

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）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-17203号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、海水温度の上昇など海洋環境の大きな変化により海洋生物による汚損は非常に厳しくなっている。また、河川から栄養の豊富な水が流れ込む大阪湾、東京湾や伊勢湾など湾内水域はフジツボなどによる汚損が非常に厳しく、河川から流れ込む淡水の影響で海水のpHが低くなり、防汚塗膜の溶解性が低下することから薬剤の放出量が十分ではなくなる。そのため、特許文献1の技術を採用しても、長期静置防汚性能が維持されないという問題があった。

[0006] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、汚損生物の付着が非常に厳しい湾内においても良好な長期防汚性能を発揮でき、且つ耐海水性に優れた防汚塗膜を形成可能な防汚塗料組成物用共重合体を提供するもので

ある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、共重合体Pと、防汚薬剤を含有する防汚塗料組成物であって、

前記共重合体Pは、単量体(a)と、単量体(b)と、単量体(c)と、前記単量体(a)～(c)以外のエチレン性不飽和単量体(d)との共重合体であり、

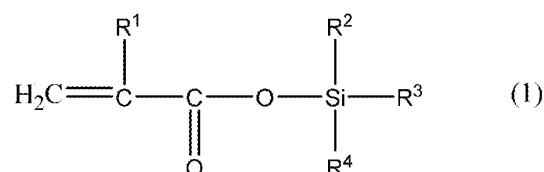
前記単量体(a)は、一般式(1)で表され、

前記単量体(a)の含有量は、前記単量体(a)～(d)の合計質量に対して25～50質量%であり、

前記単量体(b)及び(c)は、それぞれ、n-オクタノール／水間の分配係数Pの常用対数log Pが0.00～0.59、及び0.60～0.95の単量体であり、

前記単量体(c)は、不飽和結合を1つしか有さない単量体である、防汚塗料組成物が提供される。

[化1]



(式中、R¹はメチル基、R²、R³、R⁴はそれぞれ同一又は異なって炭素数3～8の分岐アルキル基又はフェニル基を示す)

[0008] 本発明者は鋭意検討を行ったところ、所定の共重合体を用いた防汚塗料組成物を用いて形成した防汚塗膜が、汚損生物の付着が非常に厳しく、海水のpHが低い湾内においても良好な長期防汚性能を発揮でき、且つ耐海水性に優れることを見出し、本発明の完成に到った。

発明を実施するための形態

[0009] 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、共重合体 P と、防汚薬剤を含む。

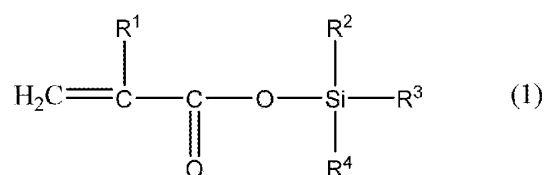
[0010] 1-1. 共重合体 P

共重合体 P は、単量体 (a) と、単量体 (b) と、単量体 (c) と、前記単量体 (a) ~ (c) 以外のエチレン性不飽和単量体 (d) との共重合体である。

[0011] <単量体 (a)>

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

[化1]



(式中、R¹はメチル基、R²、R³、R⁴はそれぞれ同一又は異なって炭素数3~8の分岐アルキル基又はフェニル基を示す)

[0012] 単量体 (a) としては、例えば、メタクリル酸トリイソプロピルシリル、メタクリル酸トリイソブチルシリル、メタクリル酸トリ s-ブチルシリル、メタクリル酸トリイソアミルシリル、メタクリル酸トリス (2-エチルヘキシル) シリル、メタクリル酸トリフェニルシリル、メタクリル酸ジイソプロピルイソブチルシリル、メタクリル酸ジイソプロピルイソアミルシリル、メタクリル酸ジイソプロピル (2-エチルヘキシル) シリル、メタクリル酸ジイソプロピルフェニルシリル、メタクリル酸ジイソプロピルシクロヘキシルシリル、メタクリル酸 t-ブチルジイソプロピルシリル、メタクリル酸 t-ブチルジイソブチルシリル、メタクリル酸 t-ブチルジイソアミルシリル、メタクリル酸 t-ブチルジフェニルシリル、などが挙げられ、好ましくは、

メタクリル酸トリイソプロピルシリルである。これらの単量体は、それぞれ一種又は二種以上で使用さる。

単量体 (a) の含有量は、長期静置防汚性能と塗膜異常を起こさない観点から、前記単量体 (a) ~ (d) の合計質量に対して 25 ~ 50 質量%であり、30 ~ 50 質量%が特に好ましい。

[0013] <単量体 (b)>

単量体 (b) は、単量体 (a)、(c)、及び (d) と共重合可能な単量体であり、n-オクタノール/水間の分配係数 P の常用対数 $\log P$ が 0.00 ~ 0.59 である。

[0014] 分配係数 P は、n-オクタノールと水からなる二相溶媒系の各相へのある物質の分配濃度の比の値であり、 $\log P$ は、分配係数 P の常用対数である。 $\log P$ の値が大きいほど親油性が高い（親水性が低い）ことを意味する。本明細書において、 $\log P$ は、Crippen's fragmentation法 (J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21(1987)) に基づいて算出された値を意味する。この方法による $\log P$ は、例えば、PerkinElmer社のChemDraw Professional 17 Suiteのプログラムを用いて計算可能である。

[0015] 単量体 (b) としては、例えば、メタクリル酸 2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)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、アクリル酸 2-(2-メトキシエトキシ)エチル、アクリル酸、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 2-(アセトアセチルオキシ)エチル、メタクリル酸 2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリル酸 2-メトキシエチル、アクリル酸 2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エチル、等のアクリル酸エステル類、酢酸ビニル等の官能基を有するビニル化合物が挙げられる。

[0016] 単量体 (b) としては、汚損生物の付着が非常に厳しい湾内においても良好な長期静置防汚性能を発揮できることから、 $\log P$ が 0.20 ~ 0.59 のものが好ましく、 $\log P$ が 0.40 ~ 0.50 のものが更に好ましい。 $\log P$ の値は、具体的には例えば、0.00、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50、0.55、0.59 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。

[0017] 単量体 (b) の含有量は、長期静置防汚性能と塗膜異常を起こさない観点から、前記単量体 (a) ~ (d) の合計質量に対して 5 ~ 30 質量% が好ましく、10 ~ 25 質量% が更に好ましい。

[0018] <単量体 (c)>

単量体 (c) は、単量体 (a)、単量体 (b) および単量体 (d) と共重合可能な単量体であり、 $\log P$ が 0.60 ~ 0.95 である。また、単量体 (c) は、不飽和結合を1つしか有さない。

[0019] 単量体 (c) としては、例えば、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸2-(2-エトキシエトキシ)エチル、メタクリル酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル、メタクリル酸、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-エトキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-メトキシエチル、メタクリル酸2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エチル、N, N'-ジエチルアクリルアミド、アクリル酸3-メトキシブチル、アクリル酸2-ヒドロキシブチル、等のアクリル酸エステル類、アクリロニトリル等の官能基を有するビニル化合物が挙げられる。

[0020] 単量体 (c) としては、汚損生物の付着が非常に厳しい湾内においても良好な長期静置防汚性能を発揮できることから、 $\log P$ が 0.60 ~ 0.95 のものが好ましく、 $\log P$ が 0.70 ~ 0.90 のものが更に好ましい。

。log Pの値は、具体的には例えば、0.60、0.65、0.70、0.75、0.80、0.85、0.90、0.95であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0021] 単量体(c)の含有量は、長期静置防汚性能と塗膜異常を起こさない観点から、前記単量体(a)～(d)の合計質量に対して5～35質量%が好ましく、10～30質量%が更に好ましい。

[0022] <単量体(d)>

単量体(d)は、単量体(a)、単量体(b)および単量体(c)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体単量体である。

[0023] 単量体(d)としては、例えば、メタクリル酸メチル、(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)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル等が挙げられる。

[0024] <共重合体(P)の合成>

本発明の共重合体(P)は、単量体(a)～(d)の混合物を共重合することにより得ることができる。前記共重合は、例えば、重合開始剤の存在下で行われる。

[0025] 前記共重合体の重量平均分子量(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、共重合体溶液の粘度が上昇し、取扱いが困難となるからである。このMwは、具体的には例えば、5000、10000、20000、30000、40000、50000、60000、70000、80000、90000、100000、200000、300000であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0026] 前記共重合体は、単量体(a)～(d)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。

[0027] 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Pの分子量を調整することができる。

[0028] 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、共重合体を得ることができる点で、溶液重合、非水分散重合が好ましい。

[0029] 前記重合反応においては、必要に応じて有機溶媒を用いてもよい。有機溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、ミネラルスピリット等の脂肪族炭化水素系溶剤；酢酸エチ

ル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸メトキシプロピル、酢酸２－メトキシ－１－メチルエチル等のエステル系溶剤；イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、１－メトキシ－２－プロパノール等のアルコール系溶剤；ジオキサン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤等が挙げられる。この中でも特に、芳香族炭化水素系溶剤が好ましく、キシレンがより好ましい。これら溶媒については、単独あるいは２種以上を組み合わせ使用できる。

[0030] 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６０～１５０℃であり、好ましくは７０～１４０℃である。重合反応における反応時間は、反応温度等に応じて適宜設定すればよく、通常４～１０時間程度である。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 有機薬剤としては、例えば、２－メルカプトピリジン－Ｎ－オキシド銅（一般名：銅パーピリチオン）、２－メルカプトピリジン－Ｎ－オキシド亜鉛（一般名：ジンクパーピリチオン）、ジンクエチレンビスジチオカーバメート（一般名：ジネブ）、４，５－ジクロロ－２－ｎ－オクチル－３－イソチアゾロン（一般名：シーナイン２１１）、３，４－ジクロロフェニル－Ｎ－Ｎ－ジメチルウレア（一般名：ジウロン）、２－メチルチオ－４－ｔ－ブチルアミノ－６－シクロプロピルアミノ－ｓ－トリアジン（一般名：イルガロー

ル 1051)、2-(p-クロロフェニル)-3-シアノ-4-ブromo-5-トリフルオロメチルピロール(一般名: 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: メドトミジン)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。

[0034] 1-3. 他の添加剤

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

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

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

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

[0035] 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。

[0036] 2. 防汚塗料組成物の製造方法

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

前記混合液としては、共重合体及び防汚薬剤等の各種材料を溶媒に溶解または分散させたものであることが好ましい。前記溶媒としては、上記有機溶媒と同様のものを使用できる。

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。

[0037] 3. 防汚処理方法、防汚塗膜、および塗装物

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

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

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

実施例

[0038] 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、比較製造例、実施例及び比較例中の％は質量％を示す。粘度は、25℃での測定値であり、B形粘度計により求めた値である。重量平均分

子量 (Mw) は、GPCにより求めた値 (ポリスチレン換算値) である。GPCの条件は下記の通りである。

装置・・・東ソー株式会社製 HLC-8220GPC

カラム・・・TSK gel 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。

表1～表4中のlog Pは、PerkinElmer社のChemDraw Professional 17 Suiteのプログラムを用いて得られた値である。

また、表中の各成分の配合量の単位はgである。

[0039] <製造例1 (共重合体P1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、キシレン61g (初期溶媒) 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) 30g、メタクリル酸メチル31g、アクリル酸n-ブチル4g、アクリル酸2-メトキシエチル15g、メタクリル酸2-メトキシエチル20g、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイト0.8g (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-エチルヘキサノエイト0.1g (後添加) 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、キシレン39g (希釈溶媒) 添加し室温に冷却し、共重合体溶液P1を得た。P1の加熱残分、Mw、粘度を表1に示す。

[0040] <製造例2～40、比較製造例1～10>

表1～表4に示す単量体、重合開始剤及び溶媒を用いて、各反応温度条件

下、実施例 1 と同様の操作で重合反応を行うことにより共重合体溶液 P 2 ～ P 4 0 および T 1 ～ T 1 0 を得た。P 2 ～ P 4 0 および T 1 ～ T 1 0 の加熱残分、Mw、粘度を表 1 ～表 4 に示す。配合量についての表中の数値は質量部である。また、表中の単量体 (a) の割合は、単量体 (a) ～ (d) の合計質量を 1 0 0 質量%としたときの単量体 (a) の質量%を示す。

[0041]

[表1]

成分名		製造例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
初期溶媒	モノ	61	61	61	61	61	61	61	61	61	38	38	38	38
単體(a)	トリメチルシリルメタクリレート	30	30	30	30	30	30	30	30	30	40	40	40	40
単體(b)	アクリル酸2-メチル	15	15	15							5	5	5	
	LogP = 0.48													
	アクリル酸トリメチルシリル				15	15	15							5
	LogP = 0.44													
単體(c)	アクリル酸2-(トリメチルシリル)エチル							15	15	15				
	LogP = 0.27													
	アクリル酸2-メチル	20			20			20			35			35
	LogP = 0.83													
単體(d)	アクリル酸トリメチルシリル		20			20			20			35		
	LogP = 0.79													
	アクリル酸トリメチルシリル			20			20			20			35	
	LogP = 0.78													
重合開始剤	単體(a)の割合	31	31	31	29	28	31	26	27	29	16	16	18	14
	初期添加	4	4	4	6	7	4	9	8	6	4	4	2	6
	後添加 3回	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	30%	40%	40%	40%	40%
	希釈溶媒	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0
反応温度 [°C] (±3°Cの範囲内)	初期添加	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
	後添加 3回	39	39	39	39	39	39	39	39	39	62	62	62	62
	希釈溶媒	88	88	88	88	88	88	88	88	88	85	85	85	85
	重合開始剤	50.6	49.7	50.5	49.6	49.5	49.9	49.7	49.9	49.5	49.5	49.5	49.5	49.4
共重合体	粘度 [mPa·s] (25°C)	760	590	610	880	890	600	520	920	595	480	670	225	430
	重量平均分子量 [Mw]	53900	49900	51600	50400	50300	50000	52100	50100	51000	49300	52100	50400	50100
	名称	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13
	溶液の物性													

[0042]

[表2]

成分名		製造例														
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
初期溶媒	モノ	38	38	38	38	38	32	32	32	32	32	32	32	32	32	
単量体(a)	ポリメチルメタクリレート	40	40	40	40	40	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	アクリ酸-メタクリル LogP = 0.48						30	30	30	30						
単量体(b)	アクリ酸トリエチル LogP = 0.44	5	5							30	30					
	メチルアクリ酸-7(トリメチルシリル)エチル LogP = 0.27			5	5	5						30	30	30	30	
単量体(c)	メチルアクリ酸-2-メチルエチル LogP = 0.83			35			5			5		5				
	メチルアクリ酸トリメチル LogP = 0.79	35			35			5					5			
	アクリ酸トリメチル LogP = 0.78		35			35			5		5				5	
	単量体(d)	13	16	11	12	16	15	15	15	9	8	11	6	7	9	
重合開始剤	アクリ酸n-ブチル	7	4	9	8	4				6	7	4	9	8	6	
	単量体(a)の割合	40%	40%	40%	40%	40%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	
	初期添加	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	
希釈溶媒	後添加 3回	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	
	モノ	62	62	62	62	62	68	68	68	68	68	68	68	68	68	
共重合体 溶液の物性	反応温度 [°C] (±3°Cの範囲内)	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	
	加熱減分 [%]	49.5	49.5	49.7	49.6	49.8	49.6	49.5	49.7	50.5	49.7	49.8	49.6	49.6	49.6	
	粘度 [mPa・s] (25°C)	625	445	520	610	450	265	270	225	300	320	310	305	275	290	
希釈溶媒	重量平均分子量 [Mw]	51200	49400	52100	50800	50400	51200	51800	50400	49600	50400	50300	50100	49700	49900	
	名称	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26	P27	

[0043] [表3]

成分名		製造例													
		28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	
初期溶媒	キシレン	61	38	32	73	73	73	46	46	46	38	38	38	38	
	単量体(a)	30	40	50	36	36	36	48	48	48	60	60	60	60	
単量体(b)	アクリル酸2-メチルヒド LogP = 0.48	15	5	8	18	17	17	6	6	6	10	36	15	36	
	アクリル酸n-ブチル LogP = 0.44														
	メタクリル酸2-(2-ヒドロキシエチル)ヒド LogP = 0.27														
	メタクリル酸2-メチルヒド LogP = 0.83					24			42			6	34		
単量体(c)	メタクリル酸n-ブチル LogP = 0.79														
	アクリル酸ジエチルヒド LogP = 0.78						24			42				6	
	アクリル酸2-(2-ヒドロキシエチル)ヒド LogP = 0.67	10	20	24	12			24			29				
	単量体(d)	42	35	18	50	37	37	42	19	22	21	18	6	18	
重合開始剤	単量体(a)の割合	30%	40%	50%	30%	30%	30%	40%	40%	40%	50%	50%	50%	50%	
	初期添加	0.8	1.0	1.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
	後添加 3回	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	
	希釈溶媒	39	62	68	35	35	35	60	60	60	66	66	66	66	
反応温度 [℃] (±3℃の範囲内)		88	85	85	88	88	88	88	88	88	85	85	85	85	
共重合体 溶液の物性	加熱残分 [%]	49.9	49.7	49.7	60.3	59.7	59.7	59.8	60.1	60.1	60.1	59.5	60.0	60.5	
	粘度 [mPa・s] (25℃)	650	457	230	850	795	750	520	820	760	380	370	400	430	
	重量平均分子量 [Mw]	50600	51700	50300	23600	21200	25500	22300	22300	24000	28400	24400	26800	26100	
名称		P28	P29	P30	P31	P32	P33	P34	P35	P36	P37	P38	P39	P40	

[0044]

[表4]

表4

成分名		比較製造例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
初期溶媒	キシレン	50	50	48	61	52	37	50	50	40	70
単量体(a)	トリイソプレニルメタクリレート	30	40	50	30	40	50	30	50	55	20
単量体(b)	アクリル酸2-メチル	15	5	30						30	20
	LogP = 0.48										
	アクリル酸n-ブチル								40		
	LogP = 0.44										
単量体(c)	メタクリル酸2-(7-ヒドロキシヘキシル)エチル	20	35	5							
	LogP = 0.27										
	メタクリル酸2-メチル				15	5	30			5	20
	LogP = 0.83										
単量体(d)	メタクリル酸n-ブチル										
	LogP = 0.79										
	アクリル酸n-ブチル				20	35	5	35			
	LogP = 0.78										
重合開始剤	単量体(a)の割合	31	15	15	27	16	10	29	10	10	40
	初期添加	4	5		8	4	5	6			
	後添加3回	30%	40%	50%	30%	40%	50%	30%	50%	55%	20%
	希釈溶媒	1.0	1.0	1.0	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
共重合体	反応温度 [°C] (±5°Cの範囲内)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	加熱残分 [%]	50	50	52	39	48	63	50	50	60	30
	粘度 [mPa·s] (25°C)	85	85	85	88	88	85	85	85	85	88
	重量平均分子量 [Mw]	49.8	49.5	49.7	50.2	49.9	49.4	50.3	49.5	49.8	50.0
溶液の物性	名称	630	500	260	665	390	350	750	330	220	800
		49800	52500	50200	50000	51700	48900	51300	51000	49300	48800
		T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10

[0045] <製造例4 1（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）240gとキシレン360g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。

[0046] <製造例42（水添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、ハイパールCH（水添ガムロジン）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、濃縮、冷却しろ過を行うことにより、水添ロジン亜鉛塩のキシレン溶液（濃褐色液体、固形分65%）を得た。得られた溶液の加熱残分は、65.1%であった。

[0047] <実施例1～47、比較例1～11>

上記製造例で得られた共重合体溶液を用いて、実施例・比較例の防汚塗料組成物を表5～表10に示す配合により調製した。

[0048]

[表5]

表5

成分名		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
共重合体 溶液(P)	P1	25.8										
	P2		25.8									
	P3			25.8								
	P4				25.8							
	P5					25.8						
	P6						25.8					
	P7							25.8				
	P8								25.8			
	P9									25.8		
	P10										25.8	
	P11											25.8
防汚薬剤	亜酸化銅	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
	銅ヒソキシ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
その他の 添加剤	塩素化Pラフィン	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	ポリオキシトリ(2-エチルヘキシル)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	0.5%亜鉛塩溶液	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	0.5%銅溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水添0.5%銅溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水添0.5%亜鉛塩溶液	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
	ベンガラ	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	98%	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	酸化チタン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	1%シリカ-28	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	無水石膏	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	アイソパッドA603-20X	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	アイソパッド4200-20	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
溶剤	トルエン	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
試験例1 U-9-9-試験	6ヶ月	pH 8.0~8.2	23.7	24.1	24.2	23.9	24.4	24.2	27.3	27.4	27.7	28.6
		pH 7.7~7.9	23.4	23.5	23.9	23.1	24.3	23.5	26.9	26.3	26.9	27.5
	9ヶ月	pH 8.0~8.2	37.1	39.1	38.9	38.5	39.0	38.4	42.1	40.8	43.5	41.9
		pH 7.7~7.9	36.8	38.0	37.8	38.1	37.6	37.9	41.3	39.7	42.3	41.1
試験例2 防汚試験	大阪湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	伊勢湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試験例3 耐海水性 試験	大阪湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	△	△	△	○	○
	伊勢湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○

[0049]

[表6]

表6

成分名		実施例											
		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	
共重合体 溶液(P)	P12	25.8											
	P13		25.8										
	P14			25.8									
	P15				25.8								
	P16					25.8							
	P17						25.8						
	P18							25.8					
	P19								25.8				
	P20									25.8			
	P21										25.8		
	P22											25.8	
防汚薬剤	亜硫酸化銅	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	
	銅ピリジン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
その他の 添加剤	塩素化PAA	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	トリメチルシリルトリメチルシリル	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	0.5%亜鉛塩溶液	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	0.5%銅溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	水添加剤溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	水添加剤亜鉛塩溶液	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	
	ベンゾラ	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	タフ	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	酸化珪素	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	1.5%シリカ-28	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	無水石膏	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	デイスルビルA603-20X	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	デイスルビル4200-20	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
溶剤	ワレ	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8		
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
試験例1 耐水試験	6ヶ月	pH 8.0~8.2	29.5	29.1	29.3	29.3	32.4	33.3	33.7	49.0	49.4	49.2	49.5
		pH 7.7~7.9	28.4	28.2	28.3	28.6	30.8	32.1	32.0	48.4	48.2	47.8	47.6
	9ヶ月	pH 8.0~8.2	43.3	42.7	42.1	44.3	49.2	49.8	50.0	72.7	73.1	74.0	75.2
		pH 7.7~7.9	42.2	41.5	40.8	43.2	47.5	48.6	48.5	71.7	70.1	71.3	72.7
試験例2 防汚試験	大阪湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	伊勢湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試験例3 耐海水性 試験	大阪湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	伊勢湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0050]

[表7]

表7

成分名		実施例											
		23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	
共重合体 溶液(P)	P1						25						
	P3							25					
	P10								25				
	P12									25			
	P19										25		
	P21											25	
	P23	25.8											
	P24		25.8										
	P25			25.8									
P26				25.8									
P27					25.8								
防汚薬剤	重酸化銅	37	37	37	37	37							
	銅ビスマス	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	有機亜鉛(I)						1	1	1	1	1	1	
	Zineb						1	1	1	1	1	1	
	SeaNine						1	1	1	1	1	1	
	Ecconea						6	6	6	6	6	6	
	medetomidine						0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
その他の 添加剤	塩素化ビニル	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	トリクロロメタン(2-エチルヘキシル)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ジメチル亜鉛塩溶液	2	2	2	2	2	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	
	メチルシラン溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	水添メチルシラン溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	水添メチル亜鉛塩溶液	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	14	14	14	14	14	14	
	ヘキサメチルシラン	4	4	4	4	4	10	10	10	10	10	10	
	9%2	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9	9	
	酸化チタン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	7	7	7	7	7	7	
	1Hシロキサン28	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	無水石膏	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	ポリイミドA603-20X	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
ポリイミド4200-20	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
溶剤	トルエン	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3		
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
試験例1 0-1列試験	6ヶ月	pH 8.0~8.2	49.6	49.6	54.0	54.3	54.7	28.6	29.3	32.9	35.2	52.3	53.2
		pH 7.7~7.9	47.2	46.9	50.4	53.1	52.6	27.9	28.6	31.2	33.9	50.2	49.9
	9ヶ月	pH 8.0~8.2	74.4	76.2	82.5	82.0	79.9	43.1	45.2	50.3	53.4	79.4	80.6
		pH 7.7~7.9	71.8	72.4	78.2	78.5	75.0	42.8	43.9	48.8	51.8	76.9	77.5
試験例2 防汚試験	大阪湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	伊勢湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試験例3 耐海水性 試験	大阪湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	△	△	△	○	○	○	○	○	○
	伊勢湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	△	△	△	○	○	○	○	○	○

[0051]

[表8]

表8

成分名			実施例									
			34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
共重合体 溶液(P)	P28		25.8									
	P29			25.8								
	P30				25.8							
	P31					25.8						
	P32						25.8					
	P33							25.8				
	P34								25.8			
	P35									25.8		
	P36										25.8	
	P37											25.8
防汚薬剤	亜酸化銅		37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
	銅ヒソキシ		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
その他の 添加剤	塩素化ビニル		0.8	0.8	0.8		0.5					
	トリメチル酸トリ(2-エチルヘキシル)					0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	エチル化大豆油		0.4	0.4	0.4	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ジメチル亜鉛塩溶液		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ガリウム溶液		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水添ジメチル溶液		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水添ジメチル亜鉛塩溶液		5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
	ベンガラ		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	別カ		11	11	11	9	9	9	9	9	9	9
	酸化亜鉛		5	5	5	9	9	9	9	9	9	9
	酸化チタン		0.5	0.5	0.5							
	トリメチルケート28		0.4	0.4	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	無水石膏		0.2	0.2	0.2	1	1	1	1	1	1	1
	デイバリンA603-20X		0.4	0.4	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	デイバリン4200-20		0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤	キシレン		2.8	2.8	2.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
試験例1 U-9-試験	6ヶ月	pH 8.0~8.2	20.4	24.4	40.1	11.0	13.9	12.5	40.5	38.9	37.8	30.5
		pH 7.7~7.9	18.9	23.1	39.3	10.8	13.1	11.7	39.7	37.2	36.7	29.8
	9ヶ月	pH 8.0~8.2	34.5	50.1	65.0	18.0	22.7	20.4	50.7	49.3	48.6	60.8
		pH 7.7~7.9	33.5	49.5	64.2	17.8	21.8	19.2	49.9	48.3	48.3	60.1
試験例2 防汚試験	大阪湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	伊勢湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試験例3 耐海水性 試験	大阪湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	伊勢湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0052]

[表9]

表9

成分名			実施例									
			38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
共重合体 溶液(P)	P10					10						
	P28				15							
	P29					25						
	P30						25					
	P31							15				
	P32								15			
	P33									15		
	P35										15	
	P37								10			
	P38	25.8								10		
	P39		25.8								10	
	P40			25.8								10
防汚 薬剤	亜酸化銅	37	37	37	3	3	3	3	3	3	3	3
	銅ヒソキシ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	チオシアン酸銅(I)				1	1	1	1	1	1	1	1
	Zineb				1	1	1	1	1	1	1	1
	SeaNine				1	1	1	1	1	1	1	1
	Econe				3	3	3	3	3	3	3	3
	medetomidine				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
その他の 添加剤	塩素化パラフィン			0.5	0.5		0.5		0.5		0.5	0.5
	トリメチルシリル(2-1月4月)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	1,6-ヘキサンジオール	0.5	0.5			0.5		0.5		0.5		0.5
	0.5%亜鉛塩溶液	2	2	2	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
	0.5%銅溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水添0.5%銅溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水添0.5%亜鉛塩溶液	5.4	5.4	5.4	14	14	14	14	14	14	14	14
	ベンガラ	4	4	4	10	10	10	10	10	10	10	10
	タタ	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10
	酸化亜鉛	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	酸化チタン				7	7	7	7	7	7	7	7
	トリメチルシリル28	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	無水石膏	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	デイズルD603-20X	0.1	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	デイズルD4200-20	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
溶剤	オレフィン	1.0	1.0	1.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
試験例1 ローラー試験	6ヶ月	pH 8.0~8.2	50.1	48.3	53.2	29.3	28.3	46.1	20.8	29.2	30.7	45.7
		pH 7.7~7.9	49.7	47.5	52.1	28.7	27.8	45.1	19.7	28.6	29.6	44.7
	9ヶ月	pH 8.0~8.2	62.3	60.2	78.4	47.8	60.1	78.0	40.9	43.1	41.7	65.4
		pH 7.7~7.9	61.1	59.7	77.7	46.2	59.3	76.9	39.5	42.8	40.8	64.2
試験例2 防汚試験	大阪湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	伊勢湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試験例3 耐海水性 試験	大阪湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	伊勢湾	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		12ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0053]

[表10]

表10

成分名		比較例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
共重合体 溶液	T1	25.8										
	T2		25.8									
	T3			25.8								
	T4				25.8							
	T5					25.8						
	T6						25.8					
	T7							25.8				
	T8								25.8			
	T9									25.8		25
	T10										25.8	
防汚 薬剤	亜酸化銅	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	
	銅ピリチオン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	チオシアン酸銅(I)											1
	Zineb											1
	SeaNine											1
	Econea											6
	medetomidine											0.1
その他の 添加剤	塩素化銅ラフィ	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.5
	トリクロロシリル(2-エチルヘキシル)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5
	0.5%亜鉛塩溶液	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	6.8
	0.1%銅溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水添0.5%銅溶液	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	水添0.5%亜鉛塩溶液	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	14
	ベンガラ	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	10
	外カ	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	9
	酸化チタン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	7
	イソシアナート28	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5
	無水石膏	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.5
	アイバ® D/A603-20X	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5
	アイバ® D/A4200-20	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
溶剤	キシレン	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	1.3
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
試験例1 ビニル試験	6ヶ月	pH 8.0~8.2	173.0	198.0	187.0	9.8	13.6	16.0	12.4	200.1	29.2	5.9
		pH 7.7~7.9	129.0	147.3	142.1	5.1	6.9	6.4	6.4	152.0	5.6	3.2
	9ヶ月	pH 8.0~8.2	*	*	*	14.9	20.9	24.8	19.4	*	45.1	9.4
		pH 7.7~7.9	*	*	*	7.5	9.8	9.1	9.5	*	7.9	4.3
試験例2 防汚試験	大阪湾	6ヶ月	○	○	○	×	△	△	△	○	○	×
		12ヶ月	○	○	○	×	×	×	×	○	×	×
	伊勢湾	6ヶ月	○	○	○	×	×	×	×	○	×	×
		12ヶ月	○	○	○	×	×	×	×	○	×	×
試験例3 耐海水性 試験	大阪湾	6ヶ月	△	△	△	○	○	○	○	△	○	○
		12ヶ月	×	×	×	○	○	○	○	×	○	○
	伊勢湾	6ヶ月	△	△	△	○	○	○	○	△	○	○
		12ヶ月	×	×	×	○	○	○	○	×	○	○

* 塗膜が全て溶解し無くなった。

[0054] 表5～表10中の防汚薬剤、及びその他の添加剤の詳細は、以下の通りである。

[0055] <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」（アーチケミカル株式会社製）

チオシアン酸銅（I）：商品名「チオシアン酸銅（I）」（和光純薬工業株式会社製）

Zineb : 商品名「ジネブ」(SIGMA-ALDRICH製)

SeaNine : 商品名「Sea Nine 211」4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン(固形分30%キシレン溶液、ロームアンドハース社製)

Econea : 商品名「Econea 028」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(ヤンセンPMP製)

medetomidine : 商品名「4-(1-(2, 3-Dimethylphenyl)ethyl)-1H-imidazole」(和光純薬工業株式会社製)

[0056] <その他の添加剤>

塩素化パラフィン : 商品名「エンパラA-40S」(東ソー株式会社製)

トリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル) : 商品名「トリメリット酸トリス(2-エチルヘキシル)」(東京化成工業株式会社製)

ロジン亜鉛塩溶液 : 製造例41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

水添ロジン溶液 : 商品名「ハイパールCH」(荒川化学工業株式会社製)の固形分50%キシレン溶液。

水添ロジン亜鉛塩溶液 : 製造例42で製造したものを使用

ベンガラ : 商品名「ベンガラキングョク」(森下弁柄工業株式会社製)

タルク : 商品名「クラウンタルク3S」(松村産業株式会社製)

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)

エチルシリケート28 : 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)

無水石膏 : 「D-1」(株式会社ノリタケカンパニーリミテド製)

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)

ディスポロン4200-20：酸化ポリエチレン系チクソトロピック剤：
商品名「ディスポロン4200-20」（楠本化成株式会社製）

[0057] <試験例1（塗膜の溶解性試験（ロータリー試験））>

水槽の中央に直径515mm及び高さ440mmの回転ドラムを取付け、これをモーターで回転できるようにした。また、海水の温度を一定に保つための冷却装置、及び海水のpHを一定に保つためのpH自動コントローラーを取付けたロータリー試験機を2台用意した。

[0058] 試験板を下記の方法に従って作製した。

まず、チタン板（71×100×0.5mm）上に、防錆塗料（エポキシビニル系A/C）を乾燥後の厚みが約100μmとなるように塗布し乾燥させた。その後、実施例および比較例で得られた塗料組成物を、前期防錆塗膜上に、乾燥後の厚みが約200μmとなるよう塗布し、40℃で3日乾燥させることにより、試験板を用意した。試験板は同一のものを塗料組成物に対してそれぞれ2枚ずつ作製した。

作製した試験板を上記装置の回転装置の回転ドラムに海水と接触するように固定して、20ノットの速度で回転ドラムを回転させた。その間、海水の温度を25℃に、1台目はpHを7.7～7.9に保ち、2台目をpH8.0～8.2に保ち、二週間毎に海水を入れ換えた。

各試験板の初期の膜厚と6ヶ月後および9ヶ月後の残存膜厚を株式会社キーエンス製の形状測定レーザマイクロスコプ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塗膜溶解量を求めた。結果を表5～表10に示す。表中の数値は6ヶ月後および9ヶ月後それぞれの時点での総溶解量である。

[0059] <試験例2（防汚試験）>

実施例および比較例で得られた防汚塗料組成物を、硬質塩ビ板（100×200×2mm）の両面に乾燥塗膜としての厚みが約200μmとなるよう塗布し室温で3日間乾燥させて試験板を作製した。この試験板を汚損生物の付着が非常に厳しい大阪湾、伊勢湾内の海面下2.0mに12ヶ月間浸漬し

て付着物による試験板の汚損を6ヶ月後および12ヶ月後に観察した。

評価は、塗膜表面の状態を目視観察することにより、以下の基準で判断した。結果を表5～表10に示す。

[0060] ○：貝類、藻類などの汚損生物の付着がなく、スライムが付着したレベル。

△：貝類、藻類などの汚損生物が部分的に付着したレベル

×：貝類、藻類などの汚損生物が全面に付着したレベル。

[0061] <試験例3（耐海水性試験）>

前記、試験例2と同じ試験板で同時に塗膜状態を観察し、以下の基準で判断した。結果を表5～表10に示す。

○：塗膜に水ぶくれ、クラック、剥離等が認められない。

△：塗膜に水ぶくれが認められた。

×：塗膜に水ぶくれ、クラック、剥離等が認められた。

[0062] <考察>

全ての実施例では、試験例1～3において良好な結果が得られた。

単量体（b）と（c）の一方のみを有する共重合体を用いた比較例1～8、及び単量体（a）の含有量が単量体（a）～（d）の合計質量に対して25～50質量%の範囲外である共重合体を用いた比較例9～11では、試験例1～3の少なくとも1つにおいて良好な結果が得られなかった。