メラミン樹脂の進歩

小 枝 幾 久 雄*

Recent Progress on Melamine Resine

Kikuo KOEDA

は じ め に

筆者は昨年本誌（第20巻，第3号）に「メラミンおよびメラミン樹脂」と題して業界展望を書き，また，一昨年は「高分子」（第10巻〔653〕）に「トリアジン系樹脂」について紹介記事を載せた。ここに三度び同様の分野について総説を書くようにとの本誌編集委員会からのご要望に対し，いささか重複のおそれもあり，貴重な誌面を割くに足る内容を盛る自信もないので辞退したいと考えた。しかし，いままでの記事とは別の角度から，筆者の興味をひいた最近の進歩について記すなら何とか参考になるかも知れないとも思い直し，執筆を受諾したしだいである。したがって，「総説」というような広い分野からの解説記事ではなく，現在メラミン樹脂の一連の科学と工業に従事している技術者の一人が興味をもった最近の二，三の話題について記して責をふせぎたいと思う。

メラミンあるいはメラミン樹脂の最近の進歩は特に工業的に見て素晴らしいものがあることはすでに前記の別の記事に記した。その後も世界的に見てメラミンはむしろ品不足といった感がするほど活況を呈し，内外ともに生産の増強が続いている。しかし一方その特徴が認められるとともにその欠点も明らかにされ，新らしくグアニミン樹脂が工業化されたり，種々の熱可塑性樹脂との組み合わせが現われ，内外の特許公報を賑している。ここで筆者は最近数年間に発表された報文や特許から，メラミン樹脂の一般的な基礎的な分野と，代表的ないくつかの応用面での分野とに分けて興味あるものについて記して見よう。

I メラミン樹脂の基礎化学

メラミン樹脂の化学の基礎的な問題については，分析

法の困難からさして大きな進歩は見当らない。メラミンとホルムアルデヒドとの反応は尿素とホルムアルデヒドとの反応に良く似ており，またホルマリン樹脂という点からフェノールとホルムアルデヒドとの反応とも類似している。したがってその反応機構も初期反応については数年前にほとんど出尽くしたともいえる。しかし当時は樹脂化反応の追せきも，通常の化学分析すなわちヨウ度法，亜硫酸ソーダ法（あるいはシアン化カリ法など）により，メチロール基や未反応アルデヒドの分析と，リン酸分解ヨウ度法によるメチレン結合を含む全結合アルデヒド量の定量を主とし，このほか，酸処理ヨウ度法などによってエーテル化したメチロール基を定量して，反応の進行を知るにすぎなかった。これらのことについてはすでに多くの文献があるので触れない。一方筆者らによってペーパークロマトグラフによる組成の分析もできるようになり，いくつかの知見が得られたが，その後機器分析の進歩から，赤外吸収や紫外吸収，ガスクロマトグラフィーなどを駆使して，反応生成物の分析，ひいては反応機構の解明が試みられるようになった。

たとえば赤外吸収によっては J. F. Cooke らが綿布の樹脂加工において，メチロールメラミンやメチル化メチロールメラミンがセルローズの OH 基間を架橋して防縮，防シワ加工の目的を達していることを明らかにした¹⁾。

J. H. Lady, R. E. Adams, と I. Kesse はやはり赤外吸収を用いてブチル化メラミン樹脂や尿素樹脂の熱分解と酸化の機構を研究し，ハイドロパーオキシドの中間生成物を経てブチルエーテル基の脱離と脱メチロールが起り，元のアミノ基に戻ることを報告している²⁾。吉見らは主として尿素樹脂についてはあるが，ガスクロマトグラフィーと赤外吸収との結果からアルキル化されたメチロール基の反応を追求しており，興味ある結果を報告している³⁾。

* 日本カーバイド工業 K.K.（東京都千代田区丸ノ内2-2）

しかしながら、メラミン樹脂や尿素樹脂のようなアミノ基とホルムアルデヒドとの反応ではいくつかの Key Band があるとはいえ、その吸収が重なったりして、やはり反応生成物の構造まで明確に指摘するには至っていないのではなかろうか。

これに対しメラミンの場合は、特に紫外部に特有な吸収があることを利用し、F. Schollick はメチロールメラミンの分析に応用できることを報告しているが⁹⁾、これとまったく別個にほとんど時を同じくして、滝本らはメラミンに対しホルムアルデヒドが付加する量によりその最大吸収の波長が長波長の方に移動するので、その吸収の山の位置から、全結合アルデヒド（あるいはメチロール基）を知ることができ、また同じ結合ホルムアルデヒドの場合は縮合の進行すなわちメチロール基がメチレン結合に変化するとともに吸収の山の波長は変わらず、吸収量が変化することを報告した⁹⁾。この分析法によれば、従来の化学分析法では実験できなかったきわめて希薄な濃度での反応も迅速に追せきできるので、今後樹脂化の初期ないしは中期の反応の様子が明らかにされるようになるものと期待できる。

反応機構に関する報告としては H. Michaud が反応中の金属イオンの影響や、pH が特に大きな作用を有すると発表している⁹⁾し、J. F. Ehlers が電子論的考察により樹脂化の機構や樹脂の構造について報告し⁷⁾、また H. Kämmerer と W. Heitz はヘキサメチロールメラミンを加熱硬化させその生成物の元素分析から樹脂の構造について考察した⁸⁾ものがあるが、いずれも従来の知識を破るような新しいものは認められないようである。

メラミン樹脂の性質を改善するための種々の試みについては応用の部で記すことにするが、メラミンとホルムアルデヒドとだけの反応で耐熱性のよい樹脂を製造することは H. P. Wohnsiedler によって特許の形で発表されている⁹⁾。

これはメラミンに対しできるだけ少ないホルムアルデヒド（たとえば 1 mol 内外）を反応させた縮合物で、比較的 linear polymer に近いものではないかと想像されるが、特許であるため詳細は不明である。linear polymer といえば、トリアジン核を母体としたものは一般につくりにくいとされているが、2-フェニル-4-アミノ-6-フェノキシ-s-トリアジンの重縮合、あるいは 2-フェニル-4,6-ジフェノキシ-s-トリアジンとベンゾグアナミンとの共縮合から linear polymer が得られることが³⁾、H. K. Reimschuessel, A. M. Lovelce と E. M. Hagerman によって速報されて興味をもたれる¹⁰⁾。

この方面の進歩は、メラミンのように 1 個のトリアジン核に 3 個のアミノ基をもつものからより、ベンゾグアナミンのように 2 個のアミノ基をもつグアナミン類の応用から得られる方が容易であるように考えられる。

メラミン樹脂はそれ単独で樹脂として利用されているものはほとんど無いといってさしつかえない。たとえば塗料では油変性アルキド樹脂と混合して焼付けるのが通常であり、成形物、および積層板においても、パルプ、紙、その他の基材、充填剤と混合して使用され、織物や紙の加工でも、接着剤でもセルローズとの組み合わせで使用されているものである。したがって樹脂の硬化や性質を論ずる場合も、樹脂自身の硬化だけでなく、セルローズなどとの反応も考えねばならないが、硬化後の樹脂が不溶不融であるため、分析が困難であり、物性もまた研究する手掛りが得がたい。結局、最終生成物の元素分析から結合水を求めて樹脂の構造を推定する他なかった¹¹⁾。最近硬化した樹脂の熱間かたさ弾性を検対することにより、樹脂の架橋密度を知ることが伊藤¹²⁾、秋田¹³⁾らによって研究され、樹脂の構造と物性との間を結びつける試みが行われるようになった。一方、筆者の研究室では中島ら¹⁴⁾によって、メラミン樹脂積層板（α-セルローズを基材とする）の硬化条件を変化させ、希硫酸で煮沸して溶出してくるホルムアルデヒドとメラミンの定量から樹脂の硬化状態を求め、それと種々の物性、熱間かたさ弾性の関係から樹脂の硬化機構を探索しようとする試みが行われている。このようにして、いままでも手が付けられなかった硬化後の樹脂の構造を探索、いわゆる B-Stage から C-stage への樹脂の硬化を解明して工業的にも役立てようとする研究が今後は盛んになるものと予想している。

II メラミン樹脂の応用

メラミン樹脂の応用面は用途別に分ければ、接着剤、積層物、塗料、繊維加工、紙加工、成形物、その他である。このうち、塗料だけが油性樹脂の形で用いられ、他はすべて水性樹脂である。このような溶解性による分け方については本誌前報に記したので参考にされた。しかし最近では塗料も水性焼付け塗料が出現したし、従来水性であると考えられていたヘキサメチロールメラミンの完全メチル化物が有機溶媒によく溶けることが見いだされ塗料における用途が再認識されるようになるなど、このような区分はあまり意味がなくなったようである。以下に最近の進歩のうち、筆者の目にとまったものについて記す。

1. 塗料 塗料用メラミン樹脂は金属焼付け用として非常に広範囲に使用され、その生産量はここ数年いちじるしく増加している。たとえばメラミン系塗料の生産量と、その全塗料生産量に占める割合は、昭和30年約6,700 t、4.3%のものが昭和33年には約14,000 t、6.2%になり、昭和36年には約29,000 t、7.6%に達し、他の塗料に比しその生長率は大きいものがある（塗料年鑑，化学工業統計年報）。しかし耐薬品性、可撓性などの点で若干欠点のあることが、新しくアクリル系樹脂塗料や、エポキシ樹脂塗料の抬頭を許し、一方メラミンと兄弟の関係にあるグアナミン樹脂も新しくこの競走に参加し、その将来性については速断を許さないものがある。しかし、メラミン樹脂塗料自身も合理化を続け、生産量の増加とともに価格も低下し、まだまだ金属焼付け用としては順調に伸びるものと予想されている。

i 塗料用樹脂の製造とこれに伴う基礎的問題 一般に塗料用メラミン樹脂はメラミンをホルムアルデヒドでメチロール化したのち、低級脂肪族飽和一価アルコールでアルキル化（エーテル化）したもので、このアルコールとしては *n*-ブタノールを用いるものが大部分である。最近イソブタノールでアルキル化したものも市場に出廻るようになったが、このものはイソブタノールが *n*-ブタノールに比べ安価であることと、塗膜の性能のうちかたさが向上する利点があるくらいで、総体の性能としては *n*-ブタノールの変性の物の方がよいので、それほど多くは製造されていないようである。

n-ブタノール変性のメラミン樹脂に関しては美濃が合成上の基礎的な問題について研究し報告している¹⁵⁾。すなわちメラミン1モル当りの反応ホルムアルデヒド量、反応ブタノール量および反応の pH が生成樹脂の結合ホルムアルデヒド、結合ブタノール量、メチレン結合の

量によぼす影響、溶剤許容度、塗膜のかたさに及ぼす影響、さらには反応時の水分、pH 調節剤の種類の影響について詳細に検討し、興味深い結果を報告している。矢柴らはブチル化メラミン樹脂のブチルエーテル化度を石油ベンジン溶解許容倍率で規定し、その倍率がメラミン-アルキド樹脂塗料の塗膜の性質、相溶性、貯蔵安定性に及ぼす影響について報告¹⁶⁾ している。

このような基礎研究は油性メラミン樹脂の製造上欠くことのできない重要なものであるにもかかわらず、従来分析法、特にブチル化の程度を化学分析で知ることが困難なため十分尽くされていなかったが、最近では赤外吸収スペクトルによる分析が試みられるようになり³⁾、今後の進歩が期待できよう。石川らはブチル化メラミン樹脂の硬化および熱分解を赤外吸収スペクトルにより検討し、190°C 付近で脱ブタノール反応を起すことからブチル化メラミン樹脂の通常の焼付け温度である 120~150°C では脱ブタノール反応が起らず、脱ホルマリンによるメチレン結合の生成により硬化するものと推定している¹⁷⁾。このように塗料の焼付け温度では脱ブタノール反応が起りにくいとすれば、硬化反応は主として残存しているメチロール基によりメチレン結合が生成するということになり、ブチル化メラミン樹脂の製造上にあたり、結合ホルムアルデヒドと、それがどれだけブチル化され、どれだけメチロール基として残っているか、またどの程度メチレン結合ができ、したがって縮合しているかが塗料の性格を決定することになる。一方この樹脂を製造するに、原料としては、メラミン、ホルマリン、と *n*-ブタノールを主原料とするだけであるから、製造反応の条件、特に酸性側でのメチロール基のブチル化反応とメチレン化反応の競争が最も大切な因子となるであろう。したがって触媒の選択、メラミンに対するホルムアルデヒドの添加量、ブタノールの添加量が大きな影響を与えるものであり、この間の反応の動力学的研究が待たれるしだいである。

ブチル化メラミン樹脂の脱ブタノール反応が 190°C のように高い温度で起るなら、これよりもっと低級のアルコールならもっと低温で焼付けできるのではなかろうか。たとえばプロパノール変性とかエタノール変性も考えられるであろうが、このように沸点が水より低いアルコールではアルキル化の反応や脱水を同時に行うことが困難であり、製造上に問題がある。ところが最近このブタノールの代りに一挙に最も低級なアルコールであるメタノールを用いてアルキル化したものが油性であることが、改めて発見されて塗料に利用されるようになった¹⁸⁾。この場合メラミンにはメチロール基を完全に付加さ

せてヘキサメチロールメラミンとし、これを完全にメチル化することが特徴とされ、これによってキシレンやトルエンなどの有機溶媒に容易に溶解するようになるとともに水溶性の性質も兼ね備えている。油変性アルキド樹脂と混合して使用する場合には完全にメチル化されているため硬化触媒が必要で *p*-トルエンスルホン酸を加え、150°C で約 20 min 焼付けると、通常のブチル化メラミン樹脂に劣らない優れたかたさ、光沢を有する表面被覆物となる。これは既に米国では A. C. C. 社より Cymel #300 の名で市販されており、上記のような用途のほかにアクリル系樹脂と併用した塗料¹⁹⁾、エポキシ樹脂に 25~12.5% 混合して使用する例²⁰⁾、ポリオールとエーテル交換してできた樹脂を紙などに Coating する例²¹⁾、繊維助剤に使用する例²²⁾など、次々と新しい用途が開拓されつつあり、今後メラミン樹脂の一つの行き方として注目されている。

ii 変性樹脂および応用に関する問題 塗料用のメラミン樹脂は一般に高温で焼付けるものであるが、これを常温乾燥形あるいは低温焼付けにするためには不飽和基の導入が必要となる。メラミンの分子に直接不飽和基をつけたものとしては C. G. Overberger と F. W. Michelotii による 4,6-ジアミノ-2-ビニル-s-トリアジンがあり、その重合も報告されている²³⁾が実用化には遠く、むしろ A. C. C. 社で開発されている N,N'-ジアリールメラミンが最も実用化に近い。このものに 2~4 mol のホルムアルデヒドを付加させ、更にブタノールでブチル化したものはポリビニルアセテートやポリビニルアルコールとよく混和し良好な被覆剤となり、アクリル酸エステルなどと共重合させたのち、ホルマリンとブタノールでブチル化して塗料用樹脂とするように、アミノ基と、不飽和基をたくみに使い分けていろいろな利用方法が考えられる²⁴⁾。しかしおそらくは価格の高いことから、大規模な生産に至っていないようである。

これに対しメチロールメラミンを不飽和アルコールを用いてアルキル化することで不飽和基を導入する方法がある。不飽和アルコールとしてアリルアルコールを用いたものはかなり古くより知られている²⁵⁾。しかし、アリルアルコールでアルキル化したものは油変性アルキド樹脂と併用したとき融和性に劣り、さらには焼付け時にアリルアルコールを生じて生理的に悪影響があるので、この代りに 2-ブテン-1-オールを用いてアルキル化すると従来の欠点が改良されるという²⁶⁾。その他このような欠点改良を目的とした試みがいくつか発表されている²⁷⁾が、その一つとして一般式 $\text{HO-R-O-CH}_2\text{-CR}_1\text{=CH}\cdot\text{R}_2$ (R : 脂肪族基, 脂環式基, 芳香脂肪族炭化水素基, R_1 ,

R_2 : 水素原子, メチル基)を用いてエーテル化あるいはエーテル交換したものは単独でも金属乾燥剤により室温で強じんなフィルムをつくるが、一般の被覆物に添加するとかたさ、光沢、耐薬品性、日光堅ろう度が改善されるという²⁸⁾。

メラミン樹脂をアクリル樹脂と併用してその架橋剤とし、かたさ、耐薬品性を改良することはすでに数多く実用化されていて、その関係の特許もここに記するには余りにも多すぎるので割愛するが、その中で水溶性のアクリル樹脂(アクリル酸をアンモニウム塩としたものを一成分とするものが多い)に水溶性メチル化メチロールメラミンを架橋剤とした水溶性焼付け塗料が A. C. C. 社や Rohm & Haas 社で開発されている。この関係では特許以外の報告として W. H. Hensley と H. J. West の紹介記事がある²⁹⁾。

このようなアクリル系塗料の進歩は目覚ましいものがあり、米国の 1963 型乗用車にはすでに実際に採用されているものがある³⁰⁾という。

アクリル樹脂塗料の架橋剤としては従来のメラミン樹脂に代り、ベンゾグアナミン樹脂が相溶性の良いことから注目されている。現在のメラミンアルキド系塗料がアクリル系に代っても、メラミンあるいはグアナミン樹脂は架橋剤として生残の可能性が多い、その場合グアナミン樹脂のほうがより性能がよいのではなからうか。

グアナミン樹脂といえばベンゾグアナミン樹脂のブチル化したものが相溶性のよいこと、光沢のよいことからメラミン樹脂の使えないような高級の分野ですでに利用されているが、筆者の研究所ではヘキサメチル化ヘキサメチロールメラミンが油性があることが見いだされて塗料に使用されるようになったのとほぼ同時期に全く別個にメチル化メチロールベンゾグアナミンが油性があり、従来のブチル化物よりも焼付け温度が低く、かたさ、光沢にすぐれ、耐アルカリ性がよいことを見だし³¹⁾、既に工業化に移る段階となった。

グアナミンのほかにメラミンにシクロヘキシル基を置換したものや、メチル、エチル、アミル、ブチル基を置換したもの、たとえば N,N'-ジシクロヘキシルメラミンや N,N',N''-トリシクロヘキシルメラミンなどの置換メラミンのブチル化物は単独、あるいはブチル化メラミン樹脂、ブチル化尿素樹脂と混合したものが油変性アルキド樹脂との相溶性を改善し、光沢をよくするという特許も見うけられる³²⁾。

このように概観すると、いわゆるアミノ樹脂塗料は従来の線から一歩前進をする時期に至ったようであり、同時にアクリル系樹脂という強敵が現われ、これと競合し

て行くか、共存して行くか今後の推移に注目したい。

2. 積層板 メラミン樹脂積層板には化粧板と工業用の二つの用途がある。化粧板は自由な色彩、模様を得られ、耐水性、耐薬品性、耐熱性、難燃性で表面がかたく、きずが付きにくいので、家具、室内装飾材料として好適で近年この方面へのメラミン樹脂の利用は著しく増加してきた。一方、工業用は紙、布、ガラス繊維などを基材とするもので、機械的性質、耐熱性、電気的性質にすぐれ、特に耐アーク性がよいことから絶縁板のような用途に多く使われている。

メラミン積層板はこのように工業的には非常に隆盛を見ているが、これに関する研究報告は逆に非常に少ない。おそらくは樹脂基材への含浸乾燥、積層加圧加熱の工程がこの製造技術の核心であって各製造業者のいわゆる Know-How とされており、技術的な研究報告がされないものと思われる。この中で積層板の製造、試験法について比較的好くまとめたものが H. J. König によって報告されており参考になる³³⁾。

メラミン化粧板としてはフェノール樹脂を含浸したクラフト紙をシン材とする化粧板が代表的なものであるが、このほかにシン材に尿素—メラミン共縮合樹脂またはメラミン樹脂を含浸したクラフト紙を用いるものも相当多く市販されている。この二者はいずれも、いわゆる高压成形物であって性能もすぐれている。これに対しシン材としてハードボード、パーティクルボードを用いた低压物があり、¹合板のプリント仕上げしたものや、ポリエステル化粧板と競合している。高压物では従来の 1.0~1.6mm 厚さのものが普通であるが、特に 0.4mm 程度に薄くしたものをつくり、合板などの表面に貼付けて家具に使用しようというものも昨年ごろから出現した。一方低压物ではパーティクルボードの成形の際に、メラミン樹脂を含浸した印刷紙を載せて一度に成形して板や、種々の形状の家具材をつくる方法も開発され、日本でも近く工業生産に移る³⁴⁾といわれている。この同時成形物は積層板と同じ用途に向けられるものの、製法では成形粉からのモールドに近いものである。一方、シン材にはポリ塩化ビニルを抄紙機のところで紙に抄き込んでできる紙基材を用い、メラミンを含浸した通常のオーバーレイ紙や印刷紙と組み合わせ、熱圧するときメラミンの硬化と同時に塩化ビニルのゲル化を行わせ化粧板とする、いわゆる ビニパール³⁵⁾も現われ、新聞紙上を賑わせている。

メラミン樹脂化粧板としては上記のように種々のタイプがあり、その生産量も非常に大きい、いずれにも共通することはチタン白などの顔料を抄き込んだ紙に模様

を印刷し、この化粧紙にメラミン樹脂主として水溶性樹脂を含浸させたのち、適当な条件で乾燥したレジンシートをつくり、適当なシン材の上に積層したのち加熱、加圧するということである。この加熱と加圧の条件がシン材の性質によって、高压と低压に区分される。温度はメラミン樹脂の硬化のため、どうしても 130~170°C を必要とする。圧が高い場合は樹脂の流れもよく、紙の内部の空間をすべて充填するように樹脂が移動できるから、表面にムラやカスレを生ずることなく、光沢のあるかたい表面層が得られる。これに反し圧力が低いときは、どうしても樹脂の流れが不十分になるのでムラを生じやすく、光沢のある表面層を得ることがむづかしくなる。

したがってレジンシートでのメラミン樹脂の流れが最も大切な問題になる。このような問題を取り扱ったものとしては、H. P. Ledden と I. H. Updegraff の報告³⁶⁾がある。彼らはメラミン 1 モルに対しホルムアルデヒドを 2 モル反応させ、希釈度が 20~30% (固形分 20~30% に希釈したとき 25°C で白濁を呈する) になるように縮合を進め、噴霧乾燥した樹脂 (おそらく Cymel 405 に担当するもの) を用い、オーバーレイ紙に歩付 67~69% になるよう含浸乾燥し、そのレジンシートの揮発分と流れの関係が直線関係のあること、またこの樹脂に Plasticizer 120 を 17~22% 添加し、可塑剤を加えたものが揮発分と流れの関係で、無添加のものに比しよい流れを示すことを報告している。同時に可塑剤を添加したものの揮発分を変え、可塑剤の添加量と収縮度 (104°C, 48 時間加熱後の収縮) を調べ、同一揮発分では可塑剤の多いほうが収縮が少く、同一可塑剤量では水分の少ないほうが収縮の少ないことを認めている。また既に述べたように伊藤らの熱間かたさ弾性を用い、可塑剤のはいたものは 100°C 以上に加熱したとき急激にかたさが低下し、ポストホーミングが可能であることを証明している。

上記の可塑剤の使用はいままでも多くの特許に見られ、樹脂液の安定化法と共に枚挙にいとまがないほどこの関係の特許を賑わしている³⁷⁾。可塑剤について、樹脂をつくったのち添加するより、最初から添加して共縮合した、いわゆる内部可塑化が最近は多く見受けられる。この例としては、フェニルメラミンを利用したもの³⁷⁾、アンメリン、アンメリドなどを利用するものでさらに、これにトルエンスルホン酸アミドを加えたもの³⁸⁾、アリルグアナミンやアラルキルグアナミンを少量加える方法³⁹⁾、また環状エチレン尿素やそのメチロール化物で変性して、より高流動性なメラミン樹脂を製造する試み⁴⁰⁾も行われている。

このほか、他の樹脂を配合して性能を改善しようとする試みも非常に多く見受けられる⁴¹⁾。このような試みはいずれも特許として発表されており、そのいずれが実際の製品に活用されているか、単なる特許をとるためのアイデアにすぎないのか、いちいちトレースして確める余裕がないので、詳細な説明は避けることにしたい。

内部可塑化メラミン樹脂の積層板について、電気的性質、機械的性質を主として研究したものでは、片桐らの報告がある。すなわち内部可塑化メラミン樹脂からの積層板は表面硬度は従来の未可塑メラミン樹脂に比べて大差なく、吸水率が小さく、電気特性もフェノール系積層板のそれと同等以上で、しかも従来の可塑化メラミン樹脂では得られなかった打抜加工性と二次変形性が得られたとしている⁴²⁾。

一般のメラミン積層板と内部可塑化メラミン樹脂積層板について、筆者の研究所でも中島らが成形条件と硬化後の物性について研究し、吸水率の最小になるような成形条件で他の物性が最もすぐれることを報告し、さらにその硫酸煮沸により離脱してくるメラミン、ホルマリンの追跡から、硬化の機構まで探求しようとしていることはすでに述べた通りである⁴³⁾。

メラミン樹脂積層板については、樹脂に関するもののほかに成形法に関する特許も数多く見受けられる。たとえば積層して熱圧する場合の圧ムラをなくし、積層してできる板相互の間の分離をよくするため、PVC その他の熱可塑性樹脂フィルムを挿入して成形するもの⁴⁴⁾、湿式法でハードボードをつくる時、いったん予備成形で水分の大部分を除いた湿潤原板にメラミン樹脂を含浸したレジンシートを載せ、再び加熱加圧して化粧板にするもの⁴⁵⁾、艶消し化粧板をつくる方法⁴⁶⁾、離形紙に関するもの⁴⁷⁾や、特殊な模様効果を考案したもの⁴⁸⁾などがある。また、化粧板の印刷紙にシリカおよびα-セルローズ粉などを含むメラミン樹脂を塗り、オーバーレイ紙を用いなくても耐摩耗性のよい、鮮明度の改善された化粧板の製法も発表されている⁴⁹⁾。あるいはまたポストホーミングのできる化粧板を目的として、サルファイトクラフトまたはホワイトラッグあるいはそれらの混合物よりなる紙にシワを形成させたのち、変性フェノール樹脂を含浸したシン材と、ポリビニルメチルエーテルと変性メラミン樹脂を含浸した印刷紙を積層して加熱加圧して成形する方法も提唱されている⁴⁹⁾。

3. 成形物 わが国におけるメラミン成形材料の生産はここ一、二年の間に急上昇を見るようになった。その理由はメラミンの価格が下がったことも一因ではあるが、むしろメラミン成形材料の最も大きい消費面である

メラミン食器がようやく大衆に認識され、そのすぐれた性能と、割れないこと、自由に美しい色に着色できること、更には新しく絵付け技術が実用の域に達したことなどにより集団食器のみならず、各家庭にまで浸透するようになったからであろう。メラミン食器は、いまさらここに改めて取り上げるまでもなく、わが国でも既に10年も前から市場に出ているものであり、欧米では戦後急速に伸びて、メラミンの消費量の半ばを占める分野になっているほどである。

耐水、耐薬品性で、耐熱性もあり、割れにくく、しかもいわゆる熱可塑性樹脂のプラスチック食器が、いかにもプラスチックらしい、あたかも代用品のように見られるのに比し、合成樹脂の中ではその質感が最も陶器に近く、モダンな台所や食卓にふさわしいものとして迎えられることは当然であろう。熱硬化性樹脂にはフェノール樹脂や尿素樹脂があるが、フェノール樹脂は元来着色していて、自由に淡色のものが得られないことから、いかにその性能がよくても食器としては制限があり、尿素樹脂は安価で成形しやすい利点はあるが、耐水、耐熱性に劣り、食器用という目的ではとうていメラミン樹脂と匹敵しえない。特に尿素樹脂の場合、耐硫酸煮沸試験で0.8%、 H_2SO_4 で10分間煮沸すれば完全に浸される。(メラミンはこれに耐えるので酸性の食品を使用する場合には問題がない)。また、集団食器の場合とか、今後普及を予想される電気皿洗い機では耐熱水性のよいことが要求されるが、この点でも尿素樹脂は耐えることができない。衛生的な問題としてはホルマリンの溶出がある。岡田らの研究によれば⁵¹⁾、80°Cの温水中に浸漬したとき、尿素樹脂ではメラミン樹脂の4~6倍のホルムアルデヒドが検出され、尿素樹脂ではすでに25°Cでも検出され、特に注意すべきことは、いずれの場合も尿素樹脂は初期の溶出濃度が大きく、メラミン樹脂では少ないことが知られた。このように溶出してくるホルムアルデヒドが人体に対していかに影響するかは明らかではないが、家兎に対する実験では肝硬変などの障害を起すことが知られている⁵²⁾。以上のような点からメラミン樹脂食器は現在のところ陶器に代わる合成樹脂食器としては最も適当なもので、ここ二、三年の中に更に急速な発展を見るであろう。

メラミン樹脂成形材料はこのほか工業用、電気部品用にもしだいに多く利用されるようになった。しかし成形収縮や、経時収縮が比較的大きいため、大きな形のものをつくったり、金属片を埋込むようなときには、亀裂を生じやすく、またもろさが目立つという短所をもっている。この原因の大きなものの一つは硬化時に生ずる水が

成形物に包含されていて、これが時間の経過と共に放出されたりあるいは吸湿して収縮を生ずるのではないかと考えられている⁵⁶⁾。成形条件と、成形物の吸水量、耐硫酸煮沸性については H.P. Wohnsiedler の報告⁵³⁾があり、メラミン成形物の場合特に最適硬化条件ということが必要であると説いている。しかしこのように最適硬化を行なっても、硬化の進行と共にどうしても 7~10%の水が結合水として出てくるが、これはほとんどが成形物中に残り、(成型の前後における重量変化は一般に 1~2% にすぎない)、問題を生ずる。このことは熱硬化性樹脂の宿命であるが、フェノール樹脂の場合はノボラックをヘキサミンで架橋するため、縮合脱水される水の量が少なく、この欠点を少なくしている。尿素樹脂の場合はこのような水が問題になるような苛酷な条件での使用が期待されていないので問題を生じないのではなかろうか。また成形粉中の水分と収縮の関係については W.A. Laurie も報告している⁵⁴⁾。

いずれにしても最適硬化条件で吸水率が最も少なく、物性が最もよいということはわかって、この条件で硬化したメラミン樹脂の組成、構造がどのようなものであるかまだ明確ではない。成形粉もまた積層板と同様に、メラミン樹脂と α -セルローズを組み合わせたもので、一方は綿状のパルプ、他方は紙状のパルプを用いているだけの相違であるから、この間の事情は同様に取扱えるので今後の研究が待たれる。

メラミン樹脂成形材料あるいは成形物の最近の進歩についても、樹脂に関するものと、その他の配合剤や製造法、成形法に関するものに区別できる。樹脂に関するものは積層板の処で記したものと同様なもの、あるいは共通のものが多いが、もう一度ここで整理して列挙すると以下のようなものがある。

i コーヒー汚染性の改良 メラミン樹脂を食器として利用するとき、コーヒーその他の食品による汚染が問題になる。メラミン自体一種の塩基であるだけに酸性の染料とか色素で染ることがある。この改良には最適成形条件で硬化させることも現実的な方法ではあるが、樹脂自身を改質することも行なわれている。たとえばメラミンに対しベンゾグアナミンを 0.5 ないし 3 の割合で加え、ホルマリンで縮合させた樹脂を用いて得られる成形材料はコーヒーに対する耐汚染性がいちじるしく改善される⁵⁵⁾。メラミンの代りにアミノ基の 1 つをメチル基で置換したアセトグアナミンを用いる成形材料でもコーヒー汚染性が改良される⁵⁶⁾。

ベンゾグアナミンはすでに記したように最近わが国でも工業化されたし、アセトグアナミンも需要さえあるな

ら、原料の一つであるアセトニトリルは石油化学でアクリロニトリルの合成工程で副産物として出るものだけに工業化も遠いことではあるまい。したがってこのようなグアナミン樹脂を利用してコップや汁碗などの成形物が現われてもよいと思う。

ii 耐衝撃性、収縮、流れの改良 メラミン樹脂の欠点である耐衝撃性の悪いことを改良するためには、トリアジン核の間の結合を長くして網目構造を疎にすると、架橋密度を減少させることを目的とした変性が多く試られている。たとえばポリアクリロニトリル系樹脂によるもの⁵⁷⁾、ポリエチレングリコールまたはそのグリシジルエーテルによるもの⁵⁸⁾、アルキルジアミンまたはアルカロールアミンと二塩基酸多価アルコール縮合物による変性⁵⁹⁾、N-アルコキシアルキル化ポリアミドによる変性⁶⁰⁾、アルキル-d-グルコシドとジカルバミン酸エステルによる変性⁶¹⁾、ベンゾグアナミンとブタジエン-アクリロニトリル系ゴムによる成形材料⁶²⁾、あるいは形の変ったものとしてはエポキシ基の導入によるもの⁶³⁾など数多くある。また最近メラミン樹脂とフェノール樹脂の組合せによって、収縮の少ない、金属片の埋込みが可能である程度着色のできる成形材料が開発されている⁶²⁾。

一方成形材料を製造する場合の添加剤としては触媒、離形材などがあるが、これらについては合成樹脂便覧などに広く記されているので触れない。なお基材あるいは充填材については、 α -セルローズのほかガラス繊維、アスベスト、布チップ、木粉などがあるが、このような充填材については最近 W. Lohman の詳しい報告がある⁶⁴⁾。

最近熱硬化性樹脂特にフェノール樹脂の成形も能力を高めた性能を向上させる目的から、高周波予熱が行なわれ成形時間の短縮が計られている。メラミンについても同様であって、そのために、従来粉末であった成形材料もパンバリーミキサー、コニーダーやロールによって粒状化がなされている。この粒状化についても、いくつかの考案がされている⁶⁵⁾、またメラミン、パラホルムアルデヒド、 α -セルローズなどを一度に混合して成形材料とする方法も発表された⁶⁶⁾。

このようにして粒状化された材料は更に適当な大きさのタブレットに予備成形し、高周波予熱してから、金型に入れて成形される。高周波予熱に関しては瀬戸の解説⁶⁷⁾や J. F. Trembley の報告⁶⁸⁾がある。

成形法としてはメラミン成形物の二色成形についての紹介記事が *Plastics* 誌 Nov. 1960, p 461~462 に掲載されている。皿やコップの表面と裏面を別々の色の材料を用いて二回に成形するもので、わが国でも尿素樹脂な

どでかなり以前から実施されてはいるが実用上興味深い。絵付け成形の技術は最近のメラミン食品の装飾的価値を一層高めているもので、これによりメラミン食器が飛躍的に伸びたといってもさしつかえない。しかしこの技術についてはわが国では既に昭和 6 年に現在のアイディアに近い発明が特許⁶⁹⁾になっており、外国では 1948 年に特許が⁷⁰⁾現われている。それ以後類似の考案や改良が続々と行なわれ⁷¹⁾、スイスのオーナブレス社の技術が有名である。わが国でも日本カーバイドと日本陶器が提携して独自の技術でノリタケ・メラミン・ウエアを発売し、東洋高压はスイスのオーナミンを技術導入し、その他松下電工、揖斐川電工などで相次いで企業化されている。この絵付けの方法はメラミン化粧板のオーバーレイ紙に似た α-セルローズ紙に適当なインクで印刷したものにメラミン樹脂を含浸乾燥してフォイルとしたものをまづつくる。一方、常法の通りメラミンあるいは尿素樹脂成形材料を金型に入れ、正規の硬化時間の半ば程度まで硬化したのち、型を開いて、前述したフォイルの印刷面を成形物に接して挿入し、再び金型を閉じ、最初の成形の時の圧力より同等以上の圧をかけて硬化を完了させるものである。これによって印刷面はちょうどメラミン化粧板の場合にオーバーレイ紙で保護されて耐摩耗性があるように、食器など成形物上でも、その印刷面は、フォイルの紙と樹脂の部分でおおわれて保護されるので、摩擦、洗浄に対し著しく抵抗性があり、模様深みも得られる。最近絵付け技術の特許問題で新聞紙上を賑わせている吉岡氏の特許⁷²⁾は昭和 28 年に公告されたもので、紙の印刷面を表面に向ける。すなわち成形物の表面には紙の裏側(印刷してない方の側)を接しておき、フォイル挿入後の第二次成形の圧力が第一次成形圧より低いことを特徴としたもので、現在一般に行われている方法とは目的、手段を異にしたものと思われ、絵付け成形方法のすべてがこの特許に抵触するような基本的なものとは考えられないものである。

最も新しいものでは、従来の絵付け食器の表面がナイフやフォークでできずがつきやすいのを改良して新しい形の樹脂を含浸させたフォイルを用いるもので、さらにフォイルを成形の途中で挿入するのではなく、成形材料と同時にフォイルを入れ、一回の成形で絵付け成形物を得ることが試みられているというニュースも伝えられている⁷³⁾。

このようにメラミン成形物も、樹脂、基材、製造方法、成形方法がつぎつぎと改良され、その普及に拍車をかけているのが現状である。

4. その他の用途

ここではいままでに述べなかつ

たメラミン樹脂の用途である接着剤、織物、紙加工などについてまとめて記す。

接着剤としてのメラミン樹脂は尿素樹脂では得られない耐水性を目的として多く使用されており、わが国でのメラミンの消費量の 30~40% がこれに向けられている。おもに尿素とメラミンとホルマリンとから共縮合して得られる樹脂液が用いられる。その製造あるいは接着の点にはあまり問題がない。柳川らは尿素樹脂接着剤に対するメラミンの補強効果について最近研究結果を発表している⁷⁴⁾。今後は輸出規格の問題と共にメラミン樹脂の使用量が増えるのではないかと予想される。わが国でのいわゆる粗メラミンの品質向上と価格の低廉とか、合板工業に役立っているので、海外でのフェノール系樹脂を接着剤としたものと今後はいろいろの面で競争して行くものと思われる。

織物加工にはモメンやレーヨンスフ、人絹などの防シワ、防縮を目的とした樹脂加工があるがこの技術が実用化されてもはや約 10 年もたつようになった。その当時メチロールメラミンやメチル化メチロールメラミンがメチロール尿素と共にこの樹脂加工の基本となり、数多くの特許が現われたが、最近では落ちついてくると、モメンやレーヨン・スフなどを主体とした織物自身がナイロン、テトロン、アクリル繊維などとの混紡になり、前記のような基本的樹脂加工は華々しさがなくなってきた。その上通常のメラミン樹脂や尿素樹脂で加工した白生地の場合、塩素漂白による黄変や、強度低下が問題にされるようになって、塩素障害の少ないエチレン尿素やトリアジン樹脂がいわゆる反応型樹脂として登場するようになった。メラミン樹脂には本質的にアミノ基が 3 個あり、塩素吸着の可能性が大きいため、その改良には色々の研究が見受けられる。たとえば S.L. Vail, J.G. Frick, Jr. と J.D. Reid は、メラミン形の加工剤のハイポクロライト処理における抵抗性を検討し、ホルマリンと反応する前にトリアジン核の各アミノ基に、安定なメチル基や、2-ヒドロキエチル基を導入するのがよいとしている⁷⁵⁾。田代と村瀬も 2-メトキシ-4,6-ジアミノ-s-トリアジンを原料とした樹脂加工剤の研究を報告している⁷⁶⁾。このほか次式で示すグアナミンをメチロール化し

Xは炭素原子 1~4 のアルキル基
または * 8 以下のアルコキシ基

YはXがアルキル基のとき OH
アルコキシ基のときは H

たのち、一価低級脂肪族アルコールでアルキル化した樹脂加工剤⁷⁷⁾もある。

変わったものとしてはギ酸を用いてメラミン酸コロイドをつくり、これで綿布を加工すると、防シワ効果があり、同時に耐塩素性もあるものが得られるという報告⁷⁸⁾もある。

種々の形の樹脂加工剤の性能を比較して論じたものに T.F. Cooke と P.B. Roth の報文があり、よくまとめられている。このものでは前記のグアナミン樹脂の性能が一番よいと判定されている⁷⁹⁾。

紙加工では、塩酸やギ酸を用いてメチロールメラミンを熟成し、いわゆる陽イオン性メラミン酸コロイドが、紙の湿潤強度を高めるのに効果があり、10年以上も前から実用化され着実に伸びている。このメラミン酸コロイドの熟成後に再びホルマリンを添加して得られる樹脂はそうでないものよりも湿潤強度が高くなるという⁸⁰⁾。

また、このような陽イオン性メラミン樹脂を水酸化四級アンモニウムで中和、安定化したものは繊維素系フィルム(たとえばセロファン)の接着剤としてその表層に防水性の塗膜をつけるのに好適であるとされている⁸¹⁾。

おわりに

メラミン樹脂に関する最近の進歩について、主として文献、特許の紹介の形で筆者の興味をひいたものにつき記した。文献の調査も十分でなく、筆者の興味が片寄っている嫌いもあるが、何らかの参考になれば幸いである。終りに執筆の許可を戴いた日本カーパイド工業株式会社、川道計太郎常務、文献の整理および執筆に多大の助力を得た当研究所、大池哲男、小俣欽司、経遠敏郎の三君に厚く謝意を表するものである。

(昭和38年1月10日受理)

文 献

- 1) J. F. Cooke et al., *Tex. Res. J.*, **1954** Dec. 1015 *ibid.* **1957** Feb., 150
- 2) J. H. Lady, R. E. Adams, I. Kesss, *J. Applied Poly. Sci.* **3** No. 7, 65 (1960)
- 3) 吉見, 他, 工化 **65** 1243, 1246 (1962)
- 4) F. Schollick, *J. of Oil & Color Chemist Association* **43** 181 (1960)
- 5) 滝本, 他, 日本化学会第 15 年会 No. 9313 講演 (1962)
- 6) H. Michaud, *Kunststoffe* **47** 686 (1957)
- 7) J.F. Ehlers, *Kolloid-Zeitshrift* **163** 106 (1958)
- 8) H. Kämmerer, W. Heitz,
- 9) H.P. Wohnsiedler,
- 10) H. K. Reimschuessel, A. M. Lovelace, E. M. Hagerman, *J. Poly. Sci* **9** 270 (1959)
- 11) H. P. Wohnsiedler, *Ind. End. Chem.* **45** 2307

- (1953)
- 12) 伊藤, プラスチック **5** No 12 27 (1954)
- 13) 秋田, 強化プラスチック **4** No 5 235 (1958)
- 14) 小枝, 中島, 経藤, 熱強化性樹脂討論会発表 (昭和 36 年, 37 年度)
- 15) 美濃, 大工試季報 **134** (1962)
- 16) 矢柴, 色材協会誌 **3** (1960)
- 17) 石川, 色材 **34** (1961)
- 18) *USP* 2,998,410; 2,998,411 (1961. Ang. 29)
- 19) 日特願, 昭 37—5,726
- 20) 日特願, 昭 37—15,023
- 21) 日特願, 昭 37—18,312
- 22) 日特願, 昭 37—5,847
- 23) C. G. Overberger and F. W. Michelotii, *J. Am. Chem. Soc.* **80** 988 (1958)
- 24) *USP* 2,829,119 (1958)
- 25) *USP* 2,764,574 (1956)
- 26) 日特願 昭 34—9747
- 27) *USP* 2,885,382 (1959)
- 28) 日特願, 昭 36—5896
- 29) W. H. Hensley, H. J. West, *Paint & Varnish Production* **1960** July 41
- 30) *C & EN* **1962**, Aug. 6, p 49
- 31) 日特願, 昭 37—14,620
- 32) *USP* 2,957,836; 2,959,558; 2,978,425; 2,980,636; 2,980,637; 2,996,463
- 33) H.J. König, *Kunststoffe* **48** 513 (1958)
- 34) 山本, 木工生産 **6** No. 6, 36 (1962)
- 35) 日特願, 昭 37—2988
- 36) H. P. Ledden, I. H. Updegraff, *Tech. Assoc. Papers* **42** 165 (1959)
- 37) *USP* 2,773,794
- 38) 日特願, 昭 33—9699
- 39) *USP* 2,740,738
- 40) 日特願 34—897; *USP* 2,908,603
- 41) 日特願, 昭 36—16,937; *USP* 2,867,600; *USP* 2,732,325; *USP* 3,021,239
- 42) 日特願, 昭 37—3281
- 43) 日特願, 昭 35—3,094
- 44) " 昭 37—5,588
- 45) " 昭 37—12,923
- 46) " 昭 35—9,423
- 47) " 昭 36—21,189
- 48) *BP* 874,326
- 49) 日特願, 昭 35—18,376
- 50) *USP* 2,885,387; 2,835,388; 日特願, 昭 35—4541; 日特願, 昭 35—8247; *USP* 2,731,438; 2,463,032; 2,494,295; 2,508,875; 2,809,954; 2,867,590; 2,817,614; 2,916,410; 日特願, 昭 34—1,293
- 51) 岡田, 日本公衛誌 **7** 451 (1960), 衛生試験所報告 **76** 83 (1958)
- 52) 関口他, 新潟衛研報第 **81** 集 (昭 31 年 6 月)
- 53) H. P. Wohnsiedler, *SPEJ* 299 (1960)
- 54) W. A. Laurie, *SPEJ* 1310 (1961)
- 55) *USP* 2,579,985

- 56) 若月, プラスチックエージ **1959**, Aug. 12
 57) *USP* 2,463,032, 2,541,927, 2,582, 303, 2,885, 388; *BP* 766,819; 日特願, 昭 35—17,677
 58) 日特願, 昭 35—19,586, 昭 36—22,599, 昭 36—7,397; *BP* 851,295
 59) *USP* 2,801,226
 60) 日特願, 昭 36—20,399
 61) *USP* 2,867,590
 62) *USP* 2,819,246
 63) *USP* 2,980,676
 64) W. Lohmann; *Kunststoffe* **1958**, Sep. 67
 65) 日特願, 昭 36—20,399, 昭 30—343, 昭 36—20,036, 昭 36—20,037
 66) 日特願, 昭 35—4136
 67) 瀬戸, プラスチックエージ **1959**, No. 7, p 51
 68) J. F. Trenbley *SPEJ* **1959** 543
 69) 日特, 第 91,409 号 (公告, 昭 6—312)
 70) *BP* 605,643
 71) *USP* 2,646,380; 2,523,234; 2,353,717; 2,860,380; *Swiss P* 317,217
 72) 日特願, 昭 28—1887
 73) *Modern Plastics*, **1962** Nov. 103
 74) 柳川, 松村, 木材誌 **8** 62 (1962)
 75) S.L. Vail, J.G. Frick Jr, J.D. Reid; *Am. Dyst. Rep.* **1961** May 15 356
 76) 田代, 村瀬; 織工試報告. No. 56, 65 (1961)
 77) *USP* 2,887,409 (1959)
 78) W.N. Berard, E.K. Leonard, W.A. Reeves; *Am. Dyst. Rep.* **1961** Aug. 21, 627; K.M. Decossas, O.J. McMillan Jr, W.N. Berard, W.A. Reeves, E.F. Pollord E.L. Patton, *Am. Dyst. Rcp.* **1961** Aug. 21, 631
 79) T. F. Cooke, P. B. Roch *Textile Research J.* **29** 180 (1959)
 80) 日特願, 昭 35—4,898
 81) *USP* 2,884,395
 82) J. L. Greatrex, I. E. Haynes, *British Plastics* 1962, July 340
 83) 片桐, 小山: 昭和 35 年電気四学会連合大会講演 No. 489

次 号 目 次

総 説

- ポリ α -アミノ酸……………野 口 順 蔵
 Prins 反応およびその他の方法によるイソプレンの合成……………三 井 隆

報 文

- 芳香族カルボン酸とフェノール類の同時合成法 (第5報) ……………野 口 照 雄
 門 阪 俊 二
 クロルシアン の四量体およびその誘導体 (第1報) ……………児 玉 寛
 硫化モリブデン触媒による有機化合物の加圧接触還元 (第13報) ……………板 橋 国 夫
 キシレンおよびトリル酸異性体の液相酸素酸化とこれらの酸化における
 有機酸の酸化妨害効果……………太 田 暢 人
 高 橋 英 二

資 料

- イタコン酸の応用……………吉 田 慶 太 郎

業 界 情 勢

- 石油産業の現状と問題点……………佐 藤 武 男