トール油の利用に関する研究 (第7報)

トール油初留油のマレイン化

中 里 敏*

Studies on the Utilization of Tall Oil. VII.

Maleinization of Topping Tall Oil

Satoshi NAKASATO

Abstract

Topped tall oil (bp less than about 200°C/5 mmHg) obtained by distillation of crude tall oil contains much unsaponifiable matter and has been fewly utilized because of its offensive odor and dark color.

Three kinds of tall oil samples, the topping oil, the neutral oil from topping oil by removing acidic components, the decolored oil obtained from neutral oil by pressurized hydrogenation, were maleinized at 180°C, then esterified with various alcohols. These products were examined for drying time and for other properties to obtain good dryness as paint raw material.

The neutral oil has lighter color than the original topping oil, and the decolored oil has lighter color than the neutral oil.

There were little differences in iodine values and reactivity to the maleic anhydride between the neutral oil and the decolored oil.

The esterification of maleinized oils was difficult with monohydric alcohols, but was easy with polyhydric alcohols. In the case of pentaerythritol it tends to gel.

The glycerine esters of maleinized neutral oil and maleinized decolored oil had excellent drying properties.

As a result, the topping oil can be utilized as raw materials for paints, by removing acid component from it, reduction for decoloring if necessary, maleinization and esterification with polyhydric alcohols.

1. 緒 言

トール油の精製分離法としては、粗トール油の減圧蒸留法が古くから広く行なわれ、低沸点テルペン類を多量に含む部分を初留油 (topping oil) としてカットしているが、この初留油は臭気、色調はなほだ劣り、用途は少ない。初留油は大体 200°C/5 mmHg 以下の留分で、粗トール油に対し約 9~15% 程度の収率で、約 30% のテルペン系炭化水素と、脂肪酸および樹脂酸の混合物から成っている。

Diels-Alder 反応を蒸留トール油に応用した報告はすでに発表¹⁾したが、テルペン系炭化水素もまた無水マレイン酸と Diels-Alder 反応により樹脂状縮合物を作ることが Littmann²⁾ によって認められている。

本報ではトール油初留油、初留油から酸性油を除去した中性油、および中性油を水素添加して色調を改良した水添脱色油をそれぞれマレイン化してカルボキシル基を

導入し、さらに多価アルコールでエステル化した生成物の性質、用途を検討した結果を報告する。

2. 実験と結果

2.1 試 料

トール油初留油 播磨化成 K.K. より寄贈されたもので特有の臭気を有する黒カッ色油状、組成は脂肪酸 52.1%, 樹脂酸 12.6%, 不ケン化物 35.3% であった。分析法は既報と同様に ASTM 法によった。

中性油 初留油をエーテルに溶かし、分液漏斗中、室温 (20~25°C) で、4 N メタノールカリ液で中和して、酸性部をセッケンとして分離除去後、常法によりエーテルを留去して得た。カッ色油状で、不ケン化物のほかに、エステル類もわずかに存在し、初留油に対する収率は 30% である。

還元脱色油 中性油は初留油よりは淡色であるが、中性油を水素により還元するとさらに淡色となり、放置しても着色しないことを知ったので、中性油に 2% の安定化ニッケル触媒 (日揮化学製) を加え、第 4 報³⁾ で使

* 工業技術院東京工業試験所 (東京都渋谷区本町 1)
Government Chemical Industrial Research Institute,
Tokyo

用したのと同じ電磁かきまぜオートクレーブで、水素初圧 100 kg/cm², 180°C で 2 hr 還元した後、触媒を口別して黄色油状の還元脱色油を得た。

初留油、中性油、還元脱色油の性状を表-1 に示した。

表-1 試料の性状

	初 留 油	中 性 油	還元脱色油
色調*(ガードナー)	14	11	8
屈 折 率 n_D^{20}	1.4941	1.5229	1.5207
酸 価	126.6	0.8	1.4
ケ ン 化 価	127.3	7.5	7.7
ヨ ウ 素 価	190.1	258.6	234.3
水 酸 基 価	—	18.2	18.7

注) *50% キシレン溶液。

図-1

図-1 に中性油および還元脱色油の紫外線吸収スペクトル (*n*-ヘプタン溶液) を示したが、還元により 241 mμ における吸光係数は著しく低下したが、ヨウ素価の低下はわずかであることから、不飽和結合への水素添加は困難であるが、241 mμ に吸収を示す不飽和結合が着色に関係し、還元によってこの不飽和結合の移動が起こり淡色になるのではないかとと思われる。

2.2 マレイン化

上記 3 種の試料に、既報¹⁾の蒸留トル油のマレイン化のときと同様に、三つ口フラスコを用い 20% の無水マレイン酸と 180°C で 5 hr 加熱、既報と同様な操作をしてそれぞれのマレイン化物を得た。マレイン化物の性状を表-2 に示した。

2.3 マレイン化物のエステル化

樹脂酸のエステル化、特に一価アルコールによるエステル化の困難性については第 5 報⁴⁾で論じたが、Littmann はテルペン-無水マレイン酸付加物も一価アルコ

表-2 マレイン化物の性状

	マレイン化初留油	マレイン化中性油	マレイン化脱色中性油
色調*(ガードナー)	13	13	12
屈 折 率 n_D^{20}	1.4980	1.5271	1.5233
酸 価	203.3	105.6	104.2
ケ ン 化 価	226.9	155.0	149.7
ヨ ウ 素 価	123.2	173.2	170.1

注) *50% キシレン溶液。

ールによるエステル化は困難であることを指摘している。本報で取り扱った試料も樹脂酸、テルペン類の混合物で、マレイン化物の一価アルコールによるエステル化の困難性は当然予想される。

メチルエステル マレイン化初留油を 2 倍量のメタノールと 1% のパラトルオールスルホン酸を触媒として加え、湯浴上で還流冷却器をつけて加熱反応させ 1 hr ごとに試料をとり水洗後、酸価を測定した結果を図-2 に示した。

図-2

グリセリンエステル トール油

のグリセリンおよびペンタエリトリットエステルについては Mueller らの詳細な報告⁶⁾があるが、本報でもだいたい類似の条件を採用した。すなわち、マレイン化初留油、マレイン化中性油、マレイン化脱色油に、酸価から算出したグリセリン必要量の 10% 過剰を加え、PbO 1% を触媒とし、乾燥炭酸ガスを吹き込みながら反応させた。反応温度はマレイン化初留油では、250~280°C、マレイン化中性油では 220~240°C、マレイン化脱色油では 200~220°C とし、時間はいずれも 5 hr とした。

ペンタエリトリットエステル マレイン化初留油に計算量より 10% 過剰のペンタエリトリットを加え、PbO を触媒として、Mueller らのトル油エステルに示された 290°C を反応温度とすると、直ちにゲル化し、また 290°C では無触媒でも 2 hr でゲル化することを知ったので、触媒を加えずに 250°C で 3 hr 加熱して反応させた。得られたメチル、ブチル、グリセリン、ペンタエリトリットのエステルの性状を表-3 に示した。

表-3 エステルの性状

	色 調* (ガードナー)	屈折率 n_D^{20}	酸価	ケン 化価	ヨウ 素価
マレイン化初留油 メチルエステル	13	1.5182	24.9	119.9	181.2
マレイン化初留油 ブチルエステル	15	1.5122	11.2	98.4	151.1
マレイン化初留油 グリセリンエステル	13	1.5100	19.3	183.0	125.0
マレイン化初留油 ペンタエリトリット エステル	11	1.5321	51.6	202.6	121.1
マレイン化中性油 グリセリンエステル	13	1.5294	34.6	132.6	175.0
マレイン化脱色油 グリセリンエステル	12	1.5110	26.9	125.8	170.4

注) *50% キシレン溶液。

2.4 各エステルの塗料としての性質

得られた 6 種のエステルについて粘度、乾燥時間を調べた。メチルおよびブチルエステルは塗料原料としては当然無理であるが、比較のために示した。また市販の油性ワニス、フタル酸樹脂ワニスと比較してみた。

粘度は、メチルおよびブチルエステルはそのまま、他は 50% キシレン溶液として、ガードナーホルト粘度計で測定した。

乾燥時間は、乾燥剤として、固型物に対し Pb として 0.6%, Co として 0.08% をそれぞれのナフテン酸塩で加え、JIS K 5440 によって、指触乾燥、定着乾燥、硬化乾燥の時間を求めた。結果を表-4 に示す。

グリセリンおよびペンタエリトリットエステルの 50% キシレン溶液の粘度はいずれも低くて、ガードナーホルトで A 以下であるが、観察によって粘度の大なものから順に記すと、マレイン化初留油ペンタエリトリットエステル、マレイン化初留油グリセリンエステル、マレイン化脱色油グリセリンエステル、マレイン化中性油グリセリンエステルの順となる。

表-4 エステルの粘度、乾燥時間

	粘 度 (ガードナー ホルト)	乾燥時間 (hr)		
		指触 乾燥	定着 乾燥	硬化 乾燥
マレイン化初留油 メチルエステル	Z~Z ₀	15	120	240
マレイン化初留油 ブチルエステル	Y~Z	168	336	—
マレイン化初留油 グリセリンエステル	A>	4	42.5	120
マレイン化初留油 ペンタエリトリットエステル	A>	4	42.5	120
マレイン化中性油 グリセリンエステル	A>	0.5	6.5	40
マレイン化脱色油 グリセリンエステル	A>	0.5	6.5	42
油 性 ワ ニ ス	Z	0.5	4	12
フタル酸樹脂ワニス	Z	0.7	6	15

3. 考 察

トール油初留油の成分についての詳細な報告はないが不ケン化物はテルペン類を主とすると思われる。本報での中性油は不ケン化物以外に、エステルなどの可ケン化物もいくぶん含まれているが、この中性油を加圧水素で還元すると、不飽和結合への水素添加はほとんど起こらないで、脱色され、空气中に放置しておいても着色は起こらない。

無水マレイン酸の付加の様子を酸価の増加から考察すると、酸性部を含む初留油よりも、酸性部を除いた中性油の方が付加しやすく、また中性油を還元して脱色しても無水マレイン酸との反応性には影響は少ない。ヨウ素価の減少から考察すると、無水マレイン酸による Diels-Alder 反応の程度は初留油、中性油、脱色油の間にはほとんど差はないと思われる。

マレイン化物の 1 価低級アルコールによるエステル化は困難であるが、多価アルコールによるエステル化は困難でない。得られたマレイン化物エステルの中で、マレイン化中性油グリセリンエステル、マレイン化脱色油グリセリンエステルの乾燥性は、ワニス原料として使用できると思われるが、粘度は不足で、さらに反応条件を検討する必要がある。

4. 総 括

トール油初留油、中性油、還元脱色油のマレイン化物のエステル類について検討した。

1. 初留油から酸性部を除去した中性油は、初留油よりも淡色となり、中性油を加圧水素で還元するとさらに淡色となるが、ヨウ素価の変化は少なく、無水マレイン酸との反応性にも影響はない。

2. マレイン化物のエステル化は低級 1 価アルコールとでは困難であるが、グリセリン、ペンタエリトリットとは容易で、ペンタエリトリットの場合はきわめてゲル化しやすい。

3. マレイン化中性油、マレイン化脱色油のグリセリンエステルの乾燥性はすぐれている。

初留油は、酸性部を除去し、必要ならば加圧水素で還元して脱色し、マレイン化してから、多価アルコールエステルにすると乾燥性のよい塗料原料が得られる。

終始御懇篤な御指導を賜った当所第 5 部長土屋知太郎博士に深く感謝する。塗料としての試験に際し、御協力、御助言をいただいた中川ペイント K K 木村将三氏に感謝する。昭和 36 年 4 月、日化会第 14 年会講演。(昭和 36 年 4 月 14 日受理)

文 献

- 1) 中里, 本誌, **8**, 464 (1959)
- 2) E.R. Littmann, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1150 (1936)
- 3) 中里, 本誌, **9**, 43 (1960)
- 4) 中里, 本誌, **10**, 37 (1961)
- 5) 小森, 滋野, 片岡, *工化*, **55**, 739 (1952)
- 6) E.R. Mueller, P.L. Eness, E.E. McSweeney, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1532 (1950)