

明 細 書

発明の名称：

防汚塗料組成物、防汚塗膜、積層防汚塗膜、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、積層防汚塗膜、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] 硬化性オルガノポリシロキサン系防汚塗膜は、船舶、水中構造物、漁網、漁具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。オルガノポリシロキサン系防汚塗膜は、その低表面自由エネルギー、低弾性率などの特性により、フジツボ、イガイなどのマクロ生物の付着や定着を防止することができる上、従来の環境中に塗膜成分が放出される水和分解型、加水分解型等の防汚塗膜に比べ、環境への負荷も低いといった優れた利点を有している。一方で、細菌分泌物の被膜であるスライム等のミクロ生物種に対しての防汚性は十分でなく、この課題に向けて種々の検討が行われている。

[0003] 例えば、特許文献1にはポリシロキサンを基材としたバインダー、ポリシロキサン主鎖を親水性オリゴマーで変性した親水性－変性ポリシロキサン及び殺生物剤を含有する汚損抑制塗料が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2013-515122号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載されている親水性－変性ポリシロキサンを含有する汚損抑制塗料より形成された塗膜は、塗膜が水流に曝されると比較的短期に親水

性－変性ポリシロキサンが、塗膜から溶失してその効果を失うという問題があった。また、上記塗膜は下地である基材や下塗り塗膜への接着不良が発生しやすく、該塗膜は動的水流下等の負荷が高い条件におかれた場合に剥離が生じやすいといった問題もあった。

本発明の目的は、動的水流に曝される環境下でも長期にわたりマイクロ生物汚損に対する防汚性を発揮し、下地との接着性も良好な防汚塗膜を形成できる防汚塗料組成物を提供することである。また、本発明の他の目的は、前記防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜、積層防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに、防汚方法を提供することである。

課題を解決するための手段

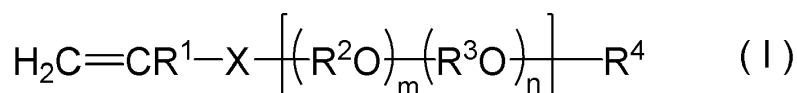
[0006] 本発明者らは、上述の課題に鑑み鋭意研究したところ、硬化性オルガノポリシロキサン、及び特定の構造を有する不飽和単量体と任意にその他の不飽和単量体とを重合して得られる重合体を含む塗料組成物により形成された塗膜は、長期にわたり動的水流下での高い防汚性を発揮すると共に、良好な下地接着性を有することを見出し、本発明を完成させた。

本発明の要旨は以下のとおりである。

[0007] 本発明は、以下の〔１〕～〔２０〕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）で表される不飽和単量体（ｂ１）、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート（ｂ２）、４－（メタ）アクリロイルモルフォリン（ｂ３）及びビニルピロリドン（ｂ４）よりなる群から選択される１種以上に由来する構成単位（好ましくは、下記式（１）で表される不飽和単量体（ｂ１）に由来する構成単位）を含有する重合体（Ｂ）と、を含有することを特徴とする防汚塗料組成物。

[0008] [化1]

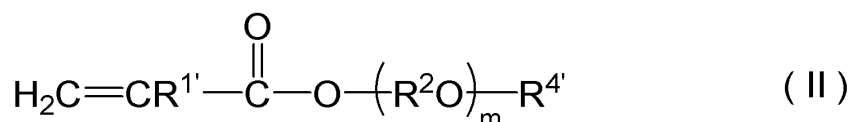


（式（１）中、 R^1 は水素原子又は炭素数１～１０の一価の炭化水素基（好ま

しくは水素原子、又はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、より好ましくは水素原子又はアルキル基、更に好ましくは水素原子又はメチル基、より更に好ましくは水素原子)を示し、 R^2 はエチレン基又はプロピレン基(好ましくは少なくとも1つのエチレン基を有し、より好ましくはエチレン基)を示し、 R^3 は炭素数4～10の二価の炭化水素基(好ましくはアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、より好ましくはアルキレン基、更に好ましくはブチレン基)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(好ましくは水素原子又は脂肪族炭化水素基、より好ましくは水素原子又はメチル基、更に好ましくはメチル基)を示し、 m は1～50の整数(好ましくは1～15の整数)を示し、 n は0～50の整数(好ましくは0～20の整数、より好ましくは0)を示し、 X はエステル結合、アミド結合、又は単結合(好ましくはエステル結合)を示す。)

[0009] [2] 前記不飽和単量体(b1)が、下記式(ⅠⅠ)で表される、[1]に記載の防汚塗料組成物。

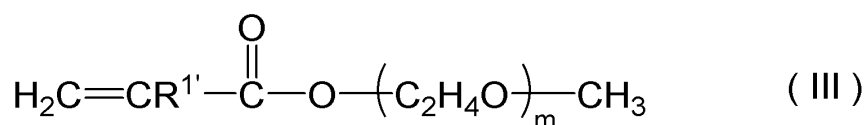
[0010] [化2]



(式(ⅠⅠ)中、 $R^{1'}$ は、水素原子又はメチル基(好ましくは水素原子)を示し、 R^2 はエチレン基又はプロピレン基(好ましくは少なくとも1つのエチレン基を有し、より好ましくはエチレン基)を示し、 m は1～50の整数(好ましくは1～15の整数)を示し、 $R^{4'}$ は水素原子又はメチル基(m が2以上であるとき、好ましくはメチル基)を示す。)

[0011] [3] 前記不飽和単量体(b1)が、下記式(ⅠⅠⅠ)で表される、[1]又は[2]に記載の防汚塗料組成物。

[0012] [化3]

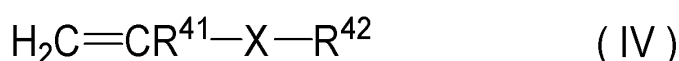


(式 (I I I) 中、 $R^{1'}$ は、水素原子又はメチル基 (好ましくは水素原子) を示し、 m は 1 ～ 50 の整数 (好ましくは 1 ～ 15 の整数) を示す。)

[0013] [4] 前記重合体 (B) が、前記不飽和単量体 (b 1)、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート (b 2)、4- (メタ) アクリロイルモルフォリン (b 3) 及びビニルピロリドン (b 4) よりなる群から選択される 1 種以上に加え、更に、その他の不飽和単量体 (b 5) に由来する構成単位を含有する、[1] ～ [3] のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

[5] 前記その他の不飽和単量体 (b 5) が、下記式 (I V) で表される不飽和単量体 (b 5 1) を含有する、[1] ～ [4] のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

[0014] [化4]



(式 (I V) 中、 R^{41} は水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の一価の炭化水素基 (好ましくは水素原子、又はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、より好ましくは水素原子又はアルキル基、更に好ましくは水素原子又はメチル基、より更に好ましくは水素原子) 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 (好ましくはメチル基、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、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、より好ましくは n -ブチル基、イソブチル基、2-エチルヘキシル基) を示し、 X はエステル結合、アミド結合、又は単結合 (好ましくはエステル結合) を示す。)

[0015] [6] 前記重合体 (B) 中、不飽和単量体 (b 1)、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート (b 2)、4- (メタ) アクリロイルモルフォリン (b 3) 及びビニルピロリドン (b 4) よりなる群から選択される 1 種以上に由来する構成単位の含有量が 1 ～ 100 質量% (好ましくは 3 ～ 80 質量%、より好ましくは 5 ～ 70 質量%、更に好ましくは 10 ～ 50 質量%) である、[1] ～ [5] のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

[7] 前記重合体 (B) の重量平均分子量が 1,000 ～ 150,000

0（好ましくは3，000以上、より好ましくは5，000以上、更に好ましくは7，000以上、好ましくは100，000以下、より好ましくは50，000以下、更に好ましくは30，000以下）である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔8〕 更に、無機充填剤（C）（好ましくはシリカ）を含有する、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔9〕 前記無機充填材（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。

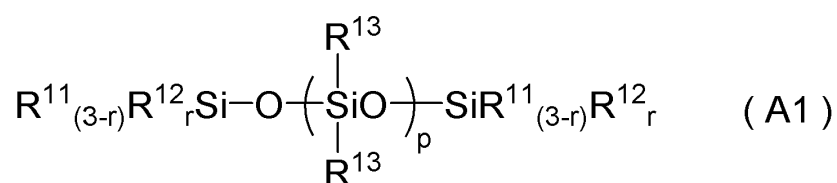
〔10〕 更に、シランカップリング剤（D）を含有する、〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔11〕 更に、シリコーンオイル（E）を含有する、〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔12〕 更に、防汚剤（F）を含有する、〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔13〕 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〕～〔12〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

[0016] [化5]



（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^{11} は好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、より好ましくはメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基、更に好ましくはメチル基、ビニル基を示し、 R^{13} は好ましくは水

素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、より好ましくはメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基、更に好ましくはメチル基、エチル基、フェニル基を示し)、 R^{12} は、それぞれ独立に、ヒドロキシ基、又は加水分解性基(好ましくはヒドロキシ基、オキシム基、アルコキシ基、より好ましくはヒドロキシ基、オキシム基、更に好ましくはヒドロキシ基、2-メチルエチルケトオキシム基)を示す。また、 r は1~3の整数(R^{12} がヒドロキシ基である場合、 r は好ましくは1、 R^{12} がヒドロキシ基以外である場合、 r は好ましくは2)を示し、 p は10~10,000(好ましくは100~1,000)を示す。)

[0017] [14] [1]~[13]のいずれかに記載の防汚塗料組成物を硬化してなる防汚塗膜。

[15] エポキシ系硬化型下塗り塗料組成物又はウレタン系硬化型下塗り塗料組成物を硬化させてなる下塗り塗膜(u)の上に、[14]に記載の防汚塗膜を有する、積層防汚塗膜。

[16] [14]に記載の防汚塗膜又は[15]に記載の積層防汚塗膜を基材上に有する、防汚塗膜付き基材。

[17] 前記基材が船舶、水中構造物、及び漁具よりなる群から選択される、[16]に記載の防汚塗膜付き基材。

[18] [1]~[13]のいずれか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。

[19] [1]~[13]のいずれかに記載の防汚塗料組成物を硬化させてなる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。

[20] [14]に記載の防汚塗膜、又は[15]に記載の積層防汚塗膜を使用する、防汚方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、動的水流に曝される環境下でも長期にわたりマイクロ生物

汚損に対する防汚性を発揮すると共に、下地との接着性も良好な防汚塗膜を形成できる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、積層防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに、防汚方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明に係る防汚塗料組成物、防汚塗膜、積層防汚塗膜、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、後述する重合体（B）と、を含有することを特徴とする。

本発明によれば、動的水流に曝される環境下でも長期にわたりミクロ生物汚損に対する防汚性を発揮すると共に、下地との接着性も良好な防汚塗膜を形成できる防汚塗料組成物が提供される。

特許文献1に記載されているように、硬化性オルガノポリシロキサンに対し、親水性に変性されたオルガノポリシロキサンを使用した場合、形成される防汚塗膜はミクロ生物汚損に対する防汚性が向上するものの、上記親水性に変性されたオルガノポリシロキサンが比較的短期に塗膜から溶失したり、下地との接着性が十分ではなく剥がれが生じる等して、長期にわたり防汚性を維持することが困難であった。本発明の防汚塗料組成物では、エーテル結合を有する特定の不飽和単量体（b1）、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート（b2）、4-（メタ）アクリロイルモルフォリン（b3）及びビニルピロリドン（b4）よりなる群から選択される1種以上に由来する構成単位を有する重合体（B）を使用することにより、上述した課題が解決されることを見出したものである。

[0020] 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。すなわち、硬化性オルガノポリシロキサン（A）から形成される塗膜は本来疎水性であるが、これに特定の親水性の

不飽和単量体 (b 1) ~ (b 4) に由来する構成単位を有する重合体 (B) を導入することにより塗膜の親水性を向上させることで、換言すれば塗膜の水との相互作用をより強固にすることで水生生物、特にマイクロ生物による汚損が抑制されるものと推定される。また、重合体 (B) の一部が、場合によっては部分的に加水分解しながら、塗膜表面に溶出することで塗膜表面での水生生物の付着に対するスリップ性を付与する機構も有していると推定される。

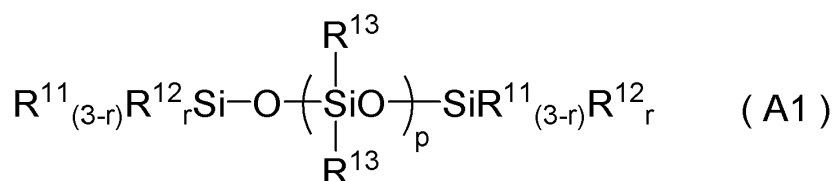
[0021] <硬化性オルガノポリシロキサン (A)>

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。

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。

[0022] 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 (A 1) で表される化合物が好ましい。

[0023] [化6]



(式 (A 1) 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。)

[0024] 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、芳香環状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。

[0025] 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。

[0026] 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、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。

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。

[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。

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。

[0028] 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。

[0029] 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。

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。

[0030] 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10～100,000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。

[0031] 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。

本発明において、硬化性オルガノポリシロキサン(A)や、後述する重合

体（B）等の「重量平均分子量（M_w）」及び後述の「数平均分子量（M_n）」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。

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。

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。

[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、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。

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。

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-

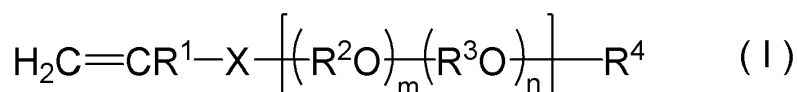
「S 3 5」、及び信越化学工業（株）製「K E - 4 4 5」等が挙げられる。また、硬化性オルガノポリシロキサン（A）としては、特開 2 0 0 1 - 1 3 9 8 1 6 号公報に記載のものを用いることもできる。

[0034] <重合体（B）>

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、下記式（I）で表される不飽和単量体（b 1）、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート（b 2）、4 - （メタ）アクリロイルモルフォリン（b 3）及びビニルピロリドン（b 4）よりなる群から選択される 1 種以上に由来する構成単位を有する重合体（B）を含有する。

これらの中でも、本発明の防汚塗料組成物は、下記式（I）で表される不飽和単量体（b 1）に由来する構成単位を有する重合体（B）であることが好ましい。

[0035] [化7]



（式（I）中、R¹は水素原子又は炭素数 1 ～ 1 0 の一価の炭化水素基を示し、R²はエチレン基又はプロピレン基を示し、R³は炭素数 4 ～ 1 0 の二価の炭化水素基を示し、R⁴は水素原子又は炭素数 1 ～ 3 0 の一価の炭化水素基を示し、m は 1 ～ 5 0 の整数を示し、n は 0 ～ 5 0 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。）

[0036] 式（I）中、R¹は水素原子又は炭素数 1 ～ 1 0 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、メチル基であることが特に好ましい。R¹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。

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、他の元素、例えば、酸素、硫黄、リン、窒素等の元素を含有する基を除くものである。

[0037] 式(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より好ましい。

[0038] 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。

[0039] 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脂肪族炭化水素であり、より好ましくは水素原子又はメチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

R^4 がこのような置換基であることで、重合体(B)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。なお、 R^4 が水素原子及び炭素原子以外のヘテロ原子を有する基である場合、防汚性が低下する場合がある。

[0040] 式(1)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(1)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。

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

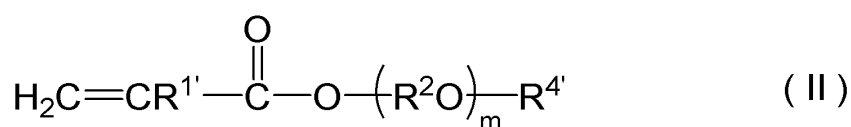
載している場合、それらの繰り返し単位が、それぞれランダム状、交互状又はブロック状のいずれの形及び順序で繰り返されていてもよいことを示す。つまり、例えば、式 $- [X_3 - Y_3] -$ (ただし X 、 Y は繰り返し単位を示す) では、 $-X X Y X Y Y-$ のようなランダム状でも、 $-X Y X Y X Y-$ のような交互状でも、 $-X X X Y Y Y-$ 又は $-Y Y Y X X X-$ のようなブロック状でもよい。

[0041] 式 (I) 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。

[0042] 前記不飽和単量体 (b1) は、入手容易性、経済性等の観点から、下記式 (II) で表される化合物であることが好ましい。

[0043] [化8]



(式 (II) 中、 $R^{1'}$ は、水素原子又はメチル基を示し、 R^2 はエチレン基又はプロピレン基を示し、 m は 1～50 の整数を示し、 $R^{4'}$ は水素原子又はメチル基を示す。)

[0044] 式 (II) 中、 $R^{1'}$ は、水素原子又はメチル基を示し、水素原子であることが好ましい。

R^2 はエチレン基又はプロピレン基を示す。なお、 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く、 R^2 の少なくとも 1 つはエチレン基であることが好ましい。 R^2 はエチレン基であることがより好ましい。

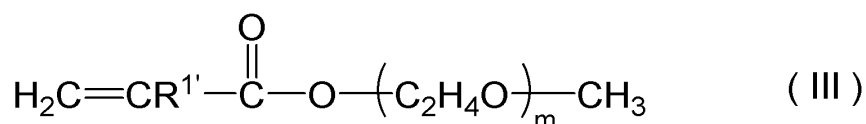
m は 1～50 の整数を示し、1～15 の整数であることが好ましい。

$R^{4'}$ は水素原子又はメチル基を示す。 m が 1 であるとき、 $R^{4'}$ は水素原子

又はメチル基であることが好ましく、 m が2以上の整数であるとき、メチル基であることが好ましい。

[0045] 前記不飽和単量体 (b 1) は、下記式 (I I I) で表される化合物であることがより好ましい。

[0046] [化9]



(式 (I I I) 中、 $\text{R}^{1'}$ は、水素原子又はメチル基を示し、 m は1～50の整数を示す。)

[0047] 式 (I I I) 中、 $\text{R}^{1'}$ は水素原子又はメチル基を示し、水素原子であることが好ましい。

式 (I I I) 中、 m は1～50の整数を示し、1～15の整数であることが好ましい。

[0048] このような不飽和単量体 (b 1) 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、オクタキシポリ (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。

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。

[0049] このような不飽和単量体（b 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EHDG-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）、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);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。

[0050] 前記テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート(b2)としては、テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート構造を有していれば、制限なく使用することができる。すなわち、テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート(b2)は、テトラフルフルル(メタ)アクリレートが有するオキシラン環に1以上の任意の置換基を有する化合物であってもよい。該置換基としては、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~7のアシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基が例示される。

テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレート(b2)としては、テトラヒドロフルフルルアクリレート、テトラヒドロフルフルルメタクリレートが好ましく、テトラヒドロフルフルルアクリレートがより好ましい。

[0051] 前記4-(メタ)アクリロイルモルフォリン(b3)としては、4-(メタ)アクリロイルモルフォリン構造を有していれば、制限なく使用することができる。すなわち、4-(メタ)アクリロイルモルフォリン(b3)は、4-(メタ)アクリロイルモルフォリンが有するモルフォリン環に1以上の任意の置換基を有する化合物であってもよい。該置換基としては、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のハロゲン化アルキル基、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~7のアシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基が例示される。

4-(メタ)アクリロイルモルフォリン(b3)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。

[0052] 前記ビニルピロリドン (b 4) としては、ビニルピロリドン構造を有していればよく、制限なく使用することができる。すなわち、ピロリジン環に 1 以上の任意の置換基を有する化合物であってもよい。該置換基としては、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のハロゲン化アルキル基、炭素数 6 ～ 14 のアリール基、炭素数 1 ～ 7 のアシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基が例示される。

ビニルピロリドン (b 4) としては、1-ビニル-2-ピロリドンの他に、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-オン等が挙げられる。これらの中でも、ビニルピロリドン (b 4) としては、1-ビニル-2-ピロリドン (N-ビニル-2-ピロリドンともいう。) が好ましい。

[0053] 前記重合体 (B) 中の不飽和単量体 (b 1)、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート (b 2)、4-(メタ) アクリロイルモルフォリン (b 3) 及びビニルピロリドン (b 4) よりなる群から選択される 1 種以上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。

なお、重合体 (B) 中の不飽和単量体 (b 1)、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート (b 2)、4-(メタ) アクリロイルモルフォリン (b 3) 及びビニルピロリドン (b 4) よりなる群から選択される 1 種以上に由来する構成単位の含有量 (質量) の比率は、重合反応に用いる前記単量体 (b 1) ～ (b 4) 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。

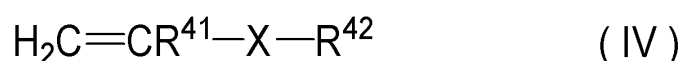
[0054] 本発明において、重合体 (B) は、1 種の不飽和単量体 (b 1)、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート (b 2)、4-(メタ) アクリロイルモルフォリン (b 3) 又はビニルピロリドン (b 4) に由来する構成単位を有する単独重合体であってもよく、また、不飽和単量体 (b 1)、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート (b 2)、4-(メタ) アクリロイ

ルモルフォリン（b 3）及びビニルピロリドン（b 4）よりなる群から選択される2種以上に由来する構成単位を有する共重合体であってもよい。

本発明において、重合体（B）は、不飽和単量体（b 1）、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート（b 2）、4-（メタ）アクリロイルモルフォリン（b 3）及びビニルピロリドン（b 4）よりなる群から選択される1種以上に由来する構成単位と、更に必要に応じて更に1種以上のその他の不飽和単量体（b 5）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（b 5）としては、下記式（IV）で表される不飽和単量体（b 5 1）を含有することが好ましい。

[0055] [化10]



（式（IV）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。）

[0056] 式（IV）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（I）における R^1 と同様の基が挙げられ、好ましくは、水素原子又はアルキル基であり、より好ましくは水素原子又はメチル基であり、更に好ましくは水素原子である。

式（IV）中、 R^{42} は炭素数1～50の一価の炭化水素基であり、このような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。

式（IV）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。

[0057] このような不飽和単量体 (b 5 1) 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、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。

[0058] その他の不飽和単量体 (b 5) として、オルガノポリシロキサン基含有不飽和単量体 (b 5 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 (b 5 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、数平均分子量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、数平均分子量5, 000) 等が挙げられる。

その他の不飽和単量体 (b 5) として、オルガノポリシロキサン基含有不飽和単量体 (b 5 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接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。

[0059] 重合体（B）がその他の単量体（b 5）に由来する構成単位を含有する場合、その含有量は、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。

[0060] 本発明において、重合体（B）の重量平均分子量（M_w）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。

重合体（B）の重量平均分子量（M_w）が上記範囲にあると、形成される塗膜に良好な防汚性を付与することができる点で好ましい。

[0061] 防汚塗料組成物中の重合体（B）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。

防汚塗料組成物の固形分中の重合体（B）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。

本発明において、重合体（B）は単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[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）及び重合体（B）の他に、必要に応じて、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）、防汚剤（F）、有機ケイ素架橋剤（G）、硬化触媒（H）、脱水剤（I）、着色顔料（J）、有機溶剤（K）、タレ止め・沈降防止剤（L）、酵素（M）、難燃剤（N）、及び熱伝導改良剤（O）等を含含有していてもよい。

[0063] 〔無機充填剤（C）〕

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、無機充填剤（C）を含含有していてもよい。

本発明の防汚塗料組成物が無機充填剤（C）を含含有する場合、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。

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。

[0064] 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。

[0065] 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 m^2/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 m^2/g 以上の乾式法シリカが好ましい。

- [0066] 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 m^2/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。

- [0067] 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。

- [0068] 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1

40～200℃で、好ましくは3～30時間処理する方法が挙げられる。

[0069] 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に記載のような方法を挙げることができる。

[0070] 本発明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、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。

[0071] シランカップリング剤（D）]

本発明の防汚塗料組成物は、下地との接着性を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。

[0072] [化11]



[0073] 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。

[0074] 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。

[0075] 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(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接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。

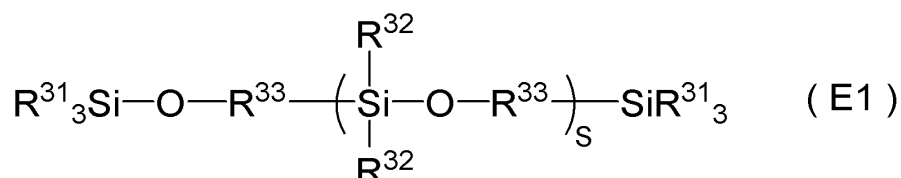
[0076] [シリコーンオイル(E)]

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。

[0077] [化12]



（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、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。）

[0078] 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。

[0079] 前記 R^{31} 及び R^{32} がアルキル基及びアリア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} がメチル基及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。

[0080] 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0～30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。

[0081] 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。

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。

[0082] 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種以上を組み合わせて用いてもよい。

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。

[0083] 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, 000mm²/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℃）：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。

[0084] [防汚剤（F）]

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、防汚剤（F）を含有してもよい。

防汚剤（F）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。

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）が好ましく、銅ピリチオンがより好ましい。

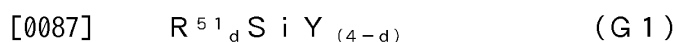
[0085] 本発明の防汚塗料組成物が防汚剤（F）を含有する場合、該塗料組成物の固形分中の防汚剤（F）の含有量は、形成される防汚塗膜の防汚性を向上さ

せる観点から、好ましくは0.05～50質量%、より好ましくは1～30質量%である。

[0086] 〔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。

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。）

[0088] 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。

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。

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。

[0089] 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。

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。

[0090] [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。

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（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」等が挙げられる。

本発明の防汚塗料組成物が硬化触媒（H）を含有する場合、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0.001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。

[0091] 〔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。

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。

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。

[0092] 〔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、着色顔料（J）を含有してもよい。

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）、チタン白（酸化チタン）、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着色顔料（J）の含有量は、好ましくは0.5～20質量%である。

[0093] [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。

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20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。

[0094] 「タレ止め・沈降防止剤（L）」

本発明の防汚塗料組成物は、タレ止め・沈降防止剤（L）を含有してもよい。

タレ止め・沈降防止剤（L）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、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。

タレ止め・沈降防止剤（L）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305」、「ディスパロン4200-20」、及び「ディスパロンA630-20X」等が挙げられる。

本発明の防汚塗料組成物がタレ止め・沈降防止剤（L）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（L）の含有量は、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～3質量%である。

[0095] 「酵素（M）」

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（M）を含有してもよい。

酵素（M）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。

本発明の防汚塗料組成物が酵素（M）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0.0005～5質量%、より好まし

くは0.01～0.1質量%である。

[0096] 〔難燃剤（N）〕

本発明の防汚塗料組成物は難燃剤（N）を含有してもよい。難燃剤（N）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。

本発明の防汚塗料組成物が難燃剤（N）を含有する場合、該塗料組成物の固形分中の難燃剤の含有量は、好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは0.1～1質量%である。

[0097] 〔熱伝導改良剤（O）〕

本発明の防汚塗料組成物は熱伝導改良剤（O）を含有してもよい。熱伝導性改良剤（O）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。

本発明の防汚塗料組成物が熱伝導改良剤（O）を含有する場合、該塗料組成物の固形分中の熱伝導改良剤の含有量は、好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは0.1～1質量%である。

[0098] <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。

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。

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、硬化性オルガノポリシロキサン（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。なお、任意成分の反応性や変質等を考慮して「任意成分コンポーネント（添加剤コンポーネント）」

」等と称した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。

[0099] [防汚塗膜]

本発明の防汚塗膜は、本発明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、本発明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、０．５～３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。

[0100] 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、１００～２，０００μm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３０～４００μm、より好ましくは５０～３００μmの厚さで、１回～複数回塗布する方法が挙げられる。

[0101] [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、又は後述する積層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際の方法と同様の方法で硬化させることができる。

[0102] 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なる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。

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際の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。

[0103] 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）、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、及び漁具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。

[0104] [積層防汚塗膜]

本発明の積層防汚塗膜は、下塗り塗膜（u）の上に、本発明の防汚塗膜を有する。

例えば、基材の表面にすでに何らかの塗膜が形成されている場合が例示される。すなわち、予め後述のような下塗り塗料組成物（U）から形成した下塗り塗膜（u）の表面に本発明の防汚塗料組成物を塗布して形成した積層防汚塗膜であってもよい。

更には、防錆剤等その他の処理剤により処理された面や、本発明の防汚塗料組成物が既に塗装されている面に上塗りしてもよい。

[0105] <下塗り塗料組成物 (U) >

本発明の防汚塗料組成物の下塗り塗料組成物としては、例えば、反応硬化型樹脂系、熱可塑性樹脂系のものが挙げられ、接着性の面で反応硬化型樹脂系が好ましく、中でもシリコン系、エポキシ系、ポリウレタン系が好ましい。また、素地との強固な接着性や防錆性も得られる点において、エポキシ系、ポリウレタン系がより好ましい。

エポキシ系下塗り塗料組成物 (U1) は、エポキシ樹脂 (UA) 及びアミン系硬化剤 (UB) 等のエポキシ樹脂用硬化剤を含んでなる。

ポリウレタン系下塗り塗料組成物 (U2) はポリオール樹脂 (UC) 及びポリイソシアネート (UD) を含んでなる。

[0106] [エポキシ系下塗り塗料組成物 (U1)]

ーエポキシ樹脂 (UA) ー

エポキシ樹脂 (UA) は、1分子中に2以上のエポキシ基を有し、硬化剤との反応により硬化させることができる反応硬化型樹脂である。

エポキシ樹脂 (UA) としては、ビスフェノール型、ノボラック型、脂肪族型などが挙げられ、施工性や防錆性の観点から好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂である。

ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、エポキシ当量が160～500のものが好ましく、180～500のものがより好ましい。

[0107] このようなビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAタイプ、ビスフェノールFタイプのエポキシ樹脂を始め、ダイマー酸変性、ポリサルファイド変性したビスフェノール型エポキシ樹脂、及びこれらのビスフェノール型エポキシ樹脂の水添物などを挙げることができ、これらの中でもビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂が好ましい。

前記ビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAポリプロピレンオキシド

ジグリシジルエーテル、ビスフェノールAエチレンオキシドジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAプロピレンオキシドジグリシジルエーテル等のビスフェノールA型ジグリシジルエーテルなどが挙げられ、また、前記ビスフェノールFタイプのエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテル等のビスフェノールF型ジグリシジルエーテルが挙げられる。

- [0108] ビスフェノールAタイプのエポキシ樹脂の市販品としては、三菱化学（株）製「jER 828」（エポキシ当量184～194、粘度12,000～15,000 mPa・s/25℃、固形分は常温で液状）、「jER 834-90X」（エポキシ当量230～270、固形分は常温で半固形状）、「jER 1001-75X」（エポキシ当量450～500、固形分は常温で固形状）等を挙げることができる。

これらのエポキシ樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

- [0109] アミン系硬化剤（UB）

アミン系硬化剤（UB）はエポキシ樹脂（UA）と反応し硬化物を形成する。

アミン系硬化剤（UB）としては、通常、脂肪族系アミン、脂環族系アミン、芳香族系アミン、複素環系アミンなどの二官能以上のアミン、及びその変性物が用いられる。アミン系硬化剤（UB）が配合されたエポキシ樹脂系塗料組成物は、常温で硬化させることができるため、常温環境下で施工されるような用途に好ましい。

- [0110] 前記脂肪族系アミンとしては、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ビス（シアノエチル）ジエチレントリアミン、ビスヘキサメチレントリアミン等が挙げられる。

前記脂環族系アミンとしては、4-シクロヘキサンジアミン、4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、ノルボルナンジアミン（NBDA/2,5-及び2,6-ビス（アミノメチル）-ビスシクロ[2,2,1]ヘプタ

ン)、イソホロンジアミン(IPDA/3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン)等が挙げられる。

前記芳香族系アミンとしては、*m*-キシリレンジアミン(MXDA)、フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。

前記複素環系アミンとしては、*N*-メチルピペラジン等が挙げられる。

前記アミンの変性物としては、上記のようなアミンのポリアミド及びその変性物、エポキシ化合物を付加させたエポキシアダクト体、マンニヒ変性体等が挙げられ、塗料組成物の硬化性の観点からエポキシアダクト体が好ましく、防食性、接着性の点でポリアミド及びその変性物が好ましい。

[0111] このようなアミン系硬化剤(UB)の活性水素当量は、塗料組成物の硬化性と密着性のバランスの観点から、好ましくは40~1,000g/eqであり、より好ましくは80~600g/eqである。

アミン系硬化剤(UB)として、具体的には、ポリアミドとして、DIC(株)製「ラッカマイド N-153」、「ラッカマイドTD-966」、三和化学工業(株)製「サンマイド315」等が挙げられ、ポリアミドの変性物として、ポリアミドにエポキシ化合物を付加してなるエポキシアダクト体である大竹明新化学(株)製「PA-23」、変性ポリアミドのマンニヒ変性体である(株)ADEKA製「アデカハードナーEH-350」等が挙げられる。

[0112] また、前記アミン化合物をケトンで変性したケチミンタイプの硬化剤も使用することができる。

このようなケチミンタイプの硬化剤として、具体的には、ケチミンタイプの変性脂環式ポリアミンであるエアープロダクツジャパン(株)製「アンカミン MCA)」等が挙げられる。

これらのアミン系硬化剤(UB)は、1種単独で使用してもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0113] 前記エポキシ系下塗り塗料組成物（U1）において、アミン系硬化剤（UB）は、エポキシ樹脂（UA）に対して、エポキシ成分とアミン成分の当量比（エポキシ当量：活性水素当量）が、好ましくは1：0.25～1：0.9、より好ましくは1：0.3～1：0.8となるような量で用いることが好ましい。このような量でアミン系硬化剤（UB）を用いると、乾燥性、防食性、及び上塗り適合性に優れた塗膜を得られる傾向がある。換言すれば、本発明では、これらのアミン系硬化剤（UB）は、エポキシ樹脂系下塗り塗料組成物（U1）中のエポキシ樹脂100質量部に対して、好ましくは10～80質量部、より好ましくは20～70質量部の量で用いられる。

[0114] 前記エポキシ系下塗り塗料組成物（U1）の硬化剤としては、アミン系硬化剤（UB）以外の他のエポキシ樹脂用硬化剤を用いてもよく、アミン系硬化剤（UB）と共に他のエポキシ樹脂用硬化剤を用いてもよい。

他のエポキシ樹脂用硬化剤としては、前記エポキシ樹脂（UA）を反応、硬化させ得るものであれば特に限定されず、上記アミン系硬化剤（UB）以外のカルボン酸系、酸無水物系、シラノール系の硬化剤などが挙げられる。

[0115] [ポリウレタン系下塗り塗料組成物（U2）]

ーポリオール樹脂（UC）ー

ポリオール樹脂（UC）は、1分子中に2以上のアルコール基（水酸基）を有し、ポリイソシアネート（UD）と反応して硬化する反応硬化型樹脂である。

ポリオール樹脂（UC）としては、1種以上の多価アルコールと1種以上の多価カルボン酸の縮合反応により得られるポリエステルポリオールや、アルキレンオキシドを多価アルコールやアミンを開始剤として付加重合させることで得られるポリエーテルポリオールが挙げられる。

[0116] 前記ポリエステルポリオールの縮合反応に用いられる多価アルコールとしては、エチレングリコール、1，4－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，6－ヘキサンジオール、ジエチレングリコール等のポリアルキレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン（TMP）、ペンタ

エリスリトール、ソルビトール等が挙げられ、多価カルボン酸としてはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、コハク酸などが挙げられる。

[0117] ポリオール樹脂（UC）の水酸基価は、塗料組成物の硬化性や塗装作業性の観点から、好ましくは10～200 mg KOH/gであり、より好ましくは30～100 mg KOH/gである。

ポリオール樹脂（UC）として、具体的には、日立化成工業（株）製「テスラック2471」（ポリエステルポリオール、水酸基価53～59 mg KOH/g、数平均分子量2,000）、「フタルキッド806」（ポリエステルポリオール、水酸基価85～90 mg KOH/g）、DIC（株）製「ポリライトRX-4800」（ポリエステルポリオール、水酸基価108～116 mg KOH/g）等が挙げられる。

[0118] –ポリイソシアネート（UD）–

ポリイソシアネート（UD）は、ポリウレタン系下塗り塗料組成物（U2）において、前記ポリオール樹脂（UC）と反応してポリウレタンを形成して硬化させる作用を有する。

ポリイソシアネート（UD）としては、この種の塗料組成物において用いられるものであれば、特に制限なく使用できるが、具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート（MXDI）等のジイソシアネート類、トリフェニルメタントリイソシアネート等のトリイソシアネート類などが挙げられる。

また、上記に記載されたイソシアネートから誘導されるアダクト体、ビュレット体もしくはイソシアヌレート体等も用いることができる。

このようなポリイソシアネート（UD）としては、住化コベストロウレタン（株）製「デスモジュールL75」（トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクト体、NCO含量13.2%）、「コロネートH

Ｌ」（ヘキサンジイソシアネートとトリメチロールプロパンのアダクト）等が挙げられる。

[0119] ポリウレタン系下塗り塗料組成物（Ｕ２）に含まれるポリイソシアネート（ＵＤ）の含有量は、ポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基の当量と、ポリオールに含まれる水酸基の当量の比〔ＮＣＯ基／ＯＨ基〕が、好ましくは０．３／１．０～２．０／１．０、より好ましくは０．９／１．０～１．２／１．０となる量で用いられる。ポリウレタン系下塗り塗料組成物（Ｕ２）のイソシアネート基の当量と、水酸基の当量の比がこの範囲にあると、形成される塗膜の耐水性が向上し、長期防食性の観点から好ましい。

[0120] また、ポリイソシアネート（ＵＤ）は、低温硬化性を上げるため硬化促進剤として、イミン化合物又は３級アミン化合物と共に用いることもできる。具体的には、イミダゾール、サンアプロ製のＤＢＵ〔１，８－ジアザビシクロー（５，４，０）ウンデセン－７〕のオクチル酸塩又はフェノール塩、ＤＢＮ〔１，５－ジアザビシクロー（４，３，０）ノネン－５〕のオクチル酸塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、キノリン等が挙げられる。

[0121] －その他の添加剤－

エポキシ系下塗り塗料組成物（Ｕ１）及びポリウレタン系下塗り塗料組成物（Ｕ２）には、上記のほか、ビニル樹脂等のような熱可塑性樹脂、可塑剤、無機充填剤、着色顔料、防錆剤、有機溶剤、硬化促進剤、タレ止め剤、沈降防止剤等を更に配合してもよい。

[0122] 〔防汚方法〕

本発明の防汚方法は、本発明の防汚塗膜又は積層防汚塗膜を使用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生生物による汚損を抑制することができる。

実施例

[0123] 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」、重合体（B）を「（B）成分」、無機充填剤（シリカ）（C）を「（C）成分」等と表記する場合がある。

[0124] [重合体（B）溶液の製造]

重合体（B）の製造に用いた不飽和単量体の一部について、使用した製品名、化合物名、製造元を表1に示す。

<重合体（B1）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-130G 20.0 g、イソブチルアクリレート 80.0 g、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル） 4.0 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、重合体（B1）を得た。

[0125] <重合体（B2～B6、B8～B26、及びB34）溶液の製造例>

表2及び表3に示した成分を各割合で配合し、重合開始剤の量を適宜調整しながら重合体（B1）溶液の製造例で示した操作及び重合条件で重合反応を行い、重合体（B2～B6、B8～B26及びB34）溶液を得た。

[0126] <重合体（B7）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、キシレン 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。反応容器内のキシレンの温度を100±5℃の範囲で保ちながら、NKエステル AM-90G 40.0 g、イソブチルアクリレート 60.0 g、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル） 4.0 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、重合体

(B 7) を得た。

[0127] <重合体 (B 2 7) 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 $100 \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲で保ちながら、NK エステル AM-90G 30.0 g、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) 4.0 g からなる混合物と、サイラプレーン FM-0711 70.0 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、重合体 (B 2 7) 溶液を得た。

[0128] <重合体 (B 2 8 ~ B 3 3) 溶液の製造例>

表 3 に示した成分を各割合で配合し、重合開始剤の量を適宜調整しながら重合体 (B 2 7) 溶液の製造例で示した操作及び重合条件で重合反応を行い、重合体 (B 2 8 ~ B 3 3) 溶液を得た。

[0129] [重合体及び重合体溶液の評価方法]

<重合体 (B) 溶液の固形分 (質量%) >

重合体溶液 1.0 g (X_1) を、1 気圧、108℃の条件に保った恒温槽内で 3 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 (%) を算出した。

$$\text{重合体 (B) 溶液の固形分 (質量\%)} = X_2 / X_1 \times 100$$

[0130] <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: $\text{mPa} \cdot \text{s}$) を測定した。

[0131] <重合体の平均分子量>

重合体の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、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+TSKgel SuperH4000」（東ソー（株）製）

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：0.500ml/min

検出器：RI

カラム恒温槽温度：40℃

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THF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GPC測定サンプルとした。

[0132]

[表1]

表1

	製品名	化合物名及び製造会社等
不飽和 単量体 (b1)	NKエステル AM-130G	メト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13) 新中村化学工業(株)製
	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 (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
	NKエステル M-90G	メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (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
	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 (ポリエチレングリコールの繰返し数=平均3) 大阪有機化学工業(株)製
	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 (ポリエチレングリコールの繰返し数=平均6) 日油(株)製
	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(ブロックタイプ、 ポリエチレングリコールの繰返し数=平均5、 ポリプロピレングリコールの繰返し数=平均2) 日油(株)製
	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(ランダムタイプ、 ポリエチレングリコールの繰返し数=平均10、 テトラメチレングリコールの繰返し数=平均5) 日油(株)製
	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(ブロックタイプ、 ポリエチレングリコールの繰返し数=平均8、 ポリプロピレングリコールの繰返し数=平均7) 日油(株)製
その他の 不飽和 単量体 (b5)	サイラブレン 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、JNC(株)製
	サイラブレン 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、JNC(株)製
	サイラブレン 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、 JNC(株)製

[0133] 重合に用いた不飽和単量体、並びに得られた重合体 (B) 及びその溶液の特性を表2及び表3に示す。

[0134]

[表2]

表2		製造例																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
		(B1)	(B2)	(B3)	(B4)	(B5)	(B6)	(B7)	(B8)	(B9)	(B10)	(B11)	(B12)	(B13)	(B14)	(B15)	(B16)	(B17)
モノマー混合物	NKエステルAM-130G	20.0																
	NKエステルAM-90G		5.0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	100.0									
	NKエステルM-90G									20.0								
	ビスコート#MTG										20.0	50.0						
	ブレンマーAP-400												20.0					
	ブレンマー70PEP-350B													20.0				
	ブレンマー55PET-800														20.0			
	ブレンマー50POEP-800B																20.0	
	2-メトキシエチルアクリレート																	20.0
	2-ヒドロキシエチルアクリレート																	
モノマー混合物 (質量部)	2-ヒドロキシプロピルアクリレート																	
	テトラヒドロフルフリルアクリレート																	
	4-アクリロイルモルフオリン																	
	1-ビニル-2-ピロリドン						70.0											
	n-ブチルアクリレート																	
	(b51) イソブチルアクリレート	80.0	95.0	90.0	80.0	70.0		60.0	50.0		80.0	80.0	50.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
	イソステアリルアクリレート																	
	サイラプレーンFM-0711																	
	(b52) サイラプレーンFM-0721																	
	サイラプレーンTM-0701T																	
合計		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
固形分(質量%)		69.7	69.9	69.5	69.5	69.2	69.3	70.3	69.1	69.1	70.0	70.0	69.4	69.6	69.9	69.4	70.3	70.3
粘度(mPa・s)		223	238	207	180	157	109	109	227	93	210	214	161	205	249	226	186	292
重量平均分子量(Mw)		10,800	10,900	10,000	11,800	12,100	10,200	9,100	19,300	8,300	11,800	11,800	12,100	11,100	12,000	13,200	11,600	12,100

[0135]

[表3]

表3		製造例																	
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	
		(B18)	(B19)	(B20)	(B21)	(B22)	(B23)	(B24)	(B25)	(B26)	(B27)	(B28)	(B29)	(B30)	(B31)	(B32)	(B33)	(B34)	
モノマー混合物 (質量部)																			

[0136] [塗料組成物]

・ 配合成分

塗料組成物に用いられる配合成分を表4及び表5に示す。

なお、表4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）（C）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）（C）を表4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。

[0137] [表4]

表4

		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	$\text{HO}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}]_n-\text{H}$
			重量平均分子量＝28,500、粘度2,100mPa・s
		オキシムシリル基含有 オルガノポリシロキサン (＊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
(C)	シリカ	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	

＊1:「MEKO」は「2-メチルエチルケトオキシム基」を表す。

[0138]

[表5]

表5

		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」
		3-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-903」
(E)	シリコーン 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
(F)	防汚剤	銅ピリチオン	Arch UK Biocides Ltd. 製 「Copper Omadine Powder」 $\text{Cu}(-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}-\text{O}-)_2$
(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」 $\text{H}_5\text{C}_2\text{O}-[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2-\text{O}-]_t-\text{C}_2\text{H}_5$
(H)	硬化触媒	ジブチル錫ジラウレート	DIC(株)製「Gleck TL」
(J)	着色顔料	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「月光BB」
(K)	有機溶剤	キシレン	—
		アセチルアセトン	—

[0139] [実施例1～80、及び比較例1～7]

<塗料組成物の製造>

表6～11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。

[0140] <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、表12に示す成分にて配合した下塗り塗料組成物1(エポキシ系)を乾燥(硬化)後の厚さが100 μm となるよう塗布し、常温

下で6時間乾燥して下塗り塗膜を形成して、実施例1～48及び比較例1～4の下塗り塗膜とした。

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、表12に示す成分にて配合した下塗り塗料組成物2（ポリウレタン系）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6時間乾燥して下塗り塗膜を形成して、実施例49～80及び比較例5～7の下塗り塗膜とした。

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。

[0141] <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。12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。

（評価点）

- 10： スライムの付着がない
- 9： スライムの付着面積が試験面全体の1%未満
- 8： スライムの付着面積が試験面全体の1%以上3%未満
- 7： スライムの付着面積が試験面全体の3%以上5%未満
- 6： スライムの付着面積が試験面全体の5%以上10%未満
- 5： スライムの付着面積が試験面全体の10%以上20%未満
- 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

[0142] <接着性評価>

上記試験板の塗膜表面に J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 に規定されている単一刃を用いて下塗り塗膜に達する一文字の切り込みを付け、紙ウエスを用いてその傷に対して垂直方向に擦った際に下塗り塗膜との間での層間剥離の発生度合いを以下の基準によって評価して接着性（標準）の評価点とした。

また、上記試験板を 4 0 ° C 海水に 2 か月間浸漬した後、上記と同様の手順で評価を行うことで接着性（過負荷）の評価とした。

（評価点）

- 3 : 層間剥離が切り込みから 1 m m 未満の範囲内でしか発生しない
- 2 : 層間剥離が切り込みから 1 m m 以上、3 m m 未満の範囲でしか発生しない
- 1 : 層間剥離が切り込みから 3 m m 以上の範囲にわたって連続的に発生する。
- 0 : 既に剥離して塗膜が存在しない。

[0143]

[表6]

表6		実施例															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
塗料組成物配合質量部	(A) オキシムシリル基含有オルガノポリシロキサン 及び／無処理シリカ添緑物(2)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	(C) オキシムシリル基含有オルガノポリシロキサン ／疎水性処理シリカ添緑品(3)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	重合物(B1) (固形分69.7質量%)	5.0															
	重合物(B2) (固形分69.9質量%)		5.0														
	重合物(B3) (固形分69.5質量%)			5.0													
	重合物(B4) (固形分69.5質量%)				5.0												
	重合物(B5) (固形分69.2質量%)					5.0											
	重合物(B6) (固形分69.3質量%)						5.0										
	重合物(B7) (固形分70.3質量%)							5.0									
	重合物(B8) (固形分69.1質量%)								5.0								
	重合物(B10) (固形分70.0質量%)									5.0							
	重合物(B11) (固形分70.0質量%)										5.0						
	重合物(B12) (固形分70.0質量%)											5.0					
	重合物(B13) (固形分69.4質量%)												5.0				
	重合物(B17) (固形分70.3質量%)													5.0			
	重合物(B18) (固形分70.1質量%)														5.0		
	重合物(B19) (固形分70.0質量%)															5.0	
	重合物(B20) (固形分70.3質量%)																5.0
	(D) 3-(γ-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	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(E) フェニル変性オルガノポリシロキサン	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
	(G) オルガノシラン部分縮合物	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
	(J) 酸化チタン	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
	(K) キレン	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9
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	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
防汚性		10	7	10	10	10	10	10	10	10	9	10	8	8	8	8	9
結果 接着性(標準)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
接着性(過負荷)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

[0145] [表8]

表8		実施例												
		30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40		
塗料組成物配合質量部	(A) オキシムシリル基含有オルガノポリシロキサン 及び (C) ノ無処理シリカ混練物(2)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0		
	オキシムシリル基含有オルガノポリシロキサン ノ疎水性処理シリカ混練品(3)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0		
	重合物(B3) (固形分69.5質量%)									5.0				
	重合物(B4) (固形分69.5質量%)	3.0	10.0	20.0	5.0	5.0	10.0	5.0	5.0					
	重合物(B5) (固形分69.2質量%)									5.0				
	重合物(B8) (固形分69.1質量%)											5.0		
	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	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									
	エーテル変性オルガノポリシロキサン					1.0			1.0					
	フェニル変性オルガノポリシロキサン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
	銅ピリチオン							5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
	オルガノシラン部分縮合物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		
	酸化チタン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0							
赤色酸化鉄							5.0	5.0	5.0	5.0	5.0			
キシレン	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9			
合計 (質量部)		98.0	105.0	115.0	100.0	101.0	100.0	105.0	106.0	105.0	105.0	105.0		
結果	防汚性	9	10	9	10	10	9	10	10	10	10	10		
	接着性(標準)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
	接着性(過負荷)	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3		

[0146]

[表9]

表9			実施例											比較例	
			41	42	43	44	45	46	47	48	3	4			
塗料組成物配合質量部	(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(2)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	
		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品(3)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	
		重合物(B19) (固形分70.0質量%)	5.0												
	(B)	重合物(B17) (固形分70.3質量%)		5.0											
		重合物(B18) (固形分70.1質量%)			5.0										
		重合物(B25) (固形分70.5質量%)				5.0									
		重合物(B26) (固形分70.9質量%)					5.0								
		重合物(B27) (固形分69.5質量%)						5.0							
		重合物(B28) (固形分66.7質量%)							5.0						
		重合物(B33) (固形分69.5質量%)								5.0					
		(D)	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	0.1	0.1	0.1	0.1	
	(E)	エーテル変性オルガノポリシロキサン											1.0		
		フェニル変性オルガノポリシロキサン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
	(F)	銅ピリチオン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
	(G)	オルガノシラン部分縮合物	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0		
	(J)	酸化チタン											5.0		
		赤色酸化鉄	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
	(K)	キシレン	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9	26.9		
		合計 (質量部)	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	96.0	100.0		
結果	防汚性		10	10	10	10	10	10	10	10	10	1	5		
	接着性(標準)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
	接着性(過負荷)		3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3		

[0147]

[表10]

表10		実施例																		
		49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	
塗料組成物配合質量部	(A)	シラノール基含有オルガノシリロキサン	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	30.0	30.0	
	(A)及 (C)	シラノール基含有オルガノシリロキサン /疎水性処理シリル化合物(1)	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	25.0	25.0	
		重合物(B3) (固形分69.5質量%)	5.0							5.0										
		重合物(B4) (固形分69.5質量%)		5.0	10.0	20.0														
		重合物(B5) (固形分69.2質量%)					5.0													
		重合物(B6) (固形分69.3質量%)						5.0												
		重合物(B7) (固形分70.3質量%)							5.0											
		重合物(B8) (固形分69.1質量%)								5.0	5.0									
		重合物(B9) (固形分69.1質量%)										5.0								
		重合物(B14) (固形分69.6質量%)											5.0							
		重合物(B15) (固形分69.9質量%)												5.0						
		重合物(B16) (固形分69.4質量%)													5.0					
		重合物(B17) (固形分70.3質量%)														5.0				
		重合物(B18) (固形分70.1質量%)															5.0			
		重合物(B23) (固形分70.1質量%)																5.0		
		重合物(B27) (固形分69.5質量%)																	5.0	
		重合物(B28) (固形分66.7質量%)																		
(K)	赤色顔料群	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		
	キシレン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0		
	主剤成分の小計(質量部)	75.0	75.0	80.0	90.0	75.0	75.0	75.0	75.0	80.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0		
(G)	フェニル変性オルガノシリロキサン	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		
(H)	オルガノジアン部分加水分解化合物	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		
(K)	ジブチルジラウレート	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	0.6	0.6		
	アセチルアセトン	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	5.4	5.4		
	キシレン	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		
	硬化剤成分の小計(質量部)	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0		
(D)	3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメチシラン	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	0.1	0.1		
(K)	キシレン	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	0.9	0.9		
	添加剤成分の小計(質量部)	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	1.0	1.0		
	合計(質量部)	95.0	95.0	100.0	110.0	95.0	95.0	95.0	95.0	100.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0	95.0		
防汚性		10	10	10	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8	8	8	10		
結果	接着性(標準)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
	接着性(過負荷)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2		

[0148]

[表11]

		実施例																	比較例		
		67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	5	6	7			
塗料組成物配合質量部	(A)	シラノール基含有オルガノポリシロキサン																			
	(A)及 (C)	シラノール基含有オルガノポリシロキサン ／ 疎水性処理シリカ選別物(1)																			
		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	25.0	25.0	25.0		
	重合物(B1)	5.0																			
	重合物(B3)		5.0																		
	重合物(B4)				5.0	10.0	20.0														
	重合物(B5)							5.0													
	重合物(B8)								5.0												
	重合物(B9)																				
	重合物(B17)									5.0											
	重合物(B18)										5.0										
	重合物(B27)											5.0									
	重合物(B28)												5.0								
	重合物(B30)														5.0						
	重合物(B33)	5.0	5.0																		
	(F)	銅ヒリチオン			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		
		赤色酸化鉄	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		
	(K)	キンレン	10.0	10.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	10.0	15.0	15.0		
		主剤成分の小計(質量部)	75.0	80.0	85.0	85.0	90.0	100.0	85.0	90.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0	70.0	80.0	80.0		
		フェニル変性オルガノポリシロキサン	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		
	(G)	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	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)	ジブチル錫ジラウレート	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	0.6	0.6		
		アセチルアセトン	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	5.4	5.4		
	(K)	キンレン	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		
	硬化剤成分の小計(質量部)	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0			
(D)	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	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			
(K)	キンレン	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	0.9	0.9			
	添加剤成分の小計(質量部)	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	1.0	1.0			
	合計(質量部)	95.0	100.0	105.0	105.0	110.0	120.0	105.0	110.0	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	105.0	90.0	100.0	100.0			
結果	防汚性	10	10	10	10	10	10	10	10	9	10	10	10	10	10	1	4	-			
	接着性(標準)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1			
	接着性(過負荷)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	2	2	2	2	3	0			

[表12]

表12

	製品名	化合物及び製造会社等	配合質量部	
			下塗り塗料 組成物1	下塗り塗料 組成物2
主剤	JER 834-90X	ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱化学(株)製	18.9	
	ラロフレックスMP-25	塩化ビニル/ビニルイソブチルエーテル共重合体、三菱化学(株)製	3	
	TCP	トリクレジルホスフェート、協和発酵工業(株)製	3	
	フタルキッド806	ポリエステルポリオール、日立化成工業(株)製		18
	日石ネオポリマーE-100	石油樹脂、JXエネルギー(株)製		10
	TTKタルク	タルク、竹原化学工業(株)製	30	16
	焼石膏FT-2	半水石膏、(株)ノリタケカンパニーリミテド		6
	Unispar PG-K10	カリ長石、シベルコ・ジャパン(株)製		6
	アルミニウムペースト0638-70C	東洋アルミニウム(株)	7	
	TITONE R-5N	堺化学工業(株)製	1.9	6
	三菱カーボンブラックMA100	三菱化学(株)製	0.1	0.1
	モルキュラーシーブ4Aパウダー	ユニオン昭和(株)製		1
	ディスパロン6650	アマイドワックス、楠本化成(株)製	1.5	2
	ネオスタンU-100	ジブチル錫ジラウレート、日東化成(株)製		0.1
	1, 2-ジメチルイミダゾール	—		0.1
硬化剤	キシレン	—	15.6	6.7
	2-メトキシプロパノール	—	2	
	メチルイソブチルケトン	—	2	6
	酢酸エチル	—		3
	ラッカマイトD966	ポリアミドアミン、DIC(株)製 活性水素当量380g/eq	10.5	
	TAP	2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、 化薬アクゾ(株)製	0.3	
	デスモジュール-75	芳香族ポリイソシアネート、 住化コベストロウレタン(株)製		15
	キシレン	—	4.2	1
	酢酸エチル	—		3

[0150] 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、防汚性及び接着性に優れる防汚塗膜を形成することができる。