

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

WO2010/073995

発行日 平成24年6月14日 (2012. 6. 14)

(43) 国際公開日 平成22年7月1日 (2010. 7. 1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9D 163/00 (2006.01)	CO9D 163/00	4J038
CO9D 5/16 (2006.01)	CO9D 5/16	
CO9D 7/12 (2006.01)	CO9D 7/12	
CO9D 193/04 (2006.01)	CO9D 193/04	
CO9D 201/00 (2006.01)	CO9D 201/00	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)

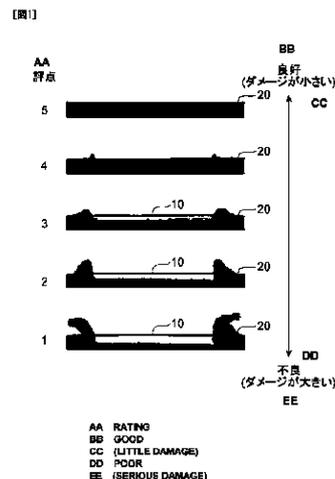
出願番号 特願2010-506059 (P2010-506059)	(71) 出願人 501204525 独立行政法人海上技術安全研究所 東京都三鷹市新川6丁目38番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2009/071146	
(22) 国際出願日 平成21年12月18日 (2009.12.18)	
(11) 特許番号 特許第4621901号 (P4621901)	(71) 出願人 390033628 中国塗料株式会社 広島県大竹市明治新開1番7
(45) 特許公報発行日 平成23年2月2日 (2011.2.2)	
(31) 優先権主張番号 特願2008-328306 (P2008-328306)	(71) 出願人 000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(32) 優先日 平成20年12月24日 (2008.12.24)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(74) 代理人 100088155 弁理士 長谷川 芳樹
	(74) 代理人 100128381 弁理士 清水 義憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚塗料組成物および基材の防汚方法

(57) 【要約】

本発明の二液型加水分解型防汚塗料組成物は、固形分の酸価が50~200、固形分の水酸基価が100以下であり、25における粘度が500mPa・s以下であるポリエステル樹脂を含有する第1成分と、酸化亜鉛および亜酸化銅を含有するペーストである第2成分と、を含有し、第1成分と第2成分との合計量を基準として、揮発性有機化合物の含有量が400g/L以下であることを特徴とする。また、本発明の防汚塗膜は、上記本発明の二液型加水分解型防汚塗料組成物を硬化させてなることを特徴とする。また、本発明の基材の防汚方法は、上記本発明の二液型加水分解型防汚塗料組成物を基材に塗布あるいは含浸し、次いで硬化させ、防汚塗膜を形成させることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固形分の酸価が 50 ~ 200、固形分の水酸基価が 100 以下であり、25 における粘度が 500 mPa・s 以下であるポリエステル樹脂を含有する第 1 成分と、

酸化亜鉛および亜酸化銅を含有するペーストである第 2 成分と、

を含有し、前記第 1 成分と前記第 2 成分との合計量を基準として、揮発性有機化合物の含有量が 400 g/L 以下であることを特徴とする二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 2】

ゲルパーミッションクロマトグラフィーで測定される、前記ポリエステル樹脂の重量平均分子量が 5,000 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

10

【請求項 3】

前記第 2 成分中の酸化亜鉛の含有量が、前記ポリエステル樹脂 100 重量部に対して 10 ~ 300 重量部であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 4】

ロジンおよび/またはロジン誘導体をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 5】

防汚剤（但し、亜酸化銅を除く）をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

20

【請求項 6】

可塑剤をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 7】

体質顔料（但し、酸化亜鉛を除く）をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 8】

顔料分散剤をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

30

【請求項 9】

着色顔料をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物を硬化させてなることを特徴とする防汚塗膜。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物を基材に塗布あるいは含浸し、次いで硬化させ、防汚塗膜を形成させることを特徴とする、基材の防汚方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環境への負荷や人体への影響を少なくしつつ、船舶、水中構造物、漁網、漁具などの基材表面に優れた防汚性等を付与することが可能な、二液型加水分解型防汚塗料組成物、並びに該防汚塗料組成物を用いた防汚塗膜および基材の防汚方法に関する。

【背景技術】

【0002】

船舶、水中構造物、漁網などにおいて、水中に長期間さらされる基材の表面には、カキ、イガイ、フジツボ等の動物類、ノリ等の植物類、およびバクテリアなど各種水棲生物が

50

付着しやすい。これらの水棲生物が基材表面で繁殖すると、船舶の表面粗度が増加して速度の低下および燃費の拡大を招き、また、基材表面に塗布された防食用塗膜が損傷して、水中構造物の強度や機能の低下や、寿命の著しい短縮化といった被害が生ずるおそれがある。また、養殖網や定置網等の漁網に水棲生物が付着、繁殖すると網目の閉塞による漁獲生物の酸欠致死等重大な問題を生じることがある。また、火力、原子力発電所等の海水の給排水管に水棲生物が付着、繁殖すると冷却水の給排水循環に支障をきたすことがある。そのため、水棲生物の付着を防止するために基材表面に塗布して用いる各種防汚塗料の研究、開発が進められている。

【 0 0 0 3 】

従来の防汚塗料としては、樹脂として加水分解性のポリエステル樹脂を使用した防汚塗料組成物が知られている。ポリエステル樹脂は、酸とアルコールの脱水縮合によりエステル化されることにより生成するため加水分解を受けやすく、防汚性能に優れるのみではなく、加水分解により容易に微生物等の代謝過程に取り込まれると考えられる。

【 0 0 0 4 】

例えば、特許文献 1 にはコハク酸と 1, 2 - プロピレングリコールからなるポリエステル中に、グリセリン、エチレングリコール及び 1, 4 - ブタンジオールの 1 種以上を共重合させてなる脂肪族ポリエステルを加水分解型樹脂として使用する防汚塗料が、特許文献 2 には、乳酸を始めとするオキシ酸とヒドロキシ基不含の多価カルボン酸と多価アルコールを反応させて得られる加水分解型ポリエステル樹脂を含有する防汚塗料が、特許文献 3 には、ヒドロキシカルボン酸の金属塩を含有してなる脂肪族ポリエステルを主成分とする防汚塗料用加水分解型ポリエステル樹脂が、特許文献 4 には、グリコール酸、乳酸、カプロラクトン等に炭素数 2 ~ 4 0 のジカルボン酸類、炭素数 2 ~ 4 0 のグリコール類を共重合させることにより適度な加水分解速度のコーティング適性の優れた防汚塗料用ポリエステル樹脂が、それぞれ開示されている。

【 0 0 0 5 】

さらに、特許文献 5 には、酸価 2 0 ~ 4 0 0 の樹脂と、金属含有防汚剤およびカルボキシル基を含有する一塩基酸化合物を含有する防汚塗料組成物が、特許文献 6 には、両末端にカルボキシル基を有する加水分解型ポリエステルを含有する防汚塗料組成物が、特許文献 7 には、アクリル樹脂と 2 価以上の金属酸化物を反応させてなる樹脂と、酸価 5 0 ~ 2 0 0 のポリエステル樹脂および防汚剤を含有する防汚塗料組成物が、特許文献 8 には、ポリテトラメチレングリコールおよびイソフタル酸を共重合成成分とするポリブチレンテレフタレート共重合体に防汚剤を配合してなる防汚防藻用ポリエステル系樹脂組成物が、特許文献 9 には、殺生物剤と、酸官能性ポリマーに加水分解可能なポリマーである結合剤ポリマーを含有する防汚塗料が、特許文献 1 0 には、加水分解性自己研磨型樹脂（アクリル樹脂またはポリエステル樹脂）と、亜酸化銅および銅ピリチオンを含有する防汚塗料が、それぞれ開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開平 7 - 1 6 6 1 0 6 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 7 - 0 8 2 5 1 3 号公報

【 特許文献 3 】 特開平 8 - 1 7 6 5 0 1 号公報

【 特許文献 4 】 特開平 7 - 5 3 8 9 9 号公報

【 特許文献 5 】 特開平 9 - 1 3 2 7 3 6 号公報

【 特許文献 6 】 特開平 1 1 - 2 5 5 8 6 9 号公報

【 特許文献 7 】 特開 2 0 0 0 - 2 4 8 2 0 6 号公報

【 特許文献 8 】 特開昭 5 7 - 1 2 8 7 4 2 号公報

【 特許文献 9 】 特開平 2 - 1 9 6 8 6 9 号公報

【 特許文献 1 0 】 特開平 1 0 - 2 9 8 4 5 5 号公報

【 発明の概要 】

【発明が解決しようとする課題】**【0007】**

ところで、近時、環境問題の観点から、防汚塗料の分野では、長期耐用の防汚性能を有すること（長期防汚性）及び塗り替え作業を減らすことに加えて、塗料中の揮発性有機化合物（以下、VOC: Volatile Organic Compounds）含有量を低減させることも重要な項目となっている。

【0008】

しかしながら、上記特許文献1～10には低VOC化について十分な検討がなされていない。そこで本発明者らが検討したところ、ポリエステル樹脂を用いた従来の防汚塗料は以下の点で改善の余地があることがわかった。

【0009】

すなわち、従来の防汚塗料の場合、いずれも樹脂の分子量が高く、塗装に適した粘度にするために多量の溶剤を使用する必要がある。そのため、実用化に供し得るには塗料中のVOC量が多くなり、環境に好ましい塗料とはいえない。なお、粘度低下のためポリエステルを低分子量化すれば塗料中の有機溶剤量を低減することが可能であるが、その場合は海水中における加水分解速度が大きくなりすぎ、加水分解速度が調整できないため長期防汚性に劣る。また、ポリ乳酸、ポリグリコール酸等を防汚塗料用ポリエステル樹脂として使用する場合も、加水分解速度が速すぎるため長期間の防汚性が維持できない。

【0010】

また、特許文献8には、ポリエステル樹脂と亜酸化銅および亜鉛華が配合された防汚塗料の態様が開示されているが、加水分解型塗料とはいいがたく、VOC値を低く抑えることも困難である。さらに、特許文献10で使用される樹脂は、側鎖末端が有機酸残基の構造をとるため、金属架橋体を形成しない。そのため、塗装作業性を損なわずにVOC値を低減することは非常に困難である。

【0011】

このように、低VOCと長期防汚性とはトレードオフの関係にあり、これらの特性を両立できる防汚塗料は未だ実現されていない。

【0012】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、低VOCと長期防汚性とを高水準で両立することができ、機械的強度に優れた防汚塗膜を形成可能な防汚塗料組成物、ならびに該防汚塗料組成物を用いた防汚塗膜および基材の防汚方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0013】**

上記課題を解決するために、本発明は、固形分の酸価が50～200、固形分の水酸基価が100以下であり、25における粘度が500 mPa・s以下であるポリエステル樹脂を含有する第1成分と、酸化亜鉛および亜酸化銅を含有するペーストである第2成分と、を含有し、第1成分と第2成分との合計量を基準として、揮発性有機化合物（VOC）の含有量が400 g/L以下であることを特徴とする二液型加水分解型防汚塗料組成物（以下、場合により単に「防汚塗料組成物」という。）を提供する。なお、「二液型防汚塗料」とは、塗装直前に二液を混合して使用するタイプの防汚塗料である。

【0014】

本発明の防汚塗料組成物は、上記第1の成分と第2の成分とを混合して使用する二液型の防汚塗料組成物であり、第1成分と第2成分との混合後にポリエステル樹脂成分と酸化亜鉛の反応による加水分解性金属架橋体を形成する処方を採用している。これにより、塗装作業性を損なうことなくVOC値を大幅に低減でき、安定した加水分解機構により長期の塗膜研掃性を有する加水分解型防汚塗料組成物が得られる。

【0015】

その一方で、本発明においては、樹脂自体の粘度が十分に低いため、塗料粘度の低下が可能であり、塗膜の柔軟性が高く、VOC 400 g/L以下で、実用性のある塗装作業性

10

20

30

40

50

を有す塗料性状組成を実現することができる。また、第1成分に含まれるポリエステル樹脂は高酸価ポリエステル樹脂であり、これを必須成分とすることで、反応性を十分に高めることができ、塗膜乾燥性、塗膜強度、塗膜物性、加水分解性（Self polishing性、防汚性）等の特性を向上させることができる。つまり、本発明の防汚塗料組成物によれば、長期に渡り防汚性が維持でき、さらに酸価をコントロールすることで金属架橋による乾燥性、加水分解性をコントロールすることができる。

【0016】

本発明の防汚塗料組成物においては、ゲルパーミッションクロマトグラフィーで測定される、上記ポリエステル樹脂の重量平均分子量が5,000以下であることが好ましい。

【0017】

また、第2成分中の酸化亜鉛の含有量は、前記ポリエステル樹脂100重量部に対して10~300重量部であることが好ましい。

【0018】

また、本発明の防汚塗料組成物は、ロジンおよび/またはロジン誘導体をさらに含有することが好ましい。

【0019】

また、本発明の防汚塗料組成物は、防汚剤（但し、亜酸化銅を除く）をさらに含有することが好ましい。

【0020】

また、本発明の防汚塗料組成物は、塩素化パラフィン、石油樹脂類、ケトン樹脂、から選ばれる少なくとも1種の可塑剤をさらに含有することが好ましい。

【0021】

また、本発明の防汚塗料組成物は、体質顔料（但し、酸化亜鉛を除く）をさらに含有することが好ましい。

【0022】

また、本発明の防汚塗料組成物は、顔料分散剤をさらに含有することが好ましい。

【0023】

また、本発明の防汚塗料組成物は、着色顔料をさらに含有することが好ましい。

【0024】

また、本発明は、上記本発明の二液型加水分解型防汚塗料組成物を硬化させてなることを特徴とする防汚塗膜を提供する。

【0025】

また、本発明は、上記本発明の二液型加水分解型防汚塗料組成物を基材に塗布あるいは含浸し、次いで硬化させ、防汚塗膜を形成させることを特徴とする、基材の防汚方法を提供する。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、環境への負荷や人体への影響を少なく抑えつつ、低VOCでありながら良好な塗装作業性、乾燥性、長期防汚性（消耗性、静置防汚性）に優れ、機械的強度に優れた防汚塗膜を形成することができる各種性能面でバランスのとれた低VOCハイソリッド型加水分解型防汚塗料組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、長期防汚性に優れ、機械的強度に優れた防汚塗膜を提供することができる。

また、本発明によれば、水中構造物、船舶外板、漁網、漁具基材等の基材表面を、長期間防汚することが可能な基材の防汚方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】実施例における塗膜乾燥性試験（盤木加圧試験）における評価基準を示す説明図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0028】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

【0029】

[防汚塗料組成物]

本実施形態に係る二液型加水分解型防汚塗料組成物は、固形分の酸価が50～200、固形分の水酸基価が100以下であり、25における粘度が500mPa・s以下であるポリエステル樹脂(以下、場合により「ポリエステル樹脂(A)」という。)を含有する第1成分と、酸化亜鉛および亜酸化銅を含有するペーストである第2成分と、を含有するものであり、揮発性有機化合物の含有量は、第1成分と第2成分との合計量を基準として、400g/L以下である。まず、各成分について説明する。

10

【0030】

<ポリエステル樹脂(A)>

ポリエステル樹脂(A)の酸成分としては、安息香酸、p-t-ブチル安息香酸等のモノカルボン酸、また、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタリンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、あるいは、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸、ハイミック酸、1,6-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族カルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上の多塩基酸、あるいはこれらの低級アルキルエステル(例えばC1～C4アルキルエステル)またはこれらの酸無水物等が挙げられる。モノカルボン酸及び、芳香族ジカルボン酸及び飽和脂肪族ジカルボン酸等の二塩基酸は、各々1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、3価以上の多塩基酸も1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0031】

また、ポリエステル樹脂(A)のアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物またはプロピレンオキシド付加物、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の二価以上の多価アルコールが挙げられる。これらのアルコール成分は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。またジメチロールプロピオン酸のようなヒドロキシ酸を、上記のカルボン酸、アルコールと同時に用いることも可能である。

30

【0032】

本実施形態に係る防汚塗料組成物の粘度および酸化亜鉛との反応性の観点から、ポリエステル樹脂(A)(100重量%)中の、前記酸成分に由来する構成単位の含量は、好ましくは5～95重量%であり、さらに好ましくは10～90重量%であり、特に好ましくは20～80重量%である。また、前記アルコール成分に由来する構成単位の含量は、好ましくは5～95重量%であり、さらに好ましくは10～90重量%であり、特に好ましくは20～80重量%である。

40

【0033】

ポリエステル樹脂(A)の製造方法としては、まず、上記の酸成分とアルコール成分を配合し、公知の製造方法、例えば熔融法、トルエン、キシレン等の溶剤法(還流法)等によりエステル化反応またはエステル交換反応を行い、飽和ポリエステル樹脂を調製する。ポリエステル樹脂を調製する際には、無触媒で減圧下、必要に応じて、三酸価アンチモン、酸化ゲルマニウム、N-ブチルチタネートのような触媒の存在中の減圧下で、200～300で重縮合反応を行うことによりポリエステル樹脂を得ることも可能である。

【0034】

ポリエステル樹脂(A)の25における粘度は500mPa・s以下であり、好まし

50

くは100～500 mPa・s、より好ましくは200～400 mPa・sである。粘度が500 mPa・sを超えると、揮発性有機化合物（VOC）含有量が400 g/L以下でありながら塗布が可能である防汚塗料組成物の調製が困難である。

【0035】

ポリエステル樹脂（A）の重量平均分子量は5,000以下であり、好ましくは4,000以下であり、より好ましくは3,000以下である。重量平均分子量が5,000を超えると、樹脂粘度が高く、最終塗料の粘度が高くなりすぎ、塗布できる粘度に溶剤で希釈するためにVOC量が増大する傾向にある。また、500未満であると、低分子量のため塗膜乾燥後のべたつきが残るため、重量平均分子量は500以上であることが好ましい。

【0036】

なお、ポリエステル樹脂（A）の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法によって測定され、標準ポリスチレン検量線を用いて求めた値である。分子量測定は以下のとおりである。

GPC条件

ポンプ：日立製L-6200

カラム：日立化成製ゲルパックGL-420, GL-430, GL-440

溶離液：テトラヒドロフラン

【0037】

ポリエステル樹脂（A）の固形分酸価は50～200であり、80～150であることが好ましく、90～110であることがさらに好ましい。固形分酸価が50未満では、酸化亜鉛との反応が遅くなるため乾燥性に劣り、200を超える場合、混合時に酸化亜鉛と反応し塗料が高粘度になり、経日で増粘する傾向にある。

なお、本実施形態におけるポリエステル樹脂の固形分酸価は、水酸化カリウム（KOH）による滴定により測定できる。

【0038】

ポリエステル樹脂（A）の固形分水酸基価は100以下であり、50以下であることが好ましく、20以下であるとさらに好ましく、10以下であることが最も好ましい。固形分水酸基価が100を超える場合、塗料時に使用するロジン、石油樹脂との相溶性、塗膜外観が低下し、塗膜における耐水性が劣る。

【0039】

ここで、ポリエステル樹脂（A）の固形分酸価を上記範囲内にするためには、二塩基酸により末端に酸を導入する方法、多塩基酸を変性する方法等が適用可能である。より具体的には、二塩基酸と二価のアルコールを使用し、酸末端ポリエステルとしても良いし、主鎖のポリエステルを合成後、多塩基酸（無水トリメリット酸等）を導入することによってもできる。合成初期より多塩基酸を導入する方法もあるが、ポリエステル合成後、付加により導入した方がゲル化、増粘等がすくなく反応が制御しやすい。また、無水トリメリット酸等の多塩基酸を単独で導入してもよいが、カルボキシル基の局在化が多くなり、極性が高くなるため粘度が上昇しやすい。モノカルボン酸、ジカルボン酸等と多塩基酸との併用がより好ましい。

【0040】

また、ポリエステル樹脂（A）の固形分水酸基価を（100以下）とするためには、合成初期の配合により規定することも、最後にモノカルボン酸を反応させることによって水酸基と反応させて調整することも可能である。

【0041】

なお、低粘度化のためポリエステルを低分子量化すると水酸基が増える傾向にあるが、その場合は、安息香酸等のモノカルボン酸等を同時に使用し、水酸基と反応させることにより水酸基価を調整することができる。

【0042】

希釈する場合の有機溶媒としては、例えば、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、エステル類、ケトン類等、アルコール類等の溶剤で希釈することができる。その具体例としては

10

20

30

40

50

、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチル等のケトン類、メタノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール類があげられる。これらの有機溶媒は、単独で又は2種類以上組み合わせ使用される。ポリエステル樹脂の酸価が高いことから低粘度による低VOC化のためには、芳香族系よりエステル、ケトン、アルコール等の極性溶媒の使用が好ましいが、アルコールによりアルコリシスが起こり、樹脂の粘度が下がる場合がある。エステル、ケトン系の溶媒が好ましい。

【0043】

<第2成分>

本実施形態に係る第2成分は、酸化亜鉛と亜酸化銅を必須成分として含有するペースト（以下、場合により「ペースト（B）」という。）である。

10

【0044】

ペースト（B）に含まれる酸化亜鉛は活性顔料であり、酸化亜鉛がポリエステル樹脂（A）のカルボキシル基と反応することにより、硬化剤として機能する。

【0045】

ポリエステル樹脂（A）と酸化亜鉛との反応により、ポリエステル樹脂（A）のカルボキシル基から水素イオンが脱離した残基である-COO基、および酸化亜鉛の金属イオンである Zn^{2+} による金属塩架橋構造（たとえば、 $-COO \cdot \cdot Zn^{2+} \cdot \cdot OOC-$ ）が形成され得る。当該金属塩架橋構造は加水分解しやすいものであり、安定した加水分解反応を呈することができる。それにより、長期にわたり塗膜の研掃性を発揮することが可能であるため、長期防汚性能にすぐれ、また柔軟性にすぐれた塗膜を得ることができ、かつ2液反応型にすることでVOC値を400g/Lに設定しても実用性のある塗料粘度のものが可能となる。

20

【0046】

酸化亜鉛とポリエステル樹脂（A）のカルボキシル基との反応は、たとえば、ポリエステル樹脂（A）の溶液にペースト（B）を混合した前後での溶液の色相の変化から確認できる場合がある。また、混合物の経時的な粘度増加から確認できる場合もある。

【0047】

ペースト（B）に含まれる酸化亜鉛としては、様々な粒径のものを用いることができる。活性亜鉛華などの微粒子酸化亜鉛を用いると、粒径の大きな酸化亜鉛を用いる場合よりも、ポリエステル樹脂（A）のカルボキシル基と酸化亜鉛との反応が促進され、短時間で塗膜硬度が向上し、塗膜の耐ダメージ性が早期に発現するなどの点で好ましい。

30

【0048】

本実施形態に係る防汚塗料組成物において、酸化亜鉛の含量は、ポリエステル樹脂（A）100重量部に対して好ましくは10~300重量部、さらに好ましくは50~200重量部の量である。10重量部未満であると耐クラック性など塗膜物性が不良となる傾向にあり、300重量部を超えると硬化性不良、塗膜強度不良となる傾向にある。

【0049】

また、本実施形態に用いられるペースト（B）は、防汚剤としての亜酸化銅を必須成分として含有する。亜酸化銅は、広範囲な生物に対する防汚性の観点から、安定した防汚性能を持ち、多様な海域で防汚塗膜の防汚性が発現される、などの効果が発揮される。

40

【0050】

本実施形態に係る防汚塗料組成物において、亜酸化銅は、ポリエステル樹脂100重量部に対して好ましくは50~800重量部、さらに好ましくは200~600重量部の量で使用する。

【0051】

<（C）ロジン、ロジン誘導体>

本実施形態に係る防汚塗料組成物はロジンおよび/またはロジン誘導体をさらに含有することができる。ロジンとしては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどが挙げられる。また、ロジン誘導体としては、水添ロジン、重合ロジン、マレイン化ロジン、

50

アルデヒド変性ロジン、ロジン金属塩、ロジンアミン等が挙げられる。ロジンおよび/またはその誘導体は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。ロジンおよび/またはロジン誘導体は、第1成分または第2成分のいずれに含有させてもよく、あるいは第1成分と第2成分とを混合した後にその混合物に添加してもよいが、第2成分に含有させることが好ましい。

【0052】

ロジン、および/またはロジン誘導体の含有量は、ポリエステル樹脂(A)溶液100重量部に対して、好ましくは0.5~300重量部であり、さらに好ましくは0.5~200重量部であり、最も好ましくは0.5~150重量部である。0.5重量部未満であると塗料粘度が上昇する傾向にあり、300重量部を超えるとクラックが発生するなど物性面が低下する傾向にある。

10

【0053】

<(D)防汚剤>

本実施形態に係る防汚塗料組成物は、防汚剤(但し、亜酸化銅を除く。以下、場合により「防汚剤(D)」という。)をさらに含有することができる。防汚剤(D)としては、有機系、無機系のいずれの防汚剤であってもよく、銅ピリチオン、ジンクピリチオン等の金属ピリチオン類、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、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-トリアジンなどを用いることができる。静置条件での防汚性を考慮すると、防汚剤(D)として銅ピリチオン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、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-トリアジンを用いることが好ましい。防汚剤(D)は第2成分に含有させることが好ましい。

20

【0054】

本実施形態に係る防汚塗料組成物において、防汚剤(D)は、ポリエステル樹脂(A)溶液100重量部に対して、好ましくは10~600重量部、さらに好ましくは100~500重量部の量で使用することが望ましい。

【0055】

<(E)その他の添加剤>

本実施形態に係る防汚塗料組成物は、可塑剤(e1)、体質顔料(e2)、顔料分散剤(e3)、着色顔料(e4)、タレ止め剤(e5)、沈降防止剤(e6)からなる群から選ばれる少なくとも1種の添加剤(以下、「添加剤(E)」と総称する。)を含有していてもよい。添加剤(E)は、第1成分または第2成分のいずれに含有させてもよく、あるいは第1成分と第2成分とを混合した後にその混合物に添加してもよいが、第2成分に含有させることが好ましい。

30

【0056】

以下、可塑剤(e1)、体質顔料(e2)(但し、酸化亜鉛を除く)、顔料分散剤(e3)、着色顔料(e4)、タレ止め剤(e5)、沈降防止剤(e6)について詳述する。

【0057】

(e1)可塑剤

可塑剤(e1)としては、塩化パラフィン、石油樹脂類、ケトン樹脂、TCP(トリクレジルフォスフェート)、ポリビニルエチルエーテル、ジアルキルフタレート等が挙げられる。本実施形態に係る防汚塗料組成物が可塑剤(e1)を含有していると、該防汚塗料組成物から形成される塗膜(防汚塗膜)の耐クラック性が向上する点で好ましい。

40

前記塩素化パラフィン(塩化パラフィン)としては、直鎖状でもよく分岐を有していてもよく、室温で液状でも固体(粉体)でもよいが、その平均炭素数が通常8~30、好ましくは10~26のものが好ましく用いられ、その数平均分子量が通常200~1200、好ましくは300~1100であり、粘度が通常1以上(ポイズ/25)、好ましくは1.2以上(ポイズ/25)であり、その比重が1.05~1.80/25、好ましくは1.10~1.70/25のものが好ましく用いられる。このような炭素数の塩素化パラフィンを用いると、得られる防汚塗料組成物を用いて割れ(クラック)、剥がれの

50

少ない塗膜を形成できる。なお、塩素化パラフィンの炭素数が8未満では、クラックの抑制効果が不足となることがあり、またその炭素数が30を超えると、得られる塗膜表面の消耗性（更新性）に劣り防汚性が劣ることがある。また、この塩素化パラフィンの塩素化率（塩素含有量）は、通常35～75%、好ましくは35～65%であることが好ましい。このような塩素化率の塩素化パラフィンを用いると、得られる防汚塗料組成物を用いて割れ（クラック）、剥がれの少ない塗膜を形成できる。このような塩素化パラフィンとしては、東ソー（株）製の「トヨパラックス150」、「トヨパラックスA-70」などが挙げられる。また、石油樹脂類として具体的には、C5系、C9系、スチレン系、ジシクロペンタジエン系やそれらの水素添加物などを使用することができ、市販品としては、日本ゼオン製の「クイントン1500」、「クイントン1700」などが挙げられる。これらの中でも塩素化パラフィン（塩化パラフィン）、石油樹脂類、ケトン樹脂が好ましい。これらの可塑剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【0058】

可塑剤（e1）は、ポリエステル樹脂（A）溶液100重量部に対して、好ましくは0.1～300重量部であり、さらに好ましくは0.1～200重量部、最も好ましくは0.1～150重量部含まれることが望ましい。

【0059】**（e2）体質顔料**

体質顔料（e2）（但し、酸化亜鉛を除く）としては、タルク、シリカ、マイカ、クレー、カリ長石、また沈降防止剤としても用いられる炭酸カルシウム、カオリン、アルミナホワイト、艶消し剤としても用いられるホワイトカーボン、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム等が挙げられ、これらの中では、タルク、シリカ、マイカ、クレー、炭酸カルシウム、カオリン、硫酸バリウム、カリ長石からなる群から選ばれる体質顔料が好ましい。体質顔料は、屈折率が小さく、油やワニスと混練した場合に透明で被塗面を隠さないような顔料であり、本実施形態に係る防汚塗料組成物が体質顔料（e2）を含有していると、耐クラック性などの塗膜物性向上などの点で好ましい。

20

【0060】

体質顔料（e2）は、ポリエステル樹脂（A）溶液100重量部に対して、好ましくは0.1～500重量部、さらに好ましくは50～300重量部含まれることが望ましい。

【0061】**（e3）顔料分散剤**

顔料分散剤（e3）としては、従来公知の有機系、無機系の各種分散剤を用いることができる。有機系顔料分散剤としては、脂肪族アミンまたは有機酸類（LION株式会社製「デュオミンTDO」、BYK CHEMIE製「DISPERBYK-101」）等が挙げられる。

30

【0062】

顔料分散剤（e3）は、ポリエステル樹脂（A）溶液100重量部に対して、好ましくは0.01～100重量部、さらに好ましくは0.01～50重量部含まれることが望ましい。

【0063】**（e4）着色顔料**

着色顔料（e4）としては、従来公知の有機系、無機系の各種顔料を用いることができる。有機系顔料としては、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が挙げられる。無機系顔料としては、例えば、ベンガラ、バライト粉、チタン白、黄色酸化鉄等が挙げられる。なお、染色等の各種着色剤も含まれていてもよい。本実施形態に係る防汚塗料組成物が着色顔料（e4）を含有していると、該組成物から得られる防汚塗膜の色相を任意に調節できる点で好ましい。

40

【0064】

着色顔料（e4）は、ポリエステル樹脂（A）溶液100重量部に対して、好ましくは0.01～100重量部、さらに好ましくは0.01～10重量部含まれることが望まし

50

い。

【0065】

(e5) タレ止め剤(「流れ止め剤」ともいう。)

タレ止め剤(e5)としては、アマイドワックス、水添ヒマシ油ワックス系、ポリアマ
イドワックス系および両者の混合物、合成微粉シリカが挙げられ、好ましくは、ポリアマ
イドワックス、合成微粉シリカが望ましい。市販品であれば、楠本化成(株)製の「ディ
スパロンA630-20XC」、伊藤精油(株)製の「ASAT-250F」等が挙げら
れる。本実施形態に係る防汚塗料組成物がタレ止め剤(e5)を含有していると、塗装時
のタレ止め性等を調整することができる点で好ましい。

【0066】

タレ止め剤(e5)は、ポリエステル樹脂(A)溶液100重量部に対して、好ましく
は0.1~100重量部、さらに好ましくは0.1~50重量部含まれることが望ましい
。

【0067】

(e6) 沈降防止剤

沈降防止剤(e6)としては、有機粘土系Al、Ca、Znのアミン塩、ポリエチレン
ワックス、酸化ポリエチレン系ワックス等が挙げられ、好ましくは、酸化ポリエチレン系
ワックスが望ましい。市販品であれば、楠本化成(株)製の「ディスパロン4200-2
0X」等が挙げられる。本実施形態に係る防汚塗料組成物が沈降防止剤(e6)を含有し
ていて、溶剤不溶物の貯蔵期間中の沈殿を防止でき、攪拌性を向上させることができ
る点で好ましい。

【0068】

沈降防止剤(e6)は、ポリエステル樹脂(A)溶液100重量部に対して、好ましく
は0.1~100重量部、さらに好ましくは0.1~50重量部含まれることが望ましい
。

【0069】

<(F) 溶剤>

本実施形態に係る防汚塗料組成物は、溶剤(F)をさらに含有することができる。溶剤
(F)としては、従来公知の広範な沸点の溶剤が使用でき、具体的にはターペンなどの脂
肪族系溶剤；トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤；イソプロピルアルコール、n-ブ
チルアルコール、イソブチルアルコールなどのアルコール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチ
ルなどのエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミ
ルケトンなどのケトン系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリ
コールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリ
コールモノメチルエーテルアセテートなどのエーテル系またはエーテルエステル系など
の溶剤が挙げられ、好ましくはキシレン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリ
コールモノメチルエーテルを挙げることができる。これら溶剤は、1種単独でまたは2種
以上を組み合わせ用いられる。

【0070】

本実施形態に係る防汚塗料組成物は、上記の第1の成分と第2の成分を含有するもので
あり、揮発性有機化合物(VOC)含有量は400g/L以下であり、好ましくは100
~350g/Lである。VOC含有量を400g/L以下とすることにより、環境への負
荷や人体への影響を少なくすることができる。なお、このVOCは、実施例の欄で説明す
る測定条件下での値である。

【0071】

本実施形態に係る防汚塗料組成物は、予め調製した前記第1成分と前記第2成分とを、
攪拌・混合等することにより製造することができる。攪拌・混合の際には、ハイスピー
ドディスペー、サンドグラインドミル、バスケットミル、ボールミル、三本ロール、ロ
スミキサー、プラネタリーミキサー、万能品川攪拌機など、従来公知の混合・攪拌装
置が適用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 2 】

[防汚塗膜および基材の防汚方法]

本実施形態に係る防汚塗膜は、上記した本実施形態に係る防汚塗料組成物を硬化させてなるものである。また、本実施形態に係る基材の防汚方法は、上記した本実施形態に係る防汚塗料組成物を基材に塗布あるいは含浸し、次いで硬化させ、防汚塗膜を形成させるものである。

【 0 0 7 3 】

防汚方法の対象となる基材は特に制限されないが、水中構造物、船舶、漁網、漁具の何れかであることが好ましい。例えば、上述した防汚塗料組成物を、火力・原子力発電所の給排水口等の水中構造物、湾岸道路、海底トンネル、港湾設備、運河・水路等のような各種海洋土木工事の汚泥拡散防止膜、船舶、漁業資材（例：ロープ、漁網、漁具、浮き子、ブイ）などの各種成形体の表面に、常法に従って1回～複数回塗布すれば、防汚性に優れ、防汚剤成分が長期間に亘って徐放可能であり、厚塗りしても適度の可撓性を有し耐クラック性に優れた防汚塗膜被覆船舶または水中構造物などが得られる。

10

【 0 0 7 4 】

すなわち、本実施形態に係る防汚塗料組成物を各種成形体の表面に塗布硬化してなる防汚塗膜は、アオサ、フジツボ、アオノリ、セルブラ、カキ、フサコケムシ等の水棲生物の付着を長期間継続的に防止できるなど防汚性に優れている。特に、船舶等の素材が、FRP、鋼鉄、木、アルミニウム合金などである場合にもこれらの素材表面に良好に付着する。また、例えば本実施形態に係る防汚塗料組成物を海中構造物表面に塗布することによって、海中生物の付着防止を図ることができ、該構造物の機能を長期間維持でき、漁網に塗布すれば、漁網の網目の閉塞を防止でき、しかも環境汚染の恐れが少ない。

20

【 0 0 7 5 】

本実施形態に係る防汚塗料組成物は、直接漁網に塗布してもよく、また予め防錆剤、プライマーなどの下地材が塗布された船舶または水中構造物等の表面に塗布してもよい。さらには、既に従来の防汚塗料による塗装が行われ、あるいは本実施形態に係る防汚塗料組成物による塗装が行われている船舶、特にFRP船あるいは水中構造物等の表面に、補修用として本実施形態に係る防汚塗料組成物を上塗りしてもよい。このようにして船舶、水中構造物等の表面に形成された防汚塗膜の厚さは特に限定されないが、例えば、30～250 μm /回程度である。

30

【 0 0 7 6 】

上記のようにして得られる本実施形態に係る防汚塗膜は、本実施形態に係る防汚塗料組成物を硬化させてなるものであるため、環境汚染の虞が少なく広汎な船舶・水中構造物付着生物に対して長期防汚性に優れている。

【 0 0 7 7 】

以上の通り、本実施形態によれば、環境への負荷が少なく優れた防汚性を有し、かつ長期に亘り塗膜が一定の速度で均一に消耗し塗膜の均一消耗性に優れ、しかも長期間優れた防汚性能を維持でき塗膜の長期防汚性維持性能に優れ、外航船用として好適である防汚塗膜を形成しうるような二液型低VOC加水分解型防汚塗料組成物、防汚塗膜、該防汚塗膜で被覆された船舶、水中構造物、漁具または漁網を提供することができる。

40

【 実施例 】

【 0 0 7 8 】

以下、実施例および比較例に基づき本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【 0 0 7 9 】

< ポリエステル樹脂 (A) の製造 >

(製造例 1 : ポリエステル樹脂溶液 (a - 1) の製造)

イソフタル酸 371.0部、セバシン酸 427.1部、ネオペンチルグリコール 238.2部、エチレングリコール 89.0部を 2 L の 4 口フラスコ内に配合し、窒素ガスの存

50

在下、220 で5時間反応させた(エステル化反応)。反応中、生成する水を還流脱水により除去し、KOH滴定法による酸価の測定及びアセチル化法による水酸基価の測定を行い、固形分酸価が100、固形分水酸基価が30となったときに反応を止めた。反応液を冷却後、メチルイソブチルケトンで希釈し、不揮発分70.3%、酸価70(固形分換算100)、水酸基価21(固形分換算30)、粘度320 mPa s、重量平均分子量1,800のポリエステル樹脂溶液(a-1)を得た。

【0080】

(製造例2:ポリエステル樹脂溶液(a-2)の製造)

原料の使用量を表1に示す量に変更した以外は実施例1と同様にしてポリエステル樹脂溶液(a-2)を得た。

10

【0081】

(製造例3:ポリエステル樹脂溶液(a-3)の製造)

イソフタル酸225.0部、セバシン酸366.0部、ネオペンチルグリコール205.0部、エチレングリコール131.0部、安息香酸86.0部を2Lの4口フラスコ内で配合し、窒素ガスの存在下、220 で6時間反応させた(エステル化反応)。生成する水を還流脱水により除去し、KOH滴定法による酸価の測定及びアセチル化法による水酸基価の測定を行い、固形分酸価43、固形分水酸基価115となったときに反応を停止した。その後、170 まで冷却し、無水トリメリット酸を108.0重量部加え、2時間保温し、付加反応を行い固形分酸価が90、固形分水酸基価が60であるところで反応を止めた。冷却後メチルイソブチルケトンで希釈し、加熱残分70.0%、酸価63(固形分換算90)、水酸基価42(固形分換算60)、粘度345 mPa s、重量平均分子量2,060のポリエステル樹脂溶液(a-3)を得た。

20

【0082】

(製造例4~7:ポリエステル樹脂溶液(a-4)~(a-7)の製造)

原料の種類および使用量を表2に示す通りに変更した以外は製造例3と同様にしてポリエステル樹脂溶液(a-4)~(a-7)を得た。

【0083】

(比較製造例1~4)

比較製造例としての樹脂溶液の製造に用いた原料の使用量は、表3に示した。

比較製造例1,2においては、製造例3と同様な工程で合成を行い、KOH滴定法で固形分酸価2以下を確認後、無水トリメリット酸を反応させて樹脂溶液(a-8)または(a-9)を得た。

30

比較製造例3においては、製造例3と同様な工程で合成を行い、KOH滴定法で固形分酸価10を確認後、無水トリメリット酸を反応させ、固形分酸価40にして樹脂溶液(a-10)を得た。

比較製造例4においては、製造例3と同様な工程で合成を行い、KOH滴定法で固形分酸価140を確認後、無水トリメリット酸を反応させ、固形分酸価210にして樹脂溶液(a-11)を得た。

【0084】

<樹脂特性の評価>

40

製造例1~7で得られたポリエステル樹脂溶液(a-1)~(a-7)および比較製造例1で得られた樹脂溶液(a-8)~(a-11)について、以下の評価を実施した。得られた結果を表1~3に示す。

(1)GPC;

以下の条件で測定した。

(GPC測定条件)

装置:日立社製L-6200

カラム:日立化成社製ゲルパックGL-420, GL-430, GL-440

溶離液:THF

流速:2.0 ml/min

50

(2) 加熱残分(重量NV) ;

樹脂溶液 1 g を平底皿にはかり取り、質量既知の針金を使って均一に広げ、125 で 1 時間乾燥後、残渣および針金の質量を量り、加熱残分(重量%)を算出した。

なお、「加熱残分」は前述した「不揮発分」と同義である。

(3) 粘度 ;

ポリエステル樹脂溶液の粘度を、25 で B 型 粘度計により測定した。

(4) 相溶性評価

製造例より得られたポリエステル樹脂溶液と、表 1 ~ 3 に示した各種併用樹脂とを固形分比 1 : 1 で混合し、ガラス板にフィルムアプリケーション(スキマ 0.3 mm)で塗付し、23 乾燥 24 時間後の外観を調査した。表 1 ~ 3 中、「A」は相溶性あり、「B」は相溶性なし(分離)をそれぞれ意味する。

10

【0085】

【表 1】

		製造例 1	製造例 2
ポリエステル樹脂(A)溶液		a-1	a-2
モノマー組成 (部)	エチレングリコール	89	79
	ネオペンチルグリコール	238.2	235
	トリメチロールプロパン	-	-
	セバシン酸	427.1	452
	フタル酸	-	-
	イソフタル酸	371	358.9
	テレフタル酸	-	-
	安息香酸	-	-
	無水トリメリット酸	-	-
不揮発分(%)		70.3	69.9
樹脂特性	粘度(mPa·s)	320	360
	固形分酸価(mgKOH/g)	100	110
	固形分水酸基価(mgKOH/g)	30	10
	数平均分子量(Mn)	860	920
	重量平均分子量(Mw)	1800	2200
相溶性	ロジン	A	A
	脂環式炭化水素 (クイントン 1500)	A	A
	ケトン樹脂 (ラロパール A81)	A	A

【0086】

40

【表 2】

		製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7
ポリエステル樹脂(A)溶液		a-3	a-4	a-5	a-6	a-7
モノマー組成 (部)	エチレングリコール	131	112	126	120	118
	ネオペンチルグリコール	205	184	173	202	177
	トリメチロールプロパン	-	10	-	-	-
	セバシン酸	366	331	309.7	334	318
	フタル酸	-	-	-	190	-
	イソフタル酸	225	218	204.7	-	148
	テレフタル酸	-	-	-	-	105
	安息香酸	86		119.3	110	122
無水トリメリット酸	108	127	180	-	130.9	
不揮発分(%)		70	69.7	69.8	70.3	72.2
樹脂特性	粘度(mPa・s)	345	320	320	400	340
	固形分酸価(mgKOH/g)	90	100	120	100	100
	固形分水酸基価(mgKOH/g)	50	5	5	30	5
	数平均分子量(Mn)	1000	1000	900	900	920
	重量平均分子量(Mw)	2060	2090	1890	1960	1840
相溶性	ロジン	A	A	A	A	A
	脂環式炭化水素 (クイントン 1500)	A	A	A	A	A
	ケトン樹脂 (ラロパール A81)	A	A	A	A	A

【 0 0 8 7 】

【表 3】

		比較 製造例 1	比較 製造例 2	比較 製造例 3	比較 製造例 4
樹脂溶液		a-8	a-9	a-10	a-11
モノマー組成 (部)	エチレングリコール	-	-	33.7	120
	ネオペンチルグリコール	544	526	292.9	197.1
	トリメチロールプロパン	-	-	91.5	10.7
	セバシン酸	-	-	168.4	354.6
	フタル酸	-	-	-	-
	イソフタル酸	390.2	291.3	379	233.5
	テレフタル酸	-	-	-	-
	アジピン酸	93	81.3	-	-
	安息香酸	-	-	92.1	-
無水トリメリット酸	83	187.6	68.1	160.7	
不揮発分(%)		69.4	71.3	70	70
樹脂特性	粘度 (mPa・s)	1100	1200	210	2000
	固形分酸価 (mgKOH/g)	50	100	40	210
	固形分水酸基価 (mgKOH/g)	210	240	80	157
	数平均分子量 (Mn)	770	620	1080	360
	重量平均分子量 (Mw)	1340	1000	2000	500
相溶性	ロジン	B	B	B	B
	脂環式炭化水素 (クイントン 1500)	B	B	B	B
	ケトン樹脂 (ラロパール A81)	B	B	B	B

【0088】

< 防汚塗料組成物の調製 >

(実施例 1)

防汚塗料組成物の第 2 成分を以下のようにして調製した。

30

まず、1000ml のポリ容器に溶剤キシレン (8.5 部)、PGM (2.5 部)、メチルイソブチルケトン (1 部)、デュオミン TDO (1.3 部)、ロジン (7.5 部)、塩素化パラフィン (2 部) を配合し、均一に溶解するまでペイントシェーカーで攪拌した。

次いで、タルク FC-1 (3 部)、酸化亜鉛 (11 部)、カリ長石 (4.2 部)、ノバパームレッド F5RK (0.3 部)、亜酸化銅 (43.4 部)、銅ピリチオン (2.5 部)、沈降防止剤 Dis 4200-20X (1 部) を配合し、ガラスビーズ 200 部を添加し、1 時間分散した。

さらに、タレ止め剤 Dis 630-20X (1.8 部) を添加しさらに 20 分分散したのち 80 メッシュのろ過網でろ過し、第 2 成分であるペースト (1) を調製した。

40

一方、第 1 成分として、製造例 1 によって得られたポリエステル樹脂溶液 (a-1) をそのまま使用した。

第 1 成分としての上記ポリエステル樹脂溶液 (a-1) 10 重量部と、上記第 2 成分とをディスパーを用いて均一に混合し、防汚塗料組成物を調製した。

【0089】

(実施例 2 ~ 19)

第 2 成分の配合成分および配合量、ならびに第 1 成分の種類および量を表 4 ~ 6 に示したように変更した以外は実施例 1 と同様にして、防汚塗料組成物を調製した。

【0090】

(比較例 1 ~ 7)

50

第2成分の配合成分および配合量、ならびに第1成分の種類および量を表7に示したように変更した以外は実施例1と同様にして、防汚塗料組成物を調製した。

【0091】

【表4】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
第一成分 (部)	ポリエステル樹脂溶液 a-1	10	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-2	-	10	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-3	-	-	10	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-4	-	-	-	10	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-5	-	-	-	-	10	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-6	-	-	-	-	-	10	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-7	-	-	-	-	-	-	10
	ポリエステル樹脂溶液 a-8	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-9	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-10	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-11	-	-	-	-	-	-	-
	小計	10	10	10	10	10	10	10
第二成分 (部)	キシレン	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1	1	1
	ロジン	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	ラロパール A81	-	-	-	-	-	-	-
	クイントン 1500	-	-	-	-	-	-	-
	CERECLOR S-52	2	2	2	2	2	2	2
	デュオミンTDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-	-	-
	酸化亜鉛	11	11	11	11	11	11	11
	タルクFC-1	3	3	3	3	3	3	3
	カリ長石	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	銅ピリチオン(銅パーオマジン)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4- -イソチアゾリン-3-オン	-	-	-	-	-	-	-
	亜酸化銅NC803	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4
	沈降防止剤 Dis4200-20X	1	1	1	1	1	1	1
	有機赤顔料 (ノバパームレッド F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
流れ止め剤 Dis630-20XC	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
	小計	90	90	90	90	90	90	90
	合計	100	100	100	100	100	100	100

【0092】

【表 5】

		実施例						
		8	9	10	11	12	13	14
第一成分	ポリエステル樹脂溶液 a-1	10	10	10	10	-	10	10
	ポリエステル樹脂溶液 a-2	-	-	-	-	10	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-3	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-4	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-5	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-6	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-7	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-8	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-9	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-10	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-11	-	-	-	-	-	-	-
	小計	10	10	10	10	10	10	10
第二成分	キシレン	8.5	8.5	8.5	5.3	5.3	6.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	1.5	1.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1	1	1
	ロジン	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.2
	ラロパール A81	-	-	-	-	-	-	0.3
	クイントン 1500	-	-	-	-	-	-	-
	CERECLOR S-52	2	2	2	2	2	2	2
	デュオミンTDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	0.8	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-	0.5	-
	酸化亜鉛	15	18	7	10	10	11	11
	タルクFC-1	3	3	3	3	3	3	3
	カリ長石	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	銅ピリチオン(銅パーオマジン)	2.5	2.5	2.5	2.5	-	2.5	2.5
	4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4- -イソチアゾリン-3-オン	-	-	-	-	-	2	-
	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	-	-	-	-	3	-	-
	亜酸化銅 NC803	39.4	36.4	47.4	48.6	48.1	43.4	43.4
	沈降防止剤 Dis4200-20X	1	1	1	1	1	1	1
	有機赤顔料 (ノバパームレッド F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	流れ止め剤 Dis630-20XC	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	小計	90	90	90	90	90	90	90
合計	100	100	100	100	100	100	100	

【 0 0 9 3 】

【表 6】

		実施例				
		15	16	17	18	19
第一成分	ポリエステル樹脂溶液 a-1	-	10	10	-	10
	ポリエステル樹脂溶液 a-2	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-3	-	-	-	10	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-4	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-5	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-6	10	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-7	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-8	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-9	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-10	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-11	-	-	-	-	-
	小計	10	10	10	10	10
第二成分	キシレン	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1
	ロジン	7.2	7.2	7	7	7.5
	ラロパール A81	0.3	-	0.5	-	-
	クイントン 1500	-	0.3	-	0.5	-
	CERECLOR S-52	2	2	2	2	2
	デュオミンTDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-
	酸化亜鉛	11	11	11	11	11
	タルクFC-1	3	3	3	3	3
	カリ長石	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
	銅ピリチオン(銅パーオマジン)	-	2.5	2.5	2.5	-
	4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4- -イソチアゾリン-3-オン	-	-	-	-	-
	2-メチルチオ-4-t-ブチルアミノ -6-シクロプロピルアミノ-s-トリア ジン	2.5	-	-	-	-
	亜酸化銅 NC803	43.4	43.4	43.4	43.4	45.9
	沈降防止剤 Dis4200-20X	1	1	1	1	1
	有機赤顔料 (ノバパームレッド F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	流れ止め剤 Dis630-20XC	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	小計	90	90	90	90	90
合計	100	100	100	100	100	

【0094】

【表 7】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
第一成分	ポリエステル樹脂溶液 a-1	-	-	-	-	10	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-2	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-3	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-4	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-5	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-6	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-7	-	-	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-8	10	-	-	-	-	-	10
	ポリエステル樹脂溶液 a-9	-	10	-	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-10	-	-	10	-	-	-	-
	ポリエステル樹脂溶液 a-11	-	-	-	10	-	10	10
小計	10	10	10	10	10	10	10	
第二成分	キシレン	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
	PGM	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	MIBK	1	1	1	1	1	1	1
	ロジン	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	ラロパール A81	-	-	-	-	-	-	-
	クイントン 1500	-	-	-	-	-	-	-
	CERECLOR S-52	2	2	2	2	2	2	2
	デュオミンTDO	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	BYK-101	-	-	-	-	-	-	-
	酸化亜鉛	11	11	11	11	-	-	11
	タルクFC-1	3	3	3	3	5	5	3
	カリ長石	4.2	4.2	4.2	4.2	7.2	7.2	4.2
	銅ピリチオン(カッパーオマジン)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	-
	4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン	-	-	-	-	-	-	-
	亜酸化銅NC803	43.4	43.4	43.4	43.4	49.4	49.4	45.9
	沈降防止剤 Dis4200-20X	1	1	1	1	1	1	1
	有機赤顔料 (ノバパームレッド F5RK)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
流れ止め剤 Dis630-20XC	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
小計	90	90	90	90	90	90	90	
合計	100		100	100	100	100	100	

【0095】

< 防汚塗料組成物の物性評価 >

40

実施例 1 ~ 19 および比較例 1 ~ 7 の防汚塗料組成物およびそれらを用いて形成した塗膜の物性は、以下のように評価した。得られた結果を表 8 ~ 11 に示す。

(1) 揮発性有機化合物 (VOC) 重量測定

上記の塗料比重および重量NVの値を用いて下式から算出した。

$$VOC (g/L) = \text{塗料比重} \times 1000 \times (100 - \text{重量NV}) / 100。$$

(2) 比重

第1成分と第2成分とを混合した直後に、25 において、内容積が100mlの比重カップに充満した防汚塗料組成物の質量を量ることにより、比重(塗料比重)(g/cm³)を測定した。

(3) 加熱残分(重量NV)

50

第1成分と第2成分とを混合した直後に、防汚塗料組成物1gを平底皿に量り採り、質量既知の針金を使って均一に広げ、125℃で1時間乾燥後、残渣および針金の質量を量り、加熱残分(重量%)を算出した。

(4) 防汚塗料組成物の粘度測定

第1成分と第2成分の総量が1000gになるように計量し、混合後の塗料粘度を2.3に調整し、リオン粘度計(RION CO.,LTD VISCOTESTER VT 04F 高粘度用、1号ローター)を用い測定した。

(5) エアレススプレー作業性

第1成分と第2成分を5000gになるように計量し、エアレススプレーでの塗装作業性(霧化性、塗膜外観)を確認した。表8~11中、「A」は塗装作業性が良好であったこと、「B」は塗装作業性に劣ることをそれぞれ意味する。

10

(6) 塗膜乾燥性試験(盤木加圧試験)；

150×70×3.2mmのサンドブラスト処理鋼板に、エポキシ系防食塗料(中国塗料製品"バンノー500")を乾燥膜厚が150μmとなるように塗装し、室温(約20℃)で1日乾燥させて塗膜を形成し、この塗膜の表面にさらにエポキシ系バインダー塗料(中国塗料製品"バンノー500N")を乾燥膜厚が100μmとなるように塗装し、室温(約20℃)で1日乾燥させて塗膜を形成した。この塗膜の表面に、防汚塗料組成物をその乾燥膜厚が100μmとなるように塗装し、室温(約20℃)で1日乾燥させて塗膜を形成する操作を2度繰り返し、防汚塗膜の乾燥膜厚が200μmである試験板を作成した。

20

上記試験板を室温23℃でさらに1、3、5、7日乾燥し、塗膜上(中央部)に30×30×10mmの木片を置き、その木片の上から鞭方向に40kgf/cm²(3.9MPa)の圧力を20分間加え、塗膜表面の状態を観察した(塗膜の変形度を測定した)。評価基準を図1に示す。図1中、10は木片、20は塗膜である。評価基準5は、塗膜20の変形がなく、最も良好な状態を示している。評価基準4は、塗膜20の変形が若干認められるが、木片10の露出は認められず、良好な状態を示している。評価基準3、2、1は、塗膜20の変形により木片10が露出した状態を示しており、ダメージ(変形)の度合いは3、2、1の順に大きくなっている。

(7) 防汚塗膜の消耗度試験；

50×50×1.5mmの硬質塩化ビニル板にアプリケーションを用いて、実施例で調整した防汚塗料組成物を乾燥膜厚150μmになるように塗付し、これを室内で室温(約20℃)にて7日間乾燥させ、試験板を作成した。

30

25ℓの海水を入れた恒温槽に設置した回転ドラムの側面にこの試験板を取り付け、周速15ノットで回転させ、1ヵ月毎の防汚塗膜の消耗度(膜厚減少)を測定した。

(8) 防汚塗膜の静置防汚性試験；

100×300×3.2mmのサンドブラスト処理鋼板に、エポキシ系塗料(中国塗料製品"バンノー500")を乾燥膜厚150μm、エポキシ系バインダー塗料(中国塗料製品"バンノー500N")を乾燥膜厚100μmとなるように、この順序で1日毎に塗装した後、該エポキシ系バインダーコートから形成された塗膜の表面に、ついで実施例で調整した防汚塗料組成物をその乾燥膜厚が150μmとなるように塗装間隔1日で塗付し、試験板を作成した。

40

上記試験板を23℃で7日間乾燥させ、長崎県長崎湾に静置浸漬し、1ヶ月毎の付着生物の付着面積を目視により計測し、下記評価基準：

0：水生生物の付着無し

0.5：水生生物の付着面積が0%を超え10%以下

1：水生生物の付着面積が10%を超え20%以下

2：水生生物の付着面積が20%を超え30%以下

3：水生生物の付着面積が30%を超え40%以下

4：水生生物の付着面積が40%を超え50%以下

5：水生生物の付着面積が50%を超える

50

に基づき評価を行った。

【 0 0 9 6 】

【 表 8 】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
VOC (g/L)		339	339	339	339	339	339	339
比重		1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97	1.97
加熱残分(重量%)		82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8
塗料混合物粘度(dPa·s)		19	18	20	19	21	21	21
エアレススプレー作業性	霧化性	A	A	A	A	A	A	A
	外観	A	A	A	A	A	A	A
塗膜乾燥性/加圧試験	乾燥1日後	2	2	2	2	2	2	2
	乾燥3日後	4	4	3	4	5	4	4
	乾燥7日後	5	5	5	5	5	5	5
塗膜消耗性 (25℃/15ノット)	1ヶ月後	6.9	7.6	12.1	8.9	12.1	13.3	6.8
	2ヶ月後	11.1	13.2	18.9	16.8	18.9	17.6	11.3
	3ヶ月後	14.8	21.2	26.7	23.6	26.7	23.4	18.8
	4ヶ月後	20.1	27.8	34.3	28.9	34.3	33.2	26.5
	5ヶ月後	27.5	33.4	39.7	35.5	39.7	42.3	34.5
	6ヶ月後	33.2	39.7	44.3	41.2	44.3	48.7	41.3
静置防汚性	1ヶ月後	0	0	0	0	0	0	0
	2ヶ月後	0	0	0	0	0	0	0
	3ヶ月後	0	0.5	0	0.5	0	0	0
	4ヶ月後	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	5ヶ月後	1	1	1	1	1	1	1
	6ヶ月後	1	1	1	1	1	1	1

【 0 0 9 7 】

【表 9】

	実施例							
	8	9	10	11	12	13	14	
VOC (g/L)	339	339	339	279	273	335	339	
比重	1.97	1.97	1.97	2.144	2.1	1.98	1.97	
加熱残分(重量%)	82.8	82.8	82.8	87	87	83.1	82.8	
塗料混合物粘度(dPa·s)	20	20	17	24	25	19	20	
エアレススプレー作業性	霧化性	A	A	A	A	A	A	
	外観	A	A	A	A	A	A	
塗膜乾燥性/加圧試験	乾燥1日後	2	2	2	2	2	2	
	乾燥3日後	4	4	4	4	4	4	
	乾燥7日後	5	5	5	5	5	5	
塗膜消耗性 (25°C/15ノット)	1ヶ月後	4.3	6.3	10.8	4.7	8.7	4.2	6.7
	2ヶ月後	8.9	11.4	17.8	11.1	11.3	8.9	11.1
	3ヶ月後	13.3	18.9	26.7	14.8	16.7	12.3	16.7
	4ヶ月後	18.9	24.5	35.7	20.1	22.3	19.1	24.4
	5ヶ月後	23.2	29.7	41.3	27.5	26.4	24.5	32.2
	6ヶ月後	27.5	33.2	50.6	33.2	32.3	33.4	27.8
静置防汚性	1ヶ月後	0	0	0	0	0	0	0
	2ヶ月後	0	0	0	0	0	0	0
	3ヶ月後	0	0	0.5	0.5	0	0	0.5
	4ヶ月後	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	5ヶ月後	1	0.5	1	1	0.5	1	1
	6ヶ月後	1	0.5	1	1	0.5	1	1

【0098】

【表 10】

		実施例				
		15	16	17	18	19
VOC (g/L)		335	339	339	339	346
比重		1.95	1.97	1.97	1.97	2.02
加熱残分(重量%)		82.8	82.8	82.8	82.8	82.8
塗料混合物粘度(dPa·s)		18	20	19	19	19
エアレスプレー作業性	霧化性	A	A	A	A	A
	外観	A	A	A	A	A
塗膜乾燥性/加圧試験	乾燥1日後	2	2	2	2	2
	乾燥3日後	4	4	4	4	4
	乾燥7日後	5	5	5	5	5
塗膜消耗性 (25°C/15ノット)	1ヶ月後	8.1	6.7	9.8	7.8	7.8
	2ヶ月後	13.6	11.4	14.3	16.4	11.1
	3ヶ月後	18.7	17.6	20.2	21.3	15.6
	4ヶ月後	23.3	18.9	25.5	26.6	21.2
	5ヶ月後	28.7	24.5	31.3	31.7	26.5
	6ヶ月後	33.9	31.2	37.6	36.6	31.3
静置防汚性	1ヶ月後	0	0	0	0	0
	2ヶ月後	0	0	0	0	0.5
	3ヶ月後	0	0.5	0	0	1
	4ヶ月後	0.5	0.5	0.5	0.5	1
	5ヶ月後	0.5	1	1	1	1.5
	6ヶ月後	1	1	1	1	2

【0099】

【表 1 1】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
VOC (g/L)		339	339	339	339	332	332	339
比重		1.97	1.97	1.97	1.97	1.93	1.93	1.97
加熱残分(重量%)		82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8	82.8
塗料混合物粘度(dPa·s)		31	33	23	63	19	56	30
エアレスプレー 作業性	霧化性	B	B	A	B	A	B	B
	外観	B	B	A	B	A	B	B
塗膜乾燥性/ 加圧試験	乾燥1日後	1	1	1	1	1	1	1
	乾燥3日後	2	2	2	2	1	1	2
	乾燥7日後	2	2	2	2	2	2	2
塗膜消耗性 (25℃/15ノット)	1ヶ月後	20.2	23.2	25.4	30.5	34.1	25.4	19.8
	2ヶ月後	23.3	24.1	27.1	31.2	36.5	28.8	25.4
	3ヶ月後	24.3	25.1	28.4	32.2	37.1	30.3	28.9
	4ヶ月後	26.4	25.9	29.1	33.3	37.7	30.7	30.7
	5ヶ月後	27.1	26.3	30.1	34.1	38.3	31.7	31.7
	6ヶ月後	27.3	27.3	31.3	35.1	39.5	33.3	32.3
静置防汚性	1ヶ月後	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	2ヶ月後	0.5	0.5	1	3	3	3	3
	3ヶ月後	1	1	1	4	4	4	4
	4ヶ月後	2	2	2	5	5	5	4
	5ヶ月後	3	3	3	5	5	5	4
	6ヶ月後	4	4	4	5	5	5	5

【0100】

上記の実施例および比較例で用いた原料の一部について、その詳細を表12に示す。

【0101】

【表 1 2】

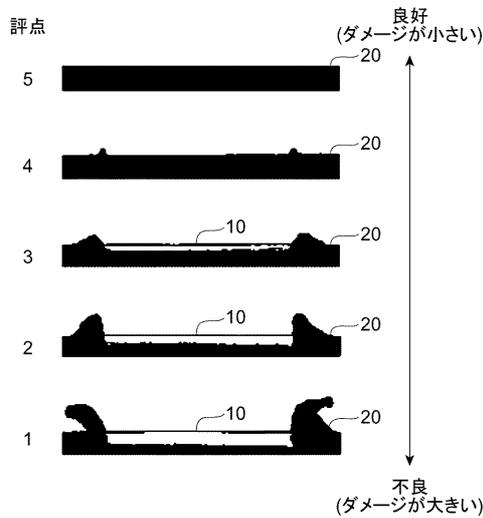
品名	製造社名	種類	固形分 (%)
タルク FC-1	福岡タルク	体質顔料	100
酸化亜鉛	九州白水化学	体質顔料	100
ノバパームレッドF5RK	Clariant North America	有機赤顔料	100
銅オマジン	アーケケミカル	有機防汚剤	100
亜酸化銅 NC-803	NC テック	亜酸化銅	100
カリ長石	KINSEI MATIC	カリ長石	100
CERECLOR S-52	CHLOR CHEMICAL	塩素化パラフィン	100
クイントン 1500	日本ゼオン	脂環式炭化水素	100
ラロパール A81	BASF	ケトン樹脂	100
4,5-ジクロロ-2-n-オクチル -4-イソチアゾリン-3-オン	ローム&ハース	有機防汚剤	30
デュオミン TDO	LION	顔料分散剤	100
BYK-101	BYK CHEMICAL	顔料分散剤	100
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	Ciba	有機防汚剤	100
Dis630-20XC	楠本化成	タレ止め剤	20
Dis4200-20X	楠本化成	沈降防止剤	20

【符号の説明】

【 0 1 0 2 】

1 0 木片、2 0 塗膜。

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成22年8月3日(2010.8.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固形分の酸価が $50 \sim 200 \text{ mg KOH / g}$ 、固形分の水酸基価が 100 mg KOH / g 以下であり、25 における粘度が $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であるポリエステル樹脂を含有する第 1 成分と、

酸化亜鉛および亜酸化銅を含有するペーストである第 2 成分と、

の二液からなり、前記第 1 成分と前記第 2 成分との合計量を基準として、揮発性有機化合物の含有量が 400 g / L 以下であることを特徴とする二液型加水分解型防汚塗料組成物

【請求項 2】

ゲルパーミッションクロマトグラフィーで測定される、前記ポリエステル樹脂の重量平均分子量が $5,000$ 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 3】

前記第 2 成分中の酸化亜鉛の含有量が、前記ポリエステル樹脂 100 重量部に対して $10 \sim 300$ 重量部であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 4】

30

40

50

ロジンおよび/またはロジン誘導体をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 5】

防汚剤（但し、亜酸化銅を除く）をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 6】

可塑剤をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 7】

体質顔料（但し、酸化亜鉛を除く）をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

10

【請求項 8】

顔料分散剤をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 9】

着色顔料をさらに含有することを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の二液型加水分解型防汚塗料組成物を基材に塗布あるいは含浸し、次いで硬化させ、防汚塗膜を形成させることを特徴とする、基材の防汚方法。

20

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

さらに、特許文献 5 には、酸価 $20 \sim 400 \text{ mg KOH / g}$ の樹脂と、金属含有防汚剤およびカルボキシル基を含有する一塩基酸化合物を含有する防汚塗料組成物が、特許文献 6 には、両末端にカルボキシル基を有する加水分解型ポリエステルを含有する防汚塗料組成物が、特許文献 7 には、アクリル樹脂と 2 価以上の金属酸化物を反応させてなる樹脂と、酸価 $50 \sim 200 \text{ mg KOH / g}$ のポリエステル樹脂および防汚剤を含有する防汚塗料組成物が、特許文献 8 には、ポリテトラメチレングリコールおよびイソフタル酸を共重合成分とするポリブチレンテレフタレート共重合体に防汚剤を配合してなる防汚防藻用ポリエステル系樹脂組成物が、特許文献 9 には、殺生物剤と、酸官能性ポリマーに加水分解可能なポリマーである結合剤ポリマーを含有する防汚塗料が、特許文献 10 には、加水分解性自己研磨型樹脂（アクリル樹脂またはポリエステル樹脂）と、亜酸化銅および銅ピリチオンを含有する防汚塗料が、それぞれ開示されている。

30

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

上記課題を解決するために、本発明は、固形分の酸価が $50 \sim 200 \text{ mg KOH / g}$ 、固形分の水酸基価が 100 mg KOH / g 以下であり、 25 における粘度が $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であるポリエステル樹脂を含有する第 1 成分と、酸化亜鉛および亜酸化銅を含有するペーストである第 2 成分と、の二液からなり、第 1 成分と第 2 成分との合計量を基準として、揮発性有機化合物（VOC）の含有量が 400 g / L 以下であることを特徴とする二液型加水分解型防汚塗料組成物（以下、場合により単に「防汚塗料組成物」という

40

50

。)を提供する。なお、「二液型防汚塗料」とは、塗装直前に二液を混合して使用するタイプの防汚塗料である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

[防汚塗料組成物]

本実施形態に係る二液型加水分解型防汚塗料組成物は、固形分の酸価が $50 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、固形分の水酸基価が 100 mg KOH/g 以下であり、25 における粘度が $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であるポリエステル樹脂（以下、場合により「ポリエステル樹脂（A）」という。）を含有する第1成分と、酸化亜鉛および亜酸化銅を含有するペーストである第2成分と、を含有するものであり、揮発性有機化合物の含有量は、第1成分と第2成分との合計量を基準として、 400 g/L 以下である。まず、各成分について説明する。

10

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

ポリエステル樹脂（A）の固形分酸価は $50 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であり、 $80 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $90 \sim 110 \text{ mg KOH/g}$ であることがさらに好ましい。固形分酸価が 50 mg KOH/g 未満では、酸化亜鉛との反応が遅くなるため乾燥性に劣り、 200 mg KOH/g を超える場合、混合時に酸化亜鉛と反応し塗料が高粘度になり、経日で増粘する傾向にある。

20

なお、本実施形態におけるポリエステル樹脂の固形分酸価は、水酸化カリウム（KOH）による滴定により測定できる。

【手続補正 7】

30

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

ポリエステル樹脂（A）の固形分水酸基価は 100 mg KOH/g 以下であり、 50 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 20 mg KOH/g 以下であるとさらに好ましく、 10 mg KOH/g 以下であることが最も好ましい。固形分水酸基価が 100 mg KOH/g を超える場合、塗料時に使用するロジン、石油樹脂との相溶性、塗膜外観が低下し、塗膜における耐水性が劣る。

40

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

また、ポリエステル樹脂（A）の固形分水酸基価を 100 mg KOH/g 以下とするためには、合成初期の配合により規定することも、最後にモノカルボン酸を反応させることによって水酸基と反応させて調整することも可能である。

【手続補正 9】

50

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

< ポリエステル樹脂 (A) の製造 >

(製造例 1 : ポリエステル樹脂溶液 (a - 1) の製造)

イソフタル酸 371.0 部、セバシン酸 427.1 部、ネオペンチルグリコール 238.2 部、エチレングリコール 89.0 部を 2 L の 4 口フラスコ内に配合し、窒素ガスの存在下、220 で 5 時間反応させた (エステル化反応) 。反応中、生成する水を還流脱水により除去し、KOH 滴定法による酸価の測定及びアセチル化法による水酸基価の測定を行い、固形分酸価が 100 mg KOH / g 、固形分水酸基価が 30 mg KOH / g となったときに反応を止めた。反応液を冷却後、メチルイソブチルケトンで希釈し、不揮発分 70.3 %、酸価 70 mg KOH / g (固形分換算 100 mg KOH / g)、水酸基価 21 mg KOH / g (固形分換算 30 mg KOH / g)、粘度 320 mPa s 、重量平均分子量 1,800 のポリエステル樹脂溶液 (a - 1) を得た。

10

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

(製造例 3 : ポリエステル樹脂溶液 (a - 3) の製造)

イソフタル酸 225.0 部、セバシン酸 366.0 部、ネオペンチルグリコール 205.0 部、エチレングリコール 131.0 部、安息香酸 86.0 部を 2 L の 4 口フラスコ内で配合し、窒素ガスの存在下、220 で 6 時間反応させた (エステル化反応) 。生成する水を還流脱水により除去し、KOH 滴定法による酸価の測定及びアセチル化法による水酸基価の測定を行い、固形分酸価 43 mg KOH / g 、固形分水酸基価 115 mg KOH / g となったときに反応を停止した。その後、170 まで冷却し、無水トリメリット酸を 108.0 重量部加え、2 時間保温し、付加反応を行い固形分酸価が 90 mg KOH / g 、固形分水酸基価が 60 mg KOH / g であるところで反応を止めた。冷却後メチルイソブチルケトンで希釈し、加熱残分 70.0 %、酸価 63 mg KOH / g (固形分換算 90 mg KOH / g)、水酸基価 42 mg KOH / g (固形分換算 60 mg KOH / g)、粘度 345 mPa s 、重量平均分子量 2,060 のポリエステル樹脂溶液 (a - 3) を得た。

20

30

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0083】

(比較製造例 1 ~ 4)

比較製造例としての樹脂溶液の製造に用いた原料の使用量は、表 3 に示した。

比較製造例 1, 2 においては、製造例 3 と同様な工程で合成を行い、KOH 滴定法で固形分酸価 2 mg KOH / g 以下を確認後、無水トリメリット酸を反応させて樹脂溶液 (a - 8) または (a - 9) を得た。

比較製造例 3 においては、製造例 3 と同様な工程で合成を行い、KOH 滴定法で固形分酸価 10 mg KOH / g を確認後、無水トリメリット酸を反応させ、固形分酸価 40 mg KOH / g にして樹脂溶液 (a - 10) を得た。

40

比較製造例 4 においては、製造例 3 と同様な工程で合成を行い、KOH 滴定法で固形分

50

酸価 140 mg KOH / g を確認後、無水トリメリット酸を反応させ、固形分酸価 210 mg KOH / g にして樹脂溶液 (a - 1 1) を得た。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2009/071146
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09D167/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D193/04(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) C09D167/00, C09D5/16, C09D7/12, C09D193/04 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 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010 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 A	JP 11-140376 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 25 May 1999 (25.05.1999), claim 1; paragraphs [0042], [0045], [0051], [0054]; coating material example 19 & US 4774080 A & EP 204456 A1	10 1-9, 11
A	JP 2002-241676 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 28 August 2002 (28.08.2002), entire text & US 2002/0011177 A1 & EP 1138725 A1	1-11
A	JP 54-119534 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 September 1979 (17.09.1979), entire text & US 4270953 A & GB 2018260 A	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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		"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 06 January, 2010 (06.01.10)		Date of mailing of the international search report 19 January, 2010 (19.01.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071146

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-132736 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 20 May 1997 (20.05.1997), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2001-152086 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 05 June 2001 (05.06.2001), entire text (Family: none)	1-11

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2009/071146													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D167/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D193/04(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. C09D167/00, C09D5/16, C09D7/12, C09D193/04															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2010年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2010年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2010年	日本国実用新案登録公報	1996-2010年	日本国登録実用新案公報	1994-2010年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2010年														
日本国実用新案登録公報	1996-2010年														
日本国登録実用新案公報	1994-2010年														
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)															
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 請求項の番号													
X A	JP 11-140376 A (日本ペイント株式会社) 1999.05.25, 請求項1、【0042】、【0045】、【0051】、【0054】、 塗料実施例19 & US 4774080 A & EP 204456 A1	10 1-9, 11													
A	JP 2002-241676 A (日本ペイント株式会社) 2002.08.28, 全文 & US 2002/0011177 A1 & EP 1138725 A1	1-11													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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)	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「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	「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														
「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	「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														
「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)	「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														
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献														
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 06.01.2010		国際調査報告の発送日 19.01.2010													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 山本 英一	4V 4437												
		電話番号 03-3581-1101	内線 3483												

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2009/071146
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 請求項の番号
A	JP 54-119534 A (関西ペイント株式会社) 1979.09.17, 全文 & US 4270953 A & GB 2018260 A	1-11
A	JP 09-132736 A (大日本塗料株式会社) 1997.05.20, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-152086 A (関西ペイント株式会社) 2001.06.05, 全文 (ファミリーなし)	1-11

 フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 松岡 一祥

東京都三鷹市新川六丁目3番1号 独立行政法人海上技術安全研究所内

(72)発明者 村上 睦尚

東京都三鷹市新川六丁目3番1号 独立行政法人海上技術安全研究所内

(72)発明者 山根 健次

東京都三鷹市新川六丁目3番1号 独立行政法人海上技術安全研究所内

(72)発明者 仁井本 順治

広島県大竹市明治新開1番7 中国塗料株式会社内

(72)発明者 葛原 亨

茨城県神栖市砂山5番地1 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 川口 健一

茨城県神栖市砂山5番地1 日立化成工業株式会社内

(72)発明者 小島 靖

茨城県つくば市和台4番8 日立化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4J038 BA23 DD001 GA03 GA06 HA146 KA06 NA05

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。