

(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2010-5611

(P2010-5611A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B01J 35/02 (2006.01)	B01J 35/02 J	4F100
C09D 1/00 (2006.01)	C09D 1/00	4G169
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	4J038
C09D 7/12 (2006.01)	C09D 7/12	
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-104769 (P2009-104769)	(71) 出願人	000010087 TOTO株式会社
(22) 出願日	平成21年4月23日 (2009. 4. 23)		福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2008-138191 (P2008-138191)	(72) 発明者	早川 信
(32) 優先日	平成20年5月27日 (2008. 5. 27)		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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	表敷 浩二
(31) 優先権主張番号	特願2008-138193 (P2008-138193)		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
(32) 優先日	平成20年5月27日 (2008. 5. 27)	(72) 発明者	亀島 順次
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		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】 光触媒塗装体

(57) 【要約】

【課題】優れた防カビ性能を発揮しつつ基材の劣化を長期に亘り防止しながら、添加・使用の際に着色の問題の生じない光触媒塗装体を提供すること。

【解決手段】 基材と、該基材上に設けられる中間層と、該中間層上に設けられた光触媒層とを備えた光触媒塗装体であって、光触媒層には、紫外線で励起される金属酸化物からなる光触媒粒子とイオン状態の銅元素とが含まれており、中間層には、耐候性樹脂と、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物とが含まれていることを特徴とする光触媒塗装体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、該基材上に設けられる中間層と、該中間層上に設けられた光触媒層とを備えた光触媒塗装体であって、

前記光触媒層には、紫外線で励起される金属酸化物からなる光触媒粒子とイオン状態の銅元素とが含まれており、

前記中間層には、耐候性樹脂と、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物とが含まれていることを特徴とする光触媒塗装体。

【請求項 2】

前記光触媒層中に含有される光触媒粒子の含有量は、1質量%以上20質量%未満であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒塗装体。

10

【請求項 3】

前記光触媒層中に含有される前記光触媒粒子の含有量が1質量%を超え5質量%未満であることを特徴とする請求項1に記載の光触媒塗装体。

【請求項 4】

前記中間層にはさらにヒンダードアミン化合物が含有されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光触媒塗装体。

【請求項 5】

前記耐候性樹脂は、シリコーン変性樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光触媒塗装体。

20

【請求項 6】

前記シリコーン変性樹脂中のケイ素含有量は、前記シリコーン変性樹脂の固形分に対して0.2質量%以上16.5質量%未満であることを特徴とする請求項5に記載の光触媒塗装体。

【請求項 7】

前記ヒドロキシフェニルトリアジン化合物は、前記中間層に対して0.1質量%以上10質量%未満含有されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の光触媒塗装体。

【請求項 8】

前記光触媒層は、通気性を有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の光触媒塗装体。

30

【請求項 9】

前記光触媒層には、前記光触媒粒子以外に、無機酸化物粒子が含まれていることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の光触媒塗装体。

【請求項 10】

前記光触媒層が、

1質量部を超え20質量部未満の前記光触媒粒子と、

70質量部を超え99質量部未満の前記無機酸化物粒子と、

任意成分として、加水分解性シリコーンの縮重合物、有機金属化合物の加水分解物の縮重合物の群から選ばれる少なくとも1種を0質量部以上10質量部未満とを、

40

前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記任意成分の酸化物換算量の合計量が100質量部となるように含んでなることを特徴とする請求項9に記載の光触媒塗装体。

【請求項 11】

前記光触媒層が、

1質量部を超え5質量部未満の前記光触媒粒子と、

85質量部を超え99質量部未満の前記無機酸化物粒子と、

任意成分として、加水分解性シリコーンの縮重合物、有機金属化合物の加水分解物の縮重合物の群から選ばれる少なくとも1種を0質量部以上10質量部未満とを、

前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記任意成分の酸化物換算量の合計量が100質量部となるように含んでなることを特徴とする請求項9または10に記載の光触

50

媒塗装体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、建築物等の外装材、内装材等の用途に特に適した、高度の耐候性、防藻性、防カビ性、耐光性および各種皮膜性能に優れた光触媒層を備えた光触媒塗装体に関する。

【背景技術】

【0002】

酸化チタンなどの光触媒が、近年建築物の外装材、内装材など多くの用途において利用されている。外装用途については、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屋根等の防藻、防カビ機能等の分解機能を付与することが可能となる。また内装用途についても、内壁剤等に防藻、防カビ機能等の分解機能を付与することが可能となる。

10

【0003】

このような光触媒塗装体を得る場合、ベースとなる基材と光触媒の間に、接着および/または光触媒による基材表面の劣化抑制を目的とした中間層を設けることが行われる。このような光触媒を塗布した光触媒塗装体を得る技術としては、以下のものが知られている。

【0004】

ベースとなる基材と光触媒の間に、接着および/または光触媒による基材表面の劣化抑制を目的としたシリコン変性樹脂などの中間層を設ける技術が知られている。(例えば、特許文献1(国際公開第97/00134号パンフレット)参照)。

20

【0005】

また、ベースとなる基材と光触媒の間に、中間層を設け、その中間層に無機系半導体、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の有機物等の紫外線吸収物質を配合し、基材表面を劣化抑制する技術も知られている(例えば、特許文献2(特開2006-116461号公報)、特許文献3(特開2008-272718号公報)参照)。

【0006】

光触媒層のバインダー成分としてのシリカゾルと光触媒性二酸化チタンとを含有する塗膜を基体に形成して光触媒体を得る技術も知られている(例えば、特許文献4(特開平11-169727号公報)参照)。この技術にあつては、シリカゾルの添加量がSiO₂基準で二酸化チタンに対して20~200重量部であるとされており、二酸化チタンの含有比率が高い。また、シリカゾルの粒径も0.1~10nmと小さい。

30

【0007】

また当該塗装体の耐久性を高める目的で、光触媒に加水分解性シリコン等のバインダー成分を添加する技術が知られている。(特許文献5(特開2001-212510号公報)参照)、(特許文献6(特開2002-137322号公報)参照)。

【0008】

また、抗菌、防カビ性能を向上させるために、光触媒に銅を添加する技術も知られている(特許文献7(特開平6-65012号公報)参照)

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】国際公開第97/00134号パンフレット

【特許文献2】特開2006-116461号公報

【特許文献3】特開2008-272718号公報

【特許文献4】特開平11-169727号公報

【特許文献5】特開2001-212510号公報

【特許文献6】特開2002-137322号公報

50

- 【特許文献7】特開平6-65012号公報
【特許文献8】特許4092434号公報
【特許文献9】特開2008-307528号公報
【発明の概要】

【0010】

光触媒活性を高めるために、光触媒層に含まれる光触媒を増量することが従来より行われているが、そのようにした場合、基材が光触媒によって劣化する恐れがあるなどの不具合を発生する懸念があった。また、単に光触媒を減量させると十分な光触媒活性を得るのが困難となるとともに、光触媒層での紫外線遮蔽効果が弱まり、紫外線による基材等の劣化が懸念される。そのために、紫外線吸収剤を用いることが従来なされてきている。しかしながら、無機系の紫外線吸収剤を用いると十分な効果を得るには多量の添加を必要とし、添加による着色・失透等が生じる問題があった。また、例えばトリアゾール系化合物のような有機系の紫外線吸収剤を用いると、特に光触媒による防カビ活性を高めるために銅を添加した場合に使用中に変色するという問題があった。

10

【0011】

本発明では、上記事情に鑑み、優れた防カビ性能を発揮しつつ基材の劣化を長期に亘り防止しながら、添加・使用の際に着色の問題の生じない光触媒塗装体を提供することを目的とする。

【0012】

すなわち、本発明による光触媒塗装体は、基材と、該基材上に設けられる中間層と、該中間層上に設けられた光触媒層とを備えた光触媒塗装体であって、前記光触媒層には、紫外線で励起される金属酸化物からなる光触媒粒子とイオン状態の銅元素とが含まれており、前記中間層には、耐候性樹脂と、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物とが含まれていることを特徴とする光触媒塗装体である。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

光触媒塗装体

本発明による光触媒塗装体は、基材と、該基材上に設けられる中間層と、該中間層上に設けられた光触媒層とを備えた光触媒塗装体であって、前記光触媒層には、紫外線で励起される金属酸化物からなる光触媒粒子とイオン状態の銅元素とが含まれており、前記中間層には、耐候性樹脂と、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物とが含まれていることを特徴とする光触媒塗装体である。

30

すなわち、本発明による光触媒塗装体は、優れた防カビ性能を発揮しつつ基材の劣化を長期に亘り防止しながら、添加・使用の際に着色の問題の生じない。

【0014】

本発明の好ましい形態においては、前記光触媒層中に含有される前記光触媒粒子の含有量が1質量%を超え20質量%未満、より好ましくは1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。

40

【0015】

本発明の好ましい形態においては、ヒンダードアミン化合物が含有されているようにする。光安定剤としてヒンダードアミン化合物を含有させることで、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物による380nm未満の短波長の紫外線の吸収性能が安定する。

【0016】

本発明の好ましい形態においては、前記耐候性樹脂は、シリコーン変性樹脂であるようにする。シリコーン変性樹脂を用いることで、中間層が耐候性と耐クラック性を同時に発

50

揮できる。

【0017】

本発明の好ましい形態においては、前記シリコーン変性樹脂中のケイ素含有量は、前記シリコーン変性樹脂の固形分に対して0.2質量%以上16.5質量%未満、より好ましくは6.5質量%以上16.5質量%未満であるようにする。

そうすることにより、中間層における紫外線に対する耐候性、光触媒による浸食を十分に抑制することができるとともに、クラックの発生を抑制できる。

ここでシリコーン変性樹脂中のケイ素原子含有量は、X線光電子分光分析装置(XPS)による化学分析によって測定することができる。

【0018】

本発明の好ましい形態においては、前記ヒドロキシフェニルトリアジン化合物は、前記中間層に対して0.1質量%以上10質量%未満含有されているようにする。

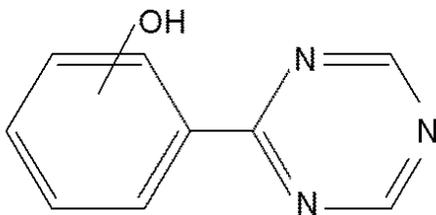
この範囲にすることで、中間層の変色を伴わずに紫外線の吸収性能が十分に発揮されるようになる。

【0019】

本発明において用いられるヒドロキシフェニルトリアジン化合物は、ヒドロキシフェニルトリアジンおよび/または下記一般式(化1)に示される基本骨格を有するヒドロキシフェニルトリアジンの誘導体であり、市販のヒドロキシフェニルトリアジン系紫外線吸収剤を好適に利用することができる。

【0020】

【化1】



【0021】

本発明の好ましい形態においては、前記光触媒層は通気性を有するようにする。

そうすることで、光触媒粒子と有害ガスの接触機会が増加し、優れた光触媒分解機能を発揮するようになる。

【0022】

本発明の好ましい形態においては、前記光触媒層には、前記光触媒粒子以外に無機酸化物粒子が含まれているようにする。

光触媒粒子以外のバインダー成分の主成分を粒子状の無機酸化物とすることで、光触媒層に十分な通気性を確保でき、光触媒粒子と有害ガスの接触機会が増加し、優れた光触媒分解機能を発揮するようになる。

【0023】

本発明の好ましい形態においては、前記光触媒層が、1質量部を超え20質量部未満の光触媒粒子と、70質量部を超え99質量部未満の無機酸化物粒子と、任意成分として、加水分解性シリコーンの縮重合物、有機金属化合物の加水分解物の縮重合物の群から選ばれる少なくとも1種を0質量部以上10質量部未満とを、前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記任意成分の酸化物換算量の合計量が100質量部となるように含んでなるようにする。

そうすることで、光触媒粒子と有害ガスの接触機会が増加し、優れた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。

【0024】

本発明の好ましい形態においては、前記光触媒層が、1質量部を超え5質量部未満の光

10

20

30

40

50

触媒粒子と、85質量部を超え99質量部未満の無機酸化物粒子と、任意成分として、加水分解性シリコンの縮重合物、有機金属化合物の加水分解物の縮重合物の群から選ばれる少なくとも1種を0質量部以上10質量部未満とを、前記光触媒粒子、前記無機酸化物粒子、および前記任意成分の酸化物換算量の合計量が100質量部となるように含んでなるようにする。

そうすることで、光触媒粒子と有害ガスの接触機会が増加し、優れた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。

【0025】

光触媒層

本発明の光触媒層は、紫外線で励起される金属酸化物からなる光触媒粒子とイオン状態の銅元素とが含まれている。

【0026】

本発明の光触媒ゾルは、基本的には金属酸化物からなる光触媒粒子とアミンと溶媒とで構成される。

【0027】

光触媒粒子としては、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が好適に利用可能である。

【0028】

本発明の好ましい態様によれば、光触媒粒子が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。

【0029】

粒子の形状としては真球が最も良いが、略円形や楕円形でも良く、その場合の粒子の長さは $(\text{長径} + \text{短径}) / 2$ として略算出される。この範囲内であると、耐候性、有害ガス分解性、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。

【0030】

さらに、波長550nmにおける光触媒層の直線透過率を90%以上、より好ましくは95%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。

【0031】

本発明では、光触媒層に、さらにイオン状態の銅元素を含む。その価数は+1価でも+2価でもよい。光触媒層に含有する銅元素の添加量は、質量換算で光触媒粒子に対してCu換算で0.5質量部~5質量%が好ましい。

【0032】

本発明の好ましい態様によれば、さらに高い光触媒能を発現するために、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、銀、白金および金からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属および/またはその金属からなる金属化合物を、光触媒層や光触媒層を形成するために中間層上に適用する光触媒コーティング液に添加することができる。この添加は、前記金属または金属化合物をコーティング液に混合し、溶解または分散させる方法、前記金属または金属化合物を光触媒層や光触媒粒子に担持する方法、などのいずれの方法によっても行うことができる。

【0033】

本発明では光触媒層中に無機酸化物粒子が含まれるのが好ましい。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、シリ

10

20

30

40

50

カ、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、より好ましくはシリカ粒子である。これら無機酸化物粒子は、水を分散媒とした水性コロイド；またはエチルアルコール、イソプロピルアルコール、もしくはエチレングリコールなどの親水性溶媒にコロイド状に分散させたオルガノゾルの形態であるのが好ましく、特に好ましくはコロイダルシリカである。

【0034】

上記無機酸化物粒子は、5nmを超え20nm以下、好ましくは10nm以上20nm以下の平均粒径を有する。なお、この平均粒径は、走査型電子顕微鏡により20万倍の視野に入る任意の100個の粒子の長さを測定した個数平均値として算出される。粒子の形状としては真球が最も良いが、略円形や楕円形でも良く、その場合の粒子の長さは $(\text{長径} + \text{短径}) / 2$ として略算出される。この範囲内であると、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、とりわけ透明で密着性が良好な光触媒層を得ることができるだけでなく、摺動磨耗に対して強固な膜を得ることができる。

10

【0035】

本発明の光触媒層は、通気性を確保するために、加水分解性シリコーンの縮重合物を実質的に含まないのが好ましく、より好ましくは全く含まない。ここで加水分解性シリコーンとは、アルコキシ基を有するオルガノシロキサンおよび/またはその部分加水分解縮合物の総称である。加水分解性シリコーンの縮重合物の含有量は、シリカ換算で光触媒粒子、無機酸化物粒子、および加水分解性シリコーンの縮重合物の合計量100質量部に対して、0質量部以上10質量部未満が好ましく、より好ましくは5質量部以下、最も好ましくは0質量部である。加水分解性シリコーンとしては、2～4官能シランをモノマー単位とするシリコーン化合物がよく使用され、例えば、エチルシリケート、メチルシリケート、アルキル基含有シリコーン、フェニル基含有シリコーン等が好適に利用できる。

20

【0036】

本発明の光触媒層は、通気性を確保するために、有機金属化合物の加水分解物の縮重合物を実質的に含まないのが好ましく、より好ましくは全く含まない。ここで有機金属化合物とは、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等の金属元素を含む金属アルコキシド、金属有機錯体等である。有機金属の加水分解物の縮重合物の含有量は、金属酸化物換算で光触媒粒子、無機酸化物粒子、および加水分解性シリコーンの合計量100質量部に対して、0質量部以上10質量部未満が好ましく、より好ましくは5質量部以下、最も好ましくは0質量部である。

30

【0037】

本発明の光触媒層においては、任意成分として、加水分解性シリコーンの縮重合物、有機金属化合物の加水分解物よりなる群から選択される少なくとも1種を含んでなる。任意成分の含有量は、光触媒粒子と無機酸化物粒子と、これら任意成分の酸化物換算量との合計量100質量部に対して、0質量部以上10質量部未満であることが好ましく、より好ましくは5質量部以下、最も好ましくは0質量部である。

40

【0038】

光触媒層は、0.1 μm 以上5.0 μm 以下の膜厚を有するのが好ましく、より好ましくは0.5 μm 以上3.0 μm 以下の膜厚であり、最も好ましくは1.0 μm 以上2.0 μm 以下である。このような範囲内であると、無機酸化物粒子よりも含有比率が低い光触媒粒子を膜厚方向に増加させることができるので、有害ガス分解性が向上する。さらには、透明性においても優れた特性が得られる。

【0039】

本発明の光触媒塗装体は、紫外線で励起される金属酸化物からなる光触媒粒子と銅化合物とが含まれている光触媒コーティング液を、中間層を有する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

50

、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。

【0040】

なお、光触媒コーティング液の溶媒としては、上記構成成分を適切に分散可能なあらゆる溶媒が使用可能であり、水および/または有機溶媒であってよい。また、光触媒コーティング液の固形分濃度は特に限定されないが、1～10質量%とするのが塗布し易い点で好ましい。なお、光触媒コーティング組成物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

10

【0041】

光触媒コーティング液には任意成分として界面活性剤を含んでよい。本発明に用いる界面活性剤は、光触媒粒子、無機酸化物粒子、および加水分解性シリコンの合計量100質量部に対して、0質量部以上10質量部未満光触媒層に含有されていてもよく、好ましくは0質量部以上8質量部以下であり、より好ましくは0以上6質量部以下である。界面活性剤の効果の1つとして基材へのレベリング性があり、コーティング液と基材との組合せによって界面活性剤の量を先述の範囲内で適宜決めれば良く、その際の下限值は0.1質量部とされてよい。この界面活性剤は光触媒コーティング液の濡れ性を改善するために有効な成分であるが、塗布後に形成される光触媒層にあってはもはや本発明の光触媒塗装体の効果には寄与しない不可避不純物に相当する。したがって、光触媒コーティング液に要求される濡れ性に依りて、上記含有量範囲内において使用されてよく、濡れ性を問題にしないのであれば界面活性剤は実質的にあるいは一切含まなくてよい。使用すべき界面活性剤は、光触媒や無機酸化物粒子の分散安定性、中間層上に塗布した際の濡れ性を勘案し適宜選択されることができ、非イオン性界面活性剤が好ましく、より好ましくは、エーテル型非イオン性界面活性剤、エステル型非イオン性界面活性剤、ポリアルキレングリコール非イオン性界面活性剤、フッ素系非イオン性界面活性剤、シリコン系非イオン性界面活性剤が挙げられる。

20

【0042】

なお、上記「光触媒層」「光触媒塗装体」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。

30

【0043】

中間層

本発明の中間層は、必須成分として、耐候性樹脂と、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物とが含まれている。

【0044】

耐候性樹脂は、紫外線吸収剤の相溶性が良好で、基材との接着性、光触媒との接着性を有し、光触媒による中間層表面の劣化を抑制できるものであれば特に限定されず、樹脂中にポリシロキサンを含むシリコン変性アクリル樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂、シリコン変性ウレタン樹脂、シリコン変性ポリエステル等のシリコン変性樹脂が好適である。外装用建材に適用する場合には、シリコン変性アクリル樹脂が耐候性の点からより好適である。シリコン変性アクリル樹脂において、カルボキシル基を有するシリコン変性アクリル樹脂とエポキシ基を有するシリコン樹脂の二液を混合して使用することが、塗膜の強度を向上させる点からさらに好適である。

40

【0045】

中間層の乾燥膜厚は特に限定されるものではないが、好ましくは1 μ m～50 μ m、より好ましくは1 μ m～10 μ mである。1 μ mより薄い場合は、光触媒による中間層および基材の劣化抑制効果が劣る可能性がある。50 μ mより厚い場合は、中間層の種類に依りて異なるが、乾燥後に微細なクラックが発生する恐れがある。

【0046】

50

中間層には任意成分として、体質顔料、着色顔料、防藻剤等を配合することも可能である。

体質顔料としては、例えば、酸化チタンウイスキー、炭酸カルシウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー、チタン酸カリウムウイスキー、マイカ、タルク等が好適に利用できる。

着色顔料には、例えば、酸化チタン白、酸化亜鉛白酸化鉄、カーボンブラック、スピネルグリーン、ベンガラ、アルミン酸コバルト、群青等の無機着色顔料やフタロシアニン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、アゾ系、アンスラキノン系、キノフタロン系、アンスラピリジニン系、キナクリドン系、トルイジン系、ピラスロン系、ペリレン系等の有機着色顔料が好適に利用できる。

10

防藻剤としては、中間層の樹脂成分と相溶性が良好な有機防カビ剤が好適に利用可能であり、例えば、有機窒素硫黄系化合物、ピリチオン系化合物、有機ヨウ素化合物、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、ジスルフィド系化合物等が好適に利用できる。

【0047】

なお、上記「中間層」「光触媒塗装体」「光触媒層」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。

【0048】

中間層製造方法

中間層は、中間層コーティング液を、前記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。中間層の塗装方法は、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

【0049】

中間層コーティング液には、基本的に、耐候性樹脂又はその重合前の前駆体と、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物とが含まれている。

【0050】

「耐候性樹脂」については、上記「光触媒層」「光触媒塗装体」の項で述べたものが好適に利用できる。

30

【0051】

中間層コーティング液の溶媒としては、上記構成成分を適切に分散可能なあらゆる溶媒が使用可能であり、水および/または有機溶媒であってよい。また、本発明の中間層塗装液剤の固形分濃度は特に限定されないが、10～20質量%とするのが塗布し易い点で好ましい。なお、中間層コーティング液中の構成成分の分析は、樹脂成分に関しては赤外分光分析で評価することができる。

【0052】

中間層コーティング液には、上記の他に「体質顔料」、「着色顔料」、「防藻剤」等が配合されていてもよいが、それについても上記「中間層」の項で述べたものが好適に利用できる。

40

【0053】

中間層コーティング液には、上記の他に顔料分散剤、消泡剤、酸化防止剤等の塗料用添加剤、塗料に通常含まれるその他成分を含有することができる。また、シリカ微粒子等の艶消し剤を含んでもよい。

【0054】

基材

本発明に用いる基材は、その上に中間層が形成可能な材料であれば無機材料、有機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、

50

コンクリート、繊維、布帛、木、紙、それらの組合せ、それらの積層体、それらの表面に少なくとも一層の被膜を有するものが挙げられる。用途の観点からみた基材の好ましい例としては、建材、建物外装および内装、窓枠、窓ガラス、構造部材、乗物の外装及び塗装、機械装置や物品の外装、防塵カバー及び塗装、交通標識、各種表示装置、広告塔、道路用遮音壁、鉄道用遮音壁、橋梁、ガードレールの外装及び塗装、トンネル内装及び塗装、磚子、太陽電池カバー、太陽熱温水器集熱カバー、ビニールハウス、車両用照明灯のカバー、屋外用照明器具、台、浴室材、キッチンパネル、流し台、レンジ、換気扇、空調、フィルター、便器、浴槽及び上記物品表面に貼着させるためのフィルム、シート、シール等が挙げられる。

【実施例】

【0055】

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。

【0056】

< 塗装体試料の作製 >

以下のようにして、実施例および比較例を作製した。

実施例 1 :

基材 : ガラス基材

中間層 : ケイ素原子含有量がシリコン変性樹脂の固形分に対して 10 質量%のシリコン変性アクリル樹脂ディスパージョンに、このディスパージョンの固形分に対し 1 質量%のヒドロキシフェニルトリアジン化合物と、1 質量%のヒンダードアミン系光安定剤とを配合した中間層コーティング液をスプレーコートし、120 で乾燥し、膜厚 10 μm の中間層を形成した。

光触媒層 : 銅化合物をCuO換算でTiO₂に対して 0.5 質量%添加したアナターゼ型酸化チタン水分散体 (平均粒径 : 約 50 nm) と、水分散型コロイダルシリカ (平均粒径 : 約 30 nm、塩基性) と、ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤とを混合して光触媒コーティング液を得た。光触媒コーティング液中の光触媒および無機酸化物の合計の固形分濃度は 5.5 質量%とした。得られた光触媒コーティング液をあらかじめ加熱した上記中間層塗装体上にスプレー塗布し、120 で乾燥した。得られた光触媒層中の酸化チタンは 2 質量部、シリカは 9.8 質量部、界面活性剤は 6 質量部であった。また、光触媒層の膜厚は 0.5 μm であった。

【0057】

実施例 2 : 上記実施例 1 において、光触媒層中の酸化チタン量を 1.5 質量部、シリカを 8.5 質量部とした。

実施例 3 : 上記実施例 1 において、光触媒層中の酸化チタン量を 4 質量部、シリカを 9.6 質量部とした。

実施例 4 : 上記実施例 1 において、酸化チタンとして、銅化合物をCuO換算でTiO₂に対して 0.35 質量%、銀化合物をAg₂O換算でTiO₂に対して 0.15 質量%添加したアナターゼ型酸化チタン水分散体 (平均粒径 : 約 50 nm) を用いた。

実施例 5 : 上記実施例 2 において、酸化チタンとして、銅化合物をCuO換算でTiO₂に対して 0.35 質量%、銀化合物をAg₂O換算でTiO₂に対して 0.15 質量%添加したアナターゼ型酸化チタン水分散体 (平均粒径 : 約 50 nm) を用いた。

実施例 6 : 上記実施例 3 において、酸化チタンとして、銅化合物をCuO換算でTiO₂に対して 0.35 質量%、銀化合物をAg₂O換算でTiO₂に対して 0.15 質量%添加したアナターゼ型酸化チタン水分散体 (平均粒径 : 約 50 nm) を用いた。

【0058】

比較例 1 : 上記実施例 1 において、中間層中のヒドロキシフェニルトリアジン化合物の代わりにトリアゾール化合物を用いた。

【0059】

< 評価 >

10

20

30

40

50

得られた試料について、 30 W/m^2 のBLBによる光触媒分解活性、キセノンランプ（波長 $300\sim 400\text{ nm}$ の放射照度 80 W/m^2 ）の照射と1%過酸化水素の噴霧の繰り返しによる長時間劣化加速試験を実施した。評価結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

試料	分解活性	基材の変色抑制割合
実施例1	○	◎
実施例2	◎	○
実施例3	○	◎
実施例4	○	◎
実施例5	◎	○
実施例6	○	◎
比較例1	○	×

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
B 3 2 B	9/00	(2006.01)	B 3 2 B	9/00	A
B 3 2 B	15/20	(2006.01)	B 3 2 B	15/20	
B 0 1 J	37/02	(2006.01)	B 0 1 J	37/02	3 0 1 C
C 0 9 D	5/16	(2006.01)	C 0 9 D	5/16	
C 0 9 D	185/00	(2006.01)	C 0 9 D	185/00	

(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 寺崎 浩

東京都港区虎ノ門1丁目1番28号 TOTOオキツモコーティングス株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA17C AB01 AB17C AD00 AG00 AK01B AL08B AS00B AS00C AT00A
 BA03 BA07 DE01C GB07 YY00B YY00C
 4G169 AA03 AA08 BA02B BA04B BA21A BA21B BA22A BA22B BA36A BA48A
 BB04B BC31A BC31B BC32B BC50B BE14A BE14B BE38A BE38B FA03
 FB24 HA08 HA13 HB02 HC15 HC23 HD10 HD18 HD20 HE07
 HE12
 4J038 AA011 DL031 HA026 HA161 HA162 HA166 HA441 HA442 JB36 KA04
 KA06 KA08 KA09 KA20 NA03 NA05 PA18