のと思われる。 $-\frac{dx}{dt}=kx\cdots(2b)$ 式, ここで x : 活性層の厚さ, k : 溶解速度定数である。ここで (2b) 式を積分して $\left\{ \begin{matrix} t=t_0 \\ x=x_0 \end{matrix} \right\}, \left\{ \begin{matrix} t=t_2 \\ x=x_2 \end{matrix} \right\}$ とすると $\log \frac{x_0}{x_2}=k(t_2-t_0)+K\cdots(2c)$ 式が得られる。この式の k は (2a) 式の k と同じ意味である。したがって, 溶液の濃度が一定の場合は, 活性層の溶解は (2b) 式によって進行することになり, また溶液の絶対温度の逆数が一定の場合は, 同様に, $-\frac{dx}{dt}=k\frac{1}{T}x\cdots(2d)$ 式で活性層の溶解速度は一定となることがわかる。

4. む す び

硫酸溶液中においてアルミニウムをいったん化成したのち, 再び一定電流密度で電解した場合に生ずる陽極電位の経時変化から, アルミニウム酸化皮膜の生成について次のような結論が得られた。

- 1) アルミニウムの陽極酸化における下降電位の極大値は電流密度にあまり影響されない。
- 2) 一定電圧に到達する電気量は電流密度にあまり関係なくだいたい等しかった。

3) 電位の下降する速度は電場の弱い浸セキ法と強い電解法とを比較した場合, あとの方がはるかに速い速度で下降した。

4) 強い電場の下で, 活性層の溶解速度は, 電解液の濃度が一定の場合は, $-\frac{dx}{dt}=kx$ で表わされ, 電解液の絶対温度の逆数が一定の場合は $-\frac{dx}{dt}=k\frac{1}{T}x$ で表わされることがわかった。

本研究所に対して, ご指導賜った奨励館次長浅村均博士ならびに酸化皮膜の溶解機構についての考え方をご教示下さった京都大学吉沢四郎教授のご両名に深く感謝の意を表する。

(1968-9-12 受理)

(昭和41年11月, 第13回腐食防食討論会にて一部発表)

文 献

- 1) 江口, 本誌, 20, 207, (1969)
- 2) M.S. Hunter, P. Fowle, J. Electrochem. Soc., 101, 514 (1954)
- 3) T.P. Hoar, N.F. Mott, J. Phys. Chem. Solids, 9, 97 (1959)
- 4) M.S. Hunter, P. Fowle, J. Electrochem. Soc., 101, 481 (1954)

ジ ン ケ ー ト 浴 の 光 沢 剤†

小西三郎*・江口晴一郎*・大関紀夫**・植杉正光**

Brightener for Zincate Baths

Bright Zinc Plating from Zincate Baths (Part 2)

Saburo KONISHI, Seiichiro EGUCHI, Norio OZEKI, and Masamitsu UESUGI

It was found that reaction products from amines and epoxides were suitable to be used for brighteners in zincate baths.

A typical synthetic process was a reaction of 1 mol of ethylene diamine with 1 mol of epichlorhydrin with no addition of water at 80~120°C. As for brightener, 50% aqueous solution of the above reaction product was used.

The reaction product was a polymer, which was yellow colored and soluble in water, but insoluble in alcohols or ethers. During the reaction, epoxy group was converted into hydroxyl group, and chlorine in epichlorhydrin was converted into amine hydrochloride by dehydrochlorination.

1. ま え が き

前報¹⁾では, $\text{Na}_{\alpha n} \text{Zn}_n \text{O}_{\alpha n \frac{1}{2} + n}$ の組成のジンケート浴で, α が10前後の組成のものは作りやすく, 安定であり, 陰極電流効率もよく, しかも安価であるのでこれからのシアンを使用しない亜鉛メッキ浴の一つの基本浴組成として適当であることを報告した。しかしなが

ら, このジンケート浴からの析出物は非常に粗雑である。

したがって, これになんらかの添加剤を加え, これを改良しなければ工業的にはこの浴は使用できない。この添加剤の一つとしては, 前報でも報告したように, 少量のシアン化ナトリウムが有効である。これでは, シアンを使用しない亜鉛メッキ浴といえないばかりではなく, 現在一般に使用されているような光沢亜鉛メッキと同様な外観のメッキは得られない。したがって, どうしても他のなんらかの光沢添加剤が必要となってくる。

以下, これらについて検討した結果について報告する。

† ジンケート浴からの光沢亜鉛メッキ (第2報)

* 大阪府立工業奨励館東大阪分館(東大阪市高井田中) Industrial Research Institute OSAKA Prefecture

** 奥野製薬工業(株) (大阪市城東区放出中) OKUNO Chemical Industry Co., Ltd.

第1表 市販光沢シンケート浴および低シアンシンケート浴

会 社 名	名 称	方 式	市 販 品	浴 組 成	作 業 条 件
Du Tone Chemical Co. Inc.	Du Zinc NCN	ラック (ノーシアン)	NCN Maintenance 溶液 Du Zinc NH-HC Du Zinc Super HC	Zn 30g/l(22.5~30g/l) NaOH 150g/l(112~150g/l) 7.5~15g/l 7.5~15ml/l	18~38°C
		バレル (ノーシアン)	NCN Electrolyte Du Zinc SB-HC Du Zinc B-33-L	Zn 7.5g/l(3.8~13g/l) NaOH 75g/l(75~112g/l) 5~10ml/l 5ml/l	22~30°C 0.1~6A/dm ² バレル 6~15V ラック 1~6V
Lea Ronal Inc.	Zinc Al	ラック バレル (ノーシアン)	Zinc Al make up Salt Zinc Al 44Z Zinc Al 5H	Zn 12.8g/l(113.~15g/l) NaOH 143g/l(135~180g/l) 20ml/l 10ml/l	21~38°C
R.O. Hull & Co. Inc.	ROHCO AZ 3000	バレル (ノーシアン)	Zinc-Sol AZ AZ-3000	Zn 7.5g/l(6~11.3g/l) NaOH 75g/l(67.5~90g/l) 1.5~3.8ml/l	24~35°C 6~8V
A-Chem	Nu Zinc	バレル		Zn 7.5~11.2g/l NaOH 75~112g/l	
Enthon Inc.	Entho-brite NCZ	バレル (ノーシアン)	NCZ 922M NCZ 922B	Zn 3.8~7.5g/l NaOH 67.5~112g/l 10ml/l 2.5~5ml/l	21~23°C 0.3~1 A/dm ² 9~12V
		バレル ラック (低シアン)	NCZ 922B	同上の基本浴組成に NaCN 3.8~7.5g/l 2.5ml/l	バレル 0.1~6A/dm ² ラック 0.5~9A/dm ²
Udylite Corp.	LCZ	バレル (低シアン)	LCZ 110B	ZnO 9.4g/l, NaCN 9.4g/l NaOH 66g/l, Na ₂ CO ₃ 15g/l 1~4ml/l	15~35°C 0.5~3A/dm ²
		ラック (低シアン)	LCZ 23R ZS 10	基本浴組成はバレルに同じ 3~5ml/l 1~2ml/l	15~30°C 1~6A/dm ² 3~9V
Smelting & Refining Co.	Zimax NC	バレル ラック (低シアン)	Zimax NC Concentrate NC-200	Zn 7.5g/l, NaOH 75g/l NaCN 3.8~7.5 g/l 2.5~5 ml/l	
ディップソール	NZ-3	ラック (ノーシアン)	NZ-3 NZ-3A NZ-3B	ZnO 28g/l NaOH 110 g/l 100 g/l 2 ml/l 2 ml/l	10~30°C 1~5 A/dm ²
		バレル (ノーシアン)	NZ-3 NZ-3A NZ-3B	ZnO 22 g/l NaOH 90 g/l 90 g/l 2 ml/l 2 ml/l	
清 水 商 事	セフトジンケート	ラック (低シアン)	セフトジンケート	ZnO 12.5 g/l(8~18 g/l) NaOH 60 g/l(55~80 g/l) NaCN 8 g/l(5~12 g/l) 15 ml/l(8~20 ml/l)	25°C(15~45°C) 0.3~6 A/dm ²
		バレル (低シアン)	セフトジンケート	ZnO 12.5 g/l(8~18 g/l) NaOH 70 g/l(60~90 g/l) NaCN 8 g/l(5~12 g/l) 10 ml/l(8~20 ml/l)	25°C(15~45°C) 0.1~3 A/dm ²
Schering 社	CFK-W	ラック (ノーシアン)	Zinc Salt CFK I Zinc Salt CFK II 添加溶液 CFK-W 光沢剤 CFK-W 光沢補助溶液	210 g/l 42 g/l (Zn 15g/l, KOH 183 g/l) 75 g/l 10 g/l 5 g/l	20~25°C 0.5~4 A/dm ²

Schering 社	CF-GT	バレル (ノーシ アン)	Make up Salt CF-GT 添加溶液 CF-GT 光沢剤 ZN-150	125 g/l (Zn 10 g/l 100 g/l (NaOH 108 g/l) 1 g/l	6~10 V 6~12 μ /h 18~30°C
------------	-------	--------------------	--	---	------------------------------------

2. シンケート浴の光沢添加剤

最初に、現在のシアン化亜鉛メッキ浴の光沢剤として使用されている化学薬品がシンケート浴の光沢剤としても使用できるものがあるかどうかを検討してみた。これらのうち、あるものは低電流密度部分において多少の効果があるものもあったが、高電流密度部分においては、完全に無効であった。

最近では、シアン廃水の問題から、シンケート浴からの光沢亜鉛メッキの研究が各国で盛んに行なわれており、これに関する特許^{23)~10)}も多い。市販品^{11)~20)}も多くあるが、その大要は第1表にまとめた。

筆者らも、これらの特許に見られるような薬品で、入手可能なものについて、ハルセル試験によってチェックした。ハルセル試験のメッキ条件としては、総電流3 A で5 min 間、カキマゼを行なわないでメッキを行なっ

た。しかしながら、この条件で、ハルセル試験片の全面が完全であるというような光沢添加剤はなかった。このハルセル試験のメッキ条件は、メッキ技能士検定試験において、光沢ニッケルメッキのハルセル試験に用いられている条件である。一般的にいって、あるメッキ浴を工業的に使用しようとするれば、このような条件でメッキしたハルセル試験片の全面に完全なメッキが得られないようなメッキ浴は使用できないといっても決して過言ではない。現在使用されているシアン化亜鉛メッキ浴では、これ以上のきびしい条件においてさえ、完全なメッキが可能である。ゆえに、これを一応の条件と定め、シンケート浴の添加剤および光沢剤の選定の規準とした。

これらの条件で、上記の薬品以外の天然および一般化学薬品についてもいろいろ検討したが、その目的を達することはついにできなかった。

さらに検討した結果、シアン化亜鉛メッキ浴の光沢剤

第2表 光沢剤の合成方法

	使用浴	合成方法
USP 2,806,089 (1958) R.O. Hull	シアン化 亜鉛メッキ浴	1) 56ポンドのアンモニヤ水 (29%) を10ガロンの水でうすめたものと5ガロンのエピクロルヒドリンを6~10°Cで反応せしめたのち101°とする。 2) 32ポンドのエチレンジアミンを56ポンドの水でうすめたものと5ガロンのエピクロルヒドリンを1)と同じ方法で反応する。
DP 1,109,479 (1961) Riedel	シアン化 亜鉛メッキ浴	ピリジン3アルデヒド、ピリジン3カルビノール、ニコチン酸、ジニコチン酸、シクロメロン酸、ニコチン酸アミド、ニコチン酸チオアミド、3ピリジルオキシメタスルホン酸、3アセチルピリジン、キノリン2,3ジカルボン酸などの不飽和環状エチレンイミンとエチレンオキサイドの重合物
USP 3,227,638 (1966) Durnson	シアン化 亜鉛メッキ浴	1) 140gのヘキサミンを279gの水に溶解したものを90°Cで93gのエピクロルヒドリンを15minで添加する。 2) 1)の逆の添加を行なう。 3) 1)の反応を65°Cで行なったのち90°Cとする。 4) 1)のエピクロルヒドリンの代りに111gの α -クロログリセノールを使用する。 5) 135gヘキサミン、90gのエピクロルヒドリン、270gの水、20gのポリビニルアルコールの混合物を1時間半還流温度で反応する。
DP 1,232,800 (1967) Schering	シンケート浴	DP 1,109,479 のものを使用
筆者ら	シンケート浴	1) 60gのエチレンジアミンに92gのエピクロルヒドリンを60~90°Cで滴下したのち、120°Cとし、水150gを加える。 2) 92gのエピクロルヒドリンに12gのエチレンジアミンを60~90°Cで滴下したのち、120°Cとし、水100gを加える。

としての特許^{21)~24)}であるアミン類とエピクロルヒドリンまたは、エチレンオキサイドとの反応生成物がジンケート浴への光沢添加剤としても有効であることがわかった。これらの特許の光沢剤の合成方法の要は第2表に書いておいた。この表からもわかるように、このタイプの光沢剤は、シアン化亜鉛メッキ浴にもジンケート浴にも有効であることがわかる^{22), 24)}。

USP 2,806,089 および USP 3,227,638 に発表されている条件で合成した反応生成物は、ジンケート浴ではあまり良好な結果を得ることはできなかった。ゆえに、これを解決するために、いろいろ合成条件を変えて実験を行ない、次に述べるような方法で合成した反応生成物がジンケート浴の光沢剤として有効であることがわかった。

これについては、次報²⁵⁾で詳細に報告するが、 α が10前後の低濃度ジンケート浴に、この光沢剤を 4 ml/l 加えた浴では、ハルセル試験において、総電流 3 A、メッキ時間 5 min でカキマゼなしでメッキしてもハルセル試験片の全面は半光沢で、ツキマワリも非常に良好である。これを 1 vol % の硝酸浸せきによって光沢となり、クロメート処理を行なえば、従来の光沢シアン化亜鉛メッキ浴からの光沢亜鉛メッキとまったく同様の外観となる。

以下、これらの光沢剤の合成方法と合成した光沢剤の 2, 3 の性質について報告する。

3. 光 沢 剤 の 合 成

3-1 合成方法と注意事項

装置としては、300ml 容量の四つ口フラスコを用い、中央には水銀シールによるカキマゼ棒、他の3つの口にはそれぞれコンデンサー、滴下ロートおよび温度計を付けた。加熱にはオイルバスを使用した。この装置で十分に注意しなければならないことは、カキマゼは内容物が全体によく混合されるものでなくてはならないことと、相当に力のあるものでなくてはならないことである。これは、後にも述べるが、内容物が反応の進行と共に相当粘度があがるためである。

フラスコ内には 60 g (1 mol) のエチレンジアミンを入れ、滴下ロートには 92 g (1 mol) のエピクロルヒドリンを入れる。滴下は約 60°C くらいより始めてもよいが、滴下にしたがい両者は、激しく反応して温度は急激に上昇する。反応温度は 80~90°C が適当のようであるが、滴下速度が速すぎると反応が急激に起こり、したがって、温度も相当に上昇するので、よく注意しなければならない。このような時には爆発を起こすことがある。このようなことは、この合成において筆者らもたびたび経験し、危険であるのでよく注意する必要がある。

エチレンジアミン 1 mol に対して、エピクロルヒドリン 0.5 mol までの滴下は、上記の爆発に注意すれば、あ

まり問題はない。しかし、それ以上のエピクロルヒドリンの滴下では、粘度を増し、カキマゼが困難となり、両者の均一な混合がうまくいかず、したがって、局部的にエピクロルヒドリンが過剰となり、これが局部的にエチレンジアミンと反応し、爆発または固化してしまうことがある。

低温では、粘度が高いので、つい反応温度をあげることになるが、そうするとエピクロルヒドリンの全量滴下の前に固化してしまうことがある。固化してしまえば、水に不溶の生成物となり、光沢剤としては役に立たないものになってしまうばかりではなく、容器から取り出すことは困難である。この固化の現象も、この光沢剤の合成ではよく遭遇することであり、筆者らもしばしば経験している。この固化で注意しなければならないことは、固化した物質はぜったいに素手で持たないようにすることである。というのは、これには未反応のエチレンジアミンとエピクロルヒドリンが残っているからである。これらは後述のように、皮膚に付くとよくない。筆者らの一人は、この固化した物質をフラスコ内から取り出すのに、素手で行なったために、数日間手ははれあがり、不愉快な思いをしたことがある。これは後でわかったことであるが、固化した物質をフラスコ内から取り出す方法としては、これに水を加えて数日間放置しておけば簡単に取れることを発見した。

反応が順調に進めば、反応生成物は淡黄色から濃黄色の粘性のあるものになる。エピクロルヒドリンの全量滴下後は、温度を両者の沸点である 115~120°C にあげ、未反応のエチレンジアミンとエピクロルヒドリンとを完全に反応させてしまう。これによって、反応生成物はさらに黄色味を増す。

反応終了後は、反応に使用したエチレンジアミン 60 g とエピクロルヒドリン 92 g の合計量と同量の水、すなわち、152 g の水を加え、よく混合したのち取り出す。この場合、反応生成物の一部はどうしても固化しているので、綿ガーゼを用いてろ過して固形物を除去しておく必要がある。これで有効成分 50% の光沢剤となる。

3-2 光沢剤としての反応生成物

このエチレンジアミンとエピクロルヒドリンとで合成した反応生成物のジンケート浴での光沢剤の作用は、固化の一步手前で反応を止めたものが光沢剤としての性質がすぐれているようである。

固化が観察された場合、すばやくこれに水を加えるとその一部は助かるが、一般に、固化は予測されず、ある瞬間に急激におこることが多い。固化の防止対策としては、特許^{22), 23)}にもあるように、反応系への水の添加、低温での反応、反応系の過不足、pH の低下などがあげられるが、このような条件では固化はおこらないけれど

も、反応生成物はジンケート浴の光沢剤としては有効でない。このようなことがなく、しかも固化しないような合成条件および固化防止のための添加剤についてもいろいろ検討したが、両者を満足させるような方法は現在のところ見つかっていない。

前記の合成方法での実験の最初のうちは、爆発および固化にわれわれも悩まされ、失敗も多かったが、慣れてくると前記の条件でジンケート浴に有効な光沢剤を比較的簡単に合成できるようになった。けれども、一度に大量の光沢剤を合成しようするとこれらの困難な条件がより多くなるようである。

別の合成方法としては、フラスコ内に 1 mol のエピクロロヒドリンを入れ、これにエチレンジアミンを滴下する方法もある。この場合には、約 0.2 mol のエチレンジアミンの滴下で固化する。この少し手前で滴下を止めたものは、ジンケート浴の光沢剤としての性質はあまりよくないけれども、固化の瞬間に水を加えて取り出した水溶性の物質——その大部分は固化し、水に不溶となっているけれども——は、前記の方法で合成した光沢剤よりも、より少ない添加量で、しかも、より効果的な光沢剤であるようである。

これらの合成方法以外にエチレンジアミン以外のいろいろのアミン類とエピクロロヒドリンを反応させてみたが、現在のところ、エチレンジアミンより効果のある反応生成物はまだわれわれのところでは見つかっていない。

4. アミン類とエポキシサイド類との反応^{26)~31)}

アミン類とエポキシサイド類との反応および反応生成物はいろいろな用途に用いられている。その最も代表的な反応は、エポキシ樹脂のアミン類による硬化反応である。これは、ビスフェノール類とエピクロロヒドリンを反応せしめたエポキシサイドをアミンによって硬化せしめてエポキシ樹脂成形品を作る方法である。

エポキシ樹脂は、現在一般に広く使用されている合成樹脂であるので、この原料であるエピクロロヒドリンはたやすく、安価に入手できる化学薬品である。

このエピクロロヒドリンは、エーテルとクロロホルムを合わせたような匂いのある無色の液体で、化学的性質としては、分子内にエポキシ基と塩素の 2 つの反応性に富んだ基を持っているので、いろいろの物質がこれと反応する。この蒸気は目やのどを刺激し、前述のように皮膚に付くと危険であるのでその取り扱いには十分に注意をすることが必要である。反応性も上述のように非常に富んでいるので、これを用いる実験は少量からはじめ、発熱および爆発には十分に気をつけなければならない。

エピクロロヒドリンまたはエポキシサイドとアミンとの反応については、エポキシ樹脂の硬化反応についてよ

く研究されているようであるが、実際に行なわれている反応の過程は非常に複雑であり、これを明確に調べることは困難であるというのがすべての文献に共通している。これらの硬化剤としては、脂肪族アミンをはじめとして、芳香族アミン、変性アミンなどが使用されるが、硬化反応は、使用されるアミンの種類、量、塩基性の強弱、分子構造などによっても異なるといわれている。

UPS 3,227,683 によれば、エピクロロヒドリンとヘキサミンとの反応過程のくわしいことは現在のところ不明であるが、まず、エピクロロヒドリンのエポキシ環が水と反応して 2 つの水酸基となり、しかも、エピクロロヒドリン中の反応性に富んだ塩素がヘキサミンと反応して第 4 級アンモニウム塩またはアミンの塩酸塩になると思われる。これは、反応生成物を分析すれば、塩素の全量が塩化物となっていることによって証明されるといわれている。USP 2,860,089 によれば、エピクロロヒドリンとアンモニアまたはエチレンジアミンとの反応生成物をポリエポキシアミンと呼び、DP 1,109,479 などでは、不飽和環状イミンとエチレンオキサイドとの重合物をポリエチレンイミンと呼んでいる以外は反応機構については触れていない。

エチレンジアミンとエピクロロヒドリンとの反応については上記の特許以外文献はまだ調査していないし、この反応機構についてもくわしく検討していないが、前項の合成に見られるように相当に複雑なようである。エチレンジアミンにエピクロロヒドリンを滴下した場合、その滴下速度、カキマゼの条件、反応温度などの反応条件によっても異なるが、適当な条件では、1 mol 対 1 mol で水に可溶の反応生成物が得られ、これはジンケート浴の光沢剤として有効である。しかし、両者に過不足があったり、反応条件が適当でない場合には、反応生成物が固化して、水に不溶となったり、または水に可溶でも光沢剤として有効でなくなったりする。エチレンジアミン 1 mol に対して、エピクロロヒドリン 0.5 mol までの反応、それ以上 1 mol までおよび 1 mol 以上とでは、反応において、温度の上昇、粘性、色調および固化などにおいて明らかに異なったところが見られる。また、滴下条件を逆、すなわち、1 mol のエピクロロヒドリンにエチレンジアミンを滴下した場合には、0.2 mol 以内のエチレンジアミンで固化が見られる。反応系への水の添加も反応に大きく影響する。これは前にも述べたように、大量の水を使用すれば固化は完全に起こらないけれども、反応生成物はジンケート浴の光沢剤としては有効でない。しかしながら、少量の水分の存在はかえって固化を促進するようである。というのは、市販のエチレンジアミンには無水物と 1 水化物とがあるが、無水物を使用した方が固化は起こりにくいようである。これと同様な

現象は、エポキシ樹脂の硬化反応にも見られ、混在する水分が重要な役割を果たしていることが報告されている²⁷⁾。

固化は、直鎖状の構造をもったものが網目状の結合になったときに起こるものと考えられる。

ジンケート浴に有効な光沢剤としては、このエチレンジアミンとエピクロルヒドリンの反応生成物のほかに、いろいろのアミン類とエポキシサイド類があろう。一般にほとんどすべてのアミン類はエポキシサイド類と反応するようであり、エポキシサイド類においては、エピクロルヒドリンの外に、 α -クロログリセロール²³⁾、エビオール³⁰⁾、エチレンオキシド²²⁾などもある。しかしながら、現在のところでは、固化しないようなアミン類とエポキシサイド類を固化しにくいような条件で反応させた生成物はジンケート浴の光沢剤としては不適当のようである。もちろん、固化してしまえば水に不溶であるので、光沢剤としては不適当であることは当然のことである。いいかえれば、固化しやすいようなアミン類とエポキシサイド類を使用し、固化しやすい量および反応条件で反応し、しかも、固化の一手前で反応を止めたものがジンケート浴の光沢剤として最も有効のようである。

これは現在までに得られた結果であるが、この系統の反応生成物はいろいろの目的にも使用されている^{28)~31)}。これらには次に述べるようなものがあるが、これらの中にはジンケート浴の光沢剤として使用できる中間体ないしは反応生成物があるのではないかと考えられる。

1) エピクロルヒドリンとアンモニアを反応せしめた生成物は、水素ガスから炭酸ガスや硫化水素ガスなどの酸性ガスの除去吸収剤として用いられる²⁹⁾。

2) エピクロルヒドリンとオクタデシルアミンとの反応物は、製紙用のサイズ剤として使用されている²⁹⁾。

3) エピクロルヒドリンとテトラメチルペンタアミンから作られた樹脂状の反応生成物は、工業用の吸着剤として砂糖などの精製に用いられている²⁹⁾。

4) エピクロルヒドリンとエチレンジアミン、エピクロルヒドリンとエチレンジアミン、エピクロルヒドリンとトリチルアミンおよびホルマリンなどの反応生成物は陰イオン交換樹脂としての作用がある^{29), 31)}。

5) 界面活性剤の合成にもこの反応が広く用いられている。これには、いろいろなアミン類とエチレンオキシドを反応せしめた表面活性剤をはじめとして、ロジン酸とエチレントリアミンの縮合物をエピクロルヒドリンと反応せしめた水中分散性のカチオン活性剤、エピクロルヒドリンとテトラエチレンペンタアミンを反応させたものをさらに脂肪酸でアシル化したカチオン活性剤などがある^{28), 29)}。

これらの反応生成物またはその中間体をジンケート浴

の光沢添加剤として利用してみることは、前述のように非常に興味のあることではないかと考えられる。

5. 反応生成物の性質

5-1 一般的性質

アミン類とエポキシサイド類との反応生成物は、使用する薬品の種類および量、反応条件にもよるが、一般に、その色調は無色～黄色～赤カッ色で粘性があり、また固化してしまうこともある。光沢剤としては、水に可溶であることは不可欠の条件であるが、これらでも、アルコール類およびエーテル類には不溶である。また、これらの生成物は、アルカリ溶液には安定であるけれども、硝酸やクロム酸のような酸化性の酸には分解される²³⁾。筆者らも、フラスコ内で固化してしまった反応生成物をクロム酸-硫酸の混酸で分解したことがあるが、この場合には、ホルマリンないしアクロレイン臭が非常に強く、目をひどく刺激された経験がある。これは、反応生成物中の水酸基がカルボキシル基に変化したためであると考えられる。

反応生成物は無臭のものもあるが、一般に特有の匂いがあり、中には、チオ尿素とエピクロルヒドリンとの反応生成物のように、ニンニクとまったく同様の臭気のあるものもある。この反応生成物は、合成ニンニクまたは代用ニンニクとして使用できるのではないかと考えられるほど天然のニンニクと同じような匂いをしている。

5-2 赤外吸収スペクトル

第1図は、エチレンジアミンとエピクロルヒドリンとを前に述べた条件で反応させたものであり、ジンケート浴の光沢剤としての効果の大きい反応生成物の赤外吸収スペクトルである。第2図と第3図は、この反応に使用したエピクロルヒドリンとエチレンジアミンの赤外吸収スペクトルである。

第1図 エチレンジアミンとエピクロルヒドリンとの反応生成物の赤外吸収スペクトル

第2図 エピクロルヒドリンの赤外吸収スペクトル

第3図 エチレンジアミンの赤外吸収スペクトル

これらより明らかなように、反応生成物にはエポキシ基は完全に見られないことである。そして、エポキシ基が開環したであろう尿酸基が見られる。エピクロルヒドリンおよびエチレンジアミンの赤外吸収スペクトルにも多少の尿酸基が見られるが、前者では、エピクロルヒドリンの分解によるもの、後者ではエチレンジアミン中の微量の水分ではないかと考えられる。また、エピクロルヒドリン中の炭素に直結した塩素は、反応生成物中ではなくなり、 NH_2^+Cl^- となっている。

USP 2,860,089 によれば、エピクロルヒドリンとアンモニアまたはエチレンジアミンとの反応生成物をポリエポキシアミンと呼んでいるが、第1図からも明かなように、反応生成物にはエポキシ基はまったくなくなっている。この場合には、ポリエポキシアミンという名称は不適当と考えられる。

5-3 酸アルカリ滴定曲線

反応生成物およびこれらの合成に使用した当量のアミン類の酸およびアルカリによる滴定曲線は第4図と第5図に示したようである。

反応に使用したアミン類は、いずれも正常な滴定曲線

第4図 エチレンジアミン、エチレンジアミンとエピクロルヒドリンとの反応生成物の酸アルカリ滴定曲線

第5図 ヘキサミン、ヘキサミンとエチレンジアミンとの反応生成物の酸アルカリ滴定曲線

を示している。エチレンジアミンにおいては、そのイオン定数 pK_a は 7.0 と 10.0 である³²⁾。すなわち、pH 7.0 と pH 10.0 において、それぞれ ± 1.0 の pH 範囲内において緩衝作用が認められる。これに対して、反応生成物ではほぼ pH 全域において緩衝作用が見られる。これは、反応生成物がポリマーとなっているためと考えられる。

ヘキサミンの滴定曲線で興味があるのは、第5図にもその構造式を書いておいたように、化学名はヘキサメチレンテトラミンといわれるものであり、1分子内に、4個のN原子を有するアミンであるので、これらの4個

のアミンがそれぞれ、ある pH において緩衝作用があるものと予測したが、事実は、第5図に見られるように、4個のアミンの中のある1個のアミンだけが、pH 5.0 ± 1 において緩衝作用があるだけである。ゆえに、ヘキサミン中のある1個のアミンのイオン定数 pK_a は、5.0 であるが、他の3個のアミンは、たとえば、尿素のそのように、 pK_a は相当に大きく14以上ではないかと考えられる。反応生成物には、エチレンジアミンの場合と同様に pH 全域にわたって緩衝作用が見られる。

使用したアミンの全量は、反応生成物においても存在していることは各図からも明らかであり、アミンは分解していないことがわかる。

5-4 反応生成物中の塩化物

反応生成物中の塩化物を硝酸銀による電位差滴定によって求めたのが第6図である。これより明かなように、反応に使用したエピクロルヒドリン中の塩素はすべて塩化物になっていることがわかる。

これは、第4図および第5図から明かなように、反応に使用したアミン類の pH に比べて、反応生成物の pH は相当に低下していることがわかる。これは、反応過程において、エピクロルヒドリン中の塩素が脱塩酸反応により塩酸が生成しているためである。この pH の低下によって、この反応をチェックする方法もとられている。たとえば、エピクロルヒドリンとアンモニアとの反応においては、pH は 12.5 から 8.0 になるといわれている²¹⁾。

6. おわりに

この光沢剤を使用したジンケート浴からの光沢亜鉛メッキの実験結果については、次報³³⁾でくわしく報告するが、まだ改良しなければならない点も多い。

アミン類とエピクロルヒドリンまたはエポキシサイド類とを反応せしめた生成物は、前述のように、いろいろの目的に使用されているし、紹介した以外の用途にも用いられているのではないかと考えられる。ゆえに、これらの生成物およびその中間体で、ジンケート浴の光沢剤として有効なものが存在する可能性は十分に考えられる。

古くは、メッキ浴への添加剤としては天然品が用いられた時代から、戦後は、一般の有機化合物がメッキ浴の光沢剤として使用されてきたが、現代のメッキ浴の光沢剤としては、その目的のために新しく合成された有機化合物が使用されるようになってきた。その代表的なものとしては、硫酸銅メッキの光沢剤であり、土肥の光沢スズおよびスズ-鉛合金メッキ浴の光沢である。光沢ニッケルメッキ浴でも同じ傾向である。これらの市販の光沢剤にはいろいろのものがあるが、光沢硫酸銅メッキで

エチレンジアミンとエピクロルヒドリンの反応生成物	5 g
市販エチレンジアミン	1 g
($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$)	0.86g, 0.014mol)
エピクロルヒドリン	1.5g, 0.016mol
水	2.5g
ヘキサミンとエピクロルヒドリンの反応生成物	5g
ヘキサミン	1.65g, 0.0118mol
エピクロルヒドリン	1.05g, 0.0118mol
水	2.3 g

第6図 反応生成物の塩化物の定量(電位差滴定)

は、チオ尿素系、光沢スズおよびハンダメッキでは、アミン-アルデヒド系、光沢ニッケルメッキではスルホン酸またはスルフォアミド系とアセチレン系であることには違いはない。

ここで筆者らが発表したジンケート浴への光沢であるアミン-エポキシ系光沢剤は、この浴における光沢剤として上記と同様に基本的なものであると考えられる。

われわれは、メッキの専門家ではあるが、有機合成は専門でないので、この系統の光沢剤の開発については、これらの反応を専門的に実施されている方々の御協力をお願いするものである。また、現在、この系統で、他の目的に使用されている反応生成物ないしはその中間体をこの目的のために御提供下されれば幸いである。

一方、メッキ材料業者に申しあげたいことは、前にも述べたように、これからのメッキ浴の光沢剤とは、従来と異なり、その目的のために合成したものでなくてはならないということである。これには、有機合成の技術が必要である。このためには、有機合成技術者の養成が必要であるが、そのための一つの条件として、本光沢剤の合成から手掛けられるのもよいと考えられる。

7. 結 論

エチレンジアミンとエピクロルヒドリンとを水を使用しないで反応せしめた生成物は、ジンケート浴の光沢剤として有効であることがわかった。しかしながら、その光沢剤としての効果は、合成方法によって異なる。

推奨できるジンケート浴への光沢剤の合成方法は次のようである。水を加えることなく、1 mol のエチレン

ジアミンに1 molのエピクロルヒドリンを滴下し、60～120°Cで反応せしめた生成物である。

この反応機構は複雑であり、不明な点も多いが、その大要は、エピクロルヒドリン中のエポキシ基が水酸基となり、エピクロルヒドリン中の塩素が脱塩酸反応によってアミンの塩酸塩となり、ポリマーを生成している。

これらの反応生成物には次のような性質がある。

1) 反応生成物の色調は、黄～赤カッ色であり、粘性がある。

2) 水には可溶であるが、アルコール類、エーテル類には不溶である。

3) pH 全域にわたって緩衝作用が認められる。これは、アミンのポリマーの生成によるものである。

4) 反応生成物には、エポキシ基はなく、水酸基が明瞭である。

5) エピクロルヒドリン中の炭素に直結した塩素は、脱塩酸反応をして、アミンの塩酸塩となっているので、硝酸銀によって沈殿が生じる。

6) このアミン—エポキシ系光沢剤は、ジンケート浴の光沢剤としては基本的なものであると考えられる。

また、この系の光沢剤は、特許^{21)~24)}にも見られるように、シアン化亜鉛メッキ浴にも使用できるばかりではなく、ジンケート浴以外のシアンを使用しない亜鉛メッキ浴である、ピロリン酸亜鉛浴³⁴⁾や塩化亜鉛—塩化アンモニウム—アンモニアからなる無機亜鉛アンミン浴^{35), 36)}などの、亜鉛メッキ浴の光沢剤としても有効であることが認められている。

最後に、本研究は電気メッキ研究会において、甲南大学川崎元雄教授を研究委員長とする“シアンを使用しない亜鉛メッキ研究委員会”の一環として行なった研究であることを申しそえておく。(1969—1—24 受理)

(昭和43年11月、本協会第39回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 小西ら、本誌、20, 232 (1969)
- 2) DP 11, 50, 255 (1963)
- 3) Beg. P 655, 856 (1964)
- 4) DP 1, 232, 800 (1965)
- 5) BP 981, 516 (1965)
- 6) BP 1, 091, 171~2 (1965)
- 7) BP 1, 043, 618 (1965)

- 8) DP 1, 243, 488 (1967)
- 9) DP 1, 253, 003 (1967)
- 10) USP 3, 317, 412 (1967)
- 11) デブソール(株) NZ-3
- 12) Du Tone Chemical Co., Inc., Du Zinc NCN (小西訳、文献抄録、1968年3・4月号 p. 59)
- 13) Lea Ronal Inc., Zinc Al (小西訳、文献抄録、1968年6月号 p. 141)
- 14) RO Hull & Co. Inc., ROHCO AZ-3000 (小西訳、同上)
- 15) A-Chem, Nu Zinc
- 16) Enthone Inc., Enthobrite NCZ-922 (小西訳、文献抄録 1968年7月号 p. 157)
- 17) Schering A. G., CFK-W, CF-GT (小西訳、文献抄録 1969年5月号 p. 103)
- 18) 荏原ユーザライト(株), LCZ
- 19) Smelting & Refining Co., Zimax NC
- 20) 清水商事(株), セフトジンケート
- 21) USP. 2, 806, 089 (1958)
- 22) DP 1, 109, 479 (1961)
- 23) USP 3, 227, 638 (1966)
- 24) DP 1, 232, 800 (1967)
- 25) 小西ら、本誌投稿中
- 26) 大石ら、エポキシ樹脂、プラスチック材料講座(日刊工業)
- 27) 垣内ら、エポキシ樹脂の製造と応用(高分子刊行会)
- 28) 小田、界面活性剤、合成編(槇書店)
- 29) 日本油脂(株), エピクロルヒドリンカタログより
- 30) 日本油脂(株), エピオールカタログより
- 31) 昭和電工(株), エピクロルヒドリンカタログより
- 32) 松浦訳、イオン定数 p. 142 (丸善)
- 33) 小西ら、本誌投稿中
- 34) 水本、電気メッキ研究会、ノーシアン亜鉛メッキ研究会(昭和42年12月)
- 35) 野田ら、電気メッキ研究会、ノーシアン亜鉛メッキ研究会(昭和43年8月)
- 36) Conversion Chemical Corp., Kenbrite Zinc Process (小西訳、文献抄録 1969年2月号 p. 23, 5月号, p. 113)