アルミニウムアルコラート樹脂塗料の合成†

(昭和 39 年 11 月 17 日 受理)

竹下 寿雄・宮内 徳之・今井 玲子*

アルミニウムを含有する合成樹脂初期縮合物溶液を合成して塗料に使用する目的で、まず塩化アルミニウムを過剰のエチレングリコール・グリセリンと直接無触媒およびジアミン触媒存在下に縮合させ、水酸基を多量に有する縮合物を合成して、この水酸基を乾性脂肪酸でエステル化し、アルミニウムアルコラート樹脂溶液を得た。しかし、このものの塗料としての性質は不満足であったので、つぎにアルミニウムイソプロポキシドのモノキレートをつくり、これを当量のペンタエリトリット乾性脂肪酸エステルと反応させて、残存する2個のイソプロポキシル基をペンタエリトリットエステルの残存水酸基によりアルコラート交換反応を起させて、同じく乾性脂肪酸基を持つアルミニウムアルコラート樹脂溶液を得た。これは常温で極めて速乾性のワニスとして用いられ、かつその塗膜はすぐれた硬度その他の性質を有することを知った。

1 緒 言

アルミニウムを何らかの化学結合で塗料ビヒクル中に導入し、Al-O-Al 結合・Al-O-C 結合・Al-C 結合などを含むポリマーを形成させれば、塗膜硬度の向上、光沢・耐熱性の上昇などが予想されるのであるが、このような研究は主としてドイツで 1950 年代から行なわれてきた。すなわち Schlenker はアルミニウム低級アルコールアルコラートあるいはそのモノキレートを少量配合することにより、乾性油¹⁾・オイルアルキド樹脂^{2,3)}・エポキシ樹脂⁴⁾・不飽和ポリエステル樹脂⁵⁾・繊維⁶⁾などの性能を向上せしめ得ることを見出し、これらをまとめて発表した⁷⁾。Schlenker の称えた金属強化はその後 Rinse⁸⁾、Holden Ltd⁹⁾ などにより乾性油強化に利用され、繊維処理などにも幾つかの特許^{10,11)}が現れた。

一方、乾性油なり合成樹脂に直接アルミニウムアルコラートを 사용하여アルミニウムを導入する研究は、上記 Schlenker⁷⁾ が、この系のポリマーにアルコン Alukone なる名称を提案し、種々

な型のポリマーの可能性を論じているが、アルミニウムを含む乾性油としては Weiss^{12,13)} が、アルミニウムトリブトキシドからアセト酢酸エステルなどとの等モル反応によるモノキレートをつくり (I 式)、

これを乾性脂肪酸と反応させて

(ただし R, R' はともにアルキル基を示す)

II 式のように、キレート化されたアルミニウム塩型の乾性油を合成し、このものはキレート化しないものに比べて、はるかに安定であり、乾性・付着性・光沢・耐水性は良好であるが、耐アルカリ性が悪いこと、乾性油と混合使用すればよいと述べてある。しかし塗膜に関する具体的なデータは記載されておらず、どの程度のものかわからない。さらに Weiss は同様な試みをトル油¹⁴⁾に対しても行なっている。

一方、アルミニウム樹脂をつくる試みも Grimme ら¹⁵⁾ のアルコラートと二塩基酸の反応、Chemische Werke Albert¹⁶⁾ のアルコラートとブタンジオールとの反応、Kemp¹⁷⁾ のアルコラートとオクチレングリコールの反応、Jenker¹⁸⁾、Kugle¹⁹⁾ のポリアルミ

† 本報を「金属樹脂に関する研究 (第1報)」とする。

* Toshio TAKASHITA, Noriyuki MIYAUCHI, Reiko IMAI, 鹿児島大学工学部応用化学科: 鹿児島市鴨池町。

- 1) F. Schlenker, Ger. P. 960,844 (1957); *Chem. Abst.* 53, 12701 (1959).
- 2) F. Schlenker, Ger. P. 878,826 (1953); *Chem. Abst.* 52, 11442 (1958).
- 3) F. Schlenker, Ger. P. 917,866 (1954); *Chem. Abst.* 52, 12414 (1958).
- 4) F. Schlenker, Ger. P. 910,335 (1954); *Chem. Abst.* 52, 9630 (1958).
- 5) F. Schlenker, Ger. P. 943,380 (1956); *Chem. Abst.* 52, 6791 (1958), Ger. P. 948,071 (1956); *Chem. Abst.* 53, 12756 (1959).
- 6) F. Schlenker, Ger. P. 955,140 (1956); *Chem. Abst.* 53, 8626 (1959).
- 7) F. Schlenker, *Farbe und Lack*, 62, 9 (1956), 64, 174 (1958), *Kunststoffe*, 47, 7 (1957).
- 8) J. Rinse, W. Dorst, Dutch P. 87,259 (1958); *Chem. Abst.* 53, 5703 (1959), J. Rinse, *Paint Technol.* 18, No. 204, 6 (1954).
- 9) H. Holden Ltd., Brit. P. 832,622 (1960); *Chem. Abst.* 54, 23364 (1960).
- 10) Farbwerke Hoechst A. G., Brit. P. 790,624 (1958); *Chem. Abst.* 53, 1771 (1959).
- 11) L. Orthner, M. Reuter, U. S. P. 2,801,190 (1957); *Chem. Abst.* 52, 1646 (1958).

- 12) J. Weiss, *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.* 40, 863 (1957)
- 13) J. Weiss, *Offic. Dig. Federation Paint Varnish Production Clubs*, 29, 995 (1957).
- 14) J. Weiss, *Paint Manuf.* 28, 112, 169, 243, 303, 312 (1958).
- 15) W. Grimme, F. Joston, Ger. P. 853,354 (1952); *Chem. Abst.* 52, 5619 (1958).
- 16) Chemische Werke Albert, Brit. P. 804,981 (1958); *Chem. Abst.* 53, 7664 (1959), Chemische Werke Albert Brit. P. 804,983 (1958); *Chem. Abst.* 53, 9694 (1959).
- 17) S. G. Kemp, Brit. P. 798,186 (1958); *Chem. Abst.* 53, 1780 (1959).
- 18) H. Jenker, Ger. P. 1,013,640 (1957); *Chem. Abst.* 53, 19975 (1959).
- 19) V. Kugle, *Chem. Prumysl.* 9, 97 (1959); *Chem. Abst.* 56, 1549 (1962).

ノキサン²⁰⁾の試作, Rust²⁰⁾のポリアルミノシロキサンの製造など, 最近特許が現れてきたが, これらは融点が低かったり, 脆かったりして未だ実用の域に達したとはいえない。

また Patterson²¹⁾もアルミニウムアルコラートのモノキレートと, 各種2価アルコールとからポリマーを得ようと種々試みたが, 余り大きなポリマーを得ていない。三原²²⁾も同じく2価アルコールとの反応を試み, アルミニウムイソプロポキシドモノアセト酢酸エチルキレートとジプロピレングリコールフタレートとの反応によって淡かっ色あめ状樹脂を得て, 焼付けによって得られた被膜は光沢・硬度・耐水性がすぐれ描画試験, 耐溶剤試験が不良であったと報じている。

著者らはアルミニウム樹脂塗料をつくるために, ポリアルコラート型の合成から始めることとし, まず塩化アルミニウムとエチレングリコール・グリセリンの反応でアルミニウムグリコラートグリセラートをつくり, さらにアルミニウムイソプロポキシドとエチレングリコールからもアルミニウムグリコラートをつくり, これらの残存水酸基を乾性油, 不乾性油脂脂肪酸とエステル化して合成乾性油や合成樹脂溶液をつくって塗膜としての性能を調べ, さらにアルミニウムイソプロポキシドモノキレートを, ペンタエリトリットジ脂肪酸エステルなどと, アルコラート交換を行なわせて合成樹脂溶液をつくり, その性能を調べ, すぐれた硬度・光沢を有する常温乾燥性塗料用樹脂を得たのでここに報告する。

2 実験と結果

2.1 塩化アルミニウムと多価アルコールよりアルコラートの合成

塩化アルミニウムは1価アルコールと反応させると脱塩化水素反応でかなりの塩素がアルコキシ基に置換されるので, この反応をエチレングリコール・グリセリンに応用し, なるべくこれら多価アルコールの水酸基のうち, 1個だけがアルミニウムと結合し, 他の水酸基を free の形で残したグリコラート, グリセラートを合成し, 後で残った水酸基を乾性油脂脂肪酸でエステル化して合成乾性油を得ようとした。また後では脱塩化水素剤も使用して, これら多価アルコールのアルコラート合成を行なった。文献にはこの反応は見当らない。

(a) 反応試薬

無水塩化アルミニウム：市販1級試薬

エチレングリコール：市販1級試薬を蒸留して使用

グリセリン：市販1級試薬を減圧蒸留して使用

ジエチルアミン：市販1級試薬をナトリウム脱水後蒸留して使用

(b) 塩化アルミニウムとエチレングリコールの直接反応

200ml 三つ口フラスコに一定量の塩化アルミニウムと過剰のエチレングリコールを秤取し, 一定温度の油浴に浸し, 一定時間激しく空素を通して生成する塩化水素を追い出し, 後2mmHgの減圧下で浴温120°Cまで上げ, 過剰のグリコールを留去してグリコラートを合成した。その反応条件を表1に示す。

表1 塩化アルミニウムとエチレングリコールの反応

実験 番号	生成物名称	反 応 試 薬			反 応 温 度 (°C)	反 応 時 間 (hr)	生 成 物 重 量 (g)
		塩化アル ミニウム (g)	エチレン グリコー ル (g)	同モ ル比			
1-1	アルコラート 1.	10.00	46.3	1:10	120	4	14.9
1-2	アルコラート 2.	10.10	69.5	1:15	120	5	15.1
1-3	アルコラート 3.	7.26	65.0	1:20	110	24	11.2

アルコラート1は反応物は透明液体であり, 減圧濃縮中も沈殿は生成せず, そのまま飴状から固化したが, アルコラート2および3は濃縮前に既にグリコール不溶の沈殿を生成していた。このようにして減圧濃縮したアルコラートは, いずれも白色粉末でアルコラート1は水溶性, アルコラート2, 3も水溶性が大きく, かつ水溶液は加水分解せず安定であり, 有機溶剤には不溶であった。また生成物重量は原料塩化アルミニウムに対しておおむね150%であった。生成物分析結果を表2に示す。

表2 分析結果

生 成 物	塩 素 (%)	アルミニウム (%)
アルコラート 1	18.0	13.9
アルコラート 2	16.8	13.5
アルコラート 3	16.0	12.6

もし, 生成物を $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ とすると, 理論値はアルミニウム 12.9%, 塩素 0%, $\text{ClAl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ とすると, アルミニウム 14.6%, 塩素 19.2% となる。生成物の塩素含量から見ると, 生成物はいずれも二置換体 $\text{ClAl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ を主とし, またアルミニウム含量の小さいことから,

というような2分子3分子縮合体, あるいは

というような環構造はあっても非常に少量であると思われる。

以上の結果から見て, 二置換体 $\text{ClAl}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ が水, エチレングリコール可溶性であり, アルコラート1はほぼこのものから成り, アルコラート2, 3は不溶性の三置換体を含有しているものと考えることができる。アルコラート2, 3について2,3(c)でワニスを製造してみた。

(c) 塩化アルミニウムとエチレングリコール・グリセリンのジエチルアミンによる縮合

(b)で製造したアルコラートはおおむね1分子当たり1個の塩素が残留していたので, 完全に多価アルコールで置換した生成物を得ようとし,

塩化アルミニウムを過剰のエチレングリコールあるいはグリセリンに溶解(このとき120°C程度に加熱溶解したので既に0.5個程度の塩素は置換された)して後, 残存塩素を定量し, これと当量ないし10%過剰のジエチルアミンを常温で反応させ(約1時間かけて滴下), 生成した沈殿を遠心分離器で分離し, 沈殿に対し約5倍量の98%エタノールで数回洗浄・遠心分離し, 減圧下70°Cで乾燥してアルコラートをつくった。この反応条件その他は表3に示す。

実験1-4では, 生成物の塩素含量がまだかなり高かったので, 5, 6では4回ずつエタノール洗浄した。ここで生じたアルコラ

20) J. B. Rust, H. H. Takimoto, U. S. P. 3,061,587 (1960); *Chem. Abst.* 58, 1550 (1963).

21) T. R. Patterson, F. J. Pavlik, A. A. Baldoni, R. L. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 4213 (1959).

22) 三原, 高岡, 行田, 色材 35, 146 (1962).

表3 塩化アルミニウムと多価アルコールのジエチルアミンによる縮合

実験 番号	生成物名称	反 応 試 薬				生成物 洗浄 回数	同対塩化 重 量 (g)	アルミニ ウム(%)
		塩化アル ミニウム (g)	多価アルコール	同重量 (g)	同 モ ル 比	ジエチ ルアミ ン(g)		
1-4	アルコラート 4	9.50	エチレングリコール	88	1:20	12.5	2	13.3
1-5	アルコラート 5	66.8	エチレングリコール	465	1:15	73.2	4	94.5
1-6	アルコラート 6	16.1	グリセリン	166	1:15	10.7	4	28.3

表4 分 析 結 果

生 成 物	Cl %	Al %	Al % (理)
アルコラート 4	8.70	12.0	12.9
アルコラート 5	4.51	12.3	12.9
アルコラート 6	1.90	12.7	9.0

ートは、いずれも水、有機溶剤不溶性の白色粉末であるが、水に浸すと加水分解して水酸化アルミニウムとなる。生成物の分析結果を表4に示す。

分析結果によると、いずれの場合も少量の塩素を残存して完全には除けない。アミンとの反応によるジエチルアミン塩酸塩は、グリコール-98% エタノールに可溶であるから、大体除けるはずであるが多少残存しているのかも知れない。洗浄を繰り返してもこのエタノール中の水分によってアルコラートが加水分解することも考えられるので、洗浄はこの程度に止めた。

表4中 Al % (理) とあるのはアルコラート 4-5 の場合 $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ができた場合の Al %, アルコラート 6 の場合は $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH})_3$ の Al % である。

またもしこのようにできたとした場合、アルコラート 4-5 の収量は、いずれも 157%, アルコラート 6 の場合 224% になるべきである。表3の収量%の値はいずれもこれらを下回っている。アルコラート 5 は比較的収量が理論値に近く、Al % も理論値に近いので、かなり $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ ができていると思われるが、アルコラート 4 は塩素含量が高く不純であり、アルコラート 6 は収量、Al % から考えて、グリセリン分子が2個以上のアルミニウムに結合したやや高分子化したものがかなり生成しているものと思われる。したがって、初期の目的からは、アルコラート 5 がすぐれているので、樹脂化にはアルコラート 5 とグリセリンからつくったアルコラート 6 を用いてみた。

2.2 アルミニウムイソプロポキシド誘導体の合成

2.1 で製造したアルミニウムグリコラート類は、アルミニウムイソプロポキシドと、エチレングリコールからも当然合成できると置えられ、またこの反応については 1:1 モル比程度で反応させ直接高分子化させようとの試みが、Patterson ら²¹⁾、三原ら²²⁾によってなされている。しかし、エチレングリコールを過剰に使用した研究は今までのところなされていない。

そこで著者らは 1:1 ないし 1:2 モル比のものほか、エチレングリコール過剰に使用したグリコラート合成を試み、さらにキレート剤の安定性から、アルミニウムイソプロポキシドモノキレートを合成し、これらを後述のアルコラート樹脂化の原料に使用した。

(a) 反 応 試 薬

アルミニウムイソプロポキシド：文献²³⁾により新たにペーパーで磨いた金属アルミニウム片と、無水イソプロパノールより合成

した。減圧蒸留精製し、トルエン 50% 溶液として保存し使用に供した。

エチレングリコール：前出のものと同じ

アセト酢酸エチル：市販 1 級品

アセチルアセトン：市販 1 級品

(b) アルミニウムイソプロポキシドとエチレングリコールの反応

実験番号3までは一定量のトルエン溶液状のアルミニウムイソプロポキシドを三つロフラスコにとり、かきまぜながら所定のエチレングリコールを5倍量のイソプロパノールで希釈したものを常温で約1時間かけて滴下した。はじめ透明であったものが、滴下するにつれてだんだん半透明になり、白濁してきた。またかなり発熱したので、水冷した。番号4はグリコール過剰なので逆にエチレングリコール（イソプロパノールは加えていない）をかきまぜながら常温でアルミニウムイソプロポキシドの 50% トルエン溶液に、さらにトルエンと同量のイソプロパノールを加えたものを滴下反応させた。

生成したグリコラートを分離するのに番号 1-3 は三原ら²²⁾により、生成物に石油エーテルを加え沈殿として分離、洗浄後減圧乾燥し、番号 2-4 はそのまま減圧 (2mmHg) で 120°C まで浴温を上げて未反応グリコールを留去し、蒸発残分として生成物を得た。この合成結果および生成物のアルミニウム含量を表5に示す。

表 5

実験 番号	生成物名称	反 応 試 薬			生成物 重 量 (g)	同対イ ソプロ ポキシ ド (%)	アルミニ ウム (%)
		アルミニ ウムイソ プロポキ シド(g)	エチレ ングリ コール (g)	同 モ ル 比			
2-1	アルコラート 7	30.6	9.3	1:1	石油エー テル	15.1	49.4
2-2	アルコラート 8	30.6	14.0	1:1.5	減圧乾燥	18.9	61.8
2-3	アルコラート 9	10.2	6.2	1:2	石油エー テル	7.86	77.1
2-4	アルコラート 10	20.0	122	1:20	減圧乾燥	15.5	77.5

これら生成物はいずれも水不溶性の白色粉末であるが、表5の生成物重量とアルミニウム含量の関係から見ると、番号2-1の場合はかなりアルミニウムの消失があり、計算が合わないが、2-2、2-3、2-4 の場合はおおむねアルミニウムは生成物中にきている。アルミニウム含量から計算したアルミニウム1原子当りの平均分子量は 1, 2, 3, 4 がそれぞれ 125, 132, 168, 164 となるが、 $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ の理論分子量は 210.2 であるから、いずれもこれより小さい。アルミニウム1原子当りグリコールが2分子結合した時が 149.1 となるから 3, 4 はこれよりは余計にグリコールがついている。なお2分子結合したものについては次の式が考えられる。

これら2分子・3分子あるいは1分子結合物の混合物であらうと思われるが、平均分子量は溶剤に溶けないために測定ができない。このうち代表的なものとして、アルコラート 8, 10 を後でワ

23) Organic Reaction, Vol II, 198.

ニス製造反応に用いたが、前出のアルコラートに比べて水酸基の割合は小さいものとみられる。

(c) アルミニウムイソプロポキシドキレートの製造

前記 Patterson ら²¹⁾、三原ら²²⁾の文献を参考にしてキレートを製造した。

すなわち、アルミニウムイソプロポキシドの 50% トルエン溶液に、1:1 モル比のアセト酢酸エチルやアセチルアセトンを加え、トルエン沸点で 2.5 時間還流加熱し、そのままトルエンおよび生成したイソプロパノールを留去した。最後は 150°C で窒素を激しく通し、トルエン・イソプロパノールを完全に追い出してキレートを得た。生成物重量からも 1:1 キレート生成を確認したが、これらは 50% トルエン溶液にして保存し、アルミニウムイソプロポキシドアセト酢酸エチルキレートをアルミキレート 1、同じくアセチルアセトンキレートをアルミキレート 2 として、以後の反応に使用した。

2.3 アルミニウムアルコラート樹脂塗料の合成

2.1 および 2.2 で製造したアルミニウムグリコラート・グリセラートおよびアルミニウムイソプロポキシドキレートをアルミニウム含有原料とし、これらと各種脂肪酸・多価アルコールの脂肪酸セミアステルなどの可塑性原料とを反応させ樹脂化してワニスを作成した。

(a) 反応試薬

使用した油脂および脂肪酸の性状を表 6 に示す。

表 6 油脂および脂肪酸の性状

試料	中和価 (酸価)	ヨウ素価 (ウィイス)
アマニ油	0.28	180.9
アマニ油脂肪酸	201.2	170.7
脱水ヒマシ油脂肪酸	197.7	152.1
ヤシ油脂肪酸	266.8	22.4
トール油脂肪酸	193.7	141.6
オレイン酸	200.4	87.2

脂肪酸はいずれも市販のものであり、トール油脂肪酸は蒸留したほとんど樹脂酸を含まないものである。ペンタエリトリットは、広栄化学製品 mp 242~243°C、水酸基 49.7% (理論値 50.0%) のものを使用した。

(b) 多価アルコール脂肪酸セミアステルの製造

多価アルコールとしては、ペンタエリトリットを用い、その脂肪酸セミアステルは直接エステル化およびアルコールシスで製造したが、その製造条件およびエステル性状を表 7、表 8 に示す。

表 7 セミアステル (直接エステル化)

実験 番号	セミアステル名称	反 応 試 薬				酸 価	ヒドロ キシル 価
		脂 肪 酸	同重量 (g)	ペンタ エリト リット (g)	モル比		
3-1	アマニベンタ 2:1	アマニ油酸	200	48.8	2:1	2.61	151.0
3-2	脱水ヒマシベンタ 2:1	脱水ヒマシ油酸	100	24.0	2:1	3.04	136.6
3-3	トールベンタ 2:1	トール油酸	200	47.1	2:1	3.20	160.2
3-4	アマニベンタ 3:1	アマニ油酸	200	32.6	3:1	10.63	91.1

ただし表中アマニ油酸のように表現したのはアマニ油脂肪酸の略称である。

表 8 セミアステル (アルコールシス)

実験 番号	セミアステル名称	反 応 試 薬				酸 価	ヒドロ キシル 価
		油 脂	同重量 (g)	多価アル コール	同重量 (g)	モル比	
3-5	アマニベンタ セミアステル	アマニ油	175	ペンタエリ トリット	28.6	1:1	192.0

脂肪酸とペンタエリトリットから直接セミアステルを合成する時は、1l 三つ口フラスコに温度計・窒素導入管・窒素・フェノールおよび生成物留出管をつけ、これに所定量の脂肪酸・ペンタエリトリット、溶剤としてのフェノール (ペンタエリトリットの 5 倍量) を加え、窒素を激しく通じながら油浴に浸し、180°C に 2 時間保ち、後温度を 220°C に上げ、3-4 のみは 3 時間、それ以外のものは 1.5 時間この温度で反応させた。フェノールはこの間に完全に留出し、酸価も十分に下がる。生成物は多少濁っており、ペンタエリトリット、ペンタモノエステル、ジエステル、トリエステルなどの混合物と思われる。しかし、そのヒドロキシル価から見ると、平均して 3-1、3-2、3-3 はペンタジエステル、3-4 はペンタトリエステルになっている。

表 8 のアルコールシスは Feuge らの文献²⁴⁾を参考にして、三つ口フラスコに 1 対 1 モル比の油脂と、ペンタエリトリットをとり、触媒としてカセイソーダを油脂の 0.1% 添加した後、窒素を通じながら油浴中で 200°C に 5 時間保って反応させた。生成油は多少濁っているが、直接エステル化の場合も濁っていたので、そのままセミアステルとして使用した。

ヒドロキシル価から見て、1 分子につき水酸基平均 2 個程度持っているものと見てよい。

(c) アルコラートよりワニスの合成

以上、製造したアルコラート類のうち、有望と思われるものについて、その残存する水酸基を乾性油・不乾性油脂脂肪酸とエステル化させて、アルミニウムアルコラート基を含む各種組合せの樹脂初期縮合物を合成した。

反応は温度計と窒素導入管を備えた 300 ml 四つ口フラスコに、所定量のアルミニウムを含むグリコラート・グリセラートと脂肪酸を秤取し、キシレン 50 ml を加え、油浴に浸してはげしくかきまぜながら液温を上昇し、キシレンの沸点でエステル化にともなう水をキシレンとともに留出させ、留出量に見合うキシレンを添加しつつ反応させた。予備実験の結果、この方法がもっともよかったからである。すなわち反応物は常にキシレン 40 ml~50 ml で希釈された状態で、エステル化されるわけであるが、おおむね 1 時間反応させると粘稠化し、これ以上続けるとゲル化するので、酸価を測定して反応を終了した。しかし反応末期にはアルミニウム原子への他分子の配位結合によるものか、寒天状にゲル化する傾向があったので、途中でブタノール 10~20 ml を添加して反応を進めた。ブタノール添加によりゲル化をかなりよく防ぐことができた。

この合成条件その他を表 9 に示す。

反応物酸価は反応終了後の溶液について測定し、存在する溶剤量を計算に入れて出した溶剤を除いた中身に対する概算値であるが、これはかなり高く、アルミニウムグリコラートの場合、脂肪酸過剰に使用してもアルミニウム 1 原子当り 1 分子程度の脂肪酸しかエステル化させることができない。これは

ないし

構造が発達して遊離の水酸基が少ないものもあると思うが、反応

24) R. O. Feuge, A. E. Bailey, *Oil and Soap* 23, 259 (1946).

表9 アルコラートよりワニスの合成

ワニス 番号	反 応 アルコラート	試 薬				酸価	還流時間 (min)	反応物状態	仕上ワニス濃度 (%)	同粘度
		同重量 (g)	脂 肪 酸	同重量 (g)	同 比					
1	アルコラート 2	5.00	オレイン酸	7.00	1:1	73	80	未反応沈殿あり	10.2	I
2	アルコラート 3	6.52	アマニ油酸	17.4	1:2	127	60	半 透 明	13.9	N
3	アルコラート 5	5.21	アマニ油酸	19.8	1:3	138	50	透 明	18.6	C
4	アルコラート 6	6.24	ヤシ油酸	24.6	1:4	84	60	未反応沈殿あり	7.5	N
5	アルコラート 8	6.21	アマニ油酸	26.1	1:2	180	60	未反応沈殿多量		
6	アルコラート 10	3.79	アマニ油酸	12.9	1:2	172	100	未反応沈殿多量		

ただしモル比算出の基礎になるグリコラート類の分子量はアルミニウム1原子当りの平均分子量を用いた。この平均分子量はアルミニウム含量より計算したものである。

温度がゲル化するので、150°C 以上に上げられないため、エステル化が困難なことにもよると思われる。また反応物には未反応のグリコラート類を含むものが多かった。そこで反応物を多量のベンゼンで希釈し、カセイソーダ1N溶液で中和してから遠心分離し、透明な上層からベンゼンを留去して濃縮し、少量のブタノールを添加し、粘度を下げてワニスを製造した。しかしあまり粘稠にするとゲル化するため、固形分濃度をどうしても十分に高めることができなかつた。表9中、仕上ワニス濃度と書いたのはこの固形分濃度、同粘度と書いたのはガードナー気泡粘度計による粘度である。

このようにして未反応脂肪酸および、グリコラート類が相当残るので仕上ワニスの収量は悪く、ワニス固形分としての収量は反応試薬の合計に対してワニス2, 3が20%程度、ワニス1, 4は10%程度であり、ワニス5, 6は5%以下しかできなかった。

すなわちワニス5, 6はほとんど反応したとはいいがたいので、後のワニス性状試験は行なわなかつた。アルミニウムアルコキシドとエチレングリコールの反応でつくったグリコラートは、水酸基含量が小さく、所期の目的に合致しないことがわかつた。他の方法のグリコラート類からのものも収量悪く、不十分であるが、一応そのワニス試験は行なうことにした。

(d) アルミニウムイソプロポキシドモノキレートよりワニスの合成

(c)で合成したワニスは、アルミニウムの電子欠乏にもとづく配位結合のためか、非常に粘稠かつ粘度を高くしておくで保存中ゲル化する傾向もあり、そのため固形分濃度を高めることができず、また後述のように塗膜性状も不満足であつたので、つぎにアルミニウム化合物を安定化した2・2(c)で製造したアルミニウムイソプロポキシドキレートを、2・3(b)で製造した多価アルコール乾性脂肪酸セミアステルと当量になるように反応させ、残存イソプロポキシル基を、残存水酸基とアルコラート交換反応を行なわせてポリアルコラート樹脂溶液を製造し、常温乾燥性ワニスとして使用してみた。

反応は100ml 三つ口フラスコに、窒素導入管(液底より内径約1mmの口から窒素を通ず)と温度計を装備し、各反応試薬を秤取し、反応法イの場合はトルエン20ml・キシレン20mlを加え、100°Cの油浴に浸し加熱しつつ温度上昇し、途中キシレン約50mlを添加しつつ一方で中央口より、トルエン・キシレン・生成イソプロパノールを留出しながら約1時間で180°Cに達せしめ、その後20分で200°Cにし、この温度に10分保って反応させた。反応法ロは同じく三つ口フラスコに試薬をとり、イと同様であるが、途中キ

シレンを添加することなく、同じ温度条件下で反応させた。反応法イ・ロのいずれでも生成物に影響はない。この程度で反応物は極めて粘稠化し、これ以上反応を続けるとゲル化するが、キシレンで70~80%濃度に希釈することにより適当な粘度のワニスにすることができる。ワニス11は液状であり、希釈の必要はなかつた。製造条件および生成溶液ワニスの

の性状を表10に示す。

表10の合成反応中反応モル比とあるのは、キレートとセミアステルのモル比で、アルミニウムイソプロポキシドキレートはイソプロポキシル基2個を有し、二官能性であり、またワニス7, 8, 9, 10はセミアステルとして脂肪酸対ペンタエリトリット2対1モル比で反応させているので、前述のごとく一応平均してペンタエリトリットのジエステルと考えられ、分子中2個の水酸基を残しているので、1対1モル比で反応させればちょうど当量になるので、このように反応させた。なおこの際、セミアステルの分子量はヒドロキシル価から計算して水酸基2個当りの平均分子量を求めて使用した。この反応は、たとえばキレート1の場合、理想的には式(III)のごとく進行すべきであるが、

実際はペンタエリトリットトリエステル、モノエステルなどの混在もあり、余り高分子化しないようである。またワニス11の場合は、アマニ油脂肪酸対ペンタエリトリット3対1モル比でつくっており、水酸基を1個しか残存しないので、1対2モル比で反応させ、12のアルコールシスで製造したセミアステルを使用したものは、ヒドロキシル価から計算してイソプロポキシル基と当量の水酸基になるように反応させた。ここで製造したワニスは高濃度にしても安定で、貯蔵中も粘度変化なく使用に耐える。ことに脱水ヒマシ油脂肪酸セミアステルからつくったものは、ほとんど無色に近い。表10の粘度は同じくガードナー気泡粘度計によるものである。

2・4 塗膜試験

製造した各ポリアルコラートワニスの塗膜試験を行なった。ワニス1, 4のみは不乾性脂肪酸を使用しているので150°Cで20分焼きつけたが、他はワニス固形分に対してPb 0.4%, Co 0.05

表10 キレートワニスの合成

ワニス 番号	反 応 キ レ ー ト	試 薬			反応 方法	生 成 ワ ニ ス		
		同重量 (g)	セ ミ エ ス テ ル	同重量 (g)	反応モ ル比	濃度 (%)	粘度	色
7	アルミキレート 1	5.55	アマニベンタ 2:1	14.88	1:1	イ	70	I 褐色
8	アルミキレート 2	4.88	アマニベンタ 2:1	14.88	1:1	イ	80	X 褐色
9	アルミキレート 1	5.55	脱水ヒマシベンタ 2:1	16.36	1:1	イ	80	Z ₂ 淡黄色
10	アルミキレート 1	5.55	トルベンタ 2:1	14.04	1:1	ロ	80	W 褐色
11	アルミキレート 1	4.13	アマニベンタ 3:1	18.48	1:2	イ	100	U 褐色
12	アルミキレート 1	5.55	アマニベンタセミアステル	11.68		ロ	70	U 褐色

表 11 ワ ニ ス 塗 膜 試 験

ワニス 番 号	添 加 剤	同%	塗装ブレード (ミル)	乾燥時間		硬度	塗 膜 屈曲性	光沢 (%)	耐 水 性		耐 熱 湯 性		耐アルカリ性	耐溶剤性
				指 触 (min)	硬 化 (min)				変化時間	回復時間	変化時間	回復時間		
1			4			軟質								
2			4	10	20	20	90°	91	25min 白化	回復せず	0.3min 白化	回復せず	1min 溶解	9min ひび
2'	アルミニウム イソプロポキシド	20	4	5	10	38	90°		30min 白化	同上	0.5min 白化	同上	1min 溶解	2min ひび
3			4	10	30	8	135°		50min 白化	同上	0.5min 白化	同上	0.5min 溶解	1min ひび
3'	アルミニウム イソプロポキシド	20	4	5	10	22	90°		60min 白化	同上	0.7min 白化	同上	0.5min 溶解	1min ひび
4			4			軟質								
7			1	40	60	32	135°	98	○		○		7minふくれ	○
7'	キ レ ー ト 1	10	1	20	50	38	90°	99	○		○		30minふくれ	○
8			1	10	50	34	135°	98	○		○		11min 白化	○
8'	キ レ ー ト 2	10	1	10	70	38	90°	99	○		○		17min 白化	○
9			1	45	80	26	○	97	○		○		100min 白化	○
10			1	25	70	25	○	99	72hr ふくれ	5min	○		45min 溶解	72hrきれつ
11			1	50	100	14	○	97	20hr ふくれ	30min	5min 白化	1min	11min 溶解	○
12			1	15	50	23	○	98	21hr ふくれ	30min	5min 白化	1min	5min 溶解	○

%になるようにナフテン酸塩の石油ベンジン溶液を乾燥剤として加えて常温乾燥させた。試験結果を表 11 に示す。

表 11 中、添加剤を加えたものがあるが、これはたとえばワニス 3 にアルミニウムイソプロポキシドを 3 中の固形分に対してイソプロポキシド固形分として 20%、トルエン 50% 溶液の形で加えたところ、可撓性以外の性能が向上したので、他のワニスにも応用した。この添加により塗布後残存していた水酸基あるいは乾燥中に生じた水酸基と反応して重合が密になるものと思われる。またワニス 1, 4 は塗膜が軟質であったので、他の性質は測定しなかった。塗装は 70% 以上の濃度を持つワニスは 1 ミル (0.025 mm) の、それ以下の濃度のものは 4 ミル (0.102mm) のドクターブレードで、8×11cm のガラス板 2 枚、5×15cm のブリキ板 1 枚に塗装し、ガラス板 1 枚で乾燥時間を見、他の 1 枚およびブリキ板は 23°C、50% 湿度の恒温恒湿室に 4 日放置後、ガラス板について光沢および硬度を測定し、このガラス板を切断して耐水・耐熱湯・耐アルカリ性・耐溶剤性を見た。ブリキ板で同じく 4 日後可撓性を見たが、これは径 2mm の心棒を中心にして塗面を外側にして屈曲試験し塗面にひびの入った角度で求めた。○印のものは 180° 曲げてひびの入らなかったものである。

硬度はスオード・ロッカー試験器により測定、光沢は東芝製 CG-3 型光電色沢計により求めた。

耐水性は室温で塗面を蒸留水に浸し、塗面に変化の現われる時間と変化の状態を記し、3 日後引き上げた後、変化の回復するに要した時間を回復欄に記載した。なお 3 日間変化の現われないものは変化時間の欄に○を記した。

耐熱湯性は塗面を微沸騰水中に 15 分浸して試験し、変化のなかったものは○印、変化のあったものは変化の現われる迄の時間と変化の状態、および 15 分後引き上げてから変化の回復する迄の時間を記した。回復しなかったものは回復せずと記した。

耐アルカリ性は室温の 1% カセイソーダ水溶液に浸して変化の現われる迄の時間と変化の状態である。

耐溶剤性は室温のソルベントナフサに浸して同じく変化の現われる時間を記録した。○印のものは 3 日間変化のなかったものである。

3 考 察

以上各種の、アルミニウムをアルコラートの形で含有する樹脂初期縮合物の溶液を製造し、それらを主として常温乾燥性ワニスとして使用して、その塗膜の性状を調べてきたが、その結果つぎのようなことがわかった。

アルミニウムを含有させることにより、生成した塗膜は硬質のものになる。しかしキレート化したアルミニウムにしなければ、著者らの結果では塗膜の耐水性・耐アルカリ性などが余りよくなく、かつ不安定で高濃度の溶液にしにくい。キレート化したアルミニウムアルコラートを使用することにより、これらの欠点は相当によく改良され、ワニス 7, 8, 9 など色々な性質が向上し、十分実用に耐えるものとなる。これらはその構造主鎖は $(-O-Al-O-C-C-C-)_n$ という結合から成るが、側鎖に長い脂肪酸部を持っており、たとえばワニス 7 の場合、溶剤を除いたビヒクル中に占めるアルミニウムの割合は重量で 3.2% 程度に過ぎない。しかしこの程度でも含有することによって著しく硬度の上昇を示すことがわかった。硬度の要因はアルコラート結合で与えられ、屈曲性・柔軟性の要因が脂肪酸部によって与えられるので、この系のワニスではこの両者のバランスを取ることによって色々な硬度のものをつくることができるであろう。たとえばワニス 11 のように、脂肪酸部の割合が多くなると硬度が落ちてくる。また同じ位脂肪酸部を持っていても、やはりトール油脂肪酸よりアミノ油脂肪酸を持っている方が硬くなる。これは酸化重合により脂肪酸部も網状構造に入ってくるが、その密度が高くなるためであり、屈曲性は多少落ちてくる。

著者らの実験ではペンタエリトリットジエステルは反応モル比だけ押えて作っており、平均的にジエステルとなっているが、実際は各種エステルの混合物のまま使用している。この点もし分離して純度の高いものが使えれば、塗膜性能は今一段向上するであろう。

ともかくも、高濃度にしうる常温乾燥性ワニスとしては、硬い光沢ある上質の塗膜を与えるという点でアルミニウムアルコラート樹脂はすぐれたものといえよう。

(昭和 39 年 11 月、日本化学会名古屋大会講演)

終りに本研究に協力して戴いた岩重多美子嬢に感謝いたします。