脂等の合成樹脂材料、天然ゴム等の天然材料、又は上記合成樹脂材料と天然材料との半合成材料が挙げられる。これらは、フィルム、シート、繊維材料、繊維製品、その他の成型品、積層体等の所要の形状、構成に製品化されていてもよい。

[0127] 無機材料としては、例えば、非金属無機材料、金属無機材料が包含される。非金属無機材料としては、例えば、ガラス、セラミック、石材等が挙げられる。これらは、タイル、硝子、ミラー、壁、意匠材等の様々な形に製品化

されていてもよい。金属無機材料としては、例えば、鋳鉄、鋼材、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金、亜鉛ダイキャスト等が挙げられる。これらは、上記金属無機材料のメッキが施されていてもよいし、上記有機材料が塗布されていてもよいし、上記有機材料又は非金属無機材料の表面に施すメッキであってもよい。

[0128] 本発明の酸化チタン粒子・金属粒子分散液は、特に、ガラス、金属等の無機物質、及び樹脂等の有機物質からなる種々の部材に施与して光触媒薄膜を作製するのに有用であり、特に種々の部材上に透明な光触媒薄膜を作製するのに有用である。

[0129] 各種部材表面への光触媒薄膜の形成方法としては、酸化チタン粒子・金属粒子分散液を、例えば、上記部材表面に、スプレーコート、ディップコート等の公知の塗布方法により塗布した後、遠赤外線乾燥、IH乾燥、熱風乾燥等の公知の乾燥方法により乾燥させればよく、光触媒薄膜の厚さも種々選定され得るが、通常、10nm～10μmの範囲が好ましい。

これにより、上述した酸化チタン粒子・金属粒子の薄膜が形成される。この場合、上記分散液に上述した量でバインダーが含まれている場合は、酸化チタン粒子と金属粒子とバインダーとを含む薄膜が形成される。

[0130] このようにして形成される光触媒薄膜は、透明であり、特に紫外領域の光（波長10～400nm）において良好な光触媒作用が得られるものであり、該光触媒薄膜が形成された各種部材は、金属粒子の抗菌作用と酸化チタンの光触媒作用により、該部材表面の清浄化、脱臭、抗菌等の効果を発揮することができるものである。

## 実施例

[0131] 以下に、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。本発明における各種の測定は次のようにして行った。

[0132] (1) 分散液中の酸化チタン粒子及び／または金属粒子の50%及び90%累積分布径 ( $D_{50}$ 及び $D_{90}$ )

分散液中の酸化チタン粒子・金属粒子の $D_{50}$ 及び $D_{90}$ は、粒度分布測定装置（ELSZ-2000ZS（大塚電子（株）製））を使用して、レーザー光を用いた動的光散乱法により測定される体積基準の50%及び90%累積分布径として算出した。

[0133] （2）光触媒薄膜のアセトアルデヒドガス分解性能試験

分散液を塗布、乾燥することで作製した光触媒薄膜の活性を、アセトアルデヒドガスの分解反応により評価した。評価はバッチ式ガス分解性能評価法により行った。

実施例又は比較例で調製した各酸化チタン粒子分散液を、A4サイズ（210mm×297mm）のPETフィルム的一面に酸化チタン粒子・金属粒子の乾燥質量が約20mgになるように#7のワイヤーバーコーターによって塗り広げて評価用サンプルを作製し、80℃に設定したオーブンで1時間乾燥させて、アセトアルデヒドガス分解性能評価用サンプルを得た。

この評価用サンプルを用いて、酸化チタン粒子・金属粒子の光触媒活性を、アセトアルデヒドガスの分解反応により評価した。評価はバッチ式ガス分解性能評価法により行った。

具体的には、容積5Lの石英ガラス窓付きステンレス製セル内に評価用サンプルを設置したのち、該セルを湿度50%に調湿した初期濃度のアセトアルデヒドガスで満たし、該セル上部に設置した光源で光を照射した。酸化チタンの光触媒作用によりアセトアルデヒドガスが分解すると、該セル中のアセトアルデヒドガス濃度が低下する。そこで、その濃度変化を測定することで光触媒活性の強さを確認できる。アセトアルデヒドガス濃度は光音響マルチガスモニタ（商品名“INNOVA1412”、LumaSense社製）を用いて、光照射開始からアセトアルデヒドガス濃度が1ppm以下になるまでの時間を測定して光触媒活性を評価した。時間が短いほど光触媒活性が高く、時間が長いほど光触媒活性が低いことを示す。

[0134] 紫外線照射下での光触媒活性評価において、光源にはUV蛍光ランプ（商品型番“FL10 BLB”、東芝ライテック（株））を使用し、放射照度

が0.2 mW/cm<sup>2</sup>の条件で紫外線(352 nm)を照射した。このとき、セル内のアセトアルデヒド初期濃度は5 ppmとし、アセトアルデヒドガス濃度を初期の5 ppmから1 ppmまで低減させるのに要した時間を比較し、次の基準で評価した。試験は20時間まで実施した。

- [0135] ・非常に良好(◎と表示)・・・4時間以内に低減  
・良好(○と表示)・・・8時間以内に低減  
・やや不良(△と表示)・・・12時間以内に低減  
・不良(×と表示)・・・12時間以内に低減できない

[0136] (3) 光触媒薄膜の抗菌性試験(暗所、紫外線照射下)

光触媒薄膜の抗菌性能は、光触媒薄膜を50 mm角のガラス基材に厚み100 nmになるように塗布したサンプルについて、日本工業規格JIS R 1702:2020「ファインセラミックスー光触媒抗菌加工製品の抗菌性試験方法・抗菌効果」のハイブリッド光触媒加工平板状製品の試験方法に準拠した方法で試験し、次の基準で評価した。

- [0137] ・非常に良好(◎と表示)・・・全ての抗菌活性値が4.0以上の場合  
・良好(○と表示)・・・全ての抗菌活性値が2.0以上の場合  
・不良(×と表示)・・・抗菌活性値2.0未満がある場合

[0138] (4) 酸化チタン粒子の結晶相の同定

酸化チタン粒子の結晶相は、得られた酸化チタン粒子の分散液を105℃、3時間乾燥させて回収した酸化チタン粒子粉末の粉末X線回折(商品名“卓上型X線回折装置D2 PHASER”、ブルカー・エイエックスエス(株))を測定することで同定した。

[0139] (5) 酸化チタン粒子分散液の調製

[調製例1-1]

<酸化チタン粒子分散液の調製>

36質量%の塩化チタン(IV)水溶液を純水で10倍に希釈した後、10質量%のアンモニア水を徐々に添加して中和、加水分解することにより、水酸化チタンの沈殿物を得た。このときのpHは8.5であった。得られた

沈殿物を、純水の添加とデカンテーションを繰り返して脱イオン処理した。

この脱イオン処理後の、水酸化チタン沈殿物に $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Ti}$ （モル比）が8となるように35質量%過酸化水素水を添加し、その後60°Cで2時間攪拌して十分に反応させ、橙色透明のペルオキシチタン酸溶液（1a）を得た。

[0140] 容積500mLのオートクレーブに、ペルオキシチタン酸溶液（1a）400mLを仕込み、これを130°Cの条件下、90分間水熱処理し、その後、純水を添加して濃度調整を行うことにより、酸化チタン粒子の分散液（1A）（酸化チタン濃度1.2質量%）を得た。酸化チタン粒子の粉末X線回折測定を行ったところ、観測されるピークはアナターゼ型酸化チタンのもののみであった。

[0141] [調製例1-2]

<スズが固溶された酸化チタン粒子分散液の調製>

36質量%の塩化チタン（IV）水溶液に、得られる酸化チタン粒子分散液において $\text{TiO}_2/\text{Sn}$ （モル比）が10となるよう塩化スズ（IV）を添加・溶解し、これを純水で10倍に希釈した後、10質量%のアンモニア水を徐々に添加して中和、加水分解することにより、スズを含有する水酸化チタンの沈殿物を得た。このときのpHは8であった。得られた沈殿物を、純水の添加とデカンテーションを繰り返して脱イオン処理した。この脱イオン処理後の、スズを含有する水酸化チタンの沈殿物に、 $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{Ti} + \text{Sn})$ （モル比）が10となるように35質量%過酸化水素水を添加し、その後60°Cで2時間攪拌して十分に反応させ、橙色透明のスズ含有ペルオキシチタン酸溶液（1b）を得た。

[0142] 容積500mLのオートクレーブに、スズ含有ペルオキシチタン酸溶液（1b）400mLを仕込み、これを150°Cの条件下、90分間水熱処理し、その後、純水を添加して濃度調整を行うことにより、スズが固溶された酸化チタン粒子の分散液（1B）（酸化チタン濃度1.2質量%）を得た。酸化チタン粒子の粉末X線回折測定を行ったところ、観測されるピークはルチル型酸化チタンのもののみであり、スズが酸化チタンに固溶されていること

が分かった。

[0143] [調製例 1-3]

<スズが固溶された酸化チタン粒子分散液の調製>

塩化チタン (IV) 水溶液に加える塩化スズ (IV) を、得られる酸化チタン粒子分散液において  $TiO_2/Sn$  (モル比) が 100 となるようにしたこと以外は調製例 1-2 と同様にして、スズが固溶された酸化チタン粒子の分散液 (1C) (酸化チタン濃度 1.2 質量%) を得た。酸化チタン粒子の粉末 X 線回折測定を行ったところ、観察されるピークはアナターゼ型酸化チタン及びルチル型酸化チタンのもののみであり、スズが酸化チタンに固溶されていることが分かった。

[0144] 表 1 に、各調製例で調製した酸化チタン粒子のモル比、水熱処理条件、分散粒子径 ( $D_{50}$ 、 $D_{90}$ )、水熱処理後の酸化チタン粒子分散液の pH をまとめて示す。分散粒子径はレーザー光を用いた動的光散乱法 (ELS Z-2000 ZS (大塚電子 (株) 製) により測定した。

[0145] [表1]

調製例	酸化チタン 粒子分散液	モル比	水熱処理		粒子径		pH
		$TiO_2/Sn$	温度 °C	時間 分	$D_{50}$ nm	$D_{90}$ nm	
1-1	1A	-	130	90	18	37	10.5
1-2	1B	10	150	90	6	15	10.7
1-3	1C	100	150	90	12	25	10.6

[0146] (6) 表面修飾された酸化チタン粒子分散液の調製

[調製例 2-1]

<表面に鉄成分及びケイ素成分が修飾された酸化チタン粒子分散液の調製>

純水 100 g に JIS 3 号珪酸ソーダ ( $SiO_2$  換算 29.1 質量%) を 0.34 g 溶解して得た珪酸ソーダ水溶液に強酸性陽イオン交換樹脂 (アンバーライト HPR 1024 H、オルガノ (株) 製) を添加して攪拌したあと、イオン交換樹脂をろ別することで活性珪酸水溶液を得た。この活性珪酸水溶液に 41% 硫酸第二鉄 (III) 水溶液を 0.31 g 添加することで、pH 2.4 の硫酸鉄及び活性珪酸の水溶液を得た。

[0147] 酸化チタン粒子分散液（1A）に上述のように調製した硫酸鉄及び活性珪酸の水溶液を $TiO_2/Fe_2O_3$ が200、 $TiO_2/SiO_2$ が100となるように25℃で1時間、攪拌機で混合したあと、固形分濃度を純水で1質量％に調整して鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液（2A）を得た。

[0148] [調製例2-2]

<表面に鉄成分、チタン成分及びケイ素成分が修飾された酸化チタン粒子分散液の調製>

純水100gにJIS3号珪酸ソーダ（ $SiO_2$ 換算29.1％）を1.71g溶解して得た珪酸ソーダ水溶液に強酸性陽イオン交換樹脂（アンバーライトHPR1024H、オルガノ（株）製）を添加して攪拌したあと、イオン交換樹脂をろ別することで活性珪酸水溶液を得た。この活性珪酸水溶液に41％硫酸第二鉄（III）水溶液を0.31g、36％塩化チタン（IV）水溶液を0.33g添加することで、pH1.6の硫酸鉄、塩化チタン及び活性珪酸の水溶液を得た。

[0149] 酸化チタン粒子分散液（1B）に、上述のように調製した硫酸鉄、塩化チタン及び活性珪酸の水溶液を $TiO_2/Fe_2O_3$ が200、 $TiO_2/TiO_2$ （修飾成分）が200、 $TiO_2/SiO_2$ が20となるように25℃で1時間、攪拌機で混合したあと、固形分濃度を純水で1質量％に調整して鉄成分、チタン成分及びケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液（2B）を得た。

[0150] [調製例2-3]

<表面に鉄成分及びケイ素成分が修飾された酸化チタン粒子分散液の調製>

純水100gにJIS3号珪酸ソーダ（ $SiO_2$ 換算29.1質量％）を0.17g溶解して得た珪酸ソーダ水溶液に強酸性陽イオン交換樹脂（アンバーライトHPR1024H、オルガノ（株）製）を添加して攪拌したあと、イオン交換樹脂をろ別することで活性珪酸水溶液を得た。この活性珪酸水溶液に41％硫酸第二鉄（III）水溶液を0.15g添加することで、pH

2. 6の硫酸鉄及び活性珪酸の水溶液を得た。

[0151] 酸化チタン粒子分散液（1C）に上述のように調製した硫酸鉄及び活性珪酸の水溶液を $TiO_2/Fe_2O_3$ が400、 $TiO_2/SiO_2$ が200となるように25℃で1時間、攪拌機で混合したあと、固形分濃度を純水で1質量%に調整して鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液（2C）を得た。

[0152] [調製例2-4]

<表面にケイ素成分が修飾された酸化チタン粒子分散液の調製>

硫酸第二鉄（III）を添加しなかったこと以外は調製例2-1と同様にして、pH4.8の活性珪酸水溶液を得た。

[0153] 酸化チタン粒子分散液（1A）に上述のように調製した活性珪酸水溶液を $TiO_2/SiO_2$ が100となるように25℃で1時間、攪拌機で混合したあと、固形分濃度を純水で1質量%に調整してケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液（2D）を得た。

[0154] [調製例2-5]

<表面に鉄成分が修飾された酸化チタン粒子分散液の調製>

純水100gに41%硫酸第二鉄（III）水溶液を0.31g添加し攪拌することで、pH2.4の硫酸鉄の水溶液を得た。

[0155] 酸化チタン粒子分散液（1A）に上述のように調製した硫酸鉄の水溶液を $TiO_2/Fe_2O_3$ が200となるように25℃で1時間、攪拌機で混合したあと、固形分濃度を純水で1質量%に調整して鉄成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液（2E）を得た。硫酸鉄の水溶液の添加中に分散液は白濁し、一部沈殿が確認された。

[0156]

[表2]

調製例	酸化チタン 粒子分散液	表面修飾 酸化チタン 粒子分散液	酸化チタン粒子の分散液中の TiO <sub>2</sub> に対する表面修飾成分の質量比 (酸化チタンに固溶された成分は除く)			分散粒子径 nm		pH
			TiO <sub>2</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	
2-1	1A	2A	200	0	100	21	40	10.3
2-2	1B	2B	200	200	20	12	33	10.3
2-3	1C	2C	400	0	200	14	36	10.4
2-4	1A	2D	0	0	100	20	40	10.5
2-5	1A	2E	200	0	0	56	138	10.3

## [0157] (7) 金属粒子分散液の調製

[調製例3-1]

## &lt;銀粒子分散液の調製&gt;

エチレングリコールを溶媒とし、Agとしての濃度が2.50mmol/Lとなるように硝酸銀を溶解して原料金属化合物を含む溶液を得た。

[0158] 溶媒として、エチレングリコールを55質量%及び純水を8質量%、塩基性物質として水酸化カリウムを2質量%、還元剤としてヒドラジーン水和物を20質量%、ジメチルアミノエタノールを5質量%、還元剤/保護剤としてポリビニルピロリドンを10質量%混合することで、還元剤を含む溶液を得た。

[0159] 反応器内で90℃に加熱した原料金属化合物を含む溶液2Lに、25℃の還元剤/保護剤を含む溶液0.2Lを混合して得た液を、分画分子量10,000の限外ろ過膜(マイクロザ、旭化成(株))によって濃縮及び純水洗浄を行うことで銀粒子分散液(3A)を得た。以下、得られた金属粒子分散液について表3にまとめる。

[0160] [調製例3-2]

## &lt;銀銅粒子分散液の調製&gt;

エチレングリコールを溶媒とし、Agとしての濃度が2.50mmol/Lとなるように硝酸銀、Cuとしての濃度が2.50mmol/Lとなるように硝酸銅二水和物を溶解して原料金属化合物を含む溶液を得た。

[0161] 溶媒として、エチレングリコールを55質量%及び純水を8質量%、塩基

性物質として水酸化カリウムを2質量%、還元剤としてヒドラジン-水和物を20質量%、ジメチルアミノエタノールを5質量%、還元剤/保護剤としてポリビニルピロリドン(3A)を10質量%混合することで、還元剤を含む溶液を得た。

[0162] 反応器内で150℃に加熱した原料金属化合物を含む溶液2Lに、25℃の還元剤を含む溶液0.2Lを混合して得た液を、分画分子量10,000の限外ろ過膜(マイクロザ、旭化成(株))によって濃縮及び純水洗浄を行うことで銀銅粒子分散液(3B)を得た。

[0163] [調製例3-3]

<銀亜鉛粒子分散液の調製>

調製例3-2の原料金属化合物を含む溶液の代わりに、エチレングリコールを溶媒とし、Agとしての濃度が3.75mmol/Lとなるように硝酸銀、Znとしての濃度が1.25mmol/Lとなるように硝酸亜鉛六水和物を溶解した原料金属化合物を含む溶液を使用したこと以外は調製例3-2と同様にして、銀亜鉛粒子分散液(3C)を得た。

[0164] [調製例3-4]

<銀粒子分散液の調製>

限外ろ過膜による純水洗浄量を減らしたこと以外は調製例3-1と同様にして、銀粒子分散液(3D)を得た。

[0165] [調製例3-5]

<銀粒子分散液の調製>

還元剤/保護剤として添加しているポリビニルピロリドンを添加しなかったこと以外は調製例3-1と同様にして、銀粒子分散液(3E)を得た。

[0166]

[表3]

調製例	金属粒子分散液	金属種		質量比		分散粒子径 nm	
		金属成分1	金属成分2	金属粒子／金属粒子表面に吸着している保護剤	表面に保護剤が吸着した金属粒子／それ以外の不揮発分	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
3-1	3A	Ag	-	0.15	150	43	53
3-2	3B	Ag	Cu	0.16	300	55	72
3-3	3C	Ag	Zn	0.12	250	67	93
3-4	3D	Ag	-	0.15	1	50	65
3-5	3E	Ag	-	-	-	180	461

[0167] (8) 酸化チタン粒子・金属粒子の分散液の調製

[実施例 1]

表面修飾酸化チタン粒子分散液 (2 A) に表面保護金属粒子分散液 (3 A) を各分散液中に含まれる粒子の質量比 (表面修飾酸化チタン粒子／表面保護金属粒子) が 100 となるように混合し、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子分散液 (E-1) を得た。以下、得られた酸化チタン粒子・金属粒子の分散液について表 4 にまとめる。

[0168] [実施例 2]

表面修飾酸化チタン粒子分散液 (2 B) に表面保護金属粒子分散液 (3 B) を各分散液中に含まれる粒子の質量比 (表面修飾酸化チタン粒子／表面保護金属粒子) が 400 となるように混合し、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子分散液 (E-2) を得た。

[0169] [実施例 3]

表面修飾酸化チタン粒子分散液 (2 C) に表面保護金属粒子分散液 (3 C) を各分散液中に含まれる粒子の質量比 (表面修飾酸化チタン粒子／表面保護金属粒子) が 200 となるように混合し、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子分散液 (E-3) を得た。

[0170] [実施例 4]

表面修飾酸化チタン粒子分散液 (2 A) に表面保護金属粒子分散液 (3 D) を各分散液中に含まれる粒子の質量比 (表面修飾酸化チタン粒子／表面保

護金属粒子)が100となるように混合し、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子分散液(E-4)を得た。

[0171] [実施例5]

表面修飾酸化チタン粒子分散液(2A)に金属粒子分散液(3E)を各分散液中に含まれる粒子の質量比(表面修飾酸化チタン粒子/金属粒子)が1,000となるように混合し、本発明の酸化チタン粒子・金属粒子分散液(E-5)を得た。

[0172] [実施例6]

酸化チタン粒子・金属粒子分散液(E-1)にケイ素化合物系(シリカ系)のバインダー(コロイダルシリカ、商品名:スノーテックス20、日産化学工業(株)製)を酸化チタン粒子・金属粒子/バインダー(質量比)が1.5となるように添加し、25℃で10分間、攪拌機で混合することで、バインダーを含有する酸化チタン粒子分散液(E-6)を得た。バインダーが添加された酸化チタン粒子・金属粒子の分散液について表5にまとめる。

[0173] [比較例1]

表面修飾酸化チタン粒子分散液(2A)から、比較評価用の酸化チタン粒子分散液(C-1)を得た。

[0174] [比較例2]

表面保護銀粒子分散液(3A)から、比較評価用の金属粒子分散液(C-2)を得た。

[0175] [比較例3]

酸化チタン粒子分散液(1A)に表面保護金属粒子分散液(3A)を各分散液中に含まれる粒子の質量比(酸化チタン粒子/表面保護金属粒子)が100となるように混合し、比較評価用の酸化チタン粒子・金属粒子分散液(C-3)を得た。

[0176] [比較例4]

表面修飾酸化チタン粒子分散液(2D)に表面保護金属粒子分散液(3A)を各分散液中に含まれる粒子の質量比(表面修飾酸化チタン粒子/表面保

護金属粒子)が100となるように混合し、比較評価用の酸化チタン粒子・金属粒子分散液(C-4)を得た。

[0177] [比較例5]

表面修飾酸化チタン粒子分散液(2E)に表面保護金属粒子分散液(3A)を各分散液中に含まれる粒子の質量比(表面修飾酸化チタン粒子/表面保護金属粒子)が100となるように混合し、比較評価用の酸化チタン粒子・金属粒子分散液(C-5)を得た。得られた液は白濁し、一部が沈殿していた。

[0178] [比較例6]

表面修飾酸化チタン粒子分散液(2A)に1質量%の硝酸銀水溶液を表面修飾酸化チタン粒子との質量比(表面修飾酸化チタン粒子/銀)が100となるように混合し、比較評価用の酸化チタン粒子・金属粒子分散液(C-6)を得た。得られた液は白濁し、一部が沈殿していた。

[0179] [比較例7]

酸化チタン粒子・金属粒子分散液(C-3)を用いたこと以外は実施例6と同様にして、バインダーを含有する酸化チタン粒子・金属粒子分散液(C-7)を得た。

[0180] [表4]

実施例 /比較例	酸化チタン粒子 ・金属粒子の 分散液	表面修飾 酸化チタン 粒子分散液	金属粒子 分散液	質量比	分散粒子径 nm	
				表面修飾酸化 チタン粒子 /表面保護剤 吸着金属粒子	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
実施例1	E-1	2A	3A	100	23	44
実施例2	E-2	2B	3B	400	13	28
実施例3	E-3	2C	3C	200	16	40
実施例4	E-4	2A	3D	100	38	86
実施例5	E-5	2A	3E	1,000	43	98
比較例1	C-1	2A	-	-	21	40
比較例2	C-2	-	3A	-	43	53
比較例3	C-3	1A	3A	100	20	40
比較例4	C-4	2D	3A	100	22	43
比較例5	C-5	2E	3A	100	68	169
比較例6	C-6	2A	銀水溶液	100	86	254

[0181] [表5]

実施例 ／比較例	酸化チタン粒子 ・金属粒子の 分散液	質量比
		(酸化チタン粒子・金属粒子) ／バインダー
実施例 6	E - 1	1.5
比較例 7	C - 3	1.5

[0182] 実施例、比較例についてそれぞれ上述のように抗菌性能試験及びアセトアルデヒドガス分解性能試験を行った結果、沈殿物の有無（なし（良好）：○と表示、あり（不良）：×と表示）について表6にまとめて示す。

[0183] [表6]

実施例 ／比較例	バインダーの 有無	抗菌性試験					アセトアルデヒドガス 分解試験		沈殿の 有無
		抗菌活性値（暗所）		抗菌活性値（紫外線照射下）		評価	時間	評価	
		大腸菌	黄色ブドウ球菌	大腸菌	黄色ブドウ球菌				
実施例 1	なし	4.8	4.5	5.2	5.0	◎	1.7	◎	○
実施例 2	なし	4.2	4.0	5.2	5.1	◎	1.2	◎	○
実施例 3	なし	4.6	4.3	5.2	5.0	◎	2.5	◎	○
実施例 4	なし	3.5	3.1	4.2	3.8	○	6.2	○	○
実施例 5	なし	2.5	2.3	3.4	3.3	○	5.4	○	○
比較例 1	なし	0.2	0.1	4.8	4.6	×	1.0	◎	○
比較例 2	なし	5.2	5.0	5.2	5.0	◎	分解せず	×	○
比較例 3	なし	4.8	4.5	4.9	4.6	◎	9.1	△	○
比較例 4	なし	4.8	4.5	4.8	4.5	◎	10.2	△	○
比較例 5	なし	4.8	4.5	5.1	4.9	◎	2.5	◎	×
比較例 6	なし	4.3	4.0	4.8	4.6	◎	8.5	△	×
実施例 6	あり	4.5	4.0	4.9	4.4	◎	4.8	○	○
比較例 7	あり	4.5	4.1	4.8	4.3	◎	20時間以上	×	○

[0184] 実施例 1 と比較例 1 から、酸化チタン粒子のみでは暗所での抗菌性が得られないことが分かった。

[0185] 実施例 1 と比較例 2 から、金属粒子のみでは光触媒活性が得られないことが分かった。

[0186] 実施例 1、6 と比較例 3、4、7 から、酸化チタン表面が鉄成分（Fe）及びケイ素成分（Si）で修飾されていないと光触媒活性が低いことが分かった。

[0187] 実施例 1 と比較例 5 から、酸化チタン表面を鉄成分（Fe）単独で修飾した場合、成分が凝集して沈殿することが分かった。

[0188] 実施例 1 と比較例 6 から、表面修飾酸化チタン粒子分散液に直接銀成分を添加した場合、つまり、表面修飾酸化チタン表面に更に銀成分を修飾した場合、光触媒活性が低下するとともに成分が凝集して沈殿することが分かった。

## 請求の範囲

- [請求項1]           i) 鉄成分及びケイ素成分は固溶されておらず、表面に修飾されている酸化チタン粒子と、
- ii) 抗菌性金属を含有する金属粒子と
- の2種類の粒子を含有する、酸化チタン粒子・金属粒子組成物。
- [請求項2]           ii) の抗菌性金属を含有する金属粒子表面に保護剤が吸着している、請求項1に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。
- [請求項3]           ii) の抗菌性金属を含有する金属粒子に含有される抗菌性金属が、銀、銅及び亜鉛から選ばれる、少なくとも1種類の金属である、請求項1又は2に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。
- [請求項4]           ii) の抗菌性金属を含有する金属粒子に含有される抗菌性金属が、少なくとも銀を含有する、請求項3に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。
- [請求項5]           i) の酸化チタン粒子の表面に修飾されている鉄成分（酸化物換算）の酸化チタンとの質量比（ $TiO_2/Fe_2O_3$ ）が10～100,000であり、ケイ素成分（酸化物換算）の酸化チタンとの質量比（ $TiO_2/SiO_2$ ）が1～10,000である、請求項1～4のいずれか1項に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。
- [請求項6]           ii) 抗菌性金属を含有する金属粒子に含有される抗菌性金属成分（M）と、i) 鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾されている酸化チタン粒子に含有される酸化チタンとの質量比（ $TiO_2/M$ ）が1～100,000である、請求項1～5のいずれか1項に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。
- [請求項7]           更に、バインダーを含有する請求項1～6のいずれか1項に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。
- [請求項8]           バインダーがケイ素化合物系バインダーである請求項7に記載の酸化チタン粒子・金属粒子組成物。
- [請求項9]           酸化チタン粒子・金属粒子組成物が、酸化チタン粒子・金属粒子の

分散液である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

[請求項10] 酸化チタン粒子・金属粒子組成物が、酸化チタン粒子・金属粒子の薄膜である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

[請求項11] 請求項 10 に記載の組成物を表面に有する部材。

[請求項12] 下記工程 (1)～(8) を有する請求項 9 に記載の組成物の製造方法。

(1) 原料チタン化合物、塩基性物質、過酸化水素及び水性分散媒から、ペルオキシチタン酸溶液を製造する工程

(2) 上記 (1) の工程で製造したペルオキシチタン酸溶液を、圧力制御の下、80～250℃で加熱し、酸化チタン粒子分散液を得る工程

(3) 鉄化合物、ケイ素化合物及び水性分散媒から、鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液を製造する工程

(4) 上記 (2) の工程で製造した酸化チタン粒子分散液と、(3) の工程で製造した鉄成分及びケイ素成分の溶液または分散液を混合して鉄成分及びケイ素成分が表面に修飾された酸化チタン粒子分散液を得る工程

(5) 原料抗菌性金属化合物を含む溶液と、該金属化合物を還元するための還元剤及び金属粒子を被覆し保護する保護剤を含む溶液と、をそれぞれ製造する工程

(6) 上記 (5) の工程で製造した原料抗菌性金属化合物を含む溶液と該金属化合物を還元するための還元剤及び金属粒子を被覆し保護する保護剤を含む溶液とを混合して金属粒子分散液を製造する工程

(7) 上記 (6) の工程で製造した金属粒子分散液を膜ろ過法により水性分散媒で洗浄する工程

(8) (4) と (7) の工程で得られた酸化チタン粒子分散液と金属粒子分散液とを混合する工程

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/018159

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>B01J 35/02</i> (2006.01)i; <i>A61L 9/00</i> (2006.01)i; <i>A61L 9/01</i> (2006.01)i; <i>B01J 23/745</i> (2006.01)i; <i>B01J 23/835</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/04</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/06</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/10</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/16</i> (2006.01)i; <i>C01G 23/04</i> (2006.01)i; <i>C01G 23/053</i> (2006.01)i		
FI: B01J35/02 J; B01J35/02 H; B01J37/04 102; B01J37/10; B01J37/16; B01J37/06; C01G23/04 C; C01G23/053; A61L9/00 C; A61L9/01 B; B01J23/745 M; B01J23/835 M		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J21/00-38/74; A61L9/00; A61L9/01; C01G23/04; C01G23/053		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-198890 A (FUJICO CO., LTD.) 03 October 2013 (2013-10-03) claims, paragraphs [0029]-[0045], fig. 1, 4	1, 3-8, 10, 11
Y	JP 2011-240247 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 01 December 2011 (2011-12-01) claims, paragraphs [0010]-[0027], examples	1-12
Y	JP 2019-63712 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 25 April 2019 (2019-04-25) claims, paragraphs [0016]-[0082], examples	1-12
Y	JP 2004-283646 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 14 October 2004 (2004-10-14) claims, paragraphs [0017], [0019], [0025]-[0044], example 5	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier 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 <b>10 June 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>28 June 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/018159**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2013-198890	A 03 October 2013	(Family: none)	
JP 2011-240247	A 01 December 2011	US 2012/0214667 A1 claims, paragraphs [0022]-[0052], examples WO 2011/145385 A1 CN 102639242 A KR 10-2013-0079306 A	
JP 2019-63712	A 25 April 2019	US 2019/0099741 A1 claims, paragraphs [0033]-[0116], examples EP 3461336 A1 CN 109566648 A KR 10-2019-0038379 A	
JP 2004-283646	A 14 October 2004	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01J 35/02(2006.01)i; A61L 9/00(2006.01)i; A61L 9/01(2006.01)i; B01J 23/745(2006.01)i;                  B01J 23/835(2006.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; B01J 37/06(2006.01)i; B01J 37/10(2006.01)i;                  B01J 37/16(2006.01)i; C01G 23/04(2006.01)i; C01G 23/053(2006.01)i                  FI: B01J35/02 J; B01J35/02 H; B01J37/04 I02; B01J37/10; B01J37/16; B01J37/06; C01G23/04 C;                  C01G23/053; A61L9/00 C; A61L9/01 B; B01J23/745 M; B01J23/835 M</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B01J21/00-38/74; A61L9/00; A61L9/01; C01G23/04; C01G23/053</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-198890 A（株式会社フジコー）03.10.2013（2013-10-03） 特許請求の範囲, [0029]-[0045], 図1, 4</td> <td>1, 3-8, 10, 11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2011-240247 A（信越化学工業株式会社）01.12.2011（2011-12-01） 特許請求の範囲, [0010]-[0027], 実施例</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2019-63712 A（信越化学工業株式会社）25.04.2019（2019-04-25） 特許請求の範囲, [0016]-[0082], 実施例</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-283646 A（株式会社日本触媒）14.10.2004（2004-10-14） 特許請求の範囲, [0017], [0019], [0025]-[0044], 実施例5</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	JP 2013-198890 A（株式会社フジコー）03.10.2013（2013-10-03） 特許請求の範囲, [0029]-[0045], 図1, 4	1, 3-8, 10, 11	Y	JP 2011-240247 A（信越化学工業株式会社）01.12.2011（2011-12-01） 特許請求の範囲, [0010]-[0027], 実施例	1-12	Y	JP 2019-63712 A（信越化学工業株式会社）25.04.2019（2019-04-25） 特許請求の範囲, [0016]-[0082], 実施例	1-12	Y	JP 2004-283646 A（株式会社日本触媒）14.10.2004（2004-10-14） 特許請求の範囲, [0017], [0019], [0025]-[0044], 実施例5	1-11
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															
X	JP 2013-198890 A（株式会社フジコー）03.10.2013（2013-10-03） 特許請求の範囲, [0029]-[0045], 図1, 4	1, 3-8, 10, 11															
Y	JP 2011-240247 A（信越化学工業株式会社）01.12.2011（2011-12-01） 特許請求の範囲, [0010]-[0027], 実施例	1-12															
Y	JP 2019-63712 A（信越化学工業株式会社）25.04.2019（2019-04-25） 特許請求の範囲, [0016]-[0082], 実施例	1-12															
Y	JP 2004-283646 A（株式会社日本触媒）14.10.2004（2004-10-14） 特許請求の範囲, [0017], [0019], [0025]-[0044], 実施例5	1-11															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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				
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																
“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	“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																
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																
“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																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>10.06.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.06.2022</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>安齋 美佐子 4G 9439</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>																

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/018159

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-198890 A	03.10.2013	(ファミリーなし)	
JP 2011-240247 A	01.12.2011	US 2012/0214667 A1 特許請求の範囲, [0022]- [0052], 実施例 WO 2011/145385 A1 CN 102639242 A KR 10-2013-0079306 A	
JP 2019-63712 A	25.04.2019	US 2019/0099741 A1 特許請求の範囲, [0033]- [0116], 実施例 EP 3461336 A1 CN 109566648 A KR 10-2019-0038379 A	
JP 2004-283646 A	14.10.2004	(ファミリーなし)	