



(12)

## Geänderte Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: 196 81 289.5  
(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/JP96/00733  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 1996/029375  
(86) PCT-Anmeldetag: 21.03.1996  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: 26.09.1996  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: 16.04.1998  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 26.10.2006  
(45) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents: 05.08.2010

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C09K 3/18 (2006.01)  
C09D 1/00 (2006.01)

Patent nach Einspruchsverfahren beschränkt aufrechterhalten

(30) Unionspriorität:

7/99425	20.03.1995	JP
7/117600	06.04.1995	JP
7/182019	14.06.1995	JP
7/182020	14.06.1995	JP
7/205019	08.07.1995	JP
7/326167	09.11.1995	JP
7/354649	22.12.1995	JP

(62) Teilung in:  
196 55 363.6; 196 55 396.2

(73) Patentinhaber:

Toto Ltd., Kita-kyushu, Fukuoka, JP

(74) Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &  
Schwanhäusser, 80802 München

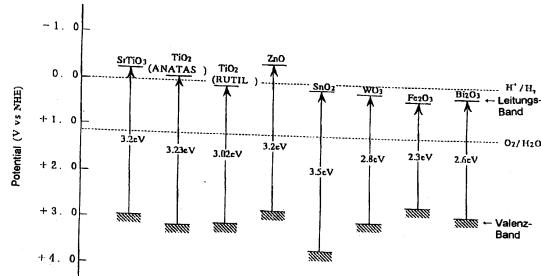
(72) Erfinder:

Hayakawa, Makoto, Kitakyushu, Fukuoka, JP;  
Kojima, Eiichi, Kitakyushu, Fukuoka, JP;  
Norimoto, Keiichiro, Kitakyushu, Fukuoka, JP;  
Machida, Mitsuyoshi, Kitakyushu, Fukuoka, JP;  
Kitamura, Atsushi, Kitakyushu, Fukuoka, JP;  
Watanabe, Toshiya, Kitakyushu, Fukuoka, JP;  
Chikuni, Makoto, Kitakyushu, Fukuoka, JP;  
Fujishima, Akira, Kawasaki, Kanagawa, JP;  
Hashimoto, Kazuhito, Yokohama, Kanagawa, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:  
siehe Folgeseite

(54) Bezeichnung: **Verwendung eines Verbundwerkstoffes als Material, von dessen Oberfläche anhaftende Ablagerungen durch Kontakt mit Regen abgewaschen werden**

(57) Hauptanspruch: Verwendung eines Verbundwerkstoffes, umfassend einen Träger und eine darauf aufgebrachte photokatalytische Schicht, wobei die photokatalytische Schicht ein photokatalytisches Material, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus TiO<sub>2</sub> in der Anatas-Form und SnO<sub>2</sub>, und außerdem SiO<sub>2</sub> oder Silikon enthält und die photokatalytische Schicht eine Oberfläche hat, die durch Belichtung mit Sonnenlicht hydrophil gemacht wurde, wobei die hydrophile Oberfläche eine Wasserbenetzungskraft von weniger als 20°, ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser, aufweist, als Material, von dem Ablagerungen und/oder Verunreinigungen, die auf der Oberfläche haften, durch gelegentlichen Kontakt mit Regen abgewaschen werden.





(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 196 81 289 C5 2010.08.05

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 199 11 738 A1  
DE 198 31 610 A1  
DE 100 01 565 A1  
DE 36 35 567 A1  
DE 693 11 866 T2  
US 62 38 738 B1  
EP 09 03 389 A1  
EP 08 69 156 A1  
EP 08 16 466 A1  
EP 06 33 064 A1  
EP 05 90 477 A1  
EP 02 88 071 A2  
WO 95/11 751 A1  
WO 00/75 087 A1  
JP 63-1 00 042 A1  
JP 61-0 83 106 A  
JP 03-0 73 304 A

Akira Fujishima: Light-induced amphiphilic surfaces.  
Nature, Vol. 388, 1997, S. 431-432

GEFFCKEN und BERGER, DRP 736411

Hubert Schröder: Großflächenbelegung von Glas  
zur Änderung der Strahlungsdurchlässigkeit.  
Glastechnische Berichte, Jahrgang 39 (1966),  
Heft 3, S. 156-163

Dr. Otto Lange: Chemisch-Technische  
Vorschriften. Verlag von Otto Spamer, Leipzig  
1920, Seite 178, 268, Metallische Lüsterfarben  
auf Glas

H. Bach und H. Schröder: Kristallstruktur und  
optische Eigenschaften von dünnen  
organogenen Titanoxyd-Schichten auf  
Glasunterlagen. Thin Solid Films, 1 (1967/68)  
255-276

K.L. Siefering and G.L. Griffin: Kinetics of  
Low-Pressure Chemical Vapor Deposition from  
Titanium Tetraisopropoxide. J. electrochem.  
Soc. Vol. 137, No. 3, March 1990, S. 814-818

K.L. Siefering and G.L. Griffin: Growth Kinetics of  
CVD TiO<sub>2</sub> Gas. J. electrochem. Soc. Vol. 137,  
No. 4, April 1990, S. 1206-1208

Y. Toshinobu, et al.: Photoelectrochemical  
properties of TiO<sub>2</sub> coating films prepared  
using different solvents by the sol-gel method.  
Thin Solid Films 283 (1996), 108

D. Bahnemann: Photocatalytic Detoxification of  
Polluted Waters. The Handbook of  
Environmental Chemistry, Springer Verlag 1999,  
Volume 2, Part L, 285-351

A. Heller: Chemistry and Applications of  
Photocatalytic Oxidation of Thin Organic Films.  
Acc. Chem. Res., Vol. 28, No. 12 (1995) 503

Y. Paz and Z. Luo: Photooxidative self-cleaning  
transparent titanium dioxide films on glass. J.  
Mater. Research, Vol. 10, No. 11, Nov. 1995, S.  
2842-2848

**Beschreibung****Technisches Anwendungsgebiet**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf das Gebiet, eine Oberfläche eines Substrats hoch-hydrophil zu machen und sie in diesem Zustand zu halten. Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere auf ein Gebiet, bei dem die Oberfläche eines Gebäudes, einer Fensterscheibe, einer Vorrichtung oder eines Formkörpers (Gegenstandes) hoch-hydrophil gemacht wird, um eine Selbstreinigung zu ermöglichen oder die Reinigung der Oberfläche zu erleichtern.

**Technischer Hintergrund (Stand der Technik)**

**[0002]** Auf den Gebieten der Architektur und der Farbbeschichtung wurde bereits darauf hingewiesen, dass durch die zunehmende Umweltverschmutzung die Oberflächenverschmutzung (Fouling), die Kontamination oder Verunreinigung von außenliegenden Baumaterialien, Freiluft-Gebäuden und ihren Beschichtungen unvermeidlich beschleunigt wird.

**[0003]** Diesbezüglich können die in der Luft schwebenden Schmutz- bzw. Ruß-Teilchen und Staub-Teilchen bei trockenen Wetterbedingungen absinken und sich auf Dächern und äußeren Wänden von Gebäuden ablagern. Wenn es regnet, werden die Ablagerungen durch Regenwasser weggewaschen und fließen an den äußeren Wänden der Gebäude herunter. Außerdem werden die in der Luft schwebenden Schmutz- bzw. Ruß-Teilchen von dem Regen eingefangen und mitgeführt, wodurch sie an der Oberfläche der Außenwände von Gebäuden und von Bauwerken und Gebäuden im Freien entlang fließen. Aus diesen Gründen haften verunreinigende Substanzen an der Oberfläche entlang des Weges des Regenwassers. Wenn die Oberfläche trocknet, tritt ein Streifenmuster aus Schmutz, Farbe oder Schmiere auf der Oberfläche auf.

**[0004]** Der Schmutz oder die Flecken, die auf diese Weise auf der Außenseite der Baumaterialien und den Überzügen (Beschichtungen) derselben erzeugt werden, bestehen aus Verunreinigungs-Substanzen, die Verbrennungsprodukte wie Ruß, Stadt-Schmutz und anorganische Substanzen wie Tonteilchen, umfassen. Die Vielfältigkeit der Schmutz-Substanzen macht, wie angenommen wird, Gegenmaßnahmen gegen die Verschmutzung kompliziert (vgl. Yoshinori KITSUTAKA in dem Artikel "Accelerated Test Method for Soiling on Finishing Materials of External Walls" im "Bulletin of Japan Architecture Society", Band 404 (Okt. 1989), Seiten 15–24).

**[0005]** Bisher wurde allgemein angenommen, dass wasserabweisende Schutz- bzw. Farbanstriche, beispielsweise solche, die Polytetrafluorethylen (PTFE) enthalten, zweckmäßig sind, um die Verkrustung (Fouling) oder Verschmutzung der außenliegenden Oberfläche von Baumaterialien und dgl. zu verhindern. Vor kurzem wurde jedoch darauf hingewiesen, dass es zweckmäßiger ist, den Innenstadt-Schmutzteilchen, die große Mengen an oleophilen Komponenten enthalten, dadurch Rechnung zu tragen, dass man die Oberfläche der Überzüge so hydrophil wie möglich macht ("Highpolymer", Band 44, Mai 1995, Seite 307).

**[0006]** Es wurde daher in dem Stand der Technik vorgeschlagen, ein Gebäude mit einem hydrophilen Ppropf-Copolymer zu beschichten (vgl. die Zeitschrift "Daily Chemical Industry", 30. Jan. 1995). Wie darin angegeben, weist der Überzugsfilm eine Hydrophilie von 30 bis 40° auf, ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser.

**[0007]** Im Hinblick auf die Tatsache, dass anorganische Stäube, die in der Regel durch Tonmineralien repräsentiert werden können, einen Kontaktwinkel mit Wasser haben, der in dem Bereich von 20 bis 50° liegt, so dass sie eine Affinität für das Ppropf-Copolymer mit einem Kontaktwinkel mit Wasser von 30 bis 40° aufweisen, wird jedoch angenommen, dass solche anorganischen Stäube an der Oberfläche des Ppropf-Copolymer-Überzugs haften und daher der Überzug nicht in der Lage ist, eine Verkrustung (Fouling) oder Verunreinigung durch anorganische Stäube zu verhindern.

**[0008]** Außerdem sind auf dem Markt verschiedene hydrophile Anstrichfarben erhältlich, die Acrylharz, Acryl-silikonharz, wässriges Silicon, Block-Copolymere von Siliconharz und Acrylharz, Acryl-Styrol-Harz, Ethylenoxide von Sorbitan-Fettsäure, Ester von Sorbitan-Fettsäure, Acetate von Urethan, vernetztes Urethan von Polycarbonatdiol und/oder Polyisocyanat, oder vernetzte Polymere von Alkylesterpolyacrylat umfassen. Da der Kontaktwinkel dieser hydrophilen Anstrichfarben mit Wasser jedoch 50 bis 70° beträgt, sind sie nicht in der Lage, eine Oberflächenverschmutzung durch Stadtschmutz-Teilchen, die große Mengen an oleophilen Komponenten enthalten, wirksam zu verhindern.

**[0009]** In Beispiel 5 der EP-A-590477 wird gesintertes Titandioxid mit Sonnenlicht bestrahlt und anhaftende Verschmutzungen mit Regen abgewaschen. Das Material weist aber aufgrund seiner Herstellung gemäß den Beispielen (1) bis (6) in Spalte 9 keine ausreichende Hydrophilie auf.

**[0010]** Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, ein Verfahren bereitzustellen, durch das eine Oberfläche eines Substrats, beispielsweise von Gebäuden, Fensterscheiben, Vorrichtungen oder Formkörpern, hoch hydrophil gemacht wird, wodurch ein Verschmutzen der Oberfläche verhindert wird oder eine Selbstreinigung ermöglicht wird oder die Reinigung der Oberfläche erleichtert wird.

#### Beschreibung der Erfindung

**[0011]** Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben zum ersten Mal herausgefunden, dass durch Anregung mit Licht eine Oberfläche eines Fotokatalysators hoch hydrophil gemacht wird. Überraschenderweise wurde herausgefunden, dass durch Anregung eines fotokatalytischen Titanoxids mit ultraviolettem Licht die Oberfläche davon hoch hydrophil gemacht wird bis zu dem Grad, dass der Kontaktwinkel mit Wasser weniger als 10°C, weiter bevorzugt weniger als 5°C, oder sogar etwa 0°C, erreicht.

**[0012]** Basierend auf dieser neuen Erkenntnis betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines Verbundwerkstoffs, umfassend einen Träger und eine darauf aufgebrachte fotokatalytische Schicht, wobei die fotokatalytische Schicht ein fotokatalytisches Material gewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Form, und  $\text{SnO}_2$  und außerdem  $\text{SiO}_2$  oder Silikon enthält und die fotokatalytische Schicht eine Oberfläche hat, die durch Belichtung mit Sonnenlicht hydrophil gemacht wurde, wobei die hydrophile Oberfläche eine Wasserbenetzbarekeit von weniger als 20°, ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser, aufweist, als Material, von dem Ablagerungen und/oder Verunreinigungen, die an der Oberfläche haften, durch gelegentlichen Kontakt mit Regen abgewaschen werden.

**[0013]** Vorzugsweise hat die hydrophile Oberfläche eine Wasserbenetzbarekeit von weniger als 10°, weiter bevorzugt von weniger als 5° und insbesondere von 0°, ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser.

**[0014]** In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die fotokatalytische Schicht aus  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Form und  $\text{SiO}_2$  oder Silikon.

**[0015]** Die fotokatalytische Schicht umfasst außerdem  $\text{SiO}_2$  oder Silikon. Außerdem kann die fotokatalytische Schicht ein Metall, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Ag, Cu und Zn, enthalten. Die fotokatalytische Schicht kann außerdem ein Metall, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Pt, Pd, Rh Ru, Os und Ir, enthalten. In einer Ausführungsform kann die fotokatalytische Schicht mit einer Schutzschicht überzogen sein, die hydrophil gemacht werden kann.

**[0016]** Das Substrat des erfindungsgemäß verwendeten Verbundwerkstoffs ist beispielsweise aus Glas hergestellt, das alkalische Netzwerk-Modifizierungsmittel-Ionen enthält. Ein dünner Film kann zwischen dem Substrat und der Schicht angeordnet sein, um ein Diffundieren dieser Ionen aus dem Substrat in die fotokatalytische Schicht zu verhindern. Der dünne Film ist vorzugsweise eine Siliciumoxidschicht.

**[0017]** Der erfindungsgemäß verwendete Verbundwerkstoff ist beispielsweise ein Spiegel, ein Fensterglas, eine Fliese/ein Dachziegel, oder ein äußeres Panel eines Gebäudes.

**[0018]** Durch Bestrahlung für eine ausreichende Zeitspanne mit Licht in einer ausreichenden Intensität, das eine Wellenlänge aufweist, deren Energie höher ist als die Bandlückenenergie des photokatalytischen Halbleiters, wird die Oberfläche des photokatalytischen Überzugs hoch-hydrophil gemacht, so dass sie eine Super-Hydrophilie aufweist. Der hier verwendete Ausdruck "Super-Hydrophilie" oder "superhydrophil" bezeichnet hoch-hydrophile Eigenschaften (d. h. eine Wasserbenetzbarekeit) von weniger als etwa 10°, vorzugsweise von weniger als etwa 5°, ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser. Entsprechend bezieht sich der Ausdruck "Superhydrophilierung" auf das Hoch-Hydrophilmachen einer Oberfläche bis zu einem solchen Grad, dass der Kontaktwinkel mit Wasser weniger als etwa 10°, besonders bevorzugt weniger als etwa 5°, beträgt.

**[0019]** Das Verfahren zur Superhydrophilierung einer Oberfläche, das aus der Photoerregung eines Photokatalysators resultiert, kann derzeit nicht mit Bestimmtheit erklärt werden. Offensichtlich ist eine photokatalytische Superhydrophilierung nicht notwendigerweise identisch mit der Photozersetzung einer Substanz, die bei einem photokatalytischen Redox-Verfahren auftritt, wie es bisher auf dem Gebiet der Photokatalyse bekannt ist. Diesbezüglich war die konventionelle Theorie, die gemäß Stand der Technik für das photokatalytische Re-

dox-Verfahren anerkannt war, die, dass Elektronen-Loch-Paare bei der Photoerregung des Photokatalysators erzeugt werden, dass die auf diese Weise erzeugten Elektronen den Oberflächen-Sauerstoff reduzieren unter Bildung von Superoxidionen ( $O_2^-$ ), dass die Löcher die Oberflächen-Hydroxylgruppen oxidieren unter Bildung von Hydroxyl-Radikalen (OH), und dass diese hochaktiven Sauerstoff-Reste ( $O_2^-$  und OH) dann eine Substanz nach einem Redox-Verfahren zersetzen.

**[0020]** Es scheint jedoch, dass das Superhydrophilierungs-Phänomen, das durch einen Photokatalysator hervorgerufen wird, mindestens in zwei Aspekten nicht übereinstimmt mit dem konventionellen Verständnis und der Beobachtung bezüglich des Verfahrens zur photokatalytischen Zersetzung von Substanzen.

**[0021]** Erstens wird nach einer bisher allgemein akzeptierten Theorie angenommen, dass in einem bestimmten Photokatalysator, z. B. Rutil und Zinnoxid, das Energieniveau des Leitungsbandes (Leitfähigkeitsbandes) nicht hoch genug ist, um das Reduktionsverfahren zu fördern, so dass die bis zu dem Leitungsband photoerregten Elektronen ungenutzt bleiben und übermäßig groß an der Zahl werden, wodurch die durch Photoerregung einmal erzeugten Elektronen-Loch-Paare einer Rekombination unterliegen, ohne zu dem Redox-Verfahren beizutragen. Im Gegensatz dazu haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass das Superhydrophilierungs-Verfahren durch einen Photokatalysator auch mit Rutil und Zinnoxid abläuft, wie weiter unten beschrieben wird.

**[0022]** Zweitens ist der konventionelle Erkenntnisstand der, dass die Zersetzung von Substanzen als Folge eines photokatalytischen Redox-Verfahrens erst auftritt, wenn die Dicke einer photokatalytischen Schicht mehr als mindestens 100 nm beträgt. Dagegen haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung gefunden, dass eine photokatalytische Superhydrophilierung auch bei einem photokatalytischen Überzug mit einer Dicke in der Größenordnung von einigen Nanometern auftritt.

**[0023]** Es wird daher angenommen, auch wenn dies nicht eindeutig nachweisbar ist, dass das Superhydrophilierungs-Verfahren, das durch einen Photokatalysator hervorgerufen wird, ein Phänomen ist, das etwas verschieden ist von der Photozersetzung von Substanzen, die aus dem photokatalytischen Redox-Verfahren resultiert. Es wurde jedoch, wie weiter unten beschrieben wird, festgestellt, dass die Superhydrophilierung einer Oberfläche erst bei Bestrahlung mit Licht mit einer Energie auftritt, die höher ist als die Bandlückenenergie des Photokatalysators. Es wird angenommen, dass vermutlich die Oberfläche eines photokatalytischen Überzugs als Folge der Chemisorption von Wasser an derselben in Form von Hydroxylgruppen (OH<sup>-</sup>) unter der photokatalytischen Wirkung des Photokatalysators superhydrophil gemacht wird.

**[0024]** Wenn einmal die Oberfläche des photokatalytischen Überzugs durch Photoerregung des Photokatalysators hoch-hydrophil gemacht worden ist, bleibt die Hydrophilie der Oberfläche für eine bestimmte Zeitspanne auch dann erhalten, wenn das Substrat im Dunkeln aufbewahrt wird. Mit der Zeit geht die Superhydrophilie der Oberfläche wegen der Verunreinigungen, die an den Oberflächen-Hydroxylgruppen adsorbiert werden, allmählich verloren. Die Superhydrophilie wird jedoch wieder hergestellt, wenn die Oberfläche erneut einer Photoerregung unterworfen wird.

**[0025]** Um den photokatalytischen Überzug zum ersten Mal superhydrophil zu machen, wird Sonnenlicht verwendet, das eine Wellenlänge mit einer Energie aufweist, die höher ist als die Bandlückenenergie des Photokatalysators, z. B. Titandioxid, bei dem die Photoerregungs-Wellenlänge zu dem Ultraviolet-Bereich des Spektrums gehört. Das in dem Sonnenlicht enthaltene ultraviolette Licht wird folglich mit Vorteil in einer solchen Situation verwendet werden, bei der das Sonnenlicht auf das durch die photokatalytische Beschichtung beschichtete Substrat auftrifft. Wenn der photokatalytische Überzug aus Siliciumdioxid, gemischt mit Titandioxid, hergestellt wurde, wie nachstehend beschrieben wird, kann dessen Oberfläche selbst durch eine schwache ultraviolette Strahlung, die in dem aus einer Fluoreszenzlampe (Leuchtstoffröhre) emittierten Licht enthalten ist, leicht hydrophil gemacht werden.

**[0026]** Nachdem die Oberfläche des photokatalytischen Überzugs einmal superhydrophil gemacht worden ist, kann die Superhydrophilie durch ein verhältnismäßig schwaches Licht aufrecht erhalten oder erneuert werden. Im Falle von Titandioxid kann beispielsweise die Aufrechterhaltung und Wiederherstellung der Superhydrophilie bis zu einem zufriedenstellenden Grade auch durch ein schwaches ultraviolettes Licht erzielt werden, das in dem Licht von Innenraum-Beleuchtungslampen, wie Fluoreszenzlampen (Leuchtstoffröhren), enthalten ist.

**[0027]** Der photokatalytische Überzug weist eine Superhydrophilie auch dann auf, wenn seine Dicke extrem gering ist. Er ist aus einem photokatalytischen Halbleitermaterial gemäß Anspruch 1 hergestellt und weist eine

ausreichende Härte auf. Deshalb besitzt der photokatalytische Überzug eine ausreichende Haltbarkeit und Abriebbeständigkeit.

**[0028]** Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Oberfläche eines Substrats, bei dem die Oberfläche superhydrophil gemacht wird, durch Regen selbst gereinigt.

**[0029]** Das Substrat kann ein Außenelement, einen Fensterrahmen, ein Bauelement oder eine Fensterscheibe eines Gebäudes; ein Außenelement oder eine äußere Beschichtung eines Fahrzeugs, beispielsweise eines Automobils, eines Schienen-Fahrzeugs, eines Luftfahrzeugs und eines Wasser-Fahrzeugs; ein Außenelement, eine Staubabdeckung oder Beschichtung einer Vorrichtung, einer Apparatur oder eines Gegenstandes; und ein Außenelement oder einen Überzug eines Verkehrszeichens, verschiedener Display-Einrichtungen und Werbetürmen, die beispielsweise aus Metall, Keramik, Glas, Kunststoff, Holz, Stein, Zement, Beton, einer Kombination davon, einem Laminat davon oder anderen Materialien hergestellt sind, umfassen. Die Oberfläche des Substrats wird mit dem photokatalytischen Überzug beschichtet.

**[0030]** Da das Gebäude oder die Vorrichtung oder der Gegenstand im Freien angeordnet sind, ist es (sie oder er) während des Tages dem Sonnenlicht ausgesetzt und die Oberfläche des photokatalytischen Überzugs wird hoch-hydrophil gemacht. Außerdem regnet es gelegentlich auf die Oberfläche. Jedes mal, wenn es auf die superhydrophil gemachte Oberfläche regnet, werden Stäube und Schmutz- bzw. Ruß-Teilchen und Verunreinigungen, die sich auf der Oberfläche des Substrats abgelagert haben, durch den Regen weggewaschen und dadurch reinigt sich die Oberfläche selbst.

**[0031]** Da die Oberfläche des photokatalytischen Überzugs bis zu einem solchen Grad hoch-hydrophil gemacht worden ist, dass der Kontaktwinkel mit Wasser weniger als etwa  $10^\circ$ , vorzugsweise weniger als etwa  $5^\circ$  beträgt, insbesondere gleich etwa  $0^\circ$  ist, werden nicht nur der Stadt-Schmutz, der große Mengen an oleophilen Bestandteilen enthält, sondern auch anorganische Stäube, beispielsweise Tonmineralien, leicht von der Oberfläche heruntergewaschen. Auf diese Weise reinigt sich die Oberfläche des Substrats selbst und sie bleibt unter der Einwirkung der Natur in einem hohen Grade sauber. Dies erlaubt beispielsweise die Eliminierung oder weitgehende Verminderung der Reinigung von Fensterscheiben von hohen Gebäuden.

**[0032]** Die auf diese Weise superhydrophil gemachte Oberfläche verhindert, dass Verunreinigungen an der Oberfläche haften, wenn Regenwasser, das mit Verunreinigungen, wie in der Luft schwebenden Stäuben und Schmutz- und Ruß-Teilchen beladen ist, an der Oberfläche herunterläuft. Deshalb wird in Kombination mit der obengenannten Selbstreinigungs-Funktion, die durch Regen ausgeübt wird, die Oberfläche des Gebäudes und dgl. nahezu für immer in einem hohen Grad sauber gehalten.

**[0033]** Der photokatalytische Überzug kann auf einem Substrat vorgesehen sein, das aus einem Material, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Metall, Keramik, Glas, Kunststoff, Holz, Stein, Zement, Beton, einer Kombination davon oder einem Laminat davon, hergestellt ist. Beim Selbstreinigen des Verbundwerkstoffs wirkt die Schicht so, dass daran haftende Ablagerungen und/oder Verunreinigungen durch Regentropfen abgewaschen werden können, wenn der Verbundwerkstoff Regen ausgesetzt ist. Beispiele für das Substrat sind ein Baumaterial, Flachglas (Tafelglas), eine Kunststoffplatte, ein Metallblech, eine Fliese, ein Dachziegel, ein Überzug einer Vorrichtung oder eine Massenartikels, eine Fensterscheibe für ein Gebäude oder ein Fahrzeug, oder eine Windschutzscheibe für ein Fahrzeug.

**[0034]** Diese Merkmale und Vorteile der Erfindung sowie weitere Merkmale und Vorteile derselben gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

**[0035]** [Fig. 1](#) zeigt das Energieniveau des Valenzbandes und des Leitungsbandes verschiedener Halbleiter-Photokatalysatoren, die erfindungsgemäß verwendbar sind;

**[0036]** [Fig. 2A](#) und [Fig. 2B](#) stellen schematische Querschnittsansichten des photokatalytischen Überzugs, der auf die Oberfläche eines Substrats aufgebracht worden ist, in einem mikroskopisch vergrößerten Maßstab dar und sie zeigen die Hydroxylgruppen, die an der Oberfläche durch Photoerregung des Photokatalysators chemisorbiert worden sind;

**[0037]** [Fig. 3–Fig. 5](#), [Fig. 7](#) und [Fig. 9](#) zeigen Diagramme, die jeweils die Änderung des Kontaktwinkels mit Wasser in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Proben in den Beispielen zeigen, wenn die Proben ei-

ner Bestrahlung mit ultraviolettem Licht unterworfen werden;

[0038] [Fig. 6](#) zeigt Raman-Spektren einer Oberfläche eines photokatalytischen Überzugs aus Silicon;

[0039] [Fig. 8](#) und [Fig. 16](#) stellen Diagramme dar, welche das Ergebnis von Bleistifthärtetests zeigen;

[0040] [Fig. 10](#) stellt ein Diagramm dar, das die Beziehung zwischen der Dicke des photokatalytischen Überzugs und der Fähigkeit des Überzugs, Methylmercaptan zu zersetzen, zeigt;

[0041] [Fig. 11A](#) und [Fig. 11B](#) stellen jeweils Front- und Seitenaufrissansichten einer Vorrichtung für einen beschleunigten Freiluft-Verschmutzungs-Test dar;

[0042] [Fig. 12–Fig. 15](#) stellen Diagramme dar, die den Kontaktwinkel mit Wasser in Abhängigkeit von dem Molmengenanteil von Siliciumdioxid in mit Siliciumdioxid gemischem Titandioxid zeigen;

[0043] [Fig. 17](#) stellt ein Diagramm dar, das zeigt, bis zu welchem Grad verschiedene Oberflächen mit einer unterschiedlichen Hydrophilie durch Stadt-Schmutz- und Ruß-Teilchen und Schlamm verunreinigt werden; und

[0044] [Fig. 18](#) stellen Diagramme dar, welche die Änderung des Kontaktwinkels mit Wasser in Abhängigkeit von der Zeit zeigen, wenn die Oberfläche des photokatalytischen Überzugs mit ultraviolettem Licht unterschiedlicher Wellenlängen bestrahlt wird.

#### Beste Art der Durchführung der Erfindung

[0045] Es wird ein Substrat mit einer Oberfläche, die superhydrophil gemacht werden muss, hergestellt und mit einem photokatalytischen Überzug beschichtet. Wenn das Substrat aus einem wärmebeständigen Material wie Metall, Keramik und Glas, hergestellt wird, kann der photokatalytische Überzug auf der Oberfläche des Substrats durch Aufsintern von Teilchen eines Photokatalysators, wie nachstehend beschrieben, fixiert werden. Alternativ kann zuerst auf der Oberfläche des Substrats ein dünner Film aus der amorphen Form eines Vorläufers des Photokatalysators erzeugt werden und der amorphe Photokatalysator-Vorläufer kann dann durch Erhitzen und Kristallisation in den photoaktiven Photokatalysator umgewandelt werden.

[0046] Wenn das Substrat aus einem nicht-wärmebeständigen Material wie Kunststoff hergestellt oder mit einer Anstrichfarbe beschichtet ist, kann der photokatalytische Überzug gebildet werden durch Aufbringen einer Photooxidations-beständigen Beschichtungszusammensetzung, die den Photokatalysator enthält, auf die Oberfläche und Aushärten der Beschichtungszusammensetzung, wie nachstehend beschrieben.

#### Photokatalysator

[0047] Das am meisten bevorzugte Beispiel für den in der erfindungsgemäß verwendeten photokatalytischen Überzug verwendbaren Photokatalysator ist kristallines Titandioxid ( $TiO_2$ ) in der Anatas-Form. Titandioxid ist unschädlich, chemisch stabil und bei geringen Kosten verfügbar. Außerdem weist Titandioxid eine hohe Bandenlückenenergie auf und erfordert deshalb ultraviolettes Licht (UV-Licht) für die Photoerregung. Dies bedeutet, dass eine Absorption von sichtbarem Licht während der Photoerregung nicht auftritt, so dass der Überzug frei von einem Verfärbungsproblem ist, das als Folge einer komplementären Farb-Komponente ansonsten auftreten könnte. Daher ist Titandioxid besonders gut geeignet zum Beschichten eines transparenten Elements, wie Glas, einer Linse und eines Spiegels.

[0048] Das Titandioxid wird in der Anatas-Form verwendet. Der Vorteil der Anatas-Form von Titandioxid besteht darin, dass ein Sol, in dem extrem feine Anatas-Teilchen dispergiert sind, auf dem Markt leicht zugänglich ist, so dass es leicht ist, einen extrem dünnen Film herzustellen. Die Rutil-Form von Titandioxid hat ein niedrigeres Leitungsband-Niveau als die Anatas-Form, wie in [Fig. 1](#) dargestellt ist.

[0049] Es wird angenommen, dass dann, wenn ein Substrat **10** mit einem photokatalytischen Überzug **12** aus Titandioxid beschichtet wird und bei der Photoerregung des Titandioxids durch UV-Licht Wasser an der Oberfläche in Form von Hydroxylgruppen ( $OH^-$ ) chemisorbiert wird unter der photokatalytischen Einwirkung, wie in [Fig. 2A](#) dargestellt, und als Folge davon die Oberfläche superhydrophil wird.

[0050] Der andere Photokatalysator, der in der erfindungsgemäß verwendeten photokatalytischen Beschichtung verwendet werden kann, ist  $SnO_2$ , wie in [Fig. 1](#) dargestellt. Es wird angenommen, dass  $SnO_2$ , ähnlich wie

Titandioxid, in der Lage ist, die Oberflächen-Hydroxylgruppen ( $\text{OH}^-$ ) zu adsorbieren, da das metallische Element und Sauerstoff an der Oberfläche vorhanden sind.

**[0051]** Wie in [Fig. 2B](#) dargestellt, kann der photokatalytische Überzug gebildet werden durch Vermischen der Teilchen **14** aus dem Photokatalysator in einer Schicht **16** aus Metalloxid. Insbesondere kann die Oberfläche bis zu einem hohen Grade hydrophil gemacht werden, wenn Siliciumdioxid oder Zinnoxid in den Photokatalysator eingemischt wird, wie weiter unten beschrieben.

#### Dicke des photokatalytischen Überzugs

**[0052]** Wenn das Substrat aus einem transparenten Material hergestellt ist, wie im Falle von Glas, einer Linse und eines Spiegels, ist es bevorzugt, dass die Dicke des photokatalytischen Überzugs nicht mehr als  $0,2 \mu\text{m}$  beträgt. Bei einer solchen Dicke kann eine Färbung des photokatalytischen Überzugs durch Lichtinterferenz vermieden werden. Darüber hinaus kann das Substrat um so transparenter sein, je dünner der photokatalytische Überzug ist. Außerdem nimmt auch die Abriebbeständigkeit des photokatalytischen Überzugs mit abnehmender Dicke zu.

**[0053]** Die Oberfläche des photokatalytischen Überzugs kann ferner durch eine abriebbeständige oder korrosionsbeständige Schutzschicht oder einen anderen funktionellen Film, der hydrophil gemacht werden kann, beschichtet werden.

**[0054]** Die photokatalytische Schicht kann einen Überzug umfassen, in dem Teilchen des photokatalytischen Materials gleichmäßig dispergiert sind.

#### Erzeugung einer photokatalytischen Schicht durch Calcinierung von amorphem Titandioxid

**[0055]** Wenn das Substrat aus einem wärmebeständigen Material, beispielsweise Metall, Keramik und Glas, hergestellt ist, umfasst eines der bevorzugten Verfahren zur Erzeugung eines abriebbeständigen photokatalytischen Überzugs, der eine Superhydrophilie bis zu einem solchen Grade aufweist, dass der Kontaktwinkel mit Wasser nur  $0^\circ$  beträgt, zuerst die Bildung eines Überzugs aus der amorphen Form von Titandioxid auf der Oberfläche des Substrats und dann das Calcinieren des Substrats, um dadurch durch Phasenumwandlung amorphes Titandioxid in kristallines Titandioxid (d. h. Anatas) zu überführen. Die Erzeugung von amorphem Titandioxid kann nach einem der folgenden Verfahren durchgeführt werden.

##### (1) Hydrolyse und Dehydratations-Polymerisation einer organischen Titan-Verbindung

**[0056]** Es wird ein Titanalkoxid, z. B. Tetraethoxytitan, Tetraisopropoxytitan, Tetra-n-propoxytitan, Tetrabutoxytitan und Tetramethoxytitan, verwendet, dem ein Hydrolyse-Inhibitor, z. B. Chlorwasserstoffsäure und Ethylamin, zugesetzt wird, wobei die Mischung mit einem Alkohol, wie Ethanol und Propanol, verdünnt wird. Während die Mischung einer partiellen oder vollständigen Hydrolyse unterworfen wird, wird sie auf die Oberfläche des Substrats durch Sprühbeschichtung, Fließbeschichtung, Schleuderbeschichtung, Tauchbeschichtung, Walzenbeschichtung oder unter Anwendung irgendeines anderen geeigneten Beschichtungsverfahrens aufgebracht und anschließend bei einer Temperatur in dem Bereich von Umgebungstemperatur bis  $200^\circ\text{C}$  getrocknet. Beim Trocknen wird die Hydrolyse des Titanalkoxids vervollständigt, was zur Bildung von Titanhydroxid führt, das dann einer Dehydratations-Polymerisation unterliegt, wodurch eine Schicht aus amorphem Titandioxid auf der Oberfläche des Substrats gebildet wird.

**[0057]** Anstelle eines Titanalkoxids können auch andere organische Verbindungen von Titan, beispielsweise ein Titanachelat und Titanacetat, verwendet werden.

##### (2) Bildung von amorphem Titandioxid aus einer anorganischen Titan-Verbindung

**[0058]** Eine saure wässrige Lösung einer anorganischen Titan-Verbindung, z. B. von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ , wird auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht durch Sprühbeschichtung, Fließbeschichtung, Schleuderbeschichtung, Tauchbeschichtung oder Walzenbeschichtung. Dann wird das Substrat bei einer Temperatur von 100 bis  $200^\circ\text{C}$  getrocknet, um die anorganische Titan-Verbindung einer Hydrolyse und einer Dehydratations-Polymerisation zu unterwerfen unter Bildung einer Schicht aus amorphem Titandioxid auf der Oberfläche des Substrats. Alternativ kann amorphes Titandioxid auf der Oberfläche des Substrats durch chemische Dampfabscheidung von  $\text{TiCl}_4$  erzeugt werden.

## (3) Bildung von amorphem Titandioxid durch Zerstäubung (Sputtering)

**[0059]** Amorphes Titandioxid kann auf der Oberfläche des Substrats durch Elektronenstrahlbombardierung eines Ziels aus metallischem Titan in einer oxidierenden Atmosphäre abgeschieden werden.

## (4) Calcinierungs-Temperatur

**[0060]** Die Calcinierung von amorphem Titandioxid kann bei einer Temperatur durchgeführt werden, die zumindest höher ist als die Kristallisations-Temperatur von Anatas. Bei der Calcinierung bei einer Temperatur von 400 bis 500°C oder mehr kann amorphes Titandioxid in die Anatas-Form von Titandioxid umgewandelt werden. Bei der Calcinierung bei einer Temperatur von 600 bis 700°C oder mehr kann amorphes Titandioxid in die Rutil-Form von Titandioxid umgewandelt werden.

## (5) Erzeugung einer Diffusionsverhinderungsschicht

**[0061]** Wenn das Substrat aus Glas oder einem glasierten Dachziegel oder einer glasierten Fliese hergestellt ist, und alkalische Netzwerkmodifizierungs-Ionen wie Natrium enthält, ist es bevorzugt, dass vor der Calcinierung eine Zwischenschicht aus Siliciumdioxid und dgl. zwischen dem Substrat und der Schicht aus dem amorphen Titandioxid gebildet wird. Diese Anordnung verhindert, dass alkalische Netzwerk-Modifizierungsmittel-Ionen während der Calcinierung von amorphem Titandioxid aus dem Substrat in den photokatalytischen Überzug diffundieren. Als Folge davon wird eine Superhydrophilierung bis zu einem solchen Grade erzielt, dass der Kontaktwinkel mit Wasser nur 0° beträgt.

## Photokatalytische Schicht aus mit Siliciumdioxid gemischtem Titandioxid

**[0062]** Ein Verfahren zur Erzeugung eines abriebsbeständigen photokatalytischen Überzugs, der eine Superhydrophilie bis zu einem solchen Grade aufweist, dass der Kontaktwinkel mit Wasser gleich 0° ist, besteht darin, auf der Oberfläche des Substrats einen photokatalytischen Überzug zu erzeugen, der eine Mischung aus Titandioxid und Siliciumdioxid umfasst. Der Mengenanteil des Siliciumdioxids an der Summe von Titandioxid und Siliciumdioxid kann 5 bis 90 Mol-%, vorzugsweise 10 bis 70 Mol-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Mol-%, betragen. Die Bildung des photokatalytischen Überzugs umfassend das mit Siliciumdioxid gemischte Titandioxid kann nach einem der folgenden Verfahren durchgeführt werden.

(1) Eine Suspension, die Teilchen aus der Anatas-Form oder der Rutil-Form von Titandioxid und Teilchen aus Siliciumdioxid enthält, wird auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht. Danach wird bei einer Temperatur, die niedriger ist als der Erweichungspunkt des Substrats, gesintert.

(2) Eine Mischung aus einem Vorläufer von amorphem Siliciumdioxid (z. B. ein Tetraalkoxysilan, wie Tetraethoxysilan, Tetraisopropoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetrabutoxysilan und Tetramethoxysilan; einem Silanol, das durch Hydrolyse von Tetraalkoxysilan gebildet wird; oder einem Polysiloxan, das ein mittleres Molekulargewicht von weniger als 3000 hat) und einem kristallinen Titandioxid-Sol wird auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht und einer Hydrolyse unterworfen, wenn die Bildung von Silanol erwünscht ist. Danach wird auf eine Temperatur, die höher als etwa 100°C ist, erhitzt, um das Silanol einer Dehydratations-Polymerisation zu unterwerfen, um dadurch einen photokatalytischen Überzug zu bilden, in dem die Titandioxid-Teilchen durch amorphes Siliciumdioxid gebunden sind. Wenn die Dehydratations-Polymerisation von Silanol bei einer Temperatur, die höher als etwa 200°C ist, durchgeführt wird, erfolgt die Polymerisation von Silanol bis zu einem so hohen Grad, dass die Alkali-Beständigkeit des photokatalytischen Überzugs verbessert ist.

(3) Eine Suspension, in der Teilchen aus Siliciumdioxid in einer Lösung eines Vorläufers für amorphes Titandioxid (z. B. einer organischen Titan-Verbindung wie einem Titanalkoxid, -chelat oder -acetat; oder einer anorganischen Titan-Verbindung wie  $TiCl_4$  und  $Ti(SO_4)_2$ ) dispergiert sind, wird auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht und dann wird die Titan-Verbindung einer Hydrolyse und einer Dehydratations-Polymerisation bei einer Temperatur in dem Bereich von Umgebungstemperatur bis 200°C unterworfen, um dadurch einen dünnen Film aus amorphem Titandioxid zu bilden, in dem Siliciumdioxid-Teilchen dispergiert sind. Dann wird der Film auf eine Temperatur erhitzt, die höher ist als die Kristallisations-Temperatur von Titandioxid, die jedoch niedriger ist als der Erweichungspunkt des Substrats, um dadurch amorphes Titandioxid durch Phasenumwandlung in kristallines Titandioxid zu überführen.

(4) Zu einer Lösung eines Vorläufers von amorphem Titandioxid (einer organischen Titan-Verbindung, beispielsweise einem Titanalkoxid, -chelat oder -acetat; oder einer anorganischen Titan-Verbindung, z. B.  $TiCl_4$  und  $Ti(SO_4)_2$ ) wird ein Vorläufer von amorphem Siliciumdioxid (z. B. Tetraalkoxysilan wie Tetraethoxysilan, Tetraisopropoxysilan, Tetra-n-propoxysilan, Tetrabutoxysilan und Tetramethoxysilan; ein Hydrolysat davon, d. h. Silanol; oder ein Polysiloxan mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als 3000) zugegeben

und die Mischung wird auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht. Dann werden diese Vorläufer einer Hydrolyse und einer Dehydratations-Polymerisation unterworfen unter Bildung eines dünnen Films aus einer Mischung von amorphem Titandioxid und amorphem Siliciumdioxid. Anschließend wird der dünne Film auf eine Temperatur erhitzt, die höher ist als die Kristallisations-Temperatur von Titandioxid, die jedoch niedriger ist als der Erweichungspunkt des Substrats, um dadurch amorphes Titandioxid durch Phasenumwandlung in kristallines Titandioxid zu überführen.

Silicon-Anstrichfarbe, die einen Photokatalysator enthält

**[0063]** Ein weiteres Verfahren zur Erzeugung eines photokatalytischen Überzugs, der eine Superhydrophilie in einem solchen Grade aufweist, dass der Kontaktwinkel mit Wasser 0° beträgt, besteht darin, eine Beschichtungs-Zusammensetzung zu verwenden, in der Teilchen aus einem Photokatalysator in einem filmbildenden Element aus ungehärtetem oder teilweise gehärtetem Silicon (Organopolysiloxan) oder einem Vorläufer davon dispergiert sind.

**[0064]** Beispielsweise ist die Beschichtung aus Silicon hergestellt und die Oberfläche der Beschichtung ist aus einem Siliconerivat gebildet, in dem die an die Siliciumatome der Siliconmoleküle gebundenen organischen Gruppen durch Bestrahlung mit Licht unter der photokatalytischen Wirkung des photokatalytischen Materials zumindest teilweise durch Hydroxylgruppen ersetzt wurden.

**[0065]** Die Beschichtungs-Zusammensetzung wird auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht und das filmbildende Element wird dann einer Härtung (Vernetzung) unterworfen. Bei der Photoerregung des Photokatalysators werden die an die Siliciumatome der Siliconmoleküle gebundenen organischen Gruppen unter der photokatalytischen Wirkung des Photokatalysators durch Hydroxylgruppen substituiert, wie weiter unten unter Bezugnahme auf die Beispiele 13 und 14 beschrieben, wodurch die Oberfläche des photokatalytischen Überzugs superhydrophil gemacht wird.

**[0066]** Dieses Verfahren bietet mehrere Vorteile. Da der einen Photokatalysator enthaltende Silicon-Farbanstrich bei Umgebungstemperatur oder bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur gehärtet (vernetzt) werden kann, kann dieses Verfahren auf ein Substrat angewendet werden, das aus einem nicht-wärmebeständigen Material, beispielsweise Kunststoff, hergestellt wurde. Die Beschichtungs-Zusammensetzung, die den Photokatalysator enthält, kann in jeder gewünschten Weise aufgebracht werden durch Bürsten-Beschichtung, Sprüh-Beschichtung, Walzen-Beschichtung und dgl. auf irgendein bereits vorhandenes Substrat, dessen Oberfläche superhydrophil gemacht werden muß. Die Superhydrophilierung durch Photoerregung des Photokatalysators kann leicht selbst unter Verwendung von Sonnenlicht als Lichtquelle durchgeführt werden.

**[0067]** Außerdem ist es für den Fall, dass der Überzugsfilm auf einem plastisch verformbaren Substrat, beispielsweise einem Stahlblech, erzeugt wird, möglich, das Stahlblech nach der Aushärtung des Überzugsfilms und vor der Photoerregung leicht einer plastischen Verformung zu unterwerfen. Vor der Photoerregung werden die organischen Gruppen an die Siliciumatome der Siliconmoleküle gebunden, so dass der Überzugsfilm eine ausreichende Flexibilität aufweist. Das Stahlblech kann daher leicht verformt werden, ohne dass der Überzugsfilm beschädigt wird. Nach der plastischen Verformung kann der Photokatalysator einer Photoerregung unterworfen werden, wodurch die organischen Gruppen, die an die Siliciumatome der Siliconmoleküle gebunden sind, unter der Einwirkung des Photokatalysators durch Hydroxylgruppen substituiert werden, wodurch die Oberfläche des Überzugsfilms superhydrophil gemacht wird.

**[0068]** Die einen Photokatalysator enthaltende Silicon-Anstrichfarbe weist eine ausreichende Beständigkeit gegen die Photooxidations-Wirkung des Photokatalysators auf, da sie aus Siloxan-Bindungen zusammengesetzt ist.

**[0069]** Ein weiterer Vorteil des photokatalytischen Überzugs, der aus einer einen Photokatalysator enthaltenden Silicon-Anstrichfarbe hergestellt wird, ist der, dass dann, wenn die Oberfläche einmal superhydrophil gemacht worden ist, die Superhydrophilie über einen langen Zeitraum hinweg aufrechterhalten wird, auch wenn der Überzug im Dunkeln gehalten wird, und dass die Superhydrophilie sogar durch das Licht einer Innenraum-Beleuchtungslampe, beispielsweise eine Fluoreszenzlampe (Leuchtstoffröhre) wiederhergestellt werden kann.

**[0070]** Zu Beispielen für das filmbildende Element, das erfahrungsgemäß verwenbar ist, gehören Methyltrichlorosilan, Methyltribromosilan, Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltriisopropoxysilan, Methyltri-t-butoxysilan; Ethyltrichlorosilan, Ethyltribromosilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Ethyltriisopro-

poxysilan, Ethyltri-t-butoxysilan; n-Propyltrichlorosilan, n-Propyltribromosilan, n-Propyltrimethoxysilan, n-Propyltrioxysilan, n-Propyltriisopropoxysilan, n-Propyltri-t-butoxysilan; n-Hexyltrichlorosilan, n-Hexyltribromosilan, n-Hexyltrimethoxysilan, n-Hexyltriethoxysilan, n-Hexyltrisopropoxysilan, n-Hexyltri-t-butoxysilan; n-Decyltrichlorosilan, n-Decyltribromosilan, n-Decyltrimethoxysilan, n-Decyltriethoxysilan, n-Decyltrisopropoxysilan, n-Decyltri-t-butoxysilan; n-Octadecyltrichlorosilan, n-Octadecyltribromosilan, n-Octadecyltrimethoxysilan, n-Octadecyltriethoxysilan, n-Octadecyltrisopropoxysilan, n-Octadecyltri-t-butoxysilan; Phenyltrichlorosilan, Phenyltribromosilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenyltrisopropoxysilan, Phenyltri-t-butoxysilan; Tetrachlorosilan, Tetrabromosilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetrabutoxysilan, Dimethoxydiethoxysilan; Dimethyldichlorosilan, Dimethyldibromosilan, Dimethyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan; Diphenyldichlorosilan, Diphenyldibromosilan, Diphenyldimethoxysilan, Diphenyldiethoxysilan; Phenylmethyl dichlorosilan, Phenylmethyldibromosilan, Phenylmethyldimethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan; Trichlorohydrosilan, Tribromohydrosilan, Trimethoxyhydrosilan, Triethoxyhydrosilan, Triisopropoxyhydrosilan, Tri-t-butoxyhydrosilan; Vinyltrichlorosilan, Vinyltribromosilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrisopropoxysilan, Vinyltri-t-butoxysilan; Trifluoropropyltrichlorosilan, Trifluoropropyltribromosilan, Trifluoropropyltrimethoxysilan, Trifluoropropyltriethoxysilan, Trifluoropropyltrisopropoxysilan, Trifluoropropyltri-t-butoxysilan;  $\gamma$ -Glycidoxypromethylmethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypromethylmethyldiethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypromethyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypromyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypromyltrisopropoxysilan,  $\gamma$ -Glycidoxypromyltri-t-butoxysilan;  $\gamma$ -Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltrisopropoxysilan,  $\gamma$ -Methacryloxypropyltri-t-butoxysilan;  $\gamma$ -Aminopropylmethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropylmethyldiethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltrisopropoxysilan,  $\gamma$ -Aminopropyltri-t-butoxysilan;  $\gamma$ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropylmethyldiethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyltriethoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyltrisopropoxysilan,  $\gamma$ -Mercaptopropyltri-t-butoxysilan;  $\beta$ -(3,4-Epoxyhexyl)ethyltrimethoxysilan,  $\beta$ -(3,4-Epoxyhexyl)ethyltriethoxysilan; partielle Hydrolysate davon; und Mischungen davon.

**[0071]** Um sicherzustellen, dass der Silicon-Überzug eine ausreichende Härte und Glätte aufweist, ist es bevorzugt, dass der Überzug mehr als 10 Mol-% eines dreidimensional vernetzenden Siloxans enthält. Außerdem ist es zur Erzielung einer ausreichenden Flexibilität des Überzugsfilms bei gleichzeitiger Sicherstellung einer ausreichenden Härte und Glätte bevorzugt, dass der Überzug weniger als 60 Mol-% eines zweidimensional vernetzenden Siloxans enthält.

**[0072]** Um die Geschwindigkeit zu erhöhen, mit der die an die Siliciumatome der Silicon-Moleküle gebundenen organischen Gruppen durch Hydroxylgruppen bei der Photoerregung substituiert werden, ist es ferner erwünscht, ein Silicon zu verwenden, in dem die an die Siliciumatome der Siliconmoleküle gebundenen organischen Gruppen n-Propyl- oder Phenylgruppen sind. Anstelle eines Silicons, das die Siloxanbindung aufweist, kann auch ein Organopolysilazan verwendet werden, das aus einer Silazan-Bindung aufgebaut ist.

#### Zugabe eines antibakteriellen Verbesserungsmittels (Verstärkers)

**[0073]** Der photokatalytische Überzug kann mit einem Metall wie Ag, Cu und Zn dotiert werden.

**[0074]** Die Dotierung des Photokatalysators mit Ag, Cu oder Zn kann durchgeführt werden durch Zugabe eines löslichen Salzes eines solchen Metalls zu einer Suspension, die Teilchen des Photokatalysators enthält, wobei die resultierende Lösung für die Bildung des photokatalytischen Überzugs verwendet wird. Alternativ kann nach der Bildung des photokatalytischen Überzugs ein lösliches Salz eines solchen Metalls darauf aufgebracht werden und es kann einer Bestrahlung mit Licht unterworfen werden, um Metall durch Photoreduktion abzuscheiden.

**[0075]** Der mit Ag, Cu oder Zn dotierte photokatalytische Überzug ist in der Lage, Bakterien, die an der Oberfläche haften, abzutöten. Darüber hinaus inhibiert ein solcher photokatalytischer Überzug das Wachstum von Mikroorganismen wie Pilzen, Algen und Moos. Infolgedessen kann die Oberfläche eines Gebäudes, einer Vorrichtung, einer Apparatur, eines Haushaltartikels, eines Formkörpers und dgl. über einen langen Zeitraum hinweg sauber gehalten werden.

#### Zugabe eines Photoaktivitäts-Verbesserungsmittels

**[0076]** Der photokatalytische Überzug kann zusätzlich mit einem Metall der Platingruppe wie Pt, Pd, Rh, Ru, Os und Ir dotiert werden. Diese Metalle können dem Photokatalysator in entsprechender Weise zugesetzt werden durch Abscheidung durch Photoreduktion oder durch Zugabe eines löslichen Salzes.

**[0077]** Ein mit einem Metall der Platingruppe dotierter Photokatalysator entwickelt eine verbesserte photokatalytische Redox-Aktivität, so dass die Zersetzung von Verunreinigungen, die an der Oberfläche haften, gefördert wird.

#### Photoerregung und UV-Bestrahlung

**[0078]** Die Anatas-Form von Titandioxid kann durch ein UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 387 nm photoerregt werden, das Zinnoxid kann durch ein UV-Licht mit einer Wellenlänge von weniger als 344 nm photoerregt werden.

**[0079]** Die Photoerregung kann durchgeführt oder veranlasst werden, bis der Kontaktwinkel der Oberfläche mit Wasser weniger als etwa 10°, vorzugsweise weniger als etwa 5° beträgt, insbesondere gleich etwa 0° ist. Im allgemeinen wird der photokatalytische Überzug durch Photoerregung mit einer UV-Intensität von 0,001 mW/cm<sup>2</sup> innerhalb einiger Tage bis zu einem solchen Grade superhydrophil gemacht, dass der Kontaktwinkel mit Wasser etwa 0° beträgt. Da die Intensität des UV-Lichts, das in dem auf die Erdoberfläche auftreffenden Sonnenlicht enthalten ist, etwa 0,1 bis 1 mW/cm<sup>2</sup> beträgt; wird die Oberfläche innerhalb einer kürzeren Zeit superhydrophil gemacht, wenn sie Sonnenlicht ausgesetzt wird.

**[0080]** Für den Fall, dass die Oberfläche des Substrats selbstreinigend durch Regen gemacht werden soll oder eine Haftung von Verunreinigungen daran verhindert werden soll, kann der photokatalytische Überzug aus einem Photokatalysator hergestellt werden, der durch UV-Licht photoerregt werden kann. Die mit dem photokatalytischen Überzug beschichteten Gegenstände (Formkörper) werden im Freien angeordnet und einer Bestrahlung mit Sonnenlicht unterworfen und Regen ausgesetzt.

**[0081]** Wenn der photokatalytische Überzug aus Titandioxid enthaltendem Silicon hergestellt wird, ist es bevorzugt, den Photokatalysator mit einer solchen Intensität einer Photoerregung zu unterwerfen, dass gewährleistet ist, dass eine ausreichende Menge der organischen Gruppen an der Oberfläche, die an die Siliciumatome der Siliconmoleküle gebunden sind, durch Hydroxylgruppen substituiert werden. Das Verfahren besteht darin, Sonnenlicht zu verwenden.

**[0082]** Wenn einmal die Oberfläche hoch-hydrophil gemacht worden ist, bleibt die Hydrophilie auch während der Nacht erhalten. Beim erneuten Belichten mit Sonnenlicht wird die Hydrophilie wieder hergestellt und aufrechterhalten.

**[0083]** Vorzugsweise wird der photokatalytische Überzug superhydrophil gemacht, bevor das mit dem erfundungsgemäßen photokatalytischen Überzug versehene Substrat dem Konsumenten für die Verwendung angeboten wird.

**[0084]** Die Oberfläche eines Substrats kann durch ein Verfahren hydrophil gemacht werden, das die folgenden Stufen umfasst:

Herstellung eines Substrats, das mit einer Schicht aus dem photokatalytischen Halbleiter-Material überzogen ist; und

Durchführung einer Photoerregung des photokatalytischen Materials, bis die Oberfläche der genannten Schicht eine Wasserbenetzungbarkeit von weniger als etwa 10° aufweist, ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser;

oder durch ein Verfahren, das die folgenden Stufen umfasst:

(a) Herstellung eines Substrats, das mit einer Schicht aus einem Silicon überzogen ist, in der Teilchen eines photokatalytischen Halbleiter-Materials gleichmäßig dispergiert sind;

(b) Durchführung einer Photoerregung des genannten photokatalytischen Materials, so dass die organischen Gruppen, die an die Siliciumatome der Silicon-Moleküle gebunden sind, an der Oberfläche der genannten Schicht unter der photokatalytischen Wirkung des genannten photokatalytischen Materials mindestens teilweise durch Hydroxylgruppen substituiert werden, wodurch die Oberfläche der genannten Schicht hydrophil gemacht wird. Vorzugsweise wird der genannte Photokatalysator photoerregt, bis die Oberfläche der genannten Schicht eine Wasserbenetzungbarkeit von weniger als etwa 10° aufweist, ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser.

**[0085]** Ein weiteres Verfahren zum Hydrophilieren einer Oberfläche eines Substrats umfasst die folgenden Stufen:

(a) Aufbringen einer Beschichtungs-Zusammensetzung, die Teilchen des photokatalytischen Halbleiter-Materials und ein filmbildendes Element aus ungehärtetem oder teilweise gehärtetem Silicon oder einen Vor-

läufer davon umfasst, auf die genannte Oberfläche;

(b) Härt(en) des genannten filmbildenden Elements; und

(c) Durchführung einer Photoerregung des genannten photokatalytischen Materials, so dass die organischen Gruppen, die an die Siliciumatome der Silicon-Moleküle gebunden sind, an der Oberfläche der genannten Schicht unter der photokatalytischen Wirkung des genannten photokatalytischen Materials mindestens teilweise durch Hydroxylgruppen substituiert werden. Vorzugsweise wird der genannte Photokatalysator photoerregt, bis die Oberfläche der genannten Schicht eine Wasserbenetzbarekeit von weniger als etwa 10° aufweist, ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser.

**[0086]** Ein Verfahren zur Reinigung eines Substrats umfasst beispielsweise die folgenden Stufen:

Herstellung eines Substrats, das mit einer Schicht aus dem photokatalytischen Halbleiter-Material überzogen ist;

Anordnen des genannten Substrats im Freien; Durchführung einer Photoerregung des genannten photokatalytischen Materials, um dadurch die Oberfläche der genannten Schicht hydrophil zu machen; und

Einwirkenlassen von Regen auf das genannte Substrat, wodurch Ablagerungen und/oder Verunreinigungen, die an der Oberfläche der genannten Schicht haften, durch Regentropfen weggeschwemmt werden;

oder das Verfahren umfasst die folgenden Stufen:

(a) Herstellung eines Substrats, das mit einer Schicht aus einem Silicon überzogen ist, in der Teilchen des photokatalytischen Halbleiter-Materials gleichmäßig dispergiert sind;

(b) Anordnen des genannten Substrats im Freien;

(c) Durchführung einer Photoerregung des genannten photokatalytischen Material der genannten Schicht, so dass die organischen Gruppen, die an die Siliciumatome der Silicon-Moleküle gebunden sind, an der Oberfläche der genannten Schicht unter der photokatalytischen Wirkung des genannten photokatalytischen Materials mindestens teilweise durch Hydroxylgruppen substituiert werden, wodurch die Oberfläche der genannten Schicht hydrophil gemacht wird; und

(d) Einwirkenlassen von Regen auf das genannte Substrat, wodurch Ablagerungen und/oder Verunreinigungen, die an der Oberfläche der genannten Schicht haften, durch Regentropfen weggeschwemmt werden;

oder das Verfahren umfasst die folgenden Stufen:

(a) Herstellung eines Substrats, das mit einer Schicht aus einem Silicon überzogen ist, in der Teilchen eines photokatalytischen Halbleiter-Materials gleichmäßig dispergiert sind;

(b) Anordnen des genannten Substrats im Freien;

(c) Durchführung einer Photoerregung des genannten photokatalytischen Material der genannten Schicht, so dass die organischen Gruppen, die an die Siliciumatome der Silicon-Moleküle gebunden sind, unter der photokatalytischen Wirkung des genannten photokatalytischen Materials an der Oberfläche der genannten Schicht mindestens teilweise durch Hydroxylgruppen substituiert werden, wodurch die Oberfläche der genannten Schicht hydrophil gemacht wird;

(d) Durchführung einer weiteren Photoerregung des genannten photokatalytischen Materials, um dadurch die Oberfläche der genannten Schicht hydrophil zu halten unter der photokatalytischen Wirkung des genannten photokatalytischen Materials; und

(e) Einwirkenlassen von Regen auf das genannte Substrat, wodurch Ablagerungen und/oder Verunreinigungen, die an der Oberfläche der genannten Schicht haften, durch Regentropfen weggeschwemmt werden.

**[0087]** Ein Verfahren zur Reinigung eines Substrats kann auch die folgenden Stufen umfassen:

Herstellung eines Substrats;

Überziehen der Oberfläche des genannten Substrats mit einer Schicht aus einem photokatalytischen Halbleiter-Material;

Anordnen des genannten Substrats im Freien;

Durchführung einer Photoerregung des genannten photokatalytischen Material, um dadurch die Oberfläche der genannten Schicht hydrophil zu machen; und

Einwirkenlassen von Regen auf das genannte Substrat, wodurch Ablagerungen und/oder Verunreinigungen, die an der Oberfläche der genannten Schicht haften, durch Regentropfen weggeschwemmt werden.

**[0088]** In diesem Verfahren umfasst die genannte Beschichtungsstufe beispielsweise die folgenden Stufen:

(a) Aufbringen einer Beschichtungs-Zusammensetzung, die Teilchen eines photokatalytischen Halbleiter-Materials und ein filmbildendes Element aus ungehärtetem oder teilweise gehärtetem Silicon oder einen Vorläufer davon umfaßt, auf die genannte Oberfläche;

(b) Härt(en) des genannten filmbildenden Elements; und

(c) Durchführung einer Photoerregung des genannten photokatalytischen Materials, so dass die organischen Gruppen, die an die Siliciumatome der Silicon-Moleküle gebunden sind, unter der photokatalytischen

Wirkung des genannten photokatalytischen Materials an der Oberfläche der genannten Schicht mindestens teilweise durch Hydroxylgruppen substituiert werden.

**[0089]** In den oben beschriebenen Verfahren wird der Schritt der Photoerregung des genannten photokatalytischen Materials vorzugsweise durchgeführt, bis die Wasserbenetzbarekeit der genannten Schicht weniger als etwa 10°, vorzugsweise weniger als etwa 5°, wird, ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser.

#### Beispiele

**[0090]** Die folgenden Beispiele erläutern verschiedene Aspekte der industriellen Anwendbarkeit der Erfindung.

#### Referenzbeispiel 1

##### Photokatalytischer Überzug mit dazwischenliegender Siliciumdioxidschicht

**[0091]** 6 Gew.-Teile Tetraethoxysilan  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (Wako JunYaku, Osaka), 6 Gew.-Teile reines Wasser und 2 Gew.-Teile 36%ige Chlorwasserstoffsäure als Hydrolyseinhibitor wurden zu 86 Gew.-Teilen Ethanol als Lösungsmittel zugegeben und die Mischung wurde gerührt unter Bildung einer Siliciumdioxid-Beschichtungslösung. Die Lösung wurde etwa 1 h lang abkühlen gelassen, da beim Mischen die Lösung sich erwärmte. Dann wurde die Lösung auf die Oberfläche einer Kalknatron-Glasplatte einer Größe von  $10 \times 10 \text{ cm}$  unter Anwendung des Fließbeschichtungs-Verfahrens aufgebracht und bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  getrocknet. Mit fortschreitendem Trocknen wurde das Tetraethoxysilan hydrolysiert zuerst unter Bildung von Silanol  $(\text{Si}(\text{OH})_4)$ , das dann einer Dehydratations-Polymerisation unterlag unter Bildung eines dünnen Films aus amorphem Siliciumdioxid auf der Oberfläche der Glasplatte.

**[0092]** Dann wurde eine Titandioxid-Beschichtungslösung hergestellt durch Zugabe von 0,1 Gew.-Teilen 36%iger Chlorwasserstoffsäure als Hydrolyseinhibitor zu einer Mischung aus 1 Gew.-Teil Tetraethoxytitant  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (Merck) und 9 Gew.-Teilen Ethanol und die Lösung wurde auf die Oberfläche der obengenannten Glasplatte unter Anwendung des Fließbeschichtungs-Verfahrens in trockener Luft aufgebracht. Die Beschichtungsmenge betrug  $45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , ausgedrückt als Titandioxid. Da die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Tetraethoxytitant hoch war, begann teilweise die Hydrolyse von Tetraethoxytitant während des Verlaufs der Beschichtung, so dass die Bildung von Titanhydroxid  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  begann.

**[0093]** Dann wurde die Glasplatte 1 bis 10 min lang bei einer Temperatur von etwa  $150^\circ\text{C}$  gehalten, um die Vervollständigung der Hydrolyse von Tetraethoxytitant zu erlauben und das resultierende Titanhydroxid einer Dehydratations-Polymerisation zu unterwerfen, wodurch amorphes Titandioxid gebildet wurde. Auf diese Weise wurde eine Glasplatte erhalten, die einen Überzug aus amorphem Titandioxid aufwies, der über dem Überzug aus amorphem Siliciumdioxid lag.

**[0094]** Diese Probe wurde dann bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  gebrannt oder calciniert, um amorphes Titandioxid in die Anatas-Form von Titandioxid umzuwandeln. Es wird angenommen, dass als Folge der Anwesenheit des Überzugs aus amorphem Siliciumdioxid, der unter dem Überzug aus amorphem Titandioxid lag, verhindert wurde, dass alkalische Netzwerk-Modifizierungsmittel-Ionen wie Natriumionen, die in der Glasplatte vorhanden sind, während der Calcinierung aus dem Glassubstrat in den Titandioxidüberzug diffundierten.

**[0095]** Dann wurde ein reflektierender Überzug aus Aluminium durch Vakuumverdampfungsabscheidung auf die Rückseite der Glasplatte aufgebracht zur Herstellung eines Spiegels, wobei eine Probe #1 erhalten wurde.

**[0096]** Nachdem die Probe #1 mehrere Tage lang im Dunkeln aufbewahrt worden war, wurde die Oberfläche der Probe etwa 1 h lang mit UV-Licht bestrahlt mit einer UV-Intensität von  $0,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$  (die Intensität des UV-Lichtes wies eine höhere Energie auf als die Bandlückenenergie der Anatas-Form von Titandioxid, d. h. die Intensität des UV-Lichtes wies eine kürzere Wellenlänge auf als 387 nm) unter Verwendung einer 20 W-Blau-tlicht-Schwarz (BLB)-Fluoreszenzlampe (Sankyo Electric, FL20BLB), wobei man eine Probe #2 erhielt.

**[0097]** Für Vergleichszwecke wurde ein reflektierender Überzug aus Aluminium durch Vakuumverdampfungsabscheidung auf die Rückseite einer Glasplatte aufgebracht, die weder mit einem Siliciumdioxid-Überzug noch mit einem Titandioxid-Überzug versehen war, und das Produkt wurde mehrere Tage lang im Dunkeln aufbewahrt, wobei man eine Probe #3 erhielt.

**[0098]** Unter Verwendung eines Kontaktwinkel-Messinstruments (Kyowa Kaimen Kagaku K. K. von Asaka, Saitama, Modell CA-X150) wurde der Kontaktwinkel mit Wasser der Proben #2 und #3 gemessen. Das Auflösungsvermögen dieses Kontaktwinkel-Messinstruments auf der Seite der kleinen Winkel betrug 1°. Der Kontaktwinkel wurde 30 s nach dem Auftröpfen eines Wassertropfens aus einer Mikrospritze auf die Oberfläche der jeweiligen Proben gemessen. Bei der Probe #2 betrug der abgelesene Wert des Kontaktwinkel-Messgeräts, der den Kontaktwinkel der Oberfläche mit Wasser anzeigt, 0°, so dass die Oberfläche eine Superhydrophilie aufwies. Im Gegensatz dazu betrug der Kontaktwinkel mit Wasser bei der Probe #3 30 bis 40°.

#### Referenzbeispiel 2

##### Photokatalytischer Überzug umfassend mit Siliciumdioxid gemischtes Titandioxid

**[0099]** Ähnlich wie in Referenzbeispiel 1 wurde ein dünner Film aus amorphem Siliciumdioxid auf der Oberfläche eines Spiegels (hergestellt von der Firma Nihon Flat Glass, MFL3) erzeugt.

**[0100]** Dann wurde eine Beschichtungslösung hergestellt durch Vermischen von 0,69 g Tetraethoxsilan (Wako JunYaku), 1,07 g eines Sols der Anatas-Form von Titandioxid (Nissan Chemical Ind., TA-15, mittlere Teilchengröße 0,01 µm), 29,88 g Ethanol und 0,36 g reinem Wasser. Die Beschichtungslösung wurde auf die Oberfläche des Spiegels unter Anwendung eines Sprühbeschichtungsverfahrens aufgebracht. Der Spiegel wurde etwa 20 min lang bei einer Temperatur von etwa 150°C gehalten, um das Tetraethoxsilan einer Hydrolyse und einer Dehydratations-Polymerisation zu unterwerden, um dadurch auf der Spiegel-Oberfläche einen Überzug zu erzeugen, in dem Teilchen aus der Aanatasform von Titandioxid durch ein Bindemittel aus amorphes Siliciumdioxid gebunden waren. Das Gewichtsverhältnis von Titandioxid zu Siliciumdioxid betrug 1.

**[0101]** Nachdem der Spiegel mehrere Tage lang im Dunkeln aufbewahrt worden war, wurde eine Bestrahlung mit UV-Licht unter Verwendung der BLB-Fluoreszenzlampe für etwa 1 h mit einer UV-Intensität von 0,5 mW/cm<sup>2</sup> durchgeführt, wobei eine Probe #1 erhalten wurde. Wenn der Kontaktwinkel mit Wasser an der Oberfläche des Spiegels unter Verwendung des gleichen Kontaktwinkel-Messgeräts wie in Referenzbeispiel 1 gemessen wurde, betrug die Ablesung auf dem Kontaktwinkel-Messgerät 0°.

#### Referenzbeispiel 3

##### Glas – 7 nm dicker Titandioxid-Überzug

**[0102]** Eine Lösung, enthaltend ein Titanelat, wurde auf die Oberfläche einer Kalknatronglasplatte mit einer Größe von 10 × 10 cm aufgebracht und das Titanelat wurde einer Hydrolyse und einer Dehydratationspolymerisation unterworfen unter Bildung von amorphem Titandioxid auf der Oberfläche der Glasplatte. Dann wurde die Platte bei einer Temperatur von 500°C calciniert unter Bildung einer Oberflächenschicht aus Kristallen der Anatas-Form von Titandioxid. Die Dicke der Oberflächenschicht betrug 7 nm.

**[0103]** Die Oberfläche der so erhaltenen Probe wurde zuerst etwa 1 h lang mit UV-Licht bestrahlt in einer UV-Intensität von 0,5 mW/cm<sup>2</sup> unter Verwendung einer BLB-Fluoreszenzlampe (Leuchtstoffröhre). Wenn der Kontaktwinkel mit Wasser an der Oberfläche dieser Probe unter Verwendung eines Kontaktwinkel-Messinstruments (hergestellt von der Firma ERMA, Modell G-I-1000, mit einem Auflösungsvermögen auf der Seite der kleinen Winkel von 3°) gemessen wurde, betrug die Ablesung an dem Kontaktwinkel-Messgerät weniger als 3°.

**[0104]** Dann wurde während der Bestrahlung mit UV-Licht mit einer UV-Intensität von 0,01 mW/cm<sup>2</sup> unter Verwendung einer weißen 20 W-Leuchtstoffröhre (Toshiba, FL20SW) die Änderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der [Fig. 3](#) graphisch dargestellt. Aus dem Diagramm ist zu ersehen, dass die Oberfläche der Probe selbst durch schwaches UV-Licht, das von der weißen Leuchtstoffröhre emittiert wurde, hoch-hydrophil gehalten wurde.

**[0105]** Dieses Beispiel erläutert, dass die Oberfläche des photokatalytischen Titandioxid-Überzugs hoch-hydrophil gehalten werden kann, auch wenn die Dicke desselben extrem gering von nur 7 nm gemacht wird. Dies ist sehr wichtig für die Aufrechterhaltung der Transparenz eines Substrats, wie z. B. einer Fensterscheibe.

## Referenzbeispiel 4

## Glas – 20 nm dicker Titandioxid-Überzug

**[0106]** Auf der Oberfläche einer Kalknatron-Glasplatte wurde auf ähnliche Weise wie in Referenzbeispiel 3 eine Oberflächenschicht aus Titandioxid-Kristallen in der Anatas-Form erzeugt. Die Dicke der Oberflächenschicht betrug 20 nm.

**[0107]** Ähnlich wie in Referenzbeispiel 3 wurde die Oberfläche der so erhaltenen Probe zuerst einer Bestrahlung mit UV-Licht für etwa 1 h mit einer UV-Intensität von 0,5 mW/cm<sup>2</sup> unterworfen unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre und dann wurde die Änderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Zeit gemessen, während mit UV-Licht mit einer UV-Intensität von 0,01 mW/cm<sup>2</sup> unter Verwendung einer weißen Leuchtstoffröhre bestrahlt wurde. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der [Fig. 4](#) dargestellt. Auch in diesem Beispiel wurde die Oberfläche der Probe hochhydrophil gehalten durch ein schwaches UV-Licht, das von einer weißen Leuchtstoffröhre emittiert wurde.

## Referenzbeispiel 5

## Glas-Einfluss der Calcinerungs-Temperatur auf amorphes Titandioxid

**[0108]** Auf ähnliche Weise wie in Referenzbeispiel 1 wurde zuerst ein dünner Film aus amorphem Siliciumdioxid auf der Oberfläche von Kalknatron-Glasplatten mit einer Größe von 10 × 10 cm erzeugt und dann wurde ein dünner Film aus amorphem Titandioxid darauf aufgebracht unter Bildung einer Vielzahl von Proben.

**[0109]** Diese Glasplatten wurden dann jeweils bei einer Temperatur von 450°C, 475°C, 500°C und 525°C calciniert. Beim Betrachten des Pulver-Röntgenbeugungs-Diagramms wurde die Anwesenheit von kristallinem Titandioxid in der Anatas-Form in den bei 475°C, 500°C und 525°C calcinierten Proben nachgewiesen, so dass die Umwandlung von amorphem Titandioxid in kristallines Titandioxid in der Anatas-Form in diesen Proben bestätigt wurde. In der bei 450°C calcinierten Probe wurde jedoch die Anatas-Form von Titandioxid nicht nachgewiesen.

**[0110]** Die Oberfläche der so erhaltenen Proben wurde zuerst mit einem UV-Licht etwa 3 h lang bei einer UV-Intensität von 0,5 mW/cm<sup>2</sup> bestrahlt unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre und dann wurde die Änderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Zeit mit dem Kontaktwinkel-Messgerät (CA-X150) gemessen, während eine Bestrahlung mit UV-Licht mit einer UV-Intensität von 0,02 mW/cm<sup>2</sup> unter Verwendung einer weißen Leuchtstoffröhre durchgeführt wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

		Kontaktwinkel (°)		
Calcinerung s-Temp. (°C)	unmittelbar nach der BLB-Bestrahlung	3 Tage später	9 Tage später	14 Tage später
450	10	13	15	23
475	0	0	0	0
500	0	0	0	0
525	0	0	0	0

**[0111]** Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, wurde gefunden, dass bei den Proben, die bei einer Temperatur von 475°C, 500°C und 525°C calciniert worden waren und in denen die Bildung von Anatas-Kristallen bestätigt worden war, der Kontaktwinkel bei 0° gehalten wurde und die Oberfläche der Glasplatte superhydrophil blieb, so lange die Bestrahlung mit UV-Licht mittels einer weißen Leuchtstoffröhre fortgesetzt wurde. Im Gegensatz dazu wurde festgestellt, dass der Überzug auf amorphem Titandioxid der Probe, die bei 450°C calciniert worden war, keine photokatalytische Aktivität aufwies, so dass der Kontaktwinkel mit dem Ablauf der Zeit zunahm.

**[0112]** Wenn ein Atomstoß auf die bei einer Temperatur von 475°C, 500°C und 525°C calcinierten Proben gerichtet wurde (d. h. wenn diese angehaucht wurden), wurde keine Beschlagsbildung (Anlaufen) auf der Proben-Oberfläche festgestellt.

## Referenzbeispiel 6

## Glas-Einfluss der alkalischen Netzwerk-Modifizierungsmittel-Ionendiffusion

**[0113]** Es wurde eine Titandioxid-Beschichtungslösung ähnlich wie in Referenzbeispiel 1 hergestellt und unter Anwendung des Fließbeschichtungs-Verfahrens auf die Oberfläche einer  $10 \times 10$  cm großen Kalknatron-Glasplatte aufgebracht. Ähnlich wie in Referenzbeispiel 1 betrug die Beschichtungsmenge  $45 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , ausgedrückt als Titandioxid.

**[0114]** Die Glasplatte wurde auf ähnliche Weise 1 bis 10 min lang bei einer Temperatur von etwa  $150^\circ\text{C}$  gehalten unter Bildung von amorphem Titandioxid auf der Oberfläche der Glasplatte. Dann wurde die Probe bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  calciniert, um amorphes Titandioxid in die Anatas-Form von Titandioxid umzuwandeln.

**[0115]** Nachdem die Probe mehrere Tage lang im Dunkeln gehalten worden war, wurde eine Bestrahlung mit UV-Licht auf der Oberfläche der Probe für etwa 1 h mit einer UV-Intensität von  $0,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$  durchgeführt unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre. Danach wurde der Kontaktwinkel mit Wasser mit dem Kontaktwinkel-Messgerät (CA-X150) gemessen, wobei ein Kontaktwinkel von  $3^\circ$  angezeigt wurde.

**[0116]** Es wird angenommen, dass der Grund dafür, warum bei dieser Probe der Kontaktwinkel nicht bis auf  $0^\circ$  herabgesetzt wurde, der ist, dass im Gegensatz zu Referenzbeispiel 1 die Probe dieses Beispiels nicht mit einer Siliciumdioxid-Zwischenschicht zwischen dem Glassubstrat und der Titandioxidschicht versehen war, so dass die alkalischen Netzwerk-Modifizierungsmittel-Ionen, z. B. Natriumionen, während der Calcinierung bei  $500^\circ\text{C}$  aus dem Glassubstrat in den Titandioxid-Überzug diffundieren konnten, wodurch die photokatalytische Aktivität von Titandioxid behindert wurde.

**[0117]** Es wird deshalb angenommen, dass zur Erzielung einer Superhydrophilie in einem solchen Grad, dass der Kontaktwinkel mit Wasser  $0^\circ$  beträgt, es bevorzugt ist, eine Zwischenschicht aus Siliciumdioxid wie in Referenzbeispiel 1 vorzusehen.

## Referenzbeispiel 7

## Glas – Bildung von amorphem Titandioxid durch Zerstäubung (Sputtering)

**[0118]** Ein Film aus metallischem Titan wurde durch Zerstäubung (Sputtering) auf der Oberfläche einer  $10 \times 10$  cm großen Kalknatron-Glasplatte abgeschieden, die dann bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  calciniert wurde. Bei der Überprüfung durch das Pulver-Röntgenbeugungs-Verfahren wurde die Bildung von Titandioxid in der Anatas-Form auf der Oberfläche der Glasplatte festgestellt. Offensichtlich wurde metallisches Titan durch die Calcinierung zu Anatas oxidiert.

**[0119]** Bald nach der Calcinierung wurde die Oberfläche der Probe einer Bestrahlung mit UV-Licht mit einer UV-Intensität von  $0,5 \text{ mW}/\text{cm}^2$  unterworfen unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre und der Kontaktwinkel mit Wasser wurde mit dem Kontaktwinkel-Messgerät (CA-X150) gemessen, um die Änderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Zeit zu überwachen. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der [Fig. 5](#) dargestellt. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, wurde der Kontaktwinkel mit Wasser bei weniger als  $3^\circ$  gehalten. Dieser Versuch erläutert, dass selbst für den Fall, dass dann, wenn der photokatalytische Überzug durch Zerstäubung (Sputtering) gebildet worden ist, die Oberfläche einer Glasplatte bei der UV-Bestrahlung hoch-hydrophil gehalten wird.

## Referenzbeispiel 8

## Glas – UV-Intensität von 800 Lux

**[0120]** Es wurde ein dünner Film aus amorphem Siliciumdioxid auf der Oberfläche einer  $10 \times 10$  cm großen Kalknatron-Glasplatte auf ähnliche Weise wie in Referenzbeispiel 1 erzeugt.

**[0121]** Dann wurde die Beschichtungslösung des Referenzbeispiels 2 durch Sprühbeschichtung auf die Oberfläche der Glasplatte aufgebracht. Die Glasplatte wurde dann etwa 20 min lang bei einer Temperatur von etwa  $150^\circ\text{C}$  gehalten, wodurch ein Überzug auf der Oberfläche der Glasplatte gebildet wurde, in dem Teilchen aus Titandioxid in der Anatas-Form in einem Bindemittel aus amorphem Siliciumdioxid gebunden waren. Das

Gewichtsverhältnis von Titandioxid zu Siliciumdioxid betrug 1.

**[0122]** Nachdem die Glasplatte mehrere Tage lang im Dunkeln aufbewahrt worden war, wurde sie etwa 1 h lang mit UV-Licht mit einer UV-Intensität von 0,5 mW/cm<sup>2</sup> bestrahlt mittels einer BLB-Leuchtstoffröhre. Nach der UV-Bestrahlung wurde der Kontaktwinkel mit Wasser an der Oberfläche der Glasplatte mit dem Kontaktwinkel-Messgerät (CA-X150) gemessen und es wurde gefunden, dass der Kontaktwinkel 0° betrug.

**[0123]** Danach wurde die Probe einer Bestrahlung mit UV-Licht für 4 Tage mit einer UV-Intensität von 0,004 mW/cm<sup>2</sup> (800 lux) unterworfen unter Verwendung einer weißen Leuchtstoffröhre. Während die Probe der UV-Bestrahlung unterworfen wurde, wurde der Kontaktwinkel an ihrer Oberfläche bei weniger als 2° gehalten.

**[0124]** Auf diese Weise wurde bestätigt, dass durch ein schwaches UV-Licht, das bei einer Innenraum-Beleuchtung verfügbar war, erzielt beispielsweise durch eine weiße Leuchtstoffröhre, die Oberfläche der Glasplatte hoch-hydrophil gehalten wurde.

#### Referenzbeispiel 9

##### Glas – Einfluss des Siliciumdioxid: Titandioxid-Mischungsverhältnisses

**[0125]** Danach wurden Tetraethoxysilan (Wako JunYaku), ein Sol der Anatasform von Titandioxid (Nissan Chemical Ind., TA-15), Ethanol und reines Wasser in variierendem Verhältnis miteinander gemischt zur Herstellung von vier Arten von Beschichtungslösungen mit unterschiedlichem Tetraethoxysilan: Titandioxid-Sol-Mischungsverhältnis. Das Verhältnis von Tetraethoxysilan zu Titandioxid-Sol wurde so gewählt, dass nach der Umwandlung von Tetraethoxysilan in amorphes Siliciumdioxid der Mengenanteil an Siliciumdioxid, bezogen auf die Summe von Siliciumdioxid plus Titandioxid, 10 Mol-%, 30 Mol-%, 50 Mol-% bzw. 70 Mol-% betrug.

**[0126]** Jede der Beschichtungslösungen wurde durch Sprühbeschichtung auf die Oberfläche einer 10 × 10 cm großen Kalknatron-Glasplatte aufgebracht, die etwa 20 min lang bei einer Temperatur von etwa 150°C gehalten wurde, um das Tetraethoxysilan einer Hydrolyse und einer Dehydratationspolymerisation zu unterwerfen, wobei ein Überzug auf der Oberfläche der Glasplatte gebildet wurde, in dem Teilchen aus Titandioxid in der Anatasform in einem Bindemittel aus amorphem Siliciumdioxid gebunden waren.

**[0127]** Nachdem die Proben eine Woche lang im Dunkeln aufbewahrt worden waren, wurden sie einer Bestrahlung mit UV-Licht für etwa 1 h mit einer UV-Intensität von 0,3 mW/cm<sup>2</sup> unterworfen unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre. Nach der UV-Bestrahlung wurde der Kontaktwinkel mit Wasser an der Oberfläche der jeweiligen Proben unter Verwendung des Kontaktwinkel-Messgerätes (CA-X150) gemessen. Der Kontaktwinkel betrug durchgehend bei allen Proben 0°.

**[0128]** Danach wurden zwei Proben mit Überzügen, die 30 Mol-% bzw. 50 Mol-% Siliciumdioxid enthielten, einer Bestrahlung mit UV-Licht für 3 Tage mit einer UV-Intensität von 0,004 mW/cm<sup>2</sup> unterworfen unter Verwendung einer weißen Leuchtstoffröhre. Während die Proben bestrahlt wurden, wurde der Kontaktwinkel an der Oberfläche derselben bei weniger als 3° gehalten.

#### Referenzbeispiel 10

##### Glas – Rutil-Form des photokatalytischen Überzugs

**[0129]** Es wurde eine Titandioxid-Beschichtungslösung hergestellt durch Zugabe von 0,1 Gew.-Teil 36%iger Chlorwasserstoffsäure als Hydrolyse-Inhibitor zu einer Mischung von 1 Gew.-Teil Tetraethoxytitan  $Ti(OC_2H_5)_4$  (Merck) und 9 Gew.-Teilen Ethanol. Dann wurde die Lösung auf die Oberfläche einer Vielzahl von Quarzglasplatten einer Größe von 10 × 10 cm unter Anwendung des Fließbeschichtungs-Verfahrens in trockener Luft aufgebracht. Die Beschichtungsmenge betrug 45  $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ , ausgedrückt als Titandioxid.

**[0130]** Dann wurden die Glasplatten 1 bis 10 min lang bei einer Temperatur von etwa 150°C gehalten, um das Tetraethoxytitan einer Hydrolyse und einer Dehydratationspolymerisation zu unterwerfen, wobei ein Überzug aus amorphem Titandioxid auf der Oberfläche jeder Glasplatte gebildet wurde.

**[0131]** Diese Proben wurden dann bei einer Temperatur von 650°C bzw. 800°C calciniert, um das amorphe Titandioxid einer Kristallisation zu unterwerfen. Nach der Inspektion unter Anwendung des Pulver-Röntgen-

beugungs-Verfahrens wurde gefunden, dass die Kristallform der bei 650°C calcinierten Probe die Anatas-Form war, während die Kristallform der bei 800°C calcinierten Probe die Rutil-Form war.

**[0132]** Nachdem die so erhaltenen Proben eine Woche lang im Dunkeln aufbewahrt worden waren, wurden sie einer Bestrahlung mit UV-Licht 2 Tage lang mit einer UV-Intensität von 0,3 mW/cm<sup>2</sup> unterworfen mittels einer BLB-Leuchtstoffröhre. Nach der UV-Bestrahlung wurde der Kontaktwinkel gemessen. Der Kontaktwinkel mit Wasser an der Oberfläche betrug 0° bei allen Proben.

**[0133]** Aus den vorstehenden Angaben geht hervor, dass eine Oberfläche nicht nur für den Fall, dass der Photokatalysator in der Anatas-Form von Titandioxid vorliegt, sondern auch für den Fall, dass der Photokatalysator in der Rutil-Form vorliegt, hochhydrophil gehalten werden kann.

**[0134]** Aus diesem Grund scheint es, dass das Phänomen der photokatalytischen Superhydrophilisierung insgesamt nicht das gleiche ist wie dasjenige der photokatalytischen Redox-Reaktion.

#### Referenzbeispiel 11

##### einen Photokatalysator enthaltender Silicon-Überzug

**[0135]** Dieses Beispiel bezieht sich darauf, dass gefunden wurde, dass ein Überzug aus einer bestimmten Verbindung mit einem hohem Molekulargewicht und der einen Photokatalysator enthält, hoch-hydrophil gemacht wird, wenn er einer Bestrahlung mit UV-Licht unterworfen wird.

**[0136]** Als Substrate wurden Aluminiumplatten jeweils mit einer Größe von 10 × 10 cm verwendet. Jedes der Substrate wurde zuerst mit einer Siliconschicht beschichtet, um die Oberfläche zu glätten. Zu diesem Zweck wurden eine erste Komponente "A" (Silicasol) und eine zweite Komponente "B" (Trimethoxymethylsilan) der Beschichtungs-Zusammensetzung "Glaska", vertrieben von der Firma Japan Synthetic Rubber Co. (Tokyo) in der Weise miteinander gemischt, dass das Gewichtsverhältnis von Siliciumdioxid zu Trimethoxymethylsilan 3 betrug. Die resultierende Beschichtungs-Mischung wurde auf die Aluminiumsubstrate aufgebracht und bei einer Temperatur von 150°C gehärtet (vernetzt), wobei eine Vielzahl von Aluminiumsubstraten (Proben #1), die jeweils mit einem Basis-Überzug aus Silicon einer Dicke von 3 µm erhalten wurde.

**[0137]** Dann wurden die Proben #1 mit einer Beschichtungs-Zusammensetzung mit einem hohen Molekulargewicht, die einen Photokatalysator enthielt, beschichtet. Um zu verhindern, dass ein filmbildendes Element der Beschichtungs-Zusammensetzung durch die Photooxidationswirkung des Photokatalysators abgebaut wurde, wurde Silicon als filmbildendes Element verwendet.

**[0138]** Insbesondere wurden ein Sol von Titandioxid in der Anatas-form (Nissan Chemical Ind., TA-15) und die erste Komponenten "A" (Silicasol) des obengenannten "Glaska" miteinander gemischt. Nach dem Verdünnen mit Ethanol wurde die obengenannte zweite Komponenten "B" von "Glaska" zugegeben zur Herstellung einer Titandioxid enthaltenden Beschichtungs-Zusammensetzung. Die Beschichtungs-Zusammensetzung bestand aus 3 Gew.-Teilen Siliciumdioxid, 1 Gew.-Teil Trimethoxymethylsilan und 4 Gew.-Teilen Titandioxid.

**[0139]** Die Beschichtungs-Zusammensetzung wurde auf die Oberfläche der Probe #1 aufgebracht und bei einer Temperatur von 150°C gehärtet (vernetzt), wobei eine Probe #2 erhalten wurde, die mit einem Deck-Überzug versehen war, in dem Teilchen aus Titandioxid in der Anatas-Form innerhalb eines Überzugsfilms aus Silicon dispergiert waren.

**[0140]** Dann wurde die Probe #2 einer Bestrahlung mit UV-Licht 5 Tage lang mit einer UV-Intensität von 0,5 mW/cm<sup>2</sup> unterworfen unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre, wobei eine Probe #3 erhalten wurde. Wenn der Kontaktwinkel mit Wasser an der Oberfläche dieser Probe mit dem Kontaktwinkel-Messgerät (hergestellt von der Firma ERMA) gemessen wurde, betrug überraschenderweise der Wert an dem Kontaktwinkel-Messgerät weniger als 3°.

**[0141]** Der Kontaktwinkel, der bei der Probe #2 vor der UV-Bestrahlung gemessen wurde, betrug 70°. Der Kontaktwinkel der Probe #1 wurde zu 90° gemessen. Dann wurde die Probe #1 einer weiteren Bestrahlung mit UV-Licht für 5 Tage unter den gleichen Bedingungen wie die Probe #2 unterworfen und ihr Kontaktwinkel wurde gemessen, wobei der Kontaktwinkel zu 85° gemessen wurde.

**[0142]** Aus den obigen Angaben geht hervor, dass trotz der Tatsache, dass Silicon selbst im wesentlichen hy-

dropob ist, das Silicon hoch-hydrophil gemacht wird, wenn es einen Photokatalysator enthält und wenn der Photokatalysator durch Bestrahlung mit UV-Licht photoerregt wird.

### Referenzbeispiel 12

#### Raman-spektroskopische Analyse

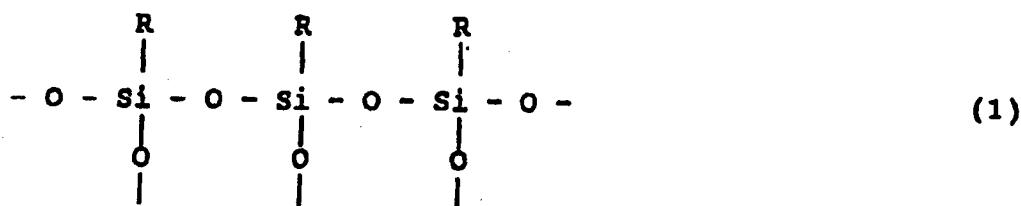
**[0143]** Unter Verwendung einer Quecksilberlampe wurde die Probe #2 des Referenzbeispiels 11 einer Bestrahlung mit UV-Licht 2 h lang mit einer UV-Intensität von 22,8 mW/cm<sup>2</sup> unterworfen, wobei eine Probe #4 erhalten wurde. Die Probe #2 wurde vor der UV-Bestrahlung und die Probe #4 nach der UV-Bestrahlung einer Raman-spektroskopischen Analyse unterworfen. Zu Vergleichszwecken wurde die Probe #1 unter den gleichen Bedingungen mit UV-Licht bestrahlt und die Probe wurde vor und nach der UV-Bestrahlung einer Raman-spektroskopischen Analyse unterworfen. Die Raman-Spektren sind in dem Diagramm der [Fig. 6](#) dargestellt. In dem Diagramm der [Fig. 6](#) sind die Raman-Spektren der Probe #1 vor und nach der UV-Bestrahlung durch eine einzige Kurve #1 dargestellt, weil sie identisch sind.

**[0144]** In dem Diagramm der [Fig. 6](#) ist in dem Raman-Spektrum der Probe #2 kein dominanter Peak festzustellen bei der Wellenzahl 2910 cm<sup>-1</sup>, entsprechend der symmetrischen Streck-Schwingung der C-H-Bindung des sp<sup>3</sup> Hybrid-Orbitals und es ist ein vorspringender Peak bei der Wellenzahl 2970 cm<sup>-1</sup> festzustellen, der die umgekehrte symmetrische Streckschwingung der C-H-Bindung des sp<sup>3</sup>-Hybrid-Orbitals anzeigt. Es kann daher geschlossen werden, dass die C-H-Bindungen in der Probe #2 vorhanden sind.

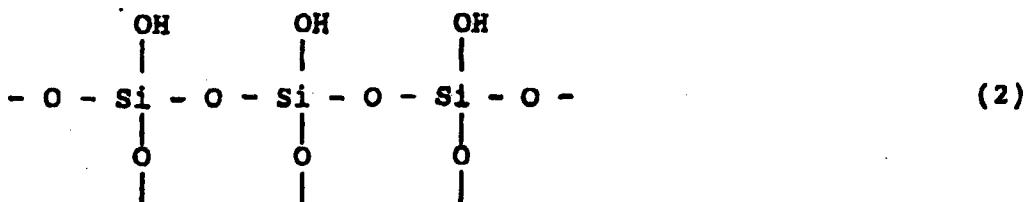
**[0145]** In dem Raman-Spektrum der Probe #4 ist kein Peak bei den Wellenzahlen 2910 cm<sup>-1</sup> und 2970 cm<sup>-1</sup> zu erkennen. Statt dessen ist eine breite Absorptionspeakbande bei der Wellenzahl 3200 cm<sup>-1</sup> entsprechend der symmetrischen Streckschwingung der O-H-Bindung festzustellen. Es wird daraus geschlossen, dass bei der Probe #4 keine C-H-Bindung vorliegt, sondern statt dessen O-H-Bindungen vorhanden sind.

**[0146]** Im Gegensatz dazu sind bei dem Raman-Spektrum der Probe #1 ein dominanter Peak bei der Wellenzahl 2910 cm<sup>-1</sup> entsprechend der symmetrischen Streckschwingung der C-H-Bindung des sp<sup>3</sup> Hybrid-Orbitals sowie ein vorspringender Peak bei der Wellenzahl 2910 cm<sup>-1</sup> entsprechend der umgekehrten symmetrischen Streckschwingung der C-H-Bindung des sp<sup>3</sup> Hybrid-Orbitals festzustellen sowohl zum Zeitpunkt vor der UV-Bestrahlung als auch zum Zeitpunkt nach der UV-Bestrahlung. Dadurch wird somit bestätigt, dass die CH-Bindungen in der Probe #1 vorhanden sind.

**[0147]** Aufgrund der obigen Angaben wird angenommen, dass dann, wenn ein Silicon, das einen Photokatalysator enthält, einer Bestrahlung mit UV-Licht unterworfen wird, die organischen Gruppen, die an die Siliciumatome der Siliconmoleküle, dargestellt durch die nachstehend angegebene allgemeine Formel (1), gebunden sind, unter der Einwirkung des Photokatalysators durch die Hydroxylgruppen substituiert werden, so dass ein Silicon-Derivat an der Oberfläche der nachstehend angegeben Formel (2) gebildet wird.



worin R für eine Alkyl- oder Arylgruppe steht



## Referenzbeispiel 13

## Kunststoff-Platte – Überzug aus einem Photokatalysator enthaltendem Silicon

**[0148]** Die Oberfläche eines Kunststoff-Substrats wurde zuerst mit einer Siliconschicht versehen, um zu verhindern, dass das Substrat durch den Photokatalysator abgebaut wird.

**[0149]** Zu diesem Zweck wurde eine Beschichtungs-Lösung auf ähnliche Weise wie in Referenzbeispiel 11 hergestellt durch Vermischen der ersten und zweiten Komponenten "A" und "B" des obengenannten "Glaska" der Firma Japan Synthetic Rubber Co., in der Weise, dass das Gewichtsverhältnis von Siliciumdioxid zu Trimethoxymethylsilan 3 betrug. Die Beschichtungslösung wurde auf die Oberfläche von  $10 \times 10$  cm großen Acrylharz-Platten aufgebracht und dann bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  gehärtet (vernetzt), wobei eine Vielzahl von Acrylharz-Platten (Proben #1) erhalten wurde, die jeweils mit einem Grundüberzug aus Silicon einer Dicke von 5  $\mu\text{m}$  versehen waren.

**[0150]** Danach wurden ein Sol von Titandioxid in der Anatas-Form (Nissan Chemical Ind., TA-15) und die erste Komponenten "A" des obengenannten "Glaska" miteinander gemischt und nach der Verdünnen mit Ethanol wurde die zweite Komponente "B" von "Glaska" zugegeben zur Herstellung von vier Arten von Beschichtungslösungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Die Zusammensetzungen dieser Beschichtungslösungen waren so, dass das Gewichtsverhältnis von Titandioxid zur Summe von Titandioxid plus Siliciumdioxid plus Trimethoxymethylsilan 5%, 10%, 50% bzw. 80% betrug.

**[0151]** Diese Beschichtungslösungen wurden jeweils auf die Oberfläche der mit der Siliconschicht versehenen Acrylharz-Platten aufgebracht und bei einer Temperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  gehärtet (vernetzt), wobei Proben #2 bis #5 erhalten wurden, die jeweils mit einem Deck-Überzug versehen waren, in dem Teilchen aus Titandioxid in der Anatasform in einem Überzugsfilm aus Silicon dispergiert waren.

**[0152]** Dann wurden die Proben #1 bis #5 einer Bestrahlung mit UV-Licht unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre für maximal 200 h mit einer UV-Intensität von  $0,5 \text{ mW/cm}^2$  unterworfen und es wurde der Kontaktwinkel mit Wasser an der Oberfläche dieser Proben unter Verwendung des Kontaktwinkel-Messgeräts (hergestellt von der Firma ERMA) zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen, um eine Änderung des Kontaktwinkels in Abhängigkeit von der Zeit festzustellen. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der [Fig. 7](#) dargestellt.

**[0153]** Wie aus dem Diagramm der [Fig. 7](#) ersichtlich, war bei der Probe #1, die nicht mit dem Titandioxid enthaltenen Überzug versehen war, keine merkliche Änderung des Kontaktwinkels mit Wasser als Folge der UV-Bestrahlung festzustellen.

**[0154]** Im Gegensatz dazu wurde bei den Proben #2 bis #5, die mit dem Titandioxid enthaltenden Deck-Überzug versehen waren, festgestellt, dass bei der UV-Bestrahlung die Oberfläche bis zu einem solchen Grad hydrophil gemacht worden war, dass der Kontaktwinkel mit Wasser weniger als  $10^{\circ}$  betrug.

**[0155]** Insbesondere geht daraus hervor, dass bei den Proben #3 bis #5, bei denen der Titandioxid-Gehalt mehr als 10 Gew.-% betrug, der Kontaktwinkel mit Wasser weniger als  $3^{\circ}$  betrug.

**[0156]** Außerdem ist festzustellen, dass bei den Proben #4 und #5, bei denen der Titandioxid-Gehalt 50 Gew.-% bzw. 80 Gew.-% betrug, der Kontaktwinkel mit Wasser innerhalb einer kurzen Zeit der UV-Bestrahlung weniger als  $3^{\circ}$  betrug.

**[0157]** Nachdem die Probe #4 2 Wochen im Dunkeln aufbewahrt worden war, wurde der Kontaktwinkel mit Wasser unter Verwendung des Kontaktwinkel-Messgeräts (CA-X150) gemessen und es wurde gefunden, dass er weniger als  $3^{\circ}$  betrug.

## Referenzbeispiel 14

## Bleistiftkratz-Test

**[0158]** Der Bleistiftkratz-Test wurde durchgeführt, um die Abriebsbeständigkeit des Titan enthaltenden Deck-Überzugs zu bestimmen.

**[0159]** Auf ähnliche Weise wie in Referenzbeispiel 13 wurde eine Vielzahl von  $10 \times 10$  cm großen Acryl-

harz-Platten zuerst mit einem Grundüberzug aus Silicon in einer Dicke von 5 µm versehen und dann wurden sie mit einem Deck-Überzug mit variierendem Titandioxid-Gehalt versehen. Der Titandioxid-Gehalt des Deck-Überzugs betrug 50 Gew.-%, 60 Gew.-% bzw. 90 Gew.-%.

**[0160]** Nach dem Verfahren H8602 des Japanese Industrial Standard (JIS) wurde die Oberfläche der Proben mit verschiedenen Bleistiftmienen zerkratzt, um die härteste Bleistiftmiene herauszufinden, bei welcher der Deck-Überzug abgezogen wurde. Ein ähnlicher Test wurde auch bei einer Probe durchgeführt, die nur mit dem Grundüberzug versehen war. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der [Fig. 8](#) dargestellt.

**[0161]** Der Deck-Überzug, der einen Titandioxid-Gehalt von 90 Gew.-% aufwies, wurde durch eine Bleistiftmiene mit einer Härte von 5B abgezogen, der Deck-Überzug mit einem Titandioxid-Gehalt von 60 Gew.-% war jedoch gegen eine Bleistiftmiene der Härte H beständig und wies eine ausreichende Abriebsbeständigkeit auf. Offensichtlich steigt die Abriebsbeständigkeit des Deck-Überzugs mit abnehmendem Titandioxid-Gehalt.

#### Referenzbeispiel 15

##### Einfluss der Überzugsdicke

**[0162]** Ähnlich wie in Referenzbeispiel 11 wurden 10 × 10 cm große Aluminium-Platten zuerst mit einem Basis-Überzug aus einem Silicon in einer Dicke von 5 µm beschichtet und dann wurden sie mit einem Anatas enthaltenden Deck-Überzug variierender Dicke beschichtet, wobei eine Vielzahl von Proben erhalten wurde. Die Dicke des Deck-Überzugs der Probe #1 betrug 0,003 µm, die Dicke des Deck-Überzugs der Probe #2 betrug 0,1 µm, die Dicke des Deck-Überzugs der Probe #3 betrug 0,2 µm, die Dicke des Deck-Überzugs der Probe #4 betrug 0,6 µm und die Dicke des Deck-Überzugs der Probe #5 betrug 2,5 µm.

**[0163]** Während die jeweiligen Proben einer Bestrahlung mit einem UV-Licht mit einer UV-Intensität von 0,5 mW/cm<sup>2</sup> unterzogen wurden unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre, wurde die Änderung des Kontaktwinkels mit Wasser an der Oberfläche der Proben in Abhängigkeit von der Zeit unter Verwendung des Kontaktwinkel-Messinstruments (hergestellt von der Firma ERMA) gemessen. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der [Fig. 9](#) dargestellt.

**[0164]** Wie aus dem Diagramm der [Fig. 9](#) hervorgeht, wurde die Oberfläche der jeweiligen Proben unabhängig von der Dicke des Überzugs innerhalb einer 50-stündigen UV-Bestrahlung bis zu einem solchen Grade hoch-hydrophil gemacht, dass der Kontaktwinkel mit Wasser weniger als 3° betrug. Es sei insbesondere darauf hingewiesen, dass selbst bei dem Titandioxid enthaltenden Deck-Überzug mit einer Dicke von weniger als 0,2 µm eine ausreichende photokatalytische Aktivität bis zu einem solchen Grad erzielt wurde, dass die Deck-Überzugs-Oberfläche hoch-hydrophil gemacht wurde. In diesem Zusammenhang ist es bekannt, dass eine transparente Schicht als Folge der Lichtinterferenz gefärbt wird, wenn die Dicke der Schicht 0,2 µm übersteigt. Dieses Beispiel erläutert, dass durch Begrenzung der Dicke des Deck-Überzugs auf 0,2 µm oder weniger die Oberfläche des Deck-Überzugs hoch-hydrophil gemacht werden kann bei gleichzeitiger Verhinderung einer Verfärbung derselben als Folge einer Lichtinterferenz.

**[0165]** Danach wurden die Proben #1 bis #5 in bezug auf ihre Fähigkeit, Methylmercaptan durch Licht zu zersetzen, getestet. Die Proben wurden jeweils in einen Exsikkator mit einem Volumen von 11 l, hergestellt aus UV-durchlässigem Quarzglas, eingeführt und es wurde Methylmercaptan enthaltendes Stickstoffgas in der Weise eingeleitet, dass die Methylmercaptan-Konzentration 3 ppm betrug. Eine 4 W BLB-Leuchtstoffröhre wurde innerhalb des Exsikkators in einem Abstand von 8 cm von den jeweiligen Proben angeordnet, um die Proben mit einer UV-Intensität von 0,3 mW/cm<sup>2</sup> zu bestrahlen. Durch Entnahme einer Gasprobe aus dem Exsikkator 30 min später wurde die Methylmercaptan-Konzentration durch Gaschromatographie bestimmt und die Methylmercaptan-Entfernungsrate wurde errechnet. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm in der [Fig. 10](#) dargestellt.

**[0166]** Das Diagramm der [Fig. 10](#) zeigt an, dass das Photozersetzung-Vermögen des photokatalytischen Überzugs gegenüber Methylmercaptan mit steigender Beschichtungsdicke zunimmt. Im Gegensatz zu der Erkenntnis, dass das Phänomen der photokatalytischen Superhydrophilierung durch die Überzugsdicke, wie vorstehend unter Bezugnahme auf das Diagramm der [Fig. 9](#) beschrieben, nicht beeinflusst wird, wurde gefunden, dass das photokatalytische Photozersetzung-Vermögen eindeutig durch die Dicke beeinflusst wird. Es scheint daher, dass das photokatalytische Superhydrophilierungs-Verfahren nicht notwendigerweise identisch ist mit dem auf dem Gebiet der Photokatalyse bisher bekannten photokatalytischen Redox-Verfahren.

## Referenzbeispiel 16

## Hoch-hydrophiler photokatalytischer Überzug aus Titandioxid enthaltendem Silicon

**[0167]** Ähnlich wie in Referenzbeispiel 11 wurde eine  $10 \times 10$  cm große Aluminiumplatte zuerst mit einem Basis-Überzug aus Silicon mit einer Dicke von 5  $\mu\text{m}$  versehen.

**[0168]** Dann wurden ein Sol von Titandioxid in der Anatas-Form (Nissan Chemical Ind., TA-15) und die zweite Komponente "B" (Trimethoxymethylsilan) des obengenannten "Glaska" miteinander gemischt und die Mischung wurde durch Ethanol verdünnt, wobei man eine Titandioxid enthaltende Beschichtungs-Zusammensetzung erhielt. Das Gewichtsverhältnis von Trimethoxymethylsilan zu Titandioxid betrug 1.

**[0169]** Die Beschichtungs-Zusammensetzung wurde auf die Oberfläche der Aluminiumplatte aufgebracht und bei einer Temperatur von 150°C gehärtet (vernetzt) unter Bildung eines Deck-Überzugs, in dem Teilchen aus Titandioxid in der Anatas-Form innerhalb eines Überzugsfilms aus Silicon dispergiert waren. Die Dicke des Überzugs betrug 0,1  $\mu\text{m}$ .

**[0170]** Dann wurde die Probe einer Bestrahlung mit UV-Licht einen Tag lang mit einer UV-Intensität von 0,5  $\text{mW/cm}^2$  unterzogen unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre. Wenn der Kontaktwinkel mit Wasser an der Oberfläche dieser Probe mittels des Kontaktwinkel-Messinstruments (CA-X150) gemessen wurde, betrug der Wert für den Kontaktwinkel 0°.

**[0171]** Die Probe wurde 3 Wochen lang im Dunkeln aufbewahrt und der Kontaktwinkel mit Wasser wurde jede Woche gemessen. Der gemessene Kontaktwinkel ist in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

unmittelbar nach der Bestrahlung	1 Woche später	2 Wochen später	3 Wochen später
0°	2°	1°	3°

**[0172]** Wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, bleibt die Superhydrophilie für einen beträchtlich langen Zeitraum selbst in Abwesenheit einer Photoerregung aufrechterhalten, wenn die Oberfläche einmal superhydrophil gemacht worden ist.

## Referenzbeispiel 17

## Antibakterielles Verbesserungsmittel – Photokatalysator mit zugesetztem Ag

**[0173]** Ähnlich wie in Referenzbeispiel 1 wurden ein dünner Film von amorphem Siliciumdioxid und ein dünner Film aus amorphem Titandioxid nacheinander auf der Oberfläche einer  $10 \times 10$  cm großen Kalknatron-Glasplatte erzeugt und die Glasplatte wurde dann bei einer Temperatur von 500°C calciniert, um amorphes Titandioxid in die Anatas-Form von Titandioxid umzuwandeln, wobei eine Probe #1 erhalten wurde.

**[0174]** Dann wurde eine wässrige Lösung, enthaltend 1 Gew.-% Silberlactat, auf die Oberfläche der Probe #1 aufgebracht und die Probe wurde mit UV-Licht 1 min lang bestrahlt durch Betreiben einer 20 W BLB-Leuchtstoffröhre, die in einem Abstand von 20 cm oberhalb der Probe angeordnet war, wodurch eine Probe #2 erhalten wurde.

**[0175]** Bei der UV-Bestrahlung wurde das Silberlactat einer Photoreduktion unterzogen unter Bildung einer Silberablagerung und die Oberfläche der Probe wurde unter der photokatalytischen Wirkung von Titandioxid hydrophil gemacht. Die Probe #1 wurde ebenfalls einer UV-Bestrahlung unter den gleichen Bedingungen unterworfen.

**[0176]** Wenn der Kontaktwinkel mit Wasser bei den Proben #1 und #2 mittels des Kontaktwinkel-Messinstruments (hergestellt von der Firma ERMA) gemessen wurde, betrug der Kontaktwinkel in beiden Proben weniger als 3°. Zu Vergleichszwecken wurde das Substrat aus Kalknatronglas als solches getestet und es wurde gefunden, dass der Kontaktwinkel mit Wasser 50° betrug.

**[0177]** Dann wurden die Proben #1 und #2 sowie die Kalknatron-Glasplatte als solche auf ihre antibakterielle Aktivität hin getestet. Eine Flüssigkultur, hergestellt durch Schüttelkultivierung von *Colibacillus (Escherichia coli W3110)* als Ausgangsmaterial für eine Nacht, wurde einem Zentrifugengang unterzogen und mit sterilisiertem destilliertem Wasser auf das 10 000-fache verdünnt zur Herstellung einer Bakterien enthaltenden Flüssigkeit. 0,15 ml der Bakterien enthaltenden Flüssigkeit (äquivalent zu 10 000–50 000 CFU) wurde auf 3 Deck-Gläschen tropfen gelassen, die dann in innigen Kontakt mit den Proben #1 und #2 bzw. der Kalknatron-Glasplatte gebracht wurde, die vorher mit 70%igem Ethanol sterilisiert worden war. Diese Proben und die Platte wurden dann einer Bestrahlung mit dem Licht einer weißen Leuchtstoffröhre vor den Deckgläschern für 30 min mit einer Intensität von 3500 Lux unterzogen. Danach wurde die Bakterien enthaltende Flüssigkeit der jeweiligen Proben mittels einer sterilisierten Gaze abgewischt und in 10 ml einer physiologischen Salzlösung gewonnen und die auf diese Weise gewonnene Flüssigkeit wurde zum Inokulieren einer Nährstoff-Agarplatte für die Kultivierung bei 37°C für einen Tag verwendet. Danach wurden die auf der Kultur gebildeten Kolonien des *Coli*-Bazillus ausgezählt, um die Überlebensrate des *Coli*-Bazillus zu errechnen. Das Ergebnis war, dass bei der Probe #1 und bei der Kalknatron-Glasplatte die Überlebensrate des *Coli*-Bazillus mehr als 70% betrug, dass jedoch bei der Probe #2 die Überlebensrate weniger als 10% betrug.

**[0178]** Dieser Versuch zeigt, dass dann, wenn der Photokatalysator durch Ag dotiert ist, die Oberfläche des Substrats nicht nur hoch-hydrophil gemacht wird, sondern auch eine antibakterielle Funktion aufweist.

#### Referenzbeispiel 18

##### Antibakterielles Verstärkungsmittel – Photokatalysator mit zugesetztem Cu

**[0179]** Ähnlich wie in Referenzbeispiel 1 wurde ein dünner Film aus amorphem Siliciumdioxid jeweils auf der Oberfläche von 10 × 10 cm großen Kalknatron-Glasplatten erzeugt unter Bildung einer Vielzahl von Proben #1.

**[0180]** Dann wurde ähnlich wie in Referenzbeispiel 1 ein dünner Film aus amorphem Titandioxid auf der Oberfläche der Probe #1 erzeugt, der dann bei einer Temperatur von 500°C calciniert wurde, um amorphes Titan-dioxid in die Anatas-Form von Titandioxid umzuwandeln. Danach wurde eine Ethanollösung, enthaltend 1 Gew.-% Kupferacetat, durch Sprühbeschichtung auf die Oberfläche der Probe aufgebracht und nach dem Trocknen wurde die Probe einer Bestrahlung mit UV-Licht für 1 min mittels einer 20 W BLB-Leuchtstoffröhre, die in einem Abstand von 20 cm von der Probe angeordnet war, unterworfen, um dadurch das Kupferacetat einer Photoreduktions-Abscheidung zu unterwerfen, wobei eine Probe #2 erhalten wurde, in der Kristalle aus Titandioxid mit Kupfer dotiert waren. Beim Betrachten mit dem Auge wies die Probe #2 eine ausreichende Licht-Durchlässigkeit auf.

**[0181]** Bei einer Kalknatron-Glasplatte, sowie bei der Probe #2 und der Probe #1 (ohne einen Titandioxid-Überzug) wurde unmittelbar nach der Herstellung der Kontaktwinkel mit Wasser gemessen. Der Kontaktwinkel wurde mit dem Kontaktwinkel-Messgerät (hergestellt von der Firma ERMA) bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

##### Unmittelbar nach der Herstellung der Probe

	Kontaktwinkel mit Wasser (°)
Probe #2	10
Probe #1	9
Kalknatronglas	50

**[0182]** Außerdem wurden nach dem Bestrahen mit UV-Licht für einen Monat mit einer UV-Intensität von 0,5 mW/cm<sup>2</sup> unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre die Proben #2 und #1 und die Kalknatron-Glasplatte auf ähnliche Weise getestet in bezug auf ihre Kontaktwinkel. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4 Nach 1-monatiger UV-Bestrahlung

	Kontaktwinkel mit Wasser (°)
Probe #2	3
Probe #1	49
Kalknatronglas	53

**[0183]** Dann wurden die Proben #2 und #1 unmittelbar nach der Herstellung und die Kalknatron-Glasplatte getestet in bezug auf ihre antibakterielle Aktivität auf ähnliche Weise wie in Referenzbeispiel 17. Das Ergebnis war, dass bei der Kalknatron-Glasplatte und der Probe #1 die Überlebensrate des Coli-Bazillus größer war als 70%, dass jedoch die Überlebensrate bei der Probe #2 weniger als 10% betrug.

**[0184]** Danach wurden die Proben #2 und #1 unmittelbar nach der Herstellung und die Kalknatron-Glasplatte auf ihre deodorierende Eigenschaften getestet. Die Proben wurden jeweils in einen Exsikkator mit einem Volumen von 11 l aus UV-durchlässigem Quarzglas eingeführt und Methylmercaptan enthaltendes Stickstoffgas wurde in der Weise eingeleitet, dass die Methylmercaptan-Konzentration 3 ppm betrug. Eine 4 W BLB-Leuchstoffröhre wurde in den Exsikkator in einem Abstand von 8 cm von den jeweiligen Proben angeordnet, um die Proben mit einer UV-Intensität von 0,3 mW/cm<sup>2</sup> zu bestrahlen. Durch Entnahme einer Probe des Gases in dem Exsikkator 30 min später wurde die Methylmercaptan-Konzentration durch Gaschromatographie bestimmt und die Entfernungsraten des Methylmercaptans wurde errechnet. Bei der Probe #1 und der Kalknatron-Glasplatte betrug die Methylmercaptan-Entfernungsraten weniger als 10%. Im Gegensatz dazu betrug die Entfernungsraten bei der Probe #2 mehr als 90%, so dass gute deodorierende Eigenschaften erzielt wurden.

#### Referenzbeispiel 19

##### Antibakterieller Verstärker – mit Cu versetzter Photokatalysator

**[0185]** Die erste und die zweite Komponente "A" (Silicasol) und "B" (Trimethoxymethylsilan) von "Glaska" der Firma Japan Synthetic Rubber Co. wurden so miteinander gemischt, dass das Gewichtsverhältnis von Siliciumdioxid zu Trimethoxymethylsilan 3 betrug, und die Mischung wurde auf die Oberfläche einer 10 × 10 cm großen Acrylharz-Platte aufgebracht, anschließend wurde bei einer Temperatur von 100°C gehärtet, wobei man eine Acrylharz-Platte erhielt, die mit einem Basis-Überzug aus Silicon einer Dicke von 3 µm versehen war.

**[0186]** Dann wurden ein Sol aus Titandioxid in der Anatas-Form (TA-15) und eine wässrige Lösung, enthaltend 3 Gew.-% Kupferacetat, miteinander gemischt und nach der weiteren Zugabe der ersten Komponente "A" (Silicasol) von "Glaska" wurde die Mischung mit Propanol verdünnt. Dann wurde die zweite Komponente "B" von "Glaska" zugegeben zur Herstellung einer Titandioxid enthaltenden Beschichtungs-Zusammensetzung. Die Beschichtungs-Zusammensetzung enthielt 3 Gew.-Teile Siliciumdioxid, 1 Gew.-Teil Trimethoxymethylsilan, 4 Gew.-Teile Titandioxid und 0,08 Gew.-Teile Kupferacetat, berechnet als metallisches Kupfer.

**[0187]** Die Beschichtungs-Zusammensetzung wurde auf die Oberfläche einer Acrylharz-Platte aufgebracht und bei einer Temperatur von 100°C gehärtet (vernetzt) unter Bildung eines Deck-Überzugs. Dann wurde die Probe einer Bestrahlung mit UV-Licht 5 Tage lang mit einer UV-Intensität von 0,5 mW/cm<sup>2</sup> unterworfen unter Verwendung einer BLB-Leuchstoffröhre, wobei man eine Probe #1 erhielt.

**[0188]** Die Probe #1 und die Acrylharz-Platte wurden auf ihre Antibeschlags-Eigenschaften, ihren Kontaktwinkel mit Wasser, ihre antibakterielle Aktivität und ihre deodorierende Funktion auf ähnliche Weise wie in Beispiel 20 untersucht. Bei der Acrylharz-Platte betrug der Kontaktwinkel mit Wasser 70° und beim Anhauchen wurde ein Beschlag gebildet. Bei der Probe #1 betrug jedoch der Kontaktwinkel mit Wasser 3 bis 9° und beim Anhauchen trat kein Beschlagen auf. Hinsichtlich der antibakteriellen Eigenschaften betrug bei der Acrylharz-Platte die Überlebensrate des Coli-Bazillus mehr als 70%, während die Überlebensrate bei der Probe #1 weniger als 10% betrug. Bezuglich der deodorierenden Eigenschaften betrug die Methylmercaptan-Entfernungsraten bei der Acrylharz-Platte weniger als 10%, während die Entfernungsraten bei der Probe #1 mehr als 90% betrug.

## Referenzbeispiel 20

## Photo-Redox-Aktivitätsverstärker – mit Pt versetzter Photokatalysator

**[0189]** Auf ähnliche Weise wie in Referenzbeispiel 1 wurden ein dünner Film aus amorphem Siliciumdioxid und dann ein dünner Film aus amorphem Titandioxid auf der Oberfläche einer  $10 \times 10$  cm großen Kalknatron-Glasplatte erzeugt und die Glasplatte wurde dann bei einer Temperatur von  $500^\circ\text{C}$  calciniert, um amorphes Titandioxid in Titandioxid in der Anatas-Form umzuwandeln.

**[0190]** Danach wurde 1 ml einer wässrige Lösung von Chloroplatin(IV)säurehexahydrat  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , enthaltend 0,1 Gew.-% Platin, auf die Probe aufgebracht, die dann einer Bestrahlung mit UV-Licht für 1 min mit einer UV-Intensität von  $0,5 \text{ mW/cm}^2$  unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre unterworfen wurde, wodurch Platin durch Photoreduktion von Chloroplatin(IV)säure-Hexahydrat abgeschieden wurde unter Bildung einer Probe, in der Titandioxid-Kristalle mit Platin dotiert waren.

**[0191]** Die so erhaltene Probe wurde einen Tag lang liegen gelassen und danach wurde sie mit UV-Licht bestrahlt für einen Tag mit einer UV-Intensität von  $0,5 \text{ mW/cm}^2$  unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre. Der nach der UV-Bestrahlung gemessene Kontaktwinkel betrug  $0^\circ$ . Außerdem betrug die Entfernungsraten von Methylmercaptan, gemessen und berechnet in ähnlicher Weise wie in Referenzbeispiel 18 angegeben, 98%.

## Beispiel 1

## Selbstreinigungsvermögen und Antifoulingvermögen

**[0192]** Die Probe #2 des Referenzbeispiels 11 wurde einer Bestrahlung mit UV-Licht 10 h lang mit einer UV-Intensität von  $0,5 \text{ mW/cm}^2$  unterworfen unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre, wobei man eine Probe #3 erhielt. Wenn der Kontaktwinkel mit Wasser an der Oberfläche dieser Probe mit dem Kontaktwinkel-Messinstrument (hergestellt von der Firma ERMA) gemessen wurde, betrug der am Kontaktwinkel-Messgerät abgelesene Wert weniger als  $3^\circ$ .

**[0193]** Eine Test-Vorrichtung für den beschleunigten Freiluft-Fouling-Test, wie sie in den [Fig. 11A](#) und [Fig. 11B](#) dargestellt ist, wurde auf einem Gebäude installiert, das in Chigasaki City lag. Die in den [Fig. 11A](#) und [Fig. 11B](#) dargestellte Vorrichtung umfasst eine schräge Probenbefestigungs-Oberfläche **22**, die auf einem Rahmen **20** aufliegt und geeignet ist zur Befestigung von 24 Proben. Ein nach vorne abgeschrägtes Dach **26** ist an der Oberseite des Rahmens fixiert. Das Dach besteht aus einer gerippten Kunststoff-Platte und ist bestimmt für die Sammlung von Regenwasser, das in einem Streifenmuster entlang der Oberfläche der an der Probenbefestigungs-Oberfläche **22** befestigten 24 Proben nach unten fließt.

**[0194]** Die Proben #3, die Proben #1 des Referenzbeispiels 11 und die Proben #2 des Referenzbeispiels 11 wurden an der Probenbefestigungs-Oberfläche **22** der Vorrichtung befestigt und ab dem 12. Juni 1995 9 Tage lang den Witterungs-Bedingungen ausgesetzt. Das Wetter und die Menge des während dieses Zeitraums gefallenen Regens sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

Datum	Wetter	Regenmenge (mm)	Sonnenschein-Stunden
12. Juni	wolkig	0,0	0
13. Juni	starker Regen	53,0	0
14. Juni	wolkig/Regen	20,5	0
15. Juni	wolkig/heiter	0,0	3,9
16. Juni	wolkig	0,0	0,2
17. Juni	heiter/wolkig	0,0	9,6
18. Juni	heiter bis wolkig	0,0	7,0
19. Juni	Regen bis wolkig	1,0	0,2
20. Juni	wolkig/starker Regen	56,0	2,4

**[0195]** Bei der Besichtigung am 14. Juni wurden Schmutz oder Schlamm in einem Streifenmuster auf der Oberfläche der Probe #1 festgestellt. Vermutlich war dies zurückzuführen auf die während des starken Regenfalls am Vortage in der Luft schwebenden hydrophoben Verunreinigungen, z. B. Verbrennungsprodukte wie Ruß und Innenstadt-Staub, die durch den Regen mitgerissen wurden und sich auf der Proben-Oberfläche ablagerten, wenn das Regenwasser an der Oberfläche entlang strömte. Im Gegensatz dazu war bei den Probe #3 kein Schmutz oder Schlamm festzustellen. Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, dass, da die Proben-Oberfläche hoch-hydrophil gemacht worden war, die hydrophoben Verunreinigungen nicht an der Oberfläche haften konnten, wenn das die Verunreinigungen enthaltende Regenwasser daran herunterfloss, und außerdem weil die Verunreinigungen durch den Regen wegwaschen wurden.

**[0196]** In der Probe #2 wurde Schmutz oder Schlamm in einem marmorierten Muster festgestellt. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass, nachdem die Probe #2, die keiner UV-Strahlung unterworfen worden war, an der Test-Vorrichtung befestigt worden war, ihr photokatalytischer Überzug noch nicht in einem befriedigenden Ausmaß der UV-Strahlung dem Sonnenlicht ausgesetzt war, so dass die Oberfläche noch ungleichmäßig hydrophiliert war.

**[0197]** Bei der Besichtigung am 20. Juni wurde Schmutz in einem vertikalen Streifenmuster in bemerkenswertem Ausmaß auf der Oberfläche der Probe #1 festgestellt, die nicht mit dem photokatalytischen Überzug versehen war. Umgekehrt wurde kein Schmutz auf den Proben #3 und #2, die mit dem photokatalytischen Überzug versehen waren, festgestellt.

**[0198]** Der gemessene Kontaktwinkel mit Wasser betrug 70° für die Probe #1 und er betrug weniger als 3° für die Proben #2 und #3. Die Tatsache, dass der Kontaktwinkel der Probe #2 weniger als 3° betrug, zeigt, dass durch Bestrahlung mit UV-Licht, das in dem Sonnenlicht enthalten ist, die organischen Gruppen, die an die Siliciumatome der Silicon-Moleküle des Deck-Überzugs gebunden sind, unter der photokatalytischen Wirkung durch Hydroxylgruppen ersetzt worden waren, so dass der Deck-Überzug hoch-hydrophil gemacht worden war. Es wurde auch festgestellt, dass in der Probe #3 ein hoher Grad an Hydrophilie durch die Bestrahlung mit Sonnenlicht aufrechterhalten wurde.

## Beispiel 2

### Farbdifferenz-Test

**[0199]** Vor und 1 Monat nach der Montage der Vorrichtung für den beschleunigten Freiluft-Fouling-Test wurden die Proben #1 und #2 des Beispiels 1 unter Verwendung eines Farbdifferenzmeters (Tokyo Denshoku) getestet, um eine Farbdifferenz festzustellen. Entsprechend dem Japanese Industrial Standard (JIS) H0201 wurde die Farbdifferenz durch den  $\Delta E^*$ -Index angezeigt. Die Veränderung der Farbdifferenz nach dem Befestigen an der Vorrichtung für den beschleunigten Fouling-Test ist in der Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

	gestreifter Bereich	Hintergrund
Probe #1	4,1	1,1
Probe #2	0,8	0,5

**[0200]** Wie aus der Tabelle 6 ersichtlich, haftete an der Probe #1, die frei von dem photokatalytischen Überzug war, eine große Menge Schmutz in dem vertikal gestreiften Bereich entsprechend dem Strömungsweg des Regenwassers, verglichen mit der Probe #2, die mit dem photokatalytischen Überzug versehen war. Es war auch zu erkennen, dass zwischen den Proben #2 und #1 ein beträchtlicher Unterschied in bezug auf den Grad der Verschmutzung des Untergrundbereiches vorlag.

## Referenzbeispiel 21

### Überzug aus gesintertem Titandioxid und Siliciumdioxid – Siliciumdioxid-Gehalt

**[0201]** Ein Sol von Titandioxid in der Anatas-Form (STS-11) und ein Sol von kolloidalem Siliciumdioxid (Nissan Chemical Ind., "Snowtex 20") wurden in einem variierenden Verhältnis miteinander gemischt, wobei eine Vielzahl von Suspensionen mit einem Mol-Mengenanteil von Siliciumdioxid, bezogen auf das Feststoff-Material der Suspension von jeweils 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% und 30% erhalten wurden. 0,08 g jeder Sus-

pension wurden gleichmäßig durch Sprühbeschichtung auf die Oberfläche einer  $15 \times 15$  cm großen glasierten Fliese (AB02E01) aufgebracht und jede Fliese wurde 1 h lang bei einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  gebrannt, wobei man eine Vielzahl von Proben erhielt, die jeweils einen Überzug aus Titandioxid und Siliciumdioxid aufwiesen.

**[0202]** Der Kontaktwinkel mit Wasser unmittelbar nach dem Sintern der jeweiligen Probe war wie in dem Diagramm der [Fig. 12](#) angegeben. Wie aus dem Diagramm der [Fig. 12](#) ersichtlich, wurde der anfängliche Kontaktwinkel durch Zugabe von Siliciumdioxid herabgesetzt.

**[0203]** Der Kontaktwinkel mit Wasser, der nach der Aufbewahrung der Probe für 8 Tage im Dunkeln gemessen wurde, ist in dem Diagramm der [Fig. 13](#) angegeben. Wie aus einem Vergleich des Diagramms der [Fig. 12](#) mit dem Diagramm der [Fig. 13](#) ersichtlich, war der Verlust an Hydrophilie, der aus der Aufbewahrung der Probe im Dunkeln resultierte, bei den Proben, die mehr als 10%, als Mol-Mengenanteil, Siliciumdioxid enthielten, gering.

**[0204]** Danach wurden die Proben einer Bestrahlung mit UV-Licht für 2 Tage mit einer UV-Intensität von  $0,03 \text{ mW/cm}^2$  unterworfen unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre. Der Kontaktwinkel mit Wasser nach der Bestrahlung ist in dem Diagramm der [Fig. 14](#) angegeben. Aus dem Diagramm geht hervor, dass bei der UV-Bestrahlung die Hydrophilie für den Fall, dass Siliciumdioxid dem Titandioxid zugesetzt worden war, leicht wieder hergestellt wurde.

**[0205]** Dann wurden die Proben weitere 8 Tage lang im Dunkeln aufbewahrt und der Kontaktwinkel mit Wasser wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in der [Fig. 15](#) dargestellt. Aus dem Diagramm ist zu ersehen, dass der Verlust an Hydrophilie, der aus der Aufbewahrung der Proben im Dunkeln nach der UV-Bestrahlung resultierte, für den Fall, dass Siliciumdioxid dem Titandioxid zugesetzt worden war, gering war.

**[0206]** Ein Bleistiftkratz-Test wurde durchgeführt, um die Abriebsbeständigkeit des gesinterten Films aus Titandioxid und Siliciumdioxid zu prüfen. Die Ergebnisse sind in dem Diagramm der [Fig. 16](#) dargestellt. Daraus ist zu ersehen, dass die Abriebsbeständigkeit mit steigendem Siliciumdioxid-Gehalt zunimmt.

## Referenzbeispiel 22

### Schmutzablagerungs-Test

**[0207]** Eine Mischung aus einem Sol von Titandioxid in der Anatas-Form (STS-11) und einem Sol von kolloidalem Siliciumdioxid (Snowtex 20), die einen Siliciumdioxid-Gehalt von 10 Gew.-%, ausgedrückt als Feststoff-Material, aufwies, wurde auf eine  $15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$  große glasierte Fliese (AB02E01) in einer Menge von 4,5 mg, berechnet als Feststoff-Material, aufgebracht und die Fliese wurde dann 10 min lang bei einer Temperatur von  $880^\circ\text{C}$  calciniert. Die Probe wurde anschließend einer Bestrahlung mit UV-Licht für 3 h mit einer UV-Intensität von  $0,5 \text{ mW/cm}^2$  unterworfen unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre, wobei man eine Probe #1 erhielt. Der Kontaktwinkel mit Wasser der Probe #1 und der glasierten Fliese (AB02E01) als solcher betrug  $0^\circ$  bzw.  $30^\circ$ .

**[0208]** Eine Mischung von Pulvern aus 64,3 Gew.-% gelbem Ocker, 21,4 Gew.-% calciniertem Kanto-Lehmton, 4,8 Gew.-% hydrophobem Ruß, 4,8 Gew.-% Siliciumdioxid-Pulver und 4,7 Gew.-% hydrophilem Ruß wurde in Wasser in einer Konzentration von 1,05 g/l suspendiert unter Bildung einer Aufschlammung.

**[0209]** 150 ml der so hergestellten Aufschlammung wurden an der Oberfläche der Probe #1 und der glasierten Fliese (AB02E01), der unter  $45^\circ$  geneigt war, entlang fließen gelassen, anschließend wurde 15 min lang getrocknet und danach wurden 150 ml destilliertes Wasser herabfließen gelassen, danach wurde 15 min lang getrocknet und der Zyklus der obengenannten Verfahrensfolgen wurde 25 mal wiederholt. Eine Änderung der Farbdifferenz und des Glanzes nach dem Schmutzablagerungstest wurde bestimmt. Die Messung des Glanzes wurde nach der im Japanese Industrial Standard (JIS) Z8741 niedergelegten Methode durchgeführt und die Änderung des Glanzes wurde erhalten durch Dividieren des Glanzes nach dem Test durch den Glanz vor dem Test. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

	Probe #1	Fliese (AB02E01)
Kontaktwinkel (°)	0	30
Farbdifferenz-Änderung	0,7	5,6
Glanz-Änderung	93,4%	74,1%

## Beispiel 3

Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel mit Wasser und dem Selbsteinigungs- und Antifouling-Vermögen

**[0210]** Verschiedene Proben wurden einem Schmutzablagerungs-Test auf ähnliche Weise wie in Referenzbeispiel 22 unterzogen. Die getesteten Proben umfassten die Probe #1 des Referenzbeispiels 22, die Probe #2 mit einem mit Kupfer dotierten Titandioxid-Überzug, die glasierte Fliese (AB02E01), eine Acrylharz-Platte, eine künstliche Marmorplatte (Toto Ltd., ML03) aus einer Polyester-Harzmatrix, und eine Polytetrafluorethylen (PTFE)-Platte. Die Probe #2 wurde hergestellt durch Sprühbeschichten der Probe #1 des Referenzbeispiels 22 mit 0,3 g einer wässrigen Lösung von Kupferacetatmonohydrat, die eine Kupfer-Konzentration von 50 mmol/g aufwies, und nach dem Trocknen wurde die Probe einer Bestrahlung mit UV-Licht für 10 min mit einer UV-Intensität von 0,4 mW/cm<sup>2</sup> unterworfen unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre, um dadurch Kupferacetatmonohydrat einer Photoreduktion-Abscheidung zu unterwerfen. Die Ergebnisse des Schmutzablagerungstests sind in der Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Probe	Kontaktwinkel mit Wasser (°)	Farb-Differenz-Änderung	Glanz-Änderung (%)
Probe #1	0,0	0,7	93,8
Probe #2	4,0	2,0	81,5
glasierte Fliese	19,4	4,6	68,3
Acrylharz-Platte	50,9	4,5	69,3
künstliche Marmorplatte	54,8	3,2	85,2
PTFE-Platte	105,1	0,9	98,2

**[0211]** Außerdem wurden verschiedene Proben für einen Zeitraum von 1 Monat einem beschleunigten Fouling-Test ähnlich wie in Beispiel 1 unterworfen. Die verwendeten Proben umfaßten die Probe #1 des Referenzbeispiels 22, die glasierte Fliese (AB02E01), eine Acrylharz-Platte, eine Aluminiumplatte, die mit einem Grundüberzug in ähnlicher Weise versehen war wie in Referenzbeispiel 11 und eine PTFE-Platte. Die Ergebnisse der beschleunigten Tests sind in der Tabelle 9 angegeben, in der die Änderung der Farb-Differenz diejenige der vertikal gestreiften Fläche der Proben repräsentiert.

Tabelle 9

Probe	Kontaktwinkel mit Wasser (°)	Farb-Differenz-Änderung
Probe #1	0,0	0,9
Glasierte Fliese	19,4	1,5
Acrylharz-Platte	50,9	2,3
Silicon-Überzug	90,0	4,2
PTFE-Platte	105,1	7,8

**[0212]** Zur Erleichterung des Verständnisses sind der Kontaktwinkel mit Wasser sowie die Änderung der Farb-Differenz in dem Diagramm der [Fig. 17](#) angegeben. In dem Diagramm der [Fig. 17](#) gibt die Kurve A die Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel mit Wasser und der Farb-Differenz-Änderung, hervorgerufen durch die Verunreinigungen, beispielsweise in der Luft schwebende Verbrennungsprodukte wie Ruß und Innenstadt-

staub, als Ergebnis des beschleunigten Fouling-Tests an, während die Kurve B die Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel mit Wasser und der Farb-Differenz-Änderung, hervorgerufen durch die Verschmutzung, als das Ergebnis des Schmutzablagerungs-Tests, darstellt.

**[0213]** In dem Diagramm der [Fig. 17](#) werden bei steigendem Kontaktwinkel mit Wasser an dem Substrat der Schmutz oder die Flecken, zurückzuführen auf die Verbrennungsprodukte und den Innenstadt-Schmutz, ausgeprägter wie aus der Kurve A leicht ersichtlich ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Verunreinigungen, beispielsweise die Verbrennungsprodukte und der Innenstadtschmutz, im allgemeinen hydrophob sind und deshalb an einer hydrophoben Oberfläche haften.

**[0214]** Dagegen zeigt die Kurve B, dass der Schmutz oder die Verfärbung, zurückzuführen auf Schmutz oder Flecken, Spitzenwerte hat, wenn der Kontaktwinkel mit Wasser in dem Bereich von 20 bis 50° liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die anorganischen Substanzen, wie z. B. Lehm und Erde, selbst eine Hydrophilie in der Größenordnung von 20 bis 50°, ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser, aufweisen, so dass sie an einer Oberfläche mit einer ähnlichen Hydrophilie haften. Es ist daher klar, dass dadurch, dass man die Oberfläche hydrophil macht bis zu einem solchen Grad, dass der Kontaktwinkel mit Wasser weniger als 20° beträgt, oder dadurch, dass man alternativ die Oberfläche hydrophob macht bis zu einem solchen Grad, dass der Kontaktwinkel mit Wasser mehr als 60° beträgt, die Haftung der anorganischen Substanzen an einer Oberfläche verhindert werden kann.

**[0215]** Der Grund dafür, warum das Fouling durch Schmutzbildung vermindert ist, wenn der Kontaktwinkel mit Wasser weniger als 20° beträgt, ist der, dass dann wenn die Oberfläche hoch-hydrophil gemacht wird bis zu einem solchen Grad, dass der Kontaktwinkel mit Wasser weniger als 20° beträgt, die Affinität der Oberfläche für Wasser die Affinität für anorganische Substanzen übersteigt, so dass die Haftung von anorganischen Substanzen durch Wasser blockiert ist, das bevorzugt an der Oberfläche haftet, und anorganische Substanzen, die an der Oberfläche haften oder die Neigung haben, an ihr zu haften, durch Wasser leicht weggewaschen werden. Aus den obigen Angaben ergibt sich, dass zur Verhinderung der Haftung sowohl von hydrophoben als auch von hydrophilen Substanzen an der Oberfläche eines Gebäudes und dgl. oder zur Gewährleistung, dass Schmutz oder Verunreinigungen, die auf der Oberfläche abgelagert worden sind, durch Regenwasser weggewaschen werden, so dass die Oberfläche selbstreinigend sein kann, es zweckmäßig ist, die Oberfläche so zu modifizieren, dass sie einen Kontaktwinkel mit Wasser von weniger als 20°, vorzugsweise von weniger als 10°, besonders bevorzugt von weniger als 5°, aufweist.

### Referenzbeispiel 23

#### Überzug aus gesintertem Titandioxid und Zinnoxid – glasierte Fliese

**[0216]** Ein Sol von Titandioxid in der Anatasform (STS-11) und ein Sol von Zinnoxid (Taki Chemical K. K. in Kakogawa City, Hyogo-Prefecture; mittlere Kristallitgröße 3,5 nm) wurden in verschiedenen Mischungs-Verhältnissen (Gew.-% Zinnoxid, bezogen auf die Summe von Titanoxid plus Zinnoxid), wie sie in der Tabelle 10 angegeben sind, miteinander gemischt und die Mischungen wurden durch Sprühbeschichtung auf die Oberfläche von 15 × 15 cm großen glasierten Fliesen (AB02E01) aufgebracht, anschließend wurde 10 min lang bei einer Temperatur entweder von 750°C oder von 800°C gesintert unter Bildung von Proben #1 bis #6. Nach dem Sintern wurden die Proben #2, #4, #5 und #6 mit Silber dotiert durch Aufbringen einer wässrigen Lösung, enthaltend 1 Gew.-% Silbernitrat, und durch Durchführung einer Photoreduktions-Abscheidung mit dem Silbernitrat. Außerdem wurden Proben #7 bis #9 hergestellt durch Aufbringen nur eines Sols von Zinnoxid oder eines Sols von Titandioxid auf die glasierten Fliesen und durch Sintern. Nach dem Sintern wurden die Proben #7 und #9 ferner mit Silber dotiert.

**[0217]** Jede Probe wurde eine Woche lang im Dunkeln aufbewahrt und danach wurde sie mit UV-Licht 3 Tage lang mit einer UV-Intensität von 0,3 mW/cm<sup>2</sup> bestrahlt unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre, wonach der Kontaktwinkel mit Wasser gemessen wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10

Probe	SnO <sub>2</sub> -Mengenanteil (Gew.-%)	Sinter-Temperatur (°C)	Ag	Kontaktwinkel (°)
#1	1	800	–	0
#2	5	800	+	0
#3	15	800	–	0
#4	15	750	+	0
#5	50	750	+	0
#6	95	800	+	5
#7	100	750	+	8
#8	0	800	–	11
#9	0	800	+	14

**[0218]** Wie aus der Tabelle 10 hervorgeht, überstieg in den Proben #8 und #9, die nur mit Titandioxid beschichtet waren, der Kontaktwinkel mit Wasser 10°. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die alkalische Netzwerk-Modifizierungsmittel-Ionen, z. B. Natriumionen, während der Sinterung aus der Glasierung in das Titandioxid diffundierten, wodurch die photokatalytische Aktivität des Anatas gehemmt wurde. Im Gegensatz dazu ist festzustellen, dass bei den Proben #1 bis #6, bei denen SnO<sub>2</sub> zugemischt worden war, die Oberfläche in einem hohen Grad hydrophil war. Wie durch die Probe #7 gezeigt, ist Zinnoxid, bei dem es sich um einen Halbleiter-Photokatalysator handelt, wirksam in bezug auf die Hydrophilierung der Oberfläche auf ähnliche Weise wie Titandioxid. Obgleich der Grund dafür nicht klar ist, erläutert dieses Beispiel, dass der Effekt der Diffusion der alkalischen Netzwerk-Modifizierungsmittel-Ionen durch Zugabe von Zinnoxid zu Titandioxid beseitigt werden kann.

## Referenzbeispiel 24

## Gesinterter Titandioxid-Überzug und Diffusionsverhinderungsschicht – glasierte Fliese

**[0219]** Tetraethoxysilan (auf dem Markt erhältlich von der Firma Colcoat, "Ethyl 28") wurden durch Sprühbeschichtung auf die Oberfläche einer 15 × 15 cm großen glasierten Fliese (AB02E01) aufgebracht, die dann etwa 20 min lang bei einer Temperatur von etwa 150°C gehalten wurde, um das Tetraethoxysilan einer Hydrolyse und einer Dehydratationspolymerisation zu unterwerfen, wobei ein Überzug aus amorphem Siliciumdioxid auf der Oberfläche der glasierten Fliese gebildet wurde.

**[0220]** Dann wurde ein Sol von Titandioxid in der Anatas-Form (STS-11) durch Sprühbeschichtung auf die Oberfläche der Fliese aufgebracht, der dann 1 h lang bei einer Temperatur von 800°C gebrannt wurde.

**[0221]** Die so erhaltene Probe sowie die Probe #8 des Referenzbeispiels 23, die zu Vergleichszwecken getestet wurde, wurden eine Woche lang im Dunkeln aufbewahrt und dann wurden sie mit UV-Licht einen Tag lang mit einer UV-Intensität von 0,3 mW/cm<sup>2</sup> bestrahlt unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre, wonach der Kontaktwinkel mit Wasser gemessen wurde.

**[0222]** Im Gegensatz zu dem Kontaktwinkel mit Wasser, der in der Probe #8 des Referenzbeispiels 23 12° betrug, wurde die mit der Zwischenschicht aus amorphem Siliciumdioxid versehene Probe in einem solchen Grade hydrophil gemacht, dass der Kontaktwinkel mit Wasser weniger als 3° betrug. Es wird deshalb angenommen, dass die Schicht aus amorphem Siliciumdioxid wirksam ist in bezug auf die Verhinderung der Diffusion der alkalischen Netzwerk-Modifizierungsmittel-Ionen, die in der Glasierungsschicht vorhanden sind.

## Referenzbeispiel 25

## Amorpher Titandioxid-Calcinierungs-Überzug und Diffusionsverhinderungsschicht – glasierte Fliese

**[0223]** Auf ähnliche Weise wie in Referenzbeispiel 1 wurden ein dünner Film aus amorphem Siliciumdioxid und dann ein dünner Film aus amorphem Titandioxid nacheinander auf der Oberfläche einer 15 × 15 cm gro-

ßen glasierten Fliese (AB02E01) erzeugt. Die Fliese wurde dann bei einer Temperatur von 500°C calciniert, um amorphes Titandioxid in die Anatas-Form von Titandioxid umzuwandeln.

**[0224]** Die so erhaltene Probe wurde mehrere Tage lang im Dunkeln aufbewahrt und dann wurde sie mit UV-Licht einen Tag lang mit einer UV-Intensität von 0,5 mW/cm<sup>2</sup> bestrahlt unter Verwendung einer BLB-Leuchstoffröhre. Der Kontaktwinkel mit Wasser bei der resultierenden Probe wurde zu 0° gemessen. Ähnlich wie in Referenzbeispiel 24 wird angenommen, dass die Schicht aus amorphem Siliciumdioxid wirksam ist in bezug auf das starke Hydrophobieren der Oberfläche einer Fliese.

#### Referenzbeispiel 26

##### Glas – Reinigungsvermögen in bezug auf Ölklecken

**[0225]** Auf ähnliche Weise wie in Referenzbeispiel 1 wurden ein dünner Film aus amorphem Siliciumdioxid und dann ein dünner Film aus amorphem Titandioxid nacheinander einer 10 × 10 cm großen Kalknatron-Glasplatte erzeugt. Die Glasplatte wurde dann bei einer Temperatur von 500°C gebrannt, um amorphes Titandioxid in Titandioxid in der Anatas-Form umzuwandeln.

**[0226]** Eine bestimmte Menge Ölsäure wurde auf die Oberfläche der Glasplatte aufgebracht. Wenn die Glasplatte dann in Wasser in einer Zisterne eingetaucht wurde, wobei die Oberfläche in einer horizontalen Position gehalten wurde, entstanden aus der Ölsäure Öltröpfchen, die dann von der Oberfläche der Glasplatte freigegeben wurden und nach oben schwammen.

#### Beispiel 4

##### Glas – Selbstreinigungs- und Antifouling-Vermögen

**[0227]** Die Probe des Referenzbeispiels 26 wurde einen Monat lang einem beschleunigten Fouling-Test unterworfen ähnlich wie in Beispiel 1. Beim Betrachten mit dem Auge einen Monat später wurde keine Schmutzablagerung in Form eines vertikalen Streifenmusters festgestellt.

#### Referenzbeispiel 27

##### Einfluss der Photoerregungs-Wellenlänge

**[0228]** Nachdem sie 10 Tage lang im Dunkeln aufbewahrt worden waren, wurden die Probe #8 des Referenzbeispiels 23 und, zu Vergleichszwecken, die glasierte Fliese (AB02E01) ohne Titandioxid-Überzug einer Bestrahlung mit UV-Licht unterzogen unter Verwendung einer Hg-Xe-Lampe unter den in der Tabelle 11 angegebenen Bedingungen und es wurde die Änderung des Kontaktwinkels mit Wasser in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Tabelle 11

UV-Wellenlänge (nm)	UV-Intensität (mW/cm <sup>2</sup> )	Photonendichte (Photon/s/cm <sup>2</sup> )
313	10,6	$1,66 \times 10^{16}$
365	18	$3,31 \times 10^{16}$
405	6	$1,22 \times 10^{16}$

**[0229]** Die Ergebnisse der Messung sind in den [Fig. 18A](#) bis [Fig. 18C](#) angegeben, in denen die durch weiße Punkte dargestellten Werte den Kontaktwinkel mit Wasser bei der Probe #8 des Beispiels 28 und die durch schwarze Punkte dargestellten Werte den Kontaktwinkel mit Wasser bei dem glasierten Fliese, der nicht mit einem Titandioxid-Überzug versehen war, darstellen.

**[0230]** Wie aus der [Fig. 18C](#) hervorgeht, trat für den Fall, dass ein UV-Licht mit einer Energie die niedriger ist als diejenige einer Wellenlänge von 387 nm entsprechend der Bandlückenenergie von Titandioxid in der Anatas-Form (d. h. eines UV-Lichts mit einer Wellenlänge von länger als 387 nm) für die Bestrahlung verwendet wurde, keine Hydrophilierung auf. Im Gegensatz dazu geht aus den [Fig. 18A](#) und [Fig. 18B](#) hervor, dass durch Bestrahlung mit einem UV-Licht mit einer höheren Energie als der Bandlückenenergie von Anatas die Oberflä-

che hydrophil gemacht wurde.

**[0231]** Durch die obigen Angaben wurde bestätigt, dass die Hydrophilierung einer Oberfläche in engem Zusammenhang steht mit der Photoerregung des Photo-Halbleiters.

#### Referenzbeispiel 28

Kunststoff-Platte, die mit einem einen Photokatalystor enthaltenden Silicon beschichtet ist

**[0232]** Eine Titandioxid enthaltende Beschichtungs-Zusammensetzung ähnlich derjenigen des Referenzbeispiels 16 wurde auf einen Polyethylenterephthalat(PET)-Film (der Firma Fuji Xerox, ein monochromatischer PPC-Film für OHP, JF-001) aufgebracht und bei einer Temperatur von 110°C gehärtet, wobei man eine Probe #1 erhielt, die mit Titandioxid enthaltendem Silicon beschichtet war.

**[0233]** Außerdem wurde eine wässrige Polyester-Anstrichfarbe (hergestellt von der Firma Takamatsu Resin, A-124S) auf einen weiteren PET-Film (JF-001) aufgebracht und bei 110°C gehärtet (vernetzt) unter Bildung eines Primer-Überzugs. Dann wurde eine Titandioxid enthaltende Beschichtungs-Zusammensetzung ähnlich derjenigen des Referenzbeispiels 16 auf den Primer-Überzug aufgebracht und bei einer Temperatur von 110°C gehärtet (vernetzt), wobei man eine Probe #2 erhielt.

**[0234]** Außerdem wurde eine Titandioxid enthaltende Beschichtungs-Zusammensetzung ähnlich derjenigen des Referenzbeispiels 16 auf eine Polycarbonat(PC)-Platte aufgebracht und bei einer Temperatur von 110°C gehärtet, wobei man eine Probe #3 erhielt.

**[0235]** Ferner wurde eine wässrige Polyester-Anstrichfarbe (A-124S) auf eine weitere Polycarbonat-Platte aufgebracht, anschließend bei einer Temperatur von 110°C gehärtet unter Bildung eines Primer-Überzugs und danach wurde eine Titandioxid enthaltende Beschichtungs-Zusammensetzung ähnlich derjenigen des Referenzbeispiels 16 darauf aufgebracht und danach bei einer Temperatur von 110°C gehärtet (vernetzt), wobei man eine Probe #4 erhielt.

**[0236]** Die Proben #1 bis #4 sowie der PET-Film (JF-001) und die Polycarbonat-Platte als solche wurden mit UV-Licht bestrahlt mit einer UV-Intensität von 0,6 mW/cm<sup>2</sup> unter Verwendung einer BLB-Leuchtstoffröhre und es wurde die Veränderung des Kontaktwinkels mit Wasser an der Proben-Oberfläche in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12

Probe	vor der Be-strahlung	1 Tag später	2 Tage später	3 Tage später	10 Tage später
#1	71°	44°	32°	7°	2°
#2	73°	35°	16°	3°	2°
#3	66°	55°	27°	9°	3°
#4	65°	53°	36°	18°	2°
PET	70°	72°	74°	73°	60°
PC	90°	86°	88°	87°	89°

**[0237]** Wie aus der Tabelle 12 hervorgeht, wurde die Oberfläche der fraglichen Proben hydrophil gemacht, wenn die UV-Bestrahlung fortgesetzt wurde, und etwa 3 Tage später war die Oberfläche super-hydrophil. Wie vorstehend unter Bezugnahme auf Referenzbeispiel 12 beschrieben, wird angenommen, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass die organischen Gruppen, die an die Siliciumatome der Silicon-Moleküle der Titandioxid enthaltenden Siliconschicht gebunden sind, unter der photokatalytischen Wirkung, die durch Photoerregung hervorgerufen wurde, durch Hydroxylgruppen ersetzt wurden.

**[0238]** Wie allgemein bekannt, entspricht eine UV-Intensität von 0,6 mW/cm<sup>2</sup> etwa der Intensität des UV-Lichts, das in dem Sonnenlicht enthalten ist, das auf die Erdoberfläche auftrifft. Es sei darauf hingewiesen, dass daher eine Superhydrophilierung einfach dadurch erzielt werden kann, dass man den Titandioxid enthaltenden Silicon-Überzug Sonnenlicht aussetzt.

## Verwitterungs-Test von einem Photokatalysators enthaltendem Silicon

**[0239]** Die Probe #1 (ein mit Silicon beschichtetes Aluminium-Substrat) und die Probe #2 (ein mit Titandioxid enthaltendem Silicon beschichtetes Aluminium-Substrat) des Referenzbeispiels 11 wurden einem Verwitterungstest unterworfen unter Verwendung einer Verwitterungstest-Vorrichtung (hergestellt von der Firma Suga Testing Instruments, Modell "WEL-SUN-HC"), während mit dem Licht einer Kohlenstofflichtbogenlampe bestrahlt und mit Regen besprüht wurde für 12 min pro Stunde und bei einer Temperatur von 40°C. Die Verwitterungs-Beständigkeit wurde beurteilt anhand der Glanz-Retentionsrate (Prozentsatz des Glanzes nach dem Test, verglichen mit dem anfänglichen Glanz). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 13 angegeben.

Tabelle 13

Probe	500 h	1000 h	3000 h
#1	91	95	90
#2	99	100	98

**[0240]** Wie aus der Tabelle 13 hervorgeht, blieb die Glanz-Retentionsrate etwa die gleiche, unabhängig davon, ob Titandioxid vorhanden war oder fehlte. Dies zeigt an, dass die Siloxanbindungen, welche die Hauptkette des Silicon-Moleküls bilden, durch die photokatalytische Wirkung von Titandioxid nicht geöffnet wurde. Es wird deshalb angenommen, dass die Witterungs-Beständigkeit von Silicon auch dann nicht beeinflusst wird, wenn die organischen Gruppen, die an die Siliciumatome der Silicon-Moleküle gebunden sind, durch die Hydroxylgruppen ersetzt werden.

## Patentansprüche

1. Verwendung eines Verbundwerkstoffs, umfassend einen Träger und eine darauf aufgebrachte photokatalytische Schicht, wobei die photokatalytische Schicht ein photokatalytisches Material, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus  $TiO_2$  in der Anatas-Form und  $SnO_2$ , und außerdem  $SiO_2$  oder Silikon enthält und die photokatalytische Schicht eine Oberfläche hat, die durch Belichtung mit Sonnenlicht hydrophil gemacht wurde, wobei die hydrophile Oberfläche eine Wasserbenetzbarkeit von weniger als  $20^\circ$ , ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser, aufweist, als Material, von dem Ablagerungen und/oder Verunreinigungen, die auf der Oberfläche haften, durch gelegentlichen Kontakt mit Regen abgewaschen werden.
2. Verwendung nach Anspruch 1, worin die hydrophile Oberfläche eine Wasserbenetzbarkeit von weniger als  $10^\circ$ , ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser, aufweist.
3. Verwendung nach Anspruch 1, worin die hydrophile Oberfläche eine Wasserbenetzbarkeit von weniger als  $5^\circ$ , ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser, aufweist.
4. Verwendung nach Anspruch 1, worin die hydrophile Oberfläche eine Wasserbenetzbarkeit von  $0^\circ$ , ausgedrückt durch den Kontaktwinkel mit Wasser, aufweist.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin die photokatalytische Schicht weiterhin mit einer Schutzschicht beschichtet ist, die hydrophil gemacht werden kann.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die photokatalytische Schicht außerdem ein Metall, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ag, Cu und Zn, enthält.
7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin die photokatalytische Schicht außerdem ein Metall, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Pt, Pd, Os und Ir, enthält.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, worin der Träger aus Glas hergestellt ist, das alkalische Netzwerk-Modifizierungsmittel-Ionen enthält und worin ein dünner Film, welcher verhindert, dass die Ionen von dem Träger in die photokatalytische Schicht diffundieren, zwischen dem Träger und der Schicht angeordnet ist.
9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin der Verbundwerkstoff ein Spiegel, ein Fensterglas, eine Fliese oder ein äußeres Paneel eines Gebäudes ist.

10. Verwendung nach Anspruch 8, worin der dünne Film, der verhindert, dass die Ionen aus dem Substrat in die photokatalytische Schicht diffundieren, eine Siliciumdioxidschicht ist.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, worin die photokatalytische Schicht aus  $\text{TiO}_2$  in der Anatas-Form und  $\text{SiO}_2$  oder Silikon besteht.

Es folgen 16 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

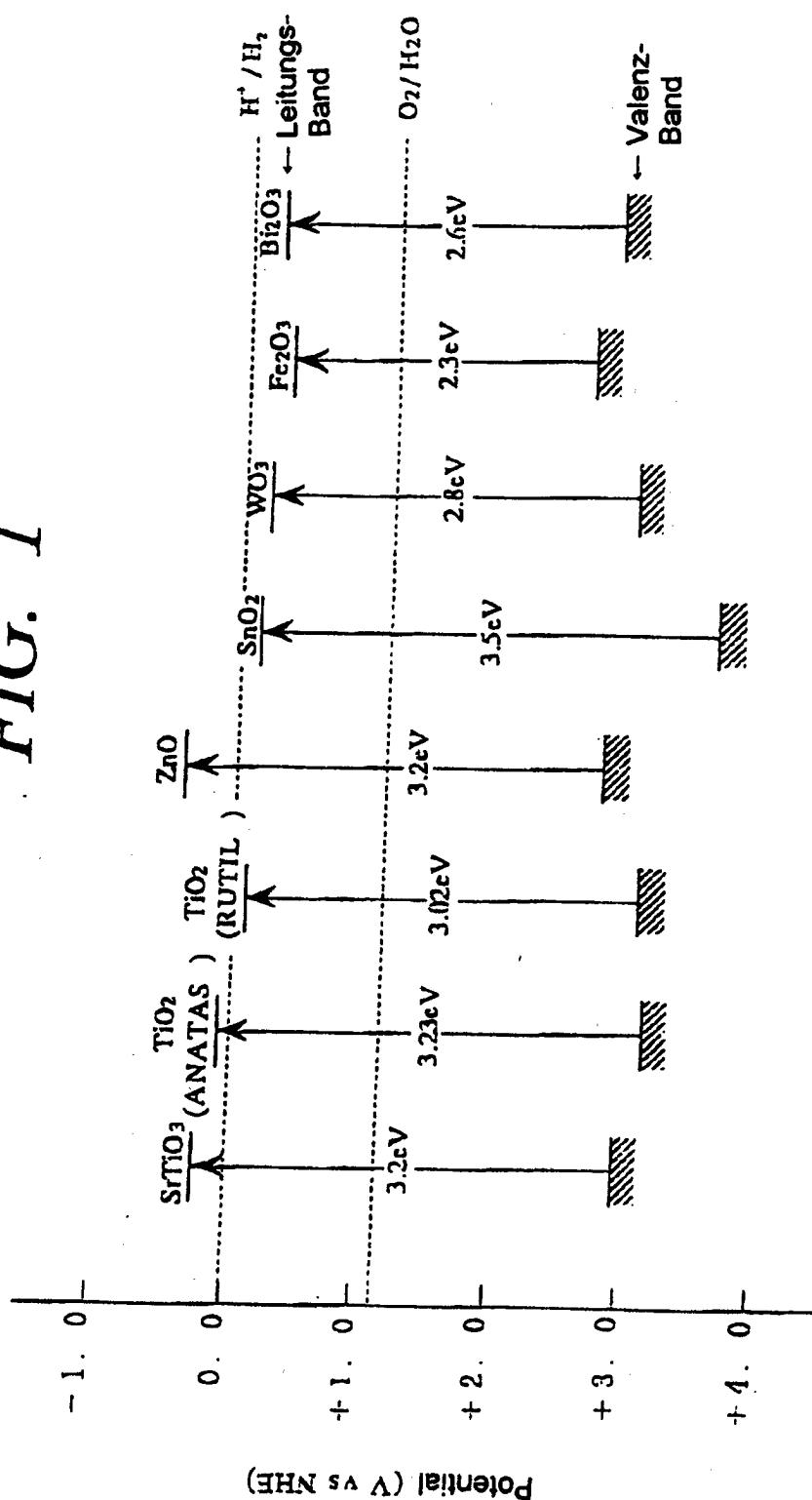


FIG. 2A

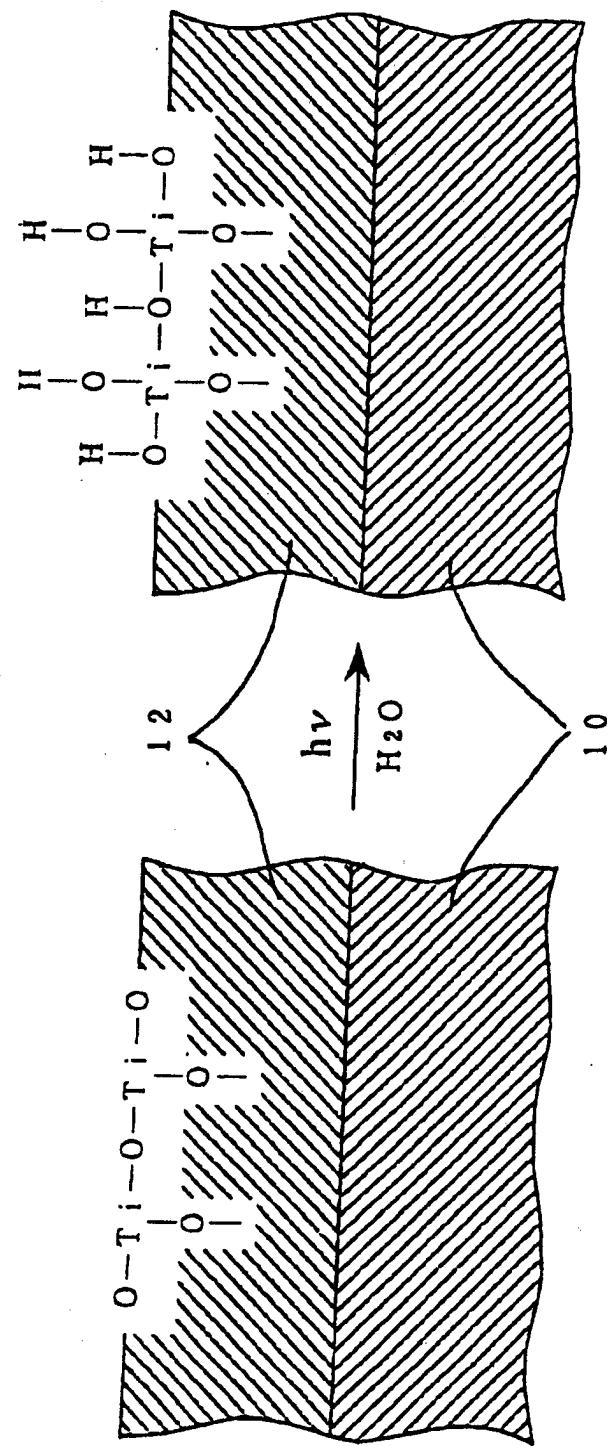
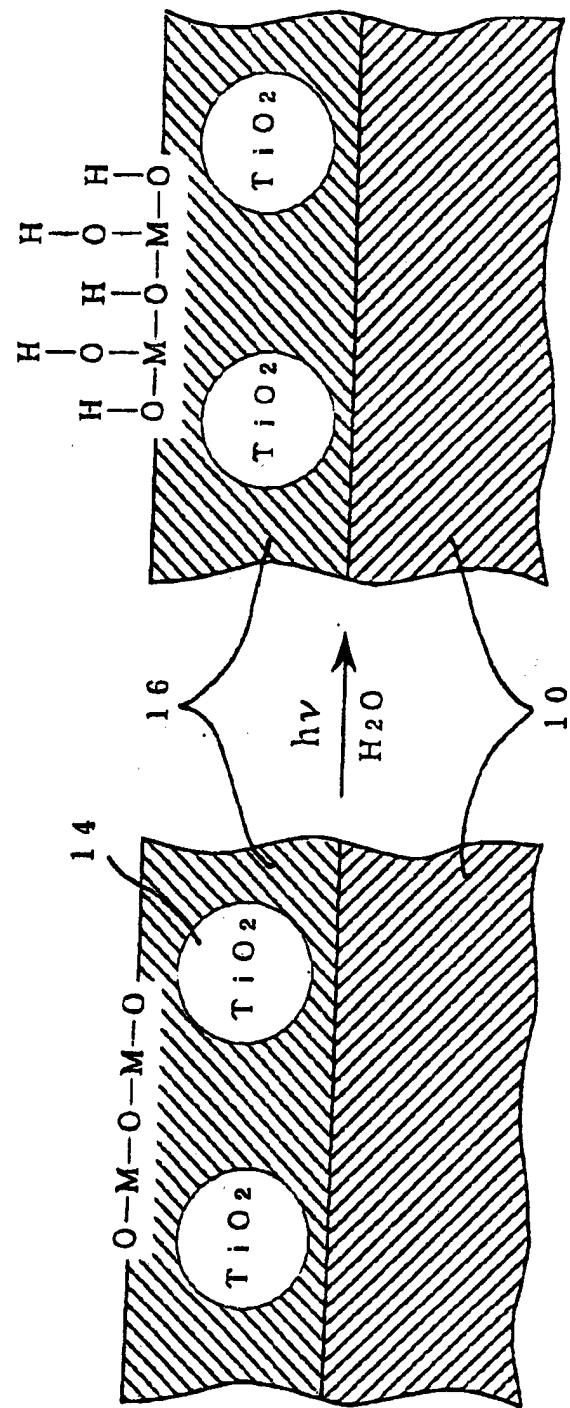
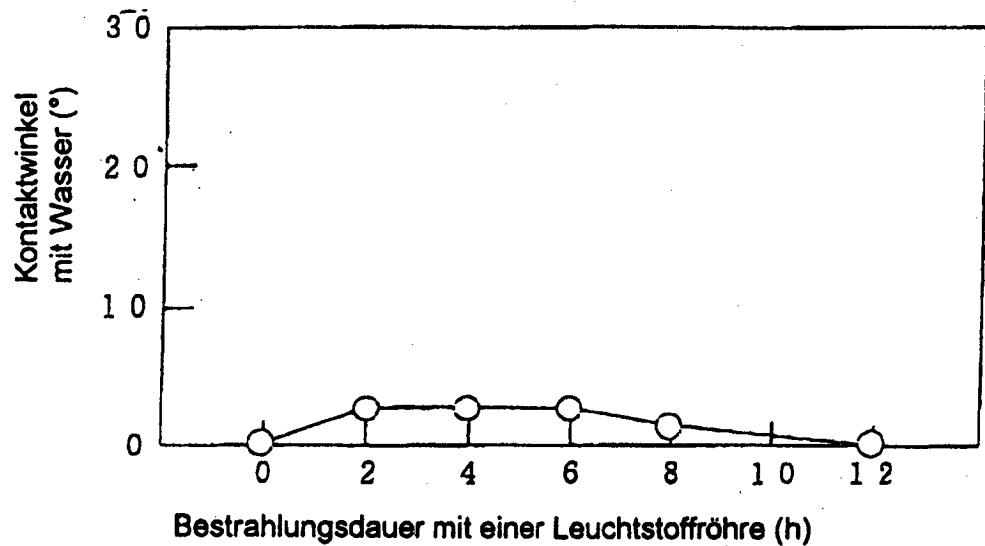


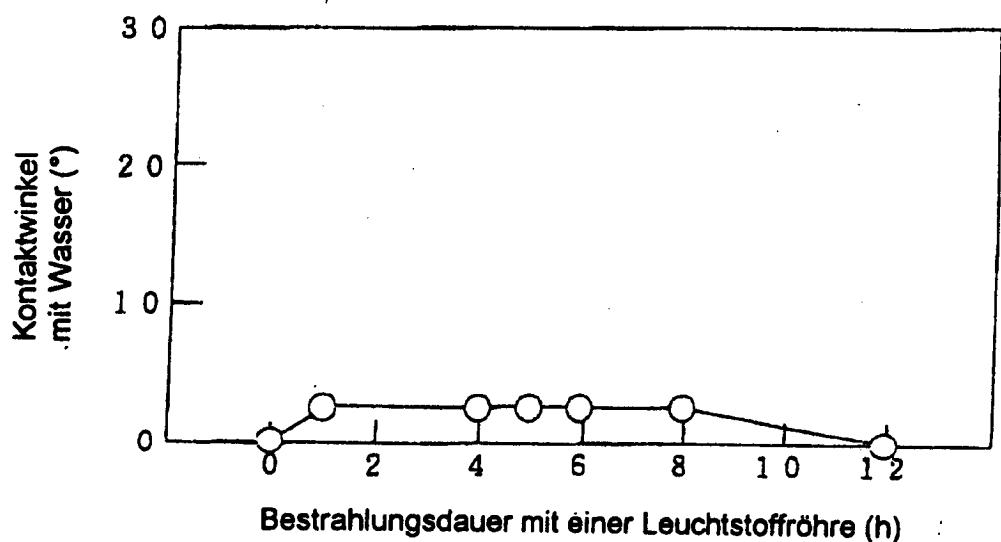
FIG. 2B



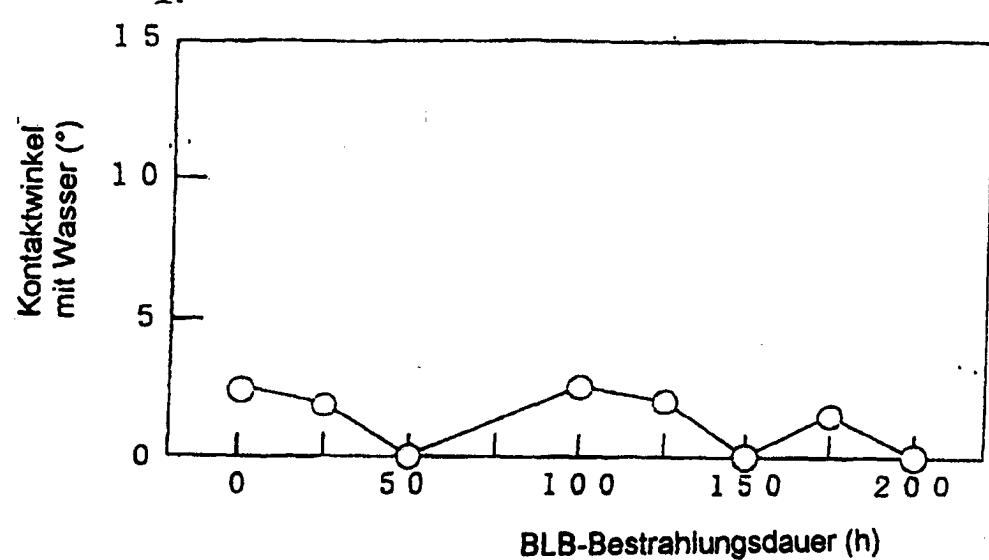
*FIG. 3*



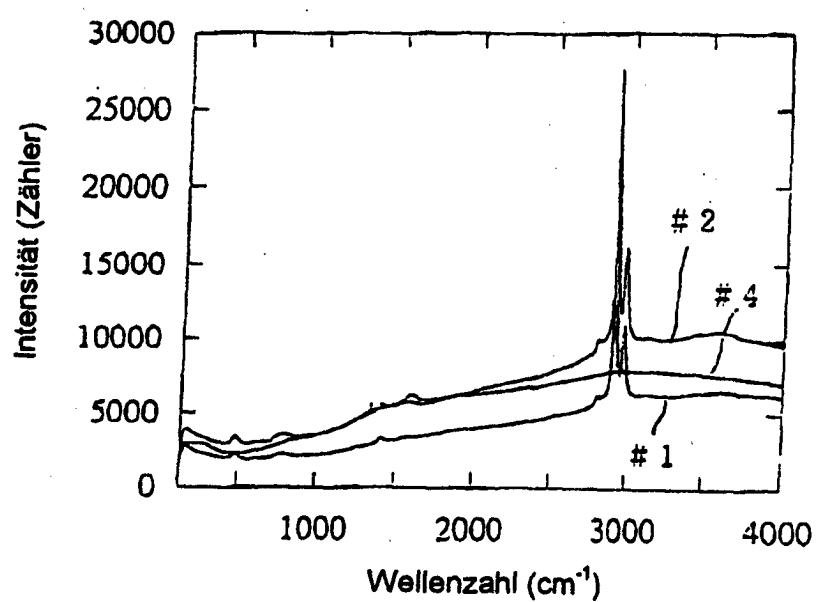
*FIG. 4*



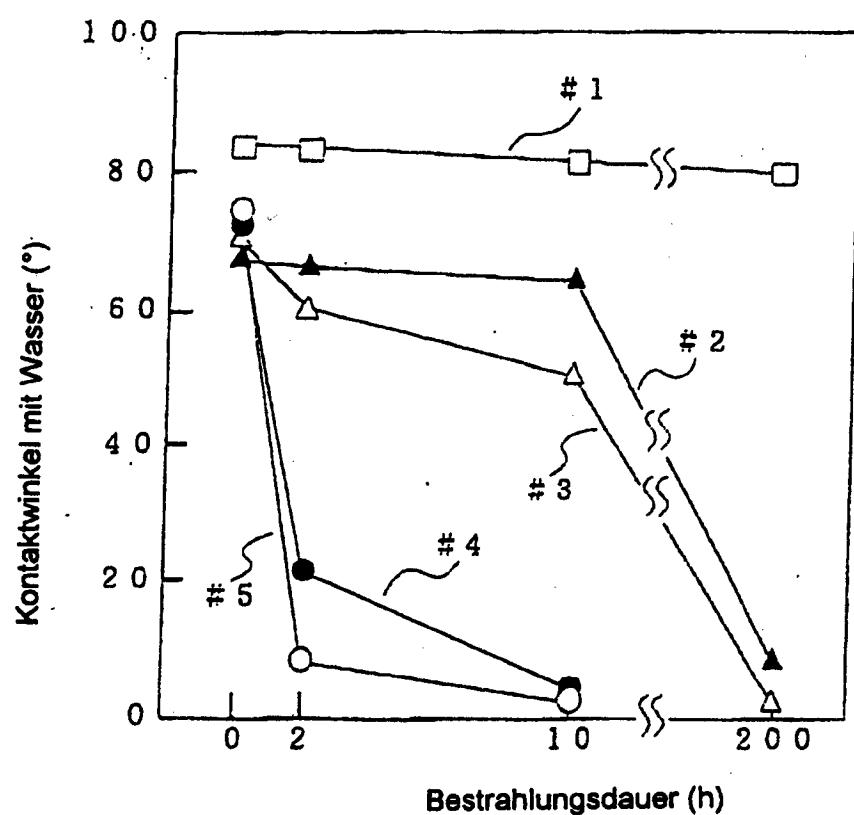
*FIG. 5*



*FIG. 6*



*FIG. 7*



*FIG. 8*

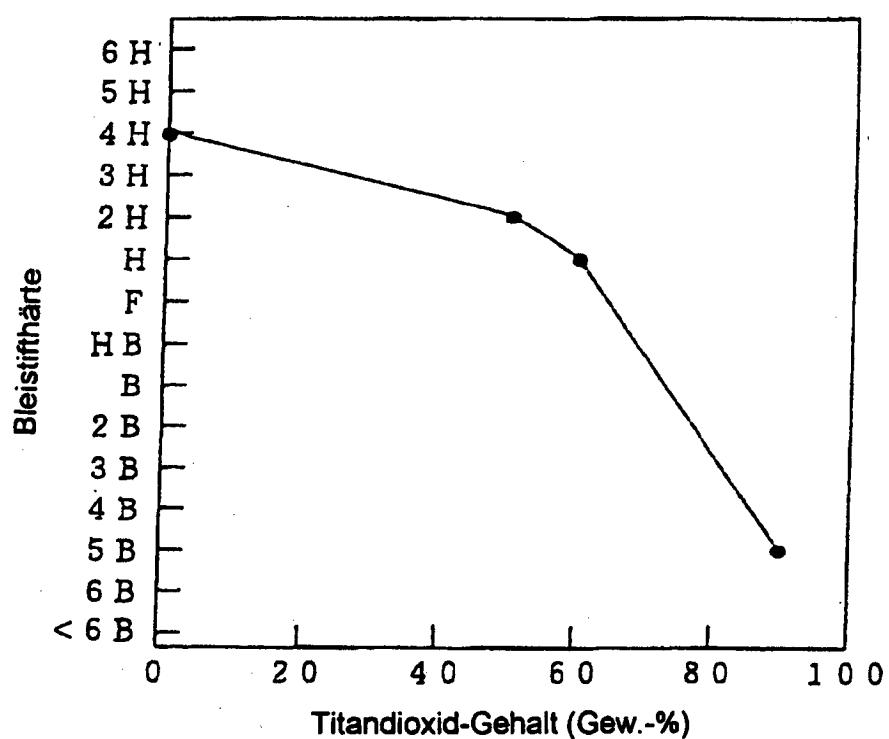
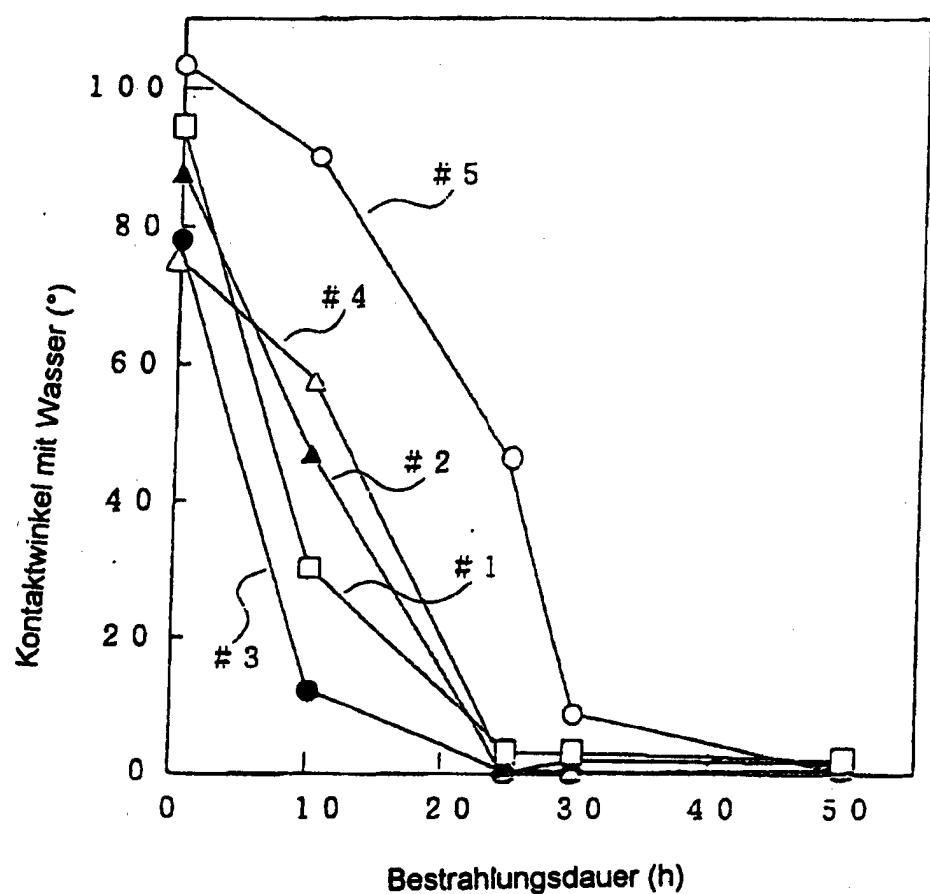
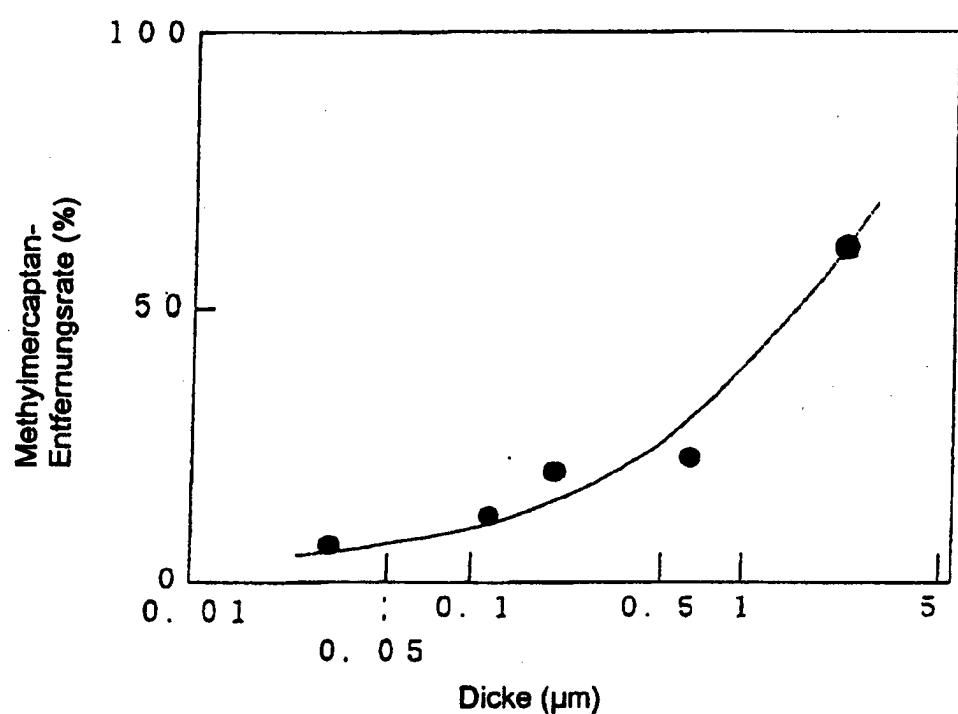


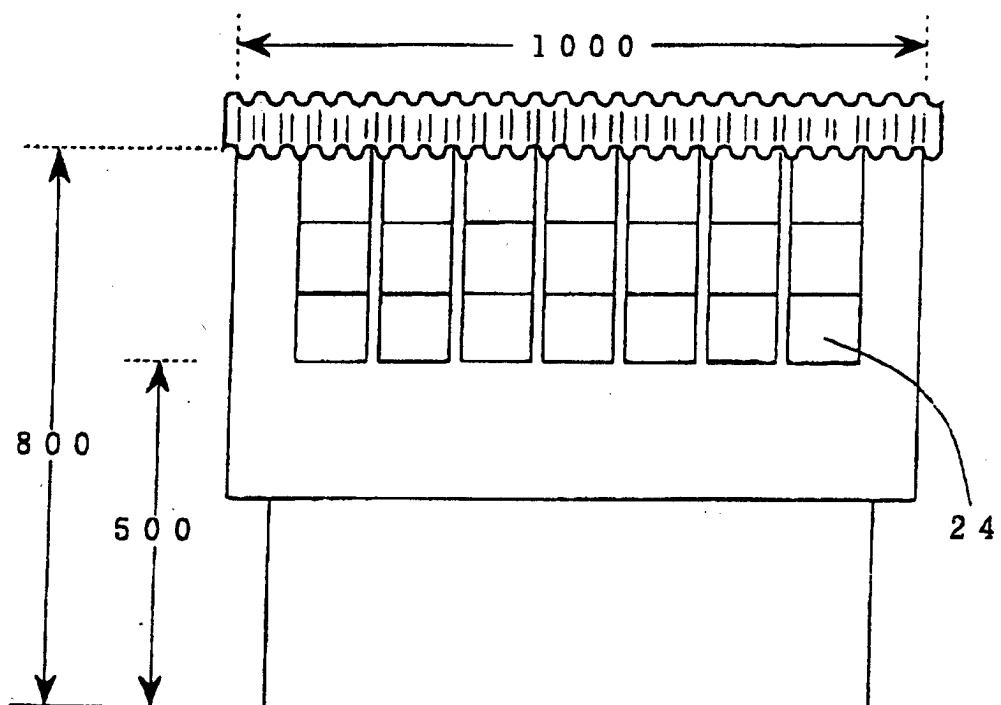
FIG. 9



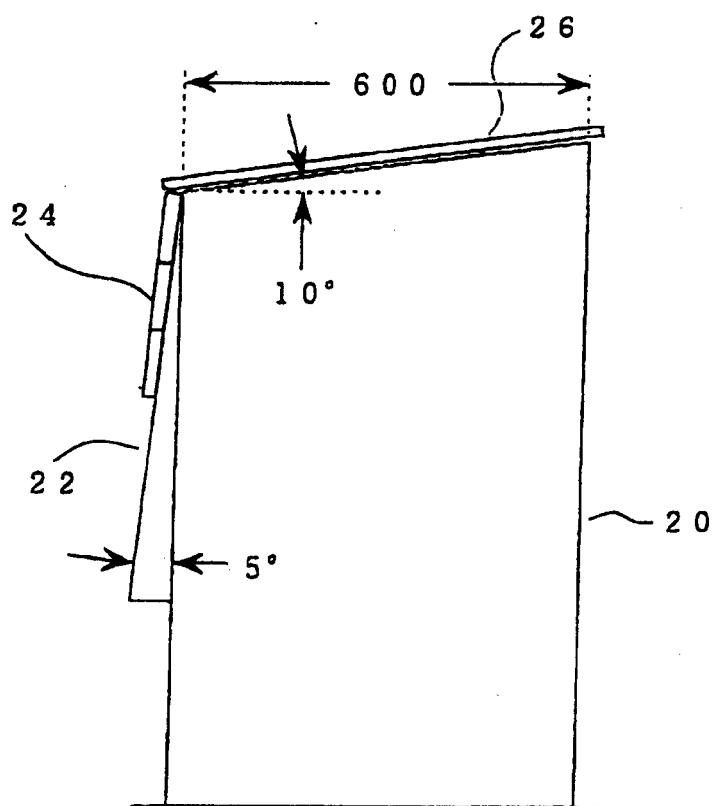
*FIG. 10*



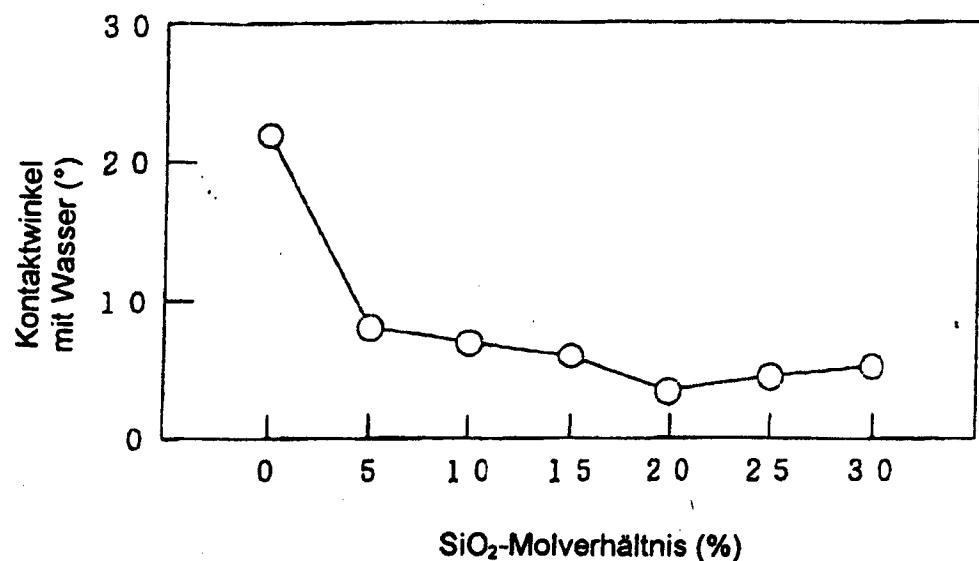
*FIG. 11A*



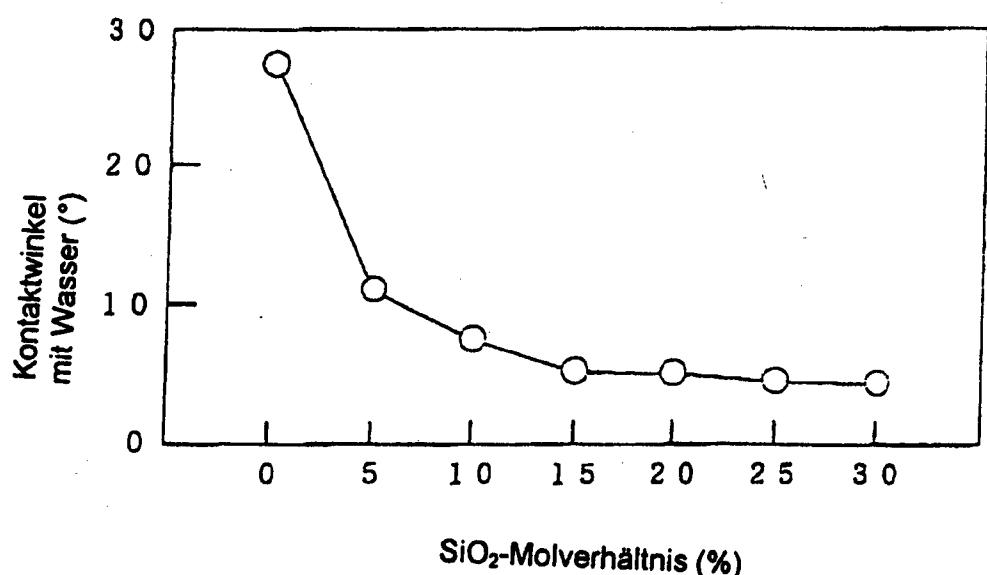
*FIG. 11B*



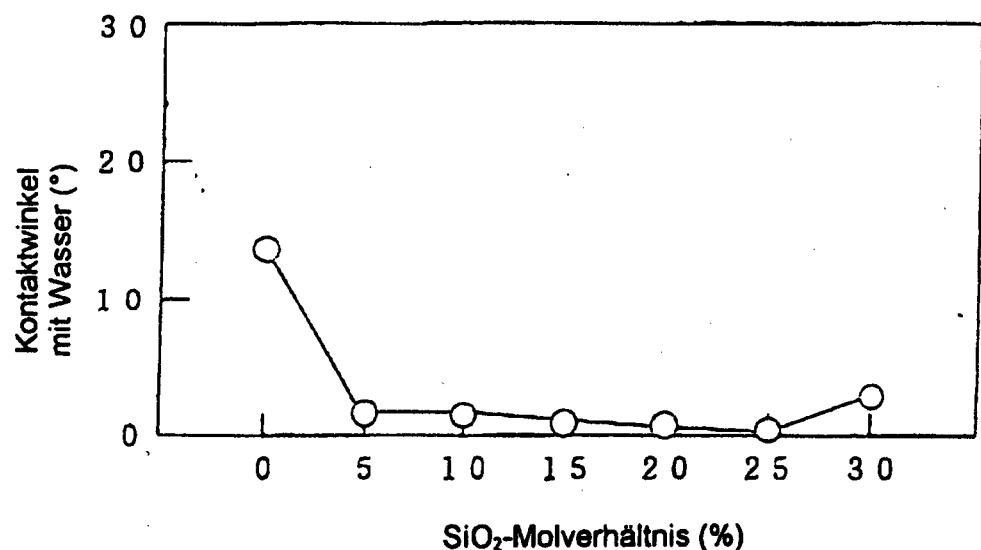
*FIG. 12*



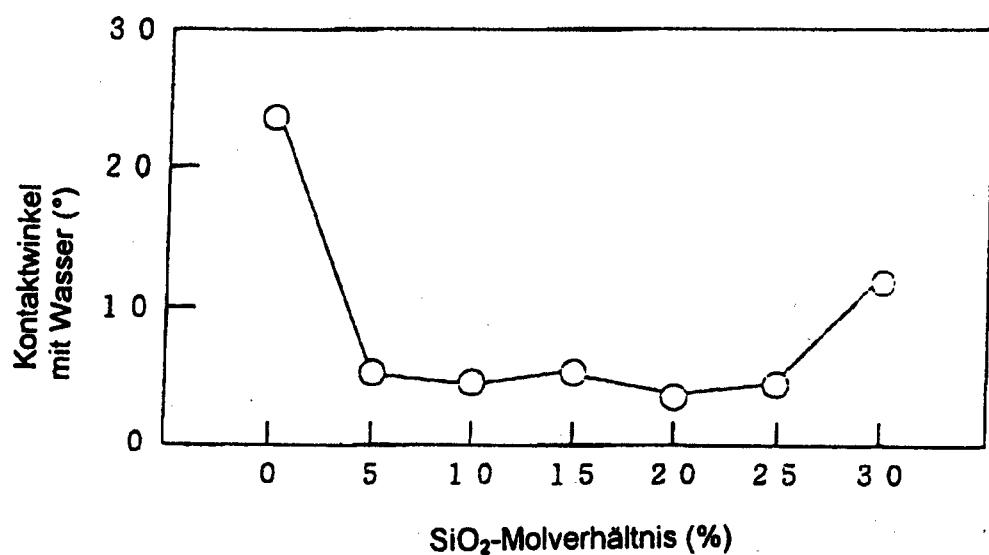
*FIG. 13*



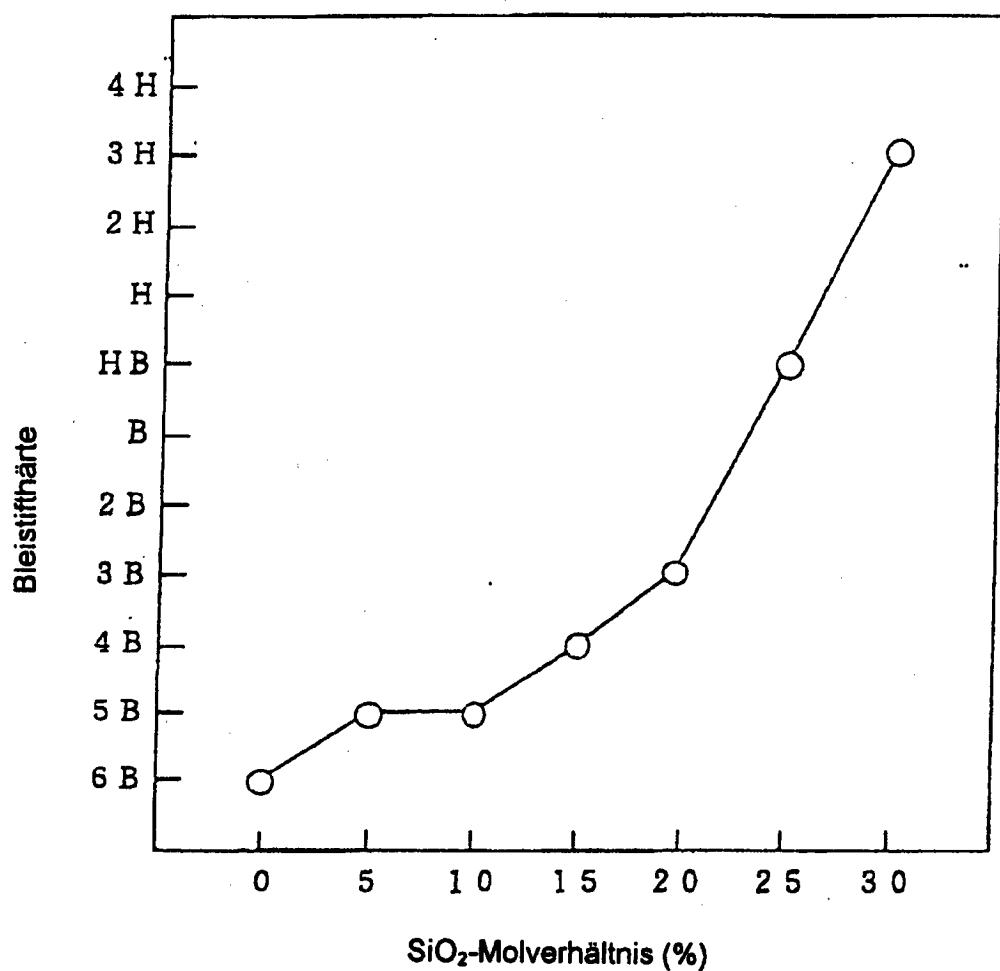
*FIG. 14*



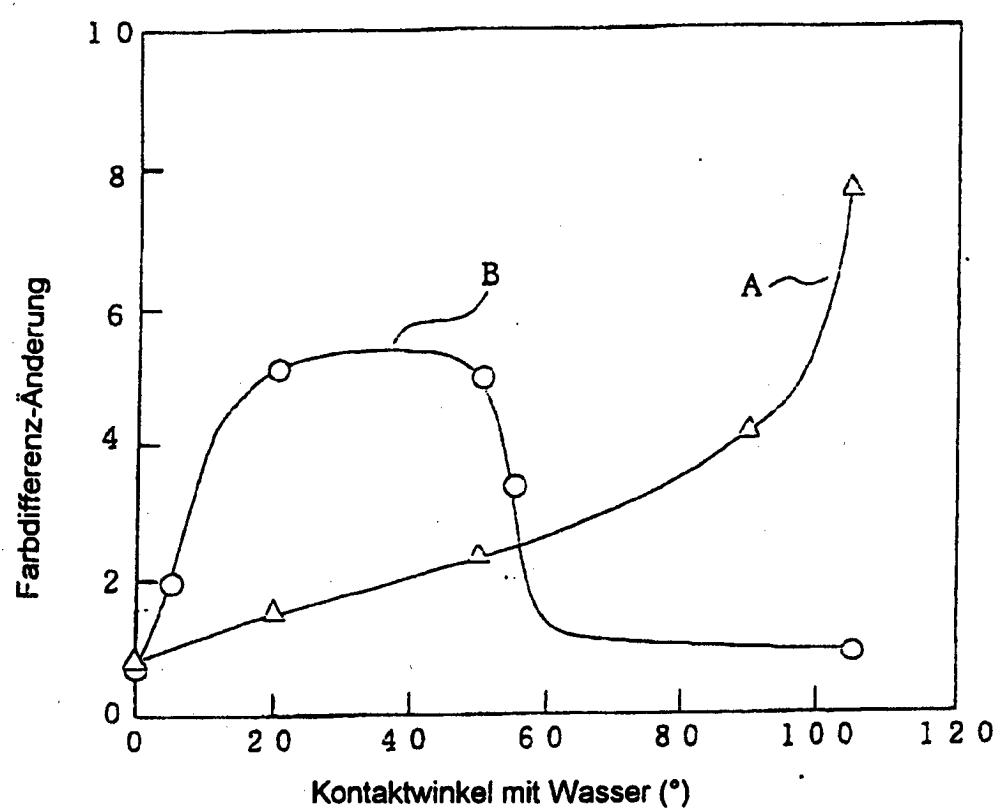
*FIG. 15*



*FIG. 16*

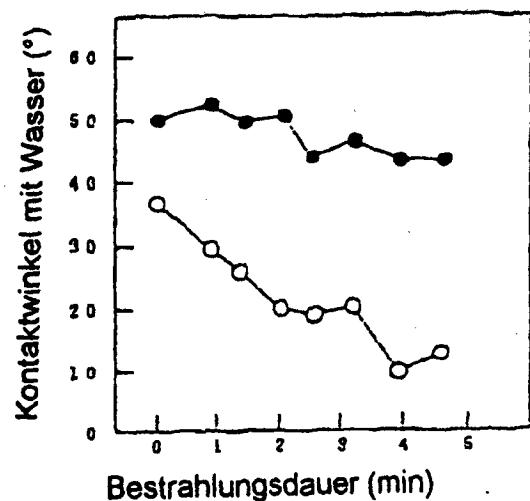


*FIG. 17*



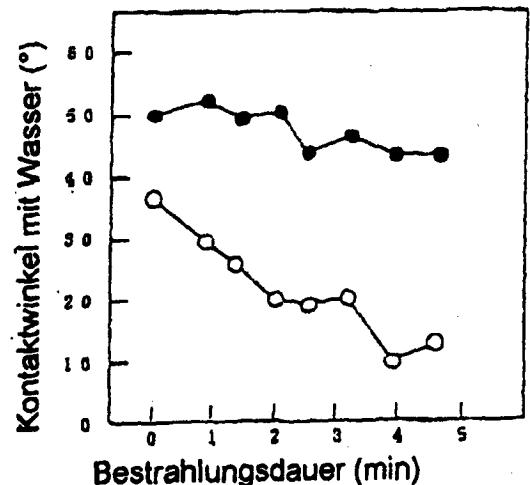
*FIG. 18A*

(313 nm)



*FIG. 18B*

(365 nm)



*FIG. 18C*

(405 nm)

