

明 細 書

発明の名称：防汚塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、防汚塗料組成物及びその製造方法、防汚塗料組成物を用いた防汚塗膜、並びに防汚塗膜付き基材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリオルガノシロキサン系防汚塗膜は、従来の水和分解型、加水分解型等の防汚塗膜に比べて環境負荷が低いことから、船舶、水中構造物、漁業資材等への水生生物の付着を防止するために広く用いられている。更に、ミクロ生物種への防汚性を向上させる観点から、防汚剤（特にピリチオン金属塩）を含有させて利用されている。

特許文献1には、スライムに対する防汚性（耐スライム性）が高く、かつ強度やゴム物性等に優れた塗膜を形成できる防汚塗料組成物であって、好適な粘度（スプレー塗装作業時の霧化性及び塗膜表面レベリング性）及びタレ止め性を有し、更にそれらの特性の劣化が抑制された、貯蔵安定性が高い防汚塗料組成物を提供することを目的として、（A）1分子中に少なくとも2個のシラノール基を有するジオルガノポリシロキサン、（B）1分子中に少なくとも2個の加水分解性基を有するオルガノシラン及び／又はその部分加水分解縮合物、及び（C）ピリチオン金属塩を含有することを特徴とする防汚塗料組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2014／077205号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ピリチオン金属塩に関し、近年、3 μ m以下程度の小粒径の製品が主流となりつつあり、それに伴い、分散性の低下や、防汚塗料の粘度上昇、貯蔵安

定性の低下などの問題が生じる場合があり、小粒径のピリチオン金属塩を硬化性ポリオルガノシロキサンを含有する防汚塗料組成物に適用するために、分散性を向上させることが求められていた。しかし、特許文献1には、ピリチオン金属塩の小粒径化に伴う分散性の低下について検討されていなかった。

本発明は、得られる防汚塗膜の防汚性に優れ、製造作業性に優れると共に、分散性に優れ、貯蔵後においても凝集物の発生が抑制され、更に、貯蔵後においても高いタレ止め性が維持された、貯蔵安定性に優れる防汚塗料組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。更に本発明は、前記防汚塗料組成物から得られる防汚塗膜、該防汚塗膜を有する防汚塗膜付き基材及びその製造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

[0005] 本発明者は、前記の課題に鑑み鋭意研究したところ、小粒径のピリチオン金属塩を含有するポリオルガノシロキサン系防汚塗料において、酸化ポリエチレンワックスを使用することにより、前記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

本発明は、以下の[1]～[14]に関する。

[1] 硬化性ポリオルガノシロキサン(A)、ピリチオン金属塩(B)、及び酸化ポリエチレンワックス(C)を含み、
下記条件A及び条件Bの少なくとも1つを満たす、
防汚塗料組成物。

条件A：防汚塗料組成物中のピリチオン金属塩(B)のメディアン径(D₅₀)が5.0 μ m以下である

条件B：原料であるピリチオン金属塩(B)のメディアン径(D₅₀)が3.0 μ m以下である

[2] 前記ピリチオン金属塩(B)が銅ピリチオンである、[1]に記載の防汚塗料組成物。

[3] 更に、滑り剤(D)を含有する、[1]又は[2]に記載の防汚

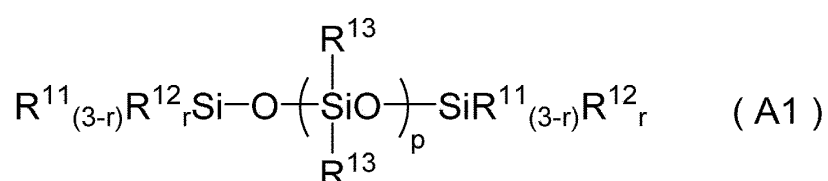
塗料組成物。

〔４〕 更に、着色顔料（Ｅ）を含有する、〔１〕～〔３〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物。

〔５〕 前記着色顔料（Ｅ）が、有機顔料を含有する、〔４〕に記載の防汚塗料組成物。

〔６〕 硬化性ポリオルガノシロキサン（Ａ）が、下記式（Ａ１）で表される化合物である、〔１〕～〔５〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物。

[0006] [化1]



（式（Ａ１）中、 R^{11} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～１６のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、又はハロゲン化アルキル基を示し、 R^{12} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、又は加水分解性基を示し、 r は１～３の整数を示し、 p は１０～１０，０００を示す。）

[0007] 〔７〕 防汚塗料組成物の固形分中の硬化性ポリオルガノシロキサン（Ａ）の含有量が、４５質量％以上８５質量％以下である、〔１〕～〔６〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物。

〔８〕 防汚塗料組成物の固形分中のピリチオン金属塩（Ｂ）の含有量が、０．５質量％以上１５質量％以下である、〔１〕～〔７〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物。

〔９〕 防汚塗料組成物の固形分中の酸化ポリエチレンワックス（Ｃ）の含有量が、０．１質量％以上３．０質量％以下である、〔１〕～〔８〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物。

〔１０〕 〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

〔１１〕 基材と、該基材の表面に設けられた〔１０〕に記載の防汚塗膜

を有する、防汚塗膜付き基材。

[12] 下記(1-1)及び(1-2)、又は下記(2-1)及び(2-2)を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。

(1-1) 基材の表面に、[1]～[9]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物を塗布又は含浸させ、塗布体又は含浸体を得る工程

(1-2) 該工程(1-1)により得られた塗布体、又は含浸体を乾燥させて防汚塗膜を形成する工程

(2-1) [1]～[9]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物を乾燥させて防汚塗膜を形成する工程

(2-2) 該工程(2-1)で得られた防汚塗膜を基材に貼付する工程

[13] 工程a及び工程bをこの順で有する、[1]～[9]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物の製造方法。

工程a：ピリチオン金属塩(B)及び酸化ポリエチレンワックス(C)を含有する混合物Aを得る工程

工程b：工程aで得られた混合物A及び硬化性ポリオルガノシロキサン(A)を混合し、防汚塗料組成物を得る工程

[14] 前記工程aにおいて、原料であるピリチオン金属塩(B)のメディアン径(D50)が $3.0\mu\text{m}$ 以下である、[13]に記載の防汚塗料組成物の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、得られる防汚塗膜の防汚性に優れ、製造作業性に優れると共に、分散性に優れ、貯蔵後においても凝集物の発生が抑制され、更に、貯蔵後においても高いタレ止め性が維持された、貯蔵安定性に優れる防汚塗料組成物及びその製造方法が提供される。更に本発明によれば、前記防汚塗料組成物から得られる防汚塗膜、該防汚塗膜を有する防汚塗膜付き基材及びその製造方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に、本発明の防汚塗料組成物及びその製造方法、前記防汚塗料組成物

用いた防汚塗膜、並びに防汚塗膜付き基材及びその製造方法について詳細に説明する。

[0010] [防汚塗料組成物]

本発明の防汚塗料組成物は、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）、ピリチオン金属塩（B）、及び酸化ポリエチレンワックス（C）を含み、下記条件A及び条件Bの少なくとも1つを満たす。

条件A：防汚塗料組成物中のピリチオン金属塩（B）のメディアン径（D₅₀）が5.0 μm以下である

条件B：原料であるピリチオン金属塩（B）のメディアン径（D₅₀）が3.0 μm以下である

[0011] 本発明の防汚塗料組成物によれば、得られる防汚塗膜の防汚性に優れ、製造作業性に優れると共に、分散性に優れ、貯蔵後においても凝集物の発生が抑制され、更に、貯蔵後においても高いタレ止め性が維持された、貯蔵安定性に優れる防汚塗料組成物が提供される。

上記の効果が得られる詳細な理由は不明であるが、防汚塗料組成物が硬化性ポリオルガノシロキサン（A）及びピリチオン金属塩（B）を含有することにより、防汚性に優れるものと考えられる。

また、酸化ポリエチレンワックス（C）を含有することにより、防汚塗料組成物中のピリチオン金属塩（B）及び／又は原料であるピリチオン金属塩（B）が小粒径であっても、粘度の上昇が抑制され、塗料調製における製造作業性に優れると共に、分散性に優れ、貯蔵後においても凝集物の発生が抑制され、更に、貯蔵後においても高いタレ止め性が維持されたと考えられる。なお、上記の効果は、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）、ピリチオン金属塩（B）、及び酸化ポリエチレンワックス（C）の組み合わせにおいて初めて奏される効果であった。

以下、防汚塗料組成物が含有する各成分について説明する。

[0012] [硬化性ポリオルガノシロキサン（A）]

本実施形態の防汚塗料組成物は、防汚塗膜の防汚性を高めることを目的と

して、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）を含有する。

本実施形態に用いる硬化性ポリオルガノシロキサン（A）は、ポリオルガノシロキサン構造を有する主鎖と、反応性基を有し、該反応性基が互いに反応するか、又は該反応性基と後述する有機ケイ素架橋剤（I）の反応性基とが反応することにより三次元架橋構造を形成して硬化するものが挙げられる。また、後述のシランカップリング剤とも反応してもよい。

ポリオルガノシロキサン構造としては、ポリジメチルシロキサン構造、ポリメチルフェニルシロキサン構造等が挙げられ、中でもポリジメチルシロキサン構造が好ましく、アルキレン基やポリオキシアルキレン基等がブロック状で存在していてもよい。

また、主鎖と反応性基の連結部位として、例えばアルキレン基やポリオキシアルキレン基等が存在していてもよい。

[0013] 前記反応性基は、付加反応性基又は縮合反応性基であり、硬化反応において、硬化阻害物質の影響が少なく、安定した反応速度が得られる観点から、縮合反応性基であることが好ましい。

前記縮合反応性基としては、シラノール基、オキシムシリル基、アシルオキシシリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アミノシリル基、アミドシリル基等が挙げられ、シラノール基、オキシムシリル基、アシルオキシシリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基が好ましく、シラノール基、オキシムシリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基がより好ましく、シラノール基、オキシムシリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基が更に好ましく、シラノール基、オキシムシリル基がより更に好ましい。

オキシム基としては、炭素数が1～10のオキシム基が好ましく、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基、メチルイソプロピルケトオキシム基、及びメチルイソブチルケトオキシム基がより好ましく、メチルエチルケトオキシム基及びメチルイソブチルケトオキシム基が更に好ましい。

アルコキシ基としては、炭素数が1～6のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が更に好ましく、メトキシ基がより更に好ましい。

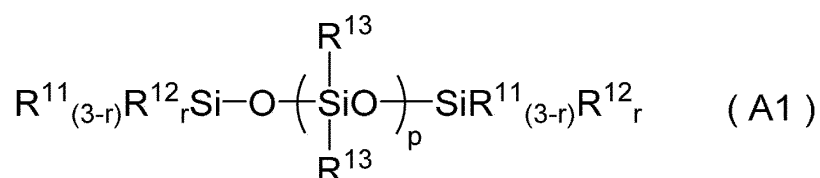
オキシム基やアルコキシ基は、前記縮合反応性基として、1のケイ素原子に2以上のオキシム基又はアルコキシ基が結合していることが好ましい。

[0014] 前記反応性基の位置としては、主鎖のケイ素原子との直接結合、側鎖中、主鎖の両末端、主鎖の片末端が挙げられ、主鎖の両末端が好ましい。

[0015] 硬化性ポリオルガノシロキサン(A)は、反応性基を有する硬化性ポリオルガノシロキサンであることが好ましい。その具体例としては、シラノール基含有シリコーン、オキシムシリル基含有シリコーン、アルコキシ基含有シリコーン、エノールシリルエーテル基含有シリコーンが挙げられ、シラノール基含有シリコーン、オキシムシリル基含有シリコーン、アルコキシ基含有シリコーンが好ましく、シラノール基含有シリコーン、オキシムシリル基含有シリコーンがより好ましい。

[0016] 前記反応性基を有する硬化性ポリオルガノシロキサン(A)としては、硬化時にシリコーンゴムを形成するものが好ましく、例えば、下記式(A1)で表される化合物が好ましい。

[0017] [化2]



(式(A1)中、 R^{11} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～16のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、又はハロゲン化アルキル基を示し、 R^{12} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、又は加水分解性基を示す。また、 r は1～3の整数を示し、 p は10～10,000を示す。)

[0018] 式(A1)中、 R^{11} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～16のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコ

キシ基、又はハロゲン化アルキル基を示す。

R^{11} 及び R^{13} におけるアルキル基は炭素原子数 1 ～ 16 のものであり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、及びヘプチル基等が挙げられる。

R^{11} 及び R^{13} におけるアルケニル基は炭素原子数 2 ～ 16 のものであり、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ペンテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、及びシクロヘキセニル基等が挙げられる。

R^{11} 及び R^{13} におけるアリール基は炭素原子数 6 ～ 16 のものであり、芳香環上にアルキル基等の置換基を有していてもよく、例えば、フェニル基、トリル基（メチルフェニル基）、キシリル基（ジメチルフェニル基）、及びナフチル基等が挙げられる。

R^{11} 及び R^{13} におけるアラルキル基は炭素原子数 7 ～ 16 のものであり、例えば、ベンジル基、2-フェニルエチル基、2-ナフチルエチル基、及びジフェニルメチル基等が挙げられる。

R^{11} 及び R^{13} におけるハロゲン化アルキル基は炭素原子数 1 ～ 16 のものであり、例えば、前記アルキル基に含まれる水素原子の一部又は全部がフッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子等のハロゲン原子に置き換えられた基が挙げられる。

[0019] これらの中でも、式 (A1) における R^{11} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基及びアリール基が好ましく、メチル基、エチル基、ビニル基及びフェニル基がより好ましく、メチル基及びビニル基が更に好ましい。

また、式 (A1) における R^{13} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基及びアリール基が好ましく、メチル基、エチル基、ビニル基及びフェニル基がより好ましく、メチル基、エチル基、及びフェニル基が更に好ましく、メチル基及びフェニル基がより更に好ましい。

なお、複数存在する R^{13} はそれぞれ同一でも異なってもよい。また、 R^{11} が複数存在するとき、それぞれ同一でも異なってもよい。

[0020] 式 (A 1) 中、 R^{12} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基又は加水分解性基を示す。

R^{12} における加水分解性基としては、例えば、オキシム基、アシルオキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アミノ基、アミド基、及びアミノオキシ基等が挙げられる。

R^{12} におけるオキシム基としては、総炭素原子数が1～10のオキシム基が好ましく、例えば、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基、メチルイソプロピルケトオキシム基、及びメチルイソブチルケトオキシム基等が挙げられる。

R^{12} におけるアシルオキシ基 ($RC(=O)O-$) としては、総炭素原子数が1～10の脂肪族系アシルオキシ基、又は総炭素原子数7～12の芳香族系アシルオキシ基が好ましく、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、及びベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

[0021] R^{12} におけるアルコキシ基としては、総炭素原子数が1～10のアルコキシ基が好ましい。なお、 R^{12} におけるアルコキシ基においては、1以上の炭素原子間に1個以上の酸素原子が存在していてもよい。

R^{12} におけるアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基、及びエトキシエトキシ基等が挙げられる。

R^{12} におけるアルケニルオキシ基としては、炭素原子数3～10のアルケニルオキシ基が好ましく、例えば、イソプロペニルオキシ基、イソブテニルオキシ基、及び1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等が挙げられる。

[0022] R^{12} におけるアミノ基としては、炭素原子数1～10のアミノ基が好ましく、例えば、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N-ブチルアミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、及びシクロヘキシルアミノ基等が挙げられる。

R^{12} におけるアミド基としては、総炭素原子数2～10のアミド基が好ましく、例えば、N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基、及

びN-メチルベンズアミド基等が挙げられる。

R^{12} におけるアミノオキシ基としては、総炭素原子数2～10のアミノオキシ基が好ましく、例えば、N、N-ジメチルアミノオキシ基、及びN、N-ジエチルアミノオキシ基等が挙げられる。

[0023] これらの中でも、形成する防汚塗膜が硬化性及び防汚性に優れる点で、式(A1)における R^{12} は、ヒドロキシ基、オキシム基、及びアルコキシ基が好ましく、ヒドロキシ基及びオキシム基がより好ましく、ヒドロキシ基、メチルエチルケトオキシム基、及びメチルイソブチルケトオキシム基が更に好ましい。

なお、複数存在する R^{12} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0024] 式(A1)中、 r は1～3の整数を示す。

R^{12} がヒドロキシ基である場合、 r は好ましくは1であり、 R^{12} がヒドロキシ基以外の置換基である場合、 r は好ましくは2である。

式(A1)中、 p は10～10,000を示し、好ましくは100～1,000であり、下記重量平均分子量を満たすように適宜調整することができる。

なお、 p は、 $-(SiR^{13}_2-O)-$ の平均繰り返し数を意味する。

[0025] 硬化性ポリオルガノシロキサン(A)の重量平均分子量(Mw)は、防汚塗料組成物の製造時の作業性を向上させる観点、防汚塗料組成物の塗作業性、硬化性、及び形成された塗膜の強度を向上させる観点から、好ましくは500以上、より好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上、より更に好ましくは15,000以上、より更に好ましくは20,000以上であり、そして、好ましくは1,000,000以下、より好ましくは100,000以下、更に好ましくは50,000以下、より更に好ましくは40,000以下である。

本実施形態において、「重量平均分子量(Mw)」及び後述の「数平均分子量(Mn)」は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)を用いて測定し、分子量既知の標準ポリスチレンで換算して算出される。

[0026] また、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）の25℃における粘度は、防汚塗料組成物の製造時の作業性を向上させる観点、防汚塗料組成物の塗作業性、硬化性、及び形成された塗膜の強度を向上させる観点から、好ましくは20 mPa・s以上、より好ましくは100 mPa・s以上、更に好ましくは500 mPa・s以上、より更に好ましくは1,000 mPa・s以上であり、そして、好ましくは100,000 mPa・s以下、より好ましくは10,000 mPa・s以下、更に好ましくは5,000 mPa・s以下、より更に好ましくは3,000 mPa・s以下である。

なお、本明細書において硬化性ポリオルガノシロキサン（A）の25℃における粘度は、B型回転粘度計（例えば、型式BM、株式会社東京計器製）により測定した粘度である。

[0027] 防汚塗料組成物中の硬化性ポリオルガノシロキサン（A）の含有量は、形成される防汚塗膜の防汚性及び強度を向上させる観点から、好ましくは25質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは35質量%以上であり、そして、好ましくは90質量%以下、より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。

また、防汚塗料組成物の固形分中の硬化性ポリオルガノシロキサン（A）の含有量は、好ましくは45質量%以上、より好ましくは50質量%以上、更に好ましくは55質量%以上であり、そして、好ましくは85質量%以下、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは75質量%以下である。

なお、本明細書において「防汚塗料組成物の固形分」とは、後述する有機溶剤（F）及び各成分に溶剤として含まれる揮発成分を除いた成分を指し、「防汚塗料組成物の固形分中の含有量」は、防汚塗料組成物を125℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥させて得られた固形分中の含有量として算出することができる。

[0028] 硬化性ポリオルガノシロキサン（A）としては市販されているものを使用することができる。市販品としては、例えば、GELEST社製「DMS-S35」、及び信越化学工業株式会社製「KE-445」等が挙げられる。

また、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）としては、特開2001-139816号公報に記載のものを用いることもできる。

[0029]〔ピリチオン金属塩（B）〕

本実施形態の防汚塗料組成物は、防汚塗膜の防汚性を高めることを目的として、ピリチオン金属塩（B）を含有する。

ピリチオン金属塩（B）としては、銅ピリチオン及び亜鉛ピリチオンが例示され、これらの中でも、防汚塗膜の防汚性の観点から、銅ピリチオンが好ましい。

[0030] 本実施形態の防汚塗料組成物は、下記条件A及び条件Bの少なくとも1つを満たす。

条件A：防汚塗料組成物中のピリチオン金属塩（B）のメディアン径（D₅₀）が5.0 μm以下である

条件B：原料であるピリチオン金属塩（B）のメディアン径（D₅₀）が3.0 μm以下である

条件A及び条件Bの少なくとも一方を満たす場合、製造時に調製するピリチオン金属塩（B）を含有する混合物Aの粘度が高くなり、製造作業性が低下するという問題があった。また、貯蔵後にピリチオン金属塩（B）に由来すると考えられる凝集物を発生し、その結果、タレ止め性が低下し、つまり、タレを生じない乾燥前の膜厚（タレ限界のWet膜厚）が低下し、防汚塗膜の製造作業性にも劣るという問題があった。また、凝集物が発生する結果、得られる防汚塗膜の塗膜外観にも劣るという問題があった。

本実施形態において、上記の問題を解決する観点から、条件A及び条件Bの少なくとも一方を満たし、少なくとも条件Aを満たすことが好ましく、条件A及び条件Bの両方を満たすことがより好ましい。

本実施形態の防汚塗料組成物は、上述のような問題を解決するものである。

[0031] 条件Aに関し、塗料組成物中のピリチオン金属塩（B）のメディアン径の下限は特に限定されないが、上述する問題の発生がより抑制される観点から

、好ましくは1.0 μm 以上、より好ましくは1.5 μm 以上、更に好ましくは2.0 μm 以上である。また、メディアン径の上限は、5.0 μm 以下であれば上述の問題が顕著であり、4.8 μm 以下であればより顕著であり、4.5 μm 以下であれば更に顕著である。

条件Bに関し、原料であるピリチオン金属塩(B)のメディアン径の下限は特に限定されないが、上述する問題の発生がより抑制される観点から、好ましくは0.5 μm 以上、より好ましくは1.0 μm 以上、更に好ましくは1.5 μm 以上である。また、メディアン径の上限は、3.0 μm であれば上述の問題が顕著であり、2.5 μm 以下であればより顕著であり、2.0 μm 以下であれば更に顕著である。

ピリチオン金属塩(B)のメディアン径は、実施例に記載の方法により測定される。

[0032] 防汚塗料組成物の固形分中のピリチオン金属塩(B)の含有量は、防汚性に優れる防汚塗膜を得る観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、更に好ましくは3.0質量%以上、より更に好ましくは5.0質量%以上であり、そして、製造作業性、分散性、貯蔵安定性等の観点から、好ましくは15質量%以下、より好ましくは13質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0033] [酸化ポリエチレンワックス(C)]

本実施形態の防汚塗料組成物は、酸化ポリエチレンワックス(C)を含有する。酸化ポリエチレンワックス(C)を含有することにより、小粒径、すなわち、メディアン径が3.0 μm 以下のピリチオン金属塩(B)を使用しても、製造作業性に優れると共に、分散性に優れ、更に、貯蔵安定性に優れた防汚塗料組成物とすることができる。

[0034] 酸化ポリエチレンワックス(C)としては、例えば、ポリエチレンを酸化処理し、極性基を導入した樹脂が挙げられる。

このような酸化ポリエチレンワックス(C)は、従来公知の方法で合成して得てもよく、市販品でもよい。

市販品としては、楠本化成株式会社製の「ディスパロン4200-20」、伊藤精油株式会社製の「ASA D-120」等が挙げられる。

前記酸化ポリエチレンワックス(C)は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0035] 酸化ポリエチレンワックス(C)の酸価は、好ましくは10mg KOH/g以上、より好ましくは15mg KOH/g以上であり、そして、好ましくは40mg KOH/g以下、より好ましくは35mg KOH/g以下である。酸化ポリエチレンワックス(C)の酸価が上記範囲内であると、製造容易性に優れ、分散性及び貯蔵安定性に優れた防汚塗料組成物が得られるので好ましい。

[0036] 防汚塗料組成物の固形分中の酸化ポリエチレンワックス(C)の含有量(不揮発分)は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.25質量%以上であり、そして、好ましくは3.0質量%以下、より好ましくは2.2質量%以下、更に好ましくは1.5質量%以下、より更に好ましくは1.0質量%以下である。防汚塗料組成物の固形分中の酸化ポリエチレンワックス(C)の含有量が上記範囲内であると、製造容易性に優れ、分散性及び貯蔵安定性に優れた防汚塗料組成物が得られるので好ましい。

また、ピリチオン金属塩(B)100質量部に対する酸化ポリエチレンワックス(C)(不揮発分)の含有量は、同様の理由から、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは0.5質量部以上、更に好ましくは1.0質量部以上、より更に好ましくは1.5質量部以上であり、そして、好ましくは50質量部以下、より好ましくは40質量部以下、更に好ましくは30質量部以下である。

[0037] 防汚塗料組成物中の酸化ポリエチレンワックス(C)の有無は、防汚塗料組成物のキシレン不溶物から、溶媒分別により顔料を除いた試料をメチルエステル化し、得られたサンプルを高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(高温GPC)を用いて測定することで確認することができる。

[0038] 本実施形態の防汚塗料組成物は、前記（Ａ）～（Ｃ）以外に、その他の成分を含有することが好ましい。

その他の成分としては、滑り剤（Ｄ）、着色顔料（Ｅ）、有機溶剤（Ｆ）、シリカ粒子（Ｇ）、硬化触媒（Ｈ）、有機ケイ素架橋剤（Ｉ）、シランカップリング剤（Ｊ）、ピリチオン金属塩（Ｂ）以外の生物忌避剤（Ｋ）、着色顔料（Ｅ）及びシリカ粒子（Ｇ）以外の顔料、有機ケイ素架橋剤（Ｉ）以外の脱水剤、酸化ポリエチレンワックス（Ｃ）以外のタレ止め剤・沈降防止剤、酸化ポリエチレンワックス（Ｃ）以外の湿潤分散剤、酵素、難燃剤、及び熱伝導改良剤が挙げられる。

本実施形態の防汚塗料組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、滑り剤（Ｄ）、着色顔料（Ｅ）有機溶剤（Ｆ）、シリカ粒子（Ｇ）、硬化触媒（Ｈ）、有機ケイ素架橋剤（Ｉ）を含有することが好ましい。

[0039] 〔滑り剤（Ｄ）〕

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗料組成物の塗工作業性、防汚性の観点から、滑り剤（Ｄ）を含有する。

滑り剤（Ｄ）は、形成される防汚塗膜に滑り性を付与することで、水生生物の付着阻害性（防汚性）を向上させることができる。

滑り剤（Ｄ）は、２５℃において流動性を有するものであることが好ましく、液状であることがより好ましい。滑り剤が流動性を有することで、防汚塗膜内の移動性が高く、表面に滑りを与える効果を高めることができると考えられる。また、防汚塗料組成物の粘度を低減して塗布性も良好にできる。

滑り剤（Ｄ）としては、好ましくは油類及び親水性基を有するポリマーから選ばれる１種以上である。

[0040] 前記油類としては、シリコンオイル、パラフィンオイル、油脂が挙げられ、中でもシリコンオイルが好ましい。

パラフィンオイルとしては、流動パラフィン等が挙げられる。

油脂としては、脂肪酸とグリセリンのエステルであり、動物性油脂、植物性油脂等が挙げられる。

[0041] 前記親水性基を有するポリマーとしては、親水性基を有するアクリル系ポリマー、ポリグリセリンエステル、ポリアルキレングリコール等が挙げられ、親水性基を有するアクリル系ポリマーが好ましい。

ポリグリセリンエステルとしては、ポリグリセリン脂肪酸エステルが好ましい。ポリグリセリン脂肪酸エステルは、ポリグリセリンと脂肪酸のエステルであり、該脂肪酸としては、炭素数8以上24以下の飽和又は不飽和の脂肪酸であることが好ましく、例えば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が例示される。ポリグリセリンエステルにおけるグリセリンの平均繰返し数は、好ましくは3以上100以下、より好ましくは5以上30以下である。また、グリセリンエステルは、1つのエステル基を有するモノエステルであってもよく、2つのエステル基を有するジエステルであってもよく、3つ以上のエステル基を有するポリエステルであってもよい。ポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、例えば、阪本薬品工業株式会社製Sフェイスシリーズが例示される。

ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体及びそれらのアルキルエーテル等が挙げられる。

[0042] すなわち、滑り剤(D)は、シリコーンオイル、パラフィンオイル、油脂、親水性基を有するアクリル系ポリマー、ポリグリセリンエステル、及びポリアルキレングリコールよりなる群から選ばれる1種以上であることが好ましく、シリコーンオイル及び親水性基を有するアクリル系ポリマーから選ばれる1種以上であることがより好ましく、シリコーンオイルであることが更に好ましい。また、防汚塗料組成物の製造作業性及び形成される防汚塗膜の防汚性の点から、親水性基を有するアクリル系ポリマーを含むことが好ましく、シリコーンオイルと親水性基を有するアクリル系ポリマーの両方を含むことがより好ましい。

以下に好適な滑り剤(D)である、シリコーンオイル(D1)、親水性基

を有するアクリル系ポリマー（D 2）、及びパラフィンオイル（D 3）について、詳細に説明する。

[0043] <シリコーンオイル（D 1）>

本発明の防汚塗料組成物に用いられるシリコーンオイル（D 1）としては、ジメチルシリコーン（ポリジメチルシロキサン、未変性シリコーン）、変性シリコーンが挙げられる。変性シリコーンはジメチルシリコーンの一部のメチル基が、メチル基以外の有機基で置換されたものであり、片末端に反応性基を有していてもよい。

シリコーンオイルは界面張力が低く、低温等の環境下でも性質が変化しにくいため、防汚塗膜の表面に移動しやすく、効率的に水生生物の付着防止性（防汚性）や耐ダメージ性を改善することができる。

シリコーンオイル（D 1）が片末端に反応性基を有する場合、反応性基としては、シラノール基、オキシムシリル基、アシルオキシシリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アミノシリル基、アミドシリル基等が挙げられ、シラノール基、オキシムシリル基、アシルオキシシリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基が好ましく、シラノール基、オキシムシリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基がより好ましく、シラノール基、オキシムシリル基、アルケニルオキシシリル基が更に好ましく、シラノール基、オキシムシリル基がより更に好ましい。

オキシム基としては、炭素数が1以上10以下のオキシム基が好ましく、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基、メチルイソプロピルケトオキシム基、メチルイソブチルケトオキシム基がより好ましく、メチルイソブチルケトオキシム基が更に好ましい。

アルコキシ基としては、炭素数が1以上6以下のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が更に好ましく、メトキシ基がより更に好ましい。

オキシム基やアルコキシ基は、1のケイ素原子に2以上のこれらの基が結合していてもよく、1のケイ素原子に2以上のオキシム基又はアルコキシ基

が結合していることが好ましく、1のケイ素原子に2つのオキシム基が結合していることがより好ましい。

- [0044] シリコンオイル(D1)の25℃における粘度は、水生生物に対する滑り性を付与し、防汚性を向上させ、防汚塗料組成物の塗布性を向上させる観点から、好ましくは10 mPa・s以上、より好ましくは20 mPa・s以上、更に好ましくは40 mPa・s以上、より更に好ましくは60 mPa・s以上、より更に好ましくは80 mPa・s以上であり、そして、好ましくは10,000 mPa・s以下、より好ましくは5,000 mPa・s以下、更に好ましくは4,000 mPa・s以下である。

なお、本明細書において、シリコンオイル(D1)の25℃における粘度は、B型回転粘度計により測定した粘度を指す。

- [0045] また、シリコンオイル(D1)の25℃における動粘度は、水生生物に対する滑り性を付与し、防汚性を向上させ、防汚塗料組成物の塗布性を向上させる観点から、好ましくは10 mm²/s以上、より好ましくは30 mm²/s以上、更に好ましくは50 mm²/s以上であり、そして、好ましくは5,000 mm²/s以下、より好ましくは4,000 mm²/s以下、更に好ましくは3,500 mm²/s以下である。

- [0046] 変性シリコンとしては、フェニル変性シリコン、ポリエーテル変性シリコン、長鎖アルキル変性シリコン、高級脂肪酸エステル変性シリコン、フッ化アルキル変性シリコン、カルピノール変性シリコン、カルボキシ変性シリコン、アミノ変性シリコン、エポキシ変性シリコン、メタクリル変性シリコン、メルカプト変性シリコン、フェノール変性シリコン等が挙げられる。

このような変性シリコンの内、防汚性を良好とし、防汚塗料組成物に適度な揺変性を付与し、その塗工性を良好とする観点から、シリコンオイル(D1)としては、フェニル変性シリコン及びポリエーテル変性シリコンから選ばれる1種以上が好ましい。

- [0047] 変性シリコンの構造としては、側鎖変性型、両末端変性型、片末端変性

型、ブロック型、側鎖及び片末端変性型、側鎖及び両末端変性型が挙げられる。

[0048] 前記ジメチルシリコーンの市販品としては、「KF-96-100cs」（信越化学工業株式会社製、動粘度（25℃）：100mm²/s）、「KF-96-1,000cs」（信越化学工業株式会社製、動粘度（25℃）：1,000mm²/s）等が挙げられる。

[0049] フェニル変性シリコーンのフェニル変性率は、防汚性及び防汚塗膜の形成を容易にする観点から、3%以上50%以下が好ましく、3%以上20%以下がより好ましく、4%以上10%以下が更に好ましい。フェニル変性率は、ケイ素に結合したフェニル基とメチル基の総数に対するフェニル基の数を百分率で表したものである。

フェニル変性シリコーンの25℃における動粘度は、形成される防汚塗膜の防汚性、防汚塗料組成物の塗工作業性の観点から、好ましくは10mm²/s以上5,000mm²/s以下、より好ましくは50mm²/s以上4,000mm²/s以下、更に好ましくは80mm²/s以上3,500mm²/s以下である。

フェニル変性シリコーンの市販品としては、「KF-50-100cs」（信越化学工業株式会社製、フェニル変性率=5%、動粘度（25℃）：100mm²/s）、「KF-50-1,000cs」（信越化学工業株式会社製、フェニル変性率=5%、動粘度（25℃）：1,000mm²/s）、「KF-50-3,000cs」（信越化学工業株式会社製、フェニル変性率=5%、動粘度（25℃）：3,000mm²/s）等が挙げられる。

また、片末端メチルエチルケトオキシムー側鎖フェニル変性シリコーンの市販品としては、「BCA-011」（信越化学工業株式会社製、フェニル変性率=5%、動粘度（25℃）：100mm²/s）が挙げられる。

[0050] 本発明の防汚塗料組成物がフェニル変性シリコーンを含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の含有量は、形成される防汚塗膜の防汚性、防汚塗膜の形成容易性の観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1

質量%以上、更に好ましくは3質量%以上、より更に好ましくは5質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

[0051] ポリエーテル変性シリコーンの構造としては、側鎖変性型、両末端変性型、片末端変性型、ブロック型、側鎖及び片末端変性型、側鎖及び両末端変性型が挙げられ、側鎖変性型及び両末端変性型が好ましく、両末端変性型が更に好ましい。

ポリエーテル変性シリコーンのポリエーテル基（ポリアルキレングリコール基）を構成するポリエーテル（ポリアルキレングリコール）は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体が挙げられ、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体が好ましい。

ポリエーテル変性シリコーンは、形成される防汚塗膜の防汚性及び防汚塗膜の形成を容易にする観点から、その構造中に占めるポリエーテル部分構造の割合は、好ましくは10質量%以上60質量%以下、より好ましくは15質量%以上50質量%以下、更に好ましくは20質量%以上50質量%以下である。

本発明の防汚塗料組成物がポリエーテル変性シリコーンを含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の含有量は、形成される防汚塗膜の防汚性を向上させ、防汚塗膜を形成しやすくする観点等から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

[0052] ポリエーテル変性シリコーンにおいて、ポリエーテル基がエチレンオキシ（EO）基とプロピレンオキシ（PO）基とを有する場合、ポリエーテル基中のエチレンオキシ（EO）基と、プロピレンオキシ（PO）基のモル比〔EO／PO〕は、長期防汚性に優れた組成物を得る観点から、好ましくは0.5以上であり、そして、好ましくは9.0以下、より好ましくは5.0以

下、更に好ましくは4.0以下、より更に好ましくは3.5以下である。

ポリエーテル変性シリコーン中のEO基とPO基とのモル比は、例えば、¹H NMR測定により測定できる。

[0053] (ポリエーテル変性シリコーン中のモル比 [EO/PO] の算出)

ポリエーテル変性シリコーン中のモル比 [EO/PO] は、¹H NMRにて約0.8~1.2 ppmのPOのメチル基と約3~4 ppmのEOとPOの非メチル基部分の積分値を基に、以下の式で算出した。

$$EO/PO = \{ ([約3\sim4\text{ ppmの積分値}] - [約0.8\sim1.2\text{ ppmの積分値}]) / 4 \} / \{ [約0.8\sim1.2\text{ ppmの積分値}] / 3 \}$$

[0054] 本発明の防汚塗料組成物がエチレンオキシ(−OC₂H₄−)構造単位を含有するポリエーテル変性シリコーンを含有する場合、形成される防汚塗膜に良好な防汚性を付与する観点から、シリコーンのジメチルシロキサン部分構造(−(CH₃)₂Si−O−)100質量部に対して、エチレンオキシ(−OC₂H₄−)部分構造の合計質量は、好ましくは0.1質量部以上10質量部以下、より好ましくは0.3質量部以上5質量部以下である。

前記ポリエーテル変性シリコーンの25℃における動粘度は、防汚性及び防汚塗料組成物の塗工作業性等の観点から、好ましくは10mm²/s以上5,000mm²/s以下、より好ましくは50mm²/s以上2,000mm²/s以下、更に好ましくは100mm²/s以上500mm²/s以下である。

前記ポリエーテル変性シリコーンの市販品としては、「X-22-4272」(信越化学工業株式会社製、両末端型、動粘度(25℃):270mm²/s)、「KF-6020」(信越化学工業株式会社製、側鎖型、動粘度(25℃):180mm²/s)、「FZ-2203」(東レ・ダウコーニング株式会社製、ブロック型)等が挙げられる。

[0055] 防汚塗料組成物の固形分中のシリコーンオイル(D1)の含有量は、形成される防汚塗膜の防汚性を向上させ、防汚塗膜を形成しやすくする観点等から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましく

は5質量%以上であり、また、好ましくは50質量%以下、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは30質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下である。

[0056] <親水性基を有するアクリル系ポリマー (D2)>

本発明の防汚塗料組成物に用いられる親水性基を有するアクリル系ポリマー (D2) としては、親水性基を有するモノマーに由来する構成単位を含有することが好ましく、親水性基を有するモノマーに由来する構成単位と疎水性モノマーに由来する構成単位を含有することがより好ましく、親水性基を有するモノマーに由来する構成単位と疎水性モノマーに由来する構成単位からなることが更に好ましい。

親水性基を有するアクリル系ポリマー (D2) 中の親水性基を有するモノマーに由来する構成単位の含有量は、好ましくは1質量%以上100質量%以下、より好ましくは3質量%以上80質量%以下、更に好ましくは5質量%以上70質量%以下、より更に好ましくは10質量%以上60質量%以下である。

アクリル系ポリマーが親水性基を有することで、防汚塗膜中のアクリル系ポリマーの親水性部位が溶解あるいは膨潤し、徐々に防汚塗膜表面に移行することで水生生物の付着を効率的に防止できるものと考えられる。また、アクリル構造を有するため、ゆるやかな加水分解を受け、水との親和性が変化することで、長期間にわたり、防汚性を維持できると考えられる。

前記親水性基を有するモノマーの親水性基としては、防汚性の観点からエーテル基、水酸基が好ましく、エーテル基がより好ましい。

[0057] また、親水性基を有するアクリル系ポリマー (D2) 中の疎水性モノマーに由来する構成単位の含有量は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは97質量%以下、更に好ましくは95質量%以下、より更に好ましくは90質量%以下であり、そして、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、更に好ましくは40質量%以上である。

疎水性モノマーを有することで、防汚塗膜の他の成分であるシリコーン架

橋体等と高い親和性を有し、防汚塗膜表面に均一に滑り効果を発現することができるものと考えられる。

[0058] 前記親水性基を有するモノマーとしては、防汚性の観点から、ポリアルキレングリコール基を有するモノマー、水酸基を有するモノマー及びアルコキシアルキル基を有するモノマーが好ましく、ポリアルキレングリコール基を有するモノマーがより好ましい。

具体的には、防汚性を向上させる観点から、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、4-（メタ）アクリロイルモルフォリン及びビニルピロリドンから選ばれる1種以上が好ましく、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートから選ばれる1種以上がより好ましく、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートが更に好ましい。

なお、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。

[0059] ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートとしては、ポリアルキレングリコールの片末端が（メタ）アクリル酸と直接エステル結合又は連結基を介して結合し、残りの片末端が水酸基又はアルコキシ基であるものが挙げられ、アルコキシ基であるものが好ましい。

中でも、ポリアルキレングリコールの片末端が（メタ）アクリル酸と直接エステル結合しているものが好ましく、残りの片末端がアルコキシ基であるものがより好ましい。

末端の（メタ）アクリル酸は、アクリル酸及びメタクリル酸が好ましく、アクリル酸がより好ましい。

末端のアルコキシ基は、メトキシ基、フェノキシ基、オクトキシ基等が挙げられ、メトキシ基、フェノキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

[0060] ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートを構成するポリアルキレングリコールは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールの共重合体が好ましく、ポリエチレングリコールがより好ましい。

前記ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート中のポリアルキレングリコールを構成する平均アルキレングリコール単位数は、好ましくは2以上25以下、より好ましくは3以上15以下、更に好ましくは5以上12以下である。

[0061] 前記ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートの具体例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール-プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール-ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリロキシポリ（エチレングリコール-プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールメタクリレート、オクトキシポリ（エチレングリコール-プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ドデシロキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート等が挙げられ、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートが好ましい。

[0062] 前記ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートの市販品としては、新中村化学工業株式会社製のNKエステル AM-90G（メトキシポリエチレングリコール#400アクリレート）、NKエステル AM-130G（メトキシポリエチレングリコール#550アクリレート）、NKエステル M-90G（メトキシポリエチレングリコール#400メタクリレート）、NKエステル M-230G（メトキシポリエチレングリコール#1000メタクリレート）；共栄社化学株式会社製のライトアクリレートMTG-

A（メトキシトリエチレングリコールアクリレート）、ライトアクリレートEC-A（エトキシジエチレングリコールアクリレート）、ライトアクリレートEH DG-A T（2-エチルヘキシルジエチレングリコールアクリレート）、ライトエステル041MA（メトキシポリエチレングリコールメタクリレート）；日油株式会社製のブレンマーANP-300（ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート）、ブレンマーAP-400（ポリプロピレングリコールモノアクリレート）、ブレンマー70PEP-350B（ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート）、ブレンマー55PET-800（ポリエチレングリコールテトラメチレングリコールモノメタクリレート）、ブレンマー50POEP-800B（オクトキシポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート）；大阪有機化学工業株式会社製のビスコート#MTG（メトキシポリエチレングリコールアクリレート）等が挙げられる。

[0063] 前記ヒドロキシアシル（メタ）アクリレートとしては、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）アクリレートが挙げられる。

前記ヒドロキシアシル（メタ）アクリレートの市販品としては、共栄化学株式会社製のライトエステルHOA（N）（2-ヒドロキシエチルアクリレート）、ライトエステルHO-250（N）（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）、ライトエステルHOP（N）（2-ヒドロキシプロピルメタクリレート）等が挙げられる。

[0064] 前記アルコキシアシル（メタ）アクリレートとしては、メトキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0065] 前記テトラヒドロフルフル（メタ）アクリレートとしては、テトラヒドロフルフルアクリレート、テトラヒドロフルフルメタクリレートが好ましく、テトラヒドロフルフルアクリレートがより好ましい。

前記4-（メタ）アクリロイルモルフォリンとしては、4-アクリロイルモルフォリン、4-メタクリロイルモルフォリンが好ましく、4-アクリロ

イルモルフォリンがより好ましい。

前記ビニルピロリドンとしては、1-ビニル-2-ピロリドン（N-ビニル-2-ピロリドン）、3-アセチル-1-ビニルピロリジン-2-オン、3-ベンゾイル-1-ビニルピロリジン-2-オン等が挙げられ、1-ビニル-2-ピロリドンが好ましい。

[0066] 前記疎水性モノマーとしては、炭素数1以上30以下の分岐、直鎖又は環状のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート、炭素数6以上10以下の芳香族基を有するアリール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル基含有シリコーンが挙げられ、アルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル基含有シリコーンが好ましく、アルキル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0067] 前記アルキル（メタ）アクリレートのアルキル基の炭素数は、1以上30以下が好ましく、4以上18以下がより好ましく、4以上8以下が更に好ましく、4以上6以下がより更に好ましい。

また、前記アルキル基は、分岐、直鎖又は環状であり、分岐又は直鎖が好ましく、分岐がより好ましい。

[0068] 前記アルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（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、tert-ブチル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、3, 5, 5-トリメチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、及びベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの中でも、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート及

び2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0069] 前記アリール（メタ）アクリレートの芳香族基の炭素数は、6以上10以下が好ましく、6以上7以下がより好ましい。

前記アリール（メタ）アクリレートの具体例としては、フェニル（メタ）アクリレート及びベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0070] 前記（メタ）アクリル基含有シリコーンとしては、メタクリル基含有シリコーン及びアクリル基含有シリコーンが挙げられ、メタクリル基含有シリコーンが好ましい。

前記（メタ）アクリル基含有シリコーンは、（メタ）アクリル基がシリコーン主鎖の片末端に連結基を介して結合するもの、及び（メタ）アクリル基がシリコーン主鎖の片末端に直接結合するものが好ましく、（メタ）アクリル基がシリコーン主鎖の片末端に連結基を介して結合するものが好ましい。

前記連結基はトリメチレン基であることが好ましい。

前記シリコーン主鎖は、直鎖又は分岐のジメチルシリコーン（ポリジメチルシロキサン）からなることが好ましく、直鎖のジメチルシリコーンからなることがより好ましい。

また、（メタ）アクリル基とは反対側の末端には、炭素数1以上6以下のアルキル基が存在することがより好ましく、ブチル基が存在することが好ましい。

前記（メタ）アクリル基含有シリコーンの市販品としては、JNC株式会社製のサイラプレーンTM-0701T（トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルメタクリレート）、サイラプレーンFM-0711（メタクリル基含有ジメチルポリシロキサン、数平均分子量1,000）、及びサイラプレーンFM-0721（メタクリル基含有ジメチルポリシロキサン、数平均分子量5,000）等が挙げられる。

前記（メタ）アクリル基含有シリコーンを含むことで、形成される防汚塗膜の防汚性を向上させることができる。

[0071] 防汚塗料組成物が、エチレンオキシ（ $-OC_2H_4-$ ）部分構造を有する親

水性基を有するアクリル系ポリマー（D2）を含有する場合、形成される防汚塗膜に良好な防汚性を付与する観点から、シリコーンのジメチルシロキサン部分構造（ $-(CH_3)_2Si-O-$ ）100質量部に対して、エチレンオキシ（ $-OC_2H_4-$ ）部分構造の合計質量は、好ましくは0.1質量部以上10質量部以下、より好ましくは0.3質量部以上5質量部以下である。

[0072] 親水性基を有するアクリル系ポリマー（D2）の重量平均分子量（Mw）は、防汚性や防汚塗料組成物の粘度の観点から、好ましくは1,000以上、より好ましくは3,000以上、更に好ましくは5,000以上、より更に好ましくは7,000以上であり、そして、好ましくは150,000以下、より好ましくは100,000以下、更に好ましくは50,000以下、より更に好ましくは30,000以下である。

親水性基を有するアクリル系ポリマー（D2）の重量平均分子量（Mw）が上記範囲にあると、防汚塗膜に良好な防汚性を付与できる点で好ましい。

[0073] 本発明の防汚塗料組成物が、親水性基を有するアクリル系ポリマー（D2）を含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の親水性基を有するアクリル系ポリマー（D2）の含有量は、防汚性と製造作業性の両立の観点から、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上、更に好ましくは2質量%以上、より更に好ましくは4質量%以上であり、そして、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0074] <パラフィンオイル（D3）>

パラフィンオイル（D3）としては特に限定されず、公知のパラフィンオイルから、後述する好適な動粘度を有するパラフィンオイルを適宜選択して使用すればよい。

前記パラフィンオイルとしては、流動パラフィンが好ましい。

パラフィンオイル（D3）の25℃における動粘度は、防汚性及び防汚塗料組成物の塗工作业性等の観点から、好ましくは10mm²/s以上、より好ましくは50mm²/s以上、更に好ましくは100mm²/s以上であり、

そして、好ましくは $5,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、より好ましくは $2,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、更に好ましくは $500\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。

[0075] 本発明の防汚塗料組成物の固形分中のパラフィンオイル（D3）の含有量は、形成される防汚塗膜の防汚性を向上させ、防汚塗膜を形成しやすくする観点等から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

[0076] 本発明の防汚塗料組成物の固形分中の滑り剤（D）の総含有量は、形成される防汚塗膜の防汚性を向上させ、防汚塗膜を形成させやすくする観点等から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上、より更に好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは25質量%以下、より更に好ましくは20質量%以下である。

[0077] [着色顔料（E）]

本発明の防汚塗料組成物が着色顔料（E）を含有することも好ましい。

本発明の防汚塗料組成物が着色顔料（E）を含むことで、塗膜強度を高めることができる。

着色顔料（E）は、特に制限されるものではないが、例えば、酸化鉄、酸化チタン、カーボンブラック、酸化亜鉛、ケイ酸アルミニウム、アルミナホワイト、硫酸バリウムなどの無機顔料；ナフトールレッド、フタロシアニンブルー等の有機顔料が挙げられ、防汚塗料組成物の製造作業性や塗作業性、貯蔵安定性、形成される防汚塗膜の防汚性の観点から、少なくとも無機顔料を含有することが好ましく、中でも、酸化鉄、酸化チタン、カーボンブラック、酸化亜鉛、ケイ酸アルミニウム、アルミナホワイト、及び硫酸バリウムから選ばれる1種以上であることが好ましく、酸化鉄、酸化チタン、カーボンブラックから選ばれる1種以上であることが好ましく、酸化鉄、酸化チタンから選ばれる1種以上であることがより好ましい。

前記酸化鉄としては、赤色酸化鉄、黄色酸化鉄、黒色酸化鉄等が挙げられ

る。

前記酸化チタンとしては、ルチル型、アナターゼ型、ブルックライト型のいずれも用いることができ、防汚塗膜及び防汚塗料組成物の安定性や入手容易性の観点から、ルチル型を用いることが好ましい。

着色顔料（E）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0078] 本発明者らは、防汚塗料組成物が、ピリチオン金属塩（B）に加えて、着色顔料（E）として有機顔料を含有すると、貯蔵により凝集が発生しやすいことを見出した。上記の貯蔵による凝集物の発生や、凝集物の発生に伴うタレ止め性の低下が、酸化ポリエチレンワックス（C）の添加により、効果的に抑制されることを見出した。

従って、本実施形態の防汚塗料組成物は、着色顔料（E）として有機顔料を含有する場合に、特に効果的である。

有機顔料としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ナフトールレッド、及びジケトピロロピロールレッドが例示され、フタロシアニンブルー及びナフトールレッドから選ばれる1種以上であることが好ましい。

[0079] 本発明の防汚塗料組成物が着色顔料（E）を含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の着色顔料（E）の含有量は、形成される防汚塗膜の防汚性、及び防汚塗料組成物の製造作業性や塗工作業性、貯蔵安定性に優れる点等から、好ましくは0.01質量%以上20質量%以下、より好ましくは1質量%以上15質量%以下、更に好ましくは3質量%以上12質量%以下である。

本発明の防汚塗料組成物が着色顔料（E）として有機顔料を含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の有機顔料の含有量は、防汚塗料組成物の製造作業性や塗工作業性、貯蔵安定性に優れる点等から、好ましくは0.01質量%以上10質量%以下、より好ましくは0.1質量%以上9質量%以下、更に好ましくは0.2質量%以上8質量%以下である。

[0080] [有機溶剤 (F)]

本発明の防汚塗料組成物は、該塗料組成物の粘度を低く保ち、塗工作業性を向上させるために、有機溶剤 (F) を含有してもよい。

有機溶剤 (F) としては、例えば、芳香族炭化水素系有機溶剤、脂肪族炭化水素系有機溶剤、脂環族炭化水素系有機溶剤、ケトン系有機溶剤、アルコール系有機溶剤、及びエステル系有機溶剤等が挙げられ、芳香族炭化水素系有機溶剤及びケトン系有機溶剤が好ましく、芳香族炭化水素系有機溶剤がより好ましい。

前記芳香族炭化水素系有機溶剤としては、トルエン、キシレン、及びメシチレン等が挙げられ、キシレンが好ましい。

前記脂肪族炭化水素系有機溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、及びオクタン等が挙げられる。

前記脂環族炭化水素系有機溶剤としては、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、及びエチルシクロヘキサン等が挙げられる。

前記ケトン系有機溶剤としては、アセチルアセトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及び炭酸ジメチル等が挙げられ、アセチルアセトンが好ましい。

前記アルコール系有機溶剤としては、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。

前記エステル系有機溶剤としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

有機溶剤 (F) は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0081] 本発明の防汚塗料組成物が有機溶剤 (F) を含有する場合、塗料組成物中の有機溶剤 (F) の含有量は、塗工作業性を向上させる観点から、好ましくは3質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上であり、そして、塗工時のタレを抑制したり、環境負荷を低減する観点から、好ましくは45質量%以下が好ましく、より好ましくは40質量%以下、更に好ましくは35質量%以下である。

[0082] シリカ粒子（G）]

本発明の防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜の硬度、柔軟性、強度の観点から、シリカ粒子（G）を含有することが好ましく、シリカ粒子（G）として、疎水性シリカ粒子（G 1）及び親水性シリカ粒子（G 2）が例示される。

シリカ粒子（G）は、形成される防汚塗膜の物性を向上させるだけでなく、防汚塗料組成物の流動性、チキソトロピー性も良好にする。

防汚塗料組成物は、疎水性シリカ粒子（G 1）及び親水性シリカ粒子（G 2）よりなる群から選択される少なくとも1つを含有することが好ましく、少なくとも疎水性シリカ粒子（G 1）を含有することが好ましく、疎水性シリカ粒子（G 1）及び親水性シリカ粒子（G 2）の双方を含有することがより好ましい。

[0083] なお、疎水性シリカ粒子（G 1）は、形成される防汚塗膜の硬度、柔軟性、強度の観点、及び防汚塗料組成物の流動性、チキソトロピー性の向上の観点から添加することが好ましい。また、親水性シリカ粒子（G 2）は、その添加により粘度が低下する傾向にあるが、形成される防汚塗膜の防汚性を向上させる機能を有する。

[0084] シリカ粒子（G）としては、乾式法シリカ及び湿式法シリカが好ましく、乾式法シリカがより好ましい。

[0085] 疎水性シリカ粒子（G 1）は、疎水性処理シリカ（表面を疎水化处理したシリカ）であり、シリカ表面のケイ素原子に結合した水酸基（シラノール基）を疎水化处理剤で処理することにより得られ、水性湿式法シリカ、疎水性フュームドシリカ等が挙げられる。

疎水化处理剤としては、オルガノジシラザン、オルガノアルコキシシラン、オルガノクロロシラン、環状オルガノポリシラザン、線状オルガノポリシロキサン等が例示されるが、これらの中ではオルガノジシラザン、オルガノアルコキシシラン、オルガノクロロシランが好ましい。更に具体的には、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサプロピルジシラザン

ン、1, 3-ジエチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ジメチル-1, 1, 3, 3-テトラエチルジシラザン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジアリルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジブテニルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジペンテニルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジヘキセニルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジヘプテニルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジオクテニルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジノネニルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジデケニルテトラメチルジシラザン、1, 3-ジビニルテトラエチルジシラザン、1, 3-ジメチルテトラビニルジシラザン等のシラザン化合物、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ブテニルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物、トリメチルククロシラン、トリエチルククロシラン、トリプロピルククロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン、ジメチルビニルククロシラン、アリルジメチルククロシラン等のクロロシラン化合物等が挙げられる。作業性やシリカ表面のシラノール基との反応性等から、シラザン化合物又はクロロシラン化合物を用いることが好ましく、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、及びオクタメチルシクロテトラシロキサン、及び1, 3-ジビニルテトラメチルジシラザン用いることがより好ましく、ヘキサメチルジシラザン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシラザン、ジメチルジクロロシランを用いることが更に好ましい。

[0086] 疎水性シリカの市販品としては、日本アエロジル株式会社製「AEROSIL R974」、「AEROSIL RX200」等が挙げられる。

[0087] 親水性シリカ粒子(G2)は、無処理シリカ(表面未処理シリカ)であり、乾式法シリカ(フュームドシリカ、無水シリカ)、湿式法シリカ(水和シリカ)等が挙げられ、乾式法シリカが好ましく、フュームドシリカがより好ましい。

親水性シリカの市販品としては、日本アエロジル株式会社製「A E R O S
I L 2 0 0」等が挙げられる。

[0088] 本発明の防汚塗料組成物がシリカ粒子（G）を含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中のシリカ粒子（G）の含有量は、形成される防汚塗膜の強度や硬度を向上させる観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは3質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0089] 硬化性ポリオルガノシロキサン（A）100質量部に対するシリカ粒子（G）の含有量は、形成される防汚塗膜の強度や硬度を向上させる観点から、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは3質量部以上であり、そして、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは15質量部以下である。

また、シリカ粒子（G）として、疎水性シリカ粒子（G1）と親水性シリカ粒子（G2）とを併用する場合、防汚塗料組成物中の疎水性シリカ粒子（G1）と親水性シリカ（G2）との含有量の比（G1/G2）は、好ましくは5/95以上90/10以下、より好ましくは10/80以上80/20以下、更に好ましくは15/85以上70/30以下、より更に好ましくは20/80以上60/40以下、より更に好ましくは20/80以上40/60以下である。

[0090] [硬化触媒（H）]

本実施形態の防汚塗料組成物は、硬化速度と防汚塗膜の膜強度を向上させるために、硬化触媒（H）を含有することが好ましい。

硬化触媒（H）としては、錫化合物、チタン化合物、脂肪酸の金属塩、及びアミン化合物が好ましく、錫化合物、脂肪酸のアルカリ金属塩、及びアミン化合物がより好ましい。更に、低温高湿環境下における硬化速度向上の観点から、脂肪酸の金属塩とアミン化合物を組み合わせる用いることが好ましく、脂肪酸のアルカリ金属塩とアミン化合物を組み合わせる用いることがよ

り好ましい。

[0091] 前記錫化合物としては、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫アセトアセトネート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジペンタノエート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジネオデカノエート、ジオクチル錫ジネオデカノエート、ビス（ジブチルスズラウレート）オキサイド、ジブチルビス（トリエトキシシロキシ）錫、ビス（ジブチルスズアセテート）オキサイド、ジブチル錫ビス（エチルマレート）、ジオクチル錫ビス（エチルマレート）、ナフテン酸錫、オレイン酸錫等が挙げられ、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫アセトアセトネート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジペンタノエート、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジネオデカノエートが好ましく、ジブチル錫ジラウレートがより好ましい。

前記錫化合物の市販品としては、日東化成株式会社製「NEOSTANN U-100」、DIC株式会社製「Gleck TL」等が挙げられる。

[0092] 前記チタン化合物としては、テトライソプロポキシチタン、テトラ-N-ブトキシチタン、テトラキス（2-エチルヘキソキシ）チタン、ジプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、チタニウムイソプロポキシオクチルグリコール等が挙げられる。

前記錫化合物及びチタン化合物以外の有機金属化合物としては、ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、亜鉛-2-エチルオクトエート、鉄-2-エチルヘキソエート、コバルト-2-エチルヘキソエート、マンガン-2-エチルヘキソエート、ナフテン酸コバルト、アルコキシアルミニウム化合物等が挙げられる。

前記脂肪酸の金属塩を構成する脂肪酸として、酢酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ネオデカン酸、ナフテン酸、バーサチック酸、シュウ酸等が例示される。

金属塩を形成する金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のア

ルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ネオジム、チタン、ジルコニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ビスマス、アルミニウム等が例示される。これらの中でも、アルカリ金属、及び、ニッケル、銅、亜鉛等の10～12族の金属が好ましく、アルカリ金属、亜鉛がより好ましい。

前記アミン化合物としては、1, 6-ヘキサンジアミン-N, N, N-テトラメチル、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、1, 2-ジメチルイミダゾール等が挙げられる。これらの中でも2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノールが好ましい。

硬化触媒（H）は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0093] 本発明の防汚塗料組成物が硬化触媒（H）を含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の硬化触媒（H）の含有量は、硬化速度を向上させる観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは3質量%以下である。

本発明の防汚塗料組成物が硬化触媒（H）を含有する場合、防汚塗料組成物中の硬化触媒（H）の硬化性ポリオルガノシロキサン（A）100質量部に対する含有量は、好ましくは0.03質量部以上30質量部以下、より好ましくは0.3質量部以上10質量部以下、更に好ましくは0.5質量部以上5質量部以下である。

[0094] [有機ケイ素架橋剤（I）]

本発明の防汚塗料組成物は、硬化速度、防汚塗膜の強度、及び基材への付着性を向上させるために、有機ケイ素架橋剤（I）を含有することが好ましい。なお、有機ケイ素架橋剤は、これらの機能を目的とするものに限定されるものではなく、例えば、着色顔料（E）の湿潤剤として機能することを目的として配合してもよい。

有機ケイ素架橋剤（I）は、ケイ素原子に、3つ又は4つの加水分解性基を有し、加水分解性基を3つ有する場合には、更に1つの炭化水素基を有す

る有機シランであり、その部分縮合物も含まれる。

前記加水分解性基は、ケイ素原子1つに対し、3つ又は4つである。

前記加水分解性基としては、アルコキシ基が好ましい。

前記アルコキシ基としては、メトキシ基及びエトキシ基が好ましい。

前記炭化水素基としては、炭素数1以上6以下の炭化水素基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基がより好ましく、メチル基及びエチル基が更に好ましい。

有機ケイ素架橋剤(1)としては、テトラエチルオルトシリケート、テトラエチルオルトシリケートの部分解縮合物、アルキルトリアルコキシシラン、オキシムシランが挙げられ、テトラエチルオルトシリケート及びテトラエチルオルトシリケートの部分加水分解縮合物が好ましい。

[0095] 前記テトラエチルオルトシリケートの市販品としてはコルコート社製「エチルシリケート28」、及び多摩化学工業株式会社製「正珪酸エチル」等が挙げられる。

テトラエチルオルトシリケートの部分加水分解縮合物の市販品としては、多摩化学工業株式会社製「シリケート40」、及び旭化成ワッカーシリコーン株式会社製「WACKER SILICATE TES 40 WN」等が挙げられる。

前記アルキルトリアルコキシシランの市販品としては、信越化学工業株式会社製「KBM-13」等が挙げられる。

前記オキシムシランの市販品としては、東レ株式会社製「MTO(MOS)」(メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン)、「VTO(VOS)」(ビニルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン)等が挙げられる。

有機ケイ素架橋剤(1)は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0096] 本発明の防汚塗料組成物が有機ケイ素架橋剤(1)を含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の有機ケイ素架橋剤(1)の含有量は、好ましくは0

． 0.1 質量％以上、より好ましくは 0.1 質量％以上、更に好ましくは 0.3 質量％以上であり、そして、好ましくは 1.5 質量％以下が好ましく、より好ましくは 1.2 質量％以下、更に好ましくは 0.9 質量％以下である。

本発明の防汚塗料組成物が有機ケイ素架橋剤（I）を含有する場合、防汚塗料組成物中の有機ケイ素架橋剤（I）の硬化性ポリオルガノシロキサン（A）100質量部に対する含有量は、0.03質量部以上、より好ましくは 0.1 質量部以上、更に好ましくは 0.5 質量部以上であり、そして、好ましくは 20質量部以下、より好ましくは 15質量部以下、更に好ましくは 10質量部以下である。

[0097] シランカップリング剤（J）

本実施形態防汚塗料組成物は、硬化速度、防汚塗膜の硬化性、及び基材への付着性を向上させることを目的として、シランカップリング剤（J）を含有してもよい。

シランカップリング剤（J）は、ケイ素原子に、少なくとも1つのアルコキシ基と少なくとも1つの有機反応性基を有する有機アルコキシシランである。

前記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

ケイ素原子に対し、アルコキシ基は1～3個結合しており、2～3個結合していることが好ましく、3個結合していることがより好ましい。

前記有機反応性基としては、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、イソシアネート基、ウレイド基、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、スチリル基が挙げられ、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、イソシアネート基、ウレイド基が好ましく、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基がより好ましく、アミノ基が更に好ましい。

アミノ基を含有する具体的な有機反応性基としては、2-（アミノエチル）-3-アミノプロピル基、3-アミノプロピル基が好ましい。

[0098] シランカップリング剤（J）としては、3-（2-アミノエチルアミノ）

プロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネー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メトキシシラン、及びN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられ、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランが好ましく、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランがより好ましい。

シランカップリング剤(J)として、前記化合物の縮合物を用いてもよい。シランカップリング剤(J)は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0099] 本発明の防汚塗料組成物がシランカップリング剤(J)を含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中のシランカップリング剤(J)の含有量は、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、そして、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。

前記防汚塗料組成物中のシランカップリング剤(J)の硬化性ポリオルガノシロキサン(A)100質量部に対する含有量は、好ましくは0.03質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上であり、そして、好ましくは3質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。

[0100] 本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗膜の硬化性、強度、及び、基材への付着性の向上を目的として、有機ケイ素架橋剤(I)及び／又はシランカップリング剤(J)を含有することが好ましい。

[0101] [ピリチオン金属塩(B)以外の生物忌避剤(K)]

本発明の防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜の防汚性を高めることを目的として、ピリチオン金属塩(B)以外の生物忌避剤(K)(以下、単に生物忌避剤(K)ともいう。)を含有することが好ましい。

生物忌避剤(K)は、水中において防汚塗膜から溶出するものであり、防

汚塗膜表面に水生生物が付着することを抑制し、防汚性を向上させる効果があるものである。

生物忌避剤（K）としては、水生生物に対して忌避効果を有し、水中への一定の溶出速度を有するものが好ましく、4-ブロモ-2-（4-クロロフェニル）-5-（トリフルオロメチル）-1H-ピロール-3-カルボニトリル（別名：トラロピリル）、及び4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン（別名：DCOIT）から選ばれる1種以上が好ましく、生物忌避剤（K）は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の防汚塗料組成物が生物忌避剤（K）を含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の生物忌避剤（K）の含有量は、防汚塗膜の強度と防汚性、並びに、防汚塗料組成物の塗工性の観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0102] 〔他の任意成分〕

着色顔料（E）及びシリカ粒子（G）以外の顔料としては、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、カリ長石、カオリン及びガラス短繊維等が挙げられ、これらの無機充填剤は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機ケイ素架橋剤（I）以外の脱水剤としては、ゼオライト、多孔質アルミナ、及びオルトギ酸アルキルエステル等のオルトエステル、オルトホウ酸、イソシアネート化合物等が挙げられる。

酸化ポリエチレンワックス（C）以外のタレ止め剤・沈降防止剤としては、有機粘土系ワックス（Al、Ca、Znのステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩等）、有機系ワックス（ポリエチレンワックス、アマイドワックス、ポリアマイドワックス、水添ヒマシ油ワックス等）、有機粘土系ワックスと有機系ワックスの混合物等が挙げられる。

酸化ポリエチレンワックス（C）以外の湿潤分散剤としては、公知の有機系又は無機系の湿潤分散剤を使用することができ、例えばシリコーン主鎖を有する湿潤分散剤等が挙げられる。市販品としては、信越化学株式会社製「K P - 5 7 8」、「K F - 6 1 0 6」等が挙げられる。

酵素としては、例えばセリンプロテアーゼ、システインプロテアーゼ、メタロプロテイナーゼ、セルラーゼ、ヘミセルラーゼ、ペクチナーゼ、及びグリコシダーゼ等が挙げられる。

前記難燃剤としては、酸化アンチモン、及び酸化パラフィン等が挙げられる。

前記熱伝導性改良剤としては、窒化ホウ素、及び酸化アルミニウム等が挙げられる。

[0103] 〔防汚塗料組成物の態様〕

本発明の防汚塗料組成物は、前記成分を1つの組成物とする1液型防汚塗料組成物でもよく、前記成分を2つ以上の組成物とし、塗布前に混合する多液型防汚塗料組成物でもよいが、保管時の変質を防ぐ点からは多液型防汚塗料組成物が好ましく、塗工作業性の観点からは1液型防汚塗料組成物の方が好ましい。

前記多液型防汚塗料組成物としては、2液型防汚塗料組成物、3液以上の多液型防汚塗料組成物が挙げられ、塗工作業性の観点では2液型防汚塗料組成物が好ましく、保管時の変質を防ぐ観点からは3液以上の多液型防汚塗料組成物が好ましい。

本発明の防汚塗料組成物が多液型防汚塗料組成物の場合、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）と、硬化触媒（H）、有機ケイ素架橋剤（I）及びシランカップリング剤（J）とは、異なる液に含まれることが好ましい。

ピリチオン金属塩（B）、酸化ポリエチレンワックス（C）、シリカ粒子（G）、着色顔料（E）及びピリチオン金属塩（B）以外の生物忌避剤（K）は、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）と同一の液に含まれることが好ましい。

なお、本実施形態の防汚塗料組成物中の各成分の含有量は、多液型防汚塗料組成物の場合であっても、全ての組成物の合計量に対する含有量である。

[0104] 〔防汚塗料組成物の製造方法〕

前記防汚塗料組成物は、以下のようにして製造することが好ましい。

まず、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）とシリカ粒子（G）を混練する工程を有することが好ましい。また、混練時又は混練後に加熱してもよい。これらを予め混練することによって、両成分の親和性が向上し、シリカの凝集や塗料組成物の粘度の上昇を抑制することができる。

加熱する場合の条件は、100℃以上が好ましく、100℃以上300℃以下がより好ましく、140℃以上200℃以下が更に好ましい。圧力は常圧下又は減圧下が好ましく、処理時間は3時間以上30時間以下が好ましい。

[0105] また、本実施形態の防汚塗料組成物の製造方法は、工程a及び工程bをこの順で有する、ことが好ましい。

工程a：ピリチオン金属塩（B）及び酸化ポリエチレンワックス（C）を含有する混合物Aを得る工程

工程b：工程aで得られた混合物A及び硬化性ポリオルガノシロキサン（A）を混合し、防汚塗料組成物を得る工程

硬化性ポリオルガノシロキサン（A）等のシリコーン鎖を有する化合物を混合物Aに配合すると、撥水性が高くなり、はじきが発生するため、これを除く成分を混合物Aとして調製した後、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）等のシリコーン鎖を有する化合物を配合することが好ましい。

なお、工程aにおいて、ミルベースAは、一部の有機溶剤（F）を含有することが好ましく、また、上述したピリチオン金属塩（A）及びポリエチレンワックス（B）に加えて、一部の有機溶剤（F）及びその他の成分（例えば、着色顔料（E）など）を含有することがより好ましい。

一方、工程bにおいて、混合物A及び硬化性ポリオルガノシロキサン（A）に加えて、残りの有機溶剤（F）を混合して、防汚塗料組成物を得ること

が好ましい。

- [0106] 本発明の防汚塗料組成物が1液型防汚塗料組成物の場合であっても、上述したように、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）及びシリカ粒子（G）を予め混練することが好ましい。

また、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）及びシリコーンオイル（D1）のように、シリコーン鎖を有する化合物を添加すると、防汚塗料組成物の撥水性が高くなる傾向があるため、1液型防汚塗料組成物の場合、工程aにおいて、シリコーン鎖を有する硬化性ポリオルガノシロキサン（A）とシリコーンオイル（D1）のようにシリコーン鎖を有する化合物を除く、ピリチオン金属塩（B）、酸化ポリエチレンワックス（C）、一部の有機溶剤（F）、及びその他の成分を混合攪拌して混合物Aを調製した後、工程bにおいて硬化性ポリオルガノシロキサン（A）とシリコーンオイル（D1）のようなシリコーン鎖を有する化合物、残りの有機溶剤（F）を配合して混合攪拌することで、防汚塗料組成物を調製することが好ましい。なお、シリカ粒子（G）と硬化性ポリオルガノシロキサン（A）を混練する工程を有する場合には、シリカ粒子（G）は、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）と共に、工程2で混合物Aに添加することが好ましい。

- [0107] 本発明の防汚塗料組成物が多液型防汚塗料組成物の場合であっても、上述したように、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）及びシリカ粒子（G）を予め混練することが好ましい。

また、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）以外のシリコーン鎖を有する化合物は、主剤以外に含有させることが好ましい。従って、主剤は、シリコーン鎖を有する化合物として、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）のみを含有することが好ましい。なお、主剤に、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）以外に、シリコーンオイル（D1）などのシリコーン鎖を有する化合物を含有する場合には、工程bにおいて添加することが好ましい。

多液型防汚塗料組成物の主剤の調製においては、工程aにおいて、シリコーン鎖を有する硬化性ポリオルガノシロキサン（A）を除く、ピリチオン金

属塩（B）、酸化ポリエチレンワックス（B）、一部の有機溶剤（F）、及びその他の成分を混合攪拌して混合物Aを調製した後、工程bにおいて硬化性ポリオルガノシロキサン（A）などのシリコーン鎖を有する化合物、及び残りの有機溶剤（F）を配合して混合攪拌することで、防汚塗料組成物を調製することが好ましい。なお、シリカ粒子（G）と硬化性ポリオルガノシロキサン（A）を混練する工程を有する場合には、シリカ粒子（G）は、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）と共に、工程bで混合物Aに添加することが好ましい。

混合攪拌は、0℃以上50℃以下で行うことが好ましい。

[0108] [防汚塗膜]

本発明の防汚塗膜は、上述した防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜である。防汚塗膜は、基材上に本実施形態の防汚塗料組成物を塗布、又は含浸した後、これを乾燥及び硬化させることにより形成することができる。

また、防汚塗膜は、水中での水生生物から基材の汚損を防止する目的で 사용되는防汚塗膜であることが好ましい。

[0109] [防汚塗膜付き基材及びその製造方法]

本発明の防汚塗膜付き基材は、基材と、前記基材表面に設けられた防汚塗膜とを有する。

前記防汚塗膜付き基材の製造方法は、本実施形態の防汚塗料組成物を基材に塗布する工程（塗布工程）、又は本実施形態の防汚塗料組成物に基材を含浸する工程を有することが好ましく、更に、該防汚塗料組成物を乾燥及び硬化する工程を有することが好ましい。

[0110] <塗布工程>

本発明の防汚塗料組成物を塗布する方法としては、刷毛塗装、ローラー塗装、スプレー塗装、ロールコーター塗装、フローコーター塗装、スリットコーター塗装、グラビアコーター塗装、スピンコーター塗装、カーテンロールコーター塗装、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピン塗装等の公知の方法を挙げることができる。

本発明の防汚塗料組成物から形成される塗膜の厚さは、最終的に形成される防汚塗膜が後述する厚さを有するように設定される。塗膜は、1回の塗装で形成してもよいし、2回以上の塗装（2回以上塗り）で形成してもよい。

本発明の防汚塗膜の厚さは、特に限定されないが、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $1,000\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下である。防汚塗膜がこのような態様であると、長期の防汚性に優れた防汚塗膜となる。

[0111] <乾燥及び硬化工程>

前述の方法により塗布した本発明の防汚塗料組成物は、例えば、 23°C の条件下、好ましくは0.5日以上14日以下、より好ましくは1日以上10日以下程度放置することにより乾燥及び硬化し、防汚塗膜を得ることができる。

なお、本発明の防汚塗料組成物の乾燥及び硬化は、加熱下及び／又は送風しながら行ってもよい。

[0112] ここで、上記基材としては、特に限定されないが、海水又は真水に接触する基材であることが好ましく、船舶、水中構造物、漁業資材、給排水管及び水上、水中で使用される機器から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、船舶及び水中構造物がより好ましく、船舶が特に好ましい。具体的には、船舶（例：コンテナ船、タンカー等の大型鋼鉄船、漁船、FRP船、木船、ヨット等の船体外板、特に喫水部から船底部分、これらの造船又は修繕船のいずれも含む）、水中構造物（例：石油パイプライン、導水配管、循環水管、工場及び火力・原子力発電所の給排水口、海底ケーブル、海水利用機器類（海水ポンプ等）、メガフロート、湾岸道路、海底トンネル、港湾設備、運河・水路等における各種水中土木工事用構造物等）、漁業資材（例：ロープ、漁網、漁具、浮き子又はブイ等）、工場及び火力・原子力発電所等における海水等の給排水管、水中・水上で使用される機器（太陽光発電パネル、計器・機器類の観測窓、カメラレンズ、水中ライト、水中センサー

等)、潜水艇の監視窓等が例示される。

[0113] 上記基材の材質は、特に限定されないが、特に船舶では、鋼、アルミニウム、木材、FRP、ガラス、プラスチック等が挙げられ、また、水上、水中で使用される機器では、ガラス、プラスチック等が挙げられる。

また、上記基材は、防錆剤等のその他の処理剤により処理されていてもよく、予め表面にプライマー等の塗膜が形成されているものであってもよく、本組成物が既に塗装されていてもよく、本塗膜又はその他の防汚塗膜が形成されて経年劣化した旧防汚塗膜であってもよく、特に限定されない。

実施例

[0114] 以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0115] (1) 硬化性シリコーン(A)及びシリカ粒子(G)の混練物

表1に示す硬化性シリコーン(A)及びシリカ粒子(G)を表1に記載した割合で混練し、混練物を得た。表1中の粘度は、いずれも25℃における値であり、JIS K 6249:2003に準拠して、B型回転粘度計で測定した。また、重量平均分子量は、後述するポリマーの平均分子量と同様にして測定した。

[0116]

[表1]

表 1		化合物名	化学式、特性、及び製造会社等
(A)	硬化性ポリオルガノシロキサン	シラノール基含有ポリオルガノシロキサン	$\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n-\text{H}$ 重量平均分子量=28,500、粘度2,100mPa・s
	硬化性ポリオルガノシロキサン	オキシムシリル基含有ポリオルガノシロキサン1	$(\text{MEKO})_2(\text{CH}_2=\text{CH})-\text{SiO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{MEKO})_2$ 重量平均分子量=35,000、粘度1,500mPa・s
	硬化性ポリオルガノシロキサン	オキシムシリル基含有ポリオルガノシロキサン2	$(\text{MIBKO})_2(\text{CH}_2=\text{CH})-\text{SiO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{MIBKO})_2$ 重量平均分子量=35,000、粘度1,500mPa・s
(G)	シリカ粒子	表面未処理シリカ 粒子	日本アエロジル(株)製「AEROSIL 200」
		疎水性処理シリカ粒子	日本アエロジル(株)製「AEROSIL RX200」
(A)及び(G)の混練物(1)		シラノール基含有ポリオルガノシロキサンと疎水性処理シリカ粒子の混練品 (A)成分100質量部に対する(G)成分の量=10質量部、粘度=5,000mPa・s	
(A)及び(G)の混練物(2)		オキシム基含有ポリオルガノシロキサン1と表面未処理シリカ粒子の混練品 (A)成分100質量部に対する(G)成分の量=10質量部、粘度=40Pa・s	
(A)及び(G)の混練物(3)		オキシム基含有ポリオルガノシロキサン2と表面未処理シリカ粒子の混練品 (A)成分100質量部に対する(G)成分の量=10質量部、粘度=25Pa・s	
(A)及び(G)の混練物(4)		オキシム基含有ポリオルガノシロキサン1と疎水性処理シリカ粒子の混練品 (A)成分100質量部に対する(G)成分の量=10質量部、粘度=800Pa・s	
(A)及び(G)の混練物(5)		オキシム基含有ポリオルガノシロキサン2と疎水性処理シリカ粒子の混練品 (A)成分100質量部に対する(G)成分の量=10質量部、粘度=350Pa・s	

[0117] (2) 防汚塗料組成物の成分

防汚塗料組成物に用いた各成分を表 2 に示す。表 2 中の動粘度は、いずれも 25℃における値であり、J I S Z 8803：2011 に準拠して測定した。

[0118]

[表2]

表2		化合物名	化学式、特性、及び製造会社等
(B)	ピリチオン金属塩	銅ピリチオン1	arxada 製「Copper Omadine Powder」 Cu (-S-C ₅ H ₄ N-O-) ₂ メディアン径 D50 : 1.7um
		亜鉛ピリチオン	arxada 製「Zinc Omadine Powder」 Zn (-S-C ₅ H ₄ N-O-) ₂ メディアン径 D50 : 2.4um
(B')	ピリチオン金属塩	銅ピリチオン2	aroh 製「Copper Omadine Powder」 Cu (-S-C ₅ H ₄ N-O-) ₂ メディアン径 D50 : 5.0um
(C)	酸化ポリエチレンワックス	酸化ポリエチレンワックス	伊藤製油(株) 製「ASA-D-120」(不揮発性分20%) (酸価 5.5 mgKOH/g、固形物 酸価 27.5 mgKOH/g)
(D)	滑り剤	フェニル変性シリコーン (d1)	信越化学工業(株) 製「KF-50-3, 000cs」 フェニル変性率 : 5%、動粘度 (25℃) : 3,000 mm ² /s
		フェニル変性シリコーン (d2)	信越化学工業(株) 製「KF-50-100cs」 フェニル変性率 : 5%、動粘度 (25℃) : 100 mm ² /s
		ポリエーテル変性シリコーン1 (d3)	$\text{H}_3\text{CO}-\left(\text{H}_6\text{C}_3\text{O}\right)_{b1}-\left(\text{H}_4\text{C}_2\text{O}\right)_{a1}-\text{H}_6\text{C}_3-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{C}_2\text{H}_5-\left(\text{OC}_2\text{H}_4\right)_{a2}-\left(\text{OC}_3\text{H}_7\right)_{b2}-\text{OCH}_3$ a1+a2=8, b1+b2=16, m1=38, a1,a2,b1,b2≥1 動粘度: 390mm ² /s
		ポリエーテル変性シリコーン2 (d3)	$\text{H}_3\text{CO}-\left(\text{H}_6\text{C}_3\text{O}\right)_{b1}-\left(\text{H}_4\text{C}_2\text{O}\right)_{a1}-\text{H}_6\text{C}_3-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{O}-\text{Si}\left(\text{CH}_3\right)_2-\text{C}_2\text{H}_5-\left(\text{OC}_2\text{H}_4\right)_{a2}-\left(\text{OC}_3\text{H}_7\right)_{b2}-\text{OCH}_3$ a1+a2=19, b1+b2=6, m1=21, a1,a2,b1,b2≥1 動粘度: 220mm ² /s
		ポリグリセリンエステル (d5)	阪本薬品工業(株) 製「SフェイスIS-1005P」 ペンタリソステアリン酸ポリグリセリル-10
(E)	着色顔料	赤色酸化鉄	戸田工業(株) 製「Red Iron Oxide KN-V」
		ナフトールレッド	Hanzhou Baihe Clariant Pigments Co.,Ltd 製 「Novoperm Red F5RK」
		フタロシアニンブルー	トーヨーカラー(株) 製「シアニンブルー AD-6」
		黒色酸化鉄	戸田工業(株) 製「トダカラー KN-320」
		カーボンブラック	三菱ケミカル(株) 製「三菱カーボンブラック MA100」
		酸化チタン	堺化学工業(株) 製「TITONE R-5N」
(F)	有機溶剤	キシレン	-
		n-ブタノール	-
		アセチルアセトン	(株)ダイセル 製「アセチルアセトン」
(H)	硬化触媒	ジブチル錫ジウラート	DIC(株) 製「Gleck TL」
		カルボン酸金属塩 (主要な金属錫体:Li,Zn)	KING INDUSTRIES社 製「K-KAT XK-61B」 (不揮発性分80%)
		3級アミン	エポニック・ジャパン(株) 製「アンカミン K54」 トリス-2,4,6-ジメチルアミノメチルフェノール
(I)	有機ケイ素架橋剤	オルガノシラン 部分加水分解縮合物	旭化成フッコーシリコーン(株) 製 「WACKER SILICATE TES 40 WN」 H ₆ C ₂ O-[Si(OC ₂ H ₅) ₂ -O] _n -C ₂ H ₅

[0119] (3) 合成例 1 (親水性基を有するアクリル系樹脂 (d-4))

反応は常圧、窒素雰囲気下で行った。攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管、滴下ロートを備えた反応容器に、メチルアミルケトン 42.86 質量部を仕込み、攪拌しながらメチルアミルケトンが 100℃になるまで加熱した。反応混合物の温度を 100±5℃に保ちながら、NK エステル AM-90G (メトキシポリエチレングリコールアクリレート、平均ポリエチレ

ングリコール単位数9、新中村化学工業株式会社製) 40.0質量部、イソブチルアクリレート60.0質量部、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 4.0質量部からなる混合物を4時間かけて反応容器内に滴下した。その後、 $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ を保ちながら2時間攪拌し、ポリマー(d-4)の溶液を得た。得られた溶液の固形分は70.3質量%、粘度 $109\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であり、ポリマー(d-4)の重量平均分子量(Mw)は9,100であった。

[0120] ポリマー(d-4)の物性は以下のように測定した。

〔ポリマー溶液の固形分〕

ポリマー溶液を、 108°C 1気圧で3時間乾燥して得られた固形分の質量を乾燥前のポリマー溶液の質量で除して固形分(質量%)を求めた。

[0121] 〔ポリマー溶液の粘度〕

E型粘度計(TV-25、東機産業株式会社製)を用いて、液温 25°C のポリマー溶液の粘度($\text{mPa}\cdot\text{s}$)を測定した。

[0122] 〔ポリマーの平均分子量〕

ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、下記条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)を用いて測定した。

<GPC条件>

装置:「HLC-8420GPC」(東ソー株式会社製)

カラム:「TSKgel SuperH2000」及び「TSKgel SuperH4000」(それぞれ東ソー株式会社製、6mm(内径)、15cm(長さ))を連結した。

溶離液:テトラヒドロフラン(THF)

流速: $0.600\text{ mL}/\text{min}$

検出器:RI

カラム恒温槽温度: 40°C

標準物質:ポリスチレン

サンプル調製法:ポリマー溶液にTHFを加え、メンブランフィルターで

濾過してGPC測定用サンプルを得た。

[0123] [実施例1～25、比較例1～3、参考例1～2]

(1) 防汚塗料組成物の調製

表3に記載された配合量(質量部)に従って各成分を混合攪拌し、主剤コンポーネント、硬化剤コンポーネント、及び添加剤コンポーネントからなる3液型塗料組成物、又は1液型塗料組成物を調製した。3液型塗料組成物を塗布する場合は、各コンポーネントの成分を、ディスパーサーを用いて均一になるよう十分に攪拌混合して用いた。

より詳細には、3液型塗料組成物の主剤については、硬化性ポリオルガノシロキサン(A)及び硬化性ポリオルガノシロキサン(A)とシリカ粒子(G)との混練物以外の成分とキシレン10質量部を混合攪拌し、混合物Aを調製した後、硬化性ポリオルガノシロキサン(A)、硬化性ポリオルガノシロキサン(A)とシリカ粒子(G)との混練物、及び残りのキシレンを攪拌混合して、防汚塗料組成物を調製した。

また、1液型塗料組成物については、硬化性ポリオルガノシロキサン(A)、硬化性ポリオルガノシロキサン(A)とシリカ粒子(G)との混練物、滑り剤(D)を除く各成分と、キシレン10質量部を混合攪拌し、混合物Aを調製した後、硬化性ポリオルガノシロキサン(A)、硬化性ポリオルガノシロキサンとシリカ粒子(G)との混練物、及び滑り剤(D)、及び残りのキシレンを攪拌混合して、防汚塗料組成物を調製した。

[0124] (2) 塗膜付き基材(試験体)の作製

エポキシ系防食塗料(中国塗料株式会社製「バンノー500」)を塗布したサンドブラスト板に、中塗り塗料(中国塗料株式会社製「CMPバイオクリンタイコート」)を乾燥(硬化)後の厚さが100 μ mとなるよう塗布し、常温下で24時間乾燥した後、実施例、比較例、及び参考例の塗料組成物を、乾燥(硬化)後の厚さが200 μ mとなるように常温下で塗装した。常温1週間経過後、塗膜付き試験板とした。

[0125] (3) 評価方法

〔塗料組成物中のピリチオン金属塩のメディアン径（D50）〕

各塗料組成物の塗膜を作製し、卓上SEM装置（装置名：Miniscope（登録商標）TM3030 Plus（株式会社日立ハイテク製））にて測定した。

（塗膜の作製）

ブリキ板に実施例、比較例及び参考例の塗料組成物を、乾燥（硬化）後の厚さが200 μ mとなるように塗布し、常温下で1日乾燥して、塗膜とした。

（測定方法）

作製した塗膜をJIS K 5600-5-6に規定されている単一刃を用いて切り出し、その塗膜表面又は断面を卓上SEM装置の1000倍率で観察した。観察視野において確認できるピリチオン金属塩の50個の最大粒子径を測定し、測定した最大粒子径の平均値を塗料組成物中のピリチオン金属塩のメディアン径とした。

[0126] 〔原料のピリチオン金属塩のメディアン径（D50）〕

レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製、MT3300EX II）にて測定した。

（測定方法）

水中に分散媒（0.2%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液）を数滴滴下し、ピリチオン金属塩を加えて5分間程度超音波分散し、更に装置内で10分間程度分散を実施後にメディアン径の測定を実施した。

[0127] 〔粘度〕

各組成物の混合物Aを23℃の温度条件下で、それぞれストーマー粘度計（製造元：太佑機材株式会社、製品名ストーマー粘度計、型式：691）にて測定した。

ストーマー粘度が低い程、製造作業性に優れることを意味する。

[0128] 〔貯蔵安定性〕

多液型キットの場合は主剤コンポーネント、1液型の場合は塗料組成物を

調製した後、50℃の温度条件下で30日間貯蔵した後、下記物性を確認して塗料の貯蔵安定性を評価した。

<タレ止め性>

各組成物を水平な台の上でJIS K 5400 (1990) 6.4に示されるボックス型のサグテスターを用いてブリキ板に塗布し、ウェットフィルムゲージで膜厚を測定した後、直ちに試験板をサグテスターの軌道線が水平になるように垂直に立て、膜のタレ止め性を測定した。

塗料層と塗料層の間の空間に流れ出た試料が、空間の1/2までの塗料層を合格として各組成のタレ止め限界膜厚を算出した。

[0129] <塗膜外観>

調製直後と、50℃の温度条件下で30日間貯蔵した後、タレ止め性を測定した試験板における塗膜外観の状態について目視により評価を実施した。

3：凝集物が認められず、良好な塗膜表面を保持

2：凝集物が認められるが、塗膜表面の状態には変化なし

1：凝集物が認められると共に、塗膜表面の状態にも異常が認められる

[0130] [動的防汚性評価]

回転ローターの側面に設置した上記試験板を、広島県呉沖にて実海に浸漬し、約15ノットとなる速度で回転させた。試験版は試験面に十分に日光が当たるように設置し、スライムの形成が起こりやすい条件とした。6ヶ月後の試験板の防汚膜表面に占めるスライムが付着した領域の面積の比率を目視観察にて評価した。以下に示した評価点にて動的防汚性を評価した。

(防汚性の基準)

5：スライムの付着がない

4：スライムの付着面積が試験面全体の20%以上40%未満

3：スライムの付着面積が試験面全体の40%以上60%未満

2：スライムの付着面積が試験面全体の60%以上80%未満

1：スライムの付着面積が試験面全体の80%以上

[0131]

[0132] [表3-2]

表3-2		実施例								比較例	参考例
		18	19	20	21	22	23	24	25	3	2
塗料組成物	(A)及び(G)	オキシムシリル基含有ポリオルガノシロキサン1 ／表面未処理シリカ粒子混練物(2)								40.0	40.0
	(A)及び(G)	オキシムシリル基含有ポリオルガノシロキサン2 ／表面未処理シリカ粒子混練物(3)									
	(A)及び(G)	オキシムシリル基含有ポリオルガノシロキサン1 ／疎水性処理シリカ粒子混練物(4)								15.0	15.0
	(A)及び(G)	オキシムシリル基含有ポリオルガノシロキサン2 ／疎水性処理シリカ粒子混練物(5)									
	(B)	銅ピリチオン1								7.0	
	(B')	銅ピリチオン2									7.0
	(C)	酸化ポリエチレンワックス									
	(D)	フェニル変性シリコーン (d1)								5.0	5.0
		フェニル変性シリコーン (d2)									
		ポリエーテル変性シリコーン1 (d3)									
		ポリエーテル変性シリコーン2 (d3)									
		親水性基を有するアクリル系ポリマー (d4)									
	(E)	シリコーンオイル (d6)								3.0	3.0
		赤色顔料								3.0	3.0
酸化チタン									2.5		
(I)	ナフトールレッド								0.3	0.3	
(F)	オルガノシラン部分加水分解縮合物								0.5	0.5	
(F)	キシレン								24.2	24.5	
合計(質量部)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(B)ピリチオン	原料のメディアン径(D50) [μm]	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	5.0
	塗料組成物中のメディアン径(D50) [μm]	4.3	4.2	4.0	3.9	4.1	4.3	4.2	4.4	4.5	7.9
ミルベース	製造作業性	ストーマー粘度(KU)									
塗料物性	貯蔵安定性	試験直後									
		タレ止め性 タレ限界のWet膜厚 [μm]									
		塗膜外観									
		50℃30日間									
	動的防汚性	試験後									
		8ヶ月									
		12ヶ月									

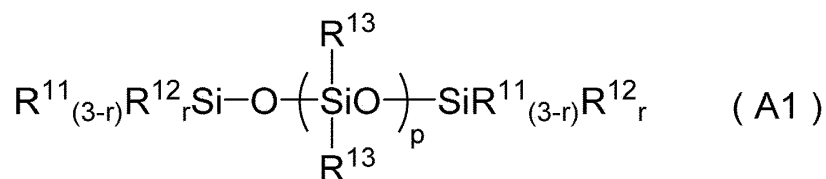
[0133] 実施例によれば、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）、ピリチオン金属塩（B）、及び酸化ポリエチレンワックス（C）を含有し、前記条件A及び条件Bの少なくとも1つを満たす防汚塗料組成物からは、防汚性に優れる防汚塗膜が得られた。また、ミルベースのストーマー粘度が低く、製造作業性に優れたものであった。更に、貯蔵後においても、タレ止め性が維持され、また、塗料の凝集が抑制された結果、外観に優れた防汚塗膜が得られる、貯蔵安定性に優れた防汚塗料組成物が得られた。

一方、比較例1～3に示すように、ピリチオン金属塩（B）として、条件A及び条件Bの少なくとも1つを満たすピリチオン金属塩を使用し、酸化ポリエチレンワックス（C）を含有しない防汚塗料組成物では、防汚性に優れた防汚塗膜が得られるものの、ミルベースのストーマー粘度が高く、製造作業性に劣るものであった。また、貯蔵後にタレ止め性が低下し、防汚塗料組成物中に凝集物が発生することに伴い、塗膜外観も低下した。

請求の範囲

- [請求項1] 硬化性ポリオルガノシロキサン（A）、ピリチオン金属塩（B）、及び酸化ポリエチレンワックス（C）を含み、
下記条件A及び条件Bの少なくとも1つを満たす、
防汚塗料組成物。
条件A：防汚塗料組成物中のピリチオン金属塩（B）のメディアン径（D50）が5.0 μm以下である
条件B：原料であるピリチオン金属塩（B）のメディアン径（D50）が3.0 μm以下である
- [請求項2] 前記ピリチオン金属塩（B）が銅ピリチオンである、請求項1に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項3] 更に、滑り剤（D）を含有する、請求項1に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項4] 更に、着色顔料（E）を含有する、請求項1に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項5] 前記着色顔料（E）が、有機顔料を含有する、請求項4に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項6] 硬化性ポリオルガノシロキサン（A）が、下記式（A1）で表される化合物である、請求項1に記載の防汚塗料組成物。

[化1]



（式（A1）中、 R^{11} 及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～16のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、又はハロゲン化アルキル基を示し、 R^{12} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、又は加水分解性基を示し、 r は1～3の整数を示

し、pは10～10,000を示す。)

- [請求項7] 防汚塗料組成物の固形分中の硬化性ポリオルガノシロキサン (A) の含有量が、45質量%以上85質量%以下である、請求項1に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項8] 防汚塗料組成物の固形分中のピリチオン金属塩 (B) の含有量が、0.5質量%以上15質量%以下である、請求項1に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項9] 防汚塗料組成物の固形分中の酸化ポリエチレンワックス (C) の含有量が、0.1質量%以上3.0質量%以下である、請求項1に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。
- [請求項11] 基材と、該基材の表面に設けられた請求項10に記載の防汚塗膜を有する、防汚塗膜付き基材。
- [請求項12] 下記(1-1)及び(1-2)、又は下記(2-1)及び(2-2)を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。
- (1-1) 基材の表面に、請求項1～9のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物を塗布又は含浸させ、塗布体又は含浸体を得る工程
- (1-2) 該工程(1-1)により得られた塗布体、又は含浸体を乾燥させて防汚塗膜を形成する工程
- (2-1) 請求項1～9のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物を乾燥させて防汚塗膜を形成する工程
- (2-2) 該工程(2-1)で得られた防汚塗膜を基材に貼付する工程
- [請求項13] 工程a及び工程bをこの順で有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物の製造方法。
- 工程a：ピリチオン金属塩 (B) 及び酸化ポリエチレンワックス (C) を含有する混合物Aを得る工程

工程 b : 工程 a で得られた混合物 A 及び硬化性ポリオルガノシロキサン (A) を混合し、防汚塗料組成物を得る工程

[請求項14] 前記工程 a において、原料であるピリチオン金属塩 (B) のメディアン径 (D₅₀) が 3.0 μm 以下である、請求項 13 に記載の防汚塗料組成物の製造方法。