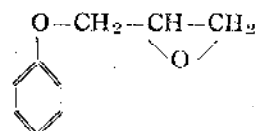


Ⅲ、研究のギヤツプ

第Ⅰ節でベークライト工業が直面している問題を取りあげ、第Ⅱ節で現在の純学問的な研究テーマを述べた。

この二つの間の関係は前節の各所で触れたように必ずしも遊離していない。時によつては学問的な研究が技術を押し進めた例も少なくない。しかし学問の現在たどっている道は、實際製造家の側から見れば日暮れて道遠しの感がないであらうか？それはベークライトの生成機構がKobnerやZiegler 或は Hultsch等の説通りに受け入れられてその型の中でその詳細がつかまれようとしてゐるからに外ならない。現在ベークライト工業はそういうデテイルの解明だけでは、質的変換をなし得ない状態に来てしまつてゐる。この状態から飛躍がおこる為には、固つた考え方をまづ取りはづさねばならない。そして一方には純有機化学的に、他方には高分子化学的に再検討されなければならない。例えばベークライトの根本的な欠陥は耐アルカリ性の弱いこと、衝撃耐力の低いことにあるであらう。後者はゴムとの配合によつて技術的に解決されようとしているが、このように熱硬化性樹脂と線状高分子化合物とを共用して新しい性質の樹脂を作ろう

という試は現在の新しい主流になろうとしている。この問題は高分子化学的な立場から考える必要がある。耐アルカリ性の問題は未だ解決されていないが、これはフェノール性水酸基の酸性を弱めればよい筈である。その為には高分基化学的な検討の外に、純有機化学的にも考慮されてしかるべきである。例えばエピクロロヒドリンとフェノールは次式の如く反応する。



ここに生じた化合物はエポキシaidを有してゐて非常に反応性が大きい。この系統の樹脂は塗料や接着剤として甚だ優れたものである。このように場合によつては水酸基を結合の為の官能基と変じて、同時にその酸性を消すことも考えられる。いづれにしてもフェノールフォルムアルデヒド樹脂の固定概念から離れて、全く新しい型の樹脂を新しく作り出す所に、始めてフェノール樹脂が新しい用途を獲得し、その生産量を増加して行く道があるかと思う。これが結論である

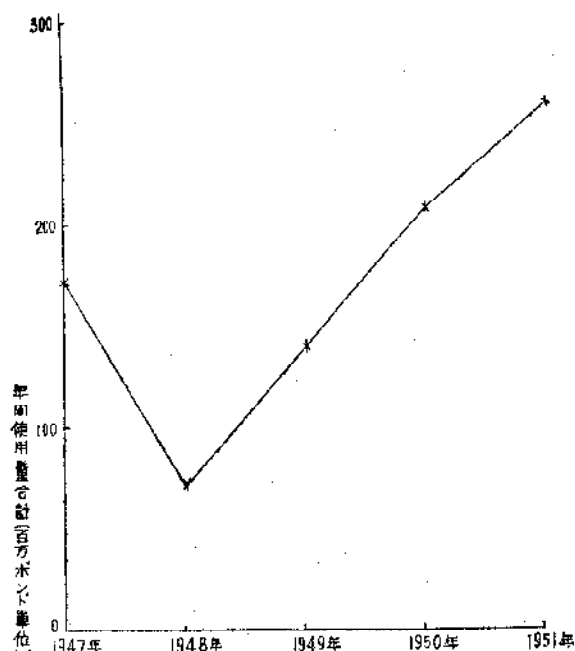
メラミン樹脂に就いて

電気化学工業K-K研究所 北川長次郎

(八 浜 教授 紹介)

1. 緒 言

メラミン樹脂の発祥は今から約15年前の1937年に遡り瑞西のCiba社のG. Widmerによつて發明されたもので、我國に於ても昭和15年頃「化学工業時報」紙に紹介された事もあるが、他国の繁榮を眼前で見なければ懸命に身をいれてやれない国民性では一般の注目を余り惹かなかつた。然し発祥国の瑞西は云うに及ばず欧米諸国では其後更に実用化の研究を進め、此の樹脂の持つ特異性を認識して一般の成型物には勿論、製紙、織布糸等の樹脂加工、塗料等に応用して、他樹脂では到底得られない独自の効果を挙げ得る事が明らかになり、その生産は第1表及び第1図に示す如く逐年増加の傾向を辿りプラスチック部門において確固たる地歩を占むるに至つた。



第1図 最近5ケ年の尿素メラミン樹脂生産量

第 1 表 尿素メラミン樹脂生産量

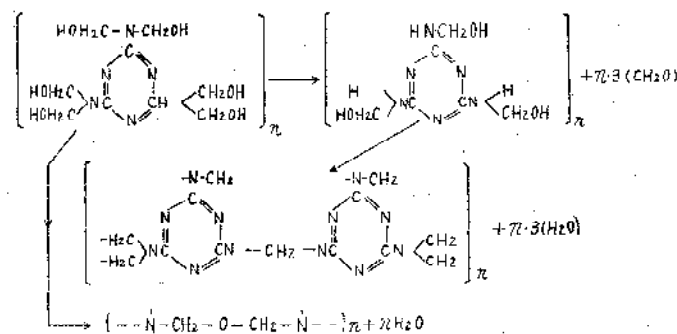
用 途	生産量(トン)				
	1947	1948	1949	1950	1951 (上半期)
接 着 剤	48,454,384	52,200,000	43,017,921	78,875,596	46,845,130
繊維類の樹脂加工	16,862,315	18,900,000	30,054,913	30,431,568	22,558,334
塗 料	—	—	18,584,199	29,646,281	16,213,951
成型品其他	7,785,087	—	48,523,972	69,791,504	46,672,575
合 計	173,101,786	71,100,000	140,181,025	208,744,949	132,589,990

客観的事態の斯くなるに及んで漸く我国に於ても関心を呼び、市場に於ても一部製品が現われるようになって来た。この機会にメラミン樹脂に就いてその高機能を試み参考の資の一端に供し度いと思う。

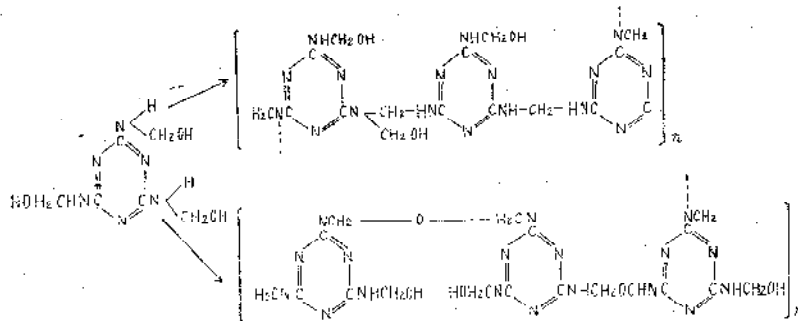
2. メラミン樹脂の反応機構

メラミンは石灰窒素の主成分たるシアナミドの三量体で、その構造は1,3,5-トリアミノ-2,4,6-トリアジンで与えられる。この構造から判るように、3個のアミド基を有している。ホルムアルデヒドと同じくフと縮合し得るわけである。然し尿素の2~4官能性であるに比し、メラミンは3~6官能性であり、又メラミン自

体尿素よりも遙かに塩基度高く大略アニリンに匹敵する塩基度を有している等の事から、反応機構は尿素と類似的ではあるが、必ずしも同一でない。その最も顕著な差異は縮合反応速度であつて、尿素の場合縮合反応(メチレン化反応)は初期附加反応(メチロール化反応)の2倍の速さで行われる。¹ 之に反しメラミンの場合は附加反応に比し縮合反応はかなり遅く、² 従つて尿素に比し樹脂化は非常に遅れ、且縮合度の限界も遙かに小さい。然し縮合反応の次に行われる硬化反応は、逆に尿素樹脂よりも遙かに早い。³ この硬化反応は主として窒素原子の自由原子価に基づくものであるが、N%が66.67%を示すメラミンが46.67%の尿素に比して硬化が速い事は当然と考えられる。



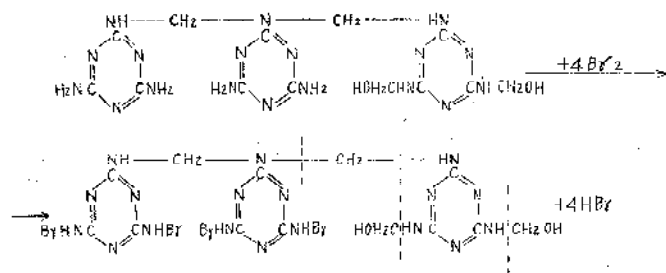
第2図A Hodginsの説



第2図B Autenの説

メラミン樹脂の樹脂化乃至硬化機構に就ては Hodgins⁴ 或は Auten⁵ 等により第2図の如く考察されて居る之に対して著者は樹脂化物の臭素分解生成物中よりモノメチソノ・ビス・メラミンジプロマイドを得たが、⁶ このものの成因に就ては第3図に示す如く考え、之が成立

する為には縮合(樹脂化)行程中にモノメチレン・ビス・メラミン乃至モノメチレン・ビス・メチロール・メラミンの存在を要する事からAutenの説の方がより真に近いものとする。



第 3 図

兎も角尿素に比してメラミンはフォルムアルデヒドに対する親和力が強く、その結果縮合及び重合度が可成り進行し、一部分3次元構造をとつて硬化現象が行われる様な状態に於ても尙多数のメチロール基をその分子中に温存している。この事実はメラミン樹脂を種々の方面に応用する場合非常に重大な因子をなすものである。

3. メラミン樹脂の一般的製造法及びその特性

メラミンは理論的には1モルに対し1～6モルのフォルムアルデヒドと反応し得るが、工業的には普通3～6モルが用いられる。何れの場合も初期生成物メチロール・メラミンは水可溶アルコール難溶性であるが、次に縮合が行はれその縮合度に応じ水、アルコールに対する溶解度を異にする縮合物を生じる。この過程を表示すると第2表の如くなる。

第 2 表 縮 合 過 程

縮 合 過 程	溶 解 性
1	
M3F	容易に融解、水可溶、アルコール難溶
M6F	
2	
M3F	不融、水アルコールに不溶
M6F	
3	
M3F	容易に融解、不可溶、熱アルコール可溶
M6F	
4	
M3F	水不溶、アルコール易溶
M6F	

工業的には各用途に応じその縮合度を案配して適当なものにしなければならないが最も重要なものは2～3の段階のものである。

普通コムパウンド用樹脂を造る場合メラミン 126 (1モル) に対し35%工業用フォルマリンを250～255 (約3モル) 又は500～510 (6モル) を加え稀釈アルカリ溶液でpH7.0～8.0に調節し80～90°Cで攪拌器、逆流冷却器を附して反応せしめ、適当な縮合度に達した時反応を止める

縮合度については種々の意見もあるが、著者の乏しい経験では、一滴の反応混合液を15～20ccの冷水中に滴下した場合微かに白濁を生じる程度が適当と考える。又最初の中和にアルカリの代りにアムモニヤを用いる事も考えられるが、尿素の場合と異りメラミンの場合はいけない。⁸ 尙フォルマリンを3モル用いるか6モル用いるかの可否に就ては、メラミン単独の場合は3モルを用いるが、特に尿素、フェノールその他フォルマリンと結合し得る樹脂成分と共縮合を行う場合には6モルを用いた方がよいと考える。この場合尿素ならば1～2モル、フェノールならば3～4モルが適当である。

メラミン単独樹脂は一般に非常に硬いが脆く、機械的強度も尿素樹脂に比して稍劣る。耐水耐熱度が高く又酸アルカリにも抵抗性が強い。然しこの機械的性質の弱点は尿素或はフェノール等と共縮合せしむる事により著しく改善される。メラミン単独樹脂及び尿素との共縮合樹脂との諸性質を比較した結果は第3表に示した。

第 3 表 メラミン単独樹脂並びに尿素との共縮合樹脂の性質

試 料	メラミン樹脂		尿素との共縮合樹脂
	M3F*	M6F*	M2U*
比 重	1.46	1.48	1.44
硬 度 (ショアー)	90	83	90
抗 切 力 (kg/cm ²)	320	480	704
浸 漬 試 験 25°C, 24時間 g/cm ² × 100	水	0.30	0.60
	アルコール	0.05	0.13
	ベンゼン	0	0
	2N-塩酸	0.39	0.76
	2N-苛性曹達	0.26	1.0
			2.54

* M: メラミン

F: フォルマリン 但し数字ハモル数ヲ示ス

U: 尿素

上の表から明らかなように尿素との共縮合樹脂はメラミン単独樹脂に比して機械的強度に著しく改善されしかもその長所は失われない。逆に尿素単独樹脂と比較するとその最も大きな欠点である耐水性の点で大いに改善されている。即ちメラミン樹脂と共縮合せしめることにより双方の欠点が補正され極めて優秀な樹脂を得る事ができる。

メラミンとフォルムアルデヒドとの縮合樹脂はメラミンの多官能基性と又塩基性との為に低縮合度で、且メチロール基を包蔵したままに三次元結合をして硬化し易い事は上記したが、メラミン樹脂の性質、主として機械的性質を改良する為にはこの残存メチロール基を捕捉する事が必要である。上記した尿素、フェノール等の添加はその一例に過ぎないがこの外ポリビニールアルコール、

生産と技術

アルキド樹脂、纖維素、ポリアルコール等の如くフオルムアルデヒドと結合し得る化合物も当然用いる事ができる。

4. 用 途

a. 一般成型物及び積層板

メラミン樹脂は上記の如く硬度高く、耐水性で耐熱度も大であるから一般型物に用いた場合は非常に優秀なものが得られ、特に食器類には独自の価値を示している。食器類の機械洗滌の発達している米国等の大食堂では従

来の陶磁器製品の大半をメラミン樹脂製品に代えて大いに好評を博しているし、其他列車食堂、船舶、旅客飛行機等の如く振動、動揺の劇しく且重量を忌む所では大いに賞用されている。尤も陶磁器類が安価で且機械洗滌の発達していない我国にこの事が直ちに適用されるか否かは尙検討の余地があるが、少くとも従来のこの種尿素製品の幾分かはこれによつて代わり適正に用いられるだろうと思われる。米国シアナミド会社の"melmac"樹脂成形物の諸性質を第4表に示した。"

第 4 表 メラミン樹脂の性質

	ファイラー αセルローズ 1097	ファイラー 木綿末 P-3020	592	ファイラー 無機物 S-600	P-6004
電氣的性質					
アーク抵抗 (A.S.T.M)	125秒	111秒	133秒	175秒	186秒
トラッキング抵抗	優	良	優	可	秀
アーク抵抗の均一性	優	可	優	可	秀
透電強度 (A.S.T.M)					
短時間法 (試料0.080")					
室温成型試料	340V/m	270V/m	535V/m	440V/m	470V/m
105°C. 40hrsベーキングせる試料			510V/m	450V/m	480V/m
38°C 成型試料	240V/m		490V/m	445V/m	415V/m
105°C. 40hrsベーキングせる試料			520V/m	490V/m	430V/m
力率 60サイクル, A.S.T.M (試料0.080")					
成型試料	37%		10%	11%	14%
105°C. 40hrsベーキングせる試料			4.5%	6%	9.9%
透電恒数—60サイクル, ASTM					
成型試料	7.9		7.7	8.5	10
105°C. 40hrsベーキングせる試料			6.5	6.6	8.2
力率10 ⁶ サイクル, ASTM					
成型試料	2.9%	4.1%	3.8%	2.8%	4.4%
105°C. 40hrsベーキングせる試料			3	1.8%	3.5%
透電恒数 10 ⁶ サイクル, A.S.T.M					
成型試料	7.0	7.2	5.65	5.8	6.7
105°C. 40hrsベーキングせる試料			5.30	5.7	6.5
物理的性質					
比重	1.49	1.4	1.7	1.98	1.98
衝撃—Jzodbt/lbs	0.26	0.686	0.320	0.308	0.325
屈曲性—ASTMlbs/["]	14,000	14,000	9,280	9,180	11,180
抗張力—ASTMlbs/["]	7,570	7,000	5,900	5,920	6,620
膨脹係数—in/°C					
-45	23×10 ⁻⁶		22×10 ⁻⁶	17×10 ⁻⁶	18×10 ⁻⁶
+15	44×10 ⁻⁶		37×10 ⁻⁶	22×10 ⁻⁶	22×10 ⁻⁶
+75	57×10 ⁻⁶		43×10 ⁻⁶	30×10 ⁻⁶	26×10 ⁻⁶
変形温度	210°C		130°C	130°C	210°C
吸水量—ASTM	0.68%	1%	0.13%	0.07%	0.07%
収縮in/in					
成型品	0.005"~0.007	0.003"~0.004	0.006"	0.0057"	
105°C. 8hrsベーキングせる試料	0.004~0.005	0.002"~0.003	0.001	0.002	
105°C. 48hrsベーキングせる試料	0.010~0.012	0.005"~0.006	0.0027	0.0031	
耐熱性 1/8"試験片	99°C	105°C~121°C	165°C	182~191°C	165°C
<1/2"試験片	99°C	105°C~121°C	121°C	165°C+	
<1/1"試験片	99°C	105°C~121°C	105°C	165°C+	

耐熱性 (ファイラーαセルローズ メラミン1077)

25°C. 12週間浸漬しても変化なきもの

水、デオキサン、二酸化エチレン、キシレン、10%枸橼酸、メタノール、アセトン、石鹼水、10%苛性ソーダ液、ブチルセルローズ、グリセリン、0.5%アイボリーソープ溶液、7.3%塩化アルミニウム溶液

濃アムモニヤは微黄変する。

5%流酸—1週間40°Cで変色し表面が侵される。

メラミン樹脂を紙に含浸せしめて所謂積層板にする事は勿論出来るが、強度、価格等の点から普通下部はフェノール樹脂を用い表面のみをメラミン樹脂で含浸せしめたもので積層板を作る。米国の「Tormica」は之である。この種の製品は表面を任意の如何なる色にも着色し得、且耐熱、耐水性でシガレットの吸殻にも何等損傷を受けないからテーブルトップ、指示板、天井板、防音板等其他建築物の化粧板に用いられ、特に可燃物を忌む航空機船舶等には非常に賞用されている。我国でも住友化工材より「デコラ」の商品名で市販され出した。

b. 塗 料

塗料用には初期附加物のメチロールメラミンを微量の酸又は酸性物質の存在でブタノール又はその他のアルコール類とアセタール化せしめて一般溶剤に可溶としたもの¹⁰をアルキド樹脂或はセルローズエステルと混じて用いられている。この種の塗料は1~2回の塗装により非常にグロツシイな、且光沢のある硬度の高い（爪等にも容易に傷つけられない）不燃性の耐候耐久性のある塗面が得られ、且普通アルキド樹脂に比して焼付塗装が低温（120~130°C）短時間で簡単に行い得る利点もあつて¹¹最近の自動車、電気冷蔵庫、扇風機、ミシン、自転車等には殆んど全部本塗料が用いられている。又我国鉄車輛もかつての桜木町事件から、客車内部の塗装には不燃性のメラミン樹脂塗料を採用せんとし、その需要は逐年増加しつつある。

c. 織布類の加工

織物の樹脂加工には従来殆んど専ら尿素樹脂が用いられていた。然しメラミン樹脂が出現してからはこの方面では殆んど尿素を駆逐し独自の効果を挙げている。¹²その理由は次の通りである

- 1、繊維類はその動物性、植物性たるを問わずすべて高分子物質で半透膜的性質を有している。従つて繊維の内部に逆樹脂液を浸透せしむるには、出来得る限り分子量の少いものでなければいけない。所が尿素はフォルムアムデヒドとの縮合速度が大であるから、特別の方法を講じない限り（たとえば氷冷する）容易に縮合が進み分子が大となりコロイド状態になる然るにメラミンの場合は本質的に縮合が遅いから、このような特別な処置をとらなくてもよい。
- 2、繊維類に非常に吸収され易く、同一効果を得るには、尿素よりも遙かに薄い濃度の液でよい。
- 3、処理液が安定であるから常に一定の効果が得られる。
- 4、硬化速度は尿素樹脂に比して3~4倍速いからキエアリングの時間が短縮され、熱による布の脆化は殆んど起らない。
- 5、尿素よりも CH_2O との結合力が強く、縮合が相当進んでメチロール基を有しているから繊維と化学的に結合する機会が多い。
- 6 メラミン樹脂塩基の陽電荷は尿素樹脂よりも遙かに大きく、負電荷の繊維とは更によく電気的に結合する。
- 7 洗濯等に対する強度は絶対的で、尿素樹脂の場合は2~3回の洗濯で殆んどその効果を消失するが、メラミン樹脂は殆んど永久的である。
- 8、防縮効果は尿素樹脂の場合は余り期得できないがメラミン樹脂は充分にその効果が得られる。
- 9、メラミン樹脂加工による染色物の色相の変化は殆んど起らない。
- 10、染色物の水洗、洗滌による色相の変化がない。ヴァイスコース人絹羽二重を用いて行つた実験結果の一例を第5表に示した。

第 5 表 樹 脂 加 工 布 の 性 質

加工の樹脂	樹脂液濃度%	布に対する附着量%	抗張力kg		伸 度 %		防 皺	防 縮	リテンション	耐摩擦強度
			乾	湿	乾	湿				
原 布	—	—	21.0	18.0	17	18	—	—	—	2400
尿 素	30	13.4	30.3	22.0	14	15	23.5	32	71	3300
メ ラ ミ ン	10	9.8	36.0	26.0	16	16	67	70	89	6400

上の結果から明らかなように適当に樹脂加工を施したものは抗張力、耐摩擦強度共に増加するが、特にメラミン樹脂の場合は耐摩擦強度は尿素樹脂に比して著しく強大である。且防皺、防縮効果は非常に優秀である。この故を以て木綿、スフ、ヴァイスコース人絹布の防皺、防縮加工に、或は所謂パーマメントサイジングの目的に欧米諸国では殆んど専らメラミン樹脂が賞用されている。昨

夏デビューして大流行を求した「Evergraze」仕上もメラミン樹脂加工の一つの応用で、樹脂液を浸漬乾燥した布をエムボツシングカレンダーで熱圧したものである。其他樹脂処理布糸の染料に対する染着性の相異、防染性或は酸、アルカリ等に対する抵抗の強化性等を利用しエツチング、マーセリゼーション等による特殊加工も可能である。

このようにメラミン樹脂の出現により織物の樹脂加工は従来の単なる防皺、防縮の目的から更に飛躍して高級な意匠をねらった加工も可能となり、この方面のエネルギーを作りつゝあるもので、この点に於てはメラミン樹脂の貢献は大なるものがある。

d. 製紙方面への應用

メラミンは前記した様にフォルマリンを縮合して水に難溶性な縮合物を生じるが、このものは電気的に陽荷¹³した所謂メラミン樹脂塩基である。之に当量の強酸を加えると水に易溶性の一種の塩を生じるが、水溶液中では解離して樹脂塩基と酸とになり、前者は繊維素の如く電気的に負に荷電する物質の存在では之とよく結合する。¹⁴この事実を応用して前記樹脂塩基の酸塩類の稀 aqueous 溶液をパルプの叩解液に加え抄紙したものは耐水性極めて大で包装紙、地図用紙、紙ナプキン、紙タオル、写真印刷紙、青写真用紙等に極めて優秀な成績を示し¹⁵ 我国に於ても漸く実用期に入らんとしている。特に和紙に利用したものは、その最大の欠点である湿潤時の強度低下を改善し得るもので、この方面への利用は大きな関心を持たれている。尙之等の場合故紙の回収が問題であるが、之に対しては故紙に対し2~3%の硫酸アルミを加え80~90°Cで常圧又は加圧下で処理するとよい事が判明した次に樹脂液の調製及び之による処理紙の強度の一例を第6表及第7表に挙げる。

第 6 表

実験室的単位			
工場的単位	重量	容 量	
水 (27~32°C) 88ガロン	183.1g	184.2cc	
+) 塩酸(20°ボーム) 4ガロン (又は39ポンド)	9.9g	8.5cc	
水全量+酸 92ガロン	193.0g	192.7cc	
+) メラミン樹脂100ポンド	25g	25g	
全 容 量 100ガロン	218g	208cc	

第 7 表 処理紙の強度

乾 燥 時	(常 態 時)	湿 潤 時
抗 張 力	1.5	0.7
破 裂 度	1.9	0.9
耐 折 度	2.7	3.1

e. 接 着 剤

木材の接着用としても有効であるが、価格の点で尿素樹脂製品と対抗し得ない。従つて特殊の用途たとえば耐熱湯を要する場合にのみ尿素との共縮合乃至混合樹脂の形で用いられる。

ガラス、金属等の接着には此の系統の樹脂は不適当である。但し顔料を織布系に接着せしむるには極めて有効

で、この目的には主としてメタノール或はブタノール等でアセタール化したものをアルキド樹脂その他と混じて乳化状態にして用いられる。鞣皮¹⁶イオン交換剤¹⁷としても用いられる。

5. 結 び

以上メラミン樹脂の効用について大略を述べたが、こゝに問題となるのはメラミンの価格である。現在我国では410~460円/kgで米国の90仙/kgに比して著しく高価である。勿論我国の生産量は未だ200~250t/年で米国の6000~7000t/年に較ぶべくもなく少い事情もあるが、このような価格ではフェノール系樹脂或は尿素樹脂の如き普遍性は望めない。然し乍ら本年に入つてからは特許関係の明確化と共にメラミンの需要量は急増し、生産量に追いつきつゝあるから、こゝ数年の間には生産増に伴う価格低下も期待し得るものと思われる。然しメラミンはその原料は石灰窒素であり、尿素の如くアムモニアと炭酸ガスとから直接合成されていないから、自ら価格に制限があり、尿素に比して遙かに高価となる事は已むを得ない。従つてメラミンを活かしその本領を発揮せしむる為には、特別の場合を除き先ず尿素と共縮合せしめて質並びに価格の合理化を図る事が肝要であると考えられる

引 用 文 献

- ①門脇：大工研報 13 6号 (1932)
- ②北川：大工研報 12 4 (1948)
- ③北川：大工研報 12 7.10 13.15 (1948)
- ④T.S.Hodgins; I.E.C. 33 769 (1941)
- ⑤R.W. Auteus; Paper Trade Journal 29 45 (1948)
- ⑥北川：工化 53 242 (1950)
- ⑦北川：大工研報 12 (11948)
- ⑧北川：工化 53 183 (1950) 参照
- ⑨R.L.Wakeman; "chemistry of Commercial plastics" (1947) 204頁
- ⑩瑞西シバ社：日特 152981; 132,359 北川：科学と工業 24 10 (1950)
- ⑪T.S. Hodgins; 前出
- ⑫Francis Trip; Textile Bull 73 No.6.38.41 (1947)
W.N. oldbarn (A.c.c.) U.S. 2378724 (1945); Goseph Bancroft U.S. 2504857 (1950); I.E.C.; Australia 13 3,786 (1949) Ciba, 日特 133,745等参照
- ⑬A.C.C.; Brit. 623,355 (1949)
- ⑭Ciba; 日特132.204
- ⑮C.S. Maxwell; Tappi 33 179 (1950) J.R. Reich; Das papier 4 189 (1950); O. Hansen; Das papier 4 13 7 (1950) U.S. 2,514,659; U.S.2,525,310等参照
- ⑯British plastics 21 641 (1949)
- ⑰U.S. 2,521,664