ケトン-ホルムアルデヒド樹脂生成熱の測定^{*1,*2}

(昭和 43 年 9 月 25 日 受理)

阿 保 雅 宏^{*3}

メチルエチルケトン-およびシクロヘキサノン-ホルムアルデヒド樹脂生成時の見かけ反応熱を測定した。ケトンとホルムアルデヒドの縮合比が一定の条件では、カセイソーダ添加量と反応熱との関係は単調でなく、最初の少量のアルカリ添加時にみられるアルドール反応を主とする激しい発熱と、乳化時にみられる階段状の第2の発熱が特長的であり、樹脂析出後の発熱は比較的小さい。乳化点以前においては添加したアルカリは反応中にほとんど消費され、乳化点以後ではそのアルカリ消費量は縮合比に対応してある一定値に近づく。また、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサノンに対するホルムアルデヒドのモノメチロール化の見かけ反応熱をケトン過剰の条件下で測定し、それぞれ 8.49 ± 0.20 , 8.26 ± 0.14 kcal/mol CH_2O を得た。これらの結果と従来の知見から、ケトン-ホルムアルデヒド樹脂の生成機構について論じた。

1 緒 言

ケトン-ホルムアルデヒド樹脂を再現よく量産するには、アルカリ触媒添加時に発生する多量の反応熱を十分制御して反応系の温度を一定範囲内に保たなければならない。これに対して一般には、初期の付加縮合反応を低温で行なう¹⁾とか、水と共沸する不活性溶媒共存下に反応させる²⁾とか、アルカリ添加を分割して行なう^{1,2)}とかの操作がとられている。しかし、工業的に重要な発熱量、発熱過程などに関する報告はまだ見当たらない。

一般にケトン-ホルムアルデヒドの系にカセイソーダ触媒を逐次添加していく場合、最初は少量のアルカリ添加で激しい発熱を示すが、それ以後は乳化時に若干の発熱がみられる程度で、樹脂が析出するにしたがって次第に発熱はゆるやかになる。本報では、これらの関係をより定量的に把握するため、特にメチルエチルケトン(MEK)-ホルムアルデヒド系およびシクロヘキサノン(Anon)-ホルムアルデヒド系について、カセイソーダ添加量と見かけ反応熱との関係をやや詳しく測定した。また、これらの結果に基づいて樹脂化機構について二、三考察した。

2 実 験

2.1 試 料

MEK, Anon: 試薬一級品をそれぞれ1回蒸留して、MEKはbp 78.5~79.5°C, Anonは154~155.5°Cの留分を使用した。

ホルムアルデヒド: 工業用 37% 水溶液 (メタノール含量 8%) をそのまま用いた。

カセイソーダ: 試薬一級品を 30% 水溶液として用いた。

2.2 反応熱測定方法

ケトン-ホルムアルデヒド系にカセイソーダ触媒を添加したときの反応は普通急激に起こるので、その反応熱は中和熱測定に用いる程度の熱量計ではほぼ正確に測定できると考えられる。図1に著者が用いた手製の熱量計の概略を示した。測定操作は常法により以下の順で行なった。

(1) 40~45°C の温水 300~400 g を外側ビーカーに秤取、所定モル比のケトンとホルムアルデヒド水溶液を内側ビーカーに秤取し、図1のようにセットする。

(2) 内側および外側ビーカーを定速かきまぜ棒でかきまぜ、約 2~2.5 時間たつて $30 \pm 2^\circ\text{C}$ になったときビュレットから所定量のカセイソーダ溶液をすみやかに添加したのち、温度変化を記録する。

(3) 発熱反応が終わつたのち温度降下曲線の勾配が 20~30 分間一定に持続されるようになった点でかきまぜを止める。

(4) 温度降下曲線の直線部をアルカリ添加開始時に外挿し、その温度 t_1 とアルカリ添加直前の系の温度 t_0 との差 ΔT を求め、次式にしたがってケトン 1 mol 当りに換算した反応熱 Q を求める。

$$Q = \frac{\Delta T(C_{p1}W_1 + C_{p2}W_2 + \omega + W_0) + \Delta T' \cdot C_{p3}W_3}{W_1/M_1}$$

C_{p1} : ケトンの比熱, MEK = $0.549 \text{ cal/g, } ^\circ\text{C}^{-1}$, Anon = $0.431 \text{ cal/g, } ^\circ\text{C}^{-1}$

C_{p2} : 37% ホルムアルデヒド水溶液の比熱, $0.88 \pm 0.02 \text{ cal/g, } ^\circ\text{C}$

C_{p3} : 30% カセイソーダ水溶液の比熱, $0.80 \text{ cal/g, } ^\circ\text{C}^{-1}$

W_0 : 温水 (外側ビーカー) 採取量 (g)

W_1 : ケトン (内側ビーカー) 採取量 (g)

W_2 : 37% ホルムアルデヒド水溶液 (内側ビーカー) 採取量 (g)

W_3 : 30% カセイソーダ水溶液添加量 (g)

ω : 容器水当量 $21.0 \pm 2.0 \text{ g}$

図 1 ケトン-ホルムアルデヒド樹脂生成熱測定装置

①: かきまぜ棒用ブリー, ②: 温度計, ③: NaOH 添加用ビュレット, ④: 内側かきまぜ棒 (ガラス), ⑤: コルクせん, ⑥: 外側ビーカー (FRP 製), ⑦: 外側かきまぜ棒 (銅線封入ガラス管), ⑧: 内側ビーカー (ステンレス), ⑨: 外側ビーカー (ステンレス), ⑩: デュワービン, ⑪: ウレタンフォーム断熱材, ⑫: 外箱 (木箱), ⑬: コルク台, ⑭: ケトン + CH_2O , ⑮: 水

*1 この報文を「ケトン-ホルムアルデヒド樹脂の研究 (第 5 報)」とする。

*2 前報 (第 4 報), 阿保雅宏, 工化, 1376 (1969).

*3 Masahiro ABO 日立化成工業株式会社山崎工場: 日立市宮田町。

1) W. Grimme, F. Josten, Ger. Pat., 850232 (1952).

2) D. A. Hurst, W. J. Miller, U. S. P., 2540885 (1951).

3) 日本化学会編, “化学便覧”, 丸善 (1958) p. 638.

4) 化学工学協会編, “化学工学便覧”, 丸善 (1958) p. 59.

M_1 : ケトンの分子量

$\Delta T = t_1 - t_0$, $\Delta T' = t_1 - t_2$

t_2 : 30% カセイン-ダ水溶液 (ビュレット) の温度

ここで, C_{p2} および ω はそれぞれ実測値で, 後者は概略計算法⁵⁾による値 22.0 g とよく一致する。

2.3 消費カセイソーダ量と残存ホルムアルデヒド量の測定

反応熱測定後, 内側ビーカーの全量を別ビーカー中に洗い移し, これにエタノールを加えて生成樹脂を溶解して均一系にしたのち, 1N 塩酸で中和滴定する。また, 残存ホルムアルデヒド量は, 中和滴定後の液の全量をメスフラスコに移して一定量までエタノールを加えて希釈し, その一部を採取して一定量の 5% ジメドン溶液と混ぜ, 室温で 2~3 日放置後, 0.1N カセイン-ダで滴定して求めた。定量値はすべてケトン 1 mol 当たり換算して示した。

3 結果と考察

3.1 MEK-ホルムアルデヒド樹脂生成熱

原料配合比, ホルムアルデヒド/MEK (モル比) と, カセイン-ダ/MEK (モル比) とを変数とし, それぞれの配合で測定された見かけ反応熱および反応熱測定後中和滴定によって求めた消費アルカリ量を, 系に添加した全アルカリ量に対してそれぞれプロットすると図 2, 図 3 のような結果が得られる。

これらの結果をまとめると次のようにいえる。

(1) ホルムアルデヒド/MEK の縮合比^{*4}が一定の場合, アルカリ添加量と反応熱との関係は単調でなく, 最初少量のアルカリを添加したときにみられる急激な発熱と, 系が乳化する不均一系になるときにみられる階段状の発熱が特徴的であり, 樹脂析出後の反応熱は比較的小さい。

以下の考察に便利のように, 乳点直前で測定した反応熱 (初期縮合熱と仮称) と, 樹脂析出領域でほぼ飽和値として得られる

図 2 MEK-ホルムアルデヒド系の見かけ反応熱とアルカリ添加量の関係

図中の数値は $\text{CH}_2\text{O}/\text{MEK}$ モル比, 点線部: 均一透明系, 実線部: 不均一系, 矢印: 乳点

5) 鮫島実三郎, “物理化学実験法”, 裳華房 (1953) p. 253.

*4 あるいは混合比, 配合比といった方が適切かも知れないが, ここでは既報^{6,7)}の用語で統一した。

図 3 MEK-ホルムアルデヒド樹脂生成時の NaOH 消費量

図中の数値その他の意味は図 2 と同じ

表 1 MEK-ホルムアルデヒド系の反応熱と残存ホルムアルデヒド量

縮合比 (ホルムアルデヒド/MEK)	1	2	3	4
初期縮合熱 (kcal/MEK)	8.5	16.8	25.2	36.2
樹脂化熱 (kcal/MEK)	2~3	8~10	11~13	7~9
残存ホルムアルデヒド量 (mol/MEK)	0~0.001	0.002	0.010	0.018
		~0.017	~0.029	~0.029

反応熱と初期縮合熱との差 (樹脂化熱と仮称) とに分けて, 縮合比との関係を表 1 に示した。

(2) 初期縮合熱はほぼ縮合比に比例する。反応熱測定中に乳化がはじまるようなアルカリ添加量の配合系では, 透明系から不均一系に移行する過程でしばしば発熱曲線が 2 段階にわかれるのが認められた。

(3) 樹脂化熱と縮合比との関係は, 樹脂収量と縮合比との関係⁶⁾とよく対応し, その最大収量が得られた縮合比 2.5~3.0 付近で最大となる。

(4) 添加したアルカリは乳化前の段階では反応中にほとんど消費されてしまうが, 乳点以後ではアルカリ添加量を増してもその消費量はほとんど増加せず, 縮合比に対応したある一定値に飽和する。

(5) 反応熱測定終了後の残存ホルムアルデヒド量は, 全測定配合領域で表 1, 第 4 行に示す範囲にあり, 添加ホルムアルデヒド量に対してほとんど無視できる。すなわち, 反応熱測定後の平衡状態では, 原系中に配合されたホルムアルデヒドは, ここに示したすべての配合領域でほとんど反応を完了していると考えてよい。

3.2 Anon-ホルムアルデヒド樹脂生成熱

測定結果を図 4, 5 に示す。これらの結果はいずれも MEK-ホルムアルデヒド系で得られたものとほとんど同一の傾向であり, その縮合比と初期縮合熱, 樹脂化熱および残存ホルムアルデヒド量は表 2 に示すとおりであった。

多少異なる点を比較しながら要約すると次のようになる。

表 2 Anon-ホルムアルデヒド系の反応熱と残存ホルムアルデヒド量

縮合比 (ホルムアルデヒド/Anon)	1	2	3	4	5
初期縮合熱 (kcal/Anon)	9.2	19.2	28.6	38.4	51.2
樹脂化熱 (kcal/Anon)	6~7	8~9	6~7	4~5	1~2
残存ホルムアルデヒド量 (mol/Anon)	0.001	0.004	0.010	0.017	0.015
	~0.008	~0.043	~0.049	~0.068	~0.045

6) 阿保雅宏, 工化, 71, 1266 (1968)。

図 4 Anon-ホルムアルデヒド系の見かけ反応熱とアルカリ添加量の関係

図中の数値は $\text{CH}_2\text{O}/\text{Anon}$ モル比, 点線部: 均一透明系, 実線部: 不均一系, 矢印: 乳化点

図 5 Anon-ホルムアルデヒド樹脂生成時の NaOH 消費量

図中の数値その他の意味は図 4 と同じ

図 6 ケトン-ホルムアルデヒド樹脂生成機構

アルカリの定量結果などから, 樹脂生成機構について次のように推察した (図 6)。

すなわち, 乳化前の透明均一系においては, 反応 (i) が主反応として起こり, ケトアルコール類を主とする低分子量的水溶性縮合物を生成する。反応 (ii) あるいは (iii) は通常 (i) よりおそいと考えられるが, 反応系の昇温が激しく, ホルムアルデヒドおよびアルカリ濃度が大きいときは併行して起こりやすくなるであろう。反応 (iv) については, たとえば Anhydro-enneaheptose のアルカリ中における脱アルドール反応⁸⁾からも類推されるが, 既報^{8,7)}のケトン-ホルムアルデヒド初期縮合物を加温した場合の残存アルカリ量および残存ホルムアルデヒド量の追跡結果からも十分示されていることである。ケトアルコール類の脱アルドール反応は, 反応 (i) に伴う系の昇温によって誘起され, 乳化点以前においては残存アルカリが消費しつくされるまで起こるものと考えられる。アルカリ濃度が増すとともに樹脂化反応 (v) が促進され不均一系になる。この過程でも部分的に脱アルドール反応 (vi) を伴う。あるいは見方をかえれば, 既報^{8,7)}に述べたように脱アルドール反応に伴って樹脂生長反応が起こっているとも考えられる。

乳化点以後でアルカリ添加量が増してもその消費量が一定値に飽和する傾向にあるのは, (a) ケトアルコール類の部分脱アルドール化に伴う一種の安定化効果⁸⁾, (b) 樹脂化反応により不安定なメチロール基が減少したこと, (c) 不均一系になったことに伴う脱アルドール反応速度の減少などが考えられる。たとえば, 別途調製した Anon-ホルムアルデヒド樹脂 (縮合比 1.5, 反応温度 $60\sim 70^\circ\text{C}$, ヒドロキシル価 197, 分子量 782) 80 g をエタノール 400 g に再溶解して均一系にしたものに, 30% カセイソーダ水溶液 0.08 mol モルを加えて 60°C に加温したときの残存アルカリ量の経時変化を測定すると表 3 に示すような結果が得られる。ここで, 樹脂特性は中和後の試料を水中に再沈させて回収し,

表 3 Anon-ホルムアルデヒド樹脂の均一溶液中での後縮合

反応時間 (min)	残存アルカリ量 (mol)	樹脂特性	
		ヒドロキシル価	分子量
0	0.080	197	782
20	0.063	131	836
40	0.060	103	875
60	0.059	96	890
80	0.057	77	952
100	0.057	66	1055
120	0.055	58	1130
140		系が白濁し 一部不溶性 (おそらく三次元化) 樹脂析出	

8) S. Olsen, A. Henriksen, R. Brauer, *Ann. Chem.*, 628, 1 (1959).

(1) MEK-ホルムアルデヒド系に比べて, より少量のアルカリで乳化がはじまる。したがって, 縮合比 1~2 では一見乳化時の階段状発熱が不明瞭であるが これについてはのちに示すようにアルカリ濃度を希釈して測定すれば明瞭に示すことができる。

(2) 初期縮合熱が縮合比にほぼ比例することは同じ。

(3) Anon-ホルムアルデヒド樹脂の最大収量は縮合比 2.0~2.5 付近にあり⁷⁾, その樹脂収量と縮合比との関係は MEK-ホルムアルデヒド系の場合と同じくその樹脂化熱と縮合比との関係とよい対応を示している。

(4) 添加したアルカリが消費される傾向もよく類似しているが, 乳化点以後の消費量は MEK-ホルムアルデヒド系の場合よりやや多い。

(5) 残存ホルムアルデヒド量は前項の場合と同じく, 添加したホルムアルデヒド量に比べて無視できる程度である。

3.3 ケトン樹脂生成機構に関する一考察

2種のケトン-ホルムアルデヒド樹脂生成熱の測定 および 残存

7) 阿保雅宏, 工化, 72, 1366 (1969)。

乾燥したものについて測定したものである。

この結果から、樹脂化反応は不均一系ではかなり阻害されるが、樹脂化後のアルカリ消費量は均一系でも比較的小さいもの（上述の（b）に対応）であることがわかる。

3.4 カニツァロ反応熱の測定

3.2 までで述べた反応熱は、(イ)アルドール反応、(ロ)カニツァロ反応、(ハ)脱アルドール反応、(ニ)樹脂化反応などどれ一つをとっても複雑多様な反応の組み合わせによるものであり、その他（ホ）原料と中間生成物の溶解熱の差、（ヘ）均一系から不均一系に転移するときの溶解熱の差なども含まれたものであり、これらをそれぞれ分離して知ることは困難である。しかし、(ロ)および次項に述べるモノメチロール化反応の見かけ反応熱は一応独立して測定することができる。

カニツァロ反応の見かけ反応熱測定結果を表4に示す。

表4から見かけのカニツァロ反応熱として 10.3 ± 0.5 (1.96 σ) kcal/mol CH_2O が得られた。

3.5 モノメチロール化反応熱の測定

3.5.1 MEKのモノメチロール化反応熱

図2でわかるように、縮合比1.0の系ではカセイソーダ添加量 0.01~0.04 mol/MEK でほとんど一定の反応熱を示す。この範囲ではホルムアルデヒド消費量に対するカニツァロ反応の占める割合が非常に小さいので、この反応熱はホルムアルデヒド 1 mol が MEK にアルドール付加する反応熱に対応するものと考えられる。しかし、石川ら⁹⁾によれば、MEK のメチロール化速度は第1段目に比べて第2段目の方が約4倍速いので、上記の反応熱はこれら両者をあわせた反応熱と考えなければならない。本項では文献⁹⁾に示すところに基づいて、モノメチロール化のみが進行しやすいと考えられるケトン過剰の系で反応熱を測定し、それが上記の初期縮合熱と一致するかどうかを確かめた。測定結果を表5に示す。なお、この場合はアルカリ濃度を 1N として測定した。

この値は図2の縮合比1の場合の初期縮合熱とよく一致している。したがって、MEK の第1段目のメチロール化反応熱と第2段目のそれとの間にはあまり大きな差はなく、また乳化する反応熱を主としてメチロール化反応によるものと考えてもよいであろう。しかし、縮合比2以上の場合には乳化する反応熱もアルカリ添加量とともに反応熱はかなり変化し、たとえば、それをカニツァロ反応熱とメチロール化反応熱との和からなると仮定して計算してみてもあまりよい一致は得られない。おそらく、それには脱

表4 カニツァロ反応の見かけ反応熱

No.	37% CH_2O (mol)	30% NaOH (mol)	初期温度 t_0 (°C)	$t_{\max}$ (°C)	ΔT (°C)	NaOH 消費量 (mol)	残 存 CH_2O (mol)	見かけ反応 熱 (kcal/ CH_2O)	誤 差 ^{a)}
1	1	0.5	30.4	43.6	14.6	0.402	0.198	10.49	-0.002
2	"	"	31.7	44.1	14.4	0.407	0.184	10.41	0.002
3	"	"	35.2	47.2	14.0	0.419	0.141	10.22	0.021
4	"	"	26.9	39.9	14.3	0.383	0.221	10.51	0.013
5	"	"	39.0	51.3	14.3	0.438	0.106	10.15	0.018
6	1	0.6	39.8	52.4	14.2	0.440	0.101	10.00	0.019

a) (使用 CH_2O , 1 mol) - [(NaOH 消費量, mol) $\times$ 2 + (残存 CH_2O , mol)] で示した。本来ならばこの式の第1項と第2項は一致すべきである。

表5 MEK のモノメチロール化反応熱

No.	MEK CH_2O (モル比)	NaOH CH_2O (モル比)	初期温度 t_0 (°C)	$t_{\max}$ (°C)	ΔT (°C)	総発熱量 (kcal)	NaOH 消費量 (mol)	残 存 CH_2O (mol)	モノメチロ ール化反応 熱 (kcal/ CH_2O)
1	5	0.01	31.8	33.9	3.6	8.68	0.003	0.001	8.68
2	"	0.05	30.8	33.8	3.3	8.40	0.015	0.008	8.41
3	"	"	31.7	34.6	"	8.44	0.006	0.002	8.43
4	"	"	32.5	35.6	3.3	8.43	0.007	0.000	8.40
5	"	0.05	30.6	33.6	3.2	8.40	0.005	0.001	8.39
6	"	0.10	30.7	33.6	3.1	8.62	0.008	0.001	8.60
7	10	0.05	29.1	30.5	1.7	8.43	0.009	0.000	8.40
8	"	"	30.6	31.9	"	8.49	0.011	0.004	8.48
9	10	0.05	31.6	33.0	1.7	8.53	0.006	0.004	8.54

平均 8.49 ± 0.20 kcal/mol CH_2O

a) カニツァロ反応熱を 10.3 kcal/mol CH_2O として第7欄の値を第8, 9 欄の値から補正した（表7も同じ）。

表6 Anon-ホルムアルデヒド系反応熱 (1N NaOH 使用)

No.	CH_2O Anon (モル比)	NaOH Anon (モル比)	初期温度 t_0 (°C)	$t_{\max}$ (°C)	ΔT (°C)	反 応 熱 (kcal/ Anon)	反 応 終 了 時の状態	NaOH 消費量 (mol/ Anon)	残 存 CH_2O (mol/ Anon)
1	1	0.01	29.6	37.3	8.3	8.90	無色透明	0.006	0.002
2	"	0.015	28.8	36.2	8.2	8.79	無色透明	0.004	0.001
3	"	0.02	30.1	38.1	{ 8.1 ^{a)} 8.9	{ 8.85 ^{a)} 9.18	{ 無色透明 ^{a)} 乳 化	0.005	"
4	1	0.03	30.0	38.5	9.2	10.22	乳 化	0.002	0.001

a) 反応熱測定時の発熱曲線が2段階にわかれることを示す (3.1(2) 参照)。

表7 Anon のモノメチロール化反応熱 (1N NaOH)

No.	Anon CH_2O (モル比)	NaOH CH_2O (モル比)	初期温度 t_0 (°C)	$t_{\max}$ (°C)	ΔT (°C)	総発熱量 (kcal)	NaOH 消費量 (mol)	残 留 CH_2O (mol)	モノメチロ ール化反応 熱 (kcal/ CH_2O)
1	5	0.01	30.9	33.7	3.5	8.24	0.007	0.002	8.23
2	"	"	29.7	32.4	3.4	8.21	0.008	0.003	8.20
3	"	"	29.5	32.7	"	"	0.007	0.004	8.21
4	"	"	28.5	31.2	3.4	8.21	0.008	0.002	8.19
5	"	"	29.7	32.2	3.1	8.29	0.007	0.004	8.30
6	"	"	39.2	41.7	3.3	8.40	0.008	0.001	8.38
7	5	0.01	37.2	39.9	3.1	8.34	0.004	0.001	8.33

平均 8.26 ± 0.14 kcal/mol CH_2O

アルドール反応やその他の反応の影響が含まれているためと思われるが、それらの個々の反応熱や反応組成物が不明であるので詳しい議論はできない。

3.5.2 Anon のモノメチロール化反応熱 3.2 で述べたように Anon-ホルムアルデヒド系では比較的少量のアルカリで乳化が起こるので、縮合比 1~2 の場合にはその乳化点における階段状の発熱過程が不明りょうであった。しかし、表6に示すように 1N カセイソーダ溶液を用いて測定すれば、乳化する部分でアルカリ添加量の変化によらず一定の発熱量を示す領域があることがわかる。

つぎに 3.5.1 と同じ考え方¹⁰⁾で、ケトン過剰の条件下で Anon のモノメチロール化反応熱を測定した。結果を表7に示す。

この値は MEK のモノメチロール化熱とかなり近似した値であるが、図4 (縮合比1) あるいは表6の乳化する初期縮合熱に比

10) たとえば, J. Bolle, T. Jullig, *Mem. des Serv. Chim. etal (Paris)*, 34, 327 (1948).

9) 石川陽一郎, 己波敏郎, 工化, 63, 277 (1960).

べていずれも低い値である。この理由としては、(i) 第1段目のメチロール化熱と第2段目またはそれ以上の場合の反応熱が異なる、(ii) 乳化前の均一系でもメチロール化の段階にとどまらず、すでに多量化反応(メチロール基の縮合反応)が一部始まっている(水で希釈すると濁る場合がある)こと、などが考えられるが、詳細は不明である。

(1964 年 9 月, 第 14 回熱硬化性樹脂講演討論会発表)

本研究に当たりご指導、ご鞭撻を仰いだ鶴田四郎、古賀 弥両博士に対し深謝申しあげる。

脂環式ケトンとホルムアルデヒドから得られる多価アルコール類と二塩基酸との反応^{*1,*2}

(昭和 43 年 9 月 25 日 受理)

阿 保 雅 宏^{*3}

2,2,6,6-テトラメチロールシクロヘキサノール(TMC), 2,2,6,6-テトラメチロールシクロヘキサノン(TMCN) および 2,2,5,5-テトラメチロールシクロペンタノン (TMPN) と各種二塩基酸とのポリ縮合反応を検討した。

TMC と二塩基酸とのポリエステル化反応は非常に容易で、4:3 モル比でも非常に高いカルボキシル基反応率までゲル化することなく進行する。これは反応中に TMC がほとんど定量的にテトラヒドロピラン環を生成し、3 官能性モノマーとして挙動するためと考えられる。TMCN あるいは TMPN と二塩基酸との反応ではケトアルコールの分子間反応が主反応と考えられ、そのゲル化点のカルボキシル基反応率は 4 価アルコールと 2 塩基酸とのポリ縮合反応として計算された理論ゲル化点のそれに比べて著しく小さい。しかし、TMCN は TMPN と異なり、シス→トランス転位が起こらないような無水二塩基酸と反応させた場合に、水酸基過剰の系においても半エステル化以上にはエステル化が進まず、ゲル化もしなかった。これら各メチロール基の反応性の相違を上記 3 種の多価アルコールの立体構造と結びつけて論じた。

1 緒 言

環状ケトン類とホルムアルデヒドとのアルカリ縮合によって得られる安定な初期縮合生成物として、2,2,6,6-テトラメチロールシクロヘキサノール (TMC), 2,2,6,6-テトラメチロールシクロヘキサノン(TMCN), 2,2,5,5-テトラメチロールシクロペンタノン (TMPN) が知られている¹⁾。

TMC のエステル化については Wittcoff ら^{2,3)}の研究があり、脂肪酸あるいはロジン酸との反応では見かけ上 4.5 官能の多価アルコールとして挙動すると報告されている。しかし、アルキド樹脂に利用すると反応中に無水フタル酸の触媒作用で TMC の内部エーテル化がかなり促進されるといわれる⁴⁾。また、Kamenskii ら⁵⁾は TMC あるいは TMPN とアジピン酸を反応させると少量のホルムアルデヒドを発生し、それに対応する量のテトラヒドロピラン環の生成が推定されると報告している。これらの文献の間にはかなり一致しない点が多く、TMC の官能数についても明確でない。

*1 この報文を「ケトン-ホルムアルデヒド樹脂の研究(第6報)」とする。

*2 前報(第5報), 阿保雅宏, 工化, 72, 1380 (1969)。

*3 Masahiro ABO 日立化成工業株式会社山崎工場: 日立市宮田町。

1) C. Mannich, W. Brose, *Ber.*, 56, 833 (1923)。

2) H. Wittcoff, M. H. Baker, L. Champlin, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1920 (1950)。

3) H. Wittcoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 26, 157 (1947)。

4) Staff Report, "Alkyd Resins-Recent Trends V", Paint & Varnish Production, p. 47 (Aug. 1961)。

5) I. V. Kamenskii, G. M. Tseitlin, T. L. Remand, Ya. S. Vygodskii, *Plasticheskie Massy*, No. 6, 18 (1963); *Chem. Abst.*, 59, 10300 f (1963)。

本報では上記 3 種の多価アルコールと各種二塩基酸とのポリ縮合反応を比較検討することによって、TMC のポリエステル化反応における官能数を明確にすると同時に、メチロール基の反応性に及ぼす γ -ケトカルボニル基の影響を明らかにした。これらの知見はケトン-ホルムアルデヒド樹脂に含まれる主要官能基の反応性や、樹脂生成過程におけるメチロール基の反応性を考察するためにも有用である。

2 実 験

2.1 原 料

2.1.1 環状多価アルコール TMC は Organic Syntheses⁶⁾記載の方法で、TMCN, TMPN は Mannich ら¹⁾の方法でそれぞれ合成した。それらの特性を表 1 に示す。

表 1 多価アルコールの特性

化合物名	TMC	TMCN	TMPN
分子式	$C_{10}H_{20}O_5$	$C_{10}H_{18}O_5$	$C_9H_{16}O_5$
mp (°C)	128~129 (129~130) ^{a)}	143~144 (143) ¹⁾	143 (143) ¹⁾
元素分析値 ^{a)}			
{C (%)}	54.26 (54.53)	55.24 (55.03)	52.89 (52.93)
{H (%)}	8.93 (9.15)	8.09 (8.31)	7.85 (7.90)
ヒドロキシル価 ^{a)}	1258 (1275)	1000 (1029)	1087 (1100)

a) カッコ内の数値は計算値。

2.1.2 二塩基酸 無水フタル酸, 無水ハイミック酸(日立化成工業(株)製, 3,6-エンドメチレン Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸), 無水マレイン酸, アジピン酸はいずれも工業用純度のものをそのまま、無水コハク酸は試薬 1 級品をそのまま用いた。

2.2 反応追跡方法

多価アルコールと二塩基酸の配合モル比は、Flory のゲル化理論⁷⁾に従ってカルボキシル基に関する反応率 P_B が 1 にいたるま

6) H. Wittcoff, "Organic Syntheses", Coll. Vol. 31, 101 (1951)。