明　細　書

発明の名称 ：

防汚塗料組成物、防汚塗膜、ならびに防汚塗膜の加水分解速度の制御方法

技術分野

[0001] 本発明は、防汚塗料組成物に関し、より詳しくは、水中における加水分解速度が一定である防汚塗膜を形成できる防汚塗料組成物に関する。また、本発明は、当該防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜、ならびに防汚塗膜の水中における加水分解速度を制御する方法に関する。

背景技術

[0002] 船舶、養殖を始めとする各種魚網、港湾施設、オイルフェンス、配管材料、橋梁、浮標、工業用水系施設、海底基地等の水中構造物は、生物が生息する水中に常時さらされているため、時間の経過により、バクテリア等の微生物が付着し、また、これを食料とする、たとえば、フジツボ、イガイ、アオサ、珪藻等の動植物が付着する。これらの微生物および動植物により、水中構造物の表面が覆われると、当該部分の腐食、船舶の海水摩擦抵抗の増大による船舶燃費の低下、漁網の目詰まりによる魚介類の大量ヘイ死、浮標の浮力低下による沈降、作業能率の低下等の被害が発生する。

[0003] これら有害生物の付着を防止する方法としては、水中構造物表面に、１種以上の防汚剤とバインダ樹脂とを含有する防汚塗料を塗装し、該表面に防汚塗膜を形成する方法が一般的である。現在までに、防汚剤として有効な、様々な種類の防汚成分が見出され、実用化されている。そのなかで、亜酸化銅（Cu_2O）は、フジツボ等の動物の付着を効果的に防止できる耐動物性防汚剤として知られており、しばしば用いられる防汚剤の１つである。防汚剤として亜酸化銅を用いた、あるいは亜酸化銅と藻類に対する防汚効果を持つ他の防汚剤とを併用した種々の防汚塗料が提案されている。

[0004] たとえば、特開平１０－２９８４５５号公報（特許文献１）には、亜酸化銅と、ビス（２－ピリジンチオール－１－オキシド）銅塩と、２，４，５，

６－テトラクロロイソフタロニトリル、Ｎ，Ｎ－ジメチル－ジクロロフェニル尿素、ジンクジメチルジチオカルバメートから選択されるいずれか１種の化合物とを含有する防汚塗料組成物が開示されている。また、特開２００１－３４２４３２号公報（特許文献２）には、防汚剤としての、亜酸化銅と４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－３（２Ｈ）－イソチアゾリンとの組み合わせ、亜酸化銅と２－ピリジンチオール－１－オキシド亜鉛塩との組み合わせ、および、亜酸化銅と２－ピリジンチオール－１－オキシド銅塩とジンクエチレンビスジチオカーバメートとの組み合わせ等が開示されている。

[0005] 一方、防汚塗料に用いるバインダ樹脂としては、近年、水中浸漬により防汚塗膜が徐々に加水分解されることにより自己研磨され、これによって長期にわたって防汚性を発揮できることから、樹脂側鎖に、たとえば金属含有基などの加水分解性基を有する加水分解性樹脂が用いられるようになっている（上記特許文献１および２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平１０－２９８４５５号公報

特許文献2：特開２００１－３４２４３２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 亜酸化銅（Cu_2O）は、特に耐動物性防汚剤として有効な防汚成分であるが、亜酸化銅を用いて十分に高い防汚性を有する防汚塗料組成物を得るためには、通常、亜酸化銅の配合量を多くする必要がある。しかしながら、多量の亜酸化銅とバインダ樹脂としての加水分解性樹脂とを含有する防汚塗料組成物においては、形成された防汚塗膜の水中での加水分解速度が一定とならず、安定して高い防汚性を発揮できないという問題があった。具体的には、加水分解性樹脂が有する加水分解性基の種類によっては、水中浸漬の初期段階では比較的一定の加水分解速度を示しても、一定の水中浸漬期間を経て急

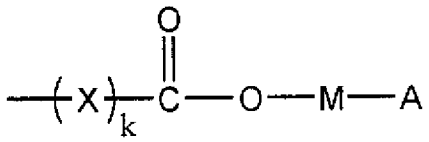
激に加水分解速度が上昇したり、あるいは、水中浸漬後しばらくの間は一定の加水分解速度を示すものの、その後は加水分解速度が低下し、塗膜の自己研磨がほとんど進行しなくなることがあった。

[0008] そこで本発明の目的は、長期間にわたって一定の速度で加水分解される防汚塗膜を形成することが可能であり、もって高い防汚性を長期間にわたって（たとえば船舶航行時の全期間にわたって）安定して発揮することができる防汚塗料組成物を提供することである。また、本発明の他の目的は、当該防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜、ならびに当該防汚塗料組成物を用いた、防汚塗膜の水中における加水分解速度の制御方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、４－ブロモ－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－カルボニトリルを含む２種以上の防汚剤と、下記一般式（１）：

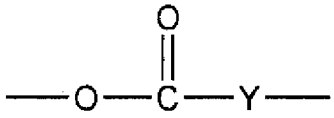
[0010] [化1]



(1)

[0011] （上記一般式（１）中、Ｘは、

[0012] [化2]



[0013] で表される基であり、ｋは０または１であり、Ｙは炭化水素であり、Ｍは２価金属であり、Ａは一塩基酸の有機酸残基を表す。）で表される基を側鎖に有するアクリル樹脂と、を含有する防汚塗料組成物を提供する。

[0014] 上記防汚剤は、４－ブロモ－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－カルボニトリルである第１の防汚剤と、ジンクピリチオン、銅ピリチオン、ピリジントリフェニルボラン、１，

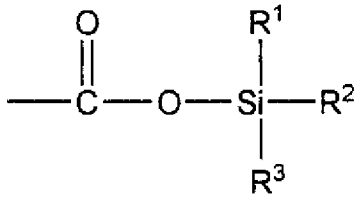
１－ジクロロ－Ｎ－［（ジメチルアミノ）スルホニル］－１－フルオロ－Ｎ－フェニルメタンスルフェンアミド、１，１－ジクロロ－Ｎ－［（ジメチルアミノ）スルホニル］－１－フルオロ－Ｎ－（４－メチルフェニル）メタンスルフェンアミド、Ｎ’－（３，４－ジクロロフェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジメチル尿素、Ｎ’－ｔｅｒｔ－ブチル－Ｎ－シクロプロピル－６－（メチルチオ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジアミン、および、４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オンからなる群から選択される少なくとも１種である第２の防汚剤と、を含むことが好ましい。

[0015] 第１の防汚剤の含有量と前記第２の防汚剤の含有量との比は、質量比で、１／１５～１／１の範囲内であることが好ましい。

[0016] 本発明の防汚塗料組成物は、上記防汚剤として亜酸化銅を含んでいなくてもよい。

また、上記アクリル樹脂は、側鎖に、下記一般式（２）：

[0017] [化3]



(2)

[0018] （上記一般式（２）中、R^1、R^2、R^3は、同一または異なって、炭素数１～２０の炭化水素残基を表す。）で表される基をさらに有していてもよい。

[0019] また、本発明は、上記本発明の防汚塗料組成物を用いて形成された防汚塗膜を提供する。さらに、本発明は、被塗物表面に形成された防汚塗膜の水中における加水分解速度を制御する方法を提供する。本発明の制御方法は、防汚塗膜を形成する塗料組成物として、上記本発明の防汚塗料組成物を用いることを特徴とする。

発明の効果

[0020] 本発明の防汚塗料組成物によれば、長期間にわたって一定の速度で加水分解される防汚塗膜を形成することができるので、高い防汚性能を長期間にわ

たって安定して発揮することができる。また、本発明の防汚塗料組成物によれば、長期防汚性に優れるとともに、耐クラック性に優れた防汚塗膜を形成することができる。本発明の防汚塗料組成物は、船舶、養殖を始めとする各種魚網、港湾施設、オイルフェンス、配管材料、橋梁、浮標、工業用水系施設、海底基地等の水中構造物表面を防汚するための防汚塗料として好適に用いることができる。

[0021] また、本発明の加水分解速度の制御方法によれば、被塗物表面に形成された防汚塗膜の水中における加水分解速度を一定にすることができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]防汚性試験（生物付着試験）後（浸漬２４ヶ月後）における試験板表面の状態の例を示す写真である。

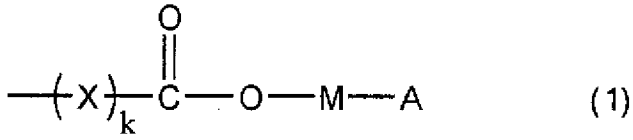
発明を実施するための形態

[0023] 本発明の防汚塗料組成物は、バインダ樹脂である特定の加水分解性基を有する加水分解性樹脂と、４－ブロモ－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－カルボニトリルである第１の防汚剤と、第１の防汚剤とは異なる１種または２種以上の防汚剤とを含む。このような防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜は、水中、特には海水中において、長期間にわたり一定の速度で加水分解する。したがって、本発明の防汚塗料組成物によれば、高い防汚性能を長期間にわたって安定して発揮する塗膜を得ることができる。さらに、本発明の防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜は、長期防汚性に優れるとともに、耐クラック性にも優れている。たとえば、防汚塗料組成物が船舶等に適用される場合、一定期間海水に浸漬後、陸揚げされるというサイクルを繰り返すため、防汚塗膜には、かかる条件下にも耐え得る可とう性が要求されるが、本発明によれば、このようなサイクルを繰り返してもクラックが生じにくい防汚塗膜を形成することが可能である。以下、本発明の防汚塗料組成物中に含まれる各成分について詳細に説明する。

[0024] ＜バインダ樹脂＞

本発明の防汚塗料組成物に用いるバインダ樹脂は、下記一般式（１）：

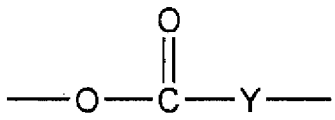
[0025] [化4]



(1)

[0026] で表される基を側鎖に有するアクリル樹脂（以下、アクリル樹脂（Ａ）と称する）である。ここで、式中、Ｘは、

[0027] [化5]



[0028] で表される基であり、ｋは０または１であり、Ｙは炭化水素であり、Ｍは２価金属であり、Ａは一塩基酸の有機酸残基を表す。

[0029] 一般に、アクリル樹脂（Ａ）は、上記一般式（１）で表される基が有する金属エステル結合の加水分解性に起因して、水中（特には海水中）において徐々に加水分解する性質を示す。したがって、このようなアクリル樹脂をバインダ樹脂とする防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜は、水中浸漬によりその表面が自己研磨され、これにより、防汚成分（防汚剤ならびに金属エステル結合の加水分解により生成した金属成分および有機酸分）が塗膜表面から放出され続けるようになるため、塗膜が完全に消耗されるまでの間、防汚性能を示すこととなる。

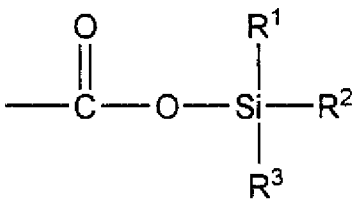
[0030] しかしながら、本発明者らの検討により、アクリル樹脂（Ａ）をバインダ樹脂とし、亜酸化銅を防汚剤の主成分として含有する防汚塗料組成物からなる防汚塗膜は、水中浸漬後しばらくの間は一定の加水分解速度を示すものの、その後は加水分解速度が低下して塗膜の自己研磨がほとんど進行しなくなり、その結果、十分に高い防汚性能を長期にわたって発揮できなくなることがわかった。このような現象は、上記一般式（１）で表される基の金属エステル部分と、亜酸化銅との相互作用によるものと考えられる。すなわち、水中浸漬初期では、順調に金属エステル部分の加水分解が進行していても、塗

膜の自己研磨がある程度進行すると、イオン化した亜酸化銅が上記一般式（１）で示される側鎖と何らかの相互作用を示すようになるため、金属エステル部分と亜酸化銅との相互作用がより強くなり、金属エステル部分の加水分解が起こりにくくなり、結果として加水分解による塗膜の更新性が乏しくなるものと考えられる。

[0031] 本発明では、上記問題を解消すべく、後で詳細を述べる防汚剤をアクリル樹脂（Ａ）と併用する。当該防汚剤を用いることにより、アクリル樹脂（Ａ）をバインダ樹脂とする場合であっても、防汚塗膜の加水分解速度を長期間にわたり一定に保つことができ、高い防汚性能を長期間にわたって安定して発揮することができる。

[0032] 本発明で用いるアクリル樹脂（Ａ）としては、加水分解性基として上記一般式（１）で表される基を側鎖に有し、下記一般式（２）で表される基を側鎖に有しないアクリル樹脂（以下、アクリル樹脂（Ａ１）と称する）、ならびに、加水分解性基として上記一般式（１）で表される基および下記一般式（２）で表される基の双方を側鎖に有するアクリル樹脂（以下、アクリル樹脂（Ａ２）と称する）等を挙げることができる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、アクリル樹脂（Ａ１）とアクリル樹脂（Ａ２）と併用してもよい。なお、本明細書中において、「アクリル樹脂」とは、樹脂の少なくとも一部が、（メタ）アクリル酸あるいはその誘導体または（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位からなる樹脂を意味する。（メタ）アクリル酸の誘導体には、（メタ）アクリル酸金属塩も含まれる。

[0033] [化6]



(2)

[0034] （上記一般式（２）中、R^1、R^2、R^3は、同一または異なって、炭素数１～２

０の炭化水素残基を表す。）

［アクリル樹脂（Ａ１）］

アクリル樹脂（Ａ１）は、加水分解性基として上記一般式（１）で表される基を側鎖に有し、上記一般式（２）で表される基の双方を側鎖に有しないアクリル樹脂であり、典型的には、加水分解性基として上記一般式（１）で表される基のみを側鎖に有するアクリル樹脂である。上記一般式（１）において、Ｍは２価金属であり、たとえば、周期律表中の３Ａ～７Ａ、８、１Ｂ～７Ｂ族元素を挙げることができる。なかでも、Ｍは、銅、亜鉛であることが好ましい。

[0035] 上記一般式（１）において、Ａは、一塩基酸の有機酸残基である。好ましい一塩基酸としては、たとえば、一塩基環状有機酸等を挙げることができる。一塩基環状有機酸としては特に限定されず、たとえば、ナフテン酸等のシクロアルキル基を有するもののほか、三環式樹脂酸等の樹脂酸およびこれらの塩等を挙げることができる。三環式樹脂酸としては特に限定されず、たとえば、ジテルペン系炭化水素骨格を有する一塩基酸等を挙げることができ、このようなものとしては、たとえば、アビエタン、ピマラン、イソピマラン、ラブダン各骨格を有する化合物を挙げることができる。より具体的には、たとえば、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、水添アビエチン酸、パラストリン酸、ピマル酸、イソピマル酸、レボピマル酸、デキストロピマル酸、サンダラコピマル酸、およびこれらの塩等を挙げることができる。これらのうち、加水分解が適度に行なわれるので長期防汚性に優れるほか、塗膜の耐クラック性、入手容易性にも優れることから、アビエチン酸、水添アビエチン酸、およびこれらの塩が好ましい。さらに、好ましい一塩基環状有機酸としては、酸価が１２０～２２０ｍｇＫＯＨ／ｇのものが挙げられる。酸価が２２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下の一塩基環状有機酸を用いることにより、得られるバインダ樹脂（Ａ１）の粘度を低下させることができるようになり、得られる塗料の溶剤含有量を減らすことができる。これはバインダ樹脂（Ａ１）の粘度が、一般式（１）で示される官能基同士の相互

作用によるところが大きいためである。酸価が２２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下の一塩基環状有機酸を用いて得たバインダ樹脂（Ａ１）は、一塩基環状有機酸の立体反発が大きくなる傾向があり、該立体反発が一般式（１）で示される官能基同士の相互作用を阻害する働きがあると思われ、その結果、バインダ樹脂（Ａ１）の粘度を低下させることができる。また、酸価が１２０を下回る場合、得られるバインダ樹脂（Ａ１）が疎水性になりすぎて、得られる塗膜の加水分解が進まない場合が有り好ましくない。

[0036] 上記一塩基環状有機酸としては、高度に精製されたものである必要はなく、たとえば、松脂、松の樹脂酸等を使用することもできる。このようなものとしては、たとえば、ロジン類、水添ロジン類、不均化ロジン類等やナフテン酸を挙げることができる。ここでいうロジン類とは、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等である。ロジン類、水添ロジン類および不均化ロジン類は、廉価で入手しやすく、取り扱い性に優れ、長期防汚性を発揮する点で好ましい。これらの一塩基環状有機酸は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0037] 本発明で使用できる一塩基酸のうち、上記一塩基環状有機酸以外のものとしては、たとえば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、リノール酸、オレイン酸、クロル酢酸、フルオロ酢酸、吉草酸等の炭素数１～２０のもの等を挙げることができる。これらの一塩基酸は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0038] 上記一般式（１）におけるＹとしては、炭化水素であれば特に限定されず、たとえば、重合性不飽和有機酸単量体にフタル酸、コハク酸、マレイン酸等の二塩基酸を付加した場合における残基を挙げることができる。

[0039] アクリル樹脂（Ａ１）の製造方法としては、特に限定されず、たとえば、（ｉ）重合性不飽和有機酸とその他の共重合可能な不飽和単量体とを重合させることにより得られた樹脂と、一塩基酸と金属化合物とを反応させる方法、（ｉｉ）重合性不飽和有機酸と金属化合物と一塩基酸とを反応させるか、または、重合性不飽和有機酸と一塩基酸の金属塩とを反応させ、得られる金

属含有不飽和単量体と、その他の共重合可能な不飽和単量体とを重合させる方法等を挙げることができる。なお、（ｉ）の方法の過程で得られる重合性不飽和有機酸とその他の共重合可能な不飽和単量体とを重合させることにより得られた樹脂、および、（ｉｉ）の方法で重合性不飽和有機酸と金属化合物と一塩基酸とを反応させるか、または、重合性不飽和有機酸と一塩基酸の金属塩とを反応させ、得られる金属含有不飽和単量体と、その他の共重合可能な不飽和単量体とを重合させ、当該樹脂がもつ一般式（１）の側鎖を加水分解させた樹脂は、ともに同様の樹脂構造を有し、本明細書ではこれらを総称して「基体アクリル樹脂（ａ１）」ともいう。

[0040] 上記方法（ｉ）および（ｉｉ）における重合性不飽和有機酸としては特に限定されず、たとえば、カルボキシル基を１つ以上有する重合性不飽和有機酸などを挙げることができる。より具体的には、たとえば、（メタ）アクリル酸等の不飽和一塩基酸；マレイン酸およびこのモノアルキルエステル、イタコン酸およびこのモノアルキルエステル等の不飽和二塩基酸およびこのモノアルキルエステル；（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチルのマレイン酸付加物、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチルのフタル酸付加物、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチルのコハク酸付加物等の不飽和一塩基酸ヒドロキシアルキルエステルの二塩基酸付加物等を挙げることができる。これらの重合性不飽和有機酸は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、方法（ｉｉ）において、金属含有不飽和単量体として、その一部あるいは全部を２価金属ジ（メタ）アクリレートに置き換えて使用してもよい。２価金属ジ（メタ）アクリレートを用いた場合には、一般式（１）で示された基を介して樹脂が架橋構造となるが、そのような樹脂を用いることも可能である。

[0041] 上記その他の共重合可能な不飽和単量体としては特に限定されず、たとえば、（メタ）アクリル酸エステル類として、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｉ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ

ーブチル、（メタ）アクリル酸２ーエチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル等のエステル部の炭素数が１～２０の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸２ーヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸２ーヒドロキシエチル等のエステル部の炭素数が１～２０の水酸基含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸環状炭化水素エステル；（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、重合度２～１０のポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸ポリアルキレングリコールエステル；炭素数１～３のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート等の他、（メタ）アクリルアミド；スチレン、α－メチルスチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルトルエン、アクリロニトリル等のビニル化合物；クロトン酸エステル類；マレイン酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類等の不飽和二塩基酸のジエステルを挙げることができる。上記（メタ）アクリル酸エステル類のエステル部分は炭素数１～８の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い。好ましくは、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルである。これらは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0042] 上記金属化合物としては特に限定されず、たとえば、金属酸化物、水酸化物、塩化物、硫化物、塩基性炭酸塩、酢酸金属塩等を挙げることができる。また、上記一塩基酸としては特に限定されず、たとえば、上述したものを挙げることができる。

[0043] 上記基体アクリル樹脂（ａ１）の数平均分子量（ＧＰＣ、ポリスチレン換算）としては特に限定されないが、２０００以上、１０００００以下であることが好ましく、３０００以上、４００００以下であることがより好ましい。２０００未満であると、塗膜の造膜性が低下するおそれがあり、１０００００を超えると、得られる塗料の貯蔵安定性が悪くなり実用に適さないだけ

でなく、塗装時に大量の希釈溶剤の使用により公衆衛生、経済性等の点で好ましくない。

[0044] また、アクリル樹脂（Ａ１）は、少なくとも１つの一般式（１）で表される基を含有する。一般式（１）で表される基の含有率を調整することにより、水中への塗膜溶出速度（塗膜の加水分解速度）を所望の溶出速度に制御することが可能である。上記一般式（１）で表される基の含有率は、主に、基体アクリル樹脂（ａ１）の酸価を調整することにより調整することが可能であり、基体アクリル樹脂（ａ１）の酸価としては、１００～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。１００ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であると、側鎖に結合させる金属塩の量が少なくなり、防汚性に劣ることがあり、２５０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、溶出速度が速すぎて、長期の防汚性が得られにくい傾向にある。

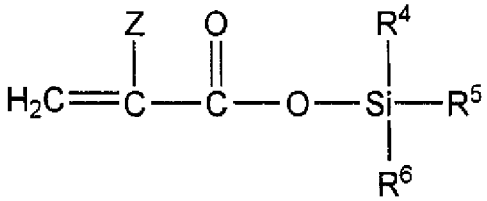
[0045] ［アクリル樹脂（Ａ２）］

アクリル樹脂（Ａ２）は、加水分解性基として上記一般式（１）で表される基および上記一般式（２）で表される基の双方を側鎖に有するアクリル樹脂である。上記一般式（２）において、R^1、R^2およびR^3は、同一または異なって、炭素数１～２０の炭化水素残基を表し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基等の炭素数が２０以下の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロヘキシル基、置換シクロヘキシル基等の環状アルキル基；アリール基、置換アリール基等が挙げることができる。置換アリール基としては、ハロゲン、炭素数１８程度までのアルキル基、アシル基、ニトロ基またはアミノ基等で置換されたアリール基等を挙げることができる。なかでも、得られる塗膜において安定したポリッシングレート（研磨速度）を示し、防汚性能を長期間安定して維持することができる観点から、イソプロピル基等が好ましい。

[0046] アクリル樹脂（Ａ２）の製造方法としては、特に限定されず、たとえば、（Ｉ）重合性不飽和有機酸とトリオルガノシリル基を有するモノマー成分とその他の共重合可能な不飽和単量体とを重合させることにより得られた樹脂と、一塩基酸と金属化合物とを反応させる方法、（ＩＩ）重合性不飽和有機酸と金属化合物と一塩基酸とを反応させるか、または、重合性不飽和有機酸と一塩基酸の金属塩とを反応させることにより得られる金属含有不飽和単量体と、トリオルガノシリル基を有するモノマー成分と、その他の共重合可能な不飽和単量体とを重合させる方法等を挙げることができる。なお、（Ｉ）の方法の過程で得られる重合性不飽和有機酸とトリオルガノシリル基を有するモノマー成分とその他の共重合可能な不飽和単量体とを重合させることにより得られた樹脂、および、（ＩＩ）の方法で重合性不飽和有機酸と金属化合物と一塩基酸とを反応させるか、または、重合性不飽和有機酸と一塩基酸の金属塩とを反応させることにより得られる金属含有不飽和単量体と、トリオルガノシリル基を有するモノマー成分と、その他の共重合可能な不飽和単量体とを重合させ、当該樹脂がもつ一般式（１）の側鎖を加水分解させた樹脂は、ともに同様の樹脂構造を有し、本明細書ではこれらを総称して「基体アクリル樹脂（ａ２）」ともいう。

[0047] 上記トリオルガノシリル基を有するモノマー成分としては、下記一般式（３）：

[0048] [化7]



(3)

[0049] で表されるトリオルガノシリル（メタ）アクリレートを好ましく用いることができる。一般式（３）で示されるトリオルガノシリル（メタ）アクリレートにおいて、Ｚは、水素原子またはメチル基を表す。上記R^4、R^5およびR^6は、同一または異なって、炭素数１～２０の炭化水素残基を表し、たとえば、

上記R^1、R^2およびR^3と同様の炭化水素残基を挙げることができる。

[0050] 上記一般式（３）で示されるトリオルガノシリル（メタ）アクリレートの具体例としては特に限定されず、たとえば、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、トリーｎープロピルシリル（メタ）アクリレート、トリーｉープロピルシリル（メタ）アクリレート、トリーｎーブチルシリル（メタ）アクリレート、トリーｉーブチルシリル（メタ）アクリレート、トリーｓーブチルシリル（メタ）アクリレート、トリーｎーアミルシリル（メタ）アクリレート、トリーｎーヘキシルシリル（メタ）アクリレート、トリーｎーオクチルシリル（メタ）アクリレート、トリーｎードデシルシリル（メタ）アクリレート、トリフェニルシリル（メタ）アクリレート、トリーｐーメチルフェニルシリル（メタ）アクリレート、トリベンジルシリル（メタ）アクリレート、エチルジメチルシリル（メタ）アクリレート、ｎーブチルジメチルシリル（メタ）アクリレート、ジーｉープロピルーｎーブチルシリル（メタ）アクリレート、ｎーオクチルジーｎーブチルシリル（メタ）アクリレート、ジーｉープロピルステアリルシリル（メタ）アクリレート、ジシクロヘキシルフェニルシリル（メタ）アクリレート、ｔーブチルジフェニルシリル（メタ）アクリレート、ラウリルジフェニルシリル（メタ）アクリレート、ｔーブチルーｍーニトロフェニルメチルシリル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。なかでも、安定したポリッシングレート（研磨速度）を長期間維持する点から、トリーｉープロピルシリル（メタ）アクリレートが好ましい。これらのトリオルガノシリル（メタ）アクリレートは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0051] 上記重合性不飽和有機酸、その他の共重合可能な不飽和単量体、金属化合物および一塩基酸としては、上記アクリル樹脂（Ａ１）について述べたものを挙げることができる。これらの重合性不飽和有機酸およびその他の共重合可能な不飽和単量体等は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0052] 上記基体アクリル樹脂（ａ２）の数平均分子量（ＧＰＣ、ポリスチレン換算）としては特に限定されず、２０００以上、１００００００以下であることが好ましく、３０００以上、４００００以下であることがより好ましい。２０００未満であると、塗膜の造膜性が低下するおそれがあり、１００００００を超えると、得られる塗料の貯蔵安定性が悪くなり実用に適さないだけでなく、塗装時に大量の希釈溶剤を使用する必要があることから公衆衛生、経済性等の点で好ましくない。

[0053] アクリル樹脂（Ａ２）は、上記一般式（１）で表される基と、上記一般式（２）で示される側鎖とを、それぞれ少なくとも１つ有するものである。一般式（１）および一般式（２）で示される基の合計の含有率を調整することにより、水中への塗膜溶出速度（塗膜の加水分解速度）を所望の溶出速度に制御することが可能である。一般式（１）および一般式（２）で示される基の合計の含有率は、主に、基体アクリル樹脂（ａ２）の酸価を調整することにより調整することが可能であり、基体アクリル樹脂（ａ２）の酸価としては、３０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。３０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であると、側鎖に結合させる金属塩の量が少なくなり、防汚性に劣ることがあり、２００ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、溶出速度が速すぎて、長期の防汚性が得られにくい傾向にある。

[0054] また、本発明においては、バインダ樹脂として、上記アクリル樹脂（Ａ）以外の他のバインダ樹脂が用いられてもよい。他のバインダ樹脂の併用により、防汚性能や塗膜の耐クラック性をさらに改善できる場合があり、また、塗膜の物性や塗膜の消耗速度の調整をより容易に行なえるようになる。他のバインダ樹脂としては、たとえば、塩素化パラフィン、ポリビニルエーテル、ポリプロピレンセバケート、部分水添ターフェニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリエーテルポリオール、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、シリコンオイル、ワックス、ワセリン、流動パラフィン、ロジン、水添ロジン、ナフテン酸、脂肪酸およびこれらの２価金属塩等を挙げることができる。なかでも塩素化パラフィン

、ロジン、水添ロジンが好ましく用いられる。他のバインダ樹脂は、１種のみが単独で用いられてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0055] 上記他のバインダ樹脂の使用量は、樹脂固形分に基づく質量比で、アクリル樹脂（Ａ）１００質量部に対して、０～１５０質量部とすることができる。防汚性能および耐クラック性の改善効果等を考慮すると、アクリル樹脂（Ａ）１００質量部に対して、０～１００質量部とすることが好ましい。

[0056] また、本発明の防汚塗料組成物は、バインダ樹脂として、アクリル樹脂（Ａ）以外の加水分解性樹脂を含有していてもよい。アクリル樹脂（Ａ）以外の加水分解性樹脂としては、たとえば、上記一般式（２）で表される基を側鎖に有し、上記一般式（１）で表される基を有しないアクリル樹脂（Ｂ）を挙げることができる。ただし、アクリル樹脂（Ｂ）をバインダ樹脂とする塗膜は、水中浸漬の初期段階では比較的一定の加水分解速度を示すが、その後急激に加水分解速度が上昇する傾向を示すことから、長期間にわたって一定の速度で加水分解される防汚塗膜を形成するためには、アクリル樹脂（Ｂ）の含有量は、樹脂固形分に基づく質量比で、アクリル樹脂（Ａ）１００質量部に対して、５０質量部以下であることが好ましく、より好ましくは３０質量部以下である。

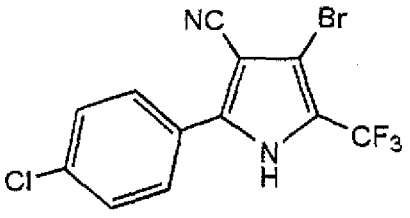
[0057] 本発明の防汚塗料組成物において、バインダ樹脂の含有量は、防汚塗料組成物に含有される固形分中、３０～７０質量%であることが好ましく、４０～６５質量%であることがより好ましい。３０質量%未満である場合、塗膜にクラック・剥離等の欠陥が生じる傾向がある。また、７０質量%を超える場合には、望ましい防汚効果が得られにくい傾向にある。なお、防汚塗料組成物に含有される固形分とは、防汚塗料組成物に含まれる溶剤以外の成分の合計をいう。

[0058] ＜防汚剤＞

本発明の防汚塗料組成物は、下記式（４）で示される４－ブロモ－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（以下、第１の防汚剤と称する）を含む２種以上の防汚剤

を含む。

[0059] [化8]



(4)

[0060] 上記第１の防汚剤は、特に耐動物性防汚剤として有効な防汚成分である。したがって、第１の防汚剤の使用により、従来多く用いられてきた亜酸化銅の使用を完全になくすか、または大幅に低減させることができ、これにより、アクリル樹脂（Ａ）をバインダ樹脂とする防汚塗膜の加水分解速度を長期間にわたって一定にすることが可能となる。また、亜酸化銅の不使用または削減により、防汚塗料の比重の低減や、被塗物の材質の制限の緩和を図ることができる。亜酸化銅を含む防汚塗料は、アルミニウム基材を腐食させるため、アルミニウム製の被塗物には使用できなかったが、本発明の防汚塗料組成物は、このような被塗物にも制限なく使用可能である。さらに、赤味を示す亜酸化銅の配合量が削減されることにより、得られる塗膜の色味を調整することが出来るようになる。

[0061] また、本発明の防汚塗料組成物は、上記第１の防汚剤とは別に、第２の防汚剤を少なくとも１種含む。これにより、水中動物だけでなく、藻類等の植物に対しても高い防汚性を示し、水中生物全般に対して優れた防汚性能を有する防汚塗膜を形成することが可能となる。第２の防汚剤としては、藻類等水中植物に対して高い防汚性を示す防汚成分を使用することが好ましく、たとえば、ジンクピリチオン（２－ピリジンチオール－１－オキシド亜鉛塩）；銅ピリチオン（２－ピリジンチオール－１－オキシド銅塩）；ピリジントリフェニルボラン等のトリフェニルボランアミン錯体；１，１－ジクロロ－Ｎ－［（ジメチルアミノ）スルホニル］－１－フルオロ－Ｎ－フェニルメタンスルフェンアミド；１，１－ジクロロ－Ｎ－［（ジメチルアミノ）スルホニル］－１－フルオロ－Ｎ－（４－メチルフェニル）メタンスルフェンアミ

ド；４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン；Ｎ’－（３，４－ジクロロフェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジメチル尿素；および、Ｎ’－ｔｅｒｔ－ブチル－Ｎ－シクロプロピル－６－（メチルチオ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジアミンなどを挙げることができる。これらは、それぞれ１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0062] なお、トリフェニルボランアミン錯体は、トリフェニルボランとアミン類とにより形成される錯体である。アミン類としては、特に限定されないが、たとえば、ｎ－プロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－デシルアミン、ｎ－ドデシルアミン、ｎ－トリデシルアミン、ｎ－テトラデシルアミン、ｎ－ヘキサデシルアミン、ｎ－オクタデシルアミン、アニリン、トルイジン等の第一アミン；ジｎ－ブチルアミン、ジｎ－ヘキシルアミン、ジｎ－オクチルアミン、ジｎ－デシルアミン、ジｎ－ドデシルアミン、ジｎ－トリデシルアミン、ジｎ－テトラデシルアミン、ジｎ－ヘキサデシルアミン、ジｎ－オクタデシルアミン、ジフェニルアミン等の第二アミン；トリｎ－プロピルアミン、トリｎ－ヘキシルアミン、トリｎ－オクチルアミン、トリｎ－デシルアミン、トリｎ－ドデシルアミン、トリｎ－トリデシルアミン、トリｎ－テトラデシルアミン、トリｎ－ヘキサデシルアミン、トリｎ－オクタデシルアミン、トリフェニルアミン等の第三アミン；ピリジン、２－ピコリン、３－ピコリン、４－ピコリン、２－クロロピリジン、３－クロロピリジン、４－クロロピリジンなどのピリジンまたはその核置換体等のピリジン類などを挙げることができる。

[0063] 上記のなかでも、アミン類としてピリジンを用いたピリジントリフェニルボランは防汚性に優れており、好ましく用いられる。

[0064] 本発明の防汚塗料組成物は、第２の防汚剤として上記以外にも、たとえば、亜酸化銅、チオシアン酸第一銅（ロダン銅）などを用いることが可能である。ただし、亜酸化銅を防汚剤の主成分として用いると、上記したように、一定の速度で加水分解される防汚塗膜を得ることができなくなることから、亜酸化銅を使用する場合には、防汚塗料組成物に含有される固形分中、１５

質量%以下とすることが好ましく、亜酸化銅を含有しないことがより好ましい。また、チオシアン酸第一銅（ロダン銅）を多く用いる場合にも、亜酸化銅と同様の現象が生じ得ることから、チオシアン酸第一銅を使用する場合には、防汚塗料組成物に含有される固形分中、１５質量%以下とすることが好ましく、チオシアン酸第一銅を含有しないことがより好ましい。

[0065] 第１の防汚剤の含有量は、防汚塗料組成物に含有される固形分中、１～６０質量%であることが好ましく、３～５０質量%であることがより好ましい。３質量%未満である場合、水中動物に対する十分な防汚性能が得られにくい傾向がある。また、６０質量%を超える場合には、得られる塗膜にクラック・剥離等の欠陥が生じる傾向がある。

[0066] 第２の防汚剤の含有量（第１の防汚剤以外の防汚剤の合計量）は、防汚塗料組成物に含有される固形分中、５～６０質量%であることが好ましく、１０～５５質量%であることがより好ましい。５質量%未満である場合、水中生物全般に対して優れた防汚性能を有する防汚塗料組成物が得られにくい傾向がある。また、６０質量%を超える場合には、得られる塗膜にクラック・剥離等の欠陥が生じる傾向がある。

[0067] また、第１の防汚剤と第２の防汚剤との合計含有量は、防汚塗料組成物に含有される固形分中、５～７０質量%であることが好ましく、１０～６０質量%であることがより好ましい。５質量%未満である場合、長期防汚性に優れる防汚塗料組成物が得られにくい傾向がある。また、６０質量%を超える場合には、塗膜にクラック・剥離等の欠陥が生じる傾向がある。

[0068] 第１の防汚剤の含有量と第２の防汚剤の含有量（第１の防汚剤以外の防汚剤の合計量）との比（質量比）は１／１５～１／１であることが好ましく、１／１２～１／２であることがより好ましい。当該質量比が、１／１５未満である場合、耐動物防汚性が低下する傾向がある。また、１／１を超える場合には、耐藻類防汚性が低下する傾向がある。

[0069] ＜その他の添加剤＞

本発明の防汚塗料組成物は、可塑剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を含ん

でいてもよい。可塑剤としては、たとえば、ジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；アジピン酸イソブチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールアルキルエステル等のグリコールエステル系可塑剤；トリクレンジリン酸、トリクロロエチルリン酸等のリン酸エステル系可塑剤；エポキシ大豆油、エポキシステアリン酸オクチル等のエポキシ系可塑剤；ジオクチル錫ラウリレート、ジブチル錫ラウリレート等の有機錫系可塑剤；トリメリット酸トリオクチル、トリアセチレン等を挙げることができる。これらの可塑剤は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0070] 顔料としては、たとえば、沈降性バリウム、タルク、クレー、白亜、シリカホワイト、アルミナホワイト、ベントナイト等の体質顔料；酸化チタン、酸化ジルコン、塩基性硫酸鉛、酸化スズ、カーボンブラック、黒鉛、ベンガラ（弁柄）、クロムイエロー、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、キナクリドン等の着色顔料等を挙げることができる。これらの顔料は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0071] 溶剤としては、たとえば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロペンタン、オクタン、ヘプタン、シクロヘキサン、ホワイトスピリット等の炭化水素類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類；酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ベンジル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチルイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ｎ－ブタノール、プロピルアルコール等のアルコール等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0072] 上記のほか、たとえば、フタル酸モノブチル、コハク酸モノオクチル等のジカルボン酸のモノエステル、樟脳、ひまし油；水結合剤、タレ止め剤；色分かれ防止剤；沈降防止剤；消泡剤等を添加してもよい。

[0073] 本発明の防汚塗料組成物は、たとえば、上記バインダ樹脂に、上記防汚剤、ならびに、必要に応じて可塑剤、塗膜消耗調整剤、顔料、溶剤等の慣用の添加剤を添加し、ボールミル、ペブルミル、ロールミル、サンドグラインドミル等の混合機を用いて混合することにより、調製することができる。

[0074] 防汚塗膜は、得られた防汚塗料組成物を、常法に従って被塗物の表面に塗布した後、常温下または加熱下で溶剤を揮散除去することによって形成することができる。被塗物としては、特に限定されず、たとえば、船舶や、各種魚網、港湾施設、オイルフェンス、配管材料、橋梁、海底基地等の水中構造物などを挙げることができる。本発明の防汚塗料組成物を用いて形成された防汚塗膜は、長期間にわたって一定の速度で加水分解されるため、高い防汚性能を長期間にわたって安定して発揮することができる。また、本発明の防汚塗料組成物を用いて形成された防汚塗膜は、このような高い長期防汚性を有するとともに、耐クラック性に優れている。

実施例

[0075] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0076] （製造例１）アクリル樹脂ワニス１の調製

攪拌機、冷却機、温度制御装置、窒素導入管、滴下ロートを備えた４つ口フラスコにキシレン６４質量部、ｎ－ブタノール１６質量部を加え１００℃に保った。この溶液中に表１の配合（質量部）に従ったモノマーおよびｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート２質量部からなる混合液を３時間にわたり等速滴下し、滴下終了後３０分間保温した。その後、キシレン１６質量部、ｎ－ブタノール４質量部およびｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート０．２質量部からなる混合液を３０分間にわたり等速滴下し、滴下終了後１時間３０分間保温することにより樹脂ワニスＩを得た。

得られた樹脂ワニスＩ中の固形分は４９．８質量%であり、粘度は４．４ポイズであった。また、当該樹脂ワニスＩ中の樹脂の酸価は１３０であった。得られた樹脂の酸価および樹脂ワニスＩ中の固形分を表１にまとめた。なお、表１中に記載のモノマーの略称は、下記の化合物を示す。

（１）ＥＡ：アクリル酸エチル

（２）ＣＨＭＡ：メタクリル酸シクロヘキシル

（３）ＣＨＡ：アクリル酸シクロヘキシル

（４）Ｍ－９０Ｇ：メタクリル酸メトキシポリエチレングリコールエステル（ＮＫエステルＭ－９０Ｇ、新中村化学社製）

（５）ＭＭＡ：メタクリル酸メチル

（６）ＡＡ：アクリル酸

（７）ＭＡＡ：メタクリル酸

（８）ＴＩＰＳＩ：アクリル酸トリイソプロピルシリル

次に、同様の反応容器に、樹脂ワニスＩ　１００質量部、酢酸亜鉛２５．４質量部、ナフテン酸（ＮＡ－１６５、酸価１６５、大和油脂工業社製）３９．２質量部、キシレン１１０質量部を加えて１３０℃に加熱し、溶剤とともに酢酸を除去することにより、固形分が４１．５質量%のアクリル樹脂ワニス１を得た。粘度は１２．３ポイズであった。

[0077] （製造例２）アクリル樹脂ワニス２の調製

上記製造例１と同様の反応容器に、キシレン６４質量部、ｎ－ブタノール１６質量部を加え１１５℃に保った。この溶液中に表１の配合（質量部）に従ったモノマーおよびｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート３質量部からなる混合液を３時間にわたり等速滴下し、滴下終了後３０分間保温した。その後、キシレン１６質量部、ｎ－ブタノール４質量部およびｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート０．２質量部からなる混合液を３０分間にわたり等速滴下し、滴下終了後、１．５時間保温することにより樹脂ワニスＩＩを得た。得られた樹脂ワニスＩＩ中の固形分は４９．７質量%であり、粘度は９．５ポイズであった。また、当該樹脂ワニスＩＩ中の

樹脂の数平均分子量（ＧＰＣ、ポリスチレン換算）は６５００であり、酸価は１６０であった。得られた樹脂の酸価および樹脂ワニスＩＩ中の固形分を表１にまとめた。

[0078] 次に、同様の反応容器に、樹脂ワニスＩＩ　１００質量部、酢酸銅２９．６質量部、ピバリン酸（酸価：５５０ｍｇＫＯＨ／ｇ）１４．５質量部を用いること以外は、上記製造例１と同様にして反応を行ない、固形分が４５．２質量%のアクリル樹脂ワニス２を得た。

[0079] （製造例３）アクリル樹脂ワニス３の調製

上記製造例１と同様の反応容器に、キシレン６４質量部、ｎ－ブタノール１６質量部を加え１１５℃に保った。この溶液中に表１の配合（質量部）に従ったモノマーおよびｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート２質量部からなる混合液を３時間にわたり等速滴下し、滴下終了後３０分間保温した。その後、キシレン１６質量部、ｎ－ブタノール４質量部およびｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート０．２質量部からなる混合液を３０分間にわたり等速滴下し、滴下終了後、１．５時間保温することにより樹脂ワニスＩＩＩを得た。得られた樹脂ワニスＩＩＩ中の固形分は４９．６質量%であり、粘度は６ポイズであった。また、当該樹脂ワニスＩＩＩ中の樹脂の数平均分子量（ＧＰＣ、ポリスチレン換算）は６０００であり、酸価は７０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。得られた樹脂の酸価および樹脂ワニスＩＩ中の固形分を表１にまとめた。

[0080] 次に、同様の反応容器に、樹脂ワニスＩＩＩ　１００質量部、酢酸銅１２．９質量部、水素添加ロジン（ハイペールＣＨ、酸価１６０、荒川化学工業社製）２１．７質量部を用いること以外は、上記製造例１と同様にして反応を行ない、固形分が５０．６質量%のアクリル樹脂ワニス３を得た。

[0081] （製造例４）アクリル樹脂ワニス４の調製

上記製造例１と同様の反応容器に、キシロール５０質量部を加え９０℃に保った。この溶液中に表１の配合（質量部）に従ったモノマーおよびｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１質量部からなる混合液を３時

間にわたり等速滴下し、滴下終了後３０分間保温した。その後、キシロール７質量部およびｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート０．２質量部からなる混合液を３０分間にわたり等速滴下し、滴下終了後、１．５時間保温した。その後、６０℃まで冷却しキシロール１０質量部を加えることによりアクリル樹脂ワニス４を得た。得られたアクリル樹脂ワニス４中の固形分は６０．０質量%であり、粘度は７．５ポイズであった。また、アクリル樹脂ワニス４中の樹脂の数平均分子量（ＧＰＣ、ポリスチレン換算）は８０００であった。アクリル樹脂ワニス４中の固形分を表１にまとめた。

[0082] [表1]

		製造例１	製造例２	製造例３	製造例４
樹脂ワニス		Ｉ	ＩＩ	ＩＩＩ	アクリル樹脂ワニス４
モノマー（質量部）	ＥＡ	58.3	16.30	26.02	－
	ＣＨＭＡ	15.0	15.00	15.00	－
	ＣＨＡ	－	15.00	－	－
	Ｍ－９０Ｇ	10.0	20.00	10.00	－
	ＭＭＡ	－	11.17	－	35.0
	ＡＡ	16.7	10.27	8.98	－
	ＭＡＡ	－	12.26	－	－
	ＴＩＰＳＩ	－	－	40.00	65.0
酸価（mgKOH／ｇ）		130	160	70	－
固形分（質量%）		49.8	49.7	49.6	60.0

[0083] ＜実施例１～４１および比較例１～１２＞

上記製造例１～４で得られたアクリル樹脂ワニス１～４および表２～６に示すその他の成分を使用して、高速ディスパーにて混合することにより、防汚塗料組成物を調製し、下記評価方法に従って長期防汚性、耐クラック性、塗膜状態および塗膜消耗量（研磨速度）を評価した。なお、表２～６に記載の各成分の詳細は以下のとおりである。

（１）亜酸化銅：ＮＣテック（株）製「ＮＣ－３０１」

（２）亜鉛華：堺化学工業（株）製「酸化亜鉛２種」

（３）弁柄：戸田工業（株）製「トダカラーＫＮ－Ｒ」

（４）防汚剤１（エコネア）：４－ブロモ－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（ヤン

センＰＭＰ社製「エコネア」）

（５）防汚剤２（ＺＰＴ）：ＺＰＴ（ジンクピリチオン）（アーチケミカル社製「ジンクオマジン」）

（６）防汚剤３（ＣｕＰＴ）：ＣｕＰＴ（銅ピリチオン）（アーチケミカル社製「カッパーオマジン」）

（７）防汚剤４（ＰＫ）：ピリジントリフェニルボラン（北興化学工業（株）製「ＰＫ」）

（８）防汚剤５（ＹＮ－１８－２０）：トリフェニルボラン・ｎ－オクタデシルアミン錯体（ベニートヤマ（株）製「ＹＮ－１８－２０」）

（９）防汚剤６（Ａ４Ｓ）：１，１－ジクロロ－Ｎ－［（ジメチルアミノ）スルホニル］－１－フルオロ－Ｎ－フェニルメタンスルフェンアミド（ランクセス社製「プリベントール　Ａ４Ｓ」）

（１０）防汚剤７（Ａ５Ｓ）：１，１－ジクロロ－Ｎ－［（ジメチルアミノ）スルホニル］－１－フルオロ－Ｎ－（４－メチルフェニル）メタンスルフェンアミド（ランクセス社製「プリベントール　Ａ５Ｓ」）

（１１）防汚剤８（ＳＮ２１１）：４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン（４，５－ジクロロ－２－ｎオクチル－３（２Ｈ）イソチアゾロン）（ロームアンドハース社製「シーナイン２１１」）

（１２）防汚剤９（Ａ６）：Ｎ’－（３，４－ジクロロフェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジメチル尿素（ランクセス社製「プリベントール　Ａ６－ＡＦ」）

（１３）防汚剤１０（Ｉ１０５１）：Ｎ’－ｔｅｒｔ－ブチル－Ｎ－シクロプロピル－６－（メチルチオ）－１，３，５－トリアジン－２，４－ジアミン（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製「イルガロール　１０５１」）

（１４）防汚剤１１（ロダン銅）：チオシアン酸第一銅（日本化学産業（株）製「ロダン銅」）

（１５）塩素化パラフィン：東ソー（株）製「トヨパラックス　Ａ５０」

（１６）ウッドロジン：荒川化学工業（株）製「WWロジン」

（１７）タレ防止剤：楠本化成社製「ディスパロン　Ａ６００－２０Ｘ」

[0084] [表2]

単位：質量部		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
アクリル樹脂ワニス１		38	49	38	51	37	38	36	38	37	39	36	37
アクリル樹脂ワニス２													
アクリル樹脂ワニス３													
アクリル樹脂ワニス４													
亜酸化銅													
亜鉛華		29		31	10	28	28	29	29	30	28	29	28
弁柄		6		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
防汚剤１（エコネア）		3	3	0.5	5	3	4	3	3	3	3	4	3
防汚剤２（ＺＰＴ）		9	31	9	14								
防汚剤３（ＣｕＰＴ）						10							
防汚剤４（ＰＫ）							9						
防汚剤５（YN-18-20）								11					
防汚剤６（Ａ４Ｓ）									9				
防汚剤７（Ａ５Ｓ）										10			
防汚剤８（ＳＮ２１１）											9		
防汚剤９（Ａ６）												10	
防汚剤１０（Ｉ１０５１）													11
防汚剤１１（ロダン銅）													
塩素化パラフィン		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ウッドロジン													
タレ防止剤		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ブチルセロソルブ		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
キシレン		10	12	10	9	11	10	10	10	9	10	10	10
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
長期防汚性 スライム・藻類性	３ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	６ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１２ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１８ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	２４ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
長期防汚性 動物性	３ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	６ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１２ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１８ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	２４ヶ月	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
塗膜状態		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐クラック性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
塗膜消耗量 （塗膜厚みの累積減少量[μm]）	０ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	３ヶ月	18	22	17	20	17	19	19	20	19	21	18	19
	６ヶ月	34	43	33	41	32	34	35	36	34	36	37	39
	９ヶ月	51	60	49	59	50	54	56	53	51	54	56	58
	１２ヶ月	70	81	68	80	68	69	70	71	70	74	74	78
	１５ヶ月	88	103	87	101	87	88	90	90	89	90	91	94
	１８ヶ月	107	122	108	120	107	109	111	112	109	113	110	113
	２１ヶ月	126	146	125	142	126	127	128	129	126	130	128	132
	２４ヶ月	142	169	140	163	141	144	147	145	142	142	145	150

[0085]

[表3]

単位：質量部		実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
アクリル樹脂ワニス１		38	38	39	38	39	38	38	40	38	39	37	38
アクリル樹脂ワニス２													
アクリル樹脂ワニス３													
アクリル樹脂ワニス４													
亜酸化銅													
亜鉛華		29	29	26	29	27	28	28	27	29	27	29	28
弁柄		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
防汚剤１（エコネア）		3	3	4	3	4	3	3	3	3	3	4	3
防汚剤２（ＺＰＴ）		5		6		5					5		
防汚剤３（ＣｕＰＴ）			4				5						
防汚剤４（ＰＫ）		4											
防汚剤５（YN-18-20）				5									
防汚剤６（Ａ４Ｓ）			5										
防汚剤７（Ａ５Ｓ）					4			5				5	
防汚剤８（ＳＮ２１１）						6		5	6	6			
防汚剤９（Ａ６）							5		5			4	5
防汚剤１０（Ｉ１０５１）					5					4	4		4
防汚剤１１（ロダン銅）													
塩素化パラフィン		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ウッドロジン													
タレ防止剤		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ブチルセロソルブ		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
キシレン		10	10	9	10	8	10	10	8	9	11	10	11
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
長期防汚性スライム・藻類性	３ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	６ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１２ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１８ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	２４ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
長期防汚性動物性	３ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	６ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１２ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１８ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	２４ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
塗膜状態		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐クラック性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
塗膜消耗量（塗膜厚みの累積減少量[μｍ]）	０ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	３ヶ月	17	17	18	18	19	18	19	18	18	17	20	17
	６ヶ月	33	32	35	34	34	36	37	36	34	34	39	32
	９ヶ月	50	55	50	49	52	51	54	55	50	51	56	50
	１２ヶ月	69	68	70	69	70	71	70	71	68	69	75	68
	１５ヶ月	87	88	89	89	89	90	88	89	90	89	92	87
	１８ヶ月	109	109	111	110	111	109	107	111	109	111	114	107
	２１ヶ月	127	128	129	128	129	127	127	128	129	129	131	126
	２４ヶ月	142	144	143	143	144	143	146	144	146	144	148	141

[0086]

[表4]

単位：質量部		実施例										
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
アクリル樹脂ワニス１		34					45	40				
アクリル樹脂ワニス２			38	35					45	39		
アクリル樹脂ワニス３					40	39					44	39
アクリル樹脂ワニス４												
亜酸化銅							9	10	11	10	10	9
亜鉛華		28	25	26	27	26	10	9	10	11	11	10
弁柄		6	6	7	7	7	8	8	7	8	7	8
防汚剤１（エコネア）		4	4	4	3	3	4	3	4	4	3	4
防汚剤２（ＺＰＴ）		11	12	10	10	9	12	11	10	12	10	9
防汚剤３（ＣｕＰＴ）												
防汚剤４（ＰＫ）												
防汚剤５（YN-18-20）												
防汚剤６（Ａ４Ｓ）												
防汚剤７（Ａ５Ｓ）												
防汚剤８（ＳＮ２１１）												
防汚剤９（Ａ６）												
防汚剤１０（Ｉ１０５１）												
防汚剤１１（ロダン銅）												
塩素化パラフィン		2	2	2	2	1	1	2	1	2	1	2
ウッドロジン		3		2		2		3		2		2
タレ防止剤		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ブチルセロソルブ		2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
キシレン		8	9	10	8	10	8	11	9	9	11	14
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
長期防汚性 スライム・藻類性	３ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	６ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１２ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１８ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	２４ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
長期防汚性 動物性	３ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	６ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１２ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	１８ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	２４ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
塗膜状態		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐クラック性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
塗膜消耗量（塗膜厚みの累積減少量[μｍ]）	０ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	３ヶ月	22	25	26	12	15	18	22	28	29	11	15
	６ヶ月	43	49	53	25	31	35	42	51	55	24	31
	９ヶ月	63	74	78	36	44	51	63	75	81	36	45
	１２ヶ月	84	98	100	49	60	71	85	100	102	48	59
	１５ヶ月	103	122	127	60	74	89	104	124	130	61	75
	１８ヶ月	122	149	155	71	92	107	122	152	159	73	93
	２１ヶ月	141	172	180	86	107	128	140	175	184	85	108
	２４ヶ月	162	198	203	99	124	143	163	201	208	98	126

[0087]

[表5]

単位：質量部		実施例					
		36	37	38	39	40	41
アクリル樹脂ワニス１		42	41				
アクリル樹脂ワニス２				42	40		
アクリル樹脂ワニス３						43	38
アクリル樹脂ワニス４							
亜酸化銅							
亜鉛華		11	10	14	11	10	9
弁柄		7	6	6	7	8	8
防汚剤１（エコネア）		4	3	4	4	3	3
防汚剤２（ＺＰＴ）		10	10	9	11	9	10
防汚剤３（ＣｕＰＴ）							
防汚剤４（ＰＫ）							
防汚剤５（YN-18-20）							
防汚剤６（Ａ４Ｓ）							
防汚剤７（Ａ５Ｓ）							
防汚剤８（ＳＮ２１１）							
防汚剤９（Ａ６）							
防汚剤１０（Ｉ１０５１）							
防汚剤１１（ロダン銅）		10	11	10	9	11	10
塩素化パラフィン		1	2	1	2	1	2
ウッドロジン			3		2		2
タレ防止剤		2	2	2	2	2	2
ブチルセロソルブ		1	1	1	1	1	1
キシレン		13	11	11	11	12	15
合計		100	100	100	100	100	100
長期防汚性 スライム・藻類性	３ヶ月	0	0	0	0	0	0
	６ヶ月	0	0	0	0	0	0
	１２ヶ月	0	0	0	0	0	0
	１８ヶ月	0	0	0	0	0	0
	２４ヶ月	0	0	0	0	0	0
長期防汚性 動物性	３ヶ月	0	0	0	0	0	0
	６ヶ月	0	0	0	0	0	0
	１２ヶ月	0	0	0	0	0	0
	１８ヶ月	0	0	0	0	0	0
	２４ヶ月	0	0	0	0	0	0
塗膜状態		A	A	A	A	A	A
耐クラック性		A	A	A	A	A	A
塗膜消耗量 （塗膜厚みの累積減少量[μｍ]）	０ヶ月	0	0	0	0	0	0
	３ヶ月	18	22	28	29	11	15
	６ヶ月	36	41	51	55	23	32
	９ヶ月	52	63	74	86	35	45
	１２ヶ月	71	86	99	110	48	60
	１５ヶ月	90	106	124	131	62	74
	１８ヶ月	107	123	153	158	74	91
	２１ヶ月	129	141	175	183	85	108
	２４ヶ月	144	164	200	208	99	126

[0088]

[表6]

単位：質量部		比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
アクリル樹脂ワニス１		37	45	43					35	40			
アクリル樹脂ワニス２								33					
アクリル樹脂ワニス３											34		43
アクリル樹脂ワニス４						41	32						
亜酸化銅							38	40	40		39	40	12
亜鉛華		29	29	20	27	24	4	5	4	10	4	4	9
弁柄		7	8	8	8	7	3	3	3	3	3	3	3
防汚剤１（エコネア）			3	14	5	3							
防汚剤２（ＺＰＴ）		3				9		9		10		10	
防汚剤３（ＣｕＰＴ）							10		10		9		12
防汚剤４（ＰＫ）		7											
防汚剤５（YN-18-20）													
防汚剤６（Ａ４Ｓ）													
防汚剤７（Ａ５Ｓ）													
防汚剤８（ＳＮ２１１）													
防汚剤９（Ａ６）													
防汚剤１０（Ｉ１０５１）													
防汚剤１１（ロダン銅）										25			
塩素化パラフィン		1	1	1	4	3	2	3	1	1	1	4	1
ウッドロジン					18	2	4				3	13	3
タレ防止剤		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ブチルセロソルブ		2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
キシレン		12	10	10	34	8	4	4	4	8	4	23	14
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
長期防汚性スライム・藻類性	３ヶ月	0	1	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0
	６ヶ月	1	3	3	4	0	0	0	0	1	0	1	1
	１２ヶ月	3	5	5	5	0	0	1	2	3	0	3	2
	１８ヶ月	2	5	5	5	0	2	3	4	2	2	2	3
	２４ヶ月	0	5	5	5	4	3	4	2	0	2	0	1
長期防汚性動物性	３ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	６ヶ月	2	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	2
	１２ヶ月	3	0	0	0	0	0	0	2	4	0	2	3
	１８ヶ月	4	0	0	0	0	3	2	3	5	1	4	4
	２４ヶ月	5	1	0	2	3	4	2	5	5	2	5	5
塗膜状態		A	A	A	B	A	A	B	B	A	B	B	A
耐クラック性		A	A	A	7	A	A	7	13	A	16	3	A
塗膜消耗量（塗膜厚みの累積減少量[μｍ]）	０ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	３ヶ月	19	16	18	30	11	12	81	42	39	11	27	12
	６ヶ月	35	31	36	55	23	22	105	58	54	24	53	25
	９ヶ月	51	48	53	80	33	33	115	72	67	37	75	39
	１２ヶ月	71	67	73	101	46	45	121	80	78	48	99	49
	１５ヶ月	89	85	92	122	71	59	126	85	84	61	120	63
	１８ヶ月	107	104	110	139	111	103	129	88	87	72	135	73
	２１ヶ月	127	122	130	155	195	184	133	90	89	85	148	86
	２４ヶ月	144	139	149	169	300	291	135	91	90	99	165	101

[0089] （評価）

（１）長期防汚性

得られた防汚塗料組成物を、あらかじめ防錆塗料が塗布されたブラスト板に乾燥膜厚が３００μｍとなるように塗布し、２昼夜室内に放置することに

より乾燥させて、防汚塗膜を有する試験板を得た。得られた試験板を、岡山県玉野市にある日本ペイントマリン社臨海研究所設置の実験用筏で生物付着試験を行ない、防汚性を評価した。結果を表２～６に示す。表中の月数は筏浸漬期間を示す。また、表中の数値は、生物付着面積の塗膜面積に占める割合（％）（目視判定）の結果を下記の基準で評点化したものであって、１点以下を合格とした。

[0090] 評点０： 生物付着面積の塗膜面積に占める割合 ０％

評点１： 生物付着面積の塗膜面積に占める割合 ０％超２０％未満

評点２： 生物付着面積の塗膜面積に占める割合 ２０％以上４０％未満

評点３： 生物付着面積の塗膜面積に占める割合 ４０％以上６０％未満

評点４： 生物付着面積の塗膜面積に占める割合 ６０％以上８０％未満

評点５： 生物付着面積の塗膜面積に占める割合 ８０～１００％

図１は、防汚性試験（生物付着試験）後（浸漬２４ヶ月後）における試験板表面の状態の例を示す写真である。図１において、左の写真は、動物付着の評点が５で、スライム・藻類付着の評点が０である場合の例（たとえば比較例１）であり、中央の写真は、動物付着の評点が０で、スライム・藻類付着の評点が５である場合の例（たとえば比較例３）であり、右の写真は、動物およびスライム・藻類の双方が付着している例であり、動物付着の評点が３で、スライム・藻類付着の評点が３である場合の例である。

[0091] （２）塗膜状態

上記長期防汚性試験における筏浸漬期間６ヶ月の試験板の塗膜状態を目視およびラビングで観察し、評価した。結果を表２～６に示す。クラックが確認されなかったものをＡとし、クラックが確認されたものをＢとした。

[0092] （３）耐クラック性試験（乾湿交番試験）

得られた防汚塗料組成物を、あらかじめ防錆塗料が塗布されたブラスト板に乾燥膜厚が３００μｍとなるように塗布し、２昼夜室内に放置することにより乾燥させて、防汚塗膜を有する試験板を得た。得られた試験板を、４０℃の海水に１週間浸漬した後、１週間室内乾燥を行ない、これを１サイクル

とした乾湿交番試験を最大２０サイクルまで実施した。途中で塗膜にクラックが発生した場合は、クラックが発生した時点で試験を終了し、その時点でのサイクル数を表に記載した。２０サイクル行なってもクラック発生がないものをＡとした。

[0093] （４）塗膜消耗量（研磨速度）試験

得られた防汚塗料組成物を、あらかじめ防錆塗料が塗布されたブラスト板に乾燥膜厚が３００μｍとなるように塗布し、２昼夜室内に放置することにより乾燥させて、防汚塗膜を有する試験板を得た。この試験板を直径７５０ｍｍ、長さ１２００ｍｍの円筒側面に貼り付け、海水中、周速１５ノットで２４ヶ月間連続回転させ、３ヶ月毎の試験板の塗膜消耗量（塗膜厚みの累積減少量［μｍ］）を測定した。結果を表２～６に示す。

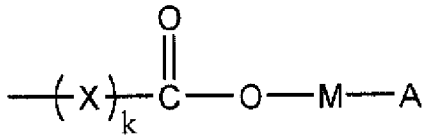
[0094] 表２～６に示されるように、実施例の防汚塗料組成物から得られる防汚塗膜の加水分解速度（研磨速度）は、２４ヶ月間にわたりほぼ一定であり、水中動物およびスライム・藻類に対して高い防汚性を長期間にわたって安定して発揮することができる。また、長期の防汚性とともに、耐クラック性にも優れていることがわかる。塗膜状態も長期にわたり良好である。

請求の範囲

[請求項1] ４－ブロモ－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－カルボニトリルを含む２種以上の防汚剤と、

下記一般式（１）：

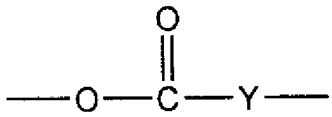
[化1]



(1)

（上記一般式（１）中、Ｘは、

[化2]



で表される基であり、ｋは０または１であり、Ｙは炭化水素であり、Ｍは２価金属であり、Ａは一塩基酸の有機酸残基を表す。）

で表される基を側鎖に有するアクリル樹脂と、

を含有する防汚塗料組成物。

[請求項2] 前記防汚剤は、

４－ブロモ－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－カルボニトリルである第１の防汚剤と、

ジンクピリチオン、銅ピリチオン、ピリジントリフェニルボラン、１，１－ジクロロ－Ｎ－［（ジメチルアミノ）スルホニル］－１－フルオロ－Ｎ－フェニルメタンスルフェンアミド、１，１－ジクロロ－Ｎ－［（ジメチルアミノ）スルホニル］－１－フルオロ－Ｎ－（４－メチルフェニル）メタンスルフェンアミド、Ｎ’－（３，４－ジクロロフェニル）－Ｎ，Ｎ’－ジメチル尿素、Ｎ’－ｔｅｒｔ－ブチル－Ｎ－シクロプロピル－６－（メチルチオ）－１，３，５－トリアジン

－２，４－ジアミン、および、４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オンからなる群から選択される少なくとも１種である第２の防汚剤と、

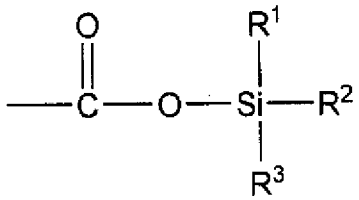
を含む請求の範囲第１項に記載の防汚塗料組成物。

[請求項3] 前記第１の防汚剤の含有量と前記第２の防汚剤の含有量との比は、質量比で、１／１５～１／１の範囲内である請求の範囲第２項に記載の防汚塗料組成物。

[請求項4] 亜酸化銅を含まない請求の範囲第１項に記載の防汚塗料組成物。

[請求項5] 前記アクリル樹脂は、側鎖に、下記一般式（２）：

[化3]



(2)

（上記一般式（２）中、R^1、R^2、R^3は、同一または異なって、炭素数１～２０の炭化水素残基を表す。）

で表される基をさらに有する、請求の範囲第１項に記載の防汚塗料組成物。

[請求項6] 請求の範囲第１項に記載の防汚塗料組成物を用いて形成された防汚塗膜。

[請求項7] 被塗物表面に形成された防汚塗膜の水中における加水分解速度を制御する方法であって、

前記防汚塗膜を形成する塗料組成物として、請求の範囲第１項に記載の防汚塗料組成物を用いる加水分解速度の制御方法。