

明 細 書

発明の名称：

(メタ) アクリル系共重合体、その製造方法、樹脂組成物及び防汚塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、(メタ) アクリル系共重合体、その製造方法、重合性単量体、樹脂組成物及び防汚塗料組成物に関する。

本出願は、2017年3月29日に日本に出願された特願2017-065457号に基づき、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。従来から、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、例えば、シリコン含有重合性単量体由来の構成単位と、2価の金属原子を含有する金属原子含有重合性単量体由来の構成単位とを有する共重合体を含有する塗料組成物(特許文献1)、シリコン含有基とトリオルガノシリルオキシカルボニル基とを有する加水分解性樹脂を含有する防汚塗料組成物(特許文献2)等が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-300410号公報

特許文献2：国際公開第2011/046087号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献 1 記載の塗料組成物は、防汚剤を含まない場合でも、形成される塗膜が優れた防汚効果を示す。しかし、塗膜の表面平滑性が低いという問題がある。

特許文献 2 記載の防汚塗料組成物は、特許文献 1 記載の塗料組成物に比べて、形成される塗膜の表面平滑性が低いという問題がある。

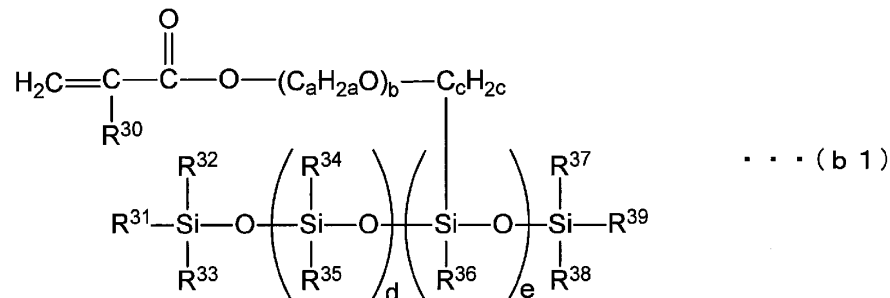
[0006] 本発明の目的は、表面平滑性に優れた塗膜を形成できる（メタ）アクリル系共重合体、樹脂組成物及び防汚塗料組成物、並びに該（メタ）アクリル系共重合体の製造方法を提供することにある。

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（b 1）で表されるポリシロキサンプロック含有重合性単量体（b）由来の構成単位（B）を有する、（メタ）アクリル系共重合体。

[化1]

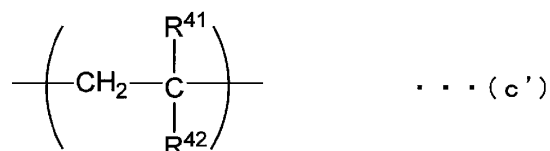


（式（b 1）中、 R^{30} は水素原子又はメチル基を示し、 a は2～5の整数を示し、 b は0～50の数値を示し、 c は0～18の整数を示し、 d は1～1000の数値を示し、 e は1～80の数値を示し、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{39}$ はそれぞれアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基又は置換フェノキシ基を示す。）

[2] マクロモノマー（c）由来の構成単位（C）をさらに有する、[1]に記載の（メタ）アクリル系共重合体。

〔3〕前記マクロモノマー（c）が、下記式（c'）で表される構成単位を2以上有する、〔2〕に記載の（メタ）アクリル系共重合体。

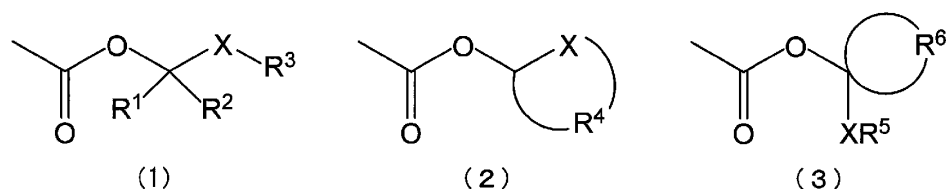
〔化2〕



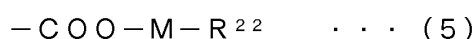
（式（c'）中、R⁴¹は水素原子、メチル基又はCH₂OHを示し、R⁴²はOR⁴³、ハロゲン原子、COR⁴⁴、COOR⁴⁵、CN、CONR⁴⁶R⁴⁷又はR⁴⁸を示す。R⁴³～R⁴⁷はそれぞれ独立に水素原子、非置換の若しくは置換基を有するアルキル基、非置換の若しくは置換基を有する脂環式基、非置換の若しくは置換基を有するアリール基、非置換の若しくは置換基を有するヘテロアリール基、非置換の若しくは置換基を有する非芳香族の複素環式基、非置換の若しくは置換基を有するアラルキル基、非置換の若しくは置換基を有するアルカリール基、又は非置換の若しくは置換基を有するオルガノシリル基を示し、R⁴⁸は非置換の若しくは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ヘテロアリール基を示す。）

〔4〕下記式（1）、下記式（2）又は下記式（3）で表される構造（I）の少なくとも1種を有する構成単位（A1）、トリオルガノシリルオキシカルボニル基を有する構成単位（A2）、及び下記式（4）又は下記式（5）で表される構造（II）の少なくとも1種を有する構成単位（A3）からなる群から選ばれる少なくとも1種の構成単位（A）をさらに有する、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の（メタ）アクリル系共重合体。

〔化3〕



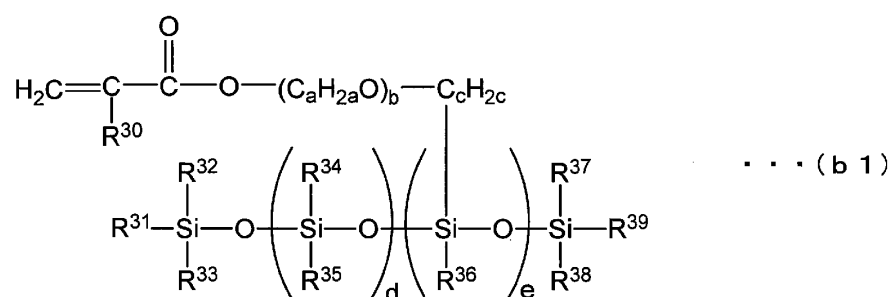
(式(1)～(3)中、Xは—O—、—S—又は—NR¹⁴—を示し、R¹⁴は水素原子又はアルキル基を示し、R¹及びR²はそれぞれ、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示し、R³及びR⁵はそれぞれ、炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示し、R⁴及びR⁶はそれぞれ、炭素数1～10のアルキレン基を示す。)



(式(4)、(5)中、MはZn、Cu、Mg又はCaを示し、R²²は一価の有機酸残基を示す。)

[5] 下記式(b1)で表されるポリシロキサンプロック含有重合性単量体(b)と、前記ポリシロキサンプロック含有重合性単量体(b)とは異なる重合性単量体とを含む単量体混合物を重合して(メタ)アクリル系共重合体を得る工程を有する、(メタ)アクリル系共重合体の製造方法。

[化4]



(式(b1)中、R³⁰は水素原子又はメチル基を示し、aは2～5の整数を示し、bは0～50の数値を示し、cは0～18の整数を示し、dは1～1000の数値を示し、eは1～80の数値を示し、R³¹～R³⁹はそれぞれアルキル基、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。)

[6] 前記[1]～[4]のいずれかに記載の(メタ)アクリル系共重合体を含む樹脂組成物。

[7] シリコンオイルをさらに含む[6]に記載の樹脂組成物。

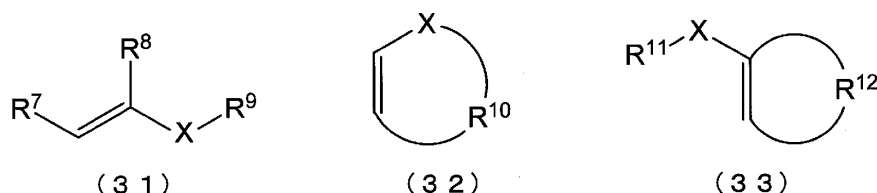
〔８〕有機溶剤をさらに含む〔６〕又は〔７〕に記載の樹脂組成物。

〔９〕前記（メタ）アクリル系共重合体が、前記構成単位（Ａ１）を有し

、

下記式（３１）で表される化合物、下記式（３２）で表される化合物、及び下記式（３３）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物（Ｙ）をさらに含む〔６〕～〔８〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔化５〕



（式（３１）～（３３）中、Ｘは－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＲ^{１４}－を示し、Ｒ^{１４}は水素原子又はアルキル基を示し、Ｒ^７は、水素原子又は炭素数１～９のアルキル基を示し、Ｒ^８は、水素原子又は炭素数１～１０のアルキル基を示し、Ｒ^９及びＲ^{１１}はそれぞれ、炭素数１～２０のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示し、Ｒ^{１０}は、単結合、又は炭素数１～９のアルキレン基を示し、Ｒ^{１２}は、炭素数１～９のアルキレン基を示す。）

〔１０〕前記〔６〕～〔９〕のいずれかに記載の樹脂組成物を含む防汚塗料組成物。

〔１１〕防汚剤をさらに含む〔１０〕に記載の防汚塗料組成物。

〔１２〕前記（メタ）アクリル系共重合体以外の熱可塑性樹脂をさらに含む〔１０〕又は〔１１〕に記載の防汚塗料組成物。

発明の効果

〔０００８〕 本発明によれば、表面平滑性に優れた塗膜を形成できる（メタ）アクリル系共重合体、樹脂組成物及び防汚塗料組成物、並びに該（メタ）アクリル系共重合体の製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 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。

「構成単位」とは、重合性単量体が重合することによって形成された重合性単量体由来の構成単位、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。

「(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り、「(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り、「(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り、「(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。

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

「揮発性有機化合物(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] [(メタ) アクリル系共重合体]

本発明の(メタ) アクリル系共重合体(以下、「共重合体(X)」ともいう。)は、下記の構成単位(B)を有する。

共重合体(X)は、下記の構成単位(C)をさらに有していてもよい。

共重合体(X)は、下記の構成単位(A)をさらに有していてもよい。

共重合体(X)は、下記の構成単位(D)をさらに有していてもよい。

共重合体(X)は、構成単位(B)、構成単位(C)、構成単位(A)及び構成単位(D)以外の他の構成単位(以下、「構成単位(E)」ともいう

。)をさらに有していてもよい。

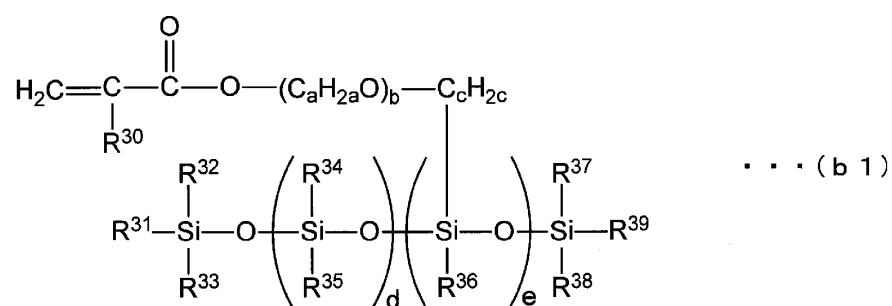
共重合体 (X) は、(メタ) アクリル系単量体由来の構成単位を有し、その少なくとも一部は構成単位 (B) である。共重合体 (X) 中の全構成単位の合計 (100 質量%) に対する (メタ) アクリル系単量体由来の構成単位の割合は、20～100 質量% が好ましく、40～100 質量% がより好ましい。

[0011] <構成単位 (B)>

構成単位 (B) は、下記式 (b1) で表されるポリシロキサンプロック含有重合性単量体 (b) (以下、「重合性単量体 (b)」ともいう。) 由来の構成単位である。

共重合体 (X) が構成単位 (B) を有することで、ポリシロキサンプロックに由来して、共重合体 (X) を含む塗膜の表面に海洋生物や各種の汚れ等が付着しにくく、該塗膜が防汚剤を含まなくても防汚性を示すものとなる。また、ポリシロキサンプロックが重合性単量体 (b) に由来することで、共重合体 (X) を含む塗膜の表面平滑性、耐クラック性が優れる。

[0012] [化6]



(式 (b1) 中、 R^{30} は水素原子又はメチル基を示し、 a は 2～5 の整数を示し、 b は 0～50 の数を示し、 c は 0～18 の整数を示し、 d は 1～100 の数を示し、 e は 1～80 の数を示し、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{39}$ はそれぞれアルキル基、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。)

[0013] 前記式 (b1) 中、 a は 2～5 の整数である。

式 (b 1) 中、b は 0 ～ 50 の数であり、0 より大きく 30 以下が好ましく、0 より大きく 25 以下がより好ましく、0 より大きく 20 以下が特に好ましい。b が前記範囲の上限値以下であれば、塗膜の耐水性が良好となる傾向にある。特に 20 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。

式 (b 1) において、c は 0 ～ 18 の整数であり、好ましくは 2 又は 3 であり、更に好ましくは 3 である。

- [0014] 式 (b 1) 中における d が前記範囲の下限値以上であれば、共重合体 (X) を含有する防汚塗料組成物が防汚剤を含まない場合でも、その塗膜に優れた防汚効果が発現する傾向にある。式 (b 1) 中における d が前記範囲の上限値以下であれば、重合性単量体 (b 1) と構成単位 (A) を形成する重合性単量体との相溶性、共重合体 (X) の溶剤溶解性が良好になる傾向にある。

式 (b 1) 中における d は 1 ～ 1000 の整数であり、好ましくは 1 ～ 200 の整数であり、更に好ましくは 1 ～ 100 の整数であり、特に 1 ～ 60 の整数が好ましい。d が 1000 を越えると、ポリマーを合成する時に他の重合性単量体との相溶性が低下する傾向がある。

- [0015] 式 (b 1) 中における e が前記範囲の下限値以上であれば、防汚性がより優れる傾向にあり、前記範囲の上限値以下であれば、溶剤溶解性と消耗度、耐クラック性がより優れる傾向にある。式 (b 1) 中における e は、80 以下が好ましく、50 以下がより好ましく、10 以下がさらに好ましく、5 以下が特に好ましい。

さらに、d + e は、2 ～ 1000 が好ましく、2 ～ 500 がより好ましい。

- [0016] $R^{31} \sim R^{39}$ において、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。

$R^{31} \sim R^{39}$ 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。

[0017] 前記式 (b 1) 中、d が付されたシロキサン単位及び e が付されたシロキサン単位は、ランダムに配列していてもよく、ブロックで配列していてもよい。ブロックで配列している場合、各シロキサン単位のブロックは 1 つでもよく、2 つ以上でもよい。

なお、a ~ e、 $R^{30} \sim R^{39}$ 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。

$R^{30} \sim R^{39}$ 、 $(C_a H_{2a} O)_b$ を構成する $(C_a H_{2a} O)$ の種類及び c が同じである分子群は、b、d 及び e のうちの 1 以上が異なっても一つの化合物とみなすことができ、b、d 及び e は 1 分子あたりの平均値である。

[0018] 重合性単量体 (b 1) は、1 種を単独で使用してもよく複数種を組合わせて使用してもよい。

[0019] <構成単位 (C)>

構成単位 (C) は、マクロモノマー (c) 由来の構成単位である。

マクロモノマー (c) は、ラジカル重合性基を有し、かつラジカル重合性基を有する単量体 (以下「単量体 (c 1)」ともいう) 由来の構成単位を 2 以上有する化合物である。マクロモノマー (c) 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。

共重合体 (X) が構成単位 (C) を有すると、固形分を同等としても、低粘度化が可能となり、より VOC を削減することができる。

[0020] マクロモノマー (c) が有するラジカル重合性基としては、エチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基としては、例えば、 $CH_2 = C(COOR) - CH_2 -$ 、(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。

[0021] R におけるアルキル基としては、例えば、炭素数 1 ~ 20 の分岐又は直鎖

アルキル基が挙げられる。炭素数 1 ～ 20 の分岐又は直鎖アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*i*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基及びイコシル基等が挙げられる。

[0022] R における脂環式基としては、単環式のものでも多環式のものでもよく、例えば、炭素数 3 ～ 20 の脂環式基が挙げられる。脂環式基としては、シクロアルキル基等の飽和脂環式基が好ましく、具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプチル基、シクロオクチル基、及びアダマンチル基等が挙げられる。

[0023] R におけるアリール基としては、例えば、炭素数 6 ～ 18 のアリール基が挙げられる。炭素数 6 ～ 18 のアリール基の具体例としては、フェニル基及びナフチル基が挙げられる。

[0024] R における複素環式基としては、例えば、炭素数 5 ～ 18 の複素環式基が挙げられる。炭素数 5 ～ 18 の複素環式基の具体例としては、 γ -ブチロラクトン基及び ϵ -カプロラクトン基等の酸素原子含有複素環式基、ピリジル基、カルバゾリル基、ピロリジニル基、ピロリドン基等の窒素原子含有複素環式基、モルホリノ基等が挙げられる。

[0025] 前記アルキル基、脂環式基、アリール基、複素環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、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、 $-\text{COOR}^{51}$ 、シアノ基、 $-\text{OR}^{52}$ 、 $-\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$ 、 $-\text{CONR}^{55}\text{R}^{56}$ 、ハロゲン原子、アシル基、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、 $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{56}$ 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。これらの基はそれぞれ、前記と同様のものが挙げら

れる。

- [0026] 前記置換基としてのアルキル基、アリール基はそれぞれ、Rにおけるアルキル基、アリール基と同様のものが挙げられる。

前記置換基における $-COOR^{51}$ の R^{51} としては、水素原子又はアルキル基が好ましい。すなわち、 $-COOR^{51}$ は、カルボキシ基又はアルコキシカルボニル基が好ましい。アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基が挙げられる。

前記置換基における $-OR^{52}$ の R^{52} としては、水素原子又は非置換のアルキル基が好ましい。すなわち、 $-OR^{52}$ は、ヒドロキシ基又はアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基としては、例えば、炭素数1～12のアルコキシ基が挙げられ、具体例としては、メトキシ基が挙げられる。

- [0027] 前記置換基における $-NR^{53}R^{54}$ としては、例えばアミノ基、モノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基等が挙げられる。

前記置換基における $-CONR^{55}R^{56}$ 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。

- [0028] 前記置換基におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

前記置換基における親水性又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。

- [0029] Rとしては、アルキル基又は飽和脂環式基が好ましく、アルキル基、又は非置換の若しくは置換基としてアルキル基を有する飽和脂環式基がより好ましい。

上記の中でも、入手のし易さから、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基

、ヘプチル基及びオクチル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、イソボルニル基及びアダマンチル基が好ましい。

[0030] 単量体 (c 1) が有するラジカル重合性基としては、マクロモノマー (c) が有するラジカル重合性基と同様に、エチレン性不飽和結合を有する基が好ましい。

単量体 (c 1) としては、種々のものが用いられ得るが、例えば、
(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 *n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸 *n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソアミル、(メタ) アクリル酸ヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ラウリル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸イソステアリル、(メタ) アクリル酸ヘキサデシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸イソノニル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸 3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、テルペンアクリレートやその誘導体、水添ロジンアクリレートやその誘導体、(メタ) アクリル酸ドコシル等の炭化水素基含有 (メタ) アクリル酸エステル；

(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 3-ヒドロキシブチル、(メタ) アクリル酸 4-ヒドロキシブチル、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；

(メタ) アクリル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロ

フタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルコハク酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、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等のカルボキシル基含有ビニル系単量体；

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系単量体；

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；

（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系単量体；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）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリル酸エステル系のビニル系単量体；

（メタ）アクリルアミド、N-*t*-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミド等のアミド基を含有するビニル系単量体；

スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系単量体；

ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3－ブ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、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、テトラ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、トリプロピレングリコールジ（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）アクリレート、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、N，N’－メチレンビス（メタ）アクリルアミド等の多官能性のビニル系単量体；

アクリロイルモルホリン、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコール、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸n－ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸イソブトキシエチル、（メタ）アクリル酸t－ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエトキシエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸ノニルフェノキシエチル、（メタ）アクリル酸3－メトキシブチル、（メタ）アクリル酸アセトキシエチル、「ブラクセルFM」（ダイセル化学（株）製カプロラクトン付加モノマー、商品名（登録商標））、「ブレンマーPME－100」（日油（株）製メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（エチレングリコールの連鎖が2であるもの）、商品名（登録商標））、「ブレンマーPME－200」（日油（株）製メトキシポリエチレングリコールメタクリレート（エチレングリコールの連鎖が4であるもの）、商品名（登録商標））、「ブレンマーPME－400」（日油（株）製メトキシポリエチレングリコール

メタクリレート（エチレングリコールの連鎖が9であるもの）、商品名（登録商標）、「ブレンマー50POEP-800B」（日油（株）製オクトキシポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールーメタクリレート（エチレングリコールの連鎖が8であり、プロピレングリコールの連鎖が6であるもの）、商品名（登録商標））及び「ブレンマー20ANEP-600」（日油（株）製ノニルフェノキシ（エチレングリコールーポリプロピレングリコール）モノアクリレート、商品名（登録商標））、「ブレンマーAME-100」（日油（株）製、商品名（登録商標））、「ブレンマーAME-200」（日油（株）製、商品名（登録商標））及び「ブレンマー50AOEP-800B」（日油（株）製、商品名（登録商標））、サイラプレーンFM-0711（JNC（株）製、商品名）、サイラプレーンFM-0721（JNC（株）製、商品名（登録商標））、サイラプレーンFM-0725（JNC（株）製、商品名（登録商標））、サイラプレーンTM-0701（JNC（株）製、商品名（登録商標））、サイラプレーンTM-0701T（JNC（株）製、商品名（登録商標））、X-22-174ASX（信越化学工業（株）製、商品名）X-22-174DX（信越化学工業（株）製、商品名）、X-22-2426（信越化学工業（株）製、商品名）、X-22-2475（信越化学工業（株）製、商品名）、

3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤含有モノマー、

後述する単量体（a2）等の、シランカップリング剤含有モノマー以外のオルガノシリル基含有モノマー；

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、クロトリフルオロエチレン等のハロゲン化オレフィン、

2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3,

3-ペンタフルオロフェニル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、3-(パーフルオロブチル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル(メタ)メタクリレート、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロオクチル(メタ)アクリレート、1 H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、1 H, 1 H, 3 H-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、1, 2, 2, 2-テトラフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル(メタ)アクリレート等のフッ素含有モノマー(ただしハロゲン化オレフィンを除く)、

1-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、1-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、1-(シクロヘキシルオキシ)エチルメタクリレート、2-テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート等のアセタール構造を持つモノマー、

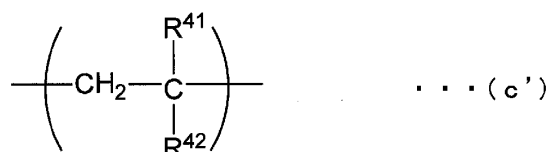
4-メタクリロイルオキシベンゾフェノン、(メタ)アクリル酸2-イソシアナトエチル等が挙げられる。これらの単量体は1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

単量体(c 1)の少なくとも一部は(メタ)アクリル系単量体であることが好ましい。

[0031] 単量体(c 1)由来の構成単位としては、下記式(c')で示される構成単位(以下「構成単位(c')」ともいう)が好ましい。すなわち、マクロモノマー(c)は、ラジカル重合性基を有し、かつ構成単位(c')を2以上有することが好ましい。

[0032]

[化7]



(式(c')中、 R^{41} は水素原子、メチル基又は CH_2OH を示し、 R^{42} は O
 R^{43} 、ハロゲン原子、 COR^{44} 、 COOR^{45} 、 CN 、 CONR^{46} R^{47} 又は R^{48}
 $\text{R}^{43} \sim \text{R}^{47}$ はそれぞれ独立に水素原子、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、非置換の若しくは置換基を有するヘテ
ロアリール基、非置換の若しくは置換基を有する非芳香族の複素環式基、非
置換の若しくは置換基を有するアラルキル基、非置換の若しくは置換基を有
するアルカリール基、又は非置換の若しくは置換基を有するオルガノシリル
基を示し、 R^{48} は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ヘテロアリール基を示す。)

[0033] $\text{R}^{43} \sim \text{R}^{47}$ におけるアルキル基、脂環式基、アリール基はそれぞれ、前述
のRにおけるアルキル基、脂環式基、アリール基と同様のものが挙げられる
。

ヘテロアリール基としては、例えば、ピリジル基、カルバゾリル基等が挙げ
られる。

非芳香族の複素環式基としては、例えば、ピロリジニル基、ピロリドン基
等が挙げられる。

アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基等が挙げら
れる。

オルガノシリル基としては、例えばトリオルガノシリル基が挙げられる。
トリオルガノシリル基としては、後述する構成単位(A2)のトリオルガノ
シリルオキシカルボニル基におけるトリオルガノシリル基(例えば $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$)
が挙げられる。

[0034] 前記アルキル基、脂環式基、アリール基、ヘテロアリール基、非芳香族の

複素環式基、アラルキル基、アルカリール基、オルガノシリル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、カルボン酸基（ COOH ）、カルボン酸エステル基、エポキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、イソシアナト基、スルホン酸基（ SO_3H ）、ハロゲン原子等が挙げられる。

カルボン酸エステル基としては、例えば前記Rの説明で挙げた $-\text{COOR}^{51}$ の R^{51} がアルキル基、脂環式基又はアリール基である基が挙げられる。

アルコキシ基としては、前記 $-\text{OR}^{52}$ の R^{52} がアルキル基である基が挙げられる。

2級アミノ基としては、前記 $-\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$ の R^{53} が水素原子、 R^{54} がアルキル基、脂環式基又はアリール基である基が挙げられる。

3級アミノ基としては、前記 $-\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$ の R^{53} 及び R^{54} がそれぞれアルキル基、脂環式基又はアリール基である基が挙げられる。

アルキル基、アリール基、ハロゲン原子はそれぞれ前記と同様のものが挙げられる。

[0035] R^{48} におけるアリール基、ヘテロアリール基はそれぞれ前記と同様のものが挙げられる。

前記アリール基、ヘテロアリール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、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、エポキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、イソシアナト基、スルホン酸基、ハロゲン原子等が挙げられる。

カルボン酸エステル基、アルコキシ基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、アルキル基、アリール基及びハロゲン原子はそれぞれ前記と同様のものが挙げられる。

オレフィン基としては、例えば、アリル基等が挙げられる。オレフィン基は置換基を有していてもよい。オレフィン基における置換基としては、 R^{48} における置換基と同様のものが挙げられる。

[0036] 構成単位（ c' ）としては、 R^{41} が水素原子又はメチル基であり、 R^{42} が

COOR^{45} である構成単位が好ましい。 R^{45} は、水素原子、アルキル基、飽和脂環式基、アリール基、ヘテロアリール基又は非芳香族の複素環式基が好ましい。

[0037] 構成単位 (c') は、 $\text{CH}_2=\text{CR}^{41}\text{R}^{42}$ に由来する構成単位である。 $\text{CH}_2=\text{CR}^{41}\text{R}^{42}$ の具体例としては、以下のものが挙げられる。

置換又は非置換のアルキル (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]、置換又は非置換のアラルキル (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]、置換又は非置換のアリール (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]、ハロゲン原子含有 (メタ) アクリレート [例えば、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また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リルシリル（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）アクリレート等のオルガノシリル基含有ビニル単量体；

メタクリル酸、アクリル酸、ビニル安息香酸、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；

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、フッ化ビニル等のハロゲン化オレフィン；等。

[0038] マクロモノマー（c）は、構成単位（c'）以外の他の構成単位をさらに有していてもよい。他の構成単位としては、例えば前述の単量体（c 1）のうち $\text{CH}_2=\text{CR}^{414}\text{R}^2$ に該当しない単量体に由来する構成単位が挙げられる。

他の構成単位の好ましい具体例として、以下の単量体由来の構成単位が挙げられる。

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；

クロトン酸、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；

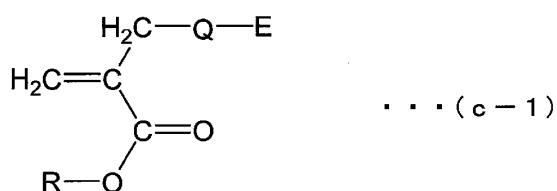
塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン等のハ

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等。

[0039] マクロモノマー（c）としては、2以上の構成単位（c'）を含む主鎖の末端にラジカル重合性基が導入されたマクロモノマーが好ましく、下記式（c-1）で表されるマクロモノマーがより好ましい。

[0040] [化8]



（式（c-1）中、Rは前記と同義であり、Qは2以上の構成単位（c'）を含む主鎖部分を示し、Eは末端基を示す。）

[0041] 式（c-1）中、Rは、前述の $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR})-\text{CH}_2-$ におけるRと同様であり、好ましい態様も同様である。

Qに含まれる2以上の構成単位（c'）はそれぞれ、同じでもよく異なってもよい。

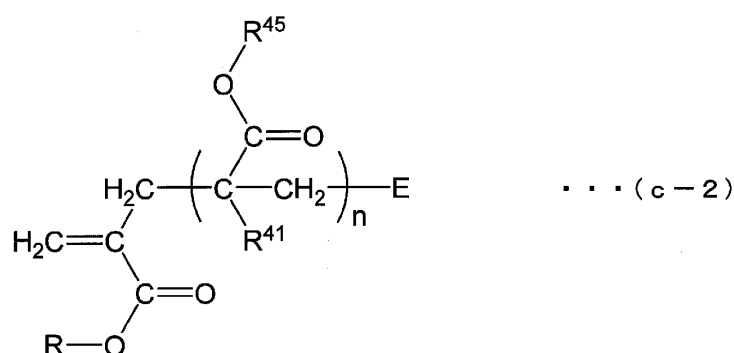
Qは、構成単位（c'）のみからなるものでもよく、構成単位（c'）以外の他の構成単位をさらに含むものであってもよい。

Qを構成する構成単位の数、マクロモノマー(c)の数平均分子量が後述する好ましい範囲内となる値が好ましい。

Eとしては、例えば、公知のラジカル重合で得られるポリマーの末端基と同様に、水素原子、ラジカル重合開始剤に由来する基、ラジカル重合性基等が挙げられる。

[0042] マクロモノマー(c)としては、下記式(c-2)で表されるマクロモノマーが特に好ましい。

[0043] [化9]



(式(c-2)中、R、R⁴¹、R⁴⁵及びEはそれぞれ前記と同義であり、nは2以上の自然数を示す。)

[0044] 式(c-2)中におけるnは、マクロモノマー(c)の数平均分子量(M_n)が500~50000となる範囲内であることが好ましい。数平均分子量のより好ましい範囲は下記のとおりである。

式(c-2)中におけるn個のR⁴¹は、それぞれ同じでも異なってもよい。n個のR⁴⁵はそれぞれ同じでも異なってもよい。

[0045] マクロモノマー(c)の数平均分子量(M_n)は、500~50000が好ましく、500以上50000未満がより好ましく、800~30000がさらに好ましく、1000~20000が特に好ましい。マクロモノマー(c)の数平均分子量が前記範囲の下限值以上であれば、塗膜の硬度、耐水性がより優れる。マクロモノマー(c)の数平均分子量が前記範囲の上限値以下であれば、共重合体(X)の溶液やこれを含む樹脂組成物、防汚塗料組

成物の貯蔵安定性がより優れる。

マクロモノマー (c) の数平均分子量は、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物質として測定される。

マクロモノマー (c) の数平均分子量は、マクロモノマー (c) の製造時における重合開始剤や連鎖移動剤の使用量等によって調整できる。

[0046] したがって、マクロモノマー (c) としては、構成単位 (c') を2以上有する、数平均分子量 (Mn) が500～50000であるマクロモノマーが好ましい。このマクロモノマーにおける構成単位 (c') の好ましい種類、より好ましい数平均分子量の範囲は前記と同様である。

[0047] マクロモノマー (c) のガラス転移温度は、 $-50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。マクロモノマー (c) のガラス転移温度が前記範囲の下限値以上であれば、塗膜の硬度、耐水性がより優れる。マクロモノマー (c) のガラス転移温度が前記範囲の上限値以下であれば、共重合体 (X) の溶液やこれを含む組成物 (樹脂組成物、防汚塗料組成物) の貯蔵安定性がより優れる。また、それらの溶液や組成物を高固形分でも低粘度のものとしやすい。

マクロモノマー (c) のガラス転移温度は、示差走査熱量計 (DSC) で測定することができる。

マクロモノマー (c) のガラス転移温度は、マクロモノマー (c) を形成する単量体の組成等によって調整できる。

[0048] マクロモノマー (c) は、公知の方法により製造したものを用いてもよく、市販のものを用いてもよい。

マクロモノマー (c) の製造方法としては、例えば、コバルト連鎖移動剤を用いて製造する方法、 α -メチルスチレンダイマー等の α 置換不飽和化合物を連鎖移動剤として用いる方法、重合体にラジカル重合性基を化学的に結合させる方法、熱分解による方法等が挙げられる。

前記付加反応性の官能基と、この官能基と反応可能な官能基との組み合わせとしては、例えば、以下の組み合わせが挙げられる。

重合体にラジカル重合性基を化学的に結合させる方法としては、付加反応性の官能基を有する重合体を得たのち、前期付加反応性可能な官能基と反応可能な官能基を有するビニル系単量体を反応させて得ることができる。

ヒドロキシル基とカルボキシル基又は酸無水物基との組み合わせ。

イソシアネート基とヒドロキシル基又はチオール基又はカルボキシル基との組み合わせ。

エポキシ基とアミノ基との組み合わせ。

カルボキシル基とエポキシ基又はカルボジイミド基との組み合わせ。

アミノ基とカルボキシル基との組み合わせ。

アミド基とカルボキシル基との組み合わせ。

チオール基とエポキシ基との組み合わせ。

これらの中で、マクロモノマー（c）の製造方法としては、製造工程数が少なく、連鎖移動定数の高い触媒を使用する点で、コバルト連鎖移動剤を用いて製造する方法が好ましい。なお、コバルト連鎖移動剤を用いて製造した場合のマクロモノマー（c）は、前記式（c-1）で表される構造を有する。

マクロモノマー（a）がラジカル重合性基を有する場合、マクロモノマー（a）中のラジカル重合性基は一つでも二つ以上でもよいが、一つであることが好ましい。

[0049] コバルト連鎖移動剤を用いてマクロモノマー（c）を製造する方法としては、例えば、塊状重合法、溶液重合法、及び懸濁重合法、乳化重合法等の水系分散重合法が挙げられる。回収工程が簡便である点から、水系分散重合法が好ましい。

重合体にラジカル重合性基を化学的に結合させる方法としては、例えば、ハロゲン基を有する重合体のハロゲン基を、ラジカル重合性の炭素-炭素二重結合を有する化合物で置換することにより製造する方法、酸基を有するビニル系単量体とエポキシ基を有するビニル系重合体とを反応させる方法、エポキシ基を有するビニル系重合体と酸基を有するビニル系単量体とを反応さ

せる方法、水酸基を有するビニル系重合体とジイソシアネート化合物とを反応させ、イソシアネート基を有するビニル系重合体を得て、このビニル系重合体と水酸基を有するビニル系単量体とを反応させる方法等が挙げられ、いずれの方法によって製造されても構わない。

[0050] <構成単位 (A)>

構成単位 (A) は、構成単位 (A 1)、構成単位 (A 2) 及び構成単位 (A 3) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の構成単位である。

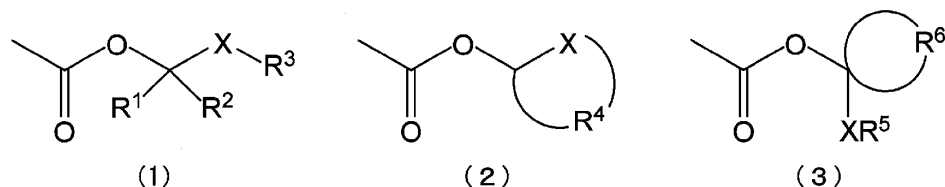
構成単位 (A 1)、構成単位 (A 2) 及び構成単位 (A 3) は、加水分解可能な構造を有する点で共通する。構成単位 (A) を有することで、共重合体 (X) が加水分解性を有し、共重合体 (X) を含む塗膜が水中（特に海水中）で自己研磨性を示すものとなる。すなわち、共重合体 (X) は、構造 (I)、トリオルガノシリルオキシカルボニル基及び構造 (III) のいずれか 1 以上を有することが可能であり、この状態では海水等に溶解しないが、海水等との接触によりこの構造が加水分解すると、カルボキシ基等が生成し、海水等に溶解可能となる。塗膜表面が徐々に海水に溶解することで塗膜が表面更新（自己研磨）され、防汚性が向上する傾向にある。

[0051] (構成単位 (A 1))

構成単位 (A 1) は、構造 (I) の少なくとも 1 種を有する構成単位である。

構造 (I) は、下記式 (1)、下記式 (2) 又は下記式 (3) で表される。各式中、カルボニル基の炭素原子から伸びる一重線のうち、酸素原子に結合していない線は、結合手を示す。

[0052] [化10]



(式 (1) ~ (3) 中、X は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{NR}^{14}-$ を示し、 R^{14} は

水素原子又はアルキル基を示し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示し、 R^3 及び R^5 はそれぞれ、炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示し、 R^4 及び R^6 はそれぞれ、炭素数1～10のアルキレン基を示す。)

[0053] 式(1)～(3)中、Xは、 $-O-$ (エーテル性酸素原子)、 $-S-$ (スルフィド系硫黄原子)、 $-NR^{14}-$ のいずれであってもよく、 $-O-$ が好ましい。

[0054] 式(1)中、 R^1 及び R^2 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。

R^1 及び R^2 におけ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。

[0055] 式(1)中における R^1 及び R^2 の好ましい組み合わせとして、水素原子とメチル基との組み合わせ、メチル基とメチル基との組み合わせ、水素原子と炭素数2～10のアルキル基(以下、「長鎖アルキル基」ともいう。)との組み合わせ、メチル基と長鎖アルキル基との組み合わせ、水素原子と水素原子との組み合わせ、長鎖アルキル基と長鎖アルキル基との組み合わせ等が挙げられる。これらの中でも、加水分解性の点で、水素原子とメチル基との組み合わせが好ましい。

[0056] 式(1)中、 R^3 における炭素数1～20のアルキル基としては、例えば前述の炭素数1～10のアルキル基として挙げたアルキル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基等が挙げられる。 R^3 におけるアルキル基の炭素数は、1～10が好ましい。

シクロアルキル基としては、炭素数4～8のシクロアルキル基が好ましく、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられる。

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。

R^3 としては、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、シクロアルキル基が好ましい。

[0057] 前記アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基は、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルカノイルオキシ基、アラルキル基及びアセトキシ基からなる群から選ばれる置換基により置換されていてもよい。置換基により置換されている場合、置換基の数は 1 つでもよく 2 つ以上でもよい。

置換基としてのシクロアルキル基、アリール基はそれぞれ、前記と同様のものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。アルカノイルオキシ基としては、エタノイルオキシ基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基等が挙げられる。

[0058] 式 (2) 中、 R^4 における炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基としては、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

R^4 におけるアルキレン基の炭素数は、2 ～ 7 が好ましく、3 ～ 4 がより好ましい。

前記アルキレン基は、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルカノイルオキシ基、アラルキル基及びアセトキシ基からなる群から選ばれる置換基により置換されていてもよい。置換基により置換されている場合、置換基の数は 1 つでもよく 2 つ以上でもよい。アルキレン基に置換してもよい置換基の具体例としては、式 (1) 中における R^3 で挙げた置換基と同様のものが挙げられる。

[0059] 式 (3) 中、 R^5 は、式 (1) 中の R^3 と同様であり、好ましい態様も同様である。

R^6 は、式 (2) 中の R^4 と同様であり、好ましい態様も同様である。

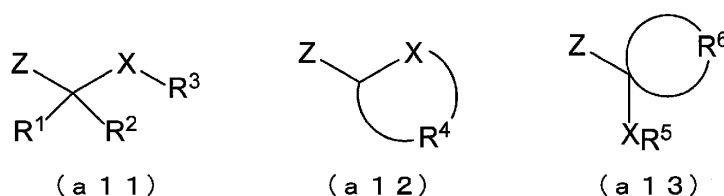
[0060] 構成単位 (A 1) としては、構造 (1) を有する重合性単量体 (a 1) 由来の構成単位が挙げられる。重合性単量体 (a 1) は、典型的には、構造 (

1) とエチレン性不飽和結合（重合性炭素－炭素二重結合）とを有する。

重合性単量体（a 1）は、共重合体（X）を有機溶剤に溶解したときの粘度が低くなる点から、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い。

重合性単量体（a 1）としては、例えば、下記式（a 1 1）で表される化合物、下記式（a 1 2）で表される化合物、下記式（a 1 3）で表される化合物等が挙げられる。

[0061] [化11]



（式（a 1 1）～（a 1 3）中、Zは、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ 、 $\text{CHR}^x=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{R}^x)-\text{COO}-$ 又は $\text{CH}_2=\text{CR}^x-\text{CH}_2\text{COO}-$ を示し、 R^x は、前記構造（1）又はアルキルエステル基を示し、Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{NR}^{14}-$ を示し、 R^{14} は水素原子又はアルキル基を示し、 $\text{R}^1\sim\text{R}^6$ は前記と同義である。）

[0062] 式（a 1 1）～（a 1 3）中、Zにおいて、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ はアクリロイルオキシ基、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ はメタクリロイルオキシ基である。

$\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COO}-$ は、クロトノイルオキシ基（エチレン性不飽和結合がトランス型）又はイソクロトノイルオキシ基（エチレン性不飽和結合がシス型）である。

$\text{CHR}^x=\text{CH}-\text{COO}-$ は、カルボキシ基が構造（1）又はアルキルエステル基に置換された、マレイノイルオキシ基（エチレン性不飽和結合がシス型）又はフマロイルオキシ基（エチレン性不飽和結合がトランス型）である。

式（a 1 1）～（a 1 3）中、 R^x における構造（1）は前記と同様である。

。R^xは、Zが結合した基と同じ構造を有することが好ましい。例えば、式（a 1 1）で表される化合物の場合、R^xは、 $-C R^1 R^2 - O R^3$ で表される基であることが好ましい。

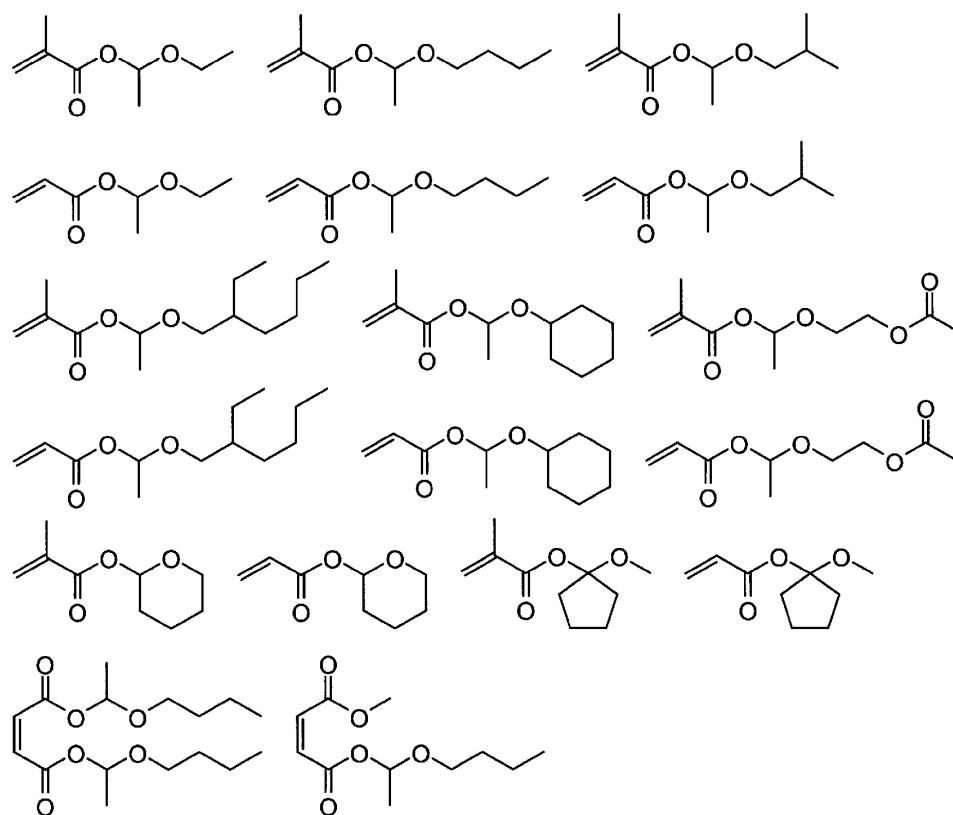
式（a 1 1）～（a 1 3）中、R^xにおけるアルキルエステル基は、 $-C O O R^{x1}$ で表される。R^{x1}はアルキル基を示す。R^{x1}のアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

$CH_2 = C (CH_2 R^x) - C O O -$ 又は $CH_2 = C R^x - CH_2 C O O -$ は、カルボキシ基が構造（I）又はアルキルエステル基に置換されたイタコノイルオキシ基である。R^xは前記と同様である。

式（a 1 1）～（a 1 3）中、Zとしては、 $CH_2 = CH - C O O -$ 又は $CH (CH_3) = CH - C O O -$ が好ましい。

[0063] 重合性単量体（a 1）の具体例として、以下に示すものが挙げられる。

[0064] [化12]



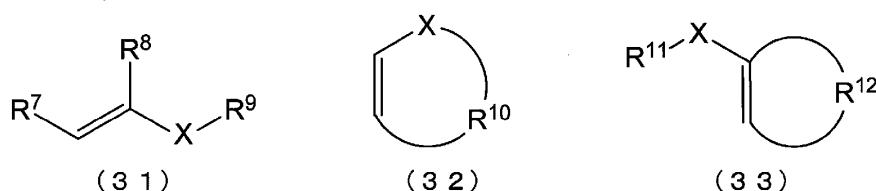
[0065] 重合性単量体 (a 1) は、市販品を購入することも可能であり、公知の方法を利用して適宜合成することも可能である。

例えば、カルボキシ基を有する重合性単量体 (m 0) のカルボキシ基を構造 (1) に変換することにより、重合性単量体 (a 1) を合成できる。

重合性単量体 (m 0) 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。

[0066] 重合性単量体 (m 0) のカルボキシ基を構造 (1) に変換する方法としては、例えば重合性単量体 (m 0) と、下記式 (3 1) で表される化合物、下記式 (3 2) で表される化合物、及び下記式 (3 3) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (Y) とを反応 (付加反応) させる方法が挙げられる。化合物 (Y) は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

[0067] [化13]



(式 (3 1) ~ (3 3) 中、X は -O-、-S- 又は -NR¹⁴- を示し、R¹⁴ は水素原子又はアルキル基を示し、R⁷ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 9 のアルキル基を示し、R⁸ は、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示し、R⁹ 及び R¹¹ はそれぞれ、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示し、R¹⁰ は、単結合、又は炭素数 1 ~ 9 のアルキレン基を示し、R¹² は、炭素数 1 ~ 9 のアルキレン基を示す。)

[0068] 化合物 (Y) として式 (3 1) で表される化合物を用いると、重合性単量体 (a 1) として、前記式 (a 1 1) 中の R¹ が CH₂R⁷、R² が R⁸、R³ が R⁹ である化合物が得られる。

式 (3 1) 中、R⁷ における炭素数 1 ~ 9 のアルキル基は、炭素数が 9 以下

である以外は、 R^1 における炭素数1～10のアルキル基と同様である。

式(31)中、 R^8 、 R^9 は、それぞれ、前記式(a11)における R^2 、 R^3 と同様である。

[0069] 式(31)で表される化合物としては、例えば、式(31)中のXが—O—である1-アルケニルアルキルエーテル、式(31)中のXが—S—である1-アルケニルアルキルスルフィド、式(31)中のXが—NR¹⁴—である1-アルケニルジアルキルアミン等が挙げられる。1-アルケニルアルキルエーテルとしては、例えば、アルキルビニルエーテル(例えば、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、t-ブチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル)、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)等のビニルエーテル類；エチル-1-プロペニルエーテル等の1-プロペニルエーテル類；エチル-1-ブテニルエーテル等の1-ブテニルエーテル類；等が挙げられる。1-アルケニルアルキルスルフィドとしては、例えば、1-(エテニルチオ)エタン、1-(エテニルチオ)プロパン、1-(エテニルチオ)ブタン、2-(エテニルチオ)ブタン、1-(エテニルチオ)-2-メチルプロパン、1-(プロピルチオ)-1-プロペン、2-(プロピルチオ)-1-プロペン等の1-アルケニルアルキルスルフィド類；等が挙げられる。1-アルケニルジアルキルアミンとしては、例えば、N、N-ジメチルエタナミン、N-メチル-N-エチルエタナミン、N、N-ジエチルエタナミン、N-ビニルピロリジン等の1-アルケニルジアルキルアミン類等が挙げられる。

これらのなかでは、1-アルケニルアルキルエーテルが好ましく、ビニルエーテル類、1-プロペニルエーテル類がより好ましい。

[0070] 化合物(Y)として式(32)で表される化合物を用いると、重合性単量体(a1)として、前記式(a12)中の R^4 が CH_2-R^{10} である化合物が得られる。

式(32)中、 R^{10} における炭素数1～9のアルキレン基は、炭素数が9

以下である以外は、 R^4 と同様である。

[0071] 式(32)で表される化合物としては、例えば、2,3-ジヒドロフラン、5-メチル-2,3-ジヒドロフラン等のジヒドロフラン類；3,4-ジヒドロ-2H-ピラン、5,6-ジヒドロ-4-メトキシ-2H-ピラン等のジヒドロピラン類；2,3-ジヒドロチオフェン等のジヒドロチオフェン類；3,4-ジヒドロ-2H-チオピラン等のジヒドロチオピラン類；2,3-ジヒドロ-1-メチルピロール等のジヒドロピロール類；1,2,3,4-テトラヒドロ-1-メチルピリジン等のテトラヒドロピリジン類；等が挙げられる。

これらのなかでは、ジヒドロフラン類、ジヒドロピラン類が好ましく、ジヒドロピラン類がより好ましい。

[0072] 化合物(Y)として式(33)で表される化合物を用いると、重合性単量体(a1)として、前記式(a13)中の R^5 が R^{11} 、 R^6 が CH_2-R^{12} である化合物が得られる。

式(33)中、 R^{11} は、式(a13)中の R^5 と同様である。 R^{12} は、炭素数が9以下である以外は、式(a13)中の R^6 と同様である。

[0073] 式(33)で表される化合物としては、例えば、1-メトキシ-1-シクロペンテン、1-メトキシ-1-シクロヘキセン、1-メトキシ-1-シクロヘプテン、1-エトキシ-1-シクロペンテン、1-エトキシ-1-シクロヘキセン、1-ブトキシ-1-シクロペンテン、1-ブトキシ-1-シクロヘキセン等の1-アルコキシ-1-シクロアルキレン類；1-エトキシ-3-メチル-1-シクロヘキセン等の置換基含有1-アルコキシ-1-シクロアルキレン類；1-(メチルチオ)-1-シクロペンテン、1-(メチルチオ)-1-シクロヘキセン等の1-(アルキルチオ)-1-シクロアルキレン類；1-(1-ピロリジニル)-1-シクロペンテン、1-(1-ピロリジニル)-1-シクロヘキセン等の1-(1-ピロリジニル)-1-シクロアルキレン類；等が挙げられる。

化合物(Y)は、市販品を購入することも可能であり、適宜合成すること

も可能である。

[0074] 重合性単量体 (m O) と化合物 (Y) との反応は、比較的マイルドな条件で進行する。例えば、塩酸、硫酸、燐酸などの酸性触媒の存在下又は非存在下に、40～100℃の反応温度に保って5～10時間反応させることにより目的物を得ることができる。

反応終了後、所定の条件で減圧蒸留を行って目的の単量体を回収することができる。

[0075] (構成単位 (A 2))

構成単位 (A 2) はトリオルガノシリルオキシカルボニル基を有する構成単位である。

トリオルガノシリルオキシカルボニル基としては、例えば、下記式 (I I) で表される基が挙げられる。



(式 (I I) 中、 $R^{14} \sim R^{16}$ はそれぞれ、炭素数 1～20 の炭化水素基を示す。)

[0076] 式 (I I) 中の $R^{14} \sim R^{16}$ における炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基等の炭素数 1～20 のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

シクロアルキル基、アリール基はそれぞれ、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子、アルキル基、アシル基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。置換基としてのアルキル基の炭素数は、1～18程度が好ましい。

$R^{14} \sim R^{16}$ は、それぞれ同一でもよく、異なってもよい。

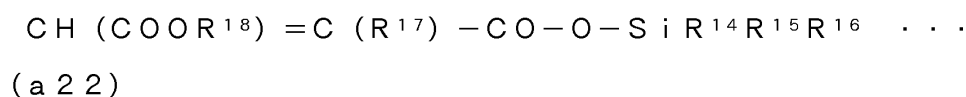
安定したポリッシングレート（研磨速度）を示す塗膜が得られ、防汚性能

を長期間安定して維持できる点で、 $R^{14} \sim R^{16}$ のうち少なくとも1つがイソプロピル基であることが好ましく、全てがイソプロピル基であることが特に好ましい。

[0077] 構成単位（A 2）としては、例えば、トリオルガノシリルオキシカルボニル基を有する重合性単量体（a 2）由来の構成単位が挙げられる。重合性単量体（a 2）は、典型的には、トリオルガノシリルオキシカルボニル基とエチレン性不飽和結合（重合性炭素－炭素二重結合）とを有する。

重合性単量体（a 2）は、共重合体（X）を有機溶剤に溶解したときの粘度が低くなる点から、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い。

[0078] 重合性単量体 (a 2) としては、例えば、下記式 (a 2 1) で表される単量体、下記式 (a 2 2) で表される単量体等が挙げられる。これらの中でも前記式 (a 2 1) で表される化合物が好ましい。



(式(a 2 1)、(a 2 2)中、R¹⁴～R¹⁶は前記と同義であり、R¹⁷は水素原子又はメチル基を示し、R¹⁸はアルキル基を示す。)

[0079] 前記式 (a 2 1) で表される単量体の具体例として、以下に示すものが挙げられる。

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、トリイソブロピルシリル（メタ）アクリレート、トリイソブチルシリル

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シルシリル（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）アクリレート等。

[0080] 前記式（a 2 2）中、 R^{18} におけるアルキル基としては、例えば炭素数1～5のアルキル基が挙げられる。

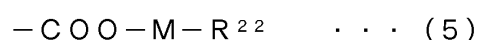
前記式（a 2 2）で表される化合物の具体例として、以下に示すものが挙げられる。

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。

重合性単量体（a 2）は、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。

[0081] （構成単位（A 3））

構成単位（A 3）は、下記式（4）又は（5）で表される構造（I I I）の少なくとも1種を有する構成単位である。



（式（4）、（5）中、MはZn、Cu、Mg又はCaを示し、 R^{22} は一価

の有機酸残基を示す。)

[0082] 式(4)、(5)中、Mとしては、Zn又はCuが好ましい。

式(5)中、 R^{22} 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。

R^{22} 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。

R^{22} としては、長期にわたりクラックや剥離を防止できる耐久性の高い塗膜が得られる点で、炭素数1~20の脂肪酸残基(脂肪族モノカルボン酸残基)が好ましい。

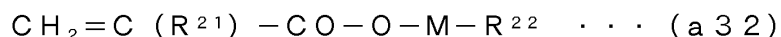
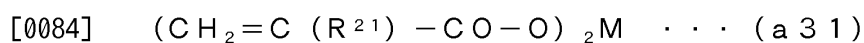
[0083] 構成単位(A3)としては、構造(III)を有する重合性単量体(a3)由来の構成単位が挙げられる。

構造(III)を有する重合性単量体(a3)としては、例えば、前記式(4)で表される基の両末端に、非置換又は置換基を有するビニル基が結合した単量体、前記式(5)で表される基の片末端(R^{22} 側とは反対側)に、非置換又は置換基を有するビニル基が結合した単量体等が挙げられる。

前記式(4)で表される基の両末端に前記ビニル基が結合した単量体として、例えば下記式(a31)で表される単量体(以下、「単量体(a31)」ともいう。)が挙げられる。

前記式(5)で表される基の片末端に前記ビニル基が結合した単量体として、例えば下記式(a32)で表される単量体(以下、「単量体(a32)」

」ともいう。)が挙げられる。



式(a31)、(a32)中、MはZn、Cu、Mg又はCaを示し、 R^{21} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{22} は一価の有機酸残基を示す。

M及び R^{22} はそれぞれ前記と同様であり、好ましい態様も同様である。

[0085] 単量体(a31)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。これらはいずれか1種を単独で用いてもよく2種以上を組合わせて用いてもよい。

中でも、共重合体(X)の透明性が高くなり、これを含む塗膜の色調が美しくなる傾向にある点から、(メタ)アクリル酸亜鉛、(メタ)アクリル酸銅が好ましい。

[0086] 単量体(a32)としては、例えば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；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；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； 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； 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；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；

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；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）アクリレート等が挙げられる。これらは、いずれか1種を単独で用いてもよく2種以上を組合わせて用いてもよい。

中でも、共重合体（X）の透明性が高くなり、これを含む塗膜の色調が美しくなる傾向にある点から、MがZnである亜鉛含有モノマーが好ましい。さらに、得られる塗膜の耐久性の点から、脂肪酸亜鉛（メタ）アクリレート（式（a32）中のMがZn、R²²が脂肪酸残基であるもの）、又は脂肪酸銅（メタ）アクリレート（式（a32）中のMがCu、R²²が脂肪酸残基であるもの）がより好ましい。

[0087] 単量体（a3）は、得られる塗膜の自己研磨性が長期にわたり維持され、良好な防汚性が得られる点から、単量体（a31）及び単量体（a32）の両方を含むことができる。すなわち、共重合体（X）は、単量体（a31）由来の構成単位（以下、「単量体（a31）単位」ともいう。）及び単量体（a32）由来の構成単位（以下、「単量体（a32）単位」ともいう。）の両方を有することができる。

単量体（a31）と単量体（a32）との組み合わせとしては、（メタ）アクリル酸亜鉛と脂肪酸亜鉛（メタ）アクリレートとの組み合わせ、又は（メタ）アクリル酸銅と脂肪酸銅（メタ）アクリレートとの組み合わせが好ましい。

[0088] 共重合体（X）が単量体（a31）単位及び単量体（a32）単位の両方

を有する場合、共重合体 (X) 中の単量体 (a 3 1) 単位と単量体 (a 3 2) 単位との比率 (モル比) は、単量体 (a 3 1) 単位/単量体 (a 3 2) 単位 = 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。この比率が 90/10 以下であると、塗膜の耐クラック性や密着性が優れ、10/90 以上であると、塗料が低粘度化しやすい傾向にある。

[0089] 単量体 (a 3) は、公知の方法により製造したものをを用いてもよく、市販のものをを用いてもよい。

単量体 (a 3 1) は、例えば、式 (a 3 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む混合物は、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。

[0090] 単量体 (a 3 2) は、例えば、式 (a 3 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 (a 3 2) 中の有機酸残基 R^{22} に対応する有機酸とを、有機溶剤等の希釈剤あるい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 (a 3 1) 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。

[0091] 単量体 (a 3 1) と単量体 (a 3 2) とを含有する単量体混合物は、例えば、式 (a 3 1) ~ (a 3 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 (a 3 2) 中の有機酸残基 R^{22} に対応する有機酸とを、有機溶剤等の希釈剤あるい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。

その際、 R^{22} 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倍モルであることが好ましく、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。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。

[0092] <構成単位 (D)>

構成単位 (D) は、重合性単量体 (b 1) 以外の他のポリシロキサンプロック含有重合性単量体由来の構成単位である。

他のポリシロキサンプロック含有重合性単量体は、典型的には、ポリシロキサンプロックを有し、かつエチレン性不飽和結合を有する。

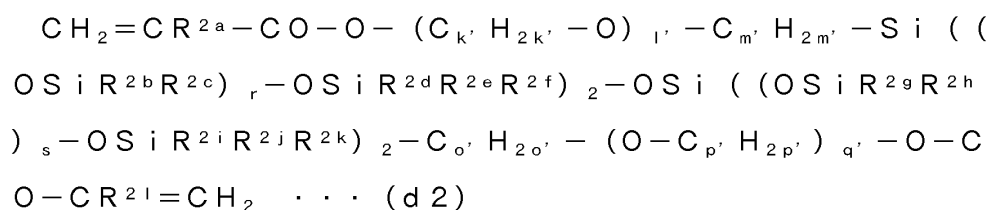
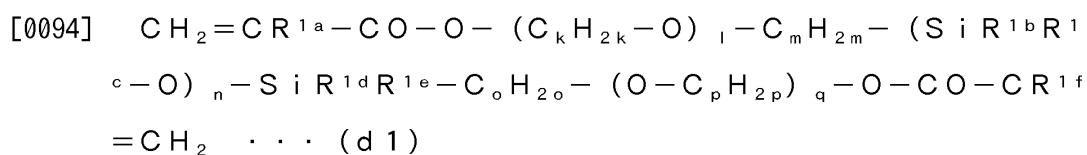
エチレン性不飽和結合は、ポリシロキサンプロックの側鎖に含まれてもよく、ポリシロキサンプロックの末端に結合した末端基に含まれてもよく、それらの両方に含まれてもよい。

ポリシロキサンプロックは、エチレン性不飽和結合を含まない側鎖を有していてもよい。エチレン性不飽和結合を含まない側鎖としては、例えばアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基、置換フェノキシ基等が挙げられる。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。

ポリシロキサンプロックの末端に、エチレン性不飽和結合を含まない末端基が結合していてもよい。エチレン性不飽和結合を含まない末端基としては、例えば前記のエチレン性不飽和結合を含まない側鎖として挙げた基と同様の基が挙げられる。

[0093] 他のポリシロキサンプロック含有重合性単量体の一態様として、下記式 (d 1) で表される重合性単量体 (d 1)、下記式 (d 2) で表される重合性単量体 (d 2) 等の両末端型ポリシロキサンプロック含有重合性単量体が挙

げられる。



(式(d1)、(d2)中、 R^{1a} 及び R^{1f} はそれぞれ水素原子又はメチル基を示し、 k 及び p はそれぞれ2～5の整数を示し、 l 及び q はそれぞれ0～50の数を示し、 m 及び o はそれぞれ2～5の整数を示し、 n は3～80の数を示し、 $\text{R}^{1b}\sim\text{R}^{1e}$ はそれぞれアルキル基、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^{2a} 及び R^{2l} はそれぞれ水素原子又はメチル基を示し、 k' 及び p' はそれぞれ2～5の整数を示し、 l' 及び q' はそれぞれ0～50の数を示し、 m' 及び o' はそれぞれ2～5の整数を示し、 r 及び s はそれぞれ0～20の数を示し、 $\text{R}^{2b}\sim\text{R}^{2k}$ はそれぞれアルキル基を示す。)

[0095] 式(d1)中、 $\text{R}^{1b}\sim\text{R}^{1e}$ はそれぞれ前記 $\text{R}^{31}\sim\text{R}^{39}$ と同様であり、好ましい態様も同様である。

k 及び p は2～5の整数であり、安価な点で、2又は3が好ましい。 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 はそれぞれ前記 b と同様であり、好ましい範囲も同様である。

m 及び o は2～5の整数であり、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る。 n が前記範囲の下限値以上であれば、共重合体(X)を含有する防汚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、前記範囲の上限値以下であれば、重合性単量体(d1)とポリシロキサンプロックを含まない重合性単量体(例えば構成単位(A)を形成する重合性単量体)との相溶性、共

重合体 (X) の溶剤溶解性が良好になる傾向にある。n は 5 ～ 50 が好ましく、7 ～ 40 がより好ましく、8 ～ 30 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、それらは異なっているいてもよい。

[0096] 重合性単量体 (d1) 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)、信越化学社製の X-22-164、X-22-164AS、X-22-164C 等が挙げられる。

[0097] 式 (d2) 中、 $R^{2b} \sim R^{2k}$ はそれぞれ前記 $R^{31} \sim R^{39}$ と同様であり、好ましい態様も同様である。

k' 及び p' は 2 ～ 5 の整数であり、安価な点で、2 又は 3 が好ましい。

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' はそれぞれ前記 b と同様であり、好ましい範囲も同様である。

m' 及び o' は 2 ～ 5 の整数であり、2 又は 3 が好ましい。

r 及び s はそれぞれ、ポリシロキサン構造の平均重合度である。r 及び s が前記上限値以下であれば、重合性単量体 (d2) とポリシロキサンプロックを含まない重合性単量体との相溶性、共重合体 (X) の溶剤溶解性が良好になる傾向にある。r 及び s はそれぞれ 10 以下が好ましく、5 以下がより好ましい。

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、それらは異なっているいてもよい。

[0098] 他のポリシロキサンプロック含有重合性単量体の他の態様として、下記式 (d3) で表される重合性単量体 (d3)、下記式 (d4) で表される重合性単量体 (d4) 等の片末端型ポリシロキサンプロック含有重合性単量体が挙げられる。

[0099] $\text{CH}_2=\text{CR}^{3a}-\text{CO}-\text{O}-(\text{C}_u\text{H}_{2u}-\text{O})_v-\text{C}_w\text{H}_{2w}-\text{Si}(\text{R}^{3b}\text{R}^{3c}-\text{O})_x-\text{Si}(\text{R}^{3d}\text{R}^{3e}\text{R}^{3f}) \cdots (\text{d}3)$

$\text{CH}_2=\text{CR}^{4a}-\text{CO}-\text{O}-(\text{C}_{u'}\text{H}_{2u'}-\text{O})_{v'}-\text{C}_{w'}\text{H}_{2w'}-\text{Si}(\text{OSi}(\text{R}^{4b}\text{R}^{4c}\text{R}^{4d}))_3 \cdots (\text{d}4)$

(式(d3)、(d4)中、 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、 $\text{R}^{4b} \sim \text{R}^{4d}$ はそれぞれアルキル基、 $-(\text{OSi}(\text{R}^{61}\text{R}^{62}))_y-\text{OSi}(\text{R}^{63}\text{R}^{64}\text{R}^{65})$ (ここで、 y は0～20の整数、 $\text{R}^{61} \sim \text{R}^{65}$ はアルキル基を示す。)、又は $-\text{R}^{66}-\text{OC}_2\text{H}_4)_{y'}-\text{OR}^{67}$ (ここで、 y' は1～20の整数、 R^{66} はアルキレン基、 R^{67} はアルキル基を示す。)を示す。)

[0100] 式(d3)中、 $\text{R}^{3b} \sim \text{R}^{3f}$ はそれぞれ前記 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{39}$ と同様であり、好ましい態様も同様である。

u は2～5の整数であり、安価な点で、2又は3が好ましい。 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 は前記 b と同様であり、好ましい範囲も同様である。

w は2～5の整数であり、2又は3が好ましい。

x は前記 n と同様であり、好ましい範囲も同様である。

なお、 $\text{R}^{3a} \sim \text{R}^{3f}$ 、 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。

[0101] 重合性単量体(d3)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-22-174ASX、X-22-174DX、X-22-2426(以上、商品名)等が挙げられる。

。

[0102] 式(d4)中、 $R^{4b} \sim R^{4d}$ におけるアルキル基としては、前記 $R^{31} \sim R^{39}$ におけるアルキル基と同様であり、好ましい態様も同様である。

y 及び y' はそれぞれポリシロキサン構造の平均重合度である。 y 及び y' が前記上限値以下であれば、重合性単量体(d4)とポリシロキサンプロックを含まない重合性単量体との相溶性、共重合体(X)の溶剤溶解性が良好になる傾向にある。 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。

$R^{61} \sim R^{65}$ 、 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^{66} において、アルキレン基の炭素数は、1～18が好ましい。

u' は2～5の整数であり、安価な点で、2又は3が好ましい。 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' は前記bと同様であり、好ましい範囲も同様である。

w' は2～5の整数であり、2又は3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。

[0103] 重合性単量体(d4)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)等が挙げられる。

[0104] これら他のポリシロキサンプロック含有重合性単量体は、1種を単独で使用してもよく複数種を組合わせて使用してもよい。

[0105] <構成単位(E)>

構成単位(E)としては、特に限定されず、例えば、重合性単量体(b)、他のポリシロキサンプロック含有重合性単量体、マクロモノマー(c)、重合性単量体(a1)、重合性単量体(a2)及び重合性単量体(a3)以外の他の単量体(d)由来の単位が挙げられる。

単量体 (d) としては、重合性単量体 (b) 等と共重合可能なものであれば特に限定されず、エチレン性不飽和結合等のラジカル重合性基を有する種々の単量体を用いることができる。例えば前記で挙げたマクロモノマー (c) を得るための単量体 (c 1) と同様のものを用いることができる (ただし、重合性単量体 (a 1)、重合性単量体 (a 2) 及び重合性単量体 (a 3) は除く。)。

[0106] 構成単位 (E) は、共重合体 (X) を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由来の構成単位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。すなわち構成単位 (E) は、アクリロイル基を 1 つ有する単官能単量体由来の構成単位であることが特に好ましい。

[0107] (各構成単位の含有量)

共重合体 (X) における構成単位 (B) の含有量は、全構成単位の合計 (100 質量%) に対し、1 ~ 80 質量% が好ましく、5 ~ 70 質量% がより好ましく、10 ~ 60 質量% がさらに好ましい。構成単位 (B) の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、形成される塗膜の表面平滑性、防汚性がより優れる。構成単位 (u 2) の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、耐クラック性がより優れる。

[0108] 構成単位 (B) の含有量は、構成単位 (B) と構成単位 (D) との合計 (100 質量%) に対して、5 質量% 以上が好ましく、15 質量% 以上がより好ましく、35 質量% 以上がさらに好ましい。構成単位 (B) の割合が前記下限値以上であれば、形成される塗膜の表面平滑性がより優れる。

[0109] 共重合体 (X) における構成単位 (C) の含有量は、全構成単位の合計 (100 質量%) に対し、2 ~ 40 質量% が好ましく、8 ~ 30 質量% がより好ましく、10 ~ 25 質量% がさらに好ましい。構成単位 (C) の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、形成される塗膜の長期防汚性がより優れる。構成単位 (C) の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、形成される塗

膜の耐クラック性がより優れる。

[0110] 共重合体 (X) における構成単位 (A) の含有量は、全構成単位の合計 (100質量%) に対し、1～80質量%が好ましく、5～70質量%がより好ましく、10～60質量%がさらに好ましい。構成単位 (A) の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、形成される塗膜の自己研磨性がより優れる。構成単位 (A) の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、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たものとなる。

[0111] 共重合体 (X) が、構成単位 (E) として、疎水基含有 (メタ) アクリル酸エステル由来の構成単位を有する場合、この構成単位の含有量は、全構成単位の合計に対し、1～90質量%が好ましく、10～80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、形成される塗膜の可撓性や耐クラックや耐剥離性がより高くなり、防汚効果がより優れたものとなる。この構成単位の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、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たものとなる。

[0112] 共重合体 (X) が、構成単位 (E) として、オキシエチレン基含有 (メタ) アクリル酸エステル由来の構成単位を有する場合、この構成単位の含有量は、全構成単位の合計に対し、1～80質量%が好ましく、5～60質量%がより好ましく、20～50質量%がより好ましい。この構成単位の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、形成される塗膜の親水性がより高くなり、自己研磨性がより優れたものとなる。この構成単位の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、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たものとなる。

なお、構成単位 (A) と、構成単位 (B) と、構成単位 (C) と、構成単位 (D) と、構成単位 (E) との合計は、全構成単位の合計に対して100質量%である。

共重合体 (X) 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。

- [0113] 共重合体 (X) が構成単位 (A) を有する場合、共重合体 (X) は、重合性単量体 (a 1)、重合性単量体 (a 2) 及び重合性単量体 (a 3) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の重合性単量体 (a) と、重合性単量体 (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及びカルボキシ基を有する重合性単量体 (m 0) と重合性単量体 (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 (X 0) を得て、この共重合体 (X 0) のカルボキシ基を構造 (I)、トリオルガノシリルオキシカルボニル基及び構造 (I I I) のいずれか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。

前記単量体混合物は、重合性単量体 (a) 1～80質量%と、重合性単量体 (b) 1～80質量%と、他の重合性単量体 0～98質量%とからなることが好ましい。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。重合性単量体 (a) と重合性単量体 (b) と他の重合性単量体との合計は 100質量%である。各単量体のより好ましい含有量の範囲は、各単量体由来の構成単位の好ましい含有量の範囲と同様である。

- [0114] 共重合体 (X) の重量平均分子量 (M_w) は、1,000～100,000 が好ましく、2,000～80,000 がより好ましく、3,000～60,000 がさらに好ましい。重量平均分子量が前記範囲の上限値以下であれば、共重合体 (X) を溶剤に溶解した溶液の粘度がより低くなり、防汚塗料組成物として高固形分低粘度のものを得やすい。また、形成される塗膜の防汚性が優れる。重量平均分子量が前記範囲の下限值以上であれば、形成される塗膜の硬度、耐久性がより優れる。

- [0115] 共重合体 (X) の数平均分子量 (M_n) は、500～50,000 が好ましく、1,000～40,000 がより好ましい。

共重合体 (X) の分子量分布 (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。

[0116] 共重合体(X)の酸価は、1～140mg KOH/gが好ましく、5～130mg KOH/gがより好ましく、10～120mg KOH/gがさらに好ましい。共重合体(X)の酸価が前記範囲の上限値以下であれば、塗膜の耐水性、耐クラック性がより優れる。

共重合体(X)の酸価は、水酸化カリウム溶液による中和滴定等公知の手法により測定される。例えば後述する実施例に示す方法が挙げられる。

[0117] (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)が挙げられる。

製造方法(α): 重合性単量体(b)と、重合性単量体(b)とは異なる重合性単量体とを含む単量体混合物($\alpha 1$)を重合する方法。

重合性単量体(b)とは異なる重合性単量体としては、例えば、マクロモノマー(c)、重合性単量体(a1)、重合性単量体(a2)、重合性単量体(a3)、他のポリシロキサンプロック含有重合性単量体、単量体(e)等が挙げられる。

[0118] 製造方法(α)において、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)を構成する各単量体由来の構成単位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。

[0119] 重合性単量体の重合方法としては、特に限定されず、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法等の公知の重合方法を用いることができる。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、

上記した単量体成分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。

[0120] 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)等のアゾ系化合物；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*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物；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。

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。

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。

[0121] ただし、共重合体(X)の製造方法は上記製造方法(α)に限定されるものではない。

例えば、共重合体(X)が構成単位(A)を有する場合、以下の製造方法(β)によっても共重合体(X)を製造できる。

製造方法(β): エチレン性不飽和結合及びカルボキシ基を有する重合性単量体(m0)と、重合性単量体(b)とを含む単量体混合物(β 1)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)、トリオルガノシリルオキシカルボニル基及び構造(III)のいずれかに変換する方法。

単量体混合物(β 1)は、重合性単量体(m0)及び重合性単量体(b)

以外の他の重合性単量体をさらに含んでもよい。他の重合性単量体としては、例えば、マクロモノマー（c）、他のポリシロキサンプロック含有重合性単量体、単量体（e）等が挙げられる。

[0122] 重合性単量体（m0）は前記重合性単量体（a1）の説明で挙げたものと同様である。

製造方法（β）において、単量体混合物（β1）の組成は、重合性単量体（a）が重合性単量体（m0）である以外は、共重合体（X）の組成と同様である。単量体混合物（β1）の重合は、製造方法（α）における単量体混合物（α1）の重合と同様にして行うことができる。

[0123] 共重合体（X0）のカルボキシ基を構造（I）に変換する方法としては、例えば共重合体（X0）と、前記化合物（Y）とを反応（付加反応）させる方法が挙げられる。共重合体（X0）と前記化合物（Y）との反応は、前記重合性単量体（m0）と前記化合物（Y）との反応と同様にして行うことができる。

共重合体（X0）のカルボキシ基を構造（I11）に変換する方法としては、例えば、共重合体（X0）と、酢酸銅、酢酸亜鉛等の有機酸金属塩とを反応させる方法が挙げられる。有機酸金属塩の金属は前記Mに対応する。共重合体（X0）と有機酸金属塩との反応は、例えば還流温度まで昇温し、留出する酢酸等の有機酸、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。

[0124] （作用効果）

共重合体（X）は、構成単位（B）を有し、ポリシロキサンプロックを含むため、共重合体（X）を含む塗膜表面には海中生物やその他の汚れが付着しにくい。そのため、共重合体（X）を含む塗膜は、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、共重合体（X）が構成単位（B）を含むことで、構成単位（B）の代わりに他のポリシロキサンプロック含有重合性単量体由来の構成単位に比

べて、共重合体（X）を含む塗膜の表面平滑性が優れる。例えば海水中等において経時的に塗膜の表面粗さが増大することが抑制されている。表面粗さの増大が抑制されていることで、例えば、この塗膜が船底に設けられた船舶等の移動に際して水の抵抗が少なくなり、低燃費性が良好となる。また、この塗膜は、耐クラック性にも優れる。かかる効果を奏する理由としては、塗膜の耐水性が向上しているためと考えられる。

共重合体（X）がさらに構成単位（C）を有する場合には、長期防汚性がより優れる。

共重合体（X）がさらに構成単位（A）を有する場合には、共重合体（X）を含む塗膜が海水中等で自己研磨性を示すため、より優れた防汚効果が得られる。

[0125] 〔樹脂組成物〕

本発明の樹脂組成物は、上述した共重合体（X）を含む。樹脂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。

[0126] 本発明の樹脂組成物中の共重合体（X）の含有量は、特に限定されないが、樹脂組成物の全量に対して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含有量の少ない防汚塗料組成物を容易に得ることができる。

共重合体（X）の含有量の上限は、特に限定されず、100質量%であってもよい。樹脂組成物が溶剤を含む場合は、25℃においてB型粘度計で測定される樹脂組成物の粘度が5,000mPa・s未満（より好ましくは3,000mPa・s未満）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、85質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。

[0127] 共重合体（X）が構成単位（A1）を有する場合、本発明の樹脂組成物は、酸と反応する化合物、塩基性化合物、酸性化合物及び脱水剤からなる群か

ら選ばれる少なくとも1種をさらに含むことが好ましい。これにより、樹脂組成物やこれを含む防汚塗料組成物の貯蔵安定性が向上する。

共重合体(X)が構成単位(A1)を有する場合、共重合体(X)を含む樹脂組成物やこれを含む防汚塗料組成物においては、貯蔵中に構造(1)が意図せずに分解してしまうことがある。構造(1)が分解すると、カルボン酸が生成する。これによって、共重合体(X)のガラス転移温度が上昇したり、カルボン酸と塗料中の他成分とが架橋構造を形成し、共重合体(X)の溶液やこれを含む塗料の粘度が上昇したりする。また、フリーのカルボン酸が生成することにより、有機溶剤に対する溶解安定性や耐水性が低下する。また発生したカルボン酸が酸として触媒的に加水分解反応を促進させることにより、構造(1)のさらなる分解が進行する。樹脂組成物に酸と反応する化合物を含有させることにより、共重合体(X)中の構造(1)が分解してカルボン酸が生成したときに、酸と反応する化合物によってカルボン酸が捕捉され、貯蔵安定性が向上する。

また、高pH領域や低pH領域では、構造(1)の分解が促進されることにより貯蔵安定性が低下する。高pH領域では、化合物(Y)とカルボン酸との反応性が低下することによっても貯蔵安定性が低下する。塩基性化合物又は酸性化合物の添加によって樹脂組成物のpHを調整することで、構造(1)の分解を抑制し、貯蔵安定性の低下を抑制することができる。

また、水分は、構造(1)の分解(加水分解)を促進する。樹脂組成物に脱水剤を含有させることにより、樹脂組成物中の水分を捕捉し、貯蔵安定性の低下を抑制することができる。

[0128] 酸と反応する化合物としては、前述の化合物(Y)、塩基性化合物、エポキシ基を有する化合物等が挙げられる。

塩基性化合物としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、アニリン、ピリジン等が挙げられる。

エポキシ基を含有する化合物としては、2-エチルオキシラン、2,3-ジメチルオキシラン、2,2-ジメチルオキシラン、(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-エポキシブチル等が挙げられる。

酸と反応する化合物としては、貯蔵安定性の観点で、化合物(Y)が好ましい。化合物(Y)としては、前記で挙げたもののなかでも、貯蔵安定性の向上効果がより優れる点で、前記式(31)中のXが-O-である1-アルケニルアルキルエーテルが好ましく、ブチルビニルエーテルやイソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類がより好ましい。

[0129] pH調整のための塩基性化合物としては、前述の塩基性化合物と同様のものが挙げられる。

酸性化合物としては、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、パラストリン酸、ピマル酸、イソピマル酸、レボピマル酸、デキストロピマル酸、サンダラコピマル酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸、ステアリン酸、リノール酸、オレイン酸、クロル酢酸、フルオロ酢酸等が挙げられる。

[0130] 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。

[0131] 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で使用できる。

2種以上の添加剤の組み合わせ例としては、化合物(Y)と脱水剤との組み合わせ、化合物(Y)と酸性化合物と脱水剤との組み合わせ、化合物(Y)と塩基性化合物と酸性化合物と脱水剤との組み合わせ、塩基性化合物と脱水剤との組み合わせ等が挙げられる。

[0132] 樹脂組成物に化合物(Y)を含有させる場合、樹脂組成物中の化合物(Y)の含有量は、共重合体(X)が有する構造(I)に対して20モル%以上であることが好ましく、30~1000モル%がより好ましく、40~800モル%がさらに好ましい。化合物(Y)の含有量が前記範囲内であれば、

貯蔵安定性の向上効果がより優れる。

- [0133] 樹脂組成物に塩基性化合物又は／及び酸性化合物を含有させる場合、樹脂組成物中の塩基性化合物又は／及び酸性化合物の含有量は、貯蔵安定性の観点から、水中で測定されるpHが2～12となる濃度の塩基性化合物量が好ましく、前記pHが6～9となる濃度の塩基性化合物量がより好ましい。

ここで、水中で測定されるpHとは、具体的には、水中に塩基性化合物を添加することにより測定される値である。前記pHは、23℃における値である。

- [0134] 樹脂組成物に脱水剤を含有させる場合、樹脂組成物中の脱水剤の含有量は、樹脂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。脱水剤の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、貯蔵安定性がより優れる。脱水剤の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、溶解安定性が良好である。

- [0135] 本発明の樹脂組成物は、シリコーンオイルをさらに含んでもよい。樹脂組成物がシリコーンオイルを含むと、形成される塗膜の防汚性がより優れる。

シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル等のストレートシリコーンオイル、変性シリコーンオイル等が挙げられる。変性シリコーンオイルは、ストレートシリコー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ーンオイルである。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。これらのシリコーンオイルはいずれか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。

- [0136] シリコーンオイルとしては市販品を用いることができる。市販のシリコーンオイルとしては、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」、「ST-114PA」、「FZ209」（以上、東レ・ダウコーニング社製）等が挙げられる。

[0137] 本発明の樹脂組成物は、有機溶剤を含むことが好ましい。樹脂組成物が有機溶剤を含むと、これを用いた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、共重合体（X）を溶解できるものであれば特に限定されず、例えばトルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；前記化合物（Y）、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。

[0138] 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60質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、45質量%以下がさらに好ましく、40質量%以下が特に好ましい。

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、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、15質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましい。

なお、前記化合物（Y）は、有機溶剤としても機能し得る。したがって、樹脂組成物が化合物（Y）を含む場合、化合物（Y）の含有量は有機溶剤の含有量に含まれる。

[0139] 本発明の樹脂組成物は、共重合体（X）、酸と反応する化合物、塩基性化合物、酸性化合物、脱水剤、シリコンオイル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、共重合体（X）に対して200質量%以下が好ましく、0質量%であってもよい。

[0140] 本発明の樹脂組成物の固形分は、40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%以上が特に好ましい。樹脂組成物の固形分が前記範囲の下限値以上であれば、防汚塗料組成物のVOC含有量が十分に低くなる。

樹脂組成物の固形分の上限は特に限定されず、100質量%であってもよい。樹脂組成物が有機溶剤を含む場合は、樹脂組成物の粘度の観点から、85質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましい。

樹脂組成物の固形分は、後述する実施例に記載の測定方法により測定される。

[0141] 本発明の樹脂組成物が有機溶剤を含む場合、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、500 mPa・s未満が好ましく、3000 mPa・s未満がより好ましく、2,000 mPa・s未満がさらに好ましく、1,000 mPa・s未満が特に好ましい。

前記樹脂組成物の、25℃にてガードナー気泡粘度計により測定される粘度（以下、「ガードナー粘度」ともいう。）は、W以下であることが好ましく、V以下であることがより好ましい。

樹脂組成物の粘度（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。

樹脂組成物は、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。

前記樹脂組成物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℃におけるB型粘度が100 mPa・s以上であることが好ましい。

したがって、前記樹脂組成物の25℃におけるB型粘度は、100 mPa・s以上5,000 mPa・s未満が好ましく、100 mPa・s以上3,000 mPa・s未満がより好ましく、100 mPa・s以上2,000 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。

[0142] 樹脂組成物の粘度は、樹脂組成物の固形分量（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。例えば固形分量、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。

[0143] <構造（I）の分解率>

共重合体（X）が構成単位（A1）を有する場合、本発明の樹脂組成物の40℃30日間貯蔵後における共重合体（X）中の構造（I）の分解率は、20%以下であることが好ましく、7%以下であることがより好ましく、4%以下であることがさらに好ましく、3%以下であることが特に好ましく、2%以下であることが最も好ましい。樹脂組成物を40℃30日間貯蔵した後の構造（I）の分解率が上記上限値以下であれば、樹脂組成物やこれを含む防汚塗料組成物の貯蔵安定性が優れる。また、樹脂組成物が有機溶剤を含む場合に、共重合体（X）の有機溶剤に対する溶解安定性にも優れる。前記分解率は低い程好ましく、下限は0%であってもよい。

40℃30日間貯蔵後における構造（I）の分解率は、例えば、樹脂組成物に酸と反応する化合物、塩基性化合物、酸性化合物、脱水剤等を含有させることによって20%以下に低減できる。

[0144] 構造（I）の分解率の測定において、樹脂組成物の貯蔵とは、樹脂組成物をガラス瓶に入れて密封し、乾燥庫内で遮蔽の環境下にて放置することを示

す。

構造（１）の分解率は、樹脂組成物（４０℃３０日間貯蔵後）の測定固形酸価（ａ）から共重合体（Ｘ）に含まれる構造（１）が全て分解していない際の理論固形酸価（ｂ）を引いた値を、共重合体（Ｘ）に含まれる構造（１）が全て分解した際の理論酸価（ｃ）で除した下記の値として定義される。

（分解率）＝ {（測定固形酸価（ａ））－（理論固形酸価（ｂ））} ／（理論固形酸価（ｃ））×１００

測定固形酸価に関しては後述する実施例の固形酸価の項目で説明する。

理論固形酸価は以下の式で計算できる。

$$(\text{理論固形酸価}) = \sum (561 \times 100 / \text{Mw}_i \times w_i)$$

上記理論固形酸価の計算式中、 w_i は、共重合体（Ｘ）を構成する単量体のうち酸官能基を有する単量体 i の質量分率を表し、 Mw_i は、酸官能基を有する単量体の分子量を表す。酸官能基はカルボン酸等の官能基である。

分解した際の酸価としては、酸官能基を有する単量体として扱い計算する。

分解していない際の酸価としては、酸官能基を有しない単量体として扱い計算する。

[0145] （樹脂組成物の製造方法）

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（ α ）又は（ β ）により共重合体（Ｘ）を製造し、必要に応じて、得られた共重合体（Ｘ）に、酸と反応する化合物、塩基性化合物、酸性化合物、脱水剤、シリコーンオイル、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。

樹脂組成物が化合物（Ｙ）を含む場合、化合物（Ｙ）を配合するタイミングは、共重合体（Ｘ）の製造時であってもよく、共重合体（Ｘ）の製造後であってもよく、特に限定されない。例えば前記製造方法（ α ）において、単量体混合物の重合時に化合物（Ｙ）を共存させてもよく、重合終了後に化合物（Ｙ）を添加してもよい。前記製造方法（ β ）において、単量体混合物の

重合終了後、生成した共重合体（X O）に化合物（Y）を反応させて共重合体（X）を得る際に、共重合体（X O）のカルボキシ基に対して等量より多い化合物（Y）を添加して、未反応の化合物（Y）が残存するようにしてもよい。重合反応時に化合物（Y）を共存させると化合物（Y）の一部がラジカル重合するため、重合終了後に化合物（Y）を添加する方法が好ましい。

重合性単量体（b）等の原料として、シリコンオイルが含まれるものを用いてもよい。この場合、重合生成物は共重合体（X）及びシリコンオイルを含む。

[0146] 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。

本発明の樹脂組成物は、防汚塗料組成物のほか、防曇塗料組成物等に用いることもできる。

[0147] （作用効果）

本発明の樹脂組成物は、共重合体（X）を含むため、本発明の樹脂組成物を含む塗膜は、防汚剤を含まない場合でも優れた防汚効果を発揮する。

したがって、本態様の樹脂組成物は防汚塗料組成物用として好適である。

[0148] 〔防汚塗料組成物〕

本発明の防汚塗料組成物は、前述の本発明の樹脂組成物を含有する。したがって、共重合体（X）を含有する。

本態様の防汚塗料組成物は、防汚塗料組成物の貯蔵安定性の観点から、酸と反応する化合物、塩基性化合物、酸性化合物及び脱水剤からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含むことが好ましい。酸と反応する化合物、塩基性化合物、酸性化合物及び脱水剤はそれぞれ前記と同様のものが挙げられる。好ましい含有量も同様である。

本態様の防汚塗料組成物は、塗膜の防汚性の観点から、シリコンオイルをさらに含んでもよい。シリコンオイルは前記と同様のものが挙げられる。

本態様の防汚塗料組成物は、有機溶剤を含んでもよい。有機溶剤は前記と

同様のものが挙げられる。

本態様の防汚塗料組成物は、防汚剤をさらに含んでもよい。

本態様の防汚塗料組成物は、共重合体（X）、酸と反応する化合物、塩基性化合物、酸性化合物、脱水剤、シリコンオイル、有機溶剤及び防汚剤以外の他の成分をさらに含んでもよい。

防汚塗料組成物が酸と反応する化合物、塩基性化合物、酸性化合物、脱水剤、シリコンオイル、有機溶剤、他の成分等を含む場合、これらの成分はそれぞれ、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。

[0149] <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て使用できる。

[0150] 防汚剤として、より具体的には、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、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-tert-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-3(2H)イソチアゾロン、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、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。

- [0151] 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、共重合体(X) 100質量部に対し、2~200質量部が好ましく、10~150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值以上であれば、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。

[0152] <他の成分>

他の成分としては、例えば共重合体(X)以外の他の樹脂が挙げられる。他の樹脂は、構成単位(B)を有しない樹脂である。他の樹脂としては、例えば熱可塑性樹脂等が挙げられる。

本発明の防汚塗料組成物は、共重合体(X)以外の熱可塑性樹脂を含むことが好ましい。防汚塗料組成物が共重合体(X)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より優れる。

- [0153] 共重合体(X)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。

[0154] 防汚塗料組成物中の共重合体（X）以外の熱可塑性樹脂の含有量は、特に制限されないが、共重合体（X）100質量部に対し、0.1～50質量部が好ましく、0.1～10質量部がより好ましい。共重合体（X）以外の熱可塑性樹脂の含有量が前記範囲の下限値以上であれば、耐クラック性や耐水性等の塗膜物性がより優れ、前記範囲の上限値以下であれば、加水分解性がより優れる。

[0155] 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、シリコンオイル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。

[0156] 本発明の防汚塗料組成物は、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もよい。

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。

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。

[0157] 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；ジオクチルすズラウリレート、ジブチルすズラウリレート等の有機すズ系可塑剤；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。

[0158] <防汚塗料組成物の諸特性>

本発明の防汚塗料組成物のVOCの含有量は、500g/L以下が好ましく、420g/L以下がより好ましく、400g/L以下がさらに好ましい。

「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。

VOC含有量は、防汚塗料組成物の比重及び固形分の値を用いて、下記式から算出される。

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

防汚塗料組成物の比重は、25℃において、容量が100mLの比重カップに、防汚塗料組成物を満たし、質量を測定することにより算出される。防汚塗料組成物の固形分（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。

VOC含有量は、有機溶剤の含有量により調整できる。

[0159] 本発明の防汚塗料組成物の固形分は、55～100質量%が好ましく、6

0～90質量%がより好ましく、65～80質量%がさらに好ましい。

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。固形分が前記範囲の上限値以下であれば、防汚塗料組成物の粘度を低くしやすい。

[0160] 本発明の防汚塗料組成物の、25℃においてB型粘度計で測定される粘度は、10,000mPa・s未満であることが好ましく、7,000mPa・s未満が好ましく、1,000mPa・s未満がより好ましい。防汚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。

防汚塗料組成物の粘度の下限は特に限定されないが、塗膜物性の点では、100mPa・s以上が好ましい。

防汚塗料組成物の粘度は、樹脂組成物の粘度、樹脂組成物への溶剤の添加量等によって調整できる。

[0161] 本発明の防汚塗料組成物は、本発明の樹脂組成物を調製し、必要に応じて防汚剤や他の成分、溶剤を添加し、混合することにより調製できる。

[0162] 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10～400μm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。

実施例

[0163] 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。

実施例中で用いた評価方法を以下に示す。

[0164] <評価方法>

(共重合体の重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n))

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、溶離液はテトラヒドロフラン (THF) を使用して測定した。カラムはTSK gel α -M (東ソー (株) 製、7.8 mm $\times$ 30 cm)、TSK guard column α (東ソー (株) 製、6.0 mm $\times$ 4 cm) を使用した。検量線は、F288/F1/28/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。

[0165] (粘度)

乾燥した粘度管 (ガードナー気泡粘度管) 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 (樹脂組成物) を採取した粘度管を、規定の温度 ($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$) 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。

[0166] (固形分 (加熱残分))

試料 (樹脂組成物) 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一樣に広げ、予備乾燥を行った。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、 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 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。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）を求めた。

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

[0167]（固形酸価）

試料（樹脂組成物）約2.0gをビーカーに精秤し（A（g））、トルエン／エタノール溶液50mLを加えた。その後、フェノールフタレイン数滴を加え、0.5規定のKOH溶液にて滴定した（滴定量＝B（mL）、KOH溶液の力価＝f）。そして、ブランク測定を上記同様に行い（滴定量＝C（mL））、以下の式に従って固形酸価を算出した。

$$\text{固形酸価（mg KOH/g）} = \{ (B - C) \times 0.2 \times 56.11 \times f \} / A / \text{固形分}$$

[0168]（消耗度）

試料（防汚塗料組成物）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、人工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）で回転させて6カ月後の塗膜の膜厚を測定し、測定された膜厚から1ヶ月当りの消耗膜厚（μm/M）{＝（120－測定された膜厚（μm））／6}を算出した。消耗度は、1～150μm/Mの範囲内が好ましい。

[0169]（表面平滑性）

前記消耗度の評価において、試験開始から100日後の塗膜について、表面平滑性の指標として、高精度形状測定システムKS-1100、LT-9000（キーエンス株式会社製）にて線粗さを測定し、算術平均粗さ（Ra）を算出した。その結果から以下の基準で表面平滑性を評価した。

○：1.0μm未満。

×：1.0μm以上。

[0170] (塗膜硬度)

ガラス基板上に、 $500\text{ }\mu\text{m}$ アプリーケーターを用いて樹脂組成物を乾燥膜厚が $80\sim150\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗布し、 25°C で1週間乾燥させて、樹脂組成物の塗膜が形成された試験板を得た。この試験板の塗膜について、 25°C において、超微小硬度計(株式会社フィッシャー・インストルメンツ製、商品名:HM2000)により塗膜硬度(マルテンス硬さ)を測定した。

測定条件は、 $dQRST(F)/dt = \text{一定}$ 、 F (試験力) $=10\text{ mN}/10\text{ 秒}$ 、 C (最大荷重クリープ時間) $=5\text{ 秒}$ 、最大押し込み荷重 $=10\text{ mN}$ 、最大押し込み深さ $=6\text{ }\mu\text{m}$ とした。試験板の塗膜のそれぞれ異なる3カ所について塗膜硬度(マルテンス硬さ)を測定し、それらの平均値を塗膜の硬度とした。

なお、マルテンス硬度は $3.0\sim40.0\text{ N/mm}^2$ の範囲であることが好ましく、 $3.5\sim30.0\text{ N/mm}^2$ の範囲であることがより好ましい。

[0171] (防汚性)

あらかじめ防さび塗料が塗布してあるサンドブラスト板に試料(樹脂組成物又は防汚塗料組成物)を、乾燥膜厚が $200\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布して試験板を作製した。この塗膜に対し、愛知県内の湾にて12か月静置浸漬し、付着生物の付着面積(塗膜の全面積に対する、生物が付着している面積の割合)を調べた。以下の基準で防汚性を評価した。

○(良): 付着面積が15%未満。

○△(可): 付着面積が15~30%。

[0172] <製造例1: 重合性単量体(b-2)の製造>

前記式(b1)中の R^{30} がメチル基、 a が2、 b が0、 c が3、 d が平均12、 e が平均1、 $R^{31}\sim R^{39}$ がそれぞれメチル基である重合性単量体(b-2)を、以下の手順で製造した。

冷却管と温度計を備えた1Lの4つ口フラスコに、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 7-デカメチルトetraシロキサン188g、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン449g、3-

メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランのオリゴマー（粘度 $80 \text{ mm}^2/\text{s}$ ） 113 g を仕込んだ後、トリフルオロメタンスルホン酸 1.20 g を加え、 90°C 下にて7時間反応させた。反応後、液温を 40°C まで下げ、水 0.60 g 、炭酸水素ナトリウム 12 g 、硫酸ナトリウム 12 g を順に加えて30分間攪拌し、ろ過にて固形分を除去した。更にその後、 BH T O 27 g を添加して、4%酸素含有窒素をバブリングしながら、 $100^\circ\text{C}/15 \text{ torr}$ にて5時間かけて低沸成分を除去した。得られた物の収量は 625 g であり、粘度は $16 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、屈折率は 1.4098 であった。 $^1\text{H-NMR}$ 分析（（装置： ECX500II （ JEOL 製）、測定溶媒： CDCl_3 ）により、得られた化合物が前記重合性単量体（ $b-2$ ）（メタクリル変性シリコンマクロモノマー）であることを確認した。

重合性単量体（ $b-1$ ）、（ $b-3$ ）についても同様の手法で製造した。

重合性単量体（ $b-1$ ）は、前記式（ $b1$ ）中の R^{30} がメチル基、 a が2、 b が0、 c が3、 d が平均7、 e が平均1、 $\text{R}^{31}\sim\text{R}^{39}$ がそれぞれメチル基である重合性単量体である。

重合性単量体（ $b-3$ ）は、前記式（ $b1$ ）中の R^{30} がメチル基、 a が2、 b が0、 c が3、 d が平均17、 e が平均1、 $\text{R}^{31}\sim\text{R}^{39}$ がそれぞれメチル基である重合性単量体である。

[0173] <製造例2：重合性単量体（ $b-4$ ）の製造>

前記式（ $b1$ ）中の R^{30} がメチル基、 a が2、 b が1、 c が3、 d が平均12、 e が平均1、 $\text{R}^{31}\sim\text{R}^{39}$ がそれぞれメチル基である重合性単量体（ $b-4$ ）を、以下の手順で製造した。

3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランの代わりに3-（メタクリロイルオキシエトキシ）プロピルメチルジメトキシシランのオリゴマー（粘度 $130 \text{ mm}^2/\text{s}$ ）を 131 g 用い、用いる他の原料の量を1, 1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 7-デカメチルテトラシロキサン 178 g ならびに1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシロキサン 423 g に変更した以外は実施例1を繰り返した。得られた物の

収量は605 gであり、粘度は $23 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、屈折率は1.4150であった。 $^1\text{H-NMR}$ 分析（装置：ECX500II（JEOL製）、測定溶媒： CDCl_3 ）により、得られた化合物が前記重合性単量体（b-4）（メタクリル変性シリコンマクロモノマー）であることを確認した。

[0174] <製造例4：金属含有重合性単量体混合物（MM-Zn1）の製造>

攪拌機、温度調整機、滴下ロートを備えた反応容器にn-ブタノール（n-BuOH）85.4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、n-BuOHを36部添加して、固形分44.8質量%の透明な金属原子含有単量体混合物（MM-Zn）を得た。

[0175] <製造例5：金属含有重合性単量体混合物（MM-Zn2）の製造>

冷却器、温度計、滴下ロートおよび攪拌機を備えた四つ口フラスコにPGM72.4部および酸化亜鉛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（MM-Zn2）を得た。

[0176] <製造例6：IBEMAの製造>

イソブチルビニルエーテル90.1部（0.9mol）、ヒドロキノン0.14部、フェノチアジン0.28部を室温で攪拌して均一になるまで混合した。空気（ $10 \text{ ml}/\text{min}$ ）を吹込みながら、メタクリル酸51.7部（0.6mol）を、反応液の温度が60℃以下を保つようにして滴下した。滴下後、反応液の温度を80℃まで上げて、6時間反応させた。反応液にt-ブチルメチルエーテル158.7部（1.8mol）を加えて混合し、有機相を20質量%炭酸カリウム水溶液200部で1回洗浄した。有機相に4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド0.03部を加え、エバポレータにより低沸分を留出させた。得られ

た残渣を減圧蒸留して、沸点 $60^{\circ}\text{C}/3\text{ torr}$ の1-イソブトキシエチルメタクリレート (IBEMA) 97.5部 (0.52mol) を得た。

[0177] <製造例：BEMAの製造方法>

ブチルビニルエーテル150.2部 (1.5mol)、ヒドロキノン0.24部、フェノチアジン0.47部を室温で攪拌して均一になるまで混合した。空気 (10mL/min) を吹込みながら、メタクリル酸86.1部 (1.0mol)、反応液の温度が 60°C 以下を保つようにして滴下した。滴下後、反応液の温度を 80°C まで上げて、5時間反応させた。反応液にt-ブチルメチルエーテル264.5部 (3.0mol) を加えて混合し、有機相を20質量%炭酸カリウム (水溶液350部で1回洗浄した。有機相に4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル0.06部を加え、エバポレータにより低沸分を留出させた。得られた残渣を減圧蒸留して、沸点 $70^{\circ}\text{C}/5\text{ torr}$ (667Pa) の1-ブトキシエチルメタクリレート (BEMA) 166.9部 (0.91mol) を得た。

[0178] <製造例7>

(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°C 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°C 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°C 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。

[0179] (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 1.00 g 及びジフェニルグリオキシム 1.93 g、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 80 ml 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 10 ml 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 2.12 g 得た。

[0180] (マクロモノマー 1～3 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 0.008 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) 0.80 部を加え、水性懸濁液とした。

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、下記表 1 に示すようなマクロモノマー 1 を得た。マクロモノマー 1 の数平均分子量は 1600 であった。

さらに、MMA、連鎖移動剤 1、パーオクタ O (登録商標) の添加量を下記表 1 に示す量に変更するとともに、さらに、下記表 1 中に示す MTMA を添加した点以外は、上記同様の方法でマクロモノマー 2 及びマクロモノマー 3 を得た。マクロモノマー 2 の数平均分子量は 2000 であり、マクロモノマー 3 の数平均分子量は 4000 であった。

[0181]

[表1]

		マクロモノマー1	マクロモノマー2	マクロモノマー3
モノマー	MMA	100部	75部	75部
	MTMA	—	25部	25部
連鎖移動剤	連鎖移動剤1	0.008部	0.01部	0.005部
開始剤	パーオクタO	0.8部	1.5部	0.8部
数平均分子量(Mn)		1600	2000	4000

[0182] <実施例1>

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59部、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGM）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、メチルメタリレート（MMA）27部、エチルアクリレート（EA）16.2部、金属原子含有単量体混合物（MM-Zn）28.4部、重合性単量体（b-1）40部、キシレン10部、2,2-アゾビス（イソブチロニトリル）（AIBN）0.3部、2,2-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（AMBN）9.0部、連鎖移動剤（日油株式会社製、ノフマー（登録商標）MSD、 α -メチルスチレンダイマー）1.0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、t-ブチルパーオキシオクトエート0.5部とキシレン10部を30分間隔で4回滴下し、さらに1時間攪拌した後、キシレン12部を添加し、固形分44.8質量%、粘度Bの溶液状の樹脂組成物A-1を得た。

[0183] <実施例2～7、比較例1～2>

滴下する混合物の組成を下記表2及び表4に示すように変更した点以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物A-2～A-7、A-31～A-32を製造した。

[0184] <実施例8>

攪拌機、温度調整機、滴下ロートを備えた反応容器に、キシレンの50部を仕込み、攪拌しながら90℃に昇温した。続いて、滴下ロートからIBEMAの25部、MMAの35部、重合性単量体（b-2）20部、EAの25部、AMBN3.0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、AMB N 2. 0部とキシレン 7. 0部を30分かけて等速滴下し、さらに2時間攪拌した後、イソブチルビニルエーテル 6. 7部、酢酸ブチル 3部を添加し、固形分 51. 0質量%、粘度 E の溶液状の樹脂組成物 A-8を得た。

[0185] <実施例 9>

滴下する混合物の組成を下記表 2 に示すように変更した点以外は、実施例 8 と同様にして、溶液状の樹脂組成物 A-9 を製造した。

[0186] 表 2 中、混合物組成の欄に示す略号は以下を示す。また、混合物組成の欄に記載される数値は、仕込み量（部）を示す。

T I P X : トリイソプロピルシリルアクリレート。

X-24-8201 : 商品名、信越化学社製（前記式（d 3）中の v が 0、 $R^{3a} \sim R^{3f}$ がメチル基、w が 3、x が 25 である片末端型ポリシロキサンブロック含有重合性単量体）。

F M-0711 : 商品名、J N C 株式会社製（前記式（d 3）中の v が 0、 $R^{3a} \sim R^{3f}$ がメチル基、w が 3、x が 10 である片末端型ポリシロキサンブロック含有重合性単量体）。

[0187] <実施例 10～17>

滴下する混合物の組成を下記表 2～3 に示すように変更した点以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物 A-10～A-17 を製造した。

[0188] 下記表 2～3 中、混合物組成の欄に示す略号は以下を示す。また、混合物組成の欄に記載される数値は、仕込み量（部）を示す。

M T A : 2-メトキシエチルアクリレート

n B A : ノルマルブチルアクリレート

[0189] <実施例 18>

滴下する混合物の組成を下記表 3 に示すように変更した点以外は、実施例 2 と同様にして、樹脂組成物 A-18 を製造した。

即ち、実施例 18 では、金属含有単量体純分を変更した点以外は、実施例 2 と同様にして樹脂組成物 A-18 を製造した。

[0190] <実施例 19～22>

滴下する混合物の組成を下記表 3 に示すように変更した点以外は、実施例 4 と同様にして、樹脂組成物 A-19～A-22 を製造した。

即ち、実施例 19, 21, 22 では、表 1 中に記載したマクロモノマー 1 に代えて、マクロモノマー 2 を用いた。

また、実施例 20 では、表 1 中に記載したマクロモノマー 1 に代えて、マクロモノマー 3 を用いた。

[0191] <実施例 23>

滴下する混合物の組成を下記表 4 に示すように変更した点以外は、実施例 2 と同様にして、樹脂組成物 A-23 を製造した。

[0192] <実施例 24～27>

滴下する混合物の組成を下記表 4 に示すように変更した点以外は、実施例 8 と同様にして、樹脂組成物 A-24～A-27 を製造した。

下記表 4 中、混合物組成の欄に示す略号は以下を示す。また、混合物組成の欄に記載される数値は、仕込み量（部）を示す。

BEMA：1-ブトキシエチルメタクリレート

[0193] <実施例 28～30>

滴下する混合物の組成を下記表 4 に示すように変更した点以外は、実施例 8 と同様にして、樹脂組成物 A-28～A-30 を製造した。

下記表 4 中、混合物組成の欄に示す略号は以下を示す。また、混合物組成の欄に記載される数値は、仕込み量（部）を示す。

TIP SMA：トリイソプロピルシリルメタクリレート

[0194] 下記表 2～4 に、実施例 1～30、比較例 1～2 で得られた樹脂組成物の特性（粘度、固形分（質量%）、固形酸価）、各樹脂組成物に含まれる共重合体の特性（数平均分子量（Mn）、重量平均分子量（Mw）、分子量分布）、及び評価結果（表面平滑性、塗膜硬度）を記載した。表面平滑性については、評価結果の下に Ra の値を併記した。

[0195]

[表2]

	樹脂組成物																					
	実施例1 A-1	実施例2 A-2	実施例3 A-3	実施例4 A-4	実施例5 A-5	実施例6 A-6	実施例7 A-7	実施例8 A-8	実施例9 A-9	実施例10 A-10	実施例11 A-11											
混合物組成 (部)	MMA	27	27	25.7	0	22.3	32.3	32.3	35	55	22.3	19										
	EA	23.3	18.9	30.2	42.9	48	33.6	38	20	0	58	4										
	MTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0										
	nBA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0										
	MM-Zn1 (金属含有単量体純分)	9.7	14.1	14.1	14.1	9.7	14.1	9.7	0	0	9.7	11.7										
	MM-Zn2 (金属含有単量体純分)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0										
	IBEMA	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0	0										
	BEMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0										
	TIPX	0	0	0	0	0	0	0	0	25	0	0										
	TIPSMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0										
	マクロモノマー1	0	0	0	13	0	0	0	0	0	0	0										
	マクロモノマー2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0										
	マクロモノマー3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0										
	ポリシロキサンブロック 含有重合性単量体	40	40	30	30	20	20	20	20	20	10	65										
	AIBN	0.3	0.3	0.3	0.25	0.3	0.3	0.3	-	-	0.3	0.3										
AMBN	9	10.7	10.7	8.4	11	11	9	3	3	11	10.7											
ノブマーMSD	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1											
化合物(Y) イソブチルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	6.7	-	-	-											
化合物(Y) nブチルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-											
ポリシロキサン ブロック含有 重合性単量体	種類	b-1	b-2	b-3	b-3	b-1	b-2	b-3	b-2	b-3	b-1	b-2										
	構造	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)										
	Mw	4200	4300	4400	5500	4800	4900	4900	17000	30000	4900	5200										
	Mn	1700	1600	1600	1800	1700	1700	1700	7200	8100	1800	1600										
分子分布	粘度	2.5	2.7	2.8	3.1	2.8	2.9	2.9	2.4	3.7	2.7	3.3										
	固形分(wt%)	B	E	O	P	E	F	LM	E	CD	N	DE										
	表面平滑性 (Ra(μm))	44.8	45.6	46.3	55.5	45.1	45.8	46.1	51	51.1	51.1	47										
評価	塗膜硬度(N/mm ²)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0										
		(0.42)	(0.40)	(0.38)	(0.81)	(0.65)	(0.65)	(0.6)	(0.5)	(0.52)	(0.78)	(0.4)										
		8.4	9.9	9.1	10.4	6.7	8.8	7.5	6.9	6.8	5.8	4.8										

[0196]

[表3]

	実施例12		実施例13		実施例14		実施例15		実施例16		実施例17		実施例18		実施例19		実施例20		実施例21		実施例22	
	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22	A-23	A-24	A-25	A-26	A-27	A-28	A-29	A-30	A-31	A-32	A-33
樹脂組成物	MMA	20	20	20	20	15	27	0	0	8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	EA	17.2	14.2	12.2	17.2	40.9	18.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9	42.9
	MTA	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	nBA	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	MM-Zn1 (金属含有単量体純分)	12.8	12.8	12.8	12.8	14.1	0	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1	14.1
	MM-Zn2 (金属含有単量体純分)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	IBEMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	BEMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TIPX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TIPsMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	マクロモノマー1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	マクロモノマー2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	マクロモノマー3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ポリシロキサンブロック	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
混合物組成 (部)	AIBN	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	AMB	10.7	10.7	10.7	14.7	5.9	10.7	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
	ノブマ-MSD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	イソブチルビニルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ブチルビニルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	種類	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2	b-2
	構造	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)
	Mw	4400	4300	4500	3800	5600	4400	4700	6000	7000	5000	7000	6000	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000	7000
	Mn	1600	1600	1700	1400	2000	1600	1600	1800	2500	1800	2500	1800	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500	2500
	分子量分布	2.8	2.7	2.6	2.7	2.8	2.8	2.9	3.3	2.8	2.8	2.8	3.3	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	粘度	V	WX	W	<A	+B	B	<A	NO	W	XY	W	NO	W	W	W	W	W	W	W	W	W
	固形分(wt%)	45.1	45.2	45.1	46.1	33.2	46.3	45.2	55.1	55.2	55.5	55.2	55.1	55.2	55.2	55.2	55.2	55.2	55.2	55.2	55.2	55.2
	表面平滑性 (Ra(μm))	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	評価	(0.36)	(0.51)	(0.82)	(0.3)	(0.4)	(0.49)	(0.56)	(0.6)	(0.71)	(0.74)	(0.71)	(0.6)	(0.71)	(0.71)	(0.71)	(0.71)	(0.71)	(0.71)	(0.71)	(0.71)	(0.71)
	塗膜硬度(N/mm ²)	6.9	7.4	6.4	4.5	14.9	4.8	7.1	11.2	13.2	10.1	13.2	11.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2

[0197]

[表4]

樹脂組成物	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	比較例1	比較例2
	A-23	A-24	A-25	A-26	A-27	A-28	A-29	A-30	A-31	A-32
MMA	27	36	20	36	26	39	0	10	18	32.3
EA	18.9	9	0	9	9	0	37	19	25	38
MTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nBA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MM-Zn1 (金属含有単量体純分)	14.1	0	0	0	0	0	0	0	0	9.7
MM-Zn2 (金属含有単量体純分)	0	0	0	0	0	0	0	0	17	0
IBEMA	0	25	50	0	25	0	0	0	0	0
BEMA	0	0	0	25	0	0	0	0	0	0
TIPX	0	0	0	0	0	31	0	31	0	0
TIPSMA	0	0	0	0	0	0	33	0	0	0
マクロモノマー-1	0	0	0	0	10	0	0	10	0	0
マクロモノマー-2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
マクロモノマー-3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ポリシロキサンブロック 含有重合性単量体	40	30	30	30	30	30	30	30	40	20
AIBN	0.3								2.5	2.5
AMBN	10.7	4	4	4	4	4	4	4	1	3
ノブマ-MSD	1	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2
イソブチルエーテル	-	6.7	6.7	-	6.7	-	-	-	-	-
ブチルエーテル	-	-	-	6.7	-	-	-	-	-	-
種類	b-4	b-2	b-2	b-2	b-2	b-3	b-3	b-3	K-24-820	FM-0711
構造	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(b1)	式(d3)	式(d3)
Mw	5020	55000	78000	54000	33000	43000	42000	49000	8200	7600
Mn	1600	4800	5000	4700	3800	3900	3900	4700	3000	2900
分子量分布	3.1	11.5	15.6	11.5	8.7	11.0	10.8	10.4	2.7	2.6
粘度	J	F	H	GH	E	Z3	-Z4	-H	+U	+V
固形分(wt%)	45.1	48.9	48.7	48.6	48.3	58.4	44.1	59.5	45.2	45.4
表面平滑性 (Ra(μm))	0	0	0	0	0	0	0	0	x	x
評価	(0.1)	(0.4)	(0.42)	(0.41)	(0.81)	(0.52)	(0.61)	(0.83)	(1.28)	(1.59)
塗膜硬度(N/mm ²)	10.5	15.1	9.7	13.1	17.4	4.2	5.1	5.6	6.4	5.1

[0198] <実施例31～67、比較例3～4>

下記表5～7に示す配合で、各材料を金属缶に仕込んだ後、ガラスビーズ

を添加し、攪拌棒にて混合し、さらに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。得られた防汚塗料組成物を用いて消耗度、防汚性を評価した。結果を下記表 5 ～ 7 に示す。

[0199]

[表5]

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15
樹脂組成物	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
評価	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	防汚性	○△	○	○	○	○	○△	○	○	○△	○△	○	○	○	○
消費度(μm/M)		7.4	13.8	18.7	4.3	14.1	26.8	25.2	8.3	7.2	25.2	7.2	28.4	5.8	13.5

[0200] [表6]

	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60
A-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-16	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-17	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-18	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-19	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-20	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-21	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A-22	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-
A-23	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
A-24	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
A-25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
A-26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
A-27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
A-28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
A-29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
A-30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
防汚性	○△	○	○	○	○	○	○△	○	○	○	○	○	○	○	○
消費度(μm/W)	6.1	40.8	10.1	6.4	5.5	8.1	3.4	16.4	6.8	16.4	9.2	5.4	7.2	6.4	6.1
評価															

樹脂
組成物

[0201] [表7]

	比較例3	比較例4	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64	実施例65	実施例66	実施例67
樹脂組成物	A-1	-	40	92	-	-	-	-	-
	A-2	-	-	-	-	-	-	-	45
	A-5	-	-	-	68	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	45	-	-
	A-7	-	-	-	-	68	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	40	-
	A-31	100	-	-	-	-	-	-	-
	A-32	-	100	-	-	-	-	-	-
亜酸化銅									
ピリジントリフェニルボラン									
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									
亜鉛ピリチオン									
銅ピリチオン									
4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-イソチアゾリン-3-オン									
酸化チタン									
シリコンオイル:KF6016									
塩素化パラフィン									
モレキュラーシーブ									
粉末状シリカ									
デイスパロン4200-20									
デイスパロンA603-20X									
キシレン									
合計									
評価	防汚性	100	100	100	100	90	111	106	73
	消耗度(μm/M)	18.4	10.2	6.8	11.9	26.1	9.3	3.5	8.3

[0202] 表5～7中に示す略号はそれぞれ以下の材料を示す。また、各欄に記載の数値は、各材料の仕込み量(部)を示す。樹脂組成物A-1～A-32の仕込み量は、各樹脂組成物の総質量を示す。

KF-6016: 商品名、信越化学工業(株)製、ポリエーテル変性シリ

コーンオイル。

ディスポロン（登録商標）4200-20：楠本化成（株）製、酸化ポリエチレンワックス、タレ防止剤。

ディスポロンA603-20X：楠本化成（株）製、ポリアミドワックス、タレ防止剤。

[0203] 実施例1～30の樹脂組成物の塗膜は、表面平滑性が良好であった。また、硬度が十分に高く、十分な防汚性を示していた。

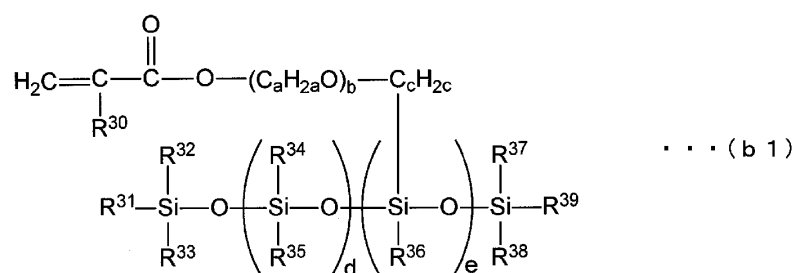
一方、重合性単量体（b）として重合性単量体（b1）以外のポリシロキサンブロック含有重合性単量体を用いた比較例1～2、及び比較例3～4の樹脂組成物の塗膜は、表面平滑性が低かった。

実施例1～30の樹脂組成物を用いた実施例31～67の防汚塗料組成物の塗膜は、いずれも、良好な消耗度及び防汚性を示していた。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (b 1) で表されるポリシロキサンプロック含有重合性単量体 (b) 由来の構成単位 (B) を有する、(メタ) アクリル系共重合体。

[化1]

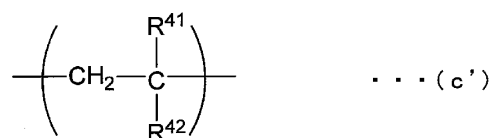


(式 (b 1) 中、 R^{30} は水素原子又はメチル基を示し、 a は 2～5 の整数を示し、 b は 0～50 の数を示し、 c は 0～18 の整数を示し、 d は 1～1000 の数を示し、 e は 1～80 の数を示し、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{39}$ はそれぞれアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、置換フェニル基、フェノキシ基又は置換フェノキシ基を示す。)

[請求項2] マクロモノマー (c) 由来の構成単位 (C) をさらに有する、請求項 1 に記載の (メタ) アクリル系共重合体。

[請求項3] 前記マクロモノマー (c) が、下記式 (c') で表される構成単位を 2 以上有する、請求項 2 に記載の (メタ) アクリル系共重合体。

[化2]



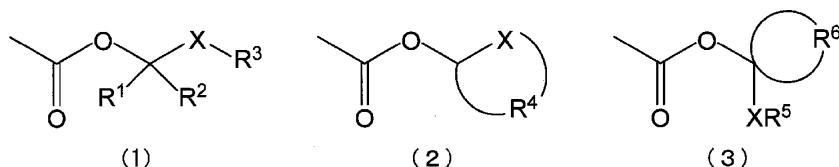
(式 (c') 中、 R^{41} は水素原子、メチル基又は CH_2OH を示し、 R^{42} は OR^{43} 、ハロゲン原子、 COR^{44} 、 COOR^{45} 、 CN 、 $\text{CONR}^{46}\text{R}^{47}$ 又は R^{48} を示す。 $\text{R}^{43} \sim \text{R}^{47}$ はそれぞれ独立に水素原子、非置換の若しくは置換基を有するアルキル基、非置換の若しくは置

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、非置換の若しくは置換基を有するヘテロアリール基、非置換の若しくは置換基を有する非芳香族の複素環式基、非置換の若しくは置換基を有するアラルキル基、非置換の若しくは置換基を有するアルカリール基、又は非置換の若しくは置換基を有するオルガノシリル基を示し、 $R^{4,8}$ は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ヘテロアリール基を示す。)

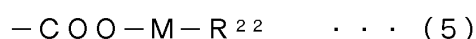
[請求項4]

下記式(1)、下記式(2)又は下記式(3)で表される構造(1)の少なくとも1種を有する構成単位(A1)、トリオルガノシリルオキシカルボニル基を有する構成単位(A2)、及び下記式(4)又は下記式(5)で表される構造(111)の少なくとも1種を有する構成単位(A3)からなる群から選ばれる少なくとも1種の構成単位(A)をさらに有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の(メタ)アクリル系共重合体。

[化3]



(式(1)～(3)中、Xは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{NR}^{1,4}-$ を示し、 $R^{1,4}$ は水素原子又はアルキル基を示し、 R^1 及び R^2 はそれぞれ、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示し、 R^3 及び R^5 はそれぞれ、炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示し、 R^4 及び R^6 はそれぞれ、炭素数1～10のアルキレン基を示す。)

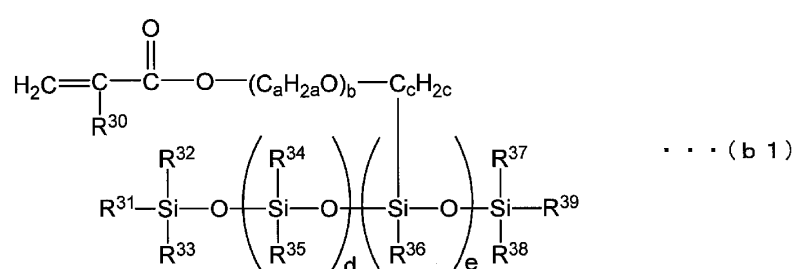


(式(4)、(5)中、MはZn、Cu、Mg又はCaを示し、 R^2

²は一価の有機酸残基を示す。)

[請求項5] 下記式 (b 1) で表されるポリシロキサンプロック含有重合性単量体 (b) と、前記ポリシロキサンプロック含有重合性単量体 (b) とは異なる重合性単量体とを含む単量体混合物を重合して (メタ) アクリル系共重合体を得る工程を有する、(メタ) アクリル系共重合体の製造方法。

[化4]



(式 (b 1) 中、 R^{30} は水素原子又はメチル基を示し、 a は 2～5 の整数を示し、 b は 0～50 の数を示し、 c は 0～18 の整数を示し、 d は 1～1000 の数を示し、 e は 1～80 の数を示し、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{39}$ はそれぞれアルキル基、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6] 請求項 1～4 のいずれか一項に記載の (メタ) アクリル系共重合体を含む樹脂組成物。

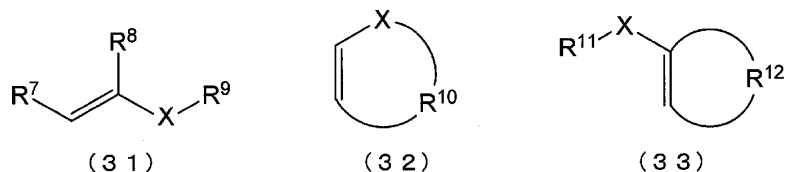
[請求項7] シリコーンオイルをさらに含む請求項 6 に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 有機溶剤をさらに含む請求項 6 又は 7 に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記 (メタ) アクリル系共重合体が、前記構成単位 (A 1) を有し、

下記式 (3 1) で表される化合物、下記式 (3 2) で表される化合物、及び下記式 (3 3) で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (Y) をさらに含む請求項 6～8 のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[化5]



(式(31)～(33)中、Xは－O－、－S－又は－NR¹⁴－を示し、R¹⁴は水素原子又はアルキル基を示し、R⁷は、水素原子又は炭素数1～9のアルキル基を示し、R⁸は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示し、R⁹及びR¹¹はそれぞれ、炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を示し、R¹⁰は、単結合、又は炭素数1～9のアルキレン基を示し、R¹²は、炭素数1～9のアルキレン基を示す。)

[請求項10] 請求項6～9のいずれか一項に記載の樹脂組成物を含む防汚塗料組成物。

[請求項11] 防汚剤をさらに含む請求項10に記載の防汚塗料組成物。

[請求項12] 前記(メタ)アクリル系共重合体以外の熱可塑性樹脂をさらに含む請求項10又は11に記載の防汚塗料組成物。