(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3774955号
(P3774955)
(45)発行日　平成18年5月17日(2006.5.17)　(24)登録日　平成18年3月3日(2006.3.3)

(51)Int.Cl.　F I
E01D 19/10 (2006.01)　E01D 19/10

請求項の数 8　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平8-288955
(22)出願日　平成8年9月25日(1996.9.25)
(65)公開番号　特開平9-228320
(43)公開日　平成9年9月2日(1997.9.2)
審査請求日　平成14年12月26日(2002.12.26)
(31)優先権主張番号　特願平7-354649
(32)優先日　平成7年12月22日(1995.12.22)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000010087
東陶機器株式会社
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号
(74)代理人　100075812
弁理士　吉武　賢次
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100094640
弁理士　紺野　昭男
(74)代理人　100107342
弁理士　横田　修孝
(74)代理人　100113365
弁理士　高村　雅晴

最終頁に続く

(54)【発明の名称】セルフクリーニング性高欄、及び高欄の清浄化方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基材と、光触媒性酸化物粒子を含有する表面層とを備えてなる高欄であって、前記光触媒性酸化物粒子の太陽光による光励起に応じて、前記表面層の表面が親水性を呈し、前記高欄表面が、降雨にさらされた時に、付着堆積物及び／又は汚染物が雨滴により洗い流させるのを可能にする、セルフクリーニング性高欄。
【請求項２】
前記表面層がさらにシリカを含んでなるものである、請求項１に記載のセルフクリーニング性高欄。
【請求項３】
前記表面層がさらに固体酸を含んでなるものである、請求項１に記載のセルフクリーニング性高欄。
【請求項４】
前記表面層がさらにシリコーンを含んでなるものである、請求項１に記載のセルフクリーニング性高欄。
【請求項５】
前記表面層の表面が、前記光触媒性酸化物粒子が光励起されることに応じて、水との接触角に換算して１０°以下の親水性を呈する、請求項１～４のいずれか一項に記載のセルフクリーニング性高欄。
【請求項６】

前記表面層の膜厚が０．２μｍ以下である、請求項１～５のいずれか一項に記載のセルフクリーニング性高欄。
【請求項７】
前記基材が、鋼鉄、鋳鉄又はステンレスであり、前記高欄と前記表面層の間に中間層が設けられてなる、請求項１～６のいずれか一項に記載のセルフクリーニング性高欄。
【請求項８】
屋外に配置された請求項１～６のいずれか一項に記載の高欄の前記表面層に含有される光触媒性酸化物粒子を光励起することにより、前記表面層の表面を親水性になす工程、前記高欄を降雨にさらして、前記表面層の表面に付着する堆積物及び／又は汚染物を雨滴により洗い流す工程からなる、高欄のセルフクリーニング方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、降雨により自己浄化（セルフクリーニング）可能な高欄、及びそのセルフクリーニング方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
高欄とは、橋梁用の転落防止柵であり、歩行者や車両が橋梁外に転落することを防止するため設置されるものである。近年は、従来の転落防止という機能面だけでなく、景観性を重視した個別のデザイン設計により他の高欄との差別化が図られている。
高欄には、鋼鉄、鋳鉄、アルミニウム、、ステンレス等が使用されている。
【０００３】
【発明の解決すべき課題】
高欄は、排気ガス中の煤煙やタイヤの摩耗粉や路面や大地から舞い上がった煤塵によって汚れる。高欄が薄黒く汚れると不快な印象を与え、景観が損なわれる。
本発明の目的は、降雨により自己清浄化可能な高欄及びその降雨によるセルフクリーニング方法を提供することにある。
【０００４】
【課題を解決するための手段】
本発明は、光触媒を含有する表面層を形成した部材において、光触媒を光励起すると、部材の表面が高度に親水化されるという発見に基づく。
この現象は以下に示す機構により進行すると考えられる。すなわち、光触媒の価電子帯上端と伝導帯下端とのエネルギーギャップ以上のエネルギーを有する光が光触媒に照射されると、光触媒の価電子帯中の電子が励起されて伝導電子と正孔が生成し、そのいずれかまたは双方の作用により、おそらく表面に極性が付与され、水や水酸基等の極性成分が集められる。そして伝導電子と正孔のいずれかまたは双方と、上記極性成分との協調的な作用により、表面と前記表面に化学的に吸着した汚染物質との化学結合を切断すると共に、表面に化学吸着水が吸着し、さらに物理吸着水層がその上に形成されるのである。
また、一旦部材表面が高度に親水化されたならば、部材を暗所に保持しても、表面の親水性はある程度の期間持続する。
【０００５】
本発明では、高欄基材の表面に、光触媒性酸化物粒子を含有する表面層を備えたセルフクリーニング性高欄を提供する。
光触媒性酸化物粒子を含有する表面層を備えることにより、光触媒の光励起に応じて、表面層の表面は親水性を呈し、高欄表面が、降雨にさらされた時に、付着堆積物及び／又は汚染物が雨滴により洗い流されるようになる。
【０００６】
本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらにシリカが含有されているようにする。
シリカが含有されることにより、表面が水濡れ角０°に近い高度の親水性を呈しやすくな

ると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。その理由はシリカは構造中に水を蓄えることができることと関係していると思われる。

【０００７】

本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらに固体酸が含有されているようにする。

固体酸が含有されることにより、表面が水濡れ角０°に近い高度の親水性を呈しやすくなると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。その理由は表面層に固体酸が含有されると、表面の極性が、光の有無にかかわらず極端に大きな状態にあるために、疎水性分子よりも極性分子である水分子を選択的に吸着させやすい。そのため安定な物理吸着水層が形成されやすく、暗所に保持しても、表面の親水性をかなり長期にわたり高度に維持できる。

【０００８】

本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらにシリコーンが含有されているようにする。

シリコーンが含有されることにより、光触媒の光励起によって、シリコーン中のシリコン原子に結合する有機基の少なくとも一部が水酸基に置換され、さらにその上に物理吸着水層が形成されることにより、表面が水濡れ角０°に近い高度の親水性を呈するようになると共に、暗所に保持したときの親水維持性が向上する。

【０００９】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の具体的な構成について説明する。

本発明における高欄表面には、図１又は図２に示すように、基材の表面に光触媒（結晶）性酸化物等を含む層が形成されている。

このような表面構造をとることで、高欄の表面は、光触媒の光励起に応じて高度に親水化されるのである。

それにより、降雨により前記表面層の表面に付着する堆積物及び／又は汚染物が雨滴により洗い流されるようになる。

【００１０】

図１においては、表面層が光触媒性酸化物粒子のみからなる。この場合、光触媒が酸化物からなることにより、酸化物は環境中の汚染物質が吸着していない状態では親水性を示すので、光励起作用によりその汚染物質を排斥させ、吸着水層を形成させることで、親水性を呈しやすく、一様な水膜が形成できる。

図２において、Ｍは金属元素を示す。従って、図２の場合、最表面は一般の無機酸化物からなる。この場合も、酸化物は環境中の汚染物質が吸着していない状態では親水性を示すので、上記無機酸化物以外に表面層に混入する光触媒性酸化物の光励起作用によりその汚染物質を排斥させ、吸着水層を形成させることで、一様な水膜が形成できる。

【００１１】

本発明が利用できる高欄基材には、アルミニウム、鋼鉄、鋳鉄、ステンレス等が使用できる。

ここで高欄基材が鋼鉄、鋳鉄、ステンレス板等のＦｅ、Ｎｉ、Ｃｏのいずれかの原子を含有する基材である場合に、基材上に上記表面層を形成するには基材と表面層の間に中間層を設けたほうがよい。Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｏのいずれかの原子が表面層に混入すると、親水化速度が低下するからである。

【００１２】

光触媒とは、その結晶の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップよりも大きなエネルギー（すなわち短い波長）の光（励起光）を照射したときに、価電子帯中の電子の励起（光励起）が生じて、伝導電子と正孔を生成しうる物質をいい、光触媒性酸化チタンとは、例えば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン等の結晶性酸化チタンをいう。

ここで光触媒の光励起に用いる光源は、日中は太陽の照射に晒されるので、太陽光が利用できる。また、夜間は道路照明や走行車の照明灯を光源として利用できる。

光触媒の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、０．００１mW／ｃｍ^2 以上あればよいが、０．０１mW／ｃｍ^2 以上だと好ましく、０．１mW／ｃｍ^2 以上だとより好ましい。

【００１３】

光触媒性酸化チタンを含有する表面層の膜厚は、０．４μm以下にするのが好ましい。そうすれば、光の乱反射による白濁を防止することができ、表面層は実質的に透明となる。さらに、光触媒性酸化チタンを含有する表面層の膜厚を０．２μm以下にすると一層好ましい。そうすれば、光の干渉による表面層の発色を防止することができる。

また、表面層が薄ければ薄いほどその透明度は向上する。更に、膜厚を薄くすれば、表面層の耐摩耗性が向上する。

上記表面層の表面に、更に、親水化可能な耐摩耗性又は耐食性の保護層や他の機能膜を設けても良い。

【００１４】

上記表面層には、Ａｇ、Ｃｕ、Ｚｎのような金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができる。

【００１５】

上記表面層には、ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｏｓのような白金族金属を添加することができる。前記金属を添加した表面層は、光触媒の酸化還元活性を増強でき、脱臭浄化作用等が向上する。

また、光触媒以外に固体酸を添加した場合には、白金族金属の添加により固体酸の酸度が向上するので、親水維持性も向上し、付着水の水膜化がより促進されると共に、ある程度長期間光触媒に励起光が照射されない場合の親水維持性も向上する。

上記表面層には、Ｍｏが添加されていてもよい。この場合にも添加により固体酸の酸度が向上するので、親水維持性も向上し、付着水の水膜化がより促進されると共に、ある程度長期間光触媒に励起光が照射されない場合の親水維持性も向上する。

【００１６】

親水性とは、表面に水を滴下したときになじみやすい性質をいい、一般に水濡れ角が９０°未満の状態をいう。本発明における高度の親水性とは、表面に水を滴下したときに非常になじみやすい性質をいい、より具体的には水濡れ角が１０°以下程度になる状態をいう。

特に、防曇性にはＰＣＴ／ＪＰ９６／００７３４に開示したように、水濡れ角が１０°以下であると好ましく、５°以下ではより好ましい。

【００１７】

本発明における固体酸とは、固体酸化物を構成要素に含む酸をいい、具体的には、硫酸担持Al_2O_3、硫酸担持TiO_2、硫酸担持ZrO_2、硫酸担持SnO_2、硫酸担持Fe_2O_3、硫酸担持SiO_2、硫酸担持HfO_2、TiO_2／WO_3、WO_3／SnO_2、WO_3／ZrO_2、WO_3／Fe_2O_3、SiO_2・Al_2O_3、TiO_2／WO_3、TiO_2／SiO_2、TiO_2／Al_2O_3 TiO_2／ZrO_2 等が好適に利用できる。

【００１８】

次に、表面層の形成方法について説明する。

まず表面層が光触媒性酸化物のみからなる場合の製法について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、大別して３つの方法がある。１つの方法はゾル塗布焼成法であり、他の方法は有機チタネート法であり、他の方法は電子ビーム蒸着法である。

（１）ゾル塗布焼成法

アナターゼ型酸化チタンゾルを、基材表面に、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。

（２）有機チタネート法

チタンアルコキシド（テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシ

チタン、テトラブトキシチタン等）、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートに加水分解抑制剤（塩酸、エチルアミン等）を添加し、アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）などの非水溶媒で希釈した後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、乾燥させる。乾燥により、有機チタネートの加水分解が完遂して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの層が基材表面に形成される。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

（３）電子ビーム蒸着法

酸化チタンのターゲットに電子ビームを照射することにより、基材表面に無定型酸化チタンの層を形成する。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

【００１９】

次に、表面層が光触媒性酸化物とシリカからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、例えば、以下の３つの方法がある。１つの方法はゾル塗布焼成法であり、他の方法は有機チタネート法であり、他の方法は４官能性シラン法である。

（１）ゾル塗布焼成法

アナターゼ型酸化チタンゾルとシリカゾルとの混合液を、基材表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。

（２）有機チタネート法

チタンアルコキシド（テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等）、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートに加水分解抑制剤（塩酸、エチルアミン等）とシリカゾルを添加し、アルコール（エタノール、プロパノール、ブタノール等）などの非水溶媒で希釈した後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、乾燥させる。乾燥により、有機チタネートの加水分解が完遂して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの層が基材表面に形成される。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

（３）４官能性シラン法

テトラアルコキシシラン（テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等）とアナターゼ型酸化チタンゾルとの混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、必要に応じて加水分解させてシラノールを形成した後、加熱等の方法でシラノールを脱水縮重合に付す。

【００２０】

次に、表面層が光触媒性酸化物と固体酸からなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタン、固体酸がTiO_2／WO_3の場合を例にとり説明する。この場合の方法は、タングステン酸のアンモニア溶解液とアナターゼ型酸化チタンゾルとを混合し、必要に応じて希釈液（水、エタノール等）で希釈した混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、焼成する。

他の方法は、電子ビーム蒸着や、チタンアルコキシド、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートの加水分解及び脱水縮重合により、無定型酸化チタン被膜を形成後、タングステン酸を塗布し、その後、無定型酸化チタンが結晶化し、かつTiO_2／WO_3複合酸化物が生成する温度で熱処理する。

【００２１】
次に、表面層が光触媒性酸化物とシリコーンからなる場合について、光触媒がアナターゼ型酸化チタンの場合を例にとり説明する。この場合の方法は、未硬化の若しくは部分的に硬化したシリコーン又はシリコーンの前駆体からなる塗料とアナターゼ型酸化チタンゾルとを混合し、シリコーンの前駆体を必要に応じて加水分解させた後、混合物を基材の表面にスプレーコーティング法、ディップコーティング法、フローコーティング法、スピンコーティング法、ロールコーティング法等の方法で塗布し、加熱等の方法でシリコーンの前駆体の加水分解物を脱水縮重合に付して、アナターゼ型酸化チタン粒子とシリコーンからなる表面層を形成する。形成された表面層は、紫外線を含む光の照射によりアナターゼ型酸化チタンが光励起されることにより、シリコーン分子中のケイ素原子に結合した有機基の少なくとも一部を水酸基に置換され、さらにその上に物理吸着水層が形成されて、高度の親水性を呈する。
ここでシリコーンの前駆体には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、フェニルメチルジプロポキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及びそれらの加水分解物、それらの混合物が好適に利用できる。
【００２２】
【実施例】
実施例１．
１０ｃｍ角のアルミニウム板の表面にシリカゾル（日本合成ゴム、グラスカＡ液、固形分２０重量％、ｐＨ＝４）３重量部を混合後、メチルトリメトキシシラン（日本合成ゴム、グラスカＢ液）１重量部とエタノールを添加し、さらに２時間撹拌し、メチルトリメトキシシランを部分的に加水分解反応と脱水縮重合反応に付することにより、コーティング液を調製した。
このコーティング液をフローコーティング法により塗布した後、１５０℃で３０分間加熱し、アルミニウム板の表面にベースコート層を形成した。
次に、アナターゼ型酸化チタンゾル（日産化学、ＴＡ－１５、固形分１５重量％、硝酸解膠型、ｐＨ＝１）５６重量部と、シリカゾル（日本合成ゴム、グラスカＡ液、固形分２０重量％、ｐＨ＝４）３３重量部を混合後、メチルトリメトキシシラン（日本合成ゴム、グラスカＢ液）１１重量部とエタノールを添加し、さらに２時間撹拌し、メチルトリメトキシシランを部分的に加水分解反応と脱水縮重合反応に付することにより、コーティング液を調製した。
このコーティング液をフローコーティング法により、ベースコート層の表面に塗布した後、１５０℃で３０分間加熱して、表面層を形成した。
次に、コーティング液を塗布した面に、紫外線光源（（三共電気、ブラックライトブルー（ＢＬＢ）蛍光灯）を用いて０．５ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線照度で約３日紫外線を照射し、＃１試料を得た。
比較のため、アルミニウム板＃２試料も準備した。
＃１試料と＃２試料に水滴を滴下し、水との接触角の測定を行った。ここで水との接触角は接触角測定器（協和界面科学、ＣＡ－Ｘ１５０）を用い、滴下後３０秒後の水との接触角で評価した。その結果、＃２試料では水との接触角が５０°と高い値を示したのに対し、＃１試料では水との接触角が０°と高度の親水性を示した。
【００２３】
次に、＃１試料、＃２試料を屋外に設置して、降雨によるセルフクリーニング性について

調べた。
降雨によるセルフクリーニング性は以下のようにして試験した。すなわち、茅ケ崎市所在の建物の屋上に３図及び４図に示す屋外汚れ加速試験装置を設置した。３図及び４図を参照するに、この装置は、フレーム２０に支持された傾斜した試料支持面２２を備え、試料２４を取り付けるようになっている。フレームの頂部には前方に傾斜した屋根２６が固定してある。この屋根は波形プラスチック板からなり、集まった雨が試料支持面２２に取り付けた試料２４の表面に筋を成して流下するようになっている。
この装置の試料支持面２２に＃１試料を取り付け、１９９５年６月１２日から１か月間天候条件に暴露した。この間梅雨時のため、頻繁に雨が降った。
１か月後に観察したところ、汚れは観察されなかった。その様子を加速試験装置取り付け前後に最も顕著に汚れた部分の色差変化で調べた。ここで色差は色差計（東京電色）を用い、日本工業規格（ＪＩＳ）Ｈ０２０１に従い、ΔＥ＊表示を用いて調べた。その結果、色差変化は０．８と非常に小さかった。
【００２４】
実施例２．
１０ｃｍ角のステンレス板の表面にシリカゾル（日本合成ゴム、グラスカＡ液、固形分２０重量％、ｐＨ＝４）３重量部を混合後、メチルトリメトキシシラン（日本合成ゴム、グラスカＢ液）１重量部とエタノールを添加し、さらに２時間撹拌し、メチルトリメトキシシランを部分的に加水分解反応と脱水縮重合反応に付することにより、コーティング液を調製した。
このコーティング液をフローコーティング法により塗布した後、１５０℃で３０分間加熱し、ステンレス板の表面にベースコート層を形成した。
次に、アナターゼ型酸化チタンゾル（日産化学、ＴＡ－１５、固形分１５重量％、硝酸解膠型、ｐＨ＝１）５６重量部と、シリカゾル（日本合成ゴム、グラスカＡ液、固形分２０重量％、ｐＨ＝４）３３重量部を混合後、メチルトリメトキシシラン（日本合成ゴム、グラスカＢ液）１１重量部とエタノールを添加し、さらに２時間撹拌し、メチルトリメトキシシランを部分的に加水分解反応と脱水縮重合反応に付することにより、コーティング液を調製した。
このコーティング液をフローコーティング法により、ベースコート層の表面に塗布した後、１５０℃で３０分間加熱して、表面層を形成した。
次に、コーティング液を塗布した面に、紫外線光源（（三共電気、ブラックライトブルー（ＢＬＢ）蛍光灯）を用いて０．５ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線照度で約３日紫外線を照射し、＃３試料を得た。
比較のため、ステンレス板＃４試料も準備した。
＃３試料と＃４試料に水滴を滴下し、水との接触角の測定を行った。その結果、　＃４試料では水との接触角が６０°と高い値を示したのに対し、＃３試料では水との接触角が０°と高度の親水性を示した。
【００２５】
次に、＃３試料を屋外に設置して、降雨によるセルフクリーニング性について調べた。
降雨によるセルフクリーニング性は以下のようにして試験した。すなわち、茅ケ崎市所在の建物の屋上に３図及び４図に示す屋外汚れ加速試験装置を設置した。３図及び４図を参照するに、この装置は、フレーム２０に支持された傾斜した試料支持面２２を備え、試料２４を取り付けるようになっている。フレームの頂部には前方に傾斜した屋根２６が固定してある。この屋根は波形プラスチック板からなり、集まった雨が試料支持面２２に取り付けた試料２４の表面に筋を成して流下するようになっている。
この装置の試料支持面２２に＃３試料を取り付け、１９９５年６月１２日から１か月間天候条件に暴露した。この間梅雨時のため、頻繁に雨が降った。
１か月後に観察したところ、汚れは観察されなかった。その様子を加速試験装置取り付け前後に最も顕著に汚れた部分の色差変化で調べた。ここで色差は色差計（東京電色）を用い、日本工業規格（ＪＩＳ）Ｈ０２０１に従い、ΔＥ＊表示を用いて調べた。その結果、

色差変化は０．９と非常に小さかった。

【００２６】

実施例３．

１０ｃｍ角のステンレス板を濃度３．５重量％のテトラエトキシシラン溶液（希釈剤：エタノール、加水分解触媒：塩酸）に浸漬後、毎分２４ｃｍの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、ステンレス板の表面に塗布し、乾燥させた。ここまでの工程により、テトラエトキシシランは加水分解を受けてシラノール基が生成し、続いてシラノール基が脱水縮重合して、無定型シリカを主要成分とする薄膜が表面に形成された。

次に、濃度３．５重量％のテトラエトキシチタン溶液（希釈剤：エタノール、加水分解触媒：塩酸）に浸漬後、毎分２４ｃｍの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、ステンレス板の表面に塗布し、乾燥させて、＃５試料を得た。ここまでの工程により、テトラエトキシチタンは加水分解を受けて水酸基が生成し、続いて水酸基が脱水縮重合して、無定型酸化チタンを主要成分とする薄膜が表面に形成された。

次に、＃５試料表面を、コロナ放電処理（春日電機）により、電極にワイヤー電極を用い、電極先端と試料表面とのギャップ２ｍｍ、電圧２６ｋＶ、周波数３９ｋＨｚ、試料送り速度４．２ｍ／分の条件で、高周波コロナ放電処理することにより脱アルキル処理した。

次に、＃５試料表面を、１重量％のタングステン酸溶液（溶媒：アンモニア水）　に浸漬後、毎分２４ｃｍの速度で引き上げて、溶液をディップコーティング法により、表面に塗布し、５００℃で焼成して＃６試料を得た。焼成により、無定型酸化チタンが結晶化してアナターゼ型酸化チタンが生成した。

次に、この＃６試料を数日間暗所に放置した後、ＢＬＢ蛍光灯を用いて試料の表面に０．５ｍＷ／ｃｍ^2 の紫外線照度で約１時間紫外線を照射し、＃７試料を得た。比較のため、１０ｃｍ角のステンレス板を数日間暗所に放置した＃８試料も準備した。

まず、＃７試料と＃８試料に水滴を滴下し、滴下後の様子の観察及び水との接触角の測定を行った。

その結果＃７試料はマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴が一様に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また３０秒後の水との接触角は約０°まで高度に親水化されていた。

それに対し、＃８試料ではマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、水滴は表面になじんでいくものの、一様に水膜状になるまでには至らなかった。また３０秒後の水との接触角は６０°であった。

さらに、＃８試料を、その後２日間暗所に放置し、＃９試料を得た。そして＃９試料について、同様に水との接触角を接触角測定器により測定した。

その結果、＃９試料にマイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下されると、＃７試料と同様に、水滴が一様に水膜状に試料表面を拡がる様子が観察された。また水との接触角は約１°に維持された。

【００２７】

次に＃７試料の表面にオレイン酸を塗布し、試料表面を水平姿勢に保持しながら夫々の試料を水槽に満たした水の中に浸漬した。その結果、オレイン酸は丸くなり、軽くこすると表面から離脱した。

【００２８】

次に、疎水性カーボンブラック１重量部、親水性カーボンブラック１重量部からなる粉体混合物を１．０５ｇ／リッターの濃度で水に懸濁させたスラリーを調製した。

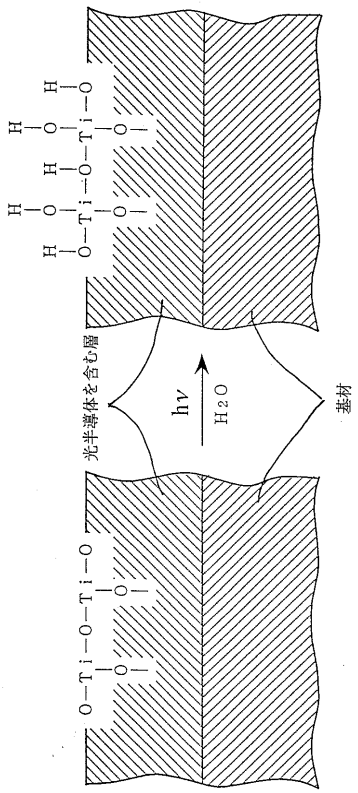
４５度に傾斜させた＃７試料に上記スラリー１５０ｍｌを流下させて１５分間乾燥させ、次いで蒸留水１５０ｍｌを流下させて１５分間乾燥させ、このサイクルを２５回反復した。試験前後の色差変化を、色差計（東京電色）を用いて計測した。色差は日本工業規格（ＪＩＳ）Ｈ０２０１に従い、ΔＥ＊表示を用いて評価した。その結果、＃７試料の試験前後の色差変化は０．４とほとんど変化しなかった。

【００２９】

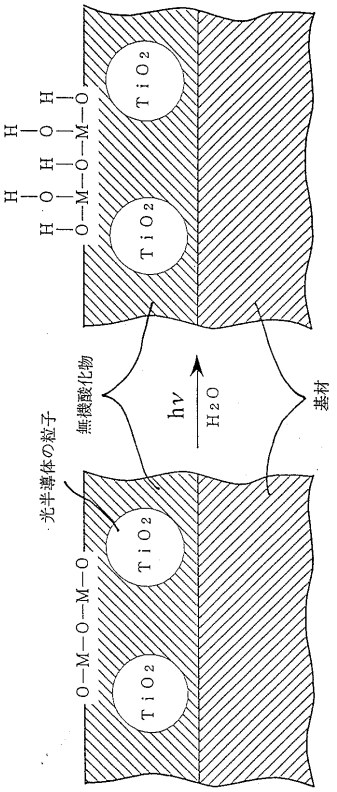
【発明の効果】

本発明では、高欄基材の表面に、光触媒性酸化物粒子を含有する表面層を備えることにより、光触媒の光励起に応じて、表面層の表面は親水性を呈する。
それにより、降雨により前記表面層の表面はセルフクリーニングされるようになる。
【図面の簡単な説明】
【図１】　本発明に係る高欄の表面構造を示す図。
【図２】　本発明に係る高欄の他の表面構造を示す図。
【図３】　本発明の実施例に係る屋外汚れ加速試験装置の正面図。
【図４】　本発明の実施例に係る屋外汚れ加速試験装置の側面図。

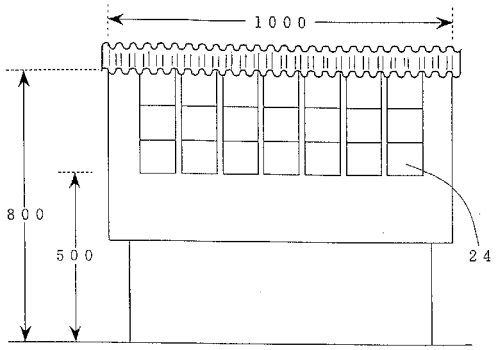
【図１】



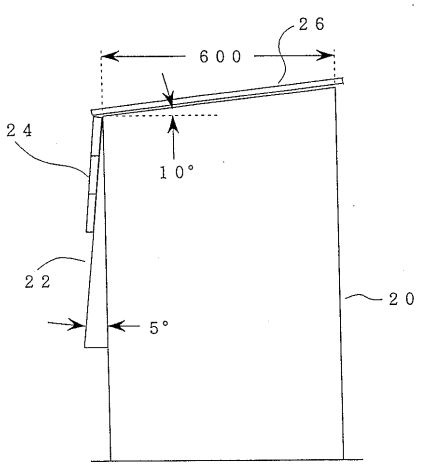
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(72)発明者　早川　信
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号　東陶機器株式会社内

審査官　西田　秀彦

(56)参考文献　特開平０６－２７８２４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３１５６１４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０８３１０６（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１９０３４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
E01D 19/10
B05D 5/00