

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5162066号  
(P5162066)

(45) 発行日 平成25年3月13日(2013.3.13)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 201/02 (2006.01)

C O 9 D 201/02

C O 9 D 133/02 (2006.01)

C O 9 D 133/02

A O 1 N 25/04 (2006.01)

A O 1 N 25/04 1 O 3

A O 1 N 25/10 (2006.01)

A O 1 N 25/10

A O 1 N 43/40 (2006.01)

A O 1 N 43/40 1 O 1 L

請求項の数 6 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-239252 (P2001-239252)  
 (22) 出願日 平成13年8月7日(2001.8.7)  
 (65) 公開番号 特開2003-49123 (P2003-49123A)  
 (43) 公開日 平成15年2月21日(2003.2.21)  
 審査請求日 平成20年7月28日(2008.7.28)

(73) 特許権者 000006035  
 三菱レイヨン株式会社  
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100123788  
 弁理士 宮崎 昭夫  
 (74) 代理人 100127454  
 弁理士 緒方 雅昭  
 (74) 代理人 100106297  
 弁理士 伊藤 克博  
 (74) 代理人 100106138  
 弁理士 石橋 政幸  
 (72) 発明者 杉原 光律  
 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60  
 号 三菱レイヨン株式会社 商品開発研究  
 所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性防汚塗料組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 価アルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、グリコールエーテル類及びグリコールアセテート類からなる親水性有機溶剤群から選ばれる有機溶剤の存在下で 2 価の金属を含有する重合性単量体を含む単量体混合物を重合して 2 価の金属を含有する樹脂(A)を製造し、次いで水および塩基性化合物を添加して得られた水性樹脂組成物に防汚剤を配合する水性防汚塗料組成物の製造方法。

【請求項 2】

前記選ばれた有機溶剤が、さらにアルコール系化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の水性防汚塗料組成物の製造方法。

【請求項 3】

前記 2 価の金属を含有する樹脂(A)中の 2 価の金属が、亜鉛、マグネシウムまたはカルシウムのいずれか 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の水性防汚塗料組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記 2 価の金属を含有する樹脂(A)中の 2 価の金属の含有量が、3 ~ 25 質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の水性防汚塗料組成物の製造方法。

【請求項 5】

前記塩基性化合物が、アンモニアまたはアミンのいずれか 1 種以上であることを特徴と

する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の水性防汚塗料組成物の製造方法。

【請求項 6】

前記塩基性化合物の使用量が、モル比で、前記 2 価の金属を含有する樹脂 (A) 中の 2 価の金属の量の 0.5 ~ 10 倍であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水性防汚塗料組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属含有樹脂を用いた水性防汚塗料組成物に関するものであり、より詳しくは、水中構築物、漁網、船底への海中生物および海藻類の付着を防止する塗膜を形成すること  
10

【0002】

【従来の技術】

浸水部分の腐食や航行速度低下の原因となる、フジツボ、フナクイムシ、藻類等の海中生物の付着防止を目的として、海洋構造物や船舶には防汚塗料が塗布される。このような防汚塗料としては珪素含有樹脂や 2 価の金属含有樹脂を使用したものが提案されており、例えば、防汚性能の点で優れる 2 価の金属含有樹脂については特開昭 62 - 57464 号公報等に開示されている。

【0003】

しかし、これらの防汚塗料は、金属含有樹脂を溶かす有機溶剤を含有するため、臭気や大気中への有機溶剤の放出という問題が起こることがある。また、省資源という観点からも問題があるとされている。そのため、有機溶剤の含有量が少ない水性防汚塗料の出現が望まれている。  
20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、得られる塗膜は海水中で優れた防汚効果を長期間発揮するものであり、しかも、使用する有機溶剤の量を大幅に減少させた、環境上好ましい水性防汚塗料組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、2 価の金属を含有する樹脂と水と塩基性化合物とを含有する水性金属含有樹脂組成物から構成されることによって上記課題が解決することを見出し、本発明を完成させた。  
30

【0006】

すなわち、本発明の上記目的は、以下の本発明により解決できる。

(1) 1 価アルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、グリコールエーテル類及びグリコールアセテート類からなる親水性有機溶剤群から選ばれる有機溶剤の存在下で 2 価の金属を含有する重合性単量体を含む単量体混合物を重合して 2 価の金属を含有する樹脂 (A) を製造し、次いで水と、塩基性化合物とを添加して得られた水性樹脂組成物に防汚剤を配合する水性防汚塗料組成物の製造方法。  
40

(2) 前記選ばれた有機溶剤が、さらにアルコール系化合物を含有する前記 (1) の水性防汚塗料組成物の製造方法。

(3) 前記 2 価の金属を含有する樹脂 (A) 中の 2 価の金属が、亜鉛、マグネシウムまたはカルシウムのいずれか 1 種以上である前記 (1) ~ (2) のいずれかの水性防汚塗料組成物の製造方法。

(4) 前記 2 価の金属を含有する樹脂 (A) 中の 2 価の金属の含有量が、3 ~ 25 質量%である前記 (1) ~ (3) のいずれかの水性防汚塗料組成物の製造方法。

(5) 前記塩基性化合物が、アンモニアまたはアミンのいずれか 1 種以上である前記 (1) ~ (4) のいずれかの水性防汚塗料組成物の製造方法。

(6) 前記塩基性化合物の含有量が、モル比で、前記 2 価の金属を含有する樹脂 (A) 中  
50

の 2 価の金属の量の 0.5 ~ 10 倍である前記 (1) ~ (5) のいずれかの水性防汚塗料組成物の製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の水性防汚塗料組成物は、2 価の金属を含有する樹脂 (A) と水と塩基性化合物とを含有する水性金属含有樹脂組成物から構成される。この水性金属含有樹脂組成物は、さらにアルコール系化合物を含有していてもよい。

【0008】

従来の 2 価の金属を含有する樹脂を用いた防汚塗料は、前述の通り、この樹脂を溶かすために有機溶剤を用いていた。本発明では、塩基性化合物を配合することによって水に樹脂を溶解することを可能とし、環境上好ましい水性防汚塗料を実現させた。しかも、本発明の水性防汚塗料組成物から得られる塗膜は、有機溶剤を用いた従来のものと同等の長期の防汚性を維持している。つまり、本発明の水性防汚塗料組成物は、従来の 2 価の金属を含有する樹脂を用いた防汚塗料のもつ優れた防汚効果を損なうことなく、有機溶剤の使用量を大幅に減少させた、工業上非常に有益なものである。

【0009】

従来の防汚塗料の有機溶剤の含有量は通常 30 ~ 50 質量%であるのに対し、本発明の防汚塗料の有機溶剤 (塩基性化合物は含まない) の含有量は、好ましくは 25 質量%以下、さらには 15 質量%以下とすることができる。また、有機溶剤をまったく含まないようにすることも可能である。

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

本発明の水性防汚塗料組成物に用いる 2 価の金属を含有する樹脂 (A) は、塩基性化合物を配合することにより水溶性樹脂となるものである。そして、これによって形成される乾燥塗膜は、海水中で徐々に溶解して自己研磨するものである。

【0012】

樹脂 (A) 中の 2 価の金属の種類は、必要に応じて適宜選択することができるが、水への溶解性の点から、亜鉛、銅、マグネシウムまたはカルシウムのいずれか 1 種以上であることが好ましく、中でも、長期防汚性の点から、亜鉛および / または銅であることが特に好ましい。さらには、得られる樹脂の透明性に優れ、種々の色を有する防汚塗膜を形成できるので、亜鉛がより好ましい。

【0013】

樹脂 (A) 成分中の 2 価の金属の含有量は、形成される塗膜に優れた自己研磨性が付与されるため、3 質量%以上、特に 6 質量%以上であることが好ましい。また、樹脂 (A) 成分中の 2 価の金属の含有量は、長期の自己研磨性を維持し、防汚効果を向上させるため、25 質量%以下、特に 15 質量%以下であることが好ましい。

【0014】

2 価の金属を含有する樹脂 (A) の製造方法としては、例えば、カルボキシル基含有樹脂等の高酸価樹脂に 2 価の金属を付加して得る方法や、2 価の金属を含有する重合性単量体を含む単量体混合物を共重合して得る方法がある。特に、防汚塗膜の長期にわたる安定な自己研磨性の維持のためには、樹脂 (A) を 2 価の金属を含有する重合性単量体を含む単量体混合物を共重合して製造することが好ましい。

【0015】

カルボキシル基含有樹脂に金属を付加する方法では、例えば、特開昭 62 - 057464 号公報や特開平 8 - 209005 号公報等に記載されている公知の方法に従って、側鎖にカルボキシル基を含む樹脂と、2 価の金属の酸化物、水酸化物または塩化物と、一価の有機酸または水とを、所望の金属含有樹脂の分解温度以下で加熱攪拌して反応させ、樹脂 (A) を得る。

【0016】

2 価の金属を含有する重合性単量体を含む単量体混合物を共重合する方法では、2 価の金属を含有する重合性単量体 ( a ) とその他のラジカル重合性不飽和単量体 ( b ) とをモノマーとして使用して、例えば一般的な溶液重合で樹脂 ( A ) を得る。

【 0 0 1 7 】

樹脂 ( A ) の構成成分として用いられる 2 価の金属を含有する重合性単量体 ( a ) は、得られる塗膜に高い自己研磨性を長期間付与し、優れた防汚効果を発揮させるための成分である。

【 0 0 1 8 】

樹脂 ( A ) 中における金属含有重合性単量体 ( a ) の単位量は、特に限定されないが、形成される塗膜に適度な自己研磨性を付与させるため、10 質量%以上、特に 15 質量%以上であることが好ましい。また、樹脂 ( A ) 中における金属含有重合性単量体 ( a ) の単位量は、形成される塗膜の防汚性を長期間維持できるため、80 質量%以下、特に 50 質量%以下であることが好ましい。

10

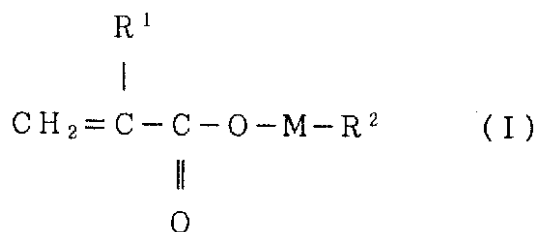
【 0 0 1 9 】

2 価の金属を含有する重合性単量体 ( a ) としては、2 個の不飽和基を有する金属含有重合性単量体 ( a<sub>1</sub> ) および / または下記的一般式 ( I ) で示される金属含有重合性単量体 ( a<sub>2</sub> ) が好ましい。

【 0 0 2 0 】

【 化 1 】

20



【 0 0 2 1 】

( 一般式 ( I ) において、M は 2 価の金属を表し、R<sup>1</sup> は水素原子またはメチル基、R<sup>2</sup> は有機酸残基を表す。 )

30

2 個の不飽和基を有する金属含有重合性単量体 ( a<sub>1</sub> ) としては、例えば、アクリル酸マグネシウム [ ( CH<sub>2</sub>=CHCOO )<sub>2</sub>Mg ]、メタクリル酸マグネシウム [ ( CH<sub>2</sub>=C ( CH<sub>3</sub> ) COO )<sub>2</sub>Mg ]、アクリル酸亜鉛 [ ( CH<sub>2</sub>=CHCOO )<sub>2</sub>Zn ]、メタクリル酸亜鉛 [ ( CH<sub>2</sub>=C ( CH<sub>3</sub> ) COO )<sub>2</sub>Zn ]、アクリル酸銅 [ ( CH<sub>2</sub>=CHCOO )<sub>2</sub>Cu ]、メタクリル酸銅 [ ( CH<sub>2</sub>=C ( CH<sub>3</sub> ) COO )<sub>2</sub>Cu ]、アクリル酸カルシウム [ ( CH<sub>2</sub>=CHCOO )<sub>2</sub>Ca ]、メタクリル酸カルシウム [ ( CH<sub>2</sub>=C ( CH<sub>3</sub> ) COO )<sub>2</sub>Ca ] 等を好ましく挙げることができる。中でも、( メタ ) アクリル酸亜鉛が、得られる重合生成物の透明性が高いために塗膜の色調が美しく、また、一般的に使用されるアルコール系有機溶剤や水への溶解性が高いために樹脂の生産性が良好となるので、好ましい。これらの金属含有重合性単量体 ( a<sub>1</sub> ) は、1 種または 2 種以上を必要に応じて適宜選択して用いることができる。

40

【 0 0 2 2 】

なお、( メタ ) アクリル酸とは、アクリル酸またはメタクリル酸のことを意味する。

【 0 0 2 3 】

これらの金属含有重合性単量体 ( a<sub>1</sub> ) の製造方法としては、無機金属化合物とカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体とを、後述するアルコール系化合物を含有する有機溶剤中で水とともに反応させる方法が好ましい。この方法で得られる ( a<sub>1</sub> ) 成分を含有する反応物は、有機溶剤や他の構成成分 ( アクリル系単量体等 ) との相溶性に優れ、これを用いると樹脂 ( A ) の重合が容易になる。この場合、反応物中の水の含有量が 0 . 0 1 質量

50

%以上、または、30質量%以下であることが好ましい。

【0024】

金属含有重合性単量体 ( $a_2$ ) は、上記一般式 (I) で表されるものである。

【0025】

一般式 (I) 中の M は 2 価の金属を表し、中でも、Mg、Zn、Cu または Ca、特に Zn または Cu であることが好ましい。

【0026】

一般式 (I) 中の  $R^1$  は水素原子またはメチル基を表す。

【0027】

一般式 (I) 中の  $R^2$  は有機酸残基を表す。有機酸残基としては特に限定されないが、例えば、モノクロル酢酸、モノフルオロ酢酸、酢酸、プロピオン酸、オクチル酸、パーサチック酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、クレソチン酸、 $\alpha$ -ナフトエ酸、 $\beta$ -ナフトエ酸、安息香酸、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、キノリンカルボン酸、ニトロ安息香酸、ニトロナフタレンカルボン酸、プルビン酸等の一価の有機酸から誘導されるものを挙げることができる。これらは必要に応じて適宜選択して用いることができるが、中でも、塗膜に可撓性を付与することができるので脂肪酸系残基、具体的には、オクチル酸、パーサチック酸が特に好ましい。

【0028】

一般式 (I) で示される金属含有重合性単量体 ( $a_2$ ) の具体例としては、例えば、モノクロル酢酸マグネシウム (メタ) アクリレート、モノクロル酢酸亜鉛 (メタ) アクリレート、モノクロル酢酸銅 (メタ) アクリレート、モノフルオロ酢酸マグネシウム (メタ) アクリレート、モノフルオロ酢酸亜鉛 (メタ) アクリレート、モノフルオロ酢酸銅 (メタ) アクリレート、酢酸マグネシウム (メタ) アクリレート、酢酸亜鉛 (メタ) アクリレート、酢酸銅 (メタ) アクリレート、プロピオン酸マグネシウム (メタ) アクリレート、プロピオン酸亜鉛 (メタ) アクリレート、プロピオン酸銅 (メタ) アクリレート、オクチル酸マグネシウム (メタ) アクリレート、オクチル酸亜鉛 (メタ) アクリレート、オクチル酸銅 (メタ) アクリレート、パーサチック酸マグネシウム (メタ) アクリレート、パーサチック酸亜鉛 (メタ) アクリレート、パーサチック酸銅 (メタ) アクリレート、イソステアリン酸マグネシウム (メタ) アクリレート、イソステアリン酸亜鉛 (メタ) アクリレート、イソステアリン酸銅 (メタ) アクリレート、パルミチン酸マグネシウム (メタ) アクリレート、パルミチン酸亜鉛 (メタ) アクリレート、パルミチン酸銅 (メタ) アクリレート、クレソチン酸マグネシウム (メタ) アクリレート、クレソチン酸亜鉛 (メタ) アクリレート、クレソチン酸銅 (メタ) アクリレート、 $\alpha$ -ナフトエ酸マグネシウム (メタ) アクリレート、 $\alpha$ -ナフトエ酸亜鉛 (メタ) アクリレート、 $\alpha$ -ナフトエ酸銅 (メタ) アクリレート、 $\beta$ -ナフトエ酸マグネシウム (メタ) アクリレート、 $\beta$ -ナフトエ酸亜鉛 (メタ) アクリレート、 $\beta$ -ナフトエ酸銅 (メタ) アクリレート、安息香酸マグネシウム (メタ) アクリレート、安息香酸亜鉛 (メタ) アクリレート、安息香酸銅 (メタ) アクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸マグネシウム (メタ) アクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸亜鉛 (メタ) アクリレート、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸銅 (メタ) アクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸マグネシウム (メタ) アクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸亜鉛 (メタ) アクリレート、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸銅 (メタ) アクリレート、キノリンカルボン酸マグネシウム (メタ) アクリレート、キノリンカルボン酸亜鉛 (メタ) アクリレート、キノリンカルボン酸銅 (メタ) アクリレート、ニトロ安息香酸マグネシウム (メタ) アクリレート、ニトロ安息香酸亜鉛 (メタ) アクリレート、ニトロ安息香酸銅 (メタ) アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸マグネシウム (メタ) アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸亜鉛 (メタ) アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸銅 (メタ) アクリレート、プルビン酸マグネシウム (メタ) アクリレート、プルビン酸亜鉛 (メタ) アクリレート、プルビン酸銅 (メタ) アクリレート等を好ましく挙げることができる。中でも、亜鉛含有重合性単量体が、得られる重合生成物の透明性が高いために塗膜の色調が美しく、また、一般的

10

20

30

40

50

に使用される有機溶剤への溶解性が高いために樹脂の生産性が良好となるので、好ましい。これらの金属含有重合性単量体 ( $a_2$ ) は、1 種または 2 種以上を必要に応じて適宜選択して用いることができる。

【0029】

なお、(メタ)アクリレートとは、アクリレートまたはメタクリレートのことを意味する。

【0030】

これらの金属含有重合性単量体 ( $a_2$ ) の製造方法としては、例えば、無機金属化合物と、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体と、 $R^2$  の有機酸残基に対応する非重合性有機酸とを、後述するアルコール系化合物等の有機溶剤中で反応させる方法を挙げることができる。

10

【0031】

金属含有重合性単量体 ( $a$ ) としては、上記の ( $a_1$ ) 成分と ( $a_2$ ) 成分とを併用することが、形成される塗膜の自己研磨性が長期にわたって維持され、十分な塗膜の消耗度が発現するので、好ましい。中でも、(メタ)アクリル酸亜鉛と脂肪酸系亜鉛(メタ)アクリレートとの組み合わせが好ましい。

【0032】

金属含有重合性単量体 ( $a$ ) として、2 個の不飽和基を有する金属含有重合性単量体 ( $a_1$ ) と上記の一般式 (I) で示される金属含有重合性単量体 ( $a_2$ ) とを併用する場合、共重合体中の ( $a_1$ ) 成分単位と ( $a_2$ ) 成分単位とのモル比 ( $a_1 / a_2$ ) は、形成される塗膜の十分な自己研磨性が長期間維持されるため、20 / 80 以上、特に 30 / 70 以上であることが好ましい。また、共重合体中の ( $a_1$ ) 成分単位と ( $a_2$ ) 成分単位とのモル比 ( $a_1 / a_2$ ) は、可撓性に優れた塗膜が得られるため、80 / 20 以下、特に 70 / 30 以下であることが好ましい。

20

【0033】

金属含有重合性単量体 ( $a$ ) として ( $a_1$ ) 成分と ( $a_2$ ) 成分とを併用する場合、無機金属化合物とカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体と非重合性有機酸とを有機溶剤中で反応させることによって得られる、( $a_1$ ) 成分と ( $a_2$ ) 成分とを含有するモノマー混合物を用いることができる。

【0034】

このモノマー混合物を製造する場合、その他のラジカル重合性不飽和単量体 ( $b$ ) と共重合しにくい固体の反応物が生成しにくくなるとともに、得られる防汚塗膜に良好な可撓性を付与できるため、非重合性有機酸の使用量を無機金属化合物に対して 0.01 倍モル以上、特に 0.3 倍モル以上とすることが好ましい。また、得られる防汚塗料の長期の防汚性能が良好となるため、非重合性有機酸の使用量を無機金属化合物に対して 0.95 倍モル以下、特に 0.7 倍モル以下とすることが好ましい。

30

【0035】

また、用いる有機溶剤は、金属含有重合性単量体 ( $a$ ) の製造安定性が良好となるため、アルコール系化合物を含むことが好ましい。アルコール系化合物としては、特に限定されないが、例えば、エタノール、イソプロパノール、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を挙げることができる。

40

【0036】

この場合、有機溶剤中におけるアルコール系化合物の含有量は、反応生成物の溶剤への溶解性が向上し、金属含有重合性単量体 ( $a$ ) を安定に製造することができるとともに、得られる金属含有重合性単量体 ( $a$ ) の貯蔵安定性が良好となるため、5 質量% 以上、特に 25 質量% 以上であることが好ましい。

【0037】

樹脂 (A) の構成成分として用いられるラジカル重合性不飽和単量体 ( $b$ ) の単位量は、特に限定されないが、形成される塗膜の可撓性が良好となるため、20 質量% 以上、特に 50 質量% 以上であることが好ましい。また、ラジカル重合性不飽和単量体 ( $b$ ) の単位

50

量は、形成される塗膜の長期の自己研磨性が良好となるため、90質量%以下、特に85質量%以下であることが好ましい。

【0038】

ラジカル重合性不飽和単量体(b)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、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、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-エチルヘキサオキシ)エチル(メタ)アクリレート、1-メチル-2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、3-メチル-3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、m-メトキシフェニル(メタ)アクリレート、p-メトキシフェニル(メタ)アクリレート、o-メトキシフェニルエチル(メタ)アクリレート、m-10  
-メトキシフェニルエチル(メタ)アクリレート、p-メトキシフェニルエチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-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、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル単量体；

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、3-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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有単量体； 20

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、-ブチロラクトンまたは-カプロラクトン等との付加物；

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)アクリレート等の二量体または三量体；

グリセロール(メタ)アクリレート等の水酸基を複数有する単量体；

ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等の第一級および第二級アミノ基含有ビニル単量体；

ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、ジブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の第三級アミノ基含有ビニル単量体； 30

ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等の複素環族系塩基性単量体等；

スチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系単量体；

メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸等の一塩基酸または二塩基酸単量体類；

マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチル、シトラコン酸モノエチル等の二塩基酸または酸無水物単量体のモノエステル類等を挙げることができる。 40

【0039】

なお、(メタ)アクリルとは、アクリルまたはメタクリルのことを意味する。

【0040】

2価の金属を含有する樹脂(A)の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、上記した単量体(2価の金属を含有する重合性単量体(a)とその他のラジカル重合性不飽和単量体(b))を混合し、この混合物を有機溶剤中、ラジカル開始剤の存在下に60~180の反応温度で5~14時間反応させることによって製造することができる。 50

## 【 0 0 4 1 】

重合に用いる有機溶剤は、塩基性化合物を配合し、脱溶剤することにより完全に水性化する  
ので、親水性有機溶剤、特にアルコール系化合物を使用することが好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

親水性有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、  
n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、  
ターシャリブチルアルコール、2 - ブチルアルコール、2 - メトキシエタノール、3 - メチル - 3 -  
メトキシブタノール等の一価アルコール類、  
エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、2, 3 -  
ブチレングリコール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 4 - ペンタンジオール、2, 5 -  
ヘキサンジオール、2, 4 - ヘプタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、  
トリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、

アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン等のケトン類、  
メチルエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類などが挙げられる。

## 【 0 0 4 3 】

さらに、その他の親水性有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、  
エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn - プロピルエーテル、  
エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノn - ブチルエーテル、  
エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノターシャリブチルエーテル、  
エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、  
プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、  
プロピレングリコールモノn - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、  
プロピレングリコールモノn - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、  
プロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、  
エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、  
プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、  
ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノn - プロピルエーテル、  
ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノn - ブチルエーテル、  
ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノターシャリブチルエーテル、  
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、  
ジプロピレングリコールモノn - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、  
ジプロピレングリコールモノn - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、  
ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、  
ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、  
ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、  
トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、  
トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等の  
グリコールエーテル類、

エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコール  
モノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、  
エチレングリコールモノn - プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソ  
プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、  
プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアセテ  
ート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ  
エチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、  
トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールアセテート類が挙げ  
られる。

## 【 0 0 4 4 】

10

20

30

40

50



これらの親水性有機溶剤は１種を用いても、２種以上を併用してもよい。

【００４５】

親水性有機溶剤は、重合工程終了後、必要に応じて減圧留去等を行い、共重合体中の有機溶剤量を調整することもできる。

【００４６】

用いるラジカル開始剤としては、特に限定されず、公知のものを用いることができ、例えば、*t*-ブチルパーオキシ-２-エチルヘキサノエート（カヤエステルＯ）、過酸化ラウリル、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、２，２'-アゾビスイソブチロニトリル、２，２'-アゾビス（２-メチルブチロニトリル）等のアゾ系化合物が挙げられる。これらの重合開始剤は、１種を用いても２種以上を併用してもよい。また、ラジカル開始剤の使用量は、特に限定されず、適宜決めればよい。

10

【００４７】

このようにして得られる２価の金属を含有する樹脂（Ａ）の重量平均分子量（*M<sub>w</sub>*）は特に限定されず、適宜決めればよいが、通常、１０００～２００００であることが好ましい。

【００４８】

また、特に、得られる共重合体を水溶化するとき用いる塩基性化合物の量を低減することができるので、樹脂（Ａ）の構成成分のラジカル重合性不飽和単量体（*b*）としてカルボキシル基を有するビニル系モノマー（例えば（メタ）アクリル酸等）を０．１質量％以上、特に１質量％以上用いることが好ましく、また、２０質量％以下、特に１０質量％以下用いることが好ましい。カルボキシル基を有するビニル系モノマーの単位量（含有量）を０．１質量％以上とすると、得られる共重合体をアミン中和したときの水に対する溶解性をさらに向上でき、２０質量％以下とすると、防汚塗膜の貯蔵安定性と耐水性の低下とを抑制できるためである。

20

【００４９】

さらに、酢酸亜鉛等の水溶性の金属化合物を樹脂（Ａ）に加えることにより、防汚塗膜の耐水性の低下をさらに抑制することができる。加える水溶性の金属化合物の量は、使用したカルボキシル基を有するビニル系モノマーのモル数に対して０．５倍以上、または、１．１倍以下が好ましい。

【００５０】

本発明では、このようにして得られる樹脂（Ａ）に塩基性化合物を配合し、水で希釈することによって水溶性樹脂とする。

30

【００５１】

用いる塩基性化合物としては、特に限定されないが、例えば、アンモニア（水溶液）、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ブチルアミン等のアルキルアミン類、エタノールアミン、２-ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、アミノメチルプロパノール等のアルコールアミン類、モルホリン等が好ましく挙げられる。中でも、アンモニア、エタノールアミンが好ましい。塩基性化合物は１種を用いても２種以上を併用してもよい。

【００５２】

これらの塩基性化合物の含有量は、樹脂が水溶化するのに十分な量で、水で希釈した後に樹脂溶液が分離しにくいと、モル比で、前記２価の金属を含有する樹脂（Ａ）中の２価の金属の量の０．５倍以上、特に１倍以上であることが好ましい。また、これらの塩基性化合物の含有量は、耐水性の低下を招くため、モル比で、前記２価の金属を含有する樹脂（Ａ）中の２価の金属の量の１０倍以下、特に６倍以下であることが好ましい。

40

【００５３】

本発明の水性防汚性塗料組成物中における２価の金属を含有する樹脂（Ａ）の含有量は、優れた造膜性が得られるため１５質量％以上であることが好ましい。また、本発明の水性防汚性塗料組成物中における２価の金属を含有する樹脂（Ａ）の含有量は、優れた防汚能力を保持させるに十分な量の防汚剤を防汚塗料中に配合させることが容易になるため５０

50

質量%以下であることが好ましい。

【0054】

本発明の水性防汚性塗料組成物中における水の含有量は、必要に応じて適宜決めればよいが、通常、5質量%以上、特に10質量%以上が好ましく、また、40質量%以下、特に30質量%以下が好ましい。

【0055】

本発明の水性防汚性塗料組成物は、好ましくはアルコール系化合物中で樹脂(A)を製造し、必要に応じて脱溶剤を行うものである。そのため、通常、アルコール系化合物も含まれているが、その含有量は従来のものと比べて少なく、また、アルコール系化合物を含まなくすることも可能である。

【0056】

アルコール系化合物としては、特に限定されないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ターシャリブチルアルコール、2-ブチルアルコール、2-メトキシエタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール等の一価アルコール類、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2,4-ペンタンジオール、2,5-ヘキサンジオール、2,4-ヘプタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノターシャリブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノn-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノターシャリブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノターシャリブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル類等が好ましく挙げられる。中でも、水と相溶し、比較的沸点の低いイソプロピルアルコールやプロピレングリコールモノメチルエーテル等が好ましい。アルコール系化合物は1種を用いても2種以上を併用してもよい。

【0057】

本発明の水性防汚性塗料組成物中におけるアルコール系化合物の含有量は、塗装時に造膜性が向上する傾向にあるので、5質量%以上、特に10質量%以上が好ましい。また、本発明の水性防汚性塗料組成物中におけるアルコール系化合物の含有量は、水溶化した樹脂

10

20

30

40

50

がアルコール含有水溶液中で分離しない傾向にあるので、25質量%以下、特に20質量%以下が好ましい。

【0058】

なお、アルコール系化合物は、金属含有重合性単量体(a)または樹脂(A)の製造に用いる有機溶剤をそのまま用いることができる。

【0059】

本発明の水性防汚塗料組成物には、さらに、防汚剤としての化合物を配合してもよい。防汚剤としては、例えば、亜酸化銅、チオシアン銅、銅粉末等の銅系防汚剤を始め、鉛、亜鉛、ニッケル等その他の金属化合物、ジフェニルアミン等のアミン誘導体、ニトリル化合物、ベンゾチアゾール系化合物、マレイミド系化合物、ピリジン系化合物などを挙げることができる。中でも、(社)日本造船工業会等によって調査研究の対象とされ選定されたものが好ましく、例えば、マンガニーズエチレンビスジチオカーバメイト、ジメチルジチオカーバメイト、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、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、ジメチルエチレンビスジチオカーバメイト、ロダン銅、4,5-ジクロロ-2-nオクチル-3(2H)イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、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、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、テトラメチルチウラムジサルファイド、Cu-10%Ni固溶合金、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、3-ヨード-2-プロピニールブチルカーバメイト、ジヨードメチルパラトリスルホン、ビスジメチルジチオカルバモイルジメチレンビスジチオカーバメイト、フェニル(ビスピリジル)ビスマスジクロライド、2-(4-チアゾリル)-ベンツイミダゾール、ピリジン-トリフェニルボラン等を挙げることができる。中でも、2-ピリジンチオール-1-オキシド亜鉛塩や2-ピリジンチオール-1-オキシド銅塩が、特に防汚効果に優れており、好ましい。これらの防汚剤としての化合物は、必要に応じて1種類以上を適宜選択して用いることができる。

【0060】

本発明の水性防汚塗料組成物には、その他、塗膜表面に潤滑性を付与し、生物の付着を防止する目的で、ジメチルポリシロキサン、シリコンオイル等のシリコン化合物や、フッ化炭素等の含フッ素化合物等を配合してもよい。さらに、本発明の水性防汚塗料組成物には、体質顔料、着色顔料、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、造膜助剤、各種塗料用添加剤、その他の樹脂等を必要に応じて配合することができる。

【0061】

本発明の水性防汚塗料組成物は、船舶、各種漁網、港湾施設、オイルフェンス、橋梁、海底基地等の水中構造物などの基材表面に直接に、あるいは、基材にウオッシュプライマー、塩化ゴム系またはエポキシ系等のプライマー、中塗り塗料等を塗布した塗膜の上に、刷毛塗り、吹き付け塗り、ローラー塗り、沈漬塗り等の手段で塗布されるものである。塗布量は適宜決めればよいが、一般的には、乾燥塗膜として50~400μmの厚さになるような量である。塗膜の乾燥は一般的には室温で行われるが、加熱乾燥を行ってもかまわない。

【0062】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部は質量部を、%は質量%を表す。

【0063】

[製造例M1]

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(プロピレングリコールメチルエーテル)85.4部および酸化亜鉛40.7部を仕込み、攪拌しながら

ら 75 に昇温した。続いて、滴下ロートからメタクリル酸 (M A A) 43 . 1 部、アクリル酸 (A A) 36 . 1 部および水 5 部からなる混合物を 3 時間で等速滴下した。滴下終了後、反応溶液は乳白色状態から透明となった。さらに 2 時間攪拌した後、P G M 36 部を添加して透明な金属含有モノマー混合物 M 1 を得た。2 価の金属を含有する重合性単量体の含有量は 44 . 8 % であった。

【 0 0 6 4 】

[ 製造例 M 2 ]

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 P G M (プロピレングリコールメチルエーテル) 72 . 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、滴下ロートからメタクリル酸 30 . 1 部、アクリル酸 25 . 2 部およびパーサチック酸 51 . 6 部からなる混合物を 3 時間で等速滴下した。滴下終了後、反応溶液は乳白色状態から透明となった。さらに 2 時間攪拌した後、P G M 11 部を添加して透明な金属含有モノマー混合物 M 2 を得た。2 価の金属を含有する重合性単量体の含有量は 59 . 6 % であった。

【 0 0 6 5 】

[ 製造例 M 3 ]

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 I P A (イソプロピルアルコール) 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、滴下ロートからメタクリル酸 38 . 7 部、アクリル酸 32 . 4 部、酢酸 6 部および水 5 部からなる混合物を 3 時間で等速滴下した。滴下終了後、反応溶液は乳白色状態から透明となった。さらに 2 時間攪拌した後、I P A 33 . 6 部を添加して透明な金属含有モノマー混合物 M 3 を得た。2 価の金属を含有する重合性単量体の含有量は 44 . 8 % であった。

【 0 0 6 6 】

[ 製造例 P 1 ]

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 P G M (プロピレングリコールメチルエーテル) 50 部およびエチルアクリレート (E A) 4 部を仕込み、攪拌しながら 110 に昇温した。続いて、滴下ロートからメチルメタクリレート (M M A) 1 部、エチルアクリレート 66 . 2 部、2 - メトキシエチルアクリレート (2 - M T A) 5 . 4 部、製造例 M 1 で得た金属含有モノマー混合物 (M 1) 52 . 2 部、連鎖移動剤 (日本油脂社製、ノフマー M S D) 1 . 5 部、A I B N (アゾビスイソブチロニトリル) 2 . 5 部および A M B N (アゾビスメチルブチロニトリル) 7 部からなる透明な混合物を 6 時間で等速滴下した。滴下終了 30 分後に t - ブチルパーオクトエート 0 . 5 部を添加し、さらに 1 時間 30 分攪拌した後、昇温し、120 ~ 130 の温度で 29 部脱溶剤した。その後、70 に温度を下げ、28 % アンモニア水溶液 25 . 7 部およびイオン交換水 31 . 9 部を加えて、加熱残分 50 . 1 %、ガードナー粘度 - U を有する淡黄色透明な水性金属含有樹脂組成物 P 1 を得た。

【 0 0 6 7 】

この樹脂中の亜鉛の含有量は 6 . 9 質量 % であり、塩基性化合物の使用量は樹脂中の亜鉛の 4 倍モルであった。

【 0 0 6 8 】

[ 製造例 P 2 ]

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 P G M (プロピレングリコールメチルエーテル) 50 部およびエチルアクリレート 4 部を仕込み、攪拌しながら 110 に昇温した。続いて、滴下ロートからメチルメタクリレート 18 部、エチルアクリレート 61 部、製造例 M 1 で得た金属含有モノマー混合物 (M 1) 37 . 9 部、連鎖移動剤 (日本油脂社製、ノフマー M S D) 1 . 5 部、A I B N 2 . 5 部および A M B N 7 部からなる透明な混合物を 6 時間で等速滴下した。滴下終了 30 分後に t - ブチルパーオクトエート 0 . 5 部を添加し、さらに 1 時間 30 分攪拌した後、昇温し、120 ~ 130 の温度で 30 部脱溶剤した。その後、70 に温度を下げ、28 % アンモニア水溶液 1

10

20

30

40

50

8 . 6 部、エタノールアミン 2 . 4 部およびイオン交換水 4 6 . 8 部を加えて、加熱残分 5 0 . 6 %、ガードナー粘度 - S を有する淡黄色透明な水性金属含有樹脂組成物 P 2 を得た。

【 0 0 6 9 】

この樹脂中の亜鉛の含有量は 5 . 0 質量 % であり、塩基性化合物の使用量は樹脂中の亜鉛の 4 . 5 倍モルであった。

【 0 0 7 0 】

[ 製造例 P 3 ]

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 P G M ( プロピレングリコールメチルエーテル ) 5 0 部およびエチルアクリレート 4 部を仕込み、攪拌しながら 1 1 0 に昇温した。続いて、滴下ロートからメチルメタクリレート 1 4 . 6 部、エチルアクリレート 5 2 . 6 部、n - ブチルアクリレート ( n - B A ) 7 . 5 部、製造例 M 1 で得た金属含有モノマー混合物 ( M 1 ) 4 7 . 5 部、連鎖移動剤 ( 日本油脂社製、ノフマー M S D ) 1 . 5 部、A I B N 2 . 5 部および A M B N 1 0 部からなる透明な混合物を 6 時間で等速滴下した。滴下終了 3 0 分後に t - ブチルパーオクトエート 0 . 5 部を添加し、さらに 1 時間 3 0 分攪拌した後、昇温し、1 2 0 ~ 1 3 0 の温度で 1 6 部脱溶剤した。その後、7 0 に温度を下げ、2 8 % アンモニア水溶液 1 1 . 7 部およびイオン交換水 3 1 . 6 部を加えて、加熱残分 5 0 . 4 %、ガードナー粘度 + V を有する淡黄色透明な水性金属含有樹脂組成物 P 3 を得た。

【 0 0 7 1 】

この樹脂中の亜鉛の含有量は 6 . 3 質量 % であり、塩基性化合物の使用量は樹脂中の亜鉛の 2 倍モルであった。

【 0 0 7 2 】

[ 製造例 P 4 ]

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 P G M ( プロピレングリコールメチルエーテル ) 5 0 部およびエチルアクリレート 3 部を仕込み、攪拌しながら 1 1 0 に昇温した。続いて、滴下ロートからメチルメタクリレート 9 部、エチルアクリレート 5 8 部、製造例 M 2 で得た金属含有モノマー混合物 ( M 2 ) 5 0 . 3 部および A M B N 5 部からなる透明な混合物を 5 時間で等速滴下した。滴下終了 3 0 分後に t - ブチルパーオクトエート 0 . 5 部を添加し、さらに 1 時間 3 0 分攪拌した後、昇温し、1 2 0 ~ 1 3 0 の温度で 2 0 部脱溶剤した。その後、7 0 に温度を下げ、2 8 % アンモニア水溶液 2 6 . 4 部およびイオン交換水 3 1 部を加えて、加熱残分 5 0 . 3 %、ガードナー粘度 + R を有する淡黄色透明な水性金属含有樹脂組成物 P 4 を得た。

【 0 0 7 3 】

この樹脂中の亜鉛の含有量は 7 . 1 質量 % であり、塩基性化合物の使用量は樹脂中の亜鉛の 4 倍モルであった。

【 0 0 7 4 】

[ 製造例 P 5 ]

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 I P A ( イソプロピルアルコール ) 5 0 部およびエチルアクリレート 4 部を仕込み、攪拌しながら 1 1 0 に昇温した。続いて、滴下ロートからメチルメタクリレート 1 8 部、エチルアクリレート 5 8 部、製造例 M 3 で得た金属含有モノマー混合物 ( M 3 ) 3 7 . 9 部、メタクリル酸 3 部、連鎖移動剤 ( 日本油脂社製、ノフマー M S D ) 1 . 5 部、A I B N 2 . 5 部および A M B N 9 部からなる透明な混合物を 4 時間で等速滴下した。滴下終了後、1 時間攪拌した後、7 0 に温度を下げ、エタノールアミン 1 8 . 9 部およびイオン交換水 6 0 部を加えた。その後 9 0 に加温して I P A 7 0 . 9 部を脱溶剤し、イオン交換水 2 1 部を加えて、加熱残分 4 9 . 8 %、ガードナー粘度 + Z 1 を有する淡黄色透明な水性金属含有樹脂組成物 P 5 を得た。

【 0 0 7 5 】

この樹脂中の亜鉛の含有量は 5 . 1 質量 % であり、塩基性化合物の使用量は樹脂中の亜鉛

10

20

30

40

50

の 2 . 5 倍モルであった。

【 0 0 7 6 】

[ 製造例 P 6 ] ( 参考例 )

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 P G M ( プロピレングリコールメチルエーテル ) 6 0 部を仕込み、攪拌しながら 1 1 0 に昇温した。続いて、滴下ロートからアクリル酸エチル 6 0 部、アクリル酸 2 - エチルヘキシル ( 2 - E H A ) 2 5 部、アクリル酸 ( A A ) 1 5 部および A M B N 9 部からなる混合物を 3 時間で等速滴下した。滴下終了後、2 時間攪拌して 1 2 0 まで昇温し、ナフテン酸 5 0 部および水酸化銅 1 7 . 5 部を加えてさらに 2 時間攪拌した後、7 0 に温度を下げ、2 8 % アンモニア水溶液 3 0 部を加えて、加熱残分 4 9 . 7 %、ガードナー粘度 + Y を有する緑色の水性金属含有樹脂組成物 P 6 を得た。

10

【 0 0 7 7 】

この樹脂中の銅の含有量は 7 . 1 質量 % であり、塩基性化合物の使用量は樹脂中の銅の 4 . 4 倍モルであった。

【 0 0 7 8 】

[ 製造例 P 7 ] ( 比較例 )

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 P G M ( プロピレングリコールメチルエーテル ) 6 0 部を仕込み、攪拌しながら 1 1 0 に昇温した。続いて、滴下ロートからアクリル酸エチル 6 0 部、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 2 5 部、アクリル酸 1 5 部および A M B N 9 部からなる混合物を 3 時間で等速滴下した。滴下終了後、2 時間攪拌して 7 0 に温度を下げ、2 8 % アンモニア水溶液 3 0 部およびイオン交換水 1 0 部を加えて、加熱残分 4 9 . 9 %、ガードナー粘度 - L を有する透明な水性樹脂組成物 P 7 を得た。

20

【 0 0 7 9 】

[ 製造例 P 8 ] ( 比較例 )

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 P G M ( プロピレングリコールメチルエーテル ) 1 5 部、キシレン 5 7 部およびエチルアクリレート 4 部を仕込み、攪拌しながら 1 0 0 に昇温した。続いて、滴下ロートからメチルメタクリレート 1 部、エチルアクリレート 6 6 . 2 部、2 - メトキシエチルアクリレート 5 . 4 部、製造例 M 1 で得た金属含有モノマー混合物 ( M 1 ) 5 2 部、キシレン 1 0 部、連鎖移動剤 ( 日本油脂社製 ノフマー M S D ) 1 部、A I B N 2 . 5 部および A M B N 7 部からなる透明な混合物を 6 時間で等速滴下した。滴下終了後に t - ブチルパーオクトエート 0 . 5 部およびキシレン 7 部を 3 0 分で滴下し、さらに 1 時間 3 0 分攪拌した後、キシレンを 4 . 4 部添加して、加熱残分 4 5 . 6 %、ガードナー粘度 - Y を有する不溶解物のない淡黄色透明な金属含有樹脂組成物 P 8 を得た。

30

【 0 0 8 0 】

表 1 に、製造例 M 1 ~ M 3 の金属含有モノマー混合物 ( M 1 ~ M 3 ) の仕込み量 ( モル比 )、金属含有モノマー混合物中の金属含有量 ( 質量 % )、2 価の金属を含有する重合性単量体の含有量 ( 質量 % ) を示す。

【 0 0 8 1 】

40

【 表 1 】

|           | 仕込み量 (モル比) |      |     |      |         |     | 金属含有量<br>(質量%) | 金属含有モノマー<br>含有量<br>(質量%) |
|-----------|------------|------|-----|------|---------|-----|----------------|--------------------------|
|           | MAA        | AA   | ZnO | 水    | ハートサック酸 | 酢酸  |                |                          |
| モノマー混合物M1 | 0.5        | 0.5  | 0.5 | 0.27 | —       | —   | 13.3           | 44.8                     |
| モノマー混合物M2 | 0.35       | 0.35 | 0.5 | —    | 0.3     | —   | 14.2           | 59.6                     |
| モノマー混合物M3 | 0.45       | 0.45 | 0.5 | 0.27 | —       | 0.1 | 13.5           | 44.8                     |

10

20

30

40

## 【0082】

表2に、製造例P1～P7の水性樹脂組成物(P1～P7)と溶剤系樹脂組成物(P8)の仕込み量(質量比)、得られた水性樹脂組成物(P1～P7)と溶剤系樹脂組成物(P8)の粘度(ガードナー)、固形分(ポリマー)の量(%）、樹脂の重量平均分子量(Mw)、および、樹脂中の2価の金属の含有量(%)を示す。表2の金属含有モノマーのカッコ内の値は、金属含有モノマー混合物の使用量である。

## 【0083】

分子量は、HLC-8120GPCによる金属含有樹脂の分子量を、東ソー製カラムTSK-gelタイプ(—M)2本を用いて20mM LiBrを添加したDMF溶液で測定した。重量平均分子量は、ポリスチレン換算として求めた。また、測定サンプル

50

は、105 で2時間乾燥したものを使用した。

【0084】

【表2】

|              |                        | 水性金属含有樹脂組成物    |              |                |              |              |      |      |                |
|--------------|------------------------|----------------|--------------|----------------|--------------|--------------|------|------|----------------|
|              |                        | P1             | P2           | P3             | P4           | P5           | P6   | P7   | P8             |
| 金属含有モノマー     | M1                     | 23.4<br>(52.2) | 17<br>(37.9) | 21.3<br>(47.5) | —            | —            | —    | —    | 23.4<br>(52.2) |
|              | M2                     | —              | —            | —              | 30<br>(50.3) | —            | —    | —    | —              |
|              | M3                     | —              | —            | —              | —            | 17<br>(37.9) | —    | —    | —              |
| 共重合モノマー      | MMA                    | 1              | 18           | 14.6           | 9            | 18           | —    | —    | 1              |
|              | EA                     | 70.2           | 65           | 56.6           | 61           | 62           | 60   | 60   | 70.2           |
|              | 2-MTA                  | 5.4            | —            | —              | —            | —            | —    | —    | 5.4            |
|              | n-BA                   | —              | —            | 7.5            | —            | —            | —    | —    | —              |
|              | 2-EHA                  | —              | —            | —              | —            | —            | 25   | 25   | —              |
|              | MAA                    | —              | —            | —              | —            | 3            | —    | —    | —              |
|              | AA                     | —              | —            | —              | —            | —            | 15   | 15   | —              |
| 開始剤          | AIBN                   | 2.5            | 2.5          | 2.5            | —            | 2.5          | —    | —    | 2.5            |
|              | AMBN                   | 7              | 7            | 10             | 5            | 9            | 9    | 9    | 7              |
| 連鎖移動剤        | ノマ-MSD                 | 1.5            | 1.5          | 1.5            | —            | 1.5          | —    | —    | 1              |
| P6で反応させた化合物  | 水酸化銅                   | —              | —            | —              | —            | —            | 17.5 | —    | —              |
|              | ナフン酸                   | —              | —            | —              | —            | —            | 50   | —    | —              |
| 脱溶剤量         |                        | 29             | 30           | 16             | 20           | 70.9         | —    | —    | —              |
| 添加した塩基性化合物   | 28%NH <sub>3</sub> 水溶液 | 25.7           | 18.6         | 11.7           | 26.4         | —            | 30   | 30   | —              |
|              | イタノ-ルミン                | —              | 2.4          | —              | —            | 18.9         | —    | —    | —              |
| 添加した水        |                        | 31.9           | 46.8         | 31.6           | 31           | 81           | —    | 10   | —              |
| ガードナー粘度      |                        | -U             | -S           | +V             | +R           | +Z1          | +Y   | -L   | -Y             |
| 固形分(質量%)     |                        | 50.1           | 50.6         | 50.4           | 50.3         | 49.8         | 49.7 | 49.9 | 45.6           |
| 重量平均分子量(Mw)  |                        | 6200           | 5800         | 5500           | 7200         | 5000         | 6000 | 4400 | 5200           |
| 樹脂中の金属量(質量%) |                        | 6.9            | 5.0          | 6.3            | 7.1          | 5.1          | 7.1  | 0    | 6.9            |

注) カッコは、金属含有モノマー混合物の使用量

【0085】

[ 実施例1～5、参考例1、比較例1、2 ]

このようにして得られた金属含有樹脂組成物P1～P6を用いて、表3に示す配合割合により各成分を添加、攪拌し、本発明の水性防汚塗料組成物(実施例1～5、参考例1)を調製した。また、水性樹脂組成物P7と溶剤系樹脂組成物P8を用いて、表3に示す配合割合により比較例1の水性防汚塗料組成物と比較例2の溶剤系防汚塗料組成物を調製した。ここで、表3のディスパロン4200は、楠本化成(株)製のタレ防止剤である。

【0086】

10

20

30

40

50



【表 3】

|                     |     | 実施例 |     |     |     |     | 参考例 | 比較例 |     |
|---------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                     |     | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 1   | 1   | 2   |
| 水性金属含有樹脂組成物         | P 1 | 36  | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   |
|                     | P 2 | —   | 36  | —   | —   | —   | —   | —   | —   |
|                     | P 3 | —   | —   | 36  | —   | —   | —   | —   | —   |
|                     | P 4 | —   | —   | —   | 36  | —   | —   | —   | —   |
|                     | P 5 | —   | —   | —   | —   | 36  | —   | —   | —   |
|                     | P 6 | —   | —   | —   | —   | —   | 36  | —   | —   |
|                     | P 7 | —   | —   | —   | —   | —   | —   | 36  | —   |
|                     | P 8 | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | 40  |
| 亜酸化銅                |     | 50  | 50  | —   | —   | 50  | 50  | 50  | 50  |
| ロダン銅                |     | —   | —   | 40  | 40  | —   | —   | —   | —   |
| 2-ヒリシソール-1-オキソト 亜鉛塩 |     | —   | —   | 3   | 3   | —   | —   | —   | —   |
| 酸化鉄                 |     | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 酸化チタン               |     | —   | —   | 10  | 10  | —   | —   | —   | —   |
| 粉末状シリカ              |     | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| ディスパロン 4200         |     | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1   | 1.5 |
| ブチルセロソルブ            |     | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | —   |
| 脱イオン水               |     | 6   | 6   | 6   | 6   | 6   | 6   | 6   | —   |
| キシレン                |     | —   | —   | —   | —   | —   | —   | —   | 7   |

10

## 【0087】

実施例 1 の水性防汚塗料組成物中の 2 価の金属を含有する樹脂の含有量は 18.1 質量%、アルコール系化合物の含有量は 11.9 質量%、水の含有量は 14.9 質量%である。

## 【0088】

実施例 2 の水性防汚塗料組成物中の 2 価の金属を含有する樹脂の含有量は 18.1 質量%、アルコール系化合物の含有量は 10.1 質量%、水の含有量は 16.7 質量%である。

## 【0089】

実施例 3 の水性防汚塗料組成物中の 2 価の金属を含有する樹脂の含有量は 18.1 質量%、アルコール系化合物の含有量は 13.4 質量%、水の含有量は 12.8 質量%である。

## 【0090】

実施例 4 の水性防汚塗料組成物中の 2 価の金属を含有する樹脂の含有量は 18.1 質量%、アルコール系化合物の含有量は 11.6 質量%、水の含有量は 14.5 質量%である。

## 【0091】

実施例 5 の水性防汚塗料組成物中の 2 価の金属を含有する樹脂の含有量は 17.9 質量%、アルコール系化合物の含有量は 18.5 質量%、水の含有量は 11.3 質量%である。

## 【0092】

参考例 1 の水性防汚塗料組成物中の 2 価の金属を含有する樹脂の含有量は 17.9 質量%、アルコール系化合物の含有量は 18.5 質量%、水の含有量は 11.3 質量%である。

## 【0093】

次いで、調製した各水性防汚塗料組成物を用い、下記のようにして塗料の貯蔵安定性試験、塗膜の消耗度試験、防汚性試験を行った。

## 【0094】

## (1) 塗料の貯蔵安定性試験

各水性防汚塗料組成物について、塗料作成直後の塗料粘度と、40 で 1 ヶ月間恒温水槽中で保管した後の塗料粘度とを測定した。その結果を表 4 に示す。塗料粘度は、B 型粘度計で測定した。

## 【0095】

## 【表 4】

20

30

40

|                 |          | 実施例 |     |     |     |      | 参考例  | 比較例 |     |
|-----------------|----------|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|
|                 |          | 1   | 2   | 3   | 4   | 5    | 1    | 1   | 2   |
| 塗料粘度<br>(mPa・s) | 塗料作成直後   | 499 | 472 | 465 | 452 | 984  | 891  | 588 | 164 |
|                 | 40℃、1ヶ月後 | 512 | 493 | 470 | 470 | 1354 | 3782 | ゲル化 | 863 |

## 【0096】

## (2) 塗膜の消耗度試験

各水性防汚塗料組成物を、それぞれ、50mm×50mm×2mm(厚さ)の硬質塩化ビニル板に、乾燥膜厚240μmになるようにアプリケーションで塗布し、室温で乾燥させて塗膜を形成した。そして、この塗膜を形成した硬質塩化ビニル板を海水に設置した回転ドラムに取り付け、周速15ノットで回転させて3ヶ月間毎の消耗膜厚を測定した。その結果を表5に示す。実施例1と実施例3と比較例2については24ヶ月後に、実施例4については15ヶ月後には塗布した約240μmの塗膜は全て消耗した。

## 【0097】

## 【表5】

|             |      | 実施例  |     |      |      |     | 参考例 | 比較例 |      |
|-------------|------|------|-----|------|------|-----|-----|-----|------|
|             |      | 1    | 2   | 3    | 4    | 5   | 1   | 1   | 2    |
| 消耗膜厚(μm)    | 3ヶ月  | 36   | 15  | 39   | 55   | 24  | 15  | 2   | 32   |
|             | 6ヶ月  | 68   | 24  | 74   | 104  | 42  | 19  | 3   | 65   |
|             | 9ヶ月  | 101  | 34  | 111  | 156  | 57  | 20  | 3   | 99   |
|             | 12ヶ月 | 132  | 45  | 143  | 208  | 67  | 20  | 3   | 132  |
|             | 15ヶ月 | 164  | 57  | 174  | —    | 72  | 20  | 3   | 162  |
|             | 18ヶ月 | 197  | 67  | 207  | —    | 77  | 20  | 3   | 194  |
|             | 21ヶ月 | 229  | 79  | 237  | —    | 80  | 20  | 3   | 227  |
|             | 24ヶ月 | —    | 90  | —    | —    | 85  | 20  | 3   | —    |
| 月平均消耗膜厚(μm) |      | 10.9 | 3.8 | 11.3 | 17.3 | 3.5 | 0.8 | 0.1 | 10.8 |

## 【0098】

## (3) 防汚性試験

各水性防汚塗料組成物を、それぞれ、あらかじめ防錆塗料を塗布してあるサンドブラスト鋼板(縦150mm×横70mm×厚さ1mm)に、乾燥膜厚が240μmになるようにアプリケーションで塗布し、室温で乾燥させて塗膜を形成した。そして、この試験板を広島県広島湾内で36ヶ月間静置浸漬し、6ヶ月毎に付着性物の付着面積(%)を調べた。その結果を表6に示す。

## 【0099】

## 【表6】

|         |      | 実施例 |    |   |   |    | 参考例 | 比較例 |   |
|---------|------|-----|----|---|---|----|-----|-----|---|
|         |      | 1   | 2  | 3 | 4 | 5  | 1   | 1   | 2 |
| 付着面積(%) | 6ヶ月  | 0   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0   | 100 | 0 |
|         | 12ヶ月 | 0   | 0  | 0 | 0 | 0  | 0   | 100 | 0 |
|         | 18ヶ月 | 0   | 0  | 0 | 0 | 0  | 30  | 100 | 0 |
|         | 24ヶ月 | 0   | 0  | 0 | 0 | 10 | 70  | 100 | 0 |
|         | 30ヶ月 | 0   | 0  | 0 | 0 | 30 | 100 | 100 | 0 |
|         | 36ヶ月 | 0   | 10 | 0 | 0 | 70 | 100 | 100 | 0 |

## 【0100】

金属を含有しない水性樹脂を使用した比較例1の塗料は、貯蔵安定性が低く、また、得られる塗膜の長期にわたる安定的な自己研磨性と防汚効果とが見られなかった。

## 【0101】

一方、金属を含有した水溶性樹脂を使用した実施例1～5の塗料は、貯蔵安定性が良好であり、また、得られる塗膜も適切な速度で、かつ、均一に海中へ溶解し、長期にわたって自己研磨性を維持し、比較例2の溶剤系防汚塗料と同等な優れた防汚効果を示した。

## 【0102】

10

20

30

40

50

**【発明の効果】**

本発明によれば、得られる塗膜は海水中で優れた防汚効果を長期間発揮するものであり、しかも、使用する有機溶剤の量を大幅に減少させた、環境上好ましい水性防汚塗料組成物を提供することができる。

## フロントページの続き

|             |       |           |         |       |         |
|-------------|-------|-----------|---------|-------|---------|
| (51)Int.Cl. |       |           | F I     |       |         |
| A 0 1 N     | 59/16 | (2006.01) | A 0 1 N | 59/16 | Z       |
| A 0 1 N     | 59/20 | (2006.01) | A 0 1 N | 59/20 |         |
| C 0 9 D     | 5/00  | (2006.01) | C 0 9 D | 5/00  | Z       |
| C 0 9 D     | 5/16  | (2006.01) | C 0 9 D | 5/16  |         |
| C 0 9 D     | 7/12  | (2006.01) | C 0 9 D | 7/12  |         |
| E 0 2 B     | 1/00  | (2006.01) | E 0 2 B | 1/00  | 3 0 1 B |

(72)発明者 池上 幸弘  
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン株式会社 商品開発研究所内

(72)発明者 堀田 一彦  
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン株式会社 商品開発研究所内

審査官 阿川 寛樹

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 0 9 7 2 9 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 3 2 3 2 0 7 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 7 2 1 5 9 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 3 7 1 1 6 6 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 0 8 0 2 6 9 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 0 8 0 2 0 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C09D 1/00- 10/00,101/00-201/10