

明 細 書

発明の名称：防汚塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、防汚塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] フジツボ、セルプラ、ムラサキイガイ、フサコケムシ、ホヤ、アオノリ、アオサ、スライム等の水棲汚損生物が、船舶（特に船底部分）や漁網類、漁網付属具等の漁業具や発電所導水管等の水中構造物に付着することにより、それら船舶等の機能が害される、外観が損なわれる等の問題がある。

[0003] このような問題を防ぐために、船舶等に防汚塗料組成物を塗布して防汚塗膜を形成し、防汚塗膜から防汚薬剤を徐放させることによって、長期間に渡って防汚性能を発揮させる技術が知られている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-17203号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 前記防汚塗料の効果は、塗膜の厚みによって大きく左右される。船首、船尾、喫水部などは、船舶の航行中、特に水流圧がよくかかるため、塗膜を厚めに塗装することがある。そのため、塗膜のヒビ、割れやはがれが生じ易くなる。

[0006] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、耐クラック性、付着性、及び柔軟性が向上した塗膜を形成可能な防汚塗料組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、重合体A、成分B、および防汚薬剤を含有する防汚塗料組成物であって、前記重合体Aは、単量体（a）と、前記単量体（a）以外

のエチレン性不飽和単量体（b）との共重合体であり、前記単量体（a）は、一般式（1）で表され、前記成分Bは、芳香族炭化水素を含むパラフィン系鉱油である、防汚塗料組成物が提供される。

[0008] 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、重合体A、成分B、および防汚薬剤を含む組成物が、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。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明について詳細を説明する。

1. 防汚塗料組成物

本発明の防汚塗料組成物は、重合体A、成分B、および防汚薬剤を含有する。

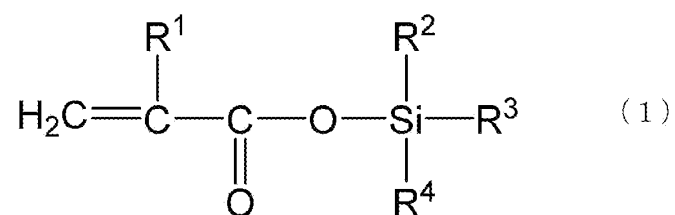
[0010] 1-1. 重合体A

重合体Aは、単量体（a）と、単量体（a）以外のエチレン性不飽和単量体（b）との共重合体である。重合体Aは、単量体（a）および（b）に由来する単量体単位を含む。

[0011] <単量体（a）>

単量体（a）は、（メタ）アクリル酸トリオルガノシリル単量体であり、一般式（1）で表される。

[化1]



（式中、R¹は水素又はメチル基、R²～R⁴はそれぞれ同一又は異なって炭素数3～8の分岐アルキル基又はフェニル基を示す）

[0012] R²～R⁴の炭素数3～8の分岐アルキル基としては、例えば、イソプロピ

ル基、イソブチル基、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、シクロヘキシル基、1, 1-ジメチルペンチル基、1-メチルヘキシル基、1, 1-ジメチルヘキシル基、1-メチルヘブチル基、2-メチルブチル基、2-エチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、シクロヘキシルメチル基、2-エチルヘキシル基、2-プロピルペンチル基、3-メチルペンチル基等が挙げられる。R²～R⁴として好ましいものは、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、フェニル基、及び2-エチルヘキシル基である。特に好ましいものは、イソプロピル基、及び2-エチルヘキシル基である。

[0013] 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) アクリル酸トリイソブチルシリル、(メタ) アクリル酸トリs-ブチルシリル、(メタ) アクリル酸トリイソペンチルシリル、メタ (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フェニルシリル、(メタ) アクリル酸ジイソプロピルイソブチルシリル、(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イソペンチルシリル、(メタ) アクリル酸イソプロピルジイソブチルシリル、(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t-ブチルジイソブチルシリル、(メタ) アクリル酸t-ブチルジイソペンチルシリル、(メタ) アクリル酸t-ブチルジフェニルシリル、(メタ) アクリル酸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シクロヘキシルシリル、(メタ) アクリル酸トリシクロヘキシルシリル、(メタ) アクリル酸トリ1, 1-ジメチルペンチルシリル、(メタ) アクリル酸トリ2, 2-ジメチルプロピルシリル、(メタ) アクリル酸トリシクロヘキシルメチルシリル、(メタ) アクリル酸ジイソプロピルシクロヘキシルメチルシリル、(メタ) アクリル酸トリ2-エチルヘキシルシリル、(メタ) アクリル酸トリ2-プロピルペンチルシリル等が挙げられる。好ましくは、(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 t-ブチルジフェニルシリル、(メタ)アクリル酸トリ 2-エチルヘキシルシリル等が挙げられる。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。

[0014] <単量体 (b)>

単量体 (b) は、単量体 (a) 以外のエチレン性不飽和単量体であり、例えば、(メタ)アクリル酸エステル、ビニル化合物、芳香族化合物、二塩基酸のジアルキルエステル化合物等が挙げられる。なお、本明細書において、(メタ)アクリル酸エステルは、アクリル酸エステル、又はメタアクリル酸エステルを意味する。

[0015] (メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(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、(メタ)アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸 4-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸 2-エトキシエチル、(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)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸フルフリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(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、メタクリル酸 2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エチル、こはく酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)、N-(3-ジメチルアミノプロピル)(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸 2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エチル、N, N'-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸 2-(2-メトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 2-(アセトアセチルオキシ)エチル、メタクリル酸 2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル、N-ビニル-2-ピ

ロリドン、アクリル酸 2-〔2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ〕エチル、

4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸 2-(2-エトキシエトキシ)エチル、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、アクリル酸テトラヒドロフルフルル、アクリル酸 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 2-〔2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ〕エチル、N, N'-ジエチルアクリルアミド、アクリル酸 3-メトキシブチル、等のアクリル酸エステル類、
等が挙げられる。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 二塩基酸のジアルキルエステル化合物としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル等が挙げられる。

[0019] 本発明においては、これら単量体 (b) を単独又は二種以上で用いることができる。特に、単量体 (b) としては、塗膜物性の観点から、(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、特に耐クラック性の観点から、メタクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(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 2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸フルフルル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフルル等がより好ましい。

[0020] 重合体 A 中の単量体 (a) は、5~75 質量%が好ましく、30~60 質

量%が更に好ましい。

[0021] 単量体 (a) の含有量は、具体的には例えば、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75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。

[0022] 前記範囲内の重合体Aを本発明の塗料組成物として使用した場合、特に塗膜溶解性が良好となる。

[0023] 重合体Aの重量平均分子量 (Mw) は5000~300000であることが望ましい。分子量が5000未満であれば、防汚塗料の塗膜が脆弱となり、剥離やクラックを起こし易く、また、300000を超えると、重合体溶液の粘度が上昇し、取扱いが困難となるからである。このMwは、具体的には例えば、5000、10000、20000、30000、40000、50000、60000、70000、80000、90000、100000、200000、300000であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0024] 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法) が挙げられる。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 前記重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス (N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネー

ト、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-*t*-ヘキシルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカルボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-アミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-アミルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物等が挙げられる。これら重合開始剤は、単独又は2種以上を組み合わせ使用できる。前記重合開始剤としては、特に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートが好ましい。重合開始剤の使用量を適宜設定することにより、共重合体Aの分子量を調整することができる。

[0028] 重合方法としては、例えば、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合、非水分散重合等が挙げられる。この中でも特に、簡便に、且つ、精度良く、重合体Aを得ることができる点で、溶液重合、又は非水分散重合が好ましい。

[0029] 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、特に限定されないが、例えば、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤；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。

その中でも、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、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、プロピレングリコール1-モノメチルエ

ーテル 2-アセタート、トルエン、キシレンが好ましい。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。

[0030] 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 50～160℃であり、好ましくは 60～150℃である。

[0031] 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。

[0032] 1-2. 成分 B

成分 B は、芳香族炭化水素を含むパラフィン系鉱油である。

鉱油とは石油の留分を精製したものであり、パラフィン、ナフテン、芳香族炭化水素等で構成される。ASTMD 3238 による環分析 (n-d-M 法) は、パラフィン炭素数 (%C_P)、ナフテン炭素数 (%C_N)、芳香族炭素数 (%C_A) で構成され、%C_P が 50% 以上である鉱油をパラフィン系鉱油という。%C_P は、例えば 50～95% であり、具体的には例えば、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95% 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。

[0033] 本成分 B は、芳香族炭化水素を含むパラフィン系鉱油であり、該芳香族炭化水素の含有量は、例えば、前記 ASTMD 3238 による環分析 (n-d-M 法) により、%C_A が 0.1～20% であり、好ましくは、0.1～15%、更に好ましくは 0.3～12% である、更に好ましくは 8～12% である。%C_A は、具体的には例えば、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 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] 成分 B のアニリン点は、塗膜異常を起こさない観点から、80～123℃が好ましく、80～120℃がより好ましく、80～110℃がさらに好ましい。この値は、具体的には例えば、80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、100、101、102、103、104、105、1

06、107、108、109、110、111、112、113、114、115、116、117、118、119、120、121、122、123℃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。なお、このアニリン点は、JIS K2256に準拠して測定した値である。

[0035] 成分Bとしては、市販品として、例えば、コスモピュアセイフティー10M、コスモピュアセイフティー22、コスモピュアセイフティー32、コスモピュアセイフティー46、コスモピュアセイフティー68、コスモピュアセイフティー100、コスモピュアセイフティー150、コスモニュートラル100、コスモニュートラル150、コスモニュートラル350、コスモニュートラル500、コスモニュートラル700、コスモSP10、コスモSP15、コスモSP83（商品名、コスモ石油ルブリカンツ株式会社製）が挙げられる。

[0036] 1-3. 防汚薬剤

防汚薬剤としては、例えば無機薬剤及び有機薬剤が挙げられる。

無機薬剤としては、例えば、亜酸化銅、チオシアン酸銅（一般名：ロダン銅）、銅粉等が挙げられる。この中でも特に、亜酸化銅とロダン銅が好ましく、亜酸化銅はグリセリン、ショ糖、ステアリン酸、ラウリン酸、リシチン、鉱物油などで表面処理されているものが、貯蔵時の長期安定性の点でより好ましい。

有機薬剤としては、例えば、2-メルカプトピリジン-N-オキシド銅（一般名：銅パーピリチオン）、2-メルカプトピリジン-N-オキシド亜鉛（一般名：ジンクパーピリチオン）、ジンクエチレンビスジチオカーバメート（一般名：ジネブ）、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン（一般名：シーナイン211）、3,4-ジクロロフェニル-N-N-ジメチルウレア（一般名：ジウロン）、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン（一般名：イルガロール1051）、2-(p-クロロフェニル)-3-シアノ-4-ブromo-5

ートリフルオロメチルピロール（一般名：E c o n e a 2 8）、4－[1－（2，3－ジメチルフェニル）エチル]－1H－イミダゾール（一般名：メデトミジン）等が挙げられる。

これらの防汚薬剤は1種又は2種以上併用して使用できる。

[0037] 1－4．他の添加剤

さらに本発明の防汚塗料用樹脂には、必要に応じて、重合体A以外の樹脂成分、溶出調整剤、可塑剤、顔料、染料、消泡剤、脱水剤、揺変剤、有機溶剤等を添加して防汚塗料とすることができる。

[0038] 他の樹脂成分としては、例えば、重合体Pなどが挙げられる。

重合体Pは、前記単量体（b）を重合することにより得られる重合体である。単量体（b）は、単量体（a）以外の任意のエチレン性不飽和単量体である。重合体Pの重合に用いる単量体（b）は、重合体Aの重合に用いる単量体（b）と同一の組成であっても異なる組成であってもよい。

本発明においては、単量体（b）を単独又は二種以上で用いることができ、特に、重合体Aとの相溶性の観点から、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（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2－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2－エトキシエチル、（メタ）アクリル酸フルフリル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸ベンジルが好ましい。

重合方法、開始剤、溶媒、温度、その他の条件、Mwの測定方法等は、重合体Aで既記の手法が適用できる。

本発明の組成物中における重合体Pの含有量は特に制限されないが、重合体Aとの含有割合が、固形分換算で、質量比（重合体P／重合体A）は、通常0．1～9．0であり、好ましくは0．1～4．0である。

[0039] 溶出調整剤としては、例えば、ロジン、ロジン誘導体、ナフテン酸、シクロアルケニルカルボン酸、ビスシクロアルケニルカルボン酸、バーサチック酸、トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸、及びこれらの金属塩

等の、モノカルボン酸及びその塩、又は前記脂環式炭化水素樹脂が挙げられる。これらは単独又は2種以上で使用できる。

前記ロジン誘導体としては、水添ロジン、不均化ロジン、マレイン化ロジン、ホルミル化ロジン、重合ロジン等を例示できる。

前記脂環式炭化水素樹脂としては、市販品として、例えば、クイントン1500、1525L、1700（商品名、日本ゼオン社製）等が挙げられる。

この中でもロジン、ロジン誘導体、ナフテン酸、バーサチック酸、トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸、又はこれらの金属塩が好ましい。

[0040] 前記可塑剤としては、例えば、燐酸エステル類、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、セバシン酸エステル類、エポキシ化大豆油、アルキルビニルエーテル重合体、ポリアルキレングリコール類、 ϵ -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、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。

[0041] 脱水剤としては、例えば、硫酸カルシウム、合成ゼオライト系吸着剤、オルソエステル類、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のシリケート類やイソシアネート類、カルボジイミド類、カルボジイミダゾール類等が挙げられる。これらは単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0042] 2. 防汚塗料組成物の製造方法

本発明の防汚塗料組成物は、例えば、前記重合体A、成分B及び防汚薬剤、他の添加剤等を含有する混合液を、分散機を用いて混合分散することにより製造できる。

前記混合液としては、重合体A、成分B及び防汚薬剤等の各種材料を溶媒に溶解または分散させたものであることが好ましい。

前記分散機としては、例えば、微粉碎機として使用できるものを好適に用

いることができる。例えば、市販のホモミキサー、サンドミル、ビーズミル、ディスパー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。

[0043] 3. 防汚処理方法、防汚塗膜、および塗装物

本発明の防汚処理方法は、上記防汚塗料組成物を用いて被塗膜形成物の表面に防汚塗膜を形成する。本発明の防汚処理方法によれば、前記防汚塗膜が表面から徐々に溶解し塗膜表面が常に更新されることにより、水棲汚損生物の付着防止を図ることができる。

被塗膜形成物としては、例えば、船舶（特に船底）、漁業具、水中構造物等が挙げられる。

防汚塗膜の厚みは、被塗膜形成物の種類、船舶の航行速度、海水温度等に応じて適宜設定すればよい。例えば、被塗膜形成物が船舶の船底の場合、防汚塗膜の厚みは通常50～700 μ m、好ましくは100～600 μ mである。

実施例

[0044] 以下に、実施例等を示し本発明の特徴とするところをより一層明確にする。ただし、本発明は実施例等に限定されるものではない。

各製造例、実施例及び比較例中の％は質量％を示す。重量平均分子量（M_w）は、GPCにより求めた値（ポリスチレン換算値）である。GPCの条件は下記の通りである。

装置・・・東ソー株式会社製 HLC-8220GPC

カラム・・・TSKgel SuperHZM-M 2本

流量・・・0.35 mL/min

検出器・・・RI

カラム恒温槽温度・・・40℃

溶離液・・・THF

加熱残分は、JIS K 5601-1-2:1999 (ISO 325

1 : 1 9 9 3) 「塗料成分試験方法－加熱残分」に準拠して測定した値である。

[0045] <製造例 1 (重合体 A 溶液__A-1 の製造)>

温度計、冷却器、攪拌装置及び滴下ロートを備えた四ツ口フラスコに、キシレン 40 g (初期溶媒) を仕込み、窒素ガスを導入し、攪拌しながら 88℃を保持した。そこへ、表 1 に示す単量体 (a) 及び (b) と、重合開始剤である 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 0.8 g (初期添加) の混合液を 88℃で保持しながら 3 時間かけて滴下した。その後、88℃で 1 時間攪拌を行った後、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.2 g (後添加) を 1 時間毎に 3 回添加し、さらに同温度で 2 時間攪拌を行った後、キシレン 60 g (希釈溶媒) 添加し室温に冷却し、重合体 A 溶液 A-1 を得た。A-1 の加熱残分、Mw を表 1 に示す。

[0046] <製造例 2 ~ 10 (重合体 A 溶液__A-2 ~ A-7、重合体溶液__P-1 ~ P-3 の製造)>

表 1 に示す単量体、重合開始剤及び溶媒を用いて、各反応温度条件下、製造例 1 と同様の操作で重合反応を行うことにより重合体 A 溶液 A-2 ~ A-7、および重合体溶液 P-1 ~ P-3 を得た。A-2 ~ A-7 および P-1 ~ P-3 の加熱残分、Mw を表 1 に示す。表中の数値は質量%である。

[0047]

[表1]

表1

	成分名	製造例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
初期溶液	樹脂	40	44	38	46	44	47	60		60	94
	アクリル酸ジ-tert-ブチルエステル								100		
単量体(a)	酢酸ブチル									10	
	トイソブチルアクリレート	60									
単量体(b)	トイソブチルアクリレート		60	50	45	40	35	30			
	アクリル酸ブチル	30	15	10	30	34	37	10	55	40	10
	アクリル酸n-ブチル			10	2	3	3	13		30	20
	アクリル酸2-メチルブチル	10	25		23	23	25		45		20
	アクリル酸2-エチルブチル			30				47			
	アクリル酸n-ブチル									30	50
重合開始剤	初期添加剤	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.8	1.2	1.0	1.0
	後添加剤 3回	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
希釈溶液	樹脂	60	56	62	54	56	53	40	0	30	6
	反応温度 [°C] (±5°Cの範囲内)	88	85	85	85	85	85	88	88	88	88
共重合体 溶液の物性	加熱残分 [%]	50.5	49.5	49.6	49.6	49.4	49.1	49.3	49.5	49.6	49.4
	重量平均分子量 [Mw]	49500	50300	51000	48500	52400	50100	50000	34400	45000	44700
	名称	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	P-1	P-2	P-3

[0048] <製造例 1 1（ロジン亜鉛塩溶液の製造）>

温度計、還流冷却器、及び攪拌機を備えたフラスコに、中国産ガムロジン（WW）240gとキシレン360gをフラスコに入れ、更に、前記ロジン中の樹脂酸が全て亜鉛塩を形成するように酸化亜鉛120gを加え、70〜80℃で3時間、減圧下で還流脱水した。その後、冷却しろ過を行うことに

より、ロジン亜鉛塩のキシレン溶液（濃褐色透明液体、固形分 50%）を得た。得られた溶液の加熱残分は、50.2%であった。

[0049] <製造例 12（水添ロジン亜鉛塩溶液の製造）>

温度計、還流冷却器、及び攪拌機を備えたフラスコに、ハイパールCH（水添ガムロジン）240gとキシレン360gをフラスコに入れ、更に、前記ロジン中の樹脂酸が全て亜鉛塩を形成するように酸化亜鉛120gを加え、70～80℃で3時間、減圧下で還流脱水した。その後、濃縮、冷却し、過を行うことにより、水添ロジン亜鉛塩のキシレン溶液（濃褐色液体、固形分 65%）を得た。得られた溶液の加熱残分は、65.1%であった。

[0050] <実施例 1～27 及び比較例 1～12（塗料組成物の製造）>

表2～表7に示す成分をこれらの表に示す割合（質量%）で配合し、直径 1.5～2.5mm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。

[0051]

[表2]

表2

成分名			実施例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
重合体 溶液(A)	A-1		25.8							
	A-2			25.8						
	A-3				25.8					
	A-4					25.8				
	A-5						25.8			13
	A-6							25.8		
	A-7								25.8	12.8
成分B ()内は%CA	コスモESP83 (0.3)		1							
	コスモニュートラル700 (7.9)			1						
	コスモニュートラル150 (4.0)				1					
	コスモESP15 (1.3)					1				
	コスモピュアセイフティー68 (9.2)						1			1
	コスモピュアセイフティー32 (10.3)							1		
	コスモピュアセイフティー22 (9.6)								1	
防汚薬剤	亜酸化銅		37	37	37	37	37	37	37	37
	銅ビザワ		2	2	2	2	2	2	2	2
その他の 添加剤	サンソサイザー-E-2000H		0.5							
	0.5%亜鉛塩溶液		2	2	2	2	2	2	2	2
	ガム0.5%溶液		1	1	1	1	1	1	1	1
	水添0.5%溶液		1	1	1	1	1	1	1	1
	水添0.5%亜鉛塩溶液		5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
	ハシカラ		4	4	4	4	4	4	4	4
	タリ		10	10	10	10	10	10	10	10
	酸化亜鉛		5	5	5	5	5	5	5	5
	酸化チタン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	エチルシリケート28		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	半水石膏		1	1	1	1	1	1	1	1
	ディスパロンA603-20X		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	ディスパロン4200-20		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	溶剤	キシロ	2.9	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
試験例1 塗膜物性 試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験例2 塗膜の 付着性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験例3 塗膜の 屈曲性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	○	○	○	○	○	○	○	○

[0052]

[表3]

表3

表3

成分名			実施例						
			9	10	11	12	13	14	15
重合体 溶液(A)	A-1		7	13		25			
	A-2						25		
	A-3		6					25	
	A-4				13				25
成分B ()内は%CA	コスモSP83 (0.3)			0.5		1			
	コスモニュートラル700 (7.9)		1				1		
	コスモニュートラル150 (4.0)							1	
	コスモSP15 (1.3)								1
	コスモピュアセイフティール32 (10.3)			0.5	1				
その他の 重合体 溶液(P)	P-1		12.8						
	P-2			12.8					
	P-3				12.8				
防汚薬剤	亜酸化銅		37	37	37				
	銅ピリヂオン		2	2	2				
	亜鉛ピリヂオン					2	2	2	2
	チオシアン酸銅 (I)					1	1	1	1
	Zineb					1	1	1	1
	DCOIT					1	1	1	1
	Econea					6	6	6	6
	メデトミジン					0.1	0.1	0.1	0.1
その他の 添加剤	トヨバラックスA40S		0.5						
	0.5%亜鉛塩溶液		2	2	2	6.8	6.8	6.8	6.8
	ガム0.5%溶液		1	1	1	1	1	1	1
	水添0.5%溶液		1	1	1	1	1	1	1
	水添0.5%亜鉛塩溶液		5.4	5.4	5.4	14	14	14	14
	ベンガラ		4	4	4	10	10	10	10
	外ワ		10	10	10	10	10	10	10
	酸化亜鉛		5	5	5	9	9	9	9
	酸化珪素		0.5	0.5	0.5	7	7	7	7
	エチルシリケート28		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	半水石膏		1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5
	デイスパロンA603-20X		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	デイスパロン4200-20		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤	水	2.9	3.4	3.4	1.7	1.7	1.7	1.7	
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
試験例1 塗膜物性 試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験例2 塗膜の 付着性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	○	◎	○	◎	◎	◎
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	○	◎	○	◎	◎	◎
試験例3 塗膜の 屈曲性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	○	◎	○	◎	◎	◎
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	○	◎	○	○	○	○

[0053]

[表4]

表4

成分名			実施例					
			16	17	18	19	20	21
重合体 溶液(A)	A-5		25			5		4
	A-6			25			6	9
	A-7				25	8	7	
成分B ()内は%CA	コスモニュートラル700 (7.9)					0.5		
	コスモニュートラル150 (4.0)						0.5	
	コスモESP15 (1.3)							0.5
	コスモピュアセーフティー68 (9.2)	1						0.5
	コスモピュアセーフティー32 (10.3)			1			0.5	
	コスモピュアセーフティー10 (10.7)				1	0.5		
その他の 重合体 溶液(P)	P-1					4	4	4
	P-2					4	4	4
	P-3					4	4	4.8
防汚薬剤	亜酸化銅					4	4	37
	銅ピリチオン							2
	亜鉛ピリチオン	2	2	2	2	2	2	
	チオシアン酸銅 (I)	1	1	1	1	1	1	
	Zineb	1	1	1	1	1	1	
	DCOIT	1	1	1	1	1	1	
	Econea	6	6	6	2	2	2	
	メドミジン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
その他の 添加剤	0.1%亜鉛塩溶液	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	2
	ガム0.1%溶液	1	1	1	1	1	1	1
	水添0.1%溶液	1	1	1	1	1	1	1
	水添0.1%亜鉛塩溶液	14	14	14	14	14	14	5.4
	ベンガラ	10	10	10	10	10	10	4
	外材	10	10	10	10	10	10	10
	酸化亜鉛	9	9	9	9	9	9	5
	酸化チタン	7	7	7	7	7	7	0.5
	エチルシリケート28	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	半水石膏	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1
	デスパロンA603-20X	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	デスパロン4200-20	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤	キシレン		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	3.4
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
試験例1 塗膜物性 試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験例2 塗膜の 付着性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験例3 塗膜の 屈曲性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	○
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	○	○	○	◎	◎	○

[0054]

[表5]

表5

成分名			実施例					
			22	23	24	25	26	27
重合体 溶液(A)	A-1		25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8
成分B ()内は%CA	コスモニュートラル700 (7.9)		1					
	コスモニュートラル150 (4.0)			1				
	コスモESP15 (1.3)				1			
	コスモピュアセーフティ-68 (9.2)					1		
	コスモピュアセーフティ-32 (10.3)						1	
	コスモピュアセーフティ-22 (9.6)							1
防汚薬剤	亜酸化銅		37	37	37	37	37	37
	銅 ^{II} リソ		2	2	2	2	2	2
その他の 添加剤	サンソサイザー-E-2000H		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	0.5%亜鉛塩溶液		2	2	2	2	2	2
	ガム0.5%溶液		1	1	1	1	1	1
	水添0.5%溶液		1	1	1	1	1	1
	水添0.5%亜鉛塩溶液		5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
	ベンガラ		4	4	4	4	4	4
	タルク		10	10	10	10	10	10
	酸化亜鉛		5	5	5	5	5	5
	酸化チタン		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	エチルシリケート28		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	半水石膏		1	1	1	1	1	1
	デシパロンA603-20X		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	デシパロン4200-20		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤	キシレン		2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
試験例1 塗膜物性 試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験例2 塗膜の 付着性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	◎	○	○	◎	◎	◎
		6ヶ月	○	○	○	◎	◎	◎
試験例3 塗膜の 屈曲性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		6ヶ月	◎	◎	○	◎	◎	◎
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	○	○	○	◎	◎	◎
		6ヶ月	○	○	○	○	○	○

[0055]

[表6]

表6

成分名			比較例					
			1	2	3	4	5	6
重合体 溶液(A)	A-1		25.8	25.8	25.8	25.8		
	A-2						25.8	
	A-3							25.8
成分B ()内は%CA	モレスコホワイトP-100 (0)					1		
	モレスコホワイトP-260 (0)				1			
	モレスコホワイトP-350P (0)			1			1	1
防汚薬剤	亜酸化銅		37	37	37	37	37	37
	銅ピリヂン		2	2	2	2	2	2
その他の 添加剤	サンソサイザー-E-2000H		0.5	0.5	0.5	0.5		
	リン亜鉛塩溶液		2	2	2	2	2	2
	ガムリン溶液		1	1	1	1	1	1
	水添リン溶液		1	1	1	1	1	1
	水添リン亜鉛塩溶液		5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
	ベンガラ		4	4	4	4	4	4
	タルク		10	10	10	10	10	10
	酸化亜鉛		5	5	5	5	5	5
	酸化珪素		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	エチルシリケート28		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	半水石膏		1	1	1	1	1	1
	ディスパロンA603-20X		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	ディスパロン4200-20		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤	キシレン		3.9	2.9	2.9	2.9	3.4	3.4
合計			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
試験例1 塗膜物性 試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	○	○	○	○	○	○
		6ヶ月	△	△	△	△	△	△
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	△	△	△	△	△	△
		6ヶ月	×	△	△	△	△	△
試験例2 塗膜の 付着性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	△	△	△	△	△	△
		6ヶ月	×	△	△	△	△	△
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	×	×	×	×	×	×
		6ヶ月	×	×	×	×	×	×
試験例3 塗膜の 屈曲性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	×	△	△	△	△	△
		6ヶ月	×	×	×	×	×	×
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	×	×	×	×	×	×
		6ヶ月	×	×	×	×	×	×

[0056]

[表7]

表7

成分名		比較例					
		7	8	9	10	11	12
重合体 溶液(A)	A-1					25	
	A-3						25
	A-4	25.8					
	A-5		25.8				
	A-6			25.8			
	A-7				25.8		
成分B ()内は%CA	モレスコホワイトP-260 (0)	1					
	モレスコホワイトP-350P (0)					1	1
防汚薬剤	亜酸化銅	37	37	37	37		
	銅ピリヂン	2	2	2	2		
	亜鉛ピリヂオン					2	2
	チオシアン酸銅 (I)					1	1
	Zineb					1	1
	DCOIT					1	1
	Econea					6	6
その他の 添加剤	メトミジン					0.1	0.1
	ビン亜鉛塩溶液	2	2	2	2	6.8	6.8
	ガムビン溶液	1	1	1	1	1	1
	水添ビン溶液	1	1	1	1	1	1
	水添ビン亜鉛塩溶液	5.4	5.4	5.4	5.4	14	14
	ベンガラ	4	4	4	4	10	10
	タルク	10	10	10	10	10	10
	酸化亜鉛	5	5	5	5	9	9
	酸化珪酸	0.5	0.5	0.5	0.5	7	7
	エチルシリケート28	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	半水石膏	1	1	1	1	1.5	1.5
	デスパロンA603-20X	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	デスパロン4200-20	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
溶剤	キシレン	3.4	4.4	4.4	4.4	1.7	1.7
合計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
試験例1 塗膜物性 試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	○	○	○	○	○
		6ヶ月	△	△	△	△	△
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	△	△	△	△	△
		6ヶ月	△	×	×	×	△
試験例2 塗膜の 付着性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	△	△	△	△	△
		6ヶ月	△	×	×	×	△
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	×	×	×	×	△
		6ヶ月	×	×	×	×	×
試験例3 塗膜の 屈曲性試験	乾燥膜厚100μm	3ヶ月	△	×	×	×	△
		6ヶ月	×	×	×	×	×
	乾燥膜厚200μm	3ヶ月	×	×	×	×	×
		6ヶ月	×	×	×	×	×

[0057] 表中の成分B、防汚薬剤、その他の添加剤の詳細は、以下の通りである。

<成分B>

コスモSP83 : %CP67.2、%CN32.5、%CA0.3、アニリン点119.0℃

コスモSP15 : %CP 67. 1、%CN 31. 6、%CA 1. 3、アニリン点 102. 0℃

コスモニュートラル700 : %CP 66. 8、%CN 25. 3、%CA 7. 9、アニリン点 110. 1℃

コスモニュートラル150 : %CP 68. 3、%CN 27. 7、%CA 4. 0、アニリン点 104. 9℃

コスモピュアセイフティー68 : %CP 63. 1、%CN 27. 7、%CA 9. 2、アニリン点 99. 5℃

コスモピュアセイフティー32 : %CP 64. 0、%CN 25. 7、%CA 10. 3、アニリン点 93. 4℃

コスモピュアセイフティー22 : %CP 62. 1、%CN 28. 3、%CA 9. 6、アニリン点 88. 8℃

コスモピュアセイフティー10 : %CP 59. 0、%CN 30. 3、%CA 10. 7、アニリン点 81. 6℃

モレスコホワイトP-350P : %CP 70、%CN 30、%CA 0、アニリン点 122℃

モレスコホワイトP-260 : %CP 70、%CN 30、%CA 0、アニリン点 118. 0℃

モレスコホワイトP-100 : %CP 70、%CN 30、%CA 0、アニリン点 108. 2℃

[0058] <防汚薬剤>

亜酸化銅 : 商品名「NC-301」(日進ケムコ株式会社製)

銅ピリチオン : 商品名「カッパーオマジン」(LONZA株式会社製)

亜鉛ピリチオン : 商品名「ジンクオマジン」(LONZA株式会社製)

チオシアン酸銅(I) : 商品名「チオシアン酸銅(I)」(和光純薬工業株式会社製)

Zineb : 商品名「ジネブ」(SIGMA-ALDRICH製)

DCOIT : 4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン

(東京化成工業株式会社製)

E c o n e a : 商品名「E c o n e a 028」2-(p-クロロフェニル)-3-シアノ-4-ブromo-5-トリフルオロメチルピロール(ヤンセンPMP製)

メデトミジン: (±)-4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール(和光純薬工業株式会社製)

[0059] <その他の添加剤>

トヨパラックスA40S: 塩素化パラフィン、塩素含有率40.5%(東ソー株式会社製)

サンソサイザーE-2000H: エポキシ化大豆油(新日本理化(株)製)

ロジン亜鉛塩溶液: 製造例11で製造したものを使用

ガムロジン溶液: 中国産ガムロジン(WW)の固形分50%キシレン溶液

水添ロジン溶液: 商品名「ハイパールCH」(荒川化学工業株式会社製)の固形分50%キシレン溶液。

水添ロジン亜鉛塩溶液: 製造例12で製造したものを使用

ベンガラ: 商品名「ベンガラキングョク」(森下弁柄工業株式会社製)

タルク: 商品名「タルクMS」(日本タルク株式会社製)

酸化亜鉛: 商品名「酸化亜鉛2種」(正同化学工業株式会社製)

酸化チタン: 商品名「FR-41」(古河機械金属株式会社製)

エチルシリケート28: 商品名「エチルシリケート28」(コルコート株式会社製)

半水石膏: 「NP3D」(株式会社ノリタケカンパニーリミテド製)

ディスポロンA603-20X: アマイド系チクソトロピック剤: 商品名「ディスポロンA603-20X」(楠本化成株式会社製)

ディスポロン4200-20: 酸化ポリエチレン系チクソトロピック剤: 商品名「ディスポロン4200-20」(楠本化成株式会社製)

[0060] 実施例・比較例の塗料組成物について、以下に示す試験を行った。

＜試験例 1（塗膜物性試験）＞

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作製した。

まず、チタン板（71×100×0.5 mm）上に、防錆塗料（エポキシビニル系 A/C）を乾燥後の厚みが約 100 μ m となるよう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、実施例及び比較例で得られた塗料組成物を、乾燥膜厚が約 100 μ m および約 200 μ m となるように塗布し、40℃で3日乾燥させることにより、試験板を用意した。試験板は同一のものを塗料組成物に対してそれぞれ4枚ずつ作製した。

作製した試験板のうち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、二週間毎に海水を入れ換えた。

ロータリー試験の3ヶ月、6ヶ月後の乾燥膜厚が約 100 μ m および約 200 μ m 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
- : 塗膜表面全面積の1割未満、ヘアークラックが見られるもの
- △ : 塗膜表面全面積の1～3割に、ヘアークラックが見られるもの
- × : 塗膜表面全面積の3割以上に、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（塗膜の表面のみや端の一部が剥がれる事）、剥離（塗膜全体が剥がれて、試験塗膜が残っていない状態）などの塗膜に異常が見られるもの

[0061] ＜試験例 2（塗膜の付着性試験）＞

JIS K-5600-5-6の規定に準拠して、塗膜の付着性試験を行

った。具体的には、ロータリー試験の3ヶ月、6ヶ月後の乾燥膜厚が約100 μm および約200 μm の試験板を乾燥後、下地に達する縦横各6本の傷を基盤目状に入れて3mm角の格子パターンを25個形成した。この格子パターンにニチバン（株）製の幅24mmのテープを気泡が入らないように貼り付け、指先でしっかりとテープをこする。このテープの一端を持って一気に剥がして、塗膜の付着状態を目視で調べた。

- ◎ : 剥がれなかった格子が22～25個
- : 剥がれなかった格子が16～21個
- △ : 剥がれなかった格子が11～15個
- × : 剥がれなかった格子が0～10個

[0062] <試験例3（塗膜の屈曲性試験）>

ロータリー試験の3ヶ月、6ヶ月後の乾燥膜厚が約100 μm および約200 μm の試験板を乾燥後、90度に折り曲げて、塗膜も状態を目視で確認した。

- ◎ : 割れ、はがれがほとんど認められない
- : 小さい割れ、はがれが認められた
- △ : 中程度の割れ、はがれが認められた
- × : 大きな割れ、はがれが認められた

[0063] <試験結果>

試験例1～3の結果より、塗膜の耐クラック性の向上、塗膜付着性の向上および塗膜の柔軟性の向上が認められた。