

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3781888号

(P3781888)

(45) 発行日 平成18年5月31日(2006.5.31)

(24) 登録日 平成18年3月17日(2006.3.17)

(51) Int. Cl.			F I		
CO3C	17/34	(2006.01)	CO3C	17/34	Z
A47G	1/00	(2006.01)	A47G	1/00	A
B32B	9/00	(2006.01)	B32B	9/00	A
B60J	1/00	(2006.01)	B60J	1/00	Z

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平10-31093	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成10年2月13日(1998.2.13)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開平11-228183		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成11年8月24日(1999.8.24)	(73) 特許権者	000002200
審査請求日	平成14年5月22日(2002.5.22)		セントラル硝子株式会社
			山口県宇部市大字沖宇部5253番地
		(74) 代理人	100108671
			弁理士 西 義之
		(72) 発明者	菅原 聡子
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
		(72) 発明者	甲斐 康朗
			神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 親水性基材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材表面に第1層としてシリカと、チタニアおよびアルミナから選ばれる少なくとも1種よりなる複合非晶質金属酸化物膜が形成され、該第1層の上層に第2層としてアナターゼ型チタニアと、シリカ超微粒子およびアルミナ超微粒子から選ばれる少なくとも1種と、非晶質金属酸化物よりなる複合組成膜が形成され、第1層の非晶質金属酸化物膜中のシリカ含有率が45～92重量%、チタニアおよび/またはアルミナの含有率が8～55重量%の範囲であり、第2層のアナターゼ型チタニア含有率が40～92重量%、シリカおよび/またはアルミナの超微粒子の含有率が3～30重量%、非晶質金属酸化物の含有率が5重量%～30重量%の範囲であることを特徴とする光触媒機能を有する親水性基材。

10

【請求項2】

第2層の複合組成膜中の非晶質金属酸化物が、シリカ、アルミナ、ジルコニアの内の少なくとも1種である請求項1記載の親水性基材。

【請求項3】

基材上に形成された第1層および第2層被膜の膜厚が、いずれも50nm～200nmであることを特徴とする請求項1又は2記載の親水性基材。

【請求項4】

基材がソーダ石灰ガラスであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の親水性基材。

【請求項5】

20

基材表面に、シリカとなる原料と、チタニアとなる原料およびアルミナとなる原料から選ばれる少なくとも1種と、希釈溶媒とからなり、前記シリカ、前記チタニア、前記アルミナの原料がケイ素、チタン、アルミニウムのそれぞれの硝酸塩、有機酸塩、アセチルアセトナート類、又はアルコキシド類である第1層用塗布液を被覆した後、チタンの硝酸塩、有機酸塩、アセチルアセトナート類、又はアルコキシド類、及びシリカ超微粒子とアルミナ超微粒子から選ばれる少なくとも1種、並びに非晶質金属酸化物になる原料、さらに希釈溶媒とからなる第2層用溶液を塗布し、乾燥した後380～750で焼成してなることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の親水性基材の製造方法。

【請求項6】

非晶質金属酸化物になる原料が、シリカ、アルミナ、又はジルコニア源であるケイ素、ジルコニウム、アルミニウムのそれぞれの硝酸塩、有機酸塩、アセチルアセトナート類、又はアルコキシド類であることを特徴とする請求項5に記載の親水性基材の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、建築用、車両用等の窓材、鏡等の各種の分野の物品において用いられる親水性基材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、防汚・消臭・抗菌・親水等のために各種基材の表面に光触媒機能を有する被膜を形成することが行われている。例えば、特開平5-253544号公報に記載のアナターゼ型チタニアを主体とする光触媒微粉末をその一部がバインダ層表面から露出するようにした板状部材、特開平7-232080号公報に記載の光触媒微粒子がチタニア、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化鉄、酸化タングステン、チタン酸鉄、酸化ビスマス、酸化錫等であり、光触媒粒子の間隙充填粒子が錫、チタン、銀、銅、亜鉛、鉄、白金、コバルト、ニッケルの金属または酸化物である光触媒機能を有する多機能材、特開平9-59042号公報記載の光触媒性の平均結晶粒子径が約0.1μm以下のチタニアの粒子を含有する防曇性被膜で覆われた透明基材等が知られている。

【0003】

また従来、ガラス表面に各種の機能性膜を被覆するに際し、ガラスから機能性膜へのナトリウムイオンの移行を防止するために、該機能性膜の下層に金属酸化物の中間層を形成する事が知られている。例えば、特開平4-18237号公報記載の酸化亜鉛を含有した紫外線吸収膜の下層にシリカを主成分とする金属酸化物被膜を設けた表面処理ガラス、特開平7-315880号公報記載のガラス板表面にシリカを主成分とする薄膜、チタニアを主成分とする薄膜、酸化錫を主成分とする薄膜を順次被覆させた透明導電膜付きガラス板、特開平8-190088号公報記載のガラス基板からのアルカリ金属イオンの拡散を防止する金属酸化物の障壁層と該障壁層の上層の金属含有被覆からなるガラス物品等が知られている。

【0004】

しかしながら、上記従来の光触媒機能を有する被膜をガラス上に形成した多機能ガラスにおいては、該光触媒膜をガラス表面に直接被覆すると、高温で処理した場合にガラス中に含まれるナトリウムイオンおよびアルカリ金属酸化物が該光触媒膜中に拡散し、光触媒膜のチタニアの酸化作用を促進する電子を中和してしまい、上述の光触媒機能が損なわれてしまう欠点があった。また、光触媒膜の下層に、中間層としてのシリカを主成分とした膜を被覆した場合には光触媒膜と該シリカを主成分とした膜との密着性が充分でなく、耐久性評価試験において光触媒膜が中間層から剥離してしまうという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の光触媒膜の下層に設けた中間層と光触媒膜との層間で光触媒膜が剥離するという欠点を克服した、高耐久性の光触媒機能を有する親水性基材およびその製

10

20

30

40

50

造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上層の光触媒膜と下層の中間層との接着性を向上させる中間層組成について種々検討した結果、シリカ - アルミナ、シリカ - チタニアまたはシリカ - アルミナ - チタニアを中間層に含有させることにより、耐温水性、耐塩温水性、蒸気接触等の耐久試験において、中間層成分中のシリカの溶出を防ぐことができ、中間層と光触媒膜の化学的結合力が著しく向上し、被膜の耐久性が著しく改善されるとともに、また基板がアルカリ成分を含むものである場合にはアルカリパッシベーション性も保持でき、十分な光触媒機能を維持できることを見出した。

10

【0007】

すなわち本発明は、シリカ含有率が45～92重量%、チタニアおよび/またはアルミナの含有率が8～55重量%の範囲である複合非晶質金属酸化物膜が形成され、該第1層の上層に第2層としてアナターゼ型チタニア含有率が40～92重量%、シリカおよび/またはアルミナの超微粒子の含有率が3～30重量%、非晶質金属酸化物の含有率が5重量%～30重量%の範囲である複合組成膜を形成された親水性基材に関する。

【0008】

さらにまた、第2層の複合組成膜の非晶質金属酸化物が、シリカ、アルミナ、ジルコニアの内の少なくとも1種であることが好適である。基材上に形成された第1層および第2層被膜の膜厚が、いずれも50nm～200nmとすることが好ましい。

20

【0009】

該第1層は、基材表面に、シリカとなる原料と、チタニアとなる原料およびアルミナとなる原料から選ばれる少なくとも1種と、希釈溶媒とからなり、前記シリカ、前記チタニア、前記アルミナの原料がケイ素、チタン、アルミニウムのそれぞれの硝酸塩、有機酸塩、アセチルアセトナート類、又はアルコキシド類である第1層用塗布液を乾燥・焼成することにより得られたものであることが好ましい。

【0010】

第2層は、チタンの硝酸塩、有機酸塩、アセチルアセトナート類、又はアルコキシド類、及びシリカ超微粒子とアルミナ超微粒子から選ばれる少なくとも1種、並びに非晶質金属酸化物になる原料、さらに希釈溶媒とからなる第2層用溶液を塗布し、乾燥・焼成することにより得られたものであることが好ましい。

30

【0011】

上記の親水性被膜は、第2層中のチタニアが光触媒機能を有する成分であり、該チタニアは紫外線の照射を受けると励起され、光触媒作用によって表面が親水性になる機能を有し、アナターゼ型結晶が好ましいが、ルチル型結晶でも使用できる。また、第2層中の非晶質金属酸化物は結晶であるチタニアの間隙を埋めるバインダーの機能を有し、さらにシリカおよび/またはアルミナの超微粒子は、膜構造を多孔質化すると同時に表面を極めて大きくする効果があり、さらに表面に多くの水酸基を化学的に結合することができる。従って、光触媒活性が効率良く達成できるため、微弱な紫外線の照射あるいは夜間、雨の日等で紫外線が照射されない時でも、親水性機能を保持する機能を果たすものである。

40

【0012】

【発明の実施の形態】

基材表面に形成する中間層としての第1層、光触媒機能としての第2層よりなる親水性基材は以下のようにして得ることができる。

【0013】

基材としては、ガラス、金属、樹脂等の無機、有機の材料が使用出来、その内ガラスは透明且つ耐久性のある基材として特に好適である。なお、基材の形状としては、板状等特に限定されるものではない。

【0014】

ガラス基材としてのガラス基板としては、汎用のソーダ石灰ガラス板が好適であり、自

50

動車用ならびに建築用ガラス、鏡用ガラス等に通常用いられている普通板ガラス、所謂フロート板ガラスなどであり、クリアをはじめグリーン、ブロンズ等各種着色ガラスや各種機能性ガラス、強化ガラスやそれに類するガラス、合せガラスのほか複層ガラス等、さらに平板あるいは曲げ板等各種板ガラス製品として使用できることは言うまでもない。また板厚としては例えば約1.0mm程度以上約12mm程度以下であり、建築用としては約2.0mm程度以上約10mm程度以下が好ましく、自動車用としては約1.5mm程度以上約6.0mm程度以下が好ましく、より好ましくは約2.0mm程度以上約5.0mm程度以下のガラスであり、鏡用としては約1.0mmから3.0mm程度が好ましい。なお、ガラス基板としては上記ソーダ石灰ガラスに限定されるものではなく、他の組成を有するガラスであっても良い。

10

【0015】

第1層のシリカ、チタニア、アルミナの原料としては、ケイ素、チタン、アルミニウムのそれぞれの硝酸塩、有機酸塩、アセチルアセトナート類、アルコキシド類等を用いることが出来、例えば、シリカアルコキシド類としては、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、その他のテトラアルコキシシラン化合物、その他のアルキルアルコキシシラン化合物、またチタンアルコキシド類としては、テトライソプロポキシチタン、テトラノルマルプトキシチタン、チタンアセチルアセトナート類として、トリイソプロポキシチタンモノアセチルアセトナート等、またアルミアルコキシド類としては、アルミニウムブトキシド、アルミアセチルアセトナート類としては、アルミニウムアセチルアセトナート等が使用できる。なお、これらの原料は乾燥・焼成することにより非晶質金属酸化物になる原料であるが、最初から非晶質である約サブミクロン程度の粒径を有し、成膜した場合に透明であるような原料も用いることが出来ることは言うまでもない。

20

【0016】

第2層のチタニアの原料としては、チタンの硝酸塩、有機酸塩、アセチルアセトナート類、アルコキシド類等を用いることが出来、例えばチタンアルコキシド類としては、テトライソプロポキシチタン、テトラノルマルプトキシチタン等、アセチルアセトナート類としては、トリイソプロポキシチタンモノアセチルアセトナート等が使用可能である。なお、これらの原料は焼成することにより結晶質となるものであるが、最初から非晶質或いは結晶質である約サブミクロン程度の粒径を有し、成膜した場合に透明であるような原料も用いることが出来ることは言うまでもない。

30

【0017】

第2層の複合組成膜中の非晶質酸化物は、チタニア結晶間の間隙を埋めるバインダー作用を有する非晶質の金属酸化物であれば何でも使用可能であるが、特に水に対する化学的耐久性に優れているシリカ、アルミナ、ジルコニアの内の少なくとも1種が好ましく、これらの原料としては、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウムのそれぞれの硝酸塩、有機酸塩、アセチルアセトナート類、アルコキシド類等を用いることが出来、例えばシリカアルコキシド類としては、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、その他のテトラアルコキシシラン化合物、その他のアルキルアルコキシシラン化合物等、またアルミアルコキシド類としては、アルミニウムブトキシド等、アルミアセトナート類としては、アルミニウムアセチルアセトナート等、またジルコニウムアルコキシド類としては、ジルコニウムブトキシド等、アセチルアセトナート類としては、ジルコニウムアセチルアセトナート等が使用できる。なお、これらの原料は乾燥・焼成することにより非晶質金属酸化物になる原料であるが、最初から非晶質である約サブミクロン程度の粒径を有し、成膜した場合に透明であるような原料も用いることが出来ることは言うまでもない。

40

【0018】

上記各原料の希釈溶媒としては、アルコ-ル系溶媒が好ましく、具体例としては、メタ

50

ノール、エタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、さらには酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルなどのエステル類、さらにはメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類及びこれらを混合した溶媒、さらには増粘剤としてポリエチレングリコール（平均分子量200）、ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルピロリド-等を加えても良いし、レベリング剤としてジメチルシリコーンなどのメチルシリコーン類やフッ素系レベリング剤を適量加えても良い。本来溶液中に含まれるアルコール系やセロソルブ系のもの単独または混合物を、該溶液の蒸発速度や被膜粘度を勘案して選択すればよい。

【0019】

10

第2層中の超微粒子としては、シリカについては、結晶性のシリカまたは無定型のシリカ、コロイドシリカ等の何れであってもよく、またアルミナについては、 α -アルミナ、 γ -アルミナ、 δ -アルミナ等の何れであってもよい。

【0020】

なお、超微粒子とは、特に粒径を限定するものではないが、粒径がほぼ1 μ m以下であり、例えばSi、Alの金属塩化物を酸素水素火炎中に供給し、超微粒子状の酸化物であるSiO₂、Al₂O₃を得る。なお、原料として用いる場合には、溶液中に該超微粒子を分散させたコロイド状で使用することが、分散性および安定性が増すので特に好ましい。超微粒子含有量は、3重量%未満では膜構造の多孔質化および表面積の増大が図れず、また30重量%を越えると膜強度が低下し、実用面での耐久性が不十分となる。

20

【0021】

第1層中のアルミナおよび/またはチタニア含有比率が全酸化物被膜組成に対して8~55重量%を少なくとも含むものであることとしたのは、55重量%を超えると、基材としてソーダ石灰ガラスを用いた場合に、第1層膜の機能であるナトリウムイオンのパッシベーション効果が低減することにより光活性が著しく低下し、さらに、耐アルカリ性も著しく低下してしまう。また、8重量%未満では第2層膜との密着性が低下してしまう。シリカの含有量は、45重量%未満では耐酸性が不十分となり、92重量%を越えると第2層膜との密着性が低下し、耐水性が不十分となる。

【0022】

第2層膜組成中のチタニアの含有量を全酸化物被膜組成に対して40~92重量%としたのは、40重量%未満では光触媒活性が十分ではなく、また92重量%を超えると光触媒活性は十分発揮されるものの親水性の維持性が低下するためである。また、非晶質酸化物の含有量は、5重量%未満ではチタニアのアナターゼ型結晶に対するバインダー効果が不十分となり耐磨耗性が低下し、30重量%を越えるとアナターゼ型結晶の結晶性が低下し、十分な光触媒機能を発揮できなくなる。

30

【0023】

膜厚については、第1層の膜厚は、約50~200nm程度であり、50nm未満であれば、基材がアルカリイオンを含有するガラス基板の場合に、該ガラス基板からのナトリウムイオンの影響で第2層の光触媒機能が低下し、200nmを超えると経済的にも無駄であり、クラックの発現の要因となるためである。さらに好ましくは約70~130nm程度である。第2層の膜厚は、チタニアの含有量にもよるが、約50~200nm程度が好ましい。なお、50nm以下では十分な光活性が得られず、200nm以上では光活性の向上は得られず、膜強度は低下する。

40

【0024】

塗布法としては、特に限定されるものではないが、生産性などの面からは例えばスピンコート法あるいはディップコート法、またリバースコート法、フレキソ印刷法、その他のロールコート法であり、さらにはノズルコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法などが適宜採用し得るものである。これら塗布法で塗布成膜する際の塗布液中の固形分濃度としては約1~30%程度で、塗布液粘度としては1~100cp程度が好ましい。

【0025】

50

第1層及び第2層の塗布後の乾燥処理としては、乾燥温度が常温～300程度で乾燥時間が0.5～60分間程度が好ましく、より好ましくは前記乾燥温度が100～250程度で乾燥時間が1～30分間程度である。

【0026】

第2層の乾燥後の焼成処理としては、焼成温度が380～750程度で焼成時間が1～30分間程度が好ましく、さらに前記ガラスの熱強化または/および熱曲げ加工時に同時に行うことがよく、前記ガラスの熱強化または/および熱曲げ加工は、温度が380～750程度で時間が0.5～10分間程度行うことがより好ましい。

【0027】

第1層膜に、アルミナおよび/またはチタニアを含有するシリカ膜を設けることにより、第1層と第2層の膜間の密着強度が強固になり、耐温水性、耐湿性、耐アルカリ性、耐温塩水性等の耐久性を向上させ、厳しい環境での長期使用に耐え、より確実でかつ安定した品質の親水性酸化被膜形成基材が得られるとともに、さらに基材がソーダ石灰ガラス基板の場合には、該ソーダ石灰ガラス基板からのナトリウムイオンの第2層膜中への移行を防止し、光触媒機能を十分に発揮させることができる親水性酸化被膜形成基材を得ることができる。

10

【0028】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

20

【0029】

実施例1

第1層膜溶液の調製：シリカの出発原料としてテトラエトキシシランを用い、チタニアの出発原料としてチタンイソプロポキシドを用い、酸化物換算でシリカ：チタニア＝90：10重量%とした溶液に、加水分解用の水、触媒としての硝酸、溶媒としてエタノールを順次添加して混合攪拌し、コーティング溶液とした。なお、溶液の固形分濃度は全酸化物換算で2重量%とした。

【0030】

第2層膜溶液の調製：チタニアの原料としてテトライソプロポキシチタン（アトロンNTi-500、日本曹達）を用い、超微粒子の原料としてイソプロピルアルコール中にシリカを分散させたコロイダルシリカ（IPA-ST-S、日産化学）を用い、非晶質金属酸化物を形成するシリカの原料としてテトラエトキシシラン（コロコート6P、日本コロコート）を用い、酸化物換算でチタニア：コロイダルシリカ：非晶質金属酸化物シリカ＝90：5：5重量%とした溶液に溶媒として変成アルコール（エキネン、F-1）を添加し混合攪拌し、コーティング溶液とした。なお、溶液の固形分濃度は2重量%とした。

30

【0031】

コーティング：10cmで厚さ2mmのソーダ石灰ガラス基板に第1層溶液をスピンコーターで成膜し、250で5分間乾燥して室温まで冷却した後、第2層溶液を同じくスピンコーターにより成膜した。第2層を成膜した後、再度250で5分間乾燥し、一旦500で5分間仮焼成を行った後、680で本焼成を行うことにより、第1層、第2層の膜厚がともに100nmの光触媒膜を得た。

40

【0032】

実施例2

第1層膜溶液の調製：シリカの出発原料としてテトラエトキシシランを用い、アルミナの出発原料として硝酸アルミ9水和物を用い、酸化物換算でシリカ：アルミナ＝90：10重量%とした溶液に、加水分解用の水、触媒としての硝酸、溶媒としてエタノールを順次添加して混合攪拌し、コーティング溶液とした。なお、溶液の固形分濃度は全酸化物換算で2重量%とした。また、第2層膜溶液の調製およびコーティング操作等は実施例1と同様に行った。

【0033】

50

実施例 3

第 1 層膜溶液の調製：シリカの出発原料としてテトラエトキシシランを用い、チタニアの出発原料としてチタンイソプロポキシドを用い、アルミナの出発原料として硝酸アルミニウム水和物を用い、酸化物換算でシリカ：チタニア：アルミナ = 90 : 5 : 5 重量%とした溶液に、加水分解用の水、触媒としての硝酸、溶媒としてエタノールを順次添加して混合攪拌し、コーティング溶液とした。なお、溶液の固形分濃度は全酸化物換算で 2 重量%とした。さらに、第 2 層膜溶液の調製およびコーティング操作等は、実施例 1 と同様に行った。

【0034】

実施例 4

実施例 1 の第 1 層膜組成をシリカ：チタニア = 70 : 30 重量%とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0035】

実施例 5 実施例 3 の第 1 層膜組成をシリカ：チタニア：アルミナ = 70 : 15 : 15 重量%とした以外は、実施例 3 と同様に行った。

【0036】

実施例 6

実施例 1 の第 1 層膜組成をシリカ：チタニア = 50 : 50 重量%とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0037】

実施例 7

実施例 3 の第 1 層膜組成をシリカ：チタニア：アルミナ = 50 : 25 : 25 重量%とした以外は、実施例 3 と同様に行った。

【0038】

実施例 8

実施例 1 の第 2 層膜組成をチタニア：コロイダルシリカ：シリカ = 80 : 10 : 10 重量%とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0039】

実施例 9

実施例 1 の第 2 層膜組成をチタニア：コロイダルシリカ：シリカ = 75 : 15 : 10 重量%とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0040】

実施例 10

実施例 1 の第 2 層膜組成をチタニア：コロイダルシリカ：シリカ = 50 : 25 : 25 重量%とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0041】

実施例 11

実施例 1 の第 2 層膜組成をチタニア：コロイダルシリカ：シリカ：アルミナ = 75 : 15 : 5 : 5 重量%とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0042】

比較例 1

第 1 層膜組成をシリカとした以外は、実施例 1 と同様に行った。比較例 2 第 1 層膜組成をシリカのみ、第 2 層膜組成をチタニアのみとした以外は、実施例 1 と同様に行った。

【0043】

得られた光触媒膜付き多機能ガラスの評価を下記のように行った。〔光活性試験〕1 重量%オレイン酸アセトン溶液を用いて、得られた第 2 層の光触媒膜表面にオレイン酸を均一に付着させ人工的に汚れを形成した。これにブラックライト F 15 T 8 B L B (三共電気)で $0.5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (365 nm) の紫外線を 2 時間照射した。照射前後の水の接触角変化で光活性 (親水性) を評価した。〔耐温水性試験〕60 の温水に 10 日間浸漬して外観、膜強度 (温水中でガーゼ布で強く擦り膜剥離の有無を調べる) の変化を評価した。

10

20

30

40

50

〔耐湿性試験〕50 相対湿度98%の蒸気中に30日間放置して外観、膜強度の変化を評価した。〔耐酸性試験〕0.1%塩酸中に室温下で48時間浸漬して外観、膜強度の変化を評価した。〔耐アルカリ性試験〕20%炭酸ソーダ水溶液中に室温下で48時間浸漬して外観、膜強度の変化を評価した。〔耐温塩水性試験〕60 の3%食塩水に48時間浸漬して外観、膜強度の変化を評価した。

【0044】

実施例及び比較例における性能評価結果を表-1に示す。

- ・光活性試験においては、実施例1～11及び比較例1は、紫外線照射前の水の接触角が55～67°程度であったものが、照射後10°以下となった。これらの結果から、実施例1～11及び比較例1は、第1層のアルカリパッシベーション効果が十分機能し、第2層目のTiO₂を有する膜が、いずれも良好な光触媒としての光活性機能を有していることが確認できる。一方、比較例2では、光活性はあるものの、他の場合に比べて光触媒性能が減少していることが確認できる。
- ・耐温水性試験について、実施例1～11は10日間経過後も外観、膜強度に変化がなかった。比較例1～2については、比較例1が2日目に比較例2が5日目に第2層膜が剥離した。
- ・耐湿性試験については、実施例1～11及び比較例1は30日間経過後も変化は認められないのに対し、比較例2は15日目に第2層膜が剥離した。
- ・耐酸性試験については、実施例および比較例ともに変化は認められなかった。
- ・耐アルカリ性試験については、実施例および比較例ともに変化は認められなかった。
- ・耐温塩水性試験については、実施例1～11は変化は認められなかったが、比較例1は36時間後、比較例2は20時間後に第2層膜が剥離した。なお、表-1において、()は試験後の膜の品質に変化がなく良好な結果が得られたことを示し、(×印)は試験中に膜の剥離を生じたものを示す。

【0045】

以上の評価結果に示すように、本発明の実施例1～11は比較例1～2に比べ、光活性、耐温水性、耐湿性、耐アルカリ性、耐温塩水性の全ての評価項目において極めて優れ、第1層膜と第2層膜の膜間の密着強度が極めて大きく強固であり、しかもアルカリパッシベーション効果も十分であることが分かった。一方、比較例1は、耐温水性、耐温塩水性の耐久試験では膜剥離があり、比較例2では耐温水性、耐湿性、耐塩温水性試験で膜剥離が生じた。

【0046】

【表1】

10

20

30

サンプル	光活性	耐温水性	耐湿性	耐酸性	耐アルカリ性	耐塩水性
実施例 1	60° → 5°	○	○	○	○	○
実施例 2	57° → 2°	○	○	○	○	○
実施例 3	58° → 4°	○	○	○	○	○
実施例 4	63° → 5°	○	○	○	○	○
実施例 5	61° → 4°	○	○	○	○	○
実施例 6	58° → 3°	○	○	○	○	○
実施例 7	55° → 3°	○	○	○	○	○
実施例 8	62° → 2°	○	○	○	○	○
実施例 9	67° → 5°	○	○	○	○	○
実施例 10	55° → 4°	○	○	○	○	○
実施例 11	59° → 4°	○	○	○	○	○
比較例 1	63° → 9°	×	○	○	○	×
比較例 2	65° → 14°	×	×	○	○	×

10

20

30

【0047】

【発明の効果】

基材表面に、第1層としてシリカとチタニアおよび/またはアルミナの複合非晶質金属酸化物膜、第2層としてチタニア-シリカおよび/またはアルミナの超微粒子と非晶質金属酸化物の複合組成物を形成した2層構造の親水性酸化物被膜は、第1層と第2層の層間の密着強度が強固になり、耐温水性、耐湿性、耐アルカリ性、耐塩水性等の耐久性を長期に持続し、厳しい環境下において確実にかつ安定した品質が得られるとともに、基材がソーダ石灰ガラスである場合には、該ガラス基板から光触媒膜へのナトリウムイオンの移行を防止し、光触媒機能を十分に発揮させる効果が得られ、建築用、車両用、鏡等の各種ガラス物品に広く用いることができる。

40

フロントページの続き

(72)発明者 山崎 誠司

三重県松阪市大口町1510番地 セントラル硝子株式会社 硝子研究所内

審査官 浅見 節子

(56)参考文献 特開平09-227160(JP,A)

特開平09-225303(JP,A)

特開平09-328336(JP,A)

特開平10-045435(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C17/22~23

C03C17/25

C03C17/34