Application of Imidazolic Polymers to Paint

KATSUO AKAGANE, KAZUYO MATSUURA
and G. G. Allan

*Kansai Paint Co., Ltd.**
*Univ. of Washington***

Abstract

1-hydroxyimidazoles were synthesized by the action of ammonia on an equimolecular solution of the aldehyde and the α -dione monoxime, and also its oxides were prepared by the condensation of two moles of hydroxylamine hydrochloride with an equimolecular solution of the aldehyde and the α -dione.

Among them, it was found out that 1-hydroxy 2-(6-methyl-2-pyridyl) 4, 5-dimethylimidazole only had the photochromic behavior. Therefore, the film prepared by addition of the imidazole to the chlorinated rubber also showed the photochromism and its rate constant was $0.9 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$. The hydroxyl function in 1-hydroxyimidazoles and their oxides was treated with acrylic chloride to the acryloxy group.

The copolymers between acryloxyimidazoles or oxides and styrene were obtained.

From the results of the immersion tests and the adhesion tests after exposure of the painted specimens, it was recognized that the introduction of imidazole ring to system could improve the both qualities.

* 5-27, Fushimi, Higashi-ku, Osaka

** Seattle, Wash. 98105. Univ. of Washington

イミダゾール系ポリマーの塗料への応用

赤金華津男*・松浦和代*・G. G. Allan**

要 旨

1-オキシイミダゾールは α -ジオンモノオキシム類とアルデヒド類をアンモニアと縮合して、またそのオキシドは α -ジオン類とアルデヒド類をヒドロキシルアミン塩酸塩と縮合してそれぞれ合成した。そのうち 1-オキシ 2-(6-メチル-2-ピリジル) 4,5-ジメチルイミダゾールはホトクロミズムを示した。それを塩化ゴムに混合して得た塗膜はホトクロミズムを有し、その速度定数を測定した結果 $0.9 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ を得た。

1-オキシイミダゾールおよびそのオキシドの水酸基はアクリル酸クロリドと反応させてアクリル化した。それとスチレンの共重合を試み、得られたポリマーについて耐塩水性および暴露付着性を検討した結果、イミダゾール環を導入することによりいずれの性能も向上することを認めた。

1. 緒 言

ヘテロ環、特に窒素原子を有する塗料用樹脂の研究はトリアジン系を除いてはあまり多くない。その一つの理由として、ヘテロ環化合物のコストが高く実用化に至っていないことも考えられよう。そこで本報ではイミダゾール系化合物の簡便な合成法とそのポリマーの開発研究を試みた結果、二、三の興味ある知見が得られたので報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

試薬は特に注のないかぎり Aldrich Chem. 製品をそのまま使用した。

2.2 合 成

2.2.1 1-オキシイミダゾールの一般合成

アルデヒド類と α -ジオンモノオキシム類の等モル量をメタノールに混溶後等モル量のアンモニア水を用いて縮合した。この反応は発熱するので温度は 60°C 以下に保ち、かきまぜながら約 2 時間反応させ、反応後過剰量の溶剤を減圧して除くと析出物が得られる。それを採集しメタノールまたはアセトンで再結晶する。(表-1 参照)

実例：1-オキシ-2-(6-メチル-2-ピリジル) 4,5-ジメチルイミダゾール (VI)。

6-メチル-2-ピリジカルボキシアルデヒド (48.4g, 0.40 モル) と 2,3-ブタンジオンモノオキシム (40.4g, 0.40 モル) を 95% エタノール (2.5 l) に溶解後、アンモニア水 (d. 0.88 : 40 ml) を加え、常温にてかきまぜながら約 2 時間反応した。過剰溶剤を減圧加熱にて除去し、冷所にて一夜放置後析出した化合物をメタノールで再結晶して、ブリズム状結晶, 50.4g を得た。mp $149 \sim 152^\circ$, このイミダゾールはホトクロミズムを示した。赤外線吸収スペクトルを図-1 に示す。

分析値 C : 64.82%, H : 6.32%, N : 20.40%,
 $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_1$ としての計算値, C : 65.02%, H : 6.40%,
 N : 20.69%。

2.2.2 1-オキシイミダゾール 3 オキシドの一般合成

アルデヒド類と α -ジオン類の等モル量を 95% エチルアルコールに混溶後 2 倍モル量の粉状ヒドロキシルアミン塩酸塩を加え温浴上にてかきまぜた。反応が進むにつれヒドロキシルアミン塩酸塩の沈殿は溶解した。2~4 時間反応後、炭酸ナトリウムを加えて中和した。溶剤を減圧加熱で除去し、沈殿物をメタノールで抽出した。抽出液を減圧乾燥して得られた析出物を、再びメタノールにて再結晶する。(表-2 参照)

実例：1-オキシ-2-(6-メチル-2-ピリジル) 4,5-ジメチルイミダゾール 3-オキシド (X)。

2,3-ブタンジオン (8.6g, 0.1 モル) と 6-メチル-2-ピリジカルボキシアルデヒド (12.1g, 0.1 モル) をメタ

昭和 46.7.22 受理

* 関西ペイント株式会社

大阪市東区伏見 5-27

** Univ. of Washington

Seattle, Wash. 98105. U.S.A

表-1 1-オキシイミダゾール

No.	R	収率 (%)	融 点 (°C)	元 素 分 析					
				C		H		N	
				分析値	計算値	分析値	計算値	分析値	計算値
I	-CH ₃	77	128~131	—	—	—	—	22.4	22.2
II		70	170~173	—	—	—	—	14.5	14.9
III		70	119~122	63.37	63.49	5.79	5.82	22.0	22.2
IV		70	187~190	—	—	—	—	2.17	22.2
V		63	187~190	—	—	—	—	21.8	22.2
VI		62	149~152	64.82	65.02	6.32	6.40	20.40	20.69

表-2 1-オキシイミダゾール 3-オキシド

No.	R	収率 (%)	融 点 (°C)	元 素 分 析					
				C		H		N	
				分析値	計算値	分析値	計算値	分析値	計算値
VII	-CH ₃	83	199	50.71	50.70	7.00	7.04	19.68	19.71
VIII		98	168~171	—	—	—	—	13.69	13.72
IX		73	205~208	—	—	—	—	20.00	20.50
X		70	168~170	59.98	60.25	6.07	5.94	19.07	19.18

図-1 オキシ 2-(6-メチル-2-ピリジル)4,5-ジメチルイミダゾールの赤外線吸収スペクトル

ノール (200 ml) に混溶し、粉状ヒドロキシルアミン塩酸塩 (13.9 g, 0.2 モル) を加え温浴上にてかきまぜた。約 2 時間後炭酸ナトリウム (25 g) を加えた。溶剤を減圧加熱で除去後、再びメタノール (200 ml) に溶解し、不溶物を口別した。口液を減圧のもとに濃縮することにより得られた析出物を口集し、メタノールで再結晶して針状結晶 14.0 g を得た。mp 168 ~ 170°C, この赤外線吸収スペクトルを図-2 に示す。

分析値 C : 60.21%, H : 6.00%, N : 19.07%, $C_{11}H_{13}N_3O_2$ としての計算値 : C : 60.27%, H : 5.94%, N : 19.18%

2.2.3 モノマーの合成

ジオキサン (6 部), ピリジン (2 部), ジメチルホルムアミド (2 部) の混合溶剤中に 1-オキシイミダゾールまたはオキシドを溶解し、常に 15° 以下に保ち、かきまぜながらアクリル酸クロリドを徐々に加えてアクリル化した。エーテルを加えドライアイスを用いて冷却すると析出物 (ジオキサンとともに) が現われた。ジオキサンを減圧除去後、得られた析出物を口集した。少量のピリジンで再溶解しエーテルを加えて析出させた。口集した結晶をデシケーター中 P_2O_5 上で乾燥した。(表-3 参照)

2.2.4 ポリマーの合成

表-3 のモノマーと常法で精製したスチレンとの各割合の混合物をジメチルホルムアミドに混溶後重合管に入れ、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) をモノマー 1 モル当たり 4×10^{-4} モル 加えた。窒素ガス流入後密センシ、70°C にて 2 日間放置した。得られたポリマーはエーテルと冷水で交互に数回洗浄した。その結果を表-4, 5 に示す。

2.2.5 キレート化合物

1-アクリルオキシ-2-(2-ピリジル) 4,5-ジメチルイミダゾール (3.65 g, 0.015 モル) を

図-2 オキシ-2-(6×メチル-2-ピリジル) 4,5-ジメチルイミダゾール 3-オキシドの赤外線吸収スペクトル

塩化第二鉄 (2.70g, 0.010 モル) の水溶液 (300 ml) に溶解した。数時間室内に放置後、生じた沈殿物をろ集し、冷水およびアセトンで洗浄後、減圧乾燥してカツ色粉状結晶 3.5g を得た。mp 300°C<

分析値 N : 14.42%, Fe : 9.63%

$C_{25}H_{26}N_6O_4Fe_1 \cdot 2H_2O_1$ としての計算値 N : 14.53%, Fe : 9.66%

鉄含有量はアルカリ処理後強熱して酸化鉄としてヒヨウ量して算出した。

2.3 塗装試料と試験片の調製

キシレン：メチルエチルケトン：エチルアルコール (6：3：1) の混溶剤にポリマーを溶解し 20% 溶液とし、ベンガラ 20g を加えて振とう機で分散した。試験片は、0.5×100×100 mm の軟鋼板をエメリー紙研摩してさら

表-3 1-アクリロキシイミダゾールおよびオキシド

No.	R	収率 (%)	融 点 (°C)	窒素分析(%)	
				分析値	計算値
XI	-CH ₃	65	141~144	15.10	15.54
XII		80	184~186	11.52	11.57
XIII		65	197~201	17.04	17.29
XIV		70	199~203	16.72	17.29
XV		75	201~204	17.30	17.29
XVI		67	160~163	15.16	15.39
XVII	-CH ₃ *	86	211~215	14.08	14.29
XVIII	*	81	220<分解	15.91	16.21

注) *: イミダゾールオキシド

に脱脂を行なったのち、所定の厚さ (約 0.1 mm) になるように試料を塗布した。

大気暴露は常法に従い南面 45° で行なった。耐塩水性試験片は周辺をミツロウ-松脂混合物で被覆し、塗面に 8cm 幅 35° のクロスカットを入れて 3% 食塩水浴に浸セキした。

2.4 耐塩水性および付着性試験

暴露試験片の付着性をゴパン目試験により評価した。実験は 2 回以上の繰返しを行ないその平均値をとった。耐塩水性は塗膜のフクレ、クロスカット部からのハガレの状態により次のように表示した。

A : フクレ, ハガレなし

B : φ2 mm 以内のフクレが 5 個以内の場合、カット部にわずかのハガレがある場合

C : B 以上のフクレ, ハガレがある場合

表-4 XIII とスチレンとのコポリマー

No.	モノマー中の XIII (モル %)	コポリマーの収率 (%)	コポリマー中の窒素含有量 (%)	コポリマー中の XIII (モル %)
XX	0	—	0	0
XXI	10.0	63.0	3.1	8.5
XXII	20.0	51.8	4.7	13.9
XXIII	30.0	48.2	6.5	20.3

表-5 スチレンとのコポリマー

No.	R	コポリマー の収率 (%)	コポリマー 中の窒素含 有量 (%)	コポリマー 中の XIII (モル %)
XXIII	-CH ₃	47.3	3.6	13.5
XXIV		54.0	3.2	14.2
XXI	1)	51.8	4.7	13.9
XXV		45.0	4.4	12.6
XXVI		49.5	4.5	13.0
XXVII		42.4	4.1	11.8
XXVIII	-CH ₃ *	37.0	3.1	13.0
XXIX	*	40.5	4.1	12.0

1) 表-4 中の値を再記入した。

* イミダゾールオキシド

3. 結果および考察

3.1 1-オキシイミダゾールの合成

Diels らは 2,3-ブタンジオンモノオキシムとアルデヒドをアンモニアで縮合して窒素を含有するヘテロ環化合物を得た¹⁾。その構造として(a)を与えたが、著者らが再検討した結果²⁾ 1-オキシイミダゾール(b)であることがわかった。

この縮合は次のような反応機構によると推定する。

かようにして合成された 1-オキシイミダゾールを表-1 にまとめた。

3.2 1-オキシイミダゾール 3 オキシドの合成

1-オキシイミダゾール 3 オキシドの合成については Diels ら³⁾により初めて報告されたが、彼らは 1,2-ジカルボニルモノオキシム類とアルドキシム類とを酸触媒のもとに反応させてイミダゾールオキシドを得ている。その後 LaParola⁴⁾ はグリオキシムとアルデヒドとを酸触媒のもとで反応させ、同様にイミダゾールオキシドを得たと報告している。

Diels の方法

La Parola の方法

しかしながらいずれの方法にしても 1,2-ジカルボニル化合物をオキシムの形にしなければならないし、特に

Diels の方法ではアルデヒドもアルドキシムにしなければならない。それゆえ総収率の低下、合成工程の手数は免れない。そこでもしもアルデヒドと 1,2-ジカルボニル化合物の等モル混合物に 2 倍モル量のヒドロキシルミン塩酸塩を作用させた場合に良収率でイミダゾールオキシドを与えるならば合成工程の手数と時間の単縮となる。実際に期待通りの反応が起こるかどうかが、La Parola による方法で合成した 1-オキシ-2-(6-メチル-2-ピリジル) 4,5-ジメチルイミダゾール 3-オキシド (X) と新合成法により得られた化合物の比較検討した結果、同一物であることを確認した。すなわち赤外線吸収スペクトルはいずれの吸収もよく一致を示し、また両方の混合物を混融しても融点降下を示さなかった。元素分析値もよく理論値と一致している。次に得られた X をホウ水素ナトリウムによる還元⁵⁾を試みた。メタノール中で常温で還元した結果 1-オキシ-2-(6-メチル-2-ピリジル) 4,5-ジメチルイミダゾールを得た。この化合物は 2.2.1 の方法で合成されたものと同一物であることを分析の結果確認した。

本報の合成法は 1,2-ジカルボニル化合物とアンモニアおよびアルデヒドを縮合してイミダゾールを合成する方法⁶⁾とよく類似している。すなわちアンモニアの代わりにヒドロキシルアミンを使うだけである。

さらにこの合成反応を次のように幅広く広げられることがわかった。

3.3 ホトクロミズム

1-オキシ-2-(6-メチル-2-ピリジル) 4,5-ジメチルイミダゾール (VI) はホトクロミズムを示した。すなわち暗所では淡黄色であるが日光または紫外線ランプ下に曝すと紫色に転じ、この変化は可逆的であった。この化合物の水酸基をアクリル化して高分子体にするを試みたが、アクリル体・ポリアクリル体のいずれもホトクロミ

図-3 紫外線吸収スペクトル

ズムを示さなかった。このことと紫外線吸収スペクトル(図-3 参照)からⅥの水酸基はホトクロミズムに関与していると考え、著者らは次のような機構を推定する。

ホトクロミックな塗膜を得るために、市販塩化ゴム(Parlon; Hercules Powder Co. 製)をキシレン-ミネラルスピリット(1:1)に溶解して20%ワニスにし、このワニス100gにⅥを10g加えて振とう機でよく分散した。この試料をパルプ紙(3×50×100 mm)に塗布し、常乾燥ホトクロミズムの程度を調べた。すなわち試片をキセノンランプで照射し、各照射時間ごとに塗面の写真(ニコンF, フォトマチックFを用いて)を撮り、その濃淡の程度をマイクロデンシトメーター(MK III C-Joyce, Loebble and Co. 製)で読み取り速度定数を次式に従って算出した。このホトクロミズムを一次反応と仮定するならば照射時間(t)とマイクロデンシトメーターの示す濃さ(d)との間には次式が成り立つ。

$$\ln(d_{\infty} - d_0)/(d_{\infty} - d) = kt \quad (1)$$

d_0 : 照射前の塗面の濃さ

d_{∞} : 無限照射後の濃さ

k : 速度定数

図-4 から式(1)をよく満足していることがわかる。その結果速度定数として $0.9 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ を得た。

図-4 照射時間と塗面の色調変化の関係

図-5 コポリマー中のイミダゾール含有量と付着性の関係
注) 表-4 および6の結果を用いて再プロットした。(6カ月暴露後のゴバン目付着性)

表-6 耐塩水および暴露付着性試験結果

試料 No.	3 カ月		6 カ月	
	耐塩水	付着性	耐塩水	付着性
XX	B	10/100	C	0/100
XXI	A	80/100	B	70/100
XXII	A	100/100	A	100/100
XXIII	A	100/100	A	100/100
XXIV	A	90/100	B	70/100
XXV	A	100/100	A	95/100
XXVI	A	100/100	A	95/100
XXX	A	95/100	B	80/100

3.4 耐塩水性および暴露付着性。(表-6, 図-5 参照)

いずれの性能もイミダゾール基を導入することにより向上することがわかった。特に

2-ピリジルの場合、すぐれた付着性を有していた。その理由として鉄面とのキレート生成が考えられる。この点を明らかにするためモデル化合物として1-アクリロキシ-2-(ピリジル) 4,5-ジメチルイミダゾールを塩化第二鉄の水溶液と反応させて得られた錯体は分析の結果、二分子のイミダゾールが鉄イオン(II)に結合していることがわかった。この安定度定数に関しては今後検討したい。

文 献

- 1) O. Diels, *Ber.*, 51, 965 (1918)
- 2) K. Akagane et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 3204 (1969)
- 3) O. Diels, R. van der Leeden, *Ber.*, 38, 3363 (1905)
- 4) G. LaParola, *Gazz. chim. ital.*, 75, 216 (1945)
- 5) 赤金華津男, 日化投稿中
- 6) H. Debus, *Ann.*, 107, 204 (1858)
- 7) G. Allan, K. Akagane, J. Bindra, unpublished work.