

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-24373

(P2023-24373A)

(43)公開日 令和5年2月16日(2023.2.16)

(51)国際特許分類

C 0 9 D 133/02 (2006.01)

C 0 9 D 7/63 (2018.01)

F I

C 0 9 D 133/02

C 0 9 D 7/63

テーマコード(参考)

4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全13頁)

(21)出願番号 特願2022-124349(P2022-124349)

(22)出願日 令和4年8月3日(2022.8.3)

(31)優先権主張番号 特願2021-129664(P2021-129664)

(32)優先日 令和3年8月6日(2021.8.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
日本国(JP)

(71)出願人 599071496

ベック株式会社

大阪府茨木市中穂積3丁目5番25号

(72)発明者 尾上 誠一

大阪府茨木市中穂積3丁目5番25号

Fターム(参考) 4J038 CG032 CG141 GA09 JA17

JB02 JB14 KA03 NA01

PC04

(54)【発明の名称】 被膜形成方法、及び積層被膜

(57)【要約】

【課題】耐白化性等の塗膜物性において優れた被膜を形成することができる被膜形成方法を提供する。

【解決手段】

無機質材料の表面に対し、水性クリヤー被覆材を塗付する被膜形成方法であって、

前記水性クリヤー被覆材は、樹脂成分(A)及び架橋剤(B)を含み、

前記樹脂成分(A)は、樹脂構成成分中のカルボキシ基含有モノマーの含有量が5重量%以下であるアクリル樹脂(A1)を含み、

前記架橋剤(B)は、カルボジイミド化合物であり、

前記樹脂成分(A)の固形分100重量部に対して、カルボジイミド化合物を固形分換算で0.1~10重量部含むことを特徴とする。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

無機質材料の表面に対し、水性クリヤー被覆材を塗付する被膜形成方法であって、  
前記水性クリヤー被覆材は、樹脂成分（A）及び架橋剤（B）を含み、  
前記樹脂成分（A）は、樹脂構成成分中のカルボキシ基含有モノマーの含有量が5重量  
%以下であるアクリル樹脂（A1）を含み、  
前記架橋剤（B）は、カルボジイミド化合物であり、  
前記樹脂成分（A）の固形分100重量部に対して、カルボジイミド化合物を固形分換  
算で0.1～10重量部含むことを特徴とする被膜形成方法。

## 【請求項 2】

前記樹脂成分（A）は、樹脂構成成分中のカルボキシ基含有モノマーの含有量が5重量  
%以下であるアクリル樹脂（A1）、及び樹脂構成成分中のカルボキシ基含有モノマーの  
含有量が前記アクリル樹脂（A1）よりも多いアクリル樹脂（A2）を含むことを特徴と  
する請求項1に記載の被膜形成方法。

## 【請求項 3】

前記樹脂成分（A）の固形分中に、前記アクリル樹脂（A1）を固形分換算で55重量  
%以上含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の被膜形成方法。

## 【請求項 4】

さらに、塩基性有機化合物（C）として有機アミン化合物を含むことを特徴とする請求  
項1または請求項2に記載の被膜形成方法。

## 【請求項 5】

請求項1または請求項2に記載の被膜形成方法により形成されることを特徴とする積層  
被膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規な被膜形成方法、及び積層被膜に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、揮発性有機化合物（VOC）の低減など、環境に対する関心が高まりつつあるな  
か、コーティング分野においては、有機溶剤を使用した溶剤系被覆材から水性被覆材への  
移行が行われている。

## 【0003】

上述の如き水性被覆材の課題のひとつとして、耐汚染性、耐水性等の塗膜物性向上化が  
挙げられる。このような課題に対し、架橋剤導入に関する技術が提案されている（例えば  
特許文献1）。しかしながら、単に架橋剤を導入するのみでは、耐白化性が得られない場  
合があった。特に、コンクリート打ち放し面等の無機質材料に対して塗付するクリヤー被  
覆材（トップコート）において耐白化性が不十分な場合には、無機質材料特有の質感（意  
匠性）を損なうおそれがあった。また、コンクリート基材の表面が濡れ色になる現象が生  
じる場合があった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】WO2017/006950号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、上述のような問題点に鑑みなされたもので、無機質材料に対して、特定の水  
性クリヤー被覆材を塗付することにより、濡れ色を防止するとともに、耐白化性等の塗膜  
物性において優れた被膜を形成することができる被膜形成方法を提供することを目的とす

10

20

30

40

50

る。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上述の課題を解決するため、本発明者は鋭意検討の結果、無機質材料に対して、樹脂成分として特定のアクリル樹脂、架橋剤としてカルボジイミド化合物を特定重量比率で含む水性クリヤー被覆材を塗付する被膜形成方法、及びその積層被膜に想到し、本発明の完成に到った。

【0007】

すなわち、本発明は、以下の特徴を有するものである。

1. 無機質材料の表面に対し、水性クリヤー被覆材を塗付する被膜形成方法であって、前記水性クリヤー被覆材は、樹脂成分(A)及び架橋剤(B)を含み、前記樹脂成分(A)は、樹脂構成成分中のカルボキシ基含有モノマーの含有量が5重量%以下であるアクリル樹脂(A1)を含み、前記架橋剤(B)は、カルボジイミド化合物であり、前記樹脂成分(A)の固形分100重量部に対して、カルボジイミド化合物を固形分換算で0.1~10重量部含むことを特徴とする被膜形成方法。
2. 前記樹脂成分(A)は、樹脂構成成分中のカルボキシ基含有モノマーの含有量が5重量%以下であるアクリル樹脂(A1)、及び樹脂構成成分中のカルボキシ基含有モノマーの含有量が前記アクリル樹脂(A1)よりも多いアクリル樹脂(A2)を含むことを特徴とする1.に記載の被膜形成方法。
3. 前記樹脂成分(A)の固形分中に、前記アクリル樹脂(A1)を固形分換算で55重量%以上含むことを特徴とする1.または2.に記載の被膜形成方法。
4. さらに、塩基性有機化合物(C)として有機アミン化合物を含むことを特徴とする1.または2.に記載の被膜形成方法。
5. 1.または2.に記載の被膜形成方法により形成されることを特徴とする積層被膜。

【発明の効果】

【0008】

本発明の被膜形成方法によれば、無機質材料に対して、特定の水性クリヤー被覆材を塗付することにより、濡れ色を防止するとともに、耐白化性等の塗膜物性において優れた積層被膜を形成することができる。これにより、無機質材料特有の質感(意匠性)を長期間にわたり保持することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

【0010】

本発明の被膜形成方法は、無機質基材に対して、特定の水性クリヤー被覆材を塗付することにより濡れ色を防止するとともに、耐白化性等が高まり、無機質材料特有の質感(意匠性)を長期間にわたり保持することができる。

【0011】

<無機質材料>

無機質材料は、建築物、土木構造物等の表面を構成するものである。このような基材としては、例えば、コンクリート、モルタル、サイディングボード、押出成形板、石膏ボード、パーライト板、煉瓦、タイル等が挙げられる。これら基材は、その表面に、既に被膜が形成されたもの等であってもよい。本発明は特に、コンクリート壁面等のコンクリート面に対して適用することが好ましい。このようなコンクリート面は、通常、セメント、水、骨材、さらに混和材料を適当な割合に調合して練り混ぜて得られるコンクリートを、型枠内または所定の場所に流し込み、硬化、脱型することにより得られるものである。本発明は、新設されたコンクリート面、あるいは経年劣化したコンクリート面のいずれにも適用することができる。

【0012】

10

20

30

40

50

なお、本発明では、予め無機質材料に対し洗浄等の処理を行うこともできる。洗浄処理は、無機質材料に対し各種洗浄剤を塗付した後、水洗いする方法等を採用すればよい。

【0013】

本発明では、無機質材料に対し、水性クリヤー被覆材の塗装前に、浸透性吸水防止材及び/または下塗材を塗付することができる。このうち浸透性吸水防止材は、無機質材料（コンクリート、モルタル等の基材）の中に深く浸透して撥水層を形成し、外部からの水や炭酸ガス等の浸入を遮断することで基材の中性化による強度低下を防止し、さらに基材内部に鉄骨、鉄筋等を有する場合には、それらの腐食を抑制する効果を発揮する。また、基材内部のカルシウム成分の移行による基材表層でのエフロレッセンス発生を防止する機能を発揮することもできる。

10

【0014】

このような浸透性吸水性防止材としては、上記性能を示すものであれば特に限定されず、公知または市販のものを使用することができ、例えば主成分として撥水剤を含むものが使用できる。撥水剤としては、例えば、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、アクリル・エチレン共重合体ワックス等のワックス系撥水剤；シリコーン樹脂、ポリジメチルシロキサン、加水分解性シラン化合物等のシリコン系撥水剤；パーフロロアルキルカルボン酸塩、パーフロロアルキルリン酸エステル、パーフロロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のフッ素系撥水剤、等が挙げられる。浸透性吸水防止材としては、シリコン系撥水剤を含むものが好ましく、加水分解性シラン化合物を含むものがより好ましい。

【0015】

加水分解性シラン化合物としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリプロポキシシラン、プロピルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメチルシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリプロポキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどが挙げられる。これらは単独もしくは複数の種類を混合して使用することができる。

20

30

【0016】

浸透性吸水防止材は、本発明の効果を著しく阻害しない範囲内において、例えば着色剤、増粘剤、湿潤剤、凍結防止剤、防腐剤、防黴剤、防藻剤、抗菌剤、分散剤、消泡剤、樹脂、紫外線吸収剤、酸化防止剤、触媒等を含むものであってもよい。浸透性吸水防止材は、上述の各成分を常法により均一に混合することで製造することができる。

【0017】

上記浸透性吸水防止材の塗付においては、公知の塗装器具を用いることができる。塗装器具としては、例えば、刷毛、スプレー、ローラー、コーター等公知の塗付器具を使用することができる。浸透性吸水防止材を塗付する際の所要量は、基材の種類・状態等を勘案して適宜設定すればよいが、好ましくは $30 \sim 500 \text{ g/m}^2$ （より好ましくは $80 \sim 400 \text{ g/m}^2$ ）程度である。浸透性吸水防止材の塗付、乾燥は、好ましくは常温（ $0 \sim 40$ ）で行えばよい。本発明では、浸透性吸水防止材の乾燥後、次工程の塗装を行うことができる。工程間の間隔は、好ましくは1時間以上10日以内（より好ましくは3時間以上7日以内）である。

40

【0018】

また、本発明では、無機質基材に対して、下塗材を塗付することができる。下塗材は、

50

上記浸透性吸水防止材の塗装後に塗付することもできる。下塗材としては、合成樹脂エマルジョンを含む被覆材が好ましく使用できる。このような合成樹脂エマルジョンとしては、例えば、アクリル樹脂エマルジョン、エポキシ変性アクリル樹脂エマルジョン、ウレタン変性アクリル樹脂エマルジョン、シリコン変性アクリル樹脂エマルジョン、フッ素変性アクリル樹脂エマルジョン、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。本発明では、合成樹脂エマルジョンの構成成分として、後述のカルボジイミド化合物（B）と反応性を有する官能基（例えば、カルボキシ基）を含むことが好ましい。これにより、本発明の効果を高めることができる。

#### 【0019】

下塗材の合成樹脂エマルジョンは、シリコン変性アクリル樹脂エマルジョンであることが好ましい。シリコン変性アクリル樹脂エマルジョンは、反応性シリル基含有化合物を必須成分として得られるものである。シリコン変性アクリル樹脂エマルジョンを使用することにより、密着性、耐久性等を高めることができ、さらに耐汚染性、耐候性、耐黄変性、耐水性、耐薬品性等が良好な塗膜を形成することができる。

10

#### 【0020】

下塗材は、合成樹脂エマルジョンに加え、撥水剤を含むこともできる。これにより外部からの水や炭酸ガス等の浸入を遮断することで基材の中性化による強度低下を防止する効果を高めることができる。撥水剤としては、上述と同様のものが挙げられ、シリコン系撥水剤が好ましく用いられる。

#### 【0021】

上記下塗材は、クリアー被膜を形成するものが好ましい。これにより、無機質材料の質感を活かすことができる。また、下塗材は、上記成分以外に、本発明の効果を著しく阻害しない範囲内において、例えば着色剤、増粘剤、湿潤剤、凍結防止剤、造膜助剤、防腐剤、防黴剤、防藻剤、抗菌剤、分散剤、消泡剤、樹脂、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、触媒等を含むものであってもよい。さらに、本発明の効果が著しく損なわれない限り、合成樹脂エマルジョンとして上記以外の合成樹脂エマルジョンを含むこともできる。下塗材は、上述の各成分を常法により均一に混合することで製造することができる。

20

#### 【0022】

下塗材での塗付においては、公知の塗装器具を用いることができる。塗装器具としては、例えば刷毛、スプレー、ローラー、コーター等公知の塗付器具を使用することができる。下塗材を塗装する際の所要量は、基材の種類・状態等を勘案して適宜設定すればよいが、好ましくは $30 \sim 500 \text{ g/m}^2$ （より好ましくは $80 \sim 200 \text{ g/m}^2$ ）程度である。下塗材の塗付、乾燥は、好ましくは常温で行えばよい。

30

#### 【0023】

<水性クリアー被覆材>

本発明の水性クリアー被覆材（以下、単に「被覆材」ともいう）は、樹脂成分（A）及び架橋剤（B）を含むことを特徴とする。

#### 【0024】

本発明の樹脂成分（A）（以下、「（A）成分」ともいう）は、樹脂構成成分中のカルボキシ基含有モノマーの含有量が5重量%以下であるアクリル樹脂（A1）（以下、「（A1）成分」ともいう）を含むことを特徴とする。このような（A1）成分を含むことにより、耐白化性等において優れた効果を発揮することができる。

40

#### 【0025】

本発明の（A1）成分は、樹脂構成成分の主成分として（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含み、その他のモノマー成分として、カルボキシ基含有モノマーの含有量が5重量%以下（より好ましくは $0 \sim 4.8$ 重量%、さらに好ましくは $0.05 \sim 4.5$ 重量%、特に好ましくは $0.1 \sim 3$ 重量%）であるアクリル樹脂であることを特徴とする。このような範囲の場合、良好な被膜物性を得ることができる。（A1）成分がカルボキシ基含有モノマーを有する場合は、後述の（B）成分の架橋により耐白化性をよりいっそう高めることができる。なお、本発明では、アクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキ

50

ルエステルを合わせて、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと表記している。また、モノマーとは、重合性不飽和二重結合を有する化合物の総称である。また、本発明において「 $n$ 」は「 $n$ 以上 $n$ 以下」と同義である。

【0026】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 $t$ -ブチル(メタ)アクリレート、 $n$ -ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらの1種または2種以上が使用できる。

10

【0027】

カルボキシ基含有モノマーとしては、例えば、

(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、イソクロトン酸、サリチル酸等のカルボキシ基含有モノマー等が挙げられ、これらの1種または2種以上が使用できる。

【0028】

その他のモノマーの具体例としては、例えば、

スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、 $t$ -ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族モノマー；

20

(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン、 $\alpha$ -シアノエチル(メタ)アクリレート等のニトリル基含有モノマー；

マレイン酸アミド、(メタ)アクリルアミド、 $N$ -モノアルキル(メタ)アクリルアミド、 $N,N$ -ジアルキル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、 $N$ -[3-(ジメチルアミノ)プロピル](メタ)アクリルアミド、ビニルアミド等のアミド基含有モノマー；

アクロレイン、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン等のカルボニル基含有モノマー；

【0029】

アミノメチルアクリレート、アミノエチルアクリレート、アミノプロピル(メタ)アクリレート、アミノ- $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、ブチルビニルベンジルアミン、ビニルフェニルアミン、 $p$ -アミノスチレン、 $N$ -メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 $N$ - $t$ -ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有モノマー；

30

グリシジル(メタ)アクリレート、ジグリシジルフマレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシビニルシクロヘキサンの、アリルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -カプロラクトン変性グリシジル(メタ)アクリレート、 $\alpha$ -メチルグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有モノマー；

ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有モノマー；

フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン系モノマー；

40

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -((メタ)アクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、 $\alpha$ -((メタ)アクリロイルオキシプロピル)トリエトキシシラン、 $\alpha$ -((メタ)アクリロイルオキシプロピル)メチルジメトキシシラン等のアルコキシシリル基含有モノマー；

エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、ビニルエーテル、ビニルケトン、；等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上で使用することができる。

【0030】

本発明では、その他のモノマー成分として、アルコキシシリル基含有モノマーを含むアクリルシリコン樹脂であることが好ましい。このような場合、耐候性、耐汚染性、耐水性等の被膜物性を高めることができる。

50

## 【0031】

上記(A1)成分の形態としては、例えば、水溶性樹脂、水分散性樹脂等、あるいはこれらを複合したものが挙げられる。本発明では、水分散性樹脂(樹脂エマルジョン)が好ましい。

## 【0032】

(A1)成分は、上記モノマーを適宜混合したモノマー群を、1段ないし多段(2段、または3段以上)の乳化重合法等によって製造することができる。重合方法としては公知の方法を採用すればよく、通常、の乳化重合の他、ソープフリー乳化重合、フィード乳化重合、シード乳化重合等を採用することもできる。重合時には、乳化剤、開始剤、分散剤、重合禁止剤、重合抑制剤、緩衝剤、連鎖移動剤等を使用することができる。

10

## 【0033】

乳化剤としては、乳化重合に使用可能な各種界面活性剤が使用でき、これらは重合性不飽和二重結合を有する反応性タイプ(反応性界面活性剤)であってもよい。乳化剤としては、好ましくはアニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤をそれぞれ単独でまたは組み合わせて用いればよい。

## 【0034】

上記(A1)成分のガラス転移温度(以下、単に「Tg」という。)は、好ましくは-5 ~ 80 (より好ましくは0 ~ 60)に設定する。Tgがこのような範囲内であれば、本発明の効果を安定して得ることができる。なお、本発明におけるTgは、Foxの計算式により求められる値である。

20

## 【0035】

また、上記(A1)成分のアクリル樹脂の平均粒子径は、好ましくは300nm以下(より好ましくは20~200nm)である。平均粒子径がこのような範囲内であれば、被膜の耐水性、耐候性、耐薬品性等を向上させることができる。なお、ここに言う平均粒子径は、動的光散乱法により測定される値である。

## 【0036】

さらに、上記(A1)成分のエマルジョン溶液のpHは、好ましくは7.0以上(より好ましくは7.5~12、さらに好ましくは8.0~11)である。このような範囲の場合、被覆材の安定性を確保することができる。

## 【0037】

上記(A1)成分の含有量は、(A)成分の固形分中に、(A1)成分を固形分換算で好ましくは55重量%以上(より好ましくは60~99.99重量%、さらに好ましくは80~99.98重量%、特に好ましくは90~99.95重量%)である。上記(A1)成分は、(A)成分中の主となるバインダー成分であり、(A1)成分が上記範囲を満たす場合、耐白化性に有利である。また、下地追従性、耐候性、耐汚染性、耐水性等の被膜物性も十分に確保することができる。

30

## 【0038】

本発明では、樹脂構成成分中のカルボキシ基含有モノマーの含有量が上記(A1)よりも多いアクリル樹脂(A2)(以下、「(A2)成分」ともいう)を含むことが好ましい。(A1)成分及び(A2)成分を併用して含むことにより、耐白化性においてよりいっ

40

## 【0039】

本発明の(A2)成分は、樹脂構成成分の主成分として(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含み、かつ、前記(A1)成分よりも樹脂構成成分中のカルボキシ基含有モノマーの含有量が多い(好ましくは3~80重量%、より好ましくは6~70重量%、さらに好ましくは10~60重量%)ことを特徴とする。このような範囲の場合、後述の架橋剤(B)との架橋反応により、耐白化性を向上させることができる。

## 【0040】

上記(A2)成分の形態としては、例えば、水溶性樹脂、水分散性樹脂等、あるいはこれらを複合したものが挙げられる。本発明では、水分散性樹脂(樹脂エマルジョン)が

50

好ましい。また、(A2)成分は、上記(A1)成分と同様の方法により製造することができる。また、上記(A2)成分のアクリル樹脂の平均粒子径は、好ましくは300nm以下(より好ましくは20~200nm)である。なお、ここに言う平均粒子径は、動的光散乱法により測定される値である。

**【0041】**

さらに、上記(A2)成分は、アルカリ(中和)により溶解または膨潤する(アルカリ可溶性またはアルカリ膨潤性樹脂)樹脂であることが好ましい。これにより、耐白化性をいっそう向上させることができる。この作用機構は、以下に限定されるものではないが、カルボキシ基含有モノマーの含有量が異なる(A1)成分と(A2)成分を含む態様において、溶解または膨潤した(A2)成分は上記(A1)成分の間隙に存在した状態となるため、後述の架橋剤(B)と架橋反応した場合には、部分的に被膜の架橋構造が緻密になると考えられる。これにより、上記(A1)成分等により付与される下地追従性等の被膜物性を害することなく、耐白化性を高めることができる。

10

**【0042】**

上記(A2)成分の中和前のエマルジョン溶液のpHは、好ましくは7未満(より好ましくは6以下、さらに好ましくは1~4)であり、上記(A1)成分と混合することにより、溶解または膨潤し、上記効果を得ることができる。なお、上記(A2)成分のアクリル樹脂の平均粒子径は、アルカリ(中和)により溶解または膨潤する前の測定値である。

**【0043】**

上記(A2)成分の含有量は、(A)成分の固形分中に、(A2)成分を固形分換算で45重量%以下(より好ましくは0.01~40重量%、好ましくは0.02~20重量%、さらには0.05~10重量%)であることが好ましい。上記(A2)成分は、上記(A1)成分の補助的に作用するバインダー成分であり、上記範囲を満たす場合、耐白化性に有利であるとともに、後述の(B)成分の架橋により耐白化性をよりいっそう高めることができる。

20

**【0044】**

本発明では、架橋剤(B)としてカルボジイミド化合物を含み、上記樹脂成分(A)の固形分100重量部に対して、カルボジイミド化合物を固形分換算で0.1~10重量部(好ましくは0.2~5重量部)含むことを特徴とする。このような場合、上記樹脂成分(A)(上記(A1)成分及び上記(A2)成分)との架橋反応により、濡れ色を防止することができる(以下、「濡れ色防止性」ともいう)とともに、耐白化性等に優れた被膜を形成することができる。

30

**【0045】**

このようなカルボジイミド化合物としては、例えば、カルボジイミド基含有樹脂、N,N-ジシクロヘキシルカルボジイミド、N,N-ジイソプロピルカルボジイミド等が挙げられる。カルボジイミド基含有樹脂としては、例えば、特開平10-60272号公報、特開平10-316930号公報、特開平11-60667号公報、WO2017/006950号公報等に記載のもの等が挙げられる。カルボジイミド化合物の形態としては、水溶性または水分散性であることが好ましく、特に、水分散性の場合には貯蔵安定性において有利である。

40

**【0046】**

カルボジイミド化合物のカルボジイミド当量は、好ましくは100~500(より好ましくは150~400)である。このような範囲の場合、本発明の効果を十分に得ることができる。

**【0047】**

本発明では、上記成分に加えて、塩基性有機化合物(C)(以下「(C)成分」ともいう)を含むことが好ましい。(C)成分としては、例えば、アルキルアミン類[例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等]、アルコールアミン(

50

アミノアルコール)類 [例えば、モノエタノールアミン、メチルエタノールアミン、エチルエタノールアミン、モノnブチルエタノールアミン、アミノエチルプロパノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジメチルエタノールアミン、2-アミノメチルプロパノール等]、複素環含有アミン [例えば、モルホリン、メチルモルホリン、ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン等] から選ばれる有機アミン化合物が挙げられる。これらは、1種又は2種以上で使用することができる。なお、上記(C)成分は、上記(A)成分の製造時における中和剤として添加されるものであってもよい。本発明では、アルコールアミン(アミノアルコール)類が好ましく、特に2-アミノメチルプロパノール、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン等が好適である。

10

**【0048】**

また、上記有機アミン化合物の沸点は、好ましくは80以上(より好ましくは100以上、より好ましくは150以上)であるものが好適である。上記範囲を満たす場合、被膜形成時における揮発速度が適度となるため、耐白化性に優れた被膜を形成することができる。

**【0049】**

上記(C)成分を含むことにより、緻密な被膜を形成することができる。この作用機構は、以下に限定されるものではないが、上記カルボジイミド化合物(B)の架橋反応はpHが低くなると速くなる傾向にある。これに対して、塩基性有機化合物を添加した場合、その揮発速度は適度であるため、急激なpH低下による架橋反応(硬化速度)が抑制され、その結果として被膜中の水分が揮発した後に、架橋反応が起こる。その結果、緻密な被膜を形成することができ、耐白化性をよりいっそう向上させることができる。

20

**【0050】**

上記(C)成分の含有量は、上記(A)成分の固形分100重量部に対して、0.01~5重量部(0.02~3重量部)である。このような範囲の場合、上記効果を十分に発揮することができる。

**【0051】**

本発明の被覆材は、上記成分を公知の方法によって均一に混合することで製造することができるが、必要に応じて、通常被覆材に使用可能なその他の成分を混合することもできる。このような成分としては、例えば、着色顔料、体質顔料、繊維、造膜助剤、増粘剤、レベリング剤、カップリング剤、可塑剤、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、光安定剤、酸化防止剤、水等が挙げられる。

30

**【0052】**

本発明の被覆材は、水性クリアー被覆材であり、透明性を有する被膜を形成するもの、すなわち、可視光透過性を有する被膜を形成するものである。これにより、透明性を有する積層被膜を形成することができ、下地の意匠性を活かした仕上りを得ることが可能となる。この透明性は、下地の色や模様が視認できる程度であればよく、被膜は無色透明、着色透明のいずれであってもよく、また艶有り、艶消し(7分艶、5分艶、3分艶等を含む)のいずれであってもよい。着色透明の被膜は、例えば、着色顔料、染料等を含む被覆材によって形成できる。艶消しの被膜は、例えば、体質顔料、艶消し剤等を含む被覆材によって形成できる。

40

**【0053】**

可視光透過性の程度は、可視光透過率で示すことができる。可視光透過率は、好ましくは30%以上、より好ましくは35~100%、さらに好ましくは40~95%である。なお、可視光透過率は、膜厚30 $\mu$ mの被膜について、波長580nmの光の透過率を、分光光度計を用いて測定した値(被膜なし(空気)の場合を透過率100%とする)である。

**【0054】**

このような可視光透過性を得るには、例えば、被覆材中の着色顔料比率を低く設定すれ

50

ばよい。被覆材中の着色顔料比率は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは0~3重量%である。被覆材が着色顔料を含まない態様も好適である。

【0055】

本発明水性クリヤー被覆材の塗付においては、公知の塗装器具を用いることができる。塗装器具としては、例えば、スプレー、ローラー、刷毛等を使用することができる。水性クリヤー被覆材の塗付け量は、好ましくは0.05~0.8kg/m<sup>2</sup>(より好ましくは0.08~0.5kg/m<sup>2</sup>)である。水性クリヤー被覆材の塗り重ね数は、好ましくは1~3回である。塗装時には、水性クリヤー被覆材を必要に応じ適宜希釈することもできる。水性クリヤー被覆材塗付後の乾燥は、常温(好ましくは0~50、より好ましくは5~45)で行えばよく、必要に応じ加熱することもできる。

10

【0056】

<積層被膜>

本発明の積層被膜は、上記無機質材料に対し、必要に応じて浸透性吸水防止材、下塗材を塗付した後、上記水性クリヤー被覆材を塗付することにより形成されるものである。本発明では、無機質材料に対して、上記水性クリヤー被覆材を塗付することにより耐白化性等が高まり、無機質材料の質感(意匠性)を長期にわたり保持することができる。さらに、本発明では、無機質材料の質感(意匠性)を長期にわたり保持するとともに、濡れ色の発生を有効に防止することもできる。

20

【実施例】

【0057】

以下に実施例を示し、本発明の特徴をより明確にする。

【0058】

・水性クリヤー被覆材の製造

表1に示す配合に基づき、各原料を定法により混合して水性クリヤー被覆材を製造した。

なお、各成分は以下のものを使用した。

【0059】

(A)樹脂成分

・樹脂1: アクリル樹脂エマルジョン(シクロヘキシルメタクリレート・2-エチルヘキシルアクリレート・メチルメタクリレート・アクリル酸の乳化重合体、カルボキシ基含有モノマーの含有量: 0.5重量%、平均粒子径: 120nm、固形分: 50重量%、媒体: 水、pH=8.5)

30

・樹脂2: アクリル樹脂エマルジョン(シクロヘキシルメタクリレート・2-エチルヘキシルアクリレート・メチルメタクリレート・アクリル酸・メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの乳化重合体、カルボキシ基含有モノマーの含有量: 0.5重量%、平均粒子径: 120nm、固形分: 50重量%、媒体: 水、pH=8.5)

・樹脂3: アクリル樹脂エマルジョン(シクロヘキシルメタクリレート・2-エチルヘキシルアクリレート・メチルメタクリレート・アクリル酸・メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの乳化重合体、カルボキシ基含有モノマーの含有量: 0.1重量%、平均粒子径: 120nm、固形分: 50重量%、媒体: 水、pH=8.5)

40

・樹脂4: アクリル樹脂エマルジョン(シクロヘキシルメタクリレート・2-エチルヘキシルアクリレート・メチルメタクリレート・アクリル酸・メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの乳化重合体、カルボキシ基含有モノマーの含有量: 1.5重量%、平均粒子径: 120nm、固形分: 50重量%、媒体: 水、pH=8.5)

・樹脂5: アクリル樹脂エマルジョン(シクロヘキシルメタクリレート・2-エチルヘキシルアクリレート・メチルメタクリレートの乳化重合体、カルボキシ基含有モノマーの含有量: 0重量%、平均粒子径: 120nm、固形分: 50重量%、媒体: 水、pH=8.5)

・樹脂6: アクリル樹脂エマルジョン(シクロヘキシルメタクリレート・2-エチルヘキ

50

シルアクリレート・メチルメタクリレート・アクリル酸の乳化重合体、カルボキシ基含有モノマーの含有量：6重量%、平均粒子径：120nm、固形分：50重量%、媒体：水、pH=8.5)

・樹脂7：アルカリ膨潤性アクリル樹脂エマルジョン(エチルアクリレート・エチルメタクリレート・メタクリル酸の乳化重合体、カルボキシ基含有モノマーの含有量：30重量%、平均粒子径：80nm、固形分：30重量%、媒体：水、pH=3.0)

【0060】

(B) 架橋剤

・架橋剤1：カルボジイミド樹脂水分散体(固形分：40重量%、カルボジイミド当量：310)

・架橋剤2：カルボジイミド樹脂水分散体(固形分：40重量%、カルボジイミド当量：230)

・架橋剤3：カルボジイミド樹脂水溶液(固形分：40重量%、カルボジイミド当量：335)

・架橋剤4：カルボジイミド樹脂水分散体(固形分：40重量%、カルボジイミド当量：450)

(C) 塩基性有機化合物

・塩基性有機化合物1：2-アミノメチルプロパノール(沸点：165)

・塩基性有機化合物2：25%アンモニア水(沸点：100)

(その他)

・艶消し剤：アクリルビーズ粉末(平均粒子径：10μm)

・添加剤(ウレタン会合性増粘剤、消泡剤、紫外線吸収剤等)

・媒体：水、親水性溶剤

【0061】

【表1】

		水性クリヤー被覆材																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
(A)	樹脂1	90	95	99.5	99.5	-	-	99.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	
	樹脂2	-	-	-	-	99.5	99.5	-	99.5	99.5	99.5	-	-	99.5	99.5	99.5	-	-	-	-	
	樹脂3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99.5	-	-	-	-	-	-	-	
	樹脂4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99.5	-	-	-	-	-	-	
	樹脂5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99.5	-	-	-	
	樹脂6	10	5	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	99.5	100
	樹脂7	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	-
(B)	架橋剤1	5	3	1	1	1	3	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	
	架橋剤2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	-	1	-	1	-	-	-	
	架橋剤3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	
	架橋剤4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	
(C)	塩基性有機化合物1	-	-	-	-	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-	0.3	0.3	-	-	-	
	塩基性有機化合物2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-	
その他	艶消し剤	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	添加剤	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	媒体	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	

\*上記成分の数値は、重量部を示す。(なお、上記(A)成分、(B)成分の数値は、固形分量部を示す。)

【0062】

(実施例1~16、比較例1~3)

基材(スレート板：45x30cm)上に、水性クリヤー被覆材をスプレーガンで、塗付け量0.3kg/m^2で吹付け塗装し、23で24時間乾燥、硬化させ、試験体[I]を形成した。作製した試験体[I]について、下記の耐白化性評価を実施した。結果は表2に示す。

【0063】

<評価1>

試験体[I]を水(23)に7日間浸漬し、引き上げ直後の白化の有無を確認した。評価基準(耐白化性)としては、白化が認められないものを「A」、全体が白化したものを「D」とする4段階評価(優：A>B>C>D：劣)とした。

また、それぞれの試験体の濡れ色を目視により確認した。評価基準(濡れ色防止性)と

しては、濡れ色が認められないものを「A」、全体に濡れ色が認められたものを「D」とする4段階評価（優：A > B > C > D：劣）とした。

【0064】

<評価2>

試験体 [ I ] を水（23）に7日間浸漬し、引き上げ、24時間（23）乾燥後の白化の有無、及び濡れ色を確認した。評価基準は、耐白化性評価1と同様である。

【0065】

実施例1～16において、十分な耐白化性、濡れ色防止性を得ることができた。特に、実施例7～13においては、評価1、2のいずれも「A」評価であった。

【0066】

次いで、実施例1～16について、被膜物性評価（耐汚染性評価）を実施した。結果は表2に示す。

<耐汚染性評価1>

試験体 [ I ] の被膜表面に汚染物質（15重量%のカーボン水溶液）をスポットし、24時間（23）乾燥後、その表面に水を10分間流して洗浄後、6時間（23）乾燥後、汚染状態について、評価した。評価基準（耐汚染性評価）としては、表面の汚染がなく、優れた美観性を維持していたものを「AA」、表面の汚染がほとんどなく、優れた美観性を維持していたものを「A」、表面の汚染が見られたものを「D」とする5段階評価（優：AA > A > B > C > D：劣）とした。

【0067】

<耐汚染性評価2>

上記評価2の実施後の試験体を試験体 [ II ] とし、耐汚染性評価を実施した。評価方法、評価基準は、耐汚染性評価1と同様である。

【0068】

<耐汚染性評価3>

50で30日間貯蔵した水性クリヤー被覆材を使用した以外は、試験体 [ I ] と同様の方法で試験体 [ III ] を形成し、耐汚染性評価を実施した。評価方法、評価基準は、耐汚染性評価1と同様である。

【0069】

実施例1～15において、十分な耐汚染性を得ることができ、水浸漬後の塗膜であっても被膜物性を維持できるものであった。また、実施例1～12、14において、水性被覆材の貯蔵後も被膜物性を十分に維持できるものであった。

【0070】

（実施例17～18）

基材（スレート板：45×30cm）上に、ヘキシルトリエトキシシランを主成分とする水性エマルジョン型浸透性吸水防止材を塗付け量0.2kg/m<sup>2</sup>で吹付け塗装し、23で24時間乾燥させた。次いで、水性クリヤー被覆材をスプレーガンで、塗付け量0.3kg/m<sup>2</sup>で吹付け塗装し、23で24時間乾燥、硬化させ、試験体を形成した。得られた試験体について、実施例1と同様の評価1～3を実施した。結果は表2に示す。

【0071】

（実施例19～20）

基材（スレート板：45×30cm）上に、シリコン変性アクリル樹脂エマルジョン系下塗材を塗付け量0.1kg/m<sup>2</sup>で吹付け塗装し、23で24時間乾燥させた。次いで、水性クリヤー被覆材をスプレーガンで、塗付け量0.3kg/m<sup>2</sup>で吹付け塗装し、23で24時間乾燥、硬化させ、試験体を形成した。得られた試験体について、実施例1と同様の評価1～3を実施した。結果は表2に示す。

【0072】

実施例17～20においても優れた耐白化性、濡れ色防止性、耐汚染性を得ることができた。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

< 評価 4 >

( 実施例 1 ~ 1 6 )

< 試験体 [ I V ] の作製 >

スレート板 ( 4 5 × 3 0 c m ) を 2 枚併設し、板材間の連結部 ( 幅 2 0 m m ) に変性シリコン系シーリング材 ( 樹脂成分 : アルコキシシリル基含有ポリエーテル重合体 ) を充填したものを塗装対象の基材とした。

上記基材の全面に対し、水性クリアー被覆材をスプレーガンで、塗付け量 0 . 1 k g / m <sup>2</sup> で吹付け塗装し、3日間 ( 5 、湿度 3 0 % ) 乾燥したものを試験体 [ I V ] とした。

10

< 追従性評価 >

作製した試験体 [ I V ] について、被膜外観を確認し、不具合 ( 膨れ、剥れ、割れ等 ) の発生の状態を評価した。評価は、不具合発生が認められなかったものを「 A 」、明らかに不具合発生が認められたものを「 D 」とする 4 段階評価 ( 優 : A > B > C > D : 劣 ) とした。結果は表 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

( 実施例 1 7 ~ 1 8 )

スレート板 ( 4 5 × 3 0 c m ) 上に、ヘキシルトリエトキシシランを主成分とする水性エマルジョン型浸透性吸水防止材を塗付け量 0 . 2 k g / m <sup>2</sup> で吹付け塗装し、23 で 2 4 時間乾燥させたものを使用した以外は、同様にして試験体 [ I V ] を作製し、実施例 1 と同様の評価 4 を実施した。結果は表 2 に示す。

20

【 0 0 7 5 】

( 実施例 1 9 ~ 2 0 )

スレート板 ( 4 5 × 3 0 c m ) 上に、シリコン変性アクリル樹脂エマルジョン系下塗材を塗り付け量 0 . 1 k g / m <sup>2</sup> で吹付け塗装し、23 で 2 4 時間乾燥させたものを使用した以外は、同様にして試験体 [ I V ] を作製し、実施例 1 と同様の評価 4 を実施した。結果は表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

【 表 2 】

30

	実施例																比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
水性クリアー被覆材	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
評価1	耐白化性	C	C	C	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	D	D	D
	濡れ色防止性	C	C	C	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	D	D	D
評価2	耐白化性	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	D	D	D
	濡れ色防止性	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	D	D	D	D
評価3	耐汚染性評価1	A	A	A	A	AA	AA	A	AA	C	-	-	-	-						
	耐汚染性評価2	B	B	B	A	A	A	A	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	C	-	-	-	-
	耐汚染性評価3	B	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	C	B	C	C	-	-	-
評価4	追従性評価	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	-	-	-	-
		実施例																		
		17	18	19	20															
水性クリアー被覆材	8	10	8	9																
評価1	耐白化性	A	A	A	A															
	濡れ色防止性	A	A	A	A															
評価2	耐白化性	A	A	A	A															
	濡れ色防止性	A	A	A	A															
評価3	耐汚染性評価1	AA	AA	AA	AA															
	耐汚染性評価2	AA	AA	AA	AA															
	耐汚染性評価3	A	A	A	A															
評価4	追従性評価	A	A	A	A															

40

50