(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3725569号

(P3725569)

(45)発行日　平成17年12月14日(2005.12.14)　(24)登録日　平成17年9月30日(2005.9.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C14C 11/00	C14C 11/00	
B05D 5/00	B05D 5/00	K
B05D 7/12	B05D 7/12	

請求項の数 5　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平6-238318
(22)出願日　平成6年8月26日(1994.8.26)
(65)公開番号　特開平8-67900
(43)公開日　平成8年3月12日(1996.3.12)
審査請求日　平成13年8月23日(2001.8.23)

(73)特許権者　591189535
ホクヨー株式会社
山形県山形市三社５７番地の１
(74)代理人　100102842
弁理士　葛和　清司
(72)発明者　会田　茂
山形県山形市三社５７番地の１　ホクヨー株式会社内
(72)発明者　柏倉　伸次
山形県山形市三社５７番地の１　ホクヨー株式会社内

審査官　佐野　健治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】紫外線耐性皮革およびその製法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

天然皮革基材表面に、顔料を含有した水性塗装剤をコートしてなるボトムコート層と、そのコート層上に水性塗装剤をコートしてなるベースコート層と、さらに、そのコート層上に、紫外線吸収剤を含有した有機溶剤系塗装剤をコートしてなるトップコート層とを形成せしめたことを特徴とする紫外線耐性皮革。

【請求項２】

天然皮革基材表面に、顔料を含有した水性塗装剤をコートしてなるボトムコート層と、そのコート層上に紫外線吸収剤を含有した水性塗装剤をコートしてなるベースコート層と、さらに、そのコート層上に、紫外線吸収剤を含有した有機溶剤系塗装剤をコートしてなるトップコート層とを形成せしめたことを特徴とする紫外線耐性皮革。

【請求項３】

前記の紫外線吸収剤として、酸化亜鉛を使用することを特徴とする請求項１または請求項２に記載の紫外線耐性皮革。

【請求項４】

天然皮革基材表面に、顔料を含有した水性塗装剤をコートし、乾燥し、所望によりプレスし、得られたコート層上に水性塗装剤をコートし、乾燥し、さらに得られた層の表面に紫外線吸収剤を含有した有機溶剤系塗装剤をコートし、乾燥することを特徴とする紫外線耐性皮革の製法。

【請求項５】

天然皮革基材表面に、顔料を含有した水性塗装剤をコートし、乾燥し、所望によりプレスし、得られたコート層上に紫外線吸収剤を含有した水性塗装剤をコートし、乾燥し、さらに得られた層の表面に紫外線吸収剤を含有した有機溶剤系塗装剤をコートし、乾燥することを特徴とする紫外線耐性皮革の製法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【背景技術】

天然皮革を長期間使用すると、紫外線によって天然皮革基材自体が硬化、収縮、変色などの劣化をおこし、また、その天然皮革表面上に施された塗膜についても割れ、変退色、光沢低下などの劣化現象がおこる。

【０００２】

かかる劣化の現象を防止するために、これまで天然皮革基材の処理あるいは塗装剤の成分に関し、種々工夫がなされているが、紫外線耐性に関しては、著しい効果をもたらすに至っていない。

本発明は、従来技術に対し、格別にすぐれた紫外線耐性を有する天然皮革およびその製法を提供するものである。

【０００３】

【発明の開示】

本発明は、天然皮革基材表面に、顔料を含有した水性塗装剤をコートし、そのコート層上に紫外線吸収剤を含有した水性塗装剤をコートし、さらに、そのコート層上に、紫外線吸収剤を含有した有機溶剤系塗装剤をコートしてなる紫外線耐性皮革およびその製法を提供するものである。

【０００４】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の特徴は、天然皮革基材表面に、▲１▼顔料を含有した水性塗装剤のコート層よりなるボトムコートと、▲２▼そのボトムコート層上に水性塗装剤のコート層を２度塗りにより生じせしめたベースコートと、▲３▼そのベースコート層上に施された有機溶剤系塗装剤のコート層よりなるトップコートを形成させ、その際、（１）ベースコート層上に施される有機溶剤系塗装剤として紫外線吸収剤を含有させたものを用いるか、あるいは、（２）２度塗りによるベースコート層の水性塗装剤として紫外線吸収剤を含有せしめた水性塗装剤を使用し、かつ、ベースコート層上に施される有機溶剤系塗装剤として紫外線吸収剤を含有させたものを用いるという点にある。

【０００５】

従来、天然皮革における紫外線耐性に関しては、天然皮革基材自体に対して染料、加脂剤あるいは再鞣剤などを用いる際、あるいは塗装剤に関して種々の顔料あるいは合成樹脂材料などを用いる際に種々の処方改良を行うなどして、目的達成が図られてきたが、これまでには、格別優れた効果は得られていない。

【０００６】

本発明は、前述した如く、天然皮革基材の表面に前記▲１▼のボトムコートと、前記▲２▼のベースコートと、前記▲３▼のトップコートとを施すことを特徴とするものであるが、前記の紫外線吸収剤として、酸化亜鉛を用いることにより、格別に優れた紫外線耐性効果が得られる。

【０００７】

すなわち、紫外線吸収剤には、大別すると有機系と無機系のものが存在するが、有機系（ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系）の紫外線吸収剤は紫外線を吸収することによってそれ自体が劣化変色するという欠点がある。

無機系は、有機系のものに比べて、紫外線吸収性および耐候性、耐熱性の面で優れている。

無機系の紫外線吸収剤には、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化鉄などがあるが、酸化鉄はそれ自体が褐色系の色を帯びており、皮革の色調に変化をきたすので用途が特定される。

【０００８】
酸化亜鉛は、より広い紫外線域を吸収し（酸化亜鉛の吸収端：３８５ｎｍ付近；酸化チタンの吸収端：３５０ｎｍ付近）、可視光線の波長より小さい微粒子を使用すると可視光線を吸収する割合が少なく、屈折率が低いため光の散乱が少なく、可視領域の透明性に優れるので、好ましいものである。
【０００９】
紫外線吸収剤効果は、紫外線吸収剤を含有させた塗装剤が適用される素材面が凹凸のない均一な面において優れて発揮されるものであるため、紫外線吸収剤はトップコートあるいはベースコート中に含有させる。
トップコートに紫外線吸収剤を含有させることのみによっても、耐紫外線効果は発揮されるが、ベースコートにも含有させることによって、より優れた耐紫外線効果が発揮される。
また、ベースコートに含有させる場合は、２度塗りの１回目と２回目の両方に含有させる場合と２度塗りの２回目のみに含有させる場合とがあり、これらは、塗料調製時の作業上の問題またはコスト上の問題から適宜選択される。
【００１０】
トップコートへの紫外線吸収剤の含有率は、ウレタン樹脂固形分に対して１０～３０％、好ましくは１５～２５％であり、これより少ない場合は紫外線吸収効果は十分に発揮されない。また、これより多い場合は可視領域の透過率が悪化し、不透明になって色調に変化をきたす。
ベースコートへの紫外線吸収剤の含有率は、バインダー固形分に対して１０～４０％、好ましくは１５～３０％であり、これより少ない場合は紫外線吸収効果は十分に発揮されない。また、これより多い場合は可視領域の透過率が悪化し、色調に変化をきたす。
次に、本発明の紫外線耐性天然皮革の通常の製造フローにつき説明する。
【００１１】
（１）　ボトムコート塗装
ボトムコート塗装は、顔料を含有した水性塗装剤を用い、ロール塗装あるいはスプレー塗装により行われる。このボトムコートの膜厚は、通常３～１０μｍである。塗装後、乾燥処理に付されるが、通常は８０℃熱風乾燥機による１０分程度の処理で充分である。
乾燥後、ボトムコートの平滑な面を形成せしめるため、プレス処理を行う。ボトムコート塗装においてロール塗装が行われる場合は、プレス処理を省略してもよい。
【００１２】
（２）　ベースコート塗装
前記のボトムコート塗装に次いでベースコート塗装を行うが、最終製品の色調あるいは諸物性を充分なものとするため、このベースコート塗装は、２度塗り作業により行うことが好ましい。このベースコート塗装に使用する水性塗装剤に対して紫外線吸収剤（特に、酸化亜鉛が好ましい）を含有せしめるが、紫外線吸収剤の量は、水性塗装剤中に使用されているバインダー固形分に対し通常１０～４０％である。酸化亜鉛としては水分散タイプのものが用いられる。
【００１３】
上記のバインダーとしては、通常、２～３種類のバインダーが混合使用されるが、アクリル酸エステル系、アクリル－酢酸ビニル系、スチレン－ブタジエン系、アクリロニトリル－ブタジエン系、ブタジエン－メタクリレート系、塩化ビニリデン系の合成樹脂バインダーなどがエマルジョンタイプのバインダーとして使用され、また、ポリウレタン系の合成樹脂バインダーが溶液タイプのバインダーとして使用される。
【００１４】
２度塗り作業によりベースコート塗装を行う場合には、最初の塗布作業の後、一旦、乾燥処理を行う。この乾燥処理も、通常は８０℃熱風乾燥機による１０分程度の処理で充分である。ベースコートの膜厚は、通常、トータル膜厚として７～３０μｍである。ベースコート塗装終了後、前記と同じく乾燥処理に付する。

【００１５】
（３）　トップコート塗装
前記のベースコート塗装に次いで、トップコート塗装を行う。このトップコート塗装に使用する有機溶剤系塗装剤に対して紫外線吸収剤（特に酸化亜鉛が好ましい）を含有せしめるが紫外線吸収剤の量は、ウレタン樹脂固形分に対して通常、１０～３０％である。酸化亜鉛としては、紫外線遮蔽特性を有する超微粒子（粒子径０．００５～０．０２０μｍ）の溶剤分散タイプのものが用いられる。トップコートの膜厚は、通常５～１０μｍである。塗装後、乾燥処理に付されるが、この乾燥処理も前述の各塗装工程における乾燥処理と同様である。
以下に本発明の実施例を掲げ、本発明をさらに具体的に説明する。
【００１６】
【実施例】
実施例１
天然皮革基材を下記の工程に従い処理して、紫外線耐性天然皮革を製造した。１．顔料１５０、水２００、バインダー（アクリル系、ポリウレタン系）４００および助剤（浸透剤、ワックス系）１００の各容量比のボトムコート用塗料を用い、基材に対し、スプレー塗装を施し、次いで８０℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥した。
２．サンドプレス機にてプレスした。
３．顔料：１５０、水：２００、バインダー：４００および助剤：１００の各容量比のベースコート用塗料を用い、基材に対しスプレー塗装を施し、次いで８０℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥した。
４．上記３．と同容量比のベースコート用塗料を用いスプレー塗装を施し、８０℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥した。
５．ウレタン樹脂：１００、シンナー：４００、硬化剤（イソシアネート系硬化剤）：３０、添加剤（ワックス系、オイル系）：１０の各容量比の塗料組成物中に、ウレタン樹脂固形分に対して２０％の含有率になるように紫外線遮蔽特性を有する超微粒子（粒子径０．００５～０．０２０μｍ）の酸化亜鉛を添加してトップコート用塗料を調製してスプレー塗装を施し、次いで、８０℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥した。
【００１７】
実施例２
前記実施例１の５．の工程におけるトップコート用塗料の調製において、酸化亜鉛の含有率を２５％になるようにして添加したものを用いる他は、実施例１と全く同様の処理を行い、紫外線耐性天然皮革を製造した。
【００１８】
実施例３
天然皮革基材を下記の工程に従い処理して、紫外線耐性天然皮革を製造した。１．顔料１５０、水２００、バインダー４００および助剤１００の各容量比のボトムコート用塗料を用い、基材に対し、スプレー塗装を施し、次いで８０℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥した。
２．サンドプレス機にてプレスした。
３．顔料：１５０、水：２００、バインダー４００および助剤：１００の各容量比のベースコート用塗料を用い、基材に対しスプレー塗装を施し、次いで、８０℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥した。
４．上記３．と同容量比の塗料組成物中にバインダー固形分に対して２０％の含有率となるように酸化亜鉛を添加してベースコート用塗料を調製して、スプレー塗装を施し、次いで８０℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥した。
５．ウレタン樹脂：１００、シンナー：４００、硬化剤：３０、添加剤：１０
の各容量比の塗料組成物中にウレタン樹脂固形分に対して２５％の含有率となるように紫外線遮蔽特性を有する超微粒子（粒子径０．００５～０．０２０μｍ）の酸化亜鉛を添加してトップコート用塗料を調製してスプレー塗装を施し、次いで、８０℃の熱風乾燥機に

て１０分間乾燥した。
【００１９】
実施例４
前記実施例３の４．の工程におけるベースコート用塗料の調製において、酸化亜鉛の含有率を２５％になるようにして添加したものを用いる他は、実施例３と全く同様の処理を行い、紫外線耐性天然皮革を製造した。
【００２０】
実施例５
天然皮革基材を下記の工程に従い処理して、紫外線耐性天然皮革を製造した。１．顔料１５０、水２００、バインダー４００および助剤１００の各容量比のボトムコート用塗料を用い、基材に対し、スプレー塗装を施し、次いで８０℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥した。
２．サンドプレス機にてプレスした。
３．顔料：１５０、水：２００、バインダー：４００および助剤：１００の各容量比の塗料組成物中にバインダー固形分に対して２０％の含有率となるように酸化亜鉛を添加してベースコート用塗料を調製してスプレー塗装を施し、次いで、８０℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥した。
４．上記３．と同容量比のベースコート用塗料を用いスプレー塗装を施し、８０℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥した。
５．ウレタン樹脂：１００、シンナー：４００、硬化剤：３０、添加剤：１０
の各容量比の塗料組成物中にウレタン樹脂固形分に対して２５％の含有率となるように紫外線遮蔽特性を有する超微粒子（粒子径０．００５～０．０２０μｍ）の酸化亜鉛を添加してトップコート用塗料を調製してスプレー塗装を施し、次いで８０℃の熱風乾燥機にて１０分間乾燥した。
【００２１】
実施例６
前記実施例５の３．および４．の工程におけるベースコート用塗料の調製において酸化亜鉛の含有率を２５％になるようにして添加したものを用いる他は、実施例５と全く同様の処理を行い、紫外線耐性天然皮革を製造した。
【００２２】
比較例
ベースコート塗料およびトップコート塗料いずれにも酸化亜鉛を添加しないものを比較例とした。
【００２３】
物性評価試験
実施例１～６と比較例の各例において得られた製品について、紫外線フェードメーターを用いて、下記Ａ～Ｄにつき耐光試験を行った。結果は表１に示されている。
評価項目：
Ａ：硬化、Ｂ：変退色、Ｃ：割れ、Ｄ：収縮
【００２４】
【表１】

表　1

		紫外線照射時間（時間）					
		100	200	300	400	500	600
実施例１	A	○	○	○	○	△	△
	B	○	○	○	○	○	○
	C	○	○	○	○	○	○
	D	○	○	○	○	△	△
実施例２	A	○	○	○	○	○	△
	B	○	○	○	○	○	○
	C	○	○	○	○	○	○
	D	○	○	○	○	○	△
実施例３	A	○	○	○	○	○	○
	B	○	○	○	○	○	○
	C	○	○	○	○	○	○
	D	○	○	○	○	○	○
実施例４	A	○	○	○	○	○	○
	B	○	○	○	○	○	○
	C	○	○	○	○	○	○
	D	○	○	○	○	○	○
実施例５	A	○	○	○	○	○	○
	B	○	○	○	○	○	○
	C	○	○	○	○	○	○
	D	○	○	○	○	○	○
実施例６	A	○	○	○	○	○	○
	B	○	○	○	○	○	○
	C	○	○	○	○	○	○
	D	○	○	○	○	○	○
比 較 例	A	○	△	×	×	×	×
	B	○	△	△	×	×	×
	C	○	○	△	×	×	×
	D	○	○	△	×	×	×

○：変化なし　　△：やや変化あり　　×：変化あり

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第９４／０６８５２（WO，Ａ１）
特開平５－２１４４００（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C14C 11/00
B05D 5/00
B05D 7/12