色 材 協 会 誌

第 29 卷 第 7 号 昭和 31 年 11 月

— 報 文 —

667.663.263.3 : 671.74-13 : 667621.4

678.745.22-13 : 667.621.424

ビニル化油性塗料の研究 (第1報)*

乾性油のスチレン化

Studies of Vinylated oil Varnish. I

Styrenation of dry oil.

岩 井 信 次・荻 野 明**

Shinji Ywai, Akira Ogino.

乾性油の不飽和部分にスチレンを導入したスチレン化油は塗料ベヒクルとして多大の興味をもたれている^{(1),(2),(3)}。本報では速乾性塗料ベヒクルとしてのスチレン化乾性油について試みた結果を報告する。

スチレン化反応は主として溶剤法^{(3),(4)}に依りベース油(スチレン化される材料)を仕込んだ 500 cc フラスコで攪拌なしにモノマーと溶剤の共沸点で還流操作を行なはせた。この場合ベースの乾性油は予め炭酸ガス気流中 300°C に加熱処理したものを主に用いた。触媒は予めモノマーに溶かしおき反応前にモノマーの半量をベース溶剤とともに仕込みおき、反応開始後 1 時間の中に残り半量のモノマーを徐々に平均して滴加する様な方法を採用した。モノマーに含まれる微量のインヒビターは予備試験の結果、殆んどその影響を認めなかつたのでこれを除かずに使用した。

モノマーの反応率、生成物中反応スチレン量は生成物溶液をメタノールで軽く洗い不揮発分を測りその測定値と配合から算出した。

この反応は溶剤法の場合、適当な溶剤及び触媒を用いて行うのであるが溶剤として使用したミネラルスピリット (IBP=145°C, 50%=163°C, FBP=194°C) 量及び使用触媒の種類、量が反応速度に及ぼす影響を脱水ヒマシ油について調べた。結果は図 1 に示す通りで粘度 X-Y に迄ボデーした脱水ヒマシ油 85 g, スチ

レンモノマー 90 g, BPO 3% (対モノマー) の配合でミネラルスピリット量を変えた場合 3 時間の反応で示される反応スチレン量を点線に示したがミネラルスピリット 60 g 以下のとき反応物はゲル化した。同様配合でミネラルスピリット 90 g を使用し触媒の種類量を変えて 3 時間の反応 (DTBP の場合は 1.5 時間) を行つた場合の影響では DTBP の場合最も良く、BPO では 3%, 3 時間の反応でスチレン反応率 70.4 %, おなじく 8 時間で約 85% であつた。DTBP を用いた場合、この反応は極めて速く DTBP 1% (対モノマー) 約 160°C, 約 1.5 時間の反応で反応物はほぼゲル化点に達した。DTBP, TBHP 等分解温度の比較的

第 1 図

* 昭和 31 年 9 月 13 日受付

** 東京都立工業奨励館

高い触媒は粘度 X-Y の脱水ヒマシ油に対してはゲル化を招き易く、これらは BPO を用いた場合より生成物を淡色なものにした。

尚、無触媒で3時間、還流操作を測つたときの生成物は蛋白色、不透明でスチレン反応率は約 31% であつた。触媒量は生成物の塗膜の透明度をも支配するが BPO 使用の場合は 3% 程度が適当でそれ以上の使用は却つて無駄である事が判つた。

表1に二、三の乾性油をスチレン化した結果について示した。試験試料はいつでもミネルスピリット又はキシロールで粘度3ポイズ以下になる様、調整し乾燥剤を添加せずに試験に供した。乾燥時間、硬度の測定は16×8 cm のガラス板に流し塗り法で塗布し、温度20°C の場所に保つたものについて行つた。

スチレン化油中脱水ヒマシ油は最も秀れたベースで粘度 X-Y 迄加熱処理されたベース油は最も好ましい性質を与える。ベースの粘度の高低によるスチレン反応率の開きは顕著でない。ベースに対するスチレン

仕込量の少ないものは塗膜性能わるくスチレン反応率も劣り速乾性の点からも好ましくない。乾燥は溶剤の揮発で一応ダストフリーに達するものでスチレン含有率の多少から初めの乾き——かたまり——は速いがその後いつ迄もべとついてしまりのない塗料も出来てくることになる。このため速乾性を目的とするにはスチレン含有率 40% 以上が望ましく、配合はベース油 1, モノマー 1, 溶剤 1, 程度のものが最も効果的である。

スチレンの油への附加を容易ならしめる条件として乾性油中の共軛二重結合の存在がよくいはれているが、真の共重合という点からは別問題として Z-Z 1 粘度の亜麻仁油のスチレン化は BPO 3% 3時間の還流操作でスチレン反応率約 70% を示し脱水ヒマシ油をベースとした場合と大差ない。この場合の生成物は蛋白色、不透明で貯蔵中に給状分離物(ゲル化していた)を見る不均質なものであつた。ところで表 1, No. 7, 8 に示す如く BPO 10% を用いたスチレン化

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ベース	DCO ^(d)	DCO	DCO	DCO	DCO	DCO	亜麻仁油	亜麻仁油	桐油	アマニ油 8 桐油 2	アマニ油 1 脱水ヒマシ油 1
粘度 ^(a)	G-H	U-V	X-Y	X-Y	X-Y	Z3-Z4	Z-Z1	Z-Z1	G-H	V-W	Z-Z1 X-Y
色数	—	10-11	8	8	3	—	10-11	10-11	—	—	—
汚素価	121	108	103	103	103	94	—	—	162	—	—
ベース (g)	200	85	85	85	85	85	85	85	150	85	42.5 42.5
スチレンモノマー	150	90	90	90	50	90	90	90	150	95	90
ミネラルスピリット	0	90	90	キシロール 90	50	90	キシロール 90	90	0	90	90
BPO (%)	3	5	3	3	5	3	10	10	3	5	5
反応温度 (°C)	175	164-176	164-176	141-144	—	164-176	141-144	164-176	175	164-176	164-166
時間 (時)	8	3	3	3	3	2	3	3	2	3	3
スチレン反応率, (%)	65.3	75.7	70.4	71.2	68.3	ゲル化	85.5	84.5	ゲル化	74.3	77.6
スチレン含有率, (%)	32.0	43.2	42.0	42.2	28.1	—	45.0	44.7	—	42.7	43.8
50% ミネラルスピリット溶液	—	J-K	V-W	キシロール R-S	I	—	キシロール D-E	I-J	—	—	O-P
粘度 ^(a)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
色数	—	8	6-7	6-7	7-8	—	11	11	—	—	—
外觀 ^(b)	C	C	C	C	濁	—	C	濁	—	濁	濁
乾燥皮膜の透明度	C	C	C	C	僅濁	—	C	C	—	C	C
乾燥時間 ^(c) { 指触	X	30	25	20	60	—	20	25	—	—	25
(分) { ダストフリー	X	130	75	55	X	—	50	75	—	—	110
スオード { 24 時間	—	3	4	4	—	—	3	3	—	—	2
硬度 { 1 週間	—	6	9	9	—	—	9	8	—	—	7
硬 { 120°C 30分焼付	—	8	12	13	—	—	—	—	—	—	—

(註) (a) 粘度は Gardner-Holdt (25°C), 色数は Gardner 1933 による。

(b) C は透明なることを示す。

(c) 乾燥性、硬度測定を試料に乾燥剤は用いてない。

(d) DCO: 脱水ヒマシ油。

表 1

亜麻仁油は貯蔵中、分離点を見ることなく、スチレン化脱水ヒマシ油同様の乾燥性を持ち乾燥塗膜を透明で充分使用可能なものになり得た。

桐油のスチレン化は図2に見る如く脱水ヒマシ油の場合に較べ、スチレン反応率極めて低く、非常にゲル化し易いことと併せて工業的に不利な条件をもっている。このスチレン反応率の低い性質及びゲル化を起し易い性質は桐油を亜麻仁油等とブレンドした場合にも反映される。然し乍らスチレン化桐油は常に透明な樹脂溶液、塗膜を与える。

モノマーの添加法は初めに掲げた方法で充分であるが桐油以外のものをペースに用いた場合、特に非共

第 2 図

軋油を多く含むペース油ではスチレンの滴加を不規則にすると生成物は濁りをもつた不均質なものになり易い。

	1	2	3
ペース	脱水ヒマシ油 V-W	亜麻仁油 V-W	桐油 I
粘 度			
ペース (g)	90	90	90
スチレンモノマー (g)	90	90	90
キシロール (g)	90	90	90
BPO (%)	3	DTBP 5	3
反 応 時 間 (時)	5	3	8
スチレン含有率 (%)	42.6	48.2	18.4
50% キシロール, 粘度	H	C	—
CO=0.04%			
乾燥時間(分) { 指 触 化	15 30	20 35	— —
スオード硬度 { 24 時 間 1 週 間	16 26	20 31	— —
3% 苛性ソーダ浸漬(分)	30	15	—
耐 水 性	◎	○	—
屈曲試験 JIS K 5,560 甲	合 格	不 合 格	—

(註) 3% 苛性ソーダ浸漬試験は1週間経た塗膜について行いふくれ、はがれ迄の時間で示した。

耐水性は JIS K 5,560 耐水試験甲、乙法に準じ判定。

表 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ベヒクル	スチレン化脱水ヒマシ油	ビニルトルエン化亜麻仁油	スチレン化脱水ヒマシ油変性フタル酸樹脂	ビニルトルエン化亜麻仁油変性フタル酸樹脂	同	同	同	ス パ ニ ス	亜麻仁油変性フタル酸樹脂
乾 性 油 (%)	58.0	55.3	35.6	36.9	31.1	34.4	24.2	27.9	55.0
{ スチレン (ビニルトルエン) (%)	42.0	44.7	40.7	38.4	48.2	31.2	51.7	0	0
粘 度 (Vs C 15°C) Ford, No. 4	58	10	53	13	—	36	39	—	—
乾燥時間(指 触 化)	55 95	60 105	45 90	50 90	45 75	45 75	30 50	約 2 時間 約 11 時間	約 3 時間 約 8 時間
フ ォ ー ド 硬 度 { 24 時 間 1 週 間 120°C 30 分 焼 付	4 8 7	2 4 7	11 — 13	8 — 12	9 13 16	7 — 21	20 30 32	7 8 16	9 13 23
3% 苛性ソーダ浸漬試験 (塗膜破損迄) (分)	5 時間	1 時 30	5 時間	50	60	20	3 時間	2 時 30	20
耐 水 性	◎	○	◎	○	○	○	○	◎	×
屈曲試験 (6mm)	合 格	合 格	合 格	合 格	不 合	不 合	不 合	合 格	合 格
摘 要	表 1 No. 3								Mn=0.18%, Pb=0.1% Co=0.09%, Co=0.05% (リノレートとして使用)

(註) 溶剤にはいづれもミネラルスピリットを用いた。

脱水ヒマシ油亜麻仁油桐油をほぼ同様の配合でスチレン化した場合についての結果をその性能と併せて表2に示した。試験試料にはナフテン酸コバルト 0.4% (金属コバルト 10% 含有) をベヒクル固型分に対して使用した。乾燥時間、硬度は 16×6 cm のガラス板に流し塗りしたものについて屈曲試験は JIS K 5560 屈曲試験甲法に依つた。スチレン化亜麻仁油はスチレン化脱水ヒマシ油より硬度は高いが可撓性わるく、耐水性も劣る。

表3はミネラルスピリットを溶剤としたスチレン含有率 42% のスチレン化脱水ヒマシ油(表1 No. 3)で捏和した白エナメル(50% ワニス 70 部, ルチル型チタン白 30 部(重量比)の配合)が示す性質を同様にして調製した他の数種のエナメルと比較して示した。試料のベヒクルはすべて試作品を使用した。試料はいづれもスプレー塗りとし 3% 苛性ソーダ浸漬試験, 耐水性試験の試験片はいづれもスプレー塗装後 10 日間経たものを用いた。尚, No. 1~7 では乾燥剤は用いなかった。ビニル化物の性能はベースの性能は当然反

映するが、ベースの性質については、ここでは省略する。ここに用いたスチレン化脱水ヒマシ油は亜麻仁油変性フタル酸樹脂などに較べ乾燥性はもとより耐水性, 耐アルカリ性などに秀れており可撓性もわるくない。一般にビニル化物はいく分熱可塑性を示し煮沸水浸漬に小孔泡を生ずる等の欠点があり, 又含有スチレン量の増加に伴い可撓性密着性を減ずるが適当なベースを選択する事によりこれらの欠点をいく分でも改善させる事が出来ると考えられる。

参 考 文 献

- (1) Schröder, Terrill; J. Am. Oil Chem. Soc., 26, 153, (1949).
- (2) Harrison, Talberg; J. Am. Oil Chem. Soc., 30, 114, (1953).
- (3) Hoogsteen, Young & Smith; Ind. Eng. Chem. 42, 1587, (1955).
- (4) Falkenburg, Hill & Wolff; J. Am. Oil Chem. Soc., 28, 496, (1951).

667.633.263.3 : 678.74-13 : 667.621.7
667.623

ビニル化油性塗料の研究 (第2報)*

ビニル化油性塗料の製造について

Studies of vinylated oil Varnish. II

On the Manufacturing of vinylated oil Varnish

石 井 信 次・荻 野 明**

Shinji Ywai, Akira Ogino.

乾性油のスチレン化及びビニルトルエン化の反応によるビニル化油性塗料について、第1報と同様にして、乾性油、乾性油変性フタル酸樹脂、油性ワニスについて試みた結果から製造上の問題、性能に及ぼす反応条件、生成樹脂の性能等について報告する。

製造方法は主として溶剤法に依りビニル・モノマーとしてスチレン、ビニルトルエン及びデビニルベンゼンを使用した。

ビニル化反応は反応中ゲル化を伴い易く、そのためにもベースの適切な選択を必要とするが、一般に製造中ゲル化を起し易い条件として (1) 桐油等の存在、

(2) ベースの粘度の高い事、(3) モノマー量の多い事、(4) 溶剤量の少ない事⁽¹⁾、(5) 触媒の影響、(6) 反応温度の影響などを上げることが出来る⁽²⁾。

脱水ヒマシ油モノグリセリドと無水フタル酸のエステル化に於ける 50% キシロール溶液の粘度を、時間的に求め図1を得た。エステル化反応は、ほぼ同一条件をとる様につとめ 500 cc フラスコに、反応物 300 g を仕込み、炭酸ガスを通じ 250°C に保ち乍ら塊状法で行つた。非常に定性的な結果ではあるがベース 100 部、スチレンモノマー 60 部、キシロール 100 部(重量比) BPO 3% (対モノマー) の配合でスチレン化を行つた場合、点線に示した部分はスチレン反応率 50% 以上を示す迄に製造中ゲル化を起す傾向を示し

* 昭和 31 年 9 月 13 日受付

** 東京都立工業奨励館