

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6069865号  
(P6069865)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int. Cl.	F I
<b>CO9D 183/06</b> (2006.01)	CO9D 183/06
<b>CO9D 7/12</b> (2006.01)	CO9D 7/12 Z A B
<b>CO9D 183/08</b> (2006.01)	CO9D 183/08
<b>CO9D 183/02</b> (2006.01)	CO9D 183/02
<b>BO1J 35/02</b> (2006.01)	BO1J 35/02 J
請求項の数 4 (全 23 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2012-71201 (P2012-71201)  
 (22) 出願日 平成24年3月27日 (2012. 3. 27)  
 (65) 公開番号 特開2013-203769 (P2013-203769A)  
 (43) 公開日 平成25年10月7日 (2013. 10. 7)  
 審査請求日 平成27年3月24日 (2015. 3. 24)

(73) 特許権者 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (73) 特許権者 512078889  
 邦威科学技術有限公司  
 BOIS Technology Limited  
 香港九龍紅▲勘▼都会道10号 都会大廈  
 20楼 2008-10室  
 Unit 2008-10, 20/F,  
 The Metropolis Tower,  
 10 Metropolis Drive,  
 Hungghom, Kowloon  
 Hong Kong.

最終頁に続く

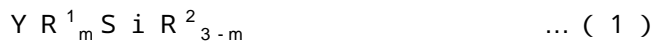
(54) 【発明の名称】 低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物及び表面処理基材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(I) 電荷移動型触媒 0.01 ~ 10 質量部、

(II) バインダーとして、下記一般式(1)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~8の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、Yは窒素原子含有有機基であり、mは0又は1である。)

で表される窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)及び/又はその部分加水分解物100質量部と、下記一般式(2)



(式中、R<sup>3</sup>は炭素数1~8の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、R<sup>4</sup>は炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、nは0, 1又は2である。)

で表される加水分解性シラン(B)及び/又はその部分加水分解物5~200質量部とを加水分解することによって得られる有機ケイ素化合物 0.01~30質量部、及び

(III) 水及び/又は水含有溶剤 99.98~60質量部

を含有し(但し、(I)、(II)、(III)成分の合計は100質量部である)、

(I) 成分の電荷移動型触媒が、下記電荷移動型触媒(a)、電荷移動型触媒(b)、電荷移動型触媒(c)または電荷移動型触媒(d)である電荷移動型触媒含有コーティング組成物。

電荷移動型触媒 ( a ) : 電子供与元素と、電子受容元素と、前記電子供与元素から前記電子受容元素への電子の移動を促進する電子キャリアー物質と、前記電子受容元素に移動した電子により還元反応を行う還元中心元素と、電子の移動により生じた前記電子供与元素の正孔により酸化反応を行う酸化中心元素との複合酸化物結晶からなり、前記電子供与元素としてモリブデン及び / 又はタングステンを、前記電子受容元素としてアルミニウムを、前記電子キャリアー物質としてアルミナ及びシリカの複合酸化物又は混合物を、前記還元中心元素としてバリウムを、前記酸化中心元素としてロジウムを用いた電荷移動型触媒

電荷移動型触媒 ( b ) : 電子供与元素と、電子受容元素と、前記電子供与元素から前記電子受容元素への電子の移動を促進する電子キャリアー物質と、電子の移動により生じた前記電子供与元素の正孔により酸化反応を行う酸化中心元素との複合酸化物結晶からなり、必要により更に該複合酸化物の結晶構造内外に酸化反応を活性化する酸化活性化剤を含んでなり、前記電子供与元素としてモリブデン及び / 又はタングステンを、前記電子受容元素としてアルミニウムを、前記電子キャリアー物質としてアルミナ及びシリカの複合酸化物又は混合物を、前記酸化中心元素としてロジウムを、前記酸化活性化剤としてリチウム又はバリウムの酸化物を用いた酸化反応型の電荷移動型触媒

電荷移動型触媒 ( c ) : 電子供与元素と、電子受容元素と、前記電子供与元素から前記電子受容元素への電子の移動を促進する電子キャリアー物質と、前記電子受容元素に移動した電子により還元反応を行う還元中心元素との複合酸化物結晶からなり、必要により更に該複合酸化物の結晶構造内外に還元反応を活性化する還元活性化剤を含んでなり、前記電子供与元素としてモリブデン及び / 又はタングステンを、前記電子受容元素としてアルミニウムを、前記電子キャリアー物質としてアルミナ及びシリカの複合酸化物又は混合物を、前記還元中心元素としてバリウムを、前記還元活性化剤としてイットリウム、ジルコニウム又はロジウムの酸化物を用いた還元反応型の電荷移動型触媒

電荷移動型触媒 ( d ) : 前記電荷移動型触媒 ( b ) と前記電荷移動型触媒 ( c ) との混合物からなる電荷移動型触媒

#### 【請求項 2】

加水分解性シラン ( A ) が、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  又は [ 3 - ( 1 - イミダゾリル ) プロピル ] トリメトキシシランであることを特徴とする請求項 1 記載の低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物。

#### 【請求項 3】

加水分解性シラン ( B ) が、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OCH_2CH_3)_4$ 、 $CH_3Si(OCH_3)_3$  及び  $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$  から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物。

#### 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物の被膜を基材表面に形成したことを特徴とする表面処理基材。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、触媒内での電荷移動により酸化反応及び / 又は還元反応を行う複合酸化物結晶からなる電荷移動型触媒を含有する低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物、及び該組成物の被膜を基材表面に形成した表面処理基材に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

従来、基材表面に光触媒機能を有する層 ( 例えばアナターゼ型酸化チタンを含有する層 ) を形成し、光触媒を光励起させて層の表面を親水化させ、防汚性を付与するようにしたものが数多く知られている。この光触媒方式では、紫外線と水の存在が必須条件となるが、天候、季節、昼夜、建物の向きなどの環境条件により変化し効果が一定でない。例えば

10

20

30

40

50

、天気の良い日は紫外線は強いが水分がなく、雨の日は水分はあるが紫外線が弱いというように、相反する条件が必要となる。

【0003】

このような技術上の問題点を克服するために、光や水の存在といった環境条件の変化に関わりなく、防汚性を付与可能にし、また抗菌性や防臭性の付与も可能にした電荷移動型触媒が提唱されている（特許文献1：特許第3514702号公報、特許文献2：特開2007-185553号公報、特許文献3：特開2007-38119号公報）。

【0004】

しかしながら、このような電荷移動型触媒は粉末であって、従来は溶媒にバインダーを加えてコーティング溶液としていたが、よいバインダーがなく、塗布しても電荷移動型触媒粉末が脱落したり、防汚性等の性能が持続しなかったりと不具合が生じていた。また、例えばタイル表面に塗工しようとする場合、1,000以上で焼付けをしなければならないという問題もあった。更に光は必要ないが、熱が必要なため、熱源の近くでしか応用できないものもあり、熱源がない所への応用が難しいという問題もあった。

本発明に用いるバインダーに関する先行技術としては、上記特許文献1～3に加えて下記特許文献4～7が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特許第3514702号公報

【特許文献2】特開2007-185553号公報

【特許文献3】特開2007-38119号公報

【特許文献4】特開平9-77780号公報

【特許文献5】特開平10-81752号公報

【特許文献6】特開2000-34442号公報

【特許文献7】特開2002-241744号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、基材に塗布し、低温で乾燥させるだけで容易に電荷移動型触媒含有被膜を形成でき、その被膜耐久性の向上が可能で、防汚性・抗菌性・防臭性を付与可能な低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物、及び該組成物を基材表面に塗布形成した表面処理基材を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討を行った結果、下記に示す特定の有機ケイ素化合物が、電荷移動型触媒と組み合わせる時に優れた低温硬化性能、バインダー性能を発揮することを見出し、更に通常防汚性を示す光触媒の場合には表面を親水性にしてしまうが、特定の有機ケイ素化合物を組み合わせることにより、撥水性でありながら防汚性も持たせられるということも新たに知見し、本発明を完成するに至った。

【0008】

従って、本発明は、下記に示す低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物及び表面処理基材を提供する。

〔1〕

(I) 電荷移動型触媒 0.01～10質量部、

(II) バインダーとして、下記一般式(1)



(式中、 $R^1$ は炭素数1～8の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 $R^2$ は炭素数1～4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、Yは窒素原子含有有機基であり、mは0又は1である。)

10

20

30

40

50

で表される窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン (A) 及び / 又はその部分加水分解物 100 質量部と、下記一般式 (2)



(式中、 $R^3$ は炭素数 1 ~ 8 の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 $R^4$ は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、 $n$ は 0, 1 又は 2 である。)

で表される加水分解性シラン (B) 及び / 又はその部分加水分解物 5 ~ 200 質量部とを加水分解することによって得られる有機ケイ素化合物 0.01 ~ 30 質量部、及び (III) 水及び / 又は水含有溶剤 99.98 ~ 60 質量部

を含有し (但し、(I)、(II)、(III) 成分の合計は 100 質量部である)、

(I) 成分の電荷移動型触媒が、下記電荷移動型触媒 (a)、電荷移動型触媒 (b)、電荷移動型触媒 (c) または電荷移動型触媒 (d) である電荷移動型触媒含有コーティング組成物。

電荷移動型触媒 (a) : 電子供与元素と、電子受容元素と、前記電子供与元素から前記電子受容元素への電子の移動を促進する電子キャリアー物質と、前記電子受容元素に移動した電子により還元反応を行う還元中心元素と、電子の移動により生じた前記電子供与元素の正孔により酸化反応を行う酸化中心元素との複合酸化物結晶からなり、前記電子供与元素としてモリブデン及び / 又はタングステンを、前記電子受容元素としてアルミニウムを、前記電子キャリアー物質としてアルミナ及びシリカの複合酸化物又は混合物を、前記還元中心元素としてバリウムを、前記酸化中心元素としてロジウムを用いた電荷移動型触媒

電荷移動型触媒 (b) : 電子供与元素と、電子受容元素と、前記電子供与元素から前記電子受容元素への電子の移動を促進する電子キャリアー物質と、電子の移動により生じた前記電子供与元素の正孔により酸化反応を行う酸化中心元素との複合酸化物結晶からなり、必要により更に該複合酸化物の結晶構造内外に酸化反応を活性化する酸化活性化剤を含んでなり、前記電子供与元素としてモリブデン及び / 又はタングステンを、前記電子受容元素としてアルミニウムを、前記電子キャリアー物質としてアルミナ及びシリカの複合酸化物又は混合物を、前記酸化中心元素としてロジウムを、前記酸化活性化剤としてリチウム又はバリウムの酸化物を用いた酸化反応型の電荷移動型触媒

電荷移動型触媒 (c) : 電子供与元素と、電子受容元素と、前記電子供与元素から前記電子受容元素への電子の移動を促進する電子キャリアー物質と、前記電子受容元素に移動した電子により還元反応を行う還元中心元素との複合酸化物結晶からなり、必要により更に該複合酸化物の結晶構造内外に還元反応を活性化する還元活性化剤を含んでなり、前記電子供与元素としてモリブデン及び / 又はタングステンを、前記電子受容元素としてアルミニウムを、前記電子キャリアー物質としてアルミナ及びシリカの複合酸化物又は混合物を、前記還元中心元素としてバリウムを、前記還元活性化剤としてイットリウム、ジルコニウム又はロジウムの酸化物を用いた還元反応型の電荷移動型触媒

電荷移動型触媒 (d) : 前記電荷移動型触媒 (b) と前記電荷移動型触媒 (c) との混合物からなる電荷移動型触媒

[ 2 ]

加水分解性シラン (A) が、 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ ,  $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_2CH_3)_3$ ,  $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  又は [ 3 - (1 - イミダゾリル) プロピル ] トリメトキシシランであることを特徴とする [ 1 ] 記載の低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物。

[ 3 ]

加水分解性シラン (B) が、 $Si(OCH_3)_4$ ,  $Si(OCH_2CH_3)_4$ ,  $CH_3Si(OCH_3)_3$  及び  $CH_3Si(OCH_2CH_3)_3$  から選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする [ 1 ] 又は [ 2 ] 記載の低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物。

[ 4 ]

[ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物の被膜を基材表面に形成したことを特徴とする表面処理基材。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明の低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物は、基材に処理後、低温乾燥させることで容易に電荷移動型触媒含有被膜を形成でき、その被膜耐久性の向上が可能で、安定的に防汚性・抗菌性・防臭性を付与可能である。また、特に光や熱などを必要とせず、通常的环境下で特性を発揮できる。通常低温での形成では擦ったり、触るということで簡単に膜が剥がれる場合が多かったが、特定の有機ケイ素化合物をバインダーとして使用することにより、低温形成でも強固な膜ができる。更に、防汚性でありながら、撥水性に持っていけるという新たな効果も発現した。このため、該組成物は、金属、ガラス、

10

## 【発明を実施するための形態】

## 【0010】

本発明につき、更に詳しく説明する。

本発明の低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物は、下記(I)~(III)成分を含有してなるものである。

(I) 電荷移動型触媒、

(II) バインダーとして、下記一般式(1)



(式中、 $R^1$ は炭素数1~8の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 $R^2$ は炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、Yは窒素原子含有有機基であり、mは0又は1である。)

20

で表される窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)及び/又はその部分加水分解物と、下記一般式(2)



(式中、 $R^3$ は炭素数1~8の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 $R^4$ は炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、nは0, 1又は2である。)

で表される加水分解性シラン(B)及び/又はその部分加水分解物とを加水分解することによって得られる有機ケイ素化合物、及び

(III) 水及び/又は水含有溶剤。

## 【0011】

30

本発明の低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物に用いられる(I)成分の電荷移動型触媒は、下記(a)~(d)から選ばれるものである。

(a) 電子供与元素と、電子受容元素と、前記電子供与元素から前記電子受容元素への電子の移動を促進する電子キャリアー物質と、前記電子受容元素に移動した電子により還元反応を行う還元中心元素と、電子の移動により生じた前記電子供与元素の正孔により酸化反応を行う酸化中心元素との複合酸化物結晶からなる電荷移動型触媒。

(b) 電子供与元素と、電子受容元素と、前記電子供与元素から前記電子受容元素への電子の移動を促進する電子キャリアー物質と、電子の移動により生じた前記電子供与元素の正孔により酸化反応を行う酸化中心元素との複合酸化物結晶からなり、必要により更に該複合酸化物の結晶構造内外に酸化反応を活性化する酸化活性化剤を含んでなる酸化反応型の電荷移動型触媒。

40

(c) 電子供与元素と、電子受容元素と、前記電子供与元素から前記電子受容元素への電子の移動を促進する電子キャリアー物質と、前記電子受容元素に移動した電子により還元反応を行う還元中心元素との複合酸化物結晶からなり、必要により更に該複合酸化物の結晶構造内外に還元反応を活性化する還元活性化剤を含んでなる還元反応型の電荷移動型触媒。

(d) 前記酸化反応型の電荷移動型触媒(b)と、前記還元反応型の電荷移動型触媒(c)との混合物からなる電荷移動型触媒。

## 【0012】

前記(a)の基本構成における電荷移動型触媒は、電子供与元素(ドナー)と、電子受

50

容元素（アクセプター）と、電子キャリアー物質と、還元中心元素と、酸化中心元素との複合酸化物結晶からなる。ここで、電子供与元素は電子受容元素に電子を供与する機能を、電子受容元素は電子供与元素から電子を受容する機能を、電子キャリアー物質は電子供与元素から電子受容元素への電子の移動を橋渡しする機能をそれぞれ有している。また、還元中心元素は電子受容元素に移動した電子を受け取って還元反応を行う機能を、酸化中心元素は電子の移動により生じた電子供与元素の正孔を受け取って酸化反応を行う機能をそれぞれ有している。

**【0013】**

本発明の電荷移動型触媒における電荷移動は、構成元素中の電子供与元素と電子受容元素との間で行われる電子移動による電荷分離を指しており、化合物結晶格子の熱的振動により生ずると考えられる。このときの電子移動は電子供与元素と電子受容元素との d - d 軌道間， d - f 軌道間， s - d 軌道間， p - d 軌道間で行われると考えられる。

10

**【0014】**

本発明による電荷移動型触媒は、かかる電荷（電子）の結晶内移動を有効かつ効率的に行わせるため、電子供与元素と電子受容元素を配位した結晶格子間に、酸化物が半導体特性をもつ物質（電子キャリアー物質）を配位させたペロブスカイト構造酸化物結晶又はスピネル構造酸化物結晶、あるいはこれらの混晶であることが好ましい。なお、本発明の電荷移動型触媒は、電子供与元素、電子受容元素、電子キャリアー物質の3元素（物質）を含む複合酸化物結晶構造であれば、上記の結晶構造に限られるものではない。

**【0015】**

そして、本発明の電荷移動型触媒（a）は、電子供与元素と電子受容元素間の電子移動による電荷分離を駆動力（ドライビング力）として、結晶構造内に配位した酸化反応点で酸化反応を、還元反応点で還元反応を行わせるため、酸化中心元素及び還元中心元素を格子点に配位せしめるものである。

20

**【0016】**

前記（a）の基本構成による電荷移動型触媒の作用を説明する。触媒結晶構造内のドナー元素（電子供与元素）から電子が電子キャリアー物質を介してアクセプター元素（電子受容元素）へ移動すると、ドナー元素は正電荷（+）、アクセプター元素は負電荷（-）をもつ。そして、アクセプター元素の近くの格子点に配位した還元中心元素では、アクセプター元素へ移動した電子を受け取って、外部から近づいた物質に対し還元反応を行う。一方、ドナー元素の近くの格子点に配位した酸化中心元素では、ドナー元素に生じた正孔が酸化中心元素へ移動（ホール移動）して、外部から近づいた物質に対し酸化反応を行う。

30

**【0017】**

前記（a）の基本構成による電荷移動型触媒は、このように、酸化反応と還元反応を一つの触媒内で行わせて、外部から近づいた物質を酸化分解及び還元分解する機能を有している。従って、外部から近づいた汚れ成分、各種菌類、臭い成分等を酸化還元分解して、防汚性、抗菌性、防臭性等の機能を発揮する。

**【0018】**

前記（b）の基本構成における電荷移動型触媒は、電子供与元素と、電子受容元素と、電子キャリアー物質と、酸化反応を行う酸化中心元素との複合酸化物結晶からなり、必要により更に該複合酸化物の結晶構造内外に酸化反応を活性化する酸化活性化剤を含んでなる。かかる前記（b）の基本構成における電荷移動型触媒は、酸化反応により分解する成分に対して有効に作用する。

40

**【0019】**

前記（c）の基本構成における電荷移動型触媒は、電子供与元素と、電子受容元素と、電子キャリアー物質と、還元反応を行う還元中心元素との複合酸化物結晶からなり、必要により更に該複合酸化物の結晶構造内外に還元反応を活性化する還元活性化剤を含んでなる。かかる前記（c）の基本構成における電荷移動型触媒は、還元反応により分解する成分に対して有効に作用する。

50

## 【0020】

前記(d)の基本構成における電荷移動型触媒は、前記(b)の基本構成における酸化反応型の電荷移動型触媒と、前記(c)の基本構成における還元反応型の電荷移動型触媒との混合物からなる。該電荷移動型触媒は、酸化反応により分解する成分に対しては前記(b)の基本構成における酸化反応型の電荷移動型触媒が、還元反応により分解する成分に対しては前記(c)の基本構成における還元反応型の電荷移動型触媒がそれぞれ有効に作用する。

## 【0021】

なお、前記(b)、(c)、(d)の各基本構成において、電荷移動の原理、結晶構造、作用等は前記(a)の基本構成において述べたとおりである。

10

## 【0022】

本発明において、電荷移動型触媒としては、上記(a)~(d)のいずれの構成のものでもよいが、酸化反応により分解する成分と還元反応により分解する成分の両方に作用することから、(a)及び(d)の構成のものであることが特に好ましい。

## 【0023】

ここで、電子供与元素としては、モリブデン、タングステン、ニッケル及びコバルトからなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素が使用でき、モリブデン及びタングステンから選ばれる1種又は2種が好ましい。

電子受容元素としては、アルミニウム、ケイ素、錫、チタン及び鉄からなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素が好ましく、特にアルミニウムが好ましい。

20

電子キャリアー物質としては、その酸化物が半導体特性をもち、電子移動度の高い元素であることを必要としており、ジルコニウム、アルミナとシリカの混合物又は複合酸化物が好ましく、特にアルミナとシリカの混合物又は複合酸化物が好ましい。

酸化中心元素としては、ホール移動度の高い元素であることが要求され、ロジウムが好ましい。

還元中心元素としては、電子移動度の高い元素であることが要求され、パラジウム、バリウムが好ましく、特にバリウムが好ましい。

## 【0024】

本発明において、酸化活性化剤及び還元活性化剤は、採用することを要件としているものではないが、これらの活性化剤を付加することを本発明では排除しているわけではない。

30

酸化活性化剤としては、リチウム、ベリリウム及びバリウムからなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素の酸化物が好ましく、特にリチウム、バリウムの酸化物が好ましい。

還元活性化剤としては、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム及び白金からなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素の酸化物が好ましく、特にイットリウム、ジルコニウム、ロジウムの酸化物が好ましい。

## 【0025】

具体的に、電荷移動型触媒(a)の場合、前記電子供与元素としてはモリブデンあるいはタングステンが好ましく、前記電子受容元素としてはアルミニウムが好ましく、前記電子キャリアー物質としてはアルミナ及びシリカの複合酸化物又は混合物が好ましく、前記還元中心元素としてはバリウムが好ましく、前記酸化中心元素としてはロジウムが好ましい。

40

上記各機能成分の配合割合は、モル比で、電子供与元素：電子受容元素：電子キャリアー物質：酸化中心元素：還元中心元素 = 1 : 1 : 0.5 ~ 1 : 0.2 ~ 1 : 0.2 ~ 1 の範囲が好ましく、特に 1 : 1 : 0.7 ~ 1.0 : 0.5 ~ 1.0 : 0.5 ~ 1.0 の範囲であることが好ましい。

## 【0026】

電荷移動型触媒(b)の場合、前記電子供与元素としてはモリブデンあるいはタングス

50

テンが好ましく、前記電子受容元素としてはアルミニウムが好ましく、前記電子キャリアー物質としてはアルミナ及びシリカの複合酸化物又は混合物が好ましく、前記酸化中心元素としてはロジウムが好ましく、前記酸化活性化剤としてはリチウムあるいはバリウムの酸化物が好ましい。

上記各機能成分の配合割合は、モル比で、電子供与元素：電子受容元素：電子キャリアー物質：酸化中心元素 = 1 : 1 : 0.5 ~ 1 : 0.2 ~ 1 の範囲が好ましく、特に 1 : 1 : 0.7 ~ 1 : 0.5 ~ 1 の範囲であることが好ましい。また、酸化活性化剤を用いる場合、その配合割合は、モル比で、電子供与元素：電子受容元素：電子キャリアー物質：酸化中心元素：酸化活性化剤 = 1 : 1 : 0.5 ~ 1 : 0.2 ~ 1 : 0.001 ~ 0.005 の範囲が好ましく、特に 1 : 1 : 0.5 ~ 1 : 0.2 ~ 1 : 0.001 ~ 0.003 の範囲

10

#### 【0027】

電荷移動型触媒(c)の場合、前記電子供与元素としてはモリブデンあるいはタングステンが好ましく、前記電子受容元素としてはアルミニウムが好ましく、前記電子キャリアー物質としてはアルミナ及びシリカの複合酸化物又は混合物が好ましく、前記還元中心元素としてはバリウムが好ましく、前記還元活性化剤としてはイットリウム、ジルコニウムあるいはロジウムの酸化物が好ましい。

上記各機能成分の配合割合は、モル比で、電子供与元素：電子受容元素：電子キャリアー物質：還元中心元素 = 1 : 1 : 0.5 ~ 1 : 0.2 ~ 1 の範囲が好ましく、特に 1 : 1 : 0.7 ~ 1 : 0.5 ~ 1 の範囲であることが好ましい。また、還元活性化剤を用いる場合、その配合割合は、モル比で、電子供与元素：電子受容元素：電子キャリアー物質：酸化中心元素：還元活性化剤 = 1 : 1 : 0.5 ~ 1 : 0.2 ~ 1 : 0.001 ~ 0.005 の範囲が好ましく、特に 1 : 1 : 0.5 ~ 1 : 0.2 ~ 1 : 0.001 ~ 0.003 の範囲

20

#### 【0028】

電荷移動型触媒(d)の場合、前記(b)の基本構成における酸化反応型の電荷移動型触媒と、前記(c)の基本構成における還元反応型の電荷移動型触媒との混合割合は、(b) : (c) の質量比で、90 : 10 ~ 10 : 90、特に 60 : 30 ~ 30 : 60、とりわけ等量であることが好ましい。

#### 【0029】

上記各機能成分を用いて電荷移動型触媒を調製する方法は、電体供与体、電子受容体、電子キャリアー物質、酸化中心元素、還元中心元素、酸化活性化剤及び還元活性化剤を混合攪拌し、均一に混ぜ合わせた後、バインダー成分を加えスラリーを作製する。この時のバインダーは特に規定はないが、ポリビニルアルコールなどのようなものが好ましい。バインダー添加量は、電荷移動型触媒固形分 100 質量部に対して 0.1 ~ 500 質量部が好ましい。より好ましくは 10 ~ 100 質量部である。この量が 0.1 質量部より少ないとスラリー形状にならずに操作性が悪くなる。またこの量が 500 質量部より多いと、スラリーでなく液状となり好ましくない。このスラリーを焼成させる。このときの焼成温度は 1,000 ~ 2,000 が好ましく、より好ましくは 1,100 ~ 1,500 が好ましい。焼成時間は 0.5 ~ 24 時間であり、より好ましくは 1 ~ 10 時間である。得られたセラミックス状の電荷移動触媒を粉砕機により粉砕することにより目的の電荷移動触媒粉末を調製することができる。

30

40

#### 【0030】

このようにして得られた電荷移動型触媒は、掘場製作所レーザー回析粒子径分布測定装置 LA-950V2 により測定した平均粒径が、好ましくは 0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$ 、特に 0.5 ~ 5  $\mu\text{m}$  のものである。

#### 【0031】

上記で得られた電荷移動型触媒中の各機能成分は、結晶構造内において酸化物の形態で存在する。即ち、電子供与体は電子供与元素の酸化物、電子受容体は電子受容元素の酸化物、電子キャリアーは電子キャリアー物質の酸化物、酸化中心体は酸化中心元素の酸化物

50

、還元中心体は還元中心元素の酸化物の形態で存在する。

【 0 0 3 2 】

次に、(II)成分のバインダーについて説明する。

(II)成分のバインダーに使用し得る加水分解性シラン(A)は、系を水溶性にするために用いられる成分であり、下記一般式(1)で表されるもので、目的とする有機ケイ素化合物に水溶性を付与させるために、その1種又は2種以上を適宜選定して用いられる。また、その部分加水分解物を用いることもできる。



【 0 0 3 3 】

ここで、 $R^1$ は炭素数1~8の窒素原子を含まない非置換又は置換の一価炭化水素基であり、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基などや、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子などで置換した、例えばハロゲン化アルキル基などが挙げられる。具体的には、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-C(CH_3)_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_{13}$ などが例示される。

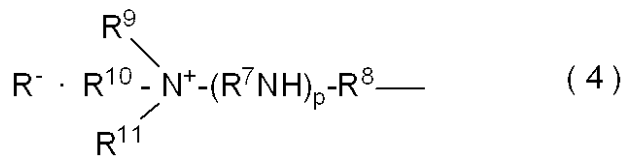
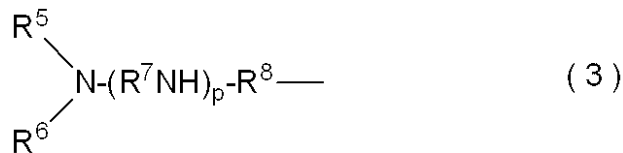
【 0 0 3 4 】

また、 $R^2$ は炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、具体的には、 $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH(CH_3)_2$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$ 、 $-OCH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-OCH_2CH(CH_3)CH_3$ 、 $-OC(CH_3)_3$ 、 $-OCOCH_3$ 、 $-OCOCH_2CH_3$ などが例示されるが、中でも $-OCH_3$ 、 $-OCH_2CH_3$ が好ましい。

【 0 0 3 5 】

Yは窒素原子含有有機基であり、例えば、下記式(3)~(7)で示されるものが挙げられる。

【化1】



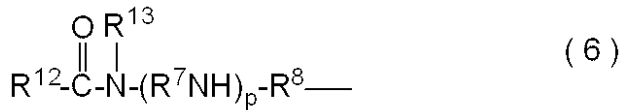
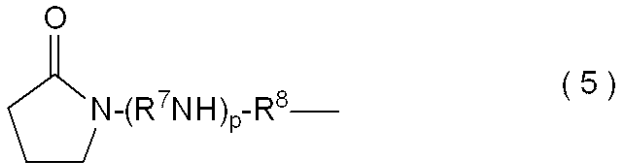
【 0 0 3 6 】

10

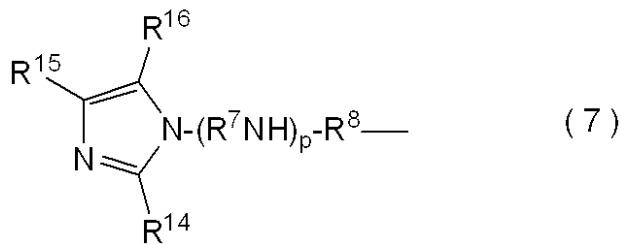
20

30

## 【化2】



10



20

(式中、 $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^9 \sim \text{R}^{16}$ は水素原子又は炭素数1～8の一価炭化水素基で、 $\text{R}^5$ と $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^9$ と $\text{R}^{10}$ と $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ と $\text{R}^{13}$ 、 $\text{R}^{14}$ と $\text{R}^{15}$ と $\text{R}^{16}$ は互いに同一であっても異なってもよい。なお、 $\text{R}^{12}$ は炭素数1～6のアルコキシ基であってもよい。 $\text{R}$ はフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子を示す。 $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ は炭素数1～8の二価炭化水素基で、 $\text{R}^7$ と $\text{R}^8$ は互いに同一であっても異なってもよい。 $p$ は0又は1～3の整数である。)

## 【0037】

なお、炭素数1～8の一価炭化水素基は、 $\text{R}^1$ で説明したものと同様のものが例示できる。

アルコキシ基としては、 $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ,  $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ などが挙げられる。

30

炭素数1～8の二価炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基(トリメチレン基、メチルエチレン基)、ブチレン基(テトラメチレン基、メチルプロピレン基)、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等のアルキレン基などが挙げられる。

## 【0038】

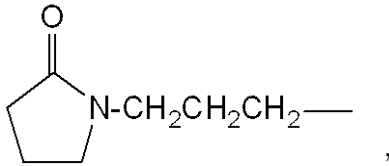
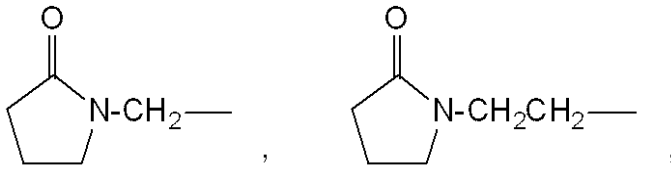
Yとして具体的には、下記式で示されるものを挙げることができる。

$\text{H}_2\text{NCH}_2-$ ,  $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2-$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ,  
 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2-$ ,  
 $\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2-$ ,  
 $\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}$   
 $\text{H}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{H}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{C}$   
 $\text{H}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{Cl}^-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $\text{Cl}^-(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$   
 $-)\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,

40

## 【0039】

【化3】



10

【0040】

【化4】

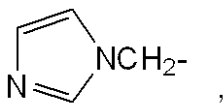


20

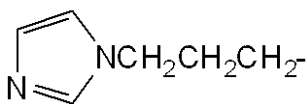
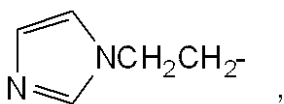


【0041】

【化5】



30

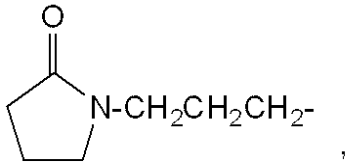


【0042】

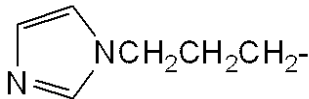
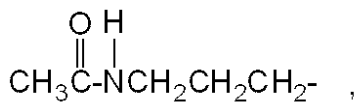
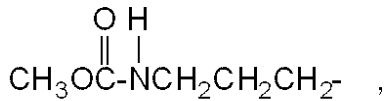
これらの中でも以下のものが好ましい。

40

## 【化6】



10



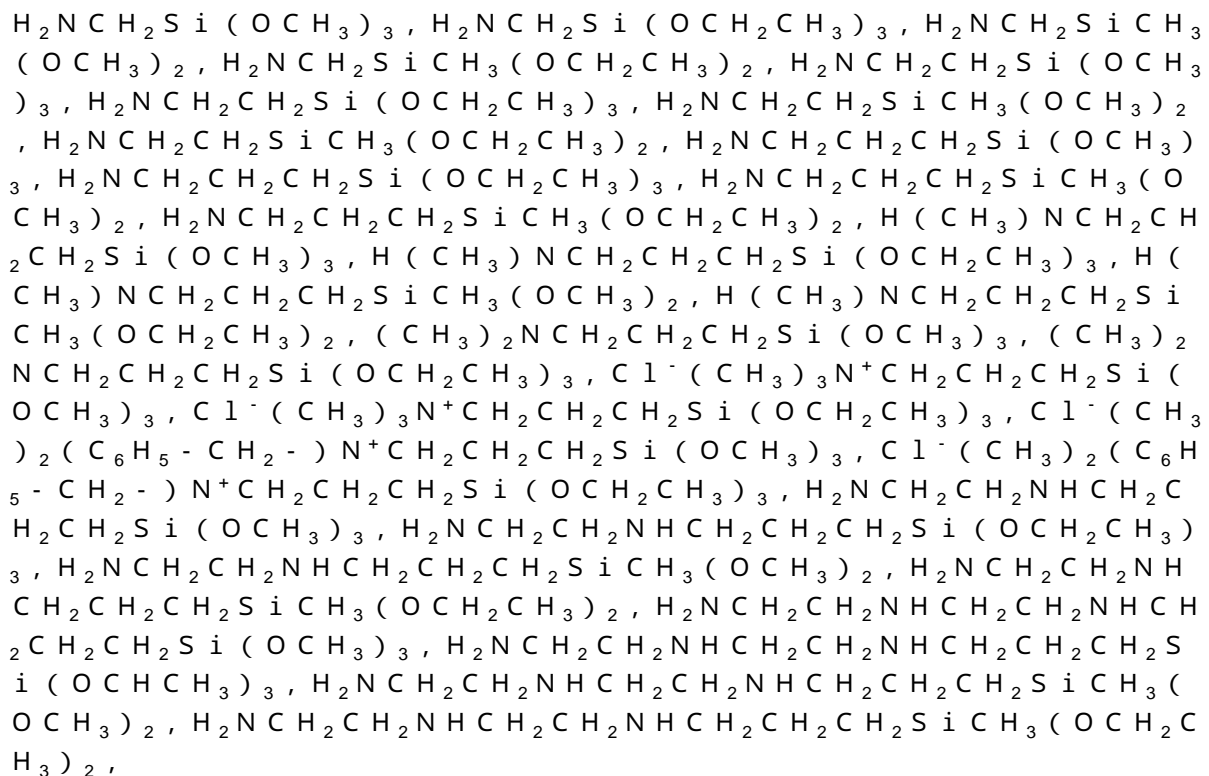
20

## 【0043】

なお、mは0又は1である。

## 【0044】

上記式(1)の窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)としては、下記のもの为例示することができる。

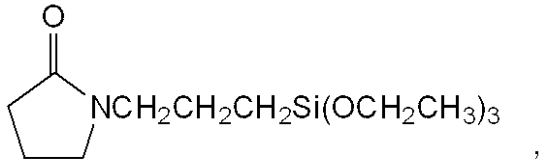
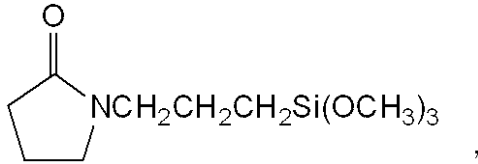


30

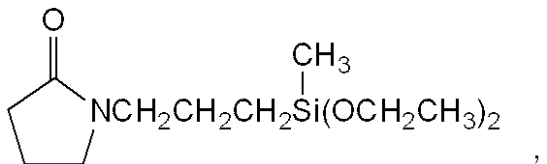
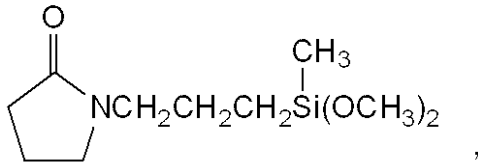
40

## 【0045】

【化7】



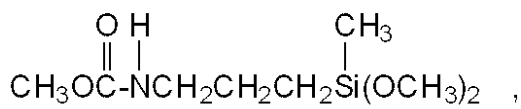
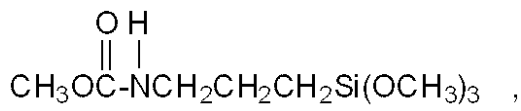
10



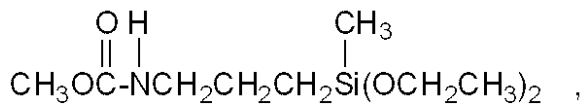
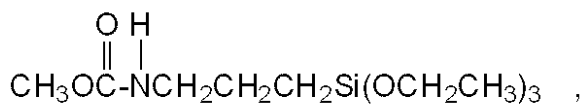
20

【0046】

【化8】



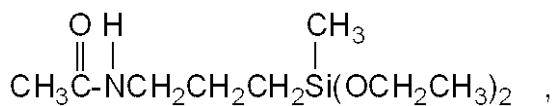
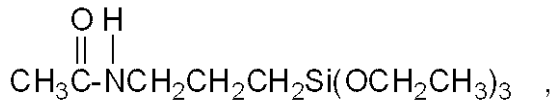
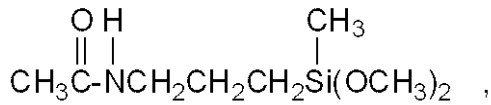
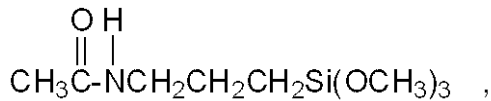
30



40

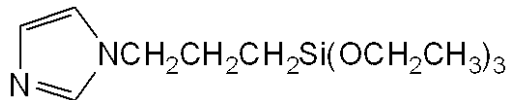
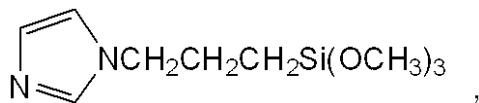
【0047】

【化 9】



【0048】

【化 10】



【0049】

これらの中で特に好ましくは、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHC}$   
 $\text{H}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、[3-(1-イミダゾリル)プロピル]  
 トリメトキシシランであり、これらの部分加水分解物を用いてもよい。

【0050】

一方、上記加水分解性シラン(A)及び/又はその部分加水分解物と混合して加水分解に用いる加水分解性シラン(B)は、下記一般式(2)で表され、その1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、その部分加水分解物を使用してもよい。



【0051】

ここで、 $\text{R}^3$ は炭素数1~8の窒素原子を含まない非置換又は置換の一価炭化水素基であり、上記 $\text{R}^1$ で説明したものと同様のものが例示できる。具体的には、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ などが例示される。

【0052】

また、 $\text{R}^4$ は炭素数1~4のアルコキシ基又はアシロキシ基であり、具体的には、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$ などが例示されるが、中でも $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ が好ましい。なお、 $n$ は0、1又は2である。

【0053】

10

20

30

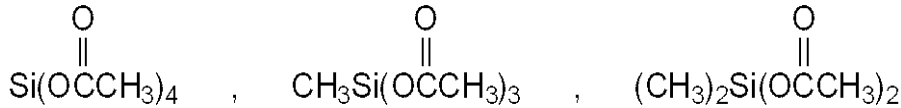
40

50

この式(2)の加水分解性シラン(B)としては、下記のを例示することができる。

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ,

【化11】



10

【0054】

これらの中で特に好ましくは、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ であり、これらの部分加水分解物を用いてもよい。

【0055】

上記式(1)の窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)及び/又はその部分加水分解物と、式(2)の加水分解性シラン(B)及び/又はその部分加水分解物の混合比は、窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)及び/又はその部分加水分解物100質量部に対し、加水分解性シラン(B)及び/又はその部分加水分解物が5~200質量部の割合であり、より好ましくは10~150質量部の割合である。この量が200質量部を超えると水溶液の安定性が悪化する。また、この量が5質量部未満であると電荷移動型触媒のバインド能力が低下する場合がある。

20

【0056】

上記加水分解性シラン(A)、(B)あるいはそれらの部分加水分解物を用いて加水分解し、本発明の有機ケイ素化合物を得る場合、溶媒は主として水を使用するが、必要に応じて、水と溶解する有機溶剤であるアルコール、エステル、ケトン、グリコール類を水に添加する形で用いることができる。有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、2-プロピルアルコール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、アセト酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、グリセリン、ジエチレングリコール等のグリコール類などを挙げることができる。

30

【0057】

溶媒の量は、上記加水分解性シラン(A)、(B)あるいはそれらの部分加水分解物(以下、原料混合シランともいう。)100質量部に対して400~5,000質量部が好ましい。更に好ましくは1,000~3,000質量部である。溶媒の量が400質量部より少ないと反応が進行しすぎ、系が均一にならない場合がある。また液の保存安定性も悪くなる場合がある。一方、5,000質量部より多いと経済的に不利な場合が生じる。

【0058】

また、溶媒中の水の量は、水/原料混合シランのモル比率で5~50が好ましい。このモル比率が5より少ないと加水分解が完全に進行しにくく、液の安定性が悪化する場合がある。一方、50を超えると経済的に不利な場合が生じる。

40

【0059】

反応方法としては、(1)原料混合シランを水中あるいは加水分解に必要である以上の量の水を含む有機溶剤中に滴下する方法、(2)原料混合シランあるいは有機溶剤含有原料混合シラン中に水を滴下する方法、(3)加水分解性シラン(B)及び/又はその部分加水分解物を水中あるいは加水分解に必要である以上の量の水を含む有機溶剤中に滴下し、その後、窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)及び/又はその部分加水分解物を滴下する方法、(4)窒素原子含有有機基を含有する加水分解性シラン(A)及び/又はその部分加水分解物を水中あるいは加水分解に必要である以上の量の水を含む

50

有機溶剤中に滴下し、その後、加水分解性シラン（Ｂ）及び／又はその部分加水分解物を滴下する方法などが挙げられるが、有機ケイ素化合物の安定性の点から、特に（１）の反応方法が好ましい。

#### 【 0 0 6 0 】

なお、得られた有機ケイ素化合物は水溶液の形で得られるが、必要に応じて、更に水を加えたり、除去したりして、有機ケイ素化合物 1 0 0 質量部に対して水を好ましくは 1 0 ~ 2 , 0 0 0 質量部、より好ましくは 1 0 ~ 1 , 0 0 0 質量部の比率に調整することにより、有機ケイ素化合物を形成することができる。この場合、水の量が 1 0 質量部より少ないと有機ケイ素化合物自体の保存安定性が悪化する場合がある。また、2 , 0 0 0 質量部より多いと有機ケイ素化合物を加える量が多くなってしまい、コスト的に好ましくない。

10

なお、本発明において、上記（II）成分である有機ケイ素化合物は水溶液の形で得られるものであるが、有機ケイ素化合物以外の水等の溶媒は、後述する（III）成分としてカウントするものである。

#### 【 0 0 6 1 】

この（II）成分をバインダーとして使用することにより、詳細な理由ははっきりと説明できないが、コーティング組成物を水系で安定的なものにすることが可能であり、かつ（I）成分をコーティングした塗膜中で良好にその活性を失うことなくバインドすることができる。また（I）成分の硬化触媒能により、高温下でなくても、低温で塗膜を硬化可能にすることができる。更に、このバインダーと組み合わせることで防汚性でありながら、撥水性にもっていけるといいう新たな効果も発現する。

20

#### 【 0 0 6 2 】

上記（I）、（II）成分を分散させる媒体成分である（III）成分は、水及び／又は水含有溶剤が好ましい。環境的な配慮から水単独が好ましいが、場合によっては水含有溶剤でも構わない。その時の溶剤は、アルコール、エステル、ケトン、グリコール類を使用することができる。具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、1 - プロピルアルコール、2 - プロピルアルコール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、アセト酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、グリセリン、ジエチレングリコール等のグリコール類などを挙げるることができる。

#### 【 0 0 6 3 】

（I）、（II）及び（III）成分の配合量は、これらの合計量 1 0 0 質量部中、（I）成分の電荷移動型触媒成分 0 . 0 1 ~ 1 0 質量部、好ましくは 0 . 1 ~ 8 質量部であり、（II）成分のバインダーが 0 . 0 1 ~ 3 0 質量部、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 質量部、及び（III）成分の水及び／又は水含有溶剤は 9 9 . 9 8 ~ 6 0 質量部を含有する。

30

この時、（I）成分の配合量が 0 . 0 1 質量部未満であると防汚性・抗菌性・防臭性等を良好に付与できない。またこの量が 1 0 質量部を超える量であると経済的に不利となる。

（II）成分の量が 0 . 0 1 質量部未満であると（I）成分をうまくバインドできない。またこの量が 3 0 質量部を超える量であると経済的に不利となる。

（III）成分の配合量が多すぎると実質的な有効成分が減るために経済的に好ましくなく、この量が少なすぎると保存安定性が悪化する場合がある。

40

#### 【 0 0 6 4 】

得られた低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物の被膜を基材表面に形成することにより表面処理基材が得られる。

ここで、コーティング組成物の被膜を基材に形成するための方法としては、刷毛塗り、ディッピング、スポンジ塗り、スプレーなど一般的な塗布方法で差し支えない。硬化条件としては常温 ~ 1 5 0 程度までの低温条件で簡単に硬化可能である。

なお、本発明のコーティング組成物の塗布量は、有効成分（I）及び（II）の固形分が 0 . 0 1 ~ 5 0 g / m<sup>2</sup> が好ましく、より好ましくは 0 . 1 ~ 2 5 g / m<sup>2</sup> である。塗布量が少なすぎると有効な特性の発現が不十分となることがあり、多すぎると経済的に不利になる場合がある。

50

## 【 0 0 6 5 】

本発明のコーティング組成物の対象物としての基材はなんら限定されないが、自動車、航空機、電車等の車両用ガラス基材、建築・建材のガラス基材や外壁、衣類や皮革などの繊維製品、紙、またコンクリートやレンガ、石、陶器、瓦、木材のような多孔質基材、金属材料などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

## 【実施例】

## 【 0 0 6 6 】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明を具体的に説明する。なお、下記の実施例は、本発明を何ら制限するものではない。

## 【 0 0 6 7 】

〔電荷移動型酸化還元触媒の合成〕

## 〔合成例 1〕

電子供与体を構成する元素として酸化モリブデンを還元することによって得られたモリブデン、電子受容体を構成する元素として酸化アルミニウム、即ちアルミナを還元することによって得られたアルミニウム、電子キャリアー（運搬体）を構成する物質としてアルミナとシリカとの混合物（アルミナとシリカとのモル比は 1 : 1）、酸化中心体を構成する元素としてロジウム微粉末、還元中心体を構成する元素としてバリウム微粉末を各等モルずつ（即ち、モリブデン、アルミニウム、アルミナとシリカとの混合物、ロジウム、バリウムのモル比を 1 : 1 : 1 : 1 : 1）となるように混合したうえで攪拌した後、7 質量 % のポリビニルアルコール水溶液をバインダーとして上記粉末 100 質量部に対して 100 質量部加え、2 ~ 3 時間混合微粉碎装置にかけて微粉碎して泥漿を作った。この泥漿をロータリーキルン式焼成炉で焼成温度 1,350 にて約 1 時間焼成した。そこで得られたセラミックス状微粉末を超微粉化するために、らい潰機にて 24 時間粉碎し、粒径 3 μ m の電荷移動型触媒粉末 - 1 を得た。

触媒を構成する各成分の配合比は非化学量論的であるが、焼成過程でペロブスカイト結晶やスピネル結晶の結晶構造を有しており、それぞれの成分は化学量論的配位を形成している。その場合、過剰な成分は結晶粒界に分布し、また、触媒結晶の中に発生する空格子の部分に酸素が配位していると考えられる。

## 【 0 0 6 8 】

〔電荷移動型の酸化触媒と還元触媒との混合物の合成〕

## 〔合成例 2〕

電子供与体を構成する元素として酸化タングステンを還元したことによるタングステン、電子受容体を構成する元素として酸化アルミニウム、即ちアルミナを還元することによって得られたアルミニウム、電子キャリアー（運搬体）を構成する物質としてアルミナとシリカとの複合酸化物（アルミナとシリカとのモル比は 1 : 1）、酸化中心体を構成する元素としてロジウム微粉末を各等モルずつ（タングステン、アルミニウム、アルミナとシリカとの複合酸化物、ロジウムの各モル比を 1 : 1 : 1 : 1）混合攪拌した後、前記製造例 1 に準じた工程により、粒径 3 μ m の酸化反応型の電荷移動型触媒粉末 - 2 を製造した。

また、電子供与体を構成する元素として酸化タングステンを還元したことによるタングステン、電子受容体を構成する元素として酸化アルミニウム、即ちアルミナを還元することによって得られたアルミニウム、電子キャリアー（運搬体）を構成する物質としてアルミナとシリカとの複合酸化物（アルミナとシリカとのモル比は 1 : 1）、還元中心体を構成する元素としてバリウム微粉末を各等モルずつ（タングステン、アルミニウム、アルミナとシリカとの複合酸化物、バリウムの各モル比を 1 : 1 : 1 : 1）混合攪拌した後、前記製造例 1 に準じた工程により、粒径 3 μ m の還元反応型の電荷移動型触媒粉末 - 3 を製造した。

これら酸化反応型の電荷移動型触媒粉末 - 2 と還元反応型の電荷移動型触媒粉末 - 3 を等質量ずつ混合して電荷移動型触媒粉末 - 4 を得た。

## 【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

## 〔有機ケイ素化合物の合成〕

## 〔合成例 3〕

水 246 g (13.7 mol) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた 500 mL の反応器に入れ、攪拌した。ここに  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  44.4 g (0.2 mol) 及び  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  20.8 g (0.1 mol) を混合したものを室温で 10 分間かけて滴下したところ、25 から 56 に内温が上昇した。更にオイルバスにて 60 ~ 70 に加熱し、そのまま 1 時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温 99 まで上げ、副生したメタノール、エタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物 - 1 を 250 g 得た。このものの不揮発分 (105 / 3 時間) は 14.9 質量%であった。

10

## 【0070】

## 〔合成例 4〕

水 278 g (15.4 mol) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた 500 mL の反応器に入れ、攪拌した。ここに  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  55.6 g (0.25 mol) 及び  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  10.4 g (0.05 mol) を混合したものを室温で 10 分間かけて滴下したところ、27 から 49 に内温が上昇した。更にオイルバスにて 60 ~ 70 に加熱し、そのまま 1 時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温 98 まで上げ、副生したメタノール、エタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物 - 2 を 274 g 得た。このものの不揮発分 (105 / 3 時間) は 15.1 質量%であった。

20

## 【0071】

## 〔合成例 5〕

水 202 g (11.2 mol) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた 500 mL の反応器に入れ、攪拌した。ここに  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  33.3 g (0.15 mol) 及び  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  31.2 g (0.15 mol) を混合したものを室温で 10 分間かけて滴下したところ、25 から 51 に内温が上昇した。更にオイルバスにて 60 ~ 70 に加熱し、そのまま 1 時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温 99 まで上げ、副生したメタノール、エタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物 - 3 を 210 g 得た。このものの不揮発分 (105 / 3 時間) は 15.3 質量%であった。

30

## 【0072】

## 〔合成例 6〕

水 308 g (17.1 mol) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた 500 mL の反応器に入れ、攪拌した。ここに  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  53.1 g (0.2 mol) 及び  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  15.2 g (0.1 mol) を混合したものを室温で 10 分間かけて滴下したところ、28 から 53 に内温が上昇した。更にオイルバスにて 60 ~ 70 に加熱し、そのまま 1 時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温 99 まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物 - 4 を 300 g 得た。このものの不揮発分 (105 / 3 時間) は 15.4 質量%であった。

40

## 【0073】

## 〔合成例 7〕

水 253 g (14.1 mol) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた 500 mL の反応器に入れ、攪拌した。ここに  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  44.4 g (0.2 mol) 及び  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  13.6 g (0.1 mol) を混合したものを室温で 10 分間かけて滴下したところ、26 から 42 に内温が上昇した。更にオイルバスにて 60 ~ 70 に加熱し、そのまま 1 時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温 99 まで上げ、副生したメタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物 - 5 を 244 g 得た。このものの不揮発分 (105 / 3 時間) は 15.6 質量%であった。

50

## 【 0 0 7 4 】

## [ 合成例 8 ]

水 2 4 1 g ( 1 3 . 4 m o l ) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた 5 0 0 m L の反応器に入れ、攪拌した。ここに  $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$  4 4 . 4 g ( 0 . 2 m o l )、 $Si(OCH_2CH_3)_4$  1 8 . 7 g ( 0 . 0 9 m o l ) 及び  $CH_3Si(OCH_3)_3$  1 . 4 g ( 0 . 0 1 m o l ) を混合したものを室温で 1 0 分間かけて滴下したところ、2 6 から 4 9 に内温が上昇した。更にオイルバスにて 6 0 ~ 7 0 に加熱し、そのまま 1 時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温 9 9 まで上げ、副生したメタノール、エタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物 - 6 を 2 4 1 g 得た。このものの不揮発分 ( 1 0 5 / 3 時間 ) は 1 5 . 7 質量%であった。

10

## 【 0 0 7 5 】

## [ 合成例 9 ]

水 2 4 6 g ( 1 3 . 7 m o l ) を攪拌機、温度計及び冷却器を備えた 5 0 0 m L の反応器に入れ、攪拌した。ここに [ 3 - ( 1 - イミダゾリル ) プロピル ] トリメトキシシラン ) 4 6 g ( 0 . 2 m o l ) 及び  $Si(OCH_2CH_3)_4$  2 0 . 8 g ( 0 . 1 m o l ) を混合したものを室温で 1 0 分間かけて滴下したところ、2 5 から 5 9 に内温が上昇した。更にオイルバスにて 6 0 ~ 7 0 に加熱し、そのまま 1 時間攪拌を行った。次にエステルアダプターを取り付け、内温 9 9 まで上げ、副生したメタノール、エタノールを除去することにより、有機ケイ素化合物 - 7 を 2 5 1 g 得た。このものの不揮発分 ( 1 0 5 / 3 時間 ) は 1 5 . 1 質量%であった。

20

## 【 0 0 7 6 】

## [ 合成例 1 0 ]

テトラアルコキシシランの縮合物 ( コルコート社製エチルシリケート 4 0 ) 5 0 質量部と、ケイ素、アルミニウム、チタン、スズ、亜鉛及びカリウムを含む触媒粉 ( ケイ素 / アルミニウム / チタン / スズ / 亜鉛 / カリウム ( 質量比 ) = 1 / 0 . 4 / 1 . 4 / 1 . 1 / 0 . 0 1 / 0 . 0 1、粒径 1 0 ~ 1 0 0 n m 程度の粉末状 ) 5 0 質量部と、水とをスターラーを用いて混合し、コーティング液 1 を調製した。

## 【 0 0 7 7 】

## [ 実施例 1 ~ 1 0、比較例 1 ~ 4 ]

電荷移動型触媒粉末 - 1、4、有機ケイ素化合物 - 1 ~ 7、加水分解性シラン及び溶媒成分を表 1 に示す割合で混合し、コーティング組成物を得た。コーティング組成物及びコーティング液 1 の保存安定性を、下記に示す方法により評価し、また、コーティング組成物を、各種基材 ( ガラス、タイル ) や綿布に処理し、その性能について下記に示す方法により評価した。その結果を表 1 に示す。

30

## 【 0 0 7 8 】

コーティング組成物

( 保存安定性 )

コーティング組成物溶液の保存安定性は、4 0 で 2 ヶ月保存後の状態を観察した。

○ : 溶液状態を保ち、沈降物、ゲル化なし。

× : 沈降物、濁りあり。

40

## 【 0 0 7 9 】

基材 : ガラスの場合

( 処理方法 )

ガラス板 ( 縦 1 0 0 m m × 横 5 0 m m × 1 . 5 m m ) を市販の油膜とり剤により汚れを取り除き、よく乾燥させた。そこに表 1 の各種コーティング組成物をスプレー塗布 ( 塗布量 : 1 . 5 g / m<sup>2</sup> ) し、8 0 で 2 0 分乾燥させた。

## 【 0 0 8 0 】

( 密着性評価 )

J I S K 5 4 0 0 に準拠し、試験片をカミソリの刃で 2 m m 間隔の縦横 6 本ずつ切

50

れ目を入れて25個の碁盤目を作り、市販のセロハン粘着テープをよく密着させた後、90度手前方向に急激に剥がした時、被膜が剥離せずに残存したマス目数(X)値から下記基準で判定した。

: 25 ~ 21

: 20 ~ 6

x : 5 ~ 0

【0081】

(撥水性評価)

協和界面化学社製DM701機により水の接触角(水滴量2 $\mu$ L)を初期値と室温下で70日間放置した後の値を測定した。

10

なお、未処理のガラスの初期接触角は5°、70日後は47°であった。

【0082】

(ホルムアルデヒド分解性能評価)

12Lのデシケーター中央に上記塗布ガラス試験片を置き、デシケーター内にホルムアルデヒド調整空気(6ppm)を導入した。このデシケーターを恒温恒湿条件(22 / 50%RH)条件下、8日間放置した。その後のホルムアルデヒド濃度を測定し残存率を計算した。ちなみにホルムアルデヒドは自己分解性があり、何も無い状態で8日間での残存率は66%である。

【0083】

基材：タイルの場合

20

(処理方法)

タイル板(縦100mm×横100mm×10mm)を水により汚れを取り除き、よく乾燥させた。そこに表1の各種コーティング組成物をスプレー塗布(塗布量:1.5g/m<sup>2</sup>)し、80 で20分乾燥させた。

【0084】

(密着性評価)

JIS K 5400に準拠し、試験片をカミソリの刃で2mm間隔の縦横6本ずつ切れ目を入れて25個の碁盤目を作り、市販のセロハン粘着テープをよく密着させた後、90度手前方向に急激に剥がした時、被膜が剥離せずに残存したマス目数(X)値から下記基準で判定した。

30

: 25 ~ 21

: 20 ~ 6

x : 5 ~ 0

【0085】

(撥水性評価)

協和界面化学社製DM701機により水の接触角(水滴量2 $\mu$ L)を初期値と室温下で70日間放置した後の値を測定した。

なお、未処理のタイルの初期接触角は32°、70日後は58°であった。

【0086】

(ホルムアルデヒド分解性能評価)

40

12Lのデシケーター中央に上記塗布タイル試験片を置き、デシケーター内にホルムアルデヒド調整空気(6ppm)を導入した。このデシケーターを恒温恒湿条件(22 / 50%RH)条件下、8日間放置した。その後のホルムアルデヒド濃度を測定し残存率を計算した。ちなみにホルムアルデヒドは自己分解性があり、何も無い状態で8日間での残存率は66%である。

【0087】

基材：綿布の場合

(処理方法)

表1の各種コーティング組成物に試験布(100mm×100mm)を浸漬し、マンゲルで絞り(絞り量(塗布量):3.0g/m<sup>2</sup>)、20、50RH%の室内で1日乾燥

50

し、処理を行った。

【0088】

(ホルムアルデヒド分解性能評価)

12Lのデシケーター中央に上記処理布を置き、デシケーター内にホルムアルデヒド調整空気(6ppm)を導入した。このデシケーターを恒温恒湿条件(22 / 50%RH)条件下、8日間放置した。その後のホルムアルデヒド濃度を測定し残存率を計算した。ちなみにホルムアルデヒドは自己分解性があり、何も無い状態で8日間での残存率は66%である。

【0089】

(耐久性評価)

上記処理布を全自動洗濯機の通常洗濯モードで10回洗濯した後、乾燥させたものを、上記ホルムアルデヒド試験と同様に評価した。

【0090】

【表1】

成分 組成(質量部)		実施例										比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4
電荷移動型触媒粉末-1		0.1	1	5		1	1	1	1	1		1	1		
電荷移動型触媒粉末-4					1						1			1	
有機ケイ素化合物-1		6.7	33.3	66.7	33.3										
有機ケイ素化合物-2						33.3									
有機ケイ素化合物-3							33.3								
有機ケイ素化合物-4								33.3							
有機ケイ素化合物-5									33.3						
有機ケイ素化合物-6										33.3					
有機ケイ素化合物-7											33.3				
H <sub>2</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> NHC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>												5			
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>													5		
水		93.2	65.7	28.3	65.7	65.7	65.7	65.7	65.7	65.7	65.7	94	94	99	
コーティング液1															100
評価結果															
保存安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
ガラス	密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×		
	撥水性 (初期)	水の接触角 (°)	96	101	103	101	99	100	99	99	101	101	52		
	撥水性 (70日後)	水の接触角 (°)	95	100	101	100	98	100	99	97	100	99	32		
	ホルムアルデヒド 分解性	残存率 (%)	15	10	8	9	10	11	10	10	10	10	21		
タイル	密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×			
	撥水性 (初期)	水の接触角 (°)	105	108	109	103	102	101	102	102	100	103	45		
	撥水性 (70日後)	水の接触角 (°)	104	107	108	100	100	100	101	100	99	102	33		
	ホルムアルデヒド 分解性	残存率 (%)	10	9	9	9	10	9	9	10	9	9	10		
綿布	ホルムアルデヒド 分解性初期	残存率 (%)	21	19	17	18	17	16	17	17	16	17	22		
	洗濯耐久性 (ホルムアルデヒド 分解性)	残存率 (%)	25	22	19	20	23	22	21	22	23	24	75		

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明の低温硬化型電荷移動型触媒含有コーティング組成物は、基材に処理後、低温乾

10

20

30

40

50

燥させることで容易に被膜を形成でき、該被膜は防汚、防臭、抗菌性に優れ、更にその耐久性にも優れるため、車両、建築材等の基材へ処理するためのコーティング剤として有用である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 5/16 (2006.01) C 0 9 D 5/16

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司

(74)代理人 100114513

弁理士 重松 沙織

(74)代理人 100120721

弁理士 小林 克成

(74)代理人 100124590

弁理士 石川 武史

(72)発明者 松村 和之

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 田中 正喜

東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内

(72)発明者 森本 行生

東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内

(72)発明者 市村 昭二

静岡県磐田市福田5497 ファイラックインターナショナル株式会社 S電池研究所内

(72)発明者 椎木 哲

神奈川県秦野市菩提8番地7 ペルノックス株式会社内

審査官 桜田 政美

(56)参考文献 特開平11-090315(JP,A)

特開2007-038119(JP,A)

特開2007-185553(JP,A)

特開平10-081752(JP,A)

特開平10-183061(JP,A)

特開2009-235238(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 D 1 8 3 / 0 6

C 0 9 D 7 / 1 2

C 0 9 D 1 8 3 / 0 2

C 0 9 D 1 8 3 / 0 8

B 0 1 J 3 5 / 0 2

C 0 9 D 5 / 1 6