

(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
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/186760 A1

(51) 国際特許分類:

B05D 7/24 (2006.01) *C09D 183/07* (2006.01)
C09D 127/12 (2006.01) *C09D 7/20* (2018.01)
C09D 143/04 (2006.01) *C09D 7/61* (2018.01)
C09D 183/04 (2006.01)

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/030890

(22) 国際出願日: 2020年8月14日(14.08.2020)

(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 2020-045596 2020年3月16日(16.03.2020) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目
5番1号 Tokyo (JP).

(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))

(72) 発明者: 長谷川 剛 (HASEGAWA Takeshi);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 関満
(SEKI Mitsuru); 〒1008405 東京都千代田区丸
の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo
(JP). 鈴木 歩 (SUZUKI Ayumu); 〒1008405 東
京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A
G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナー
ズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京
都千代田区神田司町二丁目8番地1 P
MO 神田司町3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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: PAINT AND BASE MATERIAL WITH COATING FILM

(54) 発明の名称: 塗料及び塗膜付き基材

(57) Abstract: Provided are a paint which can form an antifouling coating film with excellent hot water resistance, and a base material with the coating film. The paint according to the present invention includes a fluorine-containing polymer, polydimethyl silicone having a first crosslinking group, acrylic silicone having a second crosslinking group, and a curing agent having a reactive group which can react with the first crosslinking group and the second crosslinking group.

(57) 要約: 耐温水性に優れた防汚塗膜を形成できる塗料及び塗膜付き基材の提供。本発明の塗料は、含フッ素重合体と、第1の架橋性基を有するポリジメチルシリコンと、第2の架橋性基を有するアクリルシリコンと、第1の架橋性基及び第2の架橋性基と反応し得る反応性基を有する硬化剤と、を含む。



WO 2021/186760 A1

明 細 書

発明の名称：塗料及び塗膜付き基材

技術分野

[0001] 本発明は、塗料及び塗膜付き基材に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素重合体を含む塗料は、耐候性に優れた塗膜を形成できる。特許文献1には、フルオロオレフィンに基づく単位、シクロヘキシルビニルエーテルに基づく単位、アルキルビニルエーテルに基づく単位及びヒドロキシアルキルビニルエーテルに基づく単位を含む含フッ素重合体と、硬化剤と、有機溶剤と、を含む塗料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特昭57-34107号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、含フッ素重合体を含む塗料は多様な分野に用いられるため、これを用いて形成した塗膜に防汚性を要求される場合がある。

本発明者らが、特許文献1に記載の塗膜を評価したところ、塗膜の防汚性に改善の余地があることを知見した。また、防汚性を有する塗膜を多様な分野において実用化するためには、特に一定時間温水に浸漬された場合においても、上記防汚性が持続する必要があることを知見した。

[0005] 本発明は、耐温水性に優れた防汚塗膜を形成できる塗料及び塗膜付き基材の提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[1] 含フッ素重合体と、第1の架橋性基を有するポリジメチルシリコー

ンと、第2の架橋性基を有するアクリルシリコーンと、上記第1の架橋性基及び上記第2の架橋性基と反応し得る反応性基を有する硬化剤と、を含むことを特徴とする、塗料。

[2] 上記ポリジメチルシリコーンの動粘度が、 $30 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ である、[1]の塗料。

[3] 上記含フッ素重合体が第3の架橋性基を有する単位を含む、[1]または[2]の塗料。

[4] 上記第1の架橋性基、上記第2の架橋性基、及び、上記第3の架橋性基がいずれもヒドロキシ基である、[3]の塗料。

[5] 上記反応性基がイソシアネート基又はブロック化イソシアネート基である、[1]～[4]のいずれかの塗料。

[6] 上記ポリジメチルシリコーンの水酸基価が、 150 mg KOH/g 以下である、[1]～[5]のいずれかの塗料。

[7] 上記ポリジメチルシリコーンが、ジメチルシロキサン単位を有し、上記ジメチルシロキサン単位の繰り返し数が、10以上である、[1]～[6]のいずれかの塗料。

[8] 上記ポリジメチルシリコーンの含有量が、上記含フッ素重合体及び上記硬化剤の合計100質量部に対して、 $2.0 \sim 10$ 質量部である、[1]～[7]のいずれかの塗料。

[9] 上記アクリルシリコーンの水酸基価が、 $5 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ である、[1]～[8]のいずれかの塗料。

[10] 上記アクリルシリコーンの含有量が、上記含フッ素重合体及び上記硬化剤の合計100質量部に対して、20質量部以上である、[1]～[9]のいずれかの塗料。

[11] 更に、液状媒体を含み、上記液状媒体が、酢酸ブチルの蒸発速度を1としたときの相対蒸発速度が0.50未満である液状媒体S1を含む、[1]～[10]のいずれかの塗料。

[12] 上記液状媒体S1の含有割合が、上記液状媒体の全質量に対して

、15質量%以上である、[11]の塗料。

[13] 更にコロイダルシリカを含む、[1]～[12]のいずれかの塗料。

[14] 含フッ素重合体と、第1の架橋性基を有するポリジメチルシリコンと、第2の架橋性基を有するアクリルシリコンと、上記第1の架橋性基及び上記第2の架橋性基と反応し得る反応性基を有する硬化剤と、コロイダルシリカが有機溶剤に分散したオルガノシリカゾルを混合して[13]の塗料を得る、塗料の製造方法。

[15] 基材と、上記基材上に配置された[1]～[13]のいずれかの塗料から形成された塗膜と、を有する、塗膜付き基材。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、耐温水性に優れた防汚塗膜を形成できる塗料及び塗膜付き基材を提供できる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明における用語を以下に説明する。

「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートの総称である。同様に(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸及びメタクリル酸の総称である。また、(メタ)アクリル重合体とは、(メタ)アクリレートに基づく単位を主とする重合体であり、(メタ)アクリル樹脂とは、(メタ)アクリレートに基づく単位を主とする重合体からなる樹脂を意味する。

反応性シリル基とは、加水分解性シリル基及びシラノール基($-Si-OH$)の総称である。加水分解性シリル基とは、加水分解反応してシラノール基を形成し得る基を意味する。

単位とは、単量体が重合して直接形成された、上記単量体1分子に基づく原子団と、上記原子団の一部を化学変換して得られる原子団との総称である。なお、重合体を含む全単位に対する、それぞれの単位の含有割合(モル%

）は、重合体を核磁気共鳴スペクトル（NMR）法により分析して求められる。

水酸基価は、それぞれ、J I S K 0070-3（1992）の方法に準じて測定される値である。

ガラス転移温度（ T_g ）は、示差走査熱量測定（DSC）法で測定される、重合体の中間点ガラス転移温度である。

最低造膜温度（MFT）は、含フッ素重合体を乾燥させたとき、亀裂のない均一な塗膜が形成される最低温度であり、例えば、造膜温度測定装置IMC-1535型（株式会社井元製作所製）を用いて測定できる。

数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）は、ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される値である。

塗膜の膜厚は、渦電流式膜厚計を用いて測定される値であり、例えば、サンコウ電子社製「EDY-5000」を用いて測定できる。

水転落角とは、水平に配置した塗膜表面に約20 μ Lの水滴を付着させた後、塗膜表面を徐々に傾けて、水滴が1mm動いた時の塗膜表面の水平面に対する塗膜の傾斜角度を接触角計を用いて測定し、得られる値である。本発明の実施例においては、接触角計として、DMO-501SA（協和界面科学社商品名）を用いて測定した。

水接触角とは、塗膜表面に置いた約2 μ Lの蒸留水を置いた際の、水滴と塗膜表面とのなす角度を接触角計を用いて測定し、2 θ 法により算出して得られる値である。本発明の実施例においては、接触角計として、DMO-501SA（協和界面科学社商品名）を用いて測定した。

動粘度は、J I S Z 8803（2011）の方法に準じて測定される値である。

相対蒸発速度は、酢酸ブチルの蒸発速度を1としたときの相対的な蒸発速度を意味し、ASTM D3539の方法に準じて測定される値である。

塗料の固形分質量とは、塗料が溶媒を含む場合に、塗料から溶媒を除去し

た質量である。なお、溶媒以外の組成物の固形分を構成する成分に関して、その性状が液体状であっても、固形分とみなす。塗料の固形分質量は、塗料 1 g を 130℃ で 20 分加熱した後に残存する質量として求められる。

[0009] 本発明の塗料は、含フッ素重合体と、第 1 の架橋性基を有するポリジメチルシリコンと、第 2 の架橋性基を有するアクリルシリコンと、上記第 1 の架橋性基及び上記第 2 の架橋性基と反応し得る反応性基を有する硬化剤と、を含む。

本発明の塗料（以下、本塗料ともいう。）は、耐温水性に優れた防汚塗膜を形成できる。この理由は必ずしも明らかではないが、以下のように考えられる。

本塗料は、第 1 の架橋性基を有するポリジメチルシリコンと第 2 の架橋性基を有するアクリルシリコンとを含む。これにより、ポリジメチルシリコンによる塗膜の撥水性を向上させる効果と、アクリルシリコンによる塗膜の耐久性を向上させる効果と、が相乗的に作用して、優れた防汚性を有し、かつ耐温水試験後も防汚性が持続する塗膜が得られたと考えられる。

[0010] 本発明における含フッ素重合体は、フッ素原子を含む重合体であり、フルオロオレフィンに基づく単位（以下、単位 F ともいう。）を含む重合体であることが好ましい。

フルオロオレフィンとは、水素原子の 1 個以上がフッ素原子で置換されたオレフィンである。フルオロオレフィンとは、フッ素原子で置換されていない水素原子の 1 個以上が塩素原子で置換されていてもよい。フルオロオレフィンの炭素数としては、2～8 が好ましく、2～4 が特に好ましい。

[0011] フルオロオレフィンの具体例としては、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 、式 $\text{CH}_2=\text{CX}^{f1}(\text{CF}_2)_{n1}\text{Y}^{f1}$ （式中、 X^{f1} 及び Y^{f1} は、各々独立に水素原子又はフッ素原子であり、 $n1$ は 2～10 の整数である。）で表される単量体が挙げられる。フルオロオレフィンとしては、塗膜の防汚性に優れる点から、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$

、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 及び $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ が好ましく、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ が特に好ましい。フルオロオレフィンは、2種以上を併用してもよい。

[0012] 単位Fの含有割合としては、塗膜の防汚性の点から、含フッ素重合体を含む全単位に対して、20～100モル%が好ましく、30～70モル%がより好ましく、40～60モル%が特に好ましい。

[0013] 含フッ素重合体は、更に第3の架橋性基を有する単位（以下、単位Cともいう。）を含むことが好ましい。該架橋性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、反応性シリル基等が挙げられ、ヒドロキシ基又はカルボキシ基が好ましく、ヒドロキシ基が特に好ましい。

[0014] 単位Cは、フッ素原子を有さない単位であることが好ましい。単位Cは、第3の架橋性基を有する単量体（以下、単量体Cともいう。）に基づく単位であってもよく、第3の架橋性基に変換可能な基を有する単位を含む含フッ素重合体において、該基を第3の架橋性基に変換させて得られる単位であってもよい。このような単位としては、例えば、ヒドロキシ基を有する単位を含む含フッ素重合体に、ポリカルボン酸やその酸無水物等を反応させて、ヒドロキシ基の少なくとも一部をカルボキシ基に変換させて得られる単位が挙げられる。

単位Cは、本発明におけるポリジメチルシリコーン及びアクリルシリコーンとの反応性の点からは、ヒドロキシ基を有する単量体に基づく単位であることが好ましい。

[0015] ヒドロキシ基を有する単量体としては、ヒドロキシ基を有する、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステル若しくは（メタ）アクリレート、又はアリルアルコール等が挙げられる。ヒドロキシ基を有する単量体は、フルオロオレフィンとの重合性の点から、ビニルエーテルが好ましい。

ヒドロキシ基を有する単量体の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{CH}_2-$

$\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}-\text{CH}_2-\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHO}-\text{CH}_2-\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、及び $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が挙げられる。ヒドロキシ基を有する単量体としては、フルオロオレフィンとの共重合性の点から、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 及び $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ が好ましい。

なお、「 $\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-$ 」はシクロヘキシレン基を表し、「 $\text{cycloC}_6\text{H}_{10}-$ 」の結合部位は、通常1，4-である。

[0016] カルボキシ基を有する単量体としては、不飽和カルボン酸、(メタ)アクリル酸、上記ヒドロキシ基を有する単量体のヒドロキシ基にカルボン酸無水物を反応させて得られる単量体等が挙げられる。

カルボキシ基を有する単量体の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 、 $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{n11}\text{COOH}$ で表される単量体(ただし、 $n11$ は1~10の整数を示す。)、及び $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_{n12}\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ で表される単量体(ただし、 $n12$ は1~10の整数を示す。)が挙げられる。カルボキシ基を有する単量体としては、フルオロオレフィンとの共重合性の点から、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{n11}\text{COOH}$ で表される単量体及び $\text{CH}_2=\text{CHO}(\text{CH}_2)_{n12}\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ で表される単量体が好ましい。

[0017] 単量体Cは、2種以上を併用してもよい。

単位Cの含有割合は、塗膜の架橋密度が高くなり塗膜の防汚性及び耐温水性に優れる点から、含フッ素重合体を含む全単位に対して、0.5~40モル%であることが好ましく、10~35モル%であることがより好ましく、15~30モル%であることが特に好ましい。

[0018] 含フッ素重合体は、更に、フルオロオレフィン及び単量体C以外の単量体

(以下、単量体Dともいう。)に基づく単位(以下、単位Dともいう。)を含んでよい。単位Dは、フッ素原子を有さない単位であることが好ましい。

[0019] 単量体Dとしては、第3の架橋性基を有さない、アルケン、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステル、(メタ)アクリレート等が挙げられる。単量体Dとしては、フルオロオレフィンとの共重合性及び含フッ素重合体の耐候性の点から、ビニルエーテル及びビニルエステルが好ましく、ビニルエーテルが特に好ましい。

単量体Dは、2種以上を併用してもよい。

[0020] 単量体Dの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、エチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、酢酸ビニル、ピバル酸ビニル、ネオノナン酸ビニル(HEXION社製、商品名「ベオバ9」等)、ネオデカン酸ビニル(HEXION社製、商品名「ベオバ10」等)、バーサチック酸ビニル、安息香酸ビニル、tert-ブチル安息香酸ビニル、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートが挙げられる。

含フッ素重合体が単位Dを含む場合、単位Dの含有割合は、含フッ素重合体が含む全単位に対して、5~60モル%であることが好ましく、10~50モル%であることが特に好ましい。

[0021] 含フッ素重合体は、含フッ素重合体が含む全単位に対して、単位Fと単位Cと単位Dとを、この順に30~70モル%、0.5~40モル%、5~60モル%含むことが好ましい。

[0022] 含フッ素重合体のT_gとしては、0~120℃が好ましく、10~100℃がより好ましく、30~80℃が特に好ましい。含フッ素重合体のT_gが上記範囲内にあると、塗膜の防汚性が向上する。

含フッ素重合体のMFTとしては、0~100℃が好ましく、10~40℃が特に好ましい。

含フッ素重合体のM_nとしては、1,000~100,000が好ましく

、2,000～30,000がより好ましく、2,000～10,000が特に好ましい。含フッ素重合体のMnが上記範囲内にあると、塗膜の耐温水性が向上する。

[0023] 含フッ素重合体は特定の範囲の水酸基価を有することが好ましい。水酸基価としては、1～200mg KOH/gが好ましく、10～100mg KOH/gがより好ましく、20～80mg KOH/gが特に好ましい。

含フッ素重合体は、塗膜の耐久性の点からは、上記の範囲の水酸基価を有することが好ましい。

[0024] 含フッ素重合体は、公知の方法で製造される。例えば、含フッ素重合体は、溶媒とラジカル重合開始剤の存在下、各単量体を共重合させて得られる。含フッ素重合体の製造方法としては、例えば、溶液重合、乳化重合が挙げられる。含フッ素重合体の製造時又は製造後には、必要に応じて、重合安定剤、重合禁止剤、界面活性剤等が使用されていてもよい。

[0025] 含フッ素重合体としては、市販品を用いてもよく、具体例としては、「ルミフロン」シリーズ（AGC社製）、「Fluon」シリーズ（AGC社製）、「Kynar」シリーズ（アルケマ社製）、「ゼッフル」シリーズ（ダイキン工業社製）、「Eterflon」シリーズ（エターナル社製）、「Zendura」シリーズ（Honeywell社製）が挙げられる。

含フッ素重合体としては、2種以上を併用してもよい。

[0026] 本塗料は、本塗料の固形分質量に対して、含フッ素重合体を5～95質量%含むことが好ましく、10～90質量%含むことがより好ましく、20～60質量%含むことが特に好ましい。

[0027] 第1の架橋性基を有するポリジメチルシリコーン（以下、特定ポリジメチルシリコーンともいう。）は、ジメチルシロキサン単位の繰り返し数が2以上であり、第1の架橋性基を有するシロキサン化合物である。

特定ポリジメチルシリコーンは、塗膜に撥水性を付与する効果に優れ、特に水接触角が大きく水転落角の小さい塗膜を形成できる。塗膜の水接触角が大きく水転落角が小さいと、塗膜に汚れが付着しにくいととも、付着した

汚れが流れ落ちやすくなり、塗膜の防汚性により優れる。

ポリジメチルシリコーンは、常温（25℃）でオイル状であるのが好ましい。

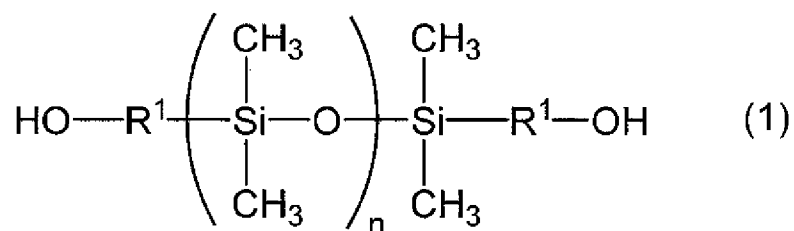
[0028] 第1の架橋性基は、塗料の硬化性の点から、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、反応性シリル基が好ましく、ヒドロキシ基が特に好ましい。

[0029] ジメチルシロキサン単位は、 $-(Si(CH_3)_2O)-$ で表される単位である。特定ポリジメチルシリコーンが有するジメチルシロキサン単位の繰り返し数は、2以上であり、10以上が好ましく、30以上がより好ましく、50以上が特に好ましい。ジメチルシロキサン単位の繰り返し数が10以上であれば、特定ポリジメチルシリコーンの動粘度が向上して、水接触角が大きく、かつ、水転落角がより小さい塗膜が得られる。

ジメチルシロキサン単位の繰り返し数は、ポリジメチルシリコーンの取り扱い性の点から、300以下が好ましく、200以下がより好ましく、100以下が特に好ましい。

[0030] 特定ポリジメチルシリコーンは、本発明の効果がより優れる点から、下式（1）で表される化合物であるのが好ましい。

[0031] [化1]



[0032] 式（1）中、 n は、特定ポリジメチルシリコーンの数平均分子量が500～40,000となるように任意に選択される2以上の整数を表す。 n としては、10～300が好ましく、30～200がより好ましく、50～100が特に好ましい。

式（1）中、2つの R^1 はそれぞれ独立に、炭素数1～30のアルキレン基、又は、エーテル結合を有する炭素数1～30の2価の基を表す。2つの R^1

は、同一の基であるのが好ましい。

炭素数 1 ～ 30 のアルキレン基の具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレンが挙げられる。

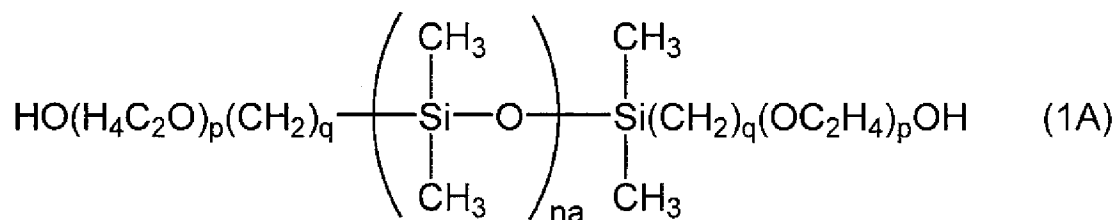
エーテル結合を有する炭素数 1 ～ 30 の 2 価の基の具体例としては、 $-C_3H_6-O-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-(OC_2H_4)_m-$ 、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-O-C_3H_6-$ が挙げられる。式中、 m は、1 ～ 30 の整数を表す。

R^1 の炭素数が 30 以下であれば、特定ポリジメチルシリコーンの取り扱い性及び耐熱性が優れる。

R^1 は、プロピレン基、又は、 $-C_3H_6-O-C_2H_4-$ が好ましい。

[0033] 式 (1) で表される化合物は、本発明の効果がより優れる点から、下式 (1A) で表される化合物が好ましい。

[0034] [化2]



[0035] 式 (1A) 中、 na の定義は、式 (1) の n と同義である。

2 つの p はそれぞれ独立に、0 ～ 9 の整数を表し、本発明の効果がより優れる点から、1 ～ 5 が好ましく、1 ～ 3 が特に好ましい。2 つの p は、同じ値であるのが好ましい。

2 つの q はそれぞれ独立に、3 ～ 9 の整数を表し、本発明の効果がより優れる点から、3 ～ 7 が好ましく、3 ～ 5 が特に好ましい。2 つの q は、同じ値であるのが好ましい。

[0036] 特定ポリジメチルシリコーンとしては、市販品を用いてもよく、具体例としては、DMS-C16 (Gelest 社商品名。数平均分子量：約 700。式 (1A) において、 $p=0$ 、 $q=3$ である化合物。)、FM-4411

(チッソ社商品名。Mn : 約 1, 000。式 (1A) において、 $p=1$ 、 $q=3$ である化合物。)、FM-4421 (チッソ社商品名。Mn : 約 5, 000。式 (1A) において、 $p=1$ 、 $q=3$ である化合物)、FM-4425 (チッソ社商品名。Mn : 約 10, 000。式 (1A) において、 $p=1$ 、 $q=3$ である化合物。)、KF-6000 (信越化学工業社商品名。Mn : 約 1, 000。式 (1A) において、 $p=1$ 、 $q=3$ である化合物。)、KF-6001 (信越化学工業社商品名。Mn : 約 1, 700。式 (1A) において、 $p=1$ 、 $q=3$ である化合物。)、KF-6002 (信越化学工業社商品名。Mn : 約 3, 000。式 (1A) において、 $p=1$ 、 $q=3$ である化合物。)、KF-6003 (信越化学工業社商品名。Mn : 約 5, 500。式 (1A) において、 $p=1$ 、 $q=3$ である化合物。)、X-22-4952 (信越化学工業社商品名。Mn : 約 4, 000。式 (1A) において、 $p=5$ 、 $q=3$ である化合物。)が挙げられる。

特定ポリジメチルシリコーンは、2種以上を併用してもよい。

[0037] 特定ポリジメチルシリコーンのMnとしては、500～20,000が好ましく、1,000～20,000がより好ましく、4,000～7,000が特に好ましい。

[0038] 特定ポリジメチルシリコーンの動粘度は、30～150 mm²/sが好ましく、100～120 mm²/sが特に好ましい。動粘度が30 mm²/s以上であれば、水接触角が大きく、かつ、水転落角がより小さい塗膜が得られる。動粘度が150 mm²/s以下であれば、特定ポリジメチルシリコーンの取り扱い性が優れる。

[0039] 特定ポリジメチルシリコーンの水酸基価は、150 mg KOH/g以下が好ましく、水転落角がより小さくなる点から、100 mg KOH/g未満がより好ましく、50 mg KOH/g以下が特に好ましい。

特定ポリジメチルシリコーンの水酸基価は、温水に浸漬されても防汚性を維持できる塗膜が得られる点から、10 mg KOH/g以上が特に好ましい。

[0040] 特定ポリジメチルシリコーンの含有量は、含フッ素重合体及び硬化剤の合計100質量部に対して、1.0～20質量部が好ましく、2.0～10質量部がより好ましく、2.5～8.0質量部が特に好ましい。特定ポリジメチルシリコーンの含有量が1.0質量部以上であれば、水転落角が小さく、温水に浸漬されても防汚性を維持できる塗膜が得られる。特定ポリジメチルシリコーンの含有量が20質量部以下であれば、含フッ素重合体と相溶しやすく透明な塗膜が得られる。

[0041] 第2の架橋性基を有するアクリルシリコーン（以下、特定アクリルシリコーンともいう。）は、第2の架橋性を有し、シリコーン変性された（メタ）アクリル重合体を意味する。

特定アクリルシリコーンは、皮膜性に優れ、かつ、得られる塗膜の耐久性を向上できる。これにより、塗膜の耐温水性がより向上する。

[0042] 特定アクリルシリコーンは、（メタ）アクリレートに基づく単位を含むことが好ましい。

（メタ）アクリレートとしては、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、ブチル（メタ）アクリレート、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、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、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

（メタ）アクリレートとしては、皮膜性に優れる点から、側鎖に分岐を有する（メタ）アクリレート、側鎖に環状炭化水素基を有する（メタ）アクリレート、側鎖に芳香環を有する（メタ）アクリレートが好ましく、側鎖に分岐を有する（メタ）アクリレート又は側鎖に芳香環を有する（メタ）アクリレートが特に好ましい。このような（メタ）アクリレートとしては、イソプロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートが挙げられ、イソブチル（メタ）アクリレート、2

ーエチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

特定アクリルシリコーンは、側鎖に分岐を有する（メタ）アクリレートに基づく単位又は側鎖に芳香環を有する（メタ）アクリレートに基づく単位を、特定アクリルシリコーンが含む全単位に対して40モル%超含むことが好ましく、50モル%超含むことがより好ましく、80モル%超含むことが特に好ましい。

また、特定アクリルシリコーンは、側鎖に分岐を有する（メタ）アクリレートに基づく単位及び側鎖に芳香環を有する（メタ）アクリレートに基づく単位を併含することが好ましい。その場合、該2種の単位の含有比は、モル比で、側鎖に分岐を有する（メタ）アクリレートに基づく単位：側鎖に芳香環を有する（メタ）アクリレートに基づく単位＝1：9～9：1であることが好ましく、6：4～4：6であることが特に好ましい。

特定アクリルシリコーンが含む、上記（メタ）アクリレートに基づく単位は、側鎖に更に第2の架橋性基を有していてもよく、またシリコーン変性されていてもよい。

[0043] 第2の架橋性基としては、塗料の硬化性の点から、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、反応性シリル基が好ましく、ヒドロキシ基が特に好ましい。

第2の架橋性基は、特定アクリルシリコーンの側鎖に導入されているのが好ましい。

[0044] 特定アクリルシリコーンとしては、市販品を用いてもよく、具体例としては、BYK-SILCLEAN 3700（BYK社商品名）、ZX-28-G（T&K TOKA社商品名）が挙げられる。

特定アクリルシリコーンは、2種以上を併用してもよい。

[0045] 特定アクリルシリコーンの水酸基価としては、5～200mg KOH/gが好ましく、10～100mg KOH/gがより好ましく、20～50mg KOH/gが特に好ましい。上記水酸基価が5mg KOH/g以上であると

、温水に浸漬されても防汚性を維持できる塗膜が得られる。上記水酸基価が 200 mg KOH/g 以下であると、塗膜の水転落角をより小さくできる。

[0046] 特定アクリルシリコーンの M_n としては、得られる塗膜の耐久性の点から、 $5,000 \sim 30,000$ が好ましく、 $7,000 \sim 20,000$ がより好ましく、 $10,000 \sim 15,000$ が特に好ましい。

特定アクリルシリコーンの M_w としては、得られる塗膜の耐久性の点から、 $10,000 \sim 50,000$ が好ましく、 $12,000 \sim 30,000$ がより好ましく、 $15,000 \sim 20,000$ が特に好ましい。

[0047] 特定アクリルシリコーンの含有量は、含フッ素重合体及び硬化剤の合計 100 質量部に対して、 20 質量部以上が好ましく、 35 質量部以上が更に好ましく、 50 質量部以上が特に好ましい。特定アクリルシリコーンの含有量が 20 質量部以上であれば、温水に浸漬しても防汚性を維持できる塗膜が得られる。

特定アクリルシリコーンの含有量は、含フッ素重合体及び硬化剤の合計 100 質量部に対して、 200 質量部以下が好ましく、 150 質量部以下がより好ましく、 100 質量部以下が特に好ましい。特定アクリルシリコーンの含有量が 200 質量部以下であれば、塗膜表面の擦傷性を十分に保持させることができる。

[0048] 硬化剤は、第1の架橋性基及び第2の架橋性基と反応し得る反応性基を有する。これにより、本塗膜の架橋密度が高くなり、本塗膜の耐久性に優れる。上記反応性基は、塗膜の防汚性を持続させる点から、第3の架橋性基とも反応し得る反応性基であることが好ましい。

[0049] 硬化剤は、反応性基を1分子中に2個以上有することが好ましく、 $2 \sim 30$ 個有することが特に好ましい。

硬化剤が有する反応性基と、特定ポリジメチルシリコーンが有する第1の架橋性基及びアクリルシリコーンが有する第2の架橋性基とが反応すると、特定ポリジメチルシリコーン及び特定アクリルシリコーンが硬化剤によって架橋する。

また、含フッ素重合体が架橋性基を有する場合、硬化剤が有する反応性基と、含フッ素重合体が有する架橋性基とが反応すると、含フッ素重合体が硬化剤によって架橋する。特に、第1～第3の架橋性基が同一の基である場合、含フッ素重合体と、特定ポリジメチルシリコンと、特定アクリルシリコンとの架橋により、本発明の効果がより優れる。

[0050] 硬化剤が有する反応性基の具体例としては、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、エポキシ基、オキサゾリニル基、 β -ヒドロキシアルキルアミド基が挙げられる。特に、第1～第3の架橋性基のうち2種以上がヒドロキシ基である場合、硬化剤が有する反応性基としては、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基が好ましい。この場合、硬化剤としては、イソシアネート基又はブロック化イソシアネート基を1分子中に2以上有する硬化剤であるポリイソシアネートが好ましい。

[0051] ポリイソシアネートとしては、ポリイソシアネート単量体、ポリイソシアネート誘導体が好ましい。

ポリイソシアネート単量体としては、脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネートが好ましい。ポリイソシアネート誘導体としては、ポリイソシアネート単量体の多量体又は変性体（アダクト体、アロファネート体、ビウレット体、イソシアヌレート体等）が好ましい。

[0052] 脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルー1, 6-ジイソシアナトヘキサン、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、リジントリイソシアネート、4-イソシアナトメチルー1, 8-オクタメチレンジイソシアネート、ビス（2-イソシアナトエチル）2-イソシアナトグルタレートが挙げられる。

脂環族ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロ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、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、

水添キシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネートが挙げられる。

芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

[0053] ポリイソシアネートは、上述したポリイソシアネート単量体又はポリイソシアネート誘導体が有する2以上のイソシアネート基が、ブロック化剤によってブロックされている化合物であってもよい。

ブロック化剤は、活性水素を有する化合物であり、具体例としては、アルコール、フェノール、活性メチレン、アミン、イミン、酸アミド、ラクタム、オキシム、ピラゾール、イミダゾール、イミダゾリン、ピリミジン、グアニジンが挙げられる。

[0054] 硬化剤の含有量は、含フッ素重合体100質量部に対して、2～50質量部が好ましく、5～30質量部が特に好ましい。

硬化剤は、2種以上を併用してもよい。

[0055] 本塗料は、各成分の相互作用により塗膜の耐温水性及び耐水性に特に優れる点から、含フッ素重合体と、特定ポリジメチルシリコーンと、特定アクリルシリコーンと、硬化剤とを、本塗料の固形分質量に対してこの順にそれぞれ、10～90質量%、0.1～10質量%、1～50質量%、5～35質量%含むことが好ましく、30～50質量%、1～5質量%、20～40質量%、10～30質量%含むことが特に好ましい。特に、含フッ素重合体、特定ポリジメチルシリコーン、及び特定アクリルシリコーンがいずれもヒドロキシ基を有し、硬化剤がポリイソシアネートである場合、各成分間の架橋により、本発明の効果により優れる。

[0056] 本塗料は、更に、液状媒体を含み、含フッ素重合体、ポリジメチルシリコーン及びアクリルシリコーンが該液状媒体に溶解又は分散している塗料であってもよく、液状媒体を実質的に含まない塗料（粉体塗料等）であってもよい。

液状媒体としては有機溶剤及び水が挙げられ、水と有機溶媒の混合溶媒を

用いてもよい。液状媒体に溶解又は分散している塗料としては、有機溶剤等に溶解している塗料（溶剤型塗料等）、及び、水に分散している塗料（水系塗料等）が挙げられる。本塗料は、緻密な塗膜を形成でき耐候性に優れる点からは、溶剤型塗料であることが好ましい。

液状媒体が水と有機溶媒の混合溶媒である場合、水の含有割合は、液状媒体の全質量に対して、1～99質量%が好ましく、70～95質量%がより好ましい。

液状媒体を実質的に含まないとは、液状媒体の含有量が、本塗料の全質量に対して、0.1質量%以下であることを意味する。

[0057] 有機溶剤としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、炭化水素系溶剤、アルコール系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、グリコールエステル系溶剤が挙げられる。

ケトン系溶剤の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコールが挙げられる。

エステル系溶剤の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。

炭化水素系溶剤の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンが挙げられる。

アルコール系溶剤の具体例としては、ブチルアルコールが挙げられる。

グリコールエーテル系溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルが挙げられる。

グリコールエステル系溶剤の具体例としては、1-メトキシプロピル-2-アセートが挙げられる。

[0058] 本塗料が液状媒体を含む場合、液状媒体の含有割合は、本塗料の全質量に対して、10～95質量%が好ましく、60～90質量%が特に好ましい。

[0059] 本塗料が液状媒体を含む場合、液状媒体は、酢酸ブチルの蒸発速度を1と

したときの相対蒸発速度が0.50未満である液状媒体S1を含むことが好ましい。これにより、外観に優れた塗膜が得られる。この理由としては、液状媒体S1の蒸発が遅いので、塗膜の形成時に含フッ素重合体とアクリルシリコンとが層分離しやすくなり、含フッ素重合体とアクリルシリコンとの混合による塗膜の濁りを抑制できるためと推測される。

液状媒体S1の相対蒸発速度は、塗膜の外観がより優れる点から、0.40以下がより好ましく、0.35以下が特に好ましい。

液状媒体S1の相対蒸発速度は、小さければ小さいほど好ましく、下限値は通常、0超である。

[0060] 本塗料が液状媒体S1を含む場合、液状媒体S1の含有割合は、液状媒体の全質量に対して、15質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が特に好ましい。液状媒体S1の含有量が15質量%以上であれば、塗膜の外観がより優れる。

液状媒体中の液状媒体S1の含有量は、多ければ多いほど好ましく、上限値は通常、100質量%である。

[0061] 液状媒体S1の具体例としては、シクロヘキサノン（相対蒸発速度：0.32）、ブチルアルコール（相対蒸発速度：0.47）、ジイソブチルケトン（相対蒸発速度：0.20）、ジアセトンアルコール（相対蒸発速度：0.15）、エチレングリコールモノエチルエーテル（相対蒸発速度：0.38）、エチレングリコールモノブチルエーテル（相対蒸発速度：0.08）、1-メトキシプロピル-2-アセテート（相対蒸発速度：0.44）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル（相対蒸発速度：0.22）が挙げられ、塗膜の外観がより優れる点から、シクロヘキサノンが特に好ましい。

[0062] 本塗料は、上記以外の成分を含んでもよい。該成分としては、含フッ素重合体、特定ポリジメチルシリコン及び特定アクリルシリコン以外の樹脂、添加剤等が挙げられる。

このような樹脂としては、熱可塑性樹脂、硬化性樹脂、架橋性樹脂等が挙

げられ、硬化性樹脂や架橋性樹脂が好ましい。具体的には、硬化性又は架橋性の、（メタ）アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、特定ポリジメチルシリコン及び特定アクリルシリコン以外のシリコン樹脂等が挙げられる。

添加剤としては、硬化触媒、フィラー（シリカ等の無機フィラー、樹脂ビーズ等の有機フィラー等）、着色剤（染料、有機顔料、無機顔料、金属又はマイカ等を用いた光輝顔料等）、紫外線吸収剤、光安定剤、つや消し剤、表面調整剤、脱ガス剤、充填剤、熱安定剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤、帯電防止剤、防錆剤、シランカップリング剤、防汚剤、低汚染処理剤、可塑剤、接着剤等が挙げられる。

[0063] 本塗料は、塗膜の防汚性を更に向上させる点から、シリコンオリゴマーを含むことが好ましい。ただし、該シリコンオリゴマーには、本発明における特定ポリジメチルシリコン及び特定アクリルシリコンは含まれない。

シリコンオリゴマーは、Si原子に直接結合するアルコキシ基を有することが好ましい。該アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられ、メトキシ基が好ましい。

シリコンオリゴマーは、更にSi原子に直接結合するアルキル基及びフェニル基の少なくとも一方を有することが好ましく、Si原子に直接結合するアルキル基及びフェニル基の両方を有することがより好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

[0064] シリコンオリゴマーとしては、市販品を用いてもよく、具体例としては、KC-89S、KR-515、KR-500、X-40-9225、X-40-9246、X-40-9250、KR-401N、X-40-9227、KR-510、KR-9218、KR-213、K-400、X-40-2327、KR-401（以上、いずれも信越化学工業社商品名）が挙げられる。

[0065] 本塗料におけるシリコンオリゴマーの含有割合は、本塗料の全固形分質

量に対して、1～100質量%であることが好ましく、10～40質量%であることが特に好ましい。

[0066] 本塗料は、塗膜の防汚性を更に向上させ、かつ塗膜強度を向上させる点から、コロイダルシリカを含むことが好ましい。コロイダルシリカとは、 SiO_2 又は SiO_2 の水和物のコロイド粒子である。

動的散乱法により測定されるコロイダルシリカの平均一次粒子径は、5～200nmであることが好ましく、5～30nmであることが特に好ましい。

上記コロイダルシリカの平均一次粒子径は、窒素吸着法（BET法）により求めた比表面積 S （ m^2/g ）により、 $D(\text{nm}) = 2720/S$ の式で計算される窒素吸着法粒子径である。

コロイダルシリカの粒子形状は、球状であっても非球状であってもよく、球状であることが好ましい。非球状のコロイダルシリカとしては、球状に近い形状のシリカ粒子が鎖状もしくは数珠状に繋がった細長い形状が挙げられる。

本塗料における、コロイダルシリカの含有量は、コロイダルシリカ以外の塗料固形分100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、5～30質量部であることがより好ましく、10～25質量部であることが特に好ましい。

[0067] 本塗料は、含フッ素重合体と、第1の架橋性基を有するポリジメチルシリコーンと、第2の架橋性基を有するアクリルシリコーンと、前記第1の架橋性基及び前記第2の架橋性基と反応し得る反応性基を有する硬化剤と、コロイダルシリカが有機溶剤に分散したオルガノシリカゾルとを混合して製造されることが好ましい。

オルガノシリカゾルにおける有機溶剤としては、メタノール、エチレングリコール、イソプロピルアルコール、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、トルエン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノn-

プロピルエーテル、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、本発明における液状媒体S1と均一混合する点から、メチルエチルケトンであることが好ましい。

オルガノシリカゾルにおけるコロイダルシリカ含有割合としては、オルガノシリカゾルの全質量に対して10～60質量%が好ましく、15～50質量%が特に好ましい。

[0068] オルガノシリカゾルとしては、市販品を用いてもよく、具体例としては、EG-ST-XL30、NMP-ST、PGM-ST-UP、MA-ST-M、MA-ST-L、MA-ST-ZL、MA-ST-UP、IPA-ST-L、DMAC-ST-ZL、EG-ST-ZL、EAC-ST、TOL-ST、MEK-ST-40、MEK-ST-L、MIBK-SD、MIBK-SD-L、MEK-AC-2140Z、MEK-AC-4130Y、MEK-AC-5140Z、MEK-EC-2130Y、CHO-ST-M、PGM-AC-2140Y、PGM-AC-4130Y、MIBK-AC-2140Z、IPA-ST、IPA-ST-ZL、EG-ST、NPC-ST-30、DMAC-ST、MEK-ST、MIBK-ST、PMA-ST、PGM-ST（以上、いずれも日産化学社商品名）が挙げられる。

[0069] 本発明の塗膜（以下、本塗膜ともいう。）は、基材上に本塗料を塗布し、必要に応じて乾燥し、加熱硬化して形成すればよい。

本塗料が水系塗料又は溶剤型塗料である場合、塗布方法としては、スプレーコート法、スキージコート法、フローコート法、バーコート法、スピスコート法、ディップコート法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、ダイコート法、インクジェット法、カーテンコート法、はけやへらを用いる方法等が挙げられる。

本塗料が粉体塗料である場合、塗装方法としては、静電塗装法、静電吹付法、静電浸漬法、噴霧法、流動浸漬法、吹付法、スプレー法、溶射法、プラズマ溶射法等が挙げられる。

本塗料が液状媒体を含む場合、塗布後に乾燥させて溶媒を除去することが

好ましい。乾燥温度は、通常、0～50℃であり、乾燥時間は、通常、1分～2週間である。

本塗料が硬化剤を含む場合、塗布後に加熱硬化させることが好ましい。加熱硬化温度は、通常50℃～300℃であり、加熱硬化時間は、通常1分～24時間である。

[0070] 本塗膜の膜厚としては、本塗膜の耐候性の点から、1～1,000 μm が好ましく、25～500 μm がより好ましく、50～100 μm が特に好ましい。本塗膜においては、塗膜形成の工程削減の点から、溶剤型塗料である本塗料を用いて1コートで形成される塗膜の膜厚が50～100 μm であることが好ましい。

[0071] 本塗料を用いれば、基材と、基材上に配置された本塗膜とを有する塗膜付き基材が得られる。本発明の塗膜付き基材を含む物品を、塗装物品ともいう。

本発明における基材の材質の具体例としては、無機物、有機物、有機無機複合材が挙げられる。

無機物の具体例としては、コンクリート、自然石、ガラス、金属材料が挙げられる。

有機物の具体例としては、プラスチック、ゴム、接着剤、木材が挙げられる。

有機無機複合材の具体例としては、繊維強化プラスチック、樹脂強化コンクリート、繊維強化コンクリートが挙げられる。

基材は、公知の表面処理がなされていてもよい。表面処理としては、金属皮膜処理、化成処理等が挙げられる。金属皮膜処理としては、電気めっき、溶融めっき、蒸着めっきが挙げられる。化成処理としては、クロメート処理、リン酸塩処理等が挙げられる。

[0072] 基材は、本発明の効果がより発揮される点から、金属からなることが好ましい。金属としては、鉄、アルミニウム、亜鉛、錫、チタン、鉛、銅、マグネシウム、マンガン、ケイ素、クロム、ジルコニウム、バナジウム、ニッケ

ル、ビスマス等の金属を含む材料が挙げられる。金属としては、鉄及びアルミニウムが特に好適である。金属は、2種以上の金属を含む合金でもよい。

金属としては、鉄合金（鉄鋼、ステンレス等）及びアルミニウム合金が好ましく、鉄鋼が特に好ましい。

[0073] 本発明における塗膜付き基材は、基材と本塗膜との間に、中塗り塗膜や下塗り（プライマー）塗膜等の他の塗膜を有していてもよい。

下塗り塗膜を形成するための塗料としては、（メタ）アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等を含む塗料が挙げられる。

下塗り塗料は、架橋性樹脂、架橋性基を有するプレポリマー又は硬化性樹脂等を含んでいてもよい。

各塗膜の形成に乾燥や加熱硬化等が必要である場合、各塗膜を形成する塗料の塗布、乾燥、及び加熱硬化の順番は制限されない。つまり、塗膜毎に乾燥や加熱硬化を行ってもよく、同時に行ってもよい。

実施例

[0074] 以下、例を挙げて本発明を詳細に説明する。例1～例5及び例8～例17は実施例であり、例6～例7は比較例である。ただし本発明はこれらの例に限定されない。なお、後述する表中における各成分の配合量は、質量基準を示す。

[0075] <使用した成分の略称>

〔単量体〕

CTFE：クロロトリフルオロエチレン

CHVE：シクロヘキシルビニルエーテル

HBE：4-ヒドロキシブチルビニルエーテル

[0076] <塗料成分>

下記成分を入手又は以下の方法で製造して使用した。

[0077] 〔ポリジメチルシリコン〕

ポリジメチルシリコン1：信越化学工業社商品名 KF-6003（ジ

メチルシロキサン単位の繰り返し数が68であるポリジメチルシリコーン、
Mn：約5,500、動粘度：110mm²/s、水酸基価：22mg KOH/g)

ポリジメチルシリコーン2：信越化学工業社商品名 KF-6000（ジメチルシロキサン単位の繰り返し数が12であるポリジメチルシリコーン、
Mn：約1,000、動粘度：35mm²/s、水酸基価：120mg KOH/g)

[0078] [アクリルシリコーン]

アクリルシリコーン溶液1：BYK社商品名 BYK-SILCLEAN 3700（ヒドロキシ基を有し、ベンジル（メタ）アクリレートに基づく単位及びイソブチル（メタ）アクリレートに基づく単位を約等モルずつ含む、シリコーン変性された（メタ）アクリル重合体の25質量%溶液、水酸基価：30mg KOH/g)

[0079] [硬化剤]

硬化剤1：旭化成社商品名 デュラネート TPA-100（ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体）

[0080] [液状媒体]

シクロヘキサノン（相対蒸発速度：0.32）

メチルエチルケトン（相対蒸発速度：3.70）

[0081] [オルガノシリカゾル]

オルガノシリカゾル1：日産化学社商品名 MEK-ST-40（コロイダルシリカがメチルエチルケトンに分散した、球形のオルガノシリカゾル。固形分濃度40質量%、平均一次粒子径10～15nm）

オルガノシリカゾル2：日産化学社商品名 MEK-ST-UP（コロイダルシリカがメチルエチルケトンに分散した、非球形（細長い形状）のオルガノシリカゾル。固形分濃度20質量%、平均一次粒子径40～100nm）

[0082] [シリコーンオリゴマー]

シリコンオリゴマー１：信越化学工業社商品名 KR-400（Si 原子に直接結合したアルコキシ基及びメチル基を有するシリコンオリゴマー）

シリコンオリゴマー２：信越化学工業社商品名 KR-401（Si 原子に直接結合したアルコキシ基、メチル基及びフェニル基を有するシリコンオリゴマー）

[0083] [含フッ素重合体 F 1 の製造]

オートクレーブに、炭酸カリウム（12.3 g）及びキョーワード KW500SH（協和化学工業社商品名。以下、吸着剤ともいう。）（4.5 g）を仕込み、真空脱気した。次に、キシレン（503 g）、エタノール（142 g）、CTFE（387 g）、CHVE（326 g）及びHBVE（84.9 g）をオートクレーブ内に導入して昇温し、重合開始剤としてtert-ブチルペルオキシピバレートの50質量%キシレン溶液（20 mL）を連続的に添加して、重合を行った。11時間後にオートクレーブを水冷して重合を停止し、オートクレーブ内溶液をろ過して、含フッ素重合体 F 1 を含む溶液を得た。

得られた溶液を、65℃にて24時間真空乾燥して溶媒を除去し、更に130℃にて20分間真空乾燥して、ブロック状の含フッ素重合体 F 1 を得た。

含フッ素重合体 F 1 は、含フッ素重合体 F 1 が含む全単位に対して、CTFEに基づく単位、CHVEに基づく単位、HBVEに基づく単位を、この順にそれぞれ、50モル%、39モル%、11モル%含む重合体であった。含フッ素重合体 F 1 のT_gは52℃であり、M_nは10,000であり、水酸基価は50 mg KOH/gであった。

[0084] [例 1～17]

<塗料の製造>

表 1 及び表 2 に記載の各成分を混合して、塗料 1～17 を得た。

[0085] <塗膜付き基材の製造>

7. 5 cm角のガラス板（コーニング社商品名「イーグルガラス」）の一方の表面に、スピンコーターにて塗料1を塗布した後（塗布条件：回転数1, 000 rpm、スロープアップ時間10秒、回転時間30秒、塗料の滴下量1.5 mL）、80℃のオーブン中で1時間の加熱処理を施し、塗膜付き基材1を得た。

使用する塗料の種類を表1のように変更する以外は同様にして、塗膜付き基材2～17を得た。

[0086] <塗膜付き基材の評価>

（初期防汚性）

[泥1]

塗膜表面に泥水（イエローオーカの71.4 g、焼成関東ローム8種の23.6 g、シリカ粉の5 g、純水の166 gを混合して調製）を一滴垂らし、25℃で12時間静置して乾燥させたのち水で洗浄した。洗浄後の塗膜における泥汚れの程度を目視で確認し、塗膜の初期防汚性を下記の基準に従い評価した。

S：泥汚れなし。また、水で洗浄した際に泥がすぐに落ちる。

A：泥汚れなし。ただし、水で洗浄した際に泥が落ちるのに時間を要する。

B：泥汚れは取り除かれているが、塗膜上に泥があった跡が残る。

C：泥汚れが視認される。

[0087] [泥2]

塗膜表面に泥水（イエローオーカの71.4 g、焼成関東ローム8種の23.6 g、シリカ粉の5 g、純水の166 gを混合して調製）をスプレー噴霧し、80℃で1時間静置して乾燥させたのち、分液ロートに入れた50 mLの水で洗浄した。洗浄後の塗膜における泥汚れの程度を目視で確認し、塗膜の初期防汚性を下記の基準に従い評価した。

S：泥汚れなし。また、水で洗浄した際に塗膜を傾げるだけで泥が落ちる。

A：泥汚れなし。ただし、水で洗浄した際に泥が落ちるのに衝撃を要する。

B：細かな泥の跡が残るが、汚れはほぼ除去される。

[0088] [鳥ふん]

塗膜表面に、スポイトで2滴の鳥ふん（水の20gとパンクレアチンの6gを混合して調製）を滴下し、25℃で12時間静置して乾燥させた。その後、布で1回乾拭きし、更に15分間静置してから布で1回乾拭きする作業を数度繰り返して、塗膜における鳥ふん汚れの程度を目視で確認し、塗膜の初期防汚性を下記の基準に従い評価した。

A：はじめの1回の乾拭きでほぼ汚れが除去される。

B：1回超4回以下の乾拭きでほぼ汚れが除去される。

[0089] [虫]

塗膜表面に、スポイトで1滴の虫液（ギ酸の47g、タンニン酸の24g、アルブミン酸の5g、蜂蜜の24gを混合して調製）を滴下し、80℃で1時間静置して乾燥させた。その後、布で10回乾拭きして、塗膜における虫汚れの程度を目視で確認し、塗膜の初期防汚性を下記の基準に従い評価した。

S：汚れなし。

A：滴下箇所に跡が僅かに残るが、汚れはほぼ除去される。

B：滴下箇所に跡が残るが、汚れはほぼ除去される。

[0090] [雨すじ]

塗膜表面に、スポイトで2滴の雨すじ用試験液（カーボンブラックの30g、シリカの10g、焼成関東ローム8種の20g、イエローオーカの40gを混合して調製）を滴下し、塗膜を傾け滴下液を塗膜上に伸ばした。25℃で30分間静置して乾燥させたのち、塗膜上における試験液の滴下箇所に、水50mLを2滴／secで滴下し、更に25℃で15分間静置して乾燥させた。その後、ベンコット（商品名、旭化成社製）で乾拭きして、塗膜における雨すじ汚れの程度を目視で確認し、塗膜の初期防汚性を下記の基準に

従い評価した。

S：汚れなし。

A：跡が僅かに残るが、汚れはほぼ除去される。

B：跡が残るが、汚れはほぼ除去される。

[0091] [水垢]

塗膜表面に数滴の水道水を滴下し、常温で1時間静置したのち80℃で45分間静置して乾燥させた。その後、ベンコット（商品名、旭化成社製）で10回乾拭きして、塗膜における水垢汚れの程度を目視で確認し、塗膜の初期防汚性を下記の基準に従い評価した。

A：汚れなし。

B：跡が僅かに残るが、汚れはほぼ除去される。

[0092] （耐温水試験後の防汚性）

98℃の温水中に塗膜付き基材を6時間浸漬させた後、塗膜付き基材を温水から取り出して、塗膜表面の水滴を拭き取った後、上記初期防汚性における泥1と同様の評価を行った。

[0093] （初期水転落角）

25℃、40%RHの環境下、塗膜表面に蒸留水の約20μLを滴下して、1度/秒の傾き速度で傾けた際、1mm動いた時の角度を初期水転落角とした。水転落角の測定には、DMO-501SA（協和界面科学社商品名）を用いた。

[0094] （初期水接触角）

塗膜表面に置いた約2μLの蒸留水の接触角を、DMO-501SA（協和界面科学社商品名）を用いて測定した。基材の表面処理された面における異なる5箇所での測定を行い、その平均値を算出し、初期水接触角とした。接触角の算出には2θ法を用いた。

[0095] （塗膜外観）

塗膜形成直後の塗膜の外観を目視にて確認して、下記の基準に従い評価した。

A：塗膜の濁りがなく透明である。

B：塗膜がやや白く濁っている。

C：塗膜が白く濁っている。

[0096] (塗膜強度)

塗膜表面をベンコット（商品名、旭化成社製）又は爪で擦り、塗膜に跡が残るかどうかを目視で判断した。

A：塗膜を爪で擦っても跡が残らない。

B：塗膜を爪で擦ると跡が残るが、ベンコット（商品名、旭化成社製）で擦ると跡が残らない。

C：塗膜をベンコット（商品名、旭化成社製）で擦ると跡が残るが、塗膜が剥がれることはない。

[0097] 以上の評価試験の結果を表1及び表2に示す。

表1中、「ポリジメチルシリコーン／含フッ素重合体＋硬化剤」とは、含フッ素重合体及び硬化剤の合計100質量部に対する、ポリジメチルシリコーンの含有量（質量部）を意味する。

表1中、「アクリルシリコーン／含フッ素重合体＋硬化剤」とは、含フッ素重合体及び硬化剤の合計100質量部に対する、アクリルシリコーンの含有量（質量部）を意味する。

表1中、「シクロヘキサノン／液状媒体」とは、塗料中の液状媒体の全質量に対するシクロヘキサノンの含有量（質量％）を意味する。

表1中、「コロイダルシリカ／他の固形分」とは、塗料中のコロイダルシリカ以外の固形分質量の合計100質量部に対する、コロイダルシリカの含有量（質量部）を意味する。

なお、表2における例8～17のいずれにおいても、初期水転落角が14度以下であり、初期水接触角が103度以上であり、耐温水試験後の防汚性はB以上であった。

[0098]

[表1]

例		1	2	3	4	5	6	7
塗料の番号		1	2	3	4	5	6	7
塗料の成分 (質量部)	含フッ素重合体F1	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
	ポリジメチルシリコーン1	0.1	0.1	0.05	0	0.1	0.1	0
	ポリジメチルシリコーン2	0	0	0	0.1	0	0	0
	アクリルシリコーン溶液1	4	3	4	4	4	0	0
	硬化剤1	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
	シクロヘキサノン	7.5	7.5	7.5	7.5	2.5	2.5	7.5
	メチルエチルケトン	6.4	6.4	6.45	6.4	11.4	11.4	6.4
ポリジメチルシリコーン /含フッ素重合体+硬化剤		4.3	4.3	2.2	4.3	4.3	4.3	0.0
アクリルシリコーン /含フッ素重合体+硬化剤		43.3	32.5	43.3	43.3	43.3	0.0	0.0
シクロヘキサノン/液状媒体		44.4	46.4	44.2	44.4	14.8	18.0	54.0
評価結果	初期防汚性(泥1)	A	A	A	A	A	A	C
	耐温水試験後の防汚性	S	A	B	S	S	C	C
	初期水転落角(度)	14	14	13	13	13	10	転落せず
	初期水接触角(度)	103	103	103	95	104	104	80
	塗膜外観	A	A	A	A	B	B	A

[0099]

[表2]

例			8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
塗料の番号			8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
塗料の 成分 (質量部)	含フッ素重合体F1		1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65	1.65
	ポリジメチルシリコーン1		0.14	0.17	0.20	0.25	0.30	0.12	0.15	0.12	0.12	0.18
	ポリジメチルシリコーン2		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アクリルシリコーン溶液1		5.6	6.8	8.0	10.0	12.0	4.8	6.0	4.8	4.8	7.2
	硬化剤1		0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
	オルガノシリカゾル1		2.0	2.1	2.2	2.5	2.8	0.9	6.0	0	0	0
	オルガノシリカゾル2		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	シリコーンオリゴマー-1		0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0
	シリコーンオリゴマー-2		0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	2
	シクロヘキサノン		7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	メチルエチルケトン		7.11	7.38	7.65	8.10	8.55	6.93	7.20	6.93	6.93	7.47
ポリジメチルシリコーン /含フッ素重合体+硬化剤			6.1	7.4	8.7	10.8	13.0	5.2	6.5	5.2	5.2	7.8
アクリルシリコーン /含フッ素重合体+硬化剤			60.6	73.6	86.6	108.2	129.9	51.9	64.9	51.9	51.9	77.9
シクロヘキサノン/液状媒体			37.5	35.3	33.4	30.5	28.1	40.4	32.9	41.6	41.6	36.8
コロイダルシリカ/他の固形分			20.8	20.1	19.5	19.8	20.0	9.9	60.6	0	0	0
評価 結果	初期 防汚性	泥2	A	S	S	A	A	A	B	A	A	A
		鳥ふん	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A
		虫	B	S	S	B	B	B	B	A	A	A
		雨すじ	A	A	A	B	B	A	B	S	S	S
		水垢	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B
	塗膜外観		A	B	C	A	A	A	A	A	A	A
	塗膜強度		B	B	B	A	B	C	A	B	A	A

[0100] 表1及び表2に示す通り、含フッ素重合体と、第1の架橋性基を有するポリジメチルシリコーンと、第2の架橋性基を有するアクリルシリコーンと、第1の架橋性基及び第2の架橋性基と反応し得る反応性基を有する硬化剤と、を有する塗料を用いた場合、耐温水性に優れる防汚塗膜を形成できることが示された（例1～5及び例8～17）。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明においては、耐温水性に優れる防汚塗膜を有する塗装物品を提供できる。本発明の物品は、自動車の窓ガラス、自動車、バイク、自転車の塗装表面、ヘッドランプカバー、センサーカバー、屋外アンテナ受信装置もしくは

はそのカバー、信号機のランプカバー、台所設備、台所用品、台所設備に付設される排気装置、エア・コンディショナー等の空調設備のフィンやフィルター、家電製品、入浴設備、洗面設備、医療用施設、医療用機械器具、鏡、眼鏡、インクジェットプリンター部品、便器等に利用可能である。

[0102] 特に、冷蔵庫、冷凍庫、空調設備のフィン及びフィルター等の水洗浄が実施される設備、装置、器具、部品等は、水洗浄後の水切り性を向上させるために、水滴や氷、霜等を付着しにくくする機能が求められる。本塗料から形成された塗膜は、冷凍庫や空調設備のフィン及びフィルター等の着氷防止膜としても使用可能である。滑水性に優れた表面処理層は水滴が付着しにくいいため、本発明の塗装物品は、水洗浄が実施される設備、装置、器具、部品等に利用可能である。

自動車、自転車、バイク、電車等の車両外装、建築物の外装、自動販売機やガードレール等の屋外に設置される可能性のある設備等の塗装表面は、降雨等により泥が付着しやすく、また使用される地域によっては高温多湿環境に長時間曝される場合がある。本塗料から形成された塗膜は、温水に長時間浸漬された後であっても、泥が付着しにくいとともに、一旦付着した泥を水洗浄によって容易に除去できる。従って、本発明の塗装物品は、車両外装に利用可能である。

なお、2020年03月16日に出願された日本特許出願2020-045596号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 含フッ素重合体と、第1の架橋性基を有するポリジメチルシリコーンと、第2の架橋性基を有するアクリルシリコーンと、前記第1の架橋性基及び前記第2の架橋性基と反応し得る反応性基を有する硬化剤と、を含むことを特徴とする、塗料。
- [請求項2] 前記ポリジメチルシリコーンの動粘度が、 $30 \sim 150 \text{ mm}^2/\text{s}$ である、請求項1に記載の塗料。
- [請求項3] 前記含フッ素重合体が第3の架橋性基を有する単位を含む、請求項1または2に記載の塗料。
- [請求項4] 前記第1の架橋性基、前記第2の架橋性基、及び、前記第3の架橋性基がいずれもヒドロキシ基である、請求項3に記載の塗料。
- [請求項5] 前記反応性基がイソシアネート基又はブロック化イソシアネート基である、請求項1～4のいずれか1項に記載の塗料。
- [請求項6] 前記ポリジメチルシリコーンの水酸基価が、 150 mg KOH/g 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の塗料。
- [請求項7] 前記ポリジメチルシリコーンが、ジメチルシロキサン単位を有し、前記ジメチルシロキサン単位の繰返し数が、10以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の塗料。
- [請求項8] 前記ポリジメチルシリコーンの含有量が、前記含フッ素重合体及び前記硬化剤の合計100質量部に対して、 $2.0 \sim 10$ 質量部である、請求項1～7のいずれか1項に記載の塗料。
- [請求項9] 前記アクリルシリコーンの水酸基価が、 $5 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ である、請求項1～8のいずれか1項に記載の塗料。
- [請求項10] 前記アクリルシリコーンの含有量が、前記含フッ素重合体及び前記硬化剤の合計100質量部に対して、20質量部以上である、請求項1～9のいずれか1項に記載の塗料。
- [請求項11] 更に、液状媒体を含み、
前記液状媒体が、酢酸ブチルの蒸発速度を1としたときの相対蒸発

速度が0.50未満である液状媒体S1を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の塗料。

[請求項12] 前記液状媒体S1の含有割合が、前記液状媒体の全質量に対して、15質量%以上である、請求項11に記載の塗料。

[請求項13] 更にコロイダルシリカを含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の塗料。

[請求項14] 含フッ素重合体と、第1の架橋性基を有するポリジメチルシリコーンと、第2の架橋性基を有するアクリルシリコーンと、前記第1の架橋性基及び前記第2の架橋性基と反応し得る反応性基を有する硬化剤と、コロイダルシリカが有機溶剤に分散したオルガノシリカゾルを混合して請求項13に記載の塗料を得る、塗料の製造方法。

[請求項15] 基材と、前記基材上に配置された請求項1～13のいずれか1項に記載の塗料から形成された塗膜と、を有する、塗膜付き基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/030890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. B05D7/24(2006.01)i, C09D127/12(2006.01)i, C09D143/04(2006.01)i, C09D183/04(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i, C09D7/20(2018.01)i, C09D7/61(2018.01)i
FI: C09D127/12, C09D183/04, C09D143/04, C09D183/07, B05D7/24 302L, B05D7/24 302Y, C09D7/20, C09D7/61

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. B05D7/24, C09D127/12, C09D143/04, C09D183/04, C09D183/07, C09D7/20, C09D7/61

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 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
X	JP 2013-130865 A (FUJIFILM CORP.) 04 July 2013, claims, paragraphs [0007], [0111], [0112], [0141]-[0159], examples	1-3, 7-8, 11-15
X	WO 2012/128223 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 27 September 2012, claims, paragraphs [0009], [0056]-[0060], [0071], [0072], examples	1-4, 7, 10-15
X	JP 2008-127424 A (AGC COAT TECH CO., LTD.) 05 June 2008, claims, paragraphs [0003], [0036], [0039]-[0046], examples	1, 3-9, 11-12, 15
Y		13-14
X	JP 2009-155500 A (SAKAI SILK SCREEN KK) 16 July 2009, claims, paragraph [0006], examples	1, 3-9, 11-12, 15
Y		13-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13.10.2020

Date of mailing of the international search report
20.10.2020

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 REPORTInternational application No.
PCT/JP2020/030890

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-152440 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 08 June 1999, claims, paragraphs [0002], [0003], [0026]-[0030], examples	13-14
A	WO 2014/109177 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 17 July 2014, entire text	1-15
A	WO 1995/018188 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 06 July 1995, entire text	1-15
A	JP 2019-026807 A (AGC COAT TECH CO., LTD.) 21 February 2019, entire text	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/030890

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-130865 A	04.07.2013	US 2013/0135726 A1 claims, paragraphs [0014]-[0016], [0202]-[0206], [0245]-[0270], examples	
WO 2012/128223 A1	27.09.2012	CN 103443220 A entire text	
JP 2008-127424 A	05.06.2008	(Family: none)	
JP 2009-155500 A	16.07.2009	(Family: none)	
JP 11-152440 A	08.06.1999	(Family: none)	
WO 2014/109177 A1	17.07.2014	CN 104903102 A entire text	
WO 1995/018188 A1	06.07.1995	KR 10-2015-0113950 A US 5919851 A entire text EP 700975 A1 KR 10-1996-0701157 A CN 1118607 A JP 4061656 B2	
JP 2019-026807 A	21.02.2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B05D 7/24(2006.01)i; C09D 127/12(2006.01)i; C09D 143/04(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; C09D 183/07(2006.01)i; C09D 7/20(2018.01)i; C09D 7/61(2018.01)i FI: C09D127/12; C09D183/04; C09D143/04; C09D183/07; B05D7/24 302L; B05D7/24 302Y; C09D7/20; C09D7/61		
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（IPC）） B05D7/24; C09D127/12; C09D143/04; C09D183/04; C09D183/07; C09D7/20; C09D7/61		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
X	JP 2013-130865 A（富士フイルム株式会社）04.07.2013（2013-07-04） 特許請求の範囲，段落[0007]，[0111]-[0112]，[0141]-[0159]，実施例	1-3, 7-8, 11-15
X	WO 2012/128223 A1（関西ペイント株式会社）27.09.2012（2012-09-27） 特許請求の範囲，段落[0009]，[0056]-[0060]，[0071]-[0072]，実施例	1-4, 7, 10-15
X Y	JP 2008-127424 A（AGCコーテック株式会社）05.06.2008（2008-06-05） 特許請求の範囲，段落[0003]，[0036]，[0039]-[0046]，実施例	1, 3-9, 11-12, 15 13-14
X Y	JP 2009-155500 A（株式会社サカイ・シルクスクリーン）16.07.2009（2009-07-16） 特許請求の範囲，段落[0006]，実施例	1, 3-9, 11-12, 15 13-14
Y	JP 11-152440 A（関西ペイント株式会社）08.06.1999（1999-06-08） 特許請求の範囲，段落[0002]-[0003]，[0026]-[0030]，実施例	13-14
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 13.10.2020		国際調査報告の発送日 20.10.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 仁科 努 4Z 4079 電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 2014/109177 A1 (東レ株式会社) 17.07.2014 (2014 - 07 - 17) 全文	1-15
A	WO 1995/018188 A1 (ダイキン工業株式会社) 06.07.1995 (1995 - 07 - 06) 全文	1-15
A	JP 2019-026807 A (A G C コーテック株式会社) 21.02.2019 (2019 - 02 - 21) 全文	1-15

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/030890

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-130865	A	04.07.2013	US 2013/0135726 A1 特許請求の範囲, 段落 [0014]-[0016], [0202]- [0206], [0245]-[0270], 実 施例	
WO	2012/128223	A1	27.09.2012	CN 103443220 A 全文	
JP	2008-127424	A	05.06.2008	(ファミリーなし)	
JP	2009-155500	A	16.07.2009	(ファミリーなし)	
JP	11-152440	A	08.06.1999	(ファミリーなし)	
WO	2014/109177	A1	17.07.2014	CN 104903102 A 全文 KR 10-2015-0113950 A	
WO	1995/018188	A1	06.07.1995	US 5919851 A 全文 EP 700975 A1 KR 10-1996-0701157 A CN 1118607 A JP 4061656 B2	
JP	2019-026807	A	21.02.2019	(ファミリーなし)	