

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4169329号  
(P4169329)

(45) 発行日 平成20年10月22日(2008.10.22)

(24) 登録日 平成20年8月15日(2008.8.15)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 4 B 28/10 (2006.01)** C O 4 B 28/10  
**C O 4 B 24/38 (2006.01)** C O 4 B 24/38 Z

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-291870 (P2002-291870)	(73) 特許権者	000203047
(22) 出願日	平成14年10月4日(2002.10.4)		村樫石灰工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-123472 (P2004-123472A)		栃木県佐野市宮下町1番10号
(43) 公開日	平成16年4月22日(2004.4.22)	(73) 特許権者	591100563
審査請求日	平成17年8月30日(2005.8.30)		栃木県
			栃木県宇都宮市堀田1丁目1番20号
		(74) 代理人	100062225
			弁理士 秋元 輝雄
		(74) 代理人	100079588
			弁理士 加藤 宗和
		(72) 発明者	浦野 輝男
			栃木県佐野市石塚町775-3
		(72) 発明者	武島 幸雄
			栃木県阿蘇郡葛生町鉢木町5-22

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 消石灰系塗材組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基(-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)ならびに水酸基(-OH)がエカトリアル配座したカラギーナンの1種または2種以上を混合した粉末で、使用に際し水で混練してなる消石灰系塗材組成物。

【請求項2】

水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基(-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)ならびに水酸基(-OH)がエカトリアル配座したカラギーナンの1種または2種以上を混合したもので、あらかじめ水で混練してペースト状とした消石灰系塗材組成物。

10

【請求項3】

六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基(-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)ならびに水酸基(-OH)がエカトリアル配座したカラギーナンの、ラムダ( )カラギーナン、ミュー(μ)カラギーナン、ニュー( )カラギーナン、クサイ( )カラギーナン、パイ( )カラギーナン、またはシータ( )カラギーナンである請求項1項または請求項2に記載の消石灰系塗材組成物。

【請求項4】

水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物100重量部に対して所定のカラギーナンを0.1重量部~5.0重量部加えてなる請求項1、請求項2

20

または請求項 3 に記載の消石灰系塗材組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は下地に対する付着性、作業性、耐水性を改善し、シックハウス症候群に配慮した水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物系（以下、消石灰系と言う）塗材組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

消石灰系左官材料、すなわち漆喰は消石灰に糊として、つのまた、ふのり、銀杏草などの天然海藻や、すさ等の繊維を加えて水で練ったものであり、古来より壁、屋根、塀等に鏝などを用いて施工する建築材料である。

10

【0003】

天然海藻は糊材として使用され、つのまた、ふのり、銀杏草などの特定の海藻を熱水で溶解させたのち消石灰に添加し、加水して混練すると消石灰ペーストを増粘させ、作業性を改善し、塗布後、空気中の炭酸ガスを固定化し、炭酸カルシウムを生成する際に硬化して、下地に対する付着性、表面硬度、耐クラック性、耐水性などの性能を向上させる。

【0004】

また最近では工事現場における人件費の節約、作業の効率化および品質の安定化に配慮して、予め基材、糊材、繊維などを混合した既調合型が好まれている。この際、糊材としては上記天然海藻を蒸して乾燥し、粉末化して得られる粉つのまた、メチルセルロースやセルロース誘導体などの水溶性粉末樹脂が使用されている。これら糊材はアルカリ領域でもゲル化することなく少量の添加で下地に対する付着性、保水性、作業性、表面硬度の増強などに有効である。

20

【0005】

一方、現在の住環境は、省力化・省コストの追求により合板や壁紙、樹脂系塗料が多く使われている。その結果、ホルムアルデヒドをはじめとする揮発性有機溶剤が室内に揮散してシックハウス症候群を引き起こす要因となっている。このような状況下、自然素材の建材、無機物質系のものが見直されている。特に漆喰等は厚塗りや立体模様仕上げによって独特の重厚感と高級感が得られ、多様な意匠の表現が可能であることに加えて空気浄化性、調湿性、防カビ性等の環境浄化機能を有することから「環境共生住宅」の建材と位置づけられている。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記天然海藻はそのままでは使用できず、水に溶解して使用するが、冷水に不溶であるため煮沸して溶解し、不溶解分を除去してから消石灰系に添加し、混水量を調整しながら作業に適した消石灰系ペーストを得ている。さらに煮沸しても不純物が多いため、溶解性が低く、不溶解分の除去、特有な強い臭気、腐敗しやすいので保存できないなどの問題がある。また、粉つのまたは天然海藻を乾燥し、粉末にしたもので不純物を多く含むため水に対する溶解性が低く、熱水抽出したつのまた糊を用いた場合と比較すると効果を発現しにくい。

40

【0007】

一方、メチルセルロースやセルロース誘導体などの水溶性粉末樹脂は、消石灰系ペーストの保水性、増粘性に優れるものの粘着性が強すぎるため、鏝塗り作業時の鏝離れ性が悪くなり、一定の厚さに平滑に塗布することが困難である。さらに塗布後の硬化体の耐水性、例えば雨水による濡れ、乾燥の繰り返しにより下地界面と剥離、亀裂の発生などに難点があるので天然海藻を使用したものと比較して課題を抱えている。

【0008】

本発明の目的は消石灰系左官材料として具備すべき性能を付与した塗材組成物を提供することである。

50

## 【 0 0 0 9 】

## 【 課題を解決するための手段 】

本発明に係る消石灰系塗材組成物は、水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナン（carrageenan）の六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基（ $-OSO_3^-$ ）ならびに水酸基（ $-OH$ ）がエカトリアル配座（equatorial conformation）したカラギーナンの1種または2種以上を混合した粉末で、使用に際し水で混練してなるもの、あるいは水酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムの混合物に、カラギーナンの六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基（ $-OSO_3^-$ ）ならびに水酸基（ $-OH$ ）がエカトリアル配座したカラギーナンの1種または2種以上を混合したもので、あらかじめ水で混練してペースト状としたものである。六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基（ $-OSO_3^-$ ）ならびに水酸基（ $-OH$ ）がエカトリアル配座したカラギーナンとしては、ラムダ（ $\lambda$ ）カラギーナン、ミュー（ $\mu$ ）カラギーナン、ニュー（ $\nu$ ）カラギーナン、クサイ（ $\kappa$ ）カラギーナン、パイ（ $\pi$ ）カラギーナン、またはシータ（ $\theta$ ）カラギーナンが挙げられる。以下、本発明について詳細に説明する。

10

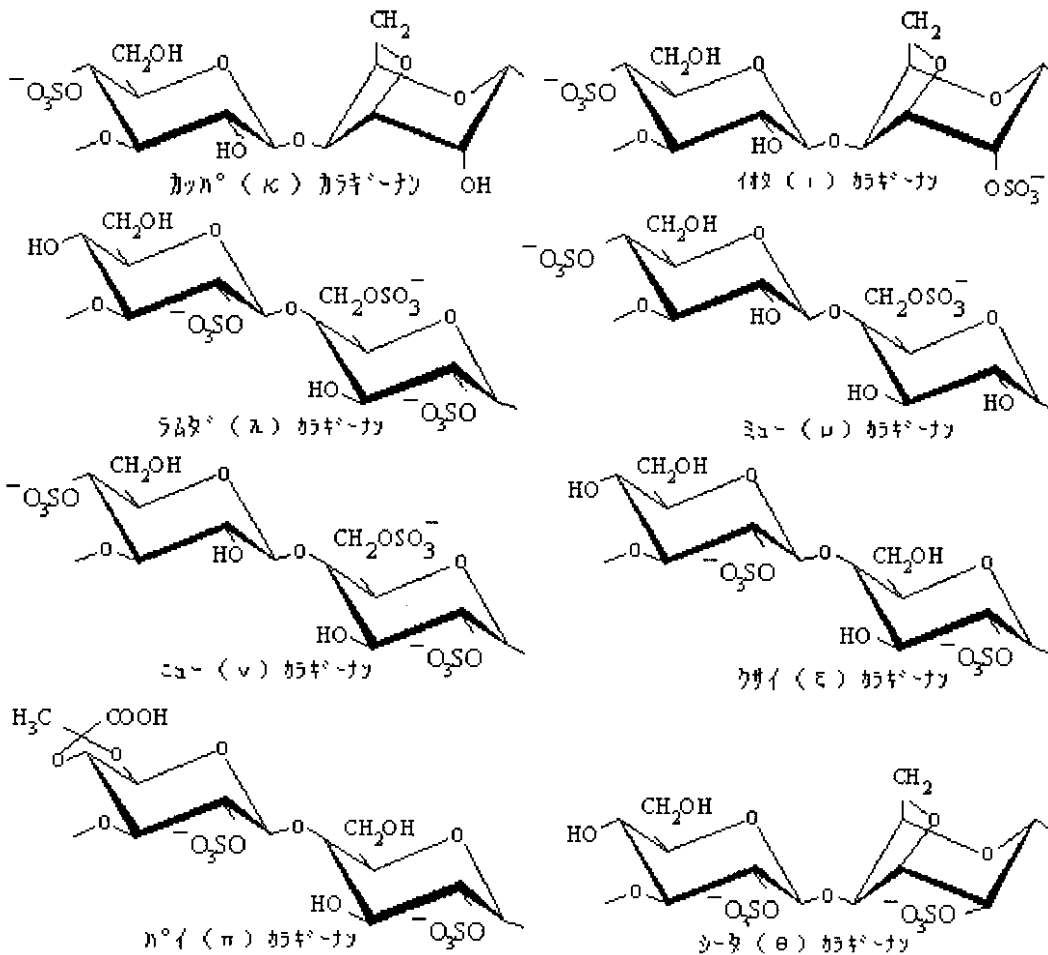
## 【 0 0 1 0 】

カラギーナンは紅藻類などの天然海藻から抽出し精製したガラクト硫酸エステルを主成分とする分子量 $10^5$ 程度の水溶性天然多糖類である。その分子構造の違いから、カッパ（ $\kappa$ ）カラギーナン、イオタ（ $\iota$ ）カラギーナン、ラムダ（ $\lambda$ ）カラギーナン、ミュー（ $\mu$ ）カラギーナン、ニュー（ $\nu$ ）カラギーナン、クサイ（ $\kappa$ ）カラギーナン、パイ（ $\pi$ ）カラギーナンが知られている。その他天然には存在しないがラムダ（ $\lambda$ ）カラギーナンをアルカリ処理等して得られる、シータ（ $\theta$ ）カラギーナンがある。カッパ（ $\kappa$ ）カラギーナン、イオタ（ $\iota$ ）カラギーナン、ラムダ（ $\lambda$ ）カラギーナンは量的に多く存在するので商業上重要であるがその他は存在が知られている程度である。これら8種類のカラギーナンの構造式を下記の式1（國崎直道・佐野征男著：株式会社幸書房発行「食品多糖類・乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：第100頁より引用）に示す。

20

## 【 0 0 1 1 】

## 【 式 1 】



10

20

【 0 0 1 2 】

カラギーナンの構造は、 $\alpha$ -D-ガラクトースと、 $\beta$ -D-ガラクトースの 1, 4 結合と 1, 3 結合が交互に繰り返されたものである。各タイプの構造上の違いは、ガラクトース骨格の六員環構造と、ガラクトース骨格に存在する硫酸エステル基 ( $-\text{OSO}_3^-$ ) ならびに水酸基 ( $-\text{OH}$ ) の立体配座の違いによって分類される。

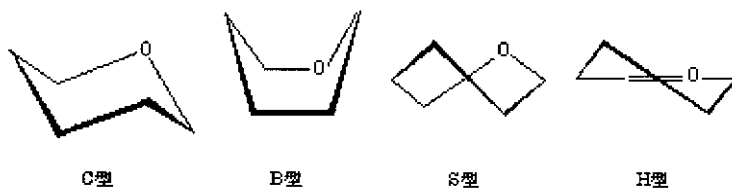
30

【 0 0 1 3 】

カラギーナン構造中のガラクトース骨格が取り得る六員環構造にはイス (Chair) 型 (C型と略称)、ボート (Boat) 型 (B型と略称)、ツイストボート (Twist-boat、またはSkew-boat) 型 (S型と略称)、半イス (Half-chair) 型 (H型と略称) があるが、全てのカラギーナンはC型である。これを図示すると下記の式 2 (國崎直道・佐野征男著：株式会社幸書房発行「食品多糖類 - 乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：第105頁より引用) の通りである。

【 0 0 1 4 】

【 式 2 】



40

【 0 0 1 5 】

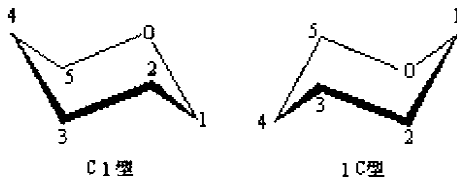
C型には式 3 (國崎直道・佐野征男著：株式会社幸書房発行「食品多糖類 - 乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：第105頁より引用) に示すように、2つの異なるC1型 (またはC-1位とC-4位の炭素原子の上下を表し、 $^4\text{C}_1$ 型と表記

50

）、 ${}^1C_1$ 型（またはC-1位とC-4位の炭素原子の上下を表し、 ${}^4C_1$ 型と表記）が存在する。

【0016】

【式3】



10

【0017】

カラギーナンは、 $\alpha$ -D-ガラクトースと、 $\beta$ -D-ガラクトースの六員環構造が、 ${}^1C_1$ 型と ${}^4C_1$ 型で結合および ${}^4C_1$ 型と ${}^1C_1$ 型で結合したものである。

【0018】

ガラクトース骨格に存在する硫酸エステル基（ $-\text{OSO}_3^-$ ）ならびに水酸基（ $-\text{OH}$ ）の立体配座にはエカトリアル配座（equatorial conformation）とアキシャル配座（axial conformation）があり、エカトリアル配座とは硫酸エステル基（ $-\text{OSO}_3^-$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）が、ガラクトース六員環骨格の同一平面上の水平方向に突き出ていることを言い、これをエカトリアル（equatorial；“赤道方向の”意）配座と言う。また、アキシャル配座とはこれらの官能基が、ガラクトース六員環骨格の上下方向に突き出ていることを言い、これをアキシャル（axial；“軸方向の”意）配座と言う。

20

【0019】

カッパ（ $\kappa$ ）カラギーナン、イオタ（ $\iota$ ）カラギーナンの水溶液は金属イオンによりゲル化するが、ラムダ（ $\lambda$ ）カラギーナン、ミュウ（ $\mu$ ）カラギーナン、ニュー（ $\nu$ ）カラギーナン、クサイ（ $\xi$ ）カラギーナン、パイ（ $\pi$ ）カラギーナン、シータ（ $\theta$ ）カラギーナンはゲル化せず、増粘性を示す。両者の違いはガラクトース骨格に存在する硫酸エステル基（ $-\text{OSO}_3^-$ ）ならびに水酸基（ $-\text{OH}$ ）の立体配座に起因する。また、全てのタイプのカラギーナンは全pH領域で負の電荷を有するので、金属イオンとは静電的相互作用を示す。

【0020】

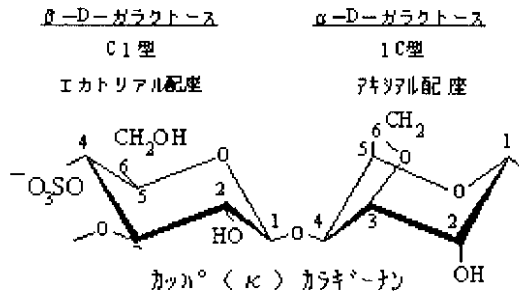
すなわちカッパ（ $\kappa$ ）カラギーナン、イオタ（ $\iota$ ）カラギーナン水溶液のゲル化はカラギーナン構造中の硫酸エステル基（ $-\text{OSO}_3^-$ ）と金属イオンとの架橋反応によるものである。代表してカッパ（ $\kappa$ ）カラギーナンの構造を式4（國崎直道・佐野征男著：株式会社幸書房発行「食品多糖類 - 乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：第106頁より引用）に示す。式中の左側が $\beta$ -D-ガラクトースユニットで六員環構造が ${}^4C_1$ 型（ ${}^4C_1$ 型）、官能基の立体配座がエカトリアル配座である。また、右側が $\alpha$ -D-ガラクトースユニットで六員環構造が ${}^1C_1$ 型（ ${}^4C_1$ 型）、官能基の立体配座がアキシャル配座である。カッパ（ $\kappa$ ）カラギーナンは $\beta$ -D-ガラクトースユニットおよび $\alpha$ -D-ガラクトースユニットが $1,4$ 結合、 $1,3$ 結合し、高分子体を構成する。

30

40

【0021】

【式4】



【 0 0 2 2 】

カッパ ( ) カラギーナンでは右側の - D - ガラクトースユニットに配座する C - 2 位の水酸基 ( - OH 基 ) はアキシャル配座で六員環ガラクトース骨格の上下方向に突き出ている。このため分子間の相互作用が強く、カッパ ( ) カラギーナンの高分子鎖は互いに絡み合うことで安定化し、らせん構造を形成する。したがって、水溶液は金属イオンが存在するとカッパ ( ) カラギーナンの高分子鎖が会合し、架橋して三次元網目構造の構築によりゲル化する。

10

【 0 0 2 3 】

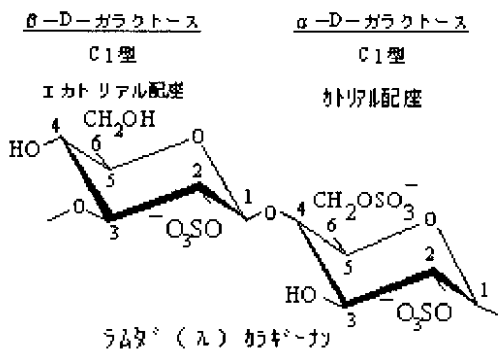
一方、ラムダ ( ) カラギーナン、ミュー ( μ ) カラギーナン、ニュー ( ) カラギーナン、クサイ ( ) カラギーナン、パイ ( ) カラギーナンの各ガラクトース骨格の六員環構造は C1 型 ( <sup>4</sup>C<sub>1</sub> 型 ) のみで構成され、官能基の立体配座はエカトリアル配座である。代表してラムダ ( ) カラギーナンの構造を式 5 ( 國崎直道・佐野征男著：株式会社幸書房発行「食品多糖類 - 乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：第103頁より引用 ) に示す。式中の左側が - D - ガラクトースユニット、右側が - D - ガラクトースユニットでいずれもガラクトース骨格の六員環構造は - D - ガラクトースユニット、 - D - ガラクトースユニットとも C1 型のみ ( <sup>4</sup>C<sub>1</sub> 型 ) で、官能基の立体配座はエカトリアル配座である。ラムダ ( ) カラギーナンの - D - ガラクトースユニットは C - 2 位に硫酸エステル基 ( - OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> )、C - 4 位、C - 6 位に水酸基 ( - OH ) を、 - D - ガラクトースユニットは C - 2 位、C - 6 位に硫酸エステル基、C - 3 位に水酸基を有するが、いずれも立体配座はエカトリアル配座である。すなわち、ガラクトース六員環骨格にエカトリアル配座した硫酸エステル基、水酸基は六員環の同一平面上の水平方向に突き出ており、相互に反発し合い安定化しているため、分子間の相互作用が弱く、らせん構造は形成しない。よって水溶液は金属イオンとの架橋反応を生じず、ゲル化しないで増粘性を示す。他のミュー ( μ ) カラギーナン、ニュー ( ) カラギーナン、クサイ ( ) カラギーナン、パイ ( ) カラギーナンについても同様な理由により、水溶液は金属イオンによりゲル化しない。

20

30

【 0 0 2 4 】

【 式 5 】



40

【 0 0 2 5 】

次にシータ ( ) カラギーナンの構造を式 6 ( 國崎直道・佐野征男著：株式会社幸書房発行「食品多糖類 - 乳化・増粘・ゲル化の知識」2001年11月25日初版第1刷：第 1

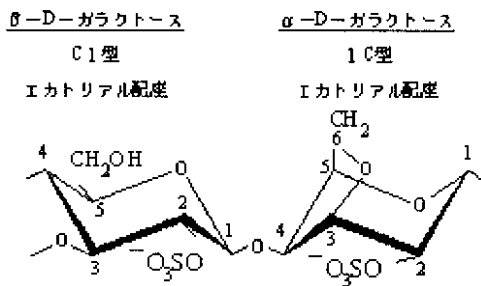
50

03頁より引用)に示す。シータ( )カラギーナンは、カップパ( )カラギーナン、イオタ( )カラギーナンと同様に式中の左側が、 $\beta$ -D-ガラクトースユニットで六員環構造が $C1$ 型( ${}^4C_1$ 型)、右側が、 $\alpha$ -D-ガラクトースユニットで六員環構造が $1C$ 型( ${}^4C^1$ 型)であるが、官能基の立体配座はいずれも、エカトリアル配座である。すなわち、シータ( )カラギーナンの、 $\beta$ -D-ガラクトースユニットは、C-2位に硫酸エステル基、C-4位、C-6位に水酸基が、 $\alpha$ -D-ガラクトースユニットは、C-2位に硫酸エステル基を有するが、いずれも立体配座はエカトリアル配座である。すなわち、ガラクトース六員環骨格に、エカトリアル配座した硫酸エステル基、水酸基は六員環の同一平面上の水平方向に突き出ており、相互に反発し合い安定化しているため、分子間の相互作用が弱く、らせん構造は形成しない。よって水溶液は金属イオンとの架橋反応を生じず、ゲル化しないで増粘性を示す。

10

【0026】

【式6】



20

【0027】

カラギーナンは、紅藻類のなかでも特にツノマタ属(例えば*Chondrus crispus*, *Chondrus ocellatus*)、キリンサイ属(例えば*Gigartina stellata*, *Gigartina acicularis*, *Gigartina pistillata*, *Gigartina radula*)、スギノリ属(例えば*Eucheuma spinosum*, *Eucheuma cottoni*)、クロハギナンソウ属(例えば*Iridaea*)、イバラノリ属(例えば、*Hypnea musciformis*)、サイミ属(例えば*Ahnfeltia concinna*)、オキツノリ属に豊富に含まれていることが知られている。

【0028】

30

これら海藻中のカラギーナンの種類や含有量は採取地、時期により変動するが、例えばツノマタ属の*Chondrus crispus*では、カップパ( )カラギーナンが12~33%、ラムダ( )カラギーナンが7~21%、他に少量のミュー( $\mu$ )カラギーナン、イオタ( )カラギーナン、ニュー( )カラギーナン、キリンサイ属の*Gigartina stellata*ではカップパ( )カラギーナンが15%前後、ラムダ( )カラギーナンが12%前後、他に少量のミュー( $\mu$ )カラギーナン、イオタ( )カラギーナン、ニュー( )カラギーナン、*Gigartina acicularis*ではカップパ( )カラギーナンが4%前後、ラムダ( )カラギーナンが30%前後、他にミュー( $\mu$ )カラギーナン、*Gigartina pistillata*ではカップパ( )カラギーナンが8%前後、ラムダ( )カラギーナンが30%前後、他にミュー( $\mu$ )カラギーナン、*Gigartina radula*ではカップパ( )カラギーナンが28%前後、ラムダ( )カラギーナンが8%前後、他にミュー( $\mu$ )カラギーナン、スギノリ属の*Eucheuma spinosum*ではイオタ( )カラギーナンを主とし、少量のニュー( )カラギーナン、*Eucheuma cottoni*ではカップパ( )カラギーナン、ミュー( $\mu$ )カラギーナンを主とすることが報告されており、天然海藻には種々のタイプのカラギーナンを含み、消石灰系左官材料の糊として好ましくないゲル化能を有するカラギーナン(カップパ及びイオタ)を含んでいることが分かる。

40

【0029】

一般的なカラギーナンの製造方法は上記海藻を洗浄した後、熱湯に浸して抽出を行う。このとき抽出効率を高めるためアルカリを添加し、ろ過助剤等の使用によりろ過し、カラギーナン溶液を得る。溶液を濃縮後、アルコールを添加するアルコール沈殿法か、カリウム

50

イオンのような金属イオンを添加する加圧脱水法（ゲルプレス法）により、ゲル化した不溶解分とを分離することでゲル化するカッパ（ ）カラギーナン、イオタ（ ）カラギーナンとゲル化しないラムダ（ ）カラギーナン、ミュー（ $\mu$ ）カラギーナン、ニュー（ ）カラギーナン、クサイ（ ）カラギーナン、パイ（ ）カラギーナンに分離される。食品用途にはこれを粉末化したものが目的に応じて使用される。シータ（ ）カラギーナンはラムダ（ ）カラギーナンをアルカリ処理等して得られる。

【 0 0 3 0 】

食品用途には特に食用糊の原料として重要であり、煮こごりやスープなどの料理用として、またハム、ソーセージ、アイスクリーム、プリン、ヨーグルト、マーガリン、ジャム、缶詰などの食品工業用乳化剤・安定化剤として極めて広い用途を有しており、その歴史も長い。

10

【 0 0 3 1 】

本発明で使用される、カラギーナンとしては金属イオンによりゲル化しないラムダ（ ）カラギーナン、ミュー（ $\mu$ ）カラギーナン、ニュー（ ）カラギーナン、クサイ（ ）カラギーナン、パイ（ ）カラギーナン、シータ（ ）カラギーナンが選ばれ、前述の一般的な製造方法によって得られるものを使用すればよく、食品用あるいは工業用であることを問わない。また、ラムダ（ ）カラギーナン、ミュー（ $\mu$ ）カラギーナン、ニュー（ ）カラギーナン、クサイ（ ）カラギーナン、パイ（ ）カラギーナン、シータ（ ）カラギーナンの単独または2種以上混合したものを使用しても同様な効果をもたらす。なかでもラムダ（ ）カラギーナンは量的に多く存在し、商業上の取引も盛んであることから、これを使用することが好ましい。

20

【 0 0 3 2 】

本発明で使用される消石灰系としては水酸化カルシウムを主成分とする消石灰と水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムからなるドロマイトプラスターが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

ドロマイトプラスターは、日本工業規格（JIS）A 6903に規定されるものである。即ち、ドロマイトを焼成して酸化カルシウムと酸化マグネシウムにした後、水酸化カルシウムと水酸化マグネシウムとなるまで十分に消化したものをボールミルその他で粉碎して、エアセパレータなどで分級したものである。

【 0 0 3 4 】

消石灰系化合物は（JIS）A 6902 左官用消石灰、（JIS）A 6903 ドロマイトプラスターが望ましいが、工業用消石灰、軽焼ドロマイト水和物（主成分；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム）でも使用できる。

30

【 0 0 3 5 】

本発明の消石灰系塗材組成物には必要に応じて公知の水硬性組成物を添加してもよい。該水硬性組成物としては石膏、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、アルミナセメント、高炉セメント、フライアッシュセメント、着色セメントなどが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

また、左官用混和剤としてメチルセルロースやエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどの水溶性高分子化合物やアクリル系高分子エマルジョン、酢酸ビニル高分子エマルジョン、エチレン・酢酸ビニル系高分子エマルジョン、SBR系高分子エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョンなどを添加してもよい。また、骨材として、川砂、山砂、珪砂、寒水砂、軽量骨材等や植物繊維（麻すさ、ジュートすさ、マニラ麻、和紙、しゅろ、木材パルプ、ケナフ）や無機繊維（石綿、岩石綿、ガラス繊維など）および有機繊維（ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、ビニロン繊維、炭素繊維など）等を配合しても差し支えない。

40

【 0 0 3 7 】

50



本発明で使用されるカラギーナンの添加量は左官材料に所望の物性を付与するに十分な量を定めればよいが、一般的には消石灰系100重量部に対し、0.1重量部～5.0重量部の範囲で用いられる。使用量が0.1重量部未満の場合、消石灰系ペーストの保水性に不足が生じたり、作業性の改善が見込まれない場合がある。また使用量が5.0重量部を超えて使用した場合、付着強度が低下したり、混水量の増加による乾燥収縮が著しいものになり、硬化体に収縮亀裂を発するので好ましくない。

#### 【0038】

消石灰系と本発明で使用されるカラギーナンを混合させる装置は、両者を均一に混合攪拌できる装置であれば良く、装置の種類を問わず利用できる。

#### 【0039】

本発明の塗材組成物は使用に際して水を加えてよく混練し、作業に適したペースト状にして施工する。また、本発明の塗材組成物は水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム由来のアルカリ下で安定なペースト状を長期間保持できるので、予め水を加えて練った消石灰系ペーストの水分が蒸発しないように缶、ポリ容器等に密封しておけば、開封後、そのまま施工できる。いずれの場合も、施工法は問わず、例えば鍍塗り、吹き付け、ローラー工法等が採用される。

#### 【0040】

##### 【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明の製造方法の具体例及びその効果を説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で使用した消石灰は(JIS)A 6902に合格する左官用消石灰、ドロマイトプラスターは(JIS)A 6903に合格するドロマイトプラスターである。カラギーナンは六員環ガラクトース骨格に硫酸エステル基(-OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>)ならびに水酸基(-OH)が、エカトリアル配座したカラギーナンの中から、代表してラムダ( )カラギーナンを選定した。また、消石灰系ペーストは(JIS)R 5201に規定するピカー針装置を用いて一定の標準軟度に調整したものを使用し、標準軟度の加水量を標準混水量(%)とした。

#### 【0041】

##### 【実施例1】

左官用消石灰100重量部、ラムダ( )カラギーナン(新田ゼラチン株式会社製、商品名;ニツタカラギーナン L-1)1.0重量部、ジユートすさ(松崎建材株式会社製)4重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は88.1%であった。ペーストは無臭、純白であった。下地に対する付着強度についてはコンクリート板に接着増強材としてエチレン-酢酸ビニル系共重合樹脂エマルジョン(村瀬石灰工業株式会社製、商品名;フジプライマー、固形分;45%)の3倍清水希釈液を刷毛で塗布後、十分に乾燥させてからこのペーストを2mm厚に塗った。室内で静置、養生を行い28日目に建研式接着力試験機を用いて接着力試験(付着力試験)を行った。測定に際し、表面に速乾性エポキシ樹脂で金具(接着面積;40mm×40mm)を接着し、電動カッターで金具四辺に切りこみを入れ、試験に供した。作業性については鍍塗りによる官能試験で評価した(作業性評価基準; :優れている :良い :普通 x:劣る)。耐水性試験についてはモルタル供試体(100mm×100mm×10mm)に上記の接着増強材を塗布後、十分に乾燥させてからペーストを2mm厚に塗った。一週間養生後、一夜(16時間)水浸した後、取り出して直射日光に8時間さらし、再び水浸を繰り返した。耐水性試験結果は表面に変化が認められるまでの日数で示す。結果を表1に示す。

#### 【0042】

##### 【実施例2】

左官用消石灰100重量部、ラムダ( )カラギーナン(新田ゼラチン株式会社製、商品名;ニツタカラギーナン L-1)2.0重量部、ジユートすさ(松崎建材株式会社製)4重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は93.1%であった。ペーストは無臭、純白であった。付着強度、作業性、耐水性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

## 【実施例 3】

左官用消石灰 1 0 0 重量部、ラムダ ( ) カラギーナン ( 新田ゼラチン株式会社製、商品名 ; ニッタカラギーナン L - 1 ) 4 . 0 重量部、ジユートすさ ( 松崎建材株式会社製 ) 4 重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は 9 7 . 8 % であった。ペーストは無臭、純白であった。付着強度、作業性、耐水性についての試験を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 4 】

## 【実施例 4】

実施例 3 で調製したペーストの一部を缶に密封し、室温で 1 カ月経過後開缶し、付着強度、作業性についての試験を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 5 】

## 【実施例 5】

ドロマイトプラスター 1 0 0 重量部、ラムダ ( ) カラギーナン ( 新田ゼラチン株式会社製、商品名 ; ニッタカラギーナン L - 1 ) 1 . 0 重量部、ジユートすさ ( 松崎建材株式会社製 ) 5 重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は 7 3 . 7 % であった。ペーストは無臭、純白であった。付着強度、作業性についての試験を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 6 】

## 【実施例 6】

ドロマイトプラスター 1 0 0 重量部、ラムダ ( ) カラギーナン ( 新田ゼラチン株式会社製、商品名 ; ニッタカラギーナン L - 1 ) 2 . 0 重量部、ジユートすさ ( 松崎建材株式会社製 ) 5 重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は 8 4 . 0 % であった。ペーストは無臭、純白であった。付着強度、作業性についての試験を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 7 】

## 【実施例 7】

ドロマイトプラスター 1 0 0 重量部、ラムダ ( ) カラギーナン ( 新田ゼラチン株式会社製、商品名 ; ニッタカラギーナン L - 1 ) 4 . 0 重量部、ジユートすさ ( 松崎建材株式会社製 ) 5 重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は 1 0 0 . 0 % であった。ペーストは無臭、純白であった。付着強度、作業性についての試験を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 8 】

## 【比較例 1】

比較例 1 では金属イオンによりゲル化する、カラギーナンのうち、代表してカップ ( ) カラギーナンを選定して行った。すなわち、左官用消石灰 1 0 0 重量部、カップ ( ) カラギーナン ( M R C ポリサッカライド株式会社製、商品名 ; M W 3 5 1 ) 1 . 0 重量部、ジユートすさ ( 松崎建材株式会社製 ) 4 重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は 9 1 . 4 % であった。ペーストは無臭、純白であったが、塗布後まもなく表面にクラックが認められた。養生後の付着強度は、ラムダ ( ) カラギーナンを使用した場合 ( 実施例 1 ) と比べ著しく低かった。付着強度、作業性についての試験を実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 9 】

## 【比較例 2】

比較例 1 と同様に使用したカラギーナンはカップ ( ) カラギーナンである。すなわち、左官用消石灰 1 0 0 重量部、カップ ( ) カラギーナン ( M R C ポリサッカライド株式会社製、商品名 ; M W 3 5 1 ) 2 . 0 重量部、ジユートすさ ( 松崎建材株式会社製 ) 4 重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は 9 5 . 8 % であった。ペーストは無臭、純白であったが、塗布後まもなく表面にクラックが認められた。養生後の付着強度はラムダ ( ) カラギーナンを使用した場合 ( 実施例 2 ) と比べ著しく低かった。

10

20

30

40

50

付着強度、作業性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0050】

【比較例3】

比較例1と同様に使用したカラギーナンはカップ( )カラギーナンである。すなわち、左官用消石灰100重量部、カップ( )カラギーナン(MRCポリサッカライド株式会社製、商品名; MW 351)4.0重量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製)4重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は106.0%であった。ペーストは無臭、純白であったが、塗布後まもなく表面にクラックが認められた。養生後の付着強度はラムダ( )カラギーナンを使用した場合(実施例3)と比べ著しく低かった。付着強度、作業性について実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

10

【0051】

【比較例4】

左官用消石灰100重量部、粉つのまた2.0重量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製)4重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は94.1%であった。ペーストはつのまた特有の匂いがし、黄色系の呈色が認められた。養生後の付着強度は、ラムダ( )カラギーナンを使用した場合(実施例2)と比べ著しく低かった。付着強度、作業性、耐水性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0052】

【比較例5】

左官用消石灰100重量部、乾燥つのまた640gを10Lの水に投入し煮沸して溶解後、不溶解分を除去したつのまた液(固形分約6.0%)33重量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製)4重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は86.1%であった。ペーストはつのまた特有の匂いがし、黄色系の呈色が認められた。養生後の付着強度は、同量のラムダ( )カラギーナンを使用した場合(実施例2)と比べ著しく低かった。付着強度、作業性、耐水性について実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

20

【0053】

【比較例6】

左官用消石灰100重量部、メチルセルロース(信越化学株式会社製、商品名; 90SH-4000)0.5重量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製)4重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は92.0%であった。作業性は鏝離れ性が悪く、一定の厚さに平滑に塗布することが困難であった。養生後の付着強度は著しく低かった。耐水性においては6日経過後、供試体に亀裂が発生し、一部下地界面との剥離が認められた。付着強度、作業性、耐水性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

30

【0054】

【比較例7】

左官用消石灰100重量部、メチルセルロース(信越化学株式会社製、商品名; 90SH-4000)1.0重量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製)4重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は94.1%であった。作業性は鏝離れ性が悪く、一定の厚さに平滑に塗布することが困難であった。養生後の付着強度は、ラムダ( )カラギーナンを使用した場合(実施例1)と比べ著しく低かった。付着強度、作業性についての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

40

【0055】

【比較例8】

左官用消石灰100重量部、メチルセルロース(信越化学株式会社製、商品名; 90SH-4000)2.0重量部、ジュートすさ(松崎建材株式会社製)4重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は98.0%であった。作業性は鏝離れ性が悪く、一定の厚さに平滑に塗布することが困難であった。養生後の付着強度は、ラムダ( )カラギーナンを使用した場合(実施例2)と比べ著しく低かった。付着強度、作業性につ

50

いての試験を実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0056】

【比較例9】

左官用消石灰100重量部、ジュートすさ（松崎建材株式会社製）4重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は83.3%であった。養生後の付着強度は著しく低く、測定できなかった。

【0057】

【比較例10】

ドロマイトプラスター100重量部、ジュートすさ（松崎建材株式会社製）4重量部を均一混合し、水で練ったペーストを得た。標準混水量は70.0%であった。養生後の付着強度は著しく低かった。

【0058】

【表1】

	付着強度 (kN)	耐水性試験	作業性 (官能試験)
実施例1	1.70	30日以上	○
実施例2	2.40	30日以上	◎
実施例3	2.50	30日以上	◎
実施例4	2.48	30日以上	◎
実施例5	1.45	30日以上	◎
実施例6	1.62	30日以上	◎
実施例7	1.88	30日以上	◎
比較例1	0.59	—	×
比較例2	0.58	—	×
比較例3	0.51	—	×
比較例4	1.32	30日以上	○
比較例5	1.71	30日以上	○
比較例6	0.61	6日 (亀裂発生、一部下地界面と剥離)	△
比較例7	0.97	6日 (亀裂発生、一部下地界面と剥離)	×
比較例8	1.43	6日 (亀裂発生、一部下地界面と剥離)	×
比較例9	測定不能	—	×
比較例10	0.55	—	△

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 9 】

表 1 に示したように本発明の消石灰系塗材組成物は作業性に優れ、硬化後の強度発現、下地との接着性、耐水性も良好であり、消石灰系塗材として優れたものである。また、本発明の消石灰系塗材は使用に際し、水を加えて練って施工してもよく、予め水を加えて練り置きしたものを施工してもよい。さらに食用として利用されている糊を使用しているので、安全性は極めて高い。一方、金属イオンによりゲル化する性質を持つカップ( )カラギーナンを使用した場合(比較例 1、比較例 2 および比較例 3)は塗布後まもなく表面にクラックが生じ、養生後の付着強度も著しく低かった。粉つのまた、乾燥つのまたを煮沸溶解したつのまた液を使用した場合(比較例 4 および比較例 5)は耐水性、作業性に問題はなかったが、強度増進に乏しく、つのまた特有の匂いがし、作業する上で問題であることとならびに黄色系の呈色が認められた。メチルセルロースを使用した場合(比較例 6 および比較例 7 および比較例 8)は匂いは感じられなかったが、耐水性試験において供試体表面に亀裂、一部下地界面との剥離が認められた。作業性については鋳伸び性に優れるものの、粘着性が強すぎるため、鋳離れ性が悪くなり、一定の厚さに平滑に塗布することが困難であった。糊材を添加しない場合(比較例 9 および比較例 10)はいずれも付着強度が低かった。実施例では金属イオンによりゲル化しない、カラギーナンの中から、代表してラムダ( )カラギーナンを選定し実施したが請求項記載の他のタイプのカラギーナンであっても同様な結果を得た。

10

## 【 0 0 6 0 】

## 【発明の効果】

本発明で使用するカラギーナンは水溶性天然多糖類であるため、消石灰系と混ぜ、水で混練する際も速やかに溶解し、保水性にも優れるので壁等に塗っても下地に吸水されにくく、作業性が向上する特徴を有する。また、粉末状であるため消石灰系との既調合物とすることができるので一定の品質を保つことができ、使用に際し水を加え、混練するだけでよいので利便性に優れ、多くの面で効率化を図ることができる。さらに保存性に優れ、ペー

ストを練り置きすることも可能で、天然海藻を使用したときのような特有な臭気や呈色もないので消石灰系塗材組成物として使用することで白色度が増し、好適である。カラギーナンは食品用途に利用されてきた長い経緯があり、安全性が高いことは言うまでもない。

20

---

フロントページの続き

- (72)発明者 伊奈 幸雄  
栃木県安蘇郡田沼町栃本 2 3 8 4 - 9
- (72)発明者 森 宏介  
栃木県佐野市出流原町 9 6 8 パピヨン佐野 C - 2 0 7
- (72)発明者 礪 文夫  
栃木県足利市野田町 1 3 9 6 - 2
- (72)発明者 松本 泰治  
栃木県宇都宮市泉が丘 2 - 4 - 2 1
- (72)発明者 飯沼 友英  
栃木県宇都宮市中戸祭町 6 3 2 - 1 , 1 - 3 0 1

審査官 永田 史泰

- (56)参考文献 特開平 8 - 1 0 9 0 5 3 ( J P , A )  
特開平 8 - 8 1 2 5 0 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C04B7/00-32/02  
WPI