

明 細 書

発明の名称：

防汚塗料組成物用共重合体、防汚塗料組成物、防汚塗膜

技術分野

[0001] 本発明は、防汚塗料組成物用共重合体、防汚塗料組成物、防汚塗膜に関する。

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や、金属含有共重合体が開発され、防汚塗料に使用されてきた。

[0003] 前記トリオルガノシリル基含有共重合体として、トリ n -ブチルシリルエステル含有共重合体、トリフェニルシリルエステル含有共重合体、あるいはトリイソプロピルシリルエステル含有共重合体を用いることが検討されてきた（特許文献1～6）。また、前記金属含有共重合体としては、亜鉛含有共重合体、銅含有共重合体など様々な検討がなされてきた（特許文献7～10）。

[0004] しかしながら、トリオルガノシリル基含有共重合体の塗料組成物を用いる場合、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る。また、海水中において長期間経過した塗膜は、クラック等の塗膜異常を引き起こす場合がある。

[0005] 一方、金属含有共重合体の塗料組成物を用いる場合、初期の段階での海水への溶解速度が非常に大きく、長期間経過すると、塗膜の溶解速度が小さく

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る。また、溶解速度の低下に伴い、長期の防汚性能が保てなくなる場合がある。

[0006] これらの問題を解決するために、トリオルガノシリル基含有共重合体と金属含有共重合体との混合物、あるいは、トリオルガノシリル基含有重合性単量体と金属含有重合性単量体との共重合体などが検討されてきた。

[0007] しかしながら、前記混合物は互いの相溶性が悪く、早期にクラック等の塗膜異常を引き起こす問題があった（特許文献 1 1）。一方、前記共重合体は、塗膜の溶解速度が非常に大きくなり、塗膜異常を引き起こす問題があり、それにより塗膜の溶解コントロールが非常に難しくなるという実用上の問題もあった（特許文献 1 2、1 3）。

[0008] このように、海水中で長期にわたり適度な加水分解性を持続しつづけ、かつ、クラック等の塗膜異常を起こさない実用的な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

- [0009] 特許文献1：特開平 7－1 0 2 1 9 3 号公報
特許文献2：特開平 8－2 6 9 3 9 0 号公報
特許文献3：特開平 9－1 9 4 7 9 0 号公報
特許文献4：特開平 1 0－3 0 0 7 1 号公報
特許文献5：特開 2 0 0 1－2 2 6 4 4 0 号公報
特許文献6：特開 2 0 0 5－0 8 2 7 2 5 号公報
特許文献7：特開昭 6 2－5 7 4 6 4 号公報
特許文献8：特開平 1 0－1 5 8 5 4 7 号公報
特許文献9：特開平 1 1－3 5 8 7 7 号公報
特許文献10：特開 2 0 0 1－3 4 2 4 2 1 号公報
特許文献11：WO 2 0 0 1／8 1 4 8 9 号公報
特許文献12：特開平 1 0－1 6 8 3 5 0 号公報
特許文献13：特開 2 0 0 3－2 5 2 9 3 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、海水中において、長期間、安定した塗膜溶解性および防汚性能を維持し、クラック等の塗膜異常が生じにくい、環境安全性の高い防汚塗膜を形成するための特定構造を有する防汚塗料組成物用共重合体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

[0011] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、トリオルガノシリル基含有重合性単量体と金属含有重合性単量体を特定の比率でもって混合した単量体混合物の共重合体が、それぞれの欠点を補いあい、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、（a）後述の一般式（I）で表されるトリオルガノシリル基含有単量体 10～25 質量%、（b）後述の一般式（II）又は（III）で表される金属含有重合性単量体の 1 種以上を 2～10 質量%、並びに（c）前記単量体（a）及び（b）以外のエチレン性不飽和単量体 65～88 質量%を共重合してなる共重合体からなる、防汚塗料組成物用共重合体を提供するものである。

発明の効果

[0012] 本発明の防汚塗料組成物用共重合体を用いた防汚塗料組成物で防汚塗膜を形成することにより、初期における海水中での溶解速度の遅さと、金属含有共重合体を用いた防汚塗料塗膜の、後半における溶解速度の遅さを補い、長期間の安定した塗膜溶解速度を保つことができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について詳細を説明する。

[0014] 本発明の防汚塗料組成物は、防汚塗料組成物用共重合体 A を含有する。

[0015] <防汚塗料組成物用共重合体 A>

本発明の防汚塗料組成物用共重合体 A は、

(a) 下記一般式 (I) で表されるトリオルガノシリル基含有単量体 10～25 質量%、

(b) 下記一般式 (II) 又は (III) で表される金属含有重合性単量体の 1 種以上を 2～10 質量%、並びに

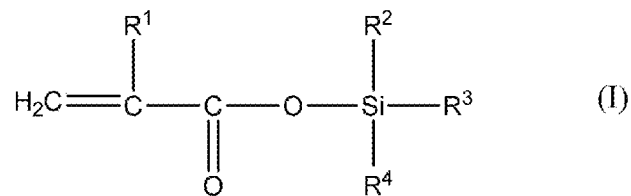
(c) 前記単量体 (a) 及び (b) 以外のエチレン性不飽和単量体 65～88 質量%

を共重合してなる共重合体からなる、防汚塗料組成物用共重合体。

さらに、単量体 (a) は、好ましくは、15～20 質量%である。単量体 (b) は、好ましくは、4～7 質量%であり、単量体 (a) / 単量体 (b) で表される質量比は、好ましくは、2 以上である。

[0016] 一般式 (I) :

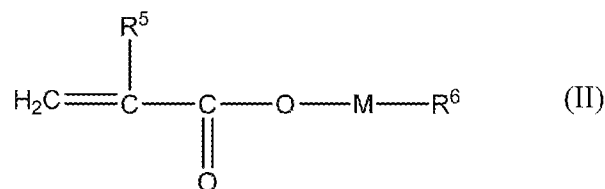
[化1]



(式中、 R^1 は、水素原子またはメチル基から選ばれる基であり、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ はいずれもアルキル基、アリール基の中から選ばれた基であって、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。)

[0017] 一般式 (II) :

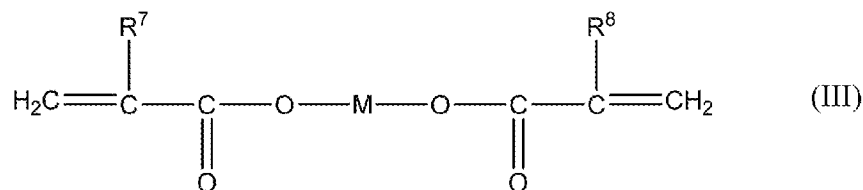
[化2]



(式中、 R^5 は、水素原子またはメチル基から選ばれる基であり、 M は Mg 、 Zn または Cu の金属原子を表し、 R^6 は有機酸残基を表す。)

[0018] 一般式 (III) :

[化3]



(式中、 R^7 および R^8 は、水素原子またはメチル基から選ばれる基であり、 M は Mg 、 Zn または Cu の金属原子を表す。)

[0019] <<共重合体A>>

共重合体Aは、単量体(a) 10～25質量%と、単量体(b) 2～10質量%と、前記単量体(a)および(b)以外のエチレン性不飽和単量体(c) 65～88質量%とを共重合してなるものである。共重合体Aを用いることにより、海水中での塗膜の溶解速度と塗膜への透水性のバランスがとれ、膨潤層の形成を抑えることができ、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。

[0020] (単量体(a)：トリオルガノシリル基含有単量体)

$\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ で示されるアルキル基またはアリール基の炭素数は、例えば1～10であり、好ましくは1～6である。アルキル基またはアリール基としては、例えば、メチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が挙げられる。これらの中で好ましいものは、製造コスト、原料入手容易性の観点／理由から、トリイソプロピル基、トリ*n*-ブチル基、トリフェニル基であり、特に好ましいものは、トリイソプロピル基である。

[0021] 単量体(a)としては、例えば、トリイソプロピルシリル(メタ)アクリレート、トリ*n*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリフェニルシリル(メタ)アクリレート等が挙げられ、特に、製造工程、製造コスト、原料入手容易性、環境安全性、塗膜物性の観点から、トリイソプロピルシリル(メタ)アクリレートが好ましい。

これらの単量体 (a) は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0022] (単量体 (b) : 金属含有重合性単量体)

単量体 (b) は、一般式 (II) または (III) で表される単量体1種以上からなる。

[0023] 式 (II) および (III) 中、Mで示される金属原子としては、亜鉛、マグネシウム、銅が挙げられる。

式 (II) 中、R⁶で示される有機酸残基の炭素数は、例えば6~20であり、好ましくは7~15であり、さらに好ましくは7~12である。有機酸としては、例えば、バーサチック酸、オクチル酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ナフテン酸等が挙げられ、原料入手容易性や塗膜物性の観点から、バーサチック酸が好ましい。

[0024] 式 (II) で表されるものとしては、例えば、バーサチック酸亜鉛 (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、バーサチック酸銅 (メタ) アクリレート、オクチル酸亜鉛 (メタ) アクリレート、オクチル酸マグネシウム (メタ) アクリレート、オクチル酸銅 (メタ) アクリレート、ラウリン酸亜鉛 (メタ) アクリレート、ラウリン酸マグネシウム (メタ) アクリレート、ラウリン酸銅 (メタ) アクリレート、ステアリン酸亜鉛 (メタ) アクリレート、ステアリン酸マグネシウム (メタ) アクリレート、ステアリン酸銅 (メタ) アクリレート、ナフテン酸亜鉛 (メタ) アクリレート、ナフテン酸マグネシウム (メタ) アクリレート、ナフテン酸銅 (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0025] 式 (III) で表されるものとしては、例えば、亜鉛 (メタ) アクリレート、マグネシウム (メタ) アクリレート、銅 (メタ) アクリレート、カルシウム (メタ) アクリレートが挙げられる。

[0026] 単量体 (b) としては、特に製造工程、製造コスト、原料入手容易性、環境安全性、塗膜物性の観点から、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、亜鉛 (メタ) アクリレート、銅 (メタ) アクリレートが好ましい。

これらは、単独でも使用でき、又2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0027] (単量体 (c))

単量体 (c) としては、例えば、(メタ) アクリレート化合物、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。

[0028] (メタ) アクリレート化合物としては、例えば、メチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、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、2-メトキシエチル(メタ) アクリレート、2-メトキシプロピル(メタ) アクリレート、4-メトキシブチル(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールメチルエーテル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、シクロヘキシル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、フェニル(メタ) アクリレート、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ) アクリレート、アクリルアミド等が挙げられる。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] 特に、単量体 (c) としては、塗膜物性の観点/理由から、(メタ) アクリレートが好ましく、メチルメタクリレート、ブチル(メタ) アクリレート、2-メトキシエチル(メタ) アクリレート等がより好ましい。

これら単量体 (c) は単独又は二種以上で用いることができる。

[0033] 本発明の組成物中に含まれる共重合体Aの好ましい態様は、トリイソプロ

ピルシリル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種の単量体（a）と、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、亜鉛（メタ）アクリレート、銅（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種の単量体（b）と、メチルメタクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種の単量体（c）との共重合体である。

[0034] 共重合体Aの重量平均分子量（Mw）は、好ましくは、2,000～100,000であり、特に好ましくは、4,000～50,000である。Mwが2,000～100,000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。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。

[0035] 共重合体Aは、単量体（a）、単量体（b）及び単量体（c）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。

[0036] 共重合体Aは、例えば、重合開始剤の存在下、単量体（a）、単量体（b）及び単量体（c）を重合させることにより得ることができる。

[0037] 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。この時、さらにメルカプタンや α -メチルスチレンダイマーのような連鎖移動剤を用いることもできる。

[0038] 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。

[0039] 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、プロピレングリコールモノメチルエーテ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、キシレン、ブチルアルコール及びプロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。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で使用できる。

[0040] 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。

[0041] 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、海水中での塗膜の溶解速度と塗膜への透水性のバランスがとれることにより膨潤層の形成を抑えることができ、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。

[0042] 本発明における防汚塗料組成物には、共重合体 A のほかに、必要に応じて、防汚薬剤 B、溶出調整剤 C、可塑剤 D、他の樹脂 E 等を配合することができる。これにより、優れた防汚効果を発揮できる。

[0043] <防汚薬剤 B>

防汚薬剤 B 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。

[0044] 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。

[0045] 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romo-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、ジネブ、シーナイン211、及びイルガロール1051が好ましく、銅パーピリチオン、ジンクピ

リチオン及びシーナイン 2 1 1 より好ましい。

[0046] 防汚薬剤 B 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、ジネブ、シーナイン 2 1 1 及びイルガロール 1 0 5 1、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、ジンクピリチオン及びシーナイン 2 1 1 がより好ましい。

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。

[0047] 本発明の組成物中における防汚薬剤 B 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 B 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 B 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。

[0048] <溶出調整剤 C>

前記溶出調整剤 C 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。溶出調整剤 C は、1 種又は 2 種以上併用して使用できる。

[0049] 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、マレイン化ロジン亜鉛（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。

[0050] 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。

[0051] 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。

[0052] 特に、本発明の組成物は、前記溶出調整剤Cとして、適度な溶出促進性を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る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。

[0053] 本発明の組成物中における溶出調整剤Cの含有量は、100質量部の共重合体A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Cが1質量部未満の場合、水棲汚損生物付着防止効果、とくに艀装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C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。

[0054] <可塑剤D>

本発明の防汚塗料組成物に可塑剤D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。

[0055] 前記可塑剤Dとしては、例えば、トリクレジルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリフェニルフォ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、エポキシ化アマニ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、 α -ノニルペンタスルフィド、ワセリン、ポリブテン、トリメリット酸トリス（2-エチルヘキシル）、シリコーンオイル、流動パラフィン、塩素化パラフィン等が挙げられる。これらは単独又は2種以上で利用できる。

[0056] 本発明の組成物中における可塑剤Dの含有量は、100質量部の共重合体A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。

[0057] <他の樹脂E>

本発明の防汚塗料組成物に他の樹脂E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Eの持つ物性との相乗効果を得ることができる。

[0058] 他の樹脂Eとしては、例えば、共重合体A以外の（メタ）アクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ゴム樹脂、ビニル樹脂等が挙げられる。

[0059] 本発明の組成物中における他の樹脂Eは、100質量部の共重合体Aに対して1～200質量部、好ましくは10～100質量部で含有することができる。

[0060] <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、有機溶媒等を添加することができる。

[0061] 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る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、無水石膏、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。

[0062] <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。

前記混合液中における共重合体A等の含有量は、それぞれ上記防汚塗料組成物中の共重合体A等の含有量となるように適宜調整すればよい。

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

前記分散機としては、例えば、微粉碎機として使用できるものを好適に用いることができる。例えば、市販のホモキサー、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。

[0063] <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。

- [0064] 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。
- [0065] 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。
- [0066] 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、海水中での塗膜の溶解速度と塗膜への透水性とのバランスが取れていることにより、長期間の安定した表面更新性が維持され、さらにはリコート性に優れるという利点を有する。
- [0067] 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 μm 、好ましくは100～400 μm である。
- [0068] 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。
- [0069] 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、海水中での塗膜の溶解速度と塗膜への透水性とのバランス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。
- [0070] 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。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。

[0071] 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

[0072] 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。

[0073] 各製造例、比較製造例、実施例及び比較例中の％は質量％を示す。粘度は、25℃での測定値であり、B形粘度計により求めた値である。重量平均分子量(Mw)は、GPCにより求めた値(ポリスチレン換算値)である。GPCの条件は下記の通りである。

[0074] 装置・・・島津製作所株式会社製 LC-10AT

ガードカラム・・・TSK guard column α (東ソー株式会社製)

カラム・・・TSK gel α タイプ(α -M) 7.8mm I.D. 30cm (東ソー株式会社製) 2本直列接続

流量・・・1.0 mL/min

検出器・・・RI

カラム恒温槽温度・・・40℃

展開溶媒・・・20mM LiBr/DMF溶液

試料濃度・・・10g/L

注入量・・・50 μ L

[0075] 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 ～ 表 2 中の各成分の配合量の単位は g である。

[0076] <単量体 (b) 含有溶液の製造例>

製造例 1 ～ 4 は、単量体 (b) 含有溶液の製造例である。

[0077] <<製造例 1 (単量体 (b) - 1 含有溶液の製造例)>>

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、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM) 350 g、酸化亜鉛 144 g、水 3 g を仕込み、窒素雰囲気下、75℃まで加温した。その後アクリル酸 127 g とバーサチック酸 (酸価 330 mg KOH/g) 300 g の混合液を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間熟成すると、淡黄色透明液体となった。その後冷却し、PGM 160 g を添加して、単量体 (b) - 1 含有溶液を得た。この溶液の固形分は 50.1% であった。単量体 (b) - 1 含有溶液中の固形分の組成は、後述する方法で算出したところ、バーサチック酸亜鉛アクリレート及び亜鉛ジアクリレートの合計 (単量体 (b) - 1) が 60 質量% であり、副生するバーサチック酸亜鉛 (有機酸金属塩) が 40 質量% であった。

[0078] <<製造例 2 (単量体 (b) - 2 含有溶液の製造)>>

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、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM) 353 g、酸化亜鉛 144 g、水 3 g を仕込み、窒素雰囲気下、75℃まで加温した。その後メタクリル酸 152 g とバーサチック酸 (酸価 330 mg KOH/g) 300 g の混合液を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 2 時間熟成すると、淡黄色透明液体となった。その後冷却し、PGM 160 g を添加して、単量体 (b) - 2 含有溶液を得た。この溶液の固形分は 50.5% であった。単量体 (b) - 2 含有溶液中の固形分の組成は、バーサチック酸亜鉛メタクリレート及び亜鉛ジメタクリレートの合計 (単量体 (b) - 2) が 60 質量% であり、副生するバーサチック酸亜鉛 (有機酸金属塩) が 40 質量% であった。

[0079] <<製造例 3 (単量体 (b) - 3 含有溶液の製造)>>

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、プロピレ

ングリコールモノメチルエーテル（PGM）353g、水酸化銅172g、水3gを仕込み、窒素雰囲気下、75℃まで加温した。その後アクリル酸127gとバーサチック酸（酸価330mg KOH/g）300gの混合液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに2時間熟成すると、濃緑色透明液体となった。その後冷却し、PGM 186gを添加して、単量体（b）-3含有溶液を得た。この溶液の固形分は50.2%であった。単量体（b）-3含有溶液中の固形分の組成は、バーサチック酸銅アクリレート及び銅ジアクリレートの合計（単量体（b）-3）が60質量%であり、副生するバーサチック酸銅（有機酸金属塩）が40質量%であった。

[0080] <<製造例4（単量体（b）-4含有溶液の製造）>>

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、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM）270g、酸化亜鉛96g、水3gを仕込み、窒素雰囲気下、75℃まで加温した。その後アクリル酸85gとナフテン酸（酸価220mg KOH/g）300gの混合液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに2時間熟成すると、淡黄色透明液体となった。その後冷却し、PGM 165gを添加して、単量体（b）-4含有溶液を得た。この溶液の固形分は50.5%であった。単量体（b）-4含有溶液中の固形分の組成は、ナフテン酸亜鉛アクリレート及び亜鉛ジアクリレートの合計（単量体（b）-4）が50質量%であり、副生するナフテン酸亜鉛（有機酸金属塩）が50質量%であった。

[0081] <<製造例5（単量体（b）-5含有溶液の製造）>>

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、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM）270g、酸化亜鉛72g、水3gを仕込み、窒素雰囲気下、75℃まで加温した。その後アクリル酸64gとロジン（酸価167mg KOH/g）300gの混合液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに2時間熟成すると、淡黄色透明液体となった。その後冷却し、PGM 130gを添加して、単量体（b）-5含有溶液を得た。この溶液の固形分は50.0%であった。単量体（b）-5含有溶

液中の固形分の組成は、ロジン亜鉛アクリレート及び亜鉛ジアクリレートの合計（単量体（b）－5）が50質量%であり、副生するロジン亜鉛（有機酸金属塩）が50質量%であった。

[0082] <単量体（b）含有溶液の固形分の組成の特定方法>

上記単量体（b）含有溶液の固形分中の単量体（b）の質量%および、副生する有機酸金属塩の質量%は、下記方法によって決定した。

まず、対象の単量体（b）含有溶液を用いて得られた共重合体を、多量のn-ヘキサン中で再沈殿操作する。単量体（b）含有溶液には、その製造過程において副生する有機酸金属塩が存在するが、重合には関与しないため、共重合体溶液中にそのまま残存する。また、これら有機酸金属塩は一般的にn-ヘキサンに可溶である。よって、上記再沈殿操作により、有機酸金属塩は、n-ヘキサン中に抽出され、共重合体溶液から分離される。抽出量が恒量になった時のその抽出量を測定し、添加した共重合体の固形分値で割ることで、有機酸金属塩の質量%がわかる。そこから逆算し、残りの一般式（II）または（III）で表される単量体（b）の質量%が算出される。表1～表2中の単量体（b）含有溶液の行には、ここで決定された組成から求めた単量体（b）の質量と、単量体（b）含有溶液としての仕込み量を示し、単量体（b）含有溶液としての仕込み量は括弧内に示した。例えば表1の製造例6では、単量体（b）－1の質量が5gであり、単量体（b）含有溶液の仕込み量が16.7gである。

[0083] 一方、共重合体A-13のように有機酸としてロジンを使用した場合は、上記とは極性が大きく変化し、n-ヘキサンに対し、ロジン金属塩が不溶となり、ロジン金属塩を含まない共重合体の方が可溶となる。そこで、共重合体A-13の組成については次のように分析した。

[0084] まず、共重合体A-13を100g（固形分として50g）採取し、多量のn-ヘキサン中で再沈殿操作を行う。すると、ロジン金属塩を含まない共重合体が選択的にn-ヘキサン中によって抽出される。この抽出物の一部を濃縮することにより、10gの固形分を得た。これをTHFにより再溶解し、

そこへ2%NaOH水溶液を100g添加して加水分解処理を行った。その後、4%塩酸を加えて液性を酸性側に調整し、トルエンにて抽出を行った。有機層側にはトリイソプロピルシラノールとロジンが分配され、水層側には沈殿物として加水分解後の樹脂が7.97g分離された。この樹脂はエタノールに溶解し酸価を測定したところ、固形分酸価70mgKOH/gであった。一方、有機層からトリイソプロピルシラノール 1.36g (7.80mmol) を蒸留分離し、残渣としてロジン 0.22g (アビエチン換算で0.73mmol) を得た。

この操作で得られたロジン量により、一般式(II)で表される単量体量がわかり、さらに得られた酸価及びシラノール量から一般式(III)で表される単量体量も算出され、結果として単量体(b)-5の質量%が50%と算出された。

[0085] <共重合体溶液の製造例>

製造例6~18及び比較製造例1~10は、共重合体溶液A-1~A-13、B-1~B-10の製造例である。

[0086] <<製造例6(共重合体溶液A-1)>>

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30g、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGM) 30gを仕込み、窒素雰囲気下、 $85 \pm 5^{\circ}\text{C}$ で攪拌しながら、トリイソプロピルシリルアクリレート15g、単量体(b)-1含有溶液を16.7g(このうち、単量体(b)-1は5g)、メチルメタクリレート50g、n-ブチルアクリレート20g、2-メトキシエチルアクリレート5g、2-メトキシエチルメタクリレート5g、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4g(初期添加)の混合液を3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、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1g(後添加)を1時間毎に3回添加して重合反応を完結した後、キシレン38gを添加し溶解させることにより、共重合体溶液A-1を得た。A-1の加熱残分、重量平均分

子量M_wを表1に示す。なお、共重合体の重量平均分子量M_wは、共重合体からn-ヘキサンにて非重合性の有機酸金属塩を除去した後の共重合体を、前記GPCにより求めた値である。

[0087] <<製造例7～18、比較製造例1～10（共重合体溶液A-2～A-13、B-1～B-10）>>

表1～表2に示す有機溶剤、単量体及び重合開始剤を用いて、製造例6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A-2～A-10を得た。得られた各共重合体溶液の粘度、加熱残分、M_wを表1～表2に示す。

[0088]

[表1]

成分分類	成分名	製造例																
		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18				
初期容器中の溶剤	キシレン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30				
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30				
トリオル/シル基含有 単量体(a)	トリメチルシリルメタクリレート	15						12		20								
	トリメチルシリルメタクリレート		15				25		15		20	20	15	20				
	トリメチルシリルメタクリレート			10														
	トリメチルシリルメタクリレート				10													
	トリメチルシリルメタクリレート					20												
	トリメチルシリルメタクリレート																	
単量体(b)含有溶液	単量体(b)-1	5(16.7)	5(16.7)				10(33.3)		5(16.7)	7(23.3)	3(10)	5(16.7)	5(16.7)					
	単量体(b)-2			2(6.7)				3(10)										
	単量体(b)-3																	
	単量体(b)-4				5(16.7)													
	単量体(b)-5					5(20)												
エチレン性不飽和単量体(c)	メチルメタクリレート	50	40	40	38	30	35	20	30	40	40	40	20	35				
	エチルメタクリレート					10		30					30					
	n-ブチルメタクリレート	20	10	20	10	10	10		10	20	10							
	2-メチルエチルメタクリレート	5	10		10	15		10	10	10	10	35	30	40				
	2-メチルエチルメタクリレート	5	20	20	27		15	20	30	10	17							
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート							5										
	ホリエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート(n=9)			5			5											
	酢酸ビニル					10				3								
	スチレン			3														
	重合性モノマー-固形分の合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100				
重合 開始剤	単量体(a)/単量体(b)の比率	3	3	5	2	4	3	4	3	3	7	4	3	4				
	初期添加	1.1.3.3-トリメチルシリルハロキシ-2-エチルヘキサリエート	4	4	4	4	4	4	2	4	4	4	4	4				
	後添加	1.1.3.3-トリメチルシリルハロキシ-2-エチルヘキサリエート	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回				
	重合反応終了後 添加した溶剤	35	35	37	35	35	30	37	35	32	37	35	35	35				
重合体名称	キシレン																	
	反応温度(°C)	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5				
	加熱残分(%, 125°C, 1hr)	49.8	49.6	49.8	50.1	49.7	49.6	50.2	49.9	49.8	49.6	49.2	49.3	49.5				
	重量平均分子量(Mw)	15,100	16,200	15,800	15,200	15,500	15,600	14,300	31,000	15,600	16,800	15,400	16,200	15,500				
重合体名称		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13				

[0089]

[表2]

成分分類	成分名	比較製造例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
初期容器中の溶剤	キシレン	30	30	30	30	60	60	30	30	30	30
	フビレングリコールメチルエーテル	30	30	30	30			30	30	30	30
トリオルガニシル基含有 単量体(a)	トリメチルシリルメタクリレート	30	27			20					15
	トリメチルシリルメタクリレート			15	8		20			8	
	トリメチルシリルメタクリレート										
	トリメチルシリルメタクリレート										
	トリメチルシリルメタクリレート										
	トリメチルシリルメタクリレート										
単量体(b)含有溶液	単量体(b)-1		8(26.7)	15(50)				10(33.3)			
	単量体(b)-2	15(50)								10(33.3)	
	単量体(b)-3				1(3.3)				10(33.3)		
	単量体(b)-4										1(4)
エチレン性不飽和単量体(c)	メタクリレート	30	30	40	30	30	30		32	30	30
	エチルメタクリレート			20	30		10	60	20	20	20
	n-ブチルメタクリレート	15	10			10	10				
	2-メチルエチルメタクリレート	10				20	15	10	20		5
	2-メトキシエチルメタクリレート		20	10	6	20	15	20	10	30	29
	2-エトキシエチルメタクリレート		5		5						
	ホリエチレングリコールメタクリレート(n=9)				20						
	酢酸エチル										
	キシレン										
	重合性モノマー-固形分の合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
重合開始剤	単量体(a)/単量体(b)の比率	2	3	1	8	-	-	0	0	1	15
	初期添加	1.1.3.3-テトラメチルプロパン-2-エチルヘキサノール	4	4	4	7	7	3	3	4	4
	後添加	1.1.3.3-テトラメチルプロパン-2-エチルヘキサノール	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回	1×3回
	重合反応終了後 添加した溶剤	25	32	25	36	40	40	30	30	30	36
重合反応終了後 添加した溶剤	反応温度(°C)	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5	85±5
	加熱成分(%, 125°C, 1hr)	49.3	50.2	49.3	49.5	49.6	50.2	50.1	49.8	50.3	49.9
	重量平均分子量(Mw)	16,500	15,200	15,800	16,300	15,100	16,000	14,900	15,100	16,200	15,600
	共重合体名称	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10

[0090] <実施例 1 ~ 2 2 及び比較例 1 ~ 1 0 (塗料組成物の製造)>

表 3 ~ 表 5 に示す成分を表 3 ~ 表 5 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。

[0091] [表3]

成分名		実 施 例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
共重合体A	A-1	24												
	A-2		24											
	A-3			24										
	A-4				24									
	A-5					24								
	A-6						24							
	A-7							24						
	A-8								24					
	A-9									24				
	A-10										24			
	A-11											24		
	A-12												24	
	A-13													24
溶出調整剤C	ガムロン亜鉛塩溶液	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
防汚薬剤B	亜酸化銅	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	カッパ-ヒリチオン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
顔料	ベンガラ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	タルク	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	マイカ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化チタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	有機赤色顔料	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
他添加物	テトラエトキシラン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	デイスパロンA603-20X	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
溶剤	キシレン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0092]

[表4]

表4

成分名		実 施 例									
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	
共重合体A	A-2	26	26	26	26	26	26	26	26	26	
溶出調整剤C	ガムロジン亜鉛塩溶液						8			8	
	水添ロジン亜鉛塩溶液	8									
	ガムロジン銅塩溶液		8								
	水添ロジン銅塩溶液			8							
	ガムロジン溶液				8						
	クイントン1500					8					
防汚薬剤B	亜酸化銅	45	45	45	45	45	45	43	43	43	
	カッパーヒリチオン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	シーナイン211						2				
顔料	ベンガラ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	タルク	2	2	2	2	2	2	8	8	2	
	マイカ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	酸化チタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	有機赤色顔料	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
可塑剤	塩素化パラフィン							2		2	
	サンソサイザー E-2000H								2		
他添加物	テトラエトキシラン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	デイスパロンA603-20X	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
溶剤	キシレン	3	3	3	3	3	1	5	5	3	
合計		74	74	74	74	74	74	100	100	100	

[0093] [表5]

表5

成分名		比 較 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
共重合体A	B-1	24									
	B-2		24								
	B-3			24							
	B-4				24						
	B-5					12				24	
	B-6						12				
	B-7						12				24
	B-8					12					
	B-9							24			
	B-10								24		
溶出調整剤C	ガムロジン亜鉛塩溶液	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
防汚薬剤B	亜酸化銅	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	カッパーヒリチオン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
顔料	ベンガラ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	タルク	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	マイカ	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化亜鉛	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化チタン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	有機赤色顔料	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
他添加物	テトラエトキシラン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	デイスパロンA603-20X	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
溶剤	キシレン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0094] 表3～表5中の各成分の詳細は、以下の通りである。

ガムロジン亜鉛塩溶液： 固形分約 50%キシレン溶液

水添ロジン亜鉛塩溶液： 固形分約 50%キシレン溶液

ガムロジン銅塩溶液： 固形分約 50%キシレン溶液

水添ロジン銅塩溶液： 固形分約 50%キシレン溶液

ガムロジン溶液： 固形分約 50%キシレン溶液

クイントン 1500： 日本ゼオン社製の脂環族系炭化水素樹脂、50%キシレン溶液

亜酸化銅： 日進ケムコ社製、NC-301 平均粒径 3 μ m

銅パーピリチオン： アーチケミカルス社製、銅パーオマジン

シーナイン 211： R&H社製、有効成分 30%キシレン溶液

ベンガラ： 戸田ピグメント製、TODA COLOR EP-13D

タルク： 松村産業製、クラウンタルク 3S

マイカ： 脇元雲母有限会社製、マイカ白玉

酸化亜鉛： 正同化学製、酸化亜鉛 2 種（商品名）

酸化チタン： 古河機械金属製、FR-41

有機赤色顔料： 山陽色素製、スカーレット TR

テトラエトキシシラン： キシダ化学製、試薬特級

ディスパロン A603-20X： 楠本化成製、脂肪酸アמיד系揺変剤、有効成分 30%キシレンペースト

塩素化パラフィン： 東ソー社製、トヨパラックス 150

サンソサイザー E-2000H： 新日本理化社製

[0095] 以下、種々の試験例について説明する。各試験例で得られた結果は、表 5 に示す。

[0096] <<試験例 1（塗料の安定性試験）>>

実施例 1～22 及び比較例 1～10 で得られた塗料組成物を、100 mL の広口ブリキ缶に入れ密封し 45℃の恒温器に 3 ヶ月間保存した後、該塗料組成物の粘度を B 形粘度計で測定した。

評価は以下の方法で行った。

◎：塗料の粘度変化が $500\text{ mPa}\cdot\text{s} / 25^\circ\text{C}$ 未満のもの（塗料状態が殆ど変化しなかったもの）

○：塗料の粘度変化が $500 \sim 5,000\text{ mPa}\cdot\text{s} / 25^\circ\text{C}$ のものを（わずかに増粘したもの）

△：塗料の粘度変化が $5,000\text{ mPa}\cdot\text{s} / 25^\circ\text{C}$ 超 $\sim 100,000\text{ mPa}\cdot\text{s} / 25^\circ\text{C}$ のもの（大きく増粘したもの）

×：塗料粘度が測定不能まで変化したもの（ゲル状になったもの又は固化したもの）

[0097] <試験例 2（塗膜の付着性試験）>>

J I S K-5600-5-6の規定に従って、塗膜の付着性試験を行った。具体的には、実施例 1～22 及び比較例 1～10 で得られた塗料組成物を、ブラスト仕上げをしたブリキ板（ $75 \times 150 \times 2\text{ mm}$ ）上に、乾燥塗膜としての厚みが約 $100\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布し 40°C で 1 日乾燥させた後、付着性試験を行った。

評価は以下の方法で行った。

乾燥後の塗膜にカッターで、下地（ブリキ板）に達する縦横各 11 本の傷を、ごばん目状に入れて 2 mm 角のマス目を 100 個作製した。前記 100 個のマス目にセロハンテープ（ニチバン（株）製 テープ幅 24 mm ）を気泡の入らないように張りつけ、このテープの一端を手にとって急速にはがして、塗膜の付着状態を目視で調べた。

[0098] ◎：剥離しなかったごばん目の数が $70 \sim 100$ 個の場合

○：剥離しなかったごばん目の数が $40 \sim 69$ 個の場合

△：剥離しなかったごばん目の数が $20 \sim 39$ 個の場合

×：剥離しなかったごばん目の数が $0 \sim 19$ 個の場合

[0099] <<試験例 3（塗膜の屈曲性試験）>>

実施例 1～22 及び比較例 1～10 で得られた塗料組成物を、ブラスト仕上げをしたブリキ板（ $75 \times 150 \times 2\text{ mm}$ ）に、乾燥塗膜としての厚みが約 $100\text{ }\mu\text{m}$ となるよう塗布し 40°C で 1 日間乾燥させた後、 90 度に折り曲

げ塗膜の状態を肉眼観察により確認した。

[0100] 評価は以下の方法で行った。

◎：殆どクラックが生じなかったもの

○：微細なクラックが生じたもの

△：大きなクラックが生じたもの

×：塗膜の一部が容易に剥離したもの

[0101] <<試験例 4（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。

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 μ m 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 1～22 及び比較例 1～10 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 μ m 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 μ m 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（ μ m／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。

[0102] 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

[0103] <<試験例 5（防汚試験）>>

実施例 1～22 及び比較例 1～10 で得られた塗料組成物を、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 μ m 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 24 ヶ月観察した。

[0104] 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、スライムも殆ど付着していないレベル

○：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、スライムが薄く（塗膜面が見える程度）付着しており

刷毛で強く拭いて取れないレベル

×：貝類や藻類などの汚損生物の付着はないが、スライムが塗膜面が見えない程度に厚く付着して

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

[0105]

[表6]

表6

		塗料 安定性 45℃ 3ヶ月後	付着性 試験	屈曲性 試験	ロータリー試験の塗膜溶解量と塗膜状態			防汚試験	
					初期～12ヶ月後の 平均塗膜溶解量 ($\mu\text{m}/\text{月}$)	12～24ヶ月後の 平均塗膜溶解量 ($\mu\text{m}/\text{月}$)	24ヶ月後の 塗膜状態	12ヶ月後	24ヶ月後
実施例	1	◎	◎	◎	8.2	8.1	◎	◎	◎
	2	◎	◎	◎	6.2	6.8	◎	◎	◎
	3	○	○	○	8.6	8.8	○	◎	○
	4	○	◎	◎	9.1	8.8	○	◎	○
	5	◎	○	○	3.5	3.9	○	◎	○
	6	◎	◎	◎	8.6	8.4	◎	◎	◎
	7	◎	◎	◎	4.4	4.0	◎	◎	◎
	8	◎	◎	◎	3.4	3.1	◎	◎	◎
	9	◎	◎	◎	9.2	8.7	◎	◎	◎
	10	◎	◎	◎	7.3	7.6	◎	◎	◎
	11	◎	◎	◎	6.5	7.5	◎	◎	◎
	12	◎	◎	◎	8.3	8.1	◎	◎	◎
	13	◎	△	△	8.2	8.6	△	◎	◎
	14	◎	◎	◎	5.8	6.2	◎	◎	◎
	15	◎	◎	◎	4.2	4.5	◎	◎	◎
	16	◎	◎	◎	3.7	3.5	◎	◎	◎
	17	○	◎	◎	6.2	6.5	◎	◎	◎
	18	◎	○	○	4.2	3.8	○	◎	○
	19	◎	◎	◎	6.5	7.2	◎	◎	◎
	20	◎	◎	◎	7.2	6.9	◎	◎	◎
	21	◎	◎	◎	7.5	7.6	◎	◎	◎
	22	◎	◎	◎	7.0	7.6	◎	◎	◎
比較例	1	○	○	○	24.0	測定不可能 (塗膜なし)	(塗膜なし)	◎	××
	2	○	◎	◎	14.3	測定不可能 (塗膜ほぼなし)	(塗膜ほぼなし)	◎	×
	3	◎	○	○	8.9	1.3	○	△	×
	4	◎	◎	◎	0.5	0.2	○	×	××
	5	×	×	×	8.9	3.1	×	×	××
	6	×	×	×	7.9	1.9	×	×	××
	7	◎	○	○	3.2	1.3	○	○	×
	8	◎	◎	◎	5.6	1.5	△	◎	×
	9	◎	◎	◎	4.2	2.8	△	◎	△
	10	◎	○	○	5.6	0.6	○	○	×

[0106] <考察>

表6から、本発明の塗料組成物（実施例1～22）は、保存安定性が良好であることが分かる。また、本発明の塗料組成物を用いて形成された塗膜は、ブリキ板に対して強固に接着し、屈曲されてもクラックが生じにくいことが分かる。この塗膜は、海水中での溶解量が、1ヶ月当たり2～10 μm 程度（年平均）であり、24ヶ月経過後も安定した溶解量を維持していることが分かる。これは、本発明の効果である塗膜溶解速度と透水性とのバランスが取れていることを表しており、膨潤層の形成が抑えられていると考えられる。この結果、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ヤ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。さらに、本発明の塗料組成物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

とが分かる。これにより、塗膜の溶解性と透水性のバランスが好適に設計されているため、良好な表面更新性を長期に維持していることが分かる。

[0107] 一方、比較例 1 および 2 の塗料組成物を用いて形成された塗膜は、加水分解性基の含有率が高いため、初期から溶解速度が大きすぎ、24 ヶ月後には塗膜がなくなっている。この場合、塗装膜厚の設計が困難である。また、この塗膜には、24 ヶ月間浸漬後、貝類や藻類などの汚損生物が付着している。

[0108] 比較例 3 の塗料組成物を用いて形成された塗膜は、透水性と塗膜溶解のバランスがうまく取れず、後半は溶解が大きく落ち、ヘアークラックが発生している。また、この塗膜には、初期からスライムが強固に付着し始め、24 ヶ月後にはさらに厚く、強固に付着していることが分かる。

[0109] 比較例 4 は、加水分解性基の含有率が低すぎるため、本来の塗膜溶解がほとんど起こらない。塗膜状態は良好だが、塗膜溶解がないため、防汚性が劣る。防汚試験では、比較例 4 の塗膜は、徐々に汚損され、24 ヶ月後には生物付着が見られる。

[0110] 比較例 5、6 は、トリオルガノシリル基含有共重合体と、金属含有共重合体の単なる混合物からなり、透水性と塗膜溶解のバランスをとることが困難であり、塗膜溶解が長期間維持できない。また、相溶性が悪いため、クラックを生じている。また、この塗膜は、塗膜溶解が後半落ちることに応じて、防汚性も悪くなり、広範に生物付着が見られる。

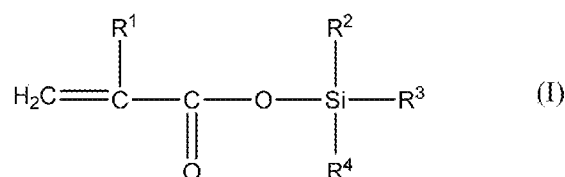
[0111] 比較例 7～10 は、トリオルガノシリル基含有単量体と金属含有単量体の何れかが所定量に達していないため、透水性と塗膜溶解のバランスが保てず、後半塗膜溶解が低下している。それに伴い、防汚性が悪くなり、強固なスライム付着、あるいは生物付着が見られる。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 下記一般式 (I) で表されるトリオルガノシリル基含有単量体 10～25質量%、
- (b) 下記一般式 (II) 又は (III) で表される金属含有重合性単量体の1種以上を2～10質量%、並びに
- (c) 前記単量体 (a) 及び (b) 以外のエチレン性不飽和単量体 65～88質量%
- を共重合してなる共重合体からなる、防汚塗料組成物用共重合体。

一般式 (I) :

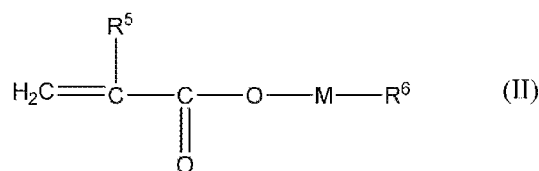
[化1]



(式中、 R^1 は、水素原子またはメチル基から選ばれる基であり、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ は、いずれもアルキル基、アリール基の中から選ばれた基であって、互いに同一の基であっても異なる基であってもよい。)

一般式 (II) :

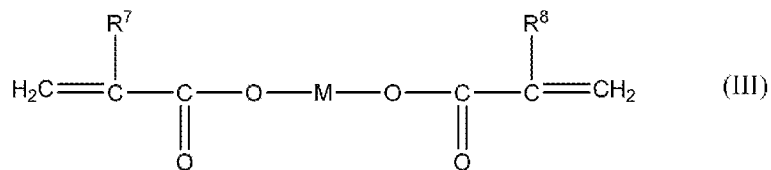
[化2]



(式中、 R^5 は、水素原子またはメチル基から選ばれる基であり、 M は、 Mg 、 Zn または Cu の金属原子を表し、 R^6 は有機酸残基を表す。)

一般式 (III) :

[化3]



(式中、 R^7 および R^8 は、水素原子またはメチル基から選ばれる基であり、 M は、 Mg 、 Zn または Cu の金属原子を表す。)

- [請求項2] 前記単量体 (b) の R^6 がバーサチック酸の残基である請求項1に記載の防汚塗料組成物用共重合体。
- [請求項3] 請求項1に記載の共重合体を含有する防汚塗料組成物。
- [請求項4] 請求項3に記載の防汚塗料組成物を用いて形成される防汚塗膜。