(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3845527号
(P3845527)
(45)発行日　平成18年11月15日(2006.11.15)　(24)登録日　平成18年8月25日(2006.8.25)

(51)Int.Cl.		F I	
C09D 183/02	(2006.01)	C09D 183/02	
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00	D
C09D 183/04	(2006.01)	C09D 183/04	

請求項の数 3　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平11-188810
(22)出願日　平成11年7月2日(1999.7.2)
(65)公開番号　特開2001-11375(P2001-11375A)
(43)公開日　平成13年1月16日(2001.1.16)
審査請求日　平成14年7月2日(2002.7.2)

(73)特許権者　000180287
エスケー化研株式会社
大阪府茨木市南清水町４番５号
(72)発明者　上村　茂人
大阪府茨木市清水１丁目２５番１０号　エスケー化研株式会社研究所内

審査官　守安　智

(56)参考文献　特開平１１－１４８０４４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－２５９３５４（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３１５３７４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０００６１６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１８６２５０（ＪＰ，Ａ）
最終頁に続く

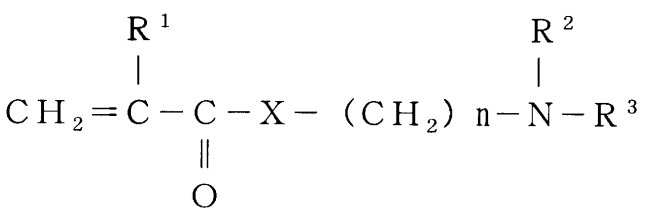
(54)【発明の名称】光触媒含有塗膜積層構造

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下塗層が、
（Ａ）有機樹脂、
（Ｂ）炭素数１～２のアルキル基と炭素数３以上のアルキル基を有し、炭素数３以上のアルキル基が全アルキル基の５当量％以上であるテトラアルコキシシラン縮合物、
を含み、前記（Ａ）有機樹脂が、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、及びポリウレタン樹脂から選ばれる１種である塗料組成物により形成され、
上塗層が、
（Ｃ）シリコーン樹脂、
（Ｄ）光触媒作用を有する金属酸化物、
を含有する塗料組成物により形成されることを特徴とする光触媒含有塗膜積層構造。
【請求項２】
下塗層が、
（Ａ）有機樹脂、
（Ｂ）炭素数１～２のアルキル基と炭素数３以上のアルキル基を有し、炭素数３以上のアルキル基が全アルキル基の５当量％以上であるテトラアルコキシシラン縮合物、
を含み、前記（Ａ）有機樹脂が、
（ａ１）第３級アミノ基を含有する含フッ素共重合体、
（ａ２）ポリイソシアネート化合物、

を含む塗料組成物により形成され、
上塗層が、
（Ｃ）シリコーン樹脂、
（Ｄ）光触媒作用を有する金属酸化物、
を含有する塗料組成物により形成されることを特徴とする光触媒含有塗膜積層構造。
【請求項３】
下塗層が、
（Ａ）有機樹脂、
（Ｂ）炭素数１～２のアルキル基と炭素数３以上のアルキル基を有し、炭素数３以上のアルキル基が全アルキル基の５当量％以上であるテトラアルコキシシラン縮合物、
を含み、前記（Ａ）有機樹脂が、
（ａ３）第３級アミノ基を含有するアクリル系共重合体、
（ａ４）一分子中にエポキシ基および加水分解性シリル基を併せ有する化合物、
を含む塗料組成物により形成され、
上塗層が、
（Ｃ）シリコーン樹脂、
（Ｄ）光触媒作用を有する金属酸化物、
を含有する塗料組成物により形成されることを特徴とする光触媒含有塗膜積層構造。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、光触媒作用により、大気浄化、脱臭、抗菌、汚染防止等の機能を発揮することができる塗膜構造に関するものである。
【０００２】
【従来技術】
従来、アナターゼ型酸化チタンをはじめとする金属酸化物半導体を含有する塗料によって形成された塗膜が、該金属酸化物半導体の光触媒作用によって、該塗膜に接触した物質に対し酸化力を有することが見出されている。建築物や土木構造物においては、このような塗膜の光触媒作用を有効に利用することによって、ＮＯｘ、ＳＯｘ、その他有害物質の分解による大気浄化や脱臭、あるいは菌類、汚染物質の付着抑制等、様々な優れた効果が得られるものとして期待されている。これに伴い、多岐にわたる下地基材に対し、光触媒含有塗膜を形成させる要望が高まりつつある。
【０００３】
このような塗膜を形成する光触媒含有塗料においては、前述のような酸化力によって、塗膜を形成するバインダー成分も分解されることになるため、バインダー成分としては、光触媒の酸化分解作用に対する耐久性に優れたもの、例えばシリコーン系等の無機系バインダーを用いなければならない。しかし、無機系バインダーでは、様々な下地基材、特に有機系基材に対して、十分な密着性が得られないために、直接適用することは困難である。光触媒含有塗料を適用しようとする下地基材が有機系基材の場合は、光触媒の酸化作用を受けやすいため、下地基材が光触媒含有塗料と接触する部分で劣化が進行し、密着性の低下を引き起こしてしまうおそれもある。
【０００４】
このような問題に対し、特開平１０－３１５３７４号公報において、光触媒含有塗料の塗付前に、アクリルシリコン樹脂層を形成させておくことが提案されており、有機系基材に対する密着性の向上が図られている。しかしながら、該発明では、初期段階での密着性のみが考慮されているにすぎず、降雨、結露、温度変化等、種々の外的要因の影響を受けた場合の密着性については、十分に満足できるものではない。また、アクリルシリコン樹脂層が光触媒含有塗料と接する部分においては、経時的に、該樹脂層中のアクリル部分が、上塗材の光触媒含有塗料の酸化作用を受けてしまう。これにより、樹脂層表面の劣化が促進され、結局、密着性の低下を引き起こしてしまうおそれがある。

【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
よって、本発明が解決しようとする課題は、多岐にわたる下地基材、特に有機系基材に対しても十分な密着性を有し、その密着性が長期にわたって確保される積層構造を得ることである。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
このような課題を解決するために本発明者らは、鋭意検討の結果、
有機樹脂に特定のテトラアルコキシシラン縮合物を含有する塗料組成物を用いて下塗層を形成させることが有効であることを見出し、本発明を完成した。本発明は、該テトラアルコキシシラン縮合物が下塗層表面への配向性に優れ、下塗層の最表面において無機層を形成して、下塗層が光触媒の酸化作用を受けることを抑制し、さらに、該縮合物の官能基の一部が残存することで、光触媒含有塗料と化学的に密着することができるという知見に基づく。
【０００７】
すなわち、本発明の光触媒含有塗膜積層構造は、以下の特徴を有するものである。
１．下塗層が、
（Ａ）有機樹脂、
（Ｂ）炭素数１～２のアルキル基と炭素数３以上のアルキル基を有し、炭素数３以上のアルキル基が全アルキル基の５当量％以上であるテトラアルコキシシラン縮合物、
を含み、前記（Ａ）有機樹脂が、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、及びポリウレタン樹脂から選ばれる１種である塗料組成物により形成され、
上塗層が、
（Ｃ）シリコーン樹脂、
（Ｄ）光触媒作用を有する金属酸化物、
を含有する塗料組成物により形成されることを特徴とする光触媒含有塗膜積層構造。
２．下塗層が、
（Ａ）有機樹脂、
（Ｂ）炭素数１～２のアルキル基と炭素数３以上のアルキル基を有し、炭素数３以上のアルキル基が全アルキル基の５当量％以上であるテトラアルコキシシラン縮合物、
を含み、前記（Ａ）有機樹脂が、
（ａ１）第３級アミノ基を含有する含フッ素共重合体、
（ａ２）ポリイソシアネート化合物、
を含む塗料組成物により形成され、
上塗層が、
（Ｃ）シリコーン樹脂、
（Ｄ）光触媒作用を有する金属酸化物、
を含有する塗料組成物により形成されることを特徴とする光触媒含有塗膜積層構造。
３．下塗層が、
（Ａ）有機樹脂、
（Ｂ）炭素数１～２のアルキル基と炭素数３以上のアルキル基を有し、炭素数３以上のアルキル基が全アルキル基の５当量％以上であるテトラアルコキシシラン縮合物、
を含み、前記（Ａ）有機樹脂が、
（ａ３）第３級アミノ基を含有するアクリル系共重合体、
（ａ４）一分子中にエポキシ基および加水分解性シリル基を併せ有する化合物、
を含む塗料組成物により形成され、
上塗層が、
（Ｃ）シリコーン樹脂、
（Ｄ）光触媒作用を有する金属酸化物、
を含有する塗料組成物により形成されることを特徴とする光触媒含有塗膜積層構造。

【０００８】
【発明の実施の形態】
【０００９】
本発明の積層構造は、多岐にわたる下地基材に対して適用できるものである。このような下地基材としては、例えば、金属、ガラス、コンクリート、サイディングボード、押出成型板、プラスチック等があげられるが、本発明では特に、アクリル樹脂系、スチレン樹脂系、エポキシ樹脂系、ポリエステル樹脂系、ポリエチレン樹脂系、ポリカーボネート樹脂系、メラミン樹脂系、アルキド樹脂系等の有機系樹脂で成形された基材、または、このような有機系樹脂を結合材とする塗料等によって表面被覆された基材に対して有効である。
【００１０】
本発明における下塗層は、下塗材として、
（Ａ）有機樹脂、
（Ｂ）炭素数１～２のアルキル基と炭素数３以上のアルキル基を有し、炭素数３以上のアルキル基が全アルキル基の５当量％以上であるテトラアルコキシシラン縮合物、
を含む塗料組成物を用いる。本発明では、このような下塗材を用いることにより、光触媒含有塗料を多岐にわたる下地基材に対して適用することが可能となる。
【００１１】
下塗材の（Ａ）成分は、下地基材との親和性が良好で、密着性を高める役割を果たす。一方、（Ｂ）成分は上塗材による酸化を抑制し、さらに上塗材との密着性を高める役割を果たす。
【００１２】
（Ａ）成分としては、通常の塗料に用いられる有機樹脂が使用可能であるが、上塗材の光触媒作用に対する抵抗性の点から、フッ素樹脂、アクリルシリコン樹脂、及びポリウレタン樹脂から選ばれる１種以上を用いることが好ましい。
【００１３】
本発明では、下塗材における（Ａ）成分として、
（ａ１）第３級アミノ基を含有する含フッ素共重合体、
（ａ２）ポリイソシアネート化合物、
を含有すると、上塗材の光触媒作用に対する抵抗性が一段と高まり、長期にわたる十分な密着性を確保することができ、好ましい。
【００１４】
（ａ１）第３級アミノ基を含有する含フッ素共重合体としては、フッ素樹脂技術分野において一般的に使用される含フッ素共重合体のうち、第３級アミノ基を含有するものを使用する。このような含フッ素共重合体は、フッ素含有単量体、水酸基含有単量体、一般式
【化１】



（R^1は水素またはアルキル基、R^2、R^3はいずれもアルキル基、ＸはＯもしくはＮＨ、ｎは２～１０の整数）
で表される重合性不飽和結合含有の第３級アミン化合物、及び必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体を共重合して得られるものである。
【００１５】
このうち、フッ素含有単量体としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等のパーフルオロオレフィン類、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等が挙げられる。水酸基含有単量体としては、水酸基含有ビニルエステル、

水酸基含有ビニルエーテル、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル等があげられる。上記化１で表される化合物としては、２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチルアクリレート等が挙げられる。

【００１６】

（ａ２）ポリイソシアネート化合物としては、トルエンジイソシアネート（ＴＤＩ）、４，４－ジフェニルメタンジイソシアネート（ｐｕｒｅ－ＭＤＩ）、ポリメリックＭＤＩ、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＭＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、水添ＸＤＩ、水添ＭＤＩ等のイソシアネートモノマーをアロファネート化、ビウレット化、２量化（ウレチシオン化）、３量化（イソシアヌレート化）、アダクト化、カルポジイミド化反応等により、誘導体化したもの、および、それらの混合物が使用可能である。

【００１７】

（ａ１）成分、（ａ２）成分の混合比は、ＮＣＯ／ＯＨ当量比でＯ．６～１．４（好ましくはＯ．８～１．２）となるような比率で行うことが望ましい。

【００１８】

本発明では、下塗材における（Ａ）成分として、

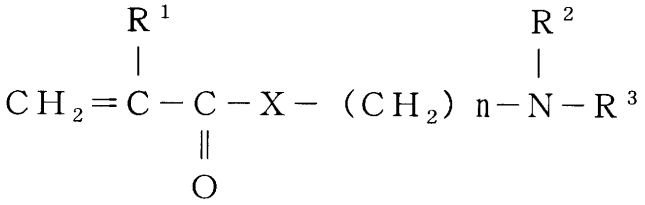
（ａ３）第３級アミノ基を含有するアクリル系共重合体、

（ａ４）一分子中にエポキシ基および加水分解性シリル基を併せ有する化合物、を含有すると、優れた密着性を確保することができ、好ましい。

【００１９】

（ａ３）第３級アミノ基を含有するアクリル系共重合体としては、アクリル系単量体、一般式

【化２】



（R^1は水素またはアルキル基、R^2、R^3はいずれもアルキル基、ＸはＯもしくはＮＨ、ｎは２～１０の整数）

で表される重合性不飽和結合含有の第３級アミン化合物、及び必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体を共重合して得られるものである。

【００２０】

このうち、アクリル系単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートなどのアルキル基含有（メタ）アクリル系単量体；２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基含有（メタ）アクリル系単量体；（メタ）アクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミドなどのアミド基含有（メタ）アクリル系単量体；アクリロニトリルなどのニトリル基含有（メタ）アクリル系単量体；グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有（メタ）アクリル系単量体、等が挙げられる。上記化２で表される化合物としては、２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチルメタクリレート、２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチルアクリレート等が挙げられる。

【００２１】

（ａ４）一分子中にエポキシ基および加水分解性シリル基を併せ有する化合物としては、エポキシ基と加水分解性シリル基の両方を有する化合物、重合体、共重合体やエポキシ基含有のシランカップリング剤等があり、例えば、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシ

シラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリイミノオキシシラン、γ－イソシアネートプロピルトリイソプロペニルオキシシランまたはγ－シソシアネートプロピルトリメトキシシランなどとグリシドールとの付加物、あるいはγ－アミノプロピルトリメトキシシランなどとジエポキシ化合物との付加物などがあげられる。

【００２２】

（ａ３）成分のアミン当量は１５００～６０００、（ａ４）成分のエポキシ当量は３００～８００であることが好ましい。また、混合比率としては、固形分換算で、（ａ３）１００重量部に対して、（ａ４）を１０～５０重量部含有させることが好ましい。

【００２３】

下塗材における（Ｂ）成分は、炭素数１～２のアルキル基と炭素数３以上のアルキル基を有し、炭素数３以上のアルキル基が全アルキル基の５当量％以上であるテトラアルコキシシラン縮合物である。

【００２４】

（Ｂ）成分は、下塗材を塗付した際表面に配向し、下塗材の最表面に無機層を形成することによって、上塗材による酸化を抑制する。これに加え、（Ｂ）成分中のアルコキシシラン基のうち、炭素数３以上のアルキル基における反応性が、炭素数１～２の部分の反応性に比べて低く、官能基が未反応のまま残存するため、上塗層との密着性を高めることができる。炭素数が１～２のアルキル基のみの場合は、硬化反応が早期に進み、官能基が残存し難く、十分な密着性が得られないため好ましくない。

【００２５】

（Ｂ）成分における炭素数３以上のアルキル基の比率は、全アルキル基の５当量％以上（好ましくは、５～５０当量％）である。炭素数３以上のアルキル基が５当量％より少ない場合は、表面配向性が低下して、十分な無機層が形成されず、密着性も低下するため好ましくない。

【００２６】

本発明の（Ｂ）成分は以下のような方法により製造することが可能であるが、これに限定されるものではない。

（ｉ）一般式

$Si(OR^4)(OR^5)(OR^6)(OR^7)$

（式中、R^4～R^7は炭素数１～２のアルキル基と炭素数３以上のアルキル基が混在しているものとする）で表されるテトラアルコキシシランを縮合させる。縮合方法は、公知の方法による。

【００２７】

具体例としては、モノブトキシトリメトキシシラン、モノプロポキシトリメトキシシラン、モノペントキシトリメトキシシラン、モノヘキソキシトリメトキシシラン、ジブトキシジエトキシシラン等の縮合物があげられるが、これらに限定されるものではない。

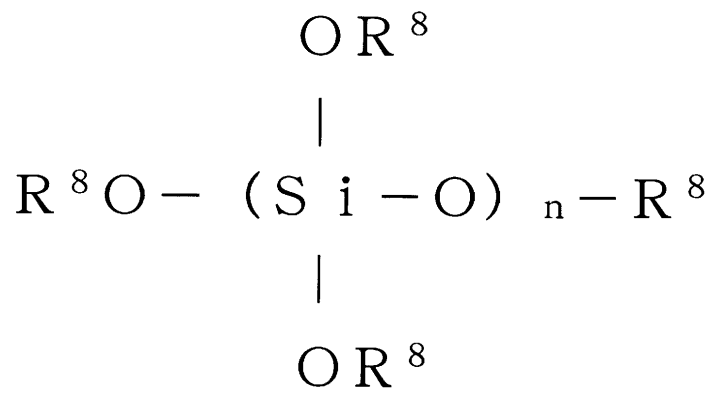
【００２８】

このようなテトラアルコキシシランを縮合する際に、他のアルキルシリケート（アルキル基の炭素数が１～２であるもの、あるいはアルキル基の炭素数が３以上であるもの）を混合して縮合することもできる。

【００２９】

（ｉｉ）（ｐ）一般式

【化３】



（式中、R^8は炭素数１～２のアルキル基とし、ｎは２以上の整数とする）で表されるアルキルシリケート縮合物（以下、「（ｐ）成分」という）を、
（ｑ）一般式
R^9OH
（式中、R^9は炭素数３以上のアルキル基とする）で表されるアルコール（以下、「（ｑ）成分」という）を用いて、（ｐ）成分のアルキル基部分の５当量％以上をエステル交換する。

【００３０】
（ｐ）成分としては、具体的にはテトラメチルシリケート、テトラエチルシリケートなどの縮合物があげられる。

【００３１】
（ｑ）成分としては、具体的にはｎ－プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｎ－アミルアルコール、ｎ－ヘキシルアルコール、ｎ－ヘプチルアルコール、ｎ－オクチルアルコール、ｎ－ノニルアルコール、ｎ－デシルアルコール、ｎ－ドデシルアルコール等が例示できる。

【００３２】
（Ｂ）成分の平均縮合度は、４～２０であることが好ましい。高縮合度（平均縮合度が２０より大きいもの）で、高分子量のものは、製造が難しく、粘度上昇等により取り扱いが不便であるため好ましくない。平均縮合度が４未満で、低分子量のものは、揮発性が高くなりやはり取り扱いが不便であるため好ましくない。

【００３３】
下塗材における各成分の混合比は、（Ａ）成分の樹脂固形分１００重量部に対し、（Ｂ）成分をSiO_2換算値で１～４０重量部（好ましくは２～２０重量部）配合する。（Ｂ）成分が１重量部より少ない場合は、十分な無機層が形成されず、光触媒の酸化作用に対する抵抗性が低下し、４０重量部より多い場合は、クラックが発生しやすくなるため好ましくない。

【００３４】
ここでSiO_2換算とは、アルコキシシラン類に含まれるＳｉがすべてSiO_2になるとした場合の重量であり、実際の計算は、各アルコキシシランやシリケートなどのＳｉ－Ｏ結合をもつ化合物について、これらを完全に加水分解した後に、９００℃で焼成した際にシリカ（SiO_2）となって残るシリカ残量比率（重量％）を測定し、下記の式に基づいて行った。
［SiO_2換算量］＝［Ｘ］×［シリカ残量比率］
［Ｘ］：アルコキシシラン縮合物添加量

【００３５】
本発明における下塗材には、（Ａ）、（Ｂ）成分の他に、通常塗料に配合することが可能な各種添加剤を本発明の効果に影響しない程度に配合することが可能である。このような添加剤としては、着色顔料、体質顔料、可塑剤、防腐剤、防黴剤、防藻剤、消泡剤、レベ

リング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、硬化触媒、艶消し剤等があげられる。
【００３６】
本発明における上塗層は、上塗材として、
（Ｃ）シリコーン樹脂、
（Ｄ）光触媒作用を有する金属酸化物、
を含有する塗料組成物が用いられる。
【００３７】
本発明では、このような上塗材を塗付した際に、上塗層が形成されるとともに、下塗層表面の（Ｂ）成分の残存官能基と、上塗材の（Ｃ）成分との架橋反応も進行するため、下塗層と上塗層との間に強固な密着性を得ることができる。
【００３８】
（Ｃ）シリコーン樹脂としては、アルコキシシラン化合物及びその縮合物から選ばれる１種もしくは２種以上が使用できる。アルコキシシラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジブトキシシラン、フェニルメチルジプロポキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。
【００３９】
（Ｄ）光触媒活性を有する金属酸化物としては、ニ酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化第二鉄、三酸化二ビスマス、三酸化タングステン等が挙げられ、これらの１種もしくは２種以上を使用することができる。
【００４０】
上塗材における各成分の混合比は、（Ｃ）成分の樹脂固形分１００重量部に対し、（Ｄ）成分を２０～８０重量部とすることが好ましい。（Ｄ）成分が２０重量部より少ない場合は、光触媒の酸化分解作用が十分に発揮されず、８０重量部より多い場合は、クラックが発生しやすくなる。
【００４１】
上塗材においては、さらに（Ｅ）硬化触媒を含有することが好ましい。このような硬化触媒を含有することにより、上塗材の硬化が促進されるとともに、より強固な密着性を得ることができる。（Ｅ）成分としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫マレートなどの有機錫化合物；リン酸、モノメチルホスフェート、モノエチルホフェート、モノオクチルホスフェートなどのリン酸またはリン酸エステル類；プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、グリシジルメタクリレート、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、エピコート８２８などのエポキシ化合物とリン酸および／または酸性モノリン酸エステルとの付加物；有機チタネート化合物；有機アルミニウム化合物；有機ジルコニウム化合物；マレイン酸、アジピン酸、アゼライン酸、これらの酸無水物、パラトルエンスルフォン酸などの酸性化合物；ヘキシルアミン、Ｎ．Ｎ－ジメチルドデシルアミンなどのアミン類；水酸化ナトリウムなどのアルカリ性化合物などが例示できる。これらの硬化触媒は、単独あるいは２種類以上併用して使用することができる。
【００４２】
上塗材における（Ｅ）成分の混合比は、（Ｃ）成分の樹脂固形分１００重量部に対し、０．０５～２重量部とすることが好ましい。
【００４３】
上塗材には、その他の成分として、通常塗料に配合することが可能な各種添加剤を、本発

明の効果に影響しない程度に配合することが可能である。このような添加剤としては、着色顔料、体質顔料、防腐剤、防黴剤、防藻剤、消泡剤、レベリング剤、顔料分散剤、沈降防止剤、たれ防止剤、艶消し剤等があげられる。

【００４４】

本発明の下塗層、及び上塗層の形成方法としては、特に限定されないが、例えば、刷毛塗り、スプレー塗装、ローラー塗装、ロールコーター、フローコーター等、公知の塗装方法を用いることができる。下塗層、上塗層の乾燥膜厚は、塗装する材料や基材の種類等により適宜設定すればよいが、通常、下塗層１０～５０μｍ、上塗層５～３０μｍとする。乾燥膜厚をこのような範囲に設定することにより、十分な密着性を有し、優れた光触媒作用を発揮できる積層構造が得られる。

【００４５】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明の特徴をより明確にする。なお、以下において重量部は単に部として表記した。

【００４６】

（合成例）アルコキシシラン縮合物合成例

重量平均分子量１０００、平均縮合度約８、不揮発分１００％のメチルシリケート（以下、メチルシリケートＡという。）１００部に対し、アルコール類を所定量、並びに触媒であるジブチル錫ジラウレート０．０３部を添加し、混合後、７５℃にて８時間、脱メタノール反応を行い、アルコキシシラン縮合物１～２を合成した。得られたアルコキシシラン縮合物について、使用したアルコール類の種類と添加量、エステル交換率、及び９００℃にて焼成することにより得られるシリカ残量比率を以下に示した。

【００４７】

【表１】

	変性したアルコールの種類			エステル交換率		SiO_2量（重量%）
	炭素数	アルコール	添加量（重量部）	モル数	%	
アルコキシシラン縮合物１	Ｃ３	ｎ－プロパノール	１２．０	２	１１	５３．０
アルコキシシラン縮合物２	Ｃ８	ｎ－オクチルアルコール	２６．０	２	１１	４６．８
メチルシリケートＡ	－	－	－	－	－	５６．０

【００４８】
表１及び表２に示す原料を用いて、上塗材、下塗材を作製した。
［上塗材］シリコーン樹脂１００部（固形分換算）に対し、硬化触媒を１．０部、ニ酸化チタン１を６０部混合することにより上塗材１を得た。
［下塗材］表３に示す配合にて作製し、下塗材１～７を得た。
【００４９】

【表２】

	組成
含フッ素共重合体	ﾓﾉｸﾛﾙﾄﾘﾌﾙｵﾛｴﾁﾚﾝ,ｴﾁﾙﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ,ﾍﾞｵﾊﾞ9,N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉｴﾁﾙｱｸﾘﾚｰﾄ,ﾋﾄﾞﾛｷｼﾌﾟﾁﾙﾋﾞﾆﾙｴｰﾃﾙ 重量平均分子量４万、水酸基価５０KOHmg/g、Ｔｇ３０℃、固形分５０％
アクリル系共重合体	ﾒﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ,n-ﾌﾞﾁﾙｱｸﾘﾚｰﾄ,ｽﾁﾚﾝ,N-ｼﾞﾒﾁﾙｱﾐﾉｴﾁﾙｱｸﾘﾚｰﾄ 重量平均分子量３万、ｱﾐﾝ当量３５００、Ｔｇ３５℃、固形分５０％
アクリルシリコン樹脂	ﾒﾁﾙﾒﾀｸﾘﾚｰﾄ,n-ﾌﾞﾁﾙｱｸﾘﾚｰﾄ,ｽﾁﾚﾝ,ｱｰﾒﾀｸﾘﾛｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾄﾘﾒﾄｷｼｼﾗﾝ 重量平均分子量３万、Ｔｇ３０℃、固形分５０％
シリコーン樹脂	メチルトリメトキシシラン低縮合物 重量平均分子量５００、固形分１００％
ポリイソシアネート	ヘキサメチレンジイソシアネート３量体 ＮＣＯ含有率２３．１％、固形分１００％
シランカップリング剤	ｱｰｸﾞﾘｼﾄﾞｷｼﾌﾟﾛﾋﾟﾙﾄﾘﾒﾄｷｼｼﾗﾝ Iﾎﾟｷｼ当量５５０
硬化触媒	ジブチル錫ラウレート、固形分１００％
二酸化チタン１	アナタース型二酸化チタン、TiO_2含有量約９５％、比表面積約３００m^2/g
二酸化チタン２	ルチル型二酸化チタン、TiO_2含有量約８０％、比表面積約４０m^2/g

【００５０】

【表３】

	下塗材１	下塗材２	下塗材３	下塗材４	下塗材５	下塗材６	下塗材７
含フッ素共重合体	１００	１００			１００		
アクリル系共重合体				１００			
アクリルシリコン樹脂			１００			１００	１００
ポリイソシアネート	１６．２	１６．２			１６．２		
シランカップリング剤				３５			
硬化触媒			０．５			０．５	０．５
アルコキシシラン縮合物１	５．０		３５．０				
アルコキシシラン縮合物２		２０．０		３０．０			
メチルシリケートＡ					５．０	３５．０	
二酸化チタン２	７０．０	７０．０	７０．０	７０．０	７０．０	７０．０	７０．０

数値は固形分（アルコキシシラン縮合物及びメチルシリケートについてはSiO_2換算量）を示し、
重量部で表している。

【００５１】
エポキシ系樹脂塗料で表面被覆された１５０×７０×６ｍｍのスレート板を基材とし、この基材に対し作製した下塗材を乾燥膜厚が約３０μｍとなるようにスプレー塗装して下塗層を形成させた。次に、上塗材を乾燥膜厚が約１０μｍとなるようにスプレー塗装し上塗層を形成させ、気温２０℃、湿度６５％（以下、「標準状態」という）で７日間乾燥したものを試験体とした。

【００５２】
作製した試験体について以下の試験を行った。

１．初期密着性
作製した試験板について、ＪＩＳ　Ｋ５４００　８．５．２碁盤目テープ法に準じ、密着性を評価した。評価は、○：欠損部面積が５％以内、△：欠損部面積が５～３５％、×：欠損部面積が３５％以上とした。
２．水浸漬後密着性
作製した試験体を２０℃の水に１６８時間浸漬した後、「初期密着性」と同様にして密着性試験を行った。
３．促進耐候性試験後密着性
作製した試験体を、ＪＩＳ　Ｂ７７５３に規定するサンシャインウェザーメーターで２０００時間の促進暴露を行った後、「初期密着性」と同様にして密着性試験を行った。
４．屋外暴露後密着性
作製した試験体を、ＪＩＳ　Ｋ５４００　９．９耐候性に準じ大阪府茨木市にて１年間屋外暴露を行った後、「初期密着性」と同様にして密着性試験を行った。
【００５３】
下塗層と上塗層の組合せ、及び試験結果を表４に示す。
【００５４】
【表４】

		実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２	比較例３
組合せ	下塗材	下塗材１	下塗材２	下塗材３	下塗材４	下塗材５	下塗材６	下塗材７
	上塗材	上塗材１	上塗材１	上塗材１	上塗材１	上塗材１	上塗材１	上塗材１
密着性	初期	○	○	○	○	○	○	○
	水浸漬後	○	○	○	○	△	△	△
	促進耐候性試験後	○	○	○	○	×	×	×
	屋外曝露後	○	○	○	○	×	×	×

【００５５】
（実施例１～４）
本発明の積層構造であり、初期密着性は勿論、水浸漬後、促進耐候性試験後、屋外暴露後での密着性も優れていた。
【００５６】
（比較例１～２）
下塗材としてメチルシリケートを含有するものを用いたところ、初期密着性は良好であったが、水浸漬後、促進耐候性試験後、屋外暴露後での密着性が低下してしまった。

【００５７】
（比較例３）
下塗材としてアクリルシリコン樹脂を用いたところ、初期密着性は良好であったが、水浸漬後、促進耐候性試験後、屋外暴露後での密着性が低下してしまった。
【００５８】
【発明の効果】
本発明によれば、多岐にわたる下地基材、特に有機系基材に対しても十分な密着性を有し、その密着性が長期にわたって確保できる光触媒含有塗膜積層構造を得ることができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C09D183/00-16