

明 細 書

発明の名称：

防汚塗料組成物、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに防汚方法

技術分野

[0001] 本発明は、防汚塗料組成物、これを用いた、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに防汚方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、船舶等の水生生物による汚損を防ぐ方法として、水中において表面から塗膜が更新する特性を有する加水分解性重合体を用いる手法が広く利用されている。

このような加水分解性重合体をバインダーとする防汚塗膜は、水中において加水分解の進行とともに表面から親水化し、親水化した部分が水流により研掃して塗膜更新性を発揮するものである。このような加水分解性樹脂の親水性、撥水性を調整し、防汚性の更なる向上を図るため、シリコン（ポリオルガノシロキサン）成分を導入する処方が検討されている。

例えば、特許文献１には、シリコン含有重合性単量体から誘導される構成単位と、金属塩含有加水分解性単量体から誘導される構成単位とを含む加水分解性樹脂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

[0003] 特許文献１：国際公開第２０１１／０４６０８７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

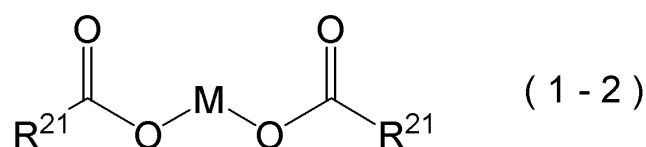
[0004] 上記特許文献１には、防汚塗料組成物がシリコン導入金属塩を含有すると記載がある。しかし、フジツボ等の動物種による汚損負荷が大きい海域で

(式(1-1)中、 R^{11} は水素原子又はメチル基、好ましくはメチル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立に、一価の炭化水素基、好ましくは炭素数1～12のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基、より好ましくは炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～10のアリール基、更に好ましくはイソプロピル基、*n*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*n*-ブチル基、又はフェニル基、より更に好ましくは R^{12} ～ R^{14} の全てがイソプロピル基を示す。)

[4] ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体(A)が、全構成単位100質量部に対して、単量体(a11)に由来する構成単位を10～90質量部、好ましくは40～80質量部、より好ましくは45～70質量部、更に好ましくは45～65質量部含有する、[3]に記載の防汚塗料組成物。

[0008] [5] 前記加水分解性基含有単量体(a1)が、下記式(1-2)で表される単量体(a12)及び下記式(1-3)で表される単量体(a13)の少なくとも1つを含有する、[1]又は[2]に記載の防汚塗料組成物。

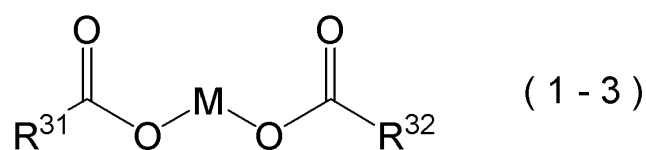
[0009] [化2]



(式(1-2)中、 R^{21} はそれぞれ独立に、末端エチレン性不飽和基を含有する一価の基、好ましくは末端エチレン性不飽和基を有する脂肪族不飽和モノカルボン酸からカルボキシ基を除いた基又は末端エチレン性不飽和基を有する脂肪族不飽和ジカルボン酸から1つのカルボキシ基を除いた基、より好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロイルオキシアルキルカルボン酸からカルボキシ基を除いた基、更に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸からカルボキシ基を除いた基を示し、Mは金属、好ましくは銅又は亜鉛、より好ましくは亜鉛を示す。)

[0010]

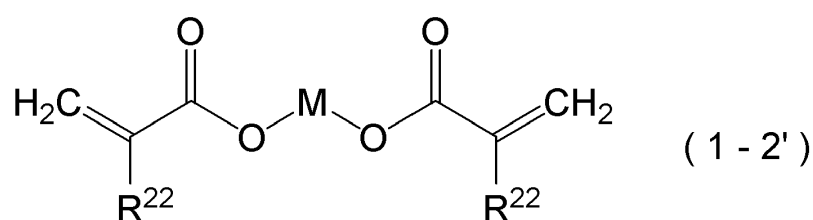
[化3]



(式(1-3)中、 R^{31} は末端エチレン性不飽和基を含有する一価の基、好ましくは末端エチレン性不飽和基を有する脂肪族不飽和モノカルボン酸からカルボキシ基を除いた基又は末端エチレン性不飽和基を有する脂肪族不飽和ジカルボン酸から1つのカルボキシ基を除いた基、より好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロイルオキシアルキルカルボン酸からカルボキシ基を除いた基、更に好ましくはアクリル酸、メタクリル酸からカルボキシ基を除いた基を示し、 R^{32} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の一価の有機基、好ましくは一塩基酸から形成される有機酸残基、より好ましくはバーサチック酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ピマル酸、デヒドロアビエチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、及びナフテン酸よりなる群から選択される有機酸からカルボキシ基を除いた基、更に好ましくはアビエチン酸、バーサチック酸、ナフテン酸からカルボキシ基を除いた基、より更に好ましくはアビエチン酸、バーサチック酸からカルボキシ基を除いた基を示し、Mは金属、好ましくは銅又は亜鉛、より好ましくは亜鉛を示す。)

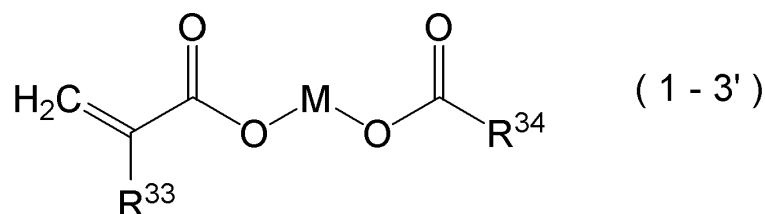
[0011] [6] 前記加水分解性基含有単量体(a1)が、下記式(1-2')で表される単量体(a12')及び下記式(1-3')で表される単量体(a13')の少なくとも1つを含有する、[5]に記載の防汚塗料組成物。

[0012] [化4]



(式(1-2')中、 R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、 M は銅又は亜鉛、好ましくは亜鉛を示す。)

[0013] [化5]

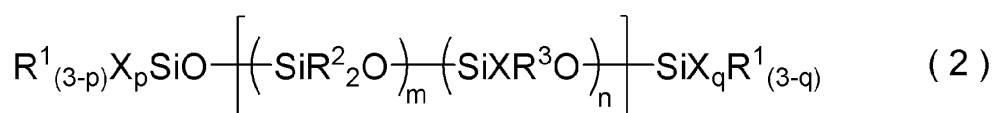


(式(1-3')中、 R^{33} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{34} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の一価の有機基、好ましくは一塩基酸から形成される有機酸残基、より好ましくはバーサチック酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ピマル酸、デヒドロアビエチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、及びナフテン酸よりなる群から選択される有機酸からカルボキシ基を除いた基、更に好ましくはアビエチン酸、バーサチック酸、ナフテン酸からカルボキシ基を除いた基、より更に好ましくはアビエチン酸、バーサチック酸からカルボキシ基を除いた基を示し、 M は銅又は亜鉛、好ましくは亜鉛を示す。

[0014] [7] 加水分解性共重合体(A)が、全構成単位100質量部に対して、単量体(a12)及び(a13)に由来する構成単位を、合計して、3～40質量部、好ましくは5～30質量部含有する、[5]に記載の防汚塗料組成物。

[8] 前記ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体(a2)が下記式(2)で表される、[1]～[7]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

[0015] [化6]



(式(2)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、一価の炭化水素基、好ましくは直鎖状、分岐鎖状、若しくは環状のアルキル基(炭素数が好ましくは1~12、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~4)、又はアリール基(炭素数が好ましくは6~14、より好ましくは6~10)、より好ましくはアルキル基(炭素数が好ましくは1~12、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~4)を表し、Xはそれぞれ独立に、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基又はメルカプトアルキル基、好ましくは(メタ)アクリロイルオキシエチル基、(メタ)アクリロイルオキシプロピル基、(メタ)アクリロイルオキシブチル基やメルカプトメチル基、メルカプトエチル基、メルカプトプロピル基、又はメルカプトブチル基を表し、mは1以上、nは0以上であり、p及びqはそれぞれ独立に0又は1であり、 $n + p + q$ は1以上である。)

[0016] [9] 前記式(2)中、 $m + n$ が2以上である、[8]に記載の防汚塗料組成物。

[10] 加水分解性共重合体(A)が、下記加水分解性共重合体(A1)~加水分解性共重合体(A3)の少なくとも1つである、[8]又は[9]に記載の防汚塗料組成物。

加水分解性共重合体(A1):式(2)中、nが0であり、pが1であり、qが0であり、mは好ましくは3~200、より好ましくは5~70である。

加水分解性共重合体(A2):式(2)中、nが0であり、p及びqが1であり、mは好ましくは3~200、より好ましくは5~70である。

加水分解性共重合体(A3):式(2)中、nが1以上、好ましくは1~30であり、mが好ましくは50~1,000である。

[11] 前記ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体(A)がポリオルガノシロキサンプロック含有単量体(a2)に由来する構成単位を1~50質量%、好ましくは2~50質量%、更に好ましくは5~50質量%含有する、[1]~[10]のいずれか1つに記載の防汚塗料組

成物。

[12] 防汚塗料組成物の固形分中、前記ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体(A)を10質量%以上含有する、[1]～[11]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

[13] 前記ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体(A)が、シリルエステル基含有単量体、好ましくは単量体(a11)に由来する構成単位を有し、防汚塗料組成物の固形分中のポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体(A)の含有量が、好ましくは5～60質量%、より好ましくは10～50質量%、更に好ましくは12～35質量%である、[1]～[12]に記載の防汚塗料組成物。

[14] 前記ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体(A)が金属エステル基含有単量体に由来する構成単位、好ましくは単量体(a12)及び／又は単量体(a13)に由来する構成単位を有し、防汚塗料組成物の固形分中のポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性重合体(A)の含有量が、10～99質量%、より好ましくは15～95質量%、更に好ましくは20～90質量%、より更に好ましくは25～88質量%である、[1]～[12]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

[15] 防汚塗料組成物の固形分中、前記メデトミジン(B)を0.01～5質量%、好ましくは0.03～3質量%、より好ましくは0.05～1質量%、更に好ましくは0.05～0.5質量%含有する、[1]～[14]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

[16] 更に、酸化亜鉛(C)を含有する、[1]～[15]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

[17] 防汚塗料組成物の固形分中の酸化亜鉛(C)の含有量が、0.1～60質量%、好ましくは1～40質量%、より好ましくは1.5～25質量%である、[16]に記載の防汚塗料組成物。

[18] 更に、ポリエステル系重合体(D)を含有する、[1]～[17]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

〔１９〕 ポリエステル系重合体（Ｄ）の固形分水酸基価が５０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは８０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇである、〔１８〕に記載の防汚塗料組成物。

〔２０〕 防汚塗料組成物の固形分中のポリエステル系重合体（Ｄ）の含有量が、０．１～４０質量％、好ましくは０．５～３０質量％、より好ましくは１．０～２０質量％である、〔１８〕又は〔１９〕に記載の防汚塗料組成物。

〔２１〕 更に、湿潤分散剤（Ｅ）を含有する、〔１〕～〔２０〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物。

〔２２〕 防汚塗料組成物の固形分中の湿潤分散剤（Ｅ）の含有量が０．０１～１０質量％、好ましくは０．１～５質量％である、〔２１〕に記載の防汚塗料組成物。

〔２３〕 防汚塗料組成物が、その他防汚剤（Ｆ）、モノカルボン酸化合物（Ｇ）及び／又はその塩、その他顔料（Ｈ）、その他バインダー成分（Ｉ）、脱水剤（Ｊ）、溶剤（Ｋ）、タレ止め剤・沈降防止剤（Ｌ）、及び可塑剤（Ｍ）よりなる群から選択される少なくとも１つを含有する、〔１〕～〔２２〕のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

〔２４〕 〔１〕～〔２３〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

〔２５〕 〔２４〕に記載の防汚塗膜で被覆された防汚塗膜付き基材。

〔２６〕 〔１〕～〔２３〕のいずれか１つに記載の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸し、塗布体又は含浸体を得る工程（Ⅰ）、及び前記塗布体又は含浸体を乾燥する工程（Ⅱ）を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。

〔２７〕 〔２４〕に記載の防汚塗膜を使用する、防汚方法。

発明の効果

〔００１７〕 本発明によれば、フジツボ等の動物種による汚損負荷が大きい海域においても高い防汚性能を発揮することができ、耐スライム性にも優れ、更にクラックの発生が抑制された防汚塗膜が得られる防汚塗料組成物を提供すること

ができる。更に、本発明によれば、前記防汚塗料組成物を使用した防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに、防汚方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明に係る防汚塗料組成物、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに防汚方法について詳細に説明する。

なお、以下の説明において、「(メタ)アクリロイル」、「(メタ)アクリレート」、及び「(メタ)アクリル酸」は、それぞれ「アクリロイル又はメタクリロイル」、「アクリレート又はメタクリレート」、及び「アクリル酸又はメタクリル酸」を意味する。

[防汚塗料組成物]

本発明の防汚塗料組成物（以下、単に「塗料組成物」ともいう。）は、ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）と、メデトミジン（B）とを含有し、該ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）が、（i）加水分解性基含有単量体（a 1）に由来する構成単位、及び（ii）ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体（a 2）に由来する構成単位を有することを特徴とする。

[0019] 本発明によれば、フジツボ等の動物種による汚損負荷が大きい海域においても高い防汚性能を発揮することができ、耐スライム性にも優れ、更にクラックの発生が抑制された防汚塗膜が得られる防汚塗料組成物を提供することができる。

特許文献1に記載された防汚塗料組成物では、フジツボ等の動物種による汚損負荷が大きい海域においては、十分な防汚性が得られなかった。本発明者等が鋭意検討した結果、ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）と、メデトミジン（B）とを組み合わせることで、フジツボ等の動物種に対する防汚効果が向上し、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。更に予測しがたい効果として、クラックの発生も抑制できることを見出した。

[0020] 上記の効果が得られる詳細な作用機序は必ずしも明らかではないが、一部は以下のように推定される。すなわち、特定のポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）を含有することにより、防汚塗膜に適度な耐水性と水中での表面からの更新性が付与され、より長期にわたって耐スライム性が維持されたものと考えられる。更に、メデトミジン（B）を含有することにより、フジツボ等の動物種に対しても、高い防汚性が得られたものと推定される。

以下、本発明の防汚塗料組成物が含有する各成分について詳述する。

[0021] <ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）>

本発明において、ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）（以下、単に加水分解性共重合体（A）ともいう。）は、（i）加水分解性基含有単量体（a 1）に由来する構成単位、及び（ii）ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体（a 2）に由来する構成単位を有する。また、加水分解性共重合体（A）は、任意に（iii）その他の単量体（a 3）に由来する構成単位を有し、（iii）その他の単量体（a 3）に由来する構成単位を有することが好ましい。

なお、本発明において、「Aに由来する構成単位を有する共重合体」とは、Aが重合反応又は連鎖移動により導入された共重合体を意味する。従って、例えばポリオルガノシロキサンプロック含有単量体（a 2）がメルカプト基を有する場合には、ラジカル重合末端が $-SH$ のHを引き抜き、生成した $-S\cdot$ （Sラジカル）が重合を開始する形で加水分解性共重合体に導入されるが、このような場合にも、加水分解性共重合体（A）は、ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体（a 2）に由来する構成単位を有するものである。

以下、各構成単位について説明する。

[0022] [(i) 加水分解性基含有単量体（a 1）に由来する構成単位]

ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）は、（i）加水分解性基含有単量体（a 1）に由来する構成単位を有する。

加水分解性単量体（a 1）としては、シリルエステル基含有単量体又は金属エステル基含有単量体が好ましく例示され、金属エステル基含有単量体により好ましい。

加水分解性共重合体（A）中の加水分解性単量体（a 1）に由来する構成単位の含有量は、加水分解性共重合体の全構成単位を100質量部としたとき、好ましくは3～80質量部、より好ましくは5～70質量部である。

[0023]（シリルエステル基含有単量体）

加水分解性単量体（a 1）として、下記式（1-1）で表されるシリルエステル基含有単量体（a 1 1）を含有することが好ましい。

[0024] [化7]



（式（1-1）中、R¹¹は水素原子又はメチル基を示し、R¹²、R¹³及びR¹⁴はそれぞれ独立に、一価の炭化水素基を示す。）

[0025] 式（1-1）中、R¹¹は水素原子又はメチル基を示し、防汚塗膜の長期防汚性及び耐水性を良好とする観点から、好ましくはメチル基である。

式（1-1）中、R¹²、R¹³及びR¹⁴はそれぞれ独立に一価の炭化水素基を示し、このような炭化水素基としては直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基、及びアリール基などが挙げられる。前記アルキル基は、炭素数が好ましくは1～12、より好ましくは1～8、更に好ましくは1～4である。また、前記アリール基は、炭素数が好ましくは6～14、より好ましくは6～10である。防汚塗膜に適度な加水分解性を付与して長期の防汚性及び耐水性を良好とする観点から、R¹²～R¹⁴としては、イソプロピル基、n-プロピル基、sec-ブチル基、n-ブチル基、フェニル基から選ばれることが好ましく、R¹²～R¹⁴の全てがイソプロピル基であることがより好ましい。

すなわち、シリルエステル基含有単量体としては、トリイソプロピルシリル（メタ）アクリレートが特に好ましく、トリイソプロピルシリルメタクリレートが最も好ましい。

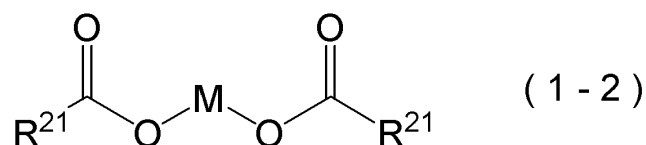
[0026] 加水分解性共重合体（A）が、単量体（a 1 1）に由来する構成単位を有する場合、全構成単位 100 質量部に対する単量体（a 1 1）に由来する構成単位の量は、防汚塗膜の耐水性を良好とする観点から、好ましくは 10～90 質量部、より好ましくは 40～80 質量部、更に好ましくは 45～70 質量部、より更に好ましくは 45～65 質量部である。

なお、加水分解性共重合体（A）中の各単量体等に由来する構成単位の各含有量（質量）の比率は、重合反応に用いる前記各単量体等（反応原料）の仕込み量（質量）の比率と同じものとしてみなすことができる。

[0027] （金属エステル基含有単量体）

本発明において、加水分解性基含有単量体（a 1）は、金属エステル基含有単量体を含有することが好ましく、金属エステル基含有単量体が、下記式（1-2）で表される単量体（a 1 2）及び下記式（1-3）で表される単量体（a 1 3）の少なくとも 1 つを含有することが好ましい。

[0028] [化8]



（式（1-2）中、 R^{21} はそれぞれ独立に、末端エチレン性不飽和基を含有する一価の基を示し、Mは金属を示す。）

[0029] 金属エステル基を構成する金属としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、ネオジム、チタン、ジルコニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、及びアルミニウム等が挙げられる。

式（1-2）中、Mは二価の金属であり、上述した金属の中から、二価金属を適宜選択して用いることができる。これらの中でも、ニッケル、銅、及び亜鉛等の第 10～12 族の金属が好ましく、銅、及び亜鉛がより好ましく

、亜鉛が更に好ましい。

[0030] 式(1-2)中、 R^{21} は、末端エチレン性不飽和基($CH_2=C<$)を含有する一価の基を示し、 R^{21} の炭素数は、好ましくは2~50、より好ましくは2~30、更に好ましくは2~10、より更に好ましくは2~6である。

R^{21} は、末端エチレン性不飽和基を有していればよく、末端以外にエチレン性不飽和基を有していてもよいが、末端のみにエチレン性不飽和基を有していることがより好ましい。

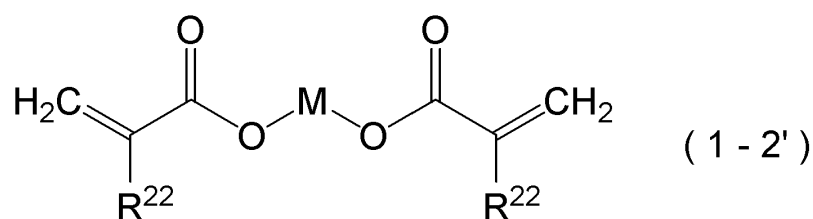
R^{21} としては、末端エチレン性不飽和基を含有する不飽和脂肪族炭化水素基であることが好ましく、前記不飽和脂肪族炭化水素基は、炭素鎖内にエステル結合、アミド結合、エーテル結合を有していてもよい。 R^{21} として具体的には、アクリル酸(2-プロペン酸)、メタクリル酸(2-メチル-2-プロペン酸)、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、10-ウンデセン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルプロピオン酸等の末端エチレン性不飽和基を有する脂肪族不飽和モノカルボン酸から、カルボキシ基を除いた基が例示される。また、イタコン酸等の末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和ジカルボン酸から、1つのカルボキシ基を除いた基が例示される。

これらの中でも、 R^{21} としては、末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和モノカルボン酸からカルボキシ基を除いた基であることが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、(メタ)アクリロイルオキシアルキルカルボン酸からカルボキシ基を除いた基であることがより好ましく、アクリル酸、メタクリル酸からカルボキシ基を除いた基であることが更に好ましい。

このような単量体(a12)は、下記式(1-2')で表される単量体(a12')であることが好ましい。

[0031]

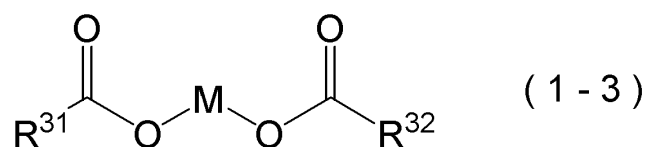
[化9]



(式(1-2')中、 R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、Mは銅又は亜鉛を示す。)

[0032] 式(1-2)で表される単量体(a12)としては、ジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛、アクリル酸(メタクリル酸)亜鉛、ジ(3-アクリロイルオキシプロピオン酸)亜鉛、ジ(3-メタクリロイルオキシプロピオン酸)亜鉛、ジ(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルプロピオン酸)亜鉛、ジアクリル酸銅、ジメタクリル酸銅、アクリル酸(メタクリル酸)銅、ジ(3-アクリロイルオキシプロピオン酸)銅、ジ(3-メタクリロイルオキシプロピオン酸)銅、ジ(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルプロピオン酸)銅が例示される。

[0033] [化10]



(式(1-3)中、 R^{31} は末端エチレン性不飽和基を含有する一価の基を示し、 R^{32} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の一価の有機基を示し、Mは金属を示す。)

[0034] 式(1-3)中、 R^{31} は末端エチレン性不飽和基を含有する一価の基を示す。 R^{31} としては、式(1-2)における R^{21} と同様の基が例示され、好ましい態様も同様である。

式(1-3)中、 R^{32} は、末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の一価の有機基を示す。 R^{32} としては、末端エチレン性不飽和基を含有しない、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数3～30の脂環式炭化

水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基が例示される。これらの基は、置換基を有していてもよい。該置換基としては、水酸基が例示される。

前記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐状のいずれでもよく、また、飽和脂肪族炭化水素基でも、不飽和脂肪族炭化水素基でもよい。なお、 R^{32} が不飽和脂肪族炭化水素基であるとき、 R^{32} は末端エチレン性不飽和基を含有しない。該脂肪族炭化水素基の炭素数は、1～30、好ましくは1～28、より好ましくは1～26、更に好ましくは炭素数1～24である。なお、該脂肪族炭化水素基は、更に脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基により置換されていてもよい。

前記脂環式炭化水素基は、飽和脂環式炭化水素基でも、不飽和脂環式炭化水素基でもよい。該脂環式炭化水素基の炭素数は、3～30、好ましくは4～20、より好ましくは5～16、更に好ましくは6～12である。なお、該脂環式炭化水素基は、更に脂肪族炭化水素基や芳香族炭化水素基により置換されていてもよい。

前記芳香族炭化水素基の炭素数は、6～30、好ましくは6～24、より好ましくは6～18、更に好ましくは炭素数6～10である。なお、該芳香族炭化水素基は、更に脂肪族炭化水素基や脂環式炭化水素基により置換されていてもよい。

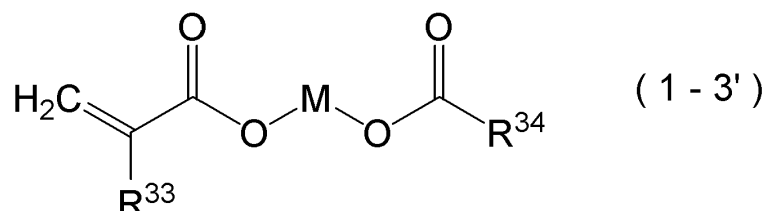
[0035] R^{32} は、一塩基酸から形成される有機酸残基であることが好ましく、具体的には、バーサチック酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ピマル酸、デヒドロアビエチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、及びナフテン酸よりなる群から選択される有機酸からカルボキシ基を除いた基が例示される。

これらの中でも、好ましくはアビエチン酸、バーサチック酸、ナフテン酸からカルボキシ基を除いた基、より好ましくはアビエチン酸、バーサチック酸からカルボキシ基を除いた基である。

このような単量体(a13)は、下記式(1-3')で表される単量体(

a 1 3') であることが好ましい。

[0036] [化11]



(式 (1-3') 中、 R^{33} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{34} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数 1 ～ 30 の一価の有機基を示し、M は銅又は亜鉛を示す。)

[0037] 式 (1-3) で表される単量体 (a 1 3) としては、3- (メタ) アクリロイルオキシプロピオン酸 (ロジン) 亜鉛、3- (メタ) アクリロイルオキシプロピオン酸 (バーサチック酸) 亜鉛、(メタ) アクリル酸 (ロジン) 亜鉛、(メタ) アクリル酸 (バーサチック酸) 亜鉛、(メタ) アクリル酸 (ナフテン酸) 亜鉛、3- (メタ) アクリロイルオキシプロピオン酸 (ロジン) 銅、3- (メタ) アクリロイルオキシプロピオン酸 (バーサチック酸) 銅、(メタ) アクリル酸 (ロジン) 銅、(メタ) アクリル酸 (バーサチック酸) 銅、及び (メタ) アクリル酸 (ナフテン酸) 銅が例示される。

[0038] 加水分解性共重合体 (A) が、式 (1-3) で表される単量体 (a 1 3) に由来する構成単位を有する場合、加水分解性共重合体 (A) は、式 (1-3) で表される重合性化合物 (単量体 (a 1 3)) 中の末端エチレン性不飽和基のみが重合することによって得られる構成単位であることが好ましい。

[0039] 加水分解性共重合体 (A) が、単量体 (a 1 2) 又は (a 1 3) に由来する構成単位を有する場合、全構成単位 100 質量部に対する単量体 (a 1 2) 及び (a 1 3) に由来する構成単位の含有量は、合計して、防汚塗膜の防汚性能や耐水性を良好とする観点から、好ましくは 3 ～ 40 質量部、より好ましくは 5 ～ 30 質量部である。

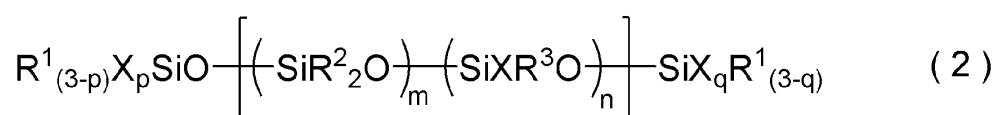
[0040] [(ii) ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体 (a 2) に由来する構成単位]

ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）は、（ii）ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体（a 2）に由来する構成単位を有する。

ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体（a 2）は、ポリオルガノシロキサンプロックと、重合性不飽和基及び／又はチオール基等の連鎖移動性の反応基を有する単量体であり、形成される加水分解性共重合体（A）にポリオルガノシロキサンプロックを導入し、特に耐スライム性等の防汚性能を向上させる。

ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体（a 2）は、下記式（2）で表されることが好ましい。

[0041] [化12]



（式（2）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、一価の炭化水素基を表し、 X はそれぞれ独立に、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基又はメルカプトアルキル基を表し、 m は1以上、 n は0以上であり、 p 及び q はそれぞれ独立に0又は1であり、 $n + p + q$ は1以上である。）

[0042] 式（2）中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立に一価の炭化水素基を表し、炭化水素基としては直鎖状、分岐鎖状、又は環状のアルキル基、及びアリール基などが挙げられる。前記アルキル基は、炭素数が好ましくは1～12、より好ましくは1～8、更に好ましくは1～4である。また、前記アリール基は、炭素数が好ましくは6～14、より好ましくは6～10である。重合容易性の観点から、メチル基やブチル基などのアルキル基が好ましい。

式（2）中、 X はそれぞれ独立に（メタ）アクリロイルオキシアルキル基又はメルカプトアルキル基を表し、均一な重合の進行の観点からは（メタ）アクリロイルオキシアルキル基が好ましく、形成する重合体の粘度を低減し、取り扱いを容易とする観点からはメルカプトアルキル基も好ましい。このような X としては（メタ）アクリロイルオキシエチル基、（メタ）アクリロ

イルオキシプロピル基、（メタ）アクリロイルオキシブチル基やメルカプトメチル基、メルカプトエチル基、メルカプトプロピル基、メルカプトブチル基等が挙げられる。

[0043] 式（２）中、 m は１以上、 n は０以上であり、 p 及び q はそれぞれ独立に０又は１であり、 $n + p + q$ は１以上である。

なお、 m 及び n は、それぞれ（ SiR^2_2O ）、（ SiXR^3O ）の平均付加モル数を意味する。

式（２）中、 $m + n$ は、２以上であることが好ましい。

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

[0044] ある一形態として、加水分解性共重合体（Ａ）が、式（２）中、 n が０であり、 p が１であり、 q が０である単量体（ $a\ 2\ 1$ ）に由来する構成単位を有することが好ましい。

このような単量体（ $a\ 2\ 1$ ）に由来する構成単位を有する加水分解性共重合体（Ａ）を含有する防汚塗料組成物は、特に優れた防汚性を有する防汚塗膜を形成できる点で好ましい。

このような単量体（ $a\ 2\ 1$ ）では、重合容易性等の観点から m は３～２００であることが好ましく、５～７０であることがより好ましい。

このような単量体（ $a\ 2\ 1$ ）としては市販のものを用いることができ、例えば、ＪＮＣ（株）製のＦＭ－０７１１（片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 1,000$ ）、ＦＭ－０７２１（片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 5,000$ ）、ＦＭ－０７２５（片末端メタクリロイ

ルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 10,000$ ）、信越化学工業（株）製のX-22-174ASX（片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 900 g/mol ）、KF-2012（片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 $4,600\text{ g/mol}$ ）、X-22-2426（片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 $12,000\text{ g/mol}$ ）が挙げられる。

[0045] また、ある一形態として、加水分解性共重合体（A）が、式（2）中、 n が0であり、 p 及び q が1である単量体（a22）に由来する構成単位を有することも好ましい。

このような単量体（a22）に由来する構成単位を有する加水分解性共重合体（A）を含有する防汚塗料組成物は、形成する塗膜の上塗り付着性が良好となる傾向があるので好ましい。

このような単量体（a22）では、重合容易性等の観点から m は3～200であることが好ましく、5～70であることがより好ましい。

このような単量体（a22）としては市販のものを用いることができ、例えば、JNC（株）製のFM-7711（両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 1,000$ ）、FM-7721（両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 5,000$ ）、FM-7725（両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 10,000$ ）、信越化学工業（株）製のX-22-164（両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 190 g/mol ）、X-22-164AS（両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 450 g/mol ）、X-22-164A（両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 860 g/mol ）、X-22-164B（両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 1630 g/mol ）

）、X-22-164C（両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量2，370g/mol）、X-22-164E（両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量3，900g/mol）、X-22-167B（両末端メルカプトアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量1，670g/mol）が挙げられる。

[0046] 更に、ある一形態として、加水分解性共重合体（A）が、式（2）中、nが1以上である単量体（a23）に由来する構成単位を有することも好ましい。

加水分解性共重合体（A）がこのような単量体（a23）に由来する構成単位を有すると、粘度が低く取扱いが容易である点で好ましい。

このような単量体（a23）においては、mは好ましくは50～1,000であり、nは好ましくは1～30である。

このような単量体（a23）としては市販のものを用いることができ、例えば、信越化学工業（株）製のKF-2001（側鎖メルカプトアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量1，900g/mol）、KF-2004（側鎖メルカプトアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量30，000g/mol）が挙げられる。

[0047] 加水分解性共重合体（A）における単量体（a2）に由来する構成単位の含有量は、防汚塗膜の乾湿交互条件での防汚性能や耐水性、下地付着性の観点から、全構成単位100質量部に対して、好ましくは0.5～60質量部、より好ましくは1～50質量部、更に好ましくは2～50質量部、より更に好ましくは5～50質量部である。

[0048] [(iii) その他の単量体（a3）に由来する構成単位]

本発明において、加水分解性共重合体（A）は、(iii) その他の単量体（a3）に由来する構成単位を有することが好ましい。

前記その他の単量体（a3）としては、前記単量体（a1）及び単量体（a2）と共重合可能な単量体を制限なく用いることができる。これらの中で

も、その他の単量体 (a 3) は、エチレン性不飽和化合物であることが好ましい。

前記その他の単量体 (a 3) としては例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、3, 5, 5-トリメチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、セチル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等のアルキル (メタ) アクリレート又はアリール (メタ) アクリレート；

2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、4-メトキシブチル (メタ) アクリレート、3-メトキシ-*n*-プロピル (メタ) アクリレート、2-プロポキシエチル (メタ) アクリレート、2-ブトキシエチル (メタ) アクリレート、イソブトキシブチルジグリコール (メタ) アクリレート、2-フェノキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート等のアルコキシアルキル (メタ) アクリレート；

ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、及び2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート；

グリシジル (メタ) アクリレート；

スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルトルエン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、塩化ビニルなどのビニル化合物等が挙げられる。これら単量体は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0049] 加水分解性共重合体 (A) は、例えば、以下の手順で製造することができる。

加水分解性基含有単量体 (a 1) が前記単量体 (a 1 2) 又は (a 1 3) を含む場合は、例えば、無機金属化合物 (好ましくは銅又は亜鉛の酸化物、水酸化物、塩化物等) と、メタクリル酸、アクリル酸等の有機酸又はそのエステル化物とを、有機溶剤及び水の存在下で金属塩の分解温度以下で加熱し、攪拌する等の公知の方法で合成することができる。

より具体的には、まず、溶剤と酸化亜鉛等の金属成分とを混合した混合液を 50～80℃程度に加温しながら攪拌し、これに、メタクリル酸やアクリル酸等の有機酸又はそのエステル体、及び水等の混合液を滴下し、更に攪拌することにより単量体 (a 1 2) 又は (a 1 3) を調製する。

[0050] 次に、新たに用意した反応容器に溶剤を入れ 80～120℃程度に加温し、これに前記単量体 (a 1)、前記ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体 (a 2)、任意にその他の単量体 (a 3)、重合開始剤、連鎖移動剤、及び溶剤等の混合液を滴下し、重合反応を行うことによりポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体 (A) を得ることができる。

[0051] 加水分解性共重合体 (A) の製造に用いることができる重合開始剤としては、特に制限はなく、各種ラジカル重合開始剤を用いることができる。具体的には、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンハイドロペルオキシド、tert-ブチルハイドロペルオキシド、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) [AIBN]、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) [AMBN]、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) [ADVN]、及びtert-ブチルパーオクトエート [TBPO] 等が挙げられる。これらの重合開始剤は、1種

単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、これらのラジカル重合開始剤は、反応開始時にのみ反応系内に添加してもよく、また反応開始時と反応途中との両方で反応系内に添加してもよい。

シリルエステル系共重合体（A）の製造における重合開始剤の使用量は、前記各単量体の合計100質量部に対して0.1～20質量部が好ましい。

[0052] 加水分解性共重合体（A）の製造に用いることができる連鎖移動剤としては、特に制限はなく、例えば、 α -メチルスチレンダイマー、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、 γ -テルピネン；tert-ドデシルメルカプタン、及びn-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、塩化メチレン、ブromoホルム、及びブromotriクロロエタン等のハロゲン化物；イソプロパノール、グリセリン等の第2級アルコール；等が挙げられる。これらの連鎖移動剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

加水分解性共重合体（A）の製造において連鎖移動剤を用いる場合、その使用量は、前記各単量体の合計100質量部に対して0.1～5質量部が好ましい。

[0053] 加水分解性共重合体（A）の製造に用いることができる溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、及びメシチレン等の芳香族系溶剤；プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；水等が挙げられる。

[0054] 加水分解性共重合体（A）の数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）は、防汚塗料組成物の粘度や貯蔵安定性、得られる防汚塗膜の溶出速度（更新性）等を考慮して、適宜調整することが好ましい。

数平均分子量（ M_n ）は、好ましくは1,000～100,000、より好ましくは1,500～30,000である。また、重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは2,000～200,000、より好ましくは3,000

～60,000である。

前記数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)は、ゲルパーミエーショングラフィにより測定し、標準ポリスチレンにて換算することにより求められる。

[0055] 加水分解性共重合体(A)は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

防汚塗料組成物中の加水分解性共重合体(A)の含有量は、本発明における防汚塗料の塗装作業性や防汚塗膜の防汚性が向上する観点から、防汚塗料組成物中、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、また、好ましくは99質量%以下、より好ましくは95質量%以下、更に好ましくは90質量%以下、より更に好ましくは88質量%以下である。

なお、本発明において、防汚塗料組成物が加水分解性共重合体(A)を2種以上含有する場合、上記の含有量は加水分解性共重合体(A)の総含有量としての好ましい範囲であり、後述する各成分についても同様である。

[0056] 加水分解性共重合体(A)がシリルエステル基含有単量体、好ましくは単量体(a11)に由来する構成単位を有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の加水分解性共重合体(A)の含有量は、好ましくは5～60質量%、より好ましくは10～50質量%、更に好ましくは12～35質量%である。

また、加水分解性共重合体(A)が金属エステル基含有単量体、好ましくは単量体(a12)及び／又は単量体(a13)に由来する構成単位を有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の加水分解性共重合体(A)の含有量は、好ましくは10～99質量%、より好ましくは15～95質量%、更に好ましくは20～90質量%、より更に好ましくは25～88質量%である。

本発明において、加水分解性共重合体(A)に含まれるポリオルガノシロキサンに寄与によると推定される耐スライム性の寄与を高めるため、防汚塗膜中の加水分解性共重合体(A)の含有比率を高くすることが好ましい。

なお、本発明において、加水分解性共重合体(A)を2種以上含有する場合、上記の含有量は加水分解性共重合体(A)の総含有量としての好ましい

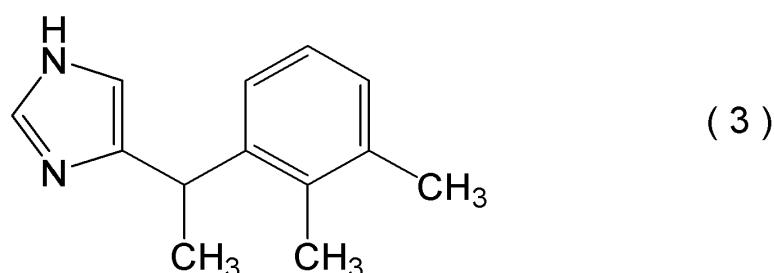
範囲であり、後述する各成分についても同様である。

[0057] <メデトミジン (B)>

本発明の防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜に、特にフジツボ類への高い防汚性を付与することを目的として、メデトミジン (B) を含有する。

メデトミジン (B) は、(+/-) - 4 - [1 - (2, 3 - ジメチルフェニル) エチル] - 1 H - イミダゾールであり、下記式 (3) で表される。

[0058] [化13]



[0059] 前記メデトミジン (B) は、光学異性を有するが、その一方のみであっても、任意の比率の混合物であってもよい。また、メデトミジン (B) の一部又は全部として、イミダゾリウム塩や金属等への付加物を使用してもよく、あるいは、本発明の防汚塗料組成物若しくは防汚塗膜中で、金属などへの付加体やイミダゾリウム塩を形成していてもよい。

本発明の防汚塗料組成物中のメデトミジン (B) の含有量は、形成される防汚塗膜に良好な防汚性を付与する観点から、防汚塗料組成物中、好ましくは 0.01 ~ 5 質量%、より好ましくは 0.04 ~ 1 質量%であり、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは 0.01 ~ 5 質量%、より好ましくは 0.03 ~ 3 質量%、更に好ましくは 0.05 ~ 1 質量%、より更に好ましくは 0.05 ~ 0.5 質量%である。

本発明において、前記ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体 (A) の含有比率が高いほど、加水分解性共重合体 (A) の特性が発揮されて防汚塗膜の耐スライムが非常に優れたものとなるが、その反面で加水分解性共重合体 (A) の含有比率が高い場合、塗膜強度が低下する傾向にあり、その結果、フジツボ等の機械的付着強度の高い生物種は、台座が塗膜

に食い込み易くなり、結果として防汚塗膜が汚損し易いという傾向がある。一方、メデトミジン（B）はごく少量の添加でも非常に高い耐フジツボ性を発揮する。このことから、本発明におけるポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）及びメデトミジン（B）の組合せは、相互の利点を相補的にまた相乗的に引出し、耐フジツボ性及び耐スライム性の両方に優れた、総合的に防汚性が良好な防汚塗膜が形成される防汚塗料組成物を得ることができる。

[0060] <その他任意成分>

本発明の防汚塗料組成物は必要に応じて、上述の成分に加え、酸化亜鉛（C）、ポリエステル系重合体（D）、湿潤分散剤（E）、その他防汚剤（F）、モノカルボン酸化合物（G）、その他顔料（H）、その他バインダー成分（I）、脱水剤（J）、溶剤（K）、タレ止め剤・沈降防止剤（L）、可塑剤（M）等を含含有していてもよい。

以下その他任意成分について説明する。

[0061] [酸化亜鉛（C）]

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗膜の耐水性や耐ダメージ性、防汚性を向上させる目的で、酸化亜鉛（C）を含含有することが好ましい。

本発明の防汚塗料組成物が酸化亜鉛を含含有すると、亜鉛－メデトミジン間の相互作用によると推定される寄与により、防汚塗膜の耐フジツボ性がより長期にわたって優れる。

また、特に前記加水分解性基含有単量体（a 1）が前記式（1－2）又は（1－3）で表される金属エステル基を有する単量体を含み、上記各式中のMが亜鉛である場合、亜鉛イオン濃度の寄与と推定される効果により、ポリオルガノシロキサンプロックに由来する通水性による悪影響を緩和し、防汚塗膜に良好な耐水性を付与する。

本発明の防汚塗料組成物が酸化亜鉛（C）を含含有する場合、その含有量は、防汚塗膜の耐水性や耐ダメージ性、防汚性を適切に発揮させる点から、本発明の防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.1～60質量%、より好

ましくは1～40質量%、更に好ましくは1.5～25質量%である。

[0062] [ポリエステル系重合体(D)]

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗料組成物の粘度を低減し塗装作業性を向上させ、また、防汚塗膜の耐クラック性を良好にし、更に優れた防汚性を発揮させるために、ポリエステル系重合体(D)を含有することが好ましい。

ポリエステル系重合体(D)は、1以上の多価アルコールと1以上の多価カルボン酸及び／又はその無水物、及び任意にその他の成分との反応により得られ、任意の種類を任意の量で用いることができ、その組み合わせにより水酸基価／酸価や粘度を調整できる。

上記多価アルコールとしては、例えば、プロピレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、トリメチロールプロパン(TMP)、ペンタエリスリトール、ソルビトール；ジエチレングリコール等のポリアルキレングリコール；等が挙げられ、原料の入手容易さからプロピレングリコール、グリセリン、TMPが好ましい。これらの多価アルコールは2種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

上記多価カルボン酸及び／又はその無水物としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,9-ノナメチレンジカルボン酸、1,10-デカメチレンジカルボン酸、1,11-ウンデカメチレンジカルボン酸、1,12-ドデカメチレンジカルボン酸、シクロヘキサングリコール、デカヒドロナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、コハク酸等、及びこれらの無水物が挙げられ、無水フタル酸やヘキサヒドロフタル酸無水物が好ましい。

[0063] ポリエステル系重合体(D)は、防汚塗料組成物の貯蔵安定性、防汚塗膜の防汚性や適度な親水性を付与する観点から、固形分水酸基価が50～150mg KOH/gであることが好ましく、80～120mg KOH/gであることがより好ましい。

ポリエステル系重合体（D）は溶剤に溶解させて、溶液（以下、ポリエステル系重合体溶液ともいう。）として用いてもよい。溶剤としては後述の溶剤（K）として挙げたものを用いることができる。

ポリエステル系重合体溶液は、防汚塗料組成物の粘度を低減する観点から、25℃において3,000 mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは1,000 mPa・s以下である。

なお、ポリエステル系重合体溶液は、未反応の原料が含まれていてもよい。

[0064] このようなポリエステル系重合体（D）としては、例えば、日立化成（株）製のテスラック2474（ポリエステルポリオール、水酸基価121 mg KOH/g）、テスラック2462等が挙げられる。

本発明において、ポリエステル系重合体（D）は、防汚塗膜の耐クラック性を良好にし、更に優れた防汚性を発揮させるために用いられる。本発明では、特に前記ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）の特性に由来して、塗膜の耐クラック性がやや低下し易い傾向があるため、その他バインダー（I）を併用して塗膜物性を改善することができるが、これらは防汚塗膜の防汚性を低下させる場合が多い。しかし、上記のようなポリエステル系重合体（D）を用いることで、防汚塗膜の防汚塗膜の防汚性を低下させることなく、耐クラック性も改善させることができる。

[0065] 本発明の防汚塗料組成物がポリエステル系重合体（D）を含有する場合、その含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.1～40質量%、より好ましくは0.5～30質量%、更に好ましくは1.0～20質量%である。

ポリエステル系重合体（D）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0066] 〔湿潤分散剤（E）〕

本発明の防汚塗料組成物が、前記酸化亜鉛（C）や後述するその他防汚剤（F）、その他顔料（H）を含有する場合、分散性の向上を目的として、本

発明の防汚塗料組成物は湿潤分散剤（E）を含有してもよい。

湿潤分散剤は、塗料製造時に顔料分散の効率を向上させるために汎用的に用いられるものであるが、特に本発明の防汚塗料組成物においては、バインダーとして表面自由エネルギーの低い前記ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）を用いるため、極性の高い顔料や防汚剤は表面の濡れが不良となり、それらの均一な分散が十分に進行せず、結果的に防汚塗膜形成時の耐クラック性等の塗膜物性が低下する傾向がある。このため、本発明における湿潤分散剤（E）の併用は、防汚塗膜の良好な物性を得るために有効である。

[0067] 湿潤分散剤（E）としては、公知の有機系又は無機系の各種顔料分散剤が挙げられる。具体的には、脂肪族アミン又は多官能有機酸類（例えば、ビックケミー・ジャパン（株）製「Disperbyk 101」（長鎖ポリアミノアמידと極性酸エステルの塩）、「Disperbyk 108」（水酸基含有カルボン酸エステル）等が挙げられる。湿潤分散剤（E）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の防汚塗料組成物が湿潤分散剤（E）を含む場合、その含有量は、防汚塗膜の耐クラック性及び耐水性を良好に保つという観点から、本発明の防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～5質量%となる量である。

[0068] [その他防汚剤（F）]

本発明の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、本発明の防汚塗料組成物は、前記メデトミジン（B）以外のその他防汚剤（F）を更に含有することができる。

その他防汚剤（F）としては、例えば、亜酸化銅、酸化銅、銅（金属銅）、チオシアン酸銅（別名：ロダン銅）、銅ピリチオン及び亜鉛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（別名：DCOIT）、4-ブromo-2-(4-クロロフェニル)-5-(トリフルオロメチル)-1H-ピロール-3-カルボニト

リル（別名：トラロピリル）、ピリジントリフェニルボラン、4-イソプロピルピリジンジフェニルメチルボラン等のボラン-窒素系塩基付加物、N，N-ジメチル-N'-（3，4-ジクロロフェニル）尿素（別名：ジウロン）、N-（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、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-1，3，5-トリアジン（別名：シブトリン）、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（別名：ポリカーバメート）、クロロメチル-n-オクチルジスルフィド、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（別名：ジクロフルアニド）、テトラアルキルチラウムジスルフィド（別名：TMTD）、ジンクジメチルジチオカーバメート（別名：ジラム）、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、中でも、亜酸化銅、銅ピリチオン及び亜鉛ピリチオン等の金属ピリチオン類、DCOIT、トラロピリル、ピリジントリフェニルボランを含むことが好ましい。

[0069] このうち、亜酸化銅の平均粒子径は0.1～30μm程度のものが長期防汚性を発揮する上で好ましく、グリセリン、ステアリン酸、ラウリン酸、ショ糖、レシチン、鉱物油等によって表面処理されているものが、貯蔵時の長期安定性の点で好ましい。このような亜酸化銅の市販品としては、NC-301（エヌシー・テック（株）製）、NC-803（エヌシー・テック（株）製）、Red Copp97N Premium（AMERICAN CHEMET Co. 製）、Purple Copp（AMERICAN CHEMET Co. 製）、LoLoTint97（AMERICAN CHEMET Co. 製）などが挙げられる。

[0070] その他防汚剤（F）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の防汚塗料組成物がその他防汚剤（F）を含有する場合、形成する防汚塗膜が良好な防汚性を発揮する観点から、その含有量は、塗料組成物の固形分中に0.1～80質量%となる量が好ましい。

[0071] [モノカルボン酸化合物（G）]

本発明の防汚塗料組成物は、モノカルボン酸化合物（G）を含有しているもよい。

本発明においてモノカルボン酸化合物（G）は、形成される防汚塗膜の水中の表面からの更新性を向上させ、また、その防汚塗膜が防汚剤を含む場合には、防汚剤の水中への放出を促進することで防汚塗膜の防汚性を高めるものであり、更に防汚塗膜に適度な耐水性を付与する機能も有する。

モノカルボン酸化合物（G）としては、例えば、モノカルボン酸化合物を $R-COOH$ で表したとき、Rが炭素原子数10～40の飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、又は炭素原子数3～40の飽和若しくは不飽和の脂環式炭化水素基、或いはこれらの置換体であることが好ましい。

具体的には、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、パラストリン酸、イソピマル酸、ピマル酸、トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸、バーサチック酸、ステアリン酸、ナフテン酸等が好ましい。

また、アビエチン酸、パラストリン酸、イソピマル酸等を主成分とするロジン類も好ましい。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、ロジン金属塩等のロジン誘導体、パインタールなどが挙げられる。

また、トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸としては、例えば、2,6-ジメチルオクター-2,4,6-トリエンとメタクリル酸との反応生成物が挙げられ、これは1,2,3-トリメチル-5-(2-メチルプロパー-1-エン-1-イル)シクロヘキサ-3-エン-1-カルボン酸、及び1,4,5-トリメチル-2-(2-メチルプロパー-1-エン-1-イル)シクロヘキサ-3-エン-1-カルボン酸を主成分（85質量%以上）と

するものである。

[0072] 本発明におけるモノカルボン酸化合物（G）は、その一部又は全てが金属エステルを形成していてもよい。上記金属エステルは、例えば亜鉛エステルや銅エステルなどが挙げられ、防汚塗料組成物の作製前に予め形成されていても、防汚塗料組成物作製時に他の塗料成分との反応により形成されてもよい。

モノカルボン酸化合物（G）及び／又はその金属エステルは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の防汚塗料組成物がモノカルボン酸化合物（G）及び／又はその金属エステルを含有する場合、防汚塗料組成物の塗装作業性や防汚塗膜の耐水性の観点から、その含有量は、塗料組成物の固形分中、好ましくは0.1～50質量%、より好ましくは1～20質量%である。

[0073] [その他顔料（H）]

本発明の防汚塗料組成物は、塗膜への着色や下地の隠ぺいを目的として、また、適度な塗膜強度に調整することを目的として、酸化亜鉛や防汚剤以外のその他顔料（H）を含有してもよい。

その他顔料（H）としては、例えば、タルク、マイカ、クレー、カリ長石、炭酸カルシウム、カオリン、アルミナホワイト、ホワイトカーボン、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫化亜鉛等の体質顔料や、弁柄（赤色酸化鉄）、チタン白（酸化チタン）、黄色酸化鉄、カーボンブラック、ナフトールレッド、フタロシアニンブルー等が挙げられ、中でもタルクを含むことが好ましい。これらの顔料は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の防汚塗料組成物がその他顔料（H）を含有する場合、その含有量は、形成される防汚塗膜に求められる隠ぺい性や、防汚塗料組成物の粘度によって好ましい量が決定されるが、塗料組成物の固形分中、好ましくは1～40質量%である。

[0074] [その他バインダー成分（I）]

本発明の防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜に耐水性、耐クラック性や強度を付与する目的から、前記ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）及びポリエステル樹脂（D）を除く、その他バインダー成分（I）を含有してもよい。

その他バインダー成分（I）は、加水分解性基を有しないものである。また、上述したポリエステル樹脂（D）を除くものである。

その他バインダー成分（I）としては、例えば、アクリル系共重合体（アクリル樹脂）、ビニル系共重合体、塩素化パラフィン、*n*-パラフィン、テルペンフェノール樹脂、ポリビニルエチルエーテル、石油樹脂類、ケトン樹脂等が挙げられる。中でも、アクリル系共重合体、ビニル系共重合体、塩素化パラフィン、石油樹脂類が好ましい。このようなアクリル系共重合体やビニル系共重合体としては、前記その他の単量体（a3）として挙げたものを重合して得られるものを用いてもよい。

その他バインダー成分（I）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0075] 前記塩素化パラフィンは、直鎖状又は分枝状のいず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（例えば粉末状）であってもよい。

また、塩素化パラフィンは、一分子中、好ましくは8～30個、より好ましくは10～26個の平均炭素数を有している。このような塩素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。

また、塩素化パラフィンの粘度（単位ポイズ、測定温度25℃）は、好ましくは1以上、より好ましくは1.2以上であり、その比重（25℃）は、好ましくは1.05～1.80 g/cm³、より好ましくは1.10～1.7

0 g / c m³である。

塩素化パラフィンの塩素化率（塩素含有量）は、塩素化パラフィンを 100 質量部とした場合、通常 35～70 質量部であり、好ましくは 35～65 質量部である。このような塩素化率を有する塩素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。

[0076] 前記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、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。

その他バインダー成分（I）としては市販品を用いてもよく、例えば、前記アクリル系共重合体（アクリル樹脂）としては三菱レイヨン（株）製「ダイアナルBR-106」、前記塩素化パラフィンとしては東ソー（株）製「トヨパラックス A-40/A-50/A-70/A-145/A-150/150」等を、前記石油樹脂類としては、「クイントン1500」や「クイントン1700」（いずれも日本ゼオン（株）製）等を挙げることができる。

[0077] 本発明の防汚塗料組成物がその他バインダー成分（I）を含有する場合、その含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.1～10質量％である。

[0078] 〔脱水剤（J）〕

本発明の防汚塗料組成物は、その貯蔵安定性を向上させる目的から、脱水剤（J）を含有してもよい。脱水剤（J）としては、無機系脱水剤として、合成ゼオライト、無水石膏、半水石膏（別名：焼石膏）が例示され、有機系脱水剤として、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又はその縮合物、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が例示される。脱水剤（J）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の防汚塗料組成物が脱水剤（J）を含有する場合、その含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.1～20質量%、より好ましくは0.2～15質量%となる量である。

[0079] 〔溶剤（K）〕

本発明の防汚塗料組成物は、該防汚塗料組成物の粘度を調整することを目的として、必要に応じて、水又は有機溶剤等の溶剤（K）を含有してもよい。なお、本発明の防汚塗料組成物は、溶剤（K）として、前記加水分解性共重合体（A）を調製する際に使用した溶剤を含有してもよく、加水分解性共重合体（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有してもよい。溶剤（K）としては、有機溶剤が好ましい。

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、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の脂肪族（炭素数1～10、好ましくは2～5程度）の一価アルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；等が挙げられる。溶剤（K）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0080] 本発明の防汚塗料組成物が溶剤（K）を含有する場合、その含有量は、塗料組成物の塗布形態に応じた所望の粘度によって好ましい量が決定されるが、塗料組成物中に、通常0～50質量%が好ましい。含有量が多すぎる場合、タレ止め性の低下等の不具合が発生することがある。

[0081] 〔タレ止め剤・沈降防止剤（L）〕

本発明の防汚塗料組成物は、塗料組成物の粘度を調整することを目的として、タレ止め剤・沈降防止剤（L）を含有してもよい。

タレ止め剤・沈降防止剤（L）としては、有機粘土系ワックス（Al、Ca、Znのステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩等）、有機系ワックス（ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、アマイドワックス、ポリアマイドワックス、水添ヒマシ油ワックス等）、有機粘土系

ワックスと有機系ワックスの混合物、合成微粉シリカ等が挙げられる。

タレ止め剤・沈降防止剤（L）としては市販品を用いてもよく、例えば、楠本化成（株）製の「ディスパロン305」、「ディスパロン4200-20」、「ディスパロンA630-20X」、「ディスパロン6900-20X」、伊藤製油（株）製の「A-S-A D-120」等が挙げられる。

タレ止め剤・沈降防止剤（L）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の防汚塗料組成物がタレ止め剤・沈降防止剤（L）を含有する場合、その含有量は、塗料組成物の固形分中、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.1～3質量%である。

[0082] [可塑剤（M）]

本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗膜に可塑性を付与することを目的として、可塑剤（M）を含有してもよい。

可塑剤（M）としては、例えば、トリクレジルホスフェート（TCP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジイソデシルフタレート（DIDP）等を挙げることができる。これらの可塑剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の防汚塗料組成物が可塑剤（M）を含有する場合、その含有量は、塗料組成物の固形分中、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。可塑剤（M）の含有量が前記範囲内にあると、防汚塗膜の可塑性を良好に保つことができる。

[0083] [防汚塗料組成物の製造方法]

本発明の防汚塗料組成物はそれぞれ、公知の一般的な防汚塗料と同様の装置、手段等を用いて調製することができる。具体的には、加水分解性共重合体（A）を調製した後、この重合体の溶液と、メデトミジン（B）と、必要に応じてその他の添加剤とを、一度に、又は順次に添加して、攪拌、混合して製造することができる。

[0084] [防汚塗膜、防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに防汚方法]

本発明の防汚塗膜は前記防汚塗料組成物を乾燥させて得られる。

また、本発明の防汚方法は、上述した防汚塗膜を使用するものであり、種々の基材に対して、本発明の防汚塗料組成物を用いて防汚塗膜を設けることで、防汚する方法である。

防汚塗膜を形成する方法として、具体的には、例えば、本発明の防汚塗料組成物を塗膜や基材上に塗布した後、乾燥させることにより防汚塗膜を得ることができる。

本発明の塗料組成物を塗布する方法としては、刷毛、ローラー、及びスプレーを用いる方法等の公知の方法を挙げることができる。

前述の方法により塗布した防汚塗料組成物は、例えば、25℃の条件下、好ましくは0.5～14日間程度、より好ましくは1～7日間程度放置することにより乾燥し、塗膜を得ることができる。なお、防汚塗料組成物の乾燥にあたっては、加熱下で送風しながら行ってもよい。

[0085] 防汚塗膜の乾燥後の厚さは、防汚塗膜の更新速度や、使用される期間等に応じて任意に選択されるが、例えば30～1,000 μm 程度が好ましい。この厚さの塗膜を製造する方法としては、塗料組成物を1回の塗布あたり、好ましくは10～300 μm 、より好ましくは30～200 μm の厚さで、1回～複数回塗布する方法が挙げられる。

[0086] 本発明の防汚塗料組成物付き基材は、前記防汚塗料組成物により形成された防汚塗膜で基材が被覆されており、前記防汚塗膜を基材上に有するものである。

本発明の防汚塗料組成物付き基材は、前記のような方法により基材上に前記防汚塗膜を形成することで製造することができる。

本発明の防汚塗膜付き基材の製造方法は特に限定されないが、例えば、本発明の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸し、塗布体又は含浸体を得る工程（I）、及び前記塗布体又は含浸体を乾燥する工程（II）を有する製造方法により得ることができる。

前記工程（I）において、塗料組成物を基材に塗布する方法は、前述の塗

布方法を採用することができる。また、含浸させる方法に特に制限はなく、含浸させるのに十分な量の塗料組成物中に基材を浸すことにより行うことができる。更に、前記塗布体又は含浸体を乾燥させる方法に特に制限はなく、防汚塗膜を製造する際の方法と同様の方法で乾燥させることができる。

[0087] また、本発明の防汚塗膜付き基材は、本発明の防汚塗料組成物を乾燥させてなる塗膜を形成する工程（I'）、及び前記塗膜を基材に貼付する工程（II'）を有する製造方法により得ることもできる。

工程（I'）において塗膜を形成する方法に特に制限はなく、防汚塗膜を製造する際の方法と同様の方法により製造することができる。

工程（II'）において塗膜を基材に貼付する方法に特に制限はなく、例えば、特開2013-129724号公報に記載の方法により貼付することができる。

[0088] 本発明の防汚塗料組成物は、船舶、漁業、海洋構造物等の広範な産業分野において、基材の防汚性を長期間にわたって維持するために利用することができる。そのような基材としては、例えば、船舶（コンテナ船、タンカー等の大型鋼鉄船、漁船、FRP船、木船、ヨット等の船体外板。新造船又は修繕船等）、漁業資材（ロープ、漁網、漁具、浮き子、ブイ等）、メガフロート等の海洋構造物等が挙げられる。これらの中でも、基材は、船舶、水中構造物、及び漁具よりなる群から選択されることが好ましく、船舶及び水中構造物よりなる群から選択されることがより好ましく、船舶であることが更に好ましい。

また、本発明の防汚塗料組成物を表面に形成する対象の基材は、防錆剤等のその他の処理剤により処理された面や、表面にすでにプライマー等の塗膜が形成されているものであってもよく、本発明の防汚塗料組成物が既に塗装されている面上塗りするものでもよく、本発明に係る防汚塗膜が直接接する塗膜の種類は特に限定されるものではない。

実施例

[0089] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はかかる実

施例により何ら制限されるものではない。以下では、特にその趣旨に反しない限り、「部」は質量部の意味である。

なお、実施例において用いる各成分の「固形分」とは、各成分に溶剤として含まれる揮発成分を除いた成分を指し、各成分を108℃の熱風乾燥機中で3時間乾燥させて得られたものとしてみなす。

[0090] [ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体(A)の製造]

<製造例1：加水分解性共重合体溶液(A-1)の製造>

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、及び加熱冷却ジャケットを備えた反応容器にキシレン 43質量部、トリイソプロピルシリルメタクリレート 10質量部、FM-0711(JNC(株)製、片末端メタクリレート変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n=1,000$)

2質量部を仕込み、窒素気流下で $80\pm5^\circ\text{C}$ の温度条件下にて加熱攪拌を行った。同温度を保持しつつ滴下装置より、前記反応容器内にトリイソプロピルシリルメタクリレート 40質量部、FM-0711(JNC(株)製、片末端メタクリレート変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n=1,000$) 8質量部、2-メトキシエチルメタクリレート 20質量部、メチルメタクリレート 20質量部、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 1.1質量部からなる混合物を2時間かけて滴下した。その後、同温度で2時間攪拌を行った後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを更に0.4質量部を加え、3時間かけて105℃まで昇温を行い、キシレン 24質量部を加えて、無色透明の加水分解性共重合体溶液(A-1)を得た。

[0091] <製造例2～5：加水分解性共重合体溶液(A-2)～(A-5)の製造>

製造例1において使用された単量体混合物の仕込み比及び滴下時に用いる重合開始剤の種類及び量を表1のように変更したことを除いては、製造例1と同様にして、加水分解性共重合体溶液(A-2)～(A-5)を調製した。

使用された単量体混合物の構成、並びに後述の方法により測定した加水分解性共重合体溶液(A-2)～(A-5)及びこれらに含まれる共重合体の特性値を表1に示す。

[0092] [表1]

表1

			製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5
			(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)
モノマー混合物	(a11)	トリイソプロピルシリルメタクリレート	50.0	50.0	50.0	60.0	60.0
		トリイソプロピルシリルアクリレート					
	(a21)	FM-0711 *1	10.0	20.0			
		FM-0721 *2			10.0		
	(a23)	KF-2001 *3				10.0	
		2-メトキシエチルメタクリレート	20.0	20.0	20.0	25.0	25.0
	(a3)	メチルメタクリレート	20.0	10.0	20.0	5.0	10.0
		ブチルアクリレート					5.0
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
開始剤 (滴下分)	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル		1.1	1.8	1.0		0.6
	2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)					2.0	
物性	固形分(質量%)		59.2	59.1	59.7	59.2	60.3
	粘度(mPa・s/25℃)		1,839	725	2,611	709	2,386
	数平均分子量(Mn)		7,900	6,000	8,500	4,600	8,700
	重量平均分子量(Mw)		36,400	39,000	36,800	38,500	37,400

[0093] 表1中の各成分は以下の通りである。

*1 FM-0711: JNC(株)製、片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 1,000$

*2 FM-0721: JNC(株)製、片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 5,000$

*3 KF-2001: 信越化学工業(株)製、側鎖メルカプトアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量 $= 1,900 \text{ g/mol}$

[0094] 得られた重合体溶液(A-1)～(A-5)の粘度、それに含まれる重合体の数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)の測定方法は以下のとおりである。

<重合体溶液の粘度>

重合体溶液の25℃における粘度は、E型粘度計(東機産業(株)製)により測定した。

<重合体の数平均分子量(M_n)及び重量平均分子量(M_w)の測定>

重合体の数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)を下記条件で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、6 m
m（内径）、各15 cm（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。

[0095] <製造例6～11：加水分解性共重合体溶液（A-6）～（A-11）>

〔製造例M1：金属エステル基含有単量体混合物の製造〕

冷却器、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに、PGM（プロピレングリコールモノメチルエーテル） 85.4部及び酸化亜鉛 40.7部を仕込み、攪拌しながら75℃に昇温した。続いて、滴下ロートからメタクリル酸 43.1部、アクリル酸 36.1部、水 5部からなる混合物を3時間で等速滴下した。更に、2時間攪拌した後、PGMを36部添加して透明な金属エステル基含有単量体混合物M1を得た。固形分は44.8質量%であった。

[0096] 〔製造例M2：金属エステル基含有単量体混合物の製造〕

冷却器、温度計、滴下ロート、及び攪拌機を備えた四つ口フラスコにキシレン 60部、PGM 13部、及び酸化亜鉛 40.7部を仕込み、攪拌しながら75℃に昇温した。続いて、滴下ロートからメタクリル酸 32.3部、アクリル酸 27部、オレイン酸 37.7部、酢酸 2.3部、プロピオン酸 5.8部からなる混合物を3時間で等速滴下した。更に2時間攪拌した後、キシレン 77部、PGM 46部を添加して金属エステル基

含有単量体混合物M2を得た。固形分は39.6%であった。

[0097] <製造例6：加水分解性共重合体溶液（A-6）の製造>

冷却器、温度計、滴下ロート、及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに、PGM 15部、キシレン 65部、及びエチルアクリレート 4部を仕込み、攪拌しながら100℃に昇温した。続いて、滴下ロートからメチルメタクリレート 32.3部、エチルアクリレート 13.9部、FM-0711（商品名、JNC（株）製） 40部、製造例M1記載の金属エステル基含有単量体混合物（M1） 21.7部、キシレン 10部、連鎖移動剤（日本油脂（株）製、ノフマーMSD（商品名）、 α -メチルスチレンジイマー） 1.2部、AIBN 2.5部、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピロニトリル）（AMBN） 0.8部からなる透明な混合物を6時間で等速滴下した。滴下終了後にtert-ブチルパーオクトエート 0.5部とキシレン 10部を30分で滴下し、更に1時間30分攪拌した後キシレンを10.1部添加して、加熱残分45.1%、ガードナー粘度+Uを有する淡黄色透明な加水分解性共重合体溶液（A-6）を得た。

得られた加水分解性共重合体溶液をGPC（東ソー（株）製HLC-8120GPC（商品名）、溶離液：ジメチルホルムアミド）にて分析したところ、加水分解性重合体溶液（A-7）に含まれる共重合体の重量平均分子量は8,800であった。

[0098] <製造例7：加水分解性共重合体溶液（A-7）の製造>

冷却器、温度計、滴下ロート、及び攪拌機を備えた四つ口フラスコにPGM 15部、キシレン 65部、及びエチルアクリレート 4部を仕込み、攪拌しながら100℃に昇温した。続いて、滴下ロートからメチルメタクリレート 32.3部、エチルアクリレート 33.9部、FM-0711（商品名、JNC（株）製） 20部、製造例M1記載の金属エステル基含有単量体混合物（M1） 21.7部、キシレン 10部、連鎖移動剤（日本油脂（株）製、ノフマーMSD（商品名）） 1.2部、AIBN 2.5部、AMBN 2部からなる透明な混合物を6時間で等速滴下した。滴下終

了後に *tert*-ブチルパーオクトエート 0.5部とキシレン 10部を30分で滴下し、更に1時間30分攪拌した後、キシレンを10.1部添加して、加熱残分45.4%、ガードナー粘度+Vを有する淡黄色透明な加水分解性共重合体溶液(A-7)を得た。

得られた加水分解性共重合体をGPC(東ソー(株)製HLC-8120 GPC(商品名)、溶離液:ジメチルホルムアミド)にて分析したところ、加水分解性共重合体溶液(A-7)に含まれる共重合体の重量平均分子量は7,600であった。

[0099] <製造例8:加水分解性共重合体溶液(A-8)の製造>

冷却器、温度計、滴下ロート、及び攪拌機を備えた四つ口フラスコにPGM 15部、キシレン 65部、及びエチルアクリレート 4部を仕込み、攪拌しながら100℃に昇温した。続いて、滴下ロートからメチルメタクリレート 32.3部、エチルアクリレート 43.9部、FM-0721(商品名、JNC(株)製) 10部、製造例M1記載の金属エステル基含有単量体混合物(M1) 21.7部、キシレン 10部、連鎖移動剤(日本油脂(株)製、ノフマーMSD(商品名)) 1.2部、AIBN 2.5部、AMBN 3部からなる透明な混合物を6時間で等速滴下した。滴下終了後に *tert*-ブチルパーオクトエート 0.5部とキシレン 10部を30分で滴下し、更に1時間30分攪拌した後、キシレンを10.1部添加して、加熱残分45.7%、ガードナー粘度-Uを有する淡黄色透明な加水分解性共重合体溶液(A-8)を得た。

[0100] 得られた加水分解性共重合体をGPC(東ソー(株)製HLC-8120 GPC(商品名)、溶離液:ジメチルホルムアミド)にて分析したところ、加水分解性共重合体溶液(A-8)に含まれる共重合体の重量平均分子量は6,800であった。

[0101] <製造例9:加水分解性共重合体溶液(A-9)の製造>

冷却器、温度計、滴下ロート、及び攪拌機を備えた四つ口フラスコにPGM 15部、キシレン 65部、及びエチルアクリレート 4部を仕込み、

攪拌しながら100℃に昇温した。続いて、滴下ロートからメチルメタクリレート 32.3部、エチルアクリレート 43.9部、FM-7711（商品名、JNC（株）製） 10部、製造例M1記載の金属エステル基含有単量体混合物 21.7部、キシレン 10部、連鎖移動剤（日本油脂（株）製、ノフマーMSD（商品名）） 2部、AIBN 2.5部、AMBN 7.5部からなる透明な混合物を6時間で等速滴下した。滴下終了後にtert-ブチルパーオクトエート 0.5部とキシレン 10部を30分で滴下し、更に1時間30分攪拌した後、キシレンを10.1部添加して、加熱残分46.2%、ガードナー粘度+Wを有する淡黄色透明な加水分解性共重合体溶液（A-9）を得た。

[0102] 得られた加水分解性共重合体をGPC（東ソー（株）製、HLC-8120GPC（商品名）、溶離液：ジメチルホルムアミド）にて分析したところ、加水分解性共重合体溶液（A-9）に含まれる共重合体の重量平均分子量は5,400であった。

[0103] <製造例10：加水分解性共重合体溶液（A-10）の製造>

冷却器、温度計、滴下ロート、及び攪拌機を備えた四つ口フラスコにPGM 40部及びキシレン 31部を仕込み、攪拌しながら100℃に昇温した。続いて、滴下ポンプを使用してメチルメタクリレート 18部、エチルアクリレート 15部、FM-7711（商品名、JNC（株）製） 10部、FM-7721（商品名、JNC（株）製） 10部、FM-0711（商品名、JNC（株）製） 30部、製造例M2記載の金属エステル基含有単量体混合物 42.5部、キシレン 10部、AIBN 2.5部、AMBN 4.5部からなる透明な混合物を6時間で等速滴下した。滴下終了後にtert-ブチルパーオクトエート 0.5部とキシレン 10部を30分で滴下し、更に1時間30分攪拌した後、キシレンを5.5部添加して、加熱残分45.6%、ガードナー粘度-Tを有する僅かに濁った加水分解性共重合体溶液（A-10）を得た。

[0104] 得られた加水分解性共重合体をGPC（東ソー（株）製、HLC-812

O G P C（商品名）、溶離液：ジメチルホルムアミド）にて分析したところ、加水分解性共重合体溶液（A－10）に含まれる加水分解性共重合体の重量平均分子量は6,400であった。

[0105] ＜製造例11：加水分解性共重合体溶液（A－11）の製造＞

冷却器、温度計、滴下ロート、及び攪拌機を備えた四つ口フラスコにP G M 15部及びキシレン 65部を仕込み、攪拌しながら100℃に昇温した。続いて、滴下ロートからメチルメタクリレート 42.1部、エチルアクリレート 17.9部、FM-0711（商品名、JNC（株）製） 40部、キシレン 10部、P G M 11.9部、連鎖移動剤（日本油脂（株）製、ノフマーMSD（商品名）） 1.2部、AIBN 2.5部、AMBN 0.8部からなる透明な混合物を6時間で等速滴下した。滴下終了後にtert-ブチルパーオクトエート 0.5部とキシレン 10部を30分で滴下し、更に1時間30分攪拌した後、キシレンを10.1部添加して、加熱残分44.4%、ガードナー粘度+Cを有する透明な加水分解性共重合体溶液（A－11）を得た。

[0106] 得られた加水分解性共重合体をG P C（東ソー（株）製、HLC-8120 G P C（商品名）、溶離液：ジメチルホルムアミド）にて分析したところ、加水分解性共重合体溶液（A－11）に含まれる共重合体の重量平均分子量は6,600であった。

加水分解性共重合体溶液（A－6）～（A－11）の単量体成分の構成を表2にまとめて示す。

[0107]

[表2]

表2

			製造例6 (A-6)	製造例7 (A-7)	製造例8 (A-8)	製造例9 (A-9)	製造例10 (A-10)	製造例11 (A-11)
モノマー 組成	(a12)	M1	21.7	21.7	21.7	21.7		
		M2					42.5	
	(a21)	FM-0711 * 1	40.0	20.0			30.0	40.0
		FM-0721 * 2			10.0			
	(a22)	FM-7711 * 4				10.0	10.0	
		FM-7721 * 5					10.0	
	(a3)	メチルメタクリレート	32.3	32.3	32.3	32.3	18.0	42.1
		エチルアクリレート	17.9	37.9	47.9	47.9	15.0	17.9
	合計		111.9	111.9	111.9	111.9	125.5	100.0

[0108] 表2中の各成分は以下の通りである。

* 1 FM-0711 : JNC (株) 製、片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 1,000$

* 2 FM-0721 : JNC (株) 製、片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 5,000$

* 4 FM-7711 : JNC (株) 製、両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 1,000$

* 5 FM-7721 : JNC (株) 製、両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、平均分子量 $M_n = 5,000$

[0109] [実施例1～27、及び比較例1～4 : 防汚塗料組成物及び防汚塗膜の製造]

・ 配合成分

防汚塗料組成物に用いた各配合成分を表3に示す。

[0110]

[表3]

表3

成分		化学式、特性、及び製造会社等
(B)	メデトミジン	I-tech AB社製、「Selektop」、化学名: (±)-4-[1-(2, 3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール
(C)	酸化亜鉛	ハクスイテック(株)製、「酸化亜鉛3種」
(D)	ポリエステル系重合体	ポリエステル系重合体1 日立化成(株)製、「テスラック2474」、Mn2,000、 構成成分: ネオペンチルグリコール・エチレングリコール/ イソフタル酸・アジピン酸、水酸基価120mgKOH/g、固形分98.5質量%
		ポリエステル系重合体2 日立化成(株)製、「テスラック2462」、Mn2,000、 構成成分: メチルペンタンジオール及びアジピン酸、 水酸基価56mgKOH/g
(E)	湿潤分散剤	湿潤分散剤 ビッケミー・ジャパン(株)製、「Disperbyk108」
(F)	その他防汚剤	亜酸化銅 エヌシー・テック(株)製、「亜酸化銅NC-301」
		銅ピリチオン Arch UK Biocides Ltd.製、「Copper Omadine Powder」 化学式: $\text{Cu}(-\text{S}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-)_2$
		亜鉛ピリチオン Arch UK Biocides Ltd.製、「Copper Omadine Powder」 化学式: $\text{Zn}(-\text{S}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-)_2$
		ピリジノー トリフェニルボラン 北興化学工業(株)製、「PK」
(G)	モノカルボン酸化合物	ロジン WWロジン(中国産)
(H)	その他顔料	赤色酸化鉄 森下弁柄工業(株)製、「弁柄No. 404」
		タルク 竹原化学工業(株)製、「TTKタルク」
		硫酸カルシウム サンエス石膏(株)製、「AS石膏」
(I)	その他バインダー成分	塩素化パラフィン 東ソー化学(株)製、「トヨパラックス150」
(J)	脱水剤	アルコキシシラン コルコート(株)製、「エチルシリケート28」
(K)	有機溶剤	キシレン -
		PGM プロピレングリコールモノメチルエーテル
(L)	タレ止め剤・沈降防止剤	脂肪酸アמיד 楠本化成(株)製、「ディスパロン6900-20X」(固形分20質量%)
		酸化ポリエチレン 伊藤製油(株)製、「A-S-A D-120」(固形分20質量%)

[0111] <防汚塗料組成物の製造>

表4及び表5に記載された配合(質量部)で、各配合成分を混合攪拌し防汚塗料組成物を得た。なお、表4及び5に記載された各成分の配合量は、有姿での配合量を示している。例えば、実施例1において、脂肪酸アミドの有姿での(全体としての)配合量は2.0質量部であり、固形分20%であるので、そのうちの有効成分である脂肪酸アמיד自身の配合量は、0.4質量部である。

[0112]

[表4]

表4		実施例										比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2		
配合（質量部）	A-1（固形分59.2%）	20.0				20.0	36.0	20.0	18.5		20.0		
	(A) A-2（固形分59.1%）		20.0										
	*6 A-3（固形分59.7%）			20.0									
	A-4（固形分59.2%）				20.0								
	A-5（固形分60.3%）												
	(B) メデミジン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.5	0.1			
	(C) 酸化亜鉛	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		5.0	5.0	5.0		
	(D) ポリエステル系重合体1（固形分98.5%）								1.0				
	ポリエステル系重合体2												
	(F) 亜酸化銅	45.0	45.0	45.0	45.0	43.0	29.0	50.0	43.0	45.0	45.0		
	(G) 銅ピリチオン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
	(H) ロジン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	5.0	3.0	2.8	3.0	3.0		
	(I) 赤色酸化鉄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
	(J) タルク	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
計 算 値	(K) アルコキシラン（固形分97%）	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	(L) キシレン	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	14.0	13.0	13.7	13.0	13.1		
	PGM	0.4	0.4	0.4	0.4	2.0	0.4	0.4	2.0	0.4	0.4		
	脂防酸アミド（固形分20%）	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
	酸化ポリエチレン（固形分20%）	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
	合計（質量部）	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
	塗料固形分（wt%）	75.2%	75.2%	75.3%	75.2%	73.6%	67.7%	75.2%	73.5%	75.4%	75.1%		
	塗料固形分中（A）含有量（wt%）	15.7	15.7	15.9	15.7	16.1	31.5	15.7	14.9	16.0	15.8		
	塗料固形分中（B）含有量（wt%）	0.1	0.1	0.1	0.1	0.7	0.1	0.1	0.7	0.1	0.0		
	防汚性試験1	6か月	5	5	5	5	5	5	5	5	3		
結 果	（耐フジツボ性・促進）	12か月	5	5	5	5	5	4	5	5	2		
	防汚性試験2	6か月	4	4	4	4	4	3	4	2	4		
	（耐スライム性・促進）	12か月	3	4	3	4	4	3	4	2	3		
	防汚性試験3	6か月	5	5	5	4	5	3	5	2	4		
	（耐スライム性・動的）	12か月	3	4	3	4	3	3	4	2	3		
	耐クラック性（促進）		4	4	4	4	4	4	5	4	4		

*6: 溶媒として、(A)成分の製造に用いたキシレンを含む

[0113]

[表5]

表5	配合 (質量部)	実施例																	比較例			
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	3	4
(A) *6	A-6 (固形分45.1%)	40.0					40.0	40.0		23.0	42.0		60.0	60.0	90.0	90.0				90.0	40.0	
	A-7 (固形分45.4%)		40.0																			
	A-8 (固形分45.7%)			40.0																		
	A-9 (固形分46.1%)				40.0																	
	A-10 (固形分45.6%)					40.0																
	A-11 (固形分44.4%)						40.0															
	(B) メデトミン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	90.0	
	(C) 酸化亜鉛	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	8.0	22.0	22.0	13.0		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	6.0	2.0
	(D) ポリエステル系重合体1 (固形分98.5%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			1.5		2.0	2.0	2.0	2.0	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.5	2.5
	(E) ポリエステル系重合体2 (固形分98.5%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5										0.5	
(F) *6	亜酸化銅	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	38.0	48.0											38.0	
	銅ポリチオン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	3.0	4.0										2.5	
	亜鉛ポリチオン										5.0											
	ポリジメチルシリコーン										3.0											
	ロジン																					
	(G) パーサーチック酸									2.0												
	赤色酸化鉄	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0.5	3.0
	(H) タルク	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	15.0							1.5	
	(I) 培養化パラフィン									1.5												
	(K) キレン	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	6.0	7.0	16.0	20.0	15.5	15.5						2.0	5.5	
(L) *6	PGM	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	2.4	2.4	2.4	2.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	2.0	0.4
	脂肪族アミド (固形分20%)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0
	(L) 脂肪族ポリエチレン (固形分20%)	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	0.5	0.5	0.5	0.5	
	合計 (質量部)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	塗料固形分 (wt%)	69.0%	69.1%	69.3%	69.4%	69.2%	69.0%	69.0%	68.7%	76.9%	57.0%	53.0%	47.5%	47.5%	48.6%	48.8%	49.1%	49.5%	49.0%	46.6%	88.9%	47.9%
	塗料固形分中(A)含有量 (wt%)	26.1	26.3	26.4	26.6	26.4	26.1	26.1	26.5	13.5	33.4	36.0	56.9	56.9	83.6	83.7	83.8	83.9	87.2	26.2	83.4	
	塗料固形分中(B)含有量 (wt%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.0	0.2
	防汚性試験1 (耐フジツボ性・促進)	6か月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3	4
	防汚性試験2 (耐スライム性・促進)	12か月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	4
	防汚性試験3 (耐スライム性・動的)	6か月	5	4	4	4	4	4	4	4	3	4	3	4	3	5	5	5	5	5	3	2
結果	防汚性試験3 (耐スライム性・促進)	12か月	4	4	3	4	4	4	3	4	3	4	3	4	3	5	5	4	5	4	2	1
	防汚性試験3 (耐スライム性・動的)	6か月	5	5	5	5	5	5	3	5	3	4	5	5	4	5	5	5	5	5	3	2
	防汚性試験3 (耐スライム性・動的)	12か月	5	4	3	3	5	5	3	5	3	4	5	4	3	5	4	5	4	5	5	3
	耐クラック性 (促進)	12か月	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	4	5	4	5	5	5	5	5	5	5

*6: 溶媒として、(A)成分の製造に用いたキシレン及びPGMを含む。

[0114] ー防汚性試験 1 (耐フジツボ性・促進) ー

サンドブラスト処理鋼板 (縦 300 mm × 横 100 mm × 厚み 2.3 mm) に、エポキシ系防錆塗料 (エポキシ AC 塗料、商品名「バンノー 500」、中国塗料 (株) 製) をその乾燥膜厚が約 100 μ m となるように塗布した後、その上に、エポキシ系バインダー塗料 (商品名「バンノー 500N」、中国塗料 (株) 製) をその乾燥膜厚が約 100 μ m となるように塗布した。更にその上に、前記実施例及び比較例の防汚塗料組成物をその乾燥膜厚が約 200 μ m となるように 1 回塗布し、25℃条件下で 7 日間乾燥させて、防汚塗膜付試験板を作製した。なお、前記の 3 回の塗装は 1 日当たり 1 回のペースで行った。

前述のように作製した防汚試験板を、40℃の海水中に 3 ヶ月浸漬して劣化促進試験板とした後、東京湾内にて水面下約 1 メートルの位置で試験面が水面に対して水平であり、塗装面が海底に向かう向きで浸漬した。本条件では、浸漬海域・条件の特性から特にフジツボによる汚損が発生しやすい。本条件での浸漬を開始してから 6 ヶ月後及び 12 ヶ月後に防汚塗膜上のフジツボ付着面積を測定し、下記〔フジツボ付着面積による防汚性の評価基準〕に従って、防汚塗膜のフジツボ耐性試験を評価した。その結果を表 4 及び表 5 に示す。

(フジツボ付着面積による防汚性評価基準)

5 : 試験面においてフジツボに占有されている合計面積が全体の 1 % 未満

4 : 同上面積が全体の 1 % 以上 10 % 未満

3 : 同上面積が全体の 10 % 以上 30 % 未満

2 : 同上面積が全体の 30 % 以上 70 % 未満

1 : 同上面積が全体の 70 % 以上

[0115] ー防汚性試験 2 (耐スライム性・促進) ー

上記防汚試験 1 と同様に、前記実施例及び比較例の各塗料組成物の劣化促進試験板を作製した後、広島湾内にて水面下約 0.5 メートルの位置で試験

面が水面に対して水平であり、塗装面が海底に向かう向きと反対向き（水面に向かう向き）で浸漬した。本条件では、浸漬海域・条件の特性から特にスライム及び植物性海生生物による汚損が発生しやすい。本条件での浸漬を開始してから6ヵ月後及び12ヶ月後に防汚塗膜上のスライムを含む海生生物による占有面積を測定し、下記〔海生生物占有面積による防汚性の評価基準〕に従って、防汚塗膜の防汚性試験を評価した。その結果を表4及び表5に示す。

（海生生物占有面積による防汚性評価基準）

5：試験面において海生生物に占有されている合計面積が全体の1%未満

4：同上面積が全体の1%以上10%未満

3：同上面積が全体の10%以上30%未満

2：同上面積が全体の30%以上70%未満

1：同上面積が全体の70%以上

[0116] ー防汚性試験3（耐スライム性・動的）ー

サンドブラスト処理鋼板（縦200mm×横100mm×厚み2.3mm）を変更した以外は、前記防汚試験1と同様にして、前記実施例及び比較例の各塗料組成物の劣化促進試験板を作製した後、広島湾内にて水面下約0.5メートルの位置で、試験面の表面が約15ノットとなる速度で回転する円筒に取り付けて浸漬した。本条件での浸漬を開始してから6ヵ月後及び12ヶ月後に防汚塗膜上のスライム占有面積を測定し、下記〔スライム占有面積による防汚性の評価基準〕に従って、防汚塗膜の耐スライム性試験を評価した。その結果を表4及び表5に示した。本条件では、浸漬海域・条件の特性から特にスライム及び植物性海生生物による汚損が発生しやすい。本条件での浸漬を開始してから6ヵ月後及び12ヶ月後に防汚塗膜上のスライムを含む海生生物による占有面積を測定し、下記〔スライム占有面積による防汚性の評価基準〕に従って、防汚塗膜の防汚性試験を評価した。その結果を表4及び表5に示す。

(スライム占有面積による防汚性評価基準)

5 : 試験面においてスライムに占有されている合計面積が全体の1%未満

4 : 同上面積が全体の1%以上10%未満

3 : 同上面積が全体の10%以上30%未満

2 : 同上面積が全体の30%以上70%未満

1 : 同上面積が全体の70%以上

[0117] ー耐クラック性試験 (促進) ー

サンドブラスト処理鋼板 (縦150mm×横70mm×厚み1.6mm) に、エポキシ系防錆塗料 (エポキシAC塗料、商品名「バンノー500」、中国塗料 (株) 製) をその乾燥膜厚が約100 μ mとなるように塗布した後、その上に、エポキシ系バインダー塗料 (商品名「バンノー500N」、中国塗料 (株) 製) をその乾燥膜厚が約100 μ mとなるように塗布した。更にその上に、前記実施例及び比較例の防汚塗料組成物をその乾燥膜厚が約400 μ mとなるように1回塗布し、25℃条件下で7日間乾燥させて、防汚塗膜付試験板を作製した。なお、前記の3回の塗装は1日当たり1回のペースで行った。

前述のように作製した防汚試験板を、1週間毎に換水を行いながら50℃に保った海水の浸漬槽中で5か月間浸漬した後、塗膜に発生したクラックの有無を下記〔耐クラック性評価基準〕に従って評価した。その結果を表4及び表5に示す。

(耐クラック性評価基準)

5 : 試験面に、長さ1mm以上のヘアクラック (微細な幅のひび割れ) 、かつ、幅2mm以上のクラック (ひび割れ) を生じていない。

4 : 試験面に、長さ1mm以上、5mm未満のヘアクラック (微細な幅のひび割れ) を生じているが、幅2mm以上のクラック (ひび割れ) を生じていない。

3 : 試験面に、長さ5mm以上のヘアクラック (微細な幅のひび割れ)

を生じているが、幅 2 mm 以上のクラック（ひび割れ）を生じていない。

2：試験面に幅 2 mm 以上のクラック（ひび割れ）及び／又は剥がれを生じているが、塗膜は残存している。

1：試験面から塗膜が剥離している（クラックの評価ができない）。

[0118] 実施例及び比較例の結果より明らかなように、本発明によれば、フジツボといった動物種及びスライムに対して防汚性に優れ、更に、耐クラック性に優れる防汚塗膜、該塗膜を形成できる防汚塗料組成物、及びこれを基材上に有する防汚塗膜付き基材及びその製造方法、並びに該防汚塗膜を用いた防汚方法を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）と、メデトミジン（B）とを含有し、

該ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）が、（i）加水分解性基含有単量体（a 1）に由来する構成単位、及び（ii）ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体（a 2）に由来する構成単位を有することを特徴とする

防汚塗料組成物。

[請求項2] ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）が、更に（iii）その他の単量体（a 3）に由来する構成単位を有する、請求項 1 に記載の防汚塗料組成物。

[請求項3] 前記加水分解性基含有単量体（a 1）が、下記式（1－1）で表される単量体（a 1 1）を含有する、請求項 1 又は 2 に記載の防汚塗料組成物。

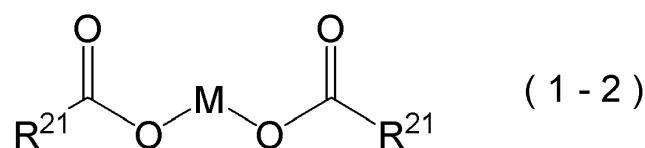
[化1]



（式（1－1）中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立に、一価の炭化水素基を示す。）

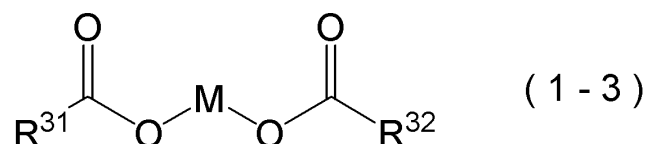
[請求項4] 前記加水分解性基含有単量体（a 1）が、下記式（1－2）で表される単量体（a 1 2）及び下記式（1－3）で表される単量体（a 1 3）の少なくとも1つを含有する、請求項 1 又は 2 に記載の防汚塗料組成物。

[化2]



(式(1-2)中、 R^{21} はそれぞれ独立に、末端エチレン性不飽和基を含有する一価の基を示し、Mは金属を示す。)

[化3]

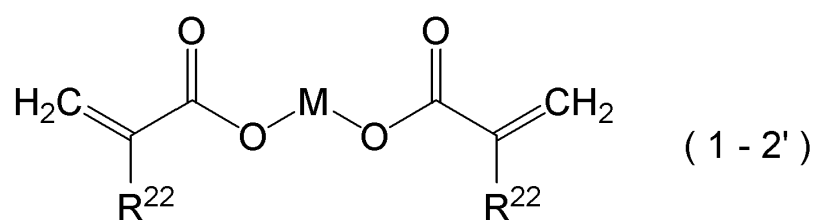


(式(1-3)中、 R^{31} は末端エチレン性不飽和基を含有する一価の基を示し、 R^{32} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の一価の有機基を示し、Mは金属を示す。)

[請求項5]

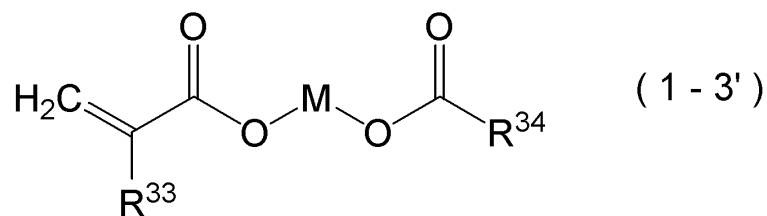
前記加水分解性基含有単量体(a1)が、下記式(1-2')で表される単量体(a12')及び下記式(1-3')で表される単量体(a13')の少なくとも1つを含有する、請求項4に記載の防汚塗料組成物。

[化4]



(式(1-2')中、 R^{22} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、Mは銅又は亜鉛を示す。)

[化5]

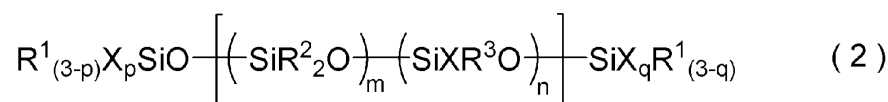


(式(1-3')中、 R^{33} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{34} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の一価の有機基

を示し、Mは銅又は亜鉛を示す。

[請求項6] 前記ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体（a 2）が下記式（2）で表される、請求項1～5のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

[化6]



（式（2）中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に、一価の炭化水素基を表し、Xはそれぞれ独立に、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基又はメルカプトアルキル基を表し、mは1以上、nは0以上であり、p及びqはそれぞれ独立に0又は1であり、 $n + p + q$ は1以上である。）

[請求項7] 前記ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）がポリオルガノシロキサンプロック含有単量体（a 2）に由来する構成単位を1～50質量%含有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

[請求項8] 防汚塗料組成物の固形分中、前記ポリオルガノシロキサンプロック含有加水分解性共重合体（A）を10質量%以上含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

[請求項9] 防汚塗料組成物の固形分中、前記メデトミジン（B）を0.01～5質量%含有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

[請求項10] 更に、酸化亜鉛（C）を含有する、請求項1～9のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

[請求項11] 更に、ポリエステル系重合体（D）を含有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

[請求項12] 更に、湿潤分散剤（E）を含有する、請求項1～11のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

- [請求項13] 請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。
- [請求項14] 請求項 1 3 に記載の防汚塗膜で被覆された防汚塗膜付き基材。
- [請求項15] 請求項 1 ～ 1 2 のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物を基材に塗布又は含浸し、塗布体又は含浸体を得る工程（I）、及び
前記塗布体又は含浸体を乾燥する工程（II）を有する、
防汚塗膜付き基材の製造方法。
- [請求項16] 請求項 1 3 に記載の防汚塗膜を使用する、防汚方法。