

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6490277号
(P6490277)

(45) 発行日 平成31年3月27日 (2019. 3. 27)

(24) 登録日 平成31年3月8日 (2019. 3. 8)

(51) Int.Cl.		F I
CO9D 133/14	(2006.01)	CO9D 133/14
CO9D 133/04	(2006.01)	CO9D 133/04
CO9D 143/00	(2006.01)	CO9D 143/00
CO9D 143/04	(2006.01)	CO9D 143/04
CO9D 5/16	(2006.01)	CO9D 5/16

請求項の数 4 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-77516 (P2018-77516)	(73) 特許権者	000001409
(22) 出願日	平成30年4月13日 (2018. 4. 13)		関西ペイント株式会社
審査請求日	平成30年4月13日 (2018. 4. 13)		兵庫県尼崎市神崎町33番1号
早期審査対象出願		(73) 特許権者	501481724
			関西ペイントマリン株式会社
			東京都大田区南六郷三丁目12番1号
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100123582
			弁理士 三橋 真二
		(74) 代理人	100173107
			弁理士 胡田 尚則
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】防汚塗料組成物、及びその塗膜を有する塗装物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トリス - ブチルゲルミル (メタ) アクリレートからなるゲルミル基含有不飽和モノマー (a - 1) と、トリスプロピルシリル (メタ) アクリレートからなるシリル基含有不飽和モノマー (a - 2) と、 (メタ) アクリル酸アルキル類およびアルコキシアルキル (メタ) アクリレートからなるその他の不飽和モノマー (a - 3) と、を構成成分として含む共重合樹脂 (A)、及び防汚剤 (B) を含有し、

前記ゲルミル基含有不飽和モノマー (a - 1) と、前記シリル基含有不飽和モノマー (a - 2) との質量比 (a - 1) / (a - 2) が、25 / 75 ~ 60 / 40 の範囲内であり、

前記ゲルミル基含有不飽和モノマー (a - 1) と、前記シリル基含有不飽和モノマー (a - 2) との合計質量が、前記共重合樹脂 (A) の質量を基準として30 ~ 70 質量% の範囲内であり、

前記共重合樹脂 (A) の重量平均分子量が10,000 ~ 80,000 の範囲内であり、

前記防汚剤 (B) が亜酸化銅を含み、かつ、前記防汚剤 (B) の含有量が前記共重合樹脂 (A) の質量を基準として、100 ~ 800 質量% の範囲内である、防汚塗料組成物。

【請求項2】

前記防汚剤 (B) が、金属化合物と有機化合物との複合化合物、及び有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を更に含む、請求項1に記載の防汚塗料組成物

。

【請求項 3】

前記防汚剤（B）が、前記亜酸化銅と銅ピリチオンとを含む、請求項 1 又は 2 に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の防汚塗料組成物からなる塗膜を有する塗装物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、防汚塗料組成物、及びそれによって被覆された塗装物品に関し、さらに詳しくは、優れた防汚性を長期間維持することが可能な防汚塗膜を形成し得る防汚塗料組成物、及びそれによって被覆された塗装物品に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、海洋汚染が懸念される有機錫含有共重合体に替わる防汚塗料用樹脂として、海水中で加水分解性を有する樹脂が各種検討されてきた。このような加水分解性を有する樹脂を含む防汚塗料組成物（本明細書では、「加水分解型防汚塗料組成物」と記すことがある。）を用いて船舶等の海水と接触する構造物の表面に形成された塗膜は、海水に接触すると、前記樹脂が徐々に加水分解して海水中に塗膜が溶解し、塗膜表面が更新され続けることによって、その防汚性能を維持することを可能としている。このような加水分解性を有する樹脂としてトリアルキルシリルエステル基含有樹脂を用いた加水分解型防汚塗料組成物が、これまで多く提案されているものの、トリアルキルシリルエステル基含有樹脂は海水中における加水分解速度が小さいため、これを用いた防汚塗料組成物から得られた塗膜は、防汚性に劣ることがあった。

20

【0003】

そこで、トリアルキルシリルエステル基含有樹脂と、海水に対して溶解性を有するロジン又はロジン誘導体とを併用した加水分解型防汚塗料組成物によって、塗膜の溶解速度を制御する方法が検討されている（特許文献 1 及び 2）。このようにロジン又はロジン誘導体を併用することで、塗膜の溶解速度の制御がある程度可能となるものの、ロジン又はロジン誘導体の使用量が少ない場合は、海水中における塗膜の溶解性が十分に得られず、塗膜の防汚性能が持続しにくいという問題があった。一方、ロジン又はロジン誘導体の使用量が多い場合は、海水中への塗膜溶解速度が大きくなり、防汚性能が一時的に向上するものの、塗膜の物性や密着性が低下してしまい、塗膜剥離やブリスター、クラックなどの塗膜欠陥が発生し易くなり、結果的に防汚性能の長期維持が困難となることがあった。

30

【0004】

また、特許文献 3 には、加水分解性を有する樹脂としてトリアルキルゲルミル基含有樹脂を用いた防汚塗料組成物が開示されている。この防汚塗料組成物から得られた塗膜は、初期の防汚性において優れるものの、トリアルキルゲルミル基含有樹脂の海水中における加水分解速度が大きいため、塗膜の消失が著しく、防汚性能の長期維持が困難であった。

40

。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 10 - 30071 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 26357 号公報

【特許文献 3】特開平 10 - 88038 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、長期間に亘って優れた防汚性を維持することができ、塗膜剥離、ブリ

50

スター、クラックなどの塗膜欠陥が発生しにくい防汚塗膜を形成できる防汚塗料組成物、及び漁網、船舶、海洋や湾岸の構造物等の基材の表面が該防汚塗料組成物によって被覆された塗装物品を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記目的を達成するべく鋭意検討を行い、ゲルミル基含有モノマーと、シリル基含有モノマーと任意に含まれるその他の不飽和モノマーとを構成成分とする共重合樹脂を含有する防汚塗料組成物により得られた塗膜は、海洋中への塗膜溶解速度を制御することが可能であるとともに、長期間に亘って優れた防汚性を維持することができ、更には塗膜の物性にも優れるため、上述の防汚塗料組成物を船舶の船底部に塗装した場合に、航行又は停泊中に塗膜剥離、プリスター、クラックなどの塗膜欠陥が発生しにくくなることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。

10

【0008】

本発明は、以下の各項に記載の防汚塗料組成物、及び、該防汚塗料組成物によって基材の表面が被覆された塗装物品を提供するものである。

項1． 下記一般式(I)で表され且つ下記一般式(I)におけるM¹がゲルマニウム原子であるゲルミル基含有不飽和モノマー(a-1)と、下記一般式(I)で表され且つ下記一般式(I)におけるM¹がケイ素原子であるシリル基含有不飽和モノマー(a-2)と、任意に含まれるその他の不飽和モノマー(a-3)と、を構成成分として含む共重合樹脂(A)、及び防汚剤(B)を含有する防汚塗料組成物。

20



[式(I)中、M¹はゲルマニウム原子又はケイ素原子を表し、R⁴は水素原子又はメチル基を表し、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立に炭化水素基を表し、R⁵は水素原子又はR⁶-O-CO-を表す(但し、R⁶は有機基又は-M²R⁷R⁸R⁹で表される基であり、M²はM¹と同じ種類の原子であり、R⁷、R⁸及びR⁹はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。)]

【0009】

項2．前記共重合樹脂(A)の構成成分として含まれる、前記ゲルミル基含有不飽和モノマー(a-1)と、前記シリル基含有不飽和モノマー(a-2)との質量比が5/95~70/30の範囲内である、項1に記載の防汚塗料組成物。

30

【0010】

項3．前記共重合樹脂(A)の構成成分として含まれる、前記ゲルミル基含有不飽和モノマー(a-1)と、前記シリル基含有不飽和モノマー(a-2)との合計質量が、前記共重合樹脂(A)の質量を基準として、20~80質量%の範囲内である、項1又は2に記載の防汚塗料組成物。

【0011】

項4．前記ゲルミル基含有不飽和モノマー(a-1)がトリアルキルゲルミル(メタ)アクリレートであり、前記シリル基含有不飽和モノマー(a-2)がトリアルキルシリル(メタ)アクリレートである、項1~3の何れか一項に記載の防汚塗料組成物。

【0012】

40

項5．前記共重合樹脂(A)が、前記その他の不飽和モノマー(a-3)としてアルコキシアルキル(メタ)アクリレートを含む、項1~4の何れか一項に記載の防汚塗料組成物。

【0013】

項6．前記共重合樹脂(A)の重量平均分子量が5,000~80,000の範囲内である、項1~5の何れか一項に記載の防汚塗料組成物。

【0014】

項7．前記防汚剤(B)の含有量が、前記共重合樹脂(A)の質量を基準として、100~800質量%の範囲内である、項1~6の何れか一項に記載の防汚塗料組成物。

【0015】

50

項 8 . 前記防汚剤 (B) が、亜酸化銅、金属化合物と有機化合物との複合化合物、及び有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含む、項 1 ~ 7 の何れか一項に記載の防汚塗料組成物。

【 0 0 1 6 】

項 9 . 前記防汚剤 (B) が、亜酸化銅と銅ピリチオンとを含む、項 1 ~ 8 の何れか一項に記載の防汚塗料組成物。

【 0 0 1 7 】

項 1 0 . 項 1 ~ 9 の何れか一項に記載の防汚塗料組成物からなる塗膜を有する塗装物品。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 1 8 】

本発明の防汚塗料組成物は、長期間に亘って優れた防汚性を維持することが可能であり、且つ、塗膜剥離、ブリストア、クラックなどの塗膜欠陥が発生しにくい防汚塗膜を形成することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

本発明の防汚塗料組成物は、下記一般式 (I) で表され且つ一般式 (I) における M^1 がゲルマニウム原子であるゲルミル基含有不飽和モノマー (a - 1) と、下記一般式 (I) で表され且つ一般式 (I) における M^1 がケイ素原子であるシリル基含有不飽和モノマー (a - 2) と、任意に含まれるその他の不飽和モノマー (a - 3) と、を構成成分として含む共重合樹脂 (A)、及び防汚剤 (B) を含有する。

20



[式 (I) 中、 M^1 はゲルマニウム原子又はケイ素原子を表し、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に炭化水素基を表し、 R^5 は水素原子又は $R^6 - O - CO -$ を表す (但し、 R^6 は有機基又は $- M^2 R^7 R^8 R^9$ で表される基であり、 M^2 は M^1 と同じ種類の原子であり、 R^7 、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。) 。]

【 0 0 2 0 】

以下、本発明の防汚塗料組成物について詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

30

[共重合樹脂 (A)]

本発明の防汚塗料組成物に用いられる共重合樹脂 (A) は、前記一般式 (I) で表され且つ前記一般式 (I) における M^1 がゲルマニウム原子であるゲルミル基含有不飽和モノマー (a - 1) と、前記一般式 (I) で表され且つ前記一般式 (I) における M^1 がケイ素原子であるシリル基含有不飽和モノマー (a - 2) と、任意に含まれるその他の不飽和モノマー (a - 3) と、を構成成分として含むものである。

【 0 0 2 2 】

共重合樹脂 (A) は、前記一般式 (I) で表され且つ前記一般式 (I) における M^1 がゲルマニウム原子であるゲルミル基含有不飽和モノマー (a - 1) と、前記一般式 (I) で表され且つ前記一般式 (I) における M^1 がケイ素原子であるシリル基含有不飽和モノマー (a - 2) と、任意に含まれるその他の不飽和モノマー (a - 3) との共重合反応により製造することができる。

40

【 0 0 2 3 】

また、本発明において、共重合樹脂 (A) の重量平均分子量 (Mw) は、本発明の効果を阻害しない限り特に制限されず、例えば、1,000 ~ 150,000 の範囲内であるが、得られる塗膜の防汚性の点及び該防汚性を長期間維持する点から、好ましくは 3,000 ~ 100,000 の範囲内であり、更に好ましくは 5,000 ~ 80,000 の範囲内である。

【 0 0 2 4 】

本明細書において重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (東ソー (

50

株)製、「HLC8120GPC」)で測定した重量平均分子量を、ポリスチレンの重量平均分子量を基準にして換算した値である。重量平均分子量の測定は、4本のカラム(商品名「TSKgel G-4000HxL」、「TSKgel G-3000HxL」、「TSKgel G-2500HxL」及び「TSKgel G-2000HxL」(いずれも東ソー(株)製))を用いて、移動相;テトラヒドロフラン、測定温度;40、流速;1ml/分、検出器;RIの条件で行うことができる。

【0025】

前記共重合反応における、ゲルミル基含有不飽和モノマー(a-1)と、シリル基含有不飽和モノマー(a-2)との質量比(a-1)/(a-2)は、本発明の効果を阻害しない限り特に制限されず、例えば、5/95~70/30の範囲内であり、好ましくは10/90~60/40の範囲内、更に好ましくは10/90~50/50の範囲内である。

10

【0026】

前記質量比(a-1)/(a-2)が5/95以上の場合、得られる塗膜の溶解速度が速く、防汚性能がより優れたものとなり、質量比(a-1)/(a-2)が70/30以下の場合、得られる塗膜の溶解性を抑制しつつ、防汚効果をより長期間に亘って維持することができる。

【0027】

また、共重合樹脂(A)のガラス転移温度()は、本発明の効果を阻害しない限り特に制限されず、例えば、0~100の範囲内であり、好ましくは10~80の範囲内である。共重合樹脂(A)のガラス転移温度が上記の範囲内にある場合、得られる塗膜の防汚性能が、より長期間に亘って得られ易くなる。

20

【0028】

なお、上記ガラス転移温度は、共重合樹脂(A)の溶液を測定カップにとり、減圧下で溶剤を除去した後、示差走査熱量計(例えば、島津製作所製の商品名「DSC-50Q型」など)を用いて、3/分の昇温速度で-100~150の範囲における熱量変化を測定し、低温側における最初のベースラインの変化点における温度()とする。

【0029】

また、共重合樹脂(A)は、その全質量を基準として、ゲルミル基含有不飽和モノマー(a-1)と、シリル基含有不飽和モノマー(a-2)との合計質量が100質量%のものであってもよいが、好ましくは該合計質量が20~80質量%の範囲内のものであり、更に好ましくは該合計質量が30~70質量%の範囲内のものである。上記(a-1)と(a-2)との合計質量が20質量%以上の場合、得られる塗膜の溶解速度が速く、優れた防汚性能が得られ易い。

30

【0030】

そして、共重合樹脂(A)の構成成分として含まれるゲルミル基含有不飽和モノマー(a-1)は、下記一般式(I-1)で表される。



[式(I-1)中、R⁴は水素原子又はメチル基を表し、R¹、R²及びR³はそれぞれ独立に炭化水素基を表し、R⁵は水素原子又はR⁶-O-CO-を表す(但し、R⁶は有機基又は-GeR⁷R⁸R⁹で表される基であり、R⁷、R⁸及びR⁹はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。)]

40

【0031】

上記一般式(I-1)中のR¹、R²及びR³における炭化水素基は、炭素数が1~10の直鎖状の若しくは分岐鎖を有するアルキル基、又は任意の置換基によって置換された若しくは無置換のフェニル基であることが好ましく、それぞれの炭化水素基は、同一であっても、異なってもよい。中でも、炭素数が1~5のアルキル基が好ましく、特に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などのアルキル基が好ましい。

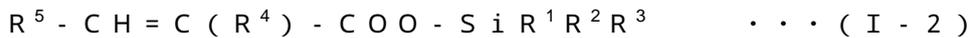
【0032】

50

ゲルミル基含有不飽和モノマー (a - 1) の具体例としては、トリ n - プロピルゲルミル (メタ) アクリレート、トリイソプロピルゲルミル (メタ) アクリレート (トリ i - プロピルゲルミル (メタ) アクリレート)、トリ n - ブチルゲルミル (メタ) アクリレート、トリイソブチルゲルミル (メタ) アクリレート、トリ s - ブチルゲルミル (メタ) アクリレート等のトリアルキルゲルミル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。さらに、このようなトリアルキルゲルミル (メタ) アクリレートの中でも、トリ s - ブチルゲルミル (メタ) アクリレートが特に好ましく使用される。なお、これらのモノマーは、公知の方法によって製造することができ、例えば、「高分子論文集、58巻、No. 11、611 - 616 ページ (2001年)」に記された方法により製造することができる。

【0033】

一方、共重合樹脂 (A) の構成成分として含まれるシリル基含有不飽和モノマー (a - 2) は、下記一般式 (I - 2) で表される。



[式 (I - 2) 中、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に炭化水素基を表し、 R^5 は水素原子又は $R^6 - O - CO -$ を表す (但し、 R^6 は有機基又は $- SiR^7R^8R^9$ で表される基であり、 R^7 、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。)]

【0034】

上記一般式 (I - 2) 中の R^1 、 R^2 及び R^3 における炭化水素基は、炭素数が 1 ~ 10 の直鎖状の若しくは分岐鎖を有するアルキル基、又は任意の置換基によって置換された若しくは無置換のフェニル基であることが好ましく、それぞれの炭化水素基は、同一であっても、異なってもよい。中でも、炭素数が 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、特に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、s - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基などのアルキル基が好ましい。

【0035】

シリル基含有不飽和モノマー (a - 2) の具体例としては、トリ n - プロピルシリル (メタ) アクリレート、トリイソプロピルシリル (メタ) アクリレート (トリ i - プロピルシリル (メタ) アクリレート)、トリ n - ブチルシリル (メタ) アクリレート、トリイソブチルシリル (メタ) アクリレート、トリ s - ブチルシリル (メタ) アクリレート等のトリアルキルシリル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。さらに、このようなトリアルキルシリル (メタ) アクリレートの中でも、トリイソプロピルシリル (メタ) アクリレートが特に好ましく使用される。

【0036】

また、ゲルミル基含有不飽和モノマー (a - 1) 及びシリル基含有不飽和モノマー (a - 2) と共に用いて共重合し得る、その他の不飽和モノマー (a - 3) としては、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n - ブチル、(メタ) アクリル酸 i - ブチル、(メタ) アクリル酸 t - ブチル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ラウリル等の (メタ) アクリル酸アルキル類；(メタ) アクリル酸 2 - メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 - メトキシプロピル、(メタ) アクリル酸 4 - メトキシブチル、(メタ) アクリル酸 2 - エトキシエチル等のアルコキシアルキル (メタ) アクリレート；片方の分子末端がアルコキシ基又は水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する (メタ) アクリレート、片方の分子末端がアルコキシ基又は水酸基であるポリオキシプロピレン鎖を有する (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸アルキレングリコール類；(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 4 - ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸と炭素数 2 ~ 8 の 2 価アルコールとのモノエステル化物の - カプロラクトン変性体、アリルアルコール、分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する (メタ) アクリレート等の水酸基含有モノマーの (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキル類；(メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリルアミド、N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリロイルモルホリン、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミ

10

20

30

40

50

ド、N - ヒドロキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - アルコキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N - ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、グリシジル (メタ) アクリレートとアミン類との付加物等の窒素含有モノマー；(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸フェニル等の (メタ) アクリル酸エステル類；塩化ビニル；塩化ビニリデン；(メタ) アクリロニトリル；酢酸ビニル；ブチルビニルエーテル；ラウリルビニルエーテル；N - ビニルピロリドン；スチレン；ビニルトルエン； - メチルスチレンなどを挙げるができる。

さらに、上記その他の不飽和モノマー (a - 3) としては、例えば、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニルエステル化合物；(メタ) アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、(メタ) アクリル酸 - カルボキシエチル等のカルボキシル基含有モノマー；グリシジル (メタ) アクリレート、 - メチルグリシジル (メタ) アクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルエチル (メタ) アクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルプロピル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー；2 - (メタ) アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、スルホエチル (メタ) アクリレート及びこれらのナトリウム塩又はアンモニウム塩等のスルホン酸基含有モノマー；2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等のリン酸基を有するモノマー；アクロレイン、ダイアセトン (メタ) アクリルアミド、アセトアセトキシエチル (メタ) アクリレート、4 ~ 7 個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン (例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン等) 等のカルボニル基含有モノマーなども用いることができる。

【0037】

上記に例示したその他の不飽和モノマー (a - 3) は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。また、上記に例示したその他の不飽和モノマー (a - 3) の中でも、特に、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n - ブチル、(メタ) アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸 2 - メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2 - メトキシプロピル、(メタ) アクリル酸アルキレングリコール類などが好ましい。

【0038】

なお、本明細書において、「(メタ) アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味し、「(メタ) アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。また、「(メタ) アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味し、「(メタ) アクリルアミド」は、アクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。

【0039】

本発明において、共重合樹脂 (A) の重合方法は特に限定されず、後述するように公知の重合方法により製造することができる。また、共重合樹脂 (A) の共重合の種類も特に限定されず、共重合樹脂 (A) は、ランダム共重合樹脂、グラフト共重合樹脂、傾斜構造型共重合樹脂、ブロック共重合樹脂等の公知の共重合樹脂であれば、いずれのタイプの共重合樹脂であってもよい。

【0040】

例えば、共重合樹脂 (A) は、ラジカル重合開始剤の存在下、ゲルミル基含有不飽和モノマー (a - 1) と、シリル基含有不飽和モノマー (a - 2) と、必要に応じてその他の不飽和モノマー (a - 3) とを共重合させることにより得ることができる。

【0041】

上記の共重合反応において使用されるラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルブチロニトリル、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソブチレート等のアゾ化合物類；ジベンゾイルパーオキサイド、ジ (3 - メチルベンゾイル) パーオキサイド、ベンゾイル (3 - メチル

10

20

30

40

50

ベンゾイル)パーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド化合物類；ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオクトエート等のt-ブチルパーオキサイド化合物類；t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-アミルパーオキシアセテート、t-アミルパーオキシイソノナノエート、t-アミルパーオキシベンゾエート、t-アミルパーオキシアセテート、ジ(t-アミルパーオキサイド)、1,1-ジ(t-アミルパーオキシ)シクロヘキサン等のt-アミルパーオキサイド化合物類；t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ヘキシルパーオキシ-イソプロピルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート等のt-ヘキシルパーオキ

10

【0042】

なお、このような重合開始剤は、使用量等を適宜設定することにより、共重合樹脂(A)の分子量を調整することができる。

【0043】

また、共重合樹脂(A)の製造に当たっては、ラジカル重合反応において公知の連鎖移動剤を使用し、共重合樹脂(A)の分子量及び分子量分布の調整やモノマーの配列制御などを行ってもよい。

なお、共重合樹脂(A)を得るための重合方法は、特に限定されず、例えば、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法などの公知の重合法が挙げられる。これらの中でも、共重合樹脂(A)を簡便に、且つ、精度良く合成できるという点で、溶液重合法が特に好ましい。

20

【0044】

また、上記の共重合反応においては、必要に応じて有機溶剤を用いてもよい。そのような有機溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸メトキシプロピル等のエステル系溶剤；イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール系溶剤；ジオキサン、ジエチルエーテル、ジブ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等のケトン系溶剤などが挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素系溶剤が好ましく、特にキシレンが好ましい。これらの溶剤は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

30

【0045】

前記共重合反応における反応温度は、重合開始剤の種類等に応じて適宜設定すればよく、通常は70~160の範囲内の温度、好ましくは80~140の範囲内の温度である。さらに、前記共重合反応における反応時間は、反応温度や重合開始剤の種類等に応じて適宜設定すればよく、通常4~8時間程度である。また、共重合反応は、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスの雰囲気下で行われることが好ましい。

【0046】**[防汚剤(B)]**

本発明の防汚塗料組成物は、前記共重合樹脂(A)及び防汚剤(B)を含む。かかる防汚剤(B)としては、本発明の効果を阻害しない限り特に制限されず公知のものを用いることができ、例えば、無機化合物、金属化合物と有機化合物との複合化合物及び有機化合物などが挙げられる。中でも、亜酸化銅、金属化合物と有機化合物との複合化合物、及び有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含むものが好ましい。

40

【0047】

防汚剤(B)に用い得る前記無機化合物としては、例えば、亜酸化銅、銅粉、チオシアン酸銅、炭酸銅、塩化銅、硫酸銅等の銅化合物；硫酸亜鉛、酸化亜鉛等の亜鉛化合物；硫酸ニッケル、銅-ニッケル合金等のニッケル化合物などが挙げられる。

【0048】

50

防汚剤（B）に用い得る前記金属化合物と有機化合物との複合化合物としては、例えば、有機銅系化合物、有機ニッケル系化合物、有機亜鉛系化合物などを用いることができ、その他、マンネブ、マンセブ、プロピネブなども用いることができる。さらに、前記有機銅系化合物としては、例えば、オキシ銅、銅ピリチオン、ノニルフェノールスルホン酸銅、銅ビス（エチレンジアミン）-ビス（ドデシルベンゼンスルホネート）、酢酸銅、ナフテン酸銅、ビス（ペンタクロロフェノール酸）銅等が挙げられる。また、前記有機ニッケル系化合物としては、例えば、酢酸ニッケル、ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル等が挙げられる。そして、前記有機亜鉛系化合物としては、酢酸亜鉛、カルバミン酸亜鉛、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛、ジンクピリチオン、エチレンビスジチオカルバミン酸亜鉛、4-イソプロピルピリジン（N-B）メチル（ジフェニル）ボラン等が挙げられる。

10

【0049】

また、前記有機化合物としては、例えば、N-トリハロメチルチオフタルイミド、ジチオカルバミン酸、N-アリールマレイミド、3-置換化アミノ-1,3-チアゾリジン-2,4-ジオン、ジチオシアノ系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられる。

さらに、上記N-トリハロメチルチオフタルイミドとしては、例えば、N-トリクロロメチルチオフタルイミド、N-フルオロジクロロメチルチオフタルイミド等が挙げられる。

上記ジチオカルバミン酸としては、例えば、ビス（ジメチルチオカルバモイル）ジスルフィド、N-メチルジチオカルバミン酸アンモニウム、エチレンビス（ジチオカルバミン酸）アンモニウム、ミルネブ等が挙げられる。

20

上記N-アリールマレイミドとしては、例えば、N-(2,4,6-トリクロロフェニル)マレイミド、N-4-トリルマレイミド、N-3-クロロフェニルマレイミド、N-(4-n-ブチルフェニル)マレイミド、N-(アニリノフェニル)マレイミド、N-(2,3-キシリル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2',6'-ジエチルフェニル)マレイミド、2,3-ジクロロ-N-(2'-エチル-6'-メチルフェニル)マレイミド等が挙げられる。

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

30

上記ジチオシアノ系化合物としては、例えば、ジチオシアノメタン、ジチオシアノエタン、2,5-ジチオシアノチオフエン等が挙げられる。

上記トリアジン系化合物としては、例えば、2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノ-s-トリアジン等が挙げられる。

【0050】

また、前記有機化合物としては、上記に例示した有機化合物のほか、例えば、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-N-オクチル-3-(2H)イソチアゾロン、トリルフルアニド、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、N-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N-(ジメチルアミノスルホニル)アニリン、テトラメチルチウラムジスルフィド、3-ヨード-2-プロピニルブチルカルバメート、2-(メトキシカルボニルアミノ)ベンズイミダゾール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、ジヨードメチルパラトリルスルホン、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、フェニル（ビスピリジン）ピスマスジクロライド、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール、トリフェニルボロンピリジン・アミン錯体、メドトミジン（体系名：(±)4-[1-(2,3-ジメチルフェニル)エチル]-1H-イミダゾール）、ジクロロ-N-(ジメチルアミノ)

40

50

スルフォニル)フルオロ-N-(p-トリル)メタンスルフェンアミド、2-(p-クロロフェニル)-3-シアノ-4-プロモ-5-トリフルオロメチルピロール、4-プロモ-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、クロロメチル-n-オクチルジスルフィド等が挙げられる。

【0051】

前記防汚剤(B)は、上記に例示した各化合物を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、前記防汚剤(B)は、上記に例示した各化合物の中でも、安定した防汚性能を発揮するという観点から、亜酸化銅を用いることが好ましく、特に亜酸化銅と銅ピリチオンを併用することが好ましい。

【0052】

防汚剤(B)の含有量は、本発明の効果を阻害しない限り特に制限されず、例えば、前記共重合樹脂(A)の質量を基準として500質量%未満の範囲内であるが、好ましくは100~800質量%の範囲内である。前記防汚剤(B)の含有量が800質量%以下であると、得られる塗膜の物性が低下しにくく、剥離やフクレ等の不具合が発生しにくくなる。

【0053】

[防汚塗料組成物及びそれによって基材の表面が被覆された塗装物品]

本発明の防汚塗料組成物は、前記共重合樹脂(A)及び前記防汚剤(B)を必須成分として含むが、これらの成分のほかに、顔料、染料、脱水剤、可塑剤、撻変剤(タレ止剤)、消泡剤、酸化防止剤、共重合樹脂(A)以外の樹脂、ロジン系化合物、有機酸、溶剤等の、一般的な塗料組成物に用いられている各種成分を、必要に応じて配合することができる。これらの成分は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0054】

本発明の防汚塗料組成物に配合し得る前記顔料としては、例えば、ベンガラ、タルク、酸化チタン、黄色酸化鉄、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、カーボンブラック、ナフトールレッド、フタロシアニンブルー等の着色顔料；タルク、シリカ、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、カオリン、アルミナホワイト、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、硫化亜鉛等の体質顔料などが挙げられる。なお、本発明の防汚塗料組成物に顔料を配合する場合、前記防汚塗料組成物中の顔料の含有量は、本発明の効果を阻害しない限り特に制限されないが、共重合樹脂(A)の質量を基準として0.05~1000質量%の範囲内であることが好ましく、1~500質量%の範囲内であることがより好ましい。

【0055】

本発明の防汚塗料組成物に配合し得る前記脱水剤は、防汚塗料組成物の貯蔵安定性の向上に寄与する成分であれば特に制限されず、例えば、無機系では、無水石膏、半水石膏(焼石膏)、合成ゼオライト系吸着剤(例えば、「モレキュラーシーブ」(商品名))等が挙げられ、その他、オルソエステル類(例えば、オルソギ酸メチル、オルソ酢酸メチル、オルソホウ酸エステル等)、シリケート類、イソシアネート類等が挙げられる。これらの中でも、無機系の脱水剤である無水石膏、半水石膏(焼石膏)が好ましい。また、これらの脱水剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、本発明の防汚塗料組成物に脱水剤を配合する場合、前記防汚塗料組成物中の脱水剤の含有量は、本発明の効果を阻害しない限り適宜調整することができるが、共重合樹脂(A)の質量を基準として0~100質量%の範囲内であることが好ましく、0.5~25質量%の範囲内であることがより好ましい。

【0056】

本発明の防汚塗料組成物に配合し得る前記可塑剤は、得られる防汚塗膜の耐クラック性や耐水性の向上などに寄与する成分であれば特に制限されず、例えば、トリクレジルフォスフェート、ジオクチルフタレート、塩素化パラフィン、流動パラフィン、n-パラフィン、塩素化パラフィン、ポリブテン、テルペンフェノール、トリクレジルフォスフェート(TCP)、ポリビニルエチルエーテル等が挙げられる。これらの可塑剤は、単独で用い

10

20

30

40

50

てもよく、2種以上を併用してもよい。なお、本発明の防汚塗料組成物に可塑剤を配合する場合、前記防汚塗料組成物中の可塑剤の含有量は、本発明の効果を阻害しない限り特に制限されないが、共重合樹脂(A)の質量を基準として0.5~10質量%の範囲内であることが好ましく、1~5質量%の範囲内であることがより好ましい。

【0057】

本発明の防汚塗料組成物に配合し得る前記酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等を挙げることができる。

【0058】

本発明の防汚塗料組成物に配合し得る前記撹拌剤としては、例えば、有機系ワックス(例えば、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリアמידワックス、ア
10
マイドワックス、水添ヒマシ油ワックス等)、有機粘土系化合物(例えば、Al、Ca、Znの
アミン塩、ステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩等)、ベントナイト、
合成微粉シリカ等が挙げられる。これらの撹拌剤は、単独で用いてもよく、2種以上
を併用してもよい。なお、本発明の防汚塗料組成物に撹拌剤を配合する場合、前記防汚塗
料組成物中の撹拌剤の含有量は、本発明の効果を阻害しない限り適宜調整することが
できるが、例えば、共重合樹脂(A)の質量を基準として0.25~50質量%の範囲内
である。

【0059】

また、本発明の防汚塗料組成物に配合し得る前記共重合樹脂(A)以外の樹脂としては
、例えば、防汚塗料用の基体樹脂として広く使用されている、ゲルミル基を有さないシリ
20
ル基含有樹脂、ポリエステル樹脂、シリル基を有さないゲルミル基含有樹脂、金属カルボ
キシレート構造を有する樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂、ポリブテン樹
脂、シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂、シリコーンゴム、ウレタン樹脂、ポリアミド
樹脂、塩化ビニル系共重合樹脂、塩化ゴム、塩素化オレフィン樹脂、スチレン・ブタジエ
ン共重合樹脂、ケトン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル樹脂、アルキ
ッド樹脂、クマロン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂等が挙げられる。これら
の樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、本発明の防汚塗料組
成物に共重合樹脂(A)以外の樹脂を配合する場合、その含有量は、本発明の効果を阻害し
ない限り特に制限されず、所望の塗膜特性等に応じた任意の含有量を採用することが
30
できる。

【0060】

また、本発明の防汚塗料組成物に配合し得る前記ロジン系化合物としては、例えば、ロ
ジン、ロジン誘導体、ロジン金属塩等が挙げられる。さらに、前記ロジンとしては、例
えば、トールロジン、ガムロジン、ウッドロジン等が挙げられる。また、前記ロジン誘導
体としては、例えば、水添ロジン、ロジンと無水マレイン酸を反応させたマレイン化ロ
ジン、ホルミル化ロジン、重合ロジン等が挙げられる。そして、前記ロジン金属塩とし
ては、例えば、ジンクロジネート、カルシウムロジネート、銅ロジネート、マグネシ
ウムロジネート、その他、金属化合物とロジンとの反応物等が挙げられる。これら
ロジン系化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。なお、本
発明の防汚塗料組成物にロジン系化合物を配合する場合、前記防汚塗料組成物中の
40
ロジン系化合物の含有量は、本発明の効果を阻害しない限り特に制限されないが、
得られる塗膜の基材への付着性や耐クラック性等の観点から、共重合樹脂(A)の
質量を基準として70質量%以下が好ましく、30質量%以下が更に好ましい。本
発明の防汚塗料組成物は、ロジン系化合物の含有量が少ない場合でも、ロジン系
化合物を用いないか又はトリアルキルシリルエステル基含有樹脂を用いた従来の
防汚塗料組成物に比べて、良好な防汚性能を長期に維持することが可能である。

【0061】

また、本発明の防汚塗料組成物に配合し得る前記溶剤としては、例えば、脂肪族溶剤、
芳香族溶剤(例えば、キシレン、トルエン等)、ケトン溶剤(例えば、メチルイソブチル
ケトン、シクロヘキサノン等)、エステル溶剤、エーテル溶剤(例えば、プロピレングリ
50

コールモノメチルエーテル、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)、アルコール溶剤(例えば、イソプロピルアルコール等)などの防汚塗料用の溶剤として一般的に用いられている有機溶剤などが挙げられる。なお、本発明の防汚塗料組成物に溶剤を配合する場合、その配合量は、本発明の効果を阻害しない限り適宜調整することができ、例えば、防汚塗料組成物の全固形分率が20~90質量%の範囲内となるような配合量が挙げられ、塗装時に、作業性等に応じて更に添加してもよい。

【0062】

本発明の防汚塗料組成物は、公知の防汚塗料組成物と同様の方法により調製することができる。例えば、共重合樹脂(A)と、防汚剤(B)と、必要に応じて有機溶剤や添加剤等とを、攪拌槽に一度に又は順次添加して、攪拌、混合することにより、製造することができる。

10

【0063】

また、本発明の塗装物品は、本発明の防汚塗料組成物によって基材の表面が被覆される物品である。本発明の塗装物品は、基材の表面に、本発明の防汚塗料組成物を1回~複数回塗布あるいは含浸させる工程と、該塗布あるいは含浸させた上記防汚塗料組成物を乾燥させる工程とを含む方法によって、得ることができる。

【0064】

上記基材としては、例えば、海水又は真水と(例えば、常時又は断続的に)接触する基材、具体的には、水中構造物;船舶外板又は船底;発電所の導水管や冷却管;養殖用又は定置用の漁網、漁具又はこれらに用いられる浮き子;ロープ等の漁網付属具などが挙げられる。なお、本発明の防汚塗料組成物から得られる塗膜の膜厚は、塗膜の消耗速度(溶解速度)等を考慮して適宜調整することができるが、例えば、塗装1回当たりの膜厚(μm)として30~250 μm /回、好ましくは75~150 μm /回程度とすればよく、必要に応じて2回以上塗り重ねてもよい。

20

【0065】

また、本発明の塗装物品を得るに当たっては、前記基材の表面にプライマー、防食塗料、及び必要に応じてバインダー塗料を塗装した後、該塗装した表面に、刷毛塗り、吹付け塗り、ローラー塗り、浸漬等の手段によって本発明の防汚塗料組成物を塗装してもよい。また、本発明の防汚塗料組成物は、既存の防汚塗膜表面に重ね塗りしてもよい。塗膜の乾燥は、室温でも行うことができるが、必要に応じて約100 までの温度で加熱乾燥を行ってもよい。

30

【実施例】

【0066】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。なお、下記実施例中の「部」及び「%」は、それぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

【0067】

共重合樹脂(A)の製造

(製造例1) 共重合樹脂(A-1)の製造

温度計、攪拌機及び精留塔を具備した反応容器に、キシレン50部を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら液の温度を100 に維持し、下記の表1に示す各不飽和モノマー(表1中の配合組成に係る数値は、質量部である。)と、アゾビスイソブチロニトリル0.5部との混合物を、反応容器内へ3時間かけて滴下し、滴下終了後、同温度を30分間維持した。次いで、キシレン10部とアゾビスイソブチロニトリル1部との混合物を、20分間で滴下し、同温度で2時間攪拌を続けてから、液相の冷却を開始した。さらに、反応容器の中にキシレンを加えることにより生成した樹脂(共重合樹脂(A-1))の溶液の濃度を、固形分濃度が50質量%となるように調製し、共重合樹脂(A-1)の溶液を得た。得られた共重合樹脂(A-1)は、重量平均分子量が50,000であり、ガラス転移温度が62 であった。

40

【0068】

50

(製造例2～製造例15) 共重合樹脂(A-2)～(A-15)の製造

不飽和モノマー及びアゾビスイソブチロニトリルの配合組成を、それぞれ表1に示すように変更したこと以外は、製造例1と同様にして共重合樹脂(A-2)～(A-15)の溶液(固形分濃度50%)を得た。

【0069】

【表1】

表1

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15
共重合樹脂の番号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15
トリ-s-ブチルゲルミル メタクリレート	12.5				12.5	12.5	12.5	2.5	30.0	45.0	12.5	5.0	17.5	50.0	0.0
トリ-i-ブチルゲルミル メタクリレート		12.5													
トリ-i-プロピルゲルミル メタクリレート			12.5												
トリ-n-ブチルゲルミル メタクリレート				12.5											
トリ-i-プロピルシリル メタクリレート	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	47.5	20.0	5.0	37.5	15.0	52.5	0.0	50.0
n-ブチルアクリレート											25.0				
メチルメタクリレート	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0		55.0	5.0	25.0	25.0
メトキシエチル メタクリレート	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
重合開始剤; アゾビス イソブチロニトリル	0.5	0.5	0.5	0.5	5.0	2.0	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
樹脂の重量平均分子量	50,000	50,000	50,000	50,000	5,000	10,000	80,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
樹脂のガラス転移温度(°C)	62	57	65	48	62	62	62	68	55	43	15	71	56	40	70

【0070】

10

20

30

40

50

防汚塗料組成物の調製と各種試験

(実施例 1 ~ 16) 並びに (比較例 1 及び 2)

共重合樹脂 (A - 1) ~ (A - 15) の樹脂溶液、防汚剤、及び顔料等を、下記の表 2 に示す配合組成にて配合し、ホモミキサーを用いて約 2,000rpm の攪拌速度により混合分散した。分散後、ディスパロン A630-20XN (楠本化成社製、タレ止剤) 及び溶剤を添加し、ディスパー攪拌して塗料組成物 (E - 1) ~ (E - 19) を調製した。調製した各塗料組成物について、下記の防汚性能試験、密着性試験、及び耐クラック性試験を実施し、各塗料組成物から得られる塗膜の性状を評価した。それぞれの試験結果及び塗料組成物の貯蔵安定性 (密閉容器内に 40 で 3 ヶ月間貯蔵した後の粘度に変化の無いもの; 、使用上問題ないがわずかに粘度が高くなったもの; 、使用上支障がある程度に粘度が高くなったもの; x) を、下記の表 2 に示す。

10

【0071】

<防汚性能試験>

サンドブラスト処理鋼板 (100mm x 300mm x 2mm) の両面に、エポキシ系防錆塗料を 200µm の乾燥膜厚となるようにスプレー塗装し、さらに、エポキシ系バインダーコート、乾燥膜厚が 100µm となるように塗装した。この塗装板の両面に、各塗料組成物を乾燥膜厚が片面 480µm となるようにスプレー塗装により 4 回塗装し、温度 20、湿度 75% の恒温恒湿室にて 1 週間乾燥させて、試験片を作製した。この試験片を用いて、三重県度会郡南伊勢町磯浦にて 48 ヶ月の海水浸漬を行い、試験塗膜上の付着生物の占有面積の割合 (付着面積) を経時的に測定した。

20

- : (合格) 付着生物が観察されなかった
- : (合格) 付着生物の占有面積が 5% 未満
- : (不合格) 付着生物の占有面積が 5% 以上、30% 未満
- x: (不合格) 付着生物の占有面積が 30% 以上

【0072】

<密着性試験>

円筒形のドラム (直径 500mm x 高さ 240mm) に装着可能なように湾曲性を持たせた、サンドブラスト処理鋼板 (120mm x 120mm x 1mm) に、エポキシ系防錆塗料を 200µm の乾燥膜厚となるようにスプレー塗装し、さらに、エポキシ系バインダーコートを乾燥膜厚が 100µm となるように塗装した。この塗装後の鋼板の片面に、各塗料組成物を乾燥膜厚が 480µm となるようにスプレー塗装により 4 回塗装し、温度 20、湿度 75% の恒温恒湿室にて 1 週間乾燥させて、試験片を作製した。この試験片を上記の円筒形ドラムに装着し、該円筒形ドラムを兵庫県由良湾の海面下 500mm にて 16ノットで 24 ヶ月間回転させた。海中から試験片を経時的に回収し、5mm x 5mm のゴバン目をつくり、テープ剥離による密着性の評価を実施した。評価は ISO 2409:1992 に準拠するものとした。

30

- : (合格) Table 1 Classification 0・1
- : (合格) Table 1 Classification 2
- : (不合格) Table 1 Classification 3
- x: (不合格) Table 1 Classification 4・5

40

【0073】

<耐クラック性試験>

上記密着性試験に供した試験片にて、その塗膜を目視観察し、クラックの発生の有無を調べた。

- : (合格) クラックが観察されなかった
- : (合格) 微細なクラックが塗膜表面でわずかに観察された
- : (不合格) 下地に至らないが、微細で明確なクラックが塗膜表面に多く観察された
- x: (不合格) 下地に至るクラックが観察された

【0074】

【表 2】

表 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	
実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3	
塗料組成物の番号	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7	E-8	E-9	E-10	E-11	E-12	E-13	E-14	E-15	E-16	E-17	E-18	E-19	
共重合樹脂の番号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-1	A-1	A-1	A-14	A-15	(注3)	
共重合樹脂溶液(50%)	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0	170.0
ロジン	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
エチルシリケート28(脱水剤)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
亜酸化銅	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0	340.0
銅ピリチオン	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
エコネア(注1)																				
亜鉛ピリチオン															12.0					
酸化亜鉛	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
ベンガラ	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
二酸化チタン	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	5.0	5.0	5.0
タルク	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
タレ止め剤：デュスバロン A630-20XN	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
キシレン	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
ソルベッソン100(注2)	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	5.0	5.0	5.0
合計質量	699.0	699.0	699.0	699.0	699.0	699.0	699.0	699.0	699.0	699.0	699.0	699.0	699.0	724.0	699.0	699.0	699.0	699.0	699.0	699.0
塗料貯蔵安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	×
防汚性能	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間12ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間24ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間48ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間12ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間24ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間48ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間12ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間24ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間48ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐クラック性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間12ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間24ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
試験期間48ヶ月	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

なお、表 2 中の注釈は、以下のとおりである。

(注 1) ヤンセン PMP 社製の防汚剤； 4 - プロモ - 2 - (4 - クロロフェニル) - 5 - (トリフルオロメチル) - 1 H - ピロール - 3 - カルボニトリル

(注 2) 関東燃料社製の芳香族系溶剤

(注 3) 固形分濃度 5 0 % の共重合樹脂 (A - 1 4) 溶液 8 5 部と、固形分濃度 5 0 % の共重合樹脂 (A - 1 5) 溶液 8 5 部とを混合して用いた。

【要約】

【課題】本発明の目的は、長期間に亘って優れた防汚性を維持することができ、塗膜剥離、ブリストア、クラックなどの塗膜欠陥が発生しにくい防汚塗膜を形成できる防汚塗料組成物、及び漁網、船舶、海洋や湾岸の構造物等の基材の表面が該防汚塗料組成物によって被覆された塗装物品を提供することである。

【解決手段】本発明は、特定のゲルミル基含有不飽和モノマー（a - 1）と、特定のシリル基含有不飽和モノマー（a - 2）と、任意に含まれるその他の不飽和モノマー（a - 3）とを構成成分として含む共重合樹脂（A）、及び防汚剤（B）を含有する防汚塗料組成物、並びに該組成物の塗膜を有する塗装物品である。

【選択図】なし

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
C 0 9 D	7/63	(2018.01)	C 0 9 D	7/63	
C 0 9 D	7/61	(2018.01)	C 0 9 D	7/61	
B 0 5 D	7/24	(2006.01)	B 0 5 D	7/24	3 0 2 P

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(74)代理人 100192463

弁理士 奥野 剛規

(72)発明者 越智 俊郎

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 竹本 康一

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(72)発明者 河合 弘幸

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

審査官 仁科 努

(56)参考文献 特開平10-168350(JP,A)

国際公開第2016/063789(WO,A1)

特開平10-088038(JP,A)

特開2010-235877(JP,A)

特開2009-256471(JP,A)

国際公開第2014/175246(WO,A1)

国際公開第2013/073580(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C 0 9 D 1 3 3 / 1 4

C 0 9 D 1 3 3 / 0 4

C 0 9 D 1 4 3 / 0 0

C 0 9 D 1 4 3 / 0 4