(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-97425
(P2023-97425A)
(43)公開日　令和5年7月7日(2023.7.7)

(51)国際特許分類	FI	テーマコード（参考）
C08L 101/00 (2006.01)	Ｃ０８Ｌ　101/00	４Ｊ００２
C09D 5/02 (2006.01)	Ｃ０９Ｄ　5/02	４Ｊ０３８
C09D 201/00 (2006.01)	Ｃ０９Ｄ　201/00	
C09D 183/10 (2006.01)	Ｃ０９Ｄ　183/10	
C09D 7/65 (2018.01)	Ｃ０９Ｄ　7/65	

審査請求　未請求　請求項の数　6　ＯＬ　（全30頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-208009(P2022-208009)
(22)出願日　令和4年12月26日(2022.12.26)
(31)優先権主張番号　特願2021-213289(P2021-213289)
(32)優先日　令和3年12月27日(2021.12.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人　000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町１丁目１４番１０号
(74)代理人　100095832
弁理士　細田　芳徳
(74)代理人　100187850
弁理士　細田　芳弘
(72)発明者　竹内　黎明
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　長谷川　嘉則
和歌山市湊１３３４番地　花王株式会社研究所内
(72)発明者　砂土居　成実
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　乳化組成物

(57)【要約】
【課題】滑液性の持続性に優れた膜を形成できる乳化組成物及び塗料組成物を提供すること。
【解決手段】成分（Ａ）：修飾基を有するセルロース繊維、成分（Ｂ）：水、成分（Ｃ）：２５℃１気圧で液体の有機化合物、及び成分（Ｄ）：溶解型樹脂を含有する乳化組成物；並びにかかる乳化組成物を含む塗料組成物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の成分（Ａ）～（Ｄ）を含有する乳化組成物。
（Ａ）修飾基を有するセルロース繊維
（Ｂ）水
（Ｃ）２５℃１気圧で液体の有機化合物
（Ｄ）溶解型樹脂
【請求項２】
前記乳化組成物が、以下の成分（Ｅ）を更に含有する、請求項１に記載の乳化組成物。
（Ｅ）ポリエーテル変性シリコーン
【請求項３】
前記乳化組成物が、以下の成分（Ｆ）を更に含有する、請求項１又は２に記載の乳化組成物。
（Ｆ）高分子化合物（ただし、成分（Ａ）、成分（Ｄ）又は成分（Ｅ）に該当するものを除く。）
【請求項４】
成分（Ｄ）と成分（Ａ）の質量比（（Ｄ）／（Ａ））が０．１以上１０以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の乳化組成物。
【請求項５】
成分（Ｄ）の含有量が１質量％以上１０質量％以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載の乳化組成物。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか１項に記載された乳化組成物を含む、塗料組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は乳化組成物に関する。さらに本発明は、かかる乳化組成物を含む塗料組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来より、対象物に撥水性を持たせることで汚れの付着を防止する試みが行われてきた。最近では、ネットワーク構造や微細な凹凸構造に液体潤滑剤を含侵させたSlippery Liquid Infused Porous Surface (SLIPS)が報告されており、従来の撥水技術よりわずかな傾斜で、水をはじめとした液体を滑り落とすことができる。この性質は滑液性と呼ばれ、様々な場面での応用が期待される。さらに最近では、特定の改質セルロース繊維及び有機媒体を有する膜では、有機媒体の移行が抑制されるため、繰り返し使用しても滑液性を保持する技術が開示されている（特許文献１）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２０１９－１８９８４１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
特許文献１に開示されている膜は、流水に長時間接した場合に膜から有機媒体が徐々に喪失し、滑液性を失う傾向があるという課題がある。
従って、本発明は、滑液性の持続性に優れた膜を形成できる乳化組成物及び塗料組成物に関する。
【課題を解決するための手段】
【０００５】

本発明は、下記〔１〕～〔２〕に関する。
〔１〕　以下の成分（Ａ）～（Ｄ）を含有する乳化組成物。
（Ａ）修飾基を有するセルロース繊維
（Ｂ）水
（Ｃ）２５℃１気圧で液体の有機化合物
（Ｄ）溶解型樹脂
〔２〕　前記〔１〕に記載された乳化組成物を含む、塗料組成物。
【発明の効果】
【０００６】
本発明によれば、滑液性の持続性に優れた膜を形成できる乳化組成物及び塗料組成物を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００７】
１．乳化組成物
本発明の乳化組成物は、以下の成分（Ａ）～（Ｄ）を含有する。
【０００８】
＜成分（Ａ）＞
成分（Ａ）は修飾基を有するセルロース繊維である。
修飾基を有するセルロース繊維の好ましい一例としては、Ｉ型結晶構造を有するアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基及びヒドロキシ基からなる群より選択される一種以上の基に修飾基が結合されてなる改質セルロース繊維が挙げられる。
【０００９】
〔アニオン変性セルロース繊維〕
アニオン変性セルロース繊維とは、セルロース繊維中にアニオン性基を含むように変性されたセルロース繊維である。アニオン変性セルロース繊維は、好ましくは原料のセルロース繊維に由来するセルロースＩ型結晶構造を有するものである。アニオン変性セルロース繊維の結晶化度は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは１０％以上、より好ましくは１５％以上、更に好ましくは２０％以上である。また、原料入手性の観点から、好ましくは９０％以下、より好ましくは８５％以下、更に好ましくは８０％以下、更に好ましくは７５％以下である。
【００１０】
本明細書において、各種セルロース繊維の結晶化度は、Ｘ線回折法による回折強度値から算出したセルロースＩ型結晶化度であり、後述の実施例に記載の方法に従って測定することができる。セルロースＩ型とは天然セルロースの結晶形のことであり、セルロースＩ型結晶化度とは、セルロース繊維全体のうち結晶領域量の占める割合のことを意味する。セルロースＩ型結晶構造の有無は、Ｘ線回折測定において、２θ＝２２．６°にピークがあることで判定することができる。
【００１１】
アニオン変性セルロース繊維中に含まれるアニオン性基は、例えばカルボキシ基、スルホン酸基及びリン酸基等が挙げられる。前記アニオン性基は、セルロース繊維への修飾基の導入効率の観点から、カルボキシ基であることが好ましい。アニオン変性セルロース繊維におけるアニオン性基の対となるイオン（カウンターイオン）としては、例えば、製造時のアルカリ存在下で生じるナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン及びアルミニウムイオン等の金属イオンや、これらの金属イオンを酸で置換して生じるプロトン等が挙げられる。
アニオン変性セルロース繊維としては、調製が容易である観点及び反応条件が穏やかである観点から、アニオン性基がカルボキシ基であるカルボキシ基含有セルロース繊維がより好ましい。
【００１２】
アニオン変性セルロース繊維におけるアニオン性基含有量は、修飾基導入の観点から、

好ましくは０．１ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、より好ましくは０．４ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、更に好ましくは０．６ｍｍｏｌ／ｇ以上であり、更に好ましくは０．８ｍｍｏｌ／ｇ以上である。また、取り扱い性を向上させる観点から、好ましくは３ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、より好ましくは２ｍｍｏｌ／ｇ以下であり、更に好ましくは１．８ｍｍｏｌ／ｇ以下である。なお、「アニオン性基含有量」とは、セルロース繊維を構成するセルロース中のアニオン性基の総量を意味し、具体的には後述の実施例に記載の方法により測定される。

【００１３】

アニオン変性セルロース繊維の平均繊維径としては、取扱い性の観点から、好ましくは０．１ｎｍ以上、より好ましくは１．０ｎｍ以上、更に好ましくは２．０ｎｍ以上であり、成膜した時の強度の観点から、好ましくは２００ｎｍ以下、より好ましくは１００ｎｍ以下、更に好ましくは５０ｎｍ以下である。アニオン変性セルロース繊維の平均繊維径は、後述の実施例に記載の方法によって測定される。

【００１４】

〔改質セルロース繊維〕

修飾基を有するセルロース繊維は、本明細書中において、改質セルロース繊維とも記載する。改質セルロース繊維は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくはアニオン変性セルロース繊維のアニオン性基又はヒドロキシ基に修飾基が結合したものである。修飾基は、修飾基を導入するための化合物（本明細書において「修飾用化合物」と記載する。）とアニオン変性セルロース繊維との反応によって導入される。即ち、修飾基の構造は、使用される修飾用化合物の構造に依存する。

【００１５】

修飾基の結合箇所がヒドロキシ基の場合、修飾基とアニオン変性セルロース繊維との結合様式は共有結合であり、例えば、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合等が挙げられる。

【００１６】

修飾基の結合箇所がアニオン性基の場合、修飾基とアニオン変性セルロース繊維との結合様式はイオン結合又は共有結合である。ここで、結合様式がイオン結合の場合には、カチオン性基を有する修飾用化合物が、静電相互作用を介してアニオン性基と結合する。ここで、結合様式が共有結合の場合には、エステル結合、アミド結合などを介して両者が結合する。特にアニオン性基がカルボキシ基の場合、エステル結合、アミド結合、カーボネート結合、ウレタン結合等を介して結合する。

【００１７】

〔修飾基〕

修飾基としては、膜の滑液性の持続性向上の観点から、(a)ポリマー基、及び(b)炭化水素基が挙げられる。これらの修飾基は１種類が単独で又は２種以上が組み合わさって、アニオン変性セルロース繊維に結合してもよい。

【００１８】

(a)ポリマー基

ポリマー基とは、ポリマー構造を含有する官能基である。ポリマー基の官能基当量は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは１００ｇ／ｍｏｌ以上、より好ましくは２００ｇ／ｍｏｌ以上、更に好ましくは３００ｇ／ｍｏｌ以上、更に好ましくは４００ｇ／ｍｏｌ以上、更に好ましくは６００ｇ／ｍｏｌ以上、更に好ましくは８００ｇ／ｍｏｌ以上、更に好ましくは１，５００ｇ／ｍｏｌ以上である。同様の観点から、好ましくは２０，０００ｇ／ｍｏｌ以下、より好ましくは１６，０００ｇ／ｍｏｌ以下、更に好ましくは１４，０００ｇ／ｍｏｌ以下、更に好ましくは１２，０００ｇ／ｍｏｌ以下、更に好ましくは１０，０００ｇ／ｍｏｌ以下、更に好ましくは７，０００ｇ／ｍｏｌ以下、更に好ましくは５，０００ｇ／ｍｏｌ以下、更に好ましくは４，０００ｇ／ｍｏｌ以下、更に好ましくは３，５００ｇ／ｍｏｌ以下、更に好ましくは２，５００ｇ／ｍｏｌ以下である。

なお、官能基当量は、官能基１個当りの分子量であり、官能基当量（ｇ／ｍｏｌ）＝[

重量平均分子量]／[１分子あたりの官能基数]で求められる。
【００１９】
ポリマー基の重量平均分子量は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは２，０００以上、より好ましくは５，０００以上、更に好ましくは８，０００以上であり、同様の観点から、好ましくは１，０００，０００以下、より好ましくは１００，０００以下、更に好ましくは５０，０００以下である。
なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレンを標準物質として求めた値である。
【００２０】
ポリマー基は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは、酸素原子を有する構造によって連結される繰り返し構造を有する官能基、より好ましくは、ポリオキシアルキレン構造、ポリシロキサン構造等の、酸素原子によって連結される繰り返し構造を有する官能基であり、より好ましくは、ポリシロキサン構造を有する官能基である。
【００２１】
ポリシロキサン構造とはシロキサン結合を主鎖とする構造であり、更にアルキレン基が伴っていてもよい。ポリシロキサン構造は、後述する置換基を有していてもよい。
【００２２】
(b)炭化水素基
炭化水素基としては、一価の炭化水素基、例えば、鎖式飽和炭化水素基、鎖式不飽和炭化水素基、環式飽和炭化水素基、及び（複素環式）芳香族炭化水素基が挙げられる。
【００２３】
炭化水素基の炭素数は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは１以上であり、より好ましくは２以上、更に好ましくは３以上、更に好ましくは４以上、更に好ましくは８以上、更に好ましくは１２以上であり、更に好ましくは１６以上、更に好ましくは１８以上であり、同様の観点から、好ましくは４０以下、より好ましくは３０以下、更に好ましくは２４以下、更に好ましくは２２以下である。炭化水素基は、後述する置換基を有していてもよく、炭化水素基の一部が窒化水素基に置換されていてもよい。
【００２４】
(c)更なる置換基
なお、上記(a)ポリマー基や(b)炭化水素基等の修飾基は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ｓｅｃ－ブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等の炭素数１～６のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、ｓｅｃ－ブトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、イソペンチルオキシカルボニル基等のアルコキシ基の炭素数が１～６のアルコキシ－カルボニル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；アセチル基、プロピオニル基等の炭素数１～６のアシル基；アラルキル基；アラルキルオキシ基；炭素数１～６のアルキルアミノ基；アルキル基の炭素数が１～６のジアルキルアミノ基；ヒドロキシ基が挙げられる。
【００２５】
改質セルロース繊維における修飾基の結合量（ｍｍｏｌ／ｇ）及び導入率（モル％）とは、改質セルロース繊維に導入された修飾基の量及び割合のことである。修飾基の結合量及び導入率は、修飾用化合物の添加量、種類、反応温度、反応時間、溶媒などによって調整することができる。
【００２６】
改質セルロース繊維における修飾基の結合量は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは０．１ｍｍｏｌ／ｇ以上、より好ましくは０．２ｍｍｏｌ／ｇ以上、更に好ましくは０．５ｍｍｏｌ／ｇ以上、である。また、反応性の観点から、好ましくは３ｍｍｏ

ｌ／ｇ以下、より好ましくは２．５ｍｍｏｌ／ｇ以下、更に好ましくは２ｍｍｏｌ／ｇ以下である。

【００２７】

また、改質セルロース繊維における修飾基の導入率は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは１０モル％以上、より好ましくは２０モル％以上、更に好ましくは４０モル％以上、更に好ましくは５０モル％以上であり、反応性の観点から、好ましくは９９モル％以下、より好ましくは９７モル％以下、更に好ましくは９５モル％以下、更に好ましくは９０モル％以下である。

【００２８】

〔改質セルロース繊維の製造方法〕

改質セルロース繊維は、例えば、(1)原料のセルロース繊維にアニオン性基を導入してアニオン変性セルロース繊維を得る工程、及び(2)前記(1)の工程を含む方法によって得られたアニオン変性セルロース繊維に修飾用化合物を結合させて、改質セルロース繊維を得る工程、を含む方法によって製造することができる。

【００２９】

(1)アニオン変性セルロース繊維を得る工程

本発明で用いられるアニオン変性セルロース繊維は、原料のセルロース繊維に酸化処理又はアニオン性基の付加処理を施して、１つ又は２つ以上のアニオン性基を導入してアニオン変性させることによって得ることができる。

【００３０】

アニオン変性の対象となるセルロース繊維、即ち、改質セルロース繊維やアニオン変性セルロース繊維の原料のセルロース繊維としては、環境面から好ましくは天然セルロース繊維であり、例えば、針葉樹系パルプ、広葉樹系パルプ等の木材パルプ；コットンリンター、コットンリントのような綿系パルプ；麦わらパルプ、バガスパルプ等の非木材系パルプ；バクテリアセルロース等が挙げられ、これらの１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００３１】

原料のセルロース繊維の平均繊維径は、取扱い性及びコストの観点から、好ましくは１μｍ以上であり、一方、好ましくは３００μｍ以下である。

【００３２】

また、原料のセルロース繊維の平均繊維長は、入手性及びコストの観点から、好ましくは１００μｍ以上であり、好ましくは５，０００μｍ以下である。原料のセルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長は、後述の実施例に記載の方法に従って測定することができる。分散性の観点から、原料のセルロース繊維を、アルカリ加水分解処理や酸加水分解処理等で短繊維化処理した平均繊維長が１μｍ以上であり、１，０００μｍ以下であるセルロース繊維を用いることが好ましい。

【００３３】

導入されるアニオン性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基又はリン酸基が挙げられる。

【００３４】

(i)セルロース繊維にアニオン性基としてカルボキシ基を導入する場合

セルロース繊維にカルボキシ基を導入する方法としては、例えばセルロースのヒドロキシ基を酸化してカルボキシ基に変換する方法や、セルロースのヒドロキシ基にカルボキシ基を有する化合物、カルボキシ基を有する化合物の酸無水物及びそれらの誘導体からなる群から選ばれる１種又は２種以上を反応させる方法が挙げられる。

【００３５】

前記セルロースのヒドロキシ基を酸化処理する方法としては、例えば、２，２，６，６－テトラメチル－１－ピペリジン－Ｎ－オキシル（ＴＥＭＰＯ）を触媒として、次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤及び臭化ナトリウム等の臭化物を反応させて酸化処理する方法が適用できる。より詳細には、公知の方法、例えば特開２０１１－１４０６３２号公報に記

載の方法を参照することができる。

【００３６】

ＴＥＭＰＯを触媒としてセルロース繊維の酸化処理を行うことによって、セルロース構成単位中のＣ６位のヒドロキシメチル基（－CH_2ＯＨ）が選択的にカルボキシ基に変換される。特にこの方法は、原料のセルロース繊維表面の酸化対象となるＣ６位のヒドロキシ基の選択性に優れており、且つ反応条件も穏やかである点で有利である。従って、本発明におけるアニオン変性セルロース繊維の好ましい態様として、セルロース構成単位のＣ６位がカルボキシ基であるセルロース繊維が挙げられる。

本明細書において、セルロース構成単位中のヒドロキシ基が酸化されたセルロース繊維誘導体を「酸化セルロース繊維」と称する場合があり、セルロース構成単位のＣ６位がカルボキシ基であるセルロース繊維誘導体を「ＴＥＭＰＯ酸化セルロース繊維」と称する場合がある。酸化セルロース繊維は、それ以外のアニオン変性セルロース繊維と比べて調製が容易であることから好ましい。従って、本発明における改質セルロース繊維の好ましい態様の一つは、酸化セルロース繊維にアミノ変性シリコーンが結合してなる改質セルロース繊維であり、より好ましい態様の一つは、ＴＥＭＰＯ酸化セルロース繊維にアミノ変性シリコーンが結合してなる改質セルロース繊維である。

【００３７】

酸化セルロース繊維に更に追酸化処理又は還元処理を行うことで、残存するアルデヒド基を除去した酸化セルロース繊維を調製することができる。

【００３８】

(ii)セルロース繊維にアニオン性基としてスルホン酸基又はリン酸基を導入する場合

セルロース繊維にアニオン性基としてスルホン酸基を導入する方法としては、セルロース繊維に硫酸を添加し加熱する方法等が挙げられる。

セルロース繊維にアニオン性基としてリン酸基を導入する方法としては、乾燥状態又は湿潤状態のセルロース繊維に、リン酸又はリン酸誘導体の粉末や水溶液を混合する方法や、セルロース繊維の分散液にリン酸又はリン酸誘導体の水溶液を添加する方法等が挙げられる。これらの方法を採用した場合、一般的に、リン酸又はリン酸誘導体の粉末や水溶液を混合または添加した後に、脱水処理及び加熱処理等を行う。

【００３９】

(2)改質セルロース繊維を得る工程

改質セルロース繊維は、前記アニオン変性セルロース繊維に、修飾基を有する化合物、好ましくは、アミノ変性シリコーン、及びカチオン性基を有する炭化水素系化合物からなる群より選択される１種又は２種以上の化合物を結合させることにより製造することができる。かかる製造方法としては、公知の方法、例えば特開２０１５－１４３３３６号公報に記載の方法を用いることができる。

【００４０】

（修飾用化合物）

修飾用化合物は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、修飾基を有し、且つ、アニオン変性セルロース繊維と結合し得る化合物、好ましくは、修飾基を有し、且つ、アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基又はヒドロキシ基と結合し得る化合物、更に好ましくは、修飾基及びカチオン性基を有する化合物、更に好ましくは、修飾基及びアミノ基又は４級アンモニウム基を有する化合物、更に好ましくは、修飾基を有する１級アミン、２級アミン、３級アミン及び４級アンモニウム化合物である。

修飾用化合物の好ましい例としては、膜の滑液性の持続性向上の観点から、アミノ基を有する高分子化合物やカチオン性基を有する炭化水素系化合物が挙げられる。

【００４１】

(i)アミノ基を有する高分子化合物

本発明に修飾用化合物として、好ましいアミノ基を有する高分子化合物は、市販品として入手することができ、あるいは公知の方法に従って調製することができる。アミノ基を有する高分子化合物は１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

【００４２】
本発明におけるアミノ基を有する高分子化合物としては、アミノ変性シリコーン、ポリオキシアルキレンアミン、アミノ変性ポリ（メタ）アクリレート系ポリマー、アミノ変性ビニル系ポリマー、アミノ変性ポリエステル、アミノ変性ポリカーボネート、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン等の樹脂；鎖状脂肪族ポリアミン、環状脂肪族ポリアミン、脂芳香族ポリアミン等などが挙げられ、反応基の位置は高分子化合物の主鎖、側鎖、末端のいずれでもよい。これらの中では、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくはアミノ変性シリコーンである。

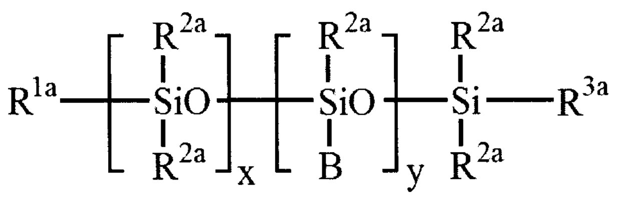
【００４３】
アミノ変性シリコーンとは、アミノ基を有するシリコーン系化合物である。アミノ変性シリコーンとしては、膜の滑液性の持続性向上の観点から、２５℃での動粘度が１０ｍｍ^2／ｓ以上２０，０００ｍｍ^2／ｓ以下のものが好ましい。さらに、アミノ当量が４００ｇ／ｍｏｌ以上１６，０００ｇ／ｍｏｌ以下のアミノ変性シリコーンが好ましいものとして挙げられる。

【００４４】
２５℃での動粘度はオストワルト型粘度計で求めることができ、膜の滑液性の持続性向上の観点から、より好ましくは２０ｍｍ^2／ｓ以上、更に好ましくは５０ｍｍ^2／ｓ以上であり、ハンドリング性の観点からより好ましくは１０，０００ｍｍ^2／ｓ以下、更に好ましくは５，０００ｍｍ^2／ｓ以下である。

【００４５】
また、アミノ当量は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは４００ｇ／ｍｏｌ以上、より好ましくは６００ｇ／ｍｏｌ以上、更に好ましくは８００ｇ／ｍｏｌ以上であり、アニオン変性セルロース繊維への結合のさせやすさの観点から、好ましくは１６，０００ｇ／ｍｏｌ以下、より好ましくは１４，０００ｇ／ｍｏｌ以下、更に好ましくは１２，０００ｇ／ｍｏｌ以下である。なお、アミノ当量は、窒素原子１個当りの分子量であり、アミノ当量（ｇ／ｍｏｌ）＝重量平均分子量／１分子あたりの窒素原子数で求められる。ここで、窒素原子数は元素分析法により求めることができる。

【００４６】
アミノ変性シリコーンの具体例として、一般式（ａ１）で表される化合物が挙げられる。

【００４７】
【化１】



(a1)

【００４８】
〔式（ａ１）中、Ｒ^{1a}は炭素数１～３のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素数１～３のアルコキシ基又は水素原子から選ばれる基を示し、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくはメチル基又はヒドロキシ基である。Ｒ^{2a}は炭素数１～３のアルキル基、ヒドロキシ基又は水素原子から選ばれる基であり、同様の観点から、好ましくはメチル基又はヒドロキシ基である。Ｂは少なくとも一つのアミノ基を有する側鎖を示し、Ｒ^{3a}は炭素数１～３のアルキル基又は水素原子を示す。ｘ及びｙはそれぞれ平均重合度を示し、該化合物の２５℃の動粘度及びアミノ当量が上記範囲になるように選ばれる。尚、Ｒ^{1a}、Ｒ^{2a}、Ｒ^{3a}はそれぞれ同一でも異なっていても良く、また複数個のＲ^{2a}は同一でも異なっていても良い。〕

【００４９】

一般式（ａ１）の化合物において、膜の滑液性の持続性向上の観点から、ｘは好ましくは１０以上１０，０００以下の数、より好ましくは２０以上５，０００以下の数、更に好ましくは３０以上３，０００以下の数である。ｙは好ましくは１以上１，０００以下の数、より好ましくは１以上５００以下の数、更に好ましくは１以上２００以下の数である。一般式（ａ１）の化合物の重量平均分子量は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは２，０００以上、より好ましくは５，０００以上、更に好ましくは８，０００以上であり、同様の観点から、好ましくは１，０００，０００以下、より好ましくは１００，０００以下、更に好ましくは５０，０００以下である。

【００５０】

一般式（ａ１）において、アミノ基を有する側鎖Ｂとしては、下記のものを挙げることができる。

$-C_3H_6-NH_2$
$-C_3H_6-NH-C_2H_4-NH_2$
$-C_3H_6-NH-[C_2H_4-NH]_e-C_2H_4-NH_2$
$-C_3H_6-NH(CH_3)$
$-C_3H_6-NH-C_2H_4-NH(CH_3)$
$-C_3H_6-NH-[C_2H_4-NH]_f-C_2H_4-NH(CH_3)$
$-C_3H_6-N(CH_3)_2$
$-C_3H_6-N(CH_3)-C_2H_4-N(CH_3)_2$
$-C_3H_6-N(CH_3)-[C_2H_4-N(CH_3)]_g-C_2H_4-N(CH_3)_2$
$-C_3H_6-NH-\text{cyclo-}C_5H_{11}$

（ここで、ｅ、ｆ、ｇは、それぞれ１～３０の数である。）

【００５１】

本発明で用いるアミノ変性シリコーンは、例えば、一般式（ａ２）で表されるオルガノアルコキシシランを過剰の水で加水分解して得られた加水分解物と、ジメチルシクロポリシロキサンとを水酸化ナトリウムのような塩基性触媒を用いて、８０～１１０℃に加熱して平衡反応させ、反応混合物が所望の粘度に達した時点で酸を用いて塩基性触媒を中和することにより製造することができる（特開昭５３－９８４９９号参照）。

$H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(CH_3)(OCH_3)_2$　　（ａ２）

【００５２】

また、アミノ変性シリコーンとしては、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは側鎖Ｂの１個の中にアミノ基が１個有するモノアミノ変性シリコーン及び側鎖Ｂの１個の中にアミノ基が２個有するジアミノ変性シリコーンからなる群から選ばれる１種以上であり、より好ましくはアミノ基を有する側鎖Ｂが$-C_3H_6-NH_2$で表される化合物〔以下、（ａ１－１）成分という〕及びアミノ基を有する側鎖Ｂが$-C_3H_6-NH-C_2H_4-NH_2$で表される化合物〔以下、（ａ１－２）成分という〕からなる群から選ばれる１種以上である。

【００５３】

本発明におけるアミノ変性シリコーンとしては、性能の点から、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製のＴＳＦ４７０３（動粘度：１０００、アミノ当量：１６００）、ＴＳＦ４７０８（動粘度：１０００、アミノ当量：２８００）、ダウ・東レ社製のＳＳ－３５５１（動粘度：１０００、アミノ当量：１７００）、ＳＦ８４５７Ｃ（動粘度：１２００、アミノ当量：１８００）、ＳＦ８４１７（動粘度：１２００、アミノ当量：１７００）、ＳＦ８４５２Ｃ（動粘度：６００、アミノ当量：６４００）、ＢＹ１６－２０９（動粘度：５００、アミノ当量：１８００）、ＢＹ１６－８９２（動粘度：１５００、アミノ当量：２０００）、ＢＹ１６－８９８（動粘度：２０００、アミノ当量：２９００）、ＦＺ－３７６０（動粘度：２２０、アミノ当量：１６００）、ＢＹ１６－２１３（動粘度：５５、アミノ当量：２７００）、信越化学工業社製のＫＦ－８００２（動粘度：１１００、アミノ当量：１７００）、ＫＦ－８００４（動粘度：８００、アミノ当量：１

５００）、ＫＦ－８００５（動粘度：１２００、アミノ当量：１１０００）、ＫＦ－８６７（動粘度：１３００、アミノ当量：１７００）、ＫＦ－８６４（動粘度：１７００、アミノ当量：３８００）、ＫＦ－８５９（動粘度：６０、アミノ当量：６０００）、が好ましい。（　　）内において、動粘度は２５℃での測定値（単位：ｍｍ^{２}／ｓ）を示し、アミノ当量の単位はｇ／ｍｏｌである。
【００５４】
（ａ１－１）成分としては、ＢＹ１６－２１３（動粘度：５５、アミノ当量：２７００）、ＢＹ１６－８５３Ｕ（動粘度：１４、アミノ当量：４５０）がより好ましい。
【００５５】
（ａ１－２）成分としては、ＳＦ８４１７（動粘度：１２００、アミノ当量：１７００）、ＢＹ１６－２０９（動粘度：５００、アミノ当量：１８００）、ＦＺ－３７６０（動粘度：２２０、アミノ当量：１６００）、ＳＦ８４５２Ｃ（動粘度：６００、アミノ当量：６４００）、ＫＦ－８００２（動粘度：１１００、アミノ当量：１７００）、ＳＳ－３５５１（動粘度：１０００、アミノ当量：１７００）がより好ましい。
【００５６】
なお、シリコーン系化合物は置換基を有するものであってもよい。置換基の具体例としては、上述の「(c)更なる置換基」で記載したものが挙げられる。
【００５７】
(ii)カチオン性基を有する炭化水素系化合物
本発明における、カチオン性基を有する炭化水素系化合物とは、一つのカチオン性基に対して一つ以上の炭化水素基が結合したものである。カチオン性基を有する炭化水素系化合物の合計炭素数は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは４以上、より好ましくは８以上、更に好ましくは１２以上、更に好ましくは１６以上であり、更に好ましくは１８以上であり、ハンドリング性の観点から、好ましくは４０以下であり、より好ましくは３０以下、更に好ましくは２６以下、更に好ましくは２２以下である。
【００５８】
カチオン性基を有する炭化水素系化合物は、カチオン性基が１級アミン、２級アミン、３級アミン、４級アンモニウム、ホスホニウム等の場合には、炭化水素基は窒素原子あるいはリン原子に共有結合を介して直接結合した化合物である。カチオン性基がアミジン、グアニジン等の場合は、その官能基の窒素原子あるいは炭素原子の少なくとも片方に共有結合を介して結合した化合物である。カチオン性基がイミダゾリウム、ピリジニウム、イミダゾリン等の場合は、環構造のいずれかの位置に少なくとも一つ以上の炭化水素基が共有結合を介して結合した化合物である。
カチオン性基を有する炭化水素系化合物は、オキシアルキレン基を含まないものがより好ましい。
【００５９】
上記炭化水素系化合物は、一部の水素原子が更に置換されていてもよい。置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、カルボキシ基、アルデヒド基、ケトン基、チオール基等が挙げられる。
【００６０】
上記カチオン性基を有する炭化水素系化合物は、好ましくは１級アミン、２級アミン、３級アミン、４級アンモニウム等の、アミノ基を有する炭化水素系化合物（本明細書において、「炭化水素系アミン」と称する。）である。かかる炭化水素系アミンの具体例としては、ヘキサデシルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、ジオクチルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、テトラブチルアンモニウム塩、テトラヘキシルアンモニウム塩、ジメチルジオクチルアンモニウム塩、ジメチルジデシルアンモニウム塩、トリメチルヘキサデシルアンモニウム塩等が好ましい。
【００６１】
なお、カチオン性基を有する炭化水素系化合物は置換基を有するものであってもよい。

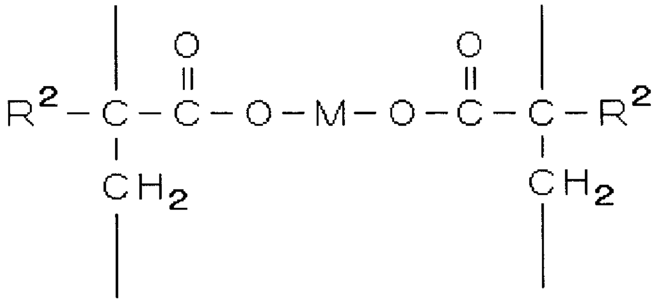
置換基の具体例としては、上述の「(c)更なる置換基」で記載したものが挙げられる。
【００６２】
（修飾用化合物の使用量）
改質セルロース繊維を得る工程における、前記アニオン変性セルロース繊維のアニオン性基に対する、使用する修飾用化合物のアニオン性基と反応し得る官能基の当量は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは０．１当量以上、より好ましくは０．５当量以上、更に好ましくは１当量以上、更に好ましくは１．５当量以上である。また、成膜性の観点から、好ましくは２０当量以下、より好ましくは１０当量以下、更に好ましくは2当量以下である。
【００６３】
(3)微細化処理工程
改質セルロース繊維の製造過程のいずれかの段階においてセルロースを微細化することにより、マイクロメータースケールのセルロースをナノメータースケールに微細化することができる。平均繊維径をナノメートルサイズにまで小さくすることによって、成膜時の強度が向上するため、微細化処理工程をさらに実施することが好ましい。
【００６４】
微細化処理で使用する装置としては公知の分散機が好適に使用される。例えば、離解機、叩解機、低圧ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、カッターミル、ボールミル、ジェットミル、短軸押出機、２軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等を用いることができる。また、微細化処理における反応物繊維の固形分含有量は５０質量％以下が好ましい。
【００６５】
＜成分（Ｂ）＞
本発明における成分（Ｂ）は水である。成分（Ｂ）は、成分（Ａ）の調製の際の溶媒として、及び本発明の乳化組成物の構成成分の一つとしての役割を有する。
【００６６】
＜成分（Ｃ）＞
本発明における成分（Ｃ）は、２５℃１気圧で液体の有機化合物である。成分（Ｃ）は、成分（Ａ）の調製の際に使用される溶媒であってもよい。
【００６７】
成分（Ｃ）の水への溶解度は、２５℃の水１００ｇあたり、１０ｇ以下が好ましく、１ｇ以下が更に好ましい。
成分（Ｃ）の分子量は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、の観点から、好ましくは１００，０００以下、より好ましくは５０,０００以下、更に好ましくは１０，０００以下であり、同上の観点から、好ましくは１００以上、より好ましくは２００以上である。
【００６８】
本発明における成分（Ｃ）は、具体的には、油剤、有機溶剤、重合性モノマー、プレポリマー等が挙げられる。本発明における成分（Ｃ）は、好ましくは油剤であり、油剤としては、膜の滑液性の持続性向上の観点から、例えば、アルコール、エステル油、炭化水素油、シリコーン油、エーテル油、油脂、フッ素系不活性液体及び脂肪酸からなる群より選択される一種以上が挙げられ、エステル油、シリコーン油、エーテル油、油脂、及びフッ素系不活性液体からなる群より選択される一種以上が好ましく、シリコーン油、エステル油、及びエーテル油からなる群より選択される一種以上がより好ましく、シリコーン油及び／又はエステル油が更に好ましい。
【００６９】
エステル油としては、モノエステル油、ジエステル油、トリエステル油が挙げられ、具体例としては、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸２－ヘキシルデシル、パルミチン酸イソプロピル、トリ２－エチルヘキサン酸グリセリン、トリイソステアリン酸グリセリン等の炭素数２以上１８以下の脂肪族又は芳香族のモノカルボン酸又はジカルボン酸エステルが挙げられる。

【００７０】
シリコーン油としては、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が挙げられる。
【００７１】
油脂としては、例えば、大豆油、ヤシ油、アマニ油、綿実油、ナタネ油、ヒマシ油などの植物油や動物油等が挙げられる。
【００７２】
成分（Ｃ）は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくはＳＰ値が１０以下、より好ましくは９．５以下、更に好ましくは９．０以下、より更に好ましくは８．５以下であり、同上の観点から、好ましくは６．０以上、より好ましくは６．５以上である。例えば、後述のＳＰ値が１０以下の油剤が好ましいものとして例示できる。
【００７３】
本明細書におけるＳＰ値とは、Fedors法で計算される溶解度パラメーター（単位：(cal/cm^{3})$^{1/2}$)を示し、例えば、参考文献「ＳＰ値基礎・応用と計算方法」（情報機構社、２００５年）、Polymer handbook Third edition (A Wiley-Interscience publication, 1989)等に記載されている。
【００７４】
本発明で好適に使用されるＳＰ値が１０以下の油剤としては、例えば、オレイン酸（ＳＰ値：９．２）、Ｄ－リモネン（ＳＰ値：９．４）、ＰＥＧ４００（ＳＰ値：９．４）、コハク酸ジメチル（ＳＰ値：９．９）、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール（ＳＰ値：８．９）、ラウリン酸ヘキシル（ＳＰ値：８．６）、ラウリン酸イソプロピル（ＳＰ値８．５）、ミリスチン酸イソプロピル（ＳＰ値８．５）、パルミチン酸イソプロピル（ＳＰ値８．５）、オレイン酸イソプロピル（ＳＰ値：８．６）、ヘキサデカン（ＳＰ値：８．０）、オリーブ油（ＳＰ値：９．３）、ホホバ油（ＳＰ値：８．６）、スクアラン（ＳＰ値：７．９）、流動パラフィン（ＳＰ値：７．９）、フッ素系不活性液体（例えば、フロリナートＦＣ－４０（３Ｍ社製、ＳＰ値：６．１）、フロリナートＦＣ－４３（３Ｍ社製、ＳＰ値：６．１）、フロリナートＦＣ－７２（３Ｍ社製、ＳＰ値：６．１）、フロリナートＦＣ－７７０（３Ｍ社製、ＳＰ値：６．１））、シリコーンオイル（例えば、ＫＦ９６－１ｃｓ（信越化学社製、ＳＰ値：７．３）、ＫＦ－９６－１０ｃｓ（信越化学社製、ＳＰ値：７．３）、ＫＦ－９６－５０ｃｓ（信越化学社製、ＳＰ値：７．３）、ＫＦ－９６－１００ｃｓ（信越化学社製、ＳＰ値：７．３）、ＫＦ－９６－１０００ｃｓ（信越化学社製、ＳＰ値：７．３）、ＫＦ－９６Ｈ－１万ｃｓ（信越化学社製、ＳＰ値：７．３）等）等が挙げられる。
【００７５】
＜成分（Ｄ）＞
本発明における成分（Ｄ）は溶解型樹脂である。「流水に接する」という条件下で溶解性を示す樹脂を、本明細書における「溶解型樹脂」と規定する。溶解型樹脂は、本発明の乳化組成物において、膜の滑液性の持続性向上及び溶解することによる膜表面の更新という役割を有する。
【００７６】
本発明において、溶解型樹脂を用いることにより、船舶・水中構造物等で安定した塗膜消耗性を発現させることができるため、好ましい。
【００７７】
溶解型樹脂は、以下に述べる
・金属塩結合含有共重合体（ｄ１）（以下「共重合体（ｄ１）」ともいう。）、
・金属塩結合含有共重合体（ｄ２）（以下「共重合体（ｄ２）」ともいう。）、及び
・シリルエステル共重合体（ｄ３）（以下「共重合体（ｄ３）」ともいう。）
からなる群より選択される１種又は２種以上の溶解型樹脂を含むものが好ましい。
溶解型樹脂は、共重合体（ｄ１）にみられる側鎖末端型金属塩結合と、共重合体（ｄ２

）にみられる架橋型金属塩結合の両方の構造を含有する、共重合体（ｄ１）及び（ｄ２）のいずれの要件をも満たす共重合体であってもよい。
溶解型樹脂は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
【００７８】
〔金属塩結合含有共重合体（ｄ１）〕
金属塩結合含有共重合体（ｄ１）は、アクリル樹脂又はポリエステル樹脂であって、一般式(D-I)で示される側鎖末端基を有する金属塩結合含有共重合体である。本明細書において、前記構造を「側鎖末端型金属塩結合」と称することがある。
$-COO-M-O-COR^1$　(D-I)
（式(D-I)中、Ｍは亜鉛又は銅であり、R^1は有機基である。共重合体（ｄ１）が、式(D-I)で示される側鎖末端基を複数有する場合、各R^1及びＭは互いに同一であっても異なっていてもよい。）
【００７９】
共重合体（ｄ１）における有機基R^1（及び後述する式(D-IV)中の有機基R^1）としては、一塩基酸から形成される有機酸残基であって、炭素数２以上３０以下の飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、炭素数３以上２０以下の飽和若しくは不飽和の脂環式炭化水素基、又は炭素数６以上１８以下の芳香族炭化水素基、あるいはこれらの置換体が好ましい。前記置換体としては、例えば、ヒドロキシル基置換体が挙げられる。
【００８０】
共重合体（ｄ１）のうち、アクリル樹脂型の重合体が好ましい。かかるアクリル樹脂型の重合体は、例えば一般式(D-IV)で示される金属塩結合を有する単量体、すなわち一塩基酸金属（メタ）アクリレート（以下「単量体（ｄ１１）」ともいう。）を用いた重合反応により調製することができる。
$CH_2=C(R^2)-COO-M-O-COR^1$　(D-IV)
（式(D-IV)中、Ｍは亜鉛又は銅であり、R^1は有機基であり、R^2は水素原子又はメチル基である。式(D-IV)中のR^1及びその好ましい種類は、式(D-I)中の有機基R^1と同様である。ただし、後述する架橋型金属塩結合を形成し得る式(D-II)で示される単量体（ｄ２１）と区別するため、式(D-IV)におけるR^1からは、ビニル基［$-CH=CH_2$］及びイソプロペニル基［$-C(CH_3)=CH_2$］が除外される。）
【００８１】
共重合体（ｄ１）は、２種以上の単量体（ｄ１１）の共重合反応により得られた重合体であってもよい。また、１種又は２種以上の単量体（ｄ１１）と、単量体（ｄ１１）と共重合し得る１種又は２種以上の他の不飽和単量体（以下「単量体（ｄ１２）」ともいう。）とを用いた共重合反応によって得られた重合体、すなわち、単量体（ｄ１１）から誘導される成分単位と、単量体（ｄ１２）から誘導される成分単位とを有する共重合体であってもよい。
【００８２】
単量体（ｄ１２）としては、アクリル樹脂用の重合性不飽和単量体として用いられている各種の化合物から適宜選択することができる。例えば、アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等の金属塩結合を含有しない単量体等が好ましい。これらの中でも、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、３－メトキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が更に好ましい。
【００８３】
アクリル樹脂型の共重合体（ｄ１）は、例えば、（メタ）アクリル酸、アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等を用いてアクリル樹脂を調製した後、前記アクリル樹脂の側鎖にある、未だ金属塩結合を形成していないカルボキシ基に、亜鉛又は銅（Ｍ）を介して有機基（R^1）が結合した構造を導入する反応を行い、前記式(D-I)で示される側鎖末端基を形成す

るような方法によって調製することもできる。
【００８４】
　なお、前記の調製方法によりアクリル樹脂に所定の側鎖末端基が導入される場合であっても、前記式(D-I)におけるＲ^{1}の好ましい種類は前述したものと同様である。前記の調製方法では、前記の一塩基酸を、有機基Ｒ^{1}を導入するための反応に用いることができる。
【００８５】
　共重合体（ｄ１）において、前記式(D-I)の構造に起因する亜鉛及び／又は銅の含有量は、当該共重合体の０．５質量％以上２０質量％以下が好ましい。このような条件を満たす共重合体（ｄ１）を用いることにより、防汚性及び消耗性の両面に更に優れた防汚塗膜を形成できるようになる。ここで「亜鉛及び／又は銅の含有量」とは、亜鉛及び銅が双方とも含まれる場合は亜鉛及び銅の合計含有量を意味する。
【００８６】
　亜鉛及び／又は銅の含有量は、共重合体（ｄ１）の調製に用いられる、これらの金属を含有する単量体（ｄ１１）とそれ以外の単量体（ｄ１２）との配合割合、あるいは、アクリル樹脂に後から反応させる亜鉛及び／又は銅を含有する化合物（例：前記一塩基酸）の添加量を調節すること等により、前記範囲内のものとすることが可能である。
【００８７】
〔金属塩結合含有共重合体（ｄ２）〕
　金属塩結合含有共重合体（ｄ２）は、一般式(D-II)で示される単量体（ｄ２１）から誘導される成分単位と、前記単量体（ｄ２１）と共重合し得る他の不飽和単量体（ｄ２２）から誘導される成分単位とを有する共重合体である。
【００８８】
$$CH_2=C(R^2)-COO-M-O-CO-C(R^2)=CH_2 \qquad (D\text{-}II)$$
（式(D-II)中、Ｍは亜鉛又は銅であり、Ｒ^{2}は水素原子又はメチル基である。共重合体（ｄ２）に、式(D-II)で示される単量体（ｄ２１）から誘導される成分単位が複数存在する場合、それぞれのＲ^{2}及びＭ同士は互いに同一であっても異なっていてもよい。）
【００８９】
　単量体（ｄ２１）としては、例えば、亜鉛ジアクリレート、亜鉛ジメタクリレート、銅ジアクリレート、銅ジメタクリレートが挙げられる。単量体（ｄ２１）は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
【００９０】
　単量体（ｄ２１）は、例えば、無機金属化合物（亜鉛又は銅の酸化物、水酸化物、塩化物等）と（メタ）アクリル酸又はそのエステル化合物とを、アルコール系有機溶剤及び水の存在下で、金属塩の分解温度以下で加熱・撹拌する等、公知の方法により調製することができる。
【００９１】
　単量体（ｄ２１）から誘導される成分単位は、下記一般式で示される構造を有するが、本明細書では前記構造を「架橋型金属塩結合」とよぶことがある。なお、下記一般式中のＭ及びＲ^{2}は、式(D-II)におけるＭ及びＲ^{2}と同じである。
【００９２】

【化２】



【００９３】

単量体（ｄ２１）と共重合し得る他の不飽和単量体（ｄ２２）としては、前述の共重合体（ｄ１）についての単量体（ｄ１２）と同様、アクリル樹脂用の重合性不飽和単量体として用いられている各種の化合物から適切なものを選択することができる。すなわち、不飽和単量体（ｄ２２）としては、アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等が好ましく、これらの中でも、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、３－メトキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等がより好ましい。

【００９４】

また、前述の共重合体（ｄ１）についての単量体（ｄ１１）、すなわち前記式(D-IV)で示される一塩基酸金属（メタ）アクリレートも、単量体（ｄ２１）と共重合し得る単量体であり、金属塩結合含有共重合体（ｄ２）の調製に用いることのできる不飽和単量体（ｄ２２）に該当する。不飽和単量体（ｄ２２）としての前記式(D-IV)で示される一塩基酸金属（メタ）アクリレートおけるＲ^{1}及びその好ましい態様は、式(D-I)中の有機基Ｒ^{1}と同様である。

不飽和単量体（ｄ２２）は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００９５】

不飽和単量体（ｄ２２）は、前記式(D-IV)で示される一塩基酸金属（メタ）アクリレートと、アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート及びヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートからなる群より選択される１種又は２種以上の不飽和単量体とを含むものであることも好ましい。

【００９６】

その他、スチレン及びスチレン誘導体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；（メタ）アクリルアミド及びその誘導体；（メタ）アクリロニトリル等も、不飽和単量体（ｄ２２）として挙げられる。

【００９７】

共重合体（ｄ２）においても、前述した共重合体（ｄ１）と同様の観点から、前記式(D-II)の構造に起因する亜鉛及び／又は銅の含有量は、当該共重合体の０．５質量％以上２０質量％以下が好ましく、１質量％以上１９質量％以下がより好ましい。ここで「亜鉛及び／又は銅の含有量」とは、亜鉛及び銅が双方とも含まれる場合は亜鉛及び銅の合計含有量を意味する。

【００９８】

亜鉛及び／又は銅の含有量は、共重合体（ｄ２）の調製に用いられる単量体の配合割合により調整することが可能である。なお、共重合体（ｄ２）が架橋型金属塩結合及び側鎖末端型金属塩結合の両方の構造を有する場合は、それぞれの構造に起因する亜鉛及び／又は銅の含有量の合計が前記範囲内にあるようにすることが好ましい。

【００９９】

共重合体（ｄ１）及び共重合体（ｄ２）の数平均分子量及び重量平均分子量は、防汚塗

料組成物の粘度や貯蔵安定性、防汚塗膜の溶出速度等を考慮し、適宜調整することができるが、数平均分子量は、好ましくは１，０００以上１００，０００以下、より好ましくは１，０００以上５０，０００以下であり、重量平均分子量は、好ましくは１，０００以上２００，０００以下、より好ましくは１，０００以上１００，０００以下である。

なお、本明細書における数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーでポリスチレンを標準物質として求めた値である。

【０１００】

〔シリルエステル共重合体（ｄ３）〕

シリルエステル共重合体（ｄ３）は、一般式(D-III)で示される単量体（ｄ３１）（以下「シリルエステル単量体」ともいう。）から誘導される成分単位（以下「シリルエステル成分単位」ともいう。）を有する共重合体であり、前記単量体（ｄ３１）と共重合し得る他の不飽和単量体（ｄ３２）から誘導される成分単位を必要に応じて有する共重合体である。

【０１０１】

$R^7-CH=C(R^3)-COO-SiR^4R^5R^6$ (D-III)

（式(D-III)中、R^3は水素原子又はメチル基であり、R^4、R^5及びR^6はそれぞれ独立して炭化水素基であり、R^7は水素原子又は$R^8-O-CO-$（ただし、R^8は有機基又は$SiR^9R^{10}R^{11}$で示されるシリル基であり、R^9、R^{10}及びおよびR^{11}はそれぞれ独立に炭化水素基である。）

【０１０２】

シリルエステル単量体（ｄ３１）のうちで、R^7が水素原子である場合には、当該単量体は一般式(D-IIIa)で示される。

$CH_2=C(R^3)-COO-SiR^4R^5R^6$ (D-IIIa)

（式(D-IIIa)中、R^3、R^4、R^5及びR^6は、それぞれ式(D-III)中のR^3、R^4、R^5及びR^6と同様である。）前記R^4、R^5及びR^6における炭化水素基としては、好ましくは炭素数が１以上１０以下のアルキル基であり、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル等のアルキル基が更に好ましい。

【０１０３】

シリルエステル単量体（ｄ３１）のうちで、R^7が「$R^8-O-CO-$」である場合、当該単量体は一般式(D-IIIb)で示される。

$R^8-O-CO-CH=C(R^3)-COO-SiR^4R^5R^6$ (D-IIIb)

（式(D-IIIb)中の、R^3、R^4、R^5、R^6及びR^8は、それぞれ式(D-III)又は式(D-IIIa)中のR^3、R^4、R^5、R^6及びR^8と同様である。前記R^8における有機基としては、炭素数が１以上１０以下のアルキル基が好ましく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル等のアルキル基がより好ましい。前記R^9、R^{10}及びR^{11}における炭化水素基としては、炭素数が１以上１０以下のアルキル基が好ましく、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル等のアルキル基がより好ましい。

【０１０４】

前記式(D-IIIb)で示されるシリルエステル単量体（ｄ３４）としては、例えば、マレイン酸エステル（式(D-IIIb)中でR^3＝水素原子のもの）が挙げられる。

【０１０５】

単量体（ｄ３１）（あるいは単量体（ｄ３３）及び／又は（ｄ３４））と共重合し得る他の不飽和単量体（ｄ３２）としては、前記共重合体（ｄ１）及び（ｄ２）の原料化合物として例示した「他の不飽和単量体（ｄ１２）、（ｄ２２）」が挙げられる。

【０１０６】

シリルエステル単量体（ｄ３１）は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、他の不飽和単量体（ｄ３２）は１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【０１０７】

シリルエステル共重合体（ｄ３）では、シリルエステル単量体（ｄ３１）から誘導され

る成分単位は、前記共重合体（全構成単位１００モル％）中に、好ましくは１０モル％以上１００モル％以下となる量で、他の不飽和単量体（ｄ３２）から誘導される成分単位は、残部量、すなわち好ましくは０モル％以上９０モル％以下となる量で含まれる。成分単位の含有量が前記範囲にあると、塗膜中の樹脂の機械的強度（例えば、耐クラック性）、塗料の貯蔵安定性、塗膜中の樹脂の溶出性などに優れる点で好ましい。

【０１０８】

シリルエステル共重合体（ｄ３）の数平均分子量は、好ましくは１，０００以上２００，０００（２０万）以下である。数平均分子量が前記範囲にあると、塗膜中の樹脂の機械的強度（例えば、耐クラック性）、塗料の貯蔵安定性、塗膜中の樹脂の溶出性などに優れる点で好ましい。

【０１０９】

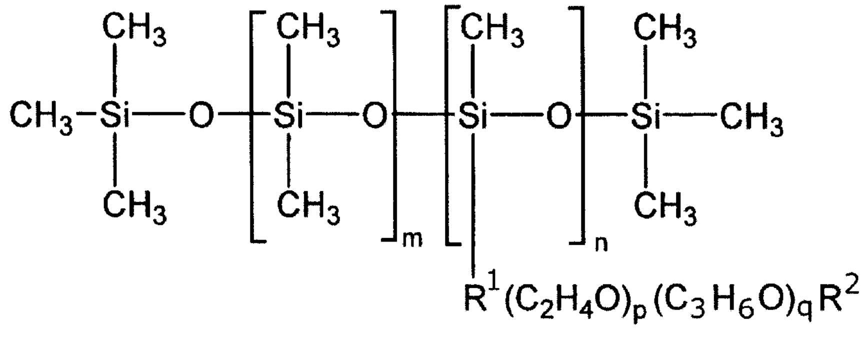
＜成分（Ｅ）＞

本発明の乳化組成物は、成分（Ｅ）のポリエーテル変性シリコーン化合物を更に含んでいてもよい。かかる成分（Ｅ）を乳化組成物に配合することによって、乳化組成物の安定性を向上させるとともに、膜の滑液性の持続性を向上させる観点からも好ましい。

成分（Ｅ）の一例としては、メチルシリコーン鎖を主鎖とし、ポリオキシエチレン基からなる側鎖をもつ化合物が挙げられ、具体的には、下記一般式で示される化合物が挙げられる。

【０１１０】

【化３】



【０１１１】

式中、Ｒ^{1}はメチレン基、エチレン基又はトリメチレン基であり、Ｒ^{2}は炭素数１～４のアルキル基であり、ｍは０～５０の整数、ｎは１～１０の整数、ｐは１～５０の整数、及びｑは０～５０の整数をそれぞれ示す。－Ｒ^1（C_2H_4O）$_p$（C_3H_6O）$_q$Ｒ^{2}で示される基において、（C_2H_4O）$_p$及び（C_3H_6O）$_q$はランダムでもブロックでもよい。

【０１１２】

成分（Ｅ）のＨＬＢ値は、乳化組成物の乾燥によって得られる膜の耐久性及び乳化組成物の安定性の観点から、特定の範囲内のものが好ましく、具体的には、好ましくは１以上、より好ましくは５以上、さらに好ましくは１０以上であって、好ましくは１８以下、より好ましくは１６以下である。

【０１１３】

ＨＬＢ値が異なる２種以上のポリエーテル変性シリコーンを使用する場合は、成分（Ｅ）としてのＨＬＢ値としては、それらの加重平均で求めた値が上記範囲になればよい。なお、ＨＬＢ値とは、親水性と親油性のバランスを表す指標であり、本発明においては、以下のグリフィン(Griffin)の式により求められるものを指す。

ＨＬＢ値＝２０×親水基部の分子量の総和／分子量

【０１１４】

成分（Ｅ）の２５℃における動粘度は、乳化組成物の乾燥によって得られる膜の耐久性

の観点から、特定の範囲内のものが好ましく、具体的には、好ましくは１ｍｍ^2／ｓ以上、より好ましくは５ｍｍ^2／ｓ以上であり、好ましくは１０００ｍｍ^2／ｓ以下、より好ましくは５００ｍｍ^2／ｓ以下、更に好ましくは２００ｍｍ^2／ｓ以下である。

【０１１５】

成分（Ｅ）として好ましく使用できるポリエーテル変性シリコーン化合物は市販されており、市販品としては、信越化学工業社製の、ＫＦ－６１５Ａ、ＫＦ－６４０、ＫＦ－６４２、ＫＦ－６４３、ＫＦ－６４４、ＫＦ－３５１Ａ、ＫＦ－３５４Ｌ、ＫＦ－３５５Ａ、ＫＦ－６０１１、ＫＦ－６０１２、ＫＦ－６０１５、ＫＦ－６０１６、ＫＦ－６０１７、ＫＦ－６０２０、ＫＦ－６０４３等が挙げられ、乳化組成物の乾燥によって得られる膜の耐久性の観点から、ＫＦ－６４０、ＫＦ－６４２、ＫＦ－６４３、ＫＦ－３５１Ａ、ＫＦ－３５４Ｌ、ＫＦ－３５５Ａ等が好適に用いることができる。前記一般式に該当しない構造の市販品(例えば、信越化学工業社製のＫＦ－６０２８及びＫＦ－６０３８等）も、成分（Ｅ）として使用することができる。

【０１１６】

＜成分（Ｆ）＞

本発明の乳化組成物は、成分（Ｆ）として高分子化合物を更に含んでいてもよい。ここで、成分（Ｆ）としては、成分（Ａ）、成分（Ｄ）又は成分（Ｅ）に該当するものは包含されない。かかる成分（Ｆ）を乳化組成物に配合することによって、膜の滑液性の持続を向上することができるため、好ましい。

【０１１７】

成分（Ｆ）の重量平均分子量としては、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは１，０００以上であり、同様の観点から、好ましくは５０万以下である。

成分（Ｆ）としては、下記の高分子化合物(Ｘ)及び高分子化合物(Ｙ)からなる群より選択される１種又は２種以上が好ましく、下記の高分子化合物（Ｙ）がより好ましい。

高分子化合物(Ｘ)：主鎖にエステル基、アミド基、ウレタン基、アミノ基、エーテル基又はカーボネート基を有する高分子化合物

高分子化合物(Ｙ)：側鎖にエステル基若しくはアミド基を有するメタクリル系又はアクリル系高分子（以下、単に（メタ）アクリル系高分子ともいう）

【０１１８】

成分（Ｆ）の好ましい具体例としては、例えば、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート等のポリアルキル（メタ）アクリレート、スチレンアクリル、ウレタンアクリル等アクリルとの共重合体、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリＮ－メチル（メタ）アクリルアミド、ポリＮ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、ポリＮ－フェニル（メタ）アクリルアミド等のポリ（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

【０１１９】

＜その他の成分＞

本発明の乳化組成物は、前記成分以外に、可塑剤、結晶核剤、充填剤（無機充填剤、有機充填剤）、加水分解抑制剤、難燃剤、酸化防止剤、炭化水素系ワックス類やアニオン型界面活性剤である滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、防曇剤、光安定剤、防カビ剤、抗菌剤、発泡剤、界面活性剤；でんぷん類、アルギン酸等の多糖類；ゼラチン、ニカワ、カゼイン等の天然たんぱく質；タンニン、ゼオライト、セラミックス、金属粉末等の無機化合物；香料；流動調整剤；レベリング剤；導電剤；紫外線分散剤；消臭剤等を、本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。また同様に、本発明の効果を阻害しない範囲内で他の高分子材料や他の組成物を添加することも可能である。

【０１２０】

＜乳化組成物の性質＞

本発明の乳化組成物は、前記の成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）及び成分（Ｄ）を必須成分として含む、乳化状態の組成物である。本発明の乳化組成物は、ｏ／ｗ型エマルション、ｗ／ｏ型エマルションのどちらでもよいが、好ましくはｏ／ｗ型エマルションで

ある。

【０１２１】

乳化組成物中又は乳化組成物の調製の際の成分（Ａ）の含有量としては、乳化力の観点から、好ましくは０．０２質量％以上、より好ましくは０．０５質量％以上、更に好ましくは０．１質量％以上、更に好ましくは１質量％以上であり、一方、ハンドリング性の観点から、好ましくは１５質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、更に好ましくは６質量％以下である。

【０１２２】

乳化組成物中又は乳化組成物の調製の際の成分（Ｂ）の含有量としては、乳化状態を維持する観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上、更に好ましくは５０質量％以上、更に好ましくは７０質量％以上であり、有効分量の観点から、好ましくは９８質量％以下、より好ましくは９５質量％以下、更に好ましくは９０質量％以下である。

【０１２３】

乳化組成物中又は乳化組成物の調製の際の成分（Ｃ）の含有量としては、乳化状態を維持する観点から、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．５質量％以上、更に好ましくは１質量％以上であり、一方、粘度やハンドリング性の観点から、好ましくは７０質量％以下、より好ましくは５０質量％以下、更に好ましくは３０質量％以下、更に好ましくは２０質量％以下、更に好ましくは１０質量％以下である。

【０１２４】

乳化組成物中又は乳化組成物の調製の際の成分（Ｄ）の含有量としては、膜の耐久性向上の観点から、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４質量％以上であり、一方、膜の表面が流水により更新されることによる滑液性発現の観点から、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは７質量％以下、更に好ましくは６質量％以下である。

【０１２５】

乳化組成物中又は乳化組成物の調製の際の成分（Ｅ）の含有量としては、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは０．０１質量％以上、より好ましくは０．０５質量％以上、更に好ましくは０．１質量％以上であり、同様の観点から、好ましくは１０質量％以下、より好ましくは１質量％以下、更に好ましくは０．５質量％以下である。

【０１２６】

乳化組成物中又は乳化組成物の調製の際の成分（Ｆ）の含有量としては、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは０．１質量％以上、より好ましくは０．５質量％以上、更に好ましく１質量％以上であり、同様の観点から、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７質量％以下である。

【０１２７】

乳化組成物中又は乳化組成物の調製の際の成分（Ｄ）と成分（Ａ）の質量比（（Ｄ）／（Ａ））は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは０．１以上、より好ましくは０．５以上、更に好ましくは０．８以上であり、同様の観点から、好ましくは１０以下、より好ましくは５以下、更に好ましくは２以下である。

【０１２８】

乳化組成物の粘度は、ハンドリングの観点から、２５℃における粘度が好ましくは０．５ｍＰａ・ｓ以上であり、同様の観点から、好ましくは３０Ｐａ・ｓ以下である。ここで粘度は、Ｂ型粘度計により各サンプルの粘度域に合わせた適切なローターを用いて、２５℃、回転数６０ｒｐｍの条件で１分攪拌後の値を測定したものである。

【０１２９】

２．乳化組成物の製造方法

本発明の乳化組成物の製造方法は、前述の成分（Ａ）、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）及び成分（Ｄ）等を混合する工程、又は、アニオン変性セルロース繊維、修飾用化合物、成分（Ｂ）、成分（Ｃ）及び成分（Ｄ）等を混合する工程を有するものである。

【０１３０】
各成分を混合することで乳化が生じ、乳化組成物が得られる。また、成分（Ａ）に代えて、アニオン変性セルロース繊維及び修飾用化合物を用いた場合、混合時に成分（Ａ）が形成されて、成分（Ａ）を含む乳化組成物が得られる。

かかる混合処理には、マグネチックスターラー、メカニカルスターラー、ホモミキサー、真空乳化装置、低圧ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、カッターミル、ボールミル、ジェットミル、短軸押出機、２軸押出機、超音波攪拌機、家庭用ジューサーミキサー等を用いることができる。混合処理は、２種類以上の操作を組み合わせて実施してもよい。

【０１３１】
各成分の混合時の温度や時間としては、例えば、好ましくは５～５０℃の温度範囲とし、好ましくは１分間～３時間の範囲とする。

【０１３２】
混合時の各成分の含有量の好ましい範囲は、前述の本発明の乳化組成物における各成分の含有量の好ましい範囲と同じである。

【０１３３】
３．塗料組成物

本発明の塗料組成物は、本発明の乳化組成物を含むものである。

塗料組成物には、乳化組成物以外に、公知の顔料、防錆剤、防汚剤、殺生物剤等が含まれ得る。あるいは、本発明の乳化組成物をそのまま塗料組成物として使用することもできる。

乳化組成物以外の成分が含まれる場合、乳化組成物１００質量部に対して、かかる成分は、膜の滑液性の持続性向上の観点から、好ましくは０．１質量部以上、より好ましくは１質量部以上、更に好ましくは１０質量部以上であり、同様の観点から、好ましくは１００質量部以下、より好ましくは５０質量部以下である。

乳化組成物以外の成分は、調製後の乳化組成物と混合してもよく、乳化組成物の調製の際に各成分と一緒に混合してもよい。

【０１３４】
４．膜

上記の本発明の乳化組成物又は塗料組成物を硬質表面（例えば、金属表面、樹脂表面、ガラス表面、陶磁器表面、セラミック表面）等に塗布し、常温常圧下、又は必要に応じて加温又は減圧することにより、膜を形成させる。

膜は滑液性を有し、しかも滑液性の持続性を有することから、本発明の乳化組成物又は塗料組成物は、水中や海水中で滑液性を望まれる用途、例えば船舶の船体、橋梁の骨格、配管、岸壁、冷却塔、タンク内面、洋上設備、観測機、漁網用の塗料として使用することができる。

【実施例】
【０１３５】
以下、実施例等を示して本発明を具体的に説明する。なお、下記の実施例は、単なる本発明の例示であり、何ら限定を意味するものではない。

【０１３６】
〔アニオン変性セルロース繊維及び改質セルロース繊維の平均繊維径、平均繊維長、平均アスペクト比〕

測定対象のセルロース繊維に水を加えて、その含有量が０．０００１質量％の分散液を調製する。該分散液をマイカ（雲母）上に滴下して乾燥したものを観察試料として、原子間力顕微鏡(AFM)（Digital instrument社製、Nanoscope II Tappingmode AFM；プローブはナノセンサーズ社製、Point Probe(NCH)を使用）を用いて、該観察試料中のセルロース繊維の繊維高さ（繊維のあるところとないところの高さの差）を測定する。その際、該セルロース繊維が確認できる顕微鏡画像において、セルロース繊維を１００本以上抽出し、それらの繊維高さから平均繊維径を算出する。繊維方向の距離より、平均

繊維長を算出する。平均アスペクト比は平均繊維長／平均繊維径より算出する。AFMによる画像で分析される高さを繊維径とみなすことができる。
【０１３７】
〔原料のセルロース繊維の平均繊維径及び平均繊維長〕
　測定対象のセルロース繊維に脱イオン水を加えて、その含有量が０．０１質量％の分散液を調製する。該分散液を湿式分散タイプ画像解析粒度分布計（ジャスコインターナショナル社製、IF-3200）を用いて、フロントレンズ：２倍、テレセントリックズームレンズ：１倍、画像分解能：０．８３５μｍ／ピクセル、シリンジ内径：６５１５μｍ、スペーサー厚み：５００μｍ、画像認識モード：ゴースト、閾値：８、分析サンプル量：１ｍＬ、サンプリング：１５％の条件で測定する。セルロース繊維を１００本以上測定し、それらの平均ＩＳＯ繊維径を平均繊維径をとして、平均ＩＳＯ繊維長を平均繊維長として算出する。
【０１３８】
〔アニオン変性セルロース繊維及び改質セルロース繊維のアニオン性基含有量〕
　乾燥質量０．５ｇの測定対象のセルロース繊維を１００ｍＬビーカーにとり、脱イオン水又はメタノール／水＝２／１の混合溶媒を加えて全体で５５ｍＬとし、ここに０．０１Ｍ塩化ナトリウム水溶液５ｍＬを加えて分散液を調製する。測定対象のセルロース繊維が十分に分散するまで該分散液を攪拌する。この分散液に０．１Ｍ塩酸を加えてｐＨを２．５～３に調整し、自動滴定装置（東亜ディーケーケー社製、ＡＵＴ－７０１）を用い、０．０５Ｍ水酸化ナトリウム水溶液を、待ち時間６０秒の条件で該分散液に滴下し、１分ごとの電導度及びｐＨの値を測定する。ｐＨ１１程度になるまで測定を続け、電導度曲線を得る。この電導度曲線から、水酸化ナトリウム滴定量を求め、次式により、測定対象のセルロース繊維のアニオン性基含有量を算出する。
　アニオン性基含有量（ｍｍｏｌ／ｇ）＝[水酸化ナトリウム滴定量×水酸化ナトリウム水溶液濃度（０．０５Ｍ）]／[測定対象のセルロース繊維の質量（０．５ｇ）]
【０１３９】
〔酸化セルロース繊維のアルデヒド基含有量〕
　測定対象の酸化セルロース繊維のカルボキシ基含有量を、上記アニオン性基含有量の測定方法によって測定する。
　一方、これとは別に、ビーカーに、測定対象の酸化セルロース繊維の水分散液１００ｇ（固形分含有量１．０質量％）、酢酸緩衝液（ｐＨ４．８）１００ｇ、２－メチル－２－ブテン０．３３ｇ、亜塩素酸ナトリウム０．４５ｇを加え２５℃で１６時間撹拌して、酸化セルロース繊維に残存するアルデヒド基の酸化処理を行う。反応終了後、脱イオン水にて洗浄を行い、アルデヒド基を酸化処理したセルロース繊維を得る。反応液を凍結乾燥処理し、得られた乾燥品のカルボキシ基含有量を上記アニオン性基含有量の測定方法で測定し、「酸化処理した酸化セルロース繊維のカルボキシ基含有量」を算出する。続いて、式１にて測定対象の酸化セルロース繊維のアルデヒド基含有量を算出する。
　アルデヒド基含有量（ｍｍｏｌ／ｇ）＝（酸化処理した酸化セルロース繊維のカルボキシ基含有量）－（測定対象の酸化セルロース繊維のカルボキシ基含有量）・・・式１
【０１４０】
〔分散液中の固形分含有量〕
　ハロゲン水分計(島津製作所社製；ＭＯＣ－１２０Ｈ)を用いて測定する。サンプル１ｇに対して１５０℃恒温で３０秒ごとの測定を行い、質量減少がサンプルの初期量の０．１％以下となった値を固形分含有量とする。
【０１４１】
〔改質セルロース繊維における結晶構造の確認〕
　改質セルロース繊維の結晶構造は、Ｘ線回折計（リガク社製、MiniFlexII）を用いて以下の条件で測定することにより確認する。
　測定条件は、Ｘ線源：Ｃｕ／Ｋα－ｒａｄｉａｔｉｏｎ、管電圧：３０ｋｖ、管電流：１５ｍＡ、測定範囲：回折角２θ＝５～４５°、Ｘ線のスキャンスピード：１０°／ｍｉ

ｎとする。測定用サンプルは面積３２０ｍｍ^2×厚さ１ｍｍのペレットに圧縮して作製する。また、セルロースＩ型結晶構造の結晶化度は得られたＸ線回折強度を、以下の式Ａに基づいて算出する。

【０１４２】

＜式Ａ＞

セルロースＩ型結晶化度(%)＝［（$I_{22.6}$－$I_{18.5}$）／$I_{22.6}$］×１００

〔式中、$I_{22.6}$は、Ｘ線回折における格子面（００２面）（回折角２θ＝２２．６°）の回折強度、$I_{18.5}$は、アモルファス部（回折角２θ＝１８．５°）の回折強度を示す〕

【０１４３】

一方、上記式Ａで得られる結晶化度が３５％以下の場合には、算出精度の向上の観点から、「木質科学実験マニュアル」（日本木材学会編；２０００年４月発行）のＰ１９９－２００の記載に則り、以下の式Ｂに基づいて算出することが好ましい。

したがって、上記式Ａで得られる結晶化度が３５％以下の場合には、以下の式Ｂに基づいて算出した値を結晶化度として用いることができる。

【０１４４】

＜式Ｂ＞

セルロースＩ型結晶化度(%)＝［A_c／（A_c＋A_a）］×１００

〔式中、A_cは、Ｘ線回折における格子面（００２面）（回折角２θ＝２２．６°）、（０１１面）（回折角２θ＝１５．１°）および（０－１１面）（回折角２θ＝１６．２°）のピーク面積の総和、A_aは，アモルファス部（回折角２θ＝１８．５°）のピーク面積を示し、各ピーク面積は得られたＸ線回折チャートをガウス関数でフィッティングすることで求める〕

【０１４５】

〔アニオン変性セルロース繊維〕

原料として、表１に記載の物性値を有するアニオン変性セルロース繊維を用いた。

【０１４６】

【表１】

表1

平均繊維径	40μｍ
平均繊維長	2022μｍ
カルボキシ基含有量	1．50mmｏl／g
アルデヒド基含有量	0．23mmｏl／g

【０１４７】

かかるアニオン変性セルロース繊維は、例えば下記のＴＥＭＰＯ酸化処理のようにして調製することができる。

【０１４８】

［ＴＥＭＰＯ酸化処理］

メカニカルスターラー、撹拌翼を備えた２ＬのＰＰ製ビーカーに、原料の天然セルロース繊維としての針葉樹の漂白クラフトパルプ繊維１０ｇ、脱イオン水９９０ｇをはかり取り、２５℃、１００ｒｐｍで３０分撹拌する。次いで、該パルプ繊維１０ｇに対し、ＴＥＭＰＯを０．１３ｇ、臭化ナトリウム１．３ｇ、１０．５質量％次亜塩素酸ナトリウム水溶液３５．５ｇをこの順で添加する。次いで、自動滴定装置を用いてｐＨスタット滴定を行い、０．５Ｍ水酸化ナトリウム水溶液を滴下してｐＨを１０．５に保持する。撹拌速度１００ｒｐｍにて反応２５℃で１２０分行う。

【０１４９】

次いで、撹拌しながら、それに１Ｍの塩酸を加えて、懸濁液のｐＨを２とする。次いで、吸引濾過で、固形分を濾別する。固形分を脱イオン水中に分散させ、吸引濾過で固形分を濾別する操作を、ろ液の伝導度が２００μｓ／ｃｍ以下になるまで繰り返す。得られる固形分に対して脱水処理を行って、アニオン変性セルロース繊維を得ることができる。
【０１５０】
〔還元処理された微細化アニオン変性セルロース繊維の調製〕
前記アニオン変性セルロース繊維に微細化処理、次いで、還元処理を行って、表２に記載の物性値を有する微細化アニオン変性セルロース繊維を調製した。
【０１５１】
【表２】

表2

平均繊維径	3．3nm
平均繊維長	600nm
カルボキシ基含有量	1．50mmol／g
アルデヒド基含有量	0．02mmol／g

【０１５２】
かかる微細化アニオン変性セルロース繊維は、例えば下記の微細化処理及び還元処理により調製することができる。
【０１５３】
[微細化処理]
アニオン変性セルロース繊維に脱イオン水を添加して懸濁液（固形分含有量２．０質量%）１００ｇを調製し、これに０．５Ｍ水酸化ナトリウム水溶液を添加してｐＨ＝８に調整する。次いで、脱イオン水を加えて合計２００ｇとする。この懸濁液に、高圧ホモジナイザーを用いて１５０ＭＰａで微細化処理を３回行い、微細化アニオン変性セルロース繊維分散液（固形分含有量１．０質量%）を得ることができる。
【０１５４】
[還元処理]
微細化アニオン変性セルロース繊維分散液（固形分含有量１．０質量%）１８２ｇをはかり取り、脱イオン水を加えて合計４００ｇとし、そこに０．１Ｍ水酸化ナトリウム水溶液１．２ｍＬ、水素化ホウ素ナトリウム１２０ｍｇを加え、２５℃で４時間撹拌する。次いで、１Ｍ塩酸９ｍＬを加えて撹拌を続ける。撹拌終了後、吸引ろ過して得られた固形分を脱イオン水中に分散させ、吸引濾過で固形分を濾別する操作を６回繰り返す。このようにして、微細化アニオン変性セルロース繊維に存在するアルデヒド基が還元処理された、微細化アニオン変性セルロース繊維分散液（固形分含有量０．９質量%）を得ることができる。
【０１５５】
〔溶解型樹脂の調製〕
本願明細書の実施例に記載した成分（Ｄ）溶解型樹脂としての亜鉛架橋型アクリルポリマーは、例えば、下記の方法により調製することができる。
【０１５６】
[金属含有単量体の調製]
冷却器、温度計、滴下ロートおよび撹拌機を備えた四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭ）８５．４質量部および酸化亜鉛４０．７質量部を仕込み、撹拌しながら７５℃に昇温する。続いて、メタクリル酸（ＭＡＡ）４３．１質量部、アクリル酸（ＡＡ）３６．１質量部、および水５質量部からなる混合物を滴下ロートから３時間かけて等速滴下する。さらに２時間撹拌した後、プロピレングリコールモノメチ

ルエーテル３６質量部を添加して、金属含有単量体（ｄ２１）を含む反応液を得ることができる。
【０１５７】
[架橋型金属塩結合含有共重合体の調製]
冷却器、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えた四つ口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭ）１５質量部およびキシレン５７質量部を仕込み、撹拌しながら１００℃に昇温する。続いて、前記で得た金属含有単量体の反応液５２質量部、メチルメタクリレート（ＭＭＡ）１質量部、エチルアクリレート（ＥＡ）６６．２質量部、２－メトキシエチルアクリレート（２－ＭＥＡ）５．４質量部、アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）（日本ヒドラジン工業社製）２．５質量部、アゾビスメチルブチロニトリル（ＡＭＢＮ）（日本ヒドラジン工業社製）７質量部、連鎖移動剤「ノフマーＭＳＤ」（日本油脂社製）１質量部、およびキシレン１０質量部からなる透明な混合物を滴下ロートから６時間かけて等速滴下する。滴下終了後にｔ－ブチルパーオクトエート（ＴＢＰＯ）０．５質量部とキシレン７質量部とを３０分かけて滴下し、さらに１時間３０分撹拌した後、キシレンを４．４質量部添加して、不溶物がなく、淡黄色透明な、架橋型金属塩結合含有共重合体（ｄ２）、即ち、亜鉛架橋型アクリルポリマーを含む反応混合物を得ることができる。
【０１５８】
[シリルエステル共重合体の調製]
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キシレン１００質量部を仕込み、窒素気流下で８５℃の温度条件下に加熱攪拌を行う。同温度を保持しつつ滴下装置より、前記反応容器内にトリイソプロピルシリルアクリレート６０質量部、メチルメタクリレート４０質量部、および２，２'－アゾビスイソブチロニトリル０．３質量部からなる混合物を２時間かけて滴下する。その後、同温度で４時間攪拌を行った後、２，２'－アゾビスイソブチロニトリル０．４質量部を加え、更に同温度で４時間攪拌を行い、シリルエステル共重合体を含む反応混合物を得ることができる。
【０１５９】
製造例１（乳化物１の調製）
ビーカーに、前記還元処理された微細化アニオン変性セルロース繊維分散液６６．７ｇ（固形分含有量０．９質量％）、アミノ変性シリコーン１を２．７ｇ（アニオン変性セルロース繊維のカルボキシ基に対して１．７５当量に相当）及び成分（Ｃ）としてのシリコーンオイル１を６ｇを混合し、そこに成分（Ｂ）としての脱イオン水を加えて合計１００ｇとした。この溶液を高圧ホモジナイザー（吉田機械社製、ナノヴェイタＬ－ＥＳ）にて１５０ＭＰａで１０パス処理し、そこに成分（Ｅ）としてのポリエーテル変性シリコーン１を０．２ｇ添加して、アニオン変性セルロース繊維に、アミノ変性シリコーンがイオン結合を介して連結した、修飾基を有するセルロース繊維、即ち改質セルロース繊維を含む乳化物１を得た。
【０１６０】
製造例２（乳化物２の調製）
成分（Ｄ）（溶解型樹脂１）としての前記亜鉛架橋型アクリルポリマー２ｇを酢酸エチル６ｇと混合し、室温で２時間攪拌して溶解させた。このものに成分（Ｅ）としての１％のポリエーテル変性シリコーン１水溶液１２ｇを混合し、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所社製、ＵＳ－３００Ｅ、チップ径Φ７、出力８０％）で５分間処理し、亜鉛架橋型アクリルポリマーが水中に乳化された乳化物２を得た。
【０１６１】
製造例３（乳化物３の調製）
成分（Ｄ）（溶解型樹脂２）としての前記シリルエステル共重合体２ｇを酢酸エチル６ｇと混合し、室温で２時間攪拌して溶解させた。このものに成分（Ｅ）としての１％のポリエーテル変性シリコーン１水溶液１２ｇを混合し、超音波ホモジナイザー（日本精機製

作所社製、ＵＳ－３００Ｅ、チップ径Φ７、出力８０％）で５分間処理し、シリルエステル共重合体が水中に乳化された乳化物３を得た。

【０１６２】

製造例４（乳化物４の調製）

成分（Ｄ）としての加水分解型防汚塗料（中国塗料社製SEAFLO NEO CF Zライトレッド）を酢酸エチルで有効分５０質量％となるように希釈した。この溶液１０ｇと成分（Ｅ）としての１％のポリエーテル変性シリコーン１水溶液１０ｇを混合し、超音波ホモジナイザー（日本精機製作所社製ＵＳ－３００Ｅ、チップ径Φ７、出力８０％）で５分間処理し、加水分解型防汚塗料が水中に乳化された乳化物４を得た。

なお、この加水分解型防汚塗料中の固形分を有効分とみなして、上記「〔分散液中の固形分含有量〕」に記載された方法を用いて、加水分解型防汚塗料中の有効分濃度を求めた結果、７０．０質量％であった。

【０１６３】

実施例１～３、比較例１～４（乳化組成物及び膜の製造）

乳化物１～４、及び成分（Ｆ）としてのスチレンアクリル１乳化物を組み合わせて、最終生成物の乳化組成物中の有効分濃度が表４～５に記載の通りとなるように、常温で混合した。各例における乳化物の具体的な組合せを表３に記載した。

【０１６４】

【表３】

表3

	配合した乳化物	各乳化物が含有する成分					
実施例１	乳化物１	成分(A)	成分(B)	成分(C)	-	成分(E)	-
	乳化物２	-	成分(B)	-	成分(D)	成分(E)	-
	ｽﾁﾚﾝｱｸﾘﾙ１乳化物	-	成分(B)	-	-	-	成分(F)
実施例２	乳化物１	成分(A)	成分(B)	成分(C)	-	成分(E)	-
	乳化物３	-	成分(B)	-	成分(D)	成分(E)	-
	ｽﾁﾚﾝｱｸﾘﾙ１乳化物	-	成分(B)	-	-	-	成分(F)
実施例３	乳化物１	成分(A)	成分(B)	成分(C)	-	成分(E)	-
	乳化物４	-	成分(B)	-	成分(D)	成分(E)	-
	ｽﾁﾚﾝｱｸﾘﾙ１乳化物	-	成分(B)	-	-	-	成分(F)
比較例１	乳化物１	成分(A)	成分(B)	成分(C)	-	成分(E)	-
	ｽﾁﾚﾝｱｸﾘﾙ１乳化物	-	成分(B)	-	-	-	成分(F)
比較例２	乳化物２	-	成分(B)	-	成分(D)	成分(E)	-
比較例３	乳化物３	-	成分(B)	-	成分(D)	成分(E)	-
比較例４	乳化物４	-	成分(B)	-	成分(D)	成分(E)	-

【０１６５】

得られた乳化組成物を、それぞれ５００μＬ、スライドガラス（松浪硝子社製、ＰＲＯ－０４）上に塗り広げ、室温で２４時間乾燥させて膜を作成した。

この膜の滑液性の持続性を評価するため、４０ｃｍの高さから流量５０ｍＬ／秒の速さで２５℃の水を膜に滴下し、滴下前、６０分後、および９０分後に２０μＬの水滴に対する滑落角を下記の方法で測定した。結果は表に示した。

【０１６６】

〔滑落角測定試験〕

作製された膜を水平の状態に設置し、各膜に対して、全自動接触角計（協和界面科学社製、ＦＡＭＡＳ）を用い、２３℃にて、２０μＬの水滴（２３℃）を滴下し、１秒静置した。次いで、１°／ｓの速さで膜表面を８５°まで傾け、液滴が滑り始める角度を測定した。測定結果を下記の表に示した。８５°まで傾けても液滴が滑り落ちなかった場合、「８５超」と評価した。水滴滑落角の値が小さいほど、その膜の滑液性が高いことを示す。滑落角が「８５超」の膜は、明らかに滑液性を有さないと評価できる。

【０１６７】

【表４】

表4

			実施例		比較例		
			1	2	1	2	3
乳化組成物の組成(質量%)	(A)	変性セルロース繊維	0.32	0.32	0.64	−	−
		アミノ変性シリコーン1	3.2	3.2	6.4	−	−
	(C)	シリコーンオイル1	1.4	1.4	2.9	−	−
	(D)	溶解型樹脂1	5.0	−	−	10	−
		溶解型樹脂2	−	5.0	−	−	10
	(E)	ポリエーテル変性シリコーン1	0.38	0.38	0.17	0.50	0.50
	(F)	スチレンアクリル1	3.3	3.3	6.5	−	−
	(B)	水	残量	残量	残量	残量	残量
(D)/(A)			1.4	1.4	−	−	−
転落角[°]		流水暴露前	34	26	50	85超	85超
		流水60分暴露後	39	30	68	−	−
		流水90分暴露後	51	44	85超	−	−

【０１６８】

【表５】

表5

			実施例3	比較例4
乳化組成物の組成(質量%)	(A)	変性セルロース繊維	0.51	－
		アミノ変性シリコーン1	5.1	－
	(C)	シリコーンオイル1	2.3	－
	(D)	加水分解型防汚塗料	5.0	25
	(E)	ポリエーテル変性シリコーン1	0.24	0.60
	(F)	スチレンアクリル1	5.2	－
	(B)	水	残量	残量
(D)/(A)			0.88	－
転落角[°]		流水暴露前	47	85超
		流水60分暴露後	62	－
		流水90分暴露後	71	－

【０１６９】

表４～５における各成分の量は、媒体等を含まない「有効分」の量である。成分（Ｂ）の水の量には、各成分を溶液や懸濁液等として使用した場合に媒体として持ち込まれる水の量を含む。

【０１７０】

上記の実験から次のことが分かった。

実施例１及び実施例２の膜は９０分の流水暴露後も滑液性を維持していた。溶解型樹脂は流水により徐々に溶解することが予想されるので、溶解型樹脂を含有した乳化組成物を用いて形成された膜の滑液性の持続性が向上したことは、予想外であった。

一方、溶解型樹脂を含まない比較例１は、初期は滑液性を示した一方で、流水暴露後は滑液性を喪失した。溶解型樹脂のみからなる比較例２及び比較例３はそもそも滑液性を示さなかった。また、溶解型樹脂として、市販の加水分解型防汚塗料を用いた実施例３の膜についても、９０分の流水暴露後に滑液性を維持していた。

このことから、実施例の乳化組成物に顔料等を含む組成物は、塗料組成物として使用することができる。

【０１７１】

実施例等で使用した代表的な成分の詳細を以下にまとめた。

アミノ変性シリコーン１：ダウ・東レ社製、ＳＳ－３５５１、（動粘度：１，０００、

アミノ当量：１，７００）
[成分（Ｃ）]
シリコーンオイル１：信越化学工業社製、ＫＦ－９６－１００ｃｓ（ＳＰ値：７．３）
[成分（Ｅ）]
ポリエーテル変性シリコーン１：信越化学工業社製、ＫＦ－６４２、ＨＬＢ：１４
[成分（Ｆ）]
スチレンアクリル１：ＤＳＭ社製、ＮｅｏＣｒｙｌ　ＸＫ－１８８（性状は乳化物、固形分４４．５質量％

【産業上の利用可能性】

【０１７２】

本発明の乳化組成物及び塗料組成物は、滑液性の持続性に優れた膜を形成することができるため、船底用塗料等に利用することができる。

フロントページの続き

(51)国際特許分類			ＦＩ		テーマコード（参考）
Ｃ０８Ｌ	*1/02*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｌ	1/02	
Ｃ０８Ｌ	*83/12*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｌ	83/12	
Ｃ０８Ｌ	*101/02*	*(2006.01)*	Ｃ０８Ｌ	101/02	
Ｃ０９Ｄ	*101/02*	*(2006.01)*	Ｃ０９Ｄ	101/02	

和歌山市湊１３３４番地 花王株式会社研究所内

Ｆターム（参考） 4J002 AB011 AB021 BG002 BG012 BG044 BG054 BG064 BG072 BG134 CP183 FA041 GH01

4J038 BA022 CG001 DD001 DL032 KA06 KA19 MA10 MA14 NA07 PB05 PC02 PC03 PC08