

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-173012

(P2019-173012A)

(43) 公開日 令和1年10月10日(2019.10.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	4 F 1 0 0
C09D 5/00 (2006.01)	C09D 5/00	D 4 J 0 3 8
C09D 5/16 (2006.01)	C09D 5/16	
C09D 183/04 (2006.01)	C09D 183/04	
B32B 27/00 (2006.01)	B32B 27/00	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2019-64727 (P2019-64727)
 (22) 出願日 平成31年3月28日 (2019. 3. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2018-63246 (P2018-63246)
 (32) 優先日 平成30年3月28日 (2018. 3. 28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(71) 出願人 000003964
 日東電工株式会社
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
 (74) 代理人 110002000
 特許業務法人栄光特許事務所
 (72) 発明者 竹ノ内 雄太
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
 電工株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 聡
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
 電工株式会社内
 (72) 発明者 内藤 友也
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
 電工株式会社内

最終頁に続く

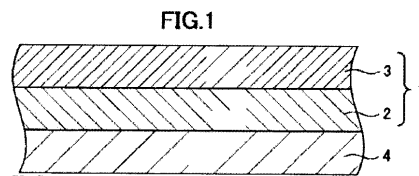
(54) 【発明の名称】 下塗層形成用組成物、下塗層、及び塗膜

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、シート剥離可能で、除去作業を容易にすると共に、長時間使用しても剥離しにくい塗膜、及びその下塗層を形成する下塗層形成用組成物を提供することにある。

【解決手段】下塗層と前記下塗層に接着する防汚層とを備えた塗膜の、前記下塗層を形成する下塗層形成用組成物であって、ベースポリマーと、シリコーン重合体とを含み、前記シリコーン重合体の少なくとも一部に、極性基を含む置換基が結合されている、下塗層形成用組成物。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下塗層と前記下塗層に接着する防汚層とを備えた塗膜の、前記下塗層を形成する下塗層形成用組成物であって、

ベースポリマーと、シリコン重合体とを含み、

前記シリコン重合体の少なくとも一部に、極性基を含む置換基が結合されている、下塗層形成用組成物。

【請求項 2】

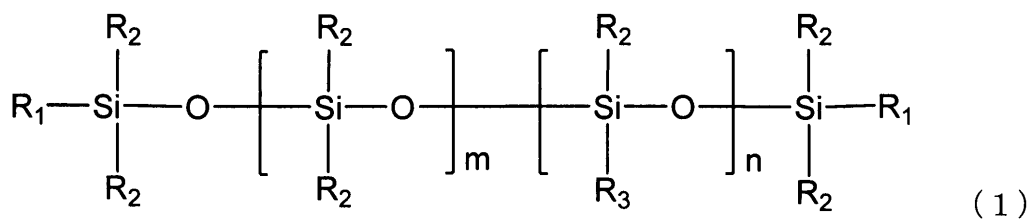
前記極性基を含む置換基が、前記シリコン重合体の側鎖の少なくとも一部に結合されている、請求項 1 に記載の下塗層形成用組成物。

10

【請求項 3】

前記シリコン重合体が、下記一般式(1)で表される重合体である、請求項 1 又は 2 に記載の下塗層形成用組成物。

【化 1】



20

(一般式(1)中、 R_1 は、それぞれ独立に、極性基又は炭化水素基を含む置換基を表す。 R_2 は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。 R_3 は、それぞれ独立に、極性基又は炭化水素基を含む置換基を表し、少なくとも一部は極性基を含む置換基である。 m 、 n はそれぞれ 0 以上の整数であり、 $m+n$ は 0 ~ 40 の整数である。)

【請求項 4】

前記 R_1 が、それぞれ独立に、炭素原子数が 1 ~ 6 のアルコキシ基、アミノ基、カルボキシル基、シラノール基、又はアルキル基を表し、前記 R_2 が、それぞれ独立に、炭素原子数が 1 ~ 10 の炭化水素基を表し、前記 R_3 が、それぞれ独立に、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、及びフェニル基の群から選択される少なくとも 1 つの置換基を含む置換基を表す、請求項 3 に記載の下塗層形成用組成物。

30

【請求項 5】

前記シリコン重合体の重量平均分子量は 200 ~ 100000 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の下塗層形成用組成物。

【請求項 6】

前記ベースポリマーと、前記シリコン重合体との配合割合が、前記ベースポリマー 100 質量部に対して前記シリコン重合体が 0.1 ~ 50 質量部である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の下塗層形成用組成物。

【請求項 7】

極性基を含有する化合物を更に含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の下塗層形成用組成物。

40

【請求項 8】

前記ベースポリマーは、極性基を含有する化合物で変性されている、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の下塗層形成用組成物。

【請求項 9】

前記防汚層が、シリコン樹脂を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の下塗層形成用組成物。

【請求項 10】

前記防汚層が、親水性シリコンオイルを更に含む、請求項 9 に記載の下塗層形成用組

50

成物。

【請求項 1 1】

前記防汚層が、疎水性シリコーンオイルを更に含む、請求項 1 0 に記載の下塗層形成用組成物。

【請求項 1 2】

前記疎水性シリコーンオイルの含有質量に対する前記親水性シリコーンオイルの含有質量の比（疎水性シリコーンオイル含有質量 / 親水性オイル含有質量）が、0.5 ~ 5.0 である、請求項 1 1 に記載の下塗層形成用組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の下塗層形成用組成物により形成された下塗層。 10

【請求項 1 4】

請求項 1 3 に記載の下塗層と、前記防汚層とを含む塗膜。

【請求項 1 5】

前記塗膜は、

引張破断強度（N / 20 mm）の構造物との接着力（N / 20 mm）に対する比率が 1.5 以上であり、

前記防汚層の前記下塗層に対する 1 mm 四方クロスカット延伸剥離度が、0.05 以下である、請求項 1 4 に記載の塗膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】 20

【0001】

本発明は、塗膜、かかる塗膜を形成するための下塗層、及び下塗層形成用組成物に関するものであって、例えば、船舶などの水中構造物や、屋根や外壁等の各種外装材の表面に使用される。

【背景技術】

【0002】

船舶などの水中構造物には、水に接触する部分において、フジツボ、カキ、ムラサキイガイ、ヒドラ、セルプラ、ホヤ、コケムシ、アオサ、アオノリ、付着珪藻などの水生生物が付着して繁殖することがある。かかる水生生物は、熱伝導率の低下などの設備の機械性能の低下や、観光用設備や船舶の美観を低下させるが、特に、船舶においては、流体抵抗の増加により、スピードの低下や燃費の悪化をもたらす。また、船舶に付着した水生生物が、他の地域に拡散し、水生環境のかく乱を招く原因にもなる。 30

【0003】

このような状況を踏まえ、特許文献 1 には、防汚塗料を水中構造物の表面に塗って、海洋生物が付着することを防止する防汚塗料が開示されている。かかる防汚塗料は、光触媒を利用することによって、従来の方法と異なり、毒性の少ない組成物を利用している。また、防汚効果を備える組成物が、バインダーに包含され、効果を失うとの課題に対して、防汚剤を含む表面側の層と、かかる防汚剤を含む層と、構造物の表面との間に設けられ、両者を接着する接着剤を有するとの手段を用いている。 40

【0004】

また、特許文献 2 には、ビスジメチルジチオカルバモイルエチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛と、（メタ）アクリレート樹脂と、数平均分子量が 500 ~ 20,000 のポリエーテルシリコーンと、分子量が 250 以上の一塩基酸またはその金属塩とを含有する防汚組成物を提供する。かかる防汚組成物は、防汚性のみならず、貯蔵安定性についても向上させている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2001 - 220524 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 80778 号公報 50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかしながら、従来の防汚組成物では、防汚性能の低下のために、古い塗膜を除去する必要があった。かかる旧塗膜の除去作業は、塗膜を研磨して行うなどの重労働で高コストの作業であった。

例えば、特許文献1に開示の防汚塗料では、有機溶剤を用いて、接着剤を溶かして、塗膜を除去することになり、多大な労力を必要とする。

【0007】

一方、特許文献2では、塗膜の除去の容易性について、言及されているものの、研磨して、塗膜を除去する発明しか開示がなく、重労働で高コストであったと言え、塗膜の除去作業は依然として困難が伴うものであった。

さらに、特許文献2に開示の発明は、塗膜の長寿命化を図っているが、かかる長寿命化は、防汚性能の低下を緩和することにある。しかし、水中構造物を長時間使用すると、接着力が低下して、塗膜が剥離しやすくなる。特に、船舶のように水中を移動する水中構造物の場合には、塗膜が水による抵抗を受けるため、水中構造物から剥離することがあった。

また、特許文献2には、塗膜をシート状に剥離（シート剥離）することについて開示はない。

【0008】

そこで、本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、防汚層との密着性に優れ、例えば水中構造物等の構造物に接着してシート剥離可能な塗膜の下塗層を形成し得る、下塗層形成用組成物、及び下塗層を提供する。

防汚層はシリコン樹脂を含むことが好ましい。防汚層がシリコン樹脂を含むことで、下塗層に含まれるシリコン重合体が有する極性基と、防汚層に含まれるシリコン樹脂が有する極性基との間で相互作用が発生したり、前記シリコン重合体が有するアルコキシ基が、前記シリコン樹脂とシラノール結合を形成したりすることにより、特に高い密着性が発現する。

さらに、シート剥離可能で、除去作業を容易にすると共に、例えば、水中移動を伴うような水中構造物や、荒い波を受ける場所で使用される水中構造物といった水流抵抗を受ける水中構造物において長時間使用しても剥離しにくい塗膜を提供する。

【課題を解決するための手段】**【0009】**

本発明の一態様は、下塗層と前記下塗層に接着する防汚層とを備えた塗膜の、前記下塗層を形成する下塗層形成用組成物であって、

ベースポリマーと、シリコン重合体とを含み、

前記シリコン重合体の少なくとも一部に、極性基を含む置換基が結合されている、下塗層形成用組成物である。

【0010】

本発明の一態様において、前記極性基を含む置換基が、シリコン重合体の側鎖の少なくとも一部に結合されていることが好ましい。

【0011】

本発明の一態様において、前記シリコン重合体が、下記一般式(1)で表される重合体であることが好ましい。

【0012】

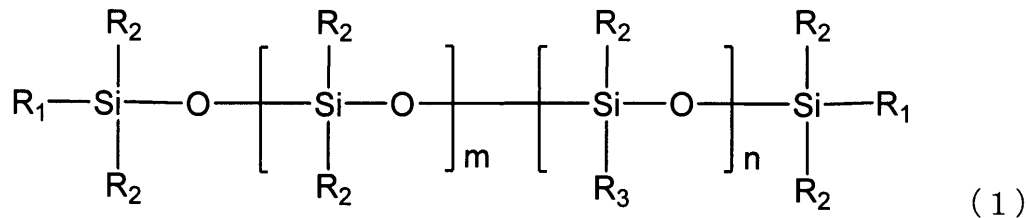
10

20

30

40

【化 1】



【0013】

10

(一般式(1)中、 R_1 は、それぞれ独立に、極性基又は炭化水素基を含む置換基を表す。 R_2 は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。 R_3 は、それぞれ独立に、極性基又は炭化水素基を含む置換基を表し、少なくとも一部は極性基を含む置換基である。 m 、 n はそれぞれ0以上の整数であり、 $m+n$ は0~40の整数である。)

【0014】

本発明の一態様において、前記 R_1 が、それぞれ独立に、炭素原子数が1~6のアルコキシ基、アミノ基、カルボキシ基、シラノール基、又はアルキル基を表し、前記 R_2 が、それぞれ独立に、炭素原子数が1~10の炭化水素基を表し、前記 R_3 が、それぞれ独立に、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、及びフェニル基の群から選択される少なくとも1つの置換基を含む置換基を表すことが好ましい。

20

【0015】

本発明の一態様において、前記シリコーン重合体の重量平均分子量は200~100000であることが好ましい。

【0016】

本発明の一態様において、前記ベースポリマーと、前記シリコーン重合体との配合割合が、前記ベースポリマー100質量部に対して前記シリコーン重合体が0.1~50質量部であることが好ましい。

【0017】

本発明の一態様において、前記下塗層形成用組成物が、極性基を含有する化合物を更に含むことが好ましい。

30

【0018】

本発明の一態様において、前記ベースポリマーは、極性基を含有する化合物で変性されていてもよい。

【0019】

本発明の一態様において、前記防汚層が、シリコーン樹脂を含むことが好ましい。

【0020】

本発明の一態様において、前記防汚層が、親水性シリコーンオイルを更に含むことが好ましい。

【0021】

本発明の一態様において、前記防汚層が、疎水性シリコーンオイルを更に含むことが好ましい。

40

【0022】

本発明の一態様において、前記疎水性シリコーンオイルの含有質量に対する前記親水性シリコーンオイルの含有質量の比(疎水性シリコーンオイル含有質量/親水性オイル含有質量)が、0.5~5.0であってもよい。

【0023】

本発明の一態様は、前記下塗層形成用組成物により形成された下塗層である。

【0024】

本発明の一態様は、前記下塗層と、防汚層とを含む塗膜である。

【0025】

50

本発明の一態様において、前記塗膜は、引張破断強度（ $N/20\text{ mm}$ ）の構造物との接着力（ $N/20\text{ mm}$ ）に対する比率が1.5以上であり、

前記防汚層の前記下塗層に対する1mm四方クロスカット延伸剥離度が、0.05以下であつてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の一実施形態である塗膜を示す概略断面図である。

【図2】1mm四方クロスカット延伸剥離度の技術的意味を説明する概略図である。

【図3】接着力を確認する試験を説明する概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

図1は、本発明の実施形態である、水中構造物4に塗工された塗膜1の概略断面図である。該塗膜は、水中構造物側から順に下塗層2及び防汚層3を含む積層体として形成される。まず、本発明の実施形態に係る下塗層形成用組成物を水中構造物に塗布し、乾燥させた後に、防汚層形成用組成物を塗って乾燥させることによって、該塗膜を形成することができる。

【0028】

<下塗層>

本発明の実施形態に係る下塗層は、本発明の実施形態に係る下塗層形成用組成物により形成でき、下塗層形成用組成物を水中構造物に塗布し、乾燥させ、形成することが好ましい。

本発明の実施形態に係る下塗層形成用組成物は、下塗層と下塗層に接着する防汚層とを備えた塗膜の、下塗層を形成する下塗層形成用組成物であつて、ベースポリマーと、シリコーン重合体とを含み、シリコーン重合体の少なくとも一部に、極性基を含む置換基が結合されている。

【0029】

（シリコーン重合体）

本発明の実施形態に係る下塗層形成用組成物は、極性基を含む置換基が少なくとも一部に結合されているシリコーン重合体を含有することにより、防汚層との密着力に優れ、構造物への接着力を向上した下塗層を形成することができる。また、本発明の実施形態に係る下塗層形成用組成物により形成した下塗層は、剥がれにくい塗膜を形成することができる。

ここでシリコーン重合体とは、ケイ素含有化合物が2分子以上重合し、シロキサン結合（ Si-O-Si ）を含むものをいう。シリコーン重合体としては、例えば、低分子シリコーン（低分子シロキサン）、シリコーンオリゴマー、シリコーンポリマー等が挙げられる。

【0030】

本発明の実施形態に係る下塗層形成用組成物は、防汚層がシリコーン樹脂により形成される場合、より優れた密着力を発揮する。

その理由は定かではないが、例えば、シリコーン重合体に導入された置換基に含まれる極性基と、防汚層に含まれるシリコーン樹脂が有する極性基とが相互作用したり、シリコーン重合体の末端に導入されたアルコキシ基が、防汚層に含まれるシリコーン樹脂とシラノール結合を形成したりすることにより、強い密着性が発現するためであると発明者らは推測している。

【0031】

また、シリコーン重合体は、下記一般式（1）で表される重合体であることが好ましい。

【0032】

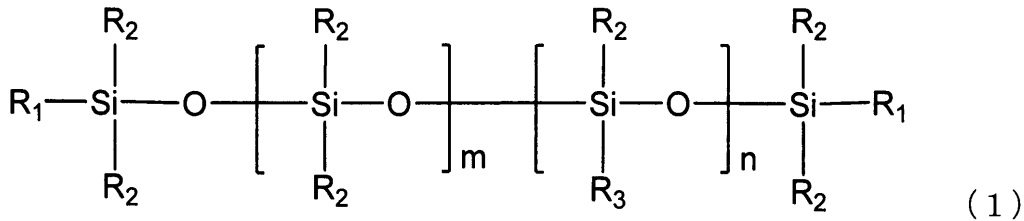
10

20

30

40

【化 2】



【0033】

10

(一般式(1)中、 R_1 は、それぞれ独立に、極性基又は炭化水素基を含む置換基を表す。 R_2 は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。 R_3 は、それぞれ独立に、極性基又は炭化水素基を含む置換基を表し、少なくとも一部は極性基を含む置換基である。 m 、 n はそれぞれ0以上の整数であり、 $m+n$ は0~40の整数である。)

R_1 が表わす極性基を含む置換基としては、極性基単独でもよく、極性基に連結基が結合された置換基であってもよい。

上記連結基は特に限定されないが、例えば、直鎖、分岐、もしくは環状のアルキレン基、アルケニレン基、アルキレンオキシ基、アラルキレン基、アリーレン基、などが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。

【0034】

20

R_1 が表わす置換基が含む極性基としては、例えば、アミノ基、カルボキシル基、シラノール基、エポキシ基、メルカプト基、アルコキシ基が挙げられ、アルコキシ基、アミノ基、カルボキシル基、シラノール基が好ましい。

【0035】

アルコキシ基は、炭素原子数が1~6のアルコキシ基であることが好ましく、炭素原子数が1~3のアルコキシ基であることがより好ましい。

炭素原子数が1~6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、 n -ヘキシルオキシ基、テキシルオキシ基(2,3-ジメチル-2-ブチル基)が挙げられ、メトキシ基、又はエトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

30

【0036】

R_1 及び R_2 が表わす炭化水素基としては、炭素原子数が1~10の炭化水素基が好ましい。上記炭化水素基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、炭素原子数が1~10の置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアリール基が含まれる。

上記アルキル基の具体例としては、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、イソプロピル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、2-メチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基等の直鎖状、分枝状、又は環状のアルキル基が挙げられる。

40

上記アルケニル基の具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、1-ブテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基等の直鎖状、分枝状、又は環状のアルケニル基が挙げられる。

上記アルキニル基の具体例としては、エチニル基、1-プロピニル基、1-ブチニル基、1-オクチニル基等が挙げられる。

上記アリール基の具体例としては、フェニル基、 p -トリル基、ナフチル基等が挙げられる。

R_1 及び R_2 が表わす炭素原子数が1~10の炭化水素基としては炭素原子数が1~3

50

のアルキル基を表すことが好ましく、メチル基、又はエチル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。

【0037】

R_3 が表わす極性基又は炭化水素基を含む置換基としては、極性基又は炭化水素基単独でもよく、極性基又は炭化水素基に連結基が結合された置換基であってもよい。

上記連結基は特に限定されないが、例えば、直鎖、分岐、もしくは環状のアルキレン基、アルケニレン基、アルキレンオキシ基、アラルキレン基、アリーレン基、などが挙げられる。これらは更に置換基を有していてもよい。

【0038】

R_3 が表わす置換基が含む極性基としては、例えば、アミノ基、カルボキシル基、シラノール基、エポキシ基、メルカプト基、アルコキシ基が挙げられ、アミノ基、カルボキシル基、シラノール基が好ましい。

R_3 が表わす置換基が含む炭化水素基としては、 R_2 が表わす炭化水素基と同様のものが挙げられ、フェニル基が好ましい。

m 、 n はそれぞれ0以上の整数であり、 $m+n$ は0~40の整数であることが好ましく、2~40の整数であることが好ましく、5~35の整数であることがより好ましい。

【0039】

シリコン重合体はシリコンオリゴマーであることが好ましい。

シリコン重合体の重量平均分子量は200以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましい。また、溶液状態での安定性の観点から10000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましく、2000以下であることがさらに好ましく、1000以下であることがよりさらに好ましく、500以下であることが特に好ましく、200以下であることが最も好ましい。

シリコン重合体がシリコンオリゴマーである場合、シリコンオリゴマーの重量平均分子量は200以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましく、400以上であることがさらに好ましい。また、溶液状態での安定性の観点から10000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましく、2000以下であることが更に好ましい。

下塗層形成用組成物中のベースポリマーとシリコン重合体との配合割合は、防汚層との密着性を高めるため、ベースポリマー100質量部に対し好ましくは0.1質量部以上であり、より好ましくは0.3質量部以上であり、さらに好ましくは0.5質量部以上であり、最も好ましくは1質量部以上である。また、被着体との接着力の観点から、好ましくは50質量部以下であり、より好ましくは40質量部以下であり、さらに好ましくは30質量部以下であり、よりさらに好ましくは20質量部以下であり、特に好ましくは15質量部以下であり、最も好ましくは10質量部以下である。

【0040】

(ベースポリマー)

ベースポリマーとしてはエラストマーが好ましく、例えば、ゴム(熱硬化性エラストマー)及び熱可塑性エラストマーを用いることができる。一方で、長期使用による強度劣化が激しい、ポリ塩化ビニル等の一部の熱可塑性樹脂は、塗膜を剥離する際に切断する虞があるため、好ましくない。

【0041】

ゴムとしては、例えば、アクリルゴム、ジエン系ゴム、ブチルゴム、ニトリルゴム、水素化ニトリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロプレンゴム、ウレタンゴム、エピクロルヒドリンゴムを用いることができ、特に、アクリルゴム、ジエン系ゴムを用いることが好ましい。ジエン系ゴムとしては、天然ゴム、イソプレングム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、アクリロニトリルブタジエンゴムを用いることができ、スチレンブタジエンゴムを用いることが好ましい。

。

10

20

30

40

50

【0042】

熱可塑性エラストマーとしては、アクリル系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマーといったモノビニル置換芳香族化合物系熱可塑性エラストマーを用いることができる。

【0043】

アクリル系熱可塑性エラストマーとしては、P M M A (ポリメタクリル酸メチル)とアクリル酸アルキルエステルとのブロック共重合体が挙げられる。アクリル酸アルキルエステルとしては、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート等が挙げられる。このようなブロック共重合体は、ハードセグメントであるP M M Aの割合を変化させることで、本発明で規定する定荷重剥離、引張破断強度/接着力の範囲内に調整することができる。具体的には、P M M Aの含有割合を増加させると引張破断強度が増加し接着力は低下する傾向にある。

10

【0044】

スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、S B S (スチレン・ブタジエンブロック共重合体)、S I S (スチレン・イソプレンブロック共重合体)、S E B S (スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体)、S E P S (スチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体)、S E E P S (スチレン・エチレン・エチレン・プロピレン・スチレンブロック共重合体)を用いることができる。

【0045】

エラストマーが、スチレン系熱可塑性エラストマーである場合には、そのエラストマー中のスチレン含有割合を調整して、引張破断強度や接着力を調整することができ、好ましくは20質量%~40質量%であり、より好ましくは22質量%~35質量%であり、さらに好ましくは25質量%~33質量%である。

20

【0046】

また、例えば防汚層との密着性を高めるなどの目的のために、ベースポリマーを、極性基を含有する化合物で変性してもよい。上記極性基としては、水酸基、カルボキシル基、アルコキシシリル基、無水マレイン酸基等の酸無水物基、アミノ基が挙げられ、無水マレイン酸基、又はアミノ基が好ましい。ベースポリマーにおける上記極性基を含有する化合物の含有量は、好ましくは0.1質量%~20質量%であり、より好ましくは0.3質量%~15質量%であり、さらに好ましくは0.5質量%~5質量%である。

30

【0047】

また、同様の目的のために、下塗層形成用組成物に、一般式(1)で表される重合体に加えて、極性基を含有する化合物を更に含有させてもよい。このような化合物として、例えば、前記極性基を含有する樹脂、シランカップリング剤、シリコンオイル等が挙げられる。極性基を含有する樹脂としては、例えば、アイオノマー、ロジン樹脂、シリコンレジン等が挙げられる。塗料中の樹脂成分に対するこれら極性基を含有する化合物の含有量は一般式(1)で表される重合体との合計量が5~95質量%であることが好ましく、10~90質量%であることがより好ましく、更に好ましくは15~80質量%であり、特に好ましくは20~70質量%であり、最も好ましくは25~60質量%である。

40

【0048】

下塗層形成用組成物中のベースポリマーの含有割合は、好ましくは5質量%~95質量%であり、より好ましくは10質量%~90質量%であり、さらに好ましくは15質量%~80質量%であり、特に好ましくは20質量%~70質量%であり、最も好ましくは25質量%~60質量%である。

【0049】

溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ビニル等のエステル類；ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類；エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール類；アセトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；水などを用いることができる。溶媒は、1種のみ

50

であってもよいし、2種以上であってもよい。

【0050】

溶剤の含有割合は、好ましくは5質量%～95質量%であり、より好ましくは10質量%～90質量%であり、さらに好ましくは20質量%～85質量%であり、特に好ましくは30質量%～80質量%であり、最も好ましくは40質量%～75質量%である。

【0051】

防汚層を後述のシリコーン系塗料で形成する場合、例えば、下塗層形成用組成物は、極性基を含有する化合物で0.1質量%～20質量%変性したスチレン系熱可塑性エラストマーを含有することが、防汚層と下塗層との密着性を高める上で好ましい。このとき、例えば、スチレン含有量が20質量%～40質量%とすることができる。

10

【0052】

下塗層形成用組成物は、エマルジョンであってもよく、乳化重合により得られたポリマーエマルジョンを用いたエマルジョン型樹脂組成物であってもよい。

エマルジョン型樹脂組成物としては、例えば、上記のエラストマーを含むエマルジョンが挙げられ、ウレタンゴムを含むウレタンエマルジョン、又はアクリル系熱可塑性エラストマーを含むアクリルエマルジョンが好ましい。

【0053】

下塗層形成用組成物には、接着剤を含有させて、接着力を調整することができる。接着剤には、例えば、スチレン系粘着付与樹脂、テルペン系粘着付与樹脂、ロジン系粘着付与樹脂、脂環族飽和炭化水素系粘着付与樹脂、アクリル系粘着付与樹脂を用いることができるが、下塗層形成用組成物の性質に応じて、これ以外の接着剤を混合してもよい。

20

下塗層の厚みは、用途等及び後述の引張破断強度に応じて、設定すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、50 μ mから500 μ mであり、好ましくは、70 μ mから300 μ mであり、さらに好ましくは、100 μ mから200 μ mである。また、後述の引張破断強度は、主に、下塗層に依存するため、下塗層の厚みを変更して、引張破断強度を調整することができる。

【0054】

<防汚層>

本発明の実施形態に係る防汚層は、防汚層形成用組成物を、水中構造物に設けた下塗層上に塗布し、乾燥させることにより形成できる。

30

防汚層形成用組成物としては、シリコーン系塗料、銅系塗料、亜鉛系塗料等を用いることができるが、シリコーン系塗料といった重ね塗りを想定しない塗料を用いることが好ましい。

【0055】

シリコーン系塗料としては、オルガノポリシロキサンを含有する。該オルガノポリシロキサンは、硬化反応性基を有するため、シリコーン系塗料によって形成される防汚層は、オルガノポリシロキサンの反応物であるシリコーン樹脂を含有することになる。上記硬化反応性基として、水酸基、炭素数1～8のアルコキシ基、ビニル基、(メタ)アクリル基を用いてもよい。また、水酸基以外の加水分解性基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、メトキシプロポキシ基等のアルコキシアルコキシ基；アセトキシ基、オクタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシロキシ基；ピニロキシ基、イソプロペニルオキシ基、1-エチル-2-メチルビニルオキシ基等のアルケニルオキシ基；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等のケトオキシム基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等のアミノ基；ジメチルアミノキシ基、ジエチルアミノキシ基等のアミノキシ基；N-メチルアセトアミド基、N-エチルアセトアミド基、N-メチルベンズアミド基等のアミド基を使用することができる。

40

【0056】

シリコーン系塗料は、シリコーンオイルをさらに含むことが好ましい。シリコーンオイ

50

ルとしては、全てがメチル基であるジメチルシリコーンオイル、これらのジメチルシリコーンオイルのメチル基の一部がフェニル基に置換されたメチルフェニルシリコーンオイル、モノアミン、ジアミン又はアミノ・ポリエーテル基に置換されたアミノ変性シリコーンオイル、エポキシ、脂環式エポキシ、エポキシ・ポリエーテル又はエポキシ・アラルキル基に置換されたエポキシ変性シリコーンオイル、カルビノール基に置換されたカルビノール変性シリコーンオイル、メルカプト基に置換されたメルカプト変性シリコーンオイル、カルボキシル基に置換されたカルボキシル変性シリコーンオイル、メタクリル基に置換されたメタクリル変性シリコーンオイル、ポリエーテルに置換されたポリエーテル変性シリコーンオイル、長鎖アルキル又は長鎖アルキル・アラルキル基に置換された長鎖アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル基に置換された高級脂肪酸変性シリコーンオイル、フロロアルキル基に置換されたフロロアルキル変性シリコーンオイルを用いることができる。また、メチルフェニルシリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、長鎖アルキル変性シリコーンオイルを用いることができる。シリコーンオイルは、1種類のみを用いてもよいし、複数の種類のシリコーンオイルを併用して用いてもよく、疎水性シリコーンオイルと親水性シリコーンオイルを併用してもよい。

10

20

30

40

50

【0057】

親水性シリコーンオイルとしては、ポリエーテル変性シリコーンオイルが好ましい。

ポリエーテル変性シリコーンオイルは、主鎖がシロキサン結合を有するポリシロキサンであり、1個以上のポリオキシアルキレン基を置換基として有するものである。主鎖は環を形成していても良い。

ポリエーテル変性シリコーンオイルにおけるポリオキシアルキレン基の結合位置は、任意の適切な結合位置であり得る。例えば、ポリオキシアルキレン基が主鎖の両末端に結合されていても良いし、ポリオキシアルキレン基が主鎖の片末端に結合されていても良いし、ポリオキシアルキレン基が側鎖に結合されていても良い。

【0058】

ポリエーテル変性シリコーンオイルは、そのHLBが、好ましくは3～15であり、より好ましくは3～10である。ポリエーテル変性シリコーンオイルのHLBが上記範囲内に収まることにより、防汚層の防汚効果がより十分に発現でき、長期にわたって藻類などの水生生物の付着をより効果的に防止できるとともに、防汚層の外観特性や機械的特性をより十分に発現できる。なお、HLBとは、オイルの親水性と親油性とのバランスを数値的に示した親水性親油性バランスのことであり、Valau of Hydrophilic and Liophile Balanceの略称である。ポリエーテル変性シリコーンオイルのHLBは、例えば、ポリエーテルポリオキシアルキレン鎖(基)とジメチルシロキサン鎖(基)との鎖長の選択、ポリエーテルポリオキシアルキレン鎖(基)のうち、親水性のポリエチレンオキサイドとこれよりも疎水性のポリプロピレンオキサイドのそれぞれの鎖長の選択、などにより制御し得る。

【0059】

ポリエーテル変性シリコーンオイルとしては、例えば、信越シリコーン(株)製の、商品名「KF-6011」(HLB:14.5)、「KF-6011P」(HLB:14.5)、「KF-6012」(HLB:7.0)、「KF-6013」(HLB:10.0)、「KF-6015」(HLB:4.5)、「KF-6016」(HLB:4.5)、「KF-6017」(HLB:4.5)、「KF-6017P」(HLB:4.5)、「KF-6043」(HLB:14.5)、「KF-6004」(HLB:9.0)、KF351A、KF352A、KF353、KF354L、KF355A、KF615A、KF945、KF-640、KF-642、KF-643、KF-644、KF-6020、KF-6204、X22-4515等の側鎖型(直鎖タイプ)ポリエーテル変性シリコーンオイル;信越シリコーン(株)製の、商品名「KF-6028」(HLB:4.0)、「KF-6028P」(HLB:4.0)等の側鎖型(分岐鎖タイプ)ポリエーテル変性シリコーンオイル;信越シリコーン(株)製の、商品名「KF-6038」(HLB:3.0)等の側鎖型(分岐鎖タイプ、アルキル共変性タイプ)ポリエーテル変性シリコーン

ンオイル；などが挙げられる。

【0060】

疎水性シリコーンオイルとしては、主鎖がシロキサン結合からなるポリシロキサン等の非反応性シリコーンオイルが挙げられ、置換基を有していてもよく、主鎖は環を形成していても良い。例えば、ストレートシリコーンオイル、変性シリコーンオイル（ポリエーテル変性シリコーンオイルを除く）が挙げられる。ストレートシリコーンオイルにおける置換基は、好ましくは、アルキル基、フェニル基である。

具体的には、ポリシロキサンの両末端または片末端が水酸基である末端水酸基含有ジメチルシリコーンオイル、ポリシロキサンのSiに結合する置換基の全てがメチル基であるジメチルシリコーンオイル、これらのジメチルシリコーンオイルのメチル基の一部がフェニル基に置換されたフェニルメチルシリコーンオイル（フェニル変性シリコーンオイル）、長鎖アルキル変性シリコーンオイルなどが挙げられる。

10

【0061】

疎水性シリコーンオイルとしては、例えば、信越シリコーン（株）製の、商品名「KF96L」、「KF96」、「KF69」、「KF99」、「KF50」、「KF54」、「KF410」、「KF412」、「KF414」、「KF415」、「FL」、「KF-6104」、「KF-6100」；東レダウコーニング（株）製の、商品名「BY16-846」、「SF8416」、「SH200」、「SH203」、「SH230」、「SF8419」、「FS1265」、「SH510」、「SH550」、「SH710」、「FZ-2110」、「FZ-2203」；などが挙げられる。

20

【0062】

疎水性シリコーンオイルと親水性シリコーンオイルを併用する場合、疎水性シリコーンオイルと親水性シリコーンオイルとの配合割合は特に限定されるものではないが、疎水性シリコーンオイルの含有質量に対する親水性シリコーンオイルの含有質量の比（疎水性シリコーンオイル含有質量／親水性オイル含有質量）が、好ましくは0.5～5.0であり、より好ましくは1.5～4.0である。疎水性シリコーンオイルと親水性シリコーンオイルとの配合割合を上記の範囲とすることで、防汚層の防汚効果がより十分に発現でき、長期にわたって藻類などの水生生物の付着をより効果的に防止できるとともに、下塗層と被着体との接着力をより向上できる。

30

【0063】

防汚層中のシリコーン樹脂の含有割合は、防汚剤などの他の成分の含有割合によって、任意の適切な含有割合を採用し得るが、例えば、30質量%～98質量%とすることができ、より好ましくは35質量%～90質量%であり、さらに好ましくは40質量%～80質量%である。

【0064】

シリコーン樹脂100質量部に対するシリコーンオイルの含有量は、好ましくは1質量部～150質量部であり、より好ましくは40質量部～140質量部である。シリコーン樹脂100質量部に対するシリコーンオイルの含有量を上記範囲内に調整することにより、防汚層の防汚効果がより十分に発現できるとともに、防汚層の外観特性や機械的特性がより十分に発現できる。

40

【0065】

防汚層形成用組成物は、エマルジョンであってもよく、例えば、上記のシリコーン樹脂を含むエマルジョンが挙げられる。シリコーン樹脂を含むエマルジョンとしては、例えば、側鎖アミンエマルジョン、両末端アルキル側鎖アミンエマルジョン等が挙げられる。

【0066】

銅系塗料は銅系化合物を含む塗料であり、銅系化合物としては、例えば、亜酸化銅や酸化第二銅などの酸化銅、銅ニッケル合金などの銅合金、チオシアン酸銅や硫化銅などの銅塩類、ピリチオン銅や酢酸銅等の有機金属化合物を用いることができる。亜鉛系塗料としては、酸化亜鉛を防汚剤として含む塗料を用いることができる。

【0067】

50

防汚層は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な他の添加剤を含んでいてもよい。このような他の添加剤としては、例えば、耐候剤として紫外線吸収剤が挙げられる。

防汚層の厚みは、用途に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、例えば、 $50\ \mu\text{m}$ から $500\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $70\ \mu\text{m}$ から $300\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは、 $100\ \mu\text{m}$ から $200\ \mu\text{m}$ である。

【0068】

<引張破断強度 / 接着力>

引張破断強度は、塗膜を引張したときの塗膜の破断しにくさを示す強度である。引張破断強度が低いと、塗膜を被着体から剥離する際に、塗膜が破断し、剥離が、困難になってしまう。また、接着力が高いと被着体から塗膜を剥離するために必要な力が大きくなり、その結果、塗膜が破断しやすくなる。したがって、塗膜を破断させずに容易に剥離するためには、引張破断強度の、接着力に対する比が高いことが好ましい。

10

【0069】

また、塗膜の剥離は、例えば5年間といった一定時間、水中構造物を使用した後に行われるので、水中構造物の使用後における引張破断強度及び接着力が、剥離を容易に行うために必要となる。本発明の実施形態に係る塗膜は、引張破断強度($\text{N}/20\ \text{mm}$)の、前記構造物との接着力($\text{N}/20\ \text{mm}$)に対する比率が1.5以上であることが好ましい。本発明の実施形態に係る塗膜の、引張破断強度($\text{N}/20\ \text{mm}$)の、構造物との接着力($\text{N}/20\ \text{mm}$)に対する比は、1.5以上であり、好ましくは、3.0以上であり、5.0以上であると、一層好ましい。また、塗膜を形成する防汚層形成用組成物、下塗層形成用組成物、及びこれらをセットとした塗料セットについては、典型的な塗膜の厚みである下塗層を $150\ \mu\text{m}$ とし、防汚層を $100\ \mu\text{m}$ からなる塗膜を形成した場合に、かかる塗膜の引張破断強度($\text{N}/20\ \text{mm}$)の、PMMAとの接着力($\text{N}/20\ \text{mm}$)に対する比率が、1.5以上であり、3.0以上が好ましく、5.0以上が一層好ましい。さらに、本発明の実施形態に係る下塗層形成用組成物については、下塗層が $150\ \mu\text{m}$ の厚さを有し、シリコン樹脂製(シリコン樹脂100質量部に対して、シリコンオイル90質量部を含む)の防汚層が例えば $100\ \mu\text{m}$ の厚さを有する塗膜を形成した場合に、引張破断強度($\text{N}/20\ \text{mm}$)の、PMMAとの接着力($\text{N}/20\ \text{mm}$)に対する比率が、1.5以上であり、3.0以上が好ましく、5.0以上が一層好ましい。したがって、本発明の実施形態にかかる下塗層形成用組成物を用いて形成された塗膜は、長時間使用した後においても、容易に剥離することができる。

20

30

【0070】

また、接着力は、値が低すぎると、塗膜が自然に剥離することがあるため、3.0以上が好ましく、4.0以上がより好ましい。一方で、接着力が高すぎると、塗膜の剥離のために、過大な力を必要とし、作業性が低下するので、20以下が好ましく、15以下がより好ましい。

【0071】

<クロスカット延伸剥離度>

防汚層の下塗層に対する1mm四方クロスカット延伸剥離度は、図2に示すように、防汚層にのみ形成された複数の1mm四方の切り込みのマス目を備える積層体を、マス目の対角線上(図2における矢印5で示される方向)に2倍延伸したときに、剥離したマス目の割合であり、防汚層の下塗層からの剥離しにくさの程度を示す。

40

【0072】

本発明の実施形態にかかる下塗層形成用組成物、下塗層、及び塗膜において、防汚層の下塗層に対する1mm四方クロスカット延伸剥離度は、好ましくは0.05以下であり、より好ましくは、0.04以下であり、さらに好ましくは0.03以下であり、0.01以下が一層好ましく、0.00が最も好ましい。

塗膜を形成する防汚層形成用組成物、下塗層形成用組成物、及び塗料セットについては、典型的な塗膜の厚みである下塗層を $150\ \mu\text{m}$ とし、防汚層を $100\ \mu\text{m}$ からなる塗膜

50

を形成した場合に、かかる塗膜の1mm四方クロスカット延伸剥離度は、好ましくは0.05以下であり、より好ましくは、0.04以下であり、さらに好ましくは0.03以下であり、0.01以下が一層好ましく、0.00が最も好ましい。

さらに、本発明の実施形態にかかる下塗層形成用組成物については、下塗層が150μmの厚さを有し、シリコーン樹脂製（シリコーン樹脂100質量部に対して、シリコーンオイル90質量部を含む）の防汚層が例えば100μmの厚さを有する塗膜を形成した場合に、かかる塗膜の1mm四方クロスカット延伸剥離度は、好ましくは0.05以下であり、より好ましくは、0.04以下であり、さらに好ましくは0.03以下であり、0.01以下が一層好ましく、0.00が最も好ましい。防汚層の下塗層に対する1mm四方クロスカット延伸剥離度は、防汚層の接着性を示すから、かかる剥離度が小さい塗膜では、防汚層が、下塗層から剥離しにくいという効果を奏する。

10

【0073】

< 構造物 >

構造物の表面に用いられる典型的な材料として典型的なものには、例えば、PMMA（ポリメタクリル酸メチル樹脂）、ゲルコート（アクリル系ポリマー/ポリスチレン等）、エポキシ塗料による塗膜、エナメル塗料（アクリル系ポリマー等）による塗膜及びアルミニウムが挙げられるが、本発明は、他の材料に用いることもできる。

【0074】

本実施形態にかかる下塗層形成用組成物、及び塗膜は、例えば、船舶、ブイ、港湾設備、海上油田設備、発電所冷却水用の水路、水上浮遊通路、水門、水中センサー、水中カメラ、水中ライト、水中ポンプ、水中配管、水中発電設備（例えば、潮流発電設備、海流発電設備、波力発電設備、洋上風力発電設備）、プロペラ等の水中回転体、水中ワイヤー等の各種水中係留器具といった水中構造物に水中生物が付着して繁殖することを防止する防汚塗膜として用いられる。

20

上述した本実施形態にかかる下塗層形成用組成物、及び塗膜は水中構造物上に形成されているが、水中構造物以外に形成してもよく、同様の効果を奏する。例えば、屋根や外壁等の各種外装材の表面に形成してもよい。このとき、使用時における被着体からの剥離しにくさを示す指標として、PMMAに対する接着力が用いられる。本発明の塗膜の構造物に対するPMMAに対する接着力が0.5（N/20mm）以下であることが好ましく、0.3以下が好ましく、0.2以下がさらに好ましく、0.1以下が一層好ましく、0.0が最も好ましい。また、当該実施形態における引張破断強度（N/20mm）の接着力（N/20mm）に対する比率及び前記防汚層形成用組成物の層の下塗層形成用組成物の層に対する1mm四方クロスカット延伸剥離度といった他の性質は、水中構造物に対する塗膜を形成する塗料と同様である。

30

【実施例】

【0075】

各実施例及び比較例に示される塗料を用いて形成された塗膜に対し、以下の試験を実施した。表1は、各実施例及び比較例の下塗層の樹脂成分、及び試験結果を示す。

【0076】

〔実施例1〕

（下塗層形成用組成物の作製）

ベースポリマーとしてマレイン酸変性SEBS（スチレン含有割合30質量%、商品名「FG1901」、クレイトンジャパンポリマー株式会社製）100質量部と、シリコーンオリゴマー（商品名「KF862」、信越シリコーン株式会社製）3質量部と、キシレン400質量部とを混合し、室温（23℃）で12時間攪拌し、下塗層形成用組成物を得た。

40

【0077】

（防汚層形成用組成物（上塗層形成用組成物）の作製）

シリコーン樹脂（商品名「KE445B」、信越シリコーン株式会社製）100質量部と疎水性シリコーンオイル（メチルフェニルシリコーンオイル、商品名「KF50-10

50

0 Cs」、信越シリコーン株式会社製) 60 質量部と、親水性シリコーンオイル(ポリエーテル変性シリコーンオイル、商品名「KF6016」、信越シリコーン株式会社製) 20 質量部)を混合し、室温(23)で5分間攪拌し、防汚層形成用組成物を得た。

【0078】

(接着力の測定方法)

上記の実施例1で作製した下塗層形成用組成物、及び上記の防汚層形成用組成物からなる塗料セットを用いて、以下の方法で塗膜を作製し、接着力を測定した。PMM A板(商品名「デラグラスK」、旭化成テクノプラス株式会社製、メタクリル酸メチル重合体96.6%以上)に、下塗層形成用組成物をアプリケーションで塗工し、室温で12時間乾燥させ、厚み150 μ mの下塗層を作製した。作製した下塗層の上に、防汚層形成用組成物をアプリケーションで塗工し、室温で12時間乾燥させ、厚み100 μ mの防汚層を作製することで、PMM A板上に、下塗層及び防汚層からなる塗膜を作製した。

10

【0079】

次に塗膜が20mm \times 100mmの大きさになるように、それ以外の部分を取り除いた。引張試験機(AUTOGRA PH AGS - X、(株)島津製作所製)を用いて、積層体をPMM A基板から、剥離角度180度(図3で矢印7で示される方向)、剥離速度300mm/minで引きはがした際の力を接着力(N/20mm)として測定した。図3は、接着力の確認実験を説明する概略図である。

【0080】

(引張破断強度(1)の測定方法)

セパレータ(商品名「MRF38」、三菱樹脂(株)製、厚み50 μ m)の表面に、下塗層形成用組成物をアプリケーションで塗工し、室温で12時間乾燥させ、厚み150 μ mの下塗層を作製した。作製した下塗層の上に、防汚層形成用組成物をアプリケーションで塗工し、室温で12時間乾燥させ、厚み100 μ mの防汚層を作製することで、セパレータ上に、下塗層及び防汚層の積層体からなる塗膜を作製した。得られた下塗層/防汚層の積層体を、下塗層/防汚層が20mm \times 60mmの大きさになるように切り取り、引張試験機(装置名「AUTOGRA PH AGS - X」、(株)島津製作所製)を用いて引張破断強度(1)を評価した。

20

【0081】

(クロスカット延伸度の測定方法)

引張破断強度と同様の操作を行い、セパレータ(商品名「MRF38」、三菱樹脂(株)製、厚み38 μ m)上に、下塗層及び防汚層からなる塗膜を作製した。得られた下塗層及び防汚層の積層体を20mm \times 60mmに切り取り、クロスカット試験カッターガイド(商品名「スーパーカッターガイド」、太佑機材(株)製)を用いて防汚層のみに1mm間隔で100マス(1cm)カッターで切り込みを入れた。マスの対角線上に4倍延伸し、下塗層から剥がれた防汚層のマスの数を計測した。

30

【0082】

(耐流水性の測定方法)

PMM A板(商品名「デラグラスK」、旭化成テクノプラス株式会社製、メタクリル酸メチル重合体96.6%以上)の表面に、下塗層形成用組成物をアプリケーションで塗工し、室温で12時間乾燥させ、厚み150 μ mの下塗層を作製した。作製した下塗層の上に、防汚層形成用組成物をアプリケーションで塗工し、室温で12時間乾燥させ、厚み100 μ mの防汚層を作製することで、PMM A板上に、下塗層及び防汚層の積層体からなる塗膜を作製した。塗膜が20mm \times 100mmの大きさになるように周囲を除去した。次に、塗膜の長辺方向と並行となる方向に水流(流速15ノット)を100時間流し、防汚層が下塗層から剥がれる時間を評価した。

40

【0083】

実施例1は、引張破断強度(1)/接着力が、12.2であり、クロスカット延伸度が、0.0であった。実施例1は、剥離性の試験においても切断なく剥離することができた。したがって、実施例1は、水中構造物の使用において、剥離しにくく、かつ、構造物の

50

メンテナンスの際に容易にシート剥離することができるという効果を奏する。

【0084】

〔実施例2〕

下塗層形成用組成物の樹脂組成を、実施例1の樹脂とは変性方法が異なるアミン変性水添スチレン系熱可塑性エラストマー（スチレン含有割合30質量%、商品名「タフテックMP10」、旭化成ケミカルズ株式会社製）に変更したこと以外は実施例1と同様の操作によって、下塗層形成用組成物及び防汚層形成用組成物を作製した。また、それらを用いて、実施例1と同様の操作により、塗膜を作製して、接着力、引張破断強度、クロスカット延伸試験、剥離性の評価を行った。

【0085】

実施例2においても、実施例1と同様に、クロスカット延伸剥離度は0.0であった。また、引用破断強度の接着力に対する比が、12.5であるが、剥離試験では塗膜が切れることなく被着体から剥離することができ、本発明の効果を奏することが確認できた。また、変性に用いる化合物の極性基を、アミノ基を有する置換基に変更しても本発明を実施することができることが確認できた。

10

【0086】

〔実施例3～20、比較例1～4〕

下塗層形成用組成物及び上塗層形成用組成物の組成を、表1又は表2に記載のとおり変更したこと以外は実施例1と同様の操作によって、下塗層形成用組成物及び防汚層形成用組成物を作製した。また、それらを用いて、実施例1と同様の操作により、塗膜を作製して、接着力、引張破断強度(1)、クロスカット延伸度、耐流水性の評価を行った。

20

【0087】

実施例1におけるシリコーン重合体の使用量を変更した実施例3及び4においても、実施例1と同様に優れた効果を奏することが確認できた。

エラストマーの種類、シリコーン重合体の種類、上塗層形成用組成物の組成を変更した実施例5～20においても、ベースポリマーと、極性基を含む置換基が結合したシリコーン重合体とを含み、下塗層形成用組成物を用いることにより、接着力と耐流水性に優れ、実施例1と同様に優れた効果を奏することが確認できた。

実施例17～20においては、両末端に極性基を有するシリコーン重合体を用いたため、クロスカット延伸剥離度は100であったが、耐流水性試験では24時間剥がれが無く、本発明の効果を奏することが確認できた。

30

【0088】

比較例1～4では、シリコーン重合体を含有しないため、下塗層と防汚層との密着性が低いことからクロスカット延伸剥離度が大きく、使用によって剥離しやすいことが分かる。また、耐流水性試験においては、1時間以内に剥がれ、実質上の使用が困難であることが分かった。

【0089】

【表 1】

		実施例																			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
下塗層 形成用 組成物	ベース ポリマー	100	100	100	100	100	100		100	100	100	100		100		100					
	FG1901																				
	タフテックMP-10																				
	U-205					100															
	ポリソールPAP4690N							100													
	G1652												100								
	GL252EA (硬化剤GL200RB5部)																100				
	KF862	3	3	1	40																
	X-40-2651																				
	DOWSIL FZ-4634 EX					3	3	3										3			
KF8010																					
KF8012									3									3			
X-22-162C																					
KF9701										3										3	
X-41-1056											3										
KR513												3									
KC-89C														3							
DOWSIL SM8709SR Emulsion																					
SILSOFT AX-E															3						
溶剤		400	400	400	400	400			400	400	400	400	400	400				400	400	400	400
KE445	100	100	100	100		100		100	100	100	100	100	100	100				100	100	100	100
KE118 (硬化剤CAT118 5部)					100												100				
KF50-100	60	60	60	60	30	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
KF6016	20	20	20	20	30	20	20	20	5	2	2	2	2	2	5	5	5	20	20	20	20
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	100	100
耐流水性 (流速15k100時間)	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	100時間 剥がれ なし	24時間 剥がれ なし	24時間 剥がれ なし	24時間 剥がれ なし	24時間 剥がれ なし
接着力[N/20mm]対P/MMA板	8.1	8.5	9	4	8.1	0.6	21.43	12.7	10.8	10.5	8.4	8.1	10.1	10.1	0.7	0.9	6	8.5	9.3	9.7	8.7
引張破断強度(1)[N/20mm]	99.3	106.5	114.0	18.0	99.3	28.2	33.0	81.3	99.0	110.4	82.8	105.3	85.2	13.7	9.4	16.7	71.7	81.0	97.5	97.5	72.9
比率(引張破断強度(1)/接着力)	12.3	12.5	12.7	4.5	12.3	47.0	1.5	6.4	9.2	10.5	9.9	13.0	8.4	19.5	10.4	2.8	8.4	8.7	10.1	10.1	8.4

表 1

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

【 表 2 】

表 2

		使用材料	比較例			
			1	2	3	4
下塗層 形成用 組成物	ベース ポリマー	FG1901	100			
		タフテックMP-10		100		
		U-205				100
	G1652			100		
	溶剤	キシレン	400		400	
上塗層 形成用 組成物	Si樹脂	KE445	100	100	100	100
	Siオイル	KF50-100	60	60	60	60
		KF6016	20	20	20	20
評価	クロスカット		100	100	100	100
	耐流水性（流速15kt100時間）		1h以内に 剥がれた	1h以内に 剥がれた	1h以内に 剥がれた	1h以内に 剥がれた
	接着力[N/20mm]対PMMA板		9	8.3	8.3	3
	引張破断強度(1)[N/20mm]		126.0	165.0	84.0	28.2
	比率（引張破断強度(1)／接着力）		14.0	19.9	10.1	9.4

10

20

【 0 0 9 1 】

〔ベースポリマー〕

- ・ FG1901：マレイン酸変性SEBS、クレイトンジャパンポリマー株式会社製
- ・ MP10：アミン変性水添スチレン系熱可塑性エラストマー、商品名「タフテックMP10」、旭化成ケミカルズ株式会社製
- ・ U-205：ウレタンエマルジョン、ALBERDINGK社製
- ・ ポリゾールAP4690N：（アクリルエマルジョン、昭和電工株式会社製）
- ・ G1652：SEBS、クレイトンジャパンポリマー株式会社製
- ・ GL252EA（硬化剤GL200RB5部）：フッ素ゴム、ダイキン工業株式会社製

30

【 0 0 9 2 】

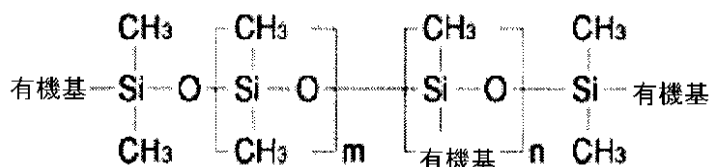
〔Si重合体（シリコン重合体）〕

- ・ KF862：側鎖両末端型／側鎖アミノ・両末端メトキシ変性シリコンオイル、信越シリコン株式会社製

40

【 0 0 9 3 】

【化3】



【 0 0 9 4 】

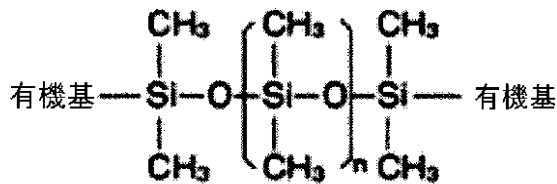
50

有機基（側鎖）：アミノ基含有置換基

有機基（末端）：メトキシ基

【0095】

【化4】



10

【0096】

・X-40-2651：末端側鎖型 / アミン変性アルコキシオリゴマー、信越シリコン株式会社製

・DOWSIL FZ-4634 EX：側鎖型 / 側鎖アミンエマルション、東レダウ株式会社製

【0097】

・KF8010、KF8012：両末端型 / アミノ変性シリコンオイル、信越シリコン株式会社製

・X-22-162C：両末端型 / カルボキシル変性シリコンオイル、信越シリコン株式会社製

・KF9701：両末端型 / シラノール変性シリコンオイル、信越シリコン株式会社製

・X-41-1056：末端側鎖型 / エポキシ変性アルコキシオリゴマー、信越化学株式会社製

・KR513：末端側鎖型 / アクリル変性アルコキシオリゴマー、信越化学株式会社製

・KC-89C：末端側鎖型 / アルコキシオリゴマー、信越化学株式会社製

・DOWSIL SM8709SR Emulsion：側鎖型 / 側鎖アミンエマルション、東レダウ株式会社製

・SILSOFT AX-E：末端側鎖型 / 両末端アルキル側鎖アミンエマルション、モメンティブ株式会社製

【0098】

〔Si樹脂（シリコン樹脂）〕

・KE445：一液縮合シリコン樹脂（信越化学株式会社製）

・KE118（硬化剤CAT118 5部）：二液縮合シリコン樹脂（信越化学株式会社製）

【0099】

〔Siオイル（シリコンオイル）〕

・KF50-100：フェニル変性シリコンオイル（信越化学株式会社製）

・KF6016：PEG変性シリコンオイル（信越化学株式会社製）

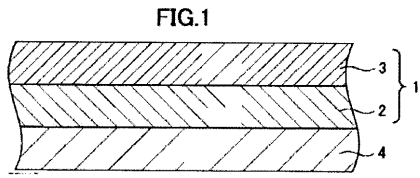
【符号の説明】

【0100】

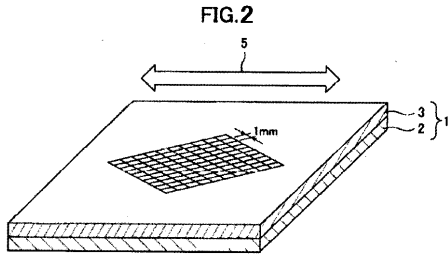
- 1 塗膜
- 2 下塗層
- 3 防汚層
- 4 水中構造物
- 5 延伸方向
- 7 剥離方向

40

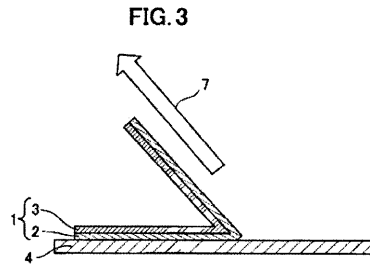
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 池永 暁恵

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

(72)発明者 村越 咲良

大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AK12A AK12J AK25 AK29A AK29J AK52A AK52B AL07A AL09A BA02

BA07 BA10B EH46A EH46B EJ65A GB07 GB31 JA07A JB05B JB06B

JB07 JK02 JK06 JL06B JL11

4J038 CG141 CQ001 CQ011 DL031 DL032 DL132 KA06 MA14 NA05 PA07