塗料用ポリエステル樹脂に関する研究 (第9報)* UDC 667.621.633 :678.674/428'42 :547.584.004

テトラヒドロ無水フタル酸変性ポリエステル樹脂

Studies on polyester resin paints. IX.

Polyester resin modified with tetrahydrophthalic-anhydride

野 間 央 之** 四十宮 竜徳***
NOMA Kaisi YOSOMIYA Ryutoku

要 旨

ポリエステル樹脂の組成にテトラヒドロ無水フタル酸を用いた樹脂の空気硬化性について検討した。

- (1) ベースレチンの不飽和酸含有量 60 モル%近辺で空気硬化の効果は良好であり、この時の共重合熱は最大値を示した。
- (2) トリメチロールプロパン、グリセロールをベースレチンの一部に用いると空気硬化性、表面硬度のすぐれた樹脂が得られる。
- (3) 空気硬化の効果は MEK パーオキシド・ナフテン酸コバルトのような触媒促進剤系ですぐれている。
- (4) 赤外線吸収スペクトルより 2.92μ (3400 cm^{-1}) の吸収変化を追跡し、これより空気硬化機構について考察した。

1. 緒 論

不飽和ポリエステル組成の成分にテトラヒドロ無水フタル酸を用いた樹脂は空気硬化性であり、塗膜の性質特に耐擦傷性のすぐれた塗料ができるが、この場合の空気硬化の効果、および塗膜の性質は不飽和ポリエステルの組成によりかなりの相異が表われる。たとえば多価アルコール成分にプロピレングリコールを使用すると空気硬化の効果はほとんど無くなり、むしろジエチレングリコールのような、樹脂融点を下げるような組成で効果がある¹⁾²⁾。これらの結果は従来の研究結果³⁾からみれば全く予想に反した結果であり、興味ある点でもある。本報ではこの点について種々の組成よりなる不飽和ポリエステルを作り、主として空気硬化の効果の点から検討した。

2. 試料とポリエステル樹脂作成例

- 2.1 試料に用いた無水マレイン酸、フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘット酸コハク酸、アザピン酸、アゼライン酸、セバチン

酸、エチレングリコール、プロピレングリコール
ジエチレングリコール

グリセリン、トリメチロールプロパンは試薬1級をそのまま用いた。

2.2 ポリエステル樹脂作成例

無水マレイン酸 0.4 モル、テトラヒドロ無水フタル酸 0.6 モル、とジエチレングリコール 1.05 モルを 500cc 4 ロフラスコに入れ、炭酸ガスを吹込みながら反応温度 $200\pm 5^\circ\text{C}$ で酸価が 30 以下になるまでクッキングを行ない、反応終了後ハイドロキノン 0.1 %/樹脂、スチレンモノマー 25~50 %/樹脂加えて、ポリエステル樹脂を作り、種々の試験に供した。

2.3 各種試験法、は前報³⁾と同様にして行なった。

3. 結果と考察

3.1 ベースレチン組成と空気硬化性

不飽和二塩基酸に無水マレイン酸、およびフマル酸を 0.3~0.9 モル用い、飽和二塩基酸にテトラヒドロ無水フタル酸 0.7~0.1 モルと多価アルコール成分にジエチレングリコール 1.05 モルから得た変性ポリエステル樹脂の空気硬化の効果、および表面硬度を図-1 に示す。これより不飽和酸成分に無水マレイン酸を用いた場合より、フマル酸を用いた樹脂の方が空気硬化の効果は良好

昭 39. 2. 19 受理

* 第8報, 本誌 37[2] 51~57 (1964)

** 京都大学工学部高分子化学教室

*** 高分子化学工業(株)研究所

* 硬化条件: パーメック N 1%, ナフテン酸コバルト 0.2% 硬化温度 30°C
 * スチレン含有量 35%

図-1 空気硬化性とベースレジン不飽和酸との関係

図-2 共重合熱とベースレジン組成との関係

図-3 共重合速度とベースレジン組成との関係

であり、且つ不飽和酸含有量 60 モル%近辺でいずれも空気硬化の効果は大きい。またこの時の塗膜表面硬度も最大であるが、耐擦傷性は必ずしもよいといえない。さらに共重合熱、および共重合速度を測定⁵⁾すると図-2~3 に示すように全般的に不飽和酸にフマル酸を用いたものが共重合熱、共重合速度共大きい値であり、且ついずれも共重合速度は不飽和酸含有量 40~50 モル%近辺で、共重合熱は 60 モル%近辺で最大値を示す。一般に

空気硬化速度は共重合速度に比例し、また空気硬化速度の大きい所では共重合熱も最大値を示すが³⁾、今の場合空気硬化速度と共重合速度とは必ずしも一致しないことがわかる。今フマル酸 0.5 モル、テトラヒドロ無水フタ

* 硬化条件: パーメック N 1%, ナフテン酸コバルト 0.5% 硬化温度 35°C
 * スチレン含有量 30%

図-4 飽和二塩基酸の空気硬化性に及ぼす影響

ル酸 0.25 モル、種々の飽和二塩基酸 0.25 モル、ジエチレングリコール 1.05 モル、より得た変性ポリエステル樹脂の空気硬化の効果と表面硬度を測定した結果を図-4 に示す。これよりメチレン結合数の大きい飽和二塩基酸を使つた樹脂ほど空気硬化の効果は不良になる。また飽和二塩基酸に無水フタル酸、ヘット酸を用いた樹脂でも著しい相異はみられない。さらに塗膜表面の硬度も飽和酸の相違にかかわらず、ほとんど変らない。一般に空気硬化の効果はベースレジンの mp、またはポリエ

表-1

No.	多価アルコール成分	乾燥時間(分)	鉛筆硬度	スオード値	耐溶剤性
51	E.G	×	×	32	×
52	EG: DEG (8:2)	×	×	26	×
53	EG: TMP (5:5)	×	×	25	×
54	PG	×	×	30	×
55	PG: DEG (5:5)	×	×	25	×
56	PG: TMP (35:65)	×	×	27	×
57	TMP: DEG (35:75)	40	3H	32	○
58	G: DEG (25:75)	35	3H	34	○

* 耐溶剤性: 酢酸エチルのスポットテストで粘着性の有るもの×, 無いもの○

* 硬化条件: パーメック N 1%, ナフテン酸コバルト 0.5%, 35°C

* 表面硬度測定条件: 35°C 乾燥後 5 時間

* EG: エチレングリコール, PG: プロピレングリコール, DEG: ジエチレングリコール, G: グリセリン, TMP: トリメチロールプロパン

ステル分子の屈曲性に大きく左右されるが³⁾, テトラヒドロ無水フタル酸で変性した樹脂では, 空気硬化の効果はベースレジンの mp 等には余り左右されない。また不飽和二塩基酸, 飽和二塩基酸の種類, および含有量を変えても塗膜表面の耐擦傷性のよいものは得にくいことが以上の実験から明らかである。

今フマル酸 0.5 モル, テトラヒドロ無水フタル酸 0.5 モルと種々の多価アルコール 1.05 モルより得た樹脂の

- * 樹脂組成: フマル酸 0.5 モル, テトラヒドロ無水フタル酸 0.5 モル, 多価アルコール 1.05 モル
- * 硬化条件: パーメック N I %, ナフテン酸コバルト 0.5 % 硬化温度 30°C
- * スチレン含有量 35 %

図-5 多価アルコール成分の空気硬化性に及ぼす影響
空気硬化の効果, および塗膜諸性質を表-1 に示すが, 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単独または他の多価アルコールと併用した系では空気硬化は著しく阻害されほとんど効果がない。しかしジエチレングリコール-トリメチロールプロパン, またはジエチレングリコール-グリセロールを用いた系

表-2

触媒(%)	促進剤 (%)	乾燥時間(分)	鉛筆硬度	塗膜厚さ(mm)	共重合熱(cal/g)
BPO 1%	DMA 0.5	×	×	×	57
MEKPO 1%	Co ナフテン酸 0.1	45~48	2H	5~7	60
"	" 0.2	38~40	2H	1~2	60
"	" 0.3	35~37	3H	2~4	62
"	" 0.5	35~37	3H	2~3	62
CHPO 1%	Co オクテン酸 0.1	49~51	2H	4~5	58
"	" 0.2	44~46	2H	4~5	58
"	" 0.3	37~38	2H	1~2	61
"	" 0.5	38~39	3H	3~4	62

* BPO: 過酸化ベンゾイル, MEKPO: メチルエチルケトンパーオキシド, CHPO: シクロヘキサノンパーオキシド

* 硬化温度 30°C

では空気硬化の効果, 塗膜諸性質はきわめてよいことがわかる。さらにこれら系で両成分の割合を種々変えた樹脂の空気硬化の効果, および表面硬度について図-5 に示すが, いずれの場合もジエチレングリコール含有量 85 モル%近辺で, 空気硬化の効果, 塗膜表面の硬度は良好となる。すなわち塗膜表面の耐擦傷性は多価アルコール成分を適当に選択するとかなり改良されることがわかる。

3.2 空気硬化反応

NO 58 の組成の樹脂について種々の触媒, および促進剤を用いて硬化した時の空気硬化性, 共重合熱について表-2 に示す。空気硬化の効果は促進剤にナフテン酸コバルトのような金属石けん類を用いた系のみ有効であり, 過酸化ベンゾイルアミン系では空気硬化の効果は全くみられない。また空気硬化の効果は塗膜の厚さにはほとんど影響されない。さらに空気硬化の効果は共重合反応熱の大なるものほど効果があり, 触媒, 促進剤配合割合にかなり左右される。テトラヒドロナフタレン⁶⁾は酸素の存在下加熱すると次のような機構でヒドロペルオキシドの生成が認められており

テトラヒドロ無水フタル酸自身も同様な機構でヒドロペルオキシドが生成されるものと思われる。今塗膜表面試料を種々熱処理し, その赤外線吸収スペクトルより 2.92

図-6 熱処理条件と 2.92 μ 吸収強度比

μ (3400 cm^{-1}) の吸収変化を追跡すると図-6 に示すように 120°C, 30 分ではかなりの吸収変化がある。このことは空気中の酸素との反応によりヒドロペルオキシド生

成に基因すると思われ、これよりテトラヒドロ無水フタル酸変性樹脂の空気硬化機構は次のように考えられる。

すなわち(1)のような機構で生成したヒドロペルオキシドはコバルトのような金属塩の存在で(2)のような機構に従って、反応をさらに促進するためと考えられる。

3.3 耐化学薬品性その他

常温硬化後(25°C, 24時間後)の耐溶剤性(酢酸エチル)を測定すると図-7に示すように不飽和酸含有量40~60モル%で溶出率は最小となる。このことはこのよ

* 溶剤: 酢酸エチル

* 測定条件: 室温, 5日間浸漬後測定

* 溶出率(%) =

$$\frac{(\text{原試料重量}) - (\text{浸漬試料乾燥後の重量})}{(\text{原試料重量})} \times 100$$

図-7 樹脂組成と耐溶剤性

うな組成で空気硬化が完全に行なわれたものと思われる。さらに表-3に示すように多価アルコール成分を変えることにより耐化学薬品性も向上し、空気硬化性、表面硬度の良好なる組成では耐化学薬品性も良好である。

表-3

No.	多価アルコール成分	1% NaOH	10% H ₂ SO ₄	アセトン	酢酸エチル	トリクレン
70	DEG:G (61:39)	0.45	0.40	0.57	0.25	0.40
71	" (75:25)	0.33	0.27	0.33	0.14	0.23
72	" (86:14)	0.1<	0.1<	0.1<	0.1<	0.15
73	" (93:7)	0.20	0.18	0.22	0.24	0.26
74	DEG:TMP(70:30)	0.20	0.16	0.24	0.18	0.28
75	" (85:15)	0.1<	0.1<	0.1<	0.1<	0.21
76	" (90:10)	0.18	0.18	0.21	0.20	0.25

* 耐化学薬品性測定: 室温(約20°C), 7日間浸漬後の溶出率%

付記

本研究に際し終始御懇篤なる御指導, 御鞭撻いただいた桜田一郎先生, 高分子化学本山研究所長に深謝する。

文 献

- 1) S.E.Berger, etc Am Paint. J. 46, 74(1962)
- 2) G.R.Svoboda Official Digert 34, 1104(1962)
- 3) たとえば野間, 四十宮, 色材 36, 157, 225(1963)
- 4) 塗膜表面の耐擦傷性は鉛筆硬度 3H 以上必要である。
- 5) 測定法は野間, 四十宮, 樹脂加工 11, 570(1962) 参照
- 6) U. S. P. 2, 584, 773.