



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101137731 B

(45) 授权公告日 2011. 07. 20

(21) 申请号 200580049025. X

C09D 1/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 09. 09

B01J 35/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B05D 7/24 (2006. 01)

065554/2005 2005. 03. 09 JP

C09C 1/36 (2006. 01)

C01G 23/047 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007. 09. 10

EP 1491498 A1, 2004. 12. 29, 实施例 1-3、权利要求 1-24.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2005/016644 2005. 09. 09

US 5863514 A, 1999. 01. 26, 第 1 栏第 1 段、第 2 栏第 31-48 行、第 5 栏第 1 段.

(87) PCT申请的公布数据

W02006/095464 JA 2006. 09. 14

JP 特开平 11-199860 A, 1999. 07. 27, 摘要、第 0013-0033 段.

(73) 专利权人 东海旅客铁道株式会社

CN 1543437 A, 2004. 11. 03, 摘要、说明书第 1 段.

地址 日本爱知县

(72) 发明人 上塚洋 志知哲也 大鹿航志

审查员 黄军生

藤嶋昭 高木克彦

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元

(51) Int. Cl.

C09D 183/02 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

C09D 185/00 (2006. 01)

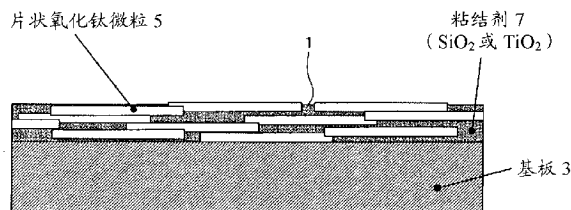
权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 2 页

(54) 发明名称

氧化钛涂布剂及氧化钛涂膜的形成方法

(57) 摘要

本发明提供一种能够简单地在宽面积上形成涂膜、化学稳定性和物理稳定性优良、可形成超薄膜的涂布剂、涂膜、涂膜的形成方法、涂敷了该涂膜的各种制品。一种涂布剂含有用烷基铵离子交换处理层状钛酸盐而得到的片状氧化钛微粒；另外，一种涂布剂由含有二氧化钛纳米薄片和氧化硅或者氧化钛溶胶的溶液构成；以及涂装后经干燥和加热所形成的一种涂膜，该涂膜具有片状氧化钛微粒以高取向性层叠的微细结构。



1. 一种涂布剂,其中,含有片状氧化钛微粒和片状以外形状的氧化钛微粒这两种氧化钛微粒,并且还含有由四烷氧基钛制备的氧化钛溶胶,片状氧化钛微粒和片状以外形状的氧化钛微粒的比例为 99/1 ~ 10/90,且片状氧化钛微粒的厚度为 0.5 ~ 1nm。

2. 如权利要求 1 所述的涂布剂,其中,上述片状以外形状的氧化钛微粒是锐钛矿、金红石、板钛矿中的任意一种氧化钛微粒。

3. 如权利要求 1 所述的涂布剂,其中,在基材上涂敷上述涂布剂而形成的涂膜的表面粗糙度在上述基材的表面粗糙度的 1 ~ 2 倍的范围。

4. 如权利要求 2 所述的涂布剂,其中,在基材上涂敷上述涂布剂而形成的涂膜的表面粗糙度在上述基材的表面粗糙度的 1 ~ 2 倍的范围。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任意一项所述的涂布剂,其中,涂敷上述涂布剂而形成的涂膜的硬度取决于片状氧化钛微粒。

6. 如权利要求 1 ~ 4 中任意一项所述的涂布剂,其中,在基材上涂敷了上述涂布剂时的反射率在上述基材本身反射率的 90 ~ 120% 的范围。

7. 如权利要求 5 所述的涂布剂,其中,在基材上涂敷了上述涂布剂时的反射率在上述基材本身反射率的 90 ~ 120% 的范围。

8. 如权利要求 1 ~ 4 中任意一项所述的涂布剂,其中,在具有透过性的基材上涂敷了上述涂布剂时的透过率在上述基材本身透过率的 90 ~ 100% 的范围。

9. 如权利要求 5 所述的涂布剂,其中,在具有透过性的基材上涂敷了上述涂布剂时的透过率在上述基材本身透过率的 90 ~ 100% 的范围。

10. 如权利要求 6 所述的涂布剂,其中,在具有透过性的基材上涂敷了上述涂布剂时的透过率在上述基材本身透过率的 90 ~ 100% 的范围。

11. 如权利要求 7 所述的涂布剂,其中,在具有透过性的基材上涂敷了上述涂布剂时的透过率在上述基材本身透过率的 90 ~ 100% 的范围。

氧化钛涂布剂及氧化钛涂膜的形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种涂布剂、涂膜及涂膜的形成方法,其在例如由玻璃、塑料、金属、陶瓷等构成的部件的平滑表面上具有强粘着性、高硬度及高平滑性,且能够形成氧化钛光催化被膜。

背景技术

[0002] 具有光催化活性的氧化钛是通过照射太阳光或者紫外线可以抗污染、抗菌、除臭的材料,所以可应用于非常宽的领域。通常,光催化氧化钛是具有数 nm ~ 数十 nm 左右微粒的球状微粒,作为涂膜使用的情况下,如图 3 所示,通过在基材 P1 上,用称作粘结剂的适当的固定剂 P3 固定球状氧化钛微粒 P5,来用作涂装材料。根据涂装基材的种类来选择粘结剂,已知有二氧化硅或硅酸盐等无机类粘结剂、或者硅酮树脂或氟化乙烯树脂等难以被氧化钛的光催化反应腐蚀的有机类粘结剂。另外,将水解 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 等四烷氧基钛而得到的氧化钛溶胶用作涂布剂的方法是已知的。

[0003] 另外,氧化钛也可使用分散了片状氧化钛微粒(氧化钛纳米薄片)的溶胶溶液。该溶胶溶液通过酸处理具有层状结构的钛酸化合物,接着在铝化合物或者胺化合物的水溶液中处理来得到(专利文献 1 ~ 5)。作为使用了该氧化钛纳米薄片的涂布方法已知有:在阳离子性聚合物和纳米薄片的溶液中交替浸渍基板而被层叠的超薄膜(专利文献 6 ~ 9)、以及加热处理该超薄膜而得到的锐钛矿型或者金红石型氧化钛被膜(专利文献 6、10)、或者由湿式成膜法(LB 法)层叠的制膜方法(专利文献 11)等。

[0004] 专利文献 1:特许第 2671949 号公报

[0005] 专利文献 2:特许第 2824506 号公报

[0006] 专利文献 3:特许第 2958440 号公报

[0007] 专利文献 4:特许第 2979132 号公报

[0008] 专利文献 5:特许第 3232306 号公报

[0009] 专利文献 6:特许第 3505574 号公报

[0010] 专利文献 7:特许第 3513589 号公报

[0011] 专利文献 8:特开 2004-130429 号公报

[0012] 专利文献 9:特开 2004-25568 号公报

[0013] 专利文献 10:特开 2004-238226 号公报

[0014] 专利文献 11:特开 2003-321222 号公报

发明内容

[0015] 发明所要解决的课题

[0016] 但是,用粘结剂固定球状氧化钛微粒的涂膜具有粘结剂的化学稳定性或对由沙尘等引起的物理刺激的稳定性(硬度)低、以及很难形成不损害基材的颜色、质感或透明性的超薄膜等问题。

[0017] 另外,使用了分散有氧化钛纳米薄片的溶胶溶液的涂布方法是仅适用于较小面积的基板上的方法,所以具有难以广泛应用于工业产品上的问题。

[0018] 另外,使用了球状氧化钛微粒的涂膜,如图 3 所示,因其形状,具有表面凹凸变得比基材表面更粗糙,比基材本身,污染物 P7 变得更容易附着的问题。

[0019] 因此,以往没有能够同时满足抗污染性、涂膜硬度、超亲水性、分解性能的光催化薄膜,及其可制作这样的薄膜的光催化涂布剂。

[0020] 本发明鉴于以上问题,目的在于提供可以在宽面积上简单地形成涂膜、化学稳定性及物理稳定性优良、能够形成平滑的涂膜、亲水性或分解性优良、可形成超薄膜的涂布剂、涂膜、涂膜的形成方法、玻璃制品、金属制品、陶瓷制品、以及耐热性高分子制品。

[0021] 用于解决课题的手段

[0022] (1) 技术方案 1 记载的发明重点在于含有片状氧化钛微粒的涂布剂。

[0023] 在本发明中,片状氧化钛微粒(二氧化钛纳米薄片)是层状钛酸盐被剥离至单层的片状粒子,具有厚度仅仅不足 1nm 的高长宽比。本发明的涂布剂可以通过将这样的片状氧化钛与例如四烷氧基硅烷水解而制备的二氧化硅溶胶、或者四烷氧基钛水解而得到的二氧化钛溶胶、或者烷氧铝水解而得到的氧化铝溶胶进行混合来制造。

[0024] 通过涂敷本发明涂布剂而形成的涂膜,如图 1 所示,在涂膜 1 中,具有片状氧化钛微粒 5 按一定的取向性层叠的微细结构,平滑性高。因此,能够形成具有高平滑性和粘着性的涂膜。而且,由于涂膜的平滑性高,所以涂膜的表面积变小,向涂膜的污染物的附着量变少。而且,例如即使有污垢附着在涂膜表面,也可以通过氧化钛的光催化活性以及超亲水性,分解除去污垢。并且涂膜硬度也高。

[0025] 另外,通过涂敷本发明涂布剂而形成的涂膜具有片状氧化钛微粒按一定的取向性层叠的微细结构,所以相比于分散有球状氧化钛微粒的结构,可实现涂膜的超薄膜化。

[0026] 进一步,在本发明中,由于氧化钛是被延展得很薄的片(片状),所以每单位氧化钛体积的表面积大。因此,在使用本发明涂布剂形成的涂膜中,基材(涂敷涂布剂的对象)和氧化钛之间的接触面积大,涂膜的粘着性高。

[0027] 另外,本发明涂布剂可以通过旋涂法等,简单地在宽面积上形成涂膜。

[0028] 另外,使用本发明涂布剂形成的涂膜显示超亲水性,所以即使在其表面附着有水,也难以形成水滴。因此防雾性优良。

[0029] 上述片状氧化钛微粒的大小优选在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的范围,其厚度优选在 $0.3 \sim 3\text{nm}$ 的范围,进一步优选在 $0.5 \sim 1\text{nm}$ 的范围。另外,片状氧化钛微粒的长宽比优选在 $100 \sim 5000$ 的范围。

[0030] 涂布剂中片状氧化钛微粒所占的比例优选在 $0.025 \sim 10$ 重量%的范围。

[0031] (2) 技术方案 2 记载的发明的重点在于,其特征是含有片状氧化钛微粒,并含有由四烷氧基硅烷制备的氧化硅溶胶的涂布剂。

[0032] 本发明涂布剂通过含有由四烷氧基硅烷制备的氧化硅溶胶,可以提高片状氧化钛微粒和基材之间的粘着性。另外,本发明相比于含有树脂粘结剂的情况,化学稳定性和物理稳定性优良。

[0033] 本发明涂布剂不同于含有树脂粘结剂的涂布剂,在低温下,也能够形成以无机物为主成分(或者仅由无机物组成构成)的涂膜。因此,耐热性差的树脂等上也能够形成硬

的涂膜。

[0034] 在本发明涂布剂中,相对于涂布剂总量的氧化硅的重量比优选在 1 ~ 50 重量%的范围。尤其在 5 重量%以上时,可以形成非常硬的涂膜。另外,50 重量%以下时,有利于光催化活性和平滑性。

[0035] 另外,本发明涂布剂通过使用片状纳米薄片,相比于使用球状氧化钛微粒,即使氧化硅粘结剂的比例少,也能构成硬的涂膜。即,在以往的涂布剂中,通常,混合了 50 重量%左右的粘结剂,但在本发明中,将氧化硅用作粘结剂,只要其混合量达到 5 重量%,就可以形成非常硬的涂膜。

[0036] (3) 技术方案 3 记载的发明的重点在于,其特征是含有片状氧化钛微粒,并含有由四烷氧基钛制备的氧化钛溶胶的涂布剂。

[0037] 本发明涂布剂通过含有由四烷氧基钛制备的氧化钛溶胶,能够提高片状氧化钛微粒和基材之间的粘着性。另外,本发明相比于含有树脂粘结剂的情况,化学稳定性和物理稳定性优良。

[0038] 本发明涂布剂不同于含有树脂粘结剂的涂布剂,在低温下,能够形成以氧化钛为主成分(或者仅由氧化钛构成)的涂膜。因此,耐热性差的树脂等上也能够形成涂膜。

[0039] 在本发明涂布剂中,相对于涂布剂总量的氧化钛溶胶的重量比优选在 1 ~ 90 重量%的范围。尤其在 5 重量%以上时,有利于膜硬度。另外,90 重量%以下时,有利于平滑性。

[0040] (4) 技术方案 4 记载的发明的重点在于,其特征是含有片状氧化钛微粒,并含有由烷氧铝制备的氧化铝溶胶的涂布剂。

[0041] 本发明涂布剂通过含有由烷氧铝制备的氧化铝溶胶,能够提高片状氧化钛微粒和基材之间的粘着性。另外,本发明相比于含有树脂粘结剂的情况,化学稳定性和物理稳定性优良。

[0042] 在本发明涂布剂中,相对于涂布剂总量的氧化铝溶胶的重量比优选在 1 ~ 50 重量%的范围。尤其在 5 重量%以上时,有利于膜硬度。另外,50 重量%以下时,有利于平滑性。

[0043] (5) 技术方案 5 记载的发明的重点在于,其特征是除片状氧化钛微粒以外,还含有片状以外的形状的氧化钛微粒的涂布剂。

[0044] 本发明涂布剂通过进一步含有片状以外形状的氧化钛微粒,即使涂敷涂布剂后的烧成温度低,也能够形成硬的涂膜。另外,在涂布剂中,即使片状氧化钛微粒的混合量低,也能够维持光催化性能。

[0045] 本发明涂布剂能够通过将例如具有片状以外形状的锐钛矿、金红石、板钛矿等氧化钛微粒分散到乙醇等溶剂中,并与分散有片状氧化钛微粒(例如二氧化钛纳米薄片)的涂布剂进行混合来制造。或者,能够通过将具有片状以外形状的锐钛矿、金红石、板钛矿等氧化钛微粒添加到分散有片状氧化钛微粒的涂布剂来制造。

[0046] 作为片状以外的形状例如有球状、针状、纤维状、板状、无定型等。

[0047] 片状氧化钛微粒和片状以外形状的氧化钛微粒之间的混合比优选在 99 : 1 ~ 10 : 90 的范围。其中,尤其优选 90 : 10 ~ 50 : 50 的范围。

[0048] (6) 技术方案 6 记载的发明的重点在于,其特征是上述片状以外形状的氧化钛微

粒是锐钛矿、金红石、板钛矿中的任意一种氧化钛微粒的涂布剂。

[0049] 本发明片状以外形状的氧化钛微粒为锐钛矿、金红石、板钛矿中的任意一种,由此即使涂敷涂布剂后的烧成温度低,也能够形成硬的涂膜。另外,在涂布剂中,即使片状氧化钛微粒的混合量低,也能够维持光催化性能。

[0050] (7) 技术方案 7 记载的发明的重点在于,其特征是在基材上涂敷上述涂布剂而成的涂膜的表面粗糙度在上述基材的表面粗糙度的 1 ~ 2 倍的范围的涂布剂。

[0051] 涂敷本发明涂布剂而形成的涂膜的表面粗糙度在基材的表面粗糙度的 1 ~ 2 倍的范围,所以难以变粗糙。因此,涂膜的表面积变小,向涂膜的污染物的附着量也变少了。

[0052] 作为上述表面粗糙度的指标可以使用 Ra。作为其测定装置,可以使用 AFM。

[0053] (8) 技术方案 8 记载的发明的重点在于,涂布剂特征是涂敷上述涂布剂而成的涂膜的硬度由片状氧化钛微粒所决定。

[0054] 本发明涂布剂可以固定在所含有的片状氧化钛微粒自身上,因此,涂敷涂布剂而成的涂膜的硬度由片状氧化钛微粒所决定。即,即使是在本发明涂布剂含有粘结剂的情况,涂膜的硬度也不取决于粘结剂的种类(即,不取决于粘结剂的固定能力)。因此,本发明涂布剂即使是在含有粘结剂的情况,也能够不取决于粘结剂的种类,而形成高硬度的涂膜。

[0055] (9) 技术方案 9 记载的发明的重点在于,涂布剂特征是在基材上涂敷上述涂布剂时的反射率在上述基材本身反射率的 90 ~ 120% 的范围。

[0056] 涂敷本发明涂布剂而形成的涂膜不会损坏基材的反射率。另外,涂敷本发明涂布剂而形成的涂膜具有抗污染性、自清洗性,所以能够维持高反射率状态。

[0057] (10) 技术方案 10 记载的发明的重点在于,涂布剂特征是在具有透过性的基材上涂敷上述涂布剂时的透过率在上述基材本身透过率的 90 ~ 100% (尤其优选 95 ~ 100%) 的范围。

[0058] 涂敷本发明涂布剂而形成的涂膜的透过率高,所以不会使基材的颜色和光泽改变。另外,在太阳能电池或光源等玻璃盖片上涂敷本发明涂布剂来形成涂膜时,由于涂膜的透过率高,所以不会妨碍光的入射。其结果,能够高效率地利用入射光,能够有效利用光能。

[0059] 另外,如在光传感器或光通讯机器等的光的透过部使用本发明涂布剂,则由于涂膜的透过率高,所以能够减少光通信的损失。

[0060] 进一步,涂敷本发明涂布剂而形成的涂膜具有抗污染性、自清洗性,所以能够维持高透过率状态。

[0061] (11) 技术方案 11 记载的发明的重点在于涂膜的形成方法,其特征是具有涂敷上述涂布剂的涂敷工序,以及干燥所涂敷的上述涂布剂的干燥工序。

[0062] 本发明所得到的涂膜相比于使用仅分散了球状微粒的氧化钛而成的涂布剂的情况,具有高平滑性和粘着性。所以,具有污垢难以附着的抗污染性,就算有污垢附着,也能够通过氧化钛的光催化活性和超亲水性分解除去。

[0063] 进一步,在本发明中,由于氧化钛是被延展的很薄的片状,所以每单位氧化钛体积的表面积大。因此,在本发明形成的涂膜中,基材和氧化钛之间的接触面积大,涂膜的粘着性高。

[0064] (12) 技术方案 12 记载的发明的重点在于,涂膜的形成方法的特征是在上述干燥工序中进行加热。

[0065] 在本发明中,通过在干燥工序进行加热,能够缩短干燥所需时间。另外,能够提高所形成的涂膜的硬度。

[0066] 作为加热温度,优选在 200 ~ 800℃的范围。另外,加热时间优选在 30 秒~ 2 小时的范围。

[0067] (13) 技术方案 13 记载的发明的重点在于,按照上述涂膜的形成方法形成的氧化钛涂膜。

[0068] 在本发明涂膜中,由于氧化钛是被延展的很薄的片(片状),所以每单位氧化钛体积的表面积大。因此,在本发明涂膜中,基材和氧化钛之间的接触面积大,涂膜的粘着性高。

[0069] 另外,本发明涂膜显示超亲水性,所以即使在其表面附着有水,也难以形成水滴。因此,防雾性也很优秀。

[0070] (14) 技术方案 14 记载的发明的重点在于,技术方案 13 记载的氧化钛涂膜,其特征是具有上述片状氧化钛微粒按一定的取向性层叠的微细结构。

[0071] 本发明涂膜具有片状氧化钛微粒按一定的取向性层叠的微细结构,平滑性高。因此,具有污垢难以附着的抗污染性,就算附着有污垢,也可通过氧化钛的光催化活性以及超亲水性分解除去。并且,涂膜硬度也高。

[0072] 另外,本发明涂膜具有上述微细结构,所以相比于分散了球状氧化钛微粒的结构,可使膜厚超薄膜化。

[0073] (15) 技术方案 15 记载的发明的重点在于玻璃制品,其具有由玻璃形成的基材,以及在该基材表面形成的上述涂膜。

[0074] 由于本发明玻璃制品具有上述涂膜,因此平滑性及抗污染性高。另外,就算附着有污垢,也可以通过氧化钛的光催化活性以及超亲水性分解除去。另外,涂膜和基材之间的粘着性高。并且,由于涂膜显示超亲水性,所以即使在其表面附着有水,也难以形成水滴,防雾性高。

[0075] 作为玻璃制品的例子,例如可以举出汽车用玻璃、铁道车辆用玻璃、建材用玻璃、光学玻璃、照明用玻璃、镜面用玻璃、陈列柜、保存食品用玻璃容器、太阳能电池玻璃盖片、水槽用玻璃等。

[0076] (16) 技术方案 16 记载的发明的重点在于金属制品,其具有由金属形成的基材,以及在该基材表面形成的上述涂膜。

[0077] 由于本发明金属制品具有上述涂膜,因此平滑性及抗污染性高。另外,就算附着有污垢,也可以通过氧化钛的光催化活性以及超亲水性分解除去。另外,涂膜和基材之间的粘着性高。并且,由于涂膜显示超亲水性,所以即使在其表面附着有水,也难以形成水滴,防雾性高。

[0078] 作为金属制品的例子,例如可以举出门扇、铁栅栏、铁道车辆的无涂装外板、飞机外板、铝合金轮圈、铝合金建材、不锈钢建材等。

[0079] (17) 技术方案 17 记载的发明的重点在于陶瓷制品,其具有由陶瓷构成的基材,以及在该基材上形成的上述涂膜。

[0080] 由于本发明陶瓷制品具有上述涂膜,因此平滑性及抗污染性高。另外,就算附着有污垢,也可以通过氧化钛的光催化活性以及超亲水性分解除去。另外,涂膜和基材之间的粘着性高。并且,由于涂膜显示超亲水性,所以即使在其表面附着有水,难以形成水滴,防雾性

高。

[0081] 作为陶瓷制品的例子,例如可以举出电瓷、瓷砖、食器、卫生用品、瓦等。

[0082] 另外,作为陶瓷,例如有半导体。作为由半导体形成的基材的例子,例如可以举出本征半导体硅、锗及在其中混入了杂质的P型、N型半导体等。作为半导体制品的例子,例如可以举出激光器、温度传感器、光传感器等。

[0083] 另外,作为陶瓷,例如有碳材料。作为由碳材料形成的基材的例子,可以举出碳纤维、石墨、金刚石等。作为碳材料制品的例子,例如可以举出活性炭、电波吸收板\混凝土增强用碳纤维板、耐热性型材、放热板、电极等。

[0084] 另外,作为陶瓷例如有氮化物。作为由氮化物形成的基材的例子,例如可以举出氮化铝、氮化硅、氮化钛、氮化硼等。作为氮化物制品的例子,例如可以举出耐热性涂布剂、激光器、汽车用引擎、切割工具等。

[0085] 另外,作为陶瓷例如有碳化物。作为由碳化物形成的基材的例子,例如可以举出碳化硅、碳化钛、碳化钨、碳化硼、碳化鎢等。作为碳化物制品的例子,例如可以举出耐热性涂布剂、金属模具、切割工具、保温材料、中子吸收材料等。

[0086] (18) 技术方案 18 记载的发明重点在于耐热性高分子制品(耐热性塑料制品),其具有由耐热性高分子材料形成的基材,以及在该基材表面上形成的上述涂膜。

[0087] 由于本发明耐热性塑料制品具有上述涂膜,因此平滑性及抗污染性高。另外,就算附着有污垢,也可以通过氧化钛的光催化活性以及超亲水性分解除去。另外,涂膜和基材之间的粘着性高。并且,由于涂膜显示超亲水性,所以即使在其表面附着有水,难以形成水滴,防雾性高。

[0088] 作为耐热性塑料制品的例子,例如可以举出汽车部件用塑料、加热烹调机用树脂部件、大功率马达用壳体、绝缘用树脂部件等。另外,作为构成基材的耐热性高分子材料,例如可以举出环氧树脂、聚酰亚胺、硅类高分子、酚醛树脂等。

附图说明

[0089] 图 1 是表示使用涂布剂形成的涂膜的构成的剖面图。

[0090] 图 2 是表示抗污染性及自清洗性相关试验结果的图表。

[0091] 图 3 是表示使用以往涂布剂形成的涂膜的构成的剖面图。

[0092] 附图标记说明

[0093] 1 涂膜

[0094] 3 基板

[0095] 5 氧化钛片(片状)

[0096] 7 粘结剂

具体实施方式

[0097] 以下,用实施例来说明用于实施本发明的优选实施例。

[0098] 实施例 1

[0099] a) 首先,说明含有二氧化钛纳米薄片(片状氧化钛微粒)的涂布剂的制造方法。

[0100] 以摩尔比 1 : 5.3 的比例混合碳酸铈和氧化钛,在 800℃下,进行 2 次 20 小时的烧

成。在稀盐酸中重复 4 次搅拌、过滤、干燥所生成的钛酸铯的一系列处理,得到铯离子被氢离子取代的层状钛酸。加入盐酸四丁基铵的水溶液,搅拌 14 日,制备二氧化钛纳米薄片。

[0101] 接着,将 4 重量%的二氧化钛纳米薄片溶液 1g,分散到 2g 乙醇中,制备二氧化钛纳米薄片的乙醇溶液,将其作为涂布剂 A。

[0102] 然后,将水解四乙氧基硅烷而制备的氧化硅的溶胶溶液分散到上述涂布剂 A 中,来制造涂布剂 B。另外,在氧化硅的溶胶溶液中,氧化硅的浓度为 0.4 重量%。另外,氧化硅溶胶溶液和涂布剂 A 的混合比为 1 : 3。通过这样的混合,在涂布剂 B 中, Si 和 Ti 的比率变成 1 : 9。

[0103] 代替氧化硅的溶胶溶液使用氧化钛的溶胶溶液的情况,能够代替四乙氧基硅烷使用四异丙氧基钛。另外,代替氧化硅的溶胶溶液使用氧化铝的溶胶溶液的情况,能够代替四乙氧基硅烷使用四异丙氧基铝。

[0104] (比较例 1)

[0105] 作为比较例 1,将市面上销售的含有球状氧化钛的涂布剂(日本曹达公司制造、商品名为 Bistrator(ビストレイター)NRC-300L)作为涂布剂 C 使用。

[0106] b) 接着,说明将实施例 1 的涂布剂涂敷在玻璃基板(基材)表面上来形成涂膜的方法。

[0107] 使用在上述 a) 中制造的本实施例 1 的涂布剂 A,用旋涂法在玻璃基板上进行涂布。充分干燥该涂膜后,用加热管,在 400℃ 条件下,加热 1 分钟,进行向玻璃基板的固定。涂膜的生成可以通过采用可见紫外分光光度计的吸收光谱以及目视来确认。通过重复旋涂和干燥\加热的次数,来形成更厚的透明薄膜。另外,使用涂布剂 B、比较例 1 的涂布剂 C,在玻璃基板上,同样地形成涂膜。

[0108] 通过上述涂敷,制造了在由玻璃形成的基板表面上具有涂膜的玻璃制品。另外,可以代替玻璃基板使用金属基板或者陶瓷基板。使用金属基板时,就能够制造在由金属形成的基板表面上具有涂膜的金属制品。使用陶瓷基板时,就能够制造在由陶瓷形成的基板表面上具有涂膜的陶瓷制品。

[0109] c) 接着,说明本实施例 1 的涂布剂、涂膜及该涂膜形成方法所达到的效果。

[0110] i) 本实施例 1 的涂布剂 A、B 可以通过旋涂法等简单地在宽面积上形成涂膜。

[0111] ii) 本实施例 1 的涂布剂 A、B 无需含有树脂粘结剂,所以化学稳定性和物理稳定性优良。

[0112] iii) 如图 1 所示,使用本实施例 1 的涂布剂 B 形成的涂膜,在基板 3 的表面上,具有片状氧化钛微粒 5 在粘结剂 7 中按一定的取向性层叠的微细结构,平滑性高。因此,能够使涂膜超薄膜化。

[0113] iv) 用本实施例 1 的涂布剂 A、B 形成的涂膜的平滑性高,所以难以附着污染物。即,抗污染性高。

[0114] v) 用本实施例 1 的涂布剂 A、B 形成的涂膜含有氧化钛,具有光催化活性,所以能够分解除去所附着的污染物,具有抗菌性。即,在本实施例 1 中形成的涂膜的自清洗性高。另外,该涂膜具有超亲水性,所以自清洗性更高。

[0115] vi) 用本实施例 1 的涂布剂 A、B 形成的涂膜显示超亲水性,所以即使在其表面附着有水,也难以形成水滴,因此,防雾性优良。

[0116] vii) 用本实施例 1 的涂布剂 A、B 形成的涂膜,如图 1 所示,氧化钛的形状为鳞状,所以氧化钛和基材之间的接触面积大,氧化钛和基材之间的粘着性高。其结果,涂膜和基材之间的粘着性变高,涂膜硬度也高。

[0117] viii) 本实施例 1 的涂布剂 B 含有作为粘结剂的氧化硅溶胶。所以能够在低温下形成涂膜,能够在耐热性差的树脂等上形成涂膜。

[0118] d) 接着,说明用于确认本实施例 1 的涂布剂、涂膜以及涂膜的形成方法的效果的试验。

[0119] 具体来说,首先,为了能够形成目视可确认的涂膜,用旋涂法,与上述 (b) 相同地在玻璃基板上重复涂敷涂布剂 5 遍。接着,用 400℃ 的加热管,加热烧成涂膜 1 分钟,得到氧化钛膜被固定的样品。使用该样品进行如下实验。

[0120] (i) 抗污染性及自清洗性的评价

[0121] 涂膜的抗污染性通过涂敷亚甲基蓝 (MB) 来确认。制备亚甲基蓝三水合物的 0.01M 水溶液,在上述 (b) 中用本实施例 1 的涂布剂 B 形成的涂膜上,用旋涂法涂敷该水溶液。另外,在用比较例 1 的涂布剂 C 形成的涂膜上,也同样地涂敷 MB 水溶液。

[0122] 然后,用可见紫外分光光度计,测定涂膜上的 MB 的附着量。分别在涂敷亚甲基蓝前、刚刚涂敷后,用高压水银灯光照 10 分钟后进行测定。结果示于图 2。

[0123] 在图 2 中,曲线 γ 是在使用实施例 1 的涂布剂 B 形成的涂膜上涂敷 MB 水溶液之前的曲线。

[0124] 曲线 α 是在使用实施例 1 的涂布剂 B 形成的涂膜上刚刚涂敷 MB 水溶液后的曲线。

[0125] 曲线 $\wedge$ 是在使用实施例 1 的涂布剂 B 形成的涂膜上涂敷 MB 水溶液后,用高压水银灯光照 10 分钟后的曲线。

[0126] 曲线 π 是在使用比较例 1 的涂布剂 C 形成的涂膜上刚刚涂敷 MB 水溶液后的曲线。

[0127] 如图 2 所示,曲线 α 相比于曲线 π ,在 MB 的吸收波长 600nm 附近,峰值非常小。即,用本实施例 1 的涂布剂 B 形成的涂膜,相比于用比较例 1 的涂布剂 C 形成的涂膜,MB 的附着量极其少。由此可以确认用涂布剂 B 形成的涂膜的抗污染性高。

[0128] 另外,在图 2 中,曲线 $\wedge$ 和曲线 γ 基本一致。即,在用本实施例 1 的涂布剂 B 形成的涂膜中,通过光照 10 分钟,MB 的附着量减少至几乎无法检测到。由此可以确认用本实施例 1 的涂布剂 B 形成的涂膜具有高的光催化活性,自清洗性也很优良。

[0129] (ii) 涂膜硬度的评价

[0130] 根据 JISK5400 中的铅笔划痕试验方法评价涂膜硬度。具体来说,首先,通过旋涂法,与上述 (b) 同样地向玻璃基板重复涂敷涂布剂 5 遍,来形成可目视确认的涂膜。接着,用加热管,将涂膜加热烧成至约 400℃,得到氧化钛膜被固定的样品。刚刚涂布后的涂膜以及烧成后的涂膜的硬度,用铅笔划痕试验仪,在 750g 的荷重下进行评价。

[0131] 作为试验中使用的涂布剂,分别使用在本实施例 1 中制备的涂布剂 A 和涂布剂 B。

[0132] 使用涂布剂 B 而烧成后的涂膜成为 5H ~ 7H 左右硬度的膜。另一方面,使用涂布剂 B 但没有烧成的涂膜或者使用涂布剂 A 的涂膜均为 6B 左右的软膜。

[0133] 另外,对基本制造方法与涂布剂 B 相同、且通过改变氧化硅的溶胶溶液和涂布剂 A 的混合比来改变了 Si/Ti 比的涂布剂也进行了试验,显示出随着 Si/Ti 比变大,硬度也增加的趋势。

[0134] (iii) 涂膜的超亲水性的评价

[0135] 用接触角仪评价使用本实施例 1 的涂布剂 B 形成的涂膜的超亲水性。

[0136] 在进行光照之前的涂膜上附着 1 μ L 的水滴,测定其接触角。另外,照射 10 分钟 310nm 附近的紫外线,马上附着 1 μ L 的水滴并测定其接触角。然后,在暗处放置涂膜,同样测定 2、4、6、24 小时后的接触角。

[0137] 光照前为 58.0° 的接触角在进行光照后变成 3.0°,显示出超亲水性。在暗处放置 2 小时后为 16.0°,4 小时后为 15.8°、6 小时后为 21.0°、24 小时后为 39.0°,随着时间的推移,接触角变大,但在经过了 24 小时后的时间点上比原接触角小,表示亲水性可长时间保存。

[0138] 实施例 2

[0139] 首先,与上述实施例 1 的涂布剂 A 相同地制造含有 4wt% 的二氧化钛纳米薄片(TNS) 的醇分散液,将其用乙醇进行稀释,来制造含有 1wt% 的二氧化钛纳米薄片的醇分散液。

[0140] 然后,按照以下组成的重量比混合含有该 1wt% 的二氧化钛纳米薄片的醇分散液和粘结剂四乙氧基硅烷 (TEOS),来制造涂布剂。

[0141] TNS/TEOS = 100/0、97.5/2.5、95/5、92.5/7.5、90/10、85/15、80/20、70/30、60/40、50/50、40/60、30/70、20/80、10/90、0/100。

[0142] 另外,在上述比率表示中,TNS 表示含有 1wt% 的二氧化钛纳米薄片的醇分散液中的二氧化钛纳米薄片的重量,TEOS 表示四乙氧基硅烷的重量。

[0143] 通过旋涂法将所制造的涂布剂涂敷到 50mm $\times$ 50mm $\times$ 厚度 3mm 的 Pyrex (パイレックス) (注册商标) 玻璃上,形成涂膜。然后,对涂敷 TNS/TEOS 为 100/0、97.5/2.5、95/5、92.5/7.5、90/10、85/15、80/20、70/30、60/40、50/50 的涂布剂而成的涂膜,在 100℃、200℃、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃ 下进行烧成。另外,对涂敷 TNS/TEOS 为 40/60、30/70、20/80、10/90、0/100 的涂布剂而成的涂膜,在 100℃、200℃、300℃、400℃ 下进行烧成。烧成是在电气炉上加热 1 小时一次。

[0144] 对各个涂膜,进行了用于评价硬度、亲水性、抗污染性、分解性能的试验。

[0145] (i) 硬度的评价

[0146] 对各个涂膜,根据 JISK5400 中的铅笔划痕试验方法评价硬度。其结果示于表 1。另外,表 1 以及后述表 2 ~ 表 5 中的“组成”一栏表示上述 TNS/TEOS 的比率。

[0147] 表 1

[0148] 铅笔划痕试验

[0149]

组成	烧成温度(℃)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	<6B	<6B	F	>9H	>9H	>9H	>9H
97.5/2.5	<6B	<6B	6B	8H	>9H	>9H	>9H
95/5	<6B	<6B	F	>9H	>9H	>9H	>9H
92.5/7.5	<6B	<6B	3B	>9H	>9H	>9H	>9H
90/10	<6B	<6B	2B	>9H	>9H	>9H	>9H
85/15	<6B	<6B	6H	>9H	>9H	>9H	>9H
80/20	<6B	<6B	F	>9H	>9H	>9H	>9H
70/30	<6B	<6B	7H	>9H	>9H	>9H	>9H
60/40	<6B	<6B	7H	>9H	>9H	>9H	>9H
50/50	<6B	<6B	7H	>9H	>9H	>9H	>9H
40/60	<6B	5B	>9H	>9H			
30/70	<6B	<6B	>9H	>9H			
20/80	<6B	<6B	>9H	>9H			
10/90	<6B	5H	>9H	>9H			

[0150] 如表 1 所示,在 400℃ 以上进行烧成时,涂膜硬度与 TNS 和粘结剂的组成比无关,显示最硬的 9H 以上,成为特别硬的涂膜。

[0151] (ii) 附着性的评价

[0152] 对各个涂膜,按照 JISK5400 中的基体划格胶带法,进行附着性的评价,其结果示于表 2。

[0153] 表 2

[0154] 附着性试验

[0155]

组成	烧成温度(°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	2	4	10	10	10	10	10
97.5/2.5	2	4	10	10	10	10	10
95/5	2	4	10	10	10	10	10
92.5/7.5	0	8	10	10	10	10	10
90/10	0	10	10	10	10	10	10
85/15	0	10	10	10	10	10	10
80/20	2	10	10	10	10	10	10
70/30	4	10	10	10	10	10	10
60/40	6	10	10	10	10	10	10
50/50	8	10	10	10	10	10	10
40/60	6	8	10	10			
30/70	6	8	10	10			
20/80	8	8	10	10			
10/90	8	10	10	10			

[0156] 如表 2 所示,在 300°C 以上进行烧成时,附着性与 TNS 和粘结剂的组成比无关,特别优良。

[0157] (iii) 亲水性的评价

[0158] 为了评价涂膜的亲水性,对各个涂膜,在用高压水银灯光照 20 分钟后,测定水的接触角。其结果示于表 3。在表 3 中接触角的单位为度。

[0159] 表 3

[0160] 接触角

[0161]

组成	烧成温度(°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	17.3	9	0	0	0	0	0
97.5/2.5	28.4	8.4	0	0	0	0	0
95/5	19	9.6	0	0	0	0	0
92.5/7.5	17.8	7.6	0	0	0	0	0
90/10	20.3	7.5	0	0	0	0	0
85/15	28.4	6.7	0	0	0	0	0
80/20	26	7.4	5.6	0	0	0	0
70/30	24.2	6.7	5.1	0	0	0	0
60/40	21.3	4.4	5.6	0	0	0	0
50/50	31.6	4.8	0	0	0	0	0
40/60	17.6	0	0	0			
30/70	347.2	0	0	0			
20/80	22.3	0	0	0			
10/90	31.4	0	0	0			

[0162] 如表3所示,亲水性与TNS和粘结剂的组成比无关,通过在200°C以上进行烧成,显示出接触角10度以下的超亲水性。另外,烧成温度300°C以上时,亲水性更良好。甚至,烧成温度400°C以上时,亲水性更进一步好。

[0163] (iv) 抗污染性的评价

[0164] 为了评价涂膜的抗污染性,对各个涂膜,进行了如下的试验。即,将形成了涂膜的パイレックス(注册商标)玻璃在0.1mM的亚甲基蓝(MB)水溶液中浸渍一晚,取出后,用纯水洗涤,然后用可见紫外分光光度计,测定涂膜上的MB附着量。附着量用MB的吸收面积表示。其结果示于表4。

[0165] 表4

[0166] 通过浸渍的亚甲基蓝的附着量

[0167]

组成	烧成温度(℃)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	2.0	22.5	2.4	1.7	1.5	1.1	0.9
97.5/2.5	2.3	24.5	1.2	1.8	1.2	1.6	1.0
95/5	5.9	25.3	3.1	1.5	1.4	1.4	0.9
92.5/7.5	5.0	31.3	2.9	1.8	1.5	1.6	1.2
90/10	4.9	28.5	2.9	1.6	1.6	1.3	0.8
85/15	6.1	24.2	3.0	2.5	2.7	2.0	1.6
80/20	8.2	22.1	3.9	3.4	2.4	2.0	1.5
70/30	14.8	23.9	5.2	3.0	2.3	2.2	1.0
60/40	25.3	21.1	6.1	2.7	3.1	3.5	2.3
50/50	24.4	17.0	2.7	1.9	2.7	2.9	3.2
40/60	28.1	22.5	8.4	6.0			
30/70	23.7	18.2	7.9	6.0			
20/80	20.6	20.1	8.8	7.0			
10/90	18.8	19.4	9.2	7.1			

[0168] 如表 4 所示,抗污染性在 300℃以上时变高,MB 的附着量在 2 前后。进一步,通过高温烧成变成良好的涂膜。当粘结剂的比例低时(例如,粘结剂的比率比小于 90/10 时),抗污染性进一步提高。

[0169] (v) 分解性能的评价

[0170] 为了评价涂膜的分解性能,对各个涂膜进行了如下的试验。首先,以在 0.1mM 的亚甲基蓝(MB)水溶液中浸渍一晚,取出后,用纯水洗涤的方法,在涂膜上附着 MB。然后,用高压水银灯光照 10 分钟涂膜后,测定涂膜上的 MB 残留量。附着量用 MB 的吸收面积表示。其结果示于表 5。

[0171] 表 5

[0172] 通过照射紫外线的亚甲基蓝的分解率

[0173]

组成	烧成温度(°C)						
	100	200	300	400	500	600	700
100/0	0.69	0.83	0.89	0.84	0.88	0.79	0.62
97.5/2.5	0.73	0.83	0.68	0.97	0.86	0.82	0.79
95/5	0.70	0.85	0.86	0.92	0.80	0.84	0.81
92.5/7.5	0.54	0.85	0.81	0.95	0.91	0.90	0.85
90/10	0.52	0.85	0.79	0.91	0.86	0.78	0.83
85/15	0.53	0.83	0.78	0.94	0.93	0.90	0.99
80/20	0.65	0.84	0.77	0.97	0.93	0.89	0.92
70/30	0.62	0.84	0.65	0.78	0.92	0.92	0.65
60/40	0.72	0.83	0.47	0.94	0.94	0.95	0.91
50/50	0.73	0.81	0.87	1.00	0.95	0.92	0.94
40/60	0.64	0.66	0.51	0.57			
30/70	0.61	0.60	0.49	0.55			
20/80	0.64	0.64	0.50	0.51			
10/90	0.67	0.65	0.49	0.47			

[0174] 如表 5 所示,分解性能在 200°C 以上 600°C 以下且 TNS/TEOS = 100/0 ~ 50/50 范围内特别良好。

[0175] 从以上结果可以确认,只要烧成温度在 400°C 以上 600°C 以下, TNS/TEOS = 100/0 ~ 50/50 的范围内,涂膜的硬度、附着性、亲水性、抗污染性、分解性能特别优良。

[0176] 实施例 3

[0177] 首先,与上述实施例 1 的涂布剂 A 相同地制造含有 1wt% 的二氧化钛纳米薄片(TNS) 的醇分散液,将其用乙醇进行稀释,来制造含有 0.25wt% 的二氧化钛纳米薄片的醇分散液。

[0178] 然后,按照以下组成的重量比混合含有该 0.25wt% 的二氧化钛纳米薄片的醇分散液和粘结剂四异丙氧基钛(TIPO),来制造涂布剂。

[0179] TNS/TIPO = 90/10、80/20、70/30、60/40、50/50、40/60、30/70、20/80、10/90。

[0180] 另外,在上述比率表示中, TNS 表示含有 0.25wt% 的二氧化钛纳米薄片的醇分散液中的二氧化钛纳米薄片的重量, TIPO 表示四异丙氧基钛的重量。

[0181] 将所制造的涂布剂涂敷到 50mm×50mm× 厚度 3mm 的パイレックス(注册商标)玻璃上,通过在 100°C、200°C、300°C、400°C、500°C、600°C 下进行烧成来形成涂膜。

[0182] 与上述实施例 2 相同地评价所形成的涂膜的硬度、亲水性、抗污染性、分解性能。其结果示于表 6 ~ 表 10。另外,表 6 ~ 表 10 中的“组成”一栏表示上述 TNS/TIPO 的比率。

[0183] 表 6

[0184] 铅笔划痕试验

[0185]

组成	烧成温度(℃)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	<6B	<6B	<6B	<6B	>9H	>9H
80/20	<6B	<6B	<6B	<6B	>9H	>9H
70/30	<6B	<6B	<6B	HB	>9H	>9H
60/40	<6B	<6B	2B	>9H	>9H	>9H
50/50	<6B	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
40/60	<6B	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
30/70	2B	4B	>9H	>9H	>9H	>9H
20/80	7H	B	>9H	>9H	>9H	>9H
10/90	<6B	6B	>9H	>9H	>9H	>9H

[0186] 表 7

[0187] 附着性试验

[0188]

组成	烧成温度(℃)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	2	2	10	10	10	10
80/20	2	2	10	10	10	10
70/30	2	2	10	10	10	10
60/40	2	6	10	10	10	10
50/50	2	6	10	10	10	10
40/60	2	6	10	10	10	10
30/70	4	6	10	10	10	10
20/80	4	6	10	10	10	10
10/90	8	8	10	10	10	10

[0189] 表 8

[0190] 接触角

[0191]

组成	烧成温度(℃)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	19.3	18.2	8.6	0.0	7.2	9.0
80/20	19.1	14.2	5.8	0.0	5.6	7.6
70/30	17.1	16.0	5.3	7.8	8.0	8.0
60/40	14.4	7.2	5.2	7.2	7.2	8.2
50/50	13.4	9.2	6.5	6.4	0.0	8.8
40/60	12.8	11.4	0.0	5.2	6.7	6.2
30/70	9.9	10.2	6.4	7.4	6.8	6
20/80	10.1	11.2	7.3	4.8	7.2	8.7
10/90	9.5	10.4	7.1	7.9	6	5.4

[0192] 表 9

[0193] 通过浸渍的亚甲基蓝的附着量

[0194]

组成	烧成温度(℃)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	8.5	5.6	1.8	2.1	1.1	0.9
80/20	8.5	11.2	2.0	3.4	1.6	1.2
70/30	8.1	9.2	2.3	2.1	1.8	1.0
60/40	3.8	16.1	1.4	1.8	0.7	0.4
50/50	3.2	17.1	1.6	1.1	1.1	0.7
40/60	5.8	17.8	2.7	1.0	1.1	0.8
30/70	18.3	15.9	2.2	1.6	1.2	0.7
20/80	17.2	14.3	2.3	1.9	1.0	0.8
10/90	18.9	15.8	3.1	1.9	0.8	0.5

[0195] 表 10

[0196] 通过照射紫外线的亚甲基蓝的分解率

[0197]

组成	烧成温度(℃)					
	100	200	300	400	500	600
90/10	0.69	0.24	0.68	0.80	0.85	0.86
80/20	0.46	0.56	0.61	0.63	0.88	0.88
70/30	0.46	0.49	0.68	0.72	0.72	0.61
60/40	0.49	0.55	0.80	0.87	0.89	0.88
50/50	0.54	0.42	0.68	0.78	0.78	0.65
40/60	0.31	0.44	0.83	0.89	0.61	0.57
30/70	0.32	0.40	0.85	0.77	0.62	0.29
20/80	0.33	0.24	0.99	0.83	0.80	0.71
10/90	0.31	0.41	0.89	0.84	0.72	0.88

[0198] 如上述表 6 所示,涂膜硬度随着粘结剂比率而增加而提高。另外,烧成温度越高,硬度越高。TNS/TIPO 为 90/10、80/20、70/30、60/40 时,通过 500℃ 以上的烧成温度,成为最硬的 9H 以上。TNS/TIPO 为 50/50、40/60、30/70、20/80、10/90 时,通过 300℃ 以上的烧成温度,成为最硬的 9H 以上。

[0199] 如上述表 7 所示,粘着性与 TNS 和粘结剂的组成比无关,通过 300℃ 以上的烧成,进一步变得更良好。

[0200] 如上述表 8 所示,亲水性与 TNS 和粘结剂的组成比无关,通过 300℃ 以上的烧成,显示出接触角 10 度以下的超亲水性。

[0201] 如上述表 9 所示,当烧成温度在 300℃ 以上时抗污染性特别优良,MB 的附着量在 2 前后。进一步,通过高温的烧成成为更良好的涂膜。即使粘结剂的比例增加,抗污染性也不会下降。

[0202] 如上述表 10 所示,分解性能与 TNS 和粘结剂的组成比无关,在 300℃ 以上,特别好。

[0203] 从以上结果可以确认,在粘结剂中使用了 TIPO 的涂布剂中,当烧成温度在 300℃ 以上 600℃ 以下, TNS/TIPO 为 50/50 ~ 10/90 时,或者,烧成温度在 500℃ 以上 600℃ 以下, TNS/TIPO 为 90/10 ~ 10/90 时,涂膜的硬度、附着性、亲水性、抗污染性、分解性能特别优良。

[0204] 实施例 4

[0205] 首先,与上述实施例 1 的涂布剂 A 同样地制造含有 1wt % 的二氧化钛纳米薄片 (TNS) 的醇分散液。

[0206] 另外,制造以 1wt % 的浓度含有一次粒子径为 7nm 的球状氧化钛粉末 (商品名 ST-01、石原产业制造) 的醇分散液。在此, ST-01 在锐钛矿、金红石、板钛矿中主要含有锐钛矿。

[0207] 然后,按照以下容量比混合二氧化钛纳米薄片的醇分散液和球状氧化钛粉末的醇分散液,来制造涂布剂。

[0208] TNS/ST-01 = 90/10、80/20、70/30、60/40、50/50、40/60、30/70、20/80、10/90。

[0209] 如上制造的涂布剂除片状氧化钛微粒以外,还含有片状以外形状(球状)的氧化钛微粒。

[0210] 另外,在上述比率表示中,TNS表示含二氧化钛纳米薄片的醇分散液的容量,ST-01表示含球状氧化钛粉末的醇分散液的容量。

[0211] 将所制造的涂布剂涂敷到 50mm×50mm×厚度 3mm 的パイレックス(注册商标)玻璃上,然后通过 200℃、300℃、400℃、500℃、600℃ 下进行烧成来形成涂膜。

[0212] 与上述实施例 2 相同地评价所形成的涂膜的硬度、亲水性、抗污染性、分解性能。其结果示于表 11～表 14。另外,表 11～表 14 中的“组成”一栏表示上述 TNS/ST-01 的比率。

[0213] 表 11

[0214] 铅笔划痕试验

组成	烧成温度(℃)				
	200	300	400	500	600
90/10	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
80/20	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
70/30	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
60/40	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
50/50	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
40/60	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
30/70	<6B	>9H	>9H	>9H	>9H
20/80	<6B	7H	>9H	>9H	>9H
10/90	<6B	7H	>9H	>9H	>9H

[0216] 表 12

[0217] 接触角

[0218]

组成	烧成温度(℃)				
	200	300	400	500	600
90/10	12.0	0.0	0.0	0.0	0.0
80/20	6.6	5.9	0.0	0.0	8.0
70/30	0.0	11.2	5.6	0.0	0.0
60/40	6.6	8.8	5.7	0.0	0.0
50/50	0.0	8.5	0.0	7.3	6.4
40/60	0.0	0.0	0.0	0	0
30/70	6.2	6.0	5.6	5.6	0
20/80	0.0	0.0	0.0	0	0
10/90	0.0	0.0	0.0	0	0

[0219] 表 13

[0220] 通过浸渍的亚甲基蓝的附着量

[0221]

组成	烧成温度(℃)				
	200	300	400	500	600
90/10	2.7	2.4	2.2	1.4	1.6
80/20	2.1	1.8	1.8	1.4	1.6
70/30	2.5	2.3	1.5	1.4	2.4
60/40	2.1	1.9	2.1	1.7	1.8
50/50	3.1	2.1	2.1	1.7	1.8
40/60	2.3	2.2	1.8	1.5	1.8
30/70	2.4	2.3	1.8	1.7	1.9
20/80	2.3	2.0	2.0	1.9	2.1
10/90	2.4	2.1	2.2	2.3	2.7

[0222] 表 14

[0223] 通过照射紫外线的亚甲基蓝的分解率

[0224]

组成	烧成温度(℃)				
	200	300	400	500	600
90/10	0.62	0.74	0.86	0.86	0.82
80/20	0.87	0.94	0.87	0.85	0.86
70/30	0.71	0.75	0.81	0.90	0.85
60/40	0.76	0.77	0.80	0.87	0.89
50/50	0.72	0.87	0.90	0.84	0.80
40/60	0.70	0.86	0.83	0.89	0.80
30/70	0.66	0.79	0.84	0.81	0.75
20/80	0.68	0.75	0.79	0.81	0.78
10/90	0.69	0.80	0.84	0.84	0.77

[0225] 如上述表 11 所示,对于 TNS/ST-01 为 90/10、80/20、70/30、60/40、50/50、40/60、30/70 的涂膜,通过烧成温度为 300℃ 以上,能够得到最硬的 9H 以上的涂膜硬度。另外,对于 TNS/ST-01 为 20/80、10/90 的涂膜,通过烧成温度为 400℃ 以上,能够得到最硬的 9H 以上的涂膜硬度。

[0226] 如上述表 12 所示,亲水性与 TNS/ST-01 的组成比无关,通过 200℃ 以上的烧成,显示出接触角 10 度以下的超亲水性。

[0227] 如上述表 13 所示,当烧成温度在 300℃ 以上时抗污染性更优良,MB 的附着量在 2 前后。进一步,通过高温的烧成成为抗污染性良好的涂膜。

[0228] 如上述表 14 所示,分解性能与 TNS/ST-01 的组成比无关,在 300℃ 以上更好。

[0229] 从以上结果可以确认,在含有二氧化钛纳米薄片和球状氧化钛粉末的涂布剂中,当烧成温度在 300℃ 以上 600℃ 以下时,涂膜的硬度、亲水性、抗污染性、分解性能特别优良。

[0230] 另外,本实施例 4 的涂布剂通过含有球状氧化钛粉末,即使是粘结剂的混合比例低的涂布剂,以 300℃ 的低烧成温度,也能够使铅笔划痕硬度成为 9H 以上。因此,本实施例 4 的涂布剂在维持高硬度的同时,还能降低粘结剂的混合比例。此时,还可以进一步提高抗污染性和分解性能。

[0231] 另外,本实施例 4 的涂布剂,球状氧化钛也具有光催化功能,所以即使二氧化钛纳米薄片的比例低,也能够达到高光催化活性(超亲水性、氧化分解性能)。

[0232] 实施例 5

[0233] 用 AFM 评价在上述实施例 1 中制作的涂膜平滑性。作为其测定装置,使用 SII・纳米技术公司(エスアイアイ・ナノテクノロジー社)制造的 SPA300 型,测定条件是轻敲模式(Tapping Mode)。上述实施例 1 中形成的涂膜的表面粗糙度 Ra 为 0.4nm。相对于此,在形成涂膜之前的玻璃的表面粗糙度为 0.2 ~ 0.3nm。因此,可以确认涂敷涂布剂来形成涂膜,也不会使平滑性受损。

[0234] 实施例 6

[0235] 首先,与上述实施例 1 的涂布剂 A 同样地制造含 1wt% 的二氧化钛纳米薄片 (TNS) 的醇分散液,用乙醇将其稀释,制造含有 0.25wt% 的二氧化钛纳米薄片的醇分散液。将该醇分散液涂敷到高反射率铝镜面 (Material House Co., Ltd. (マテリアルハウス社) 制造) 的表面,然后在后述表 15 中记载的各温度下进行烧成。接着,用可见紫外分光光度计,以入射角 5° 的正反射,测定涂敷了醇分散液的部分的反射率。另外,反射率以可见紫外分光光度计所带的铝蒸镀膜为基准。其结果示于表 15。

[0236] 表 15

[0237] 反射率

[0238]

材料	烧成温度 (°C)	反射率 (%)
铝表面	室温	97.8
铝表面	500	75.2
TNS 涂层	200	98.9
TNS 涂层	300	100.2
TNS 涂层	350	97.5
TNS 涂层	400	100.0
TNS 涂层	500	88.4

[0239] 如该表 15 所示,可以确认即使涂敷含有二氧化钛纳米薄片的醇分散液来形成涂膜,也不会损坏原基材的反射率。另外,如若在 500°C 烧成,则基材本身的反射率有所下降,但是可以确认一旦涂敷含有二氧化钛纳米薄片的醇分散液而形成有涂膜,则可以抑制反射率的降低。

[0240] 实施例 7

[0241] 首先,与上述实施例 1 的涂布剂 A 同样地制造含 1wt% 的二氧化钛纳米薄片 (TNS) 的醇分散液,用乙醇将其稀释,制造含有 0.25wt% 的二氧化钛纳米薄片的醇分散液。按照以下组成的重量比混合该醇分散液和粘结剂四乙氧基硅烷 (TEOS),来制造涂布剂。

[0242] TNS/TEOS = 100/0、90/10、80/20、70/30、60/40、40/60、30/70、20/80、10/90。

[0243] 另外,在上述比率表示中,TNS 表示含有 0.25wt% 二氧化钛纳米薄片的醇分散液中的二氧化钛纳米薄片的重量,TEOS 表示四乙氧基硅烷的重量。

[0244] 通过旋涂法将所制造的涂布剂涂敷到 50mm×50mm× 厚度 3mm のパイレツクス (注册商标) 玻璃上,然后,在 400°C 下进行烧成,来形成涂膜。用可见紫外分光光度计测定形成了涂膜的部分的透过率。其结果示于表 16。

[0245] 表 16

[0246] 透过率

[0247]

组成	透过率 (%)
100/0	96.2
90/10	96.4
80/70	98.1
60/40	96.7
40/60	95.1
30/70	97.0
20/80	95.3
10/90	99.5

[0248] 透过率是可见光区域 (400 ~ 800nm) 的透过率的平均, 表示成相对于原始基材的透过率。如该表 16 所示, 可以确认平均透过率为 96.8%, 即使涂敷涂布剂而形成了涂膜, 透过率也几乎不降低。在此, 上述“平均透过率”意味着表 16 中透过率的平均值。

[0249] (比较例 2)

[0250] 在 0.1mM 的亚甲基蓝水溶液中浸渍一晚未涂布的 50mm×50mm× 厚度 3mm 的 パイレックス (注册商标) 玻璃, 用蒸馏水洗涤后, 测定亚甲基蓝的初期附着量为 2.1。其与涂敷了 1wt% 的二氧化钛纳米薄片的基板的情况相同程度, 但比其附着量多。因此, 通过与该比较例 2 的比较, 可以确认涂敷了上述实施例 2 ~ 实施例 4 的涂布剂而形成的涂膜不会损害原基材的抗污染性, 反而会提高其抗污染性。

[0251] (比较例 3)

[0252] 在 50mm×50mm× 厚度 3mm 的 パイレックス (注册商标) 玻璃上, 涂敷市面上销售的含有球状氧化钛的涂布剂 (商品名: ビストレイター NRC-360L、日本曹达公司制造)。涂敷方法根据规格不同, 通过浸渍涂敷法涂布底涂层、光催化层, 并在室温下进行干燥。然后, 在 0.1mM 的亚甲基蓝水溶液中浸渍一晚, 用蒸馏水洗涤后, 测定亚甲基蓝的初期附着量为 53.5。另外, 照射 10 分钟紫外线后的亚甲基蓝的分解率为 0.70。因此, 能够确认市面上销售的光催化涂布剂会损坏原基材的抗污染性。

[0253] (比较例 4)

[0254] 50mm×50mm× 厚度 3mm 的 パイレックス (注册商标) 玻璃上, 浸渍涂布含有球状氧化钛微粒的市面上销售的光催化涂布剂 (商品名: ST-K211、石原产业制造), 然后在后述表 17 中记载的各温度进行烧成来形成涂膜。

[0255] 与上述实施例 2 相同地进行与所形成涂膜的涂膜硬度、抗污染性相关的性能试验。其结果示于表 17 ~ 表 19。

[0256] 表 17

[0257] 铅笔划痕试验

[0258]

材料	铅笔硬度
ST-K211- 室温 (rt)- 浸渍	3H
ST-K211-100℃ - 浸渍	5H
ST-K211-300℃ - 浸渍	8H
ST-K211-400℃ - 浸渍	> 9H
ST-K211-500℃ - 浸渍	> 9H

[0259] 表 18

[0260] 通过浸渍的亚甲基蓝的附着量

[0261]

烧成温度 (℃)	室温	100	300	400	500
附着量	3.0	3.1	3.6	5.2	4.3

[0262] 表 19

[0263] 特性总结

[0264]

材料	涂膜硬度	抗污染性
ST-K211(室温 (rt) ~ 100℃烧成)	△	○
ST-K211(300 ~ 500℃烧成)	◎	△

[0265] 如上表 17 所示,涂膜硬度达到最硬的 9H 以上的是在 500℃以上进行烧成时的涂膜。

[0266] 如上述表 18 所示,在所有条件下抗污染性是 3 以上,相比于上述实施例 2 ~ 4 的结果是容易被污染的涂膜。

[0267] 因此,如上述表 19 所示,本比较例 4 的涂布剂没有能够同时满足涂膜的硬度和抗污染性的条件。

[0268] (比较例 5)

[0269] 对在上述比较例 3 中制作的涂膜,与上述实施例 5 同样地评价平滑性。上述比较例 3 中形成的涂膜的表面粗糙度 Ra 是 3.5nm。相对于此,形成涂膜之前的玻璃的表面粗糙度为 0.2 ~ 0.3nm。因此,可以确认涂敷上述比较例 3 的涂布剂而形成涂膜时,基材的平滑性受损。

[0270] 另外,本发明不仅局限于上述实施例,在不脱离本发明的范围内,可以以各种各样的形态实施是不言而喻的。

[0271] 例如,在上述实施例 1 中,通过改变氧化硅溶胶溶液和涂布剂 A 的混合比,使得涂布剂 B 中的 Si 和 Ti 的比率变为 $\text{Si} : \text{Ti} = 2 : 8 \sim 0 : 10$,来制备涂布剂。此时,由涂布剂 B 形成的涂膜在抗污染性、自清洗性等的效果上相同。

[0272] 另外,在上述实施例 1 ~ 7 中,也可将基材作为金属、半导体、碳材料、氮化物、碳化物,来制造金属制品、半导体制品、碳材料制品、氮化物制品、碳化物制品。

[0273] 另外,在上述实施例 4 中,所混合的片状以外的氧化钛可以是锐钛矿、金红石、板钛矿中的任意一个。另外,也可以是从上述 3 种中选择的 2 种以上的混合物。

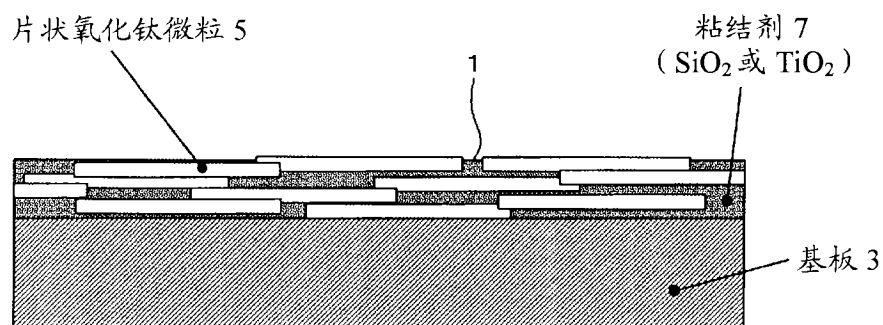


图 1

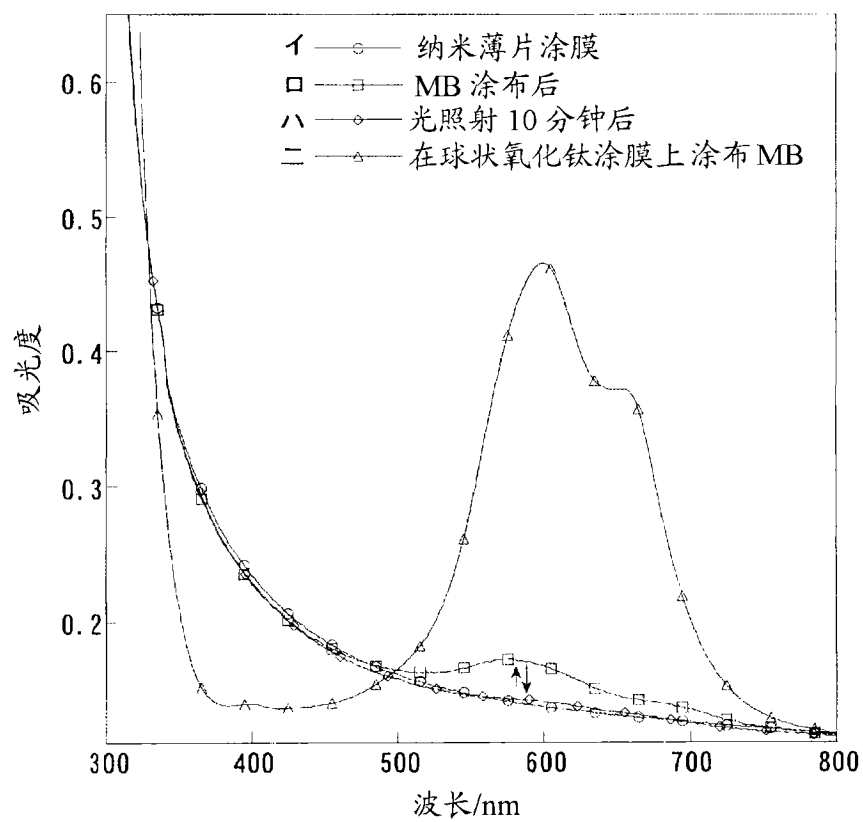


图 2

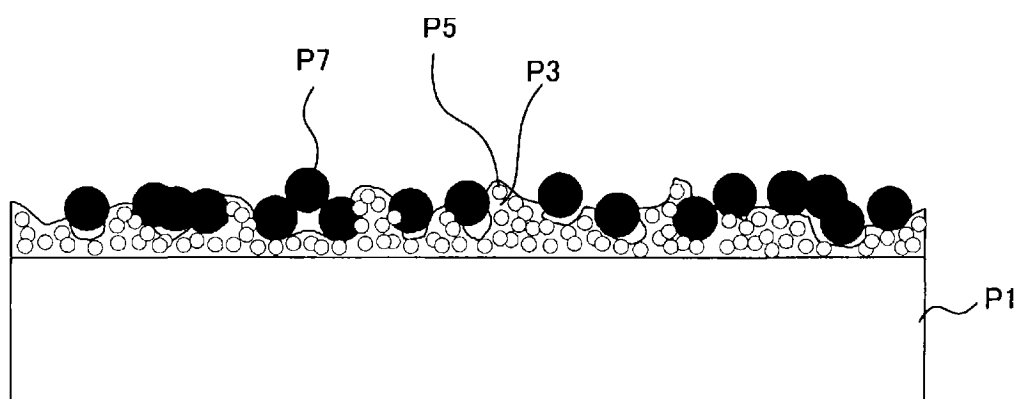


图 3