

明 細 書

発明の名称：水中防汚塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、水中防汚塗料組成物、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材もしくはその製造方法、または、基材の防汚方法に関する。

背景技術

[0002] 船舶の船底等の水中構造物は、水生生物の付着によって推進抵抗が増大することや、水生生物による侵食によって損傷を受けることなどに起因する経済的損失を被ることを避けるため、一般的に防汚塗料組成物をその表面に塗装して防汚塗膜を形成することで、水中構造物を防汚する方法が採られている。

[0003] このような防汚の方法として、加水分解性（共）重合体を含む防汚塗膜を基材表面に形成する手法が広く利用されている。このような加水分解性（共）重合体を含む防汚塗膜は、水（海水）中において、該（共）重合体の加水分解の進行とともに、防汚塗膜表面が親水化し、親水化した部分が水流等により消耗する（防汚塗膜が更新する）ことで、防汚性を発揮する。

[0004] このような防汚塗膜が消耗する（防汚塗膜が更新する）ことで防汚性を発揮する防汚塗膜を形成する防汚塗料組成物として、例えば、特許文献1には、ロジン系化合物と有機シリルエステル基含有重合体とを含有し、塗膜消耗性が経時的に変化せず一定速度以上である防汚塗膜を形成可能な防汚塗料組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平10-030071号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 前記特許文献1に記載されているような、有機シリルエステル基含有重合

体を含む防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜は、水生（海中）生物に対して優れた防汚性を発揮するが、該防汚塗膜の置かれる環境（例：海水）の温度が変化すると、塗膜消耗速度が大きく変化することが分かった。例えば、前記従来の防汚塗膜を形成した船舶は、航行する海域によって、低温の海域では、防汚塗膜の消耗速度が想定した防汚塗膜の消耗速度（設計消耗速度）よりも過小となり、防汚性が不十分となったり、高温の海域では、防汚塗膜の消耗速度が設計消耗速度よりも過剰となり、防汚塗膜が早期消失することで、基材（船舶）を防汚できなくなることがあることが分かった。

[0007] また、例えば、船舶表面は、海面および海中浮遊物との衝突、造船の際の盤木によるダメージや岸壁に設置されているフェンダーによるダメージにより、その表面粗度が増加したり、防汚塗膜下に形成された防食塗膜等の塗膜が損傷することがあった。特に、造船等の際に、船舶を盤木上に仮置きすることなどがあるが、該盤木に接している防汚塗膜には、該盤木の跡が残ったり、その周囲が盛り上がったたりするダメージが生じていた。

このようなダメージが生じた防汚塗膜は、補修等が必要となるため、この補修等にかかる時間・費用を低減できる等の点から、防汚塗膜には、耐ダメージ性（耐盤木性）なども要求されている。

[0008] 本発明の一実施形態は、耐盤木性および防汚性に優れ、防汚塗膜の消耗度の温度依存性（以下「消耗度温度依存性」ともいう。）が少なく、安定した塗膜消耗度を有する防汚塗膜を形成することができる水中防汚塗料組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らが鋭意検討した結果、下記構成例によれば、前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。

本発明の構成例は以下の通りである。

[0010] [1] 水中防汚塗料組成物であって、

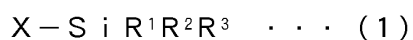
加水分解性基含有単量体に由来する構成単位を有する加水分解性（共）重合体（A）、ロジン系化合物（B）および防汚剤（C）を含有し、

前記ロジン系化合物（Ｂ）が、ロジン系化合物単量体（Ｂ１）およびロジン系化合物多量体（Ｂ２）を含有し、

前記単量体（Ｂ１）の含有量１質量部に対する前記多量体（Ｂ２）の含有量が、０．０７～５質量部であり、

前記水中防汚塗料組成物の固形分１００質量％に対する、前記（共）重合体（Ａ）およびロジン系化合物（Ｂ）の合計含有量が５～４０質量％である、
水中防汚塗料組成物。

[0011] [２] 前記（共）重合体（Ａ）が、下記式（１）で表されるシリルエステル基含有単量体（ａ１）に由来する構成単位を含む、[１]に記載の水中防汚塗料組成物。



[式（１）中、Xはエチレン性不飽和アシルオキシ基であり、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、炭素数１～２０の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数３～１０の脂環式アルキル基、または、炭素数６～２０の芳香族基である。]

[0012] [３] 前記 $R^1 \sim R^3$ がいずれもイソプロピル基である、[２]に記載の水中防汚塗料組成物。

[４] 前記シリルエステル基含有単量体（ａ１）が、トリイソプロピルシリルメタクリレートである、[２]または[３]に記載の水中防汚塗料組成物。

[0013] [５] 前記（共）重合体（Ａ）の含有量１質量部に対する前記ロジン系化合物（Ｂ）の含有量が、０．１～２質量部である、[１]～[４]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物。

[６] 前記（共）重合体（Ａ）の含有量１質量部に対する前記多量体（Ｂ２）の含有量が、０．０１～１質量部である、[１]～[５]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物。

[0014] [７] 前記防汚剤（Ｃ）が亜酸化銅を含み、
前記亜酸化銅の含有量が、前記水中防汚塗料組成物の固形分１００質量％

に対し、30～80質量％である、

[1]～[6]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物。

[0015] [8] 顔料(D)をさらに含有する、[1]～[7]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物。

[0016] [9] [1]～[8]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

[0017] [10] 基材と、[9]に記載の防汚塗膜とを有する、防汚塗膜付き基材。

[11] [1]～[8]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物を基材の少なくとも一部に設け、次いで乾燥する工程を含む、防汚塗膜付き基材の製造方法。

[0018] [12] 基材の少なくとも一部に[9]に記載の防汚塗膜を形成する工程を含む、基材の防汚方法。

発明の効果

[0019] 本発明の一実施形態によれば、耐盤木性（耐ダメージ性）および防汚性に優れ、消耗度温度依存性が少なく、安定した塗膜消耗度を有する防汚塗膜を形成することができる。従って、本発明の一実施形態によれば、ダメージの生じ難い防汚塗膜を形成することができるため、該ダメージが生じた場合に必要となる補修等にかかる時間・費用を削減することができ、また、例えば、航行海域の変化等により海水温が変化しても、想定通りの防汚性を発揮することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、実施例における耐盤木性試験における評価基準を示す概略模式図である。

発明を実施するための形態

[0021] 《水中防汚塗料組成物》

本発明の一実施形態に係る水中防汚塗料組成物（以下「本組成物」ともいう。）は、

加水分解性基含有単量体に由来する構成単位を有する加水分解性（共）重合体（A）、ロジン系化合物（B）および防汚剤（C）を含有し、

前記ロジン系化合物（B）が、ロジン系化合物単量体（B 1）およびロジン系化合物多量体（B 2）を含有し、

前記単量体（B 1）の含有量 1 質量部に対する前記多量体（B 2）の含有量が、0.07～5 質量部であり、

本組成物の固形分 100 質量％に対する、前記（共）重合体（A）およびロジン系化合物（B）の合計含有量が 5～40 質量％である、組成物である。

[0022] <加水分解性（共）重合体（A）>

前記加水分解性（共）重合体（A）は、加水分解性基含有単量体に由来する構成単位を有する（共）重合体であれば特に限定されない。

本組成物に用いる（共）重合体（A）は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0023] なお、本発明において、「単量体 Z に由来する構成単位を有する（共）重合体」とは、該単量体 Z を用いて重合反応または連鎖移動反応等により得られた重合体および／または共重合体を意味する。

[0024] （共）重合体（A）の重量平均分子量（M_w）は、塗装作業性に優れる本組成物を容易に得ることができ、また、塗膜強度に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、好ましくは 3,000～70,000、より好ましくは 10,000～50,000 である。

また、（共）重合体（A）の分子量分布（M_w/M_n）は特に限定されないが、均一な本組成物を容易に得ることができる等の点から、好ましくは 2.0 以下、より好ましくは 6 以下であり、好ましくは 1 以上、より好ましくは 2 以上である。

なお、（共）重合体（A）の M_w および数平均分子量（M_n）は、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0025] 本組成物中の（共）重合体（A）の含有量は、本組成物の固形分 100 質

量%に対し、好ましくは4～35質量%、より好ましくは8～30質量%、さらに好ましくは12～25質量%である。

(共)重合体(A)の含有量が前記範囲にあると、防汚性に優れ、安定した塗膜消耗度を有する防汚塗膜を容易に形成することができる。

[0026] なお、本組成物の「固形分」とは、本組成物中の溶剤以外の成分のことを意味し、本組成物を105℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥させて得られたものを固形分とする。

[0027] [シリルエステル基含有単量体(a1)に由来する構成単位]

(共)重合体(A)は、水生(海中)生物に対する防汚性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、下記式(1)で表されるシリルエステル基含有単量体(a1)に由来する構成単位を含むことが好ましい。

(共)重合体(A)が、単量体(a1)に由来する構成単位を有する場合、(共)重合体(A)に含まれる該構成単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0028]
$$X-SiR^1R^2R^3 \cdots (1)$$

[式(1)中、Xはエチレン性不飽和アシルオキシ基であり、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、炭素数1～20の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数3～10の脂環式アルキル基、または、炭素数6～20の芳香族基である。]

[0029] 前記Xとしては、例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、((メタ)アクリロイルオキシ)アルキルカルボキシ基、マレイノイルオキシ基、フマロイルオキシ基、イタコノイルオキシ基、シトラコノイルオキシ基が挙げられ、これらの中でも、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基が好ましく、長期防汚性および耐水性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、メタクリロイルオキシ基がより好ましい。

[0030] なお、本明細書において、「(メタ)アクリロイル」、「(メタ)アクリレート」、「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリル」は、それぞれ「

アクリロイルおよび／またはメタクリロイル」、「アクリレートおよび／またはメタクリレート」、「アクリル酸および／またはメタクリル酸」、「アクリルおよび／またはメタクリル」を意味する。

[0031] 前記 $R^1 \sim R^3$ におけるアルキル基の炭素数は、好ましくは 1 ～ 12、より好ましくは 1 ～ 8、さらに好ましくは 1 ～ 4 である。

前記 $R^1 \sim R^3$ における脂環式アルキル基の炭素数は、好ましくは 3 ～ 8、より好ましくは 4 ～ 7 である。

前記 $R^1 \sim R^3$ におけるアリール基の炭素数は、好ましくは 6 ～ 14、より好ましくは 6 ～ 10 である。

[0032] 適度な加水分解性を有し、長期防汚性および耐水性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*n*-ブチル基またはフェニル基であることが好ましく、 $R^1 \sim R^3$ の全てが、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*sec*-ブチル基または *n*-ブチル基であることがより好ましく、 $R^1 \sim R^3$ の全てが、イソプロピル基であることがさらに好ましい。

[0033] 前記単量体 (a1) の好適例としては、トリアルキルシリル (メタ) アクリレート、アルキルジアリールシリル (メタ) アクリレート、アリールジアリルシリル (メタ) アクリレート、マレイン酸のシリルエステルモノマー、フマル酸のシリルエステルモノマーが挙げられる。これらの中でも、トリアルキルシリル (メタ) アクリレートがより好ましい。

[0034] 前記トリアルキルシリル (メタ) アクリレートとしては、例えば、トリメチルシリル (メタ) アクリレート、トリエチルシリル (メタ) アクリレート、トリイソプロピルシリル (メタ) アクリレート、トリ *n*-プロピルシリル (メタ) アクリレート、トリ *sec*-ブチルシリル (メタ) アクリレート、トリ *n*-ブチルシリル (メタ) アクリレートが挙げられる。これらの中でも、トリイソプロピルシリル (メタ) アクリレートがさらに好ましく、内部耐水性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、トリイソ

プロピルシリルメタクリレートが特に好ましい。

- [0035] 前記アルキルジアリールシリル（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチルジフェニルシリル（メタ）アクリレート、エチルジフェニルシリル（メタ）アクリレート、イソプロピルジフェニルシリル（メタ）アクリレート、*n*-プロピルジフェニルシリル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチルジフェニルシリル（メタ）アクリレート、*n*-ブチルジフェニルシリル（メタ）アクリレートが挙げられる。
- [0036] 前記アリールジアルキルシリル（メタ）アクリレートとしては、例えば、フェニルジメチルシリル（メタ）アクリレート、フェニルジエチルシリル（メタ）アクリレート、フェニルジイソプロピルシリル（メタ）アクリレート、フェニル-*γ*-*n*-プロピルシリル（メタ）アクリレート、フェニル-*γ*-*sec*-ブチルシリル（メタ）アクリレート、フェニル-*γ*-*n*-ブチルシリル（メタ）アクリレートが挙げられる。
- [0037] 前記マレイン酸のシリルエステルモノマーとしては、例えば、マレイン酸トリエチルシリルエチル、マレイン酸トリ-*n*-プロピルシリル*n*-プロピル、マレイン酸トリエチルイソプロピルシリルメチル、マレイン酸トリ-*n*-ブチルシリル*n*-ブチル、マレイン酸トリ-*n*-ヘキシルシリル*n*-ヘキシルが挙げられる。
- [0038] 前記フマル酸のシリルエステルモノマーとしては、例えば、フマル酸トリエチルシリルエチル、フマル酸トリ-*n*-プロピルシリル*n*-プロピル、フマル酸トリエチルイソプロピルシリルメチル、フマル酸トリ-*n*-ブチルシリル*n*-ブチル、フマル酸トリ-*n*-ヘキシルシリル*n*-ヘキシルが挙げられる。
- [0039] なお、単量体（a1）に由来する構成単位は、加水分解することにより、 $X-H$ [該 X は、式（1）中の X と同義である。] に由来する構成単位と同様の構造となる。従って、（共）重合体（A）において、単量体（a1）に由来する構成単位の一部は、加水分解により $X-H$ に由来する構成単位と同じ構造となってもよい。また、加水分解によって生じた該構成単位は、本組成物に含まれ得る金属酸化物等の他の成分と反応して、さらに金属エス

テルを形成していてもよい。

[0040] (共)重合体(A)が単量体(a1)に由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、耐水性に優れ、適度な加水分解速度を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、(共)重合体(A)の全構成単位100質量%に対し、好ましくは10~90質量%、より好ましくは30~80質量%、さらに好ましくは40~80質量%、特に好ましくは40~70質量%である。

[0041] なお、(共)重合体(A)中の各単量体に由来する構成単位の含有量(質量%)は、(共)重合体(A)を合成する際に用いる各単量体の仕込み量(質量%)から算出することができる。

また、得られた(共)重合体(A)または本組成物中から単離した(共)重合体(A)を、質量分析、IR(赤外分光法)、NMR(核磁気共鳴分光法)、ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析計)、ICP-AES(誘導結合プラズマ発光分光分析法)等により分析することで、各単量体に由来する構成単位の含有量を求めてもよい。

[0042] [その他の単量体(a2)に由来する構成単位]

(共)重合体(A)は、単量体(a1)以外のその他の単量体(a2)に由来する構成単位を有していてもよく、該構成単位を有することが好ましい。

前記その他の単量体(a2)は、単量体(a1)と共重合可能な単量体である。

(共)重合体(A)が、単量体(a2)に由来する構成単位を有する場合、(共)重合体(A)に含まれる該構成単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0043] 前記その他の単量体(a2)としては、例えば、オルガノシロキサン含有単量体(a21)、アルコキシアルキル(メタ)アクリレートまたはアリーロキシアルキル(メタ)アクリレート(a22)、アルキル(メタ)アクリレートまたはアリール(メタ)アクリレート(a23)、ヒドロキシアルキ

ル（メタ）アクリレート（a 2 4）、グリシジル（メタ）アクリレート（a 2 5）、不飽和カルボン酸化合物（a 2 6）、金属エステル基含有不飽和単量体（a 2 7）、その他のビニル化合物（a 2 8）が挙げられる。

[0044] 前記その他の単量体（a 2）としては、これらの中でも、防汚性に優れた防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、オルガノシロキサン含有単量体（a 2 1）および／またはアルコキシアルキル（メタ）アクリレートまたはアリーロキシアルキル（メタ）アクリレート（a 2 2）を含むことが好ましく、塗膜強度に優れた防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、アルキル（メタ）アクリレートまたはアリール（メタ）アクリレート（a 2 3）を含むことが好ましく、経時での美観（光沢、外観等）の保持率に優れた防汚塗膜を容易に形成することができ、水浸漬後の耐クラック性に優れた防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から不飽和カルボン酸化合物（a 2 6）を含むことが好ましい。

[0045] （共）重合体（A）が、単量体（a 2）に由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、適度な加水分解速度を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、（共）重合体（A）の全構成単位100質量%に対し、好ましくは10～90質量%、より好ましくは20～70質量%、さらに好ましくは20～60質量%、特に好ましくは30～60質量%である。

[0046] ・オルガノシロキサン含有単量体（a 2 1）

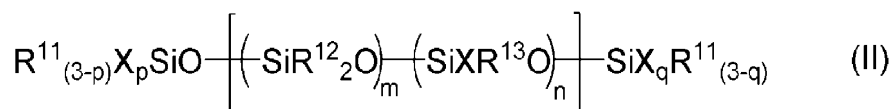
（共）重合体（A）は、オルガノシロキサン含有単量体（a 2 1）に由来する構成単位を含んでいてもよい。

（共）重合体（A）が、単量体（a 2 1）に由来する構成単位を有する場合、（共）重合体（A）に含まれる該構成単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0047] 前記オルガノシロキサン含有単量体（a 2 1）としては、例えば、下記式（I 1）で表される構造を有する化合物が挙げられる。

[0048]

[化1]



[式 (I I) 中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に、一価の炭化水素基を示し、 X はそれぞれ独立に、(メタ) アクリロイルオキシアルキル基またはメルカプトアルキル基を示し、 m および n はそれぞれ独立に、0以上であり、 p および q はそれぞれ独立に、0または1であり、 $n + p + q$ は1以上である。]

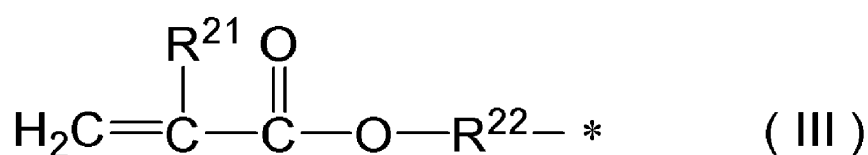
[0049] なお、本明細書において、2以上の異なる繰り返し単位を[]間に並列記載している場合、これらの繰り返し単位が、それぞれランダム状、交互状またはブロック状のいずれの状態および順序で繰り返されていてもよいことを示す。つまり、例えば、式 $-\text{[Y}_3-\text{Z}_3]-$ (ここで、 Y 、 Z は繰り返し単位を示す)では、 $-\text{Y Y Z Y Z Z}-$ のようなランダム状でも、 $-\text{Y Z Y Z Y Z}-$ のような交互状でも、 $-\text{Y Y Y Z Z Z}-$ または $-\text{Z Z Z Y Y Y}-$ のようなブロック状でもよい。

[0050] 前記 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ における一価の炭化水素基としては、例えば、前記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ と同様の基が挙げられ、重合容易性等の点から、アルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基がさらに好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が特に好ましい。

[0051] 式 (I I) 中の X は、均一な(共)重合を容易に行うことができる等の点からは、(メタ) アクリロイルオキシアルキル基が好ましく、低粘度で、取り扱い性に優れる(共)重合体(A)を容易に得ることができる等の点からは、メルカプトアルキル基が好ましい。

[0052] 式 (I I) 中の X における(メタ) アクリロイルオキシアルキル基は、下記式 (I I I) で表される基である。

[0053] [化2]

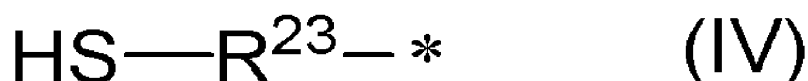


[式 (I I I) 中、 R^{21} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{22} はアルキレン基を示し、*は当該（メタ）アクリロイルオキシアルキル基が結合する Si との結合位置を示す。]

[0054] 前記 R^{22} におけるアルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、当該アルキレン基の炭素数は、反応性等の点から、好ましくは 1～12、より好ましくは 2～6、さらに好ましくは 2～4 である。

[0055] 式 (I I) 中の X におけるメルカプトアルキル基は、下記式 (I V) で表される基である。

[0056] [化3]



[式 (I V) 中、 R^{23} はアルキレン基を示し、*は当該メルカプトアルキル基が結合する Si との結合位置を示す。]

[0057] 前記 R^{23} におけるアルキレン基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、当該アルキレン基の炭素数は、反応性等の点から、好ましくは 1～12、より好ましくは 2～6、さらに好ましくは 2～4 である。

[0058] 式 (I I) における X としては、例えば、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル基、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル基、4-（メタ）アクリロイルオキシブチル基、メルカプトメチル基、2-メルカプトエチル基、2-メルカプトプロピル基、3-メルカプトプロピル基、4-メルカプトブチル基が挙げられる。

[0059] 式 (I I) 中の m および n は、それぞれ ($\text{Si R}^{12}_2\text{O}$) および ($\text{Si X R}^{13}\text{O}$) の平均付加モル数を意味する。

式 (I I) における $m+n$ は、好ましくは 2 以上である。すなわち、式 (I I) で表される化合物は、ポリオルガノシロキサン部分を有することが好ましい。

[0060] (共) 重合体 (A) の一形態としては、式 (I I) 中、n が 0 であり、p が 1 であり、q が 0 である化合物 (a 2 1 1) に由来する構成単位を有する

ことが好ましい。

このような化合物 (a 2 1 1) に由来する構成単位を有する (共) 重合体 (A) を含有する本組成物は、特に優れる防汚性を有する防汚塗膜を容易に形成することができる点で好ましい。

該化合物 (a 2 1 1) では、重合容易性等の点から、m は、好ましくは 3 ~ 200、より好ましくは 5 ~ 70 である。

[0061] 前記化合物 (a 2 1 1) としては、市販品を用いることができる。該市販品としては、例えば、JNC (株) 製の、FM-0711 (片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量 $M_n = 1,000$)、FM-0721 (片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量 $M_n = 5,000$)、FM-0725 (片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量 $M_n = 10,000$) ; 信越化学工業 (株) 製の、X-22-174ASX (片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 : 900 g/mol)、KF-2012 (片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 : $4,600 \text{ g/mol}$)、X-22-2426 (片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 : $12,000 \text{ g/mol}$) が挙げられる。

[0062] また、(共) 重合体 (A) の他の一形態としては、式 (11) 中、n が 0 であり、p および q が 1 である化合物 (a 2 1 2) に由来する構成単位を有することが好ましい。

このような化合物 (a 2 1 2) に由来する構成単位を有する (共) 重合体 (A) を含有する本組成物は、形成される防汚塗膜の上塗り付着性 (例 : 2 回以上の塗装によって防汚塗膜を形成する場合の n 回目の塗装で形成した防汚塗膜に対する n + 1 回目目の塗装で形成した防汚塗膜の付着性や、設計仕様期間を経過した後の旧防汚塗膜上に新たに防汚塗膜 (新防汚塗膜) を形成する場合の旧防汚塗膜と新防汚塗膜との付着性) が良好となる点で好ましい

。

該化合物 (a 2 1 2) では、重合容易性等の点から、mは、好ましくは3～200、より好ましくは5～70である。

[0063] 前記化合物 (a 2 1 2) としては、市販品を用いることができる。該市販品としては、例えば、JNC (株) 製の、FM-7711 (両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量 $M_n = 1,000$)、FM-7721 (両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量 $M_n = 5,000$)、FM-7725 (両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量 $M_n = 10,000$) ; 信越化学工業 (株) 製の、X-22-164 (両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 : 190 g/mol)、X-22-164AS (両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 : 450 g/mol)、X-22-164A (両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 : 860 g/mol)、X-22-164B (両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 : 1630 g/mol)、X-22-164C (両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 : $2,370 \text{ g/mol}$)、X-22-164E (両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 : $3,900 \text{ g/mol}$)、X-22-167B (両末端メルカプトアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 : $1,670 \text{ g/mol}$) が挙げられる。

[0064] さらに、(共) 重合体 (A) の他の一形態としては、式 (11) 中、nが1以上である化合物 (a 2 1 3) に由来する構成単位を有することが好ましい。

(共) 重合体 (A) がこのような化合物 (a 2 1 3) に由来する構成単位を有すると、粘度が低く取扱いが容易である等の点で好ましい。

該化合物 (a 2 1 3) では、mは、好ましくは50～1,000、nは、

好ましくは1～30である。

[0065] 前記化合物(a213)としては、市販品を用いることができる。該市販品としては、例えば、信越化学工業(株)製の、KF-2001(側鎖メルカプトアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量:1,900g/mol)、KF-2004(側鎖メルカプトアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量:30,000g/mol)が挙げられる。

[0066] (共)重合体(A)が単量体(a21)に由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、乾湿交互条件での防汚性能、耐水性、下地に対する付着性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、(共)重合体(A)の全構成単位100質量%に対し、好ましくは0.5～50質量%、より好ましくは1～30質量%、さらに好ましくは1.5～15質量%である。

[0067] ・アルコキシアルキル(メタ)アクリレートまたはアリーロキシアルキル(メタ)アクリレート(a22)

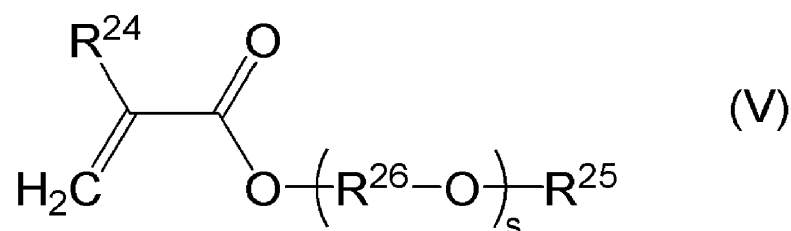
(共)重合体(A)は、アルコキシアルキル(メタ)アクリレートまたはアリーロキシアルキル(メタ)アクリレート(a22)(以下「単量体(a22)」ともいう。)に由来する構成単位を含んでいてもよい。

(共)重合体(A)が、単量体(a22)に由来する構成単位を有する場合、(共)重合体(A)に含まれる該構成単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。また、アルコキシアルキル(メタ)アクリレートに由来する構成単位、および、アリーロキシアルキル(メタ)アクリレートに由来する構成単位の両方を含んでいてもよい。

[0068] 単量体(a22)としては、下記式(V)で表される化合物を含むことが好ましい。

[0069]

[化4]



[式(V)中、R²⁴は水素原子またはメチル基を示し、R²⁵は一価の炭化水素基を示し、R²⁶は二価の炭化水素基を示し、sは1〜30の整数を示す。]

[0070] 式(V)中、R²⁴は水素原子またはメチル基を示し、重合容易性等の点からは、水素原子が好ましく、形成される防汚塗膜の耐水性等の点からは、メチル基が好ましい。

[0071] 前記 R²⁵としては、具体的には、アルキル基およびアリール基が挙げられる。

R²⁵における一価の炭化水素基としては、得られる本組成物の安定性、および、形成される防汚塗膜の物性等の点から、炭素数 1～6 の直鎖または分岐鎖のアルキル基およびアリール基が好ましく、炭素数 1～6 の直鎖のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～4 のアルキル基（例：メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基）がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0072] 前記R²⁶としては、具体的には、アルキレン基が挙げられる。

該アルキレン基としては、炭素数2～6のアルキレン基が好ましく、炭素数2～4のアルキレン基がより好ましく、エチレン基またはプロピレン基がさらに好ましく、エチレン基が特に好ましい。

[0073] 式(V)中のsは、好ましくは1~15の整数、より好ましくは1~6の整数、さらに好ましくは1である。

s が前記範囲にある単量体 (a 2 2) に由来する構成単位を有する (共) 重合体 (A) を用いることで、適度な親水性を有し、耐水性に優れた防汚塗膜を容易に形成することができる。

[0074] 単量体 (a 2 2) としては、例えば、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、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) アクリレートが挙げられる。これらの中でも、好ましくは2-メトキシエチル(メタ) アクリレートであり、より好ましくは2-メトキシエチルメタクリレートである。

[0075] (共) 重合体(A) が、単量体(a 2 2) に由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、防汚性能、耐水性、硬度に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、(共) 重合体(A) の全構成単位100質量%に対し、好ましくは5~40質量%、より好ましくは10~35質量%、さらに好ましくは15~30質量%である。

[0076] ・アルキル(メタ) アクリレートまたはアリール(メタ) アクリレート(a 2 3)

(共) 重合体(A) は、アルキル(メタ) アクリレートまたはアリール(メタ) アクリレート(a 2 3) (以下「単量体(a 2 3)」ともいう。) に由来する構成単位を含んでいてもよい。

(共) 重合体(A) が、単量体(a 2 3) に由来する構成単位を有する場合、(共) 重合体(A) に含まれる該構成単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。また、アルキル(メタ) アクリレートに由来する構成単位、および、アリール(メタ) アクリレートに由来する構成単位の両方を含んでいてもよい。

[0077] 単量体(a 2 3) におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよく、好ましくは炭素数1~18、より好ましくは炭素数1~8、さらに好ましくは炭素数1~4のアルキル基が挙げられ、アリール基としては、好ましくは炭素数6~14、より好ましくは炭素数6~10のアリ

ール基が挙げられる。

[0078] 単量体 (a 2 3) としては、例えば、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、*sec*-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) アクリレートが挙げられる。これらの中でも、塗膜強度に優れ、さらに防汚性能に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点からは、メチルメタクリレートが好ましく、耐水性および耐クラック性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点からは、ブチルアクリレートが好ましい。また、メチルメタクリレートおよびブチルアクリレートを併用することも好ましい。

[0079] (共) 重合体 (A) が、単量体 (a 2 3) に由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、(共) 重合体 (A) の全構成単位 100 質量%に対し、好ましくは 0. 2~40 質量%、より好ましくは 1~35 質量%、さらに好ましくは 3~30 質量%、よりさらに好ましくは 5~25 質量%、特に好ましくは 8~25 質量%である。

[0080] (共) 重合体 (A) が、メチルメタクリレートに由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、(共) 重合体 (A) の全構成単位 100 質量%に対し、好ましくは 0. 5~40 質量%、より好ましくは 1~35 質量%、さらに好ましくは 3~30 質量%である。

[0081] (共) 重合体 (A) が、ブチルアクリレートに由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、(共) 重合体 (A) の全構成単位 100 質

量%に対し、好ましくは0.2～20質量%、より好ましくは1～15質量%、さらに好ましくは3～10質量%である。

[0082] ・ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（a24）

（共）重合体（A）は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（a24）（以下「単量体（a24）」ともいう。）に由来する構成単位を含んでいてもよい。

（共）重合体（A）が、単量体（a24）に由来する構成単位を有する場合、（共）重合体（A）に含まれる該構成単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0083] 単量体（a24）としては、例えば、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、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0084] （共）重合体（A）が、単量体（a24）に由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、（共）重合体（A）の全構成単位100質量%に対し、好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは1～20質量%、さらに好ましくは2～15質量%である。

[0085] ・グリシジル（メタ）アクリレート（a25）

（共）重合体（A）は、グリシジル（メタ）アクリレート（a25）（以下「単量体（a25）」ともいう。）に由来する構成単位を含んでいてもよい。

（共）重合体（A）が、単量体（a25）に由来する構成単位を有する場合、（共）重合体（A）に含まれる該構成単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0086] （共）重合体（A）が、単量体（a25）に由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、（共）重合体（A）の全構成単位100質量%に対し、好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは1～20質量%

、さらに好ましくは2～15質量%である。

[0087] ・不飽和カルボン酸化合物(a26)

(共)重合体(A)は、不飽和カルボン酸化合物(a26)(以下「単量体(a26)」ともいう。)に由来する構成単位を含んでいてもよい。

(共)重合体(A)が、単量体(a26)に由来する構成単位を有する場合、(共)重合体(A)に含まれる該構成単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0088] 単量体(a26)は、分子内にカルボキシ基または酸無水物基を有する単量体である。

単量体(a26)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイルオキシアルキルコハク酸、(メタ)アクリロイルオキシアルキルフタル酸、(メタ)アクリロイルオキシアルキルヘキサヒドロフタル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、6-アクリルアミドヘキサン酸が挙げられる。これらの中でも、化合物の取扱い性や入手の容易さ、得られる(共)重合体(A)の粘度等の点から、(メタ)アクリル酸が好ましい。

[0089] (共)重合体(A)が、単量体(a26)に由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、(共)重合体(A)の全構成単位100質量%に対し、好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは0.1～10質量%である。

[0090] ・金属エステル基含有不飽和単量体(a27)

(共)重合体(A)は、金属エステル基含有不飽和単量体(a27)(以下「単量体(a27)」ともいう。)に由来する構成単位を含んでいてもよい。

(共)重合体(A)が、単量体(a27)に由来する構成単位を有する場合、(共)重合体(A)に含まれる該構成単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0091] 単量体(a27)の具体例としては、金属とカルボン酸とが結合すること

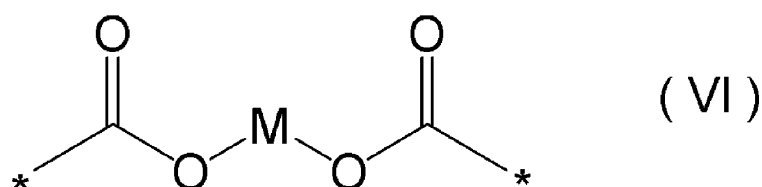
により生成した金属エステル基を有する単量体が挙げられる。

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、アルミニウムが挙げられる。

[0092] 前記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（V I）で表される二価金属エステル基がより好ましい。

なお、「多価金属エステル基」および「二価金属エステル基」の具体例としては、多価金属または二価金属とカルボン酸とが結合することにより生成した基が挙げられる。

[0093] [化5]



[式（V I）中、Mは金属を示し、*は結合位置を示す。]

[0094] 式（V I）中、Mは二価の金属であり、例えば、前記金属中の二価金属が挙げられる。これらの中でも、ニッケル、銅、亜鉛等の周期表第10～12族の金属であることが好ましく、銅および亜鉛からなる群より選択されることがより好ましく、亜鉛がさらに好ましい。

[0095] 単量体（a 2 7）としては、例えば、ジ（メタ）アクリル酸亜鉛、ジ（メタ）アクリル酸銅、アクリル酸（メタクリル酸）亜鉛、アクリル酸（メタクリル酸）銅、ジ（3-（メタ）ア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プロピオン酸）銅、（メタ）アクリル酸（ナフテン酸）亜鉛、（メタ）アクリル酸（ナフテン酸）銅が挙げられる。

[0096] （共）重合体（A）が、単量体（a 2 7）に由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、（共）重合体（A）の全構成単位100質量%に対し、好ましくは0.5～30質量%、より好ましくは1～20質量%、さらに好ましくは2～15質量%である。

[0097] ・その他のビニル化合物（a 2 8）

（共）重合体（A）は、その他のビニル化合物（a 2 8）（以下「単量体（a 2 8）」ともいう。）に由来する構成単位を含んでいてもよい。

（共）重合体（A）が、単量体（a 2 8）に由来する構成単位を有する場合、（共）重合体（A）に含まれる該構成単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0098] 単量体（a 2 8）としては、例えば、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、メタクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、塩化ビニルが挙げられる。

[0099] （共）重合体（A）が、単量体（a 2 8）に由来する構成単位を有する場合、当該構成単位の含有量は、（共）重合体（A）の全構成単位100質量%に対し、好ましくは0.1～30質量%、より好ましくは0.5～10質量%である。

[0100] 〔（共）重合体（A）の合成方法〕

（共）重合体（A）は、例えば、以下の手順で合成することができる。

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管および加熱冷却ジャケットを備えた反応容器に溶剤を仕込み、窒素気流下、80～90℃の温度条件下で加熱撹拌を行い、同温度を保持しつつ滴下装置より、（共）重合体（A）の反応原料となる前記単量体、重合開始剤、連鎖移動剤および溶剤等を含む混合液を滴下し、重合反応を行うことにより（共）重合体（A）を合成する。

[0101] 前記重合開始剤としては特に制限されず、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、クメンハイドロペルオキシド、tert-ブチルハイドロペルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、tert-ブチルパーオクトエート〔TBPO〕等の過酸化物；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）〔ADV N〕、４，４’－アゾビス－４－シアノ吉草酸等のアゾ系化合物が挙げられる。

前記重合開始剤は、１種を使用してもよく、２種以上を使用してもよい。

なお、前記重合開始剤は、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。

[0102] （共）重合体（Ａ）の製造において重合開始剤を使用する場合、その使用量は、前記単量体の合計１００質量部に対し、好ましくは０．１～２０質量部、より好ましくは０．５～５質量部である。

[0103] 前記連鎖移動剤としては特に制限されないが、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、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、ブロモトリクロエタン等のハロゲン化物；イソプロパノール、グリセリン等の第２級アルコールが挙げられる。

前記連鎖移動剤は、１種を使用してもよく、２種以上を使用してもよい。

[0104] （共）重合体（Ａ）の製造において連鎖移動剤を使用する場合、その使用量は、前記単量体の合計１００質量部に対し、好ましくは０．１～５質量部である。

[0105] 前記溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素系溶剤；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；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；水が挙げられる。

[0106] ＜ロジン系化合物（Ｂ）＞

前記ロジン系化合物（Ｂ）は、ロジン系化合物単量体（Ｂ１）およびロジン系化合物多量体（Ｂ２）を含有する。

前記ロジン系化合物としては、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化合物が挙げられる。

[0107] なお、化合物（Ｂ）が、単量体（Ｂ１）および多量体（Ｂ２）を含有することは、例えば、以下のＧＰＣ条件で測定した測定結果に複数のピークが観測されることで判断することができる。

また、化合物（Ｂ）中の単量体（Ｂ１）および多量体（Ｂ２）の含有割合は、例えば、以下のＧＰＣ条件で測定した測定結果の複数のピークのうち、単量体（Ｂ１）に同定されるピークのピーク面積と、多量体（Ｂ２）に同定されるピークのピーク面積との比から算出することができる。

[0108] ・ＧＰＣ条件

装置：「ＨＬＣ－８４２０ＧＰＣ」（東ソー（株）製）

カラム：「ＴＳＫｇｅｌ ｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ ＳｕｐｅｒＨ－Ｌ」（東ソー（株）製、４．６ｍｍ（内径）、３．５ｃｍ（長さ））１本、「ＴＳＫｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨ２０００」（東ソー（株）製、６ｍｍ（内径）、１５ｃｍ（長さ））１本、「ＴＳＫｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨ４０００」（東ソー（株）製、６ｍｍ（内径）、１５ｃｍ（長さ））２本

溶離液：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

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：固形分濃度が１．５質量％となるようＴＨＦで濃度調整した化合物（Ｂ）をメンブレンフィルター（０．４５μｍ）で濾過して得られた濾液をＧＰＣ測定サンプルとした。

[0109] 本組成物中の（共）重合体（Ａ）および化合物（Ｂ）の合計含有量は、本組成物の固形分１００質量％に対し、５～４０質量％であり、好ましくは１０～３５質量％、より好ましくは１５～３０質量％、さらに好ましくは２０～２５質量％である。

該合計含有量が前記範囲にあると、水浸漬下、特に回転水流等の動的浸漬

下においても安定した塗膜消耗度を有し、防汚性の持続性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる。

- [0110] 本組成物中の化合物（B）の含有量は、本組成物中の（共）重合体（A）の含有量1質量部に対し、好ましくは0.1～2質量部であり、より好ましくは0.13～1.5質量部、さらに好ましくは0.15～1質量部、特に好ましくは0.15～0.8質量部である。

（共）重合体（A）の含有量に対する化合物（B）の含有量が前記範囲にあると、水浸漬下、特に回転水流等の動的浸漬下においても安定した塗膜消耗度を有し、防汚性の持続性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる。

- [0111] 本組成物中の化合物（B）の含有量は、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは1～30質量%、より好ましくは1.5～20質量%、さらに好ましくは2～15質量%、よりさらに好ましくは2.5～9質量%であり、特に好ましくは3～6質量%である。

化合物（B）の含有量が前記範囲にあると、耐盤木性に優れ、消耗度温度依存性がより少なく、より安定した塗膜消耗度を有する防汚塗膜を容易に形成することができる。

- [0112] [ロジン系化合物単量体（B1）]

前記ロジン系化合物単量体（B1）としては、例えば、ロジン、ロジン誘導体、ロジン金属塩、パイントールが挙げられ、これらの中でも、本組成物の前記効果がより発揮される等の点から、ロジンが好ましい。

前記ロジンとしては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンが挙げられ、ガムロジンが好ましい。

前記ロジン誘導体としては、例えば、水添ロジン、不均化ロジン、マレイン化ロジン、ホルミル化ロジンが挙げられる。

前記ロジン金属塩としては、例えば、ジンクロジネート、カルシウムロジネート、銅ロジネート、マグネシウムロジネート、その他金属化合物とロジンとの反応物が挙げられる。

本組成物に用いる単量体（B 1）は、1種でもよく、2種以上でもよい。

- [0113] 本組成物中の単量体（B 1）の含有量は、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは0.5～25質量%、より好ましくは1～17質量%、さらに好ましくは1.5～13質量%、よりさらに好ましくは2～8質量%、特に好ましくは2.5～5質量%である。

単量体（B 1）の含有量が前記範囲にあると、水生生物に対して高い防汚性（付着抑制性）を有する防汚塗膜を容易に形成することができる。

- [0114] [ロジン系化合物多量体（B 2）]

前記ロジン系化合物多量体（B 2）は、前記単量体（B 1）の多量体である。該多量体としては、二量体が好ましい。

多量体（B 2）は、前記単量体（B 1）を、例えば、特開2002-201433号公報に記載されている方法で多量化（例：二量化）することで得ることができる。

本組成物に用いる多量体（B 2）は、1種でもよく、2種以上でもよい。

- [0115] 本組成物中の多量体（B 2）の含有量は、本組成物中の単量体（B 1）の含有量1質量部に対し、0.07～5質量部であり、より好ましくは0.1～3質量部、さらに好ましくは0.12～1質量部である。

単量体（B 1）の含有量に対する多量体（B 2）の含有量が前記範囲にあると、消耗度温度依存性がより少なく、より安定した塗膜消耗度を有する防汚塗膜を容易に形成することができ、水浸漬下、特に回転水流等の動的浸漬下においても安定した塗膜消耗度を有し、防汚性の持続性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる。

- [0116] 本組成物中の多量体（B 2）の含有量は、本組成物中の（共）重合体（A）の含有量1質量部に対し、好ましくは0.01～1質量部、より好ましくは0.02～0.5質量部、さらに好ましくは0.02～0.3質量部である。

（共）重合体（A）の含有量に対する多量体（B 2）の含有量が前記範囲にあると、消耗度温度依存性がより少ない防汚塗膜を容易に形成することが

できる。

- [0117] 本組成物中の多量体（B 2）の含有量は、本組成物の固形分 100 質量％に対し、好ましくは 0.05～10 質量％、より好ましくは 0.1～5 質量％、さらに好ましくは 0.15～3 質量％、よりさらに好ましくは 0.2～2 質量％であり、特に好ましくは 0.25～1.5 質量％である。

本組成物の固形分に対する多量体（B 2）の含有量が前記範囲にあると、水浸漬下、特に回転水流等の動的浸漬下においても安定した塗膜消耗度を有し、防汚性の持続性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる。

- [0118] <防汚剤（C）>

本組成物から形成された防汚塗膜の防汚性を向上させるため、本組成物は、防汚剤（C）をさらに含有することが好ましい。

本組成物に用いる防汚剤（C）は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

- [0119] 本組成物中の防汚剤（C）の含有量は、十分な防汚性を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分 100 質量％に対し、好ましくは 30～80 質量％、より好ましくは 40～70 質量％である。

- [0120] 防汚剤（C）としては、例えば、（+／－）－4－[1－（2，3－ジメチルフェニル）エチル]－1H－イミダゾール（別名：メデトミジン）；

4－ブromo－2－（4－クロロフェニル）－5－（トリフルオロメチル）－1H－ピロール－3－カルボニトリル（別名：トラロピリル）；

銅ピリチオンおよび亜鉛ピリチオン等の金属ピリチオン化合物；

4，5－ジクロロ－2－n－オクチル－4－イソチアゾリン－3－オン（別名：DCOIT）；

ピリジントリフェニルボラン、4－イソプロピルピリジン（N－B）メチル（ジフェニル）ボラン等のボラン－窒素系塩基付加物；

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、2，3－ジクロロ－N－（2'，6'－ジエチルフェニル）マレイミド、2，3－ジクロロ－N

－（２’－エチル－６’－メチルフェニル）マレイミド等のマレイミド化合物；

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、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等のカーバメート化合物；

クロロメチル－n－オクチルジスルフィド、テトラアルキルチウラムジスルフィド等のジスルフィド化合物；

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；

亜酸化銅、酸化銅、銅（金属銅）、チオシアン酸銅（別名：ロダン銅）等の銅化合物；

が挙げられる。

これらの中でも、防汚剤（C）としては、水生生物に対して高い防汚性（付着抑制性）を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、メデトミジン、トラロピリル、DCOIT、金属ピリチオン化合物（例：銅ピリチオン、亜鉛ピリチオン）および銅化合物（例：亜酸化銅、ロダン銅）から選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましく、金属ピリチオン化合物および亜酸化銅から選ばれる少なくとも１種を含むことがより好ましく、金属ピリチオン化合物および亜酸化銅を含むことが特に好ましい。

[0121] なお、メデトミジンは、光学異性を有するが、本組成物にメデトミジンを用いる場合、その一方の光学異性体のみを用いてもよく、任意の比率の光学異性体の混合物を用いてもよい。

また、前記メデトミジンとしては、メデトミジンのイミダゾリウム塩や、メデトミジンの金属等への付加体を使用してもよい。この場合、本組成物を調製する際の原料として、イミダゾリウム塩や金属等への付加体を用いても

よく、本組成物または防汚塗膜中で、イミダゾリウム塩や金属等への付加体を形成してもよい。

[0122] ・ 亜酸化銅

前記亜酸化銅としては、メジアン径（D50）が0.1～30 μm 程度の粒子であることが、長期にわたる防汚性を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から好ましい。

また、前記亜酸化銅としては、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亜酸化銅が、貯蔵時の長期安定性に優れる本組成物を容易に得ることができる等の点で好ましい。

[0123] 本組成物が亜酸化銅を含有する場合、その含有量は、十分な防汚性を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは30～80質量%、より好ましくは40～70質量%である。

[0124] ・ 金属ピリチオン化合物

前記金属ピリチオン化合物としては、銅ピリチオンおよび亜鉛ピリチオンが好ましく、耐水性、耐クラック性および防汚性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、銅ピリチオンが好ましい。

本組成物が金属ピリチオン類を含有する場合、その含有量は、十分な防汚性を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは0.3～20質量%、より好ましくは0.5～15質量%である。

[0125] <その他の任意成分>

本組成物は必要に応じて、前記（共）重合体（A）、化合物（B）および防汚剤（C）以外のその他の任意成分を含有していてもよい。

該その他の任意成分としては、例えば、顔料（D）、溶剤（E）、可塑剤（F）、タレ止め剤・沈降防止剤（G）、脱水剤（H）、その他バインダー成分（I）、モノカルボン酸化合物、多塩基酸、消泡剤、湿潤分散剤が挙げ

られる。

本組成物にその他の任意成分を用いる場合、用いるその他の任意成分はそれぞれ、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0126] 〔顔料 (D) 〕

前記顔料 (D) としては特に制限されず、従来公知の顔料を用いることができる。

顔料 (D) としては、例えば、扁平顔料 (D 1)、酸化亜鉛 (D 2)、これら以外のその他の顔料 (D 3) が挙げられる。

本組成物に用いる顔料 (D) は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0127] 本組成物が顔料 (D) を含有する場合、その含有量は、本組成物の固形分 100質量%に対し、好ましくは1～50質量%、より好ましくは5～40質量%、さらに好ましくは10～30質量%である。

顔料 (D) の含有量が前記範囲にあると、塗装作業性により優れる組成物を容易に形成することができ、応力緩和による基材との付着性により優れる防汚塗膜を容易に形成することができる。

[0128] 〔扁平顔料 (D 1) 〕

本組成物に扁平顔料 (D 1) を用いることで、形成される防汚塗膜に生じ得るクラックを抑制することができる傾向にあり、内部応力が緩和された防汚塗膜を容易に形成することができる。

本組成物に扁平顔料 (D 1) を用いる場合、用いる扁平顔料 (D 1) は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0129] 前記扁平顔料 (D 1) としては、例えば、タルク、マイカ、ガラスフレーク、アルミフレーク、鱗片状酸化鉄、ステンレスフレーク、プラスチックフレークが挙げられ、これらの中でも、より前記クラックを抑制できる等の点から、タルク、マイカが好ましく、タルクがより好ましい。

[0130] 扁平顔料 (D 1) のメジアン径 (D 50) は、好ましくは5～200 μm である。

扁平顔料 (D 1) の平均アスペクト比 (メジアン径/平均厚さ) は、好ま

しくは3～150、より好ましくは5～100である。

[0131] なお、本明細書において、D50は、レーザー散乱回折式粒度分布測定装置、例えば、「SALD 2200」（（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

前記平均厚さは、走査電子顕微鏡（SEM）、例えば、「XL-30」（フィリップス製）を用い、扁平顔料（D1）の主面に対して水平方向から観察し、数10個～数100個の顔料粒子の厚さの平均値として算出できる。

[0132] 本組成物が扁平顔料（D1）を含有する場合、その含有量は、前記効果により優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは1～20質量%、より好ましくは3～10質量%である。

[0133] 〔酸化亜鉛（D2）〕

本組成物に酸化亜鉛（D2）を用いることで、十分な防汚性を有し、耐水性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる傾向にある。

酸化亜鉛（D2）の形状、メジアン径（D50）等は特に制限されず、本組成物に酸化亜鉛（D2）を用いる場合、形状やD50等が異なる酸化亜鉛（D2）を2種以上用いてもよい。

[0134] 酸化亜鉛（D2）のD50は、本組成物中で酸化亜鉛（D2）が良好に分散しやすくなる観点、および、得られる防汚塗膜の防汚性を向上させる観点などから、好ましくは0.01 μ m以上、より好ましくは0.05 μ m以上、特に好ましくは0.1 μ m以上であり、好ましくは10 μ m以下、より好ましくは5 μ m以下である。

[0135] 本組成物が酸化亜鉛（D2）を含有する場合、その含有量は、前記効果により優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは1～30質量%、より好ましくは5～20質量%である。

[0136] 〔その他の顔料（D3）〕

本組成物は、例えば、防汚塗膜への着色や下地の隠ぺいを目的として、ま

た、適度な防汚塗膜強度に調整することを目的として、扁平顔料（D 1）および酸化亜鉛（D 2）以外のその他の顔料（D 3）を含有していてもよい。

本組成物にその他の顔料（D 3）を用いる場合、用いるその他の顔料（D 3）は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0137] その他の顔料（D 3）としては、例えば、シリカ、リン酸亜鉛、クレー、カリ長石、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；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の着色顔料；が挙げられる。

[0138] 本組成物がその他の顔料（D 3）を含有する場合、その含有量の総量は、形成される防汚塗膜に求められる着色性・隠ぺい性や、本組成物に求められる粘度等によって適宜設定すればよいが、本組成物の固形分 100 質量%に対し、好ましくは 0.01～20 質量%、より好ましくは 0.1～15 質量%である。

[0139] 〔溶剤（E）〕

本組成物は、該組成物の粘度を調整すること等を目的として、必要に応じて、水または有機溶剤等の溶剤（E）を含有していてもよい。溶剤（E）としては、有機溶剤が好ましく、実質的に水を含まないことが好ましい。つまり、本組成物は、水系組成物ではなく、有機溶剤系組成物であることが好ましい。

ここで実質的に水を含まないとは、溶剤（E）に占める水の割合が 10 質量%以下であることを示し、好ましくは 2 質量%以下である。

本組成物に溶剤（E）を用いる場合、用いる溶剤（E）は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0140] 前記有機溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族系有機溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブ

タノール、イソブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の脂肪族（炭素数 1 ～ 10、好ましくは 2 ～ 5 程度）の一価アルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；が挙げられる。

[0141] 本組成物中の溶剤（E）の含有量は 0 質量%であってもよいが、本組成物が溶剤（E）を含有する場合、その含有量は、本組成物の塗装方法に応じた所望の粘度となるように適宜設定することが好ましく、本組成物 100 質量%に対し、通常 10 ～ 50 質量%が好ましく、15 ～ 40 質量%がより好ましい。溶剤（E）の含有量が多すぎる場合、タレ止め性の低下等の不具合が生じる場合がある。

[0142] 〔可塑剤（F）〕

本組成物は、形成される防汚塗膜に可塑性を付与すること等を目的として、可塑剤（F）を含有していてもよい。

本組成物に可塑剤（F）を用いる場合、用いる可塑剤（F）は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0143] 可塑剤（F）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）、アジピン酸ジエステル、アセチルトリブチルクエン酸が挙げられる。

[0144] 本組成物が可塑剤（F）を含有する場合、その含有量は、形成される防汚塗膜の可塑性を良好に保つことができる等の点から、本組成物の固形分 100 質量%に対し、好ましくは 0.1 ～ 10 質量%、より好ましくは 0.5 ～ 5 質量%である。

[0145] 〔タレ止め剤・沈降防止剤（G）〕

本組成物は、該組成物の粘度を調整すること等を目的として、タレ止め剤・沈降防止剤（G）を含有していてもよい。

本組成物にタレ止め剤・沈降防止剤（G）を用いる場合、用いるタレ止め剤・沈降防止剤（G）は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0146] タレ止め剤・沈降防止剤（G）としては、例えば、有機粘土系ワックス（例：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)、有機系ワックス(例: 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)、有機粘土系ワックスと有機系ワックスとの混合物、合成微粉シリカが挙げられる。

[0147] 本組成物がタレ止め剤・沈降防止剤(G)を含有する場合、その含有量は、本組成物の固形分100質量%に対し、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。

[0148] [脱水剤(H)]

本組成物は、その貯蔵安定性を向上させる等を目的として、脱水剤(H)を含有していてもよい。

本組成物に脱水剤(H)を用いる場合、用いる脱水剤(H)は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0149] 脱水剤(H)としては、無機系脱水剤として、例えば、合成ゼオライト、無水石膏、半水石膏(別名: 焼石膏)が挙げられ、有機系脱水剤として、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン(エチルシリケート)、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のアルコキシシラン類またはその縮合物、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル等のオルトギ酸アルキルエステル類が挙げられる。

[0150] 本組成物が脱水剤(H)を含有する場合、その含有量は、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは0.2~15質量%である。

[0151] [その他バインダー成分(I)]

本組成物は、形成される防汚塗膜に静置防汚性や耐水性、耐クラック性や強度を付与する等の目的から、前記(共)重合体(A)以外のその他バインダー成分(I)を含有していてもよい。

本組成物にその他バインダー成分(I)を用いる場合、用いるその他バインダー成分(I)は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0152] その他バインダー成分（I）としては、例えば、例えば、（メタ）アクリル系（共）重合体（（メタ）アクリル樹脂）、ビニル系重合体、塩素化パラフィン、n-パラフィン、テルペンフェノール、ポリビニルエチルエーテルが挙げられる。

[0153] 前記アクリル系（共）重合体としては、前記（共）重合体（A）の欄のその他の単量体（a 2 1）～（a 2 6）および単量体（a 2 8）から選ばれる1種または2種以上を重合して得られる（共）重合体が挙げられ、静置防汚性の等の点から、前記単量体（a 2 2）に由来する構成単位を含むことが好ましい。

[0154] その他バインダー成分（I）としては市販品を用いてもよく、該市販品としては、例えば、三菱ケミカル（株）製「ダイヤナールBR-106」（（メタ）アクリル系（共）重合体）、東ソー（株）製「トヨパラックス A-40/A-50/A-70/A-145/A-150」等（塩素化パラフィン）が挙げられる。

[0155] 本組成物がその他バインダー成分（I）を含有する場合、その含有量は、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは1～30質量%である。

[0156] <本組成物の調製方法>

本組成物は、公知の一般的な防汚塗料組成物を調製する方法と同様の方法で調製することができる。

具体的には、（共）重合体（A）を合成した後、得られた（共）重合体（A）（の溶液）と、化合物（B）と、防汚剤（C）と、必要に応じて前記その他の任意成分とを、一度にまたは順次容器に添加して、攪拌、混合することで調製することができる。

[0157] <<防汚塗膜、防汚塗膜付き基材およびその製造方法、ならびに、基材の防汚方法>>

本発明の一実施形態に係る防汚塗膜（以下「本塗膜」ともいう。）は、前記本組成物から形成され、通常、本組成物を乾燥させることで形成することができる。該本塗膜は、通常、基材上に形成され、基材と、本塗膜とを有す

る本塗膜付き基材として使用される。

本塗膜付き基材の製造方法の好適例としては、本組成物を基材の少なくとも一部に設け、次いで乾燥する工程を含む方法が挙げられる。

また、本発明の一実施形態に係る基材の防汚方法は、基材の少なくとも一部に本塗膜を形成する工程を含む。前記本塗膜付き基材の製造方法は、基材の少なくとも一部に本塗膜を形成する工程を含むため、基材の防汚方法であるともいえる。

[0158] 前記基材としては特に制限されないが、本組成物は、船舶、漁業、水中構造物等の広範な産業分野において、基材を防汚する等のために利用することが好ましいため、該基材としては、例えば、船舶（例：コンテナ船、タンカー等の大型鋼船、漁船、FRP船、木船、ヨット等の船体外板。新造船または修繕船のいずれも含む。）；漁業資材（例：ロープ、漁網、漁具、浮き子、ブイ）；ダイバースーツ；水中メガネ；酸素ボンベ；水着；魚雷；石油パイプライン、導水配管、循環水管、火力・原子力発電所の給排水口等の構造物、海底ケーブル、海水利用機器類（例：海水ポンプ）、メガフロート、湾岸道路、海底トンネル、港湾設備、運河・水路等における各種水中土木工事用構造物等の水中構造物；が挙げられる。これらの中でも、船舶、水中構造物および漁業資材が好ましく、船舶および水中構造物がより好ましく、船舶が特に好ましい。

[0159] 前記基材は、防錆剤等のその他の処理剤により処理された基材や、表面にプライマー等の塗膜が形成されている基材であってもよく、本塗膜が形成されている基材でもよい。本塗膜が直接接する対象は特に限定されない。

[0160] 前記本組成物を基材の少なくとも一部に設ける方法としては特に制限されないが、例えば、本組成物を基材に塗装する方法、基材を本組成物に浸漬（本組成物を基材に含浸）させる方法が挙げられる。

前記塗装する方法としては、刷毛、ローラー、スプレーを用いる方法等の公知の方法が挙げられる。

[0161] 前記乾燥の方法としては、例えば、常温（例：25℃）下で、好ましくは

0.5～14日間程度、より好ましくは1～7日間程度放置する方法が挙げられる。なお、該乾燥の際には、加熱下で行ってもよく、送風しながら行ってもよい。

[0162] 本塗膜の乾燥後の厚さは、本塗膜の塗膜消耗度や、本塗膜の使用される用途、期間等に応じて任意に選択すればよいが、例えば、30～1,000 μ m程度が好ましい。この厚さの防汚塗膜を形成する方法としては、本組成物を1回の塗装あたり、好ましくは10～300 μ m、より好ましくは30～200 μ mの厚さの乾燥塗膜が得られるように、1回～複数回塗装する方法が挙げられる。

[0163] また、前記本塗膜付き基材は、本塗膜を形成する工程(Ⅰ)、および、得られた本塗膜を基材に貼付する工程(Ⅱ)を含む方法で製造することもできる。

工程(Ⅰ)は特に制限されず、例えば、前記本組成物を基材の少なくとも一部に設ける方法において、基材の代わりに、必要により離型処理された支持体を用いる方法が挙げられる。

工程(Ⅱ)も特に制限されず、例えば、特開2013-129724号公報に記載の方法が挙げられる。

実施例

[0164] 以下、本発明の一実施形態を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明に係る実施例により何ら制限されない。

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のことを意味し、各成分を105℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥させて得られたものを固形分とする。

[0165] <製造例1：シリルエステル系共重合体溶液(A-1)の製造>

以下の全ての反応工程は窒素気流下で行った。

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、および加熱冷却ジャケットを備えた反応容器に、キシレン53.85質量部を仕込み、攪拌しながら80±3℃に加熱した。同温度を保持しつつ、滴下装置より、前記

反応容器内に、トリイソプロピルシリルメタクリレート50.0質量部、2-メトキシエチルメタクリレート28.0質量部、メチルメタクリレート14.0質量部およびブチルアクリレート8.0質量部からなるモノマー混合物と、仕込み開始剤である2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.3質量部とからなる原料混合物を2時間かけて滴下した。その後、同温度で1時間攪拌し、次いで、85℃で1時間攪拌を行った後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4質量部を4回に分けて加えながら3時間かけて105℃まで昇温した。昇温後に得られた反応溶液に、キシレン12.81質量部を加えて、淡黄色透明のシリルエステル系共重合体溶液(A-1)を製造した。

[0166] <製造例2～4：シリルエステル系共重合体溶液(A-2)～(A-4)の製造>

製造例1において使用した原料混合物の種類および仕込み比を表1に示す通りに変更した以外は、製造例1と同様にして、シリルエステル系共重合体溶液(A-2)～(A-4)を製造した。

なお、表1中の「FM-0711」は、JNC(株)製の片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン(Mn=1,000)である。

[0167] <共重合体溶液の粘度>

製造した共重合体溶液の25℃、回転速度10rpmにおける粘度を、E型粘度計(東機産業(株)製)を用いて測定した。結果を表1に示す。

[0168] <共重合体の数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)>

製造した共重合体溶液中の共重合体のMnおよびMwを、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて下記条件で測定した。結果を表1に示す。

・GPC条件

装置：「HLC-8320GPC」(東ソー(株)製)

カラム：「TSKgel guardcolumn SuperMP(H

Z) -M」 + 「TSKgel SuperMultiporeHZ-M」 + 「TSKgel SuperMultiporeHZ-M」 (いずれも東ソー(株)製)

溶離液：テトラヒドロフラン (THF)

流速：0.35 mL/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THFを加えて希釈した後、メンブレンフィルターで濾過して得られた濾液をGPC測定サンプルとした。

[0169] [表1]

		製造例			
		1	2	3	4
		(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)
モノマー混合物	トリイソプロピルシリルメタクリレート	50.0	60.0	50.0	70.0
	FM-0711			10.0	
	2-メトキシエチルメタクリレート	28.0	25.0	20.0	20.0
	メチルメタクリレート	14.0	10.0	20.0	2.5
	ブチルアクリレート	8.0	5.0		7.5
仕込み開始剤	2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)	1.3	0.6	1.1	0.3
	2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)				3.3
物性	固形分(質量%)	60.6	60.5	59.2	59.9
	粘度(mPa・s/25℃)	1,765	1,415	1,839	1,029
	Mn	9,358	7,852	7,900	10,366
	Mw	28,681	27,276	36,360	28,880

[0170] [実施例1～12および比較例1～3]

表2に記載の配合(質量部)で、各配合成分を混合攪拌することで、水中防汚塗料組成物を調製した。

なお、表2に記載の各成分の配合量は、有姿での配合量を示している。例えば、実施例1において、脂肪酸アミドの有姿での(全体としての)配合量は1質量部である。該脂肪酸アミドの固形分は20質量%であるので、実施例1における脂肪酸アミド自身の配合量は、0.2質量部である。

実施例および比較例で用いた各成分の詳細を表3に示す。

[0171] <耐盤木性>

縦150mm×横70mm×厚み1.6mmのサンドブラスト処理鋼板に、エポキシ樹脂系防錆塗料組成物（商品名「バンノー1500」、中国塗料（株）製）をその乾燥膜厚が150 μ mとなるように塗布して乾燥させた後、エポキシ樹脂系バインダー塗料組成物（商品名「バンノー1500RZ」、中国塗料（株）製）をその乾燥膜厚が100 μ mとなるように塗布して乾燥させた。

続いて、調製した各水中防汚塗料組成物を、得られる防汚塗膜の乾燥膜厚が300 μ mとなるように1回塗布し、23℃で1日間乾燥させることで試験板を作製した。

[0172] 作製した試験板の防汚塗膜上の中央部に、縦30mm×横30mm×厚み10mmの木片を置き、その木片の上から垂直方向（防汚塗膜方向）に40kgf/cm²（3.9MPa）の圧力を20分間加えた後、塗膜表面の状態を観察した（防汚塗膜の変形度を測定した）。評価基準を図1に示す。

図1中、10は木片、20は防汚塗膜である。評価基準5は、防汚塗膜20の変形がなく、最も良好な状態を示している。評価基準4は、防汚塗膜20の変形が若干認められるが、防汚塗膜20には、木片10の痕は認められず、良好な状態を示している。評価基準3, 2, 1は、防汚塗膜20が変形し、木片10の痕が認められる状態を示しており、ダメージ（変形）の度合いは3<2<1の順である。結果を表2に示す。

[0173] <動的防汚性>

サンドブラスト処理鋼板（縦100mm×横200mm×厚み2.3mm）に、エポキシ樹脂系防錆塗料組成物（商品名「バンノー1500」、中国塗料（株）製）をその乾燥膜厚が150 μ mとなるように塗布して乾燥させた後、エポキシ樹脂系バインダー塗料組成物（商品名「バンノー1500RZ」、中国塗料（株）製）をその乾燥膜厚が100 μ mとなるように塗布して乾燥させた。

続いて、調製した各水中防汚塗料組成物を、得られる防汚塗膜の乾燥膜厚

が200 μm となるように1回塗布し、25℃の条件下で7日間乾燥させて、防汚塗膜付き試験板を作製した。なお、前記3回の塗装は1日当たり1回のペースで行った。

作製した防汚塗膜付き試験板を広島湾内にて水面下約0.5メートルの位置で、試験板の表面が約15ノットとなる速度で回転する円筒に取り付けて浸漬した。この浸漬条件での浸漬を開始してから6ヵ月後に防汚塗膜上の水生生物の占有面積を測定し、下記水生生物占有面積による動的防汚性の評価基準に従って、防汚塗膜の動的防汚性を評価した。結果を表2に示す。

この浸漬条件では、浸漬海域・条件の特性から、水生生物、特にスライムおよび植物性海生生物による汚損が発生しやすい。

[0174] (水生生物占有面積による動的防汚性の評価基準)

5：防汚塗膜全面（全体）100％に対し、水生生物に占有されている部分の合計面積が10％未満

4：同上面積が全体の10％以上20％未満

3：同上面積が全体の20％以上40％未満

2：同上面積が全体の40％以上70％未満

1：同上面積が全体の70％以上

[0175] <防汚塗膜の消耗度水温依存性>

縦50×横50×厚み1.5mmの硬質塩化ビニル板に、アプリケーションを用いて、調製した各水中防汚塗料組成物を、乾燥塗膜が約200 μm となるように塗布し、室内で室温（約20℃）にて7日間乾燥させ、試験板を作製した。各水中防汚塗料組成物につき、同様にして、試験板をそれぞれ2つ作製した。

[0176] 25℃または40℃の海水を入れた恒温槽に設置した回転ドラムの側面に、作製した試験板を取り付け、周速15ノットで回転させ、回転を開始してから10ヵ月後の防汚塗膜の膜厚減少量を測定し、以下の式から消耗度水温依存性を算出した。結果を表2に示す。

消耗度水温依存性＝（40℃の海水に10ヵ月浸漬したことによる膜厚

減少量) / (25℃の海水に10カ月浸漬したことによる膜厚減少量)

[0177] 実施例で得られた水中防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜の消耗度水温依存性は、比較例2で得られた水中防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜の消耗度水温依存性よりも低く、船舶が航行する海域等によって塗膜消耗度の変化が小さいため、高温海域での航行が想定よりも多くなってしまった場合に、防汚塗膜の過度の消耗によって下地である基材が露出して、基材の汚損が発生するリスクが低い。

[0178]

[表2]

	実施例															比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3			
(A)	共重合体溶液(A-1)	25						25										
	共重合体溶液(A-2)		25			25	25	17		25	25	20			25			
	共重合体溶液(A-3)			25														
	共重合体溶液(A-4)																	
(B)	ロジン系化合物1	1.5	1.5	1.5	1.5	2	3	4	1.5	0.9	1.5	1.2	1.5		3			
	ロジン単量体	1.5	1.5	1.5	1.5	1		3	1.5	2.1	1.5	1.8	1.2	1.5	3			
(C)	亜酸化銅	48	48	48	48	48	48	48	48	48	35	32	58	48	48	16		
	銅ピリチオン	2	2	2	2	2	2	2	0.8	2	2	2	1	2	2	2		
	DGOIT								0.5									
	メデトミジン								0.1		0.1	0.2						
(D)	赤色酸化鉄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	5	5	2	2	2	2		
	酸化亜鉛	6	6	6	6	6	6	6	6	6	10	8	4	6	6	6		
	タルク	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	4	5		
	キシレン	8	8	8	8	8	8	12	7.1	8	13.9	14.2	7.6	18	8	11		
(E)	PGM								0.9									
(F)	可塑剤								0.5									
(G)	脂肪酸アマイド	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	酸化ポリエチレン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
(H)	エチルシリケート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	硫酸カルシウム								0.1									
(I)	アクリル樹脂													15				
合計(質量部)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
■計算値																		
塗料固形分(質量%)		81.0	80.9	80.6	80.8	80.9	80.9	80.1	81.0	80.9	75.0	73.1	83.3	80.8	80.9	68.1		
塗料固形分中の(A)+(B)量(質量%)		22	22	22	22	22	22	22	22	22	24	29	17	4	22	53		
(B2)/(B1)		0.14	0.14	0.14	0.14	0.20	0.33	0.17	0.14	0.08	0.14	0.14	0.14	0.14	0.00	0.14		
(B)/A		0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.68	0.20	0.20	0.20	0.21	0.20	—	0.20	0.20		
(B2)/A		0.02	0.02	0.03	0.03	0.03	0.05	0.10	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	—	0.00	0.02		
■結果																		
耐盤木性		4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	2	3	1		
動的防汚性		4	4	5	4	4	4	5	4	5	5	4	4	1	4	1		
消耗度水温依存性		1.9	1.8	2.0	1.9	1.8	1.7	1.6	1.8	2.0	1.9	2.2	1.9	1.2	3.3	—		

[0179]

[表3]

分類	成分名	詳細
(B)	ロジン系化合物I	荒川化学工業(株)製、酸価:170、単量体:二量体=75:25
	ロジン単量体	中国産ガムロジンWW、酸価:170
	亜酸化銅	エヌシー・テック(株)製、「亜酸化銅NC-301」
(C)	銅ポリチオン	Arch UK Biocides Ltd.製、「Copper Omadine Powder」、化学式: Cu(-S-C ₃ H ₄ N-O ⁻) ₂
	DCOIT	ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)製、「SEA NINE 211N」、化学名: 4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、固形分: 30質量%キシレン溶液
	メドミジン	J-tech AB社製、「Selektopie」、化学名: (+/-)-4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール
(D)	赤色酸化鉄	森下弁柄工業(株)製、「弁柄No.404」
	酸化亜鉛	ハウスイテック(株)製、「酸化亜鉛2種」、メジアン径(D50): 0.7~1.1 μm
	タルク	竹原化学工業(株)製、「TTKタルク」
(E)	キシレン	工業用キシレン(オルト-、メタ-、パラキシレンおよびエチルベンゼンの混合物)
	PGM	フロレングリコールモノメチルエーテル
	可塑剤	大八化学工業(株)製、「Daiffaty 101」、ベンジラルコール/アジピン酸/ジエチレングリコールモノメチルエーテルのエステル化合物
(G)	脂肪酸アマイド	楠本化成(株)製、「デイスパロン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%
	エチルシリケート	コルコート(株)製、「エチルシリケート28」
(H)	硫酸カルシウム	サンエス石言(株)製、「AS石言」
(I)	アクリル樹脂	三菱ケミカル(株)製、「ダイヤナールBR-106」、アクリル系共重合体

[0180] なお、表3における「ロジン系化合物1」中のロジン系化合物単量体およびロジン系化合物多量体（二量体）の含有割合は、以下の条件で測定したGPCのピーク面積比である。

・GPC条件

装置：「HLC-8420GPC」（東ソー（株）製）

カラム：「TSKgel guardcolumn SuperH-L」（東ソー（株）製、4.6mm（内径）、3.5cm（長さ））1本、「TSKgel SuperH2000」（東ソー（株）製、6mm（内径）、15cm（長さ））1本、「TSKgel SuperH4000」（東ソー（株）製、6mm（内径）、15cm（長さ））2本

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

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：固形分濃度が1.5質量%となるようTHFで濃度調整したロジン系化合物1をメンブレンフィルター（0.45μm）で濾過して得られた濾液をGPC測定サンプルとした。

符号の説明

[0181] 10：木片

20：防汚塗膜

請求の範囲

- [請求項1] 水中防汚塗料組成物であって、
加水分解性基含有単量体に由来する構成単位を有する加水分解性（共）重合体（A）、ロジン系化合物（B）および防汚剤（C）を含有し、
前記ロジン系化合物（B）が、ロジン系化合物単量体（B 1）およびロジン系化合物多量体（B 2）を含有し、
前記単量体（B 1）の含有量1質量部に対する前記多量体（B 2）の含有量が、0.07～5質量部であり、
前記水中防汚塗料組成物の固形分100質量％に対する、前記（共）重合体（A）およびロジン系化合物（B）の合計含有量が5～40質量％である、
水中防汚塗料組成物。
- [請求項2] 前記（共）重合体（A）が、下記式（1）で表されるシリルエステル基含有単量体（a 1）に由来する構成単位を含む、請求項1に記載の水中防汚塗料組成物：
$$X-SiR^1R^2R^3 \cdots (1)$$

式（1）中、Xはエチレン性不飽和アシルオキシ基であり、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、炭素数1～20の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数3～10の脂環式アルキル基、または、炭素数6～20の芳香族基である。
- [請求項3] 前記 $R^1 \sim R^3$ がいずれもイソプロピル基である、請求項2に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項4] 前記シリルエステル基含有単量体（a 1）が、トリイソプロピルシリルメタクリレートである、請求項2に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項5] 前記（共）重合体（A）の含有量1質量部に対する前記ロジン系化合物（B）の含有量が、0.1～2質量部である、請求項1に記載の水中防汚塗料組成物。

- [請求項6] 前記（共）重合体（A）の含有量1質量部に対する前記多量体（B2）の含有量が、0.01～1質量部である、請求項1に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項7] 前記防汚剤（C）が亜酸化銅を含み、
前記亜酸化銅の含有量が、前記水中防汚塗料組成物の固形分100質量%に対し、30～80質量%である、
請求項1に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項8] 顔料（D）をさらに含有する、請求項1に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の水中防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。
- [請求項10] 基材と、請求項9に記載の防汚塗膜とを有する、防汚塗膜付き基材。
- [請求項11] 請求項1～8のいずれか1項に記載の水中防汚塗料組成物を基材の少なくとも一部に設け、次いで乾燥する工程を含む、防汚塗膜付き基材の製造方法。
- [請求項12] 基材の少なくとも一部に請求項9に記載の防汚塗膜を形成する工程を含む、基材の防汚方法。