



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I756399 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：107110910

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : *C08L33/08 (2006.01)* *C08L33/02 (2006.01)*
C08L33/14 (2006.01) *C08L83/10 (2006.01)*
C09D5/16 (2006.01) *C09D133/02 (2006.01)*
C09D133/08 (2006.01) *C09D133/14 (2006.01)*
C09D183/10 (2006.01)

(30)優先權：2017/03/29 日本 2017-065457

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：谷口佳奈 TANIGUCHI, KANA (JP)；中村淳一 NAKAMURA, JUNICHI (JP)；勝間田匠 KATSUMATA, SHO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

TW 201248321A1

審查人員：王宗偉

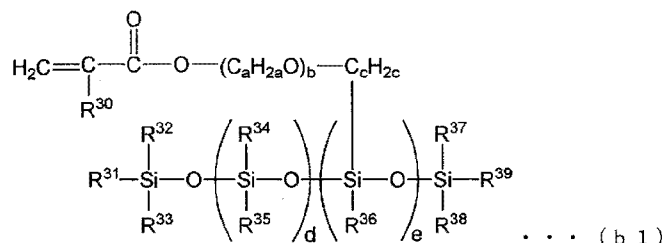
申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 111 頁

(54)名稱

(甲基)丙烯酸系共聚合物、其製造方法、樹脂組成物及防污塗料組成物

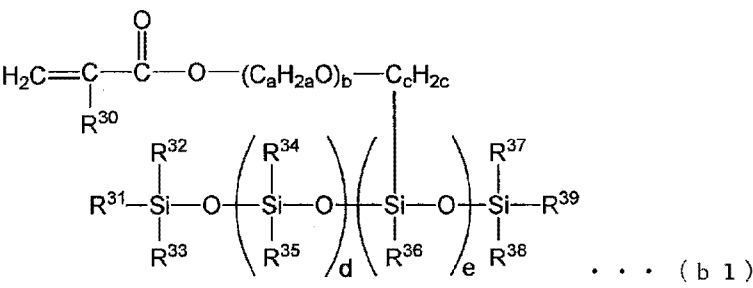
(57)摘要

本發明的(甲基)丙烯酸系共聚合物為具有源自下述式 (b1) 所表示的含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體 (b) 的結構單元 (B) 的(甲基)丙烯酸系共聚合物。式 (b1) 中， R^{30} 表示氫原子或甲基， a 表示 2 ~ 5 的整數， b 表示 0 ~ 50 的數， c 表示 0 ~ 18 的整數， d 表示 1 ~ 1000 的數， e 表示 1 ~ 80 的數， $R^{31} \sim R^{39}$ 分別表示烷基、烷氧基、苯基、經取代的苯基、苯氧基或經取代的苯氧基。[化 1]

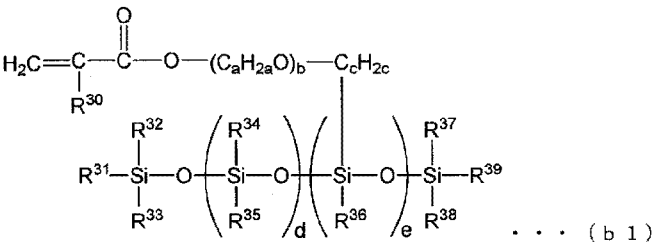


A (meth)acrylic copolymer of the present invention includes a constitutional unit (B) derived from a polysiloxane block-containing polymerizable monomer (b) represented by the following formula (b1). In the formula (b1), R^{30} represents a hydrogen atom or a methyl group; a represents an integer from 2 to 5; b represents a number from 0 to 50; c represents an integer from 0 to 18; d represents a number from 1 to

1000; e represents a number from 1 to 80; and R³¹ to R³⁹ each represent an alkyl group, an alkoxy group, a phenyl group, a substituted phenyl group, a phenoxy group, or a substituted phenoxy group. [Formula 1]



特徵化學式：





I756399

【發明摘要】

公告本

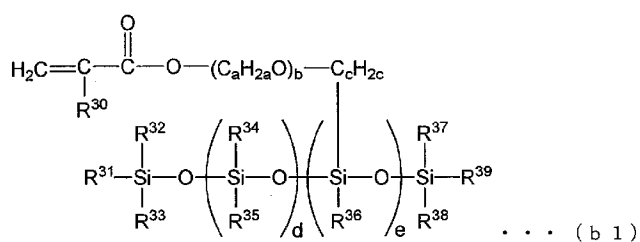
【中文發明名稱】(甲基)丙烯酸系共聚合物、其製造方法、樹脂組成物及防污塗料組成物

【英文發明名稱】(METH)ACRYLIC COPOLYMER AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, RESIN COMPOSITION, AND ANTIFOULING COATING COMPOSITION

【中文】

本發明的(甲基)丙烯酸系共聚合物為具有源自下述式 (b1) 所表示的含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體 (b) 的結構單元 (B) 的(甲基)丙烯酸系共聚合物。式 (b1) 中, R^{30} 表示氫原子或甲基, a 表示 2~5 的整數, b 表示 0~50 的數, c 表示 0~18 的整數, d 表示 1~1000 的數, e 表示 1~80 的數, $R^{31} \sim R^{39}$ 分別表示烷基、烷氧基、苯基、經取代的苯基、苯氧基或經取代的苯氧基。

[化 1]

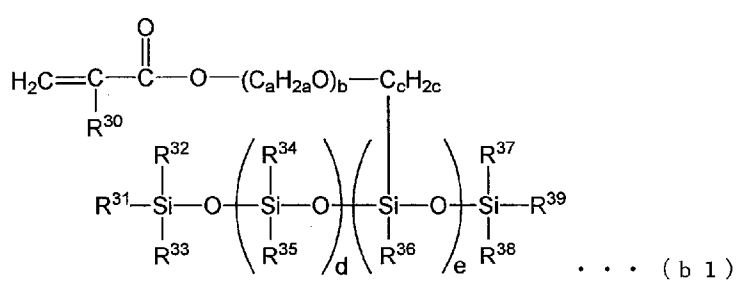


【英文】

A (meth)acrylic copolymer of the present invention includes a constitutional unit (B) derived from a polysiloxane block-containing polymerizable monomer (b) represented by the following formula (b1). In the

formula (b1), R³⁰ represents a hydrogen atom or a methyl group; a represents an integer from 2 to 5; b represents a number from 0 to 50; c represents an integer from 0 to 18; d represents a number from 1 to 1000; e represents a number from 1 to 80; and R³¹ to R³⁹ each represent an alkyl group, an alkoxy group, a phenyl group, a substituted phenyl group, a phenoxy group, or a substituted phenoxy group.

[Formula 1]

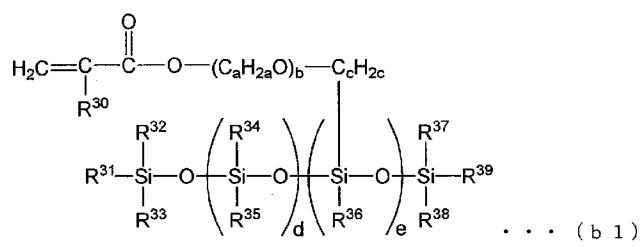


【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】(甲基)丙烯酸系共聚合物、其製造方法、樹脂組成物及防污塗料組成物

【英文發明名稱】(METH)ACRYLIC COPOLYMER AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, RESIN COMPOSITION, AND ANTIFOULING COATING COMPOSITION

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種(甲基)丙烯酸系共聚合物、其製造方法、聚合性單量體、樹脂組成物及防污塗料組成物。

本申請案主張基於 2017 年 3 月 29 日在日本提出申請的日本專利特願 2017-065457 號的優先權，並將其內容引用至本申請案中。

【先前技術】

【0002】 已知於海洋結構物或船舶中，為了防止由海中生物的附著所引起的與海水接觸部分的腐蝕或航行速度下降，而塗裝防污塗料。自先前以來，作為防污塗料，已知有自研磨型防污塗料。自研磨型防污塗料典型而言包含水解性樹脂與防污劑。由此種防污塗料而獲得的塗膜的塗膜表面緩緩溶解於海水中而進行表面更新（自研磨），於塗膜表面始終露出有防污劑，藉此而長期發揮防污效果。

【0003】 作為自研磨型防污塗料，例如提出有含有如下共聚合物

的塗料組成物，所述共聚合物具有：源自含矽聚合性單量體的結構單元、及源自含有二價金屬原子的含金屬原子聚合性單量體的結構單元（專利文獻 1）；含有具有含矽基與三有機矽烷基氧基羰基的水解性樹脂的防污塗料組成物（專利文獻 2）等。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻 1]日本專利特開 2004-300410 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2011/046087 號

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

專利文獻 1 記載的塗料組成物即便於不含防污劑的情況下，所形成的塗膜亦顯示出優異的防污效果。但是，存在塗膜的表面平滑性低的問題。

與專利文獻 1 記載的塗料組成物相比，專利文獻 2 記載的防污塗料組成物存在所形成的塗膜的表面平滑性低的問題。

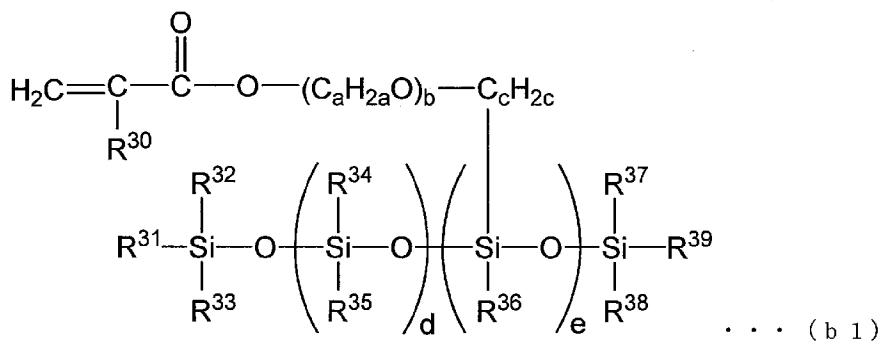
【0006】 本發明的目的在於提供一種可形成表面平滑性優異的塗膜的(甲基)丙烯酸系共聚合物、樹脂組成物及防污塗料組成物、以及該(甲基)丙烯酸系共聚聚合物的製造方法。

[解決課題之手段]

【0007】 本發明具有以下態樣。

[1]一種(甲基)丙烯酸系共聚合物，其具有源自下述式（b1）所表示的含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體（b）的結構單元（B）：

[化 1]

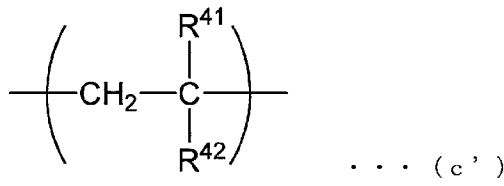


（式（b1）中，R³⁰表示氫原子或甲基，a表示2～5的整數，b表示0～50的數，c表示0～18的整數，d表示1～1000的數，e表示1～80的數，R³¹～R³⁹分別表示烷基、烷氧基、苯基、經取代的苯基、苯氧基或經取代的苯氧基）。

[2]如[1]所述的(甲基)丙烯酸系共聚合物，其進而具有源自巨單體（c）的結構單元（C）。

[3]如[2]所述的(甲基)丙烯酸系共聚合物，其中所述巨單體（c）具有兩個以上的下述式（c'）所表示的結構單元：

[化 2]

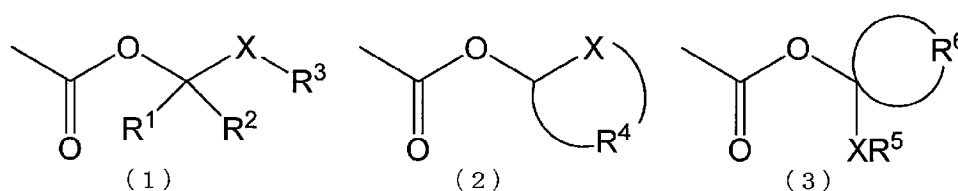


（式（c'）中，R⁴¹表示氫原子、甲基或CH₂OH，R⁴²表示OR⁴³、

鹵素原子、 COR^{44} 、 COOR^{45} 、 CN 、 $\text{CONR}^{46}\text{R}^{47}$ 或 R^{48} ； $\text{R}^{43} \sim \text{R}^{47}$ 分別獨立地表示氫原子、未經取代的或具有取代基的烷基、未經取代的或具有取代基的脂環式基、未經取代的或具有取代基的芳基、未經取代的或具有取代基的雜芳基、未經取代的或具有取代基的非芳香族雜環式基、未經取代的或具有取代基的芳烷基、未經取代的或具有取代基的烷芳基（alkaryl group）、或者未經取代的或具有取代基的有機矽烷基， R^{48} 表示未經取代的或具有取代基的芳基或者未經取代的或具有取代基的雜芳基）。

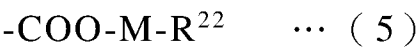
[4]如[1]～[3]中任一項所述的(甲基)丙烯酸系共聚合物，其進而具有結構單元（A），所述結構單元（A）為選自由具有下述式（1）、下述式（2）或下述式（3）所表示的結構（I）的至少一種的結構單元（A1）、具有三有機矽烷基氧基羰基的結構單元（A2）、及具有下述式（4）或下述式（5）所表示的結構（III）的至少一種的結構單元（A3）所組成的群組中的至少一種：

[化 3]



（式（1）～式（3）中，X 表示 -O-、-S- 或 -NR¹⁴-，R¹⁴ 表示氫原子或烷基，R¹ 及 R² 分別表示氫原子或碳數 1～10 的烷基，R³

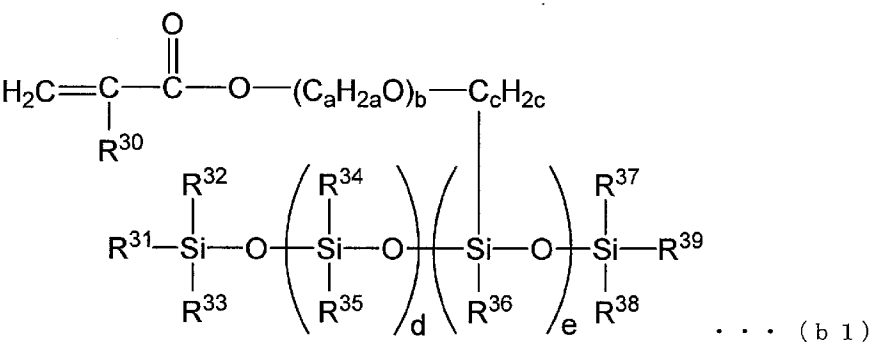
及 R⁵ 分別表示碳數 1～20 的烷基、環烷基或芳基，R⁴ 及 R⁶ 分別表示碳數 1～10 的伸烷基）



（式（4）、式（5）中，M 表示 Zn、Cu、Mg 或 Ca，R²² 表示一價有機酸殘基）。

[5]一種(甲基)丙烯酸系共聚合物的製造方法，其包括將單量體混合物聚合而獲得(甲基)丙烯酸系共聚合物的步驟，所述單量體混合物包含下述式（b1）所表示的含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體（b）、及與所述含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體（b）不同的聚合性單量體：

[化 4]



（式（b1）中，R³⁰ 表示氫原子或甲基，a 表示 2～5 的整數，

b 表示 0~50 的數，c 表示 0~18 的整數，d 表示 1~1000 的數，e 表示 1~80 的數， $R^{31} \sim R^{39}$ 分別表示烷基、烷氧基、苯基、經取代的苯基、苯氧基或經取代的苯氧基)。

[6]一種樹脂組成物，其包含如所述[1]~[4]中任一項所述的(甲基)丙烯酸系共聚合物。

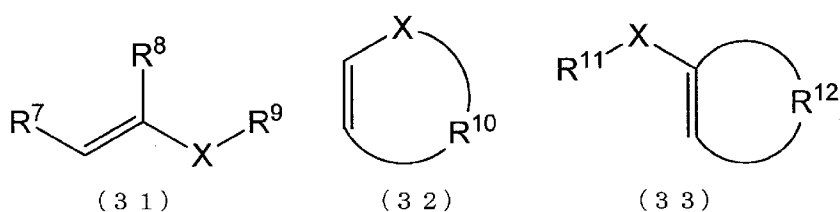
[7]如[6]所述的樹脂組成物，其進而包含矽油。

[8]如[6]或[7]所述的樹脂組成物，其進而包含有機溶劑。

[9]如[6]~[8]中任一項所述的樹脂組成物，其中所述(甲基)丙烯酸系共聚合物具有所述結構單元(A1)，且

所述樹脂組成物進而包含選自由下述式(31)所表示的化合物、下述式(32)所表示的化合物及下述式(33)所表示的化合物所組成的群組中的至少一種化合物(Y)：

[化 5]



(式(31)~式(33)中，X表示-O-、-S-或-NR¹⁴-，R¹⁴表示氫原子或烷基，R⁷表示氫原子或碳數1~9的烷基，R⁸表示氫原子或碳數1~10的烷基，R⁹及R¹¹分別表示碳數1~20的烷基、環烷基或芳基，R¹⁰表示單鍵或碳數1~9的伸烷基，R¹²表示碳數

1～9 的伸烷基)。

[10]一種防污塗料組成物，其包含如所述[6]～[9]中任一項所述的樹脂組成物。

[11]如[10]所述的防污塗料組成物，其進而包含防污劑。

[12]如[10]或[11]所述的防污塗料組成物，其進而包含所述(甲基)丙烯酸系共聚合物以外的熱塑性樹脂。

[發明的效果]

【0008】 根據本發明，可提供一種可形成表面平滑性優異的塗膜的(甲基)丙烯酸系共聚合物、樹脂組成物及防污塗料組成物、以及該(甲基)丙烯酸系共聚物的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0009】 無

【實施方式】

【0010】 以下用語的定義適用於本說明書及申請專利範圍。

所謂「結構單元」是指源自藉由聚合性單量體進行聚合而形成的聚合性單量體的結構單元，或者藉由對聚合物進行處理而將結構單元的一部分轉換為其他結構而成的結構單元。

「(甲基)丙烯酸酯」是丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯的總稱，「(甲基)丙烯酸」是丙烯酸與甲基丙烯酸的總稱，「(甲基)丙烯醯基」是丙烯醯基與甲基丙烯醯基的總稱，「(甲基)丙烯醯胺」是丙烯醯胺與甲基丙烯醯胺的總稱。

「(甲基)丙烯酸系共聚合物」是指結構單元的至少一部分為

源自(甲基)丙烯酸系單量體的結構單元的共聚合物。(甲基)丙烯酸系共聚合物可進而具有源自(甲基)丙烯酸系單量體以外的單量體(例如苯乙烯等乙烯系單量體)的結構單元。

「(甲基)丙烯酸系單量體」是指具有丙烯醯基或甲基丙烯醯基的單量體。

所謂「揮發性有機化合物(VOC)」是指於常溫常壓下容易揮發的有機化合物(揮發性有機化合物)。再者,所謂常溫常壓是指 $10^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、 $1000\text{ Pa} \sim 1050\text{ Pa}$ 。

【0011】〔(甲基)丙烯酸系共聚合物〕

本發明的(甲基)丙烯酸系共聚合物(以下,亦稱為「共聚合物(X)」)具有下述結構單元(B)。

共聚合物(X)可進而具有下述結構單元(C)。

共聚合物(X)可進而具有下述結構單元(A)。

共聚合物(X)可進而具有下述結構單元(D)。

共聚合物(X)可進而具有結構單元(B)、結構單元(C)、結構單元(A)及結構單元(D)以外的其他結構單元(以下,亦稱為「結構單元(E)」)。

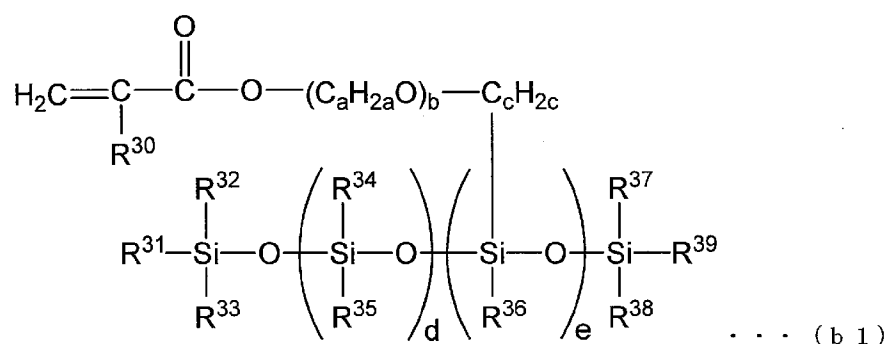
共聚合物(X)具有源自(甲基)丙烯酸系單量體的結構單元,其至少一部分為結構單元(B)。源自(甲基)丙烯酸系單量體的結構單元相對於共聚合物(X)中的所有結構單元的合計(100質量%)的比例較佳為20質量%~100質量%,更佳為40質量%~100質量%。

【0012】 <結構單元 (B)>

結構單元 (B) 為源自下述式 (b1) 所表示的含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體 (b) (以下，亦稱為「聚合性單量體 (b)」) 的結構單元。

藉由共聚合物 (X) 具有結構單元 (B)，從而因聚矽氧烷嵌段，海洋生物或各種污物等難以附著於包含共聚合物 (X) 的塗膜的表面，該塗膜即便不含防污劑亦顯示出防污性。另外，聚矽氧烷嵌段源自聚合性單量體 (b)，藉此包含共聚合物 (X) 的塗膜的表面平滑性、抗龜裂性優異。

【0013】 [化 6]



(式 (b1) 中， R^{30} 表示氫原子或甲基， a 表示 2~5 的整數， b 表示 0~50 的數， c 表示 0~18 的整數， d 表示 1~1000 的數， e 表示 1~80 的數， $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{39}$ 分別表示烷基、烷氧基、苯基、經取代的苯基、苯氧基或經取代的苯氧基)。

【0014】 所述式 (b1) 中， a 為 2~5 的整數。

式 (b1) 中, b 為 0~50 的數, 較佳為大於 0 且為 30 以下, 更佳為大於 0 且為 25 以下, 尤佳為大於 0 且為 20 以下。若 b 為所述範圍的上限值以下, 則存在塗膜的耐水性變得良好的傾向。尤其, 就與舊塗膜的再塗裝性優異的方面而言, 較佳為 20 以下。

式 (b1) 中, c 為 0~18 的整數, 較佳為 2 或 3, 進而佳為 3。

【0015】 若式 (b1) 中的 d 為所述範圍的下限值以上, 則即便於含有共聚合物 (X) 的防污塗料組成物不含防污劑的情況下, 亦存在於其塗膜中表現出優異的防污效果的傾向。若式 (b1) 中的 d 為所述範圍的上限值以下, 則存在聚合性單量體 (b) 與形成結構單元 (A) 的聚合性單量體的相溶性、共聚合物 (X) 的溶劑溶解性變得良好的傾向。

式 (b1) 中的 d 為 1~1000 的整數, 較佳為 1~200 的整數, 進而佳為 1~100 的整數, 尤佳為 1~60 的整數。若 d 超過 1000, 則存在當合成聚合物時與其他聚合性單量體的相容性降低的傾向。

【0016】 若式 (b1) 中的 e 為所述範圍的下限值以上, 則存在防污性更優異的傾向, 若為所述範圍的上限值以下, 則存在溶劑溶解性與消耗度、抗龜裂性更優異的傾向。式 (b1) 中的 e 較佳為 80 以下, 更佳為 50 以下, 進而佳為 10 以下, 尤佳為 5 以下。

進而, $d+e$ 較佳為 2~1000, 更佳為 2~500。

【0017】 $R^{31} \sim R^{39}$ 中, 烷基、烷氧基的碳數分別較佳為 1~18。作為經取代的苯基、經取代的苯氧基中的取代基, 可列舉烷基、

烷氧基等。

$R^{31} \sim R^{39}$ 分別較佳為碳數 1~18 的烷基，更佳為甲基或乙基，尤佳為甲基。

【0018】 所述式 (b1) 中，帶有 d 的矽氧烷單元及帶有 e 的矽氧烷單元可無規地排列，亦可以嵌段形式排列。於以嵌段形式排列的情況下，各矽氧烷單元的嵌段可為一個，亦可為兩個以上。

再者， $a \sim e$ 、 $R^{30} \sim R^{39}$ 分別獨立，另外於分子中或分子間存在相同符號的情況下，該些亦可不同。

關於 $R^{30} \sim R^{39}$ 、構成 $(C_aH_{2a}O)_b$ 的 $(C_aH_{2a}O)$ 的種類及 c 相同的分子群，即便 b、d 及 e 中的一個以上不同亦可視為一個化合物，b、d 及 e 為每一分子的平均值。

【0019】 聚合性單量體 (b) 可單獨使用一種亦可組合使用多種。

【0020】 <結構單元 (C)>

結構單元 (C) 為源自巨單體 (c) 的結構單元。

巨單體 (c) 為具有自由基聚合性基且具有兩個以上的源自具有自由基聚合性基的單量體 (以下亦稱為「單量體 (c1)」) 的結構單元的化合物。巨單體 (c) 所具有的兩個以上的結構單元可分別相同亦可不同。

若共聚合物 (X) 具有結構單元 (C)，則即便將固體成分設為同等，亦能夠實現低黏度化，可進一步削減 VOC。

【0021】 作為巨單體 (c) 所具有的自由基聚合性基，較佳為具有乙烯性不飽和鍵的基。作為具有乙烯性不飽和鍵的基，例如可

列舉 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR})-\text{CH}_2-$ 、(甲基)丙烯醯基、2-(羥基甲基)丙烯醯基、乙烯基等。

此處，R 表示氫原子、未經取代的或具有取代基的烷基、未經取代的或具有取代基的脂環式基、未經取代的或具有取代基的芳基或者未經取代的或具有取代基的雜環基。

【0022】 作為 R 中的烷基，例如可列舉碳數 1~20 的分支或直鏈烷基。作為碳數 1~20 的分支或直鏈烷基的具體例，可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、異丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基及二十烷基等。

【0023】 作為 R 中的脂環式基，可為單環式基亦可為多環式基，例如可列舉碳數 3~20 的脂環式基。作為脂環式基，較佳為環烷基等飽和脂環式基，作為具體例，可列舉環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、雙環[2.2.1]庚基、環辛基及金剛烷基等。

【0024】 作為 R 中的芳基，例如可列舉碳數 6~18 的芳基。作為碳數 6~18 的芳基的具體例，可列舉苯基及萘基。

【0025】 作為 R 中的雜環式基，例如可列舉碳數 5~18 的雜環式基。作為碳數 5~18 的雜環式基的具體例，可列舉 γ -丁內酯基及 ϵ -己內酯基等含氧原子的雜環式基、吡啶基、呋唑基、吡咯啶基、吡咯啶酮基等含氮原子的雜環式基、嗎啉基等。

【0026】 所述烷基、脂環式基、芳基、雜環基可分別具有取代基。

作為取代基，例如可列舉選自由烷基（其中 R 為具有取代基的烷基的情況除外）、芳基、 $-\text{COOR}^{51}$ 、氰基、 $-\text{OR}^{52}$ 、 $-\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$ 、 $-\text{CONR}^{55}\text{R}^{56}$ 、鹵素原子、烯丙基、環氧基、矽氧基及顯示出親水性或離子性的基所組成的群組中的至少一種。

此處， $\text{R}^{51} \sim \text{R}^{56}$ 分別獨立地表示氫原子、烷基、脂環式基或芳基。該些基可分別列舉與所述相同者。

【0027】 作為所述取代基的烷基、芳基可分別列舉與 R 中的烷基、芳基相同者。

作為所述取代基中的 $-\text{COOR}^{51}$ 的 R^{51} ，較佳為氫原子或烷基。即， $-\text{COOR}^{51}$ 較佳為羧基或烷氧基羰基。作為烷氧基羰基，例如可列舉甲氧基羰基。

作為所述取代基中的 $-\text{OR}^{52}$ 的 R^{52} ，較佳為氫原子或未經取代的烷基。即， $-\text{OR}^{52}$ 較佳為羥基或烷氧基。作為烷氧基，例如可列舉碳數 1~12 的烷氧基，作為具體例，可列舉甲氧基。

【0028】 作為所述取代基中的 $-\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$ ，例如可列舉胺基、單甲基胺基、二甲基胺基等。

作為所述取代基中的 $-\text{CONR}^{55}\text{R}^{56}$ ，例如可列舉胺甲醯基（ $-\text{CONH}_2$ ）、N-甲基胺甲醯基（ $-\text{CONHCH}_3$ ）、N,N-二甲基胺甲醯基（二甲基醯胺基： $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ ）等。

【0029】 作為所述取代基中的鹵素原子，例如可列舉氟原子、氯原子、溴原子及碘原子等。

作為所述取代基中的顯示出親水性或離子性的基，例如可列

舉羧基的鹼鹽或磺酸氧基的鹼鹽、聚環氧乙烷基、聚環氧丙烷基等聚(環氧烷)基及四級銨鹽基等陽離子性取代基。

【0030】 作為 R，較佳為烷基或飽和脂環式基，更佳為烷基、或者未經取代的或具有烷基作為取代基的飽和脂環式基。

所述中，就入手的容易性而言，較佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基及辛基，更佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基、環丙基、環丁基、異冰片基及金剛烷基。

【0031】 作為單量體 (c1) 所具有的自由基聚合性基，較佳為與巨單體 (c) 所具有的自由基聚合性基同樣地具有乙烯性不飽和鍵的基。

作為單量體 (c1)，可使用各種單量體，例如可列舉：

(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸十六烷酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸 3,5,5-三甲基環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯基氧基乙酯、萜烯丙烯酸酯或其衍生物、氫化

松香丙烯酸酯或其衍生物、(甲基)丙烯酸二十二烷酯等含羥基的(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯等含羥基的(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酸、六氫鄰苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酸酯基氧基乙酯、六氫鄰苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酸酯基氧基丙酯、鄰苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酸酯基氧基乙酯、鄰苯二甲酸 2-(甲基)丙烯酸酯基氧基丙酯、順丁烯二酸 2-(甲基)丙烯酸酯基氧基乙酯、順丁烯二酸 2-(甲基)丙烯酸酯基氧基丙酯、琥珀酸 2-(甲基)丙烯酸酯基氧基乙酯、琥珀酸 2-(甲基)丙烯酸酯基氧基丙酯、丁烯酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、衣康酸、檸康酸、順丁烯二酸單甲酯、順丁烯二酸單乙酯、順丁烯二酸單辛酯、衣康酸單甲酯、衣康酸單乙酯、衣康酸單丁酯、衣康酸單辛酯、反丁烯二酸單甲酯、反丁烯二酸單乙酯、反丁烯二酸單丁酯、反丁烯二酸單辛酯、檸康酸單乙酯等含羧基的乙烯系單量體；

順丁烯二酸酐、衣康酸酐等含酸酐基的乙烯系單量體；

順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸二丁酯、反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸二丁酯、衣康酸二丁酯、反丁烯二酸二全氟環己酯等不飽和二羧酸二酯單量體；

(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、 α -乙基丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸 3,4-環氧基丁酯等含環氧基的乙烯系單量體；

(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯

等含胺基的(甲基)丙烯酸酯系乙烯系單量體；

(甲基)丙烯醯胺、N-第三丁基(甲基)丙烯醯胺、N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺、N-異丙基丙烯醯胺、羥基乙基丙烯醯胺、N-甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、N-丁氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、雙丙酮丙烯醯胺、順丁烯二醯胺、順丁烯二醯亞胺等含有醯胺基的乙烯系單量體；

苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯甲苯、(甲基)丙烯腈、氯乙烯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等乙烯系單量體；

二乙烯苯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯、聚丙二醇二烯丙醚、N,N'-亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺等多官能性乙烯系單量體；

丙烯醯基嗎啉、(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸正丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸異丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸第三丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯

酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸乙醯氧基乙酯、「普拉塞爾 (Placel) FM」(大賽璐 (Daicel) 化學 (股) 製造的己內酯加成單體, 商品名 (註冊商標))、「布蘭莫 (Blemmer) PME-100」(日油 (股) 製造的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (乙二醇的鏈為 2 者), 商品名 (註冊商標))、「布蘭莫 (Blemmer) PME-200」(日油 (股) 製造的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (乙二醇的鏈為 4 者), 商品名 (註冊商標))、「布蘭莫 (Blemmer) PME-400」(日油 (股) 製造的甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯 (乙二醇的鏈為 9 者), 商品名 (註冊商標))、「布蘭莫 (Blemmer) 50POEP-800B」(日油 (股) 製造的辛氧基聚乙二醇-聚丙二醇-甲基丙烯酸酯 (乙二醇的鏈為 8 且丙二醇的鏈為 6 者), 商品名 (註冊商標)) 及「布蘭莫 (Blemmer) 20ANEP-600」(日油 (股) 製造的壬基苯氧基(乙二醇-聚丙二醇)單丙烯酸酯, 商品名 (註冊商標))、「布蘭莫 (Blemmer) AME-100」(日油 (股) 製造, 商品名 (註冊商標))、「布蘭莫 (Blemmer) AME-200」(日油 (股) 製造, 商品名 (註冊商標)) 及「布蘭莫 (Blemmer) 50AOEP-800B」(日油 (股) 製造, 商品名 (註冊商標))、賽蘭普雷 (Silaplane) FM-0711 (捷恩智 (JNC) (股) 製造, 商品名 (註冊商標))、賽蘭普雷 (Silaplane) FM-0721 (JNC (股) 製造, 商品名 (註冊商標))、賽蘭普雷 (Silaplane) FM-0725 (JNC (股) 製造, 商品名 (註冊商標))、賽蘭普雷 (Silaplane) TM-0701 (JNC (股) 製造, 商品名 (註冊商標))、賽蘭普雷 (Silaplane)

TM-0701T (JNC (股) 製造, 商品名 (註冊商標))、X-22-174ASX (信越化學工業 (股) 製造, 商品名)、X-22-174DX (信越化學工業 (股) 製造, 商品名)、X-22-2426 (信越化學工業 (股) 製造, 商品名)、X-22-2475 (信越化學工業 (股) 製造, 商品名)、

3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、乙烯三甲氧基矽烷、乙烯三乙氧基矽烷等含矽烷偶合劑的單體、

後述單量體 (a2) 等含矽烷偶合劑的單體以外的含有機矽烷基的單體;

氯乙烯、偏二氯乙烯、氟乙烯、偏二氟乙烯、氯三氟乙烯等鹵化烯烴、

(甲基)丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟苯酯、(甲基)丙烯酸 2-(全氟丁基)乙酯、(甲基)丙烯酸 3-(全氟丁基)-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-(全氟己基)乙酯、(甲基)丙烯酸 3-全氟己基-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-(全氟-3-甲基丁基)-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸 1H,1H,5H-八氟戊酯、(甲基)丙烯酸 1H,1H,2H,2H-十三氟辛酯、(甲基)丙烯酸 1H-1-(三氟甲基)三氟乙酯、(甲基)丙烯酸 1H,1H,3H-六氟丁酯、(甲基)丙烯酸 1,2,2,2-四氟-1-(三氟甲基)乙酯等含氟的單體(其中鹵化烯烴除外)、

(甲基)丙烯酸 1-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 1-(2-乙基己基氧

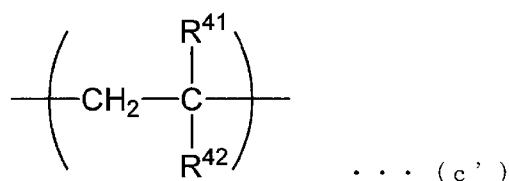
基)乙酯、甲基丙烯酸 1-(環己基氧基)乙酯、2-四氫吡喃(甲基)丙烯酸酯等具有縮醛結構的單體、

4-甲基丙烯醯基氧基二苯甲酮、(甲基)丙烯酸 2-異氰酸乙酯等。該些單量體可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

單量體 (c1) 的至少一部分較佳為(甲基)丙烯酸系單量體。

【0032】 作為源自單量體 (c1) 的結構單元，較佳為下述式 (c') 所表示的結構單元 (以下亦稱為「結構單元 (c')」)。即，巨單體 (c) 較佳為具有自由基聚合性基且具有兩個以上的結構單元 (c')。

【0033】 [化 7]



(式(c'))中， R^{41} 表示氫原子、甲基或 CH_2OH ， R^{42} 表示 OR^{43} 、鹵素原子、 COR^{44} 、 COOR^{45} 、 CN 、 $\text{CONR}^{46}\text{R}^{47}$ 或 R^{48} ； $\text{R}^{43} \sim \text{R}^{47}$ 分別獨立地表示氫原子、未經取代的或具有取代基的烷基、未經取代的或具有取代基的脂環式基、未經取代的或具有取代基的芳基、未經取代的或具有取代基的雜芳基、未經取代的或具有取代基的非芳香族雜環式基、未經取代的或具有取代基的芳烷基、未經取代的或具有取代基的烷芳基、或者未經取代的或具有取代基的有機矽烷基， R^{48} 表示未經取代的或具有取代基的芳基或者未經

取代的或具有取代基的雜芳基)。

【0034】 $R^{43} \sim R^{47}$ 中的烷基、脂環式基、芳基可分別列舉與所述 R 中的烷基、脂環式基、芳基相同者。

作為雜芳基，例如可列舉吡啶基、呋唑基等。

作為非芳香族雜環式基，例如可列舉吡咯啶基、吡咯啶酮基等。

作為芳烷基，例如可列舉苺基、苯基乙基等。

作為有機矽烷基，例如可列舉三有機矽烷基。作為三有機矽烷基，可列舉後述結構單元 (A2) 的三有機矽烷基氧基羰基中的三有機矽烷基 (例如 $-\text{SiR}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$)。

【0035】 所述烷基、脂環式基、芳基、雜芳基、非芳香族雜環式基、芳烷基、烷芳基、有機矽烷基可分別具有取代基。作為取代基，可列舉羧酸基 (COOH)、羧酸酯基、環氧基、羥基、烷氧基、一級胺基、二級胺基、三級胺基、異氰酸基、磺酸基 (SO_3H)、鹵素原子等。

作為羧酸酯基，例如可列舉所述 R 的說明中所列舉的 $-\text{COOR}^{51}$ 的 R^{51} 為烷基、脂環式基或芳基的基。

作為烷氧基，可列舉所述 $-\text{OR}^{52}$ 的 R^{52} 為烷基的基。

作為二級胺基，可列舉所述 $-\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$ 的 R^{53} 為氫原子、 R^{54} 為烷基、脂環式基或芳基的基。

作為三級胺基，可列舉所述 $-\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$ 的 R^{53} 及 R^{54} 分別為烷基、脂環式基或芳基的基。

烷基、芳基、鹵素原子可分別列舉與所述相同者。

【0036】 R^{48} 中的芳基、雜芳基可分別列舉與所述相同者。

所述芳基、雜芳基可分別具有取代基。作為取代基，可列舉羧酸基、羧酸酯基、環氧基、羥基、烷氧基、一級胺基、二級胺基、三級胺基、異氰酸基、磺酸基、鹵素原子等。

羧酸酯基、烷氧基、一級胺基、二級胺基、三級胺基、烷基、芳基及鹵素原子可分別列舉與所述相同者。

作為烯烴基，例如可列舉烯丙基等。烯烴基可具有取代基。作為烯烴基的取代基，可列舉與 R^{48} 中的取代基相同者。

【0037】 作為結構單元 (c')，較佳為 R^{41} 為氫原子或甲基且 R^{42} 為 $COOR^{45}$ 的結構單元。 R^{45} 較佳為氫原子、烷基、飽和脂環式基、芳基、雜芳基或非芳香族雜環式基。

【0038】 結構單元 (c') 為源自 $CH_2=CR^{41}R^{42}$ 的結構單元。作為 $CH_2=CR^{41}R^{42}$ 的具體例，可列舉以下者。

經取代或未經取代的(甲基)丙烯酸烷酯[例如，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基-2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 3-甲基-3-甲氧基丁酯]、經取代或未經取代的(甲基)丙烯酸芳烷酯[例如，(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸間甲氧基苯基乙酯、(甲

基)丙烯酸對甲氧基苯基乙酯]、經取代或未經取代的(甲基)丙烯酸芳酯[例如，(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸間甲氧基苯酯、(甲基)丙烯酸對甲氧基苯酯、(甲基)丙烯酸鄰甲氧基苯基乙酯]、脂環式(甲基)丙烯酸酯[例如，(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸環己酯]、含鹵素原子的(甲基)丙烯酸酯[例如，(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟辛酯、(甲基)丙烯酸全氟環己酯]等含疏水基的(甲基)丙烯酸酯單量體；

(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-丁氧基乙酯、丁氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(2-乙基己氧基)乙酯等含氧乙烯基的(甲基)丙烯酸酯單量體；

(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸甘油酯等含羥基的(甲基)丙烯酸酯單量體；

甲氧基聚乙二醇烯丙醚、甲氧基聚丙二醇烯丙醚、丁氧基聚乙二醇烯丙醚、丁氧基聚丙二醇烯丙醚、甲氧基聚乙二醇-聚丙二醇烯丙醚、丁氧基聚乙二醇-聚丙二醇烯丙醚等末端烷氧基烯丙基化聚醚單量體；

(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、 α -乙基丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸 3,4-環氧基丁酯等含環氧基的乙烯單量體；

(甲基)丙烯酸丁基胺基乙酯、(甲基)丙烯醯胺等含一級胺基或

二級胺基的乙烯單量體；

(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基丙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基丁酯、(甲基)丙烯酸二丁基胺基乙酯、二甲基胺基乙基(甲基)丙烯醯胺、二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺等含三級胺基的乙烯單量體；

乙烯吡咯啉酮、乙烯吡啶、乙烯呋唑等雜環系鹼性單量體；

(甲基)丙烯酸三甲基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三乙基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正丙基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正戊基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正己基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正辛基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正十二烷基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三苯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-對甲基苯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三苄基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三異丙基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三異丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-第二丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-2-甲基異丙基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-第三丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸乙基二甲基矽烷酯、(甲基)丙烯酸正丁基二甲基矽烷酯、(甲基)丙烯酸二異丙基-正丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸正辛基二-正丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸二異丙基硬脂基矽烷酯、(甲基)丙烯酸二環己基苯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸第三丁基二苯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸月桂基二苯基矽烷酯等含有機矽烷基的乙烯單量體；

甲基丙烯酸、丙烯酸、乙烯苯甲酸、(甲基)丙烯酸四氫鄰苯二甲酸單羥基乙酯、(甲基)丙烯酸四氫鄰苯二甲酸單羥基丙酯、(甲

基)丙烯酸四氫鄰苯二甲酸單羥基丁酯、(甲基)丙烯酸鄰苯二甲酸單羥基乙酯、(甲基)丙烯酸鄰苯二甲酸單羥基丙酯、(甲基)丙烯酸琥珀酸單羥基乙酯、(甲基)丙烯酸琥珀酸單羥基丙酯、(甲基)丙烯酸順丁烯二酸單羥基乙酯、(甲基)丙烯酸順丁烯二酸單羥基丙酯等含羧基的乙烯性不飽和單量體；

丙烯腈、甲基丙烯腈等含氰基的乙烯基單量體；

烷基乙烯醚[例如，乙基乙烯醚、丙基乙烯醚、丁基乙烯醚、己基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚等]、環烷基乙烯醚[例如，環己基乙烯醚等]等乙烯醚單量體；

乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯等乙烯酯單量體；

苯乙烯、乙烯甲苯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯單量體；

氯乙烯、氟乙烯等鹵化烯烴等。

【0039】 巨單體(c)亦可進而具有結構單元(c')以外的其他結構單元。作為其他結構單元，例如可列舉源自所述單量體(c1)中不相當於 $\text{CH}_2=\text{CR}^{41}\text{R}^{42}$ 的單量體的結構單元。

作為其他結構單元的較佳的具體例，可列舉源自以下的單量體的結構單元。

順丁烯二酸三異丙基矽烷基甲酯、順丁烯二酸三異丙基矽烷基戊酯、順丁烯二酸三-正丁基矽烷基-正丁酯、順丁烯二酸第三丁基二苯基矽烷基甲酯、順丁烯二酸第三丁基二苯基矽烷基-正丁酯、反丁烯二酸三異丙基矽烷基甲酯、反丁烯二酸三異丙基矽烷基

基戊酯、反丁烯二酸三-正丁基矽烷基-正丁酯、反丁烯二酸第三丁基二苯基矽烷基甲酯、反丁烯二酸第三丁基二苯基矽烷基-正丁酯等含有機矽烷基的乙烯單量體；

順丁烯二酸酐、衣康酸酐等含酸酐基的乙烯單量體；

丁烯酸、反丁烯二酸、衣康酸、順丁烯二酸、檸康酸、順丁烯二酸單甲酯、順丁烯二酸單乙酯、順丁烯二酸單丁酯、順丁烯二酸單辛酯、衣康酸單甲酯、衣康酸單乙酯、衣康酸單丁酯、衣康酸單辛酯、反丁烯二酸單甲酯、反丁烯二酸單乙酯、反丁烯二酸單丁酯、反丁烯二酸單辛酯、檸康酸單乙酯等含羧基的乙烯性不飽和單量體；

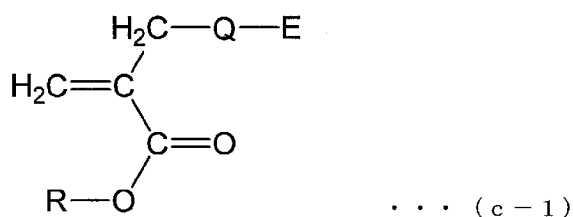
順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸二丁酯、反丁烯二酸二甲酯、反丁烯二酸二丁酯、衣康酸二丁酯、反丁烯二酸二全氟環己酯等不飽和二羧酸二酯單量體；

偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、氯三氟乙烯等鹵化烯烴；

乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯酸烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯、聚丙二醇二烯丙醚等多官能單量體等。

【0040】 作為巨單體(c)，較佳為於包含兩個以上的結構單元(c')的主鏈的末端導入有自由基聚合性基而成的巨單體，更佳為下述式(c-1)所表示的巨單體。

【0041】 [化 8]



(式(c-1)中，R與所述相同，Q表示包含兩個以上的結構單元(c')的主鏈部分，E表示末端基)。

【0042】 式(c-1)中，R與所述 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR})-\text{CH}_2-$ 中的 R 相同，較佳態樣亦相同。

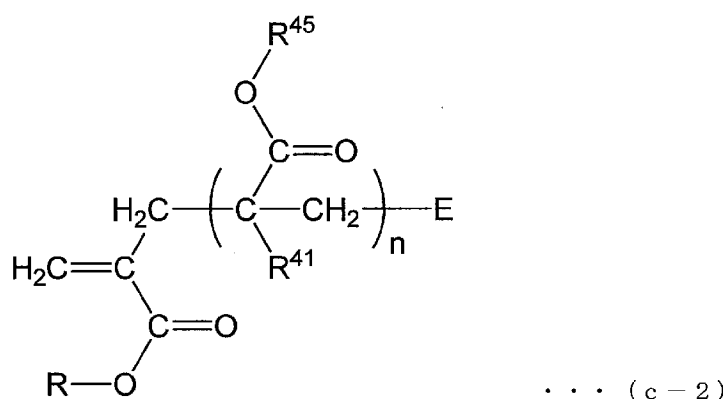
Q中所含的兩個以上的結構單元(c')可分別相同亦可不同。

Q可為僅包含結構單元(c')者，亦可為進而包含結構單元(c')以外的其他結構單元者。

構成 Q 的結構單元的數量較佳為巨單體(c)的數量平均分子量成為後述的較佳的範圍內的值。

作為 E，例如與藉由公知的自由基聚合而獲得的聚合物的末端基同樣地，可列舉氫原子、源自自由基聚合起始劑的基、自由基聚合性基等。

【0044】 [化 9]



【0046】 巨單體（c）的數量平均分子量（Mn）較佳為 500～50000，更佳為 500 以上且未滿 50000，進而佳為 800～30000，尤佳為 1000～20000。若巨單體（c）的數量平均分子量為所述範圍的下限值以上，則塗膜的硬度、耐水性更優異。若巨單體（c）的數量平均分子量為所述範圍的上限值以下，則共聚合物（X）的溶液或包含其的樹脂組成物、防污塗料組成物的貯存穩定性更優異。

巨單體 (c) 的數量平均分子量可藉由凝膠過濾層析法 (Gel Permeation Chromatography, GPC), 以聚苯乙烯為基準物質而測定。

巨單體 (c) 的數量平均分子量可藉由製造巨單體 (c) 時的聚合起始劑或鏈轉移劑的使用量等來調整。

【0047】 因此，作為巨單體 (c)，較佳為具有兩個以上的結構單元 (c')、且數量平均分子量 (Mn) 為 500~50000 的巨單體。該巨單體中的結構單元 (c') 的較佳的種類、更佳的數量平均分子量的範圍與所述相同。

【0048】 巨單體 (c) 的玻璃轉移溫度較佳為 -50°C ~ 120°C，更佳為 -20°C ~ 100°C。若巨單體 (c) 的玻璃轉移溫度為所述範圍的下限值以上，則塗膜的硬度、耐水性更優異。若巨單體 (c) 的玻璃轉移溫度為所述範圍的上限值以下，則共聚合物 (X) 的溶液或包含其的組成物 (樹脂組成物、防污塗料組成物) 的貯存穩定性更優異。另外，容易將該些溶液或組成物製成為高固體成分但低黏度者。

巨單體 (c) 的玻璃轉移溫度可藉由示差掃描熱量計 (differential scanning calorimetry, DSC) 而測定。

巨單體 (c) 的玻璃轉移溫度可藉由形成巨單體 (c) 的單量體的組成等而調整。

【0049】 關於巨單體 (c)，可使用藉由公知的方法而製造者，亦可使用市售者。

作為巨單體 (c) 的製造方法，例如可列舉使用鈷鏈轉移劑來製造的方法、使用 α -甲基苯乙烯二聚物等 α 取代不飽和化合物作為鏈轉移劑的方法、使自由基聚合性基與聚合物化學鍵結的方法、利用熱分解的方法等。

作為所述加成反應性的官能基、與可與該官能基反應的官能基的組合，例如可列舉以下組合。

作為使自由基聚合性基與聚合物化學鍵結的方法，可於獲得具有加成反應性的官能基的聚合物後，使具有可與所述加成反應性的官能基反應的官能基的乙烯系單量體反應而獲得。

羥基與羧基或酸酐基的組合。

異氰酸酯基與羥基或硫醇基或羧基的組合。

環氧基與胺基的組合。

羧基與環氧基或碳二醯亞胺基的組合。

胺基與羧基的組合。

醯胺基與羧基的組合。

硫醇基與環氧基的組合。

該些中，作為巨單體 (c) 的製造方法，就製造步驟數少、且使用鏈轉移常數高的觸媒的方面而言，較佳為使用鈷鏈轉移劑來製造的方法。再者，使用鈷鏈轉移劑來製造的情況下的巨單體 (c) 具有所述式 (c-1) 所表示的結構。

於巨單體 (c) 具有自由基聚合性基的情況下，巨單體 (c) 中的自由基聚合性基可為一個亦可為兩個以上，較佳為一個。

【0050】 作為使用鈷鏈轉移劑來製造巨單體（c）的方法，例如可列舉塊狀聚合法、溶液聚合法、及懸浮聚合法、乳化聚合法等水系分散聚合法。就回收步驟簡便的方面而言，較佳為水系分散聚合法。

作為使自由基聚合性基與聚合物化學鍵結的方法，例如可列舉：藉由利用具有自由基聚合性碳-碳雙鍵的化合物來取代具有鹵素基的聚合物的鹵素基而加以製造的方法、使具有酸基的乙烯系單量體與具有環氧基的乙烯系聚合物反應的方法、使具有環氧基的乙烯系聚合物與具有酸基的乙烯系單量體反應的方法、使具有羥基的乙烯系聚合物與二異氰酸酯化合物反應而獲得具有異氰酸酯基的乙烯系聚合物並使該乙烯系聚合物與具有羥基的乙烯系單量體反應的方法等，可藉由任意方法來製造。

【0051】 <結構單元（A）>

結構單元（A）為選自由結構單元（A1）、結構單元（A2）及結構單元（A3）所組成的群組中的至少一種結構單元。

結構單元（A1）、結構單元（A2）及結構單元（A3）於具有能夠水解的結構的方面相同。藉由具有結構單元（A），從而共聚合物（X）具有水解性，包含共聚合物（X）的塗膜於水中（特別是海水中）顯示出自研磨性。即，共聚合物（X）可具有結構（I）、三有機矽烷基氧基羰基及結構（III）的任一者以上，於該狀態下不溶解於海水等中，但若藉由與海水等的接觸而該結構水解，則生成羧基等，變得能夠溶解於海水等中。藉由塗膜表面緩緩地溶

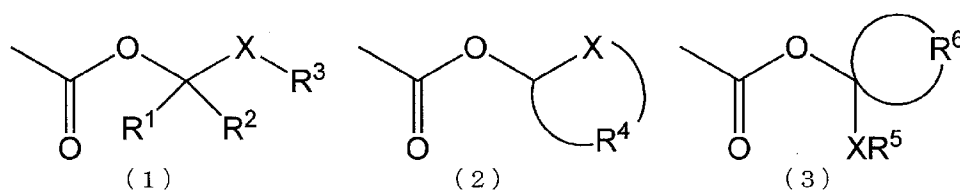
解於海水中而塗膜進行表面更新（自研磨），存在防污性提高的傾向。

【0052】（結構單元（A1））

結構單元（A1）為具有結構（I）的至少一種的結構單元。

結構（I）由下述式（1）、下述式（2）或下述式（3）表示。
各式中，自羰基的碳原子延伸的單線中未鍵結於氧原子的線表示結合鍵。

【0053】 [化 10]



（式（1）～式（3）中，X 表示-O-、-S-或-NR¹⁴-，R¹⁴ 表示氫原子或烷基，R¹ 及 R² 分別表示氫原子或碳數 1～10 的烷基，R³ 及 R⁵ 分別表示碳數 1～20 的烷基、環烷基或芳基，R⁴ 及 R⁶ 分別表示碳數 1～10 的伸烷基）。

【0054】 式（1）～式（3）中，X 可為-O-（醚性氧原子）、-S-（硫醚系硫原子）、-NR¹⁴-的任一者，較佳為-O-。

【0055】 式（1）中，作為 R¹ 及 R² 中的碳數 1～10 的烷基，例如可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、己基、2-乙基己基等。

R^1 及 R^2 中的烷基的碳數較佳為 1~4，更佳為 1~3，進而佳為 1 或 2。

【0056】 作為式 (1) 中的 R^1 及 R^2 的較佳的組合，可列舉氫原子與甲基的組合、甲基與甲基的組合、氫原子與碳數 2~10 的烷基（以下，亦稱為「長鏈烷基」）的組合、甲基與長鏈烷基的組合、氫原子與氫原子的組合、長鏈烷基與長鏈烷基的組合等。該些中，就水解性的方面而言，較佳為氫原子與甲基的組合。

【0057】 式 (1) 中，作為 R^3 中的碳數 1~20 的烷基，例如可列舉作為所述碳數 1~10 的烷基而列舉的烷基、癸基、十二烷基、十四烷基等。 R^3 中的烷基的碳數較佳為 1~10。

作為環烷基，較佳為碳數 4~8 的環烷基，例如可列舉環己基、環戊基等。

作為芳基，較佳為碳數 6~20 的芳基，例如可列舉苯基、萘基等。

作為 R^3 ，較佳為碳數 1~10 的烷基、環烷基。

【0058】 所述烷基、環烷基或芳基可經選自由環烷基、芳基、烷氧基、烷醯基氧基、芳烷基及乙醯氧基所組成的群組中的取代基取代。於經取代基取代的情況下，取代基的數量可為一個亦可為兩個以上。

作為取代基的環烷基、芳基可分別列舉與所述相同者。作為烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等。作為烷醯基氧基，可列舉乙醯基氧基等。作為芳烷基，可列舉苄基等。

【0059】 式(2)中，作為 R^4 中的碳數 1~10 的伸烷基，例如可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基等。

R^4 中的伸烷基的碳數較佳為 2~7，更佳為 3~4。

所述伸烷基可經選自由環烷基、芳基、烷氧基、烷醯基氧基、芳烷基及乙醯氧基所組成的群組中的取代基取代。於經取代基取代的情況下，取代基的數量可為一個亦可為兩個以上。作為可對伸烷基進行取代的取代基的具體例，可列舉與式(1)中的 R^3 中列舉的取代基相同者。

【0060】 式(3)中， R^5 與式(1)中的 R^3 相同，較佳態樣亦相同。

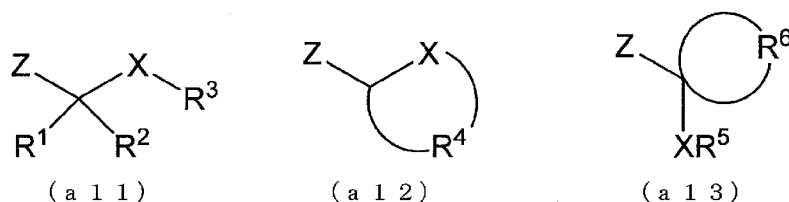
R^6 與式(2)中的 R^4 相同，較佳態樣亦相同。

【0061】 作為結構單元(A1)，可列舉源自具有結構(I)的聚合性單量體(a1)的結構單元。聚合性單量體(a1)典型而言具有結構(I)與乙烯性不飽和鍵(聚合性碳-碳雙鍵)。

就共聚合物(X)溶解於有機溶劑中時的黏度降低的方面而言，聚合性單量體(a1)較佳為具有一個乙烯性不飽和鍵的單官能單量體。

作為聚合性單量體(a1)，例如可列舉下述式(a11)所表示的化合物、下述式(a12)所表示的化合物、下述式(a13)所表示的化合物等。

【0062】 [化 11]



(式(a11)～式(a13)中，Z表示 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ 、 $\text{CHR}^{\text{X}}=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{R}^{\text{X}})-\text{COO}-$ 或 $\text{CH}_2=\text{CR}^{\text{X}}-\text{CH}_2\text{COO}-$ ， R^{X} 表示所述結構(I)或烷基酯基，X表示 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{NR}^{14}-$ ， R^{14} 表示氫原子或烷基， $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$ 與所述為相同含義)。

【0063】 式(a11)～式(a13)中的Z中， $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ 為丙烯醯基氧基， $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$ 為甲基丙烯醯基氧基。

$\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COO}-$ 為丁烯醯基氧基(乙烯性不飽和鍵為反式型)或異丁烯醯基氧基(乙烯性不飽和鍵為順式型)。

$\text{CHR}^{\text{X}}=\text{CH}-\text{COO}-$ 為羧基經取代為結構(I)或烷基酯基而成的順丁烯二醯基氧基(乙烯性不飽和鍵為順式型)或反丁烯二醯基氧基(乙烯性不飽和鍵為反式型)。

式(a11)～式(a13)中， R^{X} 中的結構(I)與所述相同。 R^{X} 較佳為具有與Z所鍵結的基相同的結構。例如於式(a11)所表示的化合物的情況下， R^{X} 較佳為 $-\text{CR}^1\text{R}^2-\text{OR}^3$ 所表示的基。

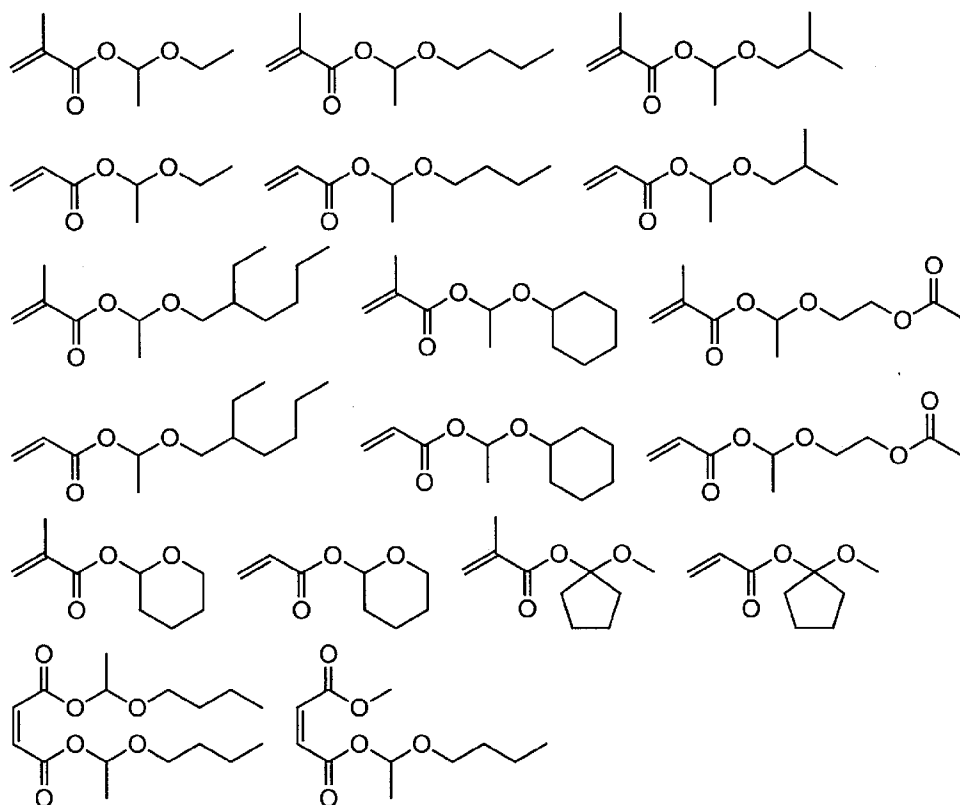
式(a11)～式(a13)中， R^{X} 中的烷基酯基由 $-\text{COOR}^{\text{X}1}$ 表示。 $\text{R}^{\text{X}1}$ 表示烷基。作為 $\text{R}^{\text{X}1}$ 的烷基，較佳為碳數1～6的烷基，尤佳為甲基。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{R}^{\text{X}})-\text{COO}-$ 或 $\text{CH}_2=\text{CR}^{\text{X}}-\text{CH}_2\text{COO}-$ 為羧基經取代為結構 (I) 或烷基酯基而成的衣康鹽基氧基。 R^{X} 與所述相同。

式 (a11) ~ 式 (a13) 中，作為 Z，較佳為 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$ 或 $\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{COO}-$ 。

【0064】 作為聚合性單量體 (a1) 的具體例，可列舉以下所示者。

【0065】 [化 12]



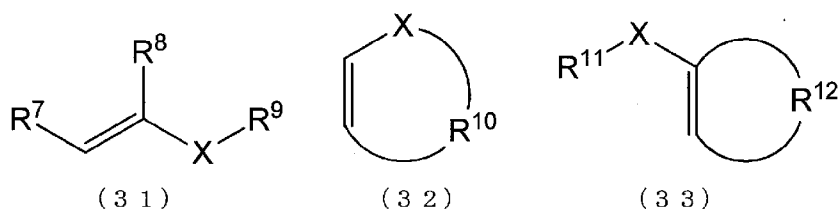
【0066】 關於聚合性單量體 (a1)，可購入市售品，亦可利用公知的方法適宜合成。

例如，可藉由將具有羧基的聚合性單量體 (m0) 的羧基轉換為結構 (I) 而合成聚合性單量體 (a1)。

作為聚合性單量體 (m0)，例如可列舉(甲基)丙烯酸、丁烯酸、異丁烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸、順丁烯二酸單甲酯、反丁烯二酸單甲酯等。

【0067】 作為將聚合性單量體 (m0) 的羧基轉換為結構 (I) 的方法，例如可列舉使聚合性單量體 (m0) 與選自由下述式 (31) 所表示的化合物、下述式 (32) 所表示的化合物及下述式 (33) 所表示的化合物所組成的群組中的至少一種化合物 (Y) 反應 (加成反應) 的方法。化合物 (Y) 可單獨使用或者亦可組合使用兩種以上。

【0068】 [化 13]



(式 (31) ~ 式 (33) 中，X 表示 -O-、-S- 或 -NR¹⁴-，R¹⁴ 表示氫原子或烷基，R⁷ 表示氫原子或碳數 1~9 的烷基，R⁸ 表示氫原子或碳數 1~10 的烷基，R⁹ 及 R¹¹ 分別表示碳數 1~20 的烷基、環烷基或芳基，R¹⁰ 表示單鍵或碳數 1~9 的伸烷基，R¹² 表示碳數 1~9 的伸烷基)。

【0069】 若使用式 (31) 所表示的化合物作為化合物 (Y)，則可獲得所述式 (a11) 中的 R¹ 為 CH₂R⁷、R² 為 R⁸、R³ 為 R⁹ 的化合物

作為聚合性單量體 (a1)。

式 (31) 中， R^7 中的碳數 1~9 的烷基的碳數為 9 以下，除此以外，與 R^1 中的碳數 1~10 的烷基相同。

式 (31) 中， R^8 、 R^9 分別與所述式 (a11) 中的 R^2 、 R^3 相同。

【0070】 作為式 (31) 所表示的化合物，例如可列舉：式 (31) 中的 X 為 -O- 的 1-烯基烷基醚、式 (31) 中的 X 為 -S- 的 1-烯基烷基硫醚、式 (31) 中的 X 為 -NR¹⁴- 的 1-烯基二烷基胺等。作為 1-烯基烷基醚，例如可列舉烷基乙烯醚（例如乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、異丁基乙烯醚、第三丁基乙烯醚、2-乙基己基乙烯醚）、環烷基乙烯醚（例如環己基乙烯醚）等乙烯醚類；乙基-1-丙烯醚等 1-丙烯醚類；乙基-1-丁烯醚等 1-丁烯醚類等。作為 1-烯基烷基硫醚，例如可列舉 1-(乙烯硫代)乙烷、1-(乙烯硫代)丙烷、1-(乙烯硫代)丁烷、2-(乙烯硫代)丁烷、1-(乙烯硫代)-2-甲基丙烷、1-(丙基硫代)-1-丙烯、2-(丙基硫代)-1-丙烯等 1-烯基烷基硫醚類等。作為 1-烯基二烷基胺，例如可列舉 N,N-二甲基乙烯胺、N-甲基-N-乙基乙烯胺、N,N-二乙基乙烯胺、N-乙烯吡咯啉等 1-烯基二烷基胺類等。

該些中，較佳為 1-烯基烷基醚，更佳為乙烯醚類、1-丙烯醚類。

【0071】 若使用式 (32) 所表示的化合物作為化合物 (Y)，則可獲得所述式 (a12) 中的 R^4 為 CH_2R^{10} 的化合物作為聚合性單量體 (a1)。

式 (32) 中， R^{10} 中的碳數 1~9 的伸烷基的碳數為 9 以下，除此以外，與 R^4 相同。

【0072】 作為式 (32) 所表示的化合物，例如可列舉 2,3-二氫呋喃、5-甲基-2,3-二氫呋喃等二氫呋喃類；3,4-二氫-2H-吡喃、5,6-二氫-4-甲氧基-2H-吡喃等二氫吡喃類；2,3-二氫噻吩等二氫噻吩類；3,4-二氫-2H-硫代吡喃等二氫硫代吡喃類；2,3-二氫-1-甲基吡咯等二氫吡咯類；1,2,3,4-四氫-1-甲基吡啶等四氫吡啶類等。

該些中，較佳為二氫呋喃類、二氫吡喃類，更佳為二氫吡喃類。

【0073】 若使用式 (33) 所表示的化合物作為化合物 (Y)，則可獲得所述式 (a13) 中的 R^5 為 R^{11} 、 R^6 為 CH_2-R^{12} 的化合物作為聚合性單量體 (a1)。

式 (33) 中， R^{11} 與式 (a13) 中的 R^5 相同。 R^{12} 的碳數為 9 以下，除此以外，與式 (a13) 中的 R^6 相同。

【0074】 作為式 (33) 所表示的化合物，例如可列舉 1-甲氧基-1-環戊烯、1-甲氧基-1-環己烯、1-甲氧基-1-環庚烯、1-乙氧基-1-環戊烯、1-乙氧基-1-環己烯、1-丁氧基-1-環戊烯、1-丁氧基-1-環己烯等 1-烷氧基-1-伸環烷基類；1-乙氧基-3-甲基-1-環己烯等含取代基的 1-烷氧基-1-伸環烷基類；1-(甲基硫代)-1-環戊烯、1-(甲基硫代)-1-環己烯等 1-(烷基硫代)-1-伸環烷基類；1-(1-吡咯啶基)-1-環戊烯、1-(1-吡咯啶基)-1-環己烯等 1-(1-吡咯啶基)-1-伸環烷基類等。

關於化合物 (Y)，可購入市售品，亦可適宜合成。

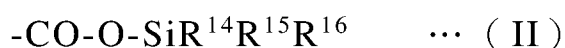
【0075】 聚合性單量體 (m0) 與化合物 (Y) 的反應是於比較溫和的條件下進行。例如，可藉由於鹽酸、硫酸、磷酸等酸性觸媒的存在下或不存在下保持為 40℃～100℃ 的反應溫度並反應 5 小時～10 小時而獲得目標物。

於反應結束後，於規定的條件下進行減壓蒸餾，可回收目標單量體。

【0076】 (結構單元 (A2))

結構單元 (A2) 為具有三有機矽烷基氧基羰基的結構單元。

作為三有機矽烷基氧基羰基，例如可列舉下述式 (II) 所表示的基。



(式 (II) 中， $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ 分別表示碳數 1～20 的烴基)。

【0077】 作為式 (II) 中的 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ 中的烴基，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基等碳數 1～20 的烷基；環己基等環烷基；苯基、萘基等芳基等。

環烷基、芳基可分別具有取代基。作為取代基，例如可列舉鹵素原子、烷基、醯基、硝基、胺基等。作為取代基的烷基的碳

數較佳為 1~18 左右。

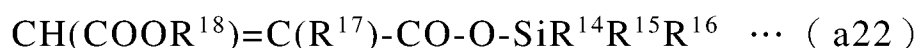
$R^{14} \sim R^{16}$ 可分別相同亦可不同。

就可獲得顯示出穩定的研磨速度 (polishing rate) 的塗膜並可長期穩定地維持防污性能的方面而言，較佳為 $R^{14} \sim R^{16}$ 中的至少一個為異丙基，尤佳為全部為異丙基。

【0078】 作為結構單元 (A2)，例如可列舉源自具有三有機矽烷基氧基羰基的聚合性單量體 (a2) 的結構單元。聚合性單量體 (a2) 典型而言具有三有機矽烷基氧基羰基與乙烯性不飽和鍵 (聚合性碳-碳雙鍵)。

就共聚合物 (X) 溶解於有機溶劑時的黏度降低的方面而言，聚合性單量體 (a2) 較佳為具有一個乙烯性不飽和鍵的單官能單量體。

【0079】 作為聚合性單量體 (a2)，例如可列舉下述式 (a21) 所表示的單量體、下述式 (a22) 所表示的單量體等。該些中，較佳為所述式 (a21) 所表示的化合物。



(式 (a21)、式 (a22) 中， $R^{14} \sim R^{16}$ 與所述為相同含義， R^{17} 表示氫原子或甲基， R^{18} 表示烷基)。

【0080】 作為所述式 (a21) 所表示的單量體的具體例，可列舉

以下所示者。

(甲基)丙烯酸三甲基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三乙基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正丙基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正戊基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正己基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正辛基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-正十二烷基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三苯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-對甲基苯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三苄基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三異丙基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三異丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-第二丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-2-甲基異丙基矽烷酯、(甲基)丙烯酸三-第三丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸乙基二甲基矽烷酯、(甲基)丙烯酸正丁基二甲基矽烷酯、(甲基)丙烯酸二異丙基-正丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸正辛基二-正丁基矽烷酯、(甲基)丙烯酸二異丙基硬脂基矽烷酯、(甲基)丙烯酸二環己基苯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸第三丁基二苯基矽烷酯、(甲基)丙烯酸月桂基二苯基矽烷酯等。

【0081】 所述式 (a22) 中，作為 R^{18} 中的烷基，例如可列舉碳數 1~5 的烷基。

作為所述式 (a22) 所表示的化合物的具體例，可列舉以下所示者。

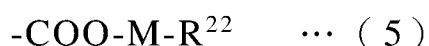
順丁烯二酸三異丙基矽烷基甲酯、順丁烯二酸三異丙基矽烷基戊酯、順丁烯二酸三-正丁基矽烷基-正丁酯、順丁烯二酸第三丁基二苯基矽烷基甲酯、順丁烯二酸第三丁基二苯基矽烷基-正丁酯、反丁烯二酸三異丙基矽烷基甲酯、反丁烯二酸三異丙基矽烷

基戊酯、反丁烯二酸三-正丁基矽烷基-正丁酯、反丁烯二酸第三丁基二苯基矽烷基甲酯、反丁烯二酸第三丁基二苯基矽烷基-正丁酯等。

關於聚合性單量體 (a2)，可購入市售品，亦可利用公知的方法適宜合成。

【0082】 (結構單元 (A3))

結構單元 (A3) 為具有下述式 (4) 或式 (5) 所表示的結構 (III) 的至少一種的結構單元。



(式 (4)、式 (5) 中，M 表示 Zn、Cu、Mg 或 Ca，R²² 表示一價有機酸殘基)。

【0083】 式 (4)、式 (5) 中，M 較佳為 Zn 或 Cu。

式 (5) 中，R²² 的有機酸殘基是指自有機酸中去除一個質子而成的剩餘部分 (例如自羧酸的羧基中去除質子而成的剩餘部分)，M 與離子鍵結而代替該質子。

作為有機酸，較佳為羧酸，例如可列舉單氯乙酸、單氟乙酸、乙酸、丙酸、辛酸、新癸酸 (versatic acid)、異硬脂酸、棕櫚酸、甲苯酚甲酸 (cresotinic acid)、α-萘甲酸、β-萘甲酸、苯甲酸、2,4,5-三氯苯氧基乙酸、2,4-二氯苯氧基乙酸、喹啉羧酸、硝基苯甲酸、

硝基苯羧酸、丙酮酸、環烷酸、松脂酸、氫化松脂酸、(甲基)丙烯酸等單羧酸等。

作為 R^{22} ，就貯存穩定性的方面而言，較佳為(甲基)丙烯醯基氧基以外的有機酸殘基。

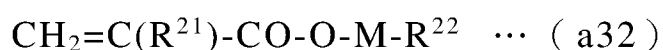
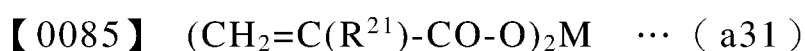
作為 R^{22} ，就可獲得能夠長期防止龜裂或剝離的耐久性高的塗膜的方面而言，較佳為碳數 1~20 的脂肪酸殘基（脂肪族單羧酸殘基）。

【0084】 作為結構單元（A3），可列舉源自具有結構（III）的聚合性單量體（a3）的結構單元。

作為具有結構（III）的聚合性單量體（a3），例如可列舉於所述式（4）所表示的基的兩末端鍵結有未經取代的或具有取代基的乙烯基而成的單量體、於所述式（5）所表示的基的單末端（與 R^{22} 側為相反側）鍵結有未經取代的或具有取代基的乙烯基而成的單量體等。

作為於所述式（4）所表示的基的兩末端鍵結有所述乙烯基而成的單量體，例如可列舉下述式（a31）所表示的單量體（以下，亦稱為「單量體（a31）」）。

作為於所述式（5）所表示的基的單末端鍵結有所述乙烯基而成的單量體，例如可列舉下述式（a32）所表示的單量體（以下，亦稱為「單量體（a32）」）。



式 (a31)、式 (a32) 中，M 表示 Zn、Cu、Mg 或 Ca， R^{21} 表示氫原子或甲基， R^{22} 表示一價有機酸殘基。

M 及 R^{22} 分別與所述相同，較佳態樣亦相同。

【0086】 作為單量體 (a31)，例如可列舉：丙烯酸鋅 $[(CH_2=CHCOO)_2Zn]$ 、甲基丙烯酸鋅 $[(CH_2=C(CH_3)COO)_2Zn]$ 、丙烯酸銅 $[(CH_2=CHCOO)_2Cu]$ 、甲基丙烯酸銅 $[(CH_2=C(CH_3)COO)_2Cu]$ 、丙烯酸鎂 $[(CH_2=CHCOO)_2Mg]$ 、甲基丙烯酸鎂 $[(CH_2=C(CH_3)COO)_2Mg]$ 、丙烯酸鈣 $[(CH_2=CHCOO)_2Ca]$ 、甲基丙烯酸鈣 $[(CH_2=C(CH_3)COO)_2Ca]$ 等。該些可單獨使用任一種，亦可組合使用兩種以上。

其中，就存在共聚合物 (X) 的透明性變高，且包含其的塗膜的色調變美觀的傾向的方面而言，較佳為(甲基)丙烯酸鋅、(甲基)丙烯酸銅。

【0087】 作為單量體 (a32)，例如可列舉：單氯乙酸鎂(甲基)丙烯酸酯、單氯乙酸鈣(甲基)丙烯酸酯、單氯乙酸鋅(甲基)丙烯酸酯、單氯乙酸銅(甲基)丙烯酸酯；單氟乙酸鎂(甲基)丙烯酸酯、單氟乙酸鈣(甲基)丙烯酸酯、單氟乙酸鋅(甲基)丙烯酸酯、單氟乙酸銅(甲基)丙烯酸酯；乙酸鎂(甲基)丙烯酸酯、乙酸鈣(甲基)丙烯酸酯、乙酸鋅(甲基)丙烯酸酯、乙酸銅(甲基)丙烯酸酯；丙酸鎂(甲基)丙烯酸酯、丙酸鈣(甲基)丙烯酸酯、丙酸鋅(甲基)丙烯酸酯、丙酸銅(甲基)丙烯酸酯；辛酸鎂(甲基)丙烯酸酯、辛酸鈣(甲基)丙烯酸酯。

酯、辛酸鋅(甲基)丙烯酸酯、辛酸銅(甲基)丙烯酸酯；新癸酸鎂(甲基)丙烯酸酯、新癸酸鈣(甲基)丙烯酸酯、新癸酸鋅(甲基)丙烯酸酯、新癸酸銅(甲基)丙烯酸酯；異硬脂酸鎂(甲基)丙烯酸酯、異硬脂酸鈣(甲基)丙烯酸酯、異硬脂酸鋅(甲基)丙烯酸酯、異硬脂酸銅(甲基)丙烯酸酯；棕櫚酸鎂(甲基)丙烯酸酯、棕櫚酸鈣(甲基)丙烯酸酯、棕櫚酸鋅(甲基)丙烯酸酯、棕櫚酸銅(甲基)丙烯酸酯；甲苯酚甲酸鎂(甲基)丙烯酸酯、甲苯酚甲酸鈣(甲基)丙烯酸酯、甲苯酚甲酸鋅(甲基)丙烯酸酯、甲苯酚甲酸銅(甲基)丙烯酸酯； α -萘甲酸鎂(甲基)丙烯酸酯、 α -萘甲酸鈣(甲基)丙烯酸酯、 α -萘甲酸鋅(甲基)丙烯酸酯、 α -萘甲酸銅(甲基)丙烯酸酯； β -萘甲酸鎂(甲基)丙烯酸酯、 β -萘甲酸鈣(甲基)丙烯酸酯、 β -萘甲酸鋅(甲基)丙烯酸酯、 β -萘甲酸銅(甲基)丙烯酸酯；苯甲酸鎂(甲基)丙烯酸酯、苯甲酸鈣(甲基)丙烯酸酯、苯甲酸鋅(甲基)丙烯酸酯、苯甲酸銅(甲基)丙烯酸酯；2,4,5-三氯苯氧基乙酸鎂(甲基)丙烯酸酯、2,4,5-三氯苯氧基乙酸鈣(甲基)丙烯酸酯、2,4,5-三氯苯氧基乙酸鋅(甲基)丙烯酸酯、2,4,5-三氯苯氧基乙酸銅(甲基)丙烯酸酯；2,4-二氯苯氧基乙酸鎂(甲基)丙烯酸酯、2,4-二氯苯氧基乙酸鈣(甲基)丙烯酸酯、2,4-二氯苯氧基乙酸鋅(甲基)丙烯酸酯、2,4-二氯苯氧基乙酸銅(甲基)丙烯酸酯；喹啉羧酸鎂(甲基)丙烯酸酯、喹啉羧酸鈣(甲基)丙烯酸酯、喹啉羧酸鋅(甲基)丙烯酸酯、喹啉羧酸銅(甲基)丙烯酸酯；硝基苯甲酸鎂(甲基)丙烯酸酯、硝基苯甲酸鈣(甲基)丙烯酸酯、硝基苯甲酸鋅(甲基)丙烯酸酯、硝基苯甲酸銅(甲基)丙烯酸酯；硝基萘羧酸

鎂(甲基)丙烯酸酯、硝基萘羧酸鈣(甲基)丙烯酸酯、硝基萘羧酸鋅(甲基)丙烯酸酯、硝基萘羧酸銅(甲基)丙烯酸酯；丙酮酸鎂(甲基)丙烯酸酯、丙酮酸鈣(甲基)丙烯酸酯、丙酮酸鋅(甲基)丙烯酸酯、丙酮酸銅(甲基)丙烯酸酯等。該些可單獨使用任一種，亦可組合使用兩種以上。

其中，就存在共聚合物（X）的透明性變高，包含其的塗膜的色調變美觀的傾向的方面而言，較佳為 M 為 Zn 的含鋅單體。進而，就所獲得的塗膜的耐久性的方面而言，更佳為脂肪酸鋅(甲基)丙烯酸酯（式（a32）中的 M 為 Zn、R²² 為脂肪酸殘基者）或脂肪酸銅(甲基)丙烯酸酯（式（a32）中的 M 為 Cu、R²² 為脂肪酸殘基者）。

【0088】 就可長期維持所獲得的塗膜的自研磨性，可獲得良好的防污性的方面而言，聚合性單量體（a3）可包含單量體（a31）及單量體（a32）此兩者。即，共聚合物（X）可具有源自單量體（a31）的結構單元（以下，亦稱為「單量體（a31）單元」）及源自單量體（a32）的結構單元（以下，亦稱為「單量體（a32）單元」）此兩者。

作為單量體（a31）與單量體（a32）的組合，較佳為(甲基)丙烯酸鋅與脂肪酸鋅(甲基)丙烯酸酯的組合、或(甲基)丙烯酸銅與脂肪酸銅(甲基)丙烯酸酯的組合。

【0089】 於共聚合物（X）具有單量體（a31）單元及單量體（a32）單元此兩者的情況下，共聚合物（X）中的單量體（a31）單元與

單量體 (a32) 單元的比率 (莫耳比) 較佳為單量體 (a31) 單元/單量體 (a32) 單元=10/90~90/10, 更佳為 20/80~80/20, 進而佳為 30/70~70/30。若該比率為 90/10 以下, 則塗膜的抗龜裂性或密接性優異, 若為 10/90 以上, 則存在塗料容易低黏度化的傾向。

【0090】 關於聚合性單量體 (a3), 可使用藉由公知的方法而製造者, 亦可使用市售者。

單量體 (a31) 例如可藉由使包含對應於式 (a31) 中的 M 的金屬元素的無機金屬化合物與(甲基)丙烯酸於有機溶劑等稀釋劑或乙烯性不飽和單量體等具有聚合性不飽和基的反應性稀釋劑中反應的方法而獲得。含有藉由該方法而獲得的含金屬原子的聚合性單量體的混合物與有機溶劑或其他單量體的相溶性優異, 可容易進行聚合。所述反應較佳為於水的存在下進行, 較佳為將反應物中的水的含量設為 0.01 質量%~30 質量%的範圍。作為所述無機金屬化合物, 例如可列舉選自 Zn、Cu、Mg 及 Ca 中的金屬的氧化物、氫氧化物、氯化物等。

【0091】 單量體 (a32) 例如可藉由使包含對應於式 (a32) 中的 M 的金屬元素的無機金屬化合物、(甲基)丙烯酸及對應於式 (a32) 中的有機酸殘基 R^{22} 的有機酸於有機溶劑等稀釋劑或乙烯性不飽和單量體等具有聚合性不飽和基的反應性稀釋劑中反應的方法而獲得。作為所述無機金屬化合物, 可列舉與用以獲得單量體 (a31) 的無機金屬化合物相同者。

【0092】 含有單量體 (a31) 與單量體 (a32) 的單量體混合物例

如可藉由使包含對應於式 (a31) ~ 式 (a32) 中的 M 的金屬元素的無機金屬化合物、(甲基)丙烯酸及對應於式 (a32) 中的有機酸殘基 R^{22} 的有機酸於有機溶劑等稀釋劑或乙烯性不飽和單量體等反應性稀釋劑中反應的方法等而獲得。

此時，相對於無機金屬化合物，對應於 R^{22} 的有機酸的使用量較佳為 0.01 倍莫耳 ~ 3 倍莫耳，更佳為 0.01 倍莫耳 ~ 0.95 倍莫耳，進而佳為 0.1 倍莫耳 ~ 0.7 倍莫耳。若該有機酸的含量為 0.01 倍莫耳以上，則於該單量體混合物的製造步驟中固體的析出受到抑制，並且所獲得的塗膜的自研磨性、抗龜裂性變得更良好。若為 3 倍莫耳以下，則存在可更長期地維持所獲得的塗膜的防污性的傾向。

【0093】 <結構單元 (D)>

結構單元 (D) 為源自聚合性單量體 (b) 以外的其他含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體的結構單元。

其他含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體典型而言具有聚矽氧烷嵌段，且具有乙烯性不飽和鍵。

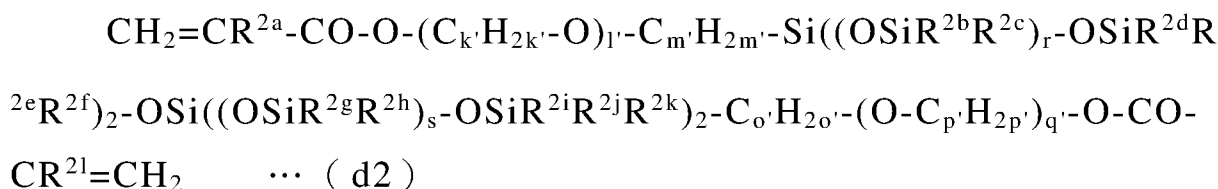
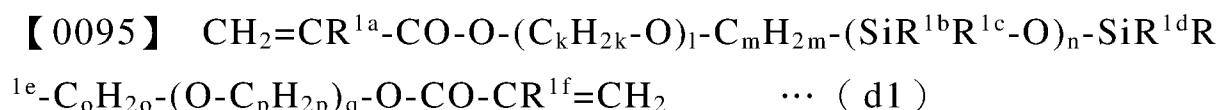
乙烯性不飽和鍵可包含於聚矽氧烷嵌段的側鏈中，亦可包含於鍵結於聚矽氧烷嵌段的末端的末端基中，亦可包含於該等兩者中。

聚矽氧烷嵌段亦可具有不含乙烯性不飽和鍵的側鏈。作為不含乙烯性不飽和鍵的側鏈，例如可列舉烷基、烷氧基、苯基、經取代的苯基、苯氧基、經取代的苯氧基等。烷基、烷氧基的碳數

分別較佳為 1~18。作為經取代的苯基、經取代的苯氧基中的取代基，可列舉烷基、烷氧基等。

亦可於聚矽氧烷嵌段的末端鍵結有不含乙烯性不飽和鍵的末端基。作為不含乙烯性不飽和鍵的末端基，例如可列舉與所述作為不含乙烯性不飽和鍵的側鏈而列舉的基相同的基。

【0094】 作為其他含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體的一態樣，可列舉下述式 (d1) 所表示的聚合性單量體 (d1)、下述式 (d2) 所表示的聚合性單量體 (d2) 等兩末端型含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體。



(式 (d1)、式 (d2) 中， R^{1a} 及 R^{1f} 分別表示氫原子或甲基， k 及 p 分別表示 2~5 的整數， l 及 q 分別表示 0~50 的數， m 及 o 分別表示 2~5 的整數， n 表示 3~80 的數， $\text{R}^{1b} \sim \text{R}^{1e}$ 分別表示烷基、烷氧基、苯基、經取代的苯基、苯氧基或經取代的苯氧基；

R^{2a} 及 R^{2l} 分別表示氫原子或甲基， k' 及 p' 分別表示 2~5 的整數， l' 及 q' 分別表示 0~50 的數， m' 及 o' 分別表示 2~5 的整數， r 及 s 分別表示 0~20 的數， $\text{R}^{2b} \sim \text{R}^{2k}$ 分別表示烷基)。

【0096】 式 (d1) 中， $R^{1b} \sim R^{1e}$ 分別與所述 $R^{31} \sim R^{39}$ 相同，較佳態樣亦相同。

k 及 p 為 2~5 的整數，就廉價的方面而言，較佳為 2 或 3。
亦可將 k 及 p 為 2 者與 3 者併用。

l 及 q 分別與所述 b 相同，較佳範圍亦相同。

m 及 o 為 2~5 的整數，較佳為 2 或 3。

n 為聚矽氧烷結構的平均聚合度。若 n 為所述範圍的下限值以上，則即便於含有共聚合物 (X) 的防污塗料組成物不含防污劑的情況下，亦存在於其塗膜中表現出防污效果的傾向，若為所述範圍的上限值以下，則存在聚合性單量體 (d1) 與不含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體 (例如形成結構單元 (A) 的聚合性單量體) 的相溶性、共聚合物 (X) 的溶劑溶解性變得良好的傾向。 n 較佳為 5~50，更佳為 7~40，尤佳為 8~30。

再者， $R^{1a} \sim R^{1f}$ 、 k 、 l 、 m 、 n 、 o 、 p 及 q 分別獨立，另外於分子中或分子間存在相同符號的情況下，該些亦可不同。

【0097】 作為聚合性單量體 (d1) 的具體例，例如 l 及 q 為 0 者可列舉 JNC 公司製造的 FM-7711、FM-7721、FM-7725 (以上為商品名)、信越化學公司製造的 X-22-164、X-22-164AS、X-22-164C 等。

【0098】 式 (d2) 中， $R^{2b} \sim R^{2k}$ 分別與所述 $R^{31} \sim R^{39}$ 相同，較佳態樣亦相同。

k' 及 p' 為 2~5 的整數，就廉價的方面而言，較佳為 2 或 3。

亦可將 k' 及 p' 為 2 者與 3 者併用。

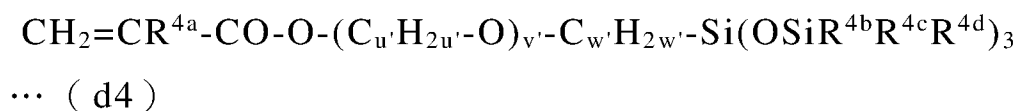
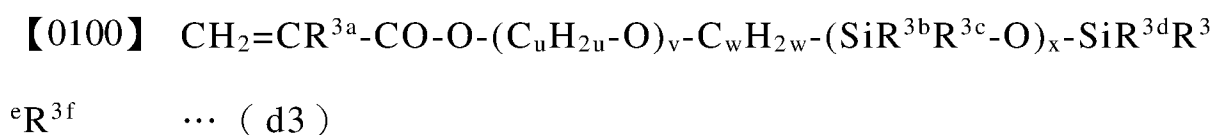
l' 及 q' 分別與所述 b 相同，較佳範圍亦相同。

m' 及 o' 為 2~5 的整數，較佳為 2 或 3。

r 及 s 分別為聚矽氧烷結構的平均聚合度。若 r 及 s 為所述上限值以下，則存在聚合性單量體（ $d2$ ）與不含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體的相溶性、共聚合物（ X ）的溶劑溶解性變得良好的傾向。 r 及 s 分別較佳為 10 以下，更佳為 5 以下。

再者， $R^{2a} \sim R^{2l}$ 、 k' 、 l' 、 m' 、 n' 、 o' 、 p' 、 q' 、 r 及 s 分別獨立，另外於分子中或分子間存在相同符號的情況下，該些亦可不同。

【0099】 作為其他含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體的其他態樣，可列舉下述式（ $d3$ ）所表示的聚合性單量體（ $d3$ ）、下述式（ $d4$ ）所表示的聚合性單量體（ $d4$ ）等單末端型含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體。



（式（ $d3$ ）、式（ $d4$ ）中， R^{3a} 表示氫原子或甲基， u 表示 2~5 的整數， v 表示 0~50 的數， w 表示 2~5 的整數， x 表示 3~80 的數， $R^{3b} \sim R^{3f}$ 分別表示烷基、烷氧基、苯基、經取代的苯基、苯氧基或經取代的苯氧基；

R^{4a} 表示氫原子或甲基， u' 表示 2~5 的整數， v' 表示 0~50 的數， w' 表示 2~5 的整數， $R^{4b} \sim R^{4d}$ 分別表示烷基、 $-(OSiR^{61}R^{62})_y-OSiR^{63}R^{64}R^{65}$ (此處， y 表示 0~20 的整數， $R^{61} \sim R^{65}$ 表示烷基)、或 $-R^{66}-(OC_2H_4)_{y'}-OR^{67}$ (此處， y' 表示 1~20 的整數， R^{66} 表示伸烷基， R^{67} 表示烷基))。

【0101】 式 (d3) 中， $R^{3b} \sim R^{3f}$ 分別與所述 $R^{31} \sim R^{39}$ 相同，較佳態樣亦相同。

u 為 2~5 的整數，就廉價的方面而言，較佳為 2 或 3。亦可將 u 為 2 者與 3 者併用。

v 與所述 b 相同，較佳範圍亦相同。

w 為 2~5 的整數，較佳為 2 或 3。

x 與所述 n 相同，較佳範圍亦相同。

再者， $R^{3a} \sim R^{3f}$ 、 u 、 v 、 w 及 x 分別獨立，另外於分子中或分子間存在相同符號的情況下，該些亦可不同。

【0102】 作為聚合性單量體 (d3) 的具體例，例如 v 為 0 者可列舉 JNC 公司製造的 FM-0711、FM-0721、FM-0725 (以上為商品名)、信越化學公司製造的 X-24-8201、X-22-174ASX、X-22-174DX、X-22-2426 (以上為商品名) 等。

【0103】 式 (d4) 中， $R^{4b} \sim R^{4d}$ 中的烷基與所述 $R^{31} \sim R^{39}$ 中的烷基相同，較佳態樣亦相同。

y 及 y' 分別為聚矽氧烷結構的平均聚合度。若 y 及 y' 為所述上限值以下，則存在聚合性單量體 (d4) 與不含聚矽氧烷嵌段的

聚合性單量體的相溶性、共聚合物（X）的溶劑溶解性變得良好的傾向。y 及 y'分別較佳為 10 以下，更佳為 5 以下。

作為 $R^{61} \sim R^{65}$ 、 R^{67} 中的烷基，可列舉與 $R^{4b} \sim R^{4d}$ 中的烷基相同者，較佳態樣亦相同。 R^{66} 中，伸烷基的碳數較佳為 1~18。

u'為 2~5 的整數，就廉價的方面而言，較佳為 2 或 3。亦可將 u'為 2 者與 3 者併用。

v'與所述 b 相同，較佳範圍亦相同。

w'為 2~5 的整數，較佳為 2 或 3。

再者， $R^{4a} \sim R^{4d}$ 、u'、v'、w'、y 及 y'分別獨立，另外於分子中或分子間存在相同符號的情況下，該些亦可不同。

【0104】 作為聚合性單量體（d4）的具體例，例如 v'為 0 者可列舉 JNC 公司製造的 TM-0701（商品名）、信越化學公司製造的 X-22-2404（商品名）等。

【0105】 該些其他含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體可單獨使用一種亦可組合使用多種。

【0106】 <結構單元（E）>

作為結構單元（E），並無特別限定，例如可列舉源自聚合性單量體（b）、其他含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體、巨單體（c）、聚合性單量體（a1）、聚合性單量體（a2）及聚合性單量體（a3）以外的其他單量體（d）的單元。

作為單量體（d），若為可與聚合性單量體（b）等共聚合者，則並無特別限定，可使用具有乙烯性不飽和鍵等的自由基聚合性

基的各種單量體。例如可使用與所述列舉的用以獲得巨單體（c）的單量體（c1）相同者（其中，將聚合性單量體（a1）、聚合性單量體（a2）及聚合性單量體（a3）除外）。

【0107】 就將共聚合物（X）溶解於溶劑中時容易製成為高固體成分但低黏度的方面而言，結構單元（E）較佳為源自具有一個乙烯性不飽和鍵的單官能單量體的結構單元，尤佳為乙烯性不飽和鍵為源自丙烯醯基者。即，結構單元（E）尤佳為源自具有一個丙烯醯基的單官能單量體的結構單元。

【0108】 （各結構單元的含量）

相對於所有結構單元的合計（100 質量%），共聚合物（X）中的結構單元（B）的含量較佳為 1 質量%～80 質量%，更佳為 5 質量%～70 質量%，進而佳為 10 質量%～60 質量%。若結構單元（B）的含量為所述範圍的下限值以上，則所形成的塗膜的表面平滑性、防污性更優異。若結構單元（B）的含量為所述範圍的上限值以下，則抗龜裂性更優異。

【0109】 相對於結構單元（B）與結構單元（D）的合計（100 質量%），結構單元（B）的含量較佳為 5 質量%以上，更佳為 15 質量%以上，進而佳為 35 質量%以上。若結構單元（B）的比例為所述下限值以上，則所形成的塗膜的表面平滑性更優異。

【0110】 相對於所有結構單元的合計（100 質量%），共聚合物（X）中的結構單元（C）的含量較佳為 2 質量%～40 質量%，更佳為 8 質量%～30 質量%，進而佳為 10 質量%～25 質量%。若結構單元

(C)的含量為所述範圍的下限值以上，則所形成的塗膜的長期防污性更優異。若結構單元(C)的含量為所述範圍的上限值以下，則所形成的塗膜的抗龜裂性更優異。

【0111】 相對於所有結構單元的合計(100 質量%)，共聚合物(X)中的結構單元(A)的含量較佳為 1 質量%~80 質量%，更佳為 5 質量%~70 質量%，進而佳為 10 質量%~60 質量%。若結構單元(A)的含量為所述範圍的下限值以上，則所形成的塗膜的自研磨性更優異。若結構單元(A)的含量為所述範圍的上限值以下，則所形成的塗膜具有適度的水解性，可長期維持自研磨性，防污效果更優異。

【0112】 於共聚合物(X)具有源自含疏水基的(甲基)丙烯酸酯的結構單元作為結構單元(E)的情況下，相對於所有結構單元的合計，該結構單元的含量較佳為 1 質量%~90 質量%，更佳為 10 質量%~80 質量%。若該結構單元的含量為所述範圍內，則所形成的塗膜的可撓性或抗龜裂性或耐剝離性進一步提高，防污效果更優異。若該結構單元的含量為所述範圍的上限值以下，則所形成的塗膜具有適度的水解性，可長期維持自研磨性，防污效果更優異。

【0113】 於共聚合物(X)具有源自含氧乙烯基的(甲基)丙烯酸酯的結構單元作為結構單元(E)的情況下，相對於所有結構單元的合計，該結構單元的含量較佳為 1 質量%~80 質量%，更佳為 5 質量%~60 質量%，進而佳為 20 質量%~50 質量%。若該結構單

元的含量為所述範圍的下限值以上，則所形成的塗膜的親水性進一步提高，自研磨性更優異。若該結構單元的含量為所述範圍的上限值以下，則所形成的塗膜具有適度的水解性，可長期維持自研磨性，防污效果更優異。

再者，相對於所有結構單元的合計，結構單元（A）、結構單元（B）、結構單元（C）、結構單元（D）與結構單元（E）的合計為 100 質量%。

共聚合物（X）中的各結構單元的含量（質量%）可藉由氣相層析法、高效液相層析法、核磁共振光譜法等公知的方法而測定。

【0114】 於共聚合物（X）具有結構單元（A）的情況下，共聚合物（X）較佳為將包含選自由聚合性單量體（a1）、聚合性單量體（a2）及聚合性單量體（a3）所組成的群組中的至少一種聚合性單量體（a）、與聚合性單量體（b）的單量體混合物聚合而獲得的共聚合物。若為此種共聚合物，則相較於將包含具有乙烯性不飽和鍵及羧基的聚合性單量體（m0）、與聚合性單量體（b）的單量體混合物聚合而獲得具有羧基的共聚合物（X0）並將該共聚合物（X0）的羧基轉換為結構（I）、三有機矽烷基氧基羰基及結構（III）的任一者而得的共聚合物而言，耐水性更優異。

所述單量體混合物較佳為包含聚合性單量體（a）1 質量%～80 質量%、聚合性單量體（b）1 質量%～80 質量%、及其他聚合性單量體 0 質量%～98 質量%。各單量體的含量為相對於單量體混合物總量的比例。聚合性單量體（a）、聚合性單量體（b）與其他

聚合性單量體的合計為 100 質量%。各單量體的更佳含量的範圍與源自各單量體的結構單元的較佳含量的範圍相同。

【0115】 共聚合物 (X) 的重量平均分子量 (M_w) 較佳為 1,000 ~ 100,000, 更佳為 2,000 ~ 80,000, 進而佳為 3,000 ~ 60,000。若重量平均分子量為所述範圍的上限值以下, 則將共聚合物 (X) 溶解於溶劑中而得的溶液的黏度變得更低, 容易獲得高固體成分低黏度者作為防污塗料組成物。另外, 所形成的塗膜的防污性優異。若重量平均分子量為所述範圍的下限值以上, 則所形成的塗膜的硬度、耐久性更優異。

【0116】 共聚合物 (X) 的數量平均分子量 (M_n) 較佳為 500 ~ 50,000, 更佳為 1,000 ~ 40,000。

共聚合物 (X) 的分子量分佈 (M_w/M_n) 較佳為 1.5 ~ 5.0, 更佳為 2.2 ~ 3.0。

共聚合物 (X) 的重量平均分子量及數量平均分子量可分別藉由凝膠過濾層析法 (GPC), 以聚苯乙烯為基準樹脂而測定。

【0117】 共聚合物 (X) 的酸價較佳為 1 mgKOH/g ~ 140 mgKOH/g, 更佳為 5 mgKOH/g ~ 130 mgKOH/g, 進而佳為 10 mgKOH/g ~ 120 mgKOH/g。若共聚合物 (X) 的酸價為所述範圍的上限值以下, 則塗膜的耐水性、抗龜裂性更優異。

共聚合物 (X) 的酸價可藉由利用氫氧化鉀溶液的中和滴定等公知的手法而測定。例如可列舉後述的實施例中所示的方法。

【0118】 (共聚合物 (X) 的製造方法)

作為共聚合物 (X) 的製造方法，例如可列舉以下的製造方法 (α)。

製造方法 (α)：將包含聚合性單量體 (b)、及與聚合性單量體 (b) 不同的聚合性單量體的單量體混合物 (α1) 聚合的方法。

作為與聚合性單量體 (b) 不同的聚合性單量體，例如可列舉巨單體 (c)、聚合性單量體 (a1)、聚合性單量體 (a2)、聚合性單量體 (a3)、其他含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體、單量體 (e) 等。

【0119】 製造方法 (α) 中，單量體混合物 (α1) 的組成、即構成單量體混合物 (α1) 的單量體的種類及各單量體相對於所有單量體的合計質量的含量 (質量%) 與共聚合物 (X) 的組成、即源自構成共聚合物 (X) 的各單量體的結構單元的種類及各結構單元相對於所有結構單元的合計質量的含量 (質量%) 相同。

【0120】 作為聚合性單量體的聚合方法，並無特別限定，可使用溶液聚合法、懸浮聚合法、塊狀聚合法、乳化聚合法等公知的聚合方法。就生產性、塗膜性能的方面而言，較佳為溶液聚合法。

聚合只要使用公知的聚合起始劑並利用公知的方法進行即可。例如，可列舉使所述單量體成分於自由基聚合起始劑的存在下、60℃～120℃的反應溫度下反應 4 小時～14 小時的方法。聚合時亦可視需要使用鏈轉移劑。

【0121】 作為自由基聚合起始劑，可使用公知者，例如可列舉 2,2-偶氮雙(異丁腈)、2,2-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2-偶氮雙(2-甲基

丁腈)等偶氮系化合物；過氧化苯甲醯、氫過氧化異丙苯、月桂基過氧化物、二-第三丁基過氧化物、過氧-2-乙基己酸第三丁酯等有機過氧化物等。聚合起始劑的含量並無特別限定，可適宜設定。

作為鏈轉移劑，可使用公知者，例如可列舉正十二烷基硫醇等硫醇類、硫代乙醇酸辛酯等硫代乙醇酸酯類、 α -甲基苯乙烯二聚體、萘品油烯等。鏈轉移劑的含量並無特別限定，可適宜設定。

作為溶液聚合中所使用的溶媒，例如可使用甲苯、二甲苯、甲基異丁基酮、乙酸正丁酯等一般的有機溶劑。

【0122】 其中，共聚合物(X)的製造方法並不限定於所述製造方法(α)。

例如，於共聚合物(X)具有結構單元(A)的情況下，亦可藉由以下的製造方法(β)而製造共聚合物(X)。

製造方法(β): 將包含具有乙烯性不飽和鍵及羧基的聚合性單量體(m0)、與聚合性單量體(b)的單量體混合物(β 1)聚合而獲得具有羧基的共聚合物(X0)並將該共聚合物(X0)的羧基轉換為結構(I)、三有機矽烷基氧基羰基及結構(III)的任一者的方法。

單量體混合物(β 1)可進而包含聚合性單量體(m0)及聚合性單量體(b)以外的其他聚合性單量體。作為其他聚合性單量體，例如可列舉巨單體(c)、其他含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體、單量體(e)等。

【0123】 聚合性單量體(m0)與所述聚合性單量體(a1)的說明

中所列舉者相同。

製造方法 (β) 中，除了聚合性單量體 (a) 為聚合性單量體 ($m0$) 以外，單量體混合物 ($\beta1$) 的組成與共聚合物 (X) 的組成相同。單量體混合物 ($\beta1$) 的聚合可以與製造方法 (α) 中的單量體混合物 ($\alpha1$) 的聚合相同的方式進行。

【0124】 作為將共聚合物 ($X0$) 的羧基轉換為結構 (I) 的方法，例如可列舉使共聚合物 ($X0$) 與所述化合物 (Y) 反應 (加成反應) 的方法。共聚合物 ($X0$) 與所述化合物 (Y) 的反應可以與所述聚合性單量體 ($m0$) 與所述化合物 (Y) 的反應相同的方式進行。

作為將共聚合物 ($X0$) 的羧基轉換為結構 (III) 的方法，例如可列舉使共聚合物 ($X0$) 與乙酸銅、乙酸鋅等有機酸金屬鹽反應的方法。有機酸金屬鹽的金屬對應於所述 M 。共聚合物 ($X0$) 與有機酸金屬鹽的反應例如可藉由如下等方式進行：升溫至回流溫度，並將蒸餾出的乙酸等有機酸、水及有機溶劑的混合液去除，並且一面補充等量的有機溶劑，一面繼續反應 10 小時～20 小時。

【0125】 (作用效果)

共聚合物 (X) 具有結構單元 (B)，且包含聚矽氧烷嵌段，因而海中生物或其他污物難以附著於包含共聚合物 (X) 的塗膜表面。因此，包含共聚合物 (X) 的塗膜即便於不含防污劑的情況下，亦發揮優異的防污效果。

另外，藉由共聚合物 (X) 包含結構單元 (B)，與代替結構

單元 (B) 的源自其他含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體的結構單元相比，包含共聚合物 (X) 的塗膜的表面平滑性優異。例如抑制於海水中等塗膜的表面粗糙度經時增大。藉由抑制表面粗糙度的增大，例如，當於船底設置有該塗膜的船舶等移動時，水的阻抗變小，低燃耗性良好。另外，該塗膜的抗龜裂性亦優異。作為發揮該效果的理由，認為原因在於塗膜的耐水性提高。

於共聚合物 (X) 進而具有結構單元 (C) 的情況下，長期防污性更優異。

於共聚合物 (X) 進而具有結構單元 (A) 的情況下，包含共聚合物 (X) 的塗膜於海水中等顯示出自研磨性，因而可獲得更優異的防污效果。

【0126】〔樹脂組成物〕

本發明的樹脂組成物包含所述共聚合物 (X)。樹脂組成物中所含的共聚合物 (X) 可為一種亦可為兩種以上。

【0127】 本發明的樹脂組成物中的共聚合物 (X) 的含量並無特別限定，相對於樹脂組成物的總量，較佳為 45 質量%以上，更佳為 50 質量%以上，進而佳為 55 質量%以上，尤佳為 60 質量%以上，最佳為 64 質量%以上。若共聚合物 (X) 的含量為所述下限值以上，則可容易獲得 VOC 含量少的防污塗料組成物。

共聚合物 (X) 的含量的上限並無特別限定，可為 100 質量%。於樹脂組成物包含溶劑的情況下，較佳為於 25℃ 下利用 B 型黏度計測定而得的樹脂組成物的黏度未滿 5,000 mPa·s (更佳為未滿

3,000 mPa·s) 的量，亦因共聚合物 (X) 的重量平均分子量、玻璃轉移溫度、交聯結構的有無等而不同，較佳為 85 質量%以下，更佳為 80 質量%以下。

【0128】 於共聚合物 (X) 具有結構單元 (A1) 的情況下，本發明的樹脂組成物較佳為進而包含選自由與酸反應的化合物、鹼性化合物、酸性化合物及脫水劑所組成的群組中的至少一種。藉此，樹脂組成物或包含其的防污塗料組成物的貯存穩定性提高。

於共聚合物 (X) 具有結構單元 (A1) 的情況下，包含共聚合物 (X) 的樹脂組成物或包含其的防污塗料組成物中，有時於貯存過程中結構 (I) 意外地發生分解。若結構 (I) 分解，則生成羧酸。藉此，共聚合物 (X) 的玻璃轉移溫度上升，或者羧酸與塗料中的其他成分形成交聯結構，共聚合物 (X) 的溶液或包含其的塗料的黏度上升。另外，生成自由的羧酸，藉此對於有機溶劑的溶解穩定性或耐水性降低。另外，所產生的羧酸作為酸而觸媒性地促進水解反應，藉此進行結構 (I) 的進一步分解。藉由使樹脂組成物中含有與酸反應的化合物，於共聚合物 (X) 中的結構 (I) 分解而生成羧酸時，因與酸反應的化合物而羧酸受到捕捉，貯存穩定性提高。

另外，於高 pH 值區域或低 pH 值區域中，因結構 (I) 的分解受到促進，貯存穩定性降低。於高 pH 值區域中，亦因化合物 (Y) 與羧酸的反應性降低，貯存穩定性降低。藉由添加鹼性化合物或酸性化合物來調整樹脂組成物的 pH 值，而可抑制結構 (I) 的分

解，且抑制貯存穩定性的降低。

另外，水分促進結構（I）的分解（水解）。藉由使樹脂組成物中含有脫水劑，可捕捉樹脂組成物中的水分，抑制貯存穩定性的降低。

【0129】 作為與酸反應的化合物，可列舉所述化合物（Y）、鹼性化合物、具有環氧基的化合物等。

作為鹼性化合物，可列舉二甲基胺、二乙基胺、三甲基胺、三乙基胺、苯胺、吡啶等。

作為含有環氧基的化合物，可列舉 2-乙基環氧乙烷、2,3-二甲基環氧乙烷、2,2-二甲基環氧乙烷、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、 α -乙基丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸 3,4-環氧基丁酯等。

就貯存穩定性的觀點而言，與酸反應的化合物較佳為化合物（Y）。關於化合物（Y），於所述所列舉者中，就貯存穩定性的提高效果更優異的方面而言，較佳為所述式（31）中的 X 為-O-的 1-烯基烷基醚，更佳為丁基乙烯醚或異丁基乙烯醚等乙烯醚類。

【0130】 作為用以調整 pH 值的鹼性化合物，可列舉與所述鹼性化合物相同者。

作為酸性化合物，可列舉松脂酸、新松脂酸（neoabietic acid）、長葉松酸（palustric acid）、海松酸（pimaric acid）、異海松酸、左旋海松酸（levopimaric acid）、右旋海松酸（dextropimaric acid）、山達海松酸（sandaracopimaric acid）、乙酸、丙酸、丁酸、月桂酸、硬脂酸、亞麻油酸、油酸、氯乙酸、氟乙

酸等。

【0131】 作為脫水劑，可列舉矽酸鹽系、異氰酸酯系、原酸酯系、無機系等。更具體而言，可列舉原甲酸甲酯、原甲酸乙酯、原乙酸甲酯、原硼酸酯、原矽酸四乙酯、無水石膏、燒石膏、合成沸石（分子篩）等。尤佳為分子篩。

【0132】 該些添加劑可單獨使用一種或者組合使用兩種以上。

作為兩種以上的添加劑的組合例，可列舉化合物（Y）與脫水劑的組合，化合物（Y）、酸性化合物及脫水劑的組合，化合物（Y）、鹼性化合物、酸性化合物及脫水劑的組合，鹼性化合物與脫水劑的組合等。

【0133】 於樹脂組成物中含有化合物（Y）的情況下，相對於共聚合物（X）所具有的結構（I），樹脂組成物中的化合物（Y）的含量較佳為 20 莫耳%以上，更佳為 30 莫耳%～1000 莫耳%，進而佳為 40 莫耳%～800 莫耳%。若化合物（Y）的含量為所述範圍內，則貯存穩定性的提高效果更優異。

【0134】 於樹脂組成物中含有鹼性化合物或/及酸性化合物的情況下，就貯存穩定性的觀點而言，樹脂組成物中的鹼性化合物或/及酸性化合物的含量較佳為水中所測定的 pH 值成為 2～12 的濃度的鹼性化合物量，更佳為所述 pH 值成為 6～9 的濃度的鹼性化合物量。

此處，所謂水中所測定的 pH 值，具體而言是指藉由於水中添加鹼性化合物而測定的值。所述 pH 值是 23℃ 下的值。

【0135】 於樹脂組成物中含有脫水劑的情況下，相對於樹脂組成物的總質量，樹脂組成物中的脫水劑的含量較佳為 0.1 質量%～40 質量%，更佳為 1 質量%～20 質量%。若脫水劑的含量為所述範圍的下限值以上，則貯存穩定性更優異。若脫水劑的含量為所述範圍的上限值以下，則溶解穩定性良好。

【0136】 本發明的樹脂組成物亦可進而包含矽油。若樹脂組成物包含矽油，則所形成的塗膜的防污性更優異。

作為矽油，例如可列舉二甲基矽油、甲基苯基矽油、甲基氫矽油等普通矽油、改質矽油等。改質矽油為於普通矽油的矽原子的一部分導入甲基及苯基以外的有機基（以下亦稱為「改質基」）而成的矽油。作為改質基，例如可列舉氯苯基、甲基苯乙炔基、長鏈烷基（例如碳數 2～18 的烷基）、聚醚基、甲醇基、胺基烷基、環氧基、(甲基)丙烯醯基等。該些矽油可單獨使用任一種或者組合使用兩種以上。

【0137】 作為矽油，可使用市售品。作為市售的矽油，例如可列舉「KF-96」、「KF-50」、「KF-54」、「KF-56」、「KF-6016」（以上為信越化學工業（股）製造）、「TSF451」（邁圖高新材料（Momentive Performance Materials）公司製造）、「Fluid 47」（Rhone Plan（法國）公司製造）、「SH200」、「SH510」、「SH550」、「SH710」、「DC200」、「ST-114PA」、「FZ209」（以上為東麗道康寧（Toray Dow Corning）公司製造）等。

【0138】 本發明的樹脂組成物較佳為包含有機溶劑。若樹脂組成

物包含有機溶劑，則使用其的防污塗料組成物的塗敷適應性、所形成的塗膜的耐水性、成膜性等更優異。

作為有機溶劑，只要為可溶解共聚合物（X）者，則並無特別限定，例如可列舉甲苯、二甲苯等烴系溶劑；所述化合物（Y）、丙二醇單甲醚-2-乙酸酯等醚系溶劑；甲基異丁基酮等酮系溶劑；乙酸正丁酯等酯系溶劑等。該些可單獨使用任一種或者組合使用兩種以上。

【0139】 就減少防污塗料組成物的 VOC 含量的觀點而言，相對於樹脂組成物的總量，本發明的樹脂組成物中的有機溶劑的含量較佳為 60 質量%以下，更佳為 50 質量%以下，進而佳為 45 質量%以下，尤佳為 40 質量%以下。

有機溶劑的含量較佳為樹脂組成物的於 25℃ 下利用 B 型黏度計測定而得的黏度成為後述較佳的上限值以下的量，亦因共聚合物（X）的重量平均分子量、玻璃轉移溫度、交聯結構的有無等不同，但較佳為 15 質量%以上，更佳為 20 質量%以上。

再者，所述化合物（Y）亦可作為有機溶劑發揮功能。因此，於樹脂組成物包含化合物（Y）的情況下，化合物（Y）的含量包含於有機溶劑的含量中。

【0140】 本發明的樹脂組成物亦可進而包含共聚合物（X）、與酸反應的化合物、鹼性化合物、酸性化合物、脫水劑、矽油及有機溶劑以外的其他成分。

作為其他成分，例如可列舉與後述的防污塗料組成物中的其

他成分相同者。

相對於共聚合物 (X)，其他成分的含量較佳為 200 質量%以下，亦可為 0 質量%。

【0141】 本發明的樹脂組成物的固體成分較佳為 40 質量%以上，更佳為 50 質量%以上，進而佳為 55 質量%以上，尤佳為 60 質量%以上。若樹脂組成物的固體成分為所述範圍的下限值以上，則防污塗料組成物的 VOC 含量充分變低。

樹脂組成物的固體成分的上限並無特別限定，可為 100 質量%。於樹脂組成物包含有機溶劑的情況下，就樹脂組成物的黏度的觀點而言，較佳為 85 質量%以下，更佳為 80 質量%以下。

樹脂組成物的固體成分可藉由後述的實施例中記載的測定方法測定。

【0142】 於本發明的樹脂組成物包含有機溶劑的情況下，該樹脂組成物的於 25℃ 下利用 B 型黏度計測定而得的黏度（以下，亦稱為「B 型黏度」）較佳為未滿 5000 mPa·s，更佳為未滿 3000 mPa·s，進而佳為未滿 2,000 mPa·s，尤佳為未滿 1,000 mPa·s。

所述樹脂組成物的於 25℃ 下藉由加德納 (Gardner) 氣泡黏度計測定而得的黏度（以下，亦稱為「加德納黏度」）較佳為 W 以下，更佳為 V 以下。

若樹脂組成物的黏度（B 型黏度或加德納黏度）為所述上限值以下，則即便於樹脂組成物中不加入用於稀釋的溶劑，亦可調配或塗裝防污劑等，可獲得 VOC 含量少的防污塗料組成物。

樹脂組成物較佳為固體成分至少為 50 質量%時的黏度為所述較佳的上限值以下。

所述樹脂組成物的黏度的下限並無特別限定。就抑制塗裝時的塗料流掛的方面而言，較佳為 25℃ 下的 B 型黏度為 100 mPa·s 以上。

因此，所述樹脂組成物的 25℃ 下的 B 型黏度較佳為 100 mPa·s 以上且未滿 5,000 mPa·s，更佳為 100 mPa·s 以上且未滿 3,000 mPa·s，進而佳為 100 mPa·s 以上且未滿 2,000 mPa·s，尤佳為 100 mPa·s 以上且未滿 1,000 mPa·s。

【0143】 樹脂組成物的黏度可根據樹脂組成物的固體分量（共聚合物（X）及其他成分的含量）、共聚合物（X）的重量平均分子量、玻璃轉移溫度、交聯結構的有無等而調整。例如，存在固體分量、尤其是共聚合物（X）的含量越少，越成為低黏度的傾向。另外，存在共聚合物（X）的重量平均分子量越小，或玻璃轉移溫度越低，越成為低黏度的傾向。

【0144】 <結構（I）的分解率>

於共聚合物（X）具有結構單元（A1）的情況下，本發明的樹脂組成物的於 40℃ 下貯存 30 日後的共聚合物（X）中的結構（I）的分解率較佳為 20% 以下，更佳為 7% 以下，進而佳為 4% 以下，尤佳為 3% 以下，最佳為 2% 以下。若將樹脂組成物於 40℃ 下貯存 30 日後的結構（I）的分解率為所述上限值以下，則樹脂組成物或包含其的防污塗料組成物的貯存穩定性優異。另外，於樹脂組成

物包含有機溶劑的情況下，共聚合物（X）對於有機溶劑的溶解穩定性亦優異。所述分解率越低越佳，下限可為 0%。

於 40℃ 下貯存 30 日後的結構（I）的分解率例如可藉由使樹脂組成物中含有與酸反應的化合物、鹼性化合物、酸性化合物、脫水劑等而降低為 20% 以下。

【0145】 於結構（I）的分解率的測定中，所謂樹脂組成物的貯存，表示將樹脂組成物放入至玻璃瓶中並密封，於乾燥倉庫內放置於遮蔽的環境下。

結構（I）的分解率定義為如下值：將自樹脂組成物（40℃ 下貯存 30 日後）的測定固體酸價（a）中減去共聚合物（X）中所含的結構（I）未完全分解時的理論固體酸價（b）而得的值，除以共聚合物（X）中所含的結構（I）完全分解時的理論固體酸價（c）而得的值。

$$(\text{分解率}) = \{ (\text{測定固體酸價 (a)}) - (\text{理論固體酸價 (b)}) \} / (\text{理論固體酸價 (c)}) \times 100$$

關於測定固體酸價，於後述的實施例的固體酸價的項目中進行說明。

理論固體酸價可藉由以下式而計算。

$$(\text{理論固體酸價}) = \Sigma (561 \times 100 \times M_{w_i} \times w_i)$$

所述理論固體酸價的計算式中， w_i 表示構成共聚物（X）的單量體中具有酸官能基的單量體 i 的質量分率， Mw_i 表示具有酸官能基的單量體的分子量。酸官能基為羧酸等的官能基。

作為進行分解時的酸價，以具有酸官能基的單量體的形式進行處理並加以計算。

作為未進行分解時的酸價，以不具有酸官能基的單量體的形式進行處理並加以計算。

【0146】（樹脂組成物的製造方法）

本發明的樹脂組成物可使用公知的方法而製造。例如，利用所述製造方法（ α ）或製造方法（ β ）製造共聚物（X），視需要於所獲得的共聚物（X）中調配與酸反應的化合物、鹼性化合物、酸性化合物、脫水劑、矽油、有機溶劑、其他成分等，藉此可製備樹脂組成物。

於樹脂組成物包含化合物（Y）的情況下，調配化合物（Y）的時機可為製造共聚物（X）時，亦可為製造共聚物（X）後，並無特別限定。例如於所述製造方法（ α ）中，可於單量體混合物的聚合時使化合物（Y）共存，亦可於聚合結束後添加化合物（Y）。於所述製造方法（ β ）中，當於單量體混合物的聚合結束後使化合物（Y）與所生成的共聚物（X0）反應而獲得共聚物（X）時，亦可相對於共聚物（X0）的羧基而添加多於等量的化合物（Y）以使未反應的化合物（Y）殘存。若於聚合反應時使化合物（Y）

共存，則化合物（Y）的一部分進行自由基聚合，因而較佳為於聚合結束後添加化合物（Y）的方法。

作為聚合性單量體（b）等的原料，亦可使用矽油所包含者。該情況下，聚合產物包含共聚合物（X）及矽油。

【0147】 本發明的樹脂組成物可直接或視需要與防污劑等混合而製成防污塗料組成物。

本發明的樹脂組成物除了防污塗料組成物以外，亦可用於防霧塗料組成物等中。

【0148】 （作用效果）

本發明的樹脂組成物包含共聚合物（X），因而包含本發明的樹脂組成物的塗膜即便於不含防污劑的情況下亦發揮優異的防污效果。

因此，本態樣的樹脂組成物適宜用作防污塗料組成物。

【0149】 〔防污塗料組成物〕

本發明的防污塗料組成物含有所述的本發明的樹脂組成物。因此，含有共聚合物（X）。

就防污塗料組成物的貯存穩定性的觀點而言，本態樣的防污塗料組成物較佳為進而包含選自由與酸反應的化合物、鹼性化合物、酸性化合物及脫水劑所組成的群組中的至少一種。與酸反應的化合物、鹼性化合物、酸性化合物及脫水劑分別可列舉與所述相同者。較佳含量亦相同。

就塗膜的防污性的觀點而言，本態樣的防污塗料組成物亦可

進而包含矽油。矽油可列舉與所述相同者。

本態樣的防污塗料組成物亦可包含有機溶劑。有機溶劑可列舉與所述相同者。

本態樣的防污塗料組成物亦可進而包含防污劑。

本態樣的防污塗料組成物亦可進而包含共聚合物 (X)、與酸反應的化合物、鹼性化合物、酸性化合物、脫水劑、矽油、有機溶劑及防污劑以外的其他成分。

於防污塗料組成物包含與酸反應的化合物、鹼性化合物、酸性化合物、脫水劑、矽油、有機溶劑、其他成分等的情況下，該些成分可分別為源自所述樹脂組成物者，亦可為並非源自所述樹脂組成物者（於製造防污塗料組成物時所調配者），還可為該些的混合物。

【0150】 <防污劑>

作為防污劑，可列舉無機防污劑、有機防污劑等，可根據要求性能適宜選擇使用一種或兩種以上。

作為防污劑，例如可列舉氧化亞銅、硫氰酸銅（cuprum thiocyanate）、銅粉末等銅系防污劑、其他金屬（鉛、鋅、鎳等）的化合物、二苯基胺等胺衍生物、腈化合物、苯并噻唑系化合物、順丁烯二醯亞胺系化合物、吡啶系化合物等。該些可單獨使用一種或者組合使用兩種以上。

【0151】 作為防污劑，更具體而言，可列舉 4-溴-2-(4-氯苯基)-5-(三氟甲基)-1H-吡咯-3-甲腈、錳乙烯雙二硫代胺基甲酸酯、

鋅二甲基二硫代胺基甲酸酯、2-甲基硫代-4-第三丁基胺基-6-環丙基胺基-均三嗪、2,4,5,6-四氯異酞腈、N,N-二甲基二氯苯基脲、鋅乙烯雙二硫代胺基甲酸酯、硫氰酸銅 (cuprum rhodanide)、4,5-二氯-2-正辛基-3(2H)異噻唑酮、N-(氟二氯甲基硫代)鄰苯二甲醯亞胺、N,N'-二甲基-N'-苯基-(N-氟二氯甲基硫代)硫醯胺、2-吡啶硫醇-1-氧化鋅鹽、二硫化四甲基秋蘭姆、Cu-10%Ni 固溶合金、2,4,6-三氯苯基順丁烯二醯亞胺 2,3,5,6-四氯-4-(甲基磺醯基)吡啶、3-碘-2-丙炔基丁基胺基甲酸酯、二碘甲基對甲苯基砒、雙二甲基二硫代胺基甲醯基鋅乙烯雙二硫代胺基甲酸酯、苯基(雙吡啶基)二氯化鉍、2-(4-噻唑基)-苯并咪唑、美托咪啶 (medetomidine)、吡啶-三苯基硼烷等。

【0152】 於防污塗料組成物含有防污劑的情況下，防污塗料組成物中的防污劑的含量並無特別限制，相對於共聚合物 (X) 100 質量份，較佳為 2 質量份～200 質量份，更佳為 10 質量份～150 質量份。若防污劑的含量為所述範圍的下限值以上，則所形成的塗膜的防污效果更優異。若防污劑的含量為所述範圍的上限值以下，則塗膜物性優異。

【0153】 <其他成分>

作為其他成分，例如可列舉共聚合物 (X) 以外的其他樹脂。其他樹脂為不具有結構單元 (B) 的樹脂。作為其他樹脂，例如可列舉熱塑性樹脂等。

本發明的防污塗料組成物較佳為包含共聚合物 (X) 以外的

熱塑性樹脂。若防污塗料組成物包含共聚合物（X）以外的熱塑性樹脂，則抗龜裂性或耐水性等塗膜物性更優異。

【0154】 作為共聚合物（X）以外的熱塑性樹脂，例如可列舉氯化石蠟；氯化橡膠、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯等氯化聚烯烴；聚乙烯醚；聚丙烯癸二酸酯；部分氫化三聯苯；聚乙酸乙烯酯；(甲基)丙烯酸甲酯系共聚合物、(甲基)丙烯酸乙酯系共聚合物、(甲基)丙烯酸丙酯系共聚合物、(甲基)丙烯酸丁酯系共聚合物、(甲基)丙烯酸環己酯系共聚合物等聚(甲基)丙烯酸烷酯；聚醚多元醇；醇酸樹脂；聚酯樹脂；氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚合物、氯乙烯-丙酸乙烯酯共聚合物、氯乙烯-異丁基乙烯醚共聚合物、氯乙烯-異丙基乙烯醚共聚合物、氯乙烯-乙基乙烯醚共聚合物等氯乙烯系樹脂；蠟；蠟以外的常溫下的固體油脂、蓖麻油等常溫下的液體油脂及該些的純化物；凡士林；流動石蠟；松香、氫化松香、環烷酸、脂肪酸及該些的二價金屬鹽等。作為蠟，例如可列舉蜂蠟等源自動物的蠟；源自植物的蠟；醯胺系蠟等半合成蠟；氧化聚乙烯系蠟等合成蠟等。該些熱塑性樹脂可僅單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0155】 防污塗料組成物中的共聚合物（X）以外的熱塑性樹脂的含量並無特別限制，相對於共聚合物（X）100 質量份，較佳為 0.1 質量份～50 質量份，更佳為 0.1 質量份～10 質量份。若共聚合物（X）以外的熱塑性樹脂的含量為所述範圍的下限值以上，則抗龜裂性或耐水性等塗膜物性更優異，若為所述範圍的上限值以

下，則水解性更優異。

【0156】 出於對塗膜表面賦予潤滑性並防止生物的附著的目的，本發明的防污塗料組成物亦可包含二甲基聚矽氧烷、矽油等矽化合物、氟化烴等含氟化合物等。

【0157】 本發明的防污塗料組成物亦可包含各種顏料、消泡劑、調平劑、顏料分散劑（例如沈降防止劑）、流掛防止劑、消光劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、耐熱性提高劑、助滑劑、防腐劑、塑化劑、黏性控制劑等。

作為顏料，可列舉氧化鋅、滑石、二氧化矽、硫酸鋇、鉀長石、氫氧化鋁、碳酸鎂、雲母、碳黑、紅氧化鐵、氧化鈦、酞菁藍、高嶺土、石膏等。

作為熱塑性樹脂以外的沈降防止劑或流掛防止劑，可列舉膨潤土系、微粉二氧化矽系、硬脂酸鹽、卵磷脂鹽、烷基磺酸鹽等。

【0158】 作為熱塑性樹脂以外的塑化劑，例如可列舉鄰苯二甲酸二辛脂、鄰苯二甲酸二甲酯、鄰苯二甲酸二環己酯、鄰苯二甲酸二異癸酯等鄰苯二甲酸酯系塑化劑；己二酸異丁酯、癸二酸二丁酯等脂肪族二元酸酯塑化劑；二乙二醇二苯甲酸酯、季戊四醇烷酯等二醇酯系塑化劑；磷酸三甲苯酯（tricresyl phosphate，TCP）、磷酸三芳酯、磷酸三氯乙酯等磷酸酯系塑化劑；環氧大豆油、環氧硬脂酸辛酯等環氧系塑化劑；二辛基錫月桂酸酯、二丁基錫月桂酸酯等有機錫系塑化劑；偏苯三甲酸三辛酯、三乙炔等。藉由使防污塗料組成物中含有塑化劑，可提高塗膜的抗龜裂性或耐剝

離性。

【0159】 <防污塗料組成物的各特性>

本發明的防污塗料組成物的 VOC 的含量較佳為 500 g/L 以下，更佳為 420 g/L 以下，進而佳為 400 g/L 以下。

所謂「VOC」是指於常溫常壓下容易揮發的有機化合物（揮發性有機化合物）。

VOC 含量可使用防污塗料組成物的比重及固體成分的值並根據下述式而算出。

$$\text{VOC 含量 (g/L)} = \text{組成物的比重} \times 1000 \times (100 - \text{固體成分}) / 100$$

防污塗料組成物的比重可藉由於 25℃ 下在容量為 100 mL 的比重杯中裝滿防污塗料組成物，並測定質量而算出。防污塗料組成物的固體成分（加熱殘留成分）可藉由後述的實施例中記載的方法而測定。

VOC 含量可根據有機溶劑的含量而調整。

【0160】 本發明的防污塗料組成物的固體成分較佳為 55 質量%～100 質量%，更佳為 60 質量%～90 質量%，進而佳為 65 質量%～80 質量%。

若防污塗料組成物的固體成分為所述範圍的下限值以上，則 VOC 含量充分變低。若固體成分為所述範圍的上限值以下，則容易使防污塗料組成物的黏度降低。

【0161】 本發明的防污塗料組成物的於 25℃ 下利用 B 型黏度計測定而得的黏度較佳為未滿 10,000 mPa·s，更佳為未滿 7,000 mPa·s，進而佳為未滿 1,000 mPa·s。若防污塗料組成物的黏度為所述上限值以下，則容易塗裝。

防污塗料組成物的黏度的下限並無特別限定，就塗膜物性的方面而言，較佳為 100 mPa·s 以上。

防污塗料組成物的黏度可根據樹脂組成物的黏度、對樹脂組成物的溶劑的添加量等而調整。

【0162】 本發明的防污塗料組成物可藉由製備本發明的樹脂組成物，視需要添加防污劑或其他成分、溶劑並加以混合而製備。

【0163】 本發明的防污塗料組成物可用於在船舶或各種漁網、港灣設施、石油圍欄、橋樑、海底基地等水中結構物等的基材表面形成塗膜（防污塗膜）。

使用本發明的防污塗料組成物的塗膜可直接或介隔基底塗膜而形成於基材表面。

作為基底塗膜，可使用伐鏽底漆、氯化橡膠系或環氧系等的底漆、中間漆（intermediate coat）等而形成。

塗膜的形成可藉由公知的方法進行。例如可藉由利用毛刷塗佈、噴塗、輥塗、浸漬塗佈等方法將防污塗料組成物塗佈於基材表面或基材上的基底塗膜上，並進行乾燥，而形成塗膜。

防污塗料組成物的塗佈量通常可設定為乾燥塗膜成為 10 μm～400 μm 的厚度的量。

塗膜的乾燥通常可於室溫下進行，亦可視需要進行加熱乾燥。

[實施例]

【0164】 以下，藉由實施例及比較例對本發明進行進一步詳細的說明，但本發明並不受該些例子的任何限定。再者，實施例中的份表示質量份。

將實施例中使用的評價方法示於以下。

【0165】 <評價方法>

(共聚合物的重量平均分子量 (M_w)、數量平均分子量 (M_n)、分子量分佈 (M_w/M_n))

使用凝膠透過層析法 (GPC) (東曹 (股) 製造的 HLC-8220)，且溶離液使用四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 而進行測定。管柱使用 TSKgel α -M (東曹 (股) 製造，7.8 mm×30 cm)、TSK guard column α (東曹 (股) 製造，6.0 mm×4 cm)。校準曲線是使用 F288/F1/F28/F80/F40/F20/F2/A1000 (東曹 (股) 製造，標準聚苯乙烯) 及苯乙烯單量體而製作。

【0166】 (黏度)

於經乾燥的黏度管 (加德納氣泡黏度管) 中放入試樣至黏度管的指示線為止並利用軟木塞塞住。將拾取了試樣 (樹脂組成物) 的黏度管於調節為規定溫度 ($25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$) 的恆溫水槽中至少垂直浸漬 2 小時，使試樣為恆溫，使成為基準管的黏度管與放入有試樣的黏度管同時旋轉 180° ，將試樣的氣泡上升速度與基準管加以比較，藉此確定黏度 (加德納黏度)。

【0167】（固體成分（加熱殘留成分））

於鋁製的器皿中量取測定試樣（樹脂組成物）0.50 g，利用滴液吸移管加入甲苯 3 mL 並於器皿底部均勻地展開，進行預乾燥。預乾燥是將測定試樣於器皿整體延伸且用以使溶劑容易於正式乾燥中揮發的處理。預乾燥中，於 70℃～80℃ 的水浴上使測定試樣及甲苯加熱溶解，並蒸發乾固。於預乾燥後，利用 105℃ 的熱風乾燥機進行 2 小時的正式乾燥。根據測定試樣的預乾燥前的質量（乾燥前質量）與正式乾燥後的質量（乾燥後質量），並藉由以下式求出固體成分（加熱殘留成分）。

$$\text{固體成分（質量\%）} = \text{乾燥後質量} / \text{乾燥前質量} \times 100$$

【0168】（固體酸價）

於燒杯中精確秤量試樣（樹脂組成物）約 2.0 g（A（g）），並加入甲苯/乙醇溶液 50 mL。其後，加入數滴酚酞，利用 0.5 當量的 KOH 溶液進行滴定（滴加量=B（mL），KOH 溶液的力價=f）。並且，與所述同樣地進行空白測定（滴加量=C（mL）），並按照以下的式子算出固體酸價。

$$\text{固體酸價（mgKOH/g）} = \{ (B - C) \times 0.2 \times 56.11 \times f \} / A / \text{固體成分}$$

【0169】（消耗度）

利用塗敷器以乾燥膜厚成為 $120\text{ }\mu\text{m}$ 的方式將試樣(防污塗料組成物)塗佈於 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ (厚度)的硬質氯乙烯板上，進行乾燥而形成塗膜，從而獲得試驗板。將該試驗板安裝於設置於人工海水中的旋轉筒上，以周速 7.7 m/s (15 海里 (knot)) 旋轉，測定 6 個月後的塗膜的膜厚，根據所測定出的膜厚而算出每一個月的消耗膜厚 ($\mu\text{m/M}$) $\{=(120\text{-所測定出的膜厚}(\mu\text{m}))/6\}$ 。消耗度較佳為 $1\text{ }\mu\text{m/M}\sim 150\text{ }\mu\text{m/M}$ 的範圍內。

【0170】 (表面平滑性)

於所述消耗度的評價中，關於自試驗開始 100 日後的塗膜，作為表面平滑性的指標，利用高精度形狀測定系統 KS-1100、LT-9000 (基恩士 (KEYENCE) 股份有限公司製造) 而測定線粗糙度，並算出算術平均粗糙度 (R_a)。根據該結果，藉由以下基準來評價表面平滑性。

○：未滿 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

×： $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上。

【0171】 (塗膜硬度)

使用 $500\text{ }\mu\text{m}$ 的塗敷器以乾燥膜厚成為 $80\text{ }\mu\text{m}\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ 的方式將樹脂組成物塗佈於玻璃基板上，於 25°C 下乾燥一週而獲得形成有樹脂組成物的塗膜的試驗板。關於該試驗板的塗膜，於 25°C 下，藉由超微小硬度計 (費歇爾儀器 (Fischer Instruments) 股份有限公司製造，商品名：HM2000) 而測定塗膜硬度 (馬氏硬度)。

將測定條件設為 $dQ_{RST}(F)/dt=\text{一定}$ 、 $F(\text{試驗力})=10\text{ mN}/10$

sec，C（最大負載潛變時間）=5 秒、最大壓痕負載=10 mN、最大壓痕深度=6 μm 。對試驗板的塗膜的各自不同的 3 個部位測定塗膜硬度（馬氏硬度），將該些的平均值設為塗膜的硬度。

再者，馬氏硬度較佳為 $3.0 \text{ N/mm}^2 \sim 40.0 \text{ N/mm}^2$ 的範圍，更佳為 $3.5 \text{ N/mm}^2 \sim 30.0 \text{ N/mm}^2$ 的範圍。

【0172】（防污性）

以乾燥膜厚成為 200 μm 的方式將試樣（樹脂組成物或防污塗料組成物）塗佈於事先塗佈有防鏽塗料的噴砂板上，製作試驗板。對於該塗膜，於愛知縣內的海灣中靜置浸漬 12 個月，調查附著生物的附著面積（生物附著的面積相對於塗膜的總面積的比例）。藉由以下基準來評價防污性。

○（良）：附著面積未滿 15%。

○△（可）：附著面積為 15%～30%。

【0173】＜製造例 1：聚合性單量體（b-2）的製造＞

藉由以下順序而製造所述式（b1）中的 R^{30} 為甲基、a 為 2、b 為 0、c 為 3、d 平均為 12、e 平均為 1、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{39}$ 分別為甲基的聚合性單量體（b-2）。

於具備冷卻管與溫度計的 1 L 的四口燒瓶中裝入 1,1,1,3,3,5,5,7,7,7-十甲基四矽氧烷 188 g、1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基環四矽氧烷 449 g、3-甲基丙烯醯基氧基丙基甲基二甲氧基矽烷的寡聚物（黏度 $80 \text{ mm}^2/\text{s}$ ）113 g 後，加入三氟甲磺酸 1.20 g，於 90°C 下反應 7 小時。反應後，將液溫降至 40°C ，依序加入水 0.60 g、

碳酸氫鈉 12 g、硫酸鈉 12 g 並攪拌 30 分鐘，藉由過濾而將固體成分去除。進而，其後添加 0.27 g 的 BHT，一面將含 4% 氧的氮起泡，一面以 100°C/15 torr 花 5 小時將低沸成分去除。所獲得物體的產量為 625 g，黏度為 16 mm²/s，折射率為 1.4098。藉由 ¹H-NMR 分析（裝置：ECX500II（日本電子光學實驗室（Japan Electron Optics Laboratory，JEOL）製造）、測定溶媒：CDCL₃），確認所獲得的化合物為所述聚合性單量體（b-2）（甲基丙烯酸改質矽酮巨單體）。

關於聚合性單量體（b-1）、聚合性單量體（b-3），亦藉由相同的方法進行製造。

聚合性單量體（b-1）為所述式（b1）中的 R³⁰ 為甲基、a 為 2、b 為 0、c 為 3、d 平均為 7、e 平均為 1、R³¹~R³⁹ 分別為甲基的聚合性單量體。

聚合性單量體（b-3）為所述式（b1）中的 R³⁰ 為甲基、a 為 2、b 為 0、c 為 3、d 平均為 17、e 平均為 1、R³¹~R³⁹ 分別為甲基的聚合性單量體。

【0174】 <製造例 2：聚合性單量體（b-4）的製造>

藉由以下順序而製造所述式（b1）中的 R³⁰ 為甲基、a 為 2、b 為 1、c 為 3、d 平均為 12、e 平均為 1、R³¹~R³⁹ 分別為甲基的聚合性單量體（b-4）。

代替 3-甲基丙烯酸醯基氧基丙基甲基二甲氧基矽烷而使用 3-(甲基丙烯酸醯基氧基乙氧基)丙基甲基二甲氧基矽烷的寡聚物（黏度 130 mm²/s）131 g，將所使用的其他原料的量變更為

1,1,1,3,3,5,5,7,7,7-十甲基四矽氧烷 178 g 以及 1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基環四矽氧烷 423 g，除此以外，重覆進行製造例 1。所獲得物體的產量為 605 g，黏度為 23 mm²/s，折射率為 1.4150。藉由 ¹H-NMR 分析（裝置：ECX500II（JEOL 製造）、測定溶媒：CDCl₃），確認所獲得的化合物為所述聚合性單量體（b-4）（甲基丙烯酸改質矽酮巨單體）。

【0175】 < 製造例 4：含金屬原子的聚合性單量體混合物（MM-Zn1）的製造 >

於具備攪拌機、溫度調整機、滴液漏斗的反應容器中裝入正丁醇（n-BuOH）85.4 份及氧化鋅 40.7 份，一面攪拌一面升溫至 75℃。繼而，花 3 小時自滴液漏斗等速滴加包含甲基丙烯酸 43.1 份、丙烯酸 36.1 份、水 5 份的混合物。進而於攪拌 2 小時後，添加 36 份的 n-BuOH 而獲得固體成分為 44.8 質量%的透明的含金屬原子的聚合性單量體混合物（MM-Zn1）。

【0176】 < 製造例 5：含金屬原子的聚合性單量體混合物（MM-Zn2）的製造 >

於具備冷卻器、溫度計、滴液漏斗及攪拌機的四口燒瓶中裝入 72.4 份的 PGM 及氧化鋅 40.7 份，一面攪拌一面升溫至 75℃。繼而，花 3 小時自滴液漏斗等速滴加包含甲基丙烯酸 30.1 份、丙烯酸 25.2 份、新癸酸 51.6 份的混合物。進而於攪拌 2 小時後，添加 11 份的 PGM 而獲得固體成分為 59.6 質量%的透明的含金屬原子的聚合性單量體混合物（MM-Zn2）。

【0177】 <製造例 6：IBEMA 的製造>

於室溫下將異丁基乙烯醚 90.1 份 (0.9 mol)、對苯二酚 0.14 份、啡噻嗪 0.28 份攪拌至均勻並加以混合。一面吹入空氣 (10 ml/min)，一面以將反應液的溫度保持為 60℃ 以下的方式滴加甲基丙烯酸 51.7 份 (0.6 mol)。於滴加後，將反應液的溫度升至 80℃ 為止，並反應 6 小時。於反應液中加入第三丁基甲醚 158.7 份 (1.8 mol) 並混合，利用 20 質量%碳酸鉀水溶液 200 份將有機相清洗一次。於有機相中加入 4-苯甲醯基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基 0.03 份，藉由蒸發器蒸餾出低沸點成分。對所獲得的殘渣進行減壓蒸餾，而獲得沸點為 60℃ /3 torr 的甲基丙烯酸 1-異丁氧基乙酯 (IBEMA) 97.5 份 (0.52 mol)。

【0178】 <製造例：BEMA 的製造方法>

於室溫下將丁基乙烯醚 150.2 份 (1.5 mol)、對苯二酚 0.24 份、啡噻嗪 0.47 份攪拌至均勻並加以混合。一面吹入空氣 (10 mL/min)，一面以將反應液的溫度保持為 60℃ 以下的方式滴加甲基丙烯酸 86.1 份 (1.0 mol)。於滴加後，將反應液的溫度升至 80℃ 為止，並反應 5 小時。於反應液中加入第三丁基甲醚 264.5 份 (3.0 mol) 並混合，利用 20 質量%碳酸鉀水溶液 350 份將有機相清洗一次。於有機相中加入 4-苯甲醯基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基 0.06 份，藉由蒸發器蒸餾出低沸點成分。對所獲得的殘渣進行減壓蒸餾，而獲得沸點為 70℃ /5 torr (667 Pa) 的甲基丙烯酸 1-丁氧基乙酯 (BEMA) 166.9 份 (0.91 mol)。

【0179】 <製造例 7>**(分散劑 1 的製造)**

於具備攪拌機、冷卻管、溫度計的聚合裝置中放入脫離子水 900 份、甲基丙烯酸 2-磺乙基鈉 60 份、甲基丙烯酸鉀 10 份及甲基丙烯酸甲酯 (Methyl methacrylate, MMA) 12 份並進行攪拌，一面對聚合裝置內進行氮氣置換，一面升溫至 50℃。於其中添加作為聚合起始劑的 2,2'-偶氮雙(2-甲基丙基脒)二鹽酸鹽 0.08 份，進而升溫至 60℃。於升溫後，使用滴液泵以 0.24 份/分鐘的速度連續滴加 75 分鐘 MMA。於 60℃ 下將反應溶液保持 6 小時後，冷卻至室溫，而獲得作為透明水溶液的固體成分為 10 質量%的分散劑 1。

【0180】 (鏈轉移劑 1 的製造)

於氮氣環境下，於具備攪拌裝置的合成裝置中放入乙酸鈷 (II) 四水合物 1.00 g 及二苯基乙二肟 1.93 g、事先經氮鼓泡而脫氧的二乙醚 80 ml，於室溫下攪拌 30 分鐘。繼而，加入三氟化硼二乙醚錯合物 10 ml，進而攪拌 6 小時。對混合物進行過濾，利用二乙醚對固體進行清洗，進行 15 小時真空乾燥，而獲得 2.12 g 的作為赤褐色固體的鏈轉移劑 1。

【0181】 (巨單體 1~巨單體 3 的製造)

於具備攪拌機、冷卻管、溫度計的聚合裝置中放入脫離子水 145 份、硫酸鈉 0.1 份及分散劑 1 (固體成分 10 質量%) 0.25 份並進行攪拌，而製成均勻的水溶液。其次，加入 100 份的 MMA、0.008

份的鏈轉移劑 1 及 0.80 份的 1,1,3,3-四甲基丁基過氧 2-乙基己酸酯（派克塔（ Perocta ） O （註冊商標），日油股份有限公司製造），並製成水性懸浮液。

其次，對聚合裝置內進行氮氣置換並升溫至 80℃ 而反應 1 小時，進而為了提高聚合率，升溫至 90℃ 並保持 1 小時。其後，將反應液冷卻至 40℃，而獲得包含聚合物的水性懸浮液。利用網眼為 45 μm 的尼龍製過濾布對該水性懸浮液進行過濾，利用脫離子水對過濾物進行清洗，並加以脫水，於 40℃ 下進行 16 小時乾燥，藉此獲得如下述表 1 所示般的巨單體 1。巨單體 1 的數量平均分子量為 1600。

進而，將 MMA、鏈轉移劑 1、派克塔（ Perocta ） O （註冊商標）的添加量變更為下述表 1 所示的量，並且進而添加下述表 1 中所示的 MTMA，除該方面以外，藉由與所述相同的方法獲得巨單體 2 及巨單體 3。巨單體 2 的數量平均分子量為 2000，巨單體 3 的數量平均分子量為 4000。

【0182】 [表 1]

		巨單體 1	巨單體 2	巨單體 3
單體	MMA	100 份	75 份	75 份
	MTMA	-	25 份	25 份
鏈轉移劑	鏈轉移劑 1	0.008 份	0.01 份	0.005 份
起始劑	派克塔（ Perocta ） O	0.8 份	1.5 份	0.8 份
數量平均分子量（Mn）		1600	2000	4000

【0183】 <實施例 1>

於具備攪拌機、溫度調整機、滴液漏斗的反應容器中裝入二甲苯 59 份、丙二醇單甲醚 (PGM) 15 份、4 份的 EA，一面攪拌一面升溫至 100℃。繼而，花 6 小時自滴液漏斗等速滴加包含甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 27 份、丙烯酸乙酯 (EA) 19.3 份、含金屬原子的聚合性單量體混合物 (MM-Zn1) 21.7 份、聚合性單量體 (b-1) 40 份、二甲苯 10 份、2,2-偶氮雙(異丁腈) (AIBN) 0.3 份、2,2-偶氮雙(2-甲基丁腈) (AMBN) 9.0 份、鏈轉移劑 (日油股份有限公司製造，諾莫 (Nofmer) (註冊商標) MSD， α -甲基苯乙烯二聚體) 1.0 份的混合物。於滴加結束後，以 30 分鐘的間隔滴加四次過氧化辛酸第三丁酯 0.5 份與二甲苯 10 份，進而攪拌 1 小時後添加二甲苯 12 份，獲得固體成分為 44.8 質量%、黏度為 B 的溶液狀的樹脂組成物 A-1。

【0184】 <實施例 2～實施例 7、比較例 1～比較例 2>

如下述表 2 及表 4 所示般變更所滴加的混合物的組成，除該方面以外，以與實施例 1 相同的方式製造樹脂組成物 A-2～樹脂組成物 A-7、樹脂組成物 A-31～樹脂組成物 A-32。

【0185】 <實施例 8>

於具備攪拌機、溫度調整機、滴液漏斗的反應容器中裝入 50 份的二甲苯，一面攪拌一面升溫至 90℃。繼而，花 4 小時自滴液漏斗等速滴加包含 25 份的 IBEMA、35 份的 MMA、20 份的聚合性單量體 (b-2)、25 份的 EA、3.0 份的 AMBN 的混合物。於滴加

結束後，花 30 分鐘等速滴加 2.0 份的 AMBN 與二甲苯 7.0 份，進而攪拌 2 小時後添加異丁基乙烯醚 6.7 份、乙酸丁酯 3 份，而獲得固體成分為 51.0 質量%、黏度為 E 的溶液狀的樹脂組成物 A-8。

【0186】 <實施例 9>

如下述表 2 所示般變更所滴加的混合物的組成，除該方面以外，以與實施例 8 相同的方式製造溶液狀的樹脂組成物 A-9。

【0187】 表 2 中，混合物組成一欄中所示的略號示於以下。另外，混合物組成一欄中所記載的數值表示裝入量（份）。

TIPX：丙烯酸三異丙基矽烷酯。

X-24-8201：商品名，信越化學公司製造（所述式（d3）中的 v 為 0、 $R^{3a} \sim R^{3f}$ 為甲基、 w 為 3、 x 為 25 的單末端型含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體）。

FM-0711：商品名，JNC 股份有限公司製造（所述式（d3）中的 v 為 0、 $R^{3a} \sim R^{3f}$ 為甲基、 w 為 3、 x 為 10 的單末端型含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體）。

【0188】 <實施例 10～實施例 17>

如下述表 2～表 3 所示般變更所滴加的混合物的組成，除該方面以外，以與實施例 1 相同的方式製造樹脂組成物 A-10～樹脂組成物 A-17。

【0189】 下述表 2～表 3 中，混合物組成一欄中所示的略號示於以下。另外，混合物組成一欄中所記載的數值表示裝入量（份）。

MTA：丙烯酸 2-甲氧基乙酯

nBA：丙烯酸正丁酯

【0190】 <實施例 18>

如下述表 3 所示般變更所滴加的混合物的組成，除該方面以外，以與實施例 2 相同的方式製造樹脂組成物 A-18。

即，實施例 18 中，除變更含金屬的單量體純成分以外，以與實施例 2 相同的方式製造樹脂組成物 A-18。

【0191】 <實施例 19～實施例 22>

如下述表 3 所示般變更所滴加的混合物的組成，除該方面以外，以與實施例 4 相同的方式製造樹脂組成物 A-19～樹脂組成物 A-22。

即，實施例 19、實施例 21、實施例 22 中，使用巨單體 2 來代替表 1 中記載的巨單體 1。

另外，實施例 20 中，使用巨單體 3 來代替表 1 中記載的巨單體 1。

【0192】 <實施例 23>

如下述表 4 所示般變更所滴加的混合物的組成，除該方面以外，以與實施例 2 相同的方式製造樹脂組成物 A-23。

【0193】 <實施例 24～實施例 27>

如下述表 4 所示般變更所滴加的混合物的組成，除該方面以外，以與實施例 8 相同的方式製造樹脂組成物 A-24～樹脂組成物 A-27。

下述表 4 中，混合物組成一欄中所示的略號示於以下。另外，

混合物組成一欄中所記載的數值表示裝入量（份）。

BEMA：甲基丙烯酸 1-丁氧基乙酯

【0194】 < 實施例 28～實施例 30 >

如下述表 4 所示般變更所滴加的混合物的組成，除該方面以外，以與實施例 8 相同的方式製造樹脂組成物 A-28～樹脂組成物 A-30。

下述表 4 中，混合物組成一欄中所示的略號示於以下。另外，混合物組成一欄中所記載的數值表示裝入量（份）。

TIPSMA：甲基丙烯酸三異丙基矽烷酯

【0195】 於下述表 2～表 4 中記載實施例 1～實施例 30、比較例 1～比較例 2 中獲得的樹脂組成物的特性（黏度、固體成分（質量 %）、固體酸價）、各樹脂組成物中所含的共聚聚合物的特性（數量平均分子量（ M_n ）、重量平均分子量（ M_w ）、分子量分佈）、及評價結果（表面平滑性、塗膜硬度）。關於表面平滑性，於評價結果之下一併記載 R_a 的值。

【0196】 [表 2]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11
樹脂組成份	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11
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 (含金屬的單量體純成分)	9.7	14.1	14.1	14.1	9.7	14.1	9.7	0	0	9.7	11.7
MM-Zn2 (含金屬的單量體純成分)	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
巨單體 1	0	0	0	13	0	0	0	0	0	0	0
巨單體 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
巨單體 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體	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
諾莫 (Nofmer) MSD	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1	1
化合物 (Y)	-	-	-	-	-	-	-	6.7	-	-	-
化合物 (Y)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體	b-1	b-2	b-3	b-3	b-1	b-2	b-3	b-2	b-3	b-1	b-2
結構	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	17000	30000	4900	5200
Mn		1700	1600	1600	1800	1700	1700	7200	8100	1800	1600
分子量分佈		2.5	2.7	2.8	3.1	2.8	2.9	2.4	3.7	2.7	3.3
黏度		B	E	O	P	E	F	E	CD	N	DE
固體成分 (wt%)		44.8	45.6	46.3	55.5	45.1	45.8	51	51.1	51.1	47
評價	表面平滑性 (Ra (μm))	○ (0.42)	○ (0.40)	○ (0.38)	○ (0.81)	○ (0.65)	○ (0.65)	○ (0.5)	○ (0.52)	○ (0.78)	○ (0.4)
	塗膜硬度 (N/mm ²)	8.4	9.9	9.1	10.4	6.7	8.8	6.9	6.8	5.8	4.8

【0197】 [表 3]

樹脂組成物		實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22
		A-12	A-13	A-14	A-15	A-16	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22
混合物組成 (份)	MMA	20	20	20	20	20	15	27	0	0	8	0
	EA	17.2	14.2	12.2	17.2	17.2	40.9	18.9	42.9	42.9	42.9	35.9
	MTA	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	nBA	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0
	MM-Zn1 (含金屬的單量體純成分)	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	14.1	0	14.1	14.1	14.1	14.1
	MM-Zn2 (含金屬的單量體純成分)	0	0	0	0	0	0	14.1	0	0	0	0
	IBEMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	BEMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TIPX	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	TIPSMA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	巨單體 1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	巨單體 2	0	0	0	0	0	0	0	13	0	5	20
	巨單體 3	0	0	0	0	0	0	0	0	13	0	0
	含聚矽氧烷嵌段的聚合性 單量體	50	50	50	50	50	30	40	30	30	30	30
	AIBN	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.25	0.25	0.25	0.25
	AMBN	10.7	10.7	10.7	14.7	5.9	10.7	10.7	8.4	8.4	8.4	8.4
化合物 (Y)	諾莫 (Nofmer) MSD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
化合物 (Y)	異丁基烯醚	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
化合物 (Y)	丁基烯醚	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

含聚砒氧烷嵌段的聚合性單量體	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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	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
----------------	----	--	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

【0198】 [表 4]

樹脂組成物		實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30	比較例 1	比較例 2
混合物組成 (份)	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 (含金屬的單量體純成分)	14.1	0	0	0	0	0	0	0	0	9.7
	MM-Zn2 (含金屬的單量體純成分)	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
	巨單體 1	0	0	0	0	10	0	0	0	0	0
	巨單體 2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	巨單體 3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體		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
諾莫 (Nofmer) MSD		1	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2

【0199】 <實施例 31～實施例 67、比較例 3～比較例 4>

於以下述表 5～表 7 所示的調配將各材料裝入至金屬罐中後，添加玻璃珠，並利用攪拌棒進行混合，進而利用搖擺式振盪器進行顏料分散，藉此而獲得防污塗料組成物。使用所獲得的防污塗料組成物來評價消耗度、防污性。將結果示於下述表 5～表 7 中。

【0200】 [表 5]

		實施例 31	實施例 32	實施例 33	實施例 34	實施例 35	實施例 36	實施例 37	實施例 38	實施例 39	實施例 40	實施例 41	實施例 42	實施例 43	實施例 44	實施例 45
樹脂 組成物	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	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	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	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評價	防汚性	○△	○	○	○	○	○	○	○△	○△	○	○	○△	○△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	消耗度 (μm/M)	7.4	13.8	18.7	4.3	14.1	26.8	25.2	8.3	7.2	25.2	3.9	7.2	28.4	5.8	13.5							

【0201】 [表 6]

	實施例 46	實施例 47	實施例 48	實施例 49	實施例 50	實施例 51	實施例 52	實施例 53	實施例 54	實施例 55	實施例 56	實施例 57	實施例 58	實施例 59	實施例 60
樹脂 組成物	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	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評價	防汚性	○△	○	○	○	○	○△	○△	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	消耗度（μm/M）	6.1	40.8	10.1	6.4	5.5	8.1	3.4	16.4	6.8	16.4	6.8	16.4	9.2	5.4	7.2	6.4	6.1					

【0202】 [表 7]

	比較例 3	比較例 4	實施例 61	實施例 62	實施例 63	實施例 64	實施例 65	實施例 66	實施例 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	-	-	-	-	-	-
	氧化亞銅								
	吡啶-三苯基硼烷								
	4-溴-2-(4-氯苯基)-5-(三氟甲基)-1H-吡咯-3-甲腈	-	-	-	-	-	-	-	15
	吡啶硫酮鋅	-	-	-	-	3	-	-	-
	吡啶硫酮銅	-	-	-	-	-	3	3	-
	4,5-二氯-2-正辛基-異噻唑啉-3-酮	-	-	-	-	-	-	-	4
	氧化鈦	-	-	15	-	6	-	-	-
	矽油：KF-6016	-	-	-	8	-	4	4	-
	氯化石蠟	-	-	-	-	4	-	-	-
	分子篩	-	-	-	-	-	-	1	-
	粉末狀二氧化矽	-	-	3	-	-	-	-	-
	帝司巴隆（Disparlon）4200-20	-	-	2	-	2	2	2	2
	帝司巴隆（Disparlon）A603-20X	-	-	2	-	2	2	2	2
	二甲苯	-	-	5	-	10	10	9	5
	合計	100	100	67	100	97	111	106	73
評價	防污性		○	○	○	○	○	○	○
	消耗度（ $\mu\text{m}/\text{M}$ ）		18.4	10.2	6.8	11.9	26.1	9.3	8.3

【0203】 表 5～表 7 中所示的略號分別表示以下材料。另外，各欄中記載的數值表示各材料的裝入量（份）。樹脂組成物 A-1～樹脂組成物 A-32 的裝入量表示各樹脂組成物的總質量。

KF-6016：商品名，信越化學工業（股）製造，聚醚改質矽油。

帝司巴隆（Disparlon）（註冊商標）4200-20：楠本化成（股）製造，氧化聚乙烯蠟，流掛防止劑。

帝司巴隆（Disparlon）A603-20X：楠本化成（股）製造，聚醯胺蠟，流掛防止劑。

【0204】 實施例 1～實施例 30 的樹脂組成物的塗膜的表面平滑性良好。另外，硬度充分高，顯示出充分的防污性。

另一方面，使用聚合性單量體（b）以外的含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體來作為聚合性單量體（b）的比較例 1～比較例 2、及比較例 3～比較例 4 的樹脂組成物的塗膜的表面平滑性低。

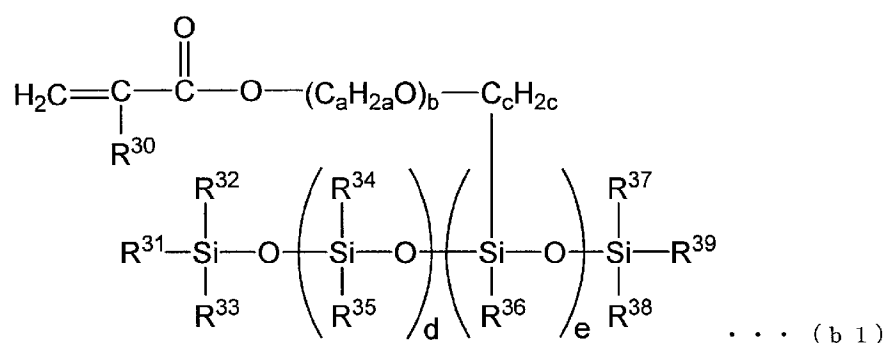
使用實施例 1～實施例 30 的樹脂組成物的實施例 31～實施例 67 的防污塗料組成物的塗膜均顯示出良好的消耗度及防污性。

【符號說明】

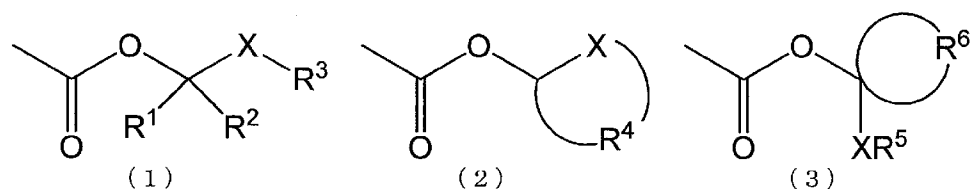
【0205】 無

【發明申請專利範圍】

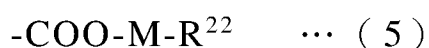
【第 1 項】一種(甲基)丙烯酸系共聚合物，其具有源自下述式 (b1) 所表示的含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體 (b) 的結構單元 (B)，且進而具有結構單元 (A)，所述結構單元 (A) 為選自由具有下述式 (1)、下述式 (2) 或下述式 (3) 所表示的結構 (I) 的至少一種的結構單元 (A1)、具有三有機矽烷基氧基羰基的結構單元 (A2)、及具有下述式 (4) 或下述式 (5) 所表示的結構 (III) 的至少一種的結構單元 (A3) 所組成的群組中的至少一種：



式 (b1) 中， R^{30} 表示氫原子或甲基， a 表示 2~5 的整數， b 表示 0~50 的數， c 表示 0~18 的整數， d 表示 1~1000 的數， e 表示 1~80 的數， $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{39}$ 分別表示烷基、烷氧基、苯基、經取代的苯基、苯氧基或經取代的苯氧基



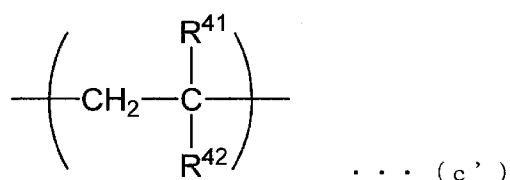
式(1)～式(3)中，X表示-O-、-S-或-NR¹⁴-，R¹⁴表示氫原子或烷基，R¹及R²分別表示氫原子或碳數1～10的烷基，R³及R⁵分別表示碳數1～20的烷基、環烷基或芳基，R⁴及R⁶分別表示碳數1～10的伸烷基，



式(4)、式(5)中，M表示Zn、Cu、Mg或Ca，R²²表示一價有機酸殘基。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述的(甲基)丙烯酸系共聚合物，其進而具有源自巨單體(c)的結構單元(C)。

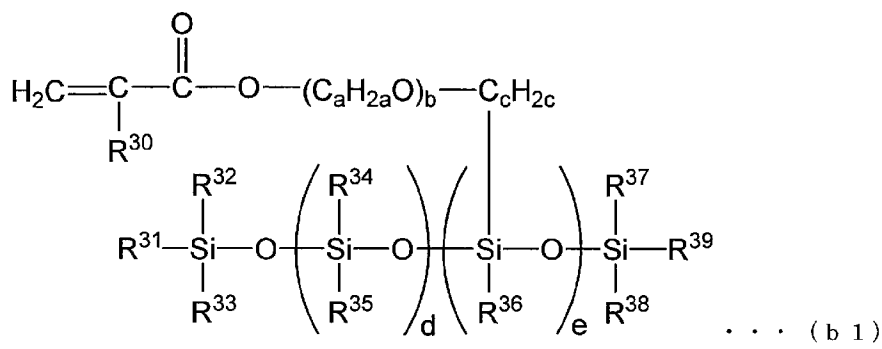
【第3項】如申請專利範圍第2項所述的(甲基)丙烯酸系共聚合物，其中所述巨單體(c)具有兩個以上的下述式(c')所表示的結構單元：



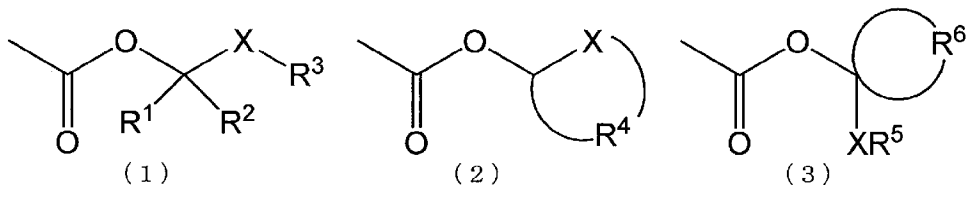
式(c')中， R^{41} 表示氫原子、甲基或 CH_2OH ， R^{42} 表示 OR^{43} 、鹵素原子、 COR^{44} 、 COOR^{45} 、 CN 、 $\text{CONR}^{46}\text{R}^{47}$ 或 R^{48} ； $\text{R}^{43} \sim \text{R}^{47}$ 分別獨立地表示氫原子、未經取代的或具有取代基的烷基、未經取代的或具有取代基的脂環式基、未經取代的或具有取代基的芳基、未經取代的或具有取代基的雜芳基、未經取代的或具有取代基的非芳香族雜環式基、未經取代的或具有取代基的芳烷基、未經取代的或具有取代基的烷芳基、或者未經取代的或具有取代基的有機矽烷基， R^{48} 表示未經取代的或具有取代基的芳基或者未經取代的或具有取代基的雜芳基。

【第4項】一種(甲基)丙烯酸系共聚合物的製造方法，其包括將單量體混合物聚合而獲得(甲基)丙烯酸系共聚合物的步驟，所述單量體混合物包含下述式(b1)所表示的含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體(b)、及與所述含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體(b)不同的聚合性單量體，所述(甲基)丙烯酸系共聚合物具有源自下述式(b1)所表示的含聚矽氧烷嵌段的聚合性單量體(b)的結構單元(B)，且進而具有結構單元(A)，所述結構單元(A)為選自由具有下述式(1)、下述式(2)或下述式(3)所表示的結構(I)的至少一種的結構單元(A1)、具有三有機矽烷基氧基羰基的結構單元

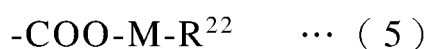
(A2)、及具有下述式(4)或下述式(5)所表示的結構(III)的至少一種的結構單元(A3)所組成的群組中的至少一種：



式(b1)中，R³⁰表示氫原子或甲基，a表示2~5的整數，b表示0~50的數，c表示0~18的整數，d表示1~1000的數，e表示1~80的數，R³¹~R³⁹分別表示烷基、烷氧基、苯基、經取代的苯基、苯氧基或經取代的苯氧基，



式(1)~式(3)中，X表示-O-、-S-或-NR¹⁴-，R¹⁴表示氫原子或烷基，R¹及R²分別表示氫原子或碳數1~10的烷基，R³及R⁵分別表示碳數1~20的烷基、環烷基或芳基，R⁴及R⁶分別表示碳數1~10的伸烷基，



式(4)、式(5)中，M表示Zn、Cu、Mg或Ca， R^{22} 表示一價有機酸殘基。

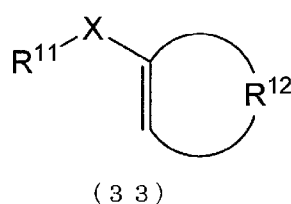
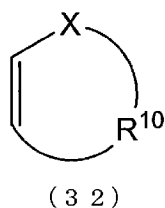
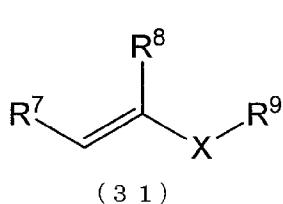
【第5項】一種樹脂組成物，其包含如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述的(甲基)丙烯酸系共聚合物。

【第6項】如申請專利範圍第5項所述的樹脂組成物，其進而包含矽油。

【第7項】如申請專利範圍第5項或第6項所述的樹脂組成物，其進而包含有機溶劑。

【第8項】如申請專利範圍第5項或第6項所述的樹脂組成物，其中所述(甲基)丙烯酸系共聚合物具有所述結構單元(A1)，且

所述樹脂組成物進而包含選自由下述式(31)所表示的化合物、下述式(32)所表示的化合物及下述式(33)所表示的化合物所組成的群組中的至少一種化合物(Y)：



式(31)～式(33)中，X表示-O-、-S-或-NR¹⁴-，R¹⁴表示氫原子或烷基，R⁷表示氫原子或碳數1～9的烷基，R⁸表示氫原子或碳數1～10的烷基，R⁹及R¹¹分別表示碳數1～20的烷基、環烷基或芳基，R¹⁰表示單鍵或碳數1～9的伸烷基，R¹²表示碳數1～9的伸烷基。

【第9項】一種防污塗料組成物，其包含如申請專利範圍第5項至第8項中任一項所述的樹脂組成物。

【第10項】如申請專利範圍第9項所述的防污塗料組成物，其進而包含防污劑。

【第11項】如申請專利範圍第9項或第10項所述的防污塗料組成物，其進而包含所述(甲基)丙烯酸系共聚物以外的熱塑性樹脂。