Synthesis and application of new raw materials of resins for paint industry. III.

2, 2, 6, 6-Tetrakis-(β -carboxyethyl)-cyclohexanone.

MAEDA Hiroshi, HASEGAWA Kôichi, FUKAI Kiyoshi,
SAITÔ Nobuyuki and KOGURE Minoru
*DIC Chemical Inc.**

UDC
547.516'461.463.3'284
667.621.633.002.3

Abstract

In the series of the development of new raw materials of resins, 2, 2, 6, 6-tetrakis-(β -carboxyethyl)-cyclohexanone (Polydic Acid) :

was prepared as a polybasic acid from cyclohexanone and acrylonitrile. In the first step cyclohexanone was cyanoethylated in the presence of a strong base in tertiary butyl alcohol, and in the second step the cyanoethylated cyclohexanone was hydrolysed with caustic soda and water and then acidified with hydrochloric acid. After recrystallized from water the white crystalline product was obtained in 99% purity, the yield of which is about 80% as a whole.

The rate of esterification of Polydic Acid comparing with trimellitic and phthalic acids was measured at 170, 190 and 210°C at the equivalent ratio with lauryl alcohol in the catalyst-free fusion system. In general, the rate of esterification in such a system depends on the third order reaction. But in this case the rate depends on the second order reaction and the rate constants of Polydic, trimellitic, and phthalic acids at 190°C are 3.6, 1.5, and 1.2×10^{-2} g.eq./l. min., respectively, and the activation energy of them are 10.13, 9.81, and 7.51 kcal./g.eq., respectively. It is easily seen that Polydic Acid is more reactive than trimellitic and phthalic acids.

The properties of tetra-*n*-alkyl esters (such as *n*-butyl, *n*-hexyl and *n*-octyl esters) of Polydic Acid were evaluated for plasticizers. While tetra-*n*-butyl ester is more compatible with many resins and plastics than almost all other plasticizers, tetra-*n*-octyl ester is the most suitable for the plasticizer of poly (vinyl chloride.) It is rather inferior in the plasticizing effect especially at low temperature, but superior in the migration- and extraction-resistance than tri-*n*-octyl trimellitate. It can be used as well for the heat-resistant cable varnish as tri-*n*-octyl trimellitate.

Water-thinnable alkyd resins (linseed modified, oil length 35%) containing 5, 10, 15 and 20% of Polydic Acid were prepared, and they have good stability and water-thinnability. Then water-thinnable black enamel were prepared by blending these alkyd resins with methylated melamine-formaldehyde resin in the ratio of 85 : 15 (weight ratio as non-volatile) and by rolling with carbon black at 5% PWC. Polydic Acid gives considerably soft and flexible films as expected from its structure. When used at high content, Polydic Acid does not give a film of enough water-resistance and many other properties. But, when used moderately (optimum content is about 3-5% in this experiment), it can be used as well for water-thinnable alkyd resins and coatings as trimellitic anhydride. While Polydic Acid and trimellitic anhydride are tetra- and trifunctional, respectively, the amount of the former in alkyd resin corresponds to the equal amount of the latter from the result of a calculation of total average functionality.

* 12, Yawata-Kaigandori, Ichihara-city, Chiba, Japan

新規な塗料用樹脂原料の合成と応用 (第3報)* UDC 547.516'461.463.3'284 667.621.633.002.3

2,2,6,6-テトラキス (β-カルボキシエチル)

シクロヘキサノン

前 田 博**・長谷川 皓一**・深井 淳志**
斎 藤 伸之**・故木 暮 稔**

要 旨

新しい多塩基酸の開発を目的としてシクロヘキサノンとアクリロニトリルから 2,2,6,6-テトラキス (β-カルボキシエチル) シクロヘキサノン (以下ポリディック酸) を合成してそのエステル化速度を測定するとともに, 可塑剤および水溶性アルキド樹脂としての性能を無水トリメリット酸と比較検討した。ラウリルアルコールとのエステル化では, ポリディック酸はトリメリット酸, フタル酸より反応速度が速い。ポリディック酸のテトラアルキルエステルのうち *n*-オクチルエステルはポリ塩化ビニル用可塑剤として移行性, 抽出性にすぐれている。水溶性アルキド樹脂 (アミノ油変性, 油長 35%) の塗料はトリメリット酸を用いたものとはほぼ同等に使用できる。ポリディック酸を用いると一般に柔軟な塗膜を与えるが, 硬度, 耐水性などの点でポリディック酸が比較的低含有量のものが良好な水溶性アルキド樹脂を与える。

1. 緒 言

有機多価カルボン酸は, 合成樹脂の分野において, きわめて有用な原料である。とりわけ水溶性アルキド樹脂および耐熱性可塑剤では多価カルボン酸の使用が不可欠の要素となっている。

現在我が国で使用されている多価カルボン酸は工業的には無水トリメリット酸 (Amoco 社製) のみであるが輸入量の制限および原料事情から高価でしかも供給量に限度があるため, 今後この分野の伸びに対処するためには, 多価カルボン酸の国産化をはかることが望ましい。しかし現在および近い将来の需要量を考えると, まだ連続法による製造規模には達しないためバッチ法に適した多価カルボン酸の製造が当初の目標になる。シクロヘキサノンとアクリロニトリルを原料とする 2,2,6,6-テトラキス (β-カルボキシエチル) シクロヘキサノン (以下ポリディック酸^{注)} と略す) が容易にしかも比較的安価に製造できることから本報ではポリディック酸に関する検討結果について報告する。

昭 41.5.16 受理

* 第2報本誌 39 [9] 441~447 (1966)

** ディックケミカル株式会社

千葉県市原市八幡海岸通 12

2. 実験の部

2.1 ポリディック酸の合成

2.1.1 原 料

ポリディック酸の原料は下記の工業グレードのものを使用した。

シクロヘキサノン	東亜合成製品
アクリロニトリル	旭化成製品
ターシャリブタノール	Shell 社製品
カセイカリ	旭硝子製品
カセイソーダ	東洋ソーダ製品
塩 酸	ディックケミカル製品

2.1.2 合 成 法

ポリディック酸の合成はシアノエチル化および加水分解の2段に分けられる。本実験では Bruson らの方法¹⁾にいくらかの改良を加えて合成した。

シアノエチル化反応

注) ディックケミカル商標

カセイカリ (40% 水溶液) 13g, ターシャリブタノール 935g およびシクロヘキサノン 294g (3 モル) をカキマゼ機, 温度計, コンデンサー, 滴下漏斗を取り付けた 2l 丸底四つ口フラスコに入れ, かきまぜながら 40°C まで加熱する。発熱に注意しながらアクリロニトリル 636g (12 モル) を 1.5 時間で滴下する。滴下終了後 2 時間 40°C に保って反応を続け, さらに 25°C で 5 時間 かきまぜた後, 生成した結晶を減圧口過する。この結晶をさらに熱水で数回洗浄した後乾燥させる。得られた 2,2,6,6-テトラキス (β-シアノエチル) シクロヘキサノンは白色の結晶で融点 161~165°C (文献値 165°), 収率 95.1% であった。窒素含有量が低いことから純度が低いと考えられるが, 酸生成後精製できるので, ここでは精製を行わず, そのまま加水分解に供した。

加水分解

シアノエチル化反応で得た生成物 310g (1 モル), 水 795g をカキマゼ機・温度計, 還流コンデンサー, 滴下漏斗を取り付けた 2l 丸底四つ口フラスコに入れ, かきまぜながら 80°C まで昇温する。これに 45% カセイソーダ水溶液 445g (5 モル) を 1.5 時間で滴下し, 滴下終了後加熱還流させる。反応系が透明になってから 5 時間還流を続けた後 25°C に冷却し, 不溶解物を口過する。口液をよくかきまぜながら 1 時間で 35% 塩酸 (約 560g) を加えて中和した後, 10°C に冷却して 2 時間よくかきまぜて結晶を析出させる。結晶を吸引口過した後, 氷水で数回洗浄する。水より再結晶したものは, 白色の結晶で融点 178~180°C (文献値 179~180), 酸価 581.3 (文献値 581.3), 収率 (シアノエチル化物に対して) 84% であった。

2.2 ポリディック酸のエステル化速度

得られたポリディック酸は, 無水トリメリット酸あるいは塗料用原料として最も広く用いられている無水フタル酸のような芳香族カルボン酸とは構造を異にし, 脂環構造からエチレン結合をへだててカルボキシル基がついていることから, 芳香族カルボン酸とは異なったエステル化の挙動を示すことも考えられる。エステル化速度の検討として多価カルボン酸の比較という意味でトリメリット酸を対象とし, またアルキド樹脂ではフタル酸と共縮合することもあるのでフタル酸のエステル化との比較も行なった。アルコールにはラウリルアルコールを用いた。またフタル酸・トリメリット酸はそれぞれ無水物を

図-1 ポリディック酸とラウリルアルコールのエステル化における時間-反応率の関係

図-2 トリメリット酸とラウリルアルコールのエステル化における時間-反応率の関係

図-3 フタル酸とラウリルアルコールのエステル化における時間-反応率の関係

水和して得た。カキマゼ機、窒素導入管、温度計、熱水コンデンサーを取り付けた 500ml の四つ口フラスコに所定量のラウリルアルコールを入れ、窒素気流下で油浴中に浸セキして内温が所定温度 (エステル化反応温度) になるまで昇温する。当量の酸をすみやかに加えて、この時の時間を $t=0$ とし、その後各時間ごとにサンプリングを行ない、残存酸基の定量によりエステル化反応率を算出する。170, 190, 210°C 各温度における時間-反応率の関係は (図-1~3) のとおりである。

3. 樹脂の合成

3.1 原料

樹脂合成原料は次に記すもの以外はすべて市販試薬一級品を用いた。

トリメチロールプロパン	日立化成製品
ネオペンチルグリコール	BASF 製品
無水トリメリット酸	Amoco 製品
アミノ脂肪酸	植田製油製品

3.2 可塑剤の合成

多価カルボン酸のアルキルエステルは耐熱性可塑剤として、ポリ塩化ビニル用に好性能を発揮している。われわれは以下の方法でポリディック酸のテトラアルキルエステルを作り可塑剤としての性能を調べた。

カキマゼ機・温度計・不活性ガス導入管およびデカンターを取り付けた 2l の四つ口フラスコにポリディック酸とポリディック酸に対し 1 重量%のパラトルエンスルホン酸および OH/COOH 比が 1.2 になる量の各種一価アルコールを入れ加熱かきまぜを行なう。デカンター内はあらかじめ水とアルコールで満たしておく。エステル化が起こり、脱水が進むにしたがって反応温度は徐々に

上がる。酸価 1 以下を確認したら過剰のアルコールを減圧留去し、0.2% カセイソーダ水溶液で触媒および未反応の酸を中和した後水で液が中性になるまで洗浄し、乾燥する。比較のため同じ方法でトリ- n -オクチルトリメリートを合成した。得られた試料は表-1 のとおりである。

3.3 水溶性アルキド樹脂の合成

カキマゼ機、不活性ガス導入管、温度計、および熱水コンデンサーを取り付けた 500ml の四つ口フラスコに表-2 および表-3 の組成の脂肪酸、ポリオール、カルボン酸を入れ 180°C にてエステル化を行なう。一定時間ごとにサンプリングを行ない酸価 60 を確認したら反応を終り、ブチルセロソルブ、水、ジメチルエタノールアミンの混液で希釈して不揮発分 50% とし、最後にジメチルエタノールアミンで pH を 8.5~9.0 に調整する。得られた樹脂の諸性質を表-2 および表-3 に示す。

表-2 水溶性アルキド樹脂 (1)

試料番号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
油 長 %	35	35	35	35	35
ポリディック酸 %	5.0	10.0	15.0	20.0	—
無水トリメリット酸 %	—	—	—	—	2.00
OH/COOH	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
最終酸価 (mgKOH/g)	58.3	59.4	57.3	58.5	59.0
不揮発分 %	50.2	51.2	50.5	49.9	49.9
粘度	I-J	J	J-K	J-K	J-K
pH	8.95	8.75	8.93	8.83	8.60
水トレンス	∞	∞	∞	∞	∞

脂肪酸としてアミノ脂肪酸使用。

ポリディック酸の増加にともないトリメチロールエタン/ネオペンチルグリコール比を減じて平均官能基数を調整した。

表-3 水溶性アルキド樹脂 (2)

試料番号	A-1	A-6	A-7	A-8
油 長 %	35	35	35	35
ポリディック酸 %	5.0	4.0	3.0	2.0
OH/COOH	0.90	0.90	0.90	0.90
最終酸価 (mgKOH/g)	58.3	59.8	56.5	55.5
不揮発分 %	50.2	51.4	50.1	49.6
粘度	I-J	L	L	K-L
pH	8.95	8.72	8.97	8.91
水トレンス	∞	∞	∞	∞

4. 応用実験

4.1 可塑剤の応用実験

表-1 多塩基酸エステル

試料番号	E-1	E-2	E-3	E-4
一価アルコール	n -ブタノール	n -ヘキサノール	n -オクタノール	n -オクタノール
多塩基酸	ポリディック酸			無水トリメリット酸
酸価 (mgKOH/g)	0.33	0.27	0.18	0.17
粘度	G-H	H-I	H-I	G-H
色数	< 1	< 1	< 1	1-2
加熱減量*	0.181	0.169	0.144	0.175
比重 (d_{25}^{25})	1.050	1.013	0.983	0.984
屈折率 (n_D^{25})	1.4723	1.4713	1.4702	1.4839
分子量	610	722	834	546

* 125°C 3 時間後の減量 %

3.2で得られたエステルを下記の配合で10分間160°Cの熱ロールにかけて混練りした後, 170°Cで5分間プレスして得たポリ塩化ビニルシートの応用試験結果を表-4に示す。

配 合	ポリ塩化ビニル (重合度 1050)	100	重量部
	供 試 可 塑 剤	50	"
	三塩基性硫酸鉛	5	"
	二塩基性ステアリン酸鉛	0.5	"

表-4 可塑剤応用試験結果

試 料 番 号	E-1	E-2	E-3	E-4	DOP
一 価 ア ル コ ー ル	n-ブタノール	n-ヘキサノール	n-オクタノール	n-オクタノール	2-エチルヘキサノール
多 塩 基 酸	ポリディック酸			無水トリメリット酸	無 水 フ タ ル 酸
100% モジュラス (kg/cm ²)	142	148	137	131	112
抗 張 力 (kg/cm ²)	245	238	220	213	217
伸 び (%)	343	318	323	312	330
160°C 7 日間熱老化*	炭 化	炭 化	26.4	21.4	炭 化
耐 ゴ ム 移 行 性*	0.27	0.28	1.3	5.0	7.1
耐ポリスチレン移行性*	0.05	0.05	0.02	0.45	3.04
耐ポリエチレン移行性*	0.11	0.04	0.06	0.44	0.09
耐ガソリン抽出性**	12.5	17.1	20.0	22.2	21.3
硬 度 (ShoreA)	94	94	94	92	88
低 温 特 性*** (°C)	+4	-3	-11	-17	-22
電 気 特 性 (Ωcm)	1.2×10^{13}	1.2×10^{13}	1.4×10^{13}	3.0×10^{13}	2.7×10^{13}

* 70°C/48 時間, 減量%で表示, ** 23°C/24 時間, 減量%, *** Clah/Berg 値

表-5 黒エナメル塗料試験結果 (1)

試 料 番 号	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
ポリディック酸%	5.0	10.0	15.0	20.0	—
無水トリメリット酸%	—	—	—	—	20.0
光 沢	130°C	93	95	91	90
	150	92	93	91	88
	170	91	93	90	87
スオード硬度	130°C	47	38	33	31
	150	45	38	34	31
	170	50	43	37	34
屈 曲 (2mm)	++	++	++	++	—
衝 撃 (300g)	10	40			<10
(500g)			40	>50	
描画密着 (1kg)	++	++	++	+	++
エリクセン (mm)	5.2	5.2	5.6	5.7	4.8
煮 沸 (20M)	+	+-	—	—	+
耐セッケン水 (1H)	+	+-	—	—	+
耐水ガソリン (72H)	++	++	++	+	—
5% NaOH (72H)	—	—	—	—	—
5% HCl (72H)	+-	+-	+-	—	—
塩水噴霧 (150H)	+-	—	—	—	+-

(150°C/30M 焼付け)

4.2 水溶性アルキド樹脂の応用試験

得られた水溶性アルキド樹脂について下記の組成の黒エナメルを作り, 水溶性塗料としての性能を検討した。

黒エナメル配合

アルキド樹脂	81	重量部
メチルエーテル化メラミン樹脂	14	重量部
カーボンブラック	5	重量部

各試料について3本ロールで6回混練りを行なった後水/イソプロパノール=70/30 (重量比) の

混合溶剤で粘度を25~30秒 (フォードカップ No. 4) に調整したものをブリキ板にスプレー塗装し, 150°Cで30分間焼付けを行なった。これらの硬化塗膜の性状を表-5および表-6に示す。

表-6 黒エナメル塗料試験結果 (2)

試 料 番 号	A-1*	A-6	A-7	A-8
ポリディック酸含有量%	5.0	4.0	3.0	2.0
ス オ ー ド 硬 度	42	47	50	48
屈 曲 (2mm)	++	++	++	++
衝 撃 (300g)	50	50	30	10
描 画 密 着 (1kg)	++	++	++	++
エリクセン (mm)	6.1	6.2	6.0	5.9
耐 水 (55°C 7H)	+	++	++	+
耐 煮 沸 水 (30M)	—	—	—	—
耐セッケン水 (100H)	+	++	+	+-
耐 湿 (160H)	—	+-	+-	+-
耐 ア セ ト ン (200H)	+-	+-	+-	—
耐 テ レ ビ ン 油 (100H)	+-	+-	+-	—

(150°C/30M 焼付け) * A-1 は表-5 と同じサンプルを用いたが実験の時点が異なるため多少データが異なる。

5. 結果および考察

5.1 エステル化速度

通常無触媒当量のエステル化反応機構についてはカルボン酸自身がエステル化の触媒として働くことから3次反応であるといわれている。本実験の結果は3次反応にしたがわず、より低次であることが確認された。酸のみについて2次に比例する場合、あるいは酸およびアルコールについてそれぞれ1次に比例する場合は当量反応では2次式

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (1)$$

k : 反応速度定数

a : アルコールおよび酸の初濃度

x : t 時間後までに消費された酸およびアルコールの濃度

が成り立つはずである。この式を積分して初期条件を入れると

$$kt = \frac{x}{a(a-x)} \quad (2)$$

表-7 多塩基酸とラウリルアルコールとのエステル化速度定数および活性化エネルギー

	ポリディ ック 酸	トリメリ ット 酸	フタル酸
初濃度 a (mg·eq/cc)	3.119	3.398	3.617
速度定数 k (g·eq/l·min)	170°C 2.4×10^{-2}	170°C 0.8×10^{-2}	170°C 0.8×10^{-2}
	190°C 3.6	190°C 1.5	190°C 1.2
	210°C 6.3	210°C 2.4	210°C 1.6
活性化エネルギー (kcal/g·eq)	10.13	9.81	7.51

図-4 ポリディック酸とラウリルアルコールのエステル化の時間— $x/a(a-x)$ 関係

図-5 トリメリット酸とラウリルアルコールのエステル化の時間— $x/a(a-x)$ 関係

図-6 フタル酸とラウリルアルコールのエステル化の時間— $x/a(a-x)$ 関係

となる。本実験の結果について $t \sim \frac{x}{a(a-x)}$ をプロットしてみると図-4~6 のようにほぼ直線関係が得られ2次反応に近いことがわかる。各温度における2次反応速度定数およびそれより得られた活性化エネルギーを表-7に示す。この反応系は無溶媒系であるため、用いた酸の種類によって初期官能基濃度が幾分異なるが表-7に示すように比較的近い値を示すのでこの場合はほぼ同じとみて差支えないであろう。この結果ポリディック酸はフタル酸、トリメリット酸に比べてエステル化の速度がかなり速く、190°Cにおけるこれらの酸との速度定数の比は、それぞれ 3.0, 2.4 である。脂肪族および芳香族カルボン酸のエステル化速度の比は、たとえばメタノール中 15°C において塩酸触媒による n -酪酸と安息香酸の速度比は 198²⁾であり、脂肪族の場合著しく大きい。もちろん条件が異なるので直接の比較はできないが一般に脂肪族カルボン酸がエステル化しやすいことは事実である。ポリディック酸はこうした脂肪族カルボン酸ほど相対速度は速くなく、むしろ比較的従来用いられている酸に近い速度を示すが、かえって通常のエステル化による樹脂合成において反応時間の短縮、トリメリット酸、フタル酸などとの共縮合可能など、実用上の取扱いを容易にしている。

5.2 可塑剤としてのポリディック酸エステル

ポリディック酸のようなシクロアルカンオンから誘導される多塩基酸のエステルを可塑剤として用いることは、すでにその効果が認められている³⁾。各種ポリディック酸エステルの中でブチルエステルは特に相溶性にすぐれている。しかし可塑剤としての総合的な性質は、アルキル鎖の長いオクチルエステルが最もよく、ほぼトリ- n -

オクチルトリメリテートに匹敵する。

トリメリテートと比較した場合耐熱性, 電気特性, 低温特性では, ポリディック酸エステルはやや劣るが, 移行性, 抽出性については, 明らかにすぐれている。これは特に分子量の効果によるところが大きいと思われる。また熱安定性がよいことから, これらのエステルが潤滑剤方面にも用いられることが明らかとなっている⁴⁾。

5.3 水溶性アルキド樹脂

多塩基酸を用いた水溶性アルキド樹脂の合成方法は, 多種多様であって酸の検討をする場合の適当な方法を選び出すのは容易ではない。ここでは, われわれは, 水溶化の方法として神津の提唱する方法⁵⁾を採用した。すなわち樹脂の酸価を利用するもので, 多塩基酸として三官能以上の酸を使用し, 樹脂化反応を酸価 50~60 の点で止める方法である。またポリディック酸含有量の検討のためポリディック酸量の変化による官能基数の変化はトリメチロールプロパン/ネオペンチルグリコール比を変えてこれを調整した。

得られた樹脂はいずれも水によく溶け, 安定性もよい。黒エナメル各種塗膜性能は, 表-5によれば, 硬度が低いことを除けば無水トリメリット酸を用いたものにはほぼ匹敵するが, 一般にポリディック酸含有量が少ないほどよい。これはトリメリット酸を用いた場合とは逆の傾向である。ポリディック酸はその分子構造からも分子運動性のよいポリマーを与えることが予想され, 事実ポリディック酸含有量の大きいものほど軟かい塗膜を与える。しかし一般に塗料の場合軟かすぎる塗膜はしばしば他の欠点(耐水・耐薬品など)をも招きやすいことから, こうした傾向を生じたものと考えられる。したがってポリディック酸を用いる場合塗膜性能上からは含有量の少ないものが好ましいが, 極度に多塩基酸が減少すると同じ酸価で止めた場合は分子量の低下, 酸価を下げた場合水溶化の低下など別の障害が生ずるため, おのずから最適点のあることがわかる。

アルキド樹脂の平均官能基数を等しくしたとき, ポリディック酸含有量 x と対応する無水トリメリット酸含有量 y (いずれも生成樹脂中の重量%) との間の関係を調べてみる。この場合本実験条件のアマニ油脂脂肪酸(酸価 201) 使用, 油長 35% (脂肪酸に換算すると 33.4%), トリメチロールプロパン使用, $\text{OH}/\text{COOH}=0.90$ として計算する。ポリディック酸を用いたアルキド樹脂では

$$33.4 + A + B + x = 100 + \text{脱水量} \quad (3)$$

$$\frac{3}{134} A = 0.90 \times \left(\frac{33.4}{279} + \frac{2B}{148} + \frac{4x}{386} \right) \quad (4)$$

$$F_{av} = \frac{\frac{33.4}{279} + \frac{3A}{134} + \frac{2B}{148} + \frac{4x}{386}}{\frac{33.4}{279} + \frac{A}{134} + \frac{B}{148} + \frac{x}{386}} \quad (5)$$

となり, 無水トリメリット酸系では,

$$33.4 + A' + B' + y = 100 + \text{脱水量} \quad (6)$$

$$\frac{3}{134} A' = 0.90 \times \left(\frac{33.4}{279} + \frac{2B'}{148} + \frac{3y}{192} \right) \quad (7)$$

$$F'_{av} = \frac{\frac{33.4}{279} + \frac{3A'}{134} + \frac{2B'}{148} + \frac{3y}{192}}{\frac{33.4}{279} + \frac{A'}{134} + \frac{B'}{148} + \frac{y}{192}} \quad (8)$$

ただし A, A' : 各樹脂中のトリメチロールプロパン含有量(重量%)

B, B' : 各樹脂中の無水フタル酸含有量(重量%)

F_{av}, F'_{av} : 各樹脂の平均官能基数

ここで

$$F_{av} = F'_{av} \quad (9)$$

とすると x と y の間には, 次の関係式が成り立つ。

$$y = 0.917x / (1 - 0.00342x) \quad (10)$$

(10) 式より x と y との関係をプロットすると図-7 のようになり実用配合量では両者はほぼ同じ値をとることがわかる。したがってポリディック酸と無水トリメリット酸をそれぞれ等重量用いた樹脂の比較により, その性能の違いを知ることができるといえる。しかし先にも述べたように, ポリディック酸では含有量が増すにつれて, 塗膜性能は低下する傾向を示し, 一方無水トリメリット酸はある程度までその含有量を増すにつれて性能は向上するといわれる。したがって同一含有量での比較でも含有量の多い場合には, 差が顕著になることが予想され, 実際には平均官能基数と樹脂の性能との関連よりも, 分子構造など他の因子が大きな影響を与えることがわか

図-7 等平均官能基数のアルキド樹脂中のポリディック酸と無水トリメリット酸の関係

る。したがって同一含有量での比較よりもポリディック酸としての最適含有量の検討の方がより重要な問題となる。表-6は、5%以下をさらに細かく検討した結果である。ポリディック酸だけの最適含有量は油長や用いるポリオールの種類および量によっても異なるので簡単には決められないが、本実験の範囲内では、樹脂中に3~5重量%含まれるものが好ましい結果を与えている。

5.4 その他の用途

ポリディック酸を三級アミンなどの触媒の存在下でエポキシ樹脂と混合加熱するとタワミ性、耐薬品性、およ

び電気的性質の良好な硬化物を与える⁶⁾。

文 献

- 1) H. A. Bruson, T. W. Riener, J. Am. Chem. Soc., 64, 2850 (1942).
 - 2) 井本 稔, 有機反応の理論 I, p. 253, 共立出版 (昭 35).
 - 3) 日特公, 昭和 37-18381 (昭 37. 11. 28).
 - 4) Belg. 656378 ('65. 6. 21).
 - 5) 神津治雄, 化学工業, 17, No. 2, 154 (1966).
 - 6) Belg. 664556 ('65. 12. 15).
- (昭 40. 10. 9 第 11 回化学系学協会講演会にて発表)

色 材 協 会 誌 39 卷 11 号 (予 告)

報 文

新黄色アゾ顔料の研究 (第3報) 田 中 幸 蔵, 萩 野 谷 稔, 阪 井 英 彦
(大日本インキ化学工業(株))

油変性フェノール樹脂皮膜の塗料および

粘弾性に及ぼす構造の影響 高 橋 誠 一, 栗 山 和 也, 飛 田 俊
(大日本インキ化学工業(株))

ジフェノール酸よりの

エポキシ樹脂の合成研究 三 原 一 幸, 船 山 充, 外 山 修 之
(大阪ワニス(株) 東京研究所)

資 料

樹脂の溶解と相溶性 黒 岩 章 晃
(大阪工業技術試験所)

分散における溶剤問題 北 原 文 雄
(東京理科大学)

実験ノート

二, 三の塗料試験法の信頼法 元 山 芳 彰
(日本油脂(株))

文 献