

(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  
2015年1月8日(08.01.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/002205 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09D 183/16 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)  
B32B 27/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)  
B32B 27/30 (2006.01) C09D 183/04 (2006.01)  
C09D 4/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067581
- (22) 国際出願日: 2014年7月1日(01.07.2014)
- (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 2013-139090 2013年7月2日(02.07.2013) JP
- (71) 出願人: アーゼット・エレクトロニック・マテリアルズ(ルクセンブルグ) ソシエテ・ア・レスポンサビリテ・リミテ(AZ ELECTRONIC MATERIALS (LUXEMBOURG) S.A.R.L.) [LU/LU]; 1160 ルクセンブルク 1160 ブールヴァール・アブランシュ 32-36 Luxembourg (LU).
- (72) 発明者: マルガイラン アンドレ(MARGAILLAN Andre); F-83162 フランス国ラ、バレット、セデックス、アブニュ、ジョルジュ、ポンピドゥー、ユニベルシテ、デュ、スユド、アンステイテユ、デ、スイアンス、ド、ランジェニウル、トゥーロンーパール La Valette (FR). ブレッシー クリスティーヌ(BRESSY Christine); F-83162 フランス国ラ、バレット、セデックス、アブニュ、ジョルジュ、ポンピドゥー、ユニベルシテ、デュ、スユド、アンステイテユ、デ、スイアンス、ド、ランジェニウル、トゥーロンーパール La Valette (FR). ペラン フランソワールハビエル(PERRIN FRANCOIS-XAVIER); F-83162 フランス国ラ、バレット、セデックス、アブニュ、ジョルジュ、ポンピドゥー、ユニベルシテ、デュ、スユド、アンステイテユ、デ、スイアンス、ド、ランジェニウル、トゥーロンーパール La Valette (FR).
- (74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外(KATSUNUMA Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: コーティング組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a coating composition which places minimal load on the environment, and with which a cured film of high corrosion resistance, soiling resistance, and transparency can be obtained. [Solution] A coating composition characterized by containing (A) a polysilazane having alkoxy-modified silane groups on side chains, (B) a non-reactive polydialkylsiloxane, and (C) a reactive polydialkylsiloxane; and a cured film obtained by curing thereof.

(57) 要約: [課題] 環境に対する負荷が少なく、防食性、防汚性、および透明性が高い硬化膜を得ることができるコーティング組成物の提供。 [解決手段] (A) アルコキシ変性されたシラン基を側鎖に有するポリシラザンと、(B) 非反応性ポリジアルキルシロキサンと、(C) 反応性ポリジアルキルシロキサンと、を含んでなることを特徴とするコーティング組成物、ならびにそれを硬化させて得られる硬化膜。



WO 2015/002205 A1

## 明 細 書

発明の名称：コーティング組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、有機ポリシラザンを主成分とする撥水性を有する防汚性コーティング組成物に関するものである。

### 背景技術

[0002] 洋上で使用される船舶は、常に海水に接触するために、その表面が腐食したり、海藻や貝類などの海中生物が付着したりする。このような腐食や付着物を防ぐために、表面に防汚性コーティングが施されるのが一般的である。そして、そのような防汚性コーティングには、有機スズの有機化合物を含むコーティング組成物が使用されてきた。

[0003] しかしながら、この有機スズ等は環境ホルモンとしての危険性が疑われ、その使用が厳しく制限されるようになってきた。このため、これに代わる防汚性コーティング組成物の開発が進められている。

現在検討が進められている防汚性コーティング組成物は、(a) 不溶性樹脂を主成分とする、防汚剤を含むコーティング組成物、(b) 溶解性または加水分解性樹脂を主成分とする、防汚剤を含むコーティング組成物、および(c) 付着物剥離型低弾性樹脂を主成分とする、防汚剤を含まないコーティング組成物に大別することができる。

[0004] 一方で、防汚性コーティング組成物には、(1) 塗装後の被膜から、残存している有機溶剤が放出されることを防ぐために、組成物を無溶剤化すること、(2) 有害である、または有害性が疑われる防汚剤を用いないこと、(3) 塗装時の施工コストを低減するために、重ね塗りの必要が無く、1回の塗装で十分な特性を示すコーティングが得られること、(4) 別途防食塗装をする必要がないように、海水等の浸漬による腐食を受けにくいこと、および(5) 透明性が高く、下地塗装に施された模様等の外観を損なわないことが望まれる。

[0005] このようなニーズに応えるために各種のコーティング組成物が検討されている。例えば、特許文献1には、ポリシラザンとポリシロキサンと硬化触媒とを含むコーティング組成物が開示されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、この文献に開示された組成物は硬化触媒を含んでおり、シラノール基の縮合反応によって組成物を硬化させている。そのために膜厚の厚い硬化膜を形成させた場合にクラックなどの欠陥が発生することがあり、改善の余地があった。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-017374号公報

#### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来の防汚性コーティング組成物では、前記した様な特性をすべて満たすことが困難であり、新たな防汚性コーティング組成物の開発が望まれていた。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明によるコーティング組成物は、

- (A) アルコキシ変性されたシラン基を側鎖に有するポリシラザンと、
- (B) 末端がアルキル置換された、ポリジアルキルシロキサンと、
- (C) 末端に水酸基を有するポリジアルキルポリシロキサンと、

を含んでなることを特徴とするものである。

また、本発明による硬化膜は、前記コーティング組成物を基材上に塗布し、硬化させることによって得られたことを特徴とするものである。

さらに本発明による船舶は、前記硬化膜で被覆されたことを特徴とするものである。

#### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、(1) 有機溶剤を含まず、(2) 有害な防汚剤を含まず

、（３）重ね塗りの必要が無く、１回の塗装で十分な特性を示すコーティングが得られるコーティング組成物が提供される。そして、このコーティング組成物によれば、（４）防食性および防汚性に優れ、かつ（５）透明性が高い、船舶や水中構造物の外装に適した硬化膜を得ることができる。

### 発明を実施するための形態

[0010] 本発明の実施の形態について、詳細に説明すると以下の通りである。

#### [0011] コーティング組成物

本発明によるコーティング組成物は、以下の３つのポリマー成分を含んでなる。

- (A) アルコキシ変性されたシラン基を側鎖に有するポリシラザン
- (B) 末端がアルキル置換された、ポリジアルキルシロキサン
- (C) 末端に水酸基を有するポリジアルキルシロキサン。

以下、これらの各ポリマー成分と、そのほかに必要に応じて用いられる添加剤について説明する。

#### [0012] (１) ポリマー成分

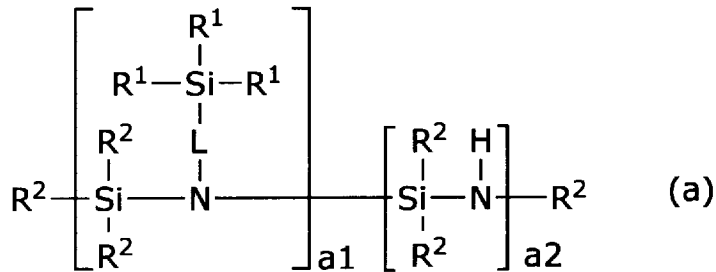
- (A) アルコキシ変性されたシラン基を側鎖に有するポリシラザン

本発明に用いられるポリシラザンは、主として被膜形成時のバインダーとして機能するものである。このポリシラザンは、一般的にはポリシラザンと同様に、ケイ素と窒素からなる主鎖構造に水素や炭化水素基が結合したものであるが、本発明においてはさらにアルコキシ変性されたシラン基を側鎖に有することを特徴としている。このアルコキシ変性されたシラン基によって組成物成分の架橋反応が進行して硬化膜が形成される。このため、本発明によるコーティング組成物は硬化反応のための触媒や重合開始剤を必須としないものである。しかし、一方で硬化反応の進行が速すぎると、硬化膜にクラックが入るなどの問題が起こることがある。このような観点から、硬化反応の進行を適当な速度に調整するために、アルコキシ変性されたシラン基が、トリアルコキシシラン基であることが好ましい。また、トリアルコキシシラン基を構成するアルコキシ基は、炭素数が１～３であることが好ましく、特

にエトキシシラン基が好ましい。

[0013] 本発明において用いることができるポリシラザンは、以下の一般式 (a) で表されるものが好ましい。

[化1]



式中、

R<sup>1</sup>は、水素、炭素数1～3のアルキル基、または炭素数1～3のアルコキシ基であり、R<sup>1</sup>のうち少なくとも一つはアルコキシ基であり、それぞれのR<sup>1</sup>は同一であっても異なってもよく、

R<sup>2</sup>は、水素または炭素数1～3のアルキル基であり、それぞれのR<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよく、式中の2つのR<sup>2</sup>が結合して環状構造を形成してもよく、また式中のいずれかのR<sup>2</sup>が、式(a)で表される他のポリシラザンポリマー単位のR<sup>2</sup>と結合して分岐鎖状構造を形成してもよく、

Lは、単結合または炭素数1～5のアルキレン基であり、それぞれのLは同一であっても異なってもよく、

a1およびa2は、第一の繰り返し単位と、第二の繰り返し単位との重合度を表す数であり、それぞれ0を超える数であり、

第一の繰り返し単位と第二の繰り返し単位は、ランダムに結合していても、ブロックを形成していてもよい。

[0014] 式(a)で表されるポリシラザンは、上記構造式から明らかなように、アルコキシシラン基を側鎖に有する第一の繰り返し単位と、アルコキシシラン基を有しない第二の繰り返し単位とから構成される。ここで、第一の繰り返し単位および第二の繰り返し単位が、それぞれ異なった置換基を有する繰り返し単位の組み合わせであってもよい。

[0015] 第一の繰り返し単位は、アルコキシシラン基を側鎖に有することをひとつの特徴としている。ここでアルコキシシラン基はポリシラザンの主鎖を構成する窒素原子に、直接または炭化水素鎖を介して結合している。具体的には、式 (a) において、L は単結合または炭素数 1～5 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数 2～4 のアルキレン基が特に好ましい。

[0016] また、第一の繰り返し単位は、アルコキシシラン基を有するが、この基は前記した通り、コーティング組成物が硬化する際の活性部分となる。このアルコキシシラン基は、硬化反応の反応速度を適当なものとするために、少なくともひとつのアルコキシ基を有し、三つのアルコキシ基を有することが好ましい。アルコキシ基の数が 1 または 2 のとき、アルコキシシラン基を構成するケイ素原子の残余の結合手には、水素または炭素数 1～3 のアルキル基が結合することができる。また、アルコキシ基の炭素数は、炭素数 1～3 であることが好ましい。

[0017] 本発明においては、このアルコキシシラン基を有するポリシラザンを用いるために、硬化触媒を必要としない。このために硬化触媒を用いることによる表面の欠陥などを低減することができる。したがって、本発明によるコーティング組成物は、むしろ一般的に用いられる硬化触媒を含まないことが好ましい。

[0018] また、第一の繰り返し単位および第二の繰り返し単位は、いずれもポリシラザンの主鎖構造を構成するケイ素原子を含んでいる。これらのケイ素原子は、隣接する繰り返し単位を構成する窒素原子と結合しているが、そのほかの二つの結合手を有している。これらの結合手には、水素または炭素数 1～3 のアルキル基が結合している。この二つの結合手のうち、少なくとも一方は、アルキル基が結合していることが好ましい。また、式 (a) で表されるポリシラザンは、直鎖状構造、分岐鎖状構造、または環状構造を有するものであるが、末端にも水素または炭素数 1～3 のアルキル基が結合している。なお、これらのうち直鎖状構造を有するポリシラザンが好ましい。

[0019] 式 (a) で表されるポリシラザンにおいて、第一の繰り返し単位と第二の

繰り返し単位の重合比は、繰り返し単位を構成する置換基や、コーティング組成物の効果速度などに応じて、適宜調整することができる。しかしながら、コーティング組成物を塗布した後に、十分な硬化速度を得るためには第一の繰り返し単位の比率が高いことが好ましく、一方で硬化膜に発生するクラックなどの欠陥を防ぐためには、第二の繰り返し単位の比率が高いことが好ましい。このような観点から、第一の繰り返し単位と第二の繰り返し単位との配合比、すなわち式 (a) における  $a_1 : a_2$  は、 $0.01 : 0.99 \sim 0.35 : 0.65$  であることが好ましく、 $0.08 : 0.92 \sim 0.25 : 0.75$  であることがより好ましい。なお、本発明に用いられるポリシラザンは、本発明に効果を損なわない範囲で、第一の繰り返し単位または第二の繰り返し単位とは異なる繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0020] 式 (a) で表されるポリシラザンの重量平均分子量は特に限定されないが、コーティング組成物の塗布性、形成される硬化膜の機械特性などを十分なレベルで維持するために、 $500 \sim 50,000$  であることが好ましく、 $1,000 \sim 20,000$  であることがより好ましい。なお、本発明において重量平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィーによるスチレン換算重量平均分子量である。

[0021] また、本発明において用いられるポリシラザンは、常温で液体状であることが好ましい。本発明によるコーティング組成物であるポリシラザンが液体状であることによって、組成物の成分として溶剤を用いなくても液体状の組成物を得ることができるからである。ポリシラザンが液体状である場合、その粘度は室温における動粘度が  $5 \sim 200 \text{ c s t}$  であることが好ましい。

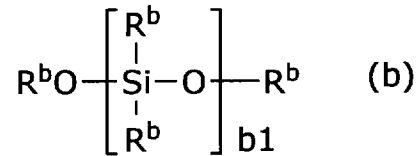
[0022] (B) 末端がアルキル置換された、ポリジアルキルシロキサン

本発明によるコーティング組成物は、末端がアルキル置換された、ポリジアルキルシロキサンを含んでなる。このシロキサン化合物は、末端が活性ではないために反応性に乏しく、コーティング組成物の硬化反応に対する寄与は小さい。しかしながら、硬化反応の際に反応性のポリマー成分とマトリックスを構成して硬化膜を形成し、硬化膜の撥水性を改良する作用を有するも

のである。

[0023] 本発明において、好ましく用いられる、ポリジアルキルシロキサン (B) は、下記一般式 (b) で表されるものである。

[化2]



式中、

R<sup>b</sup>は、炭素数1～3のアルキル基であり、それぞれのR<sup>b</sup>は同一であっても異なってもよく、式中の2つのR<sup>b</sup>が結合して環状構造を形成してもよく、また式中のいずれかのR<sup>b</sup>が、式 (b) で表される他のジアルキルシロキサン単位のR<sup>b</sup>と結合して分岐鎖状構造を形成してもよく、

b1は重合度を表す数であり、0を超える数である。

[0024] 式 (b) で表されるポリジアルキルシロキサンは、直鎖状構造、分岐鎖状構造、または環状構造のいずれを有していてもよいが、これらのうち直鎖状構造を有するものが好ましい。

[0025] 式 (b) で表されるポリジアルキルシロキサンの重量平均分子量は特に限定されないが、コーティング組成物の塗布性、形成される硬化膜の機械特性などを十分なレベルで維持するために、350～70,000であることが好ましく、1,000～35,000であることがより好ましい。

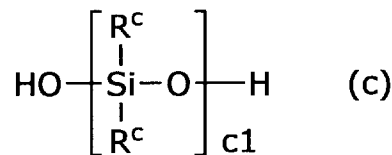
[0026] また、本発明において用いられるポリジアルキルシロキサン (B) は、常温で液体状であることが好ましい。このポリジアルキルシロキサン (B) が液体であると、本発明によるコーティング組成物の成分として溶剤を用いずに液体状の組成物を得ることが容易となる。ポリジアルキルシロキサン (B) が液体状である場合、その粘度は室温における動粘度が2～20,000 c s t であることが好ましく、10～2,000 c s t であることがより好ましい。動粘度が20,000 c s t 以下であると、塗膜形成を困難にする相分離が起こりにくいので好ましい。

[0027] (C) 末端に水酸基を有するポリジアルキルポリシロキサン

本発明によるコーティング組成物は、末端に水酸基を有するポリジアルキルシロキサンを含んでなる。このシロキサン化合物は、主鎖構造が前記ポリジアルキルシロキサンと近似した構造なので、硬化膜の撥水性を改良する作用を有する。そして、一方で活性基である水酸基を有しているので、前記のポリシラザン (A) と反応して硬化膜の形成に直接寄与し、硬化膜のヤング率を低下させる作用も有する。この結果、硬化膜の厚膜化も可能となる。

[0028] 本発明において、好ましく用いられる、ポリジアルキルシロキサン (C) は、下記一般式 (c) で表されるものである。

[化3]



式中、

R<sup>o</sup>は、炭素数1～3のアルキル基であり、それぞれのR<sup>o</sup>は同一であっても異なってもよく、式中の2つのR<sup>o</sup>が結合して環状構造を形成してもよく、また式中のいずれかのR<sup>o</sup>が、式(c)で表される他のポリジアルキルシロキサン単位のR<sup>o</sup>と結合して分岐鎖状構造を形成してもよく、

c1は重合度を表す数であり、0を超える数である。

[0029] 式(c)で表されるポリジアルキルシロキサンは、直鎖状構造、分岐鎖状構造、または環状構造のいずれを有していてもよいが、これらのうち直鎖状構造を有するものが好ましい。

[0030] 式(c)で表されるポリジアルキルシロキサンの重量平均分子量は特に限定されないが、コーティング組成物の塗布性、形成される硬化膜の機械特性などを十分なレベルで維持するために、700～90,000であることが好ましく、1,000～80,000であることがより好ましい。

[0031] また、本発明において用いられるポリジアルキルシロキサン (C) も、ポリジアルキルシロキサン (B) と同様に常温で液体であることが好ましい。

ポリジアルキルシロキサン（C）が液体状である場合、その粘度は室温における動粘度が5～50,000 c s tであることが好ましく、10～30,000 c s tであることがより好ましい。動粘度が50,000 c s t以下であると無溶剤での塗布工程が容易となり好ましい。また、塗膜の相分離を抑制するためポリジアルキルシロキサン（B）の動粘度が小さい方が好ましい。

[0032] 本発明において、これらのポリマー成分の配合比は、用いられるポリマー成分の種類、目的とする硬化膜の用途などに応じて任意に調整することができる。しかしながら、船舶の塗装として用いる場合には、十分な防汚性、防食性などを達成するために、前記ポリシラザン（A）100重量部に対する前記ポリジアルキルシロキサン（B）および前記ポリジアルキルシロキサン（C）の配合量が、それぞれ3～20重量部および7～30重量部であることが好ましく、それぞれ5～10重量部および10～20重量部であることがより好ましい。配合比はポリジアルキルシロキサン（C）よりポリジアルキルシロキサン（B）が少ないことが好ましい。

[0033] （2）防汚剤

本発明によるコーティング組成物から形成された硬化膜は、組成物が前記したポリマー成分のみから構成された場合であっても、高い防汚性を達成できるものである。また、前記のポリマー成分のみから構成された組成物から形成される硬化膜は高い透明性を達成することもできる。このため、例えば模様を有する基板の被覆層として硬化膜を形成させるような場合には、本発明によるコーティング組成物は防汚剤を含まないことが好ましい。

[0034] 一方で、透明性を犠牲にしてもより高い防汚性が望まれる場合もある。例えば船舶の船底部分には意匠性よりも防汚性の高い塗装が望ましい。このような場合には、前記ポリマー成分に加えて、防汚剤をさらに添加することもできる。このような場合には任意の防汚剤を用いることができる。しかしながら、有機スズ、有機ヒ素、有機水銀などは環境に対して負荷が大きいのでそれらを用いることは好ましくない。本発明によるコーティング組成物に用

いられる防汚剤は、必要な場合には、酸化第一銅（ $Cu_2O$ ）、ジंकピリチオンなどのピリチオン類が用いられる。これらのうち最も好ましいのは酸化第一銅である。本発明によるコーティング組成物が酸化第一銅を含む場合には、組成物全体の50体積%以下の割合で含むことができ、40体積%程度の添加量で高い防汚性を達成できる。

[0035] (3) ヤング率調整剤

本発明によるコーティング組成物により形成される硬化膜は、被覆膜として用いられることが多い。特に船舶の外装などに用いられる場合には、その被覆膜に応力がかかることが多いので、被覆膜には機械的特性が要求される。例えば、ヤング率が過度に高いと、応力などによって被覆膜が破壊されやすくなるので、ヤング率を適当なレベルに調整することが必要となる。このような目的で、本発明によるコーティング組成物は、アクリル樹脂またはメタクリル樹脂を含むことができる。好ましい樹脂としては、アクリルポリオールが挙げられる。アクリルポリオールは、水酸基を有しているので前記ポリシラザン（A）や前記ジアルキルシロキサン（C）と反応し、形成される硬化膜のヤング率を低減させる作用を有する。このようなアクリルポリオールは、例えばSetalux 1184、1903（いずれも商品名、米国Nuplex社製）などが市販されている。このようなヤング率調整剤は、用いられる場合には、前記ポリシラザン（A）100重量部に対して、5～20重量部添加されることが好ましい。

[0036] (4) 溶剤

本発明によるコーティング組成物は、前記ポリマー成分のいずれかが常温で液体である場合、さらなる溶剤を添加しなくても液状の組成物とすることができる。このようにコーティング組成物が溶剤を含まない場合、その組成物から形成された硬化膜が水に接触した場合にも溶剤の溶出が無いため、環境への負荷を低減できる。また、硬化膜を得るために基材表面にコーティング組成物を塗布する際に、不揮発性成分が少ないと、一回の塗装で厚い塗膜を形成できるので、厚い塗膜が必要な場合に複数回の塗布を行う必要が無く

、製造コストを低減することができる。これらの観点から、コーティング組成物が溶剤を含まないことが好ましい。

[0037] ここで、溶剤とは常温で液体であり、コーティング組成物の各成分を溶解し得るものをいう。具体的には、エチ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エチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのジエチレングリコールジアルキルエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、アセトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類、酢酸エチル、乳酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの環状エステル類などが挙げられる。

[0038] 本発明によるコーティング組成物の溶剤の含有量は、組成物の総重量を基準として、

30重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、全く含まないことが最も好ましい。必要に応じて顔料や塗膜強度を向上させるためのフィラーを加えても良い。

#### [0039] コーティング組成物の調製方法

本発明によるコーティング組成物は、前記の各成分を混合し、均一に分散

または溶解させることによって調製することができる。ここで、混合順序は特に限定されない。また、本発明によるコーティング組成物が溶剤を含まないか、溶剤の配合量が少ない場合には、比較的粘度の高い組成物が形成される。このために、組成物の調製には機械式分散機を用いることが好ましい。

[0040] また、本発明によるコーティング組成物は、後述するように、基材表面に塗布した後に加熱して硬化させることができる。この加熱によってポリマー成分が反応することによって組成物が硬化して被膜が形成される。ここで、塗布前に、組成物を加熱してコーティング組成物中の成分を予備的に反応させることもできる。このような反応を行う場合には、組成物を20～40℃で1～2時間攪拌することにより行うのが一般的である。

#### [0041] 硬化膜の形成方法

本発明による硬化膜は、前記したコーティング組成物を基材上に塗布し、硬化させることによって得ることができる。より具体的には、以下の工程により硬化膜が形成される。

[0042] まず、前記したコーティング組成物を基板に塗布する。コーティング組成物の塗布は、従来知られた任意の方法により行うことができる。具体的には、浸漬塗布、ロールコート、バーコート、刷毛塗り、スプレーコート、ドクターコート、フローコート、スピコート、およびスリット塗布等から任意に選択することができる。また組成物を塗布する基材としては、金属板、木材、ガラス基板、樹脂フィルム等の適当な基材を用いることができる。本発明による硬化膜は、防汚性に優れており、特に船舶の外装や水中構造物の被覆に用いられることが好ましい。このため、基材としては、船舶の外装材料、水中構造の部品などが好ましい。

[0043] 塗布により形成される硬化前の膜厚は特に限定されないが、形成される硬化膜十分な防汚性能を長期間にわたって発揮するために50μm以上であることが好ましく、100μm以上であることがより好ましい。一方で、材料のコストや、塗装回数の増加に伴う製造コストを低減させるために、500μm以下であることが好ましく、300μm以下であることがより好ましい。

。

[0044] 塗布された塗膜は、引き続き加熱されて硬化される。加熱温度および加熱時間は、十分に硬化反応を進行させ、かつコストが低くなるように調整される。具体的には、加熱温度は、一般に20～100℃、好ましくは25～80℃であり、加熱時間は、一般に1～24時間、好ましくは2～8時間である。なお、本発明によるコーティング組成物は、加熱を水蒸気含有雰囲気において行うことにより硬化反応が促進されるので、50～90%RHの雰囲気中で加熱を行うことが好ましい。

[0045] このようにして形成された硬化膜の膜厚は、好ましくは30～300μm、より好ましくは50～200μmである。

[0046] 以下に実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例、比較例により何ら限定されるものではない。

#### [0047] 実施例1

ステンレススチール製容器にトリエトキシ変成ポリメチル／ポリジメチルシラザン（ポリシラザン（A）、K i O N H T A 1 5 0 0 s l o w c u r e（商品名、クラリアント社製））を2610g計量し、室温で攪拌機D i s p e r m a t A E 1 C（商品名、VMA-Getzmann社製）を用いて200rpmで攪拌しながら非反応性ポリジメチルシロキサン（ポリジアルキルシロキサン（B）、S i g m a - A l d r i c h社製、粘度：50cst）を129gを徐々に加え、続いてヒドロキシ変成ポリジメチルシロキサン（ポリジアルキルシロキサン（C）、S i g m a - A l d r i c h社製、粘度：65cst）を261gを徐々に加えた。添加終了後、1000rpmで10分間攪拌を行い、コーティング組成物とした。

#### [0048] 実施例2

ポリシラザン（A）を2400g、ポリジアルキルシロキサン（B）を120g、ポリジアルキルシロキサン（C）を480gとし、実施例1と同じ手順でコーティング組成物を調製した。

#### [0049] 実施例3

ポリシラザン (A) を 2223 g、ポリジアルキルシロキサン (B) を 111 g、ポリジアルキルシロキサン (C) を 444 g とし、実施例 1 と同じ手順で混合物を調製した。引き続き、200 rpm で攪拌しながらアクリルポリオール (Setalux C-1184 SS-51 (商品名、Nuplex Resins 社製)) 222 g を徐々に加えた。添加終了後、攪拌をしながら 60°C に加熱し 3 時間反応を行い、コーティング組成物とした。

#### [0050] 実施例 4

ポリシラザン (A) を 2214 g、ポリジアルキルシロキサン (B) を 111 g、ポリジアルキルシロキサン (C) を 444 g とし、実施例 1 と同じ手順で混合物を調製した。ただし、この混合物を調製する過程で、酸化第一銅 9 g を 2 度に分けて加えた。引き続きアクリルポリオールを 222 g に変更し、実施例 3 と同じ手順で反応を行い、最後に 5000 rpm で 15 分間攪拌を行うことでコーティング組成物を調製した。

#### [0051] 実施例 5

ポリシラザン (A) を 2610 g、ポリジメチルシロキサン (ポリジアルキルシロキサン (B'))、Sigma-Aldrich 社製、粘度: 20 cst) を 129 g、ポリジメチルシロキサン (ポリジアルキルシロキサン (C'))、Sigma-Aldrich 社製、粘度: 20,000 cst) を 261 g にそれぞれ変更し、実施例 1 と同じ手順でコーティング組成物を調製した。

#### [0052] 比較例

ポリシラザン (A) のみからなるコーティング組成物を準備した。

#### [0053] 硬化膜の特性評価

各コーティング組成物を、基材の表面にバーコーターを用いて、硬化前膜厚が 120  $\mu\text{m}$  となるように塗布した。得られた塗膜を、60°C 60% RH の条件下、6 時間加熱して硬化膜を得た。なお、比較例については、硬化前膜厚を 120  $\mu\text{m}$  とすると硬化過程でクラックが発生するため、硬化前膜厚を 12  $\mu\text{m}$  となるように塗布を行った。得られた硬化膜について、下記の通

り、物性値を評価した。

[0054] (a) 溶媒溶出性

基材として用いたスライドガラスにバーコーターで各コーティング組成物を塗膜厚さ120 $\mu$ mに塗布した。実験室条件で16日間乾燥したあと。ヘキサン50mLに24時間浸漬し、30 $^{\circ}$ Cで溶剤を乾燥した。ヘキサンの浸漬前後で重量を測定し、その差から、ヘキサンに対する溶解性が高い非反応性ポリシロキサン（ポリシロキサン（B））が溶出するか否かを評価した。いずれの組成物においても、ポリシロキサン（B）の溶出は認められなかった。

[0055] (b) 水接触角

Digidrop（GBX Instruments社製）を用いて、5回の水接触角の測定を行い、その平均値を測定値とした。得られた結果は表3に示すとおりであった。

[0056] (c) 基盤目試験

NF T30-038（フランス規格）に準じて実施した。3回の測定を行いその平均値を測定値とした。なお、評価基準は、剥離している被膜面積の割合を目視で評価し、以下の表1に示した基準でランク付けした。得られた結果は表3に示す通りであった。

[表1]

評価	剥離%
0	0%
1	5%
2	5%~15%
3	15%~35%
4	35%~65%
5	65%以上

[0057] (d) 実暴試験

基材として用いたPVC板（150 $\times$ 210mm<sup>2</sup>）2枚にバーコーターでコーティング組成物を塗布し、硬化させて硬化膜を得た。得られた硬化膜を資料として、NF T34-552（フランス規格）に準じて、トゥーロン

湾に浮かべた筏で実暴事件を実施した。評価は、IファクターおよびGファクターを表2に示した基準で評価したときのN値 ( $N = \sum (I * G)$ ) の比較により行った。

[表2]

表2

Iファクター (汚れの表面の覆い方%)		Gファクター (状態)	
評価	%	評価	
0	汚れなし	0	バイオフィルム
1	10%未満	1	非付着藻類
2	10%~20%	2	付着藻類とフジツボ類
3	20%~40%	3	フジツボ類
4	40%~60%		
5	60%~100%		

得られた結果は表3に示す通りであった。

[0058] (e) 伸び率

ASTM D 522に準拠してコニカルマンドレル試験を実施した。3回測定を行い、その平均値を測定値とした。得られた結果は表3に示す通りであった。

[表3]

表3

	水接触角	碁盤目試験	実暴試験 N値 7ヶ月後	伸び率
実施例1	115°	1	6	25%
実施例2	115°	1	16	25%
実施例3	115°	2	14	18%
実施例4	120°	0	0	7%
実施例5	110°	1	8	20%
比較例	97°	0	25	12%

[0059] (f) 浸食性および防汚性

実施例1のコーティング組成物を基材としてのアルミニウム板に塗布し、硬化させた。得られた硬化膜に塩水を噴霧して放置し、浸食の有無を確認したところ、1100時間後の状態で、市販のエポキシプライマーと同等の防食性能を有することが確認された。

[0060] また、10ヶ月間の海洋へ浸漬して防汚性を評価したところ、市販のIntersleek 700 (商品名、アクゾノベル社製) と同等の防汚性能

を有することを確認した。

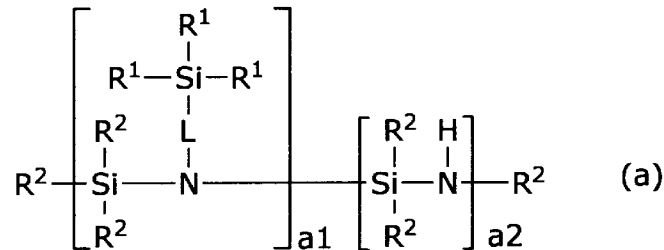
さらに実施例4のコーティング組成物を基材としてのアルミニウム板に塗布し、硬化させて得た硬化膜を、10ヶ月間の海洋へ浸漬して防汚性を評価したところ、市販のIntersleek 700（商品名、アクゾノベル社製）と同等の防汚性能を有することを確認した。

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) アルコキシ変性されたシラン基を側鎖に有するポリシラザンと、  
 (B) 末端がアルキル置換された、ポリジアルキルシロキサンと、  
 (C) 末端に水酸基を有するポリジアルキルシロキサンと、  
 を含んでなることを特徴とするコーティング組成物。

[請求項2] 前記ポリシラザン (A) が下記一般式 (a) :

[化1]



(式中、

R<sup>1</sup>は、水素、炭素数1～3のアルキル基、または炭素数1～3のアルコキシ基であり、R<sup>1</sup>のうち少なくとも一つはアルコキシ基であり、それぞれのR<sup>1</sup>は同一であっても異なってもよく、

R<sup>2</sup>は、水素または炭素数1～3のアルキル基であり、それぞれのR<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよく、式中の2つのR<sup>2</sup>が結合して環状構造を形成してもよく、また式中のいずれかのR<sup>2</sup>が、式(a)で表される他のポリシラザンポリマー単位のR<sup>2</sup>と結合して分岐鎖状構造を形成してもよく、

Lは、単結合または炭素数1～5のアルキレン基であり、それぞれのLは同一であっても異なってもよく、

a<sub>1</sub>およびa<sub>2</sub>は、第一の繰り返し単位と、第二の繰り返し単位との重合度を表す数であり、それぞれ0を超える数であり、

第一の繰り返し単位と第二の繰り返し単位は、ランダムに結合していても、ブロックを形成していてもよい)

で表される、請求項1に記載のコーティング組成物。

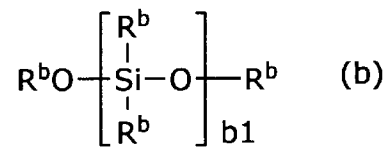
[請求項3]

前記a1と前記a2との比率a1 : a2が、0.01 : 0.99～0.35 : 0.65である、請求項1または2に記載のコーティング組成物。

[請求項4]

前記ポリジアルキルシロキサン(B)が下記一般式(b) :

[化2]



(式中、

R<sup>b</sup>は、炭素数1～3のアルキル基であり、それぞれのR<sup>b</sup>は同一であっても異なってもよく、式中の2つのR<sup>b</sup>が結合して環状構造を形成してもよく、また式中のいずれかのR<sup>b</sup>が、式(b)で表される他のジアルキルシロキサン単位のR<sup>b</sup>と結合して分岐鎖状構造を形成してもよく、

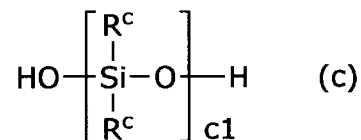
b1は重合度を表す数であり、0を超える数である)

で表される、請求項1～3のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

[請求項5]

前記ポリジアルキルシロキサン(C)が下記一般式(c) : で表される、請求項1～3のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

[化3]



(式中、

R<sup>c</sup>は、炭素数1～3のアルキル基であり、それぞれのR<sup>c</sup>は同一であっても異なってもよく、式中の2つのR<sup>c</sup>が結合して環状構造を形成してもよく、また式中のいずれかのR<sup>c</sup>が、式(c)で表され

る他のポリジアルキルシロキサン単位のR<sup>o</sup>と結合して分岐鎖状構造を形成してもよく、

c 1 は重合度を表す数であり、0 を超える数である)

で表される、請求項1～4のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

[請求項6] 前記ポリシラザン(A) 100重量部に対する前記ポリジアルキルシロキサン(B)および前記ポリジアルキルシロキサン(C)の配合量が、それぞれ3～20重量部および7～30重量部である、請求項1～5のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

[請求項7] 前記ポリシラザン(A)、前記ポリジアルキルシロキサン(B)、および前記ポリジアルキルシロキサン(C)の重量平均分子量が、それぞれ500～50,000、350～70,000、および700～90,000である、請求項1～6のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

[請求項8] アクリルポリオールをさらに含んでなる、請求項1～7のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

[請求項9] 酸化第一銅をさらに含んでなる、請求項1～8のいずれか1項に記載のコーティング組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載のコーティング組成物を基材上に塗布し、硬化させることによって得られたことを特徴とする硬化膜。

[請求項11] 請求項10に記載の硬化膜で被覆されたことを特徴とする船舶。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/067581

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C09D183/16(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)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)  
C09D183/16, B32B27/00, B32B27/30, C09D4/02, C09D5/16, C09D7/12, C09D183/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2012-153849 A (Yokohama Oils & Fats Industry Co., Ltd.), 16 August 2012 (16.08.2012), claims 1 to 4; examples 1 to 7 (Family: none)	1-11
A	JP 5-238827 A (Tonen Corp.), 17 September 1993 (17.09.1993), claims 1, 2; examples 1 to 6 (Family: none)	1-11
A	JP 2011-148844 A (Kikusui Chemical Industries Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), claims 1 to 6; paragraphs [0037], [0038]; examples 1 to 21 (Family: none)	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 07 October, 2014 (07.10.14)	Date of mailing of the international search report 14 October, 2014 (14.10.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/067581

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 9-157528 A (Tonen Corp.), 17 June 1997 (17.06.1997), claims 1 to 4; examples 1 to 4 (Family: none)	1-11
A	JP 2004-529998 A (Kion Corp.), 30 September 2004 (30.09.2004), claims 1 to 26; examples 1 to 6 & US 2002/0165319 A1 & EP 1368429 B1 & WO 2002/068535 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C09D183/16(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)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（IPC））  
 Int.Cl. C09D183/16, B32B27/00, B32B27/30, C09D4/02, C09D5/16, C09D7/12, C09D183/04

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 1971-2014年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2014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	JP 2012-153849 A（横浜油脂工業株式会社）2012.08.16, 請求項1-4、実施例1-7（ファミリーなし）	1-11
A	JP 5-238827 A（東燃株式会社）1993.09.17, 請求項1、2、実施例1-6（ファミリーなし）	1-11
A	JP 2011-148844 A（菊水化学工業株式会社）2011.08.04, 請求項1-6、段落【0037】、【0038】、実施例1-21（ファミリーなし）	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 07.10.2014	国際調査報告の発送日 14.10.2014
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 増永 淳司 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V	4511
--	---	----	------

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
A	JP 9-157528 A (東燃株式会社) 1997.06.17, 請求項1-4、実施例1-4 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-529998 A (キーオン・コーポレーション) 2004.09.30, 請求項1-26、実施例1-6 & US 2002/0165319 A1 & EP 1368429 B1 & WO 2002/068535 A1	1-11