

低VOC塗料用 ポリオルトエステル

Polyorthoesters for Low-VOC Coatings



技術研究所
第1部
井坂尚志
Hisashi
Isaka

Summary

A series of new oligomeric polyorthoesters for low-VOC coatings was prepared by protecting OH groups with orthoester compounds to achieve both low viscosity and excellent compatibility with cross-linking agents. These new oligomeric polyorthoesters were synthesized through co-condensation reaction among polyol, orthoester, and α or β -glycol compounds under an acidic condition. Here, the α or β -glycol compounds were used as stoppers to prevent excessive polymerization. The polyorthoesters can easily be hydrolyzed with atmospheric moisture, and the reproduced OH groups can react with appropriate cross-linking agents. It is unique in this system that even the stoppers, α or β -glycol compounds, can react with the cross-linking agents to achieve an extremely low VOC emission. The polyorthoesters cured with polyisocyanate compounds proved to be highly cross-linked polymers showing excellent mechanical properties, chemical resistance, etc.

要 旨

塗料の低VOC化を目的として、水酸基を保護した一連の新たなポリオルトエステルについて研究した。重要な課題は、低粘度化とともに硬化剤との良好な相溶性を達成することである。これらのポリオルトエステルは、ポリオールとオルトエステル、 α または β -グリコールとを一緒に酸性触媒下で共縮合することによって得ることができる。ここで、 α または β -グリコールは高分子量化を抑制するストッパーとして用いられている。ポリオルトエステルは雰囲気中の水分で容易に加水分解し、再生した水酸基は硬化剤と反応し架橋することができる。架橋反応においてストッパーとして用いた α または β -グリコールも硬化剤と反応して架橋系に取り込まれ、VOCを非常に低減できることが特徴である。ポリオルトエステルとイソシアネート硬化剤の組み合わせから高度に架橋した塗膜が得られ、良好な機械物性、耐薬品性などを示した。

1. はじめに

1.1 低VOC化を達成するためには

ハイソリッド、水性、紛体など各種塗料がVOC低減のため検討されているが、その中でもハイソリッド塗料は現有の塗装設備が利用できる点で有利だと考えられる。ハイソリッド塗料において低VOC化を達成するには、基体樹脂の粘度低減および架橋反応時の揮発物の発生を抑制することが設計上重要である。樹脂の粘度低減に対しては樹脂の低分子量化と低極性化が有効であり、架橋反応時の揮発物抑制に対しては架橋反応として付加反応や開環反応を利用することが有効である。しかしながら、樹脂の低分子量化に伴い塗膜性能が低下するので、それを補うために樹脂の官能基を増やす必要が生じる。こうした場合、樹脂は官能基の増量により結果的に高極性化し、塗料中の他の成分との相溶性が悪化してしまう。このような問題を解決し、良好な相溶性を保持して低粘度化や低極性化を達成するた

めに、架橋官能基を保護する手法を検討した。本報では、架橋官能基として最も一般的な水酸基を選定し、樹脂中の水酸基と付加反応により架橋する硬化剤としてポリイソシアネートを、さらには水酸基の保護基としてオルトエステルを選定した。

1.2 オルトエステル

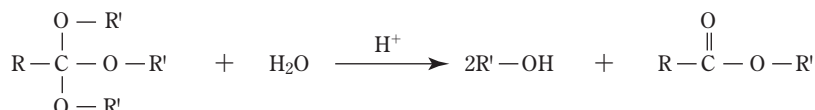
オルトエステルは脱水剤や水酸基の保護基としてよく知られている。(式1, 2)

特に、温和な酸性条件下での水酸基の保護基として生化学分野で広く利用されている。オルトエステルはアルコール類と容易にエステル交換反応を起こし、また、容易に加水分解し2つの水酸基と1つのエステル誘導体を生じる。このような性質を利用して、フォトレジスト²⁾やドラッグデリバリーシステム³⁾への応用がすでに試みられている。また、塗料にお

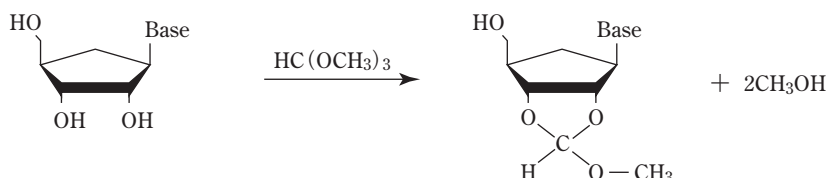
ける架橋官能基としてビスクロ-オルトエステル⁴⁾やスピロオルトエステル^{5),6)}が知られている。これらの架橋反応はルイス酸触媒を用いるカチオン開環重合で進行する⁷⁾。さらに、これらのオルトエステル化合物の加水分解反応を架橋に利用した例も知られている⁸⁾。

1.3 水酸基保護の新規な設計

オルトエステルは保護、脱保護の容易さから水酸基の保護基として有用である。オルトエステルの3つのOR基はアルコール類とのエステル交換反応が可能であり、ここでアルコール類として近接したジオールを用いると、エステル交換反応により容易に環状構造を形成する。この特性を利用して、 α または β -グリコールを高分子量化を抑制するストッパーとして用いるオルトエステルによる水酸基の新しい保護方法を検討した(図1)。



式1. 脱水剤としてのオルトエステルの反応



式2. 生化学分野での利用例¹⁾

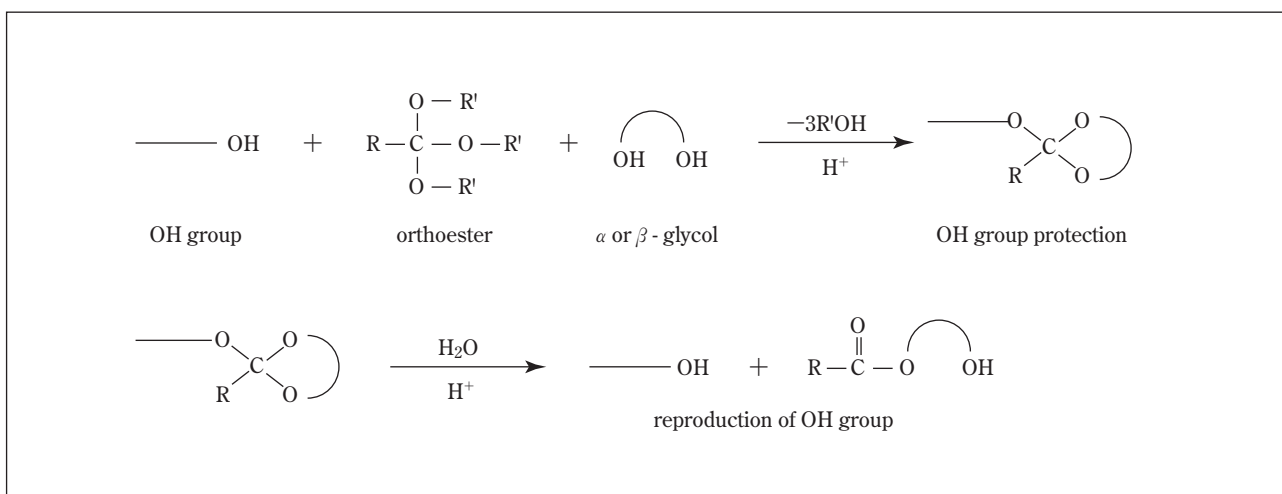


図1 水酸基の新しい保護方法

この保護方法には次のような利点が挙げられる。

- 1) どのような種類の水酸基でも保護できる。
- 2) 保護する際の分子量制御が容易にできる。
- 3) 加水分解によりそれぞれのオルトエステル構造から2モルの水酸基が再生する。
- 4) 再生した水酸基は硬化剤と反応し、ほとんど揮発物を生成しない。

上記のように、オルトエステルにより水酸基を保護したオリゴマーやポリマーを、以下“ポリオルトエステル”と表現する。本報では、ポリオルトエステルの合成とイソシアネート硬化剤との組み合わせによるクリアー塗料を評価した結果を報告する。

2. 実験

2.1 原料

すべての原料は市販品を精製せずに使用した。用いた原料の略号は表1にまとめた。

表1 略号一覧

PE	Pentaerythritol
DPE	Dipentaerythritol
MOF	Methyl orthoformate
MOA	Methyl orthoacetate
BEPD	2-Butyl-2-ethyl-1,3-propanediol
1,6HD	1,6-Hexanediol
N 3300	Sumidur N 3300
PMA	Propyleneglycol methyl ether acetate
DIW	Deionized water

スミジュールN3300(ポリイソシアネート硬化剤:ヘキサメチレンジイソシアネートタイプイソシアヌレート)は住友バイエルウレタン(株)製、Nacure 5543(ドデシルベンゼンスルホン酸アミン中和物メタノール溶液、有効成分25%)はKing Industries Inc.製、PLACCEL 303、305(ポリカプロラクトンポリオール)はダイセル化学工業(株)製の商品名である。

2.2 試料調製

2.2.1 ポリオルトエステルの合成

ポリオルトエステルやその誘導体の合成法として、次に挙げる手法が知られている。

- 1) オルトエステルとアルコール類のエステル交換反応
- 2) ジケテンアセタールとポリオールとの反応
- 3) エポキシ基とラクトン類の反応⁷⁾
- 4) エステル結合含有オキセタン化合物の転位反応⁹⁾

ここでは、1)の手法が実際の製造上有利であると考へ、この手法で合成した。ポリオールとしてPEとDPEを用い、オルトエステルとグリコールにより水酸基を保護した。PEは安価で有用な材料である。オルトエステルとしてMOFとMOAを用い、ストッパーとなる近接グリコールとしてBEPDを用い、比較として水酸基が離れているグリコールとして1,6HDを使用した。合成したポリオルトエステルの配合を表2に示す。

ポリオルトエステルの合成は、温度コントローラー、攪拌装置、分留装置を取り付けた一般的な反応装置を用いて行った。最初にすべての原料をフラスコに仕込んだ後、80℃に昇温して生成したメタノールを留去しながら数時間保持する。その後、温度を190℃まで昇温して、理論量の96%のメタノールを回収した時点で反応を終了した。

2.2.2 架橋塗膜の作製

ポリオルトエステルとスミジュールN3300とNacure 5543を混合してクリアー塗料を調製した(サンプル名S-1)。このクリアー塗料の配合は次の通りである:A-1/N3300/Nacure 5543

表2 ポリオルトエステルの配合

	(MW)	mole (wt)			
		A-1	A-2	A-3	A-4
PE	(136)	1 (136)	1 (136)		1 (136)
DPE	(250)			1 (250)	
MOF	(106)	4 (424)		4 (424)	4 (424)
MOA	(120)		4 (480)		
BEPD	(160)	4 (640)	4 (640)	4 (640)	
1,6HD	(118)				4 (472)
Formic acid		trace	trace	trace	trace
-MeOH	(32)	-12 (-384)	-12 (-384)	-12 (-384)	-12 (-384)

=10.0/19.1/1.2(wt)。N3300の配合量はポリオルトエステルが加水分解によって再生する水酸基の理論量により決定した。Nacure 5543はポリオルトエステルの加水分解触媒として加えた。ブリキ板上へ塗布する際に、必要に応じてPMAを加え希釈した。クリアー塗料を乾燥後の膜厚が約40 μm となるように、アプリケーションを用いて塗布した。塗板は乾燥機で各温度においてそれぞれ30分間焼き付けした。

2.3 測定

2.3.1 ポリオルトエステルの解析

IRスペクトルはFT/IR-420(日本分光(株)製)により測定した。オリゴマーやポリマーの粘度はガードナー型泡粘度計により測定した。分子量分布の測定は屈折率検知器(RI)を装着したゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、東ソー(株)製HLC-8020)により、ポリスチレンを標準とし、展開溶媒としてTHFを用いて測定した。溶解性パラメーター(SP)は次に示す濁点滴定の結果より求めた¹⁰⁾。0.5gのそれぞれの試料を10mlのアセトンに溶解した溶液を、n-ヘキサンと脱イオン水のそれぞれを用いて濁点まで滴定した。使用した溶媒のSPは、アセトン9.75、n-ヘキサン7.24、脱イオン水23.43とした。

$$SP=(V_H^{0.5}\delta_H+V_D^{0.5}\delta_D)/(V_H^{0.5}+V_D^{0.5}) \quad (1)$$

$$V_H=H/(10+H) \quad (2)$$

$$V_D=D/(10+D) \quad (3)$$

$$\delta_H=9.75\times 10/(10+H)+7.24H/(10+H) \quad (4)$$

$$\delta_D=9.75\times 10/(10+D)+23.43D/(10+D) \quad (5)$$

V_H : n-ヘキサンの体積分率

V_D : 脱イオン水の体積分率

δ_H : n-ヘキサン/アセトン混合溶液のSP

δ_D : 脱イオン水/アセトン混合溶液のSP

H: n-ヘキサンの滴定量 (ml)

D: 脱イオン水の滴定量 (ml)

2.3.2 硬化過程の観察

架橋反応の推定は焼き付け前後のIRスペクトルの比較により行った。硬化過程の重量変化は示差熱重量同時測定装置TG/DTA 320U(セイコー電子工業(株)製)を用いて行った。

2.3.3 架橋塗膜の特性測定

架橋反応の程度はゲル分率の測定により求めた。ゲル分率は塗膜をアセトン還流下で6時間抽出した残分の重量%より求めた。塗膜硬度はブリキ板上のスプ硬度(KHN)を測定した。引っ張り特性はテンシロンUTM-II((株)オリエンテック製)を用い、20 $^{\circ}\text{C}$ で10mm/minで延伸した。動的粘弾性はDDV-II((株)オリエンテック製)を用い、110Hzの波長で4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温条件で測定した。架橋間分子量は以下の式より求めた¹¹⁾。

$$Mc=3dRT/E \quad (6)$$

R: 気体定数 (kg cm/deg)

d: 塗膜密度 (g/cm³)

E: ゴム弾性領域での弾性率の最小値 (kg/cm²)

T: Eの絶対温度 (K)

ガラス転位温度(T_g)は上記動的粘弾性測定より求めた。化学的耐性はアルカリおよび酸性条件下での抽出より求めたゲル分率により評価した。それぞれの条件は、アルカリ条件:アセトン/水/NaOH=90/9.5/0.5wt%、酸性条件:アセトン/水/濃硫酸=90/9.5/0.5wt%で行った。

2.3.4 VOCの測定

クリアー塗料の有機揮発分(VOC)は次式により求めた。

$$VOC(\text{g/L})=(1-NV/100)\times\rho\times 1000 \quad (7)$$

NV: PMA希釈クリアー塗料の不揮発分 (%)

(調製粘度:フォードカップNo.4、60秒、150秒、20 $^{\circ}\text{C}$)

ρ : クリアー塗料の密度 (g/cm³)

3. 結果・考察

3.1 合成ポリオルトエステルの特性

表3に合成したポリオルトエステルの特性を示した。1,6HDを用いたサンプルは合成中にゲル化した。1,6HDは近接したジオールを有していないため、分子内反応よりも分子間反応が優先して起こったためと考えられる。PEやDPEは高融点で溶解性が低く結晶性の高い化合物であるが、PEやDPEを用いて合成したポリオルトエステルはそれらの性質が

表3 合成ポリオルトエステルの性状

No.	polyols	orthoesters	glycols	Viscosity	OHV (calc.)	notes
A-1	PE	MOF	BEPD	X+	550	transparent
A-2	PE	MOA	BEPD	M	515	precipitation
A-3	DPE	MOF	BEPD	Z4	528	transparent
A-4	PE	MOF	1,6HD	—	—	gelation

消失した粘調な液体であった。またMOAを用いて合成したポリオルトエステルA-2は、数ヶ月後に少量の沈殿を生じた。この沈殿の詳細な解析は行っていないが、MOAを使用したものは結晶性成分が多く生成することに起因すると思われる。これらのポリオルトエステルの中で、PE、MOF、BEPDより合成したA-1が、ハイソリッド塗料の材料として最も適していると考えられるので、ポリオルトエステルとしてA-1を中心に検討した。

図2にA-1の代表的な構造を示した。この構造は完全に同定されたものではないものの、IR、GPCなどの結果からこの構造が主成分であると考えている。A-1のIRスペクトル図を図3に示す。このチャートから副反応によるエステル化はほとんど見られず、反応前にあった多量の水酸基の吸収もほとんど消失していることがわかる。A-1のGPCプロフィールを図4に示す。この図から混合物であることが判別できるが、高分子量成分が観察されず、BEPDがストッパーとして働き高分子量を抑制していることがわかる。GPCにおけるそれぞれ

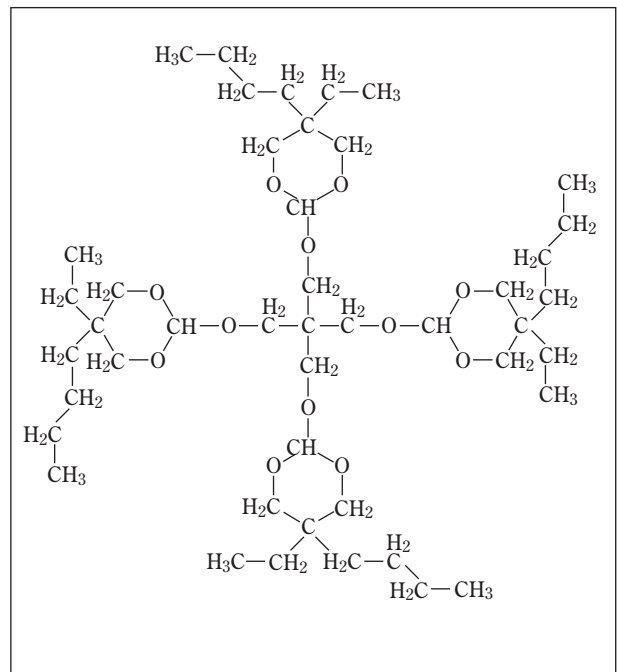


図2 A-1の代表的な構造

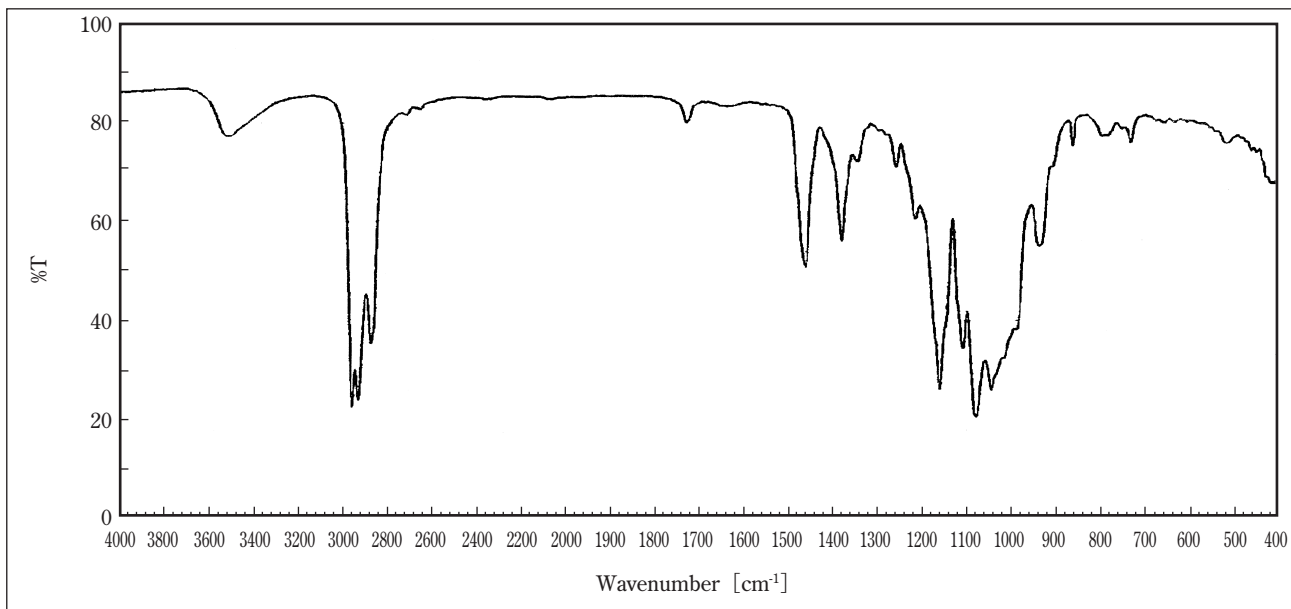


図3 A-1のIRチャート図

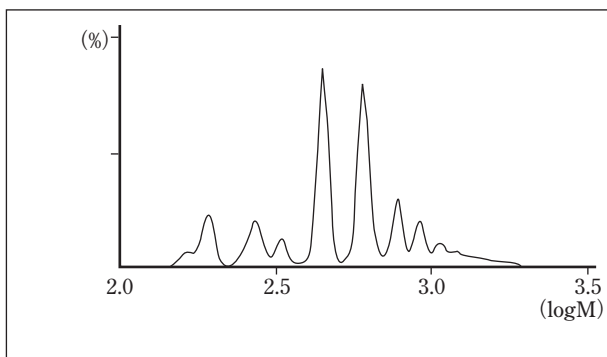


図4 A-1のGPCプロフィール

の成分の同定をGPC-MSやLC-MSにより試みたが困難であった。

表4にA-1と、代表的な水酸基含有オリゴマーであるポリカプロラクトン2種の特性を比較した結果を示す。ここで、A-1には2つの利点が認められる。1つは分子量や水酸基価を考慮すると非常に低粘度であることと、もう1つは硬化剤と良好な相溶性を示すことである。A-1は高水酸基価にもかかわらず、水酸基の保護によって水素結合が弱められているために低粘度化が達成できている。この効果以外に、水酸基の保護は極性を低下させるという効果ももたらしている。ここ

表4 ポリオルトエステルとポリカプロラク톤の特性の比較

	MW (theoretical)	OHV (theoretical)	Viscosity	SP*	Compatibility**
A-1	816	550	X+	9.1	Good
PLACCEL-303	300	540	Y-	13.2	Very Poor
PLACCEL-305	550	305	X	11.9	Poor

*SP of N 3300=8.9

**with N 3300

に示すSPは濁点滴定法によって得られた数値である。水酸基保護の効果に加え、BEPDといった比較的疎水性のグリコールを使用することにより極性が低下し、硬化剤とのSP差が小さくなっていることがわかる。その結果、A-1は硬化剤と非常に良好な相溶性を示す。

3.2 ポリイソシアネートとの硬化

クリアー塗料S-1の配合は試料調製の項に示した。A-1、N3300、Nacure 5543から得たS-1の粘度はVで、これは液状サンプルとして十分取り扱える粘度である。図5に硬化性の尺度として、各温度でのゲル分率を示す。クリアー塗料の焼き付け時間はそれぞれ30分である。低分子量の材料のみから構成される系であるが、それぞれの温度で非常に高いゲル分率を示している。

予想した架橋反応が起こっているかどうかを確認するため、焼き付け前後のIRスペクトルを測定し比較した(図6)。硬化剤のイソシアネート基の消失は2270cm⁻¹のピークの減少で判断し、ウレタン結合の生成は3360および1530cm⁻¹のピークの出現で、ギ酸エステルの生成は1720および1250 cm⁻¹の

ピークの出現で判断した。TG / DTAの測定結果を図7に示す。200℃までの昇温の間にわずか3%の重量減少しか認められず、最大発熱値は約110℃で観測された。

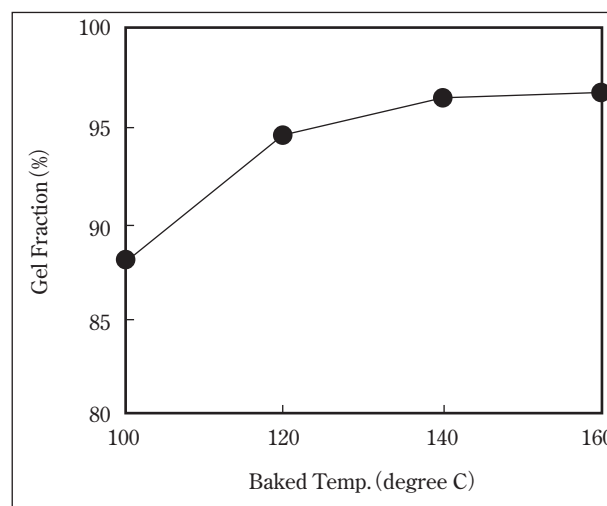


図5 S-1のゲル分率測定結果

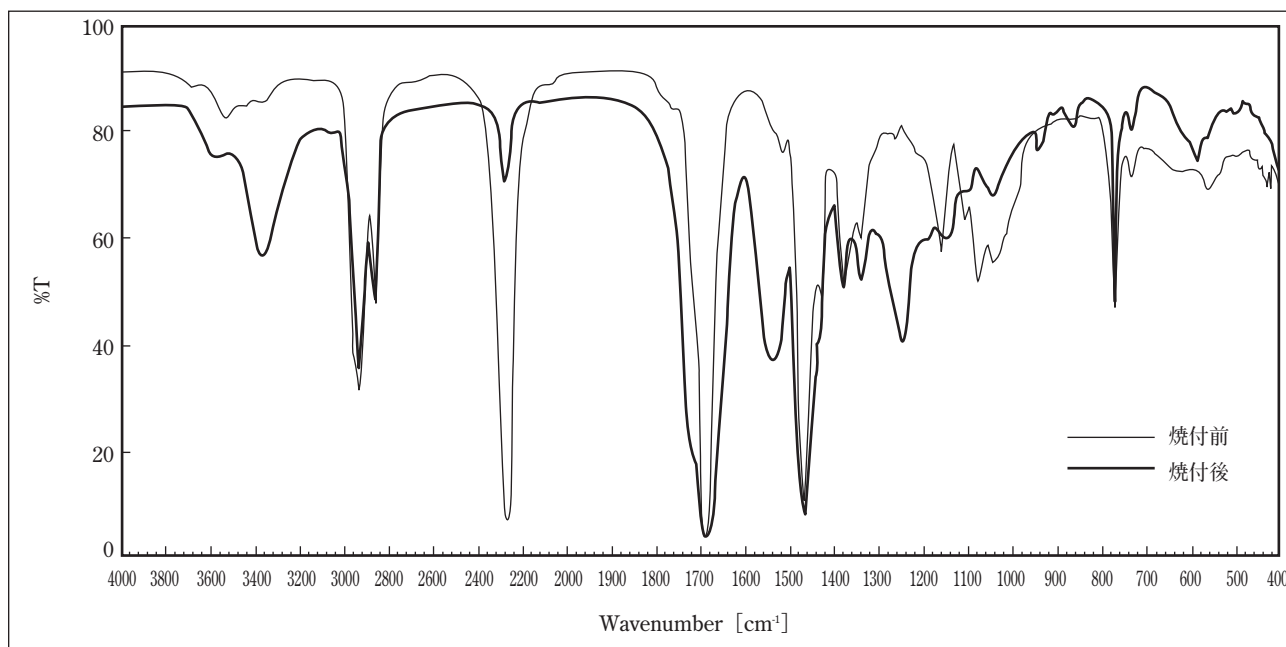


図6 焼付前後のIRスペクトルの比較

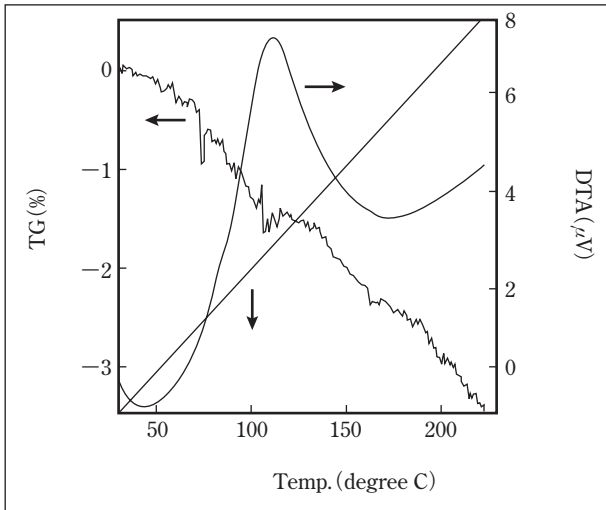


図7 S-1のTG/DTA測定結果

これらの実験結果から、架橋反応は次のような経路で起こっていると推察される。まず、酸触媒と雰囲気中の水分によりポリオルトエステルオルトエステル部分が加水分解を受ける。そこで、1モルのオルトエステル部分から、2モルの水酸基と1モルのエステル結合を含有した成分が再生する。そして、再生した水酸基が硬化剤のポリイソシアネートと反応して架橋に至ると推察される(図8)。

3.3 ポットライフ

ポリオルトエステルは水酸基を保護しているため、密閉した状態では硬化剤との反応は抑制されると予想される。密閉状態でのA-1、N3300およびNacure 5543とそれらの混合物の粘度変化を観察した(表5、6)。

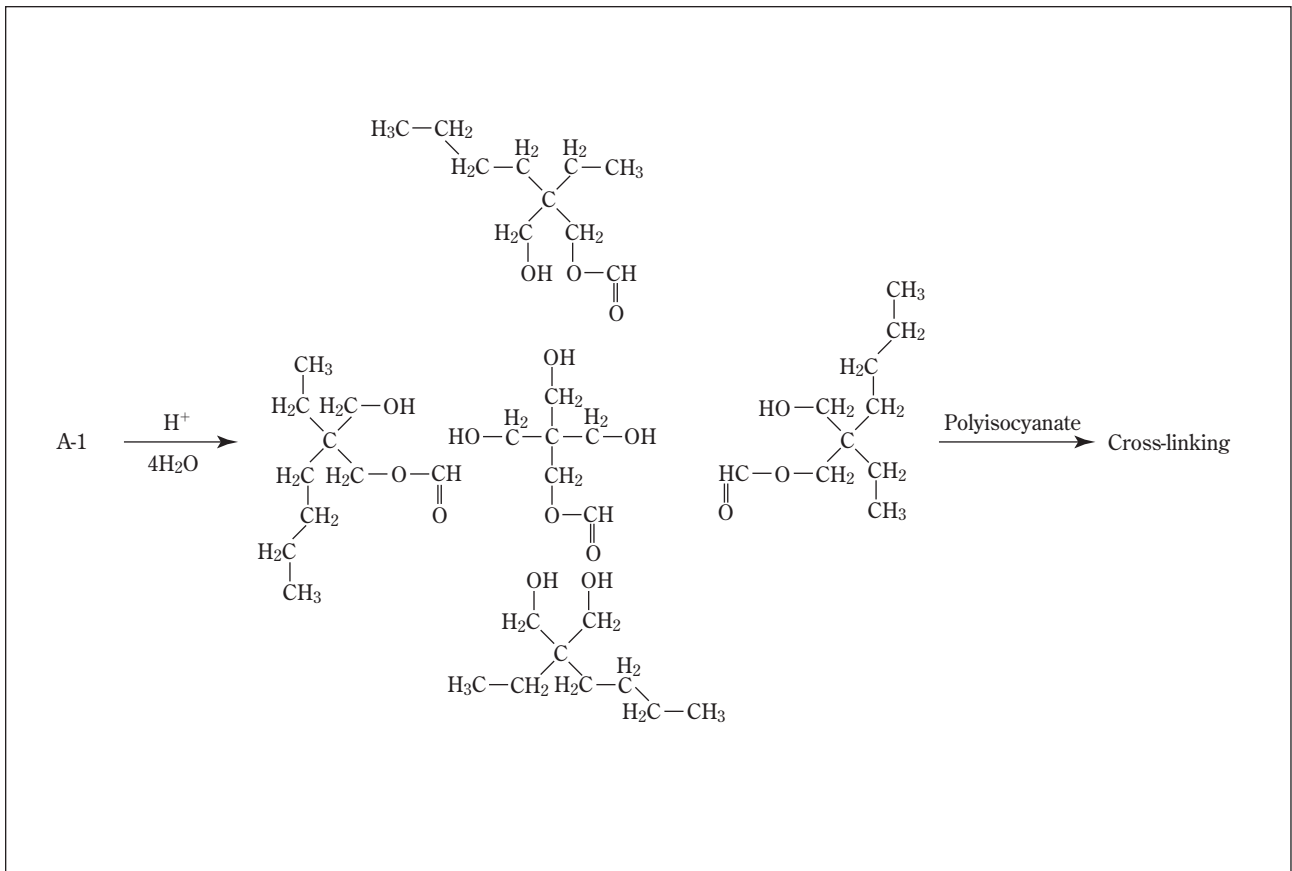


図8 S-1の架橋反応の推定

表5 ポットライフ試験用サンプル組成

(wt)

sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8
A-1	30		30		10	10	10	10
N 3300		30		30	19	19	19	19
Nacure 5543			1.2	1.2			1.2	1.2
PMA			2.4	2.4	3.2	7.3	2.3	6.4
NV (%theoretical)	100	100	90	90	90	80	90	80

表6 ポットライフ試験による粘度変化 (30℃)

sample No.	initial	3 days	6 days	11 days	24 days
1	X+	X+	X+	X+	X+
2	Z	Z+	Z+	ZZ1	ZZ1
3	J-	J+	JK	L+	L+
4	TU	Z+	Z1-	Z1	Z2-
5	Q	XY	Z2	Z3	Z3Z4
6	E	LM	U+	VW	VW
7	QR	gelation	-	-	-
8	D+	Z3-	Z5-	Z6Z7	gelation

それぞれの成分は単独では非常に安定であるが、3つの成分を混合すると直ぐに増粘してしまう。触媒であるNacure 5543が増粘に特に関与していることがわかるが、A-1とN3300の混合物も混合初期にかなり増粘している。これはポリオルトエステル中に残存する未保護の水酸基と硬化剤が、混合により反応したためと考えている。これらの試料は通常の塗料よりもかなり高濃度であるため、官能基が濃厚な状態にあり、粘度変化がかなり加速されていると思われる。A-1、N3300およびNacure 5543の混合物は、一般的なポリオール/イソシアネート硬化剤の混合物に比べかなり安定であるが、一液化には十分な安定性ではないと判断された。

3.4 架橋塗膜の特性

S-1を140℃で焼き付けた架橋塗膜の特性を表7に示す。この膜は無色透明で、前にも述べたように高いゲル分率を示す。また、この膜はトップコート用としても十分な硬度を有し、架橋間分子量も他のイソシアネート架橋システムと比べて十分に小さい。低分子量化合物同士の反応にもかかわらず、塗膜物性は良好である。これは成分同士の相溶性が非常に良好であるため、架橋反応が効率的に起こった結果だと推察している。

表7 架橋塗膜の特性 (140℃焼き付け)

Gel fraction	97%
KHN	14
Mc	600
Tg	85℃
Breaking stress	577kg/cm ²
Tensile modulus	17,000kg/cm ²
Elongation	6.3%

このように高度な架橋を達成していることが確認されたが、オルトエステルが加水分解する際にギ酸エステルを生成していることが予想されるため、化学的耐性に懸念が持たれていた。酸性およびアルカリ性条件下でのゲル分率を測定して、化学的耐性を調べた(図9)。その結果、いずれの厳しい条件においても、架橋を構成している結合は安定であることが確認できた。比較として供試とした、一般的なアクリル樹脂/メラミンホルムアルデヒド樹脂架橋系は、酸性条件下で非常に低いゲル分率を示した。このことから今回の試験条件は、化学的耐性の評価において十分厳しい条件であることが確認できた。

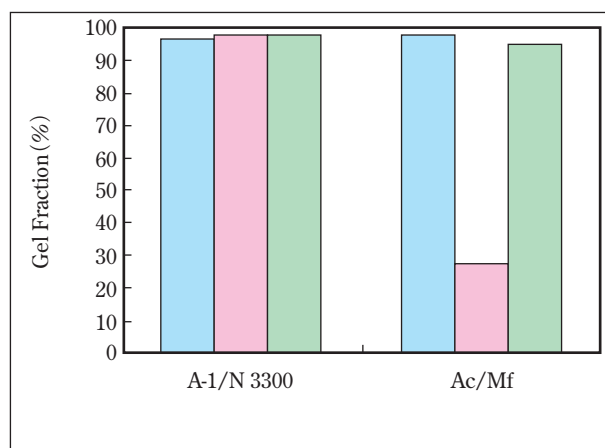
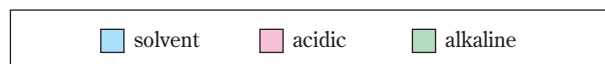


図9 化学的耐性試験結果 (140℃焼き付け)



以上のことから、ポリオルトエステルとイソシアネート硬化剤より得られた塗膜の特性は、十分実用に耐えるものだと考えている。

3.5 VOCの測定

ポリオルトエステル、N3300およびNacure 5543の混合物は無希釈においても液状物として扱えるが、一般的な塗装機で使用するには高粘度である。しかしながら構成成分がすべて低分子量であるために、通常の塗料よりも霧化が容易である。従って、塗料の粘度は多少高めに設定することが可能である。VOCを測定した結果、144g/L(フォードカップ No.4, 60秒)、120g/L(150秒)であった。120g/Lはこれまでにない非常に低い値であると考えている。

4. 結 論

ポリオールをオルトエステルと α または β -グリコールにより保護する新しい手法を考案した。本手法はこれらの材料を酸性条件下で共縮合することにより、容易に保護できるのが特徴である。水酸基の保護により得られた合成ポリオルトエステルは、雰囲気中の水分により加水分解して水酸基を再生し、イソシアネート硬化剤などとの反応が可能であった。このポリオルトエステルを用いたクリアー塗料は、非常に低粘度であり、しかも架橋反応時にも揮発分の発生がほとんどないため、これまでにない低VOC化が可能である。架橋塗膜の諸特性も非常に良好であり、こうしたポリオルトエステルは低VOC塗料用の有望な材料として大いに期待されるものである。

5. 参考文献

- 1) Griffin, B. E., Jarman, M., Reese, C. B. and Sulston, J. E., "The Synthesis of Oligoribonucleotides II," *Tetrahedron*, **23**, p.2301(1967).
- 2) DE Patent 2928636 (Hoechst).
- 3) WO Patent 91/03510 (Pharmaceutical Delivery Systems).
- 4) 特開昭60-233114 (三井東圧).
- 5) 特開昭61-27987 (三井東圧).
- 6) 特開昭57-42724 (東亜合成化学工業).
- 7) Endo T., Okawara M., Yamazaki N. and Bailey W. J., "Preparation and Ring-Opening Polymerization of Unsaturated Spiro Ortho Esters," *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, **19**, p.1283(1981).
- 8) WO Patent 97/31073 (Akzo Nobel).
- 9) Corey E. J. and Raju N., "A New General Synthetic Route to Bridged Carboxylic Ortho Esters," *Tetrahedron Lett.*, **24**, p. 5571(1983).
- 10) Suh K. W. and Corbett J. M., "Solubility Parameter of Polymers from Turbidimetric Titrations," *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, p.2359(1968).

- 11) Nielsen L. E., "Mechanical Properties of Polymers," Marcel Dekker, Inc., New York, (1975)