

学位論文公聴会(平成 14 年 7 月 26 日実施, 会場:山形大学工学部機能高分子工学科 H 教室)

論文審査委員(主査: 遠藤 剛, 副査: 長井勝利, 泉 多恵子, 武石 誠)

氏 名 石戸谷 昌洋(ISHIDOYA Masahiro)

論文題目 ヘミアセタールエステル熱解離平衡反応を利用した新しい潜在性硬化剤の開発

英訳題目 Development of Novel Thermal Latent Hardeners Based on Equilibrium Reaction  
of Thermal Dissociation of Hemiacetal Ester

- **Abstract**

Novel thermal latent hardeners containing blocked carboxyl groups with alkyl vinyl ether *i.e.* hemiacetal ester have been developed. The hemiacetal esterification of polyhydric carboxylic acids proceeded selectively in the presence of phosphoric acid as a catalyst without cationic polymerization of alkyl vinyl ethers. They showed liquid form and excellent solubility and compatibility. Although the blocked carboxyl groups were stable under usual condition, they could regenerate the corresponding free carboxyl groups by thermal dissociation of hemiacetal ester.

The thermal dissociation of the hemiacetal esters obeyed first-order kinetics and their reactivities were in the following order, tertiary > secondary > primary alkyl groups of the alkyl vinyl ether used as the blocking agent.

New crosslinking system between hemiacetal ester and epoxide was examined. The curing of hemiacetal ester and epoxide proceeded through two-step reactions consisting of thermal dissociation of the hemiacetal ester and esterification of the regenerated carboxyl group with epoxide. Both reactions were accelerated by zinc-2-ethylhexanoate. In this case, polarized hemiacetal ester directly attacked epoxide and yielded to 2-acetal alkyl ester as the main crosslinking structure. The thermosetting compositions consisting of the blocked polyhydric acids and the epoxy resins could realize one-package thermosetting compound. The curing film of above thermosetting compositions showed excellent physical and chemical properties.

New polyhemiacetal ester have been also developed and examined as the hardeners for the epoxy resins. Dicarboxylic acids were polymerized with divinyl ether to obtain the corresponding polymers having the hemiacetal ester structures in the main chain. The thermosetting compositions consisting of the polyhemiacetal esters and epoxy resins were formed the tough cured films in the presence of Lewis acid catalyst and showed good storage stability.

The new one-package thermosetting coatings provided by the system have been applied for use in practical automotive and coil coatings line production. The coatings performed high level of acid resistance, corrosion resistance and weatherability with reduction of VOCs.

---

## ● 和文論文内容要旨

一分子中に複数個のカルボキシル基を有する多価カルボン酸類は、汎用縮合樹脂の主原料として大量に生産されている。従来から、これら多価カルボン酸類をエポキシ樹脂に代表される反応性樹脂の硬化剤として利用する試みが検討されてきた。しかし、多価カルボン酸は、その高い水素結合性の故に高融点の結晶物質であり、併用する反応性樹脂や有機溶媒に対する溶解性に劣ること、またカルボキシル基の化学活性が高過ぎ、貯蔵安定性を低下させるといった根本的な問題を有するため、その利用は限られていた。

本論文では、これらの問題を解決する手法として、カルボキシル基をアルキルビニルエーテル類によりヘミアセタールエステル構造とする新しい保護法について検討し、このヘミアセタールエステル体とエポキシドとの反応性を基盤とする新しい熱硬化反応を開発することを目的とした。また、多価カルボン酸類をヘミアセタールエステル体に変換した様々な潜在性硬化剤を合成し、熱硬化性樹脂への応用について検討した。

カルボキシル基のアルキルビニルエーテルによるヘミアセタールエステル化反応は、燐酸触媒の存在下、ビニルエーテルのカチオン重合を起こすことなく定量的に進行した。

このカルボキシル基のヘミアセタールエステル変換手法を基に、様々な種類の多価カルボン酸化合物のヘミアセタールエステル誘導体を合成し、その性状、溶解性および相溶性について検討した。

その結果、カルボキシル基を非水素結合性のヘミアセタールエステル体とすることで、常温では固体状の多価カルボン酸類を低粘度の液状物質に転換できた。これらヘミアセタールエステル誘導体は、さまざまな有機溶剤や樹脂類に対し、優れた溶解性と相溶性を示した。このヘミアセタールエステル体は、加熱により、保護剤であるアルキルビニルエーテルの脱離を伴う熱解離反応により、元のカルボキシル基を再生した。この熱解離反応は一次反応で進行し、その反応速度は保護剤として使用するアルキルビニルエーテルの影響を大きく受け、そのアルキル基が3級>2級>1級の順に高い値を示した。この熱解離反応は、潜在化されるカルボキシル基の種類も関与しており、酸性度の高い酸程、低温での熱解離性を示した。これらヘミアセタールエステル体の熱解離反応の活性化エネルギーは、何等潜在化されていないカルボキシル基とエポキシドとの熱硬化反応の活性化エネルギーよりも大きく、この潜在化技術が有効であることが確認された。

ヘミアセタールエステルとエポキシドとの熱硬化反応は、触媒を含まない系においては、ヘミアセタールエステルの熱解離反応、再生したカルボキシル基とエポキシドとのエステル化反応の2段階で進行し、主生成物として2-ヒドロキシエチルエステル体を与えた。また、この硬化反応は使用する保護剤の影響を受け、3級>2級>1級のアルキル基を有するビニルエーテルで潜在化されたヘミアセタールエステル体の順に、高い硬化性を示した。この硬化反応は、2-エチルヘキシル酸亜鉛のような比較的弱いルイス酸を触媒とした際に促進され、ヘミアセタールエステルの分子内分極により生成した、カルボキシアニオンと1-アルコキシカルボカチオンが直接エポキシドに付加する反応が優先して進行した。

この特異的な硬化反応は、ヒドロキシを含まない2-アセタールエチルエステル体を主架橋構造として与え、従来のカルボキシル基／エポキシド硬化システムの欠点であった耐水性を向上させた。

また、保護剤として使用したアルキルビニルエーテルの大部分が、系外に揮散すること無く、化学的に架橋構造に組み入れられることは、大気汚染の原因となる揮発性有機物の排出量の大幅な削減も可能とした。多価カルボン酸のヘミアセタールエステル誘導体と市販のエポキシ樹脂から得られる熱硬化性組成物は、完全相溶でかつ一液型の熱硬化性組成物の設計を可能とした。この熱硬化性組成物は、工業的に用いられている硬化条件下で使用可能であり、透明で優れた物理性能および耐化学薬品性を有する硬化物を与えた。

本論文ではさらに、ジカルボン酸類とジビニルエーテル類の付加重合反応より得られる、新しい熱分解性ポ

リヘミアセタールエステル樹脂の潜在性硬化剤としての利用についても検討した。このポリヘミアセタールエステル樹脂は、ジカルボン酸とジビニルエーテルの種類を選択することにより、液状から固体状までの、さまざまな性状をとることが可能であり、有機溶剤やエポキシ樹脂類と優れた溶解性を示した。

また、このポリヘミアセタールエステル樹脂を硬化剤とした、エポキシ樹脂との熱硬化性組成物は、密封系での硬化条件下においても全く揮発成分(アウトガス)を出さず、接着剤や封止材への応用が可能であった。以上、本研究によって得られた潜在性硬化剤およびヘミアセタールエステルとエポキシドとの硬化反応を基盤とする熱硬化性技術は、優れた硬化性と貯蔵安定性の両立を可能とするだけでなく、大気汚染の原因となる揮発性有機物の削減をも可能とした。また、この潜在性硬化剤を使用した熱硬化性樹脂は、ホルマリンやイソシアネートといった有害物質を含まず安全であり、従来の多価カルボン酸を硬化剤とした場合には実現不可能であった、均一で透明かつ強靱な硬化物を与えることが可能であった。