ジシクロペンタジエン系石油樹脂 (第6報)

ジシクロペンタジエンと無水マレイン酸の共重合樹脂

土 屋 昇 三

日本石油(株)中央技術研究所, 231 横浜市中区千鳥町 8

(昭和 59 年 9 月 19 日受理)

ジシクロペンタジエンと無水マレイン酸を熱重合させると酸無水物基を多量に含む樹脂が得られる。この樹脂はその構成成分として無水マレイン酸単位 1 個を含む分子, 2 個を含む分子およびシクロペンタジエンのみのオリゴマーの 3 種類のタイプの分子から構成されている。この反応系に水を共存させると脱炭酸反応およびエステル化反応が起こっていることが認められた。これらの樹脂をグリコールインキのビヒクルとして用いることを試みたが, そのままでは印刷物の耐水性に欠点がある。樹脂中にアクリロイル基を導入して反応性のインキ用ビヒクルとし, 印刷物を加熱することにより耐水性が著しく改良された。

1. 緒 言

ジシクロペンタジエン (以下 DCPD と略す) を 250~270 °C の高温で熱重合させると石油樹脂が得られるが, その生成過程において Diels-Alder 反応が起こっていることは既報において明らかにした。^{1)~3)} 従って Diels-Alder 反応し得る化合物を樹脂中に導入し得ることは容易であり, 既報においても DCPD とアリールアルコールを共重合させて樹脂中に水酸基を多量に導入して, その反応性が利用できることを実例を以て示した。²⁾ 熱重合による DCPD 系石油樹脂の合成においては樹脂中に極性基を多量に導入し得ることが大きな特徴である。本報は DCPD と無水マレイン酸を加熱共重合させることにより多量の酸無水物基を含む樹脂を合成し, その溶解性を利用してグリコールを溶媒とする特殊インキ (グリコールインキ) への利用を検討したものである。^{4)~7)} また樹脂の生成反応についても検討を加えた。

2. 実 験

2.1 DCPD と無水マレイン酸の共重合

窒素置換したオートクレーブに DCPD, 無水マレイン酸およびキシレンを仕込み, 所定の温度でかくはん下に加熱反応させた。反応終了後オートクレーブを冷却し, 内容物を減圧下で蒸留し溶媒, 未反応モノマーおよび低重合物を留去し, 残留物を樹脂として採取した。

2.2 実験試薬

DCPD: 日本ゼオン(株)製市販品を窒素雰囲気下で減圧蒸留して純度 96.0% のものを用いた。

無水マレイン酸: 和光純薬(株)製市販品を用いた。

アクリル酸 2-ヒドロキシエチル: 新中村化学(株)製市販品を用いた。

2.3 樹脂の分析方法

軟化点: JIS K2531-60 に準じて環球法により測定した。

酸価: 樹脂サンプルをベンゼンとメタノールの混合溶媒に溶

解させ, チモールブルーを指示薬としてナトリウムメチラート溶液にて滴定した。

けん化価: 樹脂サンプルをベンゼンとエタノールの混合溶媒に溶解させ, 過剰のアルコール性水酸化カリウム溶液を加えて 85°C にて 30 分けん化反応を行わせる。反応終了後未反応の水酸化カリウムをフェノールフタレインを指示薬として硫酸水溶液で滴定した。

電界脱離質量分析 (FDMS): 日本電子(株)製 JMS-01SG-II 型質量分析計を用い, 次の条件で測定した。

(1) 試料溶液: 樹脂 10 mg/2 ml 溶液をマイクロシリンジでエミッターに塗布

(2) エミッター (電極): カーボン, 加熱電流: 0→30 mA (2 mA/min)

(3) 分解能: 800

(4) 測定範囲と走査密度: (m/z) 60~700/6.8 sec

(5) 加速電圧: 10 kV

(6) カソード電圧: -3.8 kV

3. 実験結果

3.1 DCPD と無水マレイン酸の反応

DCPD と無水マレイン酸 (以下 MAn と略す) を 270°C で加熱反応させて得られた樹脂の性状を Table 1 に示した。MAn の仕込み割合が多くなると酸価が増大し, トルエンのような炭化水素に不溶となりアルカリ水やグリコールに可溶となった。この溶解性を利用して後に述べるようにグリコールインキのビヒクルに応用することができる。

重合時間と樹脂の軟化点および収率の関係を Fig. 1 に, 軟化点と数平均分子量の関係を Fig. 2 に示した。樹脂の軟化点と数平均分子量の間には直線関係があり, 重合時間とともに軟化点すなわち分子量が増大している。樹脂の構造を明らかにするために重合物溶液の FDMS を測定した結果を Fig. 3 に示した。生成樹脂は MAn 単位を 1 個含む分子を主成分とし MAn 単位を 2 個含む分子および CPD のみのオリゴマーの 3

Table 1 Thermal Polymerization of DCPD/MAN

Run No.	DCPD/MAN Molar Ratio in Feed	Softening Point (°C)	Acid Value (mgKOH/g)	Solubility (30wt%)				
				Toluene	Acetone	Ethanol	Diethylene Glycol	Alkali Water
Run 1	60/40	152.0	218	I	I	S	S	S
Run 2	70/30	151.0	194	I	I	S	S	S
Run 3	75/25	152.5	143	I	PS	PS	PS	S
Run 4	80/20	170.5	111	S	PS	I	I	PS
Run 5	100/0	175.0	0	S	S	I	I	I

Reaction condition : 270°C×2 hr, Solvent : Xylene, Distillation for separation of resins : 210°C/10 mmHg

I : Insoluble, S : Soluble, PS : Partially Soluble

Reaction condition

Temperature: 270°C, DCPD/MAN Molar ratio: 53/47,
Solvent: Xylene

Fig. 1 Nature and Yield of Resins as a Function of Reaction Time

種類の分子から構成され、そのおのおのが分子量分布を有する形となっている。Fig. 1 および 3 の結果より樹脂の構造および主たる生成反応の様式を次のように推定した。

上式において主成分である MAN 単位を 1 個含む分子は構造式〔II〕および〔III〕に相当し、MAN 単位を 2 個含む分子は構造式〔IV〕に、CPD のみよりなる分子は構造式〔I〕に相当する。Fig. 3 の FDMS によると主成分である MAN 単位 1 個を含む分子は CPD の質量数 66 の間隔で分布しており、Eq. (2) に示したように MAN と CPD の Diels-Alder 付加物に CPD が Diels-Alder 反応の繰返しにより付加して構造式〔III〕の分子が生成するものと考えられる。また CPD 単位のみからなるオリゴマーは Eq. (1) のように CPD の

Fig. 2 Correlation between Molecular Weight Number Average and Softening Point

Diels-Alder 反応の繰返しで高分子化して構造式〔I〕の分子が生成するものと推定される。また MAN 単位を 2 個含む分子は構造式〔II〕または〔III〕の分子が付加して生成するものと考えられる。また Fig. 1 において反応の初期に生成する樹脂の酸価が高く反応の進行とともに酸価が減少する傾向を示した。これは〔II〕および〔III〕の生成反応が〔I〕のそれに優先して起こるためであると考えられる。

3.2 水の共存下における DCPD と無水マレイン酸の反応

DCPD と MAN の熱反応を水の共存下で行うと水の存在しない場合と異なる挙動が認められた。Fig. 4 に DCPD/MAN 仕込みモル比 60/40 で加熱反応させたときの反応器内の圧力の変化を示した。水を共存させた系では反応の進行とともに明らかに圧力の上昇が認められた。反応終了後このガス相を Ba(OH)₂ 水溶液中に導入したところ多量の白色沈殿が生成した。生成ガスは CO₂ ガスで Ba(OH)₂ と反応して BaCO₃ が生成して沈殿したものと考えられる。すなわち水の共存下での DCPD と MAN との加熱反応においては一部脱炭酸反応が起こっているものと推定される。

次に生成した樹脂の酸価とけん化価を測定した結果を Table 2 に示した。けん化価と酸価の差は樹脂中のエステル基含量を示すものであり、Table 2 の結果はこの樹脂中に多量のエステル結合が含まれることを示している。このエステル結合は Eq. (3) に示すように酸無水物が水と反応して生成したカルボキシル基と樹脂中の二重結合との反応により生成したものと推定される。

C₅, 330 indicate that this molecule is composed of five CPD units and its molecular weight is 330.

C₄M₁, 362 indicate that this molecule is composed of four CPD units and one MAN unit and its molecular weight is 362.

Fig. 3 FDMS Spectrum of DCPD/MAN Resin

- (A) DCPD/MAN/H₂O, MAN/H₂O Molar ratio: 1/1, Reaction temperature: 230°C
 (B) DCPD/MAN/H₂O, MAN/H₂O Molar ratio: 1/1, Reaction temperature: 250°C
 (C) DCPD/MAN (in the absence of H₂O), Reaction temperature: 230°C

Fig. 4 Change of Reaction Pressure in Thermal Reaction of DCPD/MAN in the Presence of Water

3.3 DCPD と無水マレイン酸共重合樹脂の利用

DCPD と MAN の共重合樹脂は多量の酸無水物基あるいはカルボキシル基を含んでおり、Table 1 に示したようにアルカリ水あるいはグリコールに可溶である。この溶解性を利用してグリコールインキのビヒクルとして用いることを試みた。

グリコールインキはゴム凸版により印刷され、主として段ボールやクラフト紙を印刷対象としている。ゴム凸版を使用して印刷するインキには大別して油性タイプとグリコールタイプがあり、いずれも段ボールやクラフト紙など粗面への印刷に用いられる。これら粗面の印刷は金属凸版ではインキの転移が平滑に行われず、従って弾性のあるゴム凸版を使って印刷する。油性インキは乾性油と樹脂からなる高粘度ワニスに顔料、ドラ

Table 2 Nature of DCPD/MAN Resin Synthesized in the Presence of Water

Softening Point (°C)	100.0
Acid Value (mgKOH/g)	143
Saponification Value (mgKOH/g)	384

Condition of synthesis of the resin
 DCPD/MAN ratio in feed : 60/40
 MAN/H₂O : 1/1, 230°C×3 hr

イヤー等を練り込んで製造され、印刷後は酸化乾燥により強固な乾燥皮膜がつくられる。この油性インキは乾燥に数時間を必要とするので、裏うつりやブロッキングの事故が発生しやすい。このため速乾性のインキとして開発されたのがグリコールインキである。油性インキの乾性油の替わりに、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類を使用し、これに溶解する樹脂（例えばマレイン化ロジン）を組み合わせる。印刷後紙中の水分と接触して樹脂が沈殿析出し、顔料を紙面に固着させグリコールは紙中に浸透して急速な乾燥が行われる。乾燥時間は油性インキの 10 分の 1 以下である。^{8), 9)}

3.1 の Table 1 に示した樹脂の中でグリコールに可溶な Run 1 と Run 2 の樹脂を用いてジエチレングリコールを溶媒として Table 3 に示した処方でワニスを調製した。表中トリエタノールアミンは空気中の水分を吸収したときにワニスの濁りを防止するために添加したものであり、水トランスは、水がワニスに混入したときに沈殿を生じない水の許容量を示している。このワニスに顔料および酸化ワックスを 3 本ロールを使用して練り込んでインキを作製した。酸化ワックスは印刷皮膜の耐摩擦性を向上させることを目的として添加したものである。処方およびインキの性状を Table 4 に示した。表中タック値は印刷インキの動的タックを表す値でインコメーターにより 400 rpm で測定したものである。また流動性を表す SR 値 (Spread の略) は印刷インキの流動性測定器である平行板粘度計で測定したものである。タック値は 5~9, SR 値は 20~25 が適切な範囲であることが経験的に知られている。このインキ

ように著しく改良された。

3.4 結 言

DCPD と MAn を加熱反応させると酸無水物基を多量に含む樹脂が得られる。この樹脂は MAn 単位を 1 個含む分子、2 個含む分子および CPD の単独重合物の三つのタイプの分子からなり、各タイプがおのおの分子量分布をもった混合物であることが FDMS スペクトルから明らかとなった。この樹脂の生成過程においては、主として CPD と MAn の Diels-Alder 反応物への CPD の Diels-Alder 付加および CPD 相互間の Diels-Alder 反応の繰り返しにより樹脂状物が生成するものと推定される。またこの反応系に水を共存させると水による酸無水物基のジカルボン酸への開環反応のほか、脱炭酸反応およびカルボキシル基と二重結合の間のエステル結合の生成等複雑な反応が起こっていることが明らかとなった。

生成する樹脂のグリコールへの溶解性を利用してグリコールインキのビヒクルとして利用することを試みた。この樹脂を用いたインキはその印刷物の耐水性が良くなかった。この樹脂の酸無水物基に 2HEA をエステル化反応させてアクリロイル基

を導入して反応性樹脂とし、これを用いてグリコールインキを作製し印刷後加熱乾燥させたところ耐水性が著しく改良された。この変性樹脂は新しいタイプの反応性インキ用の樹脂として利用価値が高いと考えられる。

References

- 1) Tsuchiya, S., Imai, I., Ohshima, A., Hayashi, H., *Sekiyu Gakkaishi*, **27**, (1), 26 (1984).
- 2) Tsuchiya, S., Imai, I., Ohshima, A., Suzuki, A., Hayashi, H., *Sekiyu Gakkaishi*, **27**, (2), 114 (1984).
- 3) Tsuchiya, S., Ohshima, A., Suzuki, A., Sasaki, M., Hayashi, H., *Sekiyu Gakkaishi*, **27**, (3), 207 (1984).
- 4) U. S. 2,608,550 (1952).
- 5) Japan Kokai 77 20,107 (Tsuchiya, S., 1977).
- 6) Japan Kokai 77 20,108 (Tsuchiya, S., 1977).
- 7) U. S. 3,890,285 (Tsuchiya, S., et. al, 1975).
- 8) "Insatsu Ink Gijutsu", 148~233 (1982), CMC Tokyo.
- 9) "Atarashii Insatsu Zairyo", 217~266 (1973), Kobunshi-Gakkai.

Summary

Dicyclopentadiene Resin (Part 6) Copolymer of Dicyclopentadiene and Maleic Anhydride

Shozo TSUCHIYA

Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd.,
Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama 231

When dicyclopentadiene and maleic anhydride were heated at 250~270°C, a resin having a great amount of anhydride groups was obtained (**Table 1**). The structure of the resin and its practical use were studied.

From the FDMS spectrum of the resin (**Fig. 3**), it was clarified that the resin was composed of three types of components, the first was the component having one anhydride group in a molecule (Structure [II] and [III]), the second was that having two anhydride groups in a molecule (Structure [IV]) and the last was an oligomer of cyclopentadiene (Structure [I]). It was observed that elimination reaction of CO₂ and esterification occurred

in the thermal reaction of dicyclopentadiene and maleic anhydride in the presence of water (**Table 2**, Eq. (3)).

When the resin was applied to a glycol ink, it caused a defect in water resistance of the ink (**Tables 3~5**). Acryloyl groups were induced into the resin by the reaction between anhydride groups of the resin and 2-hydroxyethylacrylate (Eq. (4)). A reactive ink was prepared using the modified resin (**Table 6**). When the printed material using the ink was heated, water resistance of the printed surface was improved (**Fig. 5**). The modified resin is useful as a novel reactive resin for printing inks.

Keywords

Dicyclopentadiene, Ink, Maleic anhydride, Reactive resin, Vehicle