

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、防汚塗膜、防汚シート、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに防汚方法に関する。

背景技術

[0002] 船舶の船底等の水中構造物は、水生生物の付着によって推進抵抗の増大や侵食による損傷などの経済的な損失を避けるため、水生生物に対する防汚が求められる。この防汚の方法としては、防汚塗料組成物を塗装して形成した防汚塗膜を用いる方法が現在最も多く用いられている。

[0003] 防汚塗料組成物の例として、シリコーンゴムを主たる塗膜形成成分として、その低表面自由エネルギー特性や塗膜弾性などの特性を利用して防汚機能を発現するシリコーン系防汚塗料が挙げられ、安全性や環境対応性に特長を有する。

特許文献1には、水中における生物付着負荷の高い条件でも優れた防汚性を有し、耐ダメージ性にも優れる水中防汚管、水中ケーブル及び前記水中防汚管による、水中用ケーブルの保護方法を提供することを目的として、シリコーンを主材とする基材層、及び該基材層上にシリコーン硬化体（A）と滑り剤（B）を含有する防汚層を有し、該防汚層が最外層である、水中防汚管が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2021-028166号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] シリコーン系防汚塗料は、特にスライム等と呼称される水生生物分泌物の膜に対する防汚性が不足する傾向があり、これを補うために特許文献1に記

載されているように、適度な速度で防汚塗膜の表面に滲出する、シリコーン油、パラフィン油等の滑り剤が配合されることがある。

しかし、水産用途向け等においては、この滑り剤よりも安全性や環境対応性に優れた剤の使用が望まれるが、そのような材料は概して防汚効果が低いという課題があった。

[0006] 本発明の課題は、安全性や環境対応性に優れながら、水生生物への防汚性の高い防汚塗料組成物を提供することである。更に、本発明の他の課題は、前記防汚塗料組成物を使用した防汚塗膜、防汚シート、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、並びに該防汚塗膜を使用する防汚方法を提供することである。

課題を解決するための手段

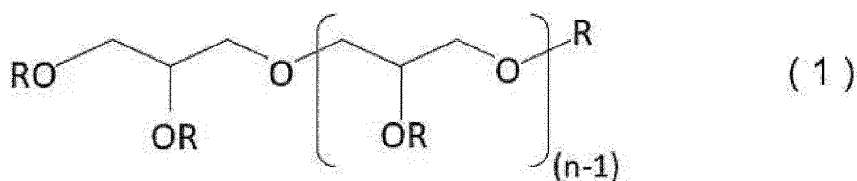
[0007] 本発明者等は、前記の課題に鑑み鋭意研究したところ、硬化性オルガノポリシロキサン（A）と、特定のグリセリン縮合物エステル（B）を含有する防汚塗料組成物とすることで、前記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

本発明の要旨は以下のとおりである。

本発明は、以下の〔1〕～〔16〕に関する。

〔1〕 硬化性オルガノポリシロキサン（A）と下記式（1）で表されるグリセリン縮合物エステル（B）を含有する防汚塗料組成物。

[0008] [化1]



（上記式（1）中、nは2以上20以下の整数であり、Rはそれぞれ独立に水素原子又は $\text{R}^1\text{C}(=\text{O})-$ を示し、少なくとも1つのRは $\text{R}^1\text{C}(=\text{O})-$ であり、 R^1 は炭素数7以上23以下の一価の炭化水素基を示す。）

[0009] 〔2〕 前記 R^1 が分岐の炭化水素基を含む、〔1〕に記載の防汚塗料組成物

。

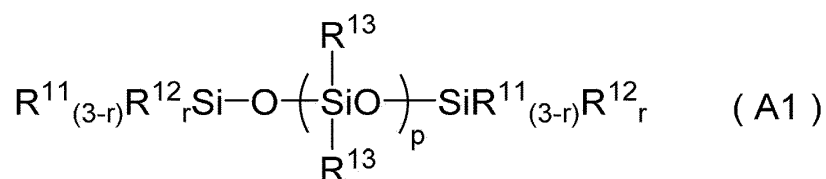
〔3〕 前記Rがイソステアロイル基を含む、〔1〕又は〔2〕に記載の防汚塗料組成物。

〔4〕 少なくとも1つのRが水素原子である、〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

〔5〕 防汚塗料組成物の固形分中の前記グリセリン縮合物エステル（B）の含有量が1質量%以上20質量%以下である、〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

〔6〕 前記硬化性オルガノポリシロキサン（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。

[0010] [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し、 r は1～3の整数を示し、 p は10～10,000を示す。）

[0011] 〔7〕 前記防汚塗料組成物の固形分中の前記硬化性オルガノポリシロキサン（A）の含有量が50質量%以上99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〕 更に、無機充填剤（C）を含有する、〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

〔9〕 前記無機充填剤（C）がシリカであり、該シリカが前記硬化性オルガノポリシロキサン（A）との混練物として配合されてなる、〔8〕に記載の防汚塗料組成物。

〔１０〕 更に、シランカップリング剤（Ｄ）を含有する、〔１〕～〔９〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物。

〔１１〕 更に、シリコンオイル（Ｅ）及び親水性基を有するアクリル系ポリマー（Ｆ）よりなる群から選択される１種以上を含有する、〔１〕～〔１０〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物。

〔１２〕 〔１〕～〔１１〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物を硬化してなる防汚塗膜。

〔１３〕 〔１２〕に記載の防汚塗膜を有する、防汚シート。

〔１４〕 〔１２〕に記載の防汚塗膜又は〔１３〕に記載の防汚シートを基材上に有する、防汚塗膜付き基材。

〔１５〕 前記基材が船舶、水中構造物、及び漁業資材よりなる群から選択される、〔１４〕に記載の防汚塗膜付き基材。

〔１６〕 〔１〕～〔１１〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸し、塗布体又は含浸体を得る工程（１）、及び前記塗布体又は含浸体を硬化する工程（２）を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。

〔１７〕 〔１２〕に記載の防汚塗膜又は〔１３〕に記載の防汚シートを使用する、防汚方法。

発明の効果

〔００１２〕 本発明によれば、安全性や環境対応性に優れながら、水生生物への防汚性の高い防汚塗料組成物を提供することができる。更に、本発明によれば、前記防汚塗料組成物を使用した防汚塗膜、防汚シート、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、並びに該防汚塗膜を使用する防汚方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

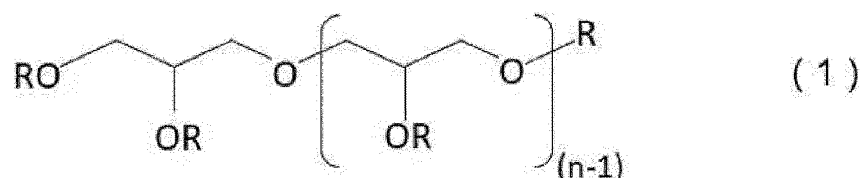
〔００１３〕 以下に、本実施形態の防汚塗料組成物、防汚塗膜、防汚シート、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに防汚方法について詳細に説明する。

〔００１４〕 〔防汚塗料組成物〕

本実施形態の防汚塗料組成物（以下、単に「塗料組成物」ともいう）は、

硬化性オルガノポリシロキサン（A）と下記式（1）で表されるグリセリン縮合物エステル（B）を含有する。

[0015] [化3]



（上記式（1）中、nは2以上20以下の整数であり、Rはそれぞれ独立に水素原子又は $\text{R}^1\text{C}(=\text{O})-$ を示し、少なくとも1つのRは $\text{R}^1\text{C}(=\text{O})-$ であり、 R^1 は炭素数7以上23以下の一価の炭化水素基を示す。）

[0016] 本発明によれば、安全性や環境対応性に優れながら、水生生物への防汚性の高い防汚塗料組成物を提供することができる。上記の効果が得られる詳細な理由は不明であるが、一部は以下のように考えられる。

シリコーン系防汚塗料は、塗膜更新性を有しないため、水中への塗膜の溶出が抑制されており、安全性や環境対応性に優れる。また、本発明では、表面調整剤として、特定のグリセリン縮合物エステル（B）を含有することにより、本実施形態の防汚塗料組成物によって、静置防汚性及び動的防汚性に優れた防汚塗膜が得られたと考えられる。

防汚塗料組成物に使用される各成分について詳述する。

[0017] <硬化性オルガノポリシロキサン（A）>

本実施形態の塗料組成物は、防汚塗膜の防汚性を高めることを目的として、硬化性オルガノポリシロキサンを含有する。

本実施形態に用いる硬化性オルガノポリシロキサン（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（H）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、主鎖と反応性部位の連結部位として、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。

[0018] 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、ブトキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましく、メトキシ基が更に好ましい。

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い。

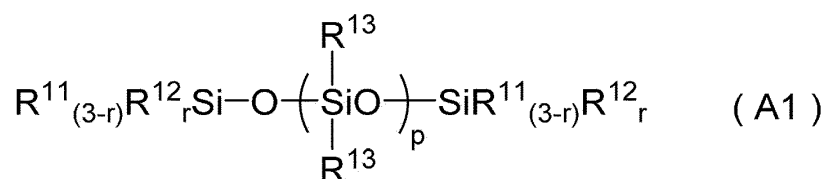
[0019] 前記反応性部位の位置としては、主鎖のケイ素原子との直接結合、側鎖中

、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。

[0020] 硬化性オルガノポリシロキサン（A）は、反応性基を有する硬化性オルガノポリ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。

[0021] 前記反応性基を有する硬化性オルガノポリシロキサン（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。

[0022] [化4]



（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。）

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 式(A1)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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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。

また、防汚塗料組成物より形成される防汚塗膜が、後述の顔料（J）を含まないクリア塗膜の場合は、より透明性に優れる観点からメチルイソブチルケトオキシム基であることが好ましい。

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。

[0029] 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。

[0030] 硬化性オルガノポリシロキサン（A）の重量平均分子量（Mw）は、塗料組成物の製造時の作業性を向上させる観点、塗料組成物の塗工作業性、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。

[0031] また、硬化性オルガノポリシロキサン（A）の25℃における粘度は、塗料組成物の製造時の作業性を向上させる観点、塗料組成物の塗工作業性、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20m

Pa・s以上、より好ましくは100mPa・s以上、更に好ましくは500mPa・s以上、より更に好ましくは1,000mPa・s以上であり、そして、好ましくは100,000mPa・s以下、より好ましくは10,000mPa・s以下、更に好ましくは5,000mPa・s以下、より更に好ましくは3,000mPa・s以下である。

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

[0032] 塗料組成物中の硬化性オルガノポリシロキサン（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30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50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80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。

また、塗料組成物の固形分中の硬化性オルガノポリシロキサン（A）の含有量は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは65質量%以上であり、そして、好ましくは99質量%以下、より好ましくは90質量%以下、更に好ましくは80質量%以下である。

なお、本明細書において「塗料組成物の固形分」とは、後述する有機溶剤（K）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、「塗料組成物の固形分中の含有量」は、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。

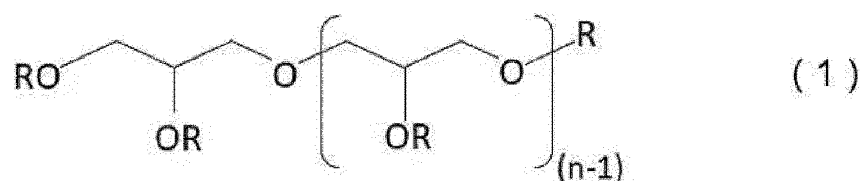
[0033] 硬化性オルガノポリシロキサン（A）としては市販されているものを使用することができる。市販品としては、例えば、GELEST社製「DMS-S35」、及び信越化学工業（株）製「KE-445」等が挙げられる。また、硬化性オルガノポリシロキサン（A）としては、特開2001-139816号公報に記載のものをを用いることもできる。

[0034] <グリセリン縮合物エステル（B）>

本実施形態の塗料組成物は、下記式（1）で表されるグリセリン縮合物エ

ステル（Ｂ）を含有する。本実施形態の塗料組成物が特定のグリセリン縮合物エステル（Ｂ）を含有することで、塗料組成物から形成される防汚塗膜に良好な滑り性を付与することができ、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。

[0035] [化5]



（上記式（１）中、 n は２以上２０以下の整数であり、 R はそれぞれ独立に水素原子又は $R^1C(=O)-$ を示し、少なくとも１つの R は $R^1C(=O)-$ であり、 R^1 は炭素数７以上２３以下の一価の炭化水素基を示す。）

[0036] 式（１）中、 n は、防汚性の観点及び入手容易性の観点から、２以上２０以下の整数であり、好ましくは３以上の整数であり、そして、好ましくは１６以下の整数、より好ましくは１２以下の整数、更に好ましくは１０以下の整数である。

R は、それぞれ独立に水素原子又は $R^1C(=O)-$ を示し、少なくとも１つの R は $R^1C(=O)-$ であり、 R^1 は炭素数７以上２３以下の一価の炭化水素基を示す。少なくとも１つの R が $R^1C(=O)-$ であることにより、塗料組成物の塗装作業性、レベリング性、形成される防汚塗膜の外観、平滑性、及び基材や下塗り塗膜に対する密着性に優れる点で好ましい。

R^1 の炭素数は、防汚性の観点から、好ましくは９以上、より好ましくは１１以上、更に好ましくは１５以上であり、そして、好ましくは２１以下、より好ましくは１９以下である。

一価の炭化水素基としては、飽和炭化水素基であってもよく、不飽和炭化水素基であってもよい。また、脂肪族炭化水素基であってもよく、芳香族炭化水素基であってもよい。また、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、環状であってもよい。一価の炭化水素基としては、アルキル基、アル

ケニル基、アリール基、アラルキル基等が例示される。これらの中でも、 R^1 は、分岐の炭化水素基を含むことが好ましく、分岐の炭化水素基であることがより好ましく、分岐の脂肪族炭化水素基であることが更に好ましく、分岐のアルキル基であることがより更に好ましい。

R は、好ましくはイソステアロイル基、2-エチルヘキサノイル基、リシノレイノイル基、より好ましくはイソステアロイル基である。

[0037] グリセリン縮合物エステル (B) は、炭素数が8以上24以下の脂肪酸と、ポリグリセリンとの縮合エステル化合物である。

ポリグリセリンは、グリセリンを縮合したものであり、グリセリン縮合物エステル (B) は、炭素数が8以上24以下の脂肪酸とポリグリセリンとを、混合、加熱などして得られる化合物である。

炭素数が8以上24以下の脂肪酸としては、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、イソノナン酸、カプリン酸、ラウリン酸、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、エルカ酸、ヒドロキシステアリン酸、リシノレイン酸、ヤシ油脂肪酸が例示され、これらの中でも、イソステアリン酸、2-エチルヘキサン酸、リシノレイン酸が好ましく、イソステアリン酸がより好ましい。

なお、グリセリン縮合物エステル (B) は、塗料組成物の塗装作業性、形成される防汚塗膜の防汚性、及び基材や下塗り塗膜に対する密着性に優れる点で、少なくとも1つのRが水素原子であることが好ましい。すなわち、完全エステル化物ではなく、少なくとも一部の水酸基がそのまま存在していることが好ましい。

[0038] グリセリン縮合物エステル (B) は、 $n+2$ 個のRを有する。 $n+2$ 個のR中、Rが $R^1C(=O)-$ である割合は、好ましくは10%以上、より好ましくは20%以上、更に好ましくは35%以上、より更に好ましくは40%以上であり、そして、好ましくは95%以下、より好ましくは90%以下、更に好ましくは85%以下である。

[0039] グリセリン縮合物エステル (B) 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。グリセリン縮合物エステル（B）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、塗料組成物の粘度を低減して塗布性も良好となるので好ましい。

[0040] グリセリン縮合物エステル（B）は、上市されている製品を使用してもよく、EMALEXシリーズ（日本エマルジョン（株）製）、NIKKOLシリーズ（日光ケミカルズ（株）製）、サンソフトシリーズ、サンオイルシリーズ（太陽化学（株）製）、SYグリスター／Sフェイスシリーズ（坂本薬品工業（株）製）等が例示される。なお、これらの中でも、EMALEXシリーズではEMALEX DISG-2、DISG-3、DISG-6、DISG-10、TISG-2、TISG-10が好ましく、NIKKOLシリーズでは、NIKKOL Decaglyn 5-1SV、10-1SVが好ましく、SYグリスター／SフェイスシリーズではSフェイスIS-1005P、IS-1009Pが好ましい。

[0041] 塗料組成物中のグリセリン縮合物エステル（B）の含有量は、防汚性向上の観点から、好ましくは0.5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4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12質量%以下、より更に好ましくは8質量%以下である。

また、塗料組成物の固形分中のグリセリン縮合物エステル（B）の含有量は、塗料組成物の塗装作業性や貯蔵安定性、及び形成される防汚塗膜の防汚性、基材や下塗り塗膜に対する密着性、外観に優れる点で、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、そして、好ましくは20質量%以下、より好ましくは17質量%以下、更に好ましくは15質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下である。

[0042] 本実施形態の塗料組成物は、上述した硬化性オルガノポリシロキサン（A）及びグリセリン縮合物エステル（B）に加えて、他の成分を含有している。

もよい。他の成分としては、無機充填剤（C）、シランカップリング剤（D）、シリコンオイル（E）、親水性基を有するアクリル系ポリマー（F）、防汚剤（G）、有機ケイ素架橋剤（H）、硬化触媒（I）、顔料（J）、有機溶剤（K）などが例示される。

以下、他の成分について詳述する。

[0043] <無機充填剤（C）>

本実施形態の塗料組成物は、該塗料組成物の流動性、及びチクソトロピー性を向上させることを目的として、無機充填剤（C）を含有してもよい。

本実施形態の塗料組成物が無機充填剤（C）を含有する場合、前述のとおり塗料組成物の流動性、及びチクソトロピー性が良好になり、垂直塗装面等に対しても十分な厚みの塗膜を少ない塗装回数で形成できる。更に得られた塗膜の硬さ、引張強さ、及び伸び等の物性がバランスよく向上する。

無機充填剤（C）としては、例えば、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、カリ長石、酸化亜鉛、カオリン、アルミナホワイト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫化亜鉛、及びガラス短繊維等が挙げられる。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。

[0044] これらの中でも、無機充填剤（C）としては、塗膜の硬さ、引張強さ、及び伸び等の物性をバランスよく向上させる観点からシリカが好ましい。

シリカとしては、例えば、湿式法シリカ（水和シリカ）、乾式法シリカ（フュームドシリカ、無水シリカ）等の親水性シリカ（表面未処理シリカ）を用いることができる。また、前記シリカの表面を疎水化処理した疎水性処理シリカ、具体的には、疎水性湿式シリカ、疎水性フュームドシリカ等を用いることもできる。これらのシリカは、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中でも、塗料組成物中での分散性に優れる観点から、シリカの表面を疎水化処理した疎水性処理シリカであることが好ましい。

[0045] 前記湿式法シリカに特に制限はないが、例えば、吸着水分含量が4～8質量%、嵩密度が200～300 g/L、1次粒子径が10～30 μm 、比表面積（BET表面積）が10 m²/g以上の湿式法シリカが好ましい。

また、前記乾式法シリカに特に制限はないが、例えば、水分含量が1.5質量%以下、嵩密度が50～100 g/L、1次粒子径が8～20 μm 、比表面積が10 m²/g以上の乾式法シリカが好ましい。

[0046] 前記疎水性フュームドシリカとしては、乾式法シリカを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等の有機ケイ素化合物で表面処理したものが挙げられる。疎水性フュームドシリカは経時的な水分吸着が少なく、水分含量が好ましくは0.3質量%以下、より好ましくは0.1～0.2質量%である。

前記疎水性フュームドシリカに特に制限はないが、例えば、1次粒子径が5～50 nm、嵩密度が50～100 g/L、比表面積が10 m²/g以上の疎水性フュームドシリカが好ましい。なお、疎水性フュームドシリカについて後述する加熱処理を行った場合、熱処理後の疎水性フュームドシリカの表面に吸着している水分が低下する場合がある。その場合の疎水性フュームドシリカの水分含量は、好ましくは0.2質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、更に好ましくは0.05～0.1質量%である。

[0047] このようなシリカ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、日本アエロジル（株）製「AEROSIL R974」、「AEROSIL RX200」、「AEROSIL 200」等が挙げられる。また、前記シリカとして、特開2001-139816号公報に記載のものも用いることができる。

[0048] シリカは、硬化性オルガノポリシロキサン（A）と共に予め加熱処理した熱処理物としてもよい。シリカと硬化性オルガノポリシロキサン（A）の一部又は全部とを予め加熱処理することにより両成分の親和性が向上し、シリカの凝集を抑制する等の効果を得ることができる。

シリカと硬化性オルガノポリシロキサン（A）とを加熱処理する方法としては、例えば、常圧下又は減圧下において、好ましくは100℃以上、配合成分の分解温度以下、より好ましくは100～300℃、更に好ましくは140～200℃で、好ましくは3～30時間処理する方法が挙げられる。

[0049] また、シリカは、硬化性オルガノポリシロキサン（A）と共に混練した混練物として塗料組成物に配合してもよい。硬化性オルガノポリシロキサン（A）とシリカとを混練した混練物を用いることにより、塗料組成物の粘度の過度な上昇を抑制することができる。

シリカと硬化性オルガノポリシロキサン（A）との混練物を製造する方法としては、例えば、特開2004-182908号公報に記載のような方法を挙げることができる。

[0050] 本実施形態の塗料組成物が無機充填剤（C）を含有する場合、硬化性オルガノポリシロキサン（A）100質量部に対する無機充填剤（C）の量は、塗料組成物のチクソトロピー性を向上させる観点、及び塗膜強度や塗膜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2質量部以上であり、そして、塗料組成物の粘度の過度な上昇を抑制する観点から、好ましくは50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10質量部以下、より更に好ましくは5質量部以下である。

[0051] 本実施形態の塗料組成物が無機充填剤（C）を含有する場合、塗料組成物の固形分中の無機充填剤（C）の含有量は、塗料組成物のチクソトロピー性を向上させる観点、及び塗膜強度や塗膜硬度を向上させる観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは1.5質量%以上であり、そして、塗料組成物の粘度の過度な上昇を抑制する観点から、好ましくは50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、より更に好ましくは5質量%以下である。

[0052] <シランカップリング剤（D）>

本実施形態の防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜の基材や下塗り塗膜

に対する密着性向上させる目的として、シランカップリング剤（D）を含んでいてもよい。

シランカップリング剤（D）としては、例えば、下記式（D1）で表される化合物を用いることが好ましい。

[0053] [化6]



[0054] 式（D1）中、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基を示し、メチル基又はエチル基が好ましい。

式（D1）中、 R^{23} はアミノ基（ $-NR-$ 、 R は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を表す）、エーテル基（ $-O-$ ）、チオエーテル基（ $-S-$ ）、エステル基（ $-C(=O)-O-$ ）、又はアミド基（ $-C(=O)-NR-$ 、 R は水素原子又は炭素数1～10の炭化水素基を表す）が介在してもよい炭素原子数1～20の二価炭化水素基であり、好ましくはアミノ基が介在する炭素原子数4～11のアルキレン基である。

式（D1）中、 Z は極性基であり、好ましくはアミノ基、イミノ基、グリシジル基、イソシアネート基、チオール基、ヒドロシリル基、又は（メタ）アクリル基であり、更に好ましくはアミノ基である。

式（D1）中、 w は2又は3の整数であり、好ましくは3である。

[0055] このようなシランカップリング剤（D）としては、例えば、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、これらの部分縮合物を用いてもよい。

[0056] これらのシランカップリング剤（D）は、単独でも、2種以上を組み合わせ

せて用いてもよい。

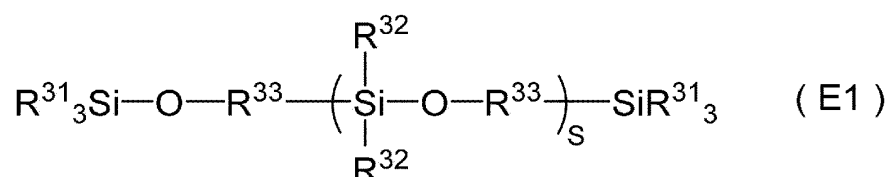
本実施形態の防汚塗料組成物がシランカップリング剤（D）を含有する場合、該塗料組成物の固形分中のシランカップリング剤（D）の含有量は、形成される防汚塗膜の基材や下塗り塗膜に対する密着性を向上させる観点から、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、そして、好ましくは5質量%以下、より好ましくは2質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下、より更に好ましくは0.3質量%以下である。

[0057] ＜シリコンオイル（E）＞

本実施形態の防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜の防汚性を向上させることを目的として、シリコンオイル（E）を含有してもよい。

シリコンオイル（E）としては、下記式（E1）で表されるシリコンオイルが好ましい。

[0058] [化7]



（式（E1）中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に、水素原子、又は構造中にヘテロ原子を有してもよい炭素原子数1～50のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基若しくはハロゲン化アルキル基を示し、 R^{33} は、単結合、又はアミノ基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、若しくはアミド基が介在してもよい炭素原子数1～50の二価の炭化水素基を示す。 s は10～1,000の整数を示す。）

[0059] 式（E1）中、 R^{31} 、 R^{32} が炭素原子数1～50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す場合、それらはそれぞれ独立に、構造中にヘテロ原子を有するもの、つまり構造中にヘテロ原子を有する基を含有しているものであってもよい。ヘテロ原子としては酸素、窒素、硫黄などが挙げられ、ヘテロ原子を有する基としてはア

ミノ基、アミド基、エーテル基、エステル基、アルコール基、カルボキシ基、チオエーテル基、チオール基が挙げられる。

複数存在する R^{31} 、 R^{32} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

シリコンオイル（E）としては、 R^{31} 及び R^{32} がアルキル基のみで構成されたものや、アルキル基及びアリール基で構成されたものが好ましい。

R^{31} 及び R^{32} がアルキル基のみで構成されたシリコンオイル（E）としては、複数存在する R^{31} 及び R^{32} が、全てメチル基で構成されたもの（以後、「ポリジメチルシロキサン（無変性）」と呼称する。）や、メチル基及びその他のアルキル基で構成されたものが好ましく、その他のアルキル基としてはエーテル基を有するものがより好ましい。エーテル基を有するその他のアルキル基としては、例えば、 $-R(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR'$ （ここで、 R は炭素数 1～20 のアルキレン基を示し、 R' は炭素数 1～20 のアルキル基を示し、 a 及び b は 0～30 の整数を示し、 $a+b$ は 1 以上の整数である。）の化学構造を有するものが挙げられる。以後、 R^{31} 及び R^{32} がメチル基及びエーテル基を有するアルキル基によって構成されるシリコンオイル（E）を「エーテル変性ポリジメチルシロキサン」と呼称する。

[0060] 前記 R^{31} 及び R^{32} がアルキル基及びアリール基で構成されたシリコンオイル（E）としては、 R^{31} 及び R^{32} がメチル基及びフェニル基で構成されたもの（以後、「フェニル変性ポリジメチルシロキサン」とも呼称する。）が好ましく、全ての R^{31} 及び R^{32} に占めるフェニル基の割合（フェニル変性率）3～50%のものがより好ましい。

[0061] 式（E1）中、 R^{33} は単結合、又はアミノ基、エーテル基、チオエーテル基、エステル基、又はアミド基が介在してもよい炭素原子数 1～50 の二価の炭化水素基を示す。

複数存在する R^{33} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

R^{33} としては、単結合が好ましい。 R^{33} が、エーテル基が介在する炭素原子数 1～50 の二価の炭化水素基を示す場合、例えば、 $-R(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR''-$ （ R 、 R'' はそれぞれ独立に炭素数 1～10 のアルキレン

基を示し、 a 及び b は $0 \sim 30$ の整数を示し、 $a + b$ は 1 以上の整数である。
。) の化学構造を有するものが挙げられる。

- [0062] シリコンオイル (E) の 23°C における粘度は、塗料組成物の製造時の作業性を向上させる観点、塗料組成物のスプレー霧化性、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 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上、より好ましくは $20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上、更に好ましくは $40 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上、より更に好ましくは $60 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上、より更に好ましくは $80 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であり、そして、好ましくは $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、より好ましくは $5,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、更に好ましくは $3,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下、より更に好ましくは $2,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下である。

なお、本明細書において、シリコンオイル (E) の 23°C 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。

- [0063] 本実施形態の防汚塗料組成物は、シリコンオイル (E) を単独でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本実施形態の防汚塗料組成物がシリコンオイル (E) を含有する場合、該塗料組成物の固形分中のシリコンオイル (E) の含有量は、形成される防汚塗膜の防汚性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 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。

- [0064] シリコンオイル (E) 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、前記ポリジメチルシロキサン (無変性) として「KF-96-1, 000 cSt 」(信越化学工業 (株) 製)、前記フェニル変性ポリジメチルシロキサンとして「KF-50-1, 000 cSt 」(信越化学工業 (株) 製、フェニル変性率 = 5% 、動粘度 (25°C) : $1,000 \text{ mm}^2/\text{s}$)、前記エーテル変性ポリジメチルシロキサンとして「X-22-4272」(信越化学工業 (株) 製、前記 R^{31} の一部が、エーテル基を有するアルキル基であるエーテル変性ポリジメチルシロキサン)、「KF-60

20」(信越化学工業(株)製、前記R³²の一部が、エーテル基を有するアルキル基であるエーテル変性ポリジメチルシロキサン、動粘度(25℃): 180mm²/s)、「FZ-2203」(東レ・ダウコーニング(株)製、前記R³³の一部が、エーテル基を有するアルキレン基であるポリジメチルシロキサン)、「FZ-2160」(東レ・ダウコーニング(株)製、前記R³²の一部がエーテル基を有するプロピレン基であるポリジメチルシロキサン)等が挙げられる。

[0065] <親水性基を有するアクリル系ポリマー(F)>

本実施形態の塗料組成物は、塗料組成物から形成される防汚塗膜に良好な滑り性を付与することで、水生生物の付着阻害性(防汚性)を向上させることを目的として、親水性基を有するアクリル系ポリマー(F)を含有しているもよい。

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(F)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(F)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、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、特に好ましくは20質量%以上であり、そして、100質量%以下、好ましくは80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、より更に好ましくは50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、形成される防汚塗膜が水中に設置された際に、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、ゆるやかに加

水分解し、水への親和性が変化することで、徐々にアクリル系ポリマーが防汚塗膜表面に移行するため、長期間にわたって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、形成される防汚塗膜の防汚性及び耐ダメージ性を良好とする等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く、ポリエーテル基が更に好ましく、ポリエチレンオキシ基がより更に好ましい。

[0066] 前記親水性基を有するモノマーとしては、形成される防汚塗膜の防汚性及び耐ダメージ性を良好とする等の観点から、ポリアルキレングリコール基を有するモノマー及び水酸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。

[0067] 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。

[0068] 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。

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、より好ましくは3以上、更に好ましくは5以上であり、そして、好ましくは25以下、より好ましくは15以下、更に好ましくは12以下である。

[0069] 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-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、オクタ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。

[0070] ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートとしては、市販品を使用してもよい。該市販品としては、新中村化学工業（株）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)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EHG-AT (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)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)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。

[0071] ヒドロキシアルキル(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、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、市販品を使用してもよい。該市販品としては、共栄社化学(株)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。

[0072] アルコキシアルキル(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。

[0073] テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートとしては、テトラヒドロフ

ルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートが好ましく、テトラヒドロフルフリルアクリレートがより好ましい。

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。

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。

[0074] また、前記親水性基を有するモノマーとしては、その他に（メタ）アクリル酸が挙げられる。

[0075] また、親水性基を有するアクリル系ポリマー（F）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、特に好ましくは80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、より更に好ましくは50質量%以上である。

アクリル系ポリマーが疎水性モノマーを有することで、防汚塗料組成物の他の成分である硬化性オルガノポリシロキサン（A）等と高い親和性を有し、防汚塗膜表面に均一に滑り性を発現することができるものと考えられる。

[0076] 前記疎水性モノマーとしては、炭素数1以上30以下の直鎖、分岐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。

[0077] 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、直鎖、分岐又は環状であり、直鎖又は分岐が好ましく、分岐がより好ましい。

[0078] アルキル（メタ）アクリレートの実例としては、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）アクリレート及びイソステアリル（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。

[0079] 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。

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。

[0080] （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。

（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。

上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。

(メタ) アクリル基含有シリコンとしては、市販品を使用してもよい。該市販品としては、JNC (株) 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。

(メタ) アクリル基含有シリコンを含むことで、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。

[0081] 親水性基を有するアクリルポリマー (F) は、上述した親水性モノマーと疎水性モノマーとを重合することにより得られ、重合方法としては、重合開始剤を用いた公知の方法が採用できる。

[0082] 親水性基を有するアクリル系ポリマー (F) の重量平均分子量 (Mw) は、防汚塗料組成物の粘度や形成される防汚塗膜の防汚性を良好とする観点から、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、そして、好ましくは 30, 000 以下、より好ましくは 15, 000 以下である。

親水性基を有するアクリル系ポリマー (F) の重量平均分子量 (Mw) が上記範囲にあると、形成される防汚塗膜に良好な防汚性及び耐ダメージ性を付与できる点で好ましい。

[0083] 本組成物が、親水性基を有するアクリル系ポリマー (F) 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及び耐ダメージ性の観点から、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%以上であり、そして、好ましくは 40

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、より更に好ましくは5質量%以下である。

[0084] <防汚剤 (G)>

本実施形態の防汚塗料組成物は、形成させる防汚塗膜の防汚性を向上させることを目的として、防汚剤 (G) を含有してもよい。

防汚剤 (G) としては、例えば、亜酸化銅、ロダン銅、銅、銅ピリチオン、亜鉛ピリチオン、4-ブromo-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 (慣用名:トラロピリル)、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ボラン-窒素系塩基付加物 (ピリジントリフェニルボラン、4-イソプロピルピリジンジフェニルメチルボラン等)、(+/-)-4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール (慣用名:メドミジン)、N,N-ジメチル-N'-(3,4-ジクロロフェニル)尿素、N-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミド、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、ビスジメチルジチオカルバモイルジンクエチレンビスジチオカーバメート、クロロメチル-n-オクチルジスルフィド、N,N-ジメチル-N'-フェニル-(N'-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド、テトラアルキルチウラムジスルフィド、ジンクジメチルジチオカーバメート、ジンクエチレンビスジチオカーバメート、2,3-ジクロロ-N-(2',6'-ジエチルフェニル)マレイミド、及び2,3-ジクロロ-N-(2'-エチル-6'-メチルフェニル)マレイミドが挙げられる。これらの防汚剤は、単独でも、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、防汚塗料組成物の貯蔵安定性や硬化性、形成される防汚塗膜が防汚性に優れる観点から、亜酸化銅、ロダン銅、銅、銅ピリチオン、亜鉛ピリチオン、トラロピリル、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、ボラン-窒素系塩基付加物 (ピリジントリフ

エニルボラン、及び4-イソプロピルピリジンジフェニルメチルボラン等)が好ましく、銅ピリチオンがより好ましい。

- [0085] 本実施形態の防汚塗料組成物が防汚剤 (G) を含有する場合、該塗料組成物の固形分中の防汚剤 (G) の含有量は、形成される防汚塗膜の防汚性を向上させる観点から、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。本実施形態の防汚塗料組成物が防汚剤 (G) として銅ピリチオンを含有する場合、該塗料組成物の固形分中の銅ピリチオンの含有量は、形成される防汚塗膜の防汚性を向上させる観点から、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.8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。

- [0086] <有機ケイ素架橋剤 (H) >

本実施形態の防汚塗料組成物は、防汚塗膜の硬化性及び塗膜強度を向上させることを目的として、有機ケイ素架橋剤 (H) を含有してもよい。

有機ケイ素架橋剤 (H) は、下記式 (H1) で表される化合物、及び／又はその部分縮合物であることが好ましい。

- [0087]
$$R^{51}SiY_{(4-d)} \quad (H1)$$

(式 (H1) 中、 R^{51} は、炭素原子数1～6の炭化水素基を示し、Yは、それぞれ独立に、加水分解性基を示し、dは0～2の整数を示す。)

- [0088] 式 (H1) 中、 R^{51} は、それぞれ独立に、炭素原子数1～6の炭化水素基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の直鎖又は分岐のアルキル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基、ビニル基等のアルケニル基、又はフェニル基等のアリール基が挙げられる。これらの中でも、メチル基、及びエチル基が好ましい。

なお、dが2であるとき、複数存在する R^{51} は、それぞれ同一でも異なってもよい。

式 (H1) において、Yは、それぞれ独立に、加水分解性基を示し、加水分解性基としては前記式 (A1) において例示した加水分解性基が挙げられ

る。これらの中でも、アルコキシ基及びオキシム基が好ましく、アルコキシ基としてはメトキシ基、及びエトキシ基がより好ましく、オキシム基としてはメチルエチルケトオキシム基、メチルイソブチルケトオキシム基がより好ましい。

dは0～2の整数を示し、防汚塗膜の硬化性及び膜強度を向上させる観点から、Yがアルコキシ基である場合には0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましく、Yがオキシム基である場合には1であることが好ましい。

[0089] 有機ケイ素架橋剤(H)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、例えば、テトラエチルオルトシリケートとしてはコロコート社製「エチルシリケート28」、及び多摩化学工業(株)製「正珪酸エチル」が挙げられる。テトラエチルオルトシリケートの部分解縮合物としては、多摩化学工業(株)製「シリケート40」、及び旭化成ワッカーシリコーン(株)製「WACKER SILICATE TES 40 WN」が挙げられる。アルキルトリアルコキシシランとしては、信越化学工業(株)製「KBM-13」等が挙げられる。ビニルトリス(メチルエチルケトオキシム)シランとしては、信越化学工業(株)製「BCA-100」が挙げられる。

本実施形態の塗料組成物が有機ケイ素架橋剤(H)を含有する場合、該塗料組成物の固形分中の有機ケイ素架橋剤(H)の含有量は、形成される塗膜の硬化速度を調整する観点、及び塗膜強度を向上させる観点から、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは1質量%以上、更に好ましくは2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。

[0090] <硬化触媒(I)>

本実施形態の防汚塗料組成物は、形成される塗膜の硬化速度を向上させ、塗膜強度を向上させることを目的として、硬化触媒(I)を含有してもよい。

硬化触媒（I）としては、例えば、特開平4-106156号公報に記載された硬化触媒を挙げることができる。

具体的には、ナフテン酸錫、オレイン酸錫等のカルボン酸錫類；

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）及びジオクチル錫ビス（エチルマレート）等の錫化合物類；

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のチタン酸エステル類又はチタンキレート化合物；

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の有機金属化合物類；

酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、及びシュウ酸リチウム等のアルカリ金属の低級脂肪酸塩類等が挙げられる。

硬化触媒（I）としては、市販されているものを使用することができる。例えば、日東化成（株）製「NEOSTAN U-100」、KING INDUSTRIES社製「K-KAT XK-618」等が挙げられる。

本実施形態の塗料組成物が硬化触媒（I）を含有する場合、該塗料組成物の固形分中の硬化触媒（I）の含有量は、形成される塗膜の硬化速度を向上させる観点、及び該塗料組成物を調製後の可使時間とのバランスを良好にする観点から、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1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。

[0091] <顔料(J)>

本実施形態の塗料組成物は、該塗料組成物及びその塗膜の意匠性及び視認性を向上させることを目的として、前述の無機充填剤(C)以外の顔料(J)を含有してもよい。

前記顔料(J)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、塗料組成物の製造作業性や塗工作業性、貯蔵安定性、防汚塗膜の防汚性や耐ダメージ性の観点から、無機顔料であることが好ましく、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。

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。

酸化チタンとしては、ルチル型、アナターゼ型、ブルッカ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。

有機顔料としては、ナフトールレッド、フタロシアニンブルー等が挙げられる。

塗料組成物が顔料(J)を含有する場合、前記塗料組成物の固形分中の顔料(J)の含有量は、該塗料組成物から形成される防汚塗膜の防汚性や耐ダメージ性、並びに、防汚塗料組成物の製造作業性や塗工作業性、貯蔵安定性の観点等から、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。

一方、本実施形態の防汚塗膜が、透明性、光透過性を求められる用途に使用される場合、実質的に顔料(J)を含まないか、塗料組成物の固形分中の

顔料（J）の含有量は、0.5質量％以下に留めることが好ましい。

[0092] <有機溶剤（K）>

本実施形態の防汚塗料組成物は、該塗料組成物の粘度を低く保ち、塗工性を向上させることを目的として、有機溶剤（K）を含有してもよい。

有機溶剤（K）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、及びエステル系有機溶剤を挙げることができ、これらの中でも芳香族系炭化水素系有機溶剤及びケトン系有機溶剤が好ましい。

芳香族炭化水素系有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、及びメシチレン等が挙げられる。

脂肪族炭化水素系有機溶剤としては、例えば、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。

脂環族炭化水素系有機溶剤としては、例えば、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。

ケトン系有機溶剤としては、例えば、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る。

エステル系有機溶剤としては、例えば、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。

これらの有機溶剤（K）は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本実施形態の防汚塗料組成物が有機溶剤（K）を含有する場合、該塗料組成物中の有機溶剤（K）の含有量は、該塗料組成物の粘度に応じて適宜調整することができるが、好ましくは1質量％以上、より好ましくは5質量％以上、更に好ましくは10質量％以上であり、そして、塗装時のタレを抑制する観点から、好ましくは70質量％以下、より好ましくは50質量％以下、更に好ましくは30質量％以下である。

[0093] <防汚塗料組成物の好ましい態様>

前記防汚塗料組成物は、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、保管時の変質及び硬化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。

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、保管時の変質や硬化を防ぐ観点からは３液以上の多液型防汚塗料組成物が好ましい。

多液型防汚塗料組成物の場合、硬化性オルガノポリシロキサン（Ａ）と、シランカップリング剤（Ｄ）、有機ケイ素架橋剤（Ｈ）及び硬化触媒（Ｉ）とは異なる液に含まれることが好ましく、シランカップリング剤（Ｄ）と、有機ケイ素架橋剤（Ｈ）及び硬化触媒（Ｉ）は更に異なる液に含まれることがより好ましい。

顔料（Ｊ）、無機充填剤（Ｃ）及び防汚剤（Ｇ）は、硬化性オルガノポリシロキサン（Ａ）と同一の液に含まれることが好ましい。

なお、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、全ての組成物の合計量に対する含有量である。

[0094] ＜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、硬化性オルガノポリシロキサン（Ａ）と無機充填剤（Ｃ）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、無機充填剤（Ｃ）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、１００～３００℃がより好ましく、１４０～２００℃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３～３０時間が好ましい。

[0095] 前記防汚塗料組成物は、前記配合成分を混合攪拌することによって得られ

る。

防汚塗料組成物が、1液型防汚塗料組成物の場合は、必須成分である硬化性オルガノポリシロキサン（A）及びグリセリン縮合物エステル（B）と、任意成分である無機充填剤（C）、シランカップリング剤（D）、シリコーンオイル（E）、親水性基を有するアクリル系ポリマー（F）、防汚剤（G）、有機ケイ素架橋剤（H）、硬化触媒（I）、顔料（J）及び有機溶剤（K）を適宜加えて、混合攪拌して得られる。

[0096] 防汚塗料組成物が、多液型防汚塗料組成物の場合は、硬化性オルガノポリシロキサン（A）と、シランカップリング剤（D）、有機ケイ素架橋剤（H）及び硬化触媒（I）とは異なる液に含まれることが好ましい。3液型以上の多液型防汚塗料組成物の場合は、シランカップリング剤（D）と、有機ケイ素架橋剤（H）及び硬化触媒（I）とは更に異なる液に含まれることが好ましい。

また、無機充填剤（C）、防汚剤（G）及び顔料（J）は、硬化性オルガノポリシロキサン（A）と同一の液に含まれることが好ましい。

グリセリン縮合物エステル（B）はいずれの液に含まれてもよいが、塗料組成物が硬化触媒（I）を含有する場合には、硬化触媒（I）が含まれる液にグリセリン縮合物エステル（B）を含むことが好ましい。

また、有機溶剤（K）はいずれの液にも含まれることが好ましい。

混合攪拌は、0～50℃で行うことが好ましい。

[0097] [防汚塗膜]

本実施形態の防汚塗膜は、本実施形態の防汚塗料組成物を硬化させたものである。具体的には、例えば、本実施形態の防汚塗料組成物を基材等に塗布した後、硬化させることにより防汚塗膜を得ることができる。

本実施形態の防汚塗料組成物を塗布する方法としては、刷毛、ローラー、及びスプレー等による公知の方法を挙げることができる。

前述の方法により塗布した防汚塗料組成物は、例えば、25℃の条件下、0.5～3日間程度放置することにより硬化し、塗膜を得ることができる。

なお、該塗料組成物の硬化にあたっては、加熱下で送風しながら行ってもよい。

[0098] 本実施形態の防汚塗膜の硬化後の厚さは、例えば、塗膜強度を向上させる観点から、 $100 \sim 2,000 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。この厚さの防汚塗膜を製造する方法としては、塗料組成物を1回の塗布あたり好ましくは $30 \sim 400 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $50 \sim 300 \mu\text{m}$ の厚さで、1回～複数回塗布する方法が挙げられる。

[0099] 本実施形態の防汚塗膜は、例えば国際公開2019/189412に開示されているような方法により塗膜の形成時に鋳型と接するようにすることで、塗膜表面にリブレットなどの表面微細構造を形成してもよい。

[0100] [防汚シート]

本実施形態に係る防汚シートは、本実施形態の防汚塗膜を有する。

本実施形態の防汚シートは、防汚塗膜の他に、任意に基材層や感圧接着剤層、中間層、離形層等を有してもよい。

[0101] 前記基材層とは、防汚シートの強度を高める機能を有するものであり、このような機能を有するものであれば特に制限なく用いることができる。該基材層は、例えば、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂などの樹脂；ステンレスやアルミなどの金属；紙、不織布、布、ガラス等の材質、あるいはこれらを組み合わせた複合材で構成された塗膜、フィルム、シートが挙げられ、これらの中でも本発明の塗料組成物を直接塗布したとしても、優れた付着性を得られる点から、シリコーン樹脂を材質とするものやこれと他の基材層を複合したものが好ましい。このような基材層としては、水やその他の液状物の移動を低減するバリア機能を有したものであってもよく、このようなものとしては特開2015-224334号公報において水蒸気バリア層として記載されているもの等を挙げることができる。

前記感圧接着剤層は、防汚シートを基材に貼付する機能を有するものであり、このような機能を有するものであれば特に制限なく用いることができる。

。該感圧接着層を形成する接着剤としては、例えば、アクリル感圧接着剤、シリコーン感圧接着剤、天然又は合成のゴム系感圧接着剤、ポリウレタン感圧接着剤等が挙げられ、これらを組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、接着力の設計が容易であり、耐候性や耐熱性にも優れる点でアクリル感圧接着剤が好ましく、幅広い温度域に対応でき、耐水性や耐薬品にも優れ、シリコーン系の下地に対しても密着性に優れるシリコーン感圧接着剤も好ましい。なお、本発明の防汚シートは感圧接着剤層を有していなくてもよく、貼付時に接着剤を塗布して硬化させる等の方法で被着対象に貼付してもよい。

前記中間層は各層間を結合する機能を有するものであり、例えばシリコーン樹脂系タイコートなどが挙げられる。

前記離形層は防汚シートが貼付されるまでに防汚塗膜や感圧接着剤層を一時的に保護する機能を有するものであり、このような機能を有するものであれば特に制限なく用いることができる。該離形層は、例えば、オルガノシリコーン化合物、フルオロポリマー、フルオロシリコーン、ポリウレタン及びポリオレフィンなどの低表面エネルギー化合物でコーティング又は変性された、紙又はフィルムの剥離ライナー等を用いることができる。また、離形層としては例えば、国際公開2020/105630で開示されるような水に接触させることで容易に除けるようになるものを用いてもよい。

[0102] 本発明の防汚シートの形態の一例としては、離形層、感圧接着剤層、基材層、中間層、防汚塗膜、離形層がこの順に積層したものや、離形層、感圧接着剤層、基材層、防汚塗膜、離形層がこの順に積層したもの、離形層、感圧接着剤層、防汚塗膜がこの順に積層したもの、離形層、感圧接着剤層、中間層、防汚塗膜がこの順に積層したもの、基材層、防汚塗膜がこの順に積層したもの等が挙げられる。

[0103] このような防汚シートの製造方法の一例としては、基材層を形成し、その一面に感圧接着剤層を形成した後に離形層を貼合し、もう一面に中間層を形成してその上に更に本実施形態の防汚塗料組成物を塗布、硬化する方法が挙

げられるが、離形層、感圧接着剤層、基材層がこの順に積層した市販のベーステープの基材層に本発明の防汚塗料組成物を塗布、硬化する方法を採ってもよい。

[0104] このような防汚シートを用いることは、施工時に揮発性有機溶剤が空気中に発散することを防げることや、接着性の低い基材にプライマー塗装等の工程を経ることなく防汚塗膜を設けられること、防汚が不要となった時等に容易に原状復帰ができることなどの利点がある。

[0105] このような防汚シートの被着対象への貼付手順の一例としては、離形層、感圧接着剤層、基材層、防汚塗膜がこの順に積層した防汚シートでは、離形層を剥して、露出した感圧接着剤層を被着対象の基材に貼付する手順が挙げられる。更に必要に応じて、展着した防汚シートの端部及びその周囲の被着対象表面を、塗料等によってシーリングしたり他のテープによって押さえ貼りする工程を設けてもよいし、被着対象が円筒形の場合は防汚シートをらせん状に巻き付ける等して防汚シート自体で防汚テープを押さえてもよい。

[0106] [防汚塗膜付き基材及びその製造方法]

本実施形態に係る防汚塗膜付き基材は、本実施形態の防汚塗膜又は防汚シートを基材上に有するものである。

本実施形態の防汚塗膜付き基材の製造方法は特に限定されないが、例えば、本実施形態の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸し、塗布体又は含浸体を得る工程（１）、及び前記塗布体又は含浸体を硬化する工程（２）を有する製造方法により得ることができる。

前記工程（１）において、塗料組成物を基材に塗布する方法は、前述の塗布方法を採用することができる。また、含浸させる方法に特に制限はなく、含浸させるのに十分な量の塗料組成物中に基材を浸すことにより行うことができる。更に前記塗布体又は含浸体を硬化させる方法に特に制限はなく、防汚塗膜を製造する方法と同様の方法で硬化させることができる。

[0107] また、本実施形態の防汚塗膜付き基材は、先述の防汚シートを基材に貼付することにより得ることもできる。

[0108] 前記基材としては、例えば、船舶（コンテナ船、タンカー等の大型鋼鉄船、漁船、FRP船、木船、及びヨット等の船体外板、新造船又は修繕船）、漁業資材（ロープ、漁網、漁具、浮き子、及びブイ等）、水中ケーブル及びその保護材、石油パイプライン、導水配管、循環水管、ダイバースーツ、水中メガネ、酸素ボンベ、水着、魚雷、火力・原子力発電所の給排水口等の水中構造物、海底ケーブル、海水利用機器類（海水ポンプ等）、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）、メガフロート、湾岸道路、海底トンネル、港湾設備、及び運河・水路等における各種海洋土木工事等が挙げられる。

これらの中でも、基材は、船舶、水中構造物、及び漁業資材よりなる群から選択されることが好ましく、船舶及び水中構造物よりなる群から選択されることがより好ましく、船舶であることが更に好ましい。

また、上記用途の中でも、上述したように、実質的に顔料（J）を含まないか、塗料組成物の固形分中の顔料（J）の含有量を0.5質量%以下とすることにより、水中メガネや計器・機器類の観測窓、カメラレンズなどの、透明性、光透過性が必要とされる用途に用いることもでき、透明性、光透過性が高く、優れた防汚性を付与できる点で好ましい。

[0109] 前記基材の材質としては、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニルなどのポリビニル樹脂、ポリスチレン等の不飽単量体の（共）重合物、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、アセチルセルロースなどの樹脂；、鉄、アルミ、チタン、ステンレスなどの金属；ガラス、紙、布等が挙げられる。

[0110] 前記基材としては、最外層に本実施形態の防汚塗膜を有する水中防汚管の形態で用いられてもよい。このような防汚管としては例えば特開2021-028166に記載のような形態のものが挙げられ、例えばシリコーンゴム製のチューブの外面に本発明の防汚塗料組成物を塗装して硬化させて水中防

汚管を得ることができる。このような防汚管は水中ケーブルなどが汚損することを防ぐために利用することでき、例えば、この水中防汚管の長手方向に切れ目を入れて保護対象となる水中ケーブルに巻き付け、本発明の防汚塗料で切れ目を接合したり、適切な防汚処理を施されたバンド等で結束して水中ケーブルの周囲を覆うことで水中ケーブルを防汚することができる。

[0111] [防汚方法]

本実施形態の防汚方法は、本実施形態の防汚塗膜を使用することを特徴とする。

本実施形態の防汚塗料組成物を硬化させた防汚塗膜は、防汚性に優れ、該防汚塗膜によって被覆された基材の水生物による汚損を抑制することができる。

実施例

[0112] 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。

[0113] [防汚塗料組成物の成分]

塗料組成物に用いた成分を表1～表3に示す。表1中の粘度は、いずれも25℃における値である。

[0114] [表1]

表1

		化合物名	化学式、特性、及び製造会社等
(A)	硬化性 オルガノポリ シロキサン	シラノール基含有 オルガノポリシロキサン	HO-[Si(CH ₃) ₂ -O] _n -H
			重量平均分子量＝28,500、粘度2,100mPa・s
		オキシムシリル基含有 オルガノポリシロキサン	(MEKO) ₂ (CH ₂ =CH-)SiO-[Si(CH ₃) ₂ -O] _n -Si(CH=CH ₂) ₂ (MEKO) ₂
			重量平均分子量＝35,000、粘度1,500mPa・s
(C)	無機充填剤	無処理シリカ	日本アエロジル(株)製 AEROSIL 200
		疎水性処理シリカ	日本アエロジル(株)製 AEROSIL RX200
(A)及び(C)の 混練物(1)		シラノール基含有オルガノポリシロキサンと疎水性処理シリカの混練品 (A)成分100質量部に対する(C)成分の量＝10質量部、粘度＝5,000mPa・s	
(A)及び(C)の 混練物(2)		オキシムシリル基含有オルガノポリシロキサンと無処理シリカとの混練品 (A)成分100質量部に対する(C)成分の量＝10質量部、粘度＝40Pa・s	
(A)及び(C)の 混練物(3)		オキシムシリル基含有オルガノポリシロキサンと疎水性処理シリカとの混練品 (A)成分100質量部に対する(C)成分の量＝10質量部、粘度＝800Pa・s	

[0115] [表2]

表2

	n	R			製品名	製造元
		官能基	数	H数		
B-1	2	イソステアロイル	2	2	EMALEX DISG-2	* 1
B-2	3	イソステアロイル	2	3	EMALEX DISG-3	
B-3	6	イソステアロイル	2	6	EMALEX DISG-6	
B-4	2	イソステアロイル	3	1	EMALEX TISG-2	
B-5	10	イソステアロイル	3	9	EMALEX TISG-10	
B-6	10	イソステアロイル	5	7	decaglyn 5-ISV	* 2
B-7	10	イソステアロイル	10	2	decaglyn 10-ISV	
B'-1	1	イソステアロイル	2	1	サンオイルGDI-D	* 3
B'-2	1	イソステアロイル	3	0	サンオイルGTI-D	

* 1: 日本エマルジョン(株)

* 2: 日光ケミカルズ(株)

* 3: 太陽化学(株)

[0116] [表3]

表3

		化合物名	化学式、特性、及び製造会社等
(D)	シラン カップリング剤	3-(2-アミノエチル)アミノ プロピルトリメトキシシラン	信越化学工業(株)製「KBM-603」
(E)	シリコーン オイル	フェニル変性 ポリジメチルシロキサン	信越化学工業(株)製「KF-50-1, 000CS」 フェニル変性率=5%、粘度=1000mPa・s
		エーテル変性 ポリジメチルシロキサン	信越化学工業(株)製「KF-6020」 粘度=180mPa・s
(G)	防汚剤	銅ピリチオン	Arch UK Biocides Ltd. 製 「Copper Omadine Powder」 $\text{Cu}(-\text{S}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-)_2$
(H)	有機ケイ素 架橋剤	オルガノシラン 部分加水分解縮合物	旭化成ワッカーシリコーン(株)製 「WACKER SILICATE TES 40 WN」 $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2-\text{O}]_t-\text{C}_2\text{H}_5$
		ビニルトリス(メチルエチル ケトオキシム)シラン	信越化学工業(株)製「BCA-100」
(I)	硬化触媒	カルボン酸金属塩	KING INDUSTRIES社製「K-KAT XK-618」
(J)	顔料	酸化チタン	堺化学工業(株)製「TITONE R-5N」
		赤色酸化鉄	戸田工業(株)製「TODA COLOR KN-V」
(K)	有機溶剤	キシレン	—

[0117] <親水性基を有するアクリル系ポリマー (F)>

合成例1 (ポリマー (F-1) の合成)

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)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±5℃を保ちながら2時間攪拌し、ポリマー (F-1) の溶液を得た。得られた溶液の固形分は70.3質量%、粘度109 mPa・sであり、ポリマー (F-1) の重量平均分子量 (Mw) は9,100であった。

[0118] (ポリマー溶液の固形分)

ポリマー溶液を、108℃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。

[0119] (ポリマー溶液の粘度)

E型粘度計(TV-25、東機産業(株)製)を用いて、液温25℃のポリマー溶液の粘度(mPa・s)を測定した。

[0120] (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-8220GPC」(東ソー(株)製)

カラム:「TSK gel SuperH2000」及び「TSK gel SuperH4000」(それぞれ東ソー(株)製、6mm(内径)、15cm(長さ))を連結した。

溶離液：テトラヒドロフラン（T H F）

流速：0. 5 0 0 m L / m i n

検出器：R I

カラム恒温槽温度：4 0 °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T H Fを加え、メンブランフィルターで濾過してG P C測定用サンプルを得た。

[0121] [防汚塗料組成物の製造]

実施例1～12、14、15、比較例1～4

表4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及び硬化剤コンポーネントからなる2液型塗料組成物を調製した。なお、ポリマー（F-1）は、ポリマー溶液として、表4に記載の量を配合した。2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、ディスペル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。

[0122] 実施例13

表4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、ディスペル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。

[0123] 実施例16～19、比較例5

表5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、1液型塗料組成物を調製した。1液型塗料組成物を塗布する場合は、ディスペル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。

[0124] <塗膜付き試験板の作製>

上述のように得られた各塗料組成物を用いて、以下のようにして塗膜付き試験板を作製した。

サンドブラスト処理鋼板（縦100mm×横70mm×厚み2.3mm）

に、エポキシ系防食塗料（中国塗料（株）製「バンノー５００」）を乾燥（硬化）後の厚さが約１００μmとなるよう塗布し、常温（２３℃）下で２４時間乾燥させて下塗り塗膜を形成した。その後、中塗り塗料（中国塗料（株）製「CMPバイオクリンタイコート」）を乾燥（硬化）後の厚さが１００μmとなるよう塗布し、常温下で２４時間乾燥させて中塗り塗膜を形成した。次いで、この中塗り塗膜上に実施例１～１９及び比較例１～５の塗料組成物を、乾燥（硬化）後の厚さが２００μmとなるように常温下で塗布し、常温下で１週間乾燥させ、塗膜付き試験板とした。

[0125] ＜静置防汚性評価＞

上記試験板を海面からの深さ１mの海中（広島湾、瀬戸内海）に浸漬して、６ヶ月後に試験板の防汚塗膜の全面積を１００％とした場合における海生生物が付着している部分の面積（付着面積）の比率を目視観察で測定し、次の基準に基づいて静置防汚性を評価した。評価結果を以下の表４又は表５に示す。

（防汚性の基準）

- ５：海生生物の付着面積が、試験面全体の１０％未満
- ４：海生生物の付着面積が、試験面全体の１０％以上３０％未満
- ３：海生生物の付着面積が、試験面全体の３０％以上５０％未満
- ２：海生生物の付着面積が、試験面全体の５０％以上８０％未満
- １：海生生物の付着面積が、試験面全体の８０％以上

[0126] ＜動的防汚性評価＞

上記試験板を広島県呉市沖に設置した海水ローター試験機に取り付け、周速約１５ノットとなる速度で回転させた。試験板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ヶ月後に試験板の防汚塗膜の全面積を１００％とした場合におけるスライムが付着している部分の面積（付着面積）の比率を目視観察で測定し、次の基準に基づいて動的防汚性を評価した。評価結果を以下の表４又は表５に示す。

（評価点）

- 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

[0127]

[表4]

塗料組成物配合 質量部		実施例																比較例			
主剤	(A)	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15																1	2	3	4
		40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	40.0	40.0	50.0	30.0	25.0	40.0	40.0	40.0	40.0
(A) 及び	シラール基含有オルガノポリシリコン	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	23.0	23.0	23.0	23.0	23.0	25.0	25.0	30.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
(C)	シラール基含有オルガノポリシリコン																				
(G)	／疎水性シリル混練物(1)																				
(J)	銅ヒソキオン																				
(J)	酸化チタン	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
(J)	赤色酸化鉄																				
(K)	キシレン	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	10.0	13.0	5.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
主剤成分の小計(質量部)		85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	80.0	85.0	80.0	85.0	80.0	80.0	80.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
硬化剤	(B)	n																R: 炭化水素基			
		官能基名																R: H			
(B)	(B-1)	2	イソシアロイル	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		3	イソシアロイル	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		6	イソシアロイル	2	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
		2	イソシアロイル	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		10	イソシアロイル	3	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
		10	イソシアロイル	5	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
		10	イソシアロイル	10	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(B)	(B-1)	1	イソシアロイル	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		1	イソシアロイル	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(E)	(E-1)	フェニル変性オルガノポリシリコン																			
		エーテル変性オルガノポリシリコン																			
(F)	(F-1)	ポリマー(F-1)																			
		オルガノシリコン部分加水分解縮合物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(I)	(I-1)	カルボキシル基金属塩	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		キシレン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬化剤成分の小計(質量部)	(D)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	15.0	20.0	20.0	20.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
		3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメチルシリラン											0.1								
添加剤	(K)	キシレン																			
		添加剤成分の小計(質量部)																			
合計(質量部)	結果	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
		3	4	3	4	3	4	5	4	5	4	5	4	5	5	5	5	1	2	2	2
動的防汚性	(K)	3	4	4	4	3	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	1	2	3	2
		動的防汚性																			

表 4

[0128] [表5]

表5

塗料組成物配合 質量部					実 施 例				比較例
					16	17	18	19	5
(A) 及び (C)	オキシムシリル基含有オルガノポリシロキサン ／無処理シリカ混練物				42.0	42.0	42.0	42.0	42.0
	オキシムシリル基含有オルガノポリシロキサン ／疎水性処理シリカ混練物				18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
(B)		n	R:炭化水素基						
			官能基名	数					
	(B-1)	2	イソステアロイル	2	2	5.0			
	(B-4)	2	イソステアロイル	3	1		5.0		
	(B-6)	10	イソステアロイル	5	7			5.0	
	(B-7)	10	イソステアロイル	10	2				5.0
(D)	3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシラン				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(H)	オルガノシラン部分加水分解縮合物				3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(J)	酸化チタン				8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
(K)	キシレン				23.9	23.9	23.9	23.9	28.9
合計(質量部)					100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
結果	静置防汚性				3	3	5	4	1
	動的防汚性				3	3	5	5	1

[0129] <防汚シート及び防汚シート付き基材の作製、並びにその評価>

(株)寺岡製作所製「シリコーンゴム粘着テープNo. 9013」(アクリル系粘着剤-ポリエステルフィルム-シリコーンゴムの積層構造を有する。総厚0.1mm、粘着力19N/幅25mm)を6cm×12cmに切り出し、アクリル系粘着剤を有する面に対して、離形フィルム(シリコーン処理PETフィルム厚み50μm、三井化学東セロ(株)製「SP-PET-01-50-BU」)の離形面を貼り合わせた後、シリコーンゴムを有する面に実施例7の塗料組成物を、乾燥(硬化)後の厚さが200μmとなるように常温下で1週間乾燥して、防汚シートとした。この防汚シートは、離形層として離形フィルム、感圧接着剤層としてアクリル系粘着剤、基材層としてポリエステルフィルム及びシリコーンゴム、防汚塗膜として実施例7の防汚塗料組成物から形成した防汚塗膜、をこの順に有する防汚テープである。このようにして作製した防汚テープを、離形フィルムを剥がしてから7cm

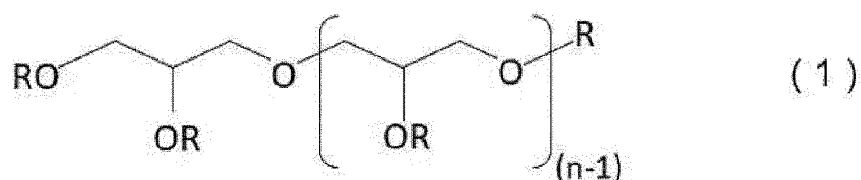
× 1 5 c m、厚み 2 m m の塩化ビニル製板の中央部に貼付して、防汚シート付き試験板とした。この試験板を実海水中に浸漬した。浸漬開始から 3 ヶ月後に観察したところ、防汚シートが貼付されていない塩化ビニル製板が露出した部分は藻類が付着して汚損していたが、防汚シートには付着物がみられず、剥がれやクラックなどの外観異常もみられず、基材の変形にも追随する状態が保持されていた。本発明によれば、このような各種プラスチックなど様々な基材に対して簡便に防汚性を付与できる防汚テープを作製することができる。

[0130] 実施例及び比較例の結果より明らかなように、本発明の塗料組成物によれば、防汚性に優れる防汚塗膜を形成することができる。

請求の範囲

[請求項1] 硬化性オルガノポリシロキサン (A) と下記式 (1) で表されるグリセリン縮合物エステル (B) を含有する防汚塗料組成物。

[化1]



(上記式 (1) 中、n は 2 以上 20 以下の整数であり、R はそれぞれ独立に水素原子又は $\text{R}^1\text{C}(=\text{O})-$ を示し、少なくとも 1 つの R は $\text{R}^1\text{C}(=\text{O})-$ であり、 R^1 は炭素数 7 以上 23 以下の一価の炭化水素基を示す。)

[請求項2] 前記 R^1 が分岐の炭化水素基を含む、請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。

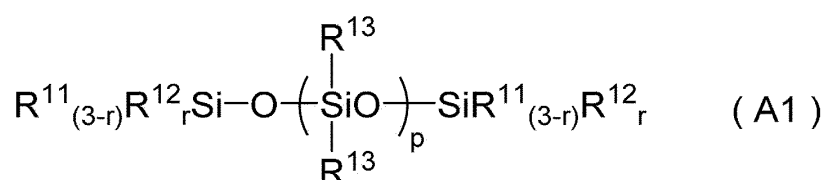
[請求項3] 前記 R がイソステアロイル基を含む、請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。

[請求項4] 少なくとも 1 つの R が水素原子である、請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。

[請求項5] 防汚塗料組成物の固形分中の前記グリセリン縮合物エステル (B) の含有量が 1 質量% 以上 20 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6] 前記硬化性オルガノポリシロキサン (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し、 r は 1 ～ 3 の整数を示し、 p は 10 ～ 10,000 を示す。）

- [請求項7] 前記防汚塗料組成物の固形分中の前記硬化性オルガノポリシロキサン（A）の含有量が 50 質量％以上 99 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] 更に、無機充填剤（C）を含有する、請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項9] 前記無機充填剤（C）がシリカであり、該シリカが前記硬化性オルガノポリシロキサン（A）との混練物として配合されてなる、請求項 8 に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項10] 更に、シランカップリング剤（D）を含有する、請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項11] 更に、シリコンオイル（E）及び親水性基を有するアクリル系ポリマー（F）よりなる群から選択される 1 種以上を含有する、請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項12] 請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の防汚塗料組成物を硬化してなる防汚塗膜。
- [請求項13] 請求項 12 に記載の防汚塗膜を有する防汚シート。
- [請求項14] 請求項 12 に記載の防汚塗膜を基材上に有する、防汚塗膜付き基材。
- [請求項15] 前記基材が船舶、水中構造物、及び漁業資材よりなる群から選択される、請求項 14 に記載の防汚塗膜付き基材。
- [請求項16] 請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸し、塗布体又は含浸体を得る工程（1）、及び前記塗布体又は含浸体を硬化する工程（2）を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。

[請求項17] 請求項 1 2 に記載の防汚塗膜を使用する、防汚方法。