

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 12 月 29 日(29.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/150906 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/02 (2006.01) *C09D 5/02* (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C09D 183/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060958
- (22) 国際出願日: 2010 年 6 月 28 日(28.06.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-152493 2009 年 6 月 26 日(26.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): T
OTO 株式会社(TOTO LTD.) [JP/JP]; 〒8028601
福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号
Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 早川 信
(HAYAKAWA Makoto) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県
北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 T O
T O 株式会社内 Fukuoka (JP). 高木 洋二
(TAKAKI Yoji) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市
小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 T O T O 株
式会社内 Fukuoka (JP). 亀島 順次(KAMESHIMA
Junji) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北

区中島 2 丁目 1 番 1 号 T O T O 株式会社内
Fukuoka (JP).

- (74) 代理人: 紺野 昭男(KONNO Akio); 〒1000006 東
京都千代田区有楽町 1 丁目 1 0 番 1 号 有楽
町ビル 1 1 階 千代田合同特許事務所 Tokyo
(JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOCATALYST-COATED BODY AND PHOTOCATALYST COATING LIQUID

(54) 発明の名称: 光触媒塗装体および光触媒コーティング液

[図1]



AA NEAR SURFACE

(57) Abstract: Disclosed is a photocatalyst-coated body which has an excellent photocatalytic function and is suppressed in appearance change over a long time. Also disclosed is a photocatalyst coating liquid which is used for the purpose of forming the photocatalyst-coated body. The photocatalyst-coated body comprises a photocatalyst layer on the surface of a base, and is characterized in that the photocatalyst layer contains photocatalytic metal oxide particles, silica particles and a dried product of a resin emulsion, and that the silica particles are coated or modified with a substance that has a hydrophobic group. The photocatalyst-coated body is also characterized in that the concentration of the metal element of the photocatalytic metal oxide particles in the outermost layer of the photocatalyst layer is higher than that in the central part of the photocatalyst layer.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/150906 A1



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:
SN, TD, TG).

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

光触媒機能に優れ、また長期に亘りその外観変化が抑制される光触媒塗装体およびその形成のために用いられる光触媒コーティング液が開示されている。本発明による塗装体は、基材表面に光触媒層を備えた光触媒塗装体であって、前記光触媒層が、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、樹脂エマルジョンの乾燥物とを含んでなり、前記シリカ粒子が疎水性基を有する物質により被覆又は変性処理されてなるものであり、さらに光触媒層の最表層における光触媒性金属酸化物粒子の金属元素の濃度が、当該層の中央におけるそれよりも高いことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： 光触媒塗装体および光触媒コーティング液

関連出願

- [0001] 本出願は、2009年6月26日に出願された日本国特許出願2009-152493号の優先権を主張するものであり、この日本出願の明細書は引用することにより本願の開示の一部とされる。

技術分野

- [0002] 本発明は、有害ガス分解性、降雨・水洗によるセルフクリーニング性、水洗容易性、VOC（揮発性有機化合物（volatile organic compounds））分解性、抗菌性、防カビ性、抗ウイルス性等の光触媒機能を有する光触媒塗装体に関する。さらに、本発明は、外装、内装等を構成する部材にコーティング層を形成することにより、有害ガス分解性、降雨・水洗によるセルフクリーニング性、水洗容易性、VOC分解性、抗菌性、防カビ性、抗ウイルス性等の光触媒機能を付与可能な光触媒コーティング液に関する。

背景技術

- [0003] 酸化チタンなどの光触媒が、近年建築物の建造物、構造物、乗物およびそれらを構成する部材、複合材などに利用されている。
- [0004] 屋外での利用としては、基材表面に光触媒を担持させることにより、基材に、光エネルギーを利用してのNO_x、SO_x等の有害物質の分解機能を付与することが行われている。また、光照射時に親水性となった層表面は、降雨により付着汚れが洗い流される、いわゆるセルフクリーニング機能を有することになる。
- [0005] また屋内での利用としては、基材表面に光触媒を担持させることにより、基材に、光エネルギーを利用してのVOC等の有害物質の分解機能を付与したり、抗菌機能、防カビ機能、抗ウイルス機能を付与したりすることが行われている。

[0006] より高い光触媒機能を実現できるよう、種々の提案がなされている。例えば、特開 2004-051644 号公報（特許文献 1）は、光触媒およびシリカとして、疎水性樹脂エマルジョンよりも粒径の小さな粒子のものをを用いたコート剤の利用を提案している。このコート剤の水分散液を基材に塗布すると、その乾燥するまでの間に、光触媒粒子およびシリカ粒子が光触媒層表面方向に移動し固化する。その結果、光触媒層の表面に、より多くの光触媒粒子が存在することになり、光触媒機能が高まるとされている。

[0007] また、光触媒粒子を光触媒層表面方向に移動させて光触媒機能を高める他の技術としては、特開 2004-97630 号公報（特許文献 2）が知られている。この公報によれば、サンシェード基材上に光触媒粒子を含む光触媒層が設けられ、その層の表面方向に光触媒粒子が高濃度になるとされている。そのための具体的方法は、光触媒粒子として、疎水性シラン化合物またはヒドロシランにより変性処理して表面エネルギーを低めた光触媒粒子を用い、またこの光触媒粒子同士を結着させるバインダーとして表面エネルギーの比較的大きいフェニル基含有シリコーン樹脂を用い、光触媒粒子の表面エネルギーをバインダーの表面エネルギーよりも小さくする。そして、光触媒粒子およびバインダーを、それらが分散しやすいトルエン—イソプロパノール—ブチルセロソルブの混合溶媒に分散させたコート剤を利用する。このコート剤の有機溶剤分散液を基材に塗布すると、その乾燥するまでの間に、光触媒粒子が光触媒層表面方向に移動し、固化する。その結果、光触媒層の表面に、より多くの光触媒粒子が存在することになり、光触媒機能が高まるとされている。

[0008] さらに、特開 2009-279566 号（特許文献 3）は、バインダーとしてテトラフルオロエチレン—ヘキサフルオロプロピレン共重合体エマルジョンを含んだコート剤を提案している。このコート剤を塗布して形成した光触媒層にあっては、バインダーが基材との界面側の方向に偏在し、相対的に光触媒が光触媒層の表面に高濃度に偏在することになるとの開示がある。

[0009] また、光触媒粒子が、光触媒層の表面に高濃度で存在し、相対的に光触媒

層の基材との界面側に低濃度で存在することは、光触媒の基材への影響が小さくなることから有利である。基材自体が意匠性を有する場合、光触媒により基材が分解劣化されがたい。また、光触媒層自体に着色顔料を加え、基材の色等を覆って光触媒層の意匠性を出すためには、光触媒層にはある程度の厚さが必要となる。この場合にあっては、光触媒が基材との界面側に少ないことは、比較的多くの光触媒が基材上に担持されているにもかかわらず、その影響を小さくすることができるため、好ましいといえる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2004-051644号公報

特許文献2：特開2004-97630号公報

特許文献3：特開2009-279566号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明者らは、今般、疎水性基を有する物質により被覆又は変性処理したシリカ粒子を、光触媒性金属酸化物粒子と樹脂エマルジョンとを含むコーティング液により形成された光触媒層が、未処理のシリカ粒子をそのまま用いて形成した光触媒層に比較して顕著に改善された光触媒機能を有することを見出した。このような光触媒機能の改善は、光触媒層中の光触媒性金属酸化物粒子の金属元素の濃度が、当該層の中央から最表層に向って徐々に高くなる濃度傾斜を示すことによる。本発明はかかる知見に基づくものである。

[0012] したがって、本発明は、光触媒機能に優れ光触媒塗装体およびその形成のために用いられる光触媒コーティング液の提供をその目的としている。

課題を解決するための手段

[0013] そして、本発明による光触媒塗装体は、基材表面に光触媒層を備えた光触媒塗装体であって、前記光触媒層は、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、樹脂エマルジョンの乾燥物と、を備え、前記シリカ粒子は疎水性基を

有する物質により被覆或いは変性処理されている。

[0014] また、本発明による光触媒コーティング液は、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、樹脂エマルジョンと、溶媒と、を備え、前記シリカ粒子は、疎水性基を有する物質により被覆或いは変性処理されている。

[0015] 本発明による光触媒塗装体は、光触媒機能に優れる。さらに本発明の好ましい態様によれば、基材の光触媒による浸食や紫外線劣化が抑制され、光触媒層が透明な場合には基材の意匠を活かすことができ、光触媒層に着色顔料が含有されている場合には基材隠蔽性に優れ、光触媒層により意匠を付与することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]実施例1において得られた光触媒塗装体の光触媒層の表面付近の位置について行った、エネルギー分散X線分光法による元素の分析のスペクトルである。

[図2]実施例1において得られた光触媒塗装体の光触媒層の中央付近の位置について行った、エネルギー分散X線分光法による元素の分析のスペクトルである。

[図3]実施例1において得られた光触媒塗装体の基材と光触媒層との界面付近の位置について行った、エネルギー分散X線分光法による元素の分析のスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0017] 光触媒塗装体

本発明による光触媒塗装体は、基材表面に光触媒層を備えた光触媒塗装体であって、前記光触媒層は、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、樹脂エマルジョンの乾燥物とを含んでなり、前記シリカ粒子が疎水性基を有する物質により被覆又は変性処理されている。疎水性基を有する物質により被覆又は変性処理されたシリカ粒子を用いることにより、意外なことにシリカ粒子をそのまま添加した場合よりも顕著に光触媒活性を増加させることができる。また長期に亘り塗装体の外観変化が抑制される。

- [0018] なお、本発明でいう光触媒層とは、基材表面に光触媒粒子を含むコーティング液を適用して形成される部分を言う。その部分に光触媒粒子が存在すればどのような形態であってもよい。すなわち、完全に膜状になっていても良く、部分的に膜状になっていても良い。また、基材表面上に島状に離散して存在していても良い。
- [0019] 本発明による光触媒塗装体にあつては、その光触媒層の最表層における光触媒性金属酸化物粒子の金属元素の濃度が、当該層の中央におけるそれよりも高い。本発明の好ましい態様によれば、光触媒層中の光触媒性金属酸化物粒子の金属元素の濃度が、当該層の基材との界面付近から最表層に向って高くなる濃度傾斜を示す。塗装体としての光触媒機能の強さは、その最表層に存在する光触媒性金属酸化物の量に主に支配されると考えられる。従つて、光触媒層の最表層に光触媒性酸化物粒子が偏在する本発明による塗装体の光触媒機能は高い。また、光触媒性金属酸化物粒子が、光触媒層の表面に高濃度で存在し、相対的に光触媒層の基材との界面側に低濃度で存在する本発明による塗装体は、光触媒の基材への影響が小さくなることから有利である。また、本発明による塗装体は、基材自体が意匠性を有する場合、光触媒により基材が分解劣化されがたい。また、光触媒が基材との界面側に少ない本発明による塗装体は、比較的多くの光触媒が基材上に担持されているにもかかわらず、光触媒の基材への影響を小さくすることができる点で有利である。
- [0020] 本発明の好ましい形態によれば、疎水性基を有する物質は、疎水性基を有するシラン及び／又は疎水性基を有するシリコーンである。これら物質は、シリカ粒子と共通するシロキサン結合を有するため、カップリング処理等により、これら物質によるシリカ表面の被覆、変性が容易に行える。
- [0021] 本発明の好ましい形態によれば、前記光触媒層の膜厚は、 $3\mu\text{m}$ を超え 3mm 未満であるようにする。 $3\mu\text{m}$ を超えることで、光触媒層による紫外線の隠蔽性が高まり、基材への紫外線の影響を低めることができる。その結果、紫外線による基材の劣化を有効に抑制できる。また、光触媒層に着色顔料が含有されている場合には、基材の隠蔽性が十分に得られ、光触媒層により

基材に意匠を付与することができる。また、3 mm未満であることで、塗膜としての基本性状が維持されるとともに、適切な養生時間での塗膜形成が可能となる。

[0022] 本発明の好ましい形態によれば、光触媒層は透明とされる。光触媒層が透明であることで、基材の有する意匠をそのまま利用することができる。ここで、「透明」の度合いとしては、波長550 nmにおける光触媒層の直線透過率を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上確保するとより好ましい。

[0023] 本発明の好ましい形態によれば、樹脂エマルジョンの乾燥物の含量は、樹脂エマルジョン、光触媒性金属酸化物粒子、およびシリカ粒子の固形分の合計質量に対して50%以上、好ましくは70%以上、最も好ましくは85%以上であるようにする。このような含量とすることで、光触媒層の透明性を確保しやすくなる。

[0024] 本発明の一つの好ましい形態によれば、光触媒層は更に着色顔料を含むことができる。光触媒層が着色顔料により着色されていることで、基材の隠蔽性が得られ、また光触媒層により基材に意匠を付与することができる。

[0025] 本発明の好ましい形態によれば、樹脂エマルジョンは、シリコーンエマルジョン及び／又はフッ素樹脂エマルジョンである。これらエマルジョンの利用により、屋外の苛酷な条件での使用の際にも、優れた光触媒分解機能が発揮され、かつ長期に亘り基材の外観変化が抑制される。

[0026] 本発明の好ましい形態によれば、樹脂エマルジョンの平均粒径は、光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の平均粒径よりも大とする。これにより、光触媒性金属酸化物粒子が光触媒層表面方向に移動する割合が大きくなると考えられることから好ましい。

[0027] 本発明の好ましい形態によれば、光触媒性金属酸化物粒子としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタンなどの酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステン、酸化セリウムのような金属酸化物の粒子、これら粒子を複数種複合さ

せた粒子、これら粒子に銅、白金、鉄、パラジウム、銀、金、酸化第一銅、酸化第二銅等を複合又はドーブした粒子、これら粒子の表面をシランやシリコンや加水分解性金属塩で被覆又は変性処理した粒子等が好適に利用可能である。

[0028] 本発明の好ましい形態によれば、光触媒性金属酸化物粒子は10 nm以上100 nm未満の平均粒径を有するのが好ましく、より好ましくは10 nm以上60 nm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。

[0029] 粒子の形状としては真球が最も良いが、略円形や楕円形でも良く、その場合の粒子の長さは $((\text{長径} + \text{短径}) / 2)$ として略算出される。この範囲内であると、耐候性、有害ガス分解性が効率良く発揮されるとともに、透明性、塗膜強度等が良好になる。

[0030] また、本発明の好ましい態様によれば、光触媒性金属酸化物粒子は3 nm以上30 nm未満の平均結晶子径を有するのが好ましく、より好ましくは5 nm以上20 nm以下である。なお、この平均粒径は、粉末X線回折法により得られるX線プロファイルの3強線の積分幅からシェラー式により算出される。

[0031] 本発明の好ましい形態によれば、光触媒性金属酸化物粒子の含有量は、乾燥質量（固形分質量）で、前記樹脂エマルジョン、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の合計質量に対して0.1質量%を超え15質量%未満、より好ましくは0.5質量%を超え5質量%未満であるようにする。

[0032] 本発明の好ましい形態によれば、シリカ粒子は、好ましくは5 nmを超え100 nm以下、より好ましくは10 nmを超え50 nm以下の平均粒径を有する。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、略円形や楕円形でも良く、その場合

の粒子の長さは $((\text{長径} + \text{短径}) / 2)$ として略算出される。このようなシリカ粒子を用いることで、塗膜強度を向上させつつ、光触媒分解活性を向上させることができるため有利である。

[0033] シリカ粒子を被覆または変性処理する疎水性基を有する物質としては、例えば、シリカ粒子に結合するための官能基および疎水性基を有する物質が好適に利用できる。具体的には、加水分解性シラン、加水分解性シリコーン、ビニル基含有フッ素樹脂、ビニル基含有炭化水素樹脂、(メタ)アクリル官能基含有フッ素樹脂、アクリル官能基含有炭化水素樹脂、エポキシ官能基含有フッ素樹脂、エポキシ官能基含有炭化水素樹脂、シリル基含有フッ素樹脂、シリル基含有炭化水素樹脂、それらの物質に変性基が置換された物質、それらの物質のブロック共重合体等が好適に利用できる。被覆または変性処理に用いる物質の量は、シリカ量に対して0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは1～10質量%である。

[0034] 疎水性基を有する加水分解性シランとしては、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、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ペンチルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘプチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、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、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシブ

ロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリ-n-プロポキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリイソプロポキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジエトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等のジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類等を挙げることができる。また、これらは、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

- [0035] 本発明において用いる疎水性基を有する加水分解性シリコーンとしては、上記シランの（部分）加水分解・縮合物が好適に利用できる。
- [0036] 本発明において用いる樹脂エマルジョンとしては、例えば、フッ素樹脂、シリコーン、アクリルシリコーン、酢酸ビニル、酢酸ビニルアクリル、アクリルウレタン、アクリル、エポキシ、塩化ビニル酢酸ビニル、塩化ビニリデン、SBRラテックス等のエマルジョンが利用できる。
- [0037] フッ素樹脂エマルジョンとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー、エチレンーテトラフルオロエチレンコポリマー、エチレンークロロトリフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、パーフルオロシクロポリマー、ビニルエーテルフルフルオロオレフィンコポリマー、ビニルエステルフルフルオロオレフィンコポリマー、テトラフルオロエチレンービニルエーテルコポリマー、クロロトリフルフルオロエチレンービニルエーテルコポリマー、テトラフルオロエチレンウレタン架橋体、テトラフルオロエチレンエポキシ架橋体、テトラフルオロエチレンアクリル架橋体、テトラフルオロエチレンメラミン架橋体等フルオロ基を含有するポリマーのエマルジョンが好適に利用できる。
- [0038] また、シリコーンのエマルジョンとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリクロシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ t -ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリクロシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ t -ブトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリクロシラン、 n -プロピルトリブロムシラン、 n -プロピルトリイソプロポキシシラン、 n -プロピルトリ t -ブトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリエトキシシラン、 n -ヘキシルトリクロシラン、 n -ヘキシルトリブロムシラン

、 n -ヘキシルトリイソプロポキシシラン、 n -ヘキシルトリ t -ブトキシシラン、 n -デシルトリメトキシシラン、 n -デシルトリエトキシシラン、 n -デシルトリクロシラン、 n -デシルトリブロムシラン、 n -デシルトリイソプロポキシシラン、 n -デシルトリ t -ブトキシシラン、 n -オクタトリメトキシシラン、 n -オクタトリエトキシシラン、 n -オクタトリクロシラン、 n -オクタトリブロムシラン、 n -オクタトリイソプロポキシシラン、 n -オクタトリ t -ブトキシシラン、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、フェニルトリクロシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリ t -ブトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、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、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブロムシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリ t -ブトキシシラン、トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリジブロムシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリ t -ブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 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ポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリ t -ブトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロ

ポキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノメタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メチルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メチルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メチルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メチルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メチルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メチルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランの加水分解、脱水縮重合物などのエマルジョンが好適に利用できる。

[0039] 本発明による塗装体が含んでいてもよい着色顔料としては、無機顔料が長期に亘る外観変化を抑制しやすく好ましい。無機顔料としては、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、酸化クロム、コバルトブルー、鉄黒などの金属酸化物系、アルミナホワイト、黄色酸化鉄などの金属水酸化物系、紺青などのフェロシアン化合物系、黄鉛、ジンクロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸鉛系、硫化亜鉛、朱、カドミウムイエロー、カドミウムレッドなどの硫化物、セレン化合物、バライト、沈降性硫酸バリウムなどの硫酸塩系、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウムなどの炭酸塩系、含水珪酸塩、クレイ、群青などの珪酸塩系、カーボンブラックなどの炭素系、アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛粉などの金属粉系、雲母・酸化チタン系などのパール顔料系などが挙げられる。

[0040] 本発明による塗装体にあつては、光触媒層中に親水性シリカ粒子以外の無機酸化物粒子が含まれていてもよい。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、種々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、アルミナ、ジルコニア、セリア、イットリア、酸化錫、酸化鉄、酸化マンガ、

酸化ニッケル、酸化コバルト、ハフニア等の単一酸化物の粒子；およびチタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等の複合酸化物の粒子が挙げられる。

[0041] 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、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、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塗装体は含んでいてもよい。これらの化合物は後述するコーティング液に混合させて光触媒層に存在させてもよく、またこれら化合物を光触媒粒子に担持させることで、光触媒層中に存在させることができる。

[0042] 本発明による塗装体の光触媒層は、有機防カビ剤が配合されていてもよく、その具体例としては、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。

[0043] 本発明による塗装体の光触媒層は、紫外線吸収剤を含んでいてもよい。紫外線吸収剤の含有量は、光触媒活性及び／又は親水性の発現を阻害せずに耐候性を向上できる量であれば限定されない、例えば、光触媒体に0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%である。

[0044] 本発明において利用可能は紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系紫外線吸収剤を好ましいものとして例示することができる。

[0045] とりわけ、トリアジン系紫外線吸収剤が化学的に安定なため好ましい。トリアジン系紫外線吸収剤として具体的には、ヒドロキシフェニルトリアジンまたはその誘導体が好適に利用できる。

[0046] 上記ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤としては、具体的には、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ステアリルオキシベンゾフェノン、オクタベンゾン、及び2-ヒドロキシ-4-アクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メタクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-アクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-メタクリロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(アクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(メタクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(メタクリロキシジエトキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(アクリロキシトリエトキシ)ベンゾフェノン等の重合性のベンゾフェノン系紫外線吸収剤やそれらの(共)重合物などが挙げられる。

[0047] また、上記ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤として具体的には、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5'-ジ-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α' -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール

ル)、メチルー3-[3-tert-ブチルー5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートとポリエチレングリコール(分子量300)との縮合物(日本チバガイギー(株)製、製品名:TINUVIN-1130)、イソオクチルー3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート(日本チバガイギー(株)製、製品名:TINUVIN-384)、2-(3-ドデシル-5-メチルー2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(日本チバガイギー(株)製、製品名:TINUVIN-571)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルー5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス(1-メチルー1-フェニルエチル)フェノール(日本チバガイギー(株)製、製品名:TINUVIN-900)、及び2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学(株)製、製品名:RUVA-93)、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルー3-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシプロピルー3-tert-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール、3-メタクリロイル-2-ヒドロキシプロピルー3-[3'-(2''-ベンゾトリアゾリル)-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチル]フェニルプロピオネート(日本チバガイギー(株)製、製品名:CGL-104)等の重合性のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やそれらの(共)重合物の他、T

TINUVIN-384-2（製品名、日本チバガイギー（株）製）、TINUVIN-99-2（製品名、日本チバガイギー（株）製）、TINUVIN-109（製品名、日本チバガイギー（株）製）、TINUVIN-328（製品名、日本チバガイギー（株）製）、TINUVIN-928（製品名、日本チバガイギー（株）製）などが挙げられる。

[0048] また、本発明の好ましい態様によれば、光触媒層はヒンダードアミン系及び／又はヒンダードフェノール系等の光安定剤を更に含有してよい。上記紫外線吸収剤との相乗効果により、本発明の光触媒層は卓越した耐候性、耐光性を示すため好ましい。

[0049] 特に、本発明の好ましい形態によれば、紫外線吸収剤としてヒドロキシフェニルトリアジン化合物を、光安定剤としてヒンダードアミン化合物を配合させるとよい。この組み合わせにより、光触媒層による380nm未満の短波長の紫外線の吸収性能が安定する。

[0050] 本発明において、光触媒層中の光安定剤の含有量は、光触媒活性及び／又は親水性の発現を阻害せずに耐候性を向上できる量であれば制限はないが、例えば光触媒層に0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%含有させることが好ましい。

[0051] ヒンダードアミン系光安定剤の具体例としては、ビス（2，2，6，6-テトラメチルー4-ピペリジル）サクシネート、ビス（2，2，6，6-テトラメチルピペリジル）セバケート、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチルー4-ピペリジル）2-（3，5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシベンジル）-2-ブチルマロネート、1-〔2-〔3-（3，5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル）プロピニルオキシ〕エチル〕-4-〔3-（3，5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル）プロピニルオキシ〕-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチルー4-ピペリジル）セバケートとメチルー1，2，2，6，6-ペンタメチルー4-ピペリジルーセバケートの混合物（日本チバガイギー（株）製、製品名：TINUVIN-292）、ビス（

1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、TINUVIN-123 (製品名、日本チバガイギー (株) 製)、TINUVIN-111FDL (製品名、日本チバガイギー (株) 製)、TINUVIN292 (製品名、日本チバガイギー (株) 製)、及び1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルアクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルアクリレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-イミノピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-イミノピペリジルメタクリレート、4-シアノ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート、4-シアノ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレートなどの重合性のヒンダードアミン系紫外線吸収剤やそれらの (共) 重合物を挙げることができる。

[0052] また、ヒンダードフェノール系光安定剤の具体例としては、ビス (3, 5-tert-ブチル) -4-ヒドロキシトルエン、TINUVIN-144 (製品名、日本チバガイギー (株) 製) 等を挙げることができる。

[0053] 光触媒コーティング液

本発明の別の態様によれば、上述の本発明による塗装体の形成に好ましい、光触媒コーティング液が提供され、このコーティング液は、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、樹脂エマルジョンと、溶媒とを含んでなり、前記シリカ粒子は、疎水性基を有する物質により被覆又は変性処理されてなるものである。

[0054] 本発明によるコーティング液が含む、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、樹脂エマルジョンは、上述の塗装体を構成する成分と、液体組成物を構成する状態にあること以外は、実質的に同一のものであってよい。また、それら成分について好ましい態様として挙げられたものも、本発明によるコーティング液において同様に好ましいものとして添加されてよい。

また、コーティング液の組成は、乾燥後に上述した組成を実現するもので

あればよい。従って、以下の説明は、一部既に説明されたものであるが、以下にその明確性のために重複を問わず説明する。

[0055] 本発明の好ましい形態によれば、樹脂エマルジョンの固形分の含量は、樹脂エマルジョン、光触媒性金属酸化物粒子およびシリカ粒子の固形分の合計質量に対して50%以上、好ましくは70%以上、最も好ましくは85%以上であるようにする。

[0056] また、着色顔料を含む塗装体を実現するために、本発明の好ましい形態によれば、本発明によるコーティング液は、更に着色顔料を含有することができる。

[0057] また、本発明の好ましい形態によれば、樹脂エマルジョンは、シリコーンエマルジョン及び／又はフッ素樹脂エマルジョンである。

[0058] 本発明の好ましい形態によれば、コーティング液中において、樹脂エマルジョンの平均粒径は、光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の平均粒径よりも大とする。これにより、光触媒性金属酸化物粒子が光触媒層表面方向に移動する割合が大きくなると考えられる。

[0059] 本発明の好ましい形態によれば、光触媒性金属酸化物粒子としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、ブルックライト型酸化チタンなどの酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステン、酸化セリウムのような金属酸化物の粒子、これら粒子を複数種複合させた粒子、これら粒子に銅、白金、鉄、パラジウム、銀、金、酸化第一銅、酸化第二銅等を複合又はドーブした粒子、これら粒子の表面をシランやシリコーンや加水分解性金属塩で被覆、変性処理した粒子等が好適に利用可能である。

[0060] 本発明の好ましい形態によれば、光触媒性金属酸化物粒子は10nm以上100nm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。

- [0061] 粒子の形状としては真球が最も良いが、略円形や楕円形でも良く、その場合の粒子の長さは $((\text{長径} + \text{短径}) / 2)$ として略算出される。この範囲内であると、耐候性、有害ガス分解性が効率良く発揮されるとともに、透明性、塗膜強度等が良好になる。
- [0062] また、本発明の好ましい態様によれば、光触媒性金属酸化物粒子は3 nm以上30 nm未満の平均結晶子径を有するのが好ましく、より好ましくは5 nm以上20 nm以下である。なお、この平均粒径は、粉末X線回折法により得られるX線プロファイルの3強線の積分幅からシェラー式により算出される。
- [0063] 本発明の好ましい形態によれば、コーティング液中の光触媒性金属酸化物粒子の含有量は、乾燥質量（固形分質量）で、前記樹脂エマルジョン、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の合計質量に対して0.1質量%を超え15質量%未満、より好ましくは0.5質量%を超え5質量%未満であるようにする。
- [0064] 本発明の好ましい形態によれば、シリカ粒子は、好ましくは5 nmを超え100 nm以下、より好ましくは10 nmを超え50 nm以下の平均粒径を有する。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、略円形や楕円形でも良く、その場合の粒子の長さは $((\text{長径} + \text{短径}) / 2)$ として略算出される。
- [0065] シリカ粒子を被覆または変性処理する疎水性基を有する物質としては、例えば、シリカ粒子に結合するための官能基および疎水性基を有する物質が好適に利用できる。具体的には、加水分解性シラン、加水分解性シリコーン、ビニル基含有フッ素樹脂、ビニル基含有炭化水素樹脂、（メタ）アクリル官能基含有フッ素樹脂、アクリル官能基含有炭化水素樹脂、エポキシ官能基含有フッ素樹脂、エポキシ官能基含有炭化水素樹脂、シリル基含有フッ素樹脂、シリル基含有炭化水素樹脂、それらの物質に変性基が置換された物質、それらの物質のブロック共重合体等が好適に利用できる。被覆または変性処理

に用いる物質の量は、シリカ量に対して0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは1～10質量%である。

[0066] 本発明において用いる樹脂エマルジョンとしては、例えば、フッ素樹脂、シリコーン、アクリルシリコーン、酢酸ビニル、酢酸ビニルアクリル、アクリルウレタン、アクリル、エポキシ、塩化ビニル酢酸ビニル、塩化ビニリデン、SBRラテックス等のエマルジョンが利用できる。

[0067] 本発明によるコーティング液が着色顔料を含む場合、その着色顔料としては無機顔料が長期に亘る外観変化を抑制しやすく好ましい。無機顔料としては、酸化チタン、亜鉛華、ベンガラ、酸化クロム、コバルトブルー、鉄黒などの金属酸化物系、アルミナホワイト、黄色酸化鉄などの金属水酸化物系、紺青などのフェロシアン化合物系、黄鉛、ジンクロメート、モリブデンレッドなどのクロム酸鉛系、硫化亜鉛、朱、カドミウムイエロー、カドミウムレッドなどの硫化物、セレン化合物、バライト、沈降性硫酸バリウムなどの硫酸塩系、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウムなどの炭酸塩系、含水珪酸塩、クレイ、群青などの珪酸塩系、カーボンブラックなどの炭素系、アルミニウム粉、ブロンズ粉、亜鉛粉などの金属粉系、雲母・酸化チタン系などのパール顔料系などが挙げられる。

[0068] 本発明によるコーティング液は、親水性シリカ粒子以外の無機酸化物粒子を含んでいてもよい。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、種々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、アルミナ、ジルコニア、セリア、イットリア、酸化錫、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト、ハフニア等の単一酸化物の粒子；およびチタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等の複合酸化物の粒子が挙げられる。

[0069] 本発明の好ましい態様によれば、本発明によるコーティング液は、さらに高い光触媒能を発現するために、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、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含んでいてもよい。

[0070] 本発明による光触媒コーティング液に用いられる溶媒としては、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール、水およびアルコールの混合溶媒等が特に好適に利用できる。とりわけ、水を溶媒として用いると、塗膜形成時に有機物の揮発、蒸発に伴う異臭、環境汚染を有効に防止できるので好ましい。

[0071] また、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、3～70質量%、より好ましくは5～60質量%、最も好ましくは10～50質量%とするのが、その塗布が容易となり好ましい。なお、光触媒コーティング液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。

[0072] 本発明の光触媒コーティング液には、その他、種々の添加剤を配合することができる。

[0073] 本発明の好ましい態様によれば、光触媒コーティング液は、水に可溶又は水と均一分散可能な、沸点が100℃以上の被膜形成助剤を含むことができる。この被膜形成助剤は大部分の水分が気化した後も被膜中に残存し、樹脂エマルション界面を溶解することで融着を促進させ、造膜温度を下げるることができる。具体的には、1-ブタノール、イソブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソペンチルアルコール、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メチルー3-メトキシブタノール等のアルコール類、1, 2-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチルー2, 4-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等のポリオール類、2-ブトキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-エトキシエチルアセタート、2-ブトキシエチルアセタート、ジエチレングリコールモノブ

チルエーテルアセタート等のエチレングリコール誘導体、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノール、１－メトキシ－２－メチルエチルアセタート、１－エトキシ－２－メチルエチルアセタート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等のプロピレングリコール誘導体、３－メトキシブチルアセタート等のブチレングリコール誘導体、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、 γ －ブチロラクトン、炭酸プロピレン、ジブチルフタレート、２，２，４－トリメチルー１，３－ペンタジオールモノイソブチレート等のエステル類等を例示することができる。特に、２－エトキシエチルアセタート、２－ブトキシエチルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、１－エトキシ－２－メチルエチルアセタート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等のアルキレングリコール誘導体が好ましい。

[0074] 本発明によるコーティング液における上記被膜形成助剤の添加量は、シリコーン樹脂１００重量部に対して０～２０重量部、特に１～１５重量部とすることが好ましい。

[0075] 本発明によるコーティング液は、任意成分として界面活性剤を含んでいてもよい。本発明の好ましい態様においては、界面活性剤は、光触媒粒子１重量部に対して、１０重量部未満、より好ましくは、０．１～２重量部程度添加される。

[0076] 本発明によるコーティング液に添加が可能な界面活性剤の例としては、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルアンモニウム塩、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルナトリウム塩、脂肪酸ナトリウムセッケン、脂肪酸カリセッケン、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルサルフェートソーダ塩、アルキルエーテルサルフェートソーダ塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキル

エーテルサルフェートソーダ塩、アルキルサルフェートTEA塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートTEA塩、2-エチルヘキシルアルキル硫酸エステルナトリウム塩、アシルメチルタウリン酸ナトリウム、ラウロイルメチルタウリン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリカルボン酸、オレオイルザルコシン、アミドエーテルサルフェート、ラウロイルザルコシネート、スルホFAエステルナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウラート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレエート、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエステル変性シリコーン、ソルビタンラウラート、ソルビタンステアレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンラウラート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、グリセロールステアレート、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アルキルアルキロールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンステアレート等のノニオン性界面活性剤；ジメチルアルキルベタイン、ア

ルキルグリシン、アミドベタイン、イミダゾリン等の両性界面活性剤、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシエチル-2-アルキルイミダゾリン4級塩、アルキルイソキノリニウムブロマイド、高分子アミン、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルイミダゾリン4級塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤等が挙げられる。

[0077] 光触媒塗装体の製造方法

本発明の光触媒塗装体は、上記光触媒コーティング液を、基材上に塗布することにより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。

[0078] 基材

本発明に用いる基材は、無機材料、有機材料、複層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、建物外装および内装、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、浴室材、キッチンパネル、流し台、
レンジ、換気扇、空調、フィルター、便器、浴槽及び上記物品表面に貼着さ
せるためのフィルム、シート、シール等が挙げられる。

実施例

[0079] 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。

[0080] 実施例 1.

(シリカ粒子の表面被覆処理)

シリカ粒子（平均粒径 50 nm）100 重量部に対してトリアルコキシシ
ラン 5 重量部を反応させて、疎水化処理されたシリカ粒子を作製した。

(光触媒塗装体の作製)

アナターゼ型酸化チタン粒子（平均結晶子径 10 nm）1.3 質量部、上
記疎水化処理されたシリカ粒子 8.7 質量部、およびメチルフェニルシリル
基を有するシリコーンエマルジョンを固形分として 90 質量部配合した固形
分濃度 25 質量%の光触媒水性コーティング液を調製し、透明な 2 mm 厚の
ソーダライムガラス基材上に 150°C × 5 分乾燥して、光触媒塗装体を得た
。

(光触媒塗装体の評価)

得られた光触媒塗装体の光触媒層を断面観察したところ、膜厚は約 7 μm
であった。

また、光触媒層の 550 nm の波長の光の透過率は 82% であった。

この光触媒塗装体について、光触媒分解活性を、JIS R 1703-2 「
光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法—第 2 部：湿式分解性能」の
試験法に従い行った。その結果、MB 活性指数は 6.5 と良好な結果を示し
た。

[0081] また、得られた光触媒塗装体の光触媒層の断面を、スポットサイズ 1 μm ×

0. 5 μm にて、表面付近、中央付近、および基材との界面付近の位置でエネルギー分散X線分光法（EDX）により存在する元素の分析を行った。そのスペクトルはそれぞれ図1、図2、および図3に示される通りであった。この分析により、Tiが光触媒層の表面付近では高濃度であり、基材と光触媒層との界面では低濃度であり、そして光触媒層の中央付近では両者の中間程度の濃度であることが示された。

[0082] 実施例2.

（シリカ粒子の表面被覆処理）

シリカ粒子（平均粒径50 nm）100重量部に対してトリアルコキシシラン5重量部を反応させて、疎水化処理されたシリカ粒子を作製した。

（光触媒塗装体の作製）

アナターゼ型酸化チタン粒子（平均結晶子径10 nm）1.3質量部、上記疎水化処理されたシリカ粒子8.7質量部、およびジメチルシリル基を有するシリコーンエマルジョンを固形分として90質量部配合した固形分濃度25質量%の光触媒水性コーティング液を調製し、透明な2 mm厚のソーダライムガラス基材上に150°C×5分乾燥して、光触媒塗装体を得た。

（光触媒塗装体の評価）

得られた光触媒塗装体の光触媒層を断面観察したところ、膜厚は約7 μm であった。

また、光触媒層の550 nmの波長の光の透過率は84%であった。

この光触媒塗装体について、光触媒分解活性を、JIS R 1703-2「光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法—第2部：湿式分解性能」の試験法で行った。その結果、MB活性指数は6.4と良好な結果を示した。

[0083] 比較例1.

アナターゼ型酸化チタン粒子（平均結晶子径10 nm）1.3質量部、シリカ粒子（平均粒径50 nm）8.7質量部、メチルフェニルシリコーンエマルジョンを固形分として90質量部配合した固形分濃度25質量%の光触媒水性コーティング液を調製し、透明な2 mm厚のソーダライムガラス基材

上に150℃×5分乾燥して、光触媒塗装体を得た。

得られた光触媒塗装体の光触媒層を断面観察したところ、膜厚は約7 μmであった。

また、光触媒層の550 nmの波長の光の透過率は83%であった。

この光触媒塗装体について、光触媒分解活性を、JIS R 1703-2「光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法—第2部：湿式分解性能」の試験法に従い行った。その結果、MB活性指数は1.1と低い値を示した。

[0084] 実施例 3.

(シリカ粒子の表面被覆処理)

シリカ粒子（平均粒径50 nm）100重量部に対してトリアルコキシシラン5重量部を反応させて、疎水化処理されたシリカ粒子を作製した。

(光触媒塗装体の作製)

アナターゼ型酸化チタン粒子（平均結晶子径10 nm）1.3質量部、上記疎水化処理されたシリカ粒子8.7質量部、およびメチルフェニルシリコーンエマルジョンを固形分として45質量部、無機顔料45質量部を配合した固形分濃度40質量%の光触媒水性コーティング液を調製し光触媒塗料を得た。

150 mm×65 mmに裁断した石綿セメント珪酸カルシウム板（JIS A 5418に準拠したもの）にエポキシ樹脂系プライマーをスプレー塗装し、室温で24時間乾燥させた。続いて、アクリルウレタン塗料を、上記したプライマー塗装を行った石綿セメント珪酸カルシウム板上にスプレー塗装し、室温で24時間乾燥させた。さらに続いて、上記光触媒塗料を、アクリルウレタン塗装を行った石綿セメント珪酸カルシウム板上に刷毛塗りし、コーティング物を得た。

(光触媒塗装体の評価)

得られた光触媒塗装体の光触媒層を断面観察したところ、膜厚は約40 μmであった。

この光触媒塗装体について、光触媒分解活性を、JIS R 1703-2「

光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法―第2部：湿式分解性能」の試験法に従って行った。その結果、MB活性指数は6.0と良好な結果を示した。

得られ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。100hr経過後に試験片を取り出し、投入前後の外観変化を観察した。その結果、外観に変化は認められなかった。

[0085] 実施例4.

（アナターゼ型酸化チタン粒子の表面被覆処理）

アナターゼ型酸化チタン粒子（平均結晶子径10nm）100重量部に対してトリアルコキシシラン5重量部を反応させて、疎水化処理された酸化チタン粒子を作製した。

（シリカ粒子の表面被覆処理）

シリカ粒子（平均粒径50nm）100重量部に対してトリアルコキシシラン5重量部を反応させて、疎水化処理されたシリカ粒子を作製した。

（光触媒塗装体の作製）

上記疎水化処理された酸化チタン粒子1.3質量部、上記疎水化処理されたシリカ粒子8.7質量部、およびメチルフェニルシリル基を有するシリコーンエマルジョンを固形分として90質量部配合した固形分濃度25質量%の光触媒水性コーティング液を調製し、透明な2mm厚のソーダライムガラス基材上に150℃×5分乾燥して、光触媒塗装体を得た。

（光触媒塗装体の評価）

得られた光触媒塗装体の光触媒層を断面観察したところ、膜厚は約7μmであった。

また、光触媒層の550nmの波長の光の透過率は84%であった。

この光触媒塗装体について、光触媒分解活性を、JISR1703-2「光触媒材料のセルフクリーニング性能試験方法―第2部：湿式分解性能」の

試験法に従って行った。その結果、MB活性指数は9.3と良好な結果を示した。

[0086] 実験例 5.

(シリカ粒子の表面被覆処理)

シリカ粒子（平均粒径50nm）100重量部に対してトリアルコキシシラン5重量部を反応させて、疎水化処理されたシリカ粒子を作製した。

(光触媒塗装体の作製)

アナターゼ型酸化チタン粒子（平均結晶子径10nm）1.3質量部、上記疎水化処理されたシリカ粒子8.7質量部、およびメチルフェニルシリル基を有するシリコーンエマルジョンを固形分として90質量部配合した固形分濃度25質量%の光触媒水性コーティング液を調製し、スレート板上にアクリル系着色塗装した基材上に80℃×30分乾燥して、光触媒塗装体を得た。

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。100hr経過後に試験片を取り出し、投入前後の外観変化を観察した。その結果、外観に変化は認められなかった。

[0087] 実験例 6.

(アナターゼ型酸化チタン粒子の表面被覆処理)

アナターゼ型酸化チタン粒子（平均結晶子径10nm）100重量部に対してトリアルコキシシラン5重量部を反応させて、疎水化処理された酸化チタン粒子を作製した。

(シリカ粒子の表面被覆処理)

シリカ粒子（平均粒径50nm）100重量部に対してトリアルコキシシラン5重量部を反応させて、疎水化処理されたシリカ粒子を作製した。

(光触媒塗装体の作製)

上記疎水化処理された酸化チタン粒子1.3質量部、上記疎水化処理され

たシリカ粒子 8.7 質量部、およびメチルフェニルシリル基を有するシリコーンエマルジョンを固形分として 90 質量部配合した固形分濃度 25 質量%の光触媒水性コーティング液を調製し、透明なスレート板上にアクリル系着色塗装した基材上に 150℃×5 分乾燥して、光触媒塗装体を得た。

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。100hr 経過後に試験片を取り出し、投入前後の外観変化を観察した。その結果、外観に変化は認められなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 基材表面に光触媒層を備えた光触媒塗装体であって、
前記光触媒層が、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、樹脂エマルジョンの乾燥物とを含んでなり、
前記シリカ粒子は疎水性基を有する物質により被覆又は変性処理されており、
前記光触媒層の最表層における光触媒性金属酸化物粒子の金属元素の濃度が、当該層の中央におけるそれよりも高いことを特徴とする光触媒塗装体。
- [請求項2] 前記光触媒層中の光触媒性金属酸化物粒子の金属元素の濃度が、当該層の基材との界面付近から最表層に向って徐々に高くなる濃度傾斜を示す、請求項1に記載の光触媒塗装体。
- [請求項3] 前記疎水性基を有する物質が、疎水性基を有するシラン及び／又は疎水性基を有するシリコーンである、請求項1又は2に記載の光触媒塗装体。
- [請求項4] 前記光触媒性金属酸化物が、光触媒性酸化チタンである、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] 前記光触媒層の膜厚が3 μ mを超え3mm未満であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。
- [請求項6] 前記光触媒層が透明である、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] 前記樹脂エマルジョンの乾燥物の含量が、前記樹脂エマルジョンの乾燥物、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の合計質量に対して50%以上である、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] 前記光触媒層が、更に着色顔料を含んでなる、請求項1～5および7のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。
- [請求項9] 前記樹脂エマルジョンが、シリコーンエマルジョン及び／又はフッ

素樹脂エマルジョンである、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。

[請求項10] 前記樹脂エマルジョンの平均粒径が、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の平均粒径よりも大である、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の光触媒塗装体。

[請求項11] 光触媒性金属酸化物粒子と、
シリカ粒子と、
樹脂エマルジョンと、
溶媒とを含んでなり、
前記シリカ粒子が、疎水性基を有する物質により被覆または変性処理されなるものであることを特徴とする、光触媒コーティング液。

[請求項12] 前記疎水性基を有する物質が、疎水性基を有するシラン及び／又は疎水性基を有するシリコンである、請求項 11 に記載の光触媒コーティング液。

[請求項13] 前記光触媒性金属酸化物が、光触媒性酸化チタンである、請求項 11 又は 12 に記載の光触媒コーティング液。

[請求項14] 前記光触媒層が更に着色顔料を含んでなる、請求項 11 ～ 13 のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液。

[請求項15] 前記樹脂エマルジョンの固形分の含量が、前記樹脂エマルジョン、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の固形分の合計質量に対して 50% 以上である、請求項 11 ～ 14 のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液。

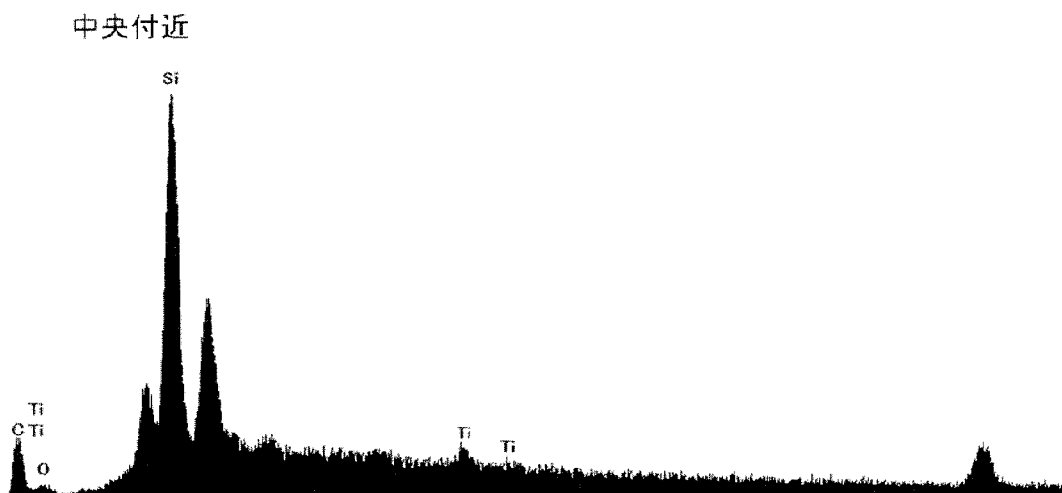
[請求項16] 前記樹脂エマルジョンが、シリコンエマルジョン及び／又はフッ素樹脂エマルジョンである、請求項 11 ～ 15 のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液。

[請求項17] 前記樹脂エマルジョンの平均粒径が、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の平均粒径よりも大である、請求項 11 ～ 16 のいずれか一項に記載の光触媒コーティング液。

[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060958

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J35/02(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/00(2006.01)i

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)

B01J35/02, B05D5/00, B32B9/00, C09D5/02, C09D7/12, C09D183/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-316937 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 02 December 1998 (02.12.1998), claims; paragraphs [0051], [0067], [0074], [0103], [0133], [0143]; example 24 & US 6221498 B1 & EP 0942052 A1 & WO 1998/041589 A1 & KR 10-2000-0011140 A	1-17 8, 14
X X Y	JP 2002-045705 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 12 February 2002 (12.02.2002), claims; examples (Family: none)	1-7, 9-13, 15-17 8, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* 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
14 September, 2010 (14.09.10)

Date of mailing of the international search report
28 September, 2010 (28.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060958

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-344804 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 14 December 1999 (14.12.1999), example 32 & JP 11-337726 A & US 6294313 B1 & EP 1376227 A1 & WO 1999/008158 A1	1-17
A	JP 10-183061 A (JSR Corp.), 07 July 1998 (07.07.1998), example 1 & JP 10-183062 A	1-17
A	JP 2004-143452 A (Toto Ltd.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims; examples (Family: none)	1-17
A	JP 2005-131640 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 26 May 2005 (26.05.2005), claims; examples & JP 2005-103543 A & US 7030058 B1 & EP 1136125 A1 & WO 2000/030747 A1 & CN 1323243 A	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060958

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A photocatalyst-coated body defined in claim 1 is described in the following documents 1, 2 cited in this international search report, the invention in claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the inventions described in the documents 1, 2 and does not have a special technical feature.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060958

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

As a result of judging special technical features with respect to claims dependent on claim 1, the inventions in claims 1 - 10 are classified into main invention and the inventions in other claims are classified into different inventions.

Document 1: JP 10-316937 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 2 December 1998 (02.12.1998)

Document 2: JP 2002-045705 A (Nippon Soda Co., Ltd.), 12 February 2002 (12.02.2002)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J35/02(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C09D5/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D183/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J35/02, B05D5/00, B32B9/00, C09D5/02, C09D7/12, C09D183/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 10-316937 A (松下電工株式会社) 1998.12.02, 特許請求の範囲、(【0051】、【0067】、【0074】、【0103】、【0133】、【0143】、実施例 24 & US 6221498 B1 & EP 0942052 A1 & WO 1998/041589 A1 & KR 10-2000-0011140 A	1-17 8, 14
X X Y	JP 2002-045705 A (日本曹達株式会社) 2002.02.12 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7, 9-13, 15-17 8, 14

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

壺内 信吾

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 7 7 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-344804 A (大日本印刷株式会社) 1999.12.14, 実施例 32 & JP 11-337726 A & US 6294313 B1 & EP 1376227 A1 & WO 1999/008158 A1	1-17
A	JP 10-183061 A (ジェイエスアール株式会社) 1998.07.07, 実施例 1 & JP 10-183062 A	1-17
A	JP 2004-143452 A (東陶機器株式会社) 2004.05.20 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2005-131640 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2005.05.26 特許請求の範囲、実施例 & JP 2005-103543 A & US 7030058 B1 & EP 1136125 A1 & WO 2000/030747 A1 & CN 1323243 A	1-17

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

下記の国際調査報告で引用した文献1, 2には、請求項1に規定される光触媒塗装体が記載されており、請求項1に係る発明は、文献1, 2に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

そこで、請求項1の従属請求項について特別な技術的特徴を判断すると、請求項1～10に係る発明が主発明に区分され、それ以外の請求項に係る発明は別発明に区分される。

文献1：JP 10-316937 A (松下電工株式会社) 1998.12.02

文献2：JP 2002-045705 A (日本曹達株式会社) 2002.02.12

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。