

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-520009

(P2015-520009A)

(43) 公表日 平成27年7月16日(2015.7.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 35/02 (2006.01)	B 0 1 J 35/02 J	2 E 1 1 0
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D 7/24 3 O 3 B	4 D 0 4 8
C 0 9 D 1/00 (2006.01)	C 0 9 D 1/00	4 D 0 7 5
C 0 9 D 7/12 (2006.01)	C 0 9 D 7/12	4 G 1 6 9
B 0 1 D 53/36 (2006.01)	B 0 1 D 53/36 J	4 J 0 3 8
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-501624 (P2015-501624)	(71) 出願人	514226361
(86) (22) 出願日	平成25年3月15日 (2013. 3. 15)		ベーリング、フォトカタリティック、アク
(85) 翻訳文提出日	平成26年10月23日 (2014. 10. 23)		チボラダ
(86) 国際出願番号	PCT/SE2013/050283		VAELINGE PHOTOCATAL
(87) 国際公開番号	W02013/141789		YTIC AB
(87) 国際公開日	平成25年9月26日 (2013. 9. 26)		スウェーデン国ビッケン、プレスタペーゲ
(31) 優先権主張番号	PA201270126		ン、513
(32) 優先日	平成24年3月20日 (2012. 3. 20)	(74) 代理人	100117787
(33) 優先権主張国	デンマーク (DK)		弁理士 勝沼 宏仁
		(74) 代理人	100091487
			弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100120617
			弁理士 浅野 真理
		(74) 代理人	100126099
			弁理士 反町 洋
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタン及び抗光灰色化添加剤を含む光触媒組成物

(57) 【要約】

二酸化チタン及び抗光灰色化添加剤を含む光触媒組成物

本開示は、連続相中に分散した光触媒二酸化チタン粒子、及び少なくとも一種の抗光灰色化添加剤を含む光触媒組成物であって、前記少なくとも一種の抗光灰色化添加剤が、前記二酸化チタン粒子の光触媒活性を維持しながら、前記二酸化チタン粒子の光灰色化を制限することができ、前記該組成物の光灰色度指数(L)が6未満である、組成物に関する。

。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

光触媒組成物であって、

- 連続相中に分散した光触媒二酸化チタン粒子と、
- 少なくとも一種の抗光灰色化添加剤であって、前記組成物の前記光触媒活性を実質的に維持しながら、光灰色度を下げるために適用される抗光灰色化添加剤と

を含み、かつ

前記組成物の光灰色度指数(L)が 6 未満、例えば 5 未満、好ましくは 4 未満、例えば 3 未満、例えば 2 未満である、光触媒組成物。

【請求項 2】

前記組成物の前記光触媒活性が、少なくとも 90 % のレベルに維持される、請求項 1 に記載の光触媒組成物。

10

【請求項 3】

前記組成物の前記光触媒活性が維持される、請求項 1 に記載の光触媒組成物。

【請求項 4】

前記少なくとも一種の抗光灰色化添加剤が、0.1 重量 % を超える濃度で存在する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光触媒組成物。

【請求項 5】

前記少なくとも一種の抗光灰色化添加剤が、1 ~ 35 重量 %、好ましくは 1 ~ 15 重量 %、より好ましくは 5 ~ 12 重量 % の範囲内で存在する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光触媒組成物。

20

【請求項 6】

前記少なくとも一種の抗光灰色化添加剤が、湿潤剤を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光触媒組成物。

【請求項 7】

前記少なくとも一種の抗光灰色化添加剤が、界面活性剤を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光触媒組成物。

【請求項 8】

前記界面活性剤が、非イオン界面活性剤であるか、又は非イオン界面活性剤を含む、請求項 7 に記載の光触媒組成物。

30

【請求項 9】

前記界面活性剤が、シリコーン系界面活性剤であるか、又はシリコーン系界面活性剤を含む、請求項 7 又は 8 に記載の光触媒組成物。

【請求項 10】

前記少なくとも一種の抗光灰色化添加剤が、ポリグリコール、好ましくはポリ(エチレングリコール)メチルエーテルを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の光触媒組成物。

【請求項 11】

二酸化チタン粒子が、アナターゼ形である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の光触媒組成物。

40

【請求項 12】

前記二酸化チタン粒子が、5 ~ 250nm、好ましくは 5 ~ 100nm、より好ましくは 5 ~ 50nm の範囲内の粒子径を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の光触媒組成物。

【請求項 13】

前記組成物の光子効率が、0.025 % を超える、好ましくは 0.05 % を超える、より好ましくは 0.1 % を超える、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の光触媒組成物。

【請求項 14】

前記連続相が、溶剤、好ましくは水である、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の光触媒組成物。

【請求項 15】

50

前記二酸化チタン粒子が、0.3重量%～40重量%、好ましくは1.0重量%～30重量%の範囲内の濃度を有する、請求項1～14のいずれか1項に記載の光触媒組成物。

【請求項16】

前記組成物が、9を超えるpHを有する、請求項1～15のいずれか1項に記載の光触媒組成物。

【請求項17】

前記pHが、例えばトリエチレンアミンなどのアミンにより安定化される、請求項16に記載の光触媒組成物。

【請求項18】

前記組成物が、4未満のpHを有する、請求項1～16のいずれか1項に記載の光触媒組成物。

10

【請求項19】

前記pHが、例えばHClなどの強酸により安定化される、請求項18に記載の光触媒組成物。

【請求項20】

分散剤、好ましくはプロピレングリコールをさらに含む、請求項1～19のいずれか1項に記載の光触媒組成物。

【請求項21】

結合剤、好ましくはケイ素又はチタン系材料をさらに含む、請求項1～20のいずれか1項に記載の光触媒組成物。

20

【請求項22】

前記組成物が、光触媒インクである、請求項1～21のいずれか1項に記載の光触媒組成物。

【請求項23】

湿潤剤をさらに含む、請求項1～22のいずれか1項に記載の光触媒組成物。

【請求項24】

前記湿潤剤が、例えばトリエタノールアミンなどのアミン系化合物を含む、請求項23に記載の光触媒組成物。

【請求項25】

前記湿潤剤が、ジオール基を有する化合物を含む、請求項23に記載の光触媒組成物。

30

【請求項26】

前記湿潤剤が、グリコール、好ましくはポリ(エチレングリコール)メチルエーテルを含む、請求項23に記載の光触媒組成物。

【請求項27】

前記湿潤剤が、1～35重量%、好ましくは5～35重量%の範囲内で存在する、請求項23～26のいずれか1項に記載の光触媒組成物。

【請求項28】

前記組成物の変色(E)指数が、6未満、例えば5未満、好ましくは4未満、例えば3未満、例えば2未満である、請求項1～27のいずれか1項に記載の光触媒組成物。

40

【請求項29】

前記組成物の黄色度(B)指数が、6未満、例えば5未満、好ましくは4未満、例えば3未満、例えば2未満である、請求項1～28のいずれか1項に記載の光触媒組成物。

【請求項30】

請求項1～29のいずれか1項に記載の組成物から形成された光触媒コーティング。

【請求項31】

請求項1～29のいずれか1項に記載の光触媒組成物から形成された光触媒コーティングを含む、建造物パネル。

【請求項32】

請求項1～29のいずれか1項に記載の光触媒組成物を基材上に塗布する方法であって

50

- コーティングを形成するために前記組成物を基材上に塗布すること、及び
- 前記コーティングを乾燥させる、及び / 又は硬化させることを含む、方法。

【請求項 3 3】

前記組成物が、デジタル印刷により塗布される、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

表面を有する建造物パネルであって、前記表面が、光触媒二酸化チタン粒子及び少なくとも一種の抗光灰色化添加剤を含み、かつ前記表面の光灰色度指数 (L) が 6 未満、例えば 5 未満、好ましくは 4 未満、例えば 3 未満、例えば 2 未満である、建造物パネル。

【発明の詳細な説明】**【発明の分野】**

10

【0001】

本発明は、色彩堅ろう安定性で、光触媒活性の製品を製造できる光触媒組成物の処方に關する。本発明は、そのような光触媒組成物のコーティング、そのような光触媒組成物を塗布する方法、及び光触媒特性を有する建造物パネルにも關する。

【背景技術】**【0002】**

光触媒材料、例えば TiO_2 、は、自己清浄化及び空気清浄化特性を得るための多くの用途に使用されている。光触媒材料の最も大きな障害物は、大きな工業製品を作るための大規模化である。インクジェット印刷技術は、水系懸濁液又は溶剤系懸濁液を使用して機能材料を塗布するための経済的な方法である。インクジェット印刷は非接触堆積方法であり、ほとんど全ての基材上に直接パターン形成で、大面積被覆を行うのに使用される。インクジェット印刷を使用する利点は、簡潔性、低コスト、材料浪費が少ないこと、エーロゾルのスプレーによる環境問題が少ないこと、及び被覆の制御である。

20

【0003】

さらに、長期間にわたって保存される、性能が長続きする材料及びコーティングが不足している。例えば、光触媒的に活性な TiO_2 を建造物材料に使用する際の欠点は、光に露出することによる、色彩の堅ろう性が足りないこと及び色彩の変化である。製紙及びラミネート工業では、 TiO_2 は頻繁に使用される顔料であるが、光触媒 TiO_2 は、光に露出した時に、光灰色になるので、光触媒活性の無い、又は少なくした特殊グレードの TiO_2 が必要とされている。光灰色化は、装飾及び製紙工業に使用される顔料 TiO_2 の重要な品質特性であり、光灰色化は、塗料、重合体、及び化粧品のような、製品の色彩に影響を及ぼすので、実質的に非常に重要である。

30

【0004】

光灰色化は、光に露出した時に、 TiO_2 の色彩が白色から暗スミレ色に変化することである。光灰色化は、酸素の非存在下で光照射の際に TiO_2 の還元 (恐らく、 Ti^{4+} から Ti^{3+} への) により引き起こされることが示唆されている。

【0005】

光灰色化のプロセスは、図 1 に示す、 TiO_2 の光触媒特性を試験することにより、説明できる。 TiO_2 を、バンドギャップより短い波長の光で照射した時、吸収された光子は、電子 / 孔対を発生することができる。通常、電子は、伝導帯中を表面に移動し、そこで還元が起こる。ほとんどの場合、酸素は、電子により還元される。低酸素環境では、例えばメラミンホルムアルデヒド樹脂マトリックスでは、電子は酸素により取られず、 Ti - センターに移動し、 Ti^{3+} センターを造る。 Ti^{3+} センターは紫 / 青であり、製品の青色相を造る。この機構は光灰色化と呼ばれる。例えばラミネートでは、メラミンホルムアルデヒド樹脂の高度の重合及び密度が、周囲の環境から酸素及び湿分の拡散を非常に遅くし、灰色 Ti^{3+} イオンから白色 Ti^{4+} イオンへの酸化が遅くなる。しかし、 Ti^{4+} から Ti^{3+} への光還元は速く、それによってラミネートボード及びパネルは、灰色になる。ラミネートボード及びパネルのもう一つの重要な態様は、硬化の際のホルムアルデヒドの放出である。ホルムアルデヒドは、強い還元剤であり、マトリックス中のホルムアルデヒドが、酸素の全体的な分圧を下げ、光灰色化を強化することができる。ラミネー

40

50

トボード及びパネルを暗所に保管すると、光触媒還元工程が抑制され、数日から数週間で、ゆっくりした酸化工程が、パネルを本来の色彩に戻す。

【0006】

光灰色化プロセスは、可逆であり、酸素が、光灰色化プロセスを逆転させることが分かっているが、暗スミレ色から本来の色彩への変化は、逆の反応よりもはるかにゆっくりである。

【0007】

製紙、装飾紙、ラミネート床張り、ラミネートパネル、ホイル及びフィルム工業では、セルロース及びメラミンホルムアルデヒド樹脂の存在が TiO_2 の光灰色化を促進するので、光灰色化は重要な実質的な問題である。ホルムアルデヒドは、光灰色化を促進することが示されている。例えば、ラミネート床中のメラミンホルムアルデヒド樹脂マトリックスでは、光露出により造り出される暗パイレット Ti^{3+} イオンが、酸素の分圧が非常に低いので、比較的安定している。系の中の Ti^{3+} 濃度が増加すると、製品の灰色化が起こる。従って、紙及びラミネート用の TiO_2 グレードは、灰色化を無くすることができるように、表面変性している。ラミネート用の TiO_2 グレードは、表面被覆して、光触媒サイクルを抑制し、それによって、製品の光灰色化を抑えている。

【0008】

TiO_2 顔料を使用する製品の光灰色化を克服するために、様々な方法及び技術が開発されている。これらの技術の全てに共通しているのは、光触媒プロセスを抑制し、それによって、 TiO_2 の光触媒特性を不活性化することにより、光灰色化を排除することである。

【発明の概要】

【0009】

本発明の実施態様の目的は、上記の技術及び公知の技術に対する改良を提供することである。

【0010】

本発明の少なくとも特定の実施態様のさらなる目的は、光灰色化を下げ、光触媒活性を維持した組成物を得ることである。

【0011】

本発明の少なくとも特定の実施態様のさらなる目的は、光触媒的で、色安定した組成物を得ることである。

【0012】

本発明の少なくとも特定の実施態様のさらなる目的は、露光及び風化に対する色彩変化に関して、安定した光触媒組成物を処方することである。

【0013】

本発明の少なくとも特定の実施態様のさらなる目的は、デジタル印刷により塗布できる光触媒組成物を提供することである。

【0014】

これらの、及び他の目的の少なくとも幾つか、及び本説明から明らかな利点は、本発明の第一の態様による光触媒組成物により達成される。本光触媒組成物は、連続相中に分散した光触媒二酸化チタン粒子、及び少なくとも一種の抗光灰色化添加剤を含む。好ましい実施態様では、該組成物の光灰色度指数は、6未満、例えば5未満、好ましくは4未満、例えば3未満、例えば2未満である。

【0015】

実施態様で、前記少なくとも一種の抗光灰色化添加剤は、組成物の光触媒活性を実質的に維持しながら、光灰色度を下げることができる。一実施態様では、光触媒活性は、少なくとも90%のレベルに維持される。

【0016】

本発明の組成物は、粒子が、異なった組成物又は状態の連続相中に分散しているシステムとして、懸濁液又は分散液とも呼ばれる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

光触媒組成物は、光触媒コーティング液又は光触媒インクとして使用できる。

【 0 0 1 8 】

本発明の実施態様の利点は、光灰色度を下げることができるが、同時に、組成物の光触媒活性を実質的に維持し、それによって、光灰色化を下げ、光触媒特性を実質的に維持した組成物により形成される、光触媒コーティングも提供できることである。

【 0 0 1 9 】

特定の添加剤を TiO_2 処方物に添加することができ、それによって光灰色化を抑制し、一方、光触媒活性を実質的に維持できることが分かった。光灰色化を下げるのに好適な添加剤は、極性及び非極性部分を有する界面活性剤でよいが、これらに限定するものではない。これに対して、インク処方物に頻繁に使用される添加剤である、グリセリンの基を有する添加剤、及び例えばPEG-200、は光灰色化を強める。

【 0 0 2 0 】

幾つかの実施態様では、光灰色化を下げるのに好適な添加剤、即ち抗光灰色化添加剤は、組成物の光触媒二酸化チタン粒子を一時的に被覆するのに適している。抗光灰色化添加剤は、好ましくは光触媒二酸化チタン粒子に化学的に結合しない。抗光灰色化添加剤と光触媒二酸化チタン粒子との間の立体安定性が起こることがある、及び/又は抗光灰色化添加剤が光触媒二酸化チタン粒子を静電的に被覆することができる。それによって、一時的な結合が得られる。

【 0 0 2 1 】

幾つかの実施態様では、抗光灰色化添加剤は、光触媒二酸化チタン粒子がマトリックス、例えば樹脂マトリックス又はラッカーマトリックス、中に整列し、それによって低酸素環境になるように機能することができ、粒子は被覆されたままであり、光灰色化が低下する。しかし、基材の表面上に整列した光触媒二酸化チタン粒子は、外部の影響、例えば摩耗、水の付着、等、にさらされ易くなり、一時的な結合が壊れることがある。一時的結合が壊れることにより、光触媒活性が励起される。それによって、光触媒活性が基材の、光触媒活性が望ましい領域、即ち基材の表面で制御される。基材の表面は、高酸素環境を代表する。従って、光灰色化が、基材全体を通して低下するのに対し、光触媒活性は表面で維持される。

【 0 0 2 2 】

さらに、光触媒二酸化チタン粒子を一時的に被覆する抗光灰色化添加剤は、組成物の表面で光触媒粒子を配向し易くするので、光触媒粒子の大部分が、基材に塗布した時に、組成物の表面で整列する。抗光灰色化添加剤の化学的構造は、二酸化チタン粒子を組成物の表面に向けて配向させることができる。

【 0 0 2 3 】

光触媒組成物は、添加剤を TiO_2 分散液に加えることにより、処方することができ、これは、亀裂形成無しに乾燥する TiO_2 混合物の塗布可能な被膜を作ることができる。

【 0 0 2 4 】

光触媒組成物は、好適な添加剤を光触媒分散液に混合することにより、製造することができる。光触媒組成物は、被膜又はコーティングを造ることにより、基材上に塗布することができる。光触媒組成物は、被膜の中及び/又は上に亀裂(例えばマッドクラック)を形成することなく、乾燥及び/又は硬化し得る。

【 0 0 2 5 】

光触媒組成物は、インクジェット技術により塗布することができ、これによって光触媒インクができる。公知の技術は、例えば重合体を懸濁液中の粒子に加えることにより、インクジェットインク及び顔料を安定化させることに焦点を合わせている。この焦点は、以前には顔料及び/又は粒子を安定化させ、沈降しない安定したインクを造ることに合わせていた。本発明の実施態様では、この焦点が、安定したコーティングを得ることに向けられ、インク及び/又はコーティング液を基材上に塗布した後、光触媒活性及び色彩堅ろう性に関して、長続きする性能を得ることに向けられている。これは、様々な添加剤を調

10

20

30

40

50

整された様式で加え、光に露出した時に、色彩安定した、色彩堅ろう性があるコーティングを得ることにより、達成される。伝統的に、インクジェット技術は、顔料懸濁液の塗布に使用され、最近では、環境的に安定した材料である水性顔料にも使用されている。顔料は、装飾コーティングを得るのに使用される。驚くべきことに、本発明の実施態様は、装飾特性を有する代わりに、透明コーティングであり、安定した色彩及び光触媒特性を有する、長く持続する光触媒インクを処方できることを示している。

【0026】

前記少なくとも一種の抗光灰色化添加剤は、0.1重量%を超える濃度で存在することができる。例えば湿潤剤として使用する場合と比較して、過剰量の添加剤を加えることにより、添加剤は、光灰色化を下げるが、光触媒活性は実質的に維持される。抗光灰色化添加剤は、二酸化チタン粒子を一時的に被覆するのに十分な量で存在することができる。

10

【0027】

前記少なくとも一種の添加剤は、1~35重量%、好ましくは1~15重量%、より好ましくは5~12重量%の範囲内で存在できる。

【0028】

前記少なくとも一種の添加剤は、湿潤剤を含むことができる。

【0029】

前記少なくとも一種の添加剤は、界面活性剤を含むことができる。

【0030】

前記界面活性剤は、非イオン界面活性剤でよい、又はそれを含むことができる。

20

【0031】

前記界面活性剤は、シリコーン系界面活性剤でよい、又はそれを含むことができる。

【0032】

前記少なくとも一種の添加剤は、オリゴマー又は重合体を含むことができる。

【0033】

前記少なくとも一種の添加剤は、ポリグリコール、好ましくはポリ(エチレングリコール)メチルエーテル、を含むことができる。ポリグリコールは、湿潤剤としても機能する。ポリグリコールは、1~35重量%、好ましくは5~35重量%の範囲内で存在できる。

【0034】

二酸化チタン粒子は、アナターゼ形でよい。

30

【0035】

二酸化チタン粒子は、5~250nm、好ましくは5~100nm、より好ましくは5~50nm、最も好ましくは5~30nmの範囲内の一次粒子径を有することができる。二酸化チタン粒子は、アグロメレートサイズが<300nm<200nm<100nm、例えば<80nm、好ましくはアグリゲートサイズが<60nm、例えば<40nm、さらに好ましくはアグリゲート<30nm、例えば<20nmである。

【0036】

組成物の光子効率、0.025%を超える、好ましくは0.05%を超える、より好ましくは0.1%を超えることができる。

【0037】

連続相は、溶剤、好ましくは水、でよい。

40

【0038】

二酸化チタン粒子は、0.3重量%~40重量%、好ましくは1.0重量%~30重量%の範囲内の濃度を有することができる。

【0039】

組成物は、9を超えるpHを有することができる。組成物のpHは、アミン、例えばトリエチレンアミン、により安定化させることができる。

【0040】

組成物は、4未満のpHを有することができる。組成物のpHは、強酸、例えばHCl、により安定化させることができる。

50

【 0 0 4 1 】

光触媒組成物は、分散剤、好ましくはプロピレングリコール、をさらに含むことができる。

【 0 0 4 2 】

光触媒組成物は、結合剤、好ましくはケイ素又はチタン系材料、をさらに含むことができる。

【 0 0 4 3 】

光触媒組成物は、光触媒インクでよいが、又はそれを形成することができる。光触媒組成物は、デジタル印刷、好ましくはインクジェットプリンター、により印刷することができる。

10

【 0 0 4 4 】

光触媒組成物は、湿潤剤をさらに含むことができる。

【 0 0 4 5 】

湿潤剤は、アミン系化合物、例えばトリエタノールアミン、を含むことができる。

【 0 0 4 6 】

湿潤剤は、ジオール基を有する化合物を含むことができる。

【 0 0 4 7 】

湿潤剤は、グリコール、好ましくはポリ(エチレングリコール)メチルエーテル、を含むことができる。

【 0 0 4 8 】

湿潤剤は、1～35重量%、好ましくは5～35重量%の範囲内で存在することができる。

20

【 0 0 4 9 】

組成物の変色(E)指数は、6未満、例えば5未満、好ましくは4未満、例えば3未満、例えば2未満でよい。

【 0 0 5 0 】

前記組成物の黄色度(B)指数は、6未満、例えば5未満、好ましくは4未満、例えば3未満、例えば2未満でよい。

【 0 0 5 1 】

本発明の第二態様により、本発明の第一態様による組成物から形成された光触媒コーティングを提供する。本発明の第二態様は、先に述べた本発明の第一態様の利点の一部又は全部を取り入れており、先の説明が本コーティングにも適用される。

30

【 0 0 5 2 】

コーティングは、基材、例えば建造物パネル、例えば床パネル又は壁パネル、上に施すことができる。コーティングは、基材の表面又は表面層上に塗布することができる。表面層は、ラッカー層でよい。表面層は、ホルムアルデヒドを含む結合剤、例えばメラミンホルムアルデヒド樹脂を含むことができる。表面層は、メラミンホルムアルデヒド樹脂を含浸させた紙でよい。表面層は、木材繊維及び結合剤、好ましくはメラミンホルムアルデヒド、を含む木材粉体層でよい。

【 0 0 5 3 】

本発明の第三態様により、本発明の第一態様による組成物を、基材上に塗布する方法を提供する。本方法は、該組成物を基材上に塗布してコーティングを形成し、前記コーティングを乾燥させる、及び/又は硬化させることを含むことができる。

40

【 0 0 5 4 】

組成物は、デジタル印刷、好ましくはインクジェットプリンターにより塗布する。

【 0 0 5 5 】

本発明の第四態様により、建造物パネルを提供する。建造物パネルは、光触媒二酸化チタン粒子及び少なくとも一種の抗光灰色化添加剤を含む表面を有することができ、表面の光灰色度指数(L)が6未満、例えば5未満、好ましくは4未満、例えば3未満、例えば2未満でよい。建造物パネルの表面は、好ましくは上に記載した型の光触媒組成物で被覆してある。建造物パネルは、表面又は表面層、及び光触媒二酸化チタン粒子及び少なくとも

50

も一種の抗光灰色化添加剤を含むコーティングを有することができる。表面層は、ラッカー層でよい。表面層は、ホルムアルデヒドを含む結合剤、例えばメラミンホルムアルデヒド樹脂、を含むことができる。表面層は、メラミンホルムアルデヒド樹脂を含浸させた紙でよい。

【0056】

本発明の第五態様により、光触媒インク組成物を提供する。光触媒インク組成物は、光触媒二酸化チタン粒子及び湿潤剤を含むことができる。湿潤剤は、グリコール、好ましくはポリ(エチレングリコール)メチルエーテルでよい。光触媒二酸化チタン粒子は、5~250nm、好ましくは5~100nm、より好ましくは5~50nm、最も好ましくは5~30nmの範囲内の一次サイズを有することができる。二酸化チタン粒子は、アグロメレートサイズが<300nm、
<200nm<100nm、例えば<80nm、好ましくはアグリゲートサイズが<60nm、例えば<40nm、さらに好ましくはアグリゲート<30nm、例えば<20nmである。

10

【0057】

本発明の第六態様により、基材上に光触媒コーティングを施す方法を提供する。本方法は、光触媒二酸化チタン粒子及び湿潤剤を含む光触媒組成物を、デジタル印刷により基材上に塗布し、該組成物を乾燥及び/又は硬化させ、光触媒コーティングを形成することを含むことができる。印刷は、好ましくは、インクジェット印刷装置により行う。湿潤剤は、グリコール、好ましくはポリ(エチレングリコール)メチルエーテル、である。光触媒二酸化チタン粒子は、5~250nm、好ましくは5~100nm、より好ましくは5~50nm、最も好ましくは5~30nmの範囲内の一次サイズを有することができる。二酸化チタン粒子は、アグロメレートサイズが<300nm<200nm<100nm、例えば<80nm、好ましくはアグリゲートサイズが<60nm、例えば<40nm、さらに好ましくはアグリゲートサイズ<30nm、例えば<20nmである。基材は、建造物パネル、例えば床パネルである。建造物パネルは、光触媒組成物がデジタル印刷により上に塗布される表面層を含むことができる。表面層は、ラッカー層でよい。表面層は、樹脂を含浸させた紙、好ましくはメラミンホルムアルデヒド樹脂を含浸させた紙でよい。表面層は、木材繊維及び結合剤、好ましくはメラミンホルムアルデヒド、を含む木材粉体層でよい。

20

【0058】

特に、本発明の実施態様は、光灰色化が無いが、光触媒活性を実質的に維持する、光触媒製品の製造を可能にする方法に関する。光灰色化を下げるか、又は無くすが、同時に、光触媒活性製品を実質的に維持することが可能であることを見出した。非光灰色化製品は、コーティング処方、基材を被覆する手順を調整し、被覆した基材の処理を調整することにより、製造できることを見出した。

30

【図面の簡単な説明】

【0059】

本発明を例として、本発明の実施態様を図式的に示す添付の図面を参照しながら、より詳細に説明する。

【図1】二酸化チタンの光触媒処理を示す。

【図2a】ポリエーテル変性したポリシロキサンの形態にある非イオン界面活性剤の例を示す。

40

【図2b】ポリ(エチレングリコール)モノメチルエーテルの形態にある非イオン界面活性剤の例を示す。

【図2c】ポリオキシエチレンソルビタンの形態にある非イオン界面活性剤の例を示す。

【図3】基材上における組成物又はコーティング液の濡れ処理を示す。

【図4】光触媒組成物により形成されたコーティングを有する基材を示す。

【図5a】UVA光に露出した例1Aによる試料を示す。

【図5b】UVA光に露出した例1Bによる試料を示す。

【図6】光触媒組成物の3種類の異なった表面張力に関するZismanプロットを示す。

【図7】4種類の異なった処方に関する表面の濡れを示す。

【発明の実施形態】

50

【0060】

ここで、特定の実施態様による光触媒組成物をより詳細に説明する。光触媒組成物は、光触媒 TiO_2 粒子を分散液中に含む。光触媒 TiO_2 は、アナターゼ相にある。光触媒分散液は、溶剤、好ましくは水、に分散させることができる。分散液中の光触媒 TiO_2 粒子の濃度は、好ましくは0.3重量%～40重量%の範囲内、より好ましくは1.0重量%～30重量%の範囲内である。

【0061】

一実施態様では、光触媒粒子は、非金属及び/又は金属でドーピングされていてよい。 TiO_2 粒子は、非金属及び/又は元素、例えばC、N、F、S、Mo、V、W、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Fe、Co、La、Eu、 WO_2 、及びPdO又はそれらの組合せが挙げられるが、これらに制限するものではない。

10

【0062】

光触媒 TiO_2 粒子は、ナノサイズの TiO_2 粒子でよい。 TiO_2 は、5～250nmの範囲内、好ましくは5～100nmの範囲内、より好ましくは5～50nmの範囲内、最も好ましくは5～30nmの範囲内のサイズを有することができる。

【0063】

光触媒組成物は、pH及び/又は分散剤により安定化させることができる。光触媒組成物は、限定はしないが、好ましくはアミン、例えばトリエチレンアミン、によりpH>9で安定化させることができる。光触媒組成物は、限定はしないが、好ましくは強酸、例えばHClによりpH<4で安定化させることもできる。光触媒分散液は、分散剤により、粒子を懸濁液中に、及び再凝集から維持することにより、さらに安定化させることができる。分散液は、限定はしないが、プロピレングリコールにより安定化させることができる。一実施態様では、結合剤を光触媒組成物に加え、組成物を塗布する基材に対する TiO_2 粒子の密着を可能にし、改良することができる。好ましくは、これらの結合剤は、限定はしないが、好ましくはシラン、シロキサン、シリコーン、 SiO_2 、表面変性した SiO_2 、無定形 TiO_2 、アルコキシド、Ti-アルコキシド、Si-アルコキシド、UV硬化性結合剤及び熱硬化性結合剤の群中で、非光触媒的に分解性である。

20

【0064】

好ましい実施態様では、光触媒組成物は、安定したナノサイズの水中 TiO_2 分散液であり、懸濁液中の該光触媒粒子のサイズが50nm未満であり、該 TiO_2 粒子の濃度が40重量%までである。

30

【0065】

コーティング及び被膜形成特性を強化し、光に露出した時の色彩堅ろう性を改良するために、添加剤を光触媒組成物に添加することができる。添加剤は、光触媒組成物のコーティング及び/又は塗布特性を改良するために、光触媒組成物に加えることができる。添加剤は、スプレー可能性を改良するために、光触媒組成物に加えることができる。そのような添加剤の例は、湿潤剤である。さらに基材上における光触媒組成物の濡れ性を強化するために、湿潤剤を光触媒組成物に加えることができる。そのような湿潤剤の例は、ポリエーテル変性したシロキサンシリコーン界面活性剤、例えばポリエーテル変性したシロキサンの群でよいが、これらに限定するものではない。

40

【0066】

好ましい実施態様では、光触媒組成物は、光灰色化を少なくし得るように調節する。一種以上の添加剤を光触媒組成物に加え、光に露出した時の光触媒粒子の光灰色化を少なくすることができる。

【0067】

一実施態様では、驚くべきことに、(約0.1重量%の承認された推奨量と比較して)過剰量の添加剤、例えば湿潤剤、を加えることにより、基材、例えば紙、オーバーレイ紙、装飾紙、ホイル、又はフィルム、上に、光灰色化を起こさずに、又は少なくとも僅かな光灰色化で、塗布できる光触媒組成物を処方できることが分かった。そこでは、添加剤は、抗光灰色化添加剤を形成する。抗光灰色化添加剤は、シリコーン界面活性剤、例えば図2aに

50

示すようなポリエーテル変性したシロキサン、の群から選択することができる。過剰量の添加剤を加えることにより、添加剤は、抗光灰色化特性を与える。

【0068】

抗光灰色化添加剤は、非イオン界面活性剤でよい。

【0069】

抗光灰色化添加剤は、シリコーン界面活性剤、好ましくは非イオンシリコーン界面活性剤、でよい。より好ましくは、抗光灰色化添加剤は、ポリエーテル変性したシロキサンでよい。より好ましくは、抗光灰色化添加剤は、ポリエーテル変性したポリシロキサンでよい。より好ましくは、抗光灰色化添加剤は、ポリエーテル変性したポリメチルシロキサンでよい。あるいは、抗光灰色化添加剤は、ポリジメチルシロキサン共重合体でよい。

10

【0070】

さらなる実施態様で、抗光灰色化添加剤は、ポリグリコール、好ましくは図2bに示すポリ(エチレングリコール)メチルエーテルでよい。

【0071】

さらなる実施態様では、抗光灰色化添加剤は、図2cに示すポリオキシエチレンソルビタン、好ましくはポリオキシエチレン(20)ソルビタンでよい。好ましくは、抗光灰色化添加剤は、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノオレアートでよい。

【0072】

さらなる実施態様では、抗光灰色化添加剤は、ポリビニルアルコール(PVA)及び/又はポリビニルピロリドン(PVP)、及び/又は好ましくは湿潤剤と組み合わせたポリ(エチレングリコール)メチルエーテルでよい。

20

【0073】

抗光灰色化添加剤は、添加剤の、その抗光灰色化特性を得るための通常量と比較して、過剰量で加える。好ましい実施態様では、抗光灰色化添加剤は、組成物の1~35重量%、好ましくは組成物の5~35重量%、例えば組成物の1~15重量%の範囲内で加えることができる。より好ましくは、抗光灰色化添加剤は、組成物の5~12重量%の範囲内で加えることができる。

【0074】

抗光灰色化添加剤として作用する湿潤剤には、湿潤剤は、湿潤効果を達成するのに必要な量の5x、又は10x又は100xの量で加えることができる。

30

【0075】

発泡を抑えるために、消泡剤を光触媒組成物に加えることができる。

【0076】

一実施態様では、光触媒組成物は、例えば紙、装飾紙、オーバーレイ紙、ホイル又はフィルム、スプレーコーティング、フロートコーティング、ローラー被覆塗布による含浸、又はプリンターロール塗布向けの、光触媒コーティング液に処方する。

【0077】

一実施態様では、光触媒組成物は、例えばインクジェットプリンターにより塗布する、光触媒組成物インクに処方する。光触媒インクは、色彩及び/又は風化に対して安定している。光触媒インクは、顔料を含むか、又は無色でよい。

40

【0078】

液体の密度、表面張力及び粘度は、インクジェット塗布及び基材上の滴の広がりにも最も強い依存性を示す特性である。インクの印刷可能性範囲は、逆Ohnesorge数に基づいて推定できる。

【化1】

$$Z = (\alpha \cdot \rho \cdot \gamma)^{1/3} / \eta$$

【0079】

式中、 α はノズル直径、 ρ はインクの直径、 γ はインクの表面張力、及び η はインクの

50

粘度である

【0080】

一実施態様では、Ohnesorge数は、光触媒インクの $1 \leq Z \leq 30$ の範囲内、より好ましくは $1 \leq Z \leq 20$ の範囲内にある。

【0081】

さらなる実施態様では、光触媒インクとして使用する光触媒組成物は、粘度が25cP未満である。

【0082】

光触媒組成物により形成された光触媒コーティング又は光触媒インクの乾燥を調整することにより、良好な最終的コーティング及び/又は被膜を亀裂無しに得ることができる。乾燥は、インクジェットプリンターの印刷ヘッド及び/又はノズル先端の乾燥を回避する、と共に、亀裂を含む不均一な堆積をもたらす汚れの堆積効果を最少に抑えるために調整しなければならない。添加剤、例えば湿潤剤又は乾燥剤、は、スプレーノズル又は印刷ノズル内の乾燥を避けるために加えることが多い。使用されることが多い湿潤剤は、グリセロールであるが、光触媒組成物又はインクを、光灰色化の傾向がある基材上に塗布した場合に、グリセロールは、光灰色化を助長することが分かっている。好ましい実施態様では、湿潤剤を光触媒組成物及び/又は光触媒インクに加え、ノズル中及び基材上で混合物が乾燥するのを調整する。好ましい実施態様では、湿潤剤は、光灰色化を防止又は少なくとも下げるために選択する。

10

【0083】

一実施態様では、湿潤剤は、トリエタノールアミンの群から選択する。

20

【0084】

一実施態様では、湿潤剤は、3-メチル-1,5-ペンタンジオールの群から選択する。

【0085】

一実施態様では、湿潤剤は、グリコール、例えばトリエチレングリコール、及び/又はプロピレングリコール、及び/又はジエチレングリコール、及び/又はエチレングリコール、及び/又はポリ(エチレングリコール)メチルエーテルの群から選択する。

【0086】

本発明の一実施態様では、湿潤剤は、1~35重量%、好ましくは5~35重量%の範囲内で加える。

30

【0087】

一実施態様では、添加剤は、抗光灰色化特性及び湿潤剤としての機能の両方を有するものを選択する。そのような添加剤の例は、湿潤剤及び抗光灰色化添加剤の両方である、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルである。ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルのような添加剤は、1~35重量%、好ましくは5~35重量%の範囲内で加えることができる。

【0088】

光触媒組成物は、基材上又は基材マトリックス中に使用することができる。光及び/又は風化に対して色彩安定した光触媒コーティング又はフィルムを造るためには、亀裂、例えばマッドクラッキング、の無い皮膜又はコーティングを造ることが有用である。

40

【0089】

「マッドクラッキング」とは、被膜の露出又はエージングにより起こることがある亀裂形成とは反対に、塗料被膜の乾燥段階の際に亀裂が起こることを意味する。

【0090】

好ましい実施態様では、被膜形成プロセスは、亀裂の無いコーティング又は被膜を得るように調整しなければならない。コーティング又は塗布工程では、被膜を造る時間(t_{pen})は、乾燥又は硬化が起こる時間よりも短い。それによって、塗布された光触媒組成物は、濡れた被膜又はコーティングが乾燥し始める前の、濡れた被膜又はコーティングを造るのに十分な時間を有する。

【0091】

50

「 t_{open} 」は、基材上に対する液滴の衝撃から、基材が完全に濡れるまでの、コーティング液により基材が完全に濡れるまでの、図3に示すように $t_{open} = t_{final} - t_0$ 、時間である。

【0092】

好ましい実施態様では、 t_{open} は、15秒間未満、好ましくは10秒間未満、より好ましくは5秒間未満である。

【0093】

一実施態様では、マッドクラッキングは、被膜形成助剤を加えることにより、回避することができる。被膜形成助剤及び光触媒組成物は、相互に個別に調節する必要がある。好ましい実施態様では、被膜形成助剤は、上記の抗光灰色化添加剤の群から選択する。

10

【0094】

さらに、基材上に被覆又は塗布すべき光触媒組成物は、表面を濡らすことができ、それによって被膜を形成し得るように処方することができる。好ましくは、光触媒組成物は、表面を濡らす表面張力を有することができる。より好ましくは、表面張力は、良好な濡れを行い、濡れたコーティング又は被膜を造るために、基材の臨界表面張力以下である。

【0095】

完全な濡れは、表面エネルギー及び表面張力が等しい点で起こり、表面張力が低い液体は、表面エネルギーが高い固体を濡らすことが分かっている。

【0096】

好ましい実施態様では、コーティング又はインクを形成する光触媒組成物は、表面張力が50mN/m未満、好ましくは40mN/m未満、より好ましくは30mN/m未満、より好ましくは25mN/m以下である。

20

【0097】

一実施態様では、コーティング又はインクを形成する該光触媒組成物の表面張力は、上記の抗光灰色化添加剤の群から選択された添加剤を加えることにより、達成できる。さらなる実施態様では、コーティング又はインクを形成する光触媒組成物の表面張力は、コーティング又はインクを形成する光触媒組成物に、抗光灰色化添加剤の群から選択された添加剤を加えることにより、及び湿潤剤を加えることにより、達成できる。

【0098】

一実施態様では、コーティング又はインクを形成する光触媒組成物は、オーバーレイ紙及び/又は装飾紙及び/又はセルロース紙の含浸に使用できる。表面張力は、基材を完全に濡らすために、24mN/m以下でよい。

30

【0099】

好ましい実施態様では、コーティング又はインクを形成する光触媒組成物の最小体積は、確実に表面を完全に濡らし、被覆すべき、及び/又は該マトリックス中に含浸すべき基材上を均質に覆う濡れた被膜を造るのに十分な量である。

【0100】

一実施態様では、光触媒組成物は、スプレーにより塗布する。光触媒組成物は、ノズルからスプレーし、均質なコーティングを与えるのに十分に小さい液滴を得る。光触媒組成物の塗布液滴は、好ましくは500 μm 未満、より好ましくは250 μm 未満、さらに好ましくは100 μm 未満、好ましくは50 μm 以下である。

40

【0101】

好ましい実施態様では、光触媒組成物の微小液滴の塗布は、空気混合ノズルを使用することにより得られる。別の実施態様では、光触媒組成物の微小液滴の塗布は、超音波ノズルを使用することにより得られる。さらなる実施態様では、光触媒組成物の微小液滴の塗布は、回転噴霧ノズルを使用することにより得られる。さらなる実施態様では、光触媒組成物の微小液滴の塗布は、インクジェットプリンターを使用することにより得られる。

【0102】

一実施態様では、インクジェットプリンターを使用して、光触媒組成物を基材上に、又は基材マトリックス中に塗布する。

50

【0103】

好ましい実施態様では、ノズルから放出された液滴は、確実に基材を効率的に被覆する配列で、印刷及び/又はスプレー被覆する。さらに、被覆は、一実施態様では、配列中の液滴間の間隔(2つの隣接する液滴間の間隔)が、液滴の濡れ容量未満で行われる。それによって、液滴間の間隔及び基材上の液滴の広がり、重なり合った液滴により濡れた被膜を得るのに最適化される。さらに、印刷された及び/又はスプレー被覆された液滴の直径は、液滴間の間隔、基材上の液滴の広がり、及び各液滴の直径が、完全な濡れ被膜を得るのに最適化される。

【0104】

好ましい実施態様では、液滴間の間隔は、5mm未満、より好ましくは1mm未満、さらに好ましくは0.1mm未満、0.05mm未満、0.01mm未満、及び0.001mm未満でよい。

10

【0105】

好ましい実施態様では、光触媒組成物のレオロジー特性は、液滴が容易に広がり、基材上に完全な層を形成し、濡れ被膜又は層が不均質性無しに乾燥する、均質な濡れ被膜を得るように選択する。

【0106】

好ましい実施態様では、液滴の直径は、1~200 μm の範囲内、好ましくは1~100 μm の範囲内、より好ましくは1~50 μm の範囲内である。

【0107】

好ましい実施態様では、前記液滴の体積は、1nL~1mLの範囲内である。

20

【0108】

光触媒組成物により形成される光触媒コーティング及び/又は光触媒インクの乾燥を調整することにより、良好な最終被覆及び/又は被膜を亀裂無しに得ることができる。乾燥は、印刷ヘッド及び/又はノズル先端の両方における乾燥を避け、亀裂により不均質な堆積をもたらす汚れ堆積効果を最少に抑えるために調整しなければならない。濡れ被膜の乾燥は、被膜の厚さ、乾燥温度及び乾燥プロファイル、湿度、及び被膜添加剤、例えばレベリング剤及び被膜形成剤及び湿潤剤によって異なる。

【0109】

以前には、光触媒被膜は、室温から例えば140 °Cまでの範囲で作られており、亀裂を生じて、その有用性が制限されていた。被膜及び/又はコーティングを乾燥させる際に亀裂を調整できることは、亀裂が厚さ、光学的特性、機械的一体性を制限するので、有用である。さらに、本発明で示すように、亀裂は、基材上に光灰色化を起こし易くし、例えば、これに限定はしないが、メラミン含浸した紙及びセルローズ紙の光灰色化を起こす傾向がある。

30

【0110】

被膜形成の乾燥段階における乾燥は、マッドクラッキングに関連することが多い。被膜形成プロセス中に作られる被膜張力のせいで、エマルジョン塗料被膜及びコーティングでマッドクラッキングが起こることが多い。被膜張力は、多かれ少なかれ自然に発達し、様々な強度で起こり得る。光触媒コーティング又は被膜の亀裂は、実行可能な商業的用途における使用可能性にとって深刻な結果をもたらす。

40

【0111】

好ましい実施態様では、亀裂の無い光触媒被膜及び/又はコーティングは、該被膜及び/又はコーティングを臨界被膜厚未満で作ることにより、形成される。被膜厚は、乾燥条件及び該光触媒組成物の処方に関連する。好ましい実施態様では、被膜厚は、100 μm 未満、さらには50 μm 未満、より好ましくは10 μm 未満、より好ましくは1 μm 未満である。

【0112】

一実施態様では、光触媒組成物により形成される光触媒被膜及び/又はコーティングは、調整された温度プロファイルで乾燥させる。調整された温度は、好ましい実施態様では、光触媒組成物の被膜厚及び処方に合わせたプロファイルでよい。

【0113】

50

一実施態様では、光触媒被膜及び/又はコーティングは、メラミンホルムアルデヒド樹脂含浸した紙に塗布される。メラミンホルムアルデヒド樹脂含浸した紙は、好ましくは乾燥又は半乾燥しており、例えば相対湿度2~10%の範囲内で乾燥させる。

【0114】

一実施態様では、光触媒組成物により形成された光触媒被膜及び/又はコーティングは、スプレー塗布により、メラミンホルムアルデヒド樹脂含浸した紙上に塗布する。

【0115】

一実施態様では、光触媒組成物により形成された光触媒被膜及び/又はコーティングは、インクジェット印刷により、メラミンホルムアルデヒド樹脂含浸した紙上に塗布する。

【0116】

一実施態様では、光触媒組成物により形成された光触媒被膜及び/又はコーティングは、ロールコーティングにより、メラミンホルムアルデヒド樹脂含浸した紙上に塗布する。

【0117】

さらなる実施態様では、塗布した被膜及び/又はコーティングは、厚さが10µm未満、最高乾燥温度が20~160 の範囲内である。

【0118】

さらなる実施態様では、塗布した被膜及び/又はコーティングは、厚さが10µm未満、乾燥温度が140 未満である。

【0119】

光触媒組成物は、光触媒インク又は光触媒液として使用できる。基材に塗布した場合、光触媒組成物は、コーティング又は被膜を形成する。光触媒コーティング又は被膜は、基材上で連続的又は断続的であり得る。

【0120】

図4は、基材1、例えば建造物パネル、であり、コア2及び表面層3を有し、上記の光触媒組成物から形成された光触媒コーティング4を被覆してある。コア2は、木材繊維系のコア、例えばHDFである。コアは、熱可塑性材料を含むことができる。表面層3は、ラッカー層であり得る。表面層3は、ホルムアルデヒドを含む結合剤、例えばメラミンホルムアルデヒド樹脂、を含むことができる。表面層3は、メラミンホルムアルデヒド樹脂を含浸した紙であり得る。表面層は、熱可塑性材料を含むことができる。表面層3は、木材繊維及び樹脂、好ましくはメラミンホルムアルデヒド、を含む木材粉体層であり得る。

【0121】

コーティングは、表面層に塗布するか、又は表面層中に、例えば表面層の樹脂マトリックス中に、塗布することができる。

【0122】

抗光灰色化添加剤は、基材1の表面層3の、ラッカー層又は樹脂マトリックス中に配置された光触媒二酸化チタン粒子の光灰色化を下げる。

【0123】

2つの分離した層として示してあるが、光触媒組成物は、基材1の下にある表面層3の中に入ることができる。しかし、抗光灰色化添加剤が、表面層3の中に配置された粒子の光灰色化を下げて、表面層3の最外表面上に配置された光触媒二酸化チタン粒子は、光触媒的に活性のままである。

【0124】

あるいは、組成物は、コア上に配置される前に、表面層の中に塗布することができる。さらなる選択肢として、組成物は、表面層を形成する時に、加えることができる。この実施態様では、光触媒コーティングは、表面層中に一体化される。一例として、光触媒組成物は、木材繊維と結合剤を含む混合物に加えることができる。

【0125】

光触媒コーティングは、基材の表面上に、即ち中間層無しに、塗布することも意図している。

【0126】

10

20

30

40

50

例 1

摩耗クラスAC6(EN13329)に適合するオーバーレイ紙上に10 μ mコーティングを形成するための光触媒組成物の塗布。図5aに示す試料Aは、0.5体積%のポリエーテル変性したポリシロキサンを含む水性TiO₂組成物から形成した被覆を有するオーバーレイ紙を示す。図5bに示す試料Bは、16.6体積%のポリエーテル変性したポリシロキサンを含む水性TiO₂組成物から形成した被覆を有するオーバーレイ紙を示す。両試料は、外界条件で硬化させ、1mW/cm² UVA光で照射する。

【0127】

図5aは、UV照射後の試料Aを示す。図5bは、UV照射後の試料Bを示す。試料Aで光灰色化が起きている。試料Aは、マッドクラッキングも示す。試料Bは、光灰色化もマッドクラッキングも示さない。

【0128】

例 2

色及び接触角(CA)は、UVA露出(ISO)時間の関数として、基準、10体積%ポリエーテル変性したポリシロキサン(A)のナノ液体の厚膜、及び12体積%ポリエーテル変性したポリシロキサン(B)のナノ液体の薄膜に関して測定した。ブランク白色基準の色及び試料を、NCSカラーキャンでUVA放射の前後に記録した。NCSコードは、RGB及びLab値にNCS Navigator(www.ncscolour.com)で再計算した。RGB値(RGB)を使用して色/変色を目視で与え、Lab(L*a*b)値を使用してグレイイング及びイエロウイングインデックスを計算した。

【0129】

光灰色度指数 $L^* = L^*_{(Initial)} - L^*_{(Xmin)}$

黄色度指数 $b^* = abs(b^*_{(Ref)} - b^*_{(Sample)})$

【表1】

時間	0 時間			16.5 時間			39 時間			60 時間		
	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL
基準	52.4	0	0	60.4	0	0	64.4	2	0	62.6	2	0
A	11.8	6	0	55.9	8	1	49.5	9	2	42.2	9	2
B	11.9	2	0	68.7	2	0	63.6	2	1	51.7	2	1

【0130】

例 3

色及び接触角(CA)は、UVA露出(ISO)時間の関数として、基準、0.5体積%ポリエーテル変性したポリシロキサン(A)の薄膜、及び12体積%ポリエーテル変性したポリシロキサン(B)のナノ液体の薄膜、及び6体積%ポリエーテル変性したポリシロキサン(C)でPtで変性したTiO₂の薄膜に関して測定した。

【0131】

【表2】

時間	0 時間			16.5 時間			39 時間			60 時間		
	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL	CA	Δb	ΔL
基準	62.0	0	2	67.0	0	2	69.7	2	0	67.3	2	0
A	57.1	2	0	53.2	3	6	54.1	3	6	47.7	3	6
B	18.2	2	0	65.7	2	0	47.4	2	0	40.0	2	0
C	22.5	2	0	17.1	2	1	14.4	2	1	19.0	2	1

【0132】

例 4

図6は、光触媒組成物の3種類の異なった表面張力に関するZismanプロットを示し、24

10

20

30

40

50

mN/mの摩耗クラスAC6(EN13329)に適合するオーバーレイ紙の臨界表面張力を示す。上に組成物を塗布すべき基材の臨界表面張力を決定することにより、完全な濡れを得るために好適な抗光灰色化添加剤及び／又は湿潤剤を選択することができる。

【0133】

例5 - t o p e n

図7は、図3を参照しながら、下記の4種類の処方物に対して上に説明するように表面 - t o p e n の濡れを示す。

A) 脱イオン水

B) 水性ナノサイズ TiO_2 液

C) 水性ナノサイズ TiO_2 液、10重量%ポリエーテル変性したポリシロキサン

10

D) 水性ナノサイズ TiO_2 液、10重量%ポリエチルグリコールモノメチルエーテル及び湿潤剤

【0134】

例6 光触媒活性

摩耗クラスAC6(EN13329)に適合するオーバーレイ紙を、抗光灰色化添加剤として10体積%ポリエーテル変性したポリシロキサンを含む、25重量%ナノサイズ光触媒アナターゼ形 TiO_2 組成物で含浸させた。この組成物を、スプレーコーティングにより、メラミンホルムアルデヒド樹脂被覆したオーバーレイ紙に塗布し、合計3gの組成物を m^2 に塗布した。メラミン含浸させ、 TiO_2 被覆したオーバーレイ紙を、装飾層、コア及び裏張り紙と共にラミネート構造にプレスした。試料を、UV光で3日間予備活性した後、光触媒活性を測定した。光灰色化は、96時間後にキセノン試験で測定した。

20

【0135】

光触媒活性は、ISO22197-2(アセトアルデヒドの除去)により、ガス流量1L/分で、汚染物質として1ppmアセトアルデヒドで、試料サイズ45 cm^2 で、1mW/ cm^2 のUVA光源で測定した。

【0136】

光触媒活性は、アセトアルデヒドの除去(xppm)として、及び光子効率により測定した。使用したUV(A)照明強度は1mW/ cm^2 であり、照明された試料面積は45 cm^2 で、合計出力は45mWである。平均照明波長350nmとして、これは $1.32 \times 10^{-7} \text{ mol hv/s}$ に換算される。ガス流は1ppmのアセトアルデヒドを含み、従って、24分間以内に、試料を横切って 10^{-6} モルアセトアルデヒドが流れる。同時に、試料を $1.32 \times 10^{-7} \text{ mol hv/s} \times 60 \text{ s/分} \times 24 \text{ 分} = 190 \times 10^{-6} \text{ mol hv}$ で照明する。1ppmアセトアルデヒドの総酸化(損失)が観察された場合、光子効率は、

$$= 10^{-6} \text{ モルのアセトアルデヒド} / 190 \times 10^{-6} \text{ mol hv} = 0.0053 = 0.53\%$$
 になる。従って、測定された x ppm アセトアルデヒドの分解量に対して、光子効率は、下記の式、即ち $x = x(\text{ppm}) \times 0.53(\% / \text{ppm})$ と計算される。

30

【0137】

下記の表中、結果は、光触媒 TiO_2 を含まずにプレスしたラミネートの基準の結果と共に示す。

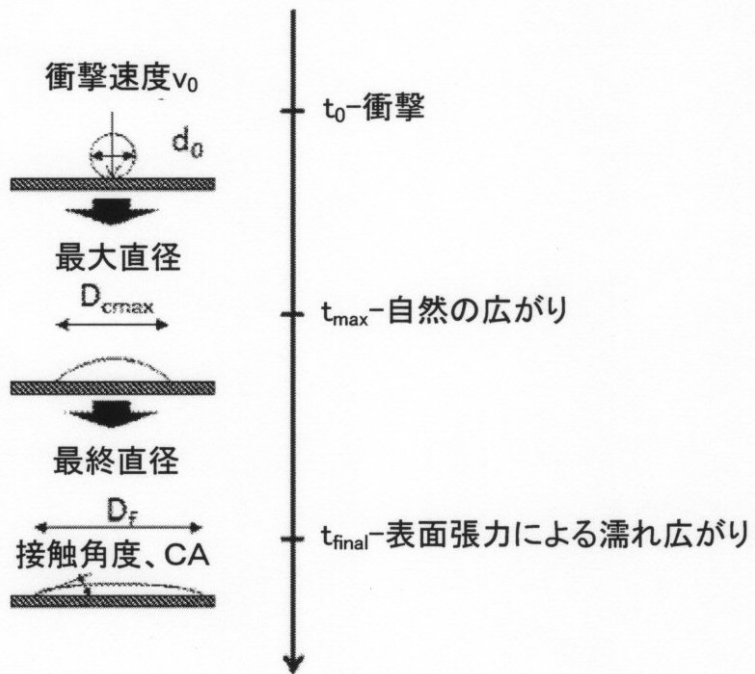
【0138】

【表3】

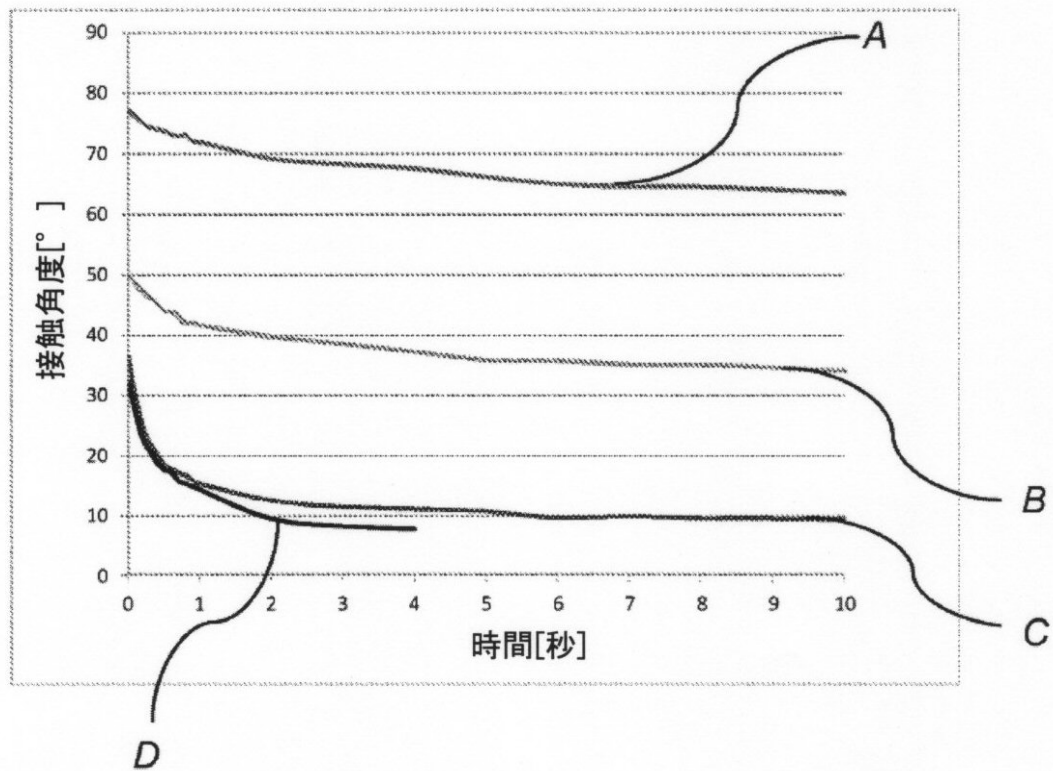
40

	Ref	光触媒
ΔL	-1.01	0.12
ζx	0.00% (0.0ppm)	0.25% (0.48ppm)

【図 3】



【図 7】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/SE2013/050283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
IPC: see extra sheet				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)				
IPC: B01J, B32B, C09D				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
SE, DK, FI, NO classes as above				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
EPO-Internal, PAJ, WPI data				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	US 20080044483 A1 (KESSELL LOMA MARGARET), 21 February 2008 (2008-02-21); example 1 on pages 6-7, especially paragraph [0069] --	1, 4-5, 7-8, 10, 12, 14-15, 28		
X	US 20110136660 A1 (TERASAKI HIROSHI ET AL), 9 June 2011 (2011-06-09); A1-A5 on page 6; claims 1-15; paragraph [0001] --	1-34		
X	EP 0913447 A1 (TOTO LTD), 6 May 1999 (1999-05-06); example B2 on page 14; paragraphs [0001], [0060] -- -----	1, 4-8, 11, 14-15, 30		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
08-07-2013		08-07-2013		
Name and mailing address of the ISA/SE Patent- och registreringsverket Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM Facsimile No. + 46 8 666 02 86		Authorized officer Johan Kjellgren Telephone No. + 46 8 782 25 00		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SE2013/050283

Continuation of: second sheet**International Patent Classification (IPC)*****B01J 35/00*** (2006.01)***B01J 21/06*** (2006.01)***B01J 37/04*** (2006.01)***B32B 27/18*** (2006.01)***C09D 1/00*** (2006.01)***C09D 7/12*** (2006.01)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/SE2013/050283

US	20080044483 A1	21/02/2008	AT	498387 T	15/03/2011
			AU	2002349106 B2	21/12/2006
			BR	0214123 A	13/10/2004
			CN	100464729 C	04/03/2009
			CN	1610537 A	27/04/2005
			DE	60239214 D1	31/03/2011
			EP	1443894 A2	11/08/2004
			ES	2360043 T3	31/05/2011
			JP	2005515178 A	26/05/2005
			JP	4157039 B2	24/09/2008
			KR	20050044475 A	12/05/2005
			KR	100948753 B1	23/03/2010
			MX	PA04004632 A	29/11/2004
			PL	205562 B1	31/05/2010
			PL	370090 A1	16/05/2005
			RU	2307854 C2	10/10/2007
			RU	2004117859 A	20/04/2005
			US	8137659 B2	20/03/2012
			WO	03041677 A2	22/05/2003
			ZA	200403738 A	31/08/2005
US	20110136660 A1	09/06/2011	CN	102105303 A	22/06/2011
			EP	2281684 A1	09/02/2011
			TW	201006550 A	16/02/2010
			WO	2009145209 A1	03/12/2009
EP	0913447 A1	06/05/1999	AT	317884 T	15/03/2006
			AU	720317 B2	25/05/2000
			AU	3461397 A	10/02/1998
			BR	9710382 A	17/08/1999
			CA	2260803 C	26/06/2007
			CN	1230207 A	29/09/1999
			CN	1142991 C	24/03/2004
			DE	69735268 T2	12/10/2006
			ES	2256891 T3	16/07/2006
			HK	1022493 A1	05/11/2004
			ID	18659 A	30/04/1998
			JP	3077199 B2	14/08/2000
			JP	2000095969 A	04/04/2000
			MY	120003 A	30/08/2005
			NZ	333743 A	28/02/2000
			WO	9803607 A1	29/01/1998

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
B 0 1 J 37/02 (2006.01)	B 0 1 D	53/36	G			
B 0 1 J 31/28 (2006.01)	B 0 1 J	37/02	3 0 1 Z			
B 0 1 J 31/38 (2006.01)	B 0 1 J	31/28	M			
E 0 4 F 13/08 (2006.01)	B 0 1 J	31/38	M			
	E 0 4 F	13/08	A			
	B 0 5 D	7/24	3 0 3 A			

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(74)代理人 100155631

弁理士 榎 保孝

(72)発明者 マイケル、ハムル

デンマーク国バレンスベーク、ストランド、ケルプベイ、1 0

(72)発明者 サイモン、ラウステン、ウスターガルド

デンマーク国コペンハーゲン、ブイ、アスガー、ライグス、ガーデ、4、4 . チィホ .

F ターム(参考) 2E110 AA64 AA70 AB04 AB05 AB22 AB23 BB02 BB04 EA09 GA22Z

GB01Z GB42Z GB53Z GB62W GB63W

4D048 AA19 BA06X BA07X BA30X BA41X EA01

4D075 AC06 AC41 CA35 CB08 DA06 DB24 DC03 EA10 EB01 EB42

EC02 EC30 EC35 EC53 EC54 EC60

4G169 AA03 AA08 AA09 BA04A BA04B BA22A BA22B BA22C BA48A BB08C

BC50A BC50C BC75B BD05B BD05C BE01A BE02A BE06A BE07A BE07B

BE14C BE32A BE32B BE32C CA11 EA01X EA08 EB18X EC22X EC27

FA06 FB23 FB57 FC04 FC05 FC09 FC10 HA01 HA08 HB01

HB02 HC15 HD10 HD16 HD18 HE01 HE12 HF09 HF10

4J038 AA011 DL131 HA161 JA17 JA25 JB01 KA06 KA09 MA09 MA14

NA27 PA06 PA19 PB05