

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6023552号
(P6023552)

(45) 発行日 平成28年11月9日 (2016. 11. 9)

(24) 登録日 平成28年10月14日 (2016. 10. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 143/04 (2006. 01)

C O 8 F 230/08 (2006. 01)

C O 8 F 216/06 (2006. 01)

B O 5 D 7/00 (2006. 01)

B O 5 D 7/24 (2006. 01)

C O 9 D 143/04

C O 8 F 230/08

C O 8 F 216/06

B O 5 D 7/00 C

B O 5 D 7/24 3 O 2 H

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2012-244940 (P2012-244940)	(73) 特許権者	000001085
(22) 出願日	平成24年11月6日 (2012. 11. 6)		株式会社クラレ
(65) 公開番号	特開2014-91816 (P2014-91816A)		岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地
(43) 公開日	平成26年5月19日 (2014. 5. 19)	(74) 代理人	100120329
審査請求日	平成27年4月23日 (2015. 4. 23)		弁理士 天野 一規
		(74) 代理人	100159499
			弁理士 池田 義典
		(74) 代理人	100158540
			弁理士 小川 博生
		(74) 代理人	100106264
			弁理士 石田 耕治
		(74) 代理人	100176876
			弁理士 各務 幸樹
		(74) 代理人	100177976
			弁理士 根木 義明

最終頁に続く

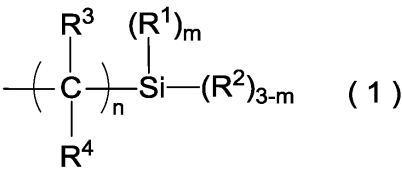
(54) 【発明の名称】 無機質材料用コーティング剤、塗工物、及び塗工物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) で表される基を有する単量体単位を含み、下記式 (I) を満たすビニルアルコール系重合体を含有する無機質材料用コーティング剤。

【化 1】



(式 (1) 中、 R ¹ は、水素原子又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。 R ² は、アルコキシ基、アシロキシ基又は O M で表される基である。 M は、水素原子、アルカリ金属又はアンモニウム基である。 R ³ 及び R ⁴ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である。 R ¹ ～ R ⁴ で表されるアルキル基、アルコキシ基及びアシロキシ基が有する水素原子は、酸素原子又は窒素原子を含有する置換基で置換されていてもよい。 m は、 0 ～ 2 の整数である。 n は、 6 以上 2 0 以下の整数である。 R ¹ ～ R ⁴ がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する各 R ¹ ～ R ⁴ は、独立して上記定義を満たす。)

3 7 0 P x S 6 , 0 0 0 . . . (I)

P : 粘度平均重合度

S : 上記単量体単位の含有率 (モル %)

【請求項 2】

上記ビニルアルコール系重合体が、下記式 (I I) 及び (I I I) をさらに満たす請求項 1 に記載の無機質材料用コーティング剤。

2 0 0 P 4 , 0 0 0 . . . (I I)

0 . 1 S 1 0 . . . (I I I)

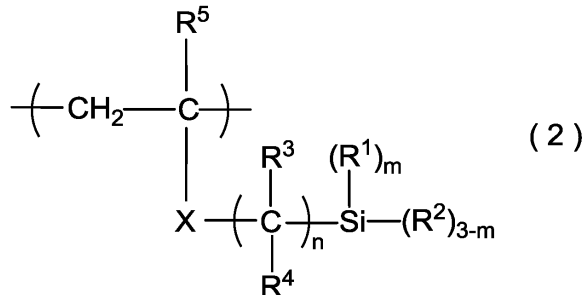
P : 粘度平均重合度

S : 上記単量体単位の含有率 (モル %)

【請求項 3】

上記単量体単位が下記式 (2) で表される請求項 1 又は請求項 2 に記載の無機質材料用コーティング剤。

【化 2】



(式 (2) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 m 及び n の定義は、式 (1) と同様である。X は、直接結合、2 価の炭化水素基又は酸素原子若しくは窒素原子を含む 2 価の有機基である。 R^5 は、水素原子又はメチル基である。)

【請求項 4】

上記式 (2) における X が $-\text{CO}-\text{NR}^6-*$ (R^6 は、水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基である。* は、上記式 (1) で表される基との結合箇所を示す。) で表される請求項 3 に記載の無機質材料用コーティング剤。

【請求項 5】

上記式 (2) における X が $-\text{CO}-\text{NH}-*$ (* は、上記式 (1) で表される基との結合箇所を示す。) で表され、 n が 6 ~ 12 の整数である請求項 3 に記載の無機質材料用コーティング剤。

【請求項 6】

多孔性無機板用シーラーとして用いられる請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の無機質材料用コーティング剤。

【請求項 7】

請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の無機質材料用コーティング剤を無機質材料からなる基材の表面に塗工してなる塗工物。

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の無機質材料用コーティング剤を無機質材料からなる基材の表面に塗工する工程を有する塗工物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はビニルアルコール系重合体を含有する無機質材料用コーティング剤に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリビニルアルコールに代表されるビニルアルコール系重合体 (以下、「PVA」と略記することがある。) は、水溶性の合成高分子として知られており、合成繊維であるビロンの原料、紙加工剤、繊維加工剤、接着剤、乳化重合及び懸濁重合用の安定剤、無機物

10

20

30

40

50

のバインダー、フィルムなどの用途に広く用いられているが、特にPVAは他の水溶性合成高分子と比べて強度特性及び造膜性に優れており、この特性を生かして、無機質材料の表面特性を改善するための無機質材料用コーティング剤としても重用されている。

【0003】

このようなPVAの特性をさらに高めるために、各種変性がなされたPVAが開発されている。変性PVAの一つとして、シリル基含有PVAが挙げられる。このシリル基含有PVAは、耐水性及び無機物に対するバインダー力が高い。しかし、シリル基含有PVAは、(a)水溶液を調製する際に水酸化ナトリウム等のアルカリや酸を添加しなければ、十分に溶解しにくいこと、(b)調製された水溶液の粘度安定性が低下すること、(c)無機物を含有する皮膜を形成させた場合、得られる皮膜の耐水性と無機物に対するバインダー力とを同時に満足させることが困難であること等の不都合がある。

10

【0004】

そこで、粘度平均重合度(P)とシリル基を有する単量体単位の含有率(S:モル%)との積(P×S)を一定範囲内とすることなどにより、水溶性等が高められたシリル基含有PVA(特開2004-43644号公報参照)や、このようなシリル基含有PVAを含有するコーティング剤(特開2005-194437号公報参照)が提案されている。しかし、これらのシリル基含有PVAにおいては、上記積(P×S)の上限が370とされており、シリル基を有する単量体単位の含有率を増やしてシリル基含有PVAとしての特性を高めることと、水溶性等が高めることとのトレードオフの関係が解消されてはいない。すなわち、上記特開2004-43644号公報の段落0009に記載のように、積(P×S)が370以上の場合には、シリル基含有PVAの水溶液を調製する際にアルカリや酸を添加しなければ溶解できない場合があるという取扱上の不都合を有している。つまり、上記シリル基含有PVAも、上述の不都合を十分に解決したものとはいえない。

20

【0005】

また、上記無機質材料用コーティング剤を、珪酸カルシウム、石膏ボード等の無機板に塗布される多孔性無機板用シーラーとして用いる場合には、上記特性に加えて高い止水性能が必要とされ、これらの特性を満たす無機質材料用コーティング剤の開発が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0006】

【特許文献1】特開2004-43644号公報

【特許文献2】特開2005-194437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、上述のような事情に基づいてなされたものであり、耐水性の高い皮膜を得ることができ、止水性能に優れ、取扱性及び粘度安定性も十分満足する無機質材料用コーティング剤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】

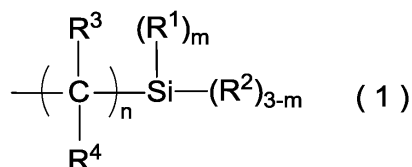
40

【0008】

上記課題を解決するためになされた発明は、

下記式(1)で表される基を有する単量体単位を含み、下記式(I)を満たすPVAを含有する無機質材料用コーティング剤である。

【化1】



50

式(1)中、 R^1 は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。 R^2 は、アルコキシ基、アシロキシ基又はOMで表される基である。Mは、水素原子、アルカリ金属又はアンモニウム基である。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である。 $R^1 \sim R^4$ で表されるアルキル基、アルコキシ基及びアシロキシ基が有する水素原子は、酸素原子又は窒素原子を含有する置換基で置換されていてもよい。mは、0～2の整数である。nは、3以上の整数である。 $R^1 \sim R^4$ がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する各 $R^1 \sim R^4$ は、独立して上記定義を満たす。

【0009】

370 $P \times S$ 6, 000 ... (I)

P: 粘度平均重合度

S: 上記単量体単位の含有率(モル%)

【0010】

当該無機質材料用コーティング剤に含有されるPVAは、上記式(1)で表される基を有する単量体単位を含み、シリル基が炭素原子数3以上のアルキレン基を介して主鎖と連結した構造を有している。このため、当該無機質材料用コーティング剤は、含まれるPVAのシリル基の変性量を高くしても、中性領域における水溶性が高いため取扱性もよく、粘度安定性の低下が抑えられる。また、当該無機質材料用コーティング剤によれば、含まれるPVAの粘度平均重合度(P)と上記単量体単位の含有率(S)との積($P \times S$)が上記範囲であるため、シリル基変性量を高めることができ、得られる皮膜の耐水性及び止水性能に優れる。

【0011】

上記PVAが、下記式(II)及び(III)をさらに満たすことが好ましい。

200 P 4, 000 ... (II)

0.1 S 10 ... (III)

P: 粘度平均重合度

S: 上記単量体単位の含有率(モル%)

【0012】

このように上記PVAの粘度平均重合度(P)及び上記単量体単位の含有率(S)を上記範囲とすることで、水溶性及び粘度安定性が高まり、得られる皮膜の耐水性及び止水性能を更に高めることができる。

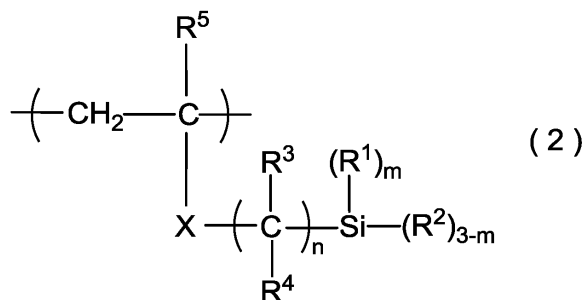
【0013】

上記式(1)におけるnは6～20の整数であることが好ましい。nの値を上記範囲とすることで、当該無機質材料用コーティング剤の諸性能をより高めることができる。

【0014】

上記単量体単位は下記式(2)で表されることが好ましい。

【化2】



式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ 、m及びnの定義は、式(1)と同様である。Xは、直接結合、2価の炭化水素基又は酸素原子若しくは窒素原子を含む2価の有機基である。 R^5 は、水素原子又はメチル基である。

【0015】

上記単量体単位が上記式(2)で表される構造を有することで、当該無機質材料用コー

ティング剤の諸性能をより高めることができる。

【0016】

上記式(2)におけるXは $-CO-NR^6-*$ (R^6 は、水素原子又は炭素原子数1～5のアルキル基である。 $*$ は、上記式(1)で表される基との結合箇所を示す。)で表されることが好ましい。このように上記単量体単位がシリル基と離れた位置にアミド構造を有することで、シリル基に由来する性能を維持しつつ、水溶性及び粘度安定性等をより高めることができる。

【0017】

上記式(2)におけるXは $-CO-NH-*$ ($*$ は、上記式(1)で表される基との結合箇所を示す。)で表され、nが3～12の整数であるとよい。上記単量体単位をこのような構造とすることで、上記PVAの水溶性や粘度安定性が高まり、当該無機質材料用コーティング剤により得られる皮膜の諸特性も高めることができ、また、上記PVAの製造を容易に行うことができる。

【0018】

当該無機質材料用コーティング剤は、耐水性の高い皮膜を得ることができ、止水性能に優れるので、多孔性無機板用シーラー等として好適に用いられる。

【0019】

本発明の塗工物は、当該無機質材料用コーティング剤を無機質材料からなる基材の表面に塗工してなる塗工物である。当該塗工物は、優れた耐水性、無機物に対するバインダー力及び表面強度を示す皮膜を有する。また、本発明の塗工物の製造方法は、当該無機質材料用コーティング剤を無機質材料からなる基材の表面に塗工する工程を有する。当該製造方法によって上記塗工物を容易に得ることができる。

【発明の効果】

【0020】

以上説明したように、本発明の無機質材料用コーティング剤は、十分な取扱性及び粘度安定性を有し、耐水性及び止水性能の高い皮膜を得ることができる。従って本発明の無機質材料用コーティング剤は、多孔性無機板用シーラーとして好適に用いられる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の無機質材料用コーティング剤の実施の形態について詳説する。

【0022】

<無機質材料用コーティング剤>

本発明の無機質材料用コーティング剤は、以下に詳説するPVAを含有する。

【0023】

<PVA>

上記PVAは、上記式(1)で表される基を有する単量体単位を含む。すなわち、上記PVAは、上記式(1)で表される基を有する単量体単位とビニルアルコール単位($-CH_2-CHOH-$)とを含む共重合体であり、さらに他の単量体単位を有してもよい。

【0024】

上記式(1)中、 R^1 は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基である。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

【0025】

R^2 は、アルコキシル基、アシロキシル基又はOMで表される基である。Mは、水素原子、アルカリ金属又はアンモニウム基($+NH_4$)である。上記アルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。上記アシロキシル基としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基等が挙げられる。上記アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。 R^2 で表されるこれらの基の中でも、アルコキシル基又はOMで表される基が好ましく、炭素数1～5のアルコキシル基、及びMが水素原子若しくはアルカリ金属であるOMで表される基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基及びMがナトリウム若しくはカリウムであるOMで表される基がさらに好ましい。

【 0 0 2 6 】

R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である。このアルキル基としては、上述した炭素数 1 ~ 5 のアルキル基等が挙げられる。 R^3 及び R^4 としては、水素原子又はメチル基が好ましい。

【 0 0 2 7 】

$R^1 \sim R^4$ で表されるアルキル基、アルコキシル基及びアシロキシル基が有する水素原子は、酸素原子又は窒素原子を含有する置換基で置換されていてもよい。酸素原子を含有する置換基としては、アルコキシル基、アシロキシル基等が挙げられる。また、窒素原子を含有する置換基としては、アミノ基、シアノ基等が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

なお、 $R^1 \sim R^4$ がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する各 $R^1 \sim R^4$ は、独立して上記定義を満たす。

【 0 0 2 9 】

m は、0 ~ 2 の整数であるが、0 が好ましい。 m が 0 である、すなわち、上記単量体単位が、3 つの R^2 基を有することで、変性による効果をより高めることができる。

【 0 0 3 0 】

n は、3 以上の整数である。 n の上限としては、特に制限されないが、20 が好ましく、15 がより好ましく、12 がさらに好ましい。 n の下限としては、4 が好ましく、6 がより好ましく、8 がさらに好ましい。上記 PVA は、上記式 (1) 中の n が 3 以上、すなわちシリル基が炭素数 3 以上のアルキレン基を介して主鎖と連結した構造を有していることで、シリル基の変性量を高めても、水溶性及び粘度安定性の低下が抑えられる。このような効果が発現する理由は十分解明されてはいないが、例えば、疎水性を示す炭素数 3 以上のアルキレン基が、水溶液中において、 $Si-R^2$ の加水分解速度を低下させ、反応を阻害させるためであると推測される。

【 0 0 3 1 】

上記単量体単位の具体的構造は、上記式 (1) で表される基を有する限り特に限定されないが、上記式 (2) で表されることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

式 (2) 中、 $R^1 \sim R^4$ 、 m 及び n の定義は、式 (1) と同様である。また、これらの好ましい基又は数値範囲も同様である。

【 0 0 3 3 】

X は直接結合、2 価の炭化水素基又は酸素原子若しくは窒素原子を含む 2 価の有機基である。上記単量体単位が上記式 (2) で表される構造を有することで、水溶性及び粘度安定性、得られる皮膜の耐水性及び当該無機質材料用コーティング剤の止水性能等の諸性能をより高めることができる。

【 0 0 3 4 】

上記 2 価の炭化水素基としては、炭素原子数 1 ~ 10 の 2 価の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 ~ 10 の 2 価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。上記炭素原子数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等が挙げられる。上記炭素原子数 6 ~ 10 の 2 価の芳香族炭化水素基としては、フェニレン基等が挙げられる。上記酸素原子を含む 2 価の有機基としては、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アミド基、及びこれらの基と 2 価の炭化水素基とが連結した基等が挙げられる。上記窒素原子を含む 2 価の有機基としては、イミノ基、アミド基、及びこれらの基と 2 価の炭化水素基とが連結した基等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

上記 X で表される基の中でも、酸素原子又は窒素原子を含む 2 価の有機基が好ましく、アミド基を含む基がより好ましく、 $-CO-NR^6-*$ (R^6 は、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基である。 $*$ は、上記式 (1) で表される基との結合箇所を示す。) で表される基であることがさらに好ましい。このように上記単量体単位がシリル基と離れた位置に極性構造、好ましくはアミド構造を有することで、シリル基に由来する性能を維

10

20

30

40

50

持しつつ、水溶性や粘度安定性等をより高めることができる。なお、上記 R^6 としては、上記機能をより高めたり、当該 PVA の製造を容易に行うことができる点から、水素原子が好ましい。

【0036】

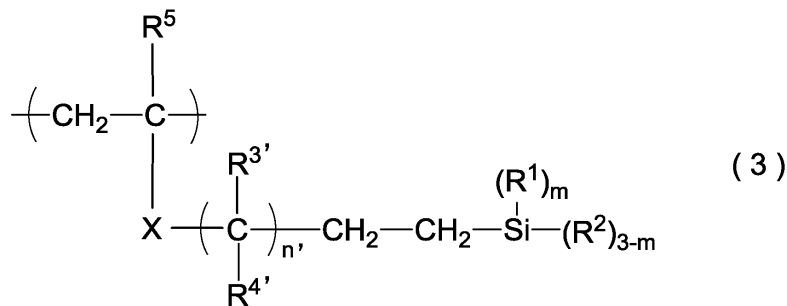
R^5 は、水素原子又はメチル基である。

【0037】

上記単量体単位としては、下記式 (3) で表されるものがさらに好ましい。

【0038】

【化3】



10

【0039】

上記式 (3) 中、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 X 及び m の定義は、上記式 (2) と同様である。また、これらの好ましい基又は数値範囲も同様である。

20

【0040】

上記式 (3) 中、 $R^{3'}$ 及び $R^{4'}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基である。このアルキル基としては、上述した炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が挙げられる。 $R^{3'}$ 及び $R^{4'}$ としては、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。 $R^{3'}$ 及び $R^{4'}$ で表されるアルキル基が有する水素原子は、酸素原子又は窒素原子を含有する置換基で置換されていてもよい。酸素原子を含有する置換基としては、アルコキシル基、アシロキシル基等が挙げられる。また、窒素原子を含有する置換基としては、アミノ基、シアノ基等が挙げられる。なお、 $R^{3'}$ 及び $R^{4'}$ がそれぞれ複数存在する場合、複数存在する各 $R^{3'}$ 及び $R^{4'}$ は、独立して上記定義を満たす。

30

【0041】

上記式 (3) 中、 n' は、1 以上の整数である。 n' の上限としては、特に制限されないが、18 が好ましく、13 がより好ましく、10 がさらに好ましい。 n' の下限としては、2 が好ましく、4 がより好ましく、6 がさらに好ましい。

【0042】

上記単量体単位が、上記式 (3) で表される場合、当該無機質材料用コーティング剤の諸機能をより効果的に発現させることができる。この理由も定かではないが、水溶液中において $Si - R^2$ の加水分解速度を低下させ、反応を阻害させるという上述した機能がより効果的に発揮されるためと推測される。

【0043】

上記 PVA は、下記式 (I) を満たす。

$$370 \leq P \times S \leq 6,000 \quad \cdots (I)$$

P : 粘度平均重合度

S : 上記単量体単位の含有率 (モル%)

【0044】

上記粘度平均重合度 (P) は、JIS - K 6726 に準じて測定される。すなわち、上記 PVA をけん化度が 99.5 モル% 未満の場合は、けん化度 99.5 モル% 以上に再けん化し、精製した後、30 の水中で測定した極限粘度 $[\eta]$ (単位: デシリットル / g) から次式により求めることができる。

$$P = ([\eta] \times 1000 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

40

50

【 0 0 4 5 】

上記単量体単位の含有率（S：モル％）は、けん化する前のビニルエステル系重合体のプロトンNMRから求められる。ここで、けん化する前のビニルエステル系重合体のプロトンNMRを測定するに際しては、このビニルエステル系重合体をヘキサン - アセトンにより再沈精製して重合体中から未反応のシリル基を有する単量体を十分に除去し、次いで90℃減圧乾燥を2日間行った後、CDCl₃溶媒に溶解して分析に供する。

【 0 0 4 6 】

粘度平均重合度（P）と上記単量体単位の含有率（S）との積（P×S）は、分子100個あたりの上記単量体単位の数（平均値）に相当する。この積（P×S）が上記下限未満の場合は、当該無機質材料用コーティング剤から得られる皮膜の耐水性、止水性能等のシリル基に由来する諸特性を十分に発揮することができない。逆に、この積（P×S）が上記上限を超えると、水溶性や粘度安定性が低下する。積（P×S）は、下記式（I'）を満たすことが好ましく、下記式（I''）を満たすことがより好ましい。

$$400 \leq P \times S \leq 3,000 \quad \dots (I')$$

$$500 \leq P \times S \leq 2,000 \quad \dots (I'')$$

【 0 0 4 7 】

上記PVAは、下記式（II）及び（III）をさらに満たすことが好ましい。

$$200 \leq P \leq 4,000 \quad \dots (II)$$

$$0.1 \leq S \leq 10 \quad \dots (III)$$

P：粘度平均重合度

S：上記単量体単位の含有率（モル％）

【 0 0 4 8 】

このように粘度平均重合度（P）及び上記単量体単位の含有率（S）を上記範囲とすることで、水溶性及び粘度安定性、得られる皮膜の耐水性、止水性能等を高めることができる。

【 0 0 4 9 】

さらには、上記粘度平均重合度（P）において、下記式（II'）を満たすことがより好ましく、下記式（II''）を満たすことがさらに好ましい。

$$500 \leq P \leq 3,000 \quad \dots (II')$$

$$1,000 \leq P \leq 2,400 \quad \dots (II'')$$

【 0 0 5 0 】

粘度平均重合度（P）が上記下限未満の場合は、得られる皮膜の耐水性、止水性能等が低下する場合がある。逆に、粘度平均重合度（P）が上記上限を超える場合は、水溶性、粘度安定性等が低下する場合がある。

【 0 0 5 1 】

また、上記単量体単位の含有率においては、下記式（III'）を満たすことがより好ましく、下記式（III''）を満たすことがさらに好ましい。

$$0.25 \leq S \leq 6 \quad \dots (III')$$

$$0.5 \leq S \leq 5 \quad \dots (III'')$$

【 0 0 5 2 】

上記単量体単位の含有率（S）が上記下限未満の場合は、得られる皮膜の耐水性、止水性能等が低下する場合がある。逆に、上記単量体単位の含有率（S）が上記上限を超える場合は、水溶性や粘度安定性等が低下する場合がある。

【 0 0 5 3 】

上記PVAのけん化度としては、特に制限はないが、80モル％以上が好ましく、90モル％以上がより好ましく、95モル％以上がさらに好ましく、97モル％以上が特に好ましい。上記PVAのけん化度が上記下限未満の場合は、得られる皮膜の耐水性等が低下する場合がある。なお、上記PVAのけん化度の上限としては、特に制限はないが、生産性を考慮すると、例えば99.9モル％である。ここで、PVAのけん化度は、JIS-K6726に記載の方法に準じて測定した値をいう。

【 0 0 5 4 】

< P V A の製造方法 >

上記 P V A の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、ビニルエステル系単量体と、上記式 (1) で表される基を有する単量体とを共重合させ、得られる共重合体 (ビニルエステル系重合体) をけん化することにより得ることができる。

【 0 0 5 5 】

上記ビニルエステル系単量体としては、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられる。これらの中でも、酢酸ビニルが好ましい。

10

【 0 0 5 6 】

また、上記式 (1) で表される基を有する単量体とビニルエステル系単量体との共重合に際して、得られる P V A の粘度平均重合度 (P) を調節すること等を目的として、本発明の趣旨を損なわない範囲で連鎖移動剤の存在下で重合を行っても差し支えない。連鎖移動剤としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2 - ヒドロキシエタンチオール、n - ドデカンチオール、メルカプト酢酸、3 - メルカプトプロピオン酸等のメルカブタン類；テトラクロロメタン、プロモトリクロロメタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。

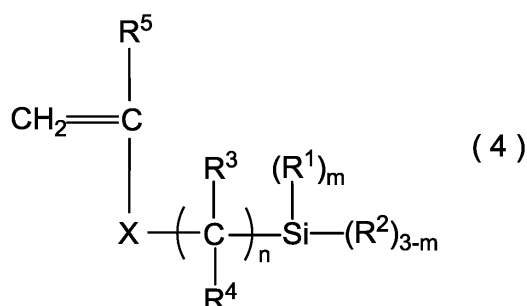
20

【 0 0 5 7 】

上記式 (1) で表される基を有する単量体としては、例えば下記式 (4) で表される化合物が挙げられる。下記式 (4) で表される化合物を使用することにより、最終的に、上記式 (2) で表される基を有する単量体単位を含む P V A が容易に得られる。

【 0 0 5 8 】

【 化 4 】



30

【 0 0 5 9 】

上記式 (4) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^5$ 、X、m 及び n の定義は、式 (2) と同様である。また、これらの好ましい基又は数値範囲も同様である。

【 0 0 6 0 】

上記式 (4) で表される化合物としては、例えば 3 - (メタ) アクリルアミドプロピルトリメトキシシラン、4 - (メタ) アクリルアミドブチルトリメトキシシラン、6 - (メタ) アクリルアミドヘキシルトリメトキシシラン、8 - (メタ) アクリルアミドオクチルトリメトキシシラン、12 - (メタ) アクリルアミドドデシルトリメトキシシラン、18 - (メタ) アクリルアミドオクタデシルトリメトキシシラン、3 - (メタ) アクリルアミドプロピルトリエトキシシラン、3 - (メタ) アクリルアミドプロピルトリブトキシシラン、3 - (メタ) アクリルアミドプロピルメチルジメトキシシラン、3 - (メタ) アクリルアミドプロピルジメチルメトキシシラン、3 - (メタ) アクリルアミド - 3 - メチルブチルトリメトキシシラン、4 - (メタ) アクリルアミド - 4 - メチルブチルトリメトキシシラン、4 - (メタ) アクリルアミド - 3 - メチルブチルトリメトキシシラン、5 - (メタ) アクリルアミド - 5 - メチルヘキシルトリメトキシシラン、4 - ペンテニルトリメト

40

50

キシシラン、5-ヘキセニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0061】

上記ビニルエステル系単量体と上記式(1)で表される基を有する単量体とを共重合させる方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が挙げられる。特に、重合温度が30より低い場合には、乳化重合法が好ましく、重合温度が30以上の場合には、無溶媒で行う塊状重合法又はアルコール等の溶媒を用いて行う溶液重合法が通常採用される。

【0062】

乳化重合法の場合、溶媒としては水が挙げられ、メタノール、エタノール等の低級アルコールを併用してもよい。また、乳化剤としては、公知の乳化剤を使用することができる。共重合の際の開始剤としては、鉄イオン-酸化剤-還元剤を併用したレドックス系開始剤が重合をコントロールする上で好適に用いられる。塊状重合法や溶液重合法の場合、共重合反応を行うにあたって、反応の方式は回分式及び連続式のいずれの方式にても実施可能である。溶液重合法を採用して共重合反応を行う際に、溶媒として使用されるアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコールが挙げられる。この場合の共重合反応に使用される開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)などのアゾ系開始剤；過酸化ベンゾイル、n-プロピルパーオキシカーボネートなどの過氧化物系開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。共重合反応を行う際の重合温度については特に制限はないが、5~50の範囲が適当である。

【0063】

この共重合反応の際には、本発明の趣旨が損なわれない範囲であれば、必要に応じて、共重合可能な単量体を共重合させることができる。このような単量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の α -オレフィン類；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸又はその誘導体；アクリル酸又はその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸又はその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル等のメタクリル酸エステル類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；エチレングリコールビニルエーテル、1,3-プロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有ビニルエーテル類；アリルアセテート；プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類；オキシアルキレン基を有する単量体；酢酸イソプロペニル；3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等のヒドロキシ基含有 α -オレフィン類；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドジメチルアミン、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等のカチオン基を有する単量体などが挙げられる。これらの単量体の使用量は、その使用される目的や用途等によっても異なるが、通常、共重合に用いられる全ての単量体を基準にした割合で20モル%以下、好ましくは10モル%以下である

。

【 0 0 6 4 】

上記共重合により得られたビニルエステル系重合体は、次いで、公知の方法に従って溶媒中でけん化され、PVAへと導かれる。

【 0 0 6 5 】

けん化反応の触媒としては、通常、アルカリ性物質が用いられ、その例として、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水酸化物、及びナトリウムメトキシド等のアルカリ金属アルコキシド等が挙げられる。上記アルカリ性物質の使用量は、ビニルエステル系重合体中のビニルエステル系単量体単位を基準にしたモル比で、0.004～0.5の範囲内であることが好ましく、0.005～0.05の範囲内であることがより好ましい。また、この触媒は、けん化反応の初期に一括して添加してもよいし、けん化反応の初期に一部を添加し、残りをけん化反応の途中で追加して添加してもよい。

10

【 0 0 6 6 】

けん化反応に用いることができる溶媒としては、例えばメタノール、酢酸メチル、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましい。また、メタノールの使用にあたり、メタノール中の含水率が好ましくは0.001～1質量%、より好ましくは0.003～0.9質量%、特に好ましくは0.005～0.8質量%に調整されているのがよい。

【 0 0 6 7 】

けん化反応は、好ましくは5～80、より好ましくは20～70の温度で行われる。けん化反応に必要なとされる時間としては、好ましくは5分間～10時間、より好ましくは10分間～5時間である。けん化反応は、バッチ法及び連続法のいずれの方式にても実施可能である。けん化反応の終了後に、必要に応じて、残存するけん化触媒を中和してもよく、使用可能な中和剤として、酢酸、乳酸などの有機酸、及び酢酸メチル等のエステル化合物等が挙げられる。

20

【 0 0 6 8 】

けん化反応により得られたPVAは、必要に応じて、洗浄することができる。この洗浄の際に用いられる洗浄液としては、メタノール等の低級アルコール、酢酸メチル等の低級脂肪酸エステル、及びそれらの混合物等が挙げられる。これらの洗浄液には、少量の水やアルカリ又は酸等が添加されていてもよい。

30

【 0 0 6 9 】

当該無機質材料用コーティング剤における上記PVAの含有割合としては、特に限定されないが、4質量%以上20質量%以下が好ましい。当該無機質材料用コーティング剤によれば、このように比較的高濃度とすることができるため、得られる皮膜の強度や耐水性等を効果的に高めることができる。

【 0 0 7 0 】

< その他の成分等 >

当該無機質材料用コーティング剤は、通常、上記PVAの水溶液である。但し、他の溶媒を用いた溶液であってもよい。当該無機質材料用コーティング剤は、その他、

エタノール等のアルコール、ジエチルエーテル等のエーテルなどの他の溶媒；

40

水酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリ；

塩酸、酢酸等の酸；

アルブミン、ゼラチン、カゼイン、澱粉、カチオン化澱粉、アラビアゴム、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、アニオン変性PVA、アルギン酸ナトリウム、水溶性ポリエステル、並びにメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、及びカルボキシメチルセルロース(CMC)などのセルロース誘導体等の水溶性樹脂；

SBR、NBR、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の酢酸ビニル系樹脂、(メタ)アクリル酸エステル系樹脂、塩化ビニル系樹脂等の水分散性樹脂；

カオリン、クレー、タルク、炭酸カルシウム、焼成クレー、酸化チタン、ケイソウ土、

50

沈降シリカ、ゲル状シリカ、コロイダルシリカ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等の無機粒子；

グリオキサール、グルタルアルデヒド等のアルデヒド化合物、炭酸ジルコニウムアンモニウム等のジルコニウム化合物、乳酸チタン等のチタン系化合物、ポリアミドアミンエピクロルヒドリン等のエポキシ化合物、ポリオキサゾリン等の架橋剤；

等を含んでいてもよい。

【0071】

当該無機質材料用コーティング剤のpHとしては、特に限定されないが、4以上8以下とすることが好ましい。当該無機質材料用コーティング剤は、用いる上記PVAが水への溶解性に優れるため、水に対して水酸化ナトリウムなどのアルカリや酸を特に添加しなくとも均一な水溶液を得ることができ、取扱性に優れる。また、当該コーティング剤によれば、中性領域においても、十分な粘度安定性を発揮することができる。

10

【0072】

<多孔性無機板用シーラー>

本発明の無機質材料用コーティング剤は、各種の用途に供されるが、特に多孔性無機板用シーラーとして好適である。多孔性無機板用シーラーが塗布される多孔性無機板としては、セメント系、ケイ酸カルシウム系、石膏系、砂、粘土鉱物系などの無機質材料を主成分とするものであり、具体的には、軽量コンクリート、プレキャストコンクリート、軽量気泡コンクリート(ALC)、モルタル、石綿セメント板、ケイ酸カルシウム板、パルプセメント板、木毛セメント板、石膏ボード、ハードボード等が挙げられ、有機成分も含まれるが、いずれも通常Si、Ca、Mg、Al等の化合物からなる無機成分が主体となるものである。当該無機質材料用コーティング剤の無機板への塗布方法はハケ塗り、吹付け塗り、ローラー塗り、フローコーター、ディッピングなど一般の塗布方法がいずれも可能である。塗布量は特に制限されないが、乾燥固形分として0.5~100g/m²が好ましく、乾燥は室温風乾でも加熱乾燥でも可能である。また、当該無機質材料用コーティング剤は、土壌、砂、堆積された粉粒体の表面に塗工し、表層の保護、安定化、降雨や風による侵食、流出を防止するコーティング剤として使用することもできる。

20

【0073】

<塗工物及びその製造方法>

本発明の塗工物は、当該無機質材料用コーティング剤を無機質材料からなる基材の表面に塗工してなる塗工物である。当該塗工物は、優れた耐水性、無機物に対するバインダー力及び表面強度を示す皮膜を有する。また、本発明の塗工物の製造方法は、当該無機質材料用コーティング剤を無機質材料からなる基材の表面に塗工する工程を有する。当該製造方法によって上記塗工物を容易に得ることができる。無機質材料用コーティング剤を基材に塗工した後は、通常、乾燥が施される。

30

【0074】

上記基材としては、特に限定されないが、上記多孔性無機板の他、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、カルシウム等の元素を含む材料からなるもの等が挙げられる。

【0075】

上記塗工の方法としては、特に限定されず、例えば上述の多孔性無機板用シーラーの項で例示した塗布方法が挙げられる。

40

【0076】

当該塗工物は、通常、無機質材料からなる基材と、この基材の少なくとも一方の表面に当該無機質材料用コーティング剤を塗工してなる塗工層(皮膜)を有するが、上記基材と上記塗工層との間や、上記塗工層の表面にさらに他の層が形成されていてもよい。但し、当該塗工物の優れた耐水性等を好適に発揮させるためには、上記塗工層が最表面に形成されていることが好ましい。

【実施例】

【0077】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限

50

定されるものではない。以下の実施例及び比較例において、特に断りがない場合、部及び％はそれぞれ質量部及び質量％を示す。

【 0 0 7 8 】

なお、実施例及び比較例で用いたシリル基を有する単量体（モノマー A）は、以下のとおりである。

M A m P T M S : 3 - メタクリルアミドプロピルトリメトキシシラン
 M A m P T E S : 3 - メタクリルアミドプロピルトリエトキシシラン
 M A m B T M S : 4 - メタクリルアミドブチルトリメトキシシラン
 M A m O T M S : 8 - メタクリルアミドオクチルトリメトキシシラン
 M A m D D T M S : 1 2 - メタクリルアミドドデシルトリメトキシシラン
 M A m O D T M S : 1 8 - メタクリルアミドオクタデシルトリメトキシシラン
 A M B T M S : 3 - アクリルアミド - 3 - メチルブチルトリメトキシシラン
 4 - P T M S : 4 - ペンテニルトリメトキシシラン
 V M S : ビニルトリメトキシシラン
 M A m M T M S : メタクリルアミドメチルトリメトキシシラン
 A M P T M S : 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロピルトリメトキシシラン

10

【 0 0 7 9 】

[シリル基含有 P V A の合成]

下記の方法により P V A を製造し、そのけん化度、上記式（ 1 ）で表される基を有する単量体単位の含有率（ S ）（一部の例では、シリル基を有する単量体単位の含有率）、粘度平均重合度（ P ）を求めた。また、以下の評価方法にしたがって、無機質材料用コーティング剤の性能を評価した。

20

【 0 0 8 0 】

[P V A の分析方法]

P V A の分析は、特に断らない限り J I S - K 6 7 2 6 に記載の方法に従って行った。

【 0 0 8 1 】

[合成例 1] P V A 1 の製造

攪拌機、還流冷却管、窒素導入管、コモノマー滴下口及び開始剤の添加口を備えた 6 L セパラブルフラスコに、酢酸ビニル 1 , 5 0 0 g、メタノール 5 0 0 g、上記式（ 1 ）で表される基を有する単量体（モノマー A）としての M A m P T M S 1 . 8 7 g を仕込み、窒素バブリングをしながら 3 0 分間系内を窒素置換した。また、ディレー溶液として M A m P T M S をメタノールに溶解して濃度 8 % としたコモノマー溶液を調製し、窒素ガスのバブリングにより窒素置換した。反応器の昇温を開始し、内温が 6 0 となったところで、2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル（ A I B N ） 0 . 8 g を添加し重合を開始した。ディレー溶液を滴下して重合溶液中のモノマー組成（酢酸ビニルとモノマー A（ M A m P T M S ）の比率）が一定となるようにしながら、6 0 で 2 . 7 時間重合した後、冷却して重合を停止した。重合を停止するまで加えたコモノマー溶液（逐次添加液）の総量は 9 9 g であった。また、重合停止時の固形分濃度は 2 9 . 0 % であった。続いて 3 0 、減圧下でメタノールを時々添加しながら未反応の酢酸ビニルモノマーの除去を行い、上記式（ 1 ）で表される基を有するポリ酢酸ビニル（ P V A c ）を 4 0 % 含有するメタノール溶液を得た。さらに、これに P V A c 中の酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比が 0 . 0 4、P V A c の固形分濃度が 3 0 質量％となるように、メタノール及び水酸化ナトリウムを 1 0 質量％含有するメタノール溶液をこの順序で攪拌下に加え、4 0 でけん化反応を開始した。アルカリ溶液を添加後、約 5 分でゲル状物が生成した。このゲル状物を粉砕器にて粉砕し、4 0 で 1 時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチルを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和が終了したことを確認した後、濾別して白色固体を得、これにメタノールを加えて室温で 3 時間放置洗浄した。上記の洗浄操作を 3 回繰り返した後、遠心脱液して得られた白色固体を乾燥機中 6 5 で 2 日間放置し、上記式（ 1 ）で表される基を有する P V A 1 を得た。P V A 1 の粘度平均重合度（ P ）は 1 , 7 0 0、けん化度は 9 8 . 6 モル％であった。

30

40

50

【 0 0 8 2 】

得られた P V A 1 の上記式 (1) で表される基を有する単量体単位の含有率 (シリル基を有する単量体単位の含有率) は、この P V A の前駆体である P V A c のプロトン N M R から求めた。具体的には、得られた P V A c の再沈精製を n - ヘキサン / アセトンで 3 回以上十分に行った後、5 0 の減圧下で乾燥を 2 日間行い、分析用の P V A c を作製した。この P V A c を C D C l ₃ に溶解させ、5 0 0 M H z のプロトン N M R (J E O L G X - 5 0 0) を用いて室温で測定した。酢酸ビニル単位の主鎖メチンに由来するピーク (4 . 7 ~ 5 . 2 p p m) とモノマー A 単位のメトキシ基のメチルに由来するピーク (3 . 4 ~ 3 . 8 p p m) とから、下記式を用いて式 (1) で表される基を有する単量体単位の含有率 (S) を算出した。P V A 1 において、含有率 (S) は 0 . 5 モル % であった。

10

式 (1) で表される基を有する単量体単位の含有率 (S : モル %)

$$= \{ (\text{のピーク面積} / 9) / (\text{のピーク面積} + (\text{のピーク面積} / 9)) \} \times 1 0 0$$
 【 0 0 8 3 】

[合成例 2 ~ 2 1 及び比較合成例 1 ~ 1 5] P V A 2 ~ P V A 3 6 の製造

酢酸ビニル及びメタノールの仕込み量、モノマー A の種類や添加量等の重合条件、けん化時における P V A c の濃度、酢酸ビニル単位に対する水酸化ナトリウムのモル比等のけん化条件を表 1 及び表 2 に示すように変更したこと以外は、合成例 1 と同様にして P V A 2 ~ P V A 3 6 を得た。得られた各 P V A について分析した結果を表 1 及び表 2 に示す。なお、表 2 中、「含有率 (S) 2」は、式 (1) で表される基を有する単量体単位以外

20

【 0 0 8 4 】

【 表 1 】

	PVAの種類	重合条件					けん化条件			分析結果					
		酢酸 ビニル	メタノール	開始剤初 期添加量	重合時間	変性種			PVAc 濃度	NaOH モル比	粘度平均 重合度(P)	含有率(S)	P×S	けん化度	
						モノマーA	初期添加量 (g)※1	逐次添加液中の モノマーA濃度 (%)							逐次 添加量 (g)
		(g)	(g)	(g)	(h)				(%)	—	—	(モル%)	—	(モル%)	
合成例1	PVA1	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6
合成例2	PVA2	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	0.93	5	79	30	0.04	1,700	0.25	425	98.4
合成例3	PVA3	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	5.66	50	24	15	0.04	4,000	1.5	6,000	98.4
合成例4	PVA4	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	0.37	1	80	15	0.04	4,000	0.1	400	98.7
合成例5	PVA5	1,500	167	0.8	1.8	MAmPTMS	3.75	50	25	20	0.04	3,000	1.0	3,000	98.8
合成例6	PVA6	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	3.75	20	70	20	0.04	2,400	1.0	2,400	98.4
合成例7	PVA7	1,500	320	0.8	2.5	MAmPTMS	11.5	40	102	20	0.04	2,000	2.9	5,800	98.8
合成例8	PVA8	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	23.75	30	41	30	0.04	1,000	5.8	5,800	98.5
合成例9	PVA9	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	7.58	25	161	30	0.04	1,000	2.0	2,000	98.6
合成例10	PVA10	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	1.87	8	124	30	0.04	1,000	0.5	500	98.4
合成例11	PVA11	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	23.75	80	201	35	0.04	500	6.0	3,000	98.8
合成例12	PVA12	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	3.75	50	51	35	0.04	500	1.0	500	98.3
合成例13	PVA13	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.01	1,700	0.5	850	93.5
合成例14	PVA14	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTMS	1.87	8	99	30	0.009	1,700	0.5	850	89.2
合成例15	PVA15	1,500	500	0.8	2.7	MAmPTES	2.18	10	93	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5
合成例16	PVA16	1,500	500	0.8	2.7	MAmBTMS	1.97	10	84	30	0.04	1,700	0.5	850	98.6
合成例17	PVA17	1,500	500	0.8	2.7	MAmOTMS	2.34	10	100	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例18	PVA18	1,500	500	0.8	2.7	MAmDDTMS	2.82	10	119	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例19	PVA19	1,500	500	0.8	2.7	MAmODTMS	3.45	15	98	30	0.04	1,700	0.5	850	98.5
合成例20	PVA20	1,500	500	0.8	2.7	AMBTMS	1.97	10	83	30	0.04	1,700	0.5	850	98.4
合成例21	PVA21	1,500	500	0.8	2.7	4-PTMS	14.49	1	65	30	0.04	1,700	0.5	850	98.7

※1:モノマーAをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

【表 2】

	PVAの種類	重合条件					変性種		けん化条件		分析結果				
		酢酸ビニル	メタノール	開始初期重合期添加量	重合時間	モノマーA	初期添加量 (g)※1	逐次添加液中の モノマーA濃度 (%)	逐次 添加量 (g)	PVAc 濃度	NaOH モル比	粘度平均 重合度 (P)	含有率 (S)※2	P×S	けん化度 (モル%)
		(g)	(g)	(g)	(h)					(%)	—	—	(モル%)	—	(モル%)
	比較合成例1	1,500	500	0.8	3.0	VMS	11.29	1	73	30	0.03	1,700	0.5	850	98.4
	比較合成例2	1,500	500	0.8	3.0	VMS	5.63	0.5	73	30	0.03	1,700	0.25	425	98.3
	比較合成例3	1,500	500	0.8	3.0	VMS	4.5	0.5	58	30	0.03	1,700	0.2	340	98.7
	比較合成例4	1,500	643	0.4	2.6	—	—	—	—	30	0.02	1,700	0	0	98.5
	比較合成例5	1,500	265	0.8	1.9	VMS	11.29	0.5	105	20	0.03	2,400	0.5	1,200	98.8
	比較合成例6	1,500	265	0.8	1.9	VMS	2.25	0.1	105	20	0.03	2,400	0.1	240	98.1
	比較合成例7	1,500	1,000	1.5	3.0	VMS	11.29	0.5	170	30	0.03	1,000	0.5	500	98.4
	比較合成例8	1,500	2,250	3.0	3.6	VMS	22.7	2	105	35	0.03	500	1	500	98.2
	比較合成例9	1,500	500	0.8	2.9	MAmMTMS	1.66	10	74	30	0.03	1,700	0.5	850	98.1
	比較合成例10	1,500	500	0.8	2.8	AMPTMS	1.86	10	81	30	0.03	1,700	0.5	850	98.6
	比較合成例11	1,500	2,250	3.0	3.8	MAmPTMS	1.87	50	26	35	0.04	500	0.5	250	98.4
	比較合成例12	1,500	167	0.8	1.9	MAmPTMS	0.37	1	130	20	0.04	3,000	0.1	300	98.7
	比較合成例13	1,500	1,000	1.5	3.0	MAmPTMS	25.8	30	45	30	0.04	1,000	6.5	6,500	98.5
	比較合成例14	1,500	265	0.8	2.1	MAmPTMS	11.5	40	105	20	0.04	2,400	3.0	7,200	98.4
	比較合成例15	1,500	70	0.8	1.0	MAmPTMS	6.9	50	29	15	0.04	4,000	1.8	7,200	98.3

※1：モノマーAをメタノールで希釈せずそのまま仕込んだ。
 ※2：式(1)で表される基を有する単量体単位に該当しない、シリル基を有する単量体単位の含有率も含む。

【0086】

[実施例1]

<無機質材料用コーティング剤の調製>

PVA1を用い、PVA1の15%水溶液を調製し、その100部に対し、塩化ビニル系樹脂エマルジョン(日本ゼオン製Geon576、固形分55%)を120部配合し、水を加えて固形分濃度25%の組成物を得た。この組成物100部に耐水化剤としてコロイダルシリカ(触媒化成工業製CataloidSI-500、固形分20%)5部を加え、無機質材料用コーティング剤を調製した。下記の評価方法により無機質材料用コーティング剤の粘度安定性、皮膜の耐水性、多孔性無機板に塗布した際の止水性能を評価した。結果を表3に示す。なお、表3中、1は、PVAが水溶液に対して完全に溶解しなかったことを示す。

【0087】

〔無機質材料用コーティング剤の粘度安定性〕

上記調製した無機質材料用コーティング剤を 20℃ 恒温槽中に放置し、コーティング剤の温度が 20℃ になった直後の粘度と 7 日後の粘度を測定した。溶液の温度が 20℃ になった直後の粘度で 7 日後の粘度を除した値（7 日後の粘度 / 直後の粘度）を求め、これを粘度比（倍）とし、以下の基準にしたがって判定した。

【0088】

- A：2.5 倍未満
- B：2.5 倍以上 3.5 倍未満
- C：3.5 倍以上 5.0 倍未満
- D：5.0 倍以上であるが、無機質材料用コーティング剤はゲル化していない
- E：無機質材料用コーティング剤は流動性を失いゲル化している

10

【0089】

〔皮膜の耐水性〕

上記調製した無機質材料用コーティング剤を 20℃ で流延し、厚み 40 μm の皮膜を得た。得られた皮膜を縦 10 cm、横 10 cm の大きさに切り出し、試験片を作製した。この試験片を 20℃ の蒸留水に 30 分間浸漬した後、取り出し（回収し）、表面に付着した水分をガーゼで拭き取り、水膨潤時の質量を測定した。水膨潤時の質量を測定した試験片を 105℃ で 16 時間乾燥した後、乾燥時の質量を測定した。ここで水膨潤時の質量を乾燥時の質量で除した値を求めてこれを膨潤度（倍）とし、以下の基準にしたがって判定した。

20

【0090】

- S：3.0 倍未満
- A：3.0 倍以上 4.0 倍未満
- B：4.0 倍以上 5.0 倍未満
- C：5.0 倍以上 8.0 倍未満
- D：8.0 倍以上
- E：浸漬した試験片を回収することができない

【0091】

〔透水性試験（止水性能）〕

多孔性無機板である石膏ボードに、上記調製した無機質材料用コーティング剤を固形分で 20 g / m² 塗布し、80℃ にて 20 分間乾燥後、20℃、65% RH 条件下で 7 日間放置して、試験体を得た。この試験体の表面に、三角ロート（内径 6 cm、ガラス製）の開口端をエポキシ系接着剤で漏水しない様に固定し、その先にビュレットを継ぎ、初期水頭 25 cm になるよう水を入れ、8 時間後の水量減少量を読み取った。値の小さい程、止水性能が良好なことを示し、以下の基準にしたがって判定した。

30

- A：0.10 (L / m² · 8 hr) 未満
- B：0.10 (L / m² · 8 hr) 以上 0.2 (L / m² · 8 hr) 未満
- C：0.2 (L / m² · 8 hr) 以上 0.5 (L / m² · 8 hr) 未満
- D：0.5 (L / m² · 8 hr) 以上 1.0 (L / m² · 8 hr) 未満
- E：1.0 (L / m² · 8 hr) 以上

40

【0092】

〔実施例 2 ～ 2.1 及び比較例 1 ～ 1.5〕

実施例 1 において PVA 1 に代えて、表 3 に示した PVA を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして無機質材料用コーティング剤を調製し、評価した。その結果を表 3 に併せて示す。

【0093】

〔実施例 2.2〕

実施例 1 において、塩化ビニル系樹脂エマルジョンに代えて、（メタ）アクリル酸エステル系樹脂エマルジョン（日本アクリル化学製、プライマル C - 72、固形分 45%、ガラス転移温度 32℃）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして無機質材料用コーティ

50

ング剤を調製し、評価した。その結果を表 3 に併せて示す。

【 0 0 9 4 】

[実施例 2 3]

実施例 1 において、塩化ビニル系樹脂エマルジョンに代えて、エチレン - 酢酸ビニル共重合体樹脂エマルジョン（クラレ製、パンフレックス OM - 5 0 1 0 NT、固形分 5 5 %）を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして無機質材料用コーティング剤を調製し、評価した。その結果を表 3 に併せて示す。

【 0 0 9 5 】

【表 3】

	PVA の種類	コーティング剤 の粘度安定性	皮膜 の耐水性	止水性能
実施例1	PVA1	B	A	A
実施例2	PVA2	A	B	B
実施例3	PVA3	D	A	A
実施例4	PVA4	A	B	A
実施例5	PVA5	D	A	A
実施例6	PVA6	D	A	A
実施例7	PVA7	D	A	A
実施例8	PVA8	D	A	A
実施例9	PVA9	B	A	A
実施例10	PVA10	A	A	B
実施例11	PVA11	D	A	B
実施例12	PVA12	A	C	C
実施例13	PVA13	B	B	A
実施例14	PVA14	A	C	B
実施例15	PVA15	A	A	A
実施例16	PVA16	B	A	A
実施例17	PVA17	A	S	A
実施例18	PVA18	B	S	A
実施例19	PVA19	D	S	C
実施例20	PVA20	A	B	A
実施例21	PVA21	C	A	A
実施例22	PVA1	B	A	A
実施例23	PVA1	B	A	A
比較例1	PVA22	※1	※1	※1
比較例2	PVA23	B	E	C
比較例3	PVA24	A	E	D
比較例4	PVA25	A	E	E
比較例5	PVA26	※1	※1	※1
比較例6	PVA27	B	E	C
比較例7	PVA28	E	D	C
比較例8	PVA29	D	E	D
比較例9	PVA30	E	C	B
比較例10	PVA31	D	C	D
比較例11	PVA32	A	D	D
比較例12	PVA33	A	D	B
比較例13	PVA34	E	A	A
比較例14	PVA35	※1	※1	※1
比較例15	PVA36	※1	※1	※1

※1:PVAが水溶液に対して完全に溶解しなかったことを示す。

【 0 0 9 6 】

表 3 に示されるように、実施例 1 ～ 2 3 で調製した無機質材料用コーティング剤（P V

10

20

30

40

50

A 1 ~ 2 1) は、十分な水溶性及び粘度安定性を有し、耐水性の高い皮膜を得ることができ、止水性能に優れることが分かる。ここで、粘度安定性は D 以上であれば実用上十分な粘度安定性を有しているとし、他の 2 項目は C 以上であることが、より優れている評価とする。さらに、P V A の粘度平均重合度 (P)、けん化度、単量体単位の構造、含有率 (S)、粘度平均重合度 (P) と含有率 (S) の積 ($P \times S$) 及び水溶液の pH を特定した、実施例 1、9、15 ~ 18、21 ~ 23 の無機質材料用コーティング剤は、粘度安定性、得られた皮膜の耐水性、止水性能に特に優れている (粘度安定性が C 以上の評価であり、得られた皮膜の耐水性、止水性能が共に A 以上の評価)。なお、例えば実施例 2 ~ 8、10 ~ 14、19 ~ 20 は、粘度安定性、得られた皮膜の耐水性、止水性能等が若干低下することが分かる。これは粘度平均重合度 (P) やけんか度の低下、単量体単位の構造が違ふことに起因していると考えられる。

10

【 0 0 9 7 】

一方、P V A が規定の要件を満たさない場合 (比較例 1 ~ 15)、実用上十分な粘度安定性を有さなかったり、得られた皮膜の耐水性、止水性能が低下することが分かる。これは単量体単位の構造が違ふことや、粘度平均重合度 (P) と含有率 (S) の積 ($P \times S$) が小さく、または大きくなることに起因していると考えられる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 9 8 】

本発明の無機質材料用コーティング剤は、十分な取扱性及び粘度安定性を有し、耐水性高い皮膜を得ることができ、止水性能に優れる。従って本発明の無機質材料用コーティング剤は、多孔性無機板用シーラー等として好適に用いられる。

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100154472
弁理士 新庄 孝
- (74)代理人 100184697
弁理士 川端 和也
- (74)代理人 100181939
弁理士 柴尾 猛
- (72)発明者 田岡 悠太
岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
- (72)発明者 加藤 雅己
岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
- (72)発明者 仲前 昌人
東京都千代田区大手町1丁目1番3号 株式会社クラレ内

審査官 桜田 政美

- (56)参考文献 特開2001-139751(JP,A)
特開2005-220348(JP,A)
特開昭59-184208(JP,A)
特開昭61-211356(JP,A)
特開昭59-179648(JP,A)
特開昭59-184760(JP,A)
特開昭58-167485(JP,A)
特開昭61-072047(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| C09D | 143/04 |
| B05D | 7/00 |
| B05D | 7/24 |
| C08F | 216/06 |
| C08F | 230/08 |