

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-94494

(P2019-94494A)

(43) 公開日 令和1年6月20日 (2019.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 8/30 (2006.01)	C08F 8/30	4 J 0 3 6
C09D 5/16 (2006.01)	C09D 5/16	4 J 0 3 8
C09D 201/00 (2006.01)	C09D 201/00	4 J 1 0 0
C09D 7/61 (2018.01)	C09D 7/61	
C09D 7/63 (2018.01)	C09D 7/63	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-218655 (P2018-218655)	(71) 出願人	899000068
(22) 出願日	平成30年11月21日 (2018.11.21)		学校法人早稲田大学
(31) 優先権主張番号	PCT/JP2017/042272		東京都新宿区戸塚町1丁目104番地
(32) 優先日	平成29年11月24日 (2017.11.24)	(71) 出願人	000006035
(33) 優先権主張国	世界知的所有権機関 (WO)		三菱ケミカル株式会社
			東京都千代田区丸の内1-1-1
		(74) 代理人	100165179
			弁理士 田▲崎▼ 聡
		(74) 代理人	100152146
			弁理士 伏見 俊介
		(74) 代理人	100140774
			弁理士 大浪 一徳
		(72) 発明者	須賀 健雄
			東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学
			校法人早稲田大学内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体、樹脂組成物、防汚塗料組成物、重合体の製造方法、塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を生成する方法、塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を再生する方法

(57) 【要約】

【課題】 超親水性に起因する防汚性と、耐水性とを兼ね備える塗膜を形成できる重合体、樹脂組成物及び防汚塗料組成物、前記重合体の製造方法、並びに前記重合体を用いた、塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を生成する方法及びカルバメートを安定化する構造を再生する方法の提供。

【解決手段】 水の存在下で CO_2 と反応し、形成されるカルバメートを安定化する構造を有する重合体であって、下記式 (1) を満足する重合体。

CO_2 と反応した後の水中接触角 - CO_2 と反応する前の水中接触角 $10 \dots$ 式 (1)

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水の存在下で CO_2 と反応し、形成されるカルバメートを安定化する構造を有する重合体であって、下記式 (1) を満足する重合体。

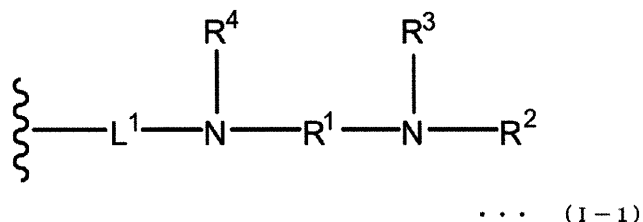
CO_2 と反応した後の水中接触角 - CO_2 と反応する前の水中接触角 10 ...
式 (1)

【請求項 2】

CO_2 と反応し、形成されるカルバメートを安定化する構造が、下記式 (I-1) である請求項 1 に記載の重合体。

【化 1】

10



式中、 L^1 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であり、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のうちの 1 つが水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、他の 2 つが一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に - O - 、あるいは - N - を含む基、フェニレン基、置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。また、 L^1 が置換基を有しないアルキレン基、フェニレン基の場合、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ のうち少なくとも 1 つは置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。

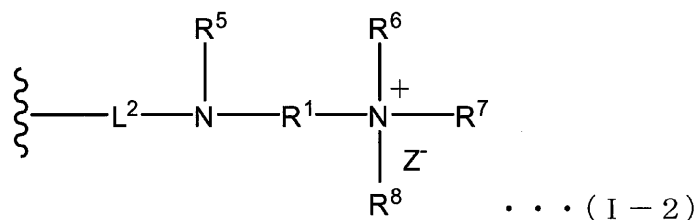
20

【請求項 3】

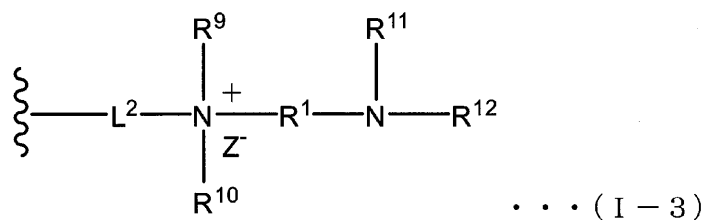
30

CO_2 と反応し、形成されるカルバメートを安定化する構造が、下記式 (I-2) 及び / 又は式 (I-3) である請求項 1 に記載の重合体。

【化 2】



40



式中、 L^2 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若

50

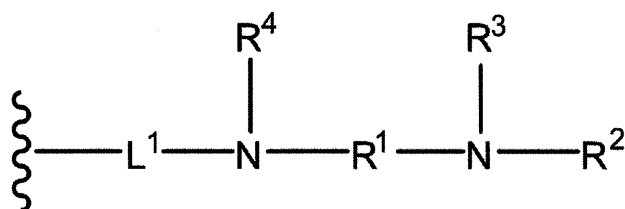
しくはイオン性を示す基である。R¹は、置換基を有してよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であり、R⁵は、水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。R⁶ ~ R⁸はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基であるか、R⁶ ~ R⁸が一体となって置換基を有してよい複素環のいずれかを形成している。R⁹ ~ R¹⁰は置換基を有してよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であるか、L²、R⁹、R¹⁰が一体となって置換基を有してよい複素環のいずれかを形成している。R¹¹ ~ R¹²はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又はR¹¹ ~ R¹²が一体となって置換基を有してよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に - O - 、あるいは - N - を含む基、フェニレン基のいずれかを形成している。Z⁻は対アニオンである。

10

【請求項4】

下記式 (I - 1) で表される構造 (I) を有する重合体。

【化3】



20

... (I-1)

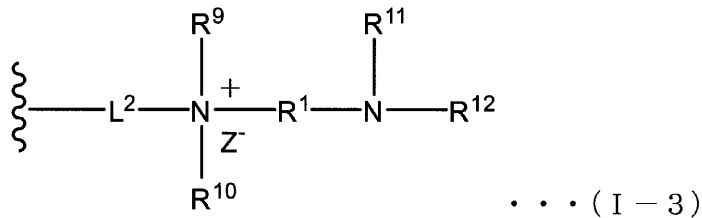
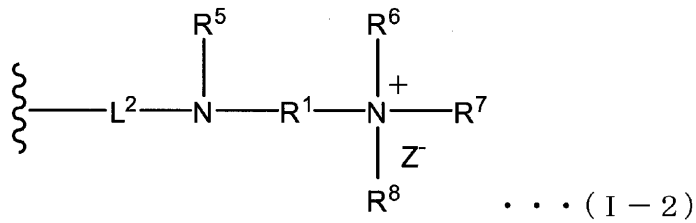
式中、L¹は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有してよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシル基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。R¹は、置換基を有してよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であり、R² ~ R⁴はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又はR² ~ R⁴のうちの1つが水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、他の2つが一体となって置換基を有してよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に - O - 、あるいは - N - を含む基、フェニレン基、置換基を有してよい複素環のいずれかを形成している。また、L¹が置換基を有しないアルキレン基、フェニレン基の場合、R² ~ R⁴のうち少なくとも1つは置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。

30

【請求項5】

下記式 (I - 2) 及び / 又は式 (I - 3) で表される構造 (I) を有する重合体。

【化 4】



10

式中、 L^2 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であり、 R^5 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基であるか、 $R^6 \sim R^8$ が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。 $R^9 \sim R^{10}$ は置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であるか、 L^2 、 R^9 、 R^{10} が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。 $R^{11} \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $R^{11} \sim R^{12}$ が一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基のいずれかを形成している。 Z^- は対アニオンである。

20

30

【請求項 6】

前記式 (I-1) 中、 $R^2 \sim R^4$ のうちの少なくとも 1 つが水素原子である請求項 2 または 4 に記載の重合体。

【請求項 7】

(メタ)アクリル系重合体、又はノボラック系重合体である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の重合体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の重合体を含む樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の樹脂組成物を含む防汚塗料組成物。

40

【請求項 10】

防汚剤をさらに含む請求項 9 に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 11】

前記防汚剤が、亜酸化銅、ピリジントリフェニルボラン、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、4-ブromo-2-(4-クロロフェニル)-5-(トリフルオロメチル)-1H-ピロール-3-カルボニトリル及びメデトミジンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 10 に記載の防汚塗料組成物。

【請求項 12】

前記重合体以外の熱可塑性樹脂をさらに含む請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

50

【請求項 13】

シリコンオイルをさらに含む請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の防汚塗料組成物。

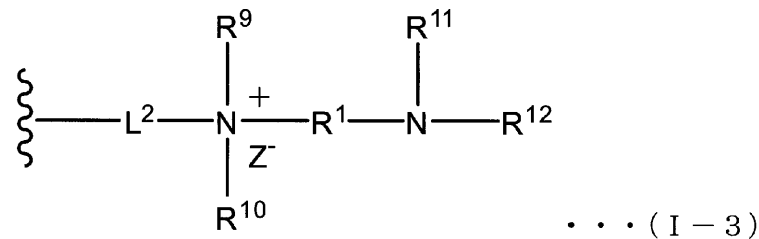
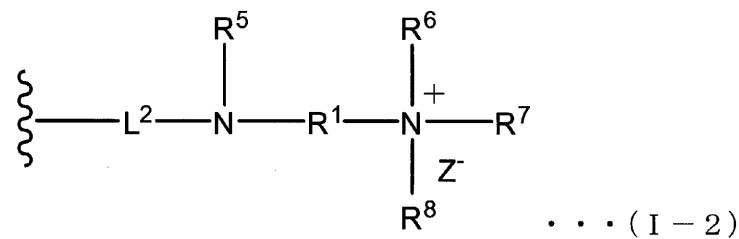
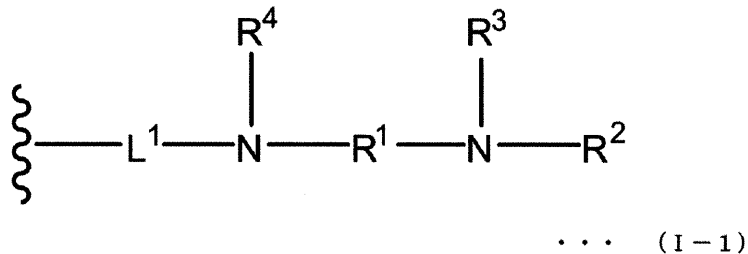
【請求項 14】

下記単量体 (m1) を含む単量体混合物を重合して下記重合体 (A) を得る、重合体の製造方法。

重合体 (A) : 下記式 (I-1) 及び / 又は (I-2) 及び / 又は (I-3) で表される構造 (I) を有する重合体。

単量体 (m1) : 前記構造 (I) を有する単量体。

【化 5】



式中、 L^1 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であり、 $R^2 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $R^2 \sim R^4$ のうちの 1 つが水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、他の 2 つが一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基、置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。また、 L^1 が置換基を有しないアルキレン基、フェニレン基の場合、 $R^2 \sim R^4$ のうち少なくとも 1 つは置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。 L^2 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^5 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基であるか、 $R^6 \sim R^8$ が一体となって置換基を有していてもよい

10

20

30

40

50

複素環のいずれかを形成している。 $R^9 \sim R^{10}$ は置換基を有してよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であるか、 L^2 、 R^9 、 R^{10} が一体となって置換基を有してよい複素環のいずれかを形成している。 $R^{11} \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $R^{11} \sim R^{12}$ が一体となって置換基を有してよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基のいずれかを形成している。 Z^- は対アニオンである。

【請求項15】

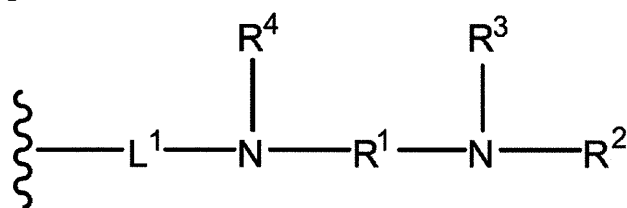
下記重合体(A0)のエポキシ基と下記化合物(1)とを反応させて下記重合体(A)を得る、重合体の製造方法。

重合体(A)：下記式(I-1)及び/又は(I-2)及び/又は(I-3)で表される構造(I)を有する重合体。

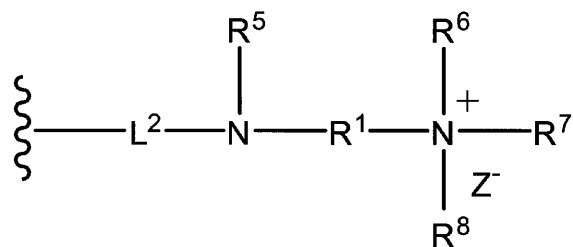
重合体(A0)：エポキシ基を有する重合体。

化合物(1)：エポキシ基と反応可能な化合物。

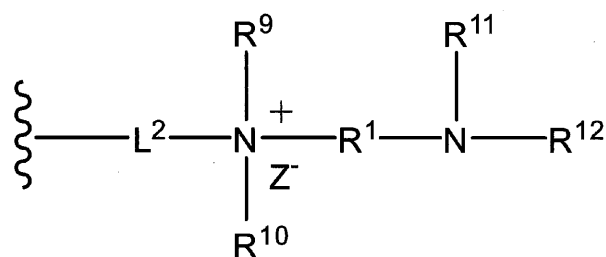
【化6】



... (I-1)



... (I-2)



... (I-3)

式中、 L^1 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有してよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有してよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であり、 $R^2 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $R^2 \sim R^4$ のうちの1つが水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、他の2つが一体となって置換基を有してよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基、置換基を有してよい複素環のいずれかを形成している。また、 L^1 が置換基を有しないアルキレン基、フェニレン基の場合、 $R^2 \sim R^4$ のうち少なくとも1つは置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。 L^2 は置換基を有してい

てもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有してよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^5 は、水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基であるか、 $R^6 \sim R^8$ が一体となって置換基を有してよい複素環のいずれかを形成している。 $R^9 \sim R^{10}$ は置換基を有してよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であるか、 L^2 、 R^9 、 R^{10} が一体となって置換基を有してよい複素環のいずれかを形成している。 $R^{11} \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $R^{11} \sim R^{12}$ が一体となって置換基を有してよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基のいずれかを形成している。 Z^- は対アニオンである。

10

20

30

40

50

【請求項 16】

請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の重合体を含む塗膜の表面に水の存在下で CO_2 を接触させ、カルバメートを安定化する構造を生成する方法。

【請求項 17】

請求項 16 に記載の方法によって塗膜の表面に生成したカルバメートを安定化する構造が除去された際に、前記塗膜の表面に水の存在下で CO_2 を接触させ、カルバメートを安定化する構造を再生する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重合体、樹脂組成物、防汚塗料組成物、重合体の製造方法、塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を生成する方法、塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を再生する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

海洋構造物や船舶には、海水と接する部分の腐食や航行速度低下の原因となる海中生物の付着防止を目的として、防汚塗料を塗装することが知られている。防汚塗料としては、皮膜形成性の樹脂と防汚剤とを含むものが一般的である。

一方、基材の表面に超親水性を付与することで、防汚効果が得られることが知られている。

【0003】

特許文献 1 には、非架橋ビニルモノマーから誘導される構成単位と、特定の一般式で表される、第 4 級アンモニウム塩構造又はベタイン型構造を有する構成単位とを含む重合体を有効成分として含有する抗菌性組成物が記載されている。この抗菌性組成物を用いて漁網等の表面を処理することで、水中でのアオノリ等の汚染物の付着を抑制できることが報告されている。

【0004】

非特許文献 1 には、ポリ(ホスホベタイン)、ポリ(スルホベタイン)等の両性イオン性ポリマー鎖を Si 基板表面から成長させて形成したポリマーブラシが、種々の海中生物の付着を阻害し、優れた防汚特性を示すことが報告されている。このポリマーブラシは、Si 基板上での表面開始原子移動ラジカル重合 (Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization) により形成されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 4 - 3 4 2 5 0 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 7 7 4 3 1 号公報

【非特許文献】

【0 0 0 6】

【非特許文献 1】檜垣、他 5 名、“両性イオン性ポリマーブラシによる海中生物の付着の多目的な阻害 (Versatile inhibition of marine organism settlement by zwitterionic polymer brushes) ”、ポリマー・ジャーナル (Polymer Journal)、2 0 1 5 年、4 7、p 8 1 1 - 8 1 8

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

特許文献 1 の重合体は、第 4 級アンモニウム塩構造又はベタイン型構造を有しており親水性が高い。そのため、この重合体の塗膜も親水性が高く、耐水性が低い。例えば海水中で塗膜の崩れや剥離が生じやすい。

非特許文献 1 のポリマーブラシは、末端が基板に結合しているため、基板からの剥離は生じにくいと考えられる。しかし、このポリマーブラシは、製造しにくく、また大面積の基材への適用が困難である。

なお、特許文献 2 では、両性イオン性ポリマーを塗装によって塗膜とすることについて検討されていない。かかる塗膜は、両性イオン性ポリマーの親水性の高さから、特許文献 1 の重合体の塗膜と同様、耐水性が低いと考えられる。

20

【0 0 0 8】

本発明の目的は、超親水性に起因する防汚性と、耐水性とを兼ね備える塗膜を形成できる重合体、樹脂組成物及び防汚塗料組成物、前記重合体の製造方法、並びに前記重合体を用いた、塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を生成する方法及び塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を再生する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 9】

本発明は、以下の態様を有する。

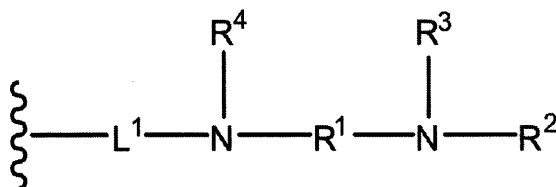
[1] 水の存在下で CO_2 と反応し、形成されるカルバメートを安定化する構造を有する重合体であって、下記式 (1) を満足する重合体。

30

CO_2 と反応した後の水中接触角 - CO_2 と反応する前の水中接触角 1 0 . . . 式 (1)

[2] CO_2 と反応し、形成されるカルバメートを安定化する構造が、下記式 (I - 1) である [1] に記載の重合体。

【化 1】



40

. . . (I - 1)

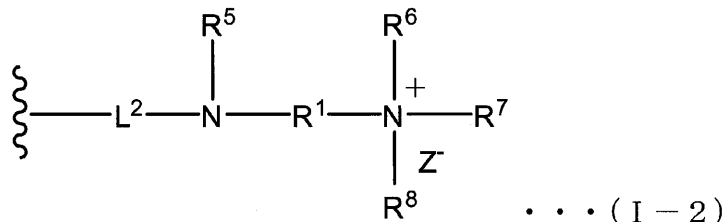
式中、 L^1 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であり、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であ

50

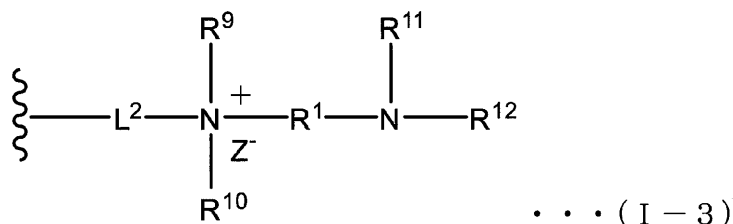
るか、又は $R^2 \sim R^4$ のうちの 1 つが水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、他の 2 つが一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基、置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。また、 L^1 が置換基を有しないアルキレン基、フェニレン基の場合、 $R^2 \sim R^4$ のうち少なくとも 1 つは置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。

[3] CO_2 と反応し、形成されるカルバメートを安定化する構造が、下記式 (I - 2) 及び / 又は式 (I - 3) である [1] に記載の重合体。

【化 2】



10



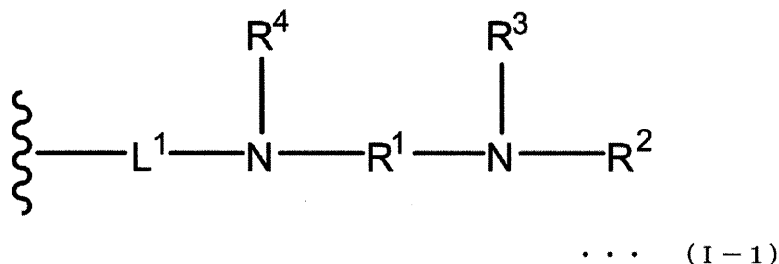
20

式中、 L^2 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であり、 R^5 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基であるか、 $R^6 \sim R^8$ が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。 $R^9 \sim R^{10}$ は置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であるか、 L^2 、 R^9 、 R^{10} が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。 $R^{11} \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $R^{11} \sim R^{12}$ が一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基のいずれかを形成している。 Z^- は対アニオンである。

30

[4] 下記式 (I - 1) で表される構造 (I) を有する重合体。

【化 3】



40

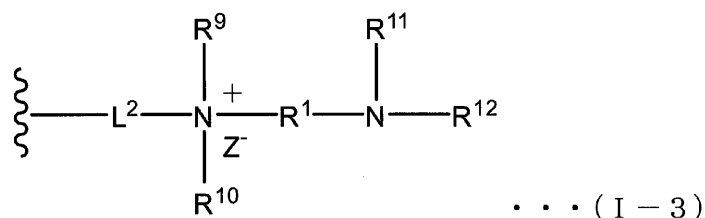
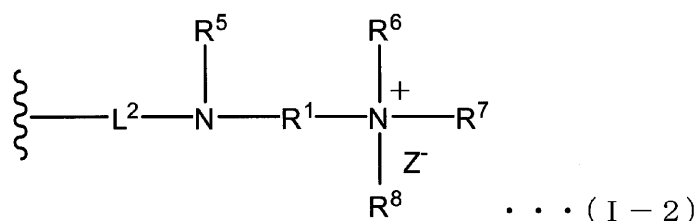
式中、 L^1 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、

50

アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。R¹は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であり、R² ~ R⁴はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又はR² ~ R⁴のうちの1つが水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、他の2つが一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に - O - 、あるいは - N - を含む基、フェニレン基、置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。また、L¹が置換基を有しないアルキレン基、フェニレン基の場合、R² ~ R⁴のうち少なくとも1つは置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。

〔5〕 下記式 (I - 2) 及び / 又は式 (I - 3) で表される構造 (I) を有する重合体。

【化 4】



式中、L²は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。R¹は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であり、R⁵は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。R⁶ ~ R⁸はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基であるか、R⁶ ~ R⁸が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。R⁹ ~ R¹⁰は置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であるか、L²、R⁹、R¹⁰が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。R¹¹ ~ R¹²はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又はR¹¹ ~ R¹²が一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に - O - 、あるいは - N - を含む基、フェニレン基のいずれかを形成している。Z⁻は対アニオンである。

〔6〕 前記式 (I - 1) 中、R² ~ R⁴のうちの少なくとも1つが水素原子である〔2〕または〔4〕に記載の重合体。

〔7〕 (メタ)アクリル系重合体、又はノボラック系重合体である〔1〕 ~ 〔6〕のいずれかに記載の重合体。

〔8〕 〔1〕 ~ 〔7〕のいずれかに記載の重合体を含む樹脂組成物。

〔9〕 〔8〕に記載の樹脂組成物を含む防汚塗料組成物。

〔10〕 防汚剤をさらに含む〔9〕に記載の防汚塗料組成物。

〔11〕 前記防汚剤が、亜酸化銅、ピリジントリフェニルボラン、4, 5 - ジクロロ

10

20

30

40

50

- 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、4 - ブロモ - 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 - カルボニトリル及びメデトミジンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、[1 0] に記載の防汚塗料組成物。

[1 2] 前記重合体以外の熱可塑性樹脂をさらに含む [9] ~ [1 1] のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

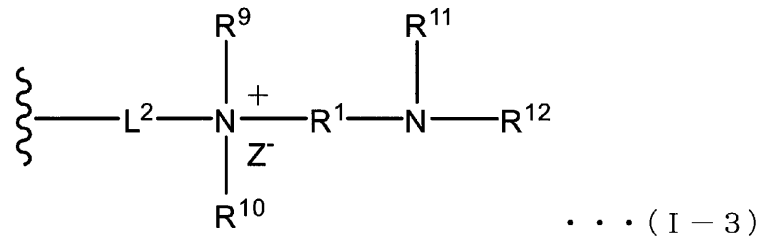
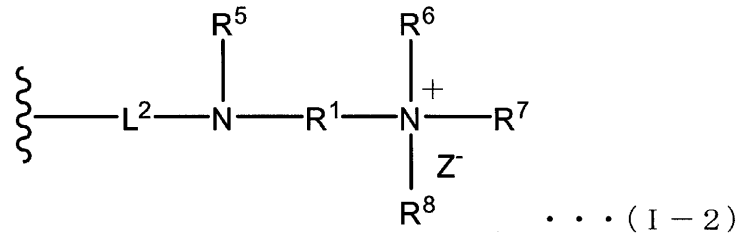
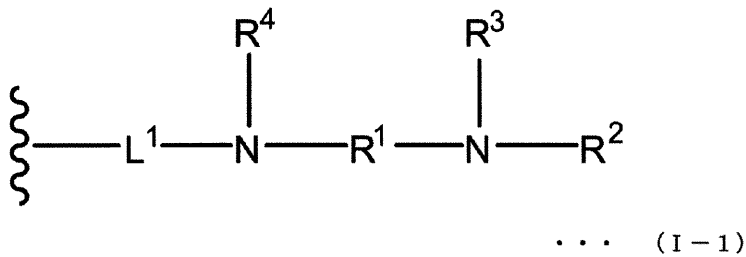
[1 3] シリコンオイルをさらに含む [9] ~ [1 2] のいずれかに記載の防汚塗料組成物。

[1 4] 下記単量体 (m 1) を含む単量体混合物を重合して下記重合体 (A) を得る、重合体の製造方法。

重合体 (A) : 下記式 (I - 1)、及び / 又は、(I - 2)、及び / 又は (I - 3) で表される構造 (I) を有する重合体。

単量体 (m 1) : 前記構造 (I) を有する単量体。

【化 5】



式中、 L^1 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であり、 $R^2 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $R^2 \sim R^4$ のうちの 1 つが水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、他の 2 つが一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に - O - 、あるいは - N - を含む基、フェニレン基、置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。また、 L^1 が置換基を有しないアルキレン基、フェニレン基の場合、 $R^2 \sim R^4$ のうち少なくとも 1 つは置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。 L^2 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、

エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。
 R^5 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。
 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基であるか、 $R^6 \sim R^8$ が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。
 $R^9 \sim R^{10}$ は置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であるか、 L^2 、 R^9 、 R^{10} が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。
 $R^{11} \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $R^{11} \sim R^{12}$ が一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基のいずれかを形成している。
 Z^- は対アニオンである。

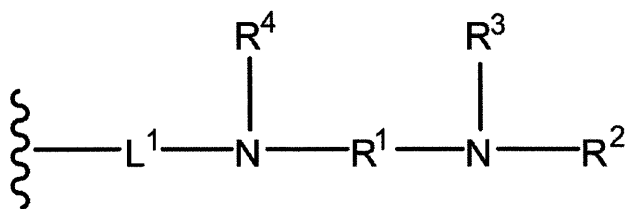
[15] 下記重合体 (A0) のエポキシ基と下記化合物 (1) とを反応させて下記重合体 (A) を得る、重合体の製造方法。

重合体 (A) : 下記式 (I-1) 及び / 又は、(I-2) 及び / 又は (I-3) で表される構造 (I) を有する重合体。

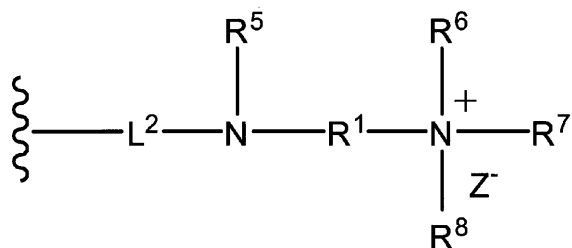
重合体 (A0) : エポキシ基を有する重合体。

化合物 (1) : エポキシ基と反応可能な化合物。

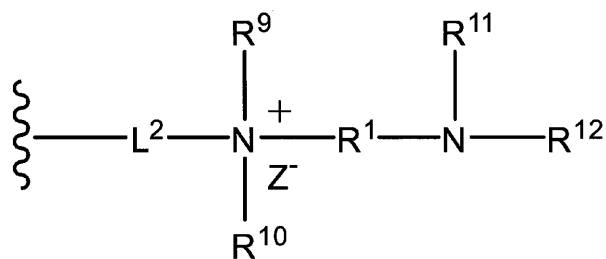
【化 6】



... (I-1)



... (I-2)



... (I-3)

式中、 L^1 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。
 R^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であり、 $R^2 \sim R^4$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $R^2 \sim R^4$ のうちの 1 つが水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、他の 2 つが一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基

、置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。また、 L^1 が置換基を有しないアルキレン基、フェニレン基の場合、 $R^2 \sim R^4$ のうち少なくとも1つは置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。 L^2 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシル基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^5 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基であるか、 $R^6 \sim R^8$ が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。 $R^9 \sim R^{10}$ は置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であるか、 L^2 、 R^9 、 R^{10} が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。 $R^{11} \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $R^{11} \sim R^{12}$ が一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基のいずれかを形成している。 Z^- は対アニオンである。

10

〔16〕〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の重合体を含む塗膜の表面に水の存在下で CO_2 を接触させ、カルバメートを安定化する構造を生成する方法。

〔17〕〔16〕に記載の方法によって塗膜の表面に生成したカルバメートを安定化する構造が除去された際に、前記塗膜の表面に水の存在下で CO_2 を接触させ、カルバメートを安定化する構造を再生する方法。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、超親水性に起因する防汚性と、耐水性とを兼ね備える塗膜を形成できる重合体、樹脂組成物及び防汚塗料組成物、前記重合体の製造方法、並びに前記重合体を用いた、塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を生成する方法及び塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を再生する方法を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

30

以下の用語の定義は、本明細書及び特許請求の範囲にわたって適用される。

「(メタ)アクリル系重合体」は、構成単位の少なくとも一部が(メタ)アクリル系単量体由来の構成単位である重合体を意味する。(メタ)アクリル系重合体は、(メタ)アクリル系単量体以外の単量体(例えばスチレン等のビニル系単量体)由来の構成単位をさらに有していてもよい。

「構成単位」とは、単量体が重合することによって形成された単量体に由来する構成単位、又は重合体を処理することによって構成単位の一部が別の構造に変換された構成単位を意味する。

「単量体」は、重合性を有する化合物(重合性単量体)を意味する。

「重合体」は、単一重合体と共重合体の双方を含むことを意味する。

40

「(メタ)アクリル系単量体」は、(メタ)アクリロイル基を有する単量体を意味する。

「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基とメタクリロイル基の総称である。「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの総称である。「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸とメタクリル酸の総称である。「(メタ)アクリロニトリル」は、アクリロニトリルとメタクリロニトリルの総称である。「(メタ)アクリルアミド」は、アクリルアミドとメタクリルアミドの総称である。

【0012】

〔重合体〕

本発明の第一の態様は、水の存在下で形成されるカルバメートを安定化する構造を有す

50

る重合体であって、下記式(1)を満足する重合体である。

CO_2 と反応した後の水中接触角 - CO_2 と反応する前の水中接触角 $10 \cdots$ 式(1)

【0013】

本発明の重合体は、例えば、下記に説明する構造(I)を有する単量体が重合されたものが挙げられる。例えば、構造(I)を有する重合体を含む塗膜の表面で、水の存在下で CO_2 が反応すると、塗膜の表面で構造(I)が、形成されるカルバメートを安定化する構造を生成する。カルバメートとは、 NCOO -の構造を示す。

カルバメートを安定化する方法の一つとして、構成単位中にカチオンとアニオンの両方を有する構造である両性イオンが生成されることが挙げられる。例えば、水の存在下で CO_2 と反応し、両性イオンを生成する構造として、以下に説明する(I-1)及び/又は(I-2)及び/または(I-3)等が挙げられる。両性イオンは、構成単位中だけでなく、主鎖末端、主鎖間、側鎖間に生成されてもよく、いずれに限定されるものではない。

両性イオン構造が生成されることで、塗膜表面の親水性が高まり、水との界面張力が低下し、濡れ性が高まる。また、両性イオン構造が生成されることで、より高い親水性が発現する。

【0014】

本発明の塗膜表層が親水化し防汚性を発現する為に、重合体(A)を含む塗膜の表面に水の存在下で CO_2 を反応させ形成されるカルバメートを安定化する構造を生成する。塗膜の表面に水の存在下で CO_2 と反応した後の水中接触角が、重合体を含む塗膜の表面に水の存在下で CO_2 と反応する前の水中接触角よりも大きいことが好ましい。

具体的には、 CO_2 と反応した後の水中接触角が、 CO_2 と反応する前の水中接触角よりも10度以上高いことが好ましく、 CO_2 と反応した後の水中接触角は、140度以上がより好ましく、150度以上が更に好ましく、160度以上が更に好ましく、165度以上が特に好ましい。

CO_2 と反応した後の水中接触角が、 CO_2 と反応する前の水中接触角よりも10度以上高いことによって、初期の耐水性が良好であり、耐水性と防汚性との両立が可能である。

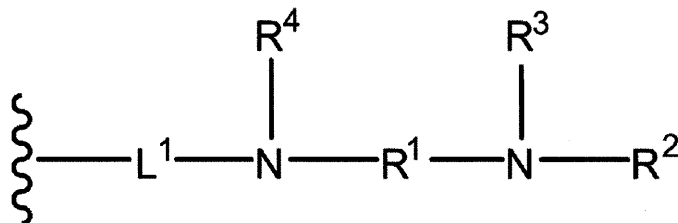
CO_2 と反応した後の水中接触角が、140度より高いことによって防汚性が向上し、更に160度より高いことによって、更なる防汚性能向上が期待される。

尚、水中接触角とは、水中での塗膜表面と空気の接触角である。

【0015】

本発明の第二の態様は、 CO_2 と反応し、形成されるカルバメートを安定化する構造が、下記式(I-1)である重合体である。

【化7】



\cdots (I-1)

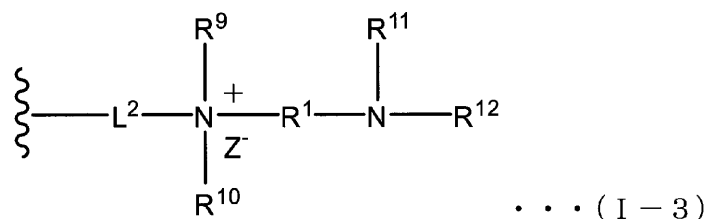
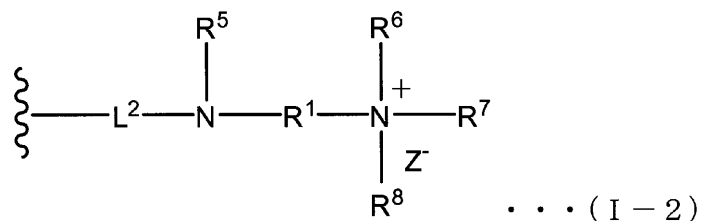
式中、 L^1 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に-O-若しくは-S-を含む基であり、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であ

るか、又は $R^2 \sim R^4$ のうちの 1 つが水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、他の 2 つが一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基、置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。また、 L^1 が置換基を有しないアルキレン基、フェニレン基の場合、 $R^2 \sim R^4$ のうち少なくとも 1 つは置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。

【0016】

本発明の第三の態様は、 CO_2 と反応しカルバメートを安定化する構造が、下記式 (I-2) 及び / 又は (I-3) である重合体である。

【化 8】

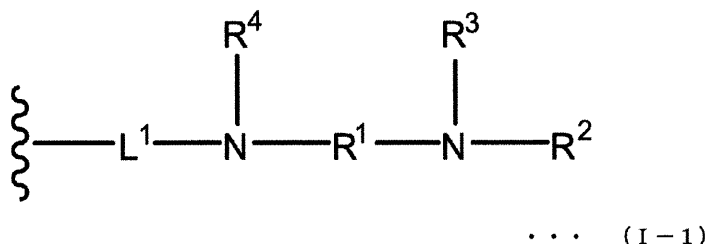


式中、 L^2 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシル基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であり、 R^5 は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。 $R^6 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基であるか、 $R^6 \sim R^8$ が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。 $R^9 \sim R^{10}$ は置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基であるか、 L^2 、 R^9 、 R^{10} が一体となって置換基を有していてもよい複素環のいずれかを形成している。 $R^{11} \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は $R^{11} \sim R^{12}$ が一体となって置換基を有していてもよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 、あるいは $-N-$ を含む基、フェニレン基のいずれかを形成している。 Z^- は対アニオンである。

【0017】

本発明の第四の態様は、下記式 (I-1) で表される構造式 (I) を有する重合体である。

【化 9】



式中、 L^1 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状で

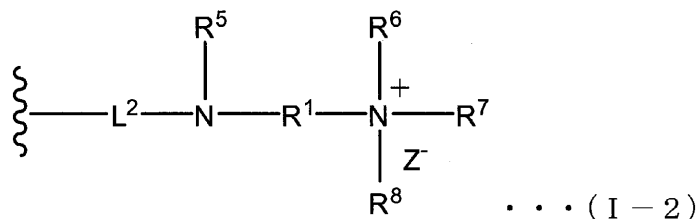
も分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有してよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシル基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。R¹は、置換基を有してよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であり、R² ~ R⁴ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は R² ~ R⁴ のうちの1つが水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であり、他の2つが一体となって置換基を有してよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に - O - 、あるいは - N - を含む基、フェニレン基、置換基を有してよい複素環のいずれかを形成している。また、L¹ が置換基を有しないアルキレン基、フェニレン基の場合、R² ~ R⁴ のうち少なくとも1つは置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。

10

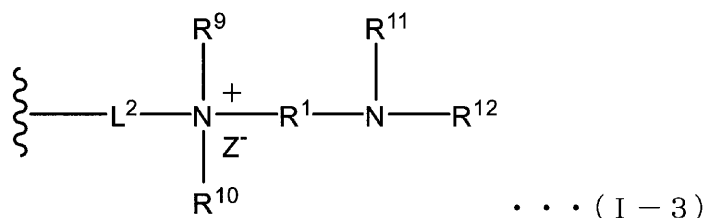
【0018】

本発明の第五の態様は、下記式 (I-2) 及び / 又は式 (I-3) で表される構造式 (I) を有する重合体である。

【化10】



20



式中、L² は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有してよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシル基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。R¹ は、置換基を有してよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であり、R⁵ は、水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基である。R⁶ ~ R⁸ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基、又はフェニル基であるか、R⁶ ~ R⁸ が一体となって置換基を有してよい複素環のいずれかを形成している。R⁹ ~ R¹⁰ は置換基を有してよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基であるか、L²、R⁹、R¹⁰ が一体となって置換基を有してよい複素環のいずれかを形成している。R¹¹ ~ R¹² はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基であるか、又は R¹¹ ~ R¹² が一体となって置換基を有してよいアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に - O - 、あるいは - N - を含む基、フェニレン基のいずれかを形成している。Z⁻ は対アニオンである。

30

40

【0019】

L¹、L² としては、炭素数 1 ~ 10 であることが好ましい。

【0020】

R¹ としては、(CR¹³R¹⁴)_n が好ましい。ここで、R¹³ 及び R¹⁴ はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を有してよいアルキル基であり、n は 1 ~ 10 の整数が好ましい。n が 2 以上である場合、n 個の R¹¹、n 個の R¹² はそれぞれ同一でも異

50

なってもよい。

【0021】

R^{13} 及び R^{14} のアルキル基の炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましい。アルキル基が有していてもよい置換基としては、前記のアルキレン基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

$(CR^{13}R^{14})_n$ としては、 R^{13} 及び R^{14} の両方が水素原子であるもの、つまり $(CH_2)_n$ が好ましい。

【0022】

n は、1 ~ 10 の整数が好ましく、2 又は 3 が特に好ましい。構造 (I) に水の存在下で CO_2 が反応すると、構造 (I) が両性イオン構造又はジカチオン構造になる反応が生じる。 n が 2 又は 3 であると、構造 (I) から生成する、両性イオン構造とジカチオン構造との合計に対する両性イオン構造の比率が高くなる傾向がある。両性イオン構造の比率が高い方が、親水性が高く、防汚性が優れる。上記反応については後で詳しく説明する。

10

【0023】

$R^2 \sim R^4$ のアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキル基の炭素数は、1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2 - エチルヘキシル基等が挙げられる。

アルコキシ基は、直鎖状でも分岐状でもよい。アルコキシ基の炭素数は、1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましい。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基等が挙げられる。

20

$R^2 \sim R^4$ のアルキル基、アルコキシ基、フェニル基が有していてもよい置換基としては、例えばアルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン原子、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基からなる群から選択される基又は原子等が挙げられる。

置換基のうち、アルキル基、アルコキシ基としては、前記と同様のものが挙げられる。アリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アルコシカルボニル基におけるアルコキシ基は前記と同様である。アルコシカルボニル基としては、例えば、メトシカルボニル基等が挙げられる。アミド基としては、例えばカルバモイル基 ($-CONH_2$)、N - メチルカルバモイル基 ($-CONHCH_3$)、N, N - ジメチルカルバモイル基 (ジメチルアミド基: $-CON(CH_3)_2$) 等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子等が挙げられる。親水性若しくはイオン性を示す基としては、例えば、カルボキシ基のアルカリ塩又はスルホキシ基のアルカリ塩、ポリエチレンオキシド基、ポリプロピレンオキシド基等のポリ (アルキレンオキシド) 基及び四級アンモニウム塩基等のカチオン性置換基が挙げられる。

30

【0024】

$R^2 \sim R^4$ のうちの 2 つは一体となってアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ を含む基、フェニレン基のいずれかを形成していてもよい。これらの基はそれぞれ置換基を有していてもよい。置換基としては、前記のアルキレン基、アルコキシ基、フェニル基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

40

R^2 又は R^3 と R^4 とが一体となって形成するアルキレン基、アルキレン基の炭素原子間に $-O-$ を含む基はそれぞれ R^1 と同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。

R^2 と R^3 とが一体となってアルキレン基を形成している場合、このアルキレン基としては、例えば、 $(CR^{15}R^{16})_m$ が挙げられる。ここで、 R^{15} 及び R^{16} はそれぞれ独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基であり、 m は 2 ~ 10 の整数が好ましい。 m 個の R^{15} 、 m 個の R^{16} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

R^{15} 及び R^{16} のアルキル基としては、 R^{13} 及び R^{14} のアルキル基と同様のものが挙げられる。

m は、2 ~ 10 の整数が好ましく、2 ~ 6 の整数が特に好ましい。

50

【 0 0 2 5 】

式 (I - 2)、(I - 3) 中、 $R^5 \sim R^{12}$ の置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基はそれぞれ、 $R^2 \sim R^4$ における置換基を有してよいアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基と同様である。

Z^- としては、例えば Br^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 等が挙げられる。これらのうち、親水性付与、抗菌性の点では、 Br^- 、 I^- が好ましい。

【 0 0 2 6 】

式 (I - 1) においては、 $R^2 \sim R^4$ のうち、少なくとも 1 つが水素原子であることが好ましい。式 (I - 2)、(I - 3) においては、 R^5 、 R^{11} 、 R^{12} のうち、少なくとも 1 つが、水素原子であることが好ましい。構造 (I) 中の窒素原子に水素原子が結合していることで、構造 (I) が両性イオン構造となる反応が進みやすい。

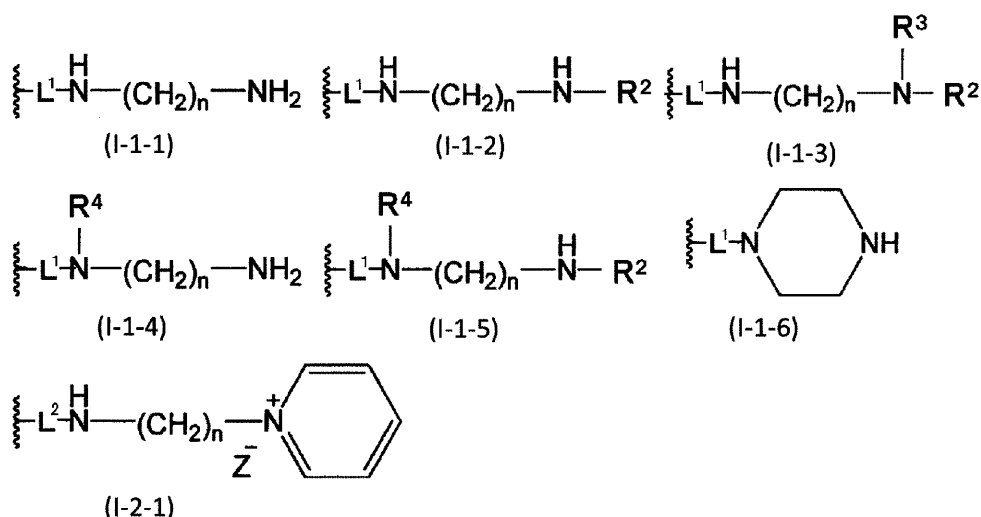
10

【 0 0 2 7 】

構造 (I) の好ましい例として、カルバメートを安定化する構造となる反応が進みやすい点で、下記式 (I - 1 - 1) ~ (I - 1 - 6)、(I - 2 - 1) の構造が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

【 化 1 1 】



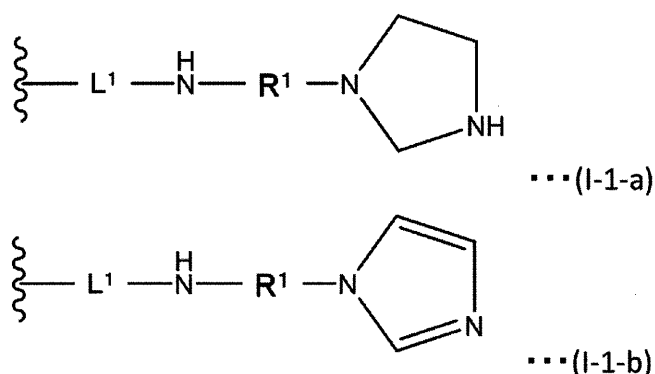
20

30

【 0 0 2 9 】

構造 (I - 1) の例として、更に、下記式 (I - 1 - a)、(I - 1 - b) の構造が挙げられる。

【 化 1 2 】



40

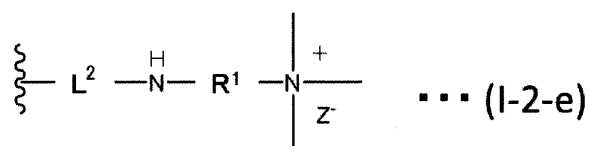
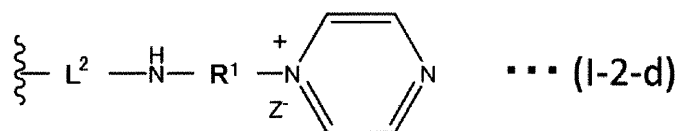
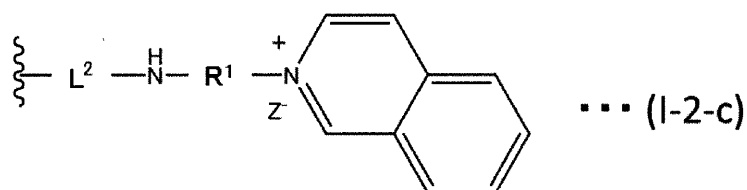
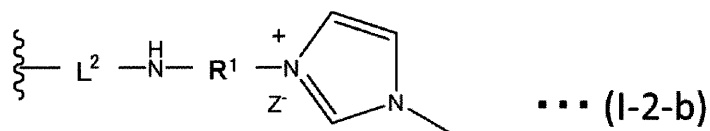
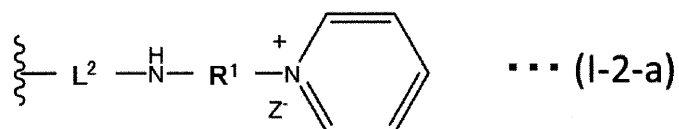
式中、 L^1 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有してよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有してよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基である。

50

【 0 0 3 0 】

構造 (I - 2) の好ましい例として、更に、下記式 (I - 2 - a) ~ (I - 2 - e) の構造が挙げられる。

【 化 1 3 】



10

20

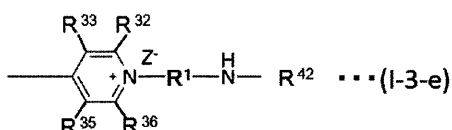
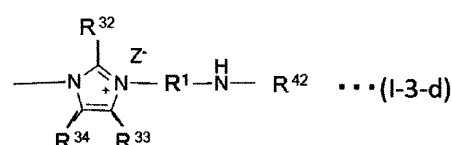
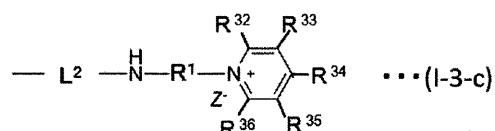
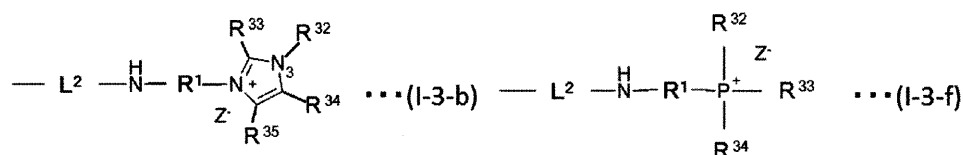
30

L^2 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有していてもよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に - O - 若しくは - S - を含む基である。

40

【 0 0 3 1 】

構造 (I - 3) の例として、更に、下記式 (I - 3 - a) ~ (I - 3 - f) の構造が挙げられる。

$$\begin{array}{c} \text{---} \text{L}^2 \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{R}^1 \text{---} \text{NH}_2 \\ \quad \quad \quad \text{Z} \end{array} \quad \cdots (1-3-a)$$


式中、 L^1 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有してよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。 R^1 は、置換基を有してよいアルキレン基、又はアルキレン基の炭素原子間に $-O-$ 若しくは $-S-$ を含む基である。 L^2 は置換基を有していてもよいアルキレン基、フェニレン基であり、直鎖状でも分岐状でもよい。アルキレン基、フェニレン基が有してよい置換基は、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、アミド基、ハロゲン、アリル基、エポキシ基、アルコキシ基、シロキシ基、又は親水性若しくはイオン性を示す基である。

(I - 3 - b) において、 $R^{3\ 2}$ はアルキル基、 $R^{3\ 3} \sim R^{3\ 5}$ は、水素原子又はアルキル基である。(I - 3 - c) において、 $R^{3\ 2} \sim R^{3\ 5}$ は水素原子又はアルキル基である。(I - 3 - d) において、 $R^{3\ 2} \sim R^{3\ 4}$ は水素原子又はフェニル基であり、 $R^{4\ 2}$ は、水素原子又はアルキル基である。(I - 3 - e) において、 $R^{3\ 2} \sim R^{3\ 6}$ は水素原子又はフェニル基であり、 $R^{4\ 2}$ は、水素原子又はアルキル基である。(I - 3 - f) において、 $R^{3\ 2} \sim R^{3\ 4}$ は、アルキル基又はフェニル基である。 n 、 Z は前記と同じである。

重合体（Ａ）が有する構造（Ｉ）は１種でもよく２種以上でもよい。例えば式（Ｉ－１）及び／又は式（Ｉ－２）及び／又は式（Ｉ－３）の構造のいずれを有していてもよい。重合体（Ａ）が有する構造（Ｉ）は、ある態様として式（Ｉ－１）の構造であり、別の態様として式（Ｉ－２）の構造であり、さらに別の態様として（Ｉ－３）の構造である。

構造 (I) は、重合体 (A) の構成単位に含まれてもよく、主鎖末端に含まれてもよく、主鎖間に含まれてもよく、いずれに含まれてもよい。

防汚性の点では、構造 (I) が少なくとも構成単位に含まれることが好ましい。すなわち、重合体 (A) は、構造 (I) を有する構成単位 (以下、「構成単位 (u1)」ともいう。) を有する重合体であることが好ましい。

【0034】

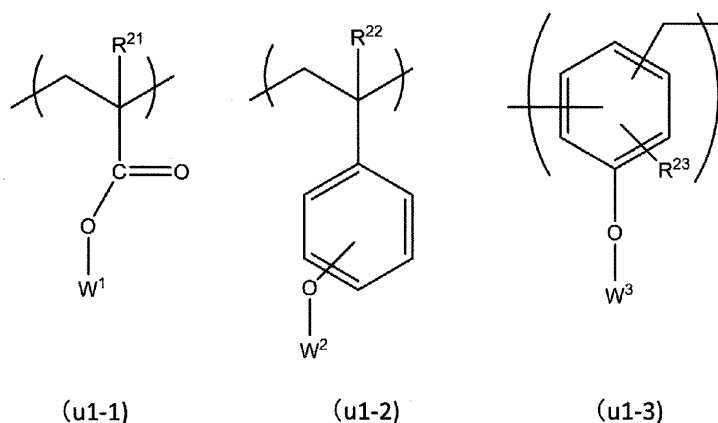
構成単位 (u1) としては、構造 (I) を有していればよく、構造 (I) 以外の部分の構造は特に限定されない。構造 (I) 以外の部分の構造としては、公知の各種の樹脂 (重合体) が有する構成単位のなかから適宜選択できる。このような樹脂の例としては、(メタ)アクリル系重合体、スチレン系重合体等のビニル系重合体、ノボラック系重合体、アクリルアミド系重合体、ポリブタジエン系重合体、セルロース系重合体等が挙げられる。

【0035】

構成単位 (u1) の具体例として、下記式 (u1-1) ~ (u1-3) の構成単位が挙げられる。これらのうち、重合体の溶剤溶解性、また塗膜の耐久性の点で、式 (u1-1) の構成単位が好ましい。

【0036】

【化15】



式中、 $R^{21} \sim R^{23}$ はそれぞれ水素原子又はメチル基であり、 $W^1 \sim W^3$ はそれぞれ前記構造 (I) である。

【0037】

構成単位 (u1) は、特に限定されないが、構造 (I) を有する単量体 (m1) が重合することによって形成された構成単位であってもよく、重合体中のエポキシ基、イソシアネート基等の官能基を有する構成単位が前記構造 (I) に変換されることによって形成された構成単位であってもよい。エポキシ基を構造 (I) に変換する方法については、後述する製造方法 () で詳しく説明する。イソシアネート基を構造 (I) に変換する方法については、例えば、イソシアネート基を有する重合体に、例えばジエチレンアミン等のトリアミン化合物や 2 - (2 - アミノエチルアミノ) エタノール等のジアミン骨格を有するアルコールを反応させることが挙げられる。

構造 (I) を有する単量体 (m1) としては、例えば (メタ)アクリル酸グリシジル、-エチルアクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 3,4 - エポキシブチル等のエポキシ基含有ビニル単量体とジアミン化合物 (例えば後述する化合物 (1)) との反応によって得られる単量体等が挙げられる。

【0038】

重合体 (A) における構成単位 (u1) の含有量は、全構成単位の合計 (100 質量%) に対し、1 質量% 以上が好ましく、15 質量% 以上が更に好ましく、30 質量% 以上がより好ましい。上限は特に限定されず、100 質量% であってもよい。

構成単位 (u1) の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、形成される塗膜の表面が海水中等で超親水性に変化し、優れた防汚性を発現できる。

重合体 (A) 中の構成単位 (u1) の含有量 (質量%) は、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、核磁気共鳴スペクトル法等の公知の方法により測定できる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

重合体 (A) は、構成単位 (u 1) に加えて、構成単位 (u 1) 以外の他の構成単位 (以下、「構成単位 (u 2) 」ともいう。) をさらに有していてもよい。

構成単位 (u 2) としては、構造 (I) を有しない構成単位であれば特に限定されず、前述したような公知の各種の樹脂が有する構成単位のなかから適宜選択できる。

例えば重合体 (A) が (メタ) アクリル系重合体等のビニル系重合体の場合、構成単位 (u 2) としては、下記単量体 (m 2) 由来の構成単位が挙げられる。単量体 (m 2) 由来の構成単位は、単量体 (m 2) のエチレン性不飽和結合 (重合性炭素 - 炭素二重結合) が開裂して単結合となった構造を有する。

単量体 (m 2) : エチレン性不飽和結合を有し、構造 (I) を有しないビニル単量体。

10

【 0 0 4 0 】

単量体 (m 2) としては、例えば以下のものが挙げられる。

置換又は未置換のアルキル (メタ) アクリレート [例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、 n - プロピル (メタ) アクリレート、 i - プロピル (メタ) アクリレート、 n - ブチル (メタ) アクリレート、 i - ブチル (メタ) アクリレート、 t - ブチル (メタ) アクリレート、 2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、ベヘニル (メタ) アクリレート、 1 - メチル - 2 - メトキシエチル (メタ) アクリレート、 3 - メトキシブチル (メタ) アクリレート、 3 - メチル - 3 - メトキシブチル (メタ) アクリレート]、置換又は未置換のアラルキル (メタ) アクリレート [例えば、ベンジル (メタ) アクリレート、 m - メトキシフェニルエチル (メタ) アクリレート、 p - メトキシフェニルエチル (メタ) アクリレート]、置換又は未置換のアリール (メタ) アクリレート [例えば、フェニル (メタ) アクリレート、 m - メトキシフェニル (メタ) アクリレート、 p - メトキシフェニル (メタ) アクリレート、 o - メトキシフェニルエチル (メタ) アクリレート]、脂環式 (メタ) アクリレート [例えば、イソボルニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート]、トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロオクチル (メタ) アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル (メタ) アクリレート等の疎水基含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体； 2 - メトキシエチル (メタ) アクリレート、 2 - エトキシエチル (メタ) アクリレート、 2 - ブトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、 2 - (2 - エチルヘキサオキシ) エチル (メタ) アクリレート等のオキシエチレン基含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体；

20

30

2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、 4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート等の水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル単量体；メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、メトキシポリプロピレングリコールアリルエーテル、ブトキシポリエチレングリコールアリルエーテル、ブトキシポリプロピレングリコールアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコールアリルエーテル、ブトキシポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコールアリルエーテル等の末端アルコキシアリル化ポリエーテル単量体； (メタ) アクリル酸グリシジル、 - エチルアクリル酸グリシジル、 (メタ) アクリル酸 3, 4 - エポキシブチル等のエポキシ基含有ビニル単量体；ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、 (メタ) アクリルアミド等の第一級又は第二級アミノ基含有ビニル単量体；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、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノブチル (メタ) アクリレート、ジブチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド等の第三級アミノ基含有ビニル単量体；ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルカルバゾール等の複素環系塩基性単量体；トリメチルシリル (メタ) アクリレート、トリエチルシリル (メタ) アクリレート、トリ - n - プロピルシリル (メタ) アクリレ

40

50

ト、トリ - n - ブチルシリル (メタ) アクリレート、トリ - n - アミルシリル (メタ) アクリレート、トリ - n - ヘキシルシリル (メタ) アクリレート、トリ - n - オクチルシリル (メタ) アクリレート、トリ - n - ドデシルシリル (メタ) アクリレート、トリフェニルシリル (メタ) アクリレート、トリ - p - メチルフェニルシリル (メタ) アクリレート、トリベンジルシリル (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、トリ - 2 - メチルイソプロピルシリル (メタ) アクリレート、トリ - t - ブチルシリル (メタ) アクリレート、エチルジメチルシリル (メタ) アクリレート、n - ブチルジメチルシリル (メタ) アクリレート、ジイソプロピル - n - ブチルシリル (メタ) アクリレート、n - オクチルジ - n - ブチルシリル (メタ) アクリレート、ジイソプロピルステアрилシリル (メタ) アクリレート、ジシクロヘキシルフェニルシリル (メタ) アクリレート、t - ブチルジフェニルシリル (メタ) アクリレート、ラウリルジフェニルシリル (メタ) アクリレート、トリイソプロピルシリルメチルマレート、トリイソプロピルシリルアミルマレート、トリ - n - ブチルシリル - n - ブチルマレート、t - ブチルジフェニルシリルメチルマレート、t - ブチルジフェニルシリル - n - ブチルマレート、トリイソプロピルシリルメチルフマレート、トリイソプロピルシリルアミルフマレート、トリ - n - ブチルシリル - n - ブチルフマレート、t - ブチルジフェニルシリルメチルフマレート、t - ブチルジフェニルシリル - n - ブチルフマレート等のオルガノシリル基含有ビニル単量体；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の酸無水物基含有ビニル単量体；メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチル、シトラコン酸モノエチル、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、フタル酸モノヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、コハク酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、コハク酸モノヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、マレイン酸モノヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、マレイン酸モノヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等のカルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体；ジメチルマレート、ジブチルマレート、ジメチルフマレート、ジブチルフマレート、ジブチルイタコネート、ジパーフルオロシクロヘキシルフマレート等の不飽和ジカルボン酸ジエステル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアノ基含有ビニル単量体；アルキルビニルエーテル [例えば、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、2 - エチルヘキシルビニルエーテル等]、シクロアルキルビニルエーテル [例えば、シクロヘキシルビニルエーテル等] 等のビニルエーテル単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル単量体；スチレン、ビニルトルエン、 α - メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン等のハロゲン化オレフィン；エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 9 - ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10 - デカンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、マレイン酸ジアリル、ポリプロピレングリコールジアリルエーテル等の多官能単量体；マクロモノマー；1 - (アルキルオキシ) エステル基、1 - (アルキルチオ) エステル基及び1 - (ジアルキルアミノ) エス

テル基からなる群から選ばれる少なくとも１種を有する（メタ）アクリレート；２価金属含有ビニル単量体；ＪＮＣ社製のＦＭ－０７１１、ＦＭ－０７２１、ＦＭ－０７２５（以上、商品名）、信越化学社製のＸ－２４－８２０１、Ｘ－２２－１７４ＡＳＸ、Ｘ－２２－１７４ＤＸ、Ｘ－２２－２４２６（以上、商品名）、ＪＮＣ社製のＴＭ－０７０１（商品名）、信越化学社製のＸ－２２－２４０４（商品名）等ポリシロキサン骨格含有ビニル単量体；等。

これらは１種又は２種以上を必要に応じて適宜選択して使用することができる。

【００４１】

マクロモノマーとしては、エチレン性不飽和結合含有基を有し、かつエチレン性不飽和結合含有基を有する単量体由来の構成単位を２以上有する化合物が挙げられる。マクロモノマーが有する２以上の構成単位はそれぞれ同じでも異なってもよい。

エチレン性不飽和結合含有基としては、例えば、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{COOR}) - \text{CH}_2 -$ 、（メタ）アクリロイル基、２－（ヒドロキシメチル）アクリロイル基、ビニル基等が挙げられる。ここで、Ｒは水素原子、非置換の若しくは置換基を有するアルキル基、非置換の若しくは置換基を有する脂環式基、非置換の若しくは置換基を有するアリール基又は非置換の若しくは置換基を有する複素環基を示す。置換基としては、例えば、アルキル基（ただしＲが置換基を有するアルキル基である場合を除く。）、アリール基、 $-\text{COOR}^{61}$ 、シアノ基、 $-\text{OR}^{62}$ 、 $-\text{NR}^{63}\text{R}^{64}$ 、 $-\text{CONR}^{65}\text{R}^{66}$ 、ハロゲン原子、アリル基、エポキシ基、シロキシ基、及び親水性又はイオン性を示す基からなる群から選ばれる少なくとも１種が挙げられる。ここで、 $\text{R}^{61} \sim \text{R}^{66}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、脂環式基又はアリール基を示す。

エチレン性不飽和結合含有基を有する単量体としては、例えば、単量体（ m_2 ）の例として前記で挙げた各種の単量体を用いることができる（ただしマクロモノマーを除く。）。

マクロモノマーとして具体的には、例えば、国際公開第２０１３／１０８８８０号に開示されている単量体が挙げられる。

【００４２】

１－（アルキルオキシ）エステル基、１－（アルキルチオ）エステル基及び１－（ジアルキルアミノ）エステル基からなる群から選ばれる少なくとも１種を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、国際公開第２０１６／１６７３６０号に開示されている単量体が挙げられる。

２価金属含有ビニル単量体としては、例えばアクリル酸亜鉛 $[(\text{CH}_2 = \text{CHCOO})_2\text{Zn}]$ 、メタクリル酸亜鉛 $[(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{Zn}]$ 、アクリル酸銅 $[(\text{CH}_2 = \text{CHCOO})_2\text{Cu}]$ 、メタクリル酸銅 $[(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{Cu}]$ 、アクリル酸マグネシウム $[(\text{CH}_2 = \text{CHCOO})_2\text{Mg}]$ 、メタクリル酸マグネシウム $[(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{Mg}]$ 、アクリル酸カルシウム $[(\text{CH}_2 = \text{CHCOO})_2\text{Ca}]$ 、メタクリル酸カルシウム $[(\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO})_2\text{Ca}]$ 等が挙げられる。モノクロル酢酸マグネシウム（メタ）アクリレート、モノクロル酢酸カルシウム（メタ）アクリレート、モノクロル酢酸亜鉛（メタ）アクリレート、モノクロル酢酸銅（メタ）アクリレート；モノフルオロ酢酸マグネシウム（メタ）アクリレート、モノフルオロ酢酸カルシウム（メタ）アクリレート、モノフルオロ酢酸亜鉛（メタ）アクリレート、モノフルオロ酢酸銅（メタ）アクリレート；酢酸マグネシウム（メタ）アクリレート、酢酸カルシウム（メタ）アクリレート、酢酸亜鉛（メタ）アクリレート、酢酸銅（メタ）アクリレート；プロピオン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、プロピオン酸カルシウム（メタ）アクリレート、プロピオン酸亜鉛（メタ）アクリレート、プロピオン酸銅（メタ）アクリレート；オクチル酸マグネシウム（メタ）アクリレート、オクチル酸カルシウム（メタ）アクリレート、オクチル酸亜鉛（メタ）アクリレート、オクチル酸銅（メタ）アクリレート；パーサチック酸マグネシウム（メタ）アクリレート、パーサチック酸カルシウム（メタ）アクリレート、パーサチック酸亜鉛（メタ）アクリレート、パーサチック酸銅（メタ）アクリレート；イソステアリン酸マグネシウム（メタ）アクリ

レート、イソステアリン酸カルシウム（メタ）アクリレート、イソステアリン酸亜鉛（メタ）アクリレート、イソステアリン酸銅（メタ）アクリレート；パルミチン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、パルミチン酸カルシウム（メタ）アクリレート、パルミチン酸亜鉛（メタ）アクリレート、パルミチン酸銅（メタ）アクリレート；クレソチン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、クレソチン酸カルシウム（メタ）アクリレート、クレソチン酸亜鉛（メタ）アクリレート、クレソチン酸銅（メタ）アクリレート； - ナフトエ酸マグネシウム（メタ）アクリレート、 - ナフトエ酸カルシウム（メタ）アクリレート、 - ナフトエ酸亜鉛（メタ）アクリレート、 - ナフトエ酸銅（メタ）アクリレート； - ナフトエ酸マグネシウム（メタ）アクリレート、 - ナフトエ酸カルシウム（メタ）アクリレート、 - ナフトエ酸亜鉛（メタ）アクリレート、 - ナフトエ酸銅（メタ）アクリレート；安息香酸マグネシウム（メタ）アクリレート、安息香酸カルシウム（メタ）アクリレート、安息香酸亜鉛（メタ）アクリレート、安息香酸銅（メタ）アクリレート；2, 4, 5 - トリクロロフェノキシ酢酸マグネシウム（メタ）アクリレート、2, 4, 5 - トリクロロフェノキシ酢酸カルシウム（メタ）アクリレート、2, 4, 5 - トリクロロフェノキシ酢酸亜鉛（メタ）アクリレート、2, 4, 5 - トリクロロフェノキシ酢酸銅（メタ）アクリレート；2, 4 - ジクロロフェノキシ酢酸マグネシウム（メタ）アクリレート、2, 4 - ジクロロフェノキシ酢酸カルシウム（メタ）アクリレート、2, 4 - ジクロロフェノキシ酢酸亜鉛（メタ）アクリレート、2, 4 - ジクロロフェノキシ酢酸銅（メタ）アクリレート；キノリンカルボン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、キノリンカルボン酸カルシウム（メタ）アクリレート、キノリンカルボン酸亜鉛（メタ）アクリレート、キノリンカルボン酸銅（メタ）アクリレート；ニトロ安息香酸マグネシウム（メタ）アクリレート、ニトロ安息香酸カルシウム（メタ）アクリレート、ニトロ安息香酸亜鉛（メタ）アクリレート、ニトロ安息香酸銅（メタ）アクリレート；ニトロナフタレンカルボン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸カルシウム（メタ）アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸亜鉛（メタ）アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸銅（メタ）アクリレート；ビルビン酸マグネシウム（メタ）アクリレート、ビルビン酸カルシウム（メタ）アクリレート、ビルビン酸亜鉛（メタ）アクリレート、ビルビン酸銅（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0043】

重合体（A）は、塗膜の耐久性の点では、（メタ）アクリル系重合体、又はノボラック系重合体であることが好ましく、重合体の溶剤溶解性の点から、（メタ）アクリル系重合体であることが特に好ましい。

（メタ）アクリル系重合体である場合、重合体（A）が有する構成単位の少なくとも一部は（メタ）アクリル系単量体由来の構成単位である。重合体（A）中の全構成単位の合計（100質量％）に対する（メタ）アクリル系単量体由来の構成単位の割合は、20～100質量％が好ましく、40～100質量％がより好ましい。

重合体（A）が構成単位（u1）を有する場合、構成単位（u1）が（メタ）アクリル系単量体由来の構成単位（例えば前記式（u1-1）の構成単位）を含むことが好ましい。

重合体（A）が構成単位（u1）と構成単位（u2）とを有する場合、構成単位（u1）及び構成単位（u2）のうち、いずれか一方が（メタ）アクリル系単量体由来の構成単位を含んでもよく、両方が（メタ）アクリル系単量体由来の構成単位を含んでもよい。

ノボラック系重合体である重合体（A）としては、前記式（u1-3）の構成単位を含む重合体が挙げられる。

【0044】

重合体（A）の数平均分子量（Mn）は、1,000～500,000が好ましく、2,000～200,000がより好ましい。重合体（A）の重量平均分子量（Mw）は、2,000～1,500,000が好ましく、3,000～300,000がより好ましい。重合体（A）のMn又はMwが前記範囲の上限値以下であれば、重合体の溶剤溶解性がより優れる。Mn又はMwが前記範囲の下限値以上であれば、塗膜の耐久性がより優れ

10

20

30

40

50

る。

重合体 (A) の分散度 (M_w / M_n) は、 $1.1 \sim 99.9$ が好ましく、 $1.5 \sim 9.9$ がより好ましい。

重合体 (A) の M_n 及び M_w はそれぞれ、ゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) により測定される、標準ポリスチレン換算の値である。

【0045】

(重合体 (A) の製造方法)

重合体 (A) の製造方法としては、例えば以下の製造方法 ()、() 等が挙げられる。ただし重合体 (A) の製造方法はこれらに限定されるものではない。

【0046】

製造方法 () : 下記単量体 (m_1) を含む単量体混合物を重合する方法。

単量体 (m_1) : 前記構造 (I) を有する単量体。

【0047】

製造方法 () : 下記重合体 (A_0) のエポキシ基と下記化合物 (1) とを反応させる方法。

重合体 (A_0) : エポキシ基を有する重合体。

化合物 (1) : エポキシ基と反応可能な化合物。

【0048】

「製造方法 ()」

単量体 (m_1) としては、前記と同様のものが挙げられる。

前記単量体混合物は、単量体 (m_1) 以外の他の単量体をさらに含んでもよい。他の単量体としては、構造 (I) を有さず、単量体 (m_1) と共重合可能な単量体であればよい。例えば単量体 (m_1) がエチレン性不飽和結合を有する単量体である場合は、通常、他の単量体もエチレン性不飽和結合を有する単量体である。エチレン性不飽和結合を有する他の単量体としては、例えば前記単量体 (m_2) が挙げられる。

単量体混合物を構成する単量体の含有量 (質量%) (仕込み量) の好ましい範囲は、該単量体に対応する含有量の好ましい範囲と同様である。例えば単量体 (m_1) の含有量は、単量体混合物の総質量 (100 質量%) に対し、1 質量% 以上が好ましく、15 質量% 以上が好ましく、30 質量% 以上がより好ましい。

単量体 (m_1)、単量体 (m_2) はそれぞれ、市販品を購入することも可能であり、公知の方法を利用して適宜合成することも可能である。

【0049】

単量体混合物の重合方法としては、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などの公知の重合方法が適用できる。生産性、塗膜性能の点で溶液重合法が好ましい。

重合は、公知の方法で行えばよい。例えば、上記した単量体混合物をラジカル重合開始剤の存在下に $60 \sim 120$ の反応温度で $4 \sim 14$ 時間反応させる方法が挙げられる。重合の際、必要に応じて、連鎖移動剤を用いてもよい。

【0050】

ラジカル重合開始剤としては、公知のものを使用でき、例えば、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、ラウリルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキ-2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。

ラジカル重合開始剤の含有量は、特に限定されず、適宜設定することができる。典型的には、単量体混合物 100 質量部に対して $0.1 \sim 20$ 質量部程度である。

【0051】

連鎖移動剤としては、公知のものを使用でき、例えば、*n*-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、チオグリコール酸オクチル等のチオグリコール酸エステル類、メチルスチレンダイマー、ターピノーレン等が挙げられる。

連鎖移動剤の含有量は、特に限定されず、適宜設定することができる。典型的には、重合性単量体 100 質量部に対して 0.0001 ~ 10 質量部程度である。

【0052】

溶液重合で用いられる溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸 n - ブチル等の一般の有機溶剤を使用する事ができる。

【0053】

「製造方法 ()」

重合体 (A0) としては、公知の種々のエポキシ樹脂を用いることができ、例えば、エポキシ基含有ビニル単量体の単独重合体又は共重合体、ノボラック型エポキシ樹脂 (例えばポリ [(- クレシルグリシジルエーテル) - c - ホルムアルデヒド]) 等が挙げられる。エポキシ基含有ビニル単量体としては、前記単量体 (m2) で挙げたものと同様のものが挙げられる。

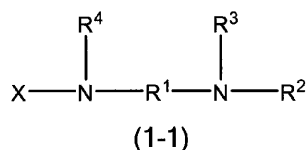
10

【0054】

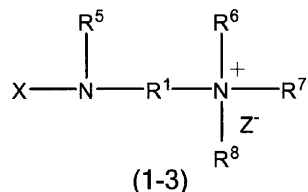
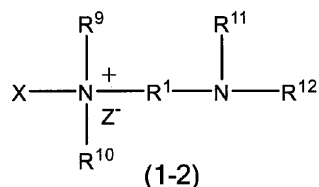
化合物 (1) としては、例えば、下式 (1-1) 及び / 又は (1-2) 及び / 又は (1-3) で表される化合物が挙げられる。

【0055】

【化16】



20



30

式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ は前記と同義であり、X は水素原子、又はエポキシ基と反応可能な官能基を有する有機基である。

【0056】

エポキシ基と反応可能な官能基としては、例えば 1 級アミノ基、2 級アミノ基、1 級アルキレンアルコール基、2 級アルキレンアルコール基、1 級アルキレンチオール基、2 級アルキレンチオール基等が挙げられる。

X が 1 級アミノ基又は 2 級アミノ基を有する有機基である場合、該有機基中の 1 級アミノ基又は 2 級アミノ基が塩の状態になっていてもよい。

40

化合物 (1) の具体例としては、N, N - ジエチルエチレンジアミン、N - (tert - ブトキシカルボニル) - N' - メチルエチレンジアミン、アミノエチルピリジニウムブロミド・臭化水素塩等が挙げられる。

【0057】

重合体 (A0)、化合物 (1) はそれぞれ、市販品を購入することも可能であり、公知の方法を利用して適宜合成することも可能である。

例えばエポキシ基含有ビニル単量体の単独重合体又は共重合体は、エポキシ基含有ビニル単量体を含む単量体混合物を重合することにより得られる。単量体混合物は、エポキシ基含有ビニル単量体以外の単量体をさらに含んでもよい。単量体混合物の重合は、前記製

50

造方法 () と同様にして行うことができる。

【 0 0 5 8 】

重合体 (A 0) のエポキシ基と化合物 (1) との反応 (付加反応) は、常法により行うことができる。反応条件は、例えばトリエチルアミン等の触媒を加えて 7 0 で 1 ~ 3 時間とすることができる。

【 0 0 5 9 】

このように、重合体 (A 0) のエポキシ基と化合物 (1) とを反応させることで、重合体 (A 0) のエポキシ基が、構造 (I) を有する基に変換される。例えば化合物 (1) として前記式 (1 - 1) 中の X が水素原子である化合物を用いた場合、エポキシ基が - C H (O H) - C H ₂ - N R ⁴ - R ¹ - N R ² R ³ となる。これにより、重合体 (A) が得られる。

10

【 0 0 6 0 】

(作用効果)

重合体 (A) にあつては、構造 (I) を有するため、超親水性に起因する防汚性と、耐水性とを兼ね備える塗膜を形成できる。

重合体 (A) を含む塗膜の表面に水の存在下で C O ₂ が反応すると、塗膜の表面では、構造 (I) が形成されるカルバメートを安定化する構造としての両性イオン構造と、カチオン構造とが生成する反応が生じる。

例えば式 (I - 1) の構造の場合、両性イオン化の場合には、下記スキーム 1、2 に示すように、構造 (I) 中の 2 つの窒素原子のうち、一方の窒素原子に結合した R ² ~ R ⁴ のいずれかが C O O ⁻ に置換され、他方の窒素原子に水素原子が結合してカチオン化し、両性イオン構造となる。ジカチオン化の場合には、下記スキーム 3 に示すように、構造 (I) 中の 2 つの窒素原子のそれぞれに水素原子が結合してカチオン化し、ジカチオン構造となる。

20

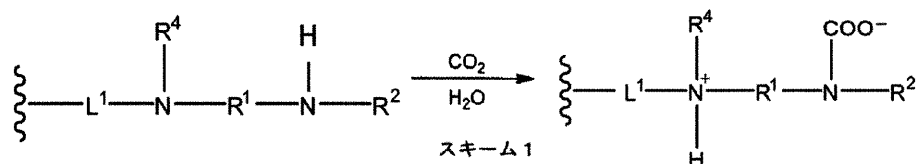
式 (I - 2)、(I - 3) の構造の場合、R ⁵、R ^{1 1} が C O O ⁻ に置換されると、両性イオン構造となる。R ⁵、R ^{1 1} が結合した窒素原子に水素原子が結合すると、ジカチオン構造となる。

両性イオン構造が形成されることで、塗膜表面の親水性が高まり、表面張力が低下し、濡れ性が高まる。また、両性イオン構造が形成されることで、ジカチオン構造のみが形成される場合に比べて、より高い親水性が発現する。例えば水中での空気の接触角が 1 6 0 ° 以上の超親水性を発現し得る。

30

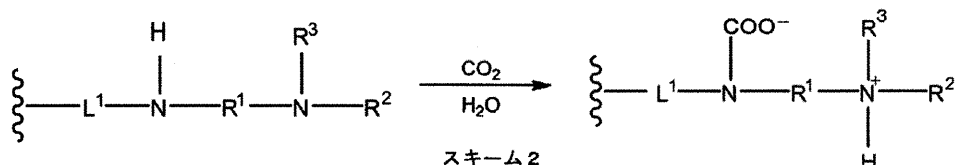
【 0 0 6 1 】

【 化 1 7 】



【 0 0 6 2 】

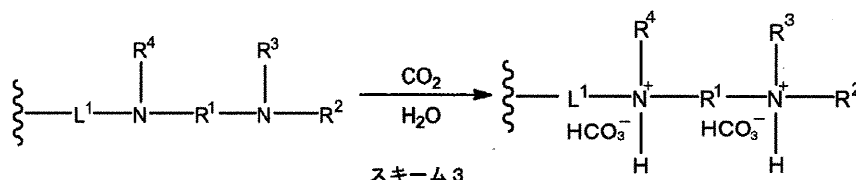
【 化 1 8 】



40

【 0 0 6 3 】

【化 19】



【0064】

水や海水中等には、通常、 CO_2 が溶存している。そのため、水や海水中等において、重合体 (A) を含む塗膜の表面では、上記のように、構造 (I) が形成されるカルバメート

を安定化する構造に変わり、超親水性が発現する。この状態の塗膜は、海中生物等が表面に付着しにくく、防汚剤を含まない場合でも優れた防汚効果を発揮する。

また、この塗膜の表面以外の部分では、構造 (I) が変化しないため、表面に比べて親水性が低く、水の影響を受けにくい。この部分によって塗膜の耐水性を十分に確保できる。例えば海水中で塗膜の崩れや剥離が生じにくい。そのため、優れた防汚効果が長期にわたって発揮される。

また、例えば、海水中で両性イオン構造が除去されたとしても、それによって塗膜の表面に露出した構造 (I) が水の存在下で CO_2 と反応して両性イオン構造に変わり、再び超親水性が発現する。そのため、塗膜表面の崩れや剥離が生じたとしても、超親水性が回復する。

重合体 (A) を含む樹脂組成物や防汚塗料組成物の塗膜も上記と同様の効果を奏する。

【0065】

したがって、重合体 (A) は防汚塗料組成物用として好適である。ただし、重合体 (A) の用途はこれに限定されるものではなく、防汚塗料組成物以外の用途、例えば防曇塗料組成物等に用いることができる。

【0066】

〔樹脂組成物〕

本発明の樹脂組成物は、前記重合体 (A) を含む。

本発明の樹脂組成物に含まれる重合体 (A) は 1 種でもよく 2 種以上でもよい。

【0067】

本発明の樹脂組成物中の重合体 (A) の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物の溶剤を除く全量に対して 3 質量 % 以上が好ましく、10 質量 % 以上がより好ましく、20 質量 % 以上が特に好ましい。重合体 (A) の含有量が前記下限値以上であれば、親水性が十分に高い防汚塗料組成物を容易に得ることができる。

重合体 (A) の含有量の上限は、特に限定されず、100 質量 % であってもよい。

【0068】

本発明の樹脂組成物は、有機溶剤を含むことができる。樹脂組成物が有機溶剤を含むと、この樹脂組成物を含む防汚塗料組成物の塗工適性、形成される塗膜の耐水性、成膜性等がより優れる。

有機溶剤としては、特に限定されず、例えばアニソール、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル - 2 - アセタート等のエーテル系溶剤；メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸 n - ブチル等のエステル系溶剤；等が挙げられる。これらはいずれか 1 種を単独で、又は 2 種以上を組合わせて用いることができる。

【0069】

本発明の樹脂組成物中の有機溶剤の含有量は、防汚塗料組成物の VOC 含有量の低減の観点から、樹脂組成物の全量に対して 90 質量 % 以下が好ましく、80 質量 % 以下がより好ましい。

有機溶剤の含有量は、樹脂組成物の 25 にて B 型粘度計で測定される粘度が後述する好ましい上限値以下となる量が好ましく、重合体 (A) の重量平均分子量、ガラス転移温度、架橋構造の有無等によっても異なるが、20 質量 % 以上が好ましく、30 質量 % 以上

10

20

30

40

50

がより好ましい。

【0070】

本発明の樹脂組成物は、重合体(A)及び有機溶剤以外の他の成分をさらに含んでもよい。他の成分としては、例えば、後述する防汚塗料組成物における他の成分と同様のものが挙げられる。

他の成分の含有量は、重合体(A)100質量部に対して20質量部以下が好ましく、0質量部であってもよい。

【0071】

本発明の樹脂組成物が有機溶剤を含む液状組成物である場合、この樹脂組成物の25にてB型粘度計で測定される粘度(以下、「B型粘度」ともいう。)は、4000mPa・s以下が好ましく、2000mPa・s以下がより好ましい。樹脂組成物のB型粘度が前記上限値以下であれば、樹脂組成物に希釈のための溶剤を加えなくても、防汚剤等を配合したり塗装したりすることができ、VOC含有量の少ない防汚塗料組成物が得られる。

前記B型粘度の下限は特に限定されない。塗装時の塗料タレ抑制の点では、100mPa・s以上であることが好ましい。

【0072】

本発明の樹脂組成物は、公知の方法を用いて製造できる。例えば前述の製造方法()又は()により重合体(A)を製造し、必要に応じて、得られた重合体(A)に有機溶剤、他の成分等を配合することにより樹脂組成物を調製できる。

【0073】

本発明の樹脂組成物は、そのまま、又は必要に応じて防汚剤等と混合して、防汚塗料組成物とすることができる。

【0074】

〔防汚塗料組成物〕

本発明の防汚塗料組成物は、前記樹脂組成物を含む。したがって、本発明の防汚塗料組成物は、重合体(A)を含む。

【0075】

本発明の防汚塗料組成物は、防汚剤をさらに含んでもよい。

本発明の防汚塗料組成物は、有機溶剤をさらに含んでもよい。有機溶剤としては、前記と同様のものが挙げられる。

本発明の防汚塗料組成物は、重合体(A)、防汚剤及び有機溶剤以外の他の成分をさらに含んでもよい。

防汚塗料組成物が有機溶剤、他の成分等を含む場合、これらの成分は、前記樹脂組成物に由来するものであってもよく、由来しないもの(防汚塗料組成物の製造時に配合されたもの)であってもよく、それらの混合物であってもよい。

【0076】

(防汚剤)

防汚剤としては、無機防汚剤、有機防汚剤等が挙げられ、要求性能に応じて1種又は2種以上を適宜選択して使用することができる。

防汚剤としては、例えば、亜酸化銅、チオシアン銅、銅粉末等の銅系防汚剤、他の金属(鉛、亜鉛、ニッケル等)の化合物、ジフェニルアミン等のアミン誘導体、ニトリル化合物、ベンゾチアゾール系化合物、マレイミド系化合物、ピリジン系化合物等が挙げられる。これらは、1種を単独で、或いは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0077】

防汚剤として、より具体的には、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、マンガニーズエチレンビスジチオカーバメイト、ジンクジメチルジチオカーバメイト、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、2,4,5,6-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、ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、ロダン銅、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-4-イソチアゾリ

10

20

30

40

50

ン - 3 - オン、N - (フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、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、2 - ピリジンチオール - 1 - オキシド亜鉛塩(「ジンクピリチオン」ともいう。)、テトラメチルチウラムジサルファイド、Cu - 10%Ni固溶合金、2, 4, 6 - トリクロロフェニルマレイミド、2, 3, 5, 6 - テトラクロロ - 4 - (メチルスルホニル)ピリジン、3 - ヨード - 2 - プロピニルブチルカーバメイト、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(ビスピリジル)ビスマスジクロライド、2 - (4 - チアゾリル) - ベンゾイミダゾール、メデトミジン、ピリジントリフェニルボラン等が挙げられる。

【0078】

防汚剤は、上記の中でも、防汚性の点で、亜酸化銅、ピリジントリフェニルボラン、4, 5 - ジクロロ - 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、4 - ブロモ - 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(以下、「防汚剤(1)」ともいう。)及びメデトミジンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

亜酸化銅と防汚剤(1)とを組み合わせる場合、配合比率(質量比)は、亜酸化銅/防汚剤(1) = 80/20 ~ 99/1が好ましく、90/10 ~ 99/1がより好ましい。

亜酸化銅、ピリジントリフェニルボラン、4, 5 - ジクロロ - 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、防汚剤(1)及びメデトミジンからなる群から選ばれる少なくとも1種と、その他の防汚剤とを組み合わせてもよい。

【0079】

防汚塗料組成物が防汚剤を含有する場合、防汚塗料組成物中の防汚剤の含有量は、特に制限されないが、重合体(A)100質量部に対し、10 ~ 200質量部が好ましく、50 ~ 150質量部がより好ましい。防汚剤の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、形成される塗膜の防汚効果がより優れる。防汚剤の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、塗膜物性が優れる。

【0080】

(他の成分)

他の成分としては、例えば重合体(A)以外の他の重合体が挙げられる。他の重合体は、構造(I)を有しない重合体である。他の重合体としては、例えば、重合体(A)以外の熱可塑性樹脂(熱可塑性重合体)等が挙げられる。

本発明の防汚塗料組成物は、重合体(A)以外の熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。防汚塗料組成物が重合体(A)以外の熱可塑性樹脂を含むと、耐クラック性や耐水性等の塗膜物性が向上する。

【0081】

重合体(A)以外の熱可塑性樹脂としては、例えば、塩素化パラフィン；塩化ゴム、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化ポリオレフィン；ポリビニルエーテル；ポリプロピレンセバケート；部分水添ターフェニル；ポリ酢酸ビニル；(メタ)アクリル酸メチル系共重合体、(メタ)アクリル酸エチル系共重合体、(メタ)アクリル酸プロピル系共重合体、(メタ)アクリル酸ブチル系共重合体、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル系共重合体等のポリ(メタ)アクリル酸アルキルエステル；ポリエーテルポリオール；アルキド樹脂；ポリエステル樹脂；塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル - プロピオン酸ビニル共重合体、塩化ビニル - イソブチルビニルエーテル共重合体、塩化ビニル - イソプロピルビニルエーテル共重合体、塩化ビニル - エチルビニルエーテル共重合体等の塩化ビニル系樹脂；ワックス；ワックス以外の常温で固体の油脂、ひまし油等の常温で液体の油脂及びそれらの精製物；ワセリン；流動パラフィン；ロジン、水添ロジン、ナフテン酸、脂肪酸及びこれらの2価金属塩；等が挙げられる。ワックスとしては、例えば、蜜蝋等の動物由来のワックス；植物由来のワックス；アマイド系ワックス等の半合成ワックス；酸化ポリエチレン系ワックス等の合成ワックス等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

可塑剤として機能し、塗膜の耐クラック性や耐剥離性の向上効果が得られる点では、塩素化パラフィンが好ましい。

沈降防止剤やたれ防止剤として機能し、防汚塗料組成物の貯蔵安定性や顔料分散性の向上効果が得られる点では、半合成ワックス、合成ワックス等の有機系ワックスが好ましく、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリアミドワックスがより好ましい。

【0082】

防汚塗料組成物中の重合体(A)以外の熱可塑性樹脂の含有量は、特に制限されないが、重合体(A)100質量部に対し、0.1~50質量部が好ましく、0.1~10質量部がより好ましい。重合体(A)以外の熱可塑性樹脂の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、耐クラック性や耐水性などの塗膜物性がより優れ、前記範囲の上限値以下であれば、親水性がより優れる。

10

【0083】

本発明の防汚塗料組成物は、塗膜表面に潤滑性を付与し、生物の付着を防止する目的で、ジメチルポリシロキサン等のシリコン化合物、フッ素化炭化水素等の含フッ素化合物等を含んでもよい。

【0084】

本発明の防汚塗料組成物は、シリコンオイルをさらに含むことが好ましい。防汚塗料組成物がシリコンオイルを含むと、形成される塗膜の防汚性がより優れる。

シリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルヒドロジェンシリコンオイル等のストレートシリコンオイル、変性シリコンオイル等が挙げられる。変性シリコンオイルは、ストレートシリコンオイルのケイ素原子の一部にメチル基及びフェニル基以外の有機基(以下「変性基」ともいう。)が導入されたシリコンオイルである。変性基としては、例えばクロロフェニル基、メチルスチレン基、長鎖アルキル基(例えば炭素数2~18のアルキル基)、ポリエーテル基、カルビノール基、アミノアルキル基、エポキシ基、(メタ)アクリロイル基等が挙げられる。これらのシリコンオイルはいずれか1種を単独で、または2種以上を組合わせて用いることができる。シリコンオイルとしては、上記の中でも、防汚性の観点で、変性基としてポリエーテル基を有するポリエーテル変性シリコンオイルが好ましい。

20

30

【0085】

シリコンオイルとしては市販品を用いることができる。市販のシリコンオイルとしては、例えば「KF-96」、「KF-50」、「KF-54」、「KF-56」、「KF-6016」(以上、信越化学工業(株)製)、「TSF451」(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製)、「Fluid47」((仏)ローヌブラン社製)、「SH200」、「SH510」、「SH550」、「SH710」、「DC200」、「ST-114PA」、「FZ209」(以上、東レ・ダウコーニング社製)等が挙げられる。

【0086】

防汚塗料組成物にシリコンオイルを含有させる場合、防汚塗料組成物中のシリコンオイルの含有量は、防汚塗料組成物の総質量に対し、1~10質量%が好ましく、1~5質量%がより好ましい。シリコンオイルの含有量が前記範囲の下限值以上であれば、防汚性がより優れる。シリコンオイルの含有量が前記範囲の上限値以下であれば、リコート性がより優れる。

40

【0087】

本発明の防汚塗料組成物は、架橋剤をさらに含んでもよい。架橋剤を含むことで、塗膜を硬化させ、耐水性、強度等をさらに高めることができる。

架橋剤を含む場合、架橋反応性を高めるため、触媒をさらに含んでもよい。

架橋剤としては、例えば、構造(I)のアミノ基と反応する官能基を2以上有する化合物が挙げられる。このような官能基としては、例えばエポキシ基、アミノ基、メルカプト

50

基、アクリル基、カルボキシ基、酸無水物基等が挙げられる。架橋剤の具体例としては、ビスフェノール A グリシジルエーテルオリゴマー、ジエチレントリアミン、トリメチロールプロパントリス（3 -メルカプトブチレート）、トリメチロールプロパントリアクリレート、無水ピロメリット酸等が挙げられる。

触媒としては、例えば 2, 4, 6 - トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジアザビスクロウンデセン、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、トリフェニルホスフィン等が挙げられる。

【0088】

本発明の防汚塗料組成物は、各種の顔料、架橋剤、脱水剤、消泡剤、レベリング剤、顔料分散剤（例えば沈降防止剤）、たれ防止剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱性向上剤、スリップ剤、防腐剤、可塑剤、粘性制御剤等を含んでもよい。これらの添加剤は、1 種を単独で、或いは 2 種以上を組み合わせ使用できる。

10

【0089】

顔料としては、酸化亜鉛、タルク、シリカ、硫酸バリウム、カリ長石、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、マイカ、カーボンブラック、弁柄、酸化チタン、フタロシアニンプール、カオリン、石膏等が挙げられる。特に、酸化亜鉛やタルクが好ましい。

脱水剤としては、シリケート系、イソシアネート系、オルソエステル系、無機系等が挙げられる。より具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルトホウ酸エステル、オルト珪酸テトラエチル、無水石膏、焼石膏、合成ゼオライト（モレキュラーシーブ）等が挙げられる。特にモレキュラーシーブが好ましい。

20

【0090】

熱可塑性樹脂以外の沈降防止剤やたれ防止剤としては、ベントナイト系、微粉シリカ系、ステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩等が挙げられる。

熱可塑性樹脂以外の可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジイソデシルフタレート等のフタル酸エステル系可塑剤；アジピン酸イソブチル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールアルキルエステル等のグリコールエステル系可塑剤；トリクレジルホスフェート（TCP）、トリアリールホスフェート、トリクロロエチルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤；エポキシ大豆油、エポキシステアリン酸オクチル等のエポキシ系可塑剤；ジオクチルすずラウリレート、ジブチルすずラウリレート等の有機すず系可塑剤；トリメリット酸トリオクチル、トリアセチレン等が挙げられる。防汚塗料組成物に可塑剤を含有させることによって塗膜の耐クラック性や耐剥離性を高めることができる。可塑剤としては、上記の中でも、TCP が好ましい。

30

【0091】

本発明の防汚塗料組成物の固形分は、10 ~ 100 質量% が好ましく、30 ~ 80 質量% がより好ましい。防汚塗料組成物の固形分が前記範囲の下限值以上であれば、VOC 含有量が十分に低くなる。

固形分（加熱残分）は、以下の測定方法により測定される。

測定試料（防汚塗料組成物）0.50 g をアルミニウム製の皿に測りとり、トルエン 3 mL をスポイトで加えて皿の底に様に広げ、予備乾燥を行う。予備乾燥は、測定試料を皿全体にのばし、本乾燥で溶剤を揮発させやすくするための処理である。予備乾燥では、70 ~ 80 の水浴上で測定試料及びトルエンを加熱溶解させ、蒸発乾固させる。予備乾燥後、105 の熱風乾燥機で 2 時間の本乾燥を行う。測定試料の予備乾燥前の質量（乾燥前質量）と、本乾燥後の質量（乾燥後質量）とから、以下の式により固形分（加熱残分）を求める。

40

固形分（質量%）= 乾燥後質量 / 乾燥前質量 × 100

【0092】

本発明の防汚塗料組成物が液状である場合、25 における B 型粘度は、4000 mPa・s 以下であることが好ましく、2000 mPa・s 以下がより好ましい。防汚塗料組

50

成物の B 型粘度が前記上限値以下であれば、塗装しやすい。

防汚塗料組成物の B 型粘度の下限は特に限定されないが、塗膜物性の点では、 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上が好ましい。

【0093】

本発明の防汚塗料組成物は、前述のようにして本発明の樹脂組成物を調製し、必要に応じて防汚剤、有機溶剤、他の成分等を添加し、混合することにより調製できる。

【0094】

本発明の防汚塗料組成物は、船舶や各種の漁網、港湾施設、オイルフェンス、橋梁、海底基地等の水中構造物等の基材表面に塗膜（防汚塗膜）を形成するために使用できる。

本発明の防汚塗料組成物を用いた塗膜は、基材表面に、直接に、又は下地塗膜を介して形成することができる。

下地塗膜としては、ウォッシュプライマー、塩化ゴム系やエポキシ系等のプライマー、中塗り塗料等を用いて形成できる。

塗膜の形成は、公知の方法により行うことができる。例えば、基材表面又は基材上の下地塗膜の上に、防汚塗料組成物を、刷毛塗り、吹き付け塗り、ローラー塗り、沈漬塗り等の手段で塗布し、乾燥することにより塗膜を形成できる。

防汚塗料組成物の塗布量は、一般的には乾燥塗膜として $10\sim400\text{ }\mu\text{m}$ の厚さになる量に設定できる。前記厚さになる量に設定することにより、塗膜の耐久性が良好になる。

塗膜の乾燥は、通常、室温で行うことができ、必要に応じて加熱乾燥を行ってもよい。

【0095】

〔塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を生成する方法〕

本発明の、塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を生成する方法（以下、「方法 1」ともいう。）では、重合体（A）を含む塗膜の表面に水の存在下で CO_2 を反応させ、カルバメートを安定化する構造を生成する。

重合体（A）を含む塗膜の表面に水の存在下で CO_2 と反応すると、前述のとおり、塗膜の表面で構造（I）がカルバメートを安定化する構造を生成する反応が生じ、例えば、両性イオン構造が生成する。両性イオン構造が形成されることで、塗膜表面の親水性が高まり、表面張力が低下し、濡れ性が高まる。それによって、超親水性を発現し得る。

【0096】

重合体（A）を含む塗膜は、例えば、前述の本発明の防汚塗料組成物を用いた塗膜と同様にして形成できる。本発明の防汚塗料組成物の代わりに、本発明の樹脂組成物を用いてもよい。

塗膜の表面に水の存在下で CO_2 と反応させる方法としては、例えば、 CO_2 が溶存している水（例えば海水）中に塗膜を浸漬する方法、塗膜を水中に浸漬した状態で水中に CO_2 を通気（バブリング）する方法、炭酸水に浸漬する方法、等が挙げられる。なお、水中の飽和 CO_2 濃度は一般に、 25 、大気圧下において 300 ppm 程度である。

塗膜の表面に水の存在下で CO_2 を接触させる際の条件は、例えば $0\sim50$ で 1 分間以上であってよい。 CO_2 をバブリングする際は、例えば 1 mL/分 以上バブリングすればよい。水の存在下とは、水分、水蒸気を含む水を含む。

【0097】

〔塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を再生する方法〕

本発明の、塗膜の表面にカルバメートを安定化する構造を再生する方法（以下、「方法 2」ともいう。）では、方法 1 によって塗膜の表面に生成したカルバメートを安定化する構造が除去された際に、前記塗膜の表面に水の存在下で CO_2 と反応させ、カルバメートを安定化する構造を再生する。

カルバメートを安定化する構造として、例えば両性イオン構造が生成した表面は親水性が高いため水の影響を受けやすく、水中等において該表面の崩れや剥離が生じて両性イオン構造が除去されることがある。このような場合でも、残った塗膜の表面に水の存在下で CO_2 を反応させることで、構造（I）を両性イオン化し、塗膜表面に両性イオン構造を再生して、再び超親水性を発現させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 8 】

塗膜の表面に水の存在下で CO_2 を反応させる方法としては、方法 1 において挙げた方法と同様の方法が挙げられる。

塗膜の表面に水の存在下で CO_2 を反応させる際の条件は、方法 1 において挙げた条件と同様の条件であってよい。

【 実施例 】

【 0 0 9 9 】

以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、実施例中の部は質量部を表す。

実施例中の評価は、以下に示す方法で行った。

10

【 0 1 0 0 】

(数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w))

GPC 測定法により以下の条件にて、得られたポリマーの重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) を測定した。

機器：島津製作所製「RID - 10A / CBM - 20A / DGU - 20A3, LC - 20AD / DPD - M20A / CTO - 20A」

カラム：東ソー社製「TSK gel super HM - N」

検出器：示差屈折率検出器 (RI 検出器 / 内蔵)

溶媒：クロロホルム

温度：40

20

流速：0.3 mL / 分

注入量：20 μ L

濃度：0.1 重量 %

校正試料：単分散ポリスチレン

校正法：ポリスチレン。

【 0 1 0 1 】

(製造例 3 の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w))

GPC 測定法により以下の条件にて、得られたポリマーの重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) を測定した。

ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) (東ソー株式会社製 HLC - 8320) を用いて測定した。マクロモノマーを 0.2 質量 % になるようにテトラヒドロフラン溶液を調製し、東ソー社製カラム (TSK gel Super HZM - M x HZM - M x HZ 2000、TSK guard column Super HZ - L) が装着された装置に上記の溶液 10 μ l を注入し、流量：0.35 mL / 分、溶離液：テトラヒドロフラン (安定剤 BHT)、カラム温度：40 の条件で測定を行った。標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量 (M_w) または数平均分子量 (M_n) を算出した。

30

【 0 1 0 2 】

(^1H - NMR、 ^{13}C - NMR)

^1H - NMR、 ^{13}C - NMR は、日本電子社製 JNM - ECX 500 または Bruker Avance 600 により測定した。

40

【 0 1 0 3 】

(塗膜の水中接触角)

ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に作成した硬化膜を KRUS 製接触角計 DSA 25 の *capitive bubble* モードで水中おける接触角を測定し、気泡、ヘキサデカン 10 μ L の接触角から Owens - Wendt 法により表面張力 γ_v および水 - コーティング間の界面張力 γ_w を算出した。

【 0 1 0 4 】

< 製造例 1：分散剤 1 の製造 >

攪拌機、冷却管、温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水 900 部、メタクリル酸 2 - スルホエチルナトリウム 60 部、メタクリル酸カリウム 10 部及びメチルメタクリレー

50

ト (MMA) 12部を入れて攪拌し、重合装置内を窒素置換しながら、50 に昇温した。その中に、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩0.08部を添加し、更に60 に昇温した。昇温後、滴下ポンプを使用して、MMAを0.24部/分の速度で75分間連続的に滴下した。反応溶液を60 で6時間保持した後、室温に冷却して、透明な水溶液である固形分10質量%の分散剤1を得た。

【0105】

<製造例2：連鎖移動剤1の製造>

攪拌装置を備えた合成装置中に、窒素雰囲気下で、酢酸コバルト(II)四水和物1.00g及びジフェニルグリオキシム1.93g、あらかじめ窒素バブリングにより脱酸素したジエチルエーテル80mlを入れ、室温で30分間攪拌した。ついで、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体10mlを加え、さらに6時間攪拌した。混合物をろ過し、固体をジエチルエーテルで洗浄し、15時間真空乾燥して、赤褐色固体である連鎖移動剤1を2.12g得た。

10

【0106】

<製造例3：マクロモノマー1の製造>

攪拌機、冷却管、温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水145部、硫酸ナトリウム0.1部及び分散剤1(固形分10質量%)0.25部を入れて攪拌し、均一な水溶液とした。次に、MMAを100部、連鎖移動剤1を0.004部及び1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(パーオクタO(登録商標)、日油株式会社製)0.40部を加え、水性懸濁液とした。

20

次に、重合装置内を窒素置換し、80 に昇温して1時間反応し、さらに重合率を上げるため、90 に昇温して1時間保持した。その後、反応液を40 に冷却して、ポリマーを含む水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を目開き45 μ mのナイロン製濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄し、脱水し、40 で16時間乾燥することにより、マクロモノマー(1)を得た。マクロモノマー(1)の数平均分子量は3000、重量平均分子量は7000であった。

【0107】

<合成例1：重合体P1の合成>

グリシジルメタクリレート(GMA)(東京化成社製)3.00gをアニソール(東京化成社製)19.90gに溶解し、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(関東化学社製)21.7mgを加え70 で2時間攪拌し重合させ、メタノールで沈殿精製し、室温での真空乾燥を経て白色粉末のポリグリシジルメタクリレート(PGMA)を1.50g得た(収率50質量%)。このPGMAは、GPCによる分子量測定より $M_n = 56, 900$ 、 $M_w / M_n = 2.1$ となり、DMSO(ジメチルスルホキシド)、DMF(ジメチルホルムアルデヒド)、クロロホルム、アセトンに可溶、水、メタノールに不溶であった。

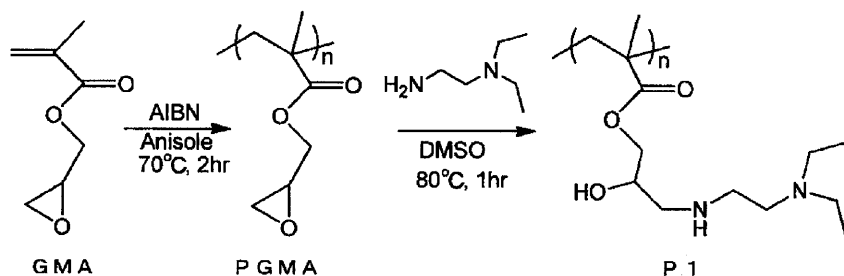
30

次に、PGMA0.200gをDMSO(関東化学社製)5.50gに溶解し、N,N-ジエチルエチレンジアミン(東京化成社製)を2.45g加え80 で1時間の反応後、ジエチルエーテル360gおよびヘキサン328gへ沈殿精製、室温での真空乾燥を経てエポキシ基を開環した白色紛体のアミンポリマー(重合体P1)を得た。¹H-NMRより定量的なエポキシ基の開環が支持された。重合体P1は、GPCより $M_n = 89, 300$ 、 $M_w / M_n = 2.9$ となり、水、メタノール、クロロホルム、トルエンに可溶、アセトニトリル、ジエチルエーテル、ヘキサンに不溶であった。

40

【0108】

【化 2 0】



【0109】

10

また重合体 P 1 の水溶液に対し、10 mL / 分のバブリング量で 15 分間二酸化炭素通気 (CO₂ バブリング) を行った。その前後の ¹H - NMR および ¹³C - NMR より、CO₂ バブリングにより下記式に示す両性イオン種 (重合体 P 1 (+ -)) およびジカチオン種 (重合体 P 1 (++)) が生成したことを確認した。¹H - NMR、¹³C - NMR の測定結果を以下に示す。

¹H - NMR :

CO₂ 通気前 0.80 - 1.20 (b、5H、CH₂CCH₃)、1.10 (b、6H、N(CH₂CH₃)₂)、2.50 - 2.90 (b、10H、(CH₃CH₂)₂NCH₂CH₂NHCH₂)、3.90 - 4.12 (b、3H、COOCH₂CHOH)。

20

CO₂ 通気後 0.80 - 1.20 (b、5H、CH₂CCH₃)、1.32 (b、6H、N(CH₂CH₃)₂)、3.25 (b、4H、N(CH₂CH₃)₂)、3.36 (b、2H、(CH₃CH₂)₂NCH₂CH₂NH)、3.46 - 3.80 (b、NCH₂CH₂NCOO - CH₂)、4.02 - 4.20 (b、3H、COOCH₂CHOH)。

¹³C - NMR :

CO₂ 通気後 P 1 (+ -) : 9.1 (N(CH₂CH₃)₂)、16.0 - 20.0 (CH₂CCH₃)、44.8 - 46.0 (NCH₂CH₂NCOO - CH₂CHOH)、48.8 (N(CH₂CH₃)₂)、55.2 ((CH₃CH₂)₂NCH₂CH₂NH)、68.8 (COOCH₂)、164.8 (Carbamate)、180.0 (ester)。

30

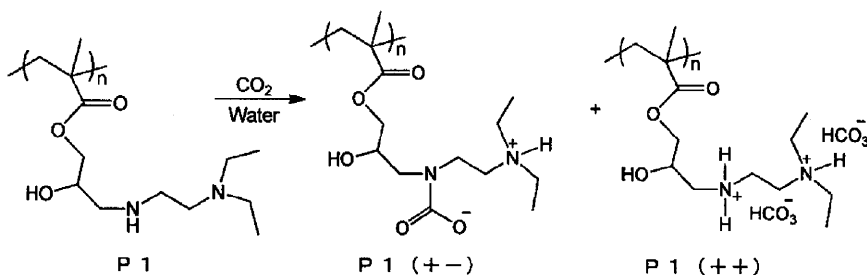
CO₂ 通気後 P 1 (++) : 8.6 (N(CH₂CH₃)₂)、16.0 - 20.0 (CH₂CCH₃)、43.2 (CH₃CH₂)₂NCH₂CH₂N⁺H₂)、47.8 (N(CH₂CH₃)₂)、50.4 - 51.0 (N⁺H₂CH₂CHOH)、52.0 ((CH₃CH₂)₂NCH₂)、68.8 (COOCH₂)、160.5 (HCO₃⁻)、180.0 (ester)。

また、¹³C - NMR (核オーバーハウザー効果 (NOE) 解除) の積分比から重合体 P 1 (+ -) と重合体 P 1 (++) との比率 (モル比) が、2 : 1 であることが確認された。

【0110】

【化 2 1】

40



【0111】

< 合成例 2 : 重合体 P 4 の合成 >

ポリ [(o - クレシルグリシジルエーテル) - co - ホルムアルデヒド] (Mn = 1 ,

50

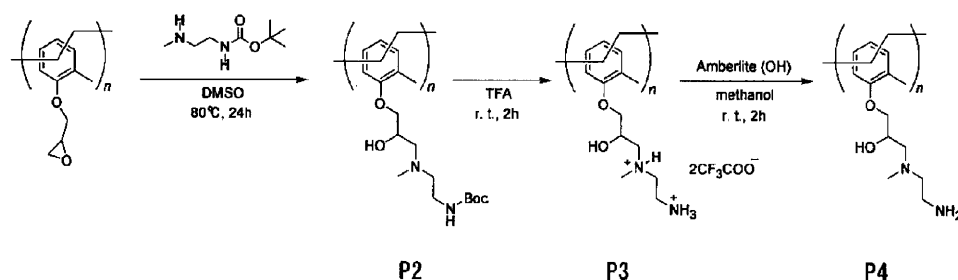
100) (アルドリッチ社製) 5.00 g をジメチルスルホキシド 11.00 g に溶解させ、N-(tert-ブトキシカルボニル)-N'-メチルエチレンジアミン (東京化成社製) 7.37 g を加え、80℃で15時間反応させ、ジエチルエーテル 750 g への沈殿精製、室温での真空乾燥を経て黄色粘稠重合体 P2 を得た。重合体 P2 は ^1H -NMR より定量的なエポキシ基の開環が支持された。アセトン、酢酸エチル、クロロホルムに可溶、ヘキサンジエチルエーテル、水に不溶であった。

1.50 g の重合体 P2 をトリフルオロ酢酸 (東京化成社製) 14.90 g に溶解、脱保護しジエチルエーテル 360 g への沈殿精製を経て白色粉末重合体 P3 を得た。 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{19}F -NMR より脱保護の進行を支持した。重合体 P3 はメタノール、水に可溶、クロロホルム、アセトン、ジエチルエーテルに不溶であった。

0.50 g の重合体 P3 をメタノール 7.92 g に溶解し、強塩基性イオン交換樹脂アンバーライト (IRA900 OH AG) (オルガノ社製) 3.00 g を加え2時間攪拌し、中和、樹脂の濾別、ジエチルエーテル 214 g への沈殿精製、室温での真空乾燥を経て、淡黄色固体としてアミンポリマー (重合体 P4) を得た。GPC より $M_n = 2,600$ 、 $M_w/M_n = 1.8$ となり、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{19}F -NMR より脱保護の進行を支持した。重合体 P4 はメタノール、エタノール、クロロホルム、DMF に可溶、水、アセトン、トルエンに不溶であった。

【0112】

【化22】



【0113】

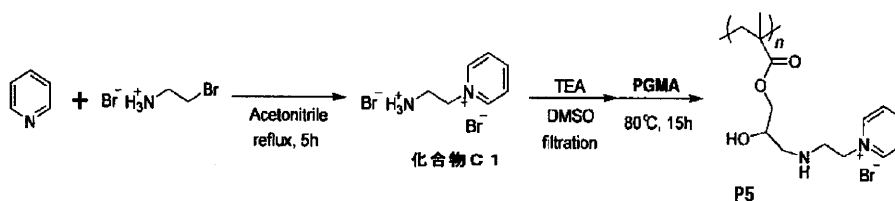
< 合成例 3 : 重合体 P5 の合成 >

ピリジン (東京化成社製) 1.74 g と 2-ブロモエチルアンモニウムブロミド (東京化成社製) 1.50 g をアセトニトリル (関東化学社製) 23.60 g 中で5時間還流し、析出した固体を濾別し、白色粉末状の化合物 C1 を得た。

1.19 g の化合物 C1 をジメチルスルホキシド 5.50 g に溶解し、トリエチルアミン 0.47 g を激しく攪拌させながら滴下し中和後、析出固体を除去し PGMA 0.200 g を 2.2 g のジメチルスルホキシドに溶解したポリマー溶液に加え 80℃で15時間の反応後、エタノール 395 g への沈殿精製を経てアミンポリマー (重合体 P5) を得た。 ^1H -NMR より定量的なエポキシ基の開環が支持された。

【0114】

【化23】



【0115】

< 実施例 1 ~ 9、比較例 1 ~ 2 : 硬化膜の作成 >

重合体 P1、重合体 P4、重合体 P5、架橋剤として、ビスフェノール A グリシジルエーテルオリゴマー ($M_n = 377$) (アルドリッチ社製)、ジエチレントリアミン (東京化成社製) またはトリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロチレート) (昭和電

工社製)、触媒として2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(アルドリッチ社製)を表1~2に示す質量比で1-メトキシ-2-プロパノール(関東化学社製)またはメタノール(関東化学社製)に溶解し攪拌して防汚塗料組成物を調製した。

この防汚塗料組成物を、PET基板上にバーコート塗装し、室温で24時間、80℃で3時間加熱して、実施例1~9の硬化膜を作製した。また比較例1は、アミンポリマーを用いず被膜を作製し、さらに比較例2として、汎用アミンポリマーとしてポリア릴アミン(PAA)(ニッポーメディカル社製)を用いた被膜を同様に作製した。

【0116】

実施例1~9、比較例1~2の塗膜(硬化膜又は被膜)について、水中接触角の測定を行った。また、各塗膜を1M NaCl水溶液中に浸漬し、10mL/分のバブリング量で15分間CO₂バブリングを行い、再度水中接触角の測定を行った。CO₂バブリング15分間実施前後の結果を表1~3に示した。

10

【0117】

<実施例10>

連続荷重式表面性測定機Heidon TYPE:22(新東科学株式会社製)にて、実施例6でCO₂バブリング15分間を実施した後の硬化膜の表面に、研磨フィルム(三共理化学株式会社製、#4000)を貼った平面圧子(10×10mm)を450g(4.4N)荷重で2000往復させ、前記硬化膜の表面を1.8μm磨耗させた。その結果、前記表面の水中接触角は169度から158度へ下がった。その後、この硬化膜を1M NaCl水溶液中に浸漬し、10mL/分のバブリング量で15分間CO₂バブリングしたところ、水中接触角168度に回復した。

20

CO₂バブリング処理した後の実施例6の硬化膜の断面をマイクローム法により切り出し、二次元高分解能二次イオン質量分析装置(NanoSIMS 50L, AMETEK社Cameca製)により元素分布解析したところ、表面から1μm厚の領域で炭素相対濃度の増加と窒素相対濃度の減少が観測されたことから、カルバメートを安定化する構造が生成(再生)した厚みは1μmと見積もられた。

【0118】

<合成例4~5:重合体P7、P8の合成>

ピリジン(東京化成社製)2.22gと2-ブロモエチルアンモニウムブロミド(東京化成社製)4.50gをアセトニトリル(関東化学社製)23.60g中で5時間還流し、析出した固体を濾別し白色粉末8を得た。

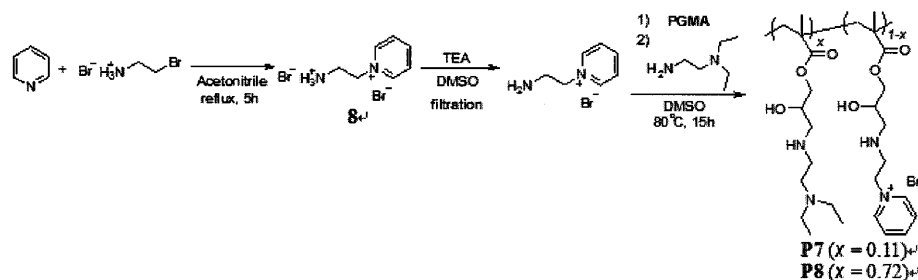
30

3.58gの前記得られた白色粉末8をジメチルスルホキシド(関東化学社製)6.50gに溶解し、トリエチルアミン(東京化成社製)1.41gを激しく攪拌させながら滴下し中和した。その後、析出固体を除去しPGMA0.600gを6.60gのジメチルスルホキシドに溶解したポリマー溶液、N,N-ジエチルエチレンジアミン(東京化成社製)0.735gを同時に加えて80℃で15時間の反応後、エタノール395gおよびジエチルエーテル357gの共溶媒下への沈殿精製を経て黄色粉末P7を得た。¹H-NMRより定量的なエポキシ基の開環が支持された。一方、PGMAを先に加え12時間加熱後、N,N-ジエチルエチレンジアミンを加えさらに3時間加熱し反応させ黄色粉末P8を得た。

40

【0119】

【化24】



50

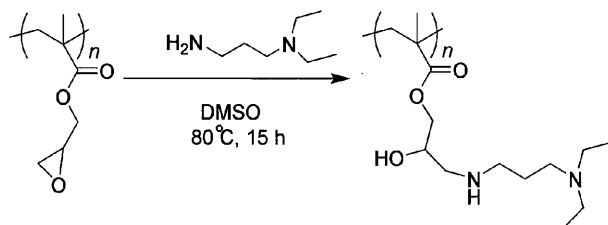
【 0 1 2 0 】

< 合成例 6 : 重合体 P 1 0 の合成 >

ポリグリシジルメタクリレート (P G M A) 0 . 5 0 0 g をジメチルスルホキシド 1 1 . 0 g に溶解し、N , N - ジエチルプロピレンジアミン (東京化成社製) 1 . 8 3 g を加えて 8 0 °C で 1 5 時間の反応後、ジエチルエーテル 7 1 3 g へ沈殿精製、室温での真空乾燥を経てエポキシ基を開環したポリマー P 1 0 を白色粉末で得た。

【 0 1 2 1 】

【 化 2 5 】



10

【 0 1 2 2 】

< 合成例 7 : 重合体 P 5 0 の合成 >

攪拌機、温度調整機、滴下ロートを備えた反応容器に、キシレン 4 7 部、n - 酢酸ブチル 3 部、を仕込み、攪拌しながら 9 0 °C に昇温した。続いて、滴下ルートから、メチルメタクリレート (M M A) の 6 0 . 5 部、エチルアクリレート (E A) 9 . 5 部、グリシジルメタクリレート (G M A) 3 0 部、キシレン 2 0 部、2 , 2 - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) (A M B N) の 0 . 8 部、からなる混合物を 4 時間かけて等速滴下した。滴下終了後、キシレン 6 部を添加した後、t - ブチルパーオキシオクトエート 1 . 0 部とキシレン 1 0 部を 1 時間で滴下し、さらに 1 時間攪拌した後、工業キシレン 6 4 部を添加し、固形分 4 2 . 2 質量%、粘度 Z の溶液状の樹脂組成物を得た。

20

得られた樹脂組成物 4 . 7 4 g にジメチルスルホキシド (関東化学社製) 4 9 . 5 g に溶解し、N , N - ジエチルエチレンジアミン 3 . 7 1 g (東京化成社製) を加え 8 0 °C で 1 5 時間の反応後ジエチルエーテル 1 4 2 6 g へ沈殿精製、室温での真空乾燥を経て白色粉末 P 5 0 を得た。¹ H - N M R より定量的なエポキシ基の開環が支持された。

【 0 1 2 3 】

< 合成例 8 : P 5 1 の合成 >

攪拌機、温度調整機、滴下ロートを備えた反応容器に、キシレン 4 0 部、プロピレングリコールメチルエーテル (P G M) 1 0 部、を仕込み、攪拌しながら 9 0 °C に昇温した。続いて、滴下ルートから、メチルメタクリレート (M M A) の 4 8 部、エチルアクリレート (E A) 2 . 0 部、グリシジルメタクリレート (G M A) 5 0 部、プロピレングリコールモノメチルエーテル (P G M) 3 0 部、2 , 2 - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) (A M B N) の 0 . 6 部、からなる混合物を 4 時間かけて等速滴下した。滴下終了後、キシレン 6 部を添加した後、t - ブチルパーオキシオクトエート 1 . 0 部とキシレン 1 0 部を 1 時間で滴下し、さらに 1 時間攪拌した後、工業キシレン 6 7 部を添加し、固形分 4 0 . 0 質量%、粘度 Y の溶液状の樹脂組成物を得た。

30

得られた樹脂組成物 5 . 0 0 g にジメチルスルホキシド 4 9 . 5 g に溶解し、N , N - ジエチルエチレンジアミン 5 . 7 6 g を加え 8 0 °C で 1 5 時間の反応後ジエチルエーテル 1 4 2 6 g へ沈殿精製、室温での真空乾燥を経て白色粉末 P 5 1 を得た。

40

【 0 1 2 4 】

< 合成例 9 : 重合体 P 5 2 の合成 >

攪拌機、温度調整機、滴下ロートを備えた反応容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P M A) 5 0 部、を仕込み、攪拌しながら 9 0 °C に昇温した。続いて、滴下ルートから、メチルメタクリレート (M M A) の 3 0 部、グリシジルメタクリレート (G M A) 7 0 部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P M A) 3 0 部、2 , 2 - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) (A M B N) の 0 . 8 部、からなる混合物を 4 時間かけて等速滴下した。滴下終了後、プロピレングリコールモノメチ

50

ルエーテルアセテート (PMA) 31部を添加した後、t-ブチルパーオキシオクトエー
ト1.0部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PMA) 10部を1
時間で滴下し、さらに1時間撹拌した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ
テート (PMA) 67部を添加し、固形分36.7質量%、粘度+Zの溶液状の樹脂組成
物を得た。

得られた樹脂組成物5.45gにジメチルスルホキシド49.5gに溶解し、N,N-
ジエチルエチレンジアミン7.54gを加え80℃で15時間の反応後ジエチルエーテル
1426gへ沈殿精製、室温での真空乾燥を経て白色粉末P52を得た。

【0125】

<合成例10：P53の合成>

撹拌機、温度調整機、滴下ロートを備えた反応容器に、キシレン40部、プロピレング
リコールメチルエーテル (PGM) 10部、を仕込み、撹拌しながら90℃に昇温した。
続いて、滴下ロートから、メチルメタクリレート (MMA) の18部、エチルアクリレー
ト (EA) 2.0部、グリシジルメタクリレート (GMA) 50部、X-22-174A
SX (信越化学社製シリコンマクロマー) 30部、プロピレングリコールモノメチルエ
ーテル (PGM) 30部、2,2-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) (AMBN)
の0.4部、からなる混合物を4時間かけて等速滴下した。滴下終了後、キシレン6部を
添加した後、t-ブチルパーオキシオクトエー1.0部とキシレン10部を1時間で滴
下し、さらに1時間撹拌した後、工業キシレン67部を添加し、固形分38.1質量%、
粘度Qの溶液状の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物5.25gにジメチルスルホキシド49.5gに溶解し、N,N-
ジエチルエチレンジアミン5.76gを加え80℃で15時間の反応後ジエチルエーテル
713gおよびヘキサン655gの共溶媒下へ沈殿精製、室温での真空乾燥を経て白色粉
末P53を得た。

【0126】

<合成例11：重合体P54の合成>

撹拌機、温度調整機、滴下ロートを備えた反応容器に、プロピレングリコールモノメ
ルエーテルアセテート (PMA) 50部、を仕込み、撹拌しながら90℃に昇温した。続
いて、滴下ロートから、メチルメタクリレート (MMA) 18部、エチルアクリレート (E
A) 2部、グリシジルメタクリレート (GMA) 50部、マクロモノマー (1) 30部
、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PMA) 30部、2,2-アゾ
ビス (2-メチルブチロニトリル) (AMBN) の0.5部、からなる混合物を4時間か
けて等速滴下した。滴下終了後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P
MA) 6部を添加した後、t-ブチルパーオキシオクトエー1.0部とプロピレング
リコールモノメチルエーテルアセテート (PMA) 10部を1時間で滴下し、さらに1時
間撹拌した後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PMA) 67部を
添加し、固形分39.6質量%、粘度NOの溶液状の樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物5.05gにジメチルスルホキシド49.5gに溶解し、N,N-
ジエチルエチレンジアミン5.76gを加え80℃で15時間の反応後ジエチルエーテル
1426gへ沈殿精製、室温での真空乾燥を経て白色粉末P54を得た。

【0127】

<合成例12：重合体P9の合成>

ポリグリシジルメタクリレート (PGMA) 0.500gをジメチルスルホキシド11.
0gに溶解し、エチレンジアミン (関東化学社製) 2.12gを加え80℃で15時間の反
応後、ジエチルエーテル713gへ沈殿精製、室温での真空乾燥を経てエポキシ基を開環
したポリマーP9を白色粉末で得た。¹H-NMRより定量的なエポキシ基の開環が支持
された。ポリマーP9はクロロホルム、1-メトキシ-2-プロパノールに不溶、ジメチ
ルスルホキシド、メタノール、エタノール、水に可溶であった。

【0128】

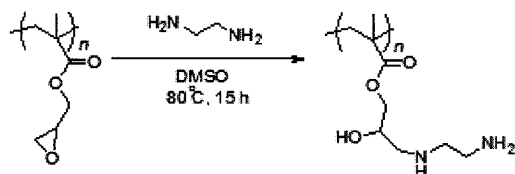
10

20

30

40

【化 2 6】



【 0 1 2 9】

< 合成例 1 3 : P a m + の合成 >

グリシジルメタクリレート (GMA) (東京化成社製) 3.00 g をアニソール (東京化成社製) 19.90 g に溶解し、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (関東化学社製) 21.7 mg を加え 70 で 2 時間攪拌し重合させ、メタノールで沈殿精製し、室温での真空乾燥を経て白色粉末 PGMA を 1.50 g 得た (収率 50%)。GPC による分子量測定より $M_n = 56,000$ 、 $M_w / M_n = 2.1$ となり、DMSO、DMF、クロロホルム、アセトンに可溶、水、メタノールに不溶であった。

PGMA 1.5 g をジメチルスルホキシド 10.00 g (関東化学社製) に溶解させ、N-(tert-ブトキシカルボニル)-1,2-ジアミノエタン (東京化成社製) 8.46 g を加え、80 で 10 時間反応させ、ジエチルエーテル 750 g への沈殿精製、室温での真空乾燥を経て黄色粘稠液体 Pam-boc を得た。

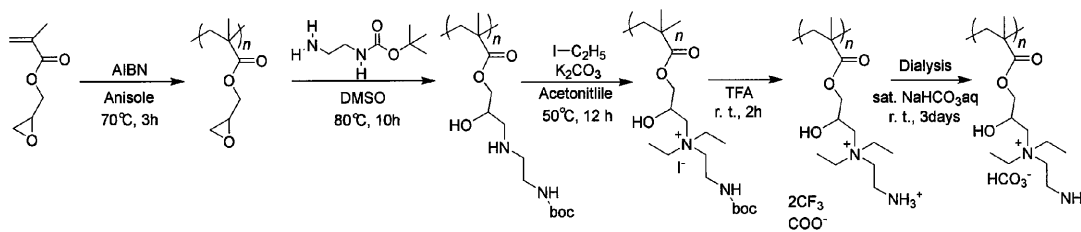
Pam-boc 2 g をアセトニトリル (関東化学社製) 11.79 g に溶解し、ヨードエタン (東京化成社製) 11.06 g、炭酸カリウム (東京化成社製) 4.90 g を加え、50 で 12 時間反応させ、固体濾別後ジエチルエーテル 750 g への沈殿精製、室温での真空乾燥を経て黄色粘稠液体 Pam-boc⁺ を得た。

Pam-boc⁺ 2 g をトリフルオロ酢酸 (東京化成社製) 14.90 g に溶解、脱保護しジエチルエーテル 360 g への沈殿精製を経て白色粉末 Pam-boc²⁺ を得た。¹H-NMR、¹³C-NMR、¹⁹F-NMR より脱保護の進行を支持した。Pam-boc²⁺ はメタノール、水に可溶、クロロホルム、アセトン、ジエチルエーテルに不溶であった。

Pam-boc²⁺ 1 g を水 10 g に溶解したポリマー水溶液に、炭酸水素ナトリウム (東京化成社製) 1.26 g を水 12.6 g で溶解した水溶液を混合し、室温で 1 時間攪拌後、透析 (MWCO: 3,500) を経て Pam⁺ を得た。

【 0 1 3 0】

【化 2 7】



【 0 1 3 1】

< 実施例 2 1 >

重合体 P 5 1 を用いて、以下に示す配合で、各成分を金属缶に仕込んだ後、ガラスビーズを添加し、攪拌棒にてあらかじめ混合したものを、ロッキングシェーカーにより顔料分散することで、防汚塗料組成物を得た。

P 5 1 : 10 部、

ディスパロン 4 2 0 0 - 2 0 (楠本化成株式会社製、タレ防止剤) : 1 部、

ピリチオン銅 : 2.1 部、

プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM) 30 部。

【 0 1 3 2】

< 合成例 1 4 : 重合体 P 1 1 の合成 >

N,N-ジエチルエチレンジアミン 1.743 g をクロロホルム (関東化学社製) 22.0

10

20

30

40

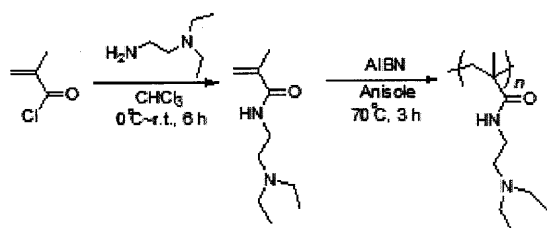
50

3.5 g に溶解し、氷水で 0℃ に冷却した。メタクリロイルクロリド(東京化成社製) 1.88 g をクロロホルム 14.90 g に溶解した溶液をジアミン溶液に 1 時間かけゆっくりと滴下し、滴下終了後反応溶液を室温下でさらに 5 時間攪拌した。炭酸水素ナトリウム(東京化成社製) 10.3 g を溶解した飽和水溶液 110.3 g に反応溶液を混合し、1 時間激しく攪拌後、分液によるクロロホルム層の抽出、硫酸ナトリウム(関東化学社製)による脱水、室温での真空乾燥を経て黄色液体 1 を得た。FAB-MS、¹H-NMR より生成物の同定を支持した。

得られた 2.01 g の前記黄色液体 1 をアニソール(東京化成社製) 9.95 g に溶解し、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(関東化学社製) 11.1 mg を加え 70℃ で 3 時間攪拌し重合させ、ジエチルエーテル 713 g へ沈殿精製し、室温での真空乾燥を経て薄黄色粉末 P11 を得た。GPC による分子量測定より $M_n = 16,800$ 、 $M_w / M_n = 1.7$ となり、DMSO、DMF、クロロホルム、アセトン、1-メトキシ-2-プロパノール、メタノールに可溶、水に不溶であった。

【0133】

【化28】



1

【0134】

<合成例15：重合体 p(AEAE MA) の合成>

黄色液体 2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール(東京化成社製) 2.49 g をジクロロメタン(関東化学社製) 106.4 g 中で二炭酸ジ-tert-ブチル(東京化成社製) 10.47 g を加え、窒素下 0℃ で 3 時間、室温下で 24 時間攪拌し、析出した白色固体を濾別後、ジクロロメタン抽出し透明液体(BocAEAE)を得た(FAB-MS: found (305.23), calcd (305.38))。

得られた前記 BocAEAE 2 g、トリエチルアミン(東京化成社製) 1.85 g をジクロロメタン 22.6 g 中でメタクリル酸クロリド(東京化成社製) 1.29 g を加え、窒素下 0℃ で 3 時間、室温下で 15 時間攪拌し、析出した白色固体を濾別後、ジクロロメタン抽出し、カラム(シリカゲル(関東化学社製))クロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=4:1(関東化学社製)、Rf=0.20)を経て黄色粘性液体(BocAEAE MA)を得た(FAB-MS: found (373.30), calcd (373.23))。

得られた前記 BocAEAE MA 1 g と 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(東京化成社製) 2.76 mg をアニソール(東京化成社製) 4.98 g 中で、脱気後 70℃ で 3 時間反応させ、ヘキサンによる沈殿精製を経て白色粉末(p(BocAEAE MA))を得た($M_n = 94,000$ 、 $M_w / M_n = 1.9$ (0.1 M LiCl GPC))。

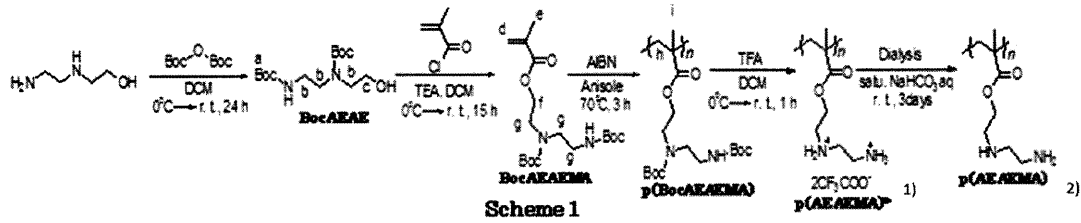
得られた前記 p(BocAEAE MA) 372 mg を 0℃ に冷やしたジクロロメタン 9.44 g 中でトリフルオロ酢酸(東京化成社製) 5.36 g を加え、室温で 1 時間攪拌し、析出した透明固体を回収し、エーテルへの沈殿精製を経て下記式中に記載の 1) に示すように白色粉末 p(AEAE MA)²⁺ を得た。

得られた前記 p(AEAE MA)²⁺ 300 mg を水 5 g に溶解したポリマー水溶液に、炭酸水素ナトリウム(東京化成社製) 12.6 g を水 12.6 g 溶解した水溶液を混合し、室温で 1 時間攪拌後、透析(MWCO: 3,500)を行い、下記式中に記載の 2) に示すように白色粉末 p(AEAE MA) を得た($M_n = 69,500$ 、 $M_w / M_n = 1.5$)。

【0135】

。

【化 2 9】



【 0 1 3 6】

【表 1】

アミンポリマーの種類	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6	
	P1	(89300)	P1	(89300)	P1	(89300)	P4	(2600)	P4	(2600)	P4	(2600)
アミンポリマー												
アミンポリマーの数平均分子量 (Mn)												
アミンポリマー												
ビスフェノールAグリシジルエーテルオリゴマー-(Mn 377)		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%
ジエチレントリアミン		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%
トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトアクリレート)		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%
2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%
メタノール		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%
1-メトキシ-2-プロパノール		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%
クロロホルム		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%		質量%
塗工前の攪拌時間		時間		時間		時間		時間		時間		時間
水中接触角 ϕ		deg		deg		deg		deg		deg		deg
CO ₂ 処理前		deg		deg		deg		deg		deg		deg
水中表面張力 γ s v CO ₂ 処理前		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m
水-被膜間 界面張力 γ s w CO ₂ 処理前		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m
水中接触角 ϕ		deg		deg		deg		deg		deg		deg
CO ₂ 処理後 ¹⁾		deg		deg		deg		deg		deg		deg
水中表面張力 γ s v CO ₂ 処理後 ¹⁾		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m
水-被膜間 界面張力 γ s w CO ₂ 処理後 ¹⁾		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m
水中接触角 ϕ		deg		deg		deg		deg		deg		deg
アルゴン処理後 ²⁾		deg		deg		deg		deg		deg		deg
水中表面張力 γ s v アルゴン処理後 ²⁾		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m
水-被膜間 界面張力 γ s w アルゴン処理後 ²⁾		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m		mN/m
水中接触角 ϕ (CO ₂ 処理後-処理前)		deg		deg		deg		deg		deg		deg

1) 1 M NaClaq中でCO₂バブリング15分

2) 1 M NaClaq中でArバブリング15分

【 0 1 3 7】

【表 2】

アミンポリマーの種類	実施例7	実施例8	実施例9	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
	P4	P5	P4	P7	P8	P10	P50	P51
アミンポリマーの数平均分子量 (Mn)	(2600)	(56900)	(2600)	(40100)	(40100)	(40100)	(10300)	(17600)
アミンポリマー	4.8	4.8	8.9	3.7	7.8	4.8	6.29	30
ビスフェノールAグリシジルエーテルオリゴマー(Mn 377)	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
ジエチレントリアミン	16.2	16.2	8.9	9.3	3.1	16.2	0	0
トリメチロールプロパントリス(3-メルカトプロレート)	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
2,4,6-トリス (ジメチルアミノ)メチル フェノール	4.6	4.6	0	2.5	2.1	4.6	0	0
メタノール	0	0	0	0	0	0	0	0
1-メトキシ-2-プロパノール	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0	0
クロホルム	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
塗工前の攪拌時間	74.2	0	0	0	52.9	74.2	0	70
水中接触角 ϕ	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%	質量%
CO ₂ 処理前	時間	時間	時間	時間	時間	時間	時間	時間
水中 表面張力 γ_{sv} CO ₂ 処理前	4	4	0	4	4	4	0	0
水-被膜間 界面張力 γ_{sw} CO ₂ 処理前	144	157	152	145	147	138	146	139
水中接触角 ϕ	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg
CO ₂ 処理後 ¹⁾	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg
水中 表面張力 γ_{sv} CO ₂ 処理後 ¹⁾	141	155	150	141	140	129	127	145
水-被膜間 界面張力 γ_{sw} CO ₂ 処理後 ¹⁾	59.4	67.1	67.2	60.2	61.6	55.8	62.4	56.2
水中接触角 ϕ	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
CO ₂ 処理後 ²⁾	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
水中 表面張力 γ_{sv} CO ₂ 処理後 ²⁾	169	170	169	166	167	153	163	169
水-被膜間 界面張力 γ_{sw} CO ₂ 処理後 ²⁾	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg
水中接触角 ϕ	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg
アルゴン処理後 ²⁾	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg
水中 表面張力 γ_{sv} アルゴン処理後 ²⁾	170	169	165	154	157	144	162	162
水-被膜間 界面張力 γ_{sw} アルゴン処理後 ²⁾	71.4	71.8	71.2	70.7	71	65.2	69.7	71.6
水中接触角 ϕ (CO ₂ 処理後-処理前)	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
1) 1 M NaClaq中でCO ₂ バブリング15分	0.09	0.06	0.03	0.04	0.02	0.31	0.09	0.01
2) 1 M NaClaq中でArバブリング15分	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg
水中接触角 ϕ (CO ₂ 処理後-処理前)	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg
アルゴン処理後 ²⁾	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg
水中 表面張力 γ_{sv} アルゴン処理後 ²⁾	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg
水-被膜間 界面張力 γ_{sw} アルゴン処理後 ²⁾	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg	deg
水中接触角 ϕ (CO ₂ 処理後-処理前)	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
1) 1 M NaClaq中でCO ₂ バブリング15分	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m
2) 1 M NaClaq中でArバブリング15分	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m	mN/m

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

【表 3】

実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
P52	P53	P54	P9	Pam+	P51	-	PAA	P11	p(AEAEWA)
(10000)	(12000)	(5700)	(36000)	(56900)	-	-	(3000)	(16800)	(61500)
アミンポリマーの種類									
アミンポリマーの数平均分子量 (Mn)									
アミンポリマー									
ビスフェノールAグリシジルエーテルオリゴマー (Mn 377)									
ジエチレントリアミン									
トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)									
2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール									
メタノール									
1-メトキシ-2-プロパノール									
クロロホルム									
ピリジン									
デイズ/ロン4200-20									
塗工前の境界時間									
水中接触角 ϕ									
CO ₂ 処理前									
水中表面張力 γ_{sw} CO ₂ 処理前									
水-被膜間 界面張力 γ_{sw} CO ₂ 処理前									
水中接触角 ϕ									
CO ₂ 処理後 ¹⁾									
水中表面張力 γ_{sw} CO ₂ 処理後 ¹⁾									
水-被膜間 界面張力 γ_{sw} CO ₂ 処理後 ¹⁾									
水中接触角 ϕ									
アルゴン処理後 ²⁾									
水中表面張力 γ_{sw} アルゴン処理後 ²⁾									
水-被膜間 界面張力 γ_{sw} アルゴン処理後 ²⁾									
水中接触角 ϕ (CO ₂ 処理後-処理前)									
1) 1 M NaClaq中でCO ₂ バブリング15分									
2) 1 M NaClaq中でArバブリング15分									

【0139】

< 実施例 11 ~ 21、比較例 3 ~ 4 : 硬化膜の作成 >

重合体 P7 ~ P10、重合体 P50 ~ P54、Pam⁺、架橋剤として、ビスフェノールAグリシジルエーテルオリゴマー (Mn = 377) (アルドリッチ社製)、ジエチレントリアミン (東京化成社製) またはトリメチロールプロパントリス (3-メルカプトブチレート) (昭和電工社製)、触媒として 2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール (アルドリッチ社製) を表 2 ~ 3 に示す質量比で 1-メトキシ-2-プロパノール (関東化学社製) またはメタノール (関東化学社製)、またはクロロホルムに溶解し攪拌

10

20

30

40

50

して防汚塗料組成物を調製した。

この防汚塗料組成物を、PET基板上にバーコート塗装し、室温で24時間、80℃で3時間加熱して、実施例11～21の硬化膜を作製した。また比較例3は、P11を用い、さらに比較例4として、p(AEAE MA)を用いた被膜を同様に作製した。

実施例11～21、比較例3～4の塗膜（硬化膜又は被膜）について、水中接触角の測定を行った。また、各塗膜を1M NaCl水溶液中に浸漬し、10mL/分のバブリング量で15分間CO₂バブリングを行い、再度水中接触角の測定を行った。CO₂バブリング15分間実施前後の結果を表2～3に示した。

【0140】

構造(I)を有するアミンポリマー（重合体P1、P4、P5、P7～P10、P50～P54）を有する実施例1～20の塗膜は、CO₂バブリング後に表面の水中接触角が高い値を示しており、優れた防汚性機能を有すると考えられる。また、CO₂付加前後の水中接触角の差が高く、耐水性にも優れる。

10

【産業上の利用可能性】

【0141】

本発明の重合体及び樹脂組成物は防汚塗料組成物に用いることができ、特に海水中のCO₂により塗膜表層が親水化し防汚性を発現するという優れた機能を発現することができ、産業上非常に有益な発明である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 7/65 (2018.01)	C 0 9 D 7/65	
C 0 8 G 59/14 (2006.01)	C 0 8 G 59/14	

(72)発明者 西出 宏之
東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 学校法人早稲田大学内

(72)発明者 勝間田 匠
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内

(72)発明者 谷口 佳奈
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内

(72)発明者 中村 淳一
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内

(72)発明者 岩崎 知一
東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱ケミカル株式会社内

F ターム(参考) 4J036 AE05 CB05 CB15 CB16
4J038 EA011 NA05 PB05 PB08
4J100 AL03Q AL03R AL10P BA03H BA30H BA31H BA32H BC65H CA01 CA04
CA05 CA31 DA01 DA04 DA39 DA40 DA58 FA03 FA19 FA28
HA08 HA31 HA33 HA61 HB35 HB37 HC43 HC45 HC63 HE12
HE14 JA01 JA21