魚油の乾燥性とその改善に関する研究(第4報)

イカ油のステロール化

丸茂秀雄*・富山新一*・中島昭*

Drying Property of Fish Oil and its Improvement IV
Styrenation of Cuttle Fish Oil

Hideo Marumo, Shin-ichi Tomiyama, Akira Nakajima

1. 緒言

ステロール化の研究は乾性油の乾燥性、塗膜性等の性能を更に改善させる目的で行われてきた。研究は1900年、A. Kronstein¹⁾にはじまり以後はあまり行われなかつたが、1930年頃からステロールの工業的産量はじまると共に活潑に行われ今日ではこれに関する多くの報文、特許が発表されている²⁾。しかし魚油のステロール化に関する文献はまだない。

我国ではステロール化油の出発原料となる植物性乾性油は殆んど全量を輸入に仰いでいるため、その価格も高く、これらにステロールを作用させて樹脂化し品質を高めて使用することは経済的にも制約を受けている。現在我国の塗料工業界は良質の合成樹脂塗料油を強く要望している。

本研究はこの要望に応え、價格的にも国内産魚油をつかつて低廉なステロール化樹脂塗料油を供給しようとして行つたものである。

イカ油は酸化を前処理とするステロール化によつて植物性乾性油の場合と同様に均質な生成油を生ずるが生成物の乾燥性、塗膜性の性能に前報告³⁾⁴⁾⁵⁾までのべた飽和酸多量含有、モノ、ジグリセリドの存在が重要な影響を与えていることを認めた。飽和酸の多量含有は前報告⁶⁾⁷⁾⁸⁾のべたエステル基交換、脱ロウの操作によつて簡単に改善される。モノ、ジグリセリドの存在は前報告⁵⁾の二塩基性酸処理の効果を、ステロール化の反応機構と関連して考察し、ステロール化の新方式を創造して効果的に改善することができた。

2. 実験方法

共ヤク系不飽和油の場合にはそのまゝでステロールと反応し均質な生成油を与えるが、非共ヤク系不飽和油の

場合には酸化、重合等の前処理を行つてはじめて均質な生成油が得られるとされている。

ステロール化の反応形式としては乳化法、溶剤法、塊状法があるが、工業的には塊状法(Dow Process)が最も有利である。しかしこの形式では均質な生成油は得られ難く、 α -メチルステロールの使用によつてのみ均質な生成油が得られ、その生成油の性能はステロールのみの場合に比較して劣るとされている。

筆者は工業的に実施し易い条件で均質な生成油を得ようとした。ステロール化油の不均質性の原因は高分子量のポリステロールによるとされているので、筆者は既往文献の値よりはるかに少い量のステロールを使用して比較的短時間に塊状法で均質な生成油を得ようとした。

飽和酸含有の影響をみるため、試料油にはイカ精製油及びエステル基交換、脱ロウによつて飽和酸を除去したイカ油(第1報³⁾表—1 No.1—4)を使用した。

触媒としては第1報表—5のDi-tertiary-butyl-peroxide(D.T.B.P.)及びBenzoyl-peroxide(B.P.)を使用した。

気密かきまぜ装置、冷却管、温度計を附した3口フラスコに試料油、ステロール、触媒をとり150°Cにてかきまぜてステロール化を進行させた。

No.1—4をそのままステロールと0.5% D.T.B.P.存在下に150°Cにて24hr処理しても均質な生成油は得られなかつた。なおステロール化油の性状及び性能は反応生成物を減圧蒸留に附して未反応のステロールを除いたものについて測定した。

3. 酸化を前処理とするNo.1—4のステロール化

酸化 No.1—4を95°Cで空気吹込により酸化を行つた結果を表—1に示す。活性酸素量は中村氏⁹⁾の方法によつて測定した。No.1—4の性状は次の通りである。

酸価 1.2, ヨウ素価 201.1, ケン化価 172.3

アセチル価 18.0, 活性酸素量 0.0326%

屈折率 n_D^{20} 1.4813, 粘度 30°C 0.213 poise

* ライオン油脂株式会社研究部(東京都江戸川区平井三丁目)

Lion Fat and Oil Co., Ltd., Research Department.

活性酸素量の誘導期間は 4 hr にして、以後ヨウ素価の低下と粘度の上昇が急激に起り、16~18 hr で活性酸素量が最高値に達した。これを過ぎると酸化油は甚しく着色するためステロール化には No. B-1~B-4 を試料とした。

酸化油とステロールの反応 表-2 No. S-1~S-7 に触媒を用いない場合のステロール化の結果を示す。い

れの生成油も均質で全く魚油臭を有しない。ステロール量、反応時間の増すにつれて生成油のヨウ素価は低下し、粘度及び比重は上昇し、ケン比価は結合ステロール量だけ低くなっている。(No. S-4~S-7)。酸化油の活性酸素量が高いほどステロール化反応はより進行している(No. S-1~S-4)。得られるステロール化油は完全に硬化乾燥を行い、その乾燥速度は第3報の二塩基性酸処理

表 - 1

No.	95°C hrs.	屈折率 n_D^{20}	粘 度 30°C poise	比 重 d_{30}^{30}	酸 価	ヨウ素価	ケン化価	アセチル価	活性酸素量 %
B-1	4	1.4826	0.372	0.9248	1.3	194.9	—	—	0.0792
B-2	8	1.4832	0.445	0.9279	1.4	190.9	—	—	0.1209
B-3	15	1.4841	0.557	0.9328	2.0	183.9	—	—	0.1648
B-4	18	1.4846	0.735	0.9377	2.4	177.1	188.3	35.2	0.1690
B-5	24	1.4853	1.679	0.9511	2.8	156.1	—	—	0.1600
B-6	40	1.4872	7.077	0.9703	3.7	138.1	207.9	79.2	0.1473

表-2 *250°C

No.	試 料 No.	ステロ ール量 %	触 媒 %	150°C hr	粘 度 30°C poise	比 重 d_{30}^{30}	酸価	ケン化価	ヨウ素価	乾燥時間 30°C-hr.		
										指触	硬化	1ヶ月後
S-1	B-1	5	—	5	0.536	0.9280	—	185.1	189.6	2	10	硬化 ↓
S-2	B-2	5	—	5	0.576	0.9306	—	180.2	185.6	2	8	
S-3	B-3	5	—	5	0.669	0.9360	—	180.3	178.6	2	8	
S-4	B-4	5	—	5	0.978	0.9423	—	177.4	169.0	2	8	
S-5	B-4	5	—	7.5	1.017	0.9437	—	173.3	167.5	2	6	
S-6	B-4	25	—	5	2.797	0.9561	—	156.7	150.3	1	4	
S-7	B-4	50	—	5	(粘稠)	—	—	116.7	129.3	1	4	
S-8	B-1	5	B.P. 0.5	5	0.428	0.9293	—	—	190.3	6	10	
S-9	B-4	5	B.P. 0.5	5	0.991	0.9445	—	—	168.3	2	6	
S-10	B-1	5	D.T.B.P. 0.5	5	0.735	0.9338	—	170.5	177.9	2	8	
S-11	B-4	5	D.T.B.P. 0.5	5	2.905	0.9509	—	174.6	153.9	1	4.5	
S-12	B-4	5	無水マレ 1.0	5	1.067	0.9446	4.5	186.2	168.9	1	4	硬化
S-13	B-4	5	イン酸 2.0	5	1.478	0.9446	6.6	188.7	165.1	1	4	↓
S-14	イカ油	—	無水マレ 2.0	3*	2.709	0.9472	8.0	—	137.6	16	粘着	粘着
S-15	1-4	—	イン酸 1.0	1*	0.924	0.9351	5.2	—	162.3	8	14	硬化
S-16	1-4	—	2.0	1*	1.406	0.9427	7.4	—	160.2	8	12	↓
S-17	S-14	5	—	5	7.838	0.9545	7.7	180.5	122.2	2	粘着	粘着
S-18	S-15	5	—	5	1.626	0.9398	4.0	174.3	153.4	1	4	硬化
S-19	S-16	5	—	5	4.849	0.9527	6.2	173.2	141.5	1	4	↓
S-20	B-7	5	D.T.B.P. 0.5	5	2.892	0.9533	—	176.5	137.7	2	粘着	粘着
S-21		25	D.T.B.P. 0.5	5	19.060	0.9710	—	154.9	113.9	2	↓	↓
S-22		50	D.T.B.P. 0.5	5	(粘稠)	—	—	125.9	88.6	1	—	—
S-23		100	D.T.B.P. 0.5	5	(粘稠)	—	—	30.3	63.8	—	—	—
S-24		5	—	3	1.433	0.9465	1.89	180.5	149.9	—	—	—
S-25		5	—	5	1.618	0.9479	1.82	180.0	148.9	—	—	—
S-26		5	—	10	2.077	0.9515	1.88	176.4	141.5	—	—	—

油よりはるかに大である。スチロール量を増すと乾燥速度は更に短縮される。

触媒 本実験範囲内では B.P. (表—2 No. S-8, S-9), D.T.B.P. (No. S-10, S-11) の触媒としての効果は、前者には殆んど認められないが後者の場合は極めて大きい。酸化油のスチロール化は酸化の際に生成した peroxide, hydro-peroxide が触媒的な効果を与えるとされている。B.P. の無効であつた原因は B.P. の処理温度における分解速度が極めて大で (濃度 5% モル, 100°C の Half-life は B.P. 0.4 hr, D.T.B.P. 239 hr) 上記の peroxide, hydro-peroxide の効果に較べて同程度もしくはそれ以下であつたためと考えられる。

触媒使用の場合でも酸化油の酸化程度の影響は無触媒の場合と同様に現われている。触媒使用のスチロール化油 No. S-8~S-11 の臭気, 乾燥性は無触媒の場合と同様であつた。

重合速度 得られた各スチロール化油の重合速度は極めて大である。例えば表—2 No. S-4 の油密々閉下, 250°C における重合速度は表—3 の通りである。アミノ油は 250°C では殆んど重合を行わず, 重合油の乾燥速度も原油に較べて著しく低下するが No. S-4 の 250°C。

表—3

250°C-hr	粘度 30°C-poise	比重 d_{40}^{30}	ヨウ素価
1	3,592	0.9610	138.1
2	4,616	0.9626	132.9
3	5,618	0.9642	132.0
5	12,105	0.9694	119.9
7	20,584	0.9724	111.9

のそれぞれ 3, 7 hr 重合油は指触 1, 2 hr, 硬化 6, 6 hr であり, 重合油における乾燥速度の低下は認められない。

4. 新方式による No. 1-4 のスチロール化

新方式-1 表—1 No. B-4 のアセチル価 35.2 はすべてモノ, ジグリセリドに基づくとは思われないが, 酸化によつて No. 1-4 に含まれるモノ, ジグリセリドが消失しないことは確かで, スチロール化後も含まれる水酸基は原形を保つと考えられる。乾性油の乾燥においてモノ, ジグリセリドは負の効果しか与えず完全に硬化乾燥を行つた場合には塗膜の耐アルカリ性等の性能に負の影響を与えらると思われる。

表—4 に示すように実際に硬化乾燥後 48 hr の塗膜について性能試験を行うと, No. 1-4 の酸化を前処理とする 5% スチロール化油 (No. S-1, S-2, S-4) は No. 1-4 のマレイン酸処理油 (No. S-15, S-16) に対し耐アルカリ性, 耐溶剤性において劣る。

スチロール化の処理温度 150°C でも, 無水マレイン

酸による遊離水酸基のエステル化は進行している故, 上記の耐アルカリ性等の欠点は No. B-4 のスチロール化を無水マレイン酸存在の下に行つてモノ, ジグリセリドとエステル化させれば改善できると推察される。

表—2 No. S-12, S-13 に示すように無水マレイン酸 1, 2% 存在下, No. B-4 のスチロール化を行つた結果算出値よりはるかに低い酸価を示す均質な生成油を得た。無水マレイン酸の存在しない場合の No. S-4 に比較して生成油のヨウ素価には僅かの差しか認められないが粘度は若干高い。乾燥速度も短縮されスチロール量 25% 以上の No. S-6, S-7 と同程度である。また表—4 にみるように耐アルカリ性も向上されている。

表—4

No.	耐水性 30°C 2 day	耐溶剤性 ミネラル ターペン day	耐アルカリ性 (1% NaOH 剥落)	
			Min	順位
S-1	小孔泡 1/2 面	1	30	1
S-2	小孔泡 1/8 面	1	30	2
S-4	無変化	4~7	30	3
S-6		7以上	110	9
S-7		7以上	180	11
S-12		7	50	5
S-13		7	70	7
S-15		4	50	4
S-16		4~7	50	6
S-18		7以上	100	8
S-19		7以上	160	10

新方式-2 スチロール化の反応機構については多くの仮説が提出されている。共ヤク系不飽和油の場合は明かにブタジエンとスチロールの共重合に似た機構をとると考えられている¹⁰⁾, 非共ヤク系不飽和油の場合はなお不明であり, 機構を決定づける影響因子にしても熱重合及び重合が起るような比較的高温での酸化のみが重要であると認められている¹¹⁾。酸化の場合, 生成する共ヤク系二重結合が効果があるのか, または重合そのものが効果的であるかはわかつていない。

非共ヤク系不飽和油の重合は一旦共ヤク系の形をへて行われるとされている故, スチロール化の反応機構は高温酸化または熱重合によつて, その二重結合が部分的に共ヤク系となり, 或いは完全に共ヤク系の形をとらないにしても共ヤク系の形で重合をし易い形をとり, スチロールが存在すればスチロール-ブタジエンと同様の形式で共重合を行うのかも知れない。非共ヤク系不飽和油のスチロール化を進行させる因子としては重合そのものよりもむしろ重合への affinity を増すことが重要であらう。

第 3 報でのべたように No. 1-4 の二塩基性酸処理油の重合速度は極めて大である。新方式-1 では No. 1-4 の酸化油のスチロール化を二塩基性酸存在の下に行つ

て、モノ、ジグリセリドのエステル化による改善効果をあげ得た。二塩基性酸処理を 200°C 以上の温度で行うと 150°C における以上に上記エステル化は進行し、無水マレイン酸を使用する場合には僅かであるかも知れぬが二重結合部への附加反応も起る可能性がある。それ故例えばリノール酸の場合には

の形を生成油はとりうる可能性があり、共ヤク系二重結合の生成も仮定される。

以上の考察から No. 1-4 のマレイン酸処理油はスチロール化によつて均質の生成油を与え、その性能も新方式-1 の場合よりさらに改善される可能性が生ずる。

すなわち No. 1-4 を無水マレイン酸 1%, 2% で処理した No. S-15, S-16 に 150°C で 5% のスチロールを 5 hr 作用させて表—2 No. S-18, S-19 に示す均質な生成油を得た。生成油はいずれも速乾性に耐アルカリ性等の性能も表—4 に示すように著しく改善されている。No. S-16 の性能は特に優れており、スチロール量 50% の No. S-7 に匹敵している。この点は製造に要する時間の長短と相俟つて工業的に極めて関心が寄せられる。

5. 乾燥性に及ぼす飽和酸の影響

ヨウ素価 187.0, 粘度 30°C, 0.129, poise 活性酸素量 % 0.0211 のイカ精製油について酸化を前処理とするスチロール化を行つた。吹込酸化は表—1 と同条件であるが結果もまた同様であつた。活性酸素量の最高値は 21 hr で達せられた。その際の酸化油 No. B-6 の性状はヨウ素価 154.3, 粘度 30°C, 1.141 poise, 比重 d_{40}^{20} , 0.9437, 活性酸素量 0.1949% である。表—2 No. S-20~S-26 に示すように No. B-7 とスチロールとの反応結果は、スチロール量 (No. S-20~S-23), 触媒 (No. S-20, S-25), 反応時間 (No. S-24~S-26) 等について No. 1-4 の場合と同様である。

表—5

スチロール量 %	飽和酸 %	乾燥状態 30°C, hr		
		30	150	1ヶ月後
25	9	硬化	硬化	硬化
	10	硬化	硬化	硬化
	11	指触	硬化	硬化
	12	粘着	微粘着	微粘着
5	9	硬化	硬化	硬化
	10	指触	指触	硬化
	11	微粘着	微粘着	微粘着
	12	粘着	粘着	微粘着

生成油の乾燥性は指触乾燥が短縮されるのみで硬化乾燥に達せず、あくまで粘着性を残して不良である。新方式-2 による No. S-14 も粘着性の点は改善されていない。

この粘着性の原因は飽和酸含有にあると考えられるので表—2 の No. S-11 と S-20, No. S-6 と S-21 を配合して飽和酸 wt% 9, 10, 11, 12 のイカ油を 5%, 25% のスチロールでスチロール化した場合の生成油に相当する試料を調製し、乾燥試験を行つて表—5 を得た。

以上からスチロール化油が完全に硬化乾燥を行うためのイカ油の飽和酸含有限界は大体 10% であると推定される。

6. 要 約

イカ油について酸化を前処理とするスチロール化を行い、生成油の乾燥性、塗膜性を試験した。

完全に硬化乾燥を行うスチロール化生成油は飽和酸 wt% 10 以下のイカ油から得られ、それ以上の飽和酸を含むイカ油からの生成油はあくまで粘着性を残した。

飽和酸 wt% 10 以下の柔魚油からのスチロール化生成油の耐アルカリ性等の塗膜性能が充分でない場合には、含有されるモノ、ジグリセリドの遊離水酸基を二塩基性酸でエステル化することによつて改善を行い得た。このエステル化の方式には酸化油を二塩基性酸存在の下にスチロールと反応させる方法、酸化を行わないであらかじめエステル化を行つた処理油とスチロールを反応させる方法があるが後者の方が性能の優れた生成油を生ずる。また工業的にも後者の方法が有利と考えられる。

イカ油の開発、育成、発展に永年にわたつて努力された専務取締役竹井俊郎氏の柔魚油の有効利用を目的とする本研究に賜つた御懇篤な御建議、御激励に厚く謝意を表わす。名古屋大学外山教授より御校閲を頂き、研究課長高尾正保氏は研究を助言され研究部中島昭氏は実験に協力された。ここに深く謝意を表わす。

なお本研究の成果実現に対して昭和 28 年度通産省試験研究補助金が交付された事を附記する。

(昭和 28 年 4 月 7 日受理)

文 献

- 1) A. Kronstein, Brit. P. 17,378 (1900)
- 2) R. H. Boundy, R. F. Boyer, S. M. Stoesser "Styrene, its polymers, Co-polymers and derivatives" (1952) P. 842
- 3) 第 1 報 丸茂, 富山; 本誌 3, 9 (1954)
- 4) 第 2 報 丸茂, 富山; 本誌 3, 67 (1954)
- 5) 第 3 報 丸茂, 富山; 本誌 3, 70 (1954)
- 6) 丸茂, 富山; 本誌 2, 232 (1953)
- 7) 丸茂, 富山; 本誌 2, 235 (1953)
- 8) 丸茂, 富山; 本誌 3, 6 (1953)
- 9) 中村; 工化, 40, 442 (昭 12)
- 10) D. H. Hewitt F. Armitage, J. Oil Colour Chem. Assoc. 29, 106 (1946)
- 11) I. I. Bezmann, D. D. Browning, Paint Oil Chem. Rev. 114, No. 20, 10B (1951)