

明 細 書

発明の名称： 防汚塗料組成物およびその用途

技術分野

[0001] 本発明は、水棲生物による基材の汚損を防止するために使用することができる、加水分解性共重合体と防汚剤とを含有する防汚塗料組成物、および前記防汚塗料組成物の用途に関する。

背景技術

[0002] 現在、船底塗料としては、良好な消耗性を発揮し、且つ防汚性が良好であるという理由から、（メタ）アクリル酸金属塩共重合体やシリルエステル共重合体と各種防汚剤とを含有する防汚塗料が幅広く使用されている。しかしながら、船の稼働率が低い場合や海域の条件等によっては、フジツボ等の動物類や珪藻類等のスライム（微生物皮膜）が船の基材に付着し、問題になることが多い。

[0003] そこで、従来の防汚塗料組成物には、フジツボ等の付着を防止するための亜酸化銅等の銅化合物、耐スライム剤としてのN，N'－ジメチルーN'－フェニルー（N－フルオロジクロロメチルチオ）スルファミド、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－（メチルスルフォニル）ピリジンなどの有機防汚剤を配合していた。

[0004] しかしながら、このような従来の防汚塗料組成物には、防汚効果を充分発揮させるために多量の防汚剤を配合する必要があることから、塗膜物性に悪影響を与えている。

[0005] このため、船舶・水中構造物等で安定した塗膜消耗度を有し、且つ長期間に亘って優れた防汚性を発揮する、塗膜物性に優れた防汚塗料組成物の出現が求められていた。

[0006] 特許文献1には、金属ナノ粒子へ結合されたメデトミジンを防汚成分として使用することが記載されている。特許文献2には、ポリスチレンおよびアクリレートポリマー等のポリマー骨格へ結合されたメデトミジンを防汚成分

として使用することが記載されている。特許文献3には、メデトミジンと、藻類抑制性の物質である3-（3,4-ジクロロフェニル）-1,1-ジメチルウレア等の有機防汚剤とを含有する保護皮膜が記載されている。特許文献4には、海洋生物汚染を阻止する薬剤としてメデトミジンを使用することが記載され、さらにメデトミジンがアクリルポリマーを含有する塗料に配合されることが記載されている。

[0007] しかしながら、このような従来の防汚塗料組成物では、船舶・水中構造物等で安定した塗膜消耗度を有し、且つ長期間に亘って優れた防汚性を発揮する防汚塗膜を形成することは、依然として困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2008-533237号公報

特許文献2：特表2008-535943号公報

特許文献3：特表2009-503229号公報

特許文献4：特表2002-535255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、船舶・水中構造物等で安定した塗膜消耗度を有し、且つ長期間に亘って優れた防汚性を発揮する防汚塗膜を形成する防汚塗料組成物を提供することを目的とする。また本発明は、前記防汚塗料組成物の用途を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは研究を重ねたところ、所定の加水分解性共重合体と、防汚剤としてメデトミジンとを含有する防汚塗料組成物を用いることにより、上記課題を解決する防汚塗膜を形成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明の防汚塗料組成物は、下記（a1）～（a3）からなる

群より選ばれた少なくとも 1 種の加水分解性共重合体 (A) と、少なくともメデトミジンを含む防汚剤 (B) とを含有する防汚塗料組成物であることを特徴とする。

(a 1) アクリル樹脂またはポリエステル樹脂であって、一般式 (I) :

$$-COO-M-O-COR^1 \cdots (I)$$
 [式 (I) 中、M は亜鉛または銅を示し、 R^1 は有機基を示す。] で表される側鎖末端基を有する金属塩結合含有共重合体。

(a 2) 一般式 (II) : $CH_2=C(R^2)-COO-M-O-CO-C(R^2)=CH_2 \cdots (II)$ [式 (II) 中、M は亜鉛または銅を示し、 R^2 は水素原子またはメチル基を示す。] で表される単量体 (a 2 1) から誘導される成分単位と、前記単量体 (a 2 1) と共重合し得る他の不飽和単量体 (a 2 2) から誘導される成分単位とを有する金属塩結合含有共重合体。

(a 3) 一般式 (III) : $R^7-CH=C(R^3)-COO-SiR^4R^5R^6 \cdots (III)$ [式 (III) 中、 R^3 は水素原子またはメチル基を示し、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭化水素基を示し、 R^7 は水素原子または $R^8-O-CO-$ (但し、 R^8 は有機基または $-SiR^9R^{10}R^{11}$ で表されるシリル基を示し、 R^9 、 R^{10} および R^{11} はそれぞれ独立に炭化水素基を示す。) を示す。] で表される単量体 (a 3 1) から誘導される成分単位と、必要に応じて前記単量体 (a 3 1) と共重合し得る他の不飽和単量体 (a 3 2) から誘導される成分単位とを有するシリルエステル共重合体。

[0012] 金属塩結合含有共重合体 (a 1) の有機基 R^1 は、一塩基酸から形成される有機酸残基であって、炭素原子数 2 ~ 30 の飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基、炭素原子数 3 ~ 20 の飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素基または炭素原子数 6 ~ 18 の芳香族炭化水素基、あるいはこれらの置換体であることが好ましい。より具体的には、有機基 R^1 としては、パーサチック酸、パルミチン酸、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およびナフテン酸からなる群より選ばれた少なくとも 1 種

の一塩基酸から形成される有機酸残基が挙げられる。その他、金属塩結合含有共重合体 (a1) および (a2) ならびにシリルエステル共重合体 (a3) に関する詳細な態様は後述する。

[0013] メマトミジンの含有量は、加水分解性共重合体 (A) 100重量部に対し、0.01～200重量部の割合であることが好ましい。本発明の防汚塗料組成物は、さらにメマトミジン以外の防汚剤、例えば亜酸化銅、銅ピリチオン、ジシクピリチオン等の防汚剤を含有していてもよい。

[0014] 本発明の防汚塗膜は、前記防汚塗料組成物から形成されることを特徴とする。

本発明の塗膜付き基材は、基材の表面が、前記防汚塗料組成物を硬化させ

本発明の塗膜付き基材の製造方法は、基材の表面に、前記防汚塗料組成物を塗布あるいは含浸させる工程、および前記組成物を硬化させ、塗膜を形成する工程を有することを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明の防汚塗料組成物を用いることにより、船舶・水中構造物等で安定した塗膜消耗度を有し、且つ長期間に亘って優れた防汚性を発揮する防汚塗膜を形成することができる。さらに、本発明では防汚剤を多量に配合しなくとも優れた防汚性が発現することから、塗膜物性に悪影響を与えることがない。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明において成分の含有量を規定する際の基準となる物質の重量は、樹脂の重合用溶剤や塗料の希釈用溶剤等の揮発性成分を除いた乾燥塗膜を構成する成分、すなわち「固形分」の重量である。「(メタ)アクリル酸」および「(メタ)アクリレート」は、それぞれ、アクリル酸およびメタクリル酸、ならびにアクリレートおよびメタクリレートを総称する語句である。本明細書で特に言及のない限り、各成分は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0017] [防汚塗料組成物]

本発明の防汚塗料組成物は、加水分解性共重合体（Ａ）と防汚剤（Ｂ）とを含有する。

[0018] <加水分解性共重合体 (A)>

本発明の防汚塗料組成物は、樹脂成分として、海水中等のアルカリ雰囲気下における加水分解性を有する「加水分解性共重合体」（以下「加水分解性共重合体（Ａ）」ともいう。）を含有する。樹脂成分として加水分解性共重合体（Ａ）を用いることにより、船舶・水中構造物等で安定した塗膜消耗度を有し、且つ塗膜物性（例えば、耐クラック性、基材に対する密着性）および表面平滑性に優れた防汚塗膜を形成することができる。

[0019] 加水分解性共重合体（A）は、以下に述べる

- ・金属塩結合含有共重合体（a 1）（以下「共重合体（a 1）」ともいう。
）、
- ・金属塩結合含有共重合体（a 2）（以下「共重合体（a 2）」ともいう。
）、および
- ・シリルエステル共重合体（a 3）（以下「共重合体（a 3）」ともいう。
）

からなる群より選ばれた少なくとも1種の加水分解性共重合体である。

[0020] 加水分解性共重合体（Ａ）は、共重合体（a 1）にみられる側鎖末端型金属塩結合と、共重合体（a 2）にみられる架橋型金属塩結合との両方の構造を含有する、共重合体（a 1）および（a 2）のいずれの要件をも満たす共重合体であってもよい。

加水分解性共重合体（A）は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0021] ・金屬鹽結合含有共重合体 (a 1)

金属塩結合含有共重合体（a1）は、アクリル樹脂またはポリエステル樹脂であって、一般式（I）で表される側鎖末端基を有する金属塩結合含有共重合体である。なお、本発明では前記構造を「側鎖末端型金属塩結合」とよ

ぶことがある。

[0022] $\text{---COO---M---O---COR}^1 \dots (1)$

式(1)中、Mは亜鉛または銅を示し、 R^1 は有機基を示す。なお、共重合体(a1)には、通常、式(1)で表される側鎖末端基が複数存在するが、

それぞれの R^1 およびM同士は互いに同一であっても異なってもよい。

[0023] 共重合体(a1)における有機基 R^1 (および後述する式(IV)中の有機基

R^1)としては、一塩基酸から形成される有機酸残基であって、炭素原子数2

～30の飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基、炭素原子数3～20の飽和

もしくは不飽和脂環式炭化水素基または炭素原子数6～18の芳香族炭化水

素基、あるいはこれら置換体の置換体が好ましく、炭素原子数10～20の飽和も

しくは不飽和脂肪族炭化水素基または炭素原子数3～20の飽和もしくは不

飽和脂環式炭化水素基、あるいはこれら置換体の置換体がより好ましい。前記置換

体としては、例えば、ヒドロキシル基置換体が挙げられる。これらの中でも

、バーサチク酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸

、リノレン酸(これらの不飽和脂肪酸の構造異性体(イソステアリン酸等)

を含む。以下同様。)、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ピタル酸、デヒ

ドロアビエチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸およびナフテン酸からな

る群より選ばれた少なくとも1種の一塩基酸から形成される有機酸残基が特

に好ましい。前記 R^1 を有する共重合体(a1)は調製が容易であり、また、

前記 R^1 を有する共重合体(a1)を用いることにより防汚塗膜の加水分解性

や重ね塗り性を更に優れたものにすることができる。

[0024] 《アクリル樹脂型》

共重合体(a1)のうち、アクリル樹脂型の重合体が好ましい。共重合体

(a1)のうち、アクリル樹脂型の重合体は、例えば一般式(IV)で表され

る金属塩結合を有する単量体、すなわち一塩基酸金属(メタ)アクリレート

(以下「単量体(a11)」ともいう。)を用いた重合反応により、調製す

ることができる。

[0025] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)\text{---COO---M---O---COR}^1 \dots (IV)$

式 (IV) 中、Mは亜鉛または銅を示し、R¹は有機基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示す（前記式 (I) および (II) と同様である）。式 (IV) 中のR¹およびその好ましい種類は、式 (I) 中の有機基R¹と同様である。但し、後述する架橋型金属塩結合を形成しうる式 (II) で表される単量体 (a 2 1) と区別するため、式 (IV) におけるR¹からは、ビニル基 $[-CH=CH_2]$ およびイソプロペニル基 $[-C(CH_3)=CH_2]$ が除外される。

[0026] 共重合体 (a 1) は、2種以上の単量体 (a 1 1) の共重合反応により得られた重合体であってもよい。また、1種または2種以上の単量体 (a 1 1) と、単量体 (a 1 1) と共重合しうる1種または2種以上の他の不飽和単量体（以下「単量体 (a 1 2)」ともいう。）とを用いた共重合反応によって得られた重合体、すなわち、単量体 (a 1 1) から誘導される成分単位と、単量体 (a 1 2) から誘導される成分単位とを有する共重合体であってもよい。

[0027] 単量体 (a 1 2) としては、アクリル樹脂用の重合性不飽和単量体として用いられている各種の化合物から適宜選択することができ、アクリル (メタ) アクリレート、アルコキシアクリル (メタ) アクリレート、ヒドロキシアクリル (メタ) アクリレート等の金属塩結合を含有しない単量体等が好ましい。これらの中でも、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、3-メトキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート等が特に好ましい。

[0028] アクリル樹脂型の共重合体 (a 1) は、例えば、(メタ) アクリル酸、アクリル (メタ) アクリレート、アルコキシアクリル (メタ) アクリレート、ヒドロキシアクリル (メタ) アクリレート等を用いてアクリル樹脂を調製した後、前記アクリル樹脂の側鎖にある、未だ金属塩結合を形成していないカルボキシル基に、亜鉛または銅 (M) を介して有機基 (R¹) が結合した構造を導入する反応を行い、前記式 (I) で表される側鎖末端基を形成するような方法によって調製することもできる。

[0029] 《ポリエステル樹脂型》

共重合体（a 1）のうち、ポリエステル樹脂型の重合体は、多塩基酸および多価アルコールを主原料として合成された酸価50～200mg KOH/g、好ましくは80～170mg KOH/gのポリエステル樹脂の末端に、前記式（I）で表される側鎖末端基を有する。

[0030] 前記ポリエステル樹脂を生成するための酸成分としては、例えば、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸等のモノカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、1,4-ナフトール酸、ジフェニン酸、4,4'-オキシ安息香酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ノルボルネンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,3-シクロヘキシルジカルボン酸等のジカルボン酸やその無水物、およびこれらジカルボン酸の炭素数1～4程度のアルキルエステル等が挙げられ、これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。さらに、これらにトリメット酸、無水トリメット酸、ピロメット酸、無水ピロメット酸等の3官能以上のカルボン酸を併用してもよく、少量の無水マレイン酸、マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和ジカルボン酸やそのエステルを併用してもよい。

[0031] 前記ポリエステル樹脂を生成するための多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチルー1,5-ペンタンジオール、2-メチルー1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチルー1,3-プロパンジオール、2-ブチルー2-エチルー1,3-プロパンジオール、ビスフェノールA、水添ビスフェノールA等が挙げられ、これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらにトリメチロールエタン、グリセリン、ペ

ンタエリスリトール等の3官能以上のアルコールを併用してもよい。

[0032] ポリエステル樹脂型の共重合体 (a 1) は、例えば、これら各種酸成分およびアルコール成分を用いて、溶解法等の公知の方法によりエステル化反応またはエステル交換反応を行ってポリエステル樹脂を調製した後、末端の未だ金属塩結合を形成していないカルボキシル基に、亜鉛または銅 (M) を介して有機基 (R¹) が結合した構造を導入する反応を行い、前記式 (I) で表される側鎖末端基を形成するような方法によって調製することができる。

[0033] なお、前記の調製方法によりアクリル樹脂またはポリエステル樹脂に所定の側鎖末端基が導入される場合であっても、前記式 (I) における R¹ の好ましい種類は前述したものと同様である。前記の調製方法では、前記の一塩基酸を、有機基 R¹ を導入するための反応に用いればよい。

[0034] 共重合体 (a 1) において、前記式 (I) の構造に起因する亜鉛および／または銅の含有量は、当該共重合体の 0.5 ~ 20 重量%であることが好ましく、1 ~ 19 重量%であることがより好ましい。このような条件を満たす共重合体 (a 1) を用いることにより、防汚性および消耗性の両面に更に優れた防汚塗膜を形成できるようになる。ここで「亜鉛および／または銅の含有量」とは、亜鉛および銅が双方とも含まれる場合は亜鉛および銅の合計含有量を意味する。

[0035] 亜鉛および／または銅の含有量は、共重合体 (a 1) の調製に用いられる、これらの金属を含有する単量体 (a 1 1) とそれ以外の単量体 (a 1 2) との配合割合、あるいは、アクリル樹脂またはポリエステル樹脂に後から反応させる亜鉛および／または銅を含有する化合物 (例：前記一塩基酸) の添加量を調節すること等により、前記範囲内のものとする事が可能である。

[0036] ・金属塩結合含有共重合体 (a 2)

金属塩結合含有共重合体 (a 2) は、一般式 (II) で表される単量体 (a 2 1) から誘導される成分単位と、前記単量体 (a 2 1) と共重合し得る他の不飽和単量体 (a 2 2) から誘導される成分単位とを有する共重合体である。

[0037] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^2)-\text{COO}-\text{M}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{R}^2)=\text{CH}_2 \cdots \cdots (\text{II})$

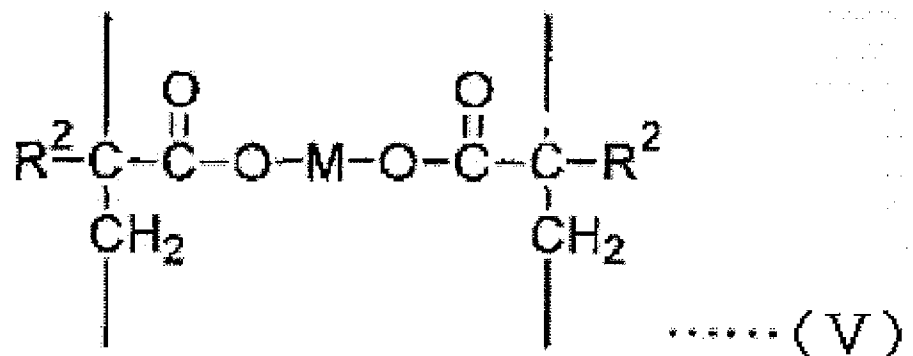
式 (II) 中、Mは亜鉛または銅を示し、 R^2 は水素原子またはメチル基を示す。なお、共重合体 (a 2) には、通常、式 (II) で表される単量体 (a 2 1) から誘導される成分単位が複数存在するが、それぞれの R^2 およびM同士は互いに同一であっても異なってもよい。

[0038] 単量体 (a 2 1) としては、例えば、亜鉛ジアクリレート、亜鉛ジメタクリレート、銅ジアクリレート、銅ジメタクリレートが挙げられる。単量体 (a 2 1) は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0039] 単量体 (a 2 1) は、例えば、無機金属化合物 (亜鉛または銅の酸化物、水酸化物、塩化物等) と (メタ) アクリル酸またはそのエステル化合物とを、アルコール系有機溶剤および水の存在下で、金属塩の分解温度以下で加熱・攪拌する等、公知の方法により調製することができる。

[0040] 単量体 (a 2 1) から誘導される成分単位は、一般式 (V) で表される構造を有するが、本発明では前記構造を「架橋型金属塩結合」とよぶことがある。

[0041] [化1]



[0042] 単量体 (a 2 1) と共重合し得る他の不飽和単量体 (a 2 2) としては、前述の共重合体 (a 1) についての単量体 (a 1 2) と同様、アクリル樹脂用の重合性不飽和単量体として用いられている各種の化合物から適切なものを選択することができる。すなわち、不飽和単量体 (a 2 2) としては、アルキル (メタ) アクリレート、アルコキシアルキル (メタ) アクリレート、

ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等が好ましく、これらの中でも、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が特に好ましい。

[0043] また、前述の共重合体（a 1）についての単量体（a 1 1）、すなわち前記式（IV）で表される一塩基酸金属（メタ）アクリレートも、単量体（a 2 1）と共重合し得る単量体であり、金属塩結合含有共重合体（a 2）の調製に用いることのできる不飽和単量体（a 2 2）に該当する。不飽和単量体（a 2 2）としての前記式（IV）で表される一塩基酸金属（メタ）アクリレートについても、R¹およびその好ましい態様は、式（I）中の有機基R¹と同様である。

不飽和単量体（a 2 2）は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0044] 不飽和単量体（a 2 2）は、前記式（IV）で表される一塩基酸金属（メタ）アクリレートと、アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートおよびヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体とを含むものであることも好ましい。

[0045] その他、スチレンおよびスチレン誘導体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリルアミドおよびその誘導体；（メタ）アクリロニトリル等も、不飽和単量体（a 2 2）として挙げられる。

[0046] 共重合体（a 2）においても、前述した共重合体（a 1）と同様の観点から、前記式（II）の構造に起因する亜鉛および／または銅の含有量は、当該共重合体の0.5～20重量%であることが好ましく、1～19重量%であることがより好ましい。ここで「亜鉛および／または銅の含有量」とは、亜鉛および銅が双方とも含まれる場合は亜鉛および銅の合計含有量を意味する。

[0047] 亜鉛および／または銅の含有量は、共重合体（a 2）の調製に用いられる単量体の配合割合により調整することが可能である。なお、共重合体（a 2）が架橋型金属塩結合および側鎖末端型金属塩結合の両方の構造を有する場合は、それぞれの構造に起因する亜鉛および／または銅の含有量の合計が前記範囲内にあるようにすることが好ましい。

[0048] 共重合体（a 1）および共重合体（a 2）の数平均分子量（ M_n ：ポリスチレン換算値）および重量平均分子量（ M_w ：ポリスチレン換算値）は、防汚塗料組成物の粘度や貯蔵安定性、防汚塗膜の溶出速度等を考慮し、適宜調整することができるが、 M_n は、通常1,000～100,000程度、好ましくは1,000～50,000であり、 M_w は、通常1,000～200,000程度、好ましくは1,000～100,000である。

[0049] ・シリルエステル共重合体（a 3）

シリルエステル共重合体（a 3）は、一般式（III）で表される単量体（a 3 1）（以下「シリルエステル単量体」ともいう。）から誘導される成分単位（以下「シリルエステル成分単位」ともいう。）を有する共重合体であり、前記単量体（a 3 1）と共重合し得る他の不飽和単量体（a 3 2）から誘導される成分単位を必要に応じて有する共重合体である。

[0050]
$$R^7-CH=C(R^3)-COO-SiR^4R^5R^6 \cdots (III)$$

式（III）中、 R^3 は水素原子またはメチル基を示し、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭化水素基を示し、 R^7 は水素原子または $R^8-O-CO-$ （但し、 R^8 は有機基または $-SiR^9R^{10}R^{11}$ で表されるシリル基を示し、 R^9 、 R^{10} および R^{11} はそれぞれ独立に炭化水素基を示す。）を示す。

[0051] シリルエステル単量体（a 3 1）のうちで、 R^7 が水素原子（H）である場合には、当該単量体は一般式（III a）で表される。

$$CH_2=C(R^3)-COO-SiR^4R^5R^6 \cdots (III a)$$

式（III a）中、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、それぞれ式（III）中の R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 と同様である。

[0052] 前記 R^4 、 R^5 および R^6 における炭化水素基としては、炭素数が1～10、特

[illegible]

前記式 (11a) で表されるシリルエスナル単量体 (a33) としては、例えば、トリメチルシリル (メタ) アクリレート、トリエチルシリル (メタ) アクリレート、トリイソプロピルシリル (メタ) アクリレート等のトリアルキルシリル (メタ) アクリレートが挙げられ、これらの中でも、塗膜中の樹脂の溶出性、溶出持続性、塗膜物性 (例えば、耐クラック性) が優れるなどの点でトリイソプロピルシリル (メタ) アクリレートが好ましい。

[0054] シリルエナル単量体 (a 3 1) のうちで、R⁷が「R⁸-O-CO-」である場合には、当該単量体は一般式 (111b) で表される。

る場合には、当該単量体は一般式(IIIb)で表される。

$$R^8-O-CO-CH=C(R^3)-COO-S!R^4R^5R^6\cdots\cdots(IIIb)$$

式(IIIb)中の、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^8 は、それぞれ式(III)または式(IIa)中の R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^8 と同様である。

[0055] 前記R⁸における有機基としては、炭素数が1〜10、特に1〜5のアルキル基が好ましく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル等のアルキル基がより好ましい。

[0056] 前記式(IIIb)で表されるシリルエステル単量体(a34)としては、例えば、 γ -レイソ酸エステル(式(IIIb)中で $R^3=H$ のもの)が挙げられる。単量体(a31)(あるいは単量体(a33)および/または(a34))と共重合し得る他の不飽和単量体(a32)としては、前記共重合体(a1)および(a2)の原料化合物として例示した「他の不飽和単量体(a12)」、(a22)が挙げられる。

2)、(a22)「が挙げられる。

エチル（メタ）アクリレート、３－メトキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が特に好ましい。

シリルエステル単量体（a 3 1）は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、他の不飽和単量体（a 3 2）は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0058] シリルエステル共重合体（a 3）では、シリルエステル単量体（a 3 1）から誘導される成分単位は、前記共重合体（全構成単位１００モル％）中に、通常１０～１００モル％、好ましくは１０～９０モル％となる量で、他の不飽和単量体（a 3 2）から誘導される成分単位は、残部量、すなわち通常０～９０モル％、好ましくは１０～９０モル％となる量で含まれる。成分単位の含有量が前記範囲にあると、塗膜中の樹脂粘度（例えば、耐クラック性）、塗料の貯蔵安定性、塗膜中の樹脂の溶出性などに優れる点で好ましい。

[0059] シリルエステル共重合体（a 3）の数平均分子量 M_n （ポリスチレン換算値）は、通常１，０００～２００，０００（２０万）、好ましくは１，０００～１００，０００（１０万）である。 M_n が前記範囲にあると、塗膜中の樹脂粘度（例えば、耐クラック性）、塗料の貯蔵安定性、塗膜中の樹脂の溶出性などに優れる点で好ましい。

[0060] 本発明の防汚塗料組成物中の加水分解性共重合体（A）の含有量は、固形分換算の前記組成物中、好ましくは０．１～９９．９９９重量％、より好ましくは１～９９．９９９重量％、特に好ましくは３～９９．９９９重量％である。

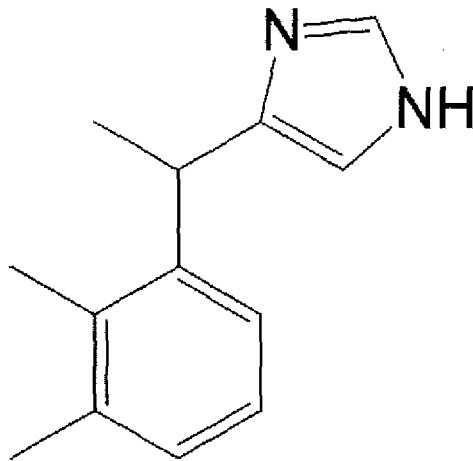
[0061] ＜防汚剤（B）＞

本発明の防汚塗料組成物は、防汚剤（B）として、メデトミジンを含む。

メデトミジン（体系名：（±）４－〔１－（２，３－ジメチルフェニル）エチル〕－１Ｈ－イミダゾール）は、以下の構造式で表される化合物である。

[0062]

[化2]



[0063] 金属塩結合を含有する加水分解性共重合体（A）に対してメデトミジンを用いることにより、船舶・水中構造物等で安定した塗膜消耗度を有し、且つ長期間に亘って優れた防汚効果を発揮する塗膜物性の優れた防汚塗料組成物を提供することができる。

[0064] 本発明の防汚塗料組成物中のメデトミジンの含有量は、加水分解性共重合体（A）100重量部に対して、0.01～200重量部の割合であることが好ましく、0.02～100重量部の割合であることがより好ましく、0.05～50重量部の割合であることが特に好ましい。

[0065] このような条件を満たすことにより、本発明の防汚塗料組成物は、防汚効果の面で、さらに望ましいものとなる。すなわち、加水分解性共重合体（A）とメデトミジンとを含有する防汚塗料組成物は、少量での防汚剤（メデトミジン）の使用（例えば0.01～10重量部程度、好ましくは0.01～2.0重量部程度）にもかかわらず長期間に亘って優れた防汚効果を発揮する。このように本発明では多量の防汚剤を組成物に含有させなくともよいため、耐クラック性などの塗膜物性に悪影響を与えることがない。また、メデトミジンのある程度の量（例えば10重量部超200重量部以下）で配合しても、長期間に亘って優れた防汚効果が発現する。

[0066] 本発明の防汚塗料組成物は、防汚剤（B）としてメデトミジンを含むことにより優れた防汚性を発現するが、防汚性をより一層向上させるため、

必要に応じて、メデトミジン以外の防汚剤を含有してもよい。

[0067] メデトミジン以外の防汚剤としては、

亜酸化銅、ロダン銅、ビス（２－ピリジンジオール－１－オキシド）銅塩（以下「銅ピリチオン」ともいう。）、ビス（２－ピリジンジオール－１－オキシド）亜鉛塩（以下「ジンクピリチオン」ともいう。）、４，５－ジクロロ－２－*n*－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、トリフェニルボロン・アミン錯体、ジクロロ－*N*－（（ジメチルアミノ）スルフォニル）フルオロ－*N*－（*p*－トリル）メタンスルフェンアミド、２－（*p*－クロロフェニル）－３－シアノ－４－ブロモ－５－トリフルオロメチルピロールが好ましく；

その他としては、

銅粉末等の無機銅化合物等の無機防汚剤；

N，*N*－ジメチルジクロロフェニル尿素、２，４，６－トリクロロフェニルマレイミド、２－メチルチオ－４－*tert*－ブチルアミノ－６－シクロプロピル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、ビスジメチルジチオカルバモイルジンクエチレンビスジチオカーバメート、クロロメチル－*n*－オクチルジスルフィド、*N*，*N*’－ジメチル－*N*’－フェニル－（*N*－フルオロジクロロメチルチオ）スルファミド、テトラアルキルチウラムジスルフィド、ジンクジメチルジチオカーバメート、ジンクエチレンビスジチオカーバメート、２，３－ジクロロ－*N*－（２’，６’－ジエチルフェニル）マレイミド、２，３－ジクロロ－*N*－（２’－エチル－６’－メチルフェニル）マレイミド等の有機防汚剤が挙げられる。

これらの防汚剤は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0068] 本発明の防汚塗料組成物中のメデトミジン以外の防汚剤の含有量は、耐クラック性などの塗膜物性に悪影響を与えない範囲であれば特に限定されないが、加水分解性共重合体（Ａ）１００重量部に対して、０～１５０００重量部の割合であることが好ましく、１～３０００重量部の割合であることがよ

り好ましく、5～1500重量部の割合であることがさらに好ましく、10～500重量部の割合であることが特に好ましい。また、メデトミジン以外の防汚剤の含有量は、メデトミジン100重量部に対して、0～60000重量部の割合であることが好ましく、100～200000重量部の割合であることがより好ましく、200～100000重量部の割合であることがさらに好ましい。

[0069] <その他の成分>

本発明の防汚塗料組成物には、前述した成分の他に、着色顔料、体質顔料、脱水剤、可塑剤、撪変剤、加水分解性共重合体（A）以外の樹脂や有機酸、溶剤等、一般的な塗料組成物に用いられている各種成分を配合することができる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0070] ・着色顔料

着色顔料としては、例えば、弁柄、チタン白（酸化チタン）、黄色酸化鉄等の無機系顔料；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の有機系顔料が挙げられる。着色顔料は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、着色顔料には、さらに染料等の各種着色剤が含まれていてもよい。また、着色顔料の配合量は適宜調整することができるが、加水分解性共重合体（A）100重量部に対して0.05～250重量部が好ましく、1～125重量部の割合がより好ましい。

[0071] ・体質顔料

体質顔料は、屈折率が小さく、油やワニスと混練した場合に透明で被塗面を隠さないような顔料である。体質顔料としては、例えば、タルク、シリカ、マイカ、クレー、酸化亜鉛、沈降防止剤としても用いられる炭酸カルシウム、カオリン、アルミナホワイト、艶消し剤としても用いられるホワイトカーボン、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、硫化亜鉛等が挙げられる。これらの中でも、酸化亜鉛、タルク、シリカ、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウムが好ましい。体質顔料は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、

体質顔料の配合量は適宜調整することができるが、加水分解性共重合体（A）１００重量部に対して０．５～７５０重量部が好ましく、５～４００重量部がより好ましく、１０～２５０重量部の割合が特に好ましい。

[0072] ・脱水剤

脱水剤は、塗料の貯蔵安定性の向上に寄与する成分である。脱水剤としては、例えば、無機系では、無水石膏、半水石膏（焼石膏）、合成ゼオライト系吸着剤（商品名「モレキュラーシーブ」等）等が挙げられ、その他、オルソエステル類（オルソギ酸メチル、オルソ酢酸メチル、オルソホウ酸エステル等）、シリケート類、イソシアネート類等が挙げられる。これらの中でも、無機系の脱水剤である無水石膏、半水石膏（焼石膏）が好ましい。脱水剤は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なお、脱水剤の配合量は適宜調整することができるが、加水分解性共重合体（A）１００重量部に対して０～１００重量部が好ましく、０．５～２５重量部の割合がより好ましい。

[0073] ・可塑剤

可塑剤は、防汚塗膜の耐クラック性や耐水性の向上および変色の抑制に寄与する成分である。可塑剤としては、例えば、*n*-パラフィン、塩素化パラフィン、テルペンフェノール、トリクレジルフォスフェート（TCP）、ポリビニルエチルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、塩素化パラフィン、テルペンフェノールが好ましく、塩素化パラフィンが特に好ましい。可塑剤は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。前記 *n*-パラフィンとしては、日本石油化学（株）製「*n*-パラフィン」等の商品を、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」等の商品を使用できる。なお、可塑剤の配合量は適宜調整することができるが、防汚塗料組成物中の可塑剤を含む全固形分１００重量％に対して０．５～１０重量％が好ましく、１～５重量％の割合がより好ましい。

[0074] ・タレ止め・沈降防止剤

タレ止め・沈降防止剤（揺変剤）としては、例えば、有機粘土系化合物（Al、Ca、Znのアミン塩、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、ポリアמידワックス、アמידワックス、水添ヒマシ油ワックス等）、合成微粉シリカ等が挙げられる。これらの中でも、有機粘土系化合物、ポリアמידワックス、アמידワックス、酸化ポリエチレンワックス、合成微粉シリカが好ましい。タレ止め・沈降防止剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、タレ止め・沈降防止剤の配合量は適宜調整することができるが、例えば、加水分解性共重合体（A）100重量部に対して0.25～50重量部の割合である。

[0075] ・その他の樹脂類、有機酸

本発明の防汚塗料組成物は、前述のような金属塩結合含有共重合体（A）以外にも、必要に応じて1種または2種以上のその他の樹脂類を含有してもよい。

[0076] 例えば、金属塩結合を含有しないアクリル樹脂、アクリルシリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリブテン樹脂、シリコーンゴム、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ビニル樹脂（塩化ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体等）、塩化ゴム、塩素化オレフィン樹脂、スチレン・ブタジエン共重合樹脂、ケトン樹脂、アルキッド樹脂、クマロン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂等の非水溶性または難水溶性の樹脂を用いることができる。

[0077] また、パインタール、ロジン（ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン）等の水溶性樹脂や、ナフテン酸、パーサチック酸、トリフェニルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸（ヤスハラケミカル（株）製「A-3000」）等の一塩基性有機酸等も、加水分解性共重合体（A）と併用することができる。

[0078] ・溶剤

本発明の防汚塗料組成物を構成する各種成分は、通常の防汚塗料組成物と

同様、溶剤に溶解もしくは分散している。本発明では、脂肪族溶剤、芳香族溶剤（キシレン、トルエン等）、ケトン溶剤（MIBK、シクロヘキサノン等）、エステル溶剤、エーテル溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等）、アルコール溶剤（イソプロピルアルコール等）などの防汚塗料用の溶剤として一般的なものをを用いることができる。なお、溶剤の配合量は適宜調整することができるが、例えば、防汚塗料組成物の全固形分率が20～90重量%となるような割合であり、作業性に応じて塗装時にさらに添加してもよい。

[0079] [防汚塗料組成物の製造方法および用途]

本発明の防汚塗料組成物は、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。例えば、あらかじめ金属塩結合含有共重合体（a 1）もしくは（a 2）またはシリルエステル共重合体（a 3）を調製した後、この共重合体（反応液）と、防汚剤（B）と、必要に応じてその他の添加剤等の成分とを、一度にまたは順次溶剤に添加して、攪拌、混合するようにして製造すればよい。

[0080] 本発明の防汚塗料組成物は、公知の一般的な防汚塗料と同様の態様で使用する
ことができ、本発明の防汚塗膜は、前記防汚塗料組成物から形成される。
例えば、基材の表面に、本発明の防汚塗料組成物を塗布または含浸させた
後、所定の期間乾燥させることにより、基材の表面に硬化した防汚塗膜を形
成することができる。

[0081] 例えば、本発明の塗膜付き基材（例：防汚性基材）は、基材の表面が、前記防汚塗料組成物を硬化させてなる塗膜で被覆されてなり；本発明の塗膜付き基材の製造方法は、基材の表面に、前記防汚塗料組成物を塗布あるいは含浸させる工程、および前記組成物を硬化させ、塗膜を形成する工程を有し；本発明の基材の防汚方法は、基材の表面に、前記防汚塗料組成物を塗布あるいは含浸させる工程、および前記組成物を硬化させ、防汚塗膜を形成する工程を有する。

[0082] 基材としては、例えば、海水または真水と（例えば常時または断続的に）

接触する基材、より具体的には、水中構造物、船舶外板、漁網、漁具が挙げられる。

- [0083] このような防汚塗膜で基材の表面を被覆することにより、水棲生物の汚損を長期間に亘って防止することができる。なお、防汚塗膜の（乾燥）膜厚は、塗膜の消耗速度等を考慮して適宜調整することができるが、例えば40～400 μm /回、好ましくは40～200 μm 程度/回とすればよい。

実施例

- [0084] 以下、本発明を実施例によりさら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。以下の実施例・比較例等において、特にその趣旨に反しない限り、「部」は重量部の意味であり、固形分表示の「%」は重量%の意味である。

- [0085] なお、以下の表を含めて、本発明で、単に「共重合体（A）」等というときは、基本的には、塗膜形成成分である「樹脂」の意味で用いる。その他に、「共重合体（A）」等というときであって、かつ固形分表示が行われている場合は、塗膜形成成分である樹脂の他に溶剤等の揮発性成分をも含む「樹脂溶液または分散液」の意味でも用いる。

- [0086] <ガードナー粘度の測定条件>

ガードナー粘度は、特開2003-55890号公報等にも記載されているように、JIS K7233の4.3に準じて、樹脂濃度35重量%かつ25℃で測定した。

- [0087] <粘度>

25℃における粘度は、B型粘度計により測定した。

- [0088] <固形分>

固形分とは、樹脂および溶剤等が含まれた、反応混合物・塗料・未硬化塗膜等を、105℃熱風乾燥機中で3時間乾燥して溶剤等を揮散させたときの加熱残分をいう。固形分は、通常は樹脂さらには顔料等を含み、塗膜形成成分となる。なお、塗料等に含まれ、反応して樹脂（固形分）を形成し得るモノマー等（例：表2）も、固形分に含めて計算する。

[0089] <数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) の測定>

樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、測定装置として東ソー (株) 製「HL C-8120GPC」を用い、東ソー (株) 製「TSK-gel αタイプ」の分離カラム (α-M) 2本を用い、20mm L! B_rを添加したジメチルホルムアミド (DMF) を溶離液として用いて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。樹脂の重量平均分子量 (M_w) は、ポリスチレン換算として求めた。また、樹脂の数平均分子量 (M_n) は、同上のGPCにてポリスチレン換算として求めた。

[0090] 製造例1] 側鎖末端型金属塩結合含有共重合体 (a1-1) の製造

冷却器、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えた四つ口フラスコに、ロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM) 30部およびキシレン40部を仕込み、攪拌しながら100℃に昇温した。続いて、表1に示す単量体および重合開始剤からなる混合物を滴下ロートから3時間かけて等速滴下した。滴下終了後にt-ブチルパーオクトエート1部とキシレン10部とを2時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌した後、キシレンを20部添加して、側鎖末端型金属塩結合含有共重合体 (a1-1) を含む反応混合物を得た。

[0091] 得られた共重合体 (a1-1) あるいは前記共重合体 (a1-1) を含む反応混合物の特性値である、ガーナー粘度および固形分 (%) を評価した。結果を表1に示す。

[0092] [表1]

<表1>側鎖末端型金属塩結合含有共重合体 (a1) 製造例

側鎖末端型金属塩結合含有共重合体 (a1)	
一塩基酸金属 (メタ) アクリレート: 単量体 (a11)	
2-メトキシエチルアクリレート	35
3-メトキシブチルアクリレート	10
エチルアクリレート	25
単量体 (a12) と共重合しうる他の不飽和単量体:	
t-ブチルパーオキサイド	6
重合開始剤	
特性値	
ガーナー粘度	+2
固形分 (%)	50.5

※単量体 (a11)、単量体 (a12) および重合開始剤の数値は、重量部を示す。

[0093] [調製例1] 金属含有単量体 (a21-1) の調製

冷却器、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えた四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM）85.4部および酸化亜鉛40.7部を仕込み、攪拌しながら75℃に昇温した。続いて、メタクリル酸（MAA）43.1部、アクリル酸（AA）36.1部、および水5部からなる混合物を滴下ロートから3時間かけて等速滴下した。滴下終了後、反応溶液は乳白色状態から透明となった。さらに2時間攪拌した後、プロピレングリコールモノメチルエーテル36部を添加して、金属含有単量体（a21-1）を含む反応液を得た。原料の仕込み量をモル比で、得られた反応液の組成を重量分率で、表2に示す。

[0094] [表2]

<表2>金属含有単量体(a21-1)の調製

		仕込み量(モル比)				金属含有単量体を含む 反応液の揮発成分(%)		金属含有単量体を含む 反応液の固形分(%)※
		MMA	AA	ZnO	水	PGM	水	固形分
調製例1	a21-1	0.5	0.5	0.5	0.27	53.2	2	44.8

※固形分(%)は、反応して樹脂を形成し得るモノマーを含む。

[0095] [製造例2] 架橋型金属塩結合含有共重合体（a2-1）の製造

冷却器、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えた四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM）15部およびキシレン57部を仕込み、攪拌しながら100℃に昇温した。続いて、前記調製例1で得た金属含有単量体（a21-1）の反応液52部、メチルメタクリレート（MMA）1部、エチルアクリレート（EA）66.2部、2-メトキシエチルアクリレート（2-MEA）5.4部、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）（日本ヒドラジン工業（株）製）2.5部、アゾビスメチルブチロニトリル（AMBN）（日本ヒドラジン工業（株）製）7部、連鎖移動剤「ノフマーMSD」（日本油脂（株）製）1部、およびキシレン10部からなる透明な混合物を滴下ロートから6時間かけて等速滴下した。滴下終了後にt-ブチルパーオクトエート（TBPO）0.5部とキシレン7部とを30分かけて滴下し、さらに1時間30分攪拌した後、キシレンを4.4部添加して、不溶物がなく、淡黄色透明な、架橋型金属塩結合含有共重合体（a2-1）を含む反応混合物を得た。得られた共重合体（a2-1）あるいは

前記共重合体（a 2 - 1）を含む反応混合物の配合組成および特性値を表 3 に示す。

[0096] [表3]

<表3> 架橋型金属塩結合含有共重合体(a2)製造例

架橋型金属塩結合含有共重合体(a2)		製造例2
金属含有単量体の反応液: 単量体(a21)		a2-1
単量体(a21)と共重合しうる他の不飽和単量体: 単量体(a22)	MMA	52
	EA	1
	2-MEA	66.2
開始剤	AIBN	5.4
	AMBN	2.5
	TBPO	7
連鎖移動剤	ノフマーMSD	0.5
特性値	ガードナー粘度	1
	固形分(%)	-Y
	数平均分子量(Mn)	45.6
	重量平均分子量(Mw)	1950
		5200

[0097] [製造例3] 架橋型金属塩結合含有共重合体（a 2 - 2）の製造

製造例 1 において、単量体および重合開始剤からなる混合物の配合成分を表 4 に示すように変更したこと以外は製造例 1 と同様にして、架橋型金属塩結合含有共重合体（a 2 - 2）を製造した。得られた共重合体（a 2 - 2）あるいは前記共重合体（a 2 - 2）を含む反応混合物の配合組成および特性値を表 4 に示す。

[0098] [表4]

<表4> 架橋型金属塩結合含有共重合体(a2)製造例

架橋型金属塩結合含有共重合体(a2)		製造例3
金属含有単量体(a21)		a2-2
金属含有単量体(a21)	亜鉛ジアクリレート	8
	亜鉛ジメタクリレート	8
一塩基酸金属(メタ)アクリレート: 単量体(a22)	イソステアリン酸亜鉛アクリレート	12
	イソステアリン酸亜鉛メタアクリレート	12
単量体(a21)と共重合しうる他の不飽和単量体: 単量体(a22)	2-メトキシエチルアクリレート	13
	メチルメタクリレート	13
	エチルアクリレート	34
重合開始剤	t-ブチルパーオキサイド	5
特性値	ガードナー粘度	-Y
	固形分(%)	49.7

[0099] [製造例4] シリルエステル共重合体（a 3 - 1）の製造例

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管、加熱・冷却ジャケットを備えた反応容器にキシレン 100 部を仕込み、窒素気流下で 85℃

の温度条件下に加熱攪拌を行った。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アクリレート60部、メチルメタクリレート40部、および2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 3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4時間攪拌を行った後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0. 4部を加え、更に同温度で4時間攪拌を行い、無色透明のシリルエステル共重合体(a3-1)を含む反応混合物を得た。得られた共重合体(a3-1)あるいは前記共重合体(a3-1)を含む反応混合物の配合組成および特性値を表5に示す。

[表5] [0100]

製造例4	シリルエステル共重合体(a3)		a3-1
	キシレン		100
溶媒	トリイソプロピルシリルアクリレート		60
	メチルメタクリレート		40
	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(初期)		0.3
	合計		200.3
追加成分	2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(後期)		0.4
	固形分(%)		51.2
	粘度(cps/25℃)		408
	数平均分子量(Mn)		9,735
特性値	重量平均分子量(Mw)		55,650

<表5>シリルエステル共重合体(a3)製造例

[実施例1～3、比較例1] 防汚塗料組成物-1の製造

前記製造例2により得られた架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-1)を含む反応混合物、防汚剤(B)およびその他の成分を、ペイントシエカーを用いて均一に混合することにより、表6(実施例1～3、比較例1)に示す配合組成(表中の数値は重量部を示す。)からなる防汚塗料組成物を製造した。

[0101]

[実施例4～5 2、比較例2～1 1] 防汚塗料組成物-2の製造

[0102]

前記製造例1～3により得られた金属塩結合含有共重合体(a1-1)、(a2-1)もしくは(a2-2)、または前記製造例4により得られたシリルエステル共重合体(a3-1)を含む反応混合物をそれぞれ、防汚剤(B)およびその他の成分と、ペイントシエカーを用いて均一に混合すること

とにより、表 8-1 ~ 8-6（実施例 4 ~ 5 2、比較例 2 ~ 1 1）に示す配合組成（表中の数値は重量部を示す。）からなる防汚塗料組成物を製造した。

[0103] 〔実施例および比較例における、海中生物の付着面積による静置防汚性の評価基準〕

海中生物の付着面積による静置防汚性の評価基準は下記のとおりである。

0 点……海中生物の付着面積が 1 0 0 %程度

1 点……海中生物の付着面積が 5 1 - 9 9 %程度

2 点……海中生物の付着面積が 3 1 - 5 0 %程度

3 点……海中生物の付着面積が 1 1 - 3 0 %程度

4 点……海中生物の付着面積が 1 - 1 0 %程度

5 点……海中生物の付着面積が 0 %程度

[0104] <防汚塗膜の静置防汚性試験〔実施例 1 ~ 5 2、比較例 1 ~ 1 1〕>

サンドブラスト処理鋼板（縦 3 0 0 mm × 横 1 0 0 mm × 厚み 3 . 2 mm）に、エポキシ系防錆塗料（エポキシ A C 塗料、商品名「バンノー 5 0 0」、中国塗料（株）製）をその乾燥膜厚が 1 5 0 μ m 厚となるように塗布した後、エポキシ系バインダー塗料（商品名「バンノー 5 0 0 N」、中国塗料（株）製）をその乾燥膜厚が 1 0 0 μ m 厚となるように塗布した。続いて、前記実施例および比較例により製造した防汚塗料組成物をその乾燥膜厚が 1 0 0 μ m となるように 1 回塗布し、室温で 7 日間乾燥させて、防汚塗膜付き試験板を作成した。なお、前記の 3 回の塗装はいずれも 1 d a y / 1 c o a t とした。

[0105] 前述のようにして作成した試験板を広島県広島湾内に 8 ヶ月間静置浸漬し、その間 2 ヶ月毎に塗膜表面へのスライムを除く海中生物の付着面積（%）を測定した。そして、上記〔海中生物の付着面積による静置防汚性の評価基準〕に従って、防汚塗膜の静置防汚性を評価した。結果は表 7、表 9-1 ~ 9-6 に示す通りである。

[0106] <防汚塗膜の消耗度試験〔実施例 4 ~ 5 2、比較例 2 ~ 1 1〕>

アプリーケーターを用いて、 $50 \times 50 \times 1.5$ mmの硬質塩化ビニル板上に実施例または比較例により製造した防汚塗料組成物を乾燥膜厚が $250 \mu\text{m}$ 厚となるように塗布し、これを15ノットで回転させ、1ヶ月毎の防汚塗膜の消耗度（膜厚減少）を測定した。結果は表9-1～9-6に示す通りである。表中の塗膜消耗度の単位は μm である。

[0107] <防汚塗膜の物性試験〔実施例4～52、比較例2～11〕>

あらかじめ防食塗膜を塗布してあるサンドブラスト鋼板からなる基板上に実施例または比較例により製造した防汚塗料組成物を乾燥膜厚が $250 \mu\text{m}$ 厚となるように塗布し、滅菌濾過海水中にこれを3ヶ月間浸漬した後、室温で1週間乾燥した。このようにして得られた各劣化防汚塗膜上に同じ組成の防食塗料組成物を乾燥膜厚が $250 \mu\text{m}$ 厚となるように塗布し、1週間乾燥させた。その後、 50°C の滅菌濾過海水中にこれを6ヶ月間浸漬し、塗膜のクラック・剥離状況を観察した。クラックおよび剥離が無いものをAA、クラックが一部しかないものをBB、一部剥離があるものをCC、クラックが生じて剥離が全面に生じているものをDDと表示した。その結果は表9-1～9-6に示す通りである。

[0108] [表6]

<表6>防汚塗料組成物-1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-1)(固形分45.6%)	100	100	100	100
メデトミジン	0.025	0.05	0.1	-
キシレン	5	5	5	-

[0109] [表7]

<表7>防汚性結果-1

浸漬期間	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
2ヶ月	4	4	5	2
4ヶ月	3	4	5	1
6ヶ月	2	3	5	0
8ヶ月	2	3	4	0

[0110]

[表8-1]

<表8-1>防汚塗料組成物-2

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
側鎖末端型金属塩結合含有共重合体(a1-1)(固形分50.5%)	45									
架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-1)(固形分45.6%)		45	45	45	45				5	5
架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-2)(固形分49.7%)						45				
シリルエステル共重合体(a3-1)(固形分51.2%)							45	30		
ロジン									10	10
ラロフレックス MP25**									5	5
塩素化パラフィン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
タルク	15	15	15	15	15	15	15	3	3	3
酸化亜鉛	10	10	10	10	15	10	10	3	3	3
沈降性硫酸バリウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
焼石膏	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
弁柄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜酸化銅								40	40	45
ロダン銅										
ビス(2-ピリジンチオール-1-オキシド)亜鉛塩	5	5	5	5		5	5	5		
ビス(2-ピリジンチオール-1-オキシド)銅塩										
シーナイン211N***									5	
ヒリジントリフェニルホラン										
ジクロロ-N-((ジメチルアミノ)スルフォニル)フルオロ-N-(p-トリル)メタンスルフェンアミド										
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										
メデトミジン	0.1	0.4	0.1	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酸化ポリエチレンワックス(固形分20%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
脂肪酸アמידワックス(固形分20%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
キシレン	8.9	8.6	8.9	8.95	8.95	8.9	8.9	2.9	12.9	12.9
プロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
合計重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

**ラロフレックス MP25(BASFジャパン株式会社)

***シーナイン211(ローマ アンド ハース社、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン)

[表8-2]

＜表8-2＞防汚塗料組成物-2

	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
側鎖末端型金属塩結合含有共重合体(a1-1)(固形分50.5%)										
架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-1)(固形分45.6%)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-2)(固形分49.7%)										
シリルエステル共重合体(a3-1)(固形分51.2%)										
ロジン										
ラロプレックス MP25										
塩素化パラフィン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
タルク	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
酸化亜鉛	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
沈降性硫酸バリウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
煅石膏	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
弁柄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜酸化銅										
ロダン銅										
ビス(2-ヒリジンチオール-1-オキソ)亜鉛塩	10						5	5	5	5
ビス(2-ヒリジンチオール-1-オキソ)銅塩		10								
シーナイン211N			10				5			
ヒリジン-トリフェニルホレン				10				5		
ジクロロ-N-((ジメチルアミ)スルホニル)フルオロ-N-(p-トリル)メタンスルフェニル					10				5	
2-(p-クロロフェニル)-3-シアノ-4-プロモ-5-トリフルオロメチルピロール						10				5
メデトミジン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酸化ポリエチレンワックス(固形分20%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
脂肪酸アマイドワックス(固形分20%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
キシレン	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
プロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
合計重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0112]

[表8-3]

<表8-3>防汚塗料組成物-2

	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32
側鎖末端型金属塩結合含有共重合体(a1-1)(固形分50.5%)									
架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-1)(固形分45.6%)	45	45	45	45	45	45	30	30	30
架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-2)(固形分49.7%)									
シリルエステル共重合体(a3-1)(固形分51.2%)									
ロジン									
ラフレックス MP25									
塩素化パラフィン	2	2	2	2	2	2	2	2	2
タルク	10	10	10	10	10	10	3	3	3
酸化亜鉛	10	10	10	10	10	10	3	3	3
沈降性硫酸バリウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3
焼石膏	1	1	1	1	1	1	1	1	1
弁柄	2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜酸化銅							40	45	
ロダン銅									40
ビス(2-ヒリジンチオール-1-オキシド)亜鉛塩							5		5
ビス(2-ヒリジンチオール-1-オキシド)銅塩									
シーナイン211N	5	5	5						
ヒリジン-トリフェニルホラン	5			5	5				
ジクロロ-N-((ジメチルアミノ)スルホニル)フルオロ-N-(p-トリル)メタンスルフェンアミド		5		5		5			
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			5		5	5			
メデトミジン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酸化ポリエチレンワックス(固形分20%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
脂肪酸アמידワックス(固形分20%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
キシレン	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	2.9	2.9	2.9
プロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3	3	3
合計重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[表8-4]

<表8-4>防汚塗料組成物-2

	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42
側鎖末端型金属塩結合含有共重合体(a1-1)(固形分50.5%)										
架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-1)(固形分45.6%)	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-2)(固形分49.7%)										
シリルエステル共重合体(a3-1)(固形分51.2%)										
ロジン										
ラフレックス MP25										
塩素化パラフィン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
タルク	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
酸化亜鉛	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
沈降性硫酸バリウム	10	10	10	10	10	10	9	9	9	9
焼石膏	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
弁柄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜酸化銅										
ロタン銅										
ビス(2-ピリジンチオール-1-オキシド)亜鉛塩	3						2	2	2	2
ビス(2-ピリジンチオール-1-オキシド)銅塩		3								
シーナイン211N			3				2			
ピリジノトリフェニルホラン				3				2		
ジクロロ-N-((ジメチルアミノ)スルホニル)フルオロ-N-(p-トリル)メタンスルフェンアミド					3				2	
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						3				2
メドミジン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酸化ポリエチレンワックス(固形分20%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
脂肪酸アמידワックス(固形分20%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
キシレン	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
プロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
合計重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[表8-5]

<表8-5> 防汚塗料組成物-2

	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50	実施例 51	実施例 52
側鎖末端型金属塩結合含有共重合体(a1-1)(固形分50.5%)										
架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-1)(固形分45.6%)	45	45	45	45	45	45	30	30	30	45
架橋型金属塩結合含有共重合体(a2-2)(固形分49.7%)										
シリルエステル共重合体(a3-1)(固形分51.2%)										
ロジン										
ラロフレックス MP25										
塩素化パラフィン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
タルク	10	10	10	10	10	10	10	10	10	15
酸化亜鉛	10	10	10	10	10	10	10	10	10	15
沈降性硫酸バリウム	9	9	9	9	9	9	10	10	10	3
焼石膏	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
弁柄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜酸化銅							20	20		
ロダン銅									20	
ビス(2-ヒリジンチオール-1-オキシド)亜鉛塩							1		1	
ビス(2-ヒリジンチオール-1-オキシド)銅塩										
シーナイン211N	2	2	2							
ヒリジントリフェニルホラン	2			2	2					
ジクロロ-N-((ジメチルアミノ)スルホニル)フルオロ-N-(p-トリル)メタンスルフェンアミド		2		2		2				
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			2		2	2				
メデトミジン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
酸化ポリエチレンワックス(固形分20%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
脂肪酸アמידワックス(固形分20%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
キシレン	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	5.9	6.9	5.9	8.9
プロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
合計重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[表8-6]

<表8-6>防汚塗料組成物-2											
	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
側鎖末端型金屬塩結合含有共重合体(a1-1)(固形分50.5%)	45				45						
架橋型金屬塩結合含有共重合体(a2-1)(固形分45.6%)						45				5	
架橋型金屬塩結合含有共重合体(a2-2)(固形分49.7%)		45									
シリルエステル共重合体(a3-1)(固形分51.2%)				45							
ロジン										10	
フロソレックス MP25										5	
パライド B-66(100%)樹脂*					20.7						20.7
塩素化パラフィン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
タルク	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
酸化亜鉛	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
沈降性硫酸バリウム	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
焼石膏	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
丹柄	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
亜酸化銅										45	
ロダン銅											
ヒス(2-ヒスチンチオール-1-オキソ)亜鉛塩	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ヒス(2-ヒスチンチオール-1-オキソ)銅塩											
シーチン211N									5		
ヒスチン-トリエニルホリン											
シクロ-N-(シ)メチルミ/スルホニル)アルキル-N-(p-トリル)メタスルホニル											
2-(p-クロフェニル)-3-シフ/4-7ロト-5-トリアルキルメチルロー											
メチトミジン											0.1
酸化ポリエチレンワックス(固形分20%)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
脂肪酸アマイドワックス(固形分20%)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
キシレン	9	9	9	9	9	9	9	9	9	13	33.2
プロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
合計重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

*パライド B-66(MMA/BMA=50/50;100%)樹脂(ローム プラント ハース社)

[表9-1]

<表9-1>防汚性結果-2

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
静置防汚性／5点滴点（海水浸漬2ヶ月）	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
静置防汚性／5点滴点（海水浸漬4ヶ月）	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5
静置防汚性／5点滴点（海水浸漬6ヶ月）	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5
静置防汚性／5点滴点（海水浸漬8ヶ月）	5	5	5	5	3	5	5	5	5	5
塗膜消耗度 3ヶ月	30.7	34.2	34.5	34.5	33.2	32.1	32.2	35.2	29.3	28.7
塗膜消耗度 6ヶ月	65.2	72.3	73.2	72.9	60.1	67.6	68.2	74.1	53.3	54.4
塗膜消耗度比(6ヶ月/3ヶ月)	2.124	2.114	2.122	2.113	1.810	2.106	2.118	2.105	1.819	1.895
物性試験	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

[表9-2]

＜表9-2＞防汚性結果-2										
	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
静置防汚性／5点満点 (海水浸漬2ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
静置防汚性／5点満点 (海水浸漬4ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
静置防汚性／5点満点 (海水浸漬6ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
静置防汚性／5点満点 (海水浸漬8ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
塗膜消耗度 3ヶ月	33.6	33.9	31.2	31.5	33.5	33.3	34.7	32.9	33.5	34.5
塗膜消耗度 6ヶ月	73.5	72.5	56.4	58.0	62.1	63.1	73.0	69.2	70.7	78.1
塗膜消耗度比(6ヶ月/3ヶ月)	2.188	2.139	1.808	1.841	1.854	1.895	2.104	2.103	2.110	2.264
物性試験	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

[表9-3]

<表9-3>防汚性結果-2

	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31	実施例 32
静置防汚性/5点満点 (海水浸漬2ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
静置防汚性/5点満点 (海水浸漬4ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
静置防汚性/5点満点 (海水浸漬6ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
静置防汚性/5点満点 (海水浸漬8ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
塗膜消耗度 3ヶ月	30.1	30.9	32.1	32.0	33.8	33.5	34.5	30.1	32.1
塗膜消耗度 6ヶ月	54.5	56.3	59.5	58.0	62.7	62.4	72.8	54.3	68.3
塗膜消耗度比(6ヶ月/3ヶ月)	1.811	1.822	1.854	1.813	1.855	1.863	2.110	1.804	2.128
物性試験	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

[表9-4]

<表9-4>防汚性結果-2

	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42
静置防汚性／5点満点（海水浸漬2ヶ月）	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
静置防汚性／5点満点（海水浸漬4ヶ月）	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
静置防汚性／5点満点（海水浸漬6ヶ月）	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
静置防汚性／5点満点（海水浸漬8ヶ月）	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
塗膜消耗度 3ヶ月	33.2	33.1	31.2	32.6	32.3	33.1	32.1	33.2	32.9	34.7
塗膜消耗度 6ヶ月	71.7	71.2	56.5	59.8	59.5	62.5	67.5	69.9	69.2	77.2
塗膜消耗度比(6ヶ月/3ヶ月)	2.160	2.151	1.811	1.834	1.842	1.888	2.103	2.105	2.103	2.225
物性試験	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

[表9-5]

<表9-5>防汚性結果-2

	実施例 43	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50	実施例 51	実施例 52
静置防汚性/5点満点 (海水浸漬2ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
静置防汚性/5点満点 (海水浸漬4ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
静置防汚性/5点満点 (海水浸漬6ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3
静置防汚性/5点満点 (海水浸漬8ヶ月)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3
塗膜消耗度 3ヶ月	32.5	32.6	33.4	32.1	34.7	33.5	35.1	31.8	33.0	33.8
塗膜消耗度 6ヶ月	58.9	59.3	60.6	58.2	63.5	62.1	73.9	57.3	69.4	61.8
塗膜消耗度比(6ヶ月/3ヶ月)	1.812	1.819	1.814	1.813	1.830	1.854	2.105	1.802	2.103	1.828
物性試験	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA

[表9-6]

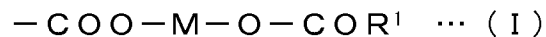
<表9-6>防汚性結果-2									
	比較例	2	2	2	2	2	5	6	7
	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
靜置防汚性／5点満点 (海水浸漬2ヶ月)	比較例	2	2	2	2	1	3	3	3
	比較例	2	2	2	2	1	3	3	3
靜置防汚性／5点満点 (海水浸漬4ヶ月)	比較例	1	1	1	1	1	0	2	2
	比較例	1	1	1	1	1	0	2	2
靜置防汚性／5点満点 (海水浸漬6ヶ月)	比較例	1	1	1	1	0	0	2	2
	比較例	1	1	1	1	0	0	2	2
靜置防汚性／5点満点 (海水浸漬8ヶ月)	比較例	1	1	1	1	0	0	1	1
	比較例	1	1	1	1	0	0	1	1
塗膜消耗度 3ヶ月		29.4	31.0	32.3	29.9	29.3	5.8	29.5	27.2
塗膜消耗度 6ヶ月		51.3	55.1	56.3	53.7	51.9	6.6	51.6	47.4
塗膜消耗度比(6ヶ月/3ヶ月)		1.745	1.777	1.743	1.796	1.771	1.138	1.749	1.743
物性試験		AA	AA	AA	AA	AA	CC	AA	CC

請求の範囲

[請求項1] 加水分解性共重合体（A）と防汚剤（B）とを含有する防汚塗料組成物であって、

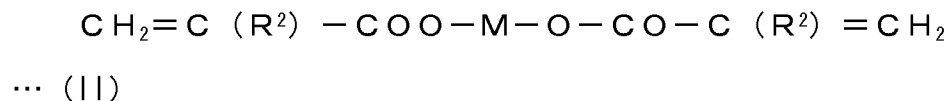
前記加水分解性共重合体（A）が、

（a 1）アクリル樹脂またはポリエステル樹脂であって、一般式（I）：



[式（I）中、Mは亜鉛または銅を示し、 R^1 は有機基を示す。] で表される側鎖末端基を有する金属塩結合含有共重合体、

（a 2）一般式（II）：



[式（II）中、Mは亜鉛または銅を示し、 R^2 は水素原子またはメチル基を示す。] で表される単量体（a 2 1）から誘導される成分単位と、前記単量体（a 2 1）と共重合し得る他の不飽和単量体（a 2 2）から誘導される成分単位とを有する金属塩結合含有共重合体、および

（a 3）一般式（III）：



[式（III）中、 R^3 は水素原子またはメチル基を示し、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に炭化水素基を示し、 R^7 は水素原子または $R^8-O-CO-$ （但し、 R^8 は有機基または $-SiR^9R^{10}R^{11}$ で表されるシリル基を示し、 R^9 、 R^{10} および R^{11} はそれぞれ独立に炭化水素基を示す。）を示す。] で表される単量体（a 3 1）から誘導される成分単位と、必要に応じて前記単量体（a 3 1）と共重合し得る他の不飽和単量体（a 3 2）から誘導される成分単位とを有するシリルエステル共重合体

からなる群より選ばれた少なくとも1種の加水分解性共重合体であり

、

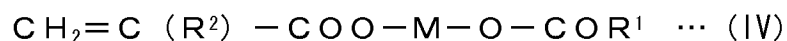
前記防汚剤（Ｂ）として、少なくともメデトミジンを含むことを特徴とする防汚塗料組成物。

[請求項2] 前記メデトミジンの含有量が、前記加水分解性共重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．０１～２００重量部の割合である、請求項１の防汚塗料組成物。

[請求項3] 前記防汚剤（Ｂ）として、さらにメデトミジン以外の防汚剤を含む、請求項１～２のいずれか一項の防汚塗料組成物。

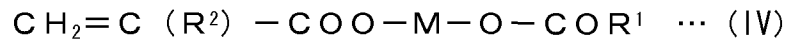
[請求項4] 前記メデトミジン以外の防汚剤が、亜酸化銅、ロタン銅、銅ピリチオン、ジンクピリチオン、４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－４－イソチアゾリン－３－オン、トリフェニルボロン・アミン錯体、ジクロロ－Ｎ－（（ジメチルアミノ）スルフォニル）フルオロ－Ｎ－（ｐ－トリル）メタンスルフェンアミド、２－（ｐ－クロロフェニル）－３－シアノ－４－ブromo－５－トリフルオロメチルピロール、銅、Ｎ，Ｎ－ジメチルジクロロフェニル尿素、２，４，６－トリクロロフェニルマレイミド、２－メチルチオ－４－tert－ブチルアミノ－６－シクロプロピルＳトリアジン、２，４，５，６－テトラクロロイソフタロニトリル、ビスジメチルジチオカルバモイルジンクエチレンビスジチオカーバメート、クロロメチル－ｎ－オクチルジスルフィド、Ｎ，Ｎ’－ジメチル－Ｎ’－フェニル－（Ｎ－フルオロジクロロメチルチオ）スルファミド、テトラアルキルチウラムジスルフィド、ジンクジメチルジチオカーバメート、ジンクエチレンビスジチオカーバメート、２，３－ジクロロ－Ｎ－（２’，６’－ジエチルフェニル）マレイミド、および２，３－ジクロロ－Ｎ－（２’－エチル－６’－メチルフェニル）マレイミドからなる群より選ばれた少なくとも１種の防汚剤である、請求項３の防汚塗料組成物。

[請求項5] 金属塩結合含有共重合体（a 1）が、一般式（IV）：



[式 (IV) 中、Mは亜鉛または銅を示し、R¹は有機基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示す。] で表される2種以上の一塩基酸金属(メタ)アクリレートの共重合体である、請求項1～4のいずれか一項の防汚塗料組成物。

[請求項6] 金属塩結合含有共重合体(a1)が、一般式(IV)：



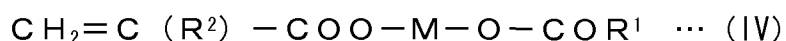
[式 (IV) 中、Mは亜鉛または銅を示し、R¹は有機基を示し、R²は水素原子またはメチル基を示す。] で表される一塩基酸金属(メタ)アクリレートから誘導される成分単位と、アルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体から誘導される成分単位とを有する共重合体である、請求項1～5のいずれか一項の防汚塗料組成物。

[請求項7] 金属塩結合含有共重合体(a1)中の前記式(I)の構造に起因する亜鉛および／または銅の含有量が、前記共重合体(a1)の0.5～20重量%である、請求項1～6のいずれか一項の防汚塗料組成物。

[請求項8] 前記単量体(a21)が、亜鉛ジアクリレート、亜鉛ジメタクリレート、銅ジアクリレートおよび銅ジメタクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種の単量体を含む、請求項1～7のいずれか一項の防汚塗料組成物。

[請求項9] 前記不飽和単量体(a22)が、アルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレートおよびヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートからなる群より選ばれた少なくとも1種の不飽和単量体を含む、請求項1～8のいずれか一項の防汚塗料組成物。

[請求項10] 前記不飽和単量体(a22)が、一般式(IV)：



[式 (IV) 中、Mは亜鉛または銅を示し、R¹は有機基を示し、R²は

水素原子またはメチル基を示す。] で表される一塩基酸金属（メタ）アクリレートを含む、請求項 1～9 のいずれか一項の防汚塗料組成物。

[請求項11] 前記不飽和単量体（a 2 2）が、前記式（IV）で表される一塩基酸金属（メタ）アクリレートと、アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートおよびヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の不飽和単量体とを含む、請求項 10 の防汚塗料組成物。

[請求項12] 金属塩結合含有共重合体（a 2）中の前記式（II）の構造に起因する亜鉛および／または銅の含有量が、前記共重合体（a 2）の 0.5～20 重量%である、請求項 1～11 のいずれか一項の防汚塗料組成物。

[請求項13] 金属塩結合含有共重合体（a 1）の有機基 R¹が、一塩基酸から形成される有機酸残基であって、炭素原子数 2～30 の飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基、炭素原子数 3～20 の飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素基または炭素原子数 6～18 の芳香族炭化水素基、あるいはこれらの置換体である、請求項 1～12 のいずれか一項の防汚塗料組成物。

[請求項14] 前記式（IV）で表される一塩基酸金属（メタ）アクリレートの有機基 R¹が、一塩基酸から形成される有機酸残基であって、炭素原子数 2～30 の飽和もしくは不飽和脂肪族炭化水素基、炭素原子数 3～20 の飽和もしくは不飽和脂環式炭化水素基または炭素原子数 6～18 の芳香族炭化水素基、あるいはこれらの置換体である、請求項 5、6、10 および 11 のいずれか一項の防汚塗料組成物。

[請求項15] 前記単量体（a 3 1）が、トリアルキルシリル（メタ）アクリレートを含む、請求項 1～14 のいずれか一項の防汚塗料組成物。

[請求項16] 前記不飽和単量体（a 3 2）が、アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレートおよびヒドロキシアルキル

(メタ) アクリレートからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の不飽和単量体を含む、請求項 1 ～ 15 のいずれか一項の防汚塗料組成物。

[請求項17] 請求項 1 ～ 16 のいずれか一項の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

[請求項18] 基材の表面が、請求項 1 ～ 16 のいずれか一項の防汚塗料組成物を硬化させてなる塗膜で被覆されている、塗膜付き基材。

[請求項19] 基材の表面に、請求項 1 ～ 16 のいずれか一項の防汚塗料組成物を塗布あるいは含浸させる工程、および前記組成物を硬化させ、塗膜を形成する工程を有する、塗膜付き基材の製造方法。