

明 細 書

発明の名称：防汚塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、防汚塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] フジツボ、セルプラ、ムラサキイガイ、フサコケムシ、ホヤ、アオノリ、アオサ、スライム等の水棲汚損生物が、船舶（特に船底部分）や漁網類、漁網付属具等の漁業具や発電所導水管等の水中構造物に付着することにより、それら船舶等の機能が害される、外観が損なわれる等の問題がある。

[0003] このような問題を防ぐために、船舶等に防汚塗料組成物を塗布して防汚塗膜を形成し、防汚塗膜から防汚薬剤を徐放させることによって、長期間に渡って防汚性能を発揮させる技術が知られている（特許文献1～4）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公昭63-61989号公報

特許文献2：特開2003-119420号公報

特許文献3：特開2003-119419号公報

特許文献4：特許2002-3776号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

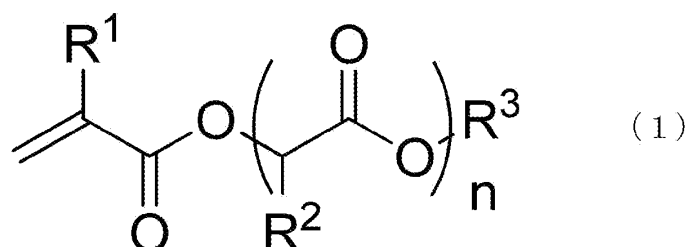
[0005] 特許文献1～4に記載されている（メタ）アクリル酸アルコシキカルボニルメチルエステル基含有ポリマーからなる防汚塗膜は、塗膜溶解性が著しく低いため長期間に亘って防汚性を発揮することは困難であった。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、重合体Aおよび防汚薬剤を含有する防汚塗料組成物であって、前記重合体Aは、単量体（a）と、前記単量体（a）以外のエチレン性不飽和単量体（b）との共重合体であり、前記単量体（a）は、一般式（

1) で表される、防汚塗料組成物が提供される。

[化1]



[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、重合体Aおよび防汚薬剤を含む組成物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明について詳細を説明する。

1. 防汚塗料組成物

本発明の防汚塗料組成物は、重合体Aおよび防汚薬剤を含有する。

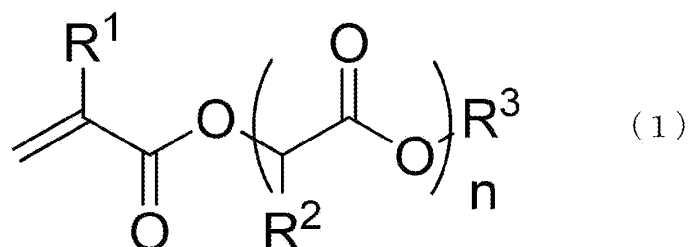
[0009] 1-1. 重合体A

重合体Aは、単量体(a)と、単量体(a)以外のエチレン性不飽和単量体(b)との共重合体である。重合体Aは、単量体(a)および(b)に由来する単量体単位を含む。

[0010] <単量体(a)>

単量体(a)は、一般式(1)で表される。

[0011] [化1]



[0012] (式中、 R^1 は水素又はメチル基を示し、 R^2 は、水素、メチル基、フェニル基を示し、 R^3 は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、フェニル基、2-メトキシエチル基、4-メトキシブチル基、ビニル基、又はアリル基を示し、 n は、2～10の整数を示す。)

[0013] R^2 は、好ましくは、水素、又はメチル基である。

[0014] R^3 は、好ましくは、メチル基、エチル基、イソプロピル基、又は n -ブチル基である。

[0015] n は、2～10の整数を示し、長期防汚性の観点から2～6が好ましい。

[0016] 単量体(a)としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸エチルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸イソプロピルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸 n -プロピルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸 n -ブチルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸 t -ブチルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸ベンジルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸フェニルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸4-メトキシブチルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸アリルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸ビニルポリ(オキシカルボニルメチル)、(メタ)アクリル酸メチルポリ〔1-(オキシポリカルボニル)エチル〕、(メタ)アクリル酸エチルポリ〔1-(オキシポリカルボニル)エチル〕、(メタ)アクリル酸 n -プロピルポリ〔1-(オキシポリカルボニル)エチル〕、(メタ)アクリル酸イソプロピルポリ〔1-(オキシポリカルボニル)エチル〕、(メタ)アクリル酸 n -ブチルポリ〔1-(オキシポリカルボニル)エチル〕、(メタ)アクリル酸 t -ブチルポリ〔1-(オキシポリカル

ボニル) エチル]、(メタ) アクリル酸メチルポリ [α -(オキシカルボニル) ベンジル]、(メタ) アクリル酸エチルポリ [α -(オキシカルボニル) ベンジル] が挙げられる。好ましくは、(メタ) アクリル酸メチルポリ (オキシカルボニルメチル)、(メタ) アクリル酸エチルポリ (オキシカルボニルメチル)、(メタ) アクリル酸イソプロピルポリ (オキシカルボニルメチル)、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピルポリ (オキシカルボニルメチル)、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチルポリ (オキシカルボニルメチル)、(メタ) アクリル酸メチルポリ [1-(オキシポリカルボニルエチル)]、(メタ) アクリル酸エチルポリ [1-(オキシポリカルボニルエチル)] 等が挙げられる。これらの単量体 (a) は、単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

[0017] <単量体 (b)>

単量体 (b) は、単量体 (a) 以外のエチレン性不飽和単量体であり、例えば、(メタ) アクリル酸エステル、ビニル化合物、芳香族化合物、二塩基酸のジアルキルエステル化合物等が挙げられる。なお、本明細書において、(メタ) アクリル酸エステルは、アクリル酸エステル、又はメタアクリル酸エステルを意味する。

[0018] (メタ) アクリル酸エステルとしては、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) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-メトキシプロピル、(メタ) アクリル酸 4-メトキシブチル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸 2-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸プロピレングリコールモノメチル、(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、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸フルフリル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル

ル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル、こはく酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)、N-(3-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル、N, N'-ジメチル(メタ)アクリルアミド等のアクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸メトキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸エトキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸イソプロポキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸n-プロポキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸n-ブトキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸t-ブトキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルオキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルオキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸ベンジルオキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸フェノキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエトキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸4-メトキシブトキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸アリロキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸ビニロキシカルボニルメチル、(メタ)アクリル酸1-(メトキシカルボニル)エチル、(メタ)アクリル酸1-(エトキシカルボニル)エチル、(メタ)アクリル酸1-(n-プロポキシカルボニル)エチル、(メタ)アクリル酸1-(イソプロポキシカルボニル)エチル、(メタ)アクリル酸1-(n-ブトキシカルボニル)エチル、(メタ)アクリル酸1-(t-ブトキシカルボニル)エチル、(メタ)アクリル酸 α -(メトキシカルボニル)ベンジル、(メタ)アクリル酸 α -(エトキシカルボニル)ベンジルの如き、(メタ)アクリル酸アルコシカルボニルメチルエステル類；

(メタ)アクリル酸トリイソプロピルシリル、(メタ)アクリル酸トリイソブチルシリル、(メタ)アクリル酸トリs-ブチルシリル、(メタ)アクリル酸トリイソペンチルシリル、メタ(メタ)アクリル酸トリフェニルシリル、(メタ)アクリル酸ジイソプロピルフェニルシリル、(メタ)アクリル酸

ジイソプロピルイソブチルシリル、(メタ)アクリル酸ジイソプロピル s-ブチルシリル、(メタ)アクリル酸ジイソプロピルイソペンチルシリル、(メタ)アクリル酸イソプロピルジイソブチルシリル、(メタ)アクリル酸イソプロピルジ s-ブチルシリル、(メタ)アクリル酸 t-ブチルジイソブチルシリル、(メタ)アクリル酸 t-ブチルジイソペンチルシリル、(メタ)アクリル酸 t-ブチルジフェニルシリル、(メタ)アクリル酸ジイソプロピルテキシルシリル、(メタ)アクリル酸ジイソプロピルシクロヘキシルシリル、(メタ)アクリル酸トリシクロヘキシルシリル、(メタ)アクリル酸トリ 1, 1-ジメチルペンチルシリル、(メタ)アクリル酸トリ 2, 2-ジメチルプロピルシリル、(メタ)アクリル酸トリシクロヘキシルメチルシリル、(メタ)アクリル酸ジイソプロピルシクロヘキシルメチルシリル、(メタ)アクリル酸トリ 2-エチルヘキシルシリル、(メタ)アクリル酸トリ 2-プロピルペンチルシリル等の(メタ)アクリル酸シリルエステル類、等が挙げられる。

[0019] ビニル化合物としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルブチレート、ブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン等の官能基を有するビニル化合物が挙げられる。

[0020] 芳香族化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。

[0021] 二塩基酸のジアルキルエステル化合物としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル等が挙げられる。

[0022] 本発明においては、これら単量体 (b) を単独又は二種以上で用いることができる。特に、単量体 (b) としては、塗膜溶解性および塗膜物性の観点から、(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、特に耐クラック性の観点から、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 t-ブチル、(メタ)アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ)アク

リル酸 2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸フルフリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル等がより好ましく、また、塗膜溶解性の観点から、(メタ)アクリル酸トリイソプロピルシリル、(メタ)アクリル酸 t-ブチルジフェニルシリル、(メタ)アクリル酸トリ 2-エチルヘキシルシリル等がより好ましい。

- [0023] 重合体 A 中の単量体 (a) は、10～90 質量%が好ましく、20～70 質量%が更に好ましい。
- [0024] 単量体 (a) の含有量は、具体的には例えば、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70 質量%であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。
- [0025] 前記範囲内の重合体 A を本発明の塗料組成物として使用した場合、特に塗膜溶解性が良好となる。
- [0026] 重合体 A の重量平均分子量 (Mw) は 5000～300000 であることが望ましい。分子量が 5000 未満であれば、防汚塗料の塗膜が脆弱となり、剥離やクラックを起こし易く、また、300000 を超えると、重合体溶液の粘度が上昇し、取扱いが困難となるからである。この Mw は、具体的には例えば、5000、10000、20000、30000、40000、50000、60000、70000、80000、90000、100000、200000、300000 であり、ここで例示した数値の何れか 2 つの間の範囲内であってもよい。
- [0027] Mw の測定方法としては、例えばゲル浸透クロマトグラフィー (GPC 法) が挙げられる。
- [0028] 重合体 A は、単量体 (a) と単量体 (b) とのランダム共重合体、交互共重合体、周期的共重合体、又はブロック共重合体のいずれの共重合体であってもよい。
- [0029] 重合体 A は、例えば、重合開始剤の存在下、単量体 (a) 及び単量体 (b) を重合させることにより得ることができる。

[0030] 前記重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-t-ヘキシルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカルボネート、ジ-t-ブチルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、t-アミルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-アミルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物等が挙げられる。これら重合開始剤は、単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。前記重合開始剤としては、特に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが好ましい。重合開始剤の使用量を適宜設定することにより、共重合体Aの分子量を調整することができる。

[0031] 重合方法としては、例えば、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合、非水分散重合等が挙げられる。この中でも特に、簡便に、且つ、精度良く、重合体Aを得ることができる点で、溶液重合、又は非水分散重合が好ましい。

[0032] 前記重合反応においては、必要に応じて有機溶媒を用いてもよい。有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤；脂肪族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イ

ソブチル、酢酸メトキシプロピル、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート等のエステル系溶剤；イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、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系溶剤；ジオキサン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。

その中でも、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、ブチルアルコール、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 1-モノメチルエーテル 2-アセタート、トルエン、キシレンが好ましい。これら溶媒については、単独あるいは 2 種以上を組み合わせで使用できる。

[0033] 重合反応における反応温度は、重合開始剤の種類等に応じて適宜設定すればよく、通常 50～160℃であり、好ましくは 60～150℃である。

[0034] 重合反応は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行われることが好ましい。

[0035] 1-2. 防汚薬剤

防汚薬剤としては、例えば無機薬剤及び有機薬剤が挙げられる。

無機薬剤としては、例えば、亜酸化銅、チオシアン酸銅（一般名：ロダン銅）、銅粉等が挙げられる。この中でも特に、亜酸化銅とロダン銅が好ましく、亜酸化銅はグリセリン、ショ糖、ステアリン酸、ラウリン酸、リシチン、鉱物油などで表面処理されているものが、貯蔵時の長期安定性の点でより好ましい。

有機薬剤としては、例えば、2-メルカプトピリジン-N-オキシド銅（一般名：銅ピリチオン）、2-メルカプトピリジン-N-オキシド亜鉛（一般名：亜鉛ピリチオン）、ジンクエチレンビスジチオカーバメート（一般名：ジネブ）、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン（一般名：シーナイン 211）、3,4-ジクロロフェニル-N-N-ジメチルウレア（一般名：ジウロン）、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン（一般名：イルガロール

1051)、2-(p-クロロフェニル)-3-シアノ-4-ブromo-5-トリフルオロメチルピロール(一般名: E c o n e a 28)、4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール(一般名: メデトミジン)等が挙げられる。

これらの防汚薬剤は1種又は2種以上併用して使用できる。

[0036] 1-3. 他の添加剤

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

[0037] 他の樹脂成分としては、例えば、重合体Pなどが挙げられる。

重合体Pは、前記単量体(b)を重合することにより得られる重合体である。単量体(b)は、単量体(a)以外の任意のエチレン性不飽和単量体である。重合体Pの重合に用いる単量体(b)は、重合体Aの重合に用いる単量体(b)と同一の組成であっても異なる組成であってもよい。

本発明においては、単量体(b)を単独又は二種以上で用いることができ、特に、重合体Aとの相溶性の観点から、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸フルフリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸トリイソプロピルシリル、(メタ)アクリル酸t-ブチルジフェニルシリル、(メタ)アクリル酸トリ2-エチルヘキシルシリル等が好ましい。

重合方法、開始剤、溶媒、温度、その他の条件、Mwの測定方法等は、重合体Aで既記の手法が適用できる。

本発明の組成物中における重合体Pの含有量は特に制限されないが、重合体Aとの含有割合が、固形分換算で、質量比(重合体P/重合体A)は、通常0.1~0.5であり、好ましくは0.1~0.3である。

[0038] 溶出調整剤としては、例えば、ロジン、ロジン誘導体、ナフテン酸、シクロアルケニルカルボン酸、ビスシクロアルケニルカルボン酸、バーサチック酸、トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸、及びこれらの金属塩等の、モノカルボン酸及びその塩、又は前記脂環式炭化水素樹脂が挙げられる。これらは単独又は2種以上で利用できる。

前記ロジン誘導体としては、水添ロジン、不均化ロジン、マレイン化ロジン、ホルミル化ロジン、重合ロジン等を例示できる。

前記脂環式炭化水素樹脂としては、市販品として、例えば、クイントン1500、1525L、1700（商品名、日本ゼオン社製）等が挙げられる。

この中でもロジン、ロジン誘導体、ナフテン酸、バーサチック酸、トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸、又はこれらの金属塩が好ましい。

[0039] 前記可塑剤としては、例えば、燐酸エステル類、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、セバシン酸エステル類、ポリエステル類、エポキシ化大豆油、アルキルビニルエーテル重合体、ポリアルキレングリコール類、ターノニルペンタスルフィド、ワセリン、ポリブテン、トリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）、シリコーンオイル、塩素化パラフィン、等が挙げられる。これらは単独又は2種以上で利用できる。

[0040] 脱水剤としては、例えば、硫酸カルシウム、合成ゼオライト系吸着剤、オルソエステル類、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のシリケート類やイソシアネート類、カルボジイミド類、カルボジイミダゾール類等が挙げられる。これらは単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0041] 2. 防汚塗料組成物の製造方法

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

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

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

[0042] 3. 防汚処理方法、防汚塗膜、および塗装物

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

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

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

実施例

[0043] 以下に、実施例等を示し本発明の特徴とするところをより一層明確にする。ただし、本発明は実施例等に限定されるものではない。

各製造例、実施例及び比較例中の％は質量％を示す。重量平均分子量（ M_w ）は、GPCにより求めた値（ポリスチレン換算値）である。GPCの条件は下記の通りである。

装置・・・ 東ソー株式会社製 HLC-8220GPC

カラム・・・ TSKgel SuperHZM-M 2本

流量・・・ 0.35 mL/min

検出器・・・ RI

カラム恒温槽温度・・・ 40℃

溶離液・・・ THF

加熱残分は、JIS K 5601-1-2:1999 (ISO 3251:1993)「塗料成分試験方法-加熱残分」に準拠して測定した値である。

。

[0044] <製造例1 (単量体a-1の製造)>

(第1反応)

温度計、冷却器、攪拌装置を備えた四ツ口フラスコに、モノクロロ酢酸ナトリウム:215g (1.85mol)、クロロ酢酸メチル:200g (1.85mol)、N-メチル-2-ピロリドン:300gを仕込み、70~80℃で6時間攪拌した。反応終了後、反応液にトルエン:500mlを仕込み、市水、塩酸水、重曹水の順に有機層を洗浄後、減圧濃縮により溶媒を留去することでクロロ酢酸メトキシカルボニルメチル:262gを得た。

[0045] (第2反応)

次いで、温度計、冷却器、攪拌装置及び滴下ロートを備えた四ツ口フラスコに、第1反応の生成物であるクロロ酢酸メトキシカルボニルメチル:200g (1.20mol)、アクリル酸:87g (1.20mol)、4-メトキシフェノール:0.1g、酢酸エチル:500gを仕込み、攪拌しながらトリエチルアミン:122g (1.20mol)を40℃以下に保ちながら滴下した。滴下終了後、70~80℃で6時間攪拌した。反応終了後、市水、塩酸水、重曹水の順に有機層を洗浄後、減圧濃縮により溶媒を留去することで単量体a-1:230.7gを得た。

[0046] <製造例2~24 (単量体a-2~a-24の製造)>

表1に示す原料を用いて、製造例1と同様の操作で反応を行うことにより単量体a-2~a-24を得た。製造例2~24の反応条件、収量を表1に示す。

[0047]

[表1]

表1										第1反応							第2反応						
製造例	単量体	R1	R2	R3	n	原料 (g)							収量 (g)	原料 (g)					収量 (g)				
						CANa	CPANa	CAMe	CAEt	CAIPr	CAnBu	NMP		第1反応生成物	AA	MAA	TEA	酢酸エチル		MEHQ			
1	a-1	H	H	Me	2	215		200				300	262	200	87		122	500	0.1	230.7			
2	a-2	H	H	Et	2	199			210			300	269	200	80		112	500	0.1	227.5			
3	a-3	Me	H	Me	2	215		200				300	262	200		103	122	500	0.1	246.6			
4	a-4	Me	H	Et	2	199			210			300	269	200		95	112	500	0.1	242.2			
5	a-5	H	H	IPr	2	188				220		300	276	200	74		104	500	0.1	224.8			
6	a-6	H	H	Bu	2	178					230	300	284	200	69		97	500	0.1	222.5			
7	a-7	H	Me	Me	2		228	190				300	253	200	80		112	500	0.1	227.5			
8	a-8	H	Me	Et	2		213		200			300	254	200	74		104	500	0.1	224.8			
9	a-9	H	H	Me	3	321		150				300	260	200	64		90	500	0.1	220.1			
10	a-10	H	H	Et	3	305			160			300	266	200	60		85	500	0.1	218.4			
11	a-11	Me	H	Me	3	321		150				300	260	200		77	90	500	0.1	232.0			
12	a-12	Me	H	Et	3	305			160			300	266	200		72	85	500	0.1	229.5			
13	a-13	H	H	Me	4	384		120				300	258	200	51		72	500	0.1	214.0			
14	a-14	H	H	Et	4	370			130			300	264	200	49		68	500	0.1	212.8			
15	a-15	Me	H	Me	4	384		120				300	258	200		61	72	500	0.1	223.4			
16	a-16	Me	H	Et	4	370			130			300	264	200		58	68	500	0.1	221.8			
17	a-17	H	H	Me	5	429		100				300	257	200	42		59	500	0.1	209.9			
18	a-18	H	H	Et	5	419			110			300	266	200	41		57	500	0.1	208.5			
19	a-19	Me	H	Me	5	429		100				300	257	200		51	59	500	0.1	217.7			
20	a-20	Me	H	Et	5	419			110			300	265	200		49	57	500	0.1	216.6			
21	a-21	H	H	Me	6	454		85				300	252	200	36		51	500	0.1	207.0			
22	a-22	H	H	Et	6	427			90			300	249	200	35		49	500	0.1	206.3			
23	a-23	Me	H	Me	6	454		85				300	252	200		43	51	500	0.1	213.7			
24	a-24	Me	H	Et	6	427			90			300	248	200		42	49	500	0.1	212.9			

[0048] 表1中の原料の詳細は、以下の通りである。

AA : アクリル酸

MAA : メタクリル酸

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

CANa : モノクロロ酢酸ナトリウム

CPANa : 2-クロロプロピオン酸ナトリウム

CAMe : クロロ酢酸メチル

CAEt : クロロ酢酸エチル

CAiPr : クロロ酢酸イソプロピル

CAnBu : クロロ酢酸n-ブチル

MEHQ : 4-メトキシフェノール

TEA : トリエチルアミン

[0049] <製造例25 (重合体溶液__A-1の製造)>

温度計、冷却器、攪拌装置及び滴下ロートを備えた四ツ口フラスコに、溶媒として、キシレン：50g、及びプロピレングリコールモノメチルエーテル：50gを仕込み、窒素ガスを導入し、攪拌しながら88℃を保持した。そこへ、単量体(a)として、単量体(a-1)：60g、単量体(b)として、メタクリル酸メチル：30g、及びアクリル酸2-メトキシエチル：10g、重合開始剤として、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート：2.0g (初期添加)の混合液を88℃で保持しながら3時間かけて滴下した。その後、88℃で1時間攪拌を行った後、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート：0.1gを1時間毎に3回添加し、さらに同温度で2時間攪拌を行った後、室温に冷却し、重合体溶液A-1を得た。A-1の加熱残分、Mwを表2に示す。

[0050] <製造例26～56 (重合体溶液__A-2～A-26、B-1～B-6の製造)>

表2～表4に示す単量体及び溶媒を用いた以外は、製造例1と同様の操作で重合反応を行うことにより重合体溶液A-2～A-26及びB-1～B-

6を得た。A-2～A-26およびB-1～B-6の加熱残分、M_wを表2～表4に示す。表中の数値は質量%である。

[0051]

[0052] [表3]

表3		共重合体溶液製造例															
		41	42	43	44	45	46	47	48								
溶媒	キシレン	90	90	50	50	100	100	50	80								
	1-ブタノール	10	10						20								
	プロピレングリコールメタクリレート			50	50			50									
単量体(a)	単量体(a-1)					30		18									
	単量体(a-2)	50	40				30		20								
	単量体(a-3)			60	50												
	単量体(a-9)							8									
	単量体(a-10)								10								
	単量体(a-13)							3									
	単量体(a-14)								5								
	単量体(a-17)							2									
	単量体(a-18)								2								
	単量体(a-21)							1									
	単量体(a-22)								1								
	単量体(b)	マタリル酸メチル	40	40	30	40	40	30	30	30							
アクリル酸2-メトキシエチル		10	10		10			10	10								
アクリル酸-n-ブチル				10													
アクリル酸トリイソプロピル						30											
マタリル酸トリイソプロピル							30										
重合体溶液	アクリル酸メタキシカルボニルメチル							28									
	アクリル酸エトキシカルボニルメチル		10				10		22								
	単量体固形分の合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100							
重合体溶液	名称	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24								
	重量平均分子量(Mw)	30600	27800	31800	32000	28400	32000	28500	31200								
	加熱残分(%, 125℃、1時間)	51.3	51.4	50.9	51.8	50.9	51.3	51.2	51.5								

[0053]

[表4]

表 4		共重合体溶液製造例									
		49	50	51	52	53	54	55	56		
溶媒	キシレン	50	80	50	80	50	80	80	80		
	1-ブタノール	50	20	50	20	50	20	20	20		
単量体(a)	アロピレン/クロロホルム/メタクリレート	50									
	単量体(a-3)	19									
	単量体(a-4)		20								
	単量体(a-11)	7									
	単量体(a-12)		10								
	単量体(a-15)	3									
	単量体(a-16)		5								
	単量体(a-19)	2									
	単量体(a-20)		2								
	単量体(a-23)	1									
単量体(b)	単量体(a-24)		1								
	メタクリル酸メチル	30	30	30	30	30	30	30	30		
	アクリル酸2-メトキシエチル	10	10	10	10	10	10	10	10		
	メタクリル酸2-メトキシエチル									20	
	アクリル酸エチル									60	
	パーサチック酸亜鉛アクリレート									10	
	アクリル酸メトキシカルボニルメチル			60							
	アクリル酸エトキシカルボニルメチル				60						
	メタクリル酸メトキシカルボニルメチル	28				60					
	メタクリル酸エトキシカルボニルメチル		22				60				
重合体溶液	アクリル酸1-(メトキシカルボニル)エチル							60			
	単量体固形分の合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	名称	A-25	A-26	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6		
	重量平均分子量(M _w)	29000	29600	31100	30400	31500	28800	29700	14900		
	加熱残分(%, 125°C, 1時間)	50.8	51.3	51.4	51.6	50.9	51.4	51.1	50.1		

[0054] <製造例57 (ガムロジン溶液の製造)>

温度計、還流冷却器、及び攪拌機を備えたフラスコに、中国産ガムロジン(WW) 300gとキシレン310gをフラスコに入れ、70~80℃で1時間、減圧下で還流脱水することにより、ガムロジンのキシレン溶液(褐色透明液体、固形分50%)を得た。得られた溶液の加熱残分は、50.3%であった。

[0055] <製造例58 (ロジン亜鉛塩溶液の製造)>

温度計、還流冷却器、及び攪拌機を備えたフラスコに、中国産ガムロジン

(WW) 240 g とキシレン 360 g をフラスコに入れ、更に、前記ロジン中の樹脂酸が全て亜鉛塩を形成するように酸化亜鉛 120 g を加え、70～80℃で3時間、減圧下で還流脱水した。その後、冷却しろ過を行うことにより、ロジン亜鉛塩のキシレン溶液（濃褐色透明液体、固形分50%）を得た。得られた溶液の加熱残分は、50.2%であった。

[0056] <実施例1～29及び比較例1～6（塗料組成物の製造）>

表5～表7に示す成分を表5～表7に示す割合（質量%）で配合し、直径1.5～2.5 mmのガラスビーズと混合分散することにより塗料組成物を製造した。

[0057]

[表5]

表5		実施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
重合体	重合体溶液A-1	25												
	重合体溶液A-2		25											
	重合体溶液A-3			25										
	重合体溶液A-4				25									
	重合体溶液A-5					25								
	重合体溶液A-6						25							
	重合体溶液A-7							25						
	重合体溶液A-8								25					
	重合体溶液A-9									25				
	重合体溶液A-10										25			
	重合体溶液A-11											25		
	重合体溶液A-12												25	
	重合体溶液A-13													25
溶出調製剤	カラムリン亜鉛塩溶液	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
防汚薬剤	亜酸化銅	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	銅ヒリヤオン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
顔料	ベンガラ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	タルク	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	酸化チタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
その他の添加剤	テイスハロ/A603-20X	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	テトラエトキシラン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	トリメチルホスファイト	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	キシレン	3.5	5.5	3.5	5.5	3.5	5.5	3.5	5.5	6.5	6.5	3.5	5.5	3.5
溶剤	1-ブタノール		1		1		1		1				1	
	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
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試験例1 ロータリー試験	平均塗膜	10.0	7.5	7.9	5.6	6.4	5.1	4.2	2.5	5.8	5.0	5.0	3.3	6.7
	初期～6ヶ月後													
	6～12ヶ月後	10.0	4.2	6.1	5.2	4.4	4.2	3.3	2.5	4.2	4.2	1.7	1.7	3.3
	12～18ヶ月後	6.7	8.3	7.0	5.8	7.5	5.8	4.2	3.3	7.5	7.5	1.1	1.7	5.8
	18～24ヶ月後	6.7	6.7	6.5	5.1	5.0	5.1	5.0	4.2	5.8	5.0	2.3	1.6	7.5
試験例2 防汚試験	24ヶ月後の塗膜状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	12ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	24ヶ月後	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	○

[0058]

[表6]

表6		実施例										
		14	15	16	17	18	19	20	21	22		
重合体	重合体溶液A-14	25										
	重合体溶液A-15		25									
	重合体溶液A-16			25								
	重合体溶液A-17				25							
	重合体溶液A-18					25						
	重合体溶液A-19						25					
	重合体溶液A-20							25				
	重合体溶液A-21								25			
溶出調製剤	重合体溶液A-22									25		
	カムロン亜鉛塩溶液	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
防汚薬剤	亜酸化銅	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	銅ヒリオン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
顔料	ベンガラ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	タルク	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	酸化チタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	テイスロンA603-20X	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
その他の添加剤	テトラエトキシラン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	トリクレシルホスフェート	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
溶剤	キシレン	3.5	3.5	5.5	5.5	5.5	3.5	3.5	3.5	5.5		
	1-ブタノール			1	1	1					1	
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	3	3				3	3	3			
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
試験例1 ロータリー試験	平均塗膜											
	溶解量											
	($\mu\text{m}/\text{月}$)											
	24ヶ月後の塗膜状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	12ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験例2 防汚試験	24ヶ月後	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0059]

[表7]

表7			実施例										比較例					
			23	24	25	26	27	28	29	1	2	3	4	5	6			
重合体	重合体溶液A-23	25																
	重合体溶液A-24		25				31	25										
	重合体溶液A-25				25				25									
	重合体溶液A-26					25												
	重合体溶液B-1									25								
	重合体溶液B-2										25							
重合体	重合体溶液B-3											25						
	重合体溶液B-4												25					
	重合体溶液B-5													25				
	重合体溶液B-6														25			
	ガムロン亜鉛塩溶液	6	6	6	6	3		6	6	6	6	6	6	6	6			
	ガムロン溶液					3												
防汚薬剤	亜酸化銅	45	45	45	45		45			45	45	45	45	45	45			
	銅ピリチオン	3	3	3	3	3				3	3	3	3	3	3			
	亜鉛ピリチオン							5	5									
	ECONEA 028							7	6									
	メチルミン								1									
	ベンガラ	2	2	2	2	2	2	10	10	2	2	2	2	2	2			
顔料	タルク	2	2	2	2	2	2	8	8	2	2	2	2	2	2			
	酸化亜鉛	4	4	4	4	4	4	30	30	4	4	4	4	4	4			
	酸化チタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
	テイズハロンA603-20X	3	3	3	3	3	3	2	2	3	3	3	3	3	3			
	フタリエトキシゲン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
	トリクレジルホスファート	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2			
その他の添加剤	キシレン	3.5	5.5	3.5	5.5	5.5	5.5	4	2.5	3.5	5.5	3.5	5.5	3.5	3.5			
	1-ブタール		1			1	1	0.5			1							
	アロレングリコロモルチルエーテル	3		3					2	3		3		3	3			
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
	平均塗膜厚	5.0	3.3	4.2	3.3	2.5	6.7	5.0	5.0	5.0	4.2	3.8	3.3	1.6	18.3			
	溶解量 (μm/月)	6.7	5.0	5.0	3.4	3.0	6.8	5.1	1.3	0.8	1.5	0.8	0.1	1.7				
試験例1 ロータリー試験	初期～6ヶ月後																	
	6～12ヶ月後																	
	12～18ヶ月後																	
	18～24ヶ月後																	
	24ヶ月後の塗膜状態	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎			
	12ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△			
試験例2 防汚試験	24ヶ月後	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△			

[0060] 表中の成分の詳細は、以下の通りである。

[0061] <防汚薬剤>

亜酸化銅：商品名「NC-301」（日進ケムコ株式会社製）

銅ピリチオン：商品名「カッパーオマジン」（LONZA株式会社製）

亜鉛ピリチオン：商品名「ジンクオマジン」（LONZA株式会社製）

Econea：商品名「Econea 028」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（ヤンセンPMP製）

メデトミジン：（±）-4-〔1-（2,3-ジメチルフェニル）エチル〕-1H-イミダゾール（和光純薬工業株式会社製）

[0062] <その他の添加剤>

トリクレジルフォスフェート：（大八化学化学工業株式会社製）

ロジン亜鉛塩溶液：製造例58で製造したものを使用

ガムロジン溶液：中国産ガムロジン（WW）の固形分50%キシレン溶液

ベンガラ：商品名「ベンガラキンギョク」（森下弁柄工業株式会社製）

タルク：商品名「タルクMS」（日本タルク株式会社製）

酸化亜鉛：商品名「酸化亜鉛2種」（正同化学工業株式会社製）

酸化チタン：商品名「FR-41」（古河機械金属株式会社製）

テトラエトキシシラン：商品名「エチルシリケート28」（コルコート株式会社製）

ディスポロンA603-20X：アマイド系チクソトロピック剤：商品名「ディスポロンA603-20X」（楠本化成株式会社製）

[0063] 実施例・比較例の塗料組成物について、以下に示す試験を行った。評価結果を表5～表7に示す。

[0064] 全ての比較例では、実施例に比べて、ロータリー試験と防汚試験の少なくとも一方において結果が良好でなかった。比較例1～5は、それぞれ、実施例1～4及び11において、単量体（a）のnを1とした条件での結果に対応する。比較例1～5と実施例1～4及び11をそれぞれ比較すると、単量体（a）のnを2～10にすることによって、防汚性能が向上することが分かる。また、単量体（a）のR2がMeである実施例11～12と比較して、単量体（a）のR2がHであるその他の実施例は、防汚性能が特に良好であった。

[0065] <試験例 1 (ロータリー試験)>

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

[0066] 試験板を下記の方法に従って作製した。

[0067] まず、チタン板 (71×100×0.5 mm) 上に、防錆塗料 (エポキシビニル系 A/C) を乾燥後の厚みが約 100 μ m となるよう塗布し乾燥させることにより防錆塗膜を形成した。その後、実施例及び比較例で得られた塗料組成物を、乾燥膜厚が約 300 μ m となるように塗布し、40℃で3日乾燥させることにより、試験板を用意した。

[0068] 作製した試験板を上記装置の回転装置の回転ドラムに海水と接触するように固定して、20ノットの速度で回転ドラムを回転させた。その間、海水の温度を25℃、pHを8.0～8.2に保ち、二週間毎に海水を入れ換えた。

[0069] 各試験板の初期と試験開始後6ヶ月毎の残存膜厚を(株)キーエンス製の形状測定レーザーマイクロスコプ VK-X100で測定し、その差から溶解した塗膜厚を計算することにより1ヶ月あたりの塗膜溶解量 (μ m/月)を得た。また、ロータリー試験24ヶ月後の残存膜厚の測定時、各塗膜表面を肉眼及びマイクロスコプで観察して塗膜の表面状態を評価した。

[0070] 塗膜表面状態の評価は以下の基準で行った。

◎ : 全く異常のない場合

○ : 塗膜表面全面積の1割未満、ヘアークラックが見られるもの

△ : 塗膜表面全面積の1～3割に、ヘアークラックが見られるもの

× : 塗膜表面全面積の3割以上に、ヘアークラックが見られるもの

×× : 大きなクラック、ブリストア又はハガレ (塗膜の表面のみや端の一部が剥がれる事)、剥離 (塗膜全体が剥がれて、試験塗膜が残っていない状態) などの塗膜に異常が見られるもの

[0071] <試験例 2 (防汚試験)>

実施例 1～29 及び比較例 1～6 で得られた塗料組成物を、硬質塩ビ板(100×200×2mm)の両面に乾燥塗膜としての厚みが約300 μ mとなるよう塗布した。得られた塗布物を室温(25℃)で3日間乾燥させることにより、厚みが約300 μ mの乾燥塗膜を有する試験板を作製した。この試験板を三重県尾鷲市の海面下1.5mに浸漬して付着物による試験板の汚損を12ヶ月後、24ヶ月後に観察した。

[0072] 評価は、塗膜表面の状態を目視観察することにより行い、以下の基準で判断した。

◎：貝類や藻類などの汚損生物の付着がなく、かつ、スライムも殆どなし。

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

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

×：貝類や藻類などの汚損生物が付着しているレベル