油 脂 (附 天然樹脂)

667.621.4
+667.621.632

浅 原 照 三

Teruzō ASAHARA

1. ま え が き

リノール酸以上の高度不飽和酸グリセリドを多量に含有する乾性油または半乾性油は、空気中の酸素を吸収し、酸化重合してゆく結果、粘度を増し固化し、粘着性を失い、ついには弾性、光沢ある表面をもつ固体となる。ペイント、ワニス、印刷インキにはこのような性質をもった油脂が利用されている。ペイント、ワニス等に使用される油はほとんど、いちじるしい乾性をもったリノレン型および共役酸型油脂のみであったが、近來乾性の低いものや、ある場合には不乾性油を化学的に処理した合成乾性油が表われてきた。

2. 乾 性 油

2.1. 乾性油の重合・乾燥

アミニ油、エノ油、キリ油などのいわゆる乾性油は空气中で乾燥して弾力のある固形膜を作る。これはその成分中のリレノン酸、リノール酸、エレオステアリン酸等の高度不飽和脂肪酸のグリセリドによるのである。

ペイント、ワニス等の塗膜における固形膜生成の現象を乾燥というが、水の蒸発による乾燥と異なり、この現象の重要な過程は重合である。大気中での乾燥は常にある程度の酸化を伴い、重量の増加が起り、比重、酸価、アセチル価を増し、ヨウ素価を減少するのが常である。

2.2. 分子会合の程度

乾燥した固形膜は不溶性でエーテル、アセトンその他の溶剤にも難溶である。このためその分子量の決定は非常に困難である。完全に乾燥したものは不溶なため分子量測定は不能である。濃稠油の分子量測定の場合でも測定上の制限のためその測定値はあまり正確でない。それにもかかわらず次のことが一般に認められている。重合乾燥した油脂はその原料油の四量体(4分子重合体)以上には重合が進んでいないこと、平均分子量は三量体(3分子重合体)近辺であるとされている。

乾性油ゲルの構造は乾性油成分の高度不飽和脂肪酸の種類、その組成その他の条件によって異なると考え

られるが、比較的に少量の部分が高度に重合していてその他の部分は重合度が低く両者がお互にからみ合っているものと推定される。この重合度の最低部分の割合が塗膜の性質を決定するものと思われる。

2.3. 二量体生成の機構

重合油中の脂肪酸基は主として Diels-Alder 反応によって炭素間の結合を生ずることが一般に認められている。Diels-Alder 反応によって結合を生ずる場合には下式に見るように脂肪酸基の一方に共役二重

結合が存在していなければならない。従って非共役酸のみより成る油脂の重合では二重結合がまず共役位に移動する異性化が起る必要がある。事実アミニ油その他の油を熱重合させる時に共役酸の生成することは屈折率の増加で知ることができる。一方共役酸であるエレオステアリン酸を80%程度含有するキリ油では、共役酸が生成する必要がなく、すぐに重合するため屈折率が減少する。紫外線吸収スペクトル測定によってその異性化の生ずることが多くの研究者により示されている。

二重結合が共役位に移動する反応は共役酸が Diels-Alder 反応により不飽和脂肪酸基と結合する反応より容易でないため、この異性化反応が重合速度を支配する有力な因子となる。

重合を促進する触媒(ペイント、ワニス等で使用される乾燥剤)はこの異性化反応を促進することによって働くものと考えられている。酸素の存在によって重合が起り易くなるのは過酸化物またはハイドロ過酸化物が触媒的に作用するためである。

2.4. その他の反応

9.11-octadecanoic acid のメチルエステルは重合によって次式のように三量体の段階まで進む。同様な反応が乾性油の重合でも生ずるものと考えられる。

乾性油の重合に際しては上記の付加重合(Addition

polymerisation) のみならず、縮合その他の低分子量の化合物を生ずる反応も存在する。それは真空中または窒素ガス中で乾燥させる場合に炭酸ガス、揮発酸、水の発生することにより推定される。酸素によって乾性油中に生じた過酸化物は下式のように酸素橋によつ

て重合を起すとも考えられるが、酸素の役割は次式のように分子を活性化することによって重合を促進する作用が重要なものである。

2.5. 重合の速度

重合の機構から考えられるように共役二重結合を有する乾性油はそれを有していないものより重合速度がはるかに大である。非共役不飽和脂肪酸およびそのエステルの熱重合または大気乾燥に際して示す重合速度は、その酸化速度と大体等しく、たとえばリノレン酸はリノール酸の約2倍の速度で二量体を生ずる。しかし合成乾性油、例えば脱水ヒマシ油、異性化油等では天然には存在しないトランス型等の脂肪酸を含むため、必ずしも酸化速度と重合速度は等しくはない。シス型とトランス型の異性体はその酸化速度が全然違っているが、熱重合は同程度の容易さで起る。

二重結合が重合に際して示す反応性は、その二重結合の炭素鎖中の位置によって異なることも知られている。たとえばエレオステアリン酸が無水マイレン酸と反応する場合、 α 型ではカルボキシル基から最も遠い二重結合に付加するが、 β 型では最も近い位置の二重結合に反応する。3個の二重結合の反応性も決して同一ではなく、中間の 11:12 の二重結合は大気酸化に対しては不活性である。従って酸素と反応して過酸化物を生ずるのは酸素付加の初期段階では他の2個の

二重結合の位置に起るのである。9:10 の二重結合よりカルボキシル基から最も遠い 13:14 の二重結合にはるかに容易に過酸化物を生ずる。しかも 13:14 位の二重結合に生じた過酸化物は 9:10 位の二重結合に生じたものより反応性に富むため、重合を起すのは 13:14 位に生じた過酸化物によると考えられている。

2.6. 機能度 (functionality) 説

乾性油の乾燥現象は機能度説によってある程度明らかにされた。分子中に存在している重合体を生じうる

反応に富む基を機能基 (functional) と称し、かかる基を 1 個含む化合物は機能度 1 (monofunctional), 2 個含むものを機能度 2 (bifunctional) という。高度に重合が進むためにはその化合物は少くとも機能度 2 のものでなければならない。機能度 1 のものが 2 分子反応する時は結合により二量体を生じ機能基は消失してさらに反応を続けることができない。これに反して機能度 2 の化合物が重合して二量体となった場合には各分子の機能基の 1 個は反応で消失するが、他の機能基はそのまま残るため二量体中にはいまだ 2 個の機能基が存在することになる。この二量体がさらに反応しても同様で重合がどんなに進んでもその重合体中には機能基 2 個を有し続けるため分子内に環を生成して機能度が 0 となるまで反応が続く。

この機能度 2 の化合物は線状の重合を続けるが固体重合体をもっている三次元的構造をとることはできない。一般に線状重合体は液状、可融性で有機溶剤に可溶である。

機能度 3 以上の化合物では重合体の機能度は重合が進むにつれて増大する。例えば機能度 3 の化合物は二量体では 4 個の機能基を有し、三量体では 5 個、……となる。重合が進むにつれて反応性を増加しあらゆる方向に分子が成長することができる。かくして三次元的構造の重合体となり硬く、不融性で普通の有機溶剤には不溶のものとなる。

Wheeler は次のようにそれぞれの機能度 x を推定している。

オレイン酸 $0 < x < 1$, n -リノール酸 $x \approx 1$, 共役不飽和基 2 個 $x \approx 1$, n -リノレン酸 $1 < x < 2$, 共役不飽和基 3 個 $1 < x < 2$ 。

トリオレイン (オレイン酸のグリセリンエステル) はゲル化しないが、純粋なオレイン酸メチルエステルは酸化された場合に二量体を生ずる事からオレイン酸の機能度が推定された。リノール酸と共役不飽和基 2

個をもつ脂肪酸は、そのグリコールエステルがゲル化しないのにグリセリンエステルが硬い重合体を生ずる事からその値が推定される。 n -リノレン酸等はモノエステルがゲル化しないのにグリコールエステルが硬い重合体を生ずることにより推定されたものである。

上記の機能度説より導き出された重要な応用例は油脂の乾性の改良で、たとえば乾性油を分解して脂肪酸を分離し、これを多価アルコールとエステル化する合成乾性油がある。ペンタエリトリットの場合には 4 個の OH 基を有するためこれを不飽和脂肪酸でエステル化したものは 3 個の OH 基を有するグリセリンのエステル、すなわちグリセリドよりも機能度が大きくなるためその反応性ははるかに増加することになる。アルキド樹脂の油変性もこの理論より解明される例である。

3. 天然乾性油

塗料工業における使用上の観点からつぎの 2 種類に分類できる。

- 塗料用乾性油
- i) 共役酸形
キリ油, オイシカ油
 - ii) リノレン酸形
アマニ油, エノ油, 麻実油, 大豆油, イワシ油, ニシン油

共役酸形は不飽和度高く、共役酸を有するため活性も強く、酸化されやすく、熱重合性も強い。重合性が強いために塗膜は疎水性、耐水性であり、重合体は立体構造をとり、乾燥膜は硬度高く、耐溶剤性も大きい。

これに対し、リノレン酸形のもものは不飽和度が低く、活性もやや弱く、その重合体は線状、立体状の構造のものが混在している。このため共役酸形に比べて耐溶剤性が低く、硬度も劣るが、弾性のある強靱な塗膜を生成する。共役酸を含まないため重合反応性が弱く、その表面は強度の酸化作用を受けて親水性となり、耐

第 1 表

	比 重 d_{15}^{15}	凝固点(°C)	ケン化価	ヨウ素価	脂 肪 酸		
					融点(°C)	平均分子量	ヨウ素価
ア マ ニ 油	0.930~0.935	-18~-27	187~195	169~192	15~24	273~275	179~181
エ ノ 油	0.927~0.933	—	187~197	170~180	-4~15	284~291	200~203
キ リ 油	0.936~0.945	2~3	188~197	147~242	39~40	281~286	160~180
麻 実 油	0.924~0.932	-27	190~194	140~167	17~21	280	160~176
イ ワ シ 油	0.927~0.939	—	186~197	180~190	27~36	289~293	175~180
ニ シ ン 油	0.917~0.930	—	180~194	123~146	28.5~31.5	306	—
大 豆 油	0.922~0.926	-8~-18	188~195	114~138	20~29	<290	118~142

水性は共役酸形よりも劣っている。

これらの天然乾性油の代表的なものの性状を第1表に示す。

4. 合成乾性油

4.1. 脱水ヒマシ油

ヒマシ油を適当な触媒 (たとえば Na_2SO_4 , NaHSO_4 など) の存在のもとに減圧下で $230\sim 245^\circ\text{C}$ に加熱するとリシノール酸は下のように脱水する。

この酸はキリ油中のエレオステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) に似ている。脱水ヒマシ油はアマニ油とキリ油との中間のような性質を示す。アマニ油, エノ油, キリ油等に比較すると膜の硬さは劣るが, 弾性はすぐれている。黄変に対する抵抗も強力である。脱水ヒマシ油は急速乾燥用耐水性ワニス, エナメル製造にキリ油の代用として用いられている。

なお, 原料ヒマシ油と脱水ヒマシ油を比較すると第2表のようになる。

第 2 表

	脱水ヒマシ油	原料ヒマシ油
飽和酸	0.5~2.5%	0.3%
ヒドロキシ酸	3~8	87.3
オレイン酸	7.5~10.5	7.2
9:10, 12:13リノール酸	59~64	3.6
9:10, 11:12リノール酸	17~26	0

4.2. 酸化脱水法, 塩素化脱塩酸法による合成乾性油

酸化を行って水酸基を分子中に導入し, 加熱によって脱水するか, または塩素化を行って後に脱塩酸して二重結合を導入する方法である。

この方法は上記に示すような簡単なものではなく, 種々の副反応を伴う。希望の位置に酸化, またはハロゲン化を行うことが困難である上に第2段階の脱水および脱塩酸を完全に行う事が難しく, またその際おこる重合反応を阻止する事ができない。このため次に示すような, 過酸化水素または過酸化酸を用いて二重結合に2個の水酸基を導入し, 脱水を行って共役二重結合を生じる方法がよいが, ヒドロキシル化のコスト高のため工業的にはまだ実施されていない。

4.3. 異性化共役酸油

リノール酸, リノレイン酸などの不飽和度の高い油を処理し, その中の二重結合を共役位に移動せさたものである。

過剰のカセイソーダと $210\sim 230^\circ\text{C}$ で反応させる方法およびカーボンブラック, ケイソウ土を担体とした白金, ニッケル等を触媒とし, $180\sim 190^\circ\text{C}$ で加熱反応させる方法が採用されている。

このようにして生成した異性化油は他の乾性油に比して幾分乾燥速度が遅く, 共役酸含量から想像されるよりも軟かい塗膜を生じる。異性化大豆油は脱水ヒマシ油と大体等しい乾性を持ち, 異性化アマニ油はキリ油には及ばないが脱水ヒマシ油よりも優れた乾性を有している。また異性化アマニ油の塗膜はキリ油に比して耐アルカリ性は劣るが, 耐水性はまさっている。

以上の点より, 異性化油は脱水ヒマシ油と同様にキリ油の代用に使用されている。

4.4. 高級多価アルコールの脂肪酸エステル

前述の機能度説から推論されるように, 分子中の二重結合の数と重合乾燥性との間には比例関係が存在する。したがってアマニ油 (1脂肪酸鎖中に平均2個の

非共役二重結合をもち、グリセリド分子中に二重結合 6 個を有する)は大豆油 (1 脂肪酸鎖中に平均 1.5 個の二重結合をもち、グリセリド 1 分子中に 4.5 個の二重結合を有する) よりもずっと急速に重合乾燥する。分子の機能度を増加させる方法は次のように分類することができる。

(1) 脂肪酸基中の二重結合の数を増す方法

(上記の脱水ヒマシ油、酸化脱水化油および後述のマレイン酸化油、スチレン化油などである。)

(2) エステル分子を縮合または重合させて二量体三量体などを作る方法

(ボイル油、スタンド油の例)

(3) 乾性油脂脂肪酸をグリセリンより多い水酸基をもつ多価アルコールとエステル化する方法

(4) 共役二重結合を増加する方法

(異性化共役酸油など)

ここに述べる方法は(3)に属することになる。

グリセリドより大きな機能度をもつ脂肪酸エステルをつくる種々の多価アルコールの中で、現在利用されているのはペンタエリトリットとソルビットである。

ペンタエリトリットは第一アルコール基を 4 個有し、ソルビットよりもエステル化は容易である。ソルビットを脂肪酸と反応させる時、分子内の水酸基が互に結合し、分子内エーテルを作る傾向がある。アマニ油脂肪酸のペンタエリトリットエステルは天然乾性油より重合度、乾燥速度が速い。このペンタエリトリットを使用すると、大豆油やトール油 (Tall oil) から得られた脂肪酸のような不飽和度の低い脂肪酸も利用できる。

また大豆油脂肪酸、アマニ油脂肪酸等を尿素で処理して不飽和度を高めてからペンタエリトリットエステルとしたものはさらに塗料油として優秀である。アルキド樹脂でグリセリンの代りにペンタエリトリットを用いると、変性用にもっと不飽和度の低い脂肪酸を利用しても耐久性や乾性が劣化することはない。

4.5. 共重合乾性油

乾性油を不飽和有機化合物と加熱処理したものが共重合乾性油である。使用される不飽和有機化合物は次の二種類に分けられる。

(1) α - β 不飽和カルボニル化合物 —C=C—C=O

(2) 1,3ジエン —C=C—C=C—

いずれも共役不飽和基を有している。(1)としてはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、フマル酸、マレイン酸などの一塩基酸および二塩基酸がある。またこれらの無水物、テストルおよび不飽和の芳香族および脂肪族のケトン、キノンもこれに属する。(2)にはスチレン、シクロペンタジエン、プタジエンが属する。塗料油の改質に主として用いられるのは、以上のうちマレイン酸、スチレンである。

5.1. マレイン酸化油

共役脂肪酸およびそのエステルはマレイン酸およびマレイン酸無水物と反応して付加物を作る。(70~110°C) この反応は、Diels-Alder 反応として知られている。

しかし 200°C 以上では共役二重結合を持たない脂肪酸およびそのエステルと同様の付加物を作る。

この反応を利用して作ったのがマレイン酸化油で、重要な合成乾性油の一つである。

以上のようにして生成したマレイン酸化油はアルコール、アミン、金属酸化物、水酸化物と反応させて、ワニス油、水溶性油、ペイントビヒクル、乾燥剤を作る。アルコールとしてペンタエリトリットを用いたものは重合速度がきわめて早い。ペイント用には大豆油マレイン酸化油のグリセリンその他の多価アルコールとエステル化したものが利用される。

マレイン酸化油中のマレイン酸基をアンモニアその他のアルカリで中和すると水溶性となる。このものは重合乾燥するとその親水性はほとんど失われて良好な耐水性をもった塗膜となる。このため現在最も重要なマレイン酸化油の用途はエマルジョン形水性ペイントの製造原料としての利用である。マレイン酸無水物以

外ではフマル酸, マレイン酸, フマル酸のアルキルエステル, アクリルエステルが共重合油製造に用いられている。

4.5.2. スチレン化油

ジェン炭化水素の重合体と乾性油を反応させようという試みは成功しなかったが, 単量体を乾性油の存在下に重合させると共重合体が生成する。実際には不飽和炭化水素が乾性油と共重合するのではなく, 重合する炭化水素の溶剤, 変性剤としての役割を乾性油が演じているものと考えられている。ジェン炭化水素中, 工業的に最も広く用いられているのはスチレンである。スチレン化油はキリ油に匹敵するような速乾性の硬い塗膜を生成する。

スチレン以外ではシクロペンタジェンが利用されている。

スチレン化油の特長は

- 1) 溶剤蒸発による初期乾燥性を有している。
 - 2) 良好な耐水性
 - 3) 電気的性質が優秀なこと。
 - 4) 酸価低く, 顔料に対して安定性が良好なこと。
- である。

5. 分別乾性油

わずかな例外を除いては大部分の油脂はその使用目的に対して不満足な組成を有している。たとえば高度に不飽和であるにもかかわらず多量の飽和酸を含む魚油, 全体的な不飽和性に欠けている大豆油などはこの例である。乾性油としての利用目的から分別を行ってその性質を改善したのがこの分別乾性油である。分別には油脂グリセリドに対して行う方法と, 油脂を分解して脂肪酸とし, これを分留して分別脂肪酸を得る方法とがある。

5.1. 油脂グリセリドの分別

5.1.1. 液-液抽出法 フルフラール, 液体プロパンを用いる方法が採用されている。これらの方法で大豆油, 魚油を抽出するときわめて高いヨウ素価を示す油を分離する事ができる。普通行われている魚油のウィンタリング (最高 195~200 のヨウ素価のものが得られる) によるものよりはるかに高いヨウ素価 (240 程度) を示し, きわめて有効である。

5.1.2. 重合抽出法 魚油に対して普通利用されている方法で, 油の加熱, 重合を行って後ケトン, 高級アルコール, その他の極性溶剤で抽出を行い, 分別する方法である。重合油を抽出すると飽和度の高いグリセリドのほか低分子量の熱分解生成物はすべて抽出, 除去されるので, 製品は耐水性, 耐アルカリ性, 耐候性のすぐれたものとなる。これを使用したフェノールワニスはキリ油ワニスに近い性質を有している。

5.1.3. Eckey 法 触媒として CH_3ONa を 0.05

~0.2% 使用し, 不活性溶剤中 27~33°C で 24 時間油脂を処理すると, グリセリド中の脂肪酸基が移動を起し, 油脂中の脂肪酸の均一分布の傾向が乱れ, ランダム配置が完成される。この結果, 全飽和グリセリドが分別結晶し, 分離する。このようにして油は脂不飽和度の高い部分と低い部分に分離される。

Eckey 法による乾性油は大体アマニ油程度の性能を有している。これをフルフラールによって抽出すると, さらに良好な塗料油が得られる。

5.2. 脂肪酸の分別

脂肪酸の分留によって不飽和度の高い部分, 低い部分を分ける方法である。イワン油, 大豆油などはこの方法によってその乾性が改善される。

Bengen によって見出された尿素附加法による脂肪酸の分別法もきわめて有利である。

これらの分別脂肪酸はそのまま使用されるか, 再びエステル化して使用される。分別脂肪酸のグリセリドは Neo-Fat と称しているが, これはスパーワニスその他の耐水性, 速乾性塗装剤の製造にキリ油の代用として脱水ヒマシ油と混合して使用されている。

6. 天然樹脂

ワニス, エナメル等に使用される樹脂は高分子重合体で, 乾性油と加熱下に反応して共重合体を作る。この共重合体は, 乾性油のみより速乾性で硬度も高く, 光沢があり, 耐久性のすぐれた塗膜を生成する。むかしは塗料には天然樹脂のみが使用されていたが, 現在では種々の合成樹脂が使用され, その使用量はいじりしく減少した。

天然樹脂には樹木の分泌物が地中で化石状となった化石樹脂と現在の樹木から採取された生樹脂とがある。

i) 化石樹脂 (コーパル)

Kauri, Congo, Manila, Amber 等がそれで, 重合が高度に進んでいて, 油および一般溶剤に溶け難いので, ワニスを製造する時は 300~360°C に加熱して成分の一部を分解乾留して油溶性にする事が必要である。(ランニングという)

ii) 生樹脂

Dummer, East India Batu がこれに属し, 油溶性で普通の揮発性溶剤によく溶ける。生としてスピリットワニスに利用される。ロジンもこれに属する。ロジンは松脂からテレピン油を残留した残りの樹脂である。ロジンだけでは軟かすぎるので, 石灰, 多価アルコール, 無水マレイン酸と反応させて硬化させて使用する。ロジンのグリセリンエステルであるエステルガムは単独または他の樹脂とともに, 普通はキリ油と反応させてワニスを製造している。

樹 脂 特 性 表

種 類	特 性		数 値		溶 解 度			
	酸	価	鹼 化 価	沃 素 価	酒	精	エーテル	アセトン
Shellac	40~70 大部分	55~65	185~220 (225)	5~25 10~20 (8~9.6)	可	溶	10~25%溶	50~80% 溶
Manila (soft)	130~190		160~240	60~125	可	溶	70~90%溶	可
Accaroid { red yellow	60~100		160~200	150~185	可	溶	少	少
	125~140		200~220	75~110	可	溶	可	可
Dargon's blood	—		—	—	可	溶	可	可
Benzoin { Siam Smatora	120~170		170~210	—	可	溶	可	可
	95~190		155~270	40~80	始	可	可	可
Elemi	18~55 15~55		25~90 25~72	60~130 (70~90)	一	部	一	部
Mastic	50~75		70~105	55~90	可	溶	可	可
Sandarac	95~160		145~185	50~70	19~45%溶	可	可	可
Dammar	25~55		30~60	100~200	可	溶	可	可
Rosin	140~180		165~195	100~200	可	溶	可	可
	140~150		160~200	100~200	可	溶	可	可
以下 コーパル 類								
Zanzibar	天然品	熔 融 品						
	35~95	約 16	60~100	約 120	不溶又ハ難溶	半	溶	25%溶
Sierra-Leone	60~65		83~91	90~115		63%		28%
	110~124	—	145~148	65		50~55%溶		60~90%
Congo	100~150	約 65	130~160	120~160	63%溶			15%
	118~125	—	142~150	60				難又ハ半溶
Benguela	113~119	—	122~123	—	20~70%	52%		12%
Had Manira	110~150	68	130~200	50~100	56%易溶	40~50%		30~40%
Borneo	—	約 16	—	—	—	—		—
Kauri	37~66	17	54~74	91	100%	100%		半
	50~115	—	75~125	75~180				溶
	104~112	—	112~118					難又ハ半溶

日月紋次著 天然樹脂化学 第 28 表 シーパール氏に依る