

明 細 書

発明の名称：

金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体および該金属架橋型共重合体を含有する防汚塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は親水性・疎水性構造を有する金属架橋共重合体および該金属架橋共重合体を含む防汚塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 船舶、魚網、海水の給排水管等の海中構造物などの水と接触する部分の表面にカキ、イガイ、フジツボ等の動物類、ノリ等の植物類などの各種水棲生物が付着・繁殖すると、外観が損なわれ、その機能が害されることがある。特に船底にこのような水棲生物が付着・繁殖すると、船底の表面粗度が増加し、船速の低下、燃費の拡大などを招くことがある。

[0003] このような被害を防止するために、各種の防汚塗料が上記基材の表面に塗装されている。従来、防汚塗料中には防汚効果発現のために生理活性物質（たとえば有機錫化合物）が配合されてきたが、塗装作業時の安全性や環境安全性への問題が認識されるようになり、そのような生理活性物質を用いずに水棲生物の付着を防止することができる防汚塗料の開発が進められている。

[0004] たとえば、特許文献 1 および 2 には、ポリオキシアルキレン基含有ビニル共重合体ブロックと特定のオルガノポリシロキサンチオブロックとから形成されるオルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体、および当該共重合体とシリコーンオイルとを含有する防汚塗料組成物が記載されている。

[0005] 特許文献 3 には、HLB 3～12 のポリエーテル変性シリコーンオイルを非シリコーン系被膜形成樹脂に添加してなる防汚塗料が記載されている。

[0006] 特許文献 4 には、両末端（メタ）アクリル変性シリコン含有重合性単量体単位と 2 価の金属原子を含有する金属原子含有重合性単量体単位とを含む共重合体および当該共重合体を含有する塗料組成物が記載されている。

[0007] 特許文献5および6には、所定の金属による架橋構造を有するポリシロキサンーアクリル樹脂ブロック共重合体および当該共重合体を含有する防汚塗料組成物が記載されている。

[0008] 特許文献7および8には、(メタ)アクリル基含有ポリエーテル変性シリコンと他の重合性モノマーとからなるグラフト共重合体および当該共重合体を含有する塗料組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2002-327064号公報

特許文献2：特開2008-1896号公報

特許文献3：特公平6-104793号公報

特許文献4：特許第4154345号公報

特許文献5：特開2001-72869号公報

特許文献6：特開2006-77095号公報

特許文献7：特開平8-134153号公報

特許文献8：特開平7-305001号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 従来のシリコン系防汚塗料には種々の課題が残されていた。特に、上記特許文献1～3に記載された防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜は、常時没水する部分では一定の防汚性能を有するものの、船舶などの乾湿交互部および水際部における長期防汚性に劣っており、長期間にわたる防汚作用を期待することができなかった。特許文献3に記載された防汚塗料組成物は、さらに、非シリコン系被膜形成樹脂とポリエーテル変性シリコンオイルの相溶性が悪く、著しくオイルがブリードすることからも、長期間に渡ってその防汚性を維持できなかった。また、特許文献5または6に記載されたポリシロキサンーアクリル樹脂ブロック共重合体を含有する防汚塗料組成物は

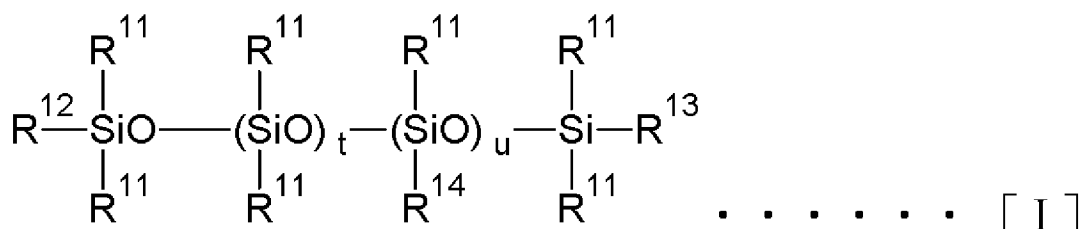
、さらに防汚剤を配合しなければ防汚効果が十分ではなく、長期防汚性を維持できなかった。特許文献 7 または 8 に記載されたグラフト共重合体を含有する防汚塗料組成物も、長期防汚性が不十分であり、塗膜の耐クラック性や強度等の物性面でも不十分であった。

[0011] 本発明は、上記のような課題を解決した、船舶などの乾湿交互部および水際部においても優れた長期防汚性を有し、かつ機械的強度およびリコート性にも優れ、防汚剤を配合しなくても高い防汚性能を有するシリコン系共重合体および該共重合体をビヒクルとして含有する防汚塗料組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明により、重合性不飽和カルボン酸（a1）から誘導された成分単位と該重合性不飽和カルボン酸と共重合可能な少なくとも 1 種の他の重合性不飽和単量体（a2）から誘導された成分単位とから形成されたカルボン酸含有ビニル共重合体ブロック [A] と、下記式 [I] で表されるオルガノポリシロキサンチオブロック [B] とを有するオルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] が、2 価の金属 [M] で架橋された構造を有する、金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] が提供される。

[0013] [化1]



[0014] （式 [I] 中、R¹¹はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基を示し、R¹²、R¹³および R¹⁴はそれぞれ独立に R¹¹または炭素原子数 1 ～ 20 の 2 価のチオ有機基を示し（ただし、R¹²、R¹³または R¹⁴の少なくとも一つは炭素原子数 1 ～ 20 の 2 価のチオ有機基である）、t は 0 以上の整数、u は 1 以

上の整数を示す。) 。

- [0015] 前記重合性不飽和カルボン酸 (a 1) は、好ましくは、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸またはウンデシレン酸から選択された少なくとも 1 種である。
- [0016] 前記重合性不飽和単量体 (a 2) は、好ましくは、重合性不飽和カルボン酸エステル (a 2 1)、または重合性不飽和カルボン酸エステル (a 2 1) と重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン (a 2 2) である。
- [0017] 前記重合性不飽和カルボン酸エステル (a 2 1) は、好ましくは、(メタ) アクリル酸エステル類、スチレン類、ビニルエステル類、(メタ) アクリルアミド類またはビニルエーテル類から選択された少なくとも 1 種である。
- [0018] 前記重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン (a 2 2) は、好ましくは、HLB が 18 以下である。
- [0019] 前記オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] の酸価は、好ましくは、1 ~ 200 である。
- [0020] 前記オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] のガラス転移温度 (T_g) は、好ましくは、-50℃ ~ 60℃ である。
- [0021] 前記オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは、1,000 ~ 200,000 である。
- [0022] 前記 2 価の金属 [M] は、好ましくは、亜鉛、銅、コバルト、ニッケル、マンガン、マグネシウムまたはカルシウムから選択された少なくとも 1 種である。
- [0023] 前記金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] は、固形分 100 重量%中、カルボン酸含有ビニル共重合体ブロック [A] が 5 ~ 98.5 重量%、オルガノポリシロキサンチオブロック [B] が 1 ~ 80 重量%、および 2 価の金属が 0.5 ~ 16 重量%の割合を占めるものであることが好ましい。
- [0024] 前記金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] は、不揮発分 50 重量%における粘度が 50 ~ 100,000 mPa · s

／25℃であることが好ましい。

[0025] また、上述のような金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕と、撥水性成分および／または親水性成分とを含有することを特徴とする金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体組成物が提供される。前記撥水性成分は、好ましくは、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、フッ素含有シリコーンオイル、フッ素オイルまたはパラフィン類から選択された少なくとも1種である。前記親水性成分は、好ましくは、HLB12以下のポリエーテル変性シリコーンオイル類である。

[0026] さらに、上述のような金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕または金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体組成物を含有することを特徴とする防汚塗料組成物が提供される。この防汚塗料組成物は、さらに防汚剤を配合することもできる。

[0027] 本発明により、上述のような金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体組成物または防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜；基材の表面が、上述のような金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体組成物または防汚塗料組成物を硬化させてなる塗膜で被覆されていることを特徴とする塗膜付き基材；基材の表面が上述のような防汚塗膜で被覆された水中構造物および船舶基材の表面が上述のような防汚塗膜で被覆された船舶もまた提供される。

[0028] 本発明の別の側面により、基材表面を上述のような防汚塗膜で被覆することを特徴とする基材の防汚方法が提供される。

[0029] 本発明のさらなる側面により、前記オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔C〕と、前記2価の金属〔M〕の酸化物、水酸化物、塩化物または有機カルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種を混合し、金属エステル化反応させることを特徴とする、上述のような金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕の製造方法も提供される。

発明の効果

[0030] 本発明に係る金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕を含有する防汚塗料組成物は、従来のシリコーン系防汚塗料において特徴的な性能低下が見られた船舶などの乾湿交互部および水際部においても、長期防汚性に優れた防汚塗膜を形成することができる。このような防汚塗料組成物には有機スズ化合物のような毒物を配合する必要がないため、塗装作業環境を改善することができ、環境安全性にも優れている。

図面の簡単な説明

[0031] [図1] 図1は、金属架橋型共重合体A-1（実施例1）のIRスペクトルのチャートである。

[図2] 図2は、金属架橋型共重合体A-2（実施例2）のIRスペクトルのチャートである。

[図3] 図3は、金属架橋型共重合体A-3（実施例3）のIRスペクトルのチャートである。

[図4] 図4は、金属架橋型共重合体A-4（実施例4）のIRスペクトルのチャートである。

[図5] 図5は、金属架橋型共重合体A-5（実施例5）のIRスペクトルのチャートである。

[図6] 図6は、金属架橋型共重合体A-6（実施例6）のIRスペクトルのチャートである。

[図7] 図7は、金属架橋型共重合体A-7（実施例7）のIRスペクトルのチャートである。

[図8] 図8は、金属架橋型共重合体A-8（実施例8）のIRスペクトルのチャートである。

[図9] 図9は、金属架橋型共重合体A-9（実施例9）のIRスペクトルのチャートである。

[図10] 図10は、金属架橋型共重合体A-10（実施例10）のIRスペクトルのチャートである。

[図11] 図11は、金属架橋型共重合体A-11（実施例11）のIRスペク

トルのチャートである。

[図12] 図12は、金属架橋型共重合体A-12（実施例12）のIRスペクトルのチャートである。

[図13] 図13は、金属架橋型共重合体A-13（実施例13）のIRスペクトルのチャートである。

[図14] 図14は、金属架橋型共重合体A-14（実施例14）のIRスペクトルのチャートである。

[図15] 図15は、金属架橋型共重合体A-15（実施例15）のIRスペクトルのチャートである。

[図16] 図16は、金属架橋型共重合体A-16（実施例16）のIRスペクトルのチャートである。

発明を実施するための形態

[0032] —金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体—

本発明の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] は、重合性不飽和カルボン酸 (a1) から誘導される成分単位と、該重合性不飽和カルボン酸と共重合可能な少なくとも1種の他の重合性不飽和単量体 (a2) から誘導される成分単位とから形成されるカルボン酸含有ビニル共重合体ブロック [A] と、特定のオルガノポリシロキサンチオブロック [B] とから形成されるオルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] が2価の金属で架橋された構造を有する化合物である。

[0033] 金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] （固形分）100重量%中、カルボン酸含有ビニル共重合体ブロック [A] は好ましくは5～98.5重量%、より好ましくは10～94重量%であり、オルガノポリシロキサンチオブロック [B] は好ましくは1～80重量%、より好ましくは5～50重量%であり、2価の金属は好ましくは0.5～16重量%、より好ましくは1～10重量%の割合を占める。

[0034] なお、上記のカルボン酸含有ビニル共重合体ブロック [A]、オルガノポリシロキサンチオブロック [B] および2価の金属 [M] の割合は、金属架

橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] の製造ないしその前駆体であるオルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] の調製の際の原料として用いられた、それぞれ、重合性不飽和カルボン酸 (a 1) と重合性不飽和単量体 (a 2)、メルカプト変性ポリオルガノシロキサン [B] および金属化合物中の 2 価の金属 [M] の重量に基づくものとする。

[0035] 金属架橋型オルガノポリシロキサチオブロックビニル共重合体 [D] の粘度は、塗膜強度、防汚持続性、共重合体溶液のハンドリングの観点から、不揮発分 50 重量%で好ましくは 50~100, 000 mPa・s/25℃であり、より好ましくは 100~50, 000 mPa・s/25℃である。粘度が 50 mPa・s/25℃より小さいと、塗膜強度が低下し、防汚持続性が困難となり、粘度が 100, 000 mPa・s/25℃より大きいと、溶液の流動性が無くなりハンドリングが困難で防汚性が劣る傾向にある上、塗料化する際に大量の溶媒が必要となる。なお、本発明における「不揮発分」は、後記実施例に記載されているように、108℃の熱風乾燥機中3時間乾燥後の加熱残分を指し、「固形分」もこれと同義とすることができる。

[0036] オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] を架橋する 2 価の金属 [M] としては、亜鉛、銅、コバルト、ニッケル、マンガン、マグネシウム、カルシウムが好ましく、特に亜鉛、銅が好ましい。

[0037] [C] オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体

カルボン酸含有ビニル共重合体ブロック [A] とオルガノポリシロキサンチオブロック [B] とから形成されるオルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] は、金属架橋型オルガノポリシロキサチオブロックビニル共重合体 [D] の前駆体ともいうべき化合物である。

[0038] オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] の酸価は、塗膜消耗性、塗膜耐水性の観点から、好ましくは 1~200 であり、より好ましくは 10~120 である。

[0039] オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] のガラス転移

温度 (T_g) は、塗膜硬度、塗膜物性の観点から、好ましくは $-50^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは $-30^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ である。

[0040] オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] の重量平均分子量 (M_w) は、好ましくは $1,000 \sim 200,000$ であり、より好ましくは $2,000 \sim 50,000$ であり、さらに好ましくは $3,000 \sim 20,000$ である。重量平均分子量がこのような範囲にあるオルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] を前駆体として用いると、溶液または防汚塗料組成物としての適当な濃度においてハンドリングに適した粘度を有する金属架橋型共重合体 [D] を製造することができ、そのような金属架橋型共重合体 [D] を含有する防汚塗料組成物から形成される塗膜は適度な強度を有し、防汚持続性に優れる傾向がある。

[0041] [A] カルボン酸含有ビニル共重合体ブロック

カルボン酸含有ビニル共重合体ブロック [A] は、重合性不飽和カルボン酸単量体 (a 1) から誘導される成分単位と該重合性不飽和カルボン酸と共重合可能な少なくとも 1 種の他の重合性不飽和単量体 (a 2) から誘導される成分単位とから構成される。

[0042] (a 1) 重合性不飽和カルボン酸

重合性不飽和カルボン酸 (a 1) としては、カルボキシル基と重合性二重結合を有する公知の各種単量体を使用することができる。具体的には、(メタ)アクリル酸や、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の二塩基酸およびそれらのモノエステルの一塩基酸、ウンデシレン酸、さらに重合性水酸基含有化合物に酸無水物を開環付加して得られる重合性不飽和カルボン酸化合物などが挙げられる。なお、本発明において「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸」および「メタクリル酸」の総称であり、これに派生する「(メタ)アクリレート」等の用語についても同様である。

[0043] (a 2) 重合性不飽和単量体

重合性不飽和カルボン酸 (a 1) と共重合可能な他の重合性不飽和単量体 (a 2) には、重合性不飽和カルボン酸エステル (a 2 1) および重合性基

含有ポリエーテル変性シリコーン（a 2 2）が含まれる。重合性不飽和単量体（a 2）としては、重合性不飽和カルボン酸エステル（a 2 1）を単独で用いることも、また重合性不飽和カルボン酸エステル（a 2 1）と重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン（a 2 2）とを併用することもできる。

[0044] （a 2 1）重合性不飽和カルボン酸エステル

重合性不飽和カルボン酸エステル（a 2 1）としては、たとえば以下の化合物が挙げられる：

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*iso*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(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、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(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、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、
(ポリ)カプロラクトン(メタ)アクリレート、

(メタ)アクリロキシプロピルポリジメチルシロキサン、3-[トリス(トリメチルシロキシ)シリル]プロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル(メタ)アクリレートなど、炭素原子数が1~30程度で、脂肪族、脂環族または芳香族系の、水酸基またはケイ素もしくはフッ素を有していてもよい、(メタ)アクリル酸エステル；

スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン類；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；

N, N-ジメチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミドな

どの(メタ)アクリルアミド類；

エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類。

[0045] これらの化合物は、必要に応じ、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0046] また、重合性不飽和カルボン酸エステル(a 2 1)としてシリコーンを有する両末端(メタ)アクリロキシシリコーン(たとえば α 、 ω -ビス[(メタ)アクリロキシプロピル]ポリジメチルシロキサン)を使用した場合、架橋密度の増大により塗膜耐久性を向上させることができる。両末端(メタ)アクリロキシシリコーンとしては、具体的には、「FM-7711」、「FM-7721」、「FM-7725」(商品名、チッソ(株)製)、「X-22-164」、「X-22-164AS」、「X-22-164A」、「X-22-164B」、「X-22-164C」、「X-22-164E」(商品名、信越化学工業(株)製)、「TSL9706」(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアル・ジャパン合同会社製)等が挙げられる。

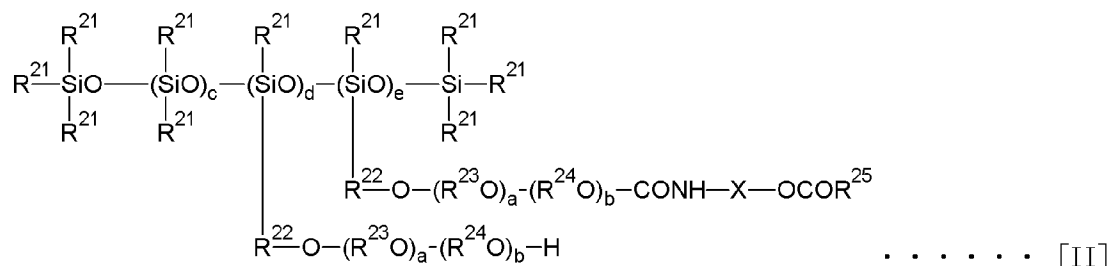
[0047] (a 2 2) 重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン

重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン(a 2 2)としては、より具体的には、前出の特許文献2(特開2008-1896号公報)に記載されている重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン[A]などを用いることができる。

[0048] すなわち、重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン(a 2 2)としては、下記式[II]で表されるポリエーテル変性シリコーン(a 2 2 1)から誘導される成分単位および/または下記式[III]で表されるポリエーテル変性シリコーン(a 2 2 2)から誘導される成分単位からなるものを用いることができる。

[0049]

[化2]



[0050] 式 [II] 中、c、d および e はそれぞれの繰り返し単位の総数を示す正の整数である。これらの繰り返し単位はランダムに配列していてもブロックを形成して配列していてもよい。

[0051] R^{21} は、それぞれ独立に、非置換または置換の炭素原子数 1～8 の 1 価の炭化水素基を示す。 R^{21} としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基；3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、3-クロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、フェニル基、ビニル基、2-フェニルエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。さらに、すべての R^{21} がメチル基であることが特に好ましい。

[0052] R^{22} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1～6 の 2 価の炭化水素基を示す。 R^{22} としては、たとえば $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$ 等が挙げられ、これらの中でも $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ が好ましく、 $-CH_2CH_2CH_2-$ が特に好ましい。

[0053] R^{23} および R^{24} は、互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ独立に、炭素原子数 2～4 のアルキレン基を示す。 R^{23} および R^{24} としては、たとえば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 等が挙げられ、これらの中でも $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ が好ましく、 $-CH_2CH_2-$ が特に好ましい。

CH_2CH_2- 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ が好ましく、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が特に好ましい。

[0054] つまり、 $-(\text{R}^{23}-\text{O})_a(\text{R}^{24}-\text{O})_b-$ としては、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、その両方を含有するポリエーテル基、およびポリ(オキシエチレンオキシプロピレン)基が好ましい。

[0055] また、 a は $(\text{R}^{23}-\text{O})$ の繰り返し単位の総数、 b は $(\text{R}^{24}-\text{O})$ の繰り返し単位の総数であり、それぞれ独立に、通常1～30、好ましくは2～20、特に好ましくは3～15の整数である。これらの繰り返し単位はランダムに配列していてもブロックを形成して配列していてもよい。

[0056] R^{25} は重合性不飽和炭化水素基含有基を表す。 R^{25} としては、たとえば、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{HOCOCH}=\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3\text{OCOCH}=\text{CH}-$ など、総炭素数が2～15、好ましくは2～10であって、置換基を有していてもよい重合性不飽和炭化水素基含有基が挙げられる。換言すれば、 $-\text{OCOR}^{25}$ は重合性不飽和カルボン酸残基(重合性不飽和基含有カルボニルオキシ基)を表す。 $-\text{OCOR}^{25}$ (すなわち $\text{R}^{25}\text{COO}-$)としては、たとえば、アクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$)、メタクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$)のほか、2塩基性重合性不飽和カルボン酸から誘導されたマレイノイルオキシ基($\text{HOOCCH}=\text{CHCOO}-$, cis)、フマロイルオキシ基($\text{HOOCCH}=\text{CHCOO}-$, trans)等の基、及びそれらのエステルなど、その総炭素数が3～16、好ましくは3～11であって、置換基(例： $-\text{COOH}$)を有していてもよい重合性不飽和カルボン酸残基が挙げられる。

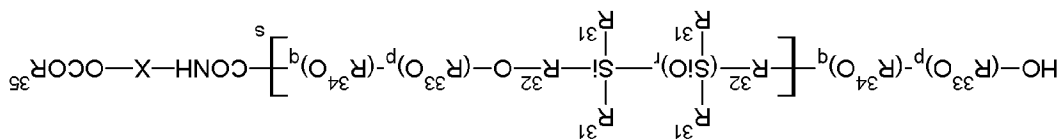
[0057] X は2価の炭化水素基または $-\text{YNHCOOZ}-$ を表し、 Y はジイソシアネート化合物残基を示し、 Z は2価の炭化水素基を示す。

[0058] X の炭素原子数は、通常1～8、好ましくは1～4であり、 Z の炭素原子数は、通常1～12、好ましくは2～6である。

[0059] また、 Y のジイソシアネート化合物としては、脂肪族、芳香族もしくは脂環式イソシアネートや両末端反応性イソシアネートオリゴマー、たとえば、

ジフェニルメタジイソシアネート (MDI)、トリレンジイソシアネート (TDI)、キシリレンジイソシアネート (XDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート (NDI)、p-フェニレンジイソシアネート、トランス-1,4-シクロヘキサジイソシアネート (CHDI)、1,3-ビス-(イソシアナトメチル-ベンゼン)ジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアナート (IPDI)、メタ-ナトリルキシレンジイソシアネート又はパラ-ナトリルキシレンジイソシアネート (m-TMXDI、p-TMXDI)、リレンジイソシアナート (LDI)、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートなどが挙げられ、これらの中では、トリレンジイソシアネート (TDI)、イソホロンジイソシアナート (IPDI) が好ましい。

[0060] [化3]



..... [III]

[0061] 式 [III] 中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} および R^{35} は、それぞれ式 [II] 中の R^2 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} および R^{25} と同義である。

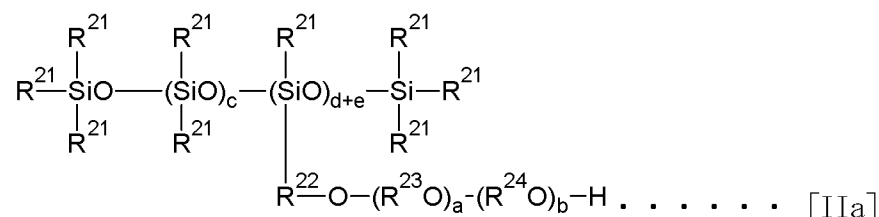
[0062] p は $(\text{R}^{33}-\text{O})$ の繰り返し単位の総数、 q は $(\text{R}^{34}-\text{O})$ の繰り返し単位の総数であり、それぞれ独立に、通常1〜30、好ましくは2〜20、特に好ましくは3〜15の整数である。これらの繰り返し単位はランダムに配列していてもブロックを形成していてもよい。

[0063] r および s もそれぞれの繰り返し単位の総数を示す正の整数である。これらの繰り返し単位はランダムに配列していてもブロックを形成していてもよい。

[0064] 式 [II] で表されるポリエーテル変性シリコン (a221) は、たとえば、下記式 [IIa] で表される化合物と下記式 [IIb] で表される化合物とを

反応させることにより製造することができる。

[0065] [化4]



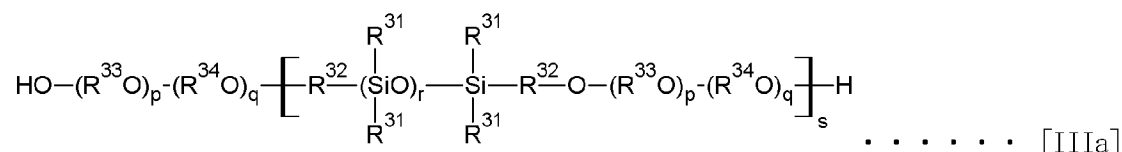
[0066] [化5]



[0067] 式 [IIa] および式 [IIb] 中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 a 、 b 、 c 、 d および e は式 [II] 中のものと同義である。

[0068] また、式 [III] で表されるポリエーテル変性シリコーン（a 2 2 2）は、たとえば、下記式 [IIIa] で表される化合物と下記式 [IIIb] で表される化合物とを反応させることにより製造することができる。

[0069] [化6]



[0070] [化7]



[0071] 式 [IIIa] および式 [IIIb] 中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 p 、 q 、 r および s は式 [III] 中のものと同義である（したがって、式 [IIIb] は式 [IIb] と同義である）。

[0072] 上記式 [IIa] で表わされる変性シリコーンとしては、市販品であれば、「FZ-2191」（商品名、東レダウコーニング(株)製）、「SH-3771」（商品名、東レダウコーニング(株)製）、「KF-353A」（商品名

[0075] 式 [11a] で表わされる化合物と式 [11b] で表わされる化合物との反応の

際には、前者の分子量や水酸基数にもよるが、これらの化合物をイソシアネ

ート基／水酸基の当量比で 0.01／1.0～0.5／1.0 になるように

配合し、反応させることが好ましい。特に式 [11a] で表わされる化合物と式

[11b] で表わされる化合物とが同モルになるように配合し、反応させること

が好ましい。

[0076] 一方、式 [11a] で表わされる化合物と式 [11b] で表わされる化合物と

の反応の際には、イソシアネート基／水酸基の当量比で 0.4／1.0～0

.6／1.0 になるように配合し、反応させることが好ましい。特に式 [11

a] で表わされる化合物と式 [11b] で表わされる化合物とが同モルになるよ

うに配合し、反応させることが好ましい。

[0077] また、これらの反応は、ジイソシアネート化合物と水酸基含有（メタ）ア

クリル酸エステルとの反応と同様な反応温度で行うことができ、その反応と

同様のウレタン反応触媒を使用してもよく、その反応と同様の重合禁止剤を

存在させてもよく、その反応と同様の有機溶剤を使用してもよい。

[0078] 式 [11b] または式 [111b] で表わされる化合物の使用量が少なく、重合

性基を含有しないポリエーテル変性シリコーンが生成し、反応に寄与しない

ポリエーテル変性シリコーンの存在により塗膜強度が低下したり、オルガノ

ポリシロキサンチオプロクピニル共重合体が白濁、分離を生じる傾向にあ

り、逆に式 [11b] または式 [111b] で表わされる化合物の使用量が多すぎる

と、オルガノポリシロキサンチオプロクピニルの共重合の際にゲル化が起

こりやすくなる。

[0079] 重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン（a22）、あるいはそれを調

製するために用いられるポリエーテル変性シリコーン（a221）および／

または（a222）のGPCで測定される重量平均分子量（Mw）は、30

0～100,000が好ましい。

[0080] また、重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン（a22）のHLBは通

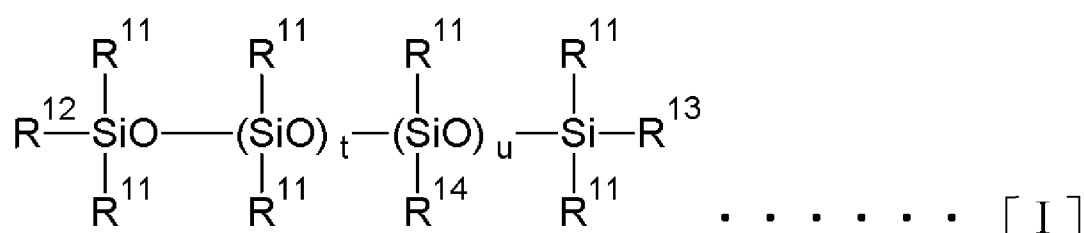
常0～18の範囲（18以下）であり、好ましくは0～10の範囲である。

成分単位（a 2）に重合性基含有ポリエーテル変性シリコンから誘導される成分単位（a 2 2）が含まれる場合、導入したポリエーテル変性シリコンオイルにより塗膜の柔軟性が向上するためクラック等を防止でき、また防汚持続性を増大させることができる。

[0081] [B] オルガノポリシロキサンチオブロック

オルガノポリシロキサンチオブロック [B] は下記式 [I] で表される。

[0082] [化8]



[0083] 式 [I] 中、複数の R^{11} は、それぞれ独立に、炭素原子数が 1～10 の 1 価の炭化水素基を示す。炭素原子数 1～10 の一価の炭化水素基としては、たとえば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基などの炭素原子数 1～10、好ましくは 1～8、特に好ましくは 1～3 のアルキル基や、フェニル基、2-フェニルエチル基、フルオロアルキル基等が挙げられるが、上記アルキル基、特にメチル基が好ましい。

[0084] R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、それぞれ独立に、 R^{11} または炭素原子数が 1～20 の 2 価のチオ有機基を示す。ただし、 R^{12} 、 R^{13} または R^{14} の少なくとも一つは炭素原子数 1～20 の 2 価のチオ有機基である。

[0085] 2 価のチオ有機基は、式 $-S-X-$ （式中、 X は炭素原子数 1～20 の 2 価の有機基である。）で表され、上記 $-X-$ としては、たとえば以下のような有機基が挙げられる：

メチレン基（ $-CH_2-$ ）、エチレン基（ $-(CH_2)_2-$ ）、プロピレン基（ $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CHCH_3CH_2-$ 、 $-CH_2CHCH_3-$ ）、ジメチルメチレン基（ $-C(CH_3)_2-$ ）、ブチレン基（ $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ ）、ジメチルエチレン基（ $-CH_2C(CH_3)_2-$ ）、オクタメチレン基（ $-(CH_2)_8-$ ）

）等、分岐していてもよい２価の脂肪族炭化水素基；

フェニレン基（ $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ）、フェニレンエチレン基（ $-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-$ ）

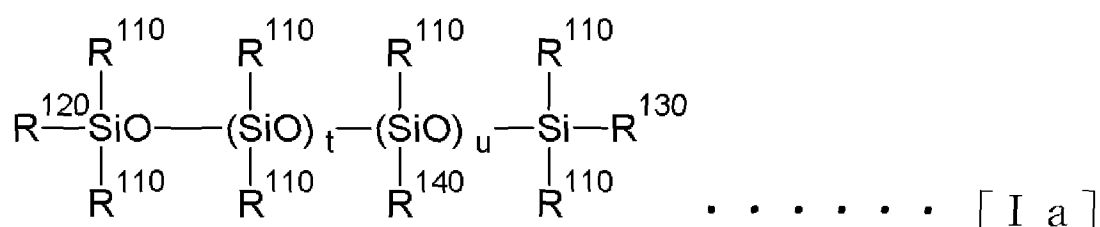
）等、２価の芳香族炭化水素基を含む有機基。

[0086] これらの２価のチオ有機基のうち、チオトリメチレン基等の炭素原子数１～５の鎖状の２価炭化水素基（ X ）を有するチオ炭化水素基が好ましい。

[0087] また、式〔Ⅰ〕中、 t および u はそれぞれの繰り返し単位の総数を示す整数であり、通常、 t は０～１，５００、 u は１～１００である。これらの繰り返し単位はランダムに配列していてもブロックを形成して配列していてもよい。

[0088] このようなオルガノポリシロキサンチオブロック〔Ｂ〕は、下記式〔Ⅰa〕で表されるメルカプト変性ポリオルガノシロキサンから誘導される。

[0089] [化9]



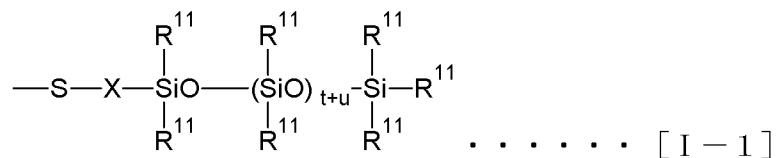
[0090] 式〔Ⅰa〕中、 R^{110} は式〔Ⅰ〕における R^{11} と同義であり、 R^{120} 、 R^{130} および R^{140} は、「２価のチオ有機基」（ $-\text{S}-\text{X}-$ ）が「１価のチオ有機基」（ $\text{H}-\text{S}-\text{X}-$ ）に置き換わることを除く、それぞれ R^{12} 、 R^{13} および R^{14} と同義である。

[0091] オルガノポリシロキサンチオブロック〔Ｂ〕を誘導するために用いられるメルカプト変性ポリオルガノシロキサン〔Ⅰa〕のGPCで測定される重量平均分子量（ Mw ）は、通常３００～１００，０００、好ましくは５００～５０，０００である。

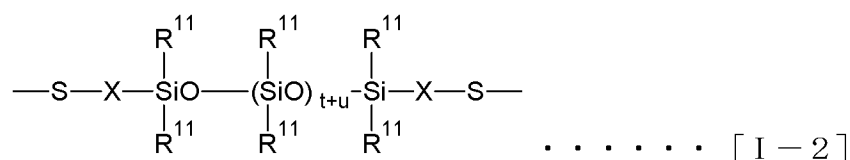
[0092] オルガノポリシロキサンチオブロック〔Ｂ〕には、式〔Ⅰ〕中の R^{12} 、 R^{13} または R^{14} のいずれが炭素原子数が１～２０の２価のチオ有機基であるかによって、下記式〔Ⅰ－１〕で表される片末端型、式〔Ⅰ－２〕で表される両末

端型、式 [I - 3] で表される側鎖型、式 [I - 4] で表される側鎖両末端型、の 4 つのタイプがある。

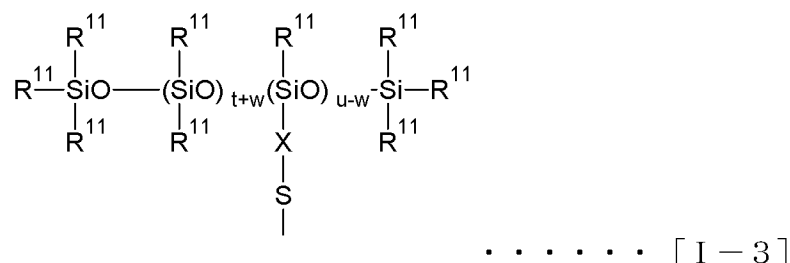
[0093] [化10]



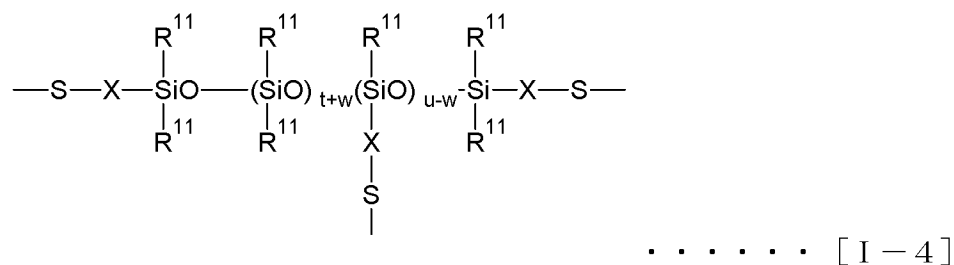
[0094] [化11]



[0095] [化12]



[0096] [化13]



[0097] 式 [I - 1] 、 [I - 2] 、 [I - 3] および [I - 4] 中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} および X は、それぞれ式 [I] と同義である。また、式 [I - 3] および [I - 4] 中、 w は $0 \leq w < u$ を満たす整数である。

[0098] オルガノポリシロキサンチオブロック [B] が式 [I - 1] で表される片末端型である場合、当該ブロック [B] がカルボン酸含有ビニル共重合体ブ

ロック [A] の片末端または両末端に付加（末端封止）し、オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] は [A] - [B] または [B] - [A] - [B] の構造を有するブロック共重合体となり；

オルガノポリシロキサンチオブロック [B] が式 [I-2] で表される両末端型である場合、当該ブロック [B] の両末端にカルボン酸含有ビニル共重合体ブロック [A] が付加し、オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] は [A] - [B] - [A] の構造を有するブロック共重合体となり；

オルガノポリシロキサンチオブロック [B] が式 [I-3] で表される側鎖型である場合、当該ブロック [B] の側鎖にカルボン酸含有ビニル共重合体ブロック [A] が付加し、オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] は櫛形の構造を有するグラフト共重合体となり；

オルガノポリシロキサンチオブロック [B] が式 [I-4] で表される側鎖両末端型である場合、当該ブロック [B] の両末端および側鎖にカルボン酸含有ビニル共重合体ブロック [A] が付加し、オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] はスター形の構造を有する共重合体となるものと推定される。ただし、ラジカルの複雑な停止反応により、上記以外のブロック構造が存在することもあり得る。

[0099] 上記それぞれの式で表されるオルガノポリシロキサンチオブロック [B] を誘導するメルカプト変性ポリオルガノシロキサンとしては、たとえば下記のような調製物ないし商品が挙げられる：

メルカプト変性ポリオルガノシロキサン [I-1]（片末端型）…東レダウコーニング(株)製「F3-076-05」、「F3-076-06」

メルカプト変性ポリオルガノシロキサン [I-2]（両末端型）…信越化学工業(株)製「X-22-167B」

メルカプト変性ポリオルガノシロキサン [I-3]（側鎖型）…信越化学工業(株)製「KF-2001」、「KF-2004」、「KP-358」。

[0100] <製造方法>

金属架橋型オルガノポリシロキサントブロックビニル共重合体〔D〕は、まずカルボン酸含有ビニル共重合体ブロック〔A〕およびオルガノポリシロキサントブロック〔B〕を有するオルガノポリシロキサントブロックビニル共重合体〔C〕をラジカル重合により調製した後、そのオルガノポリシロキサントブロックビニル共重合体〔C〕と2価の金属〔M〕の化合物とを金属エステル化反応させることにより製造することができる。

[0101] 共重合体〔C〕の調製

オルガノポリシロキサントブロックビニル共重合体〔C〕は、典型的には、

カルボン酸含有ビニル共重合体ブロック〔A〕を構成することとなる、重合性不飽和カルボン酸（a 1）（例：メタクリル酸、アクリル酸）と、重合性不飽和カルボン酸（a 1）と共重合可能な他の重合性不飽和単量体（a 2）である重合性不飽和カルボン酸エステル（a 2 1）（例：メチル（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、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、商品名「FM-7711」）と、必要によっては重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン（a 2 2）と、

オルガノポリシロキサントブロックビニル共重合体〔B〕を構成することとなる、式〔I a〕で表されるメルカプト変性ポリオルガノシロキサン（例：商品名「KP-358」「KF-2001」、信越化学工業（株）製、メルカプト変性シリコーン）とを、

必要によりラジカル重合開始剤などのラジカル発生源の存在下に、通常の反応条件に従って、熱または光で重合させることにより調製することができる。各モノマーの配合組成、重合開始剤の量、加熱条件、反応時間などは、オルガノポリシロキサントブロックビニル共重合体〔C〕が前記のような酸価、ガラス転移温度（ T_g ）、重量平均分子量（ M_w ）などを有するものとなるよう調整することができる。

[0102] 金属架橋型共重合体〔D〕の製造

金属架橋型オルガノポリシロキサントブロックビニル共重合体〔D〕は

、典型的には、上記のようにして調製されたオルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔C〕と、それらを架橋する2価の金属〔M〕の化合物と、必要に応じて水とを混合し、金属エステル化反応させることにより製造することができる。

[0103] 上記金属化合物としては、2価の金属〔M〕の酸化物、水酸化物、塩化物、有機カルボン酸塩など、たとえば酸化亜鉛（亜鉛華）、水酸化亜鉛、塩化亜鉛、酢酸亜鉛などを用いることができる。

[0104] 上記金属エステル化反応における、オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔C〕、金属化合物および水の混合割合や反応条件（温度、時間等）などは、製造しようとする金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕に応じて、適宜調整することができる。通常、共重合体〔C〕／金属化合物／水＝1～3酸当量／1モル／0～5モルの配合比で、共重合体〔C〕と金属化合物と、必要に応じて水を混合攪拌して、または、均一混合静置して、20～120℃の範囲の温度、1～50時間反応させると金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕を製造することができる。

[0105] <用途>

本発明に係る金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕は、防汚塗料の樹脂成分（ビヒクル成分）として用いることが特に好適であるが、その他にも、たとえば貼り紙防止塗料、汚れ防止塗料、着氷・着雪防止塗料、離型材料等に用いることもでき、その用途は特に限定されるものではない。

[0106] —共重合体組成物・（防汚）塗料組成物—

本発明の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕を樹脂成分（ビヒクル成分）として用いることにより、防汚塗料組成物およびその他の組成物を製造することができる。

[0107] 金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕を防汚塗料またはその他の塗料に配合する場合、撥水性物質および／または親

水性物質と併用することにより、防汚塗料その他の塗料の性能を向上させることが可能となる。すなわち、金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕と、撥水性物質および／または親水性物質とを含有する金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体組成物が構成される。

[0108] （撥水性成分）

撥水性成分としては、ペトロラタム、パラフィンワックス、流動パラフィンなどのパラフィン類；ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、フッ素含有シリコーンオイル（フロロシリコーンオイル）、末端官能基含有シリコーンオイルなどのシリコーンオイル；フロロポリエーテルオイルなどのフッ素オイル；カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の長鎖脂肪酸及びそのエステル類；牛脂、豚脂、鱈脂、ヤシ油、パーム油などの天然油脂などが挙げられ、中でもジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、フッ素含有シリコーンオイル、パラフィン類が好ましい。

[0109] 撥水性成分を用いる場合の配合量は特に限定されるものではないが、（防汚）塗料から形成される塗膜の造膜性、乾燥性、付着性の点から、金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕（固形分）１００重量部に対して、通常０～１００重量部、好ましくは１～５０重量部の割合である。

[0110] （親水性成分）

親水性成分としては、ポリエーテル変性シリコーンオイル（重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン（a 2 2）を除く。）が挙げられる。ポリエーテル変性シリコーンオイルのHLBは通常０～１２の範囲（１２以下）であり、好ましくは０～７の範囲である。ポリエーテル変性シリコーンオイルの種類としては、ペンダント型、両末端変性型、ブロック型のいずれでもよい。これらのポリエーテル変性シリコーンオイルとしては、ペンダント型とし

ては「ST-114PA」（東レダウコーニング(株)製）、「FZ-2130」（東レダウコーニング(株)製）、「FZ-2191」（東レダウコーニング(株)製）、「KF-6016」（信越化学工業(株)製）、両末端変性型としては「X-22-4272」（信越化学工業(株)製）、「SLJ1623/3」（旭化成ワッカーシリコン(株)製）、ブロック型としては「FZ-2203」（東レダウコーニング(株)製）、「FZ-2207」（東レダウコーニング(株)製）などが挙げられる。

[0111] 親水性成分を用いる場合の配合量は特に限定されるものではないが、（防汚）塗料から形成される塗膜の造膜性、乾燥性、付着性、防汚持続性の点から、金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕（固形分）100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは5～50重量部の割合である。

[0112] また、金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕を樹脂成分（ビヒクル成分）として含有する防汚塗料は、従来の防汚塗料のように防汚剤を配合しなくとも十分に防汚性能を発揮できるが、さらに防汚性能を高めるために、必要に応じて防汚剤を配合してもよい。

[0113] （防汚剤）

防汚剤としては、金属銅、亜酸化銅、ロダン銅、塩基性硫酸銅、塩基性酢酸銅、塩基性炭酸銅、オキシキノリン銅、ナフテン酸銅、ロジン酸銅、銅ピリチオン、ジンクピリチオン、テトラメチルチウラムジサルファイト、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、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-s-トリアジン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド、ピリジン-トリフェニルボラン、アミン-トリフェニルボランなどが挙げられる。

[0114] さらに、溶剤、溶出助剤、可塑剤、撹拌剤（タレ止め剤・沈降防止剤）、顔料（着色顔料・体質顔料）、金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕以外の塗膜形成成分（展色剤）、レベリング剤、

紫外線吸収剤など、公知の防汚塗料組成物に配合されている各種の成分を必要に応じて用いることができる。以下に挙げる各成分は、特に断らない限り、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、各成分の配合量は、公知の防汚塗料組成物における配合量などを考慮しながら適宜調整することができる。

[0115] (溶剤)

溶剤としては、常温で適度の揮発性を有し、金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] の調製に用いられるモノマーならびに合成されたオルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] および金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] を溶解させうるものであれば特に制限はないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素；ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；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類；ジクロロメタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素；メタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール誘導体系溶媒等が挙げられる。

[0116] (溶出助剤)

溶出助剤としては、必要に応じて配合される撥水剤の表面移行を補助するような、または必要に応じて配合される防汚剤を効率的に除放させるような界面活性剤的作用を有する化合物を用いることができ、たとえば、ロジン、ナフテン酸等が挙げられる。

[0117] (可塑剤)

可塑剤としては、塗膜に可撓性を付与し、耐ワレ性や密着性を向上させる作用を有する化合物を用いることができ、たとえば、塩素化パラフィン、正リン酸エステル、フタル酸エステル等が挙げられる。

[0118] (揺変剤)

揺変剤（タレ止め剤・沈降防止剤）としては、塗装時の厚塗り性、タレ止性の向上や必要により塗料組成物に配合される顔料の沈降防止の作用を有する化合物を用いることができ、たとえば、有機粘土系ワックス（Al、Ca、Znのアミン塩、ステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩等）、有機系ワックス（ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリアמידワックス、アמידワックス、水添ヒマシ油ワックス等）および有機粘土系ワックスと有機系ワックスの混合物や、合成微粉シリカなどが挙げられ、中でも、ポリアמידワックス、酸化ポリエチレンワックス、合成微粉シリカが好ましい。

[0119] (顔料)

顔料（防汚剤として用いられる物質を除く。）としては、従来公知の有機系、無機系の各種着色または体質顔料を用いることができる。たとえば、有機系顔料としては、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、紺青等が挙げられ、無機系顔料としては、酸化チタン（チタン白）、ベンガラ、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、硫酸バリウム、酸化亜鉛（亜鉛華）、鉛白、鉛丹、亜鉛末等が挙げられる。

[0120] (その他の樹脂)

金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕以外の樹脂（塗膜形成成分）としては、たとえば、アクリル樹脂、アクリルシリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリブテン樹脂、シリコーンゴム、ウレタン樹脂（ゴム）、ポリアミド樹脂、塩化ビニル系共重合樹脂、塩化ゴム（樹脂）、塩素化オレフィン樹脂、スチレン・ブタジエン共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル樹脂、クマロン樹脂、トリアルキルシリルアクリレート（共）重合体（シリル系樹脂）、石油樹脂、ケトン樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、ポリビニルアルキルエーテル樹脂等が挙げられる。

[0121] (レベリング剤)

レベリング剤（消泡剤）としては、たとえば、フッ素系のレベリング剤、シリコン系のレベリング剤、エーテル系又はエステル系のレベリング剤など、樹脂組成物のコーティング性をより向上させて、塗膜の仕上がり外観を改善し、薄膜として均一に塗布することができる作用を有するものが挙げられる。

[0122] （紫外線吸収剤）

紫外線吸収剤（光安定化剤）としては、たとえば、シュウ酸アニリド系、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、トリアジン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の有機系紫外線吸収剤；酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム等の無機系紫外線吸収剤；有機ニッケル化合物、ヒンダードアミン系等の光安定化剤など、従来より塗料組成物に配合して用いられている紫外線吸収作用及び／又は光安定化作用を有するものが挙げられる。

[0123] ＜製造方法＞

本発明の（防汚）塗料組成物は、調製された本発明の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体溶液を用いて、一般的な（防汚）塗料組成物と同様の従来公知の方法により製造することができる。本発明の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体溶液を調製した後、それをそのまま防汚塗料組成物として用いてもよい。必要に応じて、撥水性成分・親水性成分、シランカップリング剤、そのほか防汚剤、溶出助剤、可塑剤、脱水剤（安定剤）、揺変剤（タレ止め・沈降防止剤）、顔料、その他の塗膜形成成分、溶剤などの成分を配合する場合には、それらを所定の割合で一度にあるいは任意の順序で添加して攪拌、混合し均一に溶解・分散等すればよい。

[0124] ＜用途＞

本発明に係る防汚塗料組成物は、常時没水部のみならず乾湿交互部および水際部においても、アオサ、フジツボ、アオノリ、セルプラ、カキ、イガイ、コケムシ等の水棲生物に対する高い防汚性能を長期間安定的に有する、優れた防汚塗膜を形成することができる。たとえば、船舶、漁業資材（例：ロ

ープ、魚網、浮き子、ブイ）、火力・原子力発電所の給排水口等の水中構造物、湾岸道路、海底トンネル、港湾設備、運河・水路、海洋土木工事の汚泥拡散防止膜などの各種基材もしくは下塗り表面に防汚塗料組成物を塗布すれば、水棲生物の付着を長期間防止できる優れた防汚塗膜で被覆された船舶、水中構造物、漁業資材などが得られる。防汚塗料組成物は、基材が鋼鉄、FRP、木、アルミニウム合金などである場合にもその表面に良好に付着し、また下塗りの塗膜や既存の防汚塗膜の表面に上塗りした場合の付着性（リコート性）にも優れている。

実施例

[0125] <原料>

実施例および比較例で使用した原料（表 2 ～ 5 参照）は下記表に示すとおりである。

[0126]

[表1]

表1 原料

表2～5中の表記		原料
PGM		プロピレニウムイオン/メチルエーテル
MMA		メチルメタクリレート
BMA		n-ブチルメタクリレート
BA		n-ブチルアクリレート
2EHA		2-エチルヘキシルアクリレート
CHA		シクロヘキシルアクリレート
CHMA		シクロヘキシルメタクリレート
M-230G		新中村化学工業製メチルメタクリレート (商品名「NK1エチルM-230G」 $-C_2H_4-O-$ 単位数=23(平均値)、固形分100%)
2HEMA		2-ヒドロキシエチルメタクリレート
FM-7711		チリ製両末端メタクリロキシ基シリコン (商品名「サクラレ-7FM-7711」、数平均分子量Mn1,000)
FM-7721		チリ製両末端メタクリロキシ基シリコン (商品名「サクラレ-7FM-7721」、数平均分子量Mn5,000)
S-1		FZ-2191/カルバモイル=100/2.7(重量比)反応品 (当量比1.0/0.2)
S-2		X-22-4272/カルバモイル=100/6.9(重量比)反応品 (当量比1.0/0.5)
カルバモイル		昭和電工製2-メタクリロイルオキシエチルメタクリレート (商品名「カルバモイル」)
MAA		メタクリル酸
AA		アクリル酸
ウンデシル酸		伊藤製油製不飽和脂肪酸(C11) $CH_2=CH(CH_2)_8COOH$ (商品名「ウンデシル酸」)
カヤトリルO		化薬アクリル製n-ブチルヘキシルアクリレート (商品名「カヤトリルO」、重合開始剤)
カヤトリルB		化薬アクリル製n-ブチルヘキシルアクリレート (商品名「カヤトリルB」、重合開始剤)
KP-358		信越化学製メタクリル変性シリコン (商品名「KP-358」、重量平均分子量Mw4,400、固形分100%、SH基は側鎖)
KF-2001		信越化学製メタクリル変性シリコン (商品名「KF-2001」、重量平均分子量Mw9,200、固形分100%、SH基は側鎖)
ABN-E		日本エフエフ工業製2,2'-アジビス(4-メチルピロニル) (商品名「ABN-E」、重合開始剤)
ABN-R		日本エフエフ工業製2,2'-アジビス(4-メチルピロニル) (商品名「ABN-R」、重合開始剤)
ノブ-MSD		日本油脂製 α -メチルノブキター (商品名「ノブ-MSD」、重合調整剤)
ノブ-AST		富士色業(株)製 有機赤色顔料
R-5N		塚化学工業(株)製 酸化チタン
KF-96-1000		信越化学工業(株)製 シリルシリコン-ノブキター 粘度1000cSt
KF-50-3000		信越化学工業(株)製 メチルエニルシリコン-ノブキター 粘度3000cSt
KF-54		信越化学工業(株)製 メチルエニルシリコン-ノブキター 粘度400cSt
KF-6016		信越化学工業(株)製 側鎖型ホリエーテル変性シリコン-ノブキター 粘度170cSt HLB 3.5
ST-114PA		東シタウコ-ニツク(株)製 側鎖型ホリエーテル変性シリコン-ノブキター 粘度75cSt HLB 4.3
FZ-2191		東シタウコ-ニツク(株)製 側鎖型ホリエーテル変性シリコン-ノブキター 粘度900cSt HLB 5
X-22-4272		信越化学工業(株)製 両末端型ホリエーテル変性シリコン-ノブキター 粘度300cSt HLB 7
FZ-2203		東シタウコ-ニツク(株)製 フロウ型ホリエーテル変性シリコン-ノブキター 粘度4500cSt HLB 1
KF-6028		信越化学工業(株)製 シロキサン分散型ホリエーテル変性シリコン-ノブキター HLB 4
Dis.6900-10X		楠本化成(株)製 商品名「ディスA」Dy6900-10X、脂肪酸アイトリブタ 10%キシルベンゾート

[0127]

<測定条件>

G P CおよびI Rの測定条件は下記の通りである。

[G P C測定条件]

装置：東ソー社製 H L C - 8 1 2 0 G P C

カラム：東ソー社製 S u p e r H 2 0 0 0 + H 4 0 0 0 6 m m I . D . ,

15cm

溶離液：T H F

流速：0.5 ml/min

検出器：RI

カラム恒温槽温度：40℃

[IR測定条件]

装置：パーキンエルマー製 Spectrum One FT-IR

測定方法：KBrセル、塗布法

<重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン（a22）の合成>

[合成例1] 変性シリコーンS-1

攪拌装置、温度計、および還流冷却管を備えた反応容器に、FZ-2191（商品名「FZ-2191」、東レダウコーニング（株）製、側鎖OH基含有EO変性シリコーン、固形分100%、OH当量1150）1,150重量部を仕込んで、60℃まで昇温した。次いで2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（商品名「カレンズMOI」、昭和電気（株）製）31重量部とp-メトキシフェノール0.59重量部と酢酸ブチル93重量部の混合液を30分で滴下し更に酢酸ブチル38重量部を投入して、60℃で1時間反応した。反応生成物をIR分析したところ、イソシアネート基吸収ピークは完全に消失した。

[0128] その後、酢酸ブチル93重量部を加えて、変性シリコーンS-1溶液を得た。この変性シリコーンS-1溶液の外観は透明、NV（108℃の熱風乾燥機中3時間乾燥後の加熱残分）は88.1重量%で、粘度は296 mPa・s/25℃であり、GPCで測定した変性シリコーンS-1の重量平均分子量（Mw）は10,540であった。

[0129] [合成例2] 変性シリコーンS-2

攪拌装置、温度計、および還流冷却管を備えた反応容器に、X-22-4272（商品名「X-22-4272」、信越化学工業（株）製、両末端OH基含有EO変性シリコーン、固形分100%、OH当量1122）1,122重量部と2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（商品名「カレンズMOI」、昭和電気（株）製）77.5重量部とp-メトキシフェノール

0. 6重量部を仕込んで、9.5℃まで昇温し16時間反応した。

[0130] 反応生成物をIR分析したところ、イソシアナート基吸収ピークは完全に消失し、変性シリコーンS-2溶液を得た。この変性シリコーンS-2溶液の外観は透明、NV(10.8℃の熱風乾燥機中3時間乾燥後の加熱残分)は90.2%で、粘度は248mPa・s/25℃であり、GPCで測定した変性シリコーンS-2の重量平均分子量(Mw)は4,890であった。

[0131] <オルガノポリシロキサンチオフロックビニル共重合体[C]および金属架橋型共重合体[D]の合成>

[実施例1]

(オルガノポリシロキサンチオフロックビニル共重合体B-1)

攪拌装置、温度計、窒素ガス導入管、滴下装置および還流冷却管を備えた反応容器に、酢酸ブチル32.1重量部とプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGM)29.2重量部を仕込んで、窒素ガス雰囲気中で120℃まで昇温した。次いで、表2に示すように、メチルメタクリレート(MMA)57.5重量部、n-ブチルメタクリレート(BMA)5重量部、2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)5重量部、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(商品名「NKEエスナル M-230G」、新中村化学(株)製、 $-C_2H_4-O-$ 単位数=23(平均値)、固形分100重量%)2.5重量部、メタクリル酸(MAA)2.5重量部、アクリル酸(AA)2.5重量部、重合開始剤のt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルノエート(商品名「カヤエスナルO」、化薬アクトゾ(株)製、過酸化物)12重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGM)3.5重量部の混合物Aと、KP-358(商品名「KP-358」、信越化学工業(株)製メルカプト変性シリコーン、重量平均分子量(Mw)4,400、固形分100重量%、SH基の位置は側鎖型)25重量部と酢酸ブチル12.5重量部の混合物Bとを、内温120℃を保ちながら同時に、上記反応容器に滴下開始した。混合液Aは4時間で滴下し、混合物Bは2時間で滴下した。混合物A滴下終了後に、更にt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルノエート

を 1 重量部と酢酸ブチル 4、5 重量部の混合追加触媒を 30 分で滴下した。

その後 2 時間保温撹拌し、オルガノポリシロキサンチオクロックビニル共重合体 B-1 溶液を得た。この共重合体 B-1 溶液の外観は透明であり、フイルム外観は透明であり、NV (108°C の熱風乾燥機中 3 時間乾燥後の加熱残分) は 52.4 重量%であり、粘度は 111 mPa・s / 25°C であり、酸価は 19.6 KOH mg / g であり、GPC で測定した共重合体 B-1 の重量平均分子量 (Mw) は 6,510 であった。

[0132]

(金属架橋型共重合体 A-1)

上記と同様の装置に、上記共重合体 B-1 溶液 82.4、4 重量部と亜鉛華 5、86 重量部を仕込んで、窒素ガス雰囲気中 30°C で 30 分撹拌後 90°C まで昇温した。90°C で水 3、89 重量部を加えた後、2 時間保温撹拌した後、更に亜鉛華 5、86 重量部を加え 2 時間保温撹拌し、金属架橋型共重合体 A-1 溶液を得た。この金属架橋型共重合体 A-1 溶液の外観は透明、NV (108°C の熱風乾燥機中 3 時間乾燥後の加熱残分) は 52.7 重量%であり、粘度は 4,420 mPa・s / 25°C であり、水分は 0.84 重量%であり、金属架橋型共重合体 A-1 のフイルム透明性は微白濁であった。

[0133]

金属架橋型共重合体 A-1 溶液および上記共重合体 B-1 溶液の製造条件 (原料、触媒、溶剤等の配合量 (表中の数値の単位は重量部)、反応温度・時間等)、ならびに得られた金属架橋型共重合体 A-1 溶液および共重合体 B-1 溶液の性状などを表 2 に示す。なお、以下の表中に表れる記号 (商品名) の内容、製造元などは、表 1 にまとめて示した通りである。得られた金属架橋型共重合体 A-1 の IR スペクトルのチャートを図 1 に示す。

[0134]

[実施例 2 ~ 4]

原料、触媒、溶剤等の配合量 (表中の数値の単位は重量部) や反応時間等を表 2 に示すように変えた以外は、実施例 1 と同様にして、オルガノポリシロキサンチオクロックビニル共重合体 B-2 ~ B-4 溶液を合成後、金属架橋型共重合体 A-2 ~ A-4 溶液を合成し、各共重合体の物性を上記実施例 1 と同様に評価した。上記共重合体 B-2 ~ B-4 溶液および上記共重合体

A-2～A-4 溶液の製造条件（原料、触媒、溶剤等の配合量（表中の数値の単位は重量部）、反応温度・時間等）、ならびに得られた上記共重合体B-2～B-4 溶液および金属架橋型共重合体A-2～A-4 溶液の性状などを表2に示す。また、金属架橋型共重合体A-2～A-4 のIRスペクトルのチャートを図2～4に示す。

[0135] [実施例5]

（オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体B-5）

攪拌装置、温度計、窒素ガス導入管、滴下装置および還流冷却管を備えた反応容器に、酢酸ブチル32.1重量部とプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM）29.2重量部を仕込んで、窒素ガス雰囲気中で120℃まで昇温した。次いで、表2に示すように、メチルメタクリレート（MMA）15重量部、n-ブチルメタクリレート（BMA）15重量部、n-ブチルアクリレート（BA）20重量部、2-エチルヘキシルアクリレート（2EHA）5重量部、シクロヘキシルアクリレート（CHA）5重量部、メタクリル酸（MAA）7.5重量部、アクリル酸（AA）7.5重量部、重合開始剤のt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシサノエート（商品名「カヤエステルO」、化薬アクゾ(株)製、過酸化物）12重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM）3.5重量部の混合物Aと、KPR-358（商品名「KPR-358」、信越化学工業(株)製メルカプト変性シリコーン、重量平均分子量 M_w 4400、固形分100重量%、SH基の位置は側鎖型）25重量部と酢酸ブチル12.5重量部の混合物Bとを、内温120℃を保ちながら同時に、上記反応容器に滴下開始した。混合液Aは4時間で滴下し、混合物Bは2時間で滴下した。混合物A滴下終了後に、更にt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシサノエートを1重量部と酢酸ブチル4.5重量部の混合追加触媒を30分で滴下した。その後2時間保温攪拌し、オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体B-5溶液を得た。この共重合体B-5溶液の外観は透明であり、フィルム外観は白濁であり、NV（108℃の熱風乾燥機中3時間乾燥後の加熱残分）は53.6重量%で

あり、粘度は $74\text{ mPa}\cdot\text{s}/25^{\circ}\text{C}$ であり、酸価は 52.8 KOHmg/g であり、GPCで測定した共重合体B-5の重量平均分子量(M_w)は $5,860$ であった。

[0136] (金属架橋型共重合体A-5)

上記と同様の装置に、上記共重合体B-5溶液 794.8 重量部と亜鉛華 15.22 重量部を仕込んで、窒素ガス雰囲気中で 30°C で 30 分攪拌後 90°C まで昇温した。 90°C で水 10.1 重量部加えた後、 2 時間保温攪拌した後、更に亜鉛華 15.22 重量部加え 13 時間保温攪拌した後、酢酸ブチル 38.45 重量部とプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGM) 25.66 重量部を加えて、金属架橋型共重合体A-5溶液を得た。この金属架橋型共重合体A-5溶液の外観は透明、NV(108°C の熱風乾燥機中 3 時間乾燥後の加熱残分)は 49.5 重量%であり、粘度は $3,980\text{ mPa}\cdot\text{s}/25^{\circ}\text{C}$ であり、金属架橋型共重合体A-5のフィルム透明性はクリアであった。

[0137] 金属架橋型共重合体A-5溶液および上記共重合体B-5溶液の製造条件(原料、触媒、溶剤等の配合量(表中の数値の単位は重量部)、反応温度・時間等)、ならびに得られた金属架橋型共重合体A-5溶液および共重合体B-5溶液の性状などを表2に示す。得られた金属架橋型共重合体A-5のIRスペクトルのチャートを図5に示す。

[0138] [実施例6~15]

原料、触媒、溶剤等の配合量(表中の数値の単位は重量部)や反応時間等を表2に示すように変えた以外は、実施例5と同様にして、オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体B-6~B-15溶液を合成後、金属架橋型共重合体A-6~A-15溶液を合成し、各共重合体の物性を上記実施例5と同様に評価した。上記共重合体B-6~B-15溶液および金属架橋型共重合体A-6~A-15溶液の製造条件(原料、触媒、溶剤等の配合量(表中の数値の単位は重量部)、反応温度・時間等)、ならびに得られた上記共重合体B-6~B-15溶液および金属架橋型共重合体A-6~A-

15 溶液の性状などを表2に示す。また、金属架橋型共重合体A-6~A-15のIRスペクトルのチャートを図6~15に示す。

[0139]

[実施例 16]

(オルガノポリシロキサンチオクロックビニル共重合体B-16)

攪拌装置、温度計、窒素ガス導入管、滴下装置および還流冷却管を備えた反応容器に、キシレン40.3重量部とプロピレンジリコールモノメチルエーテル(PGM)21重量部を仕込んで、窒素ガス雰囲気中で120℃まで昇温した。次いで、表2に示すように、メチルメタクリレート(MMA)42.5重量部、n-ブチルアクリレート(BA)10重量部、2-エチルヘキシルアクリレート(2EHA)12.5重量部、メタクリル酸(MAA)5重量部、アクリル酸(AA)5重量部、重合開始剤のt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルサノエート(商品名「カヤエスチルO」、化薬アクゾ(株)製、過酸化物)12重量部、プロピレンジリコールモノメチルエーテル(PGM)3.5重量部の混合物Aと、KP-358(商品名「KP-358」、信越化学工業(株)製メルクカプト変性シリコーン、重量平均分子量(MW)4,400、固形分100重量%、SH基の位置は側鎖型)25重量部と酢酸ブチル12.5重量部の混合物Bとを、内温120℃を保ちながら同時に、上記反応容器に滴下開始した。混合液Aは4時間で滴下し、混合物Bは2時間を滴下した。混合物A滴下終了後に、更にt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルサノエートを1重量部と酢酸ブチル4.5重量部の混合追加触媒を30分で滴下した。その後2時間保温攪拌し、オルガノポリシロキサンチオクロックビニル共重合体B-16溶液を得た。この共重合体B-16溶液の外観は透明であり、フイルム外観は透明であり、NV(108℃の熱風乾燥機中3時間乾燥後の加熱残分)は53.7重量%であり、粘度は90mPa・s/25℃であり、酸価は36.4KOHmg/gであり、GPCで測定した共重合体B-16の重量平均分子量(MW)は6,140であった。

[0140]

(金属架橋型共重合体A-16)

上記と同様の装置に、上記共重合体B-16溶液644.2重量部と酢酸

銅 4 1. 7 3 重量部とキシレン 1 4 2. 0 3 重量部と 2 0 % K F - 9 6 - 1 0 0 0 キシレン溶液（商品名「K F - 9 6 - 1 0 0 0」、信越化学工業(株)製ジメチルシリコンオイル、粘度 1 0 0 0 c S t）0. 3 6 重量部を仕込んで、窒素ガス雰囲気中 3 0 °C で 3 0 分攪拌後 9 0 °C まで昇温した。9 0 °C で 2 時間保温攪拌した後、加熱して溶剤を回収しながら 4. 5 時間で 1 5 0 °C まで昇温した。回収溶剤 3 2 7. 6 重量部。冷却してキシレン 3 9 7. 5 重量部を加え、金属架橋型共重合体 A - 1 6 溶液を得た。この金属架橋型共重合体 A - 1 6 溶液の外観は透明、N V（1 0 8 °C の熱風乾燥機中 3 時間乾燥後の加熱残分）は 4 0. 2 重量%であり、粘度は 1 9, 6 1 0 m P a · s / 2 5 °C であり、金属架橋型共重合体 A - 1 6 のフィルム透明性はクリアであった。

[0141] 金属架橋型共重合体 A - 1 6 溶液および上記共重合体 B - 1 6 溶液の製造条件（原料、触媒、溶剤等の配合量（表中の数値の単位は重量部）、反応温度・時間等）、ならびに得られた金属架橋型共重合体 A - 1 6 溶液および共重合体 B - 1 6 溶液の性状などを表 2 に示す。得られた金属架橋型共重合体 A - 1 6 の I R スペクトルのチャートを図 1 6 に示す。

[0142]

[表2-1]

表2 共重合体(実施例)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
金属架橋共重合体記号		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
配合	B-1	824.4							
	B-2		825.7						
	B-3			813.4					
	B-4				824.8				
	B-5					794.8			
	B-6						798.7		
	B-7							783.9	
	B-8								790.8
	ZnO	5.86	5.33	8.26	11.07	15.22	15.38	19.54	13.02
	H ₂ O	3.89	2.36	10.96	7.34	10.1	10.21	12.96	8.64
	ZnO	5.86	5.33	8.26	11.07	15.22	15.38	19.54	13.02
	酢酸ブチル					38.45	36.74	38.26	38.66
	PGM					25.66	24.49	25.49	25.76
合計		840.01	838.72	840.88	854.28	899.45	900.9	899.69	889.9
配合比									
オルガノポリシロキサン									
チオプロック共重合体(当量)		2	2	2	2	2	2	2	2
H ₂ O(モル)		1.5	1	3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO(モル)		0.5+0.5	0.5+0.5	0.5+0.5	0.5+0.5	0.5+0.5	0.5+0.5	0.5+0.5	0.5+0.5
90℃反応時間(H)		13H	14H	13H	15H	15H	15H	15H	15H
溶液性状									
NV(%)		52.7	52.5	55.3	53.3	49.5	49.3	49.8	50.2
粘度(mPa・s/25℃)		4,420	470	1,030	9790	3,980	4,970	1,140	2,120
水分(%)		0.84	未測定	1.54	1.42	未測定	未測定	未測定	未測定
理論水分(%)		(0.77)	(0.56)	(1.74)	(1.44)	(1.87)	(1.89)	(2.40)	(1.62)
フィルム透明性		微白濁	濁り大	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア
オルガノポリシロキサン		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8
チオプロックビニル共重合体記号									
配合									
反応容器初期	酢酸ブチル	32.1	32.1	32.1	32.1	32.1	32.1	32.1	32.1
	PGM	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2	29.2
滴下溶液A	MMA	57.5	47.5	45.5	42.5	15	10		37.5
	BMA	5	10	10		15	15	5	5
	BA				10	20	20	35	12.5
	2EHA	5	10	10	12.5	5	5	5	
	CHA					5			5
	CHMA						10	10	
	M-230G	2.5	2.5	2.5					
	2HEMA								
	FM-7711								
	FM-7721								
	S-1								
	S-2								
	MAA	2.5	5		5	7.5	7.5	10	5
	AA	2.5		7	5	7.5	7.5	10	5
	ウンデシレン酸								5
	カヤエステルO	12	12	12	12	12	12	12	12
	カヤブチルB								4
	PGM	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
滴下溶液B	KP-358	25	25	25	25	25	25	25	25
	酢酸ブチル	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
滴下追加触媒	カヤエステルO	1	1	1	1	1	1	1	1
	カヤブチルB								0.5
	酢酸ブチル	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	合計	194.8	194.8	194.8	194.8	194.8	194.8	194.8	199.3
溶液性状									
液外観		透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
フィルム外観		透明	透明	透明	透明	濁り	微濁	濁り	透明
NV(%)		52.4	52.1	53.3	53.2	53.6	53.4	53.5	53.7
粘度(mPa・s/25℃)		111	66	75	87	74	72	63	93
酸価		19.6	17.7	28.0	37.2	52.8	53.1	68.7	45.4
(理論酸価)		(18.4)	(16.7)	(28.0)	36.7	(55.1)	(55.1)	(73.4)	(43.4)
計算T _g (℃)		29.1	16.1	17.5	12.1	-7.5	-6.9	-20.8	
分子量M _w		6,510	6,610	6,350	6160	5,860	6,040	4,930	6,140

[0143] [表2-2]

表2(続き) 共重合体(実施例)

		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
金属架橋共重合体記号		A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16
配合	B-9	827.1							
	B-10		829.3						
	B-11			766					
	B-12				759.9				
	B-13					825			
	B-14						818.2		
	B-15							810	
	B-16								644.2
	ZnO	10.5	10.38	8.67	8.63	8.14	8.22	10.99	
	H ₂ O	6.97	6.89	5.75	5.72	5.4	5.45	7.29	
	ZnO	10.5	10.38	8.67	8.63	8.14	8.22	10.99	
	酢酸銅								41.73
	酢酸ブチル	27.66	25.7	66.69	69.83	34.88	34.64	31.16	
	PGM	18.42	17.14	44.45	46.56	23.24	23.09	20.79	
	キシレン								142.03
	20%KF-96-1000								0.36
	溶剤回収								-327.6
	キシレン								397.5
合計		901.15	899.79	900.23	899.27	904.8	897.82	891.22	898.22
配合比									
オルガノポリシリキサン									
チオエーテル共重合体(当量)		2	2	2	2	2	2	2	2
H ₂ O(モル)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0
ZnO(モル)		0.5+0.5	0.5+0.5	0.5+0.5	0.5+0.5	0.5+0.5	0.5+0.5	0.5+0.5	
酢酸銅(モル)									1
90℃反応時間(H)		15H	15H	15H	15H	19H	21H	15H	4H
150℃まで昇温時間									4.5H
溶液性状									
NV(%)		49.7	49.9	49.7	50	49.8	50.0	49.6	40.2
粘度(mPa・s/25℃)		1.670	870	29,850	18,620	940	770	20,170	19,610
水分(%)		未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
理論水分(%)		(1.29)	(1.28)	(1.06)	(1.06)	(0.99)	(1.01)	(1.36)	(0)
フィルム透明性		クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア	クリア
オルガノポリシリキサン		B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16
チオエーテル共重合体記号									
配合									
反応容器初期	酢酸ブチル	33.4	33.4	32.1	32.1	43.1	43.1	32.1	
	PGM	30.1	30.1	29.2	29.2	38.79	38.79	29.2	21
	キシレン								40.3
滴下溶液A	MMA	36.5	30.5	39	39	32.5	37.5	40	42.5
	BMA			17.5	17.5				
	BA	10	10			10	10	15	10
	2EHA	12.5	12.5	3.5	3.5	12.5	12.5		12.5
	CHA				5				
	CHMA			5					
	M-230G								
	2HEMA								
	FM-7711	6					5		
	FM-7721		12			10			
	S-1			33.33		33.33			
	S-2				33.33		33.33		
	MAA	5	5	5	5	5	5	5	5
	AA	5	5	5	5	5	5	5	5
	ウンデシレン酸								
	カヤエステルO	15	15	12	12	15	15	10.4	12
	カヤブチルB								
滴下溶液B	PGM	3.5	3.5	5.72	5.72	3.5	3.5	3.5	3.5
	KP-358	25	25	25	25	25	25	35	25
	酢酸ブチル	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
滴下追加触媒	カヤエステルO	1	1	1	1	1	1	1	1
	カヤブチルB								
	酢酸ブチル	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
合計		200	200	230.35	230.35	251.72	251.72	193.2	194.8
溶液性状									
液外観		透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
フィルム外観		透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明
NV(%)		53.7	53.3	57	57.4	53.3	53.3	52.9	53.7
粘度(mPa・s/25℃)		93	102	180	172	55	54	99	90
酸価		45.4	37	31.2	31.3	27.2	27.7	37.4	36.4
(理論酸価)		(43.4)	(36.7)	(31.0)	(31.0)	(28.4)	(28.4)	(36.7)	(36.7)
計算T _g (℃)									12.1
分子量M _w		7,100	7,080	11,550	9,490	11,560	8,690	7,630	6,140

[0144] [比較例 1]

(共重合体 H-1)

攪拌装置、温度計、窒素ガス導入管、滴下装置および還流冷却管を備えた反応容器に、酢酸ブチル 40.5 重量部と KF-2001 (商品名「KF-2001」、信越化学工業(株)製メルカプト変性シリコーン、重量平均分子量 (M_w) 9,200、固形分 100 重量%、SH 基の位置は側鎖型) 25 重量部とメトキシポリエチレングリコールメタクリレート (商品名「NKE ステル M-230G」、新中村化学(株)製、 $-C_2H_4-O-$ 単位数 = 23 (平均値)、固形分 100 重量%) 2.5 重量部を仕込んで、窒素ガス雰囲気中で 110℃まで昇温した。次いで、表 3 に示すように、メチルメタクリレート (MMA) 42.5 重量部、*n*-ブチルメタクリレート (BMA) 20 重量部、2-エチルヘキシルアクリレート (2EHA) 10 重量部、重合開始剤の *t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキシルサノエート (商品名「カヤエステル O」、化薬アクゾ(株)製、過酸化物) 2.5 重量部の混合物 A を、内温 120℃を保ちながら 3 時間で滴下した。混合物 A の滴下終了 1 時間後に、更に *t*-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキシルサノエートの酢酸ブチル溶液 (20 重量%) 1 重量部を 45 分毎に 3 回加えた後 1.5 時間保温攪拌し、共重合体 H-1 溶液を得た。この共重合体 H-1 溶液の外観は透明であり、フィルム外観は透明であり、NV (108℃の熱風乾燥機中 3 時間乾燥後の加熱残分) は 64.3 重量%であり、粘度は 6,800 mPa·s / 25℃であり、GPC で測定した共重合体 H-1 の重量平均分子量 (M_w) は 31,710 であった。

[0145] 共重合体 H-1 溶液製造時の配合組成 (重量部)、触媒、溶剤、反応温度などの他、得られた共重合体 H-1 溶液の性状などを表 3 に示す。

[0146] [比較例 2 ~ 3]

配合組成を表 3 に示すように変えた以外は、実施例 1 の共重合体 B-1 溶液と同様にして、共重合体 H-2 ~ H-3 溶液を合成した。各共重合体の物性を上記実施例 1 と同様に評価した。共重合体 H-2 ~ H-3 溶液の製造の

際の、原料の配合組成（重量部）、触媒、溶剤、反応温度などの他、共重合体H-2～H-3溶液の性状などを表3に示す。

[0147] [比較例4]

（共重合体H-4）

攪拌装置、温度計、窒素ガス導入管、滴下装置および還流冷却管を備えた反応容器に、キシレン66.66重量部を仕込んで、窒素ガス雰囲気中で90℃まで昇温した。次いで、表3に示すように、メチルメタクリレート（MMA）40重量部、n-ブチルメタクリレート（BMA）60重量部、重合開始剤の2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（商品名「ABN-E」、日本ヒドラジン（株）製、アゾ化合物）3.2重量部の混合物Aを、内温90℃を保ちながら2時間で滴下した。混合物Aの滴下終了1時間後に、更に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（商品名「ABN-R」、日本ヒドラジン（株）製、アゾ化合物）0.05重量部4時間で95℃昇温し2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を30分毎に2回加えた後、105℃昇温し30分保温攪拌し、共重合体H-4溶液を得た。この共重合体H-4溶液の外観は透明であり、フィルム外観は透明であり、NV（108℃の熱風乾燥機中3時間乾燥後の加熱残分）は59.5重量%であり、粘度は5,640 mPa・s/25℃であり、GPCで測定した共重合体H-4の重量平均分子量（M_w）は14,816であった。

[0148] 共重合体H-4溶液製造時の配合組成（重量部）、触媒、溶剤、反応温度などの他、得られた共重合体H-4溶液の性状などを表3に示す。

[0149]

[表3]

表3 共重合体(比較例)

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
オルガノホリシロキサン チオブロックビニル共重合体記号		H-1	H-2	H-3	H-4
配合					
反応容器初期	酢酸ブチル	40.5	32.1	32.1	
	PGM		29.2	29.2	
	キシレン				66.66
	KF-2001	25			
	M-230G	2.5			
滴下溶液A	MMA	42.5	42.5	12.5	40
	BMA	20			60
	BA		10	30	
	2EHA	10	10	10	
	M-230G		2.5	2.5	
	MAA		5	10	
	AA		5	10	
	カヤエステルO	2.5	12	12	
	PGM		3.5	3.5	
	ABN-E				3.2
滴下溶液B	KP-358		25	25	
	酢酸ブチル		12.5	12.5	
滴下追加触媒	カヤエステルO		1	1	
	酢酸ブチル		4.5	4.5	
追加触媒	20%カヤエステルO	3			
	ABN-R				0.3
希釈溶剤	酢酸ブチル	8			
合計		154.0	194.8	194.8	170.16
溶液性状					
液外観		透明	透明	透明	透明
フィルム外観		透明	透明	透明	透明
NV(%)		64.3	53.5	53.8	59.5
粘度(mPa・s/25℃)		6,800	90.0	86.0	5,640
酸価		—	36.7	68.9	—
(理論酸価)			(36.7)	(73.4)	
計算T _g (℃)		12.5	10	-18.2	50
分子量M _w		31,710	6,580	5,560	14,816

[0150] <防汚塗料組成物の製造>

[実施例 F-1]

表4に示すように、金属架橋型共重合体A-1溶液(NV=52.7%)
 100重量部、それぞれ撥水性成分および親水性成分としてシリコーンオイルKF-54(商品名「KF-54」信越化学工業(株)製、メチルフェニルシリコーンオイル)5重量部及びKF-6016(商品名「KF-6016」、信越化学工業(株)製、側鎖型ポリエーテル変性シリコーンオイル、HL

B 3. 5) 10重量部、消泡剤としてKF-96-1000 (商品名「KF-96-1000」、信越化学工業(株)製、ジメチルシリコンオイル) 0.5重量部、溶剤としてキシレン10重量部、顔料としてフジファーストレッド2305W (商品名「フジファーストレッド2305W」、富士色素(株)製、有機赤色顔料) 1.5重量部及び酸化チタン (商品名「R-5N」、堺化学(株)製) 3重量部ならびに添加剤 (揺変剤) としてディスパロン6900-10X (商品名「ディスパロン6900-10X」、楠本化成(株)製、脂肪酸アמידワックス、10%キシレンペースト) 6重量部をガラスビーズをメディアとしたペイントシェーカーに仕込み2時間振とうした後、120メッシュのフィルターにてろ過して防汚塗料組成物を調製した。

[0151] [実施例F-2～F-24、比較例HF-1～HF-4]

表4 (実施例) および表5 (比較例) に示すように共重合体溶液の種類および各成分の配合量を換えたほかは実施例F-1と同様にして、防汚塗料組成物を調製した。

[0152] <塗膜性能評価試験>

上記各防汚塗料組成物の防汚性評価を行った。結果を表4 (実施例) および表5 (比較例) に示す。各評価の試験方法は下記の通りである。

[0153] [常時没水防汚試験]

100mm×300mm×2.3mmのサンドブラスト鋼板にエポキシ系ジンクリッチプライマー (中国塗料(株)製「エピコンジンクリッチプライマーB-2」、エポキシ系防食塗料 (中国塗料(株)製「バンノー500」)、エポキシ系防食塗料 (中国塗料(株)「バンノー500R」) を、それぞれ乾燥膜厚が20μm、150μm、100μmとなるようエアースプレーを用いて塗装した。形成されたエポキシ系バインダーコート表面に上記防汚塗料組成物を、その乾燥膜厚が150μmとなるように塗装し、試験板を作製した。一週間室内で乾燥した後、広島湾内に設置された筏より水面下1mとなるように浸漬し、18ヶ月間の生物付着状況を目視観察した。

[0154] 評価は、マクロ生物の付着面積 (%) を目視観察にて行った。

- [0155] 5点 海中生物の付着面積が0%
- 4点 海中生物の付着面積が5%以下
- 3点 海中生物の付着面積が5%を超える10%以下
- 2点 海中生物の付着面積が10%を超える25%以下
- 1点 海中生物の付着面積が25%を超える50%以下
- 0点 海中生物の付着面積が50%を超える

[半没水防汚試験]

100mm×300mm×2.3mmのサンドブラスト鋼板にエポキシ系ジンクリッチプライマー（中国塗料(株)製「エピコンジンクリッチプライマーB-2」、エポキシ系防食塗料（中国塗料(株)製「バンノー500」）、エポキシ系防食塗料（中国塗料(株)「バンノー500R」）を、それぞれ乾燥膜厚が20μm、150μm、100μmとなるようエアースプレーを用いて塗装した。形成されたエポキシ系バインダーコート表面に上記防汚塗料組成物を、その乾燥膜厚が150μmとなるように塗装し、一週間室内で乾燥して、試験板を作製した。試験板を広島湾内に設置された筏より水面下に半分浸漬する状態で浸漬し、18ヶ月間の生物付着状況を目視観察した。

- [0156] 評価は、マクロ生物の付着面積（%）を目視観察にて行った。

- [0157] 5点 海中生物の付着面積が0%
- 4点 海中生物の付着面積が5%以下
- 3点 海中生物の付着面積が5%を超える10%以下
- 2点 海中生物の付着面積が10%を超える25%以下
- 1点 海中生物の付着面積が25%を超える50%以下
- 0点 海中生物の付着面積が50%を超える

[リコート性評価]

70mm×150mm×2.3mmの湾曲サンドブラスト鋼板にエポキシ系ジンクリッチプライマー（中国塗料(株)製「エピコンジンクリッチプライマーB-2」、エポキシ系防食塗料（中国塗料(株)製「バンノー500」）、エポキシ系防食塗料（中国塗料(株)「バンノー500R」）を、それぞれ

乾燥膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、 $100\text{ }\mu\text{m}$ となるようエアースプレーを用いて塗装した。乾燥後、アプリケーションを用いて上記防汚塗料組成物を乾燥膜厚が $150\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗装し、1週間室内で乾燥して、試験片を作成した。広島湾内に設置した海中回転装置に試験片を取り付け、6ヶ月間 15 K n で回転させた。試験片を回収し、真水水洗1日乾燥後、同種防汚塗料組成物を乾燥膜厚が $150\text{ }\mu\text{m}$ となるよう上塗り塗装した。試験片中央に下塗り防汚塗料に達する 60° のカットを入れ回転装置に取り付け海中で回転させ、防汚塗膜相互の付着性を試験した。

[0158] クロスカット試験評価基準

- 5点 剥離なし
- 4点 カット線に沿って点状に一部分剥離
- 3点 カット線に沿って約 1 mm 幅で部分的に剥離
- 2点 カット線に沿って約 2 mm 幅で殆ど剥離
- 1点 クロスカット部分がかなり剥離し、一部分の塗膜が残る
- 0点 殆ど剥離

[0159]

[表4-1]

表4 共重合組成物(実施例)

実施例													
成分		F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6	F-7	F-8	F-9	F-10	F-11	F-12
金属架橋 型共重合 体溶液	A-1	100	100										
	A-2		100										
	A-3			100									
	A-4				100								
	A-5					100							
	A-6						100						
	A-7							100					
	A-8								100				
	顔料	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	3	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5	100
	R-5N	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	5	3
消泡剤	KF-96-1000	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	KF-50-3000	2.5	2.5									5	2.5
	KF-54	5											
親水性 成分	KF-6016	10	10						10				
	ST-114PA	7.5								15			
	FZ-2191				5								10
	X-22-4272			10	5								
	FZ-2203						7				10		
防汚剤	KF-6028							10					
	亜酸化銅					7.5						5	
	トリブチルホスホニウム 2-エチルヘキシル-1-オキシド	3							5				
	亜鉛						2.5						
	4,5-ジクロロ-2-N-オクチル- 4-イソブチル-3-オキソ						2.5						
添加剤	Dis.6900-10X	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	キレン	10	15	5	5	5	20	20	20	10	5	15	10
	酢酸7チル					5	10						
合計		136	139	129	126	146	157	144	146	136	131	137	134
塗膜性能評価結果													
100° クロスハット試験		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
常時没水 汚汚試験	3ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	6ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	9ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	15ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	18ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
半没水防 汚試験	3ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	6ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	9ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	15ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	18ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0160]

[表4-2]

表4(続き) 共重合組成物(実施例)

成分		F-13	F-14	F-15	F-16	F-17	F-18	F-19	F-20	F-21	F-22	F-23	F-24
金属架橋	A-9	100	100										
	A-10 型共重合			100	100	100							
体溶液	A-11					100		100					
	A-12							100					
A-13									100				
	A-14									100			
A-15											100		
	A-16											100	
顔料	7-77-スレート ^{2305W}	1.5	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5	1.5	1.5
	R-5N	3	5	3	3	3	3	3	3	3	5	3	3
消泡剤	KF-96-1000	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	KF-50-3000												
機水性成分	KF-54	3				5						2.5	
	KF-6016	10			5								10
親水性成分	ST-114PA		10										
	FZ-2191									5			
X-22-4272				15								10	
	FZ-2203				5								
KF-6028													
	亜酸化銅					10							
汚染剤	ヒリソントリエニルホ ^ラ ソ	3		2					5				
	2-エリソ ^ン チオール-1-オキシ ^ト				3								
4-イソ ^ン チアリ ^ン -3-オ ^ン													
	4-5-ジ ^ン クロ-2-N-オ ^ン チ ^ル -												
添加剤	Die.6900-10X	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	キシレン	5	15	5	15	20	20	20	20	20	5	20	20
溶剤	酢酸 ^ン チ ^ル					10	20	5	10			15	15
	合計	129	140	131	141	146	161	141	146	121	117	159	156
浸透性能評価結果													
リコート性	60° クロスハット試験	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	常時浸水	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
防汚試験	3ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	6ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
汚染試験	9ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	15ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
半浸水防汚試験	18ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	3ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
汚染試験	6ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	9ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
15ヶ月		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	18ヶ月	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

[0161]

[表5]

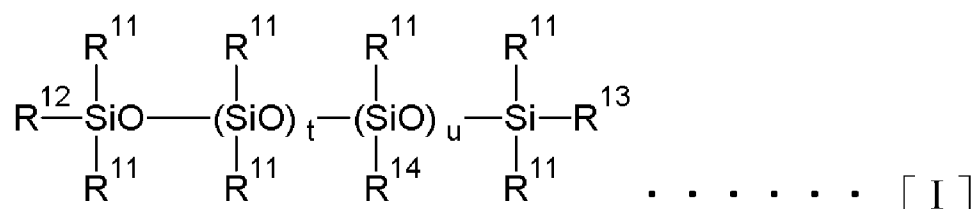
表5 共重合組成物(比較例)

		比較例			
	成分	HF-1	HF-2	HF-3	HF-4
共重合体 溶液	H-1	100			
	H-2		100		
	H-3			100	
	H-4				100
顔料	フタラーストライト2305W	1.5	1.5	1.5	1.5
	R-5N	3	3	3	3
消泡剤	KF-96-1000	0.5	0.5	0.5	0.5
撥水性	KF-50-3000	2.5			
成分	KF-54				
	KF-6016	10			5
親水性 成分	ST-114PA				
	FZ-2191				
	X-22-4272		10		
	FZ-2203				5
	KF-6028				
	亜酸化銅			10	
防汚剤	ヒリジントリアシルボラン				2
	2-ヒリジンチオール-1-オキジド [*] 亜鉛				3
	4,5-ジクロロ-2-N-オクチル- 4-イソチアゾリル-3-オン				
添加剤	Dis.6900-10X	6	6	6	6
溶剤	キシレン	20	5	5	20
	酢酸ブチル	5			10
	合計	149	126	126	156
塗膜性能評価結果					
リコート性					
	60° クロスカット試験	2	1	1	1
常時没水 防汚試験	3ヶ月	5	4	4	5
	6ヶ月	5	1	1	1
	9ヶ月	5	1	1	1
	15ヶ月	5	1	1	1
	18ヶ月	5	1	1	1
半没水防 汚試験	3ヶ月	4	4	3	3
	6ヶ月	2	1	1	1
	9ヶ月	1	1	1	1
	15ヶ月	1	1	1	1
	18ヶ月	1	1	1	1

請求の範囲

[請求項1] 重合性不飽和カルボン酸（a 1）から誘導された成分単位と該重合性不飽和カルボン酸と共重合可能な少なくとも1種の他の重合性不飽和単量体（a 2）から誘導された成分単位とから形成されたカルボン酸含有ビニル共重合体ブロック[A]と、下記式[I]で表されるオルガノポリシロキサンチオブロック[B]とを有するオルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体[C]が、2価の金属[M]で架橋された構造を有する、金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体[D]；

[化1]



（式[I]中、 R^{11} はそれぞれ独立に炭素原子数1～10の炭化水素基を示し、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} はそれぞれ独立に R^{11} または炭素原子数1～20の2価のチオ有機基を示し（ただし、 R^{12} 、 R^{13} または R^{14} の少なくとも一つは炭素原子数1～20の2価のチオ有機基である）、 t は0以上の整数、 u は1以上の整数を示す。）。

[請求項2] 前記重合性不飽和カルボン酸（a 1）が、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸またはウンデシレン酸から選択された少なくとも1種である、請求項1に記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体[D]。

[請求項3] 前記重合性不飽和単量体（a 2）が、重合性不飽和カルボン酸エステル（a 2 1）、または重合性不飽和カルボン酸エステル（a 2 1）と重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン（a 2 2）である、請求項1または2に記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロッ

クビニル共重合体 [D] 。

[請求項4] 前記重合性不飽和カルボン酸エステル (a 2 1) が、(メタ) アクリル酸エステル類、スチレン類、ビニルエステル類、(メタ) アクリルアミド類またはビニルエーテル類から選択された少なくとも 1 種である、請求項 3 に記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] 。

[請求項5] 前記重合性基含有ポリエーテル変性シリコーン (a 2 2) の H L B が 1 8 以下である、請求項 3 に記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] 。

[請求項6] 前記オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] の酸価が 1 ~ 2 0 0 である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] 。

[請求項7] 前記オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] のガラス転移温度 (T_g) が - 5 0 °C ~ 6 0 °C である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] 。

[請求項8] 前記オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [C] の重量平均分子量 (M_w) が 1, 0 0 0 ~ 2 0 0, 0 0 0 である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] 。

[請求項9] 前記 2 価の金属 [M] が、亜鉛、銅、コバルト、ニッケル、マンガン、マグネシウムまたはカルシウムから選択された少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体 [D] 。

[請求項10] 固形分 1 0 0 重量%中、カルボン酸含有ビニル共重合体ブロック [A] が 5 ~ 9 8 . 5 重量%、オルガノポリシロキサンチオブロック [B] が 1 ~ 8 0 重量%、および 2 価の金属が 0 . 5 ~ 1 6 重量%の割合を占める、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の金属架橋型オルガノポ

リシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕。

〔請求項11〕 不揮発分50重量%における粘度が50～100,000mPa・s／25℃である、請求項1～10のいずれかに記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕。

〔請求項12〕 請求項1～11のいずれかに記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕と、撥水性成分および／または親水性成分とを含有することを特徴とする金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体組成物。

〔請求項13〕 前記撥水性成分が、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、フッ素含有シリコンオイル、フッ素オイルまたはパラフィン類から選択された少なくとも1種である、請求項12に記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体組成物。

〔請求項14〕 前記親水性成分がHLB12以下のポリエーテル変性シリコンオイル類である、請求項12または13に記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体組成物。

〔請求項15〕 請求項1～11のいずれかに記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕または請求項12～14のいずれかに記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体組成物を含有することを特徴とする防汚塗料組成物。

〔請求項16〕 さらに防汚剤を含有することを特徴とする請求項15に記載の防汚塗料組成物。

〔請求項17〕 請求項12～14のいずれかに記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体組成物または請求項15もしくは16に記載の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

〔請求項18〕 基材の表面が、請求項12～14のいずれかに記載の金属架橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体組成物または請求項15もしくは16に記載の防汚塗料組成物を硬化させてなる塗膜で

被覆されていることを特徴とする塗膜付き基材。

[請求項19] 基材の表面が請求項 17 に記載の防汚塗膜で被覆された水中構造物
。

[請求項20] 船舶基材の表面が請求項 17 に記載の防汚塗膜で被覆された船舶。

[請求項21] 基材表面を請求項 17 に記載の防汚塗膜で被覆することを特徴とする
基材の防汚方法。

[請求項22] 前記オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔C〕と
、前記 2 価の金属〔M〕の酸化物、水酸化物、塩化物または有機カル
ボン酸塩から選ばれる少なくとも 1 種を混合し、金属エステル化反応
させることを特徴とする、請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の金属架
橋型オルガノポリシロキサンチオブロックビニル共重合体〔D〕の製
造方法。