

キシレン樹脂

大阪市立大学工学部 黄 慶 雲

1. 緒 言

芳香族のベンゼン、トルエン、キシレンなどの化学原料は石油化学がおこるまでは、いうまでもなく石炭の乾留によつて得て来た。石炭乾留によつて得られるベンゼン、トルエン、キシレンは、工業的に便宜的にももつとも要求されるベンゼンに多く、これらの生成比は

ベンゼン：トルエン：キシレン＝6：1：0.3

になつている。一方石油化学から得られる芳香族の比は逆になつて、キシレンに多い。

キシレンはテトロン繊維組成の80%で占めているテレフタル酸の原料として、是が非とも必要なものである。ここでキシレンが大量生産されることが望ましいのは、キシレン異性体中のパラキシレンの話である。

キシレン中の異性体の比率を見ると

オルトキシレン	20～25%
メタキシレン	40～45%
パラキシレン	20～25%
エチルベンゼン	10～15%

である。この比率からみてわかるようにパラキシレンの含率はほぼ2割程度であるので、もしこの20%を分離すると当然8割を占めるメタキシレン及びオルトキシレンの利用を考えなければならない。勿論キシレン異性体の混合物を直ちに異性化してパラキシレンにする重要な方法があるが、この方法では20～30%のキシレンの損失を伴う欠点をもつ。当然これらの異性体を完全分離し、完全利用することがもつとも望ましいことである。特に、キシレン異性体の約半量近くのメタキシレンの利用が急務になる。

2. メタキシレン・ホルマリン樹脂

強酸の存在下で芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、ジフェニル、ナフタリンがホルマリンと反応することは古く、1872年 A. Baeyer¹⁾ とその協力者の研究によつて認められている。その際ジフェニルメタン誘導体の生成が認められた

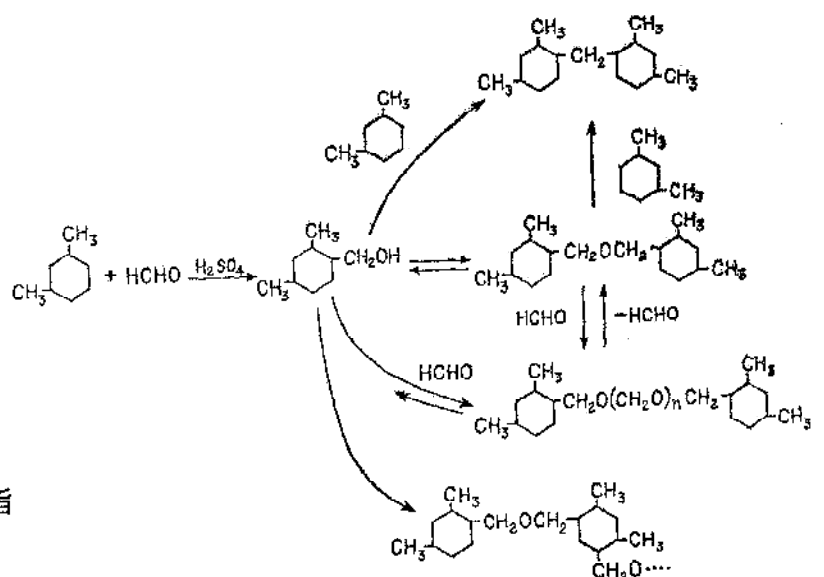
他は、ベンジルアルコール誘導体が初期縮合段階において推定されただけである。この樹脂は反応様式から見てノボラックに類似し、樹造から見てレゾールに似ているが、それぞれ相当する反応性が著しく緩いため、工業的応用に価値が、見出されなかつた。しかし、再三研究され、特許権²⁾が要求されて来た。

芳香族炭化水素とホルマリンとの反応生成物は反応条件によつて著しく性質が異なる。この重要な問題は生成樹脂中の含酸素量に關係するものであることが明らかにさされていながつたためである。

今次の大戦中にドイツの I.G. でトルオール蒸溜の際に副生する大量のキシレンを合成樹脂に応用することを目的として R. Wegler³⁾ らによつて、キシレンホルマリン樹脂が広範に研究され、芳香族炭化水素とホルマリンとの縮合反応の化学に新しい知見を導入し、躍進の基礎を築いた。

Wegler³⁾ によるとメタキシレンとホルマリンは第1図のようにして反応が進行し、エーテル、アセタールのような含酸素因子を提案した。

第 1 図

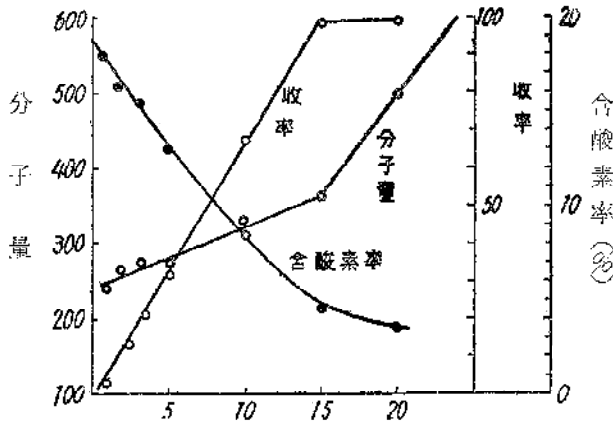


すなわち、生成された樹脂はメタキシレン核を、エーテル、アセタール結合で結ぶ一部非含酸素因子のメチレンを含む、いわゆる含酸素樹脂である。

この含酸素率は樹脂の製造条件によつて左右される。

のような含酸素樹脂を生成することは、この樹脂の大きな特長であり、またこの樹脂が工業的に活用する重要な要素である。

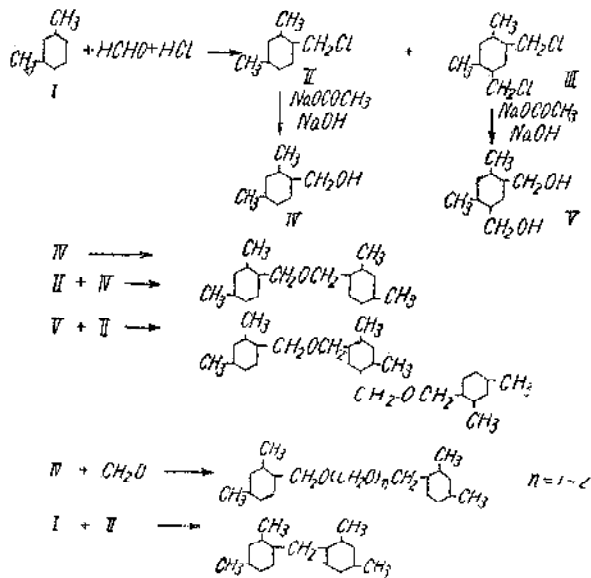
含酸素率は一般に反応の際の触媒量、反応温度ホルマリン量によつて支配される。反応条件と樹脂の性能を第2図に示す。



第2図 触媒硫酸量 (cc数)

条件・メタキシレン0.5 モル、ホルマリン0.5モル
反応温度100°C 反応時間7hr

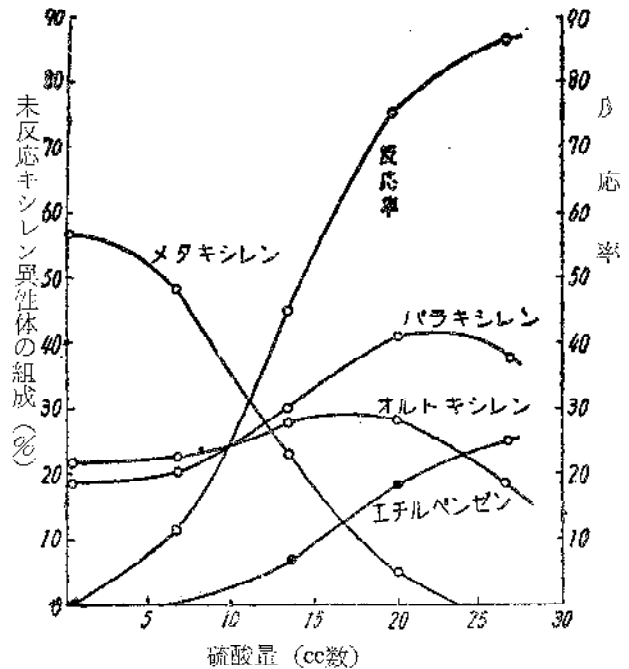
しかし第1図に示されるような構造が第2図のような条件で生成されるか、あるいは実際、安定な形で存在し得るかについて、この樹脂を利用する点において大切なことである。筆者は第3図のような過程を経て第1図に示したWeglerの示す樹脂中間体を合成するとともに、樹脂を高真空蒸溜によつて分離した樹脂の成分を比較した結果、これらの成分が実在することを認めた。



第3図

なお、メタキシレン・ホルマリン樹脂の生成のためには、キシレン異性体混合物を使用することができる。たとえばオルト21%、メタ57%、パラ19%その他の組成を有するタールから得られたキシレン異性体混合物1モ

ル、37%、ホルマリン1モル、触媒硫酸の下で100°C 5時間反応した後、未反応として水蒸気蒸溜によつて留去されるキシレン異性体の組成率を第4図に示す。この未反応キシレン異性体の混合比率は赤外線吸収にて定量したものであるが、これはキシレン各異性体の分離に役立つことも示している。すなわち樹脂の生成にてメタ分を先に反応させ、オルト分とパラ分を残し、分留による分離が考えられる。すなわち、この分離法は異性体の中間沸点分メタキシレン (沸点139.10°C) を樹脂化して利用し、分留または結晶法による分離可能なパラキシレン (沸点138.50°C、融点+13.26°C) とオルトキシレン (沸点144.40°C、融点-25.70°C) を残すところに工業的な興味深い問題がある。



第4図

一般にメタキシレン・ホルマリン樹脂は微黄色ない黄褐色の透明な油状または筈状物で、分子量は250~600、含酸素率3~16%程度のものである。酸性の石炭酸ホルマリン樹脂初期縮合物と同じ酸性ホルマリン樹脂でありながら、ヘキサメチレンテトラミンによつて熱硬化しないという現象が、R. Weglerの開拓にいたるまで見離されてきた根本的原因とも考えられる。

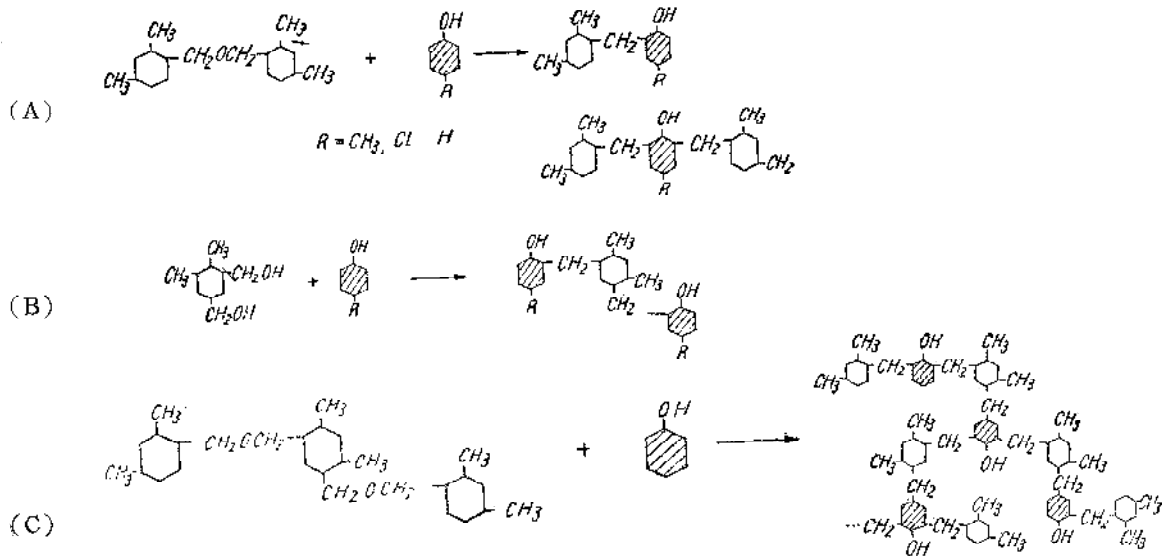
3. メタキシレン・ホルマリン樹脂の硬化

a) 石炭酸類による硬化

メタキシレン、ホルマリン樹脂はヘキサメチレンテトラミンによつて硬化しないばかりでなく、また一方レゾールのように加熱することによつて、硬化するような現象もない。しかし、石炭酸、クレゾール、3,5-キシレ

ノール、ノボラックと少量（0.1%以下）の有機スルホン酸の存在下で加熱すると容易に硬化して、不溶、不融の樹脂にいたる。

Wegler によると次の如くメタキシレン・ホルマリン樹脂成分のアセタール、エーテル結合が石炭酸と第5図Cのように反応して硬化する。



第 5 図

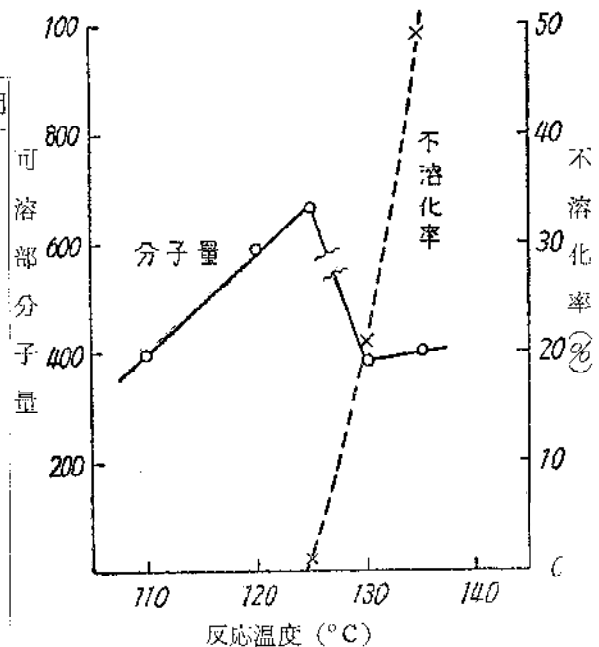
筆者らはこの硬化経路の詳しい追跡を行つた。硬化剤として石炭酸、3,5-キシレノール、分子量400のノボラック樹脂（石炭酸ホルマリン酸性附加縮合物）を用いた。

レン・ホルマリン樹脂1モル、フェノール類1モル、樹脂に対して0.05%のメタキシレンスルホン酸を加え、1時間加熱した場合に、アセトン不溶物となる割合を測定した結果は第1表である。

含酸素量 14.7%，分子量 260，淡黄色流動性メタキシ

第1表 キシレンホルマリン樹脂のフェノール硬化

フェノール類	不溶化率	可溶部分子量	乳化開始時間
フェノール	4%	500	—
o-クレゾール	0	420	—
— "	39.0	260	約40分
p- "	0	390	—
3,5-キシレノール	16.2	450	約50分
pp'ジフェニルメタン	72.3	400	約15分
ノボラック樹脂	90.3	—	約10分



第 6 図

このうち硬化の最も早かつたノボラックの場合を、反応時間1時間、温度を変化せしめて第6図を得た。不溶化が始まると可溶性にのこっている部分の分子量は低下する。

第1図のようにメチレンエーテルがフェノールと反応して硬化することはまだ確認されていないし、また有機化学の立場からみても、興味深い問題である。筆者は先に合成または分離したエーテル化合物とフェノールと

反応して、硬化中間体を得、第5図A、Bから硬化の機構¹¹⁾を証明することに成功した。

成型品の試作

工業化に関する実験は松下電工KKの辰巳、山口、森井氏らの協力を得て、従来のベークライトと同様な条件と操作で硬化させる方法を見出した。すでに一部発表した¹²⁾が、我々の研究はWeglerの塗料への応用と異り、完全硬化して成型材料と積層板をつくつたのである。50%の充填剤で成型した成型品とJIS規格の比較値を第2表に示す。この樹脂の特長はベークライトに比して電気絶縁性、特に耐煮沸絶縁抵抗に大きいことである。日本

のように湿気が多い国は新しい絶縁材料として有効なものである。

従来のベークライトで耐アルカリ性樹脂の製造は不可能視されてきたが、ここに新しい可能性を見出した。例えば1%の苛性ソーダで煮沸するとベークライトは表面が浸かされてボロボロになるが、このキシレン樹脂は反射光沢計で測定しないとその浸触の度合がわからない位に顕著な差がある。このことは耐化学薬品反応容器のライニング、塗装、接着への新しい用途へ向けられると考える。

第2表 キシレン・フェノール樹脂成型品の性能

単 位	例 1	例 2	ベークライト	
			JIS 111	JIS 113
常 態 絶 縁 抵 抗 MΩ	1.3×10 ⁷	1.9×10 ⁷	5.5×10 ⁵ ~10 ⁶	10 ⁴ ~10 ⁶
煮 沸 後 絶 縁 抵 抗 MΩ	5.5×10 ⁴	9.5×10 ⁶	1.5×5×10 ⁴	5×10 ²
耐 電 圧 KV/mm	21.25	—	13以上	9以上
誘 電 体 力 率 10 ⁴ tanσ/MC	202	201	200~600	200~700
誘 電 率 E/MC	3.52	2.23	5~8	5~8
成 型 収 縮 率 %	0.52	0.82	0.5~0.8	0.4~0.8
耐 熱 性 140°C2時間	合 格	合 格	合 格	合 格
抗 折 力 kg/mm ²	11.0	9.15	7~9	6.5~8.5
衝 撃 値 "	2.5	1.99	2~4	2~4
圧 縮 試 験 "	22.78	—	20~30	12~25
吸 水 率 mg/100cm ²	45	23~40	10~50	24~80

JIS 111は 高絶縁用

JIS 113は 一般用

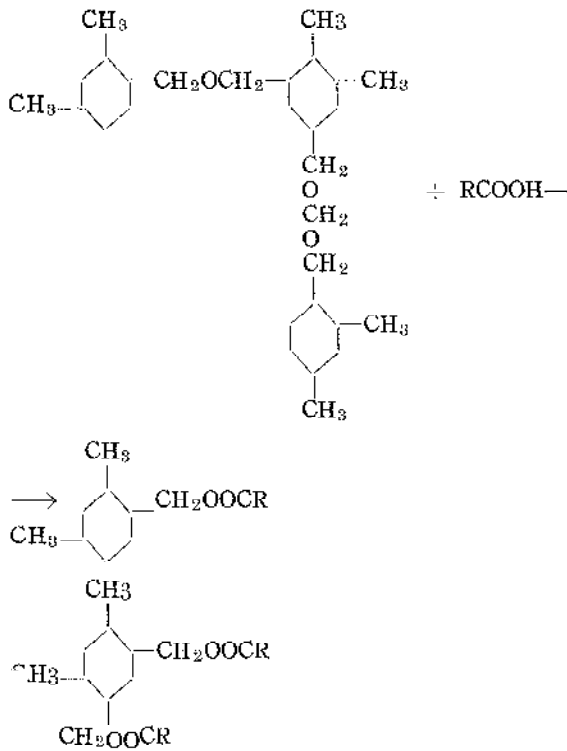
成型材料に限らず、紙、織物、ガラスセロイの含浸積層板は、その絶縁特性からみても、今後発展されてゆく、精密電気機器の絶縁材料、例えばトランジスター用のプリント配線板、特殊通信機に特長ある性能を発揮している。

4. キシレン・アニリン樹脂

キシレン・ホルムアルデヒド樹脂はアニリンとも反応してキシレン・アニリン樹脂を生成する。¹²⁾アニリンとの反応は主としてアニリンのアミノ基と反応し、¹³⁾耐水性の優れた樹脂を与えるが、軟下点が低いこと、黒色である欠点をもつ。このものを工業的に利用することはまだ結論を得ていない。

5. キシレンエステル型樹脂

キシレン・ホルムアルデヒド樹脂に脂肪酸、芳香族カルボン酸と反応するので、アルキッド、またはグリタール樹脂と反応せしめると容易にこれらの末端基の酸とエステル化し、酸価を低下させる。この際キシレン・ホルムアルデヒド樹脂は多価アルコールと同じ役割を演ずることによつて、アルキッド、グリタール樹脂の分子量に大きい変化を与えないで酸価の少ない耐水性のない変性樹脂を与えるばかりでなく、金属に対する密着を顕著に改善する。キシレン・ホルムアルデヒド樹脂はカルボン酸基と第7図のように反応し、いわゆる酸価の調節剤として重要なものである。特にエチレングリコール類を変性剤として用いる場合に比して、未反応のキシレンホルムアルデヒド樹脂が存在しても変性した樹脂に悪い影響を示さない。



第 7 図

油脂肪酸、フタル酸、マレイン酸、木酸、アビエチン酸などの有機酸と反応したものは塗料としてのみならず、ゴム粘着剤、補強剤としても優れている。特に合成ゴムが本邦で工業化されるにいたり、この方面の業者の要望が高まって来ている。当研究室で天然ゴムよりも安価なオイル入りの SBR (スチレンゴム)、NBR (ニトリルゴム) に 5% 程度を混合すると顕著に粘着加工性が増大し、補強性をも興えたものが得られる。現在一部ゴム工場で実用されている。粘着補強剤として米国でよく利用されている Amberol 137X との粘着補強効果を示すと第 3, 4, 5 表の通りである。

第 3 表 キシレン樹脂のピルデングとスコッチ特性

目	Amberol 137X	キシレンエステル樹脂
ピルデングタック	優	優
130°C ムニー粘度	18.0	19.0
130°C ムニー焼け時間	6.75分	10分

第 4 表 加硫特性 (SBR) (粘着剤 5% 添加)

粘着剤の種類	ブランク			キシレン樹脂			Amberol 137X		
	30	45	60	30	45	60	30	45	60
加硫条件 148°C (分)	30	45	60	30	45	60	30	45	60
抗張力 kg/cm ²	250	254	244	268	281	279	263	249	262
伸び %	330	300	280	590	490	460	490	440	430
モジュラス 300% kg/cm ²	-	-	-	121	155	175	141	165	175

第 5 表 加硫特性 (NBR) キシレン樹脂 5% 添加

粘着剤	キシレン樹脂			ブランク		
	30	45	60	30	45	60
加硫時間 148°C	30	45	60	30	45	60
抗張力 kg/cm ²	250	254	244		230	
伸び %	330	300	280		300	
硬 度	74	75	76		78	

6. むすび

石油化学から開拓したこの樹脂は現在松下電工、リグナイト株式会社で中間プラントで試験しているが、上述の絶縁材料、塗料、ゴム粘着剤の他にまた他の用途も考えられ、試験中でもあるので、後日機会を得て改めて紹介したいと考えている。

ともかく、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂は多くの官能基をもつ化合物、または樹脂と反応して新しい樹脂に変性できるから、当然これに伴った新しい用途が誕生されると予想する。

参 考 文 献

- 1) A. Baeyer, Ber., 5, 1905 (1872); 6, 884 (1873); 7, 1190 (1874)
- 2) R. Bohn, D. R. P., 207, 743 (1907)
- 3) R. Wegler, Angew. Chem., 60, 88 (1948)
- 4) 黄, 谷垣, 高分子化学 12, 335 (1955)
- 5) 黄, 工化, 60, 1582~85 (1957)
- 6) 黄, 工化, 62, 273~276 (1959)
- 7) 井本, 黄, 森井, 工化, 60, 1573 (1957)
- 8) 黄, 谷垣, 工化, 58, 517 (1955)
- 9) 黄, 小林, 工化, 60, 1575 (1957)
- 10) 黄, 森井, 工化, 60, 1579 (1957)
- 11) 黄, 工化, 62, 276~278 (1959)
- 12) 黄, 工化, 58, 519 (1955)
- 13) 黄, 工化, 62, 279 (1959)
- 14) 井本, 黄, 有機化学討論会 (昭33年10月九州大学にて発表)
- 15) 黄, 佐野, 日本化学会第10年会発表 (東京昭和33年4月)