総 説

油変性アルキド樹脂について

長 倉 稔, 鵜 飼 昭 利

日清製油株式会社研究所 (横浜市神奈川区千若町)

On the Oil Modified Alkyd Resin

Minoru NAGAKURA and Akitoshi UKAI

The Nisshin Oil Mills Ltd., Research Laboratory
(Chiwaka-cho, Kanagawa-ku, Yokohama)

1 は じ め に

アルキド (Alkyd) はアルコール (alcohol) のアル (al) とアシド (acid) のキド (cid=kyd) とから合成された名前である。アルキド樹脂の骨格は多塩基酸と多価アルコールとからのポリエステル樹脂であり、使用する酸成分やアルコール成分の組合せによって各種の樹脂がつくられる。さらにこれらのポリエステル樹脂を各種の一価アルコール、一塩基酸、ビニルモノマー、樹脂類などで変性し、××変性アルキド樹脂と呼ぶ。アルキド樹脂の骨格となるポリエステル樹脂に関する研究は古く、はじめ Berzelius (1847 年) が酒石酸-グリセリン系について行ない、ついで Smith (1901 年) が現在のアルキド樹脂の主体となるフタル酸-グリセリン系のいわゆるグリブタール樹脂について行なっている。のち Kienle が 1927 年に乾性油脂脂肪酸変性アルキド樹脂を発表し、これにより今日の塗料用ビヒクルの大半を占めるアルキド樹脂の製造法の基礎が確立された。

油変性アルキド樹脂とは不乾性油ないし乾性油あるいは、それらの脂肪酸で変性したアルキド樹脂でいずれの場合も脂肪酸はエステル結合によりポリエステル樹脂にペンダントに結合しており、油脂変性の場合でも単にポリエステル樹脂とトリグリセリドがブレンドされた形で存在するものではない。アルキド樹脂中の脂肪酸含有量をトリグリセリド量に換算して油長と呼んでおり、その量が 45% 以下を短油長樹脂、45~55% を中油長樹脂、55~65% を長油長樹脂、65% 以上を超長油長樹脂という。短ないし中油長樹脂は主としてメラミン樹脂とブレンドして速乾性焼付乾燥型のアミノ-アルキド樹脂塗料として、また中長油以上の長油長樹脂はドライヤーを添加して常温乾燥型塗料用樹脂として用いられる。

上述のように油変性アルキド樹脂は変性する脂肪酸の種類とその量により、各種の性能をもつ樹脂をつくるこ

とができ、従来の油性ワニスに近いものから、最近の樹脂塗料に至るまでその種類も多いが、これらからつくられる塗料は塗装適性ですぐれ、またその塗膜は速乾性であり、附着性、耐候性、耐薬品性、硬度、タワミ性などがすぐれ、一般塗料用樹脂として各種方面に広く用いられ、現在使用されている塗料用樹脂の大半を占めている。

本邦におけるアルキド樹脂の生産量の推移は表-1 に示すとおりであり、1960 年ころから大量生産され、その生産量は急速に増大し、今日では全塗料生産量 100 万 t のうちの約 10%、10 万 t 台に達し、なお年々 10~15% の伸びが期待されている。

表-1 アルキド樹脂の生産量の推移**

	1960 年	1965 年	1968 年	1970 年
生産量 (千 t)	18.9	51.2	78.4	102*
伸 長 率	1.44	2.71	1.53	1.30

* 推定

** 化学工業統計による

2 エステル交換反応

アルキド樹脂を変性する場合、脂肪酸によるものと油脂によるものがある。脂肪酸変性の場合には、全原料を同時に仕込んで一段で均一なアルキド樹脂の製造が可能であり、また後述のようにヒマシ油で変性する場合も均一な樹脂が得られるからあまり問題がないが、一般に油脂で変性する場合は多価アルコールあるいは多塩基酸とであらかじめエステル交換反応を行なってからポリエステル化反応を行わないと、多価アルコールと多塩基酸とのポリエステル化反応がすみやかに進み、油脂はポリエステル中に分散した状態で遊離し、均一なアルキド樹脂を得がたい。したがって、油変性アルキド樹脂の合成過程における油脂のエステル交換反応は多くの場合重要

な役割をなす。エステル交換反応としては、前述のように多塩基酸によるものもあるが、操作がわずらわしいので、実際には多価アルコールとのエステル交換反応が行なわれている。

2.1 油脂の影響

ヒマシ油変性アルキド樹脂においては、リシノール酸の OH のためと思われるが、他の油脂と異なり、あらかじめエステル交換反応を行なわないでも脂肪酸法と同様に直接法で均一な樹脂を合成することができる。

Ghanem ら^{2),3)}は油脂：グリセリン＝1：2.5(mol 比)で、PbO, CaO, LiOH などのアルカリ性触媒を用いてエステル交換反応を行なった場合の、油脂の不飽和度の影響を調べている。綿実油 (I.V.=102), トウモロコシ油 (I.V.=114), 大豆油 (I.V.=143), アマニ油 (I.V.=174) などを用い、220～230℃ でグリセロリシス反応を行なった場合、モノグリセリドの生成量が最高値に達するまでの時間は油脂のヨウ素価が高いものほど速く、また 図-1 に示すようにそのときのモノグリセリドの生成量もヨウ素価の高い油脂ほどほぼ直線的に大となる。アマニ油および綿実油のエステル交換反応速度は 表-2 に示すとおりで、アマニ油の反応速度が綿実油よりも大きい。とくにリサージ触媒を用いたとき、その影響が大きい。

トリグリセリドのグリセロリシスによるモノグリセリドの生成反応は 0 次反応で、活性化エネルギーは 20～32 kcal/mol である²⁾。

岩瀬ら⁴⁾は油脂とペンタエリトリットとのアルコールシス反応は二次反応で進み、その反応速度はアマニ油オリーブ油>ヤシ油≧脱水ヒマシ油≧大豆油の順に遅くなるという、前述のグリセロリシス反応の場合とは異なった結果を示している。これは油脂へのペンタエリトリットの溶解度と相関性があり、上述の反応速度が速い順に溶解度が大きいことを推定している。このグリセロリシス

① CaO 0.02%, 230℃, 油：グリセリン＝1：2.5(mol)
② PbO 0.02%, 230℃, "
③ LiOH 0.02%, 230℃, "
④ PbO 0.02%, 220℃, "

図-1 グリセロリシス反応に及ぼす油のヨウ素価の影響

反応とペンタエリトリットによるアルコールシス反応では反応に用いた油脂と多価アルコールとの比率が異なるので、その差も考慮しなければならない。

油脂のグリセロリシス反応に影響を及ぼす他の因子としては、油脂中の遊離脂肪酸量もある³⁾。触媒量が一定の場合、表-3 に示すように低酸価の油脂ほどモノグリセリドの量が最高に達するまでの時間が速く、生成量も多い。また高酸価油脂の場合でも中和相当分だけ触媒を過剰に用いると反応が速くなり、モノグリセリドの生成量も増大するが製品は着色しやすくなる。

遊離脂肪酸の中和相当量だけの過剰の触媒を用いると反応速度は速くなるが、通常のアルキド樹脂製造条件としては多過ぎ、不溶性のセッケンが生じるため、透明な樹脂を得ることができない。

2.2 触媒の影響

触媒として脂肪酸の金属塩を用いた場合、反応速度に対する脂肪酸の種類の影響は少ないが、金属の種類の影響は大きく、 $Pb \gg Ca > Zn \geq Mn > Li \geq K > Fe$ の順に触媒作用が低下し、また一般には金属の水酸化物あるいは酸化物よりもカルボン酸塩の方が触媒作用が大きい⁴⁾。

塗料の性状にはモノグリセリドの生成量ばかりでなくジグリセリドやトリグリセリドなどの量も影響する。ジグリセリドやトリグリセリドの含有量が多いと高分子量

表-2 アマニ油および綿実油のグリセロリシス反応 (油脂：グリセリン＝1：2.5 mol)

触 媒	反応温度 (℃)	速度定数 (mol/l/sec) × 10 ⁴			モノグリセリド 生成量 (%)	
		アマニ油 K_L	綿実油 K_C	K_L/K_C	アマニ油	綿実油
① PbO, 0.004%	220	6.905	2.358	3	63.3	51
② "	230	9.380	3.612	2.6	60.23	54.17
③ "	240	16.420	7.379	2.2	60.59	54
④ "	250	24.017	10.094	2.4	64.42	52
⑤ CaO, 0.004%	220	6.288	5.699	1.1	61.12	54.43
⑥ "	230	10.583	7.288	1.5	61.6	51
⑦ "	240	29.322	11.598	2.5	62.67	54.2
⑧ "	250	40.829	19.227	2.1	60.3	53.82
⑨ LiOH, 0.004%	220	6.014	3.812	1.6	57.16	52.2
⑩ "	230	7.787	5.153	1.5	57.05	50.5
⑪ "	240	18.659	14.276	1.3	62	55
⑫ "	250	37.117	15.902	2.3	61.63	54.87

表-3 アミノ油のグリセロリシス反応に及ぼす油脂の酸価の影響

No.	油脂の酸価	触媒 (%)	反応温度 (°C)	反応時間*** (min)	モノグリセリド生成量 (%)	色度 (G)
1	0.31	CaO, 0.02	250	14	63.5	5~6
2	0.68	" "	"	15	65	6~7
3	1.7	" "	"	73	60.95	7~8
4	1.7	" 0.3167*	"	9	64.4	8~9
5	0.3	LiOH, 0.02	220	135	57.6	7
6	1.7	" 0.285*	"	29	60	10
7	0.3	" 0.04	"	46	57.2	7
8	1.7	" 0.3518**	"	26	60	9~12

アミノ油：グリセリン=1：2.5 (mol)

* 触媒 0.02%+遊離脂肪酸中和相当量

** 触媒 0.04%+遊離脂肪酸中和相当量

*** モノグリセリドの生成量が最高値に達するまでの反応時間

の樹脂を生成せず、分子量分布の広い樹脂となる。図-2に示すように触媒にリサージを用いた場合と水酸化ナトリウムを用いた場合とを比べると、いずれもモノグリセリドの生成量はあまり差がないが、残存トリグリセリド量は水酸化ナトリウムを触媒としたときの方がはるかに多く⁵⁾、塗料用樹脂としては好ましくない。

未反応トリグリセリドはポリエステル樹脂に不溶性であり、トリグリセリドが大量に残存していると透明なアルキド樹脂を得ることができない。したがって、グリセロリシス反応過程で残存トリグリセリド量はできるだけ少ない方がよい。樹脂の濁りの原因としては、さらに無水フタル酸などの多塩基酸と触媒との反応による不溶性塩の生成がある。したがって、触媒の使用量はできるだけ少ない方がよいが、触媒の金属塩の影響としては $Li < Pb < Na$ の順に樹脂が濁りやすくなる。

不活性ガスが存在しない状態で反応を進めると樹脂が着色するのももちろんであるが、さらに酸素はグリセロ

図-2 アミノ油のグリセロリシス反応に及ぼす触媒の影響

図-3 グリセロリシス反応物のメタノール希釈能

リシス反応の阻害

作用があるらしく、反応速度は不活性ガスふんい気

中で行なった場合の 1/2 くらいに低下する⁶⁾。

2.3 終点の判定

Runk⁷⁾ はグリセロリシス反応においてモノグリセリドの生成量が 55~60% のとき、最良のアルキド樹脂を得ることができるが、透明な樹脂を生成するために必要なモノグリセリドの最低量はグリセリド混合物中 35% であることを認めている。またグリセロリシス反応の場合はメタノール希釈能を測定し、3 倍容量のメタノールに可溶になった点をグリセロリシス反応の終点の目安としている。油長 52% のアミノ油変性アルキド樹脂の製造に際してリサージを触媒として 230°C でグリセロリシス反応を行なった場合のメタノール希釈能と α-モノグリセリドの生成量との関係は 図-3 に示すとおりである⁸⁾。

メタノールの希釈能が 2 倍容量の時点で α-モノグリセリドの生成量がすでに 43% もあり、3 倍容量のときでも 44.8 であまり差がなく、またモノグリセリドの生成量が 45% 以上になると急激にメタノール希釈能が増大し、無限大に近くなる。したがって、メタノール希釈能で 3 倍容量の点をグリセロリシス反応の終点とする測定方法はあまりよい方法とはいえない。ペンタエリトリットでのアルコールシス反応の場合はメタノールよりもエタノール希釈能を測定した方がよい。

油長が 70% 以上の超長油長アルキド樹脂の場合のグリセロリシス反応では油脂とグリセリンとの割合が 1/1~1/1.5 mol 程度でグリセリンの使用量が比較的少ない。このような場合は当然モノグリセリドの生成量も少なく、メタノール希釈能からグリセロリシス反応の終点を判定することが困難であり、むしろ無水フタル酸の相溶性から判断した方がよい。

最近、電気伝導度測定によるグリセロリシス反応の終点を求める方法が発表されている^{5), 9)~11)}。これは電気抵抗が最低になる点をグリセロリシス反応の終点とするものであるが、実際にはそれよりいくらか長時間反応させなければ、無水フタル酸との相溶性がない。

表-4 グリセロリシス反応の終点

触 媒	反応温度 (°C)	反応の延長時間* (min)	無水フタル酸 との相溶性
Pb	200	0	×
"	"	5	○
"	230	0	△
"	"	6	○
"	245	0	○
"	"	15	○

* 電気抵抗が最低値に達してからの延長時間

従来、グリセロリシス反応過程におけるグリセリド組成の同定法として化学分析^{2), 3), 7), 12), 13)}、ペーパークロマトグラフィーやカラムクロマトグラフィー^{14)~16)}などが用いられてきたが、最近では薄層クロマトグラフィーが利用されている^{4), 16)~20)}。アマニ油のペンタエリトリットによるアルコールリシス反応の経過は 図-4 のようである¹⁹⁾。

著者ら²¹⁾は吸着剤として Kisel Gel G を、展開溶剤として石油エーテル：ジエチルエーテル：ギ酸=70：30：2 (vol) の混合溶剤を用いて薄層クロマトグラフィーを行ない 図-5 のようなクロマトグラムを得、抽出法によって組成比を求めた。油長 40~70% のアルキド樹脂におけるアルコールリシス反応の終了時の各グリセリド組成は 表-5 のとおりであった。

アルコールリシス反応過程では遊離の脂肪酸はほとんど生成されない。

図-4 アルキド樹脂合成過程におけるアルコールリシス反応

3 アルキド樹脂生成過程における各種反応

3.1 グリセリドにおける脂肪酸基の位置

油変性アルキド樹脂の代表的な構造はグリセリンとフタル酸とのポリエステルに脂肪酸がグリセリンの残存 OH 基に縮合したような形である。グリセリンの α -OH と β -OH とはエステル化の反応速度が異なり、それは脂肪酸およびフタル酸の両方のカルボキシル基についていえる。Goldsmith²²⁾は無水フタル酸はグリセリンの α -OH とは瞬時に、また β -OH とは $K=3.27$ の速度で反応し、半エステル化物となるが、そのフタル酸

図-5 アルコールリシス反応物の TLC

表-5 アルキド樹脂合成過程におけるアルコールリシス反応

変性油脂および油長		オリブ油 40%	サフラワ ー油 55%	大豆油 70%
反 応 条 件	油 脂 (g)	40	55	70
	グリセリン (g)	21.3	15.5	1.1
	ペンタエリトリット (g)	—	—	9.5
	触 媒 (対油 %)	PbO, 0.005	PbO, 0.005	PbO, 0.005
	反 応 温 度 (°C)	250	250	250
	反 応 時 間 (hr)	2	1.5	3
反 応 生 成 物 (%)	TtP	—	—	10.7
	TG	10.7	10.9	11.6
	FA	0.5	2.8	0.2
	TP	—	—	39.5
	DG	28.6	29.5	
	DP	—	—	14.4
	MG	33.1	45.9	8.6
	MP	—	—	7.9
	多価アルコール	30.5	10.9	7.1

注) TtP：ペンタエリトリットテトラエステル
TP：ペンタエリトリットトリエステル
DP：ペンタエリトリットジエステル
MP：ペンタエリトリットモノエステル
TG：トリグリセリド
DG：ジグリセリド
MG：モノグリセリド
FA：脂肪酸

の半エステルのカルボキシル基とグリセリンの α -OH とは $K=0.04$, β -OH とは $K=0.008$ の反応速度できわめて遅く, さらに α , α' -ジステアレート の β -OH に対するステアリン酸と無水フタル酸の反応性に差があることから, 脂肪酸変性アルキド樹脂の場合は脂肪酸がグリセリンの β -OH に結合しており (A), モノグリセリドを経る油脂変性アルキド樹脂の場合は脂肪酸が α -OH に結合している (B) ことを示した (上図)。

吉田ら^{23), 24)} はグリセリンと無水フタル酸およびグリセリンとラウリン酸との反応速度を求め 表-6 のような結果を得たが, この値と生成樹脂の分別試験の結果から, 前述の Goldsmith の説とは異なり, 脂肪酸変性樹脂でも脂肪酸はグリセリンの α -OH に結合しやすいことを認めた。もっともこれは反応温度も関係があり, 低温では無水フタル酸とグリセリンの α -OH とは直ちに開環エステル化し, 脂肪酸のカルボキシル基はグリセリンの他の水酸基とエステル結合をするが, フタル酸半エステルの残存カルボキシル基は反応しにくく, ポリエステル化は 200°C 以上の高温でないと起こらない。吉田らは脂肪酸変性アルキド樹脂の製造に際しては, はじめ 170°C くらいの温度で脂肪酸のエステル化を完結させてから昇温し, ポリエステル化を行なう 2 段階反応がゲル化の心配がなく, かつ分子量分布の狭い樹脂を得ることができるかと述べている。これに対してははじめから高温で反応すると 表-6 に示すように k_{LA}/k_{PA} が小さくなることからわかるように無秩序な反応が起こるため, 不均一な組成の樹脂になりやすい。

さらにアルキド樹脂生成過程では各種のエステル交換反応が生じている。

3.2 低分子量化合物の生成

Crawford ら²⁵⁾ はアルキド樹脂製造過程におけるモノグリセリルフタレート (MGP) の生成について Flory-Stockmayer の理論からの計算値と実測値とを比べた。それを 表-7 に示す。

残存グリセリン量は計算値と実測値とであまり差がないが, 反応初期における MGP の量は両者の間で差が大きい。これはポリエステル化に関与しない低分子の環

表-6 グリセリンの有機酸との反応の反応速度定数 k ($\text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$)

反応温度 (°C)	無水フタル酸 k_{PA}	ラウリン酸 k_{LA}	k_{LA}/k_{PA}
170	2.81×10^{-6}	9.10×10^{-6}	3.2
230	1.02×10^{-4}	1.57×10^{-4}	1.6

表-7 アルキド樹脂製造過程における遊離グリセリン (FG) およびモノグリセリルフタレート (MGP)

反応時間 (min)	反 応 度 (p)	全-MGP		α -MGP		β -MGP		FG	
		計算	実測	計算	実測	計算	実 測	計算	実 測
5	0.3126	17.8	5.52	11.9	5.04	5.9	0.535	32.5	31.4
15	0.5025	10.8	3.94	7.2	2.70	3.60	1.22	12.0	18.3
30	0.5939	6.9	2.56	4.6	1.89	2.3	0.666	6.5	8.32
90	0.6558	4.5	1.41	3.0	1.13	1.5	0.281	3.5	3.93
120	0.7490	2.0	1.3	1.35	1.02	0.65	0.276	1.5	3.3

状ラク톤を生成するためであると考えられている。

アルキド樹脂生成過程では無水フタル酸とグリセリンとの反応で生成されるテトララクトン (III), (IV) は単離されていないが, 関連性のある無水フタル酸とグリコール類との反応ではテトララクトン (VII), (VIII) の生成が確認されており, またその生成量はきわめて少ないが, イソフタル酸やテレフタル酸とエチレングリコールとの反応生成物 (V), (VI) も確認されている。Blackinton²⁶⁾ は分枝状ポリエステルに関する Flory の理論に基づく Stockmayer のゲル化に対する式を油変性アルキド樹脂に適用し, 分子量分布, 環状化合物の生成, ゲル化などを検討し, 統計的な理論式と実際とが一致しないことを明らかにし, これは環状化合物を生成するためであろうと推察している。また変性に用いた脂肪酸は Carothers の理論における平均官能基数の低下あるいは連鎖反応停止剤として役だつのではなく, むしろ溶剤効果をもたらすものであると述べている。

Geoghengan ら²⁷⁾は無水フタル酸、イソフタル酸、あるいは無水マレイン酸とモノペンタエリトリットとからアルキド樹脂を合成する際のペンタエリトリットの挙動を調べた結果、ジペンタエリトリットを生成するようなペンタエリトリット自身のエーテル化反応は起こらないことを認めている。

3.3 リシノール酸の水酸基の挙動

ヒマシ油変性アルキド樹脂製造時のリシノール酸の水酸基の挙動について石井ら²⁸⁾が調べている。それによると 220°C 以上の高温ではかなり脱水反応が起こり、共役ジエンを生成し、ヨウ素価が高くなる。脱水率は 7~8% である。同様なことはリシノール酸メチルあるいはリシノール酸のエポキシ樹脂エステルでも起こり、共役ジエンの生成に伴う脂肪酸の重合のため粘度が高くなる。エポキシ樹脂エステルの粘度の増大が始まるまでの誘導期間は、リシノール酸エステルはリノール酸エステルよりも長い、一度粘度がではじめると、その増大速度はリノール酸エステルの 1.7 倍であった²⁹⁾。

3.4 脂肪酸の二重結合の変化

Secrest ら³⁰⁾はアミニ油脂脂肪酸、大豆油脂脂肪酸およびトール油脂脂肪酸変性アルキド樹脂について反応過程における脂肪酸の変化を調べ、アミニ油脂脂肪酸はヨウ素価が減少し屈折率が高くなるが、大豆油脂脂肪酸はヨウ素価、屈折率のいずれもほとんど変化がなく、またトール油脂脂肪酸はヨウ素価が減少するにもかかわらず、屈折率は低下することを認めた。Court ら³¹⁾は大豆油変性アルキド樹脂を製造する場合、反応温度が 230°C のとき重合脂肪酸の生成率は 10% であり、それが 280°C のときでもあまり差がないが、アミニ油変性アルキド樹脂では反応温度が 230°C から 280°C に高くなるにつれて、脂肪酸の重合が急激に多くなることを認めた。さらに二重結合は重合ばかりでなく *cis*→*trans* への異性化が起こり、それは反応温度の影響が大きい³²⁾。二重結合の立体構造は塗膜の乾燥速度に影響する。

3.5 無水マレイン酸変性樹脂における無水マレイン酸の挙動

油長 65%, リノール酸変性アルキド樹脂において無水フタル酸の一部を無水マレイン酸、無水コハク酸、フマル酸などで置換した場合、無水マレイン酸は生成樹脂の分子量を高くし、粘度を増大させるので、無水マレイン酸量が多くなり過ぎると樹脂がゲル化してしまう。フマル酸も多少その傾向があるが、無水コハク酸ではこの現象は起こらない³³⁾。無水マレイン酸は樹脂生成過程で、かなり脂肪酸の二重結合へ付加する。そのため無水マレイン酸が付加した脂肪酸は三塩基酸となり官能基が増し、架橋反応が起きてゲル化すると考えられる。さらにマレイン酸のフマル酸への異性化もかなり起きている。これらの結果を表-8 に示す。

表-8 油長 65%, リノール酸変性アルキド樹脂合成過程における無水マレイン酸の挙動 (反応温度 225°C)

生 成 物	無水マレイン酸の置換率* (%)	
	10	100
<i>cis</i> 体-エステル化物 (%)	23.3	15.6
<i>trans</i> 体-エステル化物 (%)	56.2	43.8
脂肪酸への付加物 (%)	20.5	40.6

注) 多価アルコールとしてグリセリンを用いた。

* 無水フタル酸相当量

4 油脂変性樹脂と脂肪酸変性樹脂

油変性アルキド樹脂の製造法として、前述のように全原料を同時に仕込んで直接樹脂化する脂肪酸変性法と、油脂と多価アルコールとであらかじめ、アルコールシス反応を行ってから多塩基酸を仕込んで 2 段で樹脂化する油脂変性法とがあり、それぞれ樹脂の性状が異なる。一般には脂肪酸変性法にするかあるいは油脂変性法にするかは経済的見地で決められているが、脂肪酸変性法の方が塗膜の乾燥性、硬度、光沢、光沢保持性などの塗膜の性能がすぐれ、また製造もしやすい^{34)~37)}。油脂変性樹脂は脂肪酸の重合、異性化などの起きる割合が大きいため分子量分布が広く、反応過程でゲル化しやすい。すなわち、一般に製品の品質のばらつきが多い。

5 塗膜の性状に及ぼす脂肪酸の影響

脂肪酸の不飽和度が大きくなるとアルキド樹脂塗膜の橋かけ密度が高くなり、ガラス転移点が高くなるが橋かけは短時間では完結せず、時間とともに進行する³⁸⁾。不飽和度が大きいほど高温弾性率が高いこと、ならびにヨウ素価が 70 以下では不飽和度が増大してもガラス転移点はほとんど変化しないことが報告されている³⁹⁾。桜井ら⁴⁰⁾はアルキド樹脂およびエポキシ樹脂エステルにおける脂肪酸の塗膜の性状に及ぼす影響を調べ、ステアリン酸は色、耐黄変性にすぐれているが、乾燥性、硬度、耐候性、耐アルカリ性が劣り、オレイン酸は含有率が多い場合はステアリン酸と同じような挙動を示し、リノレン酸は色、耐黄変性が劣るが乾燥性、耐候性、耐アルカリ性がすぐれており、常温乾燥型塗料としては結局リノール酸がもっともよく、リノレン酸は 20% 以下が好ましいことを示した。竹下⁴¹⁾も同様にリノール酸が最良であることを認め、またイカ油脂脂肪酸のような 1,5-ジエン酸を含むものはよくないことを指摘している。共役ジエン酸含有量が 50% 以下のときは、生成樹脂の常温乾燥塗膜の性能は非共役酸変性樹脂とあまり差がない^{42), 43)}といわれるが、竹下^{44), 45)}は共役油と非共役油とでは塗膜の乾燥機構が異なるのでその性状も異なるといっている。塗膜の乾燥性は二重結合の数ばかりでなく、その立体構造、共役化度なども関係する。脂肪酸の加熱重合に

よりダイマー酸を製造する場合、反応速度に及ぼす脂肪酸の二重結合の影響は表-9 のようである⁴⁶⁾。共役化され、かつすべて *trans* 構造のものが反応性が大きい。

表-9 脂肪酸の重合速度に及ぼす二重結合の影響

共 役	二重結合数	立 体 構 造	相対反応速度
無	2	<i>cis, trans</i>	0.74
"	2	<i>cis, cis</i>	1.00
"	2	<i>trans, trans</i>	1.2
"	3	<i>cis, cis, cis</i>	2.4
有	2	<i>cis, trans</i>	5.8
"	2	<i>trans, trans</i>	26
"	3	<i>cis, trans, trans</i>	170
"	3	<i>trans, trans, trans</i>	340

Atherton⁴⁷⁾ は脱水ヒマシ 油脂肪酸変性 アルキド樹脂においては油長 60% の樹脂がもっとも乾燥性がよく、共役ジエンとしては *trans-trans* 体が指触乾燥がとくに速いことを認め、その含有量があまり多いと表面乾燥が速すぎて酸素が塗膜の内部まで拡散されないため、硬化乾燥は遅くなると述べている。また塗膜の硬度は全ジエン酸量に関係し、共役が非共役かにはあまり影響されない。Rheineck⁴⁸⁾ は共役化油：非共役化油 = 60 ± 5 : 40 ± 5 の混合油がもっとも乾燥性がよく、単離トランス酸を含むものは乾燥塗膜がもどり、粘着性を呈するようになりやすいと報告している。塗膜の乾燥過程における水酸基、カルボニル基、二重結合の異性化などについて、赤外線吸収スペクトル法で定量的に追跡した結果ではアマニ油、脱水ヒマシ油などはサフラワー油あるいは異性化サフラワー油などよりもそれらの変化が大きく、とくに乾燥初期に水酸基やカルボニル基の増大がいちじるしいことを認め、またいずれも塗膜の表面と内部とではやや異なった挙動を示すと述べている⁴⁹⁾。キリ油の乾燥に際しては、わずかに 2% の酸素の吸収でトリエンの酸化が進み、共役トリエン量が減少するにつれて共役ジエン量が増大する。しかし、共役ジエン量は極大値をとり、やがて減少する。このことは塗膜の乾燥初期には共役トリエン中の 1 個の二重結合が反応に関与し、共役ジエン部分が残る、ついで残存共役ジエンが反応するためである⁵⁰⁾。長油長アルキド樹脂においてエレオステアリン酸をわずかに併用したものは併用しないものよりも塗膜の抗張力、密度が高くなり、水分透過性、酸素透過性などがいちじるしく減少し、すぐれた塗膜になる⁵¹⁾。

Ganzlik ら⁵²⁾ は、焼付け硬化型メラミン-アルキド樹脂塗料とした場合、変性する飽和直鎖脂肪酸の炭素数が塗膜の性状に及ぼす影響を調べ、炭素数が増すにつれて樹脂の粘度、塗膜の光沢、タワミ性が増し、耐衝撃性は C_{12} 以上になるといちじるしく低下することを認めた。Kreps ら⁵³⁾ は C_6 から C_{12} までの各種構造の異なる脂

肪酸について検討し、塗膜の硬度、耐薬品性、耐溶剤性は直鎖 < 側鎖 < 脂環状 < 芳香族の順によくなり、その反面耐衝撃性などの物理的性能が低下してくることを認めている。直鎖脂肪酸では炭素数の増加に伴い、硬度、耐酸性、耐溶剤性、耐汚染性が低下し、物理的性能は向上する。耐アルカリ性は C_8 付近で極大値を示す。側鎖脂肪酸についても直鎖脂肪酸と同じような傾向があり、脂環状脂肪酸では耐アルカリ性のみが炭素数の増加とともに向上するが、その他の性能はあまり変わらない。また側鎖の枝の多いほど硬度は増し、耐薬品性、耐溶剤性、耐汚染性がよくなるが、物理的性能はわるくなる。紫外線照射試験では側鎖脂肪酸が直鎖脂肪酸よりもすぐれている。 $C_8 \sim C_{10}$ のオレフィンからつくられた α -分枝脂肪酸で変性したアルキド樹脂はペラルゴン酸あるいはラウリン酸変性アルキド樹脂よりも塗膜の耐薬品性、光沢、付着性、耐過熱性がすぐれており⁵⁴⁾、また α -分枝脂肪酸はエステル化しにくい、それだけエステル化物は逆に耐アルカリ性がすぐれている。合成脂肪酸変性アルキド樹脂を用いた焼付け型メラミン-アルキド樹脂塗料の塗膜物性に及ぼす脂肪酸組成の影響では、100°C でのかたさ、耐油性は $C_{10 \sim 13} > C_{10 \sim 16} > C_{14 \sim 16}$ の順で、室温でのかたさは $C_{11 \sim 16} > C_{10 \sim 16} > C_{10 \sim 13}$ 、耐老化性は $C_{14 \sim 16} > C_{10 \sim 13} > C_{10 \sim 16}$ の順であるが、耐衝撃性、弾性、光沢などは脂肪酸組成に無関係である。 $C_{10 \sim 16}$ 脂肪酸中に $C_{17 \sim 20}$ の脂肪酸が混入すると、その量が増すにつれて塗膜の硬さ、光沢が低下するが、エステル化はしやすくなる。 $C_7 \sim C_9$ の脂肪酸が混入するとエステル化しにくく、塗膜の光沢も低下する。また不ケン化物は塗膜のかたさを低下させ、鉄の混入は樹脂の着色の原因となるばかりでなく、その量が 0.05% 以上混入するときは樹脂溶液の濁りの原因となる。

塗膜の黄変は脂肪酸の二重結合による 1,2-ジケトンなどのカルボニル化合物の生成による⁵⁵⁾とされているが、不飽和脂肪酸ではオレイン酸 < リノール酸 < エレオステアリン酸 < リノレン酸の順に黄変度が大きくなる⁵⁶⁾。一般には不飽和脂肪酸の数およびその構造と塗膜の黄変度とは一定の相関関係があり、 $[D+3C+5T]$ の式で表わされる (D : 非共役ジエン酸, C : 共役ジエン酸, T : 非共役トリエン酸)⁵⁷⁾。

6 分析法および分別法

塗料用樹脂などの分析法に関しては高岡ら⁵⁸⁾の総説がある。

原料組成に関しては、内部標準物質を加えてケン化分解し、脂肪酸はメチルエステルに、多塩基酸はブチルエステルに、多価アルコールは酢酸エステルにしてからそれぞれガスクロマトグラフィーで同定するとわずかの試料で精度よく分析することが可能である⁵⁹⁾。なお、樹脂を

ケン化分解して各成分に分離後脂肪酸は薄層クロマトグラフィー⁶⁰⁾で、多価アルコールはシリルエーテル化してガスクロマトグラフィーで同定する方法⁶¹⁾もある。アルキド樹脂の分解法としては β -フェニルエチルアミンを用い、得られた多価アルコール類を無水酢酸でエステル化し昇温ガスクロマトグラフで分析する方法もある⁶²⁾。またアルキド樹脂を直接酢酸メチルでエステル交換反応しガスクロマトグラフィーを行なう方法もある⁶³⁾。

赤外線吸収スペクトルでは、アルキド樹脂の多価アルコール成分が異なると特性吸収スペクトルがあり、それから原料の多価アルコール成分を推定しうる。この方法は樹脂を分解せず、そのままの状態で分析するもので便利である。とくに多価アルコールとしてペンタエリトリットとグリセリンとの両者のみを用いたアルキド樹脂では一定の油長において、ペンタエリトリットとグリセリンとの重量比は $1,090\text{ cm}^{-1}$ と $1,200\text{ cm}^{-1}$ の吸光度比と比例関係がある。また樹脂中の安息香酸の含有量 $[x(\%)]$ はつぎの式から求めうる⁶⁴⁾。

$$x(\%) = (1/0.0458) \cdot \sqrt{J D_{710}}$$

$$4 D_{710} = D_{710} - 0.513 D_{748}$$

さらに $1,725\text{ cm}^{-1}$ のエステルカルボニル基と $2,950\text{ cm}^{-1}$ のメチレン基の吸光度比から樹脂の油長が計算できる⁶⁵⁾。

核磁気共鳴スペクトルによる分析法もある^{66), 67)}。この方法は 50 mg の樹脂を 0.5 ml の重水素クロホルムに溶解したものを用い、樹脂の組成を知ることが可能である。

著者ら²¹⁾は薄層クロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーとを用いて樹脂中の遊離脂肪酸を測定し、遊離脂肪酸が 1~3% 存在することを認めた。この遊離脂肪酸の含有量は油脂変性アルキド樹脂でも脂肪酸変性アルキド樹脂でも差はなかった。さらに薄層クロマトグラフィーによる分別でグリセリン系アルキド樹脂とペンタエリトリット系アルキド樹脂とは異なった挙動を示し、それぞれ判別可能であった。

高岡⁶⁸⁾は各種塗料用樹脂の示差熱分析を行ない、原料組成によりそれぞれ異なる熱挙動を示すことを示し、アルキド樹脂では $300\sim 400^\circ\text{C}$ の間でいちじるしい吸熱ピークがあり、樹脂の熱分解が起きていることを述べている。

樹脂の分別に関してはゲルろ過法⁶⁹⁾、アルミニウムはくを用いる薄膜法⁷⁰⁾などが新しい方法である。

(昭和 46 年 5 月 28 日受理)

文 献

- 1) E.F. Carlston *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 366 (1960)
- 2) N.A. Ghanem *et al.*, *J. Paint Tech.*, **38**, 381 (1966)
- 3) N.A. Ghanem *et al.*, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **49**, 490 (1966)
- 4) 岩瀬ら, *油化学*, **18**, 812 (1969)
- 5) D.H. Solomon *et al.*, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **49**, 915 (1966)
- 6) N.A. Ghanem *et al.*, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **50**, 441 (1967)
- 7) R.H. Runk, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1124 (1952)
- 8) 長倉, 未発表
- 9) F. Mort, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **39**, 253 (1956)
- 10) R.S. McKee *et al.*, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **44**, 497 (1961)
- 11) 水野ら, 特許公告, 昭 42-5089
- 12) R.B.R. Choulkey, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 483 (1960)
- 13) M. Kruty *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 466 (1954)
- 14) R.H. Tawn, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **39**, 223 (1956)
- 15) G.J. Papariello *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 396 (1960)
- 16) O.S. Privett, *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **38**, 312 (1961)
- 17) S.M. Rybicka, *Chem. Ind.*, 308 (1962)
- 18) S.M. Rydicka, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **47**, 485 (1964)
- 19) T.A. Cordwell, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **50**, 615 (1967)
- 20) R. Schöllner *et al.*, *Fette Seifen Anstrichmittel*, **69**, 582 (1967)
- 21) 長倉ら, 色材投稿中 (昭和 44 年度色材 研究発表会で講演)
- 22) H.A. Goldsmith, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1205 (1948)
- 23) 吉田, 高化, **22**, 769 (1965)
- 24) 永田ら, 色材, **38**, 58 (1965)
- 25) L.M.R. Crawford *et al.*, *Chem. & Ind.*, **1970**, 1232
- 26) R.J. Blackinton, *J. Paint Tech.*, **39**, 606 (1967)
- 27) J.T. Geoghengan *et al.*, *J. Paint Tech.*, **42**, 490 (1970)
- 28) 石井ら, *油化学*, **8**, 194 (1958)
- 29) 長倉ら, 色材, **36**, 505 (1963)
- 30) P.J. Secrest *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **37**, 451 (1960)
- 31) F.H. Court *et al.*, *Farbe Lack*, **76**, 751 (1970)
- 32) J. Hireš *et al.*, *Fette Seifen Anstrichmittel*, **69**, 241 (1967)
- 33) 長倉ら, 色材研究発表会で講演 (昭和 45 年 11 月)
- 34) G.A. Allan *et al.*, *Paint Manuf.*, **31** (5), 163 (1961)
- 35) K.A. Earhart, *Paint & Varnish Product.*, **51** (4), 43 (1961)
- 36) 長倉ら, 色材, **38**, 248 (1965)
- 37) 長倉ら, 昭和 40 年度化学系学協会講演会で発表
- 38) J. Kumanotani *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 1341 (1962)
- 39) 植木, 工化, **65**, 138 (1962)
- 40) 桜井ら, 工化, **59**, 946 (1956)
- 41) 竹下, 工化, **61**, 330 (1958)
- 42) 桜井ら, *油化学*, **5**, 236 (1956)
- 43) R.F. Wilkinson, *Offic. Dig.*, **35**, 129 (1963)
- 44) 竹下, 工化, **63**, 579 (1960)
- 45) 竹下, 色材, **34**, 515 (1961)
- 46) J.C. Cowan, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **39**, 534 (1962)
- 47) C.I. Atherton *et al.*, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*,

- 49, 340 (1966)
- 48) A.E. Rheineck *et al.*, *Fette Seifen Anstrichmittel*, **71**, 869 (1969)
- 49) A.E. Rheineck *et al.*, *J. Paint Technol.*, **39**, 484 (1967)
- 50) Offic. Dig., *J. Paint Technol. Eng.*, **36** (475), pt. 1, 878 (1964)
- 51) J.S. Long *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **45**, 289 (1968)
- 52) M. Ganzlik *et al.*, *Materialy i ikj Primenenie*, **2**, 15 (1964); *C.A.*, **61**, 4593 (1964)
- 53) R.W.F. Krepes, *Fette Seifen Anstrichmittel*, **66**, 1072 (1964)
- 54) E.J.W. Vogelzang, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **46**, 89 (1963)
- 55) L.A. O'Niel *et al.*, *Paint Tech.*, **27**, 44 (1963)
- 56) R.A. Johnston *et al.*, *Offic. Dig.*, **27**, 280 (1955)
- 57) D.T. Moore, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2675 (1952)
- 58) 高岡ら, 色材, **37**, 343, 393 (1964); **40**, 75, 350 (1967)
- 59) 臼井, 長倉ら, 色材, **37**, 384 (1964)
- 60) M.F.P. Lopes de Castro, *Paint Tech.*, **31** (6), 12 (1967)
- 61) G.G. Esposito *et al.*, *Anal. Chem.*, **41**, 1118 (1969)
- 62) F.H. Court, *Farbe Lack*, **75**, 218 (1969)
- 63) J. Lawlinson *et al.*, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **50**, 373 (1967)
- 64) 長倉ら, 色材, **41**, 542 (1968)
- 65) N.M. Peacock *et al.*, *Offic. Dig.*, **27**, 702 (1955)
- 66) R.J.W. Reynolds, *Polymer*, **11**, 333 (1970)
- 67) J.O. Carl, *Offic. Dig.*, **36**, 42 (1964)
- 68) 高岡, 色材, **36**, 383 (1963)
- 69) D.G. Lesnini, *J. Paint Tech.*, **38**, 498 (1966)
- 70) 永田, 色材, **41**, 372 (1968)

昭和 45 年月別セッケン生産実績 (単位: t)

月別	品名	浴 用	固形洗タク	粉 末	織 維 用	工 業 用	そ の 他	計
1 月		6,468	1,555	1,464	516	480	210	10,693
2 月		6,937	1,553	1,688	560	531	223	11,492
3 月		7,680	1,082	1,229	461	520	253	11,945
4 月		8,205	1,541	1,155	518	669	267	12,355
5 月		8,519	1,597	1,125	646	720	267	12,874
6 月		8,773	1,798	1,178	760	588	266	13,363
7 月		7,942	1,835	1,196	753	570	277	12,573
8 月		6,723	1,913	971	665	579	240	11,091
9 月		7,558	1,904	1,232	560	502	281	12,037
10 月		9,303	2,143	1,256	668	519	301	14,190
11 月		9,340	2,049	1,402	533	488	328	14,140
12 月		9,801	1,747	1,493	538	344	364	14,287
計		97,249	21,437	15,389	7,178	6,510	3,277	151,040

〔通産省: 資料〕(泊瀬川孝)