

明 細 書

発明の名称：

防汚塗料組成物用共重合体、該共重合体を含む防汚塗料組成物

技術分野

[0001] 発明は、防汚塗料組成物用共重合体、該共重合体を含む防汚塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] フジツボ、セルプラ、ムラサキイガイ、フサコケムシ、ホヤ、アオノリ、アオサ、スライム等の水棲汚損生物が、船舶（特に船底部分）や漁網類、漁網付属具等の漁業具や発電所導水管等の水中構造物の表面に付着することにより、それら船舶や水中構造物等の機能が害される、外観が損なわれる等の問題がある。特に船舶の場合、抵抗が増大して速度の低下や燃費の増加を招き損害が大きくなる。

[0003] そのため現在は、船舶（特に船底部分）や漁網類、漁網付属具等の漁業具や発電所導水管等の水中構造物の表面に、トリオルガノシリル基含有共重合体をビヒクルとした防汚塗料を塗布して防汚塗膜を形成しこのような被害を防ぐ方法が広く行われている。

[0004] トリオルガノシリル基含有共重合体はトリオルガノシリルエステル部分が海水中で加水分解され、共重合体が徐々に海水中に溶解して塗膜表面が更新することにより防汚効果を発揮する。

[0005] トリオルガノシリル基含有共重合体としては、トリイソプロピルシリルエステルや *t*-ブチルジフェニルシリルエステル等の分岐したアルキル基やアリール基からなるトリオルガノシリルエステル含有単量体と、（メタ）アクリル酸 2-メトキシエチル等の（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルを共重合してなるトリオルガノシリル基含有共重合体（特許文献1～4）が提案されている。

[0006] しかし、このトリオルガノシリル基含有共重合体をビヒクルとした防汚塗

料は、貯蔵安定性が悪いため、ケイ酸エチルや無水石膏等の脱水剤を塗料中に配合して使用すること（特許文献5～6）が提案されているが十分ではなく、塗料製造時の湿度が高い場合には貯蔵安定性が悪くなる問題があった。

[0007] また、これらのトリオルガノシリル基含有共重合体は、初期の塗膜溶解が十分ではなく、艀装期間中や初期の停泊期間中に塗膜が白化したり汚損生物が付着したりする問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開平7－102193号公報
特許文献2：特開2001－226440号公報
特許文献3：特開2005－82725号公報
特許文献4：特願2016－062432号公報
特許文献5：特開平7－18216号公報
特許文献6：特開平9－48948号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、塗料の貯蔵安定性が良好で、得られる防汚塗膜は海水中において長期間、塗膜の異常（白化、ハガレ、クラック等）がなく、安定した塗膜溶解性と防汚効果を持続する防汚塗料組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明によれば、単量体（a）と、前記単量体（a）以外の重合性不飽和単量体（b）の混合物を共重合して得られ防汚塗料組成物用共重合体であって、

前記単量体（a）は、一般式（1）で表され、

前記単量体（b）がメタクリル酸2-メトキシエチルを含有し、

前記単量体（a）の含有量が前記単量体（a）と前記単量体（b）の合計質量のうち5～45質量%を占め、

前記メタクリル酸 2-メトキシエチルの含有量が前記単量体 (a) と前記単量体 (b) の合計質量のうち 55 ～ 95 質量% を占める、防汚塗料組成物用共重合体が提供される。

[0011] 本発明者は、鋭意研究の結果、特定構成の単量体 (a) と共重合させる単量体 (b) 中にメタクリル酸 2-メトキシエチルを特定量含有させて得られる共重合体 (A) をビヒクルとして用いれば、湿度の高い状況で製造した場合でも塗料の貯蔵安定性が非常に良好で、塗膜は海水中で長期間、白化、ハガレ、クラック等の塗膜異常がなく長期間安定した塗膜溶解性と防汚効果を持続する防汚塗料組成物が得られることを見出し本発明に至った。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細を説明する。

1. 防汚塗料組成物

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗料組成物用共重合体 (A) と、防汚薬剤 (B) を含有する。

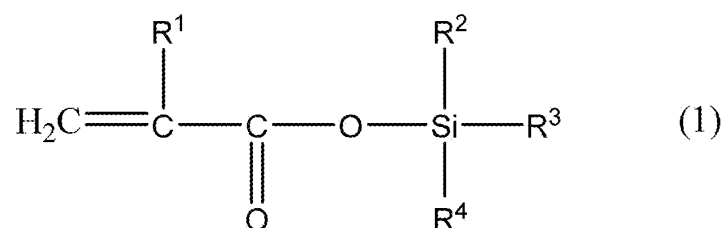
[0013] 1-1. 防汚塗料組成物用共重合体 (A)

防汚塗料組成物用共重合体 (A) は、トリオルガノシリル基含有共重合体であり、単量体 (a) と、単量体 (b) の混合物を共重合して得られる。共重合体 (A) は、単量体 (a) ～ (b) に由来する単量体単位を含む。

[0014] <単量体 (a)>

単量体 (a) は、メタクリル酸トリオルガノシリルエステル単量体であり、一般式 (1) で表される。

[化1]



(式中、R¹はメチル基、R²、R³、R⁴は炭素数3～8の分岐状アルキル基

、フェニル基から選ばれ、同一であっても異なってもよい)

[0015] 本発明において、一般式(1)で表される単量体(a)としては、例えば、メタクリル酸トリイソプロピルシリル、メタクリル酸トリイソブチルシリル、メタクリル酸トリ s-ブチルシリル、メタクリル酸トリイソアミルシリル、メタクリル酸トリス(2-エチルヘキシル)シリル、メタクリル酸トリフェニルシリル、メタクリル酸ジイソプロピルイソブチルシリル、メタクリル酸ジイソプロピルイソアミルシリル、メタクリル酸ジイソプロピル(2-エチルヘキシル)シリル、メタクリル酸ジイソプロピルフェニルシリル、メタクリル酸ジイソプロピルシクロヘキシルシリル、メタクリル酸 t-ブチルジイソプロピルシリル、メタクリル酸 t-ブチルジイソブチルシリル、メタクリル酸 t-ブチルジイソアミルシリル、メタクリル酸 t-ブチルジフェニルシリル、などが挙げられ、好ましくは、メタクリル酸 t-ブチルジフェニルシリルとメタクリル酸トリイソプロピルシリルで、特に好ましくはメタクリル酸トリイソプロピルシリルである。これらの単量体は、それぞれ一種又は二種以上で使用される。

[0016] <単量体(b)>

単量体(b)は、単量体(a)以外の重合性不飽和単量体であり、単量体(a)と共重合可能である。本発明においては、単量体(b)がメタクリル酸2-メトキシエチルを含むことを必須の要件としており、単量体(b)がメタクリル酸2-メトキシエチルを特定量含むことによって、得られる塗料組成物は、貯蔵安定性が非常に良好で、塗膜は長期間、白化、ハガレ、クラック等の塗膜異常が生じず、安定した塗膜溶解性と防汚効果を持続されるという技術的効果を奏される。

[0017] 単量体(b)は、メタクリル酸2-メトキシエチルのみを含んでもよく、メタクリル酸2-メトキシエチル以外の単量体を含んでもよい。メタクリル酸2-メトキシエチル以外の単量体としては、例えば、以下のものが挙げられる。

[0018] ・アクリル酸トリイソプロピルシリル、アクリル酸トリイソブチルシリル、アクリル酸トリ s-ブチルシリル、アクリル酸トリイソアミルシリル、アク

リル酸トリス（２－エチルヘキシル）シリル、アクリル酸トリフェニルシリル、アクリル酸ジイソプロピルイソブチルシリル、アクリル酸ジイソプロピルイソアミルシリル、アクリル酸ジイソプロピル（２－エチルヘキシル）シリル、アクリル酸ジイソプロピルフェニルシリル、アクリル酸ジイソプロピルシクロヘキシルシリル、アクリル酸ｔ－ブチルジイソプロピルシリル、アクリル酸ｔ－ブチルジイソブチルシリル、アクリル酸ｔ－ブチルジイソアミルシリルメ、アクリル酸ｔ－ブチルジフェニルシリル等のアクリル酸トリオルガノシリルエステル類。

[0019] ・（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ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（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、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、アクリル酸２－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸２－メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－メトキシブチル、（メタ）アクリル酸２－エトキシエチル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコールメチルエーテル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル等の（メタ）アクリル酸エステル類。

[0020] ・バーサチック酸亜鉛（メタ）アクリレート、バーサチック酸マグネシウム（メタ）アクリレート、バーサチック酸銅（メタ）アクリレート、オクチル酸亜鉛（メタ）アクリレート、オクチル酸マグネシウム（メタ）アクリレート、オクチル酸銅（メタ）アクリレート、ラウリン酸亜鉛（メタ）アクリレート、ラウリン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、ラウリン酸銅（メタ）アクリレート、ステアリン酸亜鉛（メタ）アクリレート、ステアリン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、ステアリン酸銅（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸金属ペンダント類、亜鉛（メタ）アクリレート、銅（メタ）アクリレート等の金属（メタ）アクリレート類。

[0021] ・塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、

酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルブチレート、ブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン等の官能基を有するビニル化合物。

- [0022] ・スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族化合物。
- [0023] ・ジメチルマレート、ジブチルマレート、ジメチルフマレート等の不飽和二塩基酸のジアルキルエステル化合物。
- [0024] メタクリル酸2-メトキシエチル以外の共重合可能な他の単量体は、それぞれ一種又は二種以上で使用され、好ましくは、(メタ)アクリル酸エステル類で、特に好ましくは(メタ)アクリル酸メチルである。
- [0025] 単量体(b)中のメタクリル酸2-メトキシエチルの含有量の質量比は、好ましくは0.75~0.95であり、更に好ましくは、0.8~0.95であり、具体的には例えば、0.75、0.8、0.85、0.9、0.95であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。
- [0026] <共重合体(A)の合成>
- 本発明の防汚塗料に用いられる共重合体(A)は、単量体(a)と単量体(b)の混合物を共重合することにより得ることができる。前記共重合は、例えば、重合開始剤の存在下で行われる。
- [0027] 前記混合物中での単量体(a)の含有量は5~45質量%であり、10~40質量%が好ましく、15~35質量%がより好ましい。単量体(a)の含有量が5~45質量%の場合は、得られる防汚塗料組成物は塗料安定性が非常に良好で、塗膜は海水中で長期間、白化、ハガレ、クラック等の異常が生じず、初期から安定した塗膜溶解性及び防汚性能を維持できる。この含有量は、具体的には例えば、5、10、15、20、25、30、35、40、45質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。
- [0028] 前記混合物中でのメタクリル酸2-メトキシエチルの含有量は55~95質量%であり、60~90質量%が好ましく、60~85質量%がより好ましい。メタクリル酸2-メトキシエチルの含有量が55~95質量%の場合は、

得られる防汚塗料組成物を用いて形成した塗膜は、海水中で初期から塗膜溶解性及び防汚効果が良好で、白化、ハガレ、クラック等の塗膜異常が生じず、長期間安定した塗膜溶解性と防汚効果を持続できる。この含有量は、具体的には例えば、55、60、65、70、75、80、85、90、95質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0029] 単量体(a)とメタクリル酸2-メトキシエチルとの合計含有量は、単量体(a)と単量体(b)の合計質量のうち60質量%以上であり、好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。前記範囲内にある場合、白化、ハガレ、クラック等の塗膜異常が生じず、長期間安定した塗膜溶解性を持続し優れた防汚効果を発揮する。この含有量は、具体的には例えば、60、65、70、75、80、85、90、95、100質量%であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0030] 本発明の共重合体の重量平均分子量は、5000～300000であることが望ましい。分子量が5000未満であれば、防汚塗料の塗膜が脆弱となり、剥離やクラックを起こし易く、また、300000を超えると、共重合体溶液の粘度が上昇し、取扱いが困難となるからである。このMwは、具体的には例えば、5000、10000、20000、30000、40000、50000、60000、70000、80000、90000、100000、200000、300000であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0031] 前記重合開始剤としては、例えば、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、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物等が挙げら

れる。これら重合開始剤は、単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。
前記重合開始剤としては、特に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル及び
1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエー
トが好ましい。

[0032] 前記重合開始剤の使用量を適宜設定することにより、前記トリオルガノシリルエステル含有共重合体の分子量を調整することができる。

[0033] 重合方法としては、例えば、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合等が挙げられる。この中でも特に、簡便に、且つ、精度良く、前記共重合体（A）を合成できる点で、溶液重合が好ましい。

[0034] 前記重合反応においては、必要に応じて有機溶媒を用いてもよい。有機溶剤としては、例えば、キシレン、エチルベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤。ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤。酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸メトキシプロピル等のエステル系溶剤。イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤。ジオキサン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤。メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。この中でも特に、芳香族炭化水素系溶剤が好ましく、キシレンがより好ましい。これら溶媒については、単独あるいは2種以上を組み合わせ使用できる。

[0035] 重合反応における反応温度は、重合開始剤の種類等に応じて適宜設定すればよく、通常70～120℃程度、好ましくは70～100℃程度である。重合反応における反応時間は、反応温度等に応じて適宜設定すればよく、通常4～8時間程度である。

[0036] 重合反応は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

[0037] 1-2. 防汚薬剤（B）

防汚薬剤（B）としては、例えば無機薬剤及び有機薬剤が挙げられる。

無機薬剤としては、例えば、亜酸化銅、チオシアン酸銅（一般名：ロダン

銅)、銅粉等が挙げられる。この中でも特に、亜酸化銅とロダン銅が好ましく、亜酸化銅はグリセリン、ショ糖、ステアリン酸、ラウリン酸、リシチン、鉱物油などで表面処理されているものが、貯蔵時の長期安定性の点でより好ましい。

[0038] 有機薬剤としては、例えば、2-メルカプトピリジン-N-オキシド銅(一般名:銅パーピリチオン)、2-メルカプトピリジン-N-オキシド亜鉛(一般名:ジンクパーピリチオン)、ジンクエチレンビスジチオカーバメート(一般名:ジネブ)、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン(一般名:シーナイン211)、3,4-ジクロロフェニル-N-N-ジメチルウレア(一般名:ジウロン)、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン(一般名:イルガロール1051)、2-(p-クロロフェニル)-3-シアノ-4-ブromo-5-トリフルオロメチルピロール(一般名:Econea28)、(±)-4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール(一般名:メデトミジン)等が挙げられる。

これらの防汚薬剤は1種又は2種以上併用して使用できる。

本発明の組成物における防汚薬剤の含有量は、特に制限されないが、本発明の組成物の固形分中、通常0.1~75質量%、好ましくは1~60質量%である。防汚薬剤の含有量が0.1質量%未満の場合、十分な防汚効果が得られないおそれがある。防汚薬剤の含有量が75質量%を超える場合、形成される塗膜が脆弱であり、さらに、被塗膜形成物に対する接着性も弱く、防汚塗膜としての機能を十分に果たせない。

[0039] 1-3. 他の添加剤

さらに本発明の防汚塗料用樹脂には、必要に応じて溶出調整剤、可塑剤、顔料、染料、消泡剤、脱水剤、揺変剤、有機溶剤等を添加して防汚塗料とすることができる

溶出調整剤としては、例えば、ロジン、ロジン誘導体、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、及びこれらの金属塩等の、モノカルボン酸及びその塩、又は前記脂環式炭化水素樹脂が挙げられる。これらは単独又は２種以上で利用できる。

前記ロジン誘導体としては、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、重合ロジン等を例示できる。前記脂環式炭化水素樹脂としては、市販品として、例えば、クイントン１５００、１５２５Ｌ、１７００（商品名、日本ゼオン社製）等が挙げられる。

可塑剤としては、例えば、燐酸エステル類、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、セバシン酸エステル類、エポキシ化大豆油、アルキルビニルエーテル重合体、ポリアルキレングリコール類、ｔ－ノニルペンタスルフィド、ワセリン、ポリブテン、トリメリット酸トリス（２－エチルヘキシル）、シリコンオイル、流動パラフィン、塩素化パラフィン等が挙げられる。これらは単独又は２種以上で利用できる。

脱水剤としては、例えば、合成ゼオライト系吸着剤、オルソエステル類、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のシリケート類やイソシアネート類、カルボジイミド類、カルボジイミダゾール類等が挙げられる。これらは単独または２種以上を組み合わせ使用することができる。

[0040] ２．防汚塗料組成物の製造方法

本発明の防汚塗料組成物は、例えば、前記共重合体、防汚薬剤及び他の添加剤等を含有する混合液を、分散機を用いて混合分散することにより製造できる。

前記混合液としては、共重合体及び防汚薬剤等の各種材料を溶媒に溶解または分散させたものであることが好ましい。

前記分散機としては、例えば、微粉碎機として使用できるものを好適に用いることができる。例えば、市販のディゾルバー、ホモミキサー、サンドミル、ビーズミル等を使用することができる。また、攪拌機を備えた容器に混合分散用のガラスビーズ等を加えたものを用い、前記混合液を混合分散してもよい。

[0041] 3. 防汚処理方法、防汚塗膜、および塗装物

本発明の防汚処理方法は、上記防汚塗料組成物を用いて被塗膜形成物の表面に防汚塗膜を形成する。本発明の防汚処理方法によれば、前記防汚塗膜が表面から徐々に溶解し塗膜表面が常に更新されることにより、水棲汚損生物の付着防止を図ることができる。

被塗膜形成物としては、例えば、船舶（特に船底）、漁業具、水中構造物等が挙げられる。

防汚塗膜の厚みは、被塗膜形成物の種類、船舶の航行速度、海水温度等に応じて適宜設定すればよい。例えば、被塗膜形成物が船舶の船底の場合、防汚塗膜の厚みは通常50～700 μ m、好ましくは100～600 μ mである。

実施例

[0042] 以下に実施例等を示し本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

各製造例、参考例、実施例及び比較例中の％は質量％を示す。

加熱残分は、J I S K 5 6 0 1 - 1 - 2 (I S O 3 2 5 1) に基づき、125℃で1時間加熱して求めた値である。

[0043] 重量平均分子量 (Mw) は、GPCにより求めた値（ポリスチレン換算値）である。

GPCの条件は下記の通りである。

装置・・・東ソー株式会社製 HLC-8220GPC

カラム・・・TSKgel SuperHZM-M（東ソー株式会社製）2本

流量・・・0.35 mL/min

検出器・・・RI

カラム恒温槽温度・・・40℃

溶離液・・・THF

[0044] また、表中の各成分の配合量の単位はgである。

[0045] <製造例 1 (共重合体 P-1 の製造)>

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えた 2000 ml のフラスコに、キシレン 400 g を仕込み窒素雰囲気下で攪拌しながら $85 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に昇温し、メタクリル酸トリイソプロピルシリル 175 g、メタクリル酸 2-メトキシエチル 300 g、メタクリル酸メチル 25 g、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日本油脂製パーオクタ O) 5 g の混合液を $85 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に保ちながら 1 時間で滴下した。滴下後、 $85 \pm 2^{\circ}\text{C}$ に保ちながら 1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 g を 1 時間毎に 3 回添加して重合反応を完結した後 110°C に昇温し 30 分保持後冷却し、 90°C 以下でキシレン 100 g を添加し溶解させることにより、共重合体溶液 P-1 を得た。P-1 の加熱残分は 49.7%、重量平均分子量は 52000 であった。

[0046] <製造例 2~8、参考例 1~12>

表 1~表 2 に示す有機溶剤、単量体及び重合開始剤を用いて、製造例 1 と同様の操作で重合を行い共重合体溶液 P-2~P-8、比較共重合体溶液 H-1~H-12 を得た。得られた各共重合体溶液の加熱残分及び重量平均分子量を測定した。

結果を表 1~表 2 に示す。

[0047]

[表1]

表1

成分分類	成分名	製造例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
初期溶媒	キシレン	400	400	400	400	400	400	400	400
単量体(a)	メタクリル酸トリイソプロピルシリル	175	150	150	125	125	100	100	75
単量体(b)	メタクリル酸2-メトキシエチル	300	300	325	300	325	325	350	400
	メタクリル酸メチル	25	50	25	50	50	50	50	25
	アクリル酸エチル				25		25		
	アクリル酸n-ブチル								
	アクリル酸2-メトキシエチル								
	アクリル酸トリイソプロピルシリル								
単量体(a) / (単量体(a) + 単量体(b)の合計)		0.35	0.30	0.30	0.25	0.25	0.20	0.20	0.15
(メタクリル酸2-メトキシエチル) / (単量体(a) + 単量体(b)の合計)		0.60	0.60	0.65	0.60	0.65	0.65	0.70	0.80
(単量体(a) + メタクリル酸2-メトキシエチルの合計) / (単量体(a) + 単量体(b)の合計)		0.95	0.90	0.95	0.85	0.90	0.85	0.90	0.95
重合 開始剤	初期添加	5	5	5	6	5	6	5	5
	後添加3回	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
希釈溶媒	キシレン	100	100	100	100	100	100	100	100
反応温度 [°C] (±2°Cの範囲内)		85	85	85	85	85	85	85	85
加熱残分(%, 125°C, 1hrs)		49.7	49.9	49.9	49.8	49.7	49.9	49.8	49.9
重量平均分子量 (Mw)		52,000	53,000	53,000	54,000	52,000	53,000	52,000	53,000
共重合体名称		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8

[0048]

[0049] <実施例 1 ～ 12、比較例 1 ～ 12>

製造例 1 ～ 8 および参考例 1 ～ 12 で得た共重合体溶液 P-1 ～ P-8、比較共重合体溶液 H-1 ～ H-12 を用いて、防汚塗料組成物を表 3 ～ 表 4 に示す配合により調製した。

[0050] (塗料組成物の調整法)

実施例 1 ～ 12 及び比較例 1 ～ 12 の防汚塗料組成物は、2 台の加湿器を稼働して湿度を 90% 以上に保ったドラフト内で、実験用の小型卓上サンドミル（直径 1.5 ～ 2.5 mm のガラスビーズを使用）を用いて 1 時間混合分散することにより調整した後、2 個の 100 ml のブリキ缶に分け、片方のブリキ缶の塗料は、塗膜の各種試験に使用し、他方のブリキ缶の塗料は貯蔵安定性評価に使用した。

[0051] (塗料の貯蔵安定性評価)

ブリキ缶に入れた片方の塗料の粘度を測定後密封し、45℃の恒温器に 3 ヶ月保存後、塗料の粘度を B 型粘度計で測定した。

塗料の貯蔵安定性の評価は以下の方法で行った。

◎：塗料の粘度変化が $500 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ 未満のもの（殆ど増粘しなかったもの）

○：塗料の粘度変化が $500 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ のもの（僅かに増粘したもの）

△：塗料の粘度変化が $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ 以上のもの（大きく増粘したもの）

×：粘度が測定不能まで変化したもの（ゲル状または固化したもの）

結果を表 3、表 4 に示す。

[0052] (塗膜の硬度測定)

塗料における塗膜硬度は、ペンジュラム硬度計で測定した。

ペンジュラム硬度計による塗膜硬度の測定は、ガラス板（ $100 \times 200 \times 2 \text{ mm}$ ）に各塗料サンプルを乾燥後の厚みが約 $100 \mu\text{m}$ となるよう塗布し、40℃で 1 日乾燥後、25℃の室内で行った。値はカウント数である。

結果を表3、表4に示す。

[0053] (ロータリー試験)

水槽の中央に直径515mm及び高さ440mmの回転ドラムを取付け、これをモーターで回転できるようにした。また、海水の温度を一定に保つための冷却装置、及び海水のpHを一定に保つためのpH自動コントローラーを取付けた。

ロータリー試験の試験板は下記の方法に従って作製した。

まず、チタン板(71×100×0.5mm)上に、防錆塗料(エポキシビニル系A/C)を乾燥後の厚みが約100 μ mとなるよう塗布し乾燥させることにより防錆塗膜を形成した。その後、実施例1～12及び比較例1～12で得られた塗料組成物を、それぞれ前記防錆塗膜の上に、乾燥後の厚みが約300 μ mとなるよう塗布した。得られた塗布物を40℃で3日間乾燥させることにより、厚みが約300 μ mの乾燥塗膜を有する試験板を作製した。

作製した試験板を上記装置の回転装置の回転ドラムに海水と接触するように固定して、20ノットの速度で回転ドラムを回転させた。その間、海水の温度を25℃、pHを8.0～8.2に保ち、一週間毎に海水を入れ換えた。

[0054] ・塗膜溶解量の測定

各試験板の初期と試験開始後1ヶ月毎の残存膜厚を(株)キーエンス製の形状測定レーザーマイクロ스코プVK-X100で測定し、その差から溶解した塗膜厚を計算することにより1ヶ月あたりの塗膜溶解量(μ m/月)を得た。

結果を表3、表4に示す。

[0055] ・塗膜の表面状態観察

ロータリー試験6ヶ月後の残存膜厚の測定時、各塗膜表面を肉眼及びマイクロ스코プで観察して塗膜の表面状態を評価した。

塗膜表面状態の評価は以下の基準で行った。

◎：全く異常のない場合

○：僅かにヘアークラックが見られるもの

△：塗膜全面にヘアークラックが見られるもの

×：クラック、ブリストア又はハガレなどの塗膜に異常が見られるもの

結果を表3、表4に示す。

[0056] ・塗膜の白化観察

ロータリー試験6ヶ月後の残存膜厚の測定時、各塗膜表面の白化の有無を目視で評価した

塗膜表面の目視での白化の有無の評価は以下の基準で行った。

○：塗膜表面の色が殆ど変化していない場合

△：塗膜表面の色が僅かに白化している場合

×：塗膜全面の色が明らかに白化している場合

結果を表3、表4に示す。

[0057] ・塗膜のL値測定

ロータリー試験前の塗膜、及びロータリー試験6ヶ月後の残存塗膜について、色彩計を用いてL値(明度)を測定した。色彩計は日本電色工業株式会社製のColor Meter ZE6000を使用した。L値(明度)はJIS Z 8781-4に規定(CIE方式の計算式)の値を用いた。L値(明度)では白は100、黒は0となるので、塗膜表面が白化した場合塗膜が明るくなりL値の数字が大きくなる。

[0058] (防汚試験(静置浸漬試験))

実施例1～12、比較例1～12で得られた各防汚塗料を硬質塩ビ板(100×200×2mm)の両面に乾燥塗膜で約200ミクロンになるように塗布した。この試験板を三重県尾鷲市の海面下1.5mに浸漬して付着生物による試験板の汚損を12ヶ月観察し評価した。

評価は、塗膜表面の状態を目視観察することにより行い、以下の基準で判断した。

◎：貝類や藻類などの汚損生物の付着がなく、かつ、スライムも殆どなし。

○：貝類や藻類などの汚損生物の付着がなく、かつ、スライムが薄く（塗膜面が見える程度）付着しているものの刷毛で軽く拭いて取れるレベル。

△：貝類や藻類などの汚損生物の付着はないが、塗膜面が見えない程スライムが厚く付着しており、刷毛で強く拭いても取れないレベル。

×：貝類や藻類などの汚損生物が付着しているレベル。

この結果を表3、表4に示す。

[0059] [表3]

成分名		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
共重合体溶液	P-1	30								25			
	P-2		30								25		
	P-3			30								25	
	P-4				30								25
	P-5					30							
	P-6						30						
	P-7							30					
	P-8								30				
防汚薬剤	亜酸化銅	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	カッパーピリチオン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
顔料	ベンガラ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	タルク	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	酸化チタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
他添加物	テトラエトキシシラン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1
	ロジン亜鉛塩									5	5	5	5
	塩素化パラフィン									1	1	1	1
	デイスバロンA603-20x	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
溶剤	キシレン	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	8	8	8	8
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
塗料の貯蔵安定性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗膜硬度		34	33	33	30	31	29	28	27	43	44	42	40
塗膜溶解量 μm/月	0～1ヶ月	14.3	14.0	15.2	15.7	15.2	14.8	15.7	12.1	8.1	7.5	7.8	8.0
	1～2ヶ月	14.5	14.1	15.3	15.7	15.5	15.0	15.6	12.0	8.2	7.7	7.7	8.5
	2～3ヶ月	14.5	14.3	15.5	15.9	15.6	15.1	15.4	12.2	8.3	7.8	7.7	8.5
	3～4ヶ月	14.8	14.4	15.5	15.8	15.4	15.2	15.7	12.2	8.2	7.5	7.9	8.2
	4～5ヶ月	14.7	14.2	15.6	15.8	15.5	15.0	15.8	12.0	8.4	7.7	7.9	8.4
	5～6ヶ月	14.7	14.3	15.4	15.9	15.4	15.1	15.9	12.2	8.3	7.8	8.1	8.3
塗膜の表面状態観察(6ヶ月後)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
塗膜の白化観察(6ヶ月後)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗膜のL値(初期)		36.3	36.4	36.3	36.5	36.4	36.4	36.4	33.4	33.3	33.5	33.4	
塗膜のL値(6ヶ月後)		39.6	40.3	40.1	39.5	40.7	39.4	39.2	40.8	39.5	39.2	39.8	39.9
防汚試験	2ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	4ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	6ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	8ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	10ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	12ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0060]

[表4]

成分名		比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
共重合体溶液	H-1	30											
	H-2		30										
	H-3			30									
	H-4				30								
	H-5					30							
	H-6						30						
	H-7							30					
	H-8								30				
	H-9									30			
	H-10										30		
	H-11											30	
	H-12												30
防汚薬剤	亜酸化銅	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	銅パーピリチオン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
顔料	ベンガラ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	タルク	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	酸化チタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
他添加物	テトラエトキシシラン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ロジン亜鉛塩												
	塩素化パラフィン												
	ディスバロンA603-20x	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
溶剤	キシレン	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
塗料の貯蔵安定性		△	△	△	○	○	○	◎	◎	◎	△	×	△
塗膜硬度		55	27	41	32	30	26	63	1	1	1	15	13
塗膜溶解量 μm/月	0~1ヶ月	1.2	1.0	2.1	1.7	2.3	1.5	1.0	0.5	0.2	8.5	1.1	16.1
	1~2ヶ月	1.9	1.5	2.4	2.0	2.7	1.7	1.2	1.0	0.5	11.2	2.0	18.5
	2~3ヶ月	2.9	2.7	3.3	2.5	3.5	2.1	2.0	1.2	0.7	13.0	2.8	20.8
	3~4ヶ月	3.8	3.5	4.0	3.1	4.2	2.5	2.2	1.5	0.5	15.6	3.5	24.7
	4~5ヶ月	4.7	4.6	4.8	3.6	5.1	2.7	2.5	1.5	0.8	17.5	4.6	30.4
	5~6ヶ月	5.5	5.8	5.1	4.2	5.6	3.2	2.9	1.8	0.8	19.1	5.9	39.6
塗膜の表面状態観察(6ヶ月後)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○
塗膜の白化観察(6ヶ月後)		×	×	×	×	×	×	○	○	○	×	×	△
塗膜のL値(初期)		36.4	36.4	36.3	36.5	36.4	36.4	36.5	36.4	36.4	36.3	36.5	36.4
塗膜のL値(6ヶ月後)		58.5	61.4	60.2	59.1	62.3	61.7	40.2	40.4	39.5	55.3	63.5	45.8
防汚試験	2ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	4ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
	6ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	◎
	8ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	◎	◎	◎
	10ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	△	◎	◎	◎
	12ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×	◎	◎	◎

[0061] 表3、表4中の防汚薬剤、顔料、他添加物の詳細は、以下の通りである。

<防汚薬剤>

亜酸化銅 (日進ケムコ社製、NC-301 平均粒径3 μm)

銅パーピリチオン (アーケミカルス社製、銅パーオマジン)

<顔料>

ベンガラ (戸田ピグメント製、TODA COLOR EP-13D)

タルク (松村産業製、クラウンタルク3S)

酸化亜鉛（正同化学製、酸化亜鉛２種（商品名））

酸化チタン（古河機械金属製、FR-41）

<他添加物>

テトラエトキシシラン（キシダ化学製、試薬特級）

ロジン亜鉛塩（５０％キシレン溶液）

塩素化パラフィン（東ソー株式会社製、商品名「エンパラA-40S」）

ディスポロンA603-20x（楠本化成製、脂肪酸アמיד系揺変剤）

[0062] 表３、表４から、本発明の塗料組成物（実施例１～１２）を用いて製造された塗料は、貯蔵安定性が良く、また形成された塗膜は、海水中での溶解量が高く維持され、防汚試験においても、貝類や藻類などの汚損生物の付着がなく、かつスライムの付着も殆どない。また、ロータリー試験６ヶ月後の乾燥塗膜の状態も白化、クラック、ハガレ等の異常はなく良好であることがわかる。

一方、比較例１～６、又は１０～１２の塗料組成物を用いて製造された塗料は、実施例に比べて、貯蔵安定性が良好でなく、この塗料を用いて形成した塗膜は、白化が生じやすかった。

比較例７～９の塗料組成物を用いて製造された塗料は、海水中での溶解量が低く汚損生物の付着防止が不十分であった。