

明 細 書

発明の名称：水中防汚塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、水中防汚塗料組成物、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材もしくはその製造方法、または、基材の防汚方法に関する。

背景技術

[0002] 船舶の船底等の水中構造物は、水生生物の付着によって推進抵抗が増大することや、水生生物による侵食によって損傷を受けることなどに起因する経済的損失を被ることを避けるため、一般的に防汚塗料組成物をその表面に塗装して防汚塗膜を形成することで、水中構造物を防汚する方法が採られている。

[0003] このような防汚塗料組成物として、例えば、特許文献1には、水生生物付着防止性能を長期にわたって発揮することができる防汚塗料組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平10-030071号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 水生生物の中でも、特にフジツボは付着力が強固であり、防汚塗膜に食い込んでいくため、防汚塗膜に付着したフジツボを防汚塗膜から除去しようとしても、防汚塗膜ごと剥がれてしまったり、防汚塗膜に凹凸が生じたりして、防汚塗膜を補修する必要があるなど非常に被害の大きいものであった。

[0006] 船舶の船底等に防汚塗料組成物を塗布し、（自然）乾燥させることで防汚塗膜を形成する場合、該乾燥の過程で塗布された防汚塗料組成物は風（自然風）を受けることがある。ロジン系化合物を含有する防汚塗料組成物から防汚塗膜を形成する際に、このような風を受けると、形成される防汚塗膜表面

にシワが生じやすい傾向にあることが分かった。

[0007] 前記特許文献 1 に記載などの従来の防汚塗料組成物には、このようなシワが生じることを抑制する点や、該防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜に対するフジツボの付着やフジツボの食い込みの点で、改良の余地があることが分かった。

[0008] 本発明の一実施形態は、防汚塗膜を形成する際に風を受けてもシワの発生が少ない防汚塗膜を形成することができ、かつ、フジツボの付着やフジツボの食い込みを抑制できる防汚塗膜を形成することができる水中防汚塗料組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らが鋭意検討した結果、下記構成例によれば、前記課題を解決できることを見出した。

本発明の構成例は以下の通りである。

[0010] [1] 水中防汚塗料組成物であって、
ロジン系化合物 (A) および顔料 (B) を含有し、
前記ロジン系化合物 (A) が、ロジン系化合物単量体 (A 1) およびロジン系化合物多量体 (A 2) を含有し、
前記単量体 (A 1) の含有量 1 質量部に対する前記多量体 (A 2) の含有量が、0.1～5 質量部であり、
前記水中防汚塗料組成物中のキシレン不溶分の含有量が、前記水中防汚塗料組成物の固形分 100 質量%に対し、50～90 質量%である、
水中防汚塗料組成物。

[0011] [2] 前記多量体 (A 2) の含有量が、前記水中防汚塗料組成物の固形分 100 質量%に対し、1～20 質量%である、[1] に記載の水中防汚塗料組成物。

[0012] [3] 前記ロジン系化合物 (A) の含有量が、前記水中防汚塗料組成物の固形分 100 質量%に対し、10～50 質量%である、[1] または [2] に記載の水中防汚塗料組成物。

[0013] [4] 前記顔料（B）が扁平顔料を含む、[1]～[3]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物。

[5] 前記顔料（B）がタルクを含む、[1]～[4]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物。

[0014] [6] 防汚剤（C）をさらに含有する、[1]～[5]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物。

[7] 前記防汚剤（C）が亜酸化銅を含み、
前記亜酸化銅の含有量が、前記水中防汚塗料組成物の固形分100質量%に対し、10～70質量%である、
[6]に記載の水中防汚塗料組成物。

[0015] [8] 前記顔料（B）および防汚剤（C）の合計含有量が、前記水中防汚塗料組成物の固形分100質量%に対し、40～90質量%である、[6]または[7]に記載の水中防汚塗料組成物。

[0016] [9] 前記ロジン系化合物（A）以外のモノカルボン酸化合物（D）をさらに含有する、[1]～[8]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物。

[10] 前記モノカルボン酸化合物（D）が、炭素数3～30の分岐脂肪酸カルボン酸を含む、[9]に記載の水中防汚塗料組成物。

[0017] [11] [1]～[10]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

[12] 基材と、[11]に記載の防汚塗膜とを有する、防汚塗膜付き基材。

[0018] [13] [1]～[10]のいずれかに記載の水中防汚塗料組成物を基材の少なくとも一部に設け、次いで乾燥する工程を含む、防汚塗膜付き基材の製造方法。

[0019] [14] 基材の少なくとも一部に[11]に記載の防汚塗膜を形成する工程を含む、基材の防汚方法。

発明の効果

[0020] 本発明の一実施形態によれば、防汚塗膜を形成する際に風を受けてもシワ

の発生が少ない防汚塗膜を形成することができる。

また、本発明の一実施形態によれば、水生生物、特にフジツボに対して高い防汚性（付着抑制性）を有し、かつ、仮に、水生生物、特にフジツボが付着したとしても、該フジツボの食い込みを抑え、水洗等の簡易な手法によってフジツボを除去することができる防汚塗膜を形成することができる。このため、本発明の一実施形態によれば、水生生物、特にフジツボによる損傷や該損傷による補修を抑制することができる防汚塗膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0021] 《水中防汚塗料組成物》

本発明の一実施形態に係る水中防汚塗料組成物（以下「本組成物」ともいう。）は、ロジン系化合物（A）および顔料（B）を含有し、

前記ロジン系化合物（A）が、ロジン系化合物単量体（A1）およびロジン系化合物多量体（A2）を含有し、

前記単量体（A1）の含有量1質量部に対する前記多量体（A2）の含有量が、0.1～5質量部であり、

本組成物中のキシレン不溶分の含有量が、本組成物の固形分100質量%に対し、50～90質量%である、組成物である。

[0022] 本組成物中のキシレン不溶分の含有量は、本組成物の固形分100質量%に対し、50～90質量%であり、好ましくは52～85質量%、より好ましくは55～80質量%である。

キシレン不溶分の含有量が前記範囲にある本組成物を用いることで、防汚塗膜を形成する際に風を受けてもシワの発生が少ない防汚塗膜を形成することができる。

該キシレン不溶分の含有量は、具体的には、下記実施例に記載の方法で測定される。

[0023] なお、本組成物の「固形分」とは、本組成物中の溶剤以外の成分のことを意味し、本組成物を105℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥させて得られたも

のを固形分とする。

[0024] <ロジン系化合物 (A)>

前記ロジン系化合物 (A) は、ロジン系化合物単量体 (A 1) およびロジン系化合物多量体 (A 2) を含有する。

前記ロジン系化合物としては、アビエチン酸、パラストリン酸、イソピマル酸等を主成分とする化合物が挙げられる。

[0025] なお、化合物 (A) が、単量体 (A 1) および多量体 (A 2) を含有することは、例えば、以下の GPC 条件で測定した測定結果に複数のピークが観測されることで判断することができる。

また、化合物 (A) 中の単量体 (A 1) および多量体 (A 2) の含有割合は、例えば、以下の GPC 条件で測定した測定結果の複数のピークのうち、単量体 (A 1) に同定されるピークのピーク面積と、多量体 (A 2) に同定されるピークのピーク面積との比から算出することができる。

[0026] ・GPC 条件

装置：「HLC-8420GPC」（東ソー（株）製）

カラム：「TSKgel guardcolumn SuperH-L」（東ソー（株）製、4.6mm（内径）、3.5cm（長さ））1本、「TSKgel SuperH2000」（東ソー（株）製、6mm（内径）、15cm（長さ））1本、「TSKgel SuperH4000」（東ソー（株）製、6mm（内径）、15cm（長さ））2本

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：0.600mL/min

検出器：RI

カラム恒温槽温度：40℃

標準物質：ポリスチレン

サンプル調製法：固形分濃度が1.5質量%となるようTHFで濃度調整した化合物 (A) をメンブレンフィルター（0.45μm）で濾過して得られた濾液をGPC測定サンプルとした。

[0027] 本組成物中の化合物（A）の含有量は、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは10～50質量%、より好ましくは15～45質量%、さらに好ましくは20～40質量%である。

化合物（A）の含有量が前記範囲にあると、塗膜形成時にシワが発生し難く、水生生物、特にフジツボに対して高い防汚性（付着抑制性）を有する防汚塗膜を容易に形成することができる。

[0028] なお、本組成物は、植物由来の成分である化合物（A）を含有し、本発明の一実施形態では、本組成物中に占めるバインダー成分を実質的に化合物（A）のみとすることもできる。この場合の本組成物は、植物由来の成分の含有量が多く、従来に比べて化石資源の使用量が削減された組成物となる。このような本組成物は、大気中の二酸化炭素濃度の上昇の抑制に寄与し、環境負荷の低減に寄与することができる。

[0029] [ロジン系化合物単量体（A1）]

前記ロジン系化合物単量体（A1）としては、例えば、ロジン、ロジン誘導体、ロジン金属塩、パイントールが挙げられ、これらの中でも、本組成物の前記効果がより発揮される等の点から、ロジンが好ましい。

前記ロジンとしては、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンが挙げられ、ガムロジンが好ましい。

前記ロジン誘導体としては、例えば、水添ロジン、不均化ロジン、マレイン化ロジン、ホルミル化ロジンが挙げられる。

前記ロジン金属塩としては、例えば、ジンクロジネート、カルシウムロジネート、銅ロジネート、マグネシウムロジネート、その他金属化合物とロジンとの反応物が挙げられる。

本組成物に用いる単量体（A1）は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0030] 本組成物中の単量体（A1）の含有量は、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは5～45質量%、より好ましくは10～40質量%、さらに好ましくは15～35質量%である。

単量体（A1）の含有量が前記範囲にあると、水生生物、特にフジツボに

対して高い防汚性（付着抑制性）を有する防汚塗膜を容易に形成することができる。

[0031] [ロジン系化合物多量体（A 2）]

前記ロジン系化合物多量体（A 2）は、前記単量体（A 1）の多量体である。該多量体としては、二量体が好ましい。

多量体（A 2）は、前記単量体（A 1）を、例えば、特開 2 0 0 2 - 2 0 1 4 3 3 号公報に記載されている方法で多量化（例：二量化）することで得ることができる。

本組成物に用いる多量体（A 2）は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0032] 本組成物中の多量体（A 2）の含有量は、本組成物中の単量体（A 1）の含有量 1 質量部に対し、0. 1 ～ 5 質量部であり、好ましくは 0. 1 1 ～ 3 質量部、より好ましくは 0. 1 2 ～ 1 質量部、より好ましくは 0. 1 2 ～ 0. 8 質量部、より好ましくは 0. 1 2 ～ 0. 7 質量部、さらに好ましくは 0. 1 3 ～ 0. 5 質量部、特に好ましくは 0. 1 4 ～ 0. 3 質量部である。

単量体（A 1）の含有量に対する多量体（A 2）の含有量が前記範囲にあると、水浸漬下において良好な耐水性を有し、防汚性の持続性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる。

[0033] 本組成物中の多量体（A 2）の含有量は、本組成物の固形分 1 0 0 質量% に対し、好ましくは 1 ～ 2 0 質量%、より好ましくは 1. 5 ～ 1 5 質量%、さらに好ましくは 2 ～ 1 0 質量%である。

本組成物の固形分に対する多量体（A 2）の含有量が前記範囲にあると、水浸漬下において良好な耐水性を有し、防汚性の持続性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる。

[0034] <顔料（B）>

前記顔料（B）としては特に制限されず、従来公知の顔料を用いることができる。

顔料（B）としては、例えば、扁平顔料（B 1）、酸化亜鉛（B 2）、これら以外のその他の顔料（B 3）が挙げられる。

本組成物に用いる顔料（Ｂ）は、１種でもよく、２種以上でもよい。

- [0035] 本組成物中の顔料（Ｂ）の含有量は、本組成物の固形分１００質量％に対し、好ましくは５～７０質量％、より好ましくは１０～６０質量％、さらに好ましくは１５～５５質量％である。

顔料（Ｂ）含有量が前記範囲にあると、塗装作業性により優れる組成物を容易に得ることができ、塗膜形成時のシワ発生を抑制することができ、塗膜内の応力緩和による基材との付着性により優れ、水浸漬時の耐水性にも優れる防汚塗膜を容易に形成することができる。

- [0036] 〔扁平顔料（Ｂ１）〕

本組成物に扁平顔料（Ｂ１）を用いることで、形成される防汚塗膜に生じ得るクラックを抑制することができる傾向にあり、内部応力が緩和された防汚塗膜を容易に形成することができる。

本組成物に扁平顔料（Ｂ１）を用いる場合、用いる扁平顔料（Ｂ１）は、１種でもよく、２種以上でもよい。

- [0037] 前記扁平顔料（Ｂ１）としては、例えば、タルク、マイカ、ガラスフレーク、アルミフレーク、鱗片状酸化鉄、ステンレスフレーク、プラスチックフレークが挙げられ、これらの中でも、より前記クラックを抑制できる等の点から、タルク、マイカが好ましく、タルクがより好ましい。

- [0038] 扁平顔料（Ｂ１）のメジアン径（Ｄ５０）は、好ましくは５～２００μｍである。

扁平顔料（Ｂ１）の平均アスペクト比（メジアン径／平均厚さ）は、好ましくは３～１５０、より好ましくは５～１００である。

- [0039] なお、本明細書において、Ｄ５０は、レーザー散乱回折式粒度分布測定装置、例えば、「ＳＡＬＤ ２２００」（（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

前記平均厚さは、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）、例えば、「ＸＬ－３０」（フィリップス製）を用い、扁平顔料（Ｂ１）の主面に対して水平方向から観察し、数１０個～数１００個の顔料粒子の厚さの平均値として算出できる。

[0040] 本組成物が扁平顔料（B 1）を含有する場合、その含有量は、前記効果により優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分 100 質量%に対し、好ましくは 1～30 質量%、より好ましくは 3～20 質量%である。

[0041] 〔酸化亜鉛（B 2）〕

本組成物に酸化亜鉛（B 2）を用いることで、十分な防汚性を有し、耐水性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる傾向にある。

酸化亜鉛（B 2）の形状、メジアン径（D 50）等は特に制限されず、本組成物に酸化亜鉛（B 2）を用いる場合、形状や D 50 等が異なる酸化亜鉛（B 2）を 2 種以上用いてもよい。

[0042] 酸化亜鉛（B 2）の D 50 は、本組成物中で酸化亜鉛（B 2）が良好に分散しやすくなる観点、および、得られる防汚塗膜の防汚性を向上させる観点などから、好ましくは 0.01 μm 以上、より好ましくは 0.05 μm 以上、特に好ましくは 0.1 μm 以上であり、好ましくは 10 μm 以下、より好ましくは 5 μm 以下である。

[0043] 本組成物が酸化亜鉛（B 2）を含有する場合、その含有量は、前記効果により優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分 100 質量%に対し、好ましくは 1～50 質量%、より好ましくは 3～40 質量%である。

[0044] 〔その他の顔料（B 3）〕

本組成物は、例えば、防汚塗膜への着色や下地の隠ぺいを目的として、また、適度な防汚塗膜強度に調整することを目的として、扁平顔料（B 1）および酸化亜鉛（B 2）以外のその他の顔料（B 3）を含有していてもよい。

本組成物にその他の顔料（B 3）を用いる場合、用いるその他の顔料（B 3）は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0045] その他の顔料（B 3）としては、例えば、シリカ、リン酸亜鉛、クレー、カリ長石、炭酸カルシウム、カオリン、アルミナホワイト、ホワイトカーボン、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム

、硫酸カルシウム、硫化亜鉛等の体質顔料；弁柄（赤色酸化鉄）、チタン白（酸化チタン）、黄色酸化鉄、カーボンプラック、ナフトールレッド、フタロシアニンブルー等の着色顔料；が挙げられる。

[0046] 本組成物がその他の顔料（B3）を含有する場合、その含有量の総量は、形成される防汚塗膜に求められる着色性・隠ぺい性や、本組成物に求められる粘度等によって適宜設定すればよいが、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは1～40質量%、より好ましくは3～30質量%である。

[0047] <その他の任意成分>

本組成物は必要に応じて、前記ロジン系化合物（A）および顔料（B）以外のその他の任意成分を含有していてもよい。

該その他の任意成分としては、例えば、防汚剤（C）、モノカルボン酸化合物（D）、多塩基酸（E）、溶剤（F）、可塑剤（G）、タレ止め剤・沈降防止剤（H）、その他バインダー成分、消泡剤、湿潤分散剤、脱水剤が挙げられる。

本組成物にその他の任意成分を用いる場合、用いるその他の任意成分はそれぞれ、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0048] [防汚剤（C）]

本組成物から形成された防汚塗膜の防汚性を向上させるため、本組成物は、防汚剤（C）をさらに含有することが好ましい。

本組成物に防汚剤（C）を用いる場合、用いる防汚剤（C）は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0049] 本組成物が防汚剤（C）を含有する場合、その含有量は、十分な防汚性を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは1～80質量%、より好ましくは10～70質量%である。

[0050] また、本組成物が防汚剤（C）を含有する場合、前記顔料（B）および防汚剤（C）の合計含有量は、耐水性に優れ、水生生物に対して高い防汚性（付着抑制性）を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、

本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは40～90質量%、より好ましくは45～85質量%、さらに好ましくは50～80質量%である。

- [0051] 防汚剤(C)としては、例えば、(+/-)-4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール(別名:メデトミジン);
- 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(別名:トラロピリル);
- 銅ピリチオンおよび亜鉛ピリチオン等の金属ピリチオン化合物;
- 4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン(別名:DCOIT);
- ピリジントリフェニルボラン、4-イソプロピルピリジン(N-B)メチル(ジフェニル)ボラン等のボラン-窒素系塩基付加物;
- N,N-ジメチル-N'-(3,4-ジクロロフェニル)尿素;
- N-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2',6'-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2'-エチル-6'-メチルフェニル)マレイミド等のマレイミド化合物;
- 2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン;
- 2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル;
- 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、ジンクジメチルジチオカーバメート、ジンクエチレンビスジチオカーバメート等のカーバメート化合物;
- クロロメチル-n-オクチルジスルフィド、テトラアルキルチウラムジスルフィド等のジスルフィド化合物;
- 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;
- 亜酸化銅、酸化銅、銅(金属銅)、チオシアン酸銅(別名:ロダン銅)等の銅化合物;

が挙げられる。

これらの中でも、防汚剤（C）としては、水生生物、特にフジツボに対して高い防汚性（付着抑制性）を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、メデトミジン、トラロピリル、DCOIT、金属ピリチオン化合物（例：銅ピリチオン、亜鉛ピリチオン）および銅化合物（例：亜酸化銅、ロダン銅）から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、金属ピリチオン化合物および亜酸化銅から選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましく、金属ピリチオン化合物および亜酸化銅を含むことが特に好ましい。

[0052] なお、メデトミジンは、光学異性を有するが、本組成物にメデトミジンを用いる場合、その一方の光学異性体のみを用いてもよく、任意の比率の光学異性体の混合物を用いてもよい。

また、前記メデトミジンとしては、メデトミジンのイミダゾリウム塩や、メデトミジンの金属等への付加体を使用してもよい。この場合、本組成物を調製する際の原料として、イミダゾリウム塩や金属等への付加体を用いてもよく、本組成物または防汚塗膜中で、イミダゾリウム塩や金属等への付加体を形成してもよい。

[0053] ・亜酸化銅

前記亜酸化銅としては、メジアン径（D50）が0.1～30 μm 程度の粒子であることが、長期にわたる防汚性を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から好ましい。

また、前記亜酸化銅としては、グリセリン、ステアリン酸、ラウリン酸、ショ糖、レシチン、鉱物油等によって表面処理されている亜酸化銅が、貯蔵時の長期安定性に優れる本組成物を容易に得ることができる等の点で好ましい。

[0054] 本組成物が亜酸化銅を含有する場合、その含有量は、十分な防汚性を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは10～70質量%、より好ましくは15～6

5 質量%、さらに好ましくは 20～60 質量%である。

[0055] ・金属ピリチオン化合物

前記金属ピリチオン化合物としては、銅ピリチオンおよび亜鉛ピリチオンが好ましく、耐水性、耐クラック性および防汚性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、銅ピリチオンが好ましい。

本組成物が金属ピリチオン類を含有する場合、その含有量は、十分な防汚性を有する防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分 100 質量%に対し、好ましくは 0.5～20 質量%、より好ましくは 2～15 質量%である。

[0056] [モノカルボン酸化合物 (D)]

本組成物は、モノカルボン酸化合物 (D) を含有していてもよい。本組成物が該化合物 (D) を含有する場合、形成される防汚塗膜の水中での表面からの更新性を向上させ、また、その防汚塗膜が防汚剤を含む場合には、防汚剤の水中への放出を促進することで防汚塗膜の防汚性を高めることができ、防汚塗膜に適度な耐水性を付与する機能も有し、さらに本組成物の塗装作業性も良好になる傾向にある。

本組成物に化合物 (D) を用いる場合、用いる化合物 (D) は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0057] 化合物 (D) は、化合物 (A) 以外の化合物であれば特に制限されない。

化合物 (D) としては、例えば、 $R-COOH$ (R は、炭素数 10～40 の飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、炭素数 3～40 の飽和もしくは不飽和の脂環式炭化水素基、または、これらの基の一部がヘテロ原子で置換された基である。) で表される化合物、これらの誘導体 (例：金属エステル) が挙げられる。これらの中でも、前記効果により優れる等の点から、化合物 (D) としては、炭素数 3～30 の分岐脂肪族カルボン酸 (なお、該分岐脂肪族カルボン酸は、ヘテロ原子および二重結合から選ばれる少なくとも 1 つを含んでいてもよい。) が好ましい。

[0058] 化合物 (D) の好適例としては、トリメチルイソブテニルシクロヘキセン

カルボン酸、バーサチック酸、ステアリン酸、ナフテン酸が挙げられ、これらの中でも、塗膜物性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、バーサチック酸が特に好ましい。なお、バーサチック酸は、炭素数が9～11個、主に10個の、分岐の多いカルボン酸混合物の総称である。

[0059] 前記金属エステルとしては、例えば、亜鉛エステルや銅エステルが挙げられる。本組成物が該金属エステルを含有する場合、本組成物を調製する際の原料として、該金属エステルを用いてもよく、本組成物または防汚塗膜中で、該金属エステルを形成してもよい。

[0060] 本組成物が化合物(D)を含有する場合、その含有量は、塗装作業性に優れる本組成物を容易に得ることができ、耐水性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは0.5～10質量%、より好ましくは1～7質量%である。

[0061] [多塩基酸(E)]

本組成物は、多塩基酸(E)を含有していてもよい。

該多塩基酸(E)としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ダイマー酸、クエン酸が挙げられる。

本組成物に多塩基酸(E)を用いる場合、用いる多塩基酸(E)は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0062] 本組成物が多塩基酸(E)を含有する場合、その含有量は、耐水性に優れる防汚塗膜を容易に形成することができる等の点から、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは0.5～5質量%、より好ましくは1～3質量%である。

[0063] [溶剤(F)]

本組成物は、該組成物の粘度を調整すること等を目的として、必要に応じて、水または有機溶剤等の溶剤(F)を含有していてもよい。溶剤(F)としては、有機溶剤が好ましく、実質的に水を含まないことが好ましい。つまり、本組成物は、水系組成物ではなく、有機溶剤系組成物であることが好ましい。

ここで実質的に水を含まないとは、溶剤（F）に占める水の割合が10質量%以下であることを示し、好ましくは2質量%以下である。

本組成物に溶剤（F）を用いる場合、用いる溶剤（F）は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0064] 前記有機溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族系有機溶剤；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類；エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の脂肪族（炭素数1～10、好ましくは2～5程度）の一価アルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；が挙げられる。

[0065] 本組成物中の溶剤（F）の含有量は0質量%であってもよいが、本組成物が溶剤（F）を含有する場合、その含有量は、本組成物の塗装方法に応じた所望の粘度となるように適宜設定することが好ましく、本組成物100質量%に対し、通常10～50質量%が好ましく、15～40質量%がより好ましい。溶剤（F）の含有量が多すぎる場合、タレ止め性の低下等の不具合が生じる場合がある。

[0066] [可塑剤（G）]

本組成物は、形成される防汚塗膜に可塑性を付与すること等を目的として、可塑剤（G）を含有していてもよい。

本組成物に可塑剤（G）を用いる場合、用いる可塑剤（G）は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0067] 可塑剤（G）としては、例えば、トリクレジルホスフェート（TCP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジイソデシルフタレート（DIDP）、アセチルトリブチルクエン酸、アジピン酸ジエステルが挙げられる。

[0068] 本組成物が可塑剤（G）を含有する場合、その含有量は、形成される防汚塗膜の可塑性を良好に保つことができる等の点から、本組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。

[0069] [タレ止め剤・沈降防止剤 (H)]

本組成物は、該組成物の粘度を調整すること等を目的として、タレ止め剤・沈降防止剤 (H) を含有していてもよい。

本組成物にタレ止め剤・沈降防止剤 (H) を用いる場合、用いるタレ止め剤・沈降防止剤 (H) は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0070] タレ止め剤・沈降防止剤 (H) としては、例えば、有機粘土系ワックス（例：Al、Ca、Zn のステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩）、有機系ワックス（例：ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、アマイドワックス、ポリアマイドワックス、水添ヒマシ油ワックス）、有機粘土系ワックスと有機系ワックスとの混合物、合成微粉シリカが挙げられる。

[0071] 本組成物がタレ止め剤・沈降防止剤 (H) を含有する場合、その含有量は、本組成物の固形分 100 質量% に対し、好ましくは 0.01 ~ 10 質量%、より好ましくは 0.1 ~ 3 質量% である。

[0072] [その他バインダー成分]

本組成物は、形成される防汚塗膜に静置防汚性や耐水性、耐クラック性や強度を付与する等の目的から、前記化合物 (A) 以外のその他バインダー成分を含有していてもよい。

本組成物にその他バインダー成分を用いる場合、用いるその他バインダー成分は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

前記その他バインダー成分としては、例えば、ポリエステル系（共）重合体、（メタ）アクリル系（共）重合体（（メタ）アクリル樹脂）、ビニル系（共）重合体（ポリビニルエチルエーテル等を含む）、シリルエステル系（共）重合体、金属（例：亜鉛、銅）エステル系（共）重合体、塩素化パラフィン、n-パラフィン、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂類、ケトン樹脂が挙げられる。

[0073] <本組成物の調製方法>

本組成物は、公知の一般的な防汚塗料組成物を調製する方法と同様の方法

で調製することができる。

具体的には、化合物（Ａ）と、顔料（Ｂ）と、必要に応じて前記その他の任意成分とを、一度にまたは順次容器に添加して、攪拌、混合することで調製することができる。

[0074] 《防汚塗膜、防汚塗膜付き基材およびその製造方法、ならびに、基材の防汚方法》

本発明の一実施形態に係る防汚塗膜（以下「本塗膜」ともいう。）は、前記本組成物から形成され、通常、本組成物を乾燥させることで形成することができる。該本塗膜は、通常、基材上に形成され、基材と、本塗膜とを有する本塗膜付き基材として使用される。

本塗膜付き基材の製造方法の好適例としては、本組成物を基材の少なくとも一部に設け、次いで乾燥する工程を含む方法が挙げられる。

また、本発明の一実施形態に係る基材の防汚方法は、基材の少なくとも一部に本塗膜を形成する工程を含む。前記本塗膜付き基材の製造方法は、基材の少なくとも一部に本塗膜を形成する工程を含むため、基材の防汚方法であるともいえる。

[0075] 前記基材としては特に制限されないが、本組成物は、船舶、漁業、水中構造物等の広範な産業分野において、基材を防汚する等のために利用することが好ましいため、該基材としては、例えば、船舶（例：コンテナ船、タンカー等の大型鋼船、漁船、FRP船、木船、ヨット等の船体外板。新造船または修繕船のいずれも含む。）；漁業資材（例：ロープ、漁網、漁具、浮き子、ブイ）；ダイバースーツ；水中メガネ；酸素ボンベ；水着；魚雷；石油パイプライン、導水配管、循環水管、火力・原子力発電所の給排水口等の構造物、海底ケーブル、海水利用機器類（例：海水ポンプ）、メガフロート、湾岸道路、海底トンネル、港湾設備、運河・水路等における各種水中土木工事中用構造物等の水中構造物；が挙げられる。これらの中でも、船舶、水中構造物および漁業資材が好ましく、船舶および水中構造物がより好ましく、船舶が特に好ましい。

[0076] 前記基材は、防錆剤等のその他の処理剤により処理された基材や、表面にプライマー等の塗膜が形成されている基材であってもよく、本塗膜が形成されている基材でもよい。本塗膜が直接接する対象の種類は特に限定されない。

[0077] 前記本組成物を基材の少なくとも一部に設ける方法としては特に制限されないが、例えば、本組成物を基材に塗装する方法、基材を本組成物に浸漬（本組成物を基材に含浸）させる方法が挙げられる。

前記塗装する方法としては、刷毛、ローラー、スプレーを用いる方法等の公知の方法が挙げられる。

[0078] 前記乾燥の方法としては、例えば、常温（例：25℃）下で、好ましくは0.5～14日間程度、より好ましくは1～7日間程度放置する方法が挙げられる。なお、該乾燥の際には、加熱下で行ってもよく、送風しながら行ってもよい。

本発明の一実施形態によれば、このように送風しながら乾燥させても、該風によるシワの発生が少ない防汚塗膜を容易に形成することができる。

[0079] 本塗膜の乾燥後の厚さは、本塗膜の塗膜消耗度や、本塗膜の使用される用途、期間等に応じて任意に選択すればよいが、例えば、30～1,000μm程度が好ましい。この厚さの防汚塗膜を形成する方法としては、本組成物を1回の塗装あたり、好ましくは10～300μm、より好ましくは30～200μmの厚さの乾燥塗膜が得られるように、1回～複数回塗装する方法が挙げられる。

[0080] また、前記本塗膜付き基材は、本塗膜を形成する工程（I）、および、得られた本塗膜を基材に貼付する工程（II）を含む方法で製造することもできる。

工程（I）は特に制限されず、例えば、前記本組成物を基材の少なくとも一部に設ける方法において、基材の代わりに、必要により離型処理された支持体を用いる方法が挙げられる。

工程（II）も特に制限されず、例えば、特開2013-129724号

公報に記載の方法が挙げられる。

実施例

[0081] 以下、本発明の一実施形態を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明に係る実施例により何ら制限されない。

なお、実施例において用いる各成分の「固形分」とは、各成分に溶剤として含まれる揮発成分を除いた成分のことを意味し、各成分を105℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥させて得られたものを固形分とする。

[0082] [実施例1～13および比較例1～3]

表1に記載の配合（質量部）で、各配合成分を混合攪拌することで、水中防汚塗料組成物を調製した。

なお、表1に記載の各成分の配合量は、有姿での配合量を示している。例えば、実施例2において、脂肪酸アミドの有姿での（全体としての）配合量は1.0質量部である。該脂肪酸アミドの固形分は、20質量%であるので、実施例2における脂肪酸アミド自身の配合量は、0.2質量部である。

実施例および比較例で用いた各成分の詳細を表2に示す。

[0083] <塗料固形分中のキシレン不溶分量>

塗料固形分中のキシレン不溶分量（水中防汚塗料組成物の固形分中のキシレン不溶分の含有量）は、具体的には、例えば以下の（1）～（6）までの手順を経る方法により測定・算出した。

（1）調製した水中防汚塗料組成物の一部を秤量し、秤量した水中防汚塗料組成物とその約10倍となる質量のキシレンを遠沈管に入れ十分に混合した。

（2）0℃／3,500rpmの条件にて遠心分離を30分間行った後、上澄みを抜き取って別の容器に移した。

（3）前記（2）で上澄みを抜き取った後の残渣に再度（1）と同量のキシレンを加えて混合し、同条件で遠心分離を行い、上澄みを抜き取って1回目の上澄みを入れた容器に加えた。この操作をさらにもう1回繰り返した。

(4) 3回の遠心分離の残渣を105℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥させることで残存した固形分の質量を測定した。

(5) 前記(1)で秤量した残りの水中防汚塗料組成物の一部を105℃の熱風乾燥機中で1時間乾燥させて、該水中防汚塗料組成物の固形分を算出した。

(6) 前記(5)で算出した水中防汚塗料組成物の固形分から、前記(1)で秤量した水中防汚塗料組成物の固形分を算出し、該固形分と、前記(4)で算出した固形分とから、塗料固形分中のキシレン不溶分量(水中防汚塗料組成物の固形分中のキシレン不溶分の含有量)を算出した。

[0084] <塗膜形成性>

縦150mm×横70mm×厚み3mmの塩化ビニル板に、調製した各水中防汚塗料組成物をその乾燥膜厚が300 μ mとなるように1回塗布し、該組成物を塗布した塩化ビニル板を、25℃の条件下、塗布した組成物表面に対して略平行の風が、風速約2m/sで当たるようにドラフト内に1時間置いて乾燥させることで塗膜を形成した。

形成した塗膜にシワが発生しなかった場合を「AA」とし、シワが発生した場合を「BB」と評価した。結果を表1に示す。

[0085] <耐フジツボ性の評価>

サンドブラスト処理鋼板(縦100mm×横200mm×厚み2.3mm)に、エポキシ樹脂系防錆塗料組成物(商品名「バンノー1500」、中国塗料(株)製)をその乾燥膜厚が150 μ mとなるように塗布して乾燥させた後、エポキシ樹脂系バインダー塗料組成物(商品名「バンノー1500RZ」、中国塗料(株)製)をその乾燥膜厚が100 μ mとなるように塗布して乾燥させた。

続いて、調製した各水中防汚塗料組成物を、得られる防汚塗膜の乾燥膜厚が100 μ mとなるように1回塗布し、25℃の条件下で7日間乾燥させることで試験板を作製した。

[0086] 作製した試験板を、表面速度が10ノットとなる速度で回転水流を生じさ

せた円筒の内壁に固定して、30℃の海水中で3ヵ月間動的浸漬環境下に置いた後、広島湾内にて水面下約2メートルの位置で防汚塗膜面が水面に対して略平行となる向きで浸漬した。

このように浸漬を開始してから3ヵ月後に防汚塗膜上のフジツボの付着面積を測定し、下記フジツボ付着面積による防汚性の評価基準に従って、防汚塗膜のフジツボ耐性を評価した。

また、広島湾内に3ヵ月間浸漬後に、試験板を海中から引き上げ、防汚塗膜に付着したフジツボが全て除去されるまで高圧水洗を行った。高圧水洗後の防汚塗膜面を目視で観察し、防汚塗膜が欠損している箇所の面積を測定し、下記塗膜欠損面積の評価基準に従って、防汚塗膜に対するフジツボの食込みによる、防汚塗膜のダメージを評価した。

これらの結果を表1に示す。

なお、比較例1の防汚塗膜は動的浸漬環境下に置いた後に防汚塗膜が全て消失したため、正確な評価ができなかった。このため評価を「－」とした。

[0087] (フジツボ付着面積による防汚性評価基準)

- 5 : 防汚塗膜全面100%に対し、フジツボが付着している合計面積が1%未満
- 4 : 同上面積が1%以上10%未満
- 3 : 同上面積が10%以上30%未満
- 2 : 同上面積が30%以上70%未満
- 1 : 同上面積が70%以上

[0088] (塗膜欠損面積の評価基準)

- 5 : 防汚塗膜全面100%に対し、防汚塗膜が欠損した部分の合計面積が1%未満
- 4 : 同上面積が1%以上5%未満
- 3 : 同上面積が5%以上20%未満
- 2 : 同上面積が20%以上40%未満
- 1 : 同上面積が40%以上

[0090] [表2]

分類	成分名	詳細
(A)	ロジン系化合物1	荒川化学工業(株)製、酸価:170、単量体:二量体=75:25
	ロジン単量体	中国産ガムロジンWW、酸価:170
	赤色酸化鉄	森下丹柄工業(株)製、「昇柄No.404」
(B)	酸化亜鉛	ハクスイテック(株)製、「酸化亜鉛2種」、メジアン径(D50):0.7~1.1 μ m
	硫酸バリウム	堺化学工業(株)製、「沈降性硫酸バリウム100」
	ナノシリカ	日本アエロジル(株)製、「AEROSIL 200」、非晶質シリカ、表面処理なし
	カリ長石	Sibelco Malaysia社製、「Feldspar PG-K10」
	タルク	竹原化学工業(株)製、「TTKタルク1」
(C)	亜酸化銅	American Chemet Goration社製、「Red Copp 97N Premium」
	銅ピリチオン	Arch UK Biocides Ltd.製、「Copper Omadine Powder」、化学式:Cu(-S-C ₆ H ₄ N-O-) ₂
	ロダン銅	日本化学産業(株)製、「ロダン銅」、化学名:チオシアン酸第一銅・無水物
	DCOIT	ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)製、「SEA NINE 211N」、化学名:4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-インチアゾリン-3-オン、固形分:30質量%キシレン溶液
	トラロピリル	JANSSEN Sourcing Singapore社製、「ECONEA TECHNICAL」
	メテトミジン	I-tech AB社製、「Selektope」、化学名:(±)-4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール
	(D) バーサチック酸	ジャバンエボキシレン(株)製、「Versatic 10」、ネオデカン酸
	(E) ダイマー酸	ハリマ化成(株)製、「ハリダイマー-200」
	(F) キシレン	工業用キシレン(オルト・メタ・パラキシレンおよびエチルベンゼンの混合物)
	PGM	プロピレングリコールモノメチルエーテル
(G)	ATBC	アセチルトリアチルクエン酸
	Daiffaty 101	大八化学工業(株)製、「Daiffaty 101」、ベンジルアルコール/アジピン酸/ジエチレングリコールモノメチルエーテルのエステル化合物
(H)	有機変性ペントナイト	エレメンテイスジャパン社製、「BENTONE 34」、有機ペントナイト
	脂肪酸アמיד	楠本化成(株)製、「デイスハロン6900-20X」、固形分:20質量%

[0091] なお、表2中の「ロジン系化合物1」中のロジン系化合物単量体およびロジン系化合物多量体（二量体）の含有割合は、以下の条件で測定したGPCのピーク面積比である。

・GPC条件

装置：「HLC-8420GPC」（東ソー（株）製）

カラム：「TSKgel guardcolumn SuperH-L」（東ソー（株）製、4.6mm（内径）、3.5cm（長さ））1本、「TSKgel SuperH2000」（東ソー（株）製、6mm（内径）、15cm（長さ））1本、「TSKgel SuperH4000」（東ソー（株）製、6mm（内径）、15cm（長さ））2本

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：0.600mL/min

検出器：RI

カラム恒温槽温度：40℃

標準物質：ポリスチレン

サンプル調製法：固形分濃度が1.5質量%となるようTHFで濃度調整したロジン系化合物1をメンブレンフィルター（0.45μm）で濾過して得られた濾液をGPC測定サンプルとした。

請求の範囲

- [請求項1] 水中防汚塗料組成物であって、
ロジン系化合物（A）および顔料（B）を含有し、
前記ロジン系化合物（A）が、ロジン系化合物単量体（A 1）およびロジン系化合物多量体（A 2）を含有し、
前記単量体（A 1）の含有量1質量部に対する前記多量体（A 2）の含有量が、0.1～5質量部であり、
前記水中防汚塗料組成物中のキシレン不溶分の含有量が、前記水中防汚塗料組成物の固形分100質量%に対し、50～90質量%である、
水中防汚塗料組成物。
- [請求項2] 前記多量体（A 2）の含有量が、前記水中防汚塗料組成物の固形分100質量%に対し、1～20質量%である、請求項1に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項3] 前記ロジン系化合物（A）の含有量が、前記水中防汚塗料組成物の固形分100質量%に対し、10～50質量%である、請求項1に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項4] 前記顔料（B）が扁平顔料を含む、請求項1に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項5] 前記顔料（B）がタルクを含む、請求項1に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項6] 防汚剤（C）をさらに含有する、請求項1に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項7] 前記防汚剤（C）が亜酸化銅を含み、
前記亜酸化銅の含有量が、前記水中防汚塗料組成物の固形分100質量%に対し、10～70質量%である、
請求項6に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項8] 前記顔料（B）および防汚剤（C）の合計含有量が、前記水中防汚

塗料組成物の固形分 100 質量%に対し、40～90 質量%である、請求項 6 に記載の水中防汚塗料組成物。

- [請求項9] 前記ロジン系化合物（A）以外のモノカルボン酸化合物（D）をさらに含有する、請求項 1 に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項10] 前記モノカルボン酸化合物（D）が、炭素数 3～30 の分岐脂肪族カルボン酸を含む、請求項 9 に記載の水中防汚塗料組成物。
- [請求項11] 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の水中防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。
- [請求項12] 基材と、請求項 11 に記載の防汚塗膜とを有する、防汚塗膜付き基材。
- [請求項13] 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の水中防汚塗料組成物を基材の少なくとも一部に設け、次いで乾燥する工程を含む、防汚塗膜付き基材の製造方法。
- [請求項14] 基材の少なくとも一部に請求項 11 に記載の防汚塗膜を形成する工程を含む、基材の防汚方法。