

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C11D 3/14

[12] 发明专利申请公开说明书

C09D183/04 C09D 5/00

C09K 3/18

[21] 申请号 98805787.5

[43]公开日 2000年7月5日

[11]公开号 CN 1259162A

[22]申请日 1998.6.4 [21]申请号 98805787.5

[30]优先权

[32]1997.6.4 [33]JP [31]161864/1997

[32]1997.6.4 [33]JP [31]161865/1997

[32]1998.4.8 [33]JP [31]112787/1998

[86]国际申请 PCT/JP98/02487 1998.6.4

[87]国际公布 WO98/55573 日 1998.12.10

[85]进入国家阶段日期 1999.12.3

[71]申请人 东陶机器株式会社

地址 日本福冈县北九州市

[72]发明人 菅野充诚 早川信 柴户雅博

山本政宏 町田光义

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

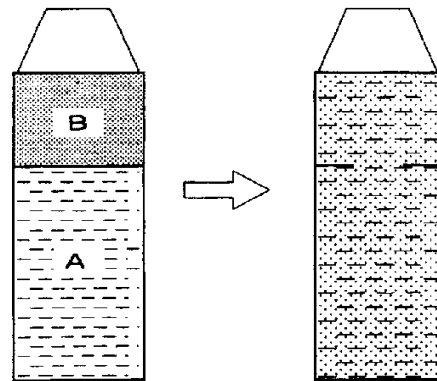
代理人 郇红 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 40 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 光催化亲水性膜形成前表面的预处理方法及该方法所用的清洗剂和底漆涂料组合物

[57]摘要

本发明公开了得到满意的光催化亲水性膜的方法,包括在形成光催化亲水性膜之前处理基材表面的方法,以及形成光催化亲水性膜的方法,及用于该方法中使用的清洗剂和底漆涂料组合物。该方法包括用指定的清洗剂清洗基材的表面,涂敷光催化亲水性涂料液,然后固化,或者用指定的清洗剂清洗基材的表面,在该基材表面涂敷指定的底漆涂料组合物,形成底涂层,在该底涂层上涂敷光催化亲水性涂料液,然后固化,形成光催化亲水性膜。作为清洗剂包括选自表面活性剂,研磨剂,酸,碱中的至少一种物质;作为形成底涂层的底漆涂料组合物,至少包括无机氧化物粒子、硅氧烷或硅氧烷前体和溶剂。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用于清洗形成光催化亲水性膜的基材表面的清洗剂，该清洗剂含有选自表面活性剂，研磨剂，酸，碱和溶剂中的至少一种物质。

2. 按照权利要求 1 记载的清洗剂，其中含有至少一种研磨剂。

5 3. 按照权利要求 1 记载的清洗剂，其中含有(a)研磨剂和(b)选自表面活性剂，酸，碱和溶剂中的至少一种物质。

4. 按照权利要求 3 记载的清洗剂，其中含有非离子表面活性剂作为上述表面活性剂。

10 5. 按照权利要求 3 记载的清洗剂，其中上述研磨剂的平均粒径为 0.01-100 μm 。

6. 按照权利要求 1 记载的清洗剂，其中 pH 在 10 以上。

7. 按照权利要求 1 记载的清洗剂，其中含有选自氟化氢，酸性氟化铵和酸性氟化钾中的一种物质。

15 8. 在形成光催化亲水性膜的基材表面上形成底涂层的底漆涂料组合物，该组合物至少含有选自无机氧化物粒子，可以形成硅氧烷树脂膜的硅氧烷，可以形成硅氧烷树脂膜的硅氧烷前体和可以形成二氧化硅膜的二氧化硅前体中的一种物质和溶剂。

9. 按照权利要求 8 记载的底漆涂料组合物，还含有将上述氧化物粒子，硅氧烷或二氧化硅固着在上述基材表面的粘接剂。

20 10. 按照权利要求 8 记载的底漆涂料组合物，其中所述硅氧烷或其前体是其中含有交联官能团的有机基团键合到硅原子上的硅氧烷或其前体，由于交联官能团的交联反应，使底涂层与上述基材表面和在底涂层上形成的光催化亲水性涂膜固着。

25 11. 在基材表面形成光催化亲水性膜的方法，该方法包括使用权利要求 1-7 中任何一项记载的清洗剂清洗基材表面，涂敷光催化亲水性涂料液，然后固化。

30 12. 在基材表面形成光催化亲水性膜的方法，该方法包括使用权利要求 1-7 中任何一项记载的清洗剂清洗基材表面，然后在基材表面涂敷权利要求 8-10 任何一项中记载的底漆涂料组合物，形成底涂层；在该底涂层上涂敷光催化亲水性涂料液，固化，形成光催化亲水性膜。

13. 按照权利要求 11 或 12 记载的方法，上述基材表面是涂敷涂料的表面。



14. 按照权利要求 11 或 12 记载的方法，上述基材表面是玻璃表面。

15. 按照权利要求 11 或 12 记载的方法，上述基材表面是附着难溶性钙盐引起的污物的基材表面。

5 16. 按照权利要求 11 或 12 记载的方法，上述基材表面是附着永久性污物的窗玻璃的表面。

17. 按照权利要求 11 或 12 记载的方法，上述基材表面是附着疏水性硅氧烷引起的污物的基材表面。

10 18. 按照权利要求 11 记载的方法，其中当上述基材表面是附着疏水性硅氧烷引起的污物的基材表面时，将该基材用权利要求 1-7 任何一项记载的清洗剂清洗工序之后，再进行基材表面用紫外线照射或将基材表面进行电晕放电处理的工序，然后再涂敷权利要求 18-20 中的任何一项定义的光催化亲水性涂料液，并进行固化的工序。

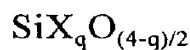
15 19. 按照权利要求 11 或 12 记载的方法，其中上述光催化亲水性涂料液含有来源于金属氧化物构成的光催化剂粒子和选自无机氧化物粒子，能够形成硅氧烷树脂膜的硅氧烷，能够形成硅氧烷树脂膜的硅氧烷树脂膜前体及能够形成二氧化硅膜的二氧化硅膜前体中的至少一种物质和溶剂。

20. 按照权利要求 19 记载的方法，上述硅氧烷树脂膜前体是下述平均组成式表示的硅氧烷：



(式中，R 是一种或两种以上的一价有机官能团，或者是选自一价有机基团和氢原子的两种以上的官能团，X 是烷氧基或卤原子，p 满足大于 0，小于 2；q 满足大于 0，小于 4)。

25 21. 按照权利要求 19 记载的方法，上述二氧化硅膜前体是下述平均组成式表示的硅酸酯：



(式中，X 是烷氧基或卤原子，q 满足大于 0，小于 4)。

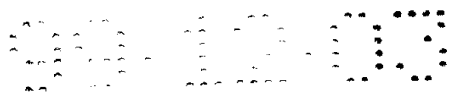
30 22. 一组组合物，包括权利要求 1-7 任何一项记载的清洗剂和权利要求 8-10 任何一项记载的底漆涂料组合物。



23. 一组组合物，包括权利要求 1-7 任何一项记载的清洗剂和/或权利要求 8-10 任何一项记载的底漆涂料组合物，以及权利要求 18-20 任何一项定义的光催化亲水性涂料液。

24. 一种部件，该部件是包括基材、在其上形成的底涂层、在该底涂层上形成的光催化亲水性膜的部件，其中上述底涂层含有选自无机氧化物粒子，硅氧烷及二氧化硅中的至少一种物质。

25. 按照权利要求 24 记载的部件，其中的基材是汽车的车身，玻璃或涂敷涂料的表面。



说明书

光催化亲水性膜形成前表面的预处理方法及 该方法所用的清洗剂 and 底漆涂料组合物

5

发明的背景

发明的领域

本发明涉及在基材表面形成光催化高亲水性膜之前，在基材表面进行表面处理的方法，以及该处理方法使用的清洗剂和预处理剂组合物。

10

背景技术

PCT/WO96/29375 公开了在基材表面形成的含有光催化剂的表面层，并且在光激发下具有高度亲水性（例如换算为和水的接触角 10 度以下）的部件。利用上述性质有希望提高玻璃，透镜，镜子等透明部件的防雾性和保证可视性，提高物品表面的水洗净性和降雨洗净性。

15

发明的概述

本发明人们目前发现，于基材上形成上述光催化亲水性膜前，进行某些预处理操作可以形成良好的光催化亲水性膜。

20

因此本发明的目的是提供得到良好的光催化亲水性膜的方法，包括在形成亲水性膜前处理基材表面的方法，和形成光催化亲水性膜的方法。

本发明的另一目的是提供用于形成上述光催化亲水性膜的清洗剂和底漆涂料组合物。

25

而且按照本发明形成光催化亲水性膜的方法包括：

使用特定的清洗剂清洗基材的表面、

涂敷光催化亲水性涂敷液，并使其固化；或者

用特定的清洗剂清洗基材的表面，然后

在基材表面使用特定的底漆涂料组合物形成底涂层、

30

在所述底涂层上涂敷光催化亲水性涂料液，固化后形成光催化亲水性膜。

上述方法中使用的形成光催化亲水性膜的基材表面的清洗剂至少



包括选自表面活性剂，研磨剂，酸或碱中的一种。

另外用于上述方法的，在形成光催化亲水性膜前在基材表面形成底涂层的底漆组合物包括至少一种无机氧化物粒子、硅氧烷或硅氧烷前体和溶剂。

- 5 本发明提供一种包括基材、在其上形成的底涂层、在底涂层上形成的光催化亲水性膜的部件，底涂层至少含有选自无机氧化物粒子，硅氧烷和二氧化硅中的一种。

附图的简要说明

- 10 图 1 是放置本发明底漆涂料组合物的容器，由 A 和 B 两个室组成，形成底漆涂料组合物的无机氧化物粒子（特别是无机氧化物胶体）和表面活性剂分别放在两个室中。使用前打破两室中间的隔板或者除去两室间的塞子，使两室连通，使物料混合使用。

发明的详细说明

15

基材表面的预处理

作为本发明的光催化亲水性膜，基本上是上述 PCT/WO96/29375 中记载的膜(上述公开记载的内容在本说明书中作为公开的一部分引用)。

- 20 按照本发明，在基材表面形成光催化亲水性膜前：

(i) 将基材表面用下述的清洗剂清洗；

(ii) 根据情况，在已经清洗过的基材表面，使用下述的底漆涂料组合物形成底涂层。

- 25 然后在如此预处理的基材表面上涂敷光催化亲水性涂料液，固化后形成光催化亲水性膜。

基材表面的清洗

为了形成良好的光催化亲水性膜，将基材表面进行清洗是极为重要的。

- 30 按照本发明，在形成光催化亲水性膜前，将基材表面用含有选自表面活性剂，研磨剂，酸和碱中的至少一种的清洗剂进行清洗。考虑被清洗的基材表面的污物类型，适当决定上述清洗剂成分的种类，例



如除去油性污物时使用碱或表面活性剂；而使用酸清洗由难溶性钙盐引起的污物和以硅胶为主要成分的窗玻璃上的永久性污物较好。

在本发明优选的实施方案中，为了提高洗净性，本发明的清洗剂优选含有至少一种研磨剂。由此在本发明的一个优选实施方案中，提供的清洗剂含有(a)研磨剂和(b)至少选自表面活性剂、酸、碱和溶剂中的一种物质。

另外，在本发明其他的优选实施方案中，作为表面活性剂优选使用非离子表面活性剂。非离子表面活性剂不容易使含于光催化亲水性涂料液中的光催化微粒凝聚。因此即使用清洗剂清洗的表面有残留的表面活性剂，而这种残留物是非离子表面活性剂的情况下，也不妨碍得到良好的光催化亲水性膜。

而且在本发明其他优选的实施方案中，为了除去以硅胶和硅氧烷为主要成分的永久性污物，本发明优选的清洗剂至少含有选自氟化氢，酸性氟化铵和酸性氟化钾中的一种。这种污物虽然可以用研磨剂除去，但是使用研磨剂必须采用手动的或动力驱动的清洗机进行“擦洗污物”的操作。氟化氢，酸性氟化铵和酸性氟化钾以化学方法除去这些污物是有利的。

可以用公知的清洗剂清洗表面的方法，使用本发明的清洗剂清洗形成光催化亲水性膜前的基材表面。例如可以用浸渍了本发明清洗剂的棉布，废棉纱头，脱脂棉等擦洗除去基材表面的污物。优选本发明的清洗剂不残留在基材的表面，所以用清洗剂除去污物以后，用浸水的棉布，废布，脱脂棉等擦洗，可以除去基材表面的残留清洗剂，再进一步用抹布，干布，废布，脱脂棉等擦洗除去水。

本发明优选的清洗剂成分举例如下：

25 (a) 表面活性剂

本文使用的表面活性剂包括阴离子表面活性剂，例如聚氧乙烯烷基苯基醚磺酸铵，聚氧乙烯烷基苯基醚磺酸钠，脂肪酸钾皂，脂肪酸钠皂，二辛基琥珀酸钠，烷基硫酸盐，烷基醚硫酸盐，烷基硫酸钠，烷基醚硫酸钠，聚氧乙烯烷基醚硫酸盐，聚氧乙烯烷基醚硫酸钠，烷基硫酸 TEA 盐，聚氧乙烯烷基醚硫酸 TEA 盐，2-乙基己基烷基硫酸酯钠盐，乙酰基甲基牛磺酸钠，月桂酰基甲基牛磺酸钠，十二烷基苯磺酸钠，烷基苯磺酸钠，月桂基琥珀酸二钠，聚氧乙烯月桂基琥珀酸二

钠，多羧酸，油酰基肌氨酸，酰胺基醚硫酸盐，月桂酰基肌氨酸盐，磺化FA酯钠盐，全氟烷基磺酸盐，全氟烷基羧酸盐，全氟烷基磷酸盐，全氟烯基氧苯磺酸钠，全氟烯基氧苯磺酸肌氨酸钠，全氟烯基氧芳烷基磺酸等；

- 5 非离子表面活性剂，例如聚氧乙烯月桂基醚，聚氧乙烯十三烷基醚，聚氧乙烯乙酰基醚，聚氧乙烯硬脂酰基醚，聚氧乙烯油酰基醚，聚氧乙烯烷基醚，聚氧乙烯烷基酯，聚氧乙烯烷基苯基醚，聚氧乙烯壬基苯基醚，聚氧乙烯辛基苯基醚，聚氧乙烯月桂酸酯，聚氧乙烯硬脂酸酯，聚氧乙烯烷基苯基醚，聚氧乙烯油酸酯，脱水山梨醇烷基酯，聚氧乙烯脱水山梨醇烷基酯，聚醚改性的聚硅氧烷，聚酯改性的硅氧烷，脱水山梨醇月桂酸酯，脱水山梨醇硬脂酸酯，脱水山梨醇棕榈酸酯，脱水山梨醇倍半油酸酯，脱水山梨醇油酸酯，聚氧乙烯脱水山梨醇月桂酸酯，聚氧乙烯脱水山梨醇硬脂酸酯，聚氧乙烯脱水山梨醇棕榈酸酯，聚氧乙烯脱水山梨醇油酸酯，甘油硬脂酸酯，聚甘油脂肪酸酯，
- 15 烷基醇酰胺，月桂酸二乙醇酰胺，油酸二乙醇酰胺，氧亚乙基十二烷基胺，聚氧乙烯十二烷基胺，聚氧乙烯烷基胺，聚氧乙烯十八烷基胺，聚氧乙烯烷基亚丙基二胺，聚氧乙烯氧亚丙基嵌段聚合物，聚氧乙烯硬脂酸酯，全氟烷基环氧乙烷加成物，全氟烷基环氧乙烷-环氧丙烷加成物，全氟烷基环氧丙烷加成物，全氟烷基齐聚物，全氟烯基聚氧乙烯醚，全氟烯基氧乙烯氧基醚和二甘油四（全氟烯基氧乙烯氧基醚）；

两性表面活性剂，例如二甲基烷基甜菜碱，烷基甘氨酸，酰胺基甜菜碱，咪唑啉，全氟烷基氨基磺酸盐，全氟烷基甜菜碱，全氟链烯基氧芳烷基甜菜碱；

- 25 阳离子表面活性剂，例如十八烷基二甲基苄基铵盐酸盐，烷基二甲基苄基铵盐酸盐，十四烷基二甲基苄基铵盐酸盐，油酰基二甲基铵盐酸盐，1-羟基-2-烷基咪唑啉鎓盐，烷基异喹啉鎓溴酸盐，高聚物胺，十八烷基三甲基铵盐酸盐，烷基三甲基铵盐酸盐，十二烷基三甲基铵盐酸盐，十六烷基三甲基铵盐酸盐，二十二烷基三甲基铵盐酸盐，烷基咪唑啉鎓盐，二烷基二甲基铵盐酸盐，十八烷基胺乙酸盐，十四烷基胺乙酸盐，烷基亚丙基二胺乙酸盐，二癸基二甲基铵盐酸盐，全氟烷基三甲基铵盐，全氟烷基季铵盐，全氟烯基氧苯磺酸烷基铵碘化物，
- 30



全氟烯基氧苯甲酰胺烷基铵碘化物等。

(b) 研磨剂

5 作为研磨剂可以使用氧化铈，硅石粉，板状硅藻土，白云石，硅藻土，氧化铝，矾土，二氧化硅，滑石，高岭土，蒙托土，磷酸氢钙，碳酸钙，含水硅酸，硅酸铝，硅石，碳化硅，氢氧化铝，偏磷酸钠，磷酸钙，焦磷酸钙，沸石，锆沙，氧化锆，硅酸锆，玻璃粉，珍珠岩，氧化镁，活性白土，酸性白土，氧化钛，氧化铁，氧化铬，氧化锌，金刚石粉，氮化硼，碳化硼等。从基材不易刮痕的观点，这些研磨剂的平均粒径优选 0.01-100 μm ，更优选 0.01-10 μm 。

10 (c) 酸

作为可利用的酸，例如可以举出硫酸，硝酸，盐酸，磷酸，氟化氢，酸性氟化铵，酸性氟化钾等无机酸；甲酸，乙酸，草酸，柠檬酸，苹果酸，琥珀酸，氨基磺酸，乙醇酸，葡糖酸等有机酸。

(d) 碱

15 作为可利用的碱，可以举出氢氧化钠，氢氧化钾，碳酸钠，硅酸钠，磷酸钠，氨水，单乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺和碱性电解水等。

(e) 溶剂

20 作为溶剂优选水和/或有机溶剂，作为有机溶剂可以举出例如甲醇，乙醇，异丙醇，正丙醇，异丁醇，乙二醇，丙二醇等醇类；丙酮，甲基乙基酮，甲基丙基酮，甲基丁基酮，二丙基酮等酮类；乙酸乙酯，乙酸丙酯，乙酸异丙酯，乙酸丁酯，乙酸戊酯，丁酸乙酯等酯类；正己烷，环己烷，庚烷等烃类；煤油，石油溶剂，溶剂油，石脑油等石油类；二甘醇，乙二醇烷基醚，二甘醇烷基醚，低聚乙二醇烷基醚，二丙二醇，丙二醇烷基醚，二丙二醇烷基醚，低聚丙二醇烷基醚等甘
25 醇类溶剂以及甘油。

(f) 其它成分

本发明的清洗剂除了上述成分以外，还可以含有助洗剂，稳定剂，溶剂，增溶剂等。

30 作为助洗剂可以利用碳酸钠，磷酸钠，磷酸钾，偏硅酸钠，硅酸钠，沸石，三聚磷酸钠，焦磷酸钾，硫酸钠，柠檬酸钠，亚乙基二胺四乙酸钠，次氨基三乙酸钠，3-氧杂戊酸钠，聚丙烯酸钠，丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物钠盐，丙烯酸/马来酸共聚物钠盐，羧甲基纤维素钠盐。



作为稳定剂可以利用羧甲基纤维素钠盐，甲基纤维素，乙基纤维素，羟乙基纤维素，聚乙二醇，羧基乙烯基聚合物，聚丙烯酸盐，聚丙烯酰胺，聚乙烯醇，聚乙烯吡咯烷酮，聚醋酸乙烯酯皂化物，黄原酸胶，瓜耳胶，藻酸钠，阿拉伯胶，琼脂，明胶，果胶，糊精，淀粉，木素磺酸盐，醋酸乙烯，异丁基马来酸共聚物，羧酸盐，硅酸铝镁，硅酸镁，彭润土，蒙托土，美国活性黏土，海泡石等。

溶剂只要能够溶解或分散清洗剂的其它成分，没有特殊的限制。优选的实例可以举出上述(e)中的溶剂，另外当清洗剂中含有溶剂(e)时，可以使用该溶剂为兼用的溶剂。

10 作为增溶剂，可以使用对甲苯磺酸，磺基琥珀酸钠等。

在基材表面形成底涂层

按照本发明，优选在经过上述清洗操作的基材表面涂敷底涂层，本发明的底涂层可以改善用于形成下述光催化亲水性膜的涂料液的润湿性，可使涂料液均匀的用于基材表面上，其结果能够形成良好的光催化亲水性膜，而且底涂层能够达到使基材和光催化亲水性膜中间牢固紧密结合的效果。同时当光激发时含于光催化亲水性膜中的光催化剂引起氧化作用时，在某些情况下氧化作用能够侵蚀基材表面。例如当基材表面是涂敷涂料的表面或树脂表面时，就担心用于光催化剂的氧化作用引起表面劣化。但由于底涂层处于光催化亲水膜和基材之间，可以防止光催化剂的氧化作用侵蚀基材的表面。

形成本发明的底涂层的底漆涂料组合物包括：选自无机氧化物粒子，能够形成硅氧烷树脂膜的硅氧烷，能够形成硅氧烷树脂膜的硅氧烷前体，和能够形成二氧化硅膜的二氧化硅前体中的至少一种物质和溶剂。

本发明的底漆涂料组合物可以分为四种实施方案：第一种实施方案是含有至少一种无机氧化物粒子和溶剂；第二种实施方案是含有至少一种硅氧烷和溶剂；第三种实施方案是含有至少一种硅氧烷前体和溶剂；第四种实施方案是含有至少一种二氧化硅前体和溶剂。

30 作为含于第一种实施方案的底漆涂料组合物中的无机氧化物粒子可以举出简单氧化物：例如二氧化硅，氧化铝，氧化锆，氧化铈，氧化镱，氧化硼，氧化镁，氧化钙，氧化铁，无定型氧化钛，氧化钪等；



以及复合氧化物例如钛酸钡，硅酸钙，水玻璃，硅铝酸盐和磷酸钙等。

按照本发明的优选实施方案，上述无机氧化物以用水作为分散介质的含水胶体的形式，或者以分散在亲水溶剂中的胶体形式的有机溶胶形式被使用，亲水溶剂如乙醇，异丙醇，乙二醇等。特别优选使用
5 胶体二氧化硅。

对于无机氧化物粒子的粒径没有特殊限制，从最后得到的光催化亲水性膜的光泽，浊度，雾度和透明度考虑，含水胶体或有机溶胶形态时为 5-50 nm 左右是优选的。

在本发明的优选实施方案中，第一种实施方案的底漆涂料组合物
10 优选含有胶体二氧化硅，表面活性剂和溶剂。

所述胶体二氧化硅是任何以水作为分散介质的含水胶体二氧化硅，或者是分散于亲水性溶剂中的胶体状态的有机溶胶。亲水性溶剂是乙醇，异丙醇和或乙二醇。

作为上述实施方案中的优选表面活性剂是：阴离子表面活性剂如
15 脂肪酸盐（脂肪酸皂，含氟的脂肪酸盐），硫酸酯盐（ α -烯烃硫酸酯盐，高级醇硫酸酯盐，脂肪酸酯的硫酸酯盐，硫酸化的油，高级醇 AOA 硫酸酯盐，烷基酚 AOA 硫酸酯盐及含氟的上述产品），磺酸盐（ α -烯烃磺酸盐， α -磺化脂肪酸盐， α -磺化脂肪酸酯盐，烷基苯磺酸盐，油酸磺化乙酯钠盐 A 型（IgeponA 型），气溶胶 OT 型，聚苯乙烯磺酸盐等），磷酸酯盐（高级醇磷酸酯盐，高级醇 AOA 的磷酸酯盐等）；
20 阳离子表面活性剂如铵盐型阳离子表面活性剂（高级脂肪胺盐酸盐等），季铵盐型表面活性剂（烷基二甲基苄基铵盐等）等；
两性表面活性剂如氨基酸型两性表面活性剂（十二烷基氨基丙酸钠等），甜菜碱型两性表面活性剂（十二烷基二甲基甜菜碱等），硫酸
25 酯盐型两性表面活性剂，磺酸盐型两性表面活性剂，磷酸酯盐型两性表面活性剂等；

非离子表面活性剂如多元醇型非离子表面活性剂（甘油脂肪酸单酯，脱水山梨醇酯，蔗糖的脂肪酸酯等），聚乙二醇型非离子表面活性剂（高级醇的聚环氧烷化物加成物，烷基酚的聚环氧烷化物加成物，脂肪
30 酸的聚环氧烷化物加成物，高级脂肪胺的聚环氧烷化物加成物，环氧乙烷-环氧丙烷的嵌段共聚物（Pluronic）型非离子表面活性剂，多元醇型非离子表面活性剂的聚氧烯基氧化物加成物，聚醚改性的有机



硅氧烷，含氟醇的聚氧烯基氧化物加成物等），脂肪酸烷醇胺等。

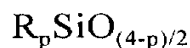
在本发明优选的实施方案中，表面活性剂优选非离子表面活性剂，特别优选其 2%（质量）的水溶液的雾点 50℃以上的非离子表面活性剂。雾点在 50℃以上时，容易得到均匀的薄膜。在本发明特别优选的
5 实施方案中，优选的非离子表面活性剂是聚醚改性的有机聚硅氧烷。

组合物中胶体二氧化硅的含量优选 0.05-2.0%（质量），优选表面活性剂为 0.05-2.0%（质量）。

构成组合物的溶剂，优选水溶性溶剂和/或水，水溶性溶剂的实例有乙二醇，乙二醇单甲醚等甘醇类溶剂和碳原子数 1-4 的醇，酮，N-
10 甲基吡咯烷酮，特别优选沸点 180-235℃的水溶性溶剂和碳原子数 1-4 的醇结合使用。沸点 180-235℃的水溶性溶剂的实例可以举出乙二醇，二乙二醇，丙二醇，二丙二醇，二乙二醇单甲基醚，二乙二醇单乙基醚，二乙二醇单异丙基醚，二乙二醇单丁基醚，二丙二醇单甲基醚，二丙二醇单乙基醚，二丙二醇单异丙基醚，二丙二醇单丁基醚，乙二
15 醇二丁基醚，二乙二醇二乙基醚，二乙二醇二异丙基醚，三乙二醇二甲基醚，丙三醇单甲基醚，丙二醇，N-甲基吡咯烷酮等，但是不受上述范围的限制。另外作为 1-4 个碳原子的醇类，可以举出甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，正丁醇，异丁醇，仲丁醇，叔丁醇，丙酮，甲基乙基酮，1,3-丁二醇，2,3-丁二醇，1,4-丁二醇和异丙基改性的乙醇等改性
20 乙醇。乙醇，改性乙醇，异丙醇，正丁醇是优选的。

在实施第一种实施方案的组合物中可以含有根据必要的防腐剂，香料，抗氧化剂，螯合剂，消泡剂等。

第二种实施方案底漆涂料组合物中含有的硅氧烷，优选下式平均组成式的硅氧烷：
25



（式中：

R 表示选自氢原子和一种或两种以上有机基团中的的基团；

X 表示烷氧基或卤原子；

30 p 表示满足大于 0，小于 2 的数）

作为 R 表示的有机基团是指烷基（优选碳原子数 1-18 的未取代烷基，最优选碳原子数 3-18 的烷基）或芳基（优选苯基）。



这种硅氧烷可以是在底漆涂料组合物中加入的硅氧烷前体经水解或脱水缩合得到的，加入了上述硅氧烷前体的底漆组合物属于上述第三实施方案中的底漆涂料组合物。

5 作为硅氧烷前体的优选实例，可以举出平均组成式为下式的硅氧烷：



(式中：

R 的定义同前述；

X 表示烷氧基或卤原子；

10 p 是满足大于 0，小于 2 的数，q 表示满足大于 0，小于 4 的数)。

另外，可以用于本发明组合物中，能够形成硅氧烷膜的硅氧烷膜前体的其他优选实例是下式表示的水解性硅烷衍生物：



15 (式中：

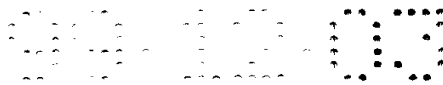
R 的定义同前述；

X 表示烷氧基或卤原子；

p 是 1 或 2)。

上述水解性硅烷衍生物的优选具体实例可以举出：甲基三甲氧基
20 硅烷，甲基三乙氧基硅烷，甲基三丙氧基硅烷，甲基三丁氧基硅烷，
乙基三甲氧基硅烷，乙基三乙氧基硅烷，乙基三丙氧基硅烷，乙基三
丁氧基硅烷，苯基三甲氧基硅烷，苯基三乙氧基硅烷，苯基三丙氧基
硅烷，苯基三丁氧基硅烷，二甲基二甲氧基硅烷，二甲基二乙氧基硅
25 烷，二甲基二丙氧基硅烷，二甲基二丁氧基硅烷，二乙基二甲氧基硅
烷，二乙基二乙氧基硅烷，二乙基二丙氧基硅烷，二乙基二丁氧基硅
烷，苯基甲基二甲氧基硅烷，苯基甲基二乙氧基硅烷，苯基甲基二丙
氧基硅烷，苯基甲基二丁氧基硅烷，，n-丙基三甲氧基硅烷，n-丙基三
乙氧基硅烷，n-丙基三丙氧基硅烷，n-丙基三丁氧基硅烷，γ-配糖物
氧丙基三甲氧基硅烷，γ-丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷等。

30 上述硅氧烷可以通过水解性硅烷衍生物的部分水解或脱水缩合制
备，或者通过水解性硅烷衍生物的部分水解产物的脱水缩合，及四甲
氧基硅烷，四乙氧基硅烷，四丙氧基硅烷，四丁氧基硅烷，二乙氧基



二甲氧基硅烷等的部分水解产物的脱水缩合制备。

在本发明的优选实施方案中，硅氧烷或其前体优选其中含有可交联官能团的有机基团连接到硅原子上的硅氧烷或其前体。由于上述可交联官能团的交联反应，底涂层，上述基材表面和底涂层上形成的光催化亲水性膜能够牢固地结合。这种硅氧烷或其前体的具体实例可以举出上述组成式中 R 是含有交联官能团的有机基团硅氧烷，交联官能团包括环氧基，酯基，氰基，磷酸根，氨基，酰胺基，巯基，羰基，链烯基，磺酸根，醚基，亚硝基，硝基和羧基等，通过上述官能团形成的交联包括环氧交联，尿烷交联，硫化交联和肽键交联等。

10 作为含有交联官能团的硅氧烷前体的实例，可以举出 γ -配糖物氧丙基三甲氧基硅烷， γ -配糖物氧丙基三乙氧基硅烷， γ -配糖物氧丙基甲基二甲氧基硅烷， γ -配糖物氧丙基甲基二乙氧基硅烷， β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷， β -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷， γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷， γ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷， γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷， γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷， γ -氨基丙基三甲氧基硅烷， γ -氨基丙基三乙氧基硅烷， γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷， γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷， γ -巯基丙基三甲氧基硅烷， γ -巯基丙基三乙氧基硅烷， γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷， γ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷等，及其水解产物，部分水解产物，水解产物的聚合物和部分水解产物的聚合物等。

第四种实施方案中，底漆涂料组合物中的优选二氧化硅膜前体的实例可以举出一下式平均组成式表示的硅酸酯：



(式中：

X 表示烷氧基或卤原子；

q 是大于 0，小于 4 的数)

30 另一特别优选的二氧化硅膜前体的实例可以举出以下述通式表示的四官能水解性硅烷衍生物：



(式中:

R 的定义同前;

X 表示烷氧基或卤原子)

5 作为上述四官能水解性硅烷衍生物优选的具体实例, 可以举出四甲氧基硅烷, 四乙氧基硅烷, 四丙氧基硅烷, 四丁氧基硅烷, 二乙氧基二甲氧基硅烷等。

10 本发明底漆涂料组合物中含有的溶剂, 只要是能够将上述成分稳定地溶解或分散的溶剂均可, 没有特殊的限制, 优选的溶剂是水, 乙醇, 异丙醇, 正丙醇, 丁醇等醇类, 以及它们的混合物。

15 在本发明优选的实施方案中, 本发明的底漆涂料组合物优选进一步含有将上述无机氧化物粒子, 硅氧烷或二氧化硅牢固地结合于基材表面的粘合剂。作为粘合剂可以使用水溶性聚合物, 羧甲基纤维素, 甲基纤维素, 乙基纤维素, 羟乙基纤维素, 磺原酸, 瓜耳胶, 琼脂, 糊精, 淀粉, 果胶, 藻酸钠, 阿拉伯胶, 明胶, 木素磺酸盐, 聚乙二醇, 聚丙二醇, 羧基乙烯基聚合物, 丙烯酸酯类聚合物, 聚丙烯酸盐, 聚丙烯酰胺, 聚乙烯醇, 聚乙烯基吡咯烷酮, 聚醋酸乙烯酯, 聚醋酸乙烯酯的皂化产物, 丙烯酸酯类聚合物, 异丁基马来酸共聚物, 丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物, 丙烯酸/马来酸共聚物, 甲基乙烯基醚/马来酸酐
20 共聚物, 脲烷树脂, 丙烯酸树脂, 硅氧烷树脂, 丙烯酸硅氧烷树脂, 含氟类聚合物, 含氟单体等的有机类粘合剂, 水玻璃, 硅酸钾, 硅酸锂等硅酸盐, 磷酸铝, 磷酸锌, 羟基磷灰石, 磷酸钙等磷酸盐, 磷酸氢盐, 水泥, 石灰, 石膏, 长石, 釉药, 熟石膏, 搪瓷玻璃料, 层状氧化物, 粘土, 硼酸盐, 铝硅酸盐, 硼硅酸盐, 氧化铝, 有机钛酸盐,
25 钛系偶联剂, 硅烷系偶联剂等无机粘合剂。此处水泥可以使用早强水泥, 普通水泥, 中热水泥, 耐硫酸盐水泥, 白水泥, 油井水泥, 地热井水泥等什特兰水泥, 飞灰水泥, 高硫酸盐水泥, 二氧化硅水泥, 高炉水泥等混合水泥, 氧化铝水泥等。作为熟石膏可以使用熟石膏粉, 石灰熟石膏, 白云石熟石膏等。作为含氟聚合物可以使用聚偏氟乙烯, 聚氟乙烯, 聚三氟氯乙烯, 聚四氟乙烯, 聚四氟乙烯/六氟乙烯共聚物, 30 乙烯/聚四氟乙烯共聚物, 乙烯/三氟氯乙烯共聚物和四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚物等结晶性氟树脂。非结晶的含氟树脂如全氟环状聚合



物，乙烯基醚/含氟烯烃共聚物和乙烯酯/含氟烯烃共聚物以及各种含氟橡胶等。

本发明的底漆涂料组合物除了上述成分以外，优选含有硅氧烷水解催化剂，硅氧烷固化(聚合)催化剂，表面活性剂和匀化剂。

5 作为水解催化剂，可以使用 pH2-5 的硝酸，盐酸，醋酸，硫酸，马来酸，丙酸，己二酸，富马酸，苯二甲酸，戊酸，乳酸，丁酸，柠檬酸，苹果酸，苦味酸，甲酸，碳酸，苯酚等。

10 作为固化催化剂，可以举出铝化合物如铝螯合物，乙酰丙酮铝，过氯酸铝，氯化铝，异丁醇铝，异丙醇铝等；钛化合物如四异丙基钛酸酯和四丁氧基钛酸酯；氢氧化钠，氢氧化锂，氢氧化钾，甲醇钠，醋酸钠，甲酸钠，乙酸钾，甲酸钾，丙酸钾，氢氧化四甲基铵碱性化合物；n-己基胺，三丁基胺，二氮杂双环十一烯，亚乙基二胺，己二胺，二亚乙基三胺，四亚乙基五胺，三亚乙基四胺，乙醇胺， γ -氨基丙基三甲氧基硅烷， γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷， γ -(2-氨基甲基)氨基丙基三甲氧基硅烷， γ -(2-氨基甲基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等氨基化合物；乙酰丙酮锡，二丁基锡辛酸盐等锡化合物；辛酸钴，乙酰丙酮钴，乙酰丙酮铁等金属化合物等；磷酸，硝酸，邻苯二甲酸，对甲苯磺酸和三氯乙酸等酸性化合物类等。

20 作为表面活性剂，可以举出聚氧乙烯烷基酚醚磺酸铵，聚氧乙烯烷基酚醚磺酸钠，脂肪酸钾皂，脂肪酸钠皂，二辛基琥珀酸钠，烷基硫酸盐，烷基醚硫酸盐，烷基硫酸钠，烷基醚硫酸钠，烷基硫酸 TEA 盐，聚氧乙烯烷基醚硫酸钠，聚氧乙烯烷基醚硫酸盐，聚氧乙烯烷基醚硫酸 TEA 盐，2-乙基己基烷基硫酸酯钠盐，酰基甲基牛磺酸钠，月桂酰基甲基牛磺酸钠，十二烷基苯磺酸钠，月桂基磺基琥珀酸二钠，25 聚氧乙烯月桂基磺基琥珀酸二钠，多羧酸，油酰基肌氨酸，酰胺基醚硫酸盐，月桂酰基肌氨酸盐，磺化 FA 酯钠盐等阴离子表面活性剂；非离子表面活性剂，例如聚氧乙烯月桂基醚，聚氧乙烯十三烷基醚，聚氧乙烯硬脂酰基醚，聚氧乙烯油酰基醚，聚氧乙烯烷基醚，聚氧乙烯烷基酯，聚氧乙烯烷基苯基醚，聚氧乙烯月桂酸酯，聚氧乙烯硬脂酸酯，30 聚氧乙烯油酸酯，脱水山梨醇硬脂酸酯，脱水山梨醇烷基酯，聚氧乙烯脱水山梨醇烷基酯，聚醚改性的硅氧烷，聚酯改性的硅氧烷，脱水山梨醇月桂酸酯，脱水山梨醇棕榈酸酯，脱水山梨醇油酸酯，脱



水山梨醇倍半油酸酯，聚氧乙烯脱水山梨醇月桂酸酯，聚氧乙烯脱水山梨醇硬脂酸酯，聚氧乙烯脱水山梨醇棕榈酸酯，聚氧乙烯脱水山梨醇油酸酯，甘油硬脂酸酯，聚甘油脂肪酸酯，烷基烷基醇酰胺，月桂酸二乙醇酰胺，油酸二乙醇酰胺，聚氧乙烯烷基胺，聚氧乙烯硬脂酸酯，聚氧乙烯亚丙基二胺等；

阳离子表面活性剂，例如烷基二甲基苄基铵盐酸盐，1-羟乙基-2-烷基咪唑啉鎓盐，烷基异喹啉鎓溴酸盐，高聚物胺，烷基三甲基铵盐酸盐，烷基咪唑啉鎓盐，二烷基二甲基铵盐酸盐，十八烷基胺乙酸盐，烷基亚丙基二胺乙酸盐，十四烷基胺乙酸盐，二油酰基二甲基苄基铵盐酸盐等；

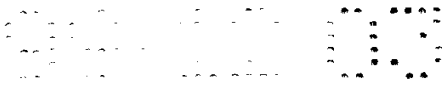
两性表面活性剂，例如二甲基烷基甜菜碱，烷基甘氨酸，酰胺基甜菜碱，咪唑啉等。

作为匀化剂可以使用二丙酮醇，乙二醇单甲醚，4-羟基-4-甲基-2-戊酮，二丙二醇，三丙二醇，1-乙氧基-2-丙醇，1-丁氧基-2-丙醇，丙二醇单甲醚，1-丙氧基-2-丙醇，二丙二醇单甲醚，二丙二醇单乙醚，三丙二醇单乙醚等。

本发明的底漆涂料组合物虽然可以以含有上述所有成分的组合物提供，但是优选将一部分成分放入到个别容器中提供，使用前将其全部成分混合制成组合物立刻使用。

例如第一种实施方案的底漆涂料组合物中含有的无机氧化物粒子，特别是无机氧化物胶体，表面活性剂的存在可能损害其稳定性，另外表面活性剂又可能被作为无机氧化物胶体分散介质的水分解，因此优选将无机氧化物胶体和表面活性剂分别放在各自的容器中提供，使用前将两者混合。另外在本发明优选的实施方案中，将两者放入图 1 所示的两个室 A 和 B 构成的容器中，使用前将两室之间的隔板打破或者除去两室之间的塞子，使两室连通，使两种成分混合使用。

在本发明优选的实施方案中，使用本发明的底漆涂料组合物时，基材表面的清洁程度不必很高，这是因为使用本发明底漆涂料组合物形成的底涂层基本上可以平整基材的表面，并且对于形成下述光催化亲水性膜的组合物具有良好的润湿性，即使基材表面净化不好，也能够形成良好的光催化亲水性膜。例如汽车的车身需要使用清洗剂认真清洗，但是当使用本发明的底漆涂料组合物时，被涂敷的车身表面的



洗净程度未必需要很高。

另一方面，要求高度透明的部件，如玻璃表面，仅仅用上述清洗剂清洗表面就可以在其上形成光催化亲水性膜，不需要使用底漆涂料组合物。

5 本发明底漆涂料组合物可以采用喷雾涂敷，流动涂敷，旋转涂敷，浸渍涂敷，印刷涂敷法，滚筒涂敷，布拭涂敷，海绵擦拭，毛刷涂敷等方法被施用于基材表面。

当基材的污物是由于疏水性硅氧烷引起的污物时（例如硅氧烷密封部件或汽车窗玻璃的疏水硅氧烷等），优选上述清洗剂进行清洗
10 操作后，在基材表面用紫外线照射的方法；或者将基材表面用电晕放电处理，然后在基材表面使用底漆涂料组合物。因为除去疏水性硅氧烷引起的污物有困难，用研磨剂除去必须大力“擦洗”，使用氟化氢等化学方法除去又担心侵蚀基材，或者会有损操作者的安全。另一方面，用本发明的上述清洗剂除去可能除去的污物（例如有色污物），
15 随后表面残留了硅氧烷的基材用紫外线照射或电晕放电处理，硅氧烷的有机基团被分解，在表面形成亲水性的 OH 基团。由于形成 OH 基，虽然由于硅氧烷引起的污物还未除去，基材的表面可能是亲水的，能够在基材的表面均匀且牢固的涂敷涂料组合物。紫外线照射使用的紫外光源，例如可以使用汞灯，氙灯或杀菌灯等。

20 在本发明的另一实施方案中，提供的部件包括基材，在其上面形成的底涂层，以及在底涂层上形成的光催化亲水性膜，底涂层含有选自无机氧化物粒子，硅氧烷，二氧化硅中的至少一种。特别是存在有利的底涂层的基材，其表面很容易受到光催化剂的作用，例如汽车车身，玻璃或涂敷的表面（例如外墙的涂敷表面和护窗板的外表面）等。

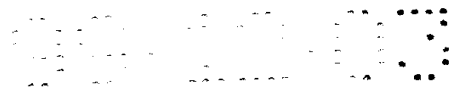
25

光催化亲水性膜

如上所述本发明的光催化亲水性膜基本上是指上述 PCT/WO96/29375 记载的膜。

30 用上述本发明的清洗剂清洗的基材表面，进一步在基材表面用上述本发明的底漆涂料组合物形成底涂层，再在其上形成上述光催化亲水性膜。

在本发明的优选实施方案中，用上述本发明的清洗剂清洗的基材



表面，进一步在基材表面用上述本发明的底漆涂料组合物形成底涂层，本发明特别提供在其上形成上述光催化亲水性膜的涂料液。

该涂料液基本上含有：

- (a)由金属氧化物形成的光催化剂粒子；
- 5 (b)选自无机氧化物粒子，能够形成硅氧烷树脂膜的硅氧烷树脂膜前体，和能够形成二氧化硅膜的二氧化硅膜前体中的至少一种物质；
- (c)溶剂。

含于本发明组合物中的光催化剂粒子基本上由金属氧化物构成。具体地说，本文的光催化剂是指下述一种物质，即当暴露于比结晶的
10 传导带与价态带之间的能量差高的能量（即短波）的光线时（激发光），能够在价态带引起电子激发（光激发），产生传导电子和空洞的物质。光催化氧化物包括例如：锐钛矿形式的氧化钛，金红石形式的氧化钛，氧化锌，氧化锡，三氧化二铁，三氧化二铋，三氧化钨和钛酸锶等。

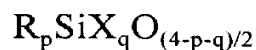
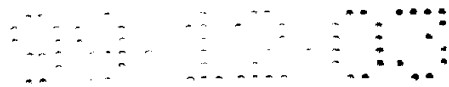
上述光催化剂的平均结晶粒径优选 100 nm 以下，上限为 20 nm 程
15 度以下，最优选 10 nm 程度以下。下限优选 1 nm 程度以上，更优选 3 nm 程度以上。光催化剂的平均结晶粒径在上述范围时，能够充分发挥亲水作用，而且能够防止组合物表面由于粒子的可见光的散射而失去透明性。

作为可以用于本发明组合物中的无机氧化物粒子的实例可以举出
20 二氧化硅，氧化铝，氧化锆，氧化铈，氧化镱，氧化硼，氧化镁，氧化钙，氧化铁，无定型氧化钛，氧化铪等单一氧化物，以及复合氧化物例如钛酸钡，硅酸钙，水玻璃，硅铝酸盐和磷酸钙等复合氧化物。

按照本发明的优选实施方案，上述无机氧化物以用水作为分散介
25 质的含水胶体的形式，或者以分散在亲水溶剂中的胶体形式的有机溶胶形式被使用，亲水溶剂如乙醇，异丙醇，乙二醇等。特别优选使用胶体二氧化硅。

对于无机氧化物粒子的粒径没有特殊限制，从最后得到的光催化亲水性膜的光泽，浊度，雾度和透明度考虑，含水胶体或有机溶胶形态为 5-50 nm 程度的粒径是优选的。

30 作为能够形成本发明组合物中的硅氧烷膜的硅氧烷膜前体的优选实例，可以举出平均组成式为下式的硅氧烷：



(式中:

R 是氢原子和选自一种或两种有机基团中的基团;

X 表示烷氧基或卤原子;

5 p 满足大于 0, 小于 2 的数, q 表示满足大于 0, 小于 4 的数)。

另外, 可以用于本发明组合物中, 能够形成硅氧烷膜的硅氧烷膜前体的另一优选实例是下式表示的水解性硅烷衍生物:



10 (式中:

R 的定义同前述;

X 表示烷氧基或卤原子;

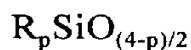
p 是 1 或 2)。

15 此处 R 是有机基团时, 是指烷基 (优选 1-18 个碳原子的未取代的烷基, 最优选 3-18 个碳原子的烷基) 或芳基 (优选苯基)。

上述水解性硅烷衍生物优选的具体实例可以举出: 甲基三甲氧基硅烷, 甲基三乙氧基硅烷, 甲基三丙氧基硅烷, 甲基三丁氧基硅烷, 乙基三甲氧基硅烷, 乙基三乙氧基硅烷, 乙基三丙氧基硅烷, 乙基三丁氧基硅烷, 苯基三甲氧基硅烷, 苯基三乙氧基硅烷, 苯基三丙氧基硅烷, 苯基三丁氧基硅烷, 二甲基二甲氧基硅烷, 二甲基二乙氧基硅烷, 二甲基二丙氧基硅烷, 二甲基二丁氧基硅烷, 二乙基二甲氧基硅烷, 二乙基二乙氧基硅烷, 二乙基二丙氧基硅烷, 二乙基二丁氧基硅烷, 苯基甲基二甲氧基硅烷, 苯基甲基二乙氧基硅烷, 苯基甲基二丙氧基硅烷, 苯基甲基二丁氧基硅烷, , n-丙基三甲氧基硅烷, n-丙基三乙氧基硅烷, n-丙基三丙氧基硅烷, n-丙基三丁氧基硅烷, γ -配糖物氧丙基三甲氧基硅烷, γ -丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷等。

25 另外, 上述硅氧烷可以通过水解性硅烷衍生物的部分水解和脱水缩合制备, 或者通过水解性硅烷衍生物的部分水解产物和, 四甲氧基硅烷, 四乙氧基硅烷, 四丙氧基硅烷, 四丁氧基硅烷, 二乙氧基二甲氧基硅烷等的部分水解产物的脱水缩合制备。

30 将上述前体用以下方法部分水解或脱水缩合, 可以得到硅氧烷树脂, 用下述平均组成式表示:



(式中:

5 R 定义同前

X 是烷氧基或卤原子;

p 是大于 0, 小于 2 的数)。

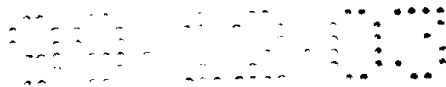
本发明组合物中的上述前体的加入量可以适当确定, 例如对 1 重量份的光催化剂粒子, 换算成二氧化硅的量优选 10 重量份以下, 更优选 5 重量份以下, 最优选 1 重量份以下; 并且优选 0.05 重量份以上, 更优选 0.1 重量份以上, 最优选 0.2 重量份以上。

本发明组合中的溶剂只要能够将上述光催化剂粒子和上述前体稳定地分散, 最终得到亲水性表面即可, 没有特别的限制。所用溶剂的实例包括水, 有机溶剂及水和有机溶剂的混合溶剂。特别优选水, 醇及水和醇的混合溶剂。

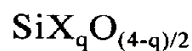
本发明组合物中的溶剂量, 以上述光催化剂粒子和上述前体换算成二氧化硅的合计重量浓度(以下称为《固体浓度》)计为组合物中的 0.01-5% (重量) 范围。固体浓度简单地用组合物于 400-500℃ 加热 3 小时, 使液体蒸发后得到残留的固体的重量除以组合物重量的百分比表示。当固体浓度超过 5% (重量) 时, 使组合物的表面外观有不希望的雾点, 或有干涉条纹。较好的上限是 1% (重量)。当固体浓度小于 0.01% 时, 不能有效地形成亲水性表面。优选的下限是 0.05% (重量), 最优选 0.1% (重量)。本发明的组合物根据上述固体浓度的范围决定溶剂的用量。

25 按照本发明优选的实施方案, 优选使用分子量 60-300, 特别是分子量为 60-100, 常温为液体的醇。

作为优选的醇的实例, 可以举出甲醇, 乙醇, n-丙醇, 异丙醇, 叔丁醇, 异丁醇, n-丁醇, 2-甲基丙醇, 戊醇, 乙二醇, 单丙酮醇, 二丙酮醇, 乙二醇单甲醚, 4-羟基-4-甲基-2-戊酮, 二丙二醇, 丙二醇, 三丙二醇, 1-乙氧基-2-丙醇, 1-丁氧基-2-丙醇, 1-丙氧基-2-丙醇, 丙二醇单甲醚, 二丙二醇单甲醚, 二丙二醇单乙醚, 三丙二醇单甲醚, 2-丁氧基乙醇等。



优选的二氧化硅膜前体的实例可以举出以下平均组成式表示的硅酸酯：



5 (式中：

X 表示烷氧基或卤原子；

q 是大于 0，小于 4 的数)

另一特别优选的二氧化硅膜前体的实例可以举出以下述通式表示的四官能水解性硅烷衍生物：

10



(式中：

R 的定义同前

X 表示烷氧基或卤原子)

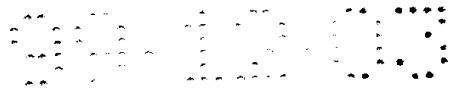
15 作为上述四官能水解性硅烷衍生物优选的具体实例，可以举出四甲氧基硅烷，四乙氧基硅烷，四丙氧基硅烷，四丁氧基硅烷，二乙氧基二甲氧基硅烷等。

另外，上述硅酸酯的具体实例可以举出上述四官能水解性硅烷衍生物部分水解和脱水缩合的产物等。

20 按照本发明优选的实施方案，涂料液优选于室温至 150℃ 左右的温度固定在基材上，例如也可以加入热固性树脂，紫外线固化树脂，潮湿固化树脂的前体。而且从上述树脂的抗光催化剂的氧化性和耐光性看，优选使用硅氧烷树脂。

25 作为涂料液的溶剂，可以使用醇类，分子量 60-300 的液体醇是特别优选的。因为这种醇的蒸发速度慢，在涂敷涂料液时，可以抑制由于溶剂蒸发引起的涂料液分散性的变化，因此可以得到透明均匀的涂膜。

30 作为分子量 60 - 300 液态醇的实例，可以使用 n-丙醇，异丙醇，叔丁醇，异丁醇，n-丁醇，2-甲基丙醇，戊醇，乙二醇，单丙酮醇，二丙酮醇，乙二醇单甲醚，4-羟基-4-甲基-2-戊酮，二丙二醇，丙二醇，三丙二醇，1-乙氧基-2-丙醇，1-丁氧基-2-丙醇，1-丙氧基-2-丙醇，丙二醇单甲醚，二丙二醇单甲醚，二丙二醇单乙醚，三丙二醇单甲醚等。



化剂，水解催化剂，匀化剂，抗菌金属，pH 调节剂，香料，贮藏稳定剂等。

5 作为聚合催化剂，可以举出铝化合物如铝螯合物，乙酰丙酮铝，过氯酸铝，氯化铝，异丁醇铝，异丙醇铝等；钛化合物如四异丙基钛酸酯和四丁氧基钛酸酯；氢氧化钠，氢氧化锂，氢氧化钾，甲醇钠，醋酸钠，甲酸钠，乙酸钾，甲酸钾，丙酸钾，氢氧化四甲基铵等碱性化合物；n-己基胺，三丁基胺，二氯杂双环十一烯，亚乙基二胺，己二胺，二亚乙基三胺，四亚乙基五胺，三亚乙基四胺，乙醇胺类， γ -氨基丙基三甲氧基硅烷， γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷， γ -（2-氨基甲基）氨基丙基三甲氧基硅烷， γ -（2-氨基甲基）氨基丙基甲基二甲氧基硅烷等胺化合物；乙酰基丙酮酸锡，二丁基锡辛酸盐等锡化合物；辛酸钴，乙酰基丙酮酸钴，乙酰基丙酮酸铁等金属化合物；磷酸，硝酸，邻苯二甲酸，对甲苯磺酸和三氯乙酸等酸性化合物等。

15 作为水解催化剂，可以使用 pH 2-5 的硝酸，盐酸，醋酸，硫酸，磺酸，马来酸，丙酸，己二酸，富马酸，苯二甲酸，戊酸，乳酸，丁酸，柠檬酸，苹果酸，苦味酸，甲酸，碳酸，苯酚等。

20 作为匀化剂，可以使用二丙酮醇，乙二醇单甲醚，4-羟基-4-甲基-2-戊酮，二丙二醇，三丙二醇，1-乙氧基-2-丙醇，1-丁氧基-2-丙醇，丙二醇单甲醚，1-丙氧基-2-丙醇，二丙二醇单甲醚，二丙二醇单乙醚，三丙二醇单乙醚等。

作为抗菌金属，可以添加 Ag, Cu, Zn 等金属。在添加上述金属时，可以杀灭形成的膜的表面上在暗处的细菌和霉菌。

25 涂料液中可以添加 Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os 等铂族金属，添加上述金属时，形成的膜中光催化剂的氧化还原性可以增强，能够提高有机污物的分解性及有害气体和恶臭的分解性。

涂料液还可以含有表面活性剂，优选的表面活性剂的实例可以举出如底涂层使用的表面活性剂。由于加入表面活性剂可以提高涂料液对基材表面的润湿性。

30 本发明的涂料液基本上是将涂料液涂敷于基材表面，然后固化，形成光催化亲水性膜。上述涂料液的涂敷方法可以使用喷雾涂敷，浸渍涂敷，流动涂敷，旋转涂敷，滚筒涂敷，毛刷涂敷，海绵擦拭涂敷等方法。固化可以采用加热，室温放置，紫外线照射等方法。



基材表面上形成的光催化亲水性膜，由于光催化剂被光激发能够表现出亲水性。通过光催化剂的光激发，为了基材表面有高度的亲水性，激发光的照度可以是 0.001 mW/cm^2 以上，优选 0.01 mW/cm^2 以上，更优选 0.1 mW/cm^2 以上。

5 当光催化剂氧化物使用锐钛矿的氧化钛，红金石形式的氧化钛，氧化锌，钛酸钨时，用于激发光催化剂的光源可以使用太阳光，室内照明，荧光灯，汞灯，白炽灯，氙灯，高压钠灯，金属卤化物灯，BLB灯等。当光催化剂氧化物是氧化锡时，可以使用杀菌灯，BLB灯等。

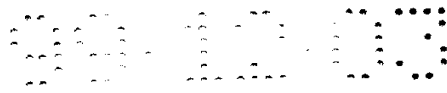
10 部件表面形成的光催化亲水性膜的厚度根据提出的亲水性范围决定，优选 $0.4 \mu\text{m}$ 以下，更优选 $0.2 \mu\text{m}$ 以下，这种程度厚度的光催化亲水性膜实际上是透明的，可以提高耐磨性。

15 如 PCT/WO96/29375 所述，形成光催化亲水性膜的基材表面和水的接触角为 10 度以下时，即使凝结空气中的湿气和水蒸气，凝结水不会形成一个一个的水滴，明显倾向于形成均匀的水膜，因此表面不明显倾向于生成散光性的雾。用于窗玻璃，车用后反光镜，车用风档玻璃，眼镜镜片，防雨和淋浴喷雾的头盔时，同样不会形成妨碍视线的水滴，能够确保高度的视野和可视性，能够提高车辆和交通的安全性及各种作业和活动的效率。

20 同样如 PCT/WO96/29375 所述，如果基材表面和水的接触角为 20 度以下时，都市煤尘汽车尾气中的燃烧产物，油脂，密封剂溶出成分等疏水污物，及无机黏土污物都难以附着，即使附着也能够容易被降雨或被水洗掉。

25 基材表面表现出上述高度的亲水性，而且能够维持这种状态。除了上述防雾、表面清洁以外，还有望防止静电(防灰尘附着)，绝热，防止水中气泡附着，提高热交换器效率，提高生物体相容性等。

30 按照本发明的预处理是适用的，而且在其上形成的光催化亲水性膜有预期防雾效果的基材的实例包括：车辆后反射镜，浴室镜，盥洗室镜，牙科用镜，道路反光镜等的镜子；眼镜镜片，光学透镜，照明透镜，半导体透镜，复印机透镜，车辆后照相机透镜等的透镜；棱镜；建筑和监视塔的窗玻璃；汽车，铁路车辆，飞机，船舶，潜水艇，雪车，架空索道的吊舱，游艺场的吊舱，宇宙飞船等交通工具的窗玻璃；汽车，摩托车，铁路车辆，飞机，船舶，潜水艇，雪车，扫雪车，架



空索道的吊舱，游乐场的吊舱，宇宙飞船等交通工具的防风玻璃；防护眼镜，运动防护镜，防护面具挡板，运动面具挡板，头盔挡板，冷冻食品陈列柜的玻璃，中国馒头保温食品陈列柜的玻璃；测量仪器的盖板，车辆后照相机透镜盖板，激光牙科治疗器集束透镜，车辆距离传感器等的激光检测传感器盖板，红外线传感器盖板，照相机滤光片，及上述物品表面上黏贴的膜，薄片，密封膜等。上述基材的材质一般可以是玻璃的或塑料等。

按本发明的预处理可以使用的，而且在其上形成的光催化亲水性膜有表面净化效果的基材的实例可以举出：建筑材料，建筑外墙，建筑内墙，窗框，窗玻璃.构造部件，车辆交通工具的外装饰及涂膜，机械装置和物品的外装饰，防尘罩及涂膜，交通标志，各种显示装置，广告塔，道路用遮音墙，铁路用遮音墙，桥梁，防护栏外装饰及膜，隧道内墙及膜，绝缘子，太阳能电池罩，太阳热水器集热罩，暖房，车用照明灯罩，住宅设备，坐便器，浴缸，洗脸台，照明器具，照明罩，厨房用品，餐具，餐具洗净机，餐具干燥机，洗涤槽，烹饪炊具厨房盖板，换气扇，以及上述物品上的薄膜，薄片和密封膜等。这些基材的材质一般是金属，陶瓷，玻璃，塑料，木材，石材，水泥，混凝土，纤维，布帛的或其结合及层压体。

使用本发明的预处理，而且在其上形成的光催化亲水性膜有干燥促进效果的基材的实例可以举出：汽车车身，窗，道路及上述物品上贴合的薄膜，薄片和密封部件等。这些基材的材质一般是金属，陶瓷，玻璃，塑料，木材，石材，水泥，混凝土，纤维，布帛的或其结合及层压体。

使用本发明的预处理，而且在其上形成的光催化亲水性膜有防止带电效果的基材的实例可以举出：阴极射线管，磁记录介质，光记录介质，光磁记录介质，录音带，录像带，模拟记录仪，家用电气制品的罩和部件的外装饰及膜，OA机械制品的罩和部件的外装饰及膜，建筑材料，建筑外涂墙，建筑内涂墙，窗框，窗玻璃，构造部件，车辆的外装饰及涂膜，机械装置和物品的外装饰，防尘罩及涂膜，以及上述物品上的薄膜，薄片和密封膜等。这些基材的材质一般是金属，陶瓷，玻璃，塑料，木材，石材，水泥，混凝土，纤维，布帛的或其结合及层压体。



形成光催化亲水性膜的一组组合物

按照本发明，可以提供在形成上述光催化亲水性膜的基材表面进行预处理使用的清洗剂和底漆涂料组合物，但本发明的另一方面，可以提供上述清洗剂和底漆涂料组合物的一组组合物，进一步提供上述清洗剂和/或底漆涂料组合物以及形成上述光催化亲水性膜的涂料的一组组合物。

上述汽车车身希望使用清洗剂充分地清洗，但在使用本发明的底漆涂料组合物的情况下，不需要车身表面的净化程度很高。换句话说，使用者可以得到清洗剂和底漆涂料组合物的一组组合物。另外使用者还可以得到包括上述清洗剂和底漆涂料组合物以及形成上述光催化亲水性膜的涂料液的一组组合物。本发明可以提供使用便利的一套清洗剂和底漆涂料组合物的一组组合物，并且可以提供包括清洗剂和底漆涂料组合物以及形成上述光催化亲水性膜的涂料液的一组组合物。

另一方面，如上述玻璃表面等要求高度透明的部件，可以不使用底漆涂料组合物，仅仅用上述清洗剂清洗表面，然后在其上形成光催化亲水性膜。在这种情况下，可以向使用者提供包括清洗剂和形成光催化亲水性膜的涂料液的一组组合物。

实施例

20 实施例 A

实施例 A1-9: 使用于窗玻璃

实施例 A1

为了防止涂料向周边飞溅，将面北窗户一部分的周边遮蔽。然后用浸渍了添加表面活性剂烷基苯磺酸钠和脂肪酸链烷醇的水系清洗剂（pH9.5）的废棉纱头擦拭窗户，除去污物。再用浸渍水的废棉纱头擦拭除去清洗剂，在用抹布和干的废棉纱头擦拭除去窗户上的附着的水。

光催化剂涂料液 ST-K01（石原产业公司制造，含有氧化钛粒子 8 重量份，烷基硅酸盐 2 重量份，硝酸水溶液 54.8 重量份，甲醇 28 重量份，丙醇 7.2 重量份的组合物）和光催化剂涂料液 ST-K03（石原产业公司制造，含有氧化钛粒子 5 重量份，烷基硅酸盐 5 重量份，硝酸水溶液 54.8 重量份，甲醇 28 重量份，丙醇 7.2 重量份的组合物）以 1:1 混合，得到的液体用 2-丙醇稀释 25 倍，得到光催化剂涂料液(I)。



在上述处理的窗玻璃表面，用 $\phi 0.8$ mm 的空气喷枪以 105 g/m^2 的涂敷量通过喷雾涂敷法涂敷，然后于 20°C 干燥 20 分钟，使涂膜固化，得到试料 A1。

5 为了比较，将没有经过洗净处理的上述面北的窗户，同样通过喷雾涂敷法，用光催化剂涂料液(I)涂敷，于 20°C 干燥 20 分钟，使涂膜固化，得到试料 A2。

观察试料 A1 和 A2 与水的接触角及外观。

10 将窗玻璃试料涂膜后于太阳光下晒 2 天，用紫外线照射，然后取下窗玻璃，用接触角测定仪（协和界面科学，CA-X150）测定和水的接触角，用微量喷雾器向表面滴水滴，30 秒后测定。

结果为试料 A1 和水的接触角是 30 度，试料 A2 和水的接触角是 0 度，试料 A2 是极亲水的。

另外试料 A2 表面稍稍浑浊，试料 A2 保持透明。

15 实施例 A2

除了用浸渍了添加非离子表面活性剂和碱性无机助洗涤剂的水系清洗剂（pH 11.9）的废棉纱头擦拭窗户，除去附着的污物以外，和实施例 A1 同样操作，得到试料 A3。

20 和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水，试料透明。

实施例 A3

25 除了用浸渍了添加非离子表面活性剂和匀化剂，并且以石油和水作为溶剂的清洗剂（pH6.9）的废棉纱头擦拭窗户，除去附着的污物以外，和实施例 A1 同样操作，得到试料 A4。

和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水，试料透明。

实施例 A4

30 除了用浸渍了添加非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的水系清洗剂（pH7.9）的废棉纱头擦拭窗户，除去附着的污物以外，和实施例 A1 同样操作，得到试料 A5。



和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水，试料透明。

实施例 A5

5 除了擦拭面西的窗户，并且用浸渍了添加非离子表面活性剂和胺的水系清洗剂（pH11.8）的废棉纱头擦拭窗户，除去附着的污物以外，和实施例 A1 同样操作，得到试料 A6。

和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水，而且试料透明。

10

实施例 A6

除了擦拭面西的窗户，并且用浸渍了解碱性水成分的清洗剂（Paint House 制造，Hunger water）的废棉纱头擦拭窗户，除去附着的污物以外，和实施例 A1 同样操作，得到试料 A7。

15 和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水，而且试料透明。

实施例 A7

20 除了擦拭面西的窗户，并且用浸渍了添加氧化铈的清洗剂的废棉纱头擦拭窗户，除去附着的污物以外，和实施例 A1 同样操作，得到试料 A8。

和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水，而且试料透明。

实施例 A8

25 为了防止涂料向周边飞溅，将面西窗户一部分的周边遮蔽。然后用浸渍了水的废棉纱头擦拭窗户，再用浸渍了正己烷的废棉纱头擦拭窗户，除去污物。再用干的废棉纱头擦拭除去窗户上的溶剂。

30 在洗净处理的窗玻璃表面，用实施例 A1 得到的光催化剂涂料液 (I)，和实施例 A1 同样的方法，得到试料 A9。

和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水，而且试料透明。



实施例 A9

除了擦拭面西的窗户，并且用浸渍了由碱性二氧化硅溶胶，单乙醇胺，非离子表面活性剂，乙二醇溶剂，乙醇和水组成的清洗剂的废棉纱头擦拭窗户，除去附着的污物以外，和实施例 A1 同样操作，得到试料 A10。

和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水，而且试料透明。

实施例 A10-12: 用于附着永久性污物的窗玻璃

10 实施例 A10

为了防止涂料向周边飞溅，遮蔽空调机室外机喷出口附近面北窗户的涂敷面周边，然后用浸渍了添加酸性氟化铵的清洗剂，除去有色附着污物和永久性污物。再用自来水冲洗，然后用浸渍水的废棉纱头擦拭除去清洗剂，再用抹布和干的废棉纱头擦拭窗户除去水分。

15 在洗净处理的窗玻璃表面，用实施例 A1 得到的光催化剂涂料液 (I)，和实施例 A1 同样的方法形成涂膜，，得到试料 A11。

为了比较，用上述光催化性涂料液 (I)，同样涂敷未经上述洗净处理的面北窗户，干燥，得到试料 A12。

和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料 A11 和 A12 的接触角都是 0 度，极亲水，但是试料 A12 有白色污物，试料 A11 保持透明。

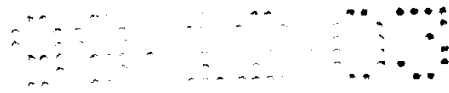
实施例 A11

除了用浸渍了添加氧化铈研磨剂的清洗剂的废棉纱头，除去附着的有色污物和永久性污物以外，和实施例 A10 同样操作，得到试料 A13。

和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水，而且试料透明。

实施例 A12

30 除了用浸渍了添加硅酸系矿物研磨剂（东陶机器，TOTO 粉末）的清洗剂的废棉纱头，除去附着的有色污物和永久性污物以外，和实施例 A10 同样操作，得到试料 A14。



和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水，而且试料透明。

实施例 A13-16: 用于附着硅氧烷密封剂引起的污物的窗玻璃

5 实施例 A13

为了防止涂料向周边飞溅，遮蔽硅氧烷密封剂下面面北的窗户涂敷面的周边，然后用浸渍了添加酸性氟化铵的清洗剂的废棉纱头，除去有色附着污物和密封剂附着的污物，再用自来水冲洗，用浸渍水的废棉纱头擦拭除去清洗剂，再用抹布和干的废棉纱头擦拭窗户除去水分。

10 在洗净处理的窗玻璃表面，用实施例 A1 得到的光催化性涂料液 (I)，和实施例 A1 同样的方法形成涂膜，得到试料 A15。

15 为了比较，用上述光催化性涂料液 (I) 同样涂敷未经上述洗净处理的面北窗户，涂料液在基材表面没有黏附，并且被排斥，不能形成均匀的涂膜。然后于 20℃ 干燥 20 分钟固化涂膜，得到试料 A16。

和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料 A16 和水的接触角是 80 度，试料 A15 和水的接触角是 0 度，极亲水。

实施例 A14

20 除了用浸渍了氧化铈研磨剂的清洗剂的废棉纱头擦拭，除去附着的有色污物和密封剂污物以外，和实施例 A13 同样操作，得到试料 A17。

和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水。

25 实施例 A15

除了用浸渍了添加氧化铈研磨剂的清洗剂的废棉纱头擦拭窗户，干的废棉纱头除去清洗剂，然后用浸渍了电解碱性水的清洗剂 (Paint House 制造, Hungry Watre) 的废棉纱头擦拭窗户，用浸渍水的废棉纱头除去清洗剂以外，和实施例 A13 同样操作，得到试料 A18。

30 和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水。



实施例 A16

除了用浸渍了添加硅酸系矿物研磨剂（东陶机器，TOTO 粉末）的清洗剂的废棉纱头擦拭，除去附着的有色污物和密封剂附着的污物以外，和实施例 A13 同样操作，得到试料 A19。

- 5 和实施例 A1 同样观察该试料和水的接触角及外观，结果试料和水的接触角是 0 度，极亲水。

实施例 17-18: 用于难溶性钙盐引起的附着污物的镜子

实施例 A17

- 10 为了防止涂料向周边飞溅，将难溶性钙盐引起的表面附着污物的盥洗室镜子的涂敷面周边遮蔽。然后用浸渍了盐酸水溶液（pH2）的废棉纱头擦拭，除去附着的钙盐污物。再用自来水冲洗，用浸渍水的废棉纱头擦拭除去清洗剂，再用抹布和干的废棉纱头擦拭除去附着的水分。

- 15 光催化剂涂料液 ST-K01（石原产业公司制造）用 2-丙醇稀释 25 倍，调制成光催化性涂料液(II)。用 $\phi 0.8$ mm 的空气喷枪以 105 g/m^2 的涂敷量通过喷雾涂敷法将该涂料液涂敷在上述处理的玻璃表面，于 20°C 干燥 20 分钟，使涂膜固化，得到试料 A20。

观察试料 20 的水润湿性和外观，通过手动喷雾在镜面上喷雾水评估水润湿性。

- 20 结果喷雾的水没有在窗户上形成水滴，而形成均匀的水膜，而且试料透明。

实施例 A18

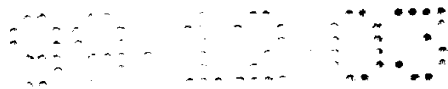
- 25 除了用浸渍了添加氧化铈研磨剂（Prostaff 制造，Kirobin Spray）的清洗剂的废棉纱头，除去附着的钙盐污物以外，和实施例 A17 同样操作，得到试料 A21。

和实施例 A17 同样观察该试料和水的润湿性及外观，结果喷雾的水没有在窗户上形成水滴，而形成均匀的水膜，而且试料透明。

- 30 实施例 19-20: 用于汽车玻璃

实施例 A19

为了防止涂料向周边飞溅，将汽车的后窗户遮蔽。然后用浸渍了



氧化铈研磨剂（Prostaff 制造，Kirobin Spray）的废棉纱头擦拭，除去附着的污物。再用浸渍水的废棉纱头擦拭除去清洗剂，再用抹布和干的废棉纱头擦拭除去附着于窗户上的水分。

5 光催化剂涂料液 ST-K01（石原产业公司制造）用 1-丙醇稀释 50 倍，调制成光催化性涂料液(III)。在上述处理的玻璃表面，用 $\phi 0.8$ mm 的空气喷枪以 30 g/m^2 的涂敷量通过喷雾涂敷法涂敷，于 20°C 干燥 20 分钟，使涂膜固化，得到试料 A22。

该试料于太阳光下晒 2 天，用紫外线照射。

10 对该试样，与实施例 A17 同样观察水的润湿性和外观，结果喷雾水没有在窗户上形成水滴，而形成均匀的水膜，而且试料透明。

实施例 A20

15 为了防止涂料向周边飞溅，将汽车的后窗户遮蔽。然后用浸渍了由碱性二氧化硅溶胶，单乙醇胺，非离子表面活性剂，乙醇和水组成的清洗剂的废棉纱头擦拭，除去附着的污物。

20 光催化剂涂料液 ST-K01（石原产业公司制造）用 1-丙醇，匀化剂组成的混合溶剂（1-丙醇 90 重量份，丙二醇乙醚 10 重量份）稀释 50 倍，调制成光催化性涂料液(IV)。在上述处理的玻璃表面上，用聚丙烯制的不织布涂敷上述涂料液后，于 20°C 干燥 20 分钟，使涂膜固化，得到试料 A23。

该试料于太阳光下晒 2 天，用紫外线照射。该试料和实施例 A17 同样操作，观察该试料和水的润湿性及外观，结果喷雾水没有在窗户上形成水滴，而形成均匀的水膜，而且试料透明。

25 实施例 A21-24: 用于汽车车身

实施例 A21

用水冲洗汽车的机器罩，同时用车用海绵洗涤，除去污泥，然后用涂蜡海绵使用液体化合物（Musahsi Horuto 制造）轻轻擦拭机器罩表面，液体化合物干燥前，用废棉纱头将其除去，干燥机器罩。

30 光催化剂涂料液 ST-K01（石原产业公司制造）用溶剂（2-丙醇 9 重量份和二丙酮醇 1 重量份混合液）稀释 100 倍，调制成光催化性涂料液(V)。在上述处理的机器罩上，用 $\phi 0.8$ mm 的空气喷枪以 30 g/m^2



的涂敷量通过喷雾涂敷法将该涂料液涂敷后，于 20℃干燥 20 分钟，使涂膜固化，得到试料 A24。

5 为了比较，用水冲洗，同时用车用海绵除去污泥后，在未经过用液体化合物成分处理的汽车机器罩上以相同的条件涂敷光催化剂涂料液(V)，干燥，得到试料 A25。

比较试料 A24 和 A25 涂敷后的外观，试料 A24 和涂敷前一样，试料 A25 涂膜浑浊。

试料 A24 在太阳光下晒 2 天，照射紫外光。然后用喷雾法喷雾水，未形成水滴，水分布均匀。

10

实施例 A22

和实施例 21 同样清洗汽车的机器罩。胶体二氧化硅溶胶（日产化学制造，有机二氧化硅溶胶，IPA-ST）用异丙醇稀释，得到固体含量为 0.3%（重量）的底漆涂料液，用海绵擦拭涂敷该机器罩。

15 用实施例 A21 得到的涂料液(V)，以和实施例 A21 同样的方法涂敷上述机器罩，干燥得到试料 A26。

20 为了比较，用水冲洗汽车的机器罩，同时用车用海绵除去污泥，在未经过用上述化合物处理的汽车机器罩上用海绵擦拭法涂敷底漆涂料液，并且和实施例 A21 同样的涂敷光催化剂涂料液(V)，干燥，得到试料 A27。

比较这些试料涂敷后的外观，试料 A26 和涂敷前一样，试料 A27 涂膜浑浊。

试料 A26 在太阳光下晒 3 小时，照射紫外光。然后用喷雾法喷雾水，未形成水滴，水分布均匀。

25

实施例 A23

用水清洗汽车的机器罩，除去污泥。然后用添加了无机微粒子研磨剂和阴离子表面活性剂的水系清洗剂，使用海绵轻轻洗净机器罩，用水冲洗，用干燥的废棉纱头擦拭除去水分，干燥机器罩。

30 使用实施例 A22 得到的底漆涂料液，用海绵擦拭涂敷机器罩。

用实施例 A21 得到的涂料液(V)，以和实施例 A21 同样的方法涂敷上述机器罩，干燥得到试料 A28。



该试料刚涂敷后的外观和涂敷前一样。

试料在太阳光下晒 3 小时，照射紫外光。然后用喷雾法喷雾水，未形成水滴，水分布均匀。

- 5 为了比较，除了不用实施例 A22 得到的底漆涂料液涂敷以外，得到和上述同样的试料，在太阳光下晒 3 小时后，喷雾的水形成水滴，亲水性不好。但在屋外放置 2 天后，喷雾水时不形成水滴，观察到水均匀分布。

实施例 A24

- 10 用水清洗汽车的机器罩，除去污泥。然后用添加了非离子表面活性剂和碱性无机助洗剂的水系清洗剂（pH 11.9），使用海绵轻轻洗净机器罩。用水充分冲洗，用干燥的废棉纱头擦拭除去水分，干燥机器罩。

使用实施例 A22 得到的底漆涂料液，用海绵擦拭涂敷机器罩。

- 15 用实施例 A21 得到的涂料液(V)，以和实施例 A21 同样的方法涂敷上述机器罩，干燥，得到试料 A29。

该试料刚涂敷后的外观和涂敷前一样。

试料在太阳光下晒 3 小时，照射紫外光。然后用喷雾法喷雾水，未形成水滴，水分布均匀。

20

实施例 A25: 用于硅氧烷密封材料引起污物附着的窗玻璃

实施例 A25

- 25 为了防止涂料向周边飞溅，遮蔽硅氧烷密封剂下面北的窗户一部分周边，用浸渍了添加烷基苯磺酸钠和脂肪酸链烷醇胺表面活性剂的水系清洗剂（pH 9.5）的废棉纱头擦拭窗户，除去有色附着污物，然后用自来水冲洗，用浸渍水的废棉纱头擦拭除去清洗剂，再用抹布和干的废棉纱头擦拭除去窗户的水分。

然后玻璃表面用 500W 的水银灯照射。

- 30 在玻璃表面使用实施例 A1 得到的光催化性涂料液(I)，用和实施例 A1 同样的方法，涂敷上述洗净处理的窗玻璃表面，形成涂膜得到试料 A30。

和实施例 A1 同样的方法测定该试料和水的接触角，结果为 0 度，



极亲水。

实施例 B1

4 重量份的 γ -配糖氧化物丙基三甲氧基硅烷和 5 重量份的三甲氧基硅烷（溶剂：乙醇）的混合液中加入 1 重量份水分散胶体二氧化硅制备组合物，将该组合物涂敷在聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，干燥。

使用实施例 A1 得到的光催化性涂料液(I)，用 $\phi 0.8$ mm 的空气喷枪，以 105 g/m^2 的涂敷量，采用喷雾涂敷法涂敷于上述薄膜上， 20°C 干燥 3 小时，固化涂膜，得到试料 B1。

10 在试料表面贴玻璃纸，然后迅速剥离，没有看到玻璃纸剥离前后试料面外观有明显变化。

将试料于太阳光下晒 3 小时，照射紫外线，然后喷雾水，不形成水滴，观察到水均匀分布。

测定试料表面和水的接触角为 0° ，发现是极亲水的。

15

实施例 B2

市售透明的丙烯酸板（聚甲基丙烯酸甲酯）作为基材。

将 1 重量份的硅酸乙酯 40（Colcoat 公司制造），1 重量份的硅酸乙酯 28（Colcoat 公司制造），15 重量份甲醇，0.1 重量份 60% 硝酸，2.9 重量份蒸馏水加以混合，室温搅拌 16 小时制备溶液，将该溶液 20 重量份和 80 重量份的溶剂（异丙醇 7 重量份和二丙酮醇 3 重量份的混合溶剂）混合，制成底漆涂料液 A。

除了使用 79.92 重量份的混合溶剂（异丙醇 7 重量份和二丙酮醇 3 重量份）和 0.08 重量份的紫外线吸收剂（住友化学制造，Sumisorb577，受阻胺系列）以外，同样制备底漆涂料液 B。

用 $\phi 0.8$ mm 的空气喷枪，以 30 g/m^2 的涂敷量，采用喷雾涂敷法将该底漆涂料液涂敷于基材上， 80°C 干燥 10 分钟。

将光催化涂料（石原产业公司制造，粒径 10 nm 的微细氧化钛粒子 5 重量份，无定型二氧化硅 5 重量份，硝酸，水，甲醇和 2-丙醇 90 重量份的组合物）用溶剂（异丙醇 7 重量份和二丙酮醇 3 重量份的混合溶剂）稀释，得到固体浓度为 0.3% 重量的涂料液。将该涂料液用 $\phi 0.8$ mm 的空气喷枪，以 30 g/m^2 的涂敷量，采用喷雾涂敷法涂敷， 80°C



干燥 10 分钟得到试料。用底漆涂料液 A 得到的试料作为试料 B2-A，用底漆涂料液 B 得到的试料作为 B2-B。

为了比较，在市售的透明丙烯酸板上和上述同样操作涂敷上述的光催化涂料液，干燥，得到试料 B2-C。

- 5 将得到的试料用太阳光气候仪作促进耐候性试验（63℃，120 分钟内 18 分钟降雨）。

结果试料 B2-A 和 B2-B 在 300 小时后和水的接触角为 5 度，维持亲水性。另一方面，试料 B2-C 在 6 小时后表面的薄膜剥离，和水的接触角上升为 50 度。300 小时后试料 B2-A 和试料 B2-B 用浊度计（Haze Guard Plus, Bik-Chemie Japan K.K. 制造）测定透光雾度，结果试料 B2-A 是 5.77%，试料 B2-B 是 2.82%。试料 B2-B 因为在底涂层中含有紫外线吸收剂，可以看到由于加入了紫外线吸收剂提高了耐光性。

实施例 C1

- 15 汽车机器罩用水冲洗，同时除去污泥。

然后将车身纵向分为两部分，一部分用市售的蜡处理作为对照区，另一部分按照以下方法进行处理。首先使用添加无机微粒子研磨剂和阴离子表面活性剂的水系清洗剂，用车用海绵轻轻擦净汽车机罩，用水充分冲洗，用干的废棉纱头擦去水分，干燥机器罩。

- 20 将有机二氧化硅溶胶（日产化学，IPA-ST，固体浓度 30%）用 9 重量份异丙醇和 1 重量份的二丙酮醇的混合液稀释，制成二氧化硅浓度 0.1% 重量的稀溶液，将该溶液用 $\phi 0.8$ mm 的空气喷枪以 104 g/m^2 的涂敷量，采用喷雾涂敷法涂敷，常温干燥。

- 25 使用实施例 A21 得到的涂料液(V)，用 $\phi 0.8$ mm 的空气喷枪以 20 g/m^2 的涂敷量，采用喷雾涂敷法涂敷上述汽车机器罩，常温干燥。

喷雾后直接用水喷雾，形成水滴，发现亲水性十分不好，2 天后喷雾水，不形成水滴，观察到水均匀分布。

- 30 在室外放置一个月后，和对照区比较，上述处理的汽车罩观察不到有水垢等污物附着。放置 5 个月仍然没有附着水垢。同时室外放置 5 个月看到汽车罩光泽下降。

为了比较，除了不使用有机二氧化硅溶胶，及机器罩使用实施例 A21 得到的涂料液(V)以 20 g/m^2 涂敷以外，进行上述同样的处理。



结果涂敷后直接用水喷雾，形成水滴，发现亲水性十分不好，2天后喷雾水，不形成水滴，观察到水均匀分布。

在室外放置一个月，和对照比较，上述处理的机器罩观察不到有水垢等污物附着。但是室外放置1个月后，用肉眼观察确认光泽明显下降。

5 实施例 C2

汽车涂过涂料的钢板 70 mm × 150 mm 作为基材。

10 将有机二氧化硅溶胶（日产化学，IPA-ST，固体浓度 30%）用 9 重量份异丙醇和 1 重量份的二丙酮醇的混合液稀释，制成二氧化硅浓度 0.2% 重量的稀溶液，再加入 0.02%（重量）的硅烷偶联剂（信越化学工业制造，KBM603，KBM903 或 KBE903），将该底漆涂料液用 ϕ 0.8 mm 的空气喷枪采用喷雾涂敷法涂敷，常温干燥。

15 使用实施例 A21 得到的涂料液(V)，用 ϕ 0.8 mm 的空气喷枪，采用 15 喷雾涂敷法涂敷上述基材，常温干燥，得到试料。

为了比较，除了不添加硅烷偶联剂以外，进行上述同样操作，得到试料。

20 干燥 30 分钟后用润湿的海绵往返擦拭基材一次，结果添加硅烷偶联剂的试料和未添加硅烷偶联剂的试料两者都丧失了亲水性（和水的接触角为 70-80 度）。将试料在室外暴露，亲水性不恢复，因此推断上述海绵擦拭过的光催化亲水性膜被剥离。

25 将试料干燥 24 小时，用润湿的海绵往返擦拭一次，结果任何一个试料的亲水性均消失。添加硅烷偶联剂的试料室外暴露后亲水性恢复，（和水的接触角恢复到 20-30 度），未添加硅烷偶联剂的试料亲水性不恢复（和水的接触角为 60 度）。

由于添加硅烷偶联剂，液体凝聚，涂敷不均匀，浑浊等外观不良，未观察到妨碍亲水性，而且硅烷偶联剂的种类不同，观察到的结果没有不同。

30 实施例 C3

汽车机器罩用水冲洗，同时除去污泥。

然后将车身纵向分为两部分，一部分用市售的蜡处理作为对照，



另一部分按照以下方法进行处理。

首先使用添加无机微粒子研磨剂和阴离子表面活性剂的水系清洗剂，用车用海绵轻轻擦净，用水充分冲洗，用干的废棉纱头擦去水分，干燥机器罩。

5 配制含有水性胶体二氧化硅（粒径 7-12 nm）0.2%（重量），聚醚改性的有机聚硅氧烷（雾点 2%：78℃）0.3%（重量），乙二醇 1%（重量），2-丙醇 1.5%（重量），水 87%（重量）的底漆涂料液。用该底漆涂料液浸渍聚丙烯无纺布，覆盖在一部分汽车罩上，常温干燥，涂敷量大约 7 g/m²。

10 将光催化涂料（石原产业制造，粒径约 10 nm 的微细氧化钛粒子 5 重量份，无定型二氧化硅 5 重量份，硝酸，水，甲醇和 2-丙醇 90 重量份组成的组合物）用 1-丙醇稀释 50 倍，配制成涂料液。将该涂料液用 ϕ 0.8 mm 的空气喷枪，以 25 g/m² 的涂敷量，采用喷雾涂敷法涂敷，常温干燥。

15 以上述同样方法处理 13 部汽车，汽车每天行驶，放置于室外。

达到喷雾水不形成水滴，处理面亲水的程度平均需要 6.2 天，其中晴天 2.2 天。

上述处理 3 周后和对照比较，观察到水垢附着减少的状态。

20 实施例 C4

汽车机器罩用水冲洗，同时除去污泥。

然后将车身纵向分为两部分，一部分用市售的蜡处理作为对照区，另一部分按照以下方法进行处理。

25 首先使用添加无机微粒子研磨剂和阴离子表面活性剂的水系清洗剂，用车用海绵轻轻擦净，用水充分冲洗，用干的废棉纱头擦去水分，干燥机器罩。

30 配制含有水性胶体二氧化硅（粒径 7-12 nm）0.2%（重量），聚醚改性的有机聚硅氧烷（雾点 2%：78℃）0.3%（重量），乙二醇 1%（重量），2-丙醇 1.5%（重量），水 87%（重量）的底漆涂料液。用该底漆涂料液浸渍聚丙烯无纺布，覆盖在一部分汽车罩上，常温干燥，涂敷量大约 7 g/m²。

将光催化涂料（石原产业制造，粒径 10 nm 的微细氧化钛粒子 5



重量份，无定型二氧化硅 5 重量份，硝酸，水，甲醇和 2-丙醇 90 重量份组成的组合物)用 1-丙醇稀释 100 倍的涂料液 40 重量份、二甲基醚 60 重量份填充到气溶胶容器内，得到气溶胶组合物。将该气溶胶组合物吹付在汽车机罩上形成光催化亲水性膜。亲水性涂敷液以 25 g/m² 的涂敷量，采用喷雾涂敷法涂敷后，常温干燥。

以上述同样方法处理 5 部汽车，汽车每天行驶，放置于室外。

达到喷雾水不形成水滴的处理面亲水程度平均需要 6.2 天，其中晴天 2.6 天。

上述处理 3 周后和对照区比较，观察到水垢附着减少的状态。

10

实施例 C4

汽车罩用水冲洗，同时除去污泥。然后用添加阴离子表面活性剂和碱性无机助洗剂的水系清洗剂 (pH11.9)，用车用海绵轻轻擦拭汽车罩，用水充分冲洗，用干的废棉纱头擦去水分，干燥机器罩。

15 将常温固化型硅氧烷涂料 (信越化学工业制造，X-40-9740) 用溶剂 (异丙醇 8 重量份和丙二醇单丙基醚 2 重量份的混合物) 稀释 50 倍，该涂料液用 ϕ 0.8 mm 的空气喷枪，以 100 g/m² 的涂敷量，采用喷雾涂敷法涂敷，80℃干燥 1 小时。

20 将石原产业的光催化涂料液 ST-K01 和 ST-K03 的 1:1 的混合液用异丙醇 8 重量份和丙二醇单丙基醚 2 重量份的混合溶剂稀释 50 倍，得到涂料液。将该涂料液用 ϕ 0.8 mm 的空气喷枪，采用喷雾涂敷法涂敷，80℃干燥 1 小时。

汽车放置于室外。

25 结果处理 4 天后降雨，机器罩表面未形成雨滴，看到形成均匀的水膜，6 个月后仍维持亲水性。

实施例 D

配制下述组成的底漆涂料组合物作为实施例 D1-D10。

30 实施例 D1

水性胶体二氧化硅 (粒径 10-20 nm)	0.1 重量%
聚氧乙烯月桂基醚 (雾点 2%，80℃)	0.5 重量%



	丙二醇	0.5 重量 %
	异丙醇	5 重量 %
	水	余量

5 实施例 D2

	水性胶体二氧化硅 (粒径 10-20 nm)	0.2 重量 %
	聚氧乙烯壬基苯基醚 (雾点 2%, 55°C)	0.3 重量 %
	乙二醇	1 重量 %
	甲醇改性乙醇	1 重量 %
10	水	余量

实施例 D3

	水性胶体二氧化硅 (粒径 10-20 nm)	0.4 重量 %
	聚醚改性有机聚硅氧烷 (雾点 2%, 78°C)	0.3 重量 %
15	二乙二醇单乙醚	2 重量 %
	异丙醇	2 重量 %
	水	余量

实施例 D4

20	水性胶体二氧化硅 (粒径 7-12 nm)	0.2 重量 %
	聚醚改性有机聚硅氧烷 (雾点 2%, 62°C)	0.3 重量 %
	乙二醇	1 重量 %
	二乙二醇单乙醚	1.5 重量 %
	异丙醇	10 重量 %
25	水	余量

实施例 D5

	水性胶体二氧化硅 (粒径 7-12 nm)	0.4 重量 %
	二(2-乙基己基磺基琥珀酸钠)	0.3 重量 %
30	三乙二醇二甲醚	0.5 重量 %
	异丙醇	20 重量 %
	水	余量



实施例 D6

	水性胶体二氧化硅 (粒径 7-12 nm)	0.8 重量 %
	聚氧乙烯月桂基醚 (雾点 2%, 80°C)	1.2 重量 %
	丙二醇	1 重量 %
5	二乙二醇单乙醚	2 重量 %
	甲醇改性乙醇	15 重量 %
	水	余量

实施例 D7

10	水性胶体二氧化硅 (粒径 7-12 nm)	1.6 重量 %
	聚氧乙烯壬基苯基醚 (雾点 2%, 55°C)	0.1 重量 %
	聚醚改性有机聚硅氧烷	0.1 重量 %
	乙二醇	1.5 重量 %
	三乙二醇二甲醚	0.2 重量 %
15	异丙醇	5 重量 %
	水	余量

实施例 D8

	有机二氧化硅溶胶 (分散介质乙二醇, 粒径 10-20 nm)	0.1 重量 %
20	二(2-乙基己基磺基琥珀酸钠)	0.2 重量 %
	丙二醇	0.5 重量 %
	乙二醇	0.5 重量 %
	甲醇改性乙醇	83 重量 %
	水	余量

25

实施例 D9

	有机二氧化硅溶胶 (分散介质乙二醇, 粒径 10-20 nm)	0.5 重量 %
	聚醚改性有机聚硅氧烷 (雾点 2%: 78°C)	0.2 重量 %
	丙二醇	0.5 重量 %
30	乙二醇	0.5 重量 %
	二乙二醇单乙醚	0.5 重量 %
	甲醇改性乙醇	50 重量 %



水

余量

实施例 D10

5	有机二氧化硅溶胶（分散介质乙二醇，粒径 10-20 nm）	2 重量 %
	聚醚改性有机聚硅氧烷（雾点 2%：62℃）	0.5 重量 %
	三乙二醇二甲醚	0.5 重量 %
	异丙醇	97 重量 %

评价试验

10 将上述 D1-D10 的底漆涂料组合物喷涂在 30cm × 30cm 的钢板或丙烯酸树脂板材上，常温干燥 15 分钟。然后用实施例 C4 得到的涂料液喷涂涂敷，形成光催化亲水性膜。

底漆涂料组合物的涂敷量如下。

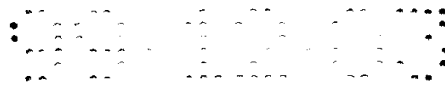
实施例	涂敷量(g/m ²)
D1	15
D2	10
D3	10
D4	12
D5	8
D6	7
D7	5
D8	20
D9	10
D10	5

15 将得到的试料进行下述评价。

(1) 表面处理剂的涂敷性

将底漆涂料组合物涂敷于基材上，用肉眼判断干燥时是否有黏接现象及涂敷不均匀的程度。

20 结果发现实施例 D5、6 和 8 的组合物在钢板上涂敷稍稍不匀；其它组合物在钢板和透明丙烯酸树脂板上粘接，并且涂敷均匀。



(2) 光干涉条纹

用肉眼判断得到的组合物有无光干涉条纹。

结果所有试料均未观察到光干涉条纹。

(3) 光催化剂涂敷后的表面状态

5 在基材上涂敷氧化钛，用肉眼观察干燥时的表面状态。结果观察到实施例 D5 和 D8 的组合物涂敷稍稍不匀，其它组合物在钢板和透明丙烯酸树脂板上也不排斥，且未发现涂敷不匀。

(4) 降解

10 将得到的试料放在室外太阳光下晒 180 天，肉眼观察放置后的表面状态。

结果所有试料全部未看出表面状态的变化。

实施例 E

15 分别配制以下两种液体，制备底漆涂料组合物，使用前将两种液体混合，得到底漆涂料组合物。

A 液体

胶体二氧化硅（粒径 10-20 nm）	0.23 重量%
水	99.77 重量%

B 液体

20 硅氧烷表面活性剂	2.3 重量%
异丙醇	78.1 重量%
乙二醇	7.7 重量%
二乙二醇单乙醚	11.5 重量%
香料	0.39 重量%

25

实施例 F1: 向百叶窗涂敷面上的应用

30 为了防止涂料向周边飞溅，掩蔽面北的百叶窗(三和百叶窗制造，上部滑动，丙烯酸-脲烷涂料)涂敷面的周边，使用添加作为表面活性剂的烷基苯磺酸钠和脂肪酸链烷醇胺的水系清洗剂（pH9.5），用刷子除去附着污物，然后用自来水冲洗清洗剂，用含水的细废棉纱头擦拭细部的污物，用干的废棉纱头擦拭水分，自然干燥。

然后将石原产业制造的光催化剂涂料 ST-K01 和石原产业制造的光



5 催化剂涂料 ST-K03 以 1:1 混合得到的液体用 2-丙醇和匀化剂的混合溶剂（2-丙醇 90 重量份，二丙酮醇 10 重量份）稀释 20 倍，得到光催化剂涂料液。使用该涂料液，将上述清洗过的百叶窗表面用 $\phi 1.2$ mm 的空气喷枪，以 105 g/m^2 的涂敷量，采用喷雾涂敷法涂敷，然后常温干燥，固化涂膜。

涂敷后 2 周之后，在处理面和比较面（仅经过清洗处理的面）手动喷雾水，处理面不形成水滴，水均匀分布，比较面形成水滴。因此认为处理面有亲水性。

10 涂敷涂敷液后定期观察用涂料液涂敷面的外观，从涂敷后 1 个月，观察到处理面附着的污物比比较面少，1 年以后处理面附着的污物明显少于比较面。

实施例 F2: 向打磨喷涂外墙的应用

15 为了防止涂料向周边飞溅，将面北建筑物的外墙的打磨喷涂的涂敷面（轻质气泡混凝土制，丙烯酸乳剂系列涂料）掩蔽，使用添加作为表面活性剂的烷基苯磺酸钠和脂肪酸链烷醇胺的水系清洗剂（pH9.5），用刷子除去附着的污物，然后用自来水冲洗清洗剂，自然干燥。

20 然后将石原产业制造的光催化剂涂料 ST-K01 和石原产业制造的光催化剂涂料 ST-K03 以 1:1 混合得到的液体用 2-丙醇和匀化剂的混合溶剂（2-丙醇 90 重量份，二丙酮醇 10 重量份）稀释 20 倍，得到光催化剂涂料液。使用该涂料液，将上述清洗过的外墙表面用辊子涂敷，常温干燥，固化涂膜。

25 用涂料液涂敷后，定期观察涂敷面的外观，从涂敷后 4 个月，观察到处理面附着的污物比比较面（仅仅经过洗净处理的面）少，1 年以后处理面附着的污物明显少于比较面。

因为其表面凸凹不平，不能评价处理面和比较面的亲水性。

说明书附图

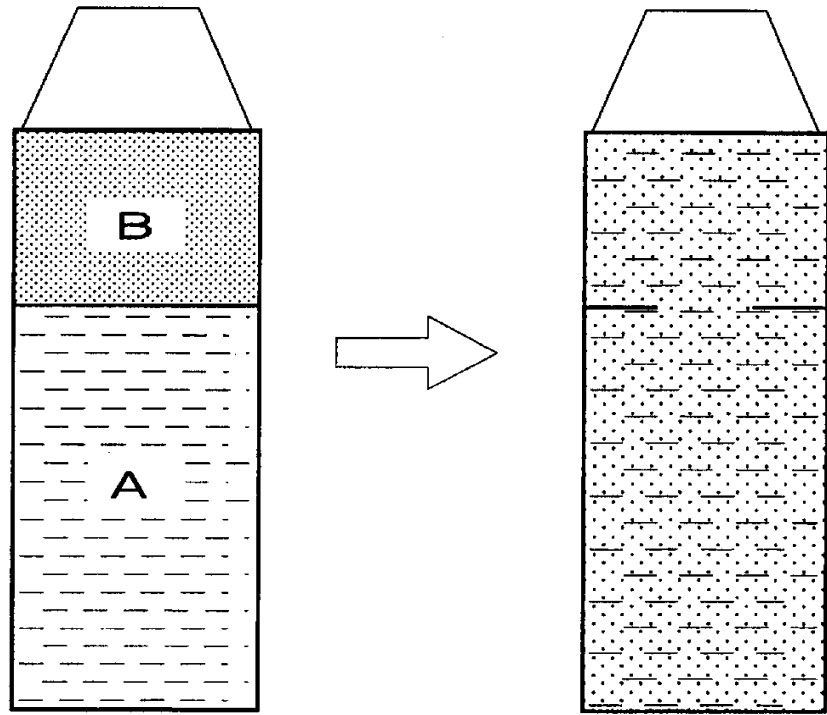


图 1