

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4877941号  
(P4877941)

(45) 発行日 平成24年2月15日 (2012. 2. 15)

(24) 登録日 平成23年12月9日 (2011. 12. 9)

(51) Int. Cl.	F 1
<b>B 3 2 B 27/20 (2006. 01)</b>	B 3 2 B 27/20 Z
<b>B 0 5 D 7/24 (2006. 01)</b>	B 0 5 D 7/24 3 0 3 B

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2006-157885 (P2006-157885)	(73) 特許権者	000180287
(22) 出願日	平成18年6月6日 (2006. 6. 6)		エスケー化研株式会社
(65) 公開番号	特開2007-118567 (P2007-118567A)		大阪府茨木市南清水町4番5号
(43) 公開日	平成19年5月17日 (2007. 5. 17)	(74) 代理人	110000729
審査請求日	平成20年6月4日 (2008. 6. 4)		特許業務法人 ユニ阿斯国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2005-287444 (P2005-287444)	(72) 発明者	尾上 誠一
(32) 優先日	平成17年9月30日 (2005. 9. 30)		大阪府茨木市中穂積3丁目5番25号 エ
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		スケー化研株式会社内

審査官 岸 進

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗膜積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

艶消し塗膜層の表面に、該艶消し塗膜層が視認可能な状態で被覆層が設けられ、  
前記艶消し層の鏡面光沢度（測定角度60度）が、20以下であり、  
前記被覆層は、有機質樹脂及びシリカを固形分重量比率100：80～100：500で  
含むものであり、  
前記被覆層に含まれるシリカは、平均一次粒子径1～200nmのシリカゾルに由来する  
凝集体であり、  
前記シリカゾルが、pH5.0以上8.0以下の水分散性シリカゾルであり、  
前記有機質樹脂が、異なる2種以上の樹脂を併用するものであり、  
前記被覆層の塗付量は固形分で0.1～50g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする塗膜積層体  
。

【請求項 2】

前記有機質樹脂が、アクリル樹脂とウレタン樹脂、アクリルシリコン樹脂とウレタン樹脂  
、アクリル樹脂とエポキシ樹脂、アクリルシリコン樹脂とエポキシ樹脂、アクリル樹脂と  
バイオガム、及び、アクリルシリコン樹脂とバイオガムの組合せからなる群より選択され  
る少なくとも1種の組み合わせであることを特徴とする請求項1記載の塗膜積層体。

【請求項 3】

前記被覆層を形成する被覆液の固形分濃度が、10重量%以下であることを特徴とする請  
求項1又は2に記載の塗膜積層体。

## 【請求項 4】

前記有機樹脂が、異なる 2 種の樹脂を併用する場合において、  
前記有機樹脂の一方の樹脂の固形分重量比が、他方の樹脂に対して、 $1/9$  未満であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の塗膜積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、建築物や土木構造物等の表面化粧として用いられる塗膜積層体に関するものである。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、建築物や土木構造物等の表面化粧用塗料として、種々の艶グレードのものが提供されている。このうち、艶消しの塗膜が形成可能な塗料は、落ち着きのある独特の質感が得られることから、近年人気が高まりつつある。

## 【0003】

艶消し塗料としては、JIS K 5663「合成樹脂エマルションペイント」に規定されている塗料が一般的である。この他、JIS A 6909に規定される建築用仕上塗材、例えば、リシン塗料等の薄付け仕上塗材、スタッコ塗料等の厚付け仕上塗材、その他石材調仕上塗材、砂岩調仕上塗材等においても、艶消しの外観を呈するものがあり、凹凸模様が形成可能な厚膜タイプの材料として広く使用されている。

20

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

ところで、近年、都市部等においては、自動車等からの排出ガスによって大気中に油性の汚染物質等が浮遊している状況である。上述の如き艶消し塗料においても、その塗膜表面にこれら汚染物質が付着堆積し、美観性が損われる場合がある。

## 【0005】

塗膜表面に適用可能な防汚処理剤として、特許文献 1 には、樹脂、酸化物ゾル有機溶剤、及び水からなる組成物が記載されている。

30

しかし、艶消し塗膜に対し特許文献 1 の如き汚染防止剤を適用すると、初期の艶の状態とは異なる仕上がりになるおそれがある。また、塗膜の色相が黒っぽく変化する現象、所謂濡れ色が発生する場合がある。さらには、被膜の一部が虹色を呈する干渉むらが生じる場合もある。このように、特許文献 1 の如き汚染防止剤では、当初の艶消し塗膜の質感が損なわれやすいという問題がある。そもそも、このような汚染防止剤は、自動車外板塗膜等の光沢感を有する塗膜に対する材料として設計されたものであり、その対象を艶消し塗膜とすることについては想定されていない。

## 【0006】

本発明は、上述のような問題点に鑑みなされたものであり、艶消し塗膜の質感を保持しつつ、その塗膜表面の耐汚染性を高めることを目的とするものである。

40

## 【0007】

## 【特許文献 1】W O 9 9 / 5 4 4 1 4 号公報

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、艶消し塗膜層の表面に対し、有機質樹脂及びシリカを主成分とする特定被覆層を設けた塗膜積層体に想到し、本発明を完成させるに至った。

## 【0009】

すなわち、本発明は以下の特徴を有するものである。

1. 艶消し塗膜層の表面に、該艶消し塗膜層が視認可能な状態で被覆層が設けられ、

50

前記被覆層は、有機質樹脂及びシリカを固形分重量比率 100 : 50 ~ 100 : 500 で含むものであり、

前記被覆層に含まれるシリカは、平均一次粒子径 1 ~ 200 nm のシリカゾルに由来する凝集体であり、

前記被覆層の塗付量は固形分で 0.1 ~ 50 g / m<sup>2</sup>であることを特徴とする塗膜積層体。

2. 前記シリカゾルが、pH 5.0 以上 8.5 未満の水分散性シリカゾルであることを特徴とする 1. 記載の塗膜積層体。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、艶消し塗膜の質感を保持しつつ、その塗膜表面の耐汚染性を高めることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

【0012】

本発明の塗膜積層体は、艶消し塗膜層の表面に被覆層が設けられたものであり、主に建築物や土木構造物等の表面化粧用、特に風雨や太陽光等に晒される外装面の化粧用として好ましく適用できるものである。

【0013】

このうち艶消し塗膜層は、艶消し塗料によって形成される。このような艶消し塗料としては、JIS K 5663「合成樹脂エマルジョンペイント」に規定される塗料が挙げられる。このタイプの塗料は、一般にフラット塗料と呼ばれるものである。その他の艶消し塗料としては、JIS A 6909 に規定されるリシン塗料等の薄付け仕上塗材、スタッコ塗料等の厚付け仕上塗材等、その他石材調仕上塗材、砂岩調仕上塗材等の各種建築用仕上塗材が挙げられる。このような建築用仕上塗材は、凹凸模様が形成可能な厚膜タイプの材料として使用できるものである。

【0014】

艶消し塗膜層は、建築物や土木構造物等の基材表面に艶消し塗料を塗付・乾燥することによって形成できる。艶消し塗膜層は、建築物や土木構造物等の基材表面に予め旧塗膜として存在するものであってもよい。

なお、艶消し塗膜層における「艶消し」の程度は、その鏡面光沢度によって規定することができる。艶消し塗膜層の鏡面光沢度（測定角度 60 度）は通常 20 以下、好ましくは 15 以下、さらに好ましくは 10 以下である。

【0015】

本発明の塗膜積層体は、上述の艶消し塗膜層の表面に、被覆層が設けられたものである。この被覆層は、艶消し塗膜層が視認可能な状態で設けられる。すなわち、艶消し塗膜が有する色相、凹凸模様は、被覆層の有無にかかわらずほとんど変化しない。

【0016】

本発明における被覆層は、有機質樹脂及びシリカを含む被覆液によって形成されるものである。

このうち、有機質樹脂は、主にシリカを固定化する役割を担う成分である。有機質樹脂としては、例えば、セルロース、ポリビニルアルコール、バイオガム、ガラクトマンナン誘導体、アルギン酸誘導体、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリルシリコン樹脂、フッ素樹脂等、あるいはこれらの複合系等が挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を使用することができる。これらは架橋反応性を有するものであってもよい。有機質樹脂の形態としては、水溶性樹脂及び / または水分散性樹脂（樹脂エマルジョン）が好適である。

【0017】

被覆層におけるシリカは、平均一次粒子径 1 ~ 200 nm のシリカゾルに由来する凝集

10

20

30

40

50

体である。このようなシリカは、シラノール基等の極性基の作用により耐汚染性を発揮し、さらに凝集体の形成により底艶、濡れ色、干渉ムラ等の発生を抑制し、艶消し塗膜の質感を保持する役割を担う成分である。

#### 【 0 0 1 8 】

シリカゾルの平均一次粒子径は、通常 1 ~ 2 0 0 n m、好ましくは 5 ~ 1 0 0 n m である。この範囲内であれば、平均一次粒子径が異なる複数のシリカゾルを併用することもできる。シリカゾルの平均一次粒子径が 2 0 0 n m よりも大きい場合は、比表面積が小さくなり、シラノール基も減るため耐汚染性が不十分となる。平均一次粒子径が 1 n m よりも小さい場合は、シリカゾル自体が不安定化するため、実用的でない。なお、ここに言う平均一次粒子径は、光散乱法によって測定される値である。

10

#### 【 0 0 1 9 】

シリカゾルとしては、p H 5 . 0 以上 8 . 5 未満（好ましくは 6 . 0 以上 8 . 0 以下）の水分散性シリカゾルが好適である。このような p H に調製されたシリカゾルは、その粒子表面の豊富なシラノール基によって、優れた耐汚染効果を発揮することができる。また、水溶性樹脂及び / または水分散性樹脂と水分散性シリカゾルとの組合せにより、有機溶剤をほとんど含まない水性被覆液を得ることができる。

#### 【 0 0 2 0 】

このような中性タイプの水分散性シリカゾルは、シリケート化合物を原料として製造することができる。シリケート化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ n - プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n - ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ s e c - ブトキシシラン、テトラ t - ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等、あるいはこれらの縮合物等が挙げられる。この他、上記シリケート化合物以外のアルコキシシラン化合物や、アルコール類、グリコール類、グルコールエーテル類、フッ素アルコール、シランカップリング剤、ポリオキシアルキレン基含有化合物等を併せて使用することもできる。水分散性シリカゾルの媒体としては、水及び / または水溶性溶剤が使用できる。水溶性溶剤としては、例えば、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類等が挙げられる。

20

#### 【 0 0 2 1 】

被覆層におけるシリカは、このようなシリカゾルの一次粒子が二次凝集したものである。シリカゾルの二次凝集は、被覆層を形成する被覆液の濃度、荷電状態等を適宜調整することにより進行させることができる。例えば、被覆液における固形分濃度を十分に低く設定しておけば、被覆液の乾燥過程においてシリカゾル同士が接近し、その相互作用により二次凝集体が生成される。このような理由から、被覆液の固形分濃度は、通常 1 0 重量 % 以下（好ましくは 5 重量 % 以下、より好ましくは 3 重量 % 以下）に設定することが望ましい。さらに、被覆液を構成する有機質樹脂として、異なる 2 種以上の樹脂を併用することも、二次凝集体の生成には有効な手段である。一例としてアクリル樹脂とウレタン樹脂、アクリルシリコン樹脂とウレタン樹脂、アクリル樹脂とエポキシ樹脂、アクリルシリコン樹脂とエポキシ樹脂、アクリル樹脂とバイオガム、アクリルシリコン樹脂とバイオガムの組合せ等が挙げられる。2 種の樹脂を組合せて使用する場合は、固形分重量比において、一方の樹脂が他方の樹脂の 1 / 9 未満となるように調整すればよい。

30

40

#### 【 0 0 2 2 】

被覆層における有機質樹脂とシリカの固形分重量比率は、通常 1 0 0 : 5 0 ~ 1 0 0 : 5 0 0（好ましくは 1 0 0 : 8 0 ~ 1 0 0 : 4 0 0、より好ましくは 1 0 0 : 1 0 0 ~ 1 0 0 : 3 0 0）とする。このような範囲内であれば、艶消し塗膜の質感を保持しつつ、優れた耐汚染性能を得ることができる。この固形分比率においてシリカが少なすぎる場合は、艶消し塗膜の質感が損われやすく、また耐汚染性の点で十分な効果を得ることができない。シリカが多すぎる場合は、被覆層のシリカが経時的に脱離して耐汚染効果が損なわれるおそれがある。また、被覆層に割れが生じやすくなる。

#### 【 0 0 2 3 】

被覆層を形成する被覆液には、有機質樹脂とシリカ以外の成分を適宜混合することがで

50

きる。このような成分としては、例えば、増粘剤、レベリング剤、湿潤剤、可塑剤、造膜助剤、凍結防止剤、pH調整剤、防腐剤、防黴剤、防藻剤、抗菌剤、分散剤、消泡剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料、触媒、架橋剤等が挙げられる。被覆液のpHは、被覆液の安定性の点でpH5.0以上8.5未満（好ましくは6.5以上8.0以下）とすることが望ましい。

#### 【0024】

被覆層を形成する際には、スプレー塗り、刷毛塗り、ローラー塗り等の塗装手段を適宜採用することができる。

被覆層の塗付量は固形分で $0.1 \sim 50 \text{ g/m}^2$ （好ましくは $0.5 \sim 20 \text{ g/m}^2$ ）とする。塗付量が $0.1 \text{ g/m}^2$ よりも少ない場合は耐汚染性向上効果が得られず、 $50 \text{ g/m}^2$ よりも多い場合は、艶消し塗膜表面の微細な凹凸が平坦化してしまい、艶消し塗膜の質感が損われやすくなる。なお、本発明における被覆層は、上記範囲内で塗付量が多少変動しても艶むら等の不具合が生じないため、塗付作業の効率化を図ることができる。

#### 【実施例】

#### 【0025】

以下に実施例を示し、本発明の特徴をより明確にする。

#### 【0026】

##### （水性被覆液A）

アクリルシリコン樹脂エマルション（固形分50重量％）、水溶性ウレタン樹脂（固形分35重量％）、水分散性シリカゾル（pH7.6、固形分20重量％、平均1次粒子径 $27 \text{ nm}$ ）を固形分重量比率92：8：125で混合し、これに水を加えて固形分2重量％、pH7.2の水性被覆液Aを作製した。この水性被覆液Aを黒色紙上に塗付量（固形分）が $3 \text{ g/m}^2$ でスプレー塗装し、標準状態で24時間乾燥させ、その塗膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、シリカゾルの凝集体が確認された。

#### 【0027】

##### （水性被覆液B）

アクリルシリコン樹脂エマルション（固形分50重量％）、水溶性エポキシ樹脂（固形分100重量％）、水分散性シリカゾル（pH7.6、固形分20重量％、平均1次粒子径 $27 \text{ nm}$ ）を固形分重量比率92：8：125で混合し、これに水を加えて固形分2重量％、pH7.2の水性被覆液Bを作製した。この水性被覆液Bを黒色紙上に塗付量（固形分）が $3 \text{ g/m}^2$ でスプレー塗装し、標準状態で24時間乾燥させ、その塗膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、シリカゾルの凝集体が確認された。

#### 【0028】

##### （水性被覆液C）

アクリルシリコン樹脂エマルション（固形分50重量％）、バイオガム（固形分100重量％）、水分散性シリカゾル（pH7.6、固形分20重量％、平均1次粒子径 $27 \text{ nm}$ ）を固形分重量比率92：8：125で混合し、これに水を加えて固形分2重量％、pH7.2の水性被覆液Cを作製した。この水性被覆液Cを黒色紙上に塗付量（固形分）が $3 \text{ g/m}^2$ でスプレー塗装し、標準状態で24時間乾燥させ、その塗膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、シリカゾルの凝集体が確認された。

#### 【0029】

##### （水性被覆液D）

アクリルシリコン樹脂エマルション（固形分50重量％）、水分散性シリカゾル（pH7.6、固形分20重量％、平均1次粒子径 $27 \text{ nm}$ ）を固形分重量比率100：125で混合し、これに水を加え、さらに0.1N酢酸水溶液を用いて固形分2重量％、pH6.0の水性被覆液Dを作製した。この水性被覆液Dを黒色紙上に塗付量（固形分）が $3 \text{ g/m}^2$ でスプレー塗装し、標準状態で24時間乾燥させ、その塗膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、シリカゾルの凝集体が確認された。

#### 【0030】

##### （水性被覆液E）

アクリルシリコン樹脂エマルジョン（固形分 50 重量％）、水分散性シリカゾル（pH 7.6、固形分 20 重量％、平均 1 次粒子径 27 nm）を固形分重量比率 100 : 125 で混合し、これに水を加えて固形分 2 重量％、pH 7.2 の水性被覆液 E を作製した。この水性被覆液 E を黒色紙上に塗付量（固形分）が  $3 \text{ g/m}^2$  でスプレー塗装し、標準状態で 24 時間乾燥させ、その塗膜を走査型電子顕微鏡で観察したところ、凝集体の存在は認められなかった。

#### 【0031】

##### （試験例 1）

アクリル樹脂エマルジョン（固形分 50 重量％）200 重量部に対し、酸化チタン分散液（固形分 70 重量％）40 重量部、重質炭酸カルシウム（平均粒子径  $8 \mu\text{m}$ ）160 重量部、寒水石（平均粒子径  $200 \mu\text{m}$ ）270 重量部、造膜助剤 16 重量部、増粘剤 5 重量部、消泡剤 5 重量部を常法により均一に混合して艶消し塗料を作製した。予めシーラー処理を行ったスレート板に、上記方法にて得られた艶消し塗料を塗付量（固形分）が  $80 \text{ g/m}^2$  となるように鋳塗りし、標準状態（温度 23℃・相対湿度 50％）で 48 時間乾燥させることにより、白色の艶消し塗膜を形成させた。この艶消し塗膜の鏡面光沢度は 1.6 であった。

また、上記艶消し塗料に対し、カーボンブラック分散液（固形分 20 重量％）を 3 重量％添加した後、同様の方法で塗装を行い、灰色の艶消し塗膜を形成させた。この艶消し塗膜の鏡面光沢度は 1.9 であった。

#### 【0032】

以上の方法で得られた各艶消し塗膜に対し、前記水性被覆液 A を塗付量（固形分）が  $3 \text{ g/m}^2$  となるようにスプレー塗装し、標準状態で 24 時間乾燥させた。このようにして得られた各試験体の仕上状態を確認したところ、艶・色の状態や全体的な質感において艶消し塗膜との差異は認められなかった。

次に白色の試験体を大阪府茨木市にて南向き 45 度の角度で屋外曝露し、3 ヶ月後の外観を確認した。その結果、水性被覆液 A を塗付した試験体における白色度の変化（L）は -0.8 であった。なお、艶消し塗膜のみを形成させた試験体について同様の試験を行ったところ、その L は -4.5 であった。

#### 【0033】

##### （試験例 2）

水性被覆液 A に替えて水性被覆液 B を使用した以外は、試験例 1 と同様の方法で試験体を作製した。その仕上状態を確認したところ、艶・色の状態や全体的な質感において艶消し塗膜との差異は認められなかった。屋外曝露試験における L は -0.6 であった。

#### 【0034】

##### （試験例 3）

水性被覆液 A に替えて水性被覆液 C を使用した以外は、試験例 1 と同様の方法で試験体を作製した。その仕上状態を確認したところ、艶・色の状態や全体的な質感において艶消し塗膜との差異は認められなかった。屋外曝露試験における L は -0.6 であった。

#### 【0035】

##### （試験例 4）

水性被覆液 A に替えて水性被覆液 D を使用した以外は、試験例 1 と同様の方法で試験体を作製した。その仕上状態を確認したところ、艶・色の状態や全体的な質感において艶消し塗膜との差異は認められなかった。屋外曝露試験における L は -1.2 であった。

#### 【0036】

##### （試験例 5）

水性被覆液 A に替えて水性被覆液 E を使用した以外は、試験例 1 と同様の方法で試験体を作製した。その仕上状態を確認したところ、底艶と濡れ色の発生が認められた。屋外曝露試験における L は -0.8 であった。

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭54-139938(JP,A)  
特開2005-162825(JP,A)  
特開平11-116885(JP,A)  
特開2004-067749(JP,A)  
特開2004-300344(JP,A)  
国際公開第2005/075583(WO,A1)  
国際公開第2005/063899(WO,A1)  
特開2004-197086(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00  
B05D 1/00 - 7/26