

(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2011-56418

(P2011-56418A)

(43) 公開日 平成23年3月24日(2011.3.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 7/00 (2006.01)	B05D 7/00 L	4D075
B01J 35/02 (2006.01)	B01J 35/02 J	4F100
B01J 31/38 (2006.01)	B01J 31/38 M	4G169
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	4J038
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-209707 (P2009-209707)	(71) 出願人	000010087
(22) 出願日	平成21年9月10日 (2009.9.10)		TOTO株式会社
			福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
		(72) 発明者	高木 洋二
			福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
		(72) 発明者	亀島 順次
			福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内
		(72) 発明者	早川 信
			福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 TOTO株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 外構、および外構用コーティング液

(57) 【要約】

【課題】 基材の劣化を抑制しつつ有害ガス分解性および防カビ・防藻性にも優れる外構および外構用コーティング液を提供すること。

【解決手段】 基材表面に光触媒層を備えた外構であって、前記光触媒層は、光触媒コーティング液を塗布後乾燥させることにより得られ、前記光触媒コーティング液は、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、硬化性シリコンエマルジョンと、水溶性銅化合物と、水とを備え、前記シリカ粒子は疎水性基を有する物質により部分的に被覆或いは変性処理されており、前記光触媒性金属酸化物粒子は酸化力が還元力よりも強い光触媒性金属酸化物粒子であることを特徴とする外構。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材表面に光触媒層を備えた外構であって、
 前記光触媒層は、光触媒コーティング液を塗布後乾燥させることにより得られ、
 前記光触媒コーティング液は、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、硬化性シリ
 コーンエマルジョンと、水溶性銅化合物と、水とを備え、
 前記シリカ粒子は疎水性基を有する物質により部分的に被覆或いは変性処理されてあり
 、
 前記光触媒性金属酸化物粒子は酸化力が還元力よりも強い光触媒性金属酸化物粒子であ
 ることを特徴とする外構。

10

【請求項 2】

前記疎水性基を有する物質は、疎水性基を有するシラン及び / 又は疎水性基を有するシ
 リコンであることを特徴とする請求項 1 に記載の外構。

【請求項 3】

前記シリカ粒子は、珪素原子に結合した水酸基及びアルコキシ基の合計量が 6 mmol / g 未満であることを特徴とする請求項 2 に記載の外構。

【請求項 4】

前記硬化性シリコンエマルジョンは、その硬化物が、前記硬化性シリコンエマルジ
 ョンの硬化物、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の合計質量に対して 8
 0 質量%以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の外構。

20

【請求項 5】

前記光触媒層の膜厚は、2 μm をこえ 20 μm 未満であることを特徴とする請求項 1 ~
 4 のいずれか 1 項に記載の外構。

【請求項 6】

前記硬化性シリコンエマルジョンの平均粒径は、前記光触媒性金属酸化物粒子および
 前記シリカ粒子の平均粒径よりも大きいことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に
 記載の外構。

【請求項 7】

前記光触媒層は透明であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の外構
 。

30

【請求項 8】

光触媒性金属酸化物粒子と、
 シリカ粒子と、
 硬化性シリコンエマルジョンと、
 水溶性銅化合物と、
 水と、を備え、
 前記シリカ粒子は疎水性基を有する物質により部分的に被覆或いは変性処理されてあり
 、
 前記光触媒性金属酸化物粒子は酸化力が還元力よりも強い光触媒性金属酸化物粒子であ
 ることを特徴とする外構用コーティング液。

40

【請求項 9】

前記疎水性基を有する物質は、疎水性基を有するシラン及び / 又は疎水性基を有するシ
 リコンであることを特徴とする請求項 8 に記載の外構用コーティング液。

【請求項 10】

前記シリカ粒子は、珪素原子に結合した水酸基及びアルコキシ基の合計量が 6 mmol / g 未満であることを特徴とする請求項 9 に記載の光触媒コーティング液。

【請求項 11】

前記硬化性シリコンエマルジョンは、その硬化物が、前記硬化性シリコンエマルジ
 ョンの硬化物、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の合計質量に対して 8
 0 質量%以上であることを特徴とする請求項 9 または 10 のいずれか 1 項に記載の外構用

50

コーティング液。

【請求項 1 2】

前記硬化性シリコンエマルジョンの平均粒径は、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の平均粒径よりも大きいことを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の外構用コーティング液。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有害ガス分解性、降雨・水洗によるセルフクリーニング性等の光触媒機能を有する外構に関する。

あるいは、建造物、乗物およびそれらを構成する部材、複合材に有害ガス分解性、降雨・水洗によるセルフクリーニング性等の光触媒機能を、コーティング層を形成することにより付与可能な外構用コーティング液に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化チタンなどの光触媒が、近年建築物の建造物、乗物およびそれらを構成する部材、複合材など多くの用途において利用されている。

屋外用途については、基材表面に光触媒を塗装することにより、光エネルギーを利用して NO_x 、 SO_x 等の有害物質の分解機能を付与することが可能となる。また層表面を少なくとも光照射時には親水性になるように構成すれば、降雨により付着汚れが洗い流される、セルフクリーニング機能も付与可能となる。

また屋内用途についても、光エネルギーを利用して VOC 等の有害物質の分解機能を付与したり、抗菌機能を付与したりすることが可能となる。

【0003】

建築物の建造物、乗物およびそれらを構成する部材、複合材などの場合、上記光触媒機能を付与したい基材の表面は、意匠性を持たせるためにエナメル塗装されていたり、エナメル塗装の上にクリア塗装されている場合が多い。

そこに直接光触媒層を形成しようとする、エナメル塗装面やクリア塗装面は主として有機物で構成されているため、長期的には光触媒層と上記塗装面の界面に存在する光触媒粒子により塗装面が劣化するという問題を生じる。

【0004】

そのために、従来、エナメル塗装面やクリア塗装面と、光触媒層との間に、無機成分の多いバリア層を形成することが行われている（特開 2007 - 167718 号公報）。

しかし、バリア層を形成すると、コストアップになるだけでなく、工数がかかり、手軽に光触媒機能を付与できない。

【0005】

そこで、エナメル塗装面やクリア塗装面の劣化を抑制しつつ光触媒機能を発揮し、さらに好適には塗布時に異臭や環境汚染がなく、最も好適には基材表面の紫外線による劣化も抑制する、基材に直接塗布して光触媒機能層を形成する、光触媒塗装体、あるいは光触媒コーティング液が必要とされる。

【0006】

このような基材に直接 1 コートで光触媒機能を発揮する光触媒コーティング組成物としては、例えば、シラン変性された光触媒粒子と、珪素原子に結合したアルコキシ基及び / 又は水酸基の含有量が $7 \sim 20 \text{ mmol/g}$ であるコロイダルシリカと、珪素原子に結合したアルコキシ基及び / 又は水酸基の含有量が $1 \sim 20 \text{ mmol/g}$ である重合体エマルジョン粒子を含んでなる水系有機・無機複合組成物が知られている（特開 2008 - 222887 号公報）。

更に、特開 2008 - 31297 号には、「上述した光触媒 (a1) は、好適に 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り、シリカや多孔質リン酸カルシウム等で被覆したり（例えば特開平

10

20

30

40

50

10 - 244166号公報参照)して使用することもできる。」と開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2007-167718号

【特許文献2】特開2008-222887号

【特許文献3】特許3985164号

【特許文献4】特開2004-51644号

【特許文献5】特開2008-31297号

【発明の概要】

【0008】

しかしながら、特開2008-222887号公報では、エナメル塗装面やクリア塗装面の劣化を抑制するように2 μ mをこえる厚膜で塗膜する場合に、高度な光触媒分解活性が得られない。

また、特開2008-31297号公報に開示されているような光触媒にCu及び/又はこれらの酸化物を添加するのでは、銅が光触媒作用で還元され、防カビ・防藻効果を期待する場合、効果が弱くなる。

そこで、本発明では、上記事情に鑑み、エナメル塗装面やクリア塗装面の劣化を抑制するように2 μ mをこえる厚膜で塗膜する場合でも高度な防カビ・防藻効果を有しつつ光触媒によるガス分解活性を得ることの可能な外構および外構用コーティング液を提供することを目的とする。

【0009】

すなわち、基材表面に光触媒層を備えた外構であって、前記光触媒層は、光触媒コーティング液を塗布後乾燥させることにより得られ、前記光触媒コーティング液は、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、硬化性シリコンエマルジョンと、水溶性銅化合物と、水とを備え、前記シリカ粒子は疎水性基を有する物質により部分的に被覆或いは変性処理されていることを特徴とする外構である。

【0010】

また、本発明による外構用コーティング液は、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、硬化性シリコンエマルジョンと、水溶性銅化合物と、水と、を備え、前記シリカ粒子は、疎水性基を有する物質により部分的に被覆或いは変性処理されていることを特徴とする外構用コーティング液である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

外構

本発明による外構は、基材表面に光触媒層を備えた外構であって、前記光触媒層は、光触媒コーティング液を塗布後乾燥させることにより得られ、前記光触媒コーティング液は、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、硬化性シリコンエマルジョンと、水溶性銅化合物と、水とを備え、前記シリカ粒子は疎水性基を有する物質により部分的に被覆或いは変性処理されていることを特徴とする外構である。

このような構成にすることにより、基材の劣化を抑制しつつ有害ガス分解性および防カビ・防藻性にも優れる外構および光触媒コーティング液を提供することが可能となる。

その理由は以下のように考えられる。

光触媒コーティング液を基材に塗布し乾燥したときに、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子は水との親和性があるために水が表面に拡散し蒸発する際に、表面に移動しやすい。一方、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子は水との親和性があるために粒子同士が凝集しやすく、特に水との親和性に優れるシリカ粒子ではそれが顕著に生じる。

本発明では、予めシリカ粒子を疎水性基を有する物質により部分的に被覆或いは変性処理しておく。そうすることにより、シリカ粒子の凝集を有効に抑制できる。

上記のシリカ粒子を用いることで、シリコンエマルジョンの間隙をシリカ粒子が塞い

10

20

30

40

50

で光触媒性金属酸化物粒子の上方移動を妨げる状態を有効に回避することができ、光触媒性金属酸化物粒子を表面に高濃度で集中できるようになる。

かつ、光触媒コーティング液を基材に塗布した後に乾燥するとき、水の蒸発に伴い、表面エネルギーの小さな上記光触媒性金属酸化物粒子とともに水の表面への拡散に伴い、水に溶解している水溶性の銅化合物も表面へ移動する。それにより、塗装体表面は乾燥完了時には上記光触媒性金属酸化物粒子と銅化合物とが高濃度に互いに離間しつつ存在するようになる。ここで、本発明では光触媒性金属酸化物粒子が酸化力が還元力よりも強い光触媒粒子であるので、銅化合物が適度に離間して存在することで、銅の光還元作用をほとんど生じることなく、光触媒性金属酸化物粒子と銅との相互作用により光触媒酸化力を強めることができ、有害ガス分解性および防カビ・防藻性にも優れるようになる。

10

かつ、上記塗装体では、上記光触媒性金属酸化物粒子が基材側ではなく、表面側に高濃度に存在するので、光触媒と基材との界面での反応を抑制しつつ光触媒粒子の紫外線吸収により紫外線劣化をも抑制できるようになる。

【0012】

本発明の好ましい形態によれば、前記疎水性基を有する物質は、疎水性基を有するシラン及び/又は疎水性基を有するシリコンであるようにする。

そのようにすることで、シリカ表面の被覆、変性の形態を制御しやすくなる。

【0013】

本発明の好ましい形態によれば、前記シリカ粒子は、珪素原子に結合した水酸基及びアルコキシ基の合計量が、未処理状態のシリカにおける量(6.3 mmol/g)より小さくする。より好ましくは6 mmol/g未満であるようにする。

20

こうすることで、シリカ粒子の凝集を有効に抑制できるので、光触媒性金属酸化物粒子が上方に移動しやすくなり、2 μmをこえる厚膜のような、上方移動行程の長い膜においても、高度な光触媒分解活性を得ることの可能な外構を提供することがより容易となる。

【0014】

本発明の好ましい形態によれば、前記硬化性シリコンエマルジョンは、その硬化物が、前記硬化性シリコンエマルジョンの硬化物(固形分質量)、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の合計質量に対して85質量%以上、好ましくは90質量%以上であるようにする。

85質量%以上にすることにより、2 μmをこえる厚膜のような、上方移動行程の長い膜においても、高度な光触媒分解活性を得ることができるとともに、着色剤を添加しない場合に透明な光触媒層が形成可能となる。

30

さらに、90質量%以上にすることにより、5 μmをこえる厚膜のような、上方移動行程の長い膜においても、高度な光触媒分解活性を得ることができるとともに、着色剤を添加しない場合に透明な光触媒層が形成可能となる。

【0015】

本発明の好ましい形態によれば、前記光触媒層の膜厚は、2 μmをこえ20 μm未満、好ましくは5 μmをこえ20 μm未満であるようにする。

そうすることで、基材への紫外線の影響を低めることができ、紫外線による基材の劣化を有効に抑制できる。

40

【0016】

本発明の好ましい形態によれば、前記硬化性シリコンエマルジョンの平均粒径は、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の平均粒径よりも大きいようにする。

そうすることで、光触媒性金属酸化物粒子およびシリカ粒子の上方移動が顕著になる。

従って、シリカ粒子がシリコンエマルジョンに束縛されずに上方に移動しやすくなり、2 μmをこえる厚膜のような、上方移動行程の長い膜においても、高度な光触媒分解活性を得ることの可能な外構を提供することがより容易となる。

【0017】

本発明の好ましい形態によれば、前記光触媒層は透明であるようにする。

そうすることで、基材がエナメル塗装やクリア塗装の場合、その意匠性を有効に活かし

50

つつ2 μmをこえる厚膜のような、上方移動行程の長い膜においても、高度な光触媒分解活性を得ることの可能な外構を提供することがより容易となる。

【0018】

ここで、「透明」の度合いとしては、波長550nmにおける光触媒層の直線透過率を70%以上、より好ましくは80%以上確保するとより好ましい。そうすることで下地の色味、意匠を損なうことなく表現することが可能となる。また透明度の高いガラスやプラスチックなどにコーティングしても透明性を損なわずに済む。

【0019】

本発明の好ましい形態によれば、光触媒性金属酸化物粒子としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化タングステン、酸化セリウムのような金属酸化物の粒子や、これら粒子を複数種複合させた粒子や、これら粒子に銅、白金、鉄、パラジウム、銀、金等の金属を複合、あるいはドーブした粒子や、これら粒子の表面をシランやシリコンや加水分解性金属塩で一部被覆、変性処理した粒子等が好適に利用可能である。

10

【0020】

本発明の好ましい形態によれば、光触媒性金属酸化物粒子は10nm以上100nm未満の平均粒径を有するのが好ましく、より好ましくは10nm以上60nm以下である。なお、この平均粒径は、走査型電子顕微鏡により20万倍の視野に入る任意の100個の粒子の長さを測定した個数平均値として算出される。

【0021】

粒子の形状としては真球が最も良いが、略円形や楕円形でも良く、その場合の粒子の長さは $(\text{長径} + \text{短径}) / 2$ として略算出される。この範囲内であると、耐候性、有害ガス分解性、および所望の各種被膜特性(透明性、塗膜強度等)が効率良く発揮される。

20

【0022】

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

【0023】

本発明の好ましい形態によれば、光触媒粒子の含有量は、乾燥質量(固形分質量)で、前記硬化性シリコンエマルジョン、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の合計質量に対して0.1質量%を超え15質量%未満、より好ましくは0.5質量%を超え5質量%未満であるようにする。上記範囲とすることで、光触媒の分解機能を有効に発揮するとともに、基材および中間層の耐候性を熱帯等での長期の使用にも耐えうる程度まで向上させることが可能となるとともに、光触媒による基材および中間層の劣化も抑制可能となる。すなわち、光触媒層での紫外線吸収機能および温帯、亜寒帯地方の太陽光照射下での優れた光触媒機能と十分な耐候性を同時に発揮できる。

30

【0024】

本発明の水溶性の銅化合物としては、銅(II)化合物の好ましい例としては、グルコン酸塩、硫酸塩、リンゴ酸塩、乳酸塩、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、キレート等が好適に利用できる。

40

【0025】

本発明の好ましい形態によれば、シリカ粒子は、好ましくは10nmを超え200nm以下、より好ましくは20nmを超え100nm以下の平均粒径を有する。なお、この平均粒径は、走査型電子顕微鏡により20万倍の視野に入る任意の100個の粒子の長さを測定した個数平均値として算出される。粒子の形状としては真球が最も良いが、略円形や楕円形でも良く、その場合の粒子の長さは $(\text{長径} + \text{短径}) / 2$ として略算出される。

【0026】

本発明の好ましい形態によれば、シリカ粒子の疎水化の度合いは、シリカ粒子は、珪素原子に結合した水酸基及びアルコキシ基の合計量が、未処理状態(6.3mmol/g)

50

より小さくする。好ましくは6 mmol / g未満にする。

【0027】

シリカ粒子を部分的に被覆または変性処理する疎水性基を有する物質としては、例えば、1～3官能シラン、シリコーン等が好適に利用できる。

疎水性基を有する物質によりされたシリカ粒子における、被覆または変性処理に用いる物質の量は、シリカ量に対して0.1～20質量%が好ましく、より好ましくは1～10質量%である。

【0028】

本発明において用いる疎水性基を有するシランとしては、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ペンチルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘプチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフロロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジメトキシシラン、ジ-*n*-プロピルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジエトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ペンチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ペンチルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-*n*-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジメトキシシラン、ジ-*n*-オクチルジエトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-*n*-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等のジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のモノアルコキシシラン類等を挙げることができる。また、これらは、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0029】

本発明において用いる疎水性基を有するシリコーンとしては、上記シランの(部分)加水分解・縮合物が好適に利用できる。

【0030】

硬化性シリコーンエマルジョンとは、基材に塗布し乾燥する際に、シリコーンエマルジョン中に存在する官能基により硬化重合反応を生じ、それに伴い硬化膜を生成しうるシリ

10

20

30

40

50

コーンエマルジョンをいう。

ここで、硬化反応には、加水分解・縮合反応、光重合反応等が好適に利用できる。

硬化反応が加水分解・縮合反応の場合には、官能基としてアルコキシド基を有し、加水分解・縮合反応によりシロキサン結合を生成する硬化性シリコーンエマルジョンが好適に利用できる。

【0031】

硬化性シリコーンエマルジョンには、上記硬化反応を生じる官能基の他に、乳化重合による有機架橋部が存在する。

有機架橋部は、ビニル基とビニル基が重合したエチレン架橋部のようなラジカル重合により生成した架橋部が好適に利用できる。ラジカル重合により生成した架橋部であれば、特に炭化水素基に限定されず、種々の変性基の組合せが好適に利用可能である。

10

【0032】

硬化性シリコーンエマルジョンには、上記硬化反応を生じる官能基、有機架橋部以外に珪素原子に結合する有機基が存在してもよい。ここで、有機基としては、アルキル基、フェニル基、シクロアルキル基等の炭化水素基や、その水素の一部が変性基に置換された有機基が挙げられる。ここで、変性基としては、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、アクリル基、エポキシ基等が好適に利用できる。

【0033】

次に、エマルジョンの乳化剤として使用される界面活性剤について述べる。界面活性剤としては、従来公知のノニオン系、カチオン系、アニオン系各種界面活性剤、及びラジカル重合可能な官能基を含有する反応性乳化剤が適用可能である。更に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンカルボン酸エステル、ソルビタンエステル、ポリオキシエチレンソルビタンエステルなどのノニオン系界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルアンモニウムクロライドなどのカチオン系界面活性剤、アルキル又はアルキルアリル硫酸塩、アルキル又はアルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルフォコハク酸塩などのアニオン系界面活性剤、アミノ酸型、ペタイン型などの両性イオン型界面活性剤、特開平8-27347号公報中に記されている分子中にスルホン酸塩、ポリオキシエチレン鎖、第4級アンモニウム塩などの基を含有するラジカル重合可能な(メタ)アクリレート、スチレン、マレイン酸エステル化合物などの誘導体を含む各種反応性界面活性剤を示すことができる。

20

30

【0034】

これらの界面活性剤は1種又は2種以上を使用してもよい。界面活性剤は、エマルジョン中の樹脂固形分の0.5~15重量%使用するのが好ましく、特に1~10重量%使用するのがよい。

【0035】

本発明では光触媒層中にシリカ粒子以外の無機酸化物粒子が含まれていてもよい。無機酸化物粒子は、光触媒粒子と共に層を形成可能な無機酸化物の粒子であれば特に限定されず、あらゆる種類の無機酸化物の粒子が使用可能である。そのような無機酸化物粒子の例としては、アルミナ、ジルコニア、セリア、イットリア、酸化錫、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト、ハフニア等の単一酸化物の粒子；およびチタン酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム等の複合酸化物の粒子が挙げられる。

40

【0036】

光触媒層中に、紫外線吸収剤を配合させてもよい。紫外線吸収剤の含有量は、光触媒活性の発現を阻害せずに耐候性を向上できる量であれば制限はないが、例えば、光触媒層に0.001~10質量%、好ましくは0.01~5質量%含有させることが好ましい。

【0037】

本発明に使用できる紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系紫外線吸収剤を好適に例示することができる。

50

【 0 0 3 8 】

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

【 0 0 3 9 】

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

10

20

【 0 0 4 0 】

また、上記ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤として具体的には、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - tert - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - tert - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - tert - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - tert - オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - {2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ビス(, ' - ジメチルベンジル)フェニル}ベンゾトリアゾール)、メチル - 3 - {3 - tert - ブチル - 5 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - ヒドロキシフェニル}プロピオネートとポリエチレングリコール(分子量300)との縮合物(日本チバガイギー(株)製、製品名: TINUVIN - 1130)、イソオクチル - 3 - {3 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル}プロピオネート(日本チバガイギー(株)製、製品名: TINUVIN - 384)、2 - (3 - ドデシル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(日本チバガイギー(株)製、製品名: TINUVIN - 571)、2 - (2' - ヒドロキシ - 3' - tert - ブチル - 5' - メチルフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - tert - アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 4' - オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - {2' - ヒドロキシ - 3' - (3", 4", 5", 6" - テトラヒドロフタルイミドメチル) - 5' - メチルフェニル}ベンゾトリアゾール、2, 2 - メチレンビス{4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) - 6 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル)フェノール}、2 - (2H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4, 6 - ビス(1 - メチル - 1 - フェニルエチル)フェノール(日本チバガイギー(株)製、製品名: TINUVIN - 900)、及び2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロキシエチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール(大塚化学(株)製、製品名: RUV A - 93)、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリロキシエチル - 3 - tert - ブチルフェニル) - 2H - ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メタクリルオキシプロピル - 3 - tert - ブチルフェニル) - 5 - クロロ - 2H - ベンゾトリアゾール、3 - メ

30

40

50

タクリロイル - 2 - ヒドロキシプロピル - 3 - [3' - (2" - ベンゾトリアゾリル) - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - ブチル] フェニルプロピオネート (日本チバガイギー (株) 製、製品名 : C G L - 1 0 4) 等の重合性のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やそれらの (共) 重合物の他、T I N U V I N - 3 8 4 - 2 (製品名、日本チバガイギー (株) 製)、T I N U V I N - 9 9 - 2 (製品名、日本チバガイギー (株) 製)、T I N U V I N - 1 0 9 (製品名、日本チバガイギー (株) 製)、T I N U V I N - 3 2 8 (製品名、日本チバガイギー (株) 製)、T I N U V I N - 9 2 8 (製品名、日本チバガイギー (株) 製) などが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

また、本発明の光触媒層において、ヒンダードアミン系及び / 又はヒンダードフェノール系等の光安定剤を更に含有するものは、上記紫外線吸収剤との相乗効果により、本発明の光触媒層は卓越した耐候性、耐光性を示すため好ましい。

10

【 0 0 4 2 】

特に、本発明の好ましい形態によれば、紫外線吸収剤としてヒドロキシフェニルトリアジン化合物を、光安定剤としてヒンダードアミン化合物を配合させるとよい。そうすることで、光触媒層による 3 8 0 n m 未満の短波長の紫外線の吸収性能が安定する。

【 0 0 4 3 】

本発明の光触媒層中の光安定剤の含有量は、光触媒活性の発現を阻害せずに耐候性を向上できる量であれば制限はないが、例えば光触媒層に 0 . 0 0 1 ~ 1 0 質量 %、好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 質量 % 含有させることが好ましい。

20

ヒンダードアミン系光安定剤の具体例としては、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) サクシネート、ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジル) セバケート、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) 2 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2 - ブチルマロネート、1 - [2 - (3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピニルオキシ) エチル] - 4 - [3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピニルオキシ] - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケートとメチル - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル - セバケートの混合物 (日本チバガイギー (株) 製、製品名 : T I N U V I N - 2 9 2)、ビス (1 - オクトキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、T I N U V I N - 1 2 3 (製品名、日本チバガイギー (株) 製)、T I N U V I N - 1 1 1 F D L (製品名、日本チバガイギー (株) 製)、T I N U V I N 2 9 2 (製品名、日本チバガイギー (株) 製)、及び 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルアクリレート、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアクリレート、1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - イミノピペリジルメタクリレート、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - イミノピペリジルメタクリレート、4 - シアノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、4 - シアノ - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルメタクリレートなどの重合性のヒンダードアミン系紫外線吸収剤やそれらの (共) 重合物を挙げるができる。

30

40

【 0 0 4 4 】

また、ヒンダードフェノール系光安定剤の具体例としては、ビス (3 , 5 - tert - ブチル) - 4 - ヒドロキシトルエン、T I N U V I N - 1 4 4 (製品名、日本チバガイギー (株) 製) 等を挙げるができる。

【 0 0 4 5 】

光触媒コーティング液には任意成分として、エマルジョンの乳化剤以外に、コーティング液中に界面活性剤を配合してもよい。

本発明の好ましい態様においては、界面活性剤は、光触媒粒子 1 重量部に対して、10 重量部未満、より好ましくは、0.1 ~ 2 重量部程度添加されるのが好ましい。

50

【 0 0 4 6 】

本発明による光触媒コーティング液に添加が可能な界面活性剤の例としては、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルアンモニウム塩、スルホン酸ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルナトリウム塩、脂肪酸ナトリウムセッケン、脂肪酸カリセッケン、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、アルキルサルフェートソーダ塩、アルキルエーテルサルフェートソーダ塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートソーダ塩、アルキルサルフェートTEA塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートTEA塩、2 - エチルヘキシルアルキル硫酸エステルナトリウム塩、アシルメチルタウリン酸ナトリウム、ラウロイルメチルタウリン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリカルボン酸、オレオイルザルコシン、アミドエーテルサルフェート、ラウロイルザルコシネート、スルホFAエステルナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウラート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレエート、ソルビタンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル、ポリエーテル変性シリコーン、ポリエステル変性シリコーン、ソルビタンラウラート、ソルビタンステアレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタンオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンラウラート、ポリオキシエチレンソルビタンステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンオレエート、グリセロールステアレート、ポリグリセリン脂肪酸エステル、アルキルアルキロールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド、オキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレンアルキルプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ポリオキシエチレンステアレート等のノニオン性界面活性剤；ジメチルアルキルベタイン、アルキルグリシン、アミドベタイン、イミダゾリン等の両性界面活性剤、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1 - ヒドロキシエチル - 2 - アルキルイミダゾリン4級塩、アルキルイソキノリウムプロマイド、高分子アミン、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、アルキルイミダゾリン4級塩、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、アルキルプロピレンジアミン酢酸塩、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

光触媒層には、有機防カビ剤が配合されていてもよい。例として、有機窒素硫黄系化合物、ピリチオン系化合物、有機ヨウ素系化合物、トリアジン系化合物、イソチアゾリン系化合物、イミダゾール系化合物、ピリジン系化合物、ニトリル系化合物、チオカーバメート系化合物、チアゾール系化合物、有機よう素化合物、ジスルフィド系化合物が挙げられ、単独もしくは混合物として用いられる。防カビ剤は一般に藻を防ぐ効果も合わせ持つものが多いことから、防カビ剤を添加することによって、カビと藻の両方を抑制することも期待できる。

【0048】

外構用コーティング液

本発明による外構用コーティング液は、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子と、硬化性シリコンエマルジョンと、水溶性銅化合物と、水とを備え、前記シリカ粒子は疎水性基を有する物質により部分的に被覆或いは変性処理されていることを特徴とする外構用コーティング液である。

このような構成にすることにより、基材の劣化を抑制しつつ有害ガス分解性および防カビ・防藻性にも優れる外構および外構用コーティング液を提供することが可能となる。

その理由は以下のように考えられる。

外構用コーティング液を基材に塗布し乾燥したときに、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子は水との親和性があるために水が表面に拡散し蒸発する際に、表面に移動しやすい。一方、光触媒性金属酸化物粒子と、シリカ粒子は水との親和性があるために粒子同士が凝集しやすく、特に水との親和性に優れるシリカ粒子ではそれが顕著に生じる。

本発明では、予めシリカ粒子を疎水性基を有する物質により部分的に被覆或いは変性処理しておく。そうすることにより、シリカ粒子の凝集を有効に抑制できる。

上記のシリカ粒子を用いることで、シリコンエマルジョンの間隙をシリカ粒子が塞いで光触媒性金属酸化物粒子の上方移動を妨げる状態を有効に回避することができ、光触媒性金属酸化物粒子を表面に高濃度で集中できるようになる。

かつ、外構用コーティング液を基材に塗布した後に乾燥するとき、水の蒸発に伴い、表面エネルギーの小さな上記光触媒性金属酸化物粒子とともに水の表面への拡散に伴い、水に溶解している水溶性の銅化合物も表面へ移動する。それにより、塗装体表面は乾燥完了時には上記光触媒性金属酸化物粒子と銅化合物とが高濃度に互いに離間しつつ存在するようになる。ここで、本発明では光触媒性金属酸化物粒子が酸化力が還元力よりも強い光触媒粒子であるので、銅化合物が適度に離間して存在することで、銅の光還元作用をほとんど生じることなく、光触媒性金属酸化物粒子と銅との相互作用により光触媒酸化力を強めることができ、有害ガス分解性および防カビ・防藻性にも優れるようになる。

かつ、上記塗装体では、上記光触媒性金属酸化物粒子が基材側ではなく、表面側に高濃度に存在するので、光触媒と基材との界面での反応を抑制しつつ光触媒粒子の紫外線吸収により紫外線劣化をも抑制できるようになる。

【0049】

本発明の好ましい形態によれば、前記疎水性基を有する物質は、疎水性基を有するシラン及び/又は疎水性基を有するシリコンであるようにする。

そのようにすることで、シリカ表面の被覆、変性の形態を制御しやすくなる。

【0050】

本発明の好ましい形態によれば、前記シリカ粒子は、珪素原子に結合した水酸基及びアルコキシ基の合計量が、未処理状態である 6.3 mmol/g より小さくする。好ましくは 6 mmol/g 未満であるようにする。

こうすることで、シリカ粒子の凝集を有効に抑制しやすくなり、 $2 \mu\text{m}$ をこえる厚膜のような、上方移動行程の長い膜においても、高度な光触媒分解活性を得ることの可能な外構を提供することがより容易となる。

【0051】

本発明の好ましい形態によれば、前記硬化性シリコンエマルジョンは、その硬化物が、前記硬化性シリコンエマルジョンの硬化物（固形分質量）、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の合計質量に対して $85 \text{ 質量}\%$ 以上、好ましくは $90 \text{ 質量}\%$ 以上であるようにする。

$85 \text{ 質量}\%$ 以上にすることにより、 $2 \mu\text{m}$ をこえる厚膜のような、上方移動行程の長い膜においても、高度な光触媒分解活性を得ることができるとともに、着色剤を添加しない場合に透明な光触媒層が形成可能となる。

さらに、 $90 \text{ 質量}\%$ 以上にすることにより、 $5 \mu\text{m}$ をこえる厚膜のような、上方移動行程の長い膜においても、高度な光触媒分解活性を得ることができるとともに、着色剤を添

10

20

30

40

50

加しない場合に透明な光触媒層が形成可能となる。

【0052】

本発明の好ましい形態によれば、前記硬化性シリコーンエマルジョンの平均粒径は、前記光触媒性金属酸化物粒子および前記シリカ粒子の平均粒径よりも大きいようにする。

そうすることで、光触媒性金属酸化物粒子の上方移動が顕著になる。

従って、シリカ粒子がシリコーンエマルジョンに束縛されずに上方に移動しやすくなり、2 μmをこえる厚膜のような、上方移動行程の長い膜においても、高度な光触媒分解活性を得ることの可能な光触媒コーティング組成物を提供することがより容易となる。

【0053】

外構用コーティング液には、上記「光触媒粒子」、「シリカ粒子」、「硬化性シリコーンエマルジョン」、「水溶性銅化合物」の他、下記に限定されないが、「シリカ粒子以外の無機酸化物粒子」、「紫外線吸収剤」、「光安定剤」、「界面活性剤」、「有機防カビ剤」等を配合させることができる。

尚、「光触媒粒子」、「シリカ粒子」、「硬化性シリコーンエマルジョン」、「水溶性銅化合物」に関連する事項、「シリカ粒子以外の無機酸化物粒子含有」、「紫外線吸収剤の配合」、「光安定剤の配合」、「界面活性剤の配合」、「防藻剤の配合」については、「外構」の項で述べた全ての内容が好適に利用できる。

【0054】

本発明の外構用コーティング液においては、水に可溶又は水と均一分散可能な沸点が100以上の被膜形成助剤を配合することができる。この被膜形成助剤は大部分の水分が気化した後も被膜中に残存し、完全硬化するまで被膜に流動性を付与することにより気化時に荒れた被膜の修復を行い、特に被膜に均一性を付与するものである。良好な被膜を得るためには、非反応性の被膜形成助剤は最終的には硬化被膜から消失することが必要であり、エステル交換反応によりケイ素原子と結合する可能性のある水酸基は含まないことが好ましい。そのため、被膜形成助剤は100以上、好ましくは100~250、特に100~200の沸点の有機溶剤であることが好ましい。沸点が高すぎると被膜中に残存しやすくなることがある。具体的には、1-ブタノール、イソブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソペンチルアルコール、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メチル-3-メトキシブタノール等のアルコール類、1,2-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等のポリオール類、2-ブトキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-エトキシエチルアセタート、2-ブトキシエチルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート等のエチレングリコール誘導体、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-メチルエチルアセタート、1-エトキシ-2-メチルエチルアセタート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等のプロピレングリコール誘導体、3-メトキシブチルアセタート等のブチレングリコール誘導体、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸プロピレン、ジブチルフタレート等のエステル類等を例示することができる。特に、2-エトキシエチルアセタート、2-ブトキシエチルアセタート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセタート、1-エトキシ-2-メチルエチルアセタート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート等のアルキレングリコール誘導体がレベリング性の点から好ましい。これらの有機溶剤は、メタノールやエタノール等の低沸点アルコール類と比較して水溶性に劣るため、エマルジョンの安定性を損なわず、均一な被膜の形成にのみ寄与する。

【0055】

上記被膜形成助剤の添加量は、シリコーン樹脂100重量部に対して0~20重量部、特に1~15重量部とすることが好ましい。20重量部を超えて添加すると、硬化終了後も被膜中に残存する被膜形成助剤の量が多くなるため、被膜の特性が不十分なものとなる

ことがある。

【0056】

本発明の外構用コーティング液の溶媒は、主として水である。それにより塗膜形成時に有機物の揮発、蒸発に伴う異臭、環境汚染を有効に防止できる。

【0057】

また、外構用コーティング液の固形分濃度は特に限定されないが、1～10質量%とするのが塗布し易い点で好ましい。外構用コーティング液なお、外構用コーティング液中の構成成分の分析は、コーティング液を限外ろ過によって粒子成分と濾液に分離し、それぞれを赤外分光分析、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、蛍光X線分光分析などで分析し、スペクトルを解析することによって評価することができる。

10

【0058】

なお、上記「外構」「外構用コーティング液」の項で述べた内容は、任意に組み合わせることが可能である。

【0059】

外構の製造方法

本発明の外構は、上記光触媒コーティング液を、基材上に塗布することにより簡単に製造することができる。光触媒層の塗装方法は、前記液剤を刷毛塗り、ローラー、スプレー、ロールコーター、フローコーター、ディップコート、流し塗り、スクリーン印刷等、一般に広く行われている方法を利用できる。コーティング液の基材への塗布後は、常温乾燥させればよく、あるいは必要に応じて加熱乾燥してもよい。

20

【0060】

基材

本発明に用いる基材は、無機材料、有機材料、複層材料を問わず種々の材料であってよく、その形状も限定されない。材料の観点からみた基材の好ましい例としては、金属、セラミック、ガラス、プラスチック、ゴム、石、セメント、コンクリート、繊維、布帛、木、紙、それらの組合せ、それらの積層体、それらの表面に少なくとも一層の被膜を有するものが挙げられる。用途の観点からみた基材の好ましい例としては、外壁、外壁用建材、屋根、屋根ふき、屋根材、屋根ふき材、雨樋、雨樋用建材、ベランダ柵、ベランダ柵用建材、ベランダ支柱、ベランダ支柱用建材、窓サッシ等が挙げられる。

特に、本発明の外構は、太陽光に晒され、太陽光に含まれる紫外線により光触媒が光励起され、ガス分解や防カビ等の光酸化作用を生じるとともに、その紫外線により基材の劣化が生じるおそれのある利用形態で用いられるのが、特に好ましい。

30

特に好適には、表面がエナメル塗装或いはクリア塗装されている基材が本発明の効果を十分に享受できるので最も好ましい。

【実施例】

【0061】

本発明を以下の例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0062】

実施例1.

40

アナターゼ型酸化チタン粒子(平均結晶子径10nm)1.3質量部、3官能性シランで5%表面被覆したシリカ粒子(平均粒径50nm)8.7質量部、メチル基およびフェニル基を含有する硬化性シリコンエマルジョン90質量部、銅のアミン錯体0.007質量部、銀のアミン錯体0.003質量部配合した固形分濃度25質量%の光触媒水性コーティング液を調製し、透明なアクリル基材上に150×5分乾燥、光触媒塗装体を得た。

得られた光触媒塗装体の光触媒層を断面観察したところ、膜厚は約7μmであり、アナターゼ型酸化チタン粒子とシリカ粒子が表面に高濃度に存在する様子が観察された。

また、光触媒塗装体の表面から観察したところ、塗装体を載置していた実験台が透けてみえた。

50

この光触媒塗装体について、光触媒分解活性を、NO_x分解性能を調べることにより確認した。ここで、光触媒によるNO_x分解機能は、JIS R 1701-1「光触媒材料の空気浄化性能試験方法 - 第1部：窒素酸化物の除去性能」の試験法で行った。その結果、NO_xが0.5 μmolを上回り、良好な結果を示した。

さらに、この光触媒塗装体について、抗カビ性能を確認した。前処理として1 mW/cm²のBLB光を24時間照射したのち、下記した抗カビ性試験を行った。こうして得られた50×50 mmの大きさの光触媒塗装体について、以下の通り抗カビ性の評価を行った。試験菌としてポテトデキストロース寒天培地で、25℃で7～14日前培養した Aspergillus niger (NBRC 6341) を用い、これを0.005重量%のスルホコハク酸ジオクチルナトリウムを含む生理食塩水中に分散させ孢子懸濁液を作成した。上記方法にて得られた光触媒塗装体に、前記孢子懸濁液を、試験片1枚あたり4～6×10⁵個/mLになるよう滴下し、抗カビ試験片とした。この試験片に、JIS R 1702 (2006) に記載のフィルム密着法に準じ、密着フィルムをかぶせ、保湿可能なシャーレ内に設置し、保湿ガラスを載せて試験に用いた。前記試験片をシャーレごとBLB光照射下に設置し、光触媒塗装体面で0.4 mW/cm²になるようBLB光を24時間照射した。24時間照射後、孢子懸濁液を回収し、ポテトデキストロース寒天培地で培養し、生残菌数を計測した。抗カビ性は、得られた生残菌数の対数値と光触媒未加工の試験体の生残菌数の対数値の差を求めることによって得た。その結果、対数値は1を上回り、良好な結果を示した。

【0063】

実施例2.

アナターゼ型酸化チタン粒子(平均結晶子径10 nm) 1.3質量部、3官能性シランで5%表面被覆したシリカ粒子(平均粒径50 nm) 8.7質量部、ジメチルシリル基を有する硬化性シリコンエマルジョン90質量部、銅のアミン錯体0.007質量部、銀のアミン錯体0.003質量部配合した固形分濃度25質量%の光触媒水性コーティング液を調製し、透明なアクリル基材上に150×5分乾燥、光触媒塗装体を得た。

得られた光触媒塗装体の光触媒層を断面観察したところ、膜厚は約7 μmであり、アナターゼ型酸化チタン粒子とシリカ粒子が表面に高濃度に存在する様子が観察された。

また、光触媒塗装体の表面から観察したところ、塗装体を載置していた実験台が透けてみえた。

この光触媒塗装体について、光触媒分解活性を、NO_x分解性能を調べることにより確認した。ここで、光触媒によるNO_x分解機能は、JIS R 1701-1「光触媒材料の空気浄化性能試験方法 - 第1部：窒素酸化物の除去性能」の試験法で行った。その結果、NO_xが0.5 μmolを上回り、良好な結果を示した。

さらに、この光触媒塗装体について、抗カビ性能を確認した。前処理として1 mW/cm²のBLB光を24時間照射したのち、下記した抗カビ性試験を行った。こうして得られた50×50 mmの大きさの光触媒塗装体について、以下の通り抗カビ性の評価を行った。試験菌としてポテトデキストロース寒天培地で、25℃で7～14日前培養した Aspergillus niger (NBRC 6341) を用い、これを0.005重量%のスルホコハク酸ジオクチルナトリウムを含む生理食塩水中に分散させ孢子懸濁液を作成した。上記方法にて得られた光触媒塗装体に、前記孢子懸濁液を、試験片1枚あたり4～6×10⁵個/mLになるよう滴下し、抗カビ試験片とした。この試験片に、JIS R 1702 (2006) に記載のフィルム密着法に準じ、密着フィルムをかぶせ、保湿可能なシャーレ内に設置し、保湿ガラスを載せて試験に用いた。前記試験片をシャーレごとBLB光照射下に設置し、光触媒塗装体面で0.4 mW/cm²になるようBLB光を24時間照射した。24時間照射後、孢子懸濁液を回収し、ポテトデキストロース寒天培地で培養し、生残菌数を計測した。抗カビ性は、得られた生残菌数の対数値と光触媒未加工の試験体の生残菌数の対数値の差を求めることによって得た。その結果、対数値は1を上回り、良好な結果を示した。

【0064】

実施例 3

アナターゼ型酸化チタン粒子（平均結晶子径 10 nm）1.3 質量部、3 官能性シランで 5% 表面被覆したシリカ粒子（平均粒径 50 nm）8.7 質量部、メチル基およびフェニル基を含有する硬化性シリコンエマルジョン 90 質量部、銅のアミン錯体 0.01 質量部、配合した固形分濃度 25 質量%の光触媒水性コーティング液を調製し、透明なアクリル基材上に 150 × 5 分乾燥、光触媒塗装体を得た。

得られた光触媒塗装体の光触媒層を断面観察したところ、膜厚は約 7 μm であり、アナターゼ型酸化チタン粒子とシリカ粒子が表面に高濃度に存在する様子が観察された。

また、光触媒塗装体の表面から観察したところ、塗装体を載置していた実験台が透けてみえた。

この光触媒塗装体について、光触媒分解活性を、NO_x 分解性能を調べることにより確認した。ここで、光触媒による NO_x 分解機能は、JIS R 1701 - 1「光触媒材料の空気浄化性能試験方法 - 第 1 部：窒素酸化物の除去性能」の試験法で行った。その結果、NO_x が 0.5 μmol を上回り、良好な結果を示した。

さらに、この光触媒塗装体について、抗カビ性能を確認した。前処理として 1 mW / cm² の BLB 光を 24 時間照射したのち、下記した抗カビ性試験を行った。こうして得られた 50 × 50 mm の大きさの光触媒塗装体について、以下の通り抗カビ性の評価を行った。試験菌としてポテトデキストロス寒天培地で、25 で 7 ~ 14 日前培養した Aspergillus niger (NBRC 6341) を用い、これを 0.005 重量%のスルホコハク酸ジオクチルナトリウムを含む生理食塩水中に分散させ孢子懸濁液を作成した。上記方法にて得られた光触媒塗装体に、前記孢子懸濁液を、試験片 1 枚あたり 4 ~ 6 × 10⁵ 個 / mL になるよう滴下し、抗カビ試験片とした。この試験片に、JIS R 1702 (2006) に記載のフィルム密着法に準じ、密着フィルムをかぶせ、保湿可能なシャーレ内に設置し、保湿ガラスを載せて試験に用いた。前記試験片をシャーレごと BLB 光照射下に設置し、光触媒塗装体面で 0.4 mW / cm² になるよう BLB 光を 24 時間照射した。24 時間照射後、孢子懸濁液を回収し、ポテトデキストロス寒天培地で培養し、生残菌数を計測した。抗カビ性は、得られた生残菌数の対数値と光触媒未加工の試験体の生残菌数の対数値の差を求めることによって得た。その結果、対数値は 1 を上回り、良好な結果を示した。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
C 0 9 D	5/02	(2006.01)	C 0 9 D	5/02	
B 0 5 D	5/00	(2006.01)	B 0 5 D	5/00	H
B 3 2 B	27/18	(2006.01)	B 3 2 B	27/18	Z
B 3 2 B	27/00	(2006.01)	B 3 2 B	27/00	1 0 1
C 0 9 D	5/16	(2006.01)	C 0 9 D	5/16	

Fターム(参考) 4D075 BB92Z CA34 CB06 DA32 DC05 EA13 EA43 EB43 EB55 EB56
 EC02 EC03 EC53 EC54
 4F100 AA17B AA20B AA21 AH08B AK52B AL06B AT00A BA02 BA25B CA12B
 DE01B EH46B GB07 JB06B JM01B JN01B YY00B
 4G169 AA08 BA02A BA02B BA04B BA21A BA21B BA22A BA22B BA48A BC31A
 BC31B BC32B BE32A BE32B CA10 CA13 EA08 EB15X EB15Y EB18X
 EB18Y EE01 FA01 FA03 FB23 FC08 HA08 HA10 HB02 HC21
 HD10 HD18 HE02 HE07 HE12
 4J038 DL031 DL051 DL101 HA166 HA246 HA336 HA376 HA426 HA446 JA33
 JB36 JC30 JC32 KA04 KA20 MA10 MA14 NA03 NA04 NA05
 PB05 PB07