

明 細 書

発明の名称：

防汚塗料組成物、該組成物を用いて形成される防汚塗膜を表面に有する塗装物

技術分野

[0001] 本発明は、防汚塗料組成物、該組成物を用いて形成される防汚塗膜を表面に有する塗装物に関する。

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。

従来使用されていた有機錫含有共重合体の使用禁止以降、毒性が低く環境への負荷が少ないトリオルガノシリル基含有共重合体が開発され、防汚塗料に使用されてきた（特許文献1）。

[0003] 前記トリオルガノシリルエステル共重合体を用いる場合、初期の段階では、海水中で一定の速度で溶解するものの、塗膜の溶解速度が徐々に大きくなり長期間経過すると、塗膜の溶解速度が大きくなりすぎてしまい、塗料設計が困難であるという問題があったため、前記トリオルガノシリルエステル含有共重合体に加えて、ロジン、ロジン誘導体、又はそれらの金属塩を用いることにより、長期間安定した塗膜溶解を発揮する防汚塗料が提案されている（特許文献2）。

[0004] しかしながら、前記防汚塗料は、長期間安定した塗膜溶解を発揮するものの、海水中に長期間浸漬した後の塗膜は、クラック等の塗膜異常を引き起こす傾向があった。これらの問題を解決するために、トリオルガノシリルエステル含有共重合体に、他樹脂、可塑剤、その他各種添加剤等をブレンドする種々の提案がされてきた。

[0005] 前記の他樹脂をブレンドした防汚塗料では、クラック等の塗膜物性はある程度改良されるものの、長期間安定した塗膜溶解が得られなくなる問題があった（特許文献3～6）。また、可塑剤をブレンドした防汚塗料では、少量添加では効果がほとんど見られない一方で、多量添加するとクラック等の塗膜物性はある程度改良されるものの塗膜が脆弱になってしまい塗膜溶解が大きくなり過ぎるという問題があった。更に、その他各種添加剤としてファイバーをブレンドした防汚塗料では、クラック等の塗膜異常を防止する効果は見られるものの、塗膜溶解の低下を導き、長期間安定した塗膜溶解を発揮できなくなる問題があった（特許文献7）。

[0006] このように、海水中で長期にわたりクラック等の塗膜異常を起こすことなく、安定した塗膜溶解性および防汚性能を維持できる防汚塗料組成物はこれまでになかった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平7－102193号公報
特許文献2：特開平10－30071号公報
特許文献3：特開平8－269390号公報
特許文献4：特開平9－48946号公報
特許文献5：特開2006－152205号公報
特許文献6：特開平9－48946号公報
特許文献7：特表2003－502473号公報

発明の概要

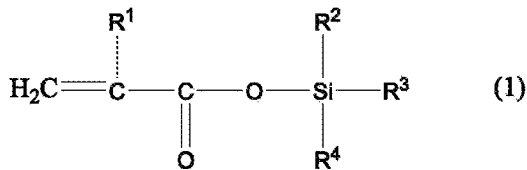
発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、長期保存安定性に優れた防汚塗料組成物を提供し、かつ、海水中において長期間にわたりクラック等の塗膜異常を起こすことなく、安定した塗膜溶解性および防汚性能を維持できる、環境安全性の高い防汚塗膜を形成するための防汚塗料組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明によれば、(A) (a) 一般式 (1) :

[化1]



(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ同一又は異なって、炭素数3～6の α 位が分岐したアルキル基若しくはフェニル基を示す)で表わされる(メタ)アクリル酸トリオルガノシリルエステル単量体と、

(b) 該(メタ)アクリル酸トリオルガノシリルエステル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体との混合物から得られるトリオルガノシリルエステル含有共重合体、及び(B)硫酸カルシウムの水和物を含有する防汚塗料組成物が提供される。

[0010] 本発明者らは、海水中において長期間にわたりクラック等の塗膜異常を起こすことなく、安定した塗膜溶解性および防汚性能を維持できる防汚塗料組成物を開発することを課題として、まず、種々の他樹脂や可塑剤等を多数検討してきたが、前記課題を解決することはできなかった。

[0011] 次に、前記課題を解決するために、種々の体質顔料(炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、ベントナイト、タルク、酸化亜鉛、ベンガラ等)の使用を検討したところ、初期(海水浸漬前段階)の塗膜強度は増すものの、一定期間海水中に浸漬した後の防汚塗膜についてはクラックが起こり、塗膜異常の改善は図れなかった。さらに、安定した塗膜溶解速度を維持できなくなり、長期防汚性に劣る問題もあった。

[0012] このような結果が得られたので、本発明者らは前記課題を解決するための候補から体質顔料を外そうと考えたが、最後に本発明の硫酸カルシウムの水和物を試してみたところ、硫酸カルシウムの水和物を塗料組成物中に一定量以上添加することにより、初期(海水浸漬前段階)の塗膜強度の向上のみな

らず、一定期間海水中に浸漬した後の防汚塗膜についても何ら塗膜異常（クラック等）が発生しないという驚くべき結果が得られた。また、塗膜溶解の阻害どころか、逆に塗膜溶解速度の最適化効果まで奏するという予想外の効果も得られた。さらに、塗膜の平滑性（塗膜表面の親水性化）、耐衝撃性、接着性、盤木性などの向上にも寄与することが判明した。

[0013] また、さらに詳細な検討を行ったところ、このような予想外の効果が得られるのは、上記化学式（１）の共重合体（Ａ）の R^2 、 R^3 及び R^4 が炭素数３～６の α 位が分岐したアルキル基又はフェニル基の場合のみであって、 R^2 、 R^3 及び R^4 が直鎖状のアルキル基の場合には、優れた効果が得られなかった（比較例９を参照）。

[0014] このように、上記の予想外の効果は、特定組成の共重合体（Ａ）と硫酸カルシウムの水和物の組み合わせによる相乗効果によって初めて得られるものであることが分かった。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、貯蔵安定性に優れ、且つ長期間に渡って高い防汚性能が維持される防汚塗膜を形成可能な防汚塗料組成物が提供される。

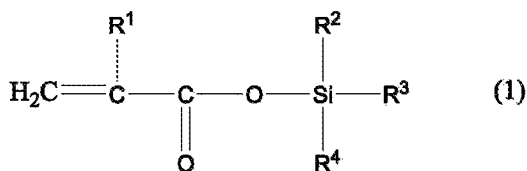
発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明について詳細を説明する。

[0017] 防汚塗料組成物

本発明の防汚塗料組成物は、（Ａ）（ａ）一般式（１）：

[化１]



（式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ同一又は異なって、炭素数３～６の α 位が分岐したアルキル基若しくはフェニル基を示す）で表わされる（メタ）アクリル酸トリオルガノシリルエス

テル単量体と、

(b) 該(メタ)アクリル酸トリオルガノシリルエステル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体との混合物から得られるトリオルガノシリルエステル含有共重合体、及び(B)硫酸カルシウムの水和物を含有する。

[0018] <共重合体(A)>

本発明の共重合体(A)は、前記単量体(a)及び前記単量体(b)が共重合してなるものである。以下、前記単量体(a)、前記単量体(b)、前記共重合体(A)の合成方法等について具体的に説明する。

[0019] 単量体(a)

炭素数3～6の α 位が分岐したアルキル基としては、例えば、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、テキシル基等が挙げられる。

特に、本発明では、 R^2 、 R^3 及び R^4 として特定の基を選択することにより、塗膜異常を起こしにくく、且つ、耐水性に優れた防汚塗膜を形成できる。このような観点から、 R^2 、 R^3 及び R^4 としては、それぞれ同一又は異なって、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基及びフェニル基であることが好ましく、イソプロピル基であることがより好ましい。

前記単量体(a)としては、例えば、(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s-ブチルシリル、(メタ)アクリル酸トリフェニルシリル、(メタ)アクリル酸ジイソプロピルス-ブチルシリル、(メタ)アクリル酸ジイソプロピルト-ブチルシリル、(メタ)アクリル酸ジイソプロピルテキシルシリル、(メタ)アクリル酸ジイソプロピルフェニルシリル、(メタ)アクリル酸イソプロピルジs-ブチルシリル、(メタ)アクリル酸イソプロピルジフェニルシリル、(メタ)アクリル酸ジフェニルテキシルシリル、(メタ)アクリル酸t-ブチルジフェニルシリル等が挙げられる。特に、塗膜異常を起こしにくく、且つ、耐水性に優れた防汚塗膜を形成できる点で、(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 s-ブチルシリル及び (メタ) アクリル酸 t-ブチルジフェニルシリルが好ましく、 (メタ) アクリル酸トリイソプロピルシリルがより好ましい。これらの (メタ) アクリル酸トリオルガノシリルエステル単量体は、それぞれ単独であるいは2種以上を組み合わせ使用される。

[0020] 単量体 (b)

単量体 (b) は、単量体 (a) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体であり、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 n-ブチル、(メタ) アクリル酸 i-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、アクリル酸 2-メトキシエチル、アクリル酸 2-メトキシプロピル、アクリル酸 4-メトキシブチル、(メタ) アクリル酸 2-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸エチレングリコールモノメチル、(メタ) アクリル酸プロピレングリコールモノメチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ベンジル、及び (メタ) アクリル酸フェニル等の (メタ) アクリル酸エステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ) アクリロニトリル、酢酸ビニル、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ビニル化合物；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族化合物等が挙げられる。この中でも特に、(メタ) アクリル酸エステルが好ましく、(メタ) クリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n-ブチル、(メタ) アクリル酸 i-ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル及びアクリル酸 2-メトキシエチルがより好ましい。前記例示の単量体 (b) は、前記共重合体 (A) のモノマー成分として単独又は二種以上で使用できる。

[0021] 共重合体 (A) の合成

共重合体 (A) は、前記単量体 (a) 及び前記単量体 (b) との混合物を重合させることにより得られる。

- [0022] 前記混合物中における前記単量体（a）の含有量は20～70質量％程度が好ましく、30～60重量％程度がより好ましい。前記単量体（a）の含有量が20～70重量％程度の場合、得られる防汚塗料組成物を用いて形成した塗膜が、安定した塗膜溶解性を示し、長期間、防汚性能を維持できる。
- [0023] 共重合体（A）のガラス転移温度（ T_g ）は、20～80℃程度が好ましく、30～70℃程度がより好ましい。 T_g が20～80℃程度の場合、塗膜硬度が水温や気温に影響されることがほとんどなく、長期間、適度な硬度と強靱性を保持することができるため、コールドフロー、クラックやハガレ等の塗膜異常が生じにくい。
- [0024] 共重合体（A）の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは、10,000～100,000であり、特に好ましくは、20,000～70,000である。 M_w が10,000～100,000の場合、塗膜が脆くならず、かつ、塗膜の溶解が適度であるため、所望の防汚効果を有効に発揮できる。 M_w 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。
- [0025] 共重合体Aは、単量体（a）と単量体（b）とのランダム共重合体、交互共重合体、周期的共重合体、又はブロック共重合体のいずれの共重合体であってもよい。共重合体Aは、例えば、重合開始剤の存在下、単量体（a）及び単量体（b）を重合させることにより得ることができる。
- [0026] 前記重合反応において使用される重合開始剤としては、上記例示の重合開始剤と同様のものを単独又は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、AIBN及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートが好ましい。重合開始剤の使用量を適宜設定することにより、共重合体Aの分子量を調整することができる。
- [0027] 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Aを得ることができる点で、溶液重合が好ましい。
- [0028] 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、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤；ジオキサン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。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。

[0029] 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70～140℃であり、好ましくは80～120℃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。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。

[0030] 本発明の組成物中における共重合体（A）の含有量は、特に制限されないが、本発明の組成物の固形分中、通常20～70質量%、好ましくは40～60質量%である。共重合体Aの含有量が20質量%～70質量%の場合、海水中での適度な塗膜溶解速度と塗膜物性が得られ、長期間の安定した表面更新性が維持でき、所望の防汚効果を有効に発揮することができる。また、塗膜の優れたリコート性能を発揮することができる。

[0031] <硫酸カルシウムの水和物（B）>

本発明の硫酸カルシウムの水和物（B）は、本発明の組成物の固形分中、5～50質量%含有され、特に好ましくは10～30質量%含有される。硫酸カルシウムの水和物（B）の含有量が前記範囲内である場合、初期（海水浸漬前段階）の塗膜強度の向上のみならず、一定期間海水中に浸漬した後の防汚塗膜についても何ら塗膜異常（クラック等）が発生せず、また、塗膜溶解速度の最適化効果を得ることができる。さらに、平滑性（塗膜表面の親水性化）、耐衝撃性、接着性、盤木性向上などの効果も得ることができる。硫酸カルシウムの水和物（B）の含有量は、具体的には例えば、本発明の組成

物の固形分中、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。

[0032] 本発明の硫酸カルシウムの水和物（B）としては、例えば、硫酸カルシウム二水和物や硫酸カルシウム半水和物が挙げられ、特に、硫酸カルシウム二水和物を含有する場合に上記の効果が顕著に得られる。

硫酸カルシウムの水和物（B）の平均粒子径は、通常50 μ m未満であり、耐クラック性の観点から、好ましくは1～10 μ mである。

硫酸カルシウムの水和物（B）のうち、硫酸カルシウム二水和物は、例えば、粉碎、結晶化又は沈殿法により調整できる。また、硫酸カルシウム半水和物は、石膏原料を高温で加熱することにより調整でき、また、亜リン酸およびフッ化水素の製造方法などの技術工程における副生成物であってもよい。また、前記硫酸カルシウムの水和物として、市販品を用いることもできる。

[0033] 前記共重合体（A）と硫酸カルシウムの水和物（B）との含有割合が、固形分換算で、質量比（前記共重合体（A）／前記水和物（B））、0.4～3である場合、塗膜溶出速度の最適化効果が顕著に発揮され、前記含有割合が0.6～1.5である場合は前記効果が更に発揮される。この質量比は、具体的には例えば、0.4、0.5、0.6、1、1.5、2、2.5、3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。

[0034] 本発明における防汚塗料組成物には、共重合体（A）及び硫酸カルシウムの水和物（B）のほかに、必要に応じて、防汚薬剤（C）、溶出調整剤（D）、可塑剤（E）、他の樹脂（F）等を配合することができる。これにより、より優れた防汚効果を発揮できる。

[0035] <防汚薬剤（C）>

防汚薬剤（C）としては、海棲汚損生物に対して殺傷又は忌避作用を有する物質であればよく、特に限定されない。例えば無機薬剤及び有機薬剤が挙げられる。

[0036] 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）、キュプロニッケル、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い。

[0037] 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）等の有機銅化合物、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）、ビス（ジメチルジチオカルバミン酸）亜鉛（一般名：ジラム）、ビス（ジメチルジチオカルバメート）エチレンビス（ジチオカーバメート）二亜鉛（一般名：ポリカーバメート）等の有機亜鉛化合物；ピリジン・トリフェニルボラン、4-イソプロピルピリジル-ジフェニルメチルボラン、4-フェニルピリジル-ジフェニルボラン、トリフェニルボロン-n-オクタデシルアミン、トリフェニル[3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン]ボロン等の有機ボロン化合物；2, 4, 6-トリクロロマレイミド、N-(2, 6-ジエチルフェニル)-2, 3-ジクロロマレイミド等のマレイミド系化合物；その他、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, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル（一般名：クロロタロニル）、N-ジクロロフルオロメチルチオ-N', N'-ジメチル-N-p-トリルスルファミド（一般名：トリフルアニド）、N-ジクロロメチルチオ-N', N'-ジメチル-N-フェニルスルファミド（一般名：ジクロフルアニド）、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール（一般名：チアベンダゾール）、3-(ベンゾ[b]チエン-2-イル)-5, 6-ジヒドロ-1, 4, 2-オキサチアジン-4-オキシド（一般名：ベトキサジン）、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（一般名：ECONEA 028）等が挙げられる。この中でも特に、ジンクパーピリチオン、銅パーピリチオン、

ピリジン・トリフェニルボラン、4-イソプロピルピリジルージフェニルメチルボラン、ベトキサジン、ジネブ、シーナイン211及びイルガロール1051が好ましく、銅ピリチオン、ジンクピリチオン、ピリジン・トリフェニルボラン及びベトキサジンがより好ましい。

[0038] 防汚薬剤(C)としては、亜酸化銅、ロダン銅、ジンクピリチオン、銅ピリチオン、ピリジン・トリフェニルボラン、4-イソプロピルピリジルージフェニルメチルボラン、ベトキサジン、ジネブ、シーナイン211及びイルガロール1051、トリフルアニド、ジクロフルアニドが好ましく、亜酸化銅、銅ピリチオン、ジンクピリチオン、ピリジン・トリフェニルボラン及びベトキサジンがより好ましい。

[0039] 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。本発明の組成物における防汚薬剤(C)の含有量は、特に制限されないが、本発明の組成物の固形分中、通常0.1～75質量%、好ましくは1～60質量%である。防汚薬剤(C)の含有量が0.1質量%未満の場合、十分な防汚効果が得られないおそれがある。防汚薬剤(C)の含有量が75質量%を超える場合、形成される塗膜が脆弱であり、さらに、被塗膜形成物に対する接着性も弱く、防汚塗膜としての機能を十分に果たせない。

[0040] <溶出調整剤(D)>

溶出調整剤(D)としては、例えば、ロジン、ロジン誘導体およびこれらの金属塩、モノカルボン酸およびその塩または脂環式炭化水素樹脂等が挙げられる。

[0041] 前記ロジンとしては、トール油ロジン、ガムロジン、ウッドロジン等を例示できる。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。ロジンの金属塩およびロジン誘導体の金属塩としては、金属化合物とロジンとの反応物を使用でき、ロジンの金属塩としては、例えば、ガムロジン亜鉛(又は銅)塩、ウッドロジン亜鉛(又は銅)塩、トール油ロジン亜鉛(又は銅)塩等が挙げられる。ロジン誘導体の金属塩としては、水添ロジン亜鉛(又は銅)塩、

不均化ロジン亜鉛（又は銅）塩、スレイソ化ロジン亜鉛（又は銅）塩、ホルミル化ロジン亜鉛（又は銅）塩、重合ロジン亜鉛（又は銅）塩、等が挙げられる。

前記モノカルボン酸としては、例えば、炭素数 5 ～ 30 程度の脂肪酸、合成脂肪酸、ナフテン酸等が挙げられる。モノカルボン酸の塩としては、銅塩、亜鉛塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等が挙げられる。

[0042] 前記脂環式炭化水素樹脂としては、市販品として、例えば、クイントニ 500、1525L、1700（商品名、日本ゼオン社製）等が挙げられる。

[0043] 特に、本発明の組成物は、溶出調整剤（D）として、適度な溶出促進性を有する。

本発明の組成物に付与できる点で、ロジン、ロジン誘導体およびこれらの金属塩からなる群より選ばれ、少なくとも一種を含有することが好ましく、耐クラック性・耐水性の向上の点で、ロジンまたはロジン誘導体の銅塩または亜鉛塩を含有することが特に好ましい。

[0044] 本発明の組成物における溶出調整剤（D）の含有量は、共重合体（A）100質量部に対して通常 1 ～ 80質量部、好ましくは 10 ～ 50質量部である。溶出調整剤（D）が 1質量部未満の場合、水棲汚損生物付着防止効果は、とくに養生期間における水棲汚損生物付着防止効果をあまり期待できない。溶出調整剤（D）の含有量が 80質量部を超える場合、塗膜にクラック、剥離等の欠陥が生じやすく、水棲汚損生物付着防止効果を十分に発揮できなくなるおそれがある。溶出調整剤（D）の含有量は、前記共重合体（A）100質量部に対して、例えば、1、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80質量部であり、ここで例示した何れか 2 つの数値の範囲内であってもよい。

[0045] <可塑剤（E）>

本発明の防汚塗料組成物に可塑剤（E）を含有させることにより、前記組成物の可塑性を向上させることができ、その結果、強靱な塗膜を好適に形成できる。

[0046] 前記可塑剤 (E) としては、例えば、トリクレジルフオスフェート、トリ

オクチルフオスフェート、トリフェニルフオスフェート等の燐酸エステル類、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類、ジ

ブチルアジペート、ジオクチルアジペート等のアジピン酸エステル類、ジブチルセバケート、ジオクチルセバケート等のセバシン酸エステル類、エポ

キシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油等のエポキシ化油脂類、メチルビニルエーテル重合体、エチルビニルエーテル重合体等のアルキルビニルエーテル重

合体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の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、フセリン、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。

[0047] 本発明の組成物における可塑剤 (E) の含有量は、共重合体 (A) 10

0質量部に対して通常0.1〜20質量部、好ましくは0.5〜10質量部

である。

[0048] <他の樹脂 (F) >

本発明の防汚塗料組成物に他の樹脂 (F) を含有させることにより、本発明の効果を損なうことなく、コストダウンが可能であり、また、樹脂 (F)

の持つ物性との相乗効果を得ることができる。

[0049] 他の樹脂 (F) としては、例えば (メタ) アクリル樹脂、アルキド樹脂、

ポリエスナル樹脂、塩化ゴム樹脂、ビニル樹脂等が挙げられる。本発明の組成物中における他の樹脂 (F) は、海水中での適度な塗膜溶解速度と塗膜物

性が損なわれない範囲で含有することができ、その含有量は、共重合体 (A) 100質量部に対して1〜200質量部、好ましくは20〜100質量部

である。

[0050] <その他の添加剤>

さらに、本発明の防汚塗料組成物には、必要に応じて、顔料、染料、消泡剤、タレ止め剤、分散剤、沈降防止剤、脱水剤、有機溶媒等を、海水中での

適度な塗膜溶解速度と塗膜物性が損なわれない範囲で添加することができる。

[0051] 顔料としては、例えば、酸化亜鉛、ベンガラ、タルク、酸化チタン、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等が挙げられる。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。

染料として、有機溶剤可溶の各種有機染料等が挙げられる。

消泡剤として、シリコーン樹脂系消泡剤、アクリル樹脂系消泡剤等が挙げられる。

タレ止め剤、分散剤または沈降防止剤として、脂肪酸アמידワックス、酸化ポリエチレン等が挙げられる。

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、テトラエトキシシラン等のシリケート類やイソシアネート類等が挙げられる。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。

有機溶媒としては、例えば、脂肪族系溶剤、芳香族系溶剤、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤等の通常、防汚塗料に配合されるものが挙げられる。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。

[0052] 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、共重合体（A）及び硫酸カルシウムの水和物（B）等を含む混合液を、分散機を用いて混合分散することにより製造できる。

[0053] 前記混合液中における前記共重合体（A）及び硫酸カルシウムの水和物（B）等の含有量は、それぞれ防汚塗料組成物中の共重合体（A）及び硫酸カルシウムの水和物（B）等の含有量となるように適宜調整すればよい。

[0054] 前記混合液としては、共重合体（A）及び硫酸カルシウムの水和物（B）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。

[0055] 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。

[0056] 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。また、塗膜を溶解させた後、上記組成物を上塗りすることにより、継続的に防汚効果を発揮することができる。

[0057] 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。漁業具としては、例えば、養殖用又は定置用の漁網、該漁網に使用される浮き子、ロープ等の漁網付属具等が挙げられる。水中構造物としては、例えば、発電所導水管、橋梁、港湾設備等が挙げられる。

[0058] 防汚塗膜は、上記防汚塗料組成物を被塗膜形成物の表面（全体又は一部）に塗布することにより形成できる。塗布方法としては、例えば、ハケ塗り法、スプレー法、ディッピング法、フローコート法、スピンコート法等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上を併用して行ってもよい。塗布後、乾燥させる。乾燥温度は、室温でよい。乾燥時間は、塗膜の厚み等に応じて適宜設定すればよい。

[0059] 上記防汚塗料組成物を用いて形成される本発明の防汚塗膜は、海水中での適度な塗膜溶解速度と塗膜物性を発揮し、長期間の安定した表面更新性が維持でき、所望の防汚効果を有効に発揮することができる。また、塗膜の優れたリコート性能を発揮することができるという利点を有する。

[0060] 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50～500 μ m、好ましくは100～400 μ mである。本発明の防汚塗膜は、適度な硬さを有する。すなわち、本発明の防汚塗

膜は、コールドフロー等の塗膜異常を起こさない程度の硬さを有する。

[0061] 本発明の塗装物は、前記防汚塗膜を表面に有する。本発明の塗装物は、前記防汚塗膜を表面の全体に有していてもよく、一部に有していてもよい。本発明の塗装物は、海水中での適度な塗膜溶解速度と塗膜物性を改善することにより長期間の安定した表面更新性とリコート性に優れる塗膜を備えているため、上記船舶（特に船底）、漁業具、水中構造物等として好適に使用できる。例えば、船舶の船底表面に上記防汚塗膜を形成した場合、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。

[0062] しかも、前記防汚塗膜は、加水分解速度が好適に抑制されている。そのため、該船舶は、防汚性能を長期間維持でき、例えば、停泊中、艀装期間中等の静止状態においても、水棲汚損生物の付着・蓄積がほとんどなく、長期間、防汚効果を発揮できる。また、長時間経過後においても、表面の防汚塗膜には、基本的にクラックやハガレが生じない。そのため、塗膜を完全に除去した後あらためて塗膜を形成する等の作業を行う必要がない。よって、上記防汚塗膜組成物を直接上塗りすることにより好適に防汚塗膜を形成できる。これにより、簡便にかつ低コストでの継続的な防汚性能の維持が可能になる。

実施例

[0063] 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、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0064] 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（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 SuperH₂M-M（東ソー株式会社製）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、125℃で1時間加熱して求めた値である。

また、表1中の各成分の配合量の単位はgである。

[0065] 製造例1（共重合体溶液A-1の製造）

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、キシレン230gを仕込み、窒素雰囲気下、 $100 \pm 2^\circ\text{C}$ で攪拌しながら、メタクリル酸トリイソプロピルシリル270g、メタクリル酸メチル50g、メタクリル酸2-メトキシエチル130g、アクリル酸2-メトキシエチル30g、アクリル酸エチル20g、及びt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート4g（初期添加）の混合液を1時間かけて滴下した。その後同温度で2時間攪拌を行った後、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート1g（後添加）を2時間毎に3回添加して重合反応を完結した後、キシレン270gを添加し溶解させることにより、トリオルガノシリルエステル含有共重合体溶液A-1を得た。得られた共重合体溶液の粘度は $280\text{ cps} / 25^\circ\text{C}$ 、加熱残分は49.5%、Tgは46℃、Mwは42,000であった。

[0066] 製造例2（共重合体溶液A-2の製造）

単量体として、アクリル酸トリイソプロピルシリル300g、メタクリル酸メチル130g、メタクリル酸n-ブチル20g、アクリル酸n-ブチル20g、アクリル酸2-メトキシエチル30g、製造例1に示す有機溶剤、及び重合開始剤を用いて、製造例1と同様の操作で重合反応を行うことにより、トリオルガノシリルエステル含有共重合体溶液A-2を得た。得られた共重合体溶液の粘度は $250\text{ cps} / 25^\circ\text{C}$ 、加熱残分は49.6%、Tgは36℃、Mwは45,000であった。

[0067] 製造例3（共重合体溶液A-3の製造）

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、キシレン300gを仕込み、窒素雰囲気下、 $100 \pm 2^\circ\text{C}$ で攪拌しながら、メタクリル

ル酸トリイソプロピルシリル 270 g、メタクリル酸メチル 50 g、メタクリル酸 2-メトキシエチル 130 g、アクリル酸 2-メトキシエチル 30 g、アクリル酸エチル 20 g、及び t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 20 g（初期添加）の混合液を 2 時間かけて滴下した。その後同温度で 2 時間攪拌を行った後、t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 1 g（後添加）を 2 時間毎に 3 回添加して重合反応を完結した後、キシレン 200 g を添加し溶解させることにより、トリオルガノシリルエステル含有共重合体溶液 A-3 を得た。得られた共重合体溶液の粘度は 70 c p s / 25℃、加熱残分は 49.8%、Tg は 38℃、Mw は 12,000 であった。

[0068] 製造例 4（共重合体溶液 A-4 の製造）

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、キシレン 200 g を仕込み、窒素雰囲気下、85 ± 2℃ で攪拌しながら、メタクリル酸トリイソプロピルシリル 270 g、メタクリル酸メチル 50 g、メタクリル酸 2-メトキシエチル 130 g、アクリル酸 2-メトキシエチル 30 g、アクリル酸エチル 20 g、及び t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 1 g（初期添加）の混合液を 1 時間かけて滴下した。その後同温度で 2 時間攪拌を行った後、t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 1 g（後添加）を 2 時間毎に 3 回添加して重合反応を完結した後、キシレン 300 g を添加し溶解させることにより、トリオルガノシリルエステル含有共重合体溶液 A-4 を得た。得られた共重合体溶液の粘度は 970 c p s / 25℃、加熱残分は 49.3%、Tg は 49℃、Mw は 83,000 であった。

[0069] 製造例 5（共重合体溶液 A-5 の製造）

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、キシレン 230 g を仕込み、窒素雰囲気下、100 ± 2℃ で攪拌しながら、アクリル酸 t-ブチルジフェニルシリル 275 g、メタクリル酸メチル 175 g、アクリル酸 2-メトキシエチル 50 g、及び t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート 4 g（初期添加）の混合液を 1 時間かけて滴下した。その後同温度で 2 時間攪拌を行った後、t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノ

エート 1 g（後添加）を 2 時間毎に 3 回添加して重合反応を完結した後、キシレン 270 g を添加し溶解させることにより、トリオルガノシリルエステル含有共重合体溶液 A-5 を得た。得られた共重合体溶液の粘度は 810 cps / 25℃、加熱残分は 51.7%、Tg は 71℃、Mw は 46,000 であった。

[0070] 製造例 6（共重合体溶液 A-6 の製造）

単量体として、メタクリル酸トリ n-ブチルシリル 225 g、メタクリル酸メチル 225 g、アクリル酸 2-エチルヘキシル 50 g、製造例 1 に示す有機溶剤、及び重合開始剤を用いて、製造例 1 と同様の操作で重合反応を行うことにより、トリオルガノシリルエステル含有共重合体溶液 A-6 を得た。得られた共重合体溶液の粘度は 280 cps / 25℃、加熱残分は 50.3%、Tg は 20℃、Mw は 44,000 であった。

[0071] 製造例 7（共重合体溶液 B-1 の製造）

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、キシレン 100 g 及び n-ブタノール 20 g を加えて 100~110℃ に加温した後、窒素雰囲気下でアクリル酸 25.7 g、エチルアクリレート 57.8 g、メチルメタクリレート 16.5 g、及びアゾビスイソブチロニトリル 3 g の混合溶液を 4 時間にわたって滴下した。滴下終了後 30 分が経過するまで 110℃ に保温し、キシレン 20 g、n-ブタノール 10 g、及びアゾビスイソブチロニトリル 0.5 g の混合溶液を 1 時間にわたり滴下し、滴下後 2 時間が経過するまで保温した。次いで、滴下ロートをデカンターに替え、プロピオン酸銅 18.5 g、ナフテン酸 25 g、及び脱イオン水 50 g を加え、100℃ に加熱し、反応して生成するプロピオン酸と水とを除去し、金属カルボキシレート含有共重合体溶液 B-1 を得た。得られた共重合体溶液の粘度は 185 cps / 25℃、加熱残分は 50.3%、Mw は 8,000 であった。

[0072] 製造例 8（共重合体溶液 B-2 の製造）

温度計、還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを備えたフラスコに、酢酸ブチル 50 g 及び n-ブタノール 50 g を加えて 100～110℃ に加温した後、窒素雰囲気下でアクリル酸 10.8 g、エチルアクリレート 64.2 g、メチルメタクリレート 75 g、及びアゾビスイソブチロニトリル 3 g の混合溶液を 4 時間にわたって滴下した。滴下終了後 1 時間が経過するまで 110℃ に保温し、酢酸ブチル 30 g 及びアゾビスイソブチロニトリル 0.5 g の混合溶液を 1 時間にわたり滴下した。次いで、酸化亜鉛 12 g、ブタノール 20 g 及び脱イオン水 1.5 g を加え、120℃ で 10 時間反応させて金属カルボキシレート含有共重合体溶液 B-2 を得た。得られた共重合体溶液の粘度は 430 cps / 25℃、加熱残分は 50.9%、Mw は 7,000 であった。

[0073] 製造例 9 (ガムロジン亜鉛塩溶液 D-1 の製造)

中国産ガムロジン (WW) をキシレンに溶解させて固形分 50% のキシレン溶液とした。温度計、還流冷却器及び攪拌機を備えた 1000 ml のフラスコに、ガムロジンのキシレン溶液 (固形分 50%) 400 g をフラスコに入れ、更に、前記ガム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 100 g を加え、70～80℃ で 3 時間還流脱水した。その後、冷却し、ろ過を行うことにより、前記樹脂酸の亜鉛塩を含むガムロジン亜鉛塩のキシレン溶液 (濃褐色透明溶液、固形分約 50%) D-1 を得た。得られたキシレン溶液の加熱残分は、50.2% であった。

[0074] 実施例 1～11 及び比較例 1～13 (塗料組成物の製造)

表 1 に示す成分を表 1 に示す割合 (質量%) で配合し、直径 1.5～2.5 mm のガラスビーズと混合分散することにより塗料組成物を製造した。表 1 中の各成分の詳細は、以下の通りである。

硫酸カルシウム二水和物：和光純薬工業 (株) 製、試薬

硫酸カルシウム半水和物：キシダ化学 (株)、試薬

亜酸化銅：日進ケムコ (株) 製、商品名「NC-301」、平均粒径 3 μm

銅ピリチオン：アーチケミカル (株) 製、商品名「銅パイオマジン」

塩素化パラフィン：東ソー（株）製、商品名「トヨパラックス150」

硫酸カルシウム（無水和物）：キシダ化学（株）製、特級試薬

炭酸カルシウム：和光純薬工業（株）製、試薬

硫酸バリウム：和光純薬工業（株）製、試薬

シリカ：キシダ化学（株）製、特級試薬

ベントナイト：クニミネ工業（株）製、商品名「クニピアF」

タルク：松村産業（株）製、商品名「クラウンタルク3S」

酸化亜鉛：正同化学（株）製、商品名「酸化亜鉛2種」

ベンガラ：戸田ピグメント（株）製、商品名「TODA COLOR EP-13D」

酸化チタン：古河機械金属（株）製、商品名「FR-41」

テトラエトキシシラン：キシダ化学（株）製、特級試薬

脂肪酸アמיד系揺変剤：楠本化成（株）製、商品名「ディスパロンA603-20X」、有効成分20%キシレンペースト

[0075]

[表1]

成分名		実施例											比較例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
共重合体(A)	A-1	25					25	25	25																
	A-2		25							25															
	A-3			25																					
	A-4				25																				
	A-5					25																			
	A-6																				25				
硫酸カルシウムの水和物(B)	金屈ホルキソレートB-1																								
	含有共重合体溶液B-2																								
防汚薬剤(C)	硫酸カルシウム二水和物	10	10	10	10	10	5	20													25	25	25	25	25
	硫酸カルシウム半水和物								10	10	5	20	1	32	25	41							10		10
溶出調整剤(D)	亜酸化銅	32	32	32	32	32	37	25	32	32	37	25	41	32	25	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	銅ヒソロン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	ロジン金属塩溶液D-1	6	6	6	6	6	6	4	6	6	6	6	4	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	塩素化パラフィン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
その他の添加剤	硫酸カルシウム(無水和物)													10	20										
	炭酸カルシウム															10									
	硫酸バリウム																10								
	シリカ																	10							
	ヘンチライト																		10						
	タルク																			10					
溶剤	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	ベンガラ	3	3	3	3	3	3	2	3	3	3	2	3	3	3	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	酸化チタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	テトラエトキシラン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	脂肪族アミド系顔料	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	キシレン	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
固形分質量合計		73.5	73.6	73.7	73.5	73.8	73.5	74.5	73.5	73.5	73.5	74.5	73.6	73.6	73.6	74.5	73.5	73.6	73.6	73.6	73.6	73.8	73.9	73.9	73.9
硫酸カルシウムの水和物(B)の含有量(質量%)		13.6%	13.6%	13.6%	13.6%	13.8%	6.8%	26.9%	13.6%	13.8%	6.8%	26.9%	1.4%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	16.3%	13.6%	13.5%	13.5%	13.5%
共重合体(A)/硫酸カルシウムの水和物(B)の質量比		1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	2.5	0.6	1.2	1.2	2.5	0.6	12.4	-	-	-	-	-	-	-	0.0	1.3	1.3	1.3	1.3

表1(塗料組成物の製造)	
--------------	--

表1(塗料組成物の製造)

[0076] 試験例 1 (ロータリー試験)

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

[0077] 試験板を下記の方法に従って 2 つ作製した。

まず、硬質塩ビ板(75×150×1 mm)上に、防錆塗料(ビニル系 A/C)を乾燥後の厚みが約 50 μm となるよう塗布し乾燥させることにより防錆塗膜を形成した。その後、実施例 1～11 及び比較例 1～13 で得られた塗料組成物を、それぞれ前記防錆塗膜の上に、乾燥後の厚みが約 300 μm となるよう塗布した。得られた塗布物を 40℃で 3 日間乾燥させることにより、厚みが約 300 μm の乾燥塗膜を有する試験板を作製した。

作製した試験板のうちの一枚を上記装置の回転装置の回転ドラムに海水と接触するように固定して、20ノットの速度で回転ドラムを回転させた。その間、海水の温度を 25℃、pH を 8.0～8.2 に保ち、一週間毎に海水を入れ換えた。

各試験板の初期と試験開始後 3 ヶ月毎の残存膜厚をレーザーフォーカス変位計で測定し、その差から溶解した塗膜厚を計算することにより 1 ヶ月あたりの塗膜溶解量($\mu\text{m}/\text{月}$)を得た。なお、前記測定は 24 ヶ月間行われ、前記塗膜溶解量を 12 ヶ月経過ごとに算出した。

また、ロータリー試験終了後(24 ヶ月後)の試験板を乾燥後、各塗膜表面を肉眼観察し、塗膜の状態を評価した。

評価は以下の方法で行った。

◎：全く異常のない場合

○：僅かにヘアークラックが見られるもの

△：塗膜全面にヘアークラックが見られるもの

×：大きなクラック、ブリスター又はハガレなどの塗膜に異常が見られるもの

[0078] 結果を表2に示す。表2から、本発明の塗料組成物（実施例1～11）を用いて形成された塗膜は、海水中での溶解量が、1ヶ月当たり2～6 μm 程度（年平均）であることがわかる。更に、本発明の塗料組成物を用いて形成された塗膜は、塗膜溶解速度がある程度抑制されているため、長期間安定して溶解していることがわかる。しかも、本発明の塗料組成物を用いて形成された塗膜は、耐水性に優れクラックやヘアークラック等を生じないため、長期間防汚性能を維持することができる。

[0079] 一方、比較例4、5の塗料組成物を用いて形成された塗膜は、耐水性が低いため、試験途中で、クラックやハガレ等の塗膜異常を起こす。また、比較例1～3、6～13の塗料組成物を用いて形成された塗膜は、耐水性は良好なものの、長期間経過するとクラックを生じる。さらに、比較例9～13の塗料組成物を用いて形成された塗膜は、海水中での塗膜の溶解速度が初期には高いものの、12ヶ月を経過すると低くなる。すなわち長期間、防汚性能を発揮できない。

[0080] 試験例2（防汚試験）

実施例1～11及び比較例1～13で得られた塗料組成物を、硬質塩ビ板（ $100 \times 200 \times 2\text{mm}$ ）の両面に乾燥塗膜としての厚みが約200 μm となるよう塗布した。得られた塗布物を室温（25℃）で3日間乾燥させることにより、厚みが約200 μm の乾燥塗膜を有する試験板を作製した。この試験板を三重県尾鷲市の海面下1.5mに浸漬して付着物による試験板の汚損を12ヶ月観察した。

評価は、塗膜表面の状態を目視観察することにより行い、以下の基準で判断した。

◎：貝類や藻類などの汚損生物の付着がなく、かつ、スライムも殆どなし。

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

△：貝類や藻類などの汚損生物の付着はないが、塗膜面が見えない程ス

ライムが厚く付着しており、刷毛で強く拭いても取れないレベル。

×：貝類や藻類などの汚損生物が付着しているレベル

[0081] 結果を表2に示す。表2から、本発明の塗料組成物（実施例1～11）を用いて形成された塗膜には、貝類や藻類などの汚損生物の付着がなく、かつスライムの付着も殆どないことがわかる。

[0082] 一方、比較例1～13の塗料組成物を用いて形成された塗膜には、12ヶ月間浸漬後、スライムや貝類や藻類などの汚損生物が付着していることがわかる。

[0083]

[表2]

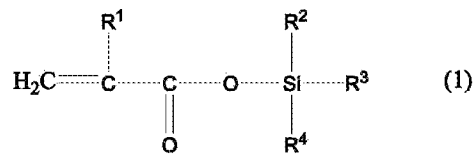
		実施例											比較例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ロータリー試験	初期～12ヶ月後の平均塗膜溶解量(μm/月)	4.2	4.8	5.9	3.5	3.8	3.7	3.2	2.7	3.0	2.5	2.3	1.5	1.7	1.5	13.8	10.9	2.8	2.1	2.5	7.0	7.0	6.5	6.8	6.5
	12～24ヶ月後の平均塗膜溶解量(μm/月)	4.3	5.0	6.5	3.6	3.5	4.0	3.1	3.0	3.1	2.4	2.5	1.8	1.8	1.7	12.0	12.6	1.9	1.9	2.3	1.2	1.0	0.8	0.9	0.5
	24ヶ月後の塗膜状態	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
防汚試験	6ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	9ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○	△	△	△	△
	12ヶ月後	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	△	△	△	×	×	×	△	△	×	△	×	△	×

表2(評価結果)

請求の範囲

[請求項1] (A) (a) 一般式 (1) :

[化1]



(式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を示し、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ同一又は異なって、炭素数3～6の α 位が分岐したアルキル基若しくはフェニル基を示す)で表わされる(メタ)アクリル酸トリオルガノシリルエステル単量体と、

(b) 該(メタ)アクリル酸トリオルガノシリルエステル単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体との混合物から得られるトリオルガノシリルエステル含有共重合体、及び

(B) 硫酸カルシウムの水和物、

を含有する防汚塗料組成物であって、

前記硫酸カルシウムの水和物(B)の含有量が、固形分換算で、前記防汚塗料組成物の固形分中、5～50質量%である、防汚塗料組成物。

[請求項2] 前記トリオルガノシリルエステル含有共重合体(A)と前記硫酸カルシウムの水和物(B)との含有割合が、固形分換算で、質量比(前記共重合体(A)/前記水和物(B))が0.4～3である請求項1に記載の防汚塗料組成物。

[請求項3] 前記硫酸カルシウムの水和物(B)は、二水和物である請求項1又は2に記載の防汚塗料組成物。

[請求項4] 請求項1～請求項3の何れか1つに記載の防汚塗料組成物を用いて形成される防汚塗膜を表面に有する塗装物。