一般にアミンの酸化防止作用は中間体 (I) を錯体と仮定する考え方で説明される。第二 α -フェニレンジアミンでは中間体 (I) はさらにもう 1 個の $\text{ROO}\cdot$ ラジカルと反応してキノンジイミンを生成すると考えられたが (前報¹⁾ (6) 式参照), 第三アミンはキノンジイミンを与えることはできない。したがって, 第三アミンの中間体 (I) の酸化防止能力が第二ジアミンの I より低い事実や, 第三アミンの I が酸化防止効果を示す段階の反応が酸素吸収速度を支配しないという事実, および第三アミンが消費しつくされたのちは誘導期間が存続しないという事実 ($a \approx b$ という関係; 3・2 参照) は中間体 (I) を錯体と仮定するとよく理解できる。

つぎに, 第三アミンの中間体 (I) も II, III に変化したことから, 第三アミンの I も第二アミン同様¹⁾ 分解してアミンラジカルと ROOH になり, アミンラジカルは $\text{ROO}\cdot$ ラジカルと反応して III になるか, それ自身再結合して II になると考えられる。前報¹⁾ では, 第二アミンの I (錯体と仮定) においてアミノ基につく易動性水素原子が $\text{ROO}\cdot$ ラジカルに引き抜かれると考えた。第三ア

ミンの I の場合, アミノ基には易動性水素原子が存在しないので他のどこかの水素原子 (Hammond ら⁴⁾ によればベンゼン核の水素原子であるが, N -置換メチル基の水素原子も可能性がある) が引き抜かれるに相違ない。そのため, 第三アミンの I の分解反応は第二アミンと比較して起こりにくく考えられる。このように考えると, 第三アミンの I の酸化防止能力が第二アミンの I より低い事実 (3・5 参照) や, 酸化の初期と中期における第三アミンの II, III の量が第二アミンの場合と比較して少ない事実 (図 5, 6 参照), および第三アミンの消費が第二アミンの場合と比較しておそい事実 (図 2, 3 参照) などがよく理解される。また, 前報¹⁾ では第二アミンの II, III のなかではなお易動性水素原子をもつものだけが酸化防止能力を有することをのべた。第三アミンの II, III は易動性水素原子をもたないので当然酸化防止能力はないと考えられる。これは本報で得られた結果と一致する。

(本研究は昭和 41 年 4 月日本化学会第 19 年会, 昭和 42 年 4 月日本化学会第 20 年会発表)

高級脂肪族ポリアミドアミンの合成と性質^{*1,*2}

(昭和 43 年 7 月 28 日受理)

和 泉 学^{*3}・山 田 裕^{*4}・喜 多 正義^{*4}

一分子中にアミド基とアミノ基を数箇含有する新しい型の高級脂肪族ポリアミドアミンを合成し, その諸性質を明らかにし, 工業的応用の指針を与えた。すなわち, まず常法により, オレイン酸と無水マレイン酸とからマレイン酸付加オレイン酸を合成し, このメチルエステルを分子蒸留してマレイン酸付加オレイン酸のトリメチルエステルを得た。つぎに, これを加水分解して遊離のトリカルボン酸としたのち, カルボキシル基と同数 mol のジエチレントリアミンを反応させ, 各カルボキシル基に対してジエチレントリアミンが 1 mol ずつ反応した構造の塩を作る条件を決定した。また, この塩の加熱変化を明らかにし, 単一種のポリアミドアミンおよびその酢酸塩の各種溶媒に対する溶解度, 水溶液の表面張力, 可溶性, 重合反応, 無機化合物との反応性, 錯化合物の性質について検討した。

1 緒 言

アミノ基またはアミド基を持つ高級脂肪族化合物は, 界面活性剤, 染色助剤, 帯電防止剤, 防錆剤, 酸食防止剤, 金属抽出剤などとして, 繊維, 高分子, 機械, 金属などの工業面で重要な役割を果たしている。また, 応用を目的とした高級脂肪族アミン類の性質の究明も行なわれている¹⁻⁴⁾。これらは要するに, 適当な構造の分子中のアミド基やアミノ基が, 無機物や有機物に対し, 特異な性質を示すことに着目したものである。本研究は, 工業的利用の立場から, 新しい型のアミドアミンとしてマレイン酸付加オレイン酸を母体とするポリアミドアミンを合成し, その性質につ

いて検討したものである。

2 試料および実験方法

2・1 試 料

2・1・1 脂肪酸 試料脂肪酸は市販オレイン酸で, 中和価 202, ヨウ素価 (Wijs 法) 92.2。ジアゾメタン法⁵⁾により脂肪酸をメチルエステル化し, ガスクロマトグラフィーを行なって試料の組成を求めた。

2・1・2 無水マレイン酸 市販一級品。融点 52.6~54.2°C。

2・1・3 ジエチレントリアミン 精留品。中和価から求めた純度 98.0%。

2・2 マレイン化およびマレイン化物の加水

常法⁶⁾により, 試料脂肪酸 250 g と無水マレイン酸 500 g を窒素ガス気流中, 200±1°C で 4 時間反応させたのち, 無水マレイン酸の未反応分を除去してマレイン化物を得, これに加水した。

5) 日本分析化学会編, “新分析化学講座 (I) 機器ガス分析法”, 共立出版 (1960) p.68.

6) W.G. Bickford, P. Krauczunas, D.H. Wheeler, *Oil & Soap*, 19, 23 (1942); J. Ross, A. I. Gebhart, J. F. Gerech, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1373 (1946); 滋野吉広, 小森三郎, 片岡和雄, 工化, 55, 739 (1952); その他。

*1 この報文を「脂肪酸誘導体およびその利用 (第 9 報)」とする。

*2 前報 (第 8 報), 和泉 学, 喜多正義, 油化学, 18, 27 (1969).

*3 Gaku IZUMI 工業技術院東北工業技術試験所: 仙台市原町苦竹。

*4 Yutaka YAMADA, Masayoshi KITA 工業技術院名古屋工業技術試験所: 名古屋市北区平手町。

1) 和泉 学, 喜多正義, 工化, 66, 27 (1963).

2) 和泉 学, 喜多正義, 工化, 68, 1088 (1965).

3) 和泉 学, 山田 裕, 工化, 68, 2509 (1965).

4) 和泉 学, 工化, 70, 608 (1967).

以上の操作を6回くり返し、反応物を合わせ、エーテルに溶解、水洗、脱エーテルしてマレイン酸付加物を得た。

2.3 マレイン酸付加物の分子蒸留による精製

マレイン酸付加物を硫酸メタノールでメチルエステル化し、これを Consolidated Vacuum 社製 CMS-5 型分子蒸留装置により蒸留精製した。蒸留は一定減圧度 8×10^{-3} mmHg で所定ローター温度ごとに試料を3回連続循環させて行ない、14区分の留分と残留分とに分画捕集した。留分中、140°Cにおける留分はマレイン酸付加オレイン酸メチルエステルと分子量が一致した。これをケン化して遊離の酸とし反応試料とした。

2.4 マレイン酸付加オレイン酸のジエチレントリアミン塩

マレイン酸付加オレイン酸に対し、その中に含まれるカルボキシル基の数の1/2~8倍のモル数のジエチレントリアミンを、それぞれメタノール溶液としてはげしくかきまぜながら、20°Cで反応させたのち、溶液にベンゼンを加えて反応物を4回析出させて精製し、それぞれの分子量を測定した。その結果、後述するように、カルボキシル基の数に対しアミンのモル数が同数以上であると、トリカルボン酸の各カルボキシル基にトリアミンが1molずつ結合した形の塩を生成することを確認したので、マレイン酸付加オレイン酸 30.0 g を 20% メタノール溶液として、ジエチレントリアミン 23.8 g の 16% メタノール溶液に、はげしいかきまぜのもと、室温で滴下した。ジエチレントリアミンの添加量は、カルボキシル基の数に対してはほぼ 9 mol % 過剰である。40°C以下で脱溶媒し、反応生成物 53.7 g を得た。

2.5 マレイン酸付加オレイン酸のジエチレントリアミン塩のアミド化

マレイン酸付加オレイン酸のジエチレントリアミン塩を、各1gずつ30mlの三角フラスコに採り、窒素ガスをゆるく通し、140~200°Cの数段階の各温度に保った油浴に浸し、還流冷却器をつけ、またはつけずに1時間および2時間加熱して、アミン塩結合部のアミド化の進行状況を赤外吸収スペクトルで定性的に追跡し、塩の吸収 (6.35μ) が消えて、アミドの吸収 (6.05μ) が大きく現われ、分解によるカルボキシル基の吸収 (5.86μ) が現われないようなアミド化の条件を求めた。つぎに、求めたこの条件で、試料塩の量と加熱時間とのアミド化に対する関係を明らかにしたのち、塩 53.6 g を 200 ml のナス型フラスコに入れ、還流冷却器をつけ、窒素気流中、180°Cの油浴で4時間加熱して、アミド化がほぼ完結したポリアミドアミンを得た。このポリアミドアミンの全アミン価、残存アミン塩量および分子量を測定した。また、このポリアミドアミン中には、アミド化による生成水の混入が推定されたので、試料を 70~80°C、2.5 mmHg で処理して性状を検討した。

2.6 ポリアミドアミンの溶解性

水酢酸、アルコール類、クロロホルム、炭化水素類、エーテルおよびグリセリドに対するポリアミドアミンの溶解性を、室温から約 60°C までの範囲で調べた。

2.7 ポリアミドアミン水溶液に対する有機化合物の溶解性

ポリアミドアミンのアミノ基と反応する化合物および反応しない化合物の、ポリアミドアミン水溶液に対する溶解性を調べた。すなわち、反応性物質としてマレイン酸付加オレイン酸および無水マレイン酸を、また、非反応性物質として1-ペンタノール、1-ヘキサノールおよびオレイルアルコールをえらび、これらの混

合物を種々の温度に加熱し、また混合割合を変えて、可溶化の限界点を求めた。

2.8 ポリアミドアミンの加熱変化

白金ボートに秤取したポリアミドアミンを、石英管中で、酸素気流中 120°C で1時間および2時間加熱し、試料の変化を赤外吸収スペクトル、減量、溶解性などから調べた。

2.9 ポリアミドアミン-ポリカルボン酸の重合

ポリアミドアミンの 10% 水溶液に、室温で可溶化限界までポリカルボン酸を溶解して得たポリアミドアミン-マレイン酸付加オレイン酸水溶液およびポリアミドアミン-無水マレイン酸水溶液を、それぞれガラス板上に塗布して電気乾燥器中、100~200°Cで、0.5~2時間加熱し、これらの重合性を、外観の変化および指触試験から判定した。

2.10 ポリアミドアミンと無機化合物との反応性

合成したポリアミドアミンの無機化合物に対する反応性を明らかにするために、ポリアミドアミンおよび無機化合物を、エタノール、2-プロパノールおよび水を反応溶媒として室温で一昼夜放置して反応させ、沈殿の生成の有無と沈殿の性状、とくに溶剤に対する溶解性、金属含有量などを調べた。無機化合物としては、硝酸銅、硝酸ニッケル、硝酸銀、塩化ニッケル、硫酸第一鉄、酢酸第二水銀および塩化カルシウムを使用した。金属含有量⁷⁾は、試料を王水で分解し、水に溶解したのち、酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液でpHを調節し、EDTA法により1/100 mol EDTA 溶液、PAN 指示薬を用い滴定して求めた。

2.11 分子量測定

装置は Mechrolab 社製蒸気圧式オスモメーター 301 A 型。溶媒はメタノールまたはクロロホルムを使用。

2.12 アミノ基およびカルボキシル基の定量

Metrohm 社製ポテンシオグラフ E 336 型、EA 120 X 複合ガラス電極により電位差滴定⁸⁾した。

2.12.1 アミノ基の定量 全アミン価は試料を水酢酸に溶解し、0.1 N 過塩素酸水酢酸溶液で滴定した。

2.12.2 カルボキシル基の定量 試料をエタノールに溶解し、0.5 N または 0.2 N 水酸化カリウムエタノール溶液で滴定した。

2.13 ガスクロマトグラフィー

島津コタキ GU-12 型。検出器：熱伝導度式。カラム：直径 4 mm、長さ 125 cm、30% DEGS-ダイアソリッド M (40~60 メッシュ)。カラム温度：220°C。キャリアーガス：ヘリウム。

2.14 赤外吸収スペクトル分析

Perkin Elmer 社製 21 型。食塩プリズム。液膜法あるいはクロロホルム溶液法。

2.15 比表面張力

合成洗剤試験法 JIS K 3362-1955 に準じ、滴数計により、25°C で 0.05~0.5% 試料水溶液について測定。

3 実験結果および考察

3.1 脂肪酸と無水マレイン酸との反応物

試料脂肪酸の分析値はオレイン酸 70.8%、リノール酸 11.8%、

7) 上野景平, “キレート滴定法”, 南江堂 (1965) p. 253, 291.

8) J. Fritz, *Anal. Chem.*, 22, 1028 (1950); S. Siggia (桑田勉訳), “官能基による有機定量分析”, 丸善 (1957) p. 101.

リノレン酸 0.7%, パルミトオレイン酸 5.7% およびパルミチン酸, ミリスチン酸など 11.0%。試料脂肪酸 1g 中の各不飽和酸のモル数はオレイン酸 2.51×10^{-3} , パルミトオレイン酸 2.24×10^{-4} , リノール酸 4.21×10^{-4} , リノレン酸 2.5×10^{-5} 。無水マレイン酸が各不飽和酸に 1:1 のモル比で付加すると, 分子蒸留前のマレイン酸付加脂肪酸の収量計算値は, 試料 1g につき 1.37 g で, その中和価は 402 となる。実測値は 396 で計算値と近似した。

3.2 分子蒸留の結果

反応混合物のメチルエステルを分子蒸留し, 表 1 に示す留分を得た。

分画留分のガスクロマトグラムのうち, 留分 No.1~No.4 に飽和脂肪酸メチルエステルが認められ, 留分 No.5 以上のものには検出されなかった。留分の分子量は, ローター温度が高い場合は

表 1 マレイン酸付加脂肪酸メチルエステルの分子蒸留結果 (仕込量 820 g)

分画留分番号	蒸留圧 (μ)	ローター温度 (°C)	留分収量 (g)	仕込量に対する収率 (%)	分子量*4
1	10~5	50	4.7	0.6	
2	3	80	69.2	8.4	
3	3~2	100	31.3	3.8	
4	2.5	120	47.0	5.7	420
5	6	140	117.0	14.3	433
6	8	140	125.0	15.2	441
7			22.2	2.7	—
8			23.6	2.9	—
9	12~45	140~162	66.9	8.2	456
10			79.8	9.7	488
11			13.4	1.6	492
12			42.4	5.2	508
13	15~25	182	72.0	8.8	551
14	3.5~15	200	1.5	0.2	—
15 (残留分)			104.0	12.7	—

図 1 赤外吸収スペクトル (液膜法)

A: 留分 No. 6 (マレイン酸付加オレイン酸メチルエステル)
B: 留分 No. 6 から得た酸

*4 クロロホルムを溶媒として測定した。

*5 飛沫同伴が起り, また, 減圧度を一定に保つことが困難であった。

ど大きくなり, 留分 No.6 はオレイン酸とマレイン酸が 1:1 のモル比の付加物のトリメチルエステルと分子量が一致した。留分 No.6 を常法によりケン化分解して遊離の酸とし, ジエチレントリアミンとの反応に用いた。酸の中和価は 394 で, 計算値より 6.7% 小さく, 低酸価の不純物の混入を示した。留分 No.6 およびその遊離の酸の赤外吸収スペクトルを図 1 に示した。

3.3 マレイン酸付加オレイン酸のジエチレントリアミン塩

ジエチレントリアミンをマレイン酸付加オレイン酸にメタノール溶液として反応させたのち, ベンゼンで析出精製した塩について, 分子量を測定した結果を表 2 に示した。

表 2 マレイン酸付加オレイン酸とジエチレントリアミンとの室温における反応生成物

試料番号	1	2	3	4
マレイン酸付加オレイン酸(g)	3	3	3	3
ジエチレントリアミン(g)	17.5	4.4	2.2	1.1
カルボキシル基に対するジエチレントリアミンの割合	1:8	1:2	1:1	1:0.5
分子量	527	642	640	803

マレイン酸付加オレイン酸の実測分子量は 371 で, 実測中和価は 396 であるから, マレイン酸付加オレイン酸中のカルボキシル基にジエチレントリアミンが 1 mol ずつ付加した場合の計算分子量は 641 となる。一般に多官能化合物相互の反応ではポリマーの生成が考えられるが, 試料番号 4 の場合, その分子量から高分子量ポリマー塩の混在が推定される。試料番号 2 および 3 の場合は, 図 2 の赤外吸収スペクトルからも明らかなように, 反応前のカルボキシル基の 5.86μ の吸収が消えて, 塩の 6.35μ の吸収を生じ, その分子量はカルボキシル基 1 個に対してジエチレントリアミン 1 mol の割合で反応した塩

の計算分子量と一致した。この場合の第一アミノ基および第二アミノ基の反応関与の割合については未検討である。試料番号 1 の場合, 他の場合と同じ析回数では, 過剰のジエチレントリアミンの除去が不十分なために, 低い分子量を示したと思われる。

3.4 マレイン酸付加オレイン酸ジエチレントリアミン塩のアミド化

マレイン酸付加オレイン酸ジエチレントリアミン塩の赤外吸収スペクトルを図 2 に示した。 6.35μ に塩の特性吸収が認められる。

図 2 マレイン酸付加オレイン酸のジエチレントリアミン塩の赤外吸収スペクトル (液膜法)

この塩を加熱してゆくと、 6.35μ の吸収が消えて 6.05μ にアミドの吸収が生じた。還流冷却器を付けずに高温で加熱すると、 5.86μ にカルボキシル基の吸収が現われ、分解が起きることがわかった。加熱条件と生成物のスペクトルを比較した結果、最適加熱条件は、還流冷却器を付けて、 180°C で加熱すること、加熱時間は試料の量が多くなるにつれ増大する必要を認めた。本実験条件によるアミド化率の最高値は94%であった。この条件で、マレイン酸付加オレイン酸ジエチレントリアミン塩 53.6g を4時間加熱して得たポリアミドアミンの分析値、および、この生成物を加温減圧して水分を除去したものの分析値は表3の通りである。除水による減量は 3.32g である。

表3 ポリアミドアミンの性状

	分子重量*	全アミン価	中和価
除水前	540	463	27
除水後	670	473	28

除水前後の分析値を比較すると、除水後の全アミン価および中和価の増加率は近接し、分子量は塩の部分の全部アミド化した場合の計算分子量654に近づく。赤外吸収スペクトルでは、除水前に認められた 5.86μ のカルボキシル基の小さな吸収が、除水後消失したが、中和価が減少を示さぬことから、これは遊離のカルボキシル基とアミノ基との塩の生成を示すものと考えた。加熱前の塩と除水後のポリアミドアミンのカルボキシル基の定量結果から計算すると、アミド化率は89%である。

塩 1g について、加熱時間を1時間および2時間とし、加熱温度を変化させ、かつ還流冷却器をつけない場合とつけた場合の、塩の減量と加熱物のクロロホルムに対する溶解性を図3に示した。

図3 マレイン酸付加オレイン酸ジエチレントリアミン塩のアミド化における減量と溶解性

図3および各加熱物の赤外吸収スペクトルから、アミド化があまり進まない塩および加熱過度による分解重合物はクロロホルムに対して難溶性であることが明らかで、これらの溶解度の差を利用すると、ある程度、アミド化物の分離が可能なることを見出した。また、前述のように、最適加熱条件として還流冷却器を付けて 180°C で1時間加熱した場合は、還流冷却器を付けずに場合に比べて、ジエチレントリアミン塩の分解を防止する効果がある。図4にアミド化物のスペクトルを示したが、塩の吸収(6.35μ)が消え、アミドの吸収(6.05μ)が大きく現われ、分解によるカルボキシル基の吸収(5.86μ)は認められない。

*6 メタノールを溶媒として測定した。

図4 ポリアミドアミンの赤外吸収スペクトル(液膜法)

マレイン酸付加オレイン酸のジエチレントリアミン塩を窒素気流中、還流冷却器をつけ、 180°C で1時間加熱してアミド化した。

3.5 ポリアミドアミンおよびポリアミドアミン酢酸塩の水溶液の比表面張力

合成したポリアミドアミンの水溶液およびポリアミドアミンに含まれる遊離アミノ基に当量の酢酸を含有する水溶液の各種濃度溶液の比表面張力を図5に示した。

図5 ポリアミドアミン(A)およびその酢酸塩(B)の水溶液の 25.0°C における比表面張力

3.6 ポリアミドアミンの溶解性

ポリアミドアミンのアルコール類に対する溶解性は、表4に示したように、分子量の小さいアルコールほど大きい。

表4 ポリアミドアミンのアルコール類に対する溶解性

アルコールの種類	溶解性	試験温度
メタノール	よく溶ける	室温以上
エタノール	よく溶ける	室温以上
2-プロパノール	溶ける	室温以上、ただし、約 60°C に加熱するとよく溶けるようになる。
1-ブタノール	溶ける	
1-ペンタノール	溶ける	
1-ヘキサノール	溶ける	
オレイルアルコール	難溶	室温以上
エチレングリコール	よく溶ける	室温以上

極性溶媒の水酢酸に対してもよく溶け、水酢酸を溶媒とする電位差滴定が可能である。

非極性溶媒の中では、クロロホルムにはよく溶けるが、リグロインおよび機械油のような炭化水素には極めて難溶性である。また、ジエチルエーテルおよびベンゼンにも極めて難溶性である。ヒマシ油に対しては約 60°C で互に溶解するが、その溶液は室温に冷却するとゲル状になる。

3.7 ポリアミドアミン水溶液に対する有機化合物の溶解性

ポリアミドアミン 1g に対し1-ヘキサノール 1.22g および水 0.5g の割合で、 17°C において相互に溶解する。ポリアミドアミン 1g に対し1-ペンタノール 1.03g を加えた溶液に、

70°C では水が 0.67 g, 17°C では水が 0.89 g, 1°C では水が 1.12 g 溶解し、実験温度範囲内では、低温であるほど多量の水が溶解することを認めた。

ポリアミドアミンの 10% 水溶液に対するマレイン酸付加オレイン酸の溶解量は、ポリアミドアミン 1 g に対して、70°C の場合は 0.77 g, 30°C の場合は約 0.89 g であった。可溶化限界におけるポリアミドアミンの全アミノ基数に対するマレイン酸付加オレイン酸のカルボキシル基数の割合は、70°C の場合は 0.68, 30°C の場合は 0.79 である。また、ポリアミドアミンの 10% 水溶液に対する無水マレイン酸溶解量は、ポリアミドアミン 1 g につき、70°C の場合少なくとも 0.20 g, 30°C の場合は 0.28~0.31 g の間にある。以上の結果から、ポリアミドアミンの 10% 水溶液はマレイン酸付加オレイン酸および無水マレイン酸を相当量溶解し、これらの化合物の溶解量は温度が低いほど大きくなることを見出した。このように、相互に反応性を持つ異種の多官能化合物を水溶液として得られることは、新しい水溶性塗料としての興味がある。

3-8 ポリアミドアミンの加熱変化

ポリアミドアミンを酸素気流中 120°C で 1 時間加熱した場合、試料は 17% 減量し、加熱物は室温で固化したが、クロロホルムには溶解した。加熱物の赤外吸収スペクトルには、5.86 μ に遊離のカルボキシル基による吸収が顕著に現われ、試料の分解を示した。ポリアミドアミンを同様にして 2 時間加熱した場合、試料の減量は 22%, 加熱物は室温でかなり固い固体で、クロロホルムと加熱するとわずかに溶解し、相当高分子量化していることがわかった。

3-9 ポリアミドアミン-ポリカルボン酸の重合

ポリアミドアミン-マレイン酸付加オレイン酸水溶液をガラス板に塗布して加熱した結果は、120°C で加熱した場合、加熱時間が増すにつれて、次第に塗膜は固さと光沢を増した。加熱後、室温に冷却し、加熱時間と塗膜の性質との関係を見ると、塗膜はいずれも透明でわずかに黄色がかっているが、3 時間以上加熱したものは強固な塗膜を形成し、重合がかなり進行したことが推定された。150°, 180° および 200°C と加熱温度が高くなるにつれ、重合がよく進み、1 時間の加熱でも強い塗膜を形成した。1 時間以上加熱すると、塗膜はさらに強固になり、塗膜の収縮や剥離も生じない。高温ほど、塗膜は茶色が濃くなるが透明である。また、塗膜には気泡やピンホールが認められない。ポリアミドアミンの 10% 水溶液に、室温でポリアミドアミンの 30% の無水マレイン酸を溶解した溶液について、前と同様な検討を行なった結果、たとえば、150°C, 1 時間の加熱によっても非常に強固な塗膜を形成することを認めた。これらの塗膜は、適当な条件で透明で強固なものが得られ、ガラス板だけでなく亜鉛引き鉄板に対してもすぐれた密着性を示した。

3-10 ポリアミドアミンと無機化合物との反応性

ポリアミドアミン水溶液に対する無機化合物の反応性は、硝酸銀の場合、ただちに灰色の沈殿を多量に生じた。この沈殿は室内散光中に放置しておくと、次第にカッ色となった。塩化カルシウムの場合には、わずかに結晶性沈殿の生成を見た。硫酸第一鉄の場合には、混合した液は緑青色の混濁液を生じ、明瞭な沈殿の生成は認められない。硝酸銅、硝酸ニッケルおよび塩化ニッケルの場合には、いずれも着色が強くなるが、沈殿は生じない。その他

の無機塩の場合には、沈殿を生じないばかりでなく、溶液の色調の変化も認められない。

ポリアミドアミンエタノール溶液に対する無機化合物の反応性は、硝酸銅、硝酸ニッケル、塩化ニッケルおよび硝酸銀の場合明瞭な沈殿を生じ、硫酸第一鉄および酢酸第二水銀の場合不明瞭であった。ポリアミドアミンエタノール溶液に大過剰の硝酸銅を反応させて得た錯化合物の沈殿を、エタノールで数回洗浄したのち、60°C, 3 mmHg で溶媒を除き、淡青色粉末状の反応物を得た。この錯化合物の銅の含有量は 10.8% であった。

ポリアミドアミン 1-ブタノール溶液に塩化ニッケルを反応させて得た沈殿を、1-ブタノールでくり返し洗浄し、淡青色の粉末を得た。この錯化合物のニッケル含有量は 10.9% であった。

硝酸銅との反応によって得たポリアミドアミンの錯化合物を、少量の水に溶解したものは、青色鮮明美麗な透明粘稠液体で、ガラス板上に塗布して室温に放置すると、深青色の光沢ある塗膜を形成した。このガラス板上の塗膜を電気乾燥器中、110°C で 30 分加熱しても、色調その他に変化を生じなかったが、160°C, 30 分で色調は緑色となり、塗膜に多数の微細な気泡を生じた。加熱時間をさらに長くすると、塗膜は緑色からカッ色に変化し、2 時間後、塗膜面に微細な気泡を生じた。

4 結 論

本実験において得られた結論は次のとおりである。

- 1) メタノール中、室温でマレイン酸付加オレイン酸にジエチレントリアミンを、カルボキシル基数と同数 mol 以上加えると、各カルボキシル基にトリアミンが 1 mol ずつ結合した形の塩が得られる。
- 2) マレイン酸付加オレイン酸とジエチレントリアミンとの塩を、還流冷却器をつけて、窒素気流中、180°C で 2~4 時間加熱すると、最高収率 94% でアミド化物が得られた。主生成物はマレイン酸付加オレイン酸の各カルボキシル基にジエチレントリアミンが 1 mol ずつ付加して、各アミン塩結合部分がアミド化したポリアミドアミン構造のものである。
- 3) ポリアミドアミンおよびその酢酸塩は水溶性で、これらの水溶液は小さな表面張力を示す (ポリアミドアミンの 0.05% 水溶液の比表面張力はで 25°C で約 0.6)。
- 4) ポリアミドアミンは多くのアルコール類、水酢酸、クロロホルム等によく溶けるが、炭化水素類、エーテル等には難溶性である。
- 5) ポリアミドアミン水溶液は高級アルコールやポリカルボン酸類に対して、低温ほど大きな可溶性を示す。
- 6) ポリアミドアミンはそれ自体、加熱により重合して固化する。
- 7) ポリアミドアミン-ポリカルボン酸水溶液による塗膜は、加熱により重合して透明で強い塗膜を形成する。
- 8) ポリアミドアミンは水、エタノール、1-ブタノール等の溶媒中で、銅やニッケルの硝酸塩をはじめ、多くの無機塩と錯化合物を形成する。

(1965 年 4 月, 1966 年 4 月, 日本化学会第 18, 第 19 年会講演)

この研究に熱心に協力された当時の愛知工業大学学生 伊藤正武、鈴木征夫の両君に、また、金属含有量の分析を担当された名古屋工業技術試験所中島良三技官に厚く感謝の意を表する。