

(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2005-199233

(P2005-199233A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
B01J 35/02	B01J 35/02 J	4D075
B01J 21/08	B01J 21/08 M	4G069
B05D 7/24	B05D 7/24 303B	4J038
C09D 1/00	C09D 1/00	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-10626 (P2004-10626)	(71) 出願人	000004307 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成16年1月19日 (2004.1.19)	(74) 代理人	100108419 弁理士 大石 治仁
		(72) 発明者	木下 俊太郎 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社高機能材料研究所内
		(72) 発明者	斎藤 一徳 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社高機能材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒層形成用組成物、その保存方法、光触媒層の形成方法および光触媒担持構造体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】

長期間保存した後であっても一定粘度が維持され、塗りムラがなく、均一な光触媒層を形成できる光触媒層形成用組成物（光触媒組成物）、その保存方法、前記光触媒組成物を用いる光触媒層の形成方法及び光触媒担持構造体の製造方法を提供する。

【解決手段】

光触媒の粉末又はゾル及び第1の金属の（水）酸化物ゾルを水に溶解又は分散させて得られる組成物Aと、第2の金属の（水）酸化物ゾルをアルコール成分と水からなる混合溶媒に溶解又は分散させて得られる組成物Bとを混合して得られる光触媒組成物、前記組成物AとBとを別々に調製し、保存する光触媒組成物の保存方法、基体上に形成されたその他の層上に、前記光触媒組成物を塗工する光触媒層の形成方法、及び基体上に接着層形成用組成物を用いて接着層を形成し、前記光触媒組成物を塗工して光触媒層を形成する光触媒担持構造体の製造方法。

【選択図】 なし。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光触媒の粉末又はゾル及び第 1 の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルを水に溶解又は分散させて得られる組成物 A と、第 2 の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルをアルコール成分と水からなる混合溶媒に溶解又は分散させて得られる組成物 B とを混合して得られることを特徴とする光触媒層形成用組成物。

【請求項 2】

前記組成物 A と組成物 B との混合割合が、(組成物 A) : (組成物 B) の重量比で、1 : 10 ~ 10 : 1 であることを特徴とする請求項 1 記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項 3】

前記第 1 の金属が、ケイ素及び / 又はジルコニウムであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光触媒層形成用組成物。

10

【請求項 4】

前記第 2 の金属がアルミニウムであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項 5】

前記組成物 A の光触媒の粉末又はゾル及び第 1 の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルの合計固形分濃度が、5 ~ 20 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項 6】

前記組成物 B の第 2 の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルの固形分濃度が、0.5 ~ 5 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

20

【請求項 7】

前記組成物 A が、第 1 の界面活性剤をさらに含有するものであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項 8】

前記組成物 A が第 1 の界面活性剤をさらに含み、その含有量が 0.0005 ~ 0.5 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項 9】

前記組成物 B が、第 2 の界面活性剤をさらに含有するものであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

30

【請求項 10】

前記組成物 B が第 2 の界面活性剤をさらに含み、その含有量が 0.0005 ~ 0.5 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項 11】

前記アルコール成分が、エチルアルコール、n - プロピルアルコール及びイソプロピルアルコールからなる混合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物の保存方法であって、前記組成物 A と組成物 B をそれぞれ調製し、組成物 A と組成物 B とを別個に保存することを特徴とする光触媒層形成用組成物の保存方法。

40

【請求項 13】

基体上又は該基体上に形成されたその他の層上に、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物を塗工する工程を有することを特徴とする光触媒層の形成方法。

【請求項 14】

基体上に、接着層形成用組成物を用いて接着層を形成する工程と、得られた接着層上に、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の光触媒層形成用組成物を塗工して光触媒層を形成する工程とを有する光触媒担持構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、長期間保存した後においても一定粘度が維持され、塗りムラがなく、均一な光触媒層を形成できる光触媒層形成用組成物、該光触媒層形成用組成物の保存方法、前記光触媒層形成用組成物を用いる光触媒層の形成方法及び光触媒担持構造体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、光触媒を含有する組成物を種々の基体上に塗工し、乾燥して光触媒層を形成することが行われている（以下、このようにして得られる積層体を、「光触媒担持構造体」という。）。また、近年においては、光触媒の密着性、耐久性、耐光性等を向上させるために、光触媒の粉末又はゲルに加えて、金属酸化物ゾル又は金属水酸化物ゾルや、ケイ素化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物等の金属化合物を含有させてなる組成物を用いる方法も開発されている（特許文献1～特許文献3）。

10

【0003】

これら光触媒を含有する組成物は、通常、光触媒の粉末又はゲル及び金属酸化物のゾル又は金属水酸化物のゾルを溶媒に溶解若しくは分散させて得られる溶液又は分散液に、ケイ素化合物等を直接添加、混合することにより調製されていた。

【0004】

しかしながら、上記方法により光触媒を含有する組成物を調製する場合には、粘度が上昇する影響により、光触媒組成物を塗工した場合に塗りムラが生じ、均一に溶解又は分散された組成物を得ることができない場合があった。そして、均一な厚みの光触媒層を形成することができず、また、光触媒の触媒活性や光触媒担持構造体の外観が損なわれ問題となっていた。

20

【0005】

【特許文献1】特開平11-1620号公報

【特許文献2】特開平11-199860号公報

【特許文献3】特開平11-147277号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

本発明は、かかる問題に鑑みてなされたものであり、長期間保存した後であっても一定粘度が維持され、塗りムラがなく、均一な光触媒層を形成できる光触媒層形成用組成物、その保存方法、前記光触媒層形成用組成物を用いる、光触媒層の形成方法及び光触媒担持構造体の製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、光触媒、金属酸化物（又は金属水酸化物）及びシラン化合物を、エチルアルコール又はエチルアルコールと炭素数3～5のアルコールとの混合溶媒に溶解し、光触媒層形成用組成物を調製する方法を考案した。この光触媒層形成用組成物を用いることにより、塗りムラがなく、均一な光触媒層を形成することが可能である。

40

【0008】

しかしながら、この光触媒層形成用組成物は、時間の経過と共に光触媒層形成用塗布液の粘度が上昇し、塗りムラが生じ、均一な光触媒層を形成することが困難となる場合があり、問題となっていた。

【0009】

そこで、本発明者らはさらに鋭意研究を重ねた結果、光触媒及び金属酸化物（又は金属水酸化物）を含有する光触媒層形成用組成物を調製する方法として、光触媒、第1の金属の酸化物（又は水酸化物）を水に溶解又は分散させて組成物Aを調製し、第2の金属の酸

50

化物（又は水酸化物）をアルコール成分と水からなる混合溶媒に溶解又は分散させて組成物 B を調製し、使用直前に組成物 A と組成物 B とを所定割合で混合する方法を採用すると、長期間保存した後であっても粘度が一定に維持され、塗りムラがなく、均一な光触媒層を形成できる光触媒層形成用組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

かくして本発明の第 1 によれば、光触媒の粉末又はゾル及び第 1 の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルを水に溶解又は分散させて得られる組成物 A と、第 2 の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルをアルコール成分と水からなる混合溶媒に溶解又は分散させて得られる組成物 B とを混合して得られることを特徴とする光触媒層形成用組成物が提供される。

10

【0011】

本発明の光触媒層形成用組成物においては、前記組成物 A と組成物 B との混合割合が、（組成物 A）：（組成物 B）の重量比で、1：10～10：1であるのが好ましい。

【0012】

本発明の光触媒層形成用組成物においては、前記第 1 の金属が、ケイ素及び / 又はジルコニウムであることが好ましく、前記第 2 の金属がアルミニウムであることが好ましい。

【0013】

本発明の光触媒層形成用組成物においては、前記組成物 A の光触媒の粉末又はゾル及び第 1 の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルの合計固形分濃度が、5～20重量%であることが好ましい。

20

【0014】

本発明の光触媒層形成用組成物においては、前記組成物 B の第 2 の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルの固形分濃度が、0.5～5重量%であることが好ましい。

【0015】

本発明の光触媒層形成用組成物においては、前記組成物 A が第 1 の界面活性剤を含有するものであるのが好ましく、前記組成物 A が第 1 の界面活性剤をさらに含み、その含有量が 0.0005～0.5重量%であるものがより好ましい。

【0016】

本発明の光触媒層形成用組成物においては、前記組成物 B が第 2 の界面活性剤を含有するものであるのが好ましく、前記組成物 B が第 2 の界面活性剤をさらに含み、その含有量が 0.0005～0.5重量%であるものがより好ましい。

30

【0017】

本発明の光触媒層形成用組成物においては、前記アルコール成分が、エチルアルコール、n-プロピルアルコール及びイソプロピルアルコールであることが好ましい。

【0018】

本発明の第 2 によれば、本発明の光触媒層形成用組成物の保存方法であって、前記組成物 A と組成物 B とを別々に調製し、組成物 A と組成物 B とを別個に保存することを特徴とする光触媒層形成用組成物の保存方法が提供される。

【0019】

本発明の第 3 によれば、基体上又は該基体上に形成されたその他の層上に、本発明の光触媒層形成用組成物を塗工する工程を有することを特徴とする光触媒層の形成方法が提供される。

40

【0020】

本発明の第 4 によれば、基体上に、接着層形成用組成物を用いて接着層を形成する工程と、得られた接着層上に、本発明の光触媒層形成用組成物を塗工して光触媒層を形成する工程とを有する光触媒担持構造体の製造方法が提供される。

【発明の効果】**【0021】**

本発明の光触媒層形成用組成物によれば、長期間保存した後であっても一定粘度が維持され、塗りムラがなく、均一な光触媒層を形成することができる。

50

本発明の保存方法は、長時間保管した場合であっても粘度変化が少ない光触媒層形成用組成物の保存方法である。

本発明の光触媒層の形成方法及び光触媒担持構造体の製造方法によれば、均一で優れた光触媒活性を有する光触媒層及び光触媒担持構造体を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明を、1)光触媒層形成用組成物、2)光触媒層形成用組成物の保存方法、3)光触媒層の形成方法、及び4)光触媒層担持構造体の製造方法に項分けして詳細に説明する。

【0023】

1)光触媒層形成用組成物

本発明の光触媒層形成用組成物は、光触媒の粉末又はゾル、及び第1の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾル(以下、「第1の金属酸化物ゾル等」と略記する。)を水に溶解又は分散させて得られる組成物Aと、第2の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾル(以下、「第2の金属酸化物ゾル等」と略記する。)を、アルコール成分と水からなる混合溶媒に溶解又は分散させて得られる組成物Bとを所定割合で混合して得られるものである。

【0024】

(A)組成物A

組成物Aは、光触媒の粉末又はゾル、第1の金属酸化物ゾル等を水に溶解又は分散させて得ることができる。

【0025】

組成物Aに用いる光触媒としては、粉末状、ゾル状、溶液状等、光触媒層の乾燥温度で乾燥したときに、基体又は接着層と固着して光触媒活性を示すものであれば特に制限されない。ゾル状の光触媒を使用する場合には、粒子径が20 μ m以下、好ましくは5nm~20nmのものを使用すると、光触媒層の透明性が向上し、直線透過率が高くなるため特に好ましい。また、下地の基体に色や模様が印刷されている場合には、下地の色や柄を損なうことなく、透明な光触媒を形成することができる。

【0026】

光触媒の具体例としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化ルテニウム、酸化コバルト、酸化銅、酸化マンガン、酸化ゲルマニウム、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ロジウム、酸化レニウム等の酸化物等の粉末又はゾルを用いることができる。これらの中でも、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化鉄、酸化ニオブが好ましく、アナターゼ型二酸化チタンが優れた光触媒活性を示す点から特に好ましい。

【0027】

また、これらの光触媒に加えて、Pt、Rh、Ru、Nb、Cu、Sn、Ni、Fe、Ag等の金属若しくはこれらの金属酸化物を添加することができる。

【0028】

光触媒の粉末又はゾルの含有量は、多量なほど触媒活性が高くなるが、優れた接着性が得られる点から、第1の金属酸化物ゾル等との合計固形分濃度が、5~20重量%となる濃度が好ましい。

【0029】

第1の金属酸化物ゾル等の金属成分としては、ジルコニウム、珪素、アルミニウム、チタニウム、マグネシウム、ニオブ、タンタル、タングステン、スズ及びこれらの2種以上の組み合わせ等が挙げられ、ケイ素及び/又はジルコニウムが特に好ましい。第1の金属酸化物ゾル等は、光触媒の粉末又はゲルを固着し、基体又は接着層と強固に接着させる効果を有し、光触媒担持構造体の長期耐久性や耐候性を高める役割を果たす。

【0030】

組成物A中における、光触媒の粉末又はゾル及び第1の金属酸化物ゾル等の配合量は、

10

20

30

40

50

合計固形分濃度が 5 ~ 20 重量% の範囲となるように調整することが好ましい。

【0031】

組成物 A は、光触媒の粉末又はゾル及び第 1 の金属酸化物ゾル等を水に溶解又は分散させることにより調製することができる。

また、第 1 の金属酸化物ゾル等を添加する際においては、硝酸等の酸を所定量添加することにより、系内の pH を調整するのが好ましい。より具体的には、第 1 の金属酸化物ゾル等の溶液又は分散液に、光触媒成分として、例えば、アナターゼ型二酸化チタンの硝酸酸性分散ゾル (pH = 1 ~ 3) を、二酸化チタンと金属酸化物のゾル又は金属水酸化物のゾルとの比が、重量比で 5 / 95 から 80 / 20 になるように混合するのが好ましい。

【0032】

10

(B) 組成物 B

組成物 B は第 2 の金属の酸化物ゾル等をアルコール成分と水からなる混合溶媒に溶解又は分散させることにより得ることができる。

【0033】

組成物 B に用いる第 2 の金属酸化物ゾル等は、上記組成物 A において例示した第 1 の金属酸化物ゾル等のうち、組成物 A で用いたものと異なるものの 1 種若しくは 2 種以上を組合わせて用いることができる。なかでも、第 1 の金属酸化物ゾル等としてジルコニウム化合物を使用する場合には、第 2 の金属酸化物ゾル等としてアルミニウムの酸化物ゾルを単独で用いるのが好ましい。第 2 の金属酸化物ゾル等は、第 1 の金属酸化物ゾル等と組み合わせて用いることにより、光触媒粉末又はゲルをより固着し、基体又は接着層とより強固に接着させる効果を有し、光触媒担持構造体の長期耐久性や耐候性を高める役割を果たす。

20

【0034】

組成物 B における第 2 の金属酸化物ゾル等の配合量は、特に制限されないが、固形分濃度で 0.5 ~ 5 重量% であることが好ましい。0.5 重量% 以下の場合には基体又は接着層との接着性が不十分であり、5 重量% を超えると、光触媒活性が不十分となるおそれがある。

【0035】

組成物 B は、第 2 の金属酸化物ゾル等をアルコール成分と水からなる混合溶媒に溶解又は分散させることにより調製することができる。

30

【0036】

前記アルコール成分としては、メタノール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、sec - ブチルアルコール、t - ブチルアルコール、n - ペンチルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、及びこれらの 2 種以上からなる混合溶媒が挙げられる。これらの中でも、エチルアルコールと炭素数 3 ~ 5 のアルコールからなる混合溶媒の使用が好ましく、エチルアルコール、n - プロピルアルコール及びイソプロピルアルコールからなる混合溶媒の使用が特に好ましい。

【0037】

アルコール成分の混合比は、エチルアルコール：炭素数 3 ~ 5 のアルコールの重量比で、通常、70 : 30 ~ 95 : 5 である。エチルアルコール、n - プロピルアルコール及びイソプロピルアルコールからなる混合溶媒を使用する場合には、エチルアルコールが、混合溶媒全体に対して、通常 70 ~ 95 重量%、好ましくは 80 ~ 90 重量%、n - プロピルアルコールが、通常 1 ~ 10 重量%、好ましくは 3 ~ 7 重量%、イソプロピルアルコールが、通常 0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 1 ~ 5 重量% である。

40

【0038】

また、アルコール成分と水からなる混合溶媒における、アルコール成分と水との混合割合は、アルコール成分：水の重量比で、70 : 30 ~ 90 : 10 であるのが好ましい。アルコール成分と水との混合割合がこのような範囲であるときに、分散性と保存安定性がともに優れる組成物 B を得ることができる。

50

【0039】

本発明においては、組成物A及び/又は組成物Bに界面活性剤をさらに添加するのが好ましい。界面活性剤を添加することにより、より均一に溶解又は分散された組成物A及び/又は組成物Bを得ることができる。また、こうして得られた組成物A及び/又は組成物Bを使用することにより、消泡効果をさらに高め、より均一に溶解又は分散された光触媒層形成用組成物を得ることができ、膜質の良い光触媒層を形成することができる。

【0040】

用いる界面活性剤としては、金属イオンの混入を防止し、ゾルの分散性を高める観点から、例えば、ポリオキシエチレン系、ノニルフェニルエーテル系、フッ素ポリマー系等の非イオン系界面活性剤の使用が好ましい。

10

界面活性剤の添加量は、組成物A、組成物Bのいずれの場合においても、通常0.005~1重量%、好ましくは0.005~0.5重量%である。

【0041】

組成物A及び組成物Bは、良質な光触媒層を得るために沈殿等のない均一な溶液又は分散液とすることが必要である。従って、該組成物を調製する際には、pHが局部的に偏ったり、沈殿が生じることのないように、十分に攪拌しながら、各配合成分を少量ずつ滴下していくのが好ましい。

【0042】

(C) 光触媒層形成用組成物

本発明の光触媒層形成用組成物は、前記組成物A及び組成物Bを所定割合で混合することにより調製することができる。組成物Aと組成物Bの混合割合は、特に制限されないが、より均一な光触媒層を形成できる観点から、(組成物A):(組成物B)の重量比で、通常、1:10~10:1、好ましくは、5:1~1:5である。

20

【0043】

2) 光触媒層形成用組成物の保存方法

本発明の光触媒層形成用組成物の保存方法は、本発明の光触媒層形成用組成物を保存する方法であって、前記組成物Aと組成物Bとを別々に調製し、組成物Aと組成物Bとを別個に保存することを特徴とする。

【0044】

本発明の保存方法によれば、光触媒層形成用組成物を長時間保管した場合であっても、粘度が変化することない。例えば、組成物Aおよび組成物Bの初期粘度は3~10/mPa·s程度であるが、40で30日間放置した場合であっても、その粘度は殆ど変化しない。

30

【0045】

また、組成物Aと組成物Bとを別々に調製し、所定割合で混合して得られる光触媒層形成用組成物の場合も、従来の1液型の光触媒層形成用組成物(すなわち、組成物Aと組成物Bとを別個に調製することなく、一挙に調製して得られる光触媒層形成用組成物)に比して、保存安定性が格段に優れている。例えば、従来の1液型の光触媒層形成用組成物の場合には、粘度が20/mPa·s以上に上昇してしまうのに対し、前記組成物Aと組成物Bとを別々に調製し、所定割合で混合して得られる光触媒層形成用組成物を40で30日間保存した場合の粘度は7~10/mPa·sであって、粘度上昇を抑制することができる。したがって、本発明の保存方法を適用することにより、長期間保存した場合であっても、塗りムラが生じることなく、均一な光触媒層の形成が可能である光触媒層形成用組成物を得ることができる。

40

【0046】

本発明の光触媒層形成用組成物を保存する方法は、別個に調製した組成物Aと組成物Bとを別個に保管しておき、使用直前に組成物Aと組成物Bとを所定割合で混合するものである。組成物A及びBの保存温度は、室温付近が好ましく、具体的には0~+50程度である。保存場所は、温度の変化の少ない暗所が好ましい。保存可能時間は特に制限されないが、通常、数日間から数ヶ月間である。

50

【0047】

3) 光触媒層の形成方法

本発明の光触媒層の形成方法は、基体上又は該基体上に形成されたその他の層上に、本発明の光触媒層形成用組成物を塗工する工程を有することを特徴とする。

【0048】

本発明に用いる基体としては、直接又はその他の層を介して光触媒を担持可能なものであれば特に制限されない。

基体の材質としては、例えば、セラミックス、ガラス、陶器、ほうろう、コンクリート等の無機質材料；合成樹脂、繊維類、紙類、木質材料等の有機質材料；鉄、アルミニウム、銅、ステンレス、等の金属質材料；等が挙げられる。

基体の形状としては、フィルム状、シート状、板状、管状、繊維状、網状等どのような形状のものでもよい。

基体の厚みは特に制限されないが、10 μm 以上のものであれば、表面に接着層及び光触媒層を強固に担持することができるので好ましい。

また、基体としては単層からなるものでも、積層体であってもよい。

【0049】

その他の層としては、基体と光触媒層との間に形成できるものであれば特に制限されない。例えば、後述する接着層が挙げられる。

【0050】

光触媒層形成用組成物を塗工する方法としては特に制限されず、公知の塗工法採用することができる。例えば、スプレーによる吹き付け法、ロールコーティング法、ディップコーティング法等が挙げられる。

【0051】

光触媒層形成用組成物を塗工して得られる塗膜を所定温度で乾燥することにより、光触媒層を形成することができる。

塗膜の乾燥温度は、通常、室温から150 の範囲である。

【0052】

以上のようにして得られる光触媒層の乾燥後の厚みは0.05 ~ 2 μm 、好ましくは0.5 ~ 1.5 μm である。光触媒層の厚みがこの範囲である場合に、光触媒層形成用組成物の塗膜表面にひび割れが生じたり、剥離することがないので好ましい。

【0053】

4) 光触媒担持構造体の製造方法

本発明の光触媒担持構造体の製造方法は、基体上に、接着層形成用組成物を用いて接着層を形成する工程と、光触媒の粉末又はゾル及び第1の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルを水に溶解又は分散させて得られる組成物Aと、第2の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルを、アルコール成分と水の混合溶媒に溶解又は分散させて得られる組成物Bとを所定割合で混合することにより光触媒層形成用組成物を調製する工程と、得られた光触媒層形成用組成物を前記接着層上に塗工して光触媒層を形成する工程とを有する。

【0054】

本発明の光触媒担持構造体の製造方法に用いることができる基体としては、前述した本発明の光触媒層の形成方法で列記したものと同様のものが挙げられる。

【0055】

接着層は、基体と光触媒層との接着性を高めるとともに、光触媒により基体材料が劣化又は分解されるのを防止するために形成される。

【0056】

接着層は、(i)シリコン含有量2 ~ 60重量%のシリコン変性樹脂、(ii)コロイダルシリカを5 ~ 40重量%含有する樹脂、又は(iii)式(1)

【0057】

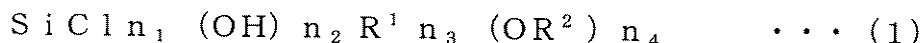
10

20

30

40

【化1】



【0058】

〔式中、 R^1 は、(アミノ基、カルボキシル基又は塩素原子で置換されていてもよい)炭素数1~8のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数1~8のアルキル基又はアルコキシ基で置換された炭素数1~8のアルキル基を表し、 n_1 は0~2の整数を表し、 n_2 及び n_3 はそれぞれ独立して0~3の整数を表し、 n_4 は1~4の整数を表す。ただし、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4$ である。〕で表される化合物の重縮合反応生成物であるポリシロキサンを

10

【0059】

シリコン含有量が2重量%未満のシリコン変性樹脂やコロイダルシリカの含有量が5重量%未満の樹脂、前記ポリシロキサン含有量が3重量%未満の樹脂では光触媒効果により接着層が劣化する。一方、シリコン含有量が60重量%を超えるシリコン変性樹脂では、接着層と基体との接着性が劣るものとなる。また、コロイダルシリカの含有量が40重量%を超える樹脂やポリシロキサンの含有量が60重量%を超える樹脂では、接着層が多孔質となり、下地の基体材料が光触媒により劣化したり、接着層と基体との接着性が乏しくなる。

【0060】

前記(i)のシリコン変性樹脂としては、例えば、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂等が挙げられる。これらの樹脂は、例えば、エステル交換反応、シリコンマクロマーや反応性シリコンモノマーを用いたグラフト反応、ヒドロシリル化反応、ブロック共重合法等の種々の方法により製造することができる。

20

【0061】

シリコンが導入(変性)される樹脂としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。これらのうち、成膜性、強靭性及び基体との密着性の観点から、アクリル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく、アクリル樹脂が特に好ましい。

【0062】

(ii)及び(iii)のコロイダルシリカあるいはポリシロキサンが導入される樹脂としては、アクリル樹脂、アクリル-シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂等が挙げられる。これらのうち、耐久性に優れるアクリル-シリコン樹脂やエポキシ-シリコン樹脂等のシリコン変性樹脂が好ましい。

30

【0063】

また、前記(iii)の樹脂の場合は、含まれるポリシロキサンが、炭素数1~5のアルコキシ基を含有するシリコンアルコキシドの加水分解物あるいは該加水分解物からの生成物である場合には、接着性及び耐久性に優れた接着層を形成することができるので特に好ましい。

40

【0064】

接着層は基体表面に直接又は他の層を介して、接着層形成用組成物を塗布・乾燥することによって形成することができる。

接着層形成用組成物は、少なくとも前記(i)~(iii)の中から選ばれる1種又は2種以上の樹脂を適当な溶媒に溶解又は分散させて調製することができる。

【0065】

接着層形成用組成物に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メタノール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール等のアルコール類；酢酸エチル等のエステル類；及びこれらの混合溶媒等が挙げ

50

られる。混合溶媒で用いる場合、例えば、芳香族炭化水素（又はエステル類）とアルコール類との混合比（芳香族炭化水素又はエステル類：アルコール）は、重量比で20：80～80：20の範囲が好ましい。

【0066】

また、前記接着層形成用組成物には、光触媒作用による劣化を抑制する目的で、光安定化剤及び/又は紫外線吸収剤等を配合することにより耐久性をさらに向上させることができる。

【0067】

使用できる光安定化剤としてはヒンダードアミン系光安定化剤を、又、紫外線吸収剤としてはトリアゾール系紫外線吸収剤をそれぞれ例示することができる。光安定化剤及び/又は紫外線吸収剤の添加量は、上記樹脂に対して、0.005重量%～10重量%の範囲が好ましい。

10

【0068】

接着層を基体表面に形成する方法としては、接着層形成用組成物をスプレーによる吹き付け法、ロールコーティング法、ディップコーティング法等により、基体材料表面にコートし、乾燥する方法が挙げられる。

塗膜の乾燥温度は、通常、20～150、好ましくは80～120である。

【0069】

得られる接着層の厚みには特に制限はないが、通常0.1μm～10μmである。接着層の厚みが0.1μm以上であれば、光触媒層を強固に接着し、耐久性の高い光触媒担持構造体を形成することができる。

20

【0070】

またこの場合には、基体と接着層との密着性をより高め、基体表面の変色や腐食を防止するために接着層を塗布する前に、例えば、特開平11-207871号公報に記載のごとき、予め基体表面にアクリル塗料を塗布しておくのも好ましい。

【0071】

次に、光触媒の粉末又はゾル及び第1の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルを水に溶解又は分散させて得られる組成物Aと、第2の金属の酸化物ゾル又は水酸化物ゾルを、アルコール成分と水の混合溶媒に溶解又は分散させて得られる組成物Bとを所定割合で混合することにより光触媒層形成用組成物を調製する。光触媒層形成用組成物を調製は、具体的には、上述した本発明の光触媒層形成用組成物を調製する方法と同様にして行うことができる。

30

【0072】

光触媒層は、基体上又は該基体上に形成されたその他の層上に、本発明の光触媒層形成用組成物を塗工し、得られる塗膜を所定温度で乾燥することにより、形成することができる。光触媒層の形成は、具体的には、上述した本発明の光触媒層の形成方法と同様にして行うことができる。

【0073】

以上のようにして得られる本発明の光触媒担持構造体は、表面に透明で均一な膜質の光触媒層を有する。本発明の光触媒担持構造体の光触媒層に光が照射されることにより、悪臭物が表面に吸着するのを防止する機能（着臭防止機能）、ごみや塵が表面に付着するのを防止する機能（汚染防止機能）、アルデヒド類、アンモニア、アミン類等の悪臭物を分解する機能（悪臭物分解機能）等の優れた諸機能を発揮する。

40

【0074】

本発明の光触媒担持構造体は、例えば、ブラインド、カーテン、カーペット、各種家具類、照明器具等のインテリア部材；ドア、壁紙、窓ガラス、壁材等の建築部材；照明灯、道路灯、トンネル照明灯、高速道路や新幹線の遮音壁等の屋外部材；農ビフィルム、防草シート等の農業用部材；包装資材、船底・魚網防止塗料、水処理用充填剤、ブラックライト等に使用することができる。

【実施例】

50

【0075】

次に実施例で本発明を詳細に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

【0076】

光触媒層形成用組成物の調製

(実施例1)

A液の調製

下記に示す光触媒、シリカゾル、オキシ硝酸ジルコニウム液及びイオン交換水を、pH 1.5 ~ 9の適当な範囲に調整して($TiO_2 : SiO_2 : ZrO_2 = 35.75 : 35.75 : 28.5$ 、固形物濃度10重量%)になるように混合し、0.005重量%の界面活性剤を加えてA液を得た。 10

【0077】

(1) 光触媒

硝酸酸性酸化チタンゾル(結晶粒子径8nm)

(2) シリカゾル溶液

ネックレス状コリダルシリカ(商品名:スノーテックスPS:日産化学(株)製)

(3) オキシ硝酸ジルコニウム化合物液

試薬特級オキシ硝酸ジルコニウム6水和物(和光純薬(株)製)を水に溶解させて10重量%水溶液とし、12時間加熱して半量の水を常圧で留去して得られた液

【0078】

B液の調製

下記に示すアルミニウム化合物液、イオン交換水及びアルコールを固形分濃度2重量%となるように混合し、0.005重量%の界面活性剤を加えてB液を得た。

(4) アルミニウム化合物液

アルミナゾル(商品名:アルミナゾル-200、日産化学(株)製)

【0079】

光触媒層形成用組成物の調製

上記で得たA液とB液とを、重量比で1:3の割合で混合して、光触媒層形成用組成物を調製した(この光触媒層形成用組成物を、「光触媒層形成用組成物1」とする。)

【0080】

(実施例2)

実施例1で得たA液、B液を40℃で30日間放置し、このA液とB液とを重量比で1:3の割合で混合して、光触媒層形成用組成物を調製した(この光触媒層形成用組成物を、「光触媒層形成用組成物2」とする。)

【0081】

(比較例1)

実施例1で得たA液とB液とを重量比で1:3の割合で混合して、光触媒層形成用組成物を調製した。この光触媒層形成用組成物を、40℃で30日間放置して比較例1の光触媒層形成用組成物を得た(この光触媒層形成用組成物を、「光触媒層形成用組成物3」とする。)

【0082】

上記で得た光触媒層形成用組成物1~3の粘度をB型粘度計で測定した。測定結果を第1表に示す。

【0083】

10

20

30

40

【表 1】

第 1 表

	粘度(/mPa·s)	
	初期	30日経過後
A液	4	4
B液	4	5
実施例2の光触媒層形成用組成物2	—	8.5
比較例1の光触媒層形成用組成物3	5	200

10

【0084】

第1表より、A液とB液をそれぞれ調製し、別々に保存した場合には、40 で30日間放置した後においても、初期粘度(4~5 /mPa·s)が維持されていることが分かった。また、A液とB液とを別個に調製した後、A液とB液とを混合した実施例2の光触媒層形成用組成物2は、初期粘度に比して粘度上昇が見られるが、比較例1の光触媒層形成用組成物3に比して低い粘度(8~9 /mPa/s)が維持されていた。

【0085】

光触媒担持ガラス板の作製

以下の手順にて、光触媒が担持されたガラス板(光触媒担持ガラス板)を作製した。

(1) 接着層の形成

ポリエトキシシロキサン(コルコート(株)製、商品名:エチルシリケート40)、及びシリコン含有量3重量%のアクリル-シリコン樹脂のキシレン溶液(シリコン含有量は樹脂固形分中のSiO₂に換算して表示)を混合、濃度調整して接着層形成用組成物を得た。次に、得られた接着層形成用組成物を、ソーダライムガラス板(TA)表面にディッピング法により塗布した後、120 で乾燥させて、接着層を形成した。接着層の乾燥は、120 で行なった。また、接着層の厚みは2 μmであった。

20

【0086】

(2) 光触媒層の形成

次に、接着層を形成したガラス板に、実施例1の光触媒層形成用組成物1及び実施例2の光触媒層形成用組成物2を、ディッピング法にて塗工形成した。光触媒層の乾燥は、120で行なった。光触媒層形成用組成物1及び2から得られた光触媒層を有する光触媒担持ガラス板をそれぞれ光触媒担持ガラス板1及び2とする。

30

一方、比較例1の光触媒層形成用組成物3は、40、30日間放置後の粘度が高くて均一に成膜できなかった。

【0087】

各種性能試験

上記で得られた光触媒担持ガラス板1及び2について、(1)光触媒層の厚み測定、(2)外観観察、(3)ヘイズの測定、(4)指摩擦試験、(5)付着性評価試験、(6)耐沸騰水評価試験、(7)光触媒活性の評価試験を、以下の要領でそれぞれ実施した。

40

【0088】

(1) 光触媒層の厚み測定

光触媒担持ガラス板1、2の光触媒層の厚みを、SEM(日本電子(株)製、JXA840A)を使用して測定した。測定結果を第2表に示す。

(2) 外観観察

光触媒担持ガラス板1、2の光触媒層を目視観察した。観察の結果、透明で白筋などのない場合を、透明だが薄く白筋がある場合を、明らかな白筋が認められる場合を×として評価した。評価結果を第2表に示す。

【0089】

50

(3) ヘイズの測定

接着層及び光触媒層を担持する前の担体をリファレンスとして、光触媒担持ガラス板 1、2 の光触媒層のヘイズを濁度計（日本電色（株）製、300A）で測定した。測定結果を第 2 表に示す。

(4) 指摩擦試験

光触媒担持ガラス板 1、2 の光触媒層表面を指で摩擦した。光触媒層が剥離しなかった場合を ○、剥離した場合を × として評価した。評価結果を第 2 表に示す。

【0090】

(5) 付着性評価試験

光触媒担持ガラス板 1、2 の光触媒層表面に、切り傷によって 2 mm の間隔で 25 個のマス目を形成し、JIS K5400 に規定する碁盤目テープ法試験により付着性の評価を行った。剥離しなかったものを ○、少しでも剥離したものを × として評価した。評価結果を第 2 表に示す。

(6) 耐沸騰水評価試験

光触媒担持ガラス板 1、2 について、JIS K5400 に規定する耐沸騰水試験に準拠して耐沸騰水評価試験を行った。但し浸漬時間を一時間とした。試験終了後、光触媒担持ガラス板 1、2 の光触媒層のヘイズを、前記と同様の方法により測定した。測定結果を第 2 表に示す。

【0091】

(7) 光触媒活性の評価試験

光触媒担持ガラス板 1、2 を 70 mm × 70 mm の大きさに切り出し、容量 4 リットルの耐熱ガラス製容器中に設置した。この容器中に、空気とアルデヒドの混合ガスを、アルデヒドの濃度が 200 ppm になるように加えた。次いで、光触媒担持ガラス板の光触媒層に、ブラックライト（F15BB，東芝ライテック（株）製）にて紫外線強度 2 mW / cm² の光を 3 時間照射した。紫外線を照射後、容器内部のアルデヒドガス濃度を、ガスクロマトグラフにより測定し、その減少量により光触媒活性を評価した。

評価基準は下記のとおりである。

50 ppm 未満 : A

50 ~ 100 ppm : B

100 ppm 以上 : C

【0092】

【表 2】

第 2 表

光触媒層形成用組成物	光触媒担持ガラス板	光触媒層の厚み	外観観察	指摩擦試験	ヘイズ(%)		付着性評価試験	光触媒活性
					耐沸騰水試験前	耐沸騰水試験後		
1	1	1 μm	○	○	0.2	0.3	○	A
2	2	1 μm	○	○	0.2	0.3	○	A

【0093】

第 2 表から、光触媒層形成用組成物 1 及び 2 を使用した場合は、均一で透明性が高く、優れた光触媒活性を有する光触媒層を形成することができた。これに対し、比較例 1 の、40、30 日間放置後の光触媒層形成用組成物 3 を使用した場合は、粘度が高いため、塗布ムラが起り、均一に成膜できなかった。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4D075 AE03 BB16X CA02 CA13 CA32 CA34 CA38 CA45 CA48 CB06
DA04 DA06 DA10 DA15 DA20 DA21 DA23 DB02 DB04 DB06
DB07 DB12 DB13 DB18 DB20 DB21 DC02 DC03 DC05 DC08
DC24 DC36 DC38 EA06 EA12 EB22 EB33 EB35 EB36 EB38
EB43 EC02 EC30 EC35
4G069 AA02 AA08 BA01A BA01B BA02A BA02B BA04A BA04B BA05A BA05B
BA21A BA21B BA48A BB04A BB04B BB05A BB05B BC16A BC16B BC51A
BC51B BD01A BD01B BD02A BD02B BD05A BD05B BE06A BE06B CA10
DA02 FA01 FA03 FB23 FC08 FC10
4J038 AA01 HA211 KA04