(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2008-307527
(P2008-307527A)
(43)公開日　平成20年12月25日(2008.12.25)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
B01J 35/02	(2006.01)	B01J 35/02	J	4G169
B01J 31/38	(2006.01)	B01J 31/38	M	4J038
C09D 5/16	(2006.01)	C09D 5/16		
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12		
C09D 183/04	(2006.01)	C09D 183/04		

審査請求 未請求　請求項の数 13　ＯＬ　（全 22 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-88791(P2008-88791)
(22)出願日　平成20年3月28日(2008.3.28)
(31)優先権主張番号　特願2007-95540(P2007-95540)
(32)優先日　平成19年3月30日(2007.3.30)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2007-128574(P2007-128574)
(32)優先日　平成19年5月14日(2007.5.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000010087
ＴＯＴＯ株式会社
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号
(72)発明者　北崎　聡
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号　ＴＯＴＯ株式会社内
(72)発明者　亀島　順次
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号　ＴＯＴＯ株式会社内
(72)発明者　表敷　浩二
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号　ＴＯＴＯ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒塗装体およびそのための光触媒コーティング液

(57)【要約】
【課題】防藻性能、ＮＯｘなど有害なガス分解性能が良好で、耐候性にも優れる光触媒複合材を提供する。
【解決手段】基材上に、有機防カビ剤を含む中間層と光触媒層とを備えた構造とする。光触媒層は、１質量部以上２０質量部未満の光触媒粒子と、７０質量部超え９９質量部以下の無機酸化物粒子と、銅元素と、銀元素と、任意成分として０質量部以上１０質量部未満の加水分解性シリコーンを、光触媒粒子、無機酸化物粒子、および加水分解性シリコーンの合計量が１００質量部となるように含んでなる。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
基材と、該基材上に設けられる中間層と、該中間層上に設けられる光触媒層とを備えた光触媒塗装体であって、前記中間層は有機防カビ剤を含んでなり、
前記光触媒層が、
１質量部以上２０質量部未満の光触媒粒子と、
７０質量部超え９９質量部以下の無機酸化物粒子と、
０質量部以上１０質量部未満の加水分解性シリコーンと
を、前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記加水分解性シリコーンの合計量が１００質量部となるように含み、さらに銅元素および銀元素を含んでなる、光触媒塗装体。
【請求項２】
前記無機酸化物の平均粒子径が、走査型電子顕微鏡により２０万倍の視野に入る任意の１００個の粒子の長さを測定することにより算出される、５ｎｍを超え４０ｎｍ未満の個数平均粒径を有する、請求項１に記載の光触媒塗装体。
【請求項３】
前記光触媒粒子が酸化チタンである、請求項１または２に記載の光触媒塗装体。
【請求項４】
前記無機酸化物粒子がシリカである、請求項１～３のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。
【請求項５】
前記中間層がシリコーン変性樹脂を含んでなる、請求項１～４のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。
【請求項６】
外装材として用いられる、請求項１～５のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか一項に記載の光触媒塗装体の製造に用いられる光触媒コーティング液であって、溶媒中に、
１質量部以上２０質量部未満の光触媒粒子と、
７０質量部超え９９質量部以下の無機酸化物粒子と
０質量部以上１０質量部未満の加水分解性シリコーンとを、
前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記加水分解性シリコーンの合計量が１００質量部となるように含み、さらに銅元素および銀元素を含んでなる、光触媒コーティング液。
【請求項８】
前記無機酸化物の平均粒子径が、走査型電子顕微鏡により２０万倍の視野に入る任意の１００個の粒子の長さを測定することにより算出される、５ｎｍを超え４０ｎｍ未満の個数平均粒径を有する、請求項７に記載の光触媒コーティング液。
【請求項９】
前記光触媒粒子が酸化チタン粒子である、請求項７または８に記載の光触媒コーティング液。
【請求項１０】
前記無機酸化物粒子が、シリカ粒子である、請求項７～９のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液。
【請求項１１】
請求項１～６のいずれか一項に記載された光触媒塗装体の製造に用いられる中間層を形成するためのコーティング液であって、溶媒と、シリコーン変性樹脂と、有機防カビ剤とを含んでなる、コーティング液。
【請求項１２】
請求項１～６のいずれか一項に記載された光触媒塗装体の製造に用いられるコーティン

グ液の組み合わせであって、請求項７～１０のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液と、請求項１１に記載の中間層を形成するためのコーティング液との組み合わせ。
【請求項１３】
外装材用のコーティングのための、請求項１２に記載のコーティング液の組み合わせ。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は防汚性、有害物質分解性、カビや藻の繁殖抑制などに優れた効果を発現する光触媒塗装体に関する。
【背景技術】
【０００２】
酸化チタンなどの光触媒が、近年建築物の外装材など多くの用途に利用されている。基材表面に光触媒を塗装することにより、光エネルギーを利用してセルフクリーニング機能、ＮＯｘ、ＳＯｘ等有害物質の分解機能、カビや藻などの繁殖を抑制する機能を付与することが可能となる。このような光触媒塗装体を得る場合、ベースとなる基材と光触媒の間に、接着および／または光触媒による基材表面の劣化抑制を目的とした中間層を設けることが行われる。この中間層には、光触媒によるカビや藻の繁殖を抑制する機能を補完するため、特に日陰など光触媒機能が発現しにくい部位においても、カビや藻の繁殖を抑制する性能を確保する目的で、有機防カビ剤を添加する例が見られる。このような光触媒を塗装した光触媒塗装体を得る技術としては、以下のものが知られている。
【０００３】
ベースとなる基材と光触媒の間に、接着および／または光触媒による基材表面の劣化抑制を目的としたシリコーン変性樹脂などの中間層を設ける技術が知られている。（例えば、特許文献１（国際公開第９７／００１３４号パンフレット）参照）。
【０００４】
またこのような中間層に、光触媒のカビや藻の繁殖を抑制する機能を補完するため、有機防カビ剤を添加する技術が知られている（特許文献２（特開２００１－２３２２１５号公報）参照））。
【０００５】
光触媒層に金属銀および金属銅またはそれらのイオンを添加し消臭、抗菌、防カビ機能を付与する技術が知られている（特許文献３（特許第３５５９８９２号公報）参照）。
【０００６】
光触媒層に銀、銅、亜鉛、白金などを添加し光触媒活性を高める技術が知られている（特許文献４（特開平１１－１６９７２６号公報）参照）、（特許文献５（国際公開第００／０６３００号パンフレット）参照）。
【０００７】
また当該塗装体の耐久性を高める目的で、光触媒層に加水分解性シリコーン等のバインダー成分を添加する技術が知られている。（特許文献６（特開２０００－２１２５１０号公報）参照），（特許文献７（特開２００２－１３７３２２号公報）参照）。
【０００８】
【特許文献１】国際公開第９７／００１３４号パンフレット
【特許文献２】特開２００１－２３２２１５号公報
【特許文献３】特許第３５５９８９２号公報
【特許文献４】特開平１１－１６９７２６号公報
【特許文献５】国際公開第００／０６３００号パンフレット
【特許文献６】特開２０００－２１２５１０号公報
【特許文献７】特開２００２－１３７３２２号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】

光触媒層にバインダー成分として加水分解性シリコーンを添加した場合、加水分解性シリコーンが緻密な膜を形成するため、光触媒層を構成する粒子間の空隙を塞ぐ。その結果、中間層に添加した防カビ剤の溶出速度が小さくなり、防藻、防カビ機能を補完する目的が果たせなくなる不具合が発生する懸念がある。さらには加水分解性シリコーンの添加量によっては、光触媒層を透過するガスの拡散速度が小さくなり、光触媒による有害ガス分解機能が低下するなど、光触媒が本来有する機能をも喪失する懸念がある。

【００１０】

また、充分な光触媒活性を得るために、光触媒層に含まれる光触媒を増量することが従来より行われているが、そのような塗膜構成にした場合、中間層が光触媒によって劣化する恐れがあり、さらには、中間層に含まれる有機防カビ剤が分解され、光触媒による防藻、防カビ機能を補完する目的が果たせなくなることなどの不具合を発生する懸念があった。

【００１１】

したがって、本発明は、防藻性、防カビ性、有害ガス分解性、超親水性など光触媒本来の機能と、塗膜の耐候性および塗膜の強度を両立させるとともに、防藻、防カビ性能を補完する有機防藻剤の溶出も妨げない、光触媒を有する複合材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

上記課題を解決するため、本発明による光触媒塗装体は、基材と、該基材上に設けられる中間層と、該中間層上に設けられる光触媒層とを備えた光触媒塗装体であって、前記中間層は有機防カビ剤を含んでなり、

前記光触媒層が、

１質量部以上２０質量部未満の光触媒粒子と、

７０質量部超え９９質量部以下の無機酸化物粒子と、

０質量部以上１０質量部未満の加水分解性シリコーンとを、

前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記加水分解性シリコーンの合計量が１００質量部となるように含んでなり、さらに銅元素および銀元素を含んでなる光触媒塗装体を提供する。

【００１３】

さらに、本発明の好ましい態様は、光触媒コーティング液と、中間層を形成するためのコーティング液とのセットである。コーティング液を組み合わせることで、容易に塗装体の形成が可能である。

【発明の効果】

【００１４】

本発明によると、中間層に添加した有機防カビ剤の溶出が妨げられないため、光触媒の防藻、防カビ機能を補完するという目的を充分に果たすことができる。また光触媒層を透過するガス成分の拡散が妨げられないので、光触媒による有害ガス分解機能が有効に作用する。さらに本発明の塗膜は、耐候性および強度にも優れ、銅元素と銀元素により高度の防藻、防カビ性を発現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１５】

光触媒塗装体

本発明による光触媒塗装体は、基材と、該基材上に設けられる中間層と、該中間層上に設けられる光触媒層とを備えた光触媒塗装体であって、前記中間層は有機防カビ剤を含んでなり、

前記光触媒層が、

１質量部以上２０質量部未満の光触媒粒子と、

７０質量部超え９９質量部以下の無機酸化物粒子と、

０質量部以上１０質量部未満の加水分解性シリコーンとを、

前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記加水分解性シリコーンの合計量が１００質量部となるように含んでなり、さらに銅元素および銀元素を含んでなる。

【００１６】

光触媒層が加水分解性シリコーンを少量しか含まず、実質的に粒子のみから形成されるため、中間層に添加した有機防カビ剤の溶出を妨げないことから、光触媒の機能を補完する目的を充分に果たすことができる。また、ガス成分の拡散が妨げられることが無いため、光触媒が少量であるにもかかわらず、ＮＯｘやＳＯｘなど有害ガス分解機能も有効に作用する。

【００１７】

本発明において、これらの幾つもの優れた効果が同時に実現される理由は定かではないか、以下のようなものではないかと考えられる。ただし、以下の説明はあくまで仮説にすぎず、本発明は何ら以下の仮説によって限定されるものではない。まず、光触媒層は、光触媒粒子および無機酸化物粒子の二種類の粒子から基本的に構成されるため、粒子間の隙間が豊富に存在する。光触媒層のバインダーとして広く用いられる加水分解性シリコーンを多量に使用した場合にはそのような粒子間の隙間を緻密に埋めてしまうため、ガスの拡散を妨げるものと考えられる。しかし、本発明の光触媒層は加水分解性シリコーンを含まないか、含むとしても光触媒粒子、無機酸化物粒子、および加水分解性シリコーンの合計量１００質量部に対して１０質量部未満としているため、粒子間の隙間を十分に確保することができると考えられる。そして、そのような隙間によって中間層に含まれる有機防カビ剤、ＮＯｘやＳＯｘ等の有害ガスが光触媒層中に拡散しやすい構造が実現され、その結果、有機カビ剤が有効に作用したり、有害ガスが光触媒粒子と効率良く接触して光触媒活性により分解されるのでないかと考えられる。

【００１８】

同時に、光触媒粒子の配合割合が無機酸化物粒子よりもかなり少ないことで、光触媒粒子の中間層との直接的な接触を最小限に抑えることができ、それにより中間層を浸食しにくくなるものと考えられる。

【００１９】

基材

本発明に用いる基材は、その上に中間層が形成可能な材料であれば無機材料、有機材料を問わず種々の材料であってよく、その形状も限定されない。材料の観点からみた基材の好ましい例としては、金属、セラミック、ガラス、プラスチック、ゴム、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、木、紙、それらの組合せ、それらの積層体、それらの表面に少なくとも一層の被膜を有するものが挙げられる。用途の観点からみた基材の好ましい例としては、建材、建物外装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用遮音壁、鉄道用遮音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、碍子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、屋外用照明器具、台及び上記物品表面に貼着させるためのフィルム、シート、シール等といった外装材全般が挙げられる。

【００２０】

中間層およびそのための中間層コーティング液

中間層に用いられる樹脂は、有機防カビ剤の相溶性が良好で、基材との接着性、光触媒との接着性を有し、光触媒による基材表面の劣化を抑制できるものであれば特に限定されず、樹脂中にポリシロキサンを含むシリコーン変性アクリル樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、シリコーン変性ウレタン樹脂、シリコーン変性ポリエステル等のシリコーン変性樹脂が好適である。シリコーン変性樹脂は耐候性が高く、基材、特に有機基材または表面に有機塗膜を塗装した基材との密着性に優れる。外装用建材に適用する場合には、シリコーン変性アクリル樹脂が耐候性の点からより好適である。

【００２１】

シリコーン変性樹脂は、ケイ素原子含有量が、シリコーン変性樹脂の固形分に対して０

．２質量％以上１６．５質量％未満であることが好ましい。シリコーン変性樹脂に含有されるケイ素原子含有量が０．２質量％未満の場合、すなわち有機樹脂成分が多い場合、中間層の耐候性が低下し、光触媒に侵食される可能性がある。またシリコーン変性樹脂に含有されるケイ素原子含有量が１６．５質量％以上の場合すなわちシリコーン成分が多い場合、中間層の性質が無機物により近づくため、耐候性は向上するが、逆に可とう性に乏しくなり、中間層にクラックが発生する場合がある。

【００２２】

前記シリコーン変性樹脂中のケイ素原子含有量は、Ｘ線光電子分光分析装置（ＸＰＳ）による化学分析によって測定することができる。測定機器および条件は当業者によって適宜選択できる。

【００２３】

中間層には、有機防カビ剤が添加される。本発明においては、中間層と相溶性が良好であればどのような有機防カビ剤でも使用することができる。例として、有機窒素硫黄系化合物、ピリチオン系化合物、有機ヨウ素系化合物、トリアジン系化合物、イソチアゾリン系化合物、イミダゾール系化合物、ピリジン系化合物、ニトリル系化合物、チオカーバメート系化合物、チアゾール系化合物、有機よう素化合物、ジスルフィド系化合物が挙げられ、単独もしくは混合物として用いられる。防カビ剤は一般に藻を防ぐ効果も合わせ持つものが多いことから、防カビ剤を添加することによって、カビと藻の両方を抑制することも期待できる。

【００２４】

また防藻効果と防カビ効果を兼ねた有機防藻防カビ剤を中間層に添加しても同様な効果が得られる。

【００２５】

有機防カビ剤の添加重量部は、有機防カビ剤メーカーが定める最適量あるいは、模擬的な防カビ試験を実施し、適宜決めてよい。

【００２６】

中間層には、その他に有機溶剤、着色顔料、体質顔料、顔料分散剤、消泡剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の塗料用添加剤、塗料に通常含まれるその他成分を含有することができる。また、艶消し剤としてシリカ微粒子を含んでもよい。

上記着色顔料としては特に限定されず、例えば、二酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック等の無機系顔料、フタロシアニン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、アゾ系、アンスラキノン系、キノフタロン系、アンスラピリジニン系、キナクリドン系、トルイジン系、ピラスロン系、ペリレン系等の有機系顔料を用いることができる。

【００２７】

本発明の中間層コーティング液は、前記したシリコーン変性樹脂、有機防カビ剤を溶媒中に分散させることにより得ることができる。溶媒としては、上記構成成分を適切に分散可能なあらゆる溶媒が使用可能であり、水または有機溶媒であってよい。また、本発明の中間層塗装用液剤の固形分濃度は特に限定されないが、１０～２０質量％とするのが塗布し易い点で好ましい。なお、中間層コーティング液中の構成成分の分析は、樹脂成分に関しては、赤外分光分析で、有機防カビ剤成分については希釈後あるいは硬化させた後に、適切な溶媒で抽出し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて分析、スペクトルを解析することによって評価することができる。

【００２８】

中間層製造方法

本発明の中間層塗装体は、本発明の中間層コーティング液を、前記基材上に塗布することにより簡単に製造することができる。中間層の塗装方法は、前記液剤を刷毛塗り、ローラー、スプレー、ロールコーター、フローコーター、ディップコート、流し塗り、スクリーン印刷、電着、蒸着等、一般に広く行われている方法を利用できる。コーティング液の基材への塗布後は、常温乾燥させればよく、あるいは必要に応じて加熱乾燥してもよい。

【００２９】

中間層の乾燥膜厚は特に限定されるものでは無いが、好ましくは１μｍ～５０μｍ、より好ましくは１μｍ～１０μｍである。１μｍより薄い場合は、光触媒による基材の劣化抑制効果が劣る可能性がある。５０μｍより厚い場合は、中間層の種類に依存するが、乾燥後に微細なクラックが発生する恐れがある。

【００３０】

光触媒層およびそのための光触媒コーティング液

本発明において、光触媒層は、前記基材上に設けられた、前記中間層上に
１質量部以上２０質量部未満の光触媒粒子と、
７０質量部超え９９質量部以下の無機酸化物粒子と、
銅元素と、銀元素と、
０質量部以上１０質量部未満の加水分解性シリコーンとを
前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記加水分解性シリコーンの合計量が１００質量部となるように含んでなる。

【００３１】

光触媒層は、光触媒粒子と無機酸化物粒子から形成され、加水分解性シリコーンを全く含まないか、あるいは少量しか含まない。光触媒として使用可能なものとして、酸化チタン（TiO_2）、ＺｎＯ、SnO_2、$SrTiO_3$、WO_3、Bi_2O_3、Fe_2O_3のような金属酸化物が挙げられるが、酸化チタン（TiO_2）が最も好ましい。酸化チタンは、無害で、化学的にも安定で、かつ、光触媒活性がある他の物質と比較し、安価に入手可能である。更に、チタニアはバンドギャップエネルギーが高く、従って、光励起には紫外線を必要とし、光励起の過程で可視光を吸収しないので、補色成分による発色が起こらない。

【００３２】

チタニアは粉末状、ゾル状、溶液状など様々な形態で入手可能であるが、光触媒活性を示すものであれば、いずれの形態でも使用可能である。本発明の好ましい態様によれば、光触媒粒子が１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下の平均粒径を有するのが好ましく、より好ましくは１０ｎｍ以上６０ｎｍ以下である。この範囲内であると、耐候性、有害ガス分解性、および所望の各種被膜特性（紫外線吸収性、透明性、膜強度等）が効率良く発揮される。

【００３３】

なお、この粒径は、走査型電子顕微鏡により２０万倍の視野に入る任意の１００個の粒子の長さを測定した個数平均値として算出される。粒子の形状としては真球が最も好ましいが、略円形や楕円形でも好ましく、その場合の粒子の長さは（（長径＋短径）／２）として略算出される。

【００３４】

本発明の光触媒層およびコーティング液における酸化チタン粒子の好ましい含有量は、酸化チタン粒子、無機酸化物粒子、および加水分解性シリコーンの合計量１００質量部に対して、１質量部以上２０質量部未満であり、より好ましくは１質量部を超え１５質量部以下である。このように酸化チタン粒子の配合割合を少なくすることで、酸化チタン粒子の基材との直接的な接触をできるだけ少なくして、基材（特に有機材料）に対する浸食を防止することができ、耐候性も向上すると考えられる。それにもかかわらず、有害ガス分解性といった光触媒活性に起因する機能も十分に発揮させることができる。また、酸化チタン粒子の含有量を５質量部以上１５質量部以下、さらに好ましくは５質量部以上１０質量部以下とすることで、前述した耐候性、光触媒活性に起因する機能のみならず、紫外線吸収性も充分に発揮させることができる。

【００３５】

本発明に用いる無機酸化物粒子は、光触媒粒子と共に層を形成可能な無機酸化物の粒子であれば特に限定されず、あらゆる種類の無機酸化物の粒子が使用可能である。そのような無機酸化物粒子の例としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、セリア、イットリア、ボロニア、マグネシア、カルシア、フェライト、無定型チタニア、ハフニア等の単一酸化物に加え、チタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム等の複合酸化物が使用可能である。これ

ら無機酸化物は、水を分散媒とした水性コロイド、またはエチルアルコール、イソプロピルアルコールまたはエチレングリコールなどの親水性溶媒にコロイド状に分散させたオルガノゾルの形態が好ましい。

本発明の好ましい態様によれば、前記無機酸化物粒子がシリカであることが好ましい。シリカは水をはじめとした種々の溶媒に分散したコロイダルシリカを容易に入手できる。

【００３６】

無機酸化物粒子の好ましい粒径は、水性コロイドまたはオルガノゾルの形態とされたときの平均粒径が５ｎｍを超え４０ｎｍ以下、好ましくは５ｎｍを超え３０ｎｍ以下であり、より好ましくは１０ｎｍ以上３０ｎｍ以下である。この範囲内であると、耐候性、有害ガス分解性、および所望の各種被膜特性（紫外線吸収性、透明性、膜強度等）が効率良く発揮される。とりわけ透明で密着性が良好な光触媒層を得ることができる。なお、この平均粒径は、走査型電子顕微鏡により２０万倍の視野に入る任意の１００個の粒子の長さを測定した個数平均値として算出される。粒子の形状としては真球が最も好ましいが、略円形や楕円形でも好ましく、その場合の粒子の長さは（（長径＋短径）／２）として略算出される。この範囲内であると、耐候性、有害ガス分解性、および所望の各種被膜特性（紫外線吸収性、透明性、膜強度等）が効率良く発揮される。とりわけ透明で密着性が良好な光触媒層を得ることができる。

【００３７】

なお、この平均粒径は、走査型電子顕微鏡により２０万倍の視野に入る任意の１００個の粒子の長さを測定した個数平均値として算出される。粒子の形状としては真球が最も好ましいが、略円形や楕円形でも好ましく、その場合の粒子の長さは（（長径＋短径）／２）として略算出される。

【００３８】

本発明の光触媒層およびコーティング液における無機酸化物粒子の含有量は、光触媒粒子、無機酸化物粒子、および加水分解性シリコーンの合計量１００質量部に対して、７０質量部を超え９９質量部以下であり、好ましくは９５質量部を超え９９質量部未満であり、より好ましくは９５．５質量部以上９８質量部以下である。

【００３９】

本発明の光触媒層およびコーティング液は、高い光触媒能を発現するために、銅元素および銀元素を含んでなる。これらは、金属および／またはその金属からなる金属化合物を光触媒層および光触媒コーティング液に添加することができる。この添加は、前記金属または金属化合物を含有する溶液または分散体を光触媒コーティング液に混合する方法、光触媒粒子または光触媒層に金属化合物を担持する方法のいずれの方法によっても行うことができる。

【００４０】

銅元素および銀元素は、金属および／または金属化合物として存在する。銅元素に対する銀元素の割合は、各々Ag_2O、およびCuOに換算して、Ag_2O／CuOとして質量比で０／１００＜［Ag_2O／CuO］≦６０／４０が好ましく、より好ましくは１０／９０以上６０／４０以下であり、さらに好ましくは１０／９０以上５５／４５以下である。また、銅元素および銀元素は、Ag_2OおよびCuOに換算した合計量が光触媒粒子に対して０．５～５質量％添加されたものが好ましい。銅元素に対する銀元素の割合がこのような範囲であると、銅元素や銀元素をそれぞれ単独で添加した光触媒層に比べて、紫外線などの光触媒を励起可能な光の照射下で、抗カビ性や防藻性が極めて良好な光触媒層を得ることができる。

【００４１】

光触媒と銅化合物と銀化合物が共存した状況で適当量の紫外線が照射された場合、抗カビ性に直接作用するのは光触媒と銅化合物であると考えられる。銀化合物は光触媒によって発生した電子によって還元され、電荷分離効率の向上に寄与すると考えられる。光触媒層中のAg_2O／CuO比率に最適値があるのは、比率が小さすぎる場合、銀化合物の共存による特異的な効果も小さくなるため、逆に大きすぎる場合は、光触媒層中の銅化合物

の相対的な濃度が小さくなり、抗カビ性が小さくなること、さらには、銀による着色の影響が無視できなくなるためであると考えられる。

【００４２】

本発明の光触媒層は、加水分解性シリコーンを実質的に含まないのが好ましく、より好ましくは全く含まない。加水分解性シリコーンとは、アルコキシ基を有するオルガノシロキサンおよび／またはその部分加水分解縮合物の総称である。しかしながら、本発明の有機防カビ剤の溶出や、有害ガス分解性を確保できる程度であれば加水分解性シリコーンを任意成分として含有することは許容される。したがって、加水分解性シリコーンの含有量は、シリカ（SiO_2）換算で、光触媒粒子、無機酸化物粒子、および加水分解性シリコーンの合計量１００質量部に対して、０質量部以上１０質量部未満であり、好ましくは５質量部以下、最も好ましくは０質量部である。加水分解性シリコーンとしては、４官能シリコーン化合物がよく使用され、例えば、エチルシリケート４０（オリゴマー、Ｒがエチル基）、エチルシリケート４８（オリゴマー、Ｒがエチル基）メチルシリケート５１（オリゴマー、Ｒがメチル基）（いずれもコルコート社製）の形で市販されている。

【００４３】

本発明の光触媒層は、光触媒粒子の含有量（ａ）と、無機酸化物粒子およびSiO_2換算での加水分解性シリコーン含有量の合算値（ｂ）の質量比（ａ）／（ｂ）は、好ましくは１／９９以上２０／８０未満、より好ましくは３／９７以上２０／８０未満、さらに好ましくは５／９５以上２０／８０未満の範囲である。このような範囲にすることで、光触媒性能と耐候性に優れた光触媒塗装体が得られる。

【００４４】

本発明の光触媒コーティング液は、光触媒粒子、無機酸化物粒子、銅元素、銀元素、および所望により加水分解性シリコーンおよび界面活性剤を上記特定の配合比率で溶媒中に分散させることにより得ることができる。溶媒としては、上記構成成分を適切に分散可能なあらゆる溶媒が使用可能であり、水および／または有機溶媒であってよい。また、本発明の光触媒コーティング液の固形分濃度は特に限定されないが、１～１０質量％とするのが塗布し易い点で好ましい。なお、光触媒コーティング組成物中の構成成分の分析は、コーティング液を限外ろ過によって粒子成分と濾液に分離し、それぞれを赤外分光分析、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、蛍光Ｘ線分光分析などで分析し、スペクトルを解析することによって評価することができる。

【００４５】

光触媒コーティング液には任意成分として界面活性剤を含んでよい。本発明に用いる界面活性剤は、任意成分として、光触媒粒子、無機酸化物粒子、および加水分解性シリコーンの合計量１００質量部に対して、０質量部以上１０質量部未満光触媒層に含有されていてもよく、好ましくは０質量部以上８質量部以下であり、より好ましくは０以上６質量部以下である。界面活性剤の効果の１つとして基材へのレベリング性があり、コーティング液と基材との組合せによって界面活性剤の量を適宜決めれば良く、その際の下限値は０．１質量部とされてよい。この界面活性剤は光触媒コーティング液の濡れ性を改善するために有効な成分であるが、塗布後に形成される光触媒層にあってはもはや本発明の光触媒塗装体の効果には寄与しない不可避不純物に相当する。したがって、光触媒コーティング液に要求される濡れ性に応じて使用されてよく、濡れ性を問題にしないのであれば界面活性剤は実質的にあるいは一切含まなくてよい。使用すべき界面活性剤は、光触媒や無機酸化物粒子の分散安定性、中間層上に塗布した際の濡れ性を勘案し適宜選択されることができるが、非イオン性界面活性剤が好ましく、より好ましくは、エーテル型非イオン性界面活性剤、エステル型非イオン性界面活性剤、ポリアルキレングリコール非イオン性界面活性剤、フッ素系非イオン性界面活性剤、シリコン系非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【００４６】

光触媒層製造方法

本発明の光触媒塗装体は、本発明の光触媒コーティング液を、前記中間層を有する基材上に塗布することにより簡単に製造することができる。光触媒層の塗装方法は、前記液剤

を刷毛塗り、ローラー、スプレー、ロールコーター、フローコーター、ディップコート、流し塗り、スクリーン印刷、電着、蒸着等、一般に広く行われている方法を利用できる。コーティング液の基材への塗布後は、常温乾燥させればよく、あるいは必要に応じて加熱乾燥してもよい。

【００４７】

塗膜の乾燥膜厚は特に限定されるものでは無いが、好ましくは０．４μｍ～５μｍ、より好ましくは０．５μｍ以上３μｍ以下である。０．４μｍより薄い場合は、光触媒性能、特に有害ガス分解性が小さくなる。また５μｍより厚い場合は、透明性が低下する恐れがあり、さらには添加量を増やしたほどの効果が得られず、経済的とは言えない。

【実施例】

【００４８】

本発明を以下の例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

なお、以下の例において中間層コーティング液は、以下に示したいずれかのシリコーン変性アクリル樹脂材と水と造膜助剤を適宜混合して作成し、詳細を表１に示した。造膜助剤濃度は、中間層コーティング液に対し３質量％とした。

・ケイ素原子含有量が、シリコーン変性樹脂の固形分に対して１０質量％のシリコーン変性アクリル樹脂（大日本インキ化学工業製）ディスパージョン

・ケイ素原子含有量が、シリコーン変性樹脂の固形分に対して０．２質量％のシリコーン変性アクリル樹脂（大日本インキ化学工業製）ディスパージョン

・ケイ素原子含有量が、シリコーン変性樹脂の固形分に対して１６．５質量％のシリコーン変性アクリル樹脂（大日本インキ化学工業製）ディスパージョン

【００４９】

有機防カビ剤は、市販の窒素硫黄系化合物とトリアジン系化合物からなるものを用い、防カビ剤の濃度は中間層コーティング液に対し０．５質量％とした。

【００５０】

【表１】

	シリコーン変性アクリル樹脂中のケイ素原子含有量（質量%）	有機防カビ剤
Ｍ－１	１０	あり
Ｍ－２	１０	なし
Ｍ－３	０．２	あり
Ｍ－４	１６．５	あり

【００５１】

以下の例において光触媒層コーティング液は、以下に示した光触媒粒子と、いずれかの無機酸化物と水と界面活性剤を適宜混合して作成した。詳細を表２に示した。使用した原料は以下の通りである。

光触媒粒子

・チタニア水分散体（平均粒径：４２ｎｍ、塩基性）

・Ａｇ・Ｃｕ含有チタニア水分散体：銀化合物および銅化合物を、Ag_2OおよびＣｕＯに換算した合計量がチタニアに対して０～５質量％添加された光触媒性チタニア水分散体（平均粒径：４８ｎｍ、塩基性）

無機酸化物粒子

・水分散型コロイダルシリカ（平均粒径：１４ｎｍ、塩基性）

・水分散型コロイダルシリカ（平均粒径：２６ｎｍ、塩基性）

水分散型コロイダルシリカ（平均粒径：５ｎｍ、塩基性）

水分散型コロイダルシリカ（平均粒径：５１ｎｍ、塩基性）

加水分解性シリコーン

・テトラメトキシシランの重縮合物（多摩化学工業　社製、商品名：Ｍシリケート５１）
界面活性剤
・ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤（信越化学工業　社製、商品名：シリコーン変性ポリエーテル（ＫＦ－６４３））
【００５２】
【表２】

	光触媒含有量（質量%）	コロイダルシリカ粒子径（ｎｍ）	コロイダルシリカ含有量（質量部）	加水分解性シリコーンSiO_2換算含有量（質量部）	界面活性剤含有量（質量部）	Ag_2O＋CuO（質量%対光触媒）	Ag_2O／CuO（質量比）
Ｔ－１	１	２６	９９	０	６	０	－
Ｔ－２	３	２６	９７	０	６	０	－
Ｔ－３	５	２６	９５	０	６	０	－
Ｔ－４	１０	２６	９０	０	６	０	－
Ｔ－５	１０	２６	８０	１０	６	０	－
Ｔ－６	１５	２６	８５	０	６	０	－
Ｔ－７	１５	２６	８０	５	６	０	－
Ｔ－８	２５	２６	６５	１０	６	０	－
Ｔ－９	１０	１４	９０	０	６	０	－
Ｔ－１０	１０	５	９０	０	６	０	－
Ｔ－１１	１０	５１	９０	０	６	０	－
Ｔ－１２	１８	２６	８２	０	６	０	－
Ｔ－１３	３０	２６	７０	０	６	０	－
Ｔ－１４	１０	２６	９０	０	６	０．５	１０／９０
Ｔ－１５	１０	２６	９０	０	６	０．５	３０／７０
Ｔ－１６	１０	２６	９０	０	６	０．５	６０／４０
Ｔ－１７	１０	２６	９０	０	６	０．５	０／１００
Ｔ－１８	１０	２６	９０	０	６	０．５	１００／０
Ｔ－１９	１０	２６	９０	０	６	３	３０／７０
Ｔ－２０	１０	２６	９０	０	６	３	５５／４５
Ｔ－２１	１０	２６	９０	０	６	５	３０／７０

【００５３】
例１～８：ガス分解性の評価（参考）
有機防カビ剤を含む中間層および光触媒層を備えた光触媒塗装体を以下の通り製造した。まず、基材としてフロート板ガラスを用意した。あらかじめ５０℃に加熱したガラス基材上に、表１のＭ－１に記載の中間層コーティング液をスプレーコートし、１２０℃で５分乾燥し中間層を得た。このＭ－１液中の樹脂の固形分濃度は約２０質量％であった。走査型電子顕微鏡観察により中間層の膜厚を測定したところ、例１～８のいずれの例においても約１０μｍであった。
【００５４】
一方、光触媒としてのチタニア水分散体と、無機酸化物としての水分散型コロイダルシリカと、溶媒として水とを表２のＴ－１～Ｔ－８に示される配合比で混合して、光触媒コーティング液を得た。光触媒コーティング液中の、光触媒、無機酸化物および加水分解性シリコーンの合計の固形分濃度は５．５質量％とした。得られた光触媒コーティング液をあらかじめ５０℃に加熱した上記中間層塗装体上にスプレー塗布し、１２０℃で５分乾燥した。走査型電子顕微鏡観察により光触媒層の膜厚を測定したところ、例１～８のいずれの例においても約０．５μｍであった。こうして、中間層と光触媒層を形成させて、光触媒塗装体を得た。
【００５５】
こうして得られた５０×１００ｍｍの大きさの光触媒塗装体について、以下の通りガス

分解性試験を行った。光触媒塗装体に前処理として１ｍＷ／ｃｍ^{2}のＢＬＢ光で１２ｈｒ以上照射した。ＪＩＳ　Ｒ１７０１に記載の反応容器内に塗装体サンプルを１枚セットした。２５℃、５０％ＲＨに調整した空気に約１０００ｐｐｂになるようにＮＯガスを混合し、遮光した反応容器内に２０分導入した。その後ガスを導入したままで３ｍＷ／ｃｍ^{2}に調整したＢＬＢ光を２０分間照射した。その後ガスを導入した状態で再度反応容器を遮光した。ＮＯｘ除去量は、ＢＬＢ光照射前後でのＮＯ、ＮＯ$_2$濃度から下記の式に従って計算した。　ＮＯｘ除去量＝［ＮＯ（照射後）－ＮＯ（照射時）］－［ＮＯ$_2$（照射時）－ＮＯ$_2$（照射後）］

【００５６】

得られた結果は表３に示される通りであった。表３に示されるように、光触媒層を光触媒粒子と無機酸化物から構成し、加水分解性シリコーンを含まない構造にすると、良好なＮＯｘ分解性を示した。一方、加水分解性シリコーンが１０質量部入ったものは、ＮＯｘ分解性が喪失していることが分かった。また光触媒層中の光触媒比率を２．５倍に増やしてもその傾向は変わらなかった。

【００５７】

【表３】

	中間層	光触媒層	加水分解シリケートＳｉＯ$_2$換算含有量（質量%）	ガス分解性
例１	Ｍ－１	Ｔ－１	０	１４７ｐｐｂ
例２	Ｍ－１	Ｔ－２	０	２４０ｐｐｂ
例３	Ｍ－１	Ｔ－３	０	３８０ｐｐｂ
例４	Ｍ－１	Ｔ－４	０	４６１ｐｐｂ
例５（比較）	Ｍ－１	Ｔ－５	１０	１ｐｐｂ
例６	Ｍ－１	Ｔ－６	０	５３２ｐｐｂ
例７	Ｍ－１	Ｔ－７	５	４４１ｐｐｂ
例８（比較）	Ｍ－１	Ｔ－８	１０	７ｐｐｂ

【００５８】

例９、１０：防藻性の評価（参考）

中間層および光触媒層を備えた光触媒塗装体を以下の通り製造した。まず、基材としてフロート板ガラスを用意した。あらかじめ５０℃に加熱したガラス基材上に、表１のＭ－１およびＭ－２に記載の中間層コーティング液をスプレーコートし、１２０℃で５分乾燥し中間層を得た。Ｍ－１およびＭ－２液中の樹脂の固形分濃度は約２０質量％であった。走査型電子顕微鏡観察により中間層の膜厚を測定したところ、例９、１０のいずれの例においても約１０μｍであった。

【００５９】

一方、光触媒としてのチタニア水分散体と、無機酸化物としての水分散型コロイダルシリカと、溶媒として水とを表２のＴ－４に示される配合比で混合して、光触媒コーティング液を得た。光触媒コーティング液中の光触媒および無機酸化物の合計の固形分濃度は５．５質量％とした。得られた光触媒コーティング液をあらかじめ５０℃に加熱した上記中間層塗装体上にスプレー塗布し、１２０℃で５分乾燥した。走査型電子顕微鏡観察により光触媒層の膜厚を測定したところ、例９、１０のいずれの例においても約０．５μｍであった。こうして、中間層と光触媒層を形成させて、光触媒塗装体を得た。

【００６０】

こうして得られた５０×５０ｍｍの大きさの光触媒塗装体について、以下の通り防藻性試験を行った。藻の代用としてクロレラ（ＮＩＥＳ－６４２）を用いた。試験中のクロレ

ラの栄養源として無機塩培地を使用した。シャーレ内に、光触媒塗装体をおき一定量のクロレラと無機塩培地を含む水を投入し、蓋をして温度２５℃±２℃の条件下で、照度４０００１ｘの蛍光灯下で培養した。なおシャーレと蛍光灯の間に透明なアクリル板を挟み、紫外線を完全に遮断した。クロレラの繁殖は目視にて比較、判定した。

【００６１】

得られた結果は表４に示される通りであった。ここで、表中の○は目視で藻の発生が認められなかったもの、×は目視で藻の発生が認められたものを表す。

【００６２】

【表４】

	中間層	光触媒層	防カビ剤	防藻性
例９	Ｍ－１	Ｔ－４	あり	○
例１０（比較）	Ｍ－２	Ｔ－４	なし	×

【００６３】

例１１～１３：塗膜の透明性評価（参考）

光触媒層を備えた光触媒塗装体を以下の通り製造した。まず、基材としてフロート板ガラスを用意した。光触媒としてのチタニア水分散体と、無機酸化物としての水分散型コロイダルシリカと、溶媒として水とを表２のＴ－４、Ｔ－９、Ｔ－１０に示される配合比で混合して、光触媒コーティング液を得た。光触媒コーティング液中の光触媒および無機酸化物の合計の固形分濃度は５．５質量％とした。得られた光触媒コーティング液を５０×５０ｍｍの板ガラス上に１ｇ滴下した後、１０００ｒｐｍで１０秒間スピンコートして塗膜の透明性試験体を得た。

【００６４】

こうして得られた５０×５０ｍｍの大きさの光触媒塗装体について、ＢＹＫ－Ｇａｒｄｎｅｒ社製ｈａｚｅ－ｇａｒｄ　ｐｌｕｓにてヘイズ値を測定した。

【００６５】

得られた結果は表５に示される通りであった。表５より、例１１、１２の光触媒塗装体はヘイズ値を１％未満に抑えることができ、透明性が確保できることが分かった。

【００６６】

【表５】

	光触媒層	シリカ粒径（ｎｍ）	ヘイズ値
例１１	Ｔ－４	２６	０．４８
例１２	Ｔ－９	１４	０．６８
例１３	Ｔ－１０	５	１．２２

【００６７】

例１４～１６：塗膜の密着性評価（参考）

有機防カビ剤を含む中間層および光触媒層を備えた光触媒塗装体を以下の通り製造した。まず、基材としてフロート板ガラスに汎用のエポキシ樹脂系の下塗り剤を塗装し、乾燥したものを用意した。あらかじめ５０℃に加熱したガラス基材上に、表１のＭ－１に記載の中間層コーティング液をスプレーコートし、１２０℃で５分乾燥し中間層を得た。Ｍ－１液中の樹脂の固形分濃度は約２０質量％であった。走査型電子顕微鏡観察により中間層の膜厚を測定したところ、例１４～１６のいずれの例においても約１０μｍであった。

【００６８】

一方、光触媒としてのチタニア水分散体と、無機酸化物としての水分散型コロイダルシリカと、溶媒として水とを表２のＴ－４、Ｔ－９、Ｔ－１１に示される配合比で混合して、光触媒コーティング液を得た。光触媒コーティング液中の光触媒および無機酸化物の合計の固形分濃度は５．５質量％とした。得られた光触媒コーティング液をあらかじめ５０℃に加熱した上記中間層塗装体上にスプレー塗布し、１２０℃で５分乾燥した。走査型電子顕微鏡観察により光触媒層の膜厚を測定したところ、例１４～１６のいずれの例においても約０．５μｍであった。こうして、中間層と光触媒層を形成させて、光触媒塗装体を得た。

【００６９】

こうして得られた５０×５０ｍｍの大きさの光触媒塗装体について、常温の飽和水酸化カルシウム水溶液中に１８時間浸漬した。水洗い後、５０℃で１時間乾燥させた後、塗膜表面にＪＩＳ　Ｚ１５２２に規定されるセロハンテープを貼り、垂直に瞬間的に剥がしたあと、剥離面を観察して、前後での膜の残存を確認した。

【００７０】

得られた結果は表６に示される通りであった。ここで表中の○は光触媒層の剥離が全く認められなかったもの、△は光触媒層の剥離が一部認められたものを表す。例１４、１５の光触媒塗装体は、光触媒層が中間層に対し充分な密着性を有することが分かった。

【００７１】

【表６】

	中間層	光触媒層	シリカ粒径（ｎｍ）	密着性
例１４	Ｍ－１	Ｔ－４	２６	○
例１５	Ｍ－１	Ｔ－９	１４	○
例１６	Ｍ－１	Ｔ－１１	５１	△

【００７２】

例１７～２３：塗膜の耐候性評価－１（参考）

有機防カビ剤を含む中間層および光触媒層を備えた光触媒塗装体を以下の通り製造した。まず、基材としてフロート板ガラスを用意した。あらかじめ５０℃に加熱したガラス基材上に、表１のＭ－３に記載の中間層コーティング液に着色顔料を混合したものをスプレーコートし、１２０℃で５分乾燥し中間層を得た。

液中の樹脂の固形分濃度は約２０質量％であった。走査型電子顕微鏡観察により中間層の膜厚を測定したところ、例１７～２３のいずれの例においても約１０μｍであった。

【００７３】

一方、光触媒としてのチタニア水分散体と、無機酸化物としての水分散型コロイダルシリカと、溶媒として水とを表２のＴ－１～Ｔ－４、Ｔ－６、Ｔ－１２、Ｔ－１３に示される配合比で混合して、光触媒コーティング液を得た。光触媒コーティング液中の光触媒および無機酸化物の合計の固形分濃度は５．５質量％とした。得られた光触媒コーティング液をあらかじめ５０℃に加熱した上記中間層塗装体上にスプレー塗布し、１２０℃で５分乾燥した。走査型電子顕微鏡観察により光触媒層の膜厚を測定したところ、例１７～２３のいずれの例においても約０．５μｍであった。こうして、中間層と光触媒層を形成させて、光触媒塗装体を得た。

【００７４】

こうして得られた５０×１００ｍｍの大きさの光触媒塗装体について、以下の通り耐候性試験を行った。光触媒塗装体をＪＩＳ　Ｂ７７５３に規定されるサンシャインウェザオメーター（スガ試験機製、Ｓ－３００Ｃ）に投入した。３００ｈｒ経過後に試験片を取り出し、日本電色製の測色差計ＺＥ２０００にて、促進試験前後で色差を測定し、そのΔｂ値を比較することで変色の度合いを評価した。

【００７５】
得られた結果は表７に示される通りであった。ここで、表中のＧはほとんど変色しなかったことを、ＮＧはΔｂ値がプラス側（黄変側）に推移したことを表す。表７に示されるように、光触媒層中の光触媒の含有量を２０質量部未満にすることによって、ケイ素原子含有量が小さい中間層に光触媒層を塗装しても充分な耐候性を有することが分かった。
【００７６】
【表７】

	中間層	光触媒層	光触媒層中の光触媒含有量（質量%）	Δｂ
例１８	Ｍ－３	Ｔ－１	１	Ｇ
例１９	Ｍ－３	Ｔ－２	３	Ｇ
例２０	Ｍ－３	Ｔ－３	５	Ｇ
例２１	Ｍ－３	Ｔ－４	１０	Ｇ
例２２	Ｍ－３	Ｔ－６	１５	Ｇ
例２３	Ｍ－３	Ｔ－１２	１８	Ｇ
例２４（比較）	Ｍ－３	Ｔ－１３	３０	ＮＧ

【００７７】
例２４、２５：塗膜の耐候性評価－２（参考）
有機防カビ剤を含む中間層および光触媒層を備えた光触媒塗装体を以下の通り製造した。まず、基材として亜鉛メッキ鋼板に汎用のエポキシ樹脂系の下塗り剤を塗装し、乾燥したものを用意した。表１のＭ－１およびＭ－４に記載の中間層コーティング液をスプレーコートし、１２０℃で５分乾燥し中間層を得た。Ｍ－１およびＭ－４液中の樹脂の固形分濃度は約２０質量％であった。走査型電子顕微鏡観察により中間層の膜厚を測定したところ、例２４、２５のいずれの例においても約１０μｍであった。
【００７８】
一方、光触媒としてのチタニア水分散体と、無機酸化物としての水分散型コロイダルシリカと、溶媒として水とを表２のＴ－４に示される配合比で混合して、光触媒コーティング液を得た。光触媒コーティング液中の光触媒および無機酸化物の合計の固形分濃度は５．５質量％とした。得られた光触媒コーティング液をあらかじめ５０℃に加熱した上記中間層塗装体上にスプレー塗布し、１２０℃で５分乾燥した。走査型電子顕微鏡観察により光触媒層の膜厚を測定したところ、例２４、２５のいずれの例においても約０．５μｍであった。こうして、中間層と光触媒層を形成させて、光触媒塗装体を得た。
【００７９】
こうして得られた５０×１００ｍｍの大きさの光触媒塗装体について、以下の通り耐候性試験を行った。光触媒塗装体をメタリングウェザオメーター（スガ試験機製Ｍ６Ｔ）に投入した。１５０ｈｒ経過後に試験片を外観を確認した。
【００８０】
中間層に、シリコーン変性樹脂の固形分に対してケイ素原子含有量が１０質量％のアクリル変性シリコーン樹脂を用いた例２４は、クラックの発生が認められず、外観が良好で、十分な耐候性を有することがわかった。一方、ケイ素原子含有量が１６．５質量％のアクリル変性シリコーン樹脂を用いた例２５では、わずかではあるが、部分的にクラックの発生が認められた。
【００８１】
例２６：塗膜の耐候性評価－３（参考）
基材のサイズを１５０×６５ｍｍとした以外は例２４と同じ条件で、光触媒塗装体を作成した。この光触媒塗装体について、以下の通り耐候性試験を行った。光触媒塗装体をＪ

ＩＳ　Ｂ７７５３に規定されるサンシャインウェザオメーター（スガ試験機製、Ｓ－３００Ｃ）に投入した。４５００ｈｒ経過後に試験片を取り出し、日本電色製の測色差計ＺＥ２０００にて色差を測定し、ΔＥ値を算出した。また接触角計（協和界面科学製ＣＡ－Ｘ１５０）にて水接触角を測定した。なおΔＥ値は、ＪＩＳ　Ｚ８７３０に記載の方法に基づいて算出した。

【００８２】

本発明において得られた光触媒塗装体は、サンシャインウェザオメーター４５００ｈｒ経過後のΔＥ値が０．５、水接触角は５°以下と驚異的な耐候性と、超親水性を有することが分かった。またＮＯｘガス分解および塗膜の密着性も、初期とほとんど同等のレベルであった。

【００８３】

例２７：塗膜の耐候性評価－４（参考）

例２６と同一条件にて作成した光触媒塗装体について、以下の通り耐候性試験を行った。光触媒塗装体を神奈川県茅ケ崎市にて、水平から上方に向け４５°の傾斜をつけた状態で南の方角に向け、屋外曝露を実施した。約５００日経過後に試験片を取り出し、日本電色製の測色差計ＺＥ２０００にて色差を測定した。

【００８４】

本発明において得られた光触媒塗装体は、屋外曝露を実施した約５００日経過後のΔＥ値が０．５以下と、驚異的な防汚性を有することが分かった。

【００８５】

例２８～３３：銀化合物および銅化合物による抗カビ性の評価－１

中間層および光触媒層を備えた光触媒塗装体を以下の通り製造した。まず、基材としてフロート板ガラスを用意した。あらかじめ５０℃に加熱したガラス基材上に、表１のＭ－２に記載の中間層コーティング液をスプレーコートし、１２０℃で５分乾燥し中間層を得た。Ｍ－２液中の樹脂の固形分濃度は約２０質量％であった。走査型電子顕微鏡観察により中間層の膜厚を測定したところ、例２８～３３のいずれの例においても約１０μｍであった。

【００８６】

一方、光触媒としてのチタニア水分散体と、無機酸化物としての水分散型コロイダルシリカと、溶媒として水とを表２のＴ－４、Ｔ－１４～Ｔ－１８に示される配合比で混合して、光触媒コーティング液を得た。光触媒コーティング液中の光触媒および無機酸化物の合計の固形分濃度は５．５質量％とした。なお、例２８～３２においては、銀化合物と銅化合物の配合比を調整したＡｇ・Ｃｕ含有チタニア水分散体を使用し（ただし、例３１は全て銅化合物、例３２は全て銀化合物）、例３３においては銀化合物および銅化合物を含まないチタニア水分散体を使用した。

【００８７】

得られた光触媒コーティング液をあらかじめ５０℃に加熱した上記中間層塗装体上にスプレー塗布し、１２０℃で５分乾燥した。走査型電子顕微鏡観察により光触媒層の膜厚を測定したところ、例２８～３３のいずれの例においても約１μｍであった。こうして、中間層と光触媒層を形成させて、光触媒塗装体を得た。これら光触媒塗装体の前処理として１ｍＷ／ｃｍ^{2}のＢＬＢ光を２４時間照射したのち、下記した抗カビ性試験を行った。

【００８８】

こうして得られた５０×５０ｍｍの大きさの光触媒塗装体について、以下の通り抗カビ性の評価を行った。試験菌としてポテトデキストロース寒天培地で、２５℃で７～１４日前培養したＡｓｐｅｒｇｉｌｌｕｓ　ｎｉｇｅｒ（ＮＢＲＣ６３４１）を用い、これを０．００５重量％のスルホコハク酸ジオクチルナトリウムを含む生理食塩水中に分散させ胞子懸濁液を作成した。

【００８９】

上記方法にて得られた光触媒塗装体に、前記胞子懸濁液を、試験片１枚あたり４～６×１０^{5}個／ｍＬになるよう滴下し、抗カビ試験片とした。この試験片に、ＪＩＳ　Ｒ１７

０２（２００６）に記載のフィルム密着法に準じ、密着フィルムをかぶせ、保湿可能なシャーレ内に設置し、保湿ガラスを載せて試験に用いた。

【００９０】

前記試験片をシャーレごとＢＬＢ光照射下に設置し、光触媒塗装体面で０．４ｍＷ／ｃｍ^{2}になるようＢＬＢ光を２４時間照射した。

【００９１】

２４時間照射後、胞子懸濁液を回収し、ポテトデキストロース寒天培地で培養し、生残菌数を計測した。抗カビ性は、例２８～３３によって得られた生残菌数の対数値と、同様の試験を実施した光触媒未加工の試験体の生残菌数の対数値の差を求めることによって得た。

【００９２】

試験結果を表８に示した。ここで、表中の抗カビ活性値とは例２８～３３によって得られた生残菌数の対数値と光触媒未加工の試験体の生残菌数の対数値との差の値であり、数値が大きいほど抗カビ性が高いことを示している。抗カビ活性値が、Ａｇ・Ｃｕ含有チタニア水分散体を用いて作製した例において、銀化合物のみや銅化合物のみを添加した例に比べて高い値となっており、銀化合物と銅化合物とを混合することで高い抗カビ性能を得ることが確認できた。

【００９３】

【表８】

	中間層	光触媒層	Ag_2O／ＣｕＯ（質量比）	酸化チタン粒子に対する［Ag_2O＋ＣｕＯ］濃度　（質量%）	抗カビ活性値
例２９	Ｍ－２	Ｔ－１４	１０／９０	０．５	２．１
例３０	Ｍ－２	Ｔ－１５	３０／７０	０．５	２．２
例３１	Ｍ－２	Ｔ－１６	６０／４０	０．５	２．０
例３２（比較）	Ｍ－２	Ｔ－１７	０／１００	０．５	１．９
例３３（比較）	Ｍ－２	Ｔ－１８	１００／０	０．５	０．５
例３４（比較）	Ｍ－２	Ｔ－４	－／－	０	０．５

【００９４】

例３４、３５：銀化合物および銅化合物による抗カビ性の評価－２

中間層および光触媒層を備えた光触媒塗装体を以下の通り製造した。まず、基材としてフロート板ガラスを用意した。あらかじめ５０℃に加熱したガラス基材上に、表１のＭ－２に記載の中間層コーティング液をスプレーコートし、１２０℃で５分乾燥し中間層を得た。Ｍ－２液中の樹脂の固形分濃度は約２０質量％であった。走査型電子顕微鏡観察により中間層の膜厚を測定したところ、例３４および例３５のいずれにおいても約１０μｍであった。

【００９５】

一方、光触媒としてのＡｇ・Ｃｕ含有チタニア水分散体と、無機酸化物としての水分散型コロイダルシリカと、溶媒として水とを表２のＴ－１９およびＴ－２１に示される配合比で混合して、光触媒コーティング液を得た。光触媒コーティング液中の光触媒および無機酸化物の合計の固形分濃度は５．５質量％とした。

【００９６】

得られた光触媒コーティング液を、例２８～３３と同様の方法で製膜し、例３４および例３５の光触媒体を得た。走査型電子顕微鏡観察により光触媒層の膜厚を測定したところ、例３４および例３５のいずれの例においても約１μｍであった。この光触媒体について、例２８～３３と同様の方法にて抗カビ性の評価を行った。

【００９７】
試験結果を表９に示した。また例２９の抗カビ活性値も表９にしめした。酸化チタン粒子に対して［Ag_2O＋ＣｕＯ］量が０．５質量％、３質量％および５質量％のいずれにおいても、高い抗カビ性能を得ることが確認できた。
【００９８】
【表９】

	中間層	光触媒層	Ag_2O／ＣｕＯ（質量比）	酸化チタン粒子に対する［Ag_2O＋ＣｕＯ］濃度　（質量%）	抗カビ活性値
例３０	Ｍ－２	Ｔ－１５	３０／７０	０．５	２．２
例３５	Ｍ－２	Ｔ－１９	３０／７０	３	３．５
例３６	Ｍ－２	Ｔ－２１	３０／７０	５	３．６

【００９９】
例３６、３７：銀化合物および銅化合物による抗カビ性の評価－３
中間層および光触媒層を備えた光触媒塗装体を以下の通り製造した。まず、基材としてフロート板ガラスを用意した。あらかじめ５０℃に加熱したガラス基材上に、表１のＭ－１およびＭ－２に記載の中間層コーティング液をスプレーコートし、１２０℃で５分乾燥し中間層を得た。Ｍ－１またはＭ－２液中の樹脂の固形分濃度は約２０質量％であった。走査型電子顕微鏡観察により中間層の膜厚を測定したところ、例３６および例３７のいずれにおいても約１０μｍであった。
【０１００】
一方、光触媒としてのＡｇ・Ｃｕ含有チタニア水分散体と、無機酸化物としての水分散型コロイダルシリカと、溶媒として水とを表２のＴ－２０に示される配合比で混合して、光触媒コーティング液を得た。光触媒コーティング液中の光触媒および無機酸化物の合計の固形分濃度は５．５質量％とした。
【０１０１】
得られた光触媒コーティング液を、例２８～３３と同様の方法で製膜し、例３６の光触媒体を得た。走査型電子顕微鏡観察により光触媒層の膜厚を測定したところ、例３６および例３７のいずれにおいても約１μｍであった。この光触媒体について、例２８～３３と同様の方法にて抗カビ性の評価を行った。
【０１０２】
試験結果を表１０に示した。中間層に有機防カビ剤が含まれている例３７においては、防カビ剤による効果が相乗され、抗カビ活性値がさらに大きくなった。
【０１０３】
【表１０】

	中間層	光触媒層	Ag_2O／ＣｕＯ（質量比）	酸化チタン粒子に対する［Ag_2O＋ＣｕＯ］濃度　（質量%）	抗カビ活性値
例３７	Ｍ－２	Ｔ－２０	５５／４５	３	３．０
例３８	Ｍ－１	Ｔ－２０	５５／４５	３	３．５

【手続補正書】
【提出日】平成20年10月15日(2008.10.15)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
基材と、該基材上に設けられる中間層と、該中間層上に設けられる光触媒層とを備えた光触媒塗装体であって、前記中間層は有機防カビ剤を含んでなり、
前記光触媒層が、
１質量部以上２０質量部未満の光触媒粒子と、
７０質量部超え９９質量部以下の無機酸化物粒子と、
シリカ換算で０質量部以上１０質量部未満の加水分解性シリコーンの乾燥物と
を、前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記加水分解性シリコーンの合計量が１００質量部となるように含み、さらに銅元素および銀元素を含んでなる、光触媒塗装体。
【請求項２】
前記無機酸化物の平均粒子径が、走査型電子顕微鏡により２０万倍の視野に入る任意の１００個の粒子の長さを測定することにより算出される、５ｎｍを超え４０ｎｍ未満の個数平均粒径を有する、請求項１に記載の光触媒塗装体。
【請求項３】
前記光触媒粒子が酸化チタンである、請求項１または２に記載の光触媒塗装体。
【請求項４】
前記無機酸化物粒子がシリカである、請求項１～３のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。
【請求項５】
前記中間層がシリコーン変性樹脂を含んでなる、請求項１～４のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。
【請求項６】
外装材として用いられる、請求項１～５のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか一項に記載の光触媒塗装体の製造に用いられる光触媒コーティング液であって、溶媒中に、
１質量部以上２０質量部未満の光触媒粒子と、
７０質量部超え９９質量部以下の無機酸化物粒子と
シリカ換算で０質量部以上１０質量部未満の加水分解性シリコーンとを、
前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記加水分解性シリコーンの合計量が１００質量部となるように含み、さらに銅元素および銀元素を含んでなる、光触媒コーティング液。
【請求項８】
前記無機酸化物の平均粒子径が、走査型電子顕微鏡により２０万倍の視野に入る任意の１００個の粒子の長さを測定することにより算出される、５ｎｍを超え４０ｎｍ未満の個数平均粒径を有する、請求項７に記載の光触媒コーティング液。
【請求項９】
前記光触媒粒子が酸化チタン粒子である、請求項７または８に記載の光触媒コーティング液。
【請求項１０】
前記無機酸化物粒子が、シリカ粒子である、請求項７～９のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液。
【請求項１１】
請求項１～６のいずれか一項に記載された光触媒塗装体の製造に用いられる中間層を形成するためのコーティング液であって、溶媒と、シリコーン変性樹脂と、有機防カビ剤とを含んでなる、コーティング液。

【請求項１２】
請求項１～６のいずれか一項に記載された光触媒塗装体の製造に用いられるコーティング液の組み合わせであって、請求項７～１０のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液と、請求項１１に記載の中間層を形成するためのコーティング液との組み合わせ。
【請求項１３】
外装材用のコーティングのための、請求項１２に記載のコーティング液の組み合わせ。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１２】
上記課題を解決するため、本発明による光触媒塗装体は、基材と、該基材上に設けられる中間層と、該中間層上に設けられる光触媒層とを備えた光触媒塗装体であって、前記中間層は有機防カビ剤を含んでなり、
前記光触媒層が、
１質量部以上２０質量部未満の光触媒粒子と、
７０質量部超え９９質量部以下の無機酸化物粒子と、
シリカ換算で０質量部以上１０質量部未満の加水分解性シリコーンの乾燥物とを、
前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記加水分解性シリコーンの合計量が１００質量部となるように含んでなり、さらに銅元素および銀元素を含んでなる光触媒塗装体を提供する。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１５】
光触媒塗装体
本発明による光触媒塗装体は、基材と、該基材上に設けられる中間層と、該中間層上に設けられる光触媒層とを備えた光触媒塗装体であって、前記中間層は有機防カビ剤を含んでなり、
前記光触媒層が、
１質量部以上２０質量部未満の光触媒粒子と、
７０質量部超え９９質量部以下の無機酸化物粒子と、
シリカ換算で０質量部以上１０質量部未満の加水分解性シリコーンの乾燥物とを、
前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記加水分解性シリコーンの合計量が１００質量部となるように含んでなり、さらに銅元素および銀元素を含んでなる。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３０】
光触媒層およびそのための光触媒コーティング液
本発明において、光触媒層は、前記基材上に設けられた、前記中間層上に
１質量部以上２０質量部未満の光触媒粒子と、
７０質量部超え９９質量部以下の無機酸化物粒子と、
銅元素と、銀元素と、
シリカ換算で０質量部以上１０質量部未満の加水分解性シリコーンの乾燥物とを

前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記加水分解性シリコーンの合計量が１００質量部となるように含んでなる。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４２】
本発明の光触媒層は、加水分解性シリコーンの乾燥物を実質的に含まないのが好ましく、より好ましくは全く含まない。加水分解性シリコーンとは、アルコキシ基を有するオルガノシロキサンおよび／またはその部分加水分解縮合物の総称である。しかしながら、本発明の有機防カビ剤の溶出や、有害ガス分解性を確保できる程度であれば加水分解性シリコーンを任意成分として含有することは許容される。したがって、加水分解性シリコーンの含有量は、シリカ（SiO_2）換算で、光触媒粒子、無機酸化物粒子、および加水分解性シリコーンの合計量１００質量部に対して、０質量部以上１０質量部未満であり、好ましくは５質量部以下、最も好ましくは０質量部である。加水分解性シリコーンとしては、４官能シリコーン化合物がよく使用され、例えば、エチルシリケート４０（オリゴマー、Ｒがエチル基）、エチルシリケート４８（オリゴマー、Ｒがエチル基）メチルシリケート５１（オリゴマー、Ｒがメチル基）（いずれもコルコート社製）の形で市販されている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
Ｃ０９Ｄ　5/14　(2006.01)	Ｃ０９Ｄ　5/14	

(72)発明者　高木　洋二
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号　ＴＯＴＯ株式会社内
(72)発明者　児玉　佑希子
福岡県北九州市小倉北区中島２丁目１番１号　ＴＯＴＯ株式会社内

Ｆターム(参考) 4G169 AA02 AA08 BA02A BA02B BA04A BA04B BA22A BA22B BA48A BB02A
BB02B BC31A BC31B BC32A BC32B BE32A BE32B CA10 CA12 CA13
EA08 EB15Y EB18X EB18Y EB19 ED02 FA01 FA03 FB06 FB24
FC08 HA01 HA03 HA07 HA08 HA09 HA10 HB01 HC15 HD10
HE02 HE06 HE07 HE12
4J038 DL031 HA066 HA166 HA446 KA06 KA08 NA05 PC02 PC03 PC04
PC06 PC07 PC08 PC10