

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 24 年 4 月 12 日 (2012.4.12)

【公開番号】特開 2010-222427 (P2010-222427A)

【公開日】平成 22 年 10 月 7 日 (2010.10.7)

【年通号数】公開・登録公報 2010-040

【出願番号】特願 2009-69418 (P2009-69418)

【国際特許分類】

C 0 9 D 183/00 (2006.01)

C 0 9 D 7/12 (2006.01)

C 0 9 D 5/00 (2006.01)

C 0 9 K 3/00 (2006.01)

B 0 5 D 7/24 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 D 183/00 Z N M

C 0 9 D 7/12

C 0 9 D 5/00 Z

C 0 9 K 3/00 1 1 2 Z

B 0 5 D 7/24 3 0 1 H

【手続補正書】

【提出日】平成 24 年 2 月 23 日 (2012.2.23)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 次粒子径が 3 ～ 5 0 n m であるシリカ微粒子の、p H 8 . 0 ～ 1 1 . 0 の懸濁液と  
p K a 値が 3 . 0 9 ～ 7 . 0 である無機酸または有機酸からなる p H 調整剤と、  
を含有し、

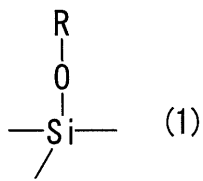
p H が 3 . 0 ～ 6 . 5 であり、

アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有するクリヤー塗膜上に塗布されること  
を特徴とする水性コーティング剤。

【請求項 2】

前記アルコキシシラン構成単位が一般式 ( 1 )

【化 1】



( 式中、R はアルキル基である。 )

で表される構成単位であること

を特徴とする請求項 1 に記載の水性コーティング剤。

【請求項 3】

前記シリカ微粒子の含有量が、前記水性コーティング剤全体 100 質量部に対して 0.1 ~ 10 質量部であること

を特徴とする請求項 1 または 2 に記載の水性コーティング剤。

【請求項 4】

更に酸化チタンを含有すること

を特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の水性コーティング剤。

【請求項 5】

前記酸化チタンが光触媒活性を有し、

前記酸化チタンの平均粒子径が 30 nm ~ 140 nm であり、かつ

前記酸化チタンの含有量が水性コーティング剤全体 100 質量部に対して 0.005 ~ 2 質量部であること

を特徴とする請求項 4 に記載の水性コーティング剤。

【請求項 6】

更にノニオン系界面活性剤を含有すること

を特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の水性コーティング剤。

【請求項 7】

前記ノニオン系界面活性剤が、

アルキレンオキサイドユニットを有するもの、

アセチレンジオールユニットを有するもの、

アルキレンオキサイドユニットとアセチレンジオールユニットとを有するもの、

アクリル系ポリマー界面活性剤、

シリコン系界面活性剤、および

フッ素系界面活性剤

から選ばれる少なくとも一つの界面活性剤であること

を特徴とする請求項 6 に記載の水性コーティング剤。

【請求項 8】

前記ノニオン系界面活性剤の含有量が、前記水性コーティング剤全体 100 質量部に対して、0.02 ~ 5 質量部であること

を特徴とする請求項 6 または 7 に記載の水性コーティング剤。

【請求項 9】

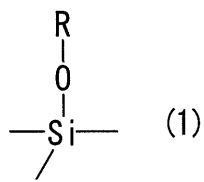
アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有する塗膜を有する塗装板であって、

前記塗膜上に請求項 1 に記載の水性コーティング剤から形成されたコーティング層を有する、塗装板。

【請求項 10】

前記アルコキシシラン構成単位が一般式 (1)

【化 2】



(式中、R はアルキル基である。)

で表される構成単位であること

を特徴とする請求項 9 に記載の塗装板。

【請求項 11】

アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有する塗膜を用意する工程と、

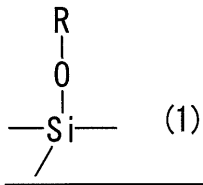
前記塗膜上に請求項 1 に記載の水性コーティング剤を塗布してコーティング層を形成する工程と、

を備える塗装方法。

【請求項 1 2】

前記アルコキシシラン構成単位が一般式 ( 1 )

【化 3】



( 式中、R はアルキル基である。 )

で表される構成単位であること

を特徴とする請求項 1 1 に記載の塗装方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】水性コーティング剤、塗装板、および、塗装方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性コーティング剤、それから形成されたコーティング膜を有する塗装板、および、塗装方法に関する。

【背景技術】

【0002】

外壁用の建築板は、通常、彩色を施す着色層の上に、耐候性や防汚性などを付与する目的で、当該着色層の上にクリアー塗膜が形成されることが多い。例えば、シリカ微粒子を含有するクリアー塗料組成物を塗布することにより、防汚膜を形成することも知られている。

【0003】

具体的には、特許文献 1 には、凹凸模様を有する板材の表面に塗装を施し、塗膜を形成し、その上にシリカ微粒子と、アルコールと、水と、界面活性剤とを含有する防汚処理剤を塗布することを特徴とする防汚層の形成方法、が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 3 9 6 4 8 4 7 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、下地となる塗膜が、アルコキシシラン部を有する構成単位 ( 本明細書中、アルコキシシラン構成単位と称する場合がある。 ) を有する重合体を含有する塗膜で構成されている場合、当該下地塗膜上に、さらに優れた耐候性や防汚性などの機能を付与するために、シリカ微粒子を含有させた水性コーティング剤を用いて、塗膜形成しようとする、下地となる塗膜が撥水性を有するために、当該水性コーティング剤をはじいてしまうことがある。このような場合には、水性コーティング剤を当該膜状に均一に塗布することができず、建築板の美観を損ねてしまう。

【0006】

したがって、本発明は、このような問題を防ぐため、塗膜がアルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有する場合であっても、当該塗膜にはじかれることなく（すなわち当該塗膜への濡れ性が高く）、均一な塗布が可能な、シリカ微粒子を含有する水性コーティング剤、それから形成されたコーティング膜を有する塗装板、および、塗装方法を提供する事を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討の結果、シリカ微粒子を含有する水性コーティング剤のpHを3.0～6.5に調整することによって、塗膜がアルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有する場合であっても、当該塗膜への濡れ性が高くなり、均一な塗布が可能になることを見出し、さらなる検討の結果、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、後記の[1]～[8]の水性コーティング剤、[9]および[10]の塗装板、ならびに[11]および[12]の塗装方法等を提供するものである。

[1]

1次粒子径が3～50nmであるシリカ微粒子の、pH8.0～11.0の懸濁液とpKa値が3.09～7.0である無機酸または有機酸からなるpH調整剤と、

を含有し、

pHが3.0～6.5であり、

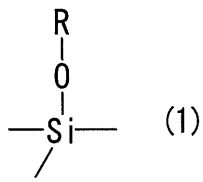
アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有するクリアー塗膜上に塗布されることを特徴とする水性コーティング剤。

[2]

前記アルコキシシラン構成単位が一般式(1)

【0008】

【化1】



(式中、Rはアルキル基である。)

で表される構成単位であること

を特徴とする前記[1]に記載の水性コーティング剤。

[3]

前記シリカ微粒子の含有量が、前記水性コーティング剤全体100質量部に対して0.1～10質量部であること

を特徴とする前記[1]または前記[2]のいずれか1項に記載の水性コーティング剤。

[4]

更に酸化チタンを含有すること

を特徴とする前記[1]から前記[3]のいずれか1項に記載の水性コーティング剤。

[5]

前記酸化チタンが光触媒活性を有し、

前記酸化チタンの平均粒子径が30nm～140nmであり、かつ

前記酸化チタンの含有量が水性コーティング剤全体100質量部に対して0.005～2質量部であること

を特徴とする前記[4]に記載の水性コーティング剤。

[6]

更にノニオン系界面活性剤を含有すること

を特徴とする前記[1]から[5]のいずれか1項に記載の水性コーティング剤。

[ 7 ]

前記ノニオン系界面活性剤が、  
アルキレンオキサイドユニットを有するもの、  
アセチレンジオールユニットを有するもの、  
アルキレンオキサイドユニットとアセチレンジオールユニットとを有するもの、  
アクリル系ポリマー界面活性剤、  
シリコン系界面活性剤、および  
フッ素系界面活性剤  
から選ばれる少なくとも一つの界面活性剤であること  
を特徴とする前記 [ 6 ] に記載の水性コーティング剤。

[ 7 ]

前記ノニオン系界面活性剤の含有量が、前記水性コーティング剤全体 100 質量部に対して、0.02～5 質量部であること  
を特徴とする前記 [ 6 ] または前記 [ 7 ] に記載の水性コーティング剤。

[ 9 ]

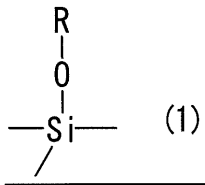
アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含む塗膜を有する塗装板であって、  
前記塗膜上に前記 [ 1 ] に記載の水性コーティング剤から形成されたコーティング層を有する、塗装板。

[ 10 ]

前記アルコキシシラン構成単位が一般式 ( 1 )

【 0009 】

【化 2】



( 式中、R はアルキル基である。 )

で表される構成単位であること  
を特徴とする前記 [ 9 ] に記載の塗装板。

[ 11 ]

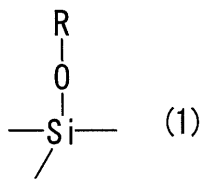
アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含む塗膜を用意する工程と、  
前記塗膜上に請求項 1 に記載の水性コーティング剤を塗布してコーティング層を形成する工程と、  
を備える塗装方法。

[ 12 ]

前記アルコキシシラン構成単位が一般式 ( 1 )

【 0010 】

【化 3】



( 式中、R はアルキル基である。 )

で表される構成単位であること

を特徴とする前記 [ 1 1 ] に記載の塗装方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、塗膜がアルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有する場合であっても、当該塗膜への濡れ性が高く、均一な塗布が可能な、シリカ微粒子を含有する水性コーティング剤が提供される。

【 0 0 1 2 】

また、本願発明は、アルコキシシラン部を構成単位として含む重合体を含有する塗膜を下地として有する塗装板であって、前記塗膜上に前記水性コーティング剤から形成されたコーティング層を有する、いまだかつて無い、優れたセルフクリーニング機能が付与された塗装板を提供する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

[ 水性コーティング剤 ]

以下に、本発明の水性コーティング剤を詳しく説明する。

【 0 0 1 4 】

本発明の水性コーティング剤は、  
1次粒子径が3～50nmであるシリカ微粒子と  
pKa値が3.09～7.0である無機酸または有機酸からなるpH調整剤と、  
を含有し、  
pHが3.0～6.5である。

【 0 0 1 5 】

本発明の水性コーティング剤は、pHが3.0～6.5である。

【 0 0 1 6 】

pHが3.0未満であっても、pHが6.5を超えても、コーティングの対象が、アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有する塗膜である場合、当該塗膜への濡れ性が低くなる恐れがある。

【 0 0 1 7 】

当該pHの調整方法については、後記で説明する。

[ シリカ微粒子 ]

本発明の水性コーティング剤は、1次粒子径が3～50nmであるシリカ微粒子を含有する。

【 0 0 1 8 】

本発明の水性コーティング剤に用いられるシリカ微粒子は、その1次粒子径が3～50nmのものである。1次粒子径が3nm未満のシリカ微粒子は水との親和性が高くなりすぎて前記アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有する塗膜の上に塗装して得られるシリカ微粒子を含むコーティング層に水を掛けるとシリカ微粒子を含むコーティング層だけが流れ落ちてしまい、このような塗膜の防汚効果が不十分となる恐れがあり、50nmを超えるとシリカ微粒子を含むコーティング層の凸凹が大きくなりすぎて、塗膜外観が低下する恐れがある。前記シリカ微粒子の好ましい1次粒子径は、10～25nmである。シリカ微粒子の1次粒子径の測定は、電子顕微鏡観察などのよく知られた測定方法により求めることができる。

【 0 0 1 9 】

本発明の水性コーティング剤におけるシリカ微粒子の含有率は、水性コーティング剤全体100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.5～5質量部がより好ましい。0.1質量部未満では、アルコキシシラン部を含む塗膜において十分な防汚効果を得られない恐れがあり、10質量部を超えるとシリカ微粒子を含むコーティング層の凸凹が大きくなりすぎて、塗膜外観が悪くなる恐れがある。

【 0 0 2 0 】

本発明で用いられるシリカ微粒子としては、例えば、ナトリウム塩部分やアンモニウム

塩部分を有することによって塩基性を示すシリカ微粒子が好適に用いられる。これは以下に説明する理由による。

【0021】

一般に、シリカ微粒子は、シリカ微粒子の懸濁液として入手することができる。したがって、本発明で用いられるシリカ微粒子は、通常シリカ微粒子の懸濁液に由来する。

【0022】

前記シリカ微粒子の懸濁液（コロイダルシリカともいう）は、塩基性領域で安定化されたものと酸性領域で安定化されたものが市販されているが、酸性領域で安定化されたシリカ微粒子の多くは、有機溶媒またはその他の成分と混合すると、分散安定性が損なわれてしまい、組成物を作成する上で使いにくい。また、酸性領域で安定化されたシリカ微粒子を使用すると、分散安定性を損なって凝集したシリカ微粒子に存在によって、塗装直後や曝露試験後に塗膜外観不良を発生することがある。

【0023】

このため、前記シリカ微粒子の懸濁液の分散安定性を確保するためには、塩基性を示すシリカ微粒子が好ましい。しかし、前記アルコキシシラン部の重合反応は、強い塩基性の条件下でも進行することが知られている。

【0024】

市販されているシリカ微粒子の懸濁液は、強い塩基性化合物で中和されて塩基性領域で安定化されたものが多い。しかし、強い塩基性化合物が存在する条件下では、下地となるアルコキシシラン部の重合反応が進行する場合があります、このような場合には、予測不能な不具合が発生する恐れがある。このため、前記シリカ微粒子の懸濁液は、強塩基性化合物を用いずに、塩基性領域で安定化されたシリカ微粒子懸濁液を用いることが好ましい。

【0025】

具体的には、シリカ微粒子の懸濁液のpHは、8.0～11.0のものが好ましく、8.5～10.5のものがより好ましい。前記した好ましい範囲外のpHを有するシリカ微粒子の懸濁液は、前記の不具合が発生させる恐れがある。

【0026】

このようなシリカ微粒子（またはシリカ微粒子の懸濁液）は市販品によって容易に入手することができる。より具体的には次の商品が本発明に利用することができる。

【0027】

株式会社ADEKA製アデライトAT-20、30、50、20A、30A  
日産化学工業株式会社製スノーテックスSS、スノーテックスXS、スノーテックスS、スノーテックスN、スノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40、スノーテックスC  
触媒化成工業株式会社製カタロイド350、20H、30、30H、40、50、SA  
日本化学工業株式会社製シリカドール20、30、40  
三菱モンサント製サイトンX-30、D-30、T-40  
デュボン製ルドックスSM-30、L、HS-30、HS-40、TM、AM  
ナルコ製ナルコアグ1115、1130、1030、1140、1050、2327

前述の通り、本発明の水性コーティング剤は、pHが3.0～6.5である。

【0028】

当該水性コーティング剤のpHの調整は、pKa値が3.09～7.0、好ましくは、pKa値が3.5～7.0である酸を添加することによって、行われる。

【0029】

なかでも、高い濡れ性を得る観点から、pKa値が3.5～5.0である酸が好ましい。

【0030】

水性コーティング剤のpH調整を前記のpKa値の下限を下回る強い酸や前記のpKa値の上限を上回る塩基性化合物をpH調整剤として用いた場合、本発明の水性コーティング剤が塗装される下層にあるアルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有する塗膜に

含まれるアルコキシシラン部の重合反応が急速に進む可能性がある。

【0031】

アルコキシシラン部の重合反応が急速に進んだ場合、アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含む塗膜表面の撥水性が高くなりすぎる可能性があり、そのような塗膜の上に本発明の水性コーティング剤を塗布しても、均一に塗布することができず場合によってははじきと呼ばれる現象が発生する場合がある。

【0032】

このような  $pK_a$  値をもつ酸としては、例えば、酢酸 ( $pK_a$  4.76)、グリコール酸 ( $pK_a$  3.82)、リンゴ酸 ( $pK_a$  3.40)、グルタル酸 ( $pK_a$  4.34)、アジピン酸 ( $pK_a$  4.42)、コハク酸 ( $pK_a$  4.21)、乳酸 ( $pK_a$  3.86)、クエン酸 ( $pK_a$  3.09)、およびギ酸 ( $pK_a$  3.77) が挙げられる。これら酸のうち、 $pK_a$  値が 3.5 ~ 5.0 のものが特に好ましく、また 2 種類以上の酸を併用して用いてもよい。

【0033】

本発明の水性コーティング剤における前記 pH 調整剤の添加量は、本発明の水性コーティング剤の pH が 3.0 ~ 6.5 になるように、決定すればよい。

【0034】

本発明の水性コーティング剤は、更に、酸化チタン (二酸化チタン) を含有することが好ましい。

【0035】

特に、本発明の水性コーティング剤に用いられる酸化チタンは、光触媒活性を有するものが好ましい。

【0036】

この光触媒作用により、本発明の水性コーティング剤から形成される防汚層に、汚れの分解機能を付加するとともに、親水性を強化することができる。特に結晶型がアナターゼ型の酸化チタンは、照射された光 (紫外光) のエネルギーにより励起電子と正孔を生成し、その生成した励起電子と正孔により酸化チタン表面での酸素と水分の存在下で  $O_2^-$ 、 $O^-$ 、 $\cdot OH$  ( $\cdot$  は不対電子を示し、ラジカル種であることを意味する。) などの活性酸素種を生成する。このように酸化チタンの表面で生成した活性酸素種が汚れの分解機能の付加や親水性を強化することに利用できると考えられる。

【0037】

本発明の水性コーティング剤に用いられる酸化チタンは、好ましくは、平均粒子径 30 nm ~ 140 nm の粒子であり、より好ましくは 50 nm ~ 120 nm の粒子である。平均粒子径は、レーザーを利用した散乱法によって測定できる。平均粒子径が 30 nm 未満の粒子では、塗膜の透明性は高くなるが、成膜時にひび割れやすくなるため、膜厚を増加させることが困難である。一方、平均粒子径が 140 nm より大きい場合は、元来酸化チタンは白色顔料であるため、隠蔽性が高く、塗膜を白濁化するので、透明性を有する塗膜を求める場合は、好ましくない。また、塗布液組成によっては、保管中に沈殿物特に再分散が不可能なハードケーキを生成する可能性があり好ましくない。

【0038】

本発明の水性コーティング剤における光触媒活性チタンの含有率は、水性コーティング剤全体 100 質量部に対して、0.005 ~ 2 質量部が好ましく、0.025 ~ 0.5 質量部がより好ましい。光触媒活性チタンの含有率の好ましい下限を下回ると光触媒活性による防汚効果が期待できず、一方で好ましい上限を上回ると塗膜の外観不良が発生し好ましくない。

【0039】

前記の要件を満たす酸化チタンとしては、STS-21 (商品名、石原産業株式会社製)、STS-01 (商品名、石原産業株式会社製) が、STS-100 (商品名、石原産業株式会社製) など挙げられる。

【0040】



本発明の水性コーティング剤は、更に、界面活性剤を含有することが好ましい。

【 0 0 4 1 】

界面活性剤により、本発明の水性コーティング剤の前記塗膜への濡れ性を更に高くすることができる。

【 0 0 4 2 】

本発明の水性コーティング剤に用いられる界面活性剤としては、水性コーティング剤の安定性の観点から、ノニオン系界面活性剤が好ましい。前記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキレンオキサイドユニットを有しているもの、アセチレンジオールユニットを有するもの、アルキレンオキサイドユニットとアセチレンジオールユニットとを有するもの、アクリル系ポリマー界面活性剤、シリコン系界面活性剤、およびフッ素系界面活性剤などが挙げられる。これらの界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 3 】

前記「アルキレンオキサイドユニットを有する界面活性剤」としては、例えば、ニューコール 2302、2303、2305、2307、2308、2308HE、2310、2312、1204、1210、1305、1310、2502-A、3504-C、2303-Y、2304-YM、2304-Y、NT-3、NT-5、NT-7、NT-9（商品名、日本乳化剤株式会社）；ナロアクティー N-40、ID-40、エマルミン 40、50、60、セドラン FF-180、200、210、セドラン SF-506、イオネット DL-200、MO-200、サンモリン 11（商品名、三洋化成株式会社）；および SNウェット 366、980、984（商品名、サンノブコ株式会社）が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

前記「アセチレンジオールを有する界面活性剤」としては、例えば、サーフィノール 104、420、440、465、MD20、PSA-336、2502、ダイノール 604、607（商品名、エアープロダクツジャパン株式会社）が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

前記「アクリル系ポリマー界面活性剤」としては、例えば、ポリフロー WS、WS-30、WS-314（商品名、共栄社化学株式会社）；および BYK-380N、BYK-381（商品名、ビッグケミージャパン株式会社）が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

前記「シリコン系界面活性剤」としては、例えば、グラノール 100、400、440、ポリフロー KL-245、KL-270、KL-280、KL-600（商品名、共栄社化学株式会社）；BYK-307、333、345、346、348、375、378（商品名、ビッグケミージャパン株式会社）；および SNウェット 125、126（商品名、サンノブコ株式会社）が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

前記「フッ素界面活性剤」としては、例えば、フタージェント 250、251、222F、208G（商品名、株式会社ネオス）；メガファック F-443、F-444、F-445、F-470、F-471、F-475、F-477、F-479（商品名、DIC株式会社）；NOVEC FC-4430、4432（商品名、3M）；ユニダイン DS-401、403（商品名、日進化成、ダイキン）；および エフトップ EF-121、EF-122A、EF-128B、EF-122C（商品名、ジェムコ）が挙げられる。

## 【 0 0 4 8 】

本発明の水性コーティング剤における界面活性剤の含有率は、前記の界面活性剤の効果をj得る観点から、水性コーティング剤全体 1 0 0 質量部に対して、好ましくは、0 . 0 2 ~ 5 質量部、より好ましくは、0 . 1 ~ 1 質量部である。

## 【 0 0 4 9 】

本発明の水性コーティング剤は、更に、防藻剤あるいは防カビ剤からなる抗菌性複合体を含有していてもよい。抗菌性複合体は、藻、カビの発生を抑制する機能を有することを特徴とする。抗菌性複合体はコロイダルシリカ表面の微小凹凸に定着し、該コロイダルシリカは基材表面の塗膜に水素結合を介して固定される。

## 【 0 0 5 0 】

抗菌性複合体の成分としては、有機系抗菌剤と、無機質系抗菌剤をそれぞれ 1 種以上を配合したものを使用することができる。有機系抗菌剤としては、ピリチオン系抗菌剤、ニトリル系抗菌剤、ピリジン抗菌剤、ハロアルキルチオ系抗菌剤、有機ヨード系抗菌剤、チアゾール系抗菌剤、ベンツイミダゾール系抗菌剤、イミダゾール系抗菌剤等がある。無機質系抗菌剤としては、結晶性アルミノケイ酸銀及びナトリウム（銀置換ゼオライト）、銀ノ亜鉛ゼオライト、銀ノゼオライト、リン酸ジルコニウム、酸化銀リン酸ジルコニウム、酸化銀、銀担持リン酸ジルコニウム、酸化亜鉛、リン酸チタン、酸化亜鉛及び酸化チタンのゲル混合物、リン酸チタン銀担持ゲルと酸化亜鉛の混合物、銀担持二酸化珪素、酸化銀、トリリン酸アンモニウム及びリン酸ナトリウムの混合物、塩化銀、銀、銅、銅化合物テトラアミン銅イオン燐酸系の硝子金属酸化物を含む親水性アミノシリコンポリマーがある。

## 【 0 0 5 1 】

また、本発明の水性コーティング剤は、水含有する。

## 【 0 0 5 2 】

本発明の水性コーティング剤における水の含有率は、塗装作業性を確保できるように調製すればよい。たとえば塗料をスプレー塗装する場合は、塗装機から塗料が吐出する範囲の粘度や塗着した後の塗料に適度な流動性を確保できるように固形分濃度を調整すればよい。また刷毛で塗装する場合も刷毛塗りに適した粘度になるように調製すればよい。

## 【 0 0 5 3 】

[ 本発明の水性コーティング剤の製造方法 ]

本発明の水性コーティング剤は、前記で説明した成分を当該技術分野で慣用の方法を用いて混合することによって、製造することができる。

## 【 0 0 5 4 】

当該製造方法は、

1 次粒子径が 3 ~ 5 0 n m であるシリカ微粒子の、p H 8 ~ 1 1 の懸濁液に、p K a 値が 3 . 0 9 ~ 7 . 0 である無機酸または有機酸からなる p H 調整剤を添加することによって p H を 3 . 0 ~ 6 . 5 に調整する工程を含む。

## 【 0 0 5 5 】

ここで、1 次粒子径が 3 ~ 5 0 n m であるシリカ微粒子の、p H 8 ~ 1 1 の懸濁液は、単独で存在していてもよく、他の成分と混合された状態であってもよい。

## 【 0 0 5 6 】

当業者に明らかなように、1 次粒子径が 3 ~ 5 0 n m であるシリカ微粒子の、p H 8 ~ 1 1 の懸濁液が、他の成分と混合されている場合、混合液の p H は、必ずしも、p H 8 ~ 1 1 でなくてもよく、その場合も本発明の製造方法の範囲内である。

## 【 0 0 5 7 】

本発明の水性コーティング剤は、アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有する塗膜にも、好ましく適用することができ、当該塗膜にはじかれることなく、均一な塗布が可能である。

## 【 0 0 5 8 】

「アルコキシシラン構成単位を有する重合体」としては、例えば、テトラエトキシシラ

ンのようなシリケート化合物の重合体等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

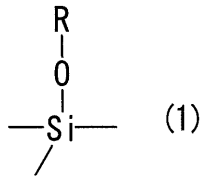
前記アルコキシシラン部としては、例えば、メトキシシラン部、エトキシシラン部、プロポキシシラン部、およびイソプロポキシシラン部等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

前記アルコキシシラン構成単位として、具体的には、一般式 ( 1 )

【 0 0 6 1 】

【化 4】



( 式中、R はアルキル基である。 )

で表される構成単位が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

R で示されるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、およびイソブチル基が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

かかる重合体を含有する塗膜としては、例えば、クリアー塗膜およびエナメル塗膜が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

本発明の水性コーティング剤を前記のような塗膜の表面に塗布、および乾燥させることにより、コーティング層が形成される。

【 0 0 6 5 】

本発明の水性コーティング剤を当該塗膜の表面に塗布する方法としては、水性塗料に用いられる慣用の方法を用いればよく、その例としては、刷毛、ローラー、スプレー、またはエアレススプレーなどを用いて塗布する方法が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

当該塗布後の乾燥は、常温で行ってもよく、乾燥時間を短縮するため、加熱して行ってもよい。

【 0 0 6 7 】

本発明の水性コーティング剤を適用する塗膜は、好ましくは、屋外で長期間使用される物品 ( 例、窯業建材 ) の表面上に形成された塗膜である。

【 0 0 6 8 】

このようにして形成されたコーティング層を有する外壁材の建築板もまた、本発明の一態様である。

【 0 0 6 9 】

さらに塗装時の作業性を確保するために、粘土鉱物、アルカリ膨潤性の増粘剤、ウレタン会合性の増粘剤など当業者にとって慣用の各種増粘剤 ( 「粘度調整剤」ともいう ) をさらに添加してもよいのは、いうまでもない。

【 0 0 7 0 】

本発明の水性コーティング剤を塗布し、乾燥して得られるコーティング層は、膜厚が 0 . 1 ~ 2 . 0 μ m であることが好ましく、前記好ましい膜厚の下限を下回ると防汚効果を得られない場合がある一方で、好ましい上限を上回ると経時により塗膜にワレが発生する場合があり、好ましくない。水性コーティング剤の塗布量は、固形分濃度と乾燥後の膜厚の関係で決定される。

【実施例】

## 【 0 0 7 1 】

以下に、本発明を実施例および比較例によって更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【 0 0 7 2 】

[ 実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3 ( pH と濡れ性との相関性試験 ) ]

以下の 1 . ~ 5 . の塗装工程により、実施例 1 ~ 3 、および比較例 1 ~ 3 の、塗装されたサイディングボードを製造した。なお、当該 1 . ~ 5 . の塗装工程は連続して行った。

## 【 0 0 7 3 】

## 1 . 塗装基材

市販のシーラー塗装サイディングボード UB ボード 1 2 フラット 2 本溝 ( 商品名、ウベボード株式会社製 ) を使用した。

## 【 0 0 7 4 】

## 2 . ベースエナメル塗装

オーデタイト 3 9 0 ( 濃紺色 ) ( 商品名、日本ペイント ) をエアースプレーにて塗布量  $100\text{ g/m}^2$  塗装後、ジェット乾燥機 (  $100\text{ m} \times 10\text{ m} \times 3\text{ 分}$ 、 $10\text{ m/s}$  ) にて乾燥させた。

## 【 0 0 7 5 】

## 3 . クリヤー塗装

W - 3 1 0 8 F ( 商品名、カネカ ; アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有する無機有機ハイブリッド樹脂 )  $100$  質量部に対し、硬化剤として QC # 0 0 6 C ( 商品名、カネカ ) を  $12.5$  質量部添加したものを、エアースプレーにて塗布量  $70\text{ g/m}^2$  塗装後、ジェット乾燥機 (  $100\text{ m} \times 10\text{ m} \times 1\text{ 分}$ 、 $10\text{ m/s}$  ) にて乾燥させた。

## 【 0 0 7 6 】

## 4 . 水性コーティング剤の調製

次の組成の水性コーティング剤を調製した ( 実施例 1 )。

## 【 0 0 7 7 】

シリカ微粒子 ( 平均粒子径  $10 \sim 20\text{ nm}$  ) として、ADEKA 製の商品名アデライト AT - 2 0 (  $\text{SiO}_2$  の比率が  $20 - 21\text{ wt\%}$  ) の  $15$  質量部に含まれる相当分

酢酸 :  $0.075$  質量部

ノニオン系界面活性剤 ( 商品名 : FC - 4 4 3 0、3 M ) :  $0.1$  質量部

実施例 2 ~ 3 および比較例 1 ~ 3 については、それぞれ、表 1 の pH 調整剤を用いて、水性コーティング剤を調製した。

## 【 0 0 7 8 】

## 5 . 水性コーティング剤の塗装

水性コーティング剤をエアースプレーにて塗布量  $40\text{ g/m}^2$  を塗装した。

## 【 0 0 7 9 】

水性コーティング剤の乾燥は、前記クリヤー塗装工程でおこなったジェット乾燥機による建材の加熱の余熱で行った。

## 【 0 0 8 0 】

水性コーティング剤の pH は、それぞれ、表 1 の pH 調整剤を用いて、表 1 の値に調整した。

## 【 0 0 8 1 】

【表 1】

	p H調整剤	水性コーティング剤 の p H	濡れ性
比較例 1	トリエチルアミン	10	1 点
比較例 2	トリエチルアミンおよび酢酸	8	1 点
比較例 3	塩酸	1.5	1 点
実施例 1	酢酸	6	4 点
実施例 2	酢酸	4.5	5 点
実施例 3	酢酸	3	4 点

実施例 1～3 および比較例 1～3 の塗装されたサイディングボードの製造時の、水性コーティング剤の濡れ性を以下の基準によって評価したところ、前掲の表 1 の結果が得られた。

## 【0082】

(濡れ性評価基準)

5 点：均一に非常に良好な濡れ性

4 点：一部、はじく箇所が見られるものの概ね均一で良好な濡れ性

3 点：全体的に、若干はじく傾向が見られる

2 点：一部、良好な濡れ性が得られているものの、全体的にはじいている

1 点：塗膜全面がはじいている状態

これから明らかなように、水性コーティング剤の p H を 3.0～6.5 に調整した場合に、良好な濡れ性が得られた。

[ 実施例 4～9、および比較例 4 ( p K a と濡れ性との相関性試験 ) ]

水性コーティング剤に、p H 調整剤として次表の酸を添加して p H 調整を行ったことを除いて、実施例 1～3 および比較例 1～3 と同様にして、実施例 4～9、および比較例 4 の、塗装されたサイディングボードを製造した。

## 【0083】

なお、水性コーティング剤の p H は、いずれも約 4.5 に調整した。濡れ性を前記の基準によって評価したところ、表 2 のような結果となった。これから明らかなように、p K a 値が 3.09～7.0 の酸を使用した場合、良好な濡れ性を得ることができた。

## 【0084】

【表 2】

	p H調整剤	p K a	濡れ性
実施例 4	酢酸	4.8	5 点
実施例 5	グルタル酸	4.3	5 点
実施例 6	グリコール酸	3.8	4 点
実施例 7	乳酸	3.9	4 点
実施例 8	リンゴ酸	3.4	3 点
実施例 9	クエン酸	3.1	3 点
比較例 4	マロン酸	2.8	1 点

[ 実施例 10～11、および比較例 5 ( コロイダルシリカの粒径と性能の相関 ) ]

水性コーティング剤に、コロイダルシリカとして次表の 1 次粒子径のコロイダルシリカを使用して、実施例 1～3 および比較例 1～3 と同様にして、実施例 10～11、および

比較例 5 の、塗装されたサイディングボードを製造した。

【 0 0 8 5 】

なお水性コーティング剤の pH は、酢酸を使用して約 4 . 5 に調整した。

( 評価 )

塗膜の水接触角 ( 初期接触角 ) を、4  $\mu$  L の純水を塗膜表面に滴下させ、液滴の接線と固体表面とのなす角度として求めた。なお、接触角の測定は、 / 2 法によって、行った。

【 0 0 8 6 】

【 表 3 】

	シリカ微粒子の 1 次粒子径 (nm)	外観	初期接触角
実施例 1 0	1 0 ~ 1 5	良好	1 0 度
実施例 1 1	3 0 ~ 4 0	良好	1 0 度
比較例 5	6 0 ~ 7 0	不良 (ムラ)	4 0 度

表 3 から明らかなように、シリカ微粒子の 1 次粒子径が 5 0 nm よりも大きいと、塗装外観不良が発生する上、初期の接触角も大きくなった。また、初期接触角が 1 0 度の実施例 1 0 ~ 1 1 のものは、優れたセルフクリーニング機能を有するが、初期接触角が 4 0 度の比較例 4 のものは、セルフクリーニング機能を有していない。

[ 実施例 1 2 ( 光触媒酸化チタンを配合した場合 ) ]

実施例 1 0 に使用したオーデナノガードに、光触媒酸化チタン ( 石原産業製、STS - 2 1 ) を、無機成分 1 0 0 質量部に対し、STS - 2 1 の光触媒チタン量が 2 質量部になるように配合し、実施例 1 ~ 3 および比較例 1 ~ 3 と同様にして、実施例 1 2、比較例の塗装されたサイディングボードを製造した。なお水性コーティング剤の pH は、酢酸を使用し、約 4 . 5 に調整した。

【 0 0 8 7 】

塗装された塗板は、1 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 2 4 時間照射し、接触角を測定した。

【 0 0 8 8 】

実施例 1 2 の塗板は、光触媒酸化チタンを配合しない塗板 ( 実施例 1 0 ) と比較し、紫外線照射後の接触角が低下した。すなわち、低汚染機能が強化されることが明確になった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 8 9 】

本発明の、シリカ微粒子を含有する水性コーティング剤は、アルコキシシラン構成単位を有する重合体を含有する塗膜への濡れ性が高く、均一な塗布が可能である。