原 著 論 文 (2)

合成樹脂エマルジョンで改質した シリカゾルの塗膜物性

吉 田 明 利・堀 孝 広

日産化学工業(株)中央研究所 ㊟274 船橋市坪井町 722

(1991年4月4日受理)

Characteristics of Silica Sol Coatings Modified with Synthetic Resin Emulsion

Akitoshi YOSHIDA and Takahiro HORI

Central Research Institute, Nissan Chemical Industries, LTD
722 Tuboi-cho, Funabashi-shi 274

(Received April 4, 1991 : Accepted June 5, 1991)

Silica sol, which has heat-resistant and nonflammable properties, is one of the important coating materials which gives glossy and antisoiled film on the surface of building materials, but the film-forming properties of silica sols are not satisfactory. In order to improve the film-forming properties, it is effective to modify the silica sols with synthetic resin emulsion. Thus we studied the influence of the type of synthetic resin emulsion, the type of silica sol, the mixing ratio of the resin to the sol, and the particle size of the silica sol on such physical properties of the coatings as surface gloss, antisoil, and durability.

Consequently, though silica sol itself did not have good film-forming properties, the properties were improved by adding more than 10 parts by weight of synthetic resin emulsion to 100 parts by weight of silica sol as a solid, and more than 20 parts of resin showed excellent film-forming properties. Meanwhile, coating which showed good surface gloss, antisoil, and durability were obtained in the range of from 30 to 100 parts of resin.

Coatings surface which were prepared from silica sols modified with synthetic resin emulsion maintained their good properties after exposure to various kinds of durable tests for a long time.

1. 緒 言

建築物の火災事故を極力防ぐために、建築物表面の塗料の不燃化¹⁾が望まれている。耐候性・耐熱性を有し燃えにくい塗料用バインダーの出現はあるが、ケイ酸ナトリウム・カリウムなど水ガラス水溶液²⁾が中心で、これはナトリウム・カリウムなどのアルカリを多く含むため、炭酸化による白濁化や耐水性不足により塗膜の早期劣化の問題がある。そこでアルカリを水ガラスの百分の1ぐらいいし含まないシリカゾル³⁾に注目が集まっているが、単一バインダーとしては被膜性が不足しており、R. K. Iler⁴⁾らは合成樹脂エマルジョンによってシ

リカゾルを改質し、連続被膜への改良の方向を示した。しかし、シリカゾルのコロイド粒子の大きさおよびシリカゾルと合成樹脂エマルジョンの詳細な組合せなどによる光沢性・耐汚染性などの評価に注目した研究はこれまで行われていない。

われわれはこの点を明らかにするべく、シリカゾルの改質を合成樹脂エマルジョンとの複合化により行うなかで、シリカゾルの種類および粒子径に注目し、その形成される被膜の物性、すなわち耐候性、光沢性、耐汚染性などへの影響について検討した。

2. 実 験

2.1 各種粒子径のシリカゾルの製法

シリカゾルとは、一般に 7~150 nm のコロイドサイズの大きさをもつシリカ粒子が水または有機溶媒にゲル化や二層分離を起こさず安定に分散している状態である。本実験に使用したシリカゾルは水を分散媒とした水性シリカゾルである。原料は JIS 3 号ケイ酸ナトリウムで、その成分は SiO_2 35.2 wt%, Na_2O 10.1 wt%, 残りは水である。製法の概略をフローシートで以下に示す。

これに沿って説明する；

原料ケイ酸ナトリウム水溶液は水ガラス水溶液とも呼ばれ、円筒状のイオン交換樹脂層を低粘度で通過させるため水で希釈し SiO_2 濃度 3 wt% とした。ナトリウムイオンが除かれた活性ケイ酸水溶液は約 1 日で増粘ゲル化するため、1 時間後に水酸化ナトリウム水溶液を添加して液の pH を 7.5 とした。このゾルは保存しても安定なので安定化ゾルといわれ、ゾルのシリカ粒子径は 2~4 nm である。つぎに各種粒子径ゾルの製造プロセスについて述べる。

1) 8 nm 小粒子径シリカゾル

安定化ゾル 2 kg を 100°C 沸騰攪拌下、活性ケイ酸水溶液 7 kg を 3 時間かけ添加し、さらに 1 時間沸騰攪拌を行い製造した。

2) 15 nm 中粒子径シリカゾル

1) とほぼ同じようであるが、安定化ゾル 1 kg に活性ケイ酸水溶液 8 kg を 6 時間かけ添加した。

3) 45 nm 大粒子径シリカゾル

2) のシリカゾル 9 kg を 10 リットルオートクレイブに入れ 250°C に 2 時間で昇温し 1.5 時間保持した後降温して作った。

4) 2) の中粒子シリカゾル 1 kg 当たり 10 g の 45 wt% 含有 4 級アンモニウム水酸化物を加えさらに前記活性ケイ酸水溶液 5 g を加えた。

これらシリカゾルは SiO_2 含有量約 3~5 wt% であるので、それぞれ SiO_2 含有量 30 wt% となるよう液面一定方式で減圧濃縮を沸点 85°C でおこなった。これらシリカゾルの物性一覧表を Table 1 に示した。

2.2 シリカゾルの改質

2.2.1 改質用合成樹脂エマルジョン

シリカゾルの改質に利用する合成樹脂エマルジョン⁷⁾としては約 42 wt% 固形分を含むアクリル酸エチルとの共重合体で塗料用バインダー成分として使用されているものの一種であり、その物性は Table 2 に示した。

2.2.2 改 質 法

攪拌機付き 1 リットルガラス反応槽にシリカゾル 300

Table 1 Characterization of silica sols

	Small particle	Medium particle	Medium particle*	Large particle
Particle size nm	8	15	15	45
SiO_2 WT%	30	30	30	30
Na_2O WT%	0.5	0.3	0.3	0.3
Viscosity (c. p.)	4.2	3.6	4.5	2.8
PH	10.2	9.8	11.2	9.6
Dispersant	water	water	water	water

* Contains 2wt% of quaternary ammonium hydroxide

Table 2 Characterization of acrylic acid copolymer emulsion

Apearance	emulsion of milky white
Main contents	acrylic acid ester copolymer
Solid	41.5 wt%
Dispersant	water
Viscosity (cps)	68.2 (BL type 60 rpm roter no.1)
PH	8.6
Ionity	anion
Most low film forming temp.	-2°C

gを加え、500 rpm の攪拌下所要量の合成樹脂エマルジョンを添加して1時間攪拌し、シリカゾルの改質を行った、この改質をシリカ粒子径 8, 15, 45 nm のおおののゾルについて行った。

2.3 物性測定法

2.3.1 測定試料の作成

改質シリカゾルは試験目的に応じ、これを塗装する被塗物として透明なガラス板または硅酸カルシューム板にアプリケーションターを使用し 150 μ m の塗膜厚さに塗装した、つぎに室温にて一週間乾燥し乾燥塗膜として以下種類の試験に供した。

2.3.2 物性測定法と使用機器

1) 透明性試験

改質シリカゾルを塗装乾燥したガラス板を、分光光度計を用いて 450 nm と 600 nm の波長を用いて光の透過率を測定した。

2) 耐汚染性試験

改質シリカゾルを塗布乾燥したガラス板上に活性炭を散布し 50°C 恒温槽中に1時間放置後、活性炭を刷毛でよく落とし表面状態を観察した。

3) 光沢性試験

改質シリカゾルを塗布乾燥したガラス板をそのままお

よび各種試験を実施後 JISK-5400 に示される 60° 鏡面反射光沢度の測定法に準拠した分光光度計で測定した。

4) 表面硬度試験

改質シリカゾルを塗布乾燥したガラス板の塗膜の硬さをそのままおよび各種試験を実施後測定した。試験法は JISK-5400 の鉛筆ひっかき試験に準拠し、塗膜表面を三菱鉛筆(株)の各種硬さの鉛筆で柔らかい鉛筆から順にガラス板の塗膜に対し手前から鉛筆を 45° の角度で擦り傷の付く硬さをその硬度とした。

5) 耐水浸漬試験

改質シリカゾルを塗布乾燥したガラス板を 25°C 水中に3日間浸漬後取り出し、水気を拭き取り透過度を測定した。また、25°C 1日乾燥後再び測定した。

6) 透水性試験

比重 0.8 厚さ 8mm のケイ酸カルシューム板に改質シリカゾルを 150 μ m の厚さにアプリケーションターを用い均一に塗布し、室温で一週間乾燥した。ついで、この板に底のない内径 18mm, 高さ 350mm のガラス管を立て、外側を水が漏らないようにゴム系接着剤で接着し、一日室温で乾燥後、水を底面から 300mm の高さまで入れ 24 時間後の液面の下がる高さを測定した。

7) 耐煮沸性試験

改質シリカゾルを塗布乾燥したガラス板を煮沸水中に30分浸漬後取り出し、水気を拭き取り目視観察で表面の膨れの有無、はがれなどを調べ、さらに3時間室温乾燥後透過度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 シリカゾルと改質用合成樹脂エマルジョンの最適配合組成の検討

この試験に使用するシリカゾルはもっとも汎用に使われている 15 nm の中粒子径シリカゾルを選定した。また改質に使用する合成樹脂エマルジョンには、塗布された塗膜が屋外にながく暴露されていても耐候性のよいエ

Table 3 Characterization of silica sols modified with synthetic resin emulsion

SiO ₂ /Resin solid ratio	Transparency	Water resistant	Anti-soil	Observation after outdoor exposure
9	×	×	○	light soil
4	×	△	○	no change
1	△	○	○	no change
0.5	○	○	○	no change
0.4	○	○	△	no change
0.3	○	○	×	no change
0.2	○	○	×	soil
0	○	△	×	heavy soil

マルション 11 種を選び、このシリカゾルと混ざりやすさの試験を行った。さらに、種々の配合比でも均質に混ざり合い増粘やゲル化をおこさないなかから Table 2 に記載したアクリル酸エステル共重合樹脂エマルション一種を選定した。つぎに固形分 20 wt% のシリカゾルと固形分 42 wt% の前記合成樹脂エマルションを 0~9 の種々の比率で配合してえた改質シリカゾルを 2.3.1 で述べた手順でガラス板へ塗布した。そして、これら塗膜の目視による透明性、耐水性の評価および屋外暴露後の耐候性、耐汚染性などの評価を行った。その結果を Table 3 に示す。表中において透明性良好が○印、やや白濁は△印、白濁は×印、耐水性良好が○印、やや白濁し塗膜の膨れ発生は△印、剥離は×印、また耐汚染性では 2.3.2 の試験後の目視観察でほとんど汚れが落ちたと認められるものを○印、汚れが少し残るのを△印、汚れが残るのを×印とした。Table 3 に示したように、シリカゾル単独の塗膜は球状粒子で結合力が乏しいため被膜形成力が不足しクラックが入り好ましくない。しかし、 SiO_2 /樹脂の固形分比 9 以下になるにつれ樹脂によるシリカゾルの改質により、被膜性は良好となり透明性・耐水性が改良される傾向になる。特に固形分比 0.5 前後では各諸物性が最も良くなることが明らかになった。一方、有機樹脂エマルション単独または固形分比 0.2 前後では固形

分比 0.5 以上の無機質の多い塗膜の硬さに比べ柔らかく、ベタツキが多く汚れやすくなった。また樹脂被膜の汚れやすさはベタツキだけでなく有機樹脂被膜特有の帯電性による塵の付着も関与している。これに対しシリカゾル被膜⁹⁾はその粒子径が 15 nm (0.015 μm) と超微粒子で、100~400 m^2/g の高い比表面積をもつので、常に室温下で水分を吸着している。そのため、帯電しないため塵の付着がなく、表面層も無機質なので硬く汚れにくい結果を示すものとみられる。

3.2 各種シリカゾルの合成樹脂エマルションによる改質への適合性

固形分 20~30 wt% のシリカゾル 3 種と固形分 42 wt% の前記樹脂エマルションを種々の比率で配合しシリカゾルの改質を行った。その組成を Table 4 に示した。2.3.1 の手順でガラス板へ塗布後乾燥した塗膜の光透過度 T (%) の測定による塗膜の透明性、水浸漬および煮沸試験を行った。Table 5 にその結果を示した。

この表からわかるように改質ゾル No. 1 および 3 の SiO_2 /樹脂の固形分比 0.5 前後の塗膜が塗膜透明性及耐水性などを総合すると最も良好であった。この理由としては SiO_2 20~30 wt% 含有シリカゾルを原料とした改質シリカゾルがシリカコロイドと有機樹脂との親和性に適した範囲にあたるためとみられる。その結果、分散性

Table 4 Silica sols modified with synthetic resin emulsion

Modified sol No.	Kind of sols	Weight of sols wt%	Weight of modified resin wt%	SiO_2 /resin solid ratio
1	SiO_2 20 wt%	48.8	51.2	0.45
2	ibid.	67.7	32.3	1
3	SiO_2 30 wt%	41.2	58.8	0.50
4	ibid.	58.3	41.7	1
5	SiO_2 25 wt%*	46.7	53.3	0.50
6	ibid.	62.7	37.3	1

* Contains 1 wt% of 3nm silica sol as solid

Table 5 Characterization of coating films prepared from modified silica sols after many tests

Modified sol No.	Transparent ratio T (%)		Dry after water immersion		Boiling test	
	450 nm	600 nm	after 3h	after 24h	after 10s	after 30 min
1	90.2	90.5	no change	no change	W. T.	P. O.
2	88.4	89.3	S.	L. W. T.	—	—
3	91.8	91.4	no change	no change	W. T.	S. and P. O.
4	73.6	73.7	L. W. T.	V. L. W. T.	W. T. and S.	L. S.
5	91.5	90.9	L. W. T.	V. L. W. T.	W. T. and S.	S.
6	90.8	91.1	L. W. T.	W. T. and P. O.	W. T. and S.	P. O.

Remarks; white turbid=W. T., little white turbid=L. W. T., peel off=P. O., very little white turbid=V. L. W. T., swell=S., little swell=L. S.

Table 6 Transparence of coating films after many tests

Modified sol No.	Ratio (solid)		No treatment	Water immersion	after dry for 1d	Boil test 3hrs	Anti soil
	SiO ₂	resin					
7	47.5	52.5	89.7	84.1	83.8	88.0	84.4
8	48.6	51.4	89.1	80.2	87.8	88.0	85.0
9	49.7	50.3	88.9	78.6	83.9	87.6	84.3
10	51.2	48.8	87.5	74.7	73.3	84.3	84.9
11	0	100	91.6	30.6	86.8	peel off	66.8

が良好で透明性も高く、しかも無機有機複合効果の発揮できる SiO₂/樹脂の固形分比で塗膜形成されているため、膨れ剥離の起こりにくい耐水性の高い物性を示すと考えられる。

この結果をさらに詳しく確認するため、樹脂単独のものおよび SiO₂ 20 wt% のシリカゾルと樹脂との固形分比が 0.45 付近の 4 点の組成について試験法の試料の水浸漬、煮沸、耐汚染性など試験を行い、450 nm 波長に対する透過度をしらべた。その結果を **Table 6** に示した。固形分比 0.45 付近の組成ではどの塗膜も各試験に対しても良好な結果を示し **Table 5** の結果を裏づけた。また明らかに樹脂単独に比較し優れていることがわかる。

3.3 光沢性へのシリカ粒子径の影響

改質したシリカゾルの塗布塗膜の高い光反射性、すなわち、高い光沢性は、その表面の平滑性に起因している。この光沢性にシリカゾルの物性がどのように影響するかを検討した。

改質に使用するシリカゾルの物性が粒子径によって急に変化する点に着目し、8 nm, 15 nm, 45 nm の 3 種の球状粒子からなるシリカゾルを試料として選んだ。すなわち、シリカゾルと有機樹脂エマルジョンを重量比で 60 : 40 の割合で配合し改質シリカゾルを調製した。こ

の改質シリカゾルを 50 μm の塗膜厚を作るアプリケーションを用いガラス板に塗布、一週間室温乾燥後各種試験に供した。

物性測定は 450 nm における光の透過率および光沢度について行った。その結果を **Fig. 1** に示した。図で明らかにように小粒子径 8 nm のシリカゾルを使った改質ゾルの塗膜は透明性悪く鏡面光沢度で最も低い値、すなわち最も光沢のない艶消しの塗膜であることがわかる。これに反し大粒子径 45 nm の改質ゾルの塗膜は透明性大で鏡面光沢度で最も高い値、すなわち最も光沢ある艶のある塗膜を形成する。このようにシリカゾルの粒子径による艶消しから艶ありへ変わる理由は **Fig. 2~Fig. 4** の写真から明白だがミクロの尺度での表面の凹凸の差異にある。すなわち、**Fig. 2** の小粒子径 8 nm のシリカゾルを使った改質ゾルの塗膜はシリカゾルの粒子が超微細なため非常に活性であり結合力とともに凝集力が大きいので改質ゾルがガラス板や建築材料表面に塗装され乾燥過程に入る際、ミクロの視野で観察すると大きく収縮し凹凸の大きい表面を形成し、その結果艶のない塗膜を形成する。一方、**Fig. 4** の大粒子径シリカゾルによる改質ゾル塗膜は反対に凝集力に乏しいため、乾燥の際収縮少なく乾燥した塗膜は平滑性を有し光反射性の高い艶のある塗膜となる。**Fig. 3** の 15 nm 中粒子径ゾルはこ

Fig. 1 Gloss and Tranceparence of coating film as a function of the particle size of silica sols

Fig. 2 SEM image of the coating film for 8nm silica sol

Fig. 3 SEM image of the coating film for 15nm silica sol

Fig. 4 SEM image of the coating film for 45nm silica sol

れら二つの粒子径ゾルの中間の光沢をなしている。このように塗膜の光沢性は、使用するシリカゾルの粒子径の選択でコントロールできることが明らかとなった。

3.4 形成塗膜の光沢性保持への配合比の影響

さらに、ウェザーメーターによる促進耐候性試験設備を使用して形成塗膜の光沢性保持を検討した。

シリカゾルとアクリルスチレン共重合樹脂の固形分比 24 : 10 で固形分 34% を含む塗料用ビヒクルに、フィルターとして約 50 μm 珪石粉末からなる塗料を 2.3.2 5) の透水性試験に記載のケイ酸カルシウム板に塗り 7 日間室温乾燥後、本実験の 7 種の改質シリカゾルをおのの個別の前記板に約 80 g/m^2 を刷毛にて塗布しさらに 7 日間室温乾燥し供試料とした。つぎに 60° 鏡面光沢度を測定後ウェザーメーターによる促進耐候性試験を 1000 時間行い、再度光沢度を測定した。光沢保持率としてこの試験前の反射率の値を 100 とし試験後の値をパーセントで表わした数値を Fig. 5 に示した。あわせて暴露試験前後の光沢度の値も示した。この結果から明らかなごとく、暴露前の光沢度は樹脂エマルションの割合が多いほど高いが、暴露試験後の光沢性の低下は著しい。一方、光沢の保持率は SiO_2 /樹脂の固形分比が大きいほど高い。このことは、暴露試験による光と水のシャワーリングの影響は、樹脂成分の多い塗膜では大きく、シリカゾルの比率が高い改質された塗膜では小さいことを示し、これはシリカゾルをより多く含む塗膜ほど耐候性が高いことを示唆している、これら結果は Fig. 5 に示した。

Fig. 5 Durability of coating film as a function of SiO_2 -to-resin ratio

文 献

- 1) 小櫃正道：金属化学 14, 12 (1977).
- 2) H. H. Weldes : I. E. C. P 40 61, No. 4 (1969).
- 3) 吉田明利：化学経済 6, 22 ((社)化学経済研究所 1988).
- 4) R. K. Iler : U. S. P. 2, 597, 872 (1952).
- 5) R. K. Iler : Collid Chemistry of Silica and Silicate p 80 Cornell Univ. Press (1955).
- 6) 赤林 宏：新しい工業材料の科学 B-8, 59 (金原出版, 1967).
- 7) 遠山晶夫, 吉田明利：日本特許出願公告昭 55-7312 (1980).
- 8) R. Arons and J. Bughosh : U. S. P. 3, 033, 699 (1962).