

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/189696 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 201/00 (2006.01) C09D 5/00 (2006.01)
B05D 1/36 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01) C09D 7/65 (2018.01)
B05D 7/24 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/013878

(22) 国際出願日: 2019年3月28日(28.03.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-063247 2018年3月28日(28.03.2018) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 竹ノ内 雄太 (TAKENOUCHI Yuta); 〒5678680 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 Osaka (JP). 鈴木聡 (SUZUKI Satoru); 〒5678680 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 Osaka (JP). 内藤 友也 (NAITO Tomonari);

〒5678680 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 Osaka (JP). 池永 暁恵 (IKENAGA Akie); 〒5678680 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 Osaka (JP). 村越 咲良 (MURAKOSHI Sakura); 〒5678680 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 Osaka (JP).

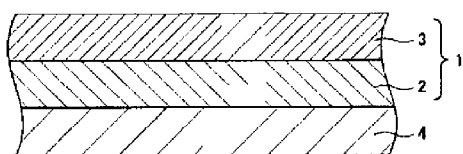
(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: UNDERCOAT LAYER-FORMING COMPOSITION, UNDERCOAT LAYER, AND COATING FILM

(54) 発明の名称: 下塗層形成用組成物、下塗層、及び塗膜

FIG.1



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a coating film that can be peeled in a sheet-like state, facilitates removal work, and is unlikely to peel after being used for a long period of time in an underwater structure; and an undercoat layer-forming composition used to form an undercoat layer for such a coating film. The present invention pertains to an undercoat layer-forming composition for forming an undercoat layer of a coating film equipped with such an undercoat layer and an antifouling layer containing a silicone oil and being bonded to said undercoat layer, the composition comprising a base polymer and a tackifying resin.

(57) 要約: 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、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、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。本発明は、下塗層と前記下塗層に接着する、シリコンオイルを含む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、粘着付与樹脂とを含む下塗層形成用組成物に関する。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：下塗層形成用組成物、下塗層、及び塗膜

技術分野

[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。

[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。

[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：日本国特開2001-220524号公報

特許文献2：日本国特開2002-80778号公報

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、従来の塗料では、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。かかる古い塗膜の除去作業は、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、防汚塗料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、例えば、被着体との接着性に優れ、被着体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。

被着体との優れた接着性は、下塗層に含まれる粘着付与樹脂が、防汚層に含まれるシリコンオイルが経時により下塗層に移行するのを防止することにより発現する。

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、シリコンオイルを含む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、粘着付与樹脂とを含む、下塗層形成用組成物に関する。

[0010] 本発明の一態様において、前記粘着付与樹脂が、テルペン系粘着付与樹脂、スチレン系粘着付与樹脂、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、及びアクリル系粘着付与樹脂より選択される少なくとも一種であることが好ましい。

[0011] 本発明の一態様において、前記ベースポリマーと、前記粘着付与樹脂との配合割合が、前記ベースポリマー100質量部に対して前記粘着付与樹脂が0.5～150質量部であることが好ましい。

[0012] 本発明の一態様において、前記シリコンオイルが、親水性シリコンオイルを含むことが好ましい。

[0013] 本発明の一態様において、前記シリコンオイルが、疎水性シリコンオイルをさらに含むことが好ましい。

[0014] 本発明の一態様において、前記疎水性シリコンオイルの含有質量に対する前記親水性シリコンオイルの含有質量の比（疎水性シリコンオイル含有質量／親水性オイル含有質量）が、0.5～20であってもよい。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 本発明の一態様において、前記塗膜は、23℃で引張速度300mm/m

i nにおける180度ピール接着力が8～15 N/mmであってもよい。

図面の簡単な説明

[0019] [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]実施例1～9及び比較例1～4における、下塗層のPMMA板に対する接着力と、下塗層上に防汚層を設けた塗膜のPMMA板に対する接着力の差を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 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。

[0021] <下塗層>

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

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、シリコンオイルを含む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って、ベースポリマーと、粘着付与樹脂とを含む。

[0022] (粘着付与樹脂)

本発明の実施形態に係る下塗層形成用組成物は、粘着付与樹脂を含むことにより、被着体への接着力が向上する。また、防汚層がシリコンオイルを含有する場合であっても、被着体と下塗層との接着力の低下を防止することができる。特に防汚層が親水性シリコンオイルを含有する場合にも接着力の低下を抑制できる。これは、下塗層に含有する粘着付与樹脂が、防汚層のシリコンオイルが経時により下塗層に移行するのを防ぐためである。

粘着付与樹脂としては、例えば、テルペン系粘着付与樹脂、スチレン系粘着付与樹脂、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、

及びアクリル系粘着付与樹脂等が挙げられ、テルペン系粘着付与樹脂が好ましく、芳香族変性テルペン樹脂がより好ましい。

[0023] ロジン系粘着付与樹脂の具体例としては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等の未変性ロジン（生ロジン）；これらの未変性ロジンを水添化、不均化、重合等により変性した変性ロジン（水添ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、その他の化学的に修飾されたロジン等。以下同じ。）；その他の各種ロジン誘導体；等が挙げられる。上記ロジン誘導体の例としては、未変性ロジンをアルコール類によりエステル化したもの（すなわち、ロジンのエステル化物）、変性ロジンをアルコール類によりエステル化したもの（すなわち、変性ロジンのエステル化物）等のロジンエステル類；未変性ロジンや変性ロジンを不飽和脂肪酸で変性した不飽和脂肪酸変性ロジン類；ロジンエステル類を不飽和脂肪酸で変性した不飽和脂肪酸変性ロジンエステル類；未変性ロジン、変性ロジン、不飽和脂肪酸変性ロジン類または不飽和脂肪酸変性ロジンエステル類におけるカルボキシ基を還元処理したロジンアルコール類；未変性ロジン、変性ロジン、各種ロジン誘導体等のロジン類（特に、ロジンエステル類）の金属塩；ロジン類（未変性ロジン、変性ロジン、各種ロジン誘導体等）にフェノールを酸触媒で付加させ熱重合することにより得られるロジンフェノール樹脂；等が挙げられ、ロジンエステル系粘着付与樹脂が好ましい。

[0024] ロジン系粘着付与樹脂は、市販されている製品を用いることができる。例えば、ハリマ化成社製「HAR I E S T E R T F」、「HAR I E S T E R S」、「NEOTALL G2」、「NEOTALL 101N」、「NEOTALL 125HK」、「HARITACK 8LJA」、「HARITACK ER95」、「HARITACK SE10」、「HARITACK PH」、「HARITACK F85」、「HARITACK F105」、「HARITACK FK100」、「HARITACK FK125」、「HARITACK PCJ」；イーストマンケミカル社製「Foral 105-E」、「Foral 85-E」、「Foral

A X-E」；荒川化学工業社製「スーパーエステル A-75」、「スーパーエステル A-100」、「スーパーエステル A-115」、「スーパーエステル A-125」、「ペンセル A」、「ペンセル AZ」、「ペンセル C」、「ペンセル D-125」、「パインクリスタル KE-100」、「パインクリスタル KE-311」、「パインクリスタル KE-359」、「パインクリスタル KE-604」、「パインクリスタル KR-140」；GUANGDONG KOMO社製「KF382S」、「KF392S」、「KF364」、「KF384S」、「KF394S」、「KF398S」、「KF399S」、「KF452S」、「KF462S」、「KF454S」、「KF464S」、「KP120」、「KP130」、「KP140」、「KP150」、「K107」、「K108」などが挙げられる。

[0025] テルペン系粘着付与樹脂の例としては、 α -ピネン重合体、 β -ピネン重合体、ジペンテン重合体等のテルペン樹脂；これらのテルペン樹脂を変性（フェノール変性、芳香族変性、水素添加変性、炭化水素変性等）した変性テルペン樹脂；等が挙げられる。上記変性テルペン樹脂の例としては、テルペン変性フェノール樹脂、芳香族変性テルペン樹脂（例えばスチレン変性テルペン樹脂等）、水素添加テルペン樹脂等が挙げられる。下塗層の水中構造物への接着力向上の観点から、芳香族変性テルペン樹脂を用いることが好ましい。上記テルペン系粘着付与樹脂（例えば芳香族変性テルペン樹脂）のなかから、種類、特性（例えば軟化点）等の異なる1種または2種以上を併用してもよい。

テルペン系粘着付与樹脂は市販されている製品を用いることができる。例えばYSレジンTO125（ヤスハラケミカル（株）製）、アルコンM115（荒川化学工業（株）製）などが挙げられる。

[0026] 炭化水素系粘着付与樹脂の例としては、脂肪族系（C5系）石油樹脂、芳香族系（C9系）石油樹脂、脂肪族／芳香族共重合系（C5／C9系）石油樹脂、これらの水素添加物（例えば、芳香族系石油樹脂に水素添加して得ら

れる脂環族系石油樹脂（脂環族飽和炭化水素樹脂））、これらの各種変性物（例えば、無水マレイン酸変性物）、クマロン系樹脂、クマロンインデン系樹脂等の、各種の炭化水素系の樹脂が挙げられ、脂環族飽和炭化水素樹脂が好ましい。炭化水素系粘着付与樹脂は、一種単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0027] スチレン系粘着付与樹脂としては、スチレン単独重合体、 α -メチルスチレン単独重合体、 α -メチルスチレン／スチレン共重合体、スチレン／脂肪族共重合体、 α -メチルスチレン／スチレン／脂肪族共重合体、C9系石油樹脂、C5／C9系石油樹脂、フェノール変性スチレン樹脂、及びこれらの水素添加物が挙げられる。スチレン系粘着付与樹脂は、一種単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0028] なかでも、スチレン単独重合体、 α -メチルスチレン単独重合体、 α -メチルスチレン／スチレン共重合体、スチレン／脂肪族重合体、 α -メチルスチレン／スチレン／脂肪族共重合体、フェノール変性スチレン樹脂及びこれらの部分水素添加物が好ましく、スチレン単独重合体、 α -メチルスチレン単独重合体、 α -メチルスチレン／スチレン共重合体及びこれらの部分水素添加物がより好ましい。これらは、（メタ）アクリル系ブロック共重合体との相溶性に優れている。特に、スチレン単独重合体が好ましい。

[0029] スチレン系粘着付与樹脂は、市販されている製品を用いることができる。例えば、アリゾナケミカル社製「SYLVARES SA-85」、「SYLVARES SA-100」、「SYLVARES SA-120」、「SYLVARES SA-140」；エクソンモービル社製「エスコレッツ ECR-213」、「エスコレッツ ECR-807」；ヤスハラケミカル社製「YSレジン SX100」；三井化学社製「FTR0100」、「FTR2120」、「FTR2140」、「FTR6100」、「FTR6110」、「FTR6125」、「FTR7100」、「FTR8100」、「FTR8120」、「FMR0150」；イーストマンケミカル社製「Kristalex F85」、「Kristalex F100」、「Krista

lex F115」、「Kristalex 1120」、「Kristalex 3070」、「Kristalex 3085」、「Kristalex 3100」、「Kristalex 5140」等が挙げられる。

[0030] アクリル系粘着付与樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上を単量体成分として用いたアクリル系ポリマー(ホモポリマーまたはコポリマー)をベースとするアクリル系粘着付与樹脂等が挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシル等の(メタ)アクリル酸C1-20アルキルエステルが挙げられる。なかでも、炭素数が4~18の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられ得る。

[0031] 上記アクリル系ポリマーは、凝集力、耐熱性、架橋性等の改質を目的として、必要に応じて、上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体成分に対応する単位を含んでもよい。

[0032] ベースポリマー100質量部に対する粘着付与樹脂の使用量は、特に制限はないが、接着力の観点から、例えば0.5質量部以上とすることができ、好ましくは2質量部以上であり、より好ましくは3質量部以上、更に好まし

くは4質量部以上であり、より更に好ましくは5質量部以上であり、特に好ましくは10質量部以上である。一方、ベースポリマー100質量部に対する粘着付与樹脂の使用量は、膜物性の観点から、好ましくは150質量部以下であり、より好ましくは120質量部以下であり、更に好ましくは90質量部以下、より更に好ましくは60質量部以下であり、特に好ましくは50質量部以下である。

下塗層形成用組成物の性質に応じて、これ以外の粘着付与樹脂を混合してもよい。

ここで、下塗層形成用組成物のベースポリマーとは、該下塗層形成用組成物に含まれるゴム状のポリマー（室温付近の温度域においてゴム弾性を示すポリマーをいう。）のうちの主成分を指し、典型的にはポリマー成分の50質量%超を占める成分をいう。

[0033] （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。

[0034] 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、シリコーンゴム、エチレンプロピレンゴム、クロロプレナム、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、イソプレナム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、クロロプレナム、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。

[0035] 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。

- [0036] アクリル系熱可塑性エラストマーとしては、PMMA（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PMMA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、PMMA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や定荷重剥離は低下する傾向にある。
- [0037] スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、例えば、SBS（スチレン・ブタジエンブロック共重合体）、SIS（スチレン・イソプレンブロック共重合体）、SEBS（スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体）、SEPS（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）、SEEPS（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。
- [0038] ベースポリマーが、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。
- [0039] 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。
- [0040] 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。

[0041] また、同様の目的のために、下塗層形成用組成物に、極性基を含有する化合物を含有させてもよい。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。下塗層形成用組成物中の樹脂成分に対するこれら化合物の含有量は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。

[0042] 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種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0043] 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。

[0044] 防汚層を後述のシリコ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。

[0045] 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、 $50\mu\text{m}$ 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。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。

[0046] <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により形成することができ、例えば、防汚層形成用組成物を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。

防汚層形成用組成物としては、シリコン系塗料、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。

[0047] シリコン系塗料としては、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ン樹脂を含有することになる。上記硬化性反応性基として、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；ビニロキシ基、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。

[0048] シリコン系塗料は、シリコンオイルをさらに含むことが好ましい。シリコンオイルとしては、全てがメチル基であるジメチルシリコンオイル、これらのジメチルシリコ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ンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、長鎖アルキル変性シリコンオイルを用いることができる。シリコンオイルは、1種類のみを用いてもよいし、複数の種類のシリコンオイルを併用して用いてもよく、親水性シリコンオイルを含むことが好ましく、疎水性シリコンオイルをさらに含んでもよい。

[0049] 親水性シリコンオイルとしては、ポリエーテル変性シリコンオイルが好ましい。

ポリエーテル変性シリコンオイルは、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。

[0050] ポリエーテル変性シリコンオイルは、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 Hydrophile and Liophile Balanceの略称である。ポリエーテル変性シリコンオイルの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。

[0051] ポリエーテル変性シリコンオイルとしては、例えば、信越シリコン（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ンオイル；信越シリコン（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ンオイル；信越シリコン（株）製の、商品名「KF-6038」（

H L B : 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ンオイル ; などが挙げられる。

[0052] 疎水性シリコンオイルとしては、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、ストレートシリコンオイル、変性シリコンオイル (ポリエーテル変性シリコンオイルを除く) が挙げられる。ストレートシリコ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ンオイル、これらのジメチルシリコ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ンオイル (フェニル変性シリコンオイル) 、長鎖アルキル変性シリコンオイルなどが挙げられる。

[0053] 疎水性シリコンオイルとしては、例えば、信越シリコン (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。

[0054] 疎水性シリコンオイルと親水性シリコンオイルを併用する場合、疎水性シリコンオイルと親水性シリコ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、疎水性シリコンオイルの含有質量に対する親水性シリコンオイルの含有質量の比 (疎水性シリコンオイル含有質量 / 親水性オイル含有質量) が、好ましくは 0 . 5 ~ 2 0 であり、より好ましくは 1 . 0 ~ 1 5 である。疎水性シリコンオイルと親水性シリコンオイルとの配合

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。

[0055] 防汚層中のシリコ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。

[0056] シリコン樹脂100質量部に対するシリコ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。シリコン樹脂100質量部に対するシリコ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。

[0057] 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。

[0058] 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 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。

[0059] 上記防汚層形成用組成物、及び本発明の実施形態に係る下塗層形成用組成物をセットとした塗料セットとすることができ、該塗料セットにより塗膜を形成することが好ましい。

本発明の実施形態に係る塗膜は下塗層と防汚層を含む。

下塗層、防汚層としては、上述の説明をそのまま援用し得る。

本発明の実施形態に係る塗膜は、 23°C で引張速度 300 mm/min における 180° 度ピール接着力が $8\sim 15\text{ N/mm}$ であることが好ましい。

本発明の実施形態に係る下塗層、及び塗膜の接着力は、使用時における被着体からの剥離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。PMMAに対する接着力は、値が低すぎると、塗膜が自然に剥離することがあるため、 8 N/mm 以上が好ましく、 8.5 N/mm 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、作業性が低下する場合があるため、 15 N/mm 以下が、好ましく、 12 N/mm 以下がより好ましい。

[0060] <水中構造物>

水中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。

[0061] 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。

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もよく、また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。

実施例

[0062] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

[0063] 〔実施例１〕

（下塗層形成用組成物の調製）

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）７０質量部と、芳香族変性テルペン樹脂（商品名「YSレジンTO１２５」、ヤスハラケミカル株式会社製）３０質量部と、トルエンとを２５質量％トルエン溶液となるように混合し、室温（２３℃）で１２時間攪拌し、下塗層形成用組成物を得た。

（防汚層形成用組成物の調製）

シリコーン樹脂（商品名「KE４４５」、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「KF５０－１００Cs」、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）１０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。

[0064] （接着力（２）の測定）

上記で作製した下塗層形成用組成物を用いて、以下の方法で下塗層を作製し、接着力を測定した。PMMA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１５０μmの下塗層を作製した。

[0065] 次に、下塗層が２０mm×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（AUTOGRAPH AGS-X、（株）島津製作所製）を用いて、下塗層をPMMA基板から、剥離角度１８０度、剥離速度３００mm／minで引きはがした際の力を接着力（２）として測定した。

[0066] 実施例1は接着力(2)が、9.1(N/mm)であり、実施例1の下塗層は粘着付与樹脂を含むため、PMMA板に対し高い接着力を示した。

[0067] (接着力(1)の測定)

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。PMMA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、PMMA板上に、下塗層及び防汚層からなる塗膜を作製した。

[0068] 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(AUTOGRAPH AGS-X、(株)島津製作所製)を用いて、塗膜をPMMA基板から、剥離角度180度、剥離速度300mm/minで引きはがした際の力を接着力(1)として測定した。結果を表1に示す。

[0069] 実施例1の塗膜は接着力(1)が、9.2(N/mm)であり、実施例1における下塗層のPMMA板に対する接着力(2)と同程度の高い接着力を示した。

[0070] [実施例2]

(防汚層形成用組成物の調製)

防汚層形成用組成物における親水性シリコンオイル(ポリエーテル変性シリコンオイル、商品名「KF6016」、信越シリコン株式会社製)を20質量部に変更したこと以外は実施例1と同様にして塗膜を作製し、接着力を測定した。

[0071] 実施例2の塗膜は接着力(1)が、9.0(N/mm)であり、実施例2の塗膜は、実施例1における下塗層のPMMA板に対する接着力(2)と同程度の高い接着力を示した。結果を表1に示す。

[0072] 〔実施例 3 ～ 9〕

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 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（１）、及び接着力（２）の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0073] 〔比較例 1〕

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）70 質量部と、芳香族変性テルペン樹脂（商品名「YSレジン T0125」、ヤスハラケミカル株式会社製）30 質量部を、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）100 質量部に変更したこと以外は実施例 1 と同様の操作を行い、下塗層及び塗膜を形成して接着力の評価を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 1 の下塗層は、粘着付与樹脂を用いないため接着力（２）が低く、7.7（N/mm）であった。

[0074] 〔比較例 2 ～ 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 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（１）、及び接着力（２）の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0075] 実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 4 における各接着力（１）、及び接着力（２）より、下塗層の PMMA 板に対する接着力と、下塗層上に防汚層を設けた塗膜の PMMA 板に対する接着力の差（接着力（１）－接着力（２））及び接着力低下率（〔（接着力（１）－接着力（２））/接着力（２）〕×100）を算出し、表 1 に示した。また、実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 4 における

上記接着力の差を図2に示した。

[0076] [表1]

表 1	材料		実施例										比較例				
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4		
下塗層 形成用 組成物	ベース ポリマー	FG1901			70	70											
		MP-10	70	70									100				
		U-205						70	70							100	
		B100					70										
		G1652								70	70			100			
	粘着付与 樹脂	YSレジンTO125	30	30							30						
アルコンM135				30		30											
YSレジンSX100					30												
ナノレットTH-130							30										
スーパーエステルNS-100H								30									
防汚層 形成用 組成物	溶剤	400	400	400	400	900			400	400	400	400	400				
	Si樹脂	KE445	100	100	100							100					
		KE118				100	100	100	100	100	100		100	100	100	100	
	Siオイル	KF50-100	60	60	60	30	30	30	30	30	30	60	30	30	30	30	
		KF6016	10	20	20	30	30	30	30	30	30	10	30	30	30	30	
	溶剤	キシレン	170	180	180	160	160	160	160	160	160	170	160	160	160	160	
評価	塗膜 (1) 接着力[N/20mm]対PMMA板 下塗層 (2) 接着力[N/20mm]対PMMA板 接着力の差 ((1) - (2)) 接着力低下率([(1)-(2))/(2)] ×100)		9.2	9.0	10.0	5.1	4.4	5.5	6.0	9.6	11.2	6.8	7.5	6.5	1.0		
			9.1	9.1	10.5	4.5	4.7	5.7	6.2	9.5	11.2	7.7	9.0	8.0	2.6		
			0.1	-0.1	-0.5	0.6	-0.3	-0.2	-0.2	0.1	0.0	-0.9	-1.5	-1.5	-1.6		
			1%	-1%	-5%	13%	-6%	-4%	-3%	1%	0%	-12%	-17%	-19%	-62%		

[0077] [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)
- ・B100 : PIB (BASF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)

[0078] [粘着付与樹脂]

- ・YSレジント0125 : 芳香族テルペン (ヤスハラケミカル株式会社製)
- ・アルコンM135 : 飽和炭化水素 (荒川化学工業株式会社製)
- ・YSレジンスX100 : スチレン (ヤスハラケミカル株式会社製)
- ・ナノレットTH-130 : テルペンフェノールエマルジョン (ヤスハラケミカル株式会社製)
- ・スーパーエステルNS-100H : ロジンエステルエマルジョン (荒川化学工業株式会社製)

[0079] [Si樹脂 (シリコーン樹脂)]

- ・KE445 : 一液縮合シリコーン樹脂 (信越化学株式会社製)
- ・KE118 (硬化剤CAT118 5部) : 二液縮合シリコーン樹脂 (信越化学株式会社製)

[0080] [Siオイル (シリコーンオイル)]

- ・KF50-100 : フェニル変性シリコーンオイル (信越化学株式会社製)
- ・KF6016 : PEG変性シリコーンオイル (信越化学株式会社製)

[0081] 実施例1と比較例1を比較すると、粘着付与樹脂を用いた実施例1に係る下塗層は比較例1に係る下塗層に比べ優れた粘着力を示した。

実施例1の接着力(1)と接着力(2)の比較から、実施例1に係る塗膜は下塗層に粘着付与樹脂を含むため、防汚層に含まれるシリコーンオイルの移行を防ぎ、実施例1の塗膜の接着力(1)は下塗層の接着力(2)と同程

度の優れた接着力が発現したことが分かる。また、防汚層におけるシリコンオイルの含有量を増やした実施例2においても、粘着付与樹脂によりシリコンオイルの移行を防ぎ、実施例1の下塗層の接着力(2)と同程度の優れた接着力が発現することがわかる。

エラストマーの種類、及び粘着付与樹脂の種類を変更した実施例3においても、接着力に優れ、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。

また、エラストマーの種類、及び粘着付与樹脂の種類を変更し上塗層のシリコン樹脂の種類を変更した実施例4～9においても、下塗層に粘着付与樹脂を含むため、防汚層に含まれるシリコンオイルの移行を防ぎ、塗膜の接着力(1)は下塗層の接着力(2)と同程度の優れた接着力が発現したことが分かる。

一方、比較例1の接着力(1)と接着力(2)の比較により、比較例1に係る塗膜は下塗層に粘着付与樹脂を含まないため、防汚層に含まれるシリコンオイルの移行により接着力(1)が低下したことが分かる。比較例2に係る塗膜は比較例1よりも防汚層におけるシリコンオイルの含有量が高く、接着力(1)がさらに低下したことが分かる。

また、エラストマーの種類、及び粘着付与樹脂の種類を変更した比較例2～4においても、下塗層に粘着付与樹脂を含まないため、防汚層に含まれるシリコンオイルの移行により、接着力(1)が低下したことが分かる。

以上より、本発明によれば、粘着付与樹脂を下塗層に含有することによって、接着力を向上させるだけでなく、シリコンオイルを含む防汚層と積層させた場合であってもシリコンオイル移行防止による接着力の低下を防止する効果が奏されることが分かる。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明によれば、シート剥離可能で、除去作業を容易にすると共に、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、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。

[0083] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2018年3月28日出願の日本特許出願（特願2018-63247）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

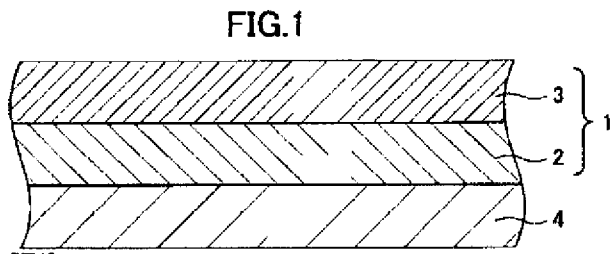
- [0084] 1 塗膜
2 下塗層
3 防汚層
4 水中構造物

請求の範囲

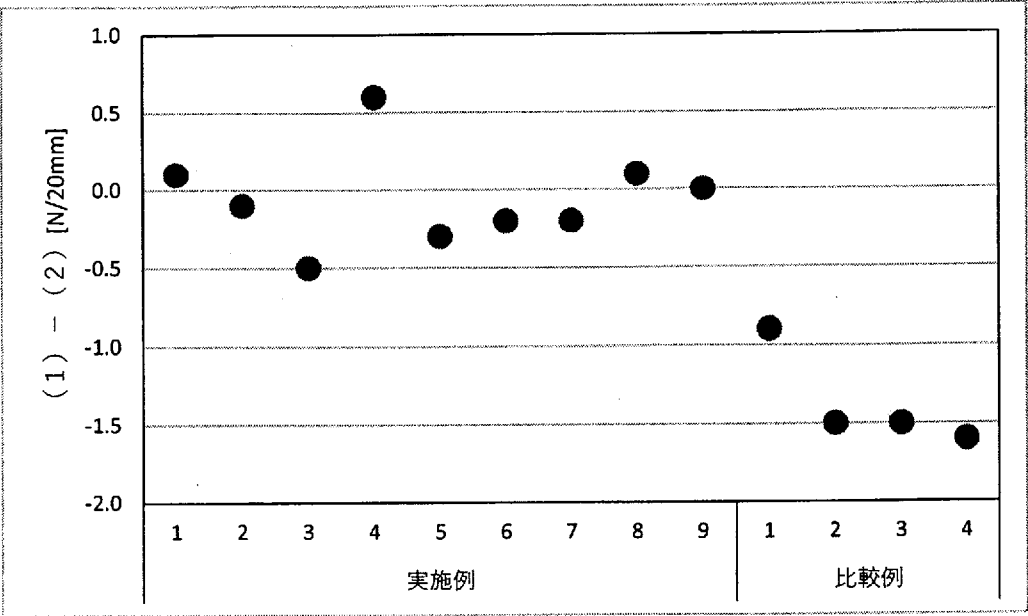
- [請求項1] 下塗層と、前記下塗層に接着する、シリコンオイルを含む防汚層とを備えた塗膜の、前記下塗層を形成する下塗層形成用組成物であって、
- ベースポリマーと、粘着付与樹脂とを含む、
- 下塗層形成用組成物。
- [請求項2] 前記粘着付与樹脂が、テルペン系粘着付与樹脂、スチレン系粘着付与樹脂、ロジン系粘着付与樹脂、脂環族飽和炭化水素系粘着付与樹脂、及びアクリル系粘着付与樹脂より選択される少なくとも一種である、請求項1に記載の下塗層形成用組成物。
- [請求項3] 前記ベースポリマーと、前記粘着付与樹脂との配合割合が、前記ベースポリマー100質量部に対して前記粘着付与樹脂が0.5～150質量部である、請求項1又は2に記載の下塗層形成用組成物。
- [請求項4] 前記シリコンオイルが、親水性シリコンオイルを含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の下塗層形成用組成物。
- [請求項5] 前記シリコンオイルが、疎水性シリコンオイルをさらに含む、請求項4に記載の下塗層形成用組成物。
- [請求項6] 前記疎水性シリコンオイルの含有質量に対する前記親水性シリコンオイルの含有質量の比（疎水性シリコンオイル含有質量／親水性オイル含有質量）が、0.5～20である、請求項5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。
- [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] 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により形成された下塗層。
- [請求項10] 請求項9に記載の下塗層と、防汚層とを含む塗膜。

[請求項11] 前記塗膜は、 23°C で引張速度 300 mm/min における 180° 度ピール接着力が $8\sim 15\text{ N/mm}$ である、請求項10に記載の塗膜。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/013878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/65(2018.01)i, C09D183/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09D1/00-10/00, 101/00-201/00, B05D1/00-7/26, C09J1/00-5/10, C09J7/00-7/50, 9/00-201/10, B32B1/00-43/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/064712 A1 (CHUGOKU MARINE PAINTS, LTD.) 22 June 2006, claims 1, 2, 10-13, paragraphs [0001], [0015]-[0037], [0042]-[0065], examples 1-9, tables 1, 2 & US 2009/0123758 A1, claims 1, 2, 10-13, paragraphs [0001], [0035]-[0062], [0070]-[0110], examples 1-9, tables 1, 2 & EP 1829943 A1 & CN 101076573 A & KR 10-2007-0091015 A	1-11
A	JP 2014-148639 A (CHUGOKU MARINE PAINTS, LTD.) 21 August 2014, claims 1-3, 7, 11, 12, paragraphs [0001], [0024]-[0034], [0066]-[0072], [0097]-[0111], examples 1-9, tables 1, 2 & US 2015/0368506 A1, claims 1-3, 7, 11, 12, paragraphs [0001], [0036]-[0050], [0111]-[0124], [0174]-[0192], examples 1-9, tables 1, 2 & EP 2952548 A1 & CN 104968738 A & KR 10-2015-0103137 A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23.04.2019	Date of mailing of the international search report 14.05.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/013878

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-746 A (TERUMO CORPORATION) 11 January 2018, claims 1-4, paragraphs [0017]-[0035] (Family: none)	1-3, 7-11
A	JP 10-296175 A (CHUGOKU MARINE PAINTS, LTD.) 10 November 1998, claims, paragraphs [0001], [0019]-[0113], examples 1-5 (Family: none)	1-11
A	JP 7-315282 A (DAIKYO, Manabu) 05 December 1995, claims 1, 2, paragraphs [0001], [0003]-[0009], examples (Family: none)	1-11
A	JP 2007-224203 A (LINTEC CORPORATION) 06 September 2007, claims, paragraphs [0001], [0011]-[0026], examples 1-3 (Family: none)	1-11
P, X	WO 2018/062267 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 05 April 2018, claims, paragraphs [0001], [0026]-[0057], examples 3, 9, 13 (Family: none)	1-3, 5, 7-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D201/00(2006.01)i, B05D1/36(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/65(2018.01)i, C09D183/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09D1/00-10/00, 101/00-201/00, B05D1/00-7/26, C09J1/00-5/10, C09J7/00-7/50, 9/00-201/10, B32B1/00-43/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2006/064712 A1 (中国塗料株式会社) 2006.06.22, [請求項 1], [請求項 2], [請求項 10] - [請求項 13], [0001], [0015] - [0037], [0042] - [0065], 実施例 1 - 9, 表 1, 表 2 & US 2009/0123758 A1, Claims 1, 2, 10-13, [0001], [0035] - [0062], [0070] - [0110], Examples 1-9, TABLES 1, 2 & EP 1829943 A1 & CN 101076573 A & KR 10-2007-0091015 A	1-11
A	JP 2014-148639 A (中国塗料株式会社) 2014.08.21, [請求項 1] - [請求項 3], [請求項 7], [請求項 11],	1-11

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 5 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤田 雅也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

4 Z

8 3 8 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	[請求項 1 2], [0 0 0 1], [0 0 2 4]—[0 0 3 4], [0 0 6 6]— [0 0 7 2], [0 0 9 7]—[0 1 1 1], 実施例 1—9, 表 1, 2 & US 2015/0368506 A1, Claims 1-3, 7, 11, 12, [0001], [0036]—[0050], [0111]—[0124], [0174]—[0192], Examples 1-9, TABLEs 1, 2 & EP 2952548 A1 & CN 104968738 A & KR 10-2015-0103137 A	
A	JP 2018-746 A (テルモ株式会社) 2018. 01. 11, [請求項 1]—[請求項 4], [0 0 1 7]—[0 0 3 5] (ファミリーなし)	1-3, 7-11
A	JP 10-296175 A (中国塗料株式会社) 1998. 11. 10, [特許請求の範囲], [0 0 0 1], [0 0 1 9]—[0 1 1 3], 実施例 1—5 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 7-315282 A (大饗學) 1995. 12. 05, [請求項 1], [請求項 2], [0 0 0 1], [0 0 0 3]—[0 0 0 9], 実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2007-224203 A (リンテック株式会社) 2007. 09. 06, [特許請求の範囲], [0 0 0 1], [0 0 1 1]—[0 0 2 6], 実施例 1—3 (ファミリーなし)	1-11
P, X	WO 2018/062267 A1 (日東電工株式会社) 2018. 04. 05, [請求の範囲], [0001], [0026]—[0057], 実施例 3, 実施例 9, 実施例 1 3 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7-10