

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7561567号
(P7561567)

(45)発行日 令和6年10月4日(2024.10.4)

(24)登録日 令和6年9月26日(2024.9.26)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 9 D	133/14 (2006.01)	C 0 9 D	133/14	
C 0 9 D	5/16 (2006.01)	C 0 9 D	5/16	
C 0 9 D	193/04 (2006.01)	C 0 9 D	193/04	
B 0 5 D	5/00 (2006.01)	B 0 5 D	5/00	H
請求項の数 11 (全24頁)				
(21)出願番号	特願2020-174825(P2020-174825)	(73)特許権者	390033628	
(22)出願日	令和2年10月16日(2020.10.16)		中国塗料株式会社	
(65)公開番号	特開2022-65973(P2022-65973A)		広島県大竹市明治新開 1 番 7	
(43)公開日	令和4年4月28日(2022.4.28)	(74)代理人	110002620	
審査請求日	令和5年8月18日(2023.8.18)		弁理士法人大谷特許事務所	
		(72)発明者	仁井本 順治	
			広島県大竹市明治新開 1 番 7 中国塗料株式会社内	
		(72)発明者	原田 祥太郎	
			広島県大竹市明治新開 1 番 7 中国塗料株式会社内	
		(72)発明者	今井 慶彦	
			広島県大竹市明治新開 1 番 7 中国塗料株式会社内	
		審査官	井上 莉子	
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 防汚塗料組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリルエステル系共重合体（A）、並びにロジン及び／又はその誘導体（B）を含有する防汚塗料組成物であって、

VOC（揮発性有機化合物）含有量が400g／L以下であり、
前記防汚塗料組成物の固形分中のイミダゾール化合物の含有量が0.1質量%以下であり、

前記シリルエステル系共重合体（A）が、全構造単位100質量部に対して、55質量部以上65質量部以下のトリイソプロピルシリルメタクリレート（a1）に由来する構造単位と、15質量部以上35質量部以下の2-メトキシエチルメタクリレート（a2）に由来する構造単位と、トリイソプロピルシリルメタクリレート（a1）及び2-メトキシエチルメタクリレート（a2）以外のカルボキシ基を有しないエチレン性不飽和単量体（a3）に由来する構造単位とからなり、かつ、重量平均分子量（Mw）が18,000以上28,000以下である、

防汚塗料組成物。

【請求項 2】

前記防汚塗料組成物中の前記シリルエステル系共重合体（A）の含有量（WA）と前記ロジン及び／又はその誘導体（B）の含有量（WB）との質量比（WA／WB）が、0.5以上10以下である、請求項1に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 3】

防汚塗料組成物温度10℃におけるストーマー粘度計を用いて測定した粘度（KU値）

が120以下である、請求項1又は2に記載の防汚塗料組成物。

【請求項4】

下記手順(1)～(3)により測定した、リン青銅板の最大反り高さhが15mm以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。

(1)長さ120mm、幅20mm、厚さ0.1mmのリン青銅板の片面の全面に、防汚塗料組成物を乾燥膜厚が100μmとなるように塗布し、23℃、湿度50%にて7日間乾燥させて試験体を作製する。

(2)上記(1)で作製した試験体を、50℃の海水に3ヶ月静置浸漬する。

(3)上記(2)の試験体を海水から引き上げて、23℃、湿度50%にて1時間乾燥させた後、試験体の防汚塗料組成物塗布面を上面として水平面に静置し、最大反り高さh(mm)を測定する。

【請求項5】

前記防汚塗料組成物の固形分中のイミダゾール化合物の含有量が0.01質量%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。

【請求項6】

前記トリイソプロピルシリルメタクリレート(a1)及び2-メトキシエチルメタクリレート(a2)以外のカルボキシ基を有しないエチレン性不飽和単量体(a3)が、(メタ)アクリル酸エステルである、請求項1～5のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。

【請求項7】

前記シリルエステル系共重合体(A)の重量平均分子量が18,000以上26,000以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

【請求項9】

基材と、前記基材表面に設けられた請求項8に記載の防汚塗膜とを有する、防汚塗膜付き基材。

【請求項10】

前記基材が、船舶、水中構造物、漁業資材及び給排水管から選択される少なくとも1種である、請求項9に記載の防汚塗膜付き基材。

【請求項11】

請求項1～7のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物を基材に塗布するか、又は請求項1～7のいずれか1項に記載の防汚塗料組成物に基材を含浸する工程を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【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、及び防汚塗膜付き基材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

自然環境下で長期間水(海洋、河川、湖沼等)に曝される基材(船舶、水中構造物、漁網、工場等の給排水管等)の表面には、カキ、イガイ、フジツボ等の動物類、ノリ等の植物類、及びバクテリア等の多種多様な水生生物が付着しやすい。このような水生生物が基材表面に付着すると、外観を損ねたり、様々な不具合を生じたりする。

例えば、基材が船舶である場合、水流による抵抗が増大することから、船舶の速度低下及び燃費の増大を招くことがある。基材が水中構造物である場合、基材表面に塗布された防食塗膜が損傷して、強度及び機能の低下、寿命の著しい短縮化といった被害を生じることがある。基材が養殖網、定置網等の漁網である場合、水生生物によって網目が閉塞し、養殖生物及び漁獲生物の酸欠死等の重大な問題を生じることがある。また、基材が工場及び火力・原子力発電所等における海水の給排水管である場合、水生生物が付着及び繁殖

10

20

30

40

50

すると、給排水管の閉塞や流速の低下を引き起こす原因となることがある。

【0003】

このような不具合を引き起こす水生生物の付着を防止するために、通常、基材の表面に防汚塗料を塗布して、防汚塗膜を形成することが行われている。この防汚塗料の中でも、優れた防汚性能を発揮できる等の利点から加水分解型防汚塗料が広く用いられており、その一つとしてシリルエステル系共重合体を含有する防汚塗料の開発が進められてきた。

【0004】

近年、環境負荷、及び塗装作業者の健康への悪影響を低減できる、主に、後述の有機溶剤に起因する揮発性有機化合物（以下、Volatile Organic Compound：VOC）含有量の少ない加水分解型防汚塗料組成物（以下、低VOC加水分解型防汚塗料）の要望が高い。以下の特許文献1及び2は、低VOC加水分解型防汚塗料に関する。

特許文献1には、重量平均分子量が1,500～20,000であるシリルエステルコポリマーを含む、少なくとも55質量%の固形分及び25℃において20ポイズ未満の粘度を有するシリルエステルコポリマー溶液と、該シリルエステルコポリマーを含有するVOCが400g/L未満、25℃における粘度が20ポイズ未満の防汚コーティング組成物が開示されている。

【0005】

特許文献2には、重合性不飽和カルボン酸トリオルガノシリルを重合させてなる、数平均分子量が1,000～20,000である重合体（A）と、該重合体（A）と特定の重量比にある、ロジン亜鉛塩及びロジン誘導体の亜鉛塩から選ばれる少なくとも1種の亜鉛塩（B）とを含有し、遊離のカルボキシ基を有するロジン及びロジン誘導体を実質的に含まない、防汚塗料組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特表2009-513736号公報

【文献】国際公開第2009/066632号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

船舶等の基材に水生生物の付着防止機能（以下、防汚性とする）を付与する、加水分解型防汚塗料組成物より形成される防汚塗膜は、例えば、船舶の航行により塗膜表面から加水分解反応が進行し、塗膜が溶出することで防汚性を発現する。

従来の加水分解型防汚塗料組成物は、長期耐久性を確保するために比較的高い分子量の樹脂を使用しているため、粘度が高いものが多く、良好な塗装作業性、塗膜外観を確保するためには、有機溶剤を多く配合する必要がある、環境面での負荷が大きい。昨今の環境問題や規制により、防汚塗料においても有機溶剤含有量の少ない低VOC化の要望が高い。低VOC化を達成するためには、樹脂の分子量を低減させることが一つの方法であるが、形成される防汚塗膜の耐水性が低下しやすい傾向にあり、また分子量が低いことに起因し、形成される防汚塗膜の可撓性が不十分となり、経年劣化（加水分解反応の進行）により内部応力が増大しやすい傾向にあった。このような内部応力が高い防汚塗膜は、剥離、クラックのリスクが高くなることと相関しており、当然ではあるが剥離、クラックが発生した防汚塗膜の防汚性は低下するため、内部応力は低いことが望ましい。特許文献1及び2に開示の低VOC加水分解型防汚塗料より形成される防汚塗膜は、経年劣化後の内部応力の増大の抑制が不十分であり、長期的には物性、防汚性が損なわれるといった問題があるため、特に、補修塗装までの期間が長く、期待耐用年数も長い大型船舶においては、船舶就航中に、塗膜の内部応力の増大に起因するクラック、剥離、汚損が発生することが分かった。

特に、シリルエステル系共重合体を含有する防汚塗膜は、塗膜内部での加水分解反応が

進行すると、塗膜硬度が上昇することにより、塗膜の内部応力が増大し、上記問題が発生しやすい傾向にある。

また、低VOC加水分解型防汚塗料は、有機溶剤の含有量が少ないため、樹脂粘度の温度依存性が高くなり、低温環境下（例えば、10℃）における粘度が高く、塗装作業に支障をきたす問題もある。

【0008】

前記特許文献1及び2には、トリオルガノシリルエステル加水分解樹脂を使用した防汚塗料組成物の記載はあるが、いずれの組成物も本願におけるシリルエステル系重合体のモノマー組成、分子量、及び配合成分等に相違があり、また、経年劣化による内部応力の増大のため、剥離やクラックが発生する問題がある。本発明のように低粘度化と内部応力の抑制による良好な長期物性、防汚性を精査した内容のものはなく、本発明とは着眼点が異なるものである。

10

本発明は、長期防汚性と耐クラック性を両立できるとともに、低温環境下（10℃）においても優れた塗装作業性を有する低VOC型防汚塗料組成物、該防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜、並びに該防汚塗膜を有する防汚塗膜付き基材及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究したところ、シリルエステル系共重合体のモノマー組成の最適化、及び分子量の最適化、並びに溶出助剤を選択することにより、上記課題を解決できることを見出した。すなわち、本発明は以下の[1]～[10]に関する。

20

[1] シリルエステル系共重合体(A)、並びにロジン及び／又はその誘導体(B)を含有し、VOC(揮発性有機化合物)含有量が400g/L以下であり、前記シリルエステル系共重合体(A)が、全構造単位100質量部に対して、55質量部以上65質量部以下のトリイソプロピルシリルメタクリレート(a1)に由来する構造単位と、15質量部以上35質量部以下の2-メトキシエチルメタクリレート(a2)に由来する構造単位と、トリイソプロピルシリルメタクリレート(a1)及び2-メトキシエチルメタクリレート(a2)以外のカルボキシ基を有しないエチレン性不飽和単量体(a3)に由来する構造単位とからなり、かつ、重量平均分子量(Mw)が18,000以上28,000以下である、防汚塗料組成物。

30

[2] 前記防汚塗料組成物中の前記シリルエステル系共重合体(A)の含有量(WA)と前記ロジン及び／又はその誘導体(B)の含有量(WB)との質量比(WA/WB)が、0.5以上10以下である、[1]に記載の防汚塗料組成物。

[3] 防汚塗料組成物温度10℃におけるストーマー粘度計を用いて測定した粘度(KU値)が120以下である、[1]又は[2]に記載の防汚塗料組成物。

[4] 下記手順(1)～(3)により測定した、リン青銅板の最大反り高さhが15mm以下である、[1]～[3]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

(1) 長さ120mm、幅20mm、厚さ0.1mmのリン青銅板の片面の全面に、乾燥膜厚が100μmとなるように防汚塗料組成物を塗布し、23℃、湿度50%にて7日間乾燥させて試験体を作製する。

40

(2) 上記(1)で作製した試験体を、50℃の海水に3ヶ月静置浸漬する。

(3) 上記(2)の試験体を海水から引き上げて、23℃、湿度50%にて1時間乾燥させた後、試験体の防汚塗料組成物塗布面を上面として水平面に静置し、最大反り高さh(mm)を測定する。

[5] 前記防汚塗料組成物の固形分中のイミダゾール化合物の含有量が0.01質量%以下である、[1]～[4]のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物。

[6] 前記トリイソプロピルシリルメタクリレート(a1)及び2-メトキシエチルメタクリレート(a2)以外のカルボキシ基を有しないエチレン性不飽和単量体(a3)が、(メタ)アクリル酸エステルである、[1]～[5]のいずれか1つに記載の防汚塗

50

料組成物。

〔7〕 〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜。

〔8〕 基材と、前記基材表面に設けられた〔7〕に記載の防汚塗膜とを有する、防汚塗膜付き基材。

〔9〕 前記基材が、船舶、水中構造物、漁業資材及び給排水管から選択される少なくとも1種である、〔8〕に記載の防汚塗膜付き基材。

〔10〕 〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物を基材に塗布するか、又は〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の防汚塗料組成物に基材を含浸する工程を有する、防汚塗膜付き基材の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、長期防汚性と耐クラック性を両立できるとともに、低温環境下（10℃）においても優れた塗装作業性を有する低VOC型防汚塗料組成物、該防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜、並びに該防汚塗膜を有する防汚塗膜付き基材及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】 図1は、実施例における内部応力（リン青銅板の最大反り高さ）の測定方法を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

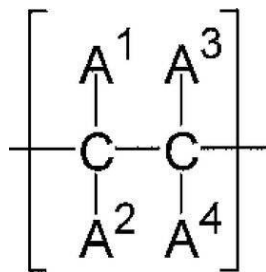
本明細書中で説明する各成分は、それぞれ1種又は2種以上用いることができる。

「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートを総称する語句である。（メタ）アクリル酸等における用例についても同様である。

「XXに由来する構造単位」とは、XXを $A^1 A^2 C = C A^3 A^4$ （C=Cは重合性炭素－炭素二重結合であり、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ炭素原子に結合する原子又は基である）と表すならば、例えば下記式で表される構造単位である。

【0013】

【化1】



【0014】

〔防汚塗料組成物〕

本発明の防汚塗料組成物（以下、「本組成物」ともいう）は、シリルエステル系共重合体（A）、並びにロジン及び／又はその誘導体（B）を含有し、VOC（揮発性有機化合物）含有量が400g/L以下であり、前記シリルエステル系共重合体（A）が、全構造単位100質量部に対して、55質量部以上65質量部以下のトリイソプロピルシリルメタクリレート（a1）に由来する構造単位と、15質量部以上35質量部以下の2-メトキシエチルメタクリレート（a2）に由来する構造単位と、トリイソプロピルシリルメタクリレート（a1）及び2-メトキシエチルメタクリレート（a2）以外のカルボキシ基を有しないエチレン性不飽和単量体（a3）に由来する構造単位とからなり、かつ、重量平均分子量（Mw）が18,000以上28,000以下である。

本発明によれば、長期防汚性と耐クラック性を両立できるとともに、低温環境下（１０℃）においても優れた塗装作業性を有する低ＶＯＣ型防汚塗料組成物が提供される。

【００１５】

本発明の防汚塗料組成物により上記の効果を得られる詳細な理由は不明であるが、一部は以下のように考えられる。

従来、シリルエステル系加水分解性樹脂を使用した防汚塗料組成物には、長期耐久性を確保するために、比較的高い分子量の樹脂が使用されていた。これに対し、本発明では、特定のモノマーに由来する構造単位を特定の量で含むシリルエステル系共重合体（Ａ）と、溶出助剤としてロジン及び／又はその誘導体（Ｂ）を採用することにより、従来よりも低分子量である特定の重量平均分子量の範囲で、高い防汚性を維持できることが明らかとなった。また、当該シリルエステル系共重合体（Ａ）は、低分子量であることから、低粘度であり、低ＶＯＣ型の加水分解型防汚塗料とすることができ、更に、低温環境下においても塗装性に優れた防汚塗料組成物が得られた。また、本発明の防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜は、従来よりも低分子量でありながら、特定のモノマーに由来する構造単位を特定の量で含有するシリルエステル系共重合体（Ａ）を採用することにより、内部応力が低く、形成した防汚塗膜が経年劣化しても、クラックの発生が抑制され、また、長期にわたって防汚性が維持されるものであった。

以下、本発明について詳述する。

【００１６】

<シリルエステル系共重合体（Ａ）>

本発明において、シリルエステル系共重合体（Ａ）は、全構造単位１００質量部に対して、５５質量部以上６５質量部以下のトリイソプロピルシリルメタクリレート（ａ１）に由来する構造単位と、１５質量部以上３５質量部以下の２－メトキシエチルメタクリレート（ａ２）に由来する構造単位と、トリイソプロピルシリルメタクリレート（ａ１）及び２－メトキシエチルメタクリレート（ａ２）以外のカルボキシ基を有しないエチレン性不飽和単量体（ａ３）に由来する構造単位とからなり、かつ、重量平均分子量（Ｍｗ）が１８，０００以上２８，０００以下である。

すなわち、上記シリルエステル系共重合体（Ａ）は、下記条件１～４を満たすことが好ましい。

条件１：形成される防汚塗膜の加水分解性（消耗性）及び静置防汚性の向上等の観点から、トリイソプロピルシリルメタクリレート（ａ１）に由来する構造単位の含有量は、全構造単位１００質量部に対して、５５質量部以上６５質量部以下であり、好ましくは５８質量部以上６２質量部以下である。上記（ａ１）に由来する構造単位の含有量が５５質量部未満であると、加水分解性が低下し、防汚性が低下する傾向にある。一方、６５質量部を超えると、塗膜内部での加水分解反応の進行により、塗膜硬度が上昇しやすく、内部応力の増大による剥離やクラックが発生しやすくなる。

条件２：形成される防汚塗膜の加水分解性（消耗性）及び静置防汚性の向上等の観点から、２－メトキシエチルメタクリレート（ａ２）に由来する構造単位の含有量は、全構造単位１００質量部に対して、１５質量部以上３５質量部以下であり、好ましくは２０質量部以上３０質量部以下である。上記（ａ２）に由来する構造単位の含有量が１５質量部未満であると、形成される防汚塗膜の親水性が不十分となり、防汚性が低下する傾向にあり、３５質量部を超えると、形成される防汚塗膜の親水性が高くなりすぎて耐水性が不十分となり、加水分解反応の進行によって内部応力が増大し、剥離やクラックが発生しやすくなる傾向にある。

条件３：本組成物の低粘度化に有利であるとともに、形成される防汚塗膜が静置防汚性に優れる一方で、内部応力の増大も抑制できるため、長期防汚性と耐クラック性の両立の観点から、シリルエステル系共重合体（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は１８，０００以上２８，０００以下であり、１８，０００以上２６，０００以下であることが好ましい。上記共重合体（Ａ）のＭｗが１８，０００未満であると、形成される防汚塗膜の耐水性が不十分となり、加水分解反応の進行による内部応力の増大が顕著となり、剥離やクラック

10

20

30

40

50

を生じるリスクが高くなる。一方、 M_w が28,000を超えると、得られる防汚塗料組成物の粘度が高くなり、良好な塗装作業性、塗膜の平滑性を確保することが難しく、塗膜表面に生じた凹凸の影響により防汚性が劣る傾向にある。

なお、上記 M_w は、後述する実施例で採用した条件の下でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定又は同等の方法により、求めることができる。

条件4：本組成物の低粘度化、内部応力の増大を抑制する観点から、シリルエステル系共重合体（A）は、カルボキシ基を有さず、実質的に酸価を有さないことが好ましい。

【0017】

上記シリルエステル系共重合体（A）が酸価を有し、かつ、低VOC型の加水分解型防汚塗料組成物とする場合、該共重合体（A）の影響によって塗料粘度が高くなりやすく、塗装作業性、並びに形成される防汚塗膜のレベリング性が低下することで、水生生物が付着しやすくなり、すなわち防汚性が低下する傾向にある。また、上記シリルエステル系共重合体（A）が酸価を有し、かつ、防汚塗料組成物が後述する亜酸化銅や酸化亜鉛等の金属酸化物を含有する場合、該共重合体（A）と金属酸化物が架橋することで、塗料粘度が上昇しやすく、また、形成される防汚塗膜は加水分解反応の進行により、内部応力が上昇しやすい傾向にある。なお、実質的に酸価を有さないとは、具体的には酸価が0.1mg KOH/g未満である。

以上の通り、シリルエステル系共重合体（A）が上記条件1～4を充足することで、長期防汚性と耐クラック性を両立できる低VOC型防汚塗料組成物を得ることができる。

【0018】

前記シリルエステル系共重合体（A）の塗料組成物中の含有量は、塗装作業性、長期の貯蔵安定性、並びに、形成される塗膜の耐水性、内部応力の上昇の抑制、加水分解性（消耗性）、静置防汚性及び外観等の各種防汚塗料性能を向上できる点から、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、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

また、前記防汚塗料組成物の固形分（加熱残分、不揮発分）中のシリルエステル系共重合体（A）の含有量は、上記と同様の理由から好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

なお、本明細書において、本組成物の固形分（加熱残分、不揮発分）は、以下の方法又は同等の方法で得られる加熱残分である。質量の分かっている金属製試験皿に本組成物1.5gを量りとり、底面に広げ、105～110℃に保った恒温槽に入れて3時間加熱し、取り出して室温（例：23℃）まで冷やした後、再び質量を量って、金属製試験皿の中の残量を求めた。各成分の固形分についても同様である。

【0019】

2-メトキシエチルメタクリレート（a2）は、トリイソプロピルシリルメタクリレート（a1）との相溶性が良好であり、また、トリイソプロピルシリルメタクリレート（a1）と同程度の反応性を有するため、得られる共重合体中に各モノマーに由来する構造単位が均等に（ランダムに）組み込まれ、適度な柔軟性と親水性を付与することができる。

【0020】

シリルエステル系共重合体（A）は、トリイソプロピルシリルメタクリレート（a1）及び2-メトキシエチルメタクリレート（a2）以外のカルボキシ基を有しないエチレン性不飽和単量体（a3）（以下、単に「エチレン性不飽和単量体（a3）」ともいう）に由来する構造単位を有する。

エチレン性不飽和単量体（a3）としては、上記トリイソプロピルシリルメタクリレート（a1）及び2-メトキシエチルメタクリレート（a2）ではなく、かつ、カルボキシ基を有していないエチレン性不飽和単量体であれば、制限なく使用することができ、例えば（メタ）アクリレート類、多官能（メタ）アクリレート類、ビニル系単量体類、シリルアクリレート類、金属エステル基含有（メタ）アクリレート類、（ポリ）オルガノシロキサン構造含有（メタ）アクリレート類等が挙げられる。

【0021】

上記エチレン性不飽和単量体 (a3) の具体例としては、例えば、

(メタ) アクリレート類、具体的には、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、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、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、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、トリデシル (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) アクリレート等のアルキル (メタ) アクリレート；シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート等の脂環含有 (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) アクリレート等の芳香環含有 (メタ) アクリレート；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) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート；メトキシメチル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシメチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート、4-メトキシブチル (メタ) アクリレート、メトキシプロピル (メタ) アクリレート、エトキシプロピル (メタ) アクリレート、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-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート等のアルコキシアルキル (メタ) アクリレート又はアリーロキシアルキル (メタ) アクリレート；エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート等のグリコール系 (メタ) アクリレート；グリシジル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート等の環状エーテル含有 (メタ) アクリレート類；の (メタ) アクリル酸エステル類；；

多官能 (メタ) アクリレート類、具体的には、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジ (トリメチロールプロパン) テトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリトリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリトリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリトリトールペンタ (メタ) アクリレート；；

ビニルエステル類、具体的には、酢酸ビニル、イソブチルビニルエーテル、ビニルトルエン、(メタ) アクリロニトリル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル；；

ビニル系単量体類、具体的には、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、(メタ) アクリロニトリル；；

シリルアクリレート類、具体的には、トリイソプロピルシリルアクリレート；；

金属エステル基含有 (メタ) アクリレート類、具体的には、亜鉛 (メタ) アクリレート、亜鉛ジ (メタ) アクリレート、ジ (3-アクリロイルオキシプロピオン酸) 亜鉛、アクリル酸 (メタアクリル酸) 亜鉛、(メタ) アクリル酸 (ナフテン酸) 亜鉛、銅 (メタ) アクリレート、銅ジ (メタ) アクリレート、アクリル酸 (メタアクリル酸) 銅、ジ (3-アクリロイルオキシプロピオン酸) 銅、(メタ) アクリル酸 (ナフテン酸) 銅；；

が挙げられる。

【0022】

これらの中でも、エチレン性不飽和単量体 (a3) としては、(メタ) アクリレート類が好ましく、アルキル (メタ) アクリレートがより好ましい。

前記アルキル基の炭素数は、好ましくは1以上12以下、より好ましくは1以上8以下、更に好ましくは1以上6以下である。

カルボキシ基を有しないエチレン性不飽和単量体(a3)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、プロピル(メタ)アクリレート、及びブチル(メタ)アクリレートからなる群より選択される少なくとも1つであることが更に好ましく、メチル(メタ)アクリレートとブチル(メタ)アクリレートを併用することが特に好ましい。

【0023】

本発明において、シリルエステル系共重合体(A)は、上記単量体(a1)～(a3)に由来する構造単位からなる。従って、上記(a1)～(a3)以外の単量体由来の構造単位、例えばカルボキシ基を有するエチレン性不飽和単量体由来の構造単位を有しない。ただし、シリルエステル系共重合体(A)や本組成物を調製後に、例えば、トリイソプロピルシリルメタクリレート(a1)に由来する構成単位が加水分解によりカルボキシ基を有することを排除するものではない。

その結果、少なくともシリルエステル系共重合体(A)の加水分解が生じていない状態では、酸価が0mg KOH/gである。

【0024】

シリルエステル系共重合体(A)は、少なくとも上記トリイソプロピルシリルメタクリレート(a1)、上記2-メトキシエチルメタクリレート(a2)及び上記エチレン性不飽和単量体(a3)を公知の重合方法によって共重合することで調製される。重合方法としては、特に限定されるものではないが、溶液重合、塊状重合、セミバッチ重合、懸濁重合、加圧重合、配位重合、リビング重合又は乳化重合におけるラジカル又はイオン重合等が挙げられる。

これらの中でも、シリルエステル系共重合体(A)の生産性及び製造作業性の向上、比較的に低粘度なシリルエステル系共重合体(A)を調製できる点から、汎用の有機溶剤を用い、前記(a1)～(a3)を溶液重合することが好ましい。汎用の有機溶剤としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、コールタールナフサ等の芳香族炭化水素系溶剤；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系有機溶剤；エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；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メチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、アセトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート等のエステル系溶剤が挙げられる。該溶液重合としては、下記の手順で製造することが挙げられる。

攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、窒素導入管及び加熱冷却ジャケットを備えた反応容器に溶剤を仕込み、窒素気流下で60～200℃程度の温度条件下で加熱攪拌を行う。同温度を保持しつつ滴下装置より、好ましくは前述した構造単位の割合となるように上記各単量体、並びに重合開始剤、更に必要に応じて溶剤及び連鎖移動剤等の混合物を滴下し、重合反応を行うことにより、シリルエステル系共重合体(A)を得ることができる。

【0025】

重合開始剤としては、特に制限はなく、各種ラジカル重合触媒を用いることができる。具体的には、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(AMBN)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸等のアゾ化合物や、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、クメンハイドロペルオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシオクトエート、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過酸化物が挙げられる。なお、これらの

ラジカル重合開始剤は、反応開始時にのみ反応系内に添加してもよく、また反応開始時と反応途中との両方で反応系内に添加してもよい。

シリルエステル系共重合体（A）の製造における重合開始剤の使用量は、上記各単量体（反応原料）の合計100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.5～5質量部がより好ましい。

連鎖移動剤としては、特に制限はなく、例えば、 α -メチルスチレンダイマー、チオグリコール酸、ジテルペン、ターピノーレン、 γ -テルピネン；tert-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、塩化メチレン、ブロモホルム、ブロモトリクロロエタン等のハロゲン化物；イソプロパノール、グリセリン等の第2級アルコールが挙げられる。

シリルエステル系重合体（A）の製造において連鎖移動剤を用いる場合、その使用量は、上記各単量体（反応原料）の合計100質量部に対して0.1～5質量部が好ましい。

【0026】

なお、重合反応に供される単量体である、前記（a1）～（a3）の仕込み量（質量）の比率は、それぞれ、調製される共重合体に含まれる構造単位（a1）～（a3）の各含有量（質量）の比率と一致する傾向にある。従って、前記条件1～2に適合するように、重合反応に供される（a1）及び（a2）の仕込量（質量）に基づいて所望の値に調整することができる。

【0027】

<ロジン及び／又はその誘導体（B）>

本組成物は、形成される防汚塗膜の消耗を促進し、特に静置防汚性を向上できる点から、ロジン及び／又はその誘導体（B）を含有する。本組成物は、シリルエステル系共重合体（A）とロジン及び／又はその誘導体（B）とを組み合わせることにより、特に静置防汚性が向上する。

【0028】

本発明において、溶出助剤としてロジン及び／又はその誘導体を使用する。他の溶出助剤としては、例えば、ナフテン酸、シクロアルケニルカルボン酸、ビスシクロアルケニルカルボン酸、パーサチック酸、トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸等のモノカルボン酸が例示される。本組成物において、溶出助剤としてロジン及び／又はその誘導体を使用することにより、溶剤の使用量を抑制しつつ、低粘度な防汚塗料組成物とすることが可能である。

なお、ロジン及び／又はその誘導体（B）に加えて、他の溶出助剤を使用してもよいが、防汚塗料組成物中の他の溶出助剤の含有量は、ロジン及び／又はその誘導体（B）の含有量100質量部に対して、好ましくは50質量部以下、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは10質量部以下であり、特に好ましくは0質量部である。すなわち、他の溶出助剤を含有しないことが好ましい。

【0029】

ここで、ロジン及び／又はその誘導体（B）の内、ロジンとしては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン等が例示される。また、ロジン誘導体としては、水添ロジン、不均化ロジン、ロジンエステル、ロジン金属塩等が挙げられる。ロジン及び／又はその誘導体（B）としては、形成される防汚塗膜の防汚性の観点から、ロジンが好ましく、ガムロジンがより好ましい。

【0030】

また、本組成物において、シリルエステル系共重合体（A）の含有量（WA）とロジン及び／又はその誘導体（B）の含有量（WB）との質量比（WA/WB）は、好ましくは0.5以上10以下、より好ましくは0.65以上8以下、更に好ましくは1以上7以下である。

【0031】

<任意成分>

本組成物は、更に、銅又は銅化合物（C）、有機防汚剤（D）、その他バインダー成分

10

20

30

40

50

(E)、着色顔料(F)、体質顔料(G)、顔料分散剤(H)、可塑剤(I)、タレ止め剤(J)、沈降防止剤(K)、脱水剤(L)、溶剤(M)からなる群より選択される1種類以上を含有することができる。

以下に説明する各成分についても、それぞれ1種又は2種以上用いることができる。

【0032】

〔銅又は銅化合物(C)〕

本組成物は、形成される防汚塗膜の防汚性を更に向上させるために、銅又は銅化合物(C)(ただし、銅ピリチオンを除く)を含有してもよい。銅化合物としては、有機系又は無機系のいずれの銅化合物であってもよく、例えば、粉末状の銅(銅粉)、亜酸化銅、チオシアン酸銅(ロダン銅)、キュプロニックル等が挙げられる。

前記銅又は銅化合物(C)の内、形成される防汚塗膜の特に動物種の水生生物に対する防汚性、及び耐水性を向上させる観点から、亜酸化銅を含むことが好ましい。

【0033】

前記亜酸化銅の平均粒子径は、形成される防汚塗膜の防汚性と耐水性を向上させる観点から、好ましくは1 µm以上30 µm以下、より好ましくは2 µm以上10 µm以下である。

【0034】

前記亜酸化銅としては、グリセリン、ステアリン酸、ラウリン酸、ショ糖、レシチン、鉱物油等によって表面処理されているものが、防汚性や長期の貯蔵安定性を向上できる点で好ましい。

このような亜酸化銅としては市販されているものを用いることができ、例えば、エヌシー・テック(株)製「NC-301」(平均粒子径:2~4 µm)、エヌシー・テック(株)製「NC-803」(平均粒子径:6~10 µm)、Nordox Industrial AS製「NORDOX」、AMERICAN CHEMET Co.製「Red Copp97N Premium」、AMERICAN CHEMET Co.製「Purple Copp」、AMERICAN CHEMET Co.製「LoLoTint97」等が挙げられる。

【0035】

本組成物が銅又は銅化合物(C)を含有する場合、その含有量は、防汚塗料組成物から形成される防汚塗膜の防汚性及び耐水性を向上できる点から、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは20質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは55質量%以上であり、そして、好ましくは80質量%以下、より好ましくは75質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。

【0036】

〔有機防汚剤(D)〕

本組成物は、形成される防汚塗膜の防汚性を更に向上させるために、前記銅又は銅化合物(C)以外の有機防汚剤(D)を含んでいてもよい。

有機防汚剤(D)としては、例えば、銅ピリチオン、亜鉛ピリチオン、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)、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-ジメチル-1H-イミダゾール、(+/-)-4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール(別名:メデトミジン)、ボラン-窒素系塩基付加物(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等)、N,N-ジメチル-N'-(3,4-ジクロロフェニル)尿素、N-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミド、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、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、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、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、テトラアルキルチウラムジスルフィド、ジンクジメチルジチオカーバメート、ジンクエチ

10

20

30

40

50

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、及び2,3-ジクロロ-N-(2'-エチル-6'-メチルフェニル)マレイミドが挙げられる。

【0037】

これらの有機防汚剤(D)の中でも、銅ピリチオン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オンが好ましく、銅ピリチオンがより好ましい。

【0038】

本発明の防汚塗料組成物は、有機防汚剤(D)としてイミダゾール化合物を含有していてもよいが、イミダゾール化合物は塩基性が高く、シリルエステル系共重合体(A)の加水分解反応を促進し、防汚塗膜の内部応力が増大する傾向にあるため、その含有量は少ないことが好ましく、防汚塗料組成物の固形分中のイミダゾール化合物の含有量は、好ましくは0.1質量%以下、より好ましくは0.01質量%以下、更に好ましくは0.001質量%以下であり、その下限は特に限定されず、特に好ましくは0質量%である。

上記イミダゾール化合物としては、例えば、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4,5-ジメチル-1H-イミダゾール、(+/-)-4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール(別名:メデトミジン)が例示される。

【0039】

本組成物が有機防汚剤(D)を含有する場合、その含有量は、塗装作業性、形成される防汚塗膜の防汚性及び耐水性の観点から、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上、更に好ましくは1質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、更に好ましくは5質量%以下である。

【0040】

〔その他バインダー成分(E)〕

本組成物は、防汚塗膜に静置防汚性や耐水性、耐クラック性や強度を付与する目的から、本組成物は、前記シリルエステル系共重合体(A)以外のその他バインダー成分(E)を含んでいてもよい。

その他バインダー成分(E)としては、例えば、アクリル系共重合体(アクリル樹脂)、ビニル系重合体、n-パラフィン、テルペンフェノール等が挙げられる。

【0041】

前記アクリル系共重合体としては、前記エチレン性不飽和単量体(a3)を重合して得られるものを用いてもよく、静置防汚性の観点から、前記エチレン性不飽和単量体(a3)で例示した(メタ)アクリレート類、ビニル系単量体、シリルアクリレート類、及び金属エステル基含有(メタ)アクリレート類からなる群より選択される少なくとも1種に由来する構造単位を含むことが好ましい。

【0042】

本発明の防汚塗料組成物がその他バインダー成分(E)を含有する場合、その含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは1質量%以上20質量%以下である。

一方、本発明の防汚塗料組成物が、カルボキシ基を有する、実質的に酸価を有するその他バインダー成分(E)を含有する場合、本発明の効果が得られなくなる、又は効果が減弱する可能性がある。従って、本発明の防汚塗料組成物中のその他バインダー成分(E)の含有量は、シリルエステル系共重合体(A)100質量部に対して、好ましくは50質量部以下、より好ましくは30質量部以下、更に好ましくは10質量部以下であり、その他バインダー成分(E)を含有しないことが特に好ましい。

【0043】

〔着色顔料(F)〕

本組成物は、形成される防汚塗膜の色調を調節したり、任意の色調を付与したりするために、着色顔料(F)を含んでいてもよい。

着色顔料(F)としては、公知の有機系又は無機系の各種着色顔料が挙げられる。有機系の着色顔料としては、ナフトールレッド、フタロシアニンブルー等が挙げられる。また

10

20

30

40

50

、無機系の着色顔料としては、カーボンブラック、酸化チタン、赤色酸化鉄（赤色弁柄）、黒色酸化鉄、黄色酸化鉄等が挙げられる。

【0044】

また、本組成物には、着色顔料（F）とともに、あるいは着色顔料（F）の代わりに、染料等の、着色顔料（F）以外の着色剤が含まれていてもよい。

本組成物が着色顔料（F）を含有する場合、その含有量は、形成される防汚塗膜に求められる隠ぺい性や、防汚塗料組成物の塗布形態等に応じた所望の粘度によって好ましい量が決定されるが、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.5質量%以上10質量%以下、より好ましくは1質量%以上5質量%以下である。

【0045】

〔体質顔料（G）〕

本組成物は、形成される防汚塗膜の耐クラック性等の塗膜物性を向上させることを目的として、体質顔料（G）を含有してもよい。

体質顔料（G）としては、例えば、タルク、酸化亜鉛、シリカ（珪藻土、酸性白土等）、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、硫化亜鉛等が挙げられる。これらの中でも、タルク、酸化亜鉛、シリカ、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウム、カリ長石が好ましい。

本組成物が体質顔料（G）を含有する場合、その含有量は、形成される防汚塗膜の耐クラック性等の塗膜物性により優れる点、防汚塗料組成物の塗布形態等に応じた所望の粘度に調整できる点を考慮し、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは3質量%以上、更に好ましくは5質量%以上であり、そして、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは15質量%以下である。

【0046】

〔顔料分散剤（H）〕

本組成物が着色顔料（F）や体質顔料（G）を含有する場合、着色顔料（F）や体質顔料（G）の分散性を向上させる観点から、顔料分散剤（H）を含有してもよい。

顔料分散剤（H）としては、公知の有機系又は無機系の各種顔料分散剤が挙げられる。顔料分散剤としては、脂肪族アミン又は有機酸類、「Disperbyk-101」（ビックケミージャパン（株）製）、「ANTIE-TERRA-U 100」（ビックケミージャパン（株）製、不飽和ポリアミノアמידと低分子量ポリエステル酸の塩）、「BYK P-104」（ビックケミージャパン（株）製、不飽和ポリカルボン酸ポリマー）が挙げられる。

本発明の防汚塗料組成物が顔料分散剤（H）を含有する場合、防汚塗料組成物の固形分中の顔料分散剤（H）の含有量は、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、そして、好ましくは5.0質量%以下、より好ましくは2.0質量%以下である。

【0047】

〔可塑剤（I）〕

本組成物は、得られる防汚塗膜の耐クラック性を向上させるために、可塑剤（I）を含んでいてもよい。

可塑剤（I）としては、例えば、トリクレジルホスフェート（TCP）、塩化パラフィン（塩素化パラフィン）、石油樹脂類、ケトン樹脂、ポリビニルエチルエーテル、ジアルキルフタレート等が挙げられる。可塑剤（I）としては、これらの中でも、形成される防汚塗膜の塗膜耐水性を向上させ、塗膜加水分解性（消耗性）を調整できる点から、塩化パラフィン（塩素化パラフィン）、石油樹脂類、及びケトン樹脂が好ましい。

塩素化パラフィンの具体例としては、東ソー（株）製「トヨパラックス A-40/A-50/A-70/A-145/A-150」等が挙げられる。また、石油樹脂類としては、C5系、C9系、スチレン系、ジクロロペンタジエン系、及びこれらの水素添加物等が挙げられる。石油樹脂類の具体例としては、日本ゼオン（株）製「クイントン 150

10

20

30

40

50

0 / 1700」等が挙げられる。

本組成物が可塑剤（I）を含有する場合、その含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、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、そして、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。可塑剤（I）の含有量が前記範囲内であると、防汚塗膜の可塑性を良好に保つことができる。

【0048】

〔タレ止め剤（J）〕

本組成物は、基材に塗布する際に、該塗料組成物によるタレの発生を低減できる点から、タレ止め剤（J）（流れ止め剤ともいう）を含有してもよい。

タレ止め剤（J）としては、アマイドワックス（脂肪酸アマイド等）、水添ヒマシ油ワックスや、これらの混合物、合成微粉シリカ（アエロジル（登録商標）等）等が挙げられ、これらの中でも、アマイドワックス又は合成微粉シリカであることが好ましい。

タレ止め剤（J）として、アマイドワックス又は合成微粉シリカを用いると、防汚塗料組成物の貯蔵安定性を向上させることができる点で好ましい。

なお、タレ止め剤（J）の市販品としては、楠本化成（株）製「ディスパロンA630-20X」や伊藤製油（株）製「A-S-A T-250F」が挙げられる。タレ止め剤（J）は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本組成物がタレ止め剤（J）を含有する場合、その含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上、更に好ましくは0.1質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

【0049】

〔沈降防止剤（K）〕

本組成物は、貯蔵中の沈殿物の発生を防止し、攪拌性を向上できる点から、沈降防止剤（K）を含有してもよい。

沈降防止剤（K）としては、Al、Ca、又はZnのステアレート、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス等が挙げられ、中でも、酸化ポリエチレンワックスが好ましい。

酸化ポリエチレンワックスの市販品としては、楠本化成（株）製「ディスパロン4200-20X」が挙げられる。

本組成物が沈降防止剤（K）を含有する場合、その含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.03質量%以上、更に好ましくは0.05質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。

【0050】

〔脱水剤（L）〕

本組成物は、貯蔵安定性に優れたシリルエステル系共重合体（A）を含有しているため、長期の貯蔵安定性を有するが、必要に応じて脱水剤（L）を添加することにより、更に優れた長期の貯蔵安定性を得ることが可能となる。脱水剤（L）としては、無機系脱水剤及び有機系脱水剤が挙げられる。

無機系脱水剤としては、合成ゼオライト、無水石膏及び半水石膏が好ましい。有機系脱水剤としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン及びトリメチルエトキシシラン等のアルコキシシラン類、並びにその部分加水分解縮合物であるポリアルコキシシラン類、並びにオルト蟻酸メチル及びオルト蟻酸エチル等のオルト蟻酸アルキルエステル類が好ましい。特に好ましくはアルコキシシラン類のテトラエトキシシラン（別名：エチルシリケート）である。

本組成物が脱水剤（L）を含有する場合、その含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは0.2質量%以上、更に好ましくは0.5質量%以上であり、そして、好ましくは10質量%以下、より好ましくは2質量%以下、

10

20

30

40

50

更に好ましくは1質量%以下である。脱水剤（L）の含有量が前記範囲内にあると、防汚塗料組成物の貯蔵安定性をより良好に保つことができる。

【0051】

〔溶剤（M）〕

本組成物は、シリルエステル系共重合体（A）等の分散性を向上させ、該塗料組成物の粘度を低く保ち、スプレー霧化性を向上させることを目的として、必要に応じて溶剤（M）を含んでいてもよい。溶剤（M）は、シリルエステル系共重合体（A）を調製する際に使用した溶剤であってもよく、シリルエステル系共重合体（A）と必要に応じてその他の成分とを混合する際に、別途添加された溶剤であってもよい。

【0052】

溶剤（M）としては、芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系、脂環族炭化水素系、アルコール系、エーテル系、ケトン系、エステル系有機溶剤を用いることができ、好ましくは芳香族炭化水素系有機溶剤である。

芳香族炭化水素系有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、コールタールナフサ等が挙げられる。

脂肪族炭化水素系有機溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等が挙げられる。

脂環族炭化水素系有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等が挙げられる。

アルコール系有機溶剤としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、イソブタノール等が挙げられる。

エーテル系有機溶剤としては、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メチルエーテル等が挙げられる。

ケトン系有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、アセチルアセトン、アセトン等が挙げられる。

エステル系有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

【0053】

本組成物が溶剤（M）を含有する場合、その含有量は、塗料組成物の塗布形態等に応じた所望の粘度によって決定されるが、本発明において、VOC含有量を400g/L以下にする観点から、溶剤（M）の使用量は少ないことが好ましく、塗料組成物中の溶剤（M）の含有量は、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下であり、また、塗料組成物を低粘度とする観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上である。

【0054】

〔前記以外のその他の成分〕

本組成物には、これまでに述べた成分の他に、例えば、表面調整剤、レベリング剤、消泡剤等を配合してもよい。具体的には、「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。

【0055】

本組成物は、スルホン酸基含有化合物の含有量が少ないことが好ましい。スルホン酸基含有化合物を含有することにより、形成される防汚塗膜の内部応力が増大して、クラックが発生する傾向がある。スルホン酸基含有化合物の含有量は、防汚塗料組成物の固形分中、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、更に好ましくは0.01質量%以下、特に好ましくは0質量%である。

前記スルホン酸基含有化合物としては、スルホン酸化合物及びスルホン酸系重合体が例示される。スルホン酸化合物は、分子内にスルホン酸基を1以上有する化合物であり、スルホン酸系重合体以外のスルホン酸含有化合物を意味し、具体的には分子中に繰り返し単位を有さない化合物、すなわち低分子化合物を意味する。スルホン酸化合物としては、例

10

20

30

40

50

例えば、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ビニルスルホン酸、1-プロパンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸化合物、ベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、ジフェニルスルホン酸、ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸化合物が例示される。

また、前記スルホン酸系重合体は、分子内にスルホン酸基を1以上有する重合体であり、該スルホン酸系重合体の構造単位として、1分子中に少なくとも1つのスルホン酸基を有する単量体に由来する構造単位を含む重合体をいう。スルホン酸基を有する単量体としては、スチレンスルホン酸、イソプレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、イソアミレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタリルスルホン酸等が例示され、好ましくはポリスチレンスルホン酸である。

10

【0056】

＜防汚塗料組成物の特性＞

〔10℃における粘度〕

本組成物は、低温環境下における塗装作業性を確保するため、低温環境においても低粘度であることが好ましく、防汚塗料組成物温度10℃におけるストーマー粘度計を用いて測定した粘度(KU値)は、好ましくは120以下、より好ましくは115以下、更に好ましくは110以下である。また、塗装時のタレを抑制する観点から、好ましくは50以上、より好ましくは60以上、更に好ましくは70以上である。

上記粘度(KU値)は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

【0057】

20

〔内部応力〕

本組成物により得られる防汚塗膜は、加水分解反応の進行による内部応力の増加が少ないことが好ましく、この内部応力の増加は、以下に示す方法により測定することができる。

すなわち、本組成物は、下記手順(1)～(3)により測定した、リン青銅板の最大反り高さhが15mm以下であることが好ましく、より好ましくは14mm以下、更に好ましくは13mm以下である。また、下限は特に限定されず、0mm以上である。

(1)長さ120mm、幅20mm、厚さ0.1mmのリン青銅板の片面の全面に、防汚塗料組成物を乾燥膜厚が100μmとなるように塗布し、23℃、湿度50%にて7日間乾燥させて試験体を作製する。

(2)上記(1)で作製した試験体を、50℃の海水に3ヶ月静置浸漬する。

30

(3)上記(2)の試験体を海水から引き上げて、23℃、湿度50%にて1時間乾燥させた後、試験体の防汚塗料組成物塗布面を上面として水平面に静置し、最大反り高さh(mm)を測定する。

なお、上記(1)及び(3)における乾燥時は、通風せずに乾燥する。

従前の防汚塗料組成物により形成された防汚塗膜は、加水分解反応の進行によって、例えば、塗膜中の金属原子と酸基、特に樹脂成分が有するカルボキシ基等との架橋構造の形成が進行することにより、塗膜が収縮し、その結果、内部応力が増大し、塗膜のクラック等が発生する傾向がある。本組成物は、シリルエステル系共重合体(A)が実質的にカルボキシ基を有しないことにより、内部応力の増大が抑制されたものと考えられる。

【0058】

40

〔防汚塗膜〕

本発明の防汚塗膜(以下、「本塗膜」ともいう)は、上述した本組成物から形成された防汚塗膜である。本塗膜は、基材上に本組成物を塗布、又は含浸した後、これを乾燥させることにより形成することができる。

また、本塗膜は、水中での水生生物から基材の汚損を防止する目的で使用される防汚塗膜であることが好ましい。

【0059】

〔防汚塗膜付き基材及びその製造方法〕

本発明の防汚塗膜付き基材は、基材と、前記基材表面に設けられた本塗膜とを有する。

前記防汚塗膜付き基材の製造方法は、本組成物を基材に塗布する工程(塗布工程)、又

50

は本組成物に基材を含浸する工程と、該防汚塗料組成物を乾燥する工程とを有することが好ましい。

【0060】

<塗布工程>

本組成物を塗布する方法としては、刷毛塗装、ローラー塗装、スプレー等、ロールコーター塗装、フローコーター塗装、スリットコーター塗装、グラビアコーター塗装、スピンコーター塗装、カーテンロールコーター塗装、静電塗装、浸漬塗装、シルク印刷、スピン塗装等の公知の方法を挙げることができる。

防汚塗料組成物から形成される塗膜の厚さは、最終的に形成される防汚塗膜が後述する厚さを有するように設定される。塗膜は、1回の塗装で形成してもよいし、2回以上の塗装（2回以上塗り）で形成してもよい。

本塗膜の厚さは、特に限定されないが、好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $50\mu\text{m}$ 以上であり、そして、好ましくは $1,000\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $300\mu\text{m}$ 以下である。本塗膜がこのような態様であると、長期の防汚性に優れた防汚塗膜となる。

【0061】

<乾燥工程>

前述の方法により塗布した防汚塗料組成物は、例えば、 23°C の条件下、好ましくは0.5日以上14日以下、より好ましくは1日以上10日以下程度放置することにより乾燥し、防汚塗膜を得ることができる。

なお、防汚塗料組成物の乾燥は、加熱下及び／又は送風しながら行ってもよい。

【0062】

ここで、上記基材としては、特に限定されないが、海水又は真水に接触する基材であることが好ましく、船舶、水中構造物、漁業資材、及び給排水管から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、船舶及び水中構造物がより好ましく、船舶が特に好ましい。具体的には、船舶（例：コンテナ船、タンカー等の大型鋼鉄船、漁船、FRP船、木船、ヨット等の船体外板、特に喫水部から船底部分、これらの造船又は修繕船のいずれも含む）、水中構造物（例：石油パイプライン、導水配管、循環水管、工場及び火力・原子力発電所の給排水口、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等）、漁業資材（例：ロープ、漁網、漁具、浮き子又はブイ等）、工場及び火力・原子力発電所等における海水等の給排水管等が例示される。

【0063】

上記基材の材質は、特に限定されないが、特に船舶では、鋼、アルミニウム、木材、FRPが挙げられる。

また、上記基材は、防錆剤等のその他の処理剤により処理されていてもよく、予め表面にプライマー等の塗膜が形成されているものであってもよく、本組成物が既に塗装されていてもよく、本塗膜又はその他の防汚塗膜が形成されて経年劣化した旧防汚塗膜であってもよく、特に限定されない。

【実施例】

【0064】

（シリルエステル系共重合体溶液（A1）の製造）

〔製造例1〕

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に43部のキシレン、及び10部のトリイソプロピルシリルメタクリレートを仕込み、窒素雰囲気下で液温が 80°C になるよう加熱攪拌を行った。同条件を保持しつつ滴下装置より、反応容器内にモノマー類（55部のトリイソプロピルシリルメタクリレート、25部の2-メトキシエチルメタクリレート、5部のメチルメタクリレート、5部のブチルアクリレート）と重合開始剤（1.35部の2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル））との混合物を2時間かけて滴下した。次いで同温度で1時間、液温 88°C で1時間加熱攪拌を続けた後、

液温を95℃に上げた。同温度を維持しつつ0.1部の2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を30分おきに合計4回加えた後、液温を105℃に上げた。同温度で30分加熱撹拌を続けた後、反応容器に23.7部のキシレンを加えて、シリルエステル系共重合体(A1)の溶液(共重合体溶液(A1))を得た。シリルエステル系共重合体(A1)の重量平均分子量は24,848であった。上記溶液の固形分(加熱残分)の含有率は60質量%であった。

使用した原材料、並びにシリルエステル系共重合体溶液(A1)の特性等を表1に示す。

【0065】

(1) シリルエステル系共重合体溶液中の固形分(加熱残分)の含有率

質量の分かっている金属性試験皿に共重合体溶液1.5g(X_1 (g))を量りとり、底面に広げ、1気圧下で、温度105～110℃に保った恒温槽に入れて3時間加熱し、取り出して冷やした後、再び質量を量って、金属製試験皿の中の残量(X_2 (g))を求めた。固形分(加熱残分)の含有率(質量%)は、次式によって計算した。

$$\text{固形分(加熱残分)の含有率(質量\%)} = X_2 / X_1 \times 100$$

【0066】

(2) シリルエステル系共重合体の平均分子量

シリルエステル系共重合体の重量平均分子量(Mw)を下記条件におけるGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて測定した。測定条件は以下の通りである。(GPC条件)

装置:「HLC-8320GPC」(東ソー(株)製)

カラム:「TSKgel guardcolumn SuperMPHZ-M」×1本+「TSKgel SuperMultiporeHZ-M」×2本(いずれも東ソー(株)製)

溶離液:テトラヒドロフラン(THF)

流速:0.35mL/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:各製造例で得られたシリルエステル系共重合体溶液に溶離液を加えた後、メンブレンフィルターでろ過して得られたろ液をGPC測定サンプルとした。

【0067】

(3) 共重合体溶液の粘度

E型粘度計(東京計器(株)製)を用いて液温25℃のシリルエステル系共重合体溶液の粘度(単位:mPa・s)を測定した。

【0068】

(シリルエステル含有共重合体溶液(A2)～(A5)、(B1)～(B10)の製造)

[製造例2～15]

製造例1において使用したモノマー類に替えて、表1に示す種類及び量に変更し、反応温度及び時間を適宜調整したことを除いては、製造例1と同様にして、シリルエステル系共重合体溶液(A2)～(A5)及び(B1)～(B10)を調製し、各種特性を測定した。その結果を表1に示す。

【0069】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

製造例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
シリルエステル系 共重合体溶液	A1	A2	A3	A4	A5	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
単 量 体	TIP SMA *1	65	60	60	60	55	50	50	60	60	70	60	60	60	60
	TIP SA *2					60									
	MEMA *3	25	30	25	25	30	30	40	25	25	20	25	10		
	MEA *4													25	
	ブレンマー—GLM *5														25
特 性	MMA *6	5	5	10	10	10	10	5	10	10	5	9.5	25	10	10
	BA *7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	MAA *8											0.5			
	Mw	24,848	24,511	23,491	19,801	23,567	23,094	21,774	24,893	31,213	26,550	23,824	24,282	22,826	26,489
	粘度 (mPs・s)	785	940	885	685	1083	362	980	779	1498	931	1227	2047	598	898
固 形 分	固形分 (%)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	固形分酸価 (mg・KOH/g)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3.3	0	0	0

*1 TIP SMA: トリイソプロピルシリルメタクリレート
*2 TIP SA: トリイソプロピルシリルアクリレート
*3 MEMA: 2-メトキシエチルメタクリレート
*4 MEA: 2-メトキシエチルアクリレート
*5 ブレンマー—GLM: グリセリンモノメタクリレート (日油 (株) 製)
*6 MMA: メチルメタクリレート
*7 BA: n-ブチルアクリレート
*8 MAA: メタクリル酸

【 0 0 7 0 】

＜防汚塗料組成物の製造＞

防汚塗料組成物の調製に使用した原材料の一覧を表 2 示す。

【 0 0 7 1 】

10

20

30

40

50

【表 2】

表2

	成分名	化学式、特性、及び製造会社等
ロジン及び／又はその誘導体(B)	ロジン	WWロジン(中国産)
他の溶出助剤	トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸	トリメチルイソブテニルシクロヘキセンカルボン酸 (50%キシレン溶液)
銅又は銅化合物(C)	亜酸化銅	エヌシー・テック(株)製、「亜酸化銅NC-301」、 平均粒径2.5 μm
有機防汚剤(D)	銅ピリチオン	Arch UK Biocides Ltd. 製「Copper Omadine Powder」 化学式: $\text{Cu}(-\text{S}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{O}-)_2$
着色顔料(F)	赤色酸化鉄	森下弁柄工業(株)製、「弁柄No. 404」
体質顔料(G)	酸化亜鉛	ハクスイテック(株)製、「酸化亜鉛2種」
	タルク	竹原化学工業(株)製、「TTKタルク」
タレ止め剤(J)	脂肪酸アמידワックス	楠本化成(株)製、「ディスパロンA630-20X」(固形分20質量%)
沈降防止剤(K)	酸化ポリエチレンワックス	楠本化成(株)製、「ディスパロン4200-20X」(固形分20質量%)
脱水剤(L)	エチルシリケート	コロコート(株)製「エチルシリケート28」

10

【0072】

【実施例1】

20

ポリ容器にキシレン8.0質量部、シリルエステル系共重体溶液(A1)21.0質量部、WWロジンを4.0質量部、及びエチルシリケート28を0.5質量部添加し、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、更にポリ容器に、酸化亜鉛2種を5.0質量部、TTKタルクを4.0質量部、弁柄No.404を3.0質量部、Copper Omadine Powderを1.0質量部、亜酸化銅NC-301を52.0質量部、ディスパロン4200-20Xを0.5質量部、及びガラスビーズを150質量部添加し、ペイントシェーカーを用いて1時間攪拌してこれらの成分を分散させた。分散後、更にディスパロンA630-20Xを1.0質量部添加して、ペイントシェーカーを用いて20分間攪拌した後、混合物から濾過網(目開き:80メッシュ)でガラスビーズを除いて、防汚塗料組成物を調製した。

30

【0073】

【実施例2～7、比較例1～11】

各成分配合を表3に示したように変更した以外は実施例1と同様にして実施例2～7、比較例1～11の防汚塗料組成物を調製した。表3に記載された配合(質量部)で、各配合成分を混合攪拌し防汚塗料組成物を得た。

なお、表3に記載された各成分の配合量は、有姿での配合量を示している。

【0074】

(1) VOC 質量測定

下記の塗料組成物の比重及び固形分(加熱残分)の含有率(質量%)の値を用いて下式から算出した。

40

$$\text{VOC (g/L)} = \text{塗料比重} \times 1000 \times (100 - \text{固形分}) / 100$$

(2) 比重

23℃において、内容積が100mLの比重カップに充滿した防汚塗料組成物の質量を量ることにより、比重(塗料比重)を測定した。

(3) 固形分(加熱残分)の含有率(質量%)

質量の分かっている金属性試験皿に各防汚塗料組成物1.5g(X_1 (g))を量りとり、底面に広げ、1気圧下で、温度105～110℃に保った恒温槽に入れて3時間加熱し、取り出して冷やした後、再び質量を量って、金属製試験皿の中の残量(X_2 (g))を求めた。固形分(加熱残分)の含有率(質量%)は、次式によって計算した。

$$\text{固形分(加熱残分)の含有率(質量\%)} = X_2 / X_1 \times 100$$

50

【0075】

＜塗料粘度測定＞

実施例及び比較例で得られた各防汚塗料組成物の粘度（KU値）を、JIS K-5600-2-2：1999の規定を基に、溶剤希釈して粘度調整することなく、防汚塗料組成物温度23℃、10℃の2水準で、直径73mm、高さ80mmの円筒容器に、上記各組成物を250mL入れて下記条件で測定した。

ストーマー粘度計：コーティングテスター工業製ストーマー粘度計

設定温度：23℃±0.5℃、10℃±0.5℃

サンプル量：250mL

重り：75g～1000g

10

【0076】

＜低温スプレー作業性＞

実施例及び比較例で作製した各防汚塗料組成物を10℃に保ち、溶剤希釈等で粘度調整することなくエアスプレーで噴霧することで、スプレーパターンの広がりを目視により確認した。評価は以下の基準に準拠し実施した。

（評価基準）

A：防汚塗料組成物を、エアスプレーを用いて基材に塗付した際に防汚塗料組成物が微細な粒子として霧状で噴霧され、かつスプレーパターンが均一であり、基材に塗着した防汚塗料組成物の量にむらがない。

B：防汚塗料組成物を、エアスプレーを用いて基材に塗付した際に防汚塗料組成物が大きな粒子として噴霧され、かつスプレーパターンが広がらず、筋を生じ、不均一なパターンであり、基材に塗着した防汚塗料組成物の量にむらがある。

20

【0077】

＜内部応力（リン青銅板の最大反り高さ）測定＞

長さ120mm、幅20mm、厚み0.1mmのリン青銅板（日本テストパネル（株）製）の片面の全面にフィルムアプリーケーターで乾燥膜厚が100μmになるように塗布し、23℃、湿度50%にて、7日間、通風なしに乾燥させた。その後、50℃の海水に3ヶ月間静置浸漬し、その後海水から引き上げ、23℃、湿度50%にて通風なしに1時間乾燥させた後、図1に示すように、試験体の防汚塗料塗布面を上面として水平に静置し、最大反り高さh（mm）を測定した。

30

なお、水平に静置した場合に、両側の反り高さが異なる場合には、両側の反り高さを測定し、大きい方の反り高さを最大反り高さh（mm）とした。

【0078】

＜耐クラック性の評価＞

上述した内部応力測定において、最大反り高さを測定後の試験体の防汚塗料塗布面を目視で観察し、以下のように評価を行った。

A：クラックの発生が認められない。

B：クラックの発生が認められる。

【0079】

＜防汚塗膜の水際静置防汚性評価試験＞

〔静置防汚性試験〕

サンドブラスト処理鋼板（縦300mm×横100mm×厚み3.2mm）上に、エポキシ系防食塗料（商品名「バンノー500」、中国塗料（株）製）をその乾燥膜厚が約150μmとなるように塗布し、23℃にて1日乾燥させた。次いで、上記硬化塗膜上にエアスプレーを用いて、エポキシ系バインダー塗料（商品名「バンノー500N」、中国塗料（株）製）を、その乾燥膜厚が約100μmとなるように塗布し、23℃にて1日乾燥させた。更にその上に、前記実施例及び比較例の各防汚塗料組成物を溶剤希釈で粘度調整することなく、その乾燥膜厚が約100μmとなるように塗布し、23℃で7日間乾燥させて、防汚塗膜付試験板を作製した。

40

作製した試験板を、広島湾内広島県廿日市市沖の瀬戸内海に、試験板の2分の1（下部

50

半分)が海水に浸漬するように設置した。その後、1ヶ月時と、3ヶ月毎時に水際(乾湿条件になる部位10cm幅)の防汚塗膜表面への水生生物の付着面積(%)をそれぞれ測定した。そして、下記評価基準に従って、防汚塗膜の静置防汚性を評価した。

【0080】

(評価基準)

0：水生生物の付着無し

0.5：水生生物の付着面積が、0%を超え10%以下

1：水生生物の付着面積が、10%を超え20%以下

2：水生生物の付着面積が、20%を超え30%以下

3：水生生物の付着面積が、30%を超え40%以下

4：水生生物の付着面積が、40%を超え50%以下

5：水生生物の付着面積が、50%を超える

【0081】

【表3】

表3

		実施例							比較例										
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A)	A1	21																	
	A2		21																
	A3			21	23.5														21
	A4					21	23.5												
	A5							21											
	B1								21										
	B2									21									
	B3										21								
	B4											21							
	B5												21						
	B6													21					
	B7														21				
	B8															21			
	B9																21		
	B10																	21	
(B)	ロジン	4	4	4	2.5	4	2.5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
他の溶出助剤	トリメチルイソブチレンシクロヘキセンカルボン酸																		8
(C)	亜酸化銅	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52
(D)	銅ピリチオン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(F)	赤色酸化鉄	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(G)	酸化亜鉛	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	タルク	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
(J)	脂肪酸アמיד	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(K)	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	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(L)	エチルシリケート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(M)	キシレン	8	8	8	7	8	7	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	4
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
VOC (g/L)		359	359	359	358	359	358	359	359	359	359	359	359	359	359	359	359	359	359
WA/WB		3.2	3.2	3.2	5.6	3.2	5.6	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	-
粘度(KU値)	塗料温度23℃	88	90	90	96	85	94	91	83	93	89	84	99	91	99	101	82	91	88
	塗料温度10℃	101	105	103	111	98	108	107	94	108	101	96	125	105	128	123	94	105	101
低温スプレー作業性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	B	A	A	A
内部応力	最大反り高さh (mm)	12	11	11	8	11	8	13	42	19	24	25	11	ND ^{*1}	17	ND ^{*1}	20	22	23
	耐クラック性	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	B	A	ND ^{*1}	A	ND ^{*1}	B	B	B
静置防汚性(水際幅10cm)	浸漬1ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	浸漬3ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0
	浸漬6ヶ月	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.5	0.5	1	0	0.5	0
	浸漬9ヶ月	0	0	0	0	0	0	0.5	0 ^{*2}	1	0.5	0	1	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5
	浸漬12ヶ月	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5 ^{*2}	2	0.5	0.5	1	1	1	2	0.5	1	0.5

*1：試験中に剥離したため、外観評価は行うことができなかった。

*2：塗膜にクラックが発生した。

【0082】

実施例 1～7 では、防汚塗料組成物は、VOC が 400 g/L 以下であり、かつ、低温（ 10°C ）においても粘度が低く、低温スプレー作業性に優れたものであった。また、該防汚塗料組成物から形成された防汚塗膜は、内部応力の増大が抑制されており、クラックの発生が抑制され、更に、長期の静置防汚性にも優れるものであった。

一方、トリイソプロピルシリルメタクリレートの代わりにトリイソプロピルシリルアクリレートを含むシリルエステル系共重合体溶液 B 1 を使用した比較例 1 では、内部応力の増大が顕著であり、クラックの発生が認められた。

トリイソプロピルシリルメタクリレートに由来する構造単位の含有量が全構造単位 100 質量部に対して 55 質量部未満であるシリルエステル系共重合体溶液 B 2 を使用した比較例 2 では、長期防汚性に劣るものであった。また、実施例 1～7 と対比すると、最大反り高さが高く、内部応力の増大も大きいものであった。

2-メトキシエチルメタクリレートに由来する構造単位の含有量が全構造単位 100 質量部に対して 35 質量部を超えるシリルエステル系共重合体溶液 B 3 を使用した比較例 3 では、内部応力の増大が顕著であり、クラックの発生が認められた。

Mw が 18,000 未満であるシリルエステル系共重合体溶液 B 4 を使用した比較例 4 では、内部応力の増大が顕著であり、クラックの発生が認められた。

Mw が 28,000 を超えるシリルエステル系共重合体溶液 B 5 を使用した比較例 5 では、粘度が高く、低温スプレー作業性に劣るものであった。また、長期の静置防汚性に劣るものであった。

トリイソプロピルシリルメタクリレートに由来する構造単位の含有量が全構造単位 100 質量部に対して 65 質量部を超えるシリルエステル系共重合体溶液 B 6 を使用した比較例 6 では、内部応力の増大が顕著であり、リン青銅板に防汚塗膜を形成した場合には、塗膜が剥離した。また、静置防汚性試験においても、クラックが発生した。

カルボキシ基を有するエチレン性不飽和化合物である、メタクリル酸に由来する構造単位を有するシリルエステル系共重合体溶液 B 7 を使用した比較例 7 では、低温での粘度が高く、低温スプレー作業性に劣るものであった。また、実施例 1～7 と対比すると、最大反り高さが高く、内部応力の増大が大きく、更に、長期防汚性にも劣るものであった。

2-メトキシエチルメタクリレートに由来する構造単位の含有量が全構造単位 100 質量部に対して 15 質量部未満のシリルエステル系共重合体溶液 B 8 を使用した比較例 8 では、内部応力の増大が顕著であり、塗膜の剥離が認められた。

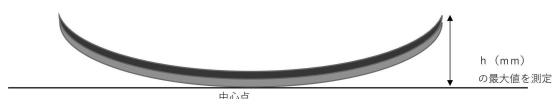
2-メトキシエチルメタクリレートの代わりに、2-メトキシエチルアクリレートを含むシリルエステル系共重合体溶液 B 9 を使用した比較例 9 では、内部応力の増大が大きく、クラックが発生した。

2-メトキシエチルメタクリレートの代わりに、グリセリンモノメタクリレートを含むシリルエステル系共重合体溶液 B 10 を使用した比較例 10 では、内部応力の増大が大きく、クラックが発生した。

ロジン及び／又はその誘導体（B）を含むしない比較例 11 は、内部応力の増大が大きく、クラックが発生した。

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2019／216413 (WO, A1)
 特開2011-026357 (JP, A)
 特許第6067199 (JP, B2)
 特表2019-535868 (JP, A)
 欧州特許出願公開第03078715 (EP, A1)
 特開2017-170399 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 C09D
 B05D