

明 細 書

発明の名称：水性被覆材、被膜形成方法、及び、上塗材セット

技術分野

[0001] 本発明は、新規な水性被覆材、被膜形成方法、及び、上塗材セットに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、建築物、土木構造物等には、被覆材による表面仕上げが施されている。このような被覆材は、各種色彩や質感等による美観性を付与するとともに、風雨や直射日光等から基材を保護する役割も担っているため、耐候性において優れた性能を発揮することが求められる。近年では、無公害性や安全性を考慮し、樹脂エマルションをバインダーとする水性被覆材の使用が多くなっている。

[0003] 水性被覆材における耐候性を高める手段の一つとして、バインダーとしてアクリルシリコン樹脂エマルションを採用することが知られている。例えば、特許文献1には、特定のケイ素含有量、酸価、水酸基価を有する樹脂エマルションと、その架橋剤、及び顔料等を含有する水性被覆材について記載されている。

[0004] ところで、建築物、土木構造物等に適用する水性被覆材は、屋外で塗装作業が行われるため、概ね5～40℃程度の温度範囲で成膜・硬化する性能（常温硬化性）が求められる。しかし、上記特許文献では、このような常温硬化性についての考慮が十分ではなく、常温下で塗装を行った場合、塗膜（被膜）に割れ等が生じたり、塗膜の耐候性等が不十分となったりするおそれがある。

[0005] 特に、建築物、土木構造物等の躯体を構成する基材のうち、例えば、コンクリート、モルタル等のセメント系基材は、基材自体の収縮、基材への荷重等の影響により、経時的にひび割れを生じる場合がある。また、軽量コンクリート板、気泡コンクリート板、サイディングボード板等の建材では、建材

同士の継目部分が温度、湿度等の変化によって変位しやすい性質を有している。建築物、土木構造物等に適用する水性上塗材では、このような被塗面に対する耐割れ性も要求される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平8－12930号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上述のような問題点に鑑みなされたものであり、常温硬化性に優れ、耐割れ性、さらには耐候性等において優れた性能を発揮することができる水性被覆材を提供することを目的とするものである。

[0008] 本発明は、上述のような問題点に鑑みなされたものであり、耐割れ性、耐候性等において優れた性能が発揮できる被膜形成方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、特定のシリカ残量比率を有し、特定の樹脂構成を有するアクリルシリコン樹脂エマルション、及び、顔料を含む水性被覆材に想到し、本発明の完成に到った。

[0010] 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、特定の第1上塗材を塗付した後、特定の樹脂構成を有するアクリルシリコン樹脂エマルション、及び、顔料を含む特定の第2上塗材を塗付する被膜形成方法に想到し、本発明の完成に到った。

[0011] すなわち、本発明は以下の特徴を有するものである。

1. アクリルシリコン樹脂エマルション（A）、及び、顔料（B）を含有する常温硬化性を有する水性被覆材であって、前記アクリルシリコン樹脂エマルション（A）の樹脂固形分中のシリカ残量比率が1～40質量％であり、前記アクリルシリコン樹脂エマルション（A）のガラス転移温度が、30

℃以下であり、前記アクリルシリコン樹脂エマルジョン（A）を構成する単量体として、炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）を2種以上含み、かつ、前記炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）のホモポリマーのガラス転移温度が、0℃以下であることを特徴とする水性被覆材。

なお、本発明において、「常温」とは、5～40℃を指す。

2. 前記炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）が、炭素数5以上の分岐アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s1）を含むことを特徴とする1. に記載の水性被覆材。

3. 前記分岐アルキル基が、メチル基を含むことを特徴とする2. に記載の水性被覆材。

4. 架橋剤（C）を含み、前記アクリルシリコン樹脂エマルジョン（A）が、反応性官能基を有し、前記架橋剤（C）が、前記反応性官能基と反応可能な官能基を有することを特徴とする1. に記載の水性被覆材。

5. 被塗面に対し第1上塗材、及び、第2上塗材を順に塗付して上塗材被膜を形成する被膜形成方法であって、前記第1上塗材は、-10℃時の伸び率が、20%以上の被膜を形成するものであり、前記第2上塗材は、1.～4. のいずれかに記載の水性被覆材であり、前記第2上塗材は、-10℃時の伸び率が、前記第1上塗材の-10℃時の伸び率より小さい被膜を形成するものであることを特徴とする被膜形成方法。

6. 前記第1上塗材は、樹脂エマルジョン、及び、顔料を含み、前記樹脂エマルジョンを構成する単量体として、炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）を2種以上含み、かつ、前記炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）のホモポリマーのガラス転移温度が0℃以下であることを特徴とする5. に記載の被膜形成方法。

7. 前記炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキル

エステル（s）が、炭素数5以上の分岐アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s1）を含むことを特徴とする6.に記載の被膜形成方法。

8. 前記分岐アルキル基が、メチル基を含むことを特徴とする7.に記載の水性被覆材。

9. 5.に記載の被膜形成方法に用いる前記第1上塗材、及び、前記第2上塗材からなる上塗材セット。

発明の効果

[0012] 本発明の水性被覆材は、常温硬化性に優れ、耐割れ性、さらには耐候性等において優れた性能を発揮することができる。

[0013] 本発明の被膜形成方法によれば、耐割れ性、耐候性等において優れた性能を発揮する被膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

[0015] [水性被覆材]

本発明の水性被覆材は、特定のアクリルシリコン樹脂エマルジョン（A）、及び、顔料（B）、を含むことを特徴とする。このような水性被覆材は、常温硬化によって、着色塗膜を形成することができるものである。具体的に、アクリルシリコン樹脂エマルジョン（A）は、樹脂固形分中のシリカ残量比率が1～40質量％であり、ガラス転移温度（以下「T_g」ともいう）が30℃以下であり、アクリルシリコン樹脂エマルジョン（A）を構成する単量体として、炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）を2種以上含み、かつ、前記炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）のホモポリマーのガラス転移温度が0℃以下である。

なお、本発明において、単量体とは、重合性不飽和二重結合を有する化合物の総称（但し珪素原子を有する化合物を除く）である。

[0016] 一般的に、樹脂エマルジョンは、水性媒体（水を含む媒体）に樹脂が乳化

・分散してなるものである。

また、樹脂のガラス転移温度は、当該樹脂を構成する各単量体の固有 T_g (各単量体のホモポリマーの T_g) と、構成比率に基づき、 $F_o \times$ の計算式により求められる値である。

本発明では、樹脂エマルションとして、アクリルシリコン樹脂エマルション (A) を用いる。アクリルシリコン樹脂エマルション (A) は、水性媒体にアクリルシリコン樹脂が乳化・分散してなるものである。

アクリルシリコン樹脂エマルション (A) のガラス転移温度は、当該アクリルシリコン樹脂エマルション (A) を構成する各単量体の固有 T_g と、構成比率に基づき、 $F_o \times$ の計算式により求められる値である。但し、本発明では、アクリルシリコン樹脂エマルション (A) の T_g 算出において、アルコキシシラン化合物は除外するものとする。

[0017] < (A) 成分 >

一般的に、樹脂エマルションは、ガラス転移温度を常温 (5 ~ 40℃) 以下に設定することにより、常温硬化が可能となる。アクリルシリコン樹脂エマルションも、ガラス転移温度を常温以下に設定することにより、常温硬化が可能となる。

[0018] ところが、シリコン成分を多く含むアクリルシリコン樹脂エマルションをバインダーとし、さらに顔料を混合した水性被覆材では、アクリルシリコン樹脂エマルションのガラス転移温度を低く設定しても、塗膜に割れ等が生じたり、塗膜の耐候性等が不十分となったりする不具合が生じやすい。

[0019] 本発明は、このような水性被覆材において、上述の条件を満たすアクリルシリコン樹脂エマルションを必須成分とするものである。このような特定の構成を備えた本発明の水性被覆材は、耐割れ性、耐候性等において、優れた性能を発揮することができる。

また、本発明の水性被覆材は、アクリルシリコン樹脂エマルション (A) の樹脂固形分中のシリカ残量比率が 1 ~ 40 質量%であることで、シリコン成分を高比率で含むバインダーを使用した上で安定した性能を発揮すること

ができるため、石油由来の有機質成分を相対的に削減することができ、脱炭素化にも貢献できる。さらに、本発明の水性被覆材は、その優れた耐候性により、被塗物の長寿命化を図ることができ、トータル的にメンテナンス回数を削減することが可能となり、このような観点からも脱炭素化等にも貢献できるものである。

[0020] 本発明の水性被覆材では、樹脂固形分中のシリカ残量比率が1～40質量％、ガラス転移温度が30℃以下であるアクリルシリコン樹脂エマルション（A）（以下「（A）成分」という）をバインダーとして使用する。

[0021] このような（A）成分としては、アクリルシリコン樹脂を構成する成分（樹脂構成成分）として、炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）を含む（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の単量体、及び、アルコキシシラン化合物を含むものを使用することができる。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、本発明において「 $\alpha \sim \beta$ 」は「 α 以上 β 以下」と同義である。

[0022] （メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチルメタクリレート（T_g：105℃）、エチルメタクリレート（T_g：65℃）、n-プロピルメタクリレート（T_g：35℃）、イソプロピルメタクリレート（T_g：81℃）、n-ブチルメタクリレート（T_g：20℃）、tert-ブチルアクリレート（T_g：43℃）、tert-ブチルメタクリレート（T_g：107℃）、イソブチルメタクリレート（T_g：53℃）、n-ペンチルアクリレート（T_g：22℃）、シクロヘキシルアクリレート（T_g：15℃）、シクロヘキシルメタクリレート（T_g：83℃）、ステアリルアクリレート（T_g：35℃）、ヘキサデシルアクリレート（T_g：35℃）、ヘキサデシルメタクリレート（T_g：15℃）、テトラデシルアクリレート（T_g：24℃）、イソボルニルアクリレート（T_g：94℃）、イソボルニルメタクリレート（T_g：155℃）、ジシクロペンタニルアクリレート（T_g：120℃）、ジシクロペンタニルメタクリレート（T_g：175

℃)、ジシクロペンテニルアクリレート (T_g: 120℃) 等のホモポリマーのT_gが15℃以上である(メタ)アクリル酸アルキルエステル; メチルアクリレート (T_g: 8℃)、n-プロピルアクリレート (T_g: 3℃)、n-ラウリルアクリレート (T_g: 10℃) 等のホモポリマーのT_gが0℃超15℃未満である(メタ)アクリル酸アルキルエステル; エチルアクリレート (T_g: -20℃)、イソプロピルアクリレート (T_g: -3℃)、n-ブチルアクリレート (T_g: -54℃)、イソブチルアクリレート (T_g: -26℃)、n-ペンチルメタクリレート (T_g: -5℃)、イソアミルアクリレート (T_g: -45℃)、n-ヘキシルアクリレート (T_g: -57℃)、n-ヘキシルメタクリレート (T_g: -5℃)、2-エチルヘキシルアクリレート (T_g: -70℃)、2-エチルヘキシルメタクリレート (T_g: -10℃)、n-オクチルアクリレート (T_g: -65℃)、2-オクチルアクリレート (T_g: -44℃)、イソオクチルメタクリレート (T_g: -45℃)、イソオクチルアクリレート (T_g: -70℃)、イソノニルアクリレート (T_g: -58℃)、イソデシルアクリレート (T_g: -60℃)、イソデシルメタクリレート (T_g: -41℃)、トリデシルアクリレート (T_g: -55℃)、トリデシルメタクリレート (T_g: -40℃)、n-ラウリルメタクリレート (T_g: -65℃)、テトラデシルメタクリレート (T_g: -72℃) 等のホモポリマーのT_gが0℃以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステル; が挙げられる。これらは、1種または2種以上で使用できるが、前記ホモポリマーのT_gが0℃以下である(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、2種以上を含む。

[0023] アルコキシシラン化合物としては、例えば、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン等の重合性不飽和二重結合含有シランカップリング剤; γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラ

ン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基含有シランカップリング剤；3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド基含有シランカップリング剤；3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロロアルキル基含有シランカップリング剤；ビス(トリエートキシシリルプロピル)テトラスルファイド等のスルフィド基含有シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基含有シランカップリング剤；等のシランカップリング剤(i)、

[0024] 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-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシラン、テトラアセトキシシラン等の4官能アルコキシシラン類；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、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリブトキシ

シラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、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、ジエチルジメトキシシラン、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、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；あるいは、これら4官能アルコキシシラン類またはアルキルアルコキシシラン類のアルコキシ基のうち少なくとも一部が、ポリオキシアлкレン基含有化合物、フッ素含有化合物等によって変性されてなるアルコキシシラン変性物；等のアルコキシシラン類（i i）、

[0025] ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等の環状シロキサン類（i i i）等が挙げられる。これらは、1種または2種以上で使用できる。

[0026] アルコキシシラン化合物の比率は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル100質量部に対し、好ましくは2～100質量部、より好ましくは10～90質量部、さらに好ましくは20～85質量部である。アルコキシシラン化合物がこのような比率であれば、耐割れ性、耐候性、重合安定性等の点で好適である。

[0027] （A）成分は、樹脂構成成分として上記以外の単量体（その他の単量体）を含むものであってもよい。このようなその他の単量体としては、例えば、アクリル酸（ T_g ：106℃）、メタクリル酸（ T_g ：185℃）、イタコン酸（ T_g ：100℃）、マレイン酸（ T_g ：130℃）等のカルボキシル基含有単量体；スチレン（ T_g ：100℃）、 α -メチルスチレン（ T_g ：168℃）等の芳香族単量体；アクロレイン（ T_g ：60℃）、ダイアセト

ンアクリルアミド (T_g : 65℃) 等のカルボニル基含有単量体 ; 2-ヒドロキシエチルアクリレート (T_g : -15℃)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (T_g : 55℃)、2-ヒドロキシブチルアクリレート (T_g : -7℃)、2-ヒドロキシブチルメタクリレート (T_g : 26℃)、4-ヒドロキシブチルアクリレート (T_g : -80℃) 等の水酸基含有単量体 ; N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート (T_g : 18℃)、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート (T_g : 18℃)、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート (T_g : 20℃) 等のアミノ基含有単量体 ; アクリルアミド (T_g : 179℃)、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド (T_g : 134℃) 等のアミド基含有単量体 ; アクリロニトリル (T_g : 125℃) 等のニトリル基含有単量体 ; グリシジルメタクリレート (T_g : 46℃) 等のエポキシ基含有単量体 ; 2-イソプロペニル-2-オキサゾリン (T_g : 100℃) のオキサゾリン基含有単量体 ; 2-[2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール (T_g : 100℃) 等のエチレン性不飽和二重結合含有紫外線吸収剤 ; 4-メタクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン (T_g : 130℃) 等のエチレン性不飽和二重結合含有光安定剤 ; その他、スルホン酸含有ビニル単量体、酸無水物、塩素含有単量体、フッ素含有単量体、アルキレングリコールモノアリルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルエーテル、エチレン、プロピレン、イソブチ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。

[0028] その他の単量体の比率は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル100質量部に対し、好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.2~15質量部、さらに好ましくは0.3~10質量部である。このような範囲内でその他の単量体を使用することにより、種々の機能(例えば、架橋性、安定性、分散性等)を付与することができる。

[0029] 本発明では、(A)成分を構成する上記単量体として、生物由来の資源から得られた単量体、すなわちバイオマス系単量体を用いることができる。こ

のようなバイオマス系単量体の導入により、(A)成分ひいては水性被覆材のバイオマス度を高め、石油由来化合物の使用量削減化等を図ることができる。このような材料の使用は、脱炭素化にも貢献できるものである。バイオマス系単量体としては、例えば、生物由来のアルコール、有機酸、炭化水素等を用いて製造された単量体等が使用できる。バイオマス系単量体としては、炭素数4以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが多く実用化されていることから、本発明ではバイオマス度の高い水性被覆材を効果的に得ることができる。

[0030] (A)成分は、上述の樹脂構成成分を重合することにより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、多段階乳化重合等を採用することもできる。多段階乳化重合では、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。

(A)成分の重合時には、例えば、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、pH調整剤等を使用することができる。

[0031] このうち乳化剤としては、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、例えば、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が使用できる。また、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の高分子乳化剤を使用することもできる。このような乳化剤は、単独で使用することもできるし、各種乳化剤を組み合わせ使用することもできる。

[0032] 乳化剤の比率は、樹脂構成成分の総量に対し、好ましくは0.3～10質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。

[0033] 本発明における(A)成分は、アクリルシリコン樹脂を構成する単量体と

して、ホモポリマーの T_g が 0°C 以下（好ましくは -15°C 以下、より好ましくは -30°C 以下）であり、炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）（以下「（s）成分」ともいう）を2種以上含む。

[0034] （s）成分としては、例えば、*n*-ブチルアクリレート（ T_g ： -54°C ）、イソブチルアクリレート（ T_g ： -26°C ）、*n*-ペンチルメタクリレート（ T_g ： -5°C ）、イソアミルアクリレート（ T_g ： -45°C ）、*n*-ヘキシルアクリレート（ T_g ： -57°C ）、*n*-ヘキシルメタクリレート（ T_g ： -5°C ）、2-エチルヘキシルアクリレート（ T_g ： -70°C ）、2-エチルヘキシルメタクリレート（ T_g ： -10°C ）、*n*-オクチルアクリレート（ T_g ： -65°C ）、2-オクチルアクリレート（ T_g ： -44°C ）、イソオクチルメタクリレート（ T_g ： -45°C ）、イソオクチルアクリレート（ T_g ： -70°C ）、イソノニルアクリレート（ T_g ： -58°C ）、イソデシルアクリレート（ T_g ： -60°C ）、イソデシルメタクリレート（ T_g ： -41°C ）、トリデシルアクリレート（ T_g ： -55°C ）、トリデシルメタクリレート（ T_g ： -40°C ）、*n*-ラウリルメタクリレート（ T_g ： -65°C ）、テトラデシルメタクリレート（ T_g ： -72°C ）等が挙げられる。これらは2種以上（好ましくは2～5種、より好ましくは2～4種、さらに好ましくは2～3種）で利用できる。このうち、例えば、イソアミルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、2-オクチルアクリレート、*n*-ラウリルメタクリレート等は、バイオマス系単量体として利用できる点でも好適である。

[0035] 本発明では、（A）成分がこのような特定の構成を備えることにより、耐割れ性、耐候性等において、優れた性能を発揮することができる。このような性能が発揮される理由は以下に限定されるものではないが、（s）成分として、上述のように化学構造が異なる2種以上アルキル基が共存することにより、それらのアルキル基の作用に基づき、成膜性が高まるとともに、成膜後の被膜に強度が付与されること等が寄与しているものと考えられる。

[0036] (s) 成分におけるアルキル基の炭素数は4以上であり、好ましくは4～12、より好ましくは4～10、さらに好ましくは5～8である。本発明では、このような炭素数を有する2種以上の(s)成分を使用することにより、耐割れ性、耐候性等において、優れた性能を発揮することができる。

[0037] (s) 成分の比率は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの総量中に、好ましくは20～80質量%、より好ましくは30～70質量%とすることができる。また、2種以上の(s)成分のうち、最も比率の高い(s)成分は、(s)成分の総量中の比率を、好ましくは20～95質量%、より好ましくは25～85質量%、さらに好ましくは30～70質量%とすることができる。(s)成分がこのような態様であれば、常温硬化性、耐割れ性、耐候性等の点で好適である。

[0038] 本発明における(A)成分は、(s)成分の少なくとも1種が、炭素数5以上の分岐アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(s1)(以下「(s1)成分」ともいう)であることが望ましい。(s1)成分におけるアルキル基の炭素数は5以上が好ましく、より好ましくは5～12、更に好ましくは5～10、特に好ましくは5～8である。なお、本願において「炭素数5以上の分岐アルキル基」とは、主鎖と側鎖を有し、主鎖と側鎖の合計炭素数が5以上であるアルキル基を意味する。

(s1)成分としては、例えば、イソアミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-オクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、等が挙げられる。(A)成分は、アクリルシリコン樹脂を構成する単量体として、このような(s1)成分を少なくとも1種含むことが望ましく、2種以上含むことがより望ましい。(A)成分がこのような(s1)成分を含むことにより、耐割れ性、耐膨れ性、耐候性等において、よりいっそう優れた性能を発揮することができる。このような性能が発揮される理由は以下に限定されるものではないが、分岐アルキル基の作用に基づき成膜後の被膜

に強度が付与されること等が寄与しているものと考えられる。

[0039] (s 1) 成分の比率は、(s) 成分の総量中に、好ましくは20質量%以上、より好ましくは25質量%以上、さらに好ましくは30～100質量%とすることができる。(s 1) 成分がこのような態様であれば、耐割れ性、耐膨れ性、耐候性等の物性向上化の点で好適である。

[0040] 本発明における(A)成分は、(s)成分の少なくとも1種が、炭素数5以上の分岐アルキル基を有し、かつ当該分岐アルキル基がメチル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル(s 1 1)(以下「(s 1 1)成分」ともいう)であることが望ましい。(s 1 1)成分におけるアルキル基の炭素数は5以上が好ましく、より好ましくは5～12、更に好ましくは5～10、特に好ましくは5～8である。

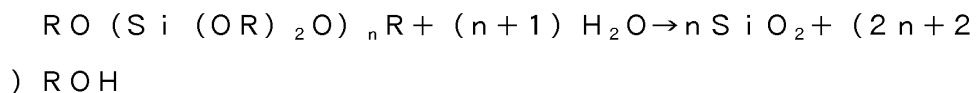
(s 1 1)成分としては、例えば、イソアミルアクリレート、2-オクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、等が挙げられる。(A)成分は、アクリルシリコン樹脂を構成する単量体として、このような(s 1 1)成分を少なくとも1種含むことが望ましく、2種以上含むことがより望ましい。(A)成分がこのような(s 1 1)成分を含むことにより、耐割れ性、耐膨れ性、耐候性等において、よりいっそう優れた性能を発揮することができる。特に、(s 1 1)成分は、造膜初期段階での耐水性、耐膨れ性等に大きく寄与する。このような性能が発揮される理由は以下に限定されるものではないが、メチル基を有する分岐アルキル基の作用に基づき造膜後の被膜に早期に強度が付与されること等が寄与しているものと考えられる。

[0041] (s 1 1)成分の比率は、(s)成分の総量中に、好ましくは20質量%以上、より好ましくは25質量%以上、さらに好ましくは30～100質量%とすることができる。(s 1 1)成分がこのような態様であれば、耐割れ性、耐膨れ性、耐候性等の物性向上化の点で好適である。

[0042] 本発明における(A)成分は、樹脂固形分中のシリカ残量比率が1～40

質量%であり、好ましくは5～35質量%、より好ましくは10～30質量%である。(A)成分のシリカ残量比率が上記範囲内であることにより、シリコン成分を多く含むこととなり、耐割れ性等の物性を確保しつつ、優れた耐候性を発揮することができる。シリカ残量比率が上記下限値を下回る場合は、耐候性等において十分な物性が得られ難くなり、シリカ残量比率が上記上限値を上回る場合は、耐割れ性等が不十分となり、耐候性においても不利となりやすい。

[0043] なお、シリカ残量比率とは、Si-O結合をもつ成分を900℃で焼成した際に、シリカ(SiO₂)となつて残る質量分の比率である。一般に、アルコキシシランは、水と反応して加水分解反応が起こりシラノールとなり、さらにシラノール同士や、シラノールとアルコキシにより縮合反応を起こす性質を持っている。この反応を究極まで行くと、シリカ(SiO₂)となる。これらの反応は以下の一般式(反応式)で表される。



シリカ残量比率は、この反応式をもとに残るシリカ成分の量を換算したものである。

[0044] (A)成分においては、上記シリカ残量比率を満たすように、樹脂構成成分におけるアルコキシシラン化合物の種類及び比率を設定することができる。上記一般式に示すように、nモルのSiはnモルのSiO₂を生成する。これに基づき、(A)成分のシリカ残量比率は、使用するアルコキシシラン化合物の、1分子中の珪素原子比率と、その配合比率によって設定することができる。

(A)成分におけるアルコキシシラン化合物については、例えば、(1)シランカップリング剤(i)を含む態様、(2)アルコキシシラン類(ii)及び/または環状シロキサン類(iii)を含む態様、(3)シランカップリング剤(i)とアルコキシシラン類(ii)及び/または環状シロキサン類(iii)とを含む態様、等が挙げられる。このうち、上記(2)また

は（３）の態様（特に（３）の態様）は、シリコン成分の高比率化等の点で好適である。

上記（３）の態様では、シランカップリング剤（ｉ）、アルコキシシラン類（ｉｉ）、及び、環状シロキサン類（ｉｉｉ）の総量中、シランカップリング剤（ｉ）の比率は１～３０質量％であることが望ましく、２～２５質量％であることがより望ましい。

[0045] （Ａ）成分のガラス転移温度（ T_g ）は、３０℃以下であり、好ましくは－５０℃～２５℃、より好ましくは－４０℃～２０℃、さらに好ましくは－３０℃～１５℃である。（Ａ）成分の T_g が上記範囲内であることにより、常温硬化性、耐割れ性、さらには耐候性、耐汚染性等の点で好適である。 T_g が上記上限値を上回る場合は、常温硬化性、耐割れ性等において十分な物性が得られ難くなる。（Ａ）成分においては、上記ガラス転移温度を満たすように、樹脂構成成分として用いる単量体の種類、比率等を設定することができる。

[0046] （Ａ）成分の平均粒子径は、好ましくは３００ｎｍ以下、より好ましくは２０～２５０ｎｍ、さらに好ましくは５０～２００ｎｍ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。

[0047] 本発明における（Ａ）成分は、 T_g が３０℃以下である限り、複数の樹脂相が混在した態様とすることができる。このような（Ａ）成分としては、例えば、 T_g が１５℃以上の硬質樹脂相と、 T_g が０℃以下の軟質樹脂相とを含み、（Ａ）成分を構成する樹脂全体の T_g が３０℃以下であるものが使用できる。

このうち、硬質樹脂相は、 T_g が１５℃以上（より好ましくは３０℃以上、さらに好ましくは５０℃以上）となるように、上述の単量体の１種または２種以上（好ましくは２種以上）を使用して重合することにより得ることができる。

硬質樹脂相は、樹脂構成成分として、ホモポリマーの T_g が１５℃以上（より好ましくは３０℃以上、さらに好ましくは５０℃以上）である（メタ）

アクリル酸アルキルエステルを含むことが望ましい。

- [0048] 軟質樹脂相は、 T_g が 0°C 以下（より好ましくは -15°C 以下、さらに好ましくは -30°C 以下）となるように、上述の単量体の2種以上を使用して重合することにより得ることができる。

軟質樹脂相は、樹脂構成成分として、ホモポリマーの T_g が 0°C 以下（より好ましくは -15°C 以下、さらに好ましくは -30°C 以下）である（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含むことが望ましい。

- [0049] (A)成分における硬質樹脂相と軟質樹脂相との比率は、樹脂全体の T_g が 30°C 以下となる範囲内で設定すればよい。硬質樹脂相の比率は、(A)成分の樹脂固形分中に、好ましくは $10\sim 90$ 質量%、より好ましくは $20\sim 80$ 質量%、さらに好ましくは $30\sim 70$ 質量%である。軟質樹脂相の比率は、(A)成分の樹脂固形分中に、好ましくは $10\sim 90$ 質量%、より好ましくは $20\sim 80$ 質量%、さらに好ましくは $30\sim 70$ 質量%である。このような質量比であれば、上述の本発明の効果がより安定的に得られやすくなる。なお、(A)成分は、例えば、 T_g が異なる2種以上の硬質樹脂相を含む態様、 T_g が異なる2種以上の軟質樹脂相を含む態様等を有するものであってもよい。また、(A)成分は、上述の硬質樹脂相や軟質樹脂相とは異なる樹脂相（例えば、硬質樹脂相と軟質樹脂相との中間的な T_g （ T_g が 0°C を超え、 15°C 未満）を有する樹脂相等）を含む態様を有するものであってもよい。

- [0050] (A)成分が硬質樹脂相と軟質樹脂相とを含む場合、上述の各条件を満たす限り、硬質樹脂相と軟質樹脂相は、同一のエマルション粒子内に共存してもよいし、別々のエマルション粒子に存在してもよい。具体的には、例えば、(I)硬質樹脂相と軟質樹脂相を同一のエマルション粒子内に含む多層構造型アクリルシリコン樹脂エマルション、(II)硬質樹脂相を含むアクリルシリコン樹脂エマルションと、軟質樹脂相を含むアクリルシリコン樹脂エマルションとの混合物、等の態様とすることができる。

- [0051] <(B)成分>

顔料（Ｂ）（以下「（Ｂ）成分」ともいう）は、発色性、隠蔽性、光沢性、美観性、強度等の少なくとも一つ以上に寄与する成分である。（Ｂ）成分としては、例えば、着色顔料（Ｂ１）（以下「（Ｂ１）成分」ともいう）、体質顔料（Ｂ２）（以下「（Ｂ２）成分」ともいう）等が使用できる。

[0052] （Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分の固形分１００質量部に対し、好ましくは５～６５０質量部、より好ましくは１０～５００質量部、さらに好ましくは１５～３００質量部、特に好ましくは２０～２００質量部である。

[0053] 着色顔料（Ｂ１）としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンプラック、黒鉛、黒色酸化鉄、鉄－マンガン複合酸化物、鉄－銅－マンガン複合酸化物、鉄－クロム複合酸化物、鉄－クロム－コバルト複合酸化物、銅－クロム複合酸化物、銅－マンガーンクロム複合酸化物、銅－マグネシウム複合酸化物、ビスマス－マンガン複合酸化物、弁柄、モリブデートオレンジ、パーマネントレッド、パーマネントカーミン、アントラキノンレッド、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、黄色酸化鉄、チタンイエロー、ファーストイエロー、ベンツイミダゾロンイエロー、クロムグリーン、コバルトグリーン、フタロシアニングリーン、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、キナクリドンバイオレット、ジオキサジンバイオレット、アルミニウム顔料、パール顔料等が挙げられる。これらは、１種または２種以上で使用できる。

[0054] （Ｂ１）成分の平均粒子径は、好ましくは２μm以下、より好ましくは０．０１～１μmである。なお、顔料（Ｂ）の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置によって測定される値である。

[0055] （Ｂ１）成分の含有量は、（Ａ）成分の固形分１００質量部に対し、好ましくは２５０質量部以下、より好ましくは５～２００質量部、さらに好ましくは１０～１５０質量部である。（Ｂ１）成分の含有量がこのような範囲内であれば、塗膜の発色性、隠蔽性、美観性等の点で好適であり、本発明の効果発現の点でも有利である。

[0056] 体質顔料（Ｂ２）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、珪酸アルミニウム、焼成クレー、焼成カオリン、陶土、チャイナクレー、珪藻土、含水微粉珪酸、シリカゲル、ゼオライト、硫酸ナトリウム、アロフェン、タルク、マイカ、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、樹脂ビーズ、水酸化アルミニウム、多孔質炭酸カルシウム、珪質頁岩、バーミキュライト、パーライト、大谷石粉、活性白土、活性炭、シラスバルーン等が挙げられる。これらは1種または2種以上で利用できる。

[0057] 体質顔料の平均粒子径は、好ましくは0.1～100 μm 、より好ましくは0.3～50 μm である。

[0058] (B2)成分の含有量は、(A)成分の固形分100質量部に対し、好ましくは400質量部以下、より好ましくは10～350質量部、さらに好ましくは15～300質量部、特に好ましくは20～200質量部である。(B2)成分の含有量がこのような範囲内であれば、塗膜の強度、美観性等の点で好適であり、本発明の効果発現の点でも有利である。また、被膜の光沢度を低光沢（例えば、半艶、3分艶、艶消し等）に設定することもできる。

[0059] <(C)成分>

本発明の水性被覆材では、(A)成分と共に、架橋剤(C)（以下「(C)成分」ともいう）を混合することができる。この場合、(A)成分としては、反応性官能基を有するアクリルシリコン樹脂エマルション、(C)成分としては、当該反応性官能基と反応可能な官能基を有する架橋剤が使用できる。このような成分を有する場合は、上述の(s)成分の作用に加え、(A)成分と架橋剤との架橋反応によって、成膜時ないし成膜後の被膜に強度が付与され、耐割れ性、耐膨れ性、耐候性等の物性を高めることができるものと考えられる。

[0060] (C)成分としては、例えば、水溶性架橋剤、水分散型架橋剤、自己乳化型架橋剤等が好適である。

[0061] (A)成分、及び、(C)成分において、このような架橋反応に使用可能な反応性官能基としては、例えば、カルボキシル基、カルボジイミド基、エ

ポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、水酸基、イソシアネート基、カルボニル基、ヒドラジド基、エポキシ基、アミノ基、及びアルコキシシリル基等から選ばれる1種以上が挙げられる。

(A)成分、及び、(C)成分においては、このような反応性官能基を組み合わせて使用すればよい。反応性官能基の組み合わせとしては、例えば、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、カルボキシル基とオキサゾリン基、カルボキシル基とアジリジン基、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、エポキシ基とアミノ基、アルコキシシリル基同士等の組み合わせが挙げられ、これらの1種または2種以上が使用できる。

(A)成分における好適な反応性官能基としては、例えば、カルボキシル基、カルボニル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。

[0062] 具体的に、(A)成分がカルボキシル基を有する場合、(C)成分としては、例えば、カルボジイミド基、エポキシ基、オキサゾリン基等から選ばれる1種以上の反応性官能基を有する化合物が使用できる。このうち、カルボジイミド基を有する架橋剤としては、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、特開2000-7642号公報、特開2000-119539号公報、特開2000-319351号公報、特開2013-112755号公報、特開2016-196612号公報、特開2016-196613号公報、WO2017/6950号公報等に記載のもの等が挙げられる。エポキシ基を有する架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリヒドロキシアルカンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。オキサゾリン基を有する架橋剤と

しては、例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等の重合性オキサゾリン化合物を、当該化合物と共重合可能な単量体と共重合した樹脂等が挙げられる。これらは、1種または2種以上で使用できる。

[0063] カルボキシル基を有する（A）成分は、樹脂構成成分として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有単量体を使用することによって得ることができる。

[0064] （A）成分がカルボニル基を有する場合、（C）成分としては、例えば、ヒドラジド基を有する化合物等が使用できる。ヒドラジド基を有する架橋剤としては、例えば、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド等が挙げられる。これらは、1種または2種以上で使用できる。

[0065] カルボニル基を有する（A）成分は、樹脂構成成分として、例えば、アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド等のカルボニル基含有単量体を使用することによって得ることができる。

[0066] （A）成分がアルコキシシリル基を有する場合、（C）成分としては、例えば、アルコキシシリル基を有する化合物等が使用できる。アルコキシシリル基を有する架橋剤としては、例えば、上述の（A）成分にて説明したシランカップリング剤、アルコキシシラン類等のアルコキシシラン化合物が挙げられる。これらは、1種または2種以上で使用できる。

[0067] （C）成分の比率は、（A）成分の樹脂固形分100質量部に対し、固形分換算で好ましくは0.05～50質量部、より好ましくは0.1～20質量部である。このような比率であれば、耐割れ性、耐膨れ性、耐候性等を十分に高めることができる。

[0068] 本発明の水性被覆材では、上述の成分の他に、各種添加剤等を混合することもできる。このような添加剤としては、例えば、顔料分散剤、粘性調整剤

、レベリング剤、カップリング剤、湿潤剤、造膜助剤、可塑剤、凍結防止剤、pH調整剤、防腐剤、防黴剤、防藻剤、抗菌剤、消泡剤、吸着剤、脱臭剤、紫外線吸収剤、光安定剤、親水化剤、酸化防止剤、触媒、溶剤、水等が挙げられる。これらは、必要に応じ、1種または2種以上使用できる。

[0069] このうち、顔料分散剤は、上記（B）成分の分散安定化、上記（B）成分の性能発現化等に寄与する成分である。

[0070] 顔料分散剤としては、市販品または公知のものの1種または2種以上を使用することができ、例えば、スチレンーマレイン酸共重合体樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等を樹脂骨格とするものを使用することができる。

[0071] 本発明の水性被覆材における顔料分散剤としては、酸基及び／または塩基性基を有する顔料分散剤が好適である。このような顔料分散剤は、（B）成分の分散安定性等を高めることができる。

また、一般に、シリコン成分を多く含むアクリルシリコン樹脂エマルションをバインダーとする水性被覆材では、顔料分散剤がシリコン成分の反応を過剰に促すこと等によって、被膜に割れ等が生じたり、被膜の耐候性等が不十分となったりする不具合が生じやすいが、本発明では、このような顔料分散剤を使用した場合であっても、上述の特定の樹脂構成を有する（A）成分等を採用することにより、耐割れ性、耐候性等において、優れた性能を発揮することができる。

[0072] 酸基としては、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられる。また、塩基性基としては、例えば、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アンモニウム塩基等が挙げられる。（C）成分は、これらの酸基や塩基性基を1種または2種以上有することができる。（C）成分の好適な一例として、例えば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレンーマレイン酸共重合体樹脂等のポリカルボン酸型分散剤；リグニンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等のスルホン酸型分散剤；リン酸エステル化合物等のリン酸型分散剤；酸価及び／またはアミン価を有する高分子分散剤等

が挙げられる。

[0073] (C) 成分の含有量は、(A) 成分の固形分 100 質量部に対し、固形分換算で好ましくは 0.01 ~ 20 質量部、より好ましくは 0.1 ~ 10 質量部である。

[0074] <(D) 成分>

本発明の水性被覆材は、上記成分に加え、エーテルまたはエステル溶剤 (D) (以下「(D) 成分」ともいう) を混合して使用することができる。(D) 成分のうち、エーテル溶剤は分子中にエーテル結合を有する溶剤であり、エステル溶剤は分子中にエステル結合を有する溶剤である。

本発明では、(D) 成分として、水への溶解度が 0.5 ~ 50 g / 100 g H₂O のエーテルまたはエステル溶剤 (D1) (以下「(D1) 成分」ともいう) を含むことができ、水への溶解度が 0.5 ~ 50 g / 100 g H₂O のエーテル溶剤、及び／または、水への溶解度が 0.5 ~ 50 g / 100 g H₂O のエステル溶剤が使用できる。このような (D1) 成分を含むことにより、本発明の水性被覆材は、耐割れ性、耐候性等において、より優れた性能を発揮することができる。水性被覆材が艶有りタイプである場合は、光沢性等を高めることもできる。

なお、本発明における水への溶解度は、水 100 g に溶解し得る最大質量 (g) のことである。測定温度は 20℃ である。

[0075] (D1) 成分としては、水への溶解度が上記範囲内のエーテル溶剤またはエステル溶剤が使用でき、具体的な化合物としては、例えば、エチレングリコールモノヘキシルエーテル (水への溶解度 0.99 g / 100 g H₂O、沸点 208℃)、プロピレングリコールフェニルエーテル (水への溶解度 1 g / 100 g H₂O、沸点 243℃)、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート (水への溶解度 1.1 g / 100 g H₂O、沸点 188℃)、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル (水への溶解度 1.7 g / 100 g H₂O、沸点 258℃)、エチレングリコールモノフェニルエーテル (水への溶解度 2.6 g / 100 g H₂O、沸点 245℃)、トリプロピレングリコー

ルモノブチルエーテル（水への溶解度 3 g / 100 g H₂O、沸点 274℃）、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル（水への溶解度 3.4 g / 100 g H₂O、沸点 283℃）、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル（水への溶解度 5 g / 100 g H₂O、沸点 229℃）、プロピレングリコールモノブチルエーテル（水への溶解度 6 g / 100 g H₂O、沸点 170℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（水への溶解度 6.5 g / 100 g H₂O、沸点 247℃）、プロピレングリコールジアセテート（水への溶解度 8 g / 100 g H₂O、沸点 161℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（水への溶解度 16 g / 100 g H₂O、沸点 146℃）、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル（水への溶解度 19 g / 100 g H₂O、沸点 212℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（水への溶解度 19 g / 100 g H₂O、沸点 209℃）、エチレングリコールジエチルエーテル（水への溶解度 20 g / 100 g H₂O、沸点 121℃）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（水への溶解度 23 g / 100 g H₂O、沸点 156℃）、等が挙げられる。これらは、1種または2種以上で使用できる。

[0076] (D1) 成分の水への溶解度は 0.5 ~ 50 g / 100 g H₂O であり、好ましくは 0.8 ~ 25 g / 100 g H₂O、より好ましくは 1 ~ 10 g / 100 g H₂O である。また、(D1) 成分の沸点は、好ましくは 150℃ 以上、より好ましくは 200℃ 以上、さらに好ましくは 220℃ 以上である。このような物性値を満たす (D1) 成分は、本発明の効果発現の点で好適である。

(D1) 成分によって本発明の効果が奏される理由は以下に限定されるものではないが、(D1) 成分が疎水性と親水性の両方の中間的性質を備えていること、そしてこれら性質によりアクリル成分及びシリコン成分との親和性が高まっていること等が寄与しているものと推察される。

(D1) 成分としては、炭素数 4 以上の疎水基を有するものが好ましく、炭素数 6 以上の疎水基を有するものがより好ましく、フェニル基を有するも

のが特に好適である。

[0077] (D1) 成分の含有量は、(A) 成分の固形分 100 質量部に対し、好ましくは 1～40 質量部、より好ましくは 2～30 質量部、さらに好ましくは 3～25 質量部、特に好ましくは 4～20 質量部である。(D1) 成分の含有量がこのような範囲内であれば、常温硬化性、耐割れ性、さらには耐候性等において、より一層優れた性能を発揮することができる。

[0078] 本発明では、(D) 成分として、2 種以上の (D1) 成分を含むことができる。例えば、水への溶解度の差が、好ましくは 0.5～15 g/100 g H₂O (より好ましくは 0.8～10 g/100 g H₂O、さらに好ましくは 1～5 g/100 g H₂O) である 2 種の (D1) 成分を含む態様等を採用することができる。このような態様は、本発明の光沢性効果向上の点で好適である。

[0079] 本発明では、(D) 成分として、上述の (D1) 成分に加え、水への溶解度が 50 g/100 g H₂O 超のエーテルまたはエステル溶剤 (D2) (以下「(D2) 成分」ともいう) を含むことができる。

(D2) 成分としては、水への溶解度が 50 g/100 g H₂O 超のエーテル溶剤、及び/または、水への溶解度が 50 g/100 g H₂O 超のエステル溶剤が使用でき、具体的な化合物としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル (水への溶解度∞、沸点 125℃)、エチレングリコールモノエチルエーテル (水への溶解度∞、沸点 135℃)、エチレングリコールモノプロピルエーテル (水への溶解度∞、沸点 150℃)、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル (水への溶解度∞、沸点 143℃)、エチレングリコールモノブチルエーテル (水への溶解度∞、沸点 171℃)、エチレングリコールモノイソブチルエーテル (水への溶解度∞、沸点 161℃)、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル (水への溶解度∞、沸点 153℃)、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート (水への溶解度∞、沸点 145℃)、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (水への溶解度∞、沸点 156℃)、エチレングリコールジメチル

エーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 85°C ）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 194°C ）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 202°C ）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 230°C ）、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 220°C ）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（水への溶解度 ∞ 、沸点 217°C ）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 162°C ）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 189°C ）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 249°C ）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 271°C ）、トリエチレングリコールモノエチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 255°C ）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 120°C ）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 133°C ）、プロピレングリールモノプロピルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 150°C ）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 190°C ）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（水への溶解度 $53\text{ g}/100\text{ g H}_2\text{O}$ 、沸点 175°C ）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 242°C ）、ブチレングリコールモノメチルエーテル（水への溶解度 ∞ 、沸点 161°C ）、等が挙げられる。これらは、1種または2種以上で使用できる。

[0080] (D2) 成分の水への溶解度は $50\text{ g}/100\text{ g H}_2\text{O}$ 超であり、好ましくは ∞ である。また、(D2) 成分の沸点は、好ましくは 150°C 以上である。このような物性値を満たす(D2) 成分は、本発明の効果向上化の点で好適である。

[0081] 本発明では、(D) 成分として、上述の(D1) 成分に加え、水への溶解度が $0.5\text{ g}/100\text{ g H}_2\text{O}$ 未満のエーテルまたはエステル溶剤(D3)（以下「(D3) 成分」ともいう）を含むことができる。

(D3) 成分としては、水への溶解度が $0.5\text{ g}/100\text{ g H}_2\text{O}$ 未満のエ

ーテル溶剤、及び／または、水への溶解度が0.5 g / 100 g H₂O未満のエステル溶剤が使用でき、具体的な化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジブチルエーテル（水への溶解度0.3 g / 100 g H₂O、沸点255℃）、ジエチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル（水への溶解度0.3 g / 100 g H₂O、沸点272℃）、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル（水への溶解度0.2 g / 100 g H₂O、沸点229℃）、エチレングリコールジブチルエーテル（水への溶解度0.2 g / 100 g H₂O、沸点203℃）、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（水への溶解度0.09 g / 100 g H₂O、沸点255℃）、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールジイソブチレート（水への溶解度0.04 g / 100 g H₂O、沸点282℃）等が挙げられる。これらは、1種または2種以上で使用できる。

[0082] (D3)成分の水への溶解度は0.5 g / 100 g H₂O未満であり、好ましくは0.4 g / 100 g H₂O以下、さらに好ましくは0.01～0.4 g / 100 g H₂Oである。また、(D3)成分の沸点は、好ましくは200℃以上、より好ましくは220℃以上である。このような物性値を満たす(D3)成分は、本発明の効果向上化の点で好適である。

[0083] 本発明では、(D)成分として、(D1)成分を含む態様、(D1)成分と(D2)成分とを含む態様、(D1)成分と(D3)成分とを含む態様、(D1)成分と(D2)成分と(D3)成分とを含む態様、等を採用することができる。このような各態様においては、2種以上の(D1)成分を含むこともできる。

[0084] (D)成分として(D2)成分を含む場合、(D2)成分の含有量は、(A)成分の固形分100質量部に対し、好ましくは0.5～30質量部、より好ましくは1～20質量部である。この場合、(D1)成分と(D2)成分との質量比率((D1):(D2))は、好ましくは95:5～10:90であり、より好ましくは90:10～10:90、さらに好ましくは80:20～20:80である。また、(D)成分として(D3)成分を含む場

合、(D3)成分の含有量は、(A)成分の固形分100質量部に対し、好ましくは1～30質量部、より好ましくは2～30質量部である。この場合、(D1)成分と(D3)成分との質量比率((D1):(D3))は、好ましくは95:5～5:95であり、より好ましくは90:10～10:90、さらに好ましくは80:20～20:80である。このような態様は、本発明の効果向上の点で好適である。

[0085] 本発明の水性被覆材では、上述の成分の他に、(A)成分以外の樹脂エマルション、水溶性樹脂等を混合することもできる。

(A)成分以外の樹脂エマルションとしては、例えば、アクリル樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、フッ素樹脂エマルション、エポキシ樹脂エマルション等が挙げられる。(A)成分以外のアクリルシリコン樹脂エマルションを使用することもできる。

水溶性樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。これらは、必要に応じ、1種または2種以上使用することができる。このうち、ウレタン樹脂エマルション、フッ素樹脂エマルション等の樹脂エマルションは、耐候性向上化等の点で好適である。

[0086] 本発明の水性被覆材は、上述の(A)成分、(B)成分、及び必要に応じ(C)成分、各種添加剤等を常法により均一に混合することによって製造することができる。

[0087] [被膜形成方法]

本発明の水性被覆材は、例えば、建築物や土木構築物等の被塗面に対する表面仕上げ等に好ましく適用できる。本発明で塗装対象となる被塗面としては、例えば、建築物、土木構築物等の外装面（例えば、外壁、屋根等）等が挙げられる。

[0088] 被塗面を構成する基材としては、例えば、コンクリート、モルタル、磁器タイル、繊維混入セメント板、セメント珪酸カルシウム板、スラグセメントパーライト板、セメント板、ALC板、サイディング板、石膏ボード、合板

、押出成形板、鋼板、プラスチック板等が挙げられる。被塗面が複数の板状基材で構成される場合、板状基材同士の継ぎ目は、シーリング材、乾式目地材等の目地材等が充填されたものであってもよい。

これら基材の表面は、何らかの表面処理（例えば、パテ、シーラー、サーフェーサー、フィラー等による処理）が施されたものでもよく、既に塗膜が形成されたもの（例えば、既存塗膜を有するもの）等であってもよい。

[0089] 被塗面は、既存塗膜を有するものであってもよい。このような既存塗膜は、例えば、1種または2種以上のコーティング剤によって形成される。

[0090] コーティング剤としては、着色ないし無着色、あるいは不透明ないし透明等の種々のものが使用でき、例えば、酢酸ビニル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、アクリルシリコン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等から選ばれる1種以上の樹脂を含むもの等が挙げられる。既存塗膜は、1層または2層以上の被膜であり、例えば、弾性タイプ、硬質タイプ等のいずれであってもよい。

[0091] 本発明の水性被覆材は、このような被塗面に直接塗装することもできるし、被塗面に下塗材や下地調整塗材等（例えば、シーラー、プライマー、サーフェーサー、フィラー、パテ等）を塗装することによって被塗面を処理した後に塗装することもできる。

[0092] また、本発明の水性被覆材は、被塗面に弾性被覆材を塗装することによって弾性被膜を形成した後に塗装することもできる。

[0093] 弾性被覆材としては、例えば、J I S A 6 9 0 9 : 2 0 2 1 に規定されている建築用仕上塗材のうち、可とう性または防水性を示すもの、J I S A 6 0 2 1 : 2 0 2 2 に規定されている建築用塗膜防水材等が挙げられる。具体的に、弾性被覆材としては、例えば、可とう形外装けい酸質系薄付け仕上げ塗材（可とう形外装薄塗材 S i）、可とう形外装合成樹脂エマルジョン系薄付け仕上げ塗材（可とう形外装薄塗材 E）、防水形外装合成樹脂エマルジョン系薄付け仕上げ塗材（防水形外装薄塗材 E）、可とう形ポリマーセメント系複層仕上塗材（可とう形複層塗材 C E）、防水形ポリマーセメント系

複層仕上塗材（防水形複層塗材ＣＥ）、防水形合成樹脂エマルション系複層仕上塗材（防水形複層塗材Ｅ）、防水形反応硬化形合成樹脂エマルション系複層仕上塗材（防水形複層塗材ＲＥ）、防水形合成樹脂溶液系複層仕上塗材（防水形複層塗材ＲＳ）、可とう形合成樹脂エマルション系改修用仕上塗材（可とう形改修塗材Ｅ）、可とう形反応硬化形合成樹脂エマルション系改修用仕上塗材（可とう形改修塗材ＲＥ）、可とう形ポリマーセメント系改修用仕上塗材（可とう形改修塗材ＣＥ）、アクリルゴム系屋根用塗膜防水材、ウレタンゴム系屋根用塗膜防水材、アクリルゴム系外壁用塗膜防水材、ウレタンゴム系外壁用塗膜防止材等が挙げられる。

- [0094] 弾性被覆材の塗装方法としては、特に限定されず、各材料に応じた塗装方法を採用することができる。塗装器具としては、例えば、スプレー、ローラー、コテ、刷毛等を用いることができる。
- [0095] 弾性被覆材の塗付け量は、好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ kg/m}^2$ 、より好ましくは $0.3 \sim 4 \text{ kg/m}^2$ である。塗装時には、弾性被覆材を必要に応じ適宜希釈することもできる。
- [0096] 弾性被覆材塗装後の乾燥は、常温（ $5 \sim 40^\circ\text{C}$ ）で行えばよく、必要に応じ加熱することもできる。
- [0097] 弾性被覆材は、被塗面に直接塗装することもできるし、被塗面に下塗材や下地調整塗材等（例えば、シーラー、プライマー、サーフェーサー、フィラー、パテ等）を塗装することによって被塗面を処理した後に塗装することもできる。
- [0098] 弾性被膜（弾性被覆材の被膜）は、その単体被膜が、 -10°C 時の伸び率 20% 以上の被膜を形成するものが望ましい。このような弾性被膜は、例えば、被塗面の変位に対する追従性、被塗面内部への水、二酸化炭素等の浸入防止等の点で有利な効果を発揮することができる。
- なお、本発明において、 -10°C 時の伸び率は、JIS A 6909：2021の「伸び試験」に規定されている方法に従って測定される値である。弾性被膜の単体被膜については、その乾燥膜厚が 1 mm のものを伸び試験に

供する。

[0099] 本発明の水性被覆材を塗装する際には、例えば、スプレー、ローラー、刷毛等の各種塗装器具を使用することができる。このうち、ローラーとしては、例えば、短毛、中毛、または長毛の繊維質ローラー（ウールローラー等）が使用できる。

[0100] 塗装の際には、水を用いて希釈することも可能である。水の混合量は、塗装器具の種類、被塗面の状態、塗装時の温度等を勘案して適宜設定すればよいが、水性被覆材全体に対し、好ましくは0～20質量%である。

[0101] 本発明の水性被覆材の塗付け量は、好ましくは0.05～1kg/m²、より好ましくは0.1～0.8kg/m²、さらに好ましくは0.15～0.6kg/m²である。このような塗付け量で水性被覆材の塗装を行うことにより、美観性、耐候性等に十分に優れた塗膜を形成することができる。

[0102] 本発明の水性被覆材は、常温硬化形水性被覆材として使用できる。そのため、本発明の水性被覆材の塗装ないし塗装後の乾燥は、常温（5～40℃）の環境下にて行うことができる。但し、必要に応じ加熱することも可能である。

乾燥時間は、好ましくは常温で0.5～4時間程度である。

塗り回数は、1回または2回以上（好ましくは1～2回）とすることができる。塗り回数が2回以上の場合は、合計の塗付け量が上記範囲内とすることが望ましい。

[0103] 本発明の水性被覆材は、上塗材として好ましく使用できる。

[0104] 本発明は、被塗面に対し、特定2種の上塗材（第1上塗材及び第2上塗材）を順に塗付（塗装）して上塗材被膜を形成する被膜形成方法である。

[0105] <上塗材>

本発明では、被塗面に対し、第1上塗材及び第2上塗材を順に塗付して被膜を形成する。第1上塗材の塗装前には、上述のように、下塗材、下地調整塗材、弾性被覆材等から選ばれる1種以上を塗装しておくこともできる。

[0106] 本発明では、第1上塗材として、－10℃時の伸び率20%以上の被膜を

形成するものを使用し、第2上塗材として、上述の本発明の水性被覆材を使用することができる。本発明では、このような第1上塗材及び第2上塗材を順に塗付して被膜を形成することにより、耐割れ性、耐候性等において優れた性能を発揮することができる。

[0107] 本発明において、第2上塗材としては、上述の条件に加え、 -10°C 時の伸び率が、第1上塗材の -10°C 時の伸び率よりも小さい被膜を形成するものを用いる。

[0108] 第2上塗材の -10°C 時の伸び率は、好ましくは30%以下、より好ましくは1~30%、さらに好ましくは5~28%、特に好ましくは10~26%である。本発明では、このような第2上塗材を用いることにより、耐膨れ性、耐汚染性等において優れた性能を示す被膜を形成することができる。

なお、第2上塗材の -10°C 時の伸び率は、JIS A 6909:2021の「伸び試験」に規定されている方法に従って測定される値である。伸び試験に供する試験体は、乾燥膜厚1mmの防水形複層塗材E主材（その単体被膜が、JIS A 6909:2021に規定される -10°C 時の伸び率規定を満たすもの）の表面に、乾燥膜厚80 μm にて第2上塗材被膜が塗付積層されたものである。

[0109] 第2上塗材の -10°C 時の伸び率は、第2上塗材における（A）成分の T_g 、（B）成分の含有量等によって調整することができる。

（A）成分の T_g は、 30°C 以下であり、好ましくは -50°C ~ 25°C 、より好ましくは -40°C ~ 20°C 、さらに好ましくは -30°C ~ 15°C である。

（B）成分の含有量は、（A）成分の固形分100質量部に対し、好ましくは5~500質量部、より好ましくは10~300質量部、さらに好ましくは10~200質量部である。

[0110] <第1上塗材>

本発明において、第1上塗材としては、 -10°C 時の伸び率20%以上（好ましくは20~50%、より好ましくは22~40%）の被膜を形成する

ものを使用する。そして、この第1上塗材の -10°C 時の伸び率は、上記第2上塗材の -10°C 時の伸び率よりも大きいものである。これにより、耐割れ性、耐候性等において優れた性能を示す被膜を形成することができる。

なお、第1上塗材の -10°C 時の伸び率は、JIS A 6909 : 2021の「伸び試験」に規定されている方法に従って測定される値である。伸び試験に供する試験体は、乾燥膜厚1 mmの防水形複層塗材E主材（その単体被膜が、JIS A 6909 : 2021に規定される -10°C 時の伸び率規定を満たすもの）の表面に、乾燥膜厚 $80\text{ }\mu\text{m}$ にて第1上塗材被膜が塗付積層されたものである。

[0111] 第1上塗材としては、樹脂エマルション、及び、顔料を含むものが使用できる。このような第1上塗材は、常温硬化によって、着色被膜を形成することができるものである。

このうち、樹脂エマルションとしては、例えば、酢酸ビニル樹脂エマルション、塩化ビニル樹脂エマルション、エポキシ樹脂エマルション、アルキド樹脂エマルション、ウレタン樹脂エマルション、アクリル樹脂エマルション、アクリルシリコン樹脂エマルション、フッ素樹脂エマルション等、あるいはこれらの複合系等が挙げられる。これらは、1種または2種以上で使用できる。

[0112] 第1上塗材における樹脂エマルションとしては、アクリル樹脂エマルション、及び、アクリルシリコン樹脂エマルションから選ばれる1種以上を含む態様が好適である。

アクリル樹脂エマルションとしては、樹脂構成成分として、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含むものを使用することができる。

アクリルシリコン樹脂エマルションとしては、樹脂構成成分として、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、及びアルコキシシラン化合物を含むものを使用することができる。（メタ）アクリル酸アルキルエステル、及びアルコキシシラン化合物としては、第2上塗材（上述の本発明の水性被覆材）と同様のものが使用できる。

[0113] 第1上塗材における樹脂エマルションは、樹脂を構成する単量体として、ホモポリマーの T_g が 0°C 以下（好ましくは -15°C 以下、より好ましくは -30°C 以下）であり、炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）を2種以上含むことができる。本発明では、第1上塗材における樹脂エマルションがこのような特定の構成を備えることにより、耐割れ性、耐膨れ性、耐候性等において、よりいっそう優れた性能を発揮することができる。このような性能が発揮される理由は以下に限定されるものではないが、化学構造が異なる2種以上のアルキル基が共存することにより、それらのアルキル基の作用に基づき、成膜性が高まるとともに、成膜後の被膜に強度が付与されること、さらには、第2上塗材と類似するアルキル基の存在により密着性が高まること等が寄与しているものと考えられる。

（s）成分としては、第2上塗材で詳述したものと同様のものが使用できる。

[0114] また、第1上塗材における樹脂エマルションは、樹脂を構成する単量体として、ホモポリマーの T_g が 0°C 以下（好ましくは -15°C 以下、より好ましくは -30°C 以下）であり、炭素数5以上の分岐アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s1）を含む態様とすることもできる。

（s1）成分としても、第2上塗材で詳述したものと同様のものが使用できる。

第1上塗材における樹脂エマルションは、樹脂を構成する単量体として（s1）成分を少なくとも1種含むことが望ましく、2種以上含むことがより望ましく、これにより耐割れ性、耐膨れ性、耐候性等において、よりいっそう優れた性能を発揮することができる。このような性能が発揮される理由は以下に限定されるものではないが、分岐アルキル基の作用に基づき成膜後の被膜に強度が付与されること、第2上塗材と類似するアルキル基の存在により密着性が高まること等が寄与しているものと考えられる。

[0115] 第1上塗材における樹脂エマルションでは、（s1）成分の分岐アルキル

基がメチル基を含むことが望ましい。分岐アルキル基がメチル基を含む（s 1）成分（以下「（s 1 1）成分」ともいう）としては、例えば、イソアミルアクリレート、2-オクチルアクリレート、イソオクチルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、等が挙げられる。第1上塗材における樹脂エマルションは、樹脂を構成する単量体として、このような（s 1 1）成分を少なくとも1種含むことが望ましく、2種以上含むことがより望ましい。第1上塗材における樹脂エマルションがこのような（s 1 1）成分を含むことにより、耐割れ性、耐膨れ性、耐候性等において、よりいっそう優れた性能を発揮することができる。このような性能が発揮される理由は以下に限定されるものではないが、メチル基を有する分岐アルキル基の作用に基づき造膜後の被膜に早期に強度が付与されること等が寄与しているものと考えられる。

[0116] 第1上塗材における樹脂エマルションは、樹脂固形分中のシリカ残量比率が好ましくは0.5～40質量%であり、より好ましくは2～30質量%、さらに好ましくは4～25質量%である。これにより、耐割れ性、耐候性等の点においていっそう好適である。

[0117] 第1上塗材における樹脂エマルションは、ガラス転移温度（T_g）が、好ましくは30℃以下、より好ましくは-50℃～30℃、さらに好ましくは-40℃～25℃であり、これにより常温硬化性、耐割れ性等の点でいっそう好適である。

具体的に、アクリル樹脂エマルションのT_gは、好ましくは-40℃～30℃、より好ましくは-30℃～25℃、さらに好ましくは-20℃～20℃である。

アクリルシリコン樹脂エマルションのT_gは、好ましくは-50～20℃、より好ましくは-40℃～10℃、さらに好ましくは-30℃～5℃である。

第1上塗材における樹脂エマルションでは、上記ガラス転移温度を満たす

ように、樹脂構成成分として用いる単量体の種類、比率等を設定することができる。

[0118] 第1上塗材における樹脂エマルションの平均粒子径は、好ましくは300nm以下、より好ましくは20～250nm、さらに好ましくは50～200nm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。

[0119] 第1上塗材において、樹脂エマルションに加えて、上述の本発明の水性被覆材の必須の原料である顔料（B）を含有することができる。

顔料（B）は、発色性、隠蔽性、強度等の少なくとも一つ以上に寄与する成分であり、第2上塗材と同様に、例えば、着色顔料（B1）、体質顔料（B2）等が使用できる。

[0120] （B）成分の含有量は、樹脂エマルションの固形分100質量部に対し、好ましくは5～300質量部、より好ましくは10～200質量部、さらに好ましくは20～100質量部である。（B）成分の混合によって、第1上塗材の色調を第2上塗材の近似色に設定することもできる。着色顔料（B1）、体質顔料（B2）としては、第2上塗材（上述の本発明の水性被覆材）と同様のものが使用できる。

[0121] （B1）成分の平均粒子径は、好ましくは2μm以下、より好ましくは0.01～1μmである。（B1）成分の含有量は、樹脂エマルションの固形分100質量部に対し、好ましくは250質量部以下、より好ましくは5～200質量部、さらに好ましくは10～100質量部である。（B1）成分の含有量がこのような範囲内であれば、被膜の発色性、隠蔽性等の点でより好適である。

[0122] （B2）成分の平均粒子径は、好ましくは0.1～100μm、より好ましくは0.3～50μmである。（B2）成分の含有量は、樹脂エマルションの固形分100質量部に対し、好ましくは200質量部以下、より好ましくは100質量部以下、さらに好ましくは50質量部以下であり、（B2）成分を含まない態様も好適である。

- [0123] 第1上塗材では、樹脂エマルションと共に、架橋剤（C）を混合することができる。この場合、樹脂エマルションとしては、反応性官能基を有する樹脂エマルション、（C）成分としては、当該反応性官能基と反応可能な架橋剤が使用できる。このような成分を有する場合は、樹脂エマルションと架橋剤との架橋反応によって、成膜時ないし成膜後の被膜に強度が付与され、耐割れ性、耐膨れ性、耐候性等の物性をよりいっそう高めることができる。
- [0124] （C）成分としては、第2上塗材（上述の本発明の水性被覆材）と同様のものが使用できる。
- [0125] （C）成分の比率は、樹脂エマルションの樹脂固形分100質量部に対し、固形分換算で好ましくは0.05～50質量部、より好ましくは0.1～20質量部である。このような比率であれば、耐割れ性、耐膨れ性、耐候性等を十分に高めることができる。
- [0126] 第1上塗材では、上述の成分の他に、各種添加剤等を混合することもできる。このような添加剤としては、例えば、顔料分散剤、粘性調整剤、レベリング剤、カップリング剤、湿潤剤、造膜助剤、可塑剤、凍結防止剤、pH調整剤、防腐剤、防黴剤、防藻剤、抗菌剤、消泡剤、吸着剤、脱臭剤、紫外線吸収剤、光安定剤、親水化剤、酸化防止剤、触媒、溶剤、水等が挙げられる。これらは、必要に応じ、1種または2種以上使用できる。このうち、顔料分散剤としては、第2上塗材（上述の本発明の水性被覆材）と同様のものが使用でき、その含有量は、樹脂エマルションの固形分100質量部に対し、固形分換算で好ましくは0.01～20質量部、より好ましくは0.1～10質量部である。また、第1上塗材には、第2上塗材と同様に、エーテルまたはエステル溶剤（D）（（D1）成分、（D2）成分、（D3）成分等から選ばれる1種以上）を混合することもできる。
- [0127] 第1上塗材では、上述の成分の他に、水溶性樹脂等を混合することもできる。水溶性樹脂としては、例えば、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。これらは、必要に応じ、1種または2種以上使用することができる。

[0128] 第1上塗材は、上述の成分、及び必要に応じ各種添加剤等を常法により均一に混合することによって製造することができる。

[0129] 第1上塗材の -10°C 時の伸び率は、第1上塗材における樹脂エマルションの T_g 、(B)成分の含有量等によって調整することができる。

第1上塗材における樹脂エマルションの T_g は、好ましくは 30°C 以下、より好ましくは $-50^{\circ}\text{C}\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-40^{\circ}\text{C}\sim 25^{\circ}\text{C}$ である。

(B)成分の含有量は、樹脂エマルションの固形分100質量部に対し、好ましくは5 $\sim$ 300質量部、より好ましくは10 $\sim$ 200質量部、さらに好ましくは20 $\sim$ 100質量部である。

[0130] <被膜形成方法>

本発明では、被塗面に対し、上塗材（第1上塗材及び第2上塗材）を塗付（塗装）することにより、上塗材被膜を形成する。すなわち、被塗面に対し、第1上塗材と第2上塗材を順に塗付して上塗材被膜を形成する。第1上塗材の塗装前には、上述のように、下塗材、下地調整塗材、弾性被覆材等から選ばれる1種以上を塗装しておくこともできる。

[0131] 本発明では、第1上塗材を塗付し、その被膜を乾燥させた後に、第2上塗材を塗付することが望ましい。第1上塗材、第2上塗材としては、上述のものが使用できる。本発明では、このような特定2種の上塗材を使用して積層被膜を形成することにより、耐割れ性、耐候性等において優れた性能を発揮することができる。

[0132] 各上塗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。塗装時には、各上塗材を必要に応じ適宜希釈することもできる。

[0133] 水の混合量は、塗装器具の種類、被塗面の状態、塗装時の温度等を勘案して適宜設定すればよいが、好ましくは0 $\sim$ 20質量%である。

[0134] 第1上塗材、第2上塗材は、いずれも常温硬化形の水性上塗材として使用できる。そのため、各上塗材の塗装ないし塗装後の乾燥は、常温（5 $\sim$ 40

℃)の環境下にて行うことができる。但し、必要に応じ加熱することも可能である。乾燥時間は、好ましくは常温で0.5～4時間程度である。

[0135] 第1上塗材、第2上塗材の塗付け量は、それぞれ、好ましくは0.05～0.4 kg/m²、より好ましくは0.08～0.3 kg/m²である。

[0136] また、第1上塗材、第2上塗材の乾燥膜厚は、それぞれ、好ましくは20～300 μm、より好ましくは30～200 μmである。これにより、上塗材塗装前の下地のテクスチャ等を活かしつつ、耐候性、耐割れ性等において優れた性能を示す被膜を形成することができる。

[0137] 第1上塗材被膜と第2上塗材被膜との膜厚比{(第1上塗材被膜の乾燥膜厚):(第2上塗材被膜の乾燥膜厚)}は、好ましくは80:20～20:80、より好ましくは70:30～30:70、さらに好ましくは65:35～35:65である。このような態様であることにより、耐候性、耐割れ性等において、より優れた性能を安定的に得ることができる。

[0138] 本発明の被膜形成方法では、例えば、被塗面に対し、必要に応じ下塗材、下地調整塗材、弾性被覆材等から選ばれる1種以上を塗装した後、第1上塗材、第2上塗材を順に塗付することができる。第2上塗材は、第1上塗材の被膜を乾燥させた後(好ましくは1時間以上、より好ましくは2時間以上乾燥させた後)に塗付することが望ましい。

[0139] [上塗材セット]

本発明において、上述の第1上塗材と第2上塗材は、これら2種を一組とする上塗材セットとして使用することができる。すなわち、被塗面に対して上塗材被膜を形成するための上塗材セットとして、上述の第1上塗材及び第2上塗材からなるものを使用することができる。

実施例

[0140] 以下に実施例を示し、本発明の特徴をより明確にするが、本発明はこの実施例に限定されない。

[0141] (水性被覆材の製造)

実施例における水性被覆材の製造には、以下の原料を用いた。

- [0142] ・樹脂１：アクリルシリコン樹脂エマルション（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-n-オクチルアクリレート-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比38：14：12.5：1.5：1.5：32.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率15質量%、固形分40質量%）
- ・樹脂２：アクリルシリコン樹脂エマルション（シクロヘキシルメタクリレート-2-オクチルアクリレート-n-オクチルアクリレート-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比33：18.5：13：1.5：1.5：32.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率15質量%、固形分40質量%）
- ・樹脂３：アクリルシリコン樹脂エマルション（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-イソアミルアクリレート-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比8：27：17：12.5：1.5：1.5：32.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率15質量%、固形分40質量%）
- [0143] ・樹脂４：アクリルシリコン樹脂エマルション（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-イソアミルアクリレート-ダイアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比8：25：16：14：1.5：1.5：1.5：32.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率15質量%、固形分40質量%）
- ・樹脂５：アクリルシリコン樹脂エマルション（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-イソアミルアクリレート-ダイアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比8：28：13：14：1.5：1.5：1.5：32.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度10℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率15質量%、固形分40質量%）

・樹脂6：アクリルシリコン樹脂エマルション（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-イソアミルアクリレート-ジアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比8：15.5：13：15.5：1.5：1.5：43.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度-4℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率20質量%、固形分40質量%）

[0144] ・樹脂7：アクリルシリコン樹脂エマルション（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-2-オクチルアクリレート-ジアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比32.5：12：18.5：1.5：1.5：1.5：32.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率15質量%、固形分40質量%）

・樹脂8：アクリルシリコン樹脂エマルション（メチルメタクリレート-シクロヘキシルメタクリレート-イソアミルアクリレート-2-オクチルアクリレート-ジアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比5：22.5：17：18.5：1.5：1.5：32.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率15質量%、固形分40質量%）

・樹脂9：アクリルシリコン樹脂エマルション（シクロヘキシルメタクリレート-イソボルニルアクリレート-イソアミルアクリレート-2-オクチルアクリレート-ジアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比23：5：18：17：1.5：1.5：1.5：32.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率15質量%、固形分40質量%）

[0145] ・樹脂10：アクリルシリコン樹脂エマルション（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-n-オクチルアクリレート-ジアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比36.5：13：13.5：1.5：1.5：1.5：32.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率15質量%、固形分40質量%）

5) を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度 3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率 15 質量%、固形分 40 質量%)

・樹脂 11 : アクリルシリコン樹脂エマルション (シクロヘキシルメタクリレート-2-オクチルアクリレート-n-オクチルアクリレート-ダイアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類 (質量比 32 : 16 : 15 : 1.5 : 1.5 : 1.5 : 32.5) を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度 3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率 15 質量%、固形分 40 質量%)

[0146] ・樹脂 12 : アクリルシリコン樹脂エマルション (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-2-オクチルアクリレート-ダイアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類 (質量比 39.5 : 16.5 : 18 : 1.5 : 1.5 : 1.5 : 21.5) を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度 3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率 10 質量%、固形分 40 質量%)

なお、樹脂 1~12 では、シランカップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを使用し、アルコキシシラン類としてメチルトリメトキシシランを使用した。

[0147] ・樹脂 13 : アクリルシリコン樹脂エマルション (シクロヘキシルメタクリレート-n-ヘキシルアクリレート-2-オクチルアクリレート-ダイアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類 (質量比 36.5 : 19 : 18.5 : 1.5 : 1.5 : 1.5 : 21.5) を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度 3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率 10 質量%、固形分 40 質量%)

なお、樹脂 13 では、シランカップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを使用し、アルコキシシラン類として、メチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシラン (質量比 19.5 : 2) を使用した。

・樹脂 14 : アクリルシリコン樹脂エマルション (シクロヘキシルメタクリ

レート-*n*-ブチルアクリレート-2-オクチルアクリレート-ダイアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類-環状シロキサン類（質量比36：17：22：1.5：1.5：1.5：17.5：3）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率10質量%、固形分40質量%）

なお、樹脂14では、シランカップリング剤としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを使用し、アルコキシシラン類として、メチルトリメトキシシランとフェニルトリメトキシシラン（質量比14.5：3）を使用した。

[0148] ・樹脂15：アクリルシリコン樹脂エマルジョン（メチルメタクリレート-シクロヘキシルメタクリレート-イソアミルアクリレート-2-オクチルアクリレート-ダイアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比5：24：29：21：1.5：1.5：1.5：16.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度-6℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率8質量%、固形分40質量%）

・樹脂16：アクリル樹脂エマルジョン（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*-ブチルアクリレート-ダイアセトンアクリルアミド-メタクリル酸（質量比15：41.5：20：20.5：1.5：1.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度8℃、固形分40質量%）

[0149] ・樹脂17：アクリルシリコン樹脂エマルジョン（シクロヘキシルメタクリレート-*n*-オクチルアクリレート-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比37：27.5：1.5：1.5：32.5）を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率15質量%、固形分40質量%）

・樹脂18：アクリルシリコン樹脂エマルジョン（シクロヘキシルメタクリレート-*n*-オクチルアクリレート-ダイアセトンアクリルアミド-メタクリル酸-シランカップリング剤-アルコキシシラン類（質量比35.8：27.2

： 1.5 : 1.5 : 1.5 : 32.5) を主要成分とする乳化重合物、ガラス転移温度 3℃、樹脂固形分中のシリカ残量比率 15 質量%、固形分 40 質量%)

なお、樹脂 15、樹脂 17、及び、樹脂 18 は、シランカップリング剤として、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを使用し、アルコキシシラン類として、メチルトリメトキシシランを使用した。

[0150] ・樹脂 19 : ウレタン樹脂エマルジョン (ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂の水分散液、固形分 30 質量%)

[0151] ・着色顔料 1 : 酸化チタン (平均粒子径 0.3 μm)

・顔料分散剤 1 : ポリカルボン酸型分散剤 (ポリカルボン酸アンモニウム塩の水溶液、固形分 30 質量%)

・着色液 1 : 黄色酸化鉄 (平均粒子径 0.5 μm) の水分散液 [着色顔料比率 50 質量%、顔料分散剤 {ポリカルボン酸型分散剤 (スチレン-マレイン酸系共重合体樹脂) } の固形分比率 2 質量%]

・着色液 2 : カーボンブラック (平均粒子径 0.1 μm) の水分散液 [着色顔料比率 20 質量%、顔料分散剤 {酸価とアミン価を有する高分子分散剤、及びリン酸型分散剤 (リン酸エステル化合物) } の固形分比率 2 質量%]

・溶剤 1 : エーテル溶剤 (トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、水への溶解度 3 g / 100 g H_2O 、沸点 27.4℃)

・溶剤 2 : エーテル溶剤 (ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、水への溶解度 5 g / 100 g H_2O 、沸点 22.9℃)

・溶剤 3 : エーテル溶剤 (エチレングリコールモノフェニルエーテル、水への溶解度 2.6 g / 100 g H_2O 、沸点 24.5℃)

・溶剤 4 : エーテル溶剤 (エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、水への溶解度 ∞ 、沸点 15.3℃)

・溶剤 5 : エーテル溶剤 (ジエチレングリコールモノブチルエーテル、水への溶解度 ∞ 、沸点 23.0℃)

・溶剤 6 : エーテル溶剤 (ジエチレングリコールジブチルエーテル、水への

溶解度 0.3 g / 100 g H₂O、沸点 255℃)

・ 溶剤 7 : エーテル溶剤 (エチレングリコールモノ 2-エチルヘキシルエーテル、水への溶解度 0.2 g / 100 g H₂O、沸点 229℃)

・ 溶剤 8 : エーテル溶剤 (ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、水への溶解度 3.4 g / 100 g H₂O、沸点 283℃)、

・ 溶剤 9 : エステル溶剤 (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、水への溶解度 0.09 g / 100 g H₂O、沸点 255℃)

・ 増粘剤 1 : セルロース系増粘剤

・ 増粘剤 2 : ポリウレタン系会合性増粘剤

・ 消泡剤 1 : 鉱物油系消泡剤

・ 消泡剤 2 : シリコン系消泡剤

・ 架橋剤 1 : アジピン酸ジヒドラジド

・ 架橋剤 2 : カルボジイミド樹脂水分散体 (固形分 : 40 質量%)

・ 架橋剤 3 : γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

[0152] また、表中の略語の正式名称を以下に示す。

2EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

nOA : n-オクチルアクリレート

2OA : 2-オクチルアクリレート

IAA : イソアミルアクリレート

nHA : n-ヘキシルアクリレート

nBA : n-ブチルアクリレート

[0153] <水性被覆材 1>

水 27 質量部に対し、増粘剤 1 を 0.4 質量部、消泡剤 1 を 0.1 質量部、顔料分散剤 1 を 2.5 質量部、着色顔料 1 を 70 質量部混合・攪拌することにより、着色顔料分散液を製造した。

次いで、この着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 1 を 250 質量部 (固形分換算 100 質量部)、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、

消泡剤 2 を 0.2 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 1 を製造した。

[0154] <水性被覆材 2>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 2 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 2 を製造した。

[0155] <水性被覆材 3>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 3 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 3 を製造した。

[0156] <水性被覆材 4>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 4 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 4 を製造した。

[0157] <水性被覆材 5>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 5 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 5 を製造した。

[0158] <水性被覆材 6>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 6 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 6 を製造した。

[0159] <水性被覆材 7>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 7 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 7 を製造した。

[0160] <水性被覆材 8>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 8 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 8 を製造した。

[0161] <水性被覆材 9>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 9 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 9 を製造した。

[0162] <水性被覆材 10>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 8 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 2 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 10 を製造した。

[0163] <水性被覆材 11>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 8 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 2 を 12 質量部、溶剤 3 を 6 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 11 を製造した。

[0164] <水性被覆材 12>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 8 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 2 を 12 質量部、溶剤 4 を 6 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 12 を製造した。

・ 攪拌することにより、水性被覆材 1 2 を製造した。

[0165] <水性被覆材 1 3>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 1 0 0 質量部に対し、樹脂 8 を 2 5 0 質量部（固形分換算 1 0 0 質量部）、溶剤 2 を 1 2 質量部、溶剤 5 を 6 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0. 2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合
・ 攪拌することにより、水性被覆材 1 3 を製造した。

[0166] <水性被覆材 1 4>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 1 0 0 質量部に対し、樹脂 8 を 2 5 0 質量部（固形分換算 1 0 0 質量部）、溶剤 2 を 1 2 質量部、溶剤 6 を 6 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0. 2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合
・ 攪拌することにより、水性被覆材 1 4 を製造した。

[0167] <水性被覆材 1 5>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 1 0 0 質量部に対し、樹脂 8 を 2 5 0 質量部（固形分換算 1 0 0 質量部）、溶剤 2 を 1 2 質量部、溶剤 7 を 6 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0. 2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合
・ 攪拌することにより、水性被覆材 1 5 を製造した。

[0168] <水性被覆材 1 6>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 1 0 0 質量部に対し、樹脂 9 を 2 5 0 質量部（固形分換算 1 0 0 質量部）、溶剤 2 を 1 2 質量部、溶剤 3 を 6 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0. 2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合
・ 攪拌することにより、水性被覆材 1 6 を製造した。

[0169] <水性被覆材 1 7>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 1 0 0 質量部に対し、樹脂 1 0 を 2 5 0 質量部（固形分換算 1 0 0 質量部）、溶剤 1 を 1 8 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0. 2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合
・ 攪拌することにより、水性被覆材 1 7 を製造した。

[0170] <水性被覆材 1 8>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 1 0 0 質量部に対し、樹脂 1 1 を 2 5 0

質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 18 を製造した。

[0171] <水性被覆材 19>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 3 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 2 を 3 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 19 を製造した。

[0172] <水性被覆材 20>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 12 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 20 を製造した。

[0173] <水性被覆材 21>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 13 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 21 を製造した。

[0174] <水性被覆材 22>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 14 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 22 を製造した。

[0175] <水性被覆材 23>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 9 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 2 を 2 質量部、溶剤 8 を 2 質量部、溶剤 9 を 11 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 23 を製造した。

[0176] <水性被覆材 2 4>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 1 0 0 質量部に対し、樹脂 9 を 2 5 0 質量部（固形分換算 1 0 0 質量部）、溶剤 2 を 2 質量部、溶剤 8 を 2 質量部、溶剤 9 を 1 1 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0. 2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部、着色液 1 を 1 0 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 2 4 を製造した。

[0177] <水性被覆材 2 5>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 1 0 0 質量部に対し、樹脂 9 を 2 5 0 質量部（固形分換算 1 0 0 質量部）、溶剤 2 を 2 質量部、溶剤 8 を 2 質量部、溶剤 9 を 1 1 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0. 2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部、着色液 2 を 1 0 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 2 5 を製造した。

[0178] <水性被覆材 2 6>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 1 0 0 質量部に対し、樹脂 9 を 2 5 0 質量部（固形分換算 1 0 0 質量部）、溶剤 2 を 2 質量部、溶剤 8 を 2 質量部、溶剤 9 を 1 1 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0. 2 質量部、架橋剤 3 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 2 6 を製造した。

[0179] <水性被覆材 2 7>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 1 0 0 質量部に対し、樹脂 1 0 を 2 2 0 質量部（固形分換算 8 8 質量部）、溶剤 1 を 1 8 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0. 2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部、樹脂 1 9 を 4 0 質量部（固形分換算 1 2 質量部）混合・攪拌することにより、水性被覆材 2 7 を製造した。

[0180] <水性被覆材 2 8>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 1 0 0 質量部に対し、樹脂 9 を 2 2 0 質量部（固形分換算 8 8 質量部）、溶剤 2 を 2 質量部、溶剤 8 を 2 質量部、溶剤 9 を 1 1 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0. 2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部、樹脂 1 9 を 4 0 質量部（固形分換算 1 2 質量部）混合・攪拌

することにより、水性被覆材 28 を製造した。

[0181] <水性被覆材 29>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 17 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 29 を製造した。

[0182] <水性被覆材 30>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 17 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 30 を製造した。

[0183] <水性被覆材 31>

実施例 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 18 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 31 を製造した。

[0184] <水性被覆材 32>

樹脂 17 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 1 を 18 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部混合・攪拌することにより、水性被覆材 32 を製造した。

[0185] （試験方法）

各水性被覆材について、以下の方法で試験を行った。

[0186] 〔試験 1〕

試験基材として、合成樹脂エマルション系厚付け仕上塗材による凹凸模様（高低差約 1.5 mm）が形成されたスレート板を用意した。この試験基材に対し、各水性被覆材を塗付け量 0.3 kg/m^2 にてスプレー塗装し、気温 5°C の恒温器内で塗面を水平に置いて 168 時間乾燥したときの塗膜外観を観察した。評価基準は、ひび割れが認められなかったものを「A」、僅かにひび割れが認められたものを「B」、明らかにひび割れた認められたものを

「C」とした。なお、実用上問題のあるレベルは「C」である。

[0187] 〔試験2〕

ガラス板の片面に、すきま150 μ mのフィルムアプリータを用いて各水性被覆材を塗り、塗面を水平に置いて標準状態（気温23℃、相対湿度50%）で48時間乾燥したときの20度鏡面光沢度（測定角度20度）を測定した。評価基準は、20度鏡面光沢度46以上のものを「AA」、43以上46未満のものを「A」、40以上43未満のものを「B」、40未満のものを「C」とした。なお、実用上問題のあるレベルは「C」である。

[0188] 〔試験3〕

上記試験1を行った後の試験板を、標準状態（気温23℃、相対湿度50%）で14日間乾燥させた後、促進耐候性試験機（キセノンウェザーメーター）で1000時間曝露を行った後、塗膜外観を観察した。評価基準は、ひび割れが認められなかったものを「A」、僅かにひび割れが認められたものを「B」、明らかにひび割れた認められたものを「C」とした。なお、実用上問題のあるレベルは「C」である。

[0189] 〔試験4〕

試験基材として、可とう形合成樹脂エマルション系改修用仕上塗材による塗膜（塗膜厚み0.5mm）が形成されたスレート板を用意した。この試験基材に対し、各水性被覆材を塗付け量0.3kg/m²にてスプレー塗装し、気温5℃の恒温器内で塗面を水平に置いて24時間乾燥することにより、試験体を作製した。この試験体を23℃の水に24時間浸漬したときの塗膜外観を観察した。評価基準は、膨れが認められなかったものを「AA」、ごく僅かに膨れが認められたものを「A」、僅かに膨れが認められたものを「B」、明らかに膨れが認められたものを「C」とした。なお、実用上問題のあるレベルは「C」である。

[0190] （試験結果）

試験結果を表1に示す。試験1では、実施例1～28（特に実施例3～28）が良好な結果となり、耐割れ性に優れるものであった。試験2では、実

施例 1 ～ 28（特に実施例 11 ～ 16、23 ～ 26、28）が良好な結果となり、光沢性に優れるものであった。実施例 3 ～ 28（特に実施例 4 ～ 16、18 ～ 28）は、試験 3 においても良好な結果となり、耐割れ性、耐候性に優れるものであった。試験 4 では、実施例 1 ～ 28（特に実施例 2 ～ 16、18 ～ 28）が良好な結果となり、塗膜強度が早期に発現し、耐膨れ性に優れるものであった。

比較例 1 ～ 3 は、試験 1 において不十分な結果であったため、比較例 1 ～ 3 における試験 3 は行っていない。比較例 4 は、顔料等を含まないもので、本発明の規定外であるため、試験 2 及び 3 は行っていない。

[0191]

[表1]

組成及び評価		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
水性被覆材	種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(B)成分含有 着色顔料分散液	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂 構成成分	樹脂	種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9	8	8
		質量部	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	(s)成分	種類	2EHA	2OA	2EHA	2EHA	2EHA	2EHA	IAA	IAA	IAA	IAA	IAA
			nOA	nOA	IAA	IAA	IAA	IAA	2OA	2OA	2OA	2OA	2OA
	ガラス転移 温度	℃	3	3	3	3	10	-4	3	3	3	3	3
	シカ残量 比率	質量%	15	15	15	15	15	20	15	15	15	15	15
(D)成分 溶剤	種類	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2
	質量部	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	12	12
	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	4
	質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	6
	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
増粘剤2	質量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
消泡剤2	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(C)成分 架橋剤	種類	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	質量部	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	1	1
その他	種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
評価	試験1	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	試験2	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	AA	A
	試験3	-	-	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	試験4	B	A	A	A	A	A	A	AA	AA	AA	AA	AA

[0192]

[表2]

組成及び評価			実施例									
			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
水性被覆材		種類	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
(B)成分含有着色顔料分散液		質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂構成成分	樹脂	種類	8	8	8	9	10	11	3	12	13	14
		質量部	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	(s)成分	種類	IAA	IAA	IAA	IAA	2EHA	2OA	2EHA	2EHA	nHA	nBA
			2OA	2OA	2OA	2OA	nOA	nOA	IAA	2OA	2OA	2OA
	ガラス転移温度	℃	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	シラ残量比率	質量%	15	15	15	15	15	15	15	10	10	10
	(D)成分 溶剤		種類	2	2	2	2	1	1	1	1	1
			質量部	12	12	12	12	18	18	18	18	18
			種類	5	6	7	3	－	－	－	－	－
			質量部	6	6	6	6	－	－	－	－	－
			種類	－	－	－	－	－	－	－	－	－
			質量部	－	－	－	－	－	－	－	－	－
増粘剤2		質量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
消泡剤2		質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(C)成分 架橋剤	種類	1	1	1	1	1	1	2	1	1	1	1
	質量部	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1
その他	種類	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－
	質量部	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－
評価	試験1		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	試験2		A	A	A	AA	B	B	B	B	B	B
	試験3		A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	試験4		AA	AA	AA	AA	B	A	A	A	A	A

[表3]

組成及び評価		実施例						比較例				
		23	24	25	26	27	28	1	2	3	4	
水性被覆材		種類	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
(B)成分含有着色顔料分散液		質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	－
樹脂構成成分	樹脂	種類	9	9	9	9	10	9	17	17	18	17
		質量部	250	250	250	250	220	220	250	250	250	250
	(s)成分	種類	IAA	IAA	IAA	IAA	2EHA	IAA	nOA	nOA	nOA	nOA
			2OA	2OA	2OA	2OA	nOA	2OA	－	－	－	－
	ガラス転移温度	℃	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	シラ残量比率	質量%	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
(D)成分溶剤		種類	2	2	2	2	1	2	1	－	1	1
		質量部	2	2	2	2	18	2	18	－	18	18
		種類	8	8	8	8	－	8	－	－	－	－
		質量部	2	2	2	2	－	2	－	－	－	－
		種類	9	9	9	9	－	9	－	－	－	－
		質量部	11	11	11	11	－	11	－	－	－	－
増粘剤2		質量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
消泡剤2		質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
(C)成分架橋剤		種類	1	1	1	3	1	1	－	－	1	－
		質量部	1	1	1	1	1	1	－	－	1	－
その他		種類	－	着色液1	着色液2	－	樹脂19	樹脂19	－	－	－	－
		質量部	－	10	10	－	40	40	－	－	－	－
評価	試験1		A	A	A	A	A	A	C	C	C	B
	試験2		AA	AA	AA	AA	B	AA	B	C	B	－
	試験3		A	A	A	A	A	A	－	－	－	－
	試験4		AA	AA	AA	AA	A	AA	C	C	C	C

[0194] ＜上塗材 1＞

水 2 7 質量部に対し、増粘剤 1 を 0. 4 質量部、消泡剤 1 を 0. 1 質量部、顔料分散剤 1 を 2. 5 質量部、着色顔料 1 を 7 0 質量部混合・攪拌するこ

とにより、着色顔料分散液を製造した。

次いで、この着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 1 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 1 を製造した。

この上塗材 1 の -10℃時の伸び率は 17%であった。

[0195] <上塗材 2>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 2 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 2 を製造した。

この上塗材 2 の -10℃時の伸び率は 18%であった。

[0196] <上塗材 3>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 3 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 3 を製造した。

この上塗材 3 の -10℃時の伸び率は 18%であった。

[0197] <上塗材 4>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 10 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 4 を製造した。

この上塗材 4 の -10℃時の伸び率は 18%であった。

[0198] <上塗材 5>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 11 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混

合・攪拌することにより、上塗材 5 を製造した。

この上塗材 5 の -10°C 時の伸び率は 18% であった。

[0199] <上塗材 6>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 3 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 2 を 3 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 6 を製造した。

この上塗材 6 の -10°C 時の伸び率は 20% であった。

[0200] <上塗材 7>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 4 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 7 を製造した。

この上塗材 7 の -10°C 時の伸び率は 20% であった。

[0201] <上塗材 8>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 5 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 8 を製造した。

この上塗材 8 の -10°C 時の伸び率は 14% であった。

[0202] <上塗材 9>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 6 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 9 を製造した。

この上塗材 9 の -10°C 時の伸び率は 26% であった。

[0203] <上塗材 10>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 12 を 250

質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 10 を製造した。

この上塗材 10 の -10℃時の伸び率は 23%であった。

[0204] <上塗材 11>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 8 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 11 を製造した。

この上塗材 11 の -10℃時の伸び率は 20%であった。

[0205] <上塗材 12>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 9 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 12 を製造した。

この上塗材 12 の -10℃時の伸び率は 18%であった。

[0206] <上塗材 13>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 8 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 2 を 6 質量部、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 6 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 13 を製造した。

この上塗材 13 の -10℃時の伸び率は 21%であった。

[0207] <上塗材 14>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 8 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 2 を 12 質量部、溶剤 8 を 6 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 14 を製造した。

この上塗材 14 の -10℃時の伸び率は 20%であった。

[0208] <上塗材 15>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 13 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 15 を製造した。

この上塗材 15 の -10℃時の伸び率は 18%であった。

[0209] <上塗材 16>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 14 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 16 を製造した。

この上塗材 16 の -10℃時の伸び率は 19%であった。

[0210] <上塗材 17>

塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 17 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 17 を製造した。

この上塗材 17 の -10℃時の伸び率は 18%であった。

[0211] <上塗材 18>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 18 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 18 を製造した。

この上塗材 18 の -10℃時の伸び率は 18%であった。

[0212] <上塗材 19>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 15 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混

合・攪拌することにより、上塗材 19 を製造した。

この上塗材 19 の -10°C 時の伸び率は 32% であった。

[0213] <上塗材 20>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 8 を 125 質量部（固形分換算 50 質量部）、樹脂 16 を 125 質量部（固形分換算 50 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 20 を製造した。

この上塗材 20 の -10°C 時の伸び率は 30% であった。

[0214] <上塗材 21>

上塗材 1 と同様の着色顔料分散液 100 質量部に対し、樹脂 16 を 250 質量部（固形分換算 100 質量部）、溶剤 8 を 6 質量部、溶剤 9 を 12 質量部、増粘剤 2 を 2 質量部、消泡剤 2 を 0.2 質量部、架橋剤 1 を 1 質量部混合・攪拌することにより、上塗材 21 を製造した。

この上塗材 21 の -10°C 時の伸び率は 38% であった。

[0215] なお、各上塗材の -10°C 時の伸び率は、JIS A6909:2021 の「伸び試験」に規定されている方法に従って測定した値である。伸び試験に供した試験体は、JIS A6909:2021 に該当する防水形複層塗材 E 主材 {アクリル樹脂エマルション ($T_g - 28^{\circ}\text{C}$)、酸化チタン（平均粒子径 $0.3\ \mu\text{m}$ ）、重質炭酸カルシウム（平均粒子径 $12\ \mu\text{m}$ ）等の混合物。単体被膜の -10°C 時の伸び率 38%} の乾燥膜厚 1 mm の被膜表面に、乾燥膜厚 $80\ \mu\text{m}$ にて上塗材被膜が塗付積層されたものである。

[0216] （試験方法）

各上塗材について、以下の方法で試験を行った。

[0217] 〔試験 5〕

試験基材として、JIS A6909:2021 に該当する防水形複層塗材 E 主材 {アクリル樹脂エマルション ($T_g - 28^{\circ}\text{C}$)、酸化チタン（平均粒子径 $0.3\ \mu\text{m}$ ）、重質炭酸カルシウム（平均粒子径 $12\ \mu\text{m}$ ）等の混合

物。単体被膜の -10°C 時の伸び率 38% による凹凸模様（高低差約 1.5mm ）が形成されたスレート板を用意した。この試験基材に対し、第1上塗材を塗付け量 $0.15\text{kg}/\text{m}^2$ にてスプレー塗装し、2時間乾燥させ、次いで、第2上塗材を塗付け量 $0.15\text{kg}/\text{m}^2$ にてスプレー塗装し、 168 時間乾燥・養生することにより試験体を作製した。また、塗装、乾燥、養生は、全て標準状態（温度 23°C 、相対湿度 50% ）にて行った。

[0218] 上記方法で得られた試験体について、水浸漬 18 時間・ -20°C 3 時間静置・ 50°C 3 時間静置を1サイクルとする温冷繰返し試験を合計 10 サイクル行った後、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（優： $A>B>C>D$ ：劣）で行った。なお、実用上問題のあるレベルは「C」及び「D」である。

[0219] 〔試験6〕

上記試験5と同様の方法で得られた試験体について、促進耐候性試験機（キセノンウェザーメーター）で 1000 時間曝露を行った後、被膜外観を観察した。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（優： $A>B>C>D$ ：劣）で行った。なお、実用上問題のあるレベルは「C」及び「D」である。

[0220] （試験結果）

試験結果を表6に示す。実施例29～47は、試験5及び試験6において良好な結果となり、耐割れ性、耐候性等に優れるものであった。

[0221]

[表4]

			上塗材									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(B)成分含有着色顔料分散液		質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
樹脂構成成分	樹脂	種類	1	2	3	10	11	3	4	5	6	12
		質量部	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
	(s)成分	種類	2EHA	2OA	2EHA	2EHA	2OA	2EHA	2EHA	2EHA	2EHA	2EHA
			nOA	nOA	IAA	nOA	nOA	IAA	IAA	IAA	IAA	2OA
	ガラス転移温度	℃	3	3	3	3	3	3	3	10	-4	3
	シ肋残量比率	質量%	15	15	15	15	15	15	15	15	20	10
(D)成分溶剤		種類	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
		質量部	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
		種類	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
		質量部	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
		種類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		質量部	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
増粘剤2		質量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
消泡剤2		質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(C)成分架橋剤		種類	-	-	-	1	1	2	1	1	1	1
		質量部	-	-	-	1	1	3	1	1	1	1
-10℃時の伸び率		%	17	18	18	18	18	20	20	14	26	23

[0222]

[表5]

			上塗材											
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	
(B)成分含有 着色顔料分散液		質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
樹脂構成成分	樹脂	種類	8	9	8	8	13	14	17	18	15	8	16	
		質量部	250	250	250	250	250	250	250	250	250	125	250	
		種類	－	－	－	－	－	－	－	－	－	16	－	
		質量部	－	－	－	－	－	－	－	－	－	125	－	
	(s)成分	種類	IAA	IAA	IAA	IAA	nHA	nBA	nOA	nOA	IAA	IAA	2EHA	
			2OA	2OA	2OA	2OA	2OA	2OA	－	－	2OA	2OA	nBA	
			－	－	－	－	－	－	－	－	－	2EHA	－	
			－	－	－	－	－	－	－	－	－	nBA	－	
	ガラス転移 温度	℃	3	3	3	3	3	3	3	3	3	－6	6	8
	シリカ残量 比率	質量%	15	15	15	15	10	10	15	15	8	8	0	
	(D)成分 溶剤	種類	8	8	2	2	8	8	8	8	8	8	8	8
		質量部	6	6	6	12	6	6	6	6	6	6	6	6
種類		9	9	8	8	9	9	9	9	9	9	9	9	
質量部		12	12	6	6	12	12	12	12	12	12	12	12	
種類		－	－	9	－	－	－	－	－	－	－	－	－	
質量部		－	－	6	－	－	－	－	－	－	－	－	－	
増粘剤2	質量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
消泡剤2	質量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
(C)成分 架橋剤	種類	1	1	1	1	1	1	－	1	1	1	1	1	
	質量部	1	1	1	1	1	1	－	1	1	1	1	1	
－10℃時の 伸び率		%	20	18	21	20	18	19	18	18	32	30	38	

注) 上記表 5 中の「樹脂成分」に含まれる「樹脂 1 6」以外は、アクリルシリコン樹脂を含み、「樹脂 1 6」はシリコン成分を含まない。

[表6]

組成及び評価		実施例																比較例		参考例			
		29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	5	6	1
第1 上塗材	上塗材の 種類	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	20	21	10	19	19	19	19	1
	-10℃時の 伸び率(%)	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	30	38	23	32	32	32	32	17
第2 上塗材	上塗材の 種類	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	13	13	8	15	16	17	18	1
	-10℃時の 伸び率(%)	17	18	18	18	18	20	20	14	26	23	20	18	21	20	21	21	14	18	19	18	18	17
評価	試験5	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C
	試験6	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	D	D	C

請求の範囲

- [請求項1] アクリルシリコン樹脂エマルション（Ａ）、及び、顔料（Ｂ）を含有する常温硬化性を有する水性被覆材であって、
- 前記アクリルシリコン樹脂エマルション（Ａ）の樹脂固形分中のシリカ残量比率が１～４０質量％であり、
- 前記アクリルシリコン樹脂エマルション（Ａ）のガラス転移温度が、３０℃以下であり、
- 前記アクリルシリコン樹脂エマルション（Ａ）を構成する単量体として、炭素数４以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（ｓ）を２種以上含み、かつ、前記炭素数４以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（ｓ）のホモポリマーのガラス転移温度が、０℃以下であることを特徴とする水性被覆材。
- [請求項2] 前記炭素数４以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（ｓ）が、炭素数５以上の分岐アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（ｓ１）を含むことを特徴とする請求項１に記載の水性被覆材。
- [請求項3] 前記分岐アルキル基が、メチル基を含むことを特徴とする請求項２に記載の水性被覆材。
- [請求項4] 架橋剤（Ｃ）を含み、
- 前記アクリルシリコン樹脂エマルション（Ａ）が、反応性官能基を有し、
- 前記架橋剤（Ｃ）が、前記反応性官能基と反応可能な官能基を有することを特徴とする請求項１に記載の水性被覆材。
- [請求項5] 被塗面に対し第１上塗材、及び、第２上塗材を順に塗付して上塗材被膜を形成する被膜形成方法であって、
- 前記第１上塗材は、－１０℃時の伸び率が、２０％以上の被膜を形成するものであり、

前記第2上塗材は、請求項1～4のいずれかに記載の水性被覆材であり、

前記第2上塗材は、 -10°C 時の伸び率が、前記第1上塗材の -10°C 時の伸び率より小さい被膜を形成するものであることを特徴とする被膜形成方法。

- [請求項6] 前記第1上塗材は、樹脂エマルション、及び、顔料を含み、
前記樹脂エマルションを構成する単量体として、炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）を2種以上含み、かつ、前記炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）のホモポリマーのガラス転移温度が 0°C 以下であることを特徴とする請求項5に記載の被膜形成方法。
- [請求項7] 前記炭素数4以上のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s）が、炭素数5以上の分岐アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル（s1）を含むことを特徴とする請求項6に記載の被膜形成方法。
- [請求項8] 前記分岐アルキル基が、メチル基を含むことを特徴とする請求項7に記載の水性被覆材。
- [請求項9] 請求項5に記載の被膜形成方法に用いる前記第1上塗材、及び、前記第2上塗材からなる上塗材セット。