

【273】

氏名	四十宮 龍 徳 よそみや りゆう とく
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第119号
学位授与の日付	昭和41年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂その他に関する研究
論文調査委員	(主査) 教授 桜田 一郎 教授 岡村 誠三 教授 小田 良平

論文内容の要旨

不飽和ポリエステル樹脂は、塗料として使用する場合硬化に際し、触媒、促進剤などを添加しても空気との接触面は、酸素の重合阻害作用のために充分硬化せず、粘着性を発揮し、また容易に有機溶剤に侵される欠点をもっている。本研究は主としてこれらの欠点を克服するために行なわれた実験結果をまとめたものであり、3編、23章からなっている。

第1編は、空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂に関する研究と題し、その第1章は、不飽和脂肪酸変性ポリエステル樹脂をとり扱っている。著者は、不飽和脂肪酸として、鎖長の短いソルビン酸をとり上げ研究を行ない、ソルビン酸で変性したポリエステル樹脂の空気硬化性が極めて良好なことを認め、その機構は、ソルビン酸成分が空気中の酸素により容易にヒドロペルオキシドを形成し、これが乾燥剤として使用されたコバルトなどにより、遊離ラジカルに変わり、重合硬化することにあるものと説明した。

不飽和ポリエステル樹脂に空気硬化性を与えるのに、アリルエーテル基を導入することが有効なことは以前から知られていたが、著者も、第2章において、アリル基を有する種々の化合物を連鎖停止剤に用いて実験を行ない、多くの場合、それが有効に作用することを認めた。

第3章においては、テトラヒドロフルフリルアルコール、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリルなどによる変性が、不飽和ポリエステル樹脂の空気硬化に及ぼす作用の研究が行なわれ、いかなる不飽和ポリエステルの場合にこれが有効に作用するかが明らかにせられた。

第4章においては、不飽和ポリエステルを種々のグリシジルエーテル誘導体で変性した樹脂について、空気硬化性が吟味せられた。

第5章においては、主としてベンジルセロソルブ、アクリル酸ベンジルオキシエチル、メタクリル酸ベンジルオキシエチルなどの変性剤としての効果が検討せられた。

第6章は、テトラヒドロ無水フタル酸を変性剤として用いた場合の空気硬化の効果、および塗膜の性質を検討した結果を誌したものである。

第7章においては、ベンゾイル誘導体、たとえばベンゾイルアセトン、ベンゾイル酢酸メチルエステル、エチルエステルベンゾイルグリシンなどをエステル化反応の連鎖停止剤に用いて樹脂を変性しこのような変性剤の空気硬化性、密着性、表面光沢などに及ぼす影響が検討せられた。

第8章は、レゾール型フェノールホルムアルデヒド縮合物の金属キレートが、不飽和ポリエステル樹脂の空気硬化に及ぼす影響を調べたものであり、金属としては、Co, Mn, Fe, Pb, Ti, Alなどが用いられた。空気硬化の促進に及ぼす影響を効果の順に配列すると、次のごとくなる。Coキレート変性樹脂>Mnキレート変性樹脂>Feキレート変性樹脂>Pbキレート変性樹脂>Tiキレート変性樹脂>Alキレート変性樹脂

第9章においては、種々の界面活性剤による変性ポリエステル樹脂について研究が行なわれ、界面活性剤の種類によっては望ましい効果を与えることが明らかにせられた。

第2編は、不飽和ポリエステル樹脂添加剤に関する研究と題し、第1章においては添加剤の表面平滑度におよぼす影響が研究された。すなわち著者は、塗膜表面のシワを半定量的に評価する方法を考案し、最もシワのより易い樹脂組成はいわゆる共沸混合物組成であることを認め、ついで、ブチル化メラミン樹脂、ブチル化尿素樹脂、シリコン樹脂、アルキッド樹脂などの添加剤を加えると顕著に塗膜表面の平滑性が向上されることを明らかにした。

第2章においては、不飽和ポリエステル樹脂の重合熱を解析することにより、共重合速度は共沸混合物の時最も大きいことを認め、さらに、添加剤には重合抑制作用があることを明らかにした。

第3章においては、ブチル化メラミン樹脂のブチル化度が塗膜表面の平滑性に及ぼす影響が検討せられた。

第4章においては、赤外線吸収スペクトルにより塗膜表面および樹脂内部の樹脂組成を検討し、両者に可なり差のあることを明らかにし、さらに共沸混合物樹脂組成で架橋密度が最大であることを確かめた。

第3編は、熱硬化アクリル樹脂に関する研究と題し、第1章においては、アクリル酸ならびにメタクリル酸テトラヒドロフルフリルと酸素との反応の問題をとりあげ、そのテトラヒドロフルフリル環は、酸素との反応性が極めて大きいとの推定に達した。

第2章から第5章においては、アクリル酸ならびにメタクリル酸ヒドロフルフリルとアクリロニトリル、メタクリル酸グリシジルなどとの共重合を行ない、熱硬化性アクリル樹脂の反応性モノマー成分として、上記のヒドロフルフリル誘導体は充分使用し得ることを明らかにした。

第5章においては、メタクリル酸グリシジルのラジカル重合が検討せられた。

第6章から第8章においては、メタクリル酸グリシジルを含むアクリル樹脂をつくり、実用的見地から熱硬化性能と、塗料化物の皮膜性能などについて検討が行われ、酸触媒を使用する場合には、実用の可能性のある熱硬化アクリル樹脂が得られることが明かにせられた。

第9章から第10章においては、アクリル酸ならびにメタクリル酸 β -アリルオキシエチルのラジカル重合および共重合の検討が行なわれた。アクリル酸 β -アリルオキシエチルの重合においては、種々の実験的根拠から環化を伴う重合であることが推定されたが、メタクリル酸 β -アリルオキシエチルの場合には少なくともその重合の初期においては、環化はほとんど起っていないであろうとの結論に達した。

論文審査の結果の要旨

不飽和ポリエステル樹脂は、重縮合反応と重合反応を巧に組み合わせて得られる興味ある樹脂であるが、このような樹脂を、たとえば塗料として使用する場合に、空気との接触面において、酸素の重合阻害作用のために、充分硬化せず、粘着性を示し、また容易に有機溶剤に侵される欠点をもっている。

著者は、まず、空气中で硬化する不飽和ポリエステル樹脂を得るために、種々の反応性化合物で変性した不飽和ポリエステル樹脂に関し詳細に研究を行なった。著者の着眼点は、変性剤として、自動酸化を受けやすい基をもつ化合物を用い、空気との接触により生成した過酸化物を適當の温度、促進剤などにより分解してラジカルを発生させ、そのラジカルを重合反応に利用することであった。変性剤として、不飽和脂肪酸基、アリルエーテル基、テトラヒドロフルフリル基、ベンジルオキシ基などを使用する場合には、赤外線吸収スペクトルによっても過酸化物の生成が認められ、適當の促進剤を使用することにより、ほぼ満足な空気硬化性不飽和ポリエステル樹脂が得られることが明らかにせられた。

つづいて著者は、不飽和ポリエステル樹脂に種々の添加剤を加えた際の塗膜表面の平滑度と重合速度、架橋反応などとの関連をも明らかにすることに成功し、さらに熱硬化アクリル樹脂に関しても、新しい見地から詳細な研究を行なった。

これを要するに本論文は、主として技術的見地から行なわれた研究が、ほぼ処期の結果を与えたことを誌したものであるが、純学術的見地から見ても寄与するところ多く、工学博士の学位論文として価値あるものと認める。