

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3874486号
(P3874486)

(45) 発行日 平成19年1月31日(2007. 1. 31)

(24) 登録日 平成18年11月2日(2006. 11. 2)

(51) Int. Cl.	F I
CO9D 5/16 (2006.01)	CO9D 5/16
CO9D 7/12 (2006.01)	CO9D 7/12
CO9D 143/04 (2006.01)	CO9D 143/04
CO9D 193/04 (2006.01)	CO9D 193/04

請求項の数 1 (全 34 頁)

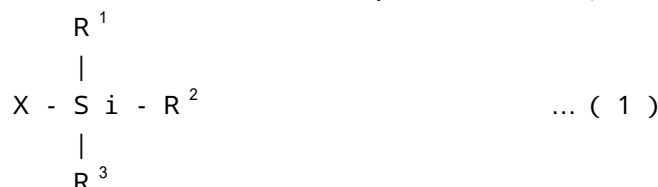
(21) 出願番号	特願平9-98856	(73) 特許権者	599076424
(22) 出願日	平成9年4月16日(1997. 4. 16)		B A S F コーティングスジャパン株式会社
(65) 公開番号	特開平10-30071		神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296番地
(43) 公開日	平成10年2月3日(1998. 2. 3)	(73) 特許権者	000227342
審査請求日	平成12年7月5日(2000. 7. 5)		日東化成株式会社
審査番号	不服2002-23396(P2002-23396/J1)		大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号
審査請求日	平成14年12月5日(2002. 12. 5)	(74) 代理人	100079153
(31) 優先権主張番号	特願平8-95028		弁理士 祢▲ぎ▼元 邦夫
(32) 優先日	平成8年4月17日(1996. 4. 17)	(72) 発明者	伊藤 雅康
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296 日本油脂株式会社 戸塚工場内
		(72) 発明者	福田 茂男
			神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296 日本油脂株式会社 戸塚工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A) トールロジン、ガムロジン、ウッドロジン、水添ロジン、重合ロジン、ジンクロジネート、カルシウムロジネート、銅パーロジネート、マグネシウムロジネートの中から選ばれるロジン系化合物の1種または2種以上と、B) つぎの一般式；



(式中、 $R^1 \sim R^3$ はいずれもイソプロピル基である。X はアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、マレイノイルオキシ基、フマロイルオキシ基、イタコノイルオキシ基またはシトラコノイルオキシ基である。)

で表される単量体Mの1種または2種以上の重合体、および/または、上記単量体Mの1種または2種以上と上記単量体M以外の重合性単量体(ただし、不飽和カルボン酸および不飽和酸無水物を除く)の1種または2種以上との重合体からなる有機シリルエステル基含有重合体と、C) 防汚剤とを、必須成分として含有し、かつ上記A成分のロジン系化合物と上記B成分の有機シリルエステル基含有重合体との固形分比率が重量比で5/95 ~ 88/12であることを特徴とする塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、海中の物体表面に生物が付着するのを防止するための塗料組成物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【 従来の技術 】

海水中に浸漬されている船底、ブイ、魚網（定置網、養殖養魚網など）水中汚濁防止膜、冷却のための各種給排水管など、海中物体の表面には、フジツボ、イガイ、セルプラ、藻類などの付着によつて種々の支障が起こる。それらの生物による汚損を防止するため、海中物体の表面に生物が付着するのを防止する塗料が塗布されることはよく知られている。現在、海洋生物の付着を防止する塗料に用いられる樹脂は、加水分解型ポリマ系とロジン系とに大別される。

10

【 0 0 0 3 】

加水分解型ポリマ系で最も代表的なものとしては、有機錫ポリマが挙げられる。有機錫ポリマからなる塗料は、ポリマに結合している有機錫基が海水中で加水分解することで塗膜が消耗し、塗膜表面の活性を維持する。また、加水分解した有機錫化合物も防汚剤として機能するため、海洋生物の付着を長期にわたつて防ぐことができる。しかし、有機錫化合物は環境中での蓄積性が高く、環境汚染の懸念から使用が規制されている。この有機錫ポリマに代わる加水分解型ポリマとしては、特公平 5 - 3 2 4 3 3 号公報、特開昭 6 3 - 2 1 5 7 8 0 号公報、特開平 7 - 1 0 2 1 9 3 号公報などに開示されるような有機シリル基含有ポリマが数多く提案されている。

20

【 0 0 0 4 】

また、ロジン系塗料は、ロジンがアルカリ溶液に対し微溶解性を持ち、弱アルカリ性である海水（pH 7 . 8 ~ 8 . 2）に溶解するため（pH = 8 . 1 の海水に $8 . 6 \times 10^{-5}$ モル / リットル）、防汚剤を効果的に海水中に徐放することができる。ロジンはこの海水に対する微溶解性のため、広く海洋生物付着防止塗料に用いられ、多くの出版物にもその使用方法が記載されている。たとえば、「色材工学ハンドブック」（第 8 2 1 頁 ~ : 色材協会編集）、「船舶の塗装と塗料」（第 7 0 頁 ~ : 中尾 学著、船舶技術協会）などが挙げられる。

【 0 0 0 5 】

しかし、ロジンはそれ単体では物性的に脆弱である（分子量が低いため塗膜形成性能が著しく低い）ため、それを補うために、他の合成樹脂などをブレンドする必要がある。この脆弱さを補うために、ロジンとの相溶性の良いポリマを用いなければならない。相溶性が悪ければロジンとポリマとで分離を起こし、ロジンの凝集部分で物理的脆弱さを発現してしまう。

30

【 0 0 0 6 】

ロジンと他のポリマをブレンドすることについては、特開昭 5 0 - 1 3 5 1 2 5 号公報に提案されており、また、ブレンドするポリマに相溶性の良好なものをを用いると、塗膜の消耗性（自己研磨性）が制御し易いという点については、特開昭 6 0 - 2 8 4 5 6 号公報に報告されている。

40

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、ロジンと相溶性の良いポリマをブレンドした場合でも、初期の塗膜物性は良好であるが、長期間浸漬後、塗膜消耗性の低下、塗膜物性的欠陥の発生、海洋生物付着防止効果の低下という不具合が発生することが判明した。また、とくに船舶においては一定期間（約 1 年 ~ 3 年）就航後に旧塗膜に新たな塗料をリコートするため、旧塗膜にはリコト性が要求されるが、このリコト性に欠陥があることが判明した。

【 0 0 0 8 】

これらの不具合ないしは欠陥は、ロジンと相溶性の良いポリマ自身の海水に対する溶解性がロジンと比較して低いか、あるいは溶解性がほとんどないため、塗膜表面でロジンと

50

ともに防汚剤が先行して溶解（抽出）した膜として、いわゆる表面残さ層が形成されることに起因している。

【0009】

ブレンドポリマは、ロジンの物理的脆弱さを補うものであるため、ロジンより塗膜形成性能のすぐれた、つまりロジンより分子量の高いポリマが要求される。この分子量の差のためロジンとブレンドポリマ間で溶解性に差が生じる。浸漬によりこの残さ層は増大していくため、塗膜消耗性の低下、残さ層内での内部凝集力による塗膜物性的欠陥の発生、これらにより引き起こされる海洋生物付着防止効果の低下、リコト性の低下が起こる。

【0010】

このように、ロジンは海水に対し微溶解性という海洋生物付着防止塗料として非常に適した性能を有しているにもかかわらず、その性能を長期に活かす塗料組成物はこれまで存在しなかつたのである。

【0011】

また、有機錫ポリマに代わる加水分解型ポリマで、特公平5-32433号公報や特開昭63-215780号公報に開示される有機シリル基を加水分解基として有するポリマは、塗膜が溶解しない、海水に浸漬した場合に塗膜が脱落し海洋生物付着防止塗料としての適性を持たないなどの欠陥がある。

【0012】

そこで、本発明者らは、特開平7-102193号公報において、有機シリル基とともに、アルコキシまたはアリロキシポリエチレングリコール基を有する特定のポリマによれば、上記の欠陥を解消できることを見い出した。しかし、その後の研究で、上記特定のポリマによつても、長期間海水中に浸漬後の性能、とくにリコト性に不具合があり、また艀装期間に要求される艀装期間対応海洋生物付着防止性能に不具合があることが判明した。

【0013】

上記の艀装期間とは、船舶建造時に、ドック内で船舶外板を建造したのち、ドック外の海洋に船体を浮かべて、船舶内装部を建造する期間のことであり、通常3ヶ月程度である。この期間、船体は停泊状態で造船所周辺の海洋（外洋とは異なり、生物汚損の激しい海域である）にさらされるため、通常とは異なる、より高度な海洋生物付着防止性能である艀装期間対応海洋生物付着防止性能が必要とされるのである。

【0014】

艀装終了後、船舶はそのまま就航するか、再度ドックに入渠し、仕上げ後、就航する。艀装期間に生物付着が起こると、就航開始時から燃費効率の低下が起こることになるため、このような状態では就航できない。また、再度ドックに入渠した場合でも、就航する前から付着生物の除去を行うということになり、これでは艀装期間中、海洋生物付着防止塗料としての役目を全く果たせない、つまり、海洋生物付着防止塗料を塗布しないのと同じということになる。

【0015】

本発明者らは、艀装期間対応海洋生物付着防止性能の評価法として、浸漬試験開始時期が生物汚損の最も激しい夏期となるように（海洋生物付着防止剤は浸漬直後より溶出するのではなく、一定期間後に溶出するため、浸漬開始直後が生物汚損の激しい時期であれば、生物が付着する可能性が高くなる）、本発明者らが通常採用している海洋生物付着防止性能評価海域である兵庫県相生湾よりもさらに生物汚損度合いの激しい三重県尾鷲湾において、1996年7月～9月の3ヶ月間、通常は海水面に垂直に浸漬を行うのに対し、太陽光の影響が大きくなるように水平に浸漬を行うという試験法を案出した。この試験法により、前記の特開平7-102193号公報に開示のポリマを評価した結果、艀装期間対応海洋生物付着防止性能に不具合があることが判明したのである。

【0016】

したがって、本発明は、長期浸漬後にも塗膜表面に残さ層の形成がないため、塗膜物性的

10

20

30

40

50

にクラック、剥離などの欠陥を生じず、塗膜消耗性が経時的に変化せず一定速度以上であり、海洋生物付着防止性能を長期にわたって発揮でき、またリコト性および艀装期間対応海洋生物付着防止性能が良好な塗料組成物の開発を目的としている。

【 0 0 1 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、以下の点に着目して、目的とする塗料組成物の開発を行つた。この塗料組成物の開発は、塗膜表面に残さ層を形成させないことでなし得ることができる。このためには、ロジンとの相溶性の良いポリマの海水に対する溶解性を、海水浸漬後に高めなければならない。このような機能の発現は、海水浸漬前後で化学変化を伴うポリマのみ可能である。化学変化を伴うポリマにより、海水浸漬前はロジン系樹脂と相溶性が良く、海水浸漬後は塗膜表面のみで親水性へと変化し良好な溶解速度を持たせることが可能となる。

10

【 0 0 1 8 】

本発明者らは、ブレンドポリマとして、カルボン酸を有機シリル基で保護したポリマに着目した。このポリマは、有機シリル基のもつ極性の低さから、極性の低いロジンとの相溶性が良く、かつ有機シリル基の持つ加水分解性のため海水浸漬後に化学変化を起こし、海水に対する溶解性が不溶から可溶へと大きく変化する。同様な加水分解性をもつ有機錫系ポリマは、上記のシリル系ポリマに比べて極性が高いため、ロジンとの相溶性が悪く、シリル系ポリマのような機能を発現させることはできない。極性の低さと海水中での加水分解性が、ロジンとブレンドするうえで非常に重要なのである。

20

【 0 0 1 9 】

これらの点について、鋭意検討を重ねた結果、ロジンやその誘導体などのロジン系化合物と、有機シリル基を加水分解点として持つ有機シリルエステル基含有重合体と、防汚剤を用いることにより、従来技術が持つていた問題点をみごと解決できることがわかつた。つまり、長期浸漬後にも、塗膜表面に残さ層の形成がないため、塗膜物性的にクラック、剥離などの欠陥を生じず、塗膜消耗性が経時的に変化せず一定速度以上であり、海洋生物付着防止性能が長期にわたって発揮でき、またリコト性および艀装期間対応海洋生物付着防止性能が良好なロジン系塗料組成物の開発に成功した。

【 0 0 2 0 】

すなわち、本発明は、A) トールロジン、ガムロジン、ウッドロジン、水添ロジン、重合ロジン、ジンクロジネート、カルシウムロジネート、銅ロジネート、マグネシウムロジネートの中から選ばれるロジン系化合物の1種または2種以上と、B) つぎの一般式；

30



(式中、 $R^1 \sim R^3$ はいずれもイソプロピル基である。Xはアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、マレインイルオキシ基、フマロイルオキシ基、イタコノイルオキシ基またはシトラコノイルオキシ基である。)

40

で表される単量体Mの1種または2種以上の重合体、および/または、上記単量体Mの1種または2種以上と上記単量体M以外の重合性単量体(ただし、不飽和カルボン酸および不飽和酸無水物を除く)の1種または2種以上との重合体からなる有機シリルエステル基含有重合体と、C) 防汚剤とを、必須成分として含有し、かつ上記A成分のロジン系化合物と上記B成分の有機シリルエステル基含有重合体との固形分比率が重量比で5 / 95 ~ 88 / 12であることを特徴とする塗料組成物に係るものである。

【 0 0 2 1 】

【発明の実施の形態】

本発明の塗料組成物において、必須成分として用いるA成分のロジン系化合物は、ロジン

50

、ロジン誘導体またはロジン金属塩である。たとえば、ロジンとしてはトルロジン、ガムロジン、ウッドロジンなどが、ロジン誘導体としては、水添ロジン、ロジンと無水マレイン酸を反応させたマレイン化ロジン、ホルミル化ロジン、重合ロジンなどが、ロジン金属塩としては、ジンクロジネート、カルシウムロジネート、カツパロジネート、マグネシウムロジネート、その他金属化合物とロジンとの反応物などが挙げられる。

【0022】

本発明では、このようなロジン系化合物の中から1種または2種以上を選択し使用するが、使用量は、このロジン系化合物とB成分の有機シリルエステル基含有重合体との固形分比率が重量比で通常1/99～99/1、好適には5/95～95/5となるようにするのがよい。A成分が過少では海洋生物付着防止効果、とくに艀装期間対応海洋生物付着防止効果を期待できず、過多となると塗膜形成能が低下し塗膜にクラック、剥離などの欠陥が生じやすく、効果的な海洋生物付着防止性能が得られにくい。

10

【0023】

本発明の塗料組成物において、必須成分として用いるB成分の有機シリルエステル基含有重合体は、前記の一般式(1)で表される単量体Mの1種または2種以上の重合体、および/または、上記単量体Mの1種または2種以上と上記単量体M以外の重合性単量体の1種または2種以上との重合体である。

【0024】

単量体Mは、一般式(1)にて表されるように、分子内に不飽和基(X)として、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、マレノイルオキシ基〔主にモノアルキル(炭素数1～6)エステルマレノイルオキシ基〕、フマロイルオキシ基〔主にモノアルキル(炭素数1～6)エステルフマロイルオキシ基〕、イタコノイルオキシ基〔主にモノアルキル(炭素数1～6)エステルイタコノイルオキシ基〕、またはシトラコノイルオキシ基〔主にモノアルキル(炭素数1～6)エステルシトラコノイルオキシ基〕を有するとともに、トリオルガノシリル基を有するものである。

20

【0025】

トリオルガノシリル基にはトリイソプロピルシリル基が用いられる。なお、必要により、トリイソプロピルシリル基以外のトリオルガノシリル基を有する単量体M'を共重合成分として用いてもよい。この単量体M'としては、前記の一般式(1)における3個のアルキル基またはアリル基(R¹～R³)が同一の基であつても異なる基であつてもよいが、そのうちの少なくともひとつの基が炭素数が3以上の基であるものが用いられる。具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどの炭素数が20以下の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロヘキシルや置換シクロヘキシルなどの環状アルキル基；アリル基や置換アリル基などがある。置換アリル基としては、ハロゲン、炭素数18程度までのアルキル基、アシル基、ニトロ基またはアミノ基などで置換されたアリル基などを挙げることができる。

30

【0026】

このような単量体Mのうち、分子内に(メタ)アクリロイルオキシ基を有するものとしては、トリ-*i*-プロピルシリル(メタ)アクリレートが挙げられる。また、分子内に(メタ)アクリロイルオキシ基を有する前記の単量体M'としては、トリ-*n*-プロピルシリル(メタ)アクリレート、トリ-*n*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリ-*i*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリ-*s*-ブチルシリル(メタ)アクリレート、トリ-*n*-アミルシリル(メタ)アクリレート、トリ-*n*-ヘキシルシリル(メタ)アクリレート、トリ-*n*-オクチルシリル(メタ)アクリレート、トリ-*n*-ドデシルシリル(メタ)アクリレート、トリフェニルシリル(メタ)アクリレート、トリ-*p*-メチルフェニルシリル(メタ)アクリレート、トリベンジルシリル(メタ)アクリレートなどがある。

40

【0027】

また、分子内に(メタ)アクリロイルオキシ基を有する前記の単量体M'の他の例として、*n*-ブチルジメチルシリル(メタ)アクリレート、ジ-*i*-プロピル-*n*-ブチルシ

50

リル(メタ)アクリレート、n-オクチルジ-n-ブチルシリル(メタ)アクリレート、ジ-i-プロピルステアリルシリル(メタ)アクリレート、ジシクロヘキシルフェニルシリル(メタ)アクリレート、t-ブチルジフェニルシリル(メタ)アクリレート、ラウリルジフェニルシリル(メタ)アクリレート、t-ブチル-m-ニトロフェニルメチルシリル(メタ)アクリレートなども挙げられる。

【0028】

さらに、分子内にマレイノイルオキシ基を有する単量体Mとしては、トリイソプロピルシリルイソアミルマレートが挙げられる。また、分子内にマレイノイルオキシ基を有する前記の単量体M'としては、トリ-n-プロピルシリル-n-プロピルマレート、トリ-n-ブチルシリル-n-ブチルマレート、トリ-n-アミルシリル-n-アミルマレート、トリ-n-ヘキシルオクチルシリルマレート、トリ-n-オクチルシリルドデシルマレート、トリ-n-ドデシルシリルメチルマレート、トリフェニルシリルメチルマレート、トリ-p-トリルシリルエチルマレート、トリイソブチルシリルフェニルマレート、t-ブチルジメチルシリルメチルマレート、t-ブチルジフェニルシリルメチルマレート、n-オクチルジ-n-ブチルシリルメチルマレートなどが挙げられる。

10

【0029】

また、分子内にフマロイルオキシ基を有する単量体Mとしては、トリイソプロピルシリルメチルフマレートが挙げられる。また、分子内にフマロイルオキシ基を有する前記の単量体M'としては、トリ-n-プロピルシリル-n-プロピルフマレート、トリ-n-ブチルシリル-n-ブチルフマレート、トリ-n-アミルシリル-n-アミルフマレート、トリ-n-ヘキシルシリル-n-ヘキシルフマレート、トリ-n-オクチルシリルドデシルフマレート、トリ-n-ドデシルシリルメチルフマレート、トリフェニルシリルメチルフマレート、トリ-p-メチルフエニルシリルメチルフマレート、トリイソブチルシリルメチルフマレート、トリ-2-クロロイソプロピルシリルメチルフマレート、トリ-t-ブチルシリルメチルフマレート、n-ブチルジメチルシリルメチルフマレート、n-オクチルジ-n-ブチルシリルメチルフマレートなどが挙げられる。

20

【0030】

また、分子内にイタコノイルオキシ基を有する単量体Mとしては、トリイソプロピルシリルメチルイタコネートが挙げられる。また、分子内にイタコノイルオキシ基を有する前記の単量体M'としては、トリ-n-プロピルシリル-n-プロピルイタコネート、トリ-n-ブチルシリル-n-ブチルイタコネート、トリ-n-アミルシリル-n-アミルイタコネート、トリ-n-ヘキシルシリル-n-ヘキシルイタコネート、トリ-n-オクチルシリルドデシルイタコネート、トリ-n-ドデシルシリルメチルイタコネート、トリフェニルシリルメチルイタコネート、トリ-p-フルオロフェニルシリルメチルイタコネート、トリイソブチルシリルメチルイタコネート、トリ-2-シアノイソプロピルシリルメチルイタコネート、トリ-t-ブチルシリルメチルイタコネート、n-ブチルジメチルシリルメチルイタコネート、n-オクチルジ-n-ブチルシリルメチルイタコネートなどが挙げられる。

30

【0031】

さらに、分子内にシトラコノイルオキシ基を有する単量体Mとしては、トリイソプロピルシリルメチルシトラコネートが挙げられる。また、分子内にシトラコノイルオキシ基を有する前記の単量体M'としては、トリ-n-プロピルシリル-n-プロピルシトラコネート、トリ-n-ブチルシリル-n-ブチルシトラコネート、トリ-n-アミルシリル-n-アミルシトラコネート、トリ-n-ヘキシルシリル-n-ヘキシルシトラコネート、トリ-n-オクチルシリルドデシルシトラコネート、トリ-n-ドデシルシリルメチルシトラコネート、トリフェニルシリルメチルシトラコネート、トリ-p-ヒドロキシフェニルシリルメチルシトラコネート、トリイソブチルシリルメチルシトラコネート、トリ-2-プロモイソプロピルシリルメチルシトラコネート、トリ-t-ブチルシリルメチルシトラコネート、n-ブチルジメチルシリルメチルシトラコネート、n-オクチルジ-n-ブチルシリルメチルシトラコネートなどが挙げられる。

40

50

【 0 0 3 2 】

単量体 M 以外の重合性単量体は、上記の単量体 M と共重合可能な他の単量体であって、かつ不飽和カルボン酸および不飽和酸無水物を除く単量体であり、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - ブチル、アクリル酸 t - ブチル、アクリル酸 s - ブチル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸 2 - メトキシエチル、アクリル酸 2 - エトキシエチルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 n - ブチル、メタクリル酸 t - ブチル、メタクリル酸 s - ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 2 - メトキシエチル、メタクリル酸 2 - エトキシエチルなどのメタクリル酸エステル類などが挙げられる。

10

【 0 0 3 3 】

重合性単量体の他の例として、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ベオバ 9 およびベオバ 1 0 (昭和シエル科学 (株) 製の商品名) などのビニルエステル類、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ - n - プロピル、マレイン酸ジ - i - プロピル、マレイン酸ジ - 2 - メトキシエチルなどのマレイン酸エステル類、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ - n - プロピル、フマル酸ジ - i - プロピル、フマル酸ジ - 2 - メトキシエチルなどのフマル酸エステル類、クロトン酸エステル類、イタコン酸エステル類、シトラコン酸エステル類、スチレン、ビニルトルエン、 α - メチルスチレン、アクリロニトリルなども挙げられる。

20

【 0 0 3 4 】

B 成分の有機シリルエステル基含有重合体において、一般式 (1) にて表される単量体 M とこれ以外の重合性単量体の使用割合は、塗料組成物の使用目的に応じて適宜設定できるが、一般には、単量体 M が 1 ~ 1 0 0 重量 %、これ以外の重合性単量体が 9 9 ~ 0 重量 % となるようにするのがよい。

【 0 0 3 5 】

B 成分の有機シリルエステル基含有重合体は、このような単量体混合物を、重合触媒の存在下、常法に準じて溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合などの各種方法で重合させることにより、得ることができる。この B 成分の有機シリルエステル基含有重合体を塗料用とする際には、有機溶剤に希釈して適当な粘度の重合体溶液とするのが好ましく、そのためには、溶液重合法または塊状重合法を採用するのが望ましい。

30

【 0 0 3 6 】

上記の重合触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル、トリフニエルメチルアゾベンゼンなどのアゾ化合物、ベンゾイルペルオキシド、ジ - t - ブチルペルオキシド、t - ブチルペルオキシベンゾエーテル、t - ブチルペルオキシイソプロピルカーボネートなどの過酸化化合物が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

また、上記の有機溶剤としては、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルコール系溶剤、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤などが挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上が用いられる。

40

【 0 0 3 8 】

このようにして得られる B 成分の有機シリルエステル基含有重合体は、分子量が重量平均で 1 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 の範囲にあるのが望ましい。分子量が低すぎると、正常な塗膜の形成が難しい。また高すぎると、塗料組成物の粘度が高くなるため、シンナーで希釈しなければならず、1 回の塗装で薄い塗膜しか得られないので、より多くの塗装回数を要するという不具合が出てくる。また、この B 成分の重合体溶液の粘度は、2 5 秒で 1 5

50

0 ポイズ以下であるのが好都合であり、そのためには、重合体溶液の固型分は 5 ~ 90 重量%、好ましくは 15 ~ 85 重量%の範囲となるようにするのがよい。

【0039】

本発明の塗料組成物において、必須成分の他のひとつとして用いる成分は、防汚剤であり、これには従来公知のものが広く含まれる。大別すれば、無機化合物と金属を含む有機化合物および金属を含まない有機化合物がある。このうち、無機化合物としては、たとえば、亜酸化銅、銅粉、チオシアン酸第一銅、炭酸銅、塩化銅、硫酸銅などの銅化合物、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、硫酸ニッケル、銅 - ニッケル合金などが挙げられる。

【0040】

金属を含む有機化合物としては、たとえば、有機銅系化合物、有機ニッケル系化合物および有機亜鉛系化合物などがあり、その他マンネブ、マンセブ、プロピネブなども使用できる。有機銅系化合物としては、オキシ銅、ノニルフエノールスルホン酸銅、カツパビス(エチレンジアミン) - ビス(ドデシルベンゼンスルホン酸)、酢酸銅、ナフテン酸銅、ビス(ペンタクロロフェノール酸)銅、銅ピリチオンなどが、有機ニッケル系化合物としては、酢酸ニッケル、ジメチルジチオカルバミン酸ニッケルなどが、有機亜鉛系化合物としては、酢酸亜鉛、カルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジンクピリチオン、エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛などが、それぞれ挙げられる。

【0041】

金属を含まない有機化合物としては、たとえば、N - トリハロメチルチオフタルイミド、ジチオカルバミン酸、N - アリールマレイミド、3 - 置換アミノ - 1, 3 - チアゾリジン - 2, 4 - ジオン、ジチオシアノ系化合物、トリアジン系化合物およびその他のものがある。

【0042】

N - トリハロメチルチオフタルイミドとしては、N - トリクロロメチルチオフタルイミド、N - フルオロジクロロメチルチオフタルイミドなどが、ジチオカルバミン酸としては、ビス(ジメチルチオカルバモイル)ジスルフィド、N - メチルジチオカルバミン酸アンモニウム、エチレンビス(ジチオカルバミン酸)アンモニウム、ミルネブなどが、それぞれ挙げられる。

【0043】

N - アリールマレイミドとしては、N - (2, 4, 6 - トリクロロフェニル)マレイミド、N - 4 - トリルマレイミド、N - 3 - クロロフェニルマレイミド、N - (4 - n - ブチルフエニル)マレイミド、N - (アニリノフェニル)マレイミド、N - (2, 3 - キシリル)マレイミドなどが、挙げられる。

【0044】

3 - 置換アミノ - 1, 3 - チアゾリジン - 2, 4 - ジオンとしては、3 - ベンジリデンアミノ - 1, 3 - チアゾリジン - 2, 4 - ジオン、3 - (4 - メチルベンジリデンアミノ) - 1, 3 - チアゾリジン - 2, 4 - ジオン、3 - (2 - ヒドロキシベンジリデンアミノ) - 1, 3 - チアゾリジン - 2, 4 - ジオン、3 - (4 - ジメチルアミノベンジリデンアミノ) - 1, 3 - チアゾリジン - 2, 4 - ジオン、3 - (2, 4 - ジクロロベンジリデンアミノ) - 1, 3 - チアゾリジン - 2, 4 - ジオンなどが挙げられる。

【0045】

ジチオシアノ系化合物としては、ジチオシアノメタン、ジチオシアノエタン、2, 5 - ジチオシアノチオフェンなどが、トリアジン系化合物としては、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 - トリアジンなどが、それぞれ挙げられる。

【0046】

その他の金属を含まない有機化合物としては、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 - N' - ジクロロフェニル尿素、4, 5 - ジクロロ - 2 - n - オクチル - イソアゾリン - 3 - オン、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、テトラメチルチウラムジスルフィド、3 - ヨ

10

20

30

40

50

ド - 2 - プロピニルブチルカルバメート、2 - (メトキシカルボニルアミノ)ベンズイミダゾール、2, 3, 5, 6 - テトラクロロ - 4 - (メチルスルホニル)ピリジン、ジヨドメチルパラトリルスルホン、フェニル(ビスピリジン)ビスマスジクロライド、2 - (4 - チアゾリル)ベンズイミダゾール、トリフェニルボロンピリジンなどが挙げられる。

【0047】

本発明においては、このような各種の防汚剤の中から、1種または2種以上を選択し使用するが、使用量としては、塗料固形分中、防汚剤の割合が通常0.1～80重量%、好ましくは1～60重量%となるようにするのがよい。防汚剤が過少では防汚効果を期待できず、過多となると形成される塗膜にクラック、剥離などの欠陥が生じやすく、効果的な防汚性が得られにくい。

10

【0048】

このように構成される本発明の塗料組成物には、弁柄、酸化亜鉛、タルクなどの顔料や染料などの着色剤、水結合剤、塗料で常用されているタレ止め剤、塩素化パラフィン、ジオクチルフタレート、トリクレジルフオスフェートなどの可塑剤、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物などの紫外線吸収剤、色分かれ防止剤、沈降防止剤、消泡剤、シラノール、ポリシロキサン、アルコキシシランなどの種々の添加剤を適宜配合することができる。

【0049】

本発明の塗料組成物を用いて、海水に浸漬される物体の表面に防汚塗膜を形成するには、上記物体の表面に適宜の手段で塗布したのち、常温下ないし加熱下で溶剤を揮散除去すればよく、この方法により上記物体表面に乾燥塗膜を容易に形成することができる。

20

【0050】

【実施例】

つぎに、本発明を製造例、実施例および比較例によつて具体的に説明する。なお、例中の部は重量部であり、分子量はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)によるポリスチレン換算重量平均分子量である。また、製造例で用いた単量体 $M_1 \sim M_9$ は、前記の一般式(1)で示される単量体Mであり、一般式(1)中の $R^1 \sim R^3$ およびXは、表1に示すとおりである。

【0051】

【表1】

30

表 1

	一般式 (1) 中の有機基			
	R ¹	R ²	R ³	X
単量体M ₁	CH ₃	CH ₃	t-C ₄ H ₉	CH ₂ =CHCOO
単量体M ₂	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₂ =CHCOO
単量体M ₃	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₂ =C(CH ₃)COO
単量体M ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	CH ₂ =C(CH ₃)COO
単量体M ₅	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	CH ₂ =C(CH ₃)COO
単量体M ₆	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₃ H ₇	i-C ₅ H ₁₁ OOCCH=CHCOO (マレイノイルオキシ基)
単量体M ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	t-C ₄ H ₉	CH ₃ OOCCH=CHCOO (フマロイルオキシ基)
単量体M ₈	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	CH ₂ =C(CH ₂ COO-n-C ₅ H ₁₁)COO (イタコノイルオキシ基)
単量体M ₉	n-C ₂₀ H ₄₁	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	m-Cl -C ₆ H ₄	n-C ₆ H ₁₃ OOC(CCH ₃)=CHCOO (シトラコノイルオキシ基)

【 0 0 5 2 】

製造例 1 ~ 4

攪拌機付きのフラスコに、表 2 の配合に準じて溶剤 a を仕込み、所定の反応温度に昇温させ、攪拌しながら単量体 M、その他の単量体および重合触媒 a の混合液をフラスコの中へ 3 時間で滴下し、滴下終了後、同温度で 30 分間保持した。ついで、溶剤 b と重合触媒 b との混合物を 20 分間で滴下し、さらに同温度で 2 時間攪拌を続けて重合反応を完結させた。最後に、希釈溶剤を加えて希釈し、各重合体溶液 S₁ ~ S₄ を得た。

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

50

製造例 5 ~ 8

耐熱耐圧の容器中に、表 3 の配合に準じて単量体 M、その他の単量体および重合触媒を仕込み、完全に密封して振蕩しながら所定の反応温度に昇温させ、同温度で 8 時間振蕩を続けて反応を完結させた。つぎに、希釈溶剤を加えて 1 時間振蕩して溶解し、各重合体溶液 $S_5 \sim S_8$ を得た。

【 0 0 5 4 】

製造例 9 ~ 1 6

攪拌機付きのフラスコに、表 4 , 表 5 の配合に準じて溶剤、単量体 M、その他の単量体および重合触媒を仕込み、攪拌しながら所定の反応温度に昇温させ、同温度で 6 時間攪拌を続けて反応を完結させた。つぎに、希釈溶剤で希釈して、各重合体溶液 $S_9 \sim S_{16}$ を得た。

10

【 0 0 5 5 】

なお、表 2 ~ 5 中、「ペオバ 9」、「ペオバ 1 0」〔昭和シエル科学（株）製の商品名〕は、いずれもビニルエステル系単量体であり、また「パ ブチル I」〔日本油脂（株）製の商品名〕は、有機過酸化物である。

【 0 0 5 6 】

【表 2】

表 2

			製 造 例			
			1	2	3	4
配 合 組 成 (部)	溶剤 a	キシレン 酢酸ブチル	4 0 —	4 0 1 0	— 4 0	3 0 —
	単量体 M	単量体 M ₁	5 0	—	—	—
		〃 M ₂	—	3 0	—	—
		〃 M ₃	—	—	5 0	—
		〃 M ₄	—	—	—	1 0
		〃 M ₅	—	—	—	—
		〃 M ₆	—	—	—	—
		〃 M ₇	—	—	—	—
		〃 M ₈	—	—	—	—
		〃 M ₉	—	—	—	—
	その他の 単量体	メタクリル酸メチル	—	7 0	4 0	—
		メタクリル酸 n-ブチル	3 0	—	—	—
		メタクリル酸 2-メトキシエチル	—	—	—	5
		アクリル酸 n-ブチル	—	—	—	5
		アクリル酸 2-エチルヘキシル	1 0	—	—	—
		アクリル酸 2-メトキシエチル	—	—	—	—
		アクリル酸	—	—	—	—
		酢酸ビニル	—	—	—	3 0
		プロピオン酸ビニル	—	—	—	—
		安息香酸ビニル	—	—	—	—
		ベオバ 9	—	—	—	1 0
		ベオバ 1 0	—	—	—	—
		ジメチルマレート	—	—	—	1 0
		ジ 2-メトキシエチルマレート	—	—	—	—
		スチレン	—	—	—	3 0
		α-メチルスチレン	1 0	—	1 0	—
	重合触媒 a	アビスイソプロピル パーブチル I	— 2	— 1	— 2	5 —
	溶剤 b	キシレン	1 0	1 0	1 0	1 0
	重合触媒 b	アビスイソプロピル パーブチル I	— 1	— 1	— 1	1 —
	希釈溶剤	キシレン 酢酸ブチル	4 7 —	3 8 —	1 6 3 1	5 4 —
反 応 温 度 (°C)			140	135	126	8 0
固 型 分 濃 度 (重量%)			5 0	5 0	5 0	5 0
重合体の分子量 (×1000)			3 5	4 2	9 6	4 0
重 合 体 溶 液 の 記 号			S ₁	S ₂	S ₃	S ₄

【 0 0 5 7 】

【 表 3 】

10

20

30

40

表 3

			製 造 例			
			5	6	7	8
配 合 組 成 (部)	単量体M	単量体M ₁	—	—	—	—
		" M ₂	—	—	—	6 0
		" M ₃	—	—	—	—
		" M ₄	—	—	—	—
		" M ₅	8 0	—	—	—
		" M ₆	—	5 0	—	—
		" M ₇	—	—	2 0	—
		" M ₈	—	—	—	5
		" M ₉	—	—	—	—
	その他の 単量体	メタクリル酸メチル	1 5	—	1 0	2 5
		メタクリル酸n-ブチル	—	—	—	—
		メタクリル酸2-メトキシエチル	—	—	—	—
		アクリル酸n-ブチル	—	—	—	—
		アクリル酸2-エチルヘキシル	5	—	—	—
		アクリル酸2-メトキシエチル	—	—	5 0	1 0
		アクリル酸	—	—	—	—
		酢酸ビニル	—	1 0	—	—
		プロピオン酸ビニル	—	5	—	—
		安息香酸ビニル	—	—	2 0	—
		ベオバ 9	—	—	—	—
		ベオバ 1 0	—	5	—	—
		ジメチルマレート	—	2 0	—	—
		ジ2-メトキシエチルマレート	—	—	—	—
		スチレン	—	—	—	—
		α-メチルスチレン	—	1 0	—	—
	重合触媒	アゾビスイソブチロニトリル パーブチル I	— 2	— 2	2 —	2 —
	希釈溶剤	キシレン 酢酸ブチル	9 8 —	7 0 2 8	9 8 —	6 3 3 5
反 応 温 度 (°C)			120	120	8 0	8 0
固 型 分 濃 度 (重量%)			5 0	5 0	5 0	5 0
重合体の分子量 (×1 0 0 0)			3 2	1 5	8	6
重 合 体 溶 液 の 記 号			S ₅	S ₆	S ₇	S ₈

【 0 0 5 8 】

【 表 4 】

表 4

			製 造 例			
			9	10	11	12
配 合 組 成 (部)	溶剤	キシレン 酢酸ブチル	44 —	50 —	25 10	40 —
	単量体M	単量体M ₁	—	1	—	—
		" M ₂	—	—	100	—
		" M ₃	—	—	—	20
		" M ₄	—	—	—	—
		" M ₅	—	—	—	—
		" M ₆	—	—	—	—
		" M ₇	—	—	—	—
		" M ₈	50 5	—	—	30 —
	その他の 単量体	メタクリル酸メチル	—	—	—	—
		メタクリル酸n-ブチル	—	30	—	—
		メタクリル酸2-メトキシエチル	—	—	—	—
		アクリル酸n-ブチル	20	—	—	—
		アクリル酸2-エチルヘキシル	—	—	—	—
		アクリル酸2-メトキシエチル	—	—	—	—
		アクリル酸	—	—	—	—
		酢酸ビニル	—	40	—	—
		プロピオン酸ビニル	—	—	—	—
		安息香酸ビニル	—	—	—	30
		ベオバ9	10	—	—	—
		ベオバ10	15	—	—	—
		ジメチルマレート	—	—	—	—
		ジ2-メトキシエチルマレート	—	—	—	20
		スチレン	—	10	—	—
		α-メチルスチレン	—	19	—	—
	重合触媒	アゾビスイソブチロニトリル パーブチル I	— 1	— 2	— 1	— 2
	希釈溶剤	キシレン 酢酸ブチル	55 —	36 12	64 —	48 10
反応温度 (°C)			120	110	135	140
型分子濃度 (重量%)			50	50	50	50
重合体の分子量 (×1000)			125	11	21	40
重合体溶液の記号			S ₉	S ₁₀	S ₁₁	S ₁₂

【 0 0 5 9 】

【 表 5 】

表 5

			製 造 例			
			1 3	1 4	1 5	1 6
配 合 組 成 (部)	溶剤	キシレン 酢酸ブチル	4 4 —	3 0 1 0	3 5 —	4 0 —
	単量体M	単量体M ₁	—	—	5	—
		” M ₂	5	—	1 0	—
		” M ₃	—	—	—	1 0
		” M ₄	—	2 5	1 0	—
		” M ₅	5	—	—	—
		” M ₆	—	—	—	5 0
		” M ₇	—	2 5	—	—
		” M ₈	—	—	—	1 0
		” M ₉	—	—	—	5
	その他の 単量体	メタクリル酸メチル	5 0	—	2 5	—
		メタクリル酸n-ブチル	5	—	—	—
		メタクリル酸2-メトキシエチル	5	—	1 9	—
		アクリル酸n-ブチル	—	2 0	3 0	—
		アクリル酸2-エチルヘキシル	1 0	—	—	—
		アクリル酸2-メトキシエチル	2 0	—	—	5
		アクリル酸	—	—	1	—
		酢酸ビニル	—	—	—	—
		プロピオン酸ビニル	—	3 0	—	—
		安息香酸ビニル	—	—	—	—
		ベオバ 9	—	—	—	1 0
		ベオバ 1 0	—	—	—	—
		ジメチルマレート	—	—	—	—
		ジ2-メトキシエチルマレート	—	—	—	—
		スチレン	—	—	—	1 0
		α-メチルスチレン	—	—	—	—
	重合触媒	アビスイソノトリル パーブチル I	— 5	— 5	0.5 —	2 —
	希釈溶剤	キシレン 酢酸ブチル	5 1 —	5 5 —	5 2 12.5	5 8 —
反応温度 (°C)			120	143	7 0	8 0
反応型分子濃度 (重量%)			5 0	5 0	5 0	5 0
重合体の分子量 (×1 0 0 0)			5	1	147	102
重 合 体 溶 液 の 記 号			S ₁₃	S ₁₄	S ₁₅	S ₁₆

【 0 0 6 0 】

実施例 1 ~ 2 0

重合体溶液 S₁ ~ S₁₆を用いて、表 6 ~ 表 1 0 に示す配合組成（表中の数値は重量％）により、各成分を混合し、2, 0 0 0 r p m のホモミキサ で混合分散して、2 0 種の塗料組成物を調製した。

なお、上記の塗料組成物のうち、実施例 3、4、6 ~ 8、1 1、1 3 および 1 5 ~ 1 9 の各塗料組成物が本発明の特許請求の範囲に含まれる塗料組成物であり、実施例 1、2、5、9、1 0、1 2、1 4 および 2 0 の各塗料組成物は本発明の特許請求の範囲に含まれない塗料組成物で、参考例として示したものである。

【 0 0 6 1 】

比較例 1 ~ 6

重合体溶液 S₇、ポリイソブチレン、「ラロフレックス MP - 1 5」（B A S F 社製の商品名、塩化ビニル系樹脂）、「プライオライト S - 5 B」（G o o d Y e a r 社製の商品

10

20

30

40

50

名、スチレンブタジエンゴム)、「トヨパラツクスA-70」〔東洋曹達工業(株)製の商品名、塩素化パラフィン樹脂〕、「ポリゾールEVA-AD-3」〔昭和高分子(株)製の商品名、エチレン-酢酸ビニル共重合体(50重量%溶液)〕を用いて、表11に示す配合組成(表中の数値は重量%)により、各成分を混合し、2,000rpmのホモミキサで混合分散して、6種の塗料組成物を調製した。

【0062】

なお、表6～表11中、「ダイマレツクス」〔ハキユレス(株)製の商品名〕は重合ロジン、「デイスパロンA630-20X」、「デイスパロン4300」〔楠本化成(株)製の商品名〕および「ベントンスD-2」〔ナショナルレッド(株)製の商品名〕は、いずれもタレ止め用添加剤、「KMP590」〔信越化学工業(株)製の商品名〕はシリコンレジンパウダ、 「チヌビン900」〔チバガイギ(株)製の商品名〕は紫外線吸収剤である。

10

【0063】

【表6】

表 6

		実 施 例			
		1	2	3	4
A成分	トールロジン ガムロジン ウツドロジン ダイマレツクス 水添ロジン	10 — — — —	— — 5 — —	— — 10 — —	— 30 — — —
B成分	重合体溶液 S ₁ " S ₂ " S ₃ " S ₄ " S ₅ " S ₆ " S ₇ " S ₈ " S ₉	20 — — — — — — — —	10 — 20 — — — — — —	— 45 — — — — — — —	— 20 — — 20 — — — —
C成分	亜酸化銅 チオシアン酸銅 銅—ニッケル固溶体合金 N,N-ジメチルクロロフェニル 尿素 4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-イソシアリソ-3-オン 2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジン 2-ピリジンチオール-1-オキソ 亜鉛塩 2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド 3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバメート	5 — — — 10 — — 3 5	— 20 — 10 10 — — — —	36 — — — — — 2 — —	5 — 5 — — — — — —
可塑剤	塩素化パラフィン トリクレシルフオスフェート	— —	— —	— —	— —
顔 料	タルク 弁柄 酸化亜鉛 二酸化チタン	— 3 — —	— 5 3 1	— 2 — 1	2 1 1 1
タレ止剤	デイスパロンA 630-20X ベントンSD-2	2 1	2 —	2 —	3 —
添加剤	トリメチルシラノール KMP 590 チヌビン 900	— — —	— — —	— — —	— — —
溶 剤	キシレン 酢酸ブチル	31 10	14 —	2 —	12 —
計		100	100	100	100

【 0 0 6 4 】

【 表 7 】

10

20

30

40

表 7

		実 施 例			
		5	6	7	8
A成分	トールロジン ガムロジン ウツドロジン ダイマレツクス 水添ロジン	— — — 20 —	— 5 10 — —	— — — — 55	— 12 — — —
B成分	重合体溶液 S ₁ " S ₂ " S ₃ " S ₄ " S ₅ " S ₆ " S ₇ " S ₈ " S ₉	— — — 40 — — — — —	— — — — 30 — — — —	— — — — 5 — — 10 —	— — — — — 25 — — —
C成分	亜酸化銅 チオシアン酸銅 銅—ニッケル固溶体合金 2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド 2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルフォニル)ピリジン 2-ピリジンチオール-1-オキシド 亜鉛塩 2-ピリジンチオール-1-オキシド 銅塩 3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバメート	— 10 — 10 — 10 — — —	30 10 — — — — — 2 —	— — — — — — — 2 2	20 — — — 20 — — — — —
可塑剤	塩素化パラフィン トリクレシルフオスフェート	3 —	— —	— —	— —
顔 料	タルク 弁柄 酸化亜鉛 二酸化チタン	— — — 1	— — — —	8 2 5 3	2 2 — 1
タレ止剤	デイスパロン A 630-20X ベントン SD-2	4 —	3 —	3 —	2 1
添加剤	トリメチルシラノール KMP 590 チヌビン 900	— — —	— — —	— — —	— — —
溶 剤	キシレン 酢酸ブチル	2 —	10 —	5 —	15 —
計		100	100	100	100

【 0 0 6 5 】

【 表 8 】

10

20

30

40

表 8

		実 施 例			
		9	10	11	12
A成分	トールロジン ガムロジン ウッドロジン ダイマレツクス 水添ロジン	1 — — — —	— — — 20 —	— 20 — — —	20 15 15 20 —
B成分	重合体溶液 S ₁ " S ₂ " S ₃ " S ₇ " S ₈ " S ₉ " S ₁₀ " S ₁₁ " S ₁₂	— — — 30 — — — — —	30 — — — — 5 — — —	— — — — — — 25 5 —	— — — — — — — — 2
C成分	亜酸化銅 チオシアン酸銅 銅—ニッケル固溶体合金 2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル N,N-ジメチルクロロフェニル 尿素 4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-イソチアゾリソ-3-オン 2-ピリソチオール-1-オキシド 亜鉛塩 2-ピリソチオール-1-オキシド 銅塩 2-(チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール	— — 50 — — — — — —	— — — — — — — — 30	10 10 — — — — 15 5 —	20 — — — — — — — —
可塑剤	塩素化パラフィン トリクレシルフオスフェート	1 1	— —	— —	— —
顔 料	タルク 弁柄 酸化亜鉛 二酸化チタン	— — — —	— — 3 1	1 — 1 —	— 2 — —
タレ止剤	デイスパロン A630-20X ベントン SD-2	3 —	3 —	3 —	3 —
添加剤	トリメチルシラノール KMP590 チヌビン900	— — —	— — —	— — —	— — —
溶 剤	キシレン 酢酸ブチル	9 5	8 —	5 —	3 —
計		100	100	100	100

【 0 0 6 6 】

【 表 9 】

10

20

30

40

表 9

		実 施 例			
		1 3	1 4	1 5	1 6
A成分	トールロジン ガムロジン ウッドロジン ダイマレツクス 水添ロジン	— 1 3 — — —	— — — 5 5	— — 5 — —	2 0 — — — —
B成分	重合体溶液 S ₁ " S ₂ " S ₃ " S ₁₁ " S ₁₂ " S ₁₃ " S ₁₄ " S ₁₅ " S ₁₆	— 4 — — — 4 — — —	— — 3 — — — 6 0 — —	— — — 2 0 — 1 5 — 2 0 —	5 — — — 5 — — — 2 0
C成分	亜酸化銅 チオシアン酸銅 銅-ニッケル固溶体合金 2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル N, N-ジメチルクロロフェニル 尿素 トリフェニルボロンピリジン 2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン 2-ピリジンチオール-1-オキシド 銅塩 ジクジメチルジチオカルバマート	6 8 — — — — — 2 — —	— — — — — 3 — — 2	2 0 — — — — — — 1 —	— 2 0 — — — — — — —
可塑剤	塩素化パラフィン トリクレシルフオスフェート	— —	— —	— 2	5 —
顔 料	タルク 弁柄 酸化亜鉛 二酸化チタン	— — — —	— — 1 —	— — 1 —	2 — 5 —
タレ止剤	デイスパロン A 6 3 0 - 2 0 X ベントン SD-2	2 1	3 —	3 —	3 —
添加剤	トリメチルシラノール KMP 5 9 0 チヌビン 9 0 0	— — —	— — —	1 1 1	— — —
溶 剤	キシレン 酢酸ブチル	6 —	1 8 —	1 0 —	1 5 —
計		100	100	100	100

【 0 0 6 7 】

【 表 1 0 】

10

20

30

40

表 1 0

		実 施 例			
		1 7	1 8	1 9	2 0
A成分	ガムロジン ウッドロジン カツパーロジネート カルシウムロジネート ジンクロジネート	— — 3 — —	— — — 3 0 3 0	— — 2 — —	0.5 — — — —
B成分	重合体溶液 S ₂ " S ₄ " S ₅ " S ₆ " S ₇ " S ₈ " S ₉ " S ₁₀ " S ₁₁	6 0 — — — — — — — —	— — — — — 27.4 — — —	— — — — — — — — 7 0	— 4 0 4 0 — — — — — —
C成分	亜酸化銅 チオシアン酸銅 銅-ニッケル固溶体合金 2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル N, N-ジメチルクロロフェニル 尿素 4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-イソシアリソ-3-オン N-(フルオロジクロロメチル)フタルイミド トリフェニルボロンピリジン 2-ピリジノール-1-オキソ 銅塩	5 3 — — — — — — 5 5	— — — 0.2 — — — — — —	1 5 — 2 — — — — — 2 —	5 — — 1 — 5 — — 1
可塑剤	塩素化パラフィン トリクレジルフオスフェート	— —	— —	— —	— —
顔 料	タルク 弁柄 酸化亜鉛 二酸化チタン	2 3 1 3	— — 1 —	— — 1 1	— — 2 —
タレ止剤	デイスパロン A 6 3 0 - 2 0 X ベントン SD - 2	2 1	1 —	2 —	3 —
添加剤	トリメチルシラノール KMP 5 9 0 チヌビン 9 0 0	— — —	— — —	— — —	— — —
溶 剤	キシレン 酢酸ブチル	7 —	0.4 1 0	5 —	2.5 —
計		100	100	100	100

【 0 0 6 8 】

【 表 1 1 】

10

20

30

40

表 1 1

		比 較 例					
		1	2	3	4	5	6
A成分	トールロジン ガムロジン ウツドロジン ダイマレツクス 水添ロジン	— 2 0 — — —	— 2 0 — — —	— 2 0 — — —	— — — — —	— 5 — — —	— 2 0 — — —
B成分 または その他 のブレ ンドポ リマー	ラロフレックスMP-15 プライオライトS-5B トヨパラックスA-70 重合体溶液S ₇ ポリイソブチレン ポリゾールEVA-AD-3 (50重量%溶液)	1 0 — — — — —	— 1 0 — — — —	— — 1 0 — — —	— — — 7 0 — —	— — — — 5 —	— — — — — 1 0
C成分	亜酸化銅 チオシアン酸銅 3-ヨード-2-プロピル ブチルカルバメート	3 0 — —	3 0 — —	3 0 — —	2 0 — 5	3 7 — —	3 7 — —
顔 料	タルク 弁柄 酸化亜鉛 二酸化チタン	2 2 — 1	2 2 — 1	2 2 — 1	— — — —	— — — —	— 3 — —
タレ 止 剤	デイスパロンA630-20X ベントンSD-2 デイスパロン4300	2 1 —	2 1 —	2 1 —	3 — —	— — —	— — 1 0
添加剤	トリメチルシラノール KMP590 チヌビン900	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —	— — —
溶 剤	キシレン 酢酸ブチル ソルベントナフサ メチルイソブチルケトン	3 2 — — —	3 2 — — —	3 2 — — —	2 — — —	4 5 — 5 3	2 0 — — —
計		100	100	100	100	100	100

【 0 0 6 9 】

以上の実施例 1 ~ 20 および比較例 1 ~ 6 の各塗料組成物について、下記の要領により、塗膜表面残さ層確認試験、塗膜消耗試験、防汚性能試験、密着性試験、耐クラック性試験、リコ ー ト性試験および艦装期間対応海洋生物付着防止性能試験を行った。これらの結果は、表 1 2 ~ 2 0 に示されるとおりであつた。

【 0 0 7 0 】

< 塗膜表面残さ層確認試験 >

ブラスト鋼板 (1 0 0 mm × 2 0 0 mm × 1 mm) にタ ル エポキシ系防錆塗料を 1 回あたり 1 2 5 μ m の乾燥膜厚となるようにスプレ ー 塗装で 2 回塗りし、さらにタ ル ビニル系シ

10

20

30

40

50

ラ コ トを乾燥膜厚が70 μm となるように塗装した。この上に、各塗料組成物を、1回あたり乾燥膜厚が100 μm となるようにスプレ 塗装により2回塗装し、温度20、湿度75%の恒温恒湿室において1週間乾燥させ、各塗料組成物につき6枚の試験片を作製した。

【0071】

このように作製した試験片を、人工海水に浸漬し、3ヶ月後、6ヶ月後、12ヶ月後、18ヶ月後および24ヶ月後に引き上げて、試験片を切断した。切断面を研磨したのち、塗装断面を実体顕微鏡で観察することにより、塗膜表面に生成した残さ層を測定した。

【0072】

<塗膜消耗試験>

各塗料組成物を、両面に防錆塗装した鋼板(100 mm×100 mm×1 mm)の表面に、1回の乾燥塗膜厚が200 μm となるようにスプレ 塗装で2回塗りし、温度20 の室内にて1週間乾燥させて、試験片を作製した。

【0073】

直径50 cmの円筒形ドラムの外面に上記の試験片を固定したのち、兵庫県洲本市由良湾の海面下1 mに浸漬して、ドラムの周速が16 ノットとなるようにモ タ で回転させ、消耗した塗膜厚を3ヶ月ごとに24ヶ月間測定した。また、塗膜厚消耗平均速度($\mu\text{m}/\text{月}$)を6ヶ月までの期間と、6ヶ月から24ヶ月までの期間で算出した。なお、塗膜厚消耗平均速度は3 $\mu\text{m}/\text{月}$ であれば良好な防汚性能と相関する。また、6ヶ月から24ヶ月までの塗膜厚消耗平均速度が6ヶ月までの塗膜厚消耗平均速度 ± 1 ($\mu\text{m}/\text{月}$)の範囲内であれば、一定速度で塗膜が消耗していることを示している。

【0074】

<防汚性能試験>

各塗料組成物を、サンドブラスト処理鋼板に予めタ ルビニル系防錆塗料を塗布してある塗装板(100 mm×200 mm×1 mm)の両面に、乾燥膜厚が片面240 μm となるようにスプレ 塗装により2回塗りし、温度20、湿度75%の恒温恒湿室にて1週間乾燥させて、試験片を作製した。この試験片につき、兵庫県相生市相生湾にて、24ヶ月の海水浸漬を行い、試験塗膜上の付着生物の占有面積の割合(付着面積)を経時的に測定した。

【0075】

<密着性試験>

ブラスト鋼板にタ ルエポキシ系防錆塗料を1回あたり125 μm の乾燥膜厚となるようにスプレ 塗装で2回塗りし、さらにタ ルビニル系シ ラ コ トを乾燥膜厚が70 μm となるように塗装した。この上に、各塗料組成物を、1回あたり乾燥膜厚が100 μm となるようにスプレ 塗装により2回塗りし、温度20、湿度75%の恒温恒湿室で1週間乾燥させ、試験片を作製した。

【0076】

この試験片を、人工海水に浸漬し、3ヶ月後、6ヶ月後、12ヶ月後、18ヶ月後および24ヶ月後に引き上げて、2 mm間隔のゴバン目試験を実施した。密着性の評価は、この試験による剥離個数が0個/25個の場合を (合格)、同剥離個数が1個以上/25個の場合を×(不合格)とした。

【0077】

<耐クラック性試験>

密着性試験において、試験片を人工海水から引き上げる際に、その塗膜を目視観察し、クラックの発生の有無を調べた。クラックのないものを (合格)、あるものを×(不合格)とした。

【0078】

<リコ ト性試験>

各塗料組成物を、両面に防錆塗装した鋼板(100 mm×100 mm×1 mm)の表面に、1回あたりの乾燥膜厚が100 μm となるようにスプレ 塗装で2回塗りし、温度20 の室内にて1週間乾燥させて、各塗料組成物について、2枚の試験片を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 9 】

この試験片を、人工海水に浸漬し、12ヶ月後および24ヶ月後に引き上げ、蒸留水にて洗浄し、温度20℃の室内にて1週間乾燥させた。その後、各試験片の表面に同じ塗料組成物を、1回あたり乾燥膜厚が100μmとなるようにスプレ塗装により2回塗りし、温度20℃の室内にて1週間乾燥させた。これらの試験片を直径50cmの円筒形ドラムの外面に固定したのち、兵庫県洲本市由良湾の海面下1mに浸漬して、ドラムの周速が16ノットとなるようにモータで回転させた。1週間後にこれを引き上げ、新塗膜と旧塗膜間で剥離の有無を確認した。剥離のないものを（合格）、あるものを×（不合格）とした。

【 0 0 8 0 】

10

< 艀装期間対応海洋生物付着防止性能試験 >

各塗料組成物を、サンドブラスト処理鋼板に予めタールビニル系防錆塗料を塗布してある塗装板（100mm×300mm×1mm）の両面に、乾燥膜厚が片面240μmとなるようにスプレ塗装により2回塗りし、温度20℃、湿度75%の恒温恒湿室にて1週間乾燥させて、試験片を作製した。この試験片につき、三重県尾鷲湾にて、海水面に対し水平となるように水面下1mの位置で、1996年7月から9月の3ヶ月間、海水浸漬を行い、試験塗膜上の付着生物の占有面積の割合（付着面積）を経時的に測定した。

【 0 0 8 1 】

また、三重県尾鷲湾の上記期間での生物汚損度合いを、兵庫県相生湾と比較するため、また海水面に対して垂直方向、水平方向の浸漬方向の比較をするため、タールビニル系防錆塗料のみを塗布した試験片を、上記の両海域において上記の両浸漬方向で浸漬し、生物の付着量を重量により比較した。

20

【 0 0 8 2 】

【表12】

表 1 2

	塗膜表面残さ層確認試験				
	塗膜表面の残さ層の膜厚 (μm)				
	3ヶ月	6ヶ月	12ヶ月	18ヶ月	24ヶ月
実施例 1	0	0	0	0	0
" 2	0	0	0	0	0
" 3	0	0	0	0	0
" 4	0	0	0	0	0
" 5	0	0	0	0	0
" 6	0	0	0	0	0
" 7	0	0	0	0	0
" 8	0	0	0	0	0
" 9	0	0	0	0	0
" 10	0	0	0	0	0
" 11	0	0	0	0	0
" 12	0	0	0	0	0
" 13	0	0	0	0	0
" 14	0	0	0	0	0
" 15	0	0	0	0	0
" 16	0	0	0	0	0
" 17	0	0	0	0	0
" 18	0	0	0	0	0
" 19	0	0	0	0	0
" 20	0	0	0	0	0
比較例 1	5	5	10	10	10
" 2	20	50	70	100	100
" 3	5	10	30	70	100
" 4	0	0	5	5	10
" 5	15	50	90	120	140
" 6	10	30	70	90	100

10

20

30

【 0 0 8 3 】

【 表 1 3 】

表 1 3

		塗 膜 消 耗 試 験							
		消耗塗膜厚 (μm)							
		3ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月	15ヶ月	18ヶ月	21ヶ月	24ヶ月
実 施 例	1	1 5	3 1	4 4	6 1	7 7	8 8	1 0 3	1 2 5
	2	2 8	6 0	8 8	1 1 5	1 5 1	1 8 1	2 1 2	2 4 3
	3	1 2	2 5	3 6	4 9	5 8	7 4	8 6	9 9
	4	8	1 8	2 9	3 8	4 8	5 7	6 5	7 6
	5	3 6	7 2	108	1 4 4	1 8 0	2 1 6	2 5 2	2 8 8
	6	2 0	4 1	6 6	8 2	1 0 2	1 2 8	1 4 9	1 7 1
	7	2 6	5 0	7 0	9 5	1 1 9	1 4 8	1 7 2	1 9 5
	8	3 0	6 5	102	1 3 0	1 6 8	2 0 1	2 3 3	2 6 7
	9	1 8	3 7	5 6	7 4	9 5	1 1 2	1 2 9	1 4 4
	10	3 9	7 6	117	1 5 0	1 9 1	2 3 0	2 6 9	3 0 9
	11	1 3	2 9	4 6	6 2	7 1	9 1	1 0 5	1 2 1
	12	2 6	5 5	8 1	1 0 6	1 3 6	1 6 5	1 9 1	2 1 9
	13	2 7	5 3	8 3	1 0 2	1 3 3	1 6 1	1 8 9	2 1 6
	14	4 4	8 9	133	1 7 9	2 2 2	2 7 3	3 1 6	3 6 2
	15	2 3	4 8	7 1	9 9	1 1 8	1 4 2	1 6 9	1 9 5
	16	4 6	9 5	142	1 9 3	2 4 0	2 8 9	3 3 8	3 8 6
	17	3 1	5 9	9 0	1 1 8	1 5 2	1 7 9	2 1 2	2 3 5
	18	1 1	2 3	3 8	5 0	5 8	7 0	8 5	1 0 1
	19	3 5	7 0	103	1 4 2	1 8 2	2 1 4	2 5 0	2 8 5
	20	2 4	4 7	7 2	9 8	1 2 1	1 4 0	1 7 0	1 8 9
比 較 例	1	8	1 5	1 7	1 8	2 0	2 2	2 3	2 3
	2	0	0	1	2	2	2	2	2
	3	2 0	5 9	7 7	8 2	8 5	8 7	9 0	9 1
	4	7	1 9	2 7	3 7	4 4	5 2	5 2	5 2
	5	0	1	2	4	5	5	5	5
	6	2 9	5 9	7 8	9 2	9 5	1 0 0	1 0 2	1 0 3

10

20

30

【 0 0 8 4 】

【 表 1 4 】

表 1 4

	塗 膜 消 耗 試 験	
	塗膜厚消耗平均速度 ($\mu\text{m}/\text{月}$)	
	～ 6 ヶ月	6 ～ 2 4 ヶ月
実施例 1	5. 3	5. 1
" 2	1 0. 7	1 0. 3
" 3	4. 3	4. 1
" 4	3. 3	3. 2
" 5	1 2. 0	1 2. 0
" 6	7. 0	7. 2
" 7	8. 0	8. 2
" 8	1 1. 7	1 1. 2
" 9	6. 3	6. 0
" 10	1 2. 3	1 2. 9
" 11	5. 3	5. 0
" 12	9. 7	9. 2
" 13	8. 7	9. 0
" 14	1 5. 0	1 5. 2
" 15	8. 3	8. 1
" 16	1 6. 3	1 6. 2
" 17	9. 3	9. 9
" 18	4. 0	4. 1
" 19	1 1. 7	1 2. 0
" 20	7. 7	7. 9
比較例 1	2. 3	0. 5
" 2	0. 0	0. 1
" 3	1 3. 0	1. 5
" 4	4. 0	2. 0
" 5	0. 3	0. 2
" 6	1 0. 0	2. 2

10

20

30

【 0 0 8 5 】

【 表 1 5 】

表 1 5

	防 汚 性 能 試 験				
	付着生物の占有面積 (%)				
	3ヶ月	6ヶ月	12ヶ月	18ヶ月	24ヶ月
実施例 1	0	0	0	0	0
" 2	0	0	0	0	0
" 3	0	0	0	0	0
" 4	0	0	0	0	0
" 5	0	0	0	0	0
" 6	0	0	0	0	0
" 7	0	0	0	0	0
" 8	0	0	0	0	0
" 9	0	0	0	0	0
" 10	0	0	0	0	0
" 11	0	0	0	0	0
" 12	0	0	0	0	0
" 13	0	0	0	0	0
" 14	0	0	0	0	0
" 15	0	0	0	0	0
" 16	0	0	0	0	0
" 17	0	0	0	0	0
" 18	0	0	0	0	0
" 19	0	0	0	0	0
" 20	0	0	0	0	0
比較例 1	1 0	2 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
" 2	5	3 0	6 0	1 0 0	1 0 0
" 3	0	2 0	5 0	9 0	1 0 0
" 4	0	0	0	0	3 0
" 5	1 0	3 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
" 6	0	0	3 0	1 0 0	1 0 0

10

20

30

【 0 0 8 6 】

【 表 1 6 】

表 1 6

	密 着 性 試 験				
	3ヶ月	6ヶ月	12ヶ月	18ヶ月	24ヶ月
実施例 1	○	○	○	○	○
" 2	○	○	○	○	○
" 3	○	○	○	○	○
" 4	○	○	○	○	○
" 5	○	○	○	○	○
" 6	○	○	○	○	○
" 7	○	○	○	○	○
" 8	○	○	○	○	○
" 9	○	○	○	○	○
" 10	○	○	○	○	○
" 11	○	○	○	○	○
" 12	○	○	○	○	○
" 13	○	○	○	○	○
" 14	○	○	○	○	○
" 15	○	○	○	○	○
" 16	○	○	○	○	○
" 17	○	○	○	○	○
" 18	○	○	○	○	○
" 19	○	○	○	○	○
" 20	○	○	○	○	○
比較例 1	×	×	×	×	×
" 2	×	×	×	×	×
" 3	×	×	×	×	×
" 4	○	○	○	○	×
" 5	×	×	×	×	×
" 6	×	×	×	×	×

10

20

30

【 0 0 8 7 】

【 表 1 7 】

40

表 1 7

	耐クラック性試験				
	3ヶ月	6ヶ月	12ヶ月	18ヶ月	24ヶ月
実施例 1	○	○	○	○	○
" 2	○	○	○	○	○
" 3	○	○	○	○	○
" 4	○	○	○	○	○
" 5	○	○	○	○	○
" 6	○	○	○	○	○
" 7	○	○	○	○	○
" 8	○	○	○	○	○
" 9	○	○	○	○	○
" 10	○	○	○	○	○
" 11	○	○	○	○	○
" 12	○	○	○	○	○
" 13	○	○	○	○	○
" 14	○	○	○	○	○
" 15	○	○	○	○	○
" 16	○	○	○	○	○
" 17	○	○	○	○	○
" 18	○	○	○	○	○
" 19	○	○	○	○	○
" 20	○	○	○	○	○
比較例 1	×	×	×	×	×
" 2	×	×	×	×	×
" 3	×	×	×	×	×
" 4	○	○	○	○	×
" 5	×	×	×	×	×
" 6	×	×	×	×	×

10

20

30

【 0 0 8 8 】

【 表 1 8 】

表 18

	リ コ ー ト 性 試 験	
	旧塗膜の浸漬期間 < 12ヶ月>	旧塗膜の浸漬期間 < 24ヶ月>
実施例 1	○	○
" 2	○	○
" 3	○	○
" 4	○	○
" 5	○	○
" 6	○	○
" 7	○	○
" 8	○	○
" 9	○	○
" 10	○	○
" 11	○	○
" 12	○	○
" 13	○	○
" 14	○	○
" 15	○	○
" 16	○	○
" 17	○	○
" 18	○	○
" 19	○	○
" 20	○	○
比較例 1	×	×
" 2	×	×
" 3	×	×
" 4	×	×
" 5	×	×
" 6	×	×

10

20

30

【 0 0 8 9 】

【 表 1 9 】

40

表 1 9

	艀装期間対応海洋生物付着防止性能試験		
	海洋生物の付着占有面積 (%)		
	1 ヶ月	2 ヶ月	3 ヶ月
実施例 1	0	0	0
" 2	0	0	0
" 3	0	0	0
" 4	0	0	0
" 5	0	0	0
" 6	0	0	0
" 7	0	0	0
" 8	0	0	0
" 9	0	0	0
" 10	0	0	0
" 11	0	0	0
" 12	0	0	0
" 13	0	0	0
" 14	0	0	0
" 15	0	0	0
" 16	0	0	0
" 17	0	0	0
" 18	0	0	0
" 19	0	0	0
" 20	0	0	0
比較例 1	5 0	1 0 0	1 0 0
" 2	4 0	6 0	1 0 0
" 3	1 0 0	1 0 0	1 0 0
" 4	1 0	4 0	1 0 0
" 5	8 0	1 0 0	1 0 0
" 6	3 0	8 0	1 0 0

10

20

30

表 2 0

	海洋生物付着防止塗料無塗装試験片 での生物汚損度合いの比較		
	海洋生物の付着重量 (Kg)		
	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月
尾鷲湾 (水平浸漬)	1. 5	2. 2	3. 2
尾鷲湾 (垂直浸漬)	0. 4	1. 0	1. 8
相生湾 (水平浸漬)	0. 3	0. 7	1. 2
相生湾 (垂直浸漬)	0. 2	0. 5	1. 0

10

20

(付着面積はすべて100%である)

【0091】

上記の表12～表20の結果から明らかなように、ロジンとのブレンドポリマ として、塩化ビニル系樹脂を用いた比較例1の塗料組成物、スチレンブタジエンゴム、塩素化パラフィン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体を用いた比較例2, 3, 6の各塗料組成物(いずれも、特開昭60-28456号公報の実施例に相当)、ポリイソブチレンを用いた比較例5の塗料組成物(特開昭50-135125号公報の実施例に相当)、また重合体溶液S₇に防汚剤を加え、ロジンを配合しなかつた比較例4の塗料組成物(特開平7-102193号公報に記載のものに相当)では、いずれも、浸漬開始後数ヶ月間は良好な塗膜消耗性を示すものもあるが、長期間浸漬後には塗膜表面上に残さ層が形成され、塗膜消耗速度および防汚性能ともに不満足な結果になり、耐クラック性、密着性、リコート性および艀装期間対応海洋生物付着防止性能でも欠点がみられた。

30

【0092】

これに対し、各種のロジン系化合物と加水分解型の有機シリルエステル基含有重合体溶液S₁～S₁₆を併用した実施例1～20のうち、本発明の各塗料組成物では、長期浸漬後にも塗膜表面上に残さ層を形成せず、塗膜消耗速度、防汚性能、耐クラック性、密着性、リコート性および艀装期間対応海洋生物付着防止性能のいずれの試験においても満足できる結果を示しており、本発明の塗料組成物がすぐれた性能を具備していることがわかる。

40

【0093】

【発明の効果】

以上のように、本発明の塗料組成物は、海中の生物汚損の防止が必要な船底部、魚網や冷却水管などの水中構造物、さらに海洋土木工事の汚泥拡散防止などに用いることができ、その塗膜は長期浸漬後にも塗膜表面上に残さ層の形成がないため、塗膜物性的にクラック、剥離などの欠陥を生じず、塗膜消耗性が経時的に変化せず一定速度以上であり、海洋生物付着防止性能が長期にわたって発揮でき、また艀装期間対応海洋生物付着防止性能の面でもすぐれており、さらに良好なりコート性をも発揮するものである。

フロントページの続き

- (72)発明者 川上 吉久
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296 日本油脂株式会社 戸塚工場内
- (72)発明者 松原 義朗
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296 日本油脂株式会社 戸塚工場内
- (72)発明者 河村 靖
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296 日本油脂株式会社 戸塚工場内
- (72)発明者 舩岡 茂
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296 日本油脂株式会社 戸塚工場内
- (72)発明者 本田 芳裕
神奈川県横浜市戸塚区下倉田町296 日本油脂株式会社 戸塚工場内

合議体

審判長 原 健司

審判官 岩瀬 眞紀子

審判官 木村 敏康

- (56)参考文献 国際公開第91/14743(WO, A1)
特開平2-196869(JP, A)
特開平7-18216(JP, A)
特開平7-102193(JP, A)
特開平6-346002(JP, A)
特開平7-11173(JP, A)
特開平1-129077(JP, A)
特開平6-212099(JP, A)
特開平9-48946(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D5/14, C09D5/16