

(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2008-264777
(P2008-264777A)

(43) 公開日 平成20年11月6日(2008.11.6)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B01J 35/02 (2006.01)	B01J 35/02	J 4G169
C09D 1/00 (2006.01)	C09D 1/00	4J038
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00	Z

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-81939 (P2008-81939)	(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
(22) 出願日	平成20年3月26日 (2008.3.26)	(72) 発明者	北崎 聰 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
(31) 優先権主張番号	特願2007-79469 (P2007-79469)	(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
(32) 優先日	平成19年3月26日 (2007.3.26)	(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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

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】基材に対する浸食を防止しながら、透明度が高く、優れた耐候性および有害ガス分解性、ならびにその他の所望の特性（紫外線吸収性、膜強度等）を発揮する光触媒層を備えた光触媒塗装体および光触媒コーティング液が提供される。

【解決手段】この光触媒塗装体は、基材と、該基材上に設けられる光触媒層とを備えてなる。光触媒層は、5質量部以上15質量部以下の、10nm以上100nm以下の平均粒径を有する光触媒粒子と、75質量部を超える95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、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、0.5 μm以上3.0 μm以下の膜厚を有する光触媒層とを備えた、光触媒塗装体であって、

前記光触媒層が、

波長550 nmの光の直線透過率が95%以上であり、

5質量部以上15質量部以下の、10 nm以上100 nm以下の平均粒径を有する光触媒粒子と、

75質量部を超える95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る、光触媒塗装体。

10

【請求項 2】

前記光触媒粒子が酸化チタン粒子である、請求項1に記載の光触媒塗装体。

【請求項 3】

前記無機酸化物粒子がシリカ粒子である、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、10 nm以上40 nm未満の個数平均粒径を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。

20

【請求項 5】

前記基材が、少なくともその表面が有機材料で形成された基材である、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】

前記光触媒層が前記基材上に直接塗布されてなる、請求項5に記載の光触媒塗装体。

【請求項 7】

外装材として用いられる、請求項1～6のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。

【請求項 8】

請求項1～7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、

30

5質量部以上15質量部以下の、10 nm以上100 nm以下の平均粒径を有する光触媒粒子と、

75質量部を超える95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る、光触媒コーティング液。

【請求項 9】

少なくともその表面が有機材料で形成された基材へのコーティングに用いられる、請求項8に記載の光触媒コーティング液。

【請求項 10】

前記基材上に直接塗布されるための、請求項9に記載の光触媒コーティング液。

【請求項 11】

外装材用のコーティングのための、請求項8～10のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、建築物等の外装材の用途に特に適した、透明度が高く、耐候性、有害ガス分解性、および各種被膜特性に優れた光触媒層を備えた光触媒塗装体およびそのための光触媒コーティング液に関する。

50

【背景技術】

【0002】

酸化チタンなどの光触媒が、建築物の外装材など多くの用途において近年利用されている。光触媒の利用により、光エネルギーを利用して種々の有害物質を分解したり、あるいは、光触媒が塗布された基材表面を親水化して表面に付着した汚れを容易に水で洗い流すことが可能となる。このような光触媒を塗布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】

光触媒性金属酸化物粒子と、コロイダルシリカと、界面活性剤とを含有する水性分散液を用いて、合成樹脂等の表面に親水性を付与する技術が知られている（例えば、特許文献1（特開平11-140432号公報）参照）。この技術にあっては、界面活性剤を10～25重量%と多量に含有させることにより親水性を強化している。また、膜厚を0.4μm以下とすることで光の乱反射による白濁を防止している。

10

【0004】

バインダー成分としてのシリカゾルと光触媒性二酸化チタンとを含有する塗膜を基体に形成して光触媒体を得る技術も知られている（例えば、特許文献2（特開平11-169727号公報）参照）。この技術にあっては、シリカゾルの添加量がSiO₂基準で二酸化チタンに対して20～200重量部であるとされており、二酸化チタンの含有比率が高い。また、シリカゾルの粒径も0.1～10nmと小さい。

20

【0005】

光触媒塗料を用いて波長500nmの光を50%以上透過させ、かつ、320nmの光を80%以上遮断すること光触媒塗膜を形成する技術も知られている（例えば、特許文献3（特開2004-359902号公報）参照）。この技術にあっては、光触媒塗料のバインダーとしてオルガノシロキサン部分加水分解物が用いられており、その配合量は塗料組成物全体の5～40質量%が好ましいとされている。

【0006】

ところで、光触媒層の基材を有機材料で構成すると、光触媒の光触媒活性により有機材料が分解あるいは劣化されるという問題が従来から知られている。この問題に対処するため、光触媒層と担体との間にシリコン変性樹脂等の接着層を設けることで、下地の担体を光触媒作用による劣化から保護する技術が知られている（例えば、特許文献4（国際公開第97/00134号パンフレット）参照）。

30

【0007】

【特許文献1】特開平11-140432号公報

【特許文献2】特開平11-169727号公報

【特許文献3】特開2004-359902号公報

【特許文献4】国際公開第97/00134号パンフレット

【発明の開示】

【0008】

本発明者らは、今般、光触媒粒子と無機酸化物粒子とを特定の質量比率で含み、なおかつ加水分解性シリコーンを含まないか又は極力少量に抑えた特定の組成で光触媒層を構成することにより、基材（特に有機基材）への浸食を抑制しながら、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）に優れた光触媒塗装体が得られるとの知見を得た。

40

【0009】

したがって、本発明の目的は、基材（特に有機基材）に対する浸食を防止しながら、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）に優れた光触媒層を備えた光触媒塗装体およびそのための光触媒コーティング液を提供することにある。

【0010】

すなわち、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、0.5μm以

50

上3.0μm以下の膜厚を有する光触媒層とを備えた、光触媒塗装体であって、

前記光触媒層が、

波長550nmの光の直線透過率が95%以上であり、

5質量部以上15質量部以下の、10nm以上100nm以下の平均粒径を有する光触媒粒子と、

75質量部を超える95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るものである。

【0011】

10

また、本発明による光触媒コーティング液は、上記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、

5質量部以上15質量部以下の、10nm以上100nm以下の平均粒径を有する光触媒粒子と、

75質量部を超える95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るものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

20

光触媒塗装体

本発明による光触媒塗装体は、基材と、この基材上に設けられる光触媒層とを備えてなる。光触媒層は、波長550nmの光の直線透過率が95%以上であり、5質量部以上15質量部以下の、10nm以上100nm以下の平均粒径を有する光触媒粒子と、75質量部を超える95質量部以下の無機酸化物粒子と、任意成分としての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含んでなる。ここで、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を100質量部とする。

【0013】

30

すなわち、本発明による5質量部以上15質量部以下の、10nm以上100nm以下の平均粒径を有する光触媒粒子と、75質量部を超える95質量部以下の無機酸化物粒子とから基本的に構成される。この構成により、基材（特に有機基材）に対する浸食を防止しながら、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）に優れた光触媒塗装体を得ることが可能となる。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が、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NO_xやSO_x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はないかと考えられる。

【0014】

40

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と、光触媒粒子の基材との直接的な接触を最小限に抑えることができ、それにより基材（特に有機基材）を浸食しにくくなるものと考えられる。また、光触媒自体による紫外線吸収によって基材に到達する紫外線量を低減して紫外線による基材の損傷も低減できると考えられる。そ

50

の結果、本発明の光触媒層は少なくともその表面が有機材料で形成された基材に対しても、基材保護のための中間層を介在させることなく、直接塗布して形成することができる。したがって、中間層の形成が不要となる分、光触媒塗装体の製造に要する時間やコストを削減できる。そして、上記したような種々の現象が同時に起こることで、基材（特に有機基材）に対する浸食を防止しながら、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）に優れた光触媒塗装体が実現されるものと考えられる。

【0015】

また、波長550nmにおいての光触媒層の直線透過率を95%以上確保することで下地の色味、意匠を損なうことなく表現することが可能となる。また透明度の高いガラスやプラスチックなどにコーティングしても透明性を損なわずに済む。

10

【0016】

基材

本発明に用いる基材は、その上に光触媒層を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。

20

【0017】

本発明の好ましい態様によれば、基材として、少なくともその表面が有機材料で形成された基材を用いることができ、基材全体が有機材料で構成されているもの、無機材料で構成された基材の表面が有機材料で被覆されたもの（例えば化粧板）のいずれをも包含する。本発明の光触媒層によれば、光触媒活性により損傷を受けやすい有機材料に対しても浸食しにくいことから、中間層を介在させることなく、光触媒層という一つの層で優れた機能を有する光触媒塗装体を製造することができる。その結果、中間層の形成が不要となる分、光触媒塗装体の製造に要する時間やコストを削減できる。

30

【0018】

光触媒層およびそのための光触媒コーティング液

本発明の光触媒層は、5質量部以上15質量部以下の、10nm以上100nm以下の平均粒径を有する光触媒粒子と、75質量部を超える95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、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。そして、この光触媒層は上記構成成分を上記質量比率で含んでなる溶質が溶媒中に分散されてなる光触媒コーティング液を基材上に塗布することによって形成されることができる。

40

【0019】

本発明の好ましい態様によれば、光触媒層は0.5μm以上3.0μm以下の膜厚を有するのが好ましく、より好ましくは1.0μm以上2.0μm以下である。このような範囲内であると、光触媒層と基材の界面に到達する紫外線が充分に減衰されるので耐候性が向上する。また、無機酸化物粒子よりも含有比率が低い光触媒粒子を膜厚方向に増加させることができるので、有害ガス分解性も向上する。さらには、紫外線吸収性、透明性、膜強度においても優れた特性が得られる。

【0020】

本発明に用いる光触媒粒子は、光触媒活性を有する粒子であれば特に限定されず、あらゆる種類の光触媒の粒子が使用可能である。光触媒粒子の例としては、酸化チタン（Ti

50

O_2 ）、 ZnO 、 SnO_2 、 $SrTiO_3$ 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 のような金属酸化物の粒子が挙げられ、好ましくは酸化チタン粒子、より好ましくはアナターゼ型酸化チタン粒子である。酸化チタンは、無害で、化学的にも安定で、かつ、安価に入手可能である。また、酸化チタン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。酸化チタンは、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。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良いが、略円形や橢円形でも良く、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。また、ゾル状で市販されている光触媒を用い、粒子径を30nm以下、好ましくは20nm以下にすることによって、とりわけ透明性が良好な光触媒層を得ることもできる。

10

【0021】

本発明の光触媒層およびコーティング液における光触媒粒子の含有量は、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、5質量部以上15質量部以下とし、好ましくは5質量部以上10質量部以下である。このように光触媒粒子の配合割合を少なくすることで、光触媒粒子の基材との直接的な接触が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、有害ガス分解性や紫外線吸収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。

20

【0022】

本発明の好ましい態様によれば、さらに高い光触媒能を発現するために、チタニアとバナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、鉛、銅、銀、白金および金からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属および/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、光触媒と前記金属または金属化合物が共存する溶液をそのまま添加する方法、および光触媒酸化還元作用を利用して光触媒上に前記金属または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。

30

【0023】

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、ハフニア等の单一酸化物の粒子；およびチタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム等の複合酸化物の粒子が挙げられ、より好ましくはシリカ粒子である。これら無機酸化物粒子は、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、もしく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であるのが好ましく、特に好ましくはコロイダルシリカである。

40

【0024】

本発明の好ましい態様によれば、前記無機酸化物粒子が10nm以上40nm未満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30nm以下である。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良いが、略円形や橢円形でも良く、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

50

触媒層を得ることができる。

【0025】

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、75質量部を超える95質量部以下であり、好ましくは80質量部を超える95質量部以下であり、より好ましくは85質量部以上95質量部以下、さらに好ましくは90質量部以上95質量部以下である。

【0026】

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。

【0027】

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、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、上記含有量範囲内において使用されてよく、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することができるが、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、ポリアルキレンジ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。

【0028】

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、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体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濁液に分離し、それぞれを赤外分光分析、ゲルパーキ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。

【0029】

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

10

20

30

40

50

、スプレー、ロールコーラー、フローコーラー、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。このように本発明の光触媒塗装体は、本発明の光触媒層によれば、光触媒活性により損傷を受けやすい有機材料に対しても浸食しにくいことから、中間層を介在させることなく、光触媒層という一つの層で優れた機能を有する光触媒塗装体を製造することができる。その結果、中間層の形成が不要となる分、光触媒塗装体の製造に要する時間やコストを削減できる。

【実施例】

【0030】

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、以下の例において光触媒コーティング液の作製に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：30～60nm、塩基性）

無機酸化物粒子

- ・水分散型コロイダルシリカ（日産化学工業 社製、商品名：スノーテックス50、粒径：20～30nm、固体分含有率 48%）（例1～26、例28、例31～34で使用）

10

- ・水分散型コロイダルシリカ（日産化学工業 社製、商品名：スノーテックス40、粒径：10～20nm、固体分含有率 40%）（例27で使用）

20

- ・水分散型コロイダルシリカ（日産化学工業 社製、商品名：スノーテックスS、粒径：8～11nm、固体分含有率 30%）（例29で使用）

- ・水分散型コロイダルシリカ（日産化学工業 社製、商品名：スノーテックスXS、粒径：4～6nm、固体分含有率 20%）（例30で使用）

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））

30

【0031】

例1～5：耐候性の評価

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、基材として着色有機塗装体を用意した。この着色有機塗装体は、フロート板ガラス上にカーボンブラック粉末を添加した汎用アクリルシリコーンを塗布して、十分に乾燥および硬化させたものである。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、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤とを表1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。なお、この光触媒コーティング液は加水分解性シリコーンを含まない。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体分濃度は5.5質量%とした。

40

【0032】

得られた光触媒コーティング液をあらかじめ50℃に加熱した上記着色有機塗装体上にスプレー塗布し、120℃で5分乾燥した。こうして、光触媒層を形成させて、光触媒塗装体を得た。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1～5のいずれの例においても約0.5μmであった。

【0033】

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エザオメーター（スガ試験機製、S-300C）に投入した。300hr経過後に試験片を取り

50

出し、日本電色製の測色差計 Z E 2 0 0 0 にて、促進試験前後で色差を測定し、その b 値を比較することで変色の度合いを評価した。

【0034】

得られた結果は表 1 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 b 値がプラス側（黄変側）に推移したことを表す。表 1 に示されるように、光触媒層中の光触媒の含有量を 5 質量部以上 15 質量部以下にすることによって、有機基材上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。

【0035】

【表 1】

	酸化チタン粒子 (質量部)	シリカ粒子 (質量部)	界面活性剤 (質量部)	Δb
例 1	5	95	6	G
例 2	10	90	6	G
例 3	15	85	6	G
例 4 (比較)	20	80	6	NG
例 5 (比較)	30	70	6	NG

10

【0036】

例 6 ~ 9 : 有害ガス分解性の評価

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、基材として着色有機塗装体を用意した。この着色有機塗装体は、フロート板ガラス上にカーボンブラック粉末を添加した汎用アクリルシリコーンを塗布して、十分に乾燥および硬化させたものである。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、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤と、加水分解性シリコーンとしてのテトラメトキシシランの重縮合物とを表 2 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。なお、例 6 および例 7 の光触媒コーティング液は加水分解性シリコーンを含まない。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。

20

【0037】

得られた光触媒コーティング液をあらかじめ 50 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した上記着色有機塗装体上にスプレー塗布し、120 min で 5 分乾燥した。こうして、光触媒層を形成させて、光触媒塗装体を得た。走査型電子顕微鏡観察により光触媒層の膜厚 (μm) を測定したところ、いずれの例においても約 1 μm であった。

30

【0038】

こうして得られた 50 \times 100 mm 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 1 mW / cm² の BLB 光で 12 h 以上照射した。JIS R 1701 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 1000 ppb 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 3 mW / cm² 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。NO_x 除去量は、BLB 光照射前後での NO、NO₂ 濃度から下記の式に従って計算した。

40

$$\text{NO}_x \text{ 除去量} = [\text{NO}(\text{照射後}) - \text{NO}(\text{照射時})] - [\text{NO}_2(\text{照射時}) - \text{NO}_2(\text{照射後})]$$

【0039】

得られた結果は表 2 に示される通りであった。ここで、表中の G は NO_x 除去量が 400 ppb 以上、NG は NO_x 除去量が 10 ppb 以下を表す。表 2 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、実質的に加水分解性シリコーンを含まない

50

ことにより、良好なNO_x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NO_x分解性が喪失していることが分かった。

【0040】

【表2】

	酸化チタン 粒子 (質量部)	シリカ粒子 (質量部)	加水分解性 シリコーン (質量部)	界面活性剤 (質量部)	NO _x 除去量
例6	10	90	0	6	G (461ppb)
例7	15	85	0	6	G (532ppb)
例8	15	80	5	6	G (441ppb)
例9 (比較)	10	80	10	6	NG (2ppb)

【0041】

例10～26：直線透過率および紫外線遮蔽率の測定

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550nmの波長の透過率が94%のフロート板ガラスを用意した。一方、光触媒としてのチタニア水分散体と、平均粒径20～30nmの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、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤とを表3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。したがって、この光触媒コーティング液は加水分解性シリコーンを含まない。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。

【0042】

得られた光触媒コーティング液をあらかじめ50℃に加熱した上記フロート板ガラス板上にスプレー塗布し、120℃で5分乾燥した。こうして、光触媒層を形成させて、光触媒塗装体を得た。走査型電子顕微鏡観察により光触媒層の膜厚(μm)を測定したところ、表3に示される値であった。

【0043】

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、以下の通り直線(550nm)透過率および紫外線(300nm)遮蔽率の測定を紫外・可視・近赤外分光光度計(島津製作所製UV-3150)を用いて行った。

【0044】

得られた結果は表3に示される通りであった。ここで、直線透過率および紫外線遮蔽率の評価基準は以下の通りとした。

<直線透過率>

- A：直線(550nm)透過率が97%以上
- B：直線(550nm)透過率が95%以上97%未満
- C：直線(550nm)透過率が95%未満

<紫外線遮蔽率>

- a：紫外線(300nm)遮蔽率が80%以上
- b：紫外線(300nm)遮蔽率が30%以上80%未満
- c：紫外線(300nm)遮蔽率が30%未満

表3に示されるように、光触媒層中の光触媒の含有量が5質量部以上15質量部以下では膜厚を0.5μm以上3μm以下にすることで有機物の劣化に起因する紫外線を十分に遮蔽し、かつ透明性も確保できることが分かった。

【0045】

【表3】

	酸化チタン 粒子 (質量部)	シリカ粒子 (質量部)	界面活性剤 (質量部)	膜厚 (μm)	直線透過率 (550nm)	紫外線遮蔽率 (300nm)
例10	5	95	6	0.5	A	b
例11	5	95	6	1.5	A	b
例12	5	95	6	3	B	a
例13	10	90	6	0.5	A	b
例14	10	90	6	1.5	A	a
例15	10	90	6	3	B	a
例16	15	85	6	0.5	A	b
例17	15	85	6	1.5	B	a
例18	15	85	6	3	B	a
例19(比較)	1	99	6	0.5	A	c
例20(比較)	5	95	6	0.1	A	c
例21(比較)	5	95	6	5	C	a
例25(比較)	10	90	6	0.1	A	c
例23(比較)	10	90	6	5	C	a
例24(比較)	15	85	6	0.1	A	c
例25(比較)	15	85	6	5	C	a
例26(比較)	20	80	6	1.5	C	a

【0046】

例27～30：ヘイズの測定

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550nmの波長の透過率が94%のフロート板ガラスを用いた。一方、光触媒としてのチタニア分散体と、表4に示される各種平均粒径の無機酸化物としての分散型コロイダルシリカと、溶媒として水と、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤とを表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。したがって、この光触媒コーティング液は加水分解性シリコーンを含まない。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。

【0047】

得られた光触媒コーティング液を先述の基材上に1000rpmで10秒間スピンドルを回し、120℃で5分乾燥し光触媒層を得た。こうして得られた50×100mmの大きさの光触媒塗装体のヘイズをヘイズ計(Gardner製haze-guard plus)を用いて測定した。

【0048】

得られた結果は表4に示される通りであった。表4に示されるように、光触媒層中の金属酸化物の粒径を10～30nmにすることでヘイズ値を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。

【0049】

10

20

30

40

【表4】

	酸化チタン 粒子 (質量部)	シリカ粒子 (質量部)	シリカ粒子 粒径 (nm)	界面活性剤 (質量部)	ヘイズ (%)
例27	10	90	10~20	6	0.68
例28	10	90	20~30	6	0.48
例29	10	90	8~11	6	1.11
例30	10	90	4~6	6	1.22

10

【0050】

例31~34：界面活性剤の添加による影響の評価

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、基材として着色有機塗装体を用意した。この着色有機塗装体は、フロート板ガラス上にカーボンブラック粉末を添加した汎用アクリルシリコーンを塗布して、十分に乾燥および硬化させたものである。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、ポリエーテル変性シリコーン系界面活性剤とを表5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。なお、この光触媒コーティング液は加水分解性シリコーンを含まない。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。

20

【0051】

得られた光触媒コーティング液をあらかじめ50~60℃に加熱した上記着色有機塗装体上にスプレー塗布し、120℃で5分乾燥した。こうして、光触媒層を形成させて、光触媒塗装体を得た。走査型電子顕微鏡観察により光触媒層の膜厚(μm)を測定したところ、例31~34のいずれの例においても約1μmであった。

20

【0052】

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。光触媒に前処理として1mW/cm²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/cm²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。NO_x除去量は、BLB光照射前後でのNO、NO₂濃度から下記の式に従って計算した。

30

$$\text{NO}_x \text{ 除去量} = [\text{NO}(\text{照射後}) - \text{NO}(\text{照射時})] - [\text{NO}_2(\text{照射時}) - \text{NO}_2(\text{照射後})]$$

【0053】

得られた結果は表5に示される通りであった。ここで、表中のNO_x除去率とは例32の除去量を100として相対的に示している。表5に示されるように、界面活性剤の添加量を多くすることで除去率が低下することが分かった。

40

【0054】

【表5】

	酸化チタン 粒子 (質量部)	シリカ粒子 (質量部)	界面活性剤 (質量部)	N O x 除去率 (例32を100とする)
例31	10	90	0	98
例32	10	90	6	100
例33	10	90	10	85
例34	10	90	33.3	79

フロントページの続き

(72)発明者 高木 洋二
福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 TOTO株式会社内

(72)発明者 田中 裕希
福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 TOTO株式会社内

(72)発明者 岩田 広長
福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 TOTO株式会社内

(72)発明者 早川 信
福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 TOTO株式会社内

(72)発明者 菅野 充誠
福岡県北九州市小倉北区中島二丁目1番1号 TOTO株式会社内

F ターム(参考) 4G169 AA03 BA02A BA02B BA04A BA04B BA14B BA21A BA21B BA48A BB04A
BB04B BE06B BE32B CA10 CA13 EA01Y EA08 EB15X EB15Y EB18X
EB18Y HA01 HB01 HB06 HD10 HE12 HF05 HF08 HF10
4J038 DL032 HA216 HA441 KA20 MA10 NA05 NA27 PB05