譯 文 及 資 料

皮膜構成用尿素-フォルムアルデヒド 縮合物の構造と性質との研究

T. S. Hodgins and A. G. Hovey

Ind. Eng. Chem., 1938, **30**, 1021

羽 生 龍 郎 譯

Ellis 氏⁽²⁴⁾の尿素-フォルムアルデヒド反応化学に関する調査を観ると John 氏⁽³²⁾の研究以前既に此方面に相當多數の研究者が居つた事が解る。John 氏の研究發表直後は尿素-フォルムアルデヒド縮合物を型造用結着劑或は接着劑として用ひやうとする研究が續出した。John 氏の製品は縮合劑を用ひずに過剰のフォルムアルデヒド（特に縮合劑を使用せずともフォルムアルデヒド中には蟻酸が含有されてをり之れが縮合劑⁽⁴²⁾としての効果を現はすものと現今に於ては一般に認められてをる）を使用し縮合して得たもので、是は接着劑、型造用結着劑及び織布用熱硬化性含浸劑として使用し得ると言ふ事である。

Kamstetter 氏⁽³⁸⁾及び Crump 氏⁽¹⁸⁾は樹脂狀縮合物を脱水する目的で反應混合物に有機溶劑を加へた。皮膜形成用としての尿素樹脂の發達は Lanter 氏⁽³³⁾の發見に始まり同氏はグリセリン又は其他の多價アルコールの或一定量の存在で尿素とフォルムアルデヒドとを反應せしむる時は生成する樹脂はアルコール、其他の非水性溶劑に溶解する事を發見したのである。有機溶劑の存在に依る水性縮合物の脱水法としては其外に Ripper⁽⁴¹⁾, Luther, Pungs, Griessbach, Heuck 氏⁽³⁶⁾等の研究がある。

Hill 及び Walker 氏⁽²⁹⁾は油變形アルキッド樹脂及び一價アルコールと尿素-フォルムアルデヒド中間物との縮合に就いて報告した。又筆者等⁽³¹⁾は尿素-フォルムアルデヒド及び多鹽基性酸-多價アルコール（後者過剰使用）中間反應物の一價アルコール中に於ける共同縮合物（Co-Condensation）に就いて報告した。

Cheethom 及び Pearce 氏⁽¹⁶⁾は染料用としての尿素-フォルムアルデヒド反應生成物に就いて發表して居る。

一 般 反 應

水溶媒中に於ける反應：水溶媒中に於ける尿素-フォルムアルデヒドとの反應の一般理論に關しては多くの研究者の見解は大體に於て一致して居る。一般に縮合生成物は (a) 使用觸媒の與へる反應溶液の pH, (b) 反應成分の分子比並に (c) 反應時間及び溫度等に依つて影響せられるものである。

尿素 1 モルとフォルムアルデヒド 1 モルとは水酸イオンの存在に於てはモノメチロールユレアを生成する⁽²³⁾。

ホルムアルデヒドが過剰なる時 (尿素 1 モル、ホルムアルデヒド 2 モル) はデメチロールユレアを生ずる⁽²³⁾。

稀薄酸の存在に於ては不溶性の白色無定形メチレンユレアを形成する⁽³⁴⁾。

又 Hälzer⁽³⁰⁾氏に依れば

水溶液媒中に於ける反応機構：此反応機構に就ては各様の説あるも就中 Goldschmidt⁽²⁶⁾, Dixon⁽²¹⁾, Staudinger⁽⁴⁶⁾, Scheibler⁽⁴³⁾, Walter^(47, 48), Chesne⁽⁴⁷⁾ 氏等の研究が有名である。尿素 1 モルとホルムアルデヒド 2 モルとの反応により最終生成物に到る過程には二つの機構即ち (a) デメチロールユレア中間物を經て縮合する機構と (b) デメチレンユレアを經て重合する機構とがある様に考へられる。

Redfaru 氏⁽³⁹⁾ は次の如くジメチレンユレアが重合して樹脂化するといふ説を提出して居る。

此構造は直鎖状のポリマーで、樹脂化理論に従へば熱非硬化性樹脂と考へられる型である。尿素-フォルムアルデヒド重合體は長く加熱すれば容易に不可逆性のゲルとなつて三次元構造に變移する事實から考察する時は此構造式は全然當を得て居らないものと言はざるを得ない。

Ellis 氏⁽²⁵⁾ の示せる反應機構は尿素 2 モルとフォルムアルデヒド 3 モルとよりモノメチロールユレア 1 モルとジメチロールユレア 1 モルとを生成し、次に更に此等が結合してメチロールカルバミル-4-ケトヘキサヒドロトリアデンを生成すると云ふのである。

此のもの 2 モルが縮合すると

となり、其單位ポリマーは次の様に示される。

分子比を斯様（尿素 2 モル、フォルムアルデヒド 3 モル従つてジメチロールユレア 1 モル、モノメチロールユレア 1 モルを生ず）に選擇すればメチロールカルバミル-4-ケトヘキサヒドロトリアデンを形成する可能性はあるが然し Redfaru 氏の説明に對すると同一理由（直鎖状ポリマーは熱非硬化性）で 7 式及び 8 式に示されて居る構造は、ゲル化するに必要な交叉結合（Cross linkage）を行ふ餘地なき爲めポリマー單位としては不満足である。筆者は實驗的に尿素樹脂はゲル化する事を確めた、並置せる直鎖状ポリマー間のある位置にて更に分子が反應して交叉結合を起す事を證明しなければゲル化現象の説明にはならない。

縮合中間生成分子が總てジメチロールユレア（尿素 1 モルに對しフォルムアルデヒド 2 モルの場合）とすれば、モノ-及びジメチロールユレア等分子混合物（Ellis 氏の述べし如く尿素 2 モルに對しフォルムアルデヒド 3 モルの場合）の時よりも三次元的空間に反應する機會多く従つて 4 式に示せる構造を形成するに最も有利である筈である。モノメチロールユレアは 4 個の反應性因子（3 つの活性水素原子と 1 つの活性水酸基）を持つて居るから假令ジメチロールユレア分子を生成せずしてモノメチロールユレア分子のみを生成するとしても直

鎖状構造間に交叉結合を起し仍て熱硬化性に變移する可能性がある。普通にはモノメチロールユレアと共に若干のデメチロールユレアも生成するから複雑な構造を形成する機會が一層多くなり従つて熱硬化性の縮合物を生ずる事になるのである。

一價及び多價アルコールと尿素-フォルムアルデヒドとの縮合

一價及び多價アルコールよりアセタールの生成：尿素樹脂をペイント及びワニス工業に應用するには其等は普通の塗材用溶劑、樹脂、ラッカー等と良く混合するものでなくてはならない。水中で縮合せしめた樹脂はペイント及びワニス用材料と相溶しない。然し乍ら或種の一價アルコール或は多價アルコール又は此等混合液の存在にて尿素-フォルムアルデヒドを縮合せしめると炭化水素溶劑に可溶性の樹脂が得られる。尿素樹脂の性質は反應溶媒の種類例へば水或はアルコールに依つて影響せられるから筆者等は其の何れの場合に於ても溶媒は樹脂生成に或役割をなすものと考えて居る。即ちフォルムアルデヒドは一價及び多價アルコール又は混合アルコールと鹽基性反應によりアセタールを形成し、次に之れが尿素と縮合して單位ポリマーを生ずるものであると信じて居るのである。

一價アルコールとしては反應性大にして且つ水を恒沸點混合液を作るブチルアルコールを使用して實驗を行つた。

複合多價アルコール：使用したる多價アルコールはエチレングリコールとグリセリンとで、且つ無水フタル酸1モルとエチレングリコール2モルとよりの反應生成物をも使用した。後者の反應物の構造式は理論的には次の様に示されてる。

実際には斯様な化合物が單獨に分離せらるものではないが、複合二價アルコールの形を有する事は明かである。同様に無水フタル酸 3 モル、グリセロール 4 モルよりは連鎖の長さを異にする複合多價アルコール型の反應物を生ずる、其の反應は次の如く書き表す事が出来る。

尙此場合無水フタル酸に對してグリセロールの分子比が過剰なる事と且つ反應温度が比較的に低い事 (190°C) とに原因してグリセロールの β 位 OH 基には反應は起らないものと考へられる。此等の複合多價アルコール (反應式 9 及 10) の生成に當り反應を同一點にて中止せしむべき目安としては酸價を測定する。

一價及び多價アルコールは共にアルデヒドと容易にアセタール (第 1 表) を形成する故に前記の如き複合多價アルコール型の反應生成物も亦複合アセタールを生じ、之れが次に簡單なるアセタールの場合に於けると同様に尿素と反應することは容易に首肯し得られる。

尿素-フォルムアルデヒド縮合物生成に於ける變形劑としての是等複合多價アルコールの工業的用途に關しては本報文の後章に於て述べる事とする。

正-ブチルフォルマルの生成：尿素とフォルムアルデヒドとの縮合をブチルアルコールの如き一價アルコールの存在に於て行ふ時は水溶媒の場合と異り最初にアルコールとアルデヒドとの反應が行はれる。

正-ブチルフォルマルはブチルアルコールの過剰の場合に生成するが、アルコールが一定限度即ちアルデヒド 1 モルに對してアルコール 1 モルの時にはヘミアセタールを生成する傾向がある。

アセタールの性質：第 1 表に比較的重要なるアセタールを掲示して置いた。此等は尿素と反應して塗膜材料と相溶性のある樹脂を作るものである。アセタールの一般生成反應式を示せば

第 1 表 アセタール類

實 験	式 構 造 式	M. P. (°C)	B. P. (°C)	Sp. Gr	文 獻
フォルムアルデヒドより					
$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	—	87~88	0.871 (0°C)	(3, 15)
$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$	$\text{CH}_2(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$	—	138~139	0.8948	(3)
$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$	$\text{CH}_2(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$	—	175~177	—	(3)
$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$	$\text{CH}_2(\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3)_2$	-61.5	180~181	—	(3, 9, 22)
$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$	$\text{CH}_2[\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	—	164.3	0.825 (20°C)	(1, 3)
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2$	$\text{CH}_2[\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$	—	207.3	0.835 (20°C)	(2, 3)
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{O}_2$	$\text{CH}_2[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3]_2$	—	205	—	(3)

$C_{17}H_{36}O_2$	$CH_2(O \cdot C_8H_{17})_2$	—	360	0.846 (20°C)	(3)
$C_8H_8O_2$	$\begin{array}{c} O \cdot CH_2 \\ \\ CH_2 \\ \\ O \cdot CH_2 \end{array}$	—	74~75	1.0534 (25°C)	(8, 19, 28)
$C_4H_8O_3$	$\begin{array}{c} O \cdot CH_2 \\ \\ CH_2 \quad CHOH \\ \quad \\ O \cdot CH_2 \end{array}$	}	—	—	(10, 36, 40, 45)
$C_4H_8O_3$	$\begin{array}{c} O \cdot CH \quad CH_2OH \\ \\ CH_2 \\ \\ O \cdot CH_2 \end{array}$				
$C_6H_{10}O_4$	$\begin{array}{c} H_2C \quad CH \cdot HC \quad CH_2 \\ \quad \quad \quad \\ O \cdot CH_2 \cdot O \quad O \cdot CH_2 \cdot O \end{array}$	97~8	198	—	(13, 44)
$C_{14}H_{10}O_4$	$\begin{array}{c} \text{Cyclohexane ring} \quad O \cdot CH \cdot HC \quad \text{Cyclohexane ring} \\ \quad \\ O \quad O \end{array}$	—	—	—	(14)

アセトアルデヒド及び高級アルデヒドより

$C_4H_{10}O_2$	$CH_3 \cdot CH(OCH_3)_2$	—	64.4	0.8787(0°C)	(4)	
$C_4H_{10}O_2$	$CH_3 \cdot CO(OH) \cdot OC_2H_5$	—	80~90	—	(4)	
$C_6H_{14}O_2$	$CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$	—	102.2	0.821(22°C)	(5)	
$C_8H_{18}O_2$	$CH_3 \cdot CH(O \cdot C_3H_7)_2$	—	146.8	0.825(22°C)	(6)	
$C_{10}H_{22}O_2$	$CH_3 \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$	—	168~170	0.816(22°C)	(7)	
$C_{12}H_{26}O_2$	$CH_3 \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3]_2$	—	207~209	0.8255(21°C)	(7)	
$C_{12}H_{26}O_2$	$CH_3 \cdot CH[O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$	—	210.8	0.8347(15°C)	(7)	
$C_4H_8O_2$	$\begin{array}{c} O \cdot CH_2 \\ \\ CH_3 \cdot CH \\ \\ O \cdot CH_2 \end{array}$	—	82.5	1.0002(0°C)	(8, 49)	
$C_5H_{10}O_3$	$\begin{array}{c} O \cdot CH_2 \\ \qquad \diagup \\ CH_3 \cdot CH \qquad \quad CHO \\ \qquad \diagdown \\ O \cdot CH_2 \end{array}$	}	—	85~7	1.118(16°C)	(11, 37)
$C_6H_{10}O_3$	$\begin{array}{c} O \cdot CH \cdot CH_2OH \\ \\ CH_3 \cdot CH \\ \\ O \cdot CHC_2 \end{array}$					
$C_8H_{14}O_4$	$\begin{array}{ccccccc} H_2C & & CH & \cdot & HC & & CH_2 \\ & & & & & & \\ O \cdot CH(CH_3) \cdot O & & & & & & O \cdot CH(CH_3) \cdot O \end{array}$	94.5~6	201	—	(13, 20)	
$C_6H_{12}O_2$	$\begin{array}{c} O \cdot CH_2 \\ \\ (CH_3)_2CH \cdot CH \\ \\ O \cdot CH_2 \end{array}$	—	122~123	0.9641(0°C)	(9)	
$C_8H_{16}O_3$	$\begin{array}{c} O \cdot CH_2 \\ \qquad \diagup \\ (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \qquad \quad CHO \\ \qquad \diagdown \\ O \cdot CH_2 \end{array}$	}	—	224~228	1.027 (0°C)	(12, 27)
$C_8H_{16}O_3$	$\begin{array}{c} O \cdot CH \cdot CH_2OH \\ \\ (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \\ \\ O \cdot CH_2 \end{array}$					

尿素とアセタールとの反応：尿素がアセタールと反応して縮合単位を生成する理論的反應式は次の通りである。

是等の単位は水溶媒中に於ける機構と同様（反応 4 式参照）更に縮合作用を次の如く進行する。

水及びアルコール溶媒中に於ける反應物：尿素 1 モル (60g)、37% フォルマリン 2 モル (162g) を密閉器中にて反應せしめると樹脂液 222g 中に樹脂分 84g 即 37.9% を得る。之れは尿素 1 モル當り樹脂 84g にして 1:1.40 の比になる。之れより觀察すれば反應は次の如く進行するものと思せられる。

此の構造単位は理論上次の組成を持つ、

$$\begin{array}{l} 2\text{N} = 28 = 33.3\% \\ 3\text{C} = 36 = 42.8\% \\ \text{D} = 16 = 19.1\% \\ 4\text{H} = 4 = 4.8\% \\ \hline 84 \quad 100.0 \end{array}$$

水の存在にて得たる尿素-フォルムアルデヒド縮合生成物の實測窒素含有量 (N=35.2%) は理論値より稍多い。Dixon 氏⁽²¹⁾ は窒素含有量 32.8% を報告して居るが之れは理論値と良く一致する。

窒素含有量の理論値と實測値とを比較すると其等は比較的近似して居り又更に理論量の樹脂が得られた事實から考察すると単位ポリマーの構造は反應式 17 にて表はし得れるものと思ふのである。

次に尿素 1 モル (60g) フォルムアルデヒド 3 モル (水液 243g) とをブチルアルコール 1 モル (74g) 中に縮合せしめると樹脂 153g を得る。

尿素 1 モルに付き樹脂 153g 即ち尿素 1g に付き樹脂 2.55g で、水溶媒に於ては 14g の樹脂量なれば此事からブチルアルコールは尿素とフォルムアルデヒドとの反應に與る事を知るのである。

エチレングリコール-フタレート變形劑 (9 式) 40g、尿素-フォルムアルデヒド縮合物 60g を混合縮合して得られる樹脂の窒素含有量はケルダール法によつて 13.0% を示した。此の縮合物は前記 2 者の單なる機械的混合物ではないかとも思はれるが、筆者等は、エチレングリコール-フタレート變形劑は複合 2 價アルコールの如く作用し之れが前記ブチルアルコールと同様に尿素-フォルムアルデヒドと作用するものと信ずるのである。

グリコール-フタレート變形劑の構造は複雑で、これが尿素-フォルムアルデヒドとの縮合生成物は更に錯雑せる構造を持つてゐる。今尿素縮合物 1 單位とエチレングリコール-フタレート變形劑單位とが次の如く結合するとすれば

其の生成物單位中には更に反應に與るべき多くの位置を残留して居る事になる。此の假定單位中の窒素含有量は理論上 8.47% であるが (實測値 13.0%) 尿素-フォルムアルデヒドのポリマー單位はエチレングリコール-フタレート單位と反應するのみならず更に他の同單位とも結合する可能性もあるから窒素含有量は 8.47% 以上に昇ることもあらうと思はれる。尿素-フォルムアルデヒドのポリマー單位中の理論上の窒素含有量は 33.3% である。

他方單なる機械的混合物の存在することも考へられる。若し尿素-フォルムアルデヒド單位と複合多價アルコール單位とが 18 式に示す反應より更に進行して、一價アルコールの場合 (16 式) の様になるとすれば多價アルコール-フタレート變形劑は遂に分離しその結果尿素樹脂とアルキッド樹脂との機械的混合物が形成することになる。

猶此外にエステル化反應も行はれるものと考へられる。多價アルコール-フタレート變形劑は不完全結合中間生成物であるから (酸價 150~170、例へば 10 式の構造からグリセリン 1 モルをとり去つたもの) 之れを尿素とフォルムアルデヒドとの混合物に加へる時は其の未反應カルボキシル基は後者縮合物のメチロール基と作用してエステル結合を行ふのである。

推理上の中間生成物：過剰のブチルアルコールの存在で尿素 1 モルとフォルムアルデヒド 3 モルとから縮合して得られる代表的樹脂の分析結果を示せば第 2 表の通りである。此分析に使用した樹脂は長時間室温にてブチルアルコールを揮散せしめて不可逆性のゲル状態に變移せざる様注意して常温乾燥したものである。

第 2 表 代表的尿素-フォルムアルデヒド縮合物の分析

		5 日	10 日	平均
炭	素	49.90%	50.06%	49.98%
窒	素	18.57	18.46	18.52
水	素	8.43	8.84	8.63
酸	素 (差)	23.10	22.10	22.89

此表によれば、過剰のブチルアルコールの存在に於ける尿素とフォルムアルデヒドとの反應物は兩者の初期

生成物たるモノ及びジメチロール尿素とブチルアルコールとの部分的縮合物である事が解る。又同時にメチロール基は一部分メチレン基に変化する。

$\begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NHCH}_2\text{OH} \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{N:CH}_2 \end{array} \right)_n$
a	b	c
49.3% C	47.7% C	53.2% C
19.2 N	15.9 N	17.7 N
9.6 H	9.1 H	8.55 H
21.9 O	27.3 O	20.25 O

樹脂中に存在する其他の化合物としては（加熱前）次の様なものが考へられる。

$\begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{OH} \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$	$\left(\begin{array}{c} \text{N=CH}_2 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \right)_n$	$\begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{OH} \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NHCH}_2\text{OH} \end{array}$
d	e	f
26.65% C	33.3% C	30.0% C
31.1 N	38.9 N	23.3 N
6.65 H	5.55 H	6.7 H
35.6 O	22.25 O	40.0 O

$\left(\begin{array}{c} \text{N=CH}_2 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NHCH}_2\text{OH} \end{array} \right)_n$	$\left(\begin{array}{c} \text{N=CH}_2 \\ \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{N=CH}_2 \end{array} \right)_n$
g	h
35.3% C	42.9% C
27.5 N	33.3 N
5.9 H	4.8 H
31.4 O	19.0 O

構造式 a 或は b と c との混合物は第 2 表の結果に極めて近似してゐる、若干の差の生ずるのは e、g 等が混在してゐるためと考へられる。之れに反し d 及 h は殆ど含有されて居らない事は明かである。

工業用 フォルマリン 中には若干（普通 5%）のメチルアルコールを含有し、ために尿素 1 モル、フォルムアルデヒド 3 モルの混合液中にはフォルムアルデヒド 1 モルに付きメチルアルコールの 1/8 モルを含むことになり、従つて之れがブチルアルコールと同様に尿素並にフォルムアルデヒドと作用する事も考へられる。然し此の様な反應が行はれるとするとブチルアルコールのみが反應に與ると考へて行つた理論構造式からの値と實際の分析結果との間に或程度差を生ずるのは當然の事である。

製 造

尿素-フォルムアルデヒド-多價アルコール-多鹽基性酸の共同縮合物の製造⁽³¹⁾ は二段に行はれる。即ちアルキッド樹脂中間物の製造と次に之れと尿素-フォルムアルデヒドとの縮合とである。

グリセロール-フタレート樹脂と尿素-フォルムアルデヒド縮合物との結合物は淡色にして熱硬化性皮膜形成材として賞用せられ且つ本報文の初めに記載したるが如き製造上並に貯藏上何らの困難がない。然しグリセロ

ールフタレートと尿素-フォルムアルデヒドとの總べての組合せが此目的に適當してゐるのではなくして、其

FIGURE 1. SOLUBLE, GEL, AND PRECIPITATE AREAS OF UREA-FORMALDEHYDE MODIFIED RESINS

The first number represents the percentage of urea-formaldehyde condensation product and the second the percentage of modifying agent; for example, 0/100 = 0 per cent urea-formaldehyde and 100 per cent modifier.

範圍には一定限度がある。グリセロール-フタレート 0~20%、尿素-フォルムアルデヒド 80~100%の間では非樹脂状の白色沈澱を生じ(第1圖)、前者 20~32.5%、後者 67.5~80% の場合には反應の調節困難で極めてゲル化し易い。然るに前者 32.5~60%、後者 40~67.5%の間に於ては前記二種の場合と異り反應進行は満足に調節せられ、且つ共同縮合生成物のブチルアルコール溶液は通常のアルキッド樹脂溶液及びミネラルスピリットの如き安價なる溶剤にも良く混溶する。更に増加してグリセロール-フタレート 60~100% 従つて尿素-フォルムアルデヒド 0~40% となるとブチルアルコール可溶の淡色透明樹脂が得られるけれども通常のアルキッド樹脂とは相溶しないものになる。アルキッド樹脂を溶液にすると混溶するが、之を塗装する時は溶剤の揮

散と共に樹脂は互に分離して皮膜が白色化する。

尿素-フォルムアルデヒド樹脂の性質を改變せしめる目的でグリセロール-フタレート縮合物の種々の量を使用して獨立せる數回の實驗を行つた場合には使用量の範圍が大なる時は極めて不満足なる結果と成りその間に何らの明劃なる關係が無い様に思はれる事がある。然し乍ら詳細に多くの實驗を行ふ時は第1圖の如き圖面を劃する事が出来る。次表は第1圖作成に採用したる實驗結果の一部分である。

實驗 番 地	尿素-フォルム アルデヒド%	變形割 %	酸 價	無水フタル酸と しての酸度 互	樹脂の狀態
1	54	46	—	—	可溶、相溶
2	100	0	28R	—	透明ゲル
3	100	0	49R	—	白色沈澱
4	58	42	165M	0.218	可溶、相溶
5	90	10	165M	0.218	白色沈澱
6	41	59	165M	0.218	可溶、相溶
7	80	20	165M	0.218	透明ゲル
8	40	60	36M	0.048	透明薬色
9	0	100	72M	0.095	透明、不相溶
10	80	20	72M	0.095	白色ゲル
11	70	30	198M	0.264	白色ゲル
12	70	30	126M	0.166	可溶、相溶

13	74	26	126M	0.166	白色ゲル
14	40	60	165M	0.218	可溶、相溶
15	25	75	165M	0.218	透明、不相溶

R = 樹脂: M = 變形劑

第1圖に示したる圖面の面積は次の特性を持つてゐる。

尿素-フォームアルデヒド-變形劑の比	遊離無水フタル酸の範圍 (g)	面積の種類
0/100~25/75	0~0.25	淡色透明樹脂、アルキッド樹脂と不相溶。
24/75~40/60	0~0.25	透明、ゾル、アルキッドと相溶。25/75に近づくに従ひ不相溶。
40/60~67.5/32.5	0~0.25	透明、ゾル、アルキッドと相溶。
67.5/32.5~80.5/19.5	0~0.25	透明ゲル、但し境界線に沿ふては白色及濁濁のゲルを生ず。
80.5/19.5~100/0	0~0.25	白色沈澱、モノー、及びデメチロール化合物生成。

可溶相溶の範圍内に於ける縮合物は焼付けあれば無色透明にして、熱硬化性並に密着性の皮膜を形成し、350°~400°F (177°~204°C) の高温に加熱しても能く原色を保持しておる。變形劑は攪拌器を裝備し且つ減壓に耐ゆるステンレス・スチール製の密閉釜中にて製することが肝要である。

グリセロール-フタレートは次の如くして作る、無水フタル酸3モル (444 重量部) を化學用純グリセロール4モル (368 重量部) と共に 190°C に加熱し、反應物の極少量を硝子板上に採りてその試料が透明となるまで又は酸價が 150~170 に低下するまで熱する。原料の少量なる時は加熱時間は 15~20 分で充分であるが原料が多量なる場合には勿論時間は延長する。此の段階に達した時加熱を中止し冷却する。斯くして得られる無色透明粘稠性の樹脂狀物を尿素-フォームアルデヒド樹脂と結合せしめるのに用ひるのである。

第二段に於ける反應は既に述べたる如く此の變形劑の存在に於て尿素及びフォームアルデヒドとの共同縮合を行ふのであるが、之に使用する反應釜は攪拌器、還流冷却器を設備し且つ加壓及び減壓に耐え間接加熱し得るものが良い。

レジン A		
尿 素	1 モル	60 部 (重量)
フォームアルデヒド	4	321
グリセロールフタレート中間生成物		60
ブチルアルコール	3	222
		663

此割合の材料を沸騰點に於て2時間還流加熱し次に減壓蒸餾して無水状態とする。最後に溶劑を加へて任意濃度 (普通 50~60%) の樹脂溶液とする。

共同縮合生成物の性質並に用途

從來世間では速乾性にして且つ強靱なる皮膜を形成するやうな樹脂を要求して居る。今日までは色合の濃い硬質樹脂を添加して辛じて此の要求を満たして居たが、前記のレジンAを使用する時は色調を犠牲にせず要求性能を満足せしめる事が出来るのである。

尿素-フォームアルデヒド樹脂は市販せられる様になつてから既に久しいが、此樹脂は淡色で且つ色調保持の

特徴を持つ反面に水分、濕氣に弱く接着力低く、變化し易く、又均一性及び相溶性に乏しい。レジンAは此等の缺點を補つて居る許りでなく熱硬化性を有し軟性樹脂殊にアルキッドの補強用として極めて有効である。此樹脂は元來重合性の樹脂で酸化型でないために焼付け皮膜は理想的であるが、空氣乾燥のものは良好でない。非酸化型のアルキッド樹脂又は酸化型の中油性アルキッド樹脂と併用すれば金屬面焼付け塗膜の硬度を増加する。色調保持の點より言へばレジンAを非酸化型アルキッドに結合させたものが最も良好で酸化型アルキッドと結合させたものは其の次に位する。又金屬（着色金屬を含む）の裝飾用とする透明塗料或は着色塗料の配合に用ひて殊に有効で、猶且つ衝撃抵抗が大なるために金屬製家具、玩具、モーター、取扱ひ激しい（殊に運搬上）機械部分品に用ゆる塗料として極めて好適である。

レジンAを正-ブチルアルコールに溶解せる60%液はコールタール系及び石油系の溶劑並にエチルアルコール、ブチルアルコール、エチルアセテート、ブチルアセテート及びエチレングリコール・エーテル等の溶劑に完全に混合し、又酸化型及び非酸化型アルキッド並に硝化綿及びエチルセルローズ等にも良く混溶する。

レジンAは變色する様な事がないからエナメルを作るに際してもそのヴェヒクルが顔料を汚染する様な事なく爲に多量の顔料を使用する必要がある。従つて特に光澤を要求する如き場合には顔料の使用量は少く済むし更に又此レジンは硬く且つ強靱なる塗膜を形成するために顔料の補強劑を必要としない。

レジンAは單獨使用の場合でも又不乾性アルキッドと併用の場合でも何れに於ても金屬乾燥劑を必要としない。然し酸化型アルキッド樹脂と併用して低温焼付をする場合にのみ普通量の乾燥劑を添加する。

焼付け操作は塗料の種類に依り並にレジンAの添加量の多寡に依つて異なるもエナメルの場合には250°F (121°C)に1時間乃至200°F (93°C)に2~3時間を普通とする。これより高温なれば耐水性、硬度及び耐藥品性を増加する。即高温焼付けは300°F (149°C)に20分~1時間が最も良好である。然し併用アルキッド樹脂が非酸化型のものである時には350°~400°F (177°~204°C)に於て焼付けても暗色化する様な心配は絶體にない。

第 2 圖

FIGURE 2. EFFECT OF ADDING RESIN A TO A SHORT SEMI-OXIDIZING-TYPE ALKYLID IN A WHITE PIGMENTED ENAMEL
Pigment/solid binder ratio = 1/0.8

第 3 圖

FIGURE 3. EFFECT OF ADDING RESIN A TO AN ALKYLID
Baked 30 minutes at 300° F.

短半酸化型(short semioxidizing type)アルキッドを配合したエナメルにレジンAを添加したる場合の影響は第2圖に示した通りである。レジンAと短不乾性型アルキッドとの各種塗料よりは清澄透明の皮膜が形成される。(第3圖)酸化型アルキッドを用いた場合にも同様な関係がある。

レジンAを比較的多量含有せる塗料を高温度にて焼付けた皮膜はアルコール、薬品及び溶剤に對して抵抗力大きく其の抵抗性は變形劑の性質に依るよりは寧ろ乾燥温度に依つて左右せられるものである。それにしても抵抗性大なる安定な變形劑が欲しいものである。

筆者等は Zeisel 法⁽⁵⁰⁾ に依るアルコキシル基の含有量並に實測窒素含有量と假定上の單位ポリマー中の其等の計算値との間の関係を明かにしやうと努力して居る。單位Cは窒素 17.7% アルコキシル基 46.5% を含有するも實驗結果に依れば窒素含有量は平均 18.4% であるがアルコキシル基の含有量は低い値を示すのである。之れは化合物⁽⁵⁰⁾ 中の窒素の影響であらうと考へて居る。

結 論

1. 尿素とフォルムアルデヒドとの一般反應及び一値アルコールの存在にて行はれるアセタール反應及びヘミアセタール反應に就て論じ、殊に正ブチルアルコールの存在にて尿素-フォルムアルデヒド反應により水不溶皮膜構成用縮合物を作る場合の正・ブチルフォルマルの作用效果について詳論した。

2. フォルムアルデヒドと多價アルコールとから複雑なるエーテルを形成する反應並に此の反應と尿素フォルムアルデヒド樹脂及び多價アルコール-多鹽基性酸樹脂共同縮合反應との關係に就て検討した。

3. ポリマー單位を次記の如きもの

としての重合反應機構は最終生成樹脂の物理的性質から考へて Redfarn 氏及び Ellis 氏等の構造説よりも合理的である。

4. 一價及び多價アルコールの存在に於て縮合作用を行ふ時中間物として生成するアセタールの構造及び物理的性質を表示した。例へばフォルムアルデヒド 1 モルと正ブチルアルコール 2 モルとより正ブチルフォルマルが生成する。

アセタールの一般生成反應は

である。

5. 無水フタル酸 1 モルとエチレングリコール 2 モルとより得らるゝ複合多價アルコール(生成進行程度は酸價測定に依りて調節す)に關する實驗結果並に其複合多價アルコールとフォルムアルデヒドとの反應結果に就て論じた。

6. 尿素とアセタールとの一般反應は次の如く示される。

7. 尿素-フォルムアルデヒド反應をブチルアルコールの存在で行はしめると其の中間縮合物は元素分析結果から觀て多種物質の混合物である事が解るが、然し大部分は次の化合物より成るものゝ様である。

8. 尿素フォルムアルデヒド-多價アルコール多鹽基性酸の共同縮合物の製法を記載した。
9. 尿素フォルムアルデヒド-アルキッド-共同縮合物の性質及び用途に就て述べた。
10. アルキッド樹脂に尿素樹脂を添加した場合の影響（透明皮膜及びエナメル皮膜に於て）を圖示した。
11. 透明皮膜に於ては尿素 10%、アルキッド樹脂 90% の場合に硬度 (Sward hardness) は5であるが前者75%、後者 25% の時硬度は 50 に増大する。

引用文献

(1) Arnhold: <i>Ann.</i> , 240 , 199 (1887).	(21) Dixon: <i>J. Chem. Soc.</i> , 113 , 238 (1918).
(2) <i>Ibid.</i> , 240 , 200 (1887).	(22) Du pont: <i>Compt. Rend.</i> , 148 , 1523 (1909).
(3) Beilstein, <i>Handbuch der Organischen Chemie</i> , Vol 1, pp. 575-6, 1918.	(23) Einhorn and Hamberger: <i>Ber.</i> , 41 , 24 (1908).
(4) <i>Ibid.</i> , p. 603.	(24) Ellis: "Chemistry of Synthetic Resins", Vol. 1, pp. 576-87.
(5) <i>Ibid.</i> , pp. 603-4	(25) Ellis: U. S. P. 2,115,550 (April 26, 1938).
(6) <i>Ibid.</i> , p. 604.	(26) Goldschmidt: <i>Ber.</i> , 29 , 24-38 (1896).
(7) <i>Ibid.</i> , p. 605.	(27) Harnitziby and Menshutkin: <i>Ann.</i> , 136 , 127 (1865).
(8) <i>Ibid.</i> , Vol. 19 , p. 2 (1934).	(28) Henry: <i>Compt. rend.</i> , 120 , 107, 1895.
(9) <i>Ibid.</i> , p. 11.	(29) Hill and Walker; U. S. P. 1,877,13 (Sept. 13, 1932).
(10) <i>Ibid.</i> , p. 63.	(30) Hölzer: <i>Ber.</i> , 17 , 659 (1884).
(11) <i>Ibid.</i> , p. 64.	(31) Hovey and Hodgins: U. S. P. 2,109,201 (Feb. 22, 1938).
(12) <i>Ibid.</i> , p. 65.	(32) John: <i>Ibid.</i> , 1,355,834 (Oct. 19, 1920); B. P. 151,016 (1920).
(13) <i>Ibid.</i> , p. 436.	(33) Lanter: U. S. P. 1,633,337 (June 21, 1927).
(14) <i>Ibid.</i> , p. 439.	(34) Ludy: <i>Monatsh.</i> , 10 , 205, (1889); <i>J. Chem. Soc.</i> , 56 , 1059 (1889).
(15) Blaise: <i>Compt. rend.</i> , 140 , 662 (1905)	(35) Luther, Pungs, Griessback, and Henck; U. S. P. 2,019,865 (Nov. 5, 1935).
(16) Cheetham and Pearce: <i>Paint, Oil Chem. Rev.</i> , 99 , 42, 44 (June 10, 1937); <i>Official Digest Federation Paint & Varnish Production Clubs</i> , 8 , No. 167, 216-20 (1936).	(36) Nef; <i>Ann.</i> , 335 , 215 (1904).
(17) Chesne, de: <i>Kolloid-Beihfte</i> , 36 , 387 (1932).	
(18) Crump: B. P. 309, 849 (1928).	
(19) Delépine: <i>Compt. rend.</i> , 131 , 745 (1900).	
(20) <i>Ibid.</i> , 131 , 746 (1900).	

- (37) *Ibid.*, **335**, 216 (1904).
- (38) Ramstetter; D. R. P. 403,645 (1922); *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**, 216T (1925).
- (39) Redfarn; *Brit. Plastics*, **5**, 238 (1933).
- (40) Richter: Organic Chemistry, 3rd ed., Vol. 1, p. 587.
- (41) Ripper; U. S. P. 1,762,456 (June 10, 1930).
- (42) Scheiber and Sändig. "Die Runstliehen Harze", p. 309.
- (43) Scheibler, Trostler, and Schulz; *Z. angew. chem.*, **41**, 1305 (1928).
- (44) Schulz and Tollens, *Ann.*, **289**, 27 (1896).
- (45) *Ibid.*, **289**, 29 (1896); *Ber.*, **27**, p. 1892-4 (1894).
- (49) Staudinger; *Ber.*, **59**, 3019 (1926).
- (47) Walter and Lutwak; *Kolloid Beihefte*, **40**, 158 (1934).
- (48) Walter and Oesterreich; *Ibid.*, **34**, 115 (1931).
- (49) Wurtrrz; *Compt. rend.*, **53**, 378 (1861); *Ann.*, **120**, 328 (1845).
- (50) Zeisel; *3rd Intern. Congr. Applied Chem.*, **2**, 63 (1898); *J. Chem. Soc.*, **81**, 318, **115**, 193 (1919) See also Kamm, "Qualitative Organic Analysis", 2nd ed., pp. 206-8.
-