

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-166958

(P2013-166958A)

(43) 公開日 平成25年8月29日(2013.8.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO9D 201/00 (2006.01)</b>	CO9D 201/00	4J038
<b>CO9D 5/02 (2006.01)</b>	CO9D 5/02	
<b>CO9D 7/12 (2006.01)</b>	CO9D 7/12	
<b>CO9D 133/00 (2006.01)</b>	CO9D 133/00	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-95673 (P2013-95673)	(71) 出願人	599071496
(22) 出願日	平成25年4月30日 (2013.4.30)		ベック株式会社
(62) 分割の表示	特願2008-88920 (P2008-88920) の分割		大阪府茨木市中穂積3丁目5番25号
原出願日	平成20年3月29日 (2008.3.29)	(72) 発明者	尾上 誠一
(31) 優先権主張番号	特願2007-203094 (P2007-203094)		大阪府茨木市中穂積3丁目5番25号
(32) 優先日	平成19年8月3日 (2007.8.3)	(72) 発明者	守本 浩直
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府茨木市中穂積3丁目5番25号
(31) 優先権主張番号	特願2007-93757 (P2007-93757)	Fターム(参考)	4J038 CC061 CG031 CG141 CH031 CH041
(32) 優先日	平成19年3月30日 (2007.3.30)		CH071 CJ181 GA15 HA216 HA446
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		JA11 KA08 MA08 MA10 MA14
			NA01 NA05 NA26 PB05

(54) 【発明の名称】 水性被覆材

(57) 【要約】

【課題】保存時、流通時等における手間を軽減することができるとともに、形成塗膜においては優れた耐汚染性を発揮することができる水性被覆材を提供する。

【解決手段】合成樹脂エマルション(A)、粒子径1~200nmの水分散性シリカ(B)、ポリフルオロアルキル基とノニオン性または両性の親水基を有する含フッ素化合物(C)を必須成分として含有する水性被覆材であり、(A)成分、(B)成分、(C)成分の混合比率が、被覆材全量に対し、(A)成分の固形分が1重量%以上50重量%以下、(B)成分の固形分が0.1重量%以上40重量%以下、(C)成分が、0.01重量%以上3.0重量%以下である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

合成樹脂エマルジョン（A）、粒子径 1 ~ 200 nm の水分散性シリカ（B）、ポリフルオロアルキル基とノニオン性または両性の親水基を有する含フッ素化合物（C）を必須成分として含有する水性被覆材であり、（A）成分、（B）成分、（C）成分の混合比率が、被覆材全量に対し、（A）成分の固形分が 1 重量%以上 50 重量%以下、（B）成分の固形分が 0.1 重量%以上 40 重量%以下、（C）成分が、0.01 重量%以上 3.0 重量%以下であることを特徴とする水性被覆材。

## 【請求項 2】

（A）成分が、加水分解性シリル基を有するアクリル樹脂エマルジョンであることを特徴とする請求項 1 に記載の水性被覆材。

10

## 【請求項 3】

（C）成分が、ポリフルオロアルキル基と、ポリアルキレンオキシド基、アミノオキシド基からなる群より選択される少なくとも 1 種の官能基を有するフッ素化合物（C）、及び/又は、ポリフルオロアルキル基を有するベタイン構造の含フッ素化合物（C）を必須成分として含有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の水性被覆材。

## 【請求項 4】

さらに、着色顔料、体質顔料、骨材から選択される少なくとも 1 種以上を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の水性被覆材。

20

## 【請求項 5】

（B）成分の pH が、5 以上 12 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載の水性被覆材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規な水性被覆材に関するものである。本発明水性被覆材は、特に屋外用の水性被覆材等として好適である。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、建築物や土木構造物等の塗装工事に用いる被覆材については、有機溶剤を溶媒とする溶剤型被覆材から、水を溶媒とする水性被覆材への転換が図られつつある。これは、塗装作業や居住者の健康被害を低減するためや、大気環境汚染を低減する目的で行われているものであり、年々水性化が進んできている。しかし、水性被覆材による塗膜は一般的に、溶剤型被覆材による塗膜に比べて、汚染物質が付着しやすい傾向にある。

## 【0003】

汚染物質付着の抑制を図る技術として、被覆材中にオルガノシリケート及び/又はその縮合物（以下「オルガノシリケート等」という）を配合する技術が開示されている（特許文献 1）。特許文献 1 の技術は、被覆材中にオルガノシリケート等を配合し、塗膜形成後に酸処理することによって塗膜表面を親水性にし、油性の汚染物質を付着しにくくし、さらに付着した汚染物質を降雨等の水滴とともに洗い流してしまう性能を有することを特徴としている。

40

## 【0004】

しかし、一般にオルガノシリケート等は、水との反応性を有する。そのため、特許文献 1 の技術を水性被覆材に適用した場合は、オルガノシリケート等の加水分解縮合反応を制御することが難しく、短時間で急激に粘度が上昇し、さらにはゲル化が生じてしまい、塗

50

装作業に支障をきたしてしまうという問題や、水性樹脂とオルガノシリケート等との相溶性が悪く、混合後に凝集物を生じるという問題等が生じやすい。特に、一般につや有タイプの水性被覆材においては、この相溶性の悪さによって、表面光沢が極端に低下してしまうという欠点もある。さらに、たとえ混合後直ちに塗装を行い、塗膜を形成した場合においても、十分な耐汚染性を得ることができないという欠点がある。特に、塗膜形成初期段階においては、オルガノシリケート等に起因する粘着性によって、却って汚染物質が付着しやすくなるという問題が発生してしまう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】W094/06870号公報

【特許文献2】W099/05228号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記問題を解決する手法として、ポリオキシアルキレン基を有するアルコキシシラン化合物を用いる技術がある(特許文献2)。この技術によれば、アルコキシシラン化合物と水性樹脂との相溶性が改善されており、形成される塗膜は光沢が比較的良好であり、耐汚染性も有する。

しかし、特許文献2のアルコキシシラン化合物も、水との反応性を有するアルコキシシリル基を有するものである。そのため、特許文献2の被覆材を市場で流通させるには、水性樹脂とアルコキシシラン化合物とを別成分とし、塗装時に混合する2液型被覆材としなければならない、塗装に供するまでの保存時、流通時にはアルコキシシラン化合物に水分が混入しないよう十分に留意しなければならない。

【0007】

本発明は、このような問題点に鑑みなされたものであり、保存時、流通時等における手間を軽減することができるとともに、形成塗膜においては優れた耐汚染性を発揮することができる水性被覆材を得ることを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、これらの課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、合成樹脂エマルジョンに対し、特定の水分散性シリカ及び含フッ素化合物を必須成分とする水性被覆材に想到し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち、本発明は以下の水性被覆材に関するものである。

1. 合成樹脂エマルジョン(A)、粒子径1~200nmの水分散性シリカ(B)、ポリフルオロアルキル基とノニオン性または両性の親水基を有する含フッ素化合物(C)を必須成分として含有する水性被覆材であり、(A)成分、(B)成分、(C)成分の混合比率が、被覆材全量に対し、(A)成分の固形分が1重量%以上50重量%以下、(B)成分の固形分が0.1重量%以上40重量%以下、(C)成分が、0.01重量%以上3.0重量%以下であることを特徴とする水性被覆材。

2. (A)成分が、加水分解性シリル基を有するアクリル樹脂エマルジョンであることを特徴とする1.に記載の水性被覆材。

3. (C)成分が、ポリフルオロアルキル基と、ポリアルキレンオキサイド基、アミノオキサイド基からなる群より選択される少なくとも1種の官能基を有する含フッ素化合物(C)、及び/又は、ポリフルオロアルキル基を有するベタイン構造の含フッ素化合物(C)を必須成分として含有することを特徴とする1.または2.に記載の水性被覆材。

4. さらに、着色顔料、体質顔料、骨材から選択される少なくとも1種以上を含むことを特徴とする1.~3.のいずれかに記載の水性被覆材。

5. (B)成分のpHが、5以上12以下であることを特徴とする1.~4.のいずれか

10

20

30

40

50

に記載の水性被覆材。

【発明の効果】

【0010】

本発明の水性被覆材は、その形成塗膜において優れた耐汚染性を発揮するものである。本発明の水性被覆材では、保存時、流通時等における手間を軽減することができ、1液型の形態にすることも可能である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

【0012】

本発明水性被覆材は、合成樹脂エマルション(A)(以下「(A)成分」という)、粒子径1~200nmの水分散性シリカ(B)(以下「(B)成分」という)、ポリフルオロアルキル基とノニオン性または両性の親水基を有する含フッ素化合物(C)(以下「(C)成分」という)を必須成分として含有するものである。

なお、本発明水性被覆材には、(A)成分~(C)成分以外に、上記成分の分散媒の他、目的とする水性被覆材として必要な各成分を適宜含有することができる。

【0013】

このうち、(A)成分は結合材として作用するものであり、各種重合性モノマーを共重合することにより得ることができる。(A)成分を構成する重合性モノマー成分としては、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、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(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、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、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(メタ)アクリル酸エステル；

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸またはそのモノアルキルエステル、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フマル酸またはそのモノアルキルエステル等のカルボキシル基含有モノマー；

N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド等のアミノ基含有モノマー；

ビニルピリジン等のピリジン系モノマー；

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の水酸基含有モノマー；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル系モノマー；

アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル基含有モノマー；

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、ジビニルベンゼン等の芳香族モノマー；

アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸アミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアミド基含有モノマー；

グリシジル(メタ)アクリレート、ジグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー；

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；

ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、(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；

10

20

30

40

50

塩化ビニリデン、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；  
その他、エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルアミド、クロロプレン等が挙げられる。これらは1種または2種以上で使用することができる。このうち、重合性モノマーとしてアルコキシシリル基含有モノマーを含む場合は、(B)成分との相互作用により塗膜物性向上を図ることができる。

【0014】

(A)成分の最低造膜温度は、適宜設定することができるが、通常は80以下、好ましくは-30~50程度、さらに好ましくは-20~30である。(A)成分の最低造膜温度がこのような範囲内であれば、耐割れ性等の塗膜物性を確保しつつ、耐汚染性を発揮させることが可能となる。

10

【0015】

(A)成分の製造方法は特に限定されないが、例えば、乳化重合、ソープフリー乳化重合、分散重合、フィード乳化重合、フィード分散重合、シード乳化重合、シード分散重合等を採用することができる。(A)成分の平均粒子径は、通常0.05~0.3 $\mu$ m程度である。(A)成分全量中の固形分比率は、特に限定されないが、通常10~60重量%程度である。

【0016】

本発明では、(A)成分として架橋反応型合成樹脂エマルジョン、コアシェル型合成樹脂エマルジョン等を使用することもできる。また、2種以上の合成樹脂エマルジョンを併用することもできる。このうち、架橋反応型合成樹脂エマルジョンにおける架橋反応としては、例えばカルボキシル基と金属イオン、カルボキシル基とカルボジイミド基、カルボキシル基とエポキシ基、カルボキシル基とアジリジン基、カルボキシル基とオキサゾリン基、水酸基とイソシアネート基、カルボニル基とヒドラジド基、エポキシ基とヒドラジド基、エポキシ基とアミノ基、加水分解性シリル基どうし等の組み合わせが挙げられる。このうち好適な架橋反応としては、カルボキシル基とエポキシ基、カルボキシル基とオキサゾリン基、カルボニル基とヒドラジド基、エポキシ基とヒドラジド基等が挙げられる。

20

【0017】

また、(A)成分は、後述する(B)成分と、反応可能なものであることが好ましい。(A)成分としては、例えば、(B)成分に存在するシラノール基と反応可能な、水酸基、加水分解性シリル基等の官能基を有するエマルジョンであることが好ましい。

30

(A)成分と(B)成分が化学的に結合することによって、耐割れ性等の塗膜物性を確保しつつ、耐汚染性を発揮させることが可能となる。

【0018】

本発明における(B)成分は、粒子径1~200nmの水分散性シリカである。(B)成分を構成する粒子は、シリカを主成分とするため硬度が高く、かつその粒子表面にシラノール基を有する化合物である。このような(B)成分は、耐汚染性の向上効果に大きく寄与するものである。

【0019】

(B)成分の粒子径は、1次粒子径として通常1~200nm、好ましくは5~100nm、より好ましくは10~50nm、さらに好ましくは20~40nmである。粒子径が大きすぎる場合、クリアタイプの被覆材においては塗膜の透明性が損われ、つや有りタイプの被覆材においては光沢が不十分となる等、形成塗膜の外観に悪影響を及ぼすおそれがある。粒子径が小さすぎる場合は、耐汚染性において十分な効果が得られないおそれがある。(B)成分の平均1次粒子径は、5~100nm、より好ましくは10~50nm、さらに好ましくは20~40nmである。本発明では、平均1次粒子径が異なる2種以上の水分散性シリカを使用することもできる。なお、(B)成分の粒子径は、光散乱法によって測定される値である。

40

【0020】

(B)成分のpHは、通常pH5以上12以下、好ましくは6以上10以下、より好ま

50

しくは6以上9以下である。このようなpHに調製された(B)成分は、その粒子表面の豊富なシラノール基によって、親水性を発揮することができ、耐汚染性向上に大きく寄与するものである。

#### 【0021】

このような(B)成分は、例えば、珪酸ソーダ、珪酸リチウム、珪酸カリウム、シリケート化合物を原料として製造することができる。このうち、シリケート化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラsec-ブトキシシラン、テトラt-ブトキシシラン、テトラフェノキシシラン等、あるいはこれらの縮合物等が挙げられる。この他、上記シリケート化合物以外のアルコキシシラン化合物や、アルコール類、グリコール類、グルコールエーテル類、フッ素アルコール、シランカップリング剤、ポリオキシアルキレン基含有化合物等を併せて使用することもできる。製造時には触媒等を使用することもできる。また、製造過程ないし製造後に、触媒等に含まれる金属をイオン交換処理等によって除去することもできる。

10

#### 【0022】

(B)成分としては、電気伝導度が3mS/cm以下(好ましくは2mS/cm以下、さらに好ましくは1mS/cm以下)のものが好適である。なお、ここに言う電気伝導度は、「Model SC82 パーソナルSCメータ SC8221-J」(横河電機社製)を用いて測定される値である(測定温度25)。

このような(B)成分を使用することによって、形成塗膜の耐水性、耐汚染性等をより高めることができる。

20

#### 【0023】

(B)成分の媒体としては、水及び/または水溶性溶剤が使用できる。水溶性溶剤としては、例えば、アルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類等が挙げられる。本発明では、特に媒体が水のみからなることが望ましい。このような(B)成分を使用することにより、被覆材の低揮発性有機溶剤(低VOC)化を図ることができる。また、(A)成分と混合した際の凝集物発生を抑制することもできる。

#### 【0024】

(B)成分の固形分は、通常5~50重量%であり、好ましくは10~40重量%、より好ましくは15~30重量%である。(B)成分の固形分がこのような範囲内であれば、(B)成分自体の安定性、さらには(A)成分と(B)成分を混合したときの安定性を確保することができる。固形分が大きすぎる場合は、(B)成分自体が不安定化したり、(A)成分との混合時に被覆材が不安定化したりするおそれがある。固形分が小さすぎる場合は、十分な耐汚染効果を得るために、多量の(B)成分を混合しなければならず、あまり実用的ではない。

30

#### 【0025】

本発明における(C)成分は、ポリフルオロアルキル基とノニオン性または両性の親水基を有する含フッ素化合物である。本発明では、この(C)成分と上記(B)を併せて用いることにより、優れた耐汚染性を発揮することができる。さらに、造膜初期段階における汚染物質の付着抑制や、塗膜の乾燥性、可とう性等を高めることもできる。

40

このような効果が奏される具体的な作用機構は明らかではないが、塗膜形成時に(B)成分、(C)成分が塗膜表面に配向し、両者の相乗作用により塗膜表面の硬度、親水性等が効果的に高まっていると同時に、塗膜内部では、(A)成分の作用等により可とう性、造膜性等が向上しているものと推測される。

#### 【0026】

このような(C)成分のポリフルオロアルキル基は、直鎖状、分岐状または環状骨格を有するアルキル基内の炭素原子に結合する水素原子の全部または一部がフッ素原子に置換された基である。このポリフルオロアルキル基は、ポリフルオロアルキル基中の炭素原子間に、エーテル性酸素原子、チオエーテル性硫黄原子等を有するものであってもよい。また、ポリフルオロアルキル基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでいてもよい

50

。ポリフルオロアルキル基における炭素数は、通常1以上、好ましくは3以上、より好ましくは6以上である。ポリフルオロアルキル基における炭素数の上限は、通常40以下、好ましくは20以下である。(C)成分のポリフルオロアルキル基としては、特にパーフルオロアルキル基が好適である。

#### 【0027】

ノニオン性の親水基としては、ポリアルキレンオキシド基、アミノオキシド基等が挙げられる。このうちポリアルキレンオキシド基としては、例えばポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基等が挙げられ、エチレンオキシド基とプロピレンオキシド基が混在するものも使用できる。アルキレンオキシドの繰返し数は、通常2~100である。

両性の親水基としては、4級アンモニウムのハロゲン塩、ベタイン等の含窒素両性親水基が挙げられる。このうち、4級アンモニウムのハロゲン塩中のハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ベタインは、4級アンモニウムと酸の陰イオンを有するものであり、酸としてはカルボン酸等が挙げられる。(C)成分における親水基としては、特にベタイン構造を有する含窒素両性親水基が好適である。

#### 【0028】

本発明における(C)成分としては、上記官能基を併有するものが使用できる。このような(C)成分は、例えば、電解フッ素化法、テロメリゼーション法、オリゴメリゼーション法等により、中間体となるポリフルオロアルキル基含有化合物を合成した後、その中間体に親水基を導入することにより製造することができる。

(C)成分としては、その0.01%水溶液の25における表面張力が20mN/m以下(さらには18mN/m以下)であるものが好適である。

#### 【0029】

本発明の水性被覆材には、上記成分以外に、その他の成分として、水、溶剤等の分散媒、着色顔料、体質顔料、骨材、造膜助剤、可塑剤、凍結防止剤、防腐剤、防黴剤、抗菌剤、消泡剤、顔料分散剤、増粘剤、レベリング剤、湿潤剤、pH調整剤、繊維類、つや消し剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、吸着剤、触媒、架橋剤、シランカップリング剤等を混合することができる。このような成分を適宜組み合わせることで使用することにより、種々の形態の被覆材を設計することができる。本発明の水性被覆材は、上記(A)~(C)成分に加え、必要に応じこれらその他の成分を常法により均一に混合することで製造できる。(B)成分と(C)成分を予め複合化する等の処理は必要ではない。

#### 【0030】

本発明は、例えばクリアタイプ、つや有りタイプ、つや消しタイプ等の各種水性被覆材に適用することができる。また、自然石調塗材、薄付け仕上塗材、厚付け仕上塗材等の水性被覆材に適用することもでき、この場合は上記(A)~(C)成分に加え、骨材、体質顔料等の1種以上を適宜混合すればよい。

#### 【0031】

骨材としては、例えば、自然石、自然石の粉砕物等の天然骨材、及び着色骨材等の人工骨材から選ばれる少なくとも1種以上を好適に使用することができる。具体的には、例えば、大理石、御影石、蛇紋岩、花崗岩、蛍石、寒水石、長石、石灰石、珪石、珪砂、碎石、雲母、珪質頁岩、及びこれらの粉砕物、陶磁器粉砕物、セラミック粉砕物、ガラス粉砕物、ガラスビーズ、樹脂粉砕物、樹脂ビーズ、ゴム粒、金属粒等が挙げられる。また、貝殻、珊瑚、木材、炭、活性炭等の粉砕物を使用することもできる。さらに、これらの表面を、顔料、染料、釉薬等で表面処理を行うことにより着色コーティングしたもの等も使用できる。骨材の粒子径は通常0.05mm以上5mm以下である。

体質顔料としては、例えば、重質炭酸カルシウム、軽微性炭酸カルシウム、カオリン、クレー、陶土、チャイナクレー、珪藻土、含水微粉珪酸、タルク、バライト粉、硫酸バリウム、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、シリカ粉、水酸化アルミニウム等が挙げられ、これらの1種または2種以上を使用することができる。体質顔料の粒子径は、通常50µm未満(好ましくは0.5µm以上30µm以下)である。

10

20

30

40

50

## 【0032】

(A)成分、(B)成分、(C)成分の混合比率は、水性被覆材全量に対し、(A)成分の固形分が1重量%以上50重量%以下(好ましくは5重量%以上40重量%以下)、(B)成分の固形分が、0.1重量%以上40重量%以下(好ましくは0.2重量%以上30重量%以下)、(C)成分が、0.01重量%以上3.0重量%以下(好ましくは0.05重量%以上2.0重量%以下)である。このような混合比率であれば、本発明の効果を十分に発揮することができる。

(A)成分が少なすぎる場合は、塗膜を形成することが困難である。

(B)成分が少なすぎる場合は、十分な耐汚染性を得ることができない。また、(B)成分が多すぎる場合は、塗膜にひび割れが生じやすくなる。また、つや有りタイプの被覆材においては、高光沢の塗膜が得られにくくなる。

(C)成分が上記混合比率より少なすぎる場合は、耐汚染性において十分な物性が得られ難くなる。また、(C)成分が多すぎる場合は、塗膜の外観、耐水性等に支障をきたすおそれがある。

特に、水性被覆材が、クリアータイプの場合は、被覆材全量に対し、(A)成分の固形分が5重量%以上50重量%以下(好ましくは8重量%以上40重量%以下)、(B)成分の固形分が、1重量%以上40重量%以下(好ましくは3重量%以上35重量%以下、さらに好ましくは5重量%以上30重量%以下)、(C)成分が、0.01重量%以上3.0重量%以下(好ましくは0.05重量%以上2.0重量%以下)であることが好ましい。

また、被覆材が、着色顔料、体質顔料、骨材等を含む、つや有りタイプ、つや消しタイプ、また、自然石調塗材、薄付け仕上塗材、厚付け仕上塗材等である場合は、被覆材全量に対し、(A)成分の固形分が1重量%以上40重量%以下(好ましくは5重量%以上30重量%以下)、(B)成分の固形分が、0.1重量%以上20重量%以下(好ましくは0.2重量%以上15重量%以下)、(C)成分が、0.01重量%以上3.0重量%以下(好ましくは0.05重量%以上2.0重量%以下)であることが好ましい。また、着色顔料、体質顔料、骨材の合計量の混合比率が、被覆材全量に対し、0.01重量%以上90重量%以下(好ましくは0.1重量%以上80重量%以下)程度であればよい。

## 【0033】

本発明の水性被覆材は、コンクリート、モルタル、金属、プラスチック、スレート板、押出し成形板、サイディングボード、ALC板、合板、ガラス、磁器タイル等の各種基材に塗装することができる。特に、建築物、土木構築物等の躯体の保護・美装に好適である。

この際、本発明の被覆材は、最終の仕上面に施されるものであり、基材に直接塗装することもできるし、何らかの表面処理材を用いて表面処理(シーラー処理、フィラー処理、サーフェーサ処理、パテ処理等)を施した上に塗装することも可能である。

塗装方法としては、特に限定されず、基材に対し、スプレー塗り、ローラー塗り、コテ塗り、刷毛塗り等の方法で塗装すればよく、1回だけの塗装でも、複数回の塗装でもよく、また複数回塗装する場合は、同一または異なる種類の被覆材を複数回塗装してもよい。

例えば、基材または基材表面に施された表面処理材層が有機材料等を含む弾性を有する場合、伸び率の高い被覆材を塗装した後、伸び率の低い被覆材を順に塗装することにより、基材に対し追従性を付与するとともに、耐汚染性を発揮することができる。

具体的には、伸び率が50%以上(さらには80%以上)である基材に対し、基材の伸び率の30%以上90%以下である第1被覆材を塗装して第1被覆材層を形成し、該第1被覆材層の上に、第1被覆材層の伸び率の30%以上90%以下である第2被覆材を塗装して第2被覆材層を形成することにより、基材に対し追従性を付与するとともに、耐汚染性を発揮することができる。

また、基材または基材表面に施された表面処理材層が有機材料等を含む弾性を有する場合、(A)成分と(B)成分の混合比率が異なる被覆材を順に塗装することにより、有機基材に対し密着性、追従性を付与するとともに、耐汚染性を発揮することができる。

具体的には、基材に対し、(B)成分(固形分)の含有量が0重量%以上1重量%以下である第1被覆材を塗装して第1被覆材層を形成し、該第1被覆材層の上に、(B)成分の含有量が第1被覆材よりも多く、(B)成分(固形分)の含有量が0.5重量%以上20重量%以下である第2被覆材を塗装して第2被覆材層を形成することにより、基材に対し密着性、追従性を付与するとともに、耐汚染性を発揮することができる。

#### 【0034】

本発明水性被覆材を塗装する際の塗付け量は、被覆材の形態や用途により適宜選択すればよいが、例えばクリアタイプ、つや有りタイプ、つや消しタイプ等の場合は0.1~0.5kg/m<sup>2</sup>程度、自然石調塗材、薄付け仕上塗材、厚付け仕上塗材等の場合は0.5~10kg/m<sup>2</sup>程度である。塗装時には水等で希釈することによって、被覆材の粘性を適宜調製することもできる。希釈割合は、通常0~20重量%程度である。塗装後の乾燥は通常、常温で行えばよいが、必要に応じ適宜加熱することも可能である。

10

#### 【実施例】

#### 【0035】

以下に実施例を示し、本発明の特徴をより明確にする。なお、実施例においては、以下に示す原料を用いて各水性被覆材を製造した。

#### 【0036】

・エマルションA：アクリル樹脂エマルション(メチルメタクリレート-スチレン-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)-メタクリル酸共重合体、pH8.7、固形分50重量%、最低造膜温度18)

20

・エマルションB：アクリル樹脂エマルション(メチルメタクリレート-スチレン-2-エチルヘキシルアクリレート-( -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン)-メタクリル酸共重合体、pH8.9、固形分50重量%、最低造膜温度26)

・エマルションC：アクリル樹脂エマルション(メチルメタクリレート-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)-(n-ブチルメタクリレート)-(n-ブチルアクリレート)-メタクリル酸共重合体、pH8.9、固形分49重量%、最低造膜温度0)

・着色顔料：酸化チタン分散液(固形分70重量%)

・造膜助剤：2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールモノイソブチレート

・増粘剤：ポリウレタン系増粘剤

30

・消泡剤：シリコーン系消泡剤

・水分散性シリカA：シリカゾル(pH7.6、固形分20重量%、平均1次粒子径27nm、電気伝導度0.6mS/cm)

・水分散性シリカB：シリカゾル(pH9.3、固形分20重量%、平均1次粒子径20nm、電気伝導度1.8mS/cm)

・含フッ素化合物A：パーフルオロアルキルアミンオキシド(0.01%水溶液の表面張力16.0mN/m(25))

・含フッ素化合物B：パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物(0.01%水溶液の表面張力17.5mN/m(25))

・含フッ素化合物C：パーフルオロアルキルベタイン(0.01%水溶液の表面張力16.0mN/m(25))

40

・含フッ素化合物D：パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩(0.01%水溶液の表面張力17.0mN/m(25))

・含フッ素化合物E：トリフルオロエタノール

・骨材：粒子径120~300μmの着色骨材混合物

#### 【0037】

[1]試験例1(実施例1~9、比較例1~5)

<被覆材の製造>

表1に示す配合に従い、常法により各原料を均一に混合して被覆材を製造した。表1の配合量は重量部にて表示した。

50

【 0 0 3 8 】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
エマルションA	200	200	200	200	-	200	200	200	200	200	200	200	200	200
エマルションB	-	-	-	-	200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
着色顔料	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
造膜助剤	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
増粘剤	4	4	4	4	4	6	3	4	4	4	4	4	4	4
消泡剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
水分散性シリカA	55	55	55	-	55	210	10	55	55	-	-	-	-	-
水分散性シリカB	-	-	-	55	-	-	-	-	-	-	55	-	55	55
含フッ素化合物A	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
含フッ素化合物B	-	1	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
含フッ素化合物C	-	-	1	-	1	1	1	0.3	3	-	-	-	-	-
含フッ素化合物D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
含フッ素化合物E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1

10

20

30

40

【 0 0 3 9 】

< 試験方法 >

( 1 ) 貯蔵安定性

被覆材を製造した後、直ちに粘度を測定した。次に、被覆材を容器に入れて密閉し、 5

50

0 雰囲気中で15日間貯蔵した後、再び粘度を測定した。

【0040】

以上の操作による粘度変化を調べた。評価基準は以下の通りである。なお、粘度の測定にはBH型粘度計を用い、標準状態（温度23・相対湿度50%）で行った。

：粘度変化10%未満

：粘度変化10%以上50%未満

×：粘度変化50%以上

【0041】

(2) 鏡面光沢度

150×120×3mmの透明なガラス板に、すきま150μmのフィルムアプリケーションを用いて被覆材を塗付し、ガラス板を水平に置いて標準状態で48時間乾燥養生した後、JIS K 5600-4-7により鏡面光沢度を測定した。測定角度は60度とした。

10

【0042】

(3) 接触角

150mm×75mm×3mmのスレート板に対し、エポキシ系下塗材を乾燥膜厚が30μmとなるように塗装し、標準状態で8時間乾燥させた後、被覆材を乾燥膜厚が40μmとなるように塗装し、標準状態で7日間乾燥させることにより試験体を作製した。

以上の方法で得られた試験体の塗膜表面の接触角を測定した。接触角の測定は、協和界面科学株式会社製CA-A型接触角測定装置にて行った。

20

【0043】

(4) 耐雨筋汚染性

300×150×3mmのアルミニウム板を、上端から3分の1の位置で、内角度が135度になるように折り曲げたものを試験基材とした。この試験基材の凸面に、エポキシ系下塗材を乾燥膜厚が30μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。次に、被覆材を乾燥膜厚が40μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で7日間乾燥養生した。

以上の方法で得られた試験体を、面積の広い面を垂直にして大阪府茨木市で南面向きに設置し、3ヵ月間屋外曝露を行った。このとき垂直面における雨筋汚れ状態を目視観察し、汚れの程度に応じて10段階（優：10>1：劣）で評価した。

30

【0044】

<試験結果>

試験結果を表2に示す。実施例1～9では、いずれの試験においても良好な結果を得ることができた。

【0045】

## 【 表 2 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
鏡面光沢度	85	87	86	84	87	77	88	87	85	89	85	87	70	85
接触角(度)	51	49	46	50	44	56	38	50	39	88	73	52	79	70
耐雨筋汚染性	8	8	9	6	10	9	7	9	10	1	3	5	1	3

10

20

30

40

## 【 0 0 4 6 】

[ 2 ] 試験例 2 ( 実施例 1 0 ~ 1 5 、 比較例 6 ~ 9 )

&lt; 被覆材の製造 &gt;

表 3 に示す配合に従い、常法により各原料を均一に混合して被覆材を製造した。表 3 の配合量は重量部にて表示した。

50

## 【 0 0 4 7 】

## &lt; 試験方法 &gt;

## ( 1 ) 耐雨筋汚染性

300 × 150 × 3 mmのアルミニウム板を、上端から3分の1の位置で、内角度が135度になるように折り曲げたものを試験基材とした。この試験基材の凸面に、エポキシ系下塗材を乾燥膜厚が30 μmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で8時間乾燥させた。次に、被覆材を乾燥膜厚が約2 mmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で7日間乾燥養生した。

以上の方法で得られた試験体を、面積の広い面を垂直にして大阪府茨木市で南面向きに設置し、3ヵ月間屋外曝露を行った。このとき垂直面における雨筋汚れ状態を目視観察し、汚れの程度に応じて10段階（優：10 > 1：劣）で評価した。

10

## 【 0 0 4 8 】

## &lt; 試験結果 &gt;

試験結果を表3に示す。実施例10～14では良好な結果を得ることができた。

## 【 0 0 4 9 】

なお、実施例15については、上記の方法で得られた比較例6の試験体の上に、実施例15で得られる被覆材を乾燥膜厚が約0.1 mmとなるようにスプレー塗装し、標準状態で7日間乾燥養生したものを試験体とし、上記耐雨筋汚染性試験を行った。試験結果を表3に示す。実施例15では、良好な結果を得ることができた。

## 【 0 0 5 0 】

20

## 【 表 3 】

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
エマルションA	200	200	200	150	-	200	200	200	200	200	200
エマルションB	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
エマルションC	-	-	-	-	200	-	-	-	-	-	-
造膜助剤	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
増粘剤	5	5	5	5	5	-	5	5	5	5	5
消泡剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水分散性シリカA	10	10	10	10	10	250	10	10	10	-	-
水分散性シリカB	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
含フッ素化合物A	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
含フッ素化合物B	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
含フッ素化合物C	-	-	0.6	0.6	0.6	1	-	-	-	0.6	-
含フッ素化合物D	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-
含フッ素化合物E	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-
骨材	450	450	450	450	450	-	450	450	450	450	450
耐雨筋汚染性	8	8	9	10	8	10	5	6	5	3	1

10

20

30

## 【 0 0 5 1 】

40

## [ 3 ] 試験例 3

## &lt; 被覆材の製造 &gt;

エマルションA 200重量部、造膜助剤 18重量部、増粘剤 3重量部、消泡剤 0.3重量部、水分散性シリカA 13重量部、含フッ素化合物C 2重量部を常法により均一に混合して、被覆材 3-1を製造した。

また、エマルションA 200重量部、造膜助剤 18重量部、増粘剤 3重量部、消泡剤 0.3重量部、水分散性シリカA 13重量部を混合したものを被覆材 3-2とした。エマルションA 200重量部、造膜助剤 18重量部、増粘剤 3重量部、消泡剤 0.3重量部、含フッ素化合物C 2重量部を混合したものを被覆材 3-3とした。

## 【 0 0 5 2 】

50

## &lt; 試験方法・試験結果 &gt;

アルミニウム板に、被覆材 3 - 1 ~ 3 - 3 をそれぞれ 1 mm の膜厚で塗付した後、5 環境下に放置した。この試験体につき、72 時間後及び 168 時間後における塗膜の重量減少率を測定した。

その結果、被覆材 3 - 1 は、72 時間後及び 168 時間後の重量減少率がそれぞれ 20 重量%、42 重量%であった。これに対し、被覆材 3 - 2 は 11 重量% (72 時間後)、27 重量% (168 時間後)、被覆材 3 - 3 は 11 重量% (72 時間後)、25 重量% (168 時間後) であった。被覆材 3 - 1 は、被覆材 3 - 2 及び 3 - 3 に比べ乾燥性に優れる結果となった。

【0053】

10

## [4] 試験例 4

## &lt; 被覆材の製造 &gt;

エマルション A 200 重量部、造膜助剤 18 重量部、増粘剤 5 重量部、消泡剤 1 重量部、骨材 450 重量部を常法により均一に混合して、被覆材 4 - 1 を製造した。

また、エマルション A 200 重量部、造膜助剤 18 重量部、増粘剤 5 重量部、消泡剤 1 重量部、水分散性シリカ A 10 重量部、含フッ素化合物 C 2 重量部、骨材 450 重量部を常法により均一に混合して、被覆材 4 - 2 を製造した。

エマルション A 200 重量部、造膜助剤 18 重量部、増粘剤 5 重量部、消泡剤 1 重量部、含フッ素化合物 C 2 重量部、骨材 450 重量部を常法により均一に混合して、被覆材 4 - 3 を製造した。

20

エマルション A 150 重量部、エマルション B 50 重量部、造膜助剤 18 重量部、増粘剤 5 重量部、消泡剤 1 重量部、水分散性シリカ A 10 重量部、含フッ素化合物 C 2 重量部、骨材 450 重量部を常法により均一に混合して、被覆材 4 - 4 を製造した。

【0054】

## &lt; 試験方法 &gt;

## (追従性試験 1)

変性シリコン系シーリング材を用いて、サイディングボード (300 mm x 170 mm x 12 mm) 2 枚を隙間 10 mm でつなぎあわせて、基材を作製した。

該基材の上に、被覆材 4 - 1 を塗付量が  $1.0 \text{ kg/m}^2$  となるようにスプレー塗装し、温度 23、湿度 50% で乾燥させた。

30

次に、塗付後 2 時間後、被覆材 4 - 2 を塗付量が  $2.0 \text{ kg/m}^2$  となるようにスプレー塗装し、温度 23、湿度 50% で 24 時間乾燥させ、試験体を得た。

作製した試験体を、引っ張り試験機にて、水平方向に 30% 変位させた時の、表面状態により、評価を行った。その結果、試験体に異常はみられなかった。

## (追従性試験 2)

被覆材 4 - 1 を被覆材 4 - 3、被覆材 4 - 2 を被覆材 4 - 4 に換えた以外は、追従試験 1 と同様の方法で、試験を行った。その結果、試験体に異常はみられなかった。

## (追従性試験 3)

変性シリコン系シーリング材を用いて、サイディングボード (300 mm x 170 mm x 12 mm) 2 枚を隙間 10 mm でつなぎあわせて、基材を作製した。

40

該基材の上に、被覆材 4 - 2 を塗付量が  $2.0 \text{ kg/m}^2$  となるようにスプレー塗装し、温度 23、湿度 50% で乾燥させ、試験体を得た。

作製した試験体を、引っ張り試験機にて、水平方向に 30% 変位させた時の、表面状態により、評価を行った。その結果、試験体にほとんど異常はみられなかった。