

明 細 書

発明の名称：防汚塗料組成物及び塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、防汚塗料組成物及び塗膜に関する。また本発明は、該塗膜を有する船舶及び水中構造物等に関する。

背景技術

[0002] 水中構造物、船舶、漁網等には、フジツボ、イガイ、藻類等の水棲生物が付着しやすい。このような生物の付着により、船舶等では効率のよい運行が妨げられ、燃料の浪費を招く等の問題が生じる。また、漁網等では目詰まりが起こったり、耐用年数が短くなる等の問題が生じる。このため、水棲生物の付着を防止するために、防汚塗料組成物を表面に塗工して防汚塗膜を形成することが従来行われている。

[0003] 防汚塗料組成物としては、トリオルガノシリル基を有する加水分解性樹脂（バインダ樹脂）及び防汚剤を含む防汚塗料組成物が従来用いられている〔例えば、国際公開第2020/235516号（特許文献1）〕。この防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜は、水中で徐々にトリオルガノシリル基が加水分解することによって塗膜表面が常に更新されるため、長期にわたって防汚性能を発揮し得る。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2020/235516号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の目的は、加水分解性樹脂及び防汚剤を含む防汚塗料組成物であって、高い防汚性能を長期間発揮することができる防汚塗料組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、該防汚塗料組成物から形成される塗膜、並びに、該塗膜を有する船舶及び水中構造物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の防汚塗料組成物、塗膜、船舶及び水中構造物を提供する。

〔１〕 加水分解性樹脂（Ａ）、第１の非加水分解性樹脂（Ｂ）、第２の非加水分解性樹脂（Ｃ）及び防汚剤（Ｄ）を含み、

第１の非加水分解性樹脂（Ｂ）のガラス転移温度 T_{gB} [°C] 及び溶解パラメータ SP_B 、並びに、第２の非加水分解性樹脂（Ｃ）のガラス転移温度 T_{gC} [°C] 及び溶解パラメータ SP_C は、下記式〔１〕～〔４〕を満たす、防汚塗料組成物。

$$T_{gB} - T_{gC} \geq 60 \quad [1]$$

$$SP_B \geq 9.5 \quad [2]$$

$$SP_C \geq 9.5 \quad [3]$$

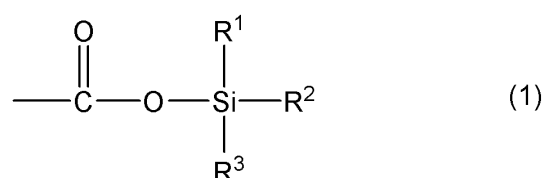
$$|SP_B - SP_C| \leq 1.0 \quad [4]$$

〔２〕 T_{gB} が 40°C 以上 80°C 以下の範囲、 SP_B が 9.6 以上 10.3 以下の範囲である、〔１〕に記載の防汚塗料組成物。

〔３〕 T_{gC} が -50°C 以上 -20°C 以下の範囲、 SP_C が 9.8 以上 10.6 以下の範囲である、〔１〕又は〔２〕に記載の防汚塗料組成物。

〔４〕 前記加水分解性樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度 T_{gA} が 10°C 以上 80°C 以下の範囲、溶解パラメータ SP_A が 8.5 以上 9.7 以下の範囲である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔５〕 前記加水分解性樹脂（Ａ）は、下記式（１）：
[化1]



〔式（１）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基を表す。〕

で表されるシリコン原子含有基を有する、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔６〕 ロジン系化合物（Ｅ）をさらに含む、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔７〕 前記加水分解性樹脂（Ａ）に対する前記第１の非加水分解性樹脂（Ｂ）の含有量比は、質量比で０．１以上０．４５以下である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔８〕 前記加水分解性樹脂（Ａ）に対する前記第２の非加水分解性樹脂（Ｃ）の含有量比は、質量比で０．０５以上０．６５以下である、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔９〕 前記防汚剤（Ｄ）の含有量は、加水分解性樹脂（Ａ）１００質量部に対して０．３質量部以上５５０質量部以下である、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔１０〕 〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物から形成される塗膜。

〔１１〕 〔１０〕に記載の塗膜を有する船舶。

〔１２〕 〔１０〕に記載の塗膜を有する水中構造物。

発明の効果

[0007] 加水分解性樹脂及び防汚剤を含む防汚塗料組成物であって、高い防汚性能を長期間発揮することができる防汚塗料組成物を提供することができる。

また、上記防汚塗料組成物から形成される塗膜、並びに、該塗膜を有する船舶及び水中構造物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]塗膜の動的防汚性の評価方法を説明する概略上面図である。

[図2]塗膜の動的防汚性の評価方法を説明する概略断面図である。

[図3]塗膜乾燥性の評価の各評価基準に対応する塗膜状態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] <防汚塗料組成物>

本発明に係る防汚塗料組成物（以下、単に「防汚塗料組成物」ともいう。）は、加水分解性樹脂（A）、第1の非加水分解性樹脂（B）、第2の非加水分解性樹脂（C）及び防汚剤（D）を含む。加水分解性樹脂（A）、第1の非加水分解性樹脂（B）及び第2の非加水分解性樹脂（C）はいずれも高分子化合物、すなわち、単量体の重合物である。

[0010] 本明細書において「加水分解性樹脂」とは、式（1）で表される基、式（2）で表される基及び式（3）で表される基からなる群より選択される少なくとも1種の加水分解性基を有する樹脂をいう。「非加水分解性樹脂」とは、式（1）で表される基、式（2）で表される基及び式（3）で表される基を有しない樹脂をいう。加水分解性樹脂（A）を含む防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜は、加水分解性樹脂（A）の加水分解性基が水中で徐々に加水分解することによって塗膜表面が更新され、これに伴い防汚剤（D）由来の防汚成分が水中へ放出されるため、防汚性能を示す。

[0011] 加水分解性樹脂及び防汚剤を含む従来の防汚塗料組成物においては、それから形成される防汚塗膜に高い防汚性能を付与するために、防汚塗膜の水中での消耗速度が比較的大きくなるように防汚塗料組成物を設計する必要があった。しかしこの場合、防汚塗膜は、防汚性能を長期間維持することができない。防汚塗膜が早期に消滅してしまうからである。

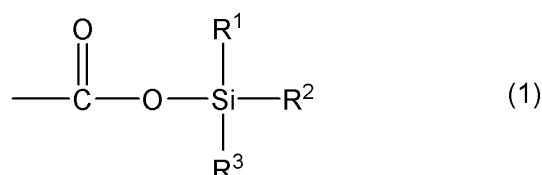
以下、長期間にわたって高い防汚性能を示すという塗膜の性質を塗膜の「長期防汚性」ともいう。

[0012] 本発明に係る防汚塗料組成物によれば、加水分解性樹脂（A）及び防汚剤（D）に加えて、所定の第1の非加水分解性樹脂（B）及び所定の第2の非加水分解性樹脂（C）を含有しているため、防汚剤（D）由来の防汚成分を防汚塗膜から水中へ効率的に放出することができる。これにより、本発明に係る防汚塗膜は、水中に浸漬したときの消耗速度が小さくても高い防汚性能を発揮することができる。すなわち、本発明によれば、低い塗膜消耗速度（長期防汚性）と高い防汚性能とを両立させることができる。

[0013] [1] 加水分解性樹脂 (A)

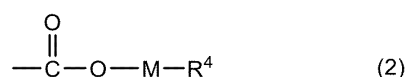
防汚塗料組成物は、1種又は2種以上の加水分解性樹脂 (A) を含む。加水分解性樹脂 (A) は、式 (1) で表される基、式 (2) で表される基及び式 (3) で表される基からなる群より選択される少なくとも1種の加水分解性基を有する。

[0014] [化2]



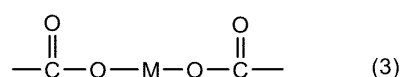
[式 (1) 中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基を表す。]

[0015] [化3]



[式 (2) 中、M は 2 価の金属原子を表し、 R^4 は有機酸残基又はアルコール残基を表す。]

[0016] [化4]



[式 (3) 中、M は 2 価の金属原子を表す。]

[0017] 加水分解性樹脂 (A) としては、特に制限されないが、加水分解性基を有する (メタ) アクリル樹脂を好適に用いることができる。加水分解性基は、(メタ) アクリル樹脂の高分子の側鎖に配置されていてよい。

本明細書において「(メタ) アクリル樹脂」とは、樹脂の少なくとも一部が、(メタ) アクリル酸又はその誘導体 (一例は (メタ) アクリル酸エステルである。) 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。

本明細書において「(メタ) アクリル」とは、メタクリル及びアクリルが

ら選択される少なくとも1種を意味する。

本明細書において「(メタ)アクリロイル」とは、メタクリロイル及びアクリロイルから選択される少なくとも1種を意味する。

本明細書において「(メタ)アクリル系単量体」とは、(メタ)アクリロイル基又は(メタ)アクリロイルオキシ基を有する重合性単量体を意味する。

[0018] 加水分解性樹脂(A)としては、

加水分解性基として式(1)で表される基のみを有する(メタ)アクリル樹脂である加水分解性樹脂(A1)、

加水分解性基として式(1)で表される基と、式(2)で表される基及び／又は式(3)で表される基とを有する(メタ)アクリル樹脂である加水分解性樹脂(A2)、

加水分解性基として式(2)で表される基及び／又は式(3)で表される基のみを有する(メタ)アクリル樹脂である加水分解性樹脂(A3)が挙げられる。

[0019] 加水分解性樹脂(A)は、加水分解性樹脂(A1)～(A3)から選択される1種又は2種以上の樹脂を含むことができる。

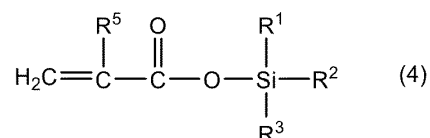
低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、加水分解性樹脂(A)は、加水分解性樹脂(A1)又は加水分解性樹脂(A2)を含むことが好ましく、加水分解性樹脂(A1)又は加水分解性樹脂(A2)であることがより好ましい。

[0020] 加水分解性樹脂(A1)としては、式(1)で表される基を有する重合性単量体(a1)と、重合性単量体(a1)と共重合可能な他の重合性単量体(a2)との共重合体が挙げられる。該共重合体はランダム共重合体であってよい。重合性単量体(a1)及び重合性単量体(a2)はそれぞれ1種又は2種以上用いられてもよい。ラジカル重合開始剤の存在下に重合性単量体(a1)と重合性単量体(a2)とを共重合させることによって加水分解性樹脂(A1)を得ることができる。

重合性単量体 (a 1) 及び重合性単量体 (a 2) は、好ましくは (メタ) アクリル系単量体である。

[0021] 重合性単量体 (a 1) としては、例えば、式 (4) で表されるラジカル重合性の (メタ) アクリル系単量体が挙げられる。

[0022] [化5]



[式 (4) 中、R¹、R²及びR³は、それぞれ独立して、炭素数 1 以上 6 以下の炭化水素基を表す。R⁵は、水素原子又はメチル基を表す。]

[0023] 式 (4) で表される (メタ) アクリル系単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸トリメチルシリル、(メタ) アクリル酸トリエチルシリル、(メタ) アクリル酸トリ n-プロピルシリル、(メタ) アクリル酸トリ i s o-プロピルシリル、(メタ) アクリル酸ジ i s o-プロピル s e c-ブチルシリル、(メタ) アクリル酸ジ i s o-プロピル i s o-ブチルシリル、(メタ) アクリル酸ジ i s o-プロピル t e r t-ブチルシリル、(メタ) アクリル酸ジ i s o-プロピルヘキシルシリル、(メタ) アクリル酸ジ i s o-プロピルフェニルシリル、(メタ) アクリル酸 i s o-プロピルジ s e c-ブチルシリル、(メタ) アクリル酸 i s o-プロピルジ i s o-ブチルシリル、(メタ) アクリル酸 i s o-プロピルジ t e r t-ブチルシリル、(メタ) アクリル酸 i s o-プロピルジフェニルシリル、(メタ) アクリル酸ジフェニルヘキシルシリル、(メタ) アクリル酸トリ s e c-ブチルシリル、(メタ) アクリル酸トリ i s o-ブチルシリル、(メタ) アクリル酸トリ t e r t-ブチルシリル、(メタ) アクリル酸 t e r t-ブチルジフェニルシリル、(メタ) アクリル酸トリフェニルシリル、(メタ) アクリル酸トリシクロヘキシルシリル、(メタ) アクリル酸ジシクロヘキシルベンジルシリル、(メタ) アクリル酸ジ i s o-プロピルシクロヘキシルシリル、(メタ) アクリル酸 i s o-プロピルジシクロヘキシルシリル等が挙げられる。

式（４）で表される（メタ）アクリル系単量体は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0024] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、式（１）及び式（４）において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、好ましくは炭素数１以上６以下のアルキル基であり、より好ましくは炭素数１以上４以下のアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数３又は４のアルキル基である。

[0025] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、式（１）及び式（４）において、好ましくは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち少なくとも１つは炭素数３のアルキル基であり、より好ましくは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち少なくとも１つは*i s o*－プロピル基であり、さらに好ましくは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち少なくとも２つは*i s o*－プロピル基であり、なおさらに好ましくは、 R^1 、 R^2 及び R^3 のすべてが*i s o*－プロピル基である。

[0026] 重合性単量体（ a_1 ）は、式（４）で表される（メタ）アクリル系単量体以外の単量体であってもよい。

式（４）で表される（メタ）アクリル系単量体以外の単量体は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。式（４）で表される（メタ）アクリル系単量体とこれ以外の単量体とを併用してもよい。重合性単量体（ a_1 ）は、好ましくは、式（４）で表される（メタ）アクリル系単量体を含む。

[0027] 式（４）で表される（メタ）アクリル系単量体以外の単量体としては、例えば、式（１）で表される基を有するマレイン酸ジエステル等が挙げられる。このマレイン酸ジエステルが有する式（１）で表される基における R^1 、 R^2 及び R^3 についても、式（１）に関する上述の記載が引用される。

[0028] 上記マレイン酸ジエステルとしては、例えば、マレイン酸ビス（トリ*i s o*－プロピルシリル）、マレイン酸トリ*i s o*－プロピルシリルメチル、マレイン酸トリ*i s o*－プロピルシリルエチル、マレイン酸トリ*i s o*－プロピルシリル*n*－ブチル、マレイン酸トリ*i s o*－プロピルシリル*s e c*－ブチル、マレイン酸トリ*i s o*－プロピルシリル*i s o*－ブチル、マレイン酸

トリイソープロピルシリルtert-ブチル、マレイン酸トリイソープロピルシリルn-ペンチル、マレイン酸トリイソープロピルシリルiso-ペンチル（マレイン酸トリイソープロピルシリルiso-アミル）、マレイン酸トリイソープロピルシリルシクロヘキシル等が挙げられる。

[0029] 重合性単量体（a2）としては、例えば

（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iso-プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸iso-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（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以上20以下（好ましくは1以上8以下）の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；

（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、3-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）アクリレート等のエステル部の炭素数が1以上20以下（好ましくは1以上8以下）の水酸基含有（メタ）アクリル酸アルキルエステル；

（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル等の（メタ）アクリル酸アルコキシアルキル；

（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコール（ $-OC_2H_4-$ の繰り返し数は例えば2～9）等のオキシアルキレン鎖を含む（メタ）アクリル系単量体；

（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸メチル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；

（メタ）アクリル酸、桂皮酸、クロトン酸等の不飽和一塩基酸；

マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、それらのモノアルキルエステル等の不飽和二塩基酸及びそ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；

(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-, *m*-又は *p*-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、ビニルトルエン等の他の重合性ビニル化合物が挙げられる。

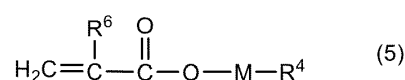
[0030] 加水分解性樹脂 (A 1) における重合性単量体 (a 1) に由来する構成単位の含有量は、防汚塗膜の防汚性能を高める観点から、加水分解性樹脂 (A 1) 100 質量%中、好ましくは 20 質量%以上、より好ましくは 30 質量%以上、さらに好ましくは 40 質量%以上であり、50 質量%以上又は 60 質量%以上であってもよい。上記含有量は、低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、加水分解性樹脂 (A 1) 100 質量%中、好ましくは 80 質量%以下、より好ましくは 75 質量%以下、より好ましくは 70 質量%以下、さらに好ましくは 65 質量%以下である。加水分解性樹脂 (A 1) の残部は、重合性単量体 (a 2) に由来する構成単位である。

[0031] 加水分解性樹脂 (A 2) としては、式 (1) で表される基を有する重合性単量体 (a 1) と、式 (2) で表される基を有する重合性単量体 (a 3) 及び/又は式 (3) で表される基を有する重合性単量体 (a 4) と、これらの重合性単量体と共重合可能な他の重合性単量体 (a 2) との共重合体が挙げられる。該共重合体はランダム共重合体であってもよい。重合性単量体 (a 1) ~ (a 4) はそれぞれ 1 種又は 2 種以上用いられてもよい。例えば、ラジカル重合開始剤の存在下に重合性単量体 (a 1) と重合性単量体 (a 3) 及び/又は (a 4) と重合性単量体 (a 2) とを共重合させることによって加水分解性樹脂 (A 2) を得ることができる。重合性単量体 (a 1) 及び (a 2) については、加水分解性樹脂 (A 1) についての上述の記載が引用される。

重合性単量体（a 1）～（a 4）は、好ましくは（メタ）アクリル系単量体である。

[0032] 重合性単量体（a 3）としては、例えば、式（5）で表されるラジカル重合性の（メタ）アクリル系単量体が挙げられる。式（5）で表される（メタ）アクリル系単量体を用いることにより、式（2）で表される基を有する加水分解性樹脂（A 2）が得られる。

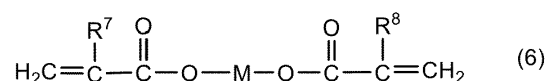
[0033] [化6]



[式（5）中、Mは2価の金属原子を表し、R⁴は有機酸残基又はアルコール残基を表し、R⁶は水素原子又はメチル基を表す。]

[0034] 重合性単量体（a 4）としては、例えば、式（6）で表されるラジカル重合性の（メタ）アクリル系単量体が挙げられる。式（6）で表される（メタ）アクリル系単量体を用いることにより、式（3）で表される基を有する加水分解性樹脂（A 2）が得られる。式（3）で表される基は、ポリマー主鎖間を架橋する架橋基である。

[0035] [化7]



[式（6）中、Mは2価の金属原子を表し、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子又はメチル基を表す。]

[0036] 式（2）、（3）、（5）及び（6）中の2価の金属原子Mとしては、Mg、Zn、Cu等が挙げられ、好ましくはZn又はCuである。式（2）及び（5）中のR⁴は、好ましくは有機酸残基である。

[0037] R⁴において、有機酸残基を形成する有機酸としては、例えば、酢酸、モノクロル酢酸、モノフルオロ酢酸、プロピオン酸、カプロン酸、カプリル酸、2-エチルヘキシル酸、カプリン酸、バーサチック酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、クレソチン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リ

ノレン酸、ステアロール酸、リシノール酸、リシノエライジン酸、ブラシジン酸、エルカ酸、 α -ナフトエ酸、 β -ナフトエ酸、安息香酸、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、キノリンカルボン酸、ニトロ安息香酸、ニトロナフタレンカルボン酸、プルビン酸等の一塩基有機酸が挙げられる。

中でも、有機酸残基が脂肪酸残基であると、長期にわたってクラックや剥離のない防汚塗膜を形成できる傾向にある。

[0038] 有機酸残基を形成する他の有機酸としては、芳香族有機酸以外の一塩基環状有機酸が挙げられる。一塩基環状有機酸としては、例えば、ナフテン酸等のシクロアルキル基を有する有機酸、三環式樹脂酸等の樹脂酸、及びこれらの塩が挙げられる。

三環式樹脂酸としては、例えば、ジテルペン系炭化水素骨格を有する一塩基酸が挙げられる。ジテルペン系炭化水素骨格を有する一塩基酸としては、例えば、アビエタン、ピマラン、イソピマラン、ラブダン骨格を有する化合物が挙げられる。より具体的には、例えば、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、及びこれらの塩等が挙げられる。中でも、塗膜の防汚性能等の観点から、アビエチン酸、水添アビエチン酸、及びこれらの塩が好ましい。

[0039] 一塩基環状有機酸は、高度に精製されたものである必要はなく、例えば、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、例えば、ロジン類、水添ロジン類、不均化ロジン類、ナフテン酸等が挙げられる。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、水添ロジン類及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、長期防汚性を発現させやすい点で好ましい。

[0040] 一塩基環状有機酸の酸価は、好ましくは100mg KOH/g以上220mg KOH/g以下であり、より好ましくは120mg KOH/g以上190mg KOH/g以下であり、さらに好ましくは140mg KOH/g以上

185 mg KOH/g 以下である。

式(5)で表される単量体が有する有機酸残基は、1種の有機酸から形成されていてもよく、2種以上の有機酸から形成されていてもよい。

[0041] R^4 として有機酸残基を有する単量体の製造方法としては、例えば、無機金属化合物と、(メタ)アクリル酸のようなカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体と、非重合性有機酸(上記の有機酸残基を構成する有機酸)とを、アルコール系化合物を含有する有機溶剤中で反応させる方法が挙げられる。

式(5)で表される(メタ)アクリル系単量体から誘導される構成単位は、(メタ)アクリル酸のようなカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体を含む単量体組成物を重合させることにより得られる樹脂と、金属化合物と、非重合性有機酸(上記の有機酸残基を構成する有機酸)とを反応させる方法によっても形成することができる。

[0042] 式(6)で表される(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、アクリル酸マグネシウム $[(CH_2=CHCOO)_2Mg]$ 、メタクリル酸マグネシウム $[(CH_2=C(CH_3)COO)_2Mg]$ 、アクリル酸亜鉛 $[(CH_2=CHCOO)_2Zn]$ 、メタクリル酸亜鉛 $[(CH_2=C(CH_3)COO)_2Zn]$ 、アクリル酸銅 $[(CH_2=CHCOO)_2Cu]$ 、メタクリル酸銅 $[(CH_2=C(CH_3)COO)_2Cu]$ 等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を必要に応じて適宜選択して用いることができる。

[0043] 式(6)で表される(メタ)アクリル系単量体の製造方法としては、例えば、(メタ)アクリル酸のような重合性不飽和有機酸と、金属化合物とをアルコール系化合物を含有する有機溶剤中で水とともに反応させる方法が挙げられる。この場合、反応物中の水の含有量を0.01質量%以上30質量%以下に調整することが好ましい。

[0044] 加水分解性樹脂(A2)における重合性単量体(a1)に由来する構成単位の含有量については、加水分解性樹脂(A1)についての上述の記載が引用される。

[0045] 加水分解性樹脂(A2)における重合性単量体(a3)及び(a4)に由

来する構成単位の合計含有量は、防汚塗膜の防汚性能を高める観点から、加水分解性樹脂（A2）100質量%中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは4質量%以上であり、6質量%以上であってもよい。上記含有量は、低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、加水分解性樹脂（A2）100質量%中、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。

[0046] 加水分解性樹脂（A2）における重合性単量体（a2）に由来する構成単位の含有量は、加水分解性樹脂（A2）100質量%中、通常0.1質量%以上90質量%以下、好ましくは5質量%以上80質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上70質量%以下である。

[0047] 加水分解性樹脂（A3）としては、式（2）で表される基を有する重合性単量体（a3）及び／又は式（3）で表される基を有する重合性単量体（a4）と、これらの重合性単量体と共重合可能な他の重合性単量体（a2）との共重合体が挙げられる。該共重合体はランダム共重合体であってもよい。重合性単量体（a2）～（a4）はそれぞれ1種又は2種以上用いられてもよい。例えば、ラジカル重合開始剤の存在下に重合性単量体（a3）及び／又は（a4）と重合性単量体（a2）とを共重合させることによって加水分解性樹脂（A3）を得ることができる。重合性単量体（a2）～（a4）については、加水分解性樹脂（A1）又は（A2）についての上述の記載が引用される。

重合性単量体（a2）～（a4）は、好ましくは（メタ）アクリル系単量体である。

[0048] 加水分解性樹脂（A3）における重合性単量体（a3）及び（a4）に由来する構成単位の合計含有量は、防汚塗膜の防汚性能を高める観点から、加水分解性樹脂（A3）100質量%中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上、さらに好ましくは4質量%以上であり、6質量%以上であってもよい。上記含有量は、低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立

させる観点から、加水分解性樹脂（A3）100質量%中、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。残部は、重合性単量体（a2）に由来する構成単位である。

[0049] 加水分解性樹脂（A）の重量平均分子量（Mw）は、通常2000以上30000以下、好ましくは5000以上100000以下、より好ましくは10000以上80000以下である。Mwが2000以上であると、これを含む防汚塗料組成物から塗膜を形成したときに防汚性能を発現できる傾向にあり、Mwが30000以下であると、加水分解性樹脂（A）を防汚塗料組成物中に均一に分散させやすい傾向にある。本明細書において、Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量である。

[0050] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、加水分解性樹脂（A）（防汚塗料組成物が2種以上の加水分解性樹脂（A）を含む場合にはそれぞれ）は、ガラス転移温度 T_{gA} が10℃以上80℃以下の範囲であり、溶解パラメータ SP_A が8.5以上9.7以下の範囲であることが好ましい。

加水分解性樹脂（A）のガラス転移温度 T_{gA} は、より好ましくは20℃以上80℃以下、さらに好ましくは30℃以上80℃以下、なおさらに好ましくは40℃以上80℃以下、特に好ましくは45℃以上80℃以下、最も好ましくは45℃以上78℃以下の範囲である。

加水分解性樹脂（A）の溶解パラメータ SP_A は、より好ましくは8.55以上9.7以下、さらに好ましくは8.60以上9.65以下、なおさらに好ましくは8.60以上9.60以下、特に好ましくは8.70以上9.50以下の範囲である。

[0051] 本明細書において、ガラス転移温度は、JIS K 7121に準拠して、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定される温度である。

[0052] 溶解パラメータSP（solubility parameter）は、溶解性の尺度となるものである。SP値は数値が大きいほど極性が高く、逆

に数値が小さいほど極性が低いことを示す。

- [0053] 本明細書において、樹脂の溶解パラメータ SP は次の方法によって測定することができる（参考文献：SUH、CLARKE、J. P. S. A-1、5、1671～1681（1967））。
- [0054] 測定温度 20°C で、樹脂 0.5 g を 100 mL ビーカーに秤量し、良溶媒（アセトン） 10 mL をホールピペットを用いて加え、マグネティックスターラーにより溶解し、希釈溶液を調製する。次に、この希釈溶液に 50 mL ビュレットを用いて、低 SP 貧溶媒（ n -ヘキサン）を徐々に滴下し、希釈溶液に濁りが生じた点を低 SP 貧溶媒の滴下量とする。また別途、上記希釈溶液に高 SP 貧溶媒（イオン交換水）を徐々に滴下し、希釈溶液に濁りが生じた点を高 SP 貧溶媒の滴下量とする。 SP 値は、上記各貧溶媒の濁点に至るまでの滴下量から、上記参考文献等に記載されている公知の計算方法により算出することができる。
- [0055] 加水分解性樹脂（A）のガラス転移温度 T_{gA} 及び溶解パラメータ SP_A は、加水分解性樹脂（A）を形成する単量体の種類や含有量を調整することによって制御できる。 T_{gA} は、加水分解性樹脂（A）を形成する単量体のガラス転移温度から推定又は概算することも可能である。また、極性の高い単量体の含有量を大きくすると SP_A は大きくなる傾向にある。式（4）で表される（メタ）アクリル系単量体の含有量を大きくすると SP_A は小さくなる傾向にある。
- [0056] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、防汚塗料組成物における加水分解性樹脂（A）の含有量は、防汚塗料組成物に含有される加水分解性樹脂（A）、第1の非加水分解性樹脂（B）及び第2の非加水分解性樹脂（C）の合計量 100 質量％中、好ましくは 10 質量％以上 90 質量％以下、より好ましくは 20 質量％以上 80 質量％以下、さらに好ましくは 30 質量％以上 70 質量％以下、なおさらに好ましくは 40 質量％以上 65 質量％以下、特に好ましくは 45 質量％以上 65 質量％以下である。
- [0057] [2] 第1の非加水分解性樹脂（B）及び第2の非加水分解性樹脂（C）

防汚塗料組成物は、加水分解性樹脂（Ａ）に加えて、第１の非加水分解性樹脂（Ｂ）及び第２の非加水分解性樹脂（Ｃ）を含む。第１の非加水分解性樹脂（Ｂ）のガラス転移温度は、第２の非加水分解性樹脂（Ｃ）のガラス転移温度よりも大きい。防汚塗料組成物は、２種以上の第１の非加水分解性樹脂（Ｂ）を含んでいてもよく、２種以上の第２の非加水分解性樹脂（Ｃ）を含んでいてもよい。「非加水分解性樹脂」の意味は上述のとおりである。

第１の非加水分解性樹脂（Ｂ）及び第２の非加水分解性樹脂（Ｃ）は、好ましくは（メタ）アクリル樹脂である。

[0058] 第１の非加水分解性樹脂（Ｂ）のガラス転移温度を T_{gB} [°C]、溶解パラメータを SP_B とし、第２の非加水分解性樹脂（Ｃ）のガラス転移温度を T_{gC} [°C]、溶解パラメータを SP_C とすると、第１の非加水分解性樹脂（Ｂ）及び第２の非加水分解性樹脂（Ｃ）は、下記式〔１〕～〔４〕を満たす。

$$T_{gB} - T_{gC} \geq 60 \quad [1]$$

$$SP_B \geq 9.5 \quad [2]$$

$$SP_C \geq 9.5 \quad [3]$$

$$|SP_B - SP_C| \leq 1.0 \quad [4]$$

[0059] 加水分解性樹脂（Ａ）に加えて、式〔１〕～〔４〕を満たす第１の非加水分解性樹脂（Ｂ）及び第２の非加水分解性樹脂（Ｃ）を含む本発明に係る防汚塗料組成物によれば、低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とが両立された防汚塗膜を形成することができる。

[0060] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、 T_{gB} と T_{gC} との差（ $T_{gB} - T_{gC}$ ）は、好ましくは 70°C 以上、より好ましくは 80°C 以上、さらに好ましくは 90°C 以上であり、 100°C 以上であってもよい。当該差は、通常 150°C 以下であり、 140°C 以下、 130°C 以下又は 120°C 以下であってもよい。

[0061] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、 T_{gB} は、好ましくは 40°C 以上 80°C 以下、より好ましくは 45°C 以上 75°C 以下、さらに好ましくは 50°C 以上 70°C 以下、なおさらに好ましくは 50°C 以上 65

℃以下である。

低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、 Tg_C は、好ましくは -50°C 以上 -20°C 以下、より好ましくは -50°C 以上 -25°C 以下、さらに好ましくは -50°C 以上 -30°C 以下、なおさらに好ましくは -45°C 以上 -35°C 以下である。

[0062] SP_B 及び SP_C はいずれも9.5以上である(式[2]及び[3])。式[4]を満たす限り、 SP_B と SP_C との大小関係は特に制限されない。一実施形態において、 SP_C は SP_B より大きい。他の実施形態において、 SP_B は SP_C より大きい。 $|SP_B - SP_C|$ は、好ましくは0.8以下、より好ましくは0.6以下、さらに好ましくは0.4以下、なおさらに好ましくは0.3以下である。

[0063] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、 SP_B は、好ましくは9.6以上10.3以下、より好ましくは9.6以上10.2以下、さらに好ましくは9.7以上10.1以下である。

低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、 SP_C は、好ましくは9.8以上10.6以下、より好ましくは9.8以上10.5以下、さらに好ましくは9.9以上10.4以下である。

[0064] Tg_B 、 SP_B 、 Tg_C 及び SP_C は、 Tg_A 及び SP_A と同様、樹脂を形成する単量体の種類や含有量を調整することによって制御できる。 Tg_B 、 Tg_C は、単量体のガラス転移温度から推定又は概算することも可能である。また、極性の高い単量体の含有量を大きくすると SP_A 及び SP_C は大きくなる傾向にある。

[0065] 第1の非加水分解性樹脂(B)としては、式[1]、[2]及び[4]を満たす限り特に制限されず、例えば、重合性単量体(a2)の例として上述した単量体群から選択される1種又は2種以上から形成される(メタ)アクリル樹脂が挙げられる。第1の非加水分解性樹脂(B)として、具体的には、いずれも商品名で、三菱ケミカル株式会社製の「ダイヤナール BR-106」、株式会社バルビス製の「ETERAC 7123-X-50」(バ

ルビス)、ダウケミカル社製の「PARALOID B66」、エボニック・デグサ・ジャパン社製の「DEGALAN 64/12N」等が挙げられる。

- [0066] 第2の非加水分解性樹脂(C)としては、式[1]、[3]及び[4]を満たす限り特に制限されず、例えば、重合性単量体(a2)の例として上述した単量体群から選択される1種又は2種以上から形成される(メタ)アクリル樹脂が挙げられる。第2の非加水分解性樹脂(C)として、具体的には、BASF社製の「ルトナール A25」が挙げられる。

第2の非加水分解性樹脂(C)としては、(メタ)アクリル樹脂に限定されず、例えば、ポリビニルアルキルエーテル等も挙げられる。

- [0067] 第1の非加水分解性樹脂(B)及び第2の非加水分解性樹脂(C)の重量平均分子量(Mw)はそれぞれ、通常2000以上30000以下、好ましくは5000以上100000以下、より好ましくは10000以上80000以下である。Mwが2000以上であることは、低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させるうえで有利となり得る。Mwが30000以下であると、これらの樹脂を防汚塗料組成物中に均一に分散させやすい傾向にある。

- [0068] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、防汚塗料組成物における第1の非加水分解性樹脂(B)の含有量は、防汚塗料組成物に含有される加水分解性樹脂(A)、第1の非加水分解性樹脂(B)及び第2の非加水分解性樹脂(C)の合計量100質量%中、好ましくは2質量%以上50質量%以下、より好ましくは3質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは5質量%以上35質量%以下、なおさらに好ましくは5質量%以上30質量%以下、特に好ましくは5質量%以上25質量%以下である。

- [0069] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、防汚塗料組成物における第2の非加水分解性樹脂(C)の含有量は、防汚塗料組成物に含有される加水分解性樹脂(A)、第1の非加水分解性樹脂(B)及び第2の非加水分解性樹脂(C)の合計量100質量%中、好ましくは2質量%以上

50質量%以下、より好ましくは5質量%以上45質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上40質量%以下、なおさらに好ましくは15質量%以上35質量%以下、特に好ましくは20質量%以上35質量%以下である。

[0070] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、防汚塗料組成物における加水分解性樹脂（A）に対する第1の非加水分解性樹脂（B）の含有量比（（B）／（A））は、質量比で、好ましくは0.02以上1以下、より好ましくは0.05以上0.8以下、さらに好ましくは0.1以上0.6以下、なおさらに好ましくは0.1以上0.5以下である。

[0071] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、防汚塗料組成物における加水分解性樹脂（A）に対する第2の非加水分解性樹脂（C）の含有量比（（C）／（A））は、質量比で、好ましくは0.01以上1以下、より好ましくは0.02以上0.9以下、さらに好ましくは0.05以上0.8以下、なおさらに好ましくは0.05以上0.65以下であり、0.1以上、0.2以上又は0.3以上であってもよく、また、0.6以下であってもよい。

[0072] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、防汚塗料組成物における第2の非加水分解性樹脂（C）に対する第1の非加水分解性樹脂（B）の含有量比（（B）／（C））は、質量比で、好ましくは0.05以上9以下、より好ましくは0.1以上6以下、さらに好ましくは0.2以上2以下、なおさらに好ましくは0.2以上1.5以下、特に好ましくは0.2以上1以下である。

[0073] 低い塗膜消耗速度と高い防汚性能とを両立させる観点から、防汚塗料組成物に含有される加水分解性樹脂（A）、第1の非加水分解性樹脂（B）及び第2の非加水分解性樹脂（C）の合計量は、防汚塗料組成物に含有される固形分100質量%中、好ましくは5質量%以上40質量%以下であり、より好ましくは10質量%以上20質量%以下である。

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。

[0074] [3] 防汚剤 (D)

防汚塗料組成物は、1種又は2種以上の防汚剤 (D) を含む。防汚剤 (D) としては、特に限定されず、公知のものを使用することができ、例えば、無機化合物、金属を含む有機化合物及び金属を含まない有機化合物等である防汚剤が挙げられる。

[0075] 防汚剤 (D) としては、例えば、亜酸化銅；マンガニーズエチレンビスジチオカーバメート；ジंकジメチルジチオカーバメート；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；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；ジंकエチレンビスジチオカーバメート；ロダン銅（チオシアン酸第一銅）；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）；N-（フルオロジクロロメチルチオ）フタルイミド；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；2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩（ジंकピリチオン）；2-ピリジンチオール-1-オキシド銅塩（銅ピリチオン）；テトラメチルチウラムジサルファイド；2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド；2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-（メチルスルホニル）ピリジン；3-ヨード-2-プロピルブチルカーバメート；ジヨードメチルパラトリスルホン；フェニル（ビスピリジル）ビスマスジクロライド；2-（4-チアゾリル）-ベンズイミダゾール；トリフェニルボロンピリジン塩；ステアリルアミン-トリフェニルボロン；ラウリルアミン-トリフェニルボロン；ビスジメチルジチオカルバモイルジंकエチレンビスジチオカーバメート；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; 及び、4 - ブロモ - 2 - (4 - クロロフェニル) - 5 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピロール - 3 - カルボニトリル; メデトミジン等を挙げることができる。

- [0076] 防汚塗料組成物における防汚剤 (D) の含有量は、加水分解性樹脂 (A) 100 質量部に対して、通常 0.3 質量部以上 550 質量部以下、好ましくは 1 質量部以上 500 質量部以下、より好ましくは 5 質量部以上 300 質量部以下、さらに好ましくは 5 質量部以上 200 質量部以下、なおさらに好ましくは 10 質量部以上 150 質量部以下である。

防汚剤 (D) の含有量が過度に小さいと、塗膜が防汚性能を発揮できない傾向にある。防汚剤の含有量が過度に大きいと、塗膜にクラック、剥離等の欠陥が生じることがある。

- [0077] [4] ロジン系化合物 (E)

防汚塗料組成物は、ロジン系化合物 (E) を含んでいてもよい。ロジン系化合物 (E) は、樹脂 (単量体の重合物である高分子) ではないため、加水分解性樹脂 (A)、第 1 の非加水分解性樹脂 (B) 及び第 2 の非加水分解性樹脂 (C) には属さない。防汚塗料組成物がロジン系化合物 (E) を含むことにより、塗膜の防汚性能が高められる傾向にある。

- [0078] ロジン系化合物 (E) とは、ロジン又はロジン誘導体を指す。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、重合ロジン等が挙げられる。

- [0079] 防汚塗料組成物がロジン系化合物 (E) を含む場合、ロジン系化合物 (E) の含有量は、防汚塗料組成物に含有される加水分解性樹脂 (A)、第 1 の非加水分解性樹脂 (B) 及び第 2 の非加水分解性樹脂 (C) の合計量 100 質量部に対して、好ましくは 1 質量部以上 50 質量部以下、より好ましくは 2 質量部以上 40 質量部以下、さらに好ましくは 5 質量部以上 35 質量部以下である。

- [0080] [5] 他の成分

防汚塗料組成物は、上記以外の他の成分を含んでいてもよい。他の成分と

しては、例えば、塗膜消耗調整剤、顔料、可塑剤、溶剤、水結合剤、タレ止め剤、色分かれ防止剤、沈降防止剤、消泡剤、紫外線吸収剤、表面調整剤、粘度調整剤、レベリング剤、分散剤（コロイダルシリカ等）等が挙げられる。

[0081] 顔料としては、例えば、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、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸、ケイ酸塩、酸化アルミニウム水和物、硫酸カルシウム等の体質顔料；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、白鉛、黒鉛、硫化亜鉛、酸化亜鉛（亜鉛華）、酸化クロム、黄色ニッケルチタン、黄色クロムチタン、黄色酸化鉄、赤色酸化鉄、黒色酸化鉄、アゾ系赤・黄色顔料、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、ウルトラマリンブルー、キナクリドン等の着色顔料等が挙げられる。

顔料は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0082] 可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート（DOP）、ジメチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジイソデシルフタレート（DIDP）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；トリクレジルリン酸（トリクレジルホスフェート）、トリアリールリン酸（トリアリールホスフェート）、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；ジオクチルすずラウリレート、ジブチルスズラウリレート等の有機すず系可塑剤；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。

可塑剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0083] 溶剤としては、例えば、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類等が挙げられる。

溶剤は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0084] <防汚塗料組成物の製造方法>

防汚塗料組成物は、所定の成分及び必要に応じて添加される他の成分を、例えばボールミル、ペブルミル、ロールミル、サンドグラインドミル、ディスパー等の混合機を用いて混合することによって調製することができる。例えば加水分解性樹脂（A）、第1の非加水分解性樹脂（B）、第2の非加水分解性樹脂（C）は、溶液の状態で混合されてもよい。

[0085] <塗膜>

本発明に係る塗膜は、本発明に係る防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜である。本発明に係る防汚塗膜は、低い塗膜消耗速度（長期防汚性）と高い防汚性能とが両立されたものとなり得る。

[0086] 防汚塗膜は、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、必要に応じて常温下又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。

防汚塗膜の厚みは、例えば50 μm 以上500 μm 以下であり、好ましくは100 μm 以上400 μm 以下である。

[0087] 防汚塗料組成物の塗布方法としては特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法、ハケ塗り、ローラー、静電塗装、電着塗装等の方法が挙げられる。

被塗物としては、特に限定されず、例えば、船舶；養殖を始めとする各種漁網及びその他の漁具；港湾施設；オイルフェンス；発電所等の取水設備；冷却用導水管等の配管；橋梁；浮標；工業用水系施設；海底基地等の水中構造物等が挙げられる。被塗物は、好ましくは、船舶、水中構造物である。

[0088] 被塗物の塗装表面は、必要に応じて前処理されたものであってもよく、また、被塗物上に形成された防錆塗料（防食塗料）等の他の塗料からなる下塗り塗膜上に、本発明に係る防汚塗膜を形成して複合塗膜としてもよい。

実施例

[0089] 以下、実施例及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。

[0090] <製造例 A 1 ～ A 1 0：加水分解性樹脂 A 1 ～ A 1 0 の調製>

温度計、冷却管、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、温度制御機を備えた 4 つ口フラスコに、溶剤としてのキシレンを 3 4 g を加え、 $95 \pm 3^{\circ}\text{C}$ に保った。そこに、表 1 に示される量（表 1 に示されるモノマーの配合量の単位は「g」である。）の表 1 に示されるモノマー及びラジカル重合開始剤としての *tert*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 1. 0 g からなる混合液を滴下ロートに加え、これを 4 時間にわたり 4 つ口フラスコへ滴下し、その後 4 時間保温した後、キシレン 3 3 g を加えて冷却し、加水分解性樹脂を含む溶液を得た。以下、加水分解性樹脂 A 1 ～ A 1 0（それぞれ樹脂 A 1 ～ A 1 0 ともいう。）を含む溶液を、それぞれ「樹脂溶液 A 1 ～ A 1 0」ともいう。

[0091] 得られた樹脂 A 1 ～ A 1 0 のガラス転移温度 T_g 、溶解パラメータ SP_A 、重量平均分子量 M_w 及び樹脂溶液 A 1 ～ A 1 0 の固形分を測定した。結果を表 1 に示す。測定方法は次のとおりとした。

[0092] (i) ガラス転移温度

JIS K 7121 に準拠して、示差走査熱量計（DSC）を用いてガラス転移温度 T_g を測定した。示差走査熱量計（DSC）には、SII ナノテクノロジー社製の「X-DSC 7000」を用いた。

[0093] (i i) 溶解パラメータ

既述の方法により求めた。

[0094] (i i i) 重量平均分子量Mw

樹脂の重量平均分子量Mwは、GPCにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量である。測定条件は次のとおりとした。

装置：東ソー社製「HLC-8220GPC」

カラム：TSK gel SuperHZM-M ×2本

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：35℃

検出器：RI

[0095] (i v) 固形分

下記式に従って固形分を算出した。

固形分（質量％）＝100×（溶剤を除く樹脂溶液の調製に使用した原料の合計質量）／（得られた樹脂溶液の質量）

[0096] [表1]

		製造例									
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
加水分解性樹脂 No.		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
モノマー	(1) TIPsMA		30.0	50.0		20.0	20.0	5.0	60.0	30.0	
	(2) TIPsA	30.0			69.0			69.0		20.0	50.0
	(3) MEA				5.0						
	(4) MEMA								15.0	10.0	
	(5) M-90G										
	(6) MMA	25.8	66.4	25.0		76.9	13.4		20.0	35.0	50.0
	(7) EA	33.9			17.0	3.1	66.6	17.0			
	(8) n-BA	10.3	3.6						5.0	5.0	
	(9) EHA										
	(10) n-BMA										
	(11) i-BMA				9.0			9.0			
	(12) t-BMA			25.0							
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ガラス転移温度 T _{gA} (°C)		10	75	71	10	85	0	16	38	44	58
溶解パラメータ SP _A		9.7	9.7	8.8	8.7	10.1	9.9	8.1	8.8	9.1	9.1
重量平均分子量 Mw(×10 ⁴)		4.2	4.3	4.3	4.1	4.7	4.5	4.0	4.4	4.3	4.2
固形分（質量％）		58.0	53.0	59.0	60.0	50.0	60.0	60.0	58.0	55.0	55.0

[0097] <製造例 B 1 ～ B 7 : 第 1 の非加水分解性樹脂 B 1 ～ B 7 の調製>

温度計、冷却管、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、温度制御機を備えた4つ口フラスコに、溶剤としてのキシレンを34 gを加え、 $95 \pm 3^{\circ}\text{C}$ に保った。そこに、表2に示される量（表2に示されるモノマーの配合量の単位は「g」である。）の表2に示されるモノマー及びラジカル重合開始剤としてのtert-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート1.0 gからなる混合液を滴下ロートに加え、これを4時間にわたり4つ口フラスコへ滴下し、その後4時間保温した後、キシレン66 gを加えて冷却し、非加水分解性樹脂を含む溶液を得た。以下、非加水分解性樹脂B1～B7（それぞれ樹脂B1～B7ともいう。）を含む溶液を、それぞれ「樹脂溶液B1～B7」ともいう。

[0098] 得られた非加水分解性樹脂B1～B7のガラス転移温度 T_{gB} 、溶解パラメータ SP_B 、重量平均分子量 M_w 及び樹脂溶液B1～B7の固形分を測定した。結果を表2に示す。測定方法は上記(i)～(iv)と同じである。

[0099] <第1の非加水分解性樹脂B8～B10の用意>

第1の非加水分解性樹脂B8～B10（それぞれ樹脂B8～B10ともいう。）として市販の（メタ）アクリル樹脂を用意した。非加水分解性樹脂B8～B10のガラス転移温度 T_{gB} 、溶解パラメータ SP_B 及び重量平均分子量 M_w を測定した。結果を表2に示す。測定方法は上記(i)～(iii)と同じである。また、非加水分解性樹脂B8～B10の固形分（公称値）を表2に示す。

[0100]

[表2]

		製造例							市販品		
		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7			
非加水分解性樹脂 No.		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
モノマー	(1) TIPSMa										
	(2) TIPSA										
	(3) MEA				2.0		14.0				
	(4) MEMA										
	(5) M-90G										
	(6) MMA	12.5	67.0	27.9	47.0	78.0	47.0				
	(7) EA	15.4			26.0		26.0	10.4			
	(8) n-BA		2.2		2.2	1.2	2.2	17.5			
	(9) EHA										
	(10) n-BMA										
	(11) i-BMA	72.1	30.8	57.1	22.8	20.8	10.8	72.1			
	(12) t-BMA			15.0							
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0			
ガラス転移温度 T_{gB} (°C)		40	80	70	41	88	25	16	60	51	50
溶解パラメータ SP_B		9.6	10.2	9.7	10.3	10.4	10.5	9.4	10.0	9.7	10.0
重量平均分子量 $M_w (\times 10^4)$		4.6	5.5	4.8	5.4	5.5	5.4	4.5	6.5	6.4	6.5
固形分 (質量%)		55.0	49.0	53.0	50.0	51.0	51.0	50.0	100.0	50.0	100.0

[0101] <製造例C 1～C 8：第2の非加水分解性樹脂C 1～C 8の調製>

温度計、冷却管、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管、温度制御機を備えた4つ口フラスコに、溶剤としてのキシレンを34 gを加え、 $95 \pm 3^\circ\text{C}$ に保った。そこに、表3に示される量（表3に示されるモノマーの配合量の単位は「g」である。）の表3に示されるモノマー及びラジカル重合開始剤としてのtert-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート1.0 gからなる混合液を滴下ロートに加え、これを4時間にわたり4つ口フラスコへ滴下し、その後4時間保温した後、キシレン33 gを加えて冷却し、非加水分解性樹脂を含む溶液を得た。以下、非加水分解性樹脂C 1～C 8（それぞれ樹脂C 1～C 8ともいう。）を含む溶液を、それぞれ「樹脂溶液C 1～C 8」ともいう。

[0102] 得られた非加水分解性樹脂C 1～C 8のガラス転移温度 T_{gC} 、溶解パラメータ SP_C 、重量平均分子量 M_w 及び樹脂溶液C 1～C 8の固形分を測定した。結果を表3に示す。測定方法は上記(i)～(iv)と同じである。

[0103] <第2の非加水分解性樹脂C 9及びC 10の用意>

第2の非加水分解性樹脂C9（樹脂C9ともいう。）として市販の樹脂を用意した。また、第2の非加水分解性樹脂C10（樹脂C10ともいう。）として市販の樹脂を用意した。非加水分解性樹脂C9及びC10のガラス転移温度 T_{gc} 及び溶解パラメータ SP_c を測定した。結果を表3に示す。測定方法は上記（i）及び（ii）と同じである。また、非加水分解性樹脂C9及びC10の固形分（公称値）を表3に示す。

[0104] [表3]

		製造例								市販品	
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8		
非加水分解性樹脂 No.		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
モノマー	(1) TIP SMA										
	(2) TIP SA										
	(3) ME A		40.0		5.0	20.0					
	(4) ME MA										
	(5) M-90G			17.0			20.0				
	(6) MMA	12.8	18.3	5.0		17.1					
	(7) EA	17.2	41.7	8.4	25.0	63.0	8.4	25.0	66.2		
	(8) n-BA	47.8		69.6	70.0		71.6	45.0	33.8		
	(9) EHA							30.0			
	(10) n-BMA	19.9									
	(11) i-BMA										
	(12) t-BMA	2.3									
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
ガラス転移温度 T_{gc} (°C)		-20	-20	-50	-47	-15	-55	-53	-35	-42	-25
溶解パラメータ SP_c		9.8	10.6	10.4	9.8	10.6	10.5	9.4	10.2	10.0	9.0
重量平均分子量 $M_w (\times 10^4)$		4.1	4.2	4.0	4.1	4.0	3.8	3.7	3.9		
固形分 (質量%)		62.0	60.0	60.0	60.0	62.0	64.0	64.0	60.0	95.0	100.0

[0105] 表1～表3に示される略称の詳細は下記のとおりである。

- (1) TIP SMA : メタクリル酸トリ *i* s o - プロピルシリル
- (2) TIP SA : アクリル酸トリ *i* s o - プロピルシリル
- (3) ME A : アクリル酸2-メトキシエチル
- (4) ME MA : メタクリル酸2-メトキシエチル
- (5) 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
(オキシエチレン鎖の繰り返し数=9)
- (6) MMA : メタクリル酸メチル
- (7) EA : アクリル酸エチル

- (8) n-B A : アクリル酸 n - ブチル
- (9) E H A : アクリル酸 2 - エチルヘキシル
- (10) n - B M A : メタクリル酸 n - ブチル
- (11) i - B M A : メタクリル酸 i s o - ブチル
- (12) t - B M A : メタクリル酸 t e r t - ブチル
- (13) 非加水分解性樹脂 B 8 : (メタ) アクリル樹脂 (三菱ケミカル株式会社製「ダイヤナール B R - 1 0 6」、固形分 1 0 0 質量%)
- (14) 非加水分解性樹脂 B 9 : (メタ) アクリル樹脂 (株式会社バルビス製「E T E R A C 7 1 2 3 - X - 5 0」、溶剤としてキシレンを含む固形分 5 0 . 0 質量%の溶液)
- (15) 非加水分解性樹脂 B 1 0 : (メタ) アクリル樹脂 (ダウケミカル社製「P A R A L O I D B - 6 6」、固形分 1 0 0 質量%)
- (16) 非加水分解性樹脂 C 9 : ポリビニルエチルエーテル (B A S F 社製「ルトナール A 2 5」、固形分 9 5 . 0 質量%)
- (17) 非加水分解性樹脂 C 1 0 : 塩素化パラフィン (東ソー (株) 製「トヨパラックス A 5 0」、固形分 1 0 0 質量%)

[0106] <実施例 1 ~ 3 8、比較例 1 ~ 8>

[a] 防汚塗料組成物の調製

表 4 ~ 表 1 0 の配合処方 (質量部) に従い、同表に示す成分を、ディスペー (2 0 0 0 r p m) を用いて混合・分散させることにより、防汚塗料組成物を調製した。加水分解性樹脂 (A)、非加水分解性樹脂 (B) 及び (C) については、上で調製した樹脂溶液を配合した。市販品を用いる場合は、それをそのまま配合した。

[0107] 表 4 ~ 表 1 0 に記載の各成分の詳細は以下のとおりである。

- (1) 防汚剤 D 1 : 亜酸化銅 (古河ケミカルズ (株) 製)
- (2) 防汚剤 D 2 : 銅ピリチオン (アーチケミカル社製「カッパーオマジン」)
- (3) 防汚剤 D 3 : メデトミジン (I - T E C H A B 社製「S e l e k t

ope」)

(4) 防汚剤D4: 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) (Rohm and Haas社製「シーナイン211」)

(5) ロジン系化合物 (E): ガムロジン (荒川化学工業 (株) 製「WWロジン」)

(6) 他の成分F1: キシレン

(7) 他の成分F2: 酸化チタン顔料 (デュポン (株) 製「T I - P U R E R - 9 0 0」)

(8) 他の成分F3: 酸化鉄赤顔料 (ランクセス社製「Bayferox 130」)

(9) 他の成分F4: シリカ顔料 (SAC Corporation社製「S - S I L 2 0」)

(10) 他の成分F5: グレ止め剤 (楠本化成株式会社製「ディスパロン6900-20X」)

[0108] 表4～表10において、「(B)/(A)」は、加水分解性樹脂(A)に対する非加水分解性樹脂(B)の含有量比(質量比)を表す。「(C)/(A)」は、加水分解性樹脂(A)に対する非加水分解性樹脂(C)の含有量比(質量比)を表す。

[0109] [b] 塗膜の消耗速度の評価

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300 μ m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ノットで昼夜連続回転させ、試験板の塗膜消耗量(塗膜厚みの累積減少量[μ m])の経時変化を測定する塗膜消耗試験を行った。結果を表4～10に示す。

[0110] [c] 塗膜の防汚性(動的防汚性)の評価

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 $300\mu\text{m}$ 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。

図1及び図2に示される金属製の水路10を用意した。水路10が有する溝の幅は 450mm であり、深さは 200mm である。図示されるように、上で作製した試験板20を、防汚塗膜を上に向けて溝の底面に設置した。

[0111] 試験板20を設置した水路10を、岡山県玉野市にある日本ペイントマリン社臨海評価技術センター内の太陽光が当たる屋内に置いた。この際、試験板20に太陽光が当たる時間を最大にするため、南北方向に沿って水路10を配置した(図1)。瀬戸内海から連続的に引き揚げた天然海水を連続的に水路10に流した。天然海水の流れ方向30は、北から南とした。水路10内を流れる天然海水の水位は、 40mm から 200mm まで12時間周期で変化させ、自然界の潮位を模した。水路10内を流れる天然海水の流速は、水位に合わせて、約 $30\text{cm}/\text{秒}$ (水位が最も低いとき)から約 $10\text{cm}/\text{秒}$ (水位が最も高いとき)とした。

[0112] 天然海水を連続的に水路10に流す試験を12ヶ月間行い、海中生物の付着面積を求めて下記の基準に従って評価した。試験6ヶ月時点及び12ヶ月時点での評価結果を表4～10に示す。評価結果は、好ましくは3以上である。

5 : 海中生物の付着面積が0%以上5%未満

4 : 海中生物の付着面積が5%以上10%未満

3 : 海中生物の付着面積が10%以上15%未満

2 : 海中生物の付着面積が15%以上30%未満

1 : 海中生物の付着面積が30%以上

[0113] [d] 防汚塗料組成物の貯蔵安定性の評価

防汚塗料組成物 200mL を容器に入れ、 40°C で6か月間保管した後の攪拌性を、下記の基準に従って評価した。評価結果を表4～10に示す。評価結果は、好ましくはC以上である。

A : 容易に攪拌できる。

B : 攪拌できる。

C : 少し力を入れて攪拌できる。

D : 攪拌が難しい。

E : 攪拌できない。

[0114] [e] 塗膜の乾湿交番付着性の評価

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 $300\mu\text{m}$ 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。兵庫県赤穂市相生湾に設置した筏に、得られた試験板を固定した。この際、筏の架台を用いて海上約 15cm のところに試験板を固定した。海上約 15cm のところに試験板を固定することにより、防汚塗膜は、波による海水接触と非接触とが繰り返される。

筏への固定から6ヶ月後の試験板について、JIS K 5600. 5. 6に準拠して基盤目付着試験を行った（隙間間隔 2mm 、マス目数25）。結果を表4～10に示す。表中の数値は、試験結果を下記の基準で評点化したものである。評価点数は、好ましくは6以上である。

[0115] 評価点数10 : 切り傷1本ごとが、細くて両側が滑らかで、切り傷の交点と正方形の一目一目に剥がれがない。

評価点数8 : 切り傷の交点にわずかな剥がれがあって、正方形の一目一目に剥がれがなく、欠損部の面積が全正方形面積の5%以内。

評価点数6 : 切り傷の両側と交点とに剥がれがあって、欠損部の面積が全正方形面積の5～15%。

評価点数4 : 切り傷による剥がれの幅が広く、欠損部の面積が全正方形面積の15～35%。

評価点数2 : 切り傷による剥がれの幅は4点よりも広く、欠損部の面積が全正方形面積の35～65%。

評価点数0 : 剥がれの面積が、全正方形面積の65%以上。

[0116] [f] 塗膜乾燥性の評価

あらかじめ防錆塗料が塗布されたブラスト板（サイズ：150×70×3，2 mm）に、得られた防汚塗料組成物を乾燥膜厚が160 μmとなるようにエアレスプレーで塗装し、23℃で1日乾燥させて塗膜を形成する操作を2度繰り返し、乾燥膜厚が320 μmである防汚塗膜を有する試験板を作製した。得られた試験板をさらに7日間、23℃で乾燥させた。

[0117] 乾燥後の試験板の防汚塗膜上（中央部）に30×30×10 mmの木片を置き、その木片の上から垂直方向（塗膜方向）に40 kgf/cm²（3.9 MPa）の圧力を20分間加えた。木片を取り除き、塗膜表面の状態（変形の程度）を下記の基準に従って目視で評価した。評価結果を表4～10に示す。各評価基準に対応する塗膜状態を模式的に示す断面図を図3に併せて示す。評価結果は、好ましくは3以上である。

5：木片の跡がわずかに認められる。

4：木片が置かれていた箇所の周辺にわずかな変形が認められる。

3：木片が置かれていた箇所の周辺に盛り上がりが認められる。

2：木片が置かれていた箇所の周辺に大きな盛り上がりが認められる。

1：木片が置かれていた箇所の周辺における盛り上がりが大きく、外へのせり出しが顕著である。

[0118]

[表4]

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
加水分解性樹脂 (A)	A3	A2	A1	A4	A10	A5	A6	A7	
	12.47	14.03	12.62	12.63	13.99	14.75	12.60	12.63	
非加水分解性樹脂 (B)	B10	B9	B9	B8	B8	B9	B9	B8	
	2.43	5.67	5.58	2.41	2.44	5.62	5.76	2.41	
非加水分解性樹脂 (C)	C2	C9	C9	C8	C9	C9	C9	C8	
	6.40	3.90	3.85	5.79	3.73	3.87	3.96	5.82	
防汚剤 (D)	D1	43.07	41.81	41.16	42.61	43.25	41.46	42.50	42.61
	D2	4.76	4.62	4.55	4.71	4.78	4.58	4.70	4.71
	D3								
	D4	0.67							
ロジン系化合物 (E)		1.59	0.77	0.76	1.57	1.60	0.77	0.79	1.57
他の成分	F1	13.92	13.03	15.57	13.81	13.48	12.92	13.25	13.78
	F2	0.44	0.49	0.48	0.50	0.50	0.48	0.50	0.50
	F3	4.84	5.32	5.24	5.42	5.51	5.28	5.41	5.42
	F4	8.18	9.00	8.86	9.17	9.31	8.93	9.15	9.17
	F5	1.23	1.36	1.34	1.38	1.40	1.35	1.38	1.38
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(B)/(A)		0.33	0.38	0.38	0.32	0.32	0.38	0.38	0.32
(C)/(A)		0.52	0.50	0.50	0.46	0.46	0.50	0.50	0.46
塗膜消耗量 (μm)	3ヶ月後	10	13	11	12	15	9	18	5
	6ヶ月後	21	25	21	19	29	19	37	13
	12ヶ月後	42	45	39	34	55	45	66	30
	18ヶ月後	66	69	57	54	75	76	85	49
	24ヶ月後	93	95	83	80	91	110	100	75
防汚性	6ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	4
	12ヶ月	5	4	5	5	5	5	5	3
貯蔵安定性		A	A	A	A	A	A	A	A
乾湿交番付着性		8	8	10	10	10	6	6	8
塗膜乾燥性		5	5	4	4	5	5	3	4

[0119]

[表5]

		実施例					
		9	10	11	12	13	14
加水分解性樹脂 (A)		A8 11.66	A8 12.77	A9 13.01	A9 12.44	A8 12.77	A9 13.01
非加水分解性樹脂 (B)		B3 5.81	B2 4.80	B4 6.26	B1 5.44	B5 4.61	B6 6.14
非加水分解性樹脂 (C)		C8 5.63	C8 5.67	C9 3.78	C8 5.70	C8 5.67	C9 3.78
防汚剤 (D)	D1	41.33	41.64	34.99	41.80	41.64	34.99
	D2	4.57	3.45	4.83	3.46	3.45	4.83
	D3						
	D4		0.64		1.29	0.64	
ロジン系化合物 (E)		1.53	1.54	1.62	1.54	1.54	1.62
他の成分	F1	13.49	13.39	13.63	14.06	13.57	13.75
	F2	0.48	0.48	0.66	0.43	0.48	0.66
	F3	5.26	5.30	7.20	4.69	5.30	7.20
	F4	8.90	8.96	12.18	7.94	8.96	12.18
	F5	1.34	1.35	1.84	1.20	1.35	1.84
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(B)/(A)		0.46	0.32	0.44	0.44	0.32	0.44
(C)/(A)		0.50	0.46	0.50	0.50	0.46	0.50
塗膜消耗量 (μm)	3ヶ月後	6	15	17	8	19	17
	6ヶ月後	14	30	32	17	38	32
	12ヶ月後	33	57	58	38	68	62
	18ヶ月後	55	80	80	60	95	90
	24ヶ月後	83	95	100	83	120	115
防汚性	6ヶ月	5	5	5	5	5	4
	12ヶ月	5	5	5	5	5	3
貯蔵安定性		A	A	A	A	A	A
乾湿交番付着性		10	10	10	10	6	10
塗膜乾燥性		5	5	4	5	5	3

[0120]

[表6]

		実施例					
		15	16	17	18	19	20
加水分解性樹脂 (A)		A8 11.67	A4 12.71	A8 12.98	A10 13.62	A4 12.71	A8 12.98
非加水分解性樹脂 (B)		B8 3.09	B9 5.59	B2 4.88	B8 2.38	B9 5.59	B2 4.88
非加水分解性樹脂 (C)		C1 5.70	C2 4.49	C3 5.77	C4 5.74	C5 4.34	C6 5.38
防汚剤 (D)	D1	43.23	41.22	33.85	42.12	41.21	33.85
	D2	4.78	3.42	2.34	4.66	3.42	2.34
	D3						
	D4	0.67					
ロジン系化合物 (E)		1.92	1.52	1.56	1.56	1.52	1.56
他の成分	F1	14.19	13.24	13.59	13.64	13.40	13.98
	F2	0.44	0.54	0.75	0.49	0.54	0.75
	F3	4.86	5.86	8.24	5.36	5.86	8.24
	F4	8.21	9.92	13.93	9.07	9.92	13.93
	F5	1.24	1.49	2.10	1.37	1.49	2.10
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(B)/(A)		0.46	0.37	0.32	0.32	0.37	0.32
(C)/(A)		0.52	0.35	0.46	0.46	0.35	0.46
塗膜消耗量 (μm)	3ヶ月後	7	15	11	16	12	20
	6ヶ月後	16	27	23	27	24	41
	12ヶ月後	38	51	41	50	45	74
	18ヶ月後	60	76	62	68	69	102
	24ヶ月後	86	100	95	83	93	125
防汚性	6ヶ月	5	5	5	5	5	5
	12ヶ月	5	5	5	5	5	4
貯蔵安定性		A	A	A	A	A	A
乾湿交番付着性		8	8	10	8	6	8
塗膜乾燥性		5	4	4	4	3	3

[0121]

[表7]

		実施例					
		21	22	23	24	25	26
加水分解性樹脂 (A)		A10 15.12	A10 16.18	A10 13.55	A10 14.77	A10 17.02	A10 11.98
非加水分解性樹脂 (B)		B8 2.64	B9 1.92	B9 6.31	B9 3.50	B9 0.96	B9 6.66
非加水分解性樹脂 (C)		C9 4.02	C9 3.66	C9 3.62	C9 3.65	C9 3.67	C9 3.64
防汚剤 (D)	D1	47.08	42.39	41.88	42.29	42.45	42.11
	D2	4.65	4.69	4.63	4.68	4.69	4.65
	D3						
	D4						
ロジン系化合物 (E)			1.57	0.77	1.56	1.57	1.56
他の成分	F1	13.10	13.21	13.05	13.18	13.23	13.12
	F2	0.40	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49
	F3	4.41	5.40	5.33	5.38	5.40	5.36
	F4	7.45	9.13	9.02	9.10	9.14	9.06
	F5	1.12	1.38	1.36	1.37	1.38	1.37
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(B)/(A)		0.32	0.11	0.42	0.22	0.05	0.51
(C)/(A)		0.46	0.39	0.46	0.43	0.37	0.52
塗膜消耗量 (μm)	3ヶ月後	6	6	12	12	5	15
	6ヶ月後	13	20	22	25	13	28
	12ヶ月後	30	51	36	52	33	51
	18ヶ月後	51	83	55	77	58	69
	24ヶ月後	74	110	83	105	83	86
防汚性	6ヶ月	4	5	5	5	5	4
	12ヶ月	3	5	4	5	5	3
貯蔵安定性		A	A	A	A	A	A
乾湿交番付着性		10	8	10	10	10	8
塗膜乾燥性		5	4	5	5	3	5

[0122]

[表8]

		実施例					
		27	28	29	30	31	32
加水分解性樹脂 (A)		A8 17.88	A8 11.37	A8 16.51	A8 12.66	A8 18.82	A8 10.85
非加水分解性樹脂 (B)		B2 4.73	B8 2.38	B8 2.37	B8 2.38	B8 2.37	B8 2.38
非加水分解性樹脂 (C)		C8 0.95	C8 7.14	C8 2.56	C8 5.99	C8 0.50	C8 7.54
防汚剤 (D)	D1	41.05	42.12	42.05	42.11	42.02	42.13
	D2	3.40	3.49	3.49	3.49	3.48	3.49
	D3						
	D4						
ロジン系化合物 (E)		1.52	1.56	1.55	1.56	1.55	1.56
他の成分	F1	12.72	13.73	13.29	13.62	13.10	13.84
	F2	0.53	0.55	0.55	0.55	0.55	0.55
	F3	5.84	5.99	5.98	5.99	5.98	5.99
	F4	9.88	10.13	10.12	10.13	10.11	10.14
	F5	1.49	1.53	1.52	1.53	1.52	1.53
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(B)/(A)		0.22	0.36	0.25	0.32	0.22	0.38
(C)/(A)		0.05	0.65	0.16	0.49	0.03	0.72
塗膜消耗量 (μm)	3ヶ月後	4	13	6	15	4	22
	6ヶ月後	10	25	14	30	10	43
	12ヶ月後	25	50	31	56	23	77
	18ヶ月後	43	77	51	79	37	103
	24ヶ月後	60	110	79	100	53	127
防汚性	6ヶ月	5	5	5	5	5	5
	12ヶ月	5	5	5	5	4	5
貯蔵安定性		A	A	A	A	A	A
乾湿交番付着性		8	10	10	10	6	10
塗膜乾燥性		5	4	5	5	5	3

[0123]

[表9]

		実施例					
		33	34	35	36	37	38
加水分解性樹脂 (A)		A9 18.21	A9 9.37	A9 14.69	A9 13.15	A9 18.20	A9 6.74
非加水分解性樹脂 (B)		B10 3.18	B10 1.64	B10 2.57	B10 2.30	B10 3.18	B10 1.18
非加水分解性樹脂 (C)		C8 7.75	C8 3.95	C8 6.23	C8 5.53	C8 7.74	C8 2.85
防汚剤 (D)	D1		63.74	29.07	47.17		59.56
	D2		7.01	1.88	3.37		12.86
	D3	0.07	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03
	D4			1.41			0.86
ロジン系化合物 (E)		2.08	1.07	1.68	1.50	2.08	0.77
他の成分	F1	16.55	11.64	14.66	13.17	16.54	11.85
	F2	1.57	0.05	0.84	0.42	1.57	0.10
	F3	17.17	0.52	9.15	4.54	17.19	1.09
	F4	29.04	0.87	15.47	7.67	29.08	1.84
	F5	4.38	0.13	2.33	1.16	4.38	0.28
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(B)/(A)		0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
(C)/(A)		0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
塗膜消耗量 (μm)	3ヶ月後	9	14	10	11	7	20
	6ヶ月後	19	28	18	22	16	34
	12ヶ月後	41	54	38	46	36	60
	18ヶ月後	64	78	63	71	60	85
	24ヶ月後	91	98	90	94	86	103
防汚性	6ヶ月	4	5	5	5	3	5
	12ヶ月	4	5	5	5	3	5
貯蔵安定性		A	B	A	A	A	C
乾湿交番付着性		10	10	10	10	10	8
塗膜乾燥性		5	5	5	5	5	4

[0124]

[表10]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
加水分解性樹脂 (A)			A10 16.09	A9 12.44	A10 20.59	A10 13.86	A10 13.62	A10 13.62	A10 13.62
非加水分解性樹脂 (B)		B8 6.94		B7 5.98	B8 3.35	B8 2.42	B8 2.38	B6 4.68	B7 4.78
非加水分解性樹脂 (C)		C9 7.96	C9 4.74	C8 5.70		C10 3.53	C7 5.35	C2 5.74	C1 5.54
防汚剤 (D)	D1	46.10	42.89	41.80	41.33	42.85	42.12	42.12	42.12
	D2	5.10	4.74	3.46	4.57	4.74	4.66	4.66	4.66
	D3								
	D4			1.29					
ロジン系化合物 (E)		1.70	1.59	1.54	1.53	1.58	1.56	1.56	1.56
他の成分	F1	14.37	13.37	13.52	12.65	14.45	14.03	11.34	11.43
	F2	0.54	0.50	0.43	0.48	0.50	0.49	0.49	0.49
	F3	5.87	5.46	4.69	5.26	5.45	5.36	5.36	5.36
	F4	9.92	9.23	7.94	8.90	9.22	9.07	9.07	9.07
	F5	1.50	1.39	1.20	1.34	1.39	1.37	1.37	1.37
合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(B)/(A)		—	0.00	0.44	0.30	0.32	0.32	0.32	0.32
(C)/(A)		—	0.51	0.50	0.00	0.46	0.46	0.46	0.46
塗膜消耗量 (μm)	3ヶ月後	30	13	4	2	1	4	20	5
	6ヶ月後	68	30	10	5	3	10	45	13
	12ヶ月後	152	76	26	12	8	22	89	33
	18ヶ月後	253	160	48	22	15	38	127	59
	24ヶ月後	363	290	80	38	25	65	160	92
防汚性	6ヶ月	1	4	3	2	2	4	3	3
	12ヶ月	1	4	2	1	1	2	1	1
貯蔵安定性		A	A	A	A	A	A	A	A
乾湿交番付着性		6	2	4	0	10	8	10	10
塗膜乾燥性		1	3	1	5	5	3	2	2

符号の説明

[0125] 10 水路、20 試験板、25 第2接着剤層、30 天然海水の流れ方向。

請求の範囲

〔請求項1〕 加水分解性樹脂（A）、第1の非加水分解性樹脂（B）、第2の非加水分解性樹脂（C）及び防汚剤（D）を含み、

第1の非加水分解性樹脂（B）のガラス転移温度 T_{gB} [°C] 及び溶解パラメータ SP_B 、並びに、第2の非加水分解性樹脂（C）のガラス転移温度 T_{gC} [°C] 及び溶解パラメータ SP_C は、下記式〔1〕～〔4〕を満たす、防汚塗料組成物。

$$T_{gB} - T_{gC} \geq 60 \quad [1]$$

$$SP_B \geq 9.5 \quad [2]$$

$$SP_C \geq 9.5 \quad [3]$$

$$|SP_B - SP_C| \leq 1.0 \quad [4]$$

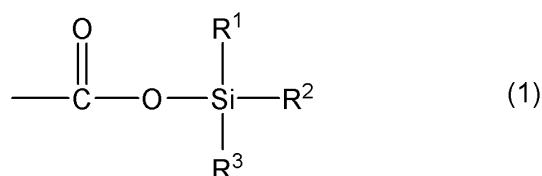
〔請求項2〕 T_{gB} が 40°C 以上 80°C 以下の範囲、 SP_B が 9.6 以上 10.3 以下の範囲である、請求項1に記載の防汚塗料組成物。

〔請求項3〕 T_{gC} が -50°C 以上 -20°C 以下の範囲、 SP_C が 9.8 以上 10.6 以下の範囲である、請求項1又は2に記載の防汚塗料組成物。

〔請求項4〕 前記加水分解性樹脂（A）は、ガラス転移温度 T_{gA} が 10°C 以上 80°C 以下の範囲、溶解パラメータ SP_A が 8.5 以上 9.7 以下の範囲である、請求項1～3のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。

〔請求項5〕 前記加水分解性樹脂（A）は、下記式（1）：

〔化1〕



〔式（1）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1以上6以下の炭化水素基を表す。〕

で表されるシリコン原子含有基を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。

- [請求項6] ロジン系化合物（E）をさらに含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項7] 前記加水分解性樹脂（A）に対する前記第1の非加水分解性樹脂（B）の含有量比は、質量比で0.1以上0.45以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項8] 前記加水分解性樹脂（A）に対する前記第2の非加水分解性樹脂（C）の含有量比は、質量比で0.05以上0.65以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項9] 前記防汚剤（D）の含有量は、加水分解性樹脂（A）100質量部に対して0.3質量部以上550質量部以下である、請求項1～8のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物から形成される塗膜。
- [請求項11] 請求項10に記載の塗膜を有する船舶。
- [請求項12] 請求項10に記載の塗膜を有する水中構造物。