

封管 I, II, III, V 共に管を開いた際に強いアンモニヤ臭を發する。この事實より樹脂の三次元結合の發達にはアンモニヤの脱離が關係あるものと推定される。

メタアミノステロール重合體のチアゾ化及びカツプリング 前記の封管 I, II, III, V の内容物を取り出し、先ず溶解性を調べたが通常の有機溶劑に不溶である。濃鹽酸に溶解しようと試みたが膨潤するのみで溶解しない。濃硫酸約 5 cc に樹脂の細粉 0.1g を加へ水浴で少し温めると均一に溶解して褐色の液體となる。この液を寒劑を用い 0°C ~ 5°C に保ち、攪拌しながら固體の亞硝酸ソーダを投入して行くと液は粘調になつて來る。これに氷を加えてうすめ、濃厚アルカリにてよく冷却しながら徐々に中和して弱酸性とし、これを常法通りカツプルさせると發色する。上記の方法にて封管 I の樹脂を R-Säure 及び Chromotropäure とカツプルさせて着色粉末を得た。このものはスルホン基を有するにも抱らばず、高分子量の爲に水に溶解しない。封管 II 及び III の樹脂を同様に處理すると、着色固體及び比較的低分子量物と推定される水溶性染料を得る。Naphthol AS 等と木綿上にカツプルさせると、日光堅牢度の優秀な色調の美しい染色が出来る。重合體に依る染料は日光堅牢度は優秀であるが、色調は單量體の場合と大差なく、期待していた深い色の染料を得る事は出来なかつた。

- 1) Fricdlaender, Hensrgues, B. 14, 2302 (1881).
- 2) Gilman, Org. Syn., 5, 83.
- 3) Prausnitz, B., 17, 595 (1884).
- 4) Houben, Die Meth. der Org. chem. III, 865.
- 5) Prausnitz, B., 17, 597 (1884).
- 6) 松井悦造, 工化, 昭和17, 45, 1191.
- 7) " , 化評, 昭和18, 10, 421.
- 8) " , 工化, 昭和17, 45, 1192.
- 9) Komppa. B., 26, Ref., 677 (1893).

(昭和 24 年 6 月 30 日 受理)

48. ケ ト ン 樹 脂 應 用 の 研 究 (第 5 報)

アセトン—ホルマリン樹脂の接着劑への應用 (其の 4)

香 西 保 明

著者は前報(第 3 報)¹⁾に於て既にアセトン—ホルマリン樹脂の耐水に於ける各種の接着條件を報告したのであるが、本報には本接着劑に各種の添加劑を加えて接着力が如何に變化するかを極く簡単に記載する。

使用した樹脂、硬化劑、試験片、加壓機、試験機は總て前報のものと全く同じである。樹脂 1 部(重量)と硬化劑 0.5 部(重量)とを冷却下に於てよく混和し、この混合劑を試験片の接着兩面に塗布後加壓加熱によつて接着せしめた。耐水試験は接着終了後直ちに浸水し 48 時間經過後引き上げ(常溫 28° ~ 30°C)で 30 分間放置風乾さして後剪斷試験を行つた。加熱溫度は 80° ~ 90°C

加熱時間は1時間とし接着圧には常態試験並に耐水試験に於てそれぞれ最良の接着力を發揮する 31 kg/cm² 及び 18 kg/cm² を使用した。添加劑の混入量は總て樹脂に對する重量%を用い添加劑の粒子は80メッシュ通過のものを用いた。使用した添加劑は炭素粉、カゼイン(大豆、牛乳)、木粉(未アルカリ處理、アルカリ處理)、コンニャク、ピオセルローズ、燒石膏、酸化マグネシウム、松脂等であり、その各々の試験結果は第1表の如くである。

第 1 表

添加劑 混入量(%)	炭素粉		カゼイン		木粉				コンニャク		ピオセルローズ		燒石膏		酸化マグネシウム		松脂		
	大豆	牛乳	未アルカリ處理	アルカリ處理	未アルカリ處理	アルカリ處理	未アルカリ處理	アルカリ處理	未アルカリ處理	アルカリ處理	未アルカリ處理	アルカリ處理	未アルカリ處理	アルカリ處理	未アルカリ處理	アルカリ處理			
1	141	125	151	153	145	118	148	139	150	120	153	137	131	96	141	116	144	119	124
	21	52	26	61	27	50	18	54	23	44	17	45	36	40	7	49	15	29	51
3	138	135	143	171	154	126	151	149	153	152	158	130	139	87					74
	22	56	34	59	38	53	25	73	21	44	38	54	29	22					36
5	133	137	136	182	155	136	150	154	137	165	145	125	105	103	91	164	133	110	53
	13	65	17	63	47	73	27	71	54	56	36	45	42	30	0	18	11	20	25
7	128	122	136	163	135	125	145	155	141	156	121	137	63	132					18
	15	56	17	66	28	36	40	53	18	32	43	59	15	39					
10	123	83	125	140	153	113	117	126	98	101	140	157	100	151	74	75	127	84	0
	13	47	0	45	16	22	2	29	0	10	64	75	21	49	0	5	5	9	
20			105	84	150	117					125	141	91	147					
			0	16	0	10					41	65	14	62					

【註】右側：接着壓 18kg/cm²。左側：接着壓 31kg/cm²。上部：常態接着力 kg/cm²。下部：耐水接着力 kg/cm²

この表を通覧すると接着壓は 31kg/cm² よりも 18kg/cm² 附近が有効で常態に於て 150kg/cm 以上、耐水に以て 60kg/cm² 以上の接着力を示す。添加劑は大豆カゼイン 5%、木粉(未アルカリ處理) 5%並に蒟蒻粉10%が有効であることがわかる。この内木粉はあらゆる點に於て最も利用價值があるのでこれについて更に追究してみた。その結果は第二表の如くである。

第 2 表

添加劑 混入量(%)	接 着 力 kg/cm ²					
	接着壓 0 kg/cm ² 木粉の粒子 80メッシュ 硬化劑 30%苛性曹達水溶液		接着壓 18 kg/cm ² 木粉の粒子 120メッシュ 硬化劑 30%苛性曹達水溶液		接着壓 18 kg/cm ² 木粉の粒子 80メッシュ 硬化劑 飽和苛性曹達水溶液	
	常 態	耐 水	常 態	耐 水	常 態	耐 水
0	84	32	130	66	162	82
1	85	30	135	72	157	81
3	81	26	158	80	158	84
5	78	14	161	79	165	87
7	-	-	155	63	140	83
10	46	0	132	39	121	53

【註】 加熱溫度：接着壓 0 kg/cm² の場合 100°~110°C, 接着壓 18kg/cm² の場合 110°~120°C。
加熱時間：5 分間

接着圧を加えない場合に於ては木粉の添加量が増加するに従つて接着力が著しく減少し、耐水試験では10%の添加は接着力を皆無にまで減少さしてしまふ。接着圧 18kg/cm^2 とし、木粉の粒子を細かくして 120 メッシュ通過のものを用いると耐水性が強くなつて来る。しかも添加量が5%の際に最強度 (80kg/cm^2) を表わし、更に30%苛性曹達水溶液の代りに飽和苛性曹達水溶液を木粉の粒子80メッシュ通過のもの5%を添加して使用すれば常態、耐水共に強度を増大し常態に於て 160kg/cm^2 、耐水に於て 90kg/cm^2 の接着力を示すことが認められた。

以上の試験結果を總括すると次の事が結論される。(1) 添加料として炭素粉、松脂粉松脂等の除外例はあるが概して無機物より有機物が有効である。(2) 添加剤を加える際には接着圧は 31kg/cm^2 よりも 18kg/cm^2 が概して有効である。(3) 常態、耐水、兩試験を逼じて接着力を増強する添加剤は大豆カゼイン(5%)、木粉(未アルカリ処理)(5%)、蒟蒻粉(10%)であるが、利用價値の點から木粉が良好と考えられる。特に硬化剤として飽和苛性曹達溶液は最良の如く考えられる。

以上の研究は京都大學木材研究所後藤助教授との共同研究である。研究中終始御懇篤なる御鞭撻と御助言を賜つた恩師野津教授、又多大の便宜を與へられた京都大學木材研究所々長梶田教授並に京都大學工學部藤野教授に對して深甚なる感謝を捧ぐ。

1) 香西保明：本誌，18，(昭和24年)，19。

(昭和24年7月9日受理)

49. 臭化水素を助劑とする新アセチル化法

宍戸圭一，野崎 一，間藤太雄

無水醋酸を用いて水酸基を有する化合物をアセチル化するに當り、従來色々の助劑，例えば無水醋酸ソーダ，濃硫酸，ピリチン等が良く使用されているが、曩に當研究室ではハロゲン化アセチル，殊に臭化アセチルの痕跡量を加えたものが溫和な反應條件で強力なアセチル化作用を呈することを見出した。本方法に依れば、従來特にアセチル化困難とされてゐた脂肪族第三級アルコールでも容易にアセチル化することが出来る。其の後この反應に就いて更に検討を加えた結果、本アセチル化法では必ずしも臭化アセチルを要せず、臭化水素ガス或いは更に48%臭化水素酸を助劑としても充分反應することを認めた。目下種々の化合物に就いて検討中であるが、茲ではそのうちの2,3に就いて報告する。

曩に「合成法集成」第1輯に發表した醋酸第三ブチル製取法の臭化アセチルの代りに臭化水素ガスを無水醋酸に溶解したものを助劑として實驗を繰返した。即ち、第三級ブチルアルコール 7.4gr (0.1モル) と無水醋酸 15.3g (0.15モル) との混合物に臭化水素の無水醋酸溶液 0.6gr (臭化水素として 0.005モルに相當する) を約30分かかつて滴加した。反應は發熱を伴うから適宜水冷し反應溫度を 25°C に保つた。更に1時間この溫度で攪拌を續けた後、生成物を常法に依り處理して常壓下に蒸溜し沸點 $94\sim 97^\circ\text{C}$ の溜分を集めた。實驗結果は表2の(I)，(II)に示した通りであつて、臭化アセチルを用いた場合(VII)の收量70%に比べると幾分良くない様である。戦