(19)日本国特許庁(JP)　　(12)特許公報(B2)　　(11)特許番号
特許第7580374号
(P7580374)

(45)発行日　令和6年11月11日(2024.11.11)　　(24)登録日　令和6年10月31日(2024.10.31)

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｃ０８Ｆ　230/04　(2006.01)　　Ｃ０８Ｆ　230/04
Ｃ０９Ｄ　143/00　(2006.01)　　Ｃ０９Ｄ　143/00
Ｃ０８Ｆ　8/14　(2006.01)　　Ｃ０８Ｆ　8/14

請求項の数　14　（全25頁）

(21)出願番号　特願2021-527810(P2021-527810)
(86)(22)出願日　令和1年11月22日(2019.11.22)
(65)公表番号　特表2022-507762(P2022-507762A)
(43)公表日　令和4年1月18日(2022.1.18)
(86)国際出願番号　PCT/EP2019/082239
(87)国際公開番号　WO2020/104661
(87)国際公開日　令和2年5月28日(2020.5.28)
審査請求日　令和4年11月21日(2022.11.21)
(31)優先権主張番号　18207796.6
(32)優先日　平成30年11月22日(2018.11.22)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者　390008981
ビーエーエスエフ コーティングス ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
ＢＡＳＦ Ｃｏａｔｉｎｇｓ ＧｍｂＨ
ドイツ連邦共和国 ミュンスター グラズーリトシュトラーセ １
Ｇｌａｓｕｒｉｔｓｔｒａｓｓｅ １，Ｄ－４８１６５ Ｍｕｅｎｓｔｅｒ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100100354
弁理士　江藤 聡明
(74)代理人　100167106
弁理士　倉脇 明子
(74)代理人　100194135

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ポリマー架橋触媒としての有機スズコポリマー

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリマー主鎖と、前記ポリマー主鎖に結合した、互いに異なる少なくとも２種類の側鎖（Ｓ１）と（Ｓ２）、すなわち

少なくとも１つのスズ含有部位を含む１つ以上の側鎖（Ｓ１）、

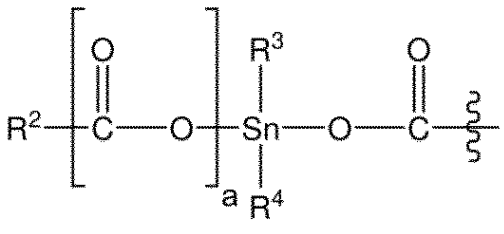
と、

式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基を有する１つ以上の側鎖（Ｓ２）

とを含み、

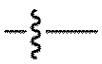
前記１つ以上の側鎖（Ｓ１）が、部分構造（ＰＳ１）

【化１】

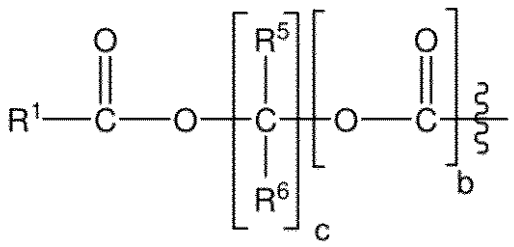


（ＰＳ１）

で表され、
式中、
記号
【化２】



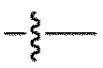
は、前記コポリマーの主鎖に対する部分構造（ＰＳ１）の共有結合を示し、
パラメータａは、０又は１であり、そして
R^2、R^3及びR^4は、互いに独立して、１～３０個の炭素原子を有する直鎖状の飽和アルキル基、３～３０個の炭素原子を有する分岐状の飽和アルキル基、６～３０個の炭素原子を有するアリール基、又は各場合とも７～３０個の炭素原子を有するアルキルアリール基又はアリールアルキル基を表すことを特徴とする、（メタ）アクリルコポリマー。
【請求項２】
前記１つ以上の側鎖（Ｓ１）を含有する少なくとも１つの構造単位（ＳＵ１）の、前記１つ以上の側鎖（Ｓ２）を含有する少なくとも１つの構造単位（ＳＵ２）に対する相対モル比が、前記（メタ）アクリルコポリマー中で、１５：１～１：２．５の範囲であることを特徴とする、請求項１に記載のコポリマー。
【請求項３】
前記１つ以上の側鎖（Ｓ１）を含有する構造単位（ＳＵ１）の量が、前記コポリマーのあらゆる構造単位の合計量に基づいて少なくとも２０モル％であること、及び前記１つ以上の側鎖（Ｓ２）を含有する構造単位（ＳＵ２）の量が、前記コポリマーのあらゆる構造単位の合計量に基づいて少なくとも１０モル％であることを特徴とする、請求項１又は２に記載のコポリマー。
【請求項４】
パラメータａが１であり、そしてR^2、R^3及びR^4が、互いに独立して、１～２０個の炭素原子を有する直鎖状の飽和アルキル基、又は３～２０個の炭素原子を有する分岐状の飽和アルキル基を表すことを特徴とする、請求項３に記載のコポリマー。
【請求項５】
R^1が、１８～６０個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の非環式脂肪族残基であることを特徴とする、請求項１から４のいずれか１項に記載のコポリマー。
【請求項６】
前記１つ以上の側鎖（Ｓ２）が、部分構造（ＰＳ２）
【化３】



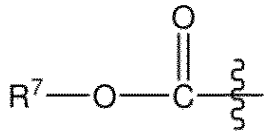
（ＰＳ２）

で表され、
式中、
記号

【化４】

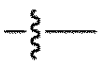


は、コポリマーの主鎖に対する部分構造（ＰＳ２）の共有結合を示し、
パラメータｂは、０又は１であり、
パラメータｃは、２～２０の範囲であり、
Ｒ[1]は、請求項１又は５で定義した意味を有し、
各Ｒ[5]は、独立して、水素、ヒドロキシル、１～３０個の炭素原子を有する直鎖状の飽和アルキル基、又は３～３０個の炭素原子を有する分岐状の飽和アルキル基を表し、そして
各Ｒ[6]は、独立して、水素、１～３０個の炭素原子を有する直鎖状の飽和アルキル基、又は３～３０個の炭素原子を有する分岐状の飽和アルキル基を表すことを特徴とする、請求項１から５のいずれか１項に記載のコポリマー。
【請求項７】
パラメータｂが１であり、パラメータｃが２～１０の範囲であり、各Ｒ[5]が独立して水素又はヒドロキシルを表し、そして各Ｒ[6]が水素を表すことを特徴とする、請求項６に記載のコポリマー。
【請求項８】
請求項１から７のいずれか１項に記載のコポリマーであって、そのポリマー主鎖に結合した、側鎖（Ｓ１）及び（Ｓ２）の両方と異なる少なくともさらに１種類の側鎖（Ｓ３）、すなわち、
部分構造（ＰＳ３）
【化５】



（ＰＳ３）

で表される１つ以上の側鎖（Ｓ３）を有し、
式中、記号
【化６】



は、コポリマーの主鎖に対する部分構造（ＰＳ３）の共有結合を示し、
Ｒ[7]は、１～３０個の炭素原子を有する直鎖状の飽和アルキル基、３～３０個の炭素原子を有する分岐状の飽和アルキル基、６～３０個の炭素原子を有するアリール基、又は各場合とも７～３０個の炭素原子を有するアルキルアリール基又はアリールアルキル基を示すことを特徴とする、コポリマー。
【請求項９】
請求項８に記載のコポリマーであって、互いに異なる構造単位（ＳＵ１）、（ＳＵ２）及び（ＳＵ３）のうちの少なくとも１つを含有し、（ＳＵ１）が少なくとも１つの側鎖（Ｓ１）を含有し、（ＳＵ２）が少なくとも１つの側鎖（Ｓ２）を含有し、（ＳＵ３）が少なくとも１つの側鎖（Ｓ３）を含有すること、そして構造単位（ＳＵ１）、（ＳＵ２）及び（ＳＵ３）の合計量に基づいて、以下のモル％の割合で、
・　１０～７０モル％の構造単位（ＳＵ１）、

・　１０～４０モル％の構造単位（ＳＵ２）、及び
・　５～６０モル％の構造単位（ＳＵ３）
を含有することを特徴とし、
前記コポリマー中の構造単位（ＳＵ１）及び（ＳＵ２）及び（ＳＵ３）の合計含有量が１００モル％まで加算される、コポリマー。
【請求項１０】
請求項１から９のいずれか１項に記載の（メタ）アクリルコポリマーの製造方法であって、少なくとも１つの工程を含み、この工程において、
（ｓ１）　少なくとも１つのスズ含有部位を含む少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、
（ｓ２）　式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基を有する少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、及び任意に、
（ｓ３）　モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）の両方と異なる、少なくとも１つのエチレン性不飽和モノマー
を共重合させて前記コポリマーを形成するか、
又は
（ｓ１）　少なくとも１つのスズ含有部位を含む少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、及び
（ｓ２）　少なくとも１つの官能基を有する、少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマーであって、その少なくとも１つの官能基は式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）で表される少なくとも１つのエステル基に変換するのに好適である、前記少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、及び任意に、
（ｓ３）　モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）の両方と異なる、少なくとも１つのエチレン性不飽和モノマー
を共重合させて前記コポリマーを形成し、続いてポリマー類似反応で、少なくとも１つのモノマー（ｓ２）から得られた構造単位の少なくとも１つの官能基を、式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）で表される少なくとも１つのエステル基に変換する、製造方法。
【請求項１１】
請求項１から９のいずれか１項に記載の（メタ）アクリルコポリマーを、触媒として、コーティング組成物における架橋反応において、及び／又はコーティング組成物のポットライフを延ばすために、及び／又はコーティング組成物の硬化温度を下げるために、使用する方法。
【請求項１２】
少なくとも１つのポリマーをバインダー成分（ａ）として、請求項１から９のいずれか１項に記載の少なくとも１つの（メタ）アクリルコポリマーを成分（ｂ）として含むコーティング組成物であって、前記バインダー成分（ａ）の前記ポリマーが、成分（ｂ）の前記（メタ）アクリルコポリマーとは異なる、コーティング組成物。
【請求項１３】
前記少なくとも１つの（メタ）アクリルコポリマーを成分（ｂ）として、前記コーティング組成物の合計質量に基づいて０．１～５質量％の量で含有する、請求項１２に記載のコーティング組成物。
【請求項１４】
少なくとも１つの工程（１）、すなわち、（１）請求項１２又は１３に記載のコーティング組成物を基材に適用する工程、を含む、基材のコーティング方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、ポリマー主鎖と、前記ポリマー主鎖に結合した、互いに異なる少なくとも２種類の側鎖（Ｓ１）と（Ｓ２）、すなわち、少なくとも１つのスズ含有部位を含む１つ以上の側鎖（Ｓ１）と、式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基を有する１つ以上の側鎖（Ｓ２）とを含む、（メタ）アクリルコポリマーに関するものであり、前記コポリマーの製造方法に関するものであり、コーティング組成物における架橋反応の触媒としての、及び／又はコーティング組成物のポットライフを延ばすための、及び／又はコーティング組成物の硬化温度を下げるための、前記コポリマーの使用方法に関するものであり、前記コポリマーを含むコーティング組成物に関するものであり、そして前記コーティング組成物を基材に適用する工程を含む基材のコーティング方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
排出及び燃料消費を低減するために車両を軽量化する今日の取り組みにおいて、自動車の相手先商標製品製造会社（ＯＥＭ）は、アルミニウム、マグネシウム及びポリマー基材を含む、より軽量な材料をますます使用している。ポリマー基材の場合、この基材は通常、金属基材に適用される標準的なベーク温度で変形するので、より低い硬化温度が必要である。触媒の使用は、コーティング組成物の所望の架橋反応をこのような低温で進行させるので、より低い温度での硬化を提供するための実行可能なアプローチとして出現した。
【０００３】
しかしながら、触媒の使用に関しては欠点がある。特にイソシアネート／ヒドロキシル架橋反応のための触媒として２Ｋ自動車コーティングにおいて広範に使用されているジブチルスズジラウレートなどの標準的なスズ触媒は、短い適用時間窓がもたらされるレベルで、許容可能な速い硬化速度及び十分な最終製品特性を提供するのみである。触媒の遺伝的欠点のために、単に触媒量を操作することによって、架橋反応における反応性と安定性の間の作用バランスをとることは、非常に困難なようである。
【０００４】
有機スズ化合物及び／又はスズ塩のような従来のスズ触媒などの、先行技術の触媒の欠点を回避するために、触媒のカプセル化が非常に有望な解決策となっている。なぜなら、触媒のカプセル化が成功すれば、触媒を含有するコーティング組成物の早期劣化を避けるために、制御された方法で触媒を供給できるからである。このようなシステムの多くは、使用する触媒を物理的に吸収－脱着するためにポリマー担体を使用している。担体の特性に依存して、担体にせん断力が適用されたときに触媒の放出を制御することさえできるシステムもある。先行技術のカプセル化システムは、例えば、ＵＳ２０１５／１３２５９２Ａ１Ａ１、ＵＳ２０１５／１３３５９５Ａ１Ａ１及びＵＳ２０１６／０９０４５５Ａ１に開示されている。ＵＳ２０１５／１３２５９２Ａ１Ａ１は、フィルム形成樹脂及び触媒、例えばジブチルスズジラウレートなどのスズ触媒を含有するコーティング組成物に関するものであり、これは担体内に含有されるか又は担体でカプセル化されており、周囲温度におけるコーティングシステムの硬化速度の制御及びポットライフの改善を提供することを目的としている。前記触媒は、せん断力を適用するcure と放出されることがある。ＵＳ２０１５／１３３５９５Ａ１Ａ１は、有機スズ化合物、例えばジブチルスズジラウレートなどの触媒を開示しており、これはエチレン性不飽和モノマーから調製されたポリマーにカプセル化されており、水性コーティングシステムに使用することができる。前記文献は、コーティングシステムのための硬化速度の加速及びポットライフを延ばすことを目的としている。最後に、ＵＳ２０１６／０９０４５５Ａ１は、熱硬化性樹脂及びポリマーナノ粒子を含む組成物に関するものであり、これはとりわけ硬化プロセス中に触媒を放出する。前記文献は、低い硬化温度、短い硬化時間、同時に長いアウトタイムを可能にすることを目的としている。
【０００５】

しかしながら、ＵＳ２０１５／１３２５９２Ａ１Ａ１、ＵＳ２０１５／１３３５９５Ａ１Ａ１及びＵＳ２０１６／０９０４５５Ａ１に開示されているようなこれらのカプセル化されたシステムの欠点は、これらが物理的な吸収－脱着プロセスに依存しており、システム全体に触媒の所望の均一な分布が常に観察されるとは限らないという事実をしばしばもたらすことである。さらに、ポットライフ及び／又は硬化速度は常に満足できるものではなく、及び／又は硬化温度の低下は、常に十分な程度まで達成できるものではない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【文献】ＵＳ２０１５／１３２５９２Ａ１Ａ１

【文献】ＵＳ２０１５／１３３５９５Ａ１Ａ１

【文献】ＵＳ２０１６／０９０４５５Ａ１

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

従って、本発明の根底にある目的は、コーティング組成物における架橋反応、特にヒドロキシル／イソシアネート架橋反応に有用な触媒を提供することであり、この触媒は先行技術の触媒システムの前述の欠点を示さない。特に、本発明の根底にある目的は、コーティング組成物中で使用されるときに、触媒活性を制御できるだけでなく、これら組成物に改善されたポットライフを提供し、そこで触媒を均一に分布させるような触媒を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

この目的は、本願の特許請求の範囲に記載の主題、及び本明細書に開示するその好ましい実施形態、すなわち本明細書に記載の主題によって解決された。

【０００９】

よって本発明の第１の主題は、（メタ）アクリルコポリマーであり、前記（メタ）アクリルコポリマーは、ポリマー主鎖と、前記ポリマー主鎖に結合した、互いに異なる少なくとも２種類の側鎖（Ｓ１）と（Ｓ２）、すなわち

少なくとも１つのスズ含有部位、すなわち有機スズ部位を含む１つ以上の側鎖（Ｓ１）、と、

式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基を有する１つ以上の側鎖（Ｓ２）

とを含む。

【００１０】

本発明のさらなる主題は、少なくとも１つの工程を含む、本発明の（メタ）アクリルコポリマーの調製方法であって、この工程において、

（ｓ１）　少なくとも１つのスズ含有部位を含む少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、

（ｓ２）　式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基を有する少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、及び任意に、

（ｓ３）　モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）の両方と異なる、少なくとも１つのエチレン性不飽和モノマー

を共重合させてコポリマーを形成するか、又は

（ｓ１）　少なくとも１つのスズ含有部位を含む少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、

（ｓ２）　式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも

１つのエステル基に変換するのに好適な少なくとも１つの官能基を有する、少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、及び任意に、

（ｓ３） モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）の両方と異なる、少なくとも１つのエチレン性不飽和モノマー

を共重合させてコポリマーを形成し、続いてポリマー類似反応で、少なくとも１つのモノマー（ｓ２）から得られた構造単位の少なくとも１つの官能基を、式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基に変換する。

【００１１】

本発明のさらなる主題は、本発明の（メタ）アクリルコポリマーを、触媒として、特にカプセル化された触媒として、コーティング組成物における架橋反応において、及び／又はコーティング組成物のポットライフを延ばすために、及び／又はコーティング組成物の硬化温度を下げるために、使用する方法である。

【００１２】

本発明のさらなる主題は、少なくとも１つのポリマーをバインダー成分（ａ）として、少なくとも１つの本発明の（メタ）アクリルを成分（ｂ）として含むコーティング組成物である。ここでバインダー成分（ａ）のポリマーは、成分（ｂ）の（メタ）アクリルコポリマーとは異なる。

【００１３】

さらなる主題は、少なくとも１つの工程（１）、すなわち、（１）本発明のコポリマーを含有する本発明のコーティング組成物を基材に適用する工程、を含む、基材のコーティング方法である。

【００１４】

驚くべきことに、本発明のコポリマーの提供によって、新しい触媒カプセル化システムを確立できることがわかった。これは、スズ触媒部位をコポリマーに組み込むために化学反応を利用するものであり、先行技術の単に物理的な吸収－脱着に基づく触媒カプセル化システムと比較して、非常に特別である。

【００１５】

さらに、驚くべきことに、本発明のコポリマー上の側鎖（Ｓ２）は、或る特定の温度範囲内で、例えば室温（１８℃）から上限臨界溶解温度（ＵＣＳＴ）までで、コポリマーが炭化水素溶媒に混和しない状態を維持するのに役立つことが分かった。言い換えれば、これらの側鎖（Ｓ２）の存在により、本発明のコポリマーの側鎖（Ｓ１）内に存在する有機スズ部位が、驚くべきことにカプセル化された状態で存在する。このカプセル化された状態からの制御された触媒の放出は、前記ＵＣＳＴに到達するとすぐに達成することができる。それは、本発明のコポリマーが完全に混和性となり、触媒部位として使用するためのそのスズ含有部位が、架橋されるべきコーティング組成物中の対象の官能部位と自由に相互作用することができるからである。このシステムの利点は特に、長いポットライフを有するコーティング組成物が提供されることだけでなく、選択された適用温度で、触媒、すなわち本発明のコポリマーのスズ含有部位の性能を制御できるが、適用温度で触媒性能には悪影響が生じないことである。その結果、安定した低温ベークのコーティングシステムに到達することができる。特に、驚くべきことに、本発明のコポリマーを有機溶媒（単数又は複数）ベースのコーティング組成物などのコーティング組成物に組み込んだ場合に、この予想外の効果が起こることが分かった。室温（１８℃）でソルベントナフサ及び／又はトルエン混合物のような溶媒にコポリマーを良好に分散させると、溶液全体にコポリマーが均一に分布し、相分離の維持により良好なカプセル化が確実となる。特に５５～６０℃に加熱すると、コポリマー分散液は完全に混和性の溶液となり、触媒が放出されて、本発明のコポリマーの触媒部位それぞれがコーティング組成物中の対象の官能基と自由に相互作用できるようになる。特に５５～６０℃の放出温度範囲は、典型的なコーティング組成物の貯蔵温度を克服するのに十分な高温でありながら、ベーク温度に達する前に触媒を放出するのに十分な低温であるので、理想的である。

【００１６】
従って、さらに驚くべきことに、先行技術のカプセル化された触媒システムの物理的な吸収－脱着プロセスとは対照的に、本発明のコポリマーは、スズ含有触媒部位をシステム全体にはるかにより均一に分布させ、これらの部位内のスズの触媒活性がより予測できるようになることが期待され、そしてより均一な触媒の供給が可能となることが分かった。
【００１７】
触媒として使用するための本発明のコポリマーの製造は、存在する１つ以上の側鎖の結果である、その化学的修飾からも恩恵を得ることができる。前記製造方法の再現がはるかに容易だからである。
【００１８】
最後に、驚くべきことに、ジブチルスズオキシドから得られたモノマーから誘導されたスズ含有構造単位を有するコポリマー内で、ジオクチルスズオキシドから得られたモノマーから誘導された構造単位に対する毒性の減少傾向が観察されることも分かった。このように、本発明のコポリマーのスズ含有構造単位に、より長いアルキル鎖を使用することで、毒性を抑制し、特に低下させることができる。これにより、「より環境に優しい」触媒システムを提供することができ、ひいては、より持続可能な化学が可能となる。
【発明を実施するための形態】
【００１９】
コポリマー
本発明の（メタ）アクリルコポリマーは、ポリマー主鎖と、前記ポリマー主鎖に結合した互いに異なる少なくとも２種類の側鎖（Ｓ１）と（Ｓ２）、すなわち、少なくとも１つのスズ含有部位を含む１つ以上の側鎖（Ｓ１）と、式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基を有する１つ以上の側鎖（Ｓ２）とを含む。
【００２０】
ここで、本発明による（メタ）アクリルコポリマーは、「（本）発明によるコポリマー」又は「本発明のコポリマー」又は「本発明の（メタ）アクリルコポリマー」とも呼ばれる。
【００２１】
「（メタ）アクリル」という用語は、「アクリル」及び／又は「メタクリル」を意味する。同様に、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。従って、「（メタ）アクリルコポリマー」とは一般に、「アクリルモノマー」のみから形成されてもよく、「メタクリルモノマー」のみから形成されてもよく、「アクリルモノマー及びメタクリルモノマー」の両方から形成されてもよい。しかし、アクリルモノマー及び／又はメタクリルモノマー以外のエチレン性不飽和モノマー、例えば、スチレンなども、「（メタ）アクリルコポリマー」に追加で含有されてもよい。換言すれば、（メタ）アクリルコポリマーとは、アクリル及び／又はメタクリルモノマー単位のみからなっていてもよいが、そうである必要はない。好ましくは、（メタ）アクリルコポリマーの主鎖は、５０モル％を超える、さらにより好ましくは７５モル％を超える、特に１００モル％の（メタ）アクリルモノマーから形成される。
【００２２】
本発明の（メタ）アクリルコポリマーは、互いに異なる少なくとも２種類の構造単位（ＳＵ１）及び（ＳＵ２）を含有する。構造単位（ＳＵ１）は、少なくとも１つの側鎖（Ｓ１）を含有し、少なくとも１つのモノマー（ｓ１）を利用して調製される。このモノマーは、少なくとも１つの側鎖（Ｓ１）をコポリマーに導入すること、及びコポリマー内に構造単位（ＳＵ１）を形成することに好適である。構造単位（ＳＵ２）は、少なくとも１つの側鎖（Ｓ２）を含有し、少なくとも１つのモノマー（ｓ２）を利用して調製される。このモノマーは、重合中又はその後のポリマー類似反応において、少なくとも１つの側鎖（Ｓ２）をコポリマーに導入すること、及びコポリマー内に構造単位（ＳＵ２）を形成する

ことに好適である。本発明のコポリマーは、少なくとも１つの側鎖（Ｓ３）を含有し、少なくとも１つのモノマー（ｓ３）を利用して調製される、少なくとも１つの追加の構造単位（ＳＵ３）をさらに含んでもよい。このモノマーは、少なくとも１つの側鎖（Ｓ３）をコポリマーに導入すること、及びコポリマー内に構造単位（ＳＵ３）を形成することに好適である。

【００２３】

好ましくは、本発明のコポリマー中の構造単位（ＳＵ１）の量（モル％）は、本発明のコポリマー中の構造単位（ＳＵ２）の量（モル％）よりも多い。

【００２４】

好ましくは、少なくとも１つの構造単位（ＳＵ１）の少なくとも１つの構造単位（ＳＵ２）に対する相対モル比は、（メタ）アクリルコポリマー中で、２０：１～１：５の範囲であり、より好ましくは１５：１～１：２．５の範囲であり、さらにより好ましくは１２：１～１：１の範囲であり、さらになお好ましくは１０：１～１：１の範囲であり、特に２：１～１：１の範囲である。

【００２５】

好ましくは、（メタ）アクリルコポリマー中の構造単位（ＳＵ１）の量は、各場合ともコポリマーのあらゆる構造単位の合計量に基づいて、少なくとも１５モル％、より好ましくは少なくとも２０モル％、さらにより好ましくは少なくとも２５モル％、又は少なくとも３０モル％、さらになお好ましくは少なくとも３５モル％、特に少なくとも４０モル％である。

【００２６】

好ましくは、（メタ）アクリルコポリマー中の構造単位（ＳＵ２）の量は、各場合ともコポリマーのあらゆる構造単位の合計量に基づいて、少なくとも５モル％、より好ましくは少なくとも１０モル％、さらにより好ましくは少なくとも１５モル％、特に少なくとも２０モル％である。

【００２７】

好ましくは、（メタ）アクリルコポリマー中の任意の構造単位（ＳＵ３）の量は、各場合ともコポリマーのあらゆる構造単位の合計量に基づいて、少なくとも５モル％、より好ましくは少なくとも１０モル％、さらにより好ましくは少なくとも２０モル％、特に少なくとも４０モル％である。

【００２８】

好ましくは、本発明によるコポリマーは、少なくとも２つの構造単位（ＳＵ１）及び（ＳＵ２）と、任意に存在する少なくとも１つのさらなる構造（ＳＵ３）との合計量に基づいて、以下のモル％の割合で、

・　１０～７０モル％、好ましくは２０～６０モル％、より好ましくは３０～５０モル％の構造単位（ＳＵ１）、

・　１０～４０モル％、好ましくは１０～３５モル％、より好ましくは１０～３０モル％の構造単位（ＳＵ２）、及び

・　０～６０モル％、好ましくは５又は１０又は１５～６０モル％、より好ましくは、３０～５０モル％の構造単位（ＳＵ３）

を含有する。

【００２９】

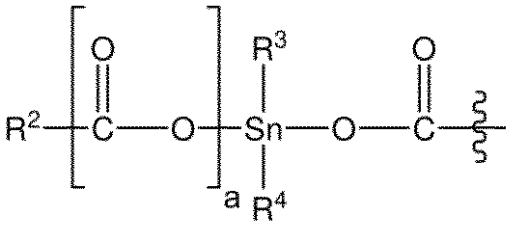
ここで、本発明のコポリマー内の少なくとも２つの構造単位（ＳＵ１）と（ＳＵ２）と、任意に存在する少なくとも１つのさらなる構造（ＳＵ３）との合計含有量が、全体で１００モル％を占めることは、各場合とも当業者には明らかである。

【００３０】

好ましくは、本発明の（メタ）アクリルコポリマーは、１，０００～２００，０００ｇ／ｍｏｌの範囲、より好ましくは１，０００～１００，０００ｇ／ｍｏｌの範囲、さらにより好ましくは１，５００～５０，０００ｇ／ｍｏｌの範囲、さらになお好ましくは２，０００～２０，０００ｇ／ｍｏｌの範囲、なおより好ましくは２，０００～１５，０００

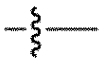
ｇ／ｍｏｌの範囲の質量平均分子量（M_w）を有する。
【００３１】
本発明で使用するコポリマーの質量平均分子量は、後述の方法（「試験方法」）によって決定される。すなわち、ポリスチレン標準及び溶離液としてのＴＨＦを使用するＧＰＣによって決定される。
【００３２】
好ましくは、本発明のコポリマーは非イオン性コポリマーであり、例えば、アンモニウム塩の基などの如何なるイオン性基も含有しない。好ましくは、本発明の（メタ）アクリルコポリマーは、如何なる酸性基も含有せず、特に如何なるカルボン酸基を、遊離形でも塩の形でも含有しない。
【００３３】
本発明のコポリマーを調製するための重合反応は、文献で知られているあらゆる方法、例えばフリーラジカル重合、制御／リビングラジカル重合、イオン重合、又は基移動重合（group transfer polymerization）などで行うことができる。本発明のコポリマーの平均分子量及びその分布は、連鎖移動剤の使用又は制御／リビング重合技術の利用によって制御可能であることは、よく知られている。例えば、共重合中に２官能又は高官能のコモノマーを使用する、及び／又は多官能の開始剤及び／又は多官能の連鎖移動剤を利用することで、分岐状又は星型の構造が 得られる。フリーラジカル重合が好ましい。好ましくは、互いに異なる少なくとも２つのエチレン性不飽和モノマーを使用する。これらのモノマーはそれぞれ、少なくとも１つの、好ましくは正確に１つの末端エチレン性不飽和基、すなわち、少なくとも１つのモノマー（ｓ１）及び少なくとも１つのモノマー（ｓ２）を含有する。
【００３４】
好ましくは、本発明のコポリマーは、ランダムコポリマー又は構造化コポリマーである。構造化コポリマーは、例えば、ブロックコポリマー、例えば直鎖状ブロックコポリマー、分岐状ブロックコポリマー、星型ブロックコポリマー、勾配コポリマー及び　形コポリマーである。よって本発明で使用するコポリマーは、好適なエチレン性不飽和モノマーから誘導される共重合構造単位のランダムな配列、又は勾配状の配列又はブロック状の配列を有していてもよい。
【００３５】
特に、本発明のコポリマーは、共重合構造単位のランダムな配列を有する。本発明のコポリマーの構造は、好ましくは直鎖状又は分岐状であり、特に直鎖状である。
【００３６】
側鎖（単数又は複数）（Ｓ１）
１つ以上の側鎖（Ｓ１）は、少なくとも１つのスズ含有部位を含む。前記スズ含有部位は、有機スズ含有部位である。
【００３７】
スズ含有ポリマーは一般的に、先行技術から知られている。例えば、メチルメタクリレート及びアセチルジブチルスズメタクリレートから作られるジブロックコポリマー、及びこのコポリマーの形態の研究が、Ｌｅｉら、Ｊ．Ｏｒｇａｎｏｍｅｔ．Ｃｈｅｍ．２０１１，６９６，１４１１６～１４２４に開示されている。トリブチルスズメタクリレートと、異なる低級アルキルメタクリレートとの重合により得られるスズ含有コポリマーは、Ｇｈａｎｅｍら、Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ｐｏｌｙｍｅｒ １９７９，１５，８２３～８２６より知られている。さらに、スチレンと、ブチルアクリレートと、ジブチルシトラコネート及びジブチルマレエートのうちの１つとから作られるコポリマーは、Ａｌ－Ｄｅｙａｂら、Ｍｏｌｅｃｕｌｅｓ ２０１０，１５，１７８４～１７９７に開示されている。
【００３８】
好ましくは、１つ以上の側鎖（Ｓ１）は、部分構造（ＰＳ１）

【化１】



（ＰＳ１）

で表され、
式中、
記号
【化２】



は、コポリマーの主鎖に対する部分構造（ＰＳ１）の共有結合を示し、
パラメータａは、０又は１であり、そして
Ｒ^{2}、Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、互いに独立して、１～３０個の炭素原子を有する直鎖状の飽和アルキル基、３～３０個の炭素原子を有する分岐状の飽和アルキル基、６～３０個の炭素原子を有するアリール基、又は各場合とも７～３０個の炭素原子を有するアルキルアリール基又はアリールアルキル基を表す。

【００３９】
好ましくは、パラメータａは１であり、そしてＲ^{2}、Ｒ^{3}及びＲ^{4}は、互いに独立して、１～２０個の炭素原子を有する直鎖状の飽和アルキル基、又は３～２０個の炭素原子を有する分岐状の飽和アルキル基を表す。

【００４０】
より好ましくは、パラメータａは１であり、Ｒ^{2}は１～８個、特に１～６個又は２～４個の炭素原子を有する直鎖状の飽和アルキル基を表し、そしてＲ^{3}及びＲ^{4}は互いに独立して、１～８個、特に１～６個又は２～４個の炭素原子を有する直鎖状の飽和アルキル基を表す。特に、Ｒ^{2}の炭素原子の数は、Ｒ^{3}及びＲ^{4}の炭素原子の数よりも少ない。

【００４１】
本発明のコポリマーのポリマー主鎖の構築、及び１つ以上の側鎖（Ｓ１）の組み込みに好適なモノマー（モノマー（ｓ１））の例は、ラウリルジブチルスズ（メタ）アクリレート、アセチルジブチルスズ（メタ）アクリレート及びアセチルジオクチルスズ（メタ）アクリレートである。アセチルジブチルスズ（メタ）アクリレート及びアセチルジオクチルスズ（メタ）アクリレートが特に好ましい。毒性の点においては、アセチルジオクチルスズ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

【００４２】
側鎖（単数又は複数）（Ｓ２）
１つ以上の側鎖（Ｓ２）は、式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基を含有する。好ましくは、１つ以上の側鎖（Ｓ２）は、少なくとも１つのヒドロキシル基をさらに含有する。

【００４３】
好ましくは、ラジカルＲ^{1}は、１８～６５個の炭素原子、より好ましくは１８～６０個、さらにより好ましくは１９～５８個、さらになお好ましくは２０～５６個、特に２５～

５５個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の非環式脂肪族残基である。

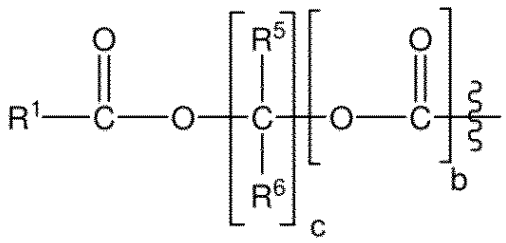
【００４４】

残基Ｒ^{1}は、好ましくは、脂肪酸、例えば１価カルボン酸脂肪酸（primary carboxylic fatty acid）の脂肪族残基である。「脂肪酸」という用語は、合計１９～６５個の炭素原子を有する脂肪族Ｃ$_{19}$～Ｃ$_{65}$モノカルボン酸、好ましくは合計１９～６０個の炭素原子を有する脂肪族Ｃ$_{19}$～Ｃ$_{60}$モノカルボン酸、より好ましくは合計２０～５８個の炭素原子を有する脂肪族Ｃ$_{20}$－Ｃ$_{58}$モノカルボン酸、特に合計２２～５６個の炭素原子を有する脂肪族Ｃ$_{22}$－Ｃ$_{56}$モノカルボン酸を特に指し、各場合とも正確に１つの－Ｃ（＝Ｏ）－ＯＨ基をそれぞれ有する。ここで、「脂肪族」という表現は、非環状の飽和又は不飽和の、好ましくは不飽和の、分岐又は非分岐（直鎖状）の脂肪族ラジカルを包含する。ここで不飽和脂肪族ラジカルは、少なくとも１つの、好ましくは１、２、３、４、又は５つの、より好ましくは１、２、３、又は４つの、非常に好ましくは１、２、又は３つの炭素二重結合（単数又は複数）を有する。脂肪酸は、天然の又は合成して製造された脂肪酸でよい。例示的な脂肪酸は、ノナデカン酸、アラキジン酸、ヘンイコサン酸、ドコサン酸、ガドレイン酸、イコセン酸、セトレン酸、エルカシン酸、アラキドン酸、チムノドン酸、クルパノドン酸、セルボン酸、ヘキサデカトリエン酸、ルメレン酸、α－パリナリン酸、β－パリナリン酸、エイコサトリエン酸、エイコサテトラエン酸、エイコサペンタエン酸、ヘンエイコサペンタエン酸、ドコサペンタエン酸、ドコサヘキサエン酸、テトラコサペンタエン酸、テトラコサヘキサエン酸（ニシン酸）、エイコサジエン酸、ポドカルピン酸、ボッセオペンタエン酸、ドコサジエン酸、ドコサテトラエン酸、ドコサペンタエン酸、テトラコサテトラエン酸、テトラコサペンタエン酸、ルーメン酸、パウリン酸、１５－ドコセン酸、１７－テトラコセン酸、ゴンド酸、ミード酸、エルシン酸およびネルボン酸からなる群から選択される。

【００４５】

好ましくは、１つ以上の側鎖（Ｓ２）は、部分構造（ＰＳ２）

【化３】



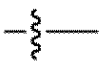
（ＰＳ２）

で表され、

式中、

記号

【化４】



は、コポリマーの主鎖に対する部分構造（ＰＳ２）の共有結合を示し、

パラメータｂは、０又は１であり、

パラメータｃは、２～２０の範囲であり、

Ｒ^{1}は、本明細書中上記で定義した意味を有し、

各Ｒ^{5}は、独立して、水素、ヒドロキシル、１～３０個の炭素原子を有する直鎖状の飽

和アルキル基、又は３～３０個の炭素原子を有する分岐状の飽和アルキル基を表し、そして各Ｒ^{6}は、独立して、水素、１～３０個の炭素原子を有する直鎖状の飽和アルキル基、又は３～３０個の炭素原子を有する分岐状の飽和アルキル基を表す。

【００４６】

好ましくは、パラメータｂは１であり、パラメータｃは２～１０の範囲、特に２～８又は２～６、最も好ましくは３であり、各Ｒ^{5}は水素又はヒドロキシルを表し、より好ましくは、ラジカルＲ^{5}のうちの１つはヒドロキシルを示し、残りのラジカルは水素を示し、そして各Ｒ^{6}は水素を表す。

【００４７】

本発明のコポリマーのポリマー主鎖の構築、及び１つ以上の側鎖（Ｓ２）の組み込みに好適なモノマー（モノマー（ｓ２））の例は、グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシド官能性（メタ）アクリレートと、少なくとも１８個及び特に１８～６０個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の非環式脂肪族残基を有する１価カルボン酸との反応生成物である。あるいは、モノマー（ｓ２）としてグリシジル（メタ）アクリレートそれ自体を使用することができ、そしてポリマー類似反応でコポリマーを形成した後に、例えば、ジメチルエタノールアミンなどの好適な塩基を触媒として使用して、少なくとも１８個又は１８～６０個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の非環式脂肪族残基を有する１価カルボン酸とのエステル化を行うことができる。

【００４８】

あるいは、グリシジル（メタ）アクリレートなどのエポキシド官能性（メタ）アクリレートの代わりに、単にＯＨ官能性のモノマーを使用することもできる。その場合、このようなモノマーのＯＨ基は、後に、少なくとも８個又は８～４０個の炭素原子を有する直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の非環式脂肪族残基を有する１価カルボン酸とのエステル化に供することができる。そのようなモノマー（ｓ２）の例は、２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、３－ヒドロキシプロピルアクリレート、３－ヒドロキシプロピルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、３－フェノキシ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド、アリルアルコール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、例えばヒドロキシブチルビニルエーテル及びビニルベンジルアルコールである。

【００４９】

本発明で使用する１価カルボン酸は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、少なくとも８個又は８～４０個の炭素原子を有する非環式脂肪族残基であり、例えば市販品のＵｎｉｃｉｄ（登録商標）３５０である。

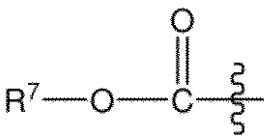
【００５０】

任意のさらなる側鎖（単数又は複数）（Ｓ３）

好ましくは、本発明のコポリマーは、そのポリマー主鎖に結合した、側鎖（Ｓ１）及び（Ｓ２）の両方と異なる少なくともさらに１種類の側鎖（Ｓ３）、すなわち、

部分構造（ＰＳ３）

【化５】



（ＰＳ３）

で表される１つ以上の側鎖（Ｓ３）を有し、

式中、R^7は、１～３０個の炭素原子を有する直鎖状の飽和アルキル基、３～３０個の炭素原子を有する分岐状の飽和アルキル基、６～３０個の炭素原子を有するアリール基、又は各場合とも７～３０個の炭素原子を有するアルキルアリール基又はアリールアルキル基を示す。

【００５１】

本発明のコポリマーのポリマー主鎖の構築、及び１つ以上の側鎖（Ｓ３）の組み込みに好適なモノマー（モノマー（ｓ３））の例は、脂肪族C_1～C_{30}モノアルコールの（メタ）アクリル酸エステル、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－ブチルアクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｉ－ブチルアクリレート、ｉ－ブチルメタクリレート、ｔ－ブチルアクリレート、ｔ－ブチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルアクリレート、ベヘニルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート及びイソボルニルメタクリレートである。芳香族C_6～C_{30}モノアルコールの（メタ）アクリル酸エステルであるモノマー（ｓ３）の例は、フェニル（メタ）アクリレートである。芳香脂肪族C_7～C_{30}－モノアルコールの（メタ）アクリル酸エステルであるモノマー（ｓ３）の例は、ベンジルアクリレート及びベンジルメタクリレートである。特に好ましいのは、脂肪族C_8～C_{25}－モノアルコールの（メタ）アクリル酸エステルであり、最も好ましいのは脂肪族C_8～C_{18}－モノアルコールの（メタ）アクリル酸エステルである。好ましいモノマーは、ｎ－ブチルアクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート及び２－エチルヘキシルメタクリレートである。最も好ましいのは、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート及び２－エチルヘキシルメタクリレートである。

【００５２】

本発明のコポリマーのポリマー主鎖を構築し、１つ以上の側鎖（Ｓ３）を組み込むためのモノマー（ｓ３）として、他のエチレン性不飽和モノマーを使用することも可能である。すなわち、少なくとも１つのアミノ基を有するようなモノマー、例えばＮ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリレート、２－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、Ｎ－［３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピル］（メタ）アクリルアミド、３－ジメチルアミノネオペンチル（メタ）アクリレート、２－Ｎ－モルホリノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－［３－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピル］（メタ）アクリルアミド、２－（Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ）エチル（メタ）アクリルアミド、２－（ｔｅｒｔ－ブチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、２－ジイソプロピルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－ドデシルアクリルアミド及びＮ－［２－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）エチル］（メタ）アクリルアミド、２－ビニルピリジン、４－ビニルピリジン、アリルアミン、及びビニルイミダゾール、並びにＮ，Ｎ－ジエチルアミノスチレン（全異性体）及びＮ，Ｎ－ジエチルアミノ－アルファ－メチルスチレン（全異性体）が挙げられる。これらの例の中では、（メタ）アクリレートベースのモノマー及び（メタ）アクリルアミドベースのモノマーが好ましい。（メタ）アクリレートモノマーが非常に好ましい。特に好ましいアミノ基含有モノマーは、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチルメタクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルアクリレート及びＮ，Ｎ－ジメチルアミノプロピルメタクリレート又はそれらの混合物である。

【００５３】

モノマー（ｓ３）として、他のエチレン性不飽和モノマー、例えばスチレン、アルファ－アルキルスチレン、特にアルファ－メチルスチレン、及び／又はビニルトルエン、ビニ

ル安息香酸（全異性体）、アルファ－メチルビニル安息香酸（全異性体）、及び／又はｐ－ビニルベンゼンスルホン酸、マレイン酸及び／又はフマル酸及び／又はイタコン酸及びそれらのエステル、アミド、イミド、及び（メタ）アクリル酸、ニトリル、例えばアクリロニトリル及び／又はメタクリロニトリル、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、及びメトキシポリプロピレングリコールモノアクリレート及びメトキシポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジ（メタ）アクリレートモノマー、トリ（メタ）アクリレートモノマー及びテトラ（メタ）アクリレートモノマーを使用することも可能である。

【００５４】

コポリマーの調製

好ましくは、本発明のコポリマーは、モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）のうちの少なくとも１つ、さらに任意に少なくともモノマー（ｓ３）、すなわち、

（ｓ１）　少なくとも１つのスズ含有部位を含む少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、

（ｓ２）　式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基を有する少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、及び任意に、

（ｓ３）　モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）の両方と異なる、少なくとも１つのエチレン性不飽和モノマー

の共重合によって得ることができるか、又は、

（ｓ１）　少なくとも１つのスズ含有部位を含む少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、

（ｓ２）　式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基に変換するのに好適な少なくとも１つの官能基を有する、少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、及び任意に、

（ｓ３）　モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）の両方と異なる、少なくとも１つのエチレン性不飽和モノマー

を共重合させ、続いてポリマー類似反応で、少なくとも１つのモノマー（ｓ２）から得られた構造単位の少なくとも１つの官能基を、式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基に変換する

ことによって得ることができる。

【００５５】

使用する各モノマー（ｓ１）は、本発明のコポリマーの形成後に各側鎖（Ｓ１）の一部となる、少なくとも１つのスズ含有部位を含有する。構造単位（ＳＵ１）は、モノマー（ｓ１）の使用によって得られる。各モノマー（ｓ２）は、本発明のコポリマーの形成後に各側鎖（Ｓ２）の一部となる、式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基を含有するか、又はポリマー類似反応におけるコポリマーの形成後に、前記式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}の少なくとも１つのエステル基に変換することができる、エポキシド基などの少なくとも１つの前駆体官能基を含有する。構造単位（ＳＵ２）は、モノマー（ｓ２）の使用によって得られる。

【００５６】

特に、本発明のコポリマーは、モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）のうちの少なくとも１つ、さらに少なくともモノマー（ｓ３）、すなわち

（ｓ１）　１０～７０モル％、好ましくは２０～６０モル％、より好ましくは３０～５０モル％の、少なくとも１つのスズ含有部位を含む少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、

（ｓ２）　１０～４０モル％、好ましくは１０～３５モル％、より好ましくは１０～３

０モル％の、式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基を有する少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、及び
（ｓ３）　０～６０モル％、好ましくは５又は１０又は１５～６０モル％、より好ましくは３０～５０モル％の、モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）の両方と異なる、少なくとも１つのエチレン性不飽和モノマー
の共重合によって得ることができるか、又は
（ｓ１）　１０～７０モル％、好ましくは２０～６０モル％、より好ましくは３０～５０モル％の、少なくとも１つのスズ含有部位を含む少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、
（ｓ２）　１０～４０モル％、好ましくは１０～３５モル％、より好ましくは１０～３０モル％の、式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基に変換するのに好適な少なくとも１つの官能基を有する、少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、、及び
（ｓ３）　０～６０モル％、好ましくは５又は１０又は１５～６０モル％、より好ましくは３０～５０モル％の、モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）の両方と異なる、少なくとも１つのエチレン性不飽和モノマー
を共重合させ、続いてポリマー類似反応で、少なくとも１つのモノマー（ｓ２）から得られた構造単位の少なくとも１つの官能基を、式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基に変換する
ことによって得ることができ、
ここで、本発明のコポリマーの調製に使用されるあらゆるモノマーの総計は、１００モル％まで加算される。

【００５７】

コポリマーの調製方法
本発明のさらなる主題は、少なくとも１つの工程を含む、本発明の（メタ）アクリルコポリマーの調製方法であって、この工程において、
（ｓ１）　少なくとも１つのスズ含有部位を含む少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、
（ｓ２）　式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基を有する少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、及び任意に、
（ｓ３）　モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）の両方と異なる、少なくとも１つのエチレン性不飽和モノマー
を共重合させてコポリマーを形成するか、又は
（ｓ１）　少なくとも１つのスズ含有部位を含む少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、
（ｓ２）　式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基に変換するのに好適な少なくとも１つの官能基を有する、少なくとも１つの（メタ）アクリルモノマー、及び任意に、
（ｓ３）　モノマー（ｓ１）及び（ｓ２）の両方と異なる、少なくとも１つのエチレン性不飽和モノマー
を共重合させてコポリマーを形成し、続いてポリマー類似反応で、少なくとも１つのモノマー（ｓ２）から得られた構造単位の少なくとも１つの官能基を、式－Ｏ－Ｃ（＝Ｏ）－Ｒ^{1}（式中、Ｒ^{1}は、直鎖状又は分岐状の、飽和又は不飽和の、非環式脂肪族残基であり、少なくとも１８個の炭素原子を有する）の少なくとも１つのエステル基に変換する。

【００５８】

本発明のコポリマー及びその好ましい実施形態に関連して本明細書で上述したあらゆる好ましい実施形態は、前記コポリマーを調製する本発明の方法の好ましい実施形態でもある。

【００５９】

コポリマーの使用

本発明のさらなる主題は、本発明の（メタ）アクリルコポリマーを、触媒として、特にカプセル化された触媒として、コーティング組成物における架橋反応において、及び／又はコーティング組成物のポットライフを延ばすために、及び／又はコーティング組成物の硬化温度を下げるために、使用する方法である。

【００６０】

本発明のコポリマー、前記コポリマーを調製する本発明の方法、及びその好ましい実施形態に関連して本明細書で上述したあらゆる好ましい実施形態は、本発明の使用の好ましい実施形態でもある。

【００６１】

コーティング組成物

本発明のさらなる主題は、少なくとも１つのポリマーをバインダー成分（ａ）として、少なくとも１つの本発明の（メタ）アクリルを成分（ｂ）として含むコーティング組成物である。ここでバインダー成分（ａ）のポリマーは、成分（ｂ）の（メタ）アクリルコポリマーとは異なる。

【００６２】

本発明のコポリマー、前記コポリマーを調製する本発明の方法、本発明の使用方法及びその好ましい実施形態に関連して本明細書で上述したあらゆる好ましい実施形態は、本発明のコーティング組成物の好ましい実施形態でもある。

【００６３】

好ましくは、本発明のコーティング組成物は、少なくとも１つの（メタ）アクリルコポリマーを成分（ｂ）として、コーティング組成物の合計質量に基づいて、０．０５～１０質量％の量で、より好ましくは０．１～７．５又は５質量％の量で、さらにより好ましくは０．２～４．５質量％の量で、さらになお好ましくは０．３～４又は３又は２質量％の量で、特に０．４～１．５質量％の量で含有する。

【００６４】

コーティング組成物は、水性又は本質的に非水性（すなわち、有機溶媒をベースとする）でよい。好ましくは、コーティング組成物は、少なくとも１つの有機溶媒をベースとし、より好ましくは本質的に非水性である。これは、組成物中に存在する溶媒の量が、主に少なくとも１つの有機溶媒の存在に起因するものであることを意味する。好ましくは、水は意図的に組成物に加えられない。しかし、組成物の調製に使用される１つ以上の成分が水（の残留物）を含有することがあるので、組成物が水を含まないとは断定されない。

【００６５】

コーティング組成物中に存在する少なくとも１つの有機溶媒の量は、組成物の合計質量に基づいて、好ましくは５～５０質量％の範囲であり、より好ましくは１０～４０質量％の範囲である。

【００６６】

バインダー成分（ａ）の少なくとも１つのポリマーは、好ましくは、少なくとも１つの架橋性官能基を有する。ここで、当業者に知られている任意の通常の架橋性官能基が可能である。特に、架橋性官能基は、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボン酸基、及びエポキシドからなる群から選択される。特に好ましいのは、ヒドロキシル基である。好ましくは、前記少なくとも１つのポリマーは、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリ（メタ）アクリレート及びそれらの混合物、及びそれらのハイブリッドポリマー、例えばポリウレタン（メタ）アクリレートからなる群から選択される。ポリ（メタ）アクリレートのようなポリマーは、ホモポリマー又はコポリマーでよい。特に好ましいのは、ＯＨ官能性ポリ（メタ）アクリレート、例えばＯＨ官能性（メタ）アクリルコポリマ

ー及び／又はＯＨ官能性ポリエステルである。
【００６７】
バインダー成分（ａ）は、メラミン樹脂、メラミン－ホルムアルデヒド樹脂、遊離及び／又はブロックされたポリイソシアネートなどの第２のポリマーを含んでよい。好ましくは、バインダー成分（ａ）は、第２のポリマーとして少なくとも１つのポリイソシアネート（好ましくはブロックされている）を含む。特に、そのような好ましくはブロックされているポリイソシアネートは、ＯＨ官能性（メタ）アクリルコポリマーなどの少なくとも１つのＯＨ官能性ポリマーと組み合わせて使用される。
【００６８】
コーティング組成物中に存在するバインダー成分（ａ）の少なくとも１つのポリマーの量は、好ましくは、組成物の合計質量に基づいて、１０～７０質量％の範囲、より好ましくは１５～６０質量％の範囲、さらにより好ましくは２０～５５質量％の範囲である。
【００６９】
コーティングの方法
さらなる主題は、少なくとも１つの工程（１）、すなわち、（１）本発明のコポリマーを含有する本発明のコーティング組成物を基材に適用する工程、を含む、基材のコーティング方法である。
【００７０】
本発明のコポリマー、前記コポリマーを調製する本発明の方法、本発明の使用方法、本発明のコーティング組成物及びその好ましい実施形態に関連して本明細書で上述したあらゆる好ましい実施形態は、本発明のコーティング方法の好ましい実施形態でもある。
【００７１】
好ましくは、コーティング組成物は、プライマー又はクリアコート組成物、特にクリアコート組成物である。よって使用する基材は、好ましくは少なくとも１つのコーティング層を有し、本発明のコーティング組成物は前記層上に適用する。基材は、金属製であってよく、又は少なくとも部分的にプラスチック製であってもよい。
【実施例】
【００７２】
方法
１．　固形物
固形物の量は、ＤＩＮ　ＥＮ　ＩＳＯ３２５１：２００８－０６により、１１０℃で６０分間決定した。
【００７３】
２．　数平均及び質量平均分子量
本発明のコポリマー又はその任意の前駆体の数平均（M_n）及び質量平均（M_w）分子量及び分子量分布は、ＧＰＣ－分析（ゲル浸透クロマトグラフィー分析）により、ＤＩＮ５５６７２－１：２００７－０８に準拠して、４０℃で高圧液体クロマトグラフィーポンプを使用して決定した。コポリマーに使用する溶離液はテトラヒドロフランであり、溶出速度は１ｍｌ／分であった。従来の校正は、ポリスチレン標準を使用して行った。
【００７４】
３．　粘度測定
適用例（実験部分の項目４．及び５．参照）の粘度は、Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ１／２３　ＣＡＰ２０００＋Ｌ粘度計で２４℃又は４０℃で決定した。Ｋｅｇｅｌ　ＣＡＰ－０６を使用する。実施例２Ａ～２Ｃ（実験部分の項目２．参照）の粘度は、Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ　ＣＡＰ２０００＋Ｈ粘度計で６０℃で決定した。Ｋｅｇｅｌ　ＣＡＰ－０３を使用した。
【００７５】
４．　硬化開始温度
硬化開始温度は、Ｒｈｅｏｍｅｔｒｉｃｓ　ＤＭＴＡ　Ｍａｒｋ　Ｖ動的熱機械分析（ＤＭＴＡ）を使用して、表１に記載の構成で決定した。
【００７６】

【表１】

表１：ＤＭＴＡ法

周波数	1 Hz	昇温速度:	2 K/分
開始温度	25.0 °C	測定時間:	10 秒
最終温度	200 °C	歪み:	0.20%

【００７７】

各サンプルは、あらかじめＤＭＴＡに取り付けておいた単層のグラスファイバーのひもに堆積（数滴）させた（引張形状）。

【００７８】

サンプルは以下の時間／温度掃引プログラムで測定した。

１．　サンプルを最初に２５℃（７７°Ｆ）まで冷却する。

２．　毎分２°Ｋ（５．４°Ｆ）の昇温速度で、２００℃（３９２°Ｆ）まで加熱する。

【００７９】

実施例（実験部分）

以下の実施例により、本発明をさらに説明するが、本発明の範囲を限定するものとして解釈されるものではない。以下では、表に記載するすべての量は、他に示されていない場合、質量部である。

【００８０】

１．　有機スズ（メタ）アクリレートモノマー（モノマー（ｓ１））の合成

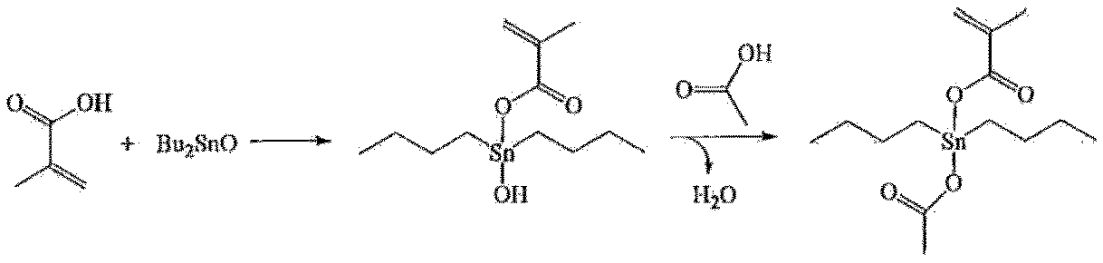
実施例１Ａ：アセチルジブチルスズメタクリレート

１１１．６５ｇのジブチルスズオキシド及び２００ｍＬのトルエンを、熱電対、コンデンサ、N_2入口及びパドルブレード撹拌器を備えた５００ｍＬの丸底フラスコに加えた。得られた懸濁液をN_2ブランケット下で５０℃に加熱し、２０ｍＬのトルエン中３９．０１ｇのメタクリル酸を３０分かけて加えた。均一な溶液が得られるまで、反応混合物の撹拌を５０℃で２時間続けた。その後、反応混合物を室温まで冷却し、続いて２０ｍＬのトルエン中２９．６３ｇの酢酸を２０分かけて加えた。反応器の内容物を室温で２時間撹拌した後、ろ過を行った。溶液を回収し、減圧下で揮発性成分を除去した。残留液を、減圧下５０℃で１時間乾燥させると、生成物が無色の液体として残った。

【００８１】

実施例１Ａの調製の反応機構を以下に示す：

【化６】



【００８２】

実施例１Ｂ：　ラウリルジブチルスズメタクリラート

９０．１１ｇのジブチルスズオキシド及び１５０ｍＬのトルエンを、熱電対、コンデンサ、N_2入口、パドルブレード撹拌器を備えた５００ｍＬの丸底フラスコに加えた。得られた懸濁液をN_2ブランケット下で５０℃に加熱し、２０ｍＬのトルエン中３１．５０ｇのメタクリル酸を３０分かけて加えた。均一な溶液が得られるまで、反応混合物の撹拌を５０℃で２時間続けた。その後、反応混合物を室温まで冷却し、続いて１００ｍＬのＭＥ

Ｋ中４０．０５ｇのラウリン酸を１時間かけて加えた。反応器の内容物を室温でさらに２時間撹拌した後、ろ過を行った。溶液を回収し、減圧下で揮発性成分を除去した。残留液を減圧下５０℃で１時間乾燥させると、生成物が無色の液体として残った。

【００８３】

実施例１Ｃ：アセチルジオクチルスズメタクリレート

４０．７５ｇのジオクチルスズオキシド及び１５０ｍＬのトルエンを、熱電対、コンデンサ、N_2入口、パドルブレード撹拌器を備えた５００ｍＬの丸底フラスコに加えた。得られた懸濁液をN_2ブランケット下で５０℃に加熱し、１０ｍＬのトルエン中９．７１ｇのメタクリル酸を加えた。均一な溶液が得られるまで、反応混合物の撹拌を５０℃で２時間続けた。その後、反応混合物を室温まで冷却し、続いて１０ｍＬのトルエン中７．１１ｇの酢酸を加えた。反応器の内容物を室温でさらに２時間撹拌した後、ろ過を行った。溶液を回収し、減圧下で揮発性成分を除去した。残留液を、減圧下５０℃で１時間乾燥させると、生成物が無色の液体として残った。

【００８４】

２．　有機スズポリマーの合成

実施例２Ａ：

スズ含有ポリマーを以下の原料から調製した。

【００８５】

【表２】

原料	ｇ単位の質量
装填物1	
グリシジルメタクリレート	2.10
Unicid（登録商標）350 Acid	6.60
Solvesso（登録商標）100	10.00
装填物2	
実施例1Aのスズモノマー	11.50
2-エチルヘキシルアクリレート	5.44
VAZO 67	1.68
Solvesso（登録商標）100	5.00
装填物3	
Solvesso（登録商標）100	5.02

【００８６】

ＶＡＺＯ（登録商標）６７は、市販のラジカル開始剤（２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル））である。Ｕｎｉｃｉｄ（登録商標）３５０Ａｃｉｄは、直鎖状の１価カルボン酸脂肪酸を含有する市販の製品である。Ｓｏｌｖｅｓｓｏ（登録商標）１００は、市販の有機溶媒混合物である。

【００８７】

撹拌機、熱電対、コンデンサー、N_2入口を備えた反応器に装填物１を加えた。N_2ブランケットを適用し、反応混合物を１０５℃に加熱した。２滴のジメチルエタノールアミンを装填物１に加え、反応器の内容物を１０５℃で４時間撹拌した。その後、反応混合物を１００℃に冷却し、装填物２を６０分かけて添加した。完了後、装填物２のすすぎとして装填物３を加えた。反応混合物を１００℃で１２０分間保持した。得られた材料は、６０℃より上の温度では透明な樹脂であったが、室温ではワックス状の固体であった。固形分（１１０℃、１時間）は６０．０７％であり、その粘度は６０℃で２３３．２ｃｐｓで

あった。

【００８８】

実施例２Ｂ：

スズ含有ポリマーを以下の原料から調製した。

【００８９】

【表３】

原料	ｇ単位の質量
装填物1	
グリシジルメタクリレート	1.88
Unicid（登録商標）350 Acid	5.91
Solvesso（登録商標）100	10.00
装填物2	
実施例1Bのスズモノマー	13.68
2-エチルヘキシルアクリレート	4.87
VAZO（登録商標）67	1.53
Solvesso（登録商標）100	5.00
装填物3	
Solvesso（登録商標）100	5.00

【００９０】

撹拌器、熱電対、コンデンサー、N_2入口を備えた反応器に、装填物１を加えた。N_2ブランケットを適用し、反応混合物を１０５℃に加熱した。２滴のジメチルエタノールアミンを加え、反応器の内容物を１０５℃で４時間撹拌した。その後、反応混合物を１００℃に冷却し、装填物２を５０分かけて加えた。完了後、装填物２のすすぎとして装填物３を加えた。反応混合物を１００℃で１２０分間保持した。得られた材料は、６０℃より上の温度では透明な樹脂であったが、室温ではワックス状の固体であった。固形分（１１０℃、１時間）は６０．５９％であり、その粘度は６０℃で６７．５ｃｐｓであった。

【００９１】

実施例２Ｃ：

スズ含有ポリマーを以下の原料から調製した。

【００９２】

【表４】

原料	ｇ単位の質量
装填物1	
グリシジルメタクリレート	1.88
Unicid（登録商標）350 Acid	5.91
Solvesso（登録商標）100	10.00
装填物2	
実施例1Cのスズモノマー	12.94
2-エチルヘキシルアクリレート	4.87
VAZO（登録商標）67	1.50
Solvesso（登録商標）100	5.01
装填物3	
Solvesso（登録商標）100	4.96

【００９３】
撹拌器、熱電対、コンデンサ、N_2入口を備えた反応器に、装填物１を加えた。N_2ブランケットを適用し、反応混合物を１０５℃に加熱した。２滴のジメチルエタノールアミンを加え、反応器の内容物を１０５℃で４時間撹拌した。その後、反応混合物を１００℃に冷却し、装填物２を６０分かけて加えた。完了後、装填物２のすすぎとして装填物３を加えた。反応混合物を１００℃で１２０分間保持した。得られた材料は、６０℃より上の温度では透明な樹脂であったが、室温ではワックス状の固体であった。固形分（１１０℃、１時間）は５８．３３％であり、その粘度は６０℃で７１．３ｃｐｓであった。

【００９４】
３．　ポリ（メタ）アクリレートポリオールの合成
実施例３：ポリ（メタ）アクリレートポリオールの調製
窒素でフラッシュし、コンデンサに適合させた反応器に、１５７．９０質量部のアミルアセテートを入れ、この初期装填物を撹拌しながら１４２℃に加熱した。これと並行して、２つの別々の供給物を準備した。供給物１は、３０７．７８質量部の２－ヒドロキシエチルメタクリレート、９８．８６質量部の２－エチルヘキシルメタクリレート、６３．４１質量部の２－エチルヘキシルアクリレート、１５１．７２質量部のシクロヘキシルメタクリレート、及び７．７７質量部のＳｏｌｖｅｓｓｏ（登録商標）１００からなっていた。供給物２は、６８．４０質量部のｔｅｒｔ－ブチルペルオキシアセテート（無臭のミネラルスピリット中５０ｗｔ．％）及び７．７７質量部のＳｏｌｖｅｓｓｏ（登録商標）１００からなっていた。温度が１４２℃に達した時点で、供給物１及び２を２４０分の時間をかけて同時に均一な速度で計量した。計量添加の終了後、反応混合物を後共重合のために１４２℃でさらに４５分間撹拌した。供給物３は、６．３９質量部のｔｅｒｔ－ブチルペルオキシアセテート（無臭のミネラルスピリット中５０質量％）及び３．９４質量部のＳｏｌｖｅｓｓｏ（登録商標）１００からなり、３０分の時間をかけて均一な速度で計量した。計量添加の終了後、反応混合物を後重合のために１４２℃でさらに６０分間撹拌した。得られた生成物の固形分を１１６．０６質量部のアミルアセテートで調整し、６７．０％、ＯＨ価２１３．４ｍｇＫＯＨ／ｇ（固形分に基づく）、粘度（２３℃）３８ｄＰａ・Ｓと決定した。

【００９５】
４．　コーティング組成物の調製
実施例Ａ、Ｂ及びＣ：ポリマー触媒として実施例２Ａ、２Ｂ又は２Ｃのいずれかに１つ

によるスズ含有ポリマーを含有するコーティング組成物の調製。触媒量は、同じスズ当量となるように調整した。

【００９６】

表１に記載の成分を混合カップに加えて混合し、実施例Ａ～Ｃを得た。Ｄｅｓｍｏｄｕｒ（登録商標）ＰＬ３５０ＭＰＡ／ＳＮは、市販の脂肪族ブロックポリイソシアネートである。ＢＹＫ（登録商標）３２５は、表面添加剤として使用される市販の変性ポリシロキサンである。

【００９７】

比較例である比較例１及び比較例２：如何なるスズ含有触媒も含有しない比較例コーティング組成物（比較例１）、又は市販の非ポリマースズ触媒、すなわちモノマースズ触媒としてジブチルスズジラウレートを含有する製品Ｄｕｒａｓｔａｂ（登録商標）ＬＴ－２ＤＢＴＤＬを含有する比較例コーティング組成物（比較例２）の調製。

【００９８】

表１に記載の原料を混合カップに加えて混合し、比較例である比較例１及び比較例２を得た。

【００９９】

【表５】

表１：本発明の実施例Ａ、Ｂ、Ｃと比較例である比較例１、比較例２

コーティング組成物の例（グラム単位の質量）

原料	比較例1	比較例2	A	B	C
実施例3のポリ(メタ)アクリレートポリオール	13.19	13.19	13.19	13.19	13.19
Desmodur（登録商標）PL 350 MPA/SN	10.98	10.98	10.98	10.98	10.98
BYK（登録商標）325	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Durastab（登録商標）LT-2 DBTDL	-	0.17	-	-	-
実施例2A	-	-	0.39	-	-
実施例2B	-	-	-	0.45	-
実施例2C	-	-	-	-	0.45
Solvesso（登録商標）100	8.95	8.95	8.95	8.95	8.95

【０１００】

５．　適用及び性能

実施例Ａ、Ｂ及びＣ、並びに比較例１及び比較例２の粘度を、調製直後（初期）及び２４℃又は４０℃で１ヶ月間貯蔵した後に測定した。さらに、硬化開始温度Ｅ’及びタンデルタも測定した。すべての測定は、本明細書で開示の方法に従って行った。結果を表２に示す。

【０１０１】

【表６】

表２：触媒性能のチャート

実施例/比較例	初期粘度（cps）	24℃での1ヶ月後粘度(cps)	40℃での1ヶ月後粘度(cps)	硬化開始温度（℃）	
				E’	タンデルタ
比較例1	150.0	223.7	309.9	-	-
比較例2	100.5	540.3	1482	112.6	112.8
実施例A	143.4	205.9	-	109.5	110.4
実施例B	145.9	225.7	790	114.0	114.7
実施例C	132.2	249.7	552	102.7	107.2

フロントページの続き

弁理士　山口 修
(74)代理人　100206069
弁理士　稲垣 謙司
(72)発明者　チュー，チョンリヤン
アメリカ合衆国、ミシガン州 ４８０３３、サウスフィールド、テレグラフ ロード ２６７０１
審査官　久保 道弘
(56)参考文献　特開２００４－１６１７８２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１０７９０６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１８／１２３３８８（WO，Ａ２）
米国特許出願公開第２０１９／０３１０５５２（ＵＳ，Ａ１）
特開昭６０－２３１７７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－３０４０６９（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ ２３０／０４
Ｃ０８Ｆ ２２０／１０
Ｃ０９Ｄ １４３／００
Ｃ０９Ｄ １３３／０４
Ｃ０８Ｆ　８／１４
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）