(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6103964号
(P6103964)
(45)発行日　平成29年3月29日(2017.3.29)　(24)登録日　平成29年3月10日(2017.3.10)

(51)Int.Cl.		F I		
C09D 163/00	(2006.01)	C09D	163/00	
C09D 5/00	(2006.01)	C09D	5/00	D
C09D 7/12	(2006.01)	C09D	7/12	
C09D 163/02	(2006.01)	C09D	163/02	
C09D 163/04	(2006.01)	C09D	163/04	

請求項の数 15　(全 22 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2013-19513(P2013-19513)
(22)出願日　平成25年2月4日(2013.2.4)
(65)公開番号　特開2014-148639(P2014-148639A)
(43)公開日　平成26年8月21日(2014.8.21)
審査請求日　平成27年11月4日(2015.11.4)

(73)特許権者　390033628
中国塗料株式会社
広島県大竹市明治新開１番７
(74)代理人　110001070
特許業務法人ＳＳＩＮＰＡＴ
(72)発明者　仁井本　順治
広島県大竹市明治新開１番７　中国塗料株式会社内

審査官　上條　のぶよ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】２成分型プライマー、プライマー塗膜、積層防汚塗膜および基材の防汚方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

エポキシ樹脂、ＭＸＤＡ（メタキシレンジアミン）マンニッヒ変性硬化剤、石膏（但し、結晶石膏を除く。）および顔料（但し、石膏を除く。）を含む２成分型プライマーであって、

該プライマーから形成される乾燥塗膜中の石膏および顔料の体積濃度が４０～５０％である２成分型プライマー。

【請求項２】

前記２成分型プライマーが、前記エポキシ樹脂としてビスフェノール型エポキシ樹脂を含有する、請求項１に記載の２成分型プライマー。

【請求項３】

前記２成分型プライマーが、前記エポキシ樹脂として、さらに、ノボラック型エポキシ樹脂を含有する、請求項２に記載の２成分型プライマー。

【請求項４】

前記エポキシ樹脂と硬化剤との反応比が０．５～１．０である、請求項１～３の何れか１項に記載の２成分型プライマー。

【請求項５】

前記石膏の含有量が、エポキシ樹脂１００重量部に対して５～３００重量部である、請求項１～４の何れか１項に記載の２成分型プライマー。

【請求項６】

さらに、硬化促進剤を含有する、請求項１～５の何れか１項に記載の２成分型プライマー。
【請求項７】
さらに、石油樹脂を含有する、請求項１～６の何れか１項に記載の２成分型プライマー。
【請求項８】
非鉄金属用である、請求項１～７の何れか１項に記載の２成分型プライマー。
【請求項９】
船舶プロペラ用である、請求項１～８の何れか１項に記載の２成分型プライマー。
【請求項１０】
請求項１～９の何れか１項に記載の２成分型プライマーから形成されたプライマー塗膜（Ｐ）。
【請求項１１】
請求項１０に記載のプライマー塗膜（Ｐ）と、該プライマー塗膜（Ｐ）の表面に形成された防汚塗膜（Ｑ）とを含む、積層防汚塗膜。
【請求項１２】
前記防汚塗膜（Ｑ）が、シリコーン樹脂含有組成物から形成された塗膜である、請求項１１に記載の積層防汚塗膜。
【請求項１３】
基材の表面を、基材／前記プライマー塗膜（Ｐ）／前記防汚塗膜（Ｑ）の順序となるように請求項１１または１２に記載の積層防汚塗膜で被覆する、基材の防汚方法。
【請求項１４】
前記基材が非鉄金属である、請求項１３に記載の基材の防汚方法。
【請求項１５】
前記基材が船舶プロペラである、請求項１３または１４に記載の基材の防汚方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、２成分型プライマー、プライマー塗膜、積層防汚塗膜および基材の防汚方法に関し、特に、非鉄金属面に対し有用な２成分型プライマー、プライマー塗膜、積層防汚塗膜および防汚方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
船舶プロペラ（以下単に「プロペラ」ともいう。）の多くの材質は真鍮等の銅化合物である。これら非鉄金属の表面は、海水中に長期間曝されることにより、その表面に、カキ、イガイ、フジツボ等の動物類、海苔等の植物類、またはバクテリア類などの各種水棲生物が付着、繁殖し、プロペラによる推進力の低下、海水成分による腐食等の問題があった。
【０００３】
これらの各種水棲生物の付着、繁殖等を防止するために、プロペラ表面には防汚塗料が塗布され、防汚塗膜が形成されるが、真鍮等の銅化合物は表面活性が低い合金であり、プロペラに防汚塗膜を強固に付着させることは困難であった。そこで、プロペラとこの防汚塗膜との付着性を高めるために、通常、両者の間にはプライマー層が設けられる。
【０００４】
前記プライマー層は、高速回転するプロペラにかかる高せん断力に耐えることも必要であり、このようなプライマー層を形成するための塗料として、現在では、ビニルブチラール樹脂をバインダーとし、クロム化合物（ジンククロメート）と燐酸を使用した、ジンククロメートの酸化作用により付着性を確保するエッチングプライマーが多く使用されている。しかし、ジンククロメートは人体への影響（発ガン性）が問題視されており、クロム化合物（ジンククロメート）を含有しない塗料の開発が望まれている。

【０００５】
この課題に対し、本願出願人は、エポキシ樹脂と硬化剤とを含有するプライマー組成物を用いることにより、プロペラに防汚塗膜を強固に付着可能なプライマー塗膜を形成することができ、プロペラ表面の汚染を長期間防止することができることを報告している（特許文献１）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開２００８－１４４０２０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、前記特許文献に記載のプライマー塗膜は、非鉄金属およびプロペラに対し、十分な付着性を示さない場合があった。
【０００８】
本発明は、前記問題を鑑みてなされたものであり、クロム化合物を含有することなしに、基材、特に非鉄金属およびプロペラへの付着性が良好な、硬化性に優れる２成分型プライマーを提供することを課題とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
このような状況のもと、本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、エポキシ樹脂、特定の硬化剤、石膏および特定量の顔料を含む２成分型プライマーによれば、前記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。
本発明の構成例は以下の通りである。
【００１０】
［１］　エポキシ樹脂、ＭＸＤＡ（メタキシレンジアミン）マンニッヒ変性硬化剤、石膏（但し、結晶石膏を除く。）および顔料（但し、石膏を除く。）を含む２成分型プライマーであって、
該プライマーから形成される乾燥塗膜中の石膏および顔料の体積濃度が４０～５０％である２成分型プライマー。
【００１１】
［２］　前記２成分型プライマーが、前記エポキシ樹脂としてビスフェノール型エポキシ樹脂を含有する、［１］に記載の２成分型プライマー。
［３］　前記２成分型プライマーが、前記エポキシ樹脂として、さらに、ノボラック型エポキシ樹脂を含有する、［２］に記載の２成分型プライマー。
【００１２】
［４］　前記エポキシ樹脂と硬化剤との反応比が０．５～１．０である、［１］～［３］の何れかに記載の２成分型プライマー。
【００１３】
［５］　前記石膏の含有量が、エポキシ樹脂１００重量部に対して５～３００重量部である、［１］～［４］の何れかに記載の２成分型プライマー。
【００１４】
［６］　さらに、硬化促進剤を含有する、［１］～［５］の何れかに記載の２成分型プライマー。
［７］　さらに、石油樹脂を含有する、［１］～［６］の何れかに記載の２成分型プライマー。
【００１５】
［８］　非鉄金属用である、［１］～［７］の何れかに記載の２成分型プライマー。
［９］　船舶プロペラ用である、［１］～［８］の何れかに記載の２成分型プライマー。

【００１６】
［１０］　［１］～［９］の何れかに記載の２成分型プライマーから形成されたプライマー塗膜（Ｐ）。
【００１７】
［１１］　［１０］に記載のプライマー塗膜（Ｐ）と、該プライマー塗膜（Ｐ）の表面に形成された防汚塗膜（Ｑ）とを含む、積層防汚塗膜。
［１２］　前記防汚塗膜（Ｑ）が、シリコーン樹脂含有組成物から形成された塗膜である、［１１］に記載の積層防汚塗膜。
【００１８】
［１３］　基材の表面を、基材／前記プライマー塗膜（Ｐ）／前記防汚塗膜（Ｑ）の順序となるように［１１］または［１２］に記載の積層防汚塗膜で被覆する、基材の防汚方法。
［１４］　前記基材が非鉄金属である、［１３］に記載の基材の防汚方法。
［１５］　前記基材が船舶プロペラである、［１３］または［１４］に記載の基材の防汚方法。
【発明の効果】
【００１９】
本発明の２成分型プライマーによれば、硬化性に優れ、実用強度の発現が早く、基材、特に非鉄金属およびプロペラへの付着性が良好であり、さらに、上塗り塗膜との付着性が良好であるクロム化合物フリーのプライマー塗膜を形成することができる。
また、本発明によれば、基材、特に非鉄金属面との付着性、強度、長期防食性および長期防汚性等にバランス良く優れた積層防汚塗膜を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００２０】
≪２成分型プライマー≫
本発明の２成分型プライマー（以下単に「プライマー」ともいう。）は、エポキシ樹脂、ＭＸＤＡマンニッヒ変性硬化剤、石膏（但し、結晶石膏を除く。以下同様。）および顔料（但し、石膏を除く。以下同様。）を含み、該プライマーから形成される乾燥塗膜中の石膏および顔料の体積濃度（以下「ＰＶＣ」ともいう。）が４０～５０％である。
このようなプライマーによれば、硬化性に優れ、実用強度の発現が速く、基材、特に非鉄金属面およびプロペラへの付着性が良好であり、さらに、上塗り塗膜との付着性が良好であるクロム化合物フリーのプライマー塗膜を形成することができる。
【００２１】
プロペラは、海洋中のごみを巻き込みダメージを受けたり、高速回転により発生する気泡のためキャビテーションを起こしやすく、該プロペラ上に形成されるプライマー塗膜には強靭な付着性、塗膜強度および耐衝撃性（耐キャビテーション性）が要求される。また、プライマーには、塗装後速やかに硬化し、実用強度の発現が早い塗膜を形成できることも要求される。得られるプライマー塗膜は、防汚性および耐キャビテーション性等のために上塗りされることが多いシリコーン塗膜との良好な付着性を有することが望ましい。
本発明のプライマーは、これら要求を充分に満足するプライマーであり、該プライマーによれば、これら要求を充分に満足するプライマー塗膜を形成することができる。
【００２２】
また、本発明のプライマーは、石膏および顔料等を含むため、クロム化合物を有しなくても防食性に優れたプライマー塗膜を形成することができる。このため、塗装安全性、環境安全性に優れたプライマーが得られる。
【００２３】
以上のことなどから、本発明のプライマーは、非鉄金属、特に、プロペラに塗装するためのプライマーとして好適に使用することができる。
【００２４】
＜エポキシ樹脂＞

前記エポキシ樹脂は、その接する基材に対し強い接着力を示し、機械的性質等に優れ、後述する硬化剤を用いれば容易に硬化するため好ましい。

前記エポキシ樹脂は、１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００２５】

前記エポキシ樹脂としては、本発明の効果を損なわないものである限り特に制限されないが、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂（例；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂）、ダイマー酸変性エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、エポキシ化油系エポキシ樹脂が挙げられる。

【００２６】

これらの中でも、基材への付着力および耐食性に優れるなどの点から、汎用のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

さらに、硬化性を向上させ、実用強度を有する塗膜を速やかに得ることができるなどの点から、前記ビスフェノールＡ型およびビスフェノールＦ型エポキシ樹脂は２５℃において半固形状のものが好ましく、また、塗膜強度（硬さ）が高すぎず、プロペラ等に用いた時に充分な強度を有する塗膜が得られる等の点から、これらを単独で使用するより、ノボラック型エポキシ樹脂と併用することが特に望ましい。

【００２７】

２５℃において半固形状のエポキシ樹脂とは、ＮＶ１００％時の２５℃における粘度が、好ましくは１０００センチポイズ以上、より好ましくは１００００センチポイズ以上の高粘調なエポキシ樹脂のことをいう。

【００２８】

前記エポキシ樹脂として、常温（５～３５℃、ＪＩＳ Ｚ ８７０３。以下同様。）で液状のものは、「エポトートＹＤ－１２８（商品名）」（新日鐵住金（株）製、エポキシ当量１８４～１９４、粘度１２，０００～１５，０００ｃＰｓ／２５℃）、「ｊＥＲ８２８（商品名）」（三菱化学（株）製、エポキシ当量１８０～１９０、粘度１２，０００～１５，０００ｃＰｓ／２５℃）、「エポトートＹＤＦ－１７０（商品名）」（新日鐵住金（株）製、エポキシ当量１６０～１８０、粘度２，０００～５，０００ｃＰｓ／２５℃）、「フレップ６０（商品名）」（東レチオコール（株）製、エポキシ当量約２８０、粘度約１７，０００ｃＰｓ／２５℃）などが挙げられる。

【００２９】

常温で半固形状のものでは、「Ｅ－８３４－８５Ｘ（Ｔ）（商品名）」（大竹明新（株）製、エポキシ当量２３０～２７０）、「ｊＥＲ８３４（商品名）」（三菱化学（株）製、エポキシ当量２３０～２７０）、「エポトートＹＤ１３４（商品名）」（新日鐵住金（株）製、エポキシ当量２３０～２７０）、「エポトートＹＤ－１７２（商品名）」（新日鐵住金（株）製、エポキシ当量６００～７００）、「エピクロン－５３００－７０（商品名）」（ＤＩＣ（株）製、エポキシ当量４５０～５００）などが挙げられる。

【００３０】

常温で固形状のものでは、「ｊＥＲ１００１－７５Ｘ（商品名）」（三菱化学（株）製、エポキシ当量４５０～５００）などが挙げられる。

【００３１】

前記エポキシ樹脂のエポキシ当量は、好ましくは１６０～７００、より好ましくは１６０～５００であり、粘度が、好ましくは５００～２００００ｃＰｓ／２５℃、より好ましくは５００～１８０００ｃＰｓ／２５℃である。

エポキシ樹脂のエポキシ当量、粘度が上記範囲にあると、プライマーを塗装する際の作業性が良好となるため好ましい。また、強度に優れ、基材（特に非鉄金属）との付着力に優れるプライマー塗膜が得られるため好ましい。

【００３２】

前記エポキシ樹脂は、２成分型プライマー中の固形分（不揮発分）１００重量部に対し、好ましくは０．１～５０重量部、より好ましくは５～５０重量部、さらに好ましくは１０～３０重量部含まれることが望ましい。エポキシ樹脂の配合量が前記範囲にあると、塗装作業性、塗膜のレベリング性に優れるプライマーが得られ、基材、特に非鉄金属との付着性が良好であり、強靭かつ柔軟性があるプライマー塗膜が得られるため好ましい。

【００３３】

前記エポキシ樹脂を２種類以上使用する場合にも、その使用量は前記範囲にあることが好ましい。

また、前記のように、（ｉ）ビスフェノールＡ型またはビスフェノールＦ型エポキシ樹脂と（ｉｉ）フェノールノボラック型エポキシ樹脂とを併用する場合、塗膜強度（硬さ）が高すぎず、プロペラ等に用いた時に充分な強度を有する塗膜が得られる等の点から、その使用割合（（ｉ）：（ｉｉ））は質量比で、好ましくは３００：１００～１００：３００であり、より好ましくは２００：１００～１００：２００であり、さらに好ましくは１５０：１００～１００：１５０である。

【００３４】

＜ＭＸＤＡマンニッヒ変性硬化剤＞

前記硬化剤は、ＭＸＤＡマンニッヒ変性硬化剤であれば特に制限されないが、例えば、フェノール類と、アルデヒド類と、メタキシレンジアミンとをマンニッヒ縮合することで得られるマンニッヒ変性アミンが好ましい。

本発明のプライマーにおいて、前記硬化剤を用いると、硬化速度、特に、低温（摂氏５℃以下）硬化性に優れるプライマーが得られ、基材、特に非鉄金属に対する付着性および強度等にバランス良く優れるプライマー塗膜が得られるため好ましい。

特に、前記硬化剤はメタキシレンジアミンを用いたものであるため、硬化性に優れるプライマーが得られ、塗膜強度に優れるプライマー塗膜が得られる。

前記硬化剤は、１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００３５】

プロペラ表面に形成される塗膜は、通常、塗装後は、加熱による強制乾燥を行うことなく自然乾燥させることにより形成され、作業性、コストなどの点から、多くの場合、得られたプロペラは、塗装後あまり時間を経ずに使用される。このように塗装後すぐにプロペラを使用すると、回転による強烈な水流、また、キャビテーションを受けるため、プロペラ表面に形成される塗膜は初期における硬化性に優れ、初期強度の高い塗膜であることが必要であり、このような塗膜を形成できることから、ＭＸＤＡマンニッヒ変性アミンが好ましい。

【００３６】

前記フェノール類としては、不飽和置換基含有フェノールおよび飽和置換基含有フェノール等が挙げられ、１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００３７】

不飽和置換基含有フェノールとしては、分子中に少なくとも１個のモノヒドロキシフェニル基を含み、かつフェニル基中の水素原子の一部、すなわち該水素原子１～５個が不飽和炭化水素基で置換されたものなどが挙げられる。

該不飽和炭化水素基としては、例えば、炭素数１～１０程度のアルキレン基、炭素数１～１０程度のアルキレン基を含有したフェニル基が挙げられる。

このような不飽和置換基含有フェノールとしては、具体的には、例えば、カルダノール、イソプロペニルフェノール、ジイソプロペニルフェノール、ブテニルフェノール、イソブテニルフェノール、シクロヘキセニルフェノール、モノスチレン化フェノール（$C_6H_5-CH=CH-C_6H_4-OH$）、ジスチレン化フェノール（$(C_6H_5-CH=CH)_2-C_6H_3-OH$）が挙げられる。

【００３８】

また、飽和置換基含有フェノールは、１価でも多価でもよく、単核でも多核でもよく、具体的には、例えば、１価単核フェノールのフェノール；２価単核フェノールのレゾルシ

ノール、ハイドロキノンなど；２価多核フェノール類の１，５－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン、２，６－ジヒドロキシナフタレンなどの他に、アルキルフェノール（アルキル基の炭素数：１～１０、好ましくは１～５）、ハロゲン化フェノール、アルコキシフェノール（アルコキシ基の炭素数：１～１０、好ましくは１～５）、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦが挙げられる。

【００３９】

さらに具体的には、前記アルキルフェノールとしては、メチルフェノール（ｏ，ｍ，ｐ－クレゾール）、エチルフェノール、ブチルフェノール、ターシャリーブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、ジノニルフェノール等の１価フェノールが挙げられ、ハロゲン化フェノールとしては、クロルフェノール等の１価フェノールが挙げられ、アルコキシフェノールとしては、メトキシフェノール等が挙げられる。

これらのうちでは、１価の単核フェノールが好ましい。

【００４０】

前記アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられ、１種または２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００４１】

前記マンニッヒ縮合の際には、例えば、カルダノール等のフェノール類と、アルデヒド類と、メタキシレンジアミンとを、理論的には等モルで用いればよいが、通常、フェノール類１モルに対して、アルデヒド類は０．５～２．５モルの量で、メタキシレンジアミンは０．５～２．５モルの量で用いて、５０～１８０℃程度の温度で３～１２時間程度加熱すればよい。反応終了後には、反応生成物を減圧下で加熱し、水分および未反応物を除去してもよい。

【００４２】

前記フェノール類と、アルデヒド類と、メタキシレンジアミンとをマンニッヒ縮合反応させて得られるＭＸＤＡマンニッヒ変性硬化剤のうちでは、前記不飽和置換基含有フェノールであるカルダノールと、ホルムアルデヒドと、メタキシレンジアミンとを反応させて得られるマンニッヒ変性アミンが好ましい。

【００４３】

前記硬化剤は、水に難溶性または不溶性であることが好ましい。硬化剤が、水に容易に溶解するものであると、得られるプライマーを湿潤面に塗布することが困難になる恐れがある。

【００４４】

前記硬化剤は、硬化性に優れるプライマーが得られ、塗膜強度および基材、特に非鉄金属との付着性にバランス良く優れるプライマー塗膜が得られる等の点から、アミン価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）は、好ましくは１００～５００、より好ましくは２００～５００の範囲にあることが望ましく、活性水素当量は、好ましくは５０～５００、より好ましくは８０～４００の範囲にあることが望ましい。

【００４５】

前記硬化剤としては、具体的には、ＤＩＣ（株）製、ラッカマイドＶ６－２２１（ＭＸＤＡマンニッヒ変性アミン、液状、ＮＶ１００％、アミン価４２０）、大竹明新化学（株）製、ＭＡＤ２０４（Ａ）（ＭＸＤＡマンニッヒ変性アミン、固形状、ＮＶ６５％、アミン価２５０）などが挙げられる。

【００４６】

得られるプライマーの塗装、硬化条件などにもより、一概に決定されないが、取扱い性および塗工性に優れるプライマーが得られるなどの点から、通常ＮＶ５０～１００％に調整された時のＥ型粘度計で測定した前記硬化剤の粘度は、好ましくは１００～１００００００ｃＰｓ／２５℃、より好ましくは５００～１００００ｃＰｓ／２５℃である。

【００４７】

前記硬化剤としては、２５℃において固形状の硬化剤（Ｉ）を使用すると、得られるプ

ライマーの初期硬化性が向上し、２５℃において液状の硬化剤（ＩＩ）を使用すると、初期強度の高いプライマー塗膜が得られるなどの点から両者を併用することが望ましい。

硬化剤（Ｉ）と（ＩＩ）との使用量の比（（Ｉ）：（ＩＩ）、質量比（不揮発分））は、好ましくは１００：０．１～０．１：１００であり、より好ましくは１００：１０～１０：１００である。

硬化剤（Ｉ）と（ＩＩ）との使用量の比が前記範囲にあると、所望の硬化性を有するプライマーが得られ、所望の強度を有するプライマー塗膜を形成することができる。

硬化剤（ＩＩ）の使用量が前記範囲を超えて多くなると、得られるプライマー塗膜は過度に硬くなり、該塗膜は耐久性に劣るものとなる場合がある。

【００４８】

本発明のプライマーには、エポキシ樹脂と硬化剤とが、その反応比が、好ましくは０．５～１．０、より好ましくは０．８～１．０となるような量で含まれていることが好ましい。このような量で含まれていると、硬化性に優れるプライマーが得られ、塗膜強度および基材、特に非鉄金属との付着性にバランス良く優れるプライマー塗膜が得られるため好ましい。

反応比が０．５未満であると、プライマーの硬化性が低下し、また、得られる塗膜の強度が不足する傾向にあり、１．０を超えると、過剰の未反応硬化剤が得られる塗膜中に存在することになり、この硬化剤が塗膜表面に移行することで、シリコーン塗膜などの上塗り塗膜との付着性を阻害する場合がある。

なお、前記反応比とは、（エポキシ樹脂固形分重量／エポキシ当量）／（アミン硬化剤固形分重量／活性水素当量）で算出した値である。

【００４９】

＜石膏＞

一般的に石膏というと、結晶石膏（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）、半水石膏（$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$）および無水石膏（$CaSO_4$）が知られているが、本発明で用いる石膏は、半水石膏および／または無水石膏である。これらは、天然物でも人工物でも構わない。また、形状も特に制限されないが、粉末状であることが好ましい。

本発明のプライマーが前記石膏を含むことで、耐水性、耐塩水性および防食性に優れるプライマー塗膜を得ることができる。

また、無水石膏および半水石膏は、水分を吸着すると固まり、また水分を保持する特性がある。従って、無水石膏または半水石膏を含む塗膜は、水分を保持し、可塑効果により塗膜の内部応力を緩和する作用があるため、塗膜の基材に対する付着性が向上するものと考えられる。

【００５０】

また、前記硬化剤を用いることで、硬化性が向上し、実用強度になるまでの時間が短くなるが、最終的に得られる塗膜強度が上がりすぎる傾向にある。この場合、前記石膏の作用により最終的に得られる塗膜強度が緩和されるため、初期塗膜強度と最終塗膜強度とのバランスがとれて、基材に対する付着性を確保できるものと考えられる。

【００５１】

前記半水石膏には、α型とβ型があるが、得られる塗膜の強度の点からα型が好ましい。

前記半水石膏としては、例えば、ノリタケカンパニーリミテッド製「ＦＴ－２」（平均粒子径１５μｍ）が挙げられる。

【００５２】

また、前記無水石膏には、Ｉ型、ＩＩ型およびＩＩＩ型があるが、特に制限されない。

前記無水石膏としては、例えば、サンエス石膏（株）製「ＡＳ石膏」が挙げられる。

【００５３】

前記石膏は、本発明のプライマーから得られる乾燥塗膜中のＰＶＣが下記範囲となるようにプライマー中に含まれていれば特に制限されないが、得られる塗膜の基材への付着性などの点から、エポキシ樹脂１００重量部に対して５～３００重量部配合することが好ま

しく、５～２００重量部配合することがより好ましい。
石膏の配合量が、５部未満であると期待する応力緩和作用が低い傾向にあり、３００重量部を超えると得られる塗膜にクラックが発生しやすくなる傾向にある。
【００５４】
前記石膏は、１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。
【００５５】
＜顔料＞
前記顔料は、前記石膏以外の顔料であれば特に制限されず、例えば、体質顔料、着色顔料、防錆顔料が挙げられ、有機系、無機系の何れでもよい。
【００５６】
体質顔料は、屈折率が小さく、油やワニスと混練した場合に透明で被塗面を隠さないような顔料であり、本発明のプライマーが体質顔料を含有していると、耐クラック性等の塗膜物性向上などの点で好ましい。
【００５７】
前記体質顔料としては、酸化亜鉛、タルク、シリカ、マイカ、クレー、カリ長石、ガラスフレーク、沈降防止剤としても用いられる炭酸カルシウム、カオリン、アルミナホワイト、艶消し剤としても用いられるホワイトカーボン、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム（例；バライト粉）等が挙げられ、これらの中では、タルク、シリカ、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウムおよびカリ長石からなる群より選ばれる顔料が好ましい。
体質顔料は、１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。
【００５８】
本発明のプライマーは、前記体質顔料として、マイカやガラスフレーク等の扁平状顔料を含むことが、得られる塗膜の内部応力緩和および基材に対する付着性の向上等の点で好ましい。前記扁平状顔料としては、安価で入手容易性に優れ、より前記効果に優れる塗膜を形成することができる等の点から、マイカが好ましい。
【００５９】
体質顔料の配合量は、本発明のプライマーから得られる乾燥塗膜中のＰＶＣが下記範囲となるようにプライマー中に含まれていれば特に制限されないが、前記エポキシ樹脂１００重量部に対して、好ましくは０．１～５００重量部、より好ましくは５０～４００重量部である。
また、本発明のプライマーに前記扁平状顔料を配合する場合には、該扁平状顔料の配合量は、基材に対する付着性に優れる塗膜が得られる等の点から、前記エポキシ樹脂１００重量部に対し、好ましくは０．１～３００重量部、より好ましくは３０～１００重量部である。
【００６０】
前記着色顔料としては、従来公知の有機系および無機系の各種顔料を用いることができる。
有機系顔料としては、ナフトールレッド、フタロシアニンブルー等が挙げられる。無機系顔料としては、例えば、カーボンブラック、ベンガラ、チタン白、黄色酸化鉄、アルミニウム粉が挙げられる。
着色顔料は、１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。
【００６１】
本発明のプライマーが着色顔料を含有していると、得られるプライマー塗膜の色相を任意に調節できる点で好ましい。
たとえば、銅基材上に本発明のプライマーを塗布する場合であれば、着色顔料としてアルミニウム（粉）、チタン白または黄色酸化鉄を用いることが、銅基材とプライマー塗膜との色相差を低減できるなどの点で好ましい。
【００６２】
着色顔料の配合量は、本発明のプライマーから得られる乾燥塗膜中のＰＶＣが下記範囲

となるようにプライマー中に含まれていれば特に制限されないが、前記エポキシ樹脂１００重量部に対して、好ましくは０．０１～２００重量部、より好ましくは０．０１～１００重量部である。

【００６３】

前記防錆顔料としては、モリブデン酸系、リン酸系、ホウ酸系、フェライト系、鉛酸系の顔料などが挙げられる。

【００６４】

前記顔料は、本発明のプライマーから得られる乾燥塗膜中のＰＶＣが４０～５０％、好ましくは４３～５０％、より好ましくは４５～５０％となるような量でプライマー中に配合されることが望ましい。

ＰＶＣは乾燥塗膜の内部応力との関係が強く、ＰＶＣが低すぎると、乾燥塗膜の内部応力が高くなり、非鉄金属、特に、プロペラ（真鍮）との付着性が低下し、剥離およびフクレが発生する傾向にある。また、ＰＶＣが高すぎると、乾燥塗膜の造膜性が悪くなり、クラックが発生する傾向にある。本発明のプライマーは付着性の確保、フクレやクラック防止の双方の面でＰＶＣが前記範囲にあることが好ましい。

ＰＶＣが４０％を超えると、塗膜がポーラスになり、基材が鉄の場合には錆が発生するなどの問題が生じる場合が多く、鉄鋼材料用プライマー塗料は通常４０％を超える組成は採用されない。

【００６５】

＜任意成分＞

前記プライマーには、さらに、前記エポキシ樹脂、硬化剤、石膏および顔料以外の、硬化促進剤；石油樹脂（可塑剤）；顔料分散剤；タレ止め剤；沈降防止剤；溶剤；反応性希釈剤；シランカップリング剤などの付着強化剤；熱可塑性樹脂（但し、石油樹脂を除く。）；ケチミン類や芳香族ポリアミン類などの硬化剤；無機脱水剤（安定剤）；防汚剤；セメント；ロックウールやガラス繊維などの繊維状フィラー；その他の塗膜形成成分；染料；等を、本発明の効果を損なわない範囲で含有していてもよい。

これらの任意成分は、それぞれ、１種単独でまたは２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００６６】

〈硬化促進剤〉

本発明のプライマーは、得られるプライマーの硬化速度および低温硬化性をさらに向上させるため、硬化促進剤を含有することが好ましい。

硬化促進剤としては、塗料に用いられる従来公知の硬化促進剤であればよいが、硬化速度、低温（摂氏５℃以下）硬化性に優れるプライマーが得られるなどの点から、３級アミンやアクリル酸エステルなどが好ましい。

【００６７】

前記３級アミンとしては、特に制限されないが、例えば、トリエタノールアミン、ジアルキルアミノエタノール｛$[CH_3(CH_2)_n]_2NCH_2CH_2OH$｝、トリエチレンジアミン［１，４－ジアザシクロ（２，２，２）オクタン］、２，４，６－トリ（ジメチルアミノメチル）フェノール（例；商品名「バーサミンＥＨ３０」、ＢＡＳＦジャパン（株）製、商品名「アンカミンＫ－５４」（エアープロダクツジャパン（株）製））等が挙げられる。これらの中でも２，４，６－トリ（ジメチルアミノメチル）フェノールが好ましい。

【００６８】

前記アクリル酸エステルとしては、特に制限されないが、多官能アクリル酸エステルが好ましく、市販品としては、例えば、多官能アクリルエステル（商品名「Ｍ－Ｃｕｒｅ４００」、サートマー社製）が挙げられる。

【００６９】

前記硬化促進剤は、前記エポキシ樹脂１００重量部に対して、好ましくは０．０１～８０重量部、より好ましくは０．０１～５０重量部の量で配合される。

硬化促進剤の配合量が前記範囲にあると、得られるプライマーの硬化速度、低温硬化性

がさらに向上するため好ましい。

【００７０】

〈石油樹脂〉

本発明のプライマーは、得られる塗膜の内部応力を緩和する作用があり、基材への付着性が向上する等の点から、石油樹脂を含有することが好ましい。

また、本発明のプライマーが石油樹脂を含むことで、該プライマーの粘度を容易に調整でき、得られる塗膜の強度を容易に調整できる。

【００７１】

前記石油樹脂としては、特に制限されず、例えば、石油精製で副生される留分を主原料とする重合体が挙げられる。具体的には、石油ナフサの分解で副生する重質油中からスチレン誘導体、インデン、ビニルトルエン等のC_9留分を重合させた芳香族系石油樹脂、１，３－ペンタジエン、イソプレン等のC_5留分を重合させた脂肪族系石油樹脂、上記C_9留分とC_5留分とを共重合させた共重合系石油樹脂、シクロペンタジエン、１，３－ペンタジエン等のC_5留分の共役ジエンが一部環化重合した脂肪族系石油樹脂、これらの石油樹脂を水素添加した樹脂、ジシクロペンタジエンを重合させた脂環族系石油樹脂などが挙げられる。

これらのうち、C_9留分を重合させた樹脂が、前記エポキシ樹脂や硬化剤との相溶性に優れるため好ましい。

【００７２】

前記石油樹脂は、前記エポキシ樹脂１００重量部に対して、好ましくは０．１～１００重量部、より好ましくは０．１～５０重量部の量で配合される。

石油樹脂の配合量が前記範囲にあると、得られる塗膜の基材への付着性がさらに向上するため好ましい。

【００７３】

〈顔料分散剤〉

前記顔料分散剤としては、従来公知の有機系、無機系の各種分散剤を用いることができる。有機系顔料分散剤としては、脂肪族アミンまたは有機酸類（ＬＩＯＮ（株）製「ヂュオミンＴＤＯ」、ＢＹＫ　ＣＨＥＭＩＥ製「ＤｉｓｐｅｒｂｙｋＢＫＹ１０１」）等が挙げられる。

顔料分散剤は、前記エポキシ樹脂１００重量部に対して、好ましくは０．０１～１００重量部、さらに好ましくは０．０１～５０重量部となる量で配合されることが望ましい。

【００７４】

〈タレ止め剤〉

タレ止め剤としては、アマイドワックス系化合物、水添ヒマシ油ワックス系化合物、ポリアマイドワックス系化合物、無機系ベントナイト系化合物、合成微粉シリカ、およびこれらの混合物が挙げられ、ポリアマイドワックス、合成微粉シリカが好ましい。

市販品であれば、楠本化成（株）製の「ディスパロン６６５０」、「ディスパロンＡ６３０－２０ＸＣ」、伊藤精油（株）製の「ＡＳＡＴ－２５０Ｆ」等が挙げられる。

本発明のプライマーがタレ止め剤を含有していると、塗装時のタレ止め性等を調整することができる点で好ましい。

【００７５】

タレ止め剤の配合量は、前記エポキシ樹脂１００重量部に対して、好ましくは０．１～１００重量部、より好ましくは０．１～５０重量部である。

【００７６】

〈沈降防止剤〉

前記沈降防止剤としては、有機粘土系Ａｌ、ＣａまたはＺｎのアミン塩、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレン系ワックス等が挙げられ、酸化ポリエチレン系ワックスが好ましい。

市販品であれば、楠本化成（株）製の「ディスパロン４２００－２０Ｘ」等が挙げられる。

本発明のプライマーが沈降防止剤を含有していると、溶剤不溶物を含むプライマーの貯蔵中に生じ得る沈殿を低減することができ、プライマーの攪拌性を向上させることができる点で好ましい。

【００７７】

沈降防止剤の配合量は、前記エポキシ樹脂１００重量部に対して、好ましくは０．１～１００重量部、より好ましくは０．１～５０重量部である。

【００７８】

〈溶剤〉

本発明のプライマーは、溶剤を含有することができる。

溶剤としては、従来公知の広範な沸点の溶剤が使用でき、具体的には、ターペン等の脂肪族系溶剤；トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン系溶剤；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ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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のエーテル系またはエーテルエステル系溶剤；などの溶剤が挙げられ、好ましくはキシレン、ｎ－ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。

【００７９】

前記溶剤は、特に制限されないが、塗工性などを考慮すると、通常、本発明のプライマー中に、好ましくは０．１～８０重量部、より好ましくは、０．１～５０重量部の量で配合される。

なお、上記溶剤の配合量は、前記エポキシ樹脂や硬化剤として市販品を用いた場合、これらの市販品中に含まれることのある溶剤（希釈剤）を除いた成分の総重量である。

【００８０】

〈シランカップリング剤〉

前記シランカップリング剤を用いることで、得られる塗膜の基材への付着性をさらに向上させることができるのみならず、得られる塗膜の防食性をも向上させることができるため、本発明のプライマーはシランカップリング剤を含むことが好ましい。

【００８１】

前記、シランカップリング剤としては、特に制限されず従来公知のものを用いることができるが、同一分子内に少なくとも２つの官能基を有し、基材に対する付着性の向上、プライマーの粘度の低下等に寄与できる化合物であることが好ましく、式：Ｘ－Ｓｉ（ＯＲ）$_3$［Ｘは、有機質との反応が可能な官能基（例：アミノ基、ビニル基、エポキシ基、メルカプト基、ハロ基、またはこれらの基を含有する炭化水素基。なお、この炭化水素基にはエーテル結合等が存在していてもよい。）またはアルキル基を示し、ＯＲは、加水分解性基（例：メトキシ基、エトキシ基）を示す。］で表わされる化合物であることがより好ましい。

【００８２】

好ましいシランカップリング剤としては、具体的には、「ＫＢＭ－４０３」（γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業（株）製）、「サイラエースＳ－５１０」（ＪＮＣ（株）製）等が挙げられる。

【００８３】

シランカップリング剤の配合量は、本発明のプライマー１００重量部に対し、好ましくは０．１～１０重量部、より好ましくは０．３～５重量部である。このような量でシランカップリング剤を含むプライマーを用いると、基材に対する付着性などが向上し、本発明のプライマーの粘度を下げることができるため、塗装作業性が向上する。

【００８４】

＜２成分型プライマー＞

本発明のプライマーは、２成分型であるため、保存安定性および保存容易性等に優れる

。
本発明のプライマーは、塗膜の形成性および得られる塗膜が優れた物性を有するなどの点から、２液型プライマーであることが好ましい。
本発明のプライマーは、前記エポキシ樹脂を含有する主剤成分と前記硬化剤を含有する硬化剤成分とからなる２成分型プライマーであることが好ましい。
前記石膏および顔料は、主剤成分および硬化剤成分の何れか一方または、両方に含まれていてもよく、また、石膏と顔料はそれぞれ別の成分に含まれていてもよいが、石膏および顔料がともに主剤成分中に含まれると、製造容易性、使用時における二成分の混練・攪拌操作の容易性、塗装上の容易性および保存安定性等に優れるプライマーが得られるため好ましい。

【００８５】
また、ＰＶＣが前記特定の範囲にあるプライマーは、例えば、以下のようにして調製することができる。
（１）プライマー全体を１００ｇとし、エポキシ樹脂の配合量（ｇ）を設定し、それに応じた硬化剤の配合量（ｇ）を決める。
（２）配合する顔料の種類を決め、石膏および顔料の密度ならびにエポキシ樹脂、硬化剤の密度および配合量から、ＰＶＣ（４０～５０％）に応じて、石膏および顔料の配合量（ｇ）を決める。

【００８６】
前記主剤成分および硬化剤成分は、それぞれに配合する成分を撹拌・混合等することにより製造することができ、本発明のプライマーは、予め調製した主剤成分および硬化剤成分を、撹拌・混合等することにより製造することができる。
撹拌・混合の際には、ペイントシェーカー、ハイスピードディスパー、サンドグラインドミル、バスケットミル、ボールミル、三本ロールミル、ロスミキサー、プラネタリーミキサー等の、従来公知の混合・撹拌装置を用いればよい。

【００８７】
≪プライマー塗膜（Ｐ）≫
本発明のプライマー塗膜（Ｐ）は、前記プライマーから得られる塗膜であれば特に制限されないが、前記プライマーを基材上に塗装し、乾燥、硬化させることによって得られる塗膜であることが好ましい。

【００８８】
前記プライマー塗膜（Ｐ）は、本発明のプライマーから形成されるため、強度、基材、特に非鉄金属面との付着性および長期防食性等にバランス良く優れており、また、後述する防汚塗膜（Ｑ）との付着性にも優れている。
また、本発明のプライマーは、乾燥性に優れ、低温硬化可能であるため、低温で、短時間に所望の塗膜を容易に形成することができる。

【００８９】
＜基材＞
前記基材としては、特に制限されないが、例えば、非鉄金属、ステンレス、メッキ処理された金属等からなる基材が挙げられ、本発明のプライマーは特に非鉄金属に対し良好な付着性および防食性を示すため、基材として非鉄金属を用いることが本発明の効果をより有効に発揮できる点から好ましい。

【００９０】
ここで、非鉄金属とは、鉄鋼材料以外の金属を指す。
非鉄金属としては、例えば、銅、銅合金｛例：青銅（ブロンズ）、アルミ青銅、ニッケル・アルミ青銅、マンガン青銅、黄銅（しんちゅう）、銅亜鉛合金、ベリリウム銅｝、アルミニウム、アルミ合金、ニッケル合金(例：ニッケル・クロム)、チタン合金が挙げられる。

【００９１】
また、前記基材としては、具体的には、水中構造物、船舶、漁網および漁具などが挙げ

られる。

ここで、船舶プロペラは、例えば、高力黄銅鋳物（ＪＩＳ記号ＣＡＣ３０１）、アルミニウム青銅鋳物（ＪＩＳ記号ＣＡＣ７０３）などの銅合金；アルミニウム；ステンレスなどからできている。このため、本発明のプライマーは船舶プロペラのプライマーとして上記特性を発揮でき、船舶プロペラに好適に用いることができる。

【００９２】

なお、前記基材としては、基材と本発明のプライマーとの密着性をさらに向上させるために、サンドブラスト法、摩擦法、脱脂による油分・粉塵を除去する方法等により、予め基材表面が処理されたものであることが好ましい。

【００９３】

前記プライマーの塗装方法は、特に限定されず、従来公知の塗装方法を採用することができる。

【００９４】

前記塗装されたプライマーは、乾燥性に優れ、低温硬化可能であるため、所望により加熱、または風を吹き付けて乾燥、硬化させてもよいが、通常は自然条件下で乾燥、硬化される。

【００９５】

前記プライマー塗膜（Ｐ）の実用強度は、用いる用途に応じて適宜選択されるが、好ましくは鉛筆硬度で６Ｂ～６Ｈ、より好ましくは４Ｂ～４Ｈである。

プライマー塗膜がこのような硬度を有すると、実際の使用に十分耐える、耐久性に優れる塗膜となるため好ましい。

【００９６】

前記プライマー塗膜（Ｐ）の膜厚は、所望の用途に応じて適宜調整すればよいが、好ましくは５０～３００μｍ、より好ましくは７０～１５０μｍである。

【００９７】

≪積層防汚塗膜≫

本発明の積層防汚塗膜は、前記プライマー塗膜（Ｐ）と、該プライマー塗膜（Ｐ）の表面に形成された防汚塗膜（Ｑ）とからなる。

本発明の積層防汚塗膜によれば、基材、特に非鉄金属、さらには船舶プロペラを長期間防食、防汚することができる。

【００９８】

このような積層防汚塗膜は、基材上に形成されることが好ましく、具体的には、基材／前記プライマー（Ｐ）／前記防汚塗膜（Ｑ）の順序となるように基材上に形成されることが好ましい。該基材としては、前記プライマー塗膜（Ｐ）の欄で例示した基材と同様の基材などが挙げられる。

【００９９】

前記防汚塗膜（Ｑ）は、特に制限されず、従来公知の、水和分解型防汚塗料、加水分解型防汚塗料またはシリコン型防汚塗料などから形成される塗膜の何れであってもよいが、前記プライマー塗膜（Ｐ）との付着性等の点から、シリコーン樹脂含有組成物から形成された塗膜であることが好ましい。

【０１００】

特に、前記積層防汚塗膜をプロペラ表面に形成する場合、前記防汚塗膜（Ｑ）は防汚剤を含む自己研磨型の防汚塗膜であってもよいが、プロペラの高速回転により防汚塗膜（Ｑ）の消耗が速くなるため、長期防汚性の点で問題が生じる恐れがある。従って、前記積層防汚塗膜をプロペラ表面に形成する場合には、防汚塗膜（Ｑ）としては、防汚剤を含まなくても長期防汚性を発揮する、シリコーン樹脂含有組成物から形成された塗膜が好ましい。

【０１０１】

前記シリコーン樹脂含有組成物としては、少なくとも２個の縮合反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンを含む組成物などが挙げられ、より具体的には、特開２００１－

１３９８１６号公報、特許公開２００１－１８１５０９号公報などに記載の従来公知の組成物を用いることができる。

【０１０２】

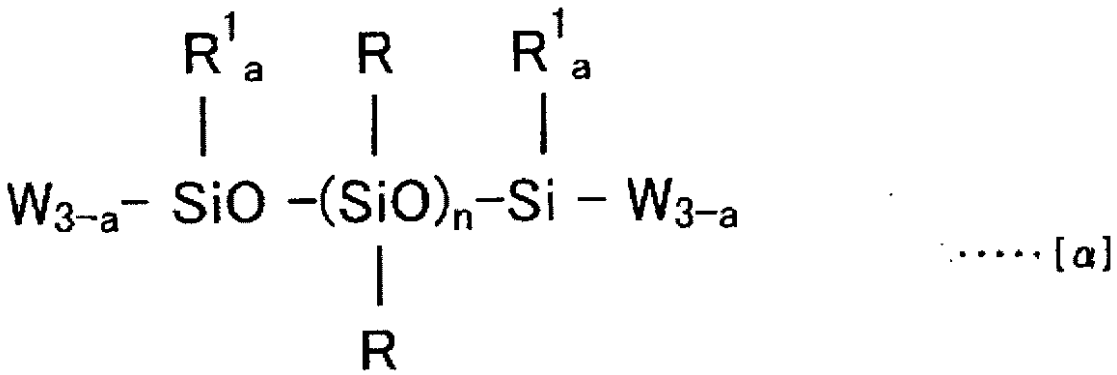
前記シリコーン樹脂含有組成物としては、具体的には、（Ａ）分子の両末端に縮合反応性官能基を有するオルガノポリシロキサンと、（Ｂ）疎水性シリカとを含有する硬化性組成物であって、前記疎水性シリカ（Ｂ）がオルガノポリシロキサン（Ａ）と加熱処理されたものである硬化性組成物であることが好ましい。

【０１０３】

前記オルガノポリシロキサン（Ａ）は、前記プライマー塗膜（Ｐ）との付着性に優れる防汚塗膜が得られるなどの点から、下記式[α]で示される化合物であることが好ましい。

【０１０４】

【化１】



【０１０５】

前記式［α］中、Ｗは独立に、水酸基または加水分解性基を示し、R^1およびＲはそれぞれ独立に、炭素数１～１２の非置換または置換の１価炭化水素基を示し、ｎは５以上の整数を示し、ａは０、１または２を示す。

【０１０６】

また、前記シリコーン樹脂含有組成物は、前記式[α]中のＷが水酸基であり、かつａが２である場合には、前記オルガノポリシロキサン（Ａ）および前記疎水性シリカ（Ｂ）に加えて、さらに、（Ｃ）式：$R^2_bSiX_{4-b}$（式中、R^2は炭素数１～８の非置換または置換の１価炭化水素基を示し、Ｘは加水分解性基を示し、ｂは０または１を示す。）で表されるオルガノシランまたはその部分加水分解物を含有することが好ましい。

【０１０７】

前記シリコーン樹脂含有組成物としては、中国塗料（株）製、商品名「バイオクリンＤＸ」などが挙げられる。

【０１０８】

前記防汚塗膜（Ｑ）は、例えば、前記防汚塗膜（Ｑ）を形成し得る組成物を、所望により加熱や風を吹き付けて乾燥、硬化させることで形成してもよいが、通常は自然条件下で乾燥、硬化させることにより形成することができる。

【０１０９】

前記防汚塗膜（Ｑ）の膜厚は、所望の用途に応じて適宜調整すればよいが、好ましくは５０～３００μｍ、より好ましくは７０～１５０μｍである。

【０１１０】

≪基材の防汚方法≫

本発明に係る基材の防汚方法は、基材の表面を、基材／前記プライマー塗膜（Ｐ）／前記防汚塗膜（Ｑ）の順序となるように、本発明の積層防汚塗膜で被覆することを特徴とする。

このような防汚方法によれば、基材表面、特に非鉄金属表面への、アオサ、フジツボ、アオノリ、セルプラ、カキ、フサコケムシ等の水棲生物の付着を長期間防止することが期待できる。

【０１１１】
前記防汚方法は、具体的には、基材の表面に前記プライマーを塗装し、必要により、乾燥、硬化さた後、前記防汚塗膜（Ｑ）を形成し得る組成物を塗装し、乾燥、硬化させることで行うことができる。
前記基材ならびに乾燥および硬化の条件は、前記プライマー塗膜（Ｐ）の欄で例示した基材ならびに乾燥および硬化の条件と同様であればよい。
【実施例】
【０１１２】
以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例における、「部」は、特に断らない限り、重量部のことを示す。
【０１１３】
下記実施例および比較例で用いた原料を下記表１に示す。
【０１１４】

JP 6103964 B2 2017.3.29

【表１】

種類	品名	メーカー	内容	備考	加熱残分
エポキシ樹脂	エピコート834 X-85	三菱化学	半固形ビスフェノールA型エポキシ樹脂	エポキシ当量304	85%
	エピクロン5300-70	大日本インキ	ノボラック変性エポキシ樹脂	エポキシ当量457	70%
石膏	焼石膏FT-2(半水石膏)	ノリタケカンパニーリミテッド	半水石膏	―	100%
	AS石膏(無水石膏)	サンエス石膏	無水石膏	―	100%
顔料	TTK Talc	竹原化学工業	体質顔料	―	100%
	Tarox LL-XLO	チタン工業	着色顔料	―	100%
	マイカパウダー325メッシュ	福岡タルク工業	体質顔料	―	100%
硬化促進剤	M－Cure400	サートマー	多官能アクリルエステル	―	100%
カップリング剤	シリコンKBM-403	信越化学	シランカップリング剤	―	100%
タレ止め剤	ディスパロン6650	楠本化成	揺変剤	―	100%
可塑剤	ハイノールPL-1000S	KOLON	石油樹脂(C9炭化水素)	―	100%
MXDAマンニッヒ変性硬化剤	MAD-204(A)	大竹明新化学	MXDAマンニッヒ変性アミン	活性水素当量202(固形状)	65%
	ラッカマイドV6-221	大日本インキ	MXDAマンニッヒ変性アミン	活性水素当量80(液状)	100%
硬化剤	ラッカマイドTD-966	大日本インキ	脂肪族変性アミン	活性水素当量377	60%
	アンカミン2074	エアープロダクツ	イソホロンジアミン変性アミン	活性水素当量92	100%
	アンカミン2724	エアープロダクツ	フェナルカミン	活性水素当量255	80%
	ジェファーミンD-230	ハンツマン	ポリエーテルアミン	活性水素当量60	100%
	カードライトNC541LV	カードライト	エチレンジアミンマンニッヒ変性アミン	活性水素当量125	100%
硬化促進剤	バーサミンEH30	KOGNIS	3級アミン	―	100%

(備考)エポキシ当量、活性水素当量は代表値を記載

【０１１５】

［実施例１］

（主剤成分）

１０００ｍｌのポリ容器に、下記表２に示すように、エピコート８３４　Ｘ－８５（６．５部）、エピクロン５３００－７０（６．５部）、Ｍ－Ｃｕｒｅ４００（２部）、ハイレノールＰＬ－１０００Ｓ（２部）、キシレン（１５部）、ｎ－ブチルアルコール（７部）、ＴＴＫ　Ｔａｌｃ（２９部）、焼石膏ＦＴ－２（６部）、マイカパウダー３２５メッシュ（７部）、ディスパロン６６５０（１部）、Ｔａｒｏｘ　ＬＬ－ＸＬＯ（２部）およびシリコンＫＢＭ－４０３（１部）を配合し、そこにガラスビーズ（２００部）を添加した後、ペイントシェーカーで１時間分散させた。得られた分散液を６０メッシュのろ過網でろ過し、主剤成分（ろ液）を調製した。

【０１１６】

（硬化剤成分）

２５０ｍｌのポリ容器に、ＭＡＤ－２０４（Ａ）（１０部）、バーサミンＥＨ３０（０．１部）、キシレン（２．９部）およびｎ－ブチルアルコール（２部）を配合し、均一になるまでペイントシェーカーで１０分間分散させた。得られた分散液を６０メッシュのろ過網でろ過し、硬化剤成分（ろ液）を調製した。

【０１１７】

［実施例２～９および比較例１～１０］

実施例１において、主剤成分および硬化剤成分に配合する成分の種類および配合量を下記表２に示すように変更した以外は、実施例１と同様にしてそれぞれ、主剤成分および硬化剤成分を調製した。

【０１１８】

【表２】

		実施例									比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
主剤成分	エピコート 834 X-85	6.5	13	6.5	8	5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	13	12	4	6.5	4	6.5	6.5	6.5
	エピクロン 5300-70	6.5		6.5	5	8	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	13	12	4	6.5	4	6.5	6.5	6.5
	焼石膏 FT-2(半水石膏)	6	6	6	6	6	10	15	6			6	6	6	6	6	6	6	6	6
	AS石膏(無水石膏)									6										
	TTK Talc	29	29	29	29	29	25	20	29	29	35	41	23	29	29	29	29	29	29	29
	Tarox LL-XLO	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	キシレン	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	3	8	6	15	15	15	15	15	15
	n-ブチルアルコール	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	5	7	7	7	7	7	7
	マイカパウダー325メッシュ	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	M-Cure 400	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	シリコン KBM-403	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ディスパロン 6650	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ハイレノール PL-1000S	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	(小計)	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	80	85	80	85	85	85
硬化剤成分	MAD-204(A)	10	10	4	4	4	4	4	2	2	4	4	6	5						2
	ラッカマイドV6-221			3	3	3	3	3	4	4	3	3	5	5						1
	ラッカマイド TD-966														17					
	アンカミン 2074															5				
	アンカミン 2724																11.5			
	ジェファーミン D-230																	3.7		
	カードライトNC541LV																		7	
	バーサミン EH30	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	キシレン	2.9	2.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	6.9	6.9	5.9	5.9	1.9	2.9	0.9	7.9	6.4	9.2	5.9	9.9
	n-ブチルアルコール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(小計)		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	20	15	15	15
【合計】		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
PVC		48	46	48	48	49	49	49	49	49	48	54	33	38	48	48	48	49	46	53
反応比		0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.4
鉛筆硬度	23℃24時間乾燥後	B	2B	HB	2B	H	HB	HB	HB	HB	HB	4B	6B以下	5B	6B以下	6B以下	5B	6B以下	6B以下	5B
	5℃24時間乾燥後	4B	5B	3B	5B	2B	3B	3B	3B	3B	4B	6B以下	6B以下	5B	6B以下	6B以下	6B以下	6B以下	6B以下	6B以下
電気防食試験	防汚塗料A 外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	フクレ6D	フクレ6F	フクレ6F	フクレ8F	フクレ6D	フクレ6D	フクレ6D	フクレ6D	フクレ6D	フクレ6D
	防汚塗料A 付着性(碁盤目評価点)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	防汚塗料A 剥離部位	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面
	防汚塗料B 外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	フクレ6F	フクレ6F	フクレ6D	フクレ8D	フクレ6D	フクレ6D	フクレ6D	フクレ6D	フクレ6D	フクレ6D
	防汚塗料B 付着性(碁盤目評価点)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	防汚塗料B 剥離部位	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面	基材面

（低温乾燥での鉛筆硬度測定）

前記各実施例で得られた主剤成分および硬化剤成分を混合し、ガラス板に、乾燥膜厚１００μｍになるようにフィルムアプリケータで塗付し、２３℃または５℃で２４時間乾燥後の塗膜の鉛筆硬度を測定し、塗膜強度を確認した。

【０１２０】

（積層防汚塗膜電気防食付着性試験）

前記各実施例で得られた主剤成分および硬化剤成分を混合し、組成物を得た。

直径２ｃｍ×高さ１ｃｍの円柱状の防食亜鉛をリード線（銅製）で取り付けた、日本テストパネル（株）製真鍮板（１５０ｍｍ×７０ｍｍ×１０ｍｍ）上に、得られた組成物を乾燥膜厚１００μｍになるようにスプレー塗装し、２３℃で２４時間乾燥させた後、防汚塗料Ａまたは防汚塗料Ｂを、乾燥膜厚１００μｍになるようにスプレー塗装し、２３℃で２４時間乾燥させることで、積層防汚塗膜付基板を得た。得られた積層防汚塗膜付基板を４０℃の３％塩水に浸漬し、電気防食試験を行った。６０日浸漬後の外観、付着性を確認した。結果を表２に示す。

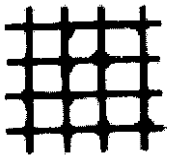
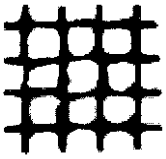
【０１２１】

なお、外観は、目視により、フクレ、クラック、剥離の有無を評価し、フクレについては、ＡＳＴＭ　Ｄ－７１４に基づいて評価を行った。

また、付着性は、ナイフテスト（クロスカット試験）を実施し、付着性が低下した箇所の有無および剥離部箇所を評価した。評価は下記表３に示す碁盤目試験評価点により４段階で評価した。

【０１２２】

【表３】

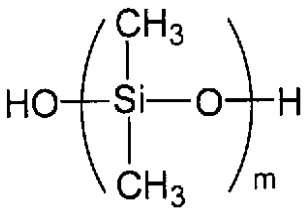
評価点（ＲＮ）	0	1	2	3
				はく離面積50%以上

【０１２３】

前記防汚塗料Ａ（シリコン型防汚塗料）は、下記式（１）で表されるオルガノポリシロキサン（信越化学工業（株）製、２００００ｃｓ／２５℃）１００部、シリコーンオイルＳＨ５５０（東レダウコーニング（株）製）３０部およびキシレン３０部を混合することにより調製した。

【０１２４】

【化２】



（1）

【０１２５】

前記防汚塗料Ｂ（水和分解型防汚塗料）は、下記表４に示す配合成分を下記表４に示す配合量で混合することにより調製した。

【０１２６】

【表４】

種類	品名	メーカー	内容	配合量
樹脂	ラロフレックスMP-25	BASF	塩ビ／酢ビ共重合体	7部
	ロジン	中国製	ロジン	7部
沈降防止剤	ディスパロン4200-20X	楠本化成	沈降防止剤	2部
着色顔料	ベンガラ404	森下弁柄工業	着色顔料	1部
防汚剤	亜酸化銅NC-301	日進ケムコ	亜酸化銅	45部
	カッパーオマジン	アーチケミカル	銅ピリチオン	1部
体質顔料	タルクFC-1	福岡タルク	体質顔料	3部
タレ止め剤	ディスパロン630-20X	楠本化成	揺変剤	2部
溶剤	キシレン	三井化学	溶剤	27部
	メチルイソブチルケトン	三井化学	溶剤	5部

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI			
C09D 157/02	*(2006.01)*	C09D	157/02		
C09D 5/16	*(2006.01)*	C09D	5/16		
C09D 183/04	*(2006.01)*	C09D	183/04		
B32B 27/00	*(2006.01)*	B32B	27/00	101	
B32B 27/38	*(2006.01)*	B32B	27/38		
B05D 7/14	*(2006.01)*	B05D	7/14		M

(56)参考文献 特開２０１０－０２４４０８（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１６７５４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２６３８７８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｄ １／００－１０／００
Ｃ０９Ｄ １０１／００－２０１／１０
Ｂ０５Ｄ ７／１４
Ｂ３２Ｂ ２７／３８