試験ノート

共役二重結合脂肪酸による変性アルキド樹脂

桜井 洸*・中山 貞雄*

Alkyd Resin Modified with Conjugated Dienoic Fatty Acids

Hiroshi Sakurai and Sadao Nakayama

緒 言

脂肪酸の尿素分離法によつて、リノール酸を主成分とする多不飽和脂肪酸が得られ、これがアルキド樹脂塗料の変性用脂肪酸として優れることを先に報告した¹⁾。一方、脱水ヒマシ油が乾性油としてのみならずその脂肪酸が変性用脂肪酸として優れることを報告しているが²⁾市販脱水ヒマシ油は今なお共役酸含有量が少い現状で、果してその低含有共役酸の効果があるかいは疑問とする所である。また共役酸は多不飽和脂肪酸の含有量が多くなれば共役酸含有量の非常に多い脂肪酸を生成し得られることが考えられる。したがつて大豆油脂脂肪酸を尿素分離した多不飽和脂肪酸を共役化して、種々の共役酸含有脂肪酸を作り、共役酸の含有量によるアルキド樹脂塗料の諸性状におよぼす影響について、脱水ヒマシ油脂肪酸、アミノ油共役化脂肪酸と共に比較検討した。

実 験 の 部

無水フタル酸、グリセリン、脂肪酸よりなる基本的な脂肪酸変性アルキド樹脂について実験した。無水フタル酸は市販試薬1級を、グリセリンは含水量1.7%のものを使用し、反応は溶剤法を採用した。

塗料試験法 粘度、色、乾燥時間、硬度、黄変性、耐アルカリ性および耐候性について試験を行った。すなわち粘度は気泡（泡）粘度計を使用し25°Cにおいて測定した。色はガードナー標準色ならびにロビボンド比色計で変性アルキド樹脂の60%キシレン溶液について測定した。乾燥時間は同溶液に乾燥剤として、ナフテン酸鉛、ナフテン酸コバルトを樹脂に対して、金属に換算して、それぞれ0.2%、0.04%加えたワニスガラス板(165mm×120mm)に流し塗りし、温度25°C、湿度60%中で指触および硬化乾燥時間を測定した。硬度は同ワニスをガラス板にベーカーフィルムアプリーケーターで厚さ3ミル(湿時)に塗付後自然乾燥して、スワードロッカーで測定した。白エナメル白さおよび黄変性は、ワニスに酸化チタン(チタノックス)を4:1(重量比)の割合

合で練り合せた白エナメルをガラス板に厚さ4ミル(湿時)に塗り、72hr自然乾燥後、およびアンモニア気流中で5hrさらして黄変を促進させ、ハンターマルチパーポスリフレクトメーターを用いてそれぞれの白さ(A-B)/Gを測定し、黄変度としてはその白さの変化を求めた。ただしA, B, Gはコハク、青、緑のフィルターによつて測定した値である。耐アルカリ性は同様の白エナメル塗装板を15°Cの2%カセイソーダ水溶液に浸して、塗面の変化を観察した。耐候性は白エナメルをアルミニウム板に塗装し、168hr自然乾燥後、ウエザ・オメーター(サイクルカム102-18、塗装板温度60°C)で300hr処理し、その前後の光沢を光度計で、白さをハンターマルチパーポスリフレクトメーターで測定した。

試料脂肪酸 供試脂肪酸の種類および性状は表-1に示すようである。ただしヨウ素価はハヌス法(試薬400%過剰)(H)、およびウイス法(W)によつた。共役酸含有率は紫外線吸収スペクトル装置を用いその吸光係数より算出した³⁾。色相測定のロビボンド比色計は1in層によつて測定した。

表中試料(A)は大豆油脂脂肪酸に対して5倍量の尿素を15°Cの飽和水溶液とし、20°Cで尿素付加物を生成させて分離した非付加体脂肪酸であり、試料(B)は試料(A)をさらに脂肪酸に対して3倍量の尿素の15°C飽和水溶液と10°Cで反応させて分離した非付加体脂肪酸である。試料(C)は試料(A)を共役化したものである。この共役化はエチレングリコールを溶剤としてカセイソーダを触媒とする方法によつた⁴⁾。すなわち1lの三口フラスコに還流冷却器、温度計、窒素吹込装置を付け、これに脂肪酸200gとエチレングリコール200gを加え、触媒としてカセイソーダ40gを使用して190~195°Cに40min間加熱した。試料(D)は試料(B)を共役化して後、10倍量のアセトンを使用して-60°Cで結晶分別を2回行つたものである。試料(E)および(F)は市販油をケン化分解後蒸留して得たものであり、試料(G)は試料(F)を共役化した後蒸留したものである。

試験結果 脂肪酸は試料(A), (B), (D), (E), (F),

* 大阪大学産業科学研究所(堺市北花田町555)
Institute of Scientific and Industrial Research,
Osaka University

表-1

符号	脂 肪 酸 の 種 類	中和価	ヨウ素価 (H)	ヨウ素価 (W)	共役ジエン脂 肪酸含有率	共役トリエン脂 肪酸含有率	飽和酸	オレイン酸	リノール酸	リノレン酸	色 相			
											ロビボン ド比色計			カー ド ナー
											赤	黄	青	
A	大豆油多不飽和脂肪酸-1	199.1	166.1	165.2	3.5	0.1	0.0	18.0	81.4	0.6	0.3	0.9	0.1	3.5
B	大豆油多不飽和脂肪酸-2	199.8	178.1	176.9	4.6	0.2	0.0	5.0	93.4	1.0	0.3	0.8	0.1	3.5
C	大豆油多不飽和共役化脂肪酸-1	198.9	157.9	—	47.4	0.2	—	—	—	—	0.3	0.8	0.1	3.5
D	大豆油多不飽和共役化脂肪酸-2	198.7	161.3	—	73.5	0.4	—	—	—	—	0.2	0.6	0.1	2.5
E	脱水ヒマシ油脂肪酸	197.4	158.2	—	28.1	0.0	—	—	—	—	0.1	0.5	0.1	2.0
F	アマニ油脂肪酸	198.5	177.2	176.1	2.8	0.0	5.9	16.8	53.4	23.9	0.3	0.9	0.1	3.5
G	アマニ油共役化脂肪酸	198.2	159.9	—	36.6	8.1	—	—	—	—	0.2	0.6	0.1	2.5

(G) および (A) と (C) を混合調製して得た共役酸含有率 15.0, 30.0% の脂肪酸について行つた。反応装置はカキマゼ機, 温度計, 還流冷却器付水分捕集装置, 滴下器を有する容量 500 cc の密閉ガラス容器を使用した。無水フタル酸, グリセリン, 脂肪酸のモル比を 2.0 : 2.1 : 1.8 すなわち重量として 30.0 g, 20.1 g, 50.0 g 用い溶剤としてそれら総重量の 10% のキシレンを使用し, 窒素を吹込みながら反応を行い, 反応経過は酸価を測定した。すなわち, まず無水フタル酸, グリセリンおよびキシレンを加えて 160°C で 1 $\frac{1}{2}$ hr 反応させ酸価が 115~120 となつてから脂肪酸を添加し, 温度を 230°C に上昇させて 6 hr 反応させ, 酸価が 9.0 以下となつた処で反応を止めた。それぞれの反応経過を示せば表-2 のようである。ただし番号 (9) は対照実験として最初から無水フタル酸, グリセリン, 脂肪酸およびキシレンを混合して 230°C で反応させたものである。

生成物の性状は表-3 のようである。

表-3 の結果について, 色は脱水ヒマシ油脂肪酸による番号 (6) が淡く, また反応条件の異なる番号 (9) がやや

表-2

番号	脂肪酸の種類	共役ジエン脂 肪酸含有率	脂肪酸添加 時の酸価	最終酸価
1	A	3.5	118.6	8.8
2	A+C	15.0	119.6	9.0
3	A+C	30.0	120.0	8.8
4	C	47.4	115.0	8.5
5	D	73.5	119.0	8.9
6	E	28.1	118.9	8.8
7	G	36.6(8.1)*	118.0	8.9
8	F	2.8	117.7	9.0
9	C	47.4	—	9.0

* 共役トリエン脂肪酸含有率

濃厚で他はほとんど差を認めなかつたが, 脱水ヒマシ油脂肪酸は供試脂肪酸が淡色であることに起因するものと考え。粘度は共役酸含有量の増大と共に増大し, アマニ油共役脂肪酸による番号 (7) は著しく高いことを認めた。乾燥時間については共役酸 30% 以上より含有量の増大と共に漸次短くなり, 脱水ヒマシ油脂肪酸および

表-3

番号	色				粘度 (ポイズ)	乾燥時間(時間)		硬 度					黄 変 性 ((A-B)/G)		
	ロビボンド比色計			ガード ナー		指 触	硬 化	1日 後	3日 後	7日 後	14日 後	28日 後	処 理 前	処理後	差×100
	赤	黄	青												
1	1.2	3.1	0.2	7.0	1.0	1 1/2	2	26	44	48	50	52	-0.0026	0.135	13.76
2	1.5	4.1	0.2	7.0	1.5	1 1/2	2	26	46	51	52	52	-0.0029	0.133	13.59
3	1.8	6.1	0.2	7.5	2.5	1 1/3	1 5/6	29	48	52	54	54	-0.0024	0.112	11.44
4	1.8	6.0	0.2	7.5	3.5	1 1/4	1 2/3	32	50	54	56	56	-0.0025	0.111	11.35
5	1.4	3.1	0.2	7.0	5.0	1 1/6	1 7/12	34	54	58	60	60	-0.0018	0.101	10.28
6	1.0	2.3	0.3	5.5	2.0	1 5/12	1 11/12	26	46	51	52	52	-0.0021	0.129	13.11
7	1.3	5.5	0.2	7.0	5.0	1 1/4	1 2/3	34	50	54	54	54	-0.0027	0.144	14.67
8	1.2	5.6	0.2	7.0	1.5	1 1/2	2	28	46	48	50	50	-0.0027	0.219	22.17
9	2.0	6.4	0.2	8.0	3.8	1 1/3	1 5/6	30	48	54	56	56	-0.0019	0.117	11.89

表-4

番 号	浸した時	5 min	10 min	1 hr 後	2 hr 後	3 hr 後	4 hr 後	4 hr 40 min 後	5 hr 30 min 後
1	変化なし	変化なし	微 黄 色	淡 黄 色	淡 黄 色	表面膨潤	表面溶解		
2	変化なし	変化なし	微 黄 色	淡 黄 色	淡 黄 色	表面膨潤	表面溶解		
3	変化なし	変化なし	微 黄 色	淡 黄 色	淡 黄 色	表面膨潤	表面溶解		
4	変化なし	変化なし	変化なし	微 黄 色	微 黄 色	微 黄 色	表面膨潤	表面溶解	
5	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	微 黄 色	表面膨潤	表面溶解
6	変化なし	変化なし	微 黄 色	微 黄 色	淡 黄 色	表面膨潤	表面溶解		
7	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	淡 黄 色	表面膨潤	表面溶解		
8	淡 黄 色	黄 色	黄 色	表面膨潤	表面溶解				
9	変化なし	変化なし	変化なし	微 黄 色	微 黄 色	微 黄 色	表面膨潤	表面溶解	

アミニ油共役化脂肪酸も共役含有量のほぼ等しい番号(3)および番号(4)と同様の結果を示した。硬度についても同様共役酸 30% 以上より漸次上昇することを認めた。黄変性は 30% 以上より含有量の増大と共に優れることを認めたが、アミニ油脂肪酸による番号(8)は著しく悪く、脱水ヒマシ油脂肪酸およびアミニ油共役化脂肪酸もその共役酸含量に相当する大豆油多不飽和共役化脂肪酸に比して劣り、反応条件の異なる番号(9)も番号(4)に比して劣ることを認めた。

つぎにそれぞれについて耐アルカリ性を試験し、その結果を表-4に示した。

表-4の結果は共役酸含有量 47.4 および 73.5% の多量の番号(4)および(5)が著しくすぐれることを認めた。脱水ヒマシ油脂肪酸およびアミニ油共役化脂肪酸による番号(6)および(7)は大豆油多不飽和脂肪酸の共役酸含有量 30% 以下のものと同様の結果を示した。

つぎに大豆油多不飽和脂肪酸、大豆油多不飽和共役化脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸およびアミニ油共役化脂肪酸による番号(1)、(4)、(5)、(6)および(7)の白エナメルについては耐候性促進を行い、塗膜の光沢および白さの変化を求めた。その結果は表-5のようである。

表-5

番号	光 沢 (反射率)			白 さ ((A-B)/G)		
	処理前	処理後	減少%	処 理 前	処 理 後	差× 100
1	93.5	90.0	3.5	-0.0032	0.075	7.82
4	94.0	90.0	4.0	-0.0039	0.073	7.69
5	94.5	92.5	2.0	-0.0037	0.065	6.87
6	94.0	90.0	4.0	-0.0035	0.074	7.75
7	93.5	87.0	6.5	-0.0029	0.089	9.19

表-5について光沢の変化は共役酸含有量の最も多い番号(5)が著しく少く、脱水ヒマシ油脂肪酸による番号

(6)はそれに相当する大豆油多不飽和共役化脂肪酸とほぼ同様で、アミニ油共役化脂肪酸はやや大きいことを認めた。黄変は先のアンモニア曝露試験による黄変と比較すると変化は少いがその傾向は同じ結果を示した。

総 括

(1) 共役酸含有量の影響として尿素分離大豆油多不飽和脂肪酸を共役化して得た共役酸 15, 30% 含有脂肪酸、および共役酸 28% 含有脱水ヒマシ油脂肪酸は非共役化大豆油多不飽和脂肪酸とそれぞれの性状について大差なく、共役酸含有量が約 50% 以上となつてその性状におよぼす影響が明らかとなり、共役化後濃縮して得た 73.5% 共役酸含有脂肪酸はそれぞれの性質の著しく上昇することを認めた。

(2) 脱水ヒマシ油脂肪酸は共役酸含有量がそれに相当する大豆油多不飽和共役化脂肪酸とほぼ同様の性状を示したが、アミニ油共役化脂肪酸は大豆油多不飽和脂肪酸およびその共役化脂肪酸に比し黄変性、耐候性の劣ることを認めた。

(3) したがつて、ヒマシ油の脱水あるいは脂肪酸の共役化による共役酸の低含有脂肪酸では非共役化多不飽和脂肪酸で充分おぎない得るもので、高含有共役酸を得るためヒマシ油の脱水あるいは共役化反応の今後にまつ所が大きい。

(昭和31年2月6日受理)

文 献

- 1) 桜井, 藤原, 工化, **58**, 934 (1955)
- 2) L.B. Farkenburg, A.W. Schwarb, J.C. Cowan, H.M. Teeter, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1007 (1946)
- 3) R.T. O'connor, D.C. Heinzelman, F.C. Pack, R.W. Plank, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 182 (1953)
- 4) F. Bradley, D. Richardson, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 237 (1942)