報 文

UDC 547.495.2-126 : 547.381-126
678.652'41'28 : 678.02.01

尿素とアクロレイン, クロトンアルデヒドとの反応

Reaction and Polymerisation Products of
Acrolein or Crotonaldehyde with Urea高岡 京* • 三原 一幸**
TAKAOKA Kyô MIHARA Kazuyuki

要 旨

(i) 尿素とアクロレイン, クロトンアルデヒドを 2:1, 1:2.3, 1:1 (モル比); pH 1~2, 6~7, 9~10; 反応温度 3~5°C で反応させ, アリリジン-ジ尿素, ジアリロール尿素, アリロール尿素, 2-ブテニリジン-ジ尿素, ジクロチロール尿素を得た。

(ii) メタノール溶媒中で尿素-アクロレイン, 尿素-クロトンアルデヒド, 尿素-アクロレイン-クロトンアルデヒド-スチレン, 尿素-アクロレイン-スチレン等を α , α' -アゾビスイソブチロニトリルを触媒として重合物を得てその性状を調べた。

(iii) 上記生成物の示差熱分析を行ない, 結果の相異からその反応を検討した。

1. 緒 言

前報¹⁾では $C_2 \sim C_7$ 脂肪族飽和アルデヒドと尿素との反応生成物について報告したが, 本報では不飽和アルデヒドとしてアクロレイン, クロトンアルデヒドを選び尿素との反応を行なった。

アクロレイン-尿素反応生成物としては, W. Schulenburg²⁾が防火塗料または水溶性樹脂の添加剤として, F. Köhler³⁾は尿素-ホルマリン樹脂の添加剤に, また T. Fisher⁴⁾は尿素-ホルマリン-アクロレイン系を光沢メッキ用に使用している。

クロトンアルデヒド-尿素反応生成物では野上⁵⁾の尿素-ホルマリン-クロトンアルデヒド樹脂, その他⁶⁾がみられるが, いずれも特許で目的が樹脂類の利用にのみむけられ, 単量体の組成や高分子物の性状についての詳細な報告がない。

著者らは尿素とアクロレインまたはクロトンアルデヒドを反応させたものが自然放置または焼付けにより光沢ある塗膜を形成し, またこれらのブチルエーテル化物を使用したアミノアルキド樹脂は光沢のすぐれた(メラミン系アミノアルキド樹脂より光沢がよい)塗膜を得ることを予備実験により知ったので, 尿素-アクロレイン,

尿素-クロトンアルデヒド反応生成物について検討し, さらに尿素-アクロレイン, 尿素-クロトンアルデヒド, 尿素-アクロレイン-スチレン, 尿素-アクロレイン-クロトンアルデヒド-スチレンの反応により高分子化合物を得, その性状について検討した。

2. 実験および結果

2.1 試 薬

尿素は温水より再結晶をくり返し, mp 132~3°C のものを使用した。

アクロレイン, クロトンアルデヒドはシリカゲルで脱水し, 再留をくり返して分離して来る水を除き, 無水硫酸カルシウムにて乾燥後さらに蒸留してアクロレイン bp 50~1°C, クロトンアルデヒド bp 103~4°C の留分を使用した。

α , α' -アゾビスイソブチロニトリル, 過酸化ベンゾイルは市販特級品を使用した。

2.2 尿素-アクロレイン反応

2.2.1 室温反応

還流冷却管, 温度計, かくはん機を付けた 100cc 容丸底 3 口フラスコ中に 180.0 g (0.3 モル) の尿素を 50 % 水溶液として入れ, 6N-HCl で pH 1~2 としたのを, 激しくかかはんしながら 8.4 g (0.15 モル) のアクロレインを滴下した。温度は次第に上昇し 20 分後には 55°C を示し, 徐々に不溶物が析出して溶剤不溶樹脂となった。

昭 38.5.17 受理

* 武蔵工業大学化学教室

** (現)ソーレー化学(株), 基礎研究所

このものは分解点 310°C の淡褐色硬質樹脂で光沢を有するが、元素分析値にばらつきがみられ縮合、重合などが不均一に起こっているものと考えられる。

2.2.2 低温反応

重合、縮合反応を防ぐため反応温度を 3~5°C とし、少量のヒドロキノンを添加して反応させた。反応装置は室温反応の場合と同様のものを使用した。また反応温度 3~5°C ではアクロレインは 50% 尿素水溶液と分離するので、50%-アクロレイン-メタノール溶液として滴下反応させた。反応開始後 3~5°C で 1 時間かくはんしたのち温度を 12~20°C とし 4~5 時間反応させた。生成物は無色透明の粘性液体であった。

3~5 mmHg, 10~15°C にて徐々に水および未反応アクロレインを除去し、最初に折出して来る少量の尿素の結晶をロ別し、乾燥を続け、半固状になったものを無水メタノールに溶解してドライアイス-アセトン浴で再結晶および分別結晶を行なった。反応条件および生成物の性状を表-1~2 に示した。

表 1 尿素-アクロレイン反応条件および収率

尿 素-ア クロレ イン (モル比)	反応 時間 (時)	反応温度 (°C)	反応液 の pH	収 率 (%)		
				[I]	[II]	[III]
2:1	1	20~55	1~2	高分子物		
2:1	5~6	3~5 (1時間)	1~2	76.0	—	—
1:2.3		15~20 (4~5時間)	6~7	—	82.2	—
1:2.3	2	3~5	9~10	—	85.6	—
1:1	5~6	3~5 (1時間) 15~20 (4~5時間)	6~7	—	12.8	56.1

表-2 尿素-アクロレイン反応生成物の性状

生成物	融 点 (°C)	OH 基*	NH ₂ , NH 基*		元素分析値	分子量
			(A)	(B)		
[I]	93~5	—	+	+	C=37.14 (37.97) H=6.29 (6.37) N=34.98 (35.43)	156~9 (158.2)
[II]	65~8 (発ぼう) ~樹脂化	+	—	+	C=49.27 (48.83) H=7.24 (7.03) N=15.86 (16.27)	170~5 (172.2)

[III]	99~102 (発ぼう) ~樹脂化	+	+	+	C=40.55 (41.37) H=7.35 (6.94) N=23.77 (24.13)	113~6 (116.2)
-------	-------------------------	---	---	---	--	------------------

* OH 基=オキシシバナジウムによる検出⁷⁾

(A)=クロルフルオレフセン共融法による
第 1 アミンの検出⁸⁾
NH₂ } 基 (B)=ニトロプルシッドナトリウム法による
第 2 アミンの検出⁹⁾
NH }

元素分析値、分子量測定値(氷点降下法)および OH 基⁷⁾, NH₂, NH 基⁸⁾⁹⁾の検出等より [I] はアリリジン-ジ尿素 [H₂NCONHCH(CH=CH₂)NHCONH₂] に相当する。上記と同様に [II] はジアリロール尿素 [CH₂=CHCH(OH)NHCONH(OH)CHCH=CH₂]、[III] はモノアリロール尿素 [CH₂=CHCH(OH)NHCONH₂] と考えられる。

酸性反応では主として [I] 化合物を得た。pH 6~10 の範囲では、尿素:アクロレイン=1:2.3 (モル比) の反応は [II] を 83~5% 得るが、尿素:アクロレイン=1:1 では [III] が主生成物で [II] も 12.8% 副生した。[II], [III] 化合物は加熱の際融点を示さず発ぼうして樹脂化する。

図-1 波数 (cm⁻¹)

[II], [III] の赤外吸収スペクトルを図-1 (A), (B) に示した。3400 cm⁻¹ に =NH, 1640 cm⁻¹ に =CO, 1540 cm⁻¹ に -CONH-, 1270 cm⁻¹ に NH(NHCONH) の各吸収がみられる。両者とも 1000 cm⁻¹ 付近に幅の広いアリロールおよび 935 cm⁻¹ に二重結合 (CH₂=CH-) の吸収があり、二重結合およびアリロール基の存在を示している。

2.3 尿素-クロトンアルデヒド反応

2.3.1 低温反応

反応装置および方法は尿素-アクロレイン反応と同様

に行なった。反応条件および生成物の性状を表-3-4に示した。

元素分析値, 分子量測定値, OH, NH₂, NH 基の検出などより, 尿素: クロトンアルデヒド=2:1, pH1~2の反応は〔Ⅳ〕として 2-ブテニリジン-ジ尿素 [H₂NCONHCH(CH=CH-CH₃)NHCONH₂] を得, また尿素: クロトンアルデヒド=1:2, pH6~10 では〔Ⅴ〕化合物ジクロチロール尿素 [CH₃CH=CH-CH(OH)NHCONH(HO)CH=CH-CHCH₃] を主生成物として得た。

〔Ⅴ〕は 126~8°C で発ぼうしたのち樹脂化し〔Ⅱ〕, 〔Ⅲ〕と同様にアルキロール尿素であることを示している。

〔Ⅳ〕, 〔Ⅴ〕の赤外吸収スペクトルを図-2 (A), (B)に示した。〔Ⅱ〕, 〔Ⅲ〕と同様に =NH, =CO, -CONH-等の吸収がみられるが, 〔Ⅳ〕では 1130 cm⁻¹ に -NHCH₂NH- (非対称振動) と考えられる吸収がみられ, また 880 cm⁻¹ にメチレンジ尿素の特性吸収にほぼ一致するものがあり, 2-ブテニリジン-ジ尿素のアルキリジン構造を示しているものと考えられる。〔Ⅴ〕では 1020 cm⁻¹ にクロチロール基の特性吸収と考えられる新しい吸収がみられ, 960 cm⁻¹ に二重結合の吸収があった。

表-3 尿素-クロトンアルデヒド反応条件および収率

尿素-クロトンアルデヒド (モル比)	反応時間 (時)	反応温度 (°C)	反応液の pH	収率(%)	
				〔Ⅳ〕	〔Ⅴ〕
2:1		3~5 (1時間)	1~2	87.1	—
1:2	5~6	15~20	6~7	—	79.5
1:2		(4~5時間)	9~10	—	53.2*

* 粘体副生成物(精製困難)を得た。

表-4 尿素-クロトンアルデヒド反応生成物の性状

生成物	融点 (°C)	OH基	NH ₂ , NH基 (A) (B)		元素分析値	分子量
			(A)	(B)		
〔Ⅳ〕	206~9	—	+	+	C = 41.21 (41.85) H = 7.45 (7.02) N = 32.19 (32.54)	168~172 (172.2)
〔Ⅴ〕	126~8 (発ぼう) ~樹脂化	+	—	+	C = 53.01 (53.98) H = 7.84 (8.06) N = 13.32 (13.99)	194~8 (200.2)

図-2 波数 (cm⁻¹)

2.4 尿素-アクロレイン, 尿素-クロトンアルデヒドの重合反応およびスチレンとの共重合

200cc 容耐圧試験管中にアクロレイン 28.0g (0.5 モル) と尿素 30.0g (0.5 モル) を 100cc のメタノールに溶解して入れ, α, α'-アゾビスイソブチロニトリル 2g を加え, ドライアイス-アセトン浴にて冷却固化しながら十分減圧として N₂ ガスを置換し, この操作を 10 回くりかえしたのち封じた。これを恒温槽中 60~63°C で 50 時間反応させた。反応終了後溶剤不溶生成物は減圧乾燥し, 溶剤可溶性生成物は水洗により, 未反応尿素を除き, 5~8mmHg, 80°C にて十分乾燥した。反応条件および生成物の性状を表-5に示した。

アルコール類に可溶である〔Ⅶ〕, 〔Ⅹ〕重合物は分子量が 2160, 2210 といずれも小さいがカルボニル価は 21.4, 26.0 で大部分のアルデヒド基は尿素と反応していることを示している。〔Ⅶ〕は白色硬質樹脂でメタノールに長時間漬けておくと膨潤した。〔Ⅹ〕, 〔Ⅺ〕ともに溶剤不溶樹脂となった。

2.5 尿素-アクロレイン, クロトンアルデヒド反応生成物および重合物の示差熱分析 [DTA]

測定は島津製 DT-10 形を使用し, 10°C/min の昇温速度で 30~600°C 間を測定¹⁰⁾した。

2.5.1 尿素-アクロレイン, クロトンアルデヒド反応生成物

〔Ⅱ〕, 〔Ⅳ〕, 〔Ⅴ〕化合物の測定を行ない, アルキロール尿素とアルキリジン尿素の差および〔Ⅱ〕に対しては重合触媒〔過酸化ベンゾイル; α, α'-アゾビスイソブチロニトリル〕を添加した時の変化等について検討した。

a) 〔Ⅱ〕化合物の DTA

〔Ⅱ〕の DTA 曲線を図-3 (A)(B)(C) に示した。

i) 65~8°C に中位の幅広い吸熱ピークがみられ,

表-5 重合条件および生成物の性状

重合物	アルデヒド類	尿素	ステレン	反応温度 (°C)	反応時間 (時)	触媒	生成樹脂 外観	溶解性	その他
						雰囲気 溶剤			
[Ⅵ]	Ac 1	—	—	60~63	24	α, α' -アゾビスイソブチロニトリル	淡黄色粘体	アルコール類	分子量=1340 カルボニル価=561.3
[Ⅶ]	Ac 1	1	—		50		白色固体	—	—
[Ⅷ]	Ac 2	1	—		30		淡黄色粘体	アルコール類	分子量=2160 カルボニル価=21.4
[Ⅸ]	Ac 1	1	1		50	N ₂ ガス	黄色粘体	アルコール類	分子量=2210 カルボニル価=26.0
[Ⅹ]	Cr 1	1	—				白色固体	—	—
[Ⅺ]	Ac 1 Cr 1	1	1			メタノール	淡黄色固体	—	—

* Ac=アクロレイン; Cr=クロトンアルデヒド

発ぼう温度とほぼ一致する。100°C より徐々に降温させた場合発熱ピークがみられないため、上記吸熱ピークは不可逆である。すなわち mp ではなく縮合反応による脱水が加わっているものと考えられる。モノメチロール尿素[図-3(F)]の110°Cの吸熱ピークも同様の現象を示した。

ii) 75~115°C に数多くの小さい吸熱ピークおよび165~200°C に前者よりも小さい吸熱ピークの1群がみられる。これらは縮合反応に起因するのではないかと考えられる。

iii) [Ⅱ]に過酸化ベンゾイルまたは α, α' -アゾビスイソブチロニトリルを添加して DTA の測定(図-3 B, C)を行なうと前者では95°C付近、後者では108°C付近に大きく少し幅の広い発熱ピークを生ずる。(10°C/min の昇温速度では過酸化ベンゾイルは85°C、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリルは95°Cに幅のせまいピークがあらわれる)。DTA 測定前の[Ⅱ]赤外吸収スペクトルと上記重合触媒を添加後10°C/minの昇温速度で150°Cまで加熱したものの赤外吸収スペクトルを比較すると935cm⁻¹の-CH=CH₂の吸収は後者が減少している。このことよりこの発熱ピークは重合熱を示していると考えられる。

iv) 380°C 付近に吸熱ピークがみられるが、ポリ尿素(図-4D)において390°C付近に分解と考えられる大きい吸熱ピークがあることから、このピークは分解を示すものと考えられる。

b) [Ⅳ]化合物の DTA

アルキリジン尿素であるため[Ⅱ]と異なった DTA を示した。

i) 205°C 付近に比較的鋭い吸熱ピークがみられ融点を示している。

ii) [Ⅱ]にみられた100~200°C間の縮合性小吸熱ピーク群はみられない。

iii) 410°Cの吸熱ピークはポリ尿素の分解ピークに類似している。

iv) 完全分解ピークは510°Cにみられる。

C) [Ⅴ]化合物の DTA

[Ⅱ]と類似した DTA 曲線を得た。

i) 125°C に発ぼう温度にあたる吸熱ピークがみられる。

ii) 130~200°C 間に縮合性吸熱ピークがみられる。

iii) 405°Cの吸熱ピークはポリ尿素の分解ピークに類似している。

iv) 500°C 付近に完全分解ピークがみられる。

[Ⅱ], [Ⅴ]のアルキロール尿素系では融点を示さずまた100~200°C間に縮合性吸熱ピーク群がみられるが、[Ⅳ]のアルキリジン尿素系では融点を示し100~200°C間にはほとんど変化がみられなかった。

2.5.2 尿素-アクロレイン-クロトンアルデヒド-ステレン重合物の DTA

a) 室温反応樹脂の DTA

溶剤不溶性樹脂の DTA を図-4(A)に示した。

i) 100~200°C 間には縮合性吸熱ピーク群がみられない。このことより縮合反応が進んでいるものと考えられる。

ii) 310°C 付近に吸熱ピークがあり融点(または一部分解)を示している。

iii) 405°C 付近に吸熱ピークがありポリ尿素形分解を示している。

iv) 550°C に吸熱がみられ完全分解と考えられる。

b) 室温重合物(自然放置)の DTA

[Ⅱ]を室温に放置したものは硬化するが、そのものの

図-3

DTA 曲線を図-4 (B) に示した。

i) 吸熱ピークは 90°C にあり [II] の場合よりも高くなっている。115~170°C に縮合性吸熱ピーク群がみられる。

ii) 315°C 付近に a) と同様な吸熱ピークがあり [II] にはみられない。高分子化していることを示すものと考え

えられる。

iii) 405°C にはポリ尿素形分解を示している。

iv) 520°C に完全分解吸熱ピークがみられるが a) よりも低温度にみられた。

c) [VII] 樹脂の DTA

図-4 (c) にこれを示した。

i) 330°C に幅広く浅い吸熱ピークがあり a) の融点 (または分解点) にがいとうする。

ii) 410°C に幅広く浅い吸熱ピークがありポリ尿素の分解にがいとうする。

重縮合が進み高分子化したものの DTA 曲線は変化が少なくなった。

図-4

文 献

- 1) 高岡, 長倉, 三原, 色材 36, 164 (1963)
- 2) W. Schulenburg, U. S. Patent 2,881,088 (1959); Ger. Patent 962,824 (1957); Ger. Patent 965,766 (1958)
- 3) F. Köhler, Ger. Patent 875,945 (1953), Ger. Patent 803,854 (1951), Ger. Patent 802,846 (1951)

- 4) J. Fisher, *Ger. Patent* 924, 489 (1955)
- 5) 野上, 日本特, 1, 237 (1958)
- 6) K. Ott, K. Hamann, *Ger. Patent* 733, 496 (1943)
- 7) F. Feigl, C. Stark, *Mikrochim. Acta* 1955 996;
D. A. Pantong, *Anal. Chim. Acta*, 13, 1 (1955)
- 8) F. Feigl, V. Auger, R. Zappert, *Mikrochemie*,
16, 67 (1934)
- 9) F. Feigl, V. Auger, *Mikrochim. Acta* 1, 138
(1937)
- 10) 山本, 分析化学, 11, 943 (1962)
(昭和 37 年 10 月 1 部を日本化学会東北地方大会並
びに昭和 37 年 11 月 1 部を色材協会関西支部秋季研究
発表会にて講演)

色 材 協 会 誌 第 36 卷 第 9 号 (予告)

報 文

塗料用ポリエステル樹脂に関する研究 (第 7 報)

.....野間夫之, 四十宮竜徳 (京都大学, 高分子化学工業(株))

エポキシ樹脂およびエポキシエステル分子量分布.....高橋誠一 (大日本インキ化学工業(株))

塩化ビニルプラスチックのゲル化塗膜の透湿率に及ぼす可塑剤および充テン剤配合量の効果

.....近藤泰蔵, 稲村恵三 (関西ペイント(株))

資 料

ゲル化の問題.....吉田豊彦 (日本油脂(株)塗料研究所)

最近の建築塗装の問題点.....近藤重之助 (建設省建築研究所)

色材サロン

塗 装 と 色 彩.....副島啓治 ((株)副島塗装店)

文献, 特許抄録, 業界ニュース