

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、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材、防汚塗膜付き基材の製造方法等に関する。より詳しくは、本発明は、金属エステル基を含有する加水分解性重合体、酸化亜鉛等の特定の成分を含む、水中用の防汚塗料組成物等に関する。

背景技術

[0002] 水棲生物等による、船舶等の基材の汚損を防ぐ方法として、加水分解性重合体を含む防汚塗膜を基材表面に形成する方法が広く利用されている。このような防汚塗膜として、金属エステル基を含有する重合体を含む防汚塗料が、種々検討されてきた。

[0003] 例えば、特許文献1には、金属エステル基を含有する重合体、酸化亜鉛、およびメデトミジンを含むし、固形分中の酸化亜鉛の含有量が27～60質量%である防汚塗料組成物が記載されている（特許請求の範囲等）。特許文献1には、そのような防汚塗料組成物によって、長期間にわたって高い防汚性が維持され、耐ダメージ性に優れた防汚塗膜を形成できる防汚塗料組成物を提供することができる旨、記載されている（段落0006、0007、0018）。また、引用文献1に記載の発明により、上記課題を解決できる効果が奏される理由の一部として、「金属エステル基を有する加水分解性重合体（A）を含有することにより、防汚塗膜に適度な耐水性と水中での表面からの更新性が付与され、更に、特定量の酸化亜鉛（B）、及びメデトミジン（C）を含有することにより、得られる防汚塗膜での相互的作用から、より長期にわたって防汚性が維持されると共に、耐ダメージ性に優れた防汚塗膜が得られたものと考えられる」と推測されており（段落0021）、「前記効果は、加水分解性重合体（A）、酸化亜鉛（B）及びメデトミジン（C）それぞれの有する効果の、単なる組み合わせではなく、これらを併用した時

に初めて生じる相乗効果である」とも記載されている（段落 0057）。なお、特許文献 1 には、用いられる酸化亜鉛の比表面積、その他の性状については特に言及されていない。

[0004] 一方、光触媒活性を利用して防汚性能が発揮されるようにする防汚塗料組成物も提案されている。例えば、特許文献 2 には、光触媒活性を有する金属酸化物粉末と、結合剤とを含有する水中用防汚塗料組成物が記載されており（特許請求の範囲等）、光触媒活性を有する金属酸化物粉末を配合することにより、長期防汚性を有し、また安全衛生及び環境保全上も優れ、かつスケルトン構造を形成しにくい塗料組成物が得られること、当該発明においては、形成した塗膜表面付近の太陽光を大きく吸収した光触媒粉末は、その周辺付近の結合剤を酸化あるいは還元して分解し、海水中に溶解もしくは脱落させることや、そのようにして塗膜表面に頭出しした光触媒粉末は殺菌効果等を有するので水中生物の付着を防止すること等が記載されている（段落 0005、0006、0019）。特許文献 2 には、光触媒活性を有する金属酸化物粉末として、アナターゼ型酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化バナジウム (V_2O_5)、酸化タングステン (WO_3)、酸化ルビジウム (RuO_2) 等を例示した上で「特に有機化合物の分解能力に優れたアナターゼ型酸化チタンが好適である」と記載されており、また光触媒粉末の平均粒径は、表面積を大きくし、光触媒活性を大きくするため、 $0.001 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.003 \sim 0.05 \mu\text{m}$ のものが適当であると記載されている（段落 0007）。なお、特許文献 2 には、「結合剤」として「海水不溶性の樹脂」（ビニル樹脂、ポリエステル樹脂等）および「加水分解型樹脂」が例示されているが（段落 0008）、実施例としては、「アナターゼ型酸化チタン」と組み合わせて「海水不溶性樹脂」（金属エステル基を含有しないアクリル樹脂）を用いたものしか開示されていない（段落 0015）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1 : WO 2018 / 003135 号

特許文献2：特開平10-204335号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 防汚塗膜が形成される（防汚塗料組成物が塗布される）船舶等の基材において、日光の当たる箇所では、藻類、ひいてはそれを足場とする海中付着生物全般が繁殖しやすい。金属エステル基を含有する加水分解性重合体を含有する防汚塗料組成物から形成される、表面研掃型の防汚塗膜は、塗膜消耗度を高く設計する（例えば、親水性の高い素材を配合する）ことにより、耐藻類性等の防汚性能を改善することができる。しかしながら、塗装対象箇所が、日光が当たりやすい等の要因によって藻類等が繁殖しやすいかどうかは事前に判断できない場合も多い。また、船舶等の一つの基材において、藻類等が繁殖しやすい箇所には塗膜消耗度が比較的高い防汚塗料組成物を塗布し、そうでないところには塗膜消耗度が比較的低い防汚塗料組成物を塗布するといったように、異なる防汚塗料組成物を部位毎に細かく塗り分けることも難しい。

[0007] 本発明は、防汚塗膜が形成される（防汚塗料組成物が塗布される）基材において、日光が当たりやすい等の要因によって藻類等が繁殖しやすい水没した箇所でも十分に藻類等の繁殖を抑制することができる、低コストで実施可能な手段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

[0008] 本発明者らは、金属エステル基を含有する加水分解性重合体と共に、比表面積が特定の範囲にある酸化亜鉛を含有する防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜は、日光が当たる水没した場所では塗膜の消耗度が増大し、防汚性を高めることができるため、上記課題を解決できることを見出した。

[0009] すなわち、本発明は少なくとも下記の事項を包含する。

[1]

金属エステル基を含有する加水分解性重合体（A）および比表面積が5～20m²/gの酸化亜鉛（B）を含有する、水中用防汚塗料組成物。

[2]

前記酸化亜鉛（B）の含有量が、前記加水分解性重合体（A）の固形分100質量%に対して50～150質量%である、項1に記載の水中用防汚塗料組成物。

[3]

さらに、防汚剤（C）を含有する、項1または2に記載の水中用防汚塗料組成物。

[4]

さらに、モノカルボン酸化合物（E）及び／又はその金属エステルを含有する、項1～3のいずれか一項に記載の水中用防汚塗料組成物。

[5]

項1～4のいずれか一項に記載の水中用防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

[6]

基材と、項5に記載の防汚塗膜とを有する、防汚塗膜付き基材。

[7]

項1～4のいずれか一項に記載の水中用防汚塗料組成物を基材に塗布または含浸し、塗付体または含浸体を得る工程（1）、および前記塗布体または含浸体を乾燥する工程（2）を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。

[8]

前記基材が船舶の船底部であり、前記工程（1）において、同一の組成の前記水中用防汚塗料組成物を、日照を受けやすい部分に多く塗布し、日照を受けにくい部分に少なく塗布して、前記工程（2）の後に形成される防汚塗膜の膜厚に傾斜をつける、項7に記載の防汚塗膜付き基材の製造方法。

[9]

金属エステル基を含有する加水分解性重合体および酸化亜鉛を含有する防汚塗膜であって、下記の方法で測定される明暗研掃膜厚比が1.5以上である防汚塗膜。

(明暗研掃膜厚比)

防汚塗膜が形成された試験板を回転ドラムの表面に固定し、屋内に置かれた、一定速度で換水される海水で満たされた水槽中の、透過した日光が当たる位置(明所)と、日光が遮蔽された位置(暗所)にてそれぞれ3ヶ月間、表面が10ノットとなる速度で回転ドラムを回転させたとき、暗所の塗膜消耗度(開始時の膜厚-3ヶ月後の膜厚)に対する、明所の塗膜消耗度の比率。

[10]

基材と、項9に記載の防汚塗膜とを有する、防汚塗膜付き基材。

発明の効果

[0010] 本発明の防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜は、基材において、日光が当たりやすい等の要因によって藻類等が繁殖しやすい水没した箇所では、塗膜の消耗度が増大するため、藻類等の繁殖を十分に抑制することができる。一方、日光が当たりにくく塗膜が消耗しなかった箇所は、残存塗膜が厚くなるので、次回の塗り替え時に塗装量を節減することができ、経済的なメリットがある。このような効果は、基材の水没する箇所全面に単一の防汚塗料組成物を塗布することによって生み出され、日光が当たりやすいかどうか等によって基材の部位ごとに塗布する防汚塗料組成物の設計を変更する必要がない。本発明による防汚性(静置防汚性能、動的防汚性能)は、比表面積が所定の条件を満たす酸化亜鉛を、金属エステル基を含有する加水分解性重合体と併用することにより生み出される相乗効果に基づくものであって、特許文献2に記載されている「光触媒活性」だけに単純に依拠するものではないと考えられる。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書において、「(メタ)アクリル酸」は文脈に応じて、「アクリル酸またはメタクリル酸」か「アクリル酸およびメタクリル酸」を意味し、「(メタ)アクリレート」は文脈に応じて、「アクリレートまたはメタクリレート」か「アクリレートおよびメタクリレート」を意味する。

[0012] 本明細書に記載されている（例えば成分の含有量に関する）上限値および下限値は、任意に組みあわせて数値範囲を設定することができる。

[0013] 本明細書（特に実施例）において、数値の後に付された単位としての「部」は、特に断らない限り「質量部」を意味する。また、基準となる物質 100（質量）部に対するある物質の（質量）部は、基準となる物質 100 質量％に対するある物質の質量％と同義である。

[0014] ー水中用防汚塗料組成物ー

本発明の水中用防汚塗料組成物は、金属エステル基を含有する加水分解性重合体（A）（本明細書において単に「加水分解性重合体（A）」、または「成分（A）」と呼ぶこともある。）および比表面積が $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化亜鉛（B）（本明細書において単に「酸化亜鉛（B）」、または「成分（B）」と呼ぶこともある。）を含有する。

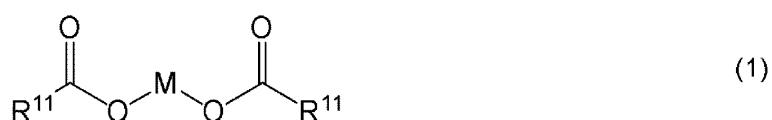
[0015] <加水分解性重合体（A）>

加水分解性重合体（A）は、金属エステル基含有単量体（a1）（本明細書において「単量体（a1）」と呼ぶこともある。）に由来する構成単位および／または金属エステル基含有単量体（a2）（本明細書において「単量体（a2）」と呼ぶこともある。）に由来する構成単位を含む。加水分解性重合体（A）は、いずれか1種を用いてもよいし、単量体（a1）に由来する構成単位および／または単量体（a2）に由来する構成単位の、構造や比率等の異なる2種以上を用いてもよい。

[0016] ・金属エステル基含有単量体（a1）

金属エステル基含有単量体（a1）は、下記式（1）で表される単量体である。単量体（a1）は、いずれか1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

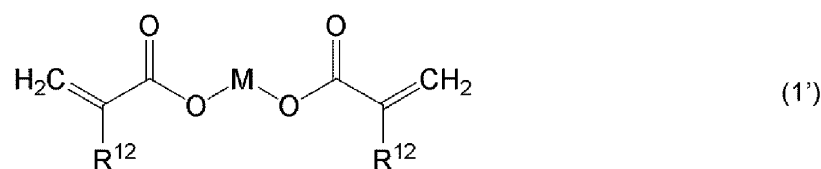
[0017] [化1]



- [0018] 式(1)中、 R^{11} はそれぞれ独立に、末端エチレン性不飽和基($CH_2=C<$)を含有する1価の基を示し、Mは銅原子または亜鉛原子を示す。
- [0019] R^{11} の末端エチレン性不飽和基の炭素数は、好ましくは2～50、より好ましくは2～30、さらに好ましくは2～10、特に好ましくは2～6である。
- [0020] R^{11} は、末端以外にエチレン性不飽和基をさらに含有してもよいが、末端のみにエチレン性不飽和基を含有することがより好ましい。
- [0021] R^{11} は、末端エチレン性不飽和基を含有する有機基(本明細書において「末端エチレン性不飽和有機基」と呼ぶ。)であることが好ましい。末端エチレン性不飽和有機基としては、例えば、構造の一部がエステル結合、アミド結合またはエーテル結合で置換されていてもよい、不飽和脂肪族炭化水素基が挙げられる。そのような末端エチレン性不飽和有機基の具体例としては、アクリル酸(別名: 2-プロペン酸)、メタクリル酸(別名: 2-メチル-2-プロペン酸)、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、10-ウンデセン酸、(メタ)アクリロイルオキシアルキルカルボン酸[例: 3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルプロピオン酸]等の末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和モノカルボン酸からカルボキシ基を除いた基; およびイタコン酸等の末端エチレン性不飽和基を有する脂肪族不飽和ジカルボン酸から1つのカルボキシ基を除いた基; が挙げられる。末端エチレン性不飽和有機基としては、末端エチレン性不飽和基を含有する脂肪族不飽和モノカルボン酸からカルボキシ基を除いた基がより好ましく、アクリル酸、メタクリル酸または(メタ)アクリロイルオキシアルキルカルボン酸からカルボキシ基を除いた基がさらに好ましく、アクリル酸またはメタクリル酸からカルボキシ基を除いた基が特に好ましい。
- [0022] 単量体(a1)としては、下記式(1')で表される単量体(本明細書において「単量体(a1')」と呼ぶこともある。)が好ましい。単量体(a1')は、単量体(1)において、2つの R^{11} の末端エチレン性不飽和有機基が両方とも、アクリル酸またはメタクリル酸からカルボキシ基を除いた基

である場合に相当する。

[0023] [化2]



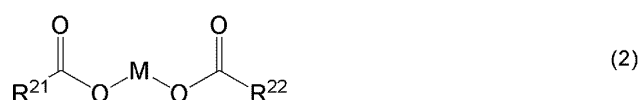
[0024] 式(1')中、 R^{12} はそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基を示し、 M は銅原子または亜鉛原子を示す。

[0025] 単量体(a1)としては、例えば、ジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛、アクリル酸メタクリル酸亜鉛、ジ(3-アクリロイルオキシプロピオン酸)亜鉛、ジ(3-メタクリロイルオキシプロピオン酸)亜鉛、ジ(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルプロピオン酸)亜鉛、ジアクリル酸銅、ジメタクリル酸銅、アクリル酸メタクリル酸銅、ジ(3-アクリロイルオキシプロピオン酸)銅、ジ(3-メタクリロイルオキシプロピオン酸)銅、ジ(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルプロピオン酸)銅が挙げられ、これらの中でも、十分な防汚性を有する防汚塗膜を容易に得ることができる等の点から、ジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛またはアクリル酸メタクリル酸亜鉛が好ましい。なお、ジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛、アクリル酸メタクリル酸亜鉛、ジアクリル酸銅、ジメタクリル酸銅、アクリル酸メタクリル酸銅は、単量体(a1')に該当する。

[0026] ・金属エステル基含有単量体(a2)

金属エステル基含有単量体(a2)は、下記式(2)で表される単量体である。単量体(a2)は、いずれか1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

[0027] [化3]

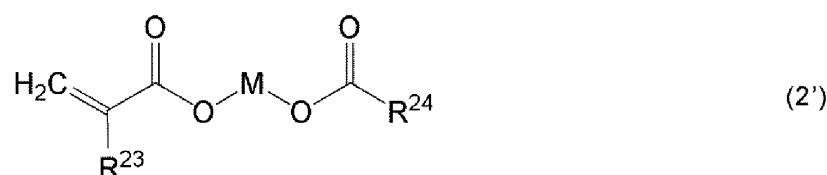


- [0028] 式(2)中、 R^{21} は末端エチレン性不飽和基($CH_2=C<$)を含有する1価の基を示し、 R^{22} は末端エチレン性不飽和基を含有しない炭素数1～30の1価の有機基を示し、Mは銅原子または亜鉛原子を示す。
- [0029] R^{21} の末端エチレン性不飽和基に関する技術的事項については、本明細書において、式(1)との関係で記載した R^{11} の末端エチレン性不飽和基に関する技術的事項をそのまま参照することができる。
- [0030] R^{22} としては、例えば、末端エチレン性不飽和基を含有しない、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数3～30の脂環式炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基などの有機基(本明細書において「非末端エチレン性不飽和有機基」と呼ぶ。)が挙げられる。非末端エチレン性不飽和有機基は、置換基(例えば、水素基)をさらに含有していてもよい。
- [0031] 非末端エチレン性不飽和有機基における脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、また、飽和脂肪族炭化水素基でも、不飽和脂肪族炭化水素基(末端エチレン性不飽和基を含有しないものに限る。)でもよい。当該脂肪族炭化水素基の炭素数は、1～30、好ましくは1～28、より好ましくは1～26、さらに好ましくは1～24である。当該脂肪族炭化水素基は、脂環式炭化水素基または芳香族炭化水素基により置換されていてもよい。
- [0032] 非末端エチレン性不飽和有機基における脂環式炭化水素基は、飽和脂環式炭化水素基でも、不飽和脂環式炭化水素基でもよい。当該脂環式炭化水素基の炭素数は、3～30、好ましくは4～20、より好ましくは5～16、さらに好ましくは6～12である。当該脂環式炭化水素基は、脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基により置換されていてもよい。
- [0033] 非末端エチレン性不飽和有機基における芳香族炭化水素基の炭素数は、6～30、好ましくは6～24、より好ましくは6～18、さらに好ましくは6～10である。当該芳香族炭化水素基は、脂肪族炭化水素基や脂環式炭化水素基により置換されていてもよい。
- [0034] R^{22} は、一塩基酸に由来する有機酸残基であることが好ましく、具体例と

しては、バーサチック酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ピマル酸、デヒドロアビエチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ナフテン酸等の有機酸からカルボキシ基を除いた基が挙げられ、これらの中でも、アビエチン酸、バーサチック酸またはナフテン酸からカルボキシ基を除いた基が好ましく、アビエチン酸またはバーサチック酸からカルボキシ基を除いた基がより好ましい。なお、バーサチック酸は、炭素数が9～11個、主に10個の、分岐の多いカルボン酸混合物の総称である。

[0035] 単量体(a2)としては、下記式(2')で表される単量体(本明細書において「単量体(a2')」と呼ぶこともある。)が好ましい。単量体(a2')は、単量体(2)において、R²²の末端エチレン性不飽和有機基が、アクリル酸またはメタクリル酸からカルボキシ基を除いた基であるものに相当する。

[0036] [化4]



[0037] 式(2')中、R²³は水素原子またはメチル基を示し、R²⁴は式(2)中のR²²と同義であり、Mは銅原子または亜鉛原子を示す。

[0038] 単量体(a2)としては、例えば、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸ロジン亜鉛、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸バーサチック酸亜鉛、(メタ)アクリル酸ロジン亜鉛、(メタ)アクリル酸バーサチック酸亜鉛、(メタ)アクリル酸ナフテン酸亜鉛、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸ロジン銅、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピオン酸バーサチック酸銅、(メタ)アクリル酸ロジン銅、(メタ)アクリル酸バーサチック酸銅および(メタ)アクリル酸ナフテン酸銅が挙げられる。なお、(メタ)アクリル酸ロジン亜鉛、(メタ)アクリル酸バーサチック酸亜鉛、(メタ)アクリル酸ナ

フテン酸亜鉛、(メタ)アクリル酸ロジン銅、(メタ)アクリル酸バーサチック酸銅、(メタ)アクリル酸ナフテン酸銅は、単量体 (a 2') に該当する。

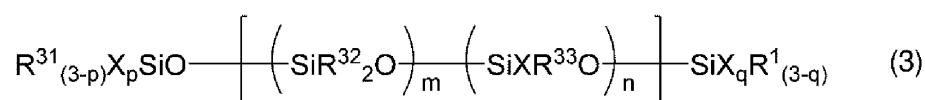
[0039] ・共重合用単量体

加水分解性重合体 (A) は、必要に応じて、単量体 (a 1) および／または単量体 (a 2) と共重合可能な、単量体 (a 1) および単量体 (a 2) 以外の単量体をさらに含んでもよい。そのような任意の単量体としては、金属エステル基を含有せず、エチレン性不飽和基を有する単量体、例えば、オルガノシロキサンプロック含有単量体 (a 3) (本明細書において「単量体 (a 3)」と呼ぶこともある。) ; (メタ)アクリレートまたはそのエステル (a 4) (本明細書において「単量体 (a 4)」と呼ぶこともある。) ; およびビニル化合物 (a 5) (本明細書において「単量体 (a 5)」と呼ぶこともある。) が挙げられる。

[0040] ・単量体 (a 3)

単量体 (a 3)、すなわちオルガノシロキサンプロック含有単量体 (a 3) は、下記式 (3) で表される単量体である。単量体 (a 3) は、いずれか 1 種であってもよいし、2 種以上であってもよい。

[0041] [化5]



[0042] 式 (3) 中、 R^{31} 、 R^{32} および R^{33} はそれぞれ独立に、一価の炭化水素基を示し、 X はそれぞれ独立に、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基またはメルカプトアルキル基を示し、 m は 1 以上、 n は 0 以上であり、 p および q はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、 $n + p + q$ は 1 以上である。

[0043] R^{31} 、 R^{32} および R^{33} における炭化水素基としては、例えば、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基、およびアリール基が挙げられる。当該アルキル基の炭素数は、好ましくは 1 ~ 12、より好ましくは 1 ~ 8、さらに好ましくは 1 ~ 4 である。当該アリール基の炭素数は、好ましくは 6 ~ 14、

より好ましくは6～10である。重合容易性の観点から、 R^{31} 、 R^{32} および R^{33} はそれぞれ独立に、メチル基やブチル基などのアルキル基が好ましい。

[0044] Xとしては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシエチル基、(メタ)アクリロイルオキシプロピル基、(メタ)アクリロイルオキシブチル基等の(メタ)アクリロイルオキシアルキル基；およびメルカプトメチル基、メルカプトエチル基、メルカプトプロピル基、メルカプトブチル基等のメルカプトアルキル基が挙げられる。Xは、均一な重合の進行の観点からは、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基が好ましく、加水分解性重合体(A)の粘度を低減し、取り扱いを容易とする観点からは、メルカプトアルキル基が好ましい。

[0045] mおよびnは、それぞれ(SiR^{32}_2O)、($SiXR^{33}O$)の平均付加モル数を意味する。m+nは、2以上であることが好ましい。つまり、オルガノシロキサンプロック含有単量体(a3)は、ポリオルガノシロキサンプロック含有単量体であることが好ましい。

[0046] なお、本明細書において、式(3)のように、2以上の異なる繰り返し単位を[]間に並列記載している場合、それらの繰り返し単位が、それぞれランダム状、交互状またはブロック状のいずれの順序で繰り返されているともよいことを示す。つまり、例えば、式 $-[Y_3-Z_3]-$ (ここで、YおよびZはそれぞれ繰り返し単位を示す。)の場合、 $-YYZZZZ-$ のようなランダム状でも、 $-YZYZYZ-$ のような交互状でも、 $-YYYYZZZ-$ または $-ZZZYYYY-$ のようなブロック状でもよい。

[0047] 単量体(a3)の第1の実施形態として、nが0であり、pが1であり、qが0である単量体(a31)が挙げられる。加水分解性重合体(A)がこのような単量体(a31)に由来する構成単位を含むことは、例えば、防汚塗料組成物が防汚性に優れた防汚塗膜を形成しやすくなるため好ましい。単量体(a31)におけるmは、重合容易性等の観点から、好ましくは3以上、より好ましくは5以上であり、また好ましくは200以下、より好ましくは70以下である。

[0048] 単量体 (a 3 1) としては、例えば、JNC (株) 製の市販品「FM-0711」(片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量: 1, 000)、「FM-0721」(片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量: 5, 000)、「FM-0725」(片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量: 10, 000); 信越化学工業 (株) 製の市販品「X-22-174ASX」(片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量: 900 g/mol)、「KF-2012」(片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量: 4, 600 g/mol)、X-22-2426 (片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量: 12, 000 g/mol) などを用いることができる。

[0049] 単量体 (a 3) の第2の実施形態として、nが0であり、pおよびqが1である単量体 (a 3 2) が挙げられる。加水分解性重合体 (A) がこのような単量体 (a 3 2) に由来する構成単位を含むことは、例えば、防汚塗料組成物が補修性に優れる、つまり使用後 (海水浸漬後) の旧防汚塗膜に対する付着性に優れる、防汚塗膜を形成しやすくなるため好ましい。単量体 (a 3 2) におけるmは、重合容易性等の観点から、好ましくは3以上、より好ましくは5以上であり、好ましくは200以下、より好ましくは70以下である。

[0050] 単量体 (a 3 2) としては、例えば、JNC (株) 製の市販品「FM-7711」(両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量: 1, 000)、「FM-7721」(両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量: 5, 000)、「FM-7725」(両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、数平均分子量: 10, 000); 信越化学工業 (株) 製の市販品「X-22-164」(両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量: 190 g/mol)、「X-22

ー 1 6 4 A S」(両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量：450 g/mol)、 「X-22-164 A」(両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量：860 g/mol)、 「X-22-164 B」(両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量：1630 g/mol)、 「X-22-164 C」(両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量：2,370 g/mol)、 「X-22-164 E」(両末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量：3,900 g/mol)、 「X-22-167 B」(両末端メルカプトアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量：1,670 g/mol)などを用いることができる。

[0051] 単量体(a3)の第3の実施形態として、nが1以上である単量体(a33)が挙げられる。加水分解性重合体(A)がこのような単量体(a33)に由来する構成単位を含むことは、例えば、防汚塗料組成物の粘度が低下し、取扱いが容易となる傾向にあるため好ましい。単量体(a33)におけるmは、50~1,000であることが好ましく、nは1~30であることが好ましい。

[0052] 単量体(a33)としては、例えば、信越化学工業(株)製の市販品「KF-2001」(側鎖メルカプトアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量：1,900 g/mol)、 「KF-2004」(側鎖メルカプトアルキル変性オルガノポリシロキサン、官能基当量：30,000 g/mol)などを用いることができる。

[0053] ・単量体(a4)

単量体(a4)、すなわち(メタ)アクリレートまたはそのエステル(a4)は、下記式(4)で表される化合物である。単量体(a4)は、いずれか1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

[0054]

[化6]



[0055] 式(4)中、 R^{41} はエチレン性不飽和基を含有する一価の基を示し、 R^{42} は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基またはグリシジル基を示す。

[0056] 単量体(a4)の第1の実施形態として、 R^{42} が水素原子である単量体(a41)、例えば(メタ)アクリル酸が挙げられる。加水分解性重合体(A)が、このような単量体(a41)を含有する場合、得られる防汚塗料組成物は、使用後(海水浸漬後)の旧防汚塗膜に対する付着性に優れ、粘度が低く、塗装作業性に優れる傾向にあり、また、形成される防汚塗膜の塗膜消耗度が高くなる傾向にある。

[0057] 単量体(a4)の第2の実施形態として、 R^{42} がアルキル基またはアリール基である単量体(a42)が挙げられる。 R^{42} としてのアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれの構造を有していてもよく、炭素数は、好ましくは1~20、より好ましくは1~12、さらに好ましくは1~6である。加水分解性重合体(A)が、このような単量体(a42)を含有する場合、得られる防汚塗料組成物より形成された防汚塗膜は、防汚性を大きく損なわずに塗膜消耗度が適切な更新速度に抑えられる傾向にあり、耐ダメージ性および/または耐クラック性にも優れる傾向にある。

[0058] 単量体(a42)の具体例としては、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、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、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、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、3, 5, 5-トリメチルヘキシル(メタ)ア

クリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートが挙げられる。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、*n*-ブチル(メタ)アクリレートおよびシクロヘキシル(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種を単量体(a 4 2)として用いることが好ましい。

[0059] 単量体(a 4)の第3の実施形態として、 R^{42} がアルコシアルキル基である単量体(a 4 3)が挙げられる。 R^{42} としてのアルコシアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれの構造を有していてもよく、炭素数(アルコシ基中のアルキル基に含まれる炭素数と、アルキル基に含まれる炭素数の合計)は、好ましくは1~20、より好ましくは1~12、さらに好ましくは1~6である。加水分解性重合体(A)が、このような単量体(a 4 3)を含有する場合、得られる防汚塗料組成物より形成された防汚塗膜は、長期に亘って適度な塗膜消耗度を持続する傾向にある。

[0060] 単量体(a 4 3)の具体例としては、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、4-メトキシブチル(メタ)アクリレート、3-メトキシ-*n*-プロピル(メタ)アクリレート、2-プロポキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、イソブトキシブチルジグリコール(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートが挙げられる。例えば、2-メトキシエチル(メタ)アクリレートを単量体(a 4 3)として用いることが好ましい。

[0061] 単量体(a 4)の第4の実施形態として、 R^{42} がヒドロシアルキル基である単量体(a 4 4)が挙げられる。 R^{42} としてのヒドロシアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれの構造を有していてもよく、炭素数は、

好ましくは1～20、より好ましくは1～12、さらに好ましくは1～6である。加水分解性重合体(A)が、このような単量体(a44)を含有する場合、得られる防汚塗料組成物より形成された防汚塗膜は、塗膜消耗度が高くなる傾向にある。

[0062] 単量体(a44)の具体例としては、ヒドロキシメチル(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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0063] 単量体(a4)の第5の実施形態として、 R^{42} がグリシジル基である単量体(a45)、例えばグリシジル(メタ)アクリレートが挙げられる。加水分解性重合体(A)が、このような単量体(a44)を含有する場合、得られる防汚塗料組成物より形成された防汚塗膜は、塗膜消耗度が高くなる傾向にある。

[0064] 加水分解性重合体(A)は、前記単量体(a4)のうち、得られる防汚塗料組成物より形成された防汚塗膜が、塗膜消耗度を適切に調整することができる点や、耐ダメージ性および／または耐クラック性にも優れる傾向にある点より、単量体(a42)および／または単量体(a43)を含有することが好ましい。

[0065] ・単量体(a5)

単量体(a5)、すなわちビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ビニルトルエン、アクリロニトリル、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、塩化ビニルが挙げられる。単量体(a5)は、いずれか1種であってもよいし、2種以上であってもよい。

[0066] ・構成単位の比率

加水分解性重合体(A)に含まれる単量体(a1)および／または単量体(a2)ならびに必要なに応じて用いられるその他の単量体それぞれに由来する構成単位の種類および比率は、本発明の効果やその他の技術的事項等を考

慮して、適宜調節することができる。

[0067] 例えば、単量体 (a 1) に由来する構成単位および／または単量体 (a 2) に由来する構成単位の比率は、加水分解性重合体 (A) 中の全構成単位 100 質量%に対して、好ましくは 5 質量%以上、より好ましくは 7 質量%以上、さらに好ましくは 9 質量%以上であり、また好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 40 質量%以下、さらに好ましくは 30 質量%以下である。

[0068] また、加水分解性重合体 (A) は、単量体 (a 1) に由来する構成単位および／または単量体 (a 2) に由来する構成単位に加えて、少なくとも(メタ)アクリレートまたはそのエステル (a 4) に由来する構成単位を含むことが好ましく、さらにオルガノシロキサンプロック含有単量体 (a 3) に由来する構成単位を含んでいてもよい。

[0069] 加水分解性重合体 (A) が、オルガノシロキサンプロック含有単量体 (a 3) に由来する構成単位を含む場合、その比率は、加水分解性重合体 (A) 中の全構成単位 100 質量%に対して、好ましくは 5 質量%以上、より好ましくは 8 質量%以上であり、また好ましくは 20 質量%以下、より好ましくは 15 質量%以下である。

[0070] 加水分解性重合体 (A) が、(メタ)アクリレートまたはそのエステル (a 4) に由来する構成単位を含む場合、その比率は、加水分解性重合体 (A) 中の全構成単位 100 質量%に対して、好ましくは 3 質量%以上、より好ましくは 5 質量%以上であり、また好ましくは 95 質量%以下、より好ましくは 80 質量%以下、特に好ましくは 70 質量%以下である。

[0071] 加水分解性重合体 (A) が、(メタ)アクリレートまたはそのエステル (a 4) に由来する構成単位を含む場合、その比率は、加水分解性重合体 (A) 中の全構成単位 100 質量%に対して、好ましくは 3 質量%以上、より好ましくは 5 質量%以上であり、また好ましくは 50 質量%以下、より好ましくは 40 質量%以下、特に好ましくは 30 質量%以下である。

[0072] なお、加水分解性重合体 (A) 中の各構成単位の比率は、常法に従って、

核磁気共鳴分光法（NMR）、ガスクロマトグラフ質量分析（GC-MS）等で測定することができ、加水分解性重合体（A）を合成する際に用いる各単量体の使用量から算出することもできる。また、加水分解性重合体（A）中の全構成単位には、重合開始剤および連鎖移動剤に由来する構成単位は含まれない。

[0073] 加水分解性重合体（A）の数平均分子量（ M_n ）および重量平均分子量（ M_w ）は、本発明の効果の程度が所望のものとなるよう、また得られる防汚塗料組成物の粘度や貯蔵安定性、得られる防汚塗膜の塗膜消耗度（溶出速度、更新性）等を考慮して、適宜調節することができる。加水分解性重合体（A）の M_n は、好ましくは500以上、より好ましくは700以上であり、また好ましくは100,000以下、より好ましくは50,000以下である。加水分解性重合体（A）の M_w は、好ましくは1,000以上、より好ましくは1,200以上、特に好ましくは1,500以上であり、また好ましくは150,000以下、より好ましくは10,000以下、特に好ましくは7,000以下である。

[0074] なお、 M_n および M_w は、常法に従って、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定し、標準ポリスチレンにて換算することにより求めることができる。 M_n および M_w のより具体的な測定方法、条件等は、後記実施例を参照することができる。

[0075] ・成分（A）の含有量

加水分解性重合体（A）の含有量は、当該成分の種類や特性などに応じて、本発明の効果の程度が所望のものとなるよう、また得られる水中用防汚塗料組成物の塗装作業性やその他の技術的事項を考慮して、適宜調節することができる。加水分解性重合体（A）の含有量は、例えば、水中用防汚塗料組成物の固形分100質量%に対して、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上であり、また好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下である。

[0076] なお、本明細書において、本発明の水中用防汚塗料組成物またはそこに含

まれる各成分（例えば、成分（A）を含有する溶液、タレ止め剤・沈降防止剤（H）としての酸化ポリエチレンワックス、脂肪酸アמידワックス等）の「固形分」とは、本発明の水中用防汚塗料組成物または各成分に溶剤として含まれる揮発成分を除いた成分を指す。そのような固形分は、常法に従って、本発明の水中用防汚塗料組成物または各成分の質量に対する、本発明の防汚塗料組成物または各成分を108℃の熱風乾燥機中で3時間乾燥させて得られた物質の質量の比率として算出することができる。より具体的には、JIS K 5601-1-2:2008に従って、測定対象1±0.1gを平底皿に量り採り、質量既知の針金を使って底面に均一に広げ、108℃で3時間、1気圧で乾燥させ、得られた加熱残分から針金の質量を減算し、質量百分率の値とすることで算出される。

[0077] なお、各成分の製品について固形分としての数値がラベル、カタログ等に表示されている場合は、その数値をその成分の固形分とみなすことができる。また、前述の測定方法により、本発明の防汚塗料組成物の配合組成（各成分の種類および量、ならびに各成分の固形分）が既知の場合は、その配合組成に基づいて算出した数値を本発明の防汚塗料組成物の固形分とみなすことができる。

[0078] <酸化亜鉛（B）>

酸化亜鉛（B）は、比表面積が特定の範囲内である、具体的には比表面積が5～20m²/g、好ましくは7～15m²/gである酸化亜鉛である。本発明における酸化亜鉛の比表面積は、気体吸着法（BET1点法）により測定される値である。該比表面積は、後述の表3に記載した（株）島津製作所製「フローソープII 2300」を用いて測定することができる。

[0079] 比表面積が5～20m²/gである酸化亜鉛（B）は、例えば、「Zinc ox super F-1」（ハクスイテック（株）製、比表面積10.2m²/g）、「ABZ-10」（堺化学工業（株）製、比表面積9.2m²/g）などの商品として入手することができる。

[0080] ・成分（B）の含有量

酸化亜鉛（B）の含有量は、当該成分の種類や特性などに応じて、本発明の効果の程度が所望のものとなるよう、また得られる水中用防汚塗料組成物の塗装作業性やその他の技術的事項を考慮して、適宜調節することができる。酸化亜鉛（B）の含有量は、例えば、水中用防汚塗料組成物の固形分100質量%に対して、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、更に好ましくは20質量%以下であり、また好ましくは70質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは45%以下であり、また、前記加水分解性重合体（A）の固形分100質量%に対して、好ましくは50質量%以上であり、より好ましくは70質量%であり、好ましくは150質量%以下であり、より好ましくは125質量%以下である。

[0081] <任意成分>

本発明の水中用防汚塗料組成物は、必要に応じて、加水分解性重合体（A）および酸化亜鉛（B）以外の成分をさらに含有していてもよい。そのような任意成分としては、例えば、防汚剤（C）、顔料（D）、モノカルボン酸化合物（E）および／またはその金属エステル、消泡剤（F）、溶剤（G）、タレ止め剤・沈降防止剤（H）、可塑剤（I）、バインダー成分（J）（本明細書において、成分（C）～（J）と呼ぶこともある。）などが挙げられる。これらの任意成分は、本発明の効果奏する上で必須のものではないが、水中用防汚塗料組成物として実施（製造、使用等）するために自ずと必要となるまたは通常用いられる成分、本発明の効果奏しやすくしたり増強したりできる成分、あるいは本発明以外の効果を奏するための成分となり得る。さらに所望により、一般的な防汚塗料組成物に用いられているその他の成分を、本発明の水中用防汚塗料組成物の成分とすることも可能である。

[0082] <防汚剤（C）>

本発明の水中用防汚塗料組成物は、防汚剤（C）を含有しなくても一定水準の優れた防汚性能を発揮することができるが、必要に応じて防汚剤（C）を含有してもよい。防汚剤（C）としては、例えば、亜酸化銅、金属ピリチオン類（例：銅ピリチオン、亜鉛ピリチオン）、(+/-)4-[1-(2, 3

ージメチルフェニル)エチル]ー1H-イミダゾール(別名:メデトミジン)、4-ブromo-2-(4-クロロフェニル)-5-(トリフルオロメチル)-1H-ピロール-3-カルボニトリル(別名:トラロピリル)、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン(別名:DCOIT)、ピリジントリフェニルボラン、4-イソプロピルピリジンジフェニルメチルボラン、N,N-ジメチル-N'-(3,4-ジクロロフェニル)尿素(別名:ジウロン)、N-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミド、2,4,5,6-テトラクロロイソフタルニトリル、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン(別名:シブトリン)、ビスジメチルジチオカルバモイルジンクエチレンビスジチオカーバメート(別名:ポリカーバメート)、クロロメチル-n-オクチルジスルフィド、N,N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルファミド(別名:ジクロフルアニド)、テトラアルキルチウラムジスルフィド(別名:TMTD)、ジンクジメチルジチオカーバメート(別名:ジラム)、ジンクエチレンビスジチオカーバメート、2,3-ジクロロ-N-(2',6'-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2'-エチル-6'-メチルフェニル)マレイミドなどが挙げられる。防汚剤(C)は、いずれか1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。例えば、亜酸化銅、金属ピリチオン、メデトミジン、トラロピリル、DCOITは、防汚剤(C)として好ましい。

[0083] 本発明の水中用防汚塗料組成物が防汚剤(C)を含有する場合、その含有量は目的(防汚性能)や当該成分の種類などに応じて適宜調節することができるが、例えば、当該組成物の固形分100質量%に対して、亜酸化銅であれば好ましくは10~70質量%、より好ましくは20~50%、金属ピリチオン類であれば0.1~15質量%、より好ましくは0.5~8質量%、メデトミジンであれば好ましくは0.01~1質量%、より好ましくは0.03~0.5質量%、トラロピリルであれば好ましくは0.5~10質量%、より好ましくは3~7質量%、DCOITであれば好ましくは0.1~8

質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。

[0084] <顔料(D)>

本発明の水中用防汚塗料組成物は、塗膜への着色や下地の隠ぺいを目的として、および／または適度な塗膜強度に調整することを目的として、顔料(D)を含有することができる。顔料(D)は、いずれか1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0085] なお、一般的な防汚塗料組成物において「酸化亜鉛」が顔料(体質顔料)として使用されることもある。本発明の水中用防汚塗料組成物において必須成分として使用される「比表面積が $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化亜鉛(B)」は、任意成分としての顔料(D)には該当しないものとみなすが、防汚性に関する本発明の効果と共に、顔料(D)と同様に塗膜への着色や下地の隠ぺいおよび／または適度な塗膜強度の調整における効果を奏することは否定されない。また、本発明の水中用防汚塗料組成物において、顔料(D)として、比表面積が $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ との条件を満たさない(例えば比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい)酸化亜鉛を、「比表面積が $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化亜鉛(B)」と共に使用してもよい。このような場合、酸化亜鉛の総量としては、水中用防汚塗料組成物の固形分100質量%に対して、好ましくは20質量%以上、また、好ましくは80質量%以下であり、前記加水分解性重合体(A)の固形分100質量%に対して、好ましくは60質量%以上であり、また、好ましくは200質量%以下である。

[0086] 顔料(D)としては、例えば、酸化亜鉛(比表面積が $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものを除く。)、リン酸亜鉛、タルク、マイカ、クレー、カリ長石、炭酸カルシウム、カオリン、アルミナホワイト、ホワイトカーボン、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム(例:沈降性硫酸バリウム)、硫酸カルシウム(例:焼石膏)、硫化亜鉛等の体質顔料;および弁柄(赤色酸化鉄)、チタン白(酸化チタン)、黄色酸化鉄、カーボンブラック、ナフトールレッド、フタロシアニンブルー等の着色顔料;が挙げられる。

[0087] 本発明の水中用防汚塗料組成物が顔料（D）を含有する場合、その含有量は目的や当該成分の種類などに応じて適宜調節することができるが、例えば、当該組成物の固形分100質量%に対して、好ましくは1～40質量%である。

[0088] <モノカルボン酸化合物（E）>

本発明の水中用防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜の水中での表面からの更新性を向上させ、その防汚塗膜が防汚剤（C）を含む場合はその水中への放出の促進による防汚性向上を促進させ、さらには防汚塗膜に適度な耐水性を付与することを目的として、モノカルボン酸化合物（E）および／またはその金属エステルを含有することができる。モノカルボン酸化合物（E）および／またはその金属エステルは、いずれか1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0089] モノカルボン酸化合物（E）としては、例えば、バーサチック酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ロジン、ナフテン酸、サリチル酸などが挙げられる。モノカルボン酸化合物（E）は、いずれか1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。例えば、バーサチック酸、ロジンは、モノカルボン酸化合物（E）として好ましい。

[0090] アルキルカルボン酸（E）は、金属エステル（例：銅エステル）を形成していてもよい。金属エステルは、水中用防汚塗料組成物の製造前に予め形成されていてもよく、水中用防汚塗料組成物の製造時に他の塗料成分との反応により形成されてもよい。

[0091] なお、バーサチック酸は、炭素数が5～15個、主に9～11個、特に10個の、分岐鎖を有するアルキルカルボン酸を含む混合物である。ロジン（ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等のロジン、水添ロジン、不均化ロジン等のロジン誘導体）は、共役二重結合を含む3つの環構造およびカルボキシ基を有するアビエチン酸とその異性体の混合物である。ナフテン酸、サリチル酸なども、環構造およびカルボキシル基を有する化合物である。

[0092] 本発明の水中用防汚塗料組成物がモノカルボン酸化合物（E）および／ま

たはその金属エステルを含有する場合、その含有量は、当該成分の種類や特性などに応じて、本発明の効果等を考慮して、適宜調節することができる。モノカルボン酸化合物（E）および／またはその金属エステルの含有量は、水中用防汚塗料組成物の固形分100質量%に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上であり、また好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下である。

[0093] <消泡剤（F）>

本発明の水中用防汚塗料組成物は、形成される塗膜を平滑なものとして、消泡剤（表面調整剤、レベリング剤）（F）を含有することができる。消泡剤（F）は、いずれか1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0094] 消泡剤（F）としては、シリコーン系消泡剤、フッ素系消泡剤、ポリマー系消泡剤等の市販の消泡剤を制限無く用いることができ、例えば、「BYK-066N」（ビッケミージャパン（株）製、シリコーン系消泡剤）、「BYK-350」（ビッケミージャパン（株）製、表面調整剤、アクリル系共重合体）、「BYK-354」（ビッケミージャパン（株）製、消泡剤、アクリルポリマー）等が挙げられる。

[0095] 本発明の水中用防汚塗料組成物が消泡剤（F）を含有する場合、その含有量は目的や当該成分の種類などに応じて適宜調節することができるが、例えば、当該組成物の固形分100質量%に対して、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上であり、また好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。

[0096] <溶剤（G）>

本発明の水中用防汚塗料組成物は、当該組成物の粘度を調整すること等を目的として、水または有機溶剤等の溶剤（G）を含有することができる。なお、本発明の防汚塗料組成物は、加水分解性重合体（A）を合成する際に得られる加水分解性重合体（A）を含む液体を用いて調製することができるが、その場合は、当該液体に含まれる溶剤や、加水分解性重合体（A）と酸化

亜鉛（B）および必要に応じて任意成分とを混合する際に別途添加される溶剤等が、溶剤（G）に相当する。溶剤（G）は、いずれか1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。溶剤（G）としては、有機溶剤が好ましい。

[0097] 有機溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族系有機溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、イソブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の脂肪族（炭素数1～10、好ましくは2～5程度）の一価アルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；が挙げられる。

[0098] 本発明の防汚塗料組成物が溶剤（G）を含有する場合、その含有量は目的や当該成分の種類などに応じて適宜調節することができるが、例えば、当該組成物100質量%に対して、好ましくは0～50質量%である。

[0099] ＜タレ止め剤・沈降防止剤（H）＞

本発明の水中用防汚塗料組成物は、当該組成物の粘度を調整すること等を目的として、タレ止め剤・沈降防止剤（H）を含有することができる。タレ止め剤・沈降防止剤（H）は、いずれか1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0100] タレ止め剤・沈降防止剤（H）としては、例えば、有機粘土系ワックス（例：Al、Ca、Znのステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩）、有機系ワックス（例：ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、脂肪酸アמידワックス、水添ヒマシ油ワックス）、有機粘土系ワックスと有機系ワックスとの混合物、合成微粉シリカが挙げられる。そのようなタレ止め剤・沈降防止剤（H）としては、例えば、楠本化成（株）製の「ディスパロン305」、「ディスパロン4200-20」、「ディスパロンA630-20X」、「ディスパロン6900-20X」；伊藤製油（株）製の「A-S-A D-120」などの市販品を用いることができる。

[0101] 本発明の水中用防汚塗料組成物がタレ止め剤・沈降防止剤（H）を含有す

る場合、その含有量は目的や当該成分の種類などに応じて適宜調節することができるが、例えば、当該組成物の固形分100質量%に対して、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上であり、また好ましくは10質量%以下、より好ましくは3質量%以下である。

[0102] <可塑剤(Ⅰ)>

本発明の水中用防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜に可塑性を付与すること等を目的として、可塑剤(Ⅰ)を含有していてもよい。可塑剤(Ⅰ)は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0103] 可塑剤(Ⅰ)としては、例えば、塩素化パラフィン、*n*-パラフィン、トリクレジルホスフェート(TCP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ジイソデシルフタレート(DIDP)が挙げられ、好ましくは塩素化パラフィン、TCPである。

[0104] 塩素化パラフィンは、直鎖状または分枝状のいずれの分子構造を有していてもよく、室温(例:23℃)条件下で液状でも固体状(例:粉末状)であってもよい。

[0105] 塩素化パラフィン一分子中の平均炭素数は、好ましくは8個以上、より好ましくは10個以上であり、かつ好ましくは30個以下、より好ましくは26個以下である。平均炭素数が8個未満であると、形成される防汚塗膜のクラックの発生を抑制する効果が不足する場合があります、一方で、平均炭素数が30個を超えると、形成される防汚塗膜の加水分解性(塗膜消耗度、更新性、研掃性)が過度に小さくなり、結果として防汚性が劣ってしまう場合がある。

[0106] 塩素化パラフィンの粘度(単位:ポイズ、測定温度:25℃)は、好ましくは1以上、より好ましくは1.2以上である。その比重(25℃)は、好ましくは1.05g/cm³以上、より好ましくは1.10g/cm³以上であり、かつ好ましくは1.80g/cm³以下、より好ましくは1.70g/cm³以下である。

[0107] 塩素化パラフィンの塩素化率(塩素含有量)は、塩素化パラフィンを10

0質量%とした場合、通常35～70質量%であり、好ましくは35～65質量%である。

- [0108] 本発明の水中用防汚塗料組成物が可塑剤（I）を含有する場合、その含有量は、防汚塗膜の可塑性を良好に保つことができる等の点から、本発明の水中用防汚塗料組成物の固形分100質量%に対し、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上であり、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。

- [0109] <バインダー成分（J）>

本発明の水中用防汚塗料組成物は、形成される防汚塗膜に耐水性、耐クラック性や強度を付与すること等を目的として、バインダー成分（J）を含有することができる。なお、バインダー成分（J）は、バインダー成分のうち重合体（A）以外のものを指す。バインダー成分（J）は、いずれか1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

- [0110] バインダー成分（J）としては、例えば、ポリエステル系重合体、（メタ）アクリル系（共）重合体、ビニル系（共）重合体、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂類、ケトン樹脂が挙げられる。これらの中でも、ポリエステル系重合体、（メタ）アクリル系（共）重合体、ビニル系（共）重合体、石油樹脂類が好ましく、ポリエステル系重合体、石油樹脂類がより好ましい。

- [0111] 本発明の水中用防汚塗料組成物がバインダー成分（J）を含有する場合、その含有量は目的や当該成分の種類などに応じて適宜調節することができるが、例えば、当該組成物の固形分100質量%に対して、好ましくは0.1～40質量%である。

- [0112] <水中用防汚塗料組成物の調製方法>

本発明の水中用防汚塗料組成物は、一般的な防汚塗料組成物と同様の手段（装置、方法、条件等）により、成分（A）および（B）ならびに必要に応じて成分（C）～（J）およびその他の任意成分を用いて調製することができる。具体的には、加水分解性重合体（A）を合成した後、得られた加水分解性重合体（A）（の溶液）と、酸化亜鉛（B）と、必要に応じて成分（C

）～（J）およびその他の任意成分とを、一度にまたは順次容器に添加して、攪拌、混合することで調製することができる。

[0113] －防汚塗膜－

本発明の防汚塗膜は、本発明の水中用防汚塗料組成物から形成されるものである。従来の防汚塗料組成物から従来の防汚塗膜を形成する場合と同様に、本発明の水中用防汚塗料組成物を乾燥させることにより、本発明の防汚塗膜が形成される。ただし、本発明の防汚塗膜はそのようにして本発明の水中用防汚塗料組成物から形成された直後のものに限定されず、使用されることにより劣化した後のものも本発明の防汚塗膜に含まれる。本発明の防汚塗膜は、形成直後のものは、乾燥等により溶媒等の揮発性成分が失われることを除いて、本発明の防汚塗料組成物と同様の物質を含み、使用後のものは、揮発性成分に加えて防汚性能の発揮により一部の成分が失われる（放出される）ことを除いて、本発明の防汚塗料組成物と同様の物質を含む。

[0114] 本発明の防汚塗膜の厚さは特に限定されるものではなく、本発明の防汚塗膜の特性（例：塗膜消耗速度）や用途（基材の種類、使用期間等）に応じて適切な範囲とすることができるが、例えば、形成直後の状態における厚さとして、30～1,000 μm が好ましい。

[0115] 本発明の防汚塗膜は、下記の方法で測定される明暗研掃膜厚比が1.5以上であるものが好ましい。

（明暗研掃膜厚比）

防汚塗膜が形成された試験板を回転ドラムの表面に固定し、屋内に置かれた、一定速度で換水される海水で満たされた水槽中の、透過した日光が当たる位置（明所）と、日光が遮蔽された位置（暗所）にてそれぞれ3ヶ月間、表面が10ノットとなる速度で回転ドラムを回転させたとき、暗所の塗膜消耗度（開始時の膜厚－3ヶ月後の膜厚）に対する、明所の塗膜消耗度の比率。

[0116] なお、上記の測定方法における換水の速度、海水温、明所における日光の透過率等は、防汚塗膜が使用される環境を想定して、適宜調節することがで

きる。一例として、本発明の防汚塗膜が船舶を基材とする場合を想定し、船底垂直部を明所、船底平底部を暗所と見立て、船舶が航行する可能性のある海域の環境等を考慮しながら、諸条件を調節することができる。

[0117] 本発明の別の側面において、本発明は、金属エステル基を含有する加水分解性重合体および酸化亜鉛を含有する防汚塗膜であって、上記の方法で測定される明暗研掃膜厚比が1.5以上である防汚塗膜を提供する。このような本発明の別の側面における防汚塗膜は、前述した本発明の水中用防汚塗料組成物、すなわち金属エステル基を含有する加水分解性重合体（A）および比表面積が $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化亜鉛（B）を含有する水中用防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜であって、明暗研掃膜厚比が1.5以上であるものを包含するが、それだけでなく、金属エステル基を含有する加水分解性重合体（A）および比表面積が上記条件を満たしていない酸化亜鉛を含有する水中用防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜であっても、あるいは金属エステル基を含有する加水分解性重合体（A）および比表面積が不明の酸化亜鉛を含有する水中用防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜であっても、明暗研掃膜厚比が1.5以上であるものをさらに包含する。

[0118] ー防汚塗膜付き基材ー

本発明の防汚塗膜付き基材は、基材と、本発明の防汚塗膜とを有する。本発明の防汚塗膜は通常、基材上に形成され、防汚塗膜付き基材として使用される。

[0119] 基材は特に限定されるものでなく、本発明の防汚塗膜を形成することができ、機能を発揮できるものであればよいが、例えば、船舶（例：コンテナ船、タンカー、バルカー等の大型鋼鉄船、漁船、FRP船、木船、ヨット等の船体外板。新造船または修繕船のいずれも含む。）、漁業またはその他の海洋資材（例：ロープ、漁網、漁具、浮き子、ブイ、ダイバースーツ、水中メガネ、酸素ボンベ、水着、魚雷）、水中構造物（例：石油パイプライン、導水配管、循環水管、火力・原子力発電所の給排水口等の構造物、海底ケーブル、海水利用機器類（海水ポンプ等）、メガフロート、湾岸道路、海底トン

ネル、港湾設備、運河・水路等における各種水中土木工事用構造物）など、全部または少なくとも一部が常時または一時的に、水中に、好ましくは海水中に、水没する基材が挙げられる。本発明の効果に鑑みると、基材としては船舶（新造船または運行後の船舶）が好ましく、長期間にわたって日光が当たり、藻類等によって汚損されやすい水没した部分を有する、コンテナ船、タンカー、バルカー等の大型鋼鉄船などが特に好ましい。

[0120] 基材は、防錆剤やその他の処理剤により処理された基材や、表面に防錆塗膜（例えば、ジंकリッチペイント）、防食塗膜（例えば、エポキシ系重防食塗料）、バインダー塗膜等の防汚塗膜以外の塗膜（非防汚塗膜）、または劣化、変質もしくは消耗した本発明の防汚塗膜やその他の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜（旧防汚塗膜）が形成されている基材であってもよい。本発明の防汚塗膜付き基材において、防汚塗膜は基材の表面に直接接して形成されている必要はなく、処理剤、他の塗膜等を介して基材上に形成されていてもよい。したがって本発明の防汚塗膜付き基材は、基材と、本発明の防汚塗膜に加えて、他の処理剤、塗膜等をさらに含んでいてもよい。本発明の防汚塗膜は、様々な非防汚塗膜、劣化した防汚塗膜等の上に形成することができる。

[0121] 基材が有する「非防汚塗膜」は、基材の種類や用途に応じて、本発明の防汚塗膜を形成する前にあらかじめ基材上に形成されている、下塗り塗膜、中塗り塗膜などの防汚塗膜以外の塗膜を指す。非防汚塗膜の種類は特に限定されるものではなく、例えば、防錆塗料から形成された防錆塗膜、防食塗料から形成された防食塗膜、バインダー塗料から形成されたバインダー塗膜などが挙げられる。防食塗膜としては、例えば、エポキシ系の樹脂を含む防食塗料から形成されるものが挙げられる。バインダー塗膜としては、例えば、エポキシ系、ビニル系、（メタ）アクリル系などの1種または2種以上の樹脂を含むバインダー塗料から形成されるものが挙げられる。なお、船舶等の基材に塗布する場合、防食塗膜（下塗り塗膜）とバインダー塗膜（中塗り塗膜）の間に明確な区分は無く、両方を兼用する塗膜を使用することもあるが、「

非防汚塗膜」はそのような防食塗膜的な機能も併せ持つバインダー塗膜であってもよい。

[0122] 基材において、本発明の防汚塗膜を形成する部分は特に限定されるものではなく、用途に応じて適宜選択することができる。例えば、基材が船舶である場合、生物的汚損環境に曝される常時没水部や乾湿交互部を本発明の防汚塗膜を形成する部分（基材の一部）とすることができる。なお、基材が船舶である場合、船底部（常時没水部）だけに限らず、水線部（乾湿交互部）も含めて、また日光が当たる部分かどうかによらず、一般的な防汚塗膜が形成される部分の全体に、本発明の防汚塗膜を形成することができる。

[0123] 基材が有する「旧防汚塗膜」は、一定期間（例えば防汚塗膜の耐用期間）、水（海水）に接触させて使用された後の防汚塗膜であって、使用前（海水浸漬前）の健全な防汚塗膜と比較して、劣化、変質または消耗した状態にある防汚塗膜を指す。防汚塗膜の劣化、変質または消耗の程度は特に限定されず、本発明の防汚塗膜を形成する必要が認められる、または形成することが好ましい程度であればよい。防汚塗膜の種類は特に限定されるものではなく、本発明の防汚塗膜であってもよいし、その他の防汚塗膜であってもよい。防汚塗膜としては、例えば、加水分解型（例：シリルエステル樹脂系の防汚塗料から形成される塗膜）、水和分解型（例：塩化ビニル・イソブチルビニルエーテル樹脂系の防汚塗料から形成される塗膜）が挙げられる。

[0124] ー防汚塗膜付き基材の製造方法ー

本発明の防汚塗膜付き基材の製造方法は、下記の工程（１）および（２）を含む：

（１）本発明の水中用防汚塗料組成物を基材に塗布または含浸し、塗布体または含浸体を得る工程；

（２）前記塗布体または含浸体を乾燥する工程。

[0125] 工程（１）における塗布は、一般的な方法に従って行うことができ、例えば、エアレススプレー、エアースプレー、刷毛、ローラー等を用いて、防汚塗料組成物を基材に塗布する方法を用いることができる。工程（１）におけ

る含浸も、一般的な方法に従って行うことができ、例えば、防汚塗料組成物に基材を浸漬する方法を用いることができる。

[0126] 塗布または含浸の条件は、工程（２）の乾燥条件も考慮して、目的とする厚さを有する防汚塗膜を形成できるように調節することができる。例えば、工程（２）の後の乾燥塗膜の厚さが $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 200 \mu\text{m}$ となるよう、基材の単位面積あたり適切な量の防汚塗料組成物を塗布または含浸することができる。

[0127] また、防汚塗膜が形成される基材において、藻類等が繁殖しやすい部位（明所）か、繁殖しにくい部位（暗所）かがあらかじめ予測できる場合は、部位に応じて、工程（１）における防汚塗料組成物の塗布量または含浸量、すなわち工程（２）の後の乾燥塗膜の膜厚を調節することができる。例えば、基材が船舶の船底部であり、そこに同一の組成の本発明の水中用防汚塗料組成物を塗布し、防汚塗膜を形成しようとする場合、工程（１）において、水中用防汚塗料組成物を、船底部のうち水深や形状等により日照を受けやすい部分に比較的多く塗布し、船底部のうち水深や形状等により日照を受けにくい部分（特に平底部）に比較的少なく塗布することで、工程（２）の後に、それぞれ厚膜および薄膜の防汚塗膜が形成されるようにする、つまり防汚塗膜の乾燥膜厚に傾斜を付けることができる。また、日照を受けやすい部分と受けにくい部分に関する別の定義として、船底垂直部の満載喫水線の位置と平底部に相当する位置を基準とし、両位置間の中間より上半分が日照を受けやすい部分、下半分が日照を受けにくい部分とする、あるいは、満載喫水線から特定的水深、例えば、満載喫水線から３メートル下または５メートル下までなど、に相当する位置までの範囲が日照を受けやすい部分、さらにその位置よりも水深が深い位置が日照を受けにくい部分とする、などとしても良い。

[0128] 工程（２）における乾燥は、一般的な方法に従って、適切な温度その他の環境下で適切な時間行えばよい。例えば、工程（１）により得られた塗布体または含浸体を、常温（例： 25°C ）下で、好ましくは $0.5 \sim 14$ 日間、

より好ましくは1～7日間放置する方法が挙げられる。本工程における乾燥は、加熱下で行ってもよく、送風しながら行ってもよい。

[0129] 工程（１）および（２）は、必要に応じて繰り返すことができる。例えば、工程（１）および（２）を１回行っただけでは所望の厚さの防汚塗膜を形成できない場合は、１回目の工程（１）および（２）の後に、２回目の工程（１）および（２）を行い、さらに必要な回数の工程（１）および（２）を行うことができる。

[0130] 本発明の一実施形態において、本発明の防汚塗膜付き基材の製造方法は、工程（１）として、旧防汚塗膜を有する基材に、本発明の防汚塗料組成物を塗布または含浸し、塗布体または含浸体を得る工程を含む。本実施形態においては、必要な工程、例えば、水洗などにより旧防汚塗膜の表面の汚れを除き、乾燥させる工程を、工程（１）の前にさらに含んでもよい。

[0131] ー本発明のその他の側面ー

本明細書に記載した水中用防汚塗料組成物、防汚塗膜、防汚塗膜付き基材、防汚塗膜付き基材の製造方法は、特許実務および技術常識に基づいて、その他の発明に変換することができる。

[0132] 例えば、本発明の「防汚塗膜付き基材の製造方法」は、基材の少なくとも一部に、本発明の防汚塗膜を形成する工程を含む、「基材の防汚方法」に変換することができる。「基材の防汚方法」における「防汚塗膜を形成する工程」は、基本的には、「防汚塗膜付き基材の製造方法」における前記工程（１）および（２）と同様である。すなわち、本発明の基材の防汚方法は、（１'）本発明の水中用防汚塗料組成物を記載の少なくとも一部に塗布または含浸し、塗布体または含浸体を得る工程；および（２'）前記塗布体または含浸体を乾燥する工程、を含むものと言い換えることができる。その他にも、本明細書において「防汚塗膜付き基材の製造方法」に関して記載した技術的事項は、適宜「基材の防汚方法」に関する技術的事項に読み替えることができる。例えば、基材が劣化した防汚塗膜を有するものである実施形態に対応させて、本発明の「基材の防汚方法」を「劣化した防汚塗膜付き基材の補

修方法」に読み替えることができる。

実施例

[0133] (1) 金属エステル基含有単量体の合成に関する製造例

[製造例M1] 金属エステル基含有単量体混合物溶液(M-1)の製造

冷却器、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えた四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGM) 85.4部および酸化亜鉛40.7部を仕込み、攪拌しながら75℃に昇温した。続いて、メタクリル酸43.1部、アクリル酸36.1部および水5部からなる混合物を滴下ロートから3時間かけて等速滴下した。さらに2時間攪拌した後、PGM 36部を添加して、透明な金属エステル基含有単量体混合物溶液(M-1)を得た。当該溶液(M-1)中の固形分は44.8質量%であった。なお、当該溶液(M-1)は、金属エステル基含有単量体(a1)の混合物として、化合物(1')に該当するジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛およびアクリル酸メタクリル酸亜鉛を含む。

[0134] (2) 金属エステル基含有加水分解性共重合体の合成に関する製造例

[製造例A1] 加水分解性共重合体溶液(A-1)の製造

冷却器、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えた四つ口フラスコに、PGM 15部、キシレン 61部およびエチルアクリレート(EA) 4部を仕込み、攪拌しながら100±5℃に昇温した。同温度を保持しつつ、滴下ロートより、前記金属エステル基含有単量体混合物溶液(M-1) 37.8部、メチルメタクリレート(MMA) 18部、エチルアクリレート(EA) 61部、ならびに重合開始剤2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 2.5部、重合開始剤2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(AMBN) 7部、連鎖移動剤「ノフマーMSD」(製品名、日油(株)製、 α -メチルスチレンダイマー) 1部、およびキシレン 10部を6時間かけて等速滴下した。滴下終了後に重合開始剤tert-ブチルパーオクトエート(TBPO) 0.5部およびキシレン 7.0部を30分かけて滴下し、更に1時間30分攪拌した後、キシレン 8.2部を添加して、淡黄色透明の加水分

解性共重合体溶液（A－1）を得た。

[0135] [製造例A2] 加水分解性共重合体溶液（A－2）の製造

冷却器、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えた四つ口フラスコに、*n*－ブタノール15部、キシレン56部およびエチルアクリレート（EA）4部を仕込み、攪拌しながら100±5℃に昇温した。同温度を保持しつつ、滴下ロートより、前記金属エステル基含有単量体混合物溶液（M－1）31.3部、*n*－ブチルアクリレート（*n*－BA）12.5部、MMA30.2部、EA23.2部、2－メトキシエチルアクリレート（2－MEA）6部、「X－22－174ASX」（製品名、片末端メタクリロイルオキシアルキル変性オルガノポリシロキサン、信越化学工業（株）製）10部、「ノフマーMSD」0.8部、AIBN1部、AMBN8部およびキシレン10部を6時間かけて等速滴下した。滴下終了後にTBPO2部およびキシレン7部を90分かけて滴下し、更に60分攪拌した後、キシレン7.5部を添加して、無色透明の加水分解性共重合体溶液（A－2）を得た。

[0136] [製造例A3] 加水分解性共重合体溶液（A－3）の製造

冷却器、温度計、滴下タンクおよび攪拌機を備えた加圧重合可能なオートクレーブに、PGM15部、キシレン60部およびEA4部を仕込み、攪拌しながら350kPaに加圧し、135℃に昇温した。続いて、滴下タンクからMMA15部、EA48部、*n*－BA15部、前記金属エステル基含有単量体混合物溶液（M－1）40部、キシレン10部、「ノフマーMSD」1.2部、AIBN3部およびAMBN1部を3時間かけて等速滴下した。滴下終了後、30分かけて110℃に降温し、TBPO0.5部およびキシレン5部を30分かけて滴下し、さらに1時間30分攪拌した後、キシレン8部を添加した。得られた混合物を300メッシュでろ過することで、不溶解物のない淡黄色透明な濾液として、加水分解性共重合体溶液（A－3）を得た。300メッシュのろ過残渣として微量の不溶解物が見られた。

[0137] <共重合体溶液の固形分（加熱残分）>

加水分解性共重合体溶液（A－1）～（A－3）の固形分は、JIS K

5601-1-2:2008を基に、各溶液を108℃の熱風乾燥機内で3時間乾燥させて得られたものの質量を測定し、元の溶液の質量に対する比として算出した。

[0138] <共重合体溶液の粘度>

加水分解性共重合体溶液(A-1)～(A-3)のガードナー粘度は、ガードナー泡粘度計を用いて、25℃で測定した。

[0139] <共重合体の重量平均分子量(Mw)>

加水分解性共重合体溶液(A-1)～(A-3)に含まれる共重合体の重量平均分子量(Mw)を、下記の条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した。

[0140] 装置:「HLC-8320GPC」(東ソー(株)製)

カラム:「TSKgelG4000HXL*G2000HXL」(東ソー(株)製、サイズ7.8mmID×30cmL)

溶離液:THF(1mmolクエン酸)

流速:1.000ml/min

検出器:RI

カラム恒温槽温度:40℃

標準物質:ポリスチレン

サンプル調製法:各製造例で調製された共重合体溶液に、1mmolのクエン酸入りTHF(テトラヒドロフラン)を加えて共重合体の固形分濃度が0.4wt%になるよう希釈後、メンブレンフィルターで濾過して得られた濾物をGPC測定サンプルとした。

[0141] 加水分解性共重合体溶液(A-1)～(A-3)に関する情報(単量体および特性)を表1に示す。

[0142]

[表1]

			製造例 A1	製造例 A2	製造例 A3
			溶液(A-1)	溶液(A-2)	溶液(A-3)
金属エステル基含有単量体	(a1)	金属エステル基含有単量体混合物溶液(M-1)	37.8	31.3	40
共重合用単量体	(a3)	X-22-174ASX		10	
	(a4)	メチルメタクリレート(MMA)	18	30.2	15
	(a4)	エチルアクリレート(EA)	65	27.2	52
	(a4)	n-ブチルアクリレート(n-BA)		12.5	15
	(a4)	2-メトキシエチルアクリレート(2-MEA)		6	
重合開始剤		2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)	2.5	1	3
		2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)(AMBN)	7	8	1
		tert-ブチルパーオクテート(TBPO)	0.5	2	0.5
連鎖移動剤		ノフマーMSD	1	0.8	1.2
特性		固形分(質量%)	46.0	48.4	45.7
		ガードナー粘度	+T	LM	+V
		重量平均分子量(Mw)	5500	4300	5500

[0143] (3) 実施例 1 ～ 7 および比較例 1 ～ 2 の防汚塗料組成物の調製

ポリ容器に、溶剤としてのキシレン 7 部、「プロピレングリコールモノメチルエーテル」(製品名、プロピレングリコールモノメチルエーテル) 3 部、バーサチック酸 0.5 部、加水分解性重合体溶液(A-1) 45 部を添加して、各成分が均一に分散又は溶解するまでペイントシェーカーを用いて混合した。その後、さらにポリ容器に、「酸化亜鉛 0.12 μm」25 部、赤色酸化鉄 2 部、硫酸カルシウム 0.5 部、硫酸バリウム 11 部、タルク 4 部、酸化ポリエチレンワックス 0.5 部を添加して、1 時間ペイントシェーカーを用いて攪拌してこれらの成分を分散させた。分散後、さらに脂肪酸アマイドワックス 1.5 部を添加して、20 分間ペイントシェーカーを用いて攪拌した後、混合物を濾過網(目開き: 80 メッシュ)で濾過して、残渣を除いて、濾液として実施例 1 の防汚塗料組成物を得た。

[0144] 各成分の配合量を表 2 に記載のとおり変更したこと以外は上記と同様な調製方法にて、実施例 2 ～ 7 および比較例 1 ～ 2 の防汚塗料組成物を得た。実

施例 3～5 において、防汚剤 (C) に該当する原料は、酸化亜鉛 (B) 等と同じ段階で添加した。

[0145] なお、表 2 に記載の各成分の配合量は、有姿での配合量を示している。例えば、実施例 1 における、脂肪酸アמידワックスの有姿での（全体としての）配合量は 1.5 部であり、固形分は 20 質量%であるので、脂肪酸アמידワックスの配合量は、0.3 部である。

[0146] (4) 評価試験

(4-1) 明暗研掃膜厚比（明所／暗所の塗膜消耗度の比）

50×50×1.5 mm の硬質塩化ビニル板にアプリーケーターを用いて、実施例および比較例で調製した各防汚塗料組成物を、乾燥膜厚が約 150 μ m になるように塗布した後、室内で室温（約 20℃）にて 7 日間乾燥させ、消耗度試験用の防汚塗膜付き試験板（試験板 1）を作成した。

[0147] 上記試験板 1 を、塗膜の膜厚測定後、2 つの回転ドラムの側面に固定した。一定速度で換水される海水で満たされた屋外の水槽中で、表面が 10 ノットとなる速度で回転させた。水槽は、一方が透明で太陽光を通し（明所）、他方は遮光した（暗所）。3 ヶ月経過後に膜厚を測定して、暗所の塗膜消耗度（試験開始時の膜厚－3 ヶ月後の膜厚）に対する明所の塗膜消耗度の比率を算出した。

[0148] (4-2) 静置防汚性能

サンドブラスト処理鋼板（縦 300 mm×横 100 mm×厚み 2.3 mm）に、エポキシ系防食塗料（中国塗料（株）製「バンノー 500」）をその乾燥膜厚が 150 μ m になるように塗布した後、室温で 1 日乾燥させて塗膜を形成した。この防食塗膜の表面に、エポキシ系バインダー塗料（中国塗料（株）製「バンノー 500N」）をその乾燥膜厚が 100 μ m となるように塗布し、室温で 1 日乾燥させた。さらにその塗膜の上に、実施例および比較例で調製した各防汚塗料組成物をその乾燥膜厚が 100 μ m となるように塗布し、室温で 7 日間乾燥させて、静置防汚性試験用の防汚塗膜付き試験板（試験板 2）を作成した。

[0149] 上記試験板 2 を、冬季の広島湾にて、海面から 0.3 メートル下で試験板面が海面を向いて海面と水平になるように設置した。3 ヶ月後に各試験板の防汚塗膜上の水棲生物付着面積を測定し、下記の防汚性能の評価基準に従って、防汚塗膜の静置防汚性を評価した。

[0150] <防汚性能の評価基準／0、1、2 点は合格点>

0：海生生物の付着無し

1：海生生物の付着面積が全体の 1 %未満

2：海生生物の付着面積が全体の 1 %以上 10 %未満

3：海生生物の付着面積が全体の 10 %以上 30 %未満

4：海生生物の付着面積が全体の 30 %以上 70 %未満

5：海生生物の付着面積が全体の 70 %以上

[0151] (4-3) 動的防汚性能

広島県呉湾内に係留された試験筏に設置された回転ドラムの側面に取り付け可能なように、曲げ加工されたサンドブラスト処理鋼板（縦 170 mm×横 70 mm×厚み 2.3 mm）を用意した。このサンドブラスト処理鋼板に、エポキシ系防食塗料（中国塗料（株）製「バンノー 500」）をその乾燥膜厚が 150 μ m になるように塗布した後、室温で 1 日乾燥させて塗膜を形成した。この防食塗膜の表面に、エポキシ系バインダー塗料（中国塗料（株）製「バンノー 500N」）をその乾燥膜厚が 100 μ m となるように塗布し、室温で 1 日乾燥させた。さらにその塗膜の上に、実施例および比較例で調製した各防汚塗料組成物をその乾燥膜厚が 100 μ m となるように塗布し、室温で 7 日間乾燥させて、動的防汚性試験用の防汚塗膜付き試験板（試験板 3）を作成した。

[0152] 上記試験板 3 を、冬季の広島湾にて、海面から 1 メートル下に設置された回転ドラムに取り付けて、15 ノットに相当する速度で回転させた。6 ヶ月後に各試験板の防汚塗膜上の水棲生物付着面積を測定し、下記の防汚性能の評価基準に従って、防汚塗膜の動的防汚性を評価した。

[0153] <防汚性能の評価基準／0、1、2 点は合格点>

- 0 : 海生生物の付着無し
- 1 : 海生生物の付着面積が全体の 1 %未満
- 2 : 海生生物の付着面積が全体の 1 %以上 1 0 %未満
- 3 : 海生生物の付着面積が全体の 1 0 %以上 3 0 %未満
- 4 : 海生生物の付着面積が全体の 3 0 %以上 7 0 %未満
- 5 : 海生生物の付着面積が全体の 7 0 %以上

[0154] 実施例 1 ～ 7 および比較例 1 ～ 2 の防汚塗料組成物に関する情報（組成および評価試験結果）を表 2 に示す。また、それらの防汚塗料組成物の調製に用いた、表 2 に記載されている成分（製品）の詳細を表 3 に示す。

[0155]

[表2]

			実施例							比較例	
			1	2	3	4	5	6	7	1	2
配合(質量部)	(A)	A-1	45.0	45.0		45.0				45.0	45.0
		A-2			42.0		42.0	39.0			
		A-3							45.0		
	(B)	酸化亜鉛 (B1)	25.0		25.0	15.0	22.0	15.0	25.0		
		酸化亜鉛 (B2)		25.0							
	(B')	酸化亜鉛 (B3)								25.0	
	(C)	亜酸化銅						30.0			
		銅ピリチオン					0.9	0.9			
		亜鉛ピリチオン					0.9		5.0		
		メドミジン					0.1	0.1			
		DCOIT					3.0				
		トラロピリル					0.9		3.0		
	(D)	赤色酸化鉄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		硫酸カルシウム	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		硫酸バリウム	11.0	11.0	11.0	21.0	11.0		7.0	11.0	11.0
		タルク	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	4.0	4.0	4.0
		酸化チタン									25.0
	(E)	パーサチック酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5
		ロジン						1.5			
	(F)	BYK-066N			0.1		0.1	0.1			
	(G)	キシレン	7.0	7.0	9.9	7.0	7.1	6.9	6.0	10.0	10.0
		PGM	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0				
	(H)	脂肪酸アマイド ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		酸化ポリエチレ ンワックス	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	合計(質量部)		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	(B)／(A) (%)		123	123	121	74	107	78	101	123	0
	塗料固形分 (質量%)		60	60	60	60	61	68	68	60	60
結果	明／暗 研掃膜厚比		2.2	2.5	2.6	1.5	1.9	1.5	2.9	1.1	1.0
	静置防汚性		5	5	5	4	5	5	5	2	1
	動的防汚性		4	4	5	4	5	4	4	2	1

[0156]

[表3]

成分		詳細
(B) 比表面積が 所定の条件 を満たす酸化 亜鉛	酸化亜鉛 (B1)	比表面積 10.2m ² /g、ハクスイテック(株)製、「Zincox super F-1」
	酸化亜鉛 (B2)	比表面積 9.2m ² /g、堺化学工業(株)社製、「ABZ-10」
(B')	酸化亜鉛 (B3)	比表面積 3.0m ² /g
(C) 防汚剤	亜酸化銅	American Chemet Corporation 製、「Red Copp 97N Premium」
	銅ピリチオン	Arch UK Biocides Ltd.製、「Copper Omadine Powder」、化学式: Cu(-S-C ₉ H ₄ N-O-) ₂
	亜鉛ピリチオン	Arch UK Biocides Ltd.製、「Zinc Omadine Powder」、化学式: Zn(-S-C ₉ H ₄ N-O-) ₂
	メデトミジン	I-tech AB 社製、「Selektape」、化学名: (±)-4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール
	DCOIT	ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)製、「SEA NINE 211N」、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、固形分 30 質量%キシレン溶液
	トラロピリル	Janssen PMP 社製、「Econeal technical」 化学名: 4-ブromo-2-(4-クロロフェニル)-5-(トリフルオロメチル)-1H-ピロール-3-カルボニトリル
(D) 顔料	赤色酸化鉄	森下弁柄工業(株)製、「弁柄 No.404」
	硫酸カルシウム	サンエス石膏(株)製、「AS 石膏」
	硫酸バリウム	堺化学工業(株)製、「沈降性バリウム 100」
	タルク	竹原化学工業(株)製、「TTK タルク」
	酸化チタン	堺化学工業(株)社製、「TITONE A-110」(アナターズ型酸化チタン)
(E) モノカルボン 酸化合物	バーサチック酸	ジャパンエポキシレジン(株)製、「Versatic10」、ネオデカン酸
	ロジン	WW ロジン(中国産)
(F) 消泡剤	BYK-066N	ビックケミー・ジャパン(株)製、「BYK-066N」、シリコーン系消泡剤、(固形分 0.7 質量%)
(G) 溶剤	キシレン	—
	PGM	プロピレングリコールモノメチルエーテル
(H) タレ止め剤・ 沈降防止剤	脂肪酸アמידワックス	楠本化成(株)製、「ディスパロン 6900-20X」(固形分 20 質量%)
	酸化ポリエチレンワックス	伊藤製油(株)製、「A-S-A D-120」(固形分 20 質量%)

[0157] 表2に記載されている実施例および比較例の評価試験の結果を対比することにより、例えば次のようなことがいえる。(1) 酸化亜鉛を含まない防汚塗料組成物(比較例2)と比較した場合、比表面積が所定の条件を満たさない酸化亜鉛を添加した防汚塗料組成物(比較例1)は、明暗研掃膜厚比の上昇は小さく、静置防汚性および動的防汚性どちらも十分には改善しない。こ

れに対して比表面積が所定の条件を満たす酸化亜鉛を添加した防汚塗料組成物（実施例 1、2）は、明暗研掃膜厚比が大きく上昇し、静置防汚性および動的防汚性どちらも飛躍的に改善された。加水分解性共重合体を変更した場合（実施例 3）、体質顔料（硫酸バリウム）の含有量を増加させた場合（実施例 4）、防汚剤（C）を添加した場合（実施例 5～7）でも、明暗研掃膜厚比が大きく、静置防汚性および動的防汚性どちらも優れたものとすることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属エステル基を含有する加水分解性重合体（A）および比表面積が $5 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化亜鉛（B）を含有する、水中用防汚塗料組成物。
- [請求項2] 前記酸化亜鉛（B）の含有量が、前記加水分解性重合体（A）の固形分100質量%に対して50～150質量%である、請求項1に記載の水中用防汚塗料組成物。
- [請求項3] さらに、防汚剤（C）を含有する、請求項1または2に記載の水中用防汚塗料組成物。
- [請求項4] さらに、モノカルボン酸化合物（E）及び／又はその金属エステルを含有する、請求項1または2に記載の水中用防汚塗料組成物。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の水中用防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。
- [請求項6] 基材と、請求項5に記載の防汚塗膜とを有する、防汚塗膜付き基材。
- [請求項7] 請求項1または2に記載の水中用防汚塗料組成物を基材に塗布または含浸し、塗付体または含浸体を得る工程（1）、および前記塗布体または含浸体を乾燥する工程（2）を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。
- [請求項8] 前記基材が船舶の船底部であり、前記工程（1）において、同一の組成の前記水中用防汚塗料組成物を、日照を受けやすい部分に多く塗布し、日照を受けにくい部分に少なく塗布して、前記工程（2）の後に形成される防汚塗膜の膜厚に傾斜をつける、請求項7に記載の防汚塗膜付き基材の製造方法。
- [請求項9] 金属エステル基を含有する加水分解性重合体および酸化亜鉛を含有する防汚塗膜であって、下記の方法で測定される明暗研掃膜厚比が1.5以上である防汚塗膜。
(明暗研掃膜厚比)

防汚塗膜が形成された試験板を回転ドラムの表面に固定し、屋内に置かれた、一定速度で換水される海水で満たされた水槽中の、透過した日光が当たる位置（明所）と、日光が遮蔽された位置（暗所）にてそれぞれ3ヶ月間、表面が10ノットとなる速度で回転ドラムを回転させたとき、暗所の塗膜消耗度（開始時の膜厚－3ヶ月後の膜厚）に対する、明所の塗膜消耗度の比率。

[請求項10] 基材と、請求項9に記載の防汚塗膜とを有する、防汚塗膜付き基材
。