

明 細 書

発明の名称：重合体含有組成物および防汚塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、重合体含有組成物および防汚塗料組成物に関する。

本願は、2016年7月5日に日本に出願された特願2016-133242号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 海洋構造物や船舶には、海水と接する部分の腐食や航行速度低下の原因となる海中生物の付着の防止を目的として、防汚塗料を塗装することが知られている。

防汚塗料として、自己研磨型の防汚塗料が知られている。自己研磨型の防汚塗料は、典型的には、加水分解性樹脂と防汚剤とを含む。この防汚塗料から得られる塗膜は、塗膜表面が徐々に海水に溶解して表面更新（自己研磨）され、塗膜表面に常に防汚成分が露出することにより、長期にわたって防汚効果を発揮する。

[0003] 自己研磨型の防汚塗料として、たとえば以下のような、金属含有重合体を含む樹脂組成物を用いたものが提案されている。かかる樹脂組成物は防汚剤等が配合されて防汚塗料とされる。これらの樹脂組成物に含まれる金属含有重合体は加水分解性を有しており、これを含む塗膜は自己研磨性を示す。

（１）金属を含有する重合性単量体と、それと共重合可能な重合性単量体を含む単量体との混合物を、110℃以上において、水が還流しないように、加圧した加圧容器中で重合して得られる防汚塗料用金属含有共重合体（特許文献１）。

（２）金属を含有する重合性単量体と、それと共重合可能な重合性単量体を含む単量体との混合物を、共重合して得られる1000－5000の分子量を有する防汚塗料用金属含有共重合体（特許文献２）。

（３）金属を含有し、かつ脂環式官能基を有する重合性単量体に由来する

構成単位を含むことを特徴とする防汚塗料用金属含有共重合体（特許文献3）。

（4）2価の金属とイオン結合しているカルボキシル基を有する単位を含むポリマーと、酸価が20mg KOH/g未満のポリマーを含有する防汚性塗料用組成物（特許文献4）。

[0004] しかし、特許文献1および2の樹脂組成物を用いた防汚塗料から形成される塗膜は、硬度および塗膜物性が不足している傾向があった。また、溶解度（消耗度ともいう）が高すぎて塗膜の消耗が速すぎる傾向にあるため、塗膜の長期の防汚効果は必ずしも充分ではなかった。

特許文献3の樹脂組成物は粘度が高いため、防汚塗料を形成する際、塗料粘度を低くするために樹脂組成物の配合量を少なくする必要があった。そのため、塗膜の長期にわたる塗膜の消耗度、すなわち自己研磨性は低く、防汚効果が必ずしも十分ではなかった。また、この樹脂組成物から形成される防汚塗料には、粘度を抑えて塗装性を向上させるために溶剤として環境等への影響から低減が求められている揮発性有機化合物（Volatile Organic Compound；以下、「VOC」とも言う。）が多く含有されている。

特許文献4に記載の防汚塗料組成物にも、VOC量が高いという課題があった。該組成物に含まれる防汚塗料用樹脂組成物を低分子量化することで、防汚塗料組成物の粘度を下げ、VOC量を下げることが可能であるが、防汚塗料用樹脂組成物の低粘度化のために、その場合、塗膜の硬度が低くなりすぎ、耐水性や盤木性に影響し、長期にわたって耐久性と防汚性能が良好な防汚塗膜を得ることができない傾向にあった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-16958号公報

特許文献2：国際公開第2014/189069号

特許文献3：特開2002-241676号公報

特許文献4：国際公開第2013/183637号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、塗膜硬度および塗膜物性に優れ、長期的な防汚効果を発現するのに適切な消耗度を有する塗膜を形成でき、かつ粘度が高すぎずVOC含有量を低くすることができる防汚塗料組成物、およびその防汚塗料組成物を得るために好適な重合体含有組成物を提供することにある。

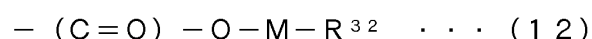
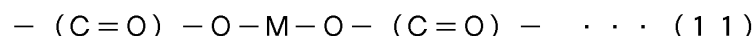
課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の態様を有する。

[1] (メタ) アクリル系共重合体(A-1)を含む重合体含有組成物であって、

前記(メタ) アクリル系共重合体(A-1)は、下記式(11)で示される構成単位(U11)または下記式(12)で示される構成単位(U12)を含み、かつ、重量平均分子量が1000～5000であり、

前記重合体含有組成物の塗膜硬度が2.5 N/mm²以上である重合体含有組成物。



[式中、R³²は有機酸残基を表し、Mは2価の金属原子を表す。]

[2] 前記(メタ) アクリル系共重合体(A-1)は、35 mg KOH/g以上の酸価を有する、[1]に記載の重合体含有組成物。

[3] 前記重合体含有組成物は、さらにビニル系ポリマー(B)を含み、

前記ビニル系ポリマー(B)は、25 mg KOH/g未満の酸価を有し、かつ、数平均分子量が2000～20000である、[2]に記載の重合体含有組成物。

[4] 前記ビニル系ポリマー(B)は、T_gが20℃以上である、[3]に記載の重合体含有組成物。

[5] 前記重合体含有組成物に含まれる、前記(メタ) アクリル系共重合体

(A-1)と前記ビニル系ポリマー(B)との含有比率が、98:2~70:30である、[3]または[4]に記載の重合体含有組成物。

[6] 前記重合体含有組成物は、11.1未満の溶解性パラメータを有する、[1]~[5]のいずれか一項に記載の重合体含有組成物。

[7] 前記(メタ)アクリル系共重合体(A-1)は、前記構成単位(U11)および前記構成単位(U12)以外に、構成単位(U3)を含み、

前記構成単位(U3)は、脂環式官能基を有する単量体(u3-1)に由来する構成単位を含む、[1]~[6]のいずれか一項に記載の重合体含有組成物。

[8] 前記構成単位(U3)のうちの30質量%以上の構成単位は、Tgが50℃以上の単量体に由来するものである、[1]~[7]のいずれか一項に記載の重合性含有組成物。

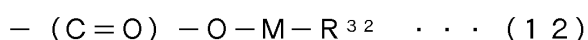
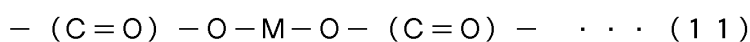
[9] (メタ)アクリル系共重合体(A-2)を含む重合体含有組成物であって、

前記(メタ)アクリル系共重合体(A-2)は、下記式(11)で示される構成単位(U11)または下記式(12)で示される構成単位(U12)を含み、かつ、重量平均分子量が1000~5000であり、

前記(メタ)アクリル系共重合体(A-2)は、前記構成単位(U11)および前記構成単位(U12)以外に、構成単位(U3)を含み、

前記構成単位(U3)は、脂環式官能基を有する単量体(u3-1)に由来する構成単位を含み、

前記構成単位(U3)のうちの30質量%以上の構成単位は、Tgが50℃以上の単量体に由来するものである重合性含有組成物。



[式中、R³²は有機酸残基を表し、Mは2価の金属原子を表す。]

[10] 固形分55%におけるガードナー粘度がZ以下である、[1]~[9]のいずれか一項に記載の重合体含有組成物。

〔１１〕〔１〕～〔１０〕のいずれか一項に記載の重合体含有組成物を含む、防汚塗料組成物。

〔１２〕防汚剤をさらに含む、〔１１〕の防汚塗料組成物。

〔１３〕前記防汚剤が、亜酸化銅、４－ブロモ－２－（４－クロロフェニル）－５－（トリフルオロメチル）－１Ｈ－ピロール－３－カルボニトリル、ピリジン－トリフェニルボラン、ピリチオン亜鉛、ピリチオン銅およびメデトミジンからなる群より選ばれる１つ以上の化合物である、〔１２〕に記載の防汚塗料組成物。

〔１４〕前記（メタ）アクリル系共重合体（Ａ－１）および前記（メタ）アクリル系共重合体（Ａ－２）、ならびに前記ビニル系ポリマー（Ｂ）以外の熱可塑性樹脂を含む、〔１１〕～〔１３〕のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

〔１５〕塗料固形分が６０％以上である、〔１１〕～〔１４〕のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

発明の効果

〔０００８〕 本発明によれば、塗膜硬度および塗膜物性に優れ、長期的な防汚効果を発現するのに適切な消耗度を有する塗膜を形成でき、かつ粘度が高すぎずＶＯＣ含有量を低くすることができる防汚塗料組成物、およびその防汚塗料組成物を得るために好適な重合体含有組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

〔０００９〕 以下、本発明の好ましい実施の形態について説明するが、本発明はそれらの形態のみに限定されるものではない。

〔００１０〕 以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートおよびメタクリレートの総称であり、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸とメタクリル酸の総称であり、「（メタ）アクリロイル基」は、アクリロイル基とメタクリロイル基の総称であり、「（メタ）アクリロニトリル」は、アクリ

ロニトリルとメタクリロニトリルの総称であり、「(メタ)アクリルアミド」は、アクリルアミドとメタクリルアミドの総称である。

「(メタ)アクリル系共重合体」は、構成単位の少なくとも一部が(メタ)アクリル系単量体に由来する構成単位である共重合体を意味する。(メタ)アクリル系共重合体は、(メタ)アクリル系単量体以外の単量体(たとえばスチレン等のビニル系単量体)に由来する構成単位をさらに有していてもよい。

「(メタ)アクリル系単量体」は、(メタ)アクリロイル基を有する単量体を意味する。

「VOC」とは、常温常圧で容易に揮発する有機化合物(揮発性有機化合物)を意味する。

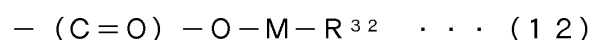
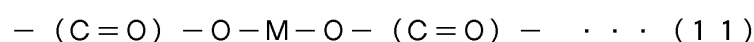
[0011] [重合体含有組成物]

以下、本発明の重合体含有組成物の第一の態様について詳述する。

本発明の重合体含有組成物の第一の態様は、(メタ)アクリル系共重合体(A-1)を含む。

[0012] <(メタ)アクリル系共重合体(A-1)>

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)は、下記式(11)で示される構成単位(U11)または下記式(12)で示される構成単位(U12)を含み、かつ、重量平均分子量が1000~5000である。

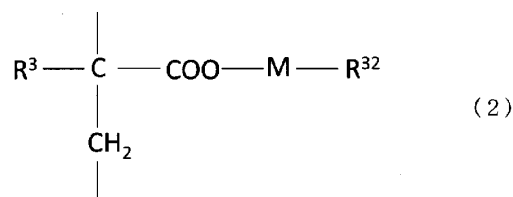
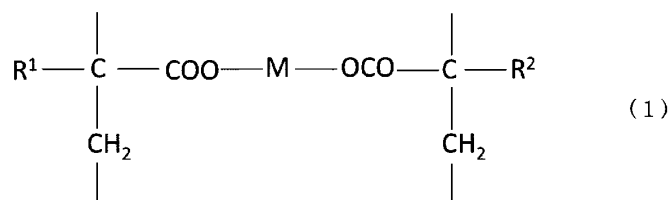


[式中、 R^{32} は有機酸残基を表し、Mは2価の金属原子を表す。]

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)は、Mで表される2価の金属原子とイオン結合する、カルボキシレートを持つ構成単位を有することにより、自己研磨性が発現する。

[0013] 構成単位(U11)としては、下記式(1)で示される構成単位(U1)が好ましく、構成単位(U12)としては、下記式(2)で示される構成単位(U2)が好ましい。

[0014] [化1]



[式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して水素原子又はメチル基を表し、 R^{32} は有機酸残基を表し、 M は2価の金属原子を表す。]

[0015] (構成単位 (U 1 1) および構成単位 (U 1 2))

(メタ) アクリル系共重合体 (A-1) に含まれる、構成単位 (U 1 1) および構成単位 (U 1 2) から選ばれる構成単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0016] 上記式 (1 1) および式 (1) 中、 M で表される2価の金属原子としては、塗膜の耐水性が良好になる点から、 Zn 、 Cu 、 Mg または Ca が好ましく、 Zn または Cu がより好ましい。

[0017] 上記式 (1 1) で表される構成単位 (U 1 1) を誘導する単量体 (u 1 1) もしくは上記式 (1) で表される構成単位 (U 1) を誘導する単量体 (u 1) としては、たとえば以下のものが挙げられる。

アクリル酸亜鉛 [$(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2\text{Zn}$]、メタクリル酸亜鉛 [$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{Zn}$]、アクリル酸銅 [$(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2\text{Cu}$]、メタクリル酸銅 [$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{Cu}$]、アクリル酸マグネシウム [$(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2\text{Mg}$]、メタクリル酸マグネシウム [$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{Mg}$]、アクリル酸カルシウム [$(\text{CH}_2=\text{CHCOO})_2\text{Ca}$]、メタクリル酸カルシウム [$(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{Ca}$]

$_{3})\text{COO})_2\text{Ca}]$ 等。

[0018] なかでも、得られる(メタ)アクリル系共重合体(A-1)を含む塗膜の耐水性の点から、(メタ)アクリル酸亜鉛、(メタ)アクリル酸銅が好ましい。

これらはいずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0019] 上記式(12)および式(2)中、Mで表される2価の金属原子としては、塗膜の耐水性が良好になる点から、ZnまたはCuが好ましい。

[0020] R^{32} で表される有機酸残基は、有機酸からプロトン1つを除いた残りの部分(たとえば、有機カルボン酸におけるカルボキシル基のプロトンを除いた残りの部分)を言う。有機酸の残りの部分の、除かれたプロトンが結合していた原子が、Mで表される2価の金属原子とイオン結合している。

有機酸としては、カルボン酸が好ましく、たとえばモノクロル酢酸、モノフルオロ酢酸、酢酸、プロピオン酸、オクチル酸、パーサチック酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、クレソチン酸、 α -ナフトエ酸、 β -ナフトエ酸、安息香酸、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、キノリンカルボン酸、ニトロ安息香酸、ニトロナフタレンカルボン酸、ピルビン酸、ナフテン酸、アビエチン酸、水添アビエチン酸等のモノカルボン酸等が挙げられる。

なかでも、長期にわたりクラックや剥離を防止できる耐久性の高い塗膜が得られる点で、炭素数1~20の脂肪酸(脂肪族モノカルボン酸)が好ましい。

[0021] 上記式(12)で表される構成単位(U12)を誘導する単量体(u12)もしくは上記式(2)で表される構成単位(U2)を誘導する単量体(u2)としては、たとえば以下のものが挙げられる。

モノクロル酢酸マグネシウム(メタ)アクリレート、モノクロル酢酸カルシウム(メタ)アクリレート、モノクロル酢酸亜鉛(メタ)アクリレート、モノクロル酢酸銅(メタ)アクリレート等のモノクロル酢酸金属(メタ)ア

クリレート；

モノフルオロ酢酸マグネシウム（メタ）アクリレート、モノフルオロ酢酸カルシウム（メタ）アクリレート、モノフルオロ酢酸亜鉛（メタ）アクリレート、モノフルオロ酢酸銅（メタ）アクリレート等のモノフルオロ酢酸金属（メタ）アクリレート；

酢酸マグネシウム（メタ）アクリレート、酢酸カルシウム（メタ）アクリレート、酢酸亜鉛（メタ）アクリレート、酢酸銅（メタ）アクリレート等の酢酸金属（メタ）アクリレート；

プロピオン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、プロピオン酸カルシウム（メタ）アクリレート、プロピオン酸亜鉛（メタ）アクリレート、プロピオン酸銅（メタ）アクリレート等のプロピオン酸金属（メタ）アクリレート；

オクチル酸マグネシウム（メタ）アクリレート、オクチル酸カルシウム（メタ）アクリレート、オクチル酸亜鉛（メタ）アクリレート、オクチル酸銅（メタ）アクリレート等のオクチル酸金属（メタ）アクリレート；

バーサチック酸マグネシウム（メタ）アクリレート、バーサチック酸カルシウム（メタ）アクリレート、バーサチック酸亜鉛（メタ）アクリレート、バーサチック酸銅（メタ）アクリレート等のバーサチック酸金属（メタ）アクリレート；

イソステアリン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、イソステアリン酸カルシウム（メタ）アクリレート、イソステアリン酸亜鉛（メタ）アクリレート、イソステアリン酸銅（メタ）アクリレート等のイソステアリン酸金属（メタ）アクリレート；

パルミチン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、パルミチン酸カルシウム（メタ）アクリレート、パルミチン酸亜鉛（メタ）アクリレート、パルミチン酸銅（メタ）アクリレート等のパルミチン酸金属（メタ）アクリレート；

クレソチン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、クレソチン酸カルシウ

ム（メタ）アクリレート、クレソチン酸亜鉛（メタ）アクリレート、クレソチン酸銅（メタ）アクリレート等のクレソチン酸金属（メタ）アクリレート；

α -ナフトエ酸マグネシウム（メタ）アクリレート、 α -ナフトエ酸カルシウム（メタ）アクリレート、 α -ナフトエ酸亜鉛（メタ）アクリレート、 α -ナフトエ酸銅（メタ）アクリレート等の α -ナフトエ酸金属（メタ）アクリレート；

β -ナフトエ酸マグネシウム（メタ）アクリレート、 β -ナフトエ酸カルシウム（メタ）アクリレート、 β -ナフトエ酸亜鉛（メタ）アクリレート、 β -ナフトエ酸銅（メタ）アクリレート等の β -ナフトエ酸金属（メタ）アクリレート；

安息香酸マグネシウム（メタ）アクリレート、安息香酸カルシウム（メタ）アクリレート、安息香酸亜鉛（メタ）アクリレート、安息香酸銅（メタ）アクリレート等の安息香酸金属（メタ）アクリレート；

2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸マグネシウム（メタ）アクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸カルシウム（メタ）アクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸亜鉛（メタ）アクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸銅（メタ）アクリレート等の2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸金属（メタ）アクリレート；

2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸マグネシウム（メタ）アクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸カルシウム（メタ）アクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸亜鉛（メタ）アクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸銅（メタ）アクリレート等の2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸金属（メタ）アクリレート；

キノリンカルボン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、キノリンカルボン酸カルシウム（メタ）アクリレート、キノリンカルボン酸亜鉛（メタ）アクリレート、キノリンカルボン酸銅（メタ）アクリレート等のキノリンカルボン酸金属（メタ）アクリレート；

ニトロ安息香酸マグネシウム（メタ）アクリレート、ニトロ安息香酸カルシウム（メタ）アクリレート、ニトロ安息香酸亜鉛（メタ）アクリレート、ニトロ安息香酸銅（メタ）アクリレート等のニトロ安息香酸金属（メタ）アクリレート；

ニトロナフタレンカルボン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸カルシウム（メタ）アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸亜鉛（メタ）アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸銅（メタ）アクリレート等のニトロナフタレンカルボン酸金属（メタ）アクリレート；

ピルビン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、ピルビン酸カルシウム（メタ）アクリレート、ピルビン酸亜鉛（メタ）アクリレート、ピルビン酸銅（メタ）アクリレート等のピルビン酸金属（メタ）アクリレート等。

[0022] なかでも、得られる共重合体（A-1）を含む塗膜の耐水性の点から、Mで表される2価の金属原子が亜鉛または銅である単量体であることが好ましい。

これらはいずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0023] （メタ）アクリル系共重合体（A-1）は、構成単位（U11）と構成単位（U12）との両方を含有することもできる。すなわち、（メタ）アクリル系共重合体（A-1）は、単量体（u11）に由来する構成単位と、単量体（u12）に由来する構成単位とを有することができる。

（メタ）アクリル系共重合体（A-1）が、構成単位（U11）と構成単位（U12）との両方を含有している場合、（メタ）アクリル系共重合体（A-1）中、単量体（u11）に由来する構成単位（U11）と単量体（u12）に由来する構成単位（U12）との比率（モル比）は、構成単位（U11）／構成単位（U12）＝10／90～90／10が好ましく、20／80～80／20がより好ましく、30／70～70／30がさらに好ましい。

この比率が前記上限値以下であると、(メタ)アクリル系共重合体(A-1)を含む重合体組成物の粘度が下がる傾向にあり、前記下限値以上であると、塗膜の自己研磨性が長期にわたって維持される傾向にある。

[0024] 以下、単量体(u 1 1)と単量体(u 1 2)を合わせて、金属含有重合性単量体(u)とすることがある。

[0025] (構成単位(U 3))

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)は、構成単位(U 1 1)および構成単位(U 1 2)以外に、構成単位(U 3)をさらに含むことが好ましい。構成単位(U 3)は、1種の単量体に由来する1種の構成単位でもよく、2種以上の単量体に由来する2種以上の構成単位であってもよい。

[0026] 構成単位(U 3)を誘導する単量体(u 3)としては、構成単位(U 1 1)を誘導する単量体(u 1 1)および構成単位(U 1 2)を誘導する単量体(u 1 2)と共重合可能なものであれば特に限定されず、たとえば以下のものが挙げられる。

置換または未置換のアルキル(メタ)アクリレート[たとえば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、1-メチル-2-メトキシエチル(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、3-メチル-3-メトキシブチル(メタ)アクリレート]、置換または未置換のアラルキル(メタ)アクリレート[たとえば、ベンジル(メタ)アクリレート、m-メトキシフェニルエチル(メタ)アクリレート、p-メトキシフェニルエチル(メタ)アクリレート]、置換または未置換のアリール(メタ)アクリレート[たとえば、フェニル(メタ)アクリレート、m-メトキシフェニル(メタ)アクリレート、p-メトキシフェニル(メタ)アクリレ

ート、 α -メトキシフェニルエチル（メタ）アクリレート]、置換または未置換の脂環式（メタ）アクリレート [たとえば、イソボルニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチル（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート] 等の疎水基含有（メタ）アクリル酸エステル単量体；

2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-（2-エチルヘキサオキシ）エチル（メタ）アクリレート等のオキシエチレン基含有（メタ）アクリル酸エステル単量体；

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル単量体；

メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールアリルエーテル、ブトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、ブトキシポリプロピレングリコールアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールアリルエーテル、ブトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールアリルエーテル等の末端アルコキシアリル化ポリエーテル単量体；

（メタ）アクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸3,4-エポキシブチル等のエポキシ基含有ビニル単量体；

ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド等の第一級または第二級アミノ基含有ビニル単量体；

ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メ

ジフェニルシリル-*n*-ブチルフマレート等のオルガノシリル基含有ビニル単量体；

無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有ビニル単量体；

メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチル、シトラコン酸モノエチル、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、コハク酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、コハク酸モノヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、マレイン酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、マレイン酸モノヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のカルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体；

ジメチルマレート、ジブチルマレート、ジメチルフマレート、ジブチルフマレート、ジブチルイタコネート、ジパーフルオロシクロヘキシルマレート等の不飽和ジカルボン酸ジエステル単量体；

アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル単量体；

アルキルビニルエーテル〔たとえば、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等〕、シクロアルキルビニルエーテル〔たとえば、シクロヘキシルビニルエーテル等〕等のビニルエーテル単量体；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル単量体；

スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体

;

塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン等のハロゲン化オレフィン；

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリル、ポリプロピレングリコールジアリルエーテル等の多官能単量体等。

[0027] なかでも、（メタ）アクリル系共重合体（A－1）を高固形分でも低粘度のものとしやすい点から、エチレン性不飽和結合を1つ有する単官能単量体であることが好ましい。

これらは1種または2種以上を必要に応じて適宜選択して使用することができる。

[0028] 構成単位（U3）は、（メタ）アクリル系共重合体（A－1）を含む塗膜の物性や耐水性、低分子量領域での長期の自己研磨性とをバランスよく良好にすることができる点で、置換または未置換の脂環式官能基を有する単量体（u3－1）に由来する構成単位を含むことが好ましい。

置換または未置換の脂環式官能基を有する単量体（u3－1）を含む場合、その含有量は構成単位（U3）を誘導する単量体（u3）の総質量（100質量％）のうちの、2～50質量％であることが好ましく、5～40質量％がより好ましく、10～35質量％がさらに好ましい。

[0029] また、盤木性が良好となるため、構成単位（U3）の総質量（100質量

%)のうちの30質量%以上、好ましくは35～90質量%、さらに好ましくは40～80質量%の構成単位は、T_gが50℃以上の単量体に由来するものであることが好ましい。

構成単位(U3)を誘導する重合性単量体のうち、T_gが50℃以上の単量体としては、たとえば以下のものが挙げられる。

置換または未置換のアルキルメタクリレート[たとえば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、i-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート]、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、置換または未置換の脂環式(メタ)アクリレート[たとえば、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート]、パーフルオロオクチルメタクリレート、パーフルオロシクロヘキシルメタクリレート等の疎水基含有メタクリル酸エステル単量体；

2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル単量体；

スチレン；

等、後述のPOLYMER HANDBOOK FOURTH EDITIONに記載の重合性単量体を使用できる。

[0030] なかでも、耐水性と共重合性の点から、置換または未置換のアルキルメタクリレート、置換または未置換の脂環式(メタ)アクリレートが好ましい。

これらは1種または2種以上を必要に応じて適宜選択して使用することができる。

[0031] (各構成単位の含有量)

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)中、構成単位(U11)と構成単位(U12)の合計の含有量は、全構成単位の合計(100質量%)に対し、1～40質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。

構成単位(U11)と構成単位(U12)の合計の含有量が前記下限値以上であれば、形成される(メタ)アクリル系共重合体(A-1)を含む塗膜の長期自己研磨性がより優れ、前記上限値以下であれば、重合体含有組成物の

やこれを含む防汚塗料組成物の貯蔵安定性、形成される塗膜の密着性、海水中での耐水性、および硬度と耐クラック性のバランスが向上する傾向にある。

- [0032] (メタ)アクリル系共重合体(A-1)中、構成単位(U3)の含有量は、全構成単位の合計(100質量%)に対し、60~99質量%が好ましく、70~95質量%がより好ましい。

構成単位(U3)の含有量が前記下限値以上であれば、形成される塗膜の硬度、海水中での耐水性および密着性がより優れ、前記上限値以下であれば、重合体含有組成物やこれを含む防汚塗料組成物の貯蔵安定性がより優れる。

- [0033] (メタ)アクリル系共重合体(A-1)が、置換または未置換の脂環式官能基を有する単量体(u3-1)に由来する構成単位を含む場合、(メタ)アクリル系共重合体(A-1)中、単量体(u3-1)に由来する構成単位の含有量は、全構成単位の合計(100質量%)に対し、2~40質量%が好ましく、5~30質量%がより好ましい。

単量体(u3-1)に由来する構成単位の含有量が前記下限値以上であれば、耐水性と低分子量領域での自己研磨性とをバランスよく良好にすることができ、前記上限値以下であれば、自己研磨性が十分で、防汚性能が良好となる。

- [0034] なお、構成単位(U11)および構成単位(U12)の合計の含有量と、構成単位(U3)の含有量との合計は、全構成単位の合計(100質量%)に対し、100質量%である。

共重合体(A)中の各構成単位の含有量(質量%)は、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴スペクトル法等の公知の方法により測定できる。

- [0035] ((メタ)アクリル系共重合体(A-1)の特性)

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の重量平均分子量(Mw)は、1,000~5,000であり、1,500~4,600がより好ましい。

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の重量平均分子量が前記上限値以下であれば、高固形分でも低粘度の重合体含有組成物や防汚塗料組成物が得られやすい。したがって、塗料固形分が高く、溶剤として環境等への影響から低減が求められているVOCの量が低い、重合体含有組成物や防汚塗料組成物が得られやすい。また、(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の重量平均分子量が前記上限値以下であれば、形成される塗膜の防汚性が優れる。

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の重量平均分子量が前記下限値以上であれば、形成される塗膜の硬度、耐久性がより優れる。

[0036] (メタ)アクリル系共重合体(A-1)の数平均分子量(M_n)は、500~2,500が好ましく、750~2,000がより好ましい。

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の多分散度(M_w/M_n)は、1.5~5.0が好ましく、2.2~3.0がより好ましい。

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)はそれぞれ、ゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)により、ポリスチレンを基準樹脂として測定する。

[0037] (メタ)アクリル系共重合体(A-1)の酸価は、35mg KOH/g以上であることが好ましく、40~180mg KOH/gがより好ましく、50~120mg KOH/gがさらに好ましい。

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の酸価が前記下限値以上であれば、最適な消耗度を得られる傾向にあり、前記上限値以下であれば、耐水性が良好になる傾向がある。

[0038] (メタ)アクリル系共重合体(A-1)の酸価は、以下のように算出する。

測定試料約0.5gをビーカーに精秤し(A(g))、トルエン/95%エタノール溶液50mLを加える。フェノールフタレイン数滴を加え、0.5Mの水酸化カリウム溶液にて滴定する(滴定量=B(mL))、水酸化カリウム溶液の力価=f)。ブランク測定を同様に行い(滴定量=C(mL))、以下の式に従って算出する。

酸価 (mg KOH/g) = { (B - C) × 0.2 × 56.11 × f } / A
 / 固形分

[0039] 本発明の重合体含有組成物の第一の態様は、1種の(メタ)アクリル系共重合体(A-1)を含んでいてもよく、2種以上の(メタ)アクリル系共重合体(A-1)を含んでいてもよい。

[0040] 本発明の重合体含有組成物の第一態様における、(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の含有量は、重合体含有組成物の全量(100質量%)に対し、85質量%以下であることが好ましく、10~80質量%がより好ましく、30~75質量%がさらに好ましく、55~75質量%が特に好ましい。重合体含有組成物中の(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の含有量が前記上限値以下であれば、耐水性、塗膜硬度等に優れる塗膜を得ることができ、前記下限値以上であれば、VOC含有量の少ない防汚塗料組成物を容易に得ることができる。

[0041] ((メタ)アクリル系共重合体(A-1)の製造方法)

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の製造方法としては、以下の方法1および方法2を含む公知の方法を挙げることができる。

(方法1) 金属含有重合性単量体を含む単量体の混合物を共重合する方法。

(方法2) 高酸価樹脂に金属を付加する方法。

[0042] 方法1は、単量体(u11)および/または単量体(u12)と、必要に応じて単量体(u3)とを、公知の方法によって共重合させる製造法である。

方法2は、カルボキシル基を含有する重合性単量体を含む単量体の混合物を、公知の方法によって重合し、次いで酸化亜鉛などの金属酸化物と反応させる製造法である。

[0043] なかでも、(メタ)アクリル系共重合体(A-1)を含む塗料が、優れた貯蔵安定性を有し、当該塗料から得られた防汚塗膜が長期にわたり安定した自己研磨性を維持できる点で、方法1により(メタ)アクリル系共重合体(A-1)を製造することが好ましい。

[0044] 方法1および方法2においては、たとえば溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などの公知の重合方法を適用することができる。生産性、塗装性能の点で溶液重合法が好ましい場合がある。

[0045] ・単量体

(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の製造に用いる重合性単量体は、公知の方法により製造した重合性単量体であってもよく、市販の重合性単量体であってもよい。

[0046] 単量体(u11)は、たとえば、式(11)中のMに対応する金属元素を含む無機金属化合物と、(メタ)アクリル酸等のカルボン酸含有重合性モノマーとを、溶剤等の希釈剤またはエチレン性不飽和モノマー等の重合性不飽和基を有する反応性希釈剤中で反応させる方法により得られる。この方法で得られる単量体(u11)を含有する混合物は、溶剤や他の単量体との相溶性に優れ、重合を容易に行うことができる。

単量体(u11)を得る反応は、水の存在下で行うことが好ましく、反応物中の水の含有量を0.01~30質量%の範囲とすることが好ましい。

前記無機金属化合物としては、たとえばZn、Cu、MgおよびCaから選ばれる金属の酸化物、水酸化物、塩化物などが挙げられる。

[0047] 単量体(u12)は、たとえば、式(12)中のMに対応する金属元素を含む無機金属化合物と、(メタ)アクリル酸等のカルボン酸含有重合性モノマーと、式(12)中の有機酸残基 R^{32} に対応する有機酸とを、溶剤等の希釈剤またはエチレン性不飽和モノマー等の重合性不飽和基を有する反応性希釈剤中で反応させる方法により得られる。

前記無機金属化合物としては、単量体(u11)を得るための無機金属化合物と同様のものが挙げられる。

[0048] 単量体(u11)と単量体(u12)とを含有する単量体の混合物は、式(11)、式(12)中のMに対応する金属元素を含む無機金属化合物と、(メタ)アクリル酸等のカルボン酸含有重合性モノマーと、式(12)中の有機酸残基 R^{32} に対応する有機酸とを、溶剤等の希釈剤またはエチレン性不

飽和モノマー等の重合性不飽和基を有する反応性希釈剤中で反応する方法等により得られる。

その際、式(12)中の有機酸残基 R^{32} に対応する有機酸の使用量は、無機金属化合物に対して0.01～3倍モルであることが好ましく、0.01～0.95倍モルがより好ましく、0.1～0.7倍モルがさらに好ましい。

式(12)中の有機酸残基 R^{32} に対応する有機酸の使用量が前記下限値以上であれば、単量体(u11)と単量体(u12)とを含有する単量体の混合物の製造工程において固体の析出が抑制されると共に、得られる塗膜の自己研磨性、耐クラック性がより良好となり、前記上限値以下であれば、得られる塗膜の防汚性がより長期間維持される傾向にある。

[0049] ・ 溶剤

重合もしくは共重合、または反応の際の希釈に用いる溶剤としては、後述する、重合体含有組成物に含まれる溶剤(S)として挙げたものを挙げることができる。なお、(メタ)アクリル系共重合体(A-1)を製造する際の安定性が良好となるため、アルコール類を含むことが好ましい。

重合もしくは共重合に用いる溶剤と、反応の際の希釈に用いる溶剤とは、同じであってもよく、異なってもよい。

[0050] ・ 重合もしくは共重合

重合もしくは共重合を行うに当たっては、公知の重合開始剤を用いて、公知の方法で行えばよい。たとえば、溶剤中、単量体(u11)および／または単量体(u12)と、必要に応じて単量体(u3)とからなる単量体の混合物を、ラジカル重合開始剤の存在下に、60～180℃の反応温度で、2～14時間反応させる方法が挙げられる。この際、必要に応じて連鎖移動剤を用いてもよい。

[0051] ・ ラジカル重合開始剤

ラジカル重合開始剤としては、公知のものを使用できる。たとえば、2,2-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバ

レロニトリル)、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)等のアゾ系化合物;過酸化ラウリル、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、ラウリルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオクトエート等の有機過酸化物;等が挙げられる。

重合開始剤の含有量は、特に限定されず、適宜設定することができる。

[0052] ・連鎖移動剤

連鎖移動剤としては、公知のものを使用できる。たとえば、*n*-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、コバルト連鎖移動剤、チオグリコール酸オクチル等のチオグリコール酸エステル類、 α -メチルスチレンダイマー、テルピノレン等が挙げられる。

連鎖移動剤の含有量は、特に限定されず、適宜設定することができる。

[0053] <ビニル系ポリマー (B)>

本発明の重合体含有組成物の第一の態様は、(メタ)アクリル系共重合体(A-1)に加えて、ビニル系ポリマー(B)を含んでいてもよい。

ビニル系ポリマー(B)の酸価は25mg KOH/g未満であり、数平均分子量(M_n)は2,000~20,000であり、(メタ)アクリル系共重合体(A-1)とは異なるポリマーである。

[0054] ビニル系ポリマー(B)の酸価は25mg KOH/g未満であり、20mg KOH/g未満が好ましく、15mg KOH/g以下がより好ましく、10mg KOH/g以下がさらに好ましい。

ビニル系ポリマー(B)の酸価が前記上限値以下であれば、耐水性が良好で塗膜硬度が十分であり、長期にわたって耐久性と防汚性能が持続する。

なお、ビニル系ポリマー(B)の酸価は、(メタ)アクリル系共重合体(A-1)の酸価と同様にして測定する。

[0055] ビニル系ポリマー(B)の数平均分子量(M_n)は2,000~20,000であり、2,500~10,000が好ましく、3,000~8,000がより好ましい。

ビニル系ポリマー（Ｂ）の数平均分子量（ M_n ）が前記下限値以上であれば、塗膜の自己研磨性と塗膜硬度が良好となり、前記上限値以下であれば、低ＶＯＣ化が可能になる。

[0056] ビニル系ポリマー（Ｂ）の T_g は 20°C 以上であることが好ましく、 35°C 以上であることがより好ましい。また、 120°C 以下であることが好ましく、 105°C 以下であることがより好ましい。すなわち、 20°C 以上 120° 以下であることが好ましく、 35°C 以上 105° 以下であることがより好ましい。

ビニル系ポリマー（Ｂ）の T_g が前記範囲内にあれば、塗膜硬度や耐水性が向上する傾向にある。

T_g （ガラス転移温度）は、下記式（１）より算出される絶対温度（Ｋ）を摂氏（ $^{\circ}\text{C}$ ）に換算した値である。

$$1/T_g = \sum (w_i / T_{g_i}) \cdots (1)$$

式（１）において、 w_i はビニル系ポリマー（Ｂ）の構成単位を誘導するエチレン性不飽和モノマー i の質量分率を表し、 T_{g_i} はビニル系ポリマー（Ｂ）の構成単位を誘導するエチレン性不飽和モノマー i の重合体、すなわちホモポリマーのガラス転移温度を表し、式（１）中の T_g および T_{g_i} は、絶対温度（Ｋ）で表した値である。また、 T_{g_i} は、「ポリマーハンドブック第４版（POLYMER HANDBOOK、FOURTH EDITION）、J. Brandrupら、Vol/p. 193～253」に記載されている値を用いる。

[0057] ビニル系ポリマー（Ｂ）は、ある態様として、（メタ）アクリル系共重合体（Ａ－１）において説明した構成単位（Ｕ３）を構成単位とする。ビニル系ポリマー（Ｂ）に含まれる構成単位は、１種の重合性単量体に由来する１種構成単位であってもよく、２種以上の重合性単量体に由来する２種以上の構成単位であってもよい。

[0058] また、ビニル系ポリマー（Ｂ）は、別の態様として、以下のエチレン性不飽和モノマーから選ばれる１種または２種以上の重合性単量体を重合または

共重合して得ることができる。上記のエチレン性不飽和モノマーとしては、たとえば以下のものが挙げられる。

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ラウリル（メタ）アクリレート、*n*-ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル；（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルコハク酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等のカルボキシル基含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有ビニル系モノマー；（メタ）アクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸3,4-エポキシブチル等のエポキシ基含有ビニル系モノマー；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリル酸エステル系のビニル系モノマー；（メタ）アクリルアミド、*N*-*t*-ブチル（メタ）アクリルアミド、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、*N*-メトキシメチル（メタ）

）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等のアミド基を含有するビニル系モノマー；ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等の複素環系塩基性モノマー、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系モノマー、メトキシエチレングリコールアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールアリルエーテル、ブトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、ブトキシポリプロピレングリコールアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールアリルエーテル、ブトキシポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールアリルエーテル等の末端アルコキシアリル化ポリエーテルモノマー、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリル、ポリプロピレングリコールジアリルエーテル等の多官能モノマーを挙げることができる。

また、構成単位（U 1 1）および構成単位（U 1 2）から選ばれる構成単位を、1種または2種以上含むこともできる。

[0059] なかでも、他のエチレン性不飽和モノマーとの共重合性が良好であるという点で、（メタ）アクリル酸エステルが好ましい。

これらは1種または2種以上を必要に応じて適宜選択して使用することができる。

[0060] 本発明の重合体含有組成物の第一の態様が、ビニル系ポリマー（Ｂ）を含む場合、（メタ）アクリル系共重合体（Ａ－１）とビニル系ポリマー（Ｂ）との含有比率は、質量比で、９８：２～７０：３０であることが好ましく、９５：５～７５：２５がより好ましい。

ビニル系ポリマー（Ｂ）が前記下限値以上含有されていれば、塗膜の耐水性と塗膜硬度が良好となり、前記上限値以下含有されていれば、塗膜の自己研磨性が良好となる傾向にある。

[0061] （ビニル系ポリマー（Ｂ）の製造方法）

ビニル系ポリマー（Ｂ）は、構成単位に応じた単量体を選択して、前述の（メタ）アクリル系共重合体（Ａ－１）の製造方法と同様の方法にて製造することができる。

低ＶＯＣ化の観点からは、固形で回収可能な懸濁重合法が好ましい。また、ガラス転移点の低いビニル系ポリマー（Ｂ）を製造する観点からは、溶液重合法が好ましい。

[0062] 懸濁重合は公知の方法で行えばよく、分散剤を含む水に、構成単位に応じて選択された１種または２種以上の単量体、連鎖移動剤、重合開始剤を添加し、懸濁化させ、その水性懸濁液を加熱することにより重合反応を進行させ、重合後の水性懸濁液を濾過、洗浄、脱水、乾燥する。

分散剤としては、たとえば、ポリ（メタ）アクリル酸アルカリ金属塩、（メタ）アクリル酸と（メタ）アクリル酸メチルの共重合物のアルカリ金属塩、ケン化度７０～１００％のポリビニルアルコール、メチルセルロース等が使用できる。なお、水性懸濁液の分散安定性向上を目的として、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マンガン等の電解質を使用しても良い。

連鎖移動剤としては、たとえば、前述のメルカプタン類、チオグリコール酸エステル類、 α -メチルスチレンダイマー、テルピノレンのほか、ビス（ボロンジフルオロジフェニルグリオキシメイト）コバルト（Ⅱ）等のコバルト錯体が挙げられる。これらは１種を単独でまたは２種以上を併用して使用することができる。

なかでも、臭気が少なく、低分子量化が少量の添加量で可能なコバルト錯体が好ましい。

[0063] <溶剤 (S)>

本発明の重合体含有組成物は、さらに溶剤 (S) を含んでもよい。

溶剤 (S) としては、(メタ) アクリル系共重合体 (A-1) を溶解できるものであれば特に限定されず、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の一価アルコール類；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール等の多価アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等のケトン類；メチルエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等のグリコールエーテル類；エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテート類；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン等の脂肪族系炭化水素類；トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等の芳香族系炭化水素類；等が挙げられる。これらはいずれか1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いることができる。

溶剤 (S) の含有量は、重合体含有組成物の全量 (100質量%) に対し、20～55質量%であることが好ましく、30～45質量%がより好ましい。

[0064] <他の成分 (Z-1)>

本発明の重合体含有組成物は、(メタ) アクリル系共重合体 (A-1)、ビニル系ポリマー (B) および溶剤 (S) 以外の他の成分 (Z-1) をさらに含んでもよい。

他の成分（Z-1）としては、たとえば、後述する防汚塗料組成物における他の成分（Z-2）と同様のものが挙げられる。

他の成分（Z-1）の含有量は、（メタ）アクリル系共重合体（A-1）100質量部に対して200質量部以下が好ましく、0質量部であってもよい。

[0065] ＜重合体含有組成物の第一の態様の特性＞

（塗膜硬度（マルテンス硬さ））

本発明の重合体含有組成物の第一の態様は、当該組成物から得られる塗膜の硬度（マルテンス硬さ）が2.5 N/mm²以上である。

重合体含有組成物の塗膜硬度（マルテンス硬さ）は、3.0～40.0 N/mm²が好ましく、3.5～30.0 N/mm²がより好ましい。

重合体含有組成物の塗膜硬度（マルテンス硬さ）が前記下限値以上であれば、塗膜硬度および塗膜物性に優れ、長期的な防汚効果を発現するのに適切な消耗度を有する塗膜を形成でき、前記上限値以下であれば、耐クラック性が良好となる傾向にある。

[0066] 本発明において、重合体含有組成物の塗膜硬度（マルテンス硬さ）は、以下にしたがって測定する。

ガラス基板上に、500 μmアプリケーターを用いて重合体含有組成物を乾燥膜厚が80～150 μmとなるように塗布し、25℃で1週間乾燥させて、重合体含有組成物の塗膜が形成された試験板を得る。この試験板の塗膜について、25℃において、超微小硬度計（株式会社フィッシャー・インストルメンツ製、商品名：HM2000）により塗膜硬度（マルテンス硬さ）を測定する。

[0067] （粘度（ガードナー粘度））

本発明の重合体含有組成物の第一の態様は、少なくとも固形分55質量％における粘度が、ガードナー粘度でZ以下であることが好ましく、V以下が好ましく、S以下がより好ましい。

重合体含有組成物のガードナー粘度が前記上限値以下であれば、重合体含

有組成物に希釈のための溶剤を加えなくても、防汚剤等の配合や塗装を行うことができ、VOC含有量の少ない防汚塗料組成物が得られる。

重合体含有組成物の粘度の下限は特に限定されないが、塗装時の塗料タレ抑制の点では、ガードナー粘度でD以上が好ましい。

[0068] ガードナー粘度は、25℃においてガードナー気泡粘度計で測定される値である。

重合体含有組成物の粘度は、重合体含有組成物の固形分量（（メタ）アクリル系共重合体（A-1）およびこれ以外の成分の含有量）、（メタ）アクリル系共重合体（A-1）の重量平均分子量、ガラス転移温度、架橋構造の有無等によって調整できる。たとえば固形分量は、（メタ）アクリル系共重合体（A-1）の含有量が少ないほど、低粘度になる傾向がある。また、（メタ）アクリル系共重合体（A-1）の重量平均分子量が小さいほど、またはガラス転移温度が低いほど、低粘度になる傾向がある。

[0069] （固形分）

本発明の重合体含有組成物の第一の態様の固形分は、45～80質量%であることが好ましく、55～70質量%であることがより好ましい。

重合体含有組成物の固形分が前記下限値以上であれば、塗料粘度が下がり、塗料のVOCを下げることができ、前記上限値以下であれば、塗装に適した塗料粘度にすることができる。

[0070] 本発明において、固形分は以下にしたがって測定する。

測定試料0.50gをアルミニウム製の皿に測りとり、トルエン3mLをスポイトで加えて皿の底に一様に広げ、予備乾燥を行う。予備乾燥は、測定試料を皿全体にのばし、その後の本乾燥で溶剤を揮発させやすくするための処理である。予備乾燥では、70～80℃の水浴上で測定試料およびトルエンを加熱溶解させ、蒸発乾固させる。予備乾燥後、105℃の熱風乾燥機で2時間の本乾燥を行う。測定試料の予備乾燥前の質量（乾燥前質量）と、本乾燥後の質量（乾燥後質量）とから、以下の式により加熱残分を求め、その値を固形分とする。

加熱残分（質量％）＝乾燥後質量／乾燥前質量×１００

[0071] （溶解性パラメータ）

重合体含有組成物の溶解性パラメータ（以下、「ＳＰ値」ともいう。）は、 $11.1 \text{ (J} \cdot \text{cm}^3)^{1/2}$ 未満であることが好ましく、 $8.0 \sim 10.6 \text{ (J} \cdot \text{cm}^3)^{1/2}$ がより好ましく、 $8.5 \sim 10.1 \text{ (J} \cdot \text{cm}^3)^{1/2}$ がさらに好ましい。

（メタ）アクリル系共重合体（Ａ－１）の溶解性パラメータが前記下限値以上であれば、良好な消耗度が得られ、前記上限値以下であれば、長期で防汚性が良好となる。

[0072] ここで、ＳＰ値とは、溶解性の尺度となるものであり、本願においてＳＰ値は、次のようにして測定値から計算された値をいう。

測定試料０．５ｇ（固形分量）を２００ｍｌビーカーに計り取り、これに良溶媒であるアセトン１００ｍｌを加えて、マグネチックスターラーで３０分間攪拌する。

次に、１００ｍｌビーカーに、上記のアセトン溶解液を５ｍｌ測りとり、室温にて、攪拌しながら貧溶媒であるｎ－ヘプタンをビュレットを用いて滴下し、白濁するまでに要するｎ－ヘプタン量を測定する（これをＨ（ｍｌ）とする）。

また、１００ｍｌビーカーに、上記のアセトン溶解液を２０ｍｌ測りとり、同様にして、室温にて、攪拌しながら貧溶媒である脱イオン水をビュレットを用いて滴下し、白濁するまでに要する脱イオン水量を測定する（これをＷ（ｍｌ）とする）。

以下の式に、測定された値であるＨおよびＷを代入して、溶解性パラメータを求める。

溶解性パラメータ値＝

$$\{ [9.9 \times (1 - \alpha) + 7.4 \times \alpha] \times (\sqrt{\alpha}) + [9.9 \times (1 - \beta) + 23.4 \times \beta] \times (\sqrt{\beta}) \} / [(\sqrt{\alpha}) + (\sqrt{\beta})]$$

但し、 $\alpha = H / (H + 10)$ 、 $\beta = W / (W + 10)$ である。

なお、9.9はアセトンの溶解性パラメータ値、7.4はn-ヘプタンの溶解性パラメータ値、23.4は脱イオン水の溶解性パラメータ値に由来するものである（「ポリマーハンドブック第4版（POLYMER HANDBOOK、FOURTH EDITION）」、J. Brandrupら、V I I / p. 688～694」）。

[0073] 次に、本発明の重合体含有組成物の第二の態様について詳述する。

本発明の重合体含有組成物の第二の態様は、（メタ）アクリル系共重合体（A-2）を含む。

[0074] <（メタ）アクリル系共重合体（A-2）>

（メタ）アクリル系共重合体（A-2）は、前述の構成単位（U11）または構成単位（U12）を含み、かつ、重量平均分子量が1000～5000であり；さらに前述の構成単位（U3）を含み；構成単位（U3）は、置換または未置換の脂環式官能基を有する単量体（u3-1）に由来する構成単位を含み；構成単位（U3）の総質量（100質量%）のうちの30質量%以上、好ましくは35～90質量%、より好ましくは40～80質量%の構成単位は、Tgが50℃以上の単量体に由来するものである。

（メタ）アクリル系共重合体（A-2）のその他の各要件における好ましい範囲は、（メタ）アクリル系共重合体（A-1）と同様である。

（メタ）アクリル系共重合体（A-2）は、Mで表される2価の金属原子とイオン結合する、カルボキシレートを持つ構成単位を有することにより、自己研磨性が発現する。

[0075] <（メタ）アクリル系共重合体（A-2）以外の態様>

本発明の重合体含有組成物の第二の態様における、ビニル系ポリマー（B）、溶剤（S）、他の成分（Z-1）の態様は、本発明の重合体含有組成物の第一の態様と同様である。

[0076] <重合体含有組成物の第二の態様の特性>

本発明の重合体含有組成物の第二の態様は、当該組成物から得られる塗膜の硬度（マルテンズ硬さ）が2.5 N/mm²以上であることが好ましく、3

、 $0 \sim 40.0 \text{ N/mm}^2$ がより好ましく、 $3.5 \sim 30.0 \text{ N/mm}^2$ がさらに好ましい。

[0077] 本発明の重合体含有組成物の第二の態様の特性のうち、粘度（ガードナー粘度）、固形分、溶解性パラメータについては、本発明の重合体含有組成物の第一の態様と同様である。

[0078] <本発明の重合体含有組成物の使用>

本発明の重合体含有組成物（第一の態様および第二の態様を含む。）を含む塗膜は、（メタ）アクリル系共重合体（A-1）もしくは（メタ）アクリル系共重合体（A-2）（以下、（メタ）アクリル系共重合体（A-1）と（メタ）アクリル系共重合体（A-2）とを総称して、「（メタ）アクリル系共重合体（A）」とすることがある。）を含むため、自己研磨性を示す。すなわち、本発明の重合体含有組成物から得られる塗膜は、 $-(C=O)-O-M-O-(C=O)-$ および $-(C=O)-O-M-R^{32}$ のいずれか一方又は両方を含む構成単位を有しており、この状態では海水に溶解しないが、海水との接触によりこの構造が加水分解されてカルボキシ基が生成し、海水に溶解する。塗膜は表面が海水と接するため徐々に溶解し、表面更新（自己研磨）される。

[0079] 本発明の重合体含有組成物は、そのまま、または必要に応じて防汚剤等と混合して、防汚塗料組成物とすることができる。本発明の重合体含有組成物を含む防汚塗料組成物を含む塗膜も、自己研磨性を示す。この塗膜は海水中で表面更新され、防汚性を示す。特に防汚剤を含む場合、塗膜表面に常に防汚剤が露出し、優れた防汚効果が長期にわたって発揮される。

また、この塗膜は、硬度や耐水性に優れており、防汚効果の低下を招く塗膜の損傷や剥離が生じにくい。また、優れた防汚効果が長期にわたって安定的に発揮されるに最適な消耗度に調整できる。

[0080] また、本発明の重合体含有組成物は、（メタ）アクリル系共重合体（A）が低粘度であるため、防汚塗料組成物の製造時にさらに溶剤を加えなくても、塗装適性を有する防汚塗料組成物を得ることができる。また、防汚剤等を

加える場合に、溶剤を加えなくても防汚剤等と良好に混合できる。そのため、VOC含有量が少ない防汚塗料組成物を得ることができる。後述する本発明の防汚塗料組成物のVOC含有量は、たとえば420g/L以下である。

[0081] 本発明の重合体含有組成物は、防汚塗料組成物のほか、防曇塗料組成物等に用いることもできる。

[0082] [防汚塗料組成物]

本発明の防汚塗料組成物は、前述の本発明の重合体含有組成物を含む。したがって、(メタ)アクリル系共重合体(A)を含有し、必要に応じてビニル系ポリマー(B)、溶剤(S)および/または他の成分(Z-1)を含む。

[0083] <防汚剤(F)>

本発明の防汚塗料組成物は、防汚剤(F)をさらに含むことが好ましい。

防汚剤(F)としては、無機防汚剤、有機防汚剤等が挙げられ、要求性能に応じて1種または2種以上を適宜選択して使用することができる。

たとえば、亜酸化銅、チオシアン銅、銅粉末等の銅系防汚剤、他の金属(鉛、亜鉛、ニッケル等)の化合物、ジフェニルアミン等のアミン誘導体、ニトリル化合物、ベンゾチアゾール系化合物、マレイミド系化合物、ピリチオン亜鉛、ピリチオン銅等のピリジン系化合物等が挙げられる。

[0084] 防汚剤(F)として、より具体的には、4-ブromo-2-(4-クロロフェニル)-5-(トリフルオロメチル)-1H-ピロール-3-カルボニトリル、マンガニーズエチレンビスジチオカーバメイト、ジンクジメチルジチオカーバメイト、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、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、ロダン銅、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3(2H)-イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、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、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩(ピリチオ

ン亜鉛)、2-ピリジンチオール-1-オキシド銅塩(ピリチオン銅)、テトラメチルチウラムジサルファイド、Cu-10%Ni 固溶合金、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-(メチルスルホニル)ピリジン、3-ヨード-2-プロピニールブチルカーバメイト、ジヨードメチルパラトリスルホン、ビスジメチルジチオカルバモイルジンクエチレンビスジチオカーバメート、フェニル(ビスピリジル)ビスマスジクロライド、2-(4-チアゾリル)-ベンゾイミダゾール、メデトミジン、ピリジン-トリフェニルボラン等が挙げられる。

[0085] 防汚性能が良好である点で、亜酸化銅、4-ブロモ-2-(4-クロロフェニル)-5-(トリフルオロメチル)-1H-ピロール-3-カルボニトリル、ピリジン-トリフェニルボラン、ピリチオン亜鉛、ピリチオン銅およびメデトミジンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0086] また、亜酸化銅、4-ブロモ-2-(4-クロロフェニル)-5-(トリフルオロメチル)-1H-ピロール-3-カルボニトリル、ピリチオン亜鉛、ピリチオン銅およびメデトミジンからなる群から選ばれる少なくとも2種を組み合わせてもよい。

[0087] 本発明の防汚塗料組成物が防汚剤(F)を含有する場合、防汚塗料組成物中の防汚剤(F)の含有量は、特に制限されないが、(メタ)アクリル系共重合体(A)の含有量(100質量部)に対し、10~200質量部が好ましく、50~150質量部がより好ましい。

防汚塗料組成物における防汚剤(F)の含有量が前記下限値以上であれば、形成される塗膜の防汚効果がより優れ、前記上限値以下であれば、塗膜物性が優れる。

[0088] <他の成分(Z-2)>

本発明の防汚塗料組成物は、(メタ)アクリル系共重合体(A)および防汚剤(F)以外に、他の成分(Z-2)をさらに含んでもよい。他の成分(Z-2)は、本発明の重合体含有組成物に由来するもの(ビニル系ポリマー

(B)、溶剤(S)、他の成分(Z-1)を含む。)であってもよく、由来しないもの、すなわち防汚塗料組成物の製造時に配合されたものであってもよく、それらの混合物であってもよい。

本発明の防汚塗料組成物は、本発明の重合体含有組成物に由来しない溶剤、すなわち防汚塗料組成物の製造時に配合されたものを含んでもよい。

[0089] 本発明の防汚塗料組成物に含まれる他の成分(Z-2)としては、たとえば(メタ)アクリル系共重合体(A)以外の他の樹脂が挙げられる。

他の樹脂としては、構成単位(U11)および構成単位(U12)を有しない樹脂が挙げられ、たとえば熱可塑性樹脂等が挙げられる。

[0090] 本発明の防汚塗料組成物は、アクリル系共重合体(A)以外の熱可塑性樹脂をさらに含むことが好ましく、前記熱可塑性樹脂は、ビニル系ポリマー(B)以外の熱可塑性樹脂であることがさらに好ましい。防汚塗料組成物がアクリル系共重合体(A)以外の熱可塑性樹脂を含むと、耐クラック性や耐水性等の塗膜物性が向上する。

アクリル系共重合体(A)以外の熱可塑性樹脂としては、たとえば以下のものが挙げられる。

塩素化パラフィン；塩化ゴム、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン；ポリビニルエーテル；ポリプロピレンセバケート；部分水添ターフェニル；ポリ酢酸ビニル；(メタ)アクリル酸メチル系共重合体、(メタ)アクリル酸エチル系共重合体、(メタ)アクリル酸プロピル系共重合体、(メタ)アクリル酸ブチル系共重合体、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル系共重合体等のポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル；ポリエーテルポリオール；アルキド樹脂；ポリエステル樹脂；塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-プロピオン酸ビニル共重合体、塩化ビニル-イソブチルビニルエーテル共重合体、塩化ビニル-イソプロピルビニルエーテル共重合体、塩化ビニル-エチルビニルエーテル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；シリコンオイル；ワックス；ワックス以外の常温で固体の油脂、ひまし油等の常温で液体の油脂およびそれらの精製物；ワセリン；

流動パラフィン；ロジン、水添ロジン、ナフテン酸、脂肪酸およびこれらの2価金属塩；等。

ワックスとしては、たとえば、蜜蝋等の動物由来のワックス；植物由来のワックス；アמיד系ワックス等の半合成ワックス；酸化ポリエチレン系ワックス等の合成ワックス等が挙げられる。

上記のなかでも、塩素化パラフィン、ワックス、ポリビニルエーテル、ポリエーテルポリオール、ロジン、塩化ビニル-イソブチルビニルエーテル共重合体が好ましく、塩素化パラフィン、アמיד系ワックス、酸化ポリエチレン系ワックス、ポリビニルエーテル、ロジンおよび塩化ビニル-イソブチルビニルエーテル共重合体が特に好ましい。

これらの熱可塑性樹脂は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0091] 防汚塗料組成物に含まれる他の成分（Z-2）（ビニル系ポリマー（B）、溶剤（S）、他の成分（Z-1）を含む。）の含有量は特に制限されないが、（メタ）アクリル系共重合体（A）100質量部に対し、50～400質量部が好ましく、100～350質量部がより好ましい。

防汚塗料組成物中の熱可塑性樹脂の含有量は、特に制限されないが、（メタ）アクリル系共重合体（A）の含有量（100質量部）に対して、0.1～50質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましい。

防汚塗料組成物中の熱可塑性樹脂の含有量が前記下限値以上であれば、耐クラック性や耐水性などの塗膜物性がより優れ、前記上限値以下であれば、加水分解性がより優れる。

[0092] 本発明の防汚塗料組成物は、他の成分（Z-2）として、塗膜表面に潤滑性を付与し、生物の付着を防止する目的で、ジメチルポリシロキサン、シリコーンオイル等のシリコン化合物、フッ素化炭化水素等の含フッ素化合物等を含んでもよい。

また、本発明の防汚塗料組成物は、他の成分（Z-2）として、各種の顔料、消泡剤、顔料分散剤、レベリング剤、たれ防止剤、艶消し剤、紫外線吸

収剤、酸化防止剤、耐熱性向上剤、スリップ剤、防腐剤、可塑剤、粘性制御剤等を含んでもよい。

[0093] <VOCの含有量>

本発明の防汚塗料組成物のVOCの含有量は、420g/L以下が好ましく、400g/L以下がより好ましく、380g/L以下がさらに好ましい。

VOC含有量は、防汚塗料組成物の比重および加熱残分の値を用いて、下記式から算出される。

$$\text{VOC含有量 (g/L)} = \text{防汚塗料組成物の比重} \times 1000 \times (100 - \text{加熱残分}) / 100$$

防汚塗料組成物の比重は、25℃において、容量が100mLの比重カップに、防汚塗料組成物を満たし、質量を測定することにより算出される。

防汚塗料組成物の加熱残分は、防汚塗料組成物を予備乾燥させた後、105℃の熱風乾燥機で2時間乾燥して溶剤等を揮発させたときの加熱残分の質量割合を意味する。なお、予備乾燥は、測定試料を皿全体にのばし、その後の本乾燥で溶剤を揮発させやすくするための処理である。予備乾燥では、70～80℃の水浴上で測定試料およびトルエンを加熱溶解させ、蒸発乾固させる。

[0094] VOC含有量は、溶剤の含有量により調整できる。

本発明の防汚塗料組成物の加熱残分は、45～90質量%が好ましく、55～85質量%がより好ましく、60～80質量%がさらに好ましい。

防汚塗料組成物の加熱残分が前記下限値以上であれば、VOC含有量が充分に低くなり、前記上限値以下であれば、防汚塗料組成物の粘度を低くしやすい。

[0095] <塗料粘度>

本発明の防汚塗料組成物の、25℃においてB型粘度計で測定される粘度は、4000mPa・s未満であることが好ましく、3000mPa・s未満が好ましく、2000mPa・s未満がより好ましい。

防汚塗料組成物の粘度が前記上限値以下であれば、塗装しやすい。

防汚塗料組成物の粘度の下限は特に限定されないが、塗装時の塗料タレ抑制の点では、 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上が好ましい。

[0096] 防汚塗料組成物の粘度は、重合体含有組成物の粘度、重合体含有組成物および防汚塗料組成物への溶剤の添加量等によって調整できる。

[0097] <塗料固形分>

本発明の防汚塗料組成物の塗料固形分は、60質量%以上であることが好ましく、60～85質量%であることがより好ましく、70～80質量%であることがさらに好ましい。

塗料固形分が前記下限値以上であれば、塗料のVOCを低くすることができ、前記上限値以下であれば、塗装に適した塗料粘度になる。

なお、本明細書において塗料固形分は重合体含有組成物の固形分と同様の測定方法によって測定した値を用いる。

[0098] <防汚塗料組成物の製造方法>

本発明の防汚塗料組成物は、本発明の重合体含有組成物に対し、必要に応じて防汚剤(F)や他の成分(Z-2)、溶剤(S)をさらに添加し、混合することにより調製できる。

[0099] <防汚塗料組成物の使用>

本発明の防汚塗料組成物は、船舶や各種の漁網、港湾施設、オイルフェンス、橋梁、海底基地等の水中構造物等の基材表面に塗膜(防汚塗膜)を形成するために使用できる。

本発明の防汚塗料組成物を用いた塗膜は、基材表面に、直接に、または下地塗膜を介して形成することができる。

下地塗膜としては、ウオッシュプライマー、塩化ゴム系やエポキシ系等のプライマー、中塗り塗料等を用いて形成できる。

塗膜の形成は、公知の方法により行うことができる。たとえば、基材表面または基材上の下地塗膜の上に、防汚塗料組成物を、刷毛塗り、吹き付け塗り、ローラー塗り、沈漬塗り等の手段で塗布し、乾燥することにより塗膜を

形成できる。

防汚塗料組成物の塗布量は、一般的には乾燥塗膜として10～400 μ mの厚さになる量に設定できる。

塗膜の乾燥は、通常、室温で行うことができ、必要に応じて加熱乾燥を行ってもよい。

実施例

[0100] 以下、実施例および比較例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の記載によって限定されるものではない。なお、実施例および比較例における部は、特に断りのない限り質量部を意味する。

実施例中の各種評価は、以下に示す方法で行った。

[0101] (重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n))

測定試料の重量平均分子量および数平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)(東ソー(株)製、HLC-8220)を使用し、溶離液としてDMF(N,N-ジメチルホルムアミド)を用いて測定した。カラムはTSK gel α -M(東ソー(株)製、7.8mm $\times$ 30cm)、TSK guard column α (東ソー(株)製、6.0mm $\times$ 4cm)を使用した。検量線は、F288/F128/F80/F40/F20/F2/A1000(東ソー(株)製、標準ポリスチレン)、およびスチレン単量体を使用して作成した。

[0102] (固形分)

測定試料(重合体含有組成物もしくは防汚塗料組成物)0.50gをアルミニウム製の皿に測りとり、トルエン3mLをスポイトで加えて皿の底に均様に広げ、70～80℃の水浴上で測定試料およびトルエンを加熱溶解させ、蒸発乾固させ、予備乾燥を行った。予備乾燥後、105℃の熱風乾燥機で2時間の本乾燥を行った。測定試料の予備乾燥前の質量(乾燥前質量)と、本乾燥後の質量(乾燥後質量)とから、以下の式により加熱残分を求め、その値を固形分とした。

加熱残分（質量％）＝乾燥後質量／乾燥前質量×１００

[0103] （粘度）

重合体含有組成物の粘度は、ガードナー気泡粘度計を用いて、２５℃で測定した。

具体的には、乾燥した粘度管に試料を粘度管の指示線まで入れコルク栓で栓をした。試料を採取した粘度管を、規定の温度（２５．０±０．１℃）に調節した恒温水槽中に、少なくとも２時間垂直に浸漬して試料を恒温にし、基準管となる粘度管と試料を入れた粘度管を同時に１８０°回転させ、試料の気泡上昇速度を基準管と比較することで粘度を決定した。

[0104] なお、表５および表６における防汚塗料組成物の粘度は、Ｂ型粘度計を用いて、２５℃で測定した。

[0105] （酸価）

測定試料約０．５ｇをビーカーに精秤し（Ａ（ｇ））、トルエン／９５％エタノール溶液５０ｍＬを加えた。フェノールフタレイン数滴を加え、０．５Ｍの水酸化カリウム溶液にて滴定した（滴定量＝Ｂ（ｍＬ）、水酸化カリウム溶液の力価＝ｆ）。ブランク測定を同様に行い（滴定量＝Ｃ（ｍＬ））、以下の式に従って算出した。

酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝{（Ｂ－Ｃ）×０．２×５６．１１×ｆ}／Ａ
／固形分

[0106] （塗膜硬度（マルテンス硬さ））

ガラス基板上に、５００μｍアプリケーターを用いて重合体含有組成物を乾燥膜厚が８０～１５０μｍとなるように塗布し、２５℃で１週間乾燥させて、重合体含有組成物の塗膜が形成された試験板を得る。この試験板の塗膜について、２５℃において、超微小硬度計（株式会社フィッシャー・インストルメンツ製、商品名：ＨＭ２０００）により塗膜硬度（マルテンス硬さ）を測定する。

測定条件は、 $dQRST(F)/dt = \text{一定}$ 、 F （試験力）＝１０ｍＮ／１０秒、 C （最大荷重クリープ時間）＝５秒、最大押し込み荷重＝１０ｍＮ

、最大押し込み深さ＝6 μm とした。試験板の塗膜のそれぞれ異なる3カ所について塗膜硬度（マルテンス硬さ）を測定し、それらの平均値を塗膜の硬度とした。

[0107] （消耗度）

表2における重合体含有組成物から形成した塗膜および防汚塗料組成物から形成した塗膜の消耗度は、以下のように測定した。

重合体含有組成物または防汚塗料組成物を、50 mm×50 mm×2 mm（厚さ）の硬質塩化ビニル板に、乾燥膜厚120 μm になるようにアプリケーションで塗布し、乾燥して塗膜を形成し、試験板を得た。この試験版を人工海水中に設置した回転ドラムに取り付け、5か月間、周速7.7 m/s（15ノット）で回転させることにより、消耗度試験を行った。

塗膜の消耗度は、

塗膜の消耗度（ $\mu\text{m}/\text{M}$ ）＝[初期塗膜の膜厚（ μm ）－5ヶ月後の膜厚（ μm ）]／試験日数×30日によって算出した。

塗膜の消耗度が、1 $\mu\text{m}/\text{M}$ 以下である場合、塗膜の自己研磨性が不十分であると判断した。

[0108] また、消耗度試験後の試験板の塗膜表面を目視で観察することにより、自己研磨性試験後塗膜状態を、以下の基準で評価した。

A：塗膜表面に変化が見られない。

B：塗膜表面の端部にわずかにヨレ（塗膜硬度が弱く、塗膜が波打っている状態）が観察される。

C1：塗膜表面にヨレが発生する。

[0109] 表3および表4における自己研磨性試験後塗膜状態は、重合体含有組成物を用いて、回転期間を25日間とした以外は上記の消耗度試験を行い、消耗度試験後の試験板の塗膜表面を目視で観察することにより、以下の基準で評価した。

A：塗膜表面に異常がない。

B：塗膜の一部にヨレが観察される。

C 1 : 塗膜全体にヨレが観察される。

C 2 : 塗膜全体が白色化する。

[0110] 表5および表6における消耗度は、防汚塗料組成物を用いて、回転期間を4か月とした以外は上記の消耗度試験を行い、上述のように消耗度を測定した。

[0111] 表中の略号は、以下の意味を示す。

E A : エチルアクリレート。

n B A : n-ブチルアクリレート。

MMA : メチルメタクリレート。

n BMA : n-ブチルメタクリレート。

i BMA : i-ブチルメタクリレート。

t BMA : t-ブチルメタクリレート。

CHMA : シクロヘキシルメタクリレート。

2-MTMA : 2-メトキシエチルメタクリレート。

St : スチレン。

AIBN : 2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)。

AMBN : 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)。

ノフマーMSD : 商品名、日油株式会社製、 α -メチルスチレンダイマー。

パーオクタO : 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。

[0112] 製造例A1 (金属含有重合性単量体(u)の混合物の製造)

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) 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、滴下ロートからメタクリル酸43.1部、アクリル酸36.1部、水5部からなる混合物を3時間かけて一定速度で滴下して加えた。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、PGMを36部添加

して、金属含有重合性単量体（u）の混合物（a u 1）を得た。

固形分は45.0%であった。

[0113] 製造例A2（分散剤の製造）

攪拌機、冷却管、温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水900部、メタクリル酸2-スルホエチルナトリウム60部、メタクリル酸カリウム10部およびメチルメタクリレート12部を入れて攪拌し、重合装置内を窒素置換しながら、50℃に昇温した。反応混合物に、重合開始剤として2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩0.08部を添加し、さらに60℃に昇温した。昇温後、滴下ポンプを使用して、メチルメタクリレートを0.24部／分の速度で75分間連続的に滴下して加えた。反応溶液を60℃で6時間保持した後、室温に冷却して、透明な水溶液である固形分10質量%の分散剤a1を得た。

[0114] 製造例A3（連鎖移動剤の製造）

攪拌装置を備えた合成装置中に、窒素雰囲気下で、酢酸コバルト（I）四水和物1.00gおよびジフェニルグリオキシム1.93g、あらかじめ窒素バブリングにより脱酸素したジエチルエーテル80mlを入れ、室温で30分間攪拌した。ついで、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体10mlを加え、さらに6時間攪拌した。混合物をろ過し、固体をジエチルエーテルで洗浄し、15時間真空乾燥して、2.12gの赤褐色固体である連鎖移動剤a1を得た。

[0115] 製造例A4（ビニル系ポリマー（B）の製造）

攪拌機、冷却管、温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水145部、硫酸ナトリウム0.1部および製造例A2で製造した分散剤a1の0.1部を入れて攪拌し、均一な水溶液とした。続いて、メチルメタクリレート100部、製造例A3で製造した連鎖移動剤a1を0.005部および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0.5部を加え、水性懸濁液とした。次に、重合装置内を窒素置換し、80℃に昇温して約1時間反応させ、さらに重合率を上げるため、後処理温度として90℃に昇

温して1時間保持した。その後、反応液を40℃に冷却して、ポリマーを含む水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を目開き45μmのナイロン製濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄し、脱水し、40℃で16時間乾燥して、ビニル系ポリマー(B) a B-1を得た。重量平均分子量(Mw)は7000、数平均分子量(Mn)は3500であった。

[0116] 製造例A5 (ビニル系ポリマー(B)の製造)

仕込み量を、表1に示すように変更したこと以外は製造例A4と同様にして、ビニル系ポリマー(B) a B-2を得た。

[0117] 製造例A6 (ビニル系ポリマー(B)の製造)

冷却器、温度計、滴下タンクおよび攪拌機を備えたフラスコに、n-ブタノール15部、キシレン38部およびエチルアクリレート4部を仕込み、攪拌しながら100℃に昇温した。続いて、滴下タンクからメチルメタクリレート42.1部、エチルアクリレート24部、シクロヘキシルメタクリレート25部、単量体(u1)の混合物(bu1)9.51部、n-ブタノール15部、連鎖移動剤(日本油脂社製ノフマーMSD)1.3部、AIBN 2.0部、AMBN 4.0部からなる混合物を6時間かけて一定速度で滴下して加えた。滴下終了30分後、t-ブチルパーオクトエート0.5部とキシレン7部を30分で滴下して加え、さらに1時間30分攪拌した後、キシレンを2部添加して300メッシュでろ過後、加熱残分56.0%、ガードナー粘度-Uを有する不溶解物のない淡黄色透明なビニル系ポリマー(B) a B-3を得た。

[0118] 製造例A7~A8 (ビニル系ポリマー(B)またはビニル系ポリマーの製造)

仕込み量を、表1に示すように変更したこと以外は製造例A6と同様にして、ビニル系ポリマー(B) a B-4、およびビニル系ポリマー a B-5を得た。

[0119] なお、表1中、bu1(混合物)は、製造例B1で製造した金属含有重合性単量体(u)の混合物(bu1)である。また、製造例B1で製造した金

属含有重合性単量体（u）の混合物（b u 1）に含まれる金属含有重合性単量体（u）の含有量をカッコ内に示した。金属含有重合性単量体（u）の含有量は下記のように算出した。

金属含有重合性単量体（u）の混合物（質量部）×固形分（％）／1

0 0

[0120] [表1]

		製造例 A4	製造例 A5	製造例 A6	製造例 A7	製造例 A8
単量体	ビニル系ポリマー(B) 又は ビニル系ポリマー(B)を含む重合体組成物	aB-1	aB-2	aB-3	aB-4	aB-5
	MMA	100	50	42.1	32.5	26.2
	2-MTMA	0	50	0	0	0
	EA	0	0	28.0	10.0	16.0
	nBMA	0	0	0	0	0
	CHMA	0	0	25.0	25.0	25.0
	nBA	0	0	0	23.6	23.6
	bu1(混合物)	0	0	9.51 (4.28)	9.51 (4.28)	19.02 (8.56)
	連鎖移動剤a1	0.005	0.007	0	0	0
	ソルバーMSD	0	0	1.3	1.3	1.3
質量部		0.50	1.30	0	0	0
		0	0	2.0	2.0	2.5
		0	0	4.0	2.0	6.0
		105	43	53	30	30
Tg		100	100	56.0	56.6	56.6
固形分		100	100	56.0	56.6	56.6
		-	-	-U	ST	P
粘度		0	0	20	20	40
酸値		7000	7300	5700	6700	4600
Mw		3500	3800	2300	2700	1800
Mn						

[0121] 実施例 A 1 ～ A 6、比較例 A 7（重合体含有組成物および防汚塗料組成物の製造）

（メタ）アクリル系共重合体（A）およびビニル系ポリマー（B）（a B－1～a B－5）を用いて、表 2 に示す配合（固形分％）で、各成分を高速ディスパーにより混合して、重合体含有組成物（a P 1～a P 7）を得た。

また、（メタ）アクリル系共重合体（A）および上記のビニル系ポリマー

(B)を用いて、以下に示す配合で、各成分を金属缶に仕込んだ後、ガラスビーズを添加し、攪拌棒にてあらかじめ混合したものを、ロックングシェーカーにより顔料分散することで、防汚塗料組成物(a P' 1～a P' 7)を得た。

a P 1～a P 7 : 1 0 0 部、

酸化亜鉛 : 4 5 部、

T T K タルク : 2 5 部、

ディスポロン 4 2 0 0 - 2 0 (楠本化成株式会社製、タレ防止剤) : 8 部

、

4 - ブロモ - 2 - (4 - クロロフェニル) - 5 - (トリフルオロメチル)
- 1 H - ピロール - 3 - カルボニトリル : 1 5 部、

亜酸化銅 : 3 部、

キシレン : 5 部。

なお、(メタ)アクリル系共重合体(A)として用いた、b A - 8、b A - 1 5、b A - 1 6 は、それぞれ後述の実施例 B 8、実施例 B 1 2、比較例 B 4 で製造した(メタ)アクリル系共重合体(A)を含む重合体含有組成物である。

[0122] 得られた重合体含有組成物および防汚塗料組成物の評価結果を表 2 に示す。

[0123]

[表2]

			実施例							比較例
			A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	
重合体含有組成物			A1 aP1	A2 aP2	A3 aP3	A4 aP4	A5 aP5	A6 aP6	A7 aP7	
(メタ)アクリル系 共重合体(A) (固形分)	bA-8	質量部	0	0	80	0	0	80	0	
	bA-15		0	0	0	80	80	0	80	
	bA-16		80	80	0	0	0	0	0	
ビニル系 ポリマー(B) (固形分)	aB-1	キシレン	20	0	20	0	0	0	0	
	aB-2		0	20	0	0	0	0	0	
	aB-3		0	0	0	20	0	20	0	
	aB-4		0	0	0	0	20	0	0	
	aB-5		0	0	0	0	0	0	20	
固形分			13	13	13	0	0	0	0	
%			57.6	57.5	56.9	56.0	56.6	56.0	56.6	
粘度			UV	+R	S	ST	-S	-U	PQ	
酸価	mgKOH/g		84	84	67	71	71	71	75	
SP値	(J・cm ³) ^{1/2}		11.3	11.3	10.8	10.3	10.4	9.8	10.6	
塗膜硬度	N/mm ²		6.8	6.2	8.6	2.6	2.5	3.6	2.2	
自己研磨性試験後塗膜状態			A	A	A	A	A	A	C1	
防汚塗料組成物			aP1	aP2	aP3	aP4	aP5	aP6	aP7	
消耗度	μm/M		32	34	24	7	8	1.6	10.2	

[0124] 実施例A1～A6については、消耗度が高いとともに、塗膜硬度、自己研磨性試験後の塗膜状態も良好であった。

一方、酸価の高いビニル系ポリマー(aB-5)を用いた比較例A7では、重合体含有組成物によって形成された塗膜の自己研磨性試験後の塗膜が不良であり、防汚塗料組成物によって形成された塗膜の消耗度も高く、長期防汚性が不良となる傾向にあった。

[0125] 製造例 B 1 (金属含有重合性単量体 (u) の混合物の製造)

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、n-ブタノール 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、滴下ロートからメタクリル酸 43.1 部、アクリル酸 36.1 部、水 5 部からなる混合物を 3 時間かけて一定速度で滴下して加えた。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、n-ブタノールを 36 部添加して、金属含有重合性単量体 (u) の混合物 (b u 1) を得た。

固形分は 44.8 質量%であった。

[0126] 製造例 B 2 (金属含有重合性単量体 (u) の混合物の製造)

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、PGM 24.3 部、n-ブタノール 61.1 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、滴下ロートからメタクリル酸 38.7 部、アクリル酸 32.4 部、オクチル酸 14.4 部からなる混合物を 3 時間かけて一定速度で滴下して加えた。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、n-ブタノールを 25.5 部添加して、金属含有重合性単量体 (u) の混合物 (b u 2) を得た。

固形分は 50.1 質量%であった。

[0127] 実施例 B 1 ((メタ)アクリル系共重合体 (A) を含む重合体含有組成物の製造)

冷却器、温度計、滴下タンクおよび攪拌機を備えた加圧重合可能なオートクレーブに、n-ブタノール 15 部、キシレン 35 部およびエチルアクリレート 4 部を仕込み、攪拌しながら 350 kPa に加圧し 140℃ に昇温した。続いて、滴下タンクからメチルメタクリレート 28.3 部、エチルアクリレート 11.7 部、n-ブチルアクリレート 30 部、シクロヘキシルメタクリレート 8 部、製造例 B 1 で製造した単量体 (u 1) の混合物 (b u 1) 40 部、連鎖移動剤 (日本油脂社製ノフマー MSD) 1.2 部、AIBN 2

． 5 部、AMB N 6 部からなる混合物を 3 時間かけて一定速度で滴下して加えた。滴下終了後、3 0 分かけて 1 1 0℃に降温し、t-ブチルパーオクトエート 0. 5 部とキシレン 7 部を 3 0 分で滴下して加え、さらに 1 時間 3 0 分攪拌した後、キシレンを 6 部添加して 3 0 0 メッシュでろ過後、加熱残分 5 6. 0 %、ガードナー粘度 S を有する不溶解物のない淡黄色透明な重合体含有組成物 (b A-1) を得た。

[0128] 実施例 B 2 ～ B 1 2、比較例 B 1 ～ B 4 (重合体含有組成物の製造)

単量体の仕込み量を表 3 および表 4 に示すように変更したこと以外は実施例 B 1 と同様にして、溶液状の重合体含有組成物 (b A-2) ～重合体含有組成物 (b A-1 6) を製造した。

ただし、比較例 B 1 においては、キシレン 7 0 部のうち 6 0 部をはじめに仕込み、1 0 部を一定速度で滴下して加える混合物に加えた。

なお、エチルアクリレートはいずれもはじめにオートクレーブに 4 部を仕込み、残りを滴下タンクから等速滴下した。

[0129] 表中、製造例 B 1 で製造した金属含有重合性単量体 (u) の混合物 (b u 1) および製造例 B 2 で製造した金属含有重合性単量体 (u) の混合物 (b u 2) に含まれる金属含有重合性単量体 (u) の含有量をカッコ内に示した。金属含有重合性単量体 (u) の含有量はそれぞれ下記のように算出した。

金属含有重合性単量体 (u) の混合物 (質量部) × 固形分 (%) / 1 0 0

[0130]

[表3]

		実施例							
重合体含有組成物		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
金属含有 重合性 単量体(u)	混合物 (bu1)	bA-1	bA-2	bA-3	bA-4	bA-5	bA-6	bA-7	bA-8
	混合物 (bu2)	40 (18)	40 (18)	40 (18)	40 (18)	40 (18)	40 (18)	0	40 (18)
単量体 (u3)	MMA	0	0	0	0	0	0	39.0 (19.5)	0
	EA	28.3	22.3	22.3	22.3	11.3	37	22.8	36.3
	nBA	15.7	14.7	14.7	14.7	10.7	0.0	12.7	15.7
	tBMA	30	30	30	30	30	30	30	30
	iBMA	0	0	0	0	0	0	0	0
	St	0	0	0	0	0	0	0	0
単量体 (u3-1)	CHMA	8	15	15	15	30	15	15	0
	AIBN	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
溶剤(s)	AMBN	6	6	5	4	3	6	4.5	5
	n-ブタノール キシレン	15	15	15	15	15	15	15	15
ノフマーMSD	固形分	35	35	35	35	35	35	35	35
	粘度	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
重合体含有 組成物物性 (メタ)アクリル系 共重合体(A))	質量%	56.0	56.8	56.2	56.1	58.3	56.3	56.5	56.4
	酸価	S	KL	U	Z	TU	T	S	U-
	Mw	84	84	84	84	84	84	84	84
	Mn	3900	4000	4200	4900	4700	4300	4700	3700
	SP値	1300	1300	1400	1500	1400	1200	1500	1300
	自己研磨性試験後塗膜状態	10.1	10.0	9.8	9.7	9.3	9.7	9.6	10.4
塗膜物性	N/mm ²	A	A	A	A	A	A	A	B
	塗膜硬度	3.2	3.2	3.5	3.8	3.5	4.0	3.0	3.4

[0131]

[表4]

			実施例						比較例			
			B9	B10	B11	B12	B1	B2	B3	B4		
重合体含有組成物			bA-12	bA-13	bA-14	bA-15	bA-9	bA-10	bA-11	bA-16		
金属含有 重合性 単量体(u)	混合物 (bu1)	質量部	40 (18)	40 (18)	45 (20.3)	40 (18)	40 (18)	40 (18)	0	50 (22.5)		
	混合物 (bu2)		0	0	0	0	0	0	39.0 (19.5)	0		
単量体 (u3)	MMA		20	31.3	20	43	22.3	15.0	13.5	10.4		
	EA		50	15.7	14.7	9	14.7	52.0	52.0	34.6		
	nBA		0	0	30	25	30	15	15	28		
	tBMA		12	0	0	0	0	0	0	0		
	iBMA		0	10	0	0	0	0	0	0		
St	0		5	0	0	0	0	0	0	0		
	CHMA		0	20	15	0	15	0	0	0	0	
AIBN			2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
	AMBN		5	5	6	6.5	3	6	8	8	8	
溶剤(S)	n-ブタノール		15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	キシレン		35	35	32.3	35	70	35	35	35	29.5	
ノブマーMSD			1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2		
重合体含有 組成物物性 ((メタ)アクリル系 共重合体(A))	固形分	質量%	56.4	56.1	56.2	56.2	46.9	55.3	60.4	55.4		
	粘度	mgKOH/g	OP	+S	S	TU	Q	RS	V	TU		
	酸価		84	84	95	84	84	84	84	105		
	Mw		3800	3800	4200	3700	6100	3700	3200	3500		
	Mn		1400	1400	1400	1300	1800	1300	1200	1200		
	SP値	$(J \cdot cm^3)^{1/2}$	9.9	10.1	10.1	10.6	9.7	11.1	11.2	11.2		
塗膜物性	自己研磨性試験後塗膜状態		A	A	A	B	C2	C1	C1	C1		
	塗膜硬度	N/mm ²	3.3	3.2	4.0	4.2	8.0	2.4	2.2	1.8		

[0132] 実施例B 1 ～ B 1 2 の重合体含有組成物の塗膜は、自己研磨性試験後の塗膜状態および塗膜硬度に優れていた。

(メタ)アクリル系共重合体 (A) の重量平均分子量が5 0 0 0 より高い

比較例 B 1 の重合体含有組成物は、粘度が高くなりすぎるため、これ以上固形分を上げることができなかった。

比較例 B 2、B 3、B 4 の重合体含有組成物の塗膜は、分子量が本願の範囲内であり粘度が低い、SP 値が高く、自己研磨性試験後の塗膜が不良であった。また、塗膜硬度が劣っていた。

[0133] 実施例 B 5 1 ～ B 6 6、比較例 B 5 1 ～ B 5 4（防汚塗料組成物の製造）

63.9 質量部の重合体含有組成物（b A - 1 ～ b A - 16）を用いて、表 5 および表 6 に示す配合で、各成分を金属缶に仕込んだ後、ガラスビーズを添加し、攪拌棒にてあらかじめ混合したものを、ロッキングシェーカーにより顔料分散することで、防汚塗料組成物を得た。ただし、比較例 B 1 においては 78.1 質量部、比較例 B 3 においては 58.6 質量部の重合体含有組成物を用いた。

得られた防汚塗料組成物を用いて形成された塗膜の評価結果を表 5 および表 6 に示す。

[0134]

[表5]

		実施例											
		B51	B52	B53	B54	B55	B56	B57	B58	B59	B60		
重合体含有組成物		B51	B52	B53	B54	B55	B56	B57	B58	B59	B60		
顔料	タルク	bA-1	bA-2	bA-3	bA-4	bA-5	bA-6	bA-7	bA-8	bA-3	bA-3		
	酸化亜鉛	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05		
防汚剤	防汚剤(1)	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9		
	メデトミジン	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5		
	亜酸化銅	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	ポリチオン亜鉛	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	ポリチオン銅	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
熱可塑性樹脂	ポリジメチルシリコン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	添加剤(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	添加剤(2)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
添加剤	添加剤(3)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4		
	キシレン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
防汚塗料組成物物性	質量%	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25		
	固形分	73.4	72.8	73.3	73.8	74.4	73.3	73.3	73.4	73.2	73.3		
	粘度	1.8	1.5	1.5	2.5	2.2	1.6	1.5	1.8	1.5	1.8		
塗膜物性	消耗度	2.4	2.2	2.0	1.8	1.5	1.6	1.6	2.4	2.0	1.5		

[0135]

[表6]

			実施例						比較例			
			B61	B62	B63	B64	B65	B66	B51	B52	B53	B54
重合体含有組成物			bA-3	bA-3	bA-12	bA-13	bA-14	bA-15	bA-9	bA-10	bA-11	bA-16
顔料	タルク	質量部	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05	19.05
	酸化亜鉛		42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9
防汚剤	防汚剤(1)	質量部	0	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	メデトミジン		1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	亜酸化銅		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ピリチオン亜鉛		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ピリチオン銅		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ピリジン-トリフェニルボラン		4.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0
熱可塑性樹脂	添加剤(1)	質量部	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	添加剤(2)		4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
添加剤	添加剤(3)	質量部	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
溶剤	キシレン	質量部	8.25	3	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25	8.25
防汚塗料組成物物性	固形分	質量%	73.1	73.3	74.4	73.1	73.4	73.8	68.0	73.3	73.3	73.8
	粘度	mPa・s	1.7	2.8	1.8	1.7	1.7	1.7	2.6	1.8	1.8	1.7
塗膜物性	消耗度	μm/M	1.8	2.0	1.9	2.1	3.3	2.4	0.6	5.3	5.0	6.2

[0136] 表5および表6で使用される各略号の意味は、以下のとおりである。

防汚剤(1) : 4-ブロモ-2-(4-クロロフェニル)-5-(トリフ

ルオロメチル)－1 H－ピロール－3－カルボニトリル。

添加剤(1)：トヨパラックス150(東ソー(株)製、塩素化パラフィン)。

添加剤(2)：デイスパロン4200-20(楠本化成(株)製、酸化ポリエチレンワックス)。

添加剤(3)：KF-96(信越化学工業(株)製、シリコンオイル)。

[0137] 実施例B51～B66の防汚塗料組成物は、適切な粘度および塗膜消耗度を有していた。また、高固形分化を達成できた。

比較例B51の防汚塗料組成物は、塗膜消耗度が小さく、防汚性能に劣っていた。また、粘度が高くなり過ぎるため、これ以上固形分を上げることができなかった。比較例B52～B54の防汚塗料組成物は塗膜消耗度が高く、長期間では塗膜が完全に消耗することから、長期的な防汚性に劣っていた。また、比較例B52～54の防汚塗料組成物に対応する重合体含有組成物(bA-10)、(bA-11)、(bA-16)の塗膜硬度が低いことから、比較例B2、B3、B4の防汚塗料組成物の塗膜硬度も低いと判断できる。

産業上の利用可能性

[0138] 本発明によれば、塗膜硬度および塗膜物性に優れ、長期的な防汚効果を発現するのに適切な消耗度を有する塗膜を形成でき、かつ粘度が高すぎずVOC含有量を低くすることができる防汚塗料組成物、およびその防汚塗料組成物を得るために好適な重合体含有組成物を提供できる。

したがって、本発明は海洋構造物に塗布される防汚塗料組成物の分野において好適に利用できる。