

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4203288号
(P4203288)

(45) 発行日 平成20年12月24日(2008.12.24)

(24) 登録日 平成20年10月17日(2008.10.17)

(51) Int.Cl.	F I
B 3 2 B 7/02 (2006.01)	B 3 2 B 7/02 I O 3
B 0 1 J 31/38 (2006.01)	B 0 1 J 31/38 M
B 0 1 J 35/02 (2006.01)	B 0 1 J 35/02 J
C 0 3 C 17/42 (2006.01)	C 0 3 C 17/42
C 0 8 J 7/04 (2006.01)	C 0 8 J 7/04 C F D Z
請求項の数 27 (全 35 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2002-271882 (P2002-271882)
 (22) 出願日 平成14年9月18日(2002.9.18)
 (65) 公開番号 特開2004-106348 (P2004-106348A)
 (43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)
 審査請求日 平成17年9月20日(2005.9.20)

(73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100093861
 弁理士 大賀 眞司
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (72) 発明者 中林 亮
 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
 旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒フィルム、および該光触媒フィルムが貼付された部材

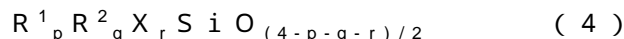
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

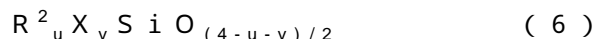
光触媒(A)及び相分離構造を形成しているバインダー成分(B)を含む表層部を備えた樹脂フィルムからなる光触媒フィルムであって、

該表層部中における光触媒(A)の濃度が樹脂フィルムの内部側から表面に向かって高くなっており、

前記バインダー成分(B)として、下記式(4)で表されるフェニル基含有シリコーン(BP)及び/又は下記式(6)で表されるアルキル基含有シリコーン(BA)を含有することを特徴とする光触媒フィルム。



(式中、各R¹はフェニル基を表し、R²は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2~30個のアルケニル基を表す。Xは、各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1~20のオキシム基、ハロゲン原子を表す。そしてp、q及びrは、0 < p < 4、0 < q < 4、0 < r < 4、及び0 < (p + q + r) < 4であり、そして0.05 ≤ p / (p + q) ≤ 1である。)



(式中、R²は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2~30個のアルケニル基

を表す。Xは、各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子を表す。そしてu及びvは、 $0 < u < 4$ 、 $0 < v < 4$ 、そして $0 < (u + v) < 4$ である。))

【請求項2】

該表層部が皮膜状であり、該皮膜中における光触媒(A)の濃度が樹脂フィルムに接する面から他方の露出面に向かって高くなることを特徴とする請求項1記載の光触媒フィルム。

【請求項3】

該表層部が、光触媒(A)及びバインダー成分(B)を含む光触媒組成物(C)から形成されることを特徴とする請求項1または2記載の光触媒フィルム。

10

【請求項4】

該光触媒(A)が、式(1)で表されるトリオルガノシラン単位、式(2)で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、式(3)で表されるジオキシオルガノシラン単位、及びフッ化メチレン(CF₂-)単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性剤化合物(b)で変性処理された変性光触媒(A1)であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の光触媒フィルム。



(式中、Rは各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2～30個のアルケニル基、フェニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、又は水酸基を表す)

20



(式中、Rは式(1)で定義した通りである。)

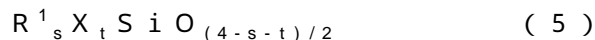
【化1】

(式中、Rは式(1)で定義した通りである。)

【請求項5】

該フェニル基含有シリコーン(BP)が、下記式(5)で表される、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン(BP1)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フィルム。

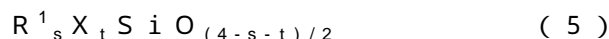
30



(式中、R¹はフェニル基を表し、Xは各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子を表す。s及びtは、 $0 < s < 4$ 、 $0 < t < 4$ 、そして $0 < (s + t) < 4$ である。)

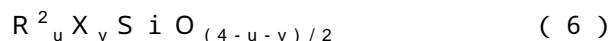
【請求項6】

該バインダー成分(B)が、式(5)で表される、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン(BP1)と式(6)で表されるアルキル基含有シリコーン(BA)を含有す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フィルム。



40

(式中、R¹はフェニル基を表し、Xは各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子を表す。s及びtは、 $0 < s < 4$ 、 $0 < t < 4$ 、そして $0 < (s + t) < 4$ である。)



(式中、R²は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2～30個のアルケニル基を表す。Xは、各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1～20のオキシム基、ハロゲン原子を表す。u及びvは、 $0 < u < 4$ 、 $0 < v < 4$ 、そして $0 < (u + v) < 4$ である。)

50

【請求項 7】

該アルキル基含有シリコーン (BA) が、式 (7) で表されるモノオキシジオルガノシラン単位 (D) と式 (8) で表されるジオキシオルガノシラン単位 (T) を有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の光触媒フィルム。



(式中、 R^2 は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 個のアルケニル基を表す。)

【化 2】

(式中、 R^2 は式 (7) で定義した通りである。)

10

【請求項 8】

該フェニル基含有シリコーン (BP) と該アルキル基含有シリコーン (BA) について相分離構造を有する表層部であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の光触媒フィルム。

【請求項 9】

該光触媒 (A) が該アルキル基含有シリコーン (BA) 相に存在することを特徴とする請求項 8 に記載の光触媒フィルム。

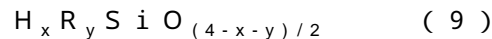
【請求項 10】

該光触媒 (A) の数平均粒子径が 400 nm 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の光触媒フィルム。

20

【請求項 11】

該変性剤化合物 (b) が、式 (9) で表される Si-H 基含有ケイ素化合物 (b1) であることを特徴とする請求項 4 に記載の光触媒フィルム。



(式中、R は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 個のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 個のアルケニル基、フェニル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、又は水酸基を表す。x 及び y は、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 4$ であり、そして $(x + y) = 4$ である。)

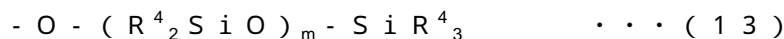
【請求項 12】

30

該 Si-H 基含有ケイ素化合物 (b1) が、式 (10) で表されるモノ Si-H 基含有化合物、式 (11) で表される両末端 Si-H 基含有化合物、式 (12) で表される H シリコーンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 11 に記載の光触媒フィルム。

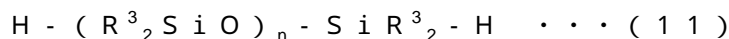
【化 3】

(式中、 R^3 は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ~ 30 個のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 個のアルケニル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 個のフルオロアルキル基、フェニル基、又は式 (13) で表されるシロキシ基を表す。

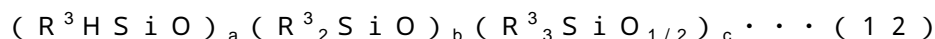


40

(式中、 R^4 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ~ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ~ 30 個のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 個のアルケニル基、又はフェニル基を表す。また、m は整数であり、 $0 < m < 1000$ である。)



(式中、 R^3 は式 (10) で定義した通りである。n は整数であり、 $0 < n < 1000$ である。)



(式中、 R^3 は式 (10) で定義した通りである。a は 1 以上の整数であり、b は 0 以上の整数であり、 $(a + b) < 10000$ であり、そして c は 0 又は 2 である。但し、(a

50

+ b) が 2 以上の整数であり且つ $c = 0$ の場合、式 (1 2) の該 H シリコンは環状シリコンであり、 $c = 2$ の場合、式 (1 2) の該 H シリコンは鎖状シリコンである。)

【請求項 1 3】

該表層部に含まれる光触媒 (A) のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより光触媒活性及び / 又は親水性を示すことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光触媒フィルム。

【請求項 1 4】

該表層部に含まれる光触媒 (A) のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより、該光触媒 (A) 粒子の近傍に存在する珪素原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基及び / 又はシロキサン結合に置換されてなることを特徴とする請求項 4 または 6 に記載の光触媒フィルム。

10

【請求項 1 5】

光触媒 (A) とバインダー成分 (B) を含む光触媒組成物 (C) であって、請求項 1 に記載の表層部を形成することを特徴とする樹脂フィルム用光触媒被覆組成物。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された建築物用窓ガラス

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された乗物用窓ガラス。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された鏡。

20

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付されたレンズ。

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された乗物の風防ガラス

【請求項 2 1】

請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された照明カバー。

【請求項 2 2】

請求項 1 ~ 1 4 記載のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された遮音壁。

30

【請求項 2 3】

請求項 1 ~ 1 4 記載のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付されたディスプレイ

【請求項 2 4】

請求項 1 ~ 1 4 記載のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された計器カバー。

【請求項 2 5】

請求項 1 ~ 1 4 記載のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付されたゴーグル。

【請求項 2 6】

請求項 1 ~ 1 4 記載のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された太陽電池カバー。

40

【請求項 2 7】

請求項 1 ~ 1 4 記載のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された換気扇。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、長期間にわたり光触媒活性及び / または高度に親水性である光触媒フィルム、及び該光触媒フィルムが貼付された部材に関する。具体的には、本発明は、鏡、レンズ、ガラス、プリズムその他の透明基材の表面を高度に親水化することにより、基材の曇りや水滴形成を防止する防曇性フィルムに関する。本発明は、また、建物や窓ガラスや機械装置や物品の表面を高度に親水化することにより、表面が汚れるのを防止し、又は表面を

50

自己浄化（セルフクリーニング）し若しくは容易に清掃することの可能なフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

ある種の物質に、その物質の伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップ（バンドギャップ）よりも大きなエネルギーを持つ光、即ちその物質のバンドギャップに対応する光よりも波長の短い光（励起光）を照射すると、光エネルギーによって価電子帯中の電子の励起（光励起）が起こり、伝導帯に電子が、価電子帯に正孔が生成する。このとき、伝導帯に生成した電子の還元力および/または価電子帯に生成した正孔の酸化力を利用して、種々の化学反応を行うことができる。

10

即ち、上記のような物質は、励起光照射下において触媒のように用いることができる。そのため、上記のような物質は光触媒と呼ばれており、その最も代表的な例として酸化チタンが知られている。

この光触媒によって促進される化学反応の例としては、種々の有機物の酸化分解反応を挙げることができる。従って、この光触媒を種々の基材の表面に固定化させれば、基材の表面に付着した種々の有機物を、光エネルギーを利用して酸化分解することができることになる。

【0003】

また、光触媒の中には、酸化チタンのように、光照射により、その光触媒の表面の親水性が非常に高まるものも多く知られている。

20

従って、これらの光触媒を種々の基材の表面に固定化させれば、光照射による有機物分解作用及び/又は親水化作用によりその基材の表面の親水性を高めることができるようになる。

近年、上記のような光触媒の特性を、環境浄化、種々の基材の表面への汚れの付着防止や曇りの防止を始めとする、種々の分野に応用するための研究が盛んになってきている。この場合、光触媒を種々の基材の表面に固定化するための方法が非常に重要な役割を担う。

【0004】

光触媒を固定化する方法については、これまでに種々の提案がなされている。それらの方法のうち特に有用な方法の1つとして、光触媒を含む表層部を備えたフィルムを基材に貼り付けることにより、光触媒を基材の表面に固定する方法が注目されている。

30

例えば、特開平9-226042号公報には、フィルム基体表面に、光触媒粒子を含有する表層部を備えてなり、基材表面に貼付すると、表面が光触媒の光励起に応じて親水性を呈する光触媒フィルムが開示されている。

また、特開平9-227161号公報には、窓ガラスに直接及び窓ガラス貼付用のフィルムに光触媒性酸化粒子を含有する表層部を備え、光触媒の励起に応じて表層部が親水性を呈し、その結果付着した湿分の凝縮水や水滴が表層部に一様に広がる窓ガラスや窓ガラス貼付用のフィルムが開示されている。この他にも、特開平9-59042号公報、特開平9-227169号公報、特開平10-156190号公報に光触媒性能を有する基材が開示されている。

【0005】

40

一般に、光触媒作用を有するフィルムを作成するには、基材である樹脂フィルムにコロナ放電処理を施し、シリコン樹脂からなるプライマー塗料を塗布、乾燥した後、シリコン系ハードコート剤を塗布、乾燥し、さらにそのシリコン系ハードコート剤にコロナ放電処理を施した後に酸化チタン含有塗料組成物（例えば、アナターゼ型酸化チタンゾル、シリカゾル及びトリメトキシシランのエタノール希釈物）を塗布、熱処理硬化させて作成する。

【0006】

このような多層構造にするのは理由があり、光触媒を固定化するには、その光触媒の作用で分解される有機物のバインダーは使用できないので、必然的に分解されにくい無機材料のバインダーが選択される。この光触媒と無機バインダーからなる塗工層は樹脂フィルム

50

と接着し難く、また接着したとしても光触媒作用により樹脂フィルムが分解されてしまうために、樹脂フィルム基材の劣化、樹脂フィルム/光触媒層の剥離が発生する。そのため、光触媒作用に対し耐性を有するベースコーティングが必要である。このベースコーティングとしては、前述したようなシリコン系ハードコート剤が用いられることが多い。しかしながら、このシリコン系ハードコート剤も樹脂フィルムとは直接接着し難く、シリコン系プライマーのようなプライマー剤が必要である。更により接着力をあげるために、コロナ放電処理等の易接着処理も必要である。

【0007】

このように、光触媒を樹脂フィルムに固定化するには非常に多工程の接着に関わるコーティング剤を塗布せざるを得なく、また接着力も十分でなく、多工程がゆえ、生産ロス増加やコスト高になってしまっていた。

10

これらの工程の短縮を目的に、特開2000-225663号公報ではシリコン系プライマー処理やコロナ放電処理を省略できる方法、すなわち樹脂フィルム上に、珪素酸化物及び/またはアルミニウム酸化物からなる薄膜層、及び光触媒層を順次積層してなる光触媒フィルムを提案しているが、この方法においてさえ樹脂フィルムを保護するための薄膜層を真空蒸着等により形成させる必用があり、光触媒フィルムを製造する工程の煩雑さの改善効果は非常に小さいものであった。

【0008】

【特許文献1】

特開平9-226042号公報

20

【特許文献2】

特開平9-227161号公報

【特許文献3】

特開平9-59042号公報

【特許文献4】

特開平9-227169号公報

【特許文献5】

特開平10-156190号公報

【特許文献6】

特開2000-225663号公報

30

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、煩雑な工程を必要とせずに、樹脂フィルムと光触媒を含む表層部との間の界面劣化や表層部自体の光触媒による劣化を生じることが無く、光照射により長期にわたり、その表面が光触媒活性及び/または親水性を発現する防汚性に優れた光触媒フィルム、及び該光触媒フィルムが貼付された部材を提供する事を目的とする。

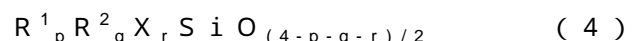
【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は以下の通りである。

40

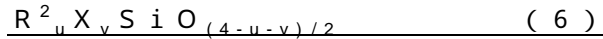
1. 光触媒(A)及び相分離構造を形成しているバインダー成分(B)を含む表層部を備えた樹脂フィルムからなる光触媒フィルムであって、該表層部中における光触媒(A)の濃度が樹脂フィルムの内部側から表面に向かって高くなっており、前記バインダー成分(B)として、下記式(4)で表されるフェニル基含有シリコン(BP)及び/又は下記式(6)で表されるアルキル基含有シリコン(BA)を含有することを特徴とする光触媒フィルム。



(式中、各R¹はフェニル基を表し、R²は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2~30個のアルケニル基を表す。Xは、各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1~20

50

のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ~ 20 のオキシム基、ハロゲン原子を表す。そして p 、 q 及び r は、 $0 < p < 4$ 、 $0 < q < 4$ 、 $0 < r < 4$ 、及び $0 < (p + q + r) < 4$ であり、そして $0.05 \leq p / (p + q) \leq 1$ である。



(式中、 R^2 は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 個のアルケニル基を表す。 X は、各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ~ 20 のオキシム基、ハロゲン原子を表す。そして u 及び v は、 $0 < u < 4$ 、 $0 < v < 4$ 、そして $0 < (u + v) < 4$ である。)

10

2. 該表層部が皮膜状であり、該皮膜中における光触媒 (A) の濃度が樹脂フィルムに接する面から他方の露出面に向かって高くなることを特徴とする発明 1 に記載の光触媒フィルム。

3. 該表層部が、光触媒 (A) 及びバインダー成分 (B) を含む光触媒組成物 (C) から形成されることを特徴とする発明 1 または 2 に記載の光触媒フィルム。

【0011】

4. 該光触媒 (A) が、式 (1) で表されるトリオルガノシラン単位、式 (2) で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、式 (3) で表されるジオキシオルガノシラン単位、及びフッ化メチレン (CF_2) 単位よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる

20

少なくとも 1 種の変性剤化合物 (b) で変性された変性光触媒 (A1) であることを特徴とする発明 1 ~ 3 のいずれかに記載の光触媒フィルム。



(式中、 R は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 個のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 個のアルケニル基、フェニル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、又は水酸基を表す)

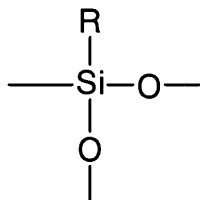


(式中、 R は式 (1) で定義した通りである。)

【0012】

30

【化 4】



... (3)

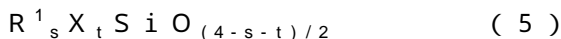
【0013】

(式中、 R は式 (1) で定義した通りである。)

40

【0015】

5. 該フェニル基含有シリコーン (BP) が、下記式 (5) で表される、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン (BP1) であることを特徴とする発明 1 ~ 4 に記載の光触媒フィルム。

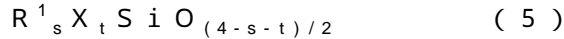


(式中、 R^1 はフェニル基を表し、 X は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ~ 20 のオキシム基、ハロゲン原子を表す。 s 及び t は、 $0 < s < 4$ 、 $0 < t < 4$ 、そして $0 < (s + t) < 4$ である。)

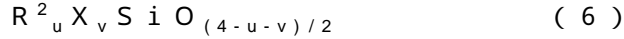
【0017】

50

6. 該バインダー成分 (B) が、式 (5) で表される、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン (BP1) と式 (6) で表されるアルキル基含有シリコーン (BA) を含有することを特徴とする発明 1 ~ 4 のいずれかに記載の光触媒フィルム。



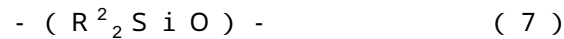
(式中、 R^1 はフェニル基を表し、 X は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ~ 20 のオキシム基、ハロゲン原子を表す。 s 及び t は、 $0 < s < 4$ 、 $0 < t < 4$ 、そして $0 < (s + t) < 4$ である。)



(式中、 R^2 は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 個のアルケニル基を表す。 X は、各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ~ 20 のオキシム基、ハロゲン原子を表す。 u 及び v は、 $0 < u < 4$ 、 $0 < v < 4$ 、そして $0 < (u + v) < 4$ である。)

【0018】

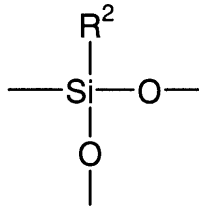
7. 該アルキル基含有シリコーン (BA) が、式 (7) で表されるモノオキシジオルガノシラン単位 (D) と式 (8) で表されるジオキシオルガノシラン単位 (T) を有することを特徴とする発明 1 ~ 6 のいずれかに記載の光触媒フィルム。



(式中、 R^2 は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 個のアルケニル基を表す。)

【0019】

【化5】



... (8)

【0020】

(式中、 R^2 は式 (7) で定義した通りである。)

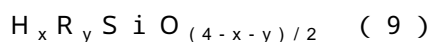
【0021】

8. 該フェニル基含有シリコーン (BP) と該アルキル基含有シリコーン (BA) について相分離構造を有する表層部であることを特徴とする発明 1 ~ 7 のいずれかに記載の光触媒フィルム。

9. 該光触媒 (A) が該アルキル基含有シリコーン (BA) 相に存在することを特徴とする発明 8 に記載の光触媒フィルム。

10. 該光触媒 (A) の数平均粒子径が 400 nm 以下であることを特徴とする発明 3 に記載の光触媒フィルム。

11. 該変性剤化合物 (b) が、式 (9) で表される Si-H 基含有ケイ素化合物 (b1) であることを特徴とする発明 4 に記載の光触媒フィルム。



(式中、 R は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 個のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 個のアルケニル基、フェニル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、又は水酸基を表す。 x 及び y は、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 4$ であり、そして $(x + y) < 4$ である。)

【0022】

10

20

30

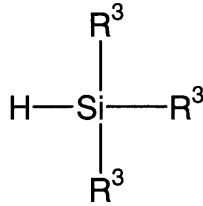
40

50

12. 該 Si - H 基含有ケイ素化合物 (b 1) が、式 (1 0) で表されるモノ Si - H 基含有化合物、式 (1 1) で表される両末端 Si - H 基含有化合物、式 (1 2) で表される H シリコンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする発明 1 1 に記載の光触媒フィルム。

【 0 0 2 3 】

【 化 6 】

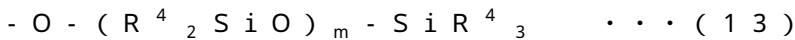


・ ・ ・ (1 0)

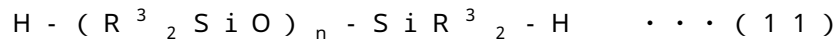
10

【 0 0 2 4 】

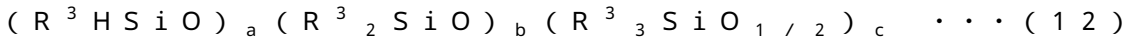
(式中、 R^3 は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ~ 30 個のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 個のアルケニル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 個のフルオロアルキル基、フェニル基、又は式 (1 3) で表されるシロキシ基を表す。



(式中、 R^4 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ~ 30 個のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ~ 30 個のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 30 個のアルケニル基、又はフェニル基を表す。また、 m は整数であり、 $0 < m < 1000$ である。))



(式中、 R^3 は式 (1 0) で定義した通りである。 n は整数であり、 $0 < n < 1000$ である。)



(式中、 R^3 は式 (1 0) で定義した通りである。 a は 1 以上の整数であり、 b は 0 以上の整数であり、 $(a + b) < 10000$ であり、そして c は 0 又は 2 である。但し、 $(a + b)$ が 2 以上の整数であり且つ $c = 0$ の場合、式 (1 2) の該 H シリコンは環状シリコンであり、 $c = 2$ の場合、式 (1 2) の該 H シリコンは鎖状シリコンである。)

【 0 0 2 5 】

13. 該表層部に含まれる光触媒 (A) のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより光触媒活性及び / 又は親水性を示すことを特徴とする発明 1 または 2 に記載の光触媒フィルム。

14. 該表層部に含まれる光触媒 (A) のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光を照射することにより、該光触媒 (A) 粒子の近傍に存在する珪素原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基及び / 又はシロキサン結合に置換されてなることを特徴とする発明 4 または 6 に記載の光触媒フィルム。

15. 光触媒 (A) とバインダー成分 (B) を含む光触媒組成物 (C) であって、発明 1 に記載の表層部を形成することを特徴とする樹脂フィルム用光触媒被覆組成物。

【 0 0 2 6 】

16. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された建築物用窓ガラス。

17. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された乗物用窓ガラス。

18. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された鏡。

19. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付されたレンズ。

20. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された乗物の風防ガラス。

40

50

21. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された照明カバー。
 22. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された遮音壁。
 23. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付されたディスプレイ。
 24. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された計器カバー。
 25. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付されたゴーグル。
 26. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された太陽電池カバー。
 27. 請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光触媒フィルムが貼付された換気扇。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光触媒フィルムは、光触媒（A）及びバインダー成分（B）を含む表層部を備えた樹脂フィルムであって、該表層部中における光触媒（A）の濃度が樹脂フィルムの内部側から表面に向かって高くなることを特徴とする。

この際、全表層部中の光触媒含有量（濃度）100に対し、露出面と接する表面側近傍の相対濃度が120以上であることが光触媒能力や親水化能力の向上効果を発現し、防汚効果が大きくなるために好ましい。該表面側近傍の相対濃度はより好ましくは150以上、さらに好ましくは200以上であることがよい。また、樹脂フィルムに接する面近傍の相対濃度が50以下であると界面劣化防止効果の点で好ましい。該樹脂フィルムに接する面近傍の相対濃度はより好ましくは10以下、さらに好ましくは0であると良い。

【0028】

また、本発明における表層部中における光触媒（A）の濃度は、該樹脂フィルムに接する面から他方の露出面に向かって徐々に高くなっても良いし、単に該樹脂フィルムに接する面での光触媒濃度が低く、他方の露出面における光触媒濃度が高く、その間の変化が不連続であっても良い。

さらに、本発明の表層部中において、保護層の上に光触媒層を塗布する場合に生じる様な明確な膜界面が存在しない方が好ましい。すなわち、保護層の上に光触媒層を塗布する場合に生じる様な明確な膜界面が存在しない場合、光触媒は強固に表層部中に固定化され、光触媒の剥離等の問題が発生しなくなる。

【0029】

本発明において光触媒活性とは、光照射によって酸化、還元反応を起こすことを言う。材料表面の、光照射時における色素等の有機物の分解性を測定することにより表面が光触媒活性であるか否かを判定できる。光触媒活性を有する表面は、優れた汚染有機物質の分解活性や耐汚染性を発現する。

また、本発明において親水性とは、好ましくは20°での水の接触角が60°以下である場合を言うが、特に水の接触角が20°以下の親水性を有する表面は、降雨等の水による自己浄化能（セルフクリーニング）による耐汚染性を発現するので好ましい。さらに優れた耐汚染性発現や防曇性発現の点からは、表面の水の接触角は10°以下であることが好ましく、更に好ましくは5°以下である。

【0030】

本発明における樹脂フィルムとは、既存のどの様な種類の樹脂フィルムでもよく、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリスチレンフィルム、塩化ビニルフィルム、塩化ビニリデンフィルム、アクリルフィルム、ナイロン6フィルム、ナイロン66フィルム、ナイロン12フィルム、フッ素フィルム、ポリフッ化ビニリデンフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリフェニレンオキサイドフィルム等があげられる。この中でも、2軸延伸したポリエチレンテレフタレートフィルムが望ましい。樹脂フィルムの表面は、コロナ放電処理やフレイム処理、プラズマ処理等の表面処理がされてあ

10

20

30

40

50

っても構わないが、これらの表面処理は必須ではない。また、この樹脂フィルムには公知の添加剤、例えば紫外線吸収剤や光安定剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤などが添加されていても良い。

【0031】

樹脂フィルムの厚さは特に制限されないが、 $6\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ が適当であり、特に $12 \sim 200\ \mu\text{m}$ が望ましい。

本発明において、樹脂フィルムの表面を光触媒活性及び/又は親水性にするのに有用に使用できる光触媒(A)としては、例えば TiO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 CdS 、 GaP 、 InP 、 GaAs 、 BaTiO_3 、 BaTiO_4 、 BaTi_4O_9 、 K_2NbO_3 、 Nb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5 、 $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 BiVO_4 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiC 、 MoS_2 、 InPb 、 RuO_2 、 CeO_2 、 Ta_3N_5 等、さらにはTi、Nb、Ta、Vから選ばれた少なくとも1種の元素を有する層状酸化物(特開昭62-74452号公報、特開平2-172535号公報、特開平7-24329号公報、特開平8-89799号公報、特開平8-89800号公報、特開平8-89804号公報、特開平8-198061号公報、特開平9-248465号公報、特開平10-99694号公報、特開平10-244165号公報等参照)や、窒素ドーブ酸化チタン(特開平13-278625号公報、特開平13-278627号公報、特開平13-335321号公報、特開平14-029750号公報、特開平13-207082号公報等参照)や、酸素欠陥型の酸化チタン(特開平13-212457号公報参照)の如き、可視光応答型酸化チタン光触媒も好適に使用することができる。また、 TaON 、 LaTiO_2N 、 CaNbO_2N 、 LaTaON_2 、 CaTaO_2N 等のオキシナイトライド化合物や $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 等のオキシサルファイド化合物は可視光による光触媒活性が大きく、好適に使用することができる。

【0032】

更に、これらの光触媒に、Pt、Rh、Ru、Nb、Cu、Sn、Ni、Feなどの金属及び/又はこれらの酸化物を添加あるいは固定化したものや、多孔質リン酸カルシウム等で被覆された光触媒(特開平10-244166号公報参照)等を使用することもできる。

上記光触媒(A)の結晶粒子径(1次粒子径)は $1 \sim 400\ \text{nm}$ であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 50\ \text{nm}$ の光触媒が好適に選択される。

これらの光触媒のうち、酸化チタンは無毒であり、化学的安定性にも優れると共に、照射により、酸化チタン自体の親水性が非常に高まるため好ましい。

該酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型のうち、いずれの結晶形を使用してもよい。また、可視光応答性である上記窒素ドーブ酸化チタンや酸素欠陥型の酸化チタンも、該酸化チタンとして好適に使用できる。

本発明の光触媒(A)として、該光触媒(A)を、後述する少なくとも1種の変性剤化合物(b)を用いて変性処理した変性光触媒(A1)を用いることが好ましい。

【0033】

本発明において光触媒(A)の変性とは、後述する少なくとも1種の変性剤化合物(b)を、光触媒(A)粒子の表面に固定化することを意味する。上記の変性剤化合物の光触媒粒子の表面への固定化は、ファン・デル・ワールス力(物理吸着)やクーロン力または化学結合によるものと考えられる。特に、化学結合を利用した変性は、変性剤化合物と光触媒との相互作用が強く、変性剤化合物が光触媒粒子の表面に強固に固定化されるので好ましい。

【0034】

本発明の光触媒(A)を変性光触媒(A1)とすることにより、本発明の、樹脂フィルムに、上記光触媒(A)を含む表層部を形成する場合に、該表層部中における光触媒(A)の濃度が、該表層部の樹脂フィルムの内部側から他方の露出面に向かって高くなる構造の形成が、特に後述するバインダー成分(B)と組み合わせた場合に容易になるため、非常に好ましい。

本発明においては、変性に用いる光触媒(A)の性状が、変性光触媒(A1)の分散安定性、成膜性、及び種々の機能の発現にとって重要な因子となる。すなわち、本発明の変性に使用される光触媒(A)としては、1次粒子と2次粒子との混合物の数平均分散粒子径が400nm以下の光触媒が変性後の光触媒の表面特性を有効に利用するために好ましい。特に数平均分散粒子径が100nm以下の光触媒を使用した場合、生成する変性光触媒(A1)と後述するバインダー成分(B)を含む光触媒組成物(C)から形成された本発明の表層部では、変性光触媒(A1)を効率的に該表層部の表面(露出面)に存在させることができるため非常に好ましい。より好ましくは80nm以下3nm以上、さらに好ましくは50nm以下3nm以上の光触媒(A)が好適に選択される。

【0035】

これらの光触媒(A)としては、以下の理由から、光触媒粉体ではなく光触媒ゾルを使用することが好ましい。一般に微細な粒子からなる粉体は、単結晶粒子(一次粒子)が強力に凝集した二次粒子を形成するため、無駄にする表面特性が多いが、一次粒子にまで分散させるのは非常に困難である。これに対して、光触媒ゾルの場合、光触媒粒子は溶解せずに一次粒子に近い形で存在しているため表面特性を有効に利用でき、それから生成する変性光触媒は分散安定性、成膜性等に優れるばかりか、種々の機能を有効に発現するので好ましく使用することができる。ここで、本発明に用いる光触媒ゾルとは、光触媒粒子が水及び/又は有機溶媒中に0.01~70質量%、好ましくは0.1~50質量%で一次粒子及び/または二次粒子として分散されたものである。

【0036】

ここで、上記光触媒ゾルに使用される上記有機溶媒としては、例えばエチレングリコール、ブチルセロソルブ、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコール類、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等、さらにはこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0037】

該光触媒ゾルとして酸化チタンのゾルを例にとると、例えば実質的に水を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が解膠された酸化チタンヒドロゾル等を挙げることができる。(ここで、実質的に水を分散媒とするとは、分散媒中に水が80質量%程度以上含有されていることを意味する。)かかるゾルの調整は公知であり、容易に製造できる(特開昭63-17221号公報、特開平7-819号公報、特開平9-165218号公報、特開平11-43327号公報等参照)。例えば、硫酸チタンや四塩化チタンの水溶液を加熱加水分解して生成したメタチタン酸をアンモニア水で中和し、析出した含水酸化チタンを濾別、洗浄、脱水させると酸化チタン粒子の凝集物が得られる。この凝集物を、硝酸、塩酸、又はアンモニア等の作用の下に解膠させ水熱処理等を行うことにより酸化チタンヒドロゾルが得られる。また、酸化チタンヒドロゾルとしては、酸化チタン粒子を酸やアルカリの作用の下で解膠させたものや、酸やアルカリを使用せず、必要に応じてポリアクリル酸ソーダなどの分散安定剤を使用し、強力なせん断力の下で水中に分散させたゾルも用いることができる。さらに、pHが中性付近の水溶液中においても分散安定性に優れる、粒子表面がペルオキシ基で修飾されたアナターゼ型酸化チタンゾルも特開平10-67516号公報で提案された方法によって容易に得ることができる。

【0038】

上述した酸化チタンヒドロゾルはチタニアゾルとして市販されている。(例えば、石原産業株式会社製「STS-02」、田中転写株式会社製「TO-240」等)上記酸化チタンヒドロゾル中の酸化チタンは好ましくは50質量%以下、好ましくは30質量%以下である。さらに好ましくは30質量%以下0.1質量%以上である。

10

20

30

40

50

このようなヒドロゾルの粘度(20)は比較的低い。本発明においては、ヒドロゾルの粘度は、0.5 mPa・s ~ 2000 mPa・s 程度の範囲にあるのが好ましい。より好ましくは1 mPa・s ~ 1000 mPa・s、さらに好ましくは1 mPa・s ~ 500 mPa・sである。

【0039】

また、例えば酸化セリウムゾル(特開平8-59235号公報参照)やTi、Nb、Ta、Vよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を有する層状酸化物のゾル(特開平9-25123号公報、特開平9-67124号公報、特開平9-227122号公報、特開平9-227123号公報、特開平10-259023号公報等参照)等、様々な光触媒ゾルの製造方法についても酸化チタンゾルと同様に知られている。

10

【0040】

また、実質的に有機溶媒を分散媒とし、その中に光触媒粒子が分散された光触媒オルガノゾルは、例えば上記光触媒ヒドロゾルをポリエチレングリコール類の如き相間移動活性を有する化合物(異なる第1の相と第2相との界面に第3の相を形成し、第1の相、第2の相、第3の相を相互に溶解及び/又は可溶化する化合物)で処理し有機溶媒で希釈したり(特開平10-167727号公報)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の陰イオン界面活性剤で水に不溶性の有機溶剤中に分散移行させてゾルを調整する方法(特開昭58-29863号公報)やブチルセロソルブ等の水より高沸点のアルコール類を上記光触媒ヒドロゾルに添加した後、水を(減圧)蒸留等によって除去する方法等により得ることができる。また、実質的に有機溶媒を分散媒とし、その中に酸化チタン粒子が分散された酸化チタンオルガノゾルは市販されている(例えば、テイカ株式会社製「TKS-251」)。ここで、実質的に有機溶媒を分散媒とするとは、分散媒中に有機溶媒が80質量%程度以上含有されていることを意味する。

20

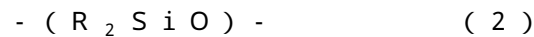
【0041】

本発明において、変性光触媒(A1)を得るのに用いられる少なくとも1種の変性剤化合物(b)は、式(1)で表されるトリオルガノシラン単位、式(2)で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、式(3)で表されるジオキシオルガノシラン単位、及びフッ化メチレン(CF₂-)単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる。



30

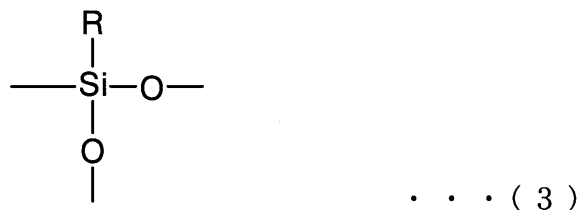
(式中、Rは各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1~30個のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数1~30個のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2~30個のアルケニル基、フェニル基、炭素数1~20のアルコキシ基、又は水酸基を表す)



(式中、Rは式(1)で定義した通りである。)

【0042】

【化7】



40

【0043】

(式中、Rは式(1)で定義した通りである。)

【0044】

上述した構造単位を有する変性剤化合物(b)で光触媒粒子表面が変性処理された変性光触媒(A1)は、その粒子表面の表面エネルギーが非常に小さくなる。

50

本発明において、光触媒（A）の変性剤化合物（b）による変性処理は、水及び／又は有機溶媒の存在、あるいは非存在下において、前述した光触媒（A）と、同じく前述した変性剤化合物（b）を好ましくは質量比（A）／（b）＝1／99～99.9／0.1、より好ましくは（A）／（b）＝10／90～99／1の割合で混合し、好ましくは0～200、より好ましくは10～80にて加熱したり、（減圧）蒸留等により該混合物の溶媒組成を変化させる等の操作をすることにより得ることができる。

【0045】

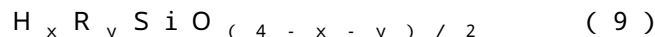
ここで上記変性処理を行う場合、使用できる有機溶媒としては、例えばトルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、エチレングリコール、ブチルセロソルブ、イソプロパノール、n-ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等やこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0046】

本発明の変性光触媒（A1）を得るのに使用される上記変性剤化合物（b）としては、例えばSi-H基、加水分解性シリル基（アルコキシシリル基、ヒドロキシシリル基、ハロゲン化シリル基、アセトキシシリル基、アミノキシシリル基等）、エポキシ基、アセトアセチル基、チオール基、酸無水物基等の光触媒粒子（a）と反応性を有するケイ素化合物やフルオロアルキル化合物、フルオロオレフィン重合体等を挙げることができる。

また、上記変性剤化合物（b）の他の例としては、例えばポリオキシアルキレン基等の光触媒粒子（a）とファン・デル・ワールスカ、クーロン力等により相互作用する構造を有するケイ素化合物等やフルオロアルキル化合物、フルオロオレフィン重合体等を挙げることができる。

本発明において、上記変性剤化合物（b）として、組成式（9）で表されるSi-H基含有ケイ素化合物（b1）を用いると、非常に効率よく光触媒粒子表面を変性することができるため好ましい。



（式中、Rは各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のアルキル基、炭素数5～20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数1～30個のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数2～30個のアルケニル基、フェニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、又は水酸基を表す。x及びyは、 $0 < x < 4$ 、 $0 < y < 4$ であり、そして $(x+y) \leq 4$ である。）

【0047】

本発明において、光触媒（A）の上記組成式（9）で表されるSi-H基含有ケイ素化合物（b1）による変性処理は、水及び／又は有機溶媒の存在、あるいは非存在下において、光触媒（a）と該Si-H基含有ケイ素化合物（b1）を好ましくは質量比（A）／（b1）＝1／99～99.9／0.1、より好ましくは（A）／（b1）＝10／90～99／1の割合で好ましくは0～200にて混合することにより実施できる。この変性の操作により混合液からは水素ガスが発生すると共に、光触媒（A）として光触媒ゾルを用いた場合、その平均分散粒子径の増加が観察される。また、例えば光触媒（A）として酸化チタンを用いた場合、上記変性の操作により、Ti-OH基の減少がIRスペクトルにおける $3630 \sim 3640 \text{ cm}^{-1}$ の吸収の減少として観測される。

【0048】

これらのことより、変性剤化合物（b）として上記式（9）で表されるSi-H基含有ケイ素化合物（b1）を選択した場合は、本発明の変性光触媒（A1）は、Si-H基含有ケイ素化合物（b1）と光触媒（A）との単なる混合物ではなく、両者の間には化学反応に伴う何らかの相互作用を生じていることが予測できるため非常に好ましい。実際、この様にして得られた変性光触媒（A1）は、有機溶媒に対する分散安定性や化学的安定性、

耐久性等等において非常に優れたものとなっている。

【 0 0 4 9 】

本発明において、光触媒 (A) の上記式 (9) で表される S i - H 基含有ケイ素化合物 (b 1) による変性処理は、S i - H 基に対する脱水素縮合触媒を使用して好ましくは 0 ~ 1 5 0 で実施することもできる。

この場合、あらかじめ光還元法等の方法で脱水素縮合触媒を光触媒 (A) に固定し、上記 S i - H 基含有ケイ素化合物 (b 1) で変性処理しても良いし、脱水素縮合触媒の存在下に上記 S i - H 基含有化合物ケイ素 (b 1) で光触媒 (A) を変性処理しても良い。

【 0 0 5 0 】

ここで S i - H 基に対する脱水素縮合触媒とは、S i - H 基と光触媒表面に存在する水酸基 (酸化チタンの場合は T i - O H 基) やチオール基、アミノ基、カルボキシル基等の活性水素基、さらには水等との脱水素縮合反応を加速する物質を意味し、該脱水素縮合触媒を使用することにより温和な条件で光触媒表面を変性することが可能となる。

該脱水素縮合触媒としては、例えば白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の単体及びその化合物や、銀、鉄、銅、コバルト、ニッケル、錫等の単体及びその化合物が挙げられる。これらの中で白金族触媒が好ましく、白金の単体及びその化合物が特に好ましい。

ここで、上記白金の化合物としては、例えば塩化白金 (II) 、テトラクロロ白金酸 (II) 、塩化白金 (IV) 、ヘキサクロロ白金酸 (IV) 、ヘキサクロロ白金 (IV) アンモニウム、ヘキサクロロ白金 (IV) カリウム、水酸化白金 (II) 、二酸化白金 (IV) 、ジクロロ - ジシクロペンタジエニル - 白金 (II) 、白金 - ビニルシロキサン錯体、白金 - ホスフィン錯体、白金 - オレフィン錯体等を使用することができる。

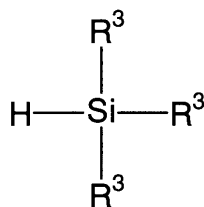
【 0 0 5 1 】

本発明の上記式 (9) で表される S i - H 基含有ケイ素化合物において、S i - H 基は光触媒を穏和な条件で選択性良く変性するために好ましい官能基である。これに対し、加水分解性基は、同様に光触媒の変性に利用することもできるが、副反応を抑制し、得られる変性光触媒の安定性を向上するためには、その含有量は少ない方が好ましい。

本発明に好適に使用できる上記式 (9) で表される S i - H 基含有ケイ素化合物 (b 1) としては、例えば式 (1 0) で表されるモノ S i - H 基含有化合物、式 (1 1) で表される両末端 S i - H 基含有化合物、式 (1 2) で表される H シリコンよりなる群から選ばれ、少なくとも 1 種の、加水分解性シリル基を有さない S - H 基含有化合物を挙げることができる。

【 0 0 5 2 】

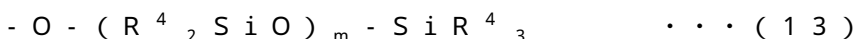
【 化 8 】



・ ・ ・ (1 0)

【 0 0 5 3 】

(式中、R³ は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ~ 3 0 個のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 3 0 個のアルケニル基、炭素数 5 ~ 2 0 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 3 0 個のフルオロアルキル基、フェニル基、又は式 (1 3) で表されるシロキシ基を表す。



(式中、R⁴ はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ~ 3 0 個のアルキル基、炭素数 5 ~ 2 0 のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が 1 ~ 3 0 個のフルオロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数 2 ~ 3 0 個のアルケニル基、又はフェニル基

10

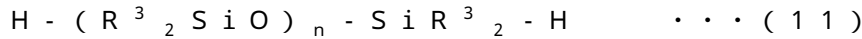
20

30

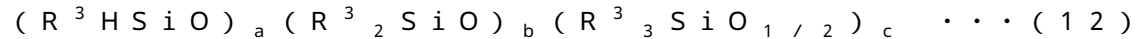
40

50

を表す。また、mは整数であり、0 ≤ m ≤ 1000である。))



(式中、R³は式(10)で定義した通りである。nは整数であり、0 ≤ n ≤ 1000である。)



(式中、R³は式(10)で定義した通りである。aは1以上の整数であり、bは0以上の整数であり、(a + b) ≤ 10000であり、そしてcは0又は2である。但し、(a + b)が2以上の整数であり且つc = 0の場合、式(12)の該Hシリコーンは環状シリコーンであり、c = 2の場合、式(12)の該Hシリコーンは鎖状シリコーンである。)

【0054】

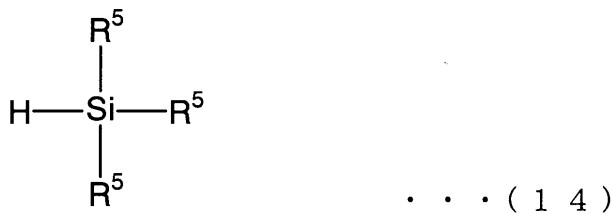
本発明において、上記式(10)で表されるモノSi-H基含有化合物の具体例としては、例えばビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)エチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)n-プロピルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)i-プロピルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)n-ブチルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)n-ヘキシルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)シクロヘキシルシラン、ビス(トリメチルシロキシ)フェニルシラン、ビス(トリエチルシロキシ)メチルシラン、ビス(トリエチルシロキシ)エチルシラン、トリス(トリメチルシロキシ)シラン、トリス(トリエチルシロキシ)シラン、ペンタメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5, 6, 6-ノナメチルテトラシロキサン、トリメチルシラン、エチルジメチルシラン、メチルジエチルシラン、トリエチルシラン、フェニルジメチルシラン、ジフェニルメチルシラン、シクロヘキシルジメチルシラン、t-ブチルジメチルシラン、ジ-t-ブチルメチルシラン、n-オクタデシルジメチルシラン、トリ-n-プロピルシラン、トリ-i-プロピルシラン、トリ-i-ブチルシラン、トリ-n-ヘキシルシラン、トリフェニルシラン、アリルジメチルシラン、1-アリル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、クロロメチルジメチルシラン、7-オクテニルジメチルシラン等を挙げる事ができる。

【0055】

これらのモノSi-H基含有化合物の中で、光触媒の変性処理時におけるSi-H基の反応性(脱水素縮合反応)の良さや表面エネルギーの低さから、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(トリメチルシロキシ)シラン、ペンタメチルジシロキサン等の分子中にシロキシ基を有し、フェニル基を有さない下式(14)で表されるものが好ましい。

【0056】

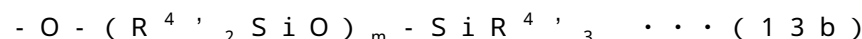
【化9】



【0057】

(式中、R⁵はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルケニル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のフルオロアルキル基、もしくは式(13b)で表されるシロキシ基から選ばれた1種以上からなる基であり、かつR⁵の中の少なくとも1つは式(13b)で表されるシロキシ基である。

【0058】



(式中、R⁴はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1~30個のアルキル基

10

20

30

40

50

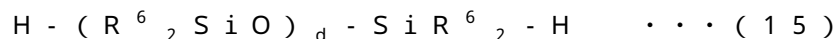
、炭素数5～20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のフルオロアルキル基を表す。また、mは整数であり、 $0 \leq m \leq 1000$ である。))

【0059】

本発明において、上記式(11)で表される両末端Si-H基含有化合物の具体例としては、例えば1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルトリシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタメチルテトラシロキサン等の数平均分子量5000以下のH末端ポリジメチルシロキサン類や、1,1,3,3-テトラエチルジシロキサン、1,1,3,3,5,5-ヘキサエチルトリシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタエチルテトラシロキサン等の数平均分子量5000以下のH末端ポリジエチルシロキサン類や、1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、1,1,3,3,5,5-ヘキサフェニルトリシロキサン、1,1,3,3,5,5,7,7-オクタフェニルテトラシロキサン等の数平均分子量5000以下のH末端ポリジフェニルシロキサン類や、1,3-ジフェニル-1,3-ジメチル-ジシロキサン、1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリフェニル-トリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラフェニル-テトラシロキサン等の数平均分子量5000以下のH末端ポリフェニルメチルシロキサン類や、ジメチルシラン、エチルメチルシラン、ジエチルシラン、フェニルメチルシラン、ジフェニルシラン、シクロヘキシルメチルシラン、t-ブチルメチルシラン、ジ-t-ブチルシラン、n-オクタデシルメチルシラン、アリルメチルシラン等を例示することができる。

【0060】

これらの中で、光触媒の変性処理時におけるSi-H基の反応性(脱水素縮合反応)の良さや表面エネルギーの低さから、数平均分子量が好ましくは1000以下、より好ましくは2000以下、さらに好ましくは1000以下のH末端ポリジアルキルシロキサン(式(15))が両末端Si-H基含有化合物として好適に使用できる。



(式中、 R^6 はそれぞれ独立に直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のアルキル基、直鎖状または分岐状の炭素数が1～30個のフルオロアルキル基を表す。dは整数であり、 $0 \leq d \leq 1000$ である。)

本発明に用いる上記式(12)で表されるHシリコーンとしては、光触媒の変性処理時における分散安定性(光触媒粒子の凝集の防止)の点より、数平均分子量が好ましくは5000以下、より好ましくは2000以下、さらに好ましくは1000以下のHシリコーンが好適に使用できる。

【0061】

また、本発明の変性光触媒(A1)の好ましい形態は、変性光触媒の一次粒子と二次粒子との混合物の数平均分散粒子径が400nm以下、さらに好ましくは1nm以上100nm以下、特に好ましくは5nm以上80nm以下である。ゾルの状態であることが好ましい。

また、特に数平均分散粒子径が100nm以下の変性光触媒ゾルを本発明の光触媒組成物(C)に用いると、変性光触媒粒子の濃度が樹脂フィルムと接する界面近傍では小さく、表層部の表面近傍では大きく分布するような表面方向に異方分布した表層部を形成するのに有利となり、光触媒作用による樹脂フィルムとの界面劣化が無く、光触媒活性が大きい表層部を形成するため非常に好ましい。このような変性光触媒ゾルは、上記変性剤化合物(b)で変性処理をする光触媒として前述した光触媒ゾルを用いることにより得ることができる。

なお、従来、二酸化チタンなどで単に粒径として表示されている数値は、多くの場合一次粒子径(結晶子径)であり、凝集による二次粒子径を考慮した数値ではない。

【0062】

本発明の表層部を形成する光触媒組成物(C)は、光触媒(A)(好ましくは変性光触媒(A1))とバインダー成分(B)を含むことを特徴とし、その質量比(A1)/(B)は0.1/99.9～90/10であることが好ましく、(A1)/(B)が1/99～

10

20

30

40

50

50/50で含むことがより好ましい。

【0063】

本発明の変性光触媒(A1)は、表面エネルギーの非常に小さい構造(式(1)~(3))を有する変性剤化合物(b)で変性処理されているため、表層部を形成する際、空気と接する側の表層部表面に移動しやすい性質を持っている。

ここで、本発明のバインダー成分(B)として、光触媒(A)、特に該変性光触媒(A1)より表面エネルギーが高いバインダー樹脂(B')を用いることにより、変性光触媒(A1)の上記性質を助長するため、本発明の光触媒組成物(C)は、光触媒(A)、特に変性光触媒(A1)の分布について大きな自己傾斜性を有することが可能となる。ここで自己傾斜性とは、光触媒組成物(C)から表層部を形成する際、その形成過程において光触媒(A)、特に変性光触媒(A1)が、表層部が接する界面の性状(特に親水/疎水性)に対応して、光触媒(A)、特に変性光触媒(A1)の濃度勾配を有する構造を自律的に形成することを意味する。

10

【0064】

本発明のバインダー成分(B)としては、光触媒(A)(好ましくは変性光触媒(A1))より、表面エネルギーが2mN/m以上、好ましくは5mN/m以上大きい樹脂を選択すると、上記自己傾斜性が大きくなり非常に好ましい。

ここで、上記表面エネルギーや表面エネルギーの相対差は、例えばPolymer Handbook(米国A Wiley-interscience publication 出版)等を参照したり、以下の方法で測定したり

20

すなわち、上記光触媒組成物(C)を構成する光触媒(A)、特に変性光触媒(A1)及びバインダー成分(B)から各々それらの表層部を有する基材を調整し、脱イオン水を滴下して20°における接触角(θ)を測定し、下記のSellとNeumannの実験式により、各々の表面エネルギーを求めることができる。

【0065】

【数1】

$$\cos \theta = \frac{(0.015 \gamma_s - 2) \times \sqrt{\gamma_s \times \gamma_l} + \gamma_l}{\gamma_l \times (0.015 \times \sqrt{\gamma_s \times \gamma_l} - 1)}$$

30

【0066】

[式中、sは脱イオン水の接触角を測定した表層部の表面エネルギー(mN/m)を表し、lは水の表面エネルギー{72.8mN/m(20°)}を表わす。]

【0067】

本発明の光触媒組成物(C)において、バインダー成分(B)に使用できる化合物としては、上記条件を満たす表面エネルギーを有すればよく特に制限されないが、各種単量体、合成樹脂及び天然樹脂等が挙げられ、また被膜の形成後に、乾燥、加熱、吸湿、光照射等により硬化するものも挙げる事ができる。また、その形態については、無溶媒の状態(ペレット、粉体、液体等)であっても溶媒に溶解あるいは分散した形態であっても良く、特に制限はない。

40

【0068】

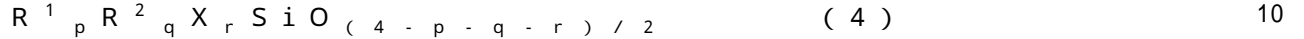
上記合成樹脂としては、熱可塑性樹脂と硬化性樹脂(熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、湿気硬化性樹脂等)の使用が可能であり、例えばシリコン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フッ素樹脂、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルホン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、尿素樹脂、フ

50

エノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン - アクリル樹脂等を挙げることができる。

【0069】

また、上記天然高分子としては、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂、天然ゴム等のイソプレン系樹脂、カゼイン等のタンパク質系樹脂やでんぷん等を挙げることができる。本発明において、光触媒組成物(C)に使用するバインダー成分(B)としては、下記式(4)で表されるフェニル基含有シリコーン(BP)が、本発明の変性光触媒(A1)より表面エネルギーが高く、その骨格を成すシロキサン結合(-O-Si-)は光触媒作用による酸化分解がおこらないため、最も好適に使用できる。

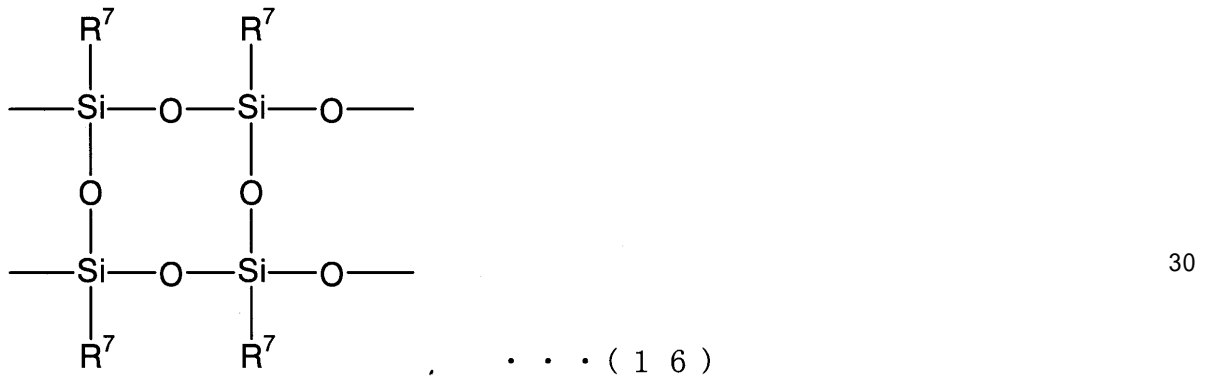


(式中、各R¹はフェニル基を表し、R²は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2~30個のアルケニル基を表す。Xは、各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1~20のオキシム基、ハロゲン原子を表す。そしてp、q及びrは、0 < p < 4、0 < q < 4、0 < r < 4、及び0 < (p + q + r) < 4であり、そして0.05 ≤ p / (p + q) ≤ 1である。)

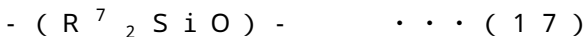
上記式(4)で示されるフェニル基含有シリコーン(BP)としては、例えば一般式(16)、(17)、(18)及び(19)で表されるシロキサン結合の少なくとも1種の構造を含むシリコーンを挙げることができる。 20

【0070】

【化10】

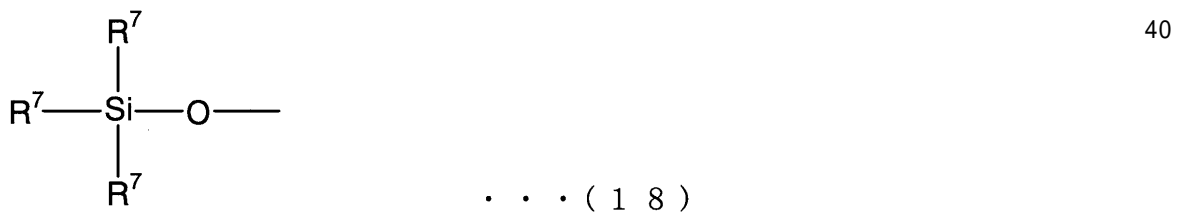


【0071】



【0072】

【化11】

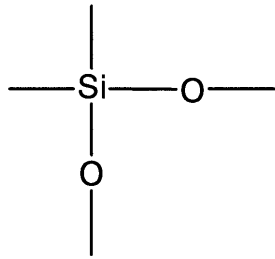


【0073】

(式中、R⁷はそれぞれ独立に、フェニル基、直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基を表す。)

【0074】

【化12】



・・・(19)

10

【0075】

上述した構造を含むシリコーンは、例えば一般式 $R^7 Si X_3$ (式中、 R^7 は、フェニル基、直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基を表す。各 X は、各々独立に水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数 1 ~ 20 のオキシム基、ハロゲン原子からなる群より選ばれる一つの反応性基を表す。以下同様。) で表される 3 官能シラン誘導体及び / 又は一般式 $R^7_2 Si X_2$ で表される 2 官能シラン誘導体及び / 又は一般式 $Si X_4$ で表される 4 官能シラン誘導体を部分的に加水分解・縮重合させ、必要により一般式 $R^7_3 Si X$ で表される 1 官能シラン誘導体及び / 又はアルコール類によって末端停止させることにより調製できる。この様にして得られるシラン誘導体モノマーの部分縮合物のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは 100 ~ 100,000、より好ましくは 400 ~ 50,000 である。

20

【0076】

これらの中で、上記式 (4) で示されるフェニル基含有シリコーンとして、上記式 (16) で表されるラダー構造を 10 モル% 以上、好ましくは 40 モル% 以上含むものを選択すると、本発明の光触媒組成物 (C) から形成される光触媒含有表層部は、硬度、耐熱性、耐候性、耐汚染性、耐薬品性等の点で非常に優れたものとなるため好ましい。特に、上記ラダー構造としてフェニルラダー構造 [式 (16) における R^7 が全てフェニル基のもの] を有するものは上述した光触媒含有表層部の物性が非常に向上するため好ましい。このようなラダー構造は、例えば赤外線吸収スペクトルにおける 1040 cm^{-1} と 1160 cm^{-1} 付近の 2 本のシロキサン結合に由来する吸収の存在により同定する事ができる。

30

(J.F.Brown, Jr., et al.: J. Am. Chem. Soc., 82, 6194 (1960) 参照。)

本発明に用いる上記式 (4) で表されるフェニル基含有シリコーン (BP) は、Ph-Si 結合 (Ph: フェニル基) を有することが好ましい。

【0077】

すなわち、本発明の光触媒組成物 (C) において、表面エネルギーの非常に小さい構造 (式 (1) ~ (3)) を有する変性剤化合物 (b) で変性処理されている変性光触媒 (A1) のバインダーとして、該変性光触媒 (A1) より表面エネルギーが高いフェニル基含有シリコーン (BP) を含むバインダー成分 (B) を用いることにより、本発明の光触媒組成物 (C) は、変性光触媒 (A1) の分布について高い自己傾斜性を有することが可能となる。

40

このような表面エネルギーの高いフェニル基含有シリコーン (BP) による自己傾斜性の発現効果は、フェニル基 (R^1) を、フェニル基 (R^1) と R^2 (R^2 は直鎖状または分岐状の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素数 5 ~ 20 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基を表す。) の合計 {以下 ($R^1 + R^2$) と表す。} に対し 5 モル% 以上有する上記式 (4) で示されるフェニル基含有シリコーン (BP) を用いることによりより顕著に発揮することができるので、このようなフェニル基含有シリコーン (BP) を用いることは好ましい。

【0078】

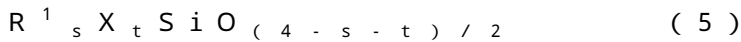
また、上述した自己傾斜性の発現効果は、フェニル基 (R^1) の ($R^1 + R^2$) に対する

50

割合が増えるに従い増大する。よって、本発明の光触媒組成物に使用するバインダー成分 (B) のフェニル基含有シリコンとしてより好ましいものは、 $(R^1 + R^2)$ に対するフェニル基 (R^1) の割合が10モル%以上、さらに好ましくは20モル%以上、さらに好ましくは50モル%以上のものである。また、該フェニル基含有シリコン (BP) は有機樹脂等の有機基材に対する密着性が良好であり、その骨格を成すシロキサン結合 ($-O-Si-$) は光触媒作用による酸化分解がおこらないため、本発明の光触媒組成物 (C) を樹脂フィルムにコーティングして得られる光触媒含有表層部は、非常に耐候性に優れたものになる。

【0079】

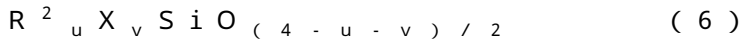
本発明の光触媒組成物 (C) において、バインダー成分 (B) に使用するフェニル基含有シリコン (BP) として、上述した効果を発揮するより好ましいものは、下記式 (5) で表されるアルキル基を含有しないフェニル基含有シリコン (BP1) である。



(式中、 R^1 はフェニル基を表し、X は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1~20のオキシム基、ハロゲン原子を表し、s及びtは、 $0 < s < 4$ 、 $0 < t < 4$ 、そして $0 < (s+t) < 4$ である。)

【0080】

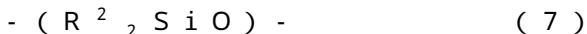
また、バインダー成分 (B) が、下記式 (6) で表されるアルキル基含有シリコン (BA) を更に含有すると、本発明の光触媒組成物から形成される表層部は、成膜性、硬度、耐熱性、耐汚染性、耐薬品性等の点で優れたものとなるため好ましい。



(式中、 R^2 は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2~30個のアルケニル基を表す。Xは、各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアシロキシ基、アミノキシ基、炭素数1~20のオキシム基、ハロゲン原子を表す。u及びvは、 $0 < u < 4$ 、 $0 < v < 4$ 、そして $0 < (u+v) < 4$ である。)

【0081】

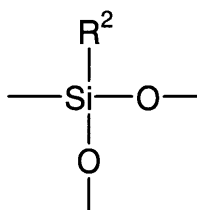
さらに、上記フェニル基含有シリコン (BP1) と混合する上記アルキル基含有シリコン (BA) として、式 (7) で表されるモノオキシジオルガノシラン単位 (D) と式 (8) で表されるジオキシオルガノシラン単位 (T) を、モル比が好ましくは (D) / (T) = 100 / 0 ~ 5 / 95、より好ましくは90 / 10 ~ 10 / 90の割合で有する構造のものを用いると、アルキル基含有シリコン (BA) の応力緩和作用が増加し、本発明の光触媒組成物 (C) から生成する光触媒含有表層部の耐クラック性が向上する結果、耐候性が非常に優れたものとなる。



(式中、 R^2 は各々独立に直鎖状または分岐状の炭素数1~30のアルキル基、炭素数5~20のシクロアルキル基、又は直鎖状または分岐状の炭素数2~30個のアルケニル基を表す。)

【0082】

【化13】



... (8)

【0083】

(式中、 R^2 は式 (7) で定義した通りである。)

【0084】

本発明において、長期の耐候性向上には、バインダー成分(B)が相分離構造を形成することが好ましく、特にマイクロ相分離した構造を形成することが好ましい。

たとえば、バインダー成分(B)として、上述した光触媒(A)、特に該変性光触媒(A1)より表面エネルギーが高いバインダー樹脂(B')と上記式(6)で表されるアルキル基含有シリコーン(BA)とを、好ましくは質量比(B')/(BA)=5/95~95/5、より好ましくは(B')/(BA)=30/70~90/10で混合したものをを用いると、本発明の光触媒組成物(C)から形成される光触媒含有表層部は、表面エネルギーが高いバインダー樹脂(B')とアルキル基含有シリコーン(BA)が相分離したバインダー中に光触媒(A)が分散した構造となり、長期の耐候性に優れたものとなるため好ましい。

10

【0085】

ここで、表面エネルギーが高いバインダー成分(B')とアルキル基含有シリコーン(BA)の相分離は、連続層でない相が好ましくは $1\text{nm}^3 \sim 1\mu\text{m}^3$ 、より好ましくは $10\text{nm}^3 \sim 0.1\mu\text{m}^3$ 、さらに好ましくは $10\text{nm}^3 \sim 0.001\mu\text{m}^3$ の大きさのドメインを形成してマイクロ相分離した場合に、より効果を奏する。

また、光触媒(A)が、表面エネルギーの高いバインダー樹脂(B')と相分離状態にあるアルキル基含有シリコーン(BA)相中に存在した状態は、表層部の表面により多く光触媒(A)が存在することができるため好ましい。

【0086】

本発明におけるアルキル基含有シリコーン(BA)と相分離する表面エネルギーの高いバインダー樹脂(B')としては、上述したフェニル基含有シリコーン(BP)が、その骨格を成すシロキサン結合(-O-Si-)は光触媒作用による酸化分解がおこらないため好ましく、アルキル基を含有しないフェニル基含有シリコーン(BP1)が特に好ましい。

20

この際、上記フェニル基含有シリコーン(BP1)及び上記アルキル基含有シリコーン(BA)の各々の、GPCで測定したポリスチレン換算重量平均分子量が、好ましくは100~10,000、より好ましくは500~6,000、さらに好ましくは700~4,000であるものを使用すると、上述したバインダー成分(B)はマイクロ相分離構造を容易に形成するため好ましい。

30

【0087】

本発明の光触媒組成物(C)に使用する前述したバインダー成分(B)は、溶剤に溶けたタイプ、溶媒に分散したタイプ、溶媒と混合されていないタイプ(液体、固体)のいずれであっても良い。

本発明の光触媒組成物(C)において上記式(4)で示されるフェニル基含有シリコーン(BP)は、反応性を有する基(式(4)中のX)を有しても、有さなくても良いが、反応性を有する基(式(4)中のX)を有する(即ち、式(4)において $0 < r$)と、本発明の光触媒組成物(C)から得られる光触媒含有表層部は、硬度や耐熱性、耐薬品性、耐久性等に優れたものとなるため好ましい。また、同様の理由から、式(5)において $0 < t$ 、式(6)において $0 < v$ が好ましい。

40

【0088】

本発明の光触媒組成物(C)において上記式(4)で示されるフェニル基含有シリコーン(BP)が反応性を有する基(式(4)中のX)として、水酸基及び/又は加水分解性を有する場合、従来公知の加水分解触媒や硬化触媒を、フェニル基含有シリコーン(BP)に対し、好ましくは0.01~20質量%、より好ましくは0.1~5質量%の割合で添加することができる。

該加水分解触媒としては、酸性のハロゲン化水素、カルボン酸、スルホン酸、酸性あるいは弱酸性の無機塩、イオン交換樹脂などの固体酸などが好ましい。また、加水分解触媒の量は、ケイ素原子上の加水分解性基1モルに対して好ましくは0.001~5モルの範囲内であることが好ましい。

50

【 0 0 8 9 】

また上記硬化触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、酢酸ナトリウム、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのごとき塩基性化合物類；トリブチルアミン、ジアザビシクロウンデセン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、エタノールアミン類、 β -アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシランのごときアミン化合物；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネートのようなチタン化合物；アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、過塩素酸アルミニウム、塩化アルミニウムのようなアルミニウム化合物；錫アセチルアセトナート、ジブチル錫オクチレート、ジブチル錫ジラウレートのような錫化合物；コバルトオクチレート、コバルトアセチルアセトナート、鉄アセチルアセトナートのごとき含金属化合物類；リン酸、硝酸、フタル酸、*p*-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸のごとき酸性化合物類などが挙げられる。

10

【 0 0 9 0 】

本発明の光触媒組成物（C）において上記式（4）で示されるフェニル基含有シリコーン（BP）がSi-H基を有する場合、多官能アルケニル化合物のごとき架橋剤を、Si-H基に対しアルケニル基が好ましくは0.01~2当量、より好ましくは0.1~1当量となるように添加することが好ましい。該多官能アルケニル化合物としては、アルケニル基を有しSi-H基と反応して硬化を促進するものであれば何でもよいが、ビニル基、アリル基、ヘキセニル基などの炭素数2~30の1価不飽和炭化水素基を有するアルケニル基含有シリコーンが一般に用いられている。

20

【 0 0 9 1 】

また、Si-H基と該多官能アルケニル化合物の反応を促進する目的で、触媒をフェニル基含有シリコーン（BP）と多官能アルケニル化合物の総量に対し、好ましくは1~10000ppm、より好ましくは1~1000ppmの割合で添加しても良い。該触媒としては白金族触媒、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の化合物が適しているが、特に白金の化合物とパラジウムの化合物が好適である。白金の化合物としては、例えば塩化白金（II）、テトラクロロ白金酸（II）、塩化白金（IV）、ヘキサクロロ白金酸（IV）、ヘキサクロロ白金（IV）アンモニウム、ヘキサクロロ白金（IV）カリウム、水酸化白金（II）、二酸化白金（IV）、ジクロロ-ジシクロペンタジエニル-白金（II）、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-オレフィン錯体や白金の単体、アルミナやシリカや活性炭に固体白金を担持させたものが挙げられる。パラジウムの化合物としては、例えば塩化パラジウム（II）、塩化テトラアンミンパラジウム（II）酸アンモニウム、酸化パラジウム（II）等が挙げられる。該白金族触媒はSi-H基含有シリコーンと多官能アルケニル化合物の合計量に対し白金族金属の量で好ましくは5~1000ppmの範囲内で使用されるが、これは反応性、経済性及び所望の硬化速度等に応じて増減させることができる。また、所望により白金族触媒の活性を抑制し、ポットライフを延長させる目的で、各種の有機窒素化合物、有機リン化合物、アセチレン系化合物などの活性抑制剤を添加してもよい。

30

【 0 0 9 2 】

また、本発明の光触媒組成物（C）には、それから形成される光触媒含有表層部の硬度や耐擦傷性、親水性を向上させる目的でシリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、希土類酸化物等の金属酸化物微粒子を粉末あるいはゾルの状態で添加しても良い。ただしこれら金属酸化物微粒子は、本発明におけるバインダー成分（B）の様なバインダーとしての能力はなく、光触媒と同様に表層部の柔軟性（耐屈曲性、耐衝撃性）を低下させる。よって、該金属酸化物の添加量は、光触媒組成物（C）から形成される光触媒含有表層部中において光触媒（A）と金属酸化物の総質量が50質量%以下とすることが好ましい。

40

【 0 0 9 3 】

本発明の光触媒組成物（C）は、無溶媒の状態（液体、固体）であっても溶媒に溶解ある

50

いは分散した状態であっても良く、特に制限はないが、コーティング剤として用いる場合は、溶媒に対し溶解あるいは分散した状態が好ましい。この際、該光触媒組成物(C)中の光触媒(A)とバインダー成分(B)の総量は、好ましくは0.01~95質量%、より好ましくは0.1~70質量%である。本発明の光触媒組成物(C)に用いる溶媒としては、例えば水やエチレングリコール、ブチルセロソルブ、イソプロパノール、n-ブタノール、エタノール、メタノール等のアルコール類、トルエンやキシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化合物類、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で又は組み合わせて用いられる。

10

【0094】

また、本発明の光触媒組成物(C)には、必要により通常、塗料に添加配合される成分、例えば顔料、充填剤、分散剤、光安定剤、湿潤剤、増粘剤、レオロジーコントロール剤、消泡剤、可塑剤、成膜助剤、防錆剤、染料、防腐剤等がそれぞれの目的に応じて選択、組み合わせて配合することができる。

本発明の光触媒組成物(C)において、自己傾斜性が非常に高い場合(即ち、表層部中の光触媒(A)含有量(濃度)100に対し、樹脂フィルムでない側である、露出面と接する表面近傍の相対濃度が好ましくは150以上、より好ましくは200以上である場合)、該光触媒組成物(C)において光触媒(A)とバインダー成分(B)の質量比が好ましくは(A)/(B)=0.1/99.9~40/60、より好ましくは(A)/(B)=0.1/99.9~30/70という光触媒(A)の含有量が非常に少ない範囲においてさえ、形成される表層部は、光照射による十分な親水化能力(超親水化能力:20における水の接触角が10°以下)や優れた光触媒活性を有する。また、この様に光触媒含有量が少ない表層部はバインダー成分(B)本来の物性を発現するため、強度や柔軟性(耐屈曲性、耐衝撃性)等に優れたものとなる。

20

【0095】

本発明における光触媒フィルムは、光触媒(A)及びバインダー成分(B)を含む表層部を備え、該表層部中における光触媒(A)の濃度が樹脂フィルムの内部から表面に向かって高くなることを特徴とする。ただし、本発明における光触媒フィルムは、本発明の効果を妨げない範囲で、表層部以外の部分に光触媒(A)及び/又はバインダー成分(B)を含むことができる。

30

本発明における光触媒フィルムは、該表層部を皮膜状とし、基材上に光触媒(A)及びバインダー成分(B)を含む当該皮膜を備えた形態とすることができる。この様な形態とすることにより、基材と表層部で機能を分担した構造が可能となり好ましい。

【0096】

また、表層部以外の部分例えば基材部に光触媒(A)及び/又はバインダー成分(B)を含むものは、成形を一度にすることが可能であり、また表層部の欠陥部を補うことができ好ましい。このような形態は、例えば薄膜状の部材とする場合に好ましい。

40

本発明における光触媒フィルムの製造方法は、基材上に本発明の光触媒組成物から皮膜を形成する場合に限定されない。基材と本発明の光触媒組成物を同時に成形、たとえば、一体成形、してもよい。また、本発明の光触媒組成物を成形後、基材の成形を行ってもよい。また、本発明の光触媒組成物と基材を個別に成形後、接着、融着等により機能性複合体としてもよい。上記方法で、基材と接しない状態で成形する場合は、基材としては任意のものを用いることができる。

【0097】

本発明の成形体または機能性複合体は、所望により、樹脂成形に用いる方法によって、フィルム、シート、ブロック、ペレット、さらに複雑な形状の成形体とすることができる。成形にあたり、本発明の効果を損なわない範囲で、他の樹脂を併用する事も可能である。

50

上記成形や上記併用のための混合を、本発明の成形体または機能性複合体や他の樹脂を粉体あるいは予めペレットとして行うことができる。一部に液状成分を含んでも良い。また、混合後の樹脂を下記方法でペレットに成形し、さらに成形に供する方法も可能である。ペレットは本発明の成形体または機能性複合体を他の樹脂中に高濃度に含有させた所謂マスターバッチとすることもできる。

【0098】

本発明のための成形方法は、押し成形法、射出成形法、プレス成形法等が可能である。また、カレンダー成形法も、たとえば、熱可塑性樹脂を併用する等、樹脂の選定により使用可能である。また、天然繊維を含む有機繊維、ガラス等の無機繊維（及びこれらの織物を含む）などを補強材に用いて本発明の成形体または機能性複合体、及びこれらと他の樹脂混合物を含浸し、積層成形する事も可能である。

10

【0099】

本発明における光触媒フィルムは、該表層部を皮膜状とする場合は、例えば上記光触媒組成物（C）を樹脂フィルムに塗布し、乾燥した後、所望により好ましくは20 ~ 500、より好ましくは40 ~ 250の熱処理や紫外線照射等を行い、皮膜を形成することにより得ることができる。上記塗布方法としては、例えばスプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、刷毛塗り法、ディップコーティング法、スピニング法、キャスト法、スポンジ塗り法等が挙げられる。

この際、本発明の光触媒組成物（C）から形成される皮膜の膜厚は、好ましくは0.1 ~ 200 μm、より好ましくは0.5 ~ 20 μm、さらに好ましくは1.5 ~ 10 μmである。

20

本発明の光触媒フィルムは、樹脂フィルムの片面に光触媒（A）を含む表層部を有するものであっても良いし、樹脂フィルムの両面に光触媒（A）を含む表層部を有するものであっても良い。

【0100】

なお、本明細書では、皮膜という表現を使用しているが、必ずしも連続膜である必要はなく、不連続膜、島状分散膜等の態様であっても構わない。

また、本発明の光触媒フィルムの表面には、Ag、Cu、Znのような金属を添加することができる。前記金属を添加した表層部は、表面に付着した細菌や黴を暗所でも死滅させることができる。

30

また、本発明の光触媒フィルムは、樹脂フィルムの片面に光触媒（A）を含む表層部を有し、他面に粘着剤層を形成し、所望により該粘着剤層に剥離フィルムを貼付したものであっても良い。

【0101】

上記粘着剤層は、アクリル系、エポキシ系等の公知の粘・接着剤、或いはエチレン-酢酸ビニル共重合体に有機過酸化物もしくは光開始剤を添加して熱もしくは光架橋型の粘・接着剤にて形成することができる。なお、その厚さは、通常1 ~ 500 μm、好ましくは5 ~ 100 μmである。

また、剥離フィルムとしては、公知のものを使用することができる。

本発明の光触媒フィルムは、表層部に含まれる光触媒（A）のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光（励起光）を照射することにより光触媒活性及び/又は親水性を示し、優れた防汚性能や防曇性能を発現する。

40

【0102】

この際、光触媒（A）が、上述した式（1）で表されるトリオルガノシラン単位、式（2）で表されるモノオキシジオルガノシラン単位、式（3）で表されるジオキシオルガノシラン単位よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造単位を有する化合物類よりなる群から選ばれる少なくとも1種の変性剤化合物（b）で変性処理された変性光触媒（A1）である場合、励起光照射により光触媒（A）粒子の近傍に存在する該変性剤化合物（b）の珪素原子に結合した有機基（R）の少なくとも一部は、光触媒の分解作用により水酸基に置換される。その結果、本発明の表層部表面の親水性が高まると共に、生成した水酸基

50

同士が脱水縮合反応してシロキサン結合が生成した場合には、該表層部の硬度が非常に高くなる。この様な状態は、本発明の様態において好ましい。

【0103】

また、バインダー成分(B)として上述したシリコンを用いたときも同様に、励起光照射により光触媒(A)粒子の近傍に存在するシリコンの珪素原子に結合した有機基の少なくとも一部は、光触媒の分解作用により水酸基に置換され、本発明の表層部表面の親水性が高まると共に、生成した水酸基同士の脱水縮合反応が進行しシロキサン結合が生成した場合には、該表層部の硬度が非常に高くなる。この様な状態は、本発明の様態において好ましい。

【0104】

本発明において、光触媒(A)のバンドギャップエネルギーよりも高いエネルギーの光の光源としては、太陽光や街灯、常夜灯等の環境にある光源、さらには一般照明が利用できる。一般照明としては蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、ブラックライトランプ、キセノンランプ、水銀灯などが好適に利用できる。光触媒の光励起により、基材表面が高度に親水化されるためには、励起光の照度は、 0.001 mW/cm^2 以上あればよいが、 0.01 mW/cm^2 以上だと好ましく、 0.1 mW/cm^2 以上だとより好ましい。

【0105】

すなわち、本発明は、生活環境下の光により、樹脂フィルムを劣化すること無しに強い光触媒活性及び/または親水性(水の接触角が好ましくは 20° 以下、より好ましくは 10° 以下)を発現する表層部を有し、降雨や簡単な水洗浄で長期にわたり樹脂フィルム的美観を保つことができる光触媒フィルムを、煩雑な工程を必用とせず提供することができる。

また、本発明の別の態様においては、粘着剤層を設けたり、透明接着剤を使用する等によって本発明の光触媒フィルムが貼付された種々の部材が提供される。本発明の光触媒フィルムが貼付された部材は、光照射により表面が長期間にわたり光触媒活性及び/または高度に親水性となるため、鏡やガラスの曇りを防止する防曇技術、さらには建築外装等に対する防汚技術や帯電防止技術等への応用が可能である。

【0106】

本発明の光触媒フィルムの防汚技術分野への応用例としては、例えば建材、建物外装、建物内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、住宅等建築設備、特に便器、浴槽、洗面台、照明器具、照明カバー、台所用品、食器、食器洗浄器、食器乾燥器、流し、調理レンジ、キッチンフード、換気扇等、また、乗物の外装および塗装、用途によってはその内装にも使用でき、車両用照明灯のカバー、窓ガラス、計器、表示盤等透明性が要求される部材での使用に効果があり、また、機械装置や物品の外装、防塵カバーおよび塗装、表示機器、そのカバー、ディスプレイ、交通標識、各種表示装置、広告塔等の表示物、道路用、鉄道用等の遮音壁、橋梁、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー等外部で使用される電子、電気機器の外装部、特に透明部材、ビニールハウス、温室等の外装、特に透明部材、また、室内にあって汚染のおそれのある環境、たとえば医療用や体育用の施設、装置等の用途を挙げることができる。

【0107】

本発明の成形体又は機能性複合体の防曇技術分野への応用例としては、例えば鏡(車両用後方確認ミラー、浴室用鏡、洗面所用鏡、歯科用鏡、道路鏡等)、レンズ(眼鏡レンズ、光学レンズ、照明用レンズ、半導体用レンズ、複写機用レンズ、車両用後方確認カメラレンズ等)、プリズム、建物や環視塔の窓ガラス、乗物の窓ガラス(自動車、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船等)、乗物の風防ガラス(自動車、オートバイ、鉄道車両、航空機、船舶、潜水艇、雪上車、スノーモービル、ロープウェイのゴンドラ、遊園地のゴンドラ、宇宙船等)、防護用ゴーグル、スポーツ用ゴーグル、防護用マスクのシールド、スポーツ用マスクのシールド、ヘルメットのシールド、冷凍食品陳列ケースのガラス、保温食品の陳列ケースのガラス、計

10

20

30

40

50

測機器のカバー、車両用後方確認カメラレンズのカバー、レーザー歯科治療器等の集束レンズ、車間距離センサー等のレーザー光検知用センサーのカバー、赤外線センサーのカバー、カメラ用フィルター等の用途を挙げることができる。

【0108】

【実施例】

以下の実施例、参考例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

実施例、参考例及び比較例中において、各種の物性は下記の方法で測定した。

1. 粒径分布及び数平均粒子径

試料中の光触媒含有量が1 - 20質量%となるよう適宜溶媒を加えて希釈し、湿式粒度分析計（日機装製マイクロトラックUPA-9230）を用いて測定した。

2. 重量平均分子量

ポリスチレン標品を用いて作成した検量線を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって求めた。

GPCの条件は以下の通りである。

・装置：東ソー製HLC-8020 LC-3A型クロマトグラフ

・カラム：TSK gel G1000H_{xL}、TSK gel G2000H_{xL}およびTSK gel G4000H_{xL}（いずれも東ソー製）を直列に接続して用いた。

・データ処理装置：島津製作所製CR-4A型データ処理装置

・移動相：

テトラヒドロフラン（フェニル基含有シリコンの分析に使用）

クロロホルム（フェニル基を含有しないシリコンの分析に使用）

・流速：1.0 ml/min.

・サンプル調製法

移動相に使用する溶媒で希釈（濃度は0.5～2質量%の範囲で適宜調節した）して分析に供した。

【0109】

3. 赤外線吸収スペクトル

日本分光製FT/IR-5300型赤外分光計を用いて測定した。

4. ²⁹Si核磁気共鳴の測定

日本電子製JNM-LA400を用いて測定した。

5. 皮膜硬度

JIS-K5400に準じ、鉛筆硬度（皮膜のすり傷）として求めた。

6. 紫外線照射後の皮膜硬度

皮膜表面に、東芝ライテック製FL20S BLB型ブラックライトの光を7日間照射後、上記の方法（5）にて測定した。

なおこのとき、日本国トプコン製UVR-2型紫外線強度計{受光部として、日本国トプコン製UD-36型受光部（波長310～400nmの光に対応）を使用}を用いて測定した紫外線強度が1 mW/cm²となるよう調整した。

7. 皮膜表面に対する水の接触角

皮膜の表面に脱イオン水の滴を乗せ、20 で1分間放置した後、協和界面科学製CA-X150型接触角計を用いて測定した。

皮膜に対する水の接触角が小さいほど、皮膜表面は親水性が高い。

【0110】

8. 紫外線照射前後の、皮膜表面の親水性（疎水性）の変化

皮膜の表面に、上記6の方法で紫外線を7日間照射した後、上記7の方法にて水の接触角を測定した。

9. 皮膜の光触媒活性

皮膜表面にメチレンブルーの5質量%エタノール溶液を塗布した後、上記6の方法にて紫外線を5日間照射した。

10

20

30

40

50

その後、光触媒の作用によるメチレンブルーの分解の程度（皮膜表面の退色の程度に基づき、目視で評価）に基づき、光触媒の活性を以下の3段階で評価した。

○：メチレンブルーが完全に分解。

△：メチレンブルーの青色がわずかに残る。

×：メチレンブルーの分解はほとんど観測されず。

10．皮膜の耐候性（光沢保持率）

スガ試験器製DPWL-5R型デューパーパネル光コントロールウェザーメーターを使用して曝露試験（照射：60 4時間、暗黒・湿潤：40 4時間）を行った。曝露1000時間後の60°-60°鏡面反射率を最終的な光沢値として測定し、これを初期光沢値で割り、この値を光沢保持率として算出した。

【0111】

11．光触媒の傾斜構造の評価

試料をエポキシ樹脂（Quetol 812）に包埋後、独国Reichert社製ULTRACUT-N型ミクロトームにより50~60nmの厚さの超薄切片を作成し、支持膜を張ったメッシュに積載した。続いて5分程度のRuO₄蒸気染色を施した後、カーボン蒸着を行い検鏡用試料とし、TEMにより皮膜断面の観察を実施した。

TEM観察の条件は以下の通りである。

・装置：日立製HF2000型

・加速電圧：125kV

また、光触媒酸化チタンの存在場所は、Ti元素のEDX分析により解析した。

【0112】

また、アクリルウレタン系のベースコート層を有するアルミ板上に形成させた皮膜の観察は、試料をDISCOエンジニアリングサービス製DAD321型ダイシングソーで粗切断した後、FIB（Focused Ion Beam）加工を行い、TEMによる皮膜断面の観察を実施した。

FIB加工条件は以下の通りである。

使用機器：日立製FB2000型

加工条件：加速電圧（30kV）

イオン源：Ga

また、TEM観察の条件は以下の通りである。

・装置：日立製HF2000型

・加速電圧：200kV

【0113】

12．耐衝撃性

JIS-K5400に準じ、デュポン式（500g×50cm）で評価した。

13．防曇性

試料に息を吹きかけた後の曇り発生の有無を、目視にて以下の2段階で評価した。

○：曇らない（防曇性有り）

×：曇る（防曇性無し）

14．耐光性

試料に東芝ライテック製FL20SBLB型ブラックライトの光を30日間照射後、試料の外観（目視で評価）に基づき、耐光性を以下の3段階で評価した。

なおこのとき、日本国トプコン製UVR-2型紫外線強度計〔受光部として、日本国トプコン製UD-36型受光部（波長310~400nmの光に対応）を使用〕を用いて測定した紫外線強度が1mW/cm²となるよう調整した。

○：外観変化なし

△：若干の白濁

×：白化

【0114】

15．耐汚染性

試料を、建物の窓ガラスの外側に貼付させ、3ヶ月後の窓ガラス外側表面の汚れを目視により、以下の3段階で評価した。

：全く汚れは認められない

：試料を貼付していない窓ガラスと同等の汚れ

×：試料が劣化し、試料を貼付していない窓ガラスより外観が悪い

【0115】

[参考例1]

フェニル基含有シリコーン(BP1-1)の合成。

【0116】

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいれたジオキサシラン78gにフェニルトリクロロシラン26.0gを添加した後、室温にて約10分間攪拌した。これに水3.2gとジオキサシラン12.9gからなる混合液を、反応液を10~15に保ちながら約30分かけて滴下した後、さらに10~15で約30分攪拌し、続いて反応液を60に昇温させ3時間攪拌した。得られた反応液を25~30に降温させ、392gのトルエンを約30分かけて滴下した後、再度反応液を60に昇温させ2時間攪拌した。

10

【0117】

得られた反応液を10~15に降温させ、メタノール19.2gを約30分かけて添加した。その後さらに25~30にて約2時間攪拌を続行し、続いて反応液を60に昇温させ2時間攪拌した。得られた反応液から60で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量3600のラダ-骨格を有するフェニル基含有シリコーン(BP1-1)を得た。(得られたフェニル基含有シリコーン(BP1-1)には、IRスペクトルにおけるラダ-骨格の伸縮振動に由来する吸収(1130 cm^{-1} 及び 1037 cm^{-1})が観測された。)

20

また、 ^{29}Si 核磁気共鳴の測定結果より求めた上記フェニル基含有シリコーン(BP1-1)の式は、 $(\text{Ph})_1(\text{OCH}_3)_{0.58}\text{SiO}_{1.21}$ であった。(ここでPhはフェニル基を表す。)

【0118】

[参考例2]

アルキル基含有シリコーン(BA-1)の合成。

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器に入れたメタノール300gにメチルトリメトキシシラン136g(1モル)、及びジメチルジメトキシシラン120g(1モル)を添加した後、室温にて約10分間攪拌した。これに氷冷下で、0.05Nの塩酸水溶液12.6g(0.7モル)とメタノール63gからなる混合液を、約40分かけて滴下し、加水分解を行った。滴下終了後、さらに10以下で約20分、室温で6時間それぞれ攪拌した。

30

【0119】

その後、得られた反応液から60で減圧下に溶媒を溜去することにより重量平均分子量3600のアルキル基含有シリコーン(BA-1)を得た。得られたアルキル基含有シリコーン(BA-1)の構造を ^{29}Si 核磁気共鳴によって測定したところ、T構造とD構造を示すシグナルが確認され、その比率はT構造：D構造=1：1であった。

40

また、 ^{29}Si 核磁気共鳴の測定結果より求めた上記アルキル基含有シリコーン(BA-1)の平均組成式は、 $(\text{CH}_3)_{1.5}(\text{OCH}_3)_{0.27}\text{SiO}_{1.12}$ であった。

【0120】

[参考例3]

シリコーン組成物(B-1)の調整。

参考例1で合成したフェニル基含有シリコーン(BP1-1)6gと参考例2で合成したアルキル基含有シリコーン(BA-1)3gを混合したものに、トルエン14.7g、イソプロパノール29.8g、ブチルセロソルブ15.1gを添加し、室温で攪拌する事によりバインダー成分(B-1)の溶液を得た。

また、各々の組成物の平均組成式より、上記バインダー成分(B-1)の平均組成式は、

50

$(\text{Ph})_{0.67}(\text{CH}_3)_{0.5}(\text{OCH}_3)_{0.47}\text{SiO}_{1.18}$ と計算できる。
(ここで Ph はフェニル基を表す。)

【0121】

[参考例4]

還流冷却器、温度計および攪拌装置を有する反応器にいたしたTKS-251 {酸化チタンオルガノゾルの商品名(テイカ製)、分散媒:トルエンとイソプロパノールの混合溶媒、 TiO_2 濃度20質量%、平均結晶子径6nm(カタログ値)} 40gにビス(トリメチルシロキシ)メチルシランの20質量%トルエン溶液40gを50℃にて約5分かけて添加し、さらに50℃で12時間攪拌を続けることにより、非常に分散性の良好な変性光触媒オルガノゾル(A-1)を得た。この時、ビス(トリメチルシロキシ)メチルシランの反応に伴い生成した水素ガス量は23℃において718mlであった。また、得られた変性酸化チタンオルガノゾルをKBr板上にコーティングしIRスペクトルを測定したところ、 Ti-OH 基の吸収(3630~3640 cm^{-1})の消失が観測された。

10

【0122】

また、図1、図2にそれぞれ変性処理前のTKS-251及び得られた変性光触媒オルガノゾル(A-1)の粒径分布を示す。得られた変性光触媒オルガノゾル(A-1)の粒径分布は単一分散(数平均粒子径は25nm)であり、さらに変性処理前のTKS-251の単一分散(数平均粒子径は12nm)の粒径分布が完全に消失していることが分かる。続いて、参考例3で調整したシリコン成分(B-1)の溶液68gに上記変性光触媒オルガノゾル(A-1)20gを室温にて攪拌下において添加し、さらに硬化触媒(ジラウリル酸ジブチル錫)0.5gを攪拌下に添加して光触媒組成物(C-1)を得た。

20

【0123】

50mm×60mmに裁断した厚さ1mmのアルミ板(JIS,H,4000(A1050P))にマイティラック白{アクリルウレタン樹脂塗料(2液混合型)の商品名(日本ペイント製)}をスプレー塗布し、室温にて3日間乾燥した。得られたアクリルウレタン塗装を行ったアルミ板に上記光触媒組成物(C-1)を膜厚が2 μm となるようにスプレー塗布した後、室温で1時間乾燥し、150℃で30分加熱する事により、光触媒皮膜を有する試験板(D-1)を得た。

【0124】

得られた光触媒皮膜を有する試験板(D-1)をFIB加工し、TEMによる皮膜断面の観察を行った結果を図3(a)の写真に示す。また、図3(a)の写真のイラストレーションが図3(b)である。変性光触媒粒子(図3(b)中の参照番号1で示す)を含む光触媒皮膜(図3(b)中の参照番号2で示す)と、基材である、顔料酸化チタン(図3(b)中の参照番号4で示す)を含むアクリルウレタン皮膜(図3(b)中の参照番号3で示す)との界面には変性光触媒粒子は存在せず、光触媒皮膜表面は全て変性光触媒粒子で覆われていることが観察された。

30

【0125】

得られた光触媒皮膜を有する試験板(D-1)の鉛筆硬度はHであり、水との接触角は105°であった。また、耐衝撃性試験は合格した。

また、得られた光触媒皮膜を有する試験板(D-1)の紫外線(ブラックライト)照射後の鉛筆硬度は5H以上であり、水の接触角は0°であった。さらに光触媒活性評価の結果も非常に良好()であった。

40

さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる曝露試験(1000時間後)による光沢保持率は98%であり、非常に良好な耐候性を示した。

【0126】

続いて、光触媒組成物(C-1)をエポキシ樹脂(Quetol812)上にスプレー塗布した後、室温で2日間乾燥し、続いて50℃にて3日間加熱することにより平滑な光触媒皮膜を有するエポキシ樹脂(D-2)を得た。

得られた光触媒皮膜を有するエポキシ樹脂(D-2)をエポキシ樹脂(Quetol812)に包埋後、マイクロトームにより50~60nmの厚さの超薄切片を作成し、 RuO_4

50

でフェニル基含有シリコーン (B P 1 - 1) を染色した後、 T E M による皮膜断面の観察を行った結果を図 4 (a) の写真に示す。また、図 4 (a) の写真のイラストレーションが図 4 (b) である。

【 0 1 2 7 】

変性光触媒粒子 (図 4 (b) 中の参照番号 1 で示す) を含む光触媒皮膜 (図 4 (b) 中の参照番号 2 で示す) と基材であるエポキシ樹脂 (図 4 (b) 中の参照番号 5 で示す) との界面には変性光触媒粒子はほとんど存在せず、光触媒皮膜表面は全て変性光触媒粒子で覆われていることが観察された。

また、図 4 (b) 中の参照番号 5 (b) で示す部分が、変性光触媒粒子相 1 と変性光触媒粒子を含まないバインダー相 7 との境界部分で、その部分を拡大した写真が図 5 (a) である。また、図 5 (a) の写真のイラストレーションが図 5 (b) である。

図 5 (a) には、変性光触媒粒子 (図 5 (b) 中の参照番号 1 で示す) を含むバインダー相と変性光触媒粒子を含まないバインダー相 (図 5 (b) 中の参照番号 7 で示す) が存在することが観察できる。また、変性光触媒粒子を含まないバインダー相 (図 5 (b) 中の参照番号 7 で示す) では、 RuO_4 で染色されたフェニル基含有シリコーンと染色されていないアルキル基含有シリコーンがミクロ相分離構造を有して存在していることが観察できる。

【 0 1 2 8 】

[参考例 5]

変性光触媒オルガノゾル (A - 1) 2 0 g の代わりに変性処理をしていない T K S - 2 5 1 の 1 0 g を用いた以外は、実施例 1 と同様の操作を行い光触媒組成物 (C - 2) を得た。

得られた光触媒組成物 (C - 2) を用い、参考例 4 と同様の操作を行って光触媒皮膜 (酸化チタン含量は参考例 4 と同量) を有する試験板 (D - 3) を得た。得られた光触媒皮膜を有する試験板 (D - 3) の鉛筆硬度は H であり、水との接触角は 97° であった。

また、得られた光触媒皮膜を有する試験板 (D - 3) の紫外線 (ブラックライト) 照射後の鉛筆硬度は 3 H であり、水の接触角は 94° であった。さらに光触媒活性評価は悪い結果 (x) であった。

さらに、デューパネル光コントロールウェザーメーターによる 2 0 0 時間の曝露試験で、光沢保持率は 1 0 % 以下となり、チョーキング現象が観察された。

【 0 1 2 9 】

続いて、上記光触媒組成物 (C - 2) をエポキシ樹脂 (Q u e t o 1 8 1 2) 上にスプレー塗布した後、室温で 2 日間乾燥し、続いて 5 0 にて 3 日間加熱することにより平滑な光触媒皮膜を有するエポキシ樹脂 (D - 4) を得た。

得られた光触媒皮膜を有するエポキシ樹脂 (D - 4) をエポキシ樹脂 (Q u e t o 1 8 1 2) に包埋後、マイクロトームにより 5 0 ~ 6 0 n m の厚さの超薄切片を作成し、 RuO_4 でフェニル基含有シリコーン (B P 1 - 1) を染色した後、 T E M による皮膜断面の観察を行った結果を図 6 (a) の写真に示す。また図 6 (a) の写真のイラストレーションが図 6 (b) である。

【 0 1 3 0 】

変性光触媒粒子 (図 6 (b) 中の参照番号 1 で示す) を含む光触媒皮膜 (図 6 (b) 中の参照番号 2 で示す) と、基材であるエポキシ樹脂 (図 6 (b) 中の参照番号 5 で示す) との界面には変性光触媒粒子が多く存在し、光触媒皮膜の露出表面は全て変性光触媒粒子の存在しないアルキル基含有シリコーン (図 6 (b) 中参照番号 8 で示す) で覆われており、光触媒活性の発現が期待できないことが観察された。

【 0 1 3 1 】

[実施例 1]

A 4 サイズで厚さ 5 0 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムに、参考例 4 で調整した光触媒組成物 (C - 1) を、膜厚が約 3 μm となるようにスプレーコーティング法にて塗布した後、 1 2 0 で 3 0 分乾燥し光触媒フィルム試料 (E - 1) を作成した。

10

20

30

40

50

この試料（E - 1）の紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度は3Hであり、水の接触角は0°で良好な防曇性（ ）を示した。さらに、耐光性も良好（ ）であった。また、この試料（E - 1）が貼付された窓ガラスの耐汚染性は非常に良好（ ）であった。

【0132】

[比較例1]

参考例4で調整した光触媒組成物（C - 1）の代わりに参考例5で調整した光触媒組成物（C - 2）を使用した以外は実施例1と同様に実施し、光触媒フィルム試料（E - 2）を得た。

この試料（E - 2）の紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度はHであり、水の接触角は96°で防曇性は無かった。また、耐光性は悪い結果（ ）となった。

さらに、この試料（E - 2）が貼付された窓ガラスの耐汚染性は悪い結果（ ）であった。

【0133】

[比較例2]

A4サイズで厚さ50μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに、市販の光触媒コーティング液であるST-K03（石原産業（株）製）を、膜厚が約0.3μmとなるようにスプレーコーティング法にて塗布した後、120℃で30分乾燥し光触媒フィルム試料（E - 3）を作成した。

この試料（E - 3）の紫外線（ブラックライト）照射後の鉛筆硬度は3Hであり、水の接触角は0°で良好な防曇性（ ）を示した。しかし、耐光性は非常に悪い結果（×）となった。

また、この試料（E - 3）が貼付された窓ガラスの耐汚染性も非常に悪く（×）、光触媒表層部の剥がれや、下地のポリエチレンテレフタレートフィルムの劣化が観察された。

【0134】

【発明の効果】

本発明は、生活環境下の光により、樹脂フィルム自体を劣化すること無しに、長期間にわたり光触媒活性及び/または高度に親水性である光触媒フィルムを、煩雑な工程を必用とせず提供することができる。

また、本発明の光触媒フィルムが貼付された部材は、防曇性を有し、さらに降雨や簡単な水洗浄で長期にわたり部材の美観を保つことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、変性処理前のTKS-251（市販の酸化チタンオルガノゾル）の粒径分布を、湿式粒度分析計を使用して測定した結果を示す図である。

【図2】図2は、参考例4で上記TKS-251を変性処理して得られた変性光触媒オルガノゾル（A - 1）の粒径分布を、湿式粒度分析計を使用して測定した結果を示す図である。

【図3】図3（a）は、参考例4で得られた光触媒含有皮膜を有する試験板（D - 1）の断面のTEM写真である。図3（b）は、図3（a）のイラストレーションである。

【図4】図4（a）は、参考例4で得られた光触媒含有皮膜を有するエポキシ樹脂（D - 2）の断面のTEM写真である。図4（b）は、図4（a）のイラストレーションである。

【図5】図5（a）は、図4（a）のTEM写真の一部を拡大した写真である。図5（b）は、図5（a）のイラストレーションである。

【図6】図6（a）は、参考例5で得られた光触媒含有皮膜を有するエポキシ樹脂（D - 3）の断面のTEM写真である。図6（b）は、図6（a）のイラストレーションである。

【符号の説明】

- 1 変性光触媒粒子
- 2 光触媒含有皮膜

10

20

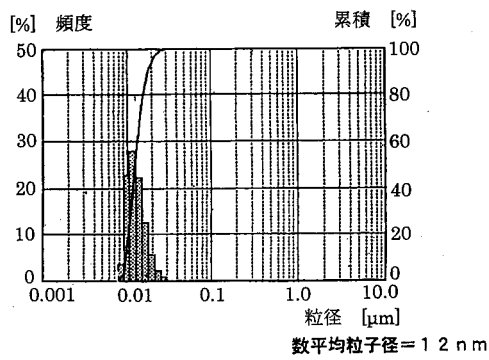
30

40

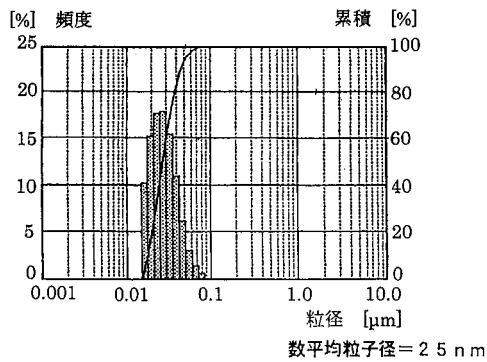
50

- 3 アクリルウレタン皮膜
- 4 顔料である酸化チタン
- 5 エポキシ樹脂
- 5 (b) 変性光触媒粒子相 1 と変性光触媒粒子を含まないバインダー相 7 との境界部分で、その拡大図を図 5 (b) に示す
- 6 包埋用エポキシ樹脂
- 7 変性光触媒粒子を含まないバインダー相
- 8 アルキル基含有シリコーン

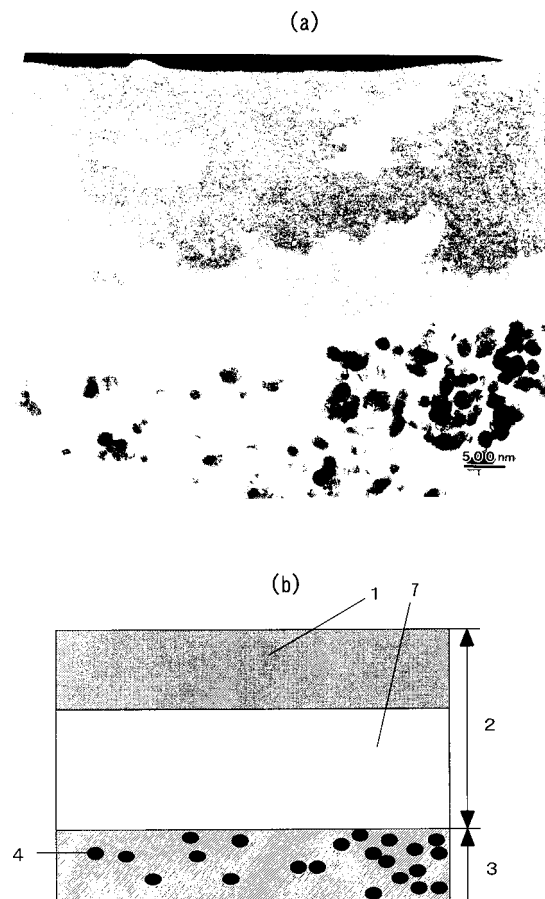
【 図 1 】



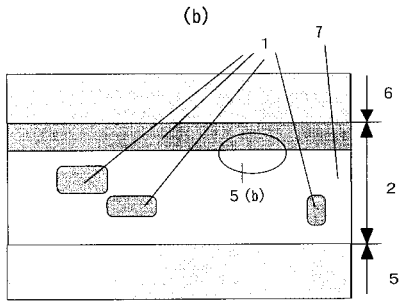
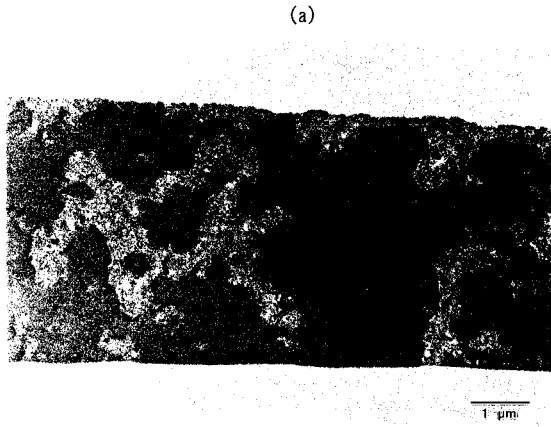
【 図 2 】



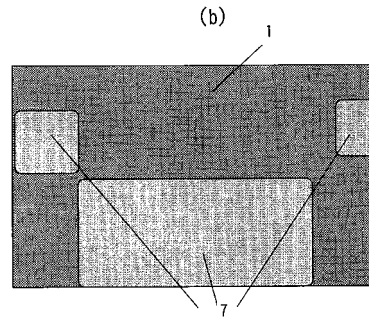
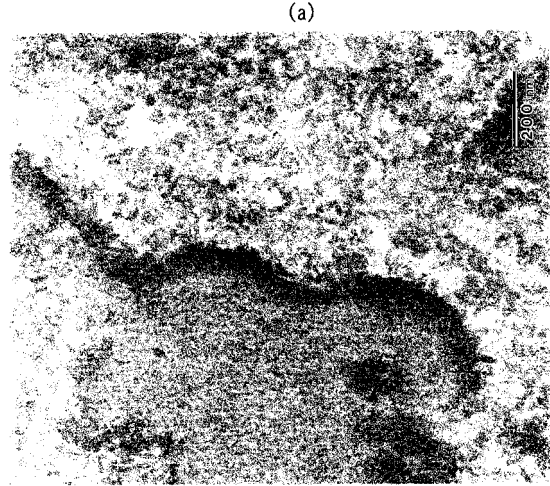
【 図 3 】



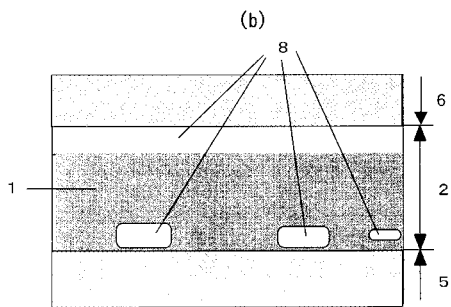
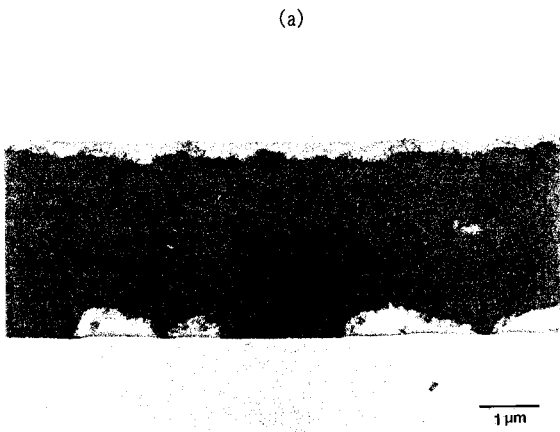
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 7/12 (2006.01) C 0 9 D 7/12
C 0 9 D 201/00 (2006.01) C 0 9 D 201/00

(72)発明者 太田 一也
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

審査官 加藤 浩

(56)参考文献 特開2000-301055(JP,A)
国際公開第00/030747(WO,A1)
特開平10-183061(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B32B 1/00-43/00
B01J 31/38
B01J 35/02
C03C 17/42