

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18792

(P2004-18792A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
C08F 2/00	C08F 2/00	Z	4J011
C08F 22/00	C08F 22/00		4J100

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2002-179256 (P2002-179256)	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22) 出願日	平成14年6月20日 (2002. 6. 20)	(72) 発明者	浅井 智仁 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	山田 真也 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72) 発明者	二宮 裕介 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		Fターム(参考)	4J011 AA01 AB08 BA09 HA03 HB02 HB05 HB22

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸無水物基含有アクリル共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】酸ノエポキシ硬化系クリヤー塗料に用いたときに焼き付け黄変の問題を生じない、比較的分子量の酸無水物基含有アクリル共重合体を、高価な開始剤を多量に用いず、高温重合によって製造する方法を提供する。

【解決方法】酸無水物基を有するラジカル重合性モノマーとその他のラジカル重合性モノマーとのモノマー混合物を、ラジカル開始剤を用いて150 以上の温度で重合を行い、数平均分子量1500～5000の共重合体を製造する方法において、モノマー混合物濃度を50～75重量%とすることを特徴とする酸無水物基含有アクリル共重合体の製造方法。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

酸無水物基を有するラジカル重合性モノマーとその他のラジカル重合性モノマーとのモノマー混合物を、ラジカル開始剤を用いて150以上の温度で重合を行い、数平均分子量1500～5000の共重合体を製造する方法において、モノマー混合物濃度を50～75重量%とすることを特徴とする酸無水物基含有アクリル共重合体の製造方法。

【請求項 2】

前記数平均分子量が2000～3000である請求項1記載の酸無水物基含有アクリル共重合体の製造方法。

【請求項 3】

前記モノマー混合物濃度が55～70重量%である請求項1または2記載の酸無水物基含有アクリル共重合体の製造方法。

【請求項 4】

前記ラジカル開始剤が、活性ラジカル種としてアルキルラジカルを発生するものである請求項1～3いずれか1つに記載の酸無水物基含有アクリル共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は酸無水物基含有アクリル共重合体の製造方法に関する。

【0002】**【従来技術】**

最近、自動車用トップコートとしてのクリヤー塗料には、酸性雨に対する耐久性の点から、酸/エポキシ硬化系のものがよく使用されている。ここで酸基を有する重合体として、特開平3-287650号公報に記載された、酸無水物基を有する重合体をアルコールで開環した、いわゆるハーフエステルユニットを有する重合体が反応性制御の面から用いられることが多い。

【0003】

また、環境への負荷軽減を考慮して、含有する有機溶剂量をできるだけ少なくした状態でも良好な塗膜外観を得るためには、上記クリヤー塗料の構成成分である重合体の粘度を低くする必要がある。そのために、上記酸基を有する重合体の数平均分子量は数千に設計されている。高価な原材料である開始剤の量を通常より多く用いることにより、このような分子量の重合体は得られるが、コストの点で効率的でない。

【0004】

一方、高価な開始剤を多量に用いなくても、高温で重合を行うことにより、得られる重合体の分子量を低くすることが知られている。しかし、単に高温で重合を行って得られた酸無水物基含有アクリル共重合体は、これをクリヤー塗料に用いると焼き付けを行うことにより得られる塗膜が着色するという問題があった。

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、酸/エポキシ硬化系クリヤー塗料に用いたときに焼き付け黄変の問題を生じない、比較的分子量の酸無水物基含有アクリル共重合体を、高価な開始剤を多量に用いず、高温重合によって製造する方法を提供することにある。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明の酸無水物基含有アクリル共重合体の製造方法は、酸無水物基を有するラジカル重合性モノマーとその他のラジカル重合性モノマーとのモノマー混合物を、ラジカル開始剤を用いて150以上の温度で重合を行い、数平均分子量1500～5000の共重合体を製造する方法において、モノマー混合物濃度を50～75重量%とすることを特徴としている。また、上記数平均分子量が2000～3000であってよく、上記モノマー混合物濃度は55～70重量%であってよい。さらに上記ラジカル開始剤は、活性ラジカル種

10

20

30

40

50

としてアルキルラジカルを発生するものであってよい。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の酸無水物基含有アクリル共重合体の製造方法では、酸無水物基を有するラジカル重合性モノマーとその他のラジカル重合性モノマーとのモノマー混合物を原料として用いる。

【0008】

上記酸無水物基を有するラジカル重合性モノマーとして、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸などが挙げられるが、反応性の点から無水マレイン酸であることが好ましい。

10

【0009】

一方、上記その他のラジカル重合性モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸エステル類（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸-n、i、およびt-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル等）、メタクリル酸エステル類（例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸-n、i、およびt-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル等）、アクリルアミド、メタクリルアミド等が挙げられる。

【0010】

上記モノマー混合物中の酸無水物基を含むラジカル重合性モノマーの量は全モノマー量の10~40重量%であることが好ましく、特に15~30重量%が好ましい。

20

【0011】

本発明のアクリル共重合体の製造方法では、上記モノマー混合物濃度を50~75重量%とすることを特徴としている。このモノマー混合物濃度とは、重合に用いられる溶剤とモノマー混合物との合計量に占めるモノマー混合物の割合である。モノマー混合物濃度が50重量%未満だと、得られたアクリル共重合体を塗料に用いたときに焼き付け黄変の問題が生じる。また、75重量%を越えて重合を行うことは困難である。上記モノマー混合物濃度の好ましい範囲における下限値は55重量%であり、上限値は70重量%である。

【0012】

上記重合に用いられる溶剤は、酸無水物基と反応するものでなければ特に限定されるものではないが、重合温度および熱硬化型塗料に用いられることを考慮するとともに、酸無水物基を有するラジカル重合性モノマーが固体である場合には、これを溶解することができるものを選択することが好ましい。上記重合に用いられる溶剤の具体例として、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸イソアミル、オキソヘキシルアセテート、メチルメトキシブチルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

30

【0013】

本発明のアクリル共重合体の製造方法ではラジカル開始剤が使用される。上記ラジカル開始剤は特に限定されるものではないが、後述するように、重合反応が150以上の高温で行われるため、その重合温度に適したラジカル開始剤、例えば、170における半減期が10秒~15分程度であるものを用いることが好ましい。本発明のアクリル共重合体の製造方法で用いられるラジカル開始剤の量は、150未満で行われる通常のアクリル共重合の場合に比べて、10~80%に抑えることができる。

40

【0014】

また、上記ラジカル開始剤は、活性ラジカル種として、酸素ラジカルやフェニルラジカルに比べて水素引き抜き能が弱いアルキルラジカルを発生するものであることが好ましい。アルキルラジカルを発生する好ましいラジカル開始剤として、ジ-t-アミルパーオキシドおよびジ-t-ヘキシルパーオキシドなどを挙げるができる。

【0015】

50

本発明のアクリル共重合体の製造方法では、重合温度は150以上、好ましくは160以上である。上限は特に限定されないが、用いる溶剤の種類を選択や重合反応器の設計を考慮すると、200以下であることが好ましい。上記重合を150以上で行うには、反応系を密閉状態にできる反応器を用いることが好ましい。なお、反応系を密閉状態にできる反応器を用いて、重合反応温度より低い沸点を有する溶剤を選択した場合、重合時には必然的に反応容器内の圧力は大気圧以上となるが、その圧力はこのようにして得られるアクリル重合体の性状に影響を及ぼすものではない。

【0016】

本発明のアクリル共重合体の製造方法は、従来からよく知られているアクリル重合法の手順をそのまま適用することができる。例えば、所定温度に加熱した溶剤に、モノマー混合物およびラジカル開始剤を滴下していく方法が用いられる。また、必要に応じて、所定時間エージングを行ったり、残存モノマーを減らすための後ショットなどを行うことができる。

10

【0017】

本発明の製造方法で得られる酸無水物基含有アクリル共重合体の数平均分子量は1500~5000である。1500未満だと塗料に用いた場合の硬化性が不足し、5000を越えるとアクリル共重合体の粘度が高くなって、塗料化の際に使用する有機溶剤の量が増えて好ましくない。好ましい数平均分子量の範囲は、下限値が2000、上限値が3000である。ここで重量平均分子量は、数平均分子量の約2倍以下であることが好ましい。上記数平均分子量は、上記ラジカル開始剤の使用量により調節することができ、例えば、モノマー混合物に対して、1~15重量%とすることができる。なお、数平均分子量および重量平均分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)測定を行って決定することができる。

20

【0018】

本発明の製造方法で得られる酸無水物基含有アクリル共重合体は、酸無水物基を1分子中に少なくとも2個、好ましくは2~15個有する。2個より少ないと塗料化したときの硬化性が充分でない欠点を有する。上記酸無水物基含有アクリル共重合体は、通常、アルコールを加えて酸無水物基を開環させ、ハーフエステル化して用いられる。上記ハーフエステル化するためのアルコールとして、低分子量のアルコール類、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アセトール、アリルアルコール、プロパギルアルコール等がある。この中で特に好ましいものはアセトール、アリルアルコール、プロパギルアルコール、メタノールである。上記ハーフエステル化は通常の方法に従い、例えば、室温~120で行なうことができ、必要に応じて第3級や第4級アンモニウム塩といった触媒を使用してもよい。

30

【0019】

上記ハーフエステル化された重合体は、エポキシ基と水酸基とを有するアクリル共重合体と組み合わせ、熱硬化性塗料とすることができる。この熱硬化性塗料は、一般的にクリヤー塗料として用いられるが、顔料を含む形態を取ることも可能である。上記熱硬化性塗料は、上記成分以外に、触媒や各種添加剤を含んでおり、それ以外に反応性基を有する樹脂や化合物をさらに含むことができる。

40

【0020】

【実施例】

実施例

攪拌装置、温度計、還流冷却機、滴下用ポンプを備えた耐圧容器に、酢酸ブチル16.2部を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら100まで昇温した。100で反応容器を密閉して160まで昇温し、スチレン5部、メタクリル酸メチル15部、アクリル酸2-エチルヘキシル12.5部、メタクリル酸2-エチルヘキシル15部およびメタクリル酸n-ブチル28.5部を混合したものの、ならびに無水マレイン酸24部をプロピレング

50

リコールモノメチルエーテルアセテート 24 部に溶解したものをジ - t - アミルパーオキサイド 10 部とともにそれぞれ滴下用ポンプを用いて 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、滴下経路に残存する成分がないように、無水マレイン酸以外についてはそれぞれ酢酸ブチル 0.5 部で洗い流しを行い、170 で 30 分間加熱を継続した。さらに、ジ - t - アミルパーオキサイド 0.5 部と酢酸ブチル 1.5 部との混合液を後ショットとして滴下し、1 時間加熱して重合反応を終了した。なお、この重合におけるモノマー混合物濃度は 72.6 重量%であった。

得られた酸無水物基含有アクリル共重合体は、固形分率 71.4 重量%、GPC による数平均分子量が 2000、重量平均分子量が 3000 の無色透明な液体であった。

【0021】

10

比較例

実施例 1 において、先に容器に仕込んだ溶剤の量を 100 部に、また無水マレイン酸を溶解するのに用いた溶剤の量を 30 部に、さらに後ショットに用いた溶剤の量を 2 部に、洗い流しに用いた溶剤の量とともに 5 部にそれぞれ変更した以外は同様の手順で、酸無水物基含有アクリル共重合体を得た。この重合におけるモノマー混合物濃度は 43.8 重量%であった。

得られた酸無水物基含有アクリル共重合体は、固形分率 40.7 重量%、GPC による数平均分子量が 2000、重量平均分子量が 3000 の無色透明な液体であった。

【0022】

20

参考例

攪拌装置、温度計、還流冷却機、滴下用ポンプを備えた反応容器に、キシレン 105 部を仕込み、窒素雰囲気下、攪拌しながら 130 まで昇温した。スチレン 5 部、メタクリル酸メチル 15 部、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 12.5 部、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル 15 部およびメタクリル酸 n - ブチル 28.5 部を混合したものの、ならびに無水マレイン酸 24 部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 30 部に溶解したものを t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート 17 部とキシレン 15 部との混合液とともに滴下ポートを用いて 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、130 で 30 分間加熱を継続した。さらに、t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキサノエート 2 部とキシレン 2 部との混合液を後ショットとして滴下し、1 時間加熱して重合反応を終了した。その後、減圧下で溶剤を 140 部留去してから、酢酸ブチル 40 部を加えた。

30

得られた酸無水物基含有アクリル共重合体は、固形分率 42.8 重量%、GPC による数平均分子量が 2000、重量平均分子量が 3000 の無色透明な液体であった。

【0023】

<塗料化および塗膜作成>

実施例、比較例、および参考例で得られた、それぞれの酸無水物基含有アクリル共重合体に対し、酸無水物基が開環するのに十分な量のメタノールを加えて 60 で 20 時間反応させ、ハーフエステル化を行った。ハーフエステル化後のアクリル共重合体は、いずれも赤外スペクトルで酸無水物基に基づくピークは検出されなかった。

【0024】

40

このようにして得られたハーフエステル化アクリル共重合体は、エポキシ基と水酸基とを有するアクリル共重合体（エポキシ当量 258，水酸基当量 520、数平均分子量 2400）と、ハーフエステルのカルボキシル基の当量とエポキシ基の当量とが同じになるように配合され、さらにテトラブチルアンモニウムブロマイドを樹脂固形分の 0.5 重量%加えることにより、クリアー塗料を得た。

【0025】

得られたクリアー塗料を、白色中塗り板上に塗布し、140 で 30 分焼き付けて塗板を得た。得られた塗膜について、色差計を用いて b を測定したところ、実施例および参考例の酸無水物基含有アクリル共重合体を用いたものは、それぞれ、0.5 および 0.6 であったのに対し、比較例の酸無水物基含有アクリル共重合体を用いたものは 2.4 と合格基準の 1.0 未満を満たすものではなかった。

50

【 0 0 2 6 】

【 発明の 効果 】

本発明の製造方法により得られる酸無水物基含有アクリル共重合体は、これをハーフエステル化したものを酸/エポキシ硬化系塗料の酸成分として用いた場合に、焼き付けによって得られる塗膜の着色が少ない。

その理由は明確ではないが、おそらく、焼き付け時に黄変する原因は重合反応に用いられる溶剤から水素が引き抜かれることにあり、モノマー混合物濃度を高めることによって、この問題が解決したと考えられる。また、開始剤として水素引き抜き能が弱いアルキルラジカルを発生するものを用いることがさらなる着色防止に有効であることもこの結果を支持している。

10

【 0 0 2 7 】

本発明の製造方法では、用いる開始剤の量が、これまでの通常のアクリル重合に比べて少なくすむことから、低コストで目的とする比較的 low 分子量のアクリル重合体を得ることができる。

【 0 0 2 8 】

また、これまでは 150 未満かつ低濃度でアクリル重合を行っていたため、いわゆる H A P s と呼ばれる有害大気汚染物質を、モノマーの溶解性の点から、溶剤として用いざるを得ない場合があり、この場合には、重合体を得た後、低沸点の溶剤を系外に留去することが行われていたが、本発明の製造方法では、そのような手順を必要とせず、H A P s を含まない高濃度のアクリル重合体を直接的に得ることができる。

20

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J100 AB02P AB03P AK31Q AK32Q AL03P AL04P AL05P AM15P CA04 DA01
DA29 FA03 FA19 FA28 FA30 HA11 HC09 HE05 HE41 JA01