

明 細 書

発明の名称：

防汚塗料組成物、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに防汚方法

技術分野

[0001] 本発明は、防汚塗料組成物、これを用いた、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに防汚方法に関する。

背景技術

[0002] 船舶等への水生生物による汚損を防ぐ方法として、水中で経時的に表面からの塗膜更新性を有する加水分解性重合体と、生理活性を有する防汚剤とを組み合わせた防汚塗膜を用いる手法が現在広く利用されている。

この加水分解性重合体としては、亜鉛などの金属エステル基を有するものを用いることで、水中での塗膜更新性と塗膜物性の両面で優れた性能を有する防汚塗膜を得ることができる。

生理活性を有する防汚剤としては、水中、特に海中に生息する種々の生物種への対応のため、多種のものを組み合わせて使用されることが一般的である。代表的な防汚剤としては、亜酸化銅などの無機防汚剤やピリチオン塩など様々な有機防汚剤が知られており、中でも近年メドミジンと呼称される(±)-4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾールが高いフジツボ付着耐性を持つ防汚剤として見出された。

例えば、特許文献1には、金属エステル基含有加水分解性重合体とメドミジンとを組み合わせた、高い汚損負荷に曝される海域や航行条件の船舶、海中構造物等でも優れた防汚性能を発揮する防汚塗料組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2011/118526号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、上記の文献で開示された防汚塗料組成物では、形成される防汚塗膜が長期にわたって高速水流に曝された場合に主に有機防汚剤の溶失によると考えられる防汚性低下の傾向があるという課題が判明し、その解消が必要となった。

本発明は、長期にわたって高速水流に曝されても、継続的にフジツボ、スライム等の水生生物に対して高い防汚性を有する防汚塗膜を形成できる防汚塗料組成物を提供することを目的とする。更に、本発明は、前記防汚塗料組成物により形成される防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに前記防汚塗膜を用いた防汚方法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

[0005] 本発明者らが鋭意検討した結果、以下に示す防汚塗料組成物を用いることで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

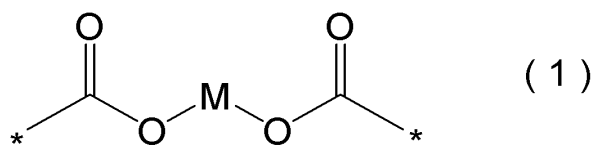
本発明の要旨は以下のとおりである。

[0006] 本発明は、以下の〔１〕～〔１５〕に関する。

〔１〕 金属エステル基を含有する加水分解性重合体（Ａ）、亜酸化銅（Ｂ）、銅ピリチオン（Ｃ）、及びメデトミジン（Ｄ）を含有することを特徴とする防汚塗料組成物。

〔２〕 前記金属エステル基が、下記式（１）で表される、前記〔１〕に記載の防汚塗料組成物。

[0007] [化１]

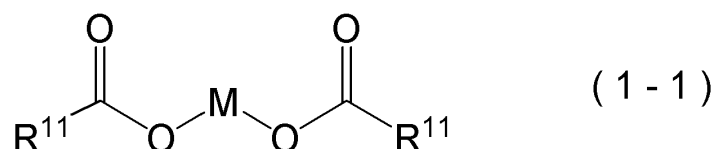


（式（１）中、Mは銅又は亜鉛、好ましくは亜鉛を示し、＊は結合位置を示す。）

[0008] 〔３〕 加水分解性重合体（Ａ）が、下記式（１－１）で表される重合性

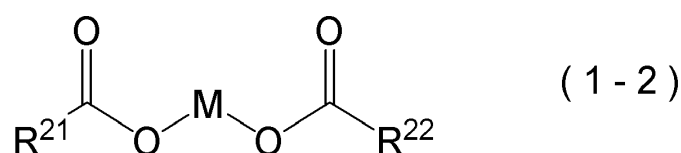
化合物に由来する構成単位を有する重合体（A1）及び下記式（1-2）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体（A2）よりなる群から選択される少なくとも1つを含有する、前記〔1〕又は〔2〕に記載の防汚塗料組成物。

[0009] [化2]



（式（1-1）中、 R^{11} はそれぞれ独立に、末端エチレン性不飽和基を含有する1価の基、好ましくは末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和モノカルボン酸からカルボキシ基を除いた基又は末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和ジカルボン酸から1つのカルボキシ基を除いた基、より好ましくは末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和モノカルボン酸からカルボキシ基を除いた基、更に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、（メタ）アクリロイルオキシアルキルカルボン酸からカルボキシ基を除いた基を示し、Mは銅又は亜鉛、好ましくは亜鉛を示す。）

[0010] [化3]

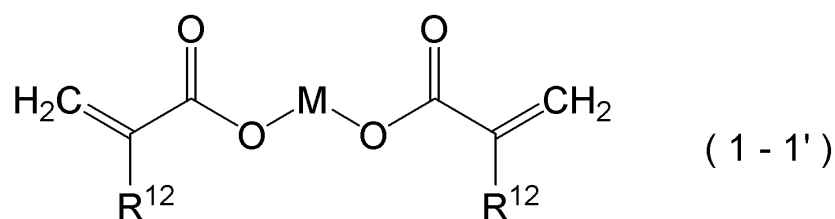


（式（1-2）中、 R^{21} は末端エチレン性不飽和基を含有する1価の基、好ましくは末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和モノカルボン酸からカルボキシ基を除いた基又は末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和ジカルボン酸から1つのカルボキシ基を除いた基、より好ましくは末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和モノカルボン酸からカルボキシ基を除いた基、更に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、（メタ）アクリロイルオキシアルキルカルボン酸からカルボキシ基を除いた基を示し、 R^{22} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の1価の有機基、好

ましくは一塩基酸から形成される有機酸残基、より好ましくはバーサチック酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ピマル酸、デヒドロアビエチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、及びナフテン酸よりなる群から選択される有機酸からカルボキシ基を除いた基を示し、Mは銅又は亜鉛、好ましくは亜鉛を示す。）

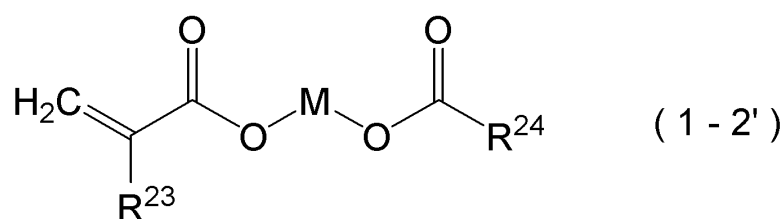
[0011] [4] 加水分解性重合体(A)が、下記式(1-1')で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体(A1')及び下記式(1-2')で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体(A2')よりなる群から選択される少なくとも1つを含有する、前記[1]～[3]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

[0012] [化4]



(式(1-1')中、R¹²はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、Mは銅又は亜鉛、好ましくは亜鉛を示す。)

[0013] [化5]



(式(1-2')中、R²³は水素原子又はメチル基を示し、R²⁴は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の1価の有機基、好ましくは一塩基酸から形成される有機酸残基、より好ましくはバーサチック酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノ

レン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ピマル酸、デヒドロアビエチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、及びナフテン酸よりなる群から選択される有機酸からカルボキシ基を除いた基、更に好ましくはアビエチン酸、バーサチック酸、ナフテン酸からカルボキシ基を除いた基、より更に好ましくはアビエチン酸、バーサチック酸からカルボキシ基を除いた基を示し、Mは銅又は亜鉛、好ましくは亜鉛を示す。）

[0014] [5] 加水分解性重合体(A)中の式(1-1)で表される重合性化合物、式(1-1')で表される重合性化合物、式(1-2)で表される重合性化合物、及び式(1-2')で表される重合性化合物に由来する構成単位の総含有量が、全構成単位中、1～60質量%、好ましくは5～40質量%、より好ましくは10～30質量%である、前記[3]又は[4]に記載の防汚塗料組成物。

[6] 加水分解性重合体(A)の防汚塗料組成物の固形分中の含有量が、5～70質量%、好ましくは8～30質量%、より好ましくは10～20質量%である、前記[1]～[5]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

[7] 亜酸化銅(B)の防汚塗料組成物の固形分中の含有量が、15～80質量%、好ましくは35～65質量%である、前記[1]～[6]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

[8] 銅ピリチオン(C)の防汚塗料組成物の固形分中の含有量が、0.2～20質量%、好ましくは0.5～7質量%である、前記[1]～[7]のいずれかに1つに記載の防汚塗料組成物。

[9] メデトミジン(D)の防汚塗料組成物の固形分中の含有量が、0.02～12質量%、好ましくは0.1～2質量%である、前記[1]～[8]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

[10] 更に、モノカルボン酸化合物(E)及び／又はその金属エステルを含有する、前記[1]～[9]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

〔１１〕 前記〔１〕～〔１０〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

〔１２〕 前記〔１１〕に記載の防汚塗膜で被覆された防汚塗膜付き基材。

〔１３〕 前記〔１〕～〔１０〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸し、塗布体又は含浸体を得る工程（Ⅰ）、及び前記塗布体又は含浸体を乾燥する工程（Ⅱ）を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。

〔１４〕 前記〔１〕～〔１０〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物を乾燥させてなる防汚塗膜を形成する工程（ⅰ）、及び前記防汚塗膜を基材に貼付する工程（ⅱ）を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。

〔１５〕 前記〔１１〕に記載の防汚塗膜を使用する、防汚方法。

発明の効果

〔0015〕 本発明によれば、長期にわたって高速水流に曝されても、継続的にフジツボ、スライム等の水生生物に対して高い防汚性を有する防汚塗膜を形成できる防汚塗料組成物を提供することができる。更に、本発明によれば、前記防汚塗料組成物により形成される防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに前記防汚塗膜を用いた防汚方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0016〕 以下、本発明に係る防汚塗料組成物、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに防汚方法について詳細に説明する。

なお、以下の説明において、「（メタ）アクリル酸」及び「（メタ）アクリレート」は、それぞれアクリル酸又はメタクリル酸、及びアクリレート又はメタクリレートを意味する。

〔防汚塗料組成物〕

本発明の防汚塗料組成物（以下、単に「塗料組成物」ともいう。）は、金属エステル基を含有する加水分解性重合体（Ａ）、亜酸化銅（Ｂ）、銅ピリチオン（Ｃ）、及びメデトミジン（Ｄ）を含有することを特徴とする。

本発明によれば、長期にわたって高速水流に曝されても、継続的にフジツボ、スライム等の水生生物に対して高い防汚性を有する防汚塗膜を形成できる防汚塗料組成物が提供される。

特許文献 1 に記載された防汚塗料組成物では、形成される防汚塗膜が長期にわたって高速水流に曝された場合に主に、有機防汚剤の溶失によると考えられる防汚性低下の傾向があった。本発明の防汚塗料組成物は、金属エステル基を含有する加水分解性重合体（A）、亜酸化銅（B）、銅ピリチオン（C）、及びメデトミジン（D）を含有することにより、長期にわたって水生生物に対して高い防汚性を有する防汚塗膜を形成できる防汚塗料組成物が提供されることを見出したものである。

[0017] なお、上記の効果が得られる詳細な作用機序は必ずしも明らかではないが、一部は以下のように推定される。すなわち、金属エステル基を有する加水分解性重合体（A）を含有することにより、防汚塗膜に適度な耐水性と水中での表面からの更新性が付与され、更に、亜酸化銅（B）、銅ピリチオン（C）、及びメデトミジン（D）を含有することにより、得られる防汚塗膜での複合的相互作用から、より長期にわたってこれらの成分を塗膜中に保持することが可能となり、長期にわたって高速水流に曝されても、継続的にフジツボ、スライム等の水生生物に対して高い防汚性が得られたものと考えられる。

以下、本発明の防汚塗料組成物が含有する各成分について詳述する。

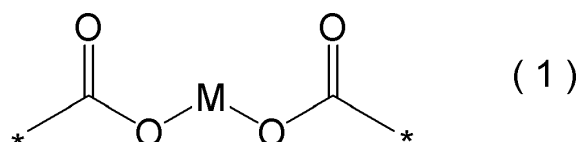
[0018] <金属エステル基を含有する加水分解性重合体（A）>

本発明の防汚塗料組成物は、金属エステル基を含有する加水分解性重合体（A）（以下、単に加水分解性重合体（A）ともいう。）を含有する。

ここで、「金属エステル基」とは、金属と有機酸とにより形成される塩であり、金属とカルボン酸とが結合することにより生成した基であることが好ましい。また、後述する「多価金属エステル基」又は「2価金属エステル基」とは、多価金属又は2価金属と有機酸とが結合することにより生成した基を指す。

金属エステル基としては多価金属エステル基が好ましく、下記式（１）で表される２価金属エステル基が更に好ましい。

[0019] [化6]



（式（１）中、Mは２価の金属を示し、＊は結合位置を示す。）

[0020] 金属エステル基を構成する金属としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ネオジム、チタン、ジルコニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、及びアルミニウム等が挙げられる。

式（１）中、Mは２価の金属であり、上述した金属の中から、２価金属を適宜選択して用いることができる。これらの中でも、ニッケル、銅、及び亜鉛等の第１０～１２族の金属が好ましく、銅、及び亜鉛がより好ましく、亜鉛が更に好ましい。

式（１）における＊は結合位置を表し、任意の基、好ましくは任意の有機基に連結していることを示す。

[0021] 加水分解性重合体（Ａ）は、主鎖又は側鎖末端に、上記の式（１）で表される基を有していてもよく、また、主鎖同士が、式（１）で表される基を含む２価の基によって架橋されていてもよい。また、加水分解性重合体（Ａ）は、エチレン性不飽和化合物の重合によって得られた付加重合型の重合体であってもよく、ポリエステルやポリアミドのように、重縮合により得られた重縮合型の重合体であってもよく、特に限定されない。これらの中でも、エチレン性不飽和化合物の重合によって得られた付加重合型の重合体であることが好ましい。

[0022] 加水分解性重合体（Ａ）は、下記式（１－１）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体（Ａ１）及び下記式（１－２）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体（Ａ２）よりなる群から選択される少なくとも１つを含有することが好ましい。なお、加水分解性重合

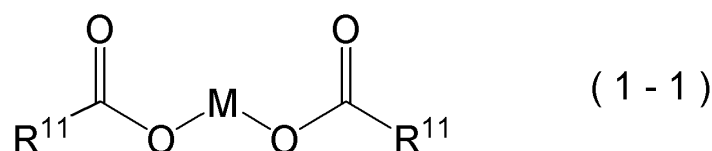
体（A）は、下記式（１－１）で表される重合性化合物に由来する構成単位と、下記式（１－２）で表される重合性化合物に由来する構成単位の両方を有していてもよく、その場合には、重合体（A１）であるとする。すなわち、重合体（A１）は、少なくとも下記式（１－１）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体であり、重合体（A２）は、下記式（１－２）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有し、かつ、下記式（１－１）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有しない。

[0023] 加水分解性重合体（A）が、下記式（１－１）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体（A１）である場合、下記式（１－１）で表される重合性化合物を単量体成分として使用して得てもよいし、カルボキシ基を有する重合体を得た後に、金属エステル化することで架橋構造を形成し、重合体（A１）を得てもよく、特に限定されないが、製造の容易性の観点から、式（１－１）で表される重合性化合物を単量体成分として使用して、重合体（A１）を得ることが好ましい。

同様に、下記式（１－２）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体（A２）は、下記式（１－２）で表される重合性化合物を単量体成分として使用して得てもよいし、カルボキシ基を有する重合体を得た後に、金属エステル化することで得てもよく、特に限定されないが、製造の容易性の観点から、下記式（１－２）で表される重合性化合物を単量体成分として使用して、重合体（A２）を得ることが好ましい。

以下の説明において、下記式（１－１）で表される重合性化合物を単量体（a１－１）、下記式（１－２）で表される基を有する重合性単量体を単量体（a１－２）ともいう。また、単量体（a１－１）及び単量体（a１－２）を総称して、単量体（a１）ともいう。

[0024] [化7]



(式(1-1)中、 R^{11} はそれぞれ独立に、末端エチレン性不飽和基を含有する1価の基を示し、Mは銅又は亜鉛を示す。)

[0025] 式(1-1)中、 R^{11} は、末端エチレン性不飽和基($CH_2=C<$)を含有する1価の基を示し、 R^{11} の炭素数は、好ましくは2~50、より好ましくは2~30、更に好ましくは2~10、より更に好ましくは2~6である。 R^{11} は、末端エチレン性不飽和基を有していればよく、末端以外にエチレン性不飽和基を有していてもよいが、末端のみにエチレン性不飽和基を有することがより好ましい。

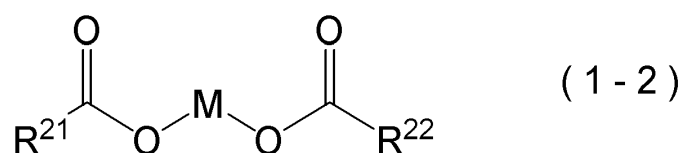
R^{11} としては、末端エチレン性不飽和基を含有する不飽和脂肪族基であることが好ましく、前記不飽和脂肪族基は、炭素鎖内にエステル結合、アミド結合、エーテル結合を有していてもよい。 R^{11} として具体的には、アクリル酸(2-プロペン酸)、メタクリル酸(2-メチル-2-プロペン酸)、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、10-ウンデセン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルプロピオン酸等の末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和モノカルボン酸から、カルボキシ基を除いた基が例示される。また、イタコン酸等の末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和ジカルボン酸から、1つのカルボキシ基を除いた基が例示される。

これらの中でも、 R^{11} としては、末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和モノカルボン酸からカルボキシ基を除いた基であることが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロイルオキシアルキルカルボン酸からカルボキシ基を除いた基であることがより好ましく、アクリル酸、メタクリル酸からカルボキシ基を除いた基であることが更に好ましい。

[0026] 式(1-1)で表される重合性化合物(単量体(a1-1))としては、ジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛、アクリル酸(メタクリル酸)亜鉛、ジ(3-アクリロイルオキシプロピオン酸)亜鉛、ジ(3-メタクリロイルオキシプロピオン酸)亜鉛、ジ(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルプロピオン酸)亜鉛、ジアクリル酸銅、ジメタクリル酸銅、アクリル

酸（メタクリル酸）銅、ジ（３－アクリロイルオキシプロピオン酸）銅、ジ（３－メタクリロイルオキシプロピオン酸）銅、ジ（３－（メタ）アクリロイルオキシ－２－メチルプロピオン酸）銅が例示される。

[0027] [化8]



（式（１－２）中、 R^{21} は末端エチレン性不飽和基を含有する１価の基を示し、 R^{22} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数１～３０の１価の有機基を示し、 M は銅又は亜鉛を示す。）

[0028] 式（１－２）中、 R^{21} は末端エチレン性不飽和基を含有する１価の基を示す。 R^{21} としては、式（１－１）における R^{11} と同様の基が例示され、好ましい態様も同様である。

式（１－２）中、 R^{22} は、末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数１～３０の１価の有機基を示す。 R^{22} としては、末端エチレン性不飽和基を含有しない、炭素数１～３０の脂肪族炭化水素基、炭素数３～３０の脂環式炭化水素基、炭素数６～３０の芳香族炭化水素基が例示される。これらの基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、水酸基が例示される。

前記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、また、飽和脂肪族炭化水素基でも、不飽和脂肪族炭化水素基でもよい。なお、 R^{22} が不飽和脂肪族炭化水素基であるとき、 R^{22} は末端エチレン性不飽和基を含有しない。脂肪族炭化水素基の炭素数は、１～３０、好ましくは１～２８、より好ましくは１～２６、更に好ましくは炭素数１～２４である。なお、脂肪族炭化水素基は、更に脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基により置換されていてもよい。

前記脂環式炭化水素基は、飽和脂環式炭化水素基でも、不飽和脂環式炭化水素基でもよい。脂環式炭化水素基の炭素数は、３～３０、好ましくは４～２０、より好ましくは５～１６、更に好ましくは６～１２である。なお、脂

環式炭化水素基は、更に脂肪族炭化水素基や芳香族炭化水素基により置換されていてもよい。

前記芳香族炭化水素基の炭素数は、6～30、好ましくは6～24、より好ましくは6～18、更に好ましくは炭素数6～10である。なお、芳香族炭化水素基は、更に脂肪族炭化水素基や脂環式炭化水素基により置換されていてもよい。

[0029] R^{22} は、一塩基酸から形成される有機酸残基であることが好ましく、具体的には、バーサチック酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ピマル酸、デヒドロアビエチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、及びナフテン酸よりなる群から選択される有機酸からカルボキシ基を除いた基が例示される。

これらの中でも、好ましくはアビエチン酸、バーサチック酸、ナフテン酸からカルボキシ基を除いた基、より好ましくはアビエチン酸、バーサチック酸からカルボキシ基を除いた基である。

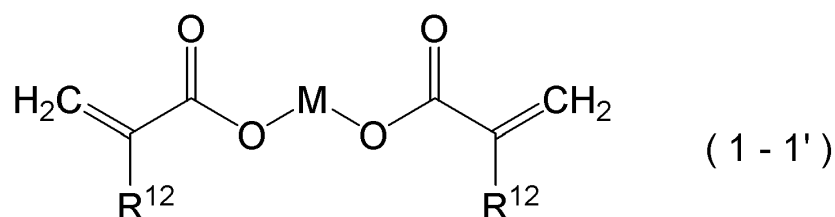
[0030] 式(1-2)で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体(A2)は、式(1-2)で表される重合性化合物(単量体(a1-2))中の末端エチレン性不飽和基のみが重合することによって得られる構成単位であることが好ましい。単量体(a1-2)としては、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸(アビエチン酸)亜鉛、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸(バーサチック酸)亜鉛、(メタ)アクリル酸(アビエチン酸)亜鉛、(メタ)アクリル酸(バーサチック酸)亜鉛、(メタ)アクリル酸(ナフテン酸)亜鉛、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸(アビエチン酸)銅、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸(バーサチック酸)銅、(メタ)アクリル酸(アビエチン酸)銅、(メタ)アクリル酸(バーサチック酸)銅、及び(メタ)アクリル酸(ナフテン酸)銅よりなる群から選択された重合性化合物が例示される。

[0031] 式(1-1)及び式(1-2)中、Mは銅又は亜鉛を示し、亜鉛であるこ

とが好ましい。

[0032] 加水分解性重合体（A）は、下記式（1-1'）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体（A 1'）及び下記式（1-2'）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体（A 2'）よりなる群から選択される少なくとも1つを含有することがより好ましい。なお、前記重合体（A 1）は、重合体（A 1'）であることが好ましく、前記重合体（A 2）は、重合体（A 2'）であることが好ましい。また、加水分解性重合体（A）は、下記式（1-1'）で表される重合性化合物に由来する構成単位と、下記式（1-2'）で表される重合性化合物に由来する構成単位との両方を有していてもよい。

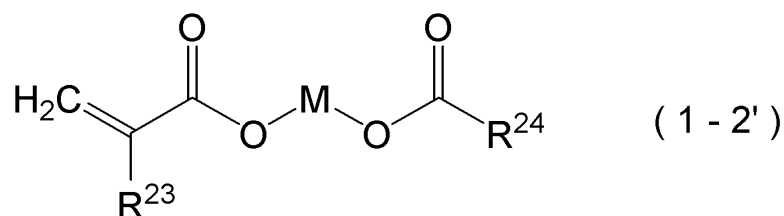
[0033] [化9]



（式（1-1'）中、 R^{12} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、Mは銅又は亜鉛を示す。）

[0034] 式（1-1'）で表される重合性化合物としては、ジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛、アクリル酸（メタクリル酸）亜鉛、ジアクリル酸銅、ジメタクリル酸銅、アクリル酸（メタクリル酸）銅が例示される。

[0035] [化10]



（式（1-2'）中、 R^{23} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{24} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の1価の有機基を示し、Mは銅

又は亜鉛を示す。)

[0036] 式(1-2')中、 R^{24} としては、上記式(1-2)中の R^{22} と同様の基が例示され、好ましい態様も同様である。

上記式(1-2')で表される重合性化合物としては、(メタ)アクリル酸(アビエチン酸)亜鉛、(メタ)アクリル酸(バーサチック酸)亜鉛、(メタ)アクリル酸(ナフテン酸)亜鉛、(メタ)アクリル酸(アビエチン酸)銅、(メタ)アクリル酸(バーサチック酸)銅、及び(メタ)アクリル酸(ナフテン酸)銅が例示される。

[0037] 式(1-1')及び式(1-2')中、Mは、銅又は亜鉛を示し、亜鉛であることが好ましい。

[0038] 加水分解性重合体(A)中の式(1-1)で表される重合性化合物、式(1-1')で表される重合性化合物、式(1-2)で表される重合性化合物、及び式(1-2')で表される重合性化合物に由来する構成単位の総含有量、すなわち、単量体(a1)に由来する構成単位の総含有量は、全構成単位中、好ましくは1~60質量%、より好ましくは5~40質量%、更に好ましくは10~30質量%である。

なお、加水分解性重合体(A)中の各単量体に由来する構成単位の各含有量(質量)の比率は、重合反応に用いる前記各単量体の仕込み量(質量)の比率と同じものとしてみなすことができる。

[0039] 加水分解性重合体(A)は、金属エステル基を有する構成単位以外に、その他の単量体(a2)に基づく構成単位を有することが好ましい。

その他の単量体(a2)としては、エチレン性不飽和基を有する単量体であることが好ましく、具体的には、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、イソプロピル(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、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、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)

アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、3, 5, 5-トリメチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート又はアリール（メタ）アクリレート；

2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、4-メトキシブチル（メタ）アクリレート、3-メトキシ-n-プロピル（メタ）アクリレート、2-プロポキシエチル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、イソブトキシブチルジグリコール（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のアルコキシアシルキル（メタ）アクリレート；

ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、及び2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアシルキル（メタ）アクリレート；

グリシジル（メタ）アクリレート；

オルガノシロキサン基含有（メタ）アクリレート；

スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルトルエン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、塩化ビニルなどのビニル化合物等が挙げられる。これら単量体は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0040] これらの中でも、アルキル（メタ）アクリレート（アルキル基の炭素数が好ましくは1～20、より好ましくは1～12、更に好ましくは1～6、よ

り更に好ましくは1～4)、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート(アルコキシ基中のアルキル基、及び、アルキル基の炭素数が、好ましくは1～20、より好ましくは1～12、更に好ましくは1～6、より更に好ましくは1～4)、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート(アルキル基の炭素数が好ましくは1～20、より好ましくは1～12、更に好ましくは1～6、より更に好ましくは1～4)が好ましい。

単量体(a2)として、少なくともアルキル(メタ)アクリレートを含有することが好ましく、単量体(a2)中のアルキル(メタ)アクリレートの含有量は、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましい。

加水分解性重合体(A)中の単量体(a2)に由来する構成単位の含有量は、全構成単位中、40～99質量%であることが好ましく、70～95質量%であることがより好ましい。

[0041] 加水分解性重合体(A)は、例えば、以下の手順で製造することができる。

単量体(a1)は、例えば、金属化合物(好ましくは無機金属化合物、具体的には、銅又は亜鉛の酸化物、水酸化物、塩化物、有機酸塩(例えば、酢酸亜鉛等)等)と、メタクリル酸、アクリル酸等の有機酸又はそのエステル化物とを、有機溶剤及び水の存在下で金属塩の分解温度以下で加熱し、撹拌する等の公知の方法で合成することができる。

より具体的には、まず、溶剤と酸化亜鉛等の金属成分とを混合した混合液を50～80℃程度に加熱しながら撹拌し、これに、メタクリル酸やアクリル酸等の有機酸又はそのエステル体、及び水等の混合液を滴下し、更に撹拌することにより金属エステル基を有する単量体(a1)を調製する。

次に、新たに用意した反応容器に溶剤を入れ80～120℃程度に加熱し、これに前記金属エステル基を有する単量体(a1)、前記その他単量体(a2)、重合開始剤、連鎖移動剤、及び溶剤等の混合液を滴下し、重合反応を行うことにより金属エステル基を有する加水分解性重合体(A)を得るこ

とができる。

なお、加水分解性重合体（A）中の各単量体に由来する構造単位の各含有量（質量）の比率は、重合反応に用いる前記各単量体の仕込み量（質量）の比率と同じものとしてみなすことができる。

[0042] 加水分解性重合体（A）の製造に用いることができる重合開始剤としては、特に制限はなく、各種ラジカル重合開始剤を用いることができる。具体的には、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）[AIBN]、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）[AMBN]、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）[ADVN]、及びtert-ブチルパーオクトエート[TBPO]等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、これらのラジカル重合開始剤は、反応開始時にのみ反応系内に添加してもよく、また反応開始時と反応途中との両方で反応系内に添加してもよい。

加水分解性重合体（A）の製造における重合開始剤の使用量は、前記各単量体の合計100質量部に対して2～20質量部が好ましい。

[0043] 加水分解性重合体（A）の製造に用いることができる連鎖移動剤としては、特に制限はなく、例えば、 α -メチルスチレンダイマー、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、 γ -テルピネン；tert-ドデシルメルカプタン、及びn-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、塩化メチレン、ブロモホルム、及びブロモトリクロロエタン等のハロゲン化物；イソプロパノール等の第2級アルコール；グリセリン等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

加水分解性重合体（A）の製造において連鎖移動剤を用いる場合、その使用量は、前記各単量体の合計100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部である。

[0044] 加水分解性重合体（A）の製造に用いることができる溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、及びメシチレン等の芳香族系溶剤；プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール；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；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；水等が挙げられる。

加水分解性重合体（A）の製造において溶剤を用いる場合、その使用量に特に制限はないが、前記各単量体の合計100質量部に対して、好ましくは5～150質量部である。

[0045] なお、加水分解性重合体（A）の製造方法はこれに限定されるものではなく、カルボキシ基を有する重合体（a3）と、後述するモノカルボン酸化合物（E）と、金属化合物（好ましくは無機金属化合物、具体的には、銅又は亜鉛の酸化物、水酸化物、塩化物、有機酸塩（例えば、酢酸亜鉛等）等）とを反応させて、重合体（a3）が有するカルボキシ基に金属エステル基を導入する方法や、カルボキシ基を有する重合体（a3）と、金属化合物とを反応させて、重合体に金属エステル架橋を導入する方法により製造してもよい。

[0046] カルボキシ基を有する重合体（a3）としては、ポリエステル系重合体（a3-1）やアクリル系重合体（a3-2）が挙げられ、好ましくはポリエステル系重合体（a3-1）である。

ポリエステル系重合体（a3-1）としては、酸基を有するポリエステル樹脂が例示される。

ポリエステル系重合体（a3-1）の固形分酸価は、好ましくは50～250mg KOH/g、より好ましくは80～200mg KOH/gである。

ポリエステル系重合体（a3-1）は1以上の多価のアルコールと1以上の多価カルボン酸及び／又はその無水物との反応により得られ、任意の種類を任意の量で用いることができ、その組み合わせにより酸価や粘度を調整できる。

ポリエステル系重合体 (a 3-1) としては、国際公開第 2014/010702 に記載されているような、3 価以上のアルコール (a 3-11) と、二塩基酸及び／又はその無水物 (a 3-12) と、2 価のアルコール (a 3-13) とを反応させた後、更に脂環式二塩基酸及び／又はその無水物 (a 3-14) を反応させて得られるものが好適に例示される。

[0047] 上述したように、ポリエステル系重合体 (a 3-1) と、モノカルボン酸化合物 (E) と金属化合物とを反応させる方法や、前記ポリエステル系重合体 (a 3-1) と、金属化合物とを反応させる方法により加水分解性重合体 (A) を製造することもできる。

このようなポリエステル系重合体 (a 3-1) と反応させるモノカルボン酸化合物 (E) としては、後述するようなものを用いることができ、中でもロジン類を用いることが好ましく、金属化合物としては、例えば、酸化亜鉛や酸化銅等の金属酸化物を用いることができ、中でも酸化亜鉛を用いることが好ましい。

[0048] アクリル系重合体 (a 3-2) としては、重合性化合物 (単量体) として、アクリル酸、メタクリル酸、3- (メタ) アクリロイルオキシプロピオン酸、3- (メタ) アクリロイルオキシ-2-メチルプロピオン酸等の不飽和カルボン酸と、必要に応じてその他の単量体 (a 2) を使用してラジカル重合により得られたカルボキシ基を含有するアクリル系重合体 (a 3-2) が挙げられる。

ポリエステル系重合体 (a 3-1) と同様に、上記アクリル系重合体 (a 3-2) と、モノカルボン酸化合物 (E) と、金属化合物 (好ましくは無機金属化合物、具体的には、銅又は亜鉛の酸化物、水酸化物、塩化物、有機酸塩 (例えば、酢酸亜鉛等) 等) とを反応させる方法や、上記アクリル系重合体 (a 3-2) と金属化合物とを反応させる方法により、加水分解性重合体 (A) を作製することもできる。

[0049] 加水分解性重合体 (A) 中の銅及び／又は亜鉛の含有量は、塗膜更新性及び防汚性に優れる防汚塗膜を形成する観点から、加水分解性重合体 (A) 中

、好ましくは0.5～25質量%、より好ましくは1～20質量%である。
銅及び／又は亜鉛の含有量は、X線回折装置、ICP発光分析装置により測定することができ、加水分解性重合体（A）を合成する際に用いる単量体の配合量により、適宜調整することができる。

[0050] 加水分解性重合体（A）の酸価は、得られる防汚塗膜の水中への溶解速度を所望の範囲とする観点から好ましくは30～250mg KOH/gである。

酸価が30mg KOH/g以上であると、加水分解性重合体（A）中の金属含有量が適切であり、防汚性に優れる防汚塗膜が得られるので好ましい。また、酸価が250mg KOH/g以下であると、長期防汚性に優れる防汚塗膜が得られるので好ましい。

[0051] 加水分解性重合体（A）の数平均分子量（M_n）及び重量平均分子量（M_w）は、防汚塗料組成物の粘度や貯蔵安定性、得られる防汚塗膜の溶出速度（更新性）等を考慮して、適宜調整することが好ましい。

加水分解性重合体（A）の数平均分子量（M_n）は、好ましくは500～100,000、より好ましくは700～50,000である。また、加水分解性重合体（A）の重量平均分子量（M_w）は、好ましくは1,000～200,000、より好ましくは1,200～100,000、更に好ましくは3,000～100,000である。

前記数平均分子量（M_n）及び重量平均分子量（M_w）は、ゲルパーミエーショングラフィにより測定し、標準ポリスチレンにて換算することにより求められる。

[0052] 加水分解性重合体（A）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

防汚塗料組成物中の加水分解性重合体（A）の含有量は、本発明における防汚塗料組成物の塗装作業性や表面更新持続性及び耐水性に優れる防汚塗膜を得る観点から、防汚塗料組成物中、好ましくは3～50質量%、より好ましくは5～20質量%、更に好ましくは7～15質量%である。また、加水

分解性重合体（A）の含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは5～70質量%、より好ましくは8～30質量%、更に好ましくは10～20質量%である。

なお、本発明において、加水分解性重合体（A）を2種以上含有する場合、上記の含有量は加水分解性重合体（A）の総含有量としての好ましい範囲であり、後述する各成分についても同様である。

[0053] <亜酸化銅（B）>

本発明の防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜の水中、好ましくは海水中、特に静置条件での防汚性及び耐水性を向上させること、並びに前述の加水分解性重合体（A）と共に複合的相互作用によって、後述の銅ピリチオン及びメデトミジンを防汚塗膜内に長期間にわたって水流下でも保持することを目的として、亜酸化銅（B）を含有する。

亜酸化銅（B）の平均粒子径は、形成される防汚塗膜の防汚性と耐水性を向上させる観点から、好ましくは1～30 μm であり、より好ましくは2～10 μm である。

[0054] また、亜酸化銅（B）は、貯蔵時の長期安定性の観点から、グリセリン、ステアリン酸、ラウリン酸、ショ糖、レシチン、鉱物油等によって表面処理されているものが好ましい。

このような亜酸化銅（B）としては市販されているものを用いることができ、例えば、NC-301（エヌシー・テック（株）製）、NC-803（エヌシー・テック（株）製）、Red Copp97N Premium（American Chemet Co. 製）、Purple Copp97N（American Chemet Co. 製）、LoLoTint97（American Chemet Co. 製）などが挙げられる。

[0055] 防汚塗料組成物中の亜酸化銅（B）の含有量は、防汚塗料組成物の塗装作業性や、表面更新持続性及び耐水性に優れる防汚塗膜を得る観点から、防汚塗料組成物中、好ましくは10～70質量%、より好ましくは25～55質量%であり、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは15～80質量%、よ

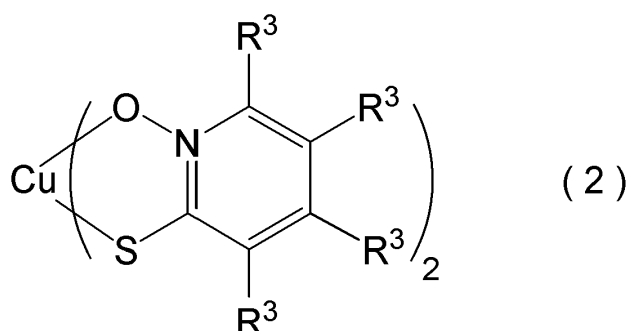
り好ましくは35～65質量%である。

[0056] <銅ピリチオン (C)>

本発明の防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜の特に植物性水生生物に対する防汚性を向上させることを目的として、銅ピリチオン (C) を含有する。

銅ピリチオン (C) は下記式 (2) で表される。

[0057] [化11]



(式 (2) 中、 R^3 はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基、環状アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基もしくはハロゲン化アルキル基を示す。

[0058] 式 (2) 中、 R^3 は水素原子であることが好ましい。

防汚塗料組成物中の銅ピリチオン (C) の含有量は、防汚塗料組成物の塗装作業性や、防汚性及び耐水性に優れる防汚塗膜を得る観点から、防汚塗料組成物中、好ましくは0.1～15質量%、より好ましくは0.3～7質量%であり、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.2～20質量%、より好ましくは0.5～7質量%である。

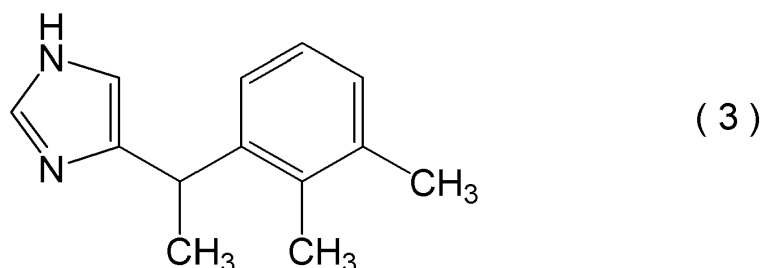
[0059] <メデトミジン (D)>

本発明の防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜に特にフジツボ類への高い防汚性を付与することを目的として、メデトミジン (D) を含有する。

メデトミジンは、(+/-)-4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾールであり、下記式 (3) で表される。

[0060]

[化12]



[0061] メデトミジンは、光学異性を有するが、その一方のみであっても、任意の比率の混合物であってもよい。

また、メデトミジンの一部又は全部として、イミダゾリウム塩や金属等への付加物を配合してもよく、又は防汚塗料組成物若しくは防汚塗膜中において、イミダゾリウム塩や金属等への付加物を形成していてもよい。

[0062] 防汚塗料組成物中のメデトミジン（D）の含有量は、形成される防汚塗膜に良好な防汚性を付与する観点から、防汚塗料組成物中、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.05～1質量%であり、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.02～12質量%、より好ましくは0.1～2質量%である。

[0063] <その他任意成分>

本発明の防汚塗料組成物は必要に応じて、上述の成分に加え、モノカルボン酸化合物（E）及び／又はその金属エステル、その他防汚剤（F）、その他バインダー成分（G）、顔料（H）、有機溶剤（I）、タレ止め剤・沈降防止剤（J）、脱水剤（K）、可塑剤（L）等を含有していてもよい。

[0064] [モノカルボン酸化合物（E）及び／又はその金属エステル]

本発明の防汚塗料組成物は、モノカルボン酸化合物（E）及び／又はその金属エステルを含有することが好ましい。

本発明においてモノカルボン酸化合物（E）及び／又はその金属エステルは、形成される防汚塗膜の水中での表面からの更新性を向上させ、その防汚塗膜が防汚剤を含有する場合はその水中への放出の促進による防汚性向上を促進させ、更には防汚塗膜に適度な耐水性を付与するものである。

モノカルボン酸化合物（E）としては、例えば、モノカルボン酸化合物を $R-COOH$ で表したとき、Rが炭素原子数10～40の飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、又は炭素原子数3～40の飽和若しくは不飽和の脂環式炭化水素基、或いはこれらの置換体であることが好ましい。

具体的には、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、パラストリン酸、イソピマル酸、ピマル酸、トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸、バーサチック酸、ステアリン酸、ナフテン酸等が好ましい。

また、アビエチン酸、パラストリン酸、イソピマル酸等を主成分とするロジン類も好ましい。ロジン類としてはガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等のロジン、水添ロジン、不均化ロジン、ロジン金属塩等のロジン誘導体、パインタールなどが挙げられる。

また、トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸としては、例えば、2, 6-ジメチルオクタ-2, 4, 6-トリエンとメタクリル酸との反応生成物が挙げられ、これは1, 2, 3-トリメチル-5-(2-メチルプロパー1-エン-1-イル)シクロヘキサ-3-エン-1-カルボン酸、及び1, 4, 5-トリメチル-2-(2-メチルプロパー1-エン-1-イル)シクロヘキサ-3-エン-1-カルボン酸を主成分（85質量%以上）とするものである。

モノカルボン酸化合物（E）の金属エステルは例えば亜鉛エステルや銅エステルなどが挙げられ、防汚塗料組成物の作製前に予め形成されていても、防汚塗料組成物作製時に他の塗料成分との反応により形成されてもよい。

[0065] モノカルボン酸化合物（E）及び／又はその金属エステルは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の防汚塗料組成物がモノカルボン酸化合物（E）及び／又はその金属エステルを含有する場合、その量は、塗料組成物の固形分中、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは1～20質量%である。

[0066] [その他防汚剤（F）]

本発明の防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜に更に防汚性を付与するため、その目的に反しない限りにおいて、亜酸化銅（B）、銅ピリチオン（C）、及びメデトミジン（D）を除く、その他防汚剤（F）を含有してもよい。

その他防汚剤（F）としては、例えば、4，5－ジクロロ－2－*n*－オクチル－4－イソチアゾリン－3－オン（略称：DCOIT）、チオシアン酸銅（ロダン銅）、銅（金属銅）、4－ブロモ－2－（4－クロロフェニル）－5－（トリフルオロメチル）－1*H*－ピロール－3－カルボニトリル（略称：トラロピリル）、ボラン－窒素系塩基付加物（ピリジントリフェニルボラン、4－イソプロピルピリジンジフェニルメチルボラン等）、N，N－ジメチル－N'－（3，4－ジクロロフェニル）尿素、N－（2，4，6－トリクロロフェニル）マレイミド、2－メチルチオ－4－*tert*－ブチルアミノ－6－シクロプロピルアミノ－1，3，5－トリアジン、2，4，5，6－テトラクロロイソフタロニトリル、ビスジメチルジチオカルバモイルジンクエチレンビスジチオカーバメート、クロロメチル－*n*－オクチルジスルフィド、N，N'－ジメチル－N'－フェニル－（N－フルオロジクロロメチルチオ）スルファミド、テトラアルキルチウラムジスルフィド、ジンクジメチルジチオカーバメート、ジンクエチレンビスジチオカーバメート、2，3－ジクロロ－N－（2'，6'－ジエチルフェニル）マレイミド、及び2，3－ジクロロ－N－（2'－エチル－6'－メチルフェニル）マレイミドが挙げられ、中でも、DCOITが好ましい。

[0067] これらのその他防汚剤（F）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

その他の防汚剤（F）の総含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは0.5～20質量%である。

[0068] [その他バインダー成分（G）]

本発明の防汚塗料組成物は、得られる防汚塗膜に耐水性や耐クラック性や強度を付与する目的から、加水分解性重合体（A）を除く、その他バインダ

一成分（G）を含有してもよい。

その他バインダー成分（G）は、金属エステル基を有しないものである。

その他バインダー成分（G）としては、例えば、アクリル系共重合体（アクリル樹脂）、ビニル系共重合体、塩素化パラフィン、*n*-パラフィン、テルペンフェノール樹脂、ポリビニルエチルエーテル等が挙げられる。中でも、アクリル系共重合体、ビニル系共重合体、塩素化パラフィンが好ましい。このようなアクリル系共重合体やビニル系共重合体としては前記その他単量体（a2）として挙げたものを重合して得られるものを用いてもよい。

[0069] その他バインダー成分（G）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

その他バインダー成分（G）としては市販品を用いてもよく、例えば、前記アクリル系共重合体（アクリル樹脂）としては三菱レイヨン（株）製「ダイアナルBR-106」、前記塩素化パラフィンとしては東ソー（株）製「トヨパラックス A-40/A-50/A-70/A-145/A-150/150」等を挙げることができる。

[0070] 本発明の防汚塗料組成物がその他バインダー成分（G）を含有する場合、その含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.1～10質量％である。

[0071] 〔顔料（H）〕

本発明の防汚塗料組成物は、塗膜への着色や下地の隠ぺいを目的として、また、適度な塗膜強度に調整することを目的として、顔料（H）を含有してもよい。

顔料（H）としては、例えば、タルク、マイカ、クレー、カリ長石、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、カオリン、アルミナホワイト、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、硫酸カルシウム、硫化亜鉛等の体質顔料や、弁柄（赤色酸化鉄）、チタン白（酸化チタン）、黄色酸化鉄、カーボンブラック、ナフトールレッド、フタロシアニンブルー等が挙げられ、中でもタルク、酸化亜鉛を含有することが好

ましい。これらの顔料は、1種単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

本発明の防汚塗料組成物が顔料(H)を含有する場合、その含有量は、塗料組成物の塗布形態等に応じた所望の粘度等によって好ましい量が決定されるが、塗料組成物の固形分中、好ましくは1～50質量%である。

[0072] 〔有機溶剤(I)〕

本発明の防汚塗料組成物は、塗料組成物の粘度を低く保ち、スプレー霧化性を向上させることを目的として、有機溶剤(I)を含有してもよい。

有機溶剤(I)としては、芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系、脂環族炭化水素系、ケトン系、エステル系、アルコール系の有機溶剤を用いることができ、好ましくは芳香族炭化水素系の有機溶剤である。

芳香族炭化水素系の有機溶剤としては例えば、トルエン、キシレン、スチレン、メシチレン等が挙げられる。

脂肪族炭化水素系の有機溶剤としては例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等が挙げられる。

脂環族炭化水素系の有機溶剤としては例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等が挙げられる。

ケトン系の有機溶剤としては例えば、アセチルアセトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、炭酸ジメチル等が挙げられる。

エステル系の有機溶剤としては例えば、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る。

アルコール系の有機溶剤としては、例えば、イソプロパノール、ノルマルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

[0073] 有機溶剤(I)は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の防汚塗料組成物が有機溶剤(I)を含有する場合、その含有量は、塗料組成物の塗布形態等に応じた所望の粘度によって好ましい量が決定されるが、好ましくは0～50質量%である。含有量が多すぎる場合、タレ止

め性の低下等の不具合が発生することがある。

[0074] [タレ止め剤・沈降防止剤 (J)]

本発明の防汚塗料組成物は、塗料組成物の粘度を調整することを目的として、タレ止め剤・沈降防止剤 (J) を含有してもよい。

タレ止め剤・沈降防止剤 (J) としては、有機粘土系ワックス (Al、Ca、Zn のステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩等)、有機系ワックス (ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、アマイドワックス、ポリアマイドワックス、水添ヒマシ油ワックス等)、有機粘土系ワックスと有機系ワックスの混合物、合成微粉シリカ等が挙げられる。

タレ止め剤・沈降防止剤 (J) としては市販品を用いてもよく、例えば、楠本化成 (株) 製の「ディスパロン 305」、「ディスパロン 4200-20」、「ディスパロン A630-20X」、「ディスパロン 6900-20X」、伊藤製油 (株) 製の「A-S-A D-120」等が挙げられる。

タレ止め剤・沈降防止剤 (J) は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

本発明の防汚塗料組成物がタレ止め剤・沈降防止剤 (J) を含有する場合、その含有量は、塗料組成物の固形分中、好ましくは 0.01 ~ 10 質量%、より好ましくは 0.1 ~ 3 質量% である。

[0075] [脱水剤 (K)]

本発明の防汚塗料組成物は、貯蔵安定性を向上させることを目的として、脱水剤 (K) を含有してもよい。

脱水剤 (K) としては、例えば、アルコキシシラン、「モレキュラーシーブ」の一般名称で知られるゼオライト、アルミナ、オルトギ酸アルキルエステル等のオルトエステル、オルトホウ酸、イソシアネート等を挙げることができる。これらの脱水剤は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

発明の防汚塗料組成物が脱水剤 (K) を含有する場合、その含有量は、塗料組成物の固形分中、好ましくは 0.1 ~ 10 質量%、より好ましくは 0.

2～2質量％である。脱水剤（K）の含有量が前記範囲内であると塗料組成物の貯蔵安定性を良好に保つことができる。

[0076] 〔可塑剤（L）〕

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗膜に可塑性を付与することを目的として、可塑剤（L）を含有してもよい。

可塑剤（L）としては、例えば、トリクレジルホスフェート（TCP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジイソデシルフタレート（DIDP）等を挙げることができる。これらの可塑剤は、単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の防汚塗料組成物が可塑剤（L）を含有する場合、その含有量は塗料組成物の固形分中、0.1～10質量％であることが好ましく、0.5～5質量％であることがより好ましい。可塑剤（L）の含有量が前記範囲内にあると、防汚塗膜の可塑性を良好に保つことができる。

[0077] 〔防汚塗料組成物の製造方法〕

本発明の防汚塗料組成物は、公知の一般的な防汚塗料と同様の装置、手段等を用いて調製することができる。具体的には、加水分解性重合体（A）を調製した後、この重合体の溶液と必要に応じてその他の添加剤とを、一度に、又は順次に添加して、攪拌、混合して製造すればよい。

[0078] 〔防汚塗膜及び防汚塗膜付き基材、これらの製造方法、並びに防汚方法〕

本発明の防汚塗膜は、本発明の防汚塗料組成物から形成され、防汚塗料組成物を乾燥させて得られる。

具体的には、例えば、本発明の防汚塗料組成物を既存の塗膜や基材上に塗布した後、乾燥（硬化）させることにより防汚塗膜を得ることができる。

本発明の防汚塗料組成物を塗布する方法としては、刷毛、ローラー、及びスプレーを用いる方法等の公知の方法を挙げることができる。

前述の方法により塗布した防汚塗料組成物は、例えば、25℃の条件下、0.5～14日間程度、好ましくは0.5～10日間程度放置することにより乾燥し、塗膜を得ることができる。なお、塗料組成物の乾燥にあたっては

、加熱下で送風しながら行ってもよい。

[0079] 防汚塗膜の乾燥後の厚さは、防汚塗膜の研掃速度と使用される期間に応じて任意に選択されるが、例えば30～1,000 μ m程度が好ましい。この厚さの塗膜を製造する方法としては、塗料組成物を1回の塗布あたり好ましくは10～300 μ m、より好ましくは30～200 μ mの厚さで、1回～複数回塗布する方法が挙げられる。

[0080] 本発明の防汚塗膜付き基材は、前記防汚塗料組成物により形成された防汚塗膜で被覆されており、前記防汚塗膜を基材上に有するものである。

本発明の防汚塗膜付き基材の製造方法は特に限定されないが、例えば、本発明の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸し、塗布体又は含浸体を得る工程（I）、及び前記塗布体又は含浸体を乾燥する工程（II）を有する製造方法により得ることができる。

前記工程（I）において、塗料組成物を基材に塗布する方法は、前述の塗布方法を採用することができる。また、含浸させる方法に特に制限はなく、含浸させるのに十分な量の塗料組成物中に基材を浸すことにより行うことができる。更に前記塗布体又は含浸体を乾燥させる方法に特に制限はなく、防汚塗膜を製造する方法と同様の方法で乾燥させることができる。

[0081] また、本発明の防汚塗膜付き基材は、本発明の防汚塗料組成物を乾燥させてなる塗膜を形成する工程（i）、及び前記塗膜を基材に貼付する工程（ii）を有する製造方法により得ることもできる。

工程（i）において塗膜を形成する方法に特に制限はなく、防汚塗膜を製造する方法と同様の方法により製造することができる。

工程（ii）において塗膜を基材に貼付する方法に特に制限はなく、例えば、特開2013-129724号公報に記載の方法により貼付することができる。

[0082] 本発明の防汚方法は、本発明の防汚塗料組成物により形成された防汚塗膜を使用するものであり、防汚塗膜により基材の表面を被覆することで、基材の汚染、具体的には、水生生物の付着等を抑制するものである。

[0083] 本発明の防汚塗料組成物は、船舶、漁業、海洋構造物等の広範な産業分野において、基材の防汚性を長期間にわたって維持するために利用することができる。そのような基材としては、例えば、船舶（コンテナ船、タンカー等の大型鋼鉄船、漁船、FRP船、木船、ヨット等の船体外板、新造船又は修繕船等）、漁業資材（ロープ、漁網、漁具、浮き子、ブイ等）、メガフロート等の海洋構造物等が挙げられる。これらの中でも、基材は、船舶、水中構造物、及び漁具よりなる群から選択されることが好ましく、船舶及び水中構造物よりなる群から選択されることがより好ましく、船舶であることが更に好ましい。

また、本発明の防汚塗料組成物を表面に形成する対象の基材は、防錆剤等その他の処理剤により処理された面や、表面にすでにプライマーなどの何らかの塗膜が形成されているものであってもよく、本発明の塗料組成物が既に塗装されている面上塗りしてもよい。

実施例

[0084] 以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において用いる各成分の「固形分」とは、各成分に溶剤として含まれる揮発成分を除いた成分を指し、各成分を108℃の熱風乾燥機中で3時間乾燥させて得られる成分を意味する。

[0085] [加水分解性重合体（A）の製造]

加水分解性重合体（A）の製造にあたり、まず、加水分解性基含有単量体（a1-1）、（a1-2）を以下のとおり調製した。

<調製例1：加水分解性基含有単量体（金属エステル基含有単量体）（a1-1）の調製>

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、及び加熱冷却ジャケットを備えた反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテル85.4質量部及び酸化亜鉛40.7質量部を仕込み、攪拌しながら75℃に昇温した。続いて、メタクリル酸43.1質量部、アクリル酸36.1質量部

、及び水 5.0 質量部からなる混合物を滴下装置から 3 時間かけて等速滴下した。滴下終了後、更に 2 時間攪拌した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルを 36.0 質量部添加して、加水分解性基含有単量体（金属エステル基含有単量体）（a 1-1）を含む反応液を得た。

[0086] <調製例 2：加水分解性基含有単量体（金属エステル基含有単量体）（a 1-2）の調製>

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、及び加熱冷却ジャケットを備えた反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテル 72.4 質量部及び酸化亜鉛 40.7 質量部を仕込み、攪拌しながら 75℃に昇温した。続いて、メタクリル酸 30.1 質量部、アクリル酸 25.2 質量部、バーサチック酸 51.6 質量部からなる混合物を滴下装置から 3 時間かけて等速滴下した。滴下終了後、更に 2 時間攪拌した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルを 11.0 質量部添加して、加水分解性基含有単量体（金属エステル基含有単量体）（a 1-2）を含む反応液を得た。

[0087] <製造例 1：加水分解性重合体（金属エステル基含有共重合体）溶液（A-1）の製造>

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、及び加熱冷却ジャケットを備えた反応容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 15.0 質量部、キシレン 57.0 質量部、及びエチルアクリレート 4.0 質量部を仕込み、攪拌しながら 100±5℃に昇温した。同温度を保持しつつ、滴下装置より、前記反応容器内に前記調製例 1 で得た加水分解性基含有単量体（a 1-1）を含む反応液 52.0 質量部、メチルメタクリレート 1.0 質量部、エチルアクリレート 66.2 質量部、2-メトキシエチルアクリレート 5.4 質量部、並びに重合開始剤 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 2.5 質量部、重合開始剤 2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）7.0 質量部、連鎖移動剤「ノフマー MSD」（日本油脂（株）製）1.0 質量部、及びキシレン 10.0 質量部を 6 時間かけて滴下した。滴下終了後に重合開始剤 tert-ブチルパーオクトエート（TBPO）0.5 質量

部とキシレン 7.0 質量部とを 30 分かけて滴下し、更に 1 時間 30 分攪拌した後、キシレンを 4.4 質量部添加して、加水分解性重合体（金属エステル基含有重合体）を含む淡黄色透明の加水分解性重合体溶液（A-1）を調製した。

使用した単量体の構成、並びに加水分解性重合体溶液（A-1）及び得られた加水分解性重合体の特性値を表 1 に示す。なお、表中、各単量体の理論配合量（質量部）が記載されている。

[0088] <製造例 2：加水分解性重合体（金属エステル基含有共重合体）溶液（A-2）の製造>

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、及び加熱冷却ジャケットを備えた反応容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 15.0 質量部、キシレン 57.0 質量部、及びエチルアクリレート 4.0 質量部を仕込み、攪拌しながら 100 ± 5 °C に昇温した。同温度を保持しつつ滴下装置より、前記反応容器内に前記調製例 1 で得た金属エステル基含有単量体（a1-1）を含む反応液 47.5 質量部、メチルメタクリレート 14.6 質量部、エチルアクリレート 52.6 質量部、n-ブチルアクリレート 7.5 質量部、重合開始剤 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 2.5 質量部、重合開始剤 2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル） 8.5 質量部、連鎖移動剤「ノフマー MSD」 1.0 質量部、及びキシレン 10.0 質量部を 6 時間かけて滴下した。滴下終了後に重合開始剤 tert-ブチルパーオクトエート 0.5 質量部とキシレン 7.0 質量部とを 30 分かけて滴下し、更に 1 時間 30 分攪拌した後、キシレンを 6.9 質量部添加して、加水分解性重合体（金属エステル基含有共重合体）を含む淡黄色透明の加水分解性重合体溶液（A-2）を調製した。

使用された単量体の構成、並びに後述の方法により測定した加水分解性重合体溶液（A-2）及び得られた加水分解性重合体の特性値を表 1 に示す。

[0089] <製造例 3：加水分解性重合体（金属エステル基含有共重合体）溶液（A-3）の製造>

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、及び加熱冷却ジャケットを備えた反応容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテル15.0質量部、キシレン60.0質量部、及びエチルアクリレート4.0質量部を仕込み、攪拌しながら100±5℃に昇温した。同温度を保持しつつ滴下装置より、前記反応容器内に前記調製例1で得た金属エステル基含有単量体(a1-1)を含む反応液40.2質量部、メチルメタクリレート15.0質量部、エチルアクリレート48.0質量部、n-ブチルアクリレート15.0質量部、重合開始剤2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル2.5質量部、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)6.5質量部、連鎖移動剤「ノフマーMSD」1.2質量部、及びキシレン10.0質量部を6時間かけて滴下した。滴下終了後に重合開始剤tert-ブチルパーオクトエート0.5質量部とキシレン7.0質量部とを30分かけて滴下し、更に1時間30分攪拌した後、キシレンを8.0質量部添加して、加水分解性重合体(金属エステル基含有共重合体)を含む淡黄色透明の加水分解性重合体溶液(A-3)を調製した。

使用された単量体の構成、並びに後述の方法により測定した加水分解性重合体溶液(A-3)及び得られた加水分解性重合体の特性値を表1に示す。

[0090] <製造例4：加水分解性重合体(金属エステル基含有共重合体)溶液(A-4)の製造>

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、及び加熱冷却ジャケットを備えた反応容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテル10.0質量部、キシレン63.0質量部、及びエチルアクリレート3.0質量部を仕込み、攪拌しながら100±5℃に昇温した。同温度を保持しつつ滴下装置より、前記反応容器内に前記調製例2で得た金属エステル基含有単量体(a1-2)を含む反応液50.3質量部、メチルメタクリレート9.0質量部、エチルアクリレート58.0質量部、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)5.0質量部及びプロピレングリコールモノメチルエーテル10.0質量部を4時間かけて滴下した。滴下終了後に重

合開始剤 *t e r t* -ブチルパーオクトエート 0.5 質量部とキシレン 7.0 質量部とを 30 分かけて滴下し、更に 1 時間 30 分攪拌した後、キシレンを 12.0 質量部添加して、加水分解性重合体（金属エステル基含有共重合体）を含む淡黄色透明の加水分解性重合体溶液（A-4）を調製した。

使用された単量体の構成、並びに後述の方法により測定した加水分解性重合体溶液（A-4）及び得られた加水分解性重合体の特性値を表 1 に示す。

[0091] [表1]

製造例		製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4
加水分解性重合体溶液		(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)
単量体	金属エステル基含有単量体(a1-1)を含む反応液 (括弧内は単量体(質量部))	52.0 (23.4)	47.5 (21.4)	40.2 (18.1)	
	金属エステル基含有単量体(a1-2)を含む反応液 (括弧内は単量体(質量部))				50.3 (30.2)
	メチルメタクリレート	1.0	14.6	15.0	9.0
	エチルアクリレート	70.2	56.6	52.0	61.0
	ブチルアクリレート		7.5	15.0	
特性	2-メトキシエチルアクリレート	5.4			
	固形分(質量%)	46.5	46.4	46.4	45.0
	粘度(mPa・s/25℃)	403	867	397	754
	加水分解性重合体溶液中の亜鉛含有量(質量%) (括弧内は加水分解性重合体中の亜鉛含有量(質量%))	2.9 (6.2)	2.8 (6.0)	2.5 (5.4)	3.3 (7.3)
	数平均分子量(Mn)	820	840	900	1,100
	重量平均分子量(Mw)	4,800	4,800	5,200	5,900

[0092] <製造例 5：加水分解性重合体（金属エステル基含有共重合体）溶液（A-5）の製造>

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、及び加熱冷却ジャケットを備えた反応容器に、*n*-ブタノール 50.0 質量部、及びキシレン 50.0 質量部を仕込み、攪拌しながら 115 ± 5℃ に昇温した。同温度を保持しつつ、滴下装置より、前記反応容器内にエチルアクリレート 58.3 質量部、シクロヘキシルアクリレート 25.0 質量部、アクリル酸 16.7 質量部、*t e r t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 3.0 質量部からなる混合液を 3 時間にわたり等速滴下し、更に 2 時間攪拌して、

カルボン酸基含有共重合体を含むワニス（A-5-1）を調製した。

攪拌機、デカンター、コンデンサー、温度計、窒素導入管、及び加熱冷却ジャケットを備えた反応容器に、上記ワニス（A-5-1）93.5質量部、WWロジン33.4質量部、酢酸亜鉛21.95質量部、キシレン50質量部を加えてリフラックス温度まで昇温し、流出する酢酸、水、溶剤の混合溶液を除去し、同量のキシレンを補充しながら反応を14時間継続した。反応の終点は流出溶剤中の酢酸を定量して決定した。冷却後、ノルマルブタノールとキシレンを加え、固形分が51.4%、25℃における粘度182 mPa・s、加水分解性重合体溶液中の亜鉛含有量が4.0質量%（加水分解性重合体中の亜鉛含有量が7.8質量%）である、加水分解性重合体を含む加水分解性重合体溶液（A-5）を得た。加水分解性重合体溶液（A-5）中の加水分解性重合体の数平均分子量（Mn）は960、重量平均分子量（Mw）は4,700であった。

[0093] なお、得られた加水分解性重合体溶液（A-1）～（A-5）について、重合体溶液の粘度及び亜鉛含有量、並びに重合体の数平均分子量（Mn）及び重量平均分子量（Mw）の測定方法は以下のとおりである。

＜加水分解性重合体溶液の粘度＞

加水分解性重合体溶液の25℃における粘度は、E型粘度計（東機産業（株）製）により測定した。

[0094] ＜加水分解性重合体溶液の亜鉛含有量＞

加水分解性重合体溶液の亜鉛含有量は、X線回折装置（Rigaku製、試料水平型多目的X線回折装置Ultima IV）にて測定した。

なお、測定された加水分解性重合体溶液の亜鉛含有量及び加水分解性重合体溶液の固形分量から、加水分解性重合体中の亜鉛含有量を算出し、表1に併記した。また、製造例5については、製造例中に、算出した加水分解性重合体中の亜鉛含有量を記載した。

[0095] ＜加水分解性重合体の数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）＞

加水分解性重合体の数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）を下

記条件でGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて測定した。

GPC条件

装置：「HLC-8320GPC」（東ソー（株）製）

カラム：「TSK gel SuperAWM-H」2本、及び「TSK gel SuperAW2500」1本を連結（いずれも東ソー（株）製、内径6mm／長さ15cm）

溶離液：N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）（20mM 臭化リチウム添加）

流速：0.600ml/min

検出器：RI

カラム恒温槽温度：40℃

標準物質：ポリスチレン

サンプル調製法：各製造例で調製された重合体溶液に少量の塩化カルシウムを加えて脱水した後、メンブレンフィルターで濾過して得られた濾物をGPC測定サンプルとした。

[0096] [実施例1～15及び比較例1～3：防汚塗料組成物及び防汚塗膜の製造]

<配合成分>

防汚塗料組成物に用いた各配合成分を表2に示す。

[0097]

[表2]

表2

		成分名	化学式、特性、及び製造会社等
(B)	亜酸化銅	亜酸化銅1	エヌシー・テック(株)製、「亜酸化銅NC-301」 平均粒径2.5 μ m
		亜酸化銅2	エヌシー・テック(株)製、「亜酸化銅NC-803」 平均粒径8 μ m
		亜酸化銅3	American Chemet Corp.製、「Purple Copp 97N」 平均粒径15 μ m
(C)	ピリチオン塩	銅ピリチオン	Arch UK Biocides Ltd.製「Copper Omadine Powder」 化学式: $\text{Cu}(-\text{S}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-)_2$
		亜鉛ピリチオン	Arch UK Biocides Ltd.製「Zinc Omadine Powder」 化学式: $\text{Zn}(-\text{S}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-)_2$
(D)	メドミジン	メドミジン	I-tech AB社製、「Selektopel」
(E)	モノカルボン酸化合物	ロジン	WWロジン(中国産)
		パーサチック酸	ジャパンエポキシレジン(株)製「Versatic 10」 ネオデカン酸
(F)	その他防汚剤	DCOIT	ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)製 「SEA NINE 211N」、固形分30質量%キシレン溶液
(G)	その他バインダー成分	塩素化パラフィン	東北東ソー化学(株)製、「トヨバラックス150」
		アクリル樹脂 (金属エステル不含)	三菱レイヨン(株)製、「ダイヤナールBR-106」
(H)	顔料	赤色酸化鉄	森下弁柄工業(株)製、「弁柄No. 404」
		酸化亜鉛	ハクスイテック(株)製、「酸化亜鉛3種」
		タルク	竹原化学工業(株)製、「TTKタルク」
		硫酸カルシウム	サンエス石膏(株)、「AS石膏」
(I)	有機溶剤	キシレン	—
		プロピレングリコール モノメチルエーテル	—
(J)	タレ止め剤・ 沈降防止剤	脂肪酸アמיד	楠本化成(株)製、「デスパロン6900-20X」 (固形分20質量%)
		酸化ポリエチレン	伊藤製油(株)製、「A-S-A D-120」 (固形分20質量%)

[0098] <防汚塗料組成物の製造>

表3に記載された配合(質量部)で、各配合成分を混合攪拌し防汚塗料組成物を得た。なお、表3に記載された各成分の配合量は、固形分の記載がある成分については溶液又は分散液での配合量を示し、固形分の記載がない成分(有機溶剤を除く)については固形分での配合量を示している。

[0099] <評価>

得られた防汚塗料組成物について、以下の評価を行った。

〔防汚性評価〕

－防汚試験板の製造－

サンドブラスト処理鋼板に、エポキシ系防錆塗料（エポキシAC塗料、商品名「バンノー500」、中国塗料（株）製）を、その乾燥膜厚が $150\mu\text{m}$ となるように塗布した後、ビニル系バインダー塗料（商品名「シルバックSQ-K」、中国塗料（株）製）を、その乾燥膜厚が $40\mu\text{m}$ となるように塗布した。続いて、前記表3で示した防汚塗料組成物を、その乾燥膜厚が $200\mu\text{m}$ となるように1回塗布し、7日間乾燥させて、防汚塗膜付き試験板（防汚試験板）を作製した。なお、前記の3回の塗装は1日当たり1回のペースで行った。防汚試験板は、後述の防汚性評価に用いるため塗料組成物ごとに複数作製した。

[0100] －防汚性試験（1）－

前述のように作製した防汚試験板を、表面速度が 10ノット となる速度で回転水流を生じさせた円筒の内壁に固定して、 30°C の海水中で6ヵ月動的浸漬環境下においた後、東京湾内にて水面下約2メートルの位置で試験面が水面に対して垂直となる向きで浸漬した。本条件では、高温下での水流に曝すことで促進的に長期水流に曝された場合に近い塗膜状態となり、浸漬海域・条件の特性からフジツボによる汚損が発生しやすい。本条件での浸漬を開始してから6ヵ月後及び12ヶ月後に防汚塗膜上のフジツボ付着面積を測定し、下記〔フジツボ付着面積による防汚性の評価基準〕に従って、防汚塗膜のフジツボ耐性試験を評価した。その結果を表3に示した。

（フジツボ付着面積による防汚性評価基準）

5：試験面においてフジツボに占有されている合計面積が全体の1%未満

4：同上面積が全体の1%以上10%未満

3：同上面積が全体の10%以上30%未満

2 : 同上面積が全体の30%以上70%未満

1 : 同上面積が全体の70%以上

[0101] ー防汚性試験(2)ー

前述のように作製した防汚試験板を、表面速度が10ノットとなる速度で回転水流を生じさせた円筒の内壁に固定して、30℃の海水中で6ヵ月動的浸漬環境下においた後、広島湾内にて水面下約50センチメートルの位置で試験面が水面に対して水平であり水面と向かい合う向きで浸漬した。本条件では、高温下での水流に曝すことで促進的に長期水流に曝された場合に近い塗膜状態となり、浸漬海域・条件の特性からノリなどの海中の植物性生物を中心とした付着が比較的盛んに発生する。本条件での浸漬を開始してから6ヶ月後及び12ヶ月後に防汚塗膜上の植物性生物の付着面積を測定し、下記〔植物性生物汚損付着面積による防汚性の評価基準〕に従って、防汚塗膜の海中生物耐性試験を評価した。その結果を表3に示した。

(植物性生物付着面積による防汚性評価基準)

5 : 試験面において植物性生物が付着した面積が全体の1%未満

4 : 同上面積が全体の1%以上10%未満

3 : 同上面積が全体の10%以上30%未満

2 : 同上面積が全体の30%以上70%未満

1 : 同上面積が全体の70%以上

[0102]

[表3]

表3	実施例																			比較例																
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3																		
<塗料組成物配合(質量部)>	加水分解性重合体溶液(A-1) (固形分46.5%)																																			
	加水分解性重合体溶液(A-2) (固形分46.4%)																																			
	加水分解性重合体溶液(A-3) (固形分46.4%)																																			
	加水分解性重合体溶液(A-4) (固形分45.0%)																																			
	加水分解性重合体溶液(A-5) (固形分51.4%)																																			
	亜酸化銅1																																			
	亜酸化銅2																																			
	亜酸化銅3																																			
	亜鉛ピリチオン																																			
	メチルシラン																																			
	ロジン																																			
	パーサチック酸																																			
	DCOIT(固形分30%)																																			
	増素化パラフィン																																			
	アクリル樹脂(金属エステル不含)																																			
(H)	赤色酸化鉄																																			
	酸化亜鉛																																			
	タルク																																			
	硫酸カルシウム																																			
	キシレン																																			
(I)	プロピレングリコール																																			
	モノメチルエーテル																																			
(J)	脂肪族アミド(固形分20%)																																			
	酸化ポリエチレン(固形分20%)																																			
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0																		
<計算値>																																				
塗料固形分中の(A)含有量(質量%)																				13.0	16.1	16.2	18.2	12.9	12.7	11.6	11.3	12.7	11.8	18.8	11.7	15.2	16.7	16.2	16.2	
塗料固形分中の(B)含有量(質量%)																				60.1	55.4	58.1	37.7	58.3	62.9	62.9	58.5	57.2	62.9	63.8	60.7	56.8	63.6	64.8	58.1	58.1
塗料固形分中の(C)含有量(質量%)																				3.3	4.2	2.9	4.5	0.8	1.4	1.4	3.7	6.1	1.4	3.8	2.0	3.8	2.7	2.7	2.9	2.9
塗料固形分中の(D)含有量(質量%)																				0.13	0.14	0.15	0.30	0.21	0.14	0.14	0.12	0.06	0.14	0.64	0.13	1.26	0.14	0.14	0.00	0.15
<評価結果>																																				
防汚性試験(1) 6ヶ月																				5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4	3	3	
防汚性試験(2) 12ヶ月																				5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4	5	3	3	1	
防汚性試験(2) 6ヶ月																				5	4	5	5	3	5	4	5	4	5	4	4	4	4	4	5	1
防汚性試験(2) 12ヶ月																				4	4	4	4	4	4	5	4	4	4	3	4	4	4	3	5	1

[0103] 実施例及び比較例の結果から明らかなように、本発明の防汚塗料組成物によれば、長期にわたり高速水流に曝された後も種々の生物汚損に対して優れ

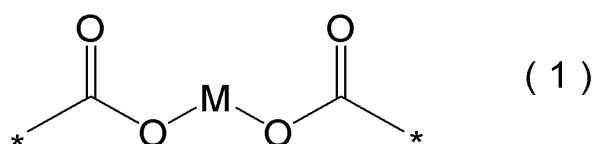
た防汚性を有することが示された。

請求の範囲

[請求項1] 金属エステル基を含有する加水分解性重合体（A）、
亜酸化銅（B）、
銅ピリチオン（C）、及び
メドトミジン（D）を含有することを特徴とする
防汚塗料組成物。

[請求項2] 前記金属エステル基が、下記式（1）で表される、請求項1に記載
の防汚塗料組成物。

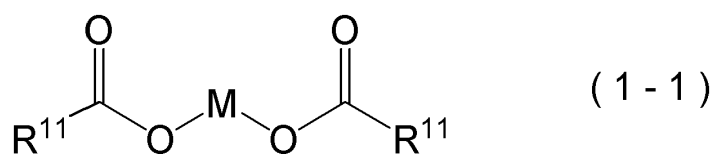
[化1]



（式（1）中、Mは銅又は亜鉛を示し、*は結合位置を示す。）

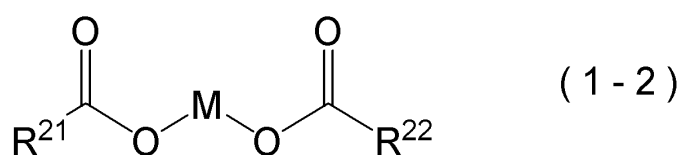
[請求項3] 加水分解性重合体（A）が、下記式（1-1）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体（A1）及び下記式（1-2）で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体（A2）よりなる群から選択される少なくとも1つを含有する、請求項1又は2に記載の防汚塗料組成物。

[化2]



（式（1-1）中、R¹¹はそれぞれ独立に、末端エチレン性不飽和基を含有する1価の基を示し、Mは銅又は亜鉛を示す。）

[化3]

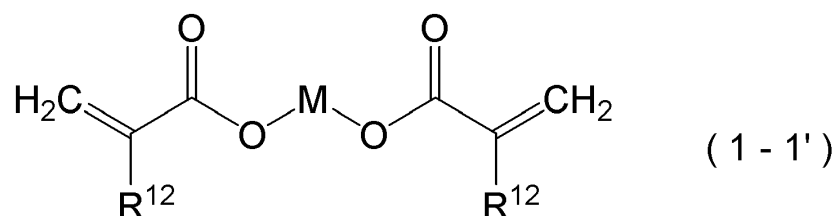


(式(1-2)中、 R^{21} は末端エチレン性不飽和基を含有する1価の基を示し、 R^{22} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の1価の有機基を示し、Mは銅又は亜鉛を示す。)

[請求項4]

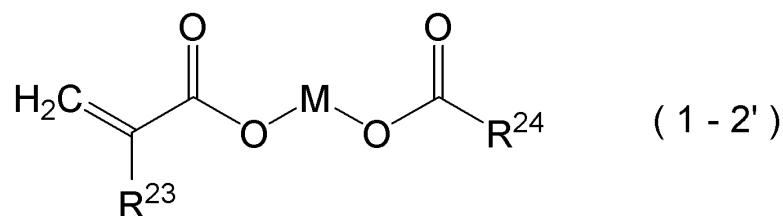
加水分解性重合体(A)が、下記式(1-1')で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体(A1')及び下記式(1-2')で表される重合性化合物に由来する構成単位を有する重合体(A2')よりなる群から選択される少なくとも1つを含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。

[化4]



(式(1-1')中、 R^{12} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、Mは銅又は亜鉛を示す。)

[化5]



(式(1-2')中、 R^{23} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{24} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の1価の有機基を示し、Mは銅又は亜鉛を示す。)

[請求項5]

更に、モノカルボン酸化合物(E)及び／又はその金属エステルを含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。

[請求項6]

請求項1～5のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

- [請求項7] 請求項6に記載の防汚塗膜で被覆された防汚塗膜付き基材。
- [請求項8] 請求項1～5のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸し、塗布体又は含浸体を得る工程（I）、及び前記塗布体又は含浸体を乾燥する工程（II）を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～5のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物を乾燥させる防汚塗膜を形成する工程（i）、及び前記防汚塗膜を基材に貼付する工程（ii）を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。
- [請求項10] 請求項6に記載の防汚塗膜を使用する、防汚方法。