報 文

2-(ペルフルオロオクチル) エタノールとジシクロ ペンタジエン付加物のヒドロキシル化およびその アミノアルキド樹脂塗料への応用

吉 村 彦 二

アムコエンタープライズ株式会社 (〒150 東京都渋谷区渋谷 4-3-27)

Hydroxylation of the Adduct of 2-(Perfluorooctyl) ethanol and
Dicyclopentadiene, and Application to Aminoalkydresin Coatings

Hikoji YOSHIMURA

AMCO Enterprises Incorporated

(3-27 Shibuya 4-chome, Shibuya-ku, Tokyo, 〒150)

Abstract : Means were sought to introduce a perfluorooctyl group into a polymer for application to coatings.

1) 8(9)-[2-(perfluorooctyl) ethoxy] tricyclo [5.2.1. 0^{2,6}] deca-3,4-epoxide was made to hydrochloric acid in dioxane or excess methanol in the catalyst, BF₃, and as a result, hydroxy compounds could be obtained high yield and purity.

2) Through equimolar reaction of isophorone diisocyanate with each of the hydroxy compounds, two different modifiers could be obtained.

3) On adding each modifier to a short oil alkyd resin and heating, isocyanate reacted completely with the residual hydroxy group of the alkyd resin.

4) Aminoalkyd coating was made by mixing perfluorooctyl modified alkyd and butylated melamine formaldehyde resin. After coating aminoalkyd coatings by the applicator and curing, contact angles and mechanical properties were measured.

The following results were obtained :

1) The contact angles of a cured coating sample 80~85°, in the case of using unmodified aminoalkyd coating.

This parameter was 110° in the case of modified aminoalkyd coating containing perfluorooctyl at only 2 wt%.

2) Tg. usually increased, though crosslinking density decreased as a result of introducing the modifier.

All modifiers were quite good owing to balance between the perfluorooctyl group and alicyclic structure.

Key words : perfluorooctyl, dicyclopentadiene, aminoalkyd, isophoronediiisocyanate

1 緒 言

高分子化合物にペルフルオロアルキル基 (R_f と略記) を導入することにより, 表面エネルギーの低い被膜が得られ, はっ水性・はっ油性, 防汚性, 耐候性, 耐久性などが著しく改良される¹⁾。通常, ポリマーへの R_f

の導入は側鎖に R_f を有するビニル系モノマーの重合あるいは共重合によっている²⁾。

構造中に R_f を有する化合物は, 低沸点であること, R_f による電気陰性度の大きいことから近接するヒドロキシル基, カルボキシル基などは酸性度が高くなること, R_f 自体が相溶性, 溶解性を制約することから縮合

型のポリマー原料あるいは変性剤原料として、同種の炭化水素系化合物と同一視して使用できない場合が多々あり、実際長鎖 R_f が使用されている例はほとんどない。

著者は上記 R_f の難点の改善をめざして、2-(ペルフルオロオクチル)エタノールとジシクロペンタジエンの付加反応で、8(9)-[2-(ペルフルオロオクチル)エトキシ]トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3-エン[(1)と略記]を合成した³⁾。

次に、化合物(1)の炭素3, 4位の二重結合は極めて重合性に乏しく、ポリマーへの導入を容易にするため(1)をエポキシ化した⁴⁾[(2)と略記]。

R_f は炭素数が多い程機能性は高となるが、相溶性、溶解性が不良となるため、両者を考慮してペルフルオロオクチル基を選定した。

本報は、化合物(2)を出発原料に、ジシクロペンタジエン骨格の炭素3または4位へのヒドロキシル基の導入並びにジイソシアナートとの等モル反応によるペンダント型の変性剤の合成とヒドロキシル残基を有する塗料用高分子化合物への変性、および塗料調製と塗膜物性について調べたものである。

2 実 験

2.1 試 料

化合物(2)は既報⁴⁾に従って合成した。すなわち、クロロホルム溶媒中、(1)に対して1.5倍モルの *m*-クロロ過安息香酸を加え、室温6d反応させ、精製して用いた (mp 40.2°C)。

イソホロンジイソシアナート (IPDI)、ラウリン酸 (LA)、1,1,1-トリス (ヒドロキシメチル) プロパン (TMP)、ジブチルスズジラウレート (DBTL) は試薬一級、無水フタル酸 (PAn) は試薬特級を用いた。三フッ化ホウ素-メタノール錯体のメタノール溶液 (BF₃; 14%) は、ガスクロマトグラフ用試薬を用い、必要によりメタノールで希釈して使用した。

アミノアルキド樹脂塗料調製時の硬化剤は標準的な硬化剤であるブチル化メラミン樹脂、スーパーベッカミン J-820-60 (大日本インキ化学) を用いた。

2.2 分析および測定装置

分析、測定は以下の装置および化学分析法による。

・液体クロマトグラフ (LC) : LC-08 (日本分析工業)

・赤外線分光光度計 (IR) : JIR-5500 型 (日本電子)

・核磁気共鳴装置 (NMR) : EX-400 (日本電子)

・動的粘弾性測定装置 : DDV-01 FP (オリエンテック)

・接触角測定計 : FACE CA-Z 型 (協和界面科学)

酸価 (AV)、ヒドロキシル価 (OHV)、イソシアナート当量 (NCOeq.) は化学分析による。

・OHV の測定

JIS-K-0077 ('92) 記載の方法に準じた。無水酢酸 25 g をピリジンに溶解して 100 mL とし、これをアセチル化試薬とした。200 mL 平底、首長フラスコに試料を採り、正確にアセチル化試薬 2 mL を加え、100°C 油浴中に底部約 1 cm を浸して、1.5 h 反応させた。放冷後、水 1 mL を加えて、残存無水酢酸を分解、更に、10 min 加熱、放冷後、エタノール 5 mL で器壁を洗い、フェノールフタレインを指示薬に 0.5 M 水酸化カリウムエタノール標準溶液で滴定し、次式により OHV を算出した。

$$\text{OHV} = \frac{(B-C) \times f \times 28.05}{S} + \text{AV}$$

B : 空試験時の標準溶液 (mL)

C : 本試験時の滴定量 (mL)

f : 標準溶液のファクター

S : 試料の重量 (g)

・NCOeq. の測定

以下に記す二方法による。

(a) JIS-K-1556 ('68) 記載の方法

ジ-*n*-ブチルアミン 13 g をトルエンに溶解して 100 mL とし、アミン溶液とした。200 mL 共栓三角フラスコにトルエン 4 mL を加え、更にアミン溶液 5 mL を正確に加えた。次に、試料 0.2~1.0 g を正確にはかり、約 15 min 静置した。イソプロピルアルコール 25 mL を加え、ブロムクレゾールグリーンを指示薬に、N/2 塩酸標準水溶液で滴定した。

(b) Siggia-Hanna⁵⁾

1 M *n*-ブチルアミンのトルエン溶液を調製した。200 mL 共栓三角フラスコに試料 0.2~1.0 g を正しくはかり、アミン溶液 3 mL を正確に加え、溶解して 15 min 静置した。次に、ジオキサソ 10 mL、水 5 mL を加え、メチルレッドを指示薬に N/10 硫酸標準水溶液で滴定した。

(a), (b) いずれも NCOeq. は次式により算出した。

$$\text{NCOeq.} = \frac{S \times 1000}{N \times (B-C) \times f}$$

B : 空試験時の標準溶液 (mL)

C : 本試験時の滴定量 (mL)

N : 規定度

f : ファクター

S : 試料の重量 (g)

2.3 (2)の開環反応によるヒドロキシ化合物の合成

2.3.1 塩酸ジオキサン溶液による開環

20 mmol の (2) 中に, 24 mmol 相当量の 0.3 M 塩酸ジオキサン溶液をかきまぜながら徐々に滴下し, 室温で約 3 h かきまぜ続け, その後一夜放置した。次に, 冷蒸留水 500 mL 中に投入し, 結晶を析出させ, 母液が酸性を呈さなくなるまで, 水洗を繰り返し, 45°C で恒量になるまで減圧乾燥して (3) を得た。

2.3.2 メタノールによる開環

三フッ化ホウ素-メタノール錯体のメタノール溶液を, メタノールで更に希釈して, $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{ wt}\%$ 含有溶液を調製した。この大過剰メタノール存在下に, (2) 20 mmol をかきまぜながら徐々に投入し, 開環反応させた。反応温度は 50°C, 時間 4 h とした。

終了後, 500 mL の蒸留水中にかきまぜながら注入し, 結晶を析出させた。5°C に一夜放置したのち, 母液が酸性を呈さなくなるまで水洗を繰り返した。結晶は 35°C で恒量になるまで減圧乾燥し, (4) を得た。

(1), (2), (3), (4) の融点および IR 吸収スペクトルデータは次の様になった。

IR (1), mp 18.6°C

3025, 2956, 1363, 1330, 1243, 1207, 1151, 1118, 1103, 1006, 970, 877, 825, 792, 704, 656 (cm^{-1})

IR (2), mp 40.2°C

2956, 1396, 1369, 1242, 1207, 1151, 1118, 1068, 1005, 979, 879, 837, 781, 704, 658 (cm^{-1})

IR (3), mp 62~64°C

3446, 2958, 1367, 1331, 1244, 1205, 1149, 1118, 1005, 976, 957, 875, 806, 703, 658 (cm^{-1})

IR (4), mp 45~46°C

3446, 2956, 1367, 1332, 1241, 1205, 1149, 1118, 1004, 977, 867, 827, 703, 659 (cm^{-1})

2.4 生成ヒドロキシ化合物 (3), (4) と IPDI の反応による変性剤の合成

(3) および (4) 20 mmol を触媒 DBTL と共に, クロロホルム 10 mL に溶解した。別に IPDI 20 mmol を同様に, クロロホルム 10 mL に溶解し, 前者と混合し

て窒素雰囲気中 35°C で 6 h かきまぜながら反応させた。一夜室温放置後, エバポレーターを用いて, クロロホルムが留出しなくなるまで濃縮して変性剤とした。ただし, (4) は NCO eq. が計算値よりかなり大きくなったので, 室温で 10 h, 更に 40°C で 8 h 反応させ, クロロホルム溶液のまま変性剤として使用した。触媒は (3), (4) の場合, 各々 IPDI に対して, 0.5 wt%, 0.2 wt% とした。

以後 (3) および (4) を用いた変性剤は各々 M-1, M-2 と記す。なお, 変性剤固形分中のペルフルオロオクチル基含有量は, M-1 で 48.1 wt%, M-2 で 48.4 wt% と計算された。

M-1, M-2, IPDI の IR 吸収スペクトルデータは以下の様であった。

IR (M-1)

3328, 2958, 2262, 1720, 1521, 1463, 1387, 1365, 1307, 1242, 1209, 1151, 1118 (cm^{-1})

IR (M-2)

3325, 2956, 2270, 1720, 1529, 1466, 1387, 1365, 1307, 1242, 1209, 1151, 1118 (cm^{-1})

IR (IPDI)

2958, 2262, 1463, 1388, 1365 (cm^{-1})

2.5 塗料用短油長アルキド樹脂の合成およびその変性

2.5.1 アルキド樹脂の合成

かきまぜ機, 温度計, 窒素ガス吹き込み管および水分離管を接続した冷却管を備えた四つ口 500 mL セパラブルフラスコを用いた。LA 0.3, PAn 0.6, TMP 0.75 mol および反応による生成水を系外に共沸混合物として留出させるため, 10 mL のキシレンを加えた。

Fig. 1 に示す昇温条件で縮合反応させた。水-キシレン共沸混合物は冷却管で分離され, 比重の大きい水は分離管底部から抜き取り, 上相のキシレンは再び系内に送り返される。加熱にはマントルヒーターを用い, 系外への水留出を容易にするため, 窒素ガス流量は前半は 2 bubbles $\cdot\text{s}^{-1}$, 後半は増粘のため留出しにくくなったので 4~5 bubbles $\cdot\text{s}^{-1}$ とした。

経時的に留出量, AV を測定した。反応は AV 5 以下となるまで続け, 終了後は窒素ガスを充分送り込み, 脱水を完結させ, 放冷後, 不揮発分 60 wt% になる量のキシレンを加え, 短油長のアルキド樹脂溶液を得た。

2.5.2 変性剤によるアルキド樹脂のペルフルオロオクチル変性

短油長アルキド樹脂, 変性剤が固形分重量比で 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30 になる様に 200 mL セパラブルフラスコにはかり採り, 窒素雰囲気下に, かきまぜながら 70°C で 5 h 反応させた。

Fig. 1 Synthesis of Alkyd Resin.

2.6 アミノアルキド樹脂の塗膜物性

ペルフルオロオクチル変性アルキド樹脂、硬化剤ブチル化メラミン樹脂の固形分比は、70 : 30 とし、トルエンを加えて均一にまぜ合わせて、透明な変性アミノアルキド樹脂とした。

アルミはく(箔)上にアプリケーションで塗布、風乾後、 $130^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min} + 140^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min}$ 焼き付け処理した。放冷後アルミ箔からはがし、フィルムを以下の試験に供した。ただし、接触角測定にはスライドガラス上に流延塗布し、同様に焼き付け処理したものも供試体とした。

- ・動的粘弾性の測定
- ・接触角の測定

2.7 IPDI の 2 種類のイソシアナート基の反応性

IPDI は環に直結している -NCO と脂肪族系の -NCO の 2 種類を有する。脂肪族系は脂環族系より 10 倍反応性が高いといわれているが、その詳細な測定法、測定値は明らかにされていない⁶⁾。

そこで、著者は次に示す 5 種類の試料を作成し、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ により反応性を比較した。

- IPDI に過剰のメタノールおよび IPDI に対して 0.5 wt% の DBTL (特にことわらない限り触媒量は同量添加) を加え、 $40^{\circ}\text{C} \times 1.5 \text{ h}$ 反応後、室温で 1 d 放置し、減圧乾燥により揮発分を除去した固形試料。
- メタノールに替えて、ベンジルアルコールにより (a) と同様に処理した固形試料。
- IPDI と等モルのメタノールおよびほぼ倍量の

クロロホルムを加え、 $40^{\circ}\text{C} \times 3 \text{ h}$ 反応後、ベンジルアルコール等モルを加え、前記同様に処理した固形試料。

- メタノールとベンジルアルコールの加える順序を換えて、(c) と同様に処理した固形試料。
- 無触媒で、重クロロホルム中、密閉保存した試料。ただし、IPDI とメタノールのは等モル比。

なお、いずれも重クロロホルムの希薄溶液となし、NMR 測定した。

3 結 果

3.1 (2) のエポキシ基開環によるヒドロキシ化合物の合成

3.1.1 塩酸ジオキサン溶液によるエポキシ基の開環

(2) に塩酸が定量的に付加することは、既に確認した⁴⁾。

3.1.2 三フッ化ホウ素-メタノール錯体溶液によるエポキシ基の開環

三フッ化ホウ素はエポキシ基の開環重合触媒として用いられる。更に、分子量調節のためアルコール類を添加使用することがある⁷⁾。(2) のエポキシ基を大過剰のアルコール中で開環させれば、重合は抑制され、アルコールの付加が優先すると考え実施した。

得られた生成物の LC から、(2)、(3) が鋭い 1 本ピークを示すのに対して、(4) は鋭く強い 1 本ピークの前に弱小のピークが観察された。この弱小ピークの大きさはメタノール過剰度 (メタノールのモル数/(2) のモル数) に関係し、過剰度が増すと減少した。過剰度 60 のメタノール付加物では、ピーク面積から純度 98.3% と算出された。ピーク位置を考慮すれば、弱小ピークは (2) が開環二量化したものと考えられる。メタノール過剰度と LC 測定の結果を Fig. 2 に示す。なお、反応終了後のエポキシ基は、IR および塩酸ジオキサン法から全く消失していることを確認した。また (3)、(4) のピーク位置は (2) より若干高分子側に移動した。

(3) および (4) の融点は各々 $62 \sim 64^{\circ}\text{C}$ 、 $45 \sim 46^{\circ}\text{C}$ といずれも明確な値は示さなかった。

3.2 変性剤 M-1 および M-2 の合成

3.2.1 合 成

2.4 項の 35°C 、6 h 反応後、エバポレーターでクロロホルム除去した試料の NCO eq. は、(3) および (4) と IPDI との反応で、各々 1046 (計算値 870)、1327 (計算値 866) であった。エバポレーターで溶媒除去しない場合、後者は 1147 であった。NCO eq. が計算値より大きくなるのはウレタン結合以外に併発的な反応が生じていることを示唆している。

NCO eq. は JIS による方法、Siggia-Hanna⁵⁾ によ

Fig. 2 LC Analysis of Product (4).
Column : 1H+2H, Solvent : chloroform,
Ex=MeOH (mol)/(4)(mol), Detector : RI

Table 1 The Properties of Reactants and Products.

	Reactants			Products	
	IPDI	(3)	(4)	M-1	M-2
OHV	—	77.2 (86.6)	90.1 (87.1)	—	—
NCOeq.	111 (111)	—	—	1040 (870)	1147 (866)

Acetylation : 100°C×6.0 h, () : Calculated value

る方法によって測定したが、両者に差違は認められなかった。

(3), (4) および IPDI と各々等モル反応生成物である変性剤 M-1, M-2 の特性値を Table 1 に示す。

3・2・2 合成物の分析

変性剤合成は、経時的に試料を採取し、過剰のメタノールを加え、約 1 h 還流させイソシアナート基をウレタン化させたのち、過剰のメタノールを除いて、クロロホルム溶媒で LC 測定した。

(3) と IPDI 等モル反応で得た M-1, (4) と IPDI 等モル反応で得た M-2 共ピーク発現にわずかな時間的ずれはあるが、チャートのパターンは全く変わらなかった。反応終期における M-2 測定チャートを Fig. 3 に示す。

Fig. 3 LC Analysis of Modifier (M-2).
Column : 1H+2H, Solvent : chloroform,
Sample : treated with MeOH, Detector : RI

Table 2 Composition of Modifiers.

	LC fraction			
	a	b	c	d
M-1*	24	72	1	3
M-2*	30	64	3	3

(wt%)

a : 1st peak, b : 2nd peak,

LC : Column 1H+2H, solvent chloroform,
detector : RI

* treated with MeOH before injection

図中の a, b, c, d を分取し、溶媒クロロホルムを風乾後、100°C×30 min 乾燥し各々の重量測定から重量分率を算出した。結果は Table 2 に見られる様に、2/3~3/4 は目的物 b であった。各々ピークの感度は異なり、特に、c, d はわずかな量でもピークは強く発現する。また、a は b より高感度であった。重量測定後の試料は IR 測定に使用した。

後述する様にアロファナート結合⁸⁾の生成が考えられたので、無触媒での等モル反応を試みたが、反応は極めて緩慢になると共に、LC 測定から極初期の段階から a, b の生成が認められた。この点では触媒添加の場合と同様であった。

Fig. 4 に示す IR チャート、その他以下に記す事項から b は目的の化合物 (p-1), a はその二量体と考えられた。

- ・ (3), (4) はモノヒドロキシ化合物で、IPDI との等モル反応でイソシアナート基の半量が反応にあずかり、半量は残留する計算になる。ウレタン結合中に

Table 3 The Properties of Nonmodified and Modified Alkyd.

	Alkyd				LC		
	Modifier	C ₈ F ₁₇ - (wt%)	AV	OHV	Fraction	Fraction (wt%)	C ₈ F ₁₇ - (wt%)
1	none	—	3.8	184 (176.4)	f-1 f-2 f-3	22 40 38	—
2	M-1	(4.8)	4.3	161 (152.3)	f-1 f-2 f-3	20 44 36	3 6 7
3	M-1	(9.6)	3.8	144 (128.2)	f-1 f-2 f-3	21 45 34	4 12 14
4	M-1	(14.4)	3.6	116 (104.2)	f-1 f-2 f-3	20 47 33	9 16 17
5	M-2	(4.8)	4.5	169 (152.3)	f-1 f-2 f-3	21 44 35	4 5 4
6	M-2	(9.7)	4.6	159 (128.2)	f-1 f-2 f-3	20 46 34	6 12 11
7	M-3	(14.5)	3.8	135 (104.1)	f-1 f-2 f-3	21 46 33	8 17 15

LC : column 2 H+3 H, solv. chf., Detector : UV

() : calculated value

の様に分布されているかを調べるため、クロロホルム溶媒で、LCにより高分子量部分 (f-1)、中間部分 (f-2)、低分子量部分 (f-3) を分取し、各々の重量分率、IR 測定により細部を比較した。結果を Fig. 5, Table 3 に示す。

分子量分布曲線は未変性のアルキド樹脂に酷似している。変性樹脂は全体的に高分子側への移動が見られ、変性剤含有量の多いもの程移動は大きい。

各フラクション中のペルフルオロオクチル重量分率測定は、次の様にして求めた。

- 1) まず、各変性樹脂の IR 測定を行い、CH₂ のはさみ振動による 1465 cm⁻¹ の吸収と、C-N-H の N-H 変角と C-N 伸縮振動の相互作用によるアミド (II) 吸収帯 1529 cm⁻¹ との吸光度比から p 値を算出した。

$$p = \frac{\log(I_0/I)_{1529}}{\log(I_0/I)_{1465}}$$

Fig. 6 Calibration Curve between Perfluorooctyl group content and p Value.

○ : (M-1) modified alkyd, □ : (M-2) modified alkyd

- 2) 各変性樹脂のペルフルオロオクチル基の重量分率を計算により求め、横軸にとり、縦軸に p をプロットし検量線とした。検量線を Fig. 6 に示す。
- 3) 各フラクションの IR 測定から、1) と同様にして p 値を求め、検量線よりペルフルオロオクチル基の重量分率を求めた。検量線の外に出た値は検量線を外挿して求めた。

変性アルキドはすべて、高分子量フラクション (f-1) 中のペルフルオロオクチル基含有量は、(f-2), (f-3) に比べて、値が小さくなっている。これは、(f-1) が最もヒドロキシル残基が小さくなっていると考えられること、高分子量のため分子運動の束縛によって、変性剤との反応性が低下することによるものと思われる。

なお、短油アルキド合成時の酸価および脱水量の変化は Fig. 1 に併記した。

3・4 アミノアルキド樹脂塗料硬化膜の物性

3・4・1 動的粘弾性測定

測定の結果を Fig. 7a~Fig. 7c, Table 4 に示す。橋かけ間分子量 Mc 算出にあたっては、ゴム弾性域で、貯蔵弾性率 E' がほぼ平衡になった時点での極小値を用いた。

$\tan \delta$ 温度分散曲線は、変性剤含有量の増加と共に高温側へ移動した。特に、変性剤 M-1 によったものは移動が著しい。損失弾性率 E'' も同様な傾向にある。

無変性、M-1, M-2 変性から成る硬化膜の $\tan \delta$ 温度

分散曲線は、M-1 変性のみが幅広くなり、異種の橋かけ反応の併発⁹⁾が推察される。

また、変性剤の導入量と共に Mc が増加することは、容易に予想される。M-1, M-2 変性硬化膜の物性および Mc の比較から、M-1 は塩素の導入による構造的な変化

Fig. 7b Mechanical Properties of Cured Film (M-1) Modified Alkyd, Rf 4.8%.

Fig. 7a Mechanical Properties of Cured Film Nonmodified Alkyd.

Fig. 7c Mechanical Properties of Cured Film (M-2) Modified Alkyd, Rf 4.8%.

Table 4 The Mechanical Properties of Cured Film.

	Aminoalkyd			Cured Film ^{b)}			
	Modif. alkyd (C ₈ F ₁₇ -cont.)	Hardner	Weight retio	tan d max.(°C)	E'' max.(°C)	E' (rub) ^{c)} (×10 ⁸ dyn·cm ⁻²)	Mc ^{d)}
A	none	J-820 ^{a)}	70/30	65.2	30.1	2.44 (at 132.7°C)	497
B	M-1 (5%)			102.5	67.5	3.19 (at 152.5°C)	399
C	M-1 (15%)			116.6	71.5	4.60 (at 161.5°C)	283
D	M-2 (5%)			77.8	47.7	1.54 (at 147.8°C)	868
E	M-2 (10%)			82.2	54.6	1.33 (at 144.6°C)	940

a) Butylated melamine formaldehyde resin

b) 130°C×0.5 h+140°C×0.5 h

c) The minimum value of E' and the temp. within rubber elasticity region

d) Mc=3dRT/E' (rub), d : film density, R : gas const.

Table 5 Contact Angle of Cured Film.

	Aminoalkyd			Cured film ^{a)}
	Modif. alkyd (C ₈ F ₁₇ -cont.)	Hardner	Weight retio	Contact angle θ (at 20°C)
1	none	J-820	70/30	82.6±2.3
2	M-1 (2.5%)			105.3±1.9
3	M-1 (5%)			109.6±1.1
4	M-1 (10%)			106.4±1.9
5	M-1 (15%)			106.0±2.3
6	M-2 (5%)			108.1±0.1
7	M-2 (10%)			108.0±0.7
8	M-2 (15%)			108.0±1.1

a) 130°C×0.5 h+140°C×0.5 h

からは説明できない。塩素が、何らか橋かけ反応に関与しているものと考えられる。

3.4.2 硬化膜の接触角

測定結果を Table 5 に示す。ペルフルオロオクチル基含有量が約 2 wt% で著しい効果が認められた。含有量がそれ以上に増加しても、接触角には変化は認められなかった。

3.5 IPDI の 2 種類のイソシアナート基の反応性

重クロロホルム溶液中、IPDI およびアルコールとの反応物の NMR 測定により、以下の事項が明らかになった。

- 1) IPDI の ¹³C-NMR から各炭素近傍に相似的に弱いピークが並んでいるものが多く見られた。¹H-NMR にも一部同様な傾向を持つものが見られた。これは IPDI が立体異性体を含む混合物であ

ることを示唆している。

- 2) IPDI の ¹H-NMR では、1 位および 7 位の炭素に結合するプロトン CHNCO, CH₂NCO は各々 3.66 を中心に 3.70~3.62 ppm に 9 本に分裂したピーク -CH₂(CHNCO)CH₂- のメチンプロトンと 3.05 ppm に 1 本のピーク C-CH₂NCO のメチレンプロトンが観察された。両者のプロトン積分比は 1 : 2 であった。その他この近傍には、3.58~3.48 ppm に 9 本に分裂した相似の小ピークと 3.39~3.20 ppm に 4 本に分裂したピークが観察され、両者のプロトン積分比は 1 : 2 であった。DEPT と HC-COSY から 9 本分裂は CH, 4 本分裂は CH₂ であった。これは IPDI の異性体によるものと思われ、9 本分裂同士のプロトン積分比から、その量は約 20% と計算された。

- 3) IPDI に過剰のメタノールおよびベンジルアルコールを加え IPDI のイソシアナート基をウレタン結合に変えた試料の $^1\text{H-NMR}$ では、N-H プロトンによるブロードピーク 2 本と炭素 1 位および 7 位に結合したプロトンが観察され、メタノール

との反応の場合、各々 4.74, 4.45, 3.82, 2.92 ppm, 同様にベンジルアルコールの場合 4.80, 4.50, 3.82, 2.94 ppm であった。前 2 者はアルコールの種類により若干の相違が見られる。なお、両アルコール共プロトン積分比は 1 : 1 : 1 :

Fig. 8 HH-COSY, IPDI/Exc. MeOH

Table 6 $^1\text{H-NMR}$ and Reactivity of Isocyanate to Alcohols.

	C-No. Protone	1			7	1	7			
		CH	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CHN-H (b)	CH ₂ N-H (b)	NCOCH ₃ O	NCOCH ₂ O	C ₆ H ₅
1	IPDI	3.66 (m)	1.2 (m)	1.8 (m)	3.05	—	—	—	—	—
2	IPDI+ exc. MeOH	3.82 (b)	1.2 (m) 0.9 (m)	1.72 (trp~)	2.92 (d)	4.45	4.74	3.67 (d)	—	—
3	IPDI+ exc. BzOH	3.82 (b)	0.9 (m)	1.74 (trp~)	2.94 (d)	4.50	4.80	—	5.09 (d)	7.34
4	IPDI+ MeOH+BzOH	3.80 (b)	0.9 (m)	1.71 (trp~)	2.94 (d)	4.52 (w) 4.44 (s)	4.74 (w) 4.81 (s)	3.65	5.10 (d)	7.36
5	IPDI+ BzOH+MeOH	3.82 (b)	0.87 (m)	1.72 (trp~)	2.94 (d)	4.56 (s)	4.83 (w) 4.76 (s)	3.66 (trp~)	5.08 (d)	7.35
6	IPDI+0.5 MeOH in CDCl ₃	3.82 (b) 3.67 (m)	0.9 (m) 1.2 (m)	1.8 (m)	2.94 (d)	4.60	4.83 (w)	3.67 (m)	—	—

d : doublet, trp : triplet, m : multiplet, b : broad, s : strong, w : weak (δ value)

2であった。

- 4) IPDI に過剰のメタノールを反応させた試料の HH-COSY スペクトルを Fig. 8 に示す。低磁場側の N-H プロトンは CH_2NH のメチレンプロトンとカップリングし、その帰属が確認できた。しかし、高磁場側の N-H プロトンと CHNH のメチンプロトンの対応はメチンプロトンがブロードであるため、直接確認はできなかった。
- 5) 無触媒、重クロロホルム中 IPDI, メタノールのモル比が 1 : 0.5 の反応の場合、2 種のプロトン、炭素 1 位、7 位に結合するプロトンは反応の初期と後期では δ 値がわずかに変わるものがあったが、後期では各々 4.83, 4.60, 3.87, 2.94 ppm となった。全体的にピークはブロードであるが、初期 4.83 は 4.88 に強く、4.80 に弱いピークが観察された。また、反応初期程、未反応の IPDI, メタノールが多く存在するのは各々の特性ピークから分かる。上記のプロトン積分比は反応の進行に関係なく、ほぼ 1 : 2 : 2 : 2 であった。これは 4.83 ppm の N-H は $\text{CH}_2\text{N-H}$, 4.60 ppm は CHN-H の構造を持つことを示し、前記 HH-COSY による結果をうら付けるものである。CHN-H の N-H プロトンが 4.60 ppm とわずかに低磁場側にシフトしているのは不明であるが、未反応のメタノール、IPDI などの共存による作用と思われる。

結果を Table 6 に示す。環に直結するイソシアナート基の方が、メチレンに結合したイソシアナート基より約 2 倍反応性が大きいことが明らかになった。これは従来いわれていることと逆の結果になった。

4 考 察

4.1 ヒドロキシ化合物 (3), (4) について

100℃×1.5 h では、アセチル化は完結しなかった。100℃×10 h でも、特に (3) は未アセチル化物がかなり残る (Table 1)。これは隣接炭素の -Cl および -OCH₃ の立体障害によるものと考えられる。更に、次の段階でのイソシアナートとの反応で、アロファナート結合の生

成にも関係し、(4) の方がアロファナート結合を多く含み、保存中アロファナート化によって急速に増粘して行くことが説明できる。

4.2 変性アミノアルキド樹脂塗膜の物性

ペルフルオロオクチル基の導入で、室温近くまでは、 E' は無変性硬化膜に比べ小さな値を示すが、それ以降の温度では、逆転し高い値を示す様になる。これは室温近くまでは長鎖アルキル基の作用同様、ペルフルオロオクチル基の作用が強く表れることを示し、それ以降は、Mc の増加にもかかわらず、 $\tan \delta$ (max) の向上があり、ジシクロペンタジエン環、シクロヘキサン環構造の寄与が強く表れるためと考えられる。従って M-1, M-2 は、適度なたわみ性、剛性、高い Tg を有する優れた変性剤といえる。また、ペルフルオロオクチル基数 % の添加で、接触角に著しい変化があり、これも長鎖ペルフルオロアルキル基の特長をうら付けるものである。同時に、塗膜の表面平滑性は著しく改善された。

最後に、本研究に対し御助言、御協力を戴いた東京都立工業技術センター技術管理課長 西脇 徹博士、有機化学部長 鈴木 勇氏、主任研究員 二宮淳行氏、同 碓井正雄氏、その他有機化学部の方々、工芸部主任研究員 伊東洋一氏に深謝申し上げます。

(受付: 1995 年 7 月 4 日, 受理: 1996 年 2 月 14 日)

文 献

- 1) a) 浮橋 寛, 林 孝雄, 有合化, 31, 509 (1973).
- 1) b) 石川延男, 油化学, 26, 613 (1973).
- 2) 小山利一, 里川孝臣, 有合化, 31, 518 (1973).
- 3) 吉村彦二, 油化学, 42, 668 (1993).
- 4) 吉村彦二, 油化学, 43, 148 (1994).
- 5) S. Siggia, J.G. Hanna, *Anal. Chem.*, 20, 1084 (1948).
- 6) Dr. Obendorf, *Paint Manufacture*, Nov. 11 (1974).
- 7) 酒井勝寿, 村井孝明, 渡辺正治 熱硬化性樹脂, 9, 198 (1988).
- 8) 岩田敬治編, “ポリウレタン樹脂ハンドブック” 日刊工業新聞社 (1992), p. 94.
- 9) 金城徳行, 尾形正次, 沼田俊一, 横山 隆, 熱硬化性樹脂, 6, 157 (1985).

[報文]

新規ラクチドコポリマーの合成と
そのプロテアーゼによる分解性

白 浜 博 幸 ・ 水 馬 潔 志 ・ 安 田 源

広島大学 工学部 第三類応用化学

(〒739 東広島市鏡山1-4-1)

ポリ(L-ラクチド) [P(L-LA)] の固くてもろい性質と生分解性を改善する目的で、L-ラクチド(L-LA)と新規光学活性ラクトンである(R)-3-メチル-4-オキサ-6-ヘキサノリド[(R)-MOHEL]とから成る新しいラクチドコポリマー[P(L-LA/(R)-MOHEL)]を合成し、それらのプロテアーゼによる酵素分解性を検討した。比較用としてラクチド(L-及びD, L-体)と(R)-MOHELのホモポリマー[P(L-LA), P(DL-LA), P[(R)-MOHEL)]を用いた。

単独及び共重合は触媒に AlEt_3 - H_2O (1:0.75)を用いて100℃で4~8h行った。示差走査熱量測定(DSC)から、DL-LA, (R)-MOHEL, そしてL-LA含量約40mol%以下のコポリマーを除いて、得られたポリマーは結晶性であることがわかった。コポリマーのL-LAユニット含量が約60mol%以上であれば、ポリマーフィルムの融解温度(T_m)をP(L-LA)に比べそれほど低下させることなく、もろさを改善することが可能であった。

用いた酵素[プロテアーゼ(プロメルン, プロナーゼ, プロティナーゼK)とコレステロールエステラーゼ]のうち、プロティナーゼKがラクチドホモポリマー(PLA)に対して最も高い分解性(換言すれば、基質特異性)を示した。非晶質P(DL-LA)の各酵素による分解性は結晶性P(L-LA)のそれよりも大きかった。しかし、P[(R)-MOHEL]はプロティナーゼK酵素によりほとんど分解されなかった。

L-LA含量約60mol%以上のコポリマーにおいては、プロティナーゼK酵素による分解性は(R)-MOHEL含量の増加に伴い増大した。これは、コポリマーの結晶化度(または T_m)が(R)-MOHELの増加と共に減少するからと思われる。しかし、過剰の(R)-MOHELユニットの導入は分解性を著しく低下させた[例えば、P(L-LA/(R)-MOHEL=29/71)]。

プロティナーゼKによる分解前後の(コ)ポリマーの分子量及び熱的特性の変化から、酵素分解はポリマー(フィルム)の表面から開始され、そして結晶部よりも非晶質部の方が起こりやすいことが明示された。

(連絡者: 白浜博幸) Vol. 45, No. 5, 459 (1996).

[報文]

2-(ペルフルオロオクチル)エタノールと
ジシクロペンタジエン付加物のヒドロキシ化
およびそのアミノアルキド樹脂塗料への応用

吉 村 彦 二

アムコエンタープライズ株式会社 (〒150 東京都渋谷区渋谷4-3-27)

ポリマーへのペルフルオロオクチル基の導入と、その塗料組成物への応用について、次の順序で研究した。

- 1) 8(9)-[2-(ペルフルオロオクチル)エトキシ]トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-3,4-エポキシドのジオキサン溶媒中での塩酸との反応、触媒 BF_3 存在下での過剰のメタノール中での反応によって、高収率、高純度に各々相対するヒドロキシ化合物が得られた。
- 2) 前記ヒドロキシ化合物とイソホロンジイソシアナート等モル反応により、2種類の変性剤を合成した。
- 3) 変性剤の短油長アルキド樹脂への添加、加熱でアルキド樹脂のヒドロキシ残基とイソシアナートの反応は完結した。
- 4) ペルフルオロオクチル変性アルキド樹脂とブチル化メラミン樹脂からアミノアルキド樹脂塗料組成物を調整し、造膜、焼付処理して、接触角および動的粘弾性を測定した。
結果は次の様になった。
(A) 未変性アミノアルキド塗膜の接触角が80~85度に対し、ペルフルオロオクチル約2wt.%含有の変性アミノアルキド膜でも、110度程度であった。
(B) 変性アミノアルキド塗膜のTgは、架橋密度の減少にもかかわらず、上昇した。変性剤はペルフルオロオクチル基と脂環構造のつり合いが良く、優れたものであった。

(連絡者: 吉村彦二) Vol. 45, No. 5, 467 (1996).