メチロールフェノールのロジン変性作用 678.632/32'21:668.472

Rosin Modifying Property of Methylphenol

大 田 登*・大 熊 純 一*

OOTA Noboru OOKUMA Jun-ichi

要 旨

石炭酸とホルムアルデヒドのアルカリ縮合に際し生成する6種のメチロールフェノールについてアビエチン酸あるいはロジンの軟化点を高める作用および炭化水素溶剤に対する溶解性を低める作用をしらべ、2,4,6-トリメチロールフェノールと3,3',5,5'-テトラメチロール-4,4'-ジオキシジフェニルメタンは炭化水素に対する溶解性を減ずる作用は強いが軟化点増加作用が非常に優れていて、ロジン変性用として最適のものであることを知った。

1. 緒 言

ロジン変性フェノール樹脂は油不溶性のフェノール樹脂をロジンとの溶融によって乾性油可溶性にしたもので、これをロジンの側からいえばその塗料用としての品質をフェノール樹脂によって改良したものである。したがってこの目的のフェノール樹脂として適当な縮合度のものとされているフェノールアルコールについてロジン変性作用を比較、検討することは工業上必要であつて、またそれは *p*-置換フェノールからのフェノールアルコールについては乾性油変性作用の検討と関連させて古くから行われている¹⁾。石炭酸からのフェノールアルコールはしかし混合物が多量に変性樹脂に用いられているにもかかわらずこの作用の検討が行われていないのでこの目的の研究を行った。

本報では石炭酸とホルムアルデヒドの縮合に際して生成する6種のメチロールフェノールおよび6種の置換メチロールフェノールについてそれらのアビエチン酸あるいはロジンの軟化点および炭化水素溶解性に及ぼす作用を試験して得た結果を報告する。

2. 実 験

A) 原 料

4-メチロールフェノール *p*-オキシ安息香酸メチル

* 日本ペイント株式会社

エステルをアセチル化した後チウムアルミニウム水素化物で還元し²⁾、ベンゼンから再結晶した。mp 109~110°。

2,6-ジメチロールフェノール 瀬戸らの方法³⁾により合成し、ベンゼン、クロロホルムおよび酢酸エチルから再結晶した。mp 99~100°。

2,4-ジメチロールフェノール Reeze の方法⁴⁾によつて合成し、酢酸エチルから再結晶した。mp 94~95°。

2,4,6-トリメチロールフェノール Freeman の方法⁵⁾によつて石炭酸ホルムアルデヒド反応生成物から分離し、酢酸エチルから再結晶した。mp 90~91°。

2,4-ジメチロール-6-メチルフェノール Granger の方法⁶⁾により合成し、クロロホルムから再結晶した。mp 93~94°。

3,3'-ジメチロール-2,2'-ジオキシ-5,5'-ジメチルジフェニルメタン Morgan 法⁷⁾によつて2,2'-ジオキシ-5,5'-ジメチルジフェニルメタンを得、Köbner法⁷⁾によつて合成し、トルオールから再結晶した。

2,6-ビス(3-メチロール-2-オキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノール 同様 Morgan 法⁶⁾によつて2,6-ビス(2-オキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノールを得、Köbner 法⁷⁾によつて合成し、ベンゾールから再結晶した。

2-メチロールフェノール、3,3',5,5'-テトラメチロール-4,4'-ジオキシジフェニルメタン、2-メチロール-4-メチルフェノール、2,6-ジメチロール-4-メチルフェノール、2-メチロール-4,6-ジメチルフェノールおよびアビエチン酸 著者の一人による別報^{8,9)}と同様のものを用いた。

ロジン 市販香港ロジン、色相 WW、軟化点 58.5°、酸価 165.7。

B) 変性物試料の製法

フェノールアルコール-アビエチン酸の溶融物 フェノールアルコール類 0.002 あるいは 0.004 フェノール当量 mol (0.248~0.736 g)、アビエチン酸 0.01 mol (3.02 g) を 15 cc クライゼンフラスコに入れ、反応を

平滑に行わすために *n*-ブタノール 3 cc を加えて機械的にかきまぜながら窒素の気流下で約 40 分を要して浴温が 225° になるまで加熱した。

ロジン変性樹脂 フェノールアルコール 0.003 フェ

ノール当量 mol (0.369~0.552 g) あるいはその 2 倍量, ロジン 4 g を 15 cc フラスコ中でブタノール 2 cc の添加下浴温が 255° になるまで徐々に加熱し, ついでその生成物にグリセリン 0.48 g を加えて再び加熱

表 1 メチロールフェノール類—アビエチン酸溶融物の試験結果

原料メチロールフェノール ($\text{—CH}_2\text{OH}$)	メチロール フェノール / アビエ チン酸 (mol/mol)	酸当量	軟化点 (°C)	25% トルオール溶液の稀釈試験*		
				析出が始まるまでに 要したリグニン (cc/cc)	析出が止むまでに 要したリグニン (cc/cc)	析出物 (%)
0.2 0.2	332 347	*75.5 82.5	1.5~2.0 1.5~2.0	9~10 13~15	4.3 8.9
0.2 0.4	332 341	75.5 80.5	0~3.5 0~3.5	20~25 20~25	0.6 0.9
0.2 0.4	337 358	104 140	1.0~2.0 0.5~1.0	4.0~6.5 2.5~5.0	24.4 49.0
0.2 0.4	337 366	121 177	1.0~2.0 0~0.5	5.0~5.7 2.5~3.0	29.4 64.4
0.2/2	331	128.5	0.5~1.0	2.0~2.5	36.8
0.2 0.4	331 359	76.5 82.5	2.0~2.5 1.5~2.0	4.5~10 5.0~7.5	5.5 9.5
0.2 0.4	338 367	74.5 82.5	5.0~6.0 5.0~6.0	約 50 約 50	0.4 1.1
0.2 0.4	333 354	102 136	5.0~6.0 1.0~2.0	7.5~10 11.0~12.5	11.9 25.6
0.2 0.4	350 369	94.5 117	3.0~4.0 1.0~2.0	約 50 7.5~10	8.0 19.8
0.2/2 0.4/2 0.8/2	320 332 337	76.5 83.0 91.5	6.0~7.5 5.0~6.0 3.5~4.5	7.5~8.5 7.5~8.0 10.0~12.5	3.0 3.9 15.5
0.2/3 0.4/3 0.6/3	320 328 344	76 81 90	析出しない 約 50 7.5~1.0	10.0~12.5	0 1.2 4.4

* 4-メチロールフェノールによる加熱物 (不透明でトルオールに一部不溶) についての結果は不溶部除去液の清澄液についてのものである。

表 2 ロジン変性フェノール樹脂の試験結果

原料メチロールフェノール ($\text{--CH}_2\text{OH}$)	メチロール/ フェノール (mol/kg)	酸 価	軟 化 点 ($^{\circ}\text{C}$)	25%トルオール溶液の稀釈試験	
				析出が始るまでに 要したリグニン (cc/cc)	析出が止むまでに 要したリグニン (cc/cc)
0.75 1.5 2.25 3	11.5 16.7 17.2 22.0	78.5 85.5 88.5 90.5	約 30 2.5~3.0 0.5~1.0 0.5~1.5	約 50 7.5~10.0 3.0~3.5 3.0~4.0
0.75 1.5	1.27 1.43	78.5 88.0	0~0.5 0~0.5	1.5~2.0 1.5~2.0
0.75 1.5	14.6 12.7	103 124	5~6 1.5~2.0	10~12.5 7.5~10.0
0.75	1.42	102	3.0~4.0	7.5~10.0
0.75	13.3	122.5	1.5~2.0	7.5~10.0
0.75/2	13.2	120.5	2.0~2.5	4.5~5.0
0.75	13.9	78.5	約 30	約 50
0.75	16.0	73.5	>100
0.75	18.1	91.5	>100
0.75	1.45	91.5	>100
0.75	20.0	69.5	>100
0.75	20.9	66.5	>100	

し、275° と 280° に各 2 時間保ってエステル化した。

C) 変性物の試験方法

軟化点 毛細管法により試料粉末が透明になるときの温度を用いた。

炭化水素溶剤に対する溶解性 試料 0.1 g をトルオール 0.3 cc に溶かし、この溶液 (25% 溶液) にリグ

ロインを 10~20 分の間をおいてまず 0.2 cc ずつ 30 回、つぎに 2 cc ずつ 7 回、最後に 10 cc ずつ 2 回加えて析出物の生ずる時期を観察した。フェノールアルコールアピエチン酸融溶物についてはさらに希釈後の析出物を予じめ秤量しておいた石綿をつめた微量ロ斗に集め、80°C で 1 時間乾燥後秤量して測定した。

3. 結 果

実験結果はフェノールアルコール-アビエチン酸溶融物では表 1, ロジン変性樹脂では表 2 の通りであった。

表 1, 2 から判るように無置換フェノールアルコールアビエチン酸あるいはロジンの軟化点を高める作用*)は *k*-置換フェノールアルコールの場合同様¹⁾モノメチロールフェノールよりもジメチロールフェノールが勝り, ジメチロールフェノールの作用は *k*-置換ジメチロールフェノール中その作用の最も優れている 2, 6-ジメチロール-4-メチルフェノールよりやや勝る程度であり, トリメチロールフェノールとテトラメチロール 2 核体の作用はジメチロールフェノールよりさらに著しく優れている。したがってトリメチロールフェノールとテトラメチロール 2 核体は何らかの特別の欠点なければロジン変性フェノール樹脂用のフェノールフォルムアルデヒド縮合物として最も優れたものと認められる。

また無置換フェノールアルコールのアビエチン酸あるいはロジンの溶解性を低める作用は同様表 1, 2 に見られるように一般に *k*-メチル置換フェノールアルコールより大きく, またメチロール化度の高いものは

*) 2 核体についてはフェノール基 2 ケを有するからその 1/2 をとって比較した。

(343 頁から続く)

- 3) S. Van der Meer, *Kunststoffe*, 37, 4(19197)
- 4) 大田, 昭和 31 年 11 月色材協会研究発表会講演有合成投稿中
- 5) F. Ullman, K. Brittner, *Ber.*, 42, 2539(1909)
- 6) L. L. Stelle, *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1333(1922)
- 7) T. T. Webb et al., *J. Org. Chem.*, 4, 389(1939)
- 8) J. I. Cunneen et al., *J. Chem. Soc.*, 472

ど大きい。しかしこの作用はトリメチロールおよびテトラメチロール 2 核体の場合もロジン変性樹脂の原料としての使用に支障を与えるようなものではない。

実験結果からはなお *k*-置換フェノールアルコールのロジンの軟化点を高める作用が縮合度を高めると減ずること¹⁾と対応して 2, 6-ジメチロール-4-メチルフェノールに較べて *k*-メチル置換のジメチロール 2 核体および 3 核体のその作用はフェノール当量モル当りの作用として小さいことが認められる。しかし表 1, 2 を対比すれば判るように軟化点の誤差がかなり大きいために期待したメチロール基やメチル置換の位置のこの作用に及ぼす影響は明らかになつていない。

(昭和 32 年 11 月色材協会研究発表会講演)

文 献

- 1) H. Hönel, *J. Oil & Colour Chemists' Assoc.*, 21 (1938)
- 2) J. H. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 6257 (1952)
- 3) 瀬戸, 堀内, *工化* 57, 235 (1954)
- 4) J. Reeze, *Angew. Chem.*, 64, 399 (1952)
- 5) F. S. Granger, *Ind. Eng. Chem.*, 24, 422(1932)
- 6) G. T. Morgan, *J. Soc. Chem. Ind.*, 49, 245(1930)
- 7) M. Koebner, *Angew. Chem.*, 46, 251(1933)
- 8) 大田, 有合成投稿中
- 9) 大田, 本誌投稿中
- 9) L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules* p 140 Methuen & Co. Ltd. London (1956)
- 10) L. J. Bellamy, *ibid.* P 100
- 11) H. Hönel, *J. Oil & Colour Chemists Assoc.*, 21, 247 (1938)
- 12) 大田, 大熊, 昭和 32 年 11 月色材協会研究発表講演

学 協 会 の イ ス

昭和 32 年秋になってから色材協会の事務所は東京神田の塗販ビル内の新事務室に移転した。事務所は約 10 人の会議に十分な机とイスとが準備されていて, 毎月定期的に理事会や各種の委員会が開かれている。以前麻布虎の門田村町と塗料会館に同居していた当時に比較して一応の拡充整備がはかられたわけである。会議のできる協会事務所は誠に便利なものである。本年当初編集委員会のもり, ある報文が問題になったことがある。問題というのは辞句や図表がそのままでは本誌に載せられないからであった。検討また検討ふと小

生がイスから立ち上ったとたんユーチンガム様の粘着感をシリに受けて木製レザ-張りのイスがガタンとした。シリに手を当てて驚いたズボンの一部にスッポリと小穴があいているではないか。イスの上面にクギの頭が出ていたからである。

学協会のイスとはこういうものなのだろうか小生以外にもこんな害を受けた人があるかもしれないがこれからはイスの表面状態を検べてから腰を下すこととした。色材協会以外の学協会でもやはり類似の害を受けたこともある。イスのクギは学協会の宿命的存在でないように願いたいものである。(S.S)