

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物に関する。

本願は、2023年8月29日に日本に出願された特願2023-138774号について優先権を主張し、その内容をここに援用する。

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、自己研磨型の防汚塗料が知られている。自己研磨型の防汚塗料は、典型的には、加水分解性樹脂と、防汚剤とを含む。このような防汚塗料から得られる塗膜は、塗膜表面が徐々に海水に溶解して表面更新（自己研磨）され、塗膜表面に常に防汚剤が露出することにより、長期にわたって防汚効果を発揮する。

[0003] 自己研磨型の防汚塗料として、以下のものが提案されている。

- ・ 2価の金属原子を含有する金属原子含有重合性単量体に基づく構成単位を含む共重合体を含む塗料組成物（特許文献1）。

- ・ シリコン含有重合性単量体に基づく構成単位と、2価の金属原子を含む金属原子含有重合性単量体に基づく構成単位とを含む共重合体を含む塗料組成物（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-012630号公報

特許文献2：特開2004-300410号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1記載の塗料組成物では、防汚剤を含まない場合、塗料組成物によって形成される塗膜の防汚効果が充分ではないことがあった。

特許文献2記載の塗料組成物は、防汚剤を含まない場合でも、塗料組成物によって形成される塗膜が優れた防汚効果を示す。しかし、塗料組成物が上記共重合体と共に有機溶剤を含む場合、塗料組成物の貯蔵安定性が悪く、保管時に経時で増粘しやすい問題がある。

塗料組成物に有機溶剤をさらに加えることで粘度の低減は可能であるが、その場合、VOC（揮発性有機化合物）含有量が高くなってしまう。

ところで、防汚性を有する塗料組成物としては、外観の観点から優れた透明性を有することも求められている。

[0006] 本発明の目的は、優れた透明性及び防汚効果を示す塗膜を形成でき、保管時に増粘しにくく貯蔵安定性に優れた樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は以下の態様を有する。

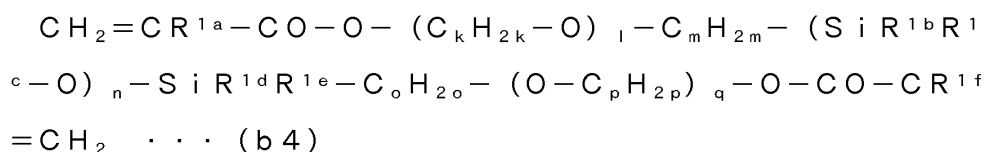
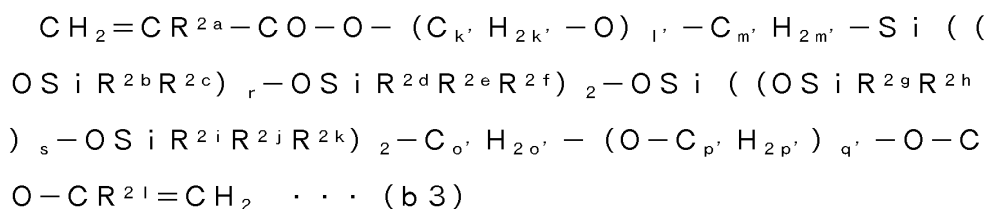
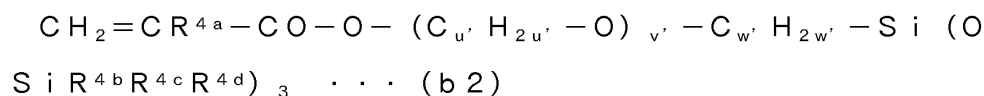
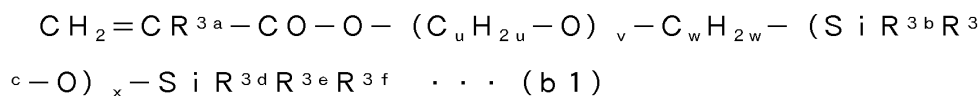
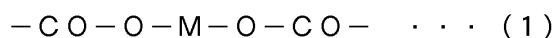
[1] 下記式(1)又は(2)で表される構造とエチレン性不飽和結合とを含む金属原子含有重合性単量体(a)に基づく構成単位(A)と、下記式(b1)で表される重合性単量体、下記式(b2)で表される重合性単量体、下記式(b3)で表される重合性単量体及び下記式(b4)で表される重合性単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種のポリシロキサンプロック含有重合性単量体(b)に基づく構成単位(B)とを含む(メタ)アクリル系共重合体と、

有機溶剤と、を含む樹脂組成物であり、

前記(メタ)アクリル系共重合体を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、前記構成単位(A)の含有量が5～35質量%、前記構成単位(B)の含有量が35～75質量%であり、(メタ)アクリル系マクロモノマーに基づく構成単位の含有量が13質量%未満であり、

前記(メタ)アクリル系共重合体の重量平均分子量が2000以上6500以下であり、

VOC含有量が500g/L以下である、樹脂組成物。



(ここで、MはZn、Cu、Mg又はCaを示し、R⁰は一価の有機酸残基を示し、

R^{3a}は水素原子又はメチル基を示し、uは2～5の整数を示し、vは0～50の数値を示し、wは2～5の整数を示し、xは3～80の数値を示し、R^{3b}～R^{3f}はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基又は置換フェノキシ基を示し、

R^{4a}は水素原子又はメチル基を示し、u'は2～5の整数を示し、v'は0～50の数値を示し、w'は2～5の整数を示し、R^{4b}～R^{4d}はそれぞれ独立にアルキル基、 $-(\text{OSiR}^{51}\text{R}^{52})_y-\text{OSiR}^{53}\text{R}^{54}\text{R}^{55}$ (ここで、yは0～20の整数を示し、R⁵¹～R⁵⁵はアルキル基を示す。)、又は $-\text{R}^{56}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{y'}-\text{OR}^{57}$ (ここで、y'は1～20の整数を示し、R⁵⁶はアルキレン基を示し、R⁵⁷はアルキル基を示す。)を示し、

R^{2a}及びR^{2l}はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、k'及びp'はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、l'及びq'はそれぞれ独立に0

～50の数を示し、 m' 及び o' はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、 r 及び s はそれぞれ独立に0～20の数を示し、 $R^{2b} \sim R^{2k}$ はそれぞれ独立にアルキル基を示し、

R^{1a} 及び R^{1f} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、 k 及び p はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、 l 及び q はそれぞれ独立に0～50の数を示し、 m 及び o はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、 n は3～80の数を示し、 $R^{1b} \sim R^{1e}$ はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基又は置換フェノキシ基を示す。)

[2] 前記(メタ)アクリル系共重合体の含有量が、前記樹脂組成物の総質量に対し、10～65質量%である前記[1]に記載の樹脂組成物。

[3] 下記式(1)又は(2)で表される構造とエチレン性不飽和結合とを含む金属原子含有重合性単量体(a)に基づく構成単位(A)と、下記式(b1)で表される重合性単量体、下記式(b2)で表される重合性単量体、下記式(b3)で表される重合性単量体及び下記式(b4)で表される重合性単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種のポリシロキサンプロック含有重合性単量体(b)に基づく構成単位(B)とを含む(メタ)アクリル系共重合体と、

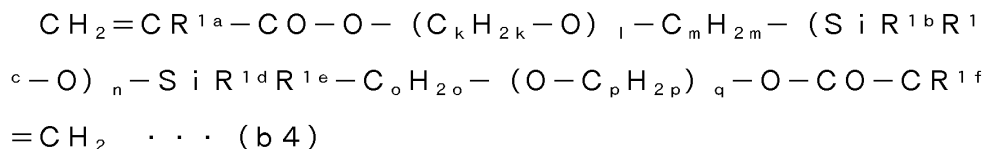
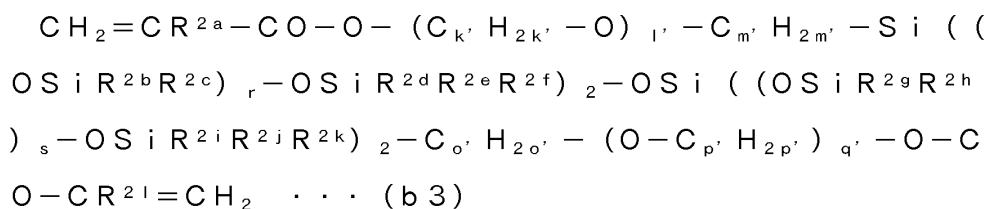
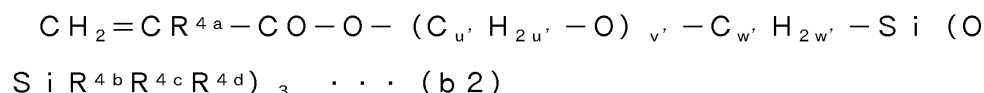
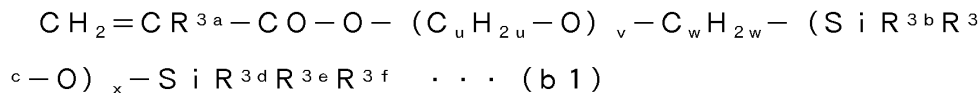
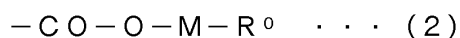
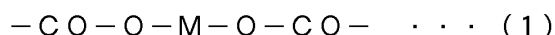
有機溶剤と、を含む樹脂組成物であり、

前記(メタ)アクリル系共重合体を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、前記構成単位(A)の含有量が5～35質量%、前記構成単位(B)の含有量が35～75質量%であり、(メタ)アクリル系マクロモノマーに基づく構成単位の含有量が13質量%未満であり、

前記(メタ)アクリル系共重合体の重量平均分子量が2000以上6500以下であり、

前記有機溶剤の含有量が、前記樹脂組成物の総質量に対し、50質量%以下であり、

25℃、固形分濃度50質量%にてガードナー気泡粘度計により測定される粘度がZ以下である、樹脂組成物。



(ここで、MはZn、Cu、Mg又はCaを示し、R⁰は一価の有機酸残基を示し、

R^{3a}は水素原子又はメチル基を示し、uは2～5の整数を示し、vは0～50の数値を示し、wは2～5の整数を示し、xは3～80の数値を示し、R^{3b}～R^{3f}はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基又は置換フェノキシ基を示し、

R^{4a}は水素原子又はメチル基を示し、u'は2～5の整数を示し、v'は0～50の数値を示し、w'は2～5の整数を示し、R^{4b}～R^{4d}はそれぞれ独立にアルキル基、 $-(\text{OSi}(\text{R}^{51}\text{R}^{52}))_y-\text{OSi}(\text{R}^{53}\text{R}^{54}\text{R}^{55})$ (ここで、yは0～20の整数を示し、R⁵¹～R⁵⁵はアルキル基を示す。)、又は $-\text{R}^{56}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_{y'}-\text{OR}^{57}$ (ここで、y'は1～20の整数を示し、R⁵⁶はアルキレン基を示し、R⁵⁷はアルキル基を示す。)を示し、

R^{2a}及びR^{2l}はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、k'及びp'はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、l'及びq'はそれぞれ独立に0～50の数値を示し、m'及びo'はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、r

及びsはそれぞれ独立に0～20の数を示し、 $R^{2b} \sim R^{2k}$ はそれぞれ独立にアルキル基を示し、

R^{1a} 及び R^{1f} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、k及びpはそれぞれ独立に2～5の整数を示し、l及びqはそれぞれ独立に0～50の数を示し、m及びoはそれぞれ独立に2～5の整数を示し、nは3～80の数を示し、 $R^{1b} \sim R^{1e}$ はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基又は置換フェノキシ基を示す。）

発明の効果

[0008] 本発明によれば、優れた透明性及び防汚効果を示す塗膜を形成でき、保管時に増粘しにくく貯蔵安定性に優れる樹脂組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の実施の形態を具体的に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変更して実施することができる。

なお、本明細書及び特許請求の範囲において、「～」で表される数値範囲は、～の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。例えば、A～BはA以上B以下と同義である。

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)アクリル系共重合体」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共重合体を意味する。(メタ)アクリル系共重合体は、(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。

「(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。「(メタ) アクリル系マクロモノマー」は、アクリル系マクロモノマーとメタクリル系マクロモノマーの総称であり、(メタ) アクリル系単量体由来の構成単位を含むマクロモノマーを意味する。

「VOC」とは、常温常圧で容易に揮発する有機化合物（揮発性有機化合物）を意味する。なお、常温常圧とは、10℃～30℃、1000Pa～1050Paをいう。

[0010] 「樹脂組成物(1)」

本発明の一態様に係る樹脂組成物（以下、「樹脂組成物(1)」とも記す。）は、特定の(メタ) アクリル系共重合体（以下、「共重合体(X)」ともいう。）と、有機溶剤とを含む。

樹脂組成物(1)に含まれる共重合体(X)は1種でもよく2種以上でもよい。有機溶剤も同様である。

樹脂組成物(1)は、必要に応じて、共重合体(X)及び有機溶剤以外の他の成分をさらに含んでもよい。

[0011] <共重合体(X)>

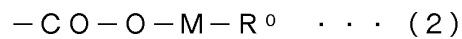
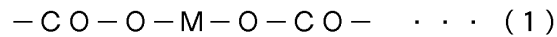
共重合体(X)は、金属原子含有重合性単量体(a)（以下、「単量体(a)」ともいう。）に基づく構成単位(A)と、ポリシロキサンプロック含有重合性単量体(b)（以下、「単量体(b)」ともいう。）に基づく構成単位(B)とを含む。

共重合体(X)は、必要に応じて、単量体(a)及び単量体(b)以外の他の重合性単量体（以下、「単量体(c)」ともいう。）に基づく構成単位

(以下、「構成単位 (C)」ともいう。) をさらに含んでもよい。

[0012] (構成単位 (A))

単量体 (a) は、下記式 (1) 又は (2) で表される構造 (以下、「構造 (1)」ともいう。) とエチレン性不飽和結合 (重合性炭素-炭素二重結合) とを含む。



ここで、MはZn、Cu、Mg又はCaを示し、R[°]は一価の有機酸残基を示す。

[0013] 式 (1)、(2) 中、Mに隣接するO又はR[°]とMとはイオン結合している。

共重合体 (X) が構造 (1) (Mとイオン結合するカルボキシレート構造) を有することにより、共重合体 (X) を含む塗膜が自己研磨性を発現する。

[0014] Mとしては、塗膜の耐水性がより良好になる点から、Zn又はCuが好ましく、Znがより好ましい。

[0015] R[°]の有機酸残基は、有機酸からプロトン1つを除いた残りの部分 (例えばカルボン酸のカルボキシ基からプロトン1つを除いた残りの部分) をいい、このプロトンの代わりにMとイオン結合している。

有機酸としては、カルボン酸が好ましく、例えばモノクロル酢酸、モノフルオロ酢酸、酢酸、プロピオン酸、オクチル酸、バーサチック酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、クレソチン酸、 α -ナフトエ酸、 β -ナフトエ酸、安息香酸、2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸、2, 4-ジクロロフェノキシ酢酸、キノリンカルボン酸、ニトロ安息香酸、ニトロナフタレンカルボン酸、ピルビン酸、ナフテン酸、アビエチン酸、水添アビエチン酸、(メタ) アクリル酸等のモノカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、バーサチック酸、(メタ) アクリル酸がさらに好ましい。

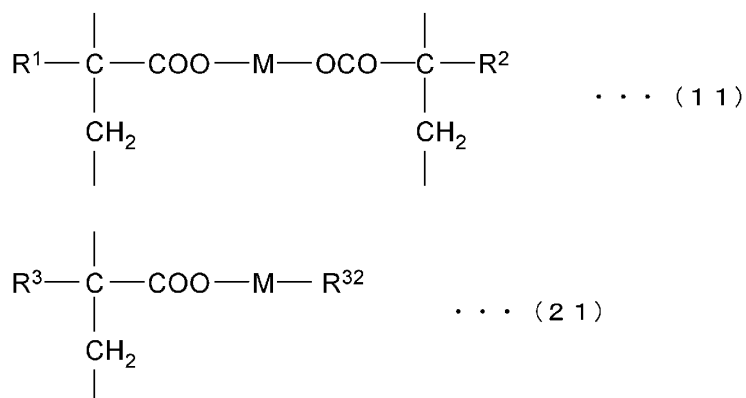
R[°]としては、貯蔵安定性の点では、(メタ) アクリロイルオキシ基以外の

有機酸残基が好ましい。

[0016] 構成単位（A）は、単量体（a）のエチレン性不飽和結合が開裂して単結合となった構造を有する。

構成単位（A）としては、下記式（11）で表される構成単位（A1）及び下記式（21）で表される構成単位（A2）からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0017] [化1]

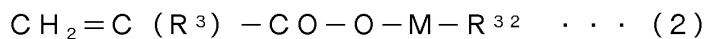
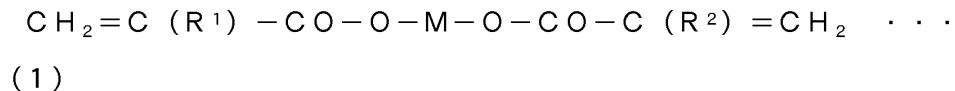


[0018] ここで、MはZn、Cu、Mg又はCaを示し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、 R^{32} は一価の有機酸残基を示す。

R^{32} は、 R^0 と同様である。

[0019] 構成単位（A1）を形成する単量体としては、例えば、下記式（1）で表される単量体（a1）が挙げられる。

構成単位（A2）を形成する単量体としては、例えば、下記式（2）で表される単量体（a2）が挙げられる。



M、 $R^1 \sim R^3$ 、 R^{32} はそれぞれ前記したとおりである。

[0020] 単量体（a1）の具体例としては、以下のものが挙げられる。

アクリル酸亜鉛〔 $(CH_2 = CHCOO)_2Zn$ 〕、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。

上記のなかでも、共重合体(X)を含む塗膜の耐水性の点から、アクリル酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、アクリル酸銅、メタクリル酸銅が好ましい。

これらの単量体はいずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] 単量体(a1)は、例えば、式(1)中のMに対応する金属元素を含む無機金属化合物と、(メタ)アクリル酸とを、有機溶剤等の希釈剤又はエチレン性不飽和単量体等の重合性不飽和基を有する反応性希釈剤中で反応させる方法により得られる。この方法で得られる金属含有重合性単量体を含有する混合物は、有機溶剤や他の単量体との相溶性に優れ、重合を容易に行うことができる。前記反応は、水の存在下で行うことが好ましく、反応物中の水の含有量を0.01~30質量%の範囲とすることが好ましい。前記無機金属化合物としては、例えばZn、Cu、Mg及びCaから選ばれる金属の酸化物、水酸化物、塩化物等が挙げられる。

[0022] 単量体(a2)の具体例としては、以下のものが挙げられる。

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)アクリレート等のモノクロル酢酸金属(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)アクリレート等のモノフルオロ酢酸金属(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）アクリレート等の酢酸金属（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）アクリレート等のプロピオン酸金属（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）アクリレート等のオクチル酸金属（メタ）アクリレート；バーサチック酸マグネシウム（メタ）アクリレート、バーサチック酸カルシウム（メタ）アクリレート、バーサチック酸亜鉛（メタ）アクリレート、バーサチック酸銅（メタ）アクリレート等のバーサチック酸金属（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）アクリレート等のイソステアリン酸金属（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）アクリレート等のパルミチン酸金属（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）アクリレート等のクレソチン酸金属（メタ）アクリレート； α -ナフトエ酸マグネシウム（メタ）アクリレート、 α -ナフトエ酸カルシウム（メタ）アクリレート、 α -ナフトエ酸亜鉛（メタ）アクリレート、 α -ナフトエ酸銅（メタ）アクリレート等の α -ナフトエ酸金属（メタ）アクリレート； β -ナフトエ酸マグネシウム（メタ）アクリレート、 β -ナフトエ酸カルシウム（メタ）アクリレート、 β -ナフトエ酸亜鉛（メタ）アクリレート、 β -ナフトエ酸銅（メタ）アクリレート等の β -ナフトエ酸金属（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）アクリレート等の安息香酸金属（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）アクリレート等
の2，4，5-トリクロロフェノキシ酢酸金属（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）アクリレート等の2，4-ジクロロフェノキシ酢酸金属（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
等のキノリンカルボン酸金属（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
）アクリレート等のニトロ安息香酸金属（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
ート等のニトロナフタレンカルボン酸金属（メタ）アクリレート；ピルビン
酸マグネシウム（メタ）アクリレート、ピルビン酸カルシウム（メタ）アク
リレート、ピルビン酸亜鉛（メタ）アクリレート、ピルビン酸銅（メタ）ア
クリレート等のピルビン酸金属（メタ）アクリレート等。

上記のなかでも、共重合体（X）を含む塗膜の耐水性の点から、MがZn
又はCuである単量体が好ましい。

これらの単量体はいずれか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。

[0023] 単量体（a2）は、例えば、式（2）中のMに対応する金属元素を含む無

機金属化合物と、(メタ)アクリル酸と、式(2)中の有機酸残基 R^{32} に対応する有機酸とを、有機溶剤等の希釈剤又はエチレン性不飽和単量体等の重合性不飽和基を有する反応性希釈剤中で反応させる方法により得られる。前記無機金属化合物としては、単量体(a1)を得るための無機金属化合物と同様のものが挙げられる。

[0024] 共重合体(X)は、構成単位(A1)と構成単位(A2)とを含むこともできる。すなわち、共重合体(X)は、単量体(a1)に基づく構成単位と、単量体(a2)に基づく構成単位とを含むこともできる。

[0025] 共重合体(X)が、構成単位(A1)と構成単位(A2)とを含む場合、共重合体(X)中、構成単位(A1)と構成単位(A2)とのモル比は、構成単位(A1)/構成単位(A2)=10/90~90/10が好ましく、20/80~80/20がより好ましく、30/70~70/30がさらに好ましい。

このモル比が前記上限値以下であると、共重合体(X)と有機溶剤とを含む樹脂組成物の粘度が下がる傾向にあり、前記下限値以上であると、共重合体(X)を含む塗膜の自己研磨性が長期にわたって維持される傾向にある。

[0026] 共重合体(X)が単量体(a1)に基づく構成単位と単量体(a2)に基づく構成単位とを含む場合、単量体(a1)と単量体(a2)とを含む単量体混合物が共重合体(X)の製造に用いられてもよい。

[0027] 単量体(a1)と単量体(a2)とを含む単量体混合物は、例えば、式(1)、式(2)中のMに対応する金属元素を含む無機金属化合物と、(メタ)アクリル酸と、式(2)中の有機酸残基 R^{32} に対応する有機酸とを、有機溶剤等の希釈剤又はエチレン性不飽和単量体等の反応性希釈剤中で反応する方法等により得られる。

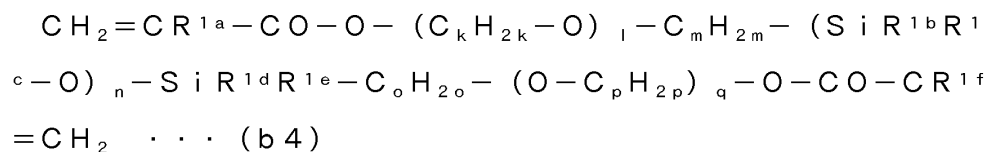
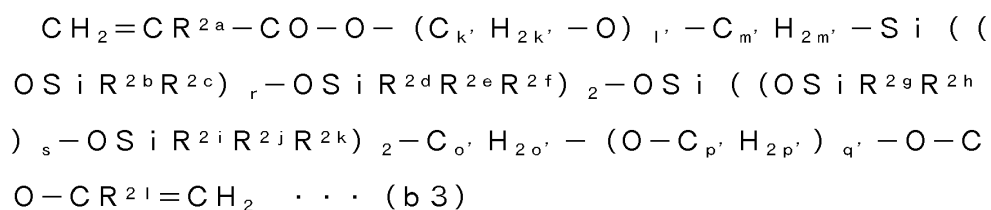
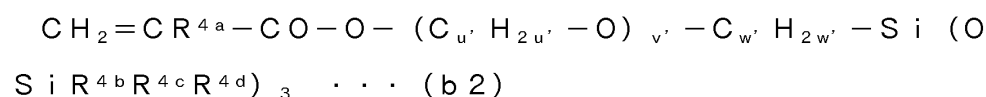
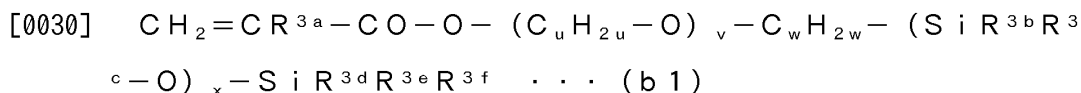
[0028] その際、 R^{32} に対応する有機酸の使用量は、無機金属化合物に対して0.01~3倍モルが好ましく、0.01~0.95倍モルがより好ましく、0.1~0.7倍モルがさらに好ましい。この有機酸の含有量が0.01倍モル以上であると、この単量体混合物の製造工程において固体の析出が抑制さ

れると共に、得られる塗膜の自己研磨性、耐クラック性がより良好となる。
有機酸の含有量が3倍モル以下であると、得られる塗膜の防汚性がより長期間維持される傾向にある。

[0029] (構成単位 (B))

単量体 (b) は、下記式 (b 1) で表される重合性単量体 (以下、「単量体 (b 1)」ともいう。)、下記式 (b 2) で表される重合性単量体 (以下、「単量体 (b 2)」ともいう。)、下記式 (b 3) で表される重合性単量体 (以下、「単量体 (b 3)」ともいう。) 及び下記式 (b 4) で表される重合性単量体 (以下、「単量体 (b 4)」ともいう。) からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

構成単位 (B) は、単量体 (b) のエチレン性不飽和結合が開裂して単結合となった構造を有する。



[0031] ここで、 R^{3a} は水素原子又はメチル基を示し、 u は2～5の整数を示し、 v は0～50の数を示し、 w は2～5の整数を示し、 x は3～80の数を示し、 $\text{R}^{3b} \sim \text{R}^{3f}$ はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基又は置換フェノキシ基を示し、

R^{4a} は水素原子又はメチル基を示し、 u' は2～5の整数を示し、 v' は

0～50の数を示し、 w' は2～5の整数を示し、 $R^{4b} \sim R^{4d}$ はそれぞれ独立にアルキル基、 $-(OSiR^{51}R^{52})_y-OSiR^{53}R^{54}R^{55}$ （ここで、 y は0～20の整数を示し、 $R^{51} \sim R^{55}$ はアルキル基を示す。）、又は $-R^{56}-(OC_2H_4)_{y'}-OR^{57}$ （ここで、 y' は1～20の整数を示し、 R^{56} はアルキレン基を示し、 R^{57} はアルキル基を示す。）を示し、

R^{2a} 及び R^{2l} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、 k' 及び p' はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、 l' 及び q' はそれぞれ独立に0～50の数を示し、 m' 及び o' はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、 r 及び s はそれぞれ独立に0～20の数を示し、 $R^{2b} \sim R^{2k}$ はそれぞれ独立にアルキル基を示し、

R^{1a} 及び R^{1f} はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、 k 及び p はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、 l 及び q はそれぞれ独立に0～50の数を示し、 m 及び o はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、 n は3～80の数を示し、 $R^{1b} \sim R^{1e}$ はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基又は置換フェノキシ基を示す。

[0032] 式(b1)中、 u は、2～5の整数を示し、安価な点で、2又は3が好ましい。単量体(b1)としては、 u が2のものと3のものとを併用することも可能である。

v は、ポリエーテル構造の平均重合度であり、0～50の数を示す。 v が50以下であれば、塗膜の耐水性が良好となる傾向にある。特に30以下であることが、旧塗膜とのリコート性に優れることから好ましい。 v は0でもよいが、旧塗膜とのリコート性が良好となる傾向にあることから、0よりも大きいことが好ましい。 v は、0超30以下が好ましく、3～25がより好ましく、5～20がさらに好ましい。

w は、2～5の整数を示し、2又は3が好ましい。

x は、ポリシロキサン構造の平均重合度であり、3～80の数を示す。 x が前記下限値以上であれば、共重合体(X)を含む樹脂組成物や塗料組成物が防汚剤を含まない場合でも、その塗膜に防汚効果が発現する傾向にあり、

前記上限値以下であれば、単量体 (b 1) が単量体 (a) 等と相溶し、また、得られる共重合体 (X) の有機溶剤溶解性が良好である。x は 5 ~ 50 が好ましく、8 ~ 40 がより好ましい。

$R^{3b} \sim R^{3f}$ におけるアルキル基、アルコキシ基の炭素数はそれぞれ、1 ~ 18 が好ましい。置換フェニル基、置換フェノキシ基における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

$R^{3b} \sim R^{3f}$ はそれぞれ、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

なお、 $R^{3a} \sim R^{3f}$ 、u、v、w 及び x はそれぞれ独立であり、また、分子中又は分子間において同一符号が存在する場合、それらは異なってもよい。

[0033] 単量体 (b 1) の具体例としては、例えば、v が 0 のものとして、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-22-174DX、X-22-2426 (以上、商品名) 等が挙げられる。v が 0 より大きいものとして、東レ・ダウコーニング社製の F2-254-04、F2-254-14 (商品名) 等が挙げられる。

単量体 (b 1) は 1 種を単独で使用してもよく複数種を組み合わせ使用してもよい。

[0034] 式 (b 2) 中、u' は、2 ~ 5 の整数であり、安価な点で、2 又は 3 が好ましい。単量体 (b 2) としては、u' が 2 のものと 3 のものとを併用することも可能である。

v' は、ポリエーテル構造の平均重合度であり、0 ~ 50 の数を示す。v' が 50 以下であれば、塗膜の耐水性が良好となる傾向にある。特に 30 以下であることが、旧塗膜とのリコート性に優れることから好ましい。v' は 0 でもよいが、旧塗膜とのリコート性が良好となる傾向にあることから、0 よりも大きいことが好ましい。v' は、0 超 30 以下が好ましく、3 ~ 25 がより好ましく、5 ~ 20 がさらに好ましい。

w' は、2～5の整数を示し、2又は3が好ましい。

$R^{4b} \sim R^{4d}$ におけるアルキル基としては、炭素数1～18のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

y はポリシロキサン構造の平均重合度であり、0～20の整数を示す。 y' はポリエーテル構造の平均重合度であり、1～20の整数を示す。 y 及び y' が前記上限値以下であれば、単量体 (b2) が単量体 (a) 等と相溶し、また、得られる共重合体 (X) の有機溶剤溶解性が良好である。 y 及び y' はそれぞれ10以下が好ましく、5以下がより好ましい。

$R^{51} \sim R^{55}$ 、 R^{57} におけるアルキル基としては、 $R^{4b} \sim R^{4d}$ におけるアルキル基と同様のものが挙げられ、好ましい態様も同様である。 R^{56} において、アルキレン基の炭素数は、1～18が好ましい。

なお、 $R^{4a} \sim R^{4d}$ 、 u' 、 v' 、 w' 、 y 及び y' はそれぞれ独立であり、また、分子中又は分子間において同一符号が存在する場合、それらは異なってもよい。

[0035] 単量体 (b2) の具体例としては、例えば、 v' が0のものとして、JNC社製のTM-0701 (商品名)、信越化学社製のX-22-2404 (商品名)、東レ・ダウコーニング社製のF2-250-01、F2-302-01 (以上、商品名) 等が挙げられる。 v' が0より大きいものとして、東レ・ダウコーニング社製のF2-302-04 (商品名) 等が挙げられる。

単量体 (b2) は1種を単独で使用してもよく複数種を組み合わせ使用してもよい。

[0036] 式 (b3) 中、 k' 及び p' は、2～5の整数を示し、安価な点で、2又は3が好ましい。単量体 (b3) としては、 k' 及び p' が2のものと3のものを併用することも可能である。

l' 及び q' は、ポリエーテル構造の平均重合度であり、0～50の数を

示す。l' 及び q' が 50 以下であれば、塗膜の耐水性が良好となる傾向にある。特に 30 以下であることが、旧塗膜とのリコート性に優れることから好ましい。l' 及び q' は 0 でもよいが、旧塗膜とのリコート性が良好となる傾向にあることから、0 よりも大きいことが好ましい。l' 及び q' は、0 超 30 以下が好ましく、3 ~ 25 がより好ましく、5 ~ 20 がさらに好ましい。

m' 及び o' は 2 ~ 5 の整数を示し、2 又は 3 が好ましい。

r 及び s は、ポリシロキサン構造の平均重合度であり、0 ~ 20 の数を示す。r 及び s が前記上限値以下であれば、単量体 (b3) が単量体 (a) 等と相溶し、また、得られる共重合体 (X) の有機溶剤溶解性が良好である。

r 及び s は 10 以下が好ましく、5 以下がより好ましい。

$R^{2b} \sim R^{2k}$ におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基が挙げられる。これらの中でも、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

なお、 $R^{2a} \sim R^{2l}$ 、k'、l'、m'、n'、o'、p'、q'、r 及び s はそれぞれ独立であり、また、分子中又は分子間において同一符号が存在する場合、それらは異なってもよい。

[0037] 単量体 (b3) の具体例としては、例えば、l' 及び q' が 0 のものとして、東レ・ダウコーニング社製 F2-312-01 (商品名) 等が挙げられる。l' 及び q' が 0 より大きいものとして、東レ・ダウコーニング社製の F2-312-04 (商品名) 等が挙げられる。

単量体 (b3) は 1 種を単独で使用してもよく複数種を組み合わせて使用してもよい。

[0038] 式 (b4) 中、k 及び p は、2 ~ 5 の整数を示し、安価な点で、2 又は 3 が好ましい。単量体 (b4) としては、k 及び p が 2 のものと 3 のものとを併用することも可能である。

l 及び q は、ポリエーテル構造の平均重合度であり、0 ~ 50 の数を示す

。l 及び q が 50 以下であれば、塗膜の耐水性が良好となる傾向にある。特に 30 以下であることが、旧塗膜とのリコート性に優れることから好ましい。l 及び q は 0 でもよいが、旧塗膜とのリコート性が良好となる傾向にあることから、0 よりも大きいことが好ましい。l 及び q は、0 超 30 以下が好ましく、3～25 がより好ましく、5～20 がさらに好ましい。

m 及び o は、2～5 の整数を示し、2 又は 3 が好ましい。

n は、ポリシロキサン構造の平均重合度であり、3～80 の数を示す。n が前記下限値以上であれば、共重合体 (X) を含む樹脂組成物や塗料組成物が防汚剤を含まない場合でも、その塗膜に防汚効果が発現する傾向にあり、前記上限値以下であれば、単量体 (b4) が単量体 (a) 等と相溶し、また、得られる共重合体 (X) の有機溶剤溶解性が良好である。n は 5～50 が好ましく、8～40 がより好ましい。

$R^{1b} \sim R^{1e}$ におけるアルキル基、アルコキシ基の炭素数はそれぞれ、1～18 が好ましい。置換フェニル基、置換フェノキシ基における置換基としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

$R^{1b} \sim R^{1e}$ はそれぞれ、炭素数 1～18 のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。

なお、 $R^{1a} \sim R^{1f}$ 、k、l、m、n、o、p 及び q はそれぞれ独立であり、また、分子中又は分子間において同一符号が存在する場合、それらは異なってもよい。

[0039] 単量体 (b4) の具体例としては、例えば、l 及び q が 0 のものとして、JNC 社製の FM-7711、FM-7721、FM-7725 (以上、商品名)、東レ・ダウコーニング社製 F2-311-02 (商品名) 等が挙げられる。l 及び q が 0 より大きいものとして、東レ・ダウコーニング社製の F2-354-04 (商品名) 等が挙げられる。

単量体 (b4) は 1 種を単独で使用してもよく複数種を組み合わせ使用してもよい。

[0040] 構成単位 (B) は、塗膜の耐クラック性、基材への密着性の点では、単量

体 (b) のうち片末端にエチレン性不飽和結合を含むものである、単量体 (b 1) 又は (b 2) に基づく構成単位のみからなることが好ましい。

構成単位 (B) は、リコート性の点では、単量体 (b 1) 又は (b 2) に基づく構成単位と、単量体 (b 3) 又は (b 4) に基づく構成単位とを含むことが好ましい。

[0041] 構成単位 (B) が単量体 (b 1) 又は (b 2) に基づく構成単位と、単量体 (b 3) 又は (b 4) に基づく構成単位とを含む場合、それらの比率 (モル比) は、単量体 (b 3) 又は (b 4) に基づく構成単位 / 単量体 (b 1) 又は (b 2) に基づく構成単位 = $1/99 \sim 80/20$ が好ましく、 $3/97 \sim 60/40$ がより好ましい。上記比率が $80/20$ 以下であれば、耐クラック性、基材への密着性に優れた塗膜が得られる傾向にある。上記比率が $1/99$ 以上であれば、共重合体 (X) を含む樹脂組成物や塗料組成物によって形成される塗膜の長期の防汚性、リコート性がより良好となる傾向にある。

[0042] (構成単位 (C))

単量体 (c) は、単量体 (a) 及び単量体 (b) 以外の重合性単量体である。

単量体 (c) としては、単量体 (a) 及び単量体 (b) と共重合可能であればよく、例えばエチレン性不飽和結合を含む化合物 (ただし、単量体 (a) 及び単量体 (b) を除く。) が挙げられる。

[0043] 単量体 (c) 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、

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；

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、 α -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) アクリレート、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aryl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、

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プロピル（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プロピル（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プロピル（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プロピル（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、ポ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；マクロモノマー等。

[0044] 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、アリール基、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択される少なくとも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（c）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は具体的には、例えば、国際公開第2013/108880号に開示されているものが挙げられる。

これらの単量体（c）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。

[0045] 単量体（c）は、共重合体（X）を有機溶剤に溶解したときに高固形分でも低粘度としやすい点から、エチレン性不飽和結合を1つ有する単官能単量体であることが好ましく、エチレン性不飽和結合が、アクリロイル基に由来するものであることが特に好ましい。すなわち単量体（c）は、アクリロイル基を1つ有する単官能単量体であることが特に好ましい。

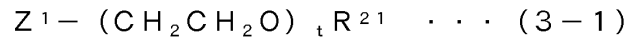
[0046] 構成単位（C）は、共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物によって形成される塗膜の可撓性、耐クラック性又は耐剥離性と、長期の自己研磨性とをバランスよく良好にすることができる点では、疎水基含有（メタ）アクリル酸エステル単量体に基づく構成単位を含むことが好ましい。

疎水基含有（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、アルキル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0047] 構成単位（C）は、共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物によって形成される塗膜の溶解性や耐クラック性の点では、オキシエチレン基含有（メタ）アクリル酸エステル単量体に基づく構成単位を含むことが好ましい。

。

オキシエチレン基含有（メタ）アクリル酸エステル単量体としては、下記式（３－１）で表される化合物（以下、「単量体（ｃ１）」ともいう。）が好ましい。



（ここで、 Z^1 はアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を示し、 R^{21} は水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、又はアリール基を示し、 t は１～１５の整数を示す。）

[0048] 式（３－１）中、 Z^1 がアクリロイルオキシ基の場合とメタクリロイルオキシ基の場合とでは、アクリロイルオキシ基の場合に、単量体（ｃ１）の加水分解速度がより速くなる傾向がある。共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物によって形成される塗膜の溶解速度にあわせて Z^1 を任意に選択することができる。

R^{21} における炭素数１～１０のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基等が挙げられる。アルキル基の炭素数は、１～４が好ましく、１～３がより好ましく、１又は２がさらに好ましい。アリール基としては、炭素数６～２０のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

t は、耐水性、耐クラック性の点から、１～１０の整数が好ましく、１～５の整数がより好ましく、１～３の整数がさらに好ましく、１又は２が特に好ましい。

[0049] （各構成単位の含有量）

構成単位（A）の含有量は、共重合体（X）を構成する全ての構成単位の合計質量（１００質量％）に対し、５～３５質量％であり、１０～３０質量％が好ましく、１５～２５質量％がより好ましい。構成単位（A）の含有量が前記下限値以上であれば、共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物によって形成される塗膜の自己研磨性がより優れる。構成単位（A）の含有

量が前記上限値以下であれば、共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物によって形成される塗膜が耐クラック性に優れ、長期にわたって自己研磨性が維持され、防汚効果がより優れる。

[0050] 構成単位（B）の含有量は、共重合体（X）を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、35～75質量%であり、35～70質量%が好ましく、35～65質量%がより好ましい。構成単位（B）の含有量が前記下限値以上であれば、共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物に防汚剤を使用しない場合でも、樹脂組成物や塗料組成物によって形成される塗膜の防汚性が優れる。構成単位（B）の含有量が前記上限値以下であれば、共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物に形成される塗膜が耐クラック性に優れ、長期にわたって自己研磨性が維持され、防汚効果がより優れる。

[0051] 構成単位（B）のうち単量体（b3）に基づく構成単位と単量体（b4）に基づく構成単位との合計の含有量は、共重合体（X）を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましい。単量体（b3）に基づく構成単位と単量体（b4）に基づく構成単位との合計の含有量が前記上限値以下であれば、共重合体（X）の製造時に、架橋によるゲル化が進むことなく共重合体を得られる傾向にある。また、共重合体（X）の溶液の粘度が低くなる傾向にある。

[0052] 構成単位（A）と構成単位（B）との合計の含有量は、共重合体（X）を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、40～90質量%が好ましく、45～85質量%がより好ましく、50～80質量%がさらに好ましい。

構成単位（C）の含有量は、共重合体（X）を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、10～60質量%が好ましく、15～55質量%がより好ましく、20～50質量%がさらに好ましい。

[0053] 構成単位（C）が、オキシエチレン基含有（メタ）アクリル酸エステル単量体に基づく構成単位を含む場合、この構成単位の含有量は、共重合体（X）を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、1～60質量%が好ましく

、5～55質量%がより好ましく、10～50質量%がさらに好ましい。この構成単位の含有量が前記下限値以上であれば、共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物に形成される塗膜の親水性がより高くなり、自己研磨性がより優れる。この構成単位の含有量が前記上限値以下であれば、共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物に形成される塗膜が適度な加水分解性を有し、長期にわたって自己研磨性が維持され、防汚効果がより優れる。

[0054] 構成単位（C）が、疎水基含有（メタ）アクリル酸エステル単量体等の、オキシエチレン基含有（メタ）アクリル酸エステル単量体以外の単量体（c）に基づく構成単位を含む場合、この構成単位の含有量は、共重合体（X）を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、1～60質量%が好ましく、5～55質量%がより好ましい。この構成単位の含有量が前記範囲内であれば、共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物に形成される塗膜の可撓性や耐クラック性、耐剥離性がより高くなり、防汚効果がより優れる。また、この構成単位の含有量が前記上限値以下であれば、共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物に形成される塗膜が適度な加水分解性を有し、長期にわたって自己研磨性が維持され、防汚効果がより優れる。

[0055] 構成単位（C）が、（メタ）アクリル系マクロモノマーに基づく構成単位を含む場合、この構成単位の含有量は、共重合体（X）を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、13質量%未満であり、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がより好ましく、4質量%以下がさらに好ましい。また、共重合体（X）は、マクロモノマーから選ばれる単量体（c）に基づく構成単位を含まないことがさらに好ましい。（メタ）アクリル系マクロモノマーに基づく構成単位の含有量が上記上限値以下であれば、共重合体（X）を含む樹脂組成物や塗料組成物に形成される塗膜の透明性が良好となる。

[0056] なお、構成単位（A）と構成単位（B）と構成単位（C）との合計は100質量%である。

共重合体中の各構成単位の含有量（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。

[0057] 共重合体 (X) を構成する構成単位の少なくとも一部は、(メタ) アクリル系単量体に基づく構成単位である。

(メタ) アクリル系単量体に基づく構成単位の含有量は、共重合体 (X) を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、20～100質量%が好ましく、40～100質量%がより好ましい。

なお、前記した単量体 (b1) ～ (b4) はいずれも(メタ) アクリル系単量体であり、構成単位 (B) は、(メタ) アクリル系単量体に基づく構成単位である。

前記した単量体 (a1)、(a2) はいずれも(メタ) アクリル系単量体であり、構成単位 (A) が単量体 (a1) 又は (a2) に基づく構成単位である場合、構成単位 (A) も(メタ) アクリル系単量体に基づく構成単位である。

共重合体 (X) が構成単位 (C) を含む場合、構成単位 (C) は、(メタ) アクリル系単量体に基づく構成単位を含んでいても含まなくてもよい。

[0058] 共重合体 (X) は、単量体 (a) と単量体 (b) とを含む単量体混合物を重合して得られた共重合体であることが好ましい。このような共重合体であれば、エチレン性不飽和結合とカルボキシ基とを有する単量体 (a0) と単量体 (b) とを含む単量体混合物を重合して得られる、カルボキシ基を有する共重合体 (X0) を構造 (I) に変換して得られた共重合体に比べて、耐水性がより優れる傾向がある。

前記単量体混合物100質量%に対し、典型的には、単量体 (a) の含有量が5～35質量%、単量体 (b) の含有量が35～75質量%である。前記単量体混合物は、総質量100質量%に対し単量体 (a) 5～35質量%と、単量体 (b) 35～75質量%と、単量体 (c) 10～60質量%とからなることが好ましく、単量体 (a) の含有量が10～30質量%と、単量体 (b) 35～70質量%と、単量体 (c) 10～55質量%とからなることがより好ましい。

また、単量体 (c) に (メタ) アクリル系マクロモノマーが含まれる場合、(メタ) アクリル系マクロモノマーの含有量は、典型的には、前記単量体混合物の総質量 100 質量% に対し 13 質量% 未満であり、10 質量% 以下が好ましく、8 質量% 以下がより好ましく、4 質量% 以下がさらに好ましい。

[0059] 各単量体の含有量は、単量体混合物全量に対する割合である。各単量体のより好ましい含有量の範囲は、各単量体に基づく構成単位の好ましい含有量の範囲と同様である。

すなわち共重合体 (X) を構成する構成単位は、典型的には、共重合体 (X) を構成する全ての構成単位の合計質量 100 質量% に対し構成単位 (A) の含有量が 5 ~ 35 質量%、構成単位 (B) の含有量が 35 ~ 75 質量% である。共重合体 (X) を構成する構成単位は、共重合体 (X) を構成する全ての構成単位の合計質量 100 質量% に対し、構成単位 (A) 5 ~ 35 質量% と、構成単位 (B) 35 ~ 75 質量% と、構成単位 (C) 10 ~ 60 質量% とからなることが好ましく、構成単位 (A) の含有量が 10 ~ 30 質量% と、構成単位 (B) 35 ~ 70 質量% と、構成単位 (C) 10 ~ 55 質量% とからなることがより好ましい。

[0060] 共重合体 (X) の重量平均分子量は、2000 以上 6500 以下であり、2000 以上 5000 以下が好ましく、2500 以上 4500 以下がより好ましく、3000 以上 4000 以下がさらに好ましい。

共重合体 (X) の重量平均分子量が前記上限値以下であれば、共重合体 (X) と有機溶剤とを含む樹脂組成物の貯蔵安定性に優れ、保管時に経時で増粘しにくい。そのため、高固形分 (低 VOC) かつ低粘度の塗料組成物を得やすい。重量平均分子量が前記下限値以上であれば、共重合体 (X) を含む樹脂組成物や塗料組成物に形成される塗膜の耐久性がより優れ、長期防汚性に優れる。

[0061] 共重合体 (X) の数平均分子量 (M_n) は、1000 ~ 2500 が好ましく、1500 ~ 2000 がより好ましい。

共重合体 (X) の多分散度 (M_w/M_n) は、1.5～5.0 が好ましく、2.2～3.0 がより好ましい。

共重合体 (X) の重量平均分子量及び数平均分子量はそれぞれ、ゲルろ過クロマトグラフィー (GPC) により、ポリスチレンを基準樹脂として測定される。

[0062] (共重合体 (X) の製造方法)

共重合体 (X) の製造方法としては、例えば以下の製造方法 (α)、(β) 等が挙げられる。

製造方法 (α) : 単量体 (a) と単量体 (b) とを含む単量体混合物を重合する方法。

製造方法 (β) : エチレン性不飽和結合とカルボキシ基とを有する単量体 (a0) と、単量体 (b) とを含む単量体混合物を重合し、カルボキシ基を有する共重合体 (X0) を得て、この共重合体 (X0) のカルボキシ基を構造 (I) に変換する方法。

[0063] 「製造方法 (α)」 :

製造方法 (α) では、単量体 (a) と単量体 (b) とを含む単量体混合物 (以下、「単量体混合物 ($\alpha 1$) 」ともいう。) を重合する。

単量体混合物 ($\alpha 1$) は、単量体 (c) をさらに含んでもよい。

[0064] 単量体混合物 ($\alpha 1$) の組成、すなわち単量体混合物 ($\alpha 1$) を構成する単量体の種類及び全単量体の合計質量に対する各単量体の含有量 (質量%) は、共重合体 (X) の組成、すなわち共重合体 (X) を構成する各構成単位を形成する単量体の種類及び全構成単位の合計質量に対する各構成単位の含有量 (質量%) と同様である。

[0065] 単量体混合物 ($\alpha 1$) 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、公知の重合開始剤を用いて、公知の方法で行えばよい。例えば、単量体混合物 ($\alpha 1$) をラジカル開始剤の存在下に 60～120℃ の反応温

度で4～14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。

[0066] ラジカル開始剤としては、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。

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、重合開始剤の含有量は重合性単量体100質量部に対して0.1～20質量部程度である。

[0067] 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、 α -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、連鎖移動剤の含有量は重合性単量体100質量部に対して0.001～10質量部程度である。

[0068] 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。

[0069] 「製造方法(β)」:

製造方法(β)では、単量体(a0)と単量体(b)とを含む単量体混合物(以下、「単量体混合物(β 1)」ともいう。)を重合し、カルボキシ基を有する共重合体(X0)を得て、この共重合体(X0)のカルボキシ基を構造(1)に変換する。

単量体混合物(β 1)は、単量体(c)をさらに含んでもよい。

[0070] 単量体混合物(β 1)の組成は、単量体(a)が単量体(a0)である以

外は、単量体混合物 ($\alpha 1$) の組成と同様である。

単量体 (m0) としては、例えば (メタ) アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチル、フマル酸モノメチル等が挙げられる。

単量体混合物 ($\beta 1$) の重合は、製造方法 (α) における単量体混合物 ($\alpha 1$) の重合と同様にして行うことができる。

[0071] 共重合体 (X0) のカルボキシ基を式 (1) で表される構造に変換する方法としては、例えば共重合体 (X0) と、酸化亜鉛等の金属酸化物とを反応させる方法が挙げられる。

共重合体 (X0) のカルボキシ基を式 (2) で表される構造に変換する方法としては、例えば共重合体 (X0) と、前記式 (21) 中の有機酸残基 R^3 に対応する有機酸と、酸化亜鉛等の金属酸化物とを反応させる方法が挙げられる。

金属酸化物の金属は前記Mに対応する。

共重合体 (X0) と金属酸化物との反応、又は共重合体 (X0) と有機酸と金属酸化物との反応は、例えば還流温度まで昇温し、留出する有機酸、水及び有機溶剤の混合液を除去しつつ、同量の有機溶剤を補充しながら、反応を10～20時間継続すること等で行うことができる。

[0072] <有機溶剤>

樹脂組成物 (1) が有機溶剤を含むことで、樹脂組成物 (1) を含む塗料組成物の塗工適性、形成される塗膜の耐水性、成膜性等が向上する。

有機溶剤としては、特に限定されず、一般の有機溶剤を使用でき、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテルー2ー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ー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種以上を組み合わせ用いることができる。

[0073] <他の成分>

他の成分としては、例えば、後述する塗料組成物において挙げる他の成分を用いることができる。ただし、他の成分はこれに限定されるものではなく、樹脂組成物（１）の用途に応じて公知の各種の添加剤のなかから適宜選定できる。

樹脂組成物（１）の用途としては、例えば塗料組成物が挙げられる。

[0074] 樹脂組成物（１）中、共重合体（X）の含有量は、樹脂組成物（１）の総質量に対し、４５質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましく、５５質量％以上がさらに好ましく、６０質量％以上が特に好ましく、６４質量％以上が最も好ましい。共重合体（X）の含有量が前記下限値以上であれば、VOC含有量の少ない塗料組成物を容易に得ることができる。

共重合体（X）の含有量は、２５℃においてガードナー気泡粘度計で測定される樹脂組成物（１）の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、共重合体（X）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、８０質量％以下が好ましく、８５質量％以下がより好ましい。

[0075] 樹脂組成物（１）中、有機溶剤の含有量は、樹脂組成物（１）の総質量に対し、５０質量％以下であり、４５質量％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましい。有機溶剤の含有量が前記上限値以下であれば、VOC含有量の少ない塗料組成物を容易に得ることができる。

有機溶剤の含有量は、樹脂組成物（１）の２５℃にてガードナー気泡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い。有機溶剤の含有量は、共重合体（X）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、樹脂組成物（１）の総質量に対し、１５質量％以上が好ましく、２０質量％以上がより好ましい。

[0076] 樹脂組成物（１）の固形分（加熱残分）は、樹脂組成物（１）の総質量に対し、５０質量％以上が好ましく、５５質量％以上がより好ましく、６０質量％以上がさらに好ましい。固形分が前記下限値以上であれば、VOC含有量の少ない塗料組成物を容易に得ることができる。

樹脂組成物（１）の固形分は、樹脂組成物（１）の粘度の観点から、樹脂組成物（１）の総質量に対し、８５質量％以下が好ましく、８０質量％以下がより好ましい。

固形分は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

[0077] 樹脂組成物（１）の固形分濃度を５０質量％とした場合、２５℃にてガードナー気泡粘度計により測定される樹脂組成物（１）の粘度（以下、「ガードナー粘度」ともいう。）は、Ｚ以下であり、Ｗ以下が好ましく、Ｖ以下がより好ましく、Ｔ以下がさらに好ましい。

樹脂組成物（１）の固形分濃度を５０質量％とした場合、２５℃にてＢ型粘度計で測定される樹脂組成物（１）の粘度（以下、「Ｂ型粘度」ともいう。）は、５０００ｍＰａ・ｓ未満が好ましく、３０００ｍＰａ・ｓ未満がより好ましく、２０００ｍＰａ・ｓ未満がさらに好ましく、１０００ｍＰａ・ｓ未満が特に好ましい。

樹脂組成物（１）の粘度（Ｂ型粘度又はガードナー粘度）が前記上限値以下であれば、樹脂組成物（１）に希釈のための有機溶剤をさらに加えなくても、防汚剤等を配合したり塗装したりすることができ、ＶＯＣ含有量の少ない塗料組成物が得られる。

樹脂組成物（１）は、固形分が少なくとも５０質量％での粘度が上記の好ましい上限値以下であることが好ましい。

樹脂組成物（１）の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、２５℃でのガードナー粘度がＢ以上であることが好ましく、２５℃におけるＢ型粘度が１００ｍＰａ・ｓ以上であることが好ましい。

したがって、樹脂組成物（１）の固形分濃度を５０質量％とした場合、樹脂組成物（１）の２５℃におけるガードナー粘度は、Ｂ以上Ｚ以下が好ましい。樹脂組成物（１）の２５℃におけるＢ型粘度は、１００ｍＰａ・ｓ以上５０００ｍＰａ・ｓ未満が好ましく、１００ｍＰａ・ｓ以上３０００ｍＰａ・ｓ未満がより好ましく、１００ｍＰａ・ｓ以上２０００ｍＰａ・ｓ未満がさらに好ましく、１００ｍＰａ・ｓ以上１，０００ｍＰａ・ｓ未満が特に好

ましい。

[0078] 樹脂組成物(1)の粘度は、樹脂組成物(1)の固形分(共重合体(X)及び他の成分の含有量)、共重合体(X)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調整できる。例えば固形分、特に共重合体(X)の含有量が少ないほど、低粘度になる傾向がある。また、共重合体(X)の重量平均分子量が小さいほど、又はガラス転移温度が低いほど、低粘度になる傾向がある。

[0079] 樹脂組成物(1)は、例えば、前述のようにして共重合体(X)を製造し、必要に応じて有機溶剤や他の成分を添加し、混合することにより調製できる。共重合体(X)を溶液重合法により製造する場合、有機溶剤を添加しなくてもよい。

樹脂組成物(1)のVOC含有量は、500g/L以下が好ましく、480g/L以下がより好ましく、440g/L以下がさらに好ましい。VOC含有量が前記上限値以下であれば、揮発する有機溶剤量を十分に抑えることができる。

樹脂組成物(1)のVOC含有量は、粘度、塗装性の点では、350g/L以上が好ましい。

VOC含有量は、有機溶剤の含有量により調整できる。

[0080] ここで、樹脂組成物のVOC含有量は、樹脂組成物1L当たりのVOCの質量であり、樹脂組成物の比重及び固形分(加熱残分)の値を用いて、下記式から算出される。

$$\text{VOC含有量 (g/L)} = \text{塗料組成物の比重} \times 1000 \times (100 - \text{固形分 (質量\%)}) / 100$$

比重は、25℃において、容量が100mLの比重カップに樹脂組成物を満たし、質量を測定することにより算出される。

固形分(加熱残分)は、後述する実施例に記載の方法により測定される。

[0081] <作用効果>

以上説明した樹脂組成物(1)にあつては、共重合体(X)が特定の組成

(構成単位 (A) の含有量が 5 ~ 35 質量%、構成単位 (B) の含有量が 35 ~ 75 質量%、(メタ) アクリル系マクロモノマーに基づく構成単位の含有量が 13 質量%未満) と 2000 以上 6500 以下の重量平均分子量を持つので、優れた透明性及び防汚効果を示す塗膜を形成でき、また、保管時に増粘しにくく貯蔵安定性に優れる。

[0082] 共重合体 (X) は、構成単位 (A) を含むことで、カルボキシ基が特定の基で保護された構造 (I) を有する。そのため、海水中等で加水分解可能である。そのため、共重合体 (X) を含む塗膜は、海水中等で自己研磨性を示す。すなわち、共重合体 (X) は、構造 (I) を有しており、この状態では海水に溶解しないが、海水との接触により構造 (I) が加水分解すると、カルボキシ基等が生成し、海水に溶解する。塗膜表面が徐々に海水に溶解して表面更新 (自己研磨) される。

また、共重合体 (X) は、構成単位 (B) を含むことで、ポリシロキサンブロックを有する。そのため、共重合体 (X) を含む塗膜は、その表面に海中生物やその他の汚れが付着しにくく、塗膜中に防汚剤を含まない場合でも、優れた防汚効果を発揮する。防汚剤を含む場合には、塗膜が表面更新されるために、塗膜表面に常に防汚剤が露出し、防汚剤による防汚効果が長期にわたり安定的に発揮される。

また、共重合体 (X) は、加水分解性の構造として親水性の構造 (I) を含む構成単位 (A) の特定量と、疎水性のポリシロキサンブロックを含む構成単位 (B) の特定量とが組み合わされていることで、長期の防汚効果がより優れる。これは、親水性の構造 (I) の特定量と疎水性のポリシロキサンブロックの特定量とを含むことで、塗膜が相分離膜となり、塗膜表層のみの加水分解を繰り返し過剰な塗膜の溶解と膨潤が抑制されること等により、優れた防汚効果が長期にわたって安定的に発揮されると考えられる。

[0083] 従来、上記のように親水性の構造 (I) の特定量と疎水性のポリシロキサンブロックの特定量とを含む共重合体と有機溶剤とを含む樹脂組成物では、共重合体が親水性と疎水性の両面を合わせ持つため、経時で粘度が増粘し貯

蔵安定性が低位となっていた。樹脂組成物が増粘すると、粘度を塗料に適した粘度にするために、有機溶剤の含有量を増やす必要があり、VOC含有量が高くなる。

樹脂組成物（１）では、共重合体（X）の重量平均分子量が特定の低分子量範囲であることで、貯蔵安定性が良好である。そのため、樹脂組成物（１）は、高固形分低粘度の溶液状とすることができ、樹脂組成物（１）を用いることで、VOC含有量が少ない塗料組成物を得ることができる。

共重合体（X）の組成が前記範囲で重量平均分子量が6500を超える場合は、経時で増粘しやすい傾向がある。これは、ポリマーの凝集力が上昇し、構成単位（A）の親水性と構成単位（B）の疎水性の両面を合わせ持つことで、有機溶剤中で経時にポリマー鎖の大きさが徐々に変化し、有機溶剤への溶解性が低下し、増粘すると考えられる。

増粘した樹脂組成物を、共重合体（X）の重合温度等の高温で加温した後、粘度を再測定すると製造直後の粘度に戻り、分子量の変化も見られないことから、共重合体（X）が有機溶剤中で最適なポリマー鎖の大きさに到達するのに時間を要するものと推察される。

[0084] 上記効果を奏することから、樹脂組成物（１）は、塗料組成物用、特に防汚塗料組成物用として好適である。樹脂組成物（１）は、そのまま、又は必要に応じて防汚剤等と混合して、塗料組成物とすることができる。ただし、樹脂組成物（１）の用途はこれに限定されるものではなく、塗料組成物以外の用途にも用いることができる。

[0085] 「樹脂組成物（２）」

本発明の他の一態様に係る樹脂組成物（以下、「樹脂組成物（２）」とも記す。）は、共重合体（X）と、有機溶剤とを含む。

共重合体（X）、有機溶剤はそれぞれ前記と同様である。

樹脂組成物（２）に含まれる共重合体（X）は１種でもよく２種以上でもよい。有機溶剤も同様である。

樹脂組成物（２）は、必要に応じて、共重合体（X）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、後述する塗料組成物において挙げる他の成分を用いることができる。

[0086] 樹脂組成物（２）中、共重合体（X）の含有量は、樹脂組成物（２）の総質量に対し、１０～６５質量％が好ましく、１５～６０質量％がより好ましく、２０～５５質量％がさらに好ましい。共重合体（X）の含有量が前記下限値以上であれば、樹脂組成物（２）から得られる塗膜の防汚性がより優れる。共重合体（X）の含有量が前記上限値以下であれば、樹脂組成物（２）の塗布性がより優れる。

[0087] 樹脂組成物（２）中、有機溶剤の含有量は、VOC含有量が５００g/L以下となる量であればよいが、樹脂組成物（２）の総質量に対し、１０～５０質量％が好ましく、１５～５０質量％がより好ましく、２０～４５質量％がさらに好ましい。有機溶剤の含有量が前記上限値以下であれば、VOC含有量が十分に低くなる。有機溶剤の含有量が前記下限値以上であれば、樹脂組成物（２）の粘度を低くしやすい。

[0088] 樹脂組成物（２）の固形分（加熱残分）は、VOC含有量が５００g/L以下となる量であればよいが、樹脂組成物（２）の総質量に対し、５０～８５質量％が好ましく、５５～８０質量％がより好ましく、５５～７５質量％がさらに好ましい。固形分が前記下限値以上であれば、VOC含有量が十分に低くなる。固形分が前記上限値以下であれば、樹脂組成物（２）の粘度を低くしやすい。

[0089] 樹脂組成物（２）のVOC含有量は、５００g/L以下であり、４８０g/L以下が好ましく、４４０g/L以下がより好ましい。VOC含有量が前記上限値以下であれば、揮発する有機溶剤量を十分に抑えることができる。

樹脂組成物（２）のVOC含有量は、粘度、塗装性の点では、３５０g/L以上が好ましい。

VOC含有量は、有機溶剤の含有量により調整できる。

[0090] 樹脂組成物（２）の固形分濃度を５０質量％とした場合、樹脂組成物（２）

）のガードナー粘度は、Z以下が好ましく、W以下がより好ましく、V以下がさらに好ましく、T以下が特に好ましい。

樹脂組成物（2）の25℃におけるB型粘度は、5000 mPa・s未満が好ましく、3000 mPa・s未満がより好ましく、1000 mPa・s未満がさらに好ましい。

樹脂組成物（2）の粘度（B型粘度又はガードナー粘度）が前記上限値以下であれば、樹脂組成物（2）に希釈のための有機溶剤をさらに加えなくても、防汚剤等を配合したり塗装したりすることができ、VOC含有量の少ない塗料組成物が得られる。また、樹脂組成物（2）の粘度が前記上限値以下であれば、塗装しやすい。

樹脂組成物（2）は、固形分が少なくとも50質量％での粘度が上記の好ましい上限値以下であることが好ましい。

[0091] 樹脂組成物（2）の25℃における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、25℃でのガードナー粘度がB以上であることが好ましく、100 mPa・s以上が好ましい。

したがって、樹脂組成物（2）の固形分濃度を50質量％とした場合、樹脂組成物（2）の25℃におけるガードナー粘度は、B以上Z以下がより好ましい。樹脂組成物（2）の25℃におけるB型粘度は、100 mPa・s以上5000 mPa・s未満が好ましく、100 mPa・s以上3000 mPa・s未満がより好ましく、100 mPa・s以上2000 mPa・s未満がさらに好ましく、100 mPa・s以上1,000 mPa・s未満が特に好ましい。

[0092] 樹脂組成物（2）は、例えば、前述のようにして共重合体（X）を製造し、必要に応じて有機溶剤や他の成分を添加し、混合することにより調製できる。共重合体（X）を溶液重合法により製造する場合、有機溶剤を添加しなくてもよい。

樹脂組成物（2）は、例えば、樹脂組成物（1）と同様に、共重合体（X）を製造し、必要に応じて有機溶剤や他の成分を添加し、混合することによ

り調製できる。

[0093] <作用効果>

以上説明した樹脂組成物（２）にあつては、共重合体（X）が特定の組成（構成単位（A）の含有量が５～３５質量％、構成単位（B）の含有量が３５～７５質量％、（メタ）アクリル系マクロモノマーに基づく構成単位の含有量が１３質量％未満）と２０００以上６５００以下の重量平均分子量を持つので、優れた透明性及び防汚効果を示す塗膜を形成でき、また、保管時に増粘しにくく貯蔵安定性に優れる。

また、樹脂組成物（２）にあつては、重合体（X）が特定の組成（構成単位（A）の含有量が５～３５質量％、構成単位（B）の含有量が３５～７５質量％、（メタ）アクリル系マクロモノマーに基づく構成単位の含有量が１３質量％未満）と２０００以上６５００以下の重量平均分子量を持ち、固形分濃度を５０質量％とした場合の樹脂組成物（２）のガードナー粘度がＺ以下であることで、塗膜の透明性及び防汚効果がより優れ、かつ、より貯蔵安定性に優れる。

[0094] 上記効果を奏することから、樹脂組成物（２）は、塗料組成物用、特に防汚塗料組成物用として好適である。本態様の樹脂組成物（２）は、そのまま、又は必要に応じて防汚剤等と混合して、塗料組成物とすることができる。ただし、樹脂組成物（２）の用途はこれに限定されるものではなく、塗料組成物以外の用途にも用いることができる。

[0095] 〔塗料組成物〕

本発明の一態様に係る塗料組成物は、前記した樹脂組成物（１）又は（２）を含むものであり、共重合体（X）と有機溶剤とを含む。

共重合体（X）、有機溶剤はそれぞれ前記と同様である。

塗料組成物に含まれる共重合体（X）は１種でもよく２種以上でもよい。有機溶剤も同様である。

塗料組成物は、必要に応じて、共重合体（X）及び有機溶剤以外の他の成分をさらに含んでもよい。

塗料組成物に含まれる成分の少なくとも一部は、前記した樹脂組成物（１）又は（２）に由来する。塗料組成物に含まれる成分の一部は、前記した樹脂組成物（１）又は（２）に由来しないもの（塗料組成物の製造時に配合されたもの）であってもよい。

[0096] <他の成分>

塗料組成物は、シリコンオイルをさらに含んでもよい。塗料組成物がシリコンオイルを含むと、塗料組成物によって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、メチルハイ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、カルピノール基、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、又は２種以上を組み合わせ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。

[0097] 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）ローヌプラン社製）、「SH200」、「SH510」、「SH550」、「SH710」、「DC200」、「STER114PA」、「FZ209」（以上、東レ・ダウコーニング社製）等が挙げられる。

[0098] 塗料組成物は、塗膜の防汚性の観点から、防汚剤をさらに含んでいてもよい。塗料組成物が防汚剤を含むと、塗料組成物によって形成される塗膜の防汚性がより優れる。

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。

防汚剤として具体的には、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。

[0099] 防汚剤として、より具体的には、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、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イト、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、4, 5-ジクロロ-2-n-オクチル-イソチアゾリン-3-オン等が挙げられる。

[0100] 防汚剤は、上記の中でも、防汚性の点で、亜酸化銅、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（d1）」ともいう。）、メデトミジン及び4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-イソチアゾリン-3-オ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（d1）とを組み合わせる場合、それらの比率（質量比）は、亜酸化銅／防汚剤（d1）＝80／20～99／1が好ましく、90／10～99／1がより好ましい。

亜酸化銅、防汚剤（d1）、メデトミジン及び4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-イソチアゾリン-3-オ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。

[0101] 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（ただし、シリコンオイルを除く。）や、フッ素化炭化水素等の含フッ素化合物を含んでいてもよい。

[0102] 塗料組成物は、各種の顔料、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いてもよい。

[0103] 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、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、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、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。

[0104] 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、フタロシアニンブルー、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。

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。

- [0105] 塗料組成物中、共重合体（X）の含有量は、塗料組成物の総質量に対し、10～65質量％が好ましく、15～60質量％がより好ましく、20～55質量％がさらに好ましい。共重合体（X）の含有量が前記下限値以上であれば、防汚性がより優れる。共重合体（X）の含有量が前記上限値以下であれば、塗料組成物の塗布性がより優れる。
- [0106] 塗料組成物中、有機溶剤の含有量は、VOC含有量が500g/L以下となる量であればよいが、塗料組成物の総質量に対し、10～50質量％が好ましく、15～50質量％がより好ましく、20～45質量％がさらに好ましい。有機溶剤の含有量が前記上限値以下であれば、VOC含有量が十分に低くなる。有機溶剤の含有量が前記下限値以上であれば、塗料組成物の粘度を低くしやすい。
- [0107] 塗料組成物がシリコンオイルを含む場合、塗料組成物中のシリコンオイルの含有量は、塗料組成物の総質量に対し、0.1～40質量％が好ましく、1～20質量％がより好ましい。シリコンオイルの含有量が前記下限値以上であれば、防汚性がより優れる。シリコンオイルの含有量が前記上限値以下であれば、塗膜の溶解安定性がより優れる。
- [0108] 塗料組成物が防汚剤を含む場合、塗料組成物中の防汚剤の含有量は、特に制限されないが、共重合体（X）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下限値以上であれば、塗料組成物によって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上限値以下であれば、塗膜物性がより優れる。
- [0109] 塗料組成物の固形分（加熱残分）は、VOC含有量が500g/L以下となる量であればよいが、塗料組成物の総質量に対し、50～85質量％が好ましく、55～80質量％がより好ましく、55～75質量％がさらに好ましい。固形分が前記下限値以上であれば、VOC含有量が十分に低くなる。

固形分が前記上限値以下であれば、塗料組成物の粘度を低くしやすい。

- [0110] 塗料組成物のVOC含有量は、500g/L以下であり、480g/L以下が好ましく、440g/L以下がより好ましく、420g/L以下がさらに好ましい。VOC含有量が前記上限値以下であれば、揮発する有機溶剤量を十分に抑えることができる。

塗料組成物のVOC含有量は、塗料組成物の粘度、塗装性の点では、350g/L以上が好ましい。

VOC含有量の測定方法は前記と同様である。

- [0111] 塗料組成物の25℃におけるB型粘度は、5000mPa・s未満が好ましく、3000mPa・s未満がより好ましく、1000mPa・s未満がさらに好ましい。塗料組成物の粘度が前記上限値以下であれば、塗装しやすい。

塗料組成物の25℃における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、25℃でのガードナー粘度がB以上であることが好ましく、100mPa・s以上が好ましい。

- [0112] 塗料組成物は、例えば、前述のようにして本態様の樹脂組成物を調製し、必要に応じて他の成分、さらなる有機溶剤を添加し、混合することにより調製できる。この場合、樹脂組成物の粘度、樹脂組成物への有機溶剤の添加量等によって塗料組成物のVOC含有量や粘度を調整できる。

- [0113] 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。

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、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。

塗料組成物の塗布量は、一般的には乾燥塗膜として10～400 μm の厚さになる量に設定できる。

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。

[0114] <作用効果>

以上説明した塗料組成物にあっては、共重合体(X)が特定の組成(構成単位(A)の含有量が5～35質量%、構成単位(B)の含有量が35～75質量%、(メタ)アクリル系マクロモノマーに基づく構成単位の含有量が13質量%未満)と2000以上6500以下の重量平均分子量を持つので、前記した樹脂組成物(1)又は(2)と同様に、優れた透明性及び防汚効果を示す塗膜を形成でき、また、保管時に増粘しにくく貯蔵安定性に優れる。

実施例

[0115] 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。

[0116] (固形分(加熱残分))

試料(樹脂組成物)0.50gをアルミニウム製の皿に秤り取り、トルエン3mLをスポイトで加えて皿の底に一様に広げ、予備乾燥を行った。予備乾燥は、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℃の水浴上で試料及びトルエンを加熱溶解させ、蒸発乾固させた。予備乾燥後、105℃の熱風乾燥機で2時間の本乾燥を行った。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)を求めた。

$$\text{固形分(質量\%)} = \text{乾燥後質量(g)} / \text{乾燥前質量(g)} \times 100$$

[0117] (B型粘度)

試料の粘度を25℃においてB型粘度計で測定し、その値をB型粘度として示した。

[0118] (ガードナー粘度)

乾燥したガードナー気泡粘度管（以下、単に「粘度管」ともいう。）に試料を粘度管の指示線まで入れコルク栓で栓をした。試料を採取した粘度管を、規定の温度（25.0±0.1℃）に調節した恒温水槽中に少なくとも2時間垂直に浸漬して試料を恒温にし、基準管となる粘度管と試料を入れた粘度管を同時に180°回転させ、試料のアワ上昇速度を基準管と比較することで粘度（ガードナー粘度）を決定した。

[0119] (測定溶液酸価)

試料（樹脂組成物）約4.0gをビーカーに精秤し（A（g））、トルエン／95%エタノール溶液＝50／50の割合で50mLを加えた。密閉容器で5分間攪拌させた後、平沼自動滴定装置（AUTOTITRATOR COM-1600）を使用して、キシダ化学製20℃でのファクター（f）が1.003である0.5mol/L水酸化カリウム溶液（エタノール溶液）で電位差滴定を行い、滴定曲線の最大傾斜点を終点とした（滴定量＝B（mL）、KOH溶液の力価＝f）。ブランク測定を同様に行い（滴定量＝C（mL））、以下の式に従って算出した。

$$\text{測定溶液酸価 (mg KOH/g)} = \{ (B - C) \times 0.5 \times 56.11 \times f \} / A$$

[0120] (重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn))

重合体の重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) は、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC)（東ソー（株）製、HLC-8220）を用いて測定した。カラムはTSK gel α-M（東ソー（株）製、7.8mm×30cm）、TSK guard column α（東ソー（株）製、6.0mm×4cm）を使用した。検量線は、F288／F1／F28／F80／F40／F20／F2／A1000（東ソー（株）製、標準ポリスチレン）

、及びスチレン単量体を使用して作成した。

[0121] (VOC含有量)

樹脂組成物のVOC含有量は、下記式から算出した。

$$\text{VOC含有量 (g/L)} = \text{組成物の比重} \times 1000 \times (100 - \text{固形分}) / 100$$

固形分の測定方法は前記の通りである。比重は、25℃において、容量が100mLの比重カップに樹脂組成物を満たし、質量を測定して算出した。

[0122] (樹脂組成物の貯蔵安定性)

樹脂組成物の貯蔵安定性の指標として粘度変化率を以下の方法により求めた。

製造した樹脂組成物のB型粘度(貯蔵前B型粘度)(mPa・s)を測定した。この樹脂組成物を、150mLのガラス瓶に入れ、25℃で10日間保管した。その後、樹脂組成物のB型粘度(貯蔵後B型粘度)(mPa・s)を測定し、下記式により粘度変化率(%)を算出した。

$$\text{粘度変化率 (\%)} = \text{貯蔵後B型粘度 (mPa・s)} / \text{貯蔵前B型粘度 (mPa・s)} \times 100$$

[0123] (塗膜消耗度試験)

製造した樹脂組成物を、50mm×50mm×2mm(厚さ)の硬質塩化ビニル板に、乾燥膜厚120μmになるようにアプリケーションで塗布し、乾燥して塗膜を形成し、試験板を得た。この試験板を、海水中に設置した回転ドラムに取り付け、周速7.7m/s(15ノット)で回転させた。その状態を3カ月間維持し、設置してから3ヶ月の塗膜の膜厚(μm)を測定した。測定された膜厚から、3ヶ月後の消耗膜厚(120μm－測定された膜厚)を算出し、その値を消耗度とした。

[0124] (塗膜の外観目視)

製造した樹脂組成物を、ガラス板に、乾燥膜厚130μm程度になるようにアプリケーションで塗布し、乾燥して塗膜を形成し、試験板を得た。この試験板の外観を目視で観察し、白濁しているかを確認した。

[0125] (塗膜のヘイズ値)

塗膜の外観目視評価に使用した試験板の試験板のヘイズ値を J I S K 7 1 3 6 に準じてヘイズメーター（日本電色工業株式会社製、製品名「ヘイズメーター N D H 8 0 0 0」）を用いて測定した。

[0126] (静置防汚性)

製造した樹脂組成物を、予め防錆塗料を塗布してあるサンドブラスト鋼板に、乾燥膜厚が 2 0 0 ~ 3 0 0 μ m になるように刷毛で塗布し、乾燥して塗膜を形成して試験板を得た。この試験板を 6 ヶ月間静置した後、塗膜の全面積に対する海中生物が付着した面積の割合（海中生物の付着面積）を調べ、以下の基準で静置防汚性を評価した。

◎：海水生物の付着面積が 1 0 % 以下。

○：海水生物の付着面積が 1 0 % 超 2 0 % 以下。

△：海水生物の付着面積が 2 0 % 超 4 0 % 以下。

×：海水生物の付着面積が 4 0 % 超。

[0127] (使用材料)

P G M：プロピレングリコールメチルエーテル。

単量体 (M 1)：後述する製造例 M 1 で合成した金属原子含有重合性単量体混合物。

単量体 (M 2)：後述する製造例 M 2 で合成した金属原子含有重合性単量体混合物。

F M - 0 7 1 1：商品名、J N C（株）製（前記式 (b 1) 中の $v = 0$ 、 $R 3 a \sim R 3 f$ = メチル基、 $w = 3$ 、 $x = 1 0$ のポリシロキサンプロック含有重合性単量体）。

X - 2 4 - 8 2 0 1：商品名、信越化学（株）製（前記式 (b 1) 中の $v = 0$ 、 $R 3 a \sim R 3 f$ = メチル基、 $w = 3$ 、 $x = 2 5$ のポリシロキサンプロック含有重合性単量体）。

F M - 7 7 2 1：商品名、J N C（株）製（前記式 (b 4) 中の l 及び $q = 0$ 、 m 及び $o = 3$ 、 $R 1 a \sim R 1 f$ = メチル基、 $n = 6 5$ のポリシロキサ

ンブロック含有重合性単量体)。

MMA：メチルメタクリレート。

EA：エチルアクリレート。

MTA：2-メトキシエチルアクリレート。

BA：n-ブチルアクリレート。

MMA-MM：後述する製造例MMA-MMで合成したメチルメタクリレートマクロモノマー。

AIBN：2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル。

AMBN：2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)。

ノフマーMSD：商品名、日油(株)製、 α -メチルスチレンダイマー。

[0128] [製造例M1]

攪拌機、温度調整機、滴下ロートを備えた反応容器にPGM85、4部及び酸化亜鉛40.7部を仕込み、攪拌しながら75℃に昇温した。続いて、滴下ロートからメタクリル酸43.1部、アクリル酸36.1部、水5部からなる混合物を3時間で等速滴下した。さらに2時間攪拌した後、PGMを36部添加して、固形分44.8質量%の透明な金属原子含有重合性単量体混合物(単量体(M1))を得た。

[0129] [製造例M2]

攪拌機、温度調整機、滴下ロートを備えた反応容器にPGM72、4部及び酸化亜鉛40.7部を仕込み、攪拌しながら75℃に昇温した。続いて、滴下ロートからメタクリル酸30.1部、アクリル酸25.2部、バーサチック酸51.6部からなる混合物を3時間で等速滴下した。さらに2時間攪拌した後、PGMを11部添加して、固形分59.6質量%の透明な金属原子含有重合性単量体混合物(単量体(M2))を得た。

[0130] [製造例MMA-MM]

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。

[0131] 次に、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、連鎖移動剤としてビス[(ジフルオロボリル)ジフェニルグリオキシメイト]コバルト(II)を0.008部及び重合開始剤として「パーオクタ0」(登録商標)(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、日油株式会社製)0.8部を加え、水性懸濁液とした。

[0132] 次に、重合装置内を窒素置換し、80℃に昇温して4時間反応し、さらに重合率を上げるため、90℃に昇温して2時間保持した。その後、反応液を40℃に冷却して、マクロモノマーを含む水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄し、脱水し、40℃で16時間乾燥して、マクロモノマー(MMA-MM)を得た。得られたMMA-MMの数平均分子量は1600、分子量分布(Mw/Mn)は2.0であった。

[0133] [製造例A-1]

攪拌機、温度調整機、滴下装置を備えた反応容器にキシレン30部、n-ブタノール15部、EA4部を仕込み、攪拌しながら100℃に昇温した。続いて、滴下ロートから単量体(M1)の26.6部(固形分換算で12部)、FM-0711の40部、MMAの30.3部、EAの13.9部、AIBN1部、AMBNの7.5部、ノフマーMSD1.5部からなる混合物を6時間かけて等速滴下した。滴下終了後、tert-ブチルパーオキシオクトエート0.5部とキシレン4.0部を30分かけて等速滴下した。さらに1時間攪拌した後、キシレン16.4部を添加した。これにより、共重合

体を含む樹脂組成物 A-1 を得た。

表 1 に、樹脂組成物 A-1 の特性（固形分、測定溶液酸価、製造直後のガードナー粘度（以下、「初期粘度」とも記す。）、含まれる共重合体の重量平均分子量、数平均分子量及び膜ヘイズ値）、貯蔵安定性（粘度変化率）及び塗膜性能（消耗度）の評価結果を示す。

[0134] [製造例 A-2 ～ A-15]

単量体の種類及び仕込み量、開始剤の種類及び仕込み量を表 1 ～ 3 に示すようにし、理論固形分が 55 質量%となるように、添加剤量に応じて、滴下終了後のキシレン量を調整したこと以外は製造例 A-1 と同様にして、樹脂組成物 A-2 ～ A-15 を製造した。

表 1 ～ 3 に、樹脂組成物 A-2 ～ A-15 の特性（固形分、初期粘度、含まれる共重合体の重量平均分子量、及び数平均分子量）及び貯蔵安定性（粘度変化率）の評価結果を示す。

[0135] 表 1 ～ 3 中、単量体及び開始剤の欄に記載される数値は、仕込み量（部）を示す。単量体（M1）、（M2）の仕込み量について、括弧内に示した値は、固形分での仕込み量であり、その上に記載した値は有機溶剤を含めた全量での仕込み量である。

[0136]

[表1]

		製造例					
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
単量体 (a)	M1	26.6 (12)	26.6 (12)	26.6 (12)	31.1 (14)	31.1 (14)	26.6 (12)
	M2						
単量体 (b)	FM-0711	40	65	40	40	35	50
	X-24-8201						
	FM-7721						
単量体 (c)	MMA	30.3	18	17	16	30	28
	EA	17.9	5	26	30	14	10
	MA			5			
	BA					7	
	MMA-MM						
開始剤	AIBN	1	1	1	1	1	1
	AMBN	7.5	7.5	6.5	5.5	8.5	7.5
連鎖 移動剤	ノフマー MSD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
特性	固形分[質量%]	55.5	55.1	55.2	55.4	55.2	55.3
	測定溶液酸価 [mgKOH/g]	31.2	30.4	30.9	36.3	36.9	31.3
	重量平均分子量	5500	5800	6200	6200	4800	5800
	数平均分子量	2200	2500	2400	2400	2100	2500
	初期粘度	Q	GH	-V	V	TU	LM
	VOC含有量 [g/L]	440	440	440	440	440	440
貯蔵 安定性	粘度変化率 [%]	110	120	140	130	140	140

[0137]

[表2]

		製造例						
		A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13
単量体 (a)	M1	31.1 (14)	31.1 (14)	31.1 (14)	37.7 (17)		26.6 (12)	26.6 (12)
	M2					20.1 (12)		
単量体 (b)	FM-0711	30	40	30	35	40	20	20
	X-24-8201						20	
	FM-7721							20
単量体 (c)	MMA	26	26	26	18	17	17	17
	EA	30	30	30	30	26	26	26
	MA					5	5	5
	BA							
	MMA-MM							
開始剤	AIBN	2.5	1	1	1	1	1	1
	AMBN	4	2.5	16	8.5	6.5	7.5	8.5
連鎖移動剤	ノフマー MSD	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
特性	固形分[質量%]	47.7	46.3	55.5	55.5	55.2	55.2	55.4
	測定溶液酸価 [mgKOH/g]	32.6	31.7	36.4	44.4	30.9	31.4	31.2
	重量平均分子量	6400	6700	3600	4900	6000	6200	6000
	数平均分子量	2500	2500	1500	2200	2500	2400	2500
	初期粘度	WX	WX	W	VW	G	YZ	Z
	VOC含有量 [g/L]	505	520	440	440	440	440	440
貯蔵安定性	粘度変化率 [%]	170	330	130	140	110	120	130

[0138]

[表3]

		製造例	
		A-14	A-15
単量体 (a)	M1	26.6 (12)	26.6 (12)
	M2		
単量体 (b)	FM-0711	40	40
	X-24-8201		
	FM-7721		
単量体 (c)	MMA		
	EA	6	35
	MA	34	
	BA		
	MMA-MM	8	13
開始剤	AIBN	1	1
	AMBN	7	5.4
連鎖移動剤	ノフマー MSD	1.5	1.5
特性	固形分[質量%]	55.6	55.6
	測定溶液酸価 [mgKOH/g]	29.6	29.6
	重量平均分子量	4800	5800
	数平均分子量	1700	2000
	初期粘度	CD	C
	VOC含有量 [g/L]	440	440
貯蔵安定性	粘度変化率 [%]	120	120

[0139] [実施例 1 ～ 1 1、比較例 1 ～ 4]

樹脂組成物 A-1 ～ A-15 を用いた実施例 1 ～ 11、及び比較例 1 ～ 4 を表 4 に示す。表 4 中、組成の欄に記載される数値は、配合量（部）を示す。樹脂組成物の配合量は、樹脂組成物全体の量である。

表 4 に、記載された樹脂組成物から得られた塗膜の塗膜性能（消耗度、静置防汚性及び外観目視）の評価結果を示す。

また、実施例 1、実施例 11 及び比較例 4 について、記載された樹脂組成物から得られた塗膜の膜ヘイズ値の評価結果を示す。

[0140]

[表4]

	実施例						比較例						実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	7	8	9	10	11	4				
塗膜性能	A-1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-2	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-3	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-4	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-5	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-6	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-				
	A-7	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-				
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-				
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-				
	A-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-				
	A-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-				
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-				
	A-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-				
	A-14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100				
	A-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
塗膜性能	消耗度	4.7	3.0	6.3	10.5	12.6	3.8	9.1	3.5	35	12.4	4.5	5.5	4.2	11.6	4			
	静置防汚性	◎	△	◎	◎	○	○	○	○	×	○	○	○	○	◎	△			
	外観目視	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	ごくわずかに白化	白化			
	膜へイズ値	0.5													2	5.6			

[0141] 樹脂組成物 A-1～A-6、A-10～A-14 は、貯蔵時の粘度変化が少なく貯蔵安定性に優れるものであった。また、これらの樹脂組成物の塗膜は適切な消耗度を有していた。また、これらの樹脂組成物を用いた実施例 1～11 の塗膜は、静置防汚性に優れ、かつ、外観目視の評価が良好であり、

光透過性に優れていた。

また、樹脂組成物 A-1 及び A-14 から得られた実施例 1 及び実施例 11 の塗膜において、膜ヘイズ値の低さからも光透過性が優れているといえる。

一方、共重合体中の構成単位 (B) の含有量が 35 質量%未満の樹脂組成物 A-7 は、粘度が高く低 VOC 下に劣り、貯蔵安定性にも劣っていた。

共重合体の重量平均分子量が 6500 超の樹脂組成物 A-8 は、貯蔵安定性に劣っていた。

樹脂組成物 A-7 よりも共重合体の重量平均分子量を低くした樹脂組成物 A-9 は、貯蔵安定性は改善したが、塗膜の消耗度が高すぎるため、長期防汚性に劣るものであった。このことは、樹脂組成物 A-9 を用いた比較例 3 の静置防汚性の評価結果でも確認された。

共重合体中の MMA-MM に基づく構成単位の含有量が 13 質量%以上の樹脂組成物 A-15 から得られた塗膜は、膜ヘイズ値が高く光透過性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0142] 本発明によれば、優れた防汚効果を示す塗膜を形成でき、保管時に増粘しにくく貯蔵安定性に優れる樹脂組成物を提供できる。

本発明の樹脂組成物を用いて得られた塗膜は、海洋生物の付着防止に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1]

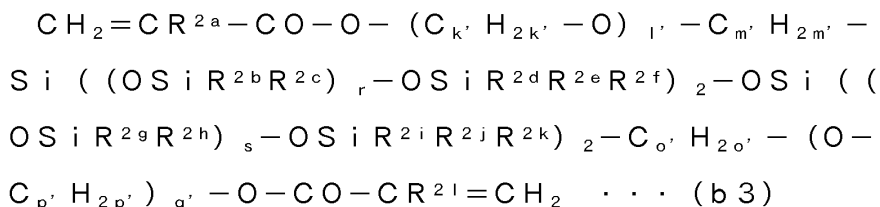
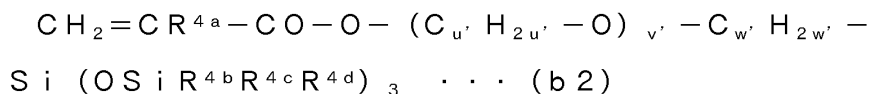
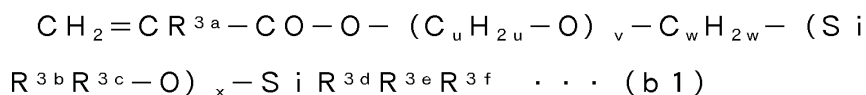
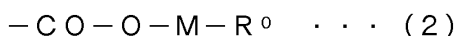
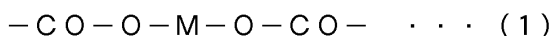
下記式（１）又は（２）で表される構造とエチレン性不飽和結合とを含む金属原子含有重合性単量体（a）に基づく構成単位（A）と、下記式（b 1）で表される重合性単量体、下記式（b 2）で表される重合性単量体、下記式（b 3）で表される重合性単量体及び下記式（b 4）で表される重合性単量体からなる群から選ばれる少なくとも１種のポリシロキサンプロック含有重合性単量体（b）に基づく構成単位（B）とを含む（メタ）アクリル系共重合体と、

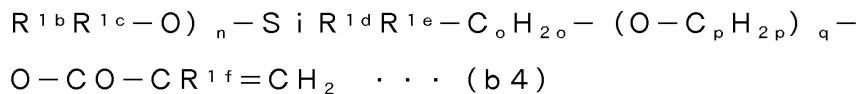
有機溶剤と、を含む樹脂組成物であり、

前記（メタ）アクリル系共重合体を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、前記構成単位（A）の含有量が５～３５質量％、前記構成単位（B）の含有量が３５～７５質量％であり、（メタ）アクリル系マクロモノマーに基づく構成単位の含有量が１３質量％未満であり、

前記（メタ）アクリル系共重合体の重量平均分子量が２０００以上６５００以下であり、

VOC含有量が、５００g/L以下である、樹脂組成物。





(ここで、MはZn、Cu、Mg又はCaを示し、R⁰は一価の有機酸残基を示し、

R^{3a}は水素原子又はメチル基を示し、uは2～5の整数を示し、vは0～50の数を示し、wは2～5の整数を示し、xは3～80の数を示し、R^{3b}～R^{3f}はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基又は置換フェノキシ基を示し、

R^{4a}は水素原子又はメチル基を示し、u'は2～5の整数を示し、v'は0～50の数を示し、w'は2～5の整数を示し、R^{4b}～R^{4d}はそれぞれ独立にアルキル基、 $-(OSiR^{51}R^{52})_y-OSiR^{53}R^{54}R^{55}$ (ここで、yは0～20の整数を示し、R⁵¹～R⁵⁵はアルキル基を示す。)、又は $-R^{56}-(OC_2H_4)_{y'}-OR^{57}$ (ここで、y'は1～20の整数を示し、R⁵⁶はアルキレン基を示し、R⁵⁷はアルキル基を示す。)を示し、

R^{2a}及びR^{2l}はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、k'及びp'はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、l'及びq'はそれぞれ独立に0～50の数を示し、m'及びo'はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、r及びsはそれぞれ独立に0～20の数を示し、R^{2b}～R^{2k}はそれぞれ独立にアルキル基を示し、

R^{1a}及びR^{1f}はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、k及びpはそれぞれ独立に2～5の整数を示し、l及びqはそれぞれ独立に0～50の数を示し、m及びoはそれぞれ独立に2～5の整数を示し、nは3～80の数を示し、R^{1b}～R^{1e}はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基又は置換フェノキシ基を示す。)

[請求項2]

前記(メタ)アクリル系共重合体の含有量が、前記樹脂組成物の総

質量に対し、10～65質量%である請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3]

下記式(1)又は(2)で表される構造とエチレン性不飽和結合を含む金属原子含有重合性単量体(a)に基づく構成単位(A)と、下記式(b1)で表される重合性単量体、下記式(b2)で表される重合性単量体、下記式(b3)で表される重合性単量体及び下記式(b4)で表される重合性単量体からなる群から選ばれる少なくとも1種のポリシロキサンプロック含有重合性単量体(b)に基づく構成単位(B)とを含む(メタ)アクリル系共重合体と、

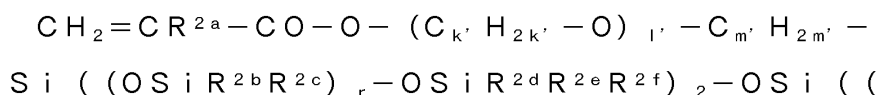
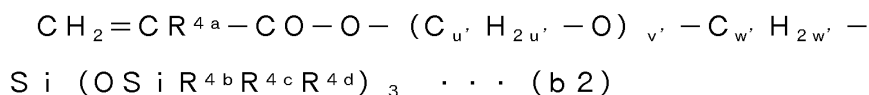
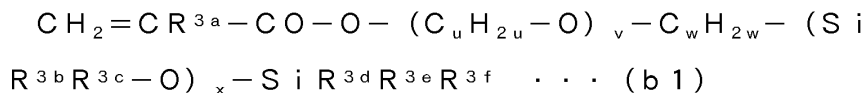
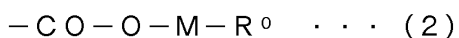
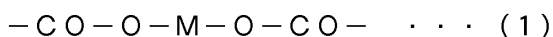
有機溶剤と、を含む樹脂組成物であり、

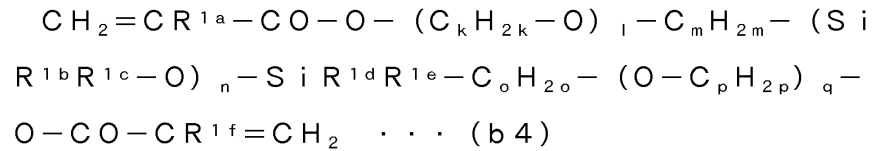
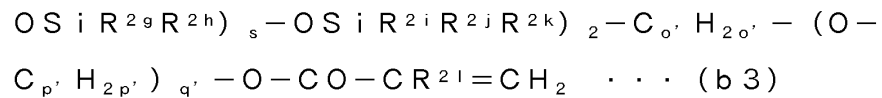
前記(メタ)アクリル系共重合体を構成する全ての構成単位の合計質量に対し、前記構成単位(A)の含有量が5～35質量%、前記構成単位(B)の含有量が35～75質量%であり、(メタ)アクリル系マクロモノマーに基づく構成単位の含有量が13質量%未満であり、

前記(メタ)アクリル系共重合体の重量平均分子量が2000以上6500以下であり、

前記有機溶剤の含有量が、前記樹脂組成物の総質量に対し、50質量%以下であり、

25℃、固形分濃度50質量%にてガードナー気泡粘度計により測定される粘度がZ以下である、樹脂組成物。





(ここで、MはZn、Cu、Mg又はCaを示し、R⁰は一価の有機酸残基を示し、

R^{3a}は水素原子又はメチル基を示し、uは2～5の整数を示し、vは0～50の数を示し、wは2～5の整数を示し、xは3～80の数を示し、R^{3b}～R^{3f}はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基又は置換フェノキシ基を示し、

R^{4a}は水素原子又はメチル基を示し、u'は2～5の整数を示し、v'は0～50の数を示し、w'は2～5の整数を示し、R^{4b}～R^{4d}はそれぞれ独立にアルキル基、 $-(\text{OSiR}^{51}\text{R}^{52})_y - \text{OSiR}^{53}\text{R}^{54}\text{R}^{55}$ (ここで、yは0～20の整数を示し、R⁵¹～R⁵⁵はアルキル基を示す。)、又は $-\text{R}^{56} - (\text{OC}_2\text{H}_4)_{y'} - \text{OR}^{57}$ (ここで、y'は1～20の整数を示し、R⁵⁶はアルキレン基を示し、R⁵⁷はアルキル基を示す。)を示し、

R^{2a}及びR^{2l}はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、k'及びp'はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、l'及びq'はそれぞれ独立に0～50の数を示し、m'及びo'はそれぞれ独立に2～5の整数を示し、r及びsはそれぞれ独立に0～20の数を示し、R^{2b}～R^{2k}はそれぞれ独立にアルキル基を示し、

R^{1a}及びR^{1f}はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、k及びpはそれぞれ独立に2～5の整数を示し、l及びqはそれぞれ独立に0～50の数を示し、m及びoはそれぞれ独立に2～5の整数を示し、nは3～80の数を示し、R^{1b}～R^{1e}はそれぞれ独立にアル

キル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基
又は置換フェノキシ基を示す。)