(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
2023年4月27日(27.04.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/068016 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 133/14 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)
C09D 171/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/036758

(22) 国際出願日： 2022年9月30日(30.09.2022)

(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 2021-172963 2021年10月22日(22.10.2021) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社(**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 麻生 史拓(**ASO Fumihiro**); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見１番地１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(**PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE**); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目１６番１２号 銀座大塚ビル２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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) **Title:** PAINT COMPOSITION, COATED ARTICLE, AND METHOD FOR FORMING CURED FILM

(54) 発明の名称： 塗料組成物、被覆物品および硬化膜の形成方法

$$\left(SiO_{4/2}\right)_a \left(R^1SiO_{3/2}\right)_b \left(R^1{}_2SiO_{2/2}\right)_c \left(R^1{}_3SiO_{1/2}\right)_d \left(R^2O_{1/2}\right)_e \qquad (I)$$

(57) **Abstract:** Provided is a paint composition that can be easily manufactured and provides a cured film having excellent hardness, chemical resistance, antifouling properties, and weather resistance, the paint composition comprising: 100 parts by mass of (A) one or more polyols selected from acrylic polyols, polyester polyols, and polyether polyols; 0.5 to 20 parts by mass of (B) a silane coupling agent having an isocyanurate skeleton; and 5 to 100 parts by mass of (C) an organopolysiloxane represented by formula (I) (wherein, each R^1 independently denotes a substituted or unsubstituted C1-12 monovalent hydrocarbon group, R^2 denotes a hydrogen atom or a C1-6 alkyl group, a, b, c, and d are numbers satisfying $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d < 1$, $a + b + c + d = 1$, and $0.5 < (a + b) \leq 1$, and e is a number satisfying $0 < e \leq 4$).

(57) 要約：（Ａ）アクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールから選択される１種または２種以上のポリオール：１００質量部、（Ｂ）イソシアヌレート骨格を有するシランカップリング剤：０．５～２０質量部、（Ｃ）下記式（Ｉ）で表されるオルガノポリシロキサン：５～１００質量部（式中、R^1は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素原子数１～１２の一価炭化水素基を表し、R^2は、水素原子または炭素原子数１～６のアルキル基を表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄは、$0 \leqq a \leqq 1$、$0 \leqq b \leqq 1$、$0 \leqq c \leqq 0.5$、$0 \leqq d < 1$、$a + b + c + d = 1$、かつ、$0.5 < (a + b) \leqq 1$を満たす数であり、ｅは、$0 < e \leqq 4$を満たす数である。）を含み、簡便に製造可能であり、優れた硬度、耐薬品性、防汚性、耐候性を有する硬化膜を与える塗料組成物を提供する。

WO 2023/068016 A1

［続葉有］

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 ： 塗料組成物、被覆物品および硬化膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、塗料組成物、被覆物品および硬化膜の形成方法に関し、さらに詳述すると、有機樹脂とオルガノポリシロキサンとを含む塗料組成物、当該塗料組成物からなる硬化膜を有する被覆物品、および当該塗料組成物からなる硬化膜の形成方法に関する。

背景技術

[0002] オルガノポリシロキサン系樹脂を主成分とした塗料は、塗膜硬度、耐薬品性、耐候性等に優れることから、建築や土木構造物の分野で汎用されている。

このオルガノポリシロキサン系塗料は、上記利点を有している反面、硬化速度が遅く、また、得られた塗膜が耐クラック性に劣るという欠点も有している。

[0003] これらの欠点を改善すべく、従来、オルガノポリシロキサンと、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の有機樹脂とを混合した組成物を塗料として用いる手法が知られている。このような組成物として、例えば、特許文献１には、シリル基含有ビニル系重合体、シラノール基含有オルガノポリシロキサンおよびアルコキシ基含有オルガノポリシロキサンを含む塗料用組成物が提案されている。

しかし、この組成物は、硬化性や耐クラック性は改善するものの、オルガノポリシロキサン系樹脂塗膜の特徴である、塗膜硬度、耐薬品性、耐熱性、耐候性等が低下してしまうという問題がある。

[0004] また、特許文献２～５には、有機樹脂とオルガノシランまたはオルガノポリシロキサンとを反応させて複合化を行う手法が開示されているが、この手法は、樹脂を複合化するための合成設備が必要であるため、汎用性という点で問題がある。

このため、オルガノポリシロキサンと有機樹脂との両者の特性を引き出すための簡便な手法が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平３－１９７５４８号公報

特許文献2：特開平１１－１１６６８３号公報

特許文献3：特開平５－３４５８７７号公報

特許文献4：特許第５３８４９３９号公報

特許文献5：特許第６１１３４５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、簡便に製造可能であり、優れた硬度、耐薬品性、防汚性、耐候性を有する硬化膜を与える、有機樹脂とオルガノポリシロキサンとを含む塗料組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、ポリオール、イソシアヌレート骨格を有するシランカップリング剤および所定のオルガノポリシロキサンを所定割合で混合した塗料組成物が、加熱により硬化可能であるとともに、当該組成物から得られた塗膜が、硬度等の上記特性を満たすことを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、

１．　（Ａ）アクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選択される１種または２種以上のポリオール：１００質量部、

（Ｂ）イソシアヌレート骨格を有するシランカップリング剤：０．５～２０質量部、および

（Ｃ）下記式（Ｉ）で表されるオルガノポリシロキサン：５～１００質量部

[化1]

$$\left(SiO_{4/2}\right)_a \left(R^1SiO_{3/2}\right)_b \left(R^1{}_2SiO_{2/2}\right)_c \left(R^1{}_3SiO_{1/2}\right)_d \left(R^2O_{1/2}\right)_e \quad (I)$$

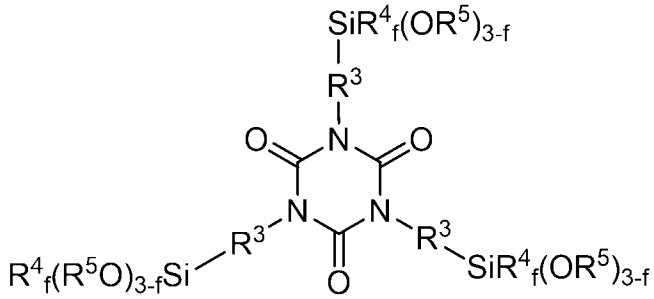
（式中、R^1は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素原子数１～１２の一価炭化水素基を表し、R^2は、水素原子または炭素原子数１～６のアルキル基を表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄは、０≦ａ≦１、０≦ｂ≦１、０≦ｃ≦０．５、０≦ｄ＜１、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１、かつ、０．５＜（ａ＋ｂ）≦１を満たす数であり、ｅは、０＜ｅ≦４を満たす数である。）

を含む塗料組成物、

２．　前記（Ａ）成分が、アクリルポリオール、ポリエステルポリオールまたはこれらの両方である１記載の塗料組成物、

３．　前記（Ｂ）成分が、下記式（ＩＩ）で表される化合物である１または２記載の塗料組成物、

[化2]



(II)

（式中、R^3は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０のアルキレン基を表し、R^4は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素原子数１～１２の一価炭化水素基を表し、R^5は、水素原子または炭素原子数１～８のアルキル基を表し、ｆは、それぞれ独立して、０、１または２である。）

４．　前記式（Ｉ）において、R^1が、それぞれ独立して、炭素原子数１～８のアルキル基、炭素原子数２～８のアルケニル基、炭素原子数６～１０のアリール基または炭素原子数７～１０のアラルキル基である１～３のいずれかに記載の塗料組成物、

５．　前記式（Ｉ）において、R^1が、それぞれ独立して、メチル基、エチル

基またはフェニル基である４記載の塗料組成物、

６．　前記式（Ｉ）において、R^2の全数のうち、炭素原子数１～６のアルキル基の割合が、８０％以上である１～５のいずれかに記載の塗料組成物、

７．　前記式（Ｉ）において、ａが、０＜ａ≦１である１～６のいずれかに記載の塗料組成物、

８．　前記式（Ｉ）において、ｄが、０である１～７のいずれかに記載の塗料組成物、

９．　前記（Ｃ）成分の２５℃における動粘度が、１～２００ｍｍ^2／ｓである１～８のいずれかに記載の塗料組成物、

１０．　さらに、（Ｄ）硬化触媒を含む１～９のいずれかに記載の塗料組成物、

１１．　前記（Ａ）～（Ｃ）成分を、１０～４０℃で混合する１～１０のいずれかに記載の塗料組成物の製造方法、

１２．　１～１０のいずれかに記載の塗料組成物から形成された硬化膜、

１３．　基材と、この基材の少なくとも一方の面に、直接または１つ以上のその他の層を介して形成された１２記載の硬化膜とを有する被覆物品、

１４．　基材の少なくとも一方の面に、直接または１つ以上のその他の層を介して１～１０のいずれかに記載の塗料組成物を塗布した後、塗料組成物を硬化させる、基材上への硬化膜の形成方法

を提供する。

発明の効果

[0009]　本発明の塗料組成物は、ポリオール、イソシアヌレート骨格を有するシランカップリング剤および特定のオルガノポリシロキサンを混合するだけで製造でき、硬度、耐薬品性、防汚性、耐候性に優れる硬化膜を与えることから、種々の被覆物品の製造に好適である。

発明を実施するための形態

[0010]　以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の塗料組成物は、下記（Ａ）～（Ｃ）成分を含む。

（Ａ）ポリオール

（Ｂ）イソシアヌレート骨格を有するシランカップリング剤

（Ｃ）下記式（Ｉ）で表されるオルガノポリシロキサン

[化3]

$$\left(SiO_{4/2}\right)_a \left(R^1SiO_{3/2}\right)_b \left(R^1{}_2SiO_{2/2}\right)_c \left(R^1{}_3SiO_{1/2}\right)_d \left(R^2O_{1/2}\right)_e \quad (I)$$

[0011] （１）（Ａ）ポリオール

（Ａ）成分のポリオールは、１分子中に２個以上の反応性水酸基を有し、硬化触媒の存在下または非存在下において、加水分解性シリル基を有する（Ｂ）成分および（Ｃ）成分と反応して架橋構造を形成する成分である。

[0012] ポリオールとしては、水酸基を有する（メタ）アクリルモノマーと他の任意の（メタ）アクリルモノマー等との（共）重合体であるアクリルポリオール、多塩基酸と多価アルコールとの縮重合体であるポリエステルポリオール（多塩基酸および脂肪酸と多価アルコールとの縮重合体であるアルキドポリオールを含む）、多価アルコールとアルキレンオキサイドとの付加重合体であるポリエーテルポリオール等が挙げられる。

これらの中でも、アクリルポリオール、ポリエステルポリオールまたはこれらの両方が好ましく、得られる塗膜の透明性や光沢に優れることから、アクリルポリオールが特に好ましい。

なお、本明細書において、（メタ）アクリルモノマーは、アクリルモノマーおよびメタクリルモノマーの双方を含む意味である。

[0013] アクリルポリオールの原料モノマーである水酸基を有する（メタ）アクリルモノマーの具体例としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジ－２－ヒドロキシエチルフマレート、モノ－２－ヒドロキシエチルモノブ

チルフマレート、ポリエチレングルコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、「プラクセルＦＭまたはプラクセルＦＡ」〔ダイセル化学（株）製のカプロラクトン付加モノマー〕等の各種α，β－エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類、またはこれらとε－カプロラクトンとの付加物などが挙げられる。

これらの中でも、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが、反応が容易であり、好ましい。

[0014] 水酸基を有する（メタ）アクリルモノマーと共重合可能な他の（メタ）アクリルモノマーとしては、特に限定はなく、公知のモノマーを使用することが可能である。また、ビニルモノマーも共重合可能である。

それらの具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等の炭素原子数１～２２のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート類；ベンジル（メタ）アクリレート、２－フェニルエチル（メタ）アクリレート等のアラルキル（メタ）アクリレート類；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート類；２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、４－メトキシブチル（メタ）アクリレート等のω－アルコキシアルキル（メタ）アクリレート類；スチレン、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系モノマー類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル等のクロトン酸のアルキルエステル類；ジメチルマレート、ジ－ｎ－ブチルマレート、ジメチルフマレート、ジメチルイタコネート等の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル類；エチレン、プロピレン等のα－オレフィン類；フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオ

ロエチレン等のフルオロオレフィン類；エチルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のシクロアルキルビニルエーテル類；Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メタ）アクリロイルモルホリン、Ｎ－（メタ）アクリロイルピロリジン、Ｎ－ビニルピロリドン等の３級アミド基含有モノマー類などが挙げられる。

[0015] これらのモノマーを共重合させる際の重合方法、溶剤、および重合開始剤は、特に限定されるものではなく、例えば、塊状ラジカル重合、溶液ラジカル重合、非水分散ラジカル重合等の種々の重合法により、必要に応じてヘキサン、オクタン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル等のエステル類；イソプロピルアルコール等のアルコール類等の溶媒を用い、２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート等の重合開始剤を使用して重合を実施することができる。

[0016] （Ａ）成分のポリオールの分子量は、特に限定されるものではないが、硬化性、耐候性および塗装性の観点から、ゲル浸透クロマトグラフィーにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が、好ましくは１，０００～１００，０００であり、より好ましくは２，０００～８０，０００である。

（Ａ）成分に含まれる水酸基の量は、特に限定されるものではないが、水酸基価として、１０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、２０～１８０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。なお、本発明において、水酸基価は、ＪＩＳＫ　００７０：１９９２による値である。

[0017] （Ａ）成分としては、市販品を用いることができ、例えば、アクリディックＡ－８０１Ｐ（アクリルポリオール）、アクリディック５３－５８０（ア

クリルポリオール）、バーノックＤ－２２０（ポリエステルポリオール）（いずれもＤＩＣ（株）製）等が挙げられる。

なお、（Ａ）成分は、１種単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

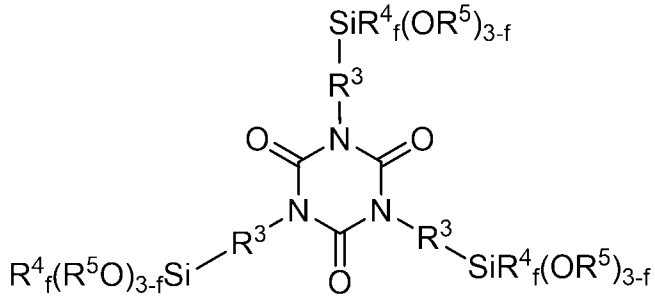
[0018] （２）（Ｂ）イソシアヌレート骨格を有するシランカップリング剤

（Ｂ）成分は、イソシアヌレート骨格を有し、かつ好ましくは加水分解性シリル基またはシラノール基を１分子中に１個以上有するシランカップリング剤である。

[0019] 加水分解性シリル基としては、例えば、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル基等のトリアルコキシシリル基；メチルジメトキシシリル、エチルジエトキシシリル基等のオルガノジアルコキシシリル基；ジメチルモノメトキシシリル、ジエチルモノエトキシシリル基等のジオルガノアルコキシシリル基；トリクロロシリル、ジクロロメチルシリル、クロロジメチルシリル基等のハロシリル基等が挙げられ、これらの中でも、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル基等のトリアルコキシシリル基が好ましく、トリメトキシシリル基がより好ましい。

[0020] イソシアヌレート骨格を有するシランカップリング剤としては、例えば、下記式（ＩＩ）で示される化合物が挙げられる。

[0021] [化4]



(II)

[0022] R^3は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０のアルキレン基を表し、R^4は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素原子数１～１２の一価炭化水素基を表し、R^5は、水素原子または炭素原子数１～８のアルキル基を表し、ｆは、それぞれ独立して、０、１または２である。

[0023] R^3のアルキレン基としては、好ましくは炭素原子数１～８、より好ましくは炭素原子数１～４のアルキレン基である。

R^3のアルキレン基は、直鎖および分岐鎖のいずれでもよく、その具体例としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン、トリデカメチレン、テトラデカメチレン、ペンタデカメチレン、ヘキサデカメチレン、ヘプタデカメチレン、オクタデカメチレン、ノナデカメチレン、エイコサデシレン基等が挙げられる。これらの中でも、R^3は、メチレン、エチレン、トリメチレン基が好ましく、トリメチレン基がより好ましい。

[0024] R^4の一価炭化水素基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、例えば、炭素原子数１～１２、好ましくは炭素原子数１～８のアルキル基；炭素原子数２～１２、好ましくは炭素原子数２～８のアルケニル基；炭素原子数６～１２、好ましくは炭素原子数６～１０のアリール基；炭素原子数７～１２、好ましくは炭素原子数７～１０のアラルキル基等が挙げられる。

炭素原子数１～１２のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル基等が挙げられる。

炭素原子数２～１２のアルケニル基の具体例としては、ビニル、アリル基等が挙げられる。

炭素原子数６～１２のアリール基の具体例としては、フェニル、ナフチル基等が挙げられる。

炭素原子数７～１２のアラルキル基の具体例としては、ベンジル、フェニルエチル基等が挙げられる。

また、これら一価炭化水素基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部は、塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子や、シアノ基等のその他の置換基で置換されていてもよく、それらの具体例としては、クロロメチル、ブ

ロモエチル、トリフルオロプロピル、クロロフェニル、ブロモフェニル基等のハロゲン置換炭化水素基；シアノエチル基等のシアノ置換炭化水素基などが挙げられる。

[0025] これらの中でも、R^4としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、フェニル、ベンジル、ビニル基が好ましく、メチル、エチル、フェニル基がより好ましい。

[0026] R^5のアルキル基としては、好ましくは炭素原子数１～８、より好ましくは炭素原子数１～６のものであり、直鎖および分岐鎖のいずれでもよく、その具体例としては、R^4におけるアルキル基で例示した基のうち、炭素原子数１～８のものと同様のものが挙げられる。それらの中でも炭素原子数１～３のものが好ましく、メチル、エチル基がより好ましい。

[0027] ｆは、０、１または２であり、０が好ましい。

[0028] （Ｂ）成分の具体例としては、例えば、１，３，５－トリス（３－トリメトキシリルプロピル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３－トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３－トリプロポキシシリルプロピル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３－メチルジメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３－メチルジエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３－メチルジプロポキシシリルプロピル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３－フェニルジメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３－フェニルジエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３－フェニルジプロポキシシリルプロピル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（２－トリメトキシシリルエチル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（２－トリエトキシシリルエチル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（２－トリプロポキシシリルエチル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（２－メチルジメトキシシリルエチル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（２－メチルジエトキシシリルエチル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（２－メチルジプロ

ポキシシリルエチル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（２－フェニルジメトキシシリルエチル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（２－フェニルジエトキシシリルエチル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（２－フェニルジプロポキシシリルエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

これらの中でも、１，３，５－トリス（３－トリメトキシリルプロピル）イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３－トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレートが好ましく、１，３，５－トリス（３－トリメトキシリルプロピル）イソシアヌレートがより好ましい。

[0029] （Ｂ）成分としては、市販品を用いてもよく、例えば、ＫＢＭ－９６５９（信越化学工業（株）製）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

（Ｂ）成分は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0030] （Ｂ）成分の配合量は、（Ａ）成分の不揮発分１００質量部に対して０．５～２０質量部である。（Ｂ）成分が０．５質量部未満であると、得られる硬化膜の耐薬品性、防汚性、耐候性が劣り、（Ｂ）成分が２０質量部を超えると、得られる硬化膜の硬度が劣る。

[0031] （３）（Ｃ）オルガノポリシロキサン

（Ｃ）成分は、下記式（Ｉ）で表されるシロキサン単位構成比を有するオルガノポリシロキサンである。

[0032] [化5]

$$\left(SiO_{4/2}\right)_a \left(R^1SiO_{3/2}\right)_b \left(R^1{}_2SiO_{2/2}\right)_c \left(R^1{}_3SiO_{1/2}\right)_d \left(R^2O_{1/2}\right)_e \qquad (I)$$

[0033] R^1は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素原子数１～１２の一価炭化水素基を表し、R^2は、水素原子または炭素原子数１～６のアルキル基を表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄは、０≦ａ≦１、０≦ｂ≦１、０≦ｃ≦０．５、０≦ｄ＜１、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１、かつ、０．５＜（ａ＋ｂ）≦１を満たす数であり、ｅは、０＜ｅ≦４を満たす数である。

[0034] R^1の一価炭化水素基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、例えば、炭素原子数１～１２、好ましくは炭素原子数１～８のアルキル基；炭素原子数２～１２、好ましくは炭素原子数２～８のアルケニル基；炭素原子数６～１２、好ましくは炭素原子数６～１０のアリール基；炭素原子数７～１２、好ましくは炭素原子数７～１０のアラルキル基等が挙げられる。

炭素原子数１～１２のアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ヘプチル、ｎ－オクチル基等が挙げられる。

炭素原子数２～１２のアルケニル基の具体例としては、ビニル、アリル基等が挙げられる。

炭素原子数６～１２のアリール基の具体例としては、フェニル、ナフチル基等が挙げられる。

炭素原子数７～１２のアラルキル基の具体例としては、ベンジル、フェニルエチル基等が挙げられる。

また、これら一価炭化水素基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部は、塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子や、シアノ基等のその他の置換基で置換されていてもよく、それらの具体例としては、クロロメチル、ブロモエチル、トリフルオロプロピル、クロロフェニル、ブロモフェニル基等のハロゲン置換炭化水素基；シアノエチル基等のシアノ置換炭化水素基などが挙げられる。

[0035] これらの中でも、R^1としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、フェニル、ベンジル、ビニル基が好ましく、メチル、エチル、フェニル基がより好ましい。

なお、上記R^1は、好ましくはR^1の全数のうち２０％以上が置換または非置換の炭素原子数６～１２のアリール基であり、より好ましくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素原子数６～１２のアリール基である。

[0036] 一方、R^2の炭素原子数１～６のアルキル基の具体例としては、メチル、エ

チル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ヘキシル基等が挙げられ、これらの中でも、炭素原子数１～３のものが好ましく、メチル、エチル基がより好ましい。

また、本発明において、R^2の全数のうち、炭素原子数１～６のアルキル基の割合は、８０％以上が好ましく、９０％以上がより好ましく、１００％がより一層好ましい。

[0037] ａは、０≦ａ≦１を満たす数であるが、得られる硬化膜の硬度の観点から、０＜ａ≦１が好ましく、０．５≦ａ≦１がより好ましい。

ｂは、０≦ｂ≦１を満たす数であるが、得られる硬化膜の耐擦傷性の観点から、０．１≦ｂ≦０．８が好ましく、０．２≦ｂ≦０．６がより好ましい。

ｃは、０≦ｃ≦０．５を満たす数であるが、組成物の硬化性および得られる硬化膜の硬度の観点から、０≦ｃ≦０．４が好ましく、０．１≦ｃ≦０．３がより好ましい。

ｄは、０≦ｄ＜１を満たす数であるが、組成物の硬化性および得られる硬化膜の硬度の観点から、０≦ｄ≦０．４が好ましく、０がより好ましい。

ｅは、０＜ｅ≦４を満たす数であるが、縮合性官能基による縮合反応の抑制に効果的であることや、得られる硬化膜の耐クラック性、耐水性および耐候性の観点から、０＜ｅ≦３が好ましく、０＜ｅ≦１を満たす数がより好ましい。

なお、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１であり、かつ、ａ＋ｂは、０．５＜（ａ＋ｂ）≦１、好ましくは０．７≦（ａ＋ｂ）≦１を満たす数である。

[0038] （Ｃ）成分は、一般的なオルガノポリシロキサンの製造方法に従って製造することができ、例えば、加水分解性基を有するシラン化合物を加水分解縮合させて得ることができる。

加水分解性基を有するシラン化合物は、加水分解性基であるクロルまたはアルコキシ基をケイ素原子上に１～４個含有し、上記条件を満たす有機置換基を有するシラン化合物であれば特に限定されるものではない。

その具体例としては、テトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルイソプロポキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリクロロシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリクロロシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリクロロシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、プロピルメチルジクロロシラン、プロピルメチルジメトキシシラン、プロピルメチルジエトキシシラン、ヘキシルメチルジクロロシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、ヘキシルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジクロロシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメチルフェニルクロロシラン、ジメチルフェニルメトキシシラン、ジメチルフェニルエトキシシラン、およびこれらの部分加水分解物等が挙げられるが、操作性、副生物の留去のしやすさ、および原料の入手の容易さから、メトキシシラン、エトキシシランが好適である。

なお、上記シラン化合物は、１種単独で用いても、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0039] 加水分解を実施するに際し、加水分解触媒を使用してもよい。加水分解触媒としては、従来公知の触媒を使用することができ、その水溶液がｐＨ１～

７の酸性を示すものが好ましく、特に酸性のハロゲン化水素、スルホン酸、カルボン酸、酸性または弱酸性の無機塩、イオン交換樹脂等の固体酸等が好ましい。

酸性触媒の具体例としては、フッ化水素、塩酸、硝酸、硫酸、メタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、ギ酸、酢酸、マレイン酸、安息香酸、乳酸、燐酸、表面にスルホン酸またはカルボン酸基を有するカチオン交換樹脂等が挙げられる。

加水分解触媒の使用量は、特に限定されるものではないが、反応を速やかに進行させるとともに、反応後の触媒の除去の容易性を考慮すると、加水分解性シラン１モルに対して０．０００２～０．５モルの範囲が好ましい。

[0040] 加水分解性シランと、加水分解縮合反応に要する水との質量比は、特に限定されるものではないが、触媒の失活を防いで反応を十分に進行させるとともに、反応後の水の除去の容易性を考慮すると、加水分解性シラン１モルに対し、水０．１～１０モルの割合が好ましい。

加水分解縮合時の反応温度は、特に限定されるものではないが、反応率を向上させるとともに、加水分解性シランが有する有機官能基の分解を防止することを考慮すると、－１０～１５０℃が好ましい。

[0041] なお、加水分解縮合の際には、有機溶剤を使用してもよい。使用できる有機溶剤の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン等が挙げられる。

[0042] また、（Ｃ）成分は、溶剤等を除く不揮発分が８５質量％以上であることが好ましく、９０質量％以上であることがより好ましい。揮発分が多くなると、組成物を硬化した際のボイド発生による外観の悪化や、機械的性質の低下の原因となるおそれがある。

（Ｃ）成分の分子量は、特に限定されるものではないが、ゲル浸透クロマトグラフィーにおけるポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が５００～１０，０００であることが好ましい。

（Ｃ）成分の動粘度は、特に限定されるものではないが、１～２００ｍｍ^2／ｓが好ましく、１～１５０ｍｍ^2／ｓがより好ましく、３～１２０ｍｍ^2／ｓがより一層好ましい。なお、動粘度は、ＪＩＳ－Ｚ－８８０３に準拠し、キャノン・フェンスケ型粘度計による２５℃での測定値である。

[0043] （Ｃ）成分の配合量は、上記（Ａ）成分の不揮発分１００質量部に対して、不揮発分質量で５～１００質量部であるが、８～６０質量部が好ましい。（Ｃ）成分の量が上記範囲より少ないと、得られる硬化膜の耐候性、防汚性が不十分であり、一方、多すぎると耐薬品性、耐クラック性、耐候性が不十分となる。

なお、（Ｃ）成分は、単一の組成でも、組成の異なる複数の化合物の混合物であってもよい。特に、平均組成の異なる複数の化合物を混合することで本発明の組成物を好適に製造できる。

[0044] （４）（Ｄ）硬化触媒

本発明の塗料組成物は、硬化触媒を含有していてもよい。硬化触媒としては、オルガノシロキサン系塗料において一般的に用いられるものであれば、特に限定されるものではないが、有機金属化合物が好ましく、例えば、Ｔｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｓｎ等の金属アルコキシド化合物、金属キレート化合物、金属エステル化合物等が挙げられるが、有機錫化合物を含むものが好ましい。

金属アルコキシド化合物の具体例としては、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ－ｎ－プロポキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ－ｎ－ブトキシド、アルミニウムトリイソブトキシド、アルミニウムトリ－ｓ－ブトキシド、アルミニウムトリ－ｔ－ブトキシド等のアルミニウムアルコキシド；テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラ－ｎ－プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ－ｔ－ブチルチタネート、テトラ－ｎ－ヘキシルチタネート、テトライソオクチルチタネート、テトラ－ｎ－ラウリルチタネート等のチタニウムアルコキシド；テトラエチルジルコネート、テトラ

－ｎ－プロピルジルコネート、テトライソプロピルジルコネート、テトラ－ｎ－ブチルジルコネート、テトラ－ｓ－ブチルジルコネート、テトラ－ｔ－ブチルジルコネート、テトラ－ｎ－ペンチルジルコネート、テトラ－ｔ－ペンチルジルコネート、テトラ－ｔ－ヘキシルジルコネート、テトラ－ｎ－ヘプチルジルコネート、テトラ－ｎ－オクチルジルコネート、テトラ－ｎ－ステアリルジルコネート等のジルコニウムアルコキシド；ジブチル錫ジブトキシド等の錫アルコキシドなどが挙げられる。

[0045] 金属キレート化合物の具体例としては、トリス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（ｎ－プロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（イソプロピルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（ｎ－ブチルアセトアセテート）アルミニウム、イソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、トリス（プロピオニルアセトナト）アルミニウム、ジイソプロポキシプロピオニルアセトナトアルミニウム、アセチルアセトナト・ビス（プロピオニルアセトナト）アルミニウム、モノエチルアセトアセテート・ビス（アセチルアセトナト）アルミニウム、アセチルアセトナトアルミニウム・ジ－ｓ－ブチレート、メチルアセトアセテートアルミニウム・ジ－ｓ－ブチレート、ジ（メチルアセトアセテート）アルミニウム・モノ－ｔｅｒｔ－ブチレート、ジイソプロポキシエチルアセトアセテートアルミニウム、モノアセチルアセトナト・ビス（エチルアセトアセテート）アルミニウム等のアルミニウムキレート化合物；ジイソプロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタネート、ジイソプロポキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタネート、ジ－ｎ－ブトキシ・ビス（アセチルアセトナト）チタネート等のチタニウムキレート化合物；テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム、テトラキス（ｎ－プロピルアセトアセテート）ジルコニウム、テトラキス（エチルアセトアセテート）ジルコニウム等のジルコニウムキレート化合物；ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ（２－エチルヘキシレート）、ジベンジル錫ジ（２－エチルヘキシレート）、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジイソオク

チルマレエート、ジブチル錫ビス（アセチルアセトネート）等の錫エステル化合物等の錫キレート化合物などが挙げられる。

これらの中でも、錫エステル化合物等の錫キレート化合物が、形成される塗膜の耐薬品性の点から適している。

[0046] 上記錫エステル化合物としては、市販品を用いることもでき、例えば、ネオスタンＵ－１００、Ｕ－１３０、Ｕ－２００、Ｕ－２２０Ｈ、Ｕ－３０３、Ｕ－７００、Ｕ－８１０、Ｕ－８２０、Ｕ－８３０（以上、日東化成（株）製）、ＢＴ－１２０Ｓ（カネカ（株）製）等が挙げられる。

[0047] （Ｄ）成分を配合する場合、その配合量は、組成物を硬化させるのに十分な量であればよいが、通常、（Ａ）成分の不揮発分１００質量部に対して０．０１～２０質量部が好ましく、０．１～１０質量部がより好ましい。

なお、（Ｄ）成分の硬化触媒は、１種単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0048] （５）任意成分

本発明の塗料組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、適宜に任意の添加剤を含んでいてもよい。

添加剤の具体例としては、溶剤、非反応性シリコーンオイル、反応性シリコーンオイル、（Ｂ）成分以外のシランカップリング剤等の密着付与剤、非反応性高分子樹脂、充填剤、レベリング剤、レオロジー調整剤、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、脱水剤、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤、光安定剤、蛍光剤、染料、顔料、香料、研磨剤、防錆剤、チキソトロピー付与剤等が挙げられる。

これらは、それぞれ１種単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0049] 溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ヘキサン、オクタン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トル

エン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が挙げられ、これらは１種単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

溶剤を配合する場合、その配合量は、（Ａ）～（Ｃ）成分の合計不揮発分１００質量部に対して、１～５０質量部が好ましく、２～３０質量部がより好ましい。

[0050] 顔料としては、例えば、酸化チタン、ベンガラ、シアニン系着色顔料、カーボンブラック、ジルコン粉末等の着色顔料；シリカ、バリタ粉、沈降性硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、石膏、クレー、ホワイトカーボン、珪藻土、タルク、炭酸マグネシウム、アルミナホワイト、グロスホワイト、タンカル等の体質顔料；リン酸亜鉛、リン・ケイ酸亜鉛、リン酸アルミニウム亜鉛、リン酸カルシウム亜鉛、リン酸カルシウム、ピロリン酸アルミニウム、ピロリン酸カルシウム、トリポリリン酸二水素アルミニウム、メタリン酸アルミニウム、メタリン酸カルシウム、酸化亜鉛、リンモリブデン酸亜鉛、リンモリブデン酸アルミニウム、亜鉛、酸化亜鉛、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、ホウ酸塩系、メタホウ酸バリウム、シアナミド亜鉛カルシウム、ケイ酸カルシウム、メタケイ酸カルシウム；カルシウム、亜鉛、コバルト、鉛、ストロンチウム、バリウム等のカチオンを多孔質シリカ粒子に結合させた変性シリカ、カチオンをイオン交換によって結合させることにより得られるイオン交換シリカ、ピロリン酸アルミニウム、五酸化バナジウム、バナジン酸カルシウム、メタバナジン酸アンモニウム等のバナジウム系化合物等の防錆顔料等が挙げられ、これらは１種単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0051] 本発明の塗料組成物に顔料を配合する場合、その配合量は、形成される塗膜の耐候性の観点から、（Ａ）～（Ｃ）成分の合計不揮発分１００質量部に対して、不揮発分質量で５～１００質量部が好ましく、３０～９０質量部がより好ましい。

[0052] （６）製造方法

本発明の塗料組成物は、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、必要

に応じて（Ｄ）成分および任意成分を、任意の順序で混合し、撹拌して得ることができる。混合条件は、特に限定されるものではないが、作業性や塗料組成物の安定性を考慮し、１０～４０℃で混合することが好ましい。

[0053] 本発明の塗料組成物の粘度は、特に限定されるものではないが、成形または塗布作業性を良好にし、スジムラ等の発生を抑制することを考慮すると、回転粘度計により測定される２５℃での粘度が、１００，０００ｍＰａ・ｓ以下が好ましく、２０，０００ｍＰａ・ｓ以下がより好ましい。粘度の下限は、特に限定されないが、１０ｍＰａ・ｓ以上が好ましい。

[0054] （７）塗料組成物の硬化膜および被覆物品

本発明の塗料組成物を被塗物に塗布し、これを硬化させることで硬化膜および被覆物品が得られる。

塗布の方法に制限はなく、例えば、スプレー塗り、ローラー塗り、刷毛塗り、流し塗り等の公知の手法を採用できる。

本発明の塗料組成物は、加熱により硬化可能であり、加熱温度は、８０～２００℃が好ましく、これにより、形成した硬化塗膜が優れた硬度、耐薬品性、防汚性、耐候性を発揮することができる。

[0055] 被塗物としては、ガラスや所望により下地処理された金属素材、例えば、鋼板、亜鉛めっき鋼板、ステンレス鋼、アルミニウム等、アルカリ性を有する基材、例えば、コンクリート、モルタル、スレート、スレート瓦等、窯業系建材、プラスチック等、およびそれらの上に古い塗膜が形成されているものなどが挙げられる。

[0056] 本発明の塗料組成物の用途としては、特に制限されるものではないが、橋梁、送電鉄塔、プラント、タンク等の鋼製構造物の重防食塗装用途などが挙げられる。

[0057] 本発明の塗料組成物は、長期の耐候性に優れ、当該組成物単独で厳しい環境から被塗物を保護し、美観を維持する硬化膜を与えるが、必要に応じて公知の下塗りおよび／または中塗りによる層を設けてもよい。

[0058] 上記下塗り塗料としては、例えば、エポキシ樹脂塗料、変性エポキシ樹脂

塗料、エポキシ樹脂系ガラスフレーク塗料、エポキシ樹脂被覆材料、超厚膜形エポキシ樹脂塗料、エポキシ樹脂ジンクリッチペイント、無機ジンクリッチペイント、塩化ゴム樹脂系塗料、フタル酸樹脂系塗料、エポキシエステル樹脂塗料等が挙げられ、中塗り塗料の例として、エポキシ樹脂系塗料、ポリウレタン系塗料、エポキシ樹脂ＭＩＯ塗料、フェノール樹脂系ＭＩＯ塗料、塩化ゴム樹脂系塗料、フタル酸樹脂系塗料等が挙げられる。

実施例

[0059] 以下、実施例および比較例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、水酸基価は、ＪＩＳ Ｋ ００７０：１９９２に準拠して中和滴定法で測定した値であり、重量平均分子量は、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー、ＨＬＣ－８２２０ 東ソー（株）製）を用いてテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を展開溶媒として測定した値であり、不揮発分は、ＪＩＳ Ｋ ５６０１－１－２：２００８に準じ、アルミニウムシャーレ上で１０５℃、３時間加熱乾燥後の加熱残量法による測定値であり、動粘度は、キャノン・フェンスケ型粘度計を用いて２５℃で測定した値である。また、下記（Ｃ）成分における各シロキサン単位の構成比は、^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび^{29}Ｓｉ－ＮＭＲ測定の結果から算出した。

[0060] ［１］塗料組成物の製造

［実施例１－１～１－７，比較例１－１～１－４］

表１に示す組成比（質量比）で下記各成分を２５℃で混合し、塗料組成物（ｉ）～（ｘｉ）を製造した。

＜（Ａ）成分＞

（Ａ－１）：アクリディックＡ－８０１Ｐ（アクリルポリオール、不揮発分５０質量％、水酸基価５０ｍｇ ＫＯＨ／ｇ、ＤＩＣ（株）製）

（Ａ－２）：バーノックＤ－２２０（ポリエステルポリオール、不揮発分１００質量％、水酸基価１４７ｍｇ ＫＯＨ／ｇ、ＤＩＣ（株）製）

＜（Ｂ）成分＞

（Ｂ）：ＫＢＭ－９６５９（トリス－（トリメトキシリルプロピル）イソシアヌレート、信越化学工業（株）製）

＜（Ｃ）成分＞

（Ｃ－１）：式（Ｉ）においてａ＝０．８、ｂ＝０．２、ｃ＝０、ｄ＝０、ｅ＝０．２６、R^1＝メチル基、フェニル基（R^1の全数のうちフェニル基の数が占める割合：２０％）、R^2＝メチル基で表されるオルガノポリシロキサン（不揮発分：８７質量％、重量平均分子量１，０００、２５℃における動粘度５ｍｍ^2／ｓ、信越化学工業（株）製）

（Ｃ－２）：式（Ｉ）においてａ＝０．１、ｂ＝０．６、ｃ＝０．３、ｄ＝０、ｅ＝０．２４、R^1＝メチル基、フェニル基（R^1の全数のうちフェニル基の数が占める割合：３０％）、R^2＝メチル基で表されるオルガノポリシロキサン（不揮発分：９６質量％、重量平均分子量１，８００、２５℃における動粘度１００ｍｍ^2／ｓ、信越化学工業（株）製）

＜（Ｄ）成分＞

（Ｄ）：ネオスタンU－８３０（ジオクチル錫、日東化成（株）製）

＜（Ｅ）成分＞

（Ｅ）：酢酸エチル／酢酸ブチル混合溶剤（質量比１：１）

[0061] [表1]

組成(質量部)	実施例							比較例			
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-1	1-2	1-3	1-4
塗料組成物	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	(viii)	(ix)	(x)	(xi)
(A-1)	200	200	200	200	200		200	200	200	200	200
(A-2)						100					
(B)	5	20	0.5	5	0.5	5	5	0.1	0.5	50	10
(C-1)	50	100	20	100	10	50		50	5	50	150
(C-2)							50				
(D)	0.2	0.2	0.1	0.2	0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(E)	10		10	5	10	20	10	10	10	10	10

[0062] ［２］被覆物品の製造および評価

［実施例２－１～２－７，比較例２－１～２－４］

実施例１－１～１－７、比較例１－１～１－４で得られた塗料組成物（ｉ）～（ｘｉ）をフローコートにより乾燥塗膜厚が３０μｍとなるように金属基板上に塗布し、１５０℃で１時間加熱して被膜を得た。

得られた被覆物品について、塗膜外観、ラビング試験、鉛筆硬度、防汚性試験、促進耐候性の評価を行った。結果を表２に示す。

（１）塗膜外観

目視にて、塗膜表面が均一で、凝集物による凹凸やクラックが入っていないものを〇、塗膜表面が不均一で、白化や凝集物による凹凸やクラックが発生したものを×とした。

（２）ラビング試験

アセトンをベンコットＭ－３ＩＩ（面積４ｃｍ^2、旭化成（株）製）に浸し、荷重５００ｇｆで表面を往復回数３０回塗擦し、ラビング試験後に、目視での塗膜外観を評価した。

〇：試験前の塗膜外観と比べて大きな変化が見られない。

△：試験前の塗膜外観と比べてやや剥がれや白色化が見られた。

×：試験前の塗膜外観と比べて著しく剥がれや白色化が見られた。

（３）鉛筆硬度

ＪＩＳ　Ｋ　５６００－５－４に準じて７５０ｇ荷重にて測定した。硬度は、Ｆ以上を合格とした。

（４）防汚性試験

試験面に、油性マジックペン（有機溶媒型マーカー、商品名：マッキー極細、ゼブラ（株）製）で線を描き、３時間放置した後、エタノール：トルエン（質量比で１：１）の混合溶媒を浸したベンコットＭ－３ＩＩ（面積４ｃｍ^2、旭化成（株）製）で拭き取れるか否かを評価した。試験終了後の、塗膜に残ったインクの量を目視によって観察し、３段階で評価した。

〇：現状試験片と比べて大きな変化が見られない。

△：現状試験片と比べてややインクが残る。

×：現状試験片と比べて著しくインクが残る。

（５）促進耐候性

促進耐候性試験は、超促進耐候試験機（アイスーパーＵＶテスター、岩崎電気（株）製）を用いて行った。また、試験片にはポリエステル塗装鋼板（０．８ｍｍ×７０ｍｍ×６０ｍｍ）を用いた。試験条件としては、３時間照射（紫外線照射度９０ｍW、ブラックパネル温度６３℃，７０％ＲＨ）、４時間暗黒（ブラックパネル温度６３℃，７０％ＲＨ）、３時間結露（ブラックパネル温度３０℃，９０％ＲＨ）の１０時間を１サイクルとし、３０サイクル試験した。試験終了後、塗膜の膨れ、割れ、剥がれ、艶の変化を目視によって観察し、３段階で評価した。

〇：現状試験片と比べて大きな変化が見られない。

△：現状試験片と比べてやや艶引けがある。

×：現状試験片と比べて著しい艶引け、割れ、剥がれがある。

[0063] [表2]

	実施例							比較例			
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-1	2-2	2-3	2-4
塗料組成物	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(v)	(vi)	(vii)	(viii)	(ix)	(x)	(xi)
塗膜外観	〇	〇	〇	〇	〇	〇	〇	〇	〇	〇	×
ラビング試験	〇	〇	〇	〇	〇	〇	〇	△	×	〇	△
鉛筆硬度	H	F	H	2H	F	H	F	H	HB	B	2H
防汚性試験	〇	〇	〇	〇	〇	〇	〇	△	△	〇	〇
促進耐候性	〇	〇	〇	〇	〇	〇	〇	△	×	〇	×

[0064] 表２に示されるように、実施例２－１～２－７で得られた硬化膜は、耐薬品性、硬度、防汚性および耐候性に優れていることがわかる。

一方で、（Ｂ）成分の配合量が不足した組成物を用いた比較例２－１の硬化膜においては、耐薬品性、防汚性および耐候性が不十分であり、（Ｂ）成分を過剰に配合した組成物を用いた比較例２－３の塗膜においては、硬度が劣る結果となった。

また、（Ｃ）成分の配合量が不足した組成物を用いた比較例２－２の塗膜においては、耐薬品性、硬度、防汚性および耐候性が不十分であり、（Ｃ）

成分が過剰に配合された組成物を用いた比較例２－４の塗膜においては、塗膜表面が不均一であり、耐薬品性および耐候性が劣る結果となった。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）アクリルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールからなる群より選択される１種または２種以上のポリオール：１００質量部、

（Ｂ）イソシアヌレート骨格を有するシランカップリング剤：０．５～２０質量部、および

（Ｃ）下記式（Ｉ）で表されるオルガノポリシロキサン：５～１００質量部

[化1]

$$(SiO_{4/2})_a (R^1SiO_{3/2})_b (R^1{}_2SiO_{2/2})_c (R^1{}_3SiO_{1/2})_d (R^2O_{1/2})_e \quad (I)$$

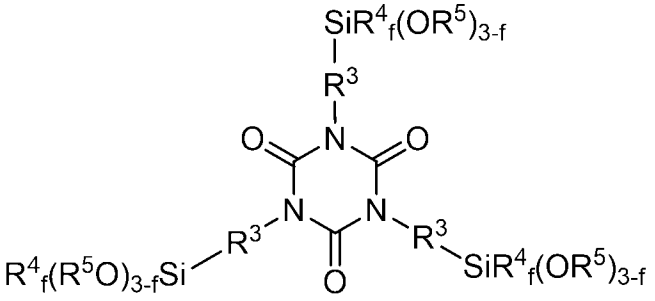
（式中、R^1は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素原子数１～１２の一価炭化水素基を表し、R^2は、水素原子または炭素原子数１～６のアルキル基を表し、ａ、ｂ、ｃ、ｄは、０≦ａ≦１、０≦ｂ≦１、０≦ｃ≦０．５、０≦ｄ＜１、ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ＝１、かつ、０．５＜（ａ＋ｂ）≦１を満たす数であり、ｅは、０＜ｅ≦４を満たす数である。）

を含む塗料組成物。

[請求項2] 前記（Ａ）成分が、アクリルポリオール、ポリエステルポリオールまたはこれらの両方である請求項１記載の塗料組成物。

[請求項3] 前記（Ｂ）成分が、下記式（ＩＩ）で表される化合物である請求項１または２記載の塗料組成物。

[化2]



(II)

（式中、R^3は、それぞれ独立して、炭素原子数１～２０のアルキレン基を表し、R^4は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素原子数１～１２の一価炭化水素基を表し、R^5は、水素原子または炭素原子数１～８のアルキル基を表し、ｆは、それぞれ独立して、０、１または２である。）

[請求項4] 前記式（Ｉ）において、R^1が、それぞれ独立して、炭素原子数１～８のアルキル基、炭素原子数２～８のアルケニル基、炭素原子数６～１０のアリール基または炭素原子数７～１０のアラルキル基である請求項１～３のいずれか１項記載の塗料組成物。

[請求項5] 前記式（Ｉ）において、R^1が、それぞれ独立して、メチル基、エチル基またはフェニル基である請求項４記載の塗料組成物。

[請求項6] 前記式（Ｉ）において、R^2の全数のうち、炭素原子数１～６のアルキル基の割合が、８０％以上である請求項１～５のいずれか１項記載の塗料組成物。

[請求項7] 前記式（Ｉ）において、ａが、０＜ａ≦１である請求項１～６のいずれか１項記載の塗料組成物。

[請求項8] 前記式（Ｉ）において、ｄが、０である請求項１～７のいずれか１項記載の塗料組成物。

[請求項9] 前記（Ｃ）成分の２５℃における動粘度が、１～２００mm^2／ｓである請求項１～８のいずれか１項記載の塗料組成物。

[請求項10] さらに、（Ｄ）硬化触媒を含む請求項１～９のいずれか１項記載の塗料組成物。

[請求項11] 前記（Ａ）～（Ｃ）成分を、１０～４０℃で混合する請求項１～１０のいずれか１項記載の塗料組成物の製造方法。

[請求項12] 請求項１～１０のいずれか１項記載の塗料組成物から形成された硬化膜。

[請求項13] 基材と、この基材の少なくとも一方の面に、直接または１つ以上のその他の層を介して形成された請求項１２記載の硬化膜とを有する被

覆物品。

[請求項14] 基材の少なくとも一方の面に、直接または１つ以上のその他の層を介して請求項１～１０のいずれか１項記載の塗料組成物を塗布した後、塗料組成物を硬化させる、基材上への硬化膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/036758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 133/14(2006.01)i; ***C09D 167/00***(2006.01)i; ***C09D 171/00***(2006.01)i; ***C09D 183/04***(2006.01)i; ***C09D 7/63***(2018.01)i
FI: C09D133/14; C09D183/04; C09D167/00; C09D171/00; C09D7/63

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)

C09D133/14; C09D167/00; C09D171/00; C09D183/04; C09D7/63

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-006873 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS) 17 January 2019 (2019-01-17) claims, examples, etc.	1-14
A	JP 2017-039848 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 23 February 2017 (2017-02-23) claims, examples, etc.	1-14
A	JP 2012-121960 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 28 June 2012 (2012-06-28) claims, examples, etc.	1-14
A	JP 10-140083 A (NIPPON PAINT CO LTD) 26 May 1998 (1998-05-26) claims, examples, etc.	1-14
A	JP 2009-513780 A (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS, INC) 02 April 2009 (2009-04-02) claims, examples, etc.	1-14

☐ 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	Date of mailing of the international search report
07 December 2022	**20 December 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/036758

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-006873 A	17 January 2019	(Family: none)	
JP 2017-039848 A	23 February 2017	(Family: none)	
JP 2012-121960 A	28 June 2012	US 2012/0142803 A1 claims, examples EP 2463334 A1 CN 102532916 A KR 10-2012-0063432 A	
JP 10-140083 A	26 May 1998	(Family: none)	
JP 2009-513780 A	02 April 2009	WO 2007/050426 A1 claims, examples US 2007/0100108 A1 CA 2626994 A1 CN 101365734 A KR 10-2008-0068813 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/036758

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 133/14(2006.01)i; C09D 167/00(2006.01)i; C09D 171/00(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i; C09D 7/63(2018.01)i
FI: C09D133/14; C09D183/04; C09D167/00; C09D171/00; C09D7/63

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））

C09D133/14; C09D167/00; C09D171/00; C09D183/04; C09D7/63

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP 2019-006873 A (ＤＩＣ株式会社) 17.01.2019 (2019-01-17) 特許請求の範囲、実施例等	1-14
A	JP 2017-039848 A (信越化学工業株式会社) 23.02.2017 (2017-02-23) 特許請求の範囲、実施例等	1-14
A	JP 2012-121960 A (信越化学工業株式会社) 28.06.2012 (2012-06-28) 特許請求の範囲、実施例等	1-14
A	JP 10-140083 A (日本ペイント株式会社) 26.05.1998 (1998-05-26) 特許請求の範囲、実施例等	1-14
A	JP 2009-513780 A (モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク) 02.04.2009 (2009-04-02) 特許請求の範囲、実施例等	1-14

☐ 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	国際調査報告の発送日
07.12.2022	20.12.2022

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）
井上　恵理 4Z 4767

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

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/JP2022/036758

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-006873 A	17.01.2019	（ファミリーなし）	
JP 2017-039848 A	23.02.2017	（ファミリーなし）	
JP 2012-121960 A	28.06.2012	US 2012/0142803 A1 CLAIMS, EXAMPLES EP 2463334 A1 CN 102532916 A KR 10-2012-0063432 A	
JP 10-140083 A	26.05.1998	（ファミリーなし）	
JP 2009-513780 A	02.04.2009	WO 2007/050426 A1 CLAIMS, EXAMPLES US 2007/0100108 A1 CA 2626994 A1 CN 101365734 A KR 10-2008-0068813 A	