脱フェノール反応によるポリエステル樹脂塗料の硬化

Curing of the saturated polyester resin varnishes
by phenol splitting reaction

UDC
667.633.263.3
:678.674
667.637.4
:621.315.6
667.612.8
:542.95

秋 山 啓 一*・相 馬 吉 之 助*

AKIYAMA Keiiti

SÔMA Kitinosuke

要 旨

絶縁電線、絶縁布に使用される熱硬化性飽和ポリエステル塗料の硬化機構は、末端基のアルキルエステルとヒドロキシル基の間の脱アルコール縮合によるものであるが、アルキルエステルが安定なため高温、長時間の焼付けを必要とする。著者等は脂肪族、芳香族二塩基性酸のフェニルエステルを合成し、まずグリセリンとのエステル交換反応を赤外吸収スペクトルにより、メチルエステルの場合と比較し、次に一定のヒドロキシル価をもつポリエステル樹脂と当量混合して各温度でゲル化時間を測定することによりフェニルエステル間の反応速度を比較した。その結果、脱フェノール反応の活性化エネルギーは約 27 kcal/mol であり、速度はフェニルエステルの種類により差があるが、一般に脱アルコール反応に比し著しく速いことを見出した。

I. 緒 言

熱硬化性飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化機構は末端基のアルキルエステル、多くはメチルエステルとヒドロキシル基の間の脱アルコール縮合によるものであるが、高温、長時間の焼付けを必要とする。

例えばテレフタル酸ジメチル 46 当量 %, エチレンジグリコール 31 当量 %, グリセリン 23 当量 % より得られる絶縁電線用ワニス¹⁾の焼付条件は 5.5m の焼付塔内で 380~440°C で 5.5~12.2m/min で通す。電線の焼付炉は炉によって温度分布が異なり、比較が容易でないが、ホルマール線、ポリウレタン線に比較して焼付温度が高いが、速度が遅い。大体線速が等しい場合には、ホルマール線に比べて炉温は 100°C 高いとみてよいであろう。

著者等はメチルエステルとヒドロキシル基の間の脱メタノール反応が遅いのは、メチルエステルの安定性が大きいのでフェニルエステルとアルコール性ヒドロキシル基の脱フェノール反応の方が遙かに速度が大きく、ま

た絶縁電線用ワニスはフェノール系溶剤を使用している点からも好都合であろうと考え、両者の反応速度を比較することを目的として実験を行った。

なお、脱フェノール反応を利用するものには絶縁電線および絶縁布用ポリエステル・ウレタン系ワニスがある。この反応の機構はポリイソシアネートをフェノール類で安定化したフェニルウレタンが加熱により解離して、イソシアネートを放出し、これが共存するポリエステル樹脂のヒドロキシル基と反応、硬化するものである。

II. 実 験

II-1. フェニルエステルの合成

フタル酸クロライド：無水フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸に五塩化リンを加え、150°C に油浴で加熱した。無水フタル酸の場合は文献²⁾に従って 12 時間加熱したが、他は約 5 時間でほとんど塩酸ガスの発生が認められなくなるので反応を中止した。コンデンサーをつけて徐々に温度を上げると 250°C 迄にオキシ塩化リンの大部分が留出する。次で減圧下で蒸留し酸クロライドを得た。収率 90~92%。

フタル酸ジフェニルエステル：蒸留したフェノールと酸クロライドを当量、フラスコに入れ温度を徐々に 200°C 迄上げる。炭化水素溶媒中でも反応させてみたが、非常に遅く、無溶媒の方が結果が良好であった。約 3 時間でほとんど塩酸ガスの発生は止む。ベンゾールで再結晶し精製品を得た。収率 72~77%。

コハク酸ジフェニル：文献³⁾を参照して 1 モルの酸と 0.9 モルのオキシ塩化リンを冷却管をつけた 2l フラスコに入れ、スチームバスで 1.5 時間加熱、500 cc のベンゾールを加えてさらに 1 時間加熱した。ベンゾール溶液をシロップ状リン酸部分からデカンテーションして 1l のフラスコに移し、シロップ状残留物は 100 cc のベンゾールで更に 2 回抽出して加えた。約 600 cc に濃縮し

* 東京芝浦電気株式会社 鶴見研究所
昭 34.4.22 受理

て放冷しコハク酸ジフェニルを析出させた。

ろ過, 50 cc のエーテルで3回洗浄乾燥した。収率 62 ~ 67 %。

アジピン酸ジフェニル, セバチン酸ジフェニル, アジピン酸ジクロロフェニル もコハク酸ジフェニルと同様にして得た。

表 1

	融 点 °C	沸 点	
		mmHg	°C
塩化-o-フタルル		9~10	131~133
o-フタル酸ジフェニル	71~73	14	250~257
塩化-iso-フタルル	41	20	150
iso-フタル酸ジフェニル	125~129	760	276
塩化-tere-フタルル	84	18	139~141
tere-フタル酸ジフェニル	187~189		
コハク酸ジフェニル	121	15	222
アジピン酸ジフェニル	107		
セバチン酸ジフェニル	88~90		
アジピン酸ジ-p-クロロフェニル	48~49		

II-2. メチルエステルとフェニルエステルの比較

試料の調製：フェニルエステルとメチルエステルの反応速度を比較するため、テレフタル酸エステル 0.375 モル, グリセリン 0.25 モルをかきまぜ器, 温度計, 窒素ガス送入口, ウォータートラップをつけた 200 cc 四ツ口フラスコに入れ, 200±2°C で反応させた。窒素ガス流量は 50ml/min である。メチルエステルは昇華が著しいので少量のキシロールを還流させた。

赤外吸収スペクトル：一定時間ごとに試料をとり出し, 乾燥した KBr (250 メッシュ以下) 0.5 g に対して約 1/50 量の試料を加えてよく混合した。0.1 g を錠剤成形器に入れ成形して錠剤を得た。

分光器は日立製作所製 EPI-2 型で, 補償側には KBr のみの錠剤を挿入し, 定量法としてはベース・ライン法によった。図 1 はテレフタル酸ジフェニル (鎖線) とテレフタル酸ジメチルとグリセリンの反応生成物 (実線) のスペクトルである。

吸光度 D は

$$D = \log(I_0/I) = kCt \quad (2)$$

k : 吸収係数, C : 濃度, t : 試料厚さ

で表わされるから, ヒドロキシル基 (3400 cm^{-1}) とエステル基 (1725 cm^{-1}) の吸光度を D_{OH} , D_{ES} とすれば

$$\frac{D_{\text{OH}}}{D_{\text{ES}}} = \frac{\log[(I_0)_{\text{OH}}/(I)_{\text{OH}}]}{\log[(I_0)_{\text{ES}}/(I)_{\text{ES}}]} = \frac{k_{\text{OH}} C_{\text{OH}}}{k_{\text{ES}} C_{\text{ES}}} \quad (3)$$

である。

エステル濃度はエステル交換反応であるから変化しない。又, $k_{\text{OH}}/k_{\text{ES}}$ も一定であると仮定すれば,

$$C_{\text{OH}} = K \frac{D_{\text{OH}}}{D_{\text{ES}}} \quad (4)$$

で表わされる。

表 2 に I_0 , I の測定値およびこれより求めた $D_{\text{OH}}/D_{\text{ES}}$ を示す。

表 2

	反応 時間 (時間)	(I_0) _{OH}	(I) _{OH}	D_{OH}	(I_0) _{ES}	(I) _{ES}	D_{ES}	$D_{\text{OH}}/D_{\text{ES}}$
フ エ ニ ル テ ル	0.5	68.0	38.3	0.2527	88.5	7.0	1.1018	0.233
	1	63.0	37.7	0.2230	89.1	6.0	1.1712	0.190
	3	69.5	44.5	0.1936	70.0	4.5	1.1919	0.162
	4	71.1	52.0	0.1353	73.8	11.2	0.8267	0.164
メ チ ル エ ス テ ル	3	70.3	27.2	0.4137	77.2	6.0	1.1094	0.373
	7	62.2	32.5	0.2819	65.3	5.0	1.1159	0.253
	11	88.0	64.0	0.1383	83.5	22.2	0.5753	0.240
	17	83.8	40.0	0.3211	63.0	2.0	1.4983	0.214
	20	89.0	47.8	0.2700	65.5	3.3	1.3315	0.203

図 1

D_{OH}/D_{ES} の変化を図 2 に示す。

図 2

II-3. フェニルエステルの比較

試料の調製：フェニルエステルの間の速度を比較するため、アジピン酸 3 モル、グリセリン 1 モル、1,3-ブチレンジグリコール 3.2 モルを窒素気流中で 200~220°C に加熱反応させ、酸価 3、ヒドロキシル価 240 の遊離ヒドロキシル基をもつポリエステル樹脂を作った。

これに合成したフェニルエステルおよび比較のため、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート・フェノール付加物*

を当量、十分均一に練り合わせて試料とした。

ゲル化時間の測定：試料を一定温度に保った熱板上で加熱ゲル化時間を求めた。フタル酸ジフェニルはメチルエステルと違って昇華しないので取扱いが容易である。

図 3 に測定結果を示したが、各試料について絶対温度の逆数とゲル化時間の対数は直線になる。

II-4. ワニスの試作：テレフタル酸ジフェニル 46 当量 %、エチレンジグリコール 31 当量 %、グリセリン 23 当量 % を窒素ガス気流中で 240°C、1 時間加熱し、250°C の熱板上でキュアタイム 70 秒のとき反応を中止した。クレゾールで 25 % 溶液とし、2m の試作炉で 300°C、2 m/min の線速で 1.0mm の銅線に焼付けた結果、ジメチルエステルの場合とほぼ等しい特性を得た。表 3 に測定値を示す。試験は JIS C 3203 に準じて行った。

III. 考 察

エステル交換反応によってヒドロキシル基が減少して

* 保土谷化学製

図 3

表 3

膜 厚 (両側) (mm)	0.101
破壊電圧 (kV) { 常 態	12.5
浸水 24 時間	6.0
軟 化 温 度 (°C)	220
耐 劣 化 性 200°C {	15時間, 自己径 合格
	39時間, 自己径×2合格

行く場合、無水酢酸でエステル化して、過剰を苛性カリで滴定する方法⁴⁾によるヒドロキシル価の測定が考えられるが、フェニルエステルは容易にケン化するため適用できない。

著者等の方法では、base line の引き方に幾らかの任意性があることと、ヒドロキシル基の吸収を適當の大きさにすると、エステル基の吸収が大きくなり、従って感度がありよくない欠点があるにもかかわらず、図 2 に示すようにゲル化点の位置からみても妥当と考えられる結果が得られた。フェニルエステルとメチルエステルのゲル化点における D_{OH}/D_{ES} の差は吸収係数の異なるためと考えられ、ヒドロキシル基の量と D_{OH}/D_{ES} との関係すなわち working curve の作製と共に今後検討しなければならない。フェニルエステルの反応速度が大きいことはゲル化点からも明らかである。

図 3 からは次のようなことがいえる。(1) フタル酸エステルより脂肪族酸のエステルの方が速く、直線の傾斜がわずかにことなる。活性化エネルギーは各々 27, 29 kcal/mol になる。(2) フタル酸エステルの間には脂肪

族酸のエステルの間にみられる程差がない。脂肪族では鎖長の順にならず、アジピン酸エステルが一番遅いが、この理由はわからない。またパラの位置に $-Cl$ のような陰性基の導入により速度が大きくなる。(3) フェニルウレタンでは式(1)のような解離が起こることから脂肪族酸のフェニルエステルでも同様にケテンの解離

を予想したが、これが構造的に無理なフタル酸エステルともそれ程大きな差がないこと、又陰性度の大きい N をもつイソシアネートの方がかえって容易に解離する(解離が律速段階と考えられる)ことから、式(5)の反応は起らないであろう。

ワニスについては次のように考えられる。フェニルウレタンでは遊離ヒドロキシル基をもつポリエステル樹脂と共に溶剤に溶解すればワニスとなり、焼付けにより均質な膜を得るが、フェニルエステルでは反応性が小さいため、このような cold blend 形式では焼付けた場合、未反応のフェニルエステルの微結晶が塗膜表面に析出してしまふ。又フタル酸ジフェニルは溶解度が非常に小さい。従って実験に示したようにアルコールと適度にエス

テル交換して反応を進める必要がある。この場合にはフェニルエステルはメチルエステルと異なり、昇華しないので取扱いが容易な利点があり、ゲル化時間の短いことから予測されたように焼付温度の低下、時間の短縮が期待される。

IV. む す び

熱硬化性塗料の硬化機構としては、従来の酸化重合に加えて、いろいろの形の縮合、付加重合によるものが用いられているが、新しい形式によるものが次々に開発されるであろう。

著者等は従来ほとんど検討されなかった脱フェノール反応による硬化について、二、三の結果を報告した。

発表の機会を与えられた当所々長 和田重暢博士、ならびに種々御指導下さった絶縁材料研究課長 入見信一氏にふかく感謝致します。

(本研究は昭和34年4月 日本化学会第12年会において発表した。)

引用文献

- 1) 日本特許 238,988
- 2) Organic Synthesis, Vol. 11, 75
- 3) Organic Synthesis, Vol. 34, 44
- 4) C.L. Ogg, W.L. Porter & C.O. Willits, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 17, 394~397 (1945)

ニ ュ ー ス

061.5(41):535.6.004.14:391

英国色彩協会 British Colour Council, London
への入会のすすめが、申込書式を封入して、日本の某商社から舞込んだ。会費年額2万円を払込んで入会すると、ロンドンまで出向いてゆけば次の特典が得られる:

◎国内・国外の色彩についてのあらゆる問題に関する情報の取得

◎会員室の利用

◎色彩に関する参考書即ち古今の産業・科学に関する書物を備えた図書館の利用

◎商業 時事に関する内外の新聞雑誌の閲覧

◎色彩協会主催の展示会への招待

会員は四つの製品都会(Division)と四つの材質分科会(Section)とのどれにも、部会費1.3万円か分科会費0.9万かを払って加入できる。加入した者へは部門別の流行色カードなどを送ってくる。Interior Decoration Divisionに加入すると家具や室内装飾の流行色に関するカラーニュースを送ってくる。しかし、日本にだって流行色なるものの定義がはっきりしないままで同様な組織が生れて活発に動いている。(H-S)

正誤表 Vol. 32 No. 4

ページ	欄 行	誤	正
142	右 25	露出部付近の塗膜付近の塗膜	露出部付近の塗膜
142	右 27	無通試験板	無通電試験板
194	左 -4	6時反応 トリ	6時間反応ターシャリー
	-3	3時反応	3時間反応
	-2	22時反応 トリ	22時間反応ターシャリー
	-1		d) 全部削除
151	左 3	鎖の	(2) 鎖の
156	左 -2	極性基あると	極性基があると
158	右 18	吸吸	吸着
164	左 -22	永結	氷結
164	右 -8	支膜	皮膜
166	左 -1	なるまで	なるまで
167	右 1	Cemical	Chemical
170	右 15	たびたび	たびたび