

明 細 書

発明の名称：

防汚塗料組成物、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに防汚方法

技術分野

[0001] 本発明は、防汚塗料組成物、これを用いた、防汚塗膜、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] オルガノポリシロキサン系防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜は、船舶、水中構造物等への水棲生物の付着を防止するために広く用いられている。特に近年、このオルガノポリシロキサン系防汚塗料組成物に生理活性を有する防汚剤を組合せることで、細菌分泌物の被膜であるスライム等のマイクロ生物に対しても高い防汚性能を発揮する手法が盛んに検討されており、防汚剤の中でも特に長期に優れた防汚性を発揮する点でピリチオン塩が有用である。また、塗膜の耐光性や下地隠ぺい性を効率的に高めることができ、幅広い色相の塗膜を形成できることから、酸化チタンも一般的に併用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には硬化性オルガノポリシロキサンおよび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記載されており、その防汚塗料組成物にさらに酸化チタンを配合した実施例が開示されている。なお、特許文献1には、一般記載として酸化チタンを用いることができることは記載されているが、その表面処理については特に言及されていない。特許文献1の実施例で酸化チタンとして用いられている製品「TITONE R-5N」は、「アルミニウム化合物のみ」で表面処理された製品である。一般的に、硬化性オルガノポリシロキサン系塗料に用いられる酸化チタンとしては、貯蔵中の増粘などのリスクを避けるため、アルミニウム化合物で表面処理されたものが広く用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014/077205号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載されているような硬化性オルガノポリシロキサンおよびピリチオン塩を含む防汚塗膜は、ミクロ生物汚損に対する高い防汚性を発揮する。しかし、アルミニウム化合物のみで表面処理された酸化チタンをピリチオン塩含有オルガノシロキサン系防汚塗料組成物に組み合わせた場合、特に日光の影響を受けやすい環境に曝された防汚塗膜において、防汚性の低下を引き起こすという課題があることが判明した（後記比較例1および2参照）。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上述の課題に鑑み鋭意研究したところ、防汚性の低下はピリチオン塩の分解に由来すると推定されること、そして、硬化性オルガノポリシロキサンと、ピリチオン塩と、特定の化合物（ケイ素化合物、ジルコニウム化合物または亜鉛化合物）によって表面処理された酸化チタンとを含む塗料組成物により形成された塗膜は、ピリチオン塩の分解が抑制され、日光に暴露され易い条件においても高い防汚性を発揮することを見出し、本発明を完成させた。

[0007] なお、前述の通り、特許文献1には、本発明で規定する特定の化合物で表面処理された酸化チタンを用いる実施形態は具体的に開示されていない。

本発明の要旨は以下のとおりである。

[0008] [1]

硬化性オルガノポリシロキサン（A）と、

ピリチオン塩（B）と、

酸化チタン（C）とを含むオルガノポリシロキサン系防汚塗料組成物であ

り、

酸化チタン（C）が、ケイ素化合物（C 1）、ジルコニウム化合物（C 2）及び亜鉛化合物（C 3）からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む化合物によって表面処理されていることを特徴とする防汚塗料組成物。

[2]

前記酸化チタン（C）がケイ素化合物（C 1）及びジルコニウム化合物（C 2）の両方を含む化合物によって表面処理されていることを特徴とする、項 1 に記載の防汚塗料組成物。

[3]

前記ピリチオン塩（B）が銅ピリチオンを含むことを特徴とする項 1 または 2 に記載の防汚塗料組成物。

[4]

更に、シリコーンオイル（E）および／またはエーテル基含有重合体（F）を含有する、項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

[5]

項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

[6]

項 5 に記載の防汚塗膜を基材上に有する、防汚塗膜付き基材。

[7]

前記基材が船舶、水中構造物または漁業資材である、項 6 に記載の防汚塗膜付き基材。

[8]

項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸させることにより、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乾燥することにより、前記塗料組成物を硬化させる工程（2）

を有する、

防汚塗膜付き基材の製造方法。

[9]

項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物を硬化させて塗膜を形成する工程 (i) 、及び

前記塗膜を基材に貼付する工程 (ii) を有する、

防汚塗膜付き基材の製造方法。

[1 0]

項 5 に記載の防汚塗膜により基材を防汚する防汚方法。

[1 1]

硬化性オルガノポリシロキサン (A) と、ピリチオン塩 (B) と、酸化チタンとを含む防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜の防汚性の低下を抑制する方法であって、

硬化性オルガノポリシロキサン (A) と、ピリチオン塩 (B) と、酸化チタンとを含む防汚塗料組成物から防汚塗膜を形成し、

前記酸化チタンとして、ケイ素化合物 (C 1) 、ジルコニウム化合物 (C 2) 及び亜鉛化合物 (C 3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む化合物によって表面処理されている酸化チタン (C) を用いることを特徴とする、防汚塗膜の防汚性低下の抑制方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、特に日光に曝される環境下でも防汚性が良好であり、高い下地隠ぺい性を有し、幅広い色相の防汚塗膜を形成可能な防汚塗料組成物を提供することができる。また、本発明によれば、前記防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、防汚方法、並びに防汚塗膜の防汚性低下の抑制方法を提供することができる。

[0010] なお、上記の効果が得られる詳細な作用機序は必ずしも明らかではないが、一部は以下のように推定される。酸化チタンは、光活性触媒物質として有名であり、紫外光を吸収したときに強い酸化還元作用を示すことが知られている。酸化チタンとして、ケイ素化合物、ジルコニウム化合物または亜鉛化

合物では表面処理されていないもの（例えば、アルミニウム化合物のみで表面処理されたもの）を用いた場合は、光活性触媒作用などにより、酸化チタンがピリチオン塩の分解を引き起こし、防汚性の低下を招くと考えられる。しかしながら、本発明で規定するようにケイ素化合物、ジルコニウム化合物または亜鉛化合物で表面処理された酸化チタン（表面処理に用いられる化合物として、これら3種の化合物にアルミニウム化合物が加わっていてもよい）を用いた場合は、ピリチオン塩の分解が抑制されるため、良好な防汚性が発揮されるものと推定される。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る防汚塗料組成物、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、防汚方法、並びに防汚塗膜の防汚性低下の抑制方法について詳細に説明する。

〔防汚塗料組成物〕

本発明の防汚塗料組成物（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、ピリチオン塩（B）と、酸化チタン（C）とを含有することを特徴とする。

[0012] <硬化性ポリオルガノシロキサン（A）>

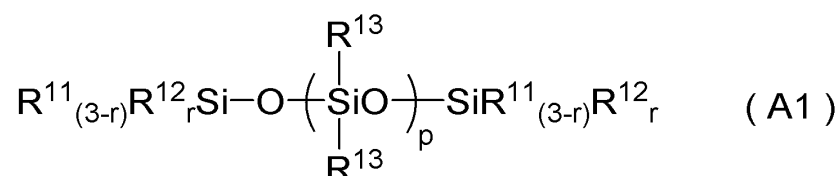
本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗膜の防汚性を高めることを目的として、硬化性オルガノポリシロキサンを含有する。

[0013] 本発明に用いる硬化性オルガノポリシロキサン（A）としては、例えば、分子中に反応性基を有し、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（G）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。なお、これらの反応性基の反応としては、例えば、縮合反応及び付加反応が挙げられ、縮合反応としては、脱アルコール反応、脱オキシム反応、及び脱アセトン反応等が挙げられる。

[0014] 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。

[0015] [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す。また、 r は1～3の整数を示し、 p は10～10,000を示す。)

[0016] 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す。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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。

- [0021] 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。
- [0022] 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。
- [0023] 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。
- [0024] 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、 R^{11} はそれぞれ同一でも異なってもよい。
- 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。
- [0025] 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、及びメチルイソプロピルケトオキシム基等が挙げられる。
- [0026] 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6～12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。
- [0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] これらの中でも、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、ヒドロキシ基及び2-メチルエチルケトオキシム基が更に好ましい。

[0033] 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。

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。

[0034] 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、 $-(S_i R^{13}_2 - O)-$ の平均付加モル数(平均繰返し数)を

意味する。

- [0035] 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。
- [0036] 本発明において、硬化性オルガノポリシロキサン（A）や、後述するエーテル基含有重合体（F）等の「重量平均分子量（Mw）」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。
- [0037] また、硬化性オルガノポリシロキサン（A）の23℃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以下である。
- [0038] 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23℃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を指す。
- [0039] 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、塗膜強度を向上させる観点から、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、更に好ましくは30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。

[0040] また、防汚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15質量%以上、より好ましくは25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95質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは75質量%以下である。

[0041] 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。

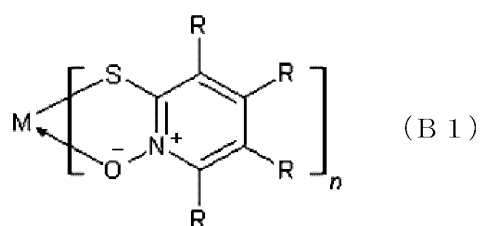
[0042] 硬化性オルガノポリシロキサン（A）としては、市販されているものを使用することができる。市販品としては、例えば、GELEST社製「DMS-S35」、及び信越化学工業（株）製「KE-445」等が挙げられる。また、硬化性オルガノポリシロキサン（A）としては、特開2001-139816号公報に記載されているものを用いることもできる。

[0043] <ピリチオン塩（B）>

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、ピリチオン塩（B）を含有する。

ピリチオン塩（B）は下記一般式（B1）で表されるピリチオン金属塩化合物を含有する。

[0044] [化2]



（式（B1）中、Rはそれぞれ独立に水素、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6の環状アルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基、炭素原子数6のアリール基、炭素原子数1～6のアルコキシ基もしくは炭素

原子数 1 ～ 6 のハロゲン化アルキル基を示し、M は Cu、Zn、Na、Mg、Ca、Ba、Fe、又は Sr の金属を示し、n は金属 M の価数である。）

[0045] 式 (B1) 中、防汚性および原材料の入手容易性の観点から、R は全て水素であることが好ましい。

式 (B1) 中、防汚塗膜に良好な防汚性を付与できる点から、M は Cu または Zn であることが好ましく、Cu であることがさらに好ましい。また、n は 2 が好ましい。

ピリチオン塩 (B) としては、例えば、M が Cu のものと Zn のものなど 2 種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

[0046] 塗料組成物中のピリチオン塩 (B) の含有量は、防汚塗料組成物の塗装作業性や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 40 質量%以下、より好ましくは 20 質量%以下、更に好ましくは 15 質量%以下である。

[0047] また、防汚塗料組成物の固形分中のピリチオン塩 (B) の含有量は、好ましくは 0.2 質量%以上、より好ましくは 1.5 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 60 質量%以下、より好ましくは 30 質量%以下、更に好ましくは 20 質量%以下である。

[0048] <酸化チタン (C)>

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗膜の耐光性、および下地隠ぺい性を高めることを目的として、酸化チタン (C) を含有する。

[0049] 本発明に用いられる酸化チタン (C) は、ケイ素化合物 (C1)、ジルコニウム化合物 (C2) 及び亜鉛化合物 (C3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む化合物によって表面処理されている。

[0050] 酸化チタン (C) の表面処理とは、特定の化合物により酸化チタン粒子の表面を被覆することを示し、一般的には酸化チタンの樹脂バインダーへの分散性、塗膜の耐光性及び美観の向上などの効果を得られる。

[0051] 酸化チタン (C) の表面処理方法としては、例えば、特開平 3-2322

1号公報、特開平6-49388号公報、特開平6-345438号公報、特開平7-292276号公報、特開平7-292277号公報、特開平9-48931号公報、特開平9-124968号公報、特開平10-158015号公報、特開2001-2417号公報に記載の方法を挙げることができる。

[0052] 前記ケイ素化合物(C1)による表面処理に用いる化合物としては、シリカ、含水シリカ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ポリシロキサン等が挙げられる。

酸化チタン(C)がケイ素化合物(C1)によって表面処理されている場合、その量は、ケイ素化合物が酸化ケイ素として酸化チタン(C)100質量%に対して0.1~10質量%が好ましく、0.3~5質量%がさらに好ましい。

[0053] 前記ジルコニウム化合物(C2)による表面処理に用いる化合物としては塩化ジルコニウム、酸塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム等が挙げられる。

[0054] 酸化チタン(C)がジルコニウム化合物(C2)によって表面処理されている場合、その量は、ジルコニウム化合物が酸化ジルコニウムとして酸化チタン(C)100質量%に対して0.1~10質量%が好ましく、0.3~5質量%がさらに好ましい。

[0055] 前記亜鉛化合物(C3)による表面処理に用いる化合物としては塩化亜鉛、酢酸亜鉛等が挙げられる。

酸化チタン(C)が亜鉛化合物(C3)によって表面処理されている場合、その量は、亜鉛化合物が酸化亜鉛として酸化チタン(C)100質量%に対して0.1~10質量%が好ましく、0.3~5質量%がさらに好ましい。

[0056] 酸化チタン(C)は、ケイ素化合物(C1)、ジルコニウム化合物(C2)及び亜鉛化合物(C3)に加えて、その他の化合物によって表面処理されていてもよい。このようなその他の化合物としては、アルミニウム化合物、

アンチモン化合物、スズ化合物、セリウム化合物、鉄化合物、硫黄化合物、フッ素化合物、リン酸エステル、アルコール、有機酸などが挙げられる。

[0057] 酸化チタン（C）の表面処理剤は、X線回折等の分析手法を用いて分析することができる。例えば、X線回折法では酸化チタン表面の化合物を回折パターンから定性することができ、蛍光X線分析では各元素を定量することができる。また、防汚塗料組成物から遠心分離操作や濾過、洗浄操作などを組み合わせることで、防汚塗料組成物から酸化チタン（C）を分離して、その酸化チタンの表面処理剤を分析することもできる。

[0058] 酸化チタン（C）としては、ルチル型、アナターゼ型、およびブルックাইト型のいずれのものをを用いても良く、その安定性からルチル型が好ましい。

酸化チタン（C）としては、任意の平均粒子径のものをを用いてもよいが、防汚塗膜の下地隠ぺい性や防汚塗料組成物の塗装作業性の観点から、好ましくは0.01～10 μm 、さらに好ましくは0.05～5 μm である。

[0059] ここで、酸化チタン（C）の平均粒子径は、表面処理剤も含めたものを指す。また、酸化チタン（C）の平均粒子径は、レーザー回折・散乱等の方法を用いて測定する方法や、電子顕微鏡画像をもとに決定する等の方法がある。

[0060] 酸化チタン（C）は、硫酸法、塩素法の何れによって製造されたものであってもよい。

塗料組成物中の酸化チタン（C）の含有量は、防汚塗料組成物の塗装作業性や防汚塗膜の防汚性を向上させる観点から、好ましくは0.3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30質量%以下、より好ましくは10質量%以下である。

[0061] また、防汚塗料組成物の固形分中の酸化チタン（C）の含有量は、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは1.5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15質量%以下である。

[0062] <任意成分>

本発明の防汚塗料組成物は、硬化性オルガノポリシロキサン（A）、ピリチオン塩（B）及び酸化チタン（C）の他に、必要に応じて、無機充填剤（D）、シリコンオイル（E）、エーテル基含有重合体（F）、有機ケイ素架橋剤（G）、硬化触媒（H）、脱水剤（I）、その他着色顔料（J）、有機溶剤（K）、シランカップリング剤（L）、その他防汚剤（M）、タレ止め・沈降防止剤（N）、酵素（O）等を含有していてもよい。

[0063] 〔無機充填剤（D）〕

本発明の防汚塗料組成物は、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、酸化チタン（C）を除く無機充填剤（D）を含有してもよい。

[0064] 本発明の防汚塗料組成物が無機充填剤（D）を含有する場合、前述のとおり防汚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。

[0065] 無機充填剤（D）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、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。

[0066] これらの中でも、無機充填剤（D）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処理した疎水性シリカ、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。

- [0067] 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。
- [0068] 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。
- [0069] 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。
- [0070] 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。
- [0071] 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 R 974」及び「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号公報に記載されているものも用いることができる。
- [0072] 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。換言すると、シリカは、硬化性オルガノポリシロキサン（A）と共に加熱処理した熱処理物として塗料組成物に配合してもよい。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。

[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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に記載されている方法を挙げることができる。

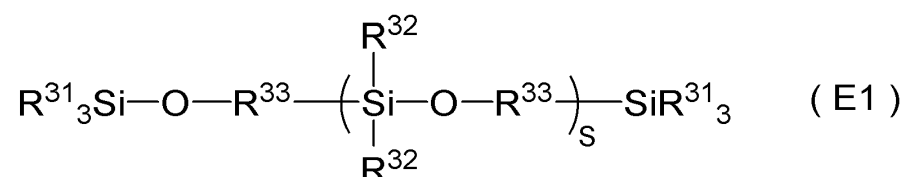
本発明の塗料組成物が無機充填剤（D）を含有する場合、硬化性オルガノポリシロキサン（A）100質量部に対する無機充填剤（D）の量は、塗料組成物のチクソトロピー性を向上させる観点、及び塗膜強度や塗膜硬度を向上させる観点から、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上、更に好ましくは2質量部以上、より更に好ましくは3質量部以上、より更に好ましくは4質量部以上、より更に好ましくは5質量部以上、より更に好ましくは6質量部以上、より更に好ましくは7質量部以上であり、塗料組成物の粘度の過度な上昇を抑制する観点から、好ましくは100質量部以下、より好ましくは50質量部以下、更に好ましくは20質量部以下である。

[0076] シリコーンオイル（E）]

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向上させることを目的として、シリコーンオイル（E）を含有してもよい。

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

[0077] [化3]



式（E 1）中、 R^{31} 、 R^{32} はそれぞれ独立に、水素原子、または構造中にヘテロ原子を有してい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、またはアミノ基、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。 s は10～1,000の整数を示す。

[0078] なお、本発明において、「炭化水素基」とは、炭素及び水素のみからなる基を意味するものであり、特に記載がない場合、他の元素、例えば、酸素、硫黄、リン、窒素等の元素を含有しないものである。

[0079] 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。

[0080] 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。

シリコーンオイル（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、アルキル基およびアリール基で構成されたものが好ましい。

[0081] R^{31} 及び R^{32} がアルキル基のみで構成されたシリコーンオイル（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（以降、「ポリジメチルシロキサン（無変性）」と呼称する。）や、メチル基およ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。

）の化学構造をもつものが挙げられる。以降、 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ーンオイル（E）を「エーテル変性ポリジメチルシロキサン」と呼称する。

[0082] 前記 R^{31} 及び R^{32} がアルキル基およびアリール基で構成されたシリコーンオイル（E）としては、 R^{31} 及び R^{32} がメチル基およびフェニル基で構成されたもの（以降、「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。

[0083] 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。

[0084] 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0～30の整数を示し、 $a+b$ は1以上の整数である。）の化学構造をもつものが挙げられる。

[0085] シリコーンオイル（E）の23℃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 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、

下である。

[0086] なお、本明細書において、シリコンオイル（E）の23℃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。

本発明の防汚塗料組成物は、シリコンオイル（E）を単独でも、2種以上を併用してもよい。

[0087] 本発明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%以下である。

[0088] 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, 000cs」（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, 000cs」（信越化学工業（株）製、フェニル変性率5%、動粘度（25℃）：1, 000 mm²/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R³¹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-6020」（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℃）：180 mm²/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）等が挙げられる。

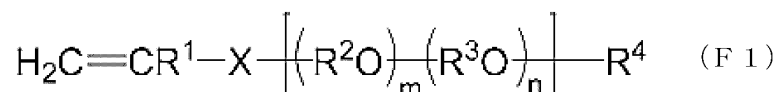
[0089] 〔エーテル基含有重合体（F）〕

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗膜の防汚性を向上させることを目的として、エーテル基含有重合体（F）を含有してもよい。

[0090] エーテル基含有重合体（F）は下記式（F1）で表される不飽和単量体（

f 1) に由来する構成単位を有する重合体である。

[0091] [化4]



(式 (F 1) 中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の一価の炭化水素基を示し、 R^2 はエチレン基又はプロピレン基を示し、 R^3 は炭素数 4 ～ 10 の二価の炭化水素基を示し、 R^4 は水素原子又は炭素数 1 ～ 30 の一価の炭化水素基を示し、 m は 1 ～ 50 の整数を示し、 n は 0 ～ 50 の整数を示し、 X はエステル結合、アミド結合、又は単結合を示す。)

[0092] 式 (F 1) 中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の一価の炭化水素基を示し、該一価の炭化水素基としては、メチル基、エチル基等のアルキル基；エチレン基、プロピレン基等のアルケニル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基が例示され、アルキル基であることが好ましい。一価の炭化水素基の炭素数は、1 ～ 6 であることが好ましく、1 ～ 4 であることがより好ましく、1 又は 2 であることが更に好ましく、1 であること（すなわち、一価の炭化水素基がメチル基であること）が特に好ましい。 R^1 は水素原子又はメチル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0093] 式 (F 1) 中、 R^2 はエチレン基又はプロピレン基を示す。 m が 2 以上の整数である場合、複数存在する R^2 はそれぞれ同一でも異なってもよい。なお、 m が 2 以上のとき、少なくともエチレン基を 1 つ以上有することが好ましい。 R^2 は、エチレン基であることが好ましい。

[0094] R^3 は炭素数 4 ～ 10 の二価の炭化水素基を示し、このような基としては、ブチレン基等のアルキレン基；アルケニレン基；フェニレン基等のアリーレン基が例示され、これらの中でもアルキレン基であることが好ましく、ブチレン基がより好ましい。なお、 n が 2 以上の整数である場合、複数存在する R^3 は同一でも異なってもよい。

- [0095] R^4 は水素原子又は炭素数1～30の一価の炭化水素基を示し、該一価の炭化水素基としては、直鎖状、分枝状、又は環状である飽和又は不飽和脂肪族炭化水素基や芳香族炭化水素基が挙げられ、より具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基、ノニルフェニル基等が挙げられ、 R^4 は好ましくは水素原子又はメチル基であり、より好ましくはメチル基である。
- [0096] R^4 がこのような置換基であることで、エーテル基含有重合体(F)が好ましい親水性を示し、得られる塗膜に優れた防汚性を付与することができる。
- 式(F1)中、 m は1～50の整数であり、好ましくは1～15の整数である。
- 式(F1)中、 n は0～50の整数であり、好ましくは0～20の整数であり、より好ましくは0である。
- [0097] なお、本明細書において、2以上の異なる繰り返し単位を[]間に並列記載している場合、それらの繰り返し単位が、それぞれランダム状、交互状又はブロック状のいずれの形及び順序で繰り返されていてもよいことを示す。つまり、例えば、式 $- [X_3-Y_3] -$ (ただし X 、 Y は繰り返し単位を示す) では、 $-X X Y X Y Y-$ のようなランダム状でも、 $-X Y X Y X Y-$ のような交互状でも、 $-X X X Y Y Y-$ 又は $-Y Y Y X X X-$ のようなブロック状でもよい。
- [0098] 式(F1)中、 X はエステル結合($-C(=O)O-$)、アミド結合($-C(=O)NH-$)、又は単結合を示し、好ましくはエステル結合($-C(=O)O-$)である。
- なお、 X がエステル結合又はアミド結合である場合、カルボニル炭素が、 R^1 が結合する炭素原子と結合することが好ましい。
- [0099] このような不飽和単量体(f1)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ)

アクリレート、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、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、エチレングリコールモノアリルエーテル等が挙げられ、好ましくは２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、２－メトキシプロピル（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）アクリレートであり、更に好ましくは２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、２－メトキシプロピル（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）アクリレートである。

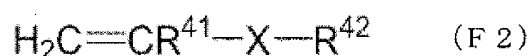
[0100] なお、本明細書において「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート又はメタクリレート」を意味する表記であり、他の類似の表記も同様の意味である。

このような不飽和単量体（f 1）として、市販のものを用いることができ、例えば、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）製ライトアクリレートMT

G-A (メトキシトリエチレングル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ル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)、ライトエステルO41MA (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)、アルケマ(株)製のSR504 (エトキシ化ノニルフェニルアクリレート)、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。

- [0101] 前記エーテル基含有重合体(F)中の不飽和単量体(f1)に由来する構成単位の含有量は、1~100質量%であることが好ましく、3~80質量%であることがより好ましく、5~70質量%であることが更に好ましく、10~50質量%であることがより更に好ましい。
- [0102] なお、エーテル基含有重合体(F)中の不飽和単量体(f1)に由来する構造単位の含有量(質量)の比率は、重合反応に用いる前記不飽和単量体(f1)の仕込み量(質量)の比率と同じものとしてみなすことができる。
- [0103] 本発明において、エーテル基含有重合体(F)は、1種の不飽和単量体(f1)に由来する構成単位を有する単独重合体であってもよく、また、2種以上の不飽和単量体(f1)に由来する構成単位を有する共重合体であってもよい。
- [0104] 本発明において、エーテル基含有重合体(F)は、1種以上の不飽和単量体(f1)に由来する構造単位と、必要に応じて更に1種以上のその他の不飽和単量体(f2)に由来する構成単位を有する共重合体であることが好ましい。その他の不飽和単量体(f2)としては、下記式(F2)で表される不飽和単量体(f21)を含有することが好ましい。

[0105] [化5]



(式 (F 2) 中、 R^{41} は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の一価の炭化水素基を示し、 R^{42} は水素原子又は炭素数 1 ～ 50 の一価の炭化水素基を示し、X はエステル結合、アミド結合、又は単結合を示す。)

[0106] 式 (F 2) 中、 R^{41} は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の一価の炭化水素基を示し、このような基としては、上記式 (F 1) における R^1 と同様の基が挙げられ、好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0107] 式 (F 2) 中、 R^{42} は水素原子又は炭素数 1 ～ 50、好ましくは 1 ～ 30 の一価の炭化水素基であり、このような一価の炭化水素基としては直鎖状又は分枝状の炭化水素基であるメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基；環状の炭化水素基であるシクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基；等が挙げられ、好ましくは *n*-ブチル基、イソブチル基、2-エチルヘキシル基である。

[0108] 式 (F 2) 中、X はエステル結合 ($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$)、アミド結合 ($-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$)、又は単結合を示し、これらの中でもエステル結合であることが好ましい。

なお、X がエステル結合又はアミド結合であるとき、カルボニル炭素が、 R^{41} が結合する炭素原子と結合していることが好ましい。

[0109] 不飽和単量体 (f 21) としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、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、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられ、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、又は2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。

[0110] その他の不飽和単量体（f 2）として、オルガノポリシロキサン基含有不飽和単量体（f 2 2）を含むことも好ましい。

オルガノポリシロキサン基含有不飽和単量体（f 2 2）としては市販のものを用いることができ、例えば、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、平均分子量1,000）、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、平均分子量5,000）等が挙げられる。

[0111] その他の不飽和単量体（f 2）として、オルガノポリシロキサン基含有不飽和単量体（f 2 2）を含むと、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が、場合によっては塗膜の下地付着性を低下させるため、防汚塗膜を形成する下地の種類により適切に調整することが必要である。

[0112] エーテル基含有重合体（F）がその他の単量体（f 2）に由来する構成単位を含有する場合、その含有量、すなわち前記エーテル基含有重合体（F）中のその他の単量体（f 2）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%以下である、また、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましい。

[0113] 本発明において、エーテル基含有重合体（F）の重量平均分子量（Mw）は、形成する防汚塗膜の防汚性や粘度の観点から、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、特に

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、特に好ましくは30, 000以下である。

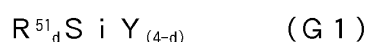
[0114] 防汚塗料組成物中のエーテル基含有重合体(F)の含有量は、該塗料組成物から形成される防汚塗膜の防汚性を向上させる観点、及び強度を保持する観点から、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上、更に好ましくは2質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0115] 防汚塗料組成物の固形分中のエーテル基含有重合体(F)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を向上させる観点、及び強度を保持する観点から、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4質量%以上、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

[0116] [有機ケイ素架橋剤(G)]

本発明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(G)を含有してもよい。

[0117] 有機ケイ素架橋剤(G)は、下記式(G1)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。



(式(G1)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。)

[0118] 式(G1)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状又は分枝状アルキル基、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。

[0119] 式 (G1) 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、アルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、及びエトキシ基が更に好ましい。

[0120] 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、0 が好ましい。

有機ケイ素架橋剤 (G) 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ルコート社製「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。

[0121] 本発明の防汚塗料組成物が有機ケイ素架橋剤 (G) 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 (G) 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 ～ 20 質量%、より好ましくは 0.4 ～ 10 質量%である。

[0122] [硬化触媒 (H)]

本発明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 (H) を含有してもよい。

[0123] 硬化触媒 (H) 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、ジブチル錫ジペントエート、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。

[0124] 硬化触媒 (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。

例えば、日東化成 (株) 製「NEOSTAN U-100」、DIC (株) 製「Gleck TL」等が挙げられる。

[0125] 本発明の防汚塗料組成物が硬化触媒 (H) を含有する場合、該塗料組成物の固形分中の硬化触媒 (H) 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、及び該塗料組成物の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0.001質量%以上、より好ましくは0.01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1質量%以下である。

[0126] 〔脱水剤 (I) 〕

本発明の防汚塗料組成物は、該塗料組成物の貯蔵安定性を向上させることを目的として、脱水剤 (I) を含有してもよい。

[0127] 脱水剤 (I) としては、例えば、「モレキュラーシーブ」の一般名称で知られるゼオライト、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、イソシアネート類等を用いることができる。

。これらの脱水剤は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0128] 本発明の塗料組成物が脱水剤（I）を含有する場合、該塗料組成物の固形分中の脱水剤（I）の含有量は、該塗料組成物の貯蔵安定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0.5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%以下である。

[0129] 〔その他着色顔料（J）〕

本発明の防汚塗料組成物は、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、前記酸化チタン（C）及び無機充填剤（D）を除く、その他着色顔料（J）を含有してもよい。

[0130] その他着色顔料（J）としては、例えば、カーボンブラック、弁柄（赤色酸化鉄）、黄色酸化鉄等の無機系着色顔料や、ナフトールレッド、フタロシアニンブルー等の有機系着色顔料が挙げられる。なお、着色顔料には、更に染料等の各種着色剤が含まれていてもよい。これらの着色顔料は、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その他着色顔料（J）を含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の顔料（J）の含有量は、好ましくは0.5～20質量%である。

[0131] 〔有機溶剤（K）〕

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、スプレー霧化性を向上させることにより塗装作業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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

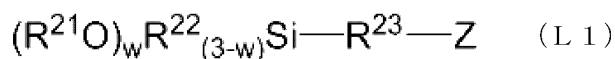
[0136] 本発明の防汚塗料組成物が有機溶剤（K）を含有する場合、該塗料組成物中の有機溶剤（K）の含有量は、該塗料組成物の粘度に応じて適宜調整することができるが、好ましくは1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、より更に好ましくは25質量%以上であり、そして、塗装時のタレを抑制する観点から、好ましくは70質量%以下、より好ましくは40質量%以下である。

[0137] シランカップリング剤（L）

本発明の防汚塗料組成物は、下地と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（L）を含んでいてもよい。

[0138] シランカップリング剤（L）としては、例えば、下記式（L1）で表される化合物を用いることが好ましい。

[0139] [化6]



式（L1）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。

[0140] 式 (L 1) 中、 R^{23} は $-NR-$ で表される基 (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 $-NR-$ で表される基が介在する炭素原子数 4 ～ 11 のアルキレン基である。

[0141] 式 (L 1) 中、 Z は極性基であり、好ましくはアミノ基、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 ($CH_2CHCOO-$ 又は $CH_2C(CH_3)COO-$) であり、更に好ましくはアミノ基である。

[0142] 式 (L 1) 中、 w は 2 又は 3 の整数であり、好ましくは 3 である。

このようなシランカップリング剤 (L) 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。

[0143] これらのシランカップリング剤 (L) 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シランカップリング剤 (L) 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 (L) 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付着性を向上させる観点から、好ましくは 0.01 ～ 10 質量%、より好ましくは 0.05 ～ 2 質量%である。

[0144] [その他防汚剤 (M)]

本発明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、前記ピリチオン塩（B）以外のその他防汚剤（M）を含有してもよい。

- [0145] その他防汚剤（M）としては、例えば、亜酸化銅、ロダン銅、銅、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（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（略称：メデトミジン）、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用いてもよい。

- [0146] 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
塗膜の防汚性に優れる観点から、亜酸化銅、ロダン銅、銅、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、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）が好ましい。

- [0147] 本発明の防汚塗料組成物がその他防汚剤（M）を含有する場合、該塗料組
成物の固形分中のその他防汚剤（M）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0.05～50質量%、より好まし

くは 1 ～ 3 0 質量%である。

[0148] 〔タレ止め・沈降防止剤（N）〕

本発明の防汚塗料組成物は、タレ止め・沈降防止剤（N）を含有してもよい。

タレ止め・沈降防止剤（N）としては、有機粘土系ワックス（A l、C a、Z n 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、酸化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。

[0149] タレ止め・沈降防止剤（N）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、楠本化成（株）製「ディスパロン 3 0 5」、「ディスパロン 4 2 0 0 - 2 0」、及び「ディスパロン A 6 3 0 - 2 0 X」等が挙げられる。

[0150] 本発明の防汚塗料組成物がタレ止め・沈降防止剤（N）を含有する場合、該塗料組成物の固形分中のタレ止め・沈降防止剤（N）の含有量は、好ましくは 0. 0 1 ～ 1 0 質量%、より好ましくは 0. 1 ～ 3 質量%となる量である。

[0151] 〔酵素（O）〕

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向上させることを目的として、酵素（O）を含有してもよい。

[0152] 酵素（O）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。

[0153] 本発明の防汚塗料組成物が酵素（O）を含有する場合、該塗料組成物の固形分中の酵素の含有量は、好ましくは 0. 0 0 0 5 ～ 5 質量%、より好ましくは 0. 0 1 ～ 0. 1 質量%である。

[0154] ＜塗料組成物のキット＞

本発明の防汚塗料組成物は、1 つのコンポーネントからなる 1 液型塗料と

してもよく、また、2つ以上のコンポーネントからなる多液型塗料としてもよい。

[0155] 多液型の塗料とする場合、各コンポーネント（各液）は、それぞれ1種以上の成分を含有しており、別個に包装された後、缶等の容器に入れられた状態で貯蔵保管されることが好ましく、各コンポーネントの内容物を塗装時に混合することにより塗料組成物を調製することができる。

[0156] 多液型の塗料とする場合、塗料組成物のバインダー樹脂の主体をなす硬化性オルガノポリシロキサン（A）を含有する「主剤コンポーネント」と、硬化性ポリオルガノシロキサン（A）と反応して架橋構造を形成する、有機ケイ素架橋剤（G）のような化合物を含有する「硬化剤コンポーネント」との2つのコンポーネントで構成されることが好ましい。さらに、任意成分の反応性や変質等を考慮して、任意成分を含む「任意成分コンポーネント（添加剤コンポーネント）」等とも称すコンポーネントを追加してもよい。すなわち、本発明の防汚塗料組成物は、例えば、主剤コンポーネントと硬化剤コンポーネントとで構成される2液型塗料であってもよく、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の3液型塗料であってもよい。主剤コンポーネントは、好ましくはさらにピリチオン塩（B）および酸化チタン（C）を含有する。

[0157] [防汚塗膜]

本発明の防汚塗膜は、本発明の防汚塗料組成物から形成されたものである。具体的には、例えば、本発明の防汚塗料組成物を基材等に塗布した後、乾燥させることにより防汚塗膜を形成することができる。

[0158] 本発明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、0.5～7日間程度放置することにより硬化し、塗膜を形成することができる。なお、該防汚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。

[0159] 本発明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、100～2,000 μ 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30～400 μ m、より好ましくは50～300 μ mの厚さで、1回～複数回塗布する方法が挙げられる。

[0160] [防汚塗膜付き基材、及びその製造方法]

本発明に係る防汚塗膜付き基材は、本発明の防汚塗膜を基材上に有するものである。

本発明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、本発明の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸させることにより、塗布体又は含浸体を得る工程(1)、及び該工程により基材に塗布又は含浸させた塗料組成物を硬化させる工程(2)を有する製造方法により得ることができる。

[0161] 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、前記塗布又は含浸した塗料組成物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。

[0162] また、本発明の防汚塗膜付き基材は、本発明の防汚塗料組成物を硬化させて塗膜を形成する工程(i)、及び前記塗膜を基材に貼付する工程(ii)を有する製造方法により得ることもできる。

[0163] 工程(i)において塗膜を形成す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により製造することができる。

工程(ii)において塗膜を基材に貼付する方法に特に制限はなく、例えば、特開2013-129724号公報に記載の方法により貼付することができる。

[0164] 前記基材としては、例えば、船舶(コンテナ船、及びタンカー等の大型鋼鉄船、漁船、FRP船、木船、並びにヨット等の船体外板；これらの新造船

又は修繕船)、漁業資材(ロープ、漁網、漁具、浮き子、及びブイ等)、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)、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用構造物等が挙げられる。

これらの中でも、基材は、船舶、水中構造物または漁業資材であることが好ましく、船舶、水中構造物または漁具であることがより好ましく、船舶または水中構造物であることがさらに好ましく、船舶であることが特に好ましい。

なお、上記基材は、下塗り塗膜(例えば、エポキシ樹脂系、ウレタン樹脂系、シリコン樹脂系等)、防錆剤等のその他の処理剤、あるいは本発明の防汚塗膜で被覆されていてもよい。

[0165] [防汚方法]

本発明の防汚方法は、本発明の防汚塗膜を使用する、つまり水棲生物の付着を防止したい対象物(基材)を本発明の防汚塗膜で被覆することを特徴とする。

本発明の防汚塗料組成物を硬化させた塗膜は、防汚性に優れ、該塗膜によって被覆された基材の水棲生物による汚損を抑制することができる。

[0166] [防汚塗膜の防汚性低下の抑制方法]

本発明は一つの側面において、ピリチオン塩含有オルガノポリシロキサン系防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜の、特に日光の影響を受けやすい環境に曝された場合の、防汚性の低下を抑制する方法を提供する。

[0167] すなわち、本発明の防汚塗膜の防汚性低下の抑制方法は、硬化性オルガノポリシロキサン(A)と、ピリチオン塩(B)と、酸化チタン(C)とを含むオルガノポリシロキサン系防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜の防汚性の低下を抑制する方法であって、前記酸化チタン(C)として、ケイ素化合物(C1)、ジルコニウム化合物(C2)及び亜鉛化合物(C3)からな

る群より選ばれる少なくとも1種を含む化合物によって表面処理されている酸化チタンを用いることを特徴とする。

[0168] 前記防汚塗膜（例えば基材上に形成されたもの）は、特に日光に曝される環境下に置かれ、防汚性の低下が懸念されるものであることが好ましい。

このような本発明の防汚塗膜の防汚性低下の抑制方法を実施するために利用される、硬化性オルガノポリシロキサン（A）、ピリチオン塩（B）、所定の化合物によって表面処理されている酸化チタン（C）およびその他の任意成分を含有する防汚塗料組成物や、その硬化方法（つまり防汚塗膜または防汚塗膜付き基材の製造方法）などの技術的事項は、本明細書で前述したことと同様である。

実施例

[0169] 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。

以下、硬化性オルガノポリシロキサン（A）を「（A）成分」、ピリチオン塩（B）を「（B）成分」、酸化チタン（C）を「（C）成分」等と表記する場合がある。

[0170] [エーテル基含有重合体（F）溶液の製造]

<エーテル基含有重合体（F A）溶液の製造例>

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 gを仕込み、攪拌しながら内温が100℃になるまで加熱した。反応容器内のメチルアミルケトンの温度を100±5℃の範囲で保ちながら、NKエステル AM-90G 20 g、イソブチルアクリレート 80 g、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル） 4 gからなる混合物を4時間かけて反応容器内に滴下した。その後同温度範囲を保ちながら2時間攪拌し、エーテル基含有重合体（F A）溶液を得た。

[0171] <エーテル基含有重合体（F B）溶液の製造例>

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 g を仕込み、攪拌しながら内温が100℃になるまで加熱した。反応容器内のメチルアミルケトンの温度を100±5℃の範囲で保ちながら、NKエステル AM-90G 30 g、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 4 g からなる混合物と、サイラプレーン FM-0711 70 g とを、それぞれ4時間かけて反応容器内に滴下した。その後同温度範囲を保ちながら2時間攪拌し、エーテル基含有重合体(FB)溶液を得た。

[0172] [重合体及び重合体溶液の評価方法]

＜エーテル基含有重合体(F)溶液の固形分(質量%)＞

重合体溶液1.0 g (X_1) を、1気圧、125℃の条件に保った恒温槽内で1時間保持し、揮発分を除去して不揮発分を得た。この不揮発分の量(X_2 (g)) を測定し、下記式に基づいて、重合体溶液に含まれる固形分の含有率(質量%) を算出した。

$$\text{エーテル基含有重合体(F)溶液の固形分(質量\%)} = (X_2 / X_1) \times 100$$

[0173] ＜重合体溶液の粘度＞

E型粘度計(TV-25、東機産業(株)製)を用いて、液温25℃の重合体溶液の粘度(単位: mPa・s) を測定した。

[0174] ＜重合体の平均分子量＞

重合体の重量平均分子量(M_w) を下記条件でGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)を用いて測定した。

GPC条件

装置:「HLC-8220GPC」(東ソー(株)製)

カラム:「TSKgel SuperH2000」及び「TSKgel SuperH4000」を連結(いずれも東ソー(株)製、内径6mm/長さ15cm)

溶離液:テトラヒドロフラン(THF)

流速:0.500ml/min

検出器：R I

カラム恒温槽温度：4 0℃

標準物質：ポリスチレン

サンプル調製法：各製造例で調製された重合体溶液に T H F を加えて希釈した後、メンブレンフィルターで濾過して得られた濾物を G P C 測定サンプルとした。

重合に用いた不飽和単量体、並びに得られたエーテル基含有重合体（F）及びその溶液の特性を表 1 に示す。

[0175] [表1]

			製造例	
			1	2
			(FA)	(FB)
モノマー混合物 (質量部)	不飽和単量体(f1)	NKエステル AM-90G(*1)	20.0	30.0
	その他の 不飽和単量体 (f2)	(f21) イソブチルアクリレート	80.0	
		(f22) サイラプレーン FM-0711(*2)		70.0
	合計		100.0	100.0
特性	固形分(質量%)		69.5	69.5
	粘度(mPa・s)		180	<50
	重量平均分子量(Mw)		11,800	9,500

* 1: メキシポリエチレングリコールアクリレート(ポリエチレングリコールの繰返し数=平均9)、新中村化学工業(株)製

* 2: メタクリル基含有ジメチルポリシロキサン、平均分子量1, 000、JNC(株)製

[0176] [塗料組成物]

・配合成分

塗料組成物に用いられた配合成分を表 2～表 4 に示す。

なお、表 2 に示す硬化性オルガノポリシロキサン（A）及び無機充填剤（シリカ）（D）の混練物は、硬化性オルガノポリシロキサン（A）と無機充填剤（シリカ）（D）を表 2 に記載の量を用い、公知の方法で混練することにより得たものである。

また、表 3 では酸化チタンの表面処理剤について、各酸化チタンを蛍光 X

線分析装置（EDX-720、島津製作所（株）製）によって分析した際に、酸化チタン100質量%に対して0.1質量%以上検出された化合物の金属元素及び半金属元素を示した。

[0177] [表2]

		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 (* 1)	(MEKO) ₂ (CH ₂ =CH-)SiO-[Si(CH ₃) ₂ -O] _n -Si(CH=CH ₂)(MEKO) ₂
			重量平均分子量=35,000、粘度 1,500mPa・s
(D)	シリカ	表面未処理シリカ	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(D)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物 (A)成分 100 質量部に対する(D)成分の量=10質量部、粘度=5,000mPa・s	
(A)及び(D)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表面未処理シリカとの混練物 (A)成分 100 質量部に対する(D)成分の量=10質量部、粘度=40Pa・s	
(A)及び(D)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物 (A)成分 100 質量部に対する(D)成分の量=10質量部、粘度=800Pa・s	

*1:「MEKO」は「2-メチルエチルケトオキシム基」を表す。

[0178] [表3]

		製品名	製造会社	主要な 表面処理剤
(C)	酸化チタン	Tipaque PFC105	石原産業株式会社	Si, Zr, Al
		TITONE D-918	堺化学工業株式会社	Si, Zr, Al
		Ti-Pure TS-6200	デュポン株式会社	Si, Al
		Tipaque CR-97	石原産業株式会社	Zr, Al
		TITONE SR-1	堺化学工業株式会社	Zn, Al
		Ti-Pure R-931	デュポン株式会社	Si, Al
		Ti-Pure R-900	デュポン株式会社	Al
		TITONE D-918	堺化学工業株式会社	Al

[0179]

[表4]

		化合物名	化学式、特性、及び製造会社等
(B)	ピリチオン塩	銅ピリチオン	Arch UK Biocides Ltd. 製 「Copper Omadine Powder」 $\text{Cu}(-\text{S}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-)_2$
		亜鉛ピリチオン	Arch UK Biocides Ltd. 製 「Zinc Omadine Powder」 $\text{Zn}(-\text{S}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-)_2$
(E)	シリコン オイル	エーテル変性オルガノ ポリシロキサン	信越化学工業(株)製「KF-6020」
		フェニル変性オルガノ ポリシロキサン	信越化学工業(株)製「KF-50-1, 000CS」 フェニル変性率=5%、粘度=1000mPa・s
(G)	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」 $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2-\text{O}]_t-\text{C}_2\text{H}_5$
(H)	硬化触媒	ジブチル錫ジラウレート	DIC(株)製「Gleck TL」
(J)	その他 着色顔料	コバルトブルー	大日精化工業株式会社製 「ダイピロキサイド ブルー#9410」 CoAl_2O_4
		黄色酸化鉄	チタン工業株式会社製 「TAROX LL-50」 $\alpha\text{-FeOOH}$
		ビスマスイエロー	CAPPELE PIGMENTS N. V. 「Lysopac Yellow 6616B」 主成分 BiVO_4
		カーボンブラック	三菱化学株式会社 「三菱カーボンブラックMA100」
(K)	有機溶剤	キシレン	—
		アセチルアセトン	—
(L)	シラン カップリング剤	3-(2-アミノエチルアミノ) プロピルトリメキシシラン	信越化学工業(株)製「KBM-603」
		3-アミノプロピル トリメキシシラン	信越化学工業(株)製「KBM-903」

[0180] <塗料組成物の製造>

表5及び表6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のみからなる1液型塗料組成物、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、ディスペン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。

[0181] <塗膜付き試験板の作製>

エポキシ系防食塗料（中国塗料（株）製「バンノー500」）を塗布したサンドブラスト板に、シリコン系バインダーコート（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100 μ mとなるよう塗布し、23℃下で6時間乾燥して下塗り塗膜を形成した。

[0182] 次いで、この下塗り塗膜上に実施例及び比較例の塗料組成物を、乾燥（硬化）後の厚さが200 μ mとなるように23℃下で塗装した。23℃下で1週間経過後、塗膜付き試験板とした。

[0183] <防汚性評価>

上記試験板を、広島県宮島沖にて、海水面に対して防汚塗膜が垂直となるよう、かつ試験板の上端付近が海水面と交差するように浸漬した。試験面に十分に日光が当たるように設置し、日光による影響を受けやすい条件とした。2か月後、5か月後、11ヶ月後に、海水面と交差する線より10cm以上の上となる防汚膜表面に占めるスライムを含めた海中生物汚損のある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防汚性を評価した。結果を表5及び表6にあわせて示す。

（評価点）

- 5 : 海中生物の付着面積が試験面全体の1%未満
- 4 : 海中生物の付着面積が試験面全体の1%以上10%未満
- 3 : 海中生物の付着面積が試験面全体の10%以上30%未満
- 2 : 海中生物の付着面積が試験面全体の30%以上60%未満
- 1 : 海中生物の付着面積が試験面全体の60%以上

[0184]

[表5]

3液型塗料組成物のコンポーネントおよび成分(重量部)																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	比較例						
実施例																		
主剤	(A)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0		
	(A)及び(D)	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0		
	(B)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	11.0		5.0	5.0	3.0	5.0	5.0	5.0				
								8.0			3.0							
		5.0					5.0	5.0	5.0	2.0	2.0					5.0		
			5.0															
	(G)				5.0													
						5.0												
(F)	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			
(J)																		
										2.0								
										0.1								
(K)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	1.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0		
硬化剤		8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	7.0		
	(E)	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		
		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		
	(G)	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		
	(H)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		
		5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4		
	(K)	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		
		19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	26.0	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5		
	(K)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9		
	(L)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
添加剤		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
		100.5	100.5	100.5	100.5	100.5	106.5	103.5	102.0	90.6	103.5	100.5	100.5	100.5	95.5	97.0		
結果		合計(質量部)																
		5	4	5	4	4	4	5	5	5	5	5	2	2	4	2		
	防汚性	4	4	4	3	3	3	5	4	4	4	4	2	1	3	2		
		5	4	4	4	4	4	5	4	4	5	4	2	2	2	2		

[0185] [表6]

1 液型塗料組成物のコンポーネントおよび成分(重量部)		実 施 例					比 較 例	
		12	13	14	15	16	5	6
主 剤	(A) オキシムシリル基含有オルガノポリシロキサン ／無処理シリカ湿練物(2)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	及び(D) オキシムシリル基含有オルガノポリシロキサン ／疎水性処理シリカ湿練物(3)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	(B) 銅ピリチオン	5.0	5.0	5.0	2.0	8.0	5.0	5.0
	亜鉛ピリチオン							
	Tipaque PFC105 (主要な表面処理剤:Si, Zr, Al)	5.0			2.0	3.0		
	TITONE D-918 (主要な表面処理剤:Si, Zr, Al)		5.0					
	(C) Ti-Pure TS-6200 (主要な表面処理剤:Si, Al)			5.0				
	Ti-Pure R-900 (主要な表面処理剤:Al)						5.0	
	(E) エーテル変性オルガノポリシロキサン							
	フェニル変性オルガノポリシロキサン	15.0	15.0	15.0	20.0	7.0	15.0	15.0
	(F) エーテル含有重合体(FA)溶液 (固形分69.5質量%)					1.0		
	(G) オルガノシラン部分加水分解縮合物	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	(J) コバルトブルー 黄色酸化鉄 ピスマスイエロー カーボンブラック				5.0			
結 果	(K) キシレン	18.8	18.8	18.8	14.8	22.6	18.8	15.0
	(L) 3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	合計(質量部)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	91.2
	防汚性	5	5	5	4	5	2	4
防汚性	2か月経過	4	3	3	3	4	2	3
	5か月経過	4	4	4	4	5	2	2
	11か月経過							

[0186] 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日光の影響に曝される海面付近の条件でも良好な防汚性を発揮する防汚塗膜が得られる。

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、
ピリチオン塩（B）と、
酸化チタン（C）とを含むオルガノポリシロキサン系防汚塗料組成物であり、
酸化チタン（C）が、ケイ素化合物（C1）、ジルコニウム化合物（C2）及び亜鉛化合物（C3）からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む化合物によって表面処理されていることを特徴とする防汚塗料組成物。
- [請求項2] 前記酸化チタン（C）がケイ素化合物（C1）及びジルコニウム化合物（C2）の両方を含む化合物によって表面処理されていることを特徴とする、請求項1に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項3] 前記ピリチオン塩（B）が銅ピリチオンを含むことを特徴とする請求項1または2に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項4] 更に、シリコーンオイル（E）および／またはエーテル基含有重合体（F）を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一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6] 請求項5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7] 前記基材が船舶、水中構造物または漁業資材である、請求項6に記載の防汚塗膜付き基材。
- [請求項8] 請求項1～4のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸させることにより、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乾燥することにより、前記塗料組成物を硬化させる工程（2）
を有する、

防汚塗膜付き基材の製造方法。

- [請求項9] 請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物を硬化させて塗膜を形成する工程 (i)、及び
前記塗膜を基材に貼付する工程 (ii) を有する、
防汚塗膜付き基材の製造方法。

- [請求項10] 請求項 5 に記載の防汚塗膜により基材を防汚する防汚方法。

- [請求項11] 硬化性オルガノポリシロキサン (A) と、ピリチオン塩 (B) と、酸化チタンとを含む防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜の防汚性の低下を抑制する方法であって、
硬化性オルガノポリシロキサン (A) と、ピリチオン塩 (B) と、酸化チタンとを含む防汚塗料組成物から防汚塗膜を形成し、
前記酸化チタンとして、ケイ素化合物 (C 1)、ジルコニウム化合物 (C 2) 及び亜鉛化合物 (C 3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含む化合物によって表面処理されている酸化チタン (C) を用いることを特徴とする、防汚塗膜の防汚性低下の抑制方法。