

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 3/00

C09K 3/18 C09D 1/00

C09D 5/14 C09D 5/16

C09D127/12 C09D183/04

B05D 5/00 A61L 27/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97196953.1

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1171966C

[22] 申请日 1997. 6. 2 [21] 申请号 97196953. 1

[30] 优先权

[32] 1996. 5. 31 [33] JP [31] 175386/1996

[32] 1996. 9. 24 [33] JP [31] 287225/1996

[86] 国际申请 PCT/JP1997/001872 1997. 6. 2

[87] 国际公布 WO1997/045502 日 1997. 12. 4

[85] 进入国家阶段日期 1999. 2. 1

[71] 专利权人 东陶机器株式会社

地址 日本福冈县

[72] 发明人 渡部俊也 早川信 町田光义

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨丽琴

权利要求书 5 页 说明书 24 页 附图 2 页

[54] 发明名称 防污性构件及防污涂层组合物

[57] 摘要

本发明公开了具有难以附着堆集物、污染物等所谓污物的防污性表面的构件。疏水性部分和由光催化剂引起的亲水性部分同时在该构件表面上以微观分散且以暴露的状态存在。更具体地说,按照本发明的第一实施方案,该构件具有包括基体材料,和在该基体材料上设置的含有光催化性氧化物、聚硅氧烷树脂或硅石和憎水性氟树脂的表面层,上述聚硅氧烷或硅石和憎水性氟树脂在该表面层的最外表面以微观分散且以暴露的状态存在。另外,按照本发明的第二实施方案,该部件具有包括基体材料,和在该基体材料上设置的包括疏水性树脂和光催化性氧化物的表面层,上述疏水性树脂和上述光催化性氧化物在该表面层的最外表面以微观分散且以暴露的状态存在,并且,上述光催化性氧化物,通过光激发引起的光催化作用,使该光催化性氧化物本身亲水化,或者,在该光催化性氧化

物的附近存在的光催化性氧化物亲水化。这样的疏水性部分和亲水性部分,在表面中相邻连接而存在的,在亲水性部分亲合的亲水性附着物,在相邻连接的憎水性部分不亲合,换句话说,在疏水性部分亲合的疏水性附着物,在相邻连接的亲水性部分也不亲合。因此,在构件表面,亲水性附着物和疏水性附着物均不能附着,而即使附着上,其附着也不稳定,该附着物容易脱离,使构件表面保持清洁的状态。

1. 一种构件，其含有基体材料，和在该基体材料上设置的含有疏水性树脂和光催化性氧化物的表面层，在该表面层的最外表面上，所述疏水性树脂和所述光催化性氧化物以微观分散并以暴露的状态存在，并且，通过所述光催化性氧化物由于光激发而产生的光催化作用，使该光催化性氧化物本身具有亲水性或使该光催化性氧化物附近存在的光催化性氧化物具有亲水性，

其中所述光催化性氧化物选自锐钛矿型氧化钛、金红石型氧化钛、氧化锌、氧化锡、氧化铁、三氧化二铋、三氧化钨以及钛酸锶，并且其中所述疏水性树脂选自氟树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯类树脂、聚酯树脂、乙烯类树脂、PET 以及聚硅氧烷树脂。

2. 权利要求 1 记载的构件，其中，所述表面层可再含有无机氧化物，并且，在该表面层的最外表面，该无机氧化物与所述疏水性树脂和所述光催化性氧化物同时以微观分散且暴露的状态存在，通过所述催化性氧化物由于光激发而产生的光催化作用，使所述无机氧化物具有亲水性。

3. 权利要求 1 中记载的构件，其中，所述表面层是包括所述疏水性树脂的层，所述光催化性氧化物分散在该层中，并且，在该表面层的最外表面，所述疏水性树脂和所述光催化性氧化物以微观分散且以暴露的状态存在。

4. 权利要求 1 中记载的构件，其中，所述表面层还含有无机氧化物，并且，该无机氧化物，与所述疏水性树脂和所述光催化性氧化物一起，在该表面层的最外表面以微观分散且以暴露的状态存在，通过所述光催化性氧化物由于光激发而产生的光催化作用，使所述无机氧化物具有亲水性。

5. 权利要求 1 中记载的构件，其中，所述表面层包括由所述光催化性氧化物构成的层和在该层上部分层压的由疏水性树脂构成的层，并且，该疏水性树脂层在由所述光催化性氧化物构成的层上部分层压的结果是，在该表面层的最外表面，所述疏水性树脂和所述光催化性氧化物以微观分散且以暴露的状态存在。

6. 权利要求 1 中记载的构件，其中，由所述光催化性氧化物构

成的层还含有无机氧化物, 并且, 在该表面层的最外表面上, 该无机氧化物和所述疏水性树脂和所述光催化性氧化物一起以微观分散且以暴露的状态存在, 通过所述光催化性氧化物由于光激发而产生的光催化作用, 使所述无机氧化物具有亲水性。

5 7. 权利要求 1~6 中任何一项记载的构件, 其中, 所述无机氧化物是从硅石、矾土、硅酸钠、硅酸盐、硅铝酸盐、氧化锆、铈土、氧化锡、氧化钙、镁氧矿以及无定形二氧化钛的一组中选择的。

10 8. 权利要求 1~6 中任何一项记载的构件, 其中, 来自疏水性树脂的疏水性部分和来自所述光催化性氧化物或所述无机氧化物的亲水性部分在最外表面以微观分散且以暴露的状态存在, 所以, 亲水性物质及疏水性物质均不能附着在构件的表面上, 因而, 其表面可保持清洁。

15 9. 权利要求 1~6 中任何一项记载的构件, 其中, 在所述表面层的最外表面, 每 $10\text{nm}^2 \sim 100\text{nm}^2$, 来自所述憎水性树脂的疏水性部分和来自所述光催化性氧化物或所述无机氧化物的亲水性部分各存在至少一处。

10. 权利要求 9 中记载的构件, 其具有难附着生物高分子的性质。

11. 权利要求 10 中记载的构件, 其可用作抗血栓材料、抗蛋白质附着材料和防脂质附着材料。

20 12. 权利要求 11 中记载的构件, 可用作接触镜片或导尿管、皮下装置、人造器官、血袋、采尿袋、肺排流装置或它们的连接管。

25 13. 权利要求 1~9 中任何一项记载的构件, 在所述表面层的最外表面, 每 $10\text{nm}^2 \sim 100\text{nm}^2$, 来自所述憎水性树脂的疏水性部分和来自所述光催化性氧化物或所述无机氧化物的亲水性部分各存在至少一处。

14. 权利要求 13 中记载的构件, 可用作船底材料、外壁材料、浴室材料、浴池材料、观赏用水池材料、在循环水利用设施中与循环水接触部分的表面材料。

30 15. 权利要求 1~9 中任何一项记载的构件, 在其表面层的最外表面上, 每 1mm^2 , 来自所述憎水性氟树脂的疏水性部分和来自所述聚硅氧烷和硅石的亲水性部分各存在至少一处。

16. 权利要求 10 中记载的构件, 其具有难以附着来自大气中飘浮的煤烟的污物, 或者一旦附着上该污物也容易除去的性质。

17. 权利要求 16 中记载的构件, 可用作屋外用建筑材料、太阳能电池罩、太阳能热水器集热装置用罩、桥面栏杆、隧道内壁、防声壁、隔声壁、防护栏、道路构造物、档板、玻璃、轮盘、交通工具的箱体。

18. 权利要求 1~9 中任何一项记载的构件, 其具有在其表面附着的水滴不能生长的性质。

19. 权利要求 1~9 中任何一项记载的构件, 在其表面上难以附着水滴或冰雪, 或者, 即使一旦附着上, 该水滴也容易脱离。

20. 权利要求 19 中记载的构件, 可用于防止玻璃、镜子、透镜、棱镜模糊并确保视野。

21. 权利要求 19 中记载的构件, 可用于建筑物窗玻璃、交通工具的窗玻璃、交通工具防风玻璃、车辆用的反光镜、道路镜、洗面镜、仪表盘罩、眼镜的透镜、焊工面罩、风镜、或保温橱窗、热交换器散热片、玻璃、浴池、洗脸用的台子、厨房用的台子、屋顶材料、屋顶雨水口、天线或输电线。

22. 权利要求 1~21 中记载的构件, 其中, 所述表面层还含有 Ag、Cu 或 Zn, 或者铂族金属。

23. 权利要求 1 中记载的构件的制造方法, 该方法包括用包含光催化性氧化物分散在其中的疏水性树脂的层覆盖基体材料,

其中所述光催化性氧化物选自锐钛矿型氧化钛、金红石型氧化钛、氧化锌、氧化锡、氧化铁、三氧化二铋、三氧化钨以及钛酸锶,

并且其中所述疏水性树脂选自氟树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯类树脂、聚酯树脂、乙烯类树脂、PET 以及聚硅氧烷树脂。

24. 权利要求 23 中记载的方法, 其中, 还包括: 在用包含所述疏水性树脂的层覆盖基体材料后, 除去形成的层的表面的工序。

25. 权利要求 4 中记载的构件的制造方法, 该方法包括: 用包含其中含有无机氧化物和光催化性氧化物的疏水性树脂的层覆盖基体材料的工序。

26. 权利要求 25 中记载的方法, 还包含: 在用含有所述疏水性

树脂的层覆盖基体材料后，除去所得层的表面的工序。

27. 权利要求 3 中记载的构件的制造方法，其包括以下工序：

用疏水剂使光催化性氧化物表面疏水化，在基体材料表面上施加可形成疏水性树脂层的疏水性树脂前体组合物；

5 在该组合物形成疏水性树脂层之前，涂布表面已用疏水剂疏水化了的光催化性氧化物；

从光催化性氧化物表面去除所述疏水剂；

使前体组合物经受成为疏水性树脂层的反应。

28. 权利要求 4 中记载的构件的制造法，该法包括：

10 用疏水剂使无机氧化物及/或光催化性氧化物的表面疏水化；

在基体材料表面施加能形成疏水性树脂层的疏水性树脂前体组合物；

在组合物变成疏水性树脂层前，涂布已用疏水剂疏水化了的光催化性氧化物；

15 从光催化性氧化物及/或光催化性氧化物的表面除去疏水剂；
而且，使前体组合物经受成为疏水性树脂层的反应。

29. 权利要求 5 中记载的构件的制造方法，该法包括：

在基体材料表面上形成包括光催化性氧化物的层；

20 在该层上部分施加能形成疏水性树脂层的疏水性树脂前体组合物，形成覆盖层；

使覆盖层经受成为疏水性树脂层的反应。

30. 权利要求 6 中记载的构件的制造方法，该法包括以下步骤：

在基体材料表面上形成含有无机氧化物和光催化性氧化物的层；

25 在其上面部分施加可形成疏水性树脂层的疏水性树脂前体组合物形成覆盖层；

使覆盖层经受成为疏水性树脂层的反应。

31. 权利要求 30 中记载的方法，该法通过具有特定式样的开口的狭缝，在部分包含兼用无机氧化物的光催化性氧化物的层上形成组合物。

30 32. 权利要求 5 中记载的构件的制造方法，该法包括：

在基体材料上形成包含光催化性氧化物构成的层；

在其上面应用含有光分解性疏水性物质和疏水性树脂的组合物，形成覆盖层；

通过光照射、分解除去光分解性的疏水性物质；

而且，使覆盖层经受成为疏水性树脂层的反应。

5 33. 权利要求 6 中记载的构件的制造方法，该法包括：

在基体材料表面上形成包含无机氧化物和光催化性氧化物的层；

在其上面应用含有光分解性疏水性物质和疏水性树脂的组合物形成覆盖层；

10 通过光照射，分解除去光分解性疏水性物质，使被覆盖层变成疏水性树脂层。

34. 权利要求 5 中记载的构件的制造方法，该法包括：

在基体材料表面上形成包含光催化性氧化物的层；

在其上面应用含有对特定溶剂有溶解性的疏水性物质和疏水性树脂的组合物形成覆盖层；

15 使特定溶剂接触被膜层的表面，除去疏水性物质，使被覆盖层变成疏水性树脂层。

35. 权利要求 6 中记载的构件的制造方法，该法包括：

在基体材料表面上形成包含无机氧化物和光催化性氧化物的层；

20 在其上面应用含有对特定溶剂有溶解性的疏水性物质和疏水性树脂的组合物，形成覆盖层；

使特定溶剂接触被膜层的表面，除去疏水性物质，使覆盖层变成疏水性树脂层。

25 36. 一种构件，其中含有在其表面上以微观分散并暴露的状态存在的疏水性部分和由光催化剂引起的亲水性部分，其中所述光催化剂选自锐钛矿型氧化钛、金红石型氧化钛、氧化锌、氧化锡、氧化铁、三氧化二铋、三氧化钨以及钛酸锶，并且其中所述疏水性部分选自氟树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯类树脂、聚酯树脂、乙烯类树脂、PET 以及聚硅氧烷树脂。

防污性构件及防污涂层组合物

发明背景

5 发明领域

本发明涉及物质难以在其表面附着的构件，更具体地说，涉及堆集物、污染物等污物难以附着的，具有防污性能的表面的构件，以及用于制造具有这种表面的构件的组合物。另外，本发明涉及赋予所希望的构件的表面难以附着物质的性质的方法，更具体地说，涉及赋予难以附着堆集物、污染物等污物的性质的方法。

背景技术

在建筑和涂料领域，由于环境污染，使建筑物的外饰面材料及室外建筑物的表面沾污成了问题。

大气中飘浮的煤尘及颗粒，晴天时堆集在建筑物的屋顶及外墙上。堆集物在降雨时随雨水流动，顺着建筑物的外墙流下。并且，把空气中飘浮的煤尘捕集到雨水中，捕集了煤尘的雨水顺着建筑物的外墙以及室外建筑物的外表面流下。结果是，在表面上沿着雨水经过的区域附着着污染物质。然后，当这样的表面干燥时，在表面上呈现出条纹状的沾污。

建筑外装饰材料及涂膜的沾污是由炭黑等燃烧生成物、城市煤尘及粘土粒子等无机污染物构成的。人们认为，这样的污染物质的多样性使防治污染的对策变得复杂化（橘高义典著《外壁仕上材料的污染的促进试验方法》，日本建筑学会构造系论文报告集，第404号，1989年10月，p.15~24）。

原来，人们认为，为了防止上述建筑物外表等的沾污，采用聚四氟乙烯（PTFE）等憎水性涂料是理想的。然而，最近，人们考虑，对于含疏水性成分多的城市煤尘，应使涂膜表面尽可能具亲水性（高分子，44卷，1995年5月号，307页）。因此，有人提议用亲水性的接枝聚合物来装饰建筑物（新闻“化学工业日报”，1995年1月30日）。据报道，该涂膜具有换算成与水的接触角达30~40°的亲水性。

因此，以粘土矿物为代表的无机尘埃与水的接触角为20°~50°，

故对与水的接触角为 $30^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 的接枝聚合物有亲和性，因而易附着在其表面上，故可认为该接枝聚合物涂膜不能防止无机尘埃的沾污。

有人提出通过使上述构件表面得到憎水性或亲水性从而使表面保持清洁状态的做法，然而，其活性仍有改良的余地。

5 发明的概要

本发明人现已发现，疏水性部分和由光催化剂导致的亲水性部分同时存在的表面，显示极好的防污性能。根据此发现而完成本发明。

因此，本发明的目的是提供具有难以附着物质的表面的构件。

另外，本发明的目的是提供具有难以附着堆集物、污染物等污物的有防污性能表面的构件。

本发明的构件具有的疏水性部分和由光催化剂导致的亲水性部分，在构件表面微观分散，且以暴露的状态存在。

因此，按照本发明的第一实施方案，是提供一种构件，其中含有基体材料和在该基体材料上设置的包含光催化性氧化物、聚硅氧烷树脂或硅石和憎水性氟树脂的表面层，上述聚硅氧烷或硅石和憎水性氟树脂在该表面层的最外表面微观分散且以暴露状态存在。

另外，按照本发明的第二实施方案，提供一种构件，该构件具有基体材料和在该基体材料上设置的含有疏水性树脂和光催化性氧化物的表面层。

在该表面层的最外表面上存在的上述疏水性树脂和上述光催化性氧化物以微观分散且暴露的状态存在，而且，上述光催化性氧化物，通过光激发而生成的光催化作用，使该光催化性氧化物自身产生亲水性，或使该光催化性氧化物附近存在的光催化性氧化物产生亲水性。

根据本发明的第一及第二两个实施方案，来自疏水性树脂的疏水性部分和由光催化剂导致的亲水性部分，微观分散并存在于构件的最外表面。这种疏水性部分和亲水性部分相邻存在的结果是，容易与亲水性部分亲和的亲水性附着物，在相邻的憎水部分却不亲合。另外，容易与疏水性部分亲和的疏水性附着物，在相邻的亲水性部分也不亲合。因此，亲水性附着物和疏水性附着物均不能附着在构件表面上。而且，即使附着上，该附着也是不稳定的，该附着物容易脱离，使构

件表面保持清洁状态。但是，上述说明纯粹是个假定，本发明不受该机理的限定。

附图的简单说明

图 1 是表示本发明第一实施方案构件的构造图。按照本发明，构件 1 是由基体材料 2 及其上面所形成的表面层 3 所构成的，表面层 3 含有聚硅氧烷或硅石层 4，在该层 4 中分散的憎水性氟树脂 5 和光催化性氧化物 6，在该聚硅氧烷或硅石层 4 的最外表面露出一部分憎水性氟树脂 5。

图 2 是表示实施例 3 中被试验试样的设置方法。按照本发明的构件 1，在该图中设置在房屋 11 的墙壁面上，处于来自太阳 10 的日光照射的状态下。

图 3 是表示本发明第二实施方案的构件的构造图。按照本发明的构件 21，是在基体材料 22 上形成表面层 23，表面层 23 含有疏水性树脂层 24 以及在该层 24 中分散的光催化性氧化物 25，而光催化性氧化物 25 是以暴露在层 24 的最外层表面上存在的。

图 4 是表示，在图 3 所示的状态下，表面层 23 再含有无机氧化物 26 的状态图。

图 5 是表示本发明第二实施方案的理想的第二具体例。按照本发明的构件 21 包含由光催化性氧化物构成的层 24 及在其上形成的疏水性树脂构成的层 28。这里，疏水性树脂构成的层 28 被层压在部分层 24 上。结果是，疏水性树脂和光催化性氧化物微观分散在表面层 23 的最外层，以暴露的状态存在。

图 6 表示，在图 5 所示的状态下，包含光催化氧化物的层 24 再含有无机氧化物 29 所形成的状态。

发明的具体说明

定义

在本发明中，所谓“防污性”及“防污活性”，是指某表面对物质的附着是惰性的，或者，某表面上各种物质难以附着，并且，还意指，一旦附着上物质也容易地除去的性质。

另外，在本发明中，疏水性部分和亲水性部分在表面上以“微观分散”状态存在，意指疏水性部分和亲水性部分均质存在的单位面积

小于约 0.1mm^2 。

而且，在本发明中，所谓光催化剂，意指当用比其结晶导带和价电子带之间的能量大的能量（即短波长）的光（激发光）照射时，价电子带中的电子产生激发（光激发），生成导电子和空穴的物质。另外，作为光催化性氧化物，可以举出，例如，锐钛矿型的氧化钛、金红石型氧化钛、氧化锌、氧化锡、氧化铁、三氧化二铋、三氧化钨和钛酸锶等氧化物。

按照本发明第一实施方案的防污性构件

按照本发明第一实施方案的构件是由含有基体材料，和在该基体材料上设置的含有光催化性氧化物、聚硅氧烷树脂或硅石和憎水性氟树脂的表面层所构成的。而且，聚硅氧烷或硅石以及憎水性氟树脂在该表面层的最外表面以微观分散且以暴露的状态存在。

在该方案中，由于憎水性氟树脂以露出最外表面的形式存在，故首先在该构件的最外表面形成疏水性部分。

另外，聚硅氧烷或硅石露出在其最外表面。按照本发明，当该构件的表面照射光时，由于表面层中存在的光催化性氧化物的作用，将进一步赋予聚硅氧烷或硅石亲水性，并且，该亲水性，只要光照射继续就能持续下去。并且，一旦停止光照，而再次开始光照射时，亲水性将再度产生。亲水化的作用机理还未确定，人们认为，聚硅氧烷分子中的硅原子上结合的有机基团，至少部分被羟基取代才呈现亲水性。通过这样的亲水化，在本发明的构件最外表面上形成亲水性部分。

如上所述，疏水性部分和由光催化剂作用导致的亲水性部分同时存在最外层表面并存的结果是，在本发明的构件表面，亲水性附着物和疏水性附着物均不能附着，并且，即使附着上，其附着也不稳定，该附着物容易脱离，构件表面保持清洁的状态。

本实施方案的理想的具例示于图1。在图1中，构件1是由基体材料2及在其上面形成的表面层3构成的，表面层3含有聚硅氧烷或硅石层4，在该层4中分散的憎水性氟树脂5和光催化性氧化物6，在该聚硅氧烷或硅石层4的最外表面露出憎水性氟树脂5的一部分。在图1所示的实施方案中，聚硅氧烷或硅石作为层状结构，而憎水性

氟树脂及光催化性氧化物作为粒状。

在本发明该实施方案中，光催化性氧化物可以用上述的光催化性氧化物。当光催化性氧化物为锐钛矿型氧化钛、金红石型氧化钛、氧化锌、钛酸锆时，用阳光、室内照明灯、荧光灯、汞灯、白炽灯、氙灯、高压钠灯、金属卤化合物灯、BLB 灯作照射用灯光是理想的。另外，在用氧化锡作光催化性氧化物的场合，用阳光杀菌灯和 BLB 灯等是理想的。并且，照射光的照射强度也可根据构件的组成及其用途等来适当选定，然而，为了使基体材料表面的亲水性部分具有高度亲水性且保持在该状态下，激发光的照射强度在 $0.001\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上是理想的，更理想的是 $0.01\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上，最理想的是 $0.1\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上。

在本实施方案中，所谓聚硅氧烷树脂，理想的是用下述平均组成式 (I) 表示的



式中，R 为从氢原子及一种或二种以上有机基团构成的一组中选择的基团；p 为满足 $0 < p < 2$ 的数。

这里，当 R 表示有机基团时，意指烷基（更好的是碳原子数 1~18 个的未取代烷基，最好的是碳原子数 3~18 个的烷基）或芳基（理想的是苯基）。

作为聚硅氧烷树脂的理想的具体例子，可以举出，甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三溴硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、甲基三叔丁氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三氯硅烷、乙基三溴硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙基三叔丁氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丙基三氯硅烷、正丙基三溴硅烷、正丙基三异丙氧基硅烷、正丙基三叔丁氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正己基三乙氧基硅烷、正己基三氯硅烷、正己基三溴硅烷、正己基三异丙氧基硅烷、正己基三叔丁氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、正癸基三乙氧基硅烷、正癸基三氯硅烷、正癸基三溴硅烷、正癸基三异丙氧基硅烷、正癸基三叔丁氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、正辛基三氯硅烷、正辛基三溴硅烷、正辛基三异丙氧基硅烷、正辛基三叔丁氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三氯硅烷、苯基三溴硅

烷、苯基三异丙氧基硅烷、苯基叔丁氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、二
 甲基二溴硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二苯基
 二氯硅烷、二苯基二溴硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基
 硅烷、苯基甲基二氯硅烷、苯基甲基二溴硅烷、苯基甲基二甲氧基硅
 5 烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三溴硅烷、乙
 烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、
 乙烯基三叔丁氧基硅烷、三氟丙基三氯硅烷、三氟丙基三溴硅烷、三
 氟丙基三甲氧基硅烷、三氟丙基三乙氧基硅烷、三氟丙基三异丙氧基
 硅烷、三氟丙基三叔丁氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基
 10 硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三
 甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基
 三异丙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三叔丁氧基硅烷、 γ -甲基丙烯
 酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙
 氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧
 15 基丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -
 甲基丙烯酰氧基丙基三叔丁氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅
 烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -
 氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -氨基丙
 基三叔丁氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲
 20 基二乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基
 硅烷、 γ -巯基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三叔丁氧基硅烷、
 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)
 乙基三乙氧基硅烷的水解产物、脱水缩聚物。在本实施方案中，硅石
 优选无定形二氧化硅。

25 另外，在本实施方案中，作为疏水性氟树脂，例如，可以举出，
 聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、聚氯代三氟乙烯、四氟乙烯-
 六氟丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-氯代三氟乙烯共聚
 物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、全氟环聚物、乙烯基醚
 -氯代烯烃共聚物、乙烯基酯-氯代烯烃共聚物、四氟乙烯-乙烯基
 30 醚共聚物、氯代三氟乙烯-乙烯基醚共聚物、四氟乙烯氨基甲酸酯交
 联体、四氟乙烯环氧交联体、四氟乙烯丙烯基交联体、四氟乙烯三聚

氟胺交联体等含氟基团聚合物。在本发明中，疏水性氟树脂的疏水性程度，在能发挥本发明效果的范围内可适当决定。然而，例如，疏水性程度理想的是，与水的接触角大于 80° ，更理想的是 120° 。在上述氟树脂中，四氟乙烯从高憎水性及高憎水性的持久性考虑是理想的。

5 并且，对基体材料未作特别限定，例如，可以使用金属、陶瓷、玻璃、塑料、木材、石材、水泥、混凝土、纤维、织物，可以组合使用或用其层压体。基体材料可根据构件的用途来加以决定。

本实施方案的表面层中疏水性氟树脂的存在量可根据表面层的组成及用途等来适当确定，但是，在表面层中的存在量达到 20~60
10 %（重量）是理想的，更理想的是 25~50%（重量）。

另外，对表面层的光催化性氧化物的量也未作特别限定，但是，在表面层中的存在量为 10~80%（重量）是理想的，更理想的是 20~50%（重量）。

按照本发明理想的实施方案，表面层的厚度可根据表面层的组成及用途等来适当确定，但是，例如想使表面层透明的场合，理想的是
15 小于约 $0.4\mu\text{m}$ 。由此，可以防止光的不规则反射所引起的泛白，所以，表面层实质上是透明的。而且，理想的是小于约 $0.2\mu\text{m}$ ，可以有效地防止光干涉引起的表面层出现颜色。如果表面层更薄，其透明度提高，但是，从耐磨性考虑，显然是，具有一定的厚度是理想的。

20 如图 1 所示的实施方案那样，在憎水性氟树脂及光催化性氧化物以粒状使用的场合，其粒径可以适当选择，然而，憎水性氟树脂的主要粒径在 $10\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 左右是理想的，更理想的是 $100\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 左右，光催化性氧化物结晶粒径在 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 左右是理想的，更理想的是 $5\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 左右。

25 在本发明第一实施方案的构件中未观察到大气中的飘浮煤烟，也难以附着水滴、雪花，进而难以附着蛋白质等生物高分子、生物及微生物等。因此，按照本发明的构件可以在下列方面使用。即，建材、建筑物外装饰、建筑物的内装饰、窗框、窗玻璃、结构用的构件、板材、运输工具的外装饰及涂料、机械装置及部件的外部装饰、防尘罩
30 及涂料、道路标志用的反射板、各种展示装置、广告塔、道路用的隔声墙、铁道用的隔声墙、道路用的装饰板、信号机用的光源罩、室外

展示板、桥梁、护栏的外装饰及涂料、隧道的内部装饰及涂料、隧道内照明装置、玻璃绝缘子、太阳电池罩、太阳热水器集热罩、聚乙烯塑料暖房、车辆用的照明灯罩、道路用镜、车辆用镜、二轮车用仪表罩及仪表盘、玻璃透镜、塑料透镜、焊工面罩、住房和汽车及铁路车辆的窗玻璃、橱窗、保温橱窗、膜结构材料、热交换用的散热片、各种场所的玻璃表面、窗帘、轮胎、屋顶材料、天线、输电线、住宅设备、便池、浴池、洗面台、照明器具、照明罩、厨房用品、餐具、餐具柜、餐具洗涤器、餐具干燥器、洗涤盆、烹调棍子、厨房排气罩、换气扇、抗血栓材料、抗蛋白附着性材料、船底以及施加在上述物品上的薄膜。

按照本发明理想的具体实施方案，疏水性部分和亲水性部分的存在程度，可根据其用途加以适当选定。

例如，在表面层的最外表面上，每 $10\text{nm}^2 \sim 100\text{nm}^2$ ，来自上述憎水性氟树脂的疏水性部分和来自上述聚硅氧烷或硅石的亲水性部分，至少各存在一处的构件具有难以附着生物高分子的性质。因此，这样的构件可用于抗血栓性材料，抗蛋白质附着性材料以及防止脂质附着的材料，更具体地说，可用于接触镜片、导尿管及皮下装置、各种人造器官、血袋、采尿袋、肺排流装置以及这些构件之间连接的管子等的可处理的医疗器具。

另外，在表面层的最外表面，每 $10\text{nm}^2 \sim 1\mu\text{m}^2$ ，来自上述憎水性氟树脂的疏水性部分和来自上述聚硅氧烷或硅石的亲水性部分至少各存在一处的构件具有难以附着生物的性质。因此，这样的构件可用作，船底材料、外壁材料、浴室材料、浴池材料、观赏用的水池材料，在循环水利用等设施上（例如，公园的人造水池）与循环水接触的表面材料（例如，设施的贴砖）等。

而且，在表面层的最外表面，每 0.1mm^2 ，来自上述憎水性氟树脂的疏水性部分和来自上述聚硅氧烷或硅石的亲水性部分至少各存在一处的构件难以附着来自大气中飘浮的煤烟污物，或者，具有一旦附着上述污物也容易去除的性质。因此，可以用作，室外用建筑材料、太阳电池罩、太阳能热水器集热装置罩、桥面栏杆、隧道内壁、隔声墙、防声墙、防护栏、道路用的装饰板等道路构造物、档板、玻璃绝

缘子、轮盘、汽车等交通工具的箱体部分。

本实施方案的构件，因其具有防污活性，故其表面层与水的接触角，基本未作限定，然而，其与水的表观接触角在 $10 \sim 120^\circ$ 左右的范围内。

5 另外，人们已知，光催化性氧化物具有基于其氧化分解作用的防污、抗菌和防臭机能。可以认为，本发明的构件可保持这种作用。这样的光催化剂氧化分解作用，当在表面层的最外表面每 0.1mm^2 ，来自上述憎水性氟树脂的疏水性部分和来自上述聚硅氧烷或硅石的亲水性部分至少各存在一处的场合，可得到理想的发挥。

10 并且，本发明的构件可以有效地防止附着水滴的成长，另外，附着的水滴由于轻微力的作用而转动，容易从表面脱离。另外，本发明的构件，即使冰雪也不能容易地附着在其表面上。即，本发明的构件具有防止水滴成长、水滴附着以及冰雪附着的作用。

具有防止水滴成长作用的结果是，例如，本发明可应用于玻璃和
15 镜子，可以有效地防止水滴成长到能散射光的程度。具体地说，其应用于防止玻璃、镜子、透镜、棱镜等模糊并确保视野。更具体地说，可以用作建筑物的窗玻璃、交通工具的窗玻璃、交通工具的防风玻璃、车辆用的反光镜、道路镜、洗面镜、仪表盘罩、眼镜的镜片、焊工面罩、风镜和保温橱窗等。已经证明，在表面层的最外表面上，每
20 $0.2\mu\text{m}^2$ ，来自憎水性氟树脂的疏水性部分和来自聚硅氧烷或硅石的亲水性部分至少各存在一处时，这样的作用可以理想地发挥。

另外，本发明的构件，因其具有防止水滴附着及冰雪附着的作用，所以，本发明的构件可用于，防止热交换器中铝散热片之间水滴的附着引起的效率下降，防止在绝缘子表面上由于（盐）水的附着而
25 引起的熔池表面绝缘性下降的发生、防止浴池护墙部分由于水滴的附着而引起观赏性的下降、防止屋顶的冰雪积累、防止冰柱形成、防止天线积累冰雪、防止通讯障碍、防止输电线路积累冰雪以及防止尖端放电等。更具体地说，可以用作，热交换器的散热片、绝缘子、浴池，洗脸用的柜台、厨房排气罩、屋顶材料、屋顶雨水口、天线、输电线路等。
30 按照本发明理想的实施方案，这样的防止水滴附着及防止冰雪附着作用，已经证明，在表面层的最外表面，每 1mm^2 ，来自上述憎

水性氟树脂的疏水性部分和来自上述聚硅氧烷或硅石的亲水性部分，各存在至少一处时，可以得到更好的发挥。

而且，按照本发明理想的实施方案，在表面层添加 Ag、Cu 和 Zn 等金属是理想的。添加了这种金属的表面层，即使在暗处也可以灭绝附着在表面上的细菌和霉菌，因此，可使防污性更加提高。

按照本发明另一个理想的实施方案，在表面层可以添加 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 和 Os 等铂族金属。添加了这种金属的表面层，可以增强光催化剂的氧化还原活性，可以提高有机污物的分解性、提高有害气体及恶臭的分解性。

10

按照本发明第一实施方案的防污构件的制造及为此的组合物

按照本发明第一实施方案的构件，基本上是在基体材料表面上涂布用于形成表面层的组合物，形成表面层而制造出来的。

15

如按照本发明理想的实施方案，用于这种制造的组合物，含有：

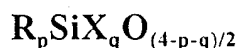
(a) 能形成聚硅氧烷树脂涂层的聚硅氧烷树脂涂层前体或能形成硅石涂层的硅石涂层前体；

(b) 分散在上述 (a) 涂层前体中的光催化性复合物；

(c) 分散在上述 (a) 涂层前体中的憎水性氟树脂。

20

这里，作为聚硅氧烷树脂涂层前体的理想的例子，可以举出下列平均组成式表示的硅氧烷：



式中，R 的含义与上述式 (I) 的定义相同，X 表示烷氧基或卤原子，p 为满足 $0 < p < 2$ 、q 为满足 $0 < q < 4$ 的数。

25

另外，作为聚硅氧烷树脂涂层前体的另一个理想的例子，可以举出以下式表示的可水解的硅烷衍生物：



式中，R 的含义与上述式 (I) 的定义相同，X 为烷氧基或卤原子，p 为 1 或 2。

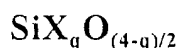
30

作为这种具水解性的硅烷衍生物的具体例子，可以举出，甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三丁氧基

硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三丙氧基硅烷、乙基三丁氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三丙氧基硅烷、苯基三丁氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基二丙氧基硅烷、二甲基二丁氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷、二乙基二丙氧基硅烷、二乙基二丁氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、苯基甲基二丁氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丙基三丙氧基硅烷、正丙基三丁氧基硅烷、 γ -苧氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷等。

10 另外，作为上述硅氧烷，可以通过上述具水解性能的硅烷衍生物的部分水解及脱水缩聚，或通过上述具水解性能的硅烷衍生物的部分水解产物和四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、二乙氧基二甲氧基硅烷等的部分水解产物的脱水缩聚而制造。

15 另外，作为硅石涂层前体的理想的例子，可以举出以平均组成式表示的硅酸盐：



式中，X为烷氧基或卤原子，q为满足 $0 < q < 4$ 的数。

另外，作为硅石涂层前体的另一个理想的例子，可以举出下列通式表示的具有四官能团的可以水解的硅烷衍生物：



式中，R的含义与上述式(I)的定义相同，X为烷氧基或卤原子。

作为上述四官能团的具水解性的硅烷衍生物理想的具体例子，可以举出，四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷、二乙氧基二甲氧基硅烷等。

25 作为上述硅酸盐类的理想的具体例子，可以举出，上述四官能团的具水解性的硅烷衍生物的部分水解及脱水缩聚物等。

为了形成表面层，组合物理想的是使(a)、(b)及(c)溶解或分散在溶剂中，理想的溶剂包括水、乙醇和丙醇等。

30 另外，为了形成该表面层，组合物可再含添加剂，例如，盐酸、硝酸、醋酸、马来酸等能促进聚硅氧烷前体水解的催化剂，三丁胺、己胺等碱性化合物类，三异丙氧基化铝、四异丙基钛酸酯等酸性化合

物类等能使聚硅氧烷前体硬化的催化剂，硅烷偶合剂等能使涂液分散性提高的表面活性剂，双丙酮醇、溶纤剂等均化剂，二甲醚等喷雾剂等。

5 按照本发明第一实施方案，使用该组合物的构件，是通过把该组合物涂布在基体材料上，并使涂布了该组合物的基体材料进行使组合物中的聚硅氧烷树脂涂层前体或硅石涂层前体转变成聚硅氧烷涂层或硅石涂层的反应而制造出来的。

作为在基体材料上涂布上述组合物的方法，可适当利用喷涂法、浸渍法、流延法、旋转法、滚筒法、刷涂法和海绵涂布等方法。

10 另外，聚硅氧烷涂层前体或硅石涂层前体变成聚硅氧烷涂层或硅石涂层的反应，可根据所用前体的性质来适当决定，例如，可以用加热处理、室温放置、紫外线照射、湿润处理等使前体聚合。本发明所用方法的优点是，通过选择反应，可在较低的反应条件下制造构件。具体的是，例如，只在室温放置就可以制造，另外，用紫外线照射也可以在大体是室温下制造。

而且，通过所供给的上述组合物，提供在所希望的表面上赋予防污性的方法，按照本发明的方法包括：在打算赋予防污性的表面上涂布上述组合物，使组合物中的聚硅氧烷前体或硅石前体被转变成聚硅氧烷涂层或硅石涂层。

20 按照本发明第二实施方案的防污性构件

按照本发明第二实施方案的构件在基体材料上设置了包含疏水性树脂和光催化性氧化物的表面层。而上述疏水性树脂和上述光催化性氧化物在该表面层的最外表面以微观分散的形式和暴露状态存在。

25 本发明第二实施方案的构件，与本发明第一实施方案的构件同样，其疏水性部分和由光催化剂引起的亲水性部分同时在最外表面并存的结果是，亲水性附着物及疏水性附着物均不能附着在构件表面上，另外，即使附着上，该附着也不稳定，附着物容易脱离，构件表面保持清洁的状态。因此，按照本发明第二实施方案的构件也和本发明

30 明第一实施方案的构件具有基本同样的用途。

另外，如按照本发明理想的实施方案，本发明的表面层可以再含

有无机氧化物。该无机氧化物与疏水性树脂和光催化性氧化物一起在表面层的最外表面以微观分散和暴露的状态存在。此外，通过光催化氧化物的光激发产生的光催化作用，使无机氧化物亲水化。即，在表面层中无机氧化物进一步由光催化剂引起的亲水性部分。

5 本发明第二实施方案理想的第一具体例子如图3所示。该图所示的构件21包括在基体材料22上形成表面层23，表面层23含有疏水性树脂层24和在该层24中分散的光催化性氧化物25。而该光催化性氧化物25以露出层24的最外表面的状态存在。在该图所示的实施方案中，光催化性氧化物是作为粒状提供的。

10 另外，在图3所示的实施方案中，表面层23可以含有无机氧化物，其实施方案示于图4。在该图的实施方案中，光催化性氧化物25和粒状无机氧化物26同时在疏水性树脂层24中分散。而该无机氧化物26也以露出状态存在于层23的最外表面。

15 本发明第二实施方案理想的第二具体例子如图5所示。该图所示的构件21，包括光催化性氧化物构成的层24和在该层上形成的由疏水性树脂构成的层28，这里，疏水性层28层压在部分层24上。结果是，在表面层23的最外表面疏水性树脂和光催化性氧化物以微观分散并露出的状态存在。

20 在该图5的实施方案中，由光催化性氧化物构成的层24，可以进一步含有无机氧化物，其实施方案示于图6。在该图的实施方案中，粒状无机氧化物29在光催化性无机氧化物构成的层中分散。而且，该无机氧化物29也以露出层23的最外表面的状态存在。

25 在本实施方案中，光催化性氧化物可以用上述的那些。另外，照射用的光源及其照射强度，与上述本发明第一实施方案中说明的基本相同。

在本发明第二实施方案中，所谓疏水性树脂系指氟树脂、丙烯酸类树脂、聚氨酯类树脂、聚酯树脂、乙烯类树脂、PET以及聚硅氧烷树脂，例如，丙烯酸聚硅氧烷、橡胶等。

30 如按照本发明理想的实施方案，从耐光性考虑，用氟树脂是理想的。作为理想的氟树脂，可以举出，聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氟乙烯、聚氯代三氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯-四氟

乙烯共聚物、乙烯-氯代三氟乙烯共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、全氟环化聚合物、乙烯基醚-氟代烯烃共聚物、乙烯基酯-氟代烯烃共聚物、四氟乙烯-乙烯基醚共聚物、氯代四氟乙烯-乙烯基醚共聚物、四氟乙烯尿烷交联体、四氟乙烯环氧化物交联体、
5 四氟乙烯丙烯酸交联体、四氟乙烯三聚氰胺交联体等含氟基的聚合物。

另外,按照本发明的另外的理想实施方案,也可以使用作为疏水性树脂的聚硅氧烷树脂,优选的聚硅氧烷树脂的具体例子,可以举出,甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三氯硅烷、甲基三溴硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、甲基三叔丁氧基硅烷、乙基三甲氧基
10 硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三氯硅烷、乙基三溴硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、乙基三叔丁氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、正丙基三乙氧基硅烷、正丙基三氯硅烷、正丙基三溴硅烷、正丙基三异丙氧基硅烷、正丙基三叔丁氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正己基三乙氧基硅烷、正己基三氯硅烷、正己基三溴硅烷、正己基三异丙氧基硅烷、
15 正己基三叔丁氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、正癸基三丁氧基硅烷、正癸基三氯硅烷、正癸基三溴硅烷、正癸基三异丙氧基硅烷、正癸基三叔丁氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、正辛基三氯硅烷、正辛基三溴硅烷、正辛基三异丙氧基硅烷、正辛基三叔丁氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三氯
20 硅烷、苯基三溴硅烷、苯基三异丙氧基硅烷、苯基叔丁氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、二甲基二溴硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二苯基二氯硅烷、二苯基二溴硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、苯基甲基二氯硅烷、苯基甲基二溴硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基甲基二乙氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯
25 基三溴硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、乙烯基三叔丁氧基硅烷、三氟丙基三氯硅烷、三氟丙基三溴硅烷、三氟丙基三甲氧基硅烷、三氟丙基三乙氧基硅烷、三氟丙基三异丙氧基硅烷、三氟丙基三叔丁氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -环
30 氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三叔丁氧基硅

烷、 γ -甲基丙烯酰基氧丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰基氧丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰基氧丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰基氧丙基三异丙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰基氧丙基三叔丁氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三叔丁氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -巯基丙基三叔丁氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷等的水解放牧、脱水缩聚物。还有，这些聚硅氧烷树脂在本发明第一实施方案中用作提供亲水性部分的材料，在本发明第一实施方案中，由于光催化性氧化物的光催化作用而被亲水化。可以认为，在本发明第二实施方案中，在光催化性氧化物附近存在的聚硅氧烷树脂被亲水化。然而，在本发明的第二实施方案中，与光催化性氧化物相比，聚硅氧烷树脂大量存在，实质上是作为疏水性树脂的。因此，本发明第一实施方案与第二实施方案的矛盾并未出现。

在本发明中，该疏水性树脂的疏水性程度可在发挥本发明效果的范围适当决定，其程度，例如与水的接触角大于60度是理想的，更理想的是大于120度。

另外，本实施方案中添加的理想无机氧化物，只要能通过光催化性氧化物的光催化作用而被亲水化即可，未作特别限定，例如，可以举出，硅石、矾土、硅酸钠、硅酸盐、硅铝酸盐、氧化锆、铈土、氧化锡、氧化钙、镁氧矿、无定形的二氧化钛等金属氧化物。尤其是硅石或矾土，从在暗处的亲水性部分保持亲水性的观点考虑，是理想的。

另外，对基体材料未作特别限定，与本发明第一实施方案的场合同样，可按照构件的用途适当决定，而其具体例子与本发明的第一实施方案同样。

本实施方案的表面层中光催化性氧化物的量未作特别限定，例如，在表面层中的存在量达到10~80%（重量）左右是理想的，更理

想的是 20~50% (重量) 左右。

按照本发明理想的实施方案, 表面层的膜厚可根据表面层的组成及用途等适当决定。理想的范围也与本发明第一实施方案的场合相同。

- 5 而且, 与图所示的实施方案, 可以用粒状的光催化性氧化物。其粒径(结晶粒径)可适当决定, 但 1nm~100nm 左右的大小是理想的, 更理想的是 5nm~20nm 左右。

另外, 即使在使用粒状无机氧化物的场合, 其粒径也可以适当决定, 1nm~1 μ m 左右的大小是理想的, 更理想的是 5nm~100nm 左右。

- 10 在如图所示的具体例子中, 理想的条件如下所述。

首先, 在图 3 所示的实施方案中, 疏水性树脂层 24 的厚度, 理想的是 10nm~10 μ m, 更理想的是 100nm~1 μ m。层 24 中的光催化性氧化物粒子的存在量, 理想的为 10~80% (重量), 更理想的为 20~50% (重量)。另外, 在图 4 所示的实施方案中, 光催化性氧化物粒子的存在量, 理想的为 1~80% (重量), 更理想的为 20~50% (重量); 无机氧化物粒子的存在量, 理想的为 1~70% (重量), 更理想的为 5~55% (重量)。

在图 5 所示的实施方案中, 光催化性氧化物层 27 的厚度, 理想的为 10nm~1 μ m, 更理想的是 50nm~400nm。另外, 在其上面存在的疏水性树脂层的厚度, 理想的为 1nm~100nm, 更理想的为 5~50nm。在图 6 所示的实施方案中, 光催化性氧化物粒子的存在量, 理想的为 10~99% (重量), 更理想的为 50~99% (重量); 无机氧化物粒子的存在量, 理想的为 50~90% (重量), 更理想的为 5~50% (重量)。

- 25 本发明第二实施方案的构件, 如上所示, 其用途基本上与本发明第一实施方案的构件相同。疏水性部分和亲水性部分存在的比例, 与本发明第一实施方案的场合同样, 可根据其用途来适当决定, 而其大小及用途的具体例子也和本发明的第一实施方案相同。

即, 在表面层的最外表面, 每 10nm²~100nm², 疏水性部分和亲水性部分至少各存在一处的构件, 具有难以附着生物高分子的性质。因此, 这样的构件有可能应用于抗血栓性材料、抗蛋白质附着性材

料、防止脂质附着性材料等。更具体地说，可用作接触镜片、导尿管及皮下装置、各种人造器官、血袋、采尿袋、肺排流装置以及这些构件之间连接的管子等可处理的医疗器具等。

5 另外，在表面层的最外表面，每 $10\text{nm}^2 \sim 1\mu\text{m}^2$ ，疏水性部分和亲水性部分各存在至少一处的构件具有难以附着生物的性质。因此，这样的构件可用途船底材料、外壁材料、浴室材料、浴池材料、观赏用的水池材料、在循环水利用设施上（例如，公园的人造水池）与循环水接触的表面材料（例如，设施的贴砖）等。

10 而且在表面层的最外表面，每 1mm^2 ，疏水性部分和亲水性部分至少各存在一处的构件，难以附着来自大气中飘浮的煤烟的污物，或者，具有一旦附着上述污物也容易去除的性质。因此，可用作屋外建筑材料、太阳能电池罩、太阳能热水器的集热装置罩、桥面栏杆、隧道内壁、防声壁、隔声壁、防护栏、道路装饰板及道路用的构造物、档板、玻璃绝缘子、轮盘、汽车等交通工具的箱体。

15 按照本实施方案的构件，与本发明第一实施方案同样，只要它具有防污活性，而对其表面与水的接触角基本未作限定，一般，与水的表观接触角在 $10 \sim 120$ 度的范围内。

20 另外，光催化性氧化物，人们已知其具有基于氧化分解作用的防污、抗菌和防臭机能，人们认为在本发明的构件中，这种作用可以保持。这样的光催化剂的氧化分解作用，在表面层的最外层，每 0.1mm^2 ，来自上述憎水性氟树脂的疏水性部分和来自上述聚硅氧烷或硅石的亲水性部分至少各有一处，才能更好地发挥该氧化分解作用。

25 本发明的构件，可以有效地防止附着水滴的成长，在微力作用下，附着的水滴在表面上滚动，容易脱离表面。另外，本发明的构件即使是冰雪，也不能容易地在其表面上附着。即，本发明的构件具有防止水滴成长、防止水滴附着以及防止冰雪附着的作用。

30 具有防止水滴成长的结果是，例如，本发明应用于玻璃和镜子等时，可有效地防止水滴成长至能散射光的程度。更具体地说，防止玻璃、镜子、透镜、棱镜等的模糊，并确保其视野。更具体的说，可以用作建筑物的窗玻璃、交通工具的窗玻璃、交通工具的防风玻璃、车辆用反光镜、道路镜、洗面镜、仪表盘罩、眼镜的透镜、焊工面罩、

风镜和保温橱窗。可以认为,在表面层的最外表面上,每 $0.2\mu\text{m}^2$,上述来自憎水性氟树脂的疏水性部分和上述来自聚硅氧烷或硅石的亲水性部分至少各有一处,该作用可较好地发挥。

另外,本发明的构件具有防止水滴附着及防止冰雪附着的作用,所以,本发明的构件可用于,防止热交换器中铝散热片之间水滴附着而引起的效率下降,防止在绝缘子表面上由于(盐)水的附着而引起的熔池表面绝缘性下降的发生,防止浴池护墙部分由于水滴的附着而引起观赏性的下降,防止屋顶的冰雪积累,防止冰柱的形成,防止天线积累冰雪,防止通讯障碍,防止输电线路积累冰雪,防止尖端放电。更具体地说,可以用作热交换器的散热片、绝缘子、浴池、洗脸用的台子、厨房排气罩、屋顶材料、屋顶雨水口、天线、输电线等。

按照本发明理想的实施方案,这样的防止水滴附着及防止冰雪附着作用,可以认为,在表面层的最外表面,每 1mm^2 ,来自上述憎水性氟树脂的疏水性部分和来自上述聚硅氧烷或硅石的亲水性部分至少各存在一处的场合,可以更好地发挥该作用。

而且,在本发明的第二实施方案中,与本发明第一实施方案的场合同样,在表面层添加 Ag、Cu、Zn 等金属是理想的。添加了这样金属的表面层,即使在暗处也可以灭绝表面上附着的细菌和霉菌,从而,更提高了防污性能。在表面层可以添加 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Os 等铂族金属。添加了这种金属的表面层,可以增强光催化剂的氧化还原活性,提高污物的分解性、有害气体及恶臭的分解性。

按照第二实施方案防污性构件的制造

按照本发明第二实施方案的构件,理想的是用下法加以制造。首先,如图 3 或图 4 所示结构的构件,可以用包括含有分散在其中的光催化性氧化物以及还可以有的无机氧化物的疏水性树脂的层被覆基体材料来制造。更具体地说,把疏水性树脂溶解在能溶解该树脂的溶剂中,并把光催化性氧化物和还可以有的无机氧化物分散在该溶剂里,配成涂布液,将其涂布在基体材料上。然后,蒸发溶剂,得到干燥的树脂层,在基体材料上形成表面层。

光催化性氧化物及无机氧化物以暴露的状态存在于表面层的最

外表面，光催化性氧化物和无机氧化物在表面层的最外表面的暴露程度基本上与涂料液中光催化性氧化物和无机氧化物的浓度成比例。然而，在某些场合下，当涂料液中这些物质的浓度增大时，它们也难以露在表面上。在这样的场合，形成树脂层后，去除所形成的层的表面，
5 可以使内部的光催化性氧化物及无机氧化物在表面上露出所希望的数量。

图3及图4所示结构的构件，可用下列方法制造。即，先在基体材料上涂布可形成疏水性树脂层的疏水性树脂前体组合物。作为该前体组合物的例子，可举出，在能溶解疏水性树脂的溶剂中形成的疏水性树脂溶液。换句话说，无机氧化物及上述光催化性氧化物表面，用疏水剂进行疏水化。作为疏水剂的具体例子，例如，可以举出硅烷偶
10 合剂。把这种疏水化了的光催化性氧化物及无机氧化物，涂布在基体材料上形成的疏水性树脂前体组合物的涂膜层上。因光催化性氧化物及无机氧化物，其表面已被疏水化，所以，容易与疏水性树脂的涂膜层亲合，并均匀地存在于表面上。然后，从光催化性氧化物及光催化性氧化物表面除去疏水剂。该去除作业可根据疏水剂种类来适当决定。然而，硅烷偶合剂用紫外线照射或蚀刻处理可容易地去除。然后，使前体组合物固化或干燥，进行得到疏水性树脂层的反应，得到如图所示的构件。
15

另外，具图5及图6所示结构的构件，例如，在基体材料上形成含有光催化性氧化物，视情况还可再含有无机氧化物的层，在部分该层上，采用可形成疏水性树脂层的疏水性树脂前体组合物，部分形成覆盖层，使覆盖层经受成为疏水性树脂层的反应，制成该构件。更具体地说，准备含有光催化性氧化物粒子的组合物，视场合还可同时含有
20 粘合剂，然后，把它涂布在基体材料上。进行反应，光催化性氧化物粒子间通过粘合剂结合在一起，形成由光催化性氧化物构成的层。而且，在光催化性氧化物层上，部分应用溶有疏水性树脂的前体组合物的溶液。作为部分应用的手段，例如，可以举出，通过具有特定图形的开口的狭缝来应用前体组合物。然后，使该前体组合物反应以转
25 变成疏水性树脂层，得到构件。
30

具图5及图6所示结构的构件，也可用下法制造。即，先在基体

材料表面，用与上述同样的方法，形成含有光催化性氧化物，视场合可再含有无机氧化物的层。在上述层上应用包含在特定溶剂中能溶解的含有光分解性疏水性物质以及疏水性树脂的组合物，形成覆盖层，用光照射，分解除去该光分解性疏水性物质，并使覆盖层经受成为疏水性树脂层的反应，制成构件。

具图 5 及图 6 所示结构的构件，也可用下法制造。即，首先，用与上述同样的方法，使基体材料表面形成含光催化性氧化物，视场合可再含有无机氧化物的层。在该层上，再应用含有溶于特定溶剂的疏水性物质以及疏水性树脂的组合物，形成覆盖层，使上述特定溶剂接触被膜层表面，除去疏水性物质，使覆盖层变成疏水性树脂层，制成构件。可溶解于特定溶剂的疏水性物质是已知的，例如，疏水性物质和能使其溶解的特定溶剂的组合，可以举出，聚乙烯、聚苯乙烯和石油类；聚缩醛、聚酰胺和强碱；聚缩醛、ABS、丙烯与强酸；低密度聚乙烯、对聚苯氧、聚苯乙烯、聚砒、聚氯乙烯和氯化合物溶剂；聚缩醛、ABS、聚苯乙烯、聚氯乙烯和胺化合物；丙烯、聚苯乙烯、聚砒、聚氯乙烯和酮、酯、醚；ABS、丙烯、对聚苯氧、聚苯乙烯、聚氯乙烯和芳香酸化合物溶剂。

实施例

实施例 1

锐钛矿型氧化钛溶胶（日本化学，TA-15，硝酸胶溶型， $\text{pH}=1$ ）、硅溶胶（日本合成橡胶，グラスカ A 液， $\text{pH}=4$ ）、甲基三甲氧基硅烷（日本合成橡胶，グラスカ B 液）和乙醇混合，搅拌 2~3 分钟，得到涂料液。用喷涂法，把该涂料液涂布在 $5 \times 10\text{cm}$ 矩形的釉面砖基体材料上（东陶机器，AB 02 E11）。于 200°C ，加热处理 15 分钟，以形成包含锐钛矿型氧化钛粒子 11 份（重量）、硅石 6 份（重量）、聚硅氧烷 5 份（重量）（均为购买量基准）的表面层，得到有防污活性的构件。以其作为试样 1。

试样 1 与水的接触角为 85° 。和水的接触角用接触角测定器（协和界面科学，CA-X 150）测定，从微型注射器水滴滴下后 30 秒钟，测定试样 1 与水的接触角。

然后，试样 1 表面，用紫外线光源（三共电气，黑光蓝（ブラッ

クライトブル) - (BLB) 荧光灯), 以 $0.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线照射强度照射一天。以此得到的构件作为试样 2。试样 2 被亲水化直到与水的接触角达到 0° 。

然后, 用 Raman 光谱分析试样 1 表面。另外, 对试样 1, 用汞灯
5 在 $22.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线照射强度下照射 2 小时紫外光。以此得到的构件作为试样 3。对该试样 3 的表面也进行 Raman 分光分析。结果是, 在试样 1 表面发现的甲基峰, 在试样 3 上未发现, 代替它的是羟基的宽峰。

由此, 可以认为由于作为光催化剂的锐钛矿型氧化钛的光激发,
10 在覆膜表面聚硅氧烷分子中硅原子上结合的有机基团, 在光催化剂作用下被羟基取代, 而被亲水化。

实施例 2

锐钛矿型氧化钛溶胶 (日本化学, TA-15)、硅溶胶 (日本合成橡胶, グラスカ A 液)、甲基三甲氧基硅烷 (日本合成橡胶, グラスカ B 液)、聚四氟乙烯 (PTFE) 粒子 (ダイキン工业, ルブロン L-5) 和乙醇混合, 搅拌 2~3 分钟以制备涂料液, 把得到的涂料液, 用喷涂法 (喷雾直径 0.5mm), 涂布在 $5 \times 10\text{cm}$ 成矩形釉面砖基体材料 (东陶机器, AB 02 E11) 上。于 200°C 热处理 15 分钟, 以形成包含锐钛矿型氧化钛粒子 33 份 (重量)、聚四氟乙烯粒子 66 份 (重量)、硅石 6 份 (重量)、聚硅氧烷 5 份 (重量) (均为购买量基准) 的表面层, 得到试样 4。该试样 4 与水的接触角为 110° 。

然后, 在试样 4 表面上, 用紫外线光源 (三共电气, 黑光蓝 (ブラックライトブル) - (BLB) 荧光灯), 以 $0.3\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线照射强度照射一天。把得到的构件作为试样 5。试样 5 与水的接触角为 97.4° , 比照射前略有下降。预期聚硅氧烷分子中硅原子上结合的有机基团, 由于光催化作用而被羟基取代, 而被亲水化, 由于这种亲水性的影响, 与水的接触角减少若干。即可以认为在试样 5 表面, 由于光催化作用有机基团被羟基取代, 亲水化的聚硅氧烷露出在外部空气中而呈现出亲水性的部分和憎水性氟树脂露出在外部空气中而呈现出憎水性的部分二者都微观分散有结构形成。

实施例 3

把实施例 2 得到的试样 5 放置在室外, 调查表面对堆集物及污染物的清洁保持性能。为进行比较, 把釉面砖板同样放置在室外。

- 5 表面对堆集物及污染物的清洁保持性, 是在建筑物屋顶的顶棚下部设置如图 2 所示的试样, 暴露 4 个月进行研究。

结果是, 用釉面砖板可观察到一些污物, 而用试样 5 则没有观察到。

- 10 另外, 调查暴露 4 个月前后构件表面色差的变化。按照日本工业规格 (JIS) H 0201, 用色差计测定色差, 用 ΔE^* 表示。结果是, 用釉面砖, 暴露实验前后的色差变化是 2, 而用试样 5, 色差变化小于 0.5。

实施例 4

- 15 使 1, 3, 5, 7- 四甲基环四硅氧烷, 与光催化性二氧化钛粒子 (石原产业, ST-41) 气相接触, 在粒子表面已涂布的光催化性二氧化钛粒子 5g, 大日本インキ化学工业のボンコート (醋酸乙烯- 丙烯共聚物 0.6g) 和水 25ml, 用油漆搅拌器加以混合, 涂布在铝基板上。此时, 树脂成分和二氧化钛的比例为体积比 1。上述涂料在 120℃ 固化, 得到试样 19。

- 20 测得试样 19 与水的接触角为 70°。

另外, 用 pH 10 的氢氧化钠水溶液处理该试样表面, 再用稀盐酸处理, 然后, 照射阳光, 得到试样 20。

测得试样 20 与水的接触角为低至 56°。

- 25 在该试样 20 的表面涂布亚甲蓝水溶液, 同样用阳光照射时, 1 天后颜色褪掉, 可以确认光催化分解的防污效果。

实施例 5

- 30 锐钛矿型氧化钛溶胶 (石原产业, STS-11)、聚四氟乙烯 (PTFE) 粒子 (ダイキン工业, D-1) 和蒸馏水混合, 搅拌 30 分钟, 得到涂料液, 用喷涂法涂布在 10cm 成矩形的钠钙玻璃基体材料上, 于 380℃ 热处理 3 分钟, 形成包含锐钛矿型氧化钛粒子 4 份 (重量)、聚四

氟乙烯粒子 6 份（重量）的表面层。然后，在该玻璃板的背面，用真空蒸镀，形成铝的反射涂层，得到镜试样 11。

通过试样 11 的表面的观察，可以确认已形成具有下述结构的表面层，即，光催化性氧化物粒子露出以与大气相接的呈亲水性的部分和憎水性氟树脂露出以与大气相接的呈憎水性的部分二者在表面上微观分散存在。

然后，测定试样 11 表面与水的接触角。用接触角测定器测定试样与水的接触角（协和界面科学，CA-X 150），用水滴滴下 30 秒后，其与水的接触角评价。结果是，样品与水的接触角是 120° ，它大于 90° 。另外，当样品 11 倾斜时，水滴转动、落下。

然后，用紫外线光源（三共电气，黑光蓝（ブラックライトブル）-（BLB）荧光灯），以 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线照射强度照射试样 11 的表面约 1 天，得到试样 12。测定试样 12 与水的接触角，结果是，与水的接触角为 110° 。另外，当试样 12 倾斜时，水滴转动、落下。

15

实施例 6

锐钛矿型氧化钛溶胶（石原产业，STS-11）、聚四氟乙烯（PTFE）粒子（ダイキン工业，D-1）和蒸馏水混合，搅拌 30 分钟，得到涂料溶液，用喷涂法涂布在基体材料上，于 380°C 热处理 3 分钟，形成了含有锐钛矿型氧化钛粒子 4 份（重量）、聚四氟乙烯粒子 6 份（重量）构成的表面层。得到试样 21。

通过对试样 21 的表面的观察，可以确认已形成具有下述结构的表面层，即，光催化性氧化物粒子呈露出状态以与大气相接的亲水性部分和憎水性部分氟树脂呈露出状态以与大气相接的憎水性部分二者在表面上以微观分散存在。

然后，测定试样 21 的表面与水的接触角。用接触角测定器（协和界面科学，CA-X 150）测定表面与水的接触角，水滴滴下后 30 秒，用与水的接触角进行评价。结果是，与水的接触角为 120° ，大于 90° 的值。另外，当试样 21 倾斜时，水滴转动、落下。

然后，用荧光灯（三共电气，黑光蓝（ブラックライトブル）-（BLB）荧光灯），以 $0.5\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线照射强度，照射试样 21

的表面约 1 天，得到试样 22。测定试样 22 表面与水的接触角，结果是，与水的接触角为 110° 。另外，当试样 32 倾斜时，水滴转动、落下。

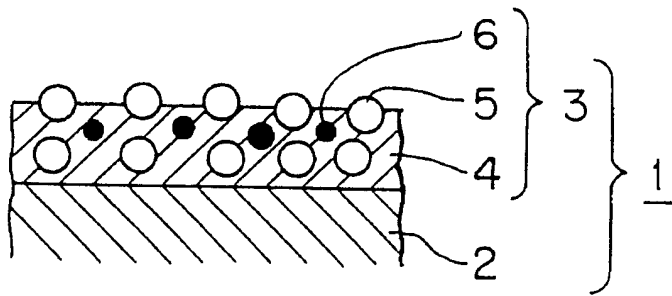


图 1

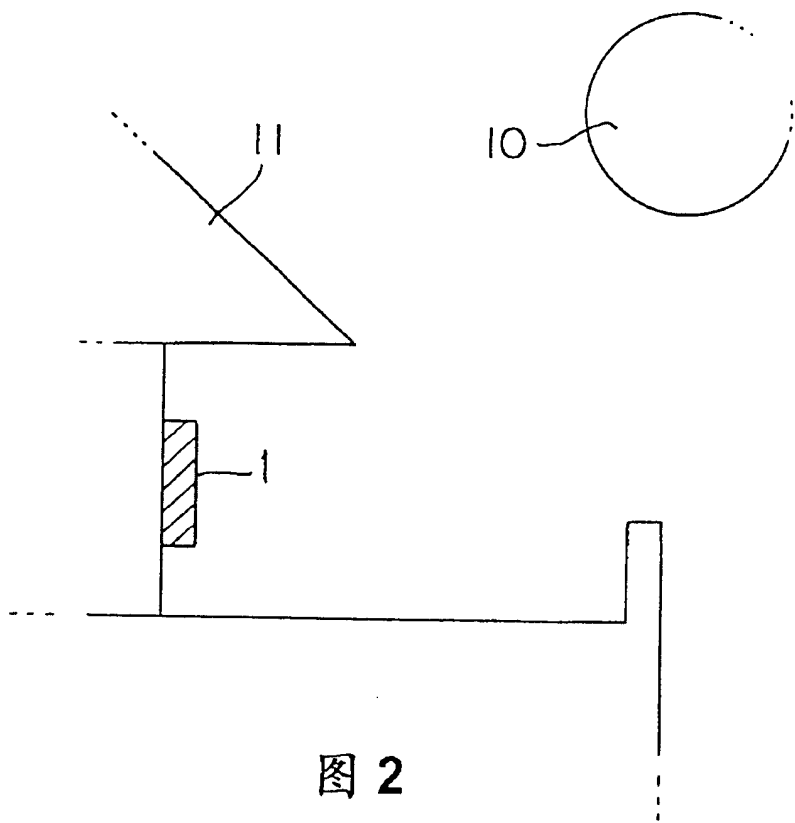


图 2

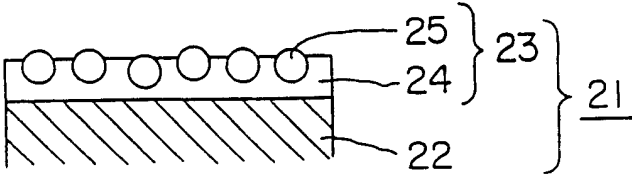


图 3

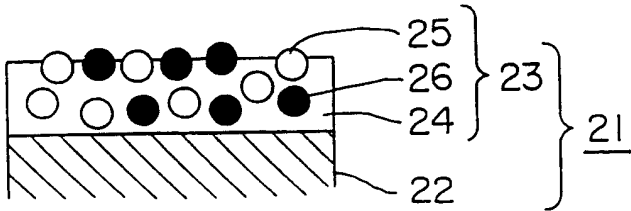


图 4

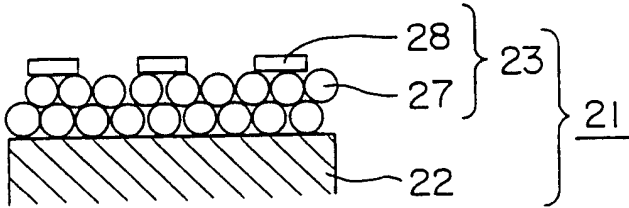


图 5

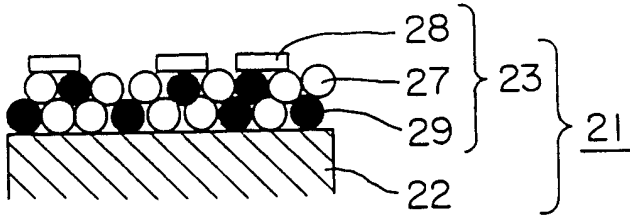


图 6