

明 細 書

発明の名称：

防汚塗料組成物、防汚塗膜および防汚基材、ならびに防汚基材の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、長期貯蔵安定性を有し、塗膜を形成した場合には優れた防汚性および耐水性（長期機械的特性）を発揮できる防汚塗料組成物、それから形成された防汚塗膜および該塗膜を有する防汚基材、ならびに防汚基材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 船舶、水中構造物、魚網など、水中に長期間曝される基材の表面には、カキ、イガイ、フジツボ等の動物類、ノリ等の植物類、およびバクテリアなど各種水棲生物が付着しやすい。これらの水棲生物が基材表面で繁殖すると、様々な不具合が生じる。たとえば、基材が船舶である場合には、船舶の喫水線から船底にかけて表面粗度が増加してしまい、その結果、船舶の速度低下および燃費の増加を招来してしまう。また、基材が養殖網や定置網等の魚網である場合、水棲生物によって網目が閉塞されて、養殖生物や漁獲生物の酸欠致死などの重大な問題を生じることがある。さらに、基材が火力発電所や原子力発電所等の海水の給排水管である場合、海水（冷却水）の給排水管が閉塞したり、流速が低下したりして、循環システムに支障を来すこともある。

[0003] このような不具合に対して、各種基材において水棲生物の付着を防止するために、基材に塗布される防汚塗料（防汚塗料組成物）の研究開発が進められている。

[0004] 従来の防汚塗料組成物として、樹脂成分（バインダー成分）として、加水分解性樹脂を含む塗料組成物が知られている。その代表例として、トリオルガノシリル基を含有する加水分解性樹脂を含む塗料組成物が開発されており、該塗料組成物は、船舶の船底部等に水棲生物の付着を防止するために塗装

される。

- [0005] トリオルガノシリル基を含有する加水分解性樹脂は、一般に、モノマー成分としてトリイソプロピルシリルアクリレート（TIPSA）および／またはトリイソプロピルシリルメタクリレート（TIP SMA）を（共）重合してなるものが知られている。たとえば、以下の特許文献１～７には、これらの（共）重合体を含む防汚塗料組成物が開示されている。
- [0006] 特許文献１には、モノマー成分１００重量部において、トリイソプロピルシリル（メタ）アクリレート（a）５５～７５重量部、メトキシエチルアクリレート（b）２～２０重量部、及び、その他の重合性モノマー（c）４３～５重量部を含む共重合体および防汚剤からなる塗料組成物が開示されている。
- [0007] 特許文献２には、特定のメタクリル酸トリ有機ケイ素エステル単量体と、特定のメタクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体と、これらの単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体から得られる共重合体を、ビヒクルとして含有する防汚塗料組成物が開示されている。
- [0008] 特許文献３には、特定のメタクリル酸トリオルガノシリルエステル単量体と特定のメタクリル酸メトキシアルキルエステル単量体から得られる共重合体とロジン銅塩またはロジン誘導体の銅塩を含有する防汚塗料組成物が開示されている。
- [0009] 特許文献４には、アクリロイルオキシ基等を含むシリル系単量体と特定の単量体とから得られる共重合体と、防汚剤とを必須成分として含有する塗料組成物が開示されている。
- [0010] 特許文献５には、ロジン系化合物と、アクリロイルオキシ基等を含むシリル系単量体から得られる有機シリルエステル基含有重合体と、防汚剤とを、必須成分として含有する塗料組成物が開示されている。
- [0011] 特許文献６には、（メタ）アクリル酸トリイソプロピルシリル、メタクリル酸メチル及び他の（メタ）アクリル酸エステルを共重合してなる、特定ガラス転移温度および特定数平均分子量を有する（メタ）アクリル酸トリイソ

プロピルシリル共重合体と、ロジン銅塩またはロジン誘導体の銅塩と、亜酸化銅とを含有する防汚塗料組成物が開示されている。

- [0012] 特許文献7には、重合性不飽和カルボン酸トリオルガノシリルを重合させてなる、数平均分子量が1000～20000である重合体とロジン亜鉛塩またはロジン誘導体の亜鉛塩とを含有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

- [0013] 特許文献1：特開2001-226440号公報
特許文献2：特開2005-82725号公報
特許文献3：国際公開第2010/071180号
特許文献4：特開平07-102193号公報
特許文献5：特開平10-30071号公報
特許文献6：特許第4340777号
特許文献7：国際公開第2009/066632号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0014] しかしながら、特許文献1～7で開示されているような、加水分解性樹脂成分として、TIPSAまたはTIP SMAの単独重合体またはこれらの共重合体を含む防汚塗料組成物の特性には、以下のように依然として改善の余地があった。
- [0015] まず、本発明者らが検討したところによると、TIPSAの単独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、塗膜消耗性（更新性）の点で良好であるが、塗膜内部の加水分解反応の進行が比較的早く起こり、水に浸漬してから早期にクラックが発生する傾向にある。また、TIPSAの単独重合体は、塗料製造中や塗料の貯蔵中において、水分の混入や温度の上昇によって、分解し易くなり、特に2価の金属イオンの存在下では、経時的に

塗料粘度が上昇するという問題が発生する。

[0016] なお、この塗料粘度の上昇は、単独重合体からトリイソプロピルシリル基が脱離して、酸ポリマーになり（側鎖においてカルボキシル基が生じ）、亜酸化銅や亜鉛華由来の銅イオンや亜鉛イオンなどの2価の金属イオンを介して、カルボキシル基同士が結合して、3次元架橋することで生じるものと推定される。

[0017] 一方、TIPSMAの単独重合体を含む防汚塗料組成物では、貯蔵安定性も良好であり、一般に耐水性も高い。そのため、塗膜内部の加水分解反応の進行が比較的早く起こり難いが、塗膜消耗性（更新性）に乏しいために、防汚塗膜の静置防汚性も十分でない。たとえば、この防汚塗膜が停泊の多い船舶に使用された場合、防汚性は不十分なものである。また、TIPSMAの単独重合体のT_gは高いために、この防汚塗膜の塗膜硬度が高すぎる傾向にあり、船体鋼板の撓み、膨張や収縮に追従することができず、クラックが発生し易い。

[0018] また、上記特許文献1～7で開示されたTIPSAおよびTIPSMAの共重合体を含む塗料組成物では、防汚塗膜の塗膜消耗性および静置防汚性を改善するものの、防汚塗膜を海水に浸漬した場合（特に長期的に浸漬した場合）における外観特性や付着性や、塗料組成物の貯蔵安定性は依然としてバランスよく十分には改善されない。

[0019] このように、従来のトリオルガノシリル基を含有する加水分解性樹脂を含む塗料組成物では、防汚特性、外観特性および付着性を何れも良好に発揮する防汚塗膜を形成できるとともに、良好な貯蔵安定性も発揮することは不可能であり、各特性はトレードオフの関係にあった。

[0020] このような従来のトリイソプロピルシリル（メタ）アクリレートの重合体を含む防汚塗料組成物では解決できなかった点を鑑みて、本発明者らは、トリイソプロピルシリルメタクリレートとトリイソプロピルシリルアクリレートとの共重合体において、各モノマーから誘導される成分単位を特定比率に限定することで、防汚塗料組成物の長期貯蔵安定性、および該塗料組成物が

ら形成された塗膜の長期防汚性ならびに長期耐水性を良好かつバランスよく発揮できることを見出した。

[0021] すなわち、本発明は、長期貯蔵安定性に優れ、塗膜を形成した場合、長期防汚性および長期耐水性にも優れる防汚塗料組成物を提供することを目的としている。

[0022] また、該塗料組成物を用いて形成される、長期防汚性および長期耐水性に優れる防汚塗膜ならびに防汚基材、および長期防汚性および長期耐水性に優れる防汚基材の製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0023] 本発明に係る防汚塗料組成物は、トリイソプロピルシリルメタクリレート (i) から誘導される成分単位 (1) と、トリイソプロピルシリルアクリレート (ii) から誘導されるモノマー成分単位 (2) と、重合性二重結合を有する重合性モノマー (iii) (ただし、前記 (i) および (ii) を除く。) から誘導される成分単位 (3) とを有するシリルアクリル系共重合体 (A) を含む防汚塗料組成物であって、前記シリルアクリル系共重合体 (A) が、下記条件 1～2 を満たすことを特徴とする。

・条件 1 : 成分単位 (1) および成分単位 (2) の合計重量 ((1) + (2)) と、成分単位 (3) の含有重量との含有重量比 ([(1) + (2)] / (3)) が、50 / 50 ~ 90 / 10 である。

・条件 2 : 成分単位 (1) の含有重量と成分単位 (2) の含有重量との含有重量比 ((1) / (2)) は、50 / 50 を超え、95 / 5 以下である。

[0024] 本発明の防汚塗料組成物において、前記重合性モノマー (iii) は、重合性二重結合を有するエステル類または重合性二重結合を有するカルボン酸類であることが好ましい。

[0025] 本発明の防汚塗料組成物において、更に、ロジン類および／またはモノカルボン酸化合物 (B) を含有することが好ましい。

[0026] 本発明の防汚塗料組成物において、シリルアクリル系共重合体 (A) の含有重量 (W_A) とロジン類および／またはモノカルボン酸化合物 (B) の含有

重量 (W_B) との含有重量比 (W_A/W_B) が、 $99.9/0.1 \sim 30/70$ であることが好ましい。

[0027] 本発明の防汚塗料組成物において、さらに、銅化合物 (C)、有機防汚剤 (D)、その他添加剤 (E) [可塑剤 (e 1)、体質顔料 (e 2)、顔料分散剤 (e 3)、着色顔料 (e 4)、タレ止め剤 (e 5)、沈降防止剤 (e 6)、脱水剤 (e 7)]、溶剤 (F) からなる群から選択される少なくとも 1 種類以上を含むことが好ましい。

[0028] 本発明に係る防汚塗膜は、上記防汚塗料組成物を硬化させてなることを特徴とする。

[0029] 本発明に係る防汚基材は、上記防汚塗料組成物を、基材に塗布するか、または含浸させ、基材に塗布または含浸させた塗料組成物を硬化させて、基材上に防汚塗膜を形成してなることを特徴とする。

[0030] 本発明の防汚基材において、海水または淡水と接触することが好ましい。

[0031] 本発明の防汚塗膜において、基材が水中構造物、船舶および漁具からなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましい。

[0032] 本発明に係る防汚基材の製造方法は、上記防汚塗料組成物を、基材に塗布するか、または含浸させ、基材に塗布または含浸させた塗料組成物を硬化させて、基材上に防汚塗膜を形成することを特徴とする。

[0033] 本発明に係る、防汚塗料組成物の結合剤成分として用いるためのシリルアクリル系共重合体は、トリイソプロピルシリルメタクリレート (i) から誘導される成分単位 (1) と、トリイソプロピルシリルアクリレート (i i) から誘導されるモノマー成分単位 (2) と、重合性二重結合を有する重合性モノマー (i i i) (ただし、前記 (i) および (i i) を除く。) から誘導される成分単位 (3) とを有し、下記条件 1 ~ 2 を満たすことを特徴とする。

・条件 1 : 成分単位 (1) および成分単位 (2) の合計重量 ($(1) + (2)$) と、成分単位 (3) の含有重量との含有重量比 ($[(1) + (2)] / (3)$) が、 $50/50 \sim 90/10$ である。

・条件2：成分単位（1）の含有重量と成分単位（2）の含有重量との含有重量比（（1）／（2））は、50／50を超え、95／5以下である。

発明の効果

[0034] 本発明に係る防汚塗料組成物は、長期貯蔵安定性に優れ（特に、長期貯蔵中における粘度の上昇が小さく）、塗膜を形成した場合、長期防汚性（特に、静置防汚性）および長期耐水性（長期機械的特性：水中、特に海水中に長期的に浸漬された場合における塗膜の付着性、耐摩耗性、耐クラック性、およびワレなどの外観特性等）にバランスよく優れるといった効果を発揮する。また、本発明に係る防汚塗膜および防汚基材は、優れた長期防汚性および長期耐水性（長期機械的特性）をバランスよく発揮する。さらに、本発明に係る防汚基材の製造方法によれば、優れた長期防汚性および長期耐水性を発揮する防汚基材を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明に係る防汚塗料組成物、防汚塗膜および防汚基材、ならびに防汚基材の製造方法について詳細に説明する。

[防汚塗料組成物]

本発明の防汚塗料組成物(防汚塗料)は、特定のシリルアクリル系共重合体（A）を含有しているが、本発明の防汚塗料は、目的に応じて、任意成分を含んでいてもよい。

[0036] 1. シリルアクリル系共重合体（A）

このシリルアクリル系共重合体（A）は、トリイソプロピルシリルメタクリレート（i）から誘導される成分単位（1）と、トリイソプロピルシリルアクリレート（i i）から誘導されるモノマー成分単位（2）と、重合性二重結合を有する重合性モノマー（i i i）（ただし、前記（i）および（i i）を除く。）から誘導される成分単位（3）とを有するシリルアクリル系共重合体（A）である。

[0037] このシリルアクリル系共重合体は、下記条件1～2を満たすことを特徴としている。

条件1：成分単位（1）および成分単位（2）の合計重量（（1）＋（2））と、成分単位（3）の含有重量との含有重量比（〔（1）＋（2）〕／（3））が、塗膜加水分解性（消耗性）および静置防汚性等の向上の観点から、50／50～90／10であり、60／40～80／20であることが望ましい。

条件2：成分単位（1）の含有重量と成分単位（2）の含有重量との含有重量比（（1）／（2））が、塗膜耐水性（機械的特性）、塗膜加水分解性（消耗性）、静置防汚性および貯蔵安定性等の向上の観点から、50／50を超え、95／5以下であり、60／40～90／10であることが望ましい。

[0038] なお、便宜上、条件1および条件2における含有重量比を、それぞれ、含有重量比（I）、含有重量比（II）と称する場合がある。

[0039] このシリルアクリル系共重合体（A）は、塗装作業性、長期保存安定性、塗膜耐水性（機械的特性）、塗膜加水分解性（消耗性）、静置防汚性、塗膜外観等の向上の観点から、本発明の防汚塗料組成物中に、通常、10～50重量%、好ましくは、15～30重量%の量で含まれていることが望ましい。また、本発明の防汚塗料組成物の固形分（加熱残分、不揮発分）100重量%中に、通常5～50重量%、好ましくは、10～30重量%程度の量で含まれることが、塗装作業性、長期保存安定性、塗膜耐水性（機械的特性）、塗膜加水分解性（消耗性）、静置防汚性、塗膜外観等を向上できる点で望ましい。ここで、防汚塗料組成物に含まれる固形分（加熱残分）とは、防汚塗料組成物1.5gを、恒温槽内で、125℃の条件下で1時間保持して揮発分を除去して得られたものである。

[0040] 重合性二重結合を有する重合性モノマー（iii）は、トリイソプロピルシリルメタクリレート（i）およびトリイソプロピルシリルアクリレート（ii）を除くモノマーを意味し、重合性二重結合（たとえば、ビニル基や（メタ）アクリロイル基）を有し、前記（i）、（ii）あるいはモノマー（iii）と共重合する。

[0041] 重合性モノマー (i i i) は、重合性二重結合を有するエステル類、または重合性二重結合を有するカルボン酸類であることが好ましい。重合性モノマー (i i i) がこのような化合物であると、トリイソプロピルシリルメタクリレート (i) やトリイソプロピルシリルアクリレート (i i) との相溶性が良好であり、トリイソプロピルシリルメタクリレート (i) やトリイソプロピルシリルアクリレート (i i) との反応性が同程度であるために、各モノマーに由来する成分単位が均等に (ランダムに) 組み込まれ、溶剤に対しても相溶性が良好なシリルアクリル系共重合体 (A) を調製できる。すなわち、各モノマー間の重合反応性が極端に異なり、各モノマーが共重合し難い場合には、得られる重合体は、単独重合体または成分単位が不均一な共重合体であるといった不具合が発生するが、重合性モノマー (i i i) が上記のような化合物であると、このような不具合を低減し、安定的にシリルアクリル系共重合体 (A) を調製することができる。

[0042] 重合性モノマー (i i i) として用いられる上記エステル類およびカルボン酸類としては、上記トリイソプロピルシリルメタクリレート (i)、トリイソプロピルシリルアクリレート (i i) を除く、(メタ)アクリル酸エステル類、モノカルボン酸類、ジカルボン酸類またはこれらのハーフエステル (モノエステル) やジエステル、ビニルエステル類が挙げられる。なお、エステル類およびカルボン酸類以外の、重合性モノマー (i i i) としては、スチレン類が挙げられる。

[0043] 上記重合性モノマー (i i i) の具体例としては、たとえば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ラウリルエステル、(メタ)アクリル酸トリデシルエステル、(メタ)アクリル酸ステアリルエステル、(メタ)アクリル酸アリルエステル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ベンジルエステル、(メタ)アクリル酸イソボニルエステル、(メタ)アクリル酸メトキシエステル、(メタ)アクリル酸エトキシエステル、(メ

タ) アクリル酸グリシジルエステル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシエチルエステル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシプロピルエステル、(メタ) アクリル酸ヒドロキシブチルエステルなどの(メタ) アクリル酸エステル類；

(メタ) アクリル酸などのモノカルボン酸類；

イタコン酸、マレイン酸、コハク酸等のジカルボン酸類またはこれらのハーフエステル(モノエステル)やジエステル；

スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン類；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；

などが挙げられ、これらは単独または2種類以上用いられる。

[0044] また、シリルアクリル系共重合体(A)の重量平均分子量は、5000～100000であることが好ましく、10000～60000であることがより好ましい。重量平均分子量がこのような範囲にあるシリルアクリル系共重合体(A)を含む防汚塗料組成物は、塗膜を形成した場合、塗膜の加水分解性が良好であり、静置防汚性を一層向上できるとともに、より優れた長期機械的特性(水に長期的に浸漬された場合における、基材、下塗り塗膜等に対する本発明の防汚塗膜の付着性およびクラック等の外観特性など。)を発揮することができる。

[0045] なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によって測定され、標準ポリスチレン検量線を用いて求めた値である。分子量測定のGPC条件は以下のとおりである。

〈GPC条件〉

ポンプ：「HLC-8120GPC」(東ソー(株)製)

カラム：「SuperH2000+H4000」(東ソー(株)製、6mm(内径)、各15cm(長さ))

溶離液：テトラヒドロフラン(THF)

その他の条件

流速：0.500ml/min.

検出器 : R I

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 : 共重合体 (A) を含む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。

[0046] シリルアクリル系共重合体 (A) において、成分単位 (1) および成分単位 (2) の合計重量 ($(1) + (2)$) と、成分単位 (3) の含有重量との含有重量比 ($[(1) + (2)] / (3)$) (含有重量比 (I)) は、50/50~90/10であり、好ましくは55/45~85/15であり、より好ましくは60/40~80/20である。

[0047] 含有重量比 (I) の値が、上記の範囲にあると、良好な塗膜加水分解性 (消耗性)、静置防汚性、塗膜耐水性 (機械的特性) を有する防汚塗料組成物を得ることができる。

[0048] 成分単位 (1) の含有量と成分単位 (2) の含有量との含有重量比 ($(1) / (2)$) (含有重量比 (II)) は、50/50を超え、95/5以下であり、好ましくは55/45~90/10であり、より好ましくは60/40~85/15であり、特に好ましくは65/35~80/20である。

[0049] 含有重量比 (II) の値が、このような範囲にあると、防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜は、水、特に海水に浸漬した場合に、十分な塗膜消耗性 (更新性) を発揮できるために、良好な静置防汚性などの長期防汚性を示し、長期間に亘ってクラックの発生が少なくすることができる。

[0050] シリルアクリル系共重合体 (A) は、トリイソプロピルシリルメタクリレート (i) と、トリイソプロピルシリルアクリレート (ii) と、重合性二重結合を有する重合性モノマー (iii) とを公知の重合方法によって共重合させて調製される。重合方法としては、溶液重合、塊状重合、セミバッチ重合、懸濁重合、配位重合、リビング重合または乳化重合におけるラジカルまたはイオン重合等が挙げられる。

[0051] 中でも、シリルアクリル系共重合体（A）の生産性および製造作業性を向上し、低い粘度を有する共重合体（A）を調製できることを考慮すると、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸 n-ブチル等の汎用されている有機溶剤を用いて、前記（i）～（iii）を溶液重合することが好ましい。なお、このように、共重合体（A）の粘度が低い場合、防汚塗料組成物の粘度を低下させるために添加される溶剤の量を低減することができるために、VOC値を低減することができる。また、防汚塗料組成物の粘度を低減できることに起因して、塗料組成物の塗装作業性、防汚塗膜の外観性（レベリング性）等も向上させることができる。

[0052] なお、ラジカル重合触媒としては、公知のものを広く使用でき、例えば、特開2001-151830号公報[0099]欄等に記載されているような、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）、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリルなどのアゾ化合物や、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシオクトエートなどの過酸化物が挙げられる。

[0053] なお、重合反応に供されるモノマーである、前記（i）～（iii）の仕込み量（重量）の比率は、それぞれ、調製される共重合体に含まれる成分単位（1）～（3）の各含有量（重量）の比率と一致する傾向にある。したがって、上記条件1～2は、重合反応に供されるモノマーである、前記（i）～（iii）の仕込み量（重量）および仕込み重量比（（i）/（ii）や（（i）+（ii））/（（i）+（ii）+（iii）））に基づいて、含有重量比（1）および含有重量比（11）を所望の値に調整することができる。

[0054] 2. ロジン類またはモノカルボン酸化合物（B）

本発明の防汚塗料組成物は、該組成物から形成された防汚塗膜から該防汚剤の溶出を促進し、特に静置防汚性を向上させるという観点から、ロジン類またはモノカルボン酸化合物（B）が含まれていてもよい。ここで、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、不均化ロジン等のロジン誘導体などが挙げられ、モノカルボン酸化合物としては、脂肪族または脂環式のモノカルボン酸、これらのモノカルボン酸誘導体またはこれらの金属塩などが挙げられる。

[0055] モノカルボン酸化合物の具体例としては、ナフテン酸、シクロアルケニルカルボン酸、ビスシクロアルケニルカルボン酸、バーサチック酸、トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸、ステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、サリチル酸、およびこれらの金属塩などが挙げられる。

[0056] また、本発明の防汚塗料組成物において、共重合体（A）の含有重量（ W_A ）とロジンまたはモノカルボン酸化合物（B）の含有重量（ W_B ）との含有重量比（ W_A/W_B ）は、好ましくは99.9/0.1～30/70、より好ましくは、95/5～35/65、さらに好ましくは90/10～40/60である。上記含有重量比がこのような範囲にあると、防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜における研掃性（塗膜消耗性）を高める効果があり、防汚性（特に、静置防汚性）を向上できる。

[0057] 3. 銅化合物（C）

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜の防汚性を更に向上させるために、銅化合物（C）を更に含有してもよい。銅化合物としては、有機系または無機系の何れの銅化合物であってもよく、たとえば、亜酸化銅、チオシアン酸銅、キュプロニッケル、銅ピリチオン等が挙げられる。

[0058] また、本発明の防汚塗料組成物において、銅化合物（C）の含有量は、防汚塗膜の長期防汚性の向上という観点からは、共重合体（A）100重量部に対して、好ましくは10～800重量部、さらに好ましくは100～750重量部である。また、銅化合物（C）の含有量は、防汚塗料組成物（溶剤を含む。）100重量%に対して、通常0.1～70重量%、好ましくは、0.1～60重量%程度である。

[0059] 更に、これら銅化合物は、その総重量に基づいて2%以上の金属銅を含ま

ない銅化合物であることが好ましい。

[0060] 4. 有機防汚剤 (D)

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜の防汚性を更に向上させるため、特に植物性の海洋生物に対する防汚効果を向上させるために、有機防汚剤 (D) を更に含有することができる。有機防汚剤 (D) は、上記有機系の銅化合物を除き、防汚塗膜に防汚性を付与する有機化合物であれば特に限定されない。

[0061] 有機防汚剤 (D) としては、たとえば、ジンクピリチオン等の金属ピリチオン類、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、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、ピリジントリフェニルボラン、N, N-ジメチルジクロロフェニル尿素、2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタルニトリル、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ッド、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、テトラアルキルチラウムジスルフィド、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、2, 3ジクロロ-N-(2'-エチル-6'-メチルフェニル)マレイミドなどが挙げられる。

[0062] 本発明の防汚塗料組成物において、有機防汚剤 (D) の含有量は、防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜の長期防汚性、塗膜耐水性維持（機械的特性維持）の向上という観点からは、共重合体 (A) 100重量部に対して、好ましくは0.1~500重量部、さらに好ましくは0.5~300重量部である。また、有機防汚剤 (D) の含有量は、防汚塗料組成物(溶剤を含む。)100重量%に対して、通常0.1~30重量%、好ましくは、0.1~20重量%程度である。

[0063] 5. その他の添加剤 (E)

本発明の防汚塗料組成物は、可塑剤（e 1）、体質顔料（e 2）、顔料分散剤（e 3）、着色顔料（e 4）、タレ止め剤（e 5）、沈降防止剤（e 6）、脱水剤（e 7）からなる群から選択される少なくとも1種類の添加剤（E）を含有していてもよい。以下、これらの添加剤（E）について詳細に説明する。

[0064] 可塑剤（e 1）

本発明の防汚塗料組成物は、得られる防汚塗膜の耐クラック性を向上させるために、可塑剤（e 1）を含むことが好ましい。可塑剤（e 1）としては、塩化パラフィン（塩素化パラフィン）、石油樹脂類、ケトン樹脂、TCP（トリクレジルフォスフェート）、ポリビニルエチルエーテル、ジアルキルフタレート等が挙げられる。防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜の塗膜耐水性（機械的特性）、塗膜加水分解性（消耗性）の向上という観点からは、可塑剤（e 1）は、これらの中でも、塩化パラフィン（塩素化パラフィン）、石油樹脂類またはケトン樹脂であることが好ましい。なお、可塑剤（e 1）は、1種単独で使用されてもよいし、2種類以上組み合わせて使用されてもよい。

[0065] 塩化パラフィンは、直鎖状または分枝状の何れの分子構造を有してもよく、室温（例：23℃）条件下で液状でも固体状（たとえば粉末状）であってもよい。

[0066] また、塩化パラフィンは、一分子中、通常8～30個、好ましくは10～26個の平均炭素数を有している。このような塩化パラフィンを含む防汚塗料組成物は、クラック（割れ）やハガレ等の少ない防汚塗膜を形成することができる。なお、上記平均炭素数が8未満では、防汚塗膜においてクラックの発生を抑制する効果が不足することがあり、一方で、上記平均炭素数が30を超えると、防汚塗膜の加水分解性（更新性、研掃性）が小さくなり、結果として防汚性が劣ってしまうことがある。

[0067] また、塩化パラフィンにおいて、粘度（単位ポイズ、測定温度25℃）は、通常1以上、好ましくは1.2以上であり、比重（25℃）は、通常1.

0.5～1.80、好ましくは1.10～1.70である。

[0068] 塩化パラフィンの塩素化率（塩素含有量）は、塩化パラフィンを100重量%とした場合、通常35～70重量%であり、好ましくは35～65重量%である。このような塩素化率を有する塩化パラフィンを含む防汚塗料組成物は、クラック（割れ）、ハガレ等の少ない塗膜を形成することができる。このような塩化パラフィンの具体例としては、「トヨパラックス150」や「トヨパラックスA-70」（何れも東ソー（株）製）等が挙げられる。

[0069] また、石油樹脂類としては、C5系、C9系、スチレン系、ジクロロペンタジエン系、およびこれらの水素添加物などが挙げられる。石油樹脂類の具体例としては、「クイントン1500」や「クイントン1700」（何れも日本ゼオン（株）製）などが挙げられる。

[0070] 本発明の防汚塗料組成物において、可塑剤（e1）の含有量は、防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜の塗膜加水分解性（消耗性）、防汚性および塗膜耐水性（機械的特性）の向上という観点からは、共重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.1～300重量部、より好ましくは0.1～200重量部、さらに好ましくは0.1～150重量部である。

[0071] また、可塑剤（e1）の含有量は、防汚塗料組成物（溶剤を含む。）100重量%に対して、通常0.1～30重量%、好ましくは、0.1～20重量%程度である。

[0072] 体質顔料（e2）

体質顔料（e2）は、防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜の耐クラック性などの塗膜物性を向上することができる。

[0073] 体質顔料（e2）としては、たとえば、タルク、シリカ、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、硫酸バリウム等が挙げられる。これらの中でも、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、カリ長石、酸化亜鉛が好ましい。なお、炭酸カルシウムおよびホワイトカーボンは、それぞれ後述

する沈降防止剤（e 6）および艶消し剤としても使用される。

[0074] 本発明の防汚塗料組成物において、体質顔料（e 2）の含有量は、防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜の塗膜耐水性（機械的特性）、防汚性、塗膜加水分解性（消耗性）の向上という観点からは、共重合体（A）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50～300重量部である。

[0075] また、体質顔料（e 2）の含有量は、防汚塗料組成物（溶剤を含む。）100重量％に対して、通常0.1～50重量％、好ましくは、0.1～40重量％程度である。

[0076] 顔料分散剤（e 3）

顔料分散剤（e 3）としては、公知の有機系または無機系の各種顔料分散剤が挙げられる。顔料分散剤としては、脂肪族アミンまたは有機酸類（たとえば、「デュオミンTDO」（LION（株）製）、「Disperbyk 101」（BYK（株）製））が挙げられる。

[0077] 本発明の防汚塗料組成物において、顔料分散剤（e 3）の含有量は、防汚塗料組成物の塗料粘度を低減する効果や防汚塗膜の色分かれ防止効果の向上という観点からは、共重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.01～100重量部、より好ましくは0.01～50重量部である。
また、顔料分散剤（e 3）の含有量は、防汚塗料組成物（溶剤を含む。）100重量％に対して、通常0.1～10重量％、好ましくは、0.1～5重量％程度である。

[0078] 着色顔料（e 4）

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜の色調を調節したり、任意の色調を付与したりするために、着色顔料（e 4）を含んでいてもよい。

[0079] 着色顔料（e 4）としては、公知の有機系または無機系の各種着色顔料が挙げられる。有機系の着色顔料としては、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る。また、無機系の着色顔料とし

ては、ベンガラ、バライト粉、チタン白、黄色酸化鉄等が挙げられる。

[0080] また、本発明の防汚塗料組成物において、着色顔料（e 4）とともに、あるいは着色顔料（e 4）の代わりに、染料などの、着色顔料（e 4）を除く着色剤が含まれていてもよい。

[0081] 本発明の防汚塗料組成物において、着色顔料（e 4）の含有量は、防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜の、着色性、隠蔽性、暴露変色性、防汚性、塗膜耐水性（機械的特性）の向上という観点からは、共重合体（A）100重量部に対して、好ましくは0.01～100重量部、より好ましくは0.01～10重量部である。

[0082] また、着色顔料（e 4）の含有量は、防汚塗料組成物（溶剤を含む。）100重量％に対して、通常0.1～30重量％、好ましくは、0.1～20重量％程度である。

[0083] タレ止め剤（e 5）

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗料組成物を用いて基材を塗装する際に、該塗料組成物によるタレの発生を低減できるという観点から、タレ止め剤（e 5）（流れ止め剤ともいう）を含んでいてもよい。

[0084] タレ止め剤（e 5）としては、アマイドワックス、水添ヒマシ油ワックスや、これらの混合物、合成微粉シリカ等が挙げられる。中でも、タレ止め剤（e 5）は、アマイドワックスまたは合成微粉シリカであることが好ましい。タレ止め剤（e 5）としてアマイドワックスまたは合成微粉シリカを用いると、防汚塗料組成物の貯蔵安定性を向上させることや、防汚塗膜を形成した後、該防汚塗膜上に同種塗料組成物（防汚塗料組成物）または異種塗料組成物からなる塗膜（上塗塗膜）を形成した場合、該防汚塗膜と上塗塗膜との間の密着性（層間密着性、塗り重ね性）の低下を防ぐことが可能になる。

[0085] なお、タレ止め剤（e 5）の市販品としては、「ディスパロンA630-20XC」（楠本化成（株）製）や「ASAT-250F」（伊藤精油（株）製）が挙げられる。

[0086] 本発明の防汚塗料組成物において、タレ止め剤（e 5）の含有量は、共重

合体（A）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。また、タレ止め剤（e5）の含有量は、防汚塗料組成物（溶剤を含む。）100重量％に対して、通常0.1～20重量％、好ましくは、0.1～10重量％程度である。タレ止め剤（e5）の含有量をこのような範囲に設定すると、防汚塗料組成物の貯蔵安定性を向上させることや、防汚塗膜を形成した後、該防汚塗膜上に同種塗料組成物（防汚塗料組成物）または異種塗料組成物からなる塗膜（上塗塗膜）を形成した場合、該防汚塗膜と上塗塗膜との間の密着性（層間密着性、塗り重ね性）の低下を防ぐことが可能になる。

[0087] 沈降防止剤（e6）

本発明の防汚塗料組成物は、貯蔵中の塗料組成物において沈殿物の発生を防止でき、攪拌性も向上できるという観点から、沈降防止剤（e6）を含んでいてもよい。

[0088] 沈降防止剤（e6）としては、有機粘土系Al、CaまたはZnのアミン塩、ポリエチレン系ワックス、酸化ポリエチレン系ワックス等が挙げられる。中でも、沈降防止剤（e6）は、酸化ポリエチレン系ワックスであることが好ましい。なお、酸化ポリエチレン系ワックスの市販品としては、「ディスパロン4200-20X」（楠本化成（株）製）が挙げられる。

[0089] 本発明の防汚塗料組成物において、沈降防止剤（e6）の含有量は、共重合体（A）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。また、沈降防止剤（e6）の含有量は、防汚塗料組成物（溶剤を含む。）100重量％に対して、通常0.1～20重量％、好ましくは、0.1～10重量％程度である。沈降防止剤（e6）の含有量をこのような範囲に設定すると、防汚塗料組成物の貯蔵安定性を向上させることや、防汚塗膜を形成した後、該防汚塗膜上に同種塗料組成物（防汚塗料組成物）または異種塗料組成物からなる塗膜（上塗塗膜）を形成した場合、該防汚塗膜と上塗塗膜との間の密着性（層間密着性、塗り重ね性）の低下を防ぐことが可能になる。

[0090] 脱水剤 (e 7)

本発明の防汚塗料組成物は、貯蔵安定性が良好な共重合体 (A) を使用することにより優れた貯蔵安定性を有するが、必要に応じて脱水剤 (e 7) を添加することにより更に優れた長期貯蔵安定性を得ることが可能となる。脱水剤 (e 7) としては、無機系脱水剤として合成ゼオライト及び無水石膏・半水石膏からなる群から、更に有機系脱水剤としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、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であるポリアルコキシシラン類、オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル等のオルト蟻酸アルキルエステル類からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の脱水剤が好ましい。これらの脱水剤 (e 7) は、共重合体 (A) 100重量部に対して0.1～50重量部で含まれることが好ましい。

6. 溶剤 (F)

本発明の防汚塗料組成物は、共重合体 (A) などの分散性を向上させたり、該組成物の粘度を調整したりするために、必要に応じて、水または有機溶剤等の溶剤 (F) を含んでいてもよい。なお、本発明の防汚塗料組成物は、溶剤 (F) として、共重合体 (A) を調製する際に使用した溶剤を含んでいてもよいし、共重合体 (A) と必要に応じてその他の成分とを混合する際に、別途添加された溶剤を含んでいてもよい。

[0091] 有機溶剤としては、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、イソブタノール等の脂肪族（炭素数1～10、好ましくは2～5程度）の1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；等が挙げられる。

[0092] 本発明の防汚塗料組成物中の溶剤 (F) の含有量は、防汚塗料組成物100重量%とした場合、通常、20～80重量%、好ましくは、30～70重

量％であることが多い。

[0093] [防汚塗料組成物の製造方法]

本発明の防汚塗料組成物は、公知の方法を適宜利用して製造されてもよい。たとえば、共重合体（Ａ）と、必要に応じて、（Ｂ）～（Ｆ）成分とを、一度にあるいは任意の順序で攪拌容器に添加し、公知の攪拌・混合手段で各成分を混合して、溶剤中に分散または溶解させればよい。

[0094] なお、上記のように共重合体（Ａ）等を溶剤中に分散または溶解をした後に、アマイドワックス（たとえば、ディスパロン６３０－２０Ｘ等）を添加し、分散して（たとえば、１０～２０分間程度）、防汚塗料組成物を調製することが好ましい。得られた防汚塗料組成物を基材に塗布した際に、タレの発生を低減できるためである。

[0095] 攪拌・混合手段としては、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、ロスミキサー、プラネタリーミキサー、万能品川攪拌機などが挙げられる。

[0096] [防汚塗膜および防汚基材]

本発明の防汚塗膜は、本発明の防汚塗料組成物を、たとえば自然乾燥またはヒーター等の乾燥手段を用いて硬化させてなる。

[0097] また、本発明の防汚基材は、本発明の防汚塗料組成物を、基材（目的物、被塗装物）に、たとえばエアスプレー、エアレススプレー、刷毛、ローラー等の塗装手段を用いて塗布するか、または含浸させて、基材に塗布または含浸させた塗料組成物を、たとえば自然乾燥（室温程度の温度）または、ヒーター等の乾燥手段を用いて乾燥・硬化させて、基材上に防汚塗膜を形成してなる。

[0098] ここで、上記基材としては、特に限定されないが、好適には、海水または淡水に接触する基材であり、具体的には、各種発電所（火力、原子力）の給排水口や、湾岸道路、海底トンネル、港湾設備または運河・水路等の各種海洋・河川土木工事において使用される汚泥拡散防止膜等の水中構造物、ＦＲＰ船等の船舶（特に船舶の喫水部から船底部分）、漁業資材（ロープ、魚網

等の漁具、浮き子またはブイなど）が挙げられる。

[0099] それら基材の材質は、特に船舶では、鋼、アルミニウム、木材などが挙げられ、魚網等では、天然・合成繊維が挙げられ、また、浮き子、ブイ等では、合成樹脂製のものが挙げられ、水中にあって防汚性等が求められる基材である限り、その材質は、特に限定されない。

[0100] これらの基材の表面、特に基材が船底等の場合には、通常、鋼製基材の表面に防錆塗料等のプライマーを下塗りした後のプライマー処理基材の表面に、上記のような方法で、1回または複数回、本発明の防汚塗料組成物(防汚塗料)を塗布し、塗布または含浸(特に、基材が魚網等の場合)させた防汚塗料組成物を硬化させて防汚塗膜を形成すると、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に亘って防止する特性(防汚性、特に静置防汚性)に優れ、特に防汚塗膜に防汚成分(例、銅または銅化合物(C成分)、有機防汚剤(D成分))が含まれる場合、長期に亘って防汚成分を徐放することができる。

[0101] また、基材が船舶(特にその船底)、水中構造物等の場合には(通常、基材表面には、プライマー処理やエポキシ樹脂、ビニル樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料、の何れから形成された層を有する場合もある。)、その基材表面に、防汚塗料組成物を複数回塗布(厚塗り:乾燥膜厚100~600 μ m程度)し、得られる防汚基材は、優れた防汚性ととも、適度な可撓性および優れた耐クラック性をバランスよく発揮する。

[0102] なお、上記防汚基材を製造するに当たって、基材が劣化防汚塗膜付き鋼板や魚網等の場合には、基材表面に本発明の防汚塗料組成物を直接塗布あるいは含浸(魚網等の場合)してもよく、また、基材が鋼板生地の場合には、基材表面に防錆剤やプライマーなどの下地材を予め塗布して下地層を形成した後に、該下地層の表面に本発明の塗料組成物を塗布してもよい。また、本発明の防汚塗膜または従来の防汚塗膜が形成された基材の表面に、補修を目的として、本発明の防汚塗膜をさらに形成してもよい。

[0103] なお、防汚塗膜の厚さは特に限定されないが、基材が船舶や水中構造物で

ある場合、たとえば、 $30 \sim 250 \mu\text{m}$ /回程度である。

- [0104] このように、本発明の防汚塗膜を有する水中構造物は、長期間に亘って水棲生物の付着を防止できることに起因して、水中構造物の機能を長期間維持できる。また、本発明の防汚塗膜を有する魚網は、環境汚染の惧れが少ない上に、水棲生物の付着を防止できることに起因して網目の閉塞を防止できる。

実施例

- [0105] 以下、実施例に基づき、本発明について更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、「実施例」の項において、「%」とは、特に断りがない限り、重量%を示す。

- [0106] [製造例 A 1]

攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素導入管および滴下ロートを備えた反応容器に、キシレン 53 部を仕込み、窒素雰囲気下で、キシレンを攪拌機で攪拌しながら、常圧下に、反応容器内のキシレンの温度が 85°C になるまで加熱した。反応容器内のキシレンの温度を 85°C に維持しながら、TIP SMA (トリイソプロピルシリルメタクリレート) 75 重量部、TIP SA (トリイソプロピルシリルアクリレート) 5 重量部、EA (エチルアクリレート) 10 重量部および MMA (メチルメタクリレート) 10 重量部および AMBN (2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)) 1 重量部からなるモノマー混合物を、滴下ロートを用いて 2 時間かけて反応容器内に添加した。

- [0107] 次いで、さらに反応容器内に t-ブチルパーオキシオクトエート 0.5 重量部を加え、常圧下に、反応容器内の液温を 85°C に保持しながら、2 時間攪拌機で攪拌を続けた後、反応容器内の液温を 85°C から 110°C に上げて 1 時間加熱した後、反応容器内にキシレン 14 重量部を加えて、反応容器内の液温を低下させ、液温が 40°C になった時点で攪拌を止めて、シリル(メタ)アクリレート共重合体(重合体(A))を含む共重合体溶液(A1)を調製した。

[0108] 下記「（共）重合体溶液および（共）重合体の特性評価」に記載の試験条件に準拠して、得られた共重合体溶液（A 1）の加熱残分含有率（重量％）を算出し、該溶液に含まれる重合体の重量平均分子量（M_w）を測定した（結果を表 1 に示す）。

[0109]

[表1]

表 1	特許製造例		製造例A1	製造例A2	製造例A3	製造例A4	製造例A5	製造例A6	製造例A7	製造例A8	製造例A9	製造例A10	製造例A11	製造例A12	製造例A13	製造例A14	製造例A15	製造例A16
	重合体溶液番号		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
モノマー混合物	(1)	TIPSA(重量部)	75	70	60	50	45	42	40	37	35	33	30	28	25	23	20	18
	(1)	TIPSA(重量部)	5	10	20	30	35	38	40	42	45	48	50	52	55	58	60	62
	(1)	EA(重量部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	(1)	MMA(重量部)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
物性評価	反応開始剤		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	反応開始剤		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	0.5
	重合体溶液中の加熱残分率(重量%)		59.5	59.7	59.8	59.6	59.3	59.4	59.7	59.3	59.5	59.7	60.1	59.8	59.4	59.5	59.8	59.7
	重合体溶液の粘度(mPa・s)		31.151	32.404	30.228	28.507	31.293	30.334	31.383	31.975	32.741	27.770	30.333	30.251	29.766	31.561	30.012	28.321
物性評価	重合体溶液の粘度(mPa・s)		1.108	1.027	793	618	721	586	566	1.566	1.347	1.112	1.089	2.335	2.238	1.952	1.888	1.733
	(1)/(1) (重量比) * 1		93.8	87.5	75.0	62.5	62.5	56.3	52.5	85.7	71.4	57.1	52.86	91.7	83.3	66.7	58.3	53.33
	(1)/(1) (重量比) * 2		6.3	12.5	25.0	37.5	37.5	43.8	47.5	14.3	28.6	42.9	47.14	8.3	16.7	33.3	41.7	46.67
	((1)+(1))含有率(重量%) * 2		80	80	80	80	80	80	80	70	70	70	70	60	60	60	60	60

※ 1 (i)/(ii) = (i)の仕込み量 / (ii)の仕込み量

※ 2 ((i)/(ii))含有率(重量%) = ((i)の仕込み量 + (ii)の仕込み量) / ((i)の仕込み量 + (ii)の仕込み量) × 100

[0110] [製造例 A 2 ～ A 1 6 および製造例 B 1 ～ B 7]

製造例 A 1 において使用されたモノマー混合物の代わりに、表 1 または表 2 に示される組成を有するモノマー混合物を使用したことを除いては、製造例 A 1 と同様にして、シリル（メタ）アクリレート共重合体（重合体（A））を含むシリル（メタ）アクリレート（共）重合体溶液（A 1）を調製し、加熱残分を算出し、（共）重合体の重量平均分子量（Mw）を測定した。

[0111] なお、表 1 ～ 4 において、（共）重合体溶液 A 2 ～ A 1 6 および（共）重合体溶液 B 1 ～ B 7 は、それぞれ、製造例 A 2 ～ A 1 6 および製造例 B 1 ～ B 7 において得られた（共）重合体を含む溶液を示す。

[0112]

[表2]

樹脂製造例		製造例B1	製造例B2	製造例B3	製造例B4	製造例B5	製造例B6	製造例B7
重合体溶液番号		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
モノマー混合物	(i)	70		35	20	10	20	30
	(i i)		70	35	50	60	40	50
	(i i i)	10	10	10	10	10	10	10
		20	20	20	20	20	30	10
反応開始剤	AMB(重量部)	1	1.2	1.2	1	1	1.4	0.7
	AMB(重量部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	重合体溶液中の加熱残分率(重量%)	59.8	60.4	59.8	60.2	60.6	59.1	60.9
	重量平均分子量Mw	29,223	28,578	28,921	30,002	29,256	29,506	27,774
	重合体溶液の粘度(mPa・s)	1,924	484	992	808	563	1,254	561
物性評価	(i) / (i i) (重量比) * 1	100.0	0.0	50.0	28.6	14.3	33.3	37.5
	((i) + (i i)) 含有率 (重量%) * 2	0.0	100.0	50.0	71.4	85.7	66.7	62.5
		70	70	70	70	70	60	80

[0113] [実施例 1]

<防汚塗料組成物の調製>

ポリ容器（容量：1000ml）に、溶剤としてキシレン 18.2重量

部、およびB成分としてトリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸（50%キシレン溶液）4.0重量部を添加し、トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸がキシレンに均一に溶解するまでペイントシェーカーを用いて混合した。

[0114] 次いで、ポリ容器に、重合体溶液A1 18重量部を添加して、均一に分散または溶解するまでペイントシェーカーを用いて混合した後、さらにポリ容器に、添加剤（1）（タルクFC-1 3.0重量部、酸化亜鉛（亜鉛華3号）4.0重量部、亜酸化銅NC301 45重量部、ノバパームレッドF5RK 0.3重量部、チタン白R-5N 2.0重量部、銅ピリチオン 1.0重量部およびディスパロン4200-20X 2.0重量部）を添加して、1時間ペイントシェーカーを用いて攪拌してこれらの成分を分散させた。

[0115] 分散後、さらにディスパロン630-20X 2.5重量部を添加して、20分間ペイントシェーカーを用いて攪拌した後、濾過網（目開き：80メッシュ）で濾過して、残渣を除いて濾物（塗料組成物A1）を得た。なお、上記各種添加剤の製造元等については、表8に示す。

[0116] 得られた塗料組成物を用いて、下記「塗料特性評価」に記載の試験条件に準拠して、各種特性を評価した。得られた結果を表5に示す。

[0117] [実施例2～24および比較例1～9]

実施例1で使用された溶剤、重合体溶液、B成分および添加剤（1）を、表3～4に示されるように変更したことを除いては、実施例1と同様にして、塗料組成物を調製し、各種塗料特性を評価した。得られた結果を表5～6に示す。

[0118] なお、表5～6で示される塗料組成物A2～A24および塗料組成物B1～B9は、それぞれ、実施例2～24および比較例1～9で得られた塗料組成物を指す。

[0119]

[表3]

3 集

[illegible]

[0120] [表4]

表4

塗料組成物番号		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
重合体溶液	B1	18							B8	B9
	B2		18							9
	B3			18						9
	B4				18					
	B5					18				
	B6						18	18		
	B7								18	
B成分	トリメチルイソブチル シクロヘキセンカルボン 酸(50%キレン溶液)	4	4	4	4	4			4	4
	パーサチツク酸 ロジン						2			
その他の添加剤	亜鉛華3号	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	ナフトールレッドF5RK	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	チタン白R-5N	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	デイスパロン4200-20X	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	タルクFC-1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	銅ピリチオン	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	亜酸化銅NC301	45	45	45	45	45	45	45	45	45
デイスパロンA630-20X	4,5-ジクロロ-2-nオク チル-4-イソチアゾリン -3-オン					5	5	5	5	
	キレン	18.2	18.2	18.2	18.2	13.2	15.2	15.2	13.2	18.2
		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0121]

[表5]

表5

実施例	塗料組成物番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21	A22	A23	A24
促進塗膜劣化試験	1ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	4ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	5ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
塗膜消耗度試験	1ヶ月	2.1	3.3	4.1	3.7	5.7	3.7	3.7	4.5	4	4.2	5.9	6.1	2.5	4.5	4.7	3.2	3.1	3.5	3.7	1.2	1.2	1.4	1.8	2
	2ヶ月	3.6	4	5.1	5.9	9.8	5.7	5.5	8.9	7	7.7	9.9	10.4	3.8	6.9	7.1	3.9	3.9	4.1	4.5	3.5	3.6	4	3.9	4
	3ヶ月	4.5	5.3	5.9	7.9	14.3	6.8	7.5	13.3	8.3	9.8	14.7	15.7	5.1	10.1	10.5	5.1	5.5	5.6	5.8	4.2	4.5	4.9	5.2	5.5
	4ヶ月	5.1	7	9.1	10.3	19.7	9.8	9.9	18.9	10.8	12.3	19.7	21.3	7.8	13.7	14.1	7.3	7.6	8	9.1	4.9	5.1	5.3	7.4	7.8
	5ヶ月	7	10.3	13.5	14.2	26.7	14	13.3	24.5	14.2	15.7	24.8	26.7	11.1	16.9	17.5	9.9	10.6	10.9	11.3	6.7	6.8	7	8.8	9.2
	6ヶ月	8.6	13.7	18.3	18.5	30.5	19.7	18.3	29.8	17.9	20.2	29.8	33.5	14.6	21.2	24.9	11	12.3	13.1	13.8	8.3	8.7	9.5	9.9	10.5
	7ヶ月	11.4	15.7	22.3	23.5	36.7	23	22.1	35.6	23.5	24.5	36.6	40.9	18.2	26.3	30.1	15.5	17.2	18.8	19.3	10.9	11.3	12.1	13.8	13.9
	8ヶ月	13.9	18.7	26.7	28.7	42.3	27.5	26.3	40.3	28.6	29.8	42.3	46.8	22.4	30.9	33.5	18.4	19.8	20.5	21	13.5	13.7	14.3	15.8	16.6
	9ヶ月	16.5	22.3	31.5	34.5	48.9	32.5	29.5	46.5	33.9	35.7	47.8	53.2	26.8	34.2	38.9	22	23.6	24.6	26.6	15.9	16.3	17.4	18.3	19.1
	10ヶ月	22.3	28.3	36.7	39.8	55.8	37.8	35.7	52.3	39.9	40.1	53.1	59.8	30.3	38.3	43.3	27.9	28.8	30	32.8	20.1	20.4	22	23.1	24.8
	11ヶ月	25	36.9	40.8	44.3	61.3	42.1	44.5	59.8	47.3	45.6	59.9	65.8	36.3	45.8	50.3	34.8	35.5	36.9	38.6	22.6	22.9	24.8	26.9	28.5
	12ヶ月	27.3	42.4	46.3	49.8	68.8	48.9	51.8	67.8	53.2	50.8	66.5	72.3	44.1	54.5	56.3	40.7	42.1	44.3	46.3	24.9	25.3	27.5	28.9	30
	月平均消耗量(μm)	2.3	3.5	3.9	4.2	5.7	4.1	4.3	5.7	4.4	4.2	5.5	6.0	3.7	4.5	4.7	3.4	3.5	3.7	3.9	2.1	2.1	2.3	2.4	2.5
	12ヶ月後の塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐腐防汚性試験	1ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	2ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	3ヶ月	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5	0	0	0
	4ヶ月	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0.5	0.5	0.5	0	0
	5ヶ月	0.5	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
劣化試験	初期粘度(Ku)	86	85	82	84	81	84	85	83	82	86	83	81	81	83	83	83	83	82	81	84	85	86	86	81
	50℃3ヶ月貯蔵後の粘度(Ku)	87	86	83	85	83	86	87	86	86	86	84	83	85	88	93	84	87	90	98	85	86	88	92	98
	粘度上昇度合い(Ku)	+1	+1	+1	+1	+2	+2	+2	+3	+4	0	+1	+2	+4	+6	+10	+1	+4	+8	+17	+1	+1	+2	+6	+17

[0122] [表6]

表6

	比較例	塗料組成物番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		1ヶ月	2ヶ月	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9
促進塗膜劣化試験	浸漬期間	外観(クラック)		3	0	0	0	0	0	0	0	0
		付着性		2	0	0	0	0	0	0	0	0
		外観(クラック)		3	0	0	0	2	0	0	0	0
		付着性		2	0	0	0	2	0	0	0	0
		外観(クラック)		3	3	1	2	2	3	0	3	3
塗膜消耗度試験	浸漬期間	付着性		2	2	1	2	2	2	0	2	2
		外観(クラック)		3	3	2	2	2	3	1	3	3
		付着性		2	2	2	2	2	2	1	2	2
		外観(クラック)		3	3	3	3	3	3	3	3	3
		付着性		2	2	2	2	2	2	2	2	2
		1ヶ月		1.7	5.5	3.6	4.9	5.2	2.7	3.1	2.9	3.3
		2ヶ月		3.2	11.3	4.3	9.3	10.3	5.5	4.9	7.5	5.7
		3ヶ月		3.9	18.7	5.6	15	16.2	10.1	8.9	11.9	8.7
		4ヶ月		4.7	25.3	8.2	20.9	23.1	12.7	11.3	13.8	12.3
		5ヶ月		6.7	31.9	11	29.1	29.8	18.1	15.4	18.9	15.7
		6ヶ月		8.3	38.7	13.9	34.1	36.4	20.7	18.9	22.2	20.5
		7ヶ月		10.7	46	19.3	40.2	44.6	26.3	23.4	27.5	24.3
		8ヶ月		12.3	55.3	22.1	46.9	52.7	32.3	28.8	34.1	31.6
		9ヶ月		14.7	68.3	26	55.3	64.7	38.7	34.7	40.1	36.7
		10ヶ月		16.7	91.3	32.3	72.5	87.5	51.2	39.8	53.2	43.5
		11ヶ月		19.3	122.5	37.9	93.1	105.9	62.8	43.6	66.6	50.5
静置防汚性試験	浸漬期間	12ヶ月		22.8	151.3	47.5	118.5	129.5	83.2	49.7	85.8	58.9
		月平均消耗量(μm)		1.9	12.6	4.0	9.9	10.8	6.9	4.1	7.2	4.9
		12ヶ月後の塗膜外観		クラック発生	クラック発生	クラック発生	クラック発生	クラック発生	クラック発生	クラック発生	クラック発生	クラック発生
		1ヶ月		0	0	0	0	0	0	0	0	0
		2ヶ月		0.5	0	0	0	0	0	0	0	0
		3ヶ月		0.5	0.5	0	0	0	0	0	0	0.5
		4ヶ月		1	0.5	0	0	0	0.5	0	0.5	0.5
		5ヶ月		2	0.5	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		6ヶ月		3	0.5	0.5	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		初期粘度(Ku)		87	82	82	81	84	83	84	83	84
貯蔵安定試験	50°C3ヶ月貯蔵後の粘度(Ku)			88	116	110	114	112	113	108	109	113
		粘度上昇度合い(Ku)		+1	+34	+28	+33	+28	+30	+24	+26	+29

[0123] [(共) 重合体溶液および (共) 重合体の特性評価]

(1) (共) 重合体溶液中の加熱残分の含有率

(共) 重合体溶液 1.5 g (X_1 (g)) を、恒温槽内で、1 気圧、108℃の条件下で3時間保持して揮発分を除去して加熱残分（不揮発分）を得た。次いで、残った加熱残分（不揮発分）の量 (X_2 (g)) を測定し、下記式に基づいて、(共) 重合体溶液に含まれる加熱残分の含有率 (%) を算出した。

[0124] 加熱残分の含有率 (%) = $X_2 / X_1 \times 100$

(2) (共) 重合体の平均分子量

(共) 重合体の重量平均分子量 (M_w) を下記条件における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-8120GPC」（東ソー（株）製）
カラム : 「SuperH2000+H4000」（東ソー（株）製、6mm（内径）、各15cm（長さ））
溶離液 : テトラヒドロフラン（THF）
流速 : 0.500 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（共）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。

[0125] (3) (共) 重合体溶液の粘度

E型粘度計〔東機産業（株）製〕を用いて液温25℃の（共）重合体溶液の粘度（単位：mPa・s）を測定した。

[0126] (4) 塗膜促進劣化試験（塗膜外観および付着性の評価）

サンドブラスト板（150mm×70mm×1.6mm）上に、アプリケーションターを用いて、エポキシ系塗料（エポキシAC塗料、商品名「バンノー5

00」、中国塗料（株）製）を乾燥膜厚で150 μ mになるように塗布し、硬化させて硬化塗膜（150 μ m）を形成させ、次いで、該硬化塗膜上に、アプリケーションを用いて、エポキシバインダー塗料（商品名「バンノー500N」、中国塗料（株）製）を乾燥膜厚で100 μ mになるように塗布し、硬化させて硬化塗膜（100 μ m）を形成して試験板を調製した。

[0127] 次いで、試験板上に（エポキシバインダー塗料から形成された硬化塗膜表面に）、上記実施例および比較例の各塗料組成物を、アプリケーションを用いて、乾燥膜厚で150 μ mとなるように塗布して、23℃、1日間乾燥させて防汚塗膜（150 μ m）を形成し、さらに、該防汚塗膜表面に、前記塗料組成物を乾燥膜厚で150 μ mとなるように塗布して、23℃、7日間乾燥させて防汚塗膜を形成して、防汚塗膜付試験板を調製した。

[0128] 得られた防汚塗膜付試験板を、50℃人工海水に浸漬し、浸漬後から1月毎に、下記評価基準に基づいて塗膜外観および付着性を調査した。

[0129] 外観評価

防汚塗膜付試験板の防汚塗膜面を目視で割れの度合いを観察し、下記表に示されるJIS K5600-8-4に準拠して評価した。

[0130] [表7]

表7

評価点(RN)	割れの量の等級
0	なし
1	密度1
2	密度2
3	密度3

[0131] 付着性評価

NTカッターを使用し、防汚塗膜付試験板の防汚塗膜面に、4mm間隔で縦横に各4本の切れ目を入れ9個の升目を作成し、その升目が作成された塗膜表面にセロテープ（登録商標）を圧着させた後、すばやく剥離し、升目を観察した。次いで、9個の升目の面積を100%とした場合における、剥離操作後の升目において残存している塗膜の面積（残存面積）の比率（%）を

算出し、下記評価基準に基づいて付着性を評価した。

[付着性の評価基準]

0：塗膜の残存面積が95%以上である。

1：塗膜の残存面積が75～95%未満である。

2：塗膜の残存面積が50～75%未満である。

3：塗膜の残存面積が50%未満である。

[0132] (5) 塗膜消耗性試験

実施例および比較例で得られた各塗料組成物を硬質塩化ビニル板（50 mm×50 mm×1.5 mm）に乾燥膜厚150 μmになるようにアプリケーションで塗布し乾燥させて試験板を作製した。

[0133] 得られた試験板を、回転ドラムに取り付け、該回転ドラムを海水中に浸漬して、海水温度30℃の条件下で周速15ノットで回転させ、1ヶ月毎の消耗膜厚を測定した。また、浸漬開始から12ヶ月後までの月平均塗膜消耗量を算出し、浸漬開始から12ヶ月後における塗膜外観を観察し、下記評価基準に基づいて評価した。

[塗膜外観の評価基準]

○：防汚塗膜表面には、クラックが生じていない。

クラック発生：防汚塗膜表面に、クラックが生じている。

[0134] (6) 静置防汚性試験

サンドブラスト板（300 mm×100 mm×3.2 mm）上に、エアスプレーを用いて、エポキシ系塗料（エポキシAC塗料、商品名「バンノー500」、中国塗料（株）製）を乾燥膜厚で150 μmになるように塗布し、硬化させて硬化塗膜（150 μm）を形成させ、次いで、該硬化塗膜上に、エアスプレーを用いて、エポキシバインダー塗料（商品名「バンノー500N」、中国塗料（株）製）を乾燥膜厚で100 μmになるように塗布し、硬化させて硬化塗膜（100 μm）を形成して試験板を調製した。

[0135] 次いで、試験板上に（エポキシバインダー塗料から形成された硬化塗膜表面に）、上記実施例および比較例の各塗料組成物を、エアスプレーを用いて

、乾燥膜厚で $150\mu\text{m}$ となるように塗布して、 23°C 、1日間乾燥させて防汚塗膜（ $150\mu\text{m}$ ）を形成し、さらに、該防汚塗膜表面に、前記塗料組成物を乾燥膜厚で $150\mu\text{m}$ となるように塗布して、 23°C 、7日間乾燥させて防汚塗膜を形成して、防汚塗膜付試験板を調製した。

[0136] 得られた防汚塗膜付試験板を、長崎県長崎湾内に静置浸漬し、浸漬後から1月毎に、試験板の防汚塗膜の全面積を100%とした場合における水棲生物が付着している防汚塗膜面積（付着面積）の比率（%）を測定し、下記評価基準に基づいて静置防汚性を評価した。

[評価基準]

0：付着面積が0%である。

0.5：付着面積が0～10%である。

1：付着面積が10～20%未満である。

2：付着面積が20～30%未満である。

3：付着面積が30～40%未満である。

4：付着面積が40～50%未満である。

5：付着面積が50～100%である。

[0137] （7）貯蔵安定性試験

実施例および比較例で調製された直後（1日以内）の各塗料組成物の、 23°C における粘度（初期粘度（ K_u ））を、JIS K 5400に基づいてストーマ粘度計を用いて測定した。また、各塗料組成物を 50°C の恒温器内で3ヶ月貯蔵した後、各塗料組成物の 23°C における粘度（貯蔵後の粘度（ K_u ））を、JIS K 5400に基づいてストーマ粘度計を用いて測定した。次いで、下記式に基づいて、粘度上昇度合いを算出した。

[0138] [数1]

粘度上昇度合い＝貯蔵後の粘度（ K_u ）－初期粘度（ K_u ）

[0139]

[表8]

表8

品名	メーカー	性状その他	固形分 (重量%)
タルクFC-1	福岡タルク	体質顔料	100
酸化亜鉛	九州白化学	体質顔料	100
ノバパームレッドF5RK	Clariant North America	有機赤顔料	100
カッパ-オマジン(銅ピリチオン)	アーチケミカル	有機防汚剤	100
4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-インソアゾリン-3-オン	ローム&ハース	有機防汚剤	30
ロジン	中国産	溶出助剤	100
Dis630-20XC	楠本化成	タレ止め剤	20
Dis4200-20X	楠本化成	沈降防止剤	20
亜酸化銅NC-301	日進ケムコ	防汚剤	100
チタン白R-5N	堺化学工業	着色顔料	100
パーサチツク酸	リゾリューションネーテラルランド社	溶出助剤	100

[0140] 以上、実施の形態を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記によ

って限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

[0141] この出願は、2011年11月14日に出願された日本出願特願2011-248877を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

産業上の利用可能性

[0142] 本発明は、防汚塗料組成物、防汚塗膜に適用することができるため、防汚基材に利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] トリイソプロピルシリルメタクリレート (i) から誘導される成分単位 (1) と、トリイソプロピルシリルアクリレート (i i) から誘導される成分単位 (2) と、重合性二重結合を有する重合性モノマー (i i i) (ただし、前記 (i) および (i i) を除く。) から誘導される成分単位 (3) とを有するシリルアクリル系共重合体 (A) を含む防汚塗料組成物であって、前記シリルアクリル系共重合体 (A) が、下記条件 1 ~ 2 を満たすことを特徴とする防汚塗料組成物。
- ・条件 1 : 成分単位 (1) および成分単位 (2) の合計重量 ((1) + (2)) と、成分単位 (3) の含有重量との含有重量比 ([(1) + (2)] / (3)) は、50 / 50 ~ 90 / 10 である。
 - ・条件 2 : 成分単位 (1) の含有重量と成分単位 (2) の含有重量との含有重量比 ((1) / (2)) は、50 / 50 を超え、95 / 5 以下である。
- [請求項2] 前記重合性モノマー (i i i) は、重合性二重結合を有するエステル類または重合性二重結合を有するカルボン酸類であることを特徴とする請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項3] さらに、ロジン類および／またはモノカルボン酸化合物 (B) を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項4] 前記シリルアクリル系共重合体 (A) の含有重量 (W_A) と前記ロジン類および／またはモノカルボン酸化合物 (B) の含有重量 (W_B) との含有重量比 (W_A / W_B) が、99.9 / 0.1 ~ 30 / 70 であることを特徴とする請求項 3 に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項5] さらに、銅化合物 (C)、有機防汚剤 (D)、その他添加剤 (E) [可塑剤 (e 1)、体質顔料 (e 2)、顔料分散剤 (e 3)、着色顔料 (e 4)、タレ止め剤 (e 5)、沈降防止剤 (e 6)、脱水剤 (e 7)]、溶剤 (F) からなる群から選択される少なくとも 1 種類以上を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の防汚塗料

組成物。

[請求項6] 請求項1～5の何れか一項に記載の防汚塗料組成物を硬化させてなることを特徴とする防汚塗膜。

[請求項7] 請求項1～5の何れか一項に記載の防汚塗料組成物を、基材に塗布するか、または含浸させ、基材に塗布または含浸させた塗料組成物を硬化させて、基材上に防汚塗膜を形成してなることを特徴とする防汚基材。

[請求項8] 海水または淡水と接触することを特徴とする請求項7に記載の防汚基材。

[請求項9] 前記基材が、水中構造物、船舶および漁具からなる群から選択される少なくとも一つであることを特徴とする請求項7または8に記載の防汚基材。

[請求項10] 請求項1～5の何れか一項に記載の防汚塗料組成物を、基材に塗布するか、または含浸させ、基材に塗布された塗料組成物または含浸した塗料組成物を硬化させて、基材上に防汚塗膜を形成することを特徴とする防汚基材の製造方法。

[請求項11] トリイソプロピルシリルメタクリレート (i) から誘導される成分単位 (1) と、トリイソプロピルシリルアクリレート (i i) から誘導される成分単位 (2) と、重合性二重結合を有する重合性モノマー (i i i) (ただし、前記 (i) および (i i) を除く。) から誘導される成分単位 (3) とを有し、下記条件1～2を満たす、防汚塗料組成物の結合剤成分として用いるためのシリルアクリル系共重合体。

- ・条件1：成分単位 (1) および成分単位 (2) の合計重量 ((1) + (2)) と、成分単位 (3) の含有重量との含有重量比 ([(1) + (2)] / (3)) は、50 / 50 ~ 90 / 10 である。
- ・条件2：成分単位 (1) の含有重量と成分単位 (2) の含有重量との含有重量比 ((1) / (2)) は、50 / 50 を超え、95 / 5 以下である。