空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂

四十宮 竜徳*・野間 央之**

1. ま え が き

不飽和ポリエステル樹脂は不飽和ポリエステルをビニルモノマー（主としてスチレンモノマー）に溶解した粘稠な溶液であり、使用に際し適当な重合触媒および促進剤を加えて不飽和ポリエステルとビニルモノマーの共重合を行なうと三次元網状構造をもつ固体に変化する。これら不飽和ポリエステル樹脂の一般については二三の成書¹⁾にゆずるとして、ここでは塗料用空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂について、その概要を述べる。

一般に不飽和ポリエステル樹脂塗料を塗装すると塗膜表面のみは硬化不良であり、この硬化不良の原因について種々の因子が考えられるが、空気中の酸素による重合阻止が最も重要視される。このため不飽和ポリエステル樹脂を塗料に使用するには、通常高融点ワックスの少量を樹脂に添加するか、セロハンその他プラスチック性フィルムで塗膜表面をおおい、空気を遮断して用いられてきた。現在塗料用として広く用いられている不飽和ポリエステル樹脂はワックス変性のものであり、このものは塗膜特性（硬度、平滑性、研摩性）がすぐれており、かつビニルモノマーの揮発損失が少ないなどの利点があるにもかかわらず、光沢面を得るには研摩を必要とすること、密着性や塗膜の透明度が不良であること、垂直面および凹凸面の塗装が困難であることなどの欠点があった。したがって塗料工業界においては不飽和ポリエステル樹脂塗料の需要増加と相まって空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂の研究は一つの大きな課題である。

不飽和ポリエステル樹脂に空気硬化性をもたすには、(1) 不飽和ポリエステルに空気硬化性に寄与する反応性基を導入する方法、(2) 空気硬化性のあるビニルモノマ

ーを通常のビニルモノマーと併用する方法、(3) その他であり、(1) および (2) の方法が最も一般的で、多くの特許および報文がある。今反応性基により分類すれば次のようになる。

- (a) アリルエーテル基
- (b) 不飽和高級脂肪酸基
- (c) テトラヒドロフルフリル基
- (d) ベンジルエーテル基
- (e) その他

これらの基はほとんどすべて空気中の酸素による自働酸化を受けやすい基であることが知られている。以下順に概説する。

2. アリルエーテル基をもつ変性樹脂

不飽和ポリエステル樹脂に応用されたアリルエーテル基をもつ化合物として、メチロールアミノトリアジンアリルエーテル²⁾、グリセロールモノアリルエーテル³⁾、グリセロールジアリルエーテル^{3), 4)}、トリメチロールエタンジメタアリルエーテル⁴⁾、トリメチロールプロパンジアリルエーテル^{5), 6)}、ペンタエリスリトールジアリルエーテル⁷⁾、N-メチロールアクリルアミドアリルエーテル⁸⁾、アリルセロソルブおよびそのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル⁹⁾、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル¹⁰⁾、アリルオキシプロピオニトリル¹¹⁾、ジグリセロールジアリルエーテル¹¹⁾、ペンタアリルオキシメチルモノメチロールメラミン¹²⁾、アリルグリシジルエーテル¹³⁾、グリセロールジアリルエーテルの酢酸エステルまたはアジピン酸エステル³⁾などであり、これらを不飽和ポリエステルの一成分として、あるいはビニルモノマーの一部に用いると空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂ができる。もちろん不飽和ポリエステルの成分に使用する不飽和二塩基酸、飽和二塩基酸、多価アルコールにより空気硬化の効果も異なる。

筆者らはアリルセロソルブあるいはアリルグリシジルエーテルを不飽和ポリエステルの一成分としてアリルエ

* Ryutoku YOSOMIYA 高分子化学工業株式会社研究所研究室長

** Kaishi NOMA 同志社大学工学部教授・京都大学工学部講師・工博
Air-Caring Polyester Resin

第1図 空気硬化に及ぼす不飽和ポリエステル
の不飽和度の影響 (アリルエーテル変
性モノマー含有量 2.5%)

第2図 アリルエーテル基数と
空気硬化との関係

第1表 共重合熱と空気硬化との関係

	変性モノマ ー濃度 (%)	Q (cal/g)	Q (kcal/mol)	ゲル時間 (min)	最高発熱 温度 (°C)	塗膜表面乾燥 時間 (min)
AMA	0.0	102.1	17.4	450	125	粘 着 性
	5.0	99.8	17.8	446	128	35
	12.5	97.2	17.2	464	127	38
	25.0	93.4	17.4	449	123	40
	50.0	92.6	16.9	456	121	43
	100.0	91.7	16.7	480	120	45
AMMA	5.0	99.5	17.6	448	128	34
	12.5	98.8	17.5	465	125	40
	25.0	92.9	17.3	472	122	43
	50.0	91.5	17.1	471	120	45
AGE	2.5	88.5	16.8	453	121	35
	5.0	81.4	15.2	472	119	36
	12.5	74.5	13.4	630	92	44

- 注 (1) 不飽和ポリエステルの組成 (無水マレイン酸 0.4 モル, 無水フタル酸 0.6 モル, プロピレングリコール 1.05 モル)
 (2) 硬化条件, パーメック N 0.8 %, 6 % ナフテン酸コバルト 0.1 %, 30°C
 (3) AMA: アクリル酸アリルセロソルブ, AMMA: メタクリル酸アリルセロソルブ,
 AGE: アリルグリシジルエーテル

エーテル基を導入した変性樹脂, およびアリルセロソルブの
アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルある
いはアリルグリシジルエーテルをビニルモノマーの一部
に用いた場合の空気硬化速度と不飽和ポリエステルの不
飽和度, 樹脂組成, およびアリルエーテル基数との関係
を求めた¹³⁾。たとえば空気硬化速度と不飽和ポリエステ
ルの不飽和度との関係では不飽和ポリエステルの不飽和
度 40~50 モル%近辺で空気硬化速度は最も大きい (第
1図)。またアリルエーテル基数との関係は第2図に示

すようにビニルモノマー変性の場合アリルエーテル基
0.014 モル/100 g レジン近辺で, 不飽和ポリエステル変
性の場合は 0.1 モル/100 g レジン近辺で空気硬化速度
は最も大きい。これらのことから空気硬化の効果はビニ
ルモノマー変性の方がより効果的であり, ごく少量のア
リルエーテル基の存在で十分に空気硬化とすることがわ
かる。さらに不飽和ポリエステルとビニルモノマーの共
重合熱の測定から空気硬化速度の大きい組成では共重合
熱も大きく, 空気硬化速度は不飽和ポリエステルとビニ

ルモノマーの共重合反応に左右されることがわかる。

しかしながら塗料用樹脂として用いる場合には空気硬化性のほかに研磨性および耐擦傷性（塗膜表面の引き抵抗）の良好なることが要求される。この点に関し Jenkins³⁾ らはグリセロールモノアリルエーテル、グリセロールジアリルエーテルを用い、不飽和ポリエステルゲル点とアリルエーテル基数との関係、およびアリルエーテル基数と研磨性および引き抵抗との関係を明らかにした。それによれば塗膜特性はアリルエーテル基数に比例して向上し、たとえば塗膜の研磨性や引き抵抗を良好にするにはグリセロールモノアリルエーテルを用いる場合は研磨性に対しては不飽和ポリエステル樹脂 100 g 中にアリルエーテル基 0.15 g モル、引き抵抗に対してはアリルエーテル基 0.33 g モル必要であり、またグリセロールジアリルエーテルを用いる場合は研磨性に対しては 0.2 g モル、引き抵抗に対して 0.45 g モルのアリルエーテル基が必要である。

さらに特徴的なことは、空気硬化性は重合触媒および促進剤に影響されることであり、たとえば過酸化ベンゾイル・アミン系では空気硬化にはほとんど寄与せず、促進剤にナフテン酸コバルトのような金属セッケンを使用する系にのみ有効であり、金属セッケン濃度に比例して空気硬化の効果は顕著である。筆者らは塗膜表面熱処理試料の赤外線吸収スペクトルによりヒドロペルオキシド生成に基くと思われる 2.92 μ の吸収変化を調べ、著しい吸収変化の現われることから、アリルエーテル基は空気中の酸素による自動酸化を受けやすいことを明らかにした。常温においても同様自動酸化を受けるとすれば、空気硬化機構は次のようであろう。

すなわち空気中の酸素により自動酸化を受けて (1) のようにヒドロペルオキシドと生成し、コバルトのような金属イオンの存在で活性ラジカルの生成が促進され、次の連鎖反応に入るものと思われる。

3. 不飽和高级脂肪酸基をもつ変性樹脂

アルキド樹脂の空気硬化性を改良するのに不飽和高级脂肪酸類で変性することは多くの研究があり、ここでは

第3図 種々の熱処理条件と吸収強度変化との関係

省略するが、この原理を不飽和ポリエステル樹脂に応用して空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂をつくることができる。たとえばリノール酸^{14)~16)}、リノレン酸¹⁴⁾、¹⁵⁾、エレオステアリン酸^{14)~16)}、ソルビン酸¹⁶⁾、これら不飽和高级脂肪酸とアルミニウムイソプロポキシドのような金属アルコキシドの反応生成物¹⁷⁾、重合促進剤に乾性油脂脂肪酸の金属セッケン類の使用、あるいは乾性油変性不飽和アルキドをつくる際にシクロペンタジエンの併用¹⁸⁾などが知られている。不飽和ポリエステルを不飽和高级脂肪酸で変性する場合、ポリエステル化反応の条件で空気硬化の効果にかなりの差が現われる。たとえばソルビン酸の添加時期を異にしてつくった変性ポリエステル樹脂の空気硬化性はポリエステル化反応の後期に添加

第2表 ポリエステル化反応条件の空気硬化に及ぼす影響

反応条件	最終酸価	粘度	色	スチレンモノマー含有量 (%)	塗膜表面乾燥時間 (min)
初期	34.0	N	1	30	粘着性
2 時間後	31.5	N	1	30	"
4 "	27.6	P	2	30	300
6 "	21.6	S	2	35	150
8 "	20.5	S	2	35	40

- 注 (1) 不飽和ポリエステル組成: 無水マレイン酸 0.5 モル, 無水フタル酸 0.4 モル, ソルビン酸 0.1 モル, プロピレングリコール 1.05 モル
 (2) 硬化条件: パーメック N 2%, 6% ナフテン酸コバルト 0.5%, 室温 (約 24°C)
 (3) 反応条件の時間は反応開始後, ソルビン酸添加時期で全反応時間はいずれの場合も約 10 時間である。
 (4) 粘度, 色, ガードナー数

したものほど効果が大である(第2表)。このことは次のような Diels-Alder 反応などによる共役二重結合の消失するためであろう。また桐油などの乾性油で変性する場合非常にゲル化しやすい。

今種々の不飽和高級脂肪酸で不飽和ポリエステルを変性したときの空気硬化の効果に及ぼす影響について、たとえばリノール酸、エリオステアリン酸、ソルビン酸などを不飽和ポリエステルの一成分としてつくった樹脂の空気硬化の効果はソルビン酸変性>エリオステアリン酸変性>リノール酸変性の順であり、変性酸の分子長の短いものほど効果が大である。しかし空気硬化の効果は不飽和ポリエステルの成分にアジピン酸のような飽和二塩基酸、ジエチレングリコールのような多価アルコールを使用すると著しく阻害され、不飽和ポリエステルの mp, ポリエステル分子の屈曲性なども空気硬化の効果と密接な関係がある。

4. テトラヒドロフルフリル基をもつ変性樹脂

アクリル酸(またはメタクリル酸)テトラヒドロフルフリルは酸素との反応性の大きいモノマーであり、特にアクリル酸テトラヒドロフルフリルは著しい^{20), 21)}。ポリアクリル酸テトラヒドロフルフリルの熱処理による赤外線吸収スペクトルの変化をみると 3400 cm^{-1} の著しい吸収および 1780 cm^{-1} に新しい吸収が現われる。このことはテトラヒドロフルフリル基と酸素との反応が次のような機構で起こることを示すものであろう。

このように酸素との反応性が大きいので、これらのモノマーを不飽和ポリエステル樹脂のビニルモノマーに使用した場合、すぐれた空気硬化性を示す²²⁾。空気硬化の効果はアクリル酸テトラヒドロフルフリルを使用した方が大きい。さらにテトラヒドロフルフリルアルコールを

不飽和ポリエステルの一成分に用いた場合にも空気硬化性樹脂が得られるが、その効果は前者に比較して若干不良である。筆者らはテトラヒドロフルフリル基数と空気硬化性との関係を求め、1.96 モル % のテトラヒドロフルフリル基があれば十分空気硬化の効果があることを明らかにした。最近 Wilkinson²³⁾ はテトラヒドロフルフリルアルコールを用いた空気硬化性トリメット樹脂を報告している。

5. ベンジルエーテル基をもつ変性樹脂

ベンジルエーテル基をもつ化合物としてトリメチロールプロパンモノベンジルエーテル⁷⁾、ベンジルセロソルブ、あるいはそのアクリル酸エステル(またはメタクリル酸エステル)²⁴⁾ などであり、これらを不飽和ポリエステルの一成分あるいはビニルモノマーの一部に用いると空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂ができる。

6. テトラヒドロ無水フタル酸を用いた変性樹脂

不飽和ポリエステルの酸成分にテトラヒドロ無水フタル酸を用いると空気硬化性樹脂が得られる^{25)~27)}。空気硬化性および塗膜特性は不飽和ポリエステルの組成に依存し(第4図)、たとえば多価アルコール成分にエチレングリコール、プロピレングリコールを使用すると空気硬化性も塗膜特性もともに不良となり、ジエチレングリコール・トリメチロールプロパン(85:15 モル%), またはジエチレングリコール・グリセリン(85:15 モル%)を使用すると空気硬化性も塗膜特性もともにすぐれた樹脂ができる(第3表)。

7. その他

エチレングリコールモノグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、アクリル酸(またはメタクリル酸)グリシジルのようなグリシジルエーテル誘導体²⁸⁾、およびベンゾイルアセトン、メチルベンゾイルアセテート、エチルベンゾイルアセテートのようなベンゾイル誘導体²⁹⁾を不飽和ポリエステルの一成分に用いるか、あるいはビニルモノマーの一部に用いると空気硬化性樹脂を得ることができる。

さらに特殊な例としてレゾール型フェノールホルムアルデヒド縮合物の金属キレートの不飽和ポリエステルの一成分として用いるとすぐれた空気硬化性と耐化学薬品

第3表 多価アルコール成分と塗膜特性との関係

多価アルコール成分		Glyc DEG	Glyc P. G.	P. G.	TMP DEG	TME DEG	PE DEG	Glyc DPG	TMP -DAE
各種試験	24時間後	◎	×	×	◎	◎	◎	×	◎
	72 "	◎	×	×	◎	◎	◎	×	◎
耐溶剤性 (アセトン)	24 "	○	×	×	○	◎	○	×	◎
	72 "	◎	×	×	◎	◎	◎	×	◎
	7 日後	◎	×	×	◎	◎	◎	×	◎
スオード値	24時間後	20	粘 着	粘 着	16	28	18	8	30
	72 "	28	"	"	28	—	22	—	—
	7 日後	30	"	"	28	34	24	16	30
接 着 性	24時間後	△	—	—	△	△	△	×	0
	72 "	△	—	—	○	○	○	×	—
	7 日後	△	—	—	○	○	○	×	—
研 摩 性	24時間後	◎	×	×	○	○	○	×	◎
	27 "	◎	×	×	◎	◎	◎	×	◎

注 (1) PG: プロピレングリコール, DEG: ジエチレングリコール, Glyc: グリセロール, TMP: トリメチロールプロパン, TME: トリメチロールエタン, PE: ペンタエリトール, DPG: ジプロピレングリコール, TMP-DAE: トリメチロールプロパンジアリルエーテル。

(2) ◎: 優秀, ○: 良, △: やや不良, ×: 不良。

第4図 樹脂組成と乾燥時間および塗膜のかたさ

性のある樹脂が得られる³⁰⁾。この場合、ごく少量のキレート化合物を用いるだけで効果があり、かつキレート形成金属の種類による空気硬化の効果は $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Al}$ であってコバルトキレート化合物が最も効果がある。さらに特徴的なことはこれらキレート変性樹脂の硬化に際し通常の重合促進剤を用いることなく、重

合触媒のみで硬化し空気硬化性を有することである。

従来不飽和ポリエステル樹脂塗料は100%固形分となることを特徴とするが、実際問題としてかなりのビニルモノマー（主としてスチレンモノマー）の揮発損失があり、特に空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂においてビニルモノマーにスチレンモノマーを使用する限りその損失は著しい^{31), 32)}。このようなビニルモノマー揮発損失はビニルモノマーに高沸点モノマーを使用することによりかなり防げるが、必ずしも十分とはいえない。またそのような高沸点モノマーを用いる場合、不飽和ポリエステルとの反応性の問題や価格などの点で満足すべき解決策とは考えられない。このようなビニルモノマー揮発損失を防ぐ対策として、たとえばポリオキシエチレンメチルグルコシッ

ドリノレン酸ジエステルのような界面活性剤³¹⁾を使うことも一案であろう。この種の界面活性剤を通常の不飽和ポリエステル樹脂に1%使用するとモノマー揮発損失は20%あまりであり、スチレンモノマー揮発損失を1/2以下におさえることができる。またこの種の界面活性剤は空気硬化性にも寄与し、上述のような種々の反応性基

を不飽和ポリエステル樹脂に導入する必要は全くない。使用するとき通常の不飽和ポリエステル樹脂に少量添加するだけでよい。この種の界面活性剤を用いる利点は安価でかつ簡単な操作で空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂ができることであり、今後の大きな研究課題の一つであろう。

本稿を草するにあたり、助言をいただいた桜田一郎先生および高分子化学工業の本山研究所長に深謝する。

文 献

- 1) J. Bjorksten, H. Tovey, B. Harker, J. Henning: "Polyesters and their Applications" (Reinhold) (1960); J. R. Lawrence: "Polyester Resin" (Reinhold) (1960); 強化プラスチック (強化プラスチック協会編) (1960) など
- 2) チバ社: 日特 昭 33-2039, 昭 33-3542
- 3) V. F. Jenkins, A. Mott, R. J. Wicker: *J. Oil. Colour Chemist's. Assoc.*, 44, 42 (1961)
- 4) バイエル社: 日特 昭 34-6,742
- 5) H. W. Chatfield: *Paint technology*, 26, 13 (1962)
- 6) H. W. Chatfield: *Paint technology*, 27, 25 (1963)
- 7) バイエル社: 日特 昭 37-846
- 8) 武田薬品工業: 日特 昭 37-13,867
- 9) 日本化繊研: 日特 昭 37-18,629
- 10) B. P.: 810, 222
- 11) G. P.: 1,019, 421
- 12) G. Widmer: *Farbe u. Lacke*, 64, 587 (1958)
- 13) 野間夫之, 四十宮竜徳: 色材, 36, 225 (1963)
- 14) U. S. P.: 2,646, 416
- 15) B. P.: 768,028
- 16) 野間夫之, 四十宮竜徳: 色材, 36, 157 (1963)
- 17) 日本触媒化学工業: 日特 昭 36-22,600
- 18) 日本ペイント: 日特 昭 38-17,593
- 19) 日立製作所: 日特 昭 36-15,547
- 20) 桜田一郎, 野間夫之, 四十宮竜徳: 高分子第 12 年次大会 (昭和 38 年 5 月 東京)
- 21) 桜田一郎, 野間夫之, 四十宮竜徳: 高分子研究発表会 (昭和 38 年 11 月 名古屋)
- 22) 野間夫之, 四十宮竜徳: 色材, 37, 51 (1964)
- 23) R. F. Wilkinson: *Official Digest*, 35, 129 (1963)
- 24) 野間夫之, 四十宮竜徳: 樹脂加工 12, 249 (1963)
- 25) G. R. Svoboda: *Official Digest*, 34, 1104 (1962)
- 26) S. E. Berger, D. R. Carr, A. J. Kane, G. S. Wooster: *American Paint J.* 46, 74 (1962)
- 27) 野間夫之, 四十宮竜徳: 色材, 37, 165 (1964)
- 28) 野間夫之, 四十宮竜徳: 樹脂加工, 13, 26 (1964)
- 29) 野間夫之, 四十宮竜徳: 樹脂加工, 12, 323 (1963)
- 30) 野間夫之, 四十宮竜徳: 色材, 36, 423 (1963)
- 31) 野間夫之, 四十宮竜徳: 樹脂加工, 12, 415 (1963)
- 32) T. L. Phillips: *Brit. Plast.*, 34, 69 (1961)

本誌は最新の高分子関係の文献題目を紹介し、そのうち興味ある論文を抄録しています。簡単な抄録でなく、実験データ、関係式を詳しく包含しておりますので、研究者の好個の資料となると信じます。高分子科学ならびに工業にたずさわっておられる研究者技術者の皆さまのご購読をお待ちしております。

海外文献紹介誌「海外高分子研究」Vol. 10 No. 5 内容紹介

1963 年 4 月号雑誌掲載論文題目 '63-L-25

- (82) パラベンゾキノノンアジ化物の光分解: テトラヒドロフランとの共重合
- (83) 環化重合 I ポリアクリル酸無水物の構造
- (84) 高分子ラジカルと有機金属化合物との反応
- (85) フェニルマグネシウムブロマイドによる共重合
- (86) アニオン共重合におけるハメットの関係式
- (87) フェニルリチウムによるスチレンのアニオン重合に対する溶媒効果
- (88) トリチアンの重合
- (89) ジフェニルホスフィンイソシアネートとそのホモ重合
- (90) フェニルホスホンジイソシアネートとその反応生成物および共重合体
- (91) スチレンの放射線イオン重合
- (92) 種々の温度における放射線によるポリスチレンスルフォンの生成 第 1 報 室温 (30°C) での反応
- (93) 種々の温度における放射線によるポリスチレンスルフォンの生成 第 2 報 低温における反応
- (94) ポリメチルビニルケトンとメチルビニルケトン-アクリロニトリル共重合物の熱分解
- (95) 不飽和炭酸誘導体に関する研究 III S-, O-, および N-ビニル炭酸誘導体の共重合
- (96) end-ジシクロペンタジエンジオキサイドより得られる樹脂
- (97) スルフェンアミド促進剤で加硫されたゴムの酸化
- (98) 加硫天然ゴムの老化中における架橋
- (99) フィラー添加ゴムの強さ, 切断に対する温度, 時間および酸素の影響
- (100) Na-CMC 水溶液の粘度に対する濃度の影響
- (101) ポリプロピレンの電気伝導度
- (102) ポリビニルアルコールおよびポリビニルエステルにおける立体規則性について
- (103) 「X線結晶化度指数法」とそのポリエチレンテレフタレートへの応用
- (104) 重合開始における金属キレート剤の役割 I クロム(II)のキレート II 銅(II)のキレート