



(10) **DE 10 2010 045 549 A1** 2011.08.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 045 549.0**

(22) Anmeldetag: **15.09.2010**

(43) Offenlegungstag: **25.08.2011**

(51) Int Cl.: **B01J 35/10 (2006.01)**

B01J 23/54 (2006.01)

B01J 23/84 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2009-214943 16.09.2009 JP

2010-075937 29.03.2010 JP

(71) Anmelder:

Sumitomo Chemical Company, Limited, Tokyo, JP

(72) Erfinder:

**Sakatani, Yoshiaki, Ehime, Niihama-shi, JP;
Sogabe, Kohei, Ehime, Niihama-shi, JP; Hara,
Makiko, Chiba, Sodegaura-shi, JP; Takami,
Hitoshi, Ehime, Niihama-shi, JP**

(74) Vertreter:

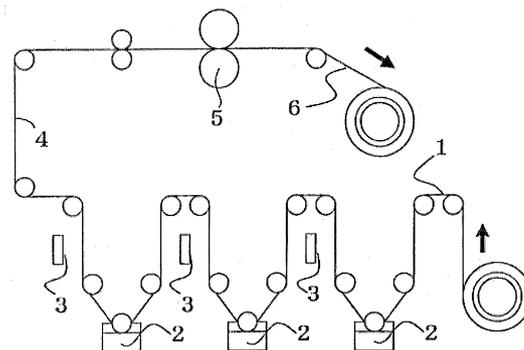
Vossius & Partner, 81675, München, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Photokatalysatorverbund und diesen verwendendes photokatalytisch wirksames Erzeugnis**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung stellt einen Photokatalysatorverbund bereit, bei dem die Photokatalysatorschicht weniger brüchig ist und sich weniger leicht ablöst.

Der Photokatalysatorverbund umfasst ein Basismaterial, von dem mindestens die Oberfläche aus einem plastisch verformbaren festen Material gebildet ist; eine Schicht aus anorganischen Teilchen, die anorganische Teilchen enthält und auf der Oberfläche des Basismaterials angeordnet ist; und eine Photokatalysatorschicht, die einen Photokatalysator enthält und auf der Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen angeordnet ist; wobei mindestens ein Teil von Hohlräumen in der Schicht aus anorganischen Teilchen mit dem festen Material gefüllt ist und wobei die Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen mit Ausnahme mindestens eines Teils mit dem festen Material beschichtet ist.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Photokatalysatorverbund und ein photokatalytisch wirksames Erzeugnis, das denselben verwendet.

[0002] Wird ein Halbleiter mit Licht bestrahlt, das eine größere Energie aufweist als seine Bandlücke, werden Elektronen eines Valenzbandes in ein Leitungsband angeregt und in dem Valenzband entstehen Löcher. Da die so entstandenen Löcher eine starke Oxidationskraft besitzen und die angeregten Elektronen eine starke Reduktionskraft aufweisen, findet an einer Substanz, die mit dem Halbleiter in Kontakt steht, eine Oxidations-Reduktions-Reaktion statt. Diese Oxidations-Reduktions-Reaktion wird als photokatalytische Reaktion bezeichnet und der Halbleiter, der in der Lage ist, die photokatalytische Reaktion zu zeigen, wird als Photokatalysator bezeichnet. Als ein solcher Photokatalysator sind Titanoxid oder Wolframoxid bekannt.

[0003] Bei einer Struktur, in welcher der Photokatalysator auf einem Harz oder dergleichen geträgert ist, bestand das Problem, dass, wenn der Photokatalysator direkt auf der Oberfläche des Harzes oder dergleichen geträgert ist, die Haftung (das Haftvermögen) zwischen der Photokatalysatorschicht und dem Basismaterial, wie z. B. einem Harz oder dergleichen, durch die photokatalytische Reaktion beeinträchtigt wird und sich der Photokatalysator leicht ablöst und zudem die photokatalytische Aktivität der photokatalytischen Struktur drastisch abnimmt.

[0004] Daher wird eine Verringerung der Haftung zwischen der Photokatalysatorschicht und dem Harzbasismaterial aufgrund der photokatalytischen Reaktion unterdrückt, indem eine Haftschiicht aus einem silikonmodifizierten Harz, einem Polysiloxan enthaltenden Harz, einem kolloidales Siliciumdioxid enthaltenden Harz oder dergleichen, die gegenüber der photokatalytischen Reaktion inert ist, zwischen der Photokatalysatorschicht und dem Harzbasismaterial bereitgestellt wird (siehe WO 97/000134).

[0005] Eine solche Haftschiicht besitzt jedoch keine ausreichende Haftung (Haftvermögen) zwischen der Photokatalysatorschicht und der Haftschiicht oder zwischen der Haftschiicht und dem Harzbasismaterial, und es wurde ein Photokatalysatorverbund benötigt, bei welchem sich die Photokatalysatorschicht nicht ablöst.

[0006] Somit ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Photokatalysatorverbund bereitzustellen, bei welchem die Photokatalysatorschicht weniger brüchig ist und sich weniger leicht ablöst.

[0007] Die Erfinder haben intensive Untersuchungen durchgeführt, um die vorstehende Aufgabe zu lösen, und so die vorliegende Erfindung vollendet.

[0008] Die vorliegende Erfindung umfasst folgende Ausgestaltungen:

- (1) Einen Photokatalysatorverbund, umfassend ein Basismaterial, von dem mindestens die Oberfläche aus einem plastisch verformbaren festen Material gebildet ist; eine Schicht aus anorganischen Teilchen, die anorganische Teilchen enthält, die auf der (die) Oberfläche des Basismaterials angeordnet (oder geschichtet) ist; und eine Photokatalysatorschicht, die einen Photokatalysator enthält, die auf der (die) Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen angeordnet (oder geschichtet) ist; wobei das feste Material in mindestens einen Teil von Hohlräumen in der Schicht aus anorganischen Teilchen gefüllt ist und wobei die Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen mit Ausnahme mindestens eines Teils mit dem festen Material beschichtet ist.
- (2) Photokatalysatorverbund gemäß (1), wobei die anorganischen Teilchen unter Bedingungen, bei denen das feste Material plastisch verformt wird, nicht plastisch verformt werden.
- (3) Photokatalysatorverbund gemäß (1) oder (2), wobei die anorganischen Teilchen, die die Schicht aus anorganischen Teilchen bilden, aus Siliciumdioxid bestehen.
- (4) Photokatalysatorverbund gemäß einem von (1) bis (3), wobei das Basismaterial eine Folie aus einem festen Material umfasst.
- (5) Photokatalysatorverbund gemäß einem von (1) bis (4), wobei das feste Material ein thermoplastisches Harz ist.
- (6) Photokatalysatorverbund gemäß einem von (1) bis (5), wobei ein Edelmetall oder eine Edelmetallvorstufe auf dem Photokatalysator der Photokatalysatorschicht geträgert ist.
- (7) Photokatalysatorverbund gemäß (6), wobei das Edelmetall mindestens ein aus Cu, Pt, Au, Pd, Ag, Ru, Jr und Rh ausgewähltes Edelmetall ist.
- (8) Photokatalysatorverbund gemäß (6) oder (7), wobei der Photokatalysator ein Wolframoxidteilchen ist.
- (9) Ein photokatalytisch wirksames Erzeugnis, versehen mit dem Photokatalysatorverbund gemäß einem von (1) bis (8).

[0009] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es möglich, einen Photokatalysatorverbund zu erhalten, bei welchem die Photokatalysatorschicht weniger brüchig ist und sich weniger leicht ablöst, wobei die Oberflächenhärte, die durch die anorganischen Teilchen erzielt wird, erhalten bleibt. Dadurch wird es möglich, ein photokatalytisch wirksames Erzeugnis herzustellen, das die ursprüngliche ausgezeichnete photokatalytische Aktivität aufrechterhalten kann.

[0010] **Fig. 1** ist eine erläuternde schematische Darstellung, die ein Beispiel für ein Herstellungsverfahren eines erfindungsgemäßen Verbundes von anorganischen Teilchen darstellt.

[0011] **Fig. 2** ist eine REM-Aufnahme (REM: Rasterelektronenmikroskop, gleiches gilt nachstehend) (10.000 fache Vergrößerung), die eine Vergrößerung der Oberfläche und des Querschnittes der im Beispiel 1 erhaltenen Struktur mit anorganischen Teilchen zeigt.

[0012] **Fig. 3** ist eine REM-Aufnahme (10.000fache Vergrößerung), die eine Vergrößerung der Oberfläche und des Querschnittes der im Beispiel 1 erhaltenen Struktur mit anorganischen Teilchen zeigt.

[0013] **Fig. 4** ist eine REM-Aufnahme (10.000fache Vergrößerung), die eine Vergrößerung der Oberfläche und des Querschnittes der im Beispiel 2 erhaltenen Struktur mit anorganischen Teilchen zeigt.

[0014] **Fig. 5** ist eine REM-Aufnahme (10.000fache Vergrößerung), die eine Vergrößerung der Oberfläche und des Querschnittes der im Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen Struktur mit anorganischen Teilchen zeigt.

[0015] **Fig. 6** ist eine REM-Aufnahme (50.000fache Vergrößerung), die eine Vergrößerung der Oberfläche und des Querschnittes der im Beispiel 3 erhaltenen Struktur mit anorganischen Teilchen zeigt.

[0016] **Fig. 7** ist eine Querschnittsansicht, die einen Zustand, in dem die Oberfläche einer Schicht aus anorganischen Teilchen mit einem festen Material beschichtet ist, schematisch darstellt, **Fig. 7(a)** zeigt einen Fall, in dem Hohlräume einer Schicht aus anorganischen Teilchen vollständig mit einem festen Material gefüllt sind und ferner die gesamte Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen mit dem festen Material beschichtet ist, **Fig. 7(b)** zeigt einen Fall, in dem Hohlräume einer Schicht aus anorganischen Teilchen vollständig mit einem festen Material gefüllt sind und ferner nur ein Teil der Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen (mit Ausnahme eines Teils) mit dem festen Material beschichtet ist, **Fig. 7(c)** zeigt einen Fall, in dem nur ein Teil von Hohlräumen einer Schicht aus anorganischen Teilchen mit einem festen Material gefüllt ist und ferner nur ein Teil der Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen (mit Ausnahme eines Teils) mit dem festen Material beschichtet ist und **Fig. 7(d)** zeigt einen Fall, in dem Hohlräume einer Schicht aus anorganischen Teilchen vollständig mit einem festen Material gefüllt sind und außerdem nur die untere von den oberen und unteren Oberflächen mit dem festen Material beschichtet ist.

Ausführliche Beschreibung von Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung

[Photokatalysator]

[0017] Ein Photokatalysatorverbund umfasst in der vorliegenden Erfindung eine Photokatalysatorschicht auf seiner Oberfläche. Der Photokatalysator, der die Photokatalysatorschicht bildet, ist ein Halbleiter, der unter Bestrahlung mit Ultraviolettstrahlung oder sichtbarer Strahlung eine photokatalytische Aktivität zeigt, und spezielle Beispiele dafür schließen Verbindungen von Metallelementen, die eine spezielle Kristallstruktur aufweisen, und Sauerstoff, Schwefel und Fluor ein. Beispiele für das Metallelement schließen Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ga, In, Ti, Ge, Sn, Pb, Bi, La, Ce und dergleichen ein. Beispiele der Verbindung schließen eine oder zwei oder mehr Arten von Oxiden, Nitriden, Sulfiden, Oxynitriden, Oxysulfiden, Nitrofluoriden, Oxyfluoriden und Oxynitrofluoriden dieser Metalle ein. Von diesen Verbindungen sind Oxide von Ti, W und Nb bevorzugt und Titanoxid und Wolframoxid sind besonders bevorzugt. Die Photokatalysatoren können allein verwendet werden und es können zwei oder mehr Arten von ihnen in Kombination verwendet werden.

[0018] Die Titanoxidteilchen, die den Photokatalysator in der vorliegenden Erfindung bilden, sind nicht besonders beschränkt, solange es ein teilchenförmiges Titanoxid ist, das eine photokatalytische Aktivität zeigt, und Beispiele dafür schließen Metatitansäureteilchen und Titandioxidteilchen [TiO₂] in Form von Anatase-, Brookit- oder Rutil-Kristallen, ein. Die Titanoxidteilchen können allein verwendet werden, es können aber auch zwei oder mehr Arten von ihnen in Kombination verwendet werden.

[0019] Die Metatitansäureteilchen können z. B. durch ein Hydrolyseverfahren erhalten werden, bei säureteilchen können z. B. durch ein Hydrolyseverfahren erhalten werden, bei dem eine wässrige Lösung von Titanyl-sulfat erwärmt wird.

[0020] Die Titandioxidteilchen können z. B. erhalten werden durch ein Verfahren (i), bei welchem eine Base zu einer wässrigen Lösung von Titanyl-sulfat oder Titanchlorid gegeben wird, ohne zu erwärmen, um einen Niederschlag zu erhalten und der erhaltene Niederschlag kalziniert wird; ein Verfahren (ii), bei welchem Wasser, eine wässrige Lösung einer Säure oder eine wässrige Lösung einer Base zu einem Titanalkoxid gegeben wird, um einen Niederschlag zu erhalten und der erhaltene Niederschlag kalziniert wird; oder ein Verfahren (iii), bei welchem Metatitansäure kalziniert wird. Die durch dieses Verfahren erhaltenen Titandioxidteilchen können in eine gewünschte Kristallform, wie z. B. den Anatase-, Brookit- oder Rutil-Kristalltyp überführt werden, indem die Kalzinierungstemperatur oder die Kalzinierungsdauer während des Kalzinierens eingestellt wird.

[0021] Es ist auch möglich, als Titanoxidteilchen, die den Photokatalysator in der vorliegenden Erfindung bilden, die Titanoxidteilchen zu verwenden, die in JP 2001-72419A; JP 2001-190953A, JP 2001-316116A, JP 2001-322816A, JP 2002-29749A, JP 2002-97019A, der internationalen Veröffentlichung Nr. WO 01/10552, JP 2001-212457A, JP 2002-239395A, der internationalen Veröffentlichung Nr. WO 03/080244, der internationalen Veröffentlichung Nr. WO 02/053501, JP 2007-69093A, Chemistry Letters, Bd. 32, Nr. 2 (2003), S. 196–197, Chemistry Letters, Bd. 32, Nr. 4 (2003), S. 364–365, Chemistry Letters, Bd. 32, Nr. 8 (2003), S. 772–773 und Chem. Mater. 17 (2005), S. 1548–1552 und dergleichen beschrieben sind. Es ist auch möglich, Titanoxidteilchen, erhalten durch die in JP 2001-278625A, JP 2001-278626A, JP 2001-278627A, JP 2001-302241A, JP 2001-335321A, JP 2001-354422A, JP 2002-29750A, JP 2002-47012A, JP 2002-60221A, JP 2002-193618A, JP 2002-249319A und dergleichen beschriebenen Verfahren, deren Offenbarungen hier unter Bezugnahme aufgenommen sind, zu verwenden.

[0022] Der Teilchendurchmesser der Titanoxidteilchen ist nicht besonders beschränkt und beträgt im Hinblick auf die photokatalytische Aktivität gewöhnlich 20 bis 150 nm und vorzugsweise 40 bis 100 nm, im Sinne eines mittleren Teilchendurchmessers in Dispersion.

[0023] Die spezifische Oberfläche nach BET der Titanoxidteilchen ist nicht besonders beschränkt und beträgt im Hinblick auf die photokatalytische Aktivität gewöhnlich 100 bis 500 m²/g und vorzugsweise 300 bis 400 m²/g.

[0024] Die Wolframoxidteilchen, die den Photokatalysator in der vorliegenden Erfindung bilden, sind nicht besonders beschränkt, solange es ein teilchenförmiges Wolframoxid ist, das eine photokatalytische Aktivität zeigt, und schließen z. B. Wolframtrioxidteilchen [WO₃] und dergleichen ein. Die Wolframoxidteilchen können allein verwendet werden, es können aber auch zwei oder mehr Arten von ihnen in Kombination verwendet werden.

[0025] Die Wolframtrioxidteilchen können z. B. durch ein Verfahren (i), bei welchem eine Säure zu einer wässrigen Lösung eines Wolframats gegeben wird, um Wolframsäure als Niederschlag zu erhalten, und die erhaltene Wolframsäure kalziniert wird; ein Verfahren (ii), bei welchem Ammoniummetawolframat und Ammoniumparawolframat durch Erwärmen thermolysiert werden; oder ein Verfahren (iii), bei welchem ein Wolframpulver kalziniert wird, erhalten werden.

[0026] Der Teilchendurchmesser der Wolframoxidteilchen ist nicht besonders beschränkt und beträgt im Hinblick auf die photokatalytische Aktivität gewöhnlich 50 bis 200 nm und vorzugsweise 80 bis 130 nm, im Sinne eines mittleren Teilchendurchmessers in Dispersion.

[0027] Die spezifische Oberfläche nach BET der Wolframoxidteilchen ist nicht besonders beschränkt und beträgt im Hinblick auf die photokatalytische Aktivität gewöhnlich 5 bis 100 m²/g und vorzugsweise 20 bis 50 m²/g.

[0028] Es ist bevorzugt, dass der Photokatalysator in der vorliegenden Erfindung auch ein Edelmetall oder eine Vorstufe davon enthält. Das Edelmetall ist eine Verbindung oder ein Element, die/das auf der Oberfläche des Photokatalysators geträgert ist, so dass elektronenziehende Eigenschaften gezeigt werden können, während die Vorstufe des Edelmetalls eine Verbindung ist, die auf der Oberfläche des Photokatalysators in das Edelmetall umgewandelt werden kann (z. B. eine Verbindung, die unter Lichteinstrahlung zu dem Edelmetall reduziert werden kann). Wenn das Edelmetall in geträgertem Zustand auf der Oberfläche des Photokatalysators vorliegt, wird eine Rekombination von Elektronen, die unter Lichteinstrahlung in das Leitungsband ange-

regt wurden, und Löchern, die in dem Valenzband gebildet wurden, unterdrückt so dass die photokatalytische Aktivität weiter erhöht werden kann.

[0029] Das Edelmetall oder die Vorstufe davon umfasst vorzugsweise eine oder mehrere Arten von Metallatomen, ausgewählt aus Cu, Pt, Au, Pd, Ag, Ru, Ir und Rh. Stärker bevorzugt umfasst es eine oder mehrere Arten von Metallatomen, ausgewählt aus Cu, Pt, Au und Pd. Beispiele für das Edelmetall schließen Metalle, die sich aus den vorstehenden Metallatomen zusammensetzen, oder Oxide und Hydroxide dieser Metalle ein und Beispiele für die Vorstufe des Edelmetalls schließen Nitrate, Sulfate, Halogenide, Salze von organischen Säuren, Carbonate, Phosphate und dergleichen von Metallen, die sich aus den vorstehenden Metallatomen zusammensetzen, ein.

[0030] Bevorzugte spezielle Beispiele für das Edelmetall schließen Metalle, wie Cu, Pt, Au, Pd und dergleichen ein. Bevorzugte spezielle Beispiele für die Vorstufe des Edelmetalls schließen Vorstufen, die Cu enthalten, wie z. B. Kupfernitrate $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$, Kupfersulfate $[\text{CuSO}_4]$, Kupferchloride $[\text{CuCl}_2, \text{CuCl}]$, Kupferbromide $[\text{CuBr}_2, \text{CuBr}]$, Kupferiodide $[\text{CuI}]$, Kupferiodate $[\text{Cu}_2\text{O}_6]$, Ammoniumkupferchloride $[\text{Cu}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4]$, Kupferoxychloride $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$, Kupferacetate $[\text{CH}_3\text{COOCu}, (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}]$, Kupferformiate $[(\text{HCOO})_2\text{Cu}]$, Kupfercarbonate $[\text{CuCO}_3]$, Kupferoxalate $[\text{CuC}_2\text{O}_4]$, Kupfercitrate $[\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7]$, Kupferphosphate $[\text{CuPO}_4]$ und dergleichen; Vorstufen, die Pt enthalten, wie z. B. Platinchloride $[\text{PtCl}_2, \text{PtCl}_4]$, Platinbromide $[\text{PtBr}_2, \text{PtBr}_4]$, Platiniodide $[\text{PtI}_2, \text{PtI}_4]$, Platinkaliumchloride $[\text{K}_2(\text{PtCl}_4)]$, Hexachlorplatinsäure $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$, Platinsulfite $[\text{H}_3\text{Pt}(\text{SO}_3)_2\text{OH}]$, Platinoxide $[\text{PtO}_2]$, Tetraamminplatinchloride $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, Tetraamminplatinhydrogencarbonate $[\text{C}_2\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6\text{Pt}]$, Tetraamminplatinhydrogenphosphat $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{HPO}_4]$, Tetraamminplatinhydroxide $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]$, Tetraamminplatinnitrate $[\text{Pt}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$, Tetraamminplatintetrachloroplatin $[(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)(\text{PtCl}_4)]$, Diammindinitroplatin $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2]$ und dergleichen; Vorstufen die Au enthalten, wie z. B. Goldchloride $[\text{AuCl}]$, Goldbromide $[\text{AuBr}]$, Goldiodide $[\text{AuI}]$, Goldhydroxide $[\text{Au}(\text{OH})_2]$, Tetrachlorgoldsäure $[\text{HAuCl}_4]$, Kaliumtetrachloroaurat $[\text{KAuCl}_4]$, Kaliumtetrachloroaurate $[\text{KAuBr}_4]$, Goldoxide $[\text{Au}_2\text{O}_3]$ und dergleichen; und Vorstufen, die Pd enthalten, wie z. B. Palladiumacetate $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pd}]$, Palladiumchloride $[\text{PdCl}_2]$, Palladiumbromide $[\text{PdBr}_2]$, Palladiumiodide $[\text{PdI}_2]$, Palladiumhydroxide $[\text{Pd}(\text{OH})_2]$, Palladiumnitrate $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2]$, Palladiumoxide $[\text{PdO}]$, Palladiumsulfate $[\text{PdSO}_4]$, Kaliumtetrachloropalladate $[\text{K}_2(\text{PdCl}_4)]$, Kaliumtetrabromopalladate $[\text{K}_2(\text{PdBr}_4)]$, Tetraamminpalladiumnitrate $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$, Tetraamminpalladiumtetrachloropalladium $[(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)(\text{PdCl}_4)]$, Ammoniumtetrachloropalladate $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4]$, Tetraamminpalladiumchloride $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, Tetraamminpalladiumbromide $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$ und dergleichen, ein. Die Edelmetalle oder Vorstufen davon können allein verwendet werden, oder zwei oder mehr Arten von ihnen können in Kombination verwendet werden. Natürlich können auch eine oder mehrere Arten von Edelmetallen und eine oder mehrere Arten von Vorstufen in Kombination verwendet werden.

[0031] Wenn das Edelmetall oder die Vorstufe davon zugegeben wird, beträgt der Gehalt gewöhnlich 0,005 bis 0,6 Gewichtsteile und vorzugsweise 0,01 bis 0,4 Gewichtsteile, bezüglich eines Metallatoms und bezogen auf 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge des Photokatalysators. Beträgt der Gehalt an dem Edelmetall oder der Vorstufe davon weniger als 0,005 Gewichtsteile, kann der Effekt der Verbesserung der photokatalytischen Aktivität durch das Edelmetall nicht in ausreichendem Maße erhalten werden. Beträgt der Gehalt dagegen mehr als 0,6 Gewichtsteile kann die photokatalytische Aktivität hingegen abnehmen.

[0032] Der Photokatalysator kann, dispergiert in einem Dispersionsmedium, in Form einer Photokatalysator-dispersion verwendet werden. Das Dispersionsmedium, das die Photokatalysator-dispersion bildet, ist nicht besonders beschränkt und es wird gewöhnlich ein wässriges Lösungsmittel, das Wasser als einen Hauptbestandteil enthält, verwendet. Im Besonderen kann das Dispersionsmedium Wasser allein oder ein Lösungsmittelgemisch aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel sein. Wird das Lösungsmittelgemisch aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel verwendet, beträgt der Wassergehalt vorzugsweise 50 Gew.-% oder mehr. Beispiele für das wasserlösliche organische Lösungsmittel schließen wasserlösliche Alkohol-Lösungsmittel, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol, Aceton, Methylethylketon und dergleichen ein. Die Dispersionsmedien können allein verwendet werden, es können aber auch zwei oder mehr Arten von ihnen in Kombination verwendet werden.

[0033] In der Photokatalysator-dispersion beträgt der Gehalt an dem Dispersionsmedium gewöhnlich 5 bis 200 Gewichtsteile und vorzugsweise 10 bis 100 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge des Photokatalysators. Beträgt der Gehalt an dem Dispersionsmedium weniger als 5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Gesamtmenge des Photokatalysators, wird sich der Photokatalysator wahrscheinlich abscheiden. Ein Gehalt von mehr als 200 Gewichtsteilen wirkt sich dagegen im Hinblick auf die Volumeneffizienz nachteilig aus. Deshalb sind beide Fälle nicht bevorzugt.

[0034] Die Wasserstoffionenkonzentration der Photokatalysatordispersion beträgt gewöhnlich pH 2,0 bis pH 7,0 und vorzugsweise pH 2,5 bis pH 6,0. Beträgt die Wasserstoffionenkonzentration weniger als pH 2,0 ist die Handhabung wegen der zu starken Acidität nicht einfach. Beträgt die Wasserstoffionenkonzentration dagegen mehr als pH 7,0, können im Falle, dass der Photokatalysator ein Wolframoxidteilchen ist, die Wolframoxidteilchen aufgelöst werden. Deshalb sind beide Fälle nicht bevorzugt. Die Wasserstoffionenkonzentration der Photokatalysatordispersion kann gewöhnlich durch Zugabe einer Säure eingestellt werden. Beispiele für die Säure, die zum Einstellen der Wasserstoffionenkonzentration verwendet werden kann, schließen Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und dergleichen ein.

[0035] In dem Fall, dass eine Photokatalysatorschicht in der vorliegenden Erfindung unter Verwendung der Photokatalysatordispersion auf der Oberfläche eines Verbundes von anorganischen Teilchen gebildet wird, kann eine Bindemittelkomponente für eine Photokatalysatorschicht zugemischt werden, um einen festeren Halt des Photokatalysators auf der Oberfläche des Verbundes von anorganischen Teilchen zu erreichen.

[0036] Beispiele für das Bindemittel für eine Photokatalysatorschicht schließen Zirkoniumverbindungen, wie z. B. Zirkoniumformiat, Zirkoniumglycolat, Zirkoniumoxalat, Zirkoniumhydroxid, Zirkoniumoxid und dergleichen; Zinnverbindungen, wie z. B. Zinnhydroxid, Zinnoxid und dergleichen; Niobverbindungen, wie z. B. Niobhydroxid, Nioboxid und dergleichen; Siliciumalkoxide, wie z. B. Tetraethoxysilan (Ethylsilikat), Methylsilikat (Tetramethoxysilan), Methyltriethoxysilan, Methyltriethoxysilan und dergleichen; und Siliciumverbindungen, wie z. B. kolloidales Siliciumdioxid, Siliciumoxid und dergleichen ein. Diese Bindemittel können allein verwendet werden oder es können auch zwei oder mehr Arten von ihnen in Kombination verwendet werden. Es ist auch möglich, bekannte Bindemittel für eine Photokatalysatorschicht, beschrieben in JP H08-67835A, JP H09-25437A, JP H10-183061A, JP H10-183062A, JP H10-168349A, JP H10-225658A, JP H11-1620A, JP H11-1661A, JP 2004-059686A, JP 2004-107381A, JP 2004-256590A, JP 2004-359902A, JP 2005-113028A, JP 2005-230661A, JP 2007-161824A und dergleichen, deren Offenbarung durch Bezugnahme herein aufgenommen ist, zu verwenden.

[0037] Es gibt keine besondere Beschränkung für das Verfahren zur Herstellung einer Photokatalysatordispersion in der vorliegenden Erfindung und die Photokatalysatordispersion kann erhalten werden, indem die jeweiligen Komponenten, die oben genannt sind, in geeigneter Weise in ein Dispersionsmedium gegeben werden, wonach gemischt wird. Eine Ausführungsform für die Reihenfolge und das Verfahren des Mischens der entsprechenden Komponenten wird nachstehend beschrieben.

[0038] Werden beispielsweise die Titanoxidteilchen und die Wolframoxidteilchen als Photokatalysator verwendet, erfolgt das Mischen der Titanoxidteilchen und der Wolframoxidteilchen vorzugsweise in einer Ausführungsform, in der die Titanoxidteilchen in ein Dispersionsmedium gegeben und darin dispergiert werden, um eine Dispersion von Titanoxidteilchen herzustellen, und die Wolframoxidteilchen oder eine Dispersion von Wolframoxidteilchen, hergestellt durch Dispergieren der Wolframoxidteilchen in einem Dispersionsmedium, dazugegeben werden, wonach gemischt wird, und stärker bevorzugt in einer Ausführungsform, in der eine Dispersion von Titanoxidteilchen mit einer Dispersion von Wolframoxidteilchen gemischt wird. Im Fall der Herstellung der Dispersion von Titanoxidteilchen oder der Dispersion von Wolframoxidteilchen ist es bevorzugt, nach dem Mischen der jeweiligen Teilchen mit einem Dispersionsmedium eine herkömmlich bekannte Dispergierbehandlung durchzuführen, bei welcher ein Dispergiergerät des Typs, der Medien rührt, verwendet wird.

[0039] In dem Fall, dass das Edelmetall oder die Vorstufe davon zugegeben wird, können diese, so wie sie sind, zugemischt werden oder, gelöst oder dispergiert in einem Dispersionsmedium, mit einer Dispersion von Photokatalysatorteilchen gemischt werden.

[0040] Wird die Vorstufe des Edelmetalls zu der Dispersion von Photokatalysatorteilchen gegeben, wird die Dispersion von Photokatalysatorteilchen nach der Zugabe vorzugsweise mit Licht bestrahlt. Das Licht, mit dem bestrahlt werden soll, ist nicht besonders beschränkt, solange es Licht mit einer größeren Energie als die Bandlücke der Photokatalysatorteilchen ist, und es kann sichtbare Strahlung oder Ultraviolettstrahlung sein. Wird die Dispersion von Photokatalysatorteilchen mit Licht bestrahlt, wird die Vorstufe durch Elektronen, die durch Lichtanregung gebildet werden, zum Edelmetall reduziert und so das Edelmetall auf die Oberfläche der Photokatalysatorteilchen geträgert. Im Fall, dass die Vorstufe zu der Dispersion von Photokatalysatorteilchen gegeben wird, auch wenn die Dispersion von Photokatalysatorteilchen nicht mit Licht bestrahlt wird, wird zum Zeitpunkt, wenn die durch die erhaltene Dispersion von Photokatalysatorteilchen gebildete Photokatalysatorschicht mit Licht bestrahlt wird, die Vorstufe in ein Edelmetall umgewandelt und die photokatalytische Fähigkeit verschlechtert sich somit nicht. Die vorstehende Bestrahlung mit Licht kann in jeder Phase ausgeführt werden, solange die Vorstufe bereits zu der Dispersion von Photokatalysatorteilchen gegeben wurde.

[0041] Wird die Vorstufe des Edelmetalls in die Dispersion von Photokatalysatorpartikeln gegeben, um die Umwandlung in das Edelmetall effizient durchzuführen, können der Dispersion von Photokatalysatorpartikeln vor der Bestrahlung mit Licht in geeigneter Weise Methanol, Ethanol, Oxalsäure oder dergleichen zugegeben werden, solange die Wirkungen der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt werden.

[0042] Wenn eine Bindemittelkomponente für eine Photokatalysatorschicht in die Dispersion von Photokatalysatorpartikeln gegeben wird, kann die Bindemittelkomponente für eine Photokatalysatorschicht in einer beliebigen Phase zugegeben werden.

[Anorganische Teilchen]

[0043] Beispiele für die anorganischen Teilchen in der vorliegenden Erfindung schließen Metalloxide, wie z. B. Eisenoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid (Siliciumdioxid), Titanoxid, Kobaltoxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Ceroxid, Yttriumoxid, Indiumoxid, Silberoxid, Zinnoxid, Holmiumoxid, Bismutoxid, Indiumzinnoxid und dergleichen; Komplexoxide, wie z. B. Indiumzinnoxid und dergleichen; Metallsalze, wie z. B. Calciumcarbonat, Bariumsulfat und dergleichen; und anorganische Schichtverbindungen, wie z. B. Tonmineral, Graphit, Einlagerungsverbindungen auf Kohlenstoffbasis und dergleichen, ein. Von diesen anorganischen Teilchen wird Siliciumoxid (Siliciumdioxid) bevorzugt verwendet.

[0044] Beispiele für die anorganische Schichtverbindung schließen die Gruppe der Kaolinite, die Gruppe der Antigorite, die Gruppe der Smektiten, die Gruppe der Vermiculite, die Gruppe der Glimmer und dergleichen ein. Spezielle Beispiele dafür schließen Kaolinit, Dickit, Nacrit, Halloysit, Antigorit, Chrysotil, Pyrophyllit, Montmorillonit, Hectorit, tetracyclischen Glimmer, Natriumteniolit, Muscovit, Margarit, Talk, Vermiculit, Phlogopit, Xanthophyllit, Chlorit und dergleichen ein.

[0045] Die Teilchengröße der anorganischen Teilchen beträgt vorzugsweise 1 bis 10.000 nm. Wenn ein Seitenverhältnis des anorganischen Teilchens 2 oder weniger beträgt, beträgt die Teilchengröße 1 bis 500 nm, vorzugsweise 1 bis 200 nm und stärker bevorzugt 2 bis 100 nm. Wenn das anorganische Teilchen eine anorganische Schichtverbindung ist, beträgt der Teilchendurchmesser 10 bis 3.000 nm, vorzugsweise 20 bis 2.000 nm und stärker bevorzugt 100 bis 1.000 nm.

[Festes Material]

[0046] Das feste Material in der vorliegenden Erfindung ist nicht besonders beschränkt, solange es Plastizität aufweist. Plastizität bezieht sich hierin auf die Eigenschaft, in welcher eine bleibende Dehnung erzeugt wird, wenn die Beanspruchung die Elastizitätsgrenze überschreitet, was zu einer andauernden Formänderung führt. Der Ausdruck "das feste Material wird plastisch verformt" bedeutet, dass auf ein festes Material durch Wärme und/oder Druck eine die Elastizitätsgrenze überschreitende Beanspruchung ausgeübt wird, um eine bleibende Dehnung zu erzeugen, und so das feste Material verformt wird und den Zustand erreicht, in dem der verformte Zustand auch dann erhalten bleibt, wenn die Beanspruchung aufgehoben wird. Beispiele für das feste Material schließen Kunstharze, wie z. B. ein thermoplastisches Harz und ein wärmehärtbares Harz, ein.

[0047] Wenn das Harz ein wärmehärtbares Harz ist, seien z. B. ein Aramidharz, ein Polyimidharz, ein Epoxidharz, ein ungesättigtes Polyesterharz, ein Phenolharz, ein Harnstoffharz, ein Polyurethanharz, ein Melaminharz, ein Benzoguanaminharz, ein Silikonharz, ein Melamin-Harnstoffharz und dergleichen als Beispiele genannt. Ist das Harz ein thermoplastisches Harz, seien z. B. ein Polykondensationsharz, ein durch Polymerisieren eines Vinylmonomers erhaltenes Harz und dergleichen als Beispiele genannt.

[0048] Beispiele für das thermoplastische Polykondensationsharz schließen Harze auf Polyesterbasis, wie z. B. Polyethylenterephthalat, Polyethylenphthalat, Polylactid, biologisch abbaubare Polyester, flüssigkristalline Polymere auf Polyesterbasis und dergleichen; Polyamidharze, wie z. B. Ethylendiamin-Adipinsäure-Polykondensat (Nylon-66), Nylon-6, Nylon-12, flüssigkristalline Polymere auf Polyamidbasis und dergleichen; Harze auf Polyetherbasis, wie z. B. Polycarbonatharz, Polyphenylenoxid, Polymethylenoxid, Acetalharze und dergleichen; und Harze auf Basis von Polysacchariden, wie z. B. Cellulose und Derivate davon, ein.

[0049] Beispiele für das durch Polymerisieren des Vinylmonomers erhaltene Harz schließen ein: Harze auf Polyolefinbasis (später genau beschrieben); Harze, die eine von einer aromatischen Kohlenwasserstoffverbindung abgeleitete Baueinheit enthalten, wie z. B. Polystyrol, Poly- α -methylstyrol, Styrol-Ethylen-Propylen-Copolymer (Polystyrol-Poly(ethylen/propylen)-Blockcopolymer), Styrol-Ethylen-Buten-Copolymer (Polystyrol-Poly(ethylen/buten)-Blockcopolymer), Styrol-Ethylen-Propylen-Styrol-Copolymer (Polystyrol-Poly(ethylen/pro-

pylen)-Polystyrol-Blockcopolymer), Ethylen-Styrol-Copolymer und dergleichen; Harze auf Polyvinylalkoholbasis, wie z. B. Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral und dergleichen; Polymethylmethacrylat, Acrylharze, die als Monomer Methacrylsäureester, Acrylsäureester, Methacrylsäureamid, Acrylsäureamid und dergleichen enthalten; Harze auf Chlorbasis, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und dergleichen; und Harze auf Florbasis, wie z. B. Polytetrafluorethylen; Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer, Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer, Ethylen-Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer, Polyvinylidenfluorid und dergleichen, ein.

[0050] Das vorstehende Harz auf Polyolefinbasis ist ein Harz, das durch Polymerisieren einer oder mehrerer Arten von Monomeren, ausgewählt aus α -Olefin, Cycloolefin und polarem Vinylmonomer, erhalten wird. Das Harz auf Polyolefinbasis kann ein modifiziertes Harz sein, das hergestellt wird, indem ein durch Polymerisieren eines Monomers erhaltenes Harz auf Polyolefinbasis weiter modifiziert wird. Wenn das Harz auf Polyolefinbasis ein Copolymer ist, kann das Copolymer ein statistisches Copolymer oder ein Blockcopolymer sein.

[0051] Beispiele für das Harz auf Polyolefinbasis schließen ein Harz auf Propylenbasis und ein Harz auf Ethylenbasis ein. Diese Harze werden nachstehend genau beschrieben.

[Harz auf Propylenbasis]

[0052] Das Harz auf Propylenbasis ist ein Harz, das hauptsächlich aus einer von Propylen abgeleiteten Baueinheit zusammengesetzt ist, und schließt neben einem Homopolymer von Propylen ein Copolymer aus Propylen und einem damit copolymerisierbaren Comonomer ein.

[0053] Das Comonomer, das mit Propylen copolymerisiert werden soll, schließt z. B. Ethylen und ein α -Olefin mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen ein. In diesem Fall schließen Beispiele für das α -Olefin mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen 1-Buten, 2-Methyl-1-propen, 1-Penten, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 1-Hexen, 2-Ethyl-1-buten, 2,3-Dimethyl-1-buten, 2-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 1-Hepten, 2-Methyl-1-hexen, 2,3-Dimethyl-1-penten, 2-Ethyl-1-penten, 2-Methyl-3-ethyl-1-buten, 1-Octen, 5-Methyl-1-hepten, 2-Ethyl-1-hexen, 3,3-Dimethyl-1-hexen, 2-Methyl-3-ethyl-1-penten, 2,3,4-Trimethyl-1-penten, 2-Propyl-1-penten, 2,3-Diethyl-1-buten; 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen und dergleichen ein.

[0054] Von den α -Olefinen ist ein α -Olefin mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen bevorzugt und spezielle Beispiele dafür schließen 1-Buten, 2-Methyl-1-propen, 1-Penten, 2-Methyl-1-buten, 3-Methyl-1-buten, 1-Hexen, 2-Ethyl-1-buten, 2,3-Dimethyl-1-buten, 2-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 3,3-Dimethyl-1-buten, 1-Hepten, 2-Methyl-1-hexen, 2,3-Dimethyl-1-penten, 2-Ethyl-1-penten, 2-Methyl-3-ethyl-1-buten, 1-Octen, 5-Methyl-1-hepten, 2-Ethyl-1-hexen, 3,3-Dimethyl-1-hexen, 2-Methyl-3-ethyl-1-penten, 2,3,4-Trimethyl-1-penten, 2-Propyl-1-penten, 2,3-Diethyl-1-buten; 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen und dergleichen ein. Im Hinblick auf die Copolymerisierbarkeit sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und 1-Octen bevorzugt und 1-Buten und 1-Hexen sind stärker bevorzugt.

[0055] Bevorzugte Copolymere auf Propylenbasis schließen ein Propylen/Ethylen-Copolymer und ein Propylen/1-Guten-Copolymer ein.

[Harz auf Ethylenbasis]

[0056] Das Harz auf Ethylenbasis ist ein Harz, das hauptsächlich aus einer von Ethylen abgeleiteten Baueinheit zusammengesetzt ist, und kann außer einem Homopolymer von Ethylen ein Copolymer aus Ethylen und einem damit copolymerisierbaren Comonomer sein. Als Beispiele seien z. B. ein Ethylen- α -Olefin-Copolymer, ein Polyethylen mit hoher Dichte, ein Hochdruckpolyethylen mit niedriger Dichte, ein Copolymer von Ethylen und einer ungesättigten Carbonsäure auf Ethylenbasis, und dergleichen genannt.

[0057] Das Ethylen- α -Olefin-Copolymer ist ein Ethylen- α -Olefin-Copolymer, das durch Copolymerisieren von Ethylen mit einem α -Olefin mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen erhalten wird, und Beispiele für das α -Olefin mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen schließen 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Dodecen, 4-Methylpent-1-en, 4-Methylhex-1-en, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Styrol, Norbornen, Butadien, Isopren und dergleichen ein. Bevorzugt sind 1-Hexen, 4-Methylpent-1-en oder 1-Octen. Ferner sind auch Norbornen oder Dimethanooctahydronaphthalen (DMON) als Cycloolefin, das ein α -Olefin im weiteren Sinne ist, bevorzugt. Die vorstehenden α -Olefine mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen können allein verwendet werden oder mindestens zwei Arten von diesen können in Kombination verwendet werden.

[Copolymer aus Ethylen und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren]

[0058] Das Copolymer aus Ethylen und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bezieht sich auf ein Copolymer von Ethylen und ungesättigten Carbonsäuren auf Basis von Ethylen. Die ungesättigten Carbonsäuren auf Basis von Ethylen sind Carbonsäuren, die Verbindungen sind, die eine ungesättigte Bindung auf Basis von Ethylen als eine polymerisierbare ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, wie z. B. eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, aufweisen.

[0059] Die ungesättigten Carbonsäuren auf Basis von Ethylen schließen z. B. einen Vinylester einer gesättigten Carbonsäure, einen Vinylester einer ungesättigten Carbonsäure und einen α,β -ungesättigten Carbonsäureester ein.

[0060] Der Vinylester der gesättigten Carbonsäure ist vorzugsweise ein Vinylester einer gesättigten aliphatischen Carbonsäure mit etwa 2 bis 4 Kohlenstoffatomen und schließt z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und dergleichen ein. Der Vinylester der ungesättigten Carbonsäure ist vorzugsweise ein Vinylester einer ungesättigten aliphatischen Carbonsäure mit etwa 2 bis 5 Kohlenstoffatomen und schließt z. B. Vinylacrylat, Vinylmethacrylat und dergleichen ein. Der α,β -ungesättigte Carbonsäureester ist vorzugsweise ein Ester einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit etwa 3 bis 8 Kohlenstoffatomen und Beispiele dafür schließen Alkylester der Acrylsäure, wie z. B. Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat und dergleichen; und Alkylester der Methacrylsäure, wie z. B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat und dergleichen ein. Von den ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind Vinylacetat, Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und Methylmethacrylat bevorzugt und Vinylacetat ist stärker bevorzugt. Die ungesättigten Carbonsäuren auf Basis von Ethylen werden allein verwendet oder zwei oder mehr Arten von diesen werden in Kombination verwendet. Vorzugsweise wird auch ein Hydrolysat der ungesättigten Carbonsäuren auf Basis von Ethylen, z. B. ein verseiftes Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, erhalten durch Hydrolyse eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers, verwendet.

[Modifiziertes Harz auf Polyolefinbasis]

[0061] Das vorstehende Harz auf Polyolefinbasis, wie z. B. ein Harz auf Propylenbasis oder ein Harz auf Ethylenbasis, kann modifiziert sein. Beispiele für das modifizierte Harz auf Polyolefinbasis schließen Harze wie z. B. die folgenden (1) bis (3) ein:

- (1) ein modifiziertes Harz auf Polyolefinbasis, erhalten durch Pfpfropfpolymerisation eines Olefinhomopolymers mit einer ungesättigten Carbonsäure und/oder Derivaten davon;
- (2) ein modifiziertes Harz auf Polyolefinbasis, erhalten durch Pfpfropfpolymerisation eines Copolymers von mindestens zwei Arten von Olefinen mit einer ungesättigten Carbonsäure und/oder Derivaten davon; und
- (3) ein modifiziertes Harz auf Polyolefinbasis, erhalten durch Pfpfropfpolymerisation eines Blockcopolymers, erhalten durch Homopolymerisation von Olefin und Copolymerisation mit mindestens zwei Arten von Olefinen, mit einer ungesättigten Carbonsäure und/oder Derivaten davon.

[0062] Vorzugsweise schließt das modifizierte Polyolefinharz die folgenden Harze (4) und (5) ein:

- (4) ein modifiziertes Harz auf Polyolefinbasis, erhalten durch Pfpfropfpolymerisation eines Polyolefinharzes, das eine von Ethylen und/oder Propylen abgeleitete Einheit als Hauptbaueinheit des Polymers enthält, mit Maleinsäureanhydrid; und
- (5) ein modifiziertes Harz auf Polyolefinbasis, erhalten durch Copolymerisation eines Olefins, das Ethylen und/oder Propylen als Hauptkomponenten umfasst, mit einem Methacrylsäureglycidylester oder Maleinsäureanhydrid.

[0063] Als Beispiele für das andere modifizierte Harz auf Polyolefinbasis seien z. B. diejenigen genannt, die durch Umsetzen eines Monomers (Kupplungsmittels), das ein Element, wie z. B. Silicium, Titan oder Fluor enthält, oder eines Polymers, das die gleichen Elemente enthält, mit einem Harz auf Polyolefinbasis erhalten werden.

[0064] Die anorganischen Teilchen und die festen Materialien können jeweils allein verwendet werden oder mehrere Arten von ihnen können in Kombination verwendet werden. Es ist auch möglich, eine Struktur aus anorganischen Teilchen zu bilden, indem Teilchen mit jeweils unterschiedlichem Teilchendurchmesser in Kombination verwendet werden.

[0065] Wenn das feste Material auch als Basismaterial dient oder die Oberfläche der anorganischen Teilchen mit der des festen Materials in Kontakt steht, ist die Form vorzugsweise eine Plattenform, wie z. B. eine Folien- oder Blattform. In diesem Fall gibt es keine besondere Beschränkung hinsichtlich der Dicke des festen Materials.

[Basismaterial]

[0066] Das Basismaterial, das in der vorliegenden Erfindung verwendet werden soll, bezieht sich auf das nachstehend beschriebene Material, das eine Struktur mit anorganischen Teilchen, bei welcher ein festes Material mit Plastizität auf eine(r) Schicht aus anorganischen Teilchen geschichtet (oder angeordnet) ist, trägt. Das Basismaterial ist nicht besonders eingeschränkt, solange es die Struktur mit anorganischen Teilchen trägt, und im Besonderen werden Metall, Harz, Glas, Keramik, Papier und Stoff in einer beliebigen Form (Platte, wie z. B. Folie oder Blatt, Stab, Faser, Kugel, dreidimensionale Struktur, usw.) verwendet.

[Struktur mit anorganischen Teilchen]

[0067] Die Struktur mit anorganischen Teilchen setzt sich zusammen aus einer Schicht aus einem Basismaterial aus einem plastisch verformbaren festen Material und aus anorganischen Teilchen, die an das Basismaterial angrenzen und sich unter Bedingungen, unter denen sich das feste Material plastisch verformt, nicht verformen, und es wird eine Struktur mit anorganischen Teilchen gebildet, bei welcher mindestens die Schicht aus anorganischen Teilchen Hohlräume enthält. Gewöhnlich weist diese Schicht aus anorganischen Teilchen eine poröse Struktur auf und mindestens ein Teil der Poren kann miteinander verbunden sein. Die Verbindung der Schicht aus anorganischen Teilchen macht es leicht, die Hohlräume der Struktur mit anorganischen Teilchen durch plastische Verformung des nachstehend beschriebenen festen Materials zu füllen.

[0068] Die Porosität (der Hohlraumanteil) der Schicht aus anorganischen Teilchen ist in der vorliegenden Erfindung nicht beschränkt und beträgt 5 Vol.-% oder mehr und 90 Vol.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtvolumen der Schicht aus anorganischen Teilchen. Wenn die Porosität (der Hohlraumanteil) der Schicht aus anorganischen Teilchen mehr als 90 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Schicht aus anorganischen Teilchen, beträgt, kann die Festigkeit der Schicht aus anorganischen Teilchen unzureichend sein. Beträgt die Porosität dagegen weniger als 5 Vol.-%, kann das feste Material, das in die Schicht aus anorganischen Teilchen gefüllt werden soll, abnehmen, was eine unzureichende Festigkeit der Schicht aus anorganischen Teilchen zu Folge hat.

[0069] Das Verfahren zur Herstellung einer Struktur mit anorganischen Teilchen schließt z. B. die folgenden Verfahren ein:

Verfahren 1: ein Verfahren, bei welchem eine Beschichtungslösung, die anorganische Teilchen enthält, auf ein platten- oder folienförmiges festes Material, nämlich ein Basismaterial aus einem festen Material, aufgebracht und dann getrocknet wird, um eine Struktur mit anorganischen Teilchen zu bilden; und

Verfahren 2: ein Verfahren, bei welchem eine Beschichtungslösung, die Teilchen aus einem festen Material enthält, auf ein Basismaterial aufgebracht und getrocknet wird, um eine Schicht eines festen Materials auf der Oberfläche des Körpers aus dem Basismaterial zu bilden, um ein Basismaterial erhalten, und dann eine Beschichtungslösung, die anorganische Teilchen enthält, aufgebracht und getrocknet wird, um eine Schicht aus anorganischen Teilchen auf die Schicht aus dem festem Material zu schichten.

[0070] Der Schritt des Auftragens einer Beschichtungslösung, die anorganische Teilchen enthält, und des Trocknens der Beschichtungslösung kann mehrmals durchgeführt werden.

[0071] Bei dem vorstehenden Verfahren 1 wird eine Beschichtungslösung hergestellt, die anorganische Teilchen und ein flüssiges Dispersionsmedium enthält, während bei dem Verfahren 2 jeweils eine Beschichtungslösung, die ein festes Material in Teilchenform und ein flüssiges Dispersionsmedium enthält, und eine Beschichtungslösung, die anorganische Teilchen und ein flüssiges Dispersionsmedium enthält, hergestellt werden.

[0072] Das flüssige Dispersionsmedium in der vorliegenden Erfindung kann die Funktion des Dispergierens von Teilchen haben und kann Wasser, ein flüchtiges organisches Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch aus Wasser und einem flüchtigen organischen Lösungsmittel sein. Um die Dispersion der Teilchen in dem Lösungsmittel zu verbessern, kann eine Oberflächenbehandlung durchgeführt werden oder ein Dispersionelektrolyt oder ein Dispersionshilfsmittel zugegeben werden. Das flüchtige organische Lösungsmittel ist vorzugsweise z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Aceton oder Methyläthylketon.

[0073] Wenn die Teilchen unter Bildung eines Kolloids dispergiert werden, kann gegebenenfalls die Einstellung des pH-Werts oder die Zugabe eines Elektrolyts und eines Dispergiermittels erfolgen. Um eine Beschichtungslösung mit dispergierten anorganischen Teilchen zu erhalten, die gleichmäßig darin dispergierte Teilchen enthält, können gegebenenfalls Verfahren, wie z. B. das Rühren unter Verwendung eines Rührers, Ultraschall dispergierung, Dispergierung mit einem Ultradruck-Luftstrahl (Ultradruck-Luftstrahlhomogenisator) und dergleichen, angewandt werden. Die Konzentration der Beschichtungslösung ist nicht besonders beschränkt und beträgt erwünschterweise 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Beschichtungslösung, um die Stabilität der Teilchen in der Lösung aufrechtzuhalten.

[0074] Wenn es sich bei den anorganischen Teilchen um Siliciumdioxid handelt und die Beschichtungslösung in einen kolloidalen Zustand ist, ist es bevorzugt, der Beschichtungslösung Kationen, wie z. B. Ammoniumionen, Alkalimetallionen, Erdalkalimetallionen und dergleichen, zuzusetzen.

[0075] Der Beschichtungslösung können Additive, wie z. B. grenzflächenaktive Mittel, mehrwertige Alkohole, lösliche Harze, dispergierbare Harze, organische Elektrolyte und dergleichen, zum Zweck der Stabilisierung der Dispersion der Teilchen zugesetzt werden.

[0076] Wenn die Beschichtungslösung grenzflächenaktive Mittel enthält, ist es erwünscht, dass der Gehalt gewöhnlich 0,1 Gewichtsteile oder weniger, bezogen auf 100 Gewichtsteile des flüssigen Dispersionsmediums beträgt. Das zu verwendende grenzflächenaktive Mittel ist nicht besonders beschränkt und schließt z. B. anionische grenzflächenaktive Mittel, kationische grenzflächenaktive Mittel, nichtionische grenzflächenaktive Mittel, amphotere grenzflächenaktive Mittel und dergleichen ein.

[0077] Beispiele für das anionische grenzflächenaktive Mittel schließen Alkalimetallsalze von Carbonsäuren und spezielle Beispiele dafür schließen Natriumcaprylat, Kaliumcaprylat, Natriumdecanoat, Natriumcaproat, Natriummyristat, Kaliumoleat, Tetramethylammoniumstearat, Natriumstearat und dergleichen ein. Im Besonderen sind Alkalimetallsalze von Carbonsäuren, die eine Alkylkette mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen aufweisen, bevorzugt.

[0078] Beispiele für das kationische grenzflächenaktive Mittel schließen Cetyltrimethylammoniumchlorid, Dioctadecyldimethylammoniumchlorid, N-Octadecylpyridiniumbromid, Cetyltriethylphosphoniumbromid und dergleichen ein.

[0079] Beispiele für das nichtionische grenzflächenaktive Mittel schließen einen Sorbitanfettsäureester, einen Glycerinfettsäureester und dergleichen ein.

[0080] Beispiele für das amphotere grenzflächenaktive Mittel schließen 2-Alkyl-N-carboxymethyl-N-hydroxyethylimidazoliumbetain, Laurinsäureamidpropylbetain und dergleichen ein.

[0081] Wenn die Beschichtungslösung einen mehrwertigen Alkohol enthält, beträgt der Gehalt gewöhnlich vorzugsweise 10 Gewichtsteile oder weniger und stärker bevorzugt 5 Gewichtsteile oder weniger, bezogen auf 100 Gewichtsteile des flüssigen Dispersionsmediums. Durch Zugeben einer geringen Menge des mehrwertigen Alkohols können die antistatischen Eigenschaften der Struktur mit anorganischen Teilchen verbessert werden. Beispiele für den zu verwendenden mehrwertigen Alkohol schließen mehrwertige Alkohole auf Glycolbasis, wie z. B. Ethylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Polypropylenglycol und dergleichen; mehrwertige Alkohole auf Glycerinbasis, wie z. B. Glycerin, Diglycerin, Polyglycerin und dergleichen; und mehrwertige Alkohole auf Methylolbasis, wie z. B. Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tetramethylolpropan und dergleichen ein, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0082] Wenn die Beschichtungslösung das lösliche Harz enthält, beträgt der Gehalt gewöhnlich vorzugsweise 1 Gewichtsteil oder weniger und stärker bevorzugt 0,1 Gewichtsteile oder weniger, bezogen auf 100 Gewichtsteile des flüssigen Dispersionsmediums. Durch Zugeben einer geringen Menge des löslichen Harzes ist es manchmal möglich, die Bildung der Struktur mit anorganischen Teilchen zu erleichtern und der Struktur mit anorganischen Teilchen eine Funktion des löslichen Harzes zu verleihen.

[0083] Das hier zu verwendende lösliche Harz ist nicht besonders beschränkt, solange es in dem flüssigen Dispersionsmedium gelöst wird, und Beispiele dafür schließen Harze auf Polyvinylalkoholbasis, wie z. B. einen Polyvinylalkohol, ein Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer, ein Copolymer, das eine Vinylalkoholeinheit und dergleichen enthält; und Polysaccharide, wie z. B. Cellulose, Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Carboxymethylcellulose und dergleichen ein.

[0084] Wenn die Beschichtungslösung das dispergierbare Harz enthält, beträgt der Gehalt gewöhnlich vorzugsweise 10 Gewichtsteile oder weniger und stärker bevorzugt 5 Gewichtsteile oder weniger, bezogen auf 100 Gewichtsteile des flüssigen Dispersionsmediums. Durch Zugabe einer geringen Menge des dispergierbaren Harzes ist es manchmal möglich, die Bildung der Struktur mit anorganischen Teilchen zu erleichtern und der Struktur mit anorganischen Teilchen eine Funktion des dispergierbaren Harzes zu verleihen.

[0085] Das hier zu verwendende dispergierbare Harz ist nicht besonders beschränkt, solange es in dem flüssigen Dispersionsmedium dispergiert wird, und es können alle vorstehend beschriebenen Harze verwendet werden. Das dispergierbare Harz wird vorzugsweise in Form verschiedener Suspensionen oder Emulsionen, die in Teilchenform in einem Medium dispergiert sind, verwendet. Beispiele dafür schließen eine Dispersion eines Fluorharzes, eine Dispersion eines Silikonharzes, eine Dispersion eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymerharzes, eine Dispersion eines Polyvinylidenchloridharzes und dergleichen ein.

[0086] Falls eine Beschichtungslösung erhalten wird, können erforderlichenfalls Flockungsmittel zugegeben werden. Durch die Zugabe des Flockungsmittels bilden die anorganischen Teilchen Aggregatteilchen und schließlich kann eine Struktur mit anorganischen Teilchen, die eine kontrollierte Sekundär- oder Tertiärstruktur aufweist, erhalten werden.

[0087] Beispiele für das Flockungsmittel schließen saure Verbindungen, wie z. B. Salzsäure oder eine wässrige Lösung davon; alkalische Verbindungen, wie z. B. Natriumhydroxid oder eine wässrige Lösung davon; Isopropylalkohol; eine ionische Flüssigkeit und dergleichen ein.

[0088] Die Beschichtungslösung kann z. B. durch ein bekanntes Verfahren, wie etwa Gravurbeschichtung, Umkehrbeschichtung, Bürstenwalzenbeschichtung, Sprühbeschichtung, Kiss-Coating, Schmelzbeschichtung, Tauchen, das Stabakelbeschichtungsverfahren oder dergleichen aufgebracht werden. Wenn ein Verfahren, wie das Tintenstrahldruck-, Siebdruck-, Flexodruck-, Tiefdruckverfahren oder dergleichen, verwendet wird, ist es möglich, eine Schicht aus anorganischen Teilchen mit einem beliebigen Muster bereitzustellen.

[0089] Es gibt keine Beschränkung hinsichtlich der Anzahl der Beschichtungen mit der Beschichtungslösung und die Menge der pro Mal aufzutragenden Beschichtungslösung beträgt vorzugsweise 0,5 g/m² bis 40 g/m², um in einer gleichmäßigen Dicke zu beschichten.

[0090] Was das Trocknungsverfahren angeht, so können Druck und Temperatur beim Entfernen des flüssigen Dispersionsmediums entsprechend den anorganischen Teilchen, dem festen Material und dem flüssigen Dispersionsmedium, die verwendet werden sollen, geeignet gewählt werden. Ist das flüssige Dispersionsmedium beispielsweise Wasser, kann das flüssige Dispersionsmedium unter Normaldruck bei 25°C bis 60°C entfernt werden.

[Verbund mit anorganischen Teilchen]

[0091] Der Verbund mit anorganischen Teilchen ist in der vorliegenden Erfindung in einem Zustand, bei dem mindestens ein Teil einer Schicht aus anorganischen Teilchen über ein festes Material chemisch und/oder physikalisch gebunden ist, und wird dadurch erhalten, dass eine plastische Verformung eines in einer Struktur mit anorganischen Teilchen enthaltenen festen Materials ermöglicht wird und das feste Material in mindestens einen Teil der Hohlräume der Schicht aus anorganischen Teilchen gefüllt wird. In der vorliegenden Erfindung schließt der Zustand, in dem "das feste Material in ... gefüllt ist" einen Zustand, in dem ein Teil der Hohlräume von vielen Hohlräumen mit dem festen Material gefüllt ist und andere Hohlräume nicht damit gefüllt sind, und einen Zustand, in dem nur ein Teil eines Hohlraums mit dem festen Material gefüllt ist, ein. Natürlich können alle Hohlräume vollständig mit dem festen Material gefüllt sein, aber es ist nicht die gesamte Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen mit dem festen Material beschichtet. Der Grad der plastischen Verformung und der Grad der Füllung mit dem festen Material variieren in Abhängigkeit von der Zielfunktion des Verbundes mit anorganischen Teilchen.

[0092] [Fig. 7](#) ist eine Querschnittsansicht, die einen Zustand, in dem die Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen mit einem festen Material beschichtet ist, und einen Zustand, in dem Hohlräume der Oberfläche einer Schicht aus anorganischen Teilchen mit einem festen Material gefüllt sind, schematisch darstellt.

[0093] Anhand der [Fig. 7\(a\)](#) bis [Fig. 7\(d\)](#) wird die Füllung der Hohlräume der Schicht aus anorganischen Teilchen mit dem festen Material und die Beschichtung der Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen nachstehend ausführlich beschrieben.

[0094] Fig. 7(a) zeigt den Fall, in dem alle der Mehrzahl von Hohlräumen einer Schicht aus anorganischen Teilchen **9**, die zwischen einer Mehrzahl von anorganischen Teilchen **8** gebildet werden, vollständig mit einem festen Material **7** gerillt sind und auch die gesamte Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** mit dem festen Material **7** beschichtet ist. In diesem Fall ist, da die Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen **9**, nämlich die gesamte Oberseite **9a**, Unterseite **9b** sowie Seitenfläche **9c**, mit dem festen Material **7** beschichtet ist, das feste Material **7** auf jeden Fall zwischen der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** und der photokatalytischen Schicht vorhanden, wenn auf der Schicht von anorganischen Teilchen **9** eine photokatalytische Schicht gebildet wird. Im Ergebnis nimmt die Haftung zwischen der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** und der photokatalytischen Schicht ab. Deshalb ist der in Fig. 7(a) dargestellte Zustand manchmal ungeeignet für den Photokatalysatorverbund gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0095] In dem in Fig. 7(b) dargestellten Beispiel sind alle der Mehrzahl von Hohlräumen einer Schicht aus anorganischen Teilchen **9**, die zwischen der Mehrzahl von anorganischen Teilchen **8** gebildet werden, vollständig mit einem festen Material **7** gefüllt. Jedoch ist ein Teil der Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** (ein Teil der Oberseite **9a** der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** in der Zeichnung) nicht mit dem festen Material **7** beschichtet. Und zwar ist die Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** so mit dem festen Material **7** beschichtet, dass ein Teil der Oberfläche verbleibt. In diesem Fall ist es möglich, eine starke (feste) Haftung zwischen der Photokatalysatorschicht und der Schicht von anorganischen Teilchen **9** zu erzielen, da die Photokatalysatorschicht auf der Oberseite **9a** der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** gebildet wird, die Photokatalysatorschicht und die Schicht aus anorganischen Teilchen **9** (nämlich der Photokatalysator und die anorganischen Teilchen **8**) also direkt miteinander in Kontakt stehen. Deshalb ist die Ausführungsform für den Katalysatorverbund gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet.

[0096] In dem in Fig. 7(c) dargestellten Beispiel ist ein Teil der Mehrzahl von Hohlräumen einer Schicht aus anorganischen Teilchen **9**, die zwischen der Mehrzahl von anorganischen Teilchen **8** gebildet werden, nicht mit einem festen Material **7** gefüllt und der Rest der Mehrzahl von Hohlräumen ist mit einem festen Material **7** gefüllt. Auch ein Teil der Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** (ein Teil der Oberseite **9a** der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** in der Zeichnung) ist nicht mit dem festen Material **7** beschichtet. Und zwar ist die Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** so mit dem festen Material **7** beschichtet, dass ein Teil der Oberfläche verbleibt.

[0097] Bei der in Fig. 7(c) dargestellten Ausführungsform ist es genauso wie bei der in Fig. 7(b) dargestellten Ausführungsform auch möglich, eine starke Haftung zwischen der Photokatalysatorschicht und der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** zu erzielen. Deshalb ist die Ausführungsform für den Katalysatorverbund gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet.

[0098] Bei dem in Fig. 7(d) dargestellten Beispiel ist von der Oberseite **9a** und der Unterseite **9b** einer Schicht aus anorganischen Teilchen **9** nur die Unterseite **9b** mit einem festen Material **7** beschichtet und die Oberseite **9a** (die gesamte Oberseite **9a** der Schicht aus anorganischen Teilchen **9**) ist nicht damit beschichtet. Das in Fig. 7(d) dargestellte Beispiel ist eine der Ausführungsformen, bei denen die Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** so mit dem festen Material **7** beschichtet ist, dass ein Teil verbleibt.

[0099] Die in Fig. 7(d) dargestellte Ausführungsform hat, da auf der Oberseite **9a** kein festes Material **7** vorhanden ist und die Photokatalysatorschicht und die gesamte Oberseite **9a** einer Schicht aus anorganischen Teilchen **9** direkt miteinander in Kontakt stehen, den Vorteil, dass es möglich ist, eine stärkere Haftung zwischen der Photokatalysatorschicht und der Schicht aus anorganischen Teilchen **9** zu erzielen.

[0100] Bei der in Fig. 7(d) dargestellten Ausführungsform sind alle der Mehrzahl von Hohlräumen der Schicht aus anorganischen Teilchen **9**, die zwischen der Mehrzahl von anorganischen Teilchen **8** gebildet werden, vollständig mit dem festen Material **7** gefüllt, es gibt aber keine Beschränkung. Und zwar schließt die Ausführungsform von Fig. 7(d) genauso wie die in Fig. 7(c) dargestellte Ausführungsform eine Ausgestaltung der Hohlräume ein, bei der ein Teil einer Mehrzahl von Hohlräumen der Schicht aus anorganischen Teilchen **9**, die zwischen den anorganischen Teilchen **8** gebildet werden, nicht mit dem festen Material **7** gefüllt ist und der Rest der Mehrzahl von Hohlräumen mit dem festen Material **7** gefüllt ist.

[0101] Die Mittel zum plastischen Verformen eines festen Materials sind nicht auf bestimmte Mittel zur plastischen Verformung eines festen Materials beschränkt und Beispiele dafür schließen ein Druckbeaufschlagungsverfahren ein. Beispiele für das Druckbeaufschlagungsverfahren schließen ein Pressverfahren, bei welchem eine Struktur mit anorganischen Teilchen, die zwischen Platten angeordnet ist, unter Druck gesetzt wird, ein Walzenpressverfahren, mit dem sie, angeordnet zwischen Walzen, kontinuierlich unter Druck gesetzt werden

kann, und ein Verfahren, bei welchem in einer Flüssigkeit ein statischer Druck ausgeübt wird, ein. Der Druck ist nicht besonders beschränkt, solange er größer ist als der Atmosphärendruck, und kann je nach dem Grad der Verformbarkeit des festen Materials variiert werden. Wenn eine Erweichung des festen Materials stattfindet und unter geringer Belastung eine große permanente Dehnung erzeugt wird, kann der Druck gering sein. Ist dagegen eine hohe Belastung notwendig, ist ein hoher Druck erforderlich. Der Druck beträgt z. B. 0,1 kgf/cm² oder mehr, vorzugsweise 1 kgf/cm² oder mehr, stärker bevorzugt 10 kgf/cm² oder mehr und besonders bevorzugt 100 kgf/cm² oder mehr. Die Anzahl der Druckbeaufschlagungen ist nicht besonders beschränkt und es können Druckbeaufschlagungsarbeitsgänge unter mehreren Bedingungen in Kombination verwendet werden.

[0102] Die Bedingungen der Druckbeaufschlagung sind nicht besonders beschränkt und werden je nach den Eigenschaften des festen Materials festgelegt. Es ist bevorzugt, Bedingungen der Presszeit, Presstemperatur und Druck sowie ein Druckbeaufschlagungsmittel zu verwenden, die keine wesentliche plastische Verformung der anorganischen Teilchen in der Struktur mit anorganischen Teilchen hervorrufen und es zulassen, dass sich nur das feste Material plastisch verformt und die Hohlräume der Struktur mit anorganischen Teilchen füllen kann.

[0103] Die plastische Verformung in der Schicht aus anorganischen Teilchen kann durch eine Querschnittsuntersuchung unter Verwendung eines Elektronenmikroskops (z. B. REM oder RTEEM) bestätigt werden.

[0104] Zum Zwecke der Unterstützung der plastischen Verformung können zusätzlich zur Druckbeaufschlagung Hilfsmittel verwendet werden. Mit Hilfsmittel ist hier ein Verfahren gemeint, bei dem die Verformbarkeit des verformbaren festen Materials erhöht wird. Beispiele für das Verfahren zur Erhöhung der Verformbarkeit des verformbaren festen Materials schließen ein Verfahren, bei dem ein festes Material durch Erwärmen erweicht wird, ein Verfahren, bei dem ein festes Material durch Umsetzen mit einer chemischen Substanz erweicht wird, und ein Verfahren, bei dem die Affinität und der Schlupf zwischen einem festen Material und der Hohlraumoberfläche einer Schicht aus anorganischen Teilchen erhöht wird, ein. Von diesen Verfahren wird das Verfahren, bei dem das feste Material durch Erwärmen erweicht wird, bevorzugt verwendet.

[0105] Beispiele für das Verfahren zum Erweichen eines festen Materials durch Erwärmen schließen ein Verfahren, bei dem die gesamte Struktur mit anorganischen Teilchen erwärmt wird, und ein Verfahren, bei dem ein festes Material in einer Struktur mit anorganischen Teilchen lokal erwärmt wird, ein.

[0106] Beispiele für das Verfahren, bei dem die gesamte Struktur mit anorganischen Teilchen erwärmt wird, schließen ein Verfahren, bei dem eine Struktur mit anorganischen Teilchen unter Verwendung eines Ofens oder einer Heizeinrichtung in eine Heizatmosphäre eingebracht wird, ein Verfahren, bei dem eine Struktur mit anorganischen Teilchen mit einem Heizmedium, wie z. B. einer erhitzten Metallplatte, in Kontakt gebracht wird, ein Verfahren, bei dem eine Struktur mit anorganischen Teilchen, nachdem sie mit einer Heizwalze (beheizten Walze) in Kontakt gebracht wurde, druckbeaufschlagt wird, und ein Verfahren, bei dem eine Struktur mit anorganischen Teilchen mit einer Heizwalze in Kontakt gebracht wird, ein.

[0107] Beispiele für das lokale Erwärmen eines festen Materials schließen ein Verfahren der Erwärmung durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Wellen, beispielsweise durch Bestrahlung mit Infrarotstrahlung, Laser, Mikrowellen, Licht in einer hohen Dosis innerhalb einer sehr kurzen Zeit (Flash-Annealing-Verfahren; Blitzlampenbestrahlung), Strahlung, wie Elektronenstrahlstrahlung oder dergleichen, und ein Verfahren, bei dem andere Teile gekühlt werden, während nur ein ausgewählter Teil einer Struktur mit anorganischen Teilchen in Kontakt mit einem Heizmedium gebracht wird, ein. Wenn das feste Material ein Metall ist, kann eine Induktionserwärmung mittels Magnetfeldlinien und eine vorstehend beschriebene Bestrahlung mit verschiedenen elektromagnetischen Wellen angewendet werden.

[0108] Die Temperatur, der Druck und die Dauer des Pressens sind nicht besonders beschränkt, da sie in Abhängigkeit von den Eigenschaften des festen Materials variieren, und es werden Bedingungen verwendet, die zum Füllen des festen Materials in den Hohlraumanteil der Schicht aus anorganischen Teilchen geeignet sind.

[0109] Wenn das feste Material ein folienartiges Polypropylen ist, liegt die untere Grenze für die Presstemperatur vorzugsweise bei 120°C oder höher und stärker bevorzugt bei 125°C oder höher. Da die gesamte Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen mit Polypropylen beschichtet wird, verschlechtert sich die Haftung zwischen einer Photokatalysatorschicht und einer Schicht aus anorganischen Teilchen und deshalb beträgt die Presstemperatur vorzugsweise 160°C oder weniger und stärker bevorzugt 155°C oder weniger. Wenn das feste Material ein folienartiges Polyethylenterephthalat ist, liegt die untere Grenze für die Presstemperatur

vorzugsweise bei 110°C oder höher und stärker bevorzugt bei 130°C oder höher. Da die gesamte Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen mit Polyethylenterephthalat beschichtet wird, verschlechtert sich die Haftung zwischen einer Photokatalysatorschicht und einer Schicht aus anorganischen Teilchen und deshalb beträgt die Presstemperatur vorzugsweise 210°C oder weniger und stärker bevorzugt 190°C oder weniger. Und wenn das feste Material ein folienartiges Polyvinylchlorid ist, liegt die untere Grenze für die Presstemperatur vorzugsweise bei 60°C oder höher und stärker bevorzugt bei 80°C oder höher. Da die gesamte Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen mit Polyvinylchlorid beschichtet wird, verschlechtert sich die Haftung zwischen einer Photokatalysatorschicht und einer Schicht aus anorganischen Teilchen und deshalb beträgt die Presstemperatur vorzugsweise 200°C oder weniger und stärker bevorzugt 180°C oder weniger.

[0110] **Fig. 1** ist eine erläuternde schematische Darstellung, die ein Beispiel für einen Prozess der Herstellung eines erfindungsgemäßen Verbundes mit anorganischen Teilchen darstellt. Wie in dieser Zeichnung dargestellt, kann nach diesem Herstellungsprozess eine Struktur mit anorganischen Teilchen **4** erhalten werden, indem eine Beschichtungslösung mit darin dispergierten anorganischen Teilchen **2** mehrfach auf eine Kunstharzfolie **1**, wie z. B. eine Polypropylen-, Polyethylenterephthalat- oder Polyvinylchloridfolie, aufgetragen wird und die Lösung unter Verwendung eines Trockners **3** getrocknet wird, wodurch eine Schicht aus anorganischen Teilchen auf die Oberfläche der Folie **1** geschichtet (angeordnet) wird. Eine plastische Verformung der erhaltenen Struktur mit anorganischen Teilchen **4** wird durch Pressen mittels einer Heißwalzenpresse **5** ermöglicht, wodurch das Basismaterial (die Kunstharzfolie **1**) mit der Struktur mit anorganischen Teilchen **4** verbunden wird und so ein Verbund mit anorganischen Teilchen **6** erhalten werden kann.

[Photokatalysatorverbund]

[0111] Der Photokatalysatorverbund der vorliegenden Erfindung kann durch Bilden einer Photokatalysatorschicht auf der Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen des erhaltenen Verbundes mit anorganischen Teilchen erhalten werden. Die Form des Photokatalysatorverbundes ist nicht besonders eingeschränkt und es wird die Form verwendet, die für die geforderten Funktionen und Anwendungen geeignet ist. Beispiele für die Form schließen eine Plattenform, wie z. B. eine Folie oder ein Blatt, einen Stab, eine Faser, eine Kugel, eine dreidimensionale Struktur und dergleichen ein.

[0112] Die Photokatalysatorschicht kann z. B. durch ein herkömmlich bekanntes Verfahren zur Bildung einer Folie gebildet werden, welches das Dispergieren eines Photokatalysators in einer geeigneten Dispersion, um eine Photokatalysatordispersion zu erhalten; gegebenenfalls das Zugeben eines Bindemittels für eine Photokatalysatorschicht, um die Schicht aus Photokatalysatorteilchen fest auf der Oberfläche des Verbundes mit anorganischen Teilchen anzubringen, eines grenzflächenaktiven Mittels, um die Benetzbarkeit zwischen der Oberfläche eines Verbundes mit anorganischen Teilchen und der Photokatalysatordispersion zu verbessern, und dergleichen zu der Photokatalysatordispersion; das Auftragen der Photokatalysatordispersion auf die Oberfläche des Verbundes mit anorganischen Teilchen; und das Verdampfen des Dispersionsmediums umfasst. Natürlich ist es auch möglich, einen Photokatalysatorverbund zu erhalten, indem im Voraus eine Photokatalysatordispersion auf die Oberfläche der Struktur mit anorganischen Teilchen **4** aufgebracht wird; die plastische Verformung des festen Materials der Struktur mit anorganischen Teilchen durch Erwärmen, Druckbeaufschlagung oder dergleichen ermöglicht und gleichzeitig eine Photokatalysatorschicht gebildet wird.

[0113] Wenn die Photokatalysatordispersion in der vorliegenden Erfindung ein Edelmetall oder eine Vorstufe davon enthält, wird das Edelmetall oder die Vorstufe davon auf der Oberfläche des Photokatalysators geträgert. Die geträgerte Vorstufe wird z. B. durch Bestrahlung mit Licht in das Edelmetall umgewandelt. Es gibt keine besondere Beschränkung der Dicke der Photokatalysatorschicht und gewöhnlich kann die Dicke in geeigneter Weise so eingestellt werden, dass sie je nach Anwendung im Bereich von einigen hundert nm bis einigen mm liegt. Die Photokatalysatorschicht kann an jeder beliebigen Stelle gebildet werden, solange sie auf der Oberfläche des Verbundes mit anorganischen Teilchen gebildet werden kann. Beispielsweise wird die Photokatalysatorschicht vorzugsweise auf der Oberfläche, die mit Licht (sichtbarer Strahlung) bestrahlt werden soll, der Oberfläche, die durchgängig oder mit Unterbrechungen räumlich mit der Stelle, an der eine schlecht riechende Substanz erzeugt wird, oder der Stelle, an der pathogene Bakterien vorhanden sind, verbunden ist, gebildet.

[Photokatalytisch wirksames Erzeugnis]

[0114] Bei dem photokatalytisch wirksamen Erzeugnis der vorliegenden Erfindung wird der Photokatalysatorverbund für die Oberfläche von Basismaterialien verwendet, die mit einer unbestimmten Personenzahl aus der breiten Öffentlichkeit in Kontakt kommen, z. B. von Baumaterialien, wie Deckenmaterial, Fliesen, Glas, Tapete, Wandmaterial, Fußboden usw.; von Materialien für den Fahrzeuginnenraum (Armaturenbrett, Karosserieblech,

Deckenmaterial für Fahrzeuge usw.); von elektrischen Haushaltsgeräten, wie Kühlschrank, Klimaanlage usw., Textilwaren, wie Kleidung, Gardinen usw.; von Bildschirm-Tastfeldern, Handschlaufen im Zug, Drucktasten im Fahrstuhl usw. Da der Photokatalysatorverbund, ganz abgesehen vom Außenbereich, unter Bestrahlung mit Licht in einem Innenraum, der nur dem Licht aus einer Quelle sichtbaren Lichts, wie z. B. einer Leuchtstofflampe, einer Natriumlampe oder einer Leuchtdiode, ausgesetzt ist, eine hohe katalytische Aktivität zeigt, verringert das photokatalytisch wirksame Erzeugnis der vorliegenden Erfindung unter Bestrahlung mit Licht durch die Innenraumbelichtung die Konzentrationen an flüchtigen organischen Substanzen, wie z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd usw., schlecht riechenden Substanzen, wie z. B. Aldehyden, Mercaptanen, Ammoniak usw., und Stickoxiden, wodurch pathogene Bakterien, wie z. B. Staphylococcus aureus, Escherichia coli, Milzbrandbazillen, Bacillus tuberculosis, der Cholera Bazillus, der Diphtheriebazillus, Tetanusbazillen, Bacillus pestis, Bacillus dysentericus, der Botulinusbazillus, Legionella pneumophila usw., zum Absterben gebracht, zersetzt und entfernt werden können, und kann außerdem das Puten-Herpes-Virus, das Virus der Marek'schen Krankheit, das Virus der infektiösen Bursitis, das Virus der Newcastle-Krankheit, das Virus der infektiösen Bronchitis, das Virus der infektiösen Laryngotracheitis, das Virus der Aviären Enzephalomyelitis, das Virus der Hühneranämie, das Geflügelpockenvirus, das Aviäre Reovirus, das Virus der Aviären Leukämie, das Retikuloendotheliosevirus, das Aviäre Adenovirus und das Virus der hämorrhagischen Enterokolitis, das Herpesvirus, das Pockenvirus, das Kuhpockenvirus, das Windpockenvirus, das Masemvirus, Adenoviridae, das Coxsackievirus, Caliciviridae, Retroviridae, Coronaviridae, das Vogelgrippevirus, das menschliche Grippevirus, das Schweinegrippevirus, das Norovirus und Rekombinante usw. detoxifizieren und kann auch Allergene, wie z. B. das Milbenallergen und das Zedernpollenallergen usw. detoxifizieren. Das photokatalytisch wirksame Erzeugnis der vorliegenden Erfindung zeigt unter Bestrahlung mit sichtbarer Strahlung eine ausreichende Hydrophilie und ausreichende Antibeschlageigenschaften und außerdem können Schmutzflecken durch Sprühen mit Wasser einfach entfernt werden und es kann eine elektrostatische Aufladung verhindern.

BEISPIELE

[0115] Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen ausführlich beschrieben, aber die vorliegende Erfindung ist nicht auf diese Beispiele beschränkt.

[0116] Die Messung der physikalischen Eigenschaften und die Bewertung der photokatalytischen Wirksamkeit erfolgten in den Beispielen und Vergleichsbeispielen durch die folgenden Verfahren.

[Kristallform]

[0117] Unter Verwendung eines Röntgendiffraktometers ("RINT2000/PC", hergestellt von der Rigaku Corporation) wurde ein Röntgenbeugungsspektrum aufgenommen und aus dem Spektrum wurde eine Kristallform (Kristallstruktur) bestimmt.

[Spezifische Oberfläche nach BET]

[0118] Unter Verwendung eines Messgerätes zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche ("Monosorb", hergestellt von der YUASA-IONICS Company Ltd.) wurde die spezifische Oberfläche nach dem Stickstoffadsorptionsverfahren bestimmt.

[Mittlerer Durchmesser der Dispersionsteilchen]

[0119] Unter Verwendung eines Submikron-Teilchengrößenverteilungsanalysators ("N4Plus", hergestellt von der Coulter Corporation) wurde die Teilchengrößenverteilung bestimmt und mit einer zu diesem Gerät gehörigen Software nach einem Monodispersionsmodus automatisch analysiert. Das Ergebnis wurde als ein mittlerer Durchmesser der dispergierten Teilchen (nm) gewertet.

[Elektronenmikroskopische Untersuchung – REM]

[0120] Eine Struktur mit anorganischen Teilchen oder ein Verbund mit anorganischen Teilchen wurde mittels eines Mikrotoms geschnitten und die Oberfläche wurde mit Osmium beschichtet und dann unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops (REM, Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (FE-REM), Modell Nr.: S-800, hergestellt von Hitachi Ltd.) untersucht. Dabei waren die Oberfläche und der Schnitt der Proben bei der Untersuchung um 30° gekippt.

[Elektronenmikroskopische Untersuchung – RTEM]

[0121] Ein Photokatalysatorverbund wurde mit einem fokussierten Ionenstrahl zu einem Dünnschnitt verarbeitet und mit einem Elektronenmikroskop (JEM-2100F, hergestellt von der JEOL, Ltd.) wurde eine rastertransmissionselektronenmikroskopische (RTEM) Untersuchung durchgeführt.

[Haftung]

[0122] Die Haftung (Haffähigkeit) einer Photokatalysatorschicht in einem Photokatalysatorverbund wurde durch das folgende Verfahren bewertet. Ein Cellophanklebeband wurde auf die Photokatalysatorschicht geklebt und schnell abgezogen. Die Haftung wurde danach bewertet, ob die Photokatalysatorschicht abgezogen wird oder nicht.

[Bewertung der photokatalytischen Aktivität]

[0123] Ein zu vermessender Photokatalysatorverbund wurde in Stücke mit einer Größe von 5 cm × 10 cm geschnitten und 16 h lang mit ultraviolettem Licht einer Schwarzlicht-Lampe bestrahlt, so dass die Ultraviolettlichtstärke 2 mW/cm² betrug (was durch Anbringen eines Lichtempfangsteils, "UD-36", hergestellt von der TOPCON Corporation, an ein UV-Intensitätsmessgerät, "UVR-2", hergestellt von der gleichen Firma, gemessen wurde) und die erhaltene Probe wurde als Probe für die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität verwendet.

[0124] Die erhaltene Probe für die Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wurde in einen Gassack (mit einem Innenvolumen von 1 l) gegeben und der Sack verschlossen, wonach im Inneren des Gassacks ein Vakuum hergestellt wurde. In dem Gassack wurde ein Gasgemisch (469 ml) aus Sauerstoff und Stickstoff im Volumenverhältnis von 1:4 eingeschlossen und außerdem wurden 9 ml eines Stickstoffgases, das 1 Vol.-% Acetaldehyd enthielt, so dass die Acetaldehydkonzentration 20 ppm betrug, in den Gassack eingeschlossen. Nachdem der Gassack für 1 h bei Raumtemperatur in einem dunklen Raum gehalten worden war, wurde er so gestellt, dass die Stärke der Beleuchtung durch eine im Handel erhältliche weiße Leuchtstofflampe als Lichtquelle in der Nähe der Messprobe 6.000 Lux betrug (gemessen mit einem Beleuchtungsmesser "T-10", hergestellt von der Minolta Co., Ltd.) und dann wurde die Zersetzungsreaktion von Acetaldehyd durchgeführt. Die Intensität des Ultraviolettlichts in der Nähe der Messprobe betrug 40 µW/cm² (gemessen mittels eines UV-Intensitätsmessgerätes, "UVR-2", hergestellt von der TOPCON Corporation, an welchem ein Lichtempfangsteil, "UD-36", hergestellt von der gleichen Firma befestigt war). Alle 1,5 h nach der Bestrahlung mit der Leuchtstofflampe wurde eine Gasprobe aus dem Gassack entnommen und mittels eines Gaschromatographen ("GC-14A", hergestellt von der Shimadzu Corporation) die Restkonzentration an Acetaldehyd gemessen, um aus der Acetaldehydkonzentration, bezogen auf die Bestrahlungszeit von 4,5 h, die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung zu berechnen. Die berechnete Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung stand für die Fähigkeit, Acetaldehyd zu zersetzen. Je größer die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung ist, desto größer ist die Fähigkeit, Acetaldehyd zu zersetzen.

(Beispiel 1)

(Photokatalysatordispersion)

[0125] Zu 4 kg ionenausgetauschtem Wasser als Dispersionsmedium wurde 1 kg Wolframoxidteilchen (hergestellt von der Nippon Inorganic Colour & Chemical Co., Ltd.) gegeben, wonach gemischt wurde, um ein Gemisch zu erhalten. Das erhaltene Gemisch wurde unter Verwendung einer Medien-Nassrührmühle ("Ultra Apex Mill UAM-1", hergestellt von der Kotobuki Engineering & Manufacturing Co., Ltd.) einer Dispergierbehandlung unter nachstehenden Bedingungen unterzogen, um eine Dispersion von Wolframoxidteilchen zu erhalten.

Mahlkörper: 1,85 kg Zirkoniumdioxidkugeln mit einem Durchmesser von 0,05 mm

Rührgeschwindigkeit: Umfangsgeschwindigkeit von 12,6 m/s

Fließgeschwindigkeit: 0,25 l/min

Behandlungsdauer: etwa 50 min

[0126] Der mittlere Teilchendurchmesser der Wolframoxidteilchen in der erhaltenen Dispersion von Wolframoxidteilchen betrug 118 nm. Ein Teil der Dispersion wurde vakuumgetrocknet, um den Feststoffanteil zu erhalten. Im Ergebnis betrug die spezifische Oberfläche nach BET des erhaltenen Feststoffanteils 40 m²/g. In der gleichen Art und Weise wurde das Gemisch vor der Dispergierbehandlung vakuumgetrocknet, um den Feststoffanteil zu erhalten. Von dem Feststoffanteil des Gemisches vor der Dispergierbehandlung und dem

Feststoffanteil des Gemisches nach der Dispergierbehandlung wurde jeweils ein Röntgenbeugungsspektrum aufgenommen und diese wurden verglichen. Im Ergebnis waren die Peakformen gleich und es wurde keine Veränderung in der Kristallform (Kristallstruktur) infolge der Dispergierbehandlung beobachtet. Zu diesem Zeitpunkt wurde die erhaltene Dispersion für 24 h bei 20°C gelagert. Im Ergebnis wurde während der Lagerung keine Fest-Flüssig-Trennung beobachtet.

[0127] Zu der Dispersion von Wolframoxidteilchen wurde eine wässrige Lösung von Hexachlorplatin-säure (H_2PtCl_6) gegeben, so dass die Menge der Hexachlorplatin-säure, bezogen auf das Platinatom, 0,12 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der verwendeten Menge an Wolframoxidteilchen, betrug, um eine Hexachlorplatin-säure enthaltende Dispersion von Wolframoxidteilchen als Rohdispersion zu erhalten. Die Menge des Feststoffanteils (Menge an Wolframoxidteilchen), die in 100 Gewichtsteilen der Dispersion enthalten war, betrug 17,6 Gewichtsteile (Konzentration des Feststoffanteils: 17,6 Gew.-%). Diese Dispersion wies einen pH-Wert von 2,0 auf.

[0128] 500 g der vorstehenden Hexachlorplatin-säure enthaltenden Dispersion von Wolframoxidteilchen wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 l/min umgewälzt und der pH-Wert der Hexachlorplatin-säure enthaltenden Dispersion von Wolframoxidteilchen wurde durch Zugabe von Ammoniakwasser von einem pH-Regler auf 3,0 geregelt, während sie unter Verwendung eines Lichtbestrahlungsapparates, bestehend aus einer Glasröhre mit einem Innendurchmesser von 37 mm und einer Höhe von 360 mm, die mit einer pH-Elektrode und einem pH-Regler (eingestellt auf pH 3), der einen mit der pH-Elektrode verbundenen Mechanismus zur Regelung des pH-Wertes auf den eingestellten Wert durch Zuführung von 0,1 gew.-%igem Ammoniakwasser aufwies, ausgerüstet und ferner mit einer keimtötenden Unterwasserlampe ("GLD15MQ", hergestellt von der Sankyo Denki Co., Ltd.) versehen war, mit Licht bestrahlt wurde. Die Dauer der Lichtbestrahlung der Dispersion betrug 1,5 h. Anschließend wurden unter Umwälzen 15 g einer wässrigen 50 gew.-%igen Methanollösung zugegeben und die Dispersion wurde 1,5 h mit Licht (Ultraviolettlicht) bestrahlt. Während der Lichtbestrahlung wurde durch den pH-Regler Ammoniakwasser zugegeben und der pH-Wert der Dispersion auf 3,0 gehalten. Die Gesamtmenge an verbrauchtem Ammoniakwasser vor und während der Lichtbestrahlung betrug 71,6 g.

[0129] Die erhaltene Dispersion von Platin-geträgerten Wolframoxidteilchen wurde für 24 h bei 20°C gelagert, nach der Lagerung wurde keine Fest-Flüssig-Trennung beobachtet. Die Konzentration des Feststoffanteils in der Dispersion betrug 15 Gew.-% und die Viskosität betrug 100,0 cP.

[0130] Die erhaltene Dispersion von Platin-geträgerten Wolframoxidteilchen wurde durch Zugabe von Wasser auf eine Konzentration des Feststoffanteils von 7,1 Gew.-% verdünnt und zu 420 g der Lösung wurden 180 g Ethanol gegeben, um eine Photokatalysatordispersion zu erhalten. Die Konzentration des Feststoffanteils der Photokatalysatordispersion betrug 5 Gew.-%.

(Photokatalysatorbeschichtungslösung 1)

[0131] Zu 100 g (31 g bezogen auf ZrO_2) Zirkoniumhydroxid wurden 100 g Wasser gegeben, wonach gut gerührt wurde, um eine Dispersion zu erhalten. Als erste Zugabe von Oxalsäure wurden der Dispersion 31,7 g (Molverhältnis von Oxalsäure/Zr = 1,0) Oxalsäuredehydrat zugegeben, wonach 15 min auf 90°C erwärmt wurde. Danach wurden der Dispersion als zweite Zugabe von Oxalsäure 15,8 g (Molverhältnis von Oxalsäure/Zr = 0,5) Oxalsäuredehydrat zugegeben, wonach 15 min auf 90°C erwärmt wurde, um ein Sol zu erhalten. Zu 100 g (etwa 12 g bezogen auf ZrO_2) des erhaltenen Sols wurden 500 g Wasser zugegeben und ein Vorgang der Ultrafiltration unter Verwendung einer Ultrafiltrationsmembran (Molekulargewichtstrenngrenze: 6.000) wurde viermal wiederholt bis 500 g des Dispersionsmediums entfernt waren, wodurch 100 g Zirkoniumoxalat erhalten wurden. Das Molverhältnis von Oxalsäure/Zr in dem Sol, berechnet aus der Oxalsäurekonzentration in dem durch Ultrafiltration entfernten Dispersionsmedium, betrug 1,3. Das Sol wurde mit Wasser auf eine Konzentration des Feststoffanteils, bezogen auf ZrO_2 , von 9,9 Gew.-% verdünnt.

[0132] Zu einer Lösung, hergestellt durch Mischen von 30,2 g Wasser mit 60,0 g Ethanol, wurden 69,4 g hochreines Ethylorthosilikat (hergestellt von der Tama Chemicals Co., Ltd.) gegeben, wonach unter Rühren gemischt wurde. Desweiteren wurden 40,4 g des vorstehend erhaltenen Zirkoniumoxalats (Konzentration bezogen auf ZrO_2 : 9,9 Gew.-%) zugegeben, wonach gerührt wurde. Das erhaltene Gemisch (20,8 g) wurde durch Zugabe von 29,2 g einer wässrigen 30 gew.-%igen Ethanollösung verdünnt, um ein Bindemittel für eine Photokatalysatorschicht zu erhalten.

[0133] Zu 570 g der vorstehend erhaltenen Photokatalysatordispersion wurden 30 g des erhaltenen Bindemittels für eine Photokatalysatorschicht gegeben und außerdem wurde ein grenzflächenaktives Mittel auf Ba-

sis von Acetylen glycol (hergestellt von der Nissin Chemical Industry Co., Ltd. unter dem Handelsnamen Olfon EXP.4036) zugegeben, so dass die Konzentration, bezogen auf die Gesamtmenge der Photokatalysator dispersion und des Bindemittels für eine Photokatalysatorschicht, 0,1 Gew.-% betrug, wodurch eine Photokatalysatorbeschichtungslösung 1 erhalten wurde.

(Beschichtungslösung zur Bildung einer Schicht aus anorganischen Teilchen)

[0134] 200 g ST-XS (kolloidales Siliciumdioxid, hergestellt von der Nissan Chemical Industries, Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 4 bis 6 nm, Konzentration des Feststoffanteils: 20 Gew.-%), 400 g ST-ZL (kolloidales Siliciumdioxid, hergestellt von der Nissan Chemical Industries, Ltd.; mittlerer Teilchendurchmesser: 78 nm, Konzentration des Feststoffanteils: 40 Gew.-%), 100 g Reinwasser und 300 g Isopropylalkohol wurden unter Rühren gemischt, um eine Beschichtungslösung zur Bildung einer Schicht aus anorganischen Teilchen herzustellen.

(Herstellung einer Struktur mit anorganischen Teilchen 1)

[0135] Es wurde eine Folie aus einem Polypropylenhomopolymer (Schmelzpunkt: 160°C, Dicke: etwa 100 µm) als festes Material verwendet und die Oberfläche der Folie unter Verwendung einer Mikrotiefdruckwalze (hergestellt von der Yasui Seiki Co., Mesh 230) mit der Beschichtungslösung zur Bildung einer Schicht aus anorganischen Teilchen beschichtet und bei 50°C getrocknet. Desweiteren wurde die Beschichtungslösung mit den gleichen Bestandteilen ein weiteres Mal unter Verwendung einer Mikrotiefdruckwalze (hergestellt von der Yasui Seiki Co., Mesh 230) auf die Oberfläche der Folie aufgetragen und bei 50°C getrocknet, wodurch eine Struktur mit anorganischen Teilchen 1 erhalten wurde. Eine REM-Aufnahme der Struktur mit anorganischen Teilchen 1 ist in [Fig. 2](#) dargestellt. Die Oberfläche der Struktur mit anorganischen Teilchen 1 weist nur eine Schicht aus anorganischen Teilchen auf und die Untersuchung des Querschnitts offenbarte, dass die Schicht aus anorganischen Teilchen eine Dicke von etwa 0,8 µm aufweist. Die Oberfläche der Struktur mit anorganischen Teilchen 1 wies eine Bleistifffhärte von weniger als 6B auf.

(Herstellung eines Verbundes mit anorganischen Teilchen 1)

[0136] Die vorstehende Struktur mit anorganischen Teilchen 1 wurde unter Verwendung einer Formpressmaschine (hergestellt von der Shinto Metal Industries Corporation) einer Pressbehandlung unter der Bedingung, einer 5-minütigen ersten Pressung bei 130°C mit 70 kgf/cm² und einer 5-minütigen zweiten Pressung bei 30°C mit 70 kgf/cm², unterzogen, um einen Verbund mit anorganischen Teilchen 1 zu erhalten. Eine REM-Aufnahme des Verbundes mit anorganischen Teilchen 1 ist in [Fig. 3](#) dargestellt. Auf der Oberfläche des Verbundes mit anorganischen Teilchen war nur eine Schicht aus anorganischen Teilchen vorhanden. Die Bleistifffhärte der Oberfläche des Verbundes mit anorganischen Teilchen 1 ist in Tabelle 1 angegeben.

[0137] Die REM-Untersuchung offenbarte, dass das Polypropylenhomopolymer als das feste Material in Hohlräume in der Schicht aus anorganischen Teilchen gefüllt ist und dass die anorganischen Teilchen bei der vorstehenden Pressbehandlung, bei der das feste Material plastisch verformt wurde, keine plastische Verformung erfahren.

(Herstellung eines Photokatalysatorverbundes 1)

[0138] Der vorstehende Verbund mit anorganischen Teilchen 1 (mit einer Größe von 7 cm × 15 cm) wurde mittels einer Auftragmaschine mit Stabrakel (Nr. 6) mit der Photokatalysatorbeschichtungslösung 1 beschichtet und bei 70°C für 15 min getrocknet, wodurch ein Photokatalysatorverbund 1 erhalten wurde. Die Haftung der Photokatalysatorschicht des Photokatalysatorverbundes 1 ist in Tabelle 1 angegeben.

(Beispiel 2)

[0139] In der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1, außer dass die Temperatur der ersten Pressung beim Herstellen des Verbundes mit anorganischen Teilchen 1 in Beispiel 1 auf 150°C geregelt wurde, wurde ein Verbund mit anorganischen Teilchen erhalten. Die REM-Aufnahme des Verbundes mit anorganischen Teilchen ist in [Fig. 4](#) dargestellt. Die Oberfläche des Verbundes mit anorganischen Teilchen bestand in der Hauptsache nur aus der Schicht aus anorganischen Teilchen, auf einem Teil wurde jedoch Polypropylen beobachtet. Die Bleistifffhärte der Oberfläche des Verbundes mit anorganischen Teilchen ist in Tabelle 1 angegeben.

[0140] Als nächstes wurde in der gleichen Art und Weise wie in Beispiel ein Photokatalysatorverbund erhalten. Die Haftung der Photokatalysatorschicht des Photokatalysatorverbundes ist in Tabelle 1 angegeben.

(Vergleichsbeispiel 1)

[0141] Auf eine Folie aus einem Polypropylenhomopolymer (Schmelzpunkt: 160°C, Dicke: etwa 100 µm) als festem Material wurde mittels einer Auftragmaschine mit Stabrakel (Nr. 6) direkt die Photokatalysatorbeschichtungslösung 1 aufgetragen und bei 70°C für 15 min getrocknet, um einen Photokatalysatorverbund zu erhalten. Die Haftung der Photokatalysatorschicht des Photokatalysatorverbundes ist in Tabelle 1 angegeben.

(Vergleichsbeispiel 2)

[0142] Auf eine Struktur aus anorganischen Teilchen 1, erhalten in Beispiel 1, wurde mittels einer Auftragmaschine mit Stabrakel (Nr. 6) die Photokatalysatorbeschichtungslösung 1 aufgetragen und bei 70°C für 15 min getrocknet, um einen Photokatalysatorverbund zu erhalten. Die Haftung der Photokatalysatorschicht des Photokatalysatorverbundes ist in Tabelle 1 angegeben.

(Vergleichsbeispiel 3)

[0143] In der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1, außer dass die Temperatur der ersten Pressung beim Herstellen des Verbundes mit anorganischen Teilchen 1 in Beispiel 1 auf 165°C geregelt wurde, wurde ein Verbund mit anorganischen Teilchen erhalten. Die REM-Aufnahme des Verbundes mit anorganischen Teilchen ist in [Fig. 5](#) dargestellt. Die gesamte Oberfläche des Verbundes mit anorganischen Teilchen war mit Polypropylen beschichtet. Die Bleistifihärte der Oberfläche des Verbundes mit anorganischen Teilchen ist in Tabelle 1 angegeben.

[0144] In der gleichen Art und Weise wie in Beispiel 1 wurde ein Photokatalysatorverbund erhalten.

[0145] Die Haftung der Photokatalysatorschicht des Photokatalysatorverbundes ist in Tabelle 1 angegeben.

[0146] Die physikalischen Eigenschaften der Struktur mit anorganischen Teilchen, des Verbundes mit anorganischen Teilchen und des Photokatalysatorverbundes, die in den Beispielen 1 und 2 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 erhalten wurden, sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

	Schicht aus anorganischen Teilchen	Presstemperatur beim ersten Pressen	Bleistifihärte des Verbundes mit anorganischen Teilchen	Haftung der Photokatalysatorschicht	Gesamtbewertung
Bsp. 1	Vorhanden	130°C	2B	Gut	o (gut)
Bsp. 2	Vorhanden	150°C	B	Gut	o (gut)
Vgl.-Bsp. 1	Nicht vorhanden	Nicht angewendet	Kein Verbund mit anorganischen Teilchen	Vollständig abgezogen	x (schlecht)
Vgl.-Bsp. 2	Vorhanden	Nicht angewendet	Weniger als 6B	Gut	x (schlecht)
Vgl.-Bsp. 3	Vorhanden	165°C	B	Vollständig abgezogen	x (schlecht)

[0147] Mit Bezug auf die Beispiele 1 und 2, bei welchen die physikalischen Eigenschaften bei der Gesamtbewertung in Tabelle 1 mit „O“ (gut) bewertet wurden, und auf das Vergleichsbeispiel 3, bei welchem die Bleistifihärte des Verbundes mit anorganischen Teilchen den gleichen Wert aufwies wie bei Beispiel 2, wurden zum Vergleich die photokatalytischen Leistungen des Photokatalysatorverbundes bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung (h^{-1})
Bsp. 1	0,944
Bsp. 2	0,563
Vgl.-Bsp. 3	0,451

[0148] Es wurde gezeigt, dass die Photokatalysatorverbunde der Beispiele 1 und 2 zufriedenstellende physikalische Eigenschaften und eine hohe photokatalytische Aktivität zeigen.

(Beispiel 3)

(Photokatalysatorbeschichtungslösung 2)

[0149] Zu einer Lösung, hergestellt durch Mischen von 26 g eines hochreinen Ethylorthosilikats (hergestellt von der Tama Chemicals Co., Ltd.) mit 120 g Ethanol, wurden 193 g Wasser gegeben, wonach unter Rühren gemischt wurde. Desweiteren wurden 61 g kolloidales Siliciumdioxid (hergestellt von der Nissan Chemical Industries, Ltd.; STOS: 20,4 Gew.-%) zugegeben, wonach gerührt wurde, um ein Bindemittel für eine Photokatalysatorschicht zu erhalten.

[0150] Zu 80 g des erhaltenen Bindemittels für eine Photokatalysatorschicht wurden 320 g der in Beispiel erhaltenen Photokatalysatordispersion gegeben, um eine Photokatalysatorbeschichtungslösung 2 zu erhalten.

(Herstellung einer Struktur mit anorganischen Teilchen 2)

[0151] Unter Verwendung einer Folie aus Polyethylenterephthalat (Schmelzpunkt: 260°C, Dicke: 100 µm) als festes Material wurde eine Beschichtungslösung zur Bildung einer Schicht aus anorganischen Teilchen, die die gleiche ist wie in Beispiel 1, unter Verwendung einer Mikrotiefdruckwalze (hergestellt von der Yasui Seiki Co., Mesh 230) auf die Oberfläche der Folie aufgetragen, wonach bei 50°C getrocknet wurde. Dann wurde die Oberfläche der Folie unter Verwendung der Beschichtungslösung mit den gleichen Bestandteilen ein weiteres Mal unter Verwendung einer Mikrotiefdruckwalze (hergestellt von der Yasui Seiki Co., Mesh 230) beschichtet und bei 50°C getrocknet, wodurch eine Struktur mit anorganischen Teilchen 2 erhalten wurde. Die Bleistifhärte der Oberfläche der Struktur mit anorganischen Teilchen 2 betrug 4B.

(Herstellung eines Verbundes mit anorganischen Teilchen 2)

[0152] Unter Verwendung einer Heißwalzenpresse (einer Fertigungseinrichtung mit Sleeve-Touch-System, hergestellt von der Chiba Machine Industry Corporation) wurde die vorstehende Struktur mit anorganischen Teilchen 2 einer Pressbehandlung unter Bedingungen einer Heiztemperatur von 180°C und einer Durchlaufgeschwindigkeit von 5 m/min unterzogen, um einen Verbund mit anorganischen Teilchen 2 zu erhalten. Auf der Oberfläche (Oberseite) des Verbundes mit anorganischen Teilchen 2 war nur eine Schicht aus anorganischen Teilchen vorhanden. Die Bleistifhärte der Oberfläche des Verbundes mit anorganischen Teilchen 2 ist in Tabelle 3 angegeben.

(Herstellung eines Photokatalysatorverbundes 2)

[0153] Auf den vorstehenden Verbund mit anorganischen Teilchen 2 (mit einer Größe von 7 cm × 15 cm) wurde mittels einer Auftragmaschine mit Stabakel (Nr. 6) die Photokatalysatorbeschichtungslösung 2 aufgetragen und bei 70°C für 15 min getrocknet, wodurch ein Photokatalysatorverbund 2 erhalten wurde. Die Haftung der Photokatalysatorschicht des Photokatalysatorverbundes 2 ist in Tabelle 3 angegeben. Die Untersuchung des Querschnitts offenbarte, dass die Schicht aus anorganischen Teilchen eine Dicke von etwa 0,55 µm aufweist und die Photokatalysatorschicht eine Dicke von etwa 0,31 µm aufweist.

[0154] [Fig. 6](#) zeigt die Ergebnisse der Untersuchung des Querschnitts des erhaltenen Photokatalysatorverbundes 2 mittels RTE. Polyethylenterephthalat ist in Hohlräume der Schicht aus anorganischen Teilchen gefüllt. Es ist erkennbar, dass die anorganischen Teilchen (Siliciumdioxid) eine im Wesentlichen sphärische Form behalten und keine plastische Verformung erfahren.

(Vergleichsbeispiel 4)

[0155] Auf eine Folie aus Polyethylenterephthalat (Schmelzpunkt: 260°C, Dicke: etwa 100 µm) als festes Material wurde mittels einer Auftragmaschine mit Stabrakel (Nr. 6) direkt die Photokatalysatorbeschichtungslösung 2 aufgetragen und bei 70°C für 15 min getrocknet, wodurch ein Photokatalysatorverbund erhalten wurde. Die Haftung der Photokatalysatorschicht des Photokatalysatorverbundes ist in Tabelle 3 angegeben.

(Vergleichsbeispiel 5)

[0156] Auf die in Beispiel 3 erhaltene Struktur mit anorganischen Teilchen **2** wurde mittels einer Auftragmaschine mit Stabrakel (Nr. 6) die Photokatalysatorbeschichtungslösung 2 aufgetragen und bei 70°C für 15 min getrocknet, wodurch eine Struktur mit Photokatalysator erhalten wurde. Die Haftung der Photokatalysatorschicht der Struktur mit Photokatalysator ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

	Schicht aus anorganischen Teilchen	Presstemperatur	Bleistifhärte der Schicht aus anorganischen Teilchen	Haftung der Photokatalysatorschicht	Gesamtbewertung
Bsp. 3	Vorhanden	180°C	2B	Gut	o (gut)
Vgl.-Bsp. 4	Nicht vorhanden	Nicht angewendet	Kein Verbund mit anorganischen Teilchen	Vollständig abgezogen	x (schlecht)
Vgl.-Bsp. 5	Vorhanden	Nicht angewendet	4B	Vollständig abgezogen	x (schlecht)

[0157] Mit Bezug auf das Beispiel 3, bei welchem die physikalischen Eigenschaften bei der Gesamtbewertung in Tabelle 3 mit „O“ (gut) bewertet wurden, wurden die photokatalytischen Leistungen des Photokatalysatorverbundes bewertet. Im Ergebnis betrug die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung $0,668 \text{ h}^{-1}$.

(Referenzbeispiel 1)

[0158] Wenn die in den Beispielen 1, 2 und 3 erhaltenen Photokatalysatorverbunde für die Oberfläche eines Deckenmaterials, das eine Zimmerdecke bildet, verwendet werden, ist es möglich, die Konzentrationen an flüchtigen organischen Substanzen (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Toluol usw.) und schlecht riechenden Substanzen im Innenraum unter Lichtbestrahlung durch die Innenraumbelichtung zu reduzieren und pathogene Bakterien, wie z. B. *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* usw., sowie Viren, wie z. B. das Grippevirus usw. abzutöten und Allergene, wie z. B. das Milbenallergen, das Zedernpollenallergen usw. zu entgiften. Ferner ist die Oberfläche des Basismaterials hydrophiliert, wodurch Schmutzflecken leicht abgewischt werden können und eine elektrostatische Aufladung verhindert werden kann.

(Referenzbeispiel 2)

[0159] Wenn die in den Beispielen 1, 2 und 3 erhaltenen Photokatalysatorverbunde für die Oberfläche von Fliesen, die auf die Wandoberfläche des Raumes aufgebracht werden, verwendet werden, ist es möglich, die Konzentrationen an flüchtigen organischen Substanzen (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Toluol usw.) und schlecht riechenden Substanzen im Innenraum unter Lichtbestrahlung durch die Innenraumbelichtung zu reduzieren und pathogene Bakterien, wie z. B. *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* usw., sowie Viren, wie z. B. das Grippevirus usw. abzutöten und Allergene, wie z. B. das Milbenallergen, das Zedernpollenallergen usw. zu entgiften. Des Weiteren ist die Oberfläche des Basismaterials hydrophiliert, wodurch Schmutzflecken leicht abgewischt werden können und eine elektrostatische Aufladung verhindert werden kann.

(Referenzbeispiel 3)

[0160] Wenn die in den Beispielen 1, 2 und 3 erhaltenen Photokatalysatorverbunde für die Oberfläche der Innenseite einer Fensterscheibe verwendet werden, ist es möglich, die Konzentrationen an flüchtigen organischen Substanzen (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Toluol usw.) und schlecht riechenden Substanzen

zen im Innenraum unter Lichtbestrahlung durch die Innenraumbelichtung zu reduzieren und pathogene Bakterien, wie z. B. Staphylococcus aureus, Escherichia coli usw., sowie Viren, wie z. B. das Grippevirus usw. abzutöten und Allergene, wie z. B. das Milbenallergen, das Zedernpollenallergen usw. zu entgiften. Ferner ist die Oberfläche des Basismaterials hydrophiliert, wodurch Schmutzflecken leicht abgewischt werden können und eine elektrostatische Aufladung verhindert werden kann.

(Referenzbeispiel 4)

[0161] Wenn die in den Beispielen 1, 2 und 3 erhaltenen Photokatalysatorverbunde für die Oberfläche einer Tapete verwendet werden, ist es möglich, die Konzentrationen an flüchtigen organischen Substanzen (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Toluol usw.) und schlecht riechenden Substanzen im Innenraum unter Lichtbestrahlung durch die Innenraumbelichtung zu reduzieren und pathogene Bakterien, wie z. B. Staphylococcus aureus, Escherichia coli usw., sowie Viren, wie z. B. das Grippevirus usw. abzutöten und Allergene, wie z. B. das Milbenallergen, das Zedernpollenallergen usw. zu entgiften. Ferner ist die Oberfläche des Basismaterials hydrophiliert, wodurch Schmutzflecken leicht abgewischt werden können und eine elektrostatische Aufladung verhindert werden kann.

(Referenzbeispiel 5)

[0162] Wenn die in den Beispielen 1, 2 und 3 erhaltenen Photokatalysatorverbunde für die Fußbodenoberfläche im Raum verwendet werden, ist es möglich, die Konzentrationen an flüchtigen organischen Substanzen (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Toluol usw.) und schlecht riechenden Substanzen im Innenraum unter Lichtbestrahlung durch die Innenraumbelichtung zu reduzieren und pathogene Bakterien, wie z. B. Staphylococcus aureus, Escherichia coli usw., sowie Viren, wie z. B. das Grippevirus usw. abzutöten und Allergene, wie z. B. das Milbenallergen, das Zedernpollenallergen usw. zu entgiften. Ferner ist die Oberfläche des Basismaterials hydrophiliert, wodurch Schmutzflecken leicht abgewischt werden können und eine elektrostatische Aufladung verhindert werden kann.

(Referenzbeispiel 6)

[0163] Wenn die in den Beispielen 1, 2 und 3 erhaltenen Photokatalysatorverbunde für die Oberfläche von Fahrzeuginnenraummaterialien, wie z. B. Fahrzeugarmaturenbretter, Karosseriebleche, Deckenmaterial für Fahrzeuge usw. verwendet werden, ist es möglich, die Konzentrationen an flüchtigen organischen Substanzen (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Toluol usw.) und schlecht riechenden Substanzen im Fahrzeuginnenraum unter Lichtbestrahlung durch die Innenraumbelichtung zu reduzieren und pathogene Bakterien, wie z. B. Staphylococcus aureus, Escherichia coli usw., sowie Viren, wie z. B. das Grippevirus usw. abzutöten und Allergene, wie z. B. das Milbenallergen, das Zedernpollenallergen usw. zu entgiften. Ferner ist die Oberfläche des Basismaterials hydrophiliert, wodurch Schmutzflecken leicht abgewischt werden können und eine elektrostatische Aufladung verhindert werden kann.

(Referenzbeispiel 7)

[0164] Wenn die in den Beispielen 1, 2 und 3 erhaltenen Photokatalysatorverbunde für die Oberfläche einer Klimaanlage verwendet werden, ist es möglich, die Konzentrationen an flüchtigen organischen Substanzen (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Toluol usw.) und schlecht riechenden Substanzen im Innenraum unter Lichtbestrahlung durch die Innenraumbelichtung zu reduzieren und pathogene Bakterien, wie z. B. Staphylococcus aureus, Escherichia coli usw., sowie Viren, wie z. B. das Grippevirus usw. abzutöten und Allergene, wie z. B. das Milbenallergen, das Zedernpollenallergen usw. zu entgiften. Ferner ist die Oberfläche des Basismaterials hydrophiliert, wodurch Schmutzflecken leicht abgewischt werden können und eine elektrostatische Aufladung verhindert werden kann.

(Referenzbeispiel 8)

[0165] Wenn die in den Beispielen 1, 2 und 3 erhaltenen Photokatalysatorverbunde für die Oberfläche in einem Kühlschrank verwendet werden, ist es möglich, die Konzentrationen an flüchtigen organischen Substanzen (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Toluol usw.) und schlecht riechenden Substanzen im Innenraum unter Lichtbestrahlung durch die Innenraumbelichtung zu reduzieren und pathogene Bakterien, wie z. B. Staphylococcus aureus, Escherichia coli usw., sowie Viren, wie z. B. das Grippevirus usw. abzutöten und Allergene, wie z. B. das Milbenallergen, das Zedernpollenallergen usw. zu entgiften. Ferner ist die Oberfläche des Basis-

materials hydrophiliert, wodurch Schmutzflecken leicht abgewischt werden können und eine elektrostatische Aufladung verhindert werden kann.

(Referenzbeispiel 9)

[0166] Wenn die in den Beispielen 1, 2 und 3 erhaltenen Photokatalysatorverbunde für die Oberfläche von Basismaterialien, die mit einer unbestimmten Personenzahl aus der breiten Öffentlichkeit in Kontakt kommen, z. B. Bildschirm-Tastfelder, Handschlaufen im Zug, Drucktasten im Fahrstuhl usw., verwendet werden, ist es möglich, die Konzentrationen an flüchtigen organischen Substanzen (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Toluol usw.) und schlecht riechenden Substanzen im Innenraum unter Lichtbestrahlung durch die Innenraumbeleuchtung zu reduzieren und pathogene Bakterien, wie z. B. Staphylococcus aureus, Escherichia coli usw., sowie Viren, wie z. B. das Grippevirus usw. abzutöten und Allergene, wie z. B. das Milbenallergen, das Zedernpollenallergen usw. zu entgiften. Ferner ist die Oberfläche des Basismaterials hydrophiliert, wodurch Schmutzflecken leicht abgewischt werden können und eine elektrostatische Aufladung verhindert werden kann.

[0167] Diese Anmeldung beansprucht die Priorität der japanischen Patentanmeldung Nr. 2009-214943 und der japanischen Patentanmeldung Nr. 2010-075937. Die Offenbarung der japanischen Patentanmeldung Nr. 2009-214943 und der japanischen Patentanmeldung Nr. 2010-075937 ist hier durch Bezugnahme aufgenommen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 97/000134 [0004]
- JP 2001-72419 A [0021]
- JP 2001-190953 A [0021]
- JP 2001-316116 A [0021]
- JP 2001-322816 A [0021]
- JP 2002-29749 A [0021]
- JP 2002-97019 A [0021]
- WO 01/10552 [0021]
- JP 2001-212457 A [0021]
- JP 2002-239395 A [0021]
- WO 03/080244 [0021]
- WO 02/053501 [0021]
- JP 2007-69093 A [0021]
- JP 2001-278625 A [0021]
- JP 2001-278626 A [0021]
- JP 2001-278627 A [0021]
- JP 2001-302241 A [0021]
- JP 2001-335321 A [0021]
- JP 2001-354422 A [0021]
- JP 2002-29750 A [0021]
- JP 2002-47012 A [0021]
- JP 2002-60221 A [0021]
- JP 2002-193618 A [0021]
- JP 2002-249319 A [0021]
- JP 08-67835 A [0036]
- JP 09-25437 A [0036]
- JP 10-183061 A [0036]
- JP 10-183062 A [0036]
- JP 10-168349 A [0036]
- JP 10-225658 A [0036]
- JP 11-1620 A [0036]
- JP 11-1661 A [0036]
- JP 2004-059686 A [0036]
- JP 2004-107381 A [0036]
- JP 2004-256590 A [0036]
- JP 2004-359902 A [0036]
- JP 2005-113028 A [0036]
- JP 2005-230661 A [0036]
- JP 2007-161824 A [0036]
- JP 2009-214943 [0167, 0167]
- JP 2010-075937 [0167, 0167]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

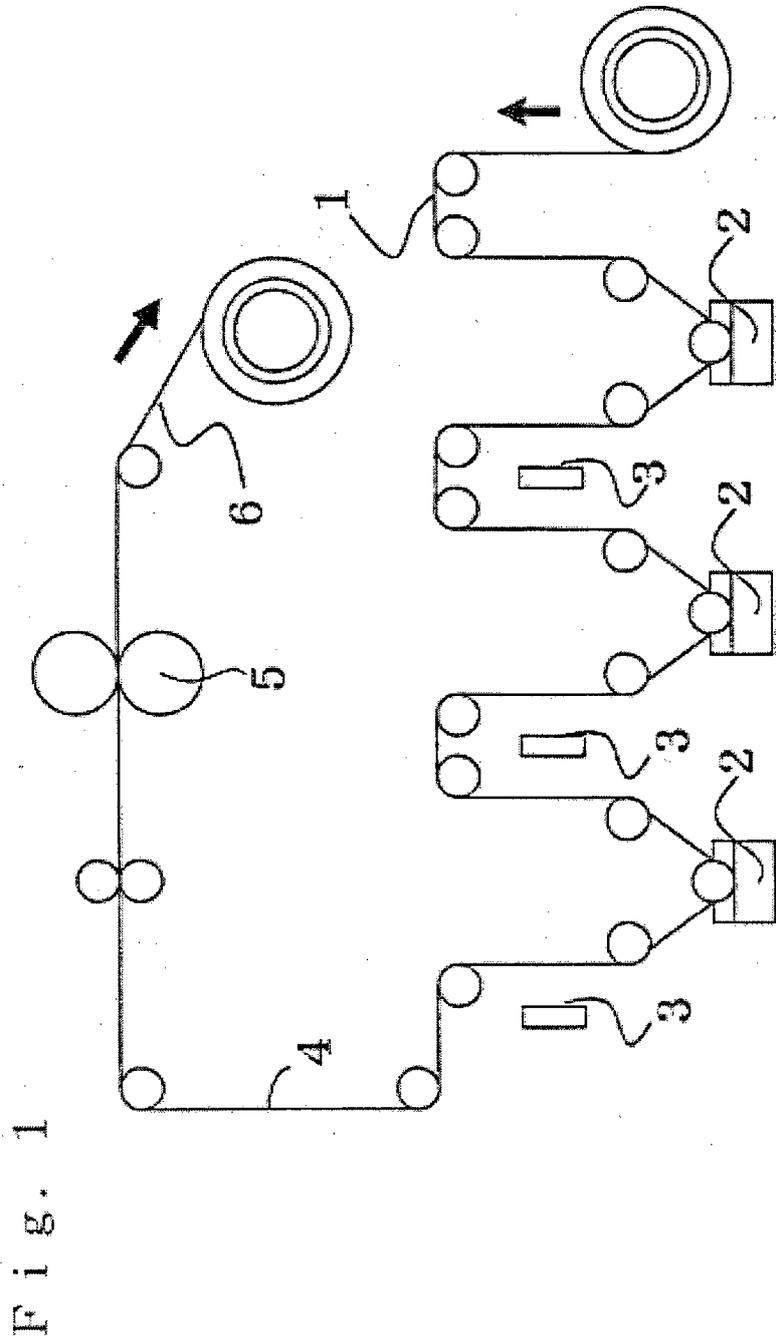
- Chemistry Letters, Bd. 32, Nr. 2 (2003), S. 196–197 [0021]
- Chemistry Letters, Bd. 32, Nr. 4 (2003), S. 364–365 [0021]
- Chemistry Letters, Bd. 32, Nr. 8 (2003), S. 772–773 [0021]
- Chem. Mater. 17 (2005), S. 1548–1552 [0021]

Patentansprüche

1. Photokatalysatorverbund, umfassend ein Basismaterial, von dem mindestens die Oberfläche aus einem plastisch verformbaren festen Material gebildet ist;
eine Schicht aus anorganischen Teilchen, die anorganische Teilchen enthält und auf der Oberfläche des Basismaterials angeordnet ist; und
eine Photokatalysatorschicht, die einen Photokatalysator enthält und auf der Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen angeordnet ist;
wobei das feste Material in mindestens einen Teil von Hohlräumen in der Schicht aus anorganischen Teilchen gefüllt ist und wobei die Oberfläche der Schicht aus anorganischen Teilchen mit Ausnahme mindestens eines Teils mit dem festen Material beschichtet ist.
2. Photokatalysatorverbund gemäß Anspruch 1, wobei die anorganischen Teilchen unter der Bedingung, bei der das feste Material plastisch verformt wird, nicht plastisch verformt werden.
3. Photokatalysatorverbund gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die anorganischen Teilchen, die die Schicht aus anorganischen Teilchen bilden, aus Siliciumdioxid bestehen.
4. Photokatalysatorverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Basismaterial eine Folie aus einem festen Material umfasst.
5. Photokatalysatorverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das feste Material ein thermoplastisches Harz ist.
6. Photokatalysatorverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei ein Edelmetall oder eine Edelmetallvorstufe auf dem Photokatalysator der Photokatalysatorschicht geträgert ist.
7. Photokatalysatorverbund gemäß Anspruch 6, wobei das Edelmetall mindestens ein aus Cu, Pt, Au, Pd, Ag, Ru, Ir und Rh ausgewähltes Edelmetall ist.
8. Photokatalysatorverbund gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei der Photokatalysator ein Wolframoxidteilchen ist.
9. Ein photokatalytisch wirksames Erzeugnis, versehen mit dem Photokatalysatorverbund gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



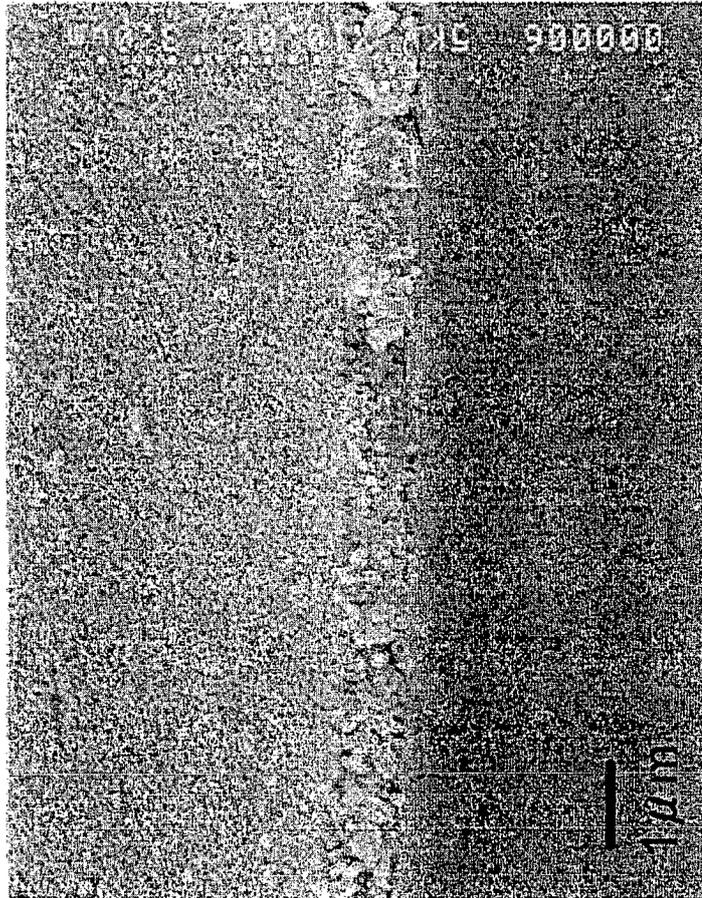


Fig. 2

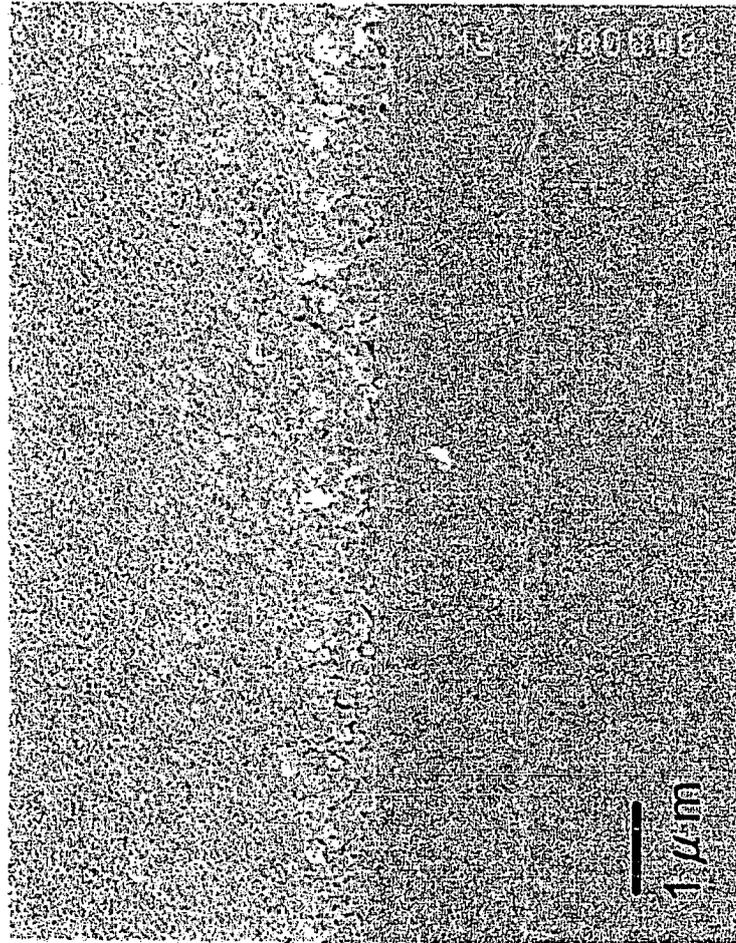


Fig. 3

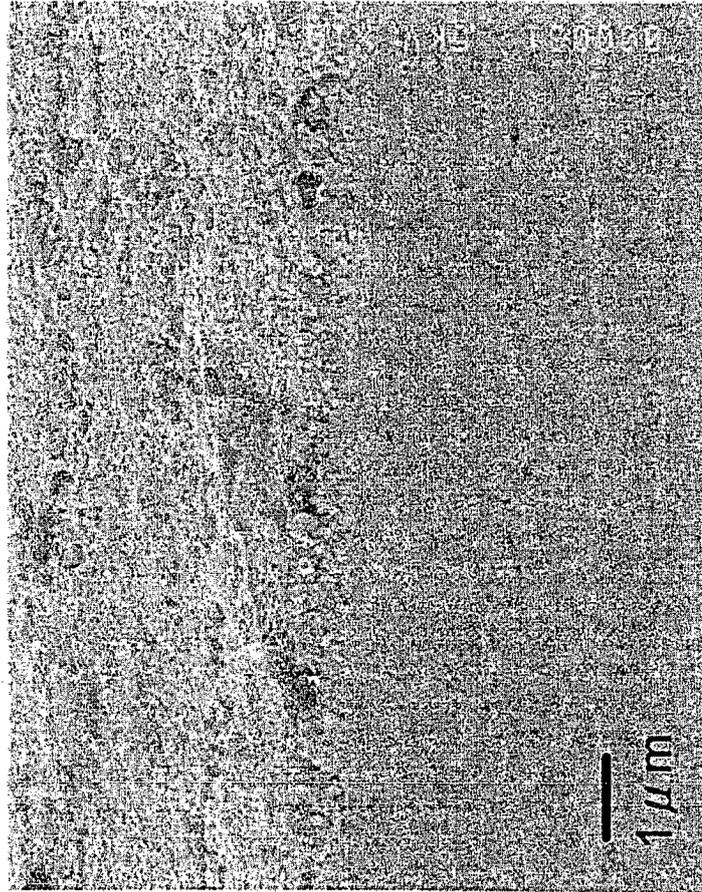


Fig. 4

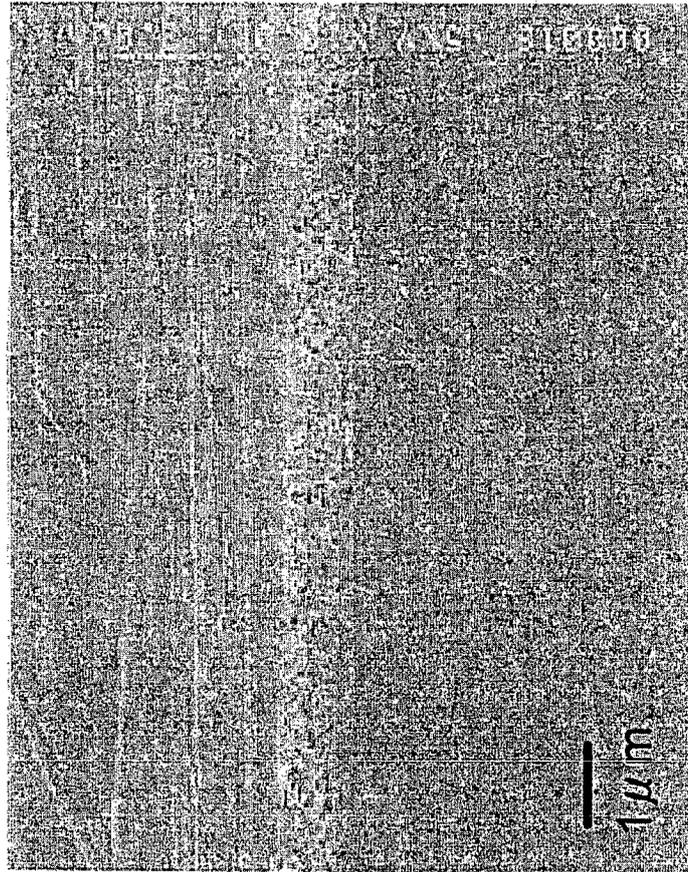


Fig. 5

Fig. 6

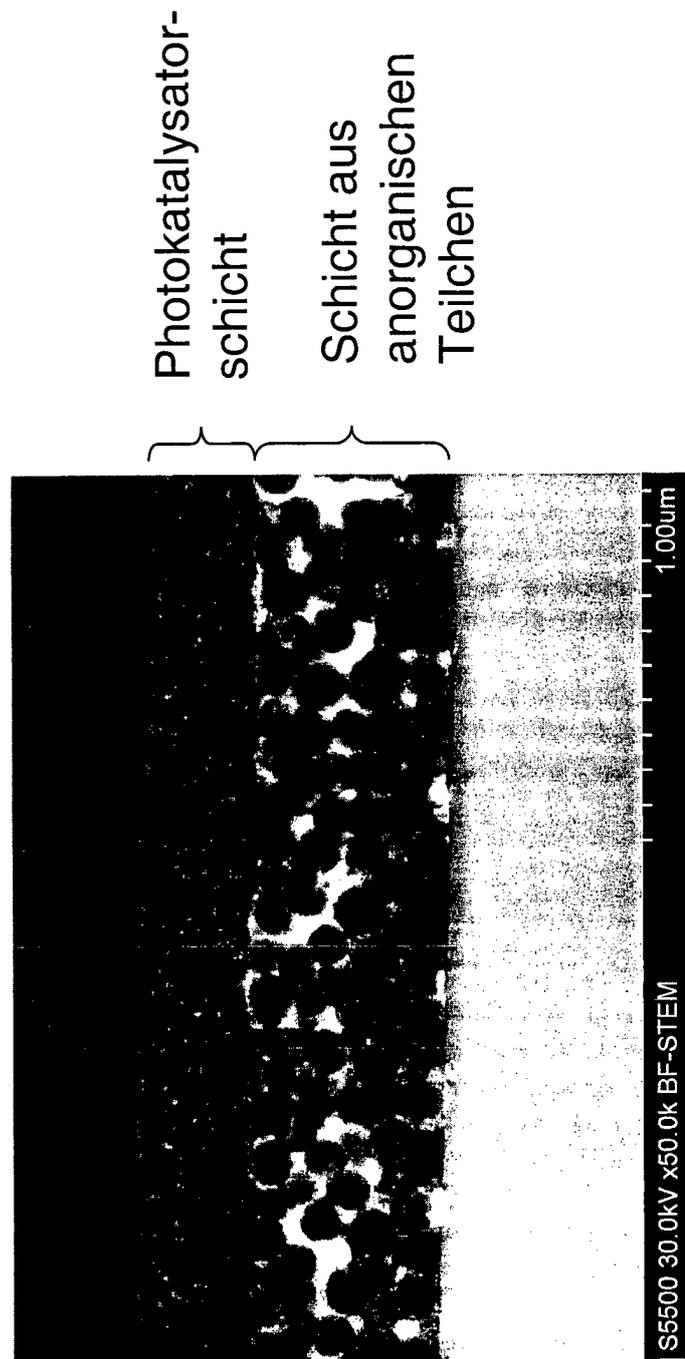


Fig. 7

