

明 細 書

発明の名称：

防汚塗料組成物用共重合体、該共重合体を含む防汚塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、防汚塗料組成物用共重合体、該共重合体を含む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。

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）。

[0003] 現時点において、耐クラック性及び塗膜溶解量の安定性の観点から優れた物性を有する防汚塗膜を形成可能な防汚塗料組成物として、ケイ素原子に直接結合する炭素原子が第二級であるアルキル基（例：イソプロピル、s-ブチル）を有するトリオルガノシリルエステル（例：トリイソプロピルシリルエステル）含有共重合体を用いた防汚塗料組成物が知られている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-17203号公報
特許文献2：特開2005-82725号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] トリイソプロピルシリルエステル含有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は、総合的に優れた物性を有するものの、水中と水上との境界である喫水部においては、ドライアンドウェットが繰り返され、日照などの影響を受けやすいなど様々影響を受けることから、防汚性が十分に発揮されないという問題があった。このため、塗膜物性をさらに向上させることが望まれている。

[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、長期間にわたり塗膜溶解が持続し、良好な防汚性能を発揮でき、水棲汚損生物の付着が起りやすい喫水部においても良好な防汚性能を発揮できる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、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）とを共重合して得られる防汚塗料組成物用共重合体であって、前記単量体（a）は、一般式（1）で表される、防汚塗料組成物用共重合体が提供される。

[0008] 本発明者は鋭意検討を行ったところ、上記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長期間にわたり塗膜溶解が持続し、良好な防汚性能を発揮でき、水棲汚損生物の付着が起りやすい喫水部においても良好な防汚性能を発揮できることを見出し、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、防汚塗料組成物用共重合体と、防汚薬剤を含む。

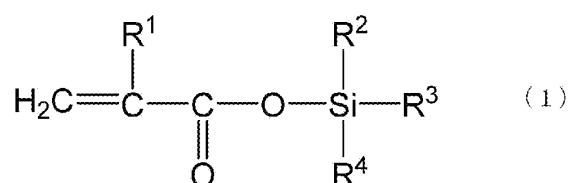
[0010] 1-1. 防汚塗料組成物用共重合体

防汚塗料組成物用共重合体は、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）とを共重合して得られる。防汚塗料組成物用共重合体は、単量体（a）～（b）に由来する単量体単位を含む。

[0011] <単量体（a）>

単量体 (a) は、(メタ) ア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、 R^1 は水素又はメチル基、 R^2 及び R^3 はイソプロピル基、 R^4 はアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基を示す)

[0012] 一般式 (1) 中、 R^4 はアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基を示す。

[0013] アルケニル基としては、例えば、ビニル、1-プロペニル、イソプロペニル、1-メチル-1-プロペニル、2-メチル-1-プロペニル等が挙げられる。

[0014] アルキニル基としては、例えば、エチニル、フェニルエチニル、1-プロピニル等が挙げられる。

[0015] アリール基としては、例えば、フェニル、2-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2, 3-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、2-メシチル、4-エチルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル、4-n-プロピルフェニル、2-ビフェニル、3-ビフェニル、4-ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-メチル-1-ナフチル、4-メチル-1-ナフチル、6-メチル-1-ナフチル、9-フェナンチル；

2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2, 4-ジメトキシフェニル、2, 5-ジメトキシフェニル、3, 4-ジメ

トキシフェニル、3, 5-ジメトキシフェニル、4-メトキシ-2-メチルフェニル、3, 5-ジメチル-4-メトキシフェニル、3, 4, 5-トリメトキシフェニル、3-エトキシフェニル、4-エトキシフェニル、4-プロポキシフェニル、4-tert-ブトキシフェニル、4-ヘキソキシフェニル、4-フェノキシフェニル、ペンタフルオロフェニル、3, 4, 5-トリフルオロフェニル、3, 4-ジフルオロフェニル、3, 5-ジフルオロフェニル、3-フルオロフェニル、4-フルオロフェニル、3-(トリフルオロメトキシ)フェニル、4-(トリフルオロメチル)フェニル、3, 5-ビス(トリフルオロメトキシ)フェニル、3, 4-(メチレンジオキシ)フェニル、3-フルオロ-4-メチルフェニル、3-フルオロ-2-メチルフェニル、4-フルオロ-3-メチルフェニル、4-フルオロ-2-メチルフェニル、5-フルオロ-2-メチルフェニル、3-フルオロ-4-メトキシフェニル、2, 3-ジフルオロ-4-エトキシフェニル、5-フルオロ-2-メトキシフェニル、3-クロロフェニル、4-クロロフェニル、3, 4-ジクロロフェニル、3, 5-ジクロロフェニル、3-クロロ-4-フルオロフェニル、3-クロロ-5-フルオロフェニル、4-クロロ-3-フルオロフェニル、4-(2-テトラヒドロ-2H-ピラノキシ)フェニル、2-(ベンズアルデヒドジエチルアセタール)フェニル、3-(ベンズアルデヒドジエチルアセタール)フェニル、4-(ベンズアルデヒドジエチルアセタール)フェニル、2-ベンジルオキシフェニル、3-ベンジルオキシフェニル、4-ベンジルオキシフェニル、2-チオアニソール、3-チオアニソール、4-チオアニソール、4-(N, N-ジメチル)アニリン、2-(1-ピロリジニルメチル)フェニル、3-(1-ピロリジニルメチル)フェニル、2-(4-モルホリニルメチル)フェニル、3-(4-モルホリニルメチル)フェニル、4-(4-モルホリニルメチル)フェニル、2-(1-ピペリジニルメチル)フェニル、3-(1-ピペリジニルメチル)フェニル、4-(1-ピペリジニルメチル)フェニル、3-[ビス(トリメチルシリル)アミノ]フェニル、4-[ビス(トリメチルシリル)アミノ]フェニル等が挙げ

られる。

[0016] ヘテロアリール基としては、例えば、2-チエニル、3-チエニル、3-メチル-2-チエニル、5-クロロ-2-チエニル等が挙げられる。

[0017] これらの中でも特に、製造工程、製造コスト、原料入手容易性、環境安全性の観点から、アルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基が好ましく、ビニル、1-プロペニル、イソプロペニル、1-メチル-1-プロペニル、2,5-ジメトキシフェニル、4-エトキシフェニル、4-tert-ブトキシフェニル、ペンタフルオロフェニル、2-チエニルが特に好ましい。

[0018] <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、又はメタクリル酸エステルを意味する。

[0019] (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-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) アクリル酸トリイソプロピルシリル、(メタ) アクリル酸トリオクチルシリル、(メタ) アクリル酸t-ブチルジフェニルシリル、(メタ) アクリル酸トリブチルシリル、等が挙げられる。

[0020] 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。

[0021] 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。

- [0022] 二塩基酸のジアルキルエステル化合物としては、ジメチルマレエート、ジブチルマレエート、ジメチルフマレエート等が挙げられる。
- [0023] 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、（メタ）アクリル酸エステルおよび（メタ）アクリル酸シリルエステルが好ましく、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２－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸トリイソプロピルシリル、（メタ）アクリル酸トリオクチルシリル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチルジフェニルシリル等がより好ましい。
- [0024] 前記共重合体は、単量体（a）と単量体（b）とを共重合して得られるものであり、好ましくは単量体（a）が０．５質量％～５０質量％、更に好ましくは単量体（a）が１質量％～２５質量％含有するものである。前記範囲内の場合、特に塗膜溶解性が良好であり優れた防汚効果を発揮することができる。単量体（a）の含有量は、具体的には例えば、０．５、１、２、３、４、５、１０、１５、２０、２５、３０、３５、４０、４５、５０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] 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）が挙げられる。
- [0027] 前記共重合体は、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。

- [0028] 前記共重合体は、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。
- [0029] 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シド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、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-ヘキシルパーオキシド、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-ブチルパーオキシド、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氧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、防汚塗料組成物用共重合体の分子量を調整することができる。
- [0030] 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。
- [0031] 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。

[0032] 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4～8時間程度である。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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: Econea28)、(±)-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、パーサチック酸、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。

脱水剤としては、例えば、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て使用することができる。

[0037] 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、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、市販のディゾルバー、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。

[0038] 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

[0039] 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、実施例中の％は質量％を示す。粘度はJIS K 7117-1に準拠して、25℃、B形粘度計により求めた値である。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。

。

[0040] <製造例1 (単量体 (a-1) の製造)>

<<(a) グリニャール試薬の調整1 (イソプロピルマグネシウムクロリド)>>

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、金属マグネシウム255g (10.5mol) とテトラヒドラフラン3625gを仕込み、窒素ガス雰囲気下にイソプロピルクロリド825g (10.5mol) を4時間かけて滴下した。滴下中は、フラスコ中の反応混合物の温度を40～50℃に保持した。その後、40～50℃で2時間加熱攪拌し、イソプロピルマグネシウムクロリドのTHF溶液を得た。

[0041] <<(b) グリニャール試薬の調整2 (1-メチル-1-プロペニルマグネシウムクロリド)>>

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、金属マグネシウム129g (5.3mol) とテトラヒドラフラン1810gを仕込み、窒素ガス雰囲気下で1-メチル-1-プロペニルクロリド480g (5.3mol) を2時間かけて滴下した。滴下中は、フラスコ中の反応混合物の温度を40～50℃に保持した。その後、40～50℃で2時間加熱攪拌し、1-メチル-1-プロペニルマグネシウムクロリドのTHF溶液を

得た。

上記 (a) で得たイソプロピルマグネシウムクロリドのTHF溶液に、窒素ガス雰囲気下でトリクロロシラン625g (4.6mol) を3時間かけて滴下した。滴下中は、フラスコ中の反応混合物の温度を40～50℃に保持した。その後、フラスコ中の反応混合物を40～50℃で1時間加熱攪拌した後、さらに、上記 (b) で得た1-メチル-1-プロペニルマグネシウムクロリドのTHF溶液を1時間かけて滴下した。滴下中は、フラスコ中の反応混合物の温度を40～50℃に保持した。その後、塩化銅 (I) 1.0g (0.0074mol) を加えて、フラスコ中の反応混合物を30～40℃で5時間加熱攪拌した。得られた反応液に水600mLを滴下してマグネシウム塩を溶解した。水層と分離した有機層を減圧下蒸留し、沸点が96℃/33～34mmHgの留分として、235gのジイソプロピル1-メチル-1-プロペニルシランが得られた。

[0042] 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、上記で得られたジイソプロピル1-メチル-1-プロペニルシラン195g (1.1mol) とトルエン400gを仕込み、2時間かけて塩素ガス78g (1.1mol) を吹き込んだ。吹き込み中は、フラスコ中の反応混合物の温度を5～15℃に保持した。反応液に窒素ガス5Lを吹き込み、溶存塩素及び塩化水素を追い出した。その反応液を減圧下蒸留し、沸点が120～140℃/20～30mmHgの留分として、204gのジイソプロピル1-メチル-1-プロペニルシリルクロリドが得られた。

[0043] 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、上記で得られたジイソプロピル1-メチル-1-プロペニルシリルクロリド204g (1.0mol)、トリエチルアミン114g (1.1mol)、4-メトキシフェノール0.01g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.01g及びヘキササン204gを仕込み、メタクリル酸114g (1.3mol) を2時間かけて滴下した。滴下中は、フラスコ中の反応混合物の温度を40～50℃に保持した。その後、40～50℃で3時

間加熱攪拌した。反応液に水 150 mL を滴下し、有機層を取り出した。有機槽を減圧下蒸留し、沸点が 70～80℃/1～2 mmHg の留分として、190 g のメタクリル酸ジイソプロピル 1-メチル-1-プロペニルシリルが得られた。

[0044] <製造例 2 (単量体 (a-2) の製造)>

1-メチル-1-プロペニルクロリドの代わりにイソプロペニルクロリドを用いて、製造例 1 と同様の操作で反応させたことにより、メタクリル酸ジイソプロピルイソプロペニルシリルを得た。

[0045] <製造例 3 (単量体 (a-3) の製造)>

1-メチル-1-プロペニルクロリドの代わりに 2, 5-ジメトキシフェニルクロリドを用いて、製造例 1 と同様の操作で反応させたことにより、メタクリル酸ジイソプロピル 2, 5-ジメトキシフェニルシリルを得た。

[0046] <製造例 4 (単量体 (a-4) の製造)>

1-メチル-1-プロペニルクロリドの代わりにペンタフルオロフェニルブロミドを用いて、製造例 1 と同様の操作で反応させたことにより、メタクリル酸ジイソプロピルペンタフルオロフェニルシリルを得た。

[0047] <製造例 5 (単量体 (a-5) の製造)>

1-メチル-1-プロペニルクロリドの代わりに 2-チエニルブロミドを用いて、製造例 1 と同様の操作で反応させたことにより、メタクリル酸ジイソプロピル 2-チエニルシリルを得た。

[0048] <製造例 6 (単量体 (a-6) の製造)>

メタクリル酸の代わりにアクリル酸を用いて、製造例 1 と同様の操作で反応させたことにより、アクリル酸ジイソプロピル 1-メチル-1-プロペニルシリルを得た。

[0049] <製造例 7 (単量体 (a-7) の製造)>

メタクリル酸の代わりにアクリル酸を用いて、製造例 2 と同様の操作で反応させたことにより、アクリル酸ジイソプロピルイソプロペニルシリルを得た。

[0050] <製造例 8 (単量体 (a-8) の製造)>

メタクリル酸の代わりにアクリル酸を用いて、製造例 3 と同様の操作で反応させたことにより、アクリル酸ジイソプロピル 2, 5-ジメトキシフェニルシリルを得た。

[0051] <製造例 9 (単量体 (a-9) の製造)>

メタクリル酸の代わりにアクリル酸を用いて、製造例 4 と同様の操作で反応させたことにより、アクリル酸ジイソプロピルペンタフルオロフェニルシリルを得た。

[0052] <製造例 10 (単量体 (a-10) の製造)>

メタクリル酸の代わりにアクリル酸を用いて、製造例 5 と同様の操作で反応させたことにより、アクリル酸ジイソプロピル 2-チエニルシリルを得た。

[0053] <製造例 11 (共重合体溶液 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 34 g (初期溶媒) を仕込み、窒素ガスを導入し、攪拌しながら 85℃を保持した。そこへ、単量体 (a-1) 50 g、メタクリル酸メチル 6 g、アクリル酸 n-ブチル 4 g、アクリル酸 2-メトキシエチル 6 g、メタクリル酸 2-メトキシエチル 34 g、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 1 g (初期添加) の混合液を 85℃で保持しながら 3 時間かけて滴下した。その後、85℃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 0.1 g (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 66 g (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。

[0054] <製造例 12~40 (共重合体溶液 P2~P30 の製造)>

表 1~表 2 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 P2~P30 を得た。P2~P30 の加熱残分、Mw、粘度を表 1~表 2 に示す。

表中の数値は質量%である。

[0055]

[表1]

表1	成分名	製造例														
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
初期溶媒	キシレン	34	33													
	a-1	50	25	0.5												
	a-2				50	25	0.5									
	a-3							50	25	0.5						
	a-4										50	25	0.5			
その他の単量体 (a)	a-5													50	25	0.5
	トリウブピレンジメタクリレート		25	49.5		25	49.5		25	49.5		25	49.5		25	49.5
	メタクリル酸メチル	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	アクリル酸n-ブチル	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	アクリル酸2-メトキシエチル	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
重合開始剤	メタクリル酸2-メトキシエチル	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34
	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	1.0
	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	0.1	0.1
	希釈溶媒	66	67	68	66	67	68	66	67	68	66	67	68	66	67	68
	反応温度 [°C] (±5°Cの範囲内)	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85
共重合体溶液の物性	加熱残分 [%]	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	重量平均分子量 [Mw]	50,500	51,900	50,400	52,200	49,900	50,400	50,200	49,500	51,500	49,300	49,700	50,400	49,900	50,100	50,200
	粘度 [mPa·s] (25°C)	320	310	320	330	300	320	370	350	340	360	320	330	350	340	330
	名称	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15

[0056] [表2]

表2	成分名	製造例																	
		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40			
初期溶媒	キレン	42	41	40	42	41	40	42	41	40	42	41	40	42	41	40			
	a-6	54	27	0.5															
シリル 単量体 (a)	a-7				54	27	0.5												
	a-8							54	27	0.5									
	a-9										54	27	0.5						
	a-10													54	27	0.5			
その他の 単量体 (b)	トリメチルシリルアクリレート		27	53.5		27	53.5		27	53.5		27	53.5		27	53.5			
	メタクリル酸n-ブチル	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38			
	アクリル酸n-ブチル	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
	アクリル酸2-メチルエチル	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
重合開始剤	初期添加	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8			
	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	0.1			
希釈溶媒	キレン	58	59	60	58	59	60	58	59	60	58	59	60	58	59	60			
	反応温度 [°C] (±5°Cの範囲内)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90			
共重合体 溶液の物性	加熱残率 [%]	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50			
	重量平均分子量 [Mw]	51,700	49,800	50,800	48,000	47,400	48,700	48,000	47,500	47,200	49,000	48,300	47,600	47,000	47,000	49,300			
	粘度 [mPa・s] (25°C)	350	340	340	360	340	350	360	380	370	350	370	360	340	360	350			
	名称	P16	P17	P18	P19	P20	P21	P22	P23	P24	P25	P26	P27	P28	P29	P30			

[0057] <比較製造例 1 (単量体 (c-1) の製造)>

製造例 1 と同様の操作で得たイソプロピルマグネシウムクロリドの THF 溶液 318 g (0.7 mol) に、窒素ガス雰囲気下でジクロロジフェニルシラン 139 g (0.6 mol) を 3 時間かけて滴下した。滴下中は、フラスコ中の反応混合物の温度を 40～50℃に保持した。その後、フラスコ中の反応混合物を 40～50℃で 1 時間加熱攪拌した。その後、塩化銅 (I) 0.17 g (0.0013 mol) を加えて、フラスコ中の反応混合物を 30～40℃で 5 時間加熱攪拌した。得られた反応液に水 100 mL を滴下してマグネシウム塩を溶解した。水層と分離した有機層を減圧下蒸留し、沸点が 166℃/20～30 mmHg の留分として、101 g のジフェニルイソプロピルシリルクロリドが得られた。

[0058] 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、上記で得られたジフェニルイソプロピルシリルクロリド 85 g (0.3 mol)、トリエチルアミン 32 g (0.3 mol)、4-メトキシフェノール 0.003 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.003 g 及びヘキサン 120 g を仕込み、メタクリル酸 27 g (0.3 mol) を 2 時間かけて滴下した。滴下中は、フラスコ中の反応混合物の温度を 40～50℃に保持した。その後、40～50℃で 3 時間加熱攪拌した。反応液に水 35 mL を滴下し、有機層を取り出した。有機層を減圧下蒸留し、沸点が 110℃/1～2 mmHg の留分として、60 g のメタクリル酸ジフェニルイソプロピルシリルが得られた。

[0059] <比較製造例 2 (単量体 (c-2) の製造)>

メタクリル酸の代わりにアクリル酸を用いて、比較製造例 1 と同様の操作で反応させたことにより、アクリル酸ジフェニルイソプロピルシリルを得た。

[0060] <比較製造例 3～6 (共重合体溶液 T1～T4 の製造)>

表 3 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 T1～T4 を得た。T1～T4 の加熱残分、Mw、粘度を表 3 に示す。表中の数値は質量

%である。

[0061] [表3]

表3	成分名	比較製造例			
		3	4	5	6
初期溶媒	キシレン	32	36	40	45
シリル 単量体(c)	c-1		50		
	c-2				54
その他の 単量体 (b)	トリイソプロピルシリルメタクリレート	50		54	
	メタクリル酸メチル	6	6	38	38
	アクリル酸n-ブチル	4	4	3	3
	アクリル酸2-メトキシエチル	6	6	5	5
	メタクリル酸2-メトキシエチル	34	34		
重合開始剤	初期添加	1.0	1.0	0.8	0.8
	後添加 3回	0.1	0.1	0.1	0.1
希釈溶媒	キシレン	68	64	60	55
反応温度 [°C] (±5°Cの範囲内)		85	85	90	90
共重合体 溶液の物性	加熱残分 [%]	50	50	50	50
	重量平均分子量 [Mw]	49,100	60,000	49,000	50,500
	粘度 [mPa・s] (25°C)	310	690	360	350
	名称	T1	T2	T3	T4

[0062] <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 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。

[0063] <製造例4 2 (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。

[0064] <実施例 1 ～ 30 及び比較例 1 ～ 4> 塗料組成物の製造

製造例 11 ～ 40 で得た共重合体溶液 P1 ～ P30、比較製造例 3 ～ 6 で得た共重合体溶液 T1 ～ T4 を用いて、実施例 1 ～ 30 及び比較例 1 ～ 4 の防汚塗料組成物を表 4 ～ 表 7 に示す配合により調製した。表中の数値は質量 % である。

[0065] 表 4 ～ 表 7 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。

[0066] [表4]

表4												
成分名		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
共重合体 溶液(P)	P1	18										
	P2		18									
	P3			18								
	P4				18							
	P5					18						
	P6						18					
	P7							18				
	P8								18			
	P9									18		
	P10										18	
防汚 薬剤	亜酸化銅	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
	銅ヒリチオン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	チオアン酸銅(Ⅰ)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	Zineb	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	SeaNine 211	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	Ecoonea	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	medetomidine	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
その他の 添加剤	塩素化ハラフィン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	トリメチル酸トリス(2-エチルヘキシル)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	ロジン亜鉛塩溶液	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
	ガムロジン溶液	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	水添ロジン溶液	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	水添ロジン亜鉛塩溶液	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	ベンガラ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	タルク	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	酸化チタン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	エチルシリケート28	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	無水石膏	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	ディスハロンA603-20X	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	ディスハロン4200-20	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
溶剤	キシレン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
試験例1 ローター試験	塗膜 溶解量 (μm)	3ヶ月	12	17	19	15	21	19	41	44	20	14
		6ヶ月	18	32	45	29	45	46	86	80	48	26
		12ヶ月	37	63	96	58	98	107	176	11	112	47
		24ヶ月	81	118	192	118	183	229	357	295	243	93
	24ヶ月後の塗膜状態評価		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験例2 防汚試験	12ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	24ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	
試験例3 ウェット&ドライ サイクル試験	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0067]

[表5]

表5

成分名		実施例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
共重合体 溶液(P)	P11	18									
	P12		18								
	P13			18							
	P14				18						
	P15					18					
	P16						18				
	P17							18			
	P18								18		
	P19									18	
	P20										18
防汚 薬剤	亜酸化銅	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	銅ヒソチオン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	チオシアン酸銅(I)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Zineb	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	SeaNine 211	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Econea	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	medetomidine	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	塩素化ハラフィン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
その他の 添加剤	トリメチル酸トリス(2-エチルヘキシル)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ロシン亜鉛塩溶液	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	ガムロシン溶液	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水添ロシン溶液	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水添ロシン亜鉛塩溶液	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ベンガラ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	タルク	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	酸化チタン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	エチルシリケート28	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	無水石膏	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ディスパロンA603-20X	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	ディスパロン4200-20	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤	キシレン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
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 ロータリー試験	塗膜 溶解量 (μm)	3ヶ月	18	18	56	36	19	7	12	9	8
		6ヶ月	32	45	111	82	47	15	22	19	20
		12ヶ月	58	105	193	143	115	27	43	61	59
		24ヶ月	124	233	336	304	245	55	87	148	141
	24ヶ月後の塗膜状態評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験例2 防汚試験	12ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	24ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験例3 ウェット&ドライ サイクル試験	6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0068]

[表6]

表6

成分名			実施例									
			21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
共重合体 溶液(P)	P21		18									
	P22			18								
	P23				18							
	P24					18						
	P25						18					
	P26							18				
	P27								18			
	P28									18		
	P29										18	
	P30											18
防汚 薬剤	亜酸化銅		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	銅ピリチオン		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	チオシアン酸銅(I)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Zineb		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	SeaNine 211		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Econea		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	medetomidine		0.1	0.1	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		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	トリメチル酸トリス(2-エチルヘキシル)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ロジン亜鉛塩溶液		7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
	ガムロジン溶液		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水添ロジン溶液		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	水添ロジン亜鉛塩溶液		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ベンガラ		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	タルク		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
	酸化亜鉛		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	酸化チタン		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	エチルシカート28		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	無水石膏		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	デイスハロンA603-20X		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	デイスハロン4200-20		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤	キシレン		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
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	塗膜 溶解量 (μm)	3ヶ月	9	45	35	21	6	9	7	47	38	26
		6ヶ月	20	81	65	40	13	21	17	89	70	41
		12ヶ月	60	162	129	82	31	39	64	155	120	75
		24ヶ月	154	335	265	164	51	83	152	319	258	156
	24ヶ月後の塗膜状態評価		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験例2 防汚試験	12ヶ月		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	24ヶ月		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
試験例3 ウェット&ドライ サイクル試験	6ヶ月		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0069]

[表7]

表7

成分名			比較例			
			1	2	3	4
共重合体 溶液(P)	T1		18			
	T2			18		
	T3				18	
	T4					18
防汚 薬剤	亜酸化銅		35	35	35	35
	銅ピリチオン		1.5	1.5	1.5	1.5
	チオシアン酸銅(Ⅰ)		1	1	1	1
	Zineb		1	1	1	1
	SeaNine 211		3	3	3	3
	Econea		1	1	1	1
	medetomidine		0.1	0.1	0.1	0.1
その他の 添加剤	塩素化パラフィン		1	1	1	1
	トリメチル酸トリス(2-エチルヘキシル)		1	1	1	1
	ロジン亜鉛塩溶液		7	7	7	7
	ガムロジン溶液		2	2	2	2
	水添ロジン溶液		2	2	2	2
	水添ロジン亜鉛塩溶液		5	5	5	5
	ベンガラ		3	3	3	3
	タルク		9	9	9	9
	酸化亜鉛		5	5	5	5
	酸化チタン		0.3	0.3	0.3	0.3
	エチルシリケート28		1	1	1	1
	無水石膏		1	1	1	1
	デイスパロンA603-20X		0.4	0.4	0.4	0.4
	デイスパロン4200-20		0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤	キシレン		1.5	1.5	1.5	1.5
合計			100.0	100.0	100.0	100.0
試験例1 ロータリー試験	塗膜 溶解量 (μm)	3ヶ月	20	63	8	54
		6ヶ月	44	119	21	95
		12ヶ月	110	205	53	171
		24ヶ月	230	314	142	289
		24ヶ月後の塗膜状態評価	◎	×	◎	×
試験例2 防汚試験	12ヶ月		◎	◎	◎	◎
	24ヶ月		○	○	○	○
試験例3 ウェット&ドライ サイクル試験	6ヶ月		×	×	×	×

[0070] <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「SeaNine211」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)

Econia: 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)

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

[0071] <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

水添ロジン亜鉛塩溶液: 製造例42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

水添ガムロジン溶液: 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。

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)

[0072] <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。

[0073] 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100 μ mとなるように塗布し乾燥させた。その後、実施例1～30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400 μ m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、pHを8.0～8.2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毎3、6、12、24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ープ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。

また、ロータリー試験終了後(24ヶ月後)の試験板を乾燥後、各塗膜表面を肉眼またはマイクロスコープを用いて観察し、塗膜の状態を評価した。結果を表4～表7に示す。

[0074] ◎：全く異常がない。

○：一部ヘアークラックが見られた

△：全面にヘアークラックが見られた

×：クラック、ブリストア又は剥離などの塗膜異常が見られた

[0075] <試験例2(防汚試験)>

実施例1～30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200 μ m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。この試験板を三重県尾鷲市の

海面下2.0mに浸漬して付着物による試験板の汚損を12ヶ月後及び24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4～表7に示す。

[0076] ◎：貝類、藻類などの汚損生物の付着がなく、かつ、スライムもない。

○：貝類、藻類などの汚損生物の付着がなく、かつ、刷毛で取れるスライムが付着したレベル。

△：貝類、藻類などの汚損生物の付着がないが、刷毛で強く拭いても取れないスライムが付着したレベル

×：貝類、藻類などの汚損生物の付着したレベル。

[0077] <試験例3（塗膜のウェット&ドライサイクル試験）>

ガラス板に400 μ mのアプリケーターを用い、防汚塗料組成物を塗装し、試験板を得た。

この試験板を12時間の40℃淡水浸漬試験と12時間の空中曝露とを繰り返す試験を6ヵ月行った後、目視にて該試験板の物性評価を行った。剥離の無いものを○、剥離のあるものを×とした。結果を表4～表7に示す。

[0078] <試験結果>

試験例1～3により、本発明の実施例の防汚塗料組成物を用いて形成した防汚塗膜が長期間にわたり塗膜溶解が持続し、良好な防汚性能を発揮でき、水棲汚損生物の付着が起こりやすい喫水部においても良好な防汚性能を発揮できることが分かった。