POLYMER SERIES

ユリア樹脂・メラミン 樹脂・フェノール樹脂

菊地 弘亜樹

ユリア樹脂・メラミン樹脂は、尿素・メラミンなどのアミノ化合物を共通主原料とするところから、アミノ樹脂とも呼ばれ、またアミノ樹脂もフェノール樹脂もホルムアルデヒドを他の主原料として用いるため、ホルムアルデヒド樹脂と総称される場合がある。

アミノ化合物やフェノールに、ホルムアルデヒドを付加させると、メチロール基を生成するが、メチロール基の生成と同時に、またはひき続いてメチロール基が関与する種々の縮合を行なって、これらホルムアルデヒド樹脂は製造されている。樹脂製品としては、縮合度の小さい段階のものが多く、用途によっては、メチロールの段階でとどまっているものもある。これをユーザーで使用する時に、硬化触媒を使用したり、場合によっては橋かけ剤を併用し、最終的な縮合反応を行なって硬化させるもので、いわゆるオリゴマーである。これらの樹脂は熱硬化性を示し、バラエティに富んだ性能を有するため、工業用資材として広範な用途に使用されている。

本稿では、これらの樹脂を、主として製造プロセスの面から解説してみる。

1. 歴 史

フェノール樹脂は、工業的に生産された最初の合成樹脂である。発明者 Baekeland (アメリカ) は 1909 年に特許を取得し、1910 年に発明者の名にちなんで General Bakelite 社が設立された。わが国において

は、明治末年に高峰譲吉が Baekeland の技術を導入し、現在の三共製薬品川工場でフェノール樹脂の製造を開始した¹⁾。アメリカでの工業化とほぼ同時期のことである。

ユリア樹脂は、1920 年代に、有機ガラス原料として研究されたが、耐水性に乏しく、亀裂を生じやすいなどの欠点のため、充てん剤を混入し補強する試みがなされ、結局、成形材料の用途を開くことになった。次いで、1929 年には IG 社が常温硬化型の木材接着剤を開発し、後年、大型接着剤として成長する糸口を作った。

メラミン樹脂は、1938 年に Ciba 社が開発し、基本特許を取得したため、わが国では、電気化学工業、日本カーバイド工業が、1951 年に Ciba 社から技術を導入し、生産を開始した。

2. アミノ樹脂・フェノール樹脂の生産量・用途

第 1 表に、共産圏を除く主要国におけるアミノ樹脂・フェノール樹脂の生産量を示した。わが国はアミノ樹脂で世界第 1 位、フェノール樹脂ではアメリカに次いで第 2 位の生産国である。

第 2～4 表に、ユリア樹脂・メラミン樹脂・フェノール樹脂のわが国における用途別生産量を示した。

ユリア樹脂・メラミン樹脂では、接着剤用が圧倒的で、実にユリア樹脂の 80% 強、メラミン樹脂の 50% 強に達している。これら接着剤の大部分は、合板およびパーティクルボードの製造に用いられており、わが国合板工業・パーティクルボード工業の勃興期、成長期、成熟期とともに歩んできたといえる。なお、ユリア樹脂の「その他」は、主として塗料用である。

フェノール樹脂の主用途は、成形材料・積層品用で、それぞれ全生産量の約 25% を占めている。「その他」も約 25% を占めるが、内訳は砥石用、ブレーキライニング用、塗料用などである。

3. 製造プロセス

ユリア樹脂・メラミン樹脂・フェノール樹脂の製造において、次の項目が製品の特性を決定する上での重要な要因である。

- a) 主原料モノマーのモル比
- b) 主原料モノマーの組合せ
- c) 反応 pH
- d) pH 調整剤(触媒)の種類
- e) 反応温度
- f) 反応時間
- g) 各種添加剤、変性剤

これらの組合せにより、広範な用途に合致したそれ

* Hiroaki KIKUCHI 三井東圧化学(株)総合研究所 商品技術研究所 (247 神奈川県横浜市戸塚区笠間町 1190) 主任研究員

Urea Resin・Melamine Resin・Phenol Resin

第1表 主要国におけるアミノ樹脂、フェノール樹脂の生産量*1 (単位: 1,000t)

年	日 本	アメリカ	西ドイツ	イタリア	フランス	イギリス	合 計
ユリア・メラミン樹脂							
1973	756	467	47	240	195	155	1,860
1974	638 { U=532 M=105	450	771	270	222	140	2,491
1975	573 { U=486 M= 87	363	520	225	212	138	2,031
1976	665 { U=571 M= 94						
フェノール樹脂							
1973	312	624	196	106	85	56	1,379
1974	239	601	195	100	81	60	1,276
1975	196	473	192	80	65	69	1,075
1976	254						

*1 プラスチック, 28 [6] (1977) より抜粋, 整理

第2表 ユリア樹脂の生産量推移*2 (単位: t, %)

	昭和49年 (伸び率)	昭和50年 (伸び率)	昭和51年 (伸び率)
成形材料	53,034 (-32)	48,293 (-9)	57,988 (20)
接着剤	425,098 (-10)	397,514 (-8)	475,110 (19)
繊維加工用	22,438 (-39)	21,964 (-2)	21,776 (-1)
紙加工用	15,573 (7)	13,256 (-15)	12,572 (-5)
その他	9,912 (-34)	3,245 (-67)	3,443 (6)
合 計	526,055 (-14)	484,272 (-9)	570,889 (17)

*2 プラスチック, 28 [6] (1977)

第3表 メラミン樹脂の生産量推移*3 (単位: t, %)

	昭和49年 (伸び率)	昭和50年 (伸び率)	昭和51年 (伸び率)
成形材料	8,520 (-15)	8,975 (5)	11,379 (27)
塗料用	13,971 (-24)	14,300 (2)	16,822 (18)
繊維加工用	2,240 (-39)	2,863 (28)	3,066 (7)
紙加工用	1,669 (-32)	1,205 (-28)	1,056 (-12)
化粧板 ク (1,000m ²)	14,840 (-34)	12,675 (-15)	11,184 (-12)
接着剤その他	(29,005)(-29)	(28,530)(-2)	(28,549)(-)
	64,161 (-24)	46,793 (-27)	50,549 (8)
合 計	105,401 (-25)	86,811 (-18)	94,368 (8)

*3 プラスチック, 28 [6] (1977)

第4表 フェノール樹脂の生産量推移*4 (単位: t, %)

	昭和49年 (伸び率)	昭和50年 (伸び率)	昭和51年 (伸び率)
成形材料	57,433 (-27)	45,063 (-22)	62,877 (40)
積層品 { 一般積層品	29,808 (-24)	27,187 (-9)	48,690 (79)
化粧板コア	29,296 (-33)	27,677 (-5)	23,551 (-15)
シュルモールド用	38,717 (-5)	29,768 (-23)	32,887 (10)
木材加工接着剤	17,997 (-40)	16,629 (-8)	19,724 (19)
その他	65,503 (-17)	49,279 (-25)	66,075 (34)
合 計	238,754 (-23)	195,603 (-18)	253,804 (30)

*4 プラスチック, 28 [6] (1977)

ぞれの製品が製造されているが、工業用資材としては、機械的・化学的強度にすぐれた性能を示すばかりでなく、次の点も重要である。

a) 長期の貯蔵後でも、性能が再現されること (貯蔵安定性のよいこと)

b) ユーザーで使いやすいこと

c) 安価であること

これらの点を満足させるために、前に述べた種々の製造条件が研究され、最適条件が決められるのである。

アミノ樹脂・フェノール樹脂の製造方式は、通常パッチ式であり、設備は比較的単純である。このため、装置面での発展はほとんどない。1928年に米国においてフェノール樹脂の連続生産方式が開発され、1950年代に実用化されたのが特筆されるべき事柄と言えよう²⁾。

パッチ生産が広く採用されている理由は、次のように考えられる。

a) 多岐な用途に応ずるために、多数の銘柄を製造しなければならず、パッチ式が有利なこと

b) 反応が急激で、かつ反応条件のコントロールが微妙なこと。反応を緩慢にさせるべくコントロールすれば、製品の組成が変わってしまうこと

c) 反応条件の微妙なコントロールを誤ると、ゲル化する危険が

あり、万一の場合、バッチ式の方が処置しやすいこと

上記 b), c) の問題は、研究努力により解決しうるかもしれないが、多品種少量生産の壁がある限り、バッチ式が有利と言える。したがって、今後もエンジニアリング研究よりもプロダクト研究が指向されるものと考えられる。

反応条件のコントロールが微妙であることは、これらの樹脂の特徴であるが、ここに種々のノウハウが存在することになり、オペレータには高度の熟練が要求される。

3-1. アミノ樹脂の製造プロセス

ユリア樹脂とメラミン樹脂は、ほぼ同様のプロセスで製造されている。第1図にアミノ樹脂製造工業の相關を、第2図に一般的な製造設備を示したが、20年前の文献に示されている装置と大差ない³⁾。

まず、反応槽にホルマリン（通常ホルムアルデヒド含有量 37% のものが使用されている）を仕込み、必要に応じて、消泡剤などの添加剤や、合板用接着剤の

場合はカルボキシメチルセルロース・でんぷん・PVA などの変性剤を添加する。続いて、カセイソーダ・アンモニア水、またはアミンなどのアルカリ触媒を添加し、所定 pH に調整する。ユリア樹脂の場合は pH 7~8、メラミン樹脂の場合は pH 8~10 程度である。

次いで、尿素、またはメラミンをホッパーを通して仕込み、その後、反応温度 60~90°C の範囲で反応を行なう。これまでの工程で、モノメチロール尿素およびジメチロール尿素、またはポリメチロールメラミンが製造される。厳密には、反応は非常に複雑で、メチロール基の生成だけではなく、メチロール基の関与する縮合も若干起きており、メチレンやジメチレンエーテル結合も生成しているが、主体は、ホルムアルデヒド付加によるメチロール基の生成であるので、以後、付加反応工程と呼ぶことにする。

以上の工程は、種々の用途のアミノ樹脂に、ほぼ共通しているが、第1図に示す通り、以下の工程の差により、用途に応じた種々の製品が造り分けられている。

3-1-1. 第1図、製品 A・B のルート

製品Aは、合板・パーティクルボード用接着剤・UF ポリマー型繊維加工剤、または紙加工用ノニオン性ユリア樹脂である。

付加反応工程を終ったところで、HCl, HCOOH などの酸触媒を添加し、所定 pH に調整する。ユリア樹脂の場合 pH 6~7、メラミン樹脂の場合 pH 8~9 程度である。次いで、必要に応じて、二次尿素を仕込み、60~90°C で反応を行なう。この段階でメチロール基が関与する種々の縮合が行なわれる。縮合の終点は、水溶性や粘度などの測定により求め、所定のところで冷却し、反応を停止させる。最終的な pH 調整・粘度調整などを行なって、汙過した後製品とする。

製品Bは、常温硬化型木工用接着剤である。上記の縮合が終わったところで、減圧濃縮を行ない製品とするもので、通常、樹脂不揮発分は 60~70% である。

製品Aの（ホルムアルデヒド）/（尿素）のモル比（以後 F/U と略す）は、1.5~2.5 が一般的で 1.5 未満の場合は、製品の貯蔵安定性が非常に悪化する。また（ホルムアルデヒド）/（メラミン）のモル比（以後 F/M と略す）は、通常 2~4 である。

3-1-2. 第1図、製品 C・D のルート

製品Cは、付加反応工程を終った段階で、製品とな

第1図 アミノ樹脂製造工業相關図

第2図 アミノ樹脂製造装置

るもので、UF モノマー型繊維加工剤として用いられる。このものは、製品の貯蔵安定性が悪いいため、メチロール基をメタノールでエーテル化し、貯蔵安定性や繊維処理浴の安定性を改良したタイプのももある（後記する製品Fの場合）。

製品Dは、成形材料である。第3図にユリアおよびメラミン樹脂成形材料製造工程を示した。

付加反応工程を終った樹脂を汚過し、ニーダー・パンバリーミキサーなどの混練機に送液し、セルロース系充てん剤とよく混練する。混練工程のポイントは、充てん剤に樹脂を均一に含浸させることで、樹脂粘度を下げる目的で50~60°C に加熱する場合や、加圧含浸させる場合もある。

湿潤状態の含浸物を、熱風乾燥または真空乾燥方式により乾燥する。乾燥温度は60~100°C であり、この段階では樹脂の縮合も進む。乾燥物は5~15mm程度のポップコーン状である。

ポップコーン状の乾燥物は、まずハンマーミルなどで粗粉碎され、次いでボールミルに仕込まれる。ボールミルには、さらに硬化剤、離型剤、染料、顔料が仕込まれ、粉碎着色が行なわれる。硬化剤には、通常は無機酸、有機酸のごとき顕在性硬化剤、または加水分解、熱分解などにより酸性物質を生じるエステル類や塩類などの潜在性硬化剤が用いられる。一般的には貯蔵安定性のよい製品を得るため、潜在性硬化剤が好まれ、たとえばシュウ酸ジメチルエステル・トリエタノールアミン塩酸塩・塩化アンモニウムなどが用いられる。

粉碎着色したものは非常に飛散しやすく、取り扱いづらいので、これを粒状化する。通常、ロータリー式打錠機で錠剤を作り、さらに解砕機で粗粉碎した後、ふるい分けして最終製品とする。

製品CのUFモノマー型繊維加工剤のF/Uは、1.3~2.2であり、製品Dの成形材料の場合、F/Uは1.2~2.0、F/Mは2~3である。

3-1-3. 第1図、製品E・Fのルート

付加反応工程を終った後、反応槽にアルコール類を仕込み、さらに塩酸・ギ酸・シュウ酸・リン酸などの酸触媒を添加し、還流下または還流温度直前の温度でメチロール基をエーテル化させる。

製品Eは塗料用樹脂であり、アルコールとしては通常ブタノールを用い、還流下で反応を行なう。この際脱水溶剤としてキシレンを用いる。水・ブタノール・キシレンの共沸物は、コンデンサーを通り分離槽に

第3図 ユリアおよびメラミン樹脂成形材料製造工程

流入し、上層はブタノール・キシレン、下層は水に分離される。上層のブタノール・キシレンは、反応槽に還流し、ブタノールは再びエーテル化反応に寄与する。水の流出がほとんどなくなるまで反応を進め、キシレン・ブタノールなどの有機溶剤で樹脂を希釈溶解して製品とする。樹脂不揮発分は、通常50~60%である。

製品Fは、メチル化UF繊維加工剤・メチル化MF繊維加工剤・酸コロイド紙加工用メラミン樹脂である。これらの用途の場合は、アルコールとしてもっぱらメタノールが用いられている。この理由は、第一に、加工剤には水溶性が求められること、第二に、塗料用の場合は、アミノ樹脂に可とう性を付与する目的のため、ブタノールを用いる必然性があるが、加工剤の場合は、貯蔵安定性や加工液槽での樹脂の安定化をエーテル化の主たる目的としているため、安価なメタノールの方が好都合であることによる。

メタノールを使用した場合は、分離槽で水とメタノールを分離できないため、メタノール大過剰で反応を行なう必要があり、時には、還流温度以下で反応が行なわれる。

エーテル化反応が終わったところで、pHを調整し、必要に応じて減圧濃縮し製品とする。

製品Eの塗料用の場合、F/Uは2~3、F/Mは4~6であり、製品Fの繊維加工剤の場合、F/Uは1.3~2.2、F/Mは3~6、酸コロイド紙加工用メラミン樹脂では、F/Mは約3である。

3-1-4. 第1図、製品Gのルート

製品Gは、紙加工用カチオン性またはアニオン性ユリア樹脂である。

カチオン性ユリア樹脂は、付加反応工程を終ったと

ここで反応槽に変性剤を仕込み、さらに pH を酸性サイドに調整した後、メチロール基と変性剤の縮合および樹脂の縮合を進めて製造される。変性剤として、種々のアミノ化合物を使用するが、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアミンが一般的である。この工程により、ユリア樹脂に多数の塩基性窒素原子を導入できる。ユーザーでの実用に際し、酸性の水系で使用するため、変性ユリア樹脂は酸と結合し、正の電荷をもつことになる。

アニオン性ユリア樹脂は、変性剤として酸性亜硫酸塩を主として用いメチロール基をスルホン化させる点がカチオン性ユリア樹脂の場合と異なる。ユーザーで使用する際には、硫酸アルミニウムのような定着剤を使用しなければならず、定着剤量および使用 pH により、パルプ繊維への樹脂吸着率が変わる。このため現在ではカチオン性ユリア樹脂に需要をうばわれている。

製品 G の紙加工用カチオン性またはアニオン性ユリア樹脂の F/U は 2~3 程度である。

なお紙加工用アミノ樹脂は、紙の湿潤強度を向上させる目的で使用されている。

3-2. フェノール樹脂の製造プロセス

フェノール樹脂は、ノボラックとレゾールに大別される。ノボラックは成形材料や各種結合剤（砥石用、シェルモールド用、プレーキライニング用など）に主として用いられ、ホルムアトデヒド/フェノールのモル比（以後 F/P と略す）が 0.8~1.0 で、酸性下で反応を行ない製造される。ノボラックの分子量は 500 付近（1,000 を越えることはめったにない）であるが、メチロール基をほとんど含まない次式であるため、ノボラック自身を加熱しても硬化しない。したがって成形材料・結合剤として使用する際には、硬化剤（主として、ヘキサメチレンテトラミン、以後ヘキサと略す）を併用して、加熱硬化させる必要がある。

一方、レゾールは、積層材料、レゾール型成形材料、塗料、接着剤、注形材料などに用いられ、F/P は 1.0~2.5 程度でアルカリ性下で反応を行なうことにより

第4図 フェノール樹脂製造工業相関図

製造される。レゾールは、次式に示す (I) から (II) に至る種々の化合物の混合物と考えられている⁵⁾。

レゾールは上式のように、メチロール基を有しているため、加熱すればメチロール基が関与する縮合を行なって硬化する。

ノボラックおよびレゾールの生成機構・硬化機構についての詳細は、成書を参照願いたい^{1),6),7)}。

ノボラックやレゾール樹脂そのものの製造装置は、第1図のアミノ樹脂製造装置と基本的には変わらない。

第4図に、フェノール樹脂製造工業の相関図を示した。相関図は、成書を参考にして作成した⁶⁾⁻⁸⁾。

3-2-1. ノボラック製品の製造

反応槽にフェノール・ホルマリン・必要に応じアニリンなどの変性剤を仕込み、さらに塩酸・シュウ酸などの酸触媒を添加し、pH 調整した後、還流温度で 1.5~3 時間反応を行なう。反応終了後脱水工程に入る。脱水工程は、一般に、減圧脱水によりある程度まで樹脂液を濃縮した後、開放槽に移液し、常圧下で樹脂温度が 120~140°C になるまで加熱脱水する。脱水工程は、未反応フェノールや揮発分を除去する意味もある。また、冷却と水可溶分を除去する目的で、反応終了後、多量の水を反応槽に仕込み樹脂をかくはんする場合がある。その後、静置することにより、上層に水、下層に樹脂が分離するが、分離水をサイホンで抜き取った後、常圧下で加熱脱水する。

脱水工程が終り、樹脂液が 120~140°C の熱いうちに、バットに流出させ、放冷固化させる。次いで、固

化した樹脂をクラッシャーで粗粉碎する。

これまでの工程は、ノボラック製品にほぼ共通している。

製品A, 成形材料

成形材料の場合は、粗粉碎工程の後、ニーダー、パンバリーミキサーを用いる混合工程へと進む。上記混合機へ粗粉碎樹脂、充てん剤、離型剤、着色剤、硬化剤を仕込む。充てん剤としては木粉などの有機フィラーや炭酸カルシウム、タルクなどの無機フィラーが用いられ、離型剤としてはステアリン酸、ステアリン酸塩が、また硬化剤としては樹脂当たり約10%のヘキサが用いられる。混合は熱混合または冷混合いずれかであるが、熱混合の場合は充てん剤に樹脂を十分含浸させるために、80~120°Cに加熱し、樹脂を熔融させる。冷混合の場合は、均一分散させるだけであるが、そのために樹脂を微粉にしておく必要がある。

次いで、混合度合をさらに向上させ、また成形時に最適である程度にまで、樹脂の反応を進める目的で、熱ロールを通し混練する。熱ロールを通ったものは幅広のシート状であり、これを粗粉碎した後、ハンマーミルなどで最終製品として適切な粒度にまで粉碎する。近年、この熱ロール方式に代わって、コニーダーを用いる大量連続処理方式が広く実施されている。

以上のようにして成形材料は製造されるが、ノボラックによるこの方式を乾式二段法と呼んでいる。

製品B, 結合剤

ノボラックを脱水し、冷却固化したものを粗粉碎するところまでは成形材料の場合と同様である。

結合剤は粗粉碎樹脂にヘキサを約10%添加し、200メッシュ以下に微粉碎して製造される。

砥石用粉末ノボラックは、砥粒の結合剤として用いるが、砥石の製造に際し、砥粒と粉末ノボラックを均一化させるために、後記する液状レゾールを砥粒の湿潤剤として併用する場合もある。

3-2-2. レゾール製品の製造

レゾールの製造は、アルカリ性下で実施されるが、アルカリ触媒としては、カセイソーダ・アンモニア・ヘキサ・アミン類が用いられる。触媒の種類は用途によって使い分けられるが、水溶性レゾールを製造する場合は、カセイソーダが最適である。電気絶縁性を要求する用途には、カセイソーダのように解離しやすく、吸水しやすく、かつ不揮発性の触媒は用いられない。この場合、アンモニアのように揮発性のある触媒を用い、できるだけ製品の中にフリーの形で残留しないようにする。

レゾールはフェノール、ホルマリン、アルカリ触媒の仕込みが終了後、80~100°Cで1.5~3時間反応

させ製造される。

製品C, 水溶性加熱型接着剤

カセイソーダを触媒として用い、製造したレゾールをそのまま使用する。水溶性接着剤であるが、熱圧によりレゾールの縮合が進み、アミノ樹脂接着剤の場合以上の耐水性を示す。したがって、高度の耐水性を有する合板(特類)、パーティクルボード(Pタイプボード)の製造に用いられるが、アミノ樹脂接着剤に比し、熱圧時間を長く取る必要がある。このため、乳化して酸硬化型としたり、メラミン変性により速硬化性に改良する試みがなされている。

製品D, 積層材料・塗料・常温硬化型接着剤

反応槽でレゾールの製造を終った後、真空脱水し、メタノール、エタノール、ブタノールなどの溶剤にレゾールを溶解させて製造する。

積層材料の場合、電気絶縁性を向上させるために、クレゾール(フェノールより親水性が減少し、絶縁性がよくなる)を使用したり、触媒にカセイソーダを使用しないなどの配慮をする必要がある。また、打ち抜き加工性を向上させるために、桐油変性やロジン変性を行なうことが多い。

塗料としては、一般木工用常乾型と電気絶縁塗料用焼付型に大別できる。電気絶縁塗料の場合は、上記の積層板における注意と同様の注意をはらう必要がある。フェノールに代わって、アルキルフェノール、キシレノールも用いられる。一般木工用の場合で、レゾールの製造にカセイソーダを用いた場合、残存するカセイソーダのため、塗膜性能が悪化するので、塩酸、酢酸などで中和した後、水洗により生成塩を除去する必要がある。なお、一般木工用常乾型塗料の場合、硬化剤として、塩酸・カトルエンスルホン酸などの酸触媒を使用しなければならない。

常温硬化型接着剤の場合もユーザーでの使用に際し、塗料の場合と同様に酸触媒を用いる必要がある。

製品E, レゾール型成形材料

ノボラックを使用した乾式二段法に対し、湿式一段法フェノール樹脂成形材料と呼ばれているものである。積層材料の場合と同様にしてレゾールを製造し、レゾール水溶液のままか、レゾールのアルコール溶液を用いる。樹脂液を混練機に移液し、木粉などの充てん剤、離型剤、染顔料を湿式混練する。混練が終了後、乾燥し成形材料として使用する。

製品F, 注形材料

カセイソーダを触媒とし、F/P 1.5~2.5のレゾールを製造する。その後減圧脱水し、乳酸で中和する。乳酸を用いるのは、中和により生成する乳酸ナトリウムがこの樹脂系に対して相溶性がよく、注形時に析出

して注形品の物性低下をきたす欠点がないためである。中和した後、主として塩酸を硬化剤に用い、透明性が必要な場合はグリセリンを添加、着色が必要な場合はアニリン染料を添加し十分混合する。この混合物を型に流し込み注形品を製造する。

4. 製造プロセスの進歩

以上述べた通り、アミノ樹脂、フェノール樹脂は多方面の用途に用いられ、同一用途においても数十の銘柄が存在する場合もある。このことが、装置の大型化、連続化の障害になっており、昭和40年初頭まではアミノ樹脂の場合で15m³、フェノール樹脂の場合で5m³程度が反応槽の最大規模であった。その後、わが国経済の伸びとともに需要も伸び、装置の合理化も幾分進んだ。アミノ樹脂の場合は大型化に進み、現在では30m³の反応槽も稼働している。フェノール樹脂の場合は昭和35年に住友ペークライト社がわが国初の連続製造設備を設置し²⁾、その後このプロセスへの関心が高まっている。

フェノール樹脂の連続製造方式

この方式には、多段オーバーフロー連続式と反応管連続式の二法がある。それぞれの方式の例を第5図⁶⁾、第6図⁶⁾に示した。

多段オーバーフロー方式は、複数の反応槽を連結した形式で、混合された原料が順次、次の反応槽にオーバーフローしてゆく間に反応が進行する。この方式の場合、個々の反応槽におけるかくはん効率に十分留意しないと反応混合物がショートパスする欠点があるといわれている。

反応管式は、予備混合された原料が、加熱された反応管を通過する間に反応が進行する形式である。第6図の反応器は熱交換器式に反応管がジグザグにセットされており、その周囲は加熱部になっている。反応器を通過したものは冷却され分離器に入る。分離された樹脂は再び加熱反応器にフィードされ、所望の程度まで反応を行なう。加熱反応器を通過した樹脂は蒸気分離機を通り、未反応物や水分が除去され製品となる。この方式は反応管内壁にスケールが発生する問題点を有するといわれている。

5. む す び

ユリア樹脂・メラミン樹脂・フェノール樹脂の製造プロセスについて、用途別ではなく、製造工程の流れを分類する形式で解説してみた。本稿では、これらの樹脂のすべてを取り上げたわけではなく、筆の至らなかった点も多々ある。例えば、ユリア・メラミン共縮合樹脂・エポキシ変性フェノール樹脂・繊維素反応型

第5図 多段オーバーフロー連続式⁶⁾

第6図 反応管連続式⁶⁾

ユリア樹脂(ウロン系・ウレイン系)・化粧板用メラミン樹脂などである。

本稿により、アミノ樹脂・フェノール樹脂製造プロセスの概略を把握していただき、詳細は他の技術書を参照願えば幸いである。

文 献

- 1) 井本 稔, 宇野敬吉: 重付加と付加縮合, 化学同人(1972) p 139, p 143
- 2) 森 芳郎, 中曾根三三: 高分子工業プラント, 地人書館(1966) p 281
- 3) C. E. Schildknecht: Polymer Processes, Interscience, New York (1956) p 298
- 4) 三輪一郎, 松永英夫: ユリア・メラミン樹脂, 日刊工業(1969) p 78
- 5) 瀬戸正二: 大有機化学, 22, 朝倉書店(1958) p 261
- 6) 村山新一: フェノール樹脂, 日刊工業(1970)
- 7) T. S. Carswell: Phenoplasts, Interscience, New York (1947)
- 8) R. E. Kirk, D. F. Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 10, The Interscience Encyclopedia, New York (1953)