

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年10月18日 (18.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/116912 A1

- (51) 国際特許分類:  
A01N 61/00 (2006.01) A01P 17/00 (2006.01)  
A01N 25/04 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)  
A01N 25/12 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/057574
- (22) 国際出願日: 2007年4月4日 (04.04.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-106766 2006年4月7日 (07.04.2006) JP

県香美市土佐山田町宮ノ口185番地 学校法人高知工科大学内 Kochi (JP). 滝澤 稔 (TAKIZAWA, Minoru) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 吉川 幸男 (YOSHIKAWA, Yukio) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP). 中村 道衛 (NAKAMURA, Michiei) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 大日精化工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 近藤 利英子, 外 (KONDO, Rieko et al.); 〒1010025 東京都千代田区神田佐久間町三丁目30番地 アコスビル Tokyo (JP).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 高知県 (KOCHI PREFECTURE) [JP/JP]; 〒7808570 高知県高知市丸ノ内1丁目2番20号 Kochi (JP). 学校法人 高知工科大学 (KOCHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒7828502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185番地 Kochi (JP). 大日精化工業株式会社 (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038383 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鶴田 望 (TSURUTA, Nozomi) [JP/JP]; 〒7818135 高知県高知市一宮南町1-7-4-309号 Kochi (JP). 山下 実 (YAMASHITA, Minoru) [JP/JP]; 〒7811161 高知県土佐市宇佐町宇佐1813-3 Kochi (JP). 篠原 速都 (SHINOHARA, Hayato) [JP/JP]; 〒7891232 高知県高岡郡佐川町東組45-2 Kochi (JP). 浜田 和秀 (HAMADA, Kazuhide) [JP/JP]; 〒7830044 高知県南国市岡豊町八幡544 Kochi (JP). 福富 兀 (FUKUTOMI, Takashi) [JP/JP]; 〒7828502 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185番地 学校法人高知工科大学内 Kochi (JP). 古澤 浩 (FURUSAWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒7828502 高知

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ANTI-BIOFOULING AGENT, ANTI-FOULING COATING, ANTI-FOULING TREATMENT METHOD, AND ANTI-FOULINGLY TREATED MATERIAL

(54) 発明の名称: 生物防汚剤、防汚塗料、防汚処理方法および防汚処理物品

(57) Abstract: The object is to provide an anti-biofouling agent, an anti-fouling coating, an anti-fouling treatment method and an anti-foulingly treated material, each of which utilizes a polymer particle having an anti-biofouling group. Disclosed is a novel anti-fouling particle (an anti-biofouling agent) which is innocuous to the environment and edible marine products and has an excellent anti-fouling effect. Also disclosed are: an anti-fouling coating, a method for anti-fouling treatment of a substrate and an anti-foulingly treated material, each of which utilizes the anti-fouling particle.

(57) 要約: 本発明は、生物防汚性基を有する重合体粒子からなることを特徴とする生物防汚剤、防汚塗料、防汚処理方法および防汚処理物品である。上記本発明によれば、環境および食用水産物に対しても安全であり、優れた防汚効果を有する新規な防汚性粒子 (生物防汚剤)、それを使用した防汚塗料、基材の防汚処理方法および防汚処理物品を提供することができる。



WO 2007/116912 A1

## 明 細 書

### 生物防汚剤、防汚塗料、防汚処理方法および防汚処理物品

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、生物防汚剤、防汚塗料、防汚処理方法および防汚処理物品に関し、さらに詳しくは水棲生物防汚性(水棲生物の付着防止性)を有する重合体粒子(以下単に「防汚性粒子」と云う場合がある)からなる防汚処理剤、それを使用した防汚塗料、基材の防汚処理方法および防汚処理物品に関する。

#### 背景技術

- [0002] 海洋航行船舶などにおいては、航行中に海水中に棲む生物が、海水中に没している船底面や船側面に付着する。これらの付着した生物と海水との磨耗抵抗によって船舶の航行速度が低下し、燃料の消費も増加し、また、船底などの補修の頻度も増え、経済的にも多大な損失を生ずるなど、色々な弊害がある。また、海洋魚類の養殖場においても、そこで使用されている隔離網に同様に海洋生物が付着し、網の開口部の減少による新鮮な海水の流入などが妨げられ、養殖魚の生育に弊害となっている。
- [0003] 海水中に生息し、船体や海中の構造物に付着する生物としては、非常に多くの生物があり、水棲動物としてはフジツボ類、コケムシ類、セルブラ類、ほや類などであり、植物としては海藻類が挙げられ、特にフジツボ類、海藻類が代表例として挙げられる。
- [0004] これら水棲生物の付着防止のために、従来から船底防汚塗料として錫化合物や銅化合物を含む塗料が使用されてきた。しかしながら、それらの錫化合物や銅化合物は塗膜から海水中に溶出し、環境の汚染や魚、貝、海藻などを汚染し、海産物を食料とする人達にも汚染が広がり、健康を阻害するなど、大きな社会問題になってきている。

#### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものである。本発明者らは、水棲生物の

船底や網糸などに対する着生、生育および脱落のメカニズムを検討した。本発明者らは、上記検討によって見出された水棲生物の生理的、物理的作用を利用し、かつ海水中に溶出しない非溶出性の有機材料を防汚成分として使用することに着目した。本発明は、環境および食用水産物に対して安全であり、優れた防汚効果を有する新規な生物防汚剤、それを使用した、防汚塗料、基材の防汚処理方法および防汚処理物品の提供を目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、重合体粒子は安全な有機物質であり、この粒子を含む塗膜を長期間海水中に浸漬された際に、粒子として脱落することはあっても水中に溶出する材料ではなく、従って環境を汚染することはなく、水産資源に対しても安全であることを見いだした。本発明者らは、これらの粒子に防汚性を持たせ、該防汚性粒子を含む塗膜の表面に該粒子を高密度に存在させることで、該塗膜が水棲生物の着生を減少させ、また、付着した水棲生物の生育を阻害させることで、水棲生物が経時的に基材面から剥離すること、また、付着した水棲生物の自重により、さらに海水の流動の力などの物理的な作用も相まって、ついには水棲生物が基材から脱落する現象を見出し、本発明を完成するに至った。
- [0007] すなわち、本発明は、生物防汚性基を有する重合体粒子からなることを特徴とする生物防汚剤を提供する。
- [0008] 上記本発明においては、生物防汚性基が、親水性基(a)、アニオン性およびカチオン性の両方のイオン性基(以下単に「両イオン性基」と云う場合がある)(b)および生物忌避性基(c)から選ばれた少なくとも1種であること;前記親水性基(a)が、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基、アニオン・ノニオン両性基、カチオン・ノニオン両性基およびアニオン・カチオン両性基から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。
- [0009] また、上記本発明においては、前記両イオン性基(b)が、アニオン性基、アニオン・ノニオン両性基、カチオン性基、カチオン・ノニオン両性基およびアニオン・カチオン両性基から選ばれたアニオン性基およびカチオン性基の組み合わせであること;前記生物忌避性基(c)が、脂肪族、脂環族または芳香族のアミノ基、第4級アンモニウ

ム基、ピリジン基、ピリジニウム基、フェノール性水酸基およびポリエチレングリコール基から選ばれた少なくとも1種であることが好ましく、また、前記防汚性粒子が、異なる防汚性基を有する重合体粒子の混合物であってもよい。

[0010] また、本発明は、前記本発明の重合体粒子(防汚性粒子)に塗膜形成材料を配合してなることを特徴とする防汚塗料を提供する。該防汚塗料においては、防汚性粒子(A)と塗膜形成材料(B)との配合質量比が、 $A:B=95:5\sim 5:95$ であることが好ましい。

[0011] また、本発明は、前記本発明の生物防汚剤または防汚塗料を基材に塗布、含浸、あるいは基材に混練することを特徴とする基材の生物防汚処理方法;および該処理方法で生物防汚処理されていることを特徴とする生物防汚処理物品を提供する。

#### 発明の効果

[0012] 従来の防汚塗料に使用されてきた錫化合物や銅化合物は、それらのイオンが海水中に徐々に溶出して水棲生物に作用し、水棲生物の船底などへの付着を妨げる作用、あるいは付着しても死滅させて脱落させる機能を有していた。これに対して本発明の水棲生物防汚剤(防汚性粒子)は、特に生物忌避機能を有する防汚性重合体粒子からなっている。これらの防汚性粒子は、塗膜中において長期間海水中に浸漬された際に、粒子として脱落することはあっても、水中に溶出する材料ではなく、環境を汚染せず、安全であり、また、魚類や貝類、海藻などの食用水産物も汚染せず、安全で衛生的である。

[0013] 本発明の防汚性粒子が、可溶性重金属イオンを有していないにもかかわらず、防汚効果を有するメカニズムは必ずしも完全に解明されている訳ではない。しかし、そのメカニズムは、水棲生物の船底などに対する着生、生育、脱落などの生理的作用、および物理的作用が関係していると考えられる。防汚性粒子を含む塗料を用いて形成された塗膜において、その表面に上記防汚性粒子を露出して存在させることによって、塗膜に対する水棲生物の着生を減少させ、また、付着した水棲生物の細胞の生育が阻害され、あるいは死滅され、付着した水棲生物が基材面から剥離する傾向が見られた。また、その結果としてこの破壊された水棲生物の上に他の水棲生物が付着しても、新たに付着および堆積した水棲生物はその自重によって、さらに海水の

流動の力などの物理的な作用も相まって基材から脱落するものと考察される。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0014] 次に発明を実施するための最良の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明の防汚性粒子の重合体としては、公知の付加重合体、縮合重合体、熱硬化重合体などの全ての重合体を使用できる。付加重合体としてはビニル系、ジエン系、(メタ)アクリル系などが、縮合重合体としてはエステル系、アミド系、ウレタン系などが、熱硬化重合体としては、メラミン-ホルムアルデヒド系、フェノール-ホルムアルデヒド系、エポキシ-アミン系、イソシアネート-アルコール系などの重合体が挙げられる。
- [0015] 本発明の防汚性粒子は、その表面に、親水性基(a)、両イオン性基(b)および生物忌避性基(c)から選ばれた少なくとも1種の基を有している。該防汚性粒子を含む塗料から塗膜を形成すると、該防汚性粒子を含む塗膜表面に対して水棲生物が付着し難くなる。以下に前記親水性基(a)、両イオン性基(b)または生物忌避性基(c)から選ばれる基を有する防汚性粒子、その合成方法およびそれらの混合物の製造方法を述べる。
- [0016] (イ)表面が、親水性基、または親水性基を有する重合体鎖で修飾された防汚性粒子。
- この防汚性粒子は、該防汚性粒子を含む塗料からなる塗膜表面に水膜ないし含水したゾル膜やゲル膜(以下、単に「水膜」と総称する場合がある。)が形成され、その表面に対する水棲生物の付着を阻止することができる。
- [0017] 上記防汚性粒子の親水性基としては、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基、アニオン・ノニオン両性基、カチオン・ノニオン両性基、アニオン・カチオン両性基から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。
- [0018] 上記のアニオン性基としては、スルホン基、カルボキシル基、硫酸エステル基、磷酸エステル基などが挙げられる。上記のカチオン性基としては、1級、2級、3級アミノ基、4級アンモニウム基およびピリジン基、ピリジニウム基などが挙げられる。上記のノニオン性基としては水酸基、アミド基、ポリエチレングリコール基などが挙げられる。これらの親水性基を有する重合体とは、上記の親水性基を分子中に有する単量体からな

る(共)重合体である。

[0019] 上記の防汚性粒子は、公知の方法によって合成できる。防汚性粒子の合成に使用する単量体は通常の単量体の他、マクロモノマーも使用できる。重合媒体は有機溶剤、水-有機溶剤混合溶媒または水が選ばれる。付加重合体の重合方法としては、防汚性粒子の形態に合う公知の重合方法、例えば、溶液重合、乳化重合、懸濁重合、ソープフリー重合が全て使用できる。共重合体はランダム、ブロックおよびグラフト共重合体の何れでもよい。防汚性粒子としては、単一粒子や核(コア)・殻(シェル)型粒子であってもよい。以下に上記防汚性粒子の代表的な合成方法を述べる。

[0020] (イ1) 主原料である単量体に、親水性基を有する単量体や親水性基を有するマクロモノマーを共重合させ、防汚性粒子に親水性基を付与する方法。

(イ2) 主原料である単量体に、親水性基に容易に変わり得る基を有する単量体やマクロモノマーを共重合させ、次いで親水性基に容易に変わり得る基を親水性基に変える方法。

[0021] (イ3) 主原料である単量体に予め反応基を有する単量体を共重合させ、次いで上記反応基と親水性基を有する反応性化合物と反応させる方法。

(イ4) 予めコアになる粒子を合成し、さらにシェルになる親水性基または親水性基に変わり得る基を有する単量体を上記粒子の表面に含浸させて重合し、必要に応じて上記(イ2)と同様にする方法。

[0022] 上記親水性基を有する単量体としては、例えば、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸など；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、それらのジカルボン酸のハーフエステルやハーフアミドなど；(メタ)アクリル酸エチル硫酸エステル；2-(メタ)アクリロイルエチルアシッドフォスフェート、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、トリメチルアンモニウムエチル(メタ)アクリレート塩酸塩、3-トリメチルアンモニウム(2-ヒドロキシ)ープロピル(メタ)アクリレート塩酸塩；ビニルピリジン、ビニルピリジニウム塩酸塩などが挙げられる。

[0023] 両イオン性基を有する単量体としては、スルホエチルアミノエチルメタクリレート、フォスホコリンエチルメタクリレート、カルボオキシメチルアミノエチルメタクリレートなど；マレイン酸モノジメチルアミノエチルエステル、イタコン酸モノジメチルアミノエチルエ

ステル；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボキシル基を有する単量体のヒドロキシエチルエステル、グリセリルエステル、ポリエチレングリコールエステル、メキシポリエチレングリコールエステルなどが挙げられる。

[0024] 親水基を多数有しているマクロモノマーのグラフト共重合体鎖や、ポリアルキレンオキサイド鎖(炭素数2~3)をスペーサーとして親水性基が結合している重合体鎖を有する防汚性粒子は、そのような親水性重合体鎖のみが海水中に溶出することができるので、塗膜表面に含水したゾル層やゲル層ができ易く、水膜の厚みが大きくなり、防汚性に優れる。

[0025] 上記(イ2)で述べた親水性基に容易に変わり得る基としては、酸無水物基、低級アルキルエステル基などであり、単量体としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、(メタ)アクリル酸メチルなどが挙げられる。

[0026] 前記(イ3)で述べた親水性基を有する反応性化合物の反応基や、反応性単量体の有する反応基としては、例えば、酸無水物基、酸ハロゲナイド基、低級アルキルエステル基、エポキシ基、イソシアネート基、メチロール基、メキシメチル基、ハロゲンメチル基など；水酸基、アミノ基、カルボキシル基などが挙げられる。それらの反応基を有する単量体としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸エチルイソシアネート、イソプロペニルフェニルメチルイソシアネート、メチロール(メタ)アクリルアミド、メキシメチル(メタ)アクリルアミド、クロルメチルスチレンなど；酢酸ビニル(鹼化してビニルアルコールになる)、ヒドロキシルアルキル(C2~C6)(メタ)アクリレート、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、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などが挙げられる。

[0027] また、前記親水性基を有する反応性化合物としては、例えば、モノクロル酢酸、モノクロル吉草酸、グリコール酸、ヒドロキシプロピオン酸、チオグリコール酸、 $\epsilon$ -カプロラクトン、各種アミノ酸類、ヒドロキシエチル硫酸、酸性亜硫酸ソーダ、硫酸、3酸化イオウ、リン酸、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N, N'-トリメチルエチレン

ジアミン、N, N-ジエチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N-ジエチル-1, 3-ジアミノペンタン、アニリン、4-アミノ-N, N-ジエチルアニリンなどが挙げられる。

[0028] 上記の基を有する親水性単量体と従来公知の疎水性の単量体を共重合する方法は、防汚性粒子を製造する際に好ましい方法である。疎水性の単量体としては、例えば、スチレン、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、(メタ)アクリル酸の脂肪族(C1~C30)、芳香族(C6~C15)、脂環式(C6~C15)炭化水素エステルなどが挙げられる。

[0029] また、防汚性粒子に架橋結合をもたらす多官能性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、アルキレン(C2~C4)グリコールジ(メタ)アクリレート、ポリ(C2~C30)アルキレン(C2~C4)グリコール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(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、メチレンビスアクリルアミドなどが挙げられる。

[0030] (ロ) 同一あるいは異なる重合体粒子を両イオン性基で修飾した防汚性粒子。

この防汚性粒子を用いて塗膜を形成することにより、塗膜表面に両イオン性を付与し、水棲生物が塗膜に付着するのを阻止する。

[0031] 両イオン性の防汚性粒子を含む塗膜は、該塗膜について海水中で浸漬実験した結果、該塗膜への水棲生物の着生が減少する傾向を示した。また、付着した水棲生物の生育が阻害され、基材面から剥離する傾向が見られた。この水棲生物の細胞を破壊する機能を持つ基の多くは正に帯電しているアミノ基である。一方、水棲生物は負に帯電している。このためにアミノ基を導入した防汚性粒子を塗料の防汚剤成分として使用することにより、塗膜を正に帯電させ、この正に帯電した塗膜に水棲生物が引き付けられる可能性があり、一方、塗膜に負の荷電を有する防汚性粒子を導入することによって、上記の吸引力がなくなる、あるいは水棲生物に対して反発力を持つ塗膜とすることができる。

[0032] また、両イオン性基を有する防汚性粒子を塗膜に含有させることで、海水と接触する塗膜中においてアニオン性基とカチオン性基とを非常に近い距離で存在させることができる。この両イオン性基を近接させることによって、双方のイオン性基が互いに影響し合い、海水中のナトリウムイオン、塩素イオンなどの可溶性イオンとの結合やイオ



ン解離のやり取りを頻繁に起こしたり、あるいは塗膜表面が高イオン濃度環境になるなどの可能性があり、それらの影響により付着した水棲生物の細胞が破壊され、付着した水棲生物が死滅して基材面から剥離する。

[0033] 上記の両イオン性基を有する防汚性粒子としては、スルホエチルアミノ基、フォスホエチルアミノ基、フォスホコリン塩酸、カルボキシメチルアミノ基、カルボキシエチルアミノ基、カルボキシメチルピリジニウム基などのアニオン性基およびカチオン性基を同時に有する重合体粒子が挙げられる。この防汚性粒子の製造には前記したアニオン性基およびカチオン性基を併せ有する両イオン性単量体が使用できる。あるいはポリ(マレイン酸-クロロメチルスチレン)の交互重合体中のポリクロロメチルスチレンにアミノ結合あるいはピリジニウム結合させることによって、隣り合ったマレイン酸単位のカルボン酸とのイオンコンプレックスを形成することによって、水に不溶の防汚性粒子を調製できる。

[0034] 防汚性粒子に両イオン性を付与する方法としては、前記(イ)で述べた方法と同様な方法が挙げられる。さらに、異なるイオン性を有する二種以上の防汚性粒子の混合物を使用すること、およびそれぞれ異なるイオン性基を有する防汚性粒子の混合物を使用することで塗膜に両イオン性を含有させることができる。

[0035] (ハ)生物忌避性基を導入した防汚性粒子。

重合体粒子に生物忌避性基を導入することによって、該粒子を含む塗膜表面に水棲生物に対する生物忌避性を付与し、水棲生物の付着を阻止することができる。

[0036] 忌避性基を有する重合体粒子が、塗膜中に特に塗膜表面に露出して存在していることによって、付着した水棲生物の細胞が破壊され、塗膜への水棲生物の生育に障害をきたし、付着した水棲生物が基材面から剥離する。

[0037] 重合体粒子に結合させる生物忌避性基としては、アミノ基、アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、フェノール基あるいはポリエチレングリコール基などが挙げられる。

[0038] 具体的には、例えば、*n*-デシルアミノ基、*n*-ドデシルアミノ基、*n*-ヘキサデシルアミノ基などの脂肪族アミノ基、脂環族アミノ基、*N,N*-ジメチル-*n*-オクチルアンモニウム基、*N,N*-ジメチル-*n*-デシルアンモニウム基、*N,N*-ジメチル-*n*-ド

デシルアンモニウム基、N, N-ジメチル-n-ヘキサデシルアンモニウム基など、アニリン基、アニシジン基などの芳香族アミノ基、それらのアンモニウム基、4-オクチルアニリン基、4-ノニルアニリン基、4-ドデシルアニリン基などの脂肪族炭化水素基置換芳香族アミノ基、それらのアンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、4-オクチルピリジン基、4-ノニルピリジン基、4-ドデシルピリジン基などの脂肪族炭化水素基置換ピリジン基、それらのピリジニウム基、フェノール基、クレゾール基、アミノフェノール基などのフェノール性水酸基およびポリエチレングリコール基などが挙げられる。

[0039] これらの生物忌避性基を有する重合体粒子を塗膜中に含有させても、該基を海水中に分離溶出させないために、生物忌避性基が連結基を介して重合体粒子と連結していることが望ましい。重合体粒子に生物忌避性を付与する方法としては、前記(イ)で述べた方法と同様な方法が挙げられる。

[0040] (ニ)上記の(イ)～(ハ)の各機能を複合させた防汚性粒子。

前記親水性基(a)、両イオン性基(b)および生物忌避性基(c)のうちの少なくとも2種の基で修飾された防汚性粒子あるいは1機能の基で修飾された防汚性粒子の混合物を防汚成分として塗膜を形成することで、複合した防汚機能を有する水棲生物防汚性塗膜とすることができる。

[0041] 以上の本発明の防汚性粒子の平均粒径(測定方法:動的光拡散法)は、防汚塗料の用途や使用条件により、また、対象水棲生物などにより、一概には決められないが、一般的には0.05~50 $\mu$ mであり、好ましくは0.1~10 $\mu$ mである。平均粒径が0.05 $\mu$ m未満であると、防汚性粒子が塗膜中に埋没して塗膜表面に露出しにくくなり、防汚剤としての特性が発揮されにくいなどの点で不都合が生じる場合がある。一方、平均粒径が50 $\mu$ mを超えると、塗膜の強度などの物性が低下したり、塗膜面の凹凸が大きくなって流水抵抗が増したり、粒子の脱落が起こるなどの点で不都合が生じる場合がある。

[0042] 上記本発明の防汚性粒子を、防汚塗料の成分として使用する場合、防汚塗料から形成される塗膜中の防汚性粒子が常に塗膜表面に露出する状態であることが好ましい。例えば、好ましい方法としては、防汚塗料中に防汚性粒子を高濃度に添加する

ことや、防汚性粒子の粒径を比較的大きくする方法などが挙げられる。さらに塗料の塗膜形成材料としては、徐々に表面から溶解していく自己研磨(ポリシング)型の塗膜形成材料を使用することによって、塗膜中の防汚性粒子を順次表面に露出させることができる。

[0043] 上記塗膜形成材料としては、例えば、合成ゴム系樹脂、アクリル系樹脂、ビニル系樹脂、塩化ゴム系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂、フッ素系樹脂などおよびそれらの共重合体系、混合系などの材料が挙げられる。

[0044] 本発明の防汚塗料は、前記防汚性粒子(A)に上記塗膜形成材料(B)を配合してなる。前記本発明の防汚性粒子(A)と塗膜形成材料(B)との配合質量比は、 $A:B=95:5\sim 5:95$ であり、防汚性粒子を塗膜表面に高密度に露出させる場合には、上記 $A:B=80:20\sim 30:70$ が好ましい。

[0045] 本発明の防汚性粒子または防汚塗料を基材に塗布、含浸し、あるいは基材に混練(内添)することにより、基材を生物防汚処理し、水棲生物防汚処理物品が得られる。本発明の防汚塗料は、従来の防汚塗料と同様の用途、例えば、海洋航行船舶の海水中に没する船底面や船側面の塗装に、また、海洋魚類の養殖場においても隔離網など広範な用途で使用できる。

[0046] また、船底や隔離網など以外にも、海中に浸漬する建造物や部材などとして合成樹脂成型物や、魚網や隔離用網などとして合成繊維が使用されている。これらの物品に対して本発明の防汚塗料を用いて表面を塗装したり、含浸する方法のみでなく、それらの合成樹脂製品や合成繊維製品中に本発明の防汚性粒子を内添する方法も優れた方法である。

[0047] 上記合成樹脂などの基材に本発明の防汚性粒子を内添する場合には、防汚性粒子のマスターバッチを使用することが好ましい。また、合成繊維に内添する場合には、紡糸液に適合する防汚性粒子の分散液を使用することが好ましい。

[0048] 上記の合成樹脂としてはポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、合成ゴム、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂など公知の樹脂が挙げられる。合成繊維としては、ポリプロピレン繊維、ポリエチレン繊維、ポリアクリロニトリル繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維など

の公知の繊維が挙げられる。

[0049] また、本発明の防汚塗料は、建造物や住宅などにおける洗濯場、洗い場、流し、洗面所、風呂場などの水周り個所におけるかびなどの生物的汚れに対して、あるいは住宅、病院、公共施設などの空気清浄機のフィンや充填材の防汚塗料などとしても使用できる。

### 実施例

[0050] 次に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、文中、「部」または「%」とあるのは質量基準である。

[0051] <防汚性粒子の合成実施例>

#### [合成実施例1]

(1)加熱装置としてのウォーターバス、攪拌機、モノマー滴下装置、試薬投入口、逆流冷却器および窒素ガス吹込み口を備えた重合反応装置を準備した。この重合装置に水100部、エタノール342.5部および分散安定剤としてポリアクリル酸(平均分子量:25万)6部を仕込み、攪拌してポリアクリル酸を溶解した。

[0052] 次いでスチレン(St)45部、およびアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.75部を混合して添加し、窒素ガス気流下70℃で8時間攪拌し、懸濁重合を行った。得られた重合体の粒径は動的光散乱法で測定したところ約1 μmであった。

[0053] さらにこの懸濁重合液にクロロメチルスチレン(CMS)25部、ジビニルベンゼン(DVB)12.5部およびAIBN0.56部の混合液を添加し、攪拌した後、窒素ガス気流下70℃で8時間重合して、表面に反応性のクロロメチル基を有するコア-シェル型の架橋された重合体粒子を得た。遠心分離機を用いて、重合反応混合物から重合体粒子を濾別および洗浄した。得られた架橋重合体粒子をキシレン/n-ブタノール混合溶媒(75:25)中に再分散させた(固形分:21.6%)。以下の各合成実施例における重合反応および合成反応も上記と同様の装置を使用して行った。

[0054] (2)ポリエチレングリコール(PEG)(平均重合度:約9)のジグリシジルエーテル(エポキシ当量:268)の50%キシレン/n-ブタノール混合溶媒(75:25)溶液107.2部を仕込んだ。そこへオクチルアニリンの50%キシレン/n-ブタノール混合溶媒(75:25)溶液41.2部を85~90℃にて3時間で滴下し、さらに90~115℃にて4時間攪

拌した。

- [0055] 次いでジエチルアミン (DEA) の50%メチルイソブチルケトン (MIBK) 溶液15.0部を50℃にて3時間で滴下し、さらに50～55℃にて5時間攪拌して反応させ、3級アミン化した。片末端がオクチルアニリン基であり、他末端に3-ジエチルアミノ(2-ヒドロキシ)プロピル基が結合したPEGを主成分とするPEG誘導体の混合物溶液を得た(固形分:51.8%)。各段階の反応の進行は赤外スペクトルで確認した。
- [0056] (3)反応容器に上記(1)で得られたクロルメチル基を有するコア-シェル型架橋重合体粒子の分散液250部を仕込み、次いで上記(2)で得られた3-ジエチルアミノ(2-ヒドロキシ)プロピル基と3-オクチルフェニルアミノ(2-ヒドロキシ)プロピル基が結合したPEG誘導体13.5部を含むキシレン/n-ブタノール混合溶媒(75:25)溶液27.0部を添加し、70℃で3時間、80℃で5時間反応させた。
- [0057] 反応後、反応液を300部のエタノールに投入し、重合体粒子を濾別し、エタノールで洗浄した。未反応のPEG誘導体は濾別され、一部は重合体粒子間の結合に寄与し、もう一部はPEG鎖を介してオクチルアニリンで修飾した架橋重合体粒子ペーストを得た。以下これを「忌避性防汚性粒子-1」と称する。
- [0058] [合成実施例2]
- (1)合成実施例1(2)と同様にして、PEG(凡その平均重合度:22)のジグリシジルエーテル(エポキシ当量:551)の10%キシレン/n-ブタノール混合溶媒溶液59.6部を仕込んだ。そこへオクチルアニリンの5部を85～90℃にて3時間で滴下し、さらに90～115℃にて4時間攪拌した。次いでクロロ酢酸2.3部を仕込み50℃で反応させた。
- [0059] 続いてこの反応溶液に2.67部のクロロ酢酸メチルを添加して50℃で8時間反応後、水酸化ナトリウムでpHを8～9に調製後減圧蒸留してクロロ酢酸メチルを除去した。続いて、1.8部のDEAを50℃にて3時間で滴下し、さらに50～55℃にて5時間攪拌し、反応させて3級アミン化した。片末端がカルボキシル化オクチルアニリン基であり、他末端に3-ジエチルアミノ(2-ヒドロキシ)プロピル基が結合したPEGを主成分とするPEG混合誘導体溶液を得た。各段階の反応の進行は赤外スペクトルとGPCで確認した。

[0060] (2)反応容器に上記合成実施例1(1)で得られたクロルメチル基を有するコア-シェル型架橋重合体粒子の分散液250部を仕込み、次いで上記合成実施例2(1)で得られたカルボキシル化オクチルアニリン基と3-ジエチルアミノ(2-ヒドロキシ)プロピル基が結合したPEG誘導体13.5部を含むキシレン/n-ブタノール混合溶媒溶液27.0部を添加し、70℃で3時間、80℃で5時間反応させた。

[0061] 反応後、反応液を300部のエタノールに投入し、重合体粒子を濾別し、エタノールで洗浄した。PEG鎖を介してオクチルアニリンで修飾した架橋重合体粒子ペーストを得た。以下これを「忌避性防汚性粒子-2」と称する。

[0062] [合成実施例3]

(1)合成実施例1(2)と同様にして、PEG(平均重合度:約22)のジグリシジルエーテル(エポキシ当量:551)110.2部に3-エチルアミノ-4-メチルフェノール15.2部およびDEA7.5部を順次反応させて片末端が3-(ヒドロキシトリル(エチル)アミノ)-(2-ヒドロキシ)プロピル基であり、他端が3-ジエチルアミノ(2-ヒドロキシ)プロピル基が結合したPEGを主成分とするPEG誘導体を得た。

[0063] 次いでハイドロキノン0.07部を添加し、CMSの50%MEK溶液30.6部を50℃にて1時間で滴下し、さらに50~55℃にて2時間攪拌し、反応をさせた。水酸化ナトリウム水溶液で塩酸を中和した後、減圧蒸留でMEKを溜去し、PEGをスペーサーとして3-エチルアミノ-4-メチルフェノール基が結合したスチレン系モノマーを得た。

[0064] (2)St80部、上記(1)で得られたPEGをスペーサーとして3-エチルアミノ-4-メチルフェノール基が結合したスチレン系モノマー10部、DVB10部と2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩0.2部を混合した。重合反応装置に脱イオン水400部を入れた。窒素ガスを導入して昇温し、上記のモノマー混合液を滴下し、65~70℃にて8時間重合反応を行った。以下これを「忌避性防汚性粒子-3」と称する。

[0065] [合成実施例4]

(1)反応装置に合成実施例2(1)で使用したPEGのジグリシジルエーテル(エポキシ当量:551)の50%キシレン/n-ブタノール混合溶媒溶液110.2部を仕込み、トリメチルエチレンジアミンの50%キシレン/n-ブタノール混合溶媒溶液20.4部を50℃にて3時間で滴下し、さらに50~55℃にて5時間攪拌し、反応をさせ、トリメチルエ

チレンジアミン基が結合したPEG溶液を得た。反応の進行は赤外スペクトルで確認した。

[0066] (2)反応容器に合成実施例1(1)で得られたクロルメチル基を有するコア-シェル型架橋重合体粒子の分散液250部を仕込み、次いで上記(1)で得られたトリメチルエチレンジアミン基が結合したPEGのMIBK溶液27.0部を添加し、合成実施例1(3)と同様にして反応させた。反応後、重合体粒子を濾別、洗浄した。3級アミン化PEG鎖で表面修飾した架橋重合体粒子を得た。以下これを「カチオン性防汚性粒子-1」と称する。

[0067] [合成実施例5~6]

(1)合成実施例2(1)のPEGのジグリシジルエーテルとDEAとの反応と同様にして下記の表1に記載のグリシジル化合物を使用し、それぞれ当量のDEAを反応させた。さらに、当量のCMSを反応させ、水酸化ナトリウムで中和して、3級アミノ基を介してアルキルPEG鎖あるいはフェニルPEG鎖が結合したスチレンモノマー誘導体を得た。

[0068] (2)合成実施例2(2)の重合反応と同様にして、スチレン、DVBおよび表1に記載のPEGの両末端にスチリルメチル(ジエチル)アミノ基が結合したモノマーを共重合して、それぞれPEG誘導体鎖で表面修飾した架橋重合体粒子ペーストを得た。

[0069]

表1

合成実施例	DEAと反応させるグリシジル化合物	DEAとの反応生成物	防汚性粒子の名称
5	PEG (n:15) モノラウリルエーテル-モノグリシジルエーテル (エポキシ当量: 971)	スチリル (ジエチル) アミノメチル基の結合したPEGモノラウリルエーテル (M:1200)	忌避性防汚性粒子-4
6	PEG (n:5) のモノフェニルエーテル-モノグリシジルエーテル (エポキシ当量: 400)	スチリル (ジエチル) アミノメチル基の結合したPEGモノフェニルエーテル (M: 600)	忌避性防汚性粒子-5

nはPEG鎖のエチレンオキシドの凡その平均重合度を示す。

Mは反応生成物の凡その平均分子量を示す。

## [0070] [合成実施例7]

(1)反応装置に合成実施例1(2)で使用したPEGジグリシジルエーテル(エポキシ当量:268)の50%プロピレングリコールモノメチルアセテート溶液214.4部を仕込んだ。DEAの50%プロピレングリコールモノメチルアセテート溶液58.6部を50℃にて3時間で滴下し、さらに50~55℃にて5時間攪拌し、反応させて3-(ジエチルアミノ)2-(ヒドロキシ)プロピル基が結合したPEG溶液を得た。

[0071] 反応の進行は赤外スペクトルで確認した。引続いて、イソホロンジイソシアネート50%MIBK溶液88.9部を50℃にて1時間で滴下し、さらに50~55℃にて2時間攪拌し、ヒドロキシル基に反応をさせ、イソシアネート誘導体を得た。

[0072] 次に、水酸基を有するリゾレシチン(グリセロール水添大豆油脂肪酸モノエステル-フォスファチジルコリン)104.8部を含むプロピレングリコールモノメチルアセテート溶液209.5部を50℃にて2時間滴下し、さらに4時間攪拌し、反応させ、フォスファチジルコリン基を有するPEG鎖が結合した3級アミンを得た。

[0073] (2)反応容器に合成実施例1(1)で得られたクロルメチル基を有するコア-シェル型架橋重合体粒子分散液250部を仕込み、上記(1)で得られたフォスファチジルコリン基を有するPEG鎖が結合した3級アミンの50%溶液57.8部を添加し、130℃で8時間反応させ、重合体粒子表面を修飾した。

[0074] 反応後、反応液を600部のエタノールに投入し、重合体粒子を濾別し、エタノールで洗浄し、フォスホコリンで表面修飾した架橋重合体粒子ペーストを得た。以下これを「両イオン性防汚性粒子-1」と称する。

## [0075] [合成実施例8]

脱イオン水500部、4-ビニルピリジン10部、DVB1部と2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩0.2部を仕込み、窒素ガスを導入して昇温した。65~70℃にて8時間重合反応を行った。重合液中の重合体粒子の粒径は動的光散乱法で測定すると350nmであった。以下これを「カチオン性防汚性粒子-2」と称する。

## [0076] [合成実施例9]

合成実施例8で得られた4-ビニルピリジン架橋重合体粒子分散液中にモノクロル酢酸10部を添加して25℃で24時間、50℃で8時間反応した。ろ過し、脱イオン水で



十分水洗し、乾燥、粉碎して、ピリジン基とカルボキシル基を有する共重合体粒子が得られた。以下これを「両イオン性防汚性粒子-2」と称する。

[0077] [合成実施例10]

合成実施例1(1)で得られたクロルメチル基を有するコア-シェル型架橋重合体粒子分散液250部を仕込み、N, N-ジメチルアニリン12.3部を添加し、130°Cで8時間反応させジメチルアニリンで表面が修飾された重合体粒子を得た。反応後、反応液を300部のエタノールに投入し、重合体粒子を濾別し、エタノールで洗浄した。フェニルジメチルアンモニウム基で表面修飾した架橋重合体粒子ペーストを得た。以下これを「忌避性防汚性粒子-6」と称する。

[0078] [合成実施例11]

合成実施例10の架橋重合体粒子の表面修飾反応と同様にして、N, N-ジメチルアニリンに代えてオクチルアニリン20.3部を反応させた。反応後、反応液をエタノールに投入し、重合体粒子を濾別し、洗浄し、塩基性化合物で表面修飾した架橋重合体粒子ペーストを得た。以下これを「忌避性防汚性粒子-7」と称する。

[0079] [合成実施例12]

重合容器にアクリル酸47部、DVB8.11部およびマレイン酸変性のスチレン-エチレン/ブチレン-スチレンブロック共重合体(スチレン含有量:30%、平均分子量20万)5.51部を、メチルシクロヘキサン/MEK/トルエン(5:3:2)の混合溶媒550部に溶かし、この中に0.6部のt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサネートを添加して非水エマルジョン重合によるラジカル重合をさせ、カルボン酸基含有架橋重合体粒子を得た。以下これを「アニオン性防汚性粒子-1」と称する。このアニオン性防汚性粒子-1の平均粒径は、動的光散乱法で測定したところ約200nmであった。

[0080] [合成実施例13]

攪拌機の付いた容器に、酢酸ブチル74部にCMS93部と無水マレイン酸50部およびAIBN3部を加え、溶解し、重合開始剤を含むモノマー溶液を準備した。別に、重合反応装置を準備し、反応容器に100部の酢酸ブチルを仕込み、窒素ガスを導入して攪拌し、昇温して70°Cとする。この中に上記のモノマー溶液80部を添加し、30分間反応させた後、残りのモノマー溶液を2時間かけて滴下し、そのまま10時間重

合反応を行った。

[0081] 上記で得られた重合体溶液50部および酢酸ブチル30部を仕込み、攪拌して昇温した。80℃にてN, N-ジメチルオクチルアミン15.12部を滴下すると微分散状態となり、温度を120～140℃にして8時間反応した。次いで、n-ブタノール8.94部を滴下してエステル化反応を行った。8時間反応を進めると析出状態となった。反応液を冷却し、濾過し、メタノールにて十分洗浄後、乾燥した。4級化したオクチルアンモニウム基とカルボキシル基を有する共重合体粒子が得られた。以下これを「両イオン性防汚性粒子-3」と称する。

[0082] [合成実施例14]

(1) 合成実施例5(1)と同様にして、合成実施例1(2)で使用したPEGのジグリシジルエーテル50%メチルエチルケトン(MEK)溶液268.0部を仕込み、DEA50%MEK溶液73.2部を50℃にて3時間で滴下し、さらに50～55℃にて5時間攪拌し、反応をさせ、ジエチルアミノ基が結合したPEGを得た。

[0083] 次いでハイドロキノ0.07部を添加し、CMSの50%MEK溶液152.6部を50℃にて1時間で滴下し、さらに50～55℃にて2時間攪拌し、反応をさせた。水酸化ナトリウム水溶液で塩酸を中和した後、減圧蒸留でMEKを溜去し、PEGの両末端にN-スチリルメチル(N, N-ジエチル)アミノ基が結合したモノマーを得た。

[0084] (2) St80部、上記(1)で得られたPEGの両末端にN-スチリルメチル(N, N-ジエチル)アミノ基が結合したモノマー10部、DVB10部と2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩0.2部を混合した。重合装置に脱イオン水400部を入れ、そこへ上記のモノマー混合液を滴下し、混合した。窒素ガスを導入して昇温し、65～70℃にて8時間重合反応を行った。以下これを「カチオン性防汚性粒子-3」と称する。

[0085] [比較例1]

重合容器にキシレン/n-ブタノール混合溶媒(7/3)150部を仕込み、90℃に加熱する。次いでMMA50部、メタクリル酸ブチル(BMA)35部、HEMA15部、およびt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.5部のモノマー混合液を2時間にわたって滴下し、窒素ガス気流下で6時間反応し、MMA-BMA-HEMA共重合体のキシレン溶液を得た(固形分:40%)。以下これを「比較用アクリル樹脂」と

称する。

[0086] <防汚塗料への応用実施例>

[応用実施例1]

合成実施例1で得られた忌避性防汚性粒子-1を下記の固着用アクリル樹脂のキシレン/n-ブタノール溶液と固形分質量比で65/35で混合し、酢酸ブチルで固形分25%に調整した後、忌避性防汚性粒子-1を超音波で分散させ、塗料を調製した。防錆処理を施した試験用鋼板の周囲の上下左右および中央に境界を作り、それぞれ約1cmの幅でエポキシ系下塗り塗料を塗布し、保護と境界を作った。その下半分に上記の混合液を厚く塗布して常温下で10日間乾燥した。塗膜はほぼ110~130g/m<sup>2</sup>であった。上半分は下記比較例2で示すように比較用のアクリル樹脂を塗布した。

[0087] 上記で使用した固着用アクリル樹脂は以下のようにして合成した。合成実施例1で使用した重合装置を使用し、重合容器にキシレン114部、n-ブタノール38部を仕込み、90℃に加熱する。次いでMMA35部、BMA35部、アクリル酸15部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)15部、およびt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.5部の混合液を2時間にわたって滴下し、窒素ガス気流下で6時間反応して得た(固形分:40%)。また、上記の試験用鋼板はテストパネル社製の中目両面サンドプラスト鋼板(幅×長さ×厚さ:70×150×1mm)にタールエポキシ系の下塗り塗料を乾燥後で約150g/m<sup>2</sup>で塗布し、風乾して準備した。

[0088] [比較例2]

応用実施例1で調製した各塗板上の区分した上半分に、防汚性能の比較のための比較例1で得られた樹脂溶液を塗布し、常温下で10日間乾燥した。塗膜の厚みはほぼ110~130g/m<sup>2</sup>であった。以下の応用実施例においても同様に上下に分けて塗布し、比較した。

[0089] [応用実施例2~15]

表2の固形分での配合処方により応用実施例1で述べた塗料の調製方法および塗装方法に従い、塗装板を調製した。膜厚の厚みはほぼ110~130g/m<sup>2</sup>であった。

[0090]

表 2-1 (固形分質量比を示す。)

防汚性粒子	合成実 施例	応用実施例						
		2	3	4	5	6	7	8
忌避性防汚性粒子-2	2	65	—	—	—	—	—	—
忌避性防汚性粒子-3	3	—	65	—	—	—	—	—
忌避性防汚性粒子-4	5	—	—	65	—	—	—	—
両イオン性防汚性粒子-1	7	—	—	—	65	—	—	—
両イオン性防汚性粒子-2	9	—	—	—	—	65	—	—
両イオン性防汚性粒子-3	13	—	—	—	—	—	65	—
忌避性防汚性粒子-5	6	—	—	—	—	—	—	65
固着用アクリル樹脂	—	35	35	35	35	35	35	35

[0091]

表 2-2 (固形分質量比を示す。)

防汚性粒子	合成実 施例	応用実施例						
		9	10	11	12	13	14	15
両イオン性防汚性粒子-2	9	—	—	—	—	—	—	50
忌避性防汚性粒子-6	10	65	—	—	—	—	—	—
忌避性防汚性粒子-7	11	—	65	—	—	—	—	—
アニオン性防汚性粒子-1	12	—	—	32.5	29	32.5	50	—
カチオン性防汚性粒子-1	4	—	—	32.5	—	—	—	—
カチオン性防汚性粒子-2	8	—	—	—	36	—	—	—
カチオン性防汚性粒子-3	14	—	—	—	—	32.5	15	—
固着用アクリル樹脂	—	35	35	35	35	35	35	50

[0092] [応用実施例16]

(1) 試験方法および試験用鋼板の海水浸漬試験は、内湾の比較的海水流の少ない、幼魚の成育場に隣接する場所で、魚の餌の投与のあることから栄養分の多い環境で行った。水温は約25~28℃、COD濃度は4~10mg/Lを示した。COD濃度については瀬戸内海の比較的海水のきれいなところで1~2mg/L、港の中など水の

色が緑から黄色に見えるところでは3~5mg/Lと言われている。

[0093] 応用実施例1~15および比較例2で調製した塗装した試験用鋼板をポリ塩化ビニル製の枠に上下固定して吊るした。塩ビ製枠を海面より1~2mの深さに浸漬した。4週間にわたって1週間ごとに試験用鋼板を上げて試験用鋼板の上半分、下半分のフジツボの付着状態を観察し、状態の変化を評価した。評価結果を下記表3に示した。

[0094] (2)状態観察の結果および評価

A:非溶出性防汚塗料としての機能を有している。

B:非溶出性ではあるが、防汚塗料としての機能はやや不十分である。

C:非溶出性ではあるが、防汚塗料としての機能を有していない。

[0095]

表3

塗装鋼板	状態観察の結果	評価	
応用実施例1	フジツボの付着が著しく遅くなることが認められた。	A	
応用実施例2		A	
応用実施例3		A	
応用実施例4		A	
応用実施例5		A	
応用実施例6		A	
応用実施例7		A	
応用実施例8		A	
応用実施例9		A	
応用実施例12		A	
応用実施例13		A	
応用実施例14		A	
応用実施例15		A	
応用実施例10		1~2週間でフジツボが付着増殖したが、3週間目より貝は塗板より脱落し、フジツボの再付着は認められなかった。	B
応用実施例11			B
比較例2	フジツボの付着は時間と共に進み塗板に強固に付着して脱落しなかった。	C	

[0096] [比較例3]

応用実施例と同様にして亜酸化銅を用いたポリシング型の塗装板を調製し、同様にして海水浸漬を行い、防汚性を評価した。フジツボは殆ど付着しておらず、非常に優れた防汚性を示していたが、試験用鋼板の周囲の上下左右、中央境界のエポキシ系下塗り塗料を塗装した部分にも同様にフジツボが付着していなかった。これは防汚塗料の塗装されていない部分を含めた隣接する環境も亜酸化銅の溶出の影響を受けていることを示している。それに対し、上記応用実施例1～15の塗装物はエポキシ系下塗り塗料を塗装した部分にはフジツボが著しく多く、しかも強固に付着しており、使用された生物忌避剤が溶出していないことを示している。これによって応用実施例に使用した各防汚性粒子は環境への負荷が小さいことを示している。

#### 産業上の利用可能性

- [0097] 本発明によれば、環境および食用水産物に対しても安全であり、優れた防汚効果を有する新規な防汚性粒子(生物防汚剤)、それを使用した防汚塗料、基材の防汚処理方法および防汚処理物品を提供することができる。

## 請求の範囲

- [1] 生物防汚性基を有する重合体粒子からなることを特徴とする生物防汚剤。
- [2] 生物防汚性基が、親水性基(a)、アニオン性およびカチオン性の両方のイオン性基(b)および生物忌避性基(c)から選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載の生物防汚剤。
- [3] 前記親水性基(a)が、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基、アニオン・ノニオン両性基、カチオン・ノニオン両性基およびアニオン・カチオン両性基から選ばれた少なくとも1種である請求項2に記載の生物防汚剤。
- [4] 前記アニオン性およびカチオン性の両方のイオン性基(b)が、アニオン性基、アニオン・ノニオン両性基、カチオン性基、カチオン・ノニオン両性基およびアニオン・カチオン両性基から選ばれたアニオン性基およびカチオン性基の組み合わせである請求項2に記載の生物防汚剤。
- [5] 前記生物忌避性基(c)が、脂肪族、脂環族または芳香族のアミノ基、第4級アンモニウム基、ピリジン基、ピリジニウム基、フェノール性水酸基およびポリエチレングリコール基から選ばれた少なくとも1種である請求項2に記載の生物防汚剤。
- [6] 前記重合体粒子が、異なる防汚性基を有する重合体粒子の混合物である請求項1に記載の生物防汚剤。
- [7] 請求項1に記載の重合体粒子に塗膜形成材料を配合してなることを特徴とする防汚塗料。
- [8] 前記重合体粒子(A)と塗膜形成材料(B)との配合質量比が、 $A:B=95:5\sim 5:95$ である請求項7に記載の防汚塗料。
- [9] 請求項1に記載の生物防汚剤または請求項7に記載の防汚塗料を基材に塗布、含浸、あるいは基材に混練することを特徴とする基材の生物防汚処理方法。
- [10] 請求項9に記載の処理方法で生物防汚処理されていることを特徴とする生物防汚処理物品。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/057574

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

A01N61/00(2006.01)i, A01N25/04(2006.01)i, A01N25/12(2006.01)i, A01P17/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A01N61/00, A01N25/04, A01N25/12, A01P17/00, C09D5/16, C09D201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-77825 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims; Par. Nos. [0017] to [0018], [0020]; example (preparation example 10) (Family: none)	1-10
X	JP 2000-302816 A (Marine Biotechnology Institute Co., Ltd.), 31 October, 2000 (31.10.00), Claims; Par. No. [0001]; examples (Family: none)	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
01 June, 2007 (01.06.07)

Date of mailing of the international search report  
12 June, 2007 (12.06.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057574

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-236702 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 22 October, 1986 (22.10.86), Scope of Claims (Claim 5), page 5, lower left column, line 9 to lower right column, line 13; examples & EP 201214 A2 & US 4923894 A	1-10
X	JP 2003-73627 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims; examples (Family: none)	1-10
X	JP 2004-250657 A (Rohm and Haas Co.), 09 September, 2004 (09.09.04), Claims; Par. No. [0001]; examples & EP 1371699 A2 & US 2004/63831 A1	1-10
P,X	JP 2006-213861 A (Kazuhiko ISHIHARA), 17 August, 2006 (17.08.06), Claims; Par. No. [0019]; example (Par. No. [0038]) (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A01N61/00(2006.01)i, A01N25/04(2006.01)i, A01N25/12(2006.01)i, A01P17/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. A01N61/00, A01N25/04, A01N25/12, A01P17/00, C09D5/16, C09D201/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 9-77825 A (日本ペイント株式会社) 1997.03.25, 特許請求の範囲, 段落[0017]-[0018], [0020], 実施例(製造例10) (ファミリーなし)	1-10	
X	JP 2000-302816 A (株式会社海洋バイオテクノロジー研究所) 2000.10.31, 特許請求の範囲, 段落[0001], 実施例 (ファミリーなし)	1-10	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 01.06.2007		国際調査報告の発送日 12.06.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 松本 直子	4H   9546
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 61-236702 A (日本ペイント株式会社) 1986. 10. 22, 特許請求の 範囲(請求項5), 第5頁左下欄第9行一同右下欄第13行, 実施例 & EP 201214 A2 & US 4923894 A	1-10
X	JP 2003-73627 A (大阪瓦斯株式会社) 2003. 03. 12, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2004-250657 A (ローム アンド ハース カンパニー) 2004. 09. 09, 特許請求の範囲, 段落[0001], 実施例 & EP 1371699 A2 & US 2004/63831 A1	1-10
P, X	JP 2006-213861 A (石原一彦) 2006. 08. 17, 特許請求の範囲, 段落 [0019], 実施例(段落[0038]) (ファミリーなし)	1-10