(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4130582号
(P4130582)

(45)発行日　平成20年8月6日(2008.8.6)　(24)登録日　平成20年5月30日(2008.5.30)

(51)Int.Cl.		F I	
C08F 6/10	(2006.01)	C08F	6/10
C09D 5/03	(2006.01)	C09D	5/03
C09D 133/00	(2006.01)	C09D	133/00

請求項の数 29　(全 16 頁)

(21)出願番号	特願2002-532522 (P2002-532522)
(86)(22)出願日	平成13年10月3日 (2001.10.3)
(65)公表番号	特表2004-510857 (P2004-510857A)
(43)公表日	平成16年4月8日 (2004.4.8)
(86)国際出願番号	PCT/US2001/030842
(87)国際公開番号	WO2002/028945
(87)国際公開日	平成14年4月11日 (2002.4.11)
審査請求日	平成16年10月1日 (2004.10.1)
(31)優先権主張番号	60/237,185
(32)優先日	平成12年10月3日 (2000.10.3)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　503124687
アンダーソン　ディヴェロップメント　コーポレイション
ＡＮＤＥＲＳＯＮ　ＤＥＶＥＬＯＰＭＥＮＴ　ＣＯＲＰＯＲＡＴＩＯＮ
アメリカ合衆国　ミシガン州　４９２２１－３４９９，　アドリアン，　ミシガン　ストリート　１４１５　イー．
１４１５　Ｅ．　Ｍｉｃｈｉｇａｎ　Ｓｔｒｅｅｔ，　Ａｄｒｉａｎ，　ＭＩ　４９２２１－３４９９，　Ｕ．　Ｓ．　Ａ．
(74)代理人　100076428
弁理士　大塚　康徳
(74)代理人　100112508
弁理士　高柳　司郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アクリル樹脂の揮発分除去方法、粉末コーティング組成物および粉末コーティング組成物を形成することができる組成物の調製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

アクリル樹脂から溶媒と低分子量物質とを分離する方法であって、

２個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤を、有機溶媒と低分子量物質とアクリル樹脂との混合物に添加する工程と、

前記アクリル樹脂から揮発分除去により前記有機溶媒と低分子量物質とを除去するために、前記ヒンダードアミン光安定剤を前記混合物に添加して結果として得られる混合物を十分な時間高温にさらす工程と、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項２】

前記結果として得られる混合物は、１００～２００℃の温度で揮発分が除去されることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記結果として得られる混合物は、１４５～２００℃の温度で揮発分が除去されることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項４】

前記２個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤は、前記アクリル樹脂に５００～１０，０００ｐｐｍの量だけ添加されることを特徴とする請求項１に記載の方法。

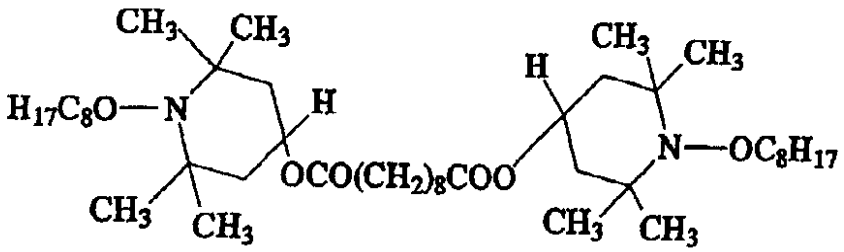
【請求項５】

前記２個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤は、前記アクリル樹脂に１，０００～２，０００ｐｐｍの量だけ添加されることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項６】

前記ヒンダードアミン光安定剤は下記の化学構造を有することを特徴とする請求項１に記載の方法。

【化１】



【請求項７】

前記ヒンダードアミン光安定剤は、前記２個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤を提供するようにアミノエーテル基を含まないヒンダードアミン光安定剤を過酸と反応させることにより調製されることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項８】

前記アクリル樹脂は、２個のグリシジル化合物を含むモノマーから調製されることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項９】

前記グリシジル化合物は、アクリル酸グリシジルと、メタクリル酸グリシジルと、それらの混合物とからなる群から選択されることを特徴とする請求項８に記載の方法。

【請求項１０】

前記アクリル樹脂は、２個のスチレン化合物を含むモノマーから調製されることを特徴とする請求項１に記載の方法。

【請求項１１】

前記スチレン化合物がスチレンであることを特徴とする請求項１０に記載の方法。

【請求項１２】

粉末コーティング組成物を形成する方法であって、

２個のアミノエーテル基を含むヒンダードアミン光安定剤を、有機溶媒と低分子量物質とアクリル樹脂とを含む混合物に添加する工程と、

前記アクリル樹脂から揮発分除去により前記有機溶媒と低分子量物質とを除去するために、前記ヒンダードアミン光安定剤を前記混合物に添加して結果として得られる混合物を十分な時間高温にさらす工程と、

表面をコーティングするのに適した組成物を形成するように、前記有機溶媒と低分子量物質とが除去されたアクリル樹脂を成分とブレンドする工程と、

前記組成物を粉末コーティング組成物に形成する工程と、

を含むことを特徴とする方法。

【請求項１３】

前記結果として得られる混合物は、１００～２００℃の温度で揮発分が除去されることを特徴とする請求項１２に記載の方法。

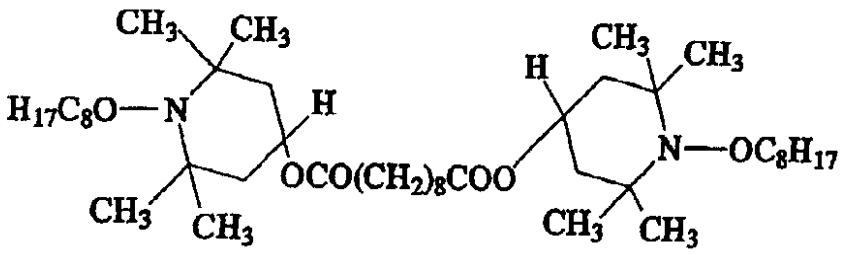
【請求項１４】

前記結果として得られる混合物は、１４５～２００℃の温度で揮発分が除去されることを特徴とする請求項１２に記載の方法。

【請求項１５】

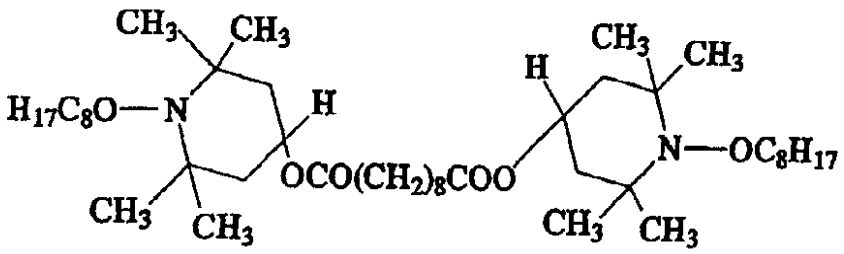
前記２個のアミノエーテル基を含むヒンダードアミン光安定剤は、前記アクリル樹脂に５００～１０，０００ｐｐｍの量だけ添加されることを特徴とする請求項１２に記載の方

法。
【請求項１６】
前記２個のアミノエーテル基を含むヒンダードアミン光安定剤は、前記アクリル樹脂に１，０００～２，０００ｐｐｍの量だけ添加されることを特徴とする請求項１２に記載の方法。
【請求項１７】
前記ヒンダードアミン光安定剤が下記の化学構造を有することを特徴とする請求項１２に記載の方法。
【化２】



【請求項１８】
前記ヒンダードアミン光安定剤は、前記２個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤を提供するようにアミノエーテル基を含まないヒンダードアミン光安定剤を過酸と反応させることによって調製されることを特徴とする請求項１２に記載の方法。
【請求項１９】
前記アクリル樹脂は、２個のグリシジル化合物を含むモノマーから調製されることを特徴とする請求項１２に記載の方法。
【請求項２０】
前記グリシジル化合物は、アクリル酸グリシジルと、メタクリル酸グリシジルと、それらの混合物とからなる群から選択されることを特徴とする請求項１９に記載の方法。
【請求項２１】
前記アクリル樹脂は、２個のスチレン化合物を含むモノマーから調製されることを特徴とする請求項１２に記載の方法。
【請求項２２】
スチレン化合物がスチレンであることを特徴とする請求項２１に記載の方法。
【請求項２３】
前記組成物は、２個のヒンダードアミン光安定剤を含む添加剤に前記組成物を混合することによって、前記粉末コーティング組成物に形成されることを特徴とする請求項１２に記載の方法。
【請求項２４】
アクリル樹脂と、２個のアミノエーテル基またはその残基を有するヒンダードアミン光安定剤と、分子量が６００未満であり４重量％未満の低分子量物質とを主成分として含む組成物であって、粉末コーティング組成物に形成することができる組成物であることを特徴とする組成物。
【請求項２５】
前記組成物は、分子量が６００未満で３重量％未満の低分子量物質を有することを特徴とする請求項２４に記載の組成物。
【請求項２６】
前記組成物は、分子量が６００未満で２．５重量％未満の低分子量物質を有することを特徴とする請求項２４に記載の組成物。
【請求項２７】
前記２個のアミノエーテル基またはその残基を有するヒンダードアミン光安定剤は、前記アクリル樹脂に５００～１０，０００ｐｐｍの量だけ添加されることを特徴とする請求

項２４に記載の組成物。
【請求項２８】
前記２個のアミノエーテル基またはその残基を有するヒンダードアミン光安定剤は、前記アクリル樹脂に１，０００～２，０００ｐｐｍの量だけ添加されることを特徴とする請求項２４に記載の組成物。
【請求項２９】
前記２個のアミノエーテル基またはその残基を有するヒンダードアミン光安定剤は、下記の化学構造を有することを特徴とする請求項２４に記載の組成物。
【化３】



【発明の詳細な説明】
【０００１】
（Ａ．発明の属する技術分野）
本発明は、少なくとも１個のアミノエーテル基を有するヒンダード（ｈｉｎｄｅｒｅｄ）アミン光安定剤の存在下でのアクリル樹脂の揮発分を除去する（ｄｅｖｏｌａｔｉｌｉｚｉｎｇ）方法に関する。本発明はまた、アクリル樹脂の揮発分除去工程（ステップ）を含む粉末コーティング組成物の調製方法、および粉末コーティング組成物を形成することができる組成物に関する。
【０００２】
（Ｂ．関連技術の説明）
典型的なアクリル樹脂の一調製法では、共重合可能な化合物は、通常はモノマーは、キシレンなどの適当な溶媒中で開始剤とともに混合し反応させて、アクリルポリマーを形成する。次いで、溶媒および残留モノマーは、揮発分除去（ｄｅｖｏｌａｔｉｌｉｚａｔｉｏｎ）と称する技術によって、高温減圧下でアクリル樹脂から分離され、それによってアクリル樹脂を得る。
【０００３】
アクリル樹脂は多くの効用を有するが、１つの有益な効用がコーティング、特に粉末コーティングの分野におけるものであり、アクリル樹脂は、他のコーティング成分およびコーティング特性を向上させる光安定剤などの添加物と溶融ブレンドされる。ブレンド物は冷却され、次いで自動車の部品やボディなどの様々な表面に適用され得る粉末に形成される。
【０００４】
揮発分除去の手順で遭遇する問題の１つは、アクリル樹脂から溶媒と残留モノマーとを分離させる条件が、アクリルポリマー鎖の分解を引き起こし、それによってモノマーや低分子量のオリゴマーを生成することである。この現象は、順次、所望の樹脂の収率低下や樹脂特性のバッチ間の変動をもたらす。さらに、モノマーおよびオリゴマーの存在が可塑化の作用剤として機能して、樹脂の処理特性に影響を及ぼすことがあり、また得られるコーティング中に微小孔や黄変などの不完全性を招くことがある。
【０００５】
粉末コーティングにおいて調製され使用されるアクリル樹脂に関する技術の例としては、エポキシ機能的（ｅｐｏｘｙ－ｆｕｎｃｔｉｏｎａｌ）アクリルコポリマーとカルボン酸からなる粉末コーティングの調製を記載する米国特許第５，６６３，２４０号がある。この特許に記述されているように、例示的なエポキシ機能的アクリルコポリマー（ポリマー

例Ａ）をキシレン溶媒中で調製し、バッチ温度を１８０℃（華氏３５６度）まで上げて、真空蒸留で４時間以上かけて揮発分の除去を行う。粉末コーティング組成物を形成するために、このコポリマーを、ヘンシェル羽根ブレンダ中で流動制御助剤、脱気剤および紫外線安定剤を含む他の成分とブレンドし、高温で押出し、触媒を添加し次いでその混合物をさらにブレンドし、再度押出してハンマーミルにかけ分級する。

【０００６】

光安定剤を含む種々の添加剤をブレンドした他の粉末コーティング組成物が、米国特許第５，２１２，２４５号、同第５，５２３，３４９号および同第５，６４８，１１７号（同第５，５２３，３４９号特許の分割出願）に記載されている。安定剤をはじめとする種々の添加剤も含む低光沢コーティング組成物が、他の様々な粉末コーティング文献の背景の考察も含めて、米国特許第５，７４４，５２２号に示されている。粉末塗料組成物に関する他の特許は米国特許第６，００８，３０１号であり、これは、その特許の背景の節に粉末コーティング技術に関する文献の考察を含んでいる。

【０００７】

自動車のボディや部品などの物品をコーティングする場合には、多くはクリアコート（ｃｌｅａｒ　ｃｏａｔ）と称される最上層を有する多重コーティング膜を用いる。最上層にはポリマー組成物も使用され、そうした組成物には光安定剤を含む様々な添加剤を含むことができる。トップコート層用のポリマー組成物を開示する例示的な特許には、米国特許第５，５４７，７５７号、同第５，６０９，９６０号および同第５，８９１，９５８号がある。

【０００８】

（発明の概要）

一態様では、本発明はアクリル樹脂から溶媒および低分子量物質を分離する方法を提供する。この方法は、少なくとも１個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤を、有機溶媒と、アクリル樹脂と、低分子量物質とからなる混合物に添加する工程と、得られた混合物を十分な時間高温にさらして揮発分除去によりアクリル樹脂から有機溶媒および低分子量物質を除去す工程を含む。

【０００９】

他の態様では、本発明は粉末コーティング組成物を形成する方法を提供する。その方法は、有機溶媒と、低分子量物質とアクリル樹脂とからなる混合物に、少なくとも１個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤を添加する工程と、得られた混合物を十分な時間高温にさらして揮発分除去によりアクリル樹脂から有機溶媒および低分子量物質を除去する工程と、表面をコーティングするのに適した組成物を形成するためにアクリル樹脂を成分とブレンドする工程と、その組成物を粉末コーティング組成物に形成する工程とを含む。

【００１０】

さらに他の態様では、本発明は、本質的にアクリル樹脂と、少なくとも１個のアミノエーテル基またはその残渣を有するヒンダードアミン光安定剤と、分子量が６００未満で４重量％未満の低分子量物質とからなる粉末コーティング組成物を形成することができる組成物を提供する。

【００１１】

（発明の詳細な説明）

上述したように、本発明の一態様は、揮発分除去（ｄｅｖｏｌａｔｉｌｉｚａｔｉｏｎ）を用いて、アクリル樹脂から溶媒および低分子量物質を分離する方法に関する。本発明において使用するアクリル樹脂は、式$CH_2=CR_1C(O)OR_2$で表される１種または複数のアクリルモノマーから調製される。式中、R_1は、Ｈ、および１～４個の炭素原子を含むアルキル基からなる群から選択され、R_2はＨ、１～２４個の炭素原子を含むアルキル基、１～４個の炭素原子を含むヒドロキシ置換アルキル基および式$R_3CR_4(O)CH_2$（式中、R_3は、１～２０個の炭素原子を含む分枝もしくは非分枝アルキル基を示し、R_4はＨまたはCH_3を示す）を有するオキシラン含有モノマーからなる群から選択

される。モノマーの混合物を使用することができ、その場合に異なるＲ基が存在してもよい。例示的なモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸β－メチルグリシジル、メタクリル酸β－メチルグリシジル、アクリル酸１，２－エポキシブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ヒドロキシポリカプロラクトン（Ｕｎｉｏｎ　Ｃａｒｂｉｄｅから市販されている）およびそれらの混合物が挙げられる。好ましいモノマーには、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ｎ－ブチルおよびメタクリル酸グリシジルが含まれる。

【００１２】

アクリル樹脂は、アクリルモノマーと共重合可能なエチレン不飽和化合物からも形成することができる。Ｎ－ビニルピロリドン、酢酸ビニル、ネオデカン酸ビニルなどの種々のビニル化合物を、当技術分野の技術者に知られているような形で使用することができる。ビニル化合物の１つの好ましい種類は、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、４－アセトキシスチレンなどのスチレン化合物であり、好ましいスチレン化合物はスチレンである。存在させる場合ビニル化合物は、一般に、アクリル樹脂の調製に使用するモノマーの全量に対して約１～約５０重量％、好ましくは約５～約３５重量％の量を加える。アクリル樹脂の調製に有用であると知られている他のモノマーが、上記で考察した米国特許に示されている。その内容を参照により組み込む。

【００１３】

アクリル樹脂の調製方法は、当技術分野でよく知られている技術による。一般に溶媒を、反応混合物上部の雰囲気および反応混合物温度を制御でき、かつ反応混合物を攪拌できるように選択した密閉反応器に供給する。溶媒は、モノマーがその溶媒中に溶解可能であって、反応条件下でモノマーと反応しないまたは分解しない溶媒を選択する。一般に、使用される有機溶媒は、例えばキシレン、トルエンおよび同族の他の芳香族溶媒、酢酸ｎ－アミル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸２－メトキシエチル、酢酸２－エトキシエチルなどの酢酸アルキルおよび酢酸アルコキシ溶媒、ならびにそれらの混合物である。好ましい溶媒は、コストや、揮発分除去による生成アクリル樹脂からの分離の容易さなどの要素を考慮するとキシレンである。溶媒の量は重要ではないが、通常は、効果的な反応媒体を提供するように、しかし揮発分除去によりアクリル樹脂から溶媒を分離するのに必要な実質的なエネルギーや時間がそれほど大きくならないように選択する。一般に溶媒の量は、モノマーの全重量が全反応混合物の約３０～約９０重量％、より好ましくは全反応混合物の約５０～約７０重量％となるように選択する。

【００１４】

溶媒を攪拌しながら、窒素によるフラッシンングの繰り返しなどにより空気を反応器や溶媒から除去する。次いで溶媒を反応温度まで加熱し、続いてアクリル樹脂を形成するために使用する反応混合物（一般にはモノマー）を約１～１０時間かけて反応器中に導入する。使用する開始剤に応じて、温度は約１００℃から約１６０℃を採用する。使用する開始剤は通常当技術分野でよく知られているものである。一般的な開始剤には、過オクタン酸ｔ－ブチル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ－ｔ－ブチルなどの過酸化物、またはアゾビスイソブチロニトリルなどのジアゾ化合物が含まれる。開始剤は、予備混合したモノマーに加えてもよくあるいは反応器に別に加えてもよい。開始剤の量は所望の分子量に基づいて選択する。一般に、開始剤をより多量に加えるとより多くのポリマー鎖、したがって、より低い分子量のものを生成する。一般に開始剤の量は、モノマーの約０．３～約１０重量％、好ましくは約１～約７重量％である。

【００１５】

反応は一般に、約１００～約１６０℃で約３～約７時間行い、約３，０００～約２０，０００、好ましくは約３，０００～約１２，０００の重量平均分子量を有するアクリル樹脂を形成する。転化率を向上させるために、重合ステップの最後に追加量の開始剤（一般にモノマー重量ベースで１％未満程度）を加えることができる。このように続けて開始剤を

加えても、低分子量物質を構成するモノマーからなるオリゴマーとともに少量の未重合モノマーが残留する。

【００１６】

次いでアクリルポリマーを、低分子量物質、特に残留モノマーを除去する働きもする揮発分除去によって溶媒から分離する。揮発分除去の条件は重要ではないが、通常、溶媒からアクリル樹脂を効率的に分離できるように選択する。揮発分除去の一般的な条件は約１００～約１８０℃、好ましくは約１６５～約１７０℃の温度で約４～約５時間、約１～約２０ｍｍＨｇの減圧である。より低い約１～約１０ｍｍＨｇの圧力の場合、温度はより低くすることができ、約１５０～約１６０℃が特に効果的である。一般的な揮発分除去の手順では、常圧でポリマー反応混合物を沸点まで加熱し溶媒の大部分を留去することになる。良好な蒸留速度を維持するために、ある時点で真空をかける。最大真空度（一般に５～１５ｍｍＨｇ）が得られたら、樹脂を約１５０～約１７５℃で約１～約２時間保持する。揮発分除去手順によって、アクリル樹脂は約１重量％未満、好ましくは約０．５重量％未満の残留モノマーを含有する。

【００１７】

揮発分除去手順が提起する重要な課題の１つは、用いられる条件が、そこで解重合が起き始めるアクリル樹脂の天井温度またはその付近であるということである。解重合は主に、ポリマー鎖の末端で起こるので、遊離モノマーまたはそのオリゴマー化物は、有機溶媒およびアクリル樹脂と混合された低分子量物質を提供することになる。個々の樹脂および、溶融ポリマーに加えられるせん断応力によっては、アクリル樹脂の天井温度が１５０℃程度に低くなることがある。したがって、揮発分除去の手順が行われていてアクリル樹脂から溶媒および残留モノマーが除去されている間に、揮発分除去の条件が、実際に、揮発分除去の目的を損ない、しかも樹脂の諸特性に悪影響を与える可能性のあるモノマー（これはオリゴマーを形成できる）をさらに生成する。モノマーおよびそのオリゴマー化物は、樹脂のためには効果的な可塑剤であり、粉末製造プロセスにおける樹脂の加工性や粉末コーティング自体の物理的安定性をもたらすことができる。また、モノマーおよびオリゴマーは粉末コーティングの他の成分と互いに作用して、黄変を引き起こし、または低官能性もしくは無官能性による硬化したコーティング特性に影響をもたらすことがある。さらに、オリゴマーは、一般的なモノマーより著しく揮発性が低いので、生成したあとは除去するのが困難である。したがって、そのオリゴマーの生成を防止することが非常に有利である。オリゴマーの解重合はまた、樹脂のバッチ毎に特性のバラツキをもたらすことがある。これは、他のモノマーより揮発性が低く、したがって揮発分除去手順では容易に除去できない、メタクリル酸グリシジルなどのグリシジルモノマーの場合特に問題となる。

【００１８】

揮発分除去の手順が完了した後で、樹脂を粉砕した形状（一般に平均粒子径が約０．１～１０ｍｍ）に調製するなど追加の処理を行う間、樹脂を溶融状態に維持しておくことがしばしば必要となる。この間にさらに解重合が起こることがある。

【００１９】

アクリル樹脂からコーティング組成物を調製するためには、よく知られているどのような技術も使用できる。例えば、粉砕した樹脂を、硬化剤、ヒンダードアミン系安定剤、紫外線吸収剤、ベンゾイン（脱気用）、流動制御助剤、硬化触媒などとともにプレミキサに仕込むことができる。コーティング組成物に応じて、アクリル樹脂は一般に、組成物の約６０～約８０重量％を構成する。できる限り均一な混合物を得るために、混合は高いせん断をかけて行う。混合物を押出機に送り、そこで混合物を溶融し、混合し押出す。一般に押出機内の条件は、追加的な（ａｄｄｉｔｉｏｎａｌ）解重合が起きないように天井温度より低く（例えば約１００～１３０℃）する。

【００２０】

押出された材料を冷却ロール上に放出し、粉末コーティング材料が約５～約１２５μｍの範囲の粒子径でかつ約３５～約７０μｍの範囲の平均粒子径を有するように、固化した組成物を粉砕および分級にかける。次いで粉末コーティング組成物を、よく知られた技術に

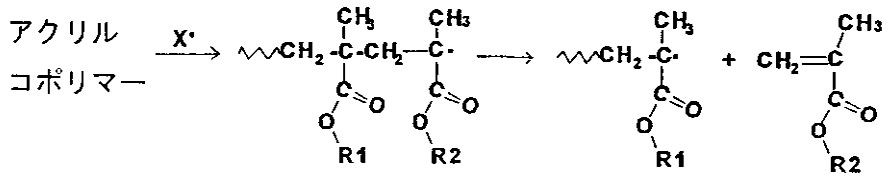
より、様々な表面に適用され溶融し硬化させて、堅牢で耐候性のコーティングを形成することができる。残留モノマー含有量の多いアクリル樹脂を使用した場合に出会う問題の１つは、可塑剤化の影響により、押出されたコーティング組成物の冷却ロールへの付着が起こることである。これは工程の効率に悪影響を及ぼし粉末コーティング組成物の収率を低下させることがある。さらに、高い含有量の残留モノマーの存在が、組成物の色に悪影響を及ぼす。粉末コーティング組成物が、水性の下塗り層（ｗａｔｅｒｂｏｎｅ　ｂａｓｅ　ｃｏａｔ）上に適用されクリアーコートを形成するように設計されている場合は特にそうである。

【００２１】

解重合現象をより具体的に言及すると、アクリル樹脂の生成の際に、末端ラジカル部位に隣接する主鎖中のＣ－Ｃ結合エネルギーが、１５～４０ｋｃａｌ／モル低下することが判明した。したがって、アクリル樹脂末端のラジカル部位が、揮発分除去手順の間に、モノマーの生成をともなう逐次的な解重合を招くことになる。アクリルコポリマーのこの解重合のメカニズムは、下記の機構で示される。ここで、R_1およびR_2は、同じかまたは異なっている。

【００２２】

【化４】



【００２３】

たいていの粉末コーティング用のアクリル樹脂は、フリーラジカル溶液重合法によって製造されるので、揮発分除去手順の間に、上記の解重合メカニズムによって、高温、真空および機械的せん断力が相まって樹脂生成物を劣化させる。溶媒（およびモノマー）を除去するために真空条件、高温および高せん断攪拌を用いるため、実際に解重合速度が増大する。

【００２４】

本発明は、解重合によって遭遇される当技術分野での重要な課題に対処するもので、一態様では、少なくとも１個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤を、有機溶媒とアクリル樹脂の混合物に添加する工程と、得られた混合物を十分な時間高温にさらして揮発分除去によりアクリル樹脂から有機溶媒および低分子量物質を除去する工程とを含む、アクリル樹脂から溶媒および低分子量物質を分離する方法を提供する。

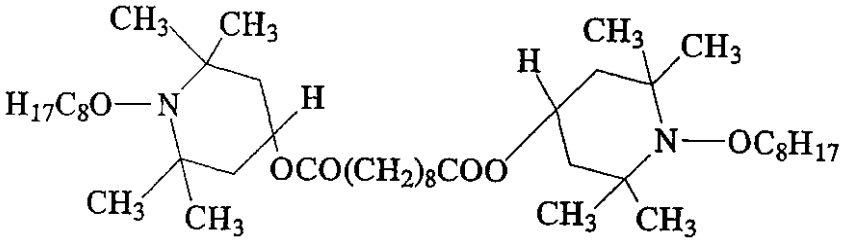
【００２５】

本発明で用いる、少なくとも１個のアミノエーテル基ヒンダードアミン光安定剤は、当技術分野において知られているか、または容易に調製可能である。ヒンダードアミン光安定剤自体は当技術分野で非常によく知られており、一般に「ＨＡＬＳ」と称し、Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ，Ｉｎｃ．、Ｃｌａｒｉａｎｔ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ、Ｃｙｔｅｃ　ＩｎｃおよびＦｅｒｒｏ　Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎなどの多くの会社から市販されている。これに関連して、本発明の文脈においてこれらの化合物は「光安定剤」としては機能していないが、当技術分野の技術者がここで使用する化合物の種類を理解できるように、この用語を本明細書で使用していることを理解されたい。たいていのＨＡＬＳは、アミノエーテル基を含有していないことも理解されたい。そうしたアミノエーテル基をもたないＨＡＬＳが、粉末コーティング組成物を含む種々の組成物を安定化するのに有効であることは知られているが、揮発分除去の手順で使用した場合、本発明の化合物に比べて良好でない結果をもたらすことが判明した。本発明で使用できる２個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤の１つは、Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ、Ｉｎｃ．から市販されているＴＩＮＵＶＩＮ（登録商標）

１２３である。これは下記の化学構造をもつと報告されている。

【００２６】

【化５】

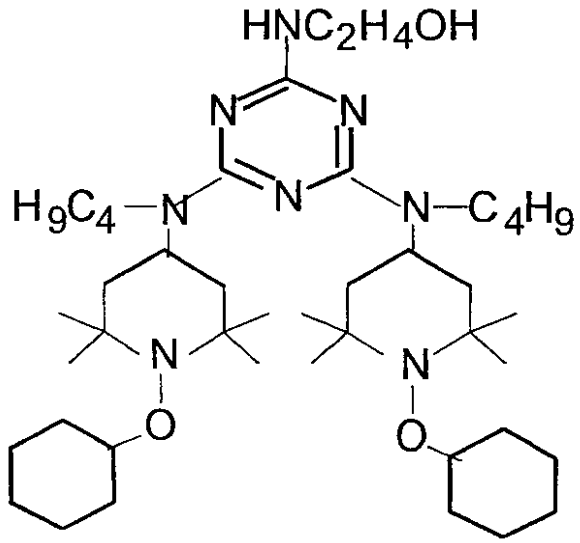


【００２７】

本発明で使用できる、２個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤の他のものは、Ｃｉｂａ　Ｓｐｅｃｉａｌｔｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ、ＩｎｃからＣＧＬ－０５２の名称で市販されている物質である。これは下記の化学構造をもつと報告されている。ここでフリーの線はメチル基を示す。

【００２８】

【化６】

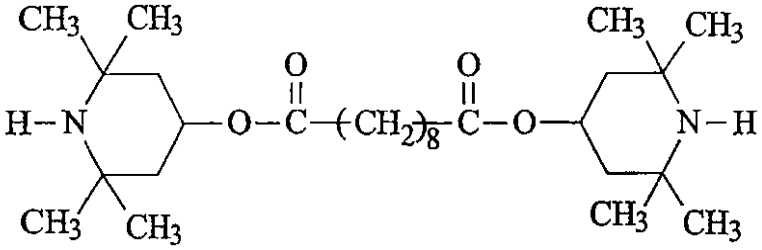


【００２９】

アミノエーテル基を有する他のヒンダードアミン光安定剤は、アミノエーテル基はもたないが過酸など（例えば３－クロロペルオキシ安息香酸、ペルオキシ安息香酸およびそれらの混合物）の活性化合物との反応に利用できるアミン基を有するヒンダードアミン光安定剤から調製できる。過酸とヒンダードアミンとの反応は、当技術分野の技術者に一般に理解される方法で、ホットプレート上で１００℃で、ヒンダードアミンを１重量％の過酸と混合することによって行うことができる。冷却後、混合物を粉砕し粉末にする。この手順の一例としては、ＴＩＮＵＶＩＮ（登録商標）７７０を１重量％の３－クロロペルオキシ安息香酸と反応させ、アミノエーテル基をもつヒンダードアミン光安定剤を生成する反応がある。ＴＩＮＵＶＩＮ（登録商標）７７０は下記の化学構造を有する。

【００３０】

【化７】



【００３１】
少なくとも１個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤は一般に、最も効果的にするために、重合手順の終了時、かつ揮発分除去の手順の前に添加する。添加量は一般に、揮発分除去の手順で回収すべき全固形物量に対して約５００～約１０，０００ｐｐｍ、好ましくは約１，０００～約２，０００ｐｐｍの範囲である。少なくとも１個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤の混合物が使用できることは明らかであろう。ヒンダードアミン光安定剤はコーティング組成物を調製する際にしばしば添加されるので、少なくとも１個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤を、揮発分除去の手順が完了した時点で除去する必要はない。したがって、揮発分除去の手順による樹脂は、粉末コーティング組成物に形成することができる組成物であって、アクリル樹脂と、少なくとも１個のアミノエーテル基もしくはその残基を有するヒンダードアミン光安定剤と、４重量％未満、好ましくは３重量％未満、最も好ましくは２．５重量％未満の、ゲル透過クロマトグラフィーで測定して６００未満の分子量をもつ低分子量物質とから本質的になる組成物を提供する。低分子量物質の存在がこのように少量であることは、約３，０００～約１２，０００の重量平均分子量をもつアクリル樹脂では特に有利である。本明細書では、「から本質的になる」（ｃｏｎｓｉｓｔ　ｅｓｓｅｎｔｉａｌｌｙ　ｏｆ）という用語を、組成物が粉末コーティング組成物に必要な全ての成分を含むわけではないことを示すために使用する。

【００３２】
少なくとも１個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤が存在すると、揮発分除去手順の際のポリマー鎖の解重合を防止しまたは著しく低減させるように働く。通常のヒンダードアミン光安定剤は、デニソフ（Ｄｅｎｉｓｏｖ）サイクルの一環として、光または酸素によって活性化されないと安定化の機能をもたらすことができないと考えられている。しかし、デニソフサイクルでは、解重合によって生成した遊離ラジカルと反応した場合、過酸化ジアルキルももたらし、それが反応を成長させる追加のラジカルを生成することができる。対照的に、少なくとも１個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤は、更にラジカルを成長させないアルコールやカルボニル基含有化合物を生成する。さらに、少なくとも１個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤は塩基度が低いので、黄変の傾向を低減させることができる。このようにして、本発明は、収率、同一バッチ内での生成物の均質性、バッチ間の変動および遊離残留モノマー含有量の大幅な改善を達成することができ、これにより粉末の物理的安定性や得られたコーティングの黄変の低減など、粉末コーティング諸特性の改善をもたらすことができる。他の利点として、少なくとも１個のアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤は、重合プロセスにおいてより高沸点の溶媒の使用を可能にすることによって、プロセスの柔軟性をもたらすことができる。そうしたより高沸点の溶媒は、より高い揮発分除去温度（または工業的プロセスでは実用的でない、より高真空）を必要とすることになる。したがって、本発明によれば、揮発分除去温度を約１００～約２００℃、好ましくは約１４５～約２００℃にすることができる。

【００３３】
本発明の種々の態様を以下の実施例で示す。本発明は、添付した特許請求の範囲によって定義されるものであって、これらの実施例の具体的な詳細によるものではないことを理解されたい。

【００３４】

対照例１および実施例１
アクリル樹脂の調製における本発明の効果を示すために、攪拌機および窒素フラッシング装置を備えた２ガロン（７．６リットル）のステンレス鋼製の反応器に最初にキシレン１８３０ｇを仕込む。攪拌し反応器を窒素でフラッシングしながらキシレンを約１３９℃に加熱する。スチレン２４０ｇ、メタクリル酸メチル１１７０ｇ、アクリル酸イソブチル１２０ｇ、メタクリル酸イソブチル３０ｇ、メタクリル酸グリシジル１３８０ｇおよび過オクタン酸ｔｅｒｔ－ブチル（開始剤として）２１６ｇを含む混合物を約５時間かけて反応器に添加する。次いで、さらにキシレン１００ｇを用いて、混合物を添加したラインを洗浄する。次いで反応器温度を約１３０℃まで下げ、スチレン６０ｇを１０分間かけて添加し、スチレン添加が完了して１０分後にキシレン６０ｇと過オクタン酸ｔｅｒｔ－ブチル１５ｇの混合物を２時間かけて添加し、次にキシレン１０ｇで洗浄し、そのあと温度は１００℃に下げる。反応器の内容物は始めから攪拌し続けておく。

【００３５】
次いで反応混合物を１６０℃、１ｍｍＨｇで１時間行う揮発分除去の手順にかける。対照例では、この手順を、少なくともアミノエーテル基を有するヒンダードアミン光安定剤の存在なしで行う。実施例１では、０．５重量％のＴｉｎｕｖｉｎ（登録商標）１２３（固形樹脂量ベース）を揮発分除去手順の前に加える。樹脂をＩＣＩコーンプレート粘度計（Ｃｏｎｅ　＆　Ｐｌａｔｅ　Ｖｉｓｃｏｍｅｔｅｒ）の熱いステージ上に３時間置き、粘度測定を０．５時間毎（ポアズで）に行う。表１に結果を示す。実施例１が安定した物質を提供しているのに対して、対照例１は、溶融粘度が大幅に低下していることが示すように安定した物質を提供していない。

【００３６】
【表１】

表１

時間	対照例1	実施例1
0時間	25.0 P	24.3 P
0.5時間	--	23.8 P
1.0時間	23.0 P	23.8 P
2.0時間	20.8 P	24.3 P
3.0時間	20.5 P	24.5 P

【００３７】
対照例２と実施例２および３
２ガロンのパール（Ｐａｒｒ）反応器にキシレン１８３０ｇを仕込み、２００ｒｐｍで攪拌する。反応器を乾燥窒素で６０ｐｓｉｇに圧入し圧抜きする操作を連続的に４回行い、空気を除去する。混合物を１３９℃に加熱し、次いでスチレン１５０ｇ、メタクリル酸メチル１３５０ｇ、アクリル酸ｎ－ブチル３００ｇ、グリシジルアクリル酸メチル１，２００ｇおよび過オクタン酸ｔｅｒｔ－ブチル２０７ｇの混合物を１３９℃で反応器に５時間かけてポンプ供給する。供給ポンプとラインをキシレン１００ｇで洗浄し、アクリル樹脂溶液を１５分間で１３０℃まで冷却する。キシレン６０ｇと過オクタン酸ｔｅｒｔ－ブチル１５ｇの混合物を２時間かけて添加する。そのとき温度は１３０から１００℃へ低下した。供給ポンプとラインをキシレン１０ｇで洗浄し、アクリル樹脂溶液を１００℃でさらに３０分間保持する。

【００３８】
アクリル樹脂溶液をパール反応器から放出し、揮発分除去（ストリッピング）の手順のために２分割する。

【００３９】
対照例２：蒸留装置を装備した５リットルフラスコ中にアクリル樹脂溶液１７３０ｇを加

え、キシレンの大部分を１気圧で留去させる。次いで、温度を１６０℃にしながら真空をかける。溶融した物質を１６０±１℃、２ｍｍＨｇで６０分間攪拌し、次いでアルミニウム皿に注ぎ脆い樹脂を得る。

【００４０】

実施例２：蒸留装置を装備した５リットルフラスコ中で、アクリル樹脂溶液１７３０ｇにＴｉｎｕｖｉｎ（登録商標）１２３を２ｇ加え、キシレンの大部分を１気圧で留去させる。次いで、温度を１６０℃にしながら真空をかける。溶融した物質を１６０±１℃、２ｍｍＨｇで６０分間攪拌し、次いでアルミニウム皿に注ぎ脆い樹脂を得る。

【００４１】

実施例３：蒸留装置を装備した５リットルフラスコ中で、対照例２のように調製したアクリル樹脂１７３０ｇにＣＧＬ－０５２粉末２ｇを加えてキシレンの大部分を１気圧で留去させること以外は、実施例２の手順を繰り返す。次いで、温度を１６０℃にしながら真空をかける。溶融した物質を１６０±１℃、２ｍｍＨｇで６０分間攪拌し、次いでアルミニウム皿に注ぎ脆い樹脂を得る。

【００４２】

次いで各実施例で得られたアクリル樹脂を１７５℃で２．５時間熟成し、その最初から１時間後に重量ロスを測定し、最初およびその後０．５時間毎にサンプルの溶融粘度を測定する。重量ロス、溶融粘度および他の試験の結果を表２にまとめて示す。さらに、対照例２の揮発分を除去した樹脂サンプルならびにＴｉｎｕｖｉｎ（登録商標）１２３およびＣＧＬ－０５２を０．２重量％を添加した複数の他のサンプルを、ＩＣＩコーンプレート粘度計（１７５℃に設定）上に置いて粘度が保持されているかどうか試験し粘度を３０分毎に記録した。結果を図１にグラフで示す。

【００４３】

【表２】

表２

	対照例2	実施例2	実施例3
安定化用添加剤	-	0.2% Tinuvin123	0.2% CGL-052
揮発分除去条件	160 C/1.5mmHg/ 1時間	160 C/2mmHg/ 1時間	160 C/2mmHg/1時間
収率 [1]	89.5%	92.5%	91.0%
樹脂溶融粘度 [2]（150 C、ポアズ）	139	248	188
EEQ [3]	377	383	383
残留モノマー	MMA = 3286 ppm Sty. = 0 ppm BMA = 1706 ppm GMA = 9949 ppm	MMA = 260 ppm Sty. = 0 ppm BMA = 125 ppm GMA = 1882 ppm	MMA = 376 ppm Sty. = 0 ppm BMA = 476 ppm GMA = 5466 ppm
Tg (DSC)	42.0 C	46.2 C	46.9 C
MW[4]	Mp = 5346 Mw = 5127 HMWP = 0.38% LMWP = 4.52%	Mp = 5377 Mw = 5308 HMWP = 0.40% LMWP = 2.32%	Mp = 5255 Mw = 5277 HMWP = 0.38% LMWP = 2.10%
ゲル化時間 [5]	220秒	212秒	217秒
MV安定性 [6] （175 C）	安定していない	安定	比較的安定
重量ロス [7] 175 C × 1時間	17.5%	0%	1.31%
硬化した試験試料dB[8]	22.7	18.5	22.4

【００４４】

注１

収率＝ ストリッピングで回収された固形生成物重量×１００％／（ストリッピングに用いたポリマーシロップ×シロップの固形物％）

注２　溶融粘度：ＩＣＩコーンプレート粘度計（ＶＲ４１４０コーンを用いたＶＲ４７５２）で１５０℃に設定して測定した。

【００４５】

注３　ＥＥＱ：Ｍｅｔｔｌｅｒ自動滴定装置（Ａｕｔｏｔｉｔｒａｔｏｒ）ＤＬ２５で測定した。

【００４６】

注４　ＭＷ：ＧＰＣ（ゲル透過クロマトグラフィー）で測定し、ＨＭＷＰ（高ＭＷ部分）は２０，０００を超えるＭｗ部分の％と定義し、ＬＭＷＰ（低ＭＷ部分）は６００未満のＭｗ部分の％と定義した。

【００４７】

注５　ゲル化時間：樹脂を１，１２－ドデカン二酸硬化剤（エポキシ／ＣＯＯＨ比＝１／１で）とともに粉砕し、ＩＣＩコーンプレート粘度計上で１５０℃で、粉末の溶融粘度が４００ポアズに到達するまでに要した時間を測定した。

【００４８】

注６　ＭＶ安定性：樹脂をＩＣＩコーンプレート粘度計（１７５℃に設定）上に置き、３

０分毎に粘度を読み、粘度が安定しているか否かをみる。もしポリマーが分解すれば熟成の間に粘度は減少するはずである。

【００４９】

注７　重量ロス：１ｇの樹脂サンプルを用い、１７５℃のオーブン中に１時間保管後、重量ロス％を測定する。

【００５０】

注８　硬化した試験試料ｄＢ：樹脂を硬化剤ドデシルジアミン、紫外線吸収剤（ａｂｓｏｒｂａ）、ヒンダードアミン光安定剤およびベンゾインとともに粉砕する。配合された粉末を、１６０℃のホットプレート上のＴＥＦＬＯＮ型枠で４０分間成型し、１．７ｍｍ厚で１７ｍｍ径のチップを作製した。チップの色（ｄＢ）をＸ－Ｒｉｔｅ　ＳＰ７８分光光度計で測定した。

【００５１】

表２におけるＣＧＬ－０５２での溶融粘度安定性試験結果は、対照例と比較して改善された安定性を示しているがＴｉｎｕｖｉｎ（登録商標）１２３ほど有効ではない。しかしやや多い量のＣＧＬ－０５２添加剤を用いることでかなりの安定性が得られる可能性がある。

【００５２】

対照例３、比較例１～３および実施例４～５

反応器に添加する混合物がスチレン５０ｇ、メタクリル酸メチル４４９ｇ、メタクリル酸ｎ－ブチル１０１ｇ、メタクリル酸グリシジル４００ｇおよび過オクタン酸ｔｅｒｔ－ブチル（開始剤として）７０ｇを含むこと以外は、これも対照例２と実施例２および３の手順を基本的には繰り返す。さらにモノマー／開始剤の混合が完了した後、反応混合物を還流させながら１時間保持し、１００℃に冷却し、その直後さらに過オクタン酸ｔｅｒｔ－ブチル２ｇを加え、さらに１時間後追加の過オクタン酸ｔｅｒｔ－ブチル３ｇを加え反応混合物を１時間保持し、固形分１０７５ｇ（非揮発物６１．７重量％）を含有するアクリル樹脂物質１７４２ｇを得る。揮発分の除去は１８０℃、１０ｍｍＨｇで１時間行う。次いでアクリル樹脂を１７５℃で２時間熟成し、その際サンプルの溶融粘度を最初およびその後０．５時間毎に測定する。対照例３では物質は何も添加しない。比較例１では、０．２重量％のＴｉｎｕｖｉｎ（登録商標）１４４（アミノエーテル基をもたないヒンダードアミン光安定剤の部分とヒンダードフェノール系酸化防止剤の部分の両方を有する）を添加する。比較例２では、０．２重量％のＴｉｎｕｖｉｎ（登録商標）７７０（アミノエーテル基をもたないヒンダードアミン光安定剤）を添加する。比較例３では、０．２重量％のＩｒｇａｎｏｘ（登録商標）１０１０（ヒンダードフェノール系酸化防止剤）を添加する。実施例４では、０．２重量％のＴｉｎｕｖｉｎ（登録商標）１２３を添加する。実施例５では、０．０２重量％の３－クロロペルオキシ安息香酸と反応させ、それによってアミノエーテル基を形成させた、０．２重量％のＴｉｎｕｖｉｎ（登録商標）７７０を添加する。各実施例について、当初の溶融粘度に対する溶融粘度の減少を表３に示す。

【００５３】

【表３】

表３

分	対照例3	比較例1	比較例2	比較例3	実施例4	実施例5
0	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
30	81.7%	94.9%	87.0%	98.3%	98.9%	100.0%
60	70.8%	91.5%	84.3%	97.5%	98.9%	98.2%
90	66.7%	89.8%	82.6%	94.9%	98.4%	98.2%
120	65.0%	89.0%	82.8%	93.2%	98.4%	97.3%

【００５４】

本発明では、特定の好ましい実施形態を参照して記述してきたが、当分野の技術者が、以下の特許請求の範囲によって定義されるような本発明の範囲から逸脱することなく、これ

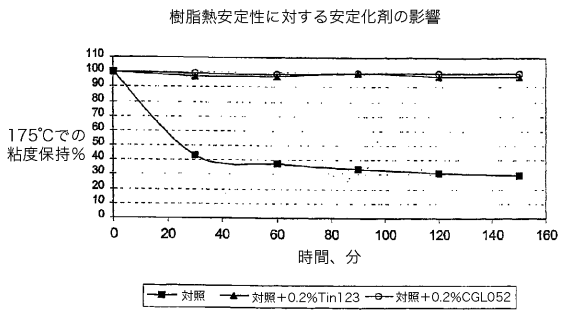
らの変更や変形を行うことができることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明の２つの例示的な実施形態により得られた溶融粘度の変化が、対照サンプルと比べて、比較的小さいことを示すグラフの図である。

【図１】

FIG. 1



フロントページの続き

(74)代理人 100115071
弁理士 大塚 康弘
(74)代理人 100116894
弁理士 木村 秀二
(72)発明者 ルー, スズーピング
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８１８８, キャントン, ウッドクリーク レーン ４２１０８
(72)発明者 プルクナル, ポール ジェイ.
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア州 １５２３５, ピッツバーグ, ガイリン ドライブ ５３８

審査官 船岡 嘉彦

(56)参考文献 特開平１０－１２０７２４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０２６７９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C08F 6/10
C09D 5/03
C09D 133/00