(色材, 55 [3] 145-153. 1982)

ひまし油の色材への応用

山口 潮 三*

1. はじめに

ひまし油は、ヒマ (*Ricinus Communis* L.) の成熟した蒴果中の種子 (ヒマシ) 中に約 50% 含まれている OH 基を有する不乾性油で、そのすぐれた物理的・化学的・電気的特性により、色材の構成要素として永年重要な地位を占めてきた。

近年になり、国際情勢および社会ニーズが変化し、脱石油・省資源・省エネルギー・省力化・安全性・環境保全などが強く叫ばれるようになり、かつては価格変動が大きいのが欠点とされていた農作物は、リサイクル可能な資源である上に安全性が高いということで見直される傾向にある。

色材関連製品自体、上記ニーズに応えるべく絶えず進歩していることはいうまでもなく、ひまし油の使用態様もバラエティーに富んだものとなり、今後ますますその応用分野を拡大するものと思われる。

現在わが国におけるひまし油の年間有効需要量は、約 17,000 トンであるが、広義の色材関連用途はその半分を占めるものと推定される。

アメリカ農務省の発表¹⁾によれば、1980~1981 年にわたる一年間の世界におけるヒマシの総生産量は 925,000 トンで、主要生産国は次のとおりである。ブラジル 320,000 トン、インド 275,000 トン、中国 120,000 トン、ソ連 60,000 トン。1980 年は世界の主要工業国の景気下降により、ヒマシ/ひまし油の貿易量は前年比 25% 減の 187,000 トン (ひまし油換算) であった。先進国の輸入量 (消費量と見なしてよい) は、多い順に挙げると次のとおりである。アメリカ 43,000 トン、フランス 32,000 トン、西ドイツ 25,000 トン、日本 17,000 トン、イギリ

ス 11,000 トン (いずれも油換算)。なおソ連は、ヒマシの生産国であるが油を 30,000 トン輸入しており、合計 57,000 トンの油と多く、これは戦略的な備蓄の要素があるのかも知れない。

2. ひまし油とその基礎誘導体

2.1 ひまし油とその脂肪酸 (COFA)

ひまし油は、リシノール酸を主成分 (85~90%) とするトリグリセリドである。

リシノール酸は、OH 基と二重結合をそれぞれ 1 個ずつ有する脂肪酸である。

ひまし油はそれ自身乾燥性はないが、色料に対する湿潤性・分散性にすぐれ、樹脂に対しては可塑性を有するために、そのままもしくは種々の化学反応を行なわせることにより応用範囲を拡大している。

2.2 脱水ひまし油 (DCO) とその脂肪酸

ひまし油を酸性触媒の存在で脱水反応を行なうと、OH 基と隣接の H 原子がとれ、二重結合 2 個をもつ脂肪酸トリグリセリドに変化する。これが DCO である。上記触媒は酸性硫酸ナトリウムが主として用いられるが、製法と生成機構に関し最近なお研究発表がある²⁾。

DCO の構成脂肪酸は、主成分がオクタデカジエン酸で 85~90% を占めている。天然に存在するオクタデカジエン酸はリノール酸と呼ばれ、9.12 (c/c) タイプであるが、DCO にはこの他に 9.12 (c/t), 9.11 (c/c, c/t, t/t) タイプをも含んでいる。

非共役/共役酸の比率は通常 2:1 である。共役酸含量は UV 232 mμ の吸光度で測定する。市販 DCO の場合、脂肪酸ベースで約 30% である。市販 DCO 脂肪酸 (DCOFA) は蒸留品であり、共役酸の分析は幾何異性体

昭和 56.7.23 受理

Application of Castor Oil for Coating Industry
Chozo YAMAGUCHI

* 伊藤製油(株)化成品本部

三重県四日市市末広町 13-26 (〒510)

の分離も可能なキャピラリー GLC によるのがよい。DCO の分析に GLC を用いると、GLC 用試料調製の際に異性化などの変化が起こるので、真の姿を把握することは難しい。最近 Weissmann が、UV と GLC 両分析法の比較をしている³⁾。

DCO の共役酸含量をさらに増す研究が行なわれており、鉄ペンタカルボニル触媒を用い、常圧 185°C で異性化する方法が発表されている⁴⁾。また Dimsyl Potassium を触媒とする方法も可能と思われる。

DCO 中のオクタデカジエン酸は、共役/非共役のそれぞれに幾何異性体があることは前述したが、それらの間には、二量体生成速度や他物質との反応性の難易に差があるため、用途によってはそれらの含量に留意することが必要な場合もある。

DCO は一般的にあまに油と桐油の中間の乾燥性・反応性を有するといわれるが、リノレン酸を含まぬために、非黄変性という大きな特徴がある。しかし、未反応のリシノール酸を若干量含むことは避けられぬが、用途目的によっては計画的に OH 基を残すこともしばしば行なわれる。

2.3 硬化ひまし油とその脂肪酸

ひまし油を水素添加すると、リシノール酸は 12-ヒドロキシステアリン酸に変化し、融点 85°C の白色ワックス状の硬化ひまし油が得られる。この場合、触媒と反応条件を適当に選び、OH 基をも還元することなくそのまま残すことが肝要である。

硬化ひまし油は、温有機溶剤には溶けるが、室温ではピリジンやクロロホルム以外には非常に難溶である。また非極性溶剤の温溶液を冷却すると、ゲルあるいはペーストを形成する性質がある。

硬化ひまし油は、多くの天然および合成の樹脂/ワックスとの相溶性にすぐれている。

12-ヒドロキシステアリン酸

2.4 セバシン酸

ひまし油を濃アルカリ溶液中で加熱溶融開裂させると、炭素数 10 の直鎖飽和二塩基酸であるセバシン酸と二級のオクタノールを生成する。

セバシン酸分子の直鎖に起因する可燃性と、両末端のカルボン酸の二官能性をうまく利用し、応用分野を拡大している。

3. 塗膜形成要素への利用

著者は約 10 年前に、ひまし油の塗料への応用について総説を発表した⁵⁻⁷⁾が、本稿ではそれ以後の文献・特許の紹介を中心にまとめた。

従来塗料の区分は、ビヒクルの種類から、ワニス、アルキド樹脂、ラッカー、アミノアルキド樹脂、ビニル系樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタンなどといわれてきたが、近年になりユーザー側における省力・省エネルギー化、無公害化、メンテナンスフリー化、ファッション化などの機能的要素が濃いニーズが高まり、製造技術の進歩と相まって、原材料面からはますます複合多様化され、むしろ無溶剤型、ハイソリッド型、UV/電子線硬化型、水溶性型、電着型、粉末型などと呼んだ方が適当と思われる。

しかし本稿では、いずれの分類にもよらず勝手に並べた。

3.1 ニトロセルロース (NC) ラッカー

従来 NC ラッカーは、ひまし油、吹込みひまし油、ひまし油変性アルキド樹脂を配合し、塗膜の付着性、光沢、厚さ、耐候性を向上してきた。

硬化ヒマシ油変性アルキド樹脂を配合すると、塗膜は淡色で、油・グリースと接触しても変色しない特徴がある⁸⁾。

桐生らは、ひまし油変性鎖停止型アルキド樹脂(油長 39%)が、同じ油長の普通のひまし油変性アルキド樹脂と比較して、NC ラッカー-エナメルに配合した場合分散がよく、PVC を増す割に光沢/隠ぺい力の関係の許容性が大きいとしている。なお変性に用いた鎖停止剤は安息香酸である⁹⁾。

スチレン/メタクリル酸グリシジルエステル/アクリル酸エチル共重合体に、DCOFA を反応して得られる生成物と、COFA/エポキシエステルとを NC に配し、さらに架橋反応促進のためナフテン酸金属塩を加える。これは、従来のラッカーの欠点であった耐溶剤性、ヒートサイクル性、耐熱軟化性、耐汚染性、耐水性を改良する¹⁰⁾。

3.2 アルキド樹脂

ひまし油、硬化ひまし油、DCO で変性したアルキド樹脂は、ブチル化アミノ樹脂と配合され焼付塗料として、硬くて美しい塗膜を形成することは周知のことである。この場合色焼けの点からは、硬化ひまし油変性のもを用いることが最も望ましい。貯蔵中の粘度上昇を防止するためには種々工夫がなされているようである。

桐生は、ひまし油変性アルキド樹脂(油長 40%)製造の際、反応進行過程における溶解性の変化を追跡し、ポ

リマー形成による貧溶媒化を確認している¹¹⁾。

Vinaik らは、油長 25~50% のひまし油変性アルキド樹脂に、ポリカーボネートを 4~10% 加え、メラミン樹脂とともに焼付けると塗膜の物性、耐薬品性を改善できるとしている¹²⁾。

COFA などの長鎖脂肪酸と無水フタル酸とセルロースとのエステルを作り、対応するアルキド樹脂と性能を比較し、硬度、可撓性、耐水性、耐酸/アルカリ性がすぐれているとの報文がある¹³⁾。

Holmberg は、DCO アルキド樹脂/メラミン樹脂システムの硬化における Diels-Alder 反応の役割についての報文を発表している¹⁴⁾。

ひまし油/無水フタル酸/グリセリンから得られるポリエステルに、OH 基含有化合物とアクリル酸アミド、ホルムアルデヒドを反応させることにより、UV 硬化型塗料として好適な組成物を得ることができる¹⁵⁾。

自然乾燥型のアルキド樹脂塗料では、油長 60% DCO 変性のものが他の脂肪酸変性のものに比べ、硬化速度、保色性、光沢保持性、耐水性、チェックング抵抗性いずれも平均以上の評価を得ているが、目的に応じて変性が試みられている。

DCO 変性アルキド樹脂にポリカーボネートを 4~10% 配合することにより、乾燥速度、硬度、耐酸/アルカリ性、耐黄変性をさらに改善することができる。ただし、アルキド樹脂の油長は短い程相溶性は良好である¹⁶⁾。

3.3 DCO/無水マレイン酸付加物

DCO への無水マレイン酸の付加は、共役ジエンに対する Diels-Alder 反応であるが、通常 6~7% しか付加できない。これはそれ以上付加しようとする、ゲル化してしまうからである。これを防止するために、あらかじめ五塩化りん (PCl_5) で DCO を処理しておく、15% 以上付加させることができると、Naser らはいつている¹⁷⁾。その他種々工夫がなされているようだが、t/t 異性化を目的とした前処理が有効と思われる。

Bardran らは、マレイン化 DCO を出発原料とする有用な塗料の研究を行なっている。DCO にモル比で 0.5 の無水マレイン酸を付加したのち、無水酢酸と過酸化水素でエポキシ化した生成物に、メラミン樹脂を配合し、触媒として塩化第二スズを用い、170°C、1 Hr 焼付けた塗膜は、耐アルカリ性がすぐれていることを見いだした¹⁸⁾。

彼らは引き続き、物理的・機械的・電気的特性を調べた結果、電気絶縁塗料として有用であると述べている¹⁹⁾。

3.4 ビニル化アルキド樹脂

DCO へのスチレン、アクリルのようなビニル系モノ

マーの付加反応は古くから研究されてきているが、共役ジエンには Diels-Alder 付加、非共役ジエンには α -メチレン基への付加の二種類が考えられる。

Cassidy らは、DCO/スチレンの共重合を研究し、反応混合物中の DCO が 20 モル % 以上になると、共重合は非常にむずかしいといっている²⁰⁾。

スチレン化 DCO は、初期乾燥速く塗膜の耐水性および電気特性を改善し、スチレン化 DCO アルキド樹脂はさらに諸性能が向上する。

Bardran らは、スチレン化 DCO を更にエポキシ化したものに、メラミン樹脂を配合し、塩化第二スズを触媒に用い、130~180°C、1~2 Hr 硬化させた塗膜を調べ、他の油変性アルキド樹脂に比べて耐アルカリ性がすぐれていることを見だし²¹⁾、さらに電気特性にすぐれているため、電気絶縁塗料として有用であると発表している²²⁾。

ハイドロキノン含有 DCOFA のキシレン溶液中に、アクリル酸を添加反応させ付加率 13% の生成物を得た。ポリアクリル酸のホモポリマーの存在はなく、ペイントやラッカー用として有用な変性アクリル樹脂といえる²³⁾。

アクリル変性 DCO アルキド樹脂は、スチレン変性のものと比較すると、初期光沢、光沢保持性、保色性、耐湿性、耐洗浄性、耐薬品性が良好で、工業用途上著しい改善をもたらすといわれる。低温焼付の場合はメラミン樹脂を配合するのが望ましく、これは耐熱性や金属に対する付着性にすぐれている。

缶用白色塗料用樹脂は焼付直後に塗り板を重ねるため、工程短縮の必要上ブロッキング性を、また印刷ミスの修正のため耐溶剤性を、オーバーベークに対しては耐黄変性をと種々の要求を満足させなければならない。これに合致するものとして、DCO アルキド樹脂にメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルとスチレンを滴下反応させて得られるビニル化アルキド樹脂に、ブチル化アミノ樹脂を配合し、180°C、10 分焼付るものがある²⁴⁾。

これと同じようなものとして、必要に応じてエポキシ樹脂を配合し、150°C、20 分焼付けるものがある。この塗膜は、アルキド樹脂変性を伴う熱硬化性アクリル樹脂を用いたものに比べて、耐煮沸水性、耐塩水噴霧性、耐屈曲性、層間付着性が著しく改善されるという²⁵⁾。

光硬化型速乾塗料として、桂皮酸/DCOFA 変性アルキド樹脂にアクリルモノマーを配したものがある。金属および軟化点の低い熱可塑性プラスチック (PP や ABS) の塗装に有効で、特に付着性がすぐれている。この場合 DCOFA の役割は、耐衝撃性と耐屈曲性の向上にあるとみられる²⁶⁾。

アクリル系 UV 硬化型塗膜形成組成物に、DCOFA/エポキシ樹脂/エチレングリコール/イソフタル酸アルキド樹脂を 10~30% 配合すると、きわめて短時間に硬化して、金属板やマイラーのようなフィルム、アルミホイルに対しすぐれた付着性を示す²⁷⁾。

多塩基酸成分として、共役二重結合をもつイソブレン鎖状二量体と、無水マレイン酸を付加反応させて得られる側鎖を有する 1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物誘導体を用いた DCOFA アルキド樹脂は、従来の油変性アルキド樹脂に比べ、より低粘度でハイソリッドとすることが可能で、塗膜性能もすぐれている²⁸⁾。

被塗面がゴムの場合、いわゆるゴム塗料と呼ばれているものがある。なかでも総ゴム靴用塗料に関しては、従来ビニル基含有モノマーが変性した DCO アルキド樹脂およびゴム溶液を主成分とするものが用いられてきているが、今日の課題として、ファッション化と付加価値性向上のため透明塗料の使用が増加しており、塗料の加硫黄変(ヤケ)と光沢の改善が要望されている²⁹⁾。

3.5 エポキシ樹脂

ビスフェノール A 形エポキシ樹脂 (Shell 社, エピコート 1004) に DCOFA を 4 モルエステル化したもの(いわゆる D-4 エステル系)は常温乾燥形のメンテナンス塗料用としてよく知られているが、その他次のようなものもある。

すなわちビスフェノール A 形エポキシ樹脂のエポキシ基に等モルの DCOFA を反応させたのち、さらに DCO を加え残存する OH 基の一部または全部をエステル化するもので、生成物は低酸価 (AV) で、その常温乾燥塗膜は耐水性、耐薬品性が向上するという³⁰⁾。

ノボラック形エポキシ樹脂に DCOFA を反応させたのちに、ビス[(2-ヒドロキシエチル)メタクリレート]アシッドフォスフェートを加えて得られるエポキシ樹脂エステルに、共役度の高い DCOFA の没食子酸付加物を加えた組成物は、鉄鋼の表面に発生するサビを安定した金属化合物に転化し、これが防錆皮膜として働き耐久性、付着性が増すといわれる³¹⁾。

エポキシ樹脂 0.5 モルに、カシュー殻液 (CNSL) 1 モルを反応させたのち、さらに DCOFA 0.5 モルを加え AV 3 以下になるまで反応させる。CNSL はホルマリン縮合物を用いてもよい。得られた生成物はすぐれた防食性能を示す³²⁾。

石油アスファルトやコールタールピッチのような瀝青物質に、DCOFA/アビエチン酸混合エポキシ樹脂エステルを約 20% 混ぜた速乾性塗料は、耐水性、耐酸/アルカリ性がすぐれている³³⁾。

硬化剤として、共役度の高い DCOFA の没食子酸付加物とジエチレントリアミンまたは、ヘキサメチレンジアミンおよびダイマー酸とを反応させて得られるアミド系生成物を用いたエポキシ樹脂塗料は、鉄鋼への付着力と防食力にすぐれている³⁴⁾。

3.6 ウラルキド

Pronina らは、種々のウラルキドを合成し、脂肪酸の種類と油長ならびに OH/NCO 比などが、貯蔵安定性、乾燥性、塗膜物性に及ぼす影響を調べ、DCOFA ベースの油長 47% の組成物がとくにすぐれているとしている³⁵⁾。

ブタノールとジエチルアミンの存在下で、DCO 変性アルキド樹脂にジイソシアネートを反応させて、乾燥性の速い DCO ベースウラルキドを得ることができる³⁶⁾。

Mukherjea らはウレタン化油を研究し、DCOFA をエチレングリコール/ペンタエリトリール (4:1) 混合物でエステル化し、これを TDI と反応させて得られる生成物が最も性能がよかったと述べている³⁷⁾。

3.7 二液型ウレタン塗料

二成分系ウレタンにおいて、ひまし油とジイソシアネートだけから生成した塗膜は柔かく比較的弱いとされ、これを改良すると同時にハイソリッドポリオールを得る目的での研究が進められている。

ひまし油とペンタエリトリールとのエステル交換反応生成物で構成されたポリオールに、縮合剤としてイソフタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸などの多塩基酸を加え AV 3~15 になるまで 220°C で反応させる。得られた生成物はひまし油変性アルキド樹脂とよく似ているが、次の点が異なるものである。すなわち分子量は小さく、水酸基価 (OHV)、ひまし油の割合ともに高い。さらに望ましくはビニル化合物成分を含ませるのがよく、耐薬品性、耐溶剤性を向上させるのに役立つ。上記ポリオールをポリイソシアネート成分で硬化させて得られるポリウレタン塗膜は、木工製品やプラスチックなどの他、常温で硬化を余儀なくされる条件下でしかも焼付と同等の性能を要求される産業保守用仕上げに好適である³⁸⁾。

次に、塩化ビニル樹脂の表面コーティング材として好適な二液型ウレタン組成物の例をあげる。ひまし油/アジピン酸/1,4-ブチレングリコールから得られるポリエステルポリオール(分子量 2,000~2,200, AV 4.5, OHV 136)と、 ω, ω' -ジイソシアネート/1,3-ジメチルシクロヘキサン/トリメチロールプロパンから得られるプレポリマーとから成る。NCO/OH 比 1:1 になるように配合し、触媒としてジブチルスズジラウレートを加

え、塩化ビニル樹脂床材に膜厚 100 μ になるように塗布し、80°C、20 分で乾燥したのち 15 Hr 室温で養生してからテストを行なった。付着性、耐タバコ性、耐汚染性、耐摩耗性にすぐれていることを認めた³⁹⁾。

近年大気汚染が問題化し、塗料中の有機溶剤の量を減らさねばならぬ一方、作業性のよいハイソリッド塗料が強く望まれるようになってきた。これに応えるべく反応性希釈剤が登場した。脂肪酸グリシジルエステルまたは α -オレフィンオキシドのようなエポキシ化合物 1 当量に、カルボキシル基が 1.5~0.5 当量になるように COFA を 100°C で AV 5 以下になるまで反応させたものがある。これをポリエステル/MDI 系ウレタン塗料に加えて、粘度を上げることなく不揮発分を増すことができ、塗膜性能もまたすぐれている⁴⁰⁾。

重防食塗料としてのタールエポキシ塗料は非常にすぐれた性能を有するが、低温時の硬化速度が遅いのと、タールが発がん性の疑いがあるため規制の方向にあるので、これに代わるべき塗料の研究がなされている。この一つとして次のようなものがある。DCOFA/エピコート 828 (モル比 2:1) に、COFA/トリメチロールプロパン (モル比 1:1) および末端 OH 基をもつポリブタジエンを配合したものを、PAPI のようなポリイソシアネートで硬化させるシステムである。この塗膜は、5% 苛性ソーダ、5% 硫酸水溶液に 30 回浸セキ、耐塩水噴霧 300 Hr、耐沸とう水 10 Hr のテストのいずれにおいても異常を認めなかった⁴¹⁾。

比較的低温で且つ高湿度条件下とくに結露面でも塗装できて硬化する耐食塗料は、ダム水管、橋梁、海洋構造物、船舶などへの応用面で、近年その重要性を増してきている。これに応えるものの一つとして、エポキシ樹脂、ひまし油変性ポリオールまたはポリエステルポリオールを芳香族ポリアミンで予備縮合させた生成物を、ポリイソシアネートで硬化させる二液型のエポキシウレタン塗料がある⁴²⁾。

Cooperman らは、エピコート 829 とビスフェノールを溶融反応させたのち、リンノール酸でエステル化し、ウレタン用の新しい樹脂状リンノール酸ポリオールを発表している。これとひまし油プレポリマーまたは TMP/TDI アダクトなどと反応させて得られる塗膜についての性状を調べている⁴³⁾。

齊藤らは、ひまし油系ポリウレタンの湿熱分解を研究している。すなわちひまし油と 5 種類のジイソシアネートから得られたポリウレタンを用い、湿熱分解の過程に及ぼすジイソシアネートの種類による影響を、有効網目密度、硬さ、ベンゼン可溶部を測定することによって追

跡し、機械的性質の変化と対応させた。これによると、芳香族系の方が脂肪族系より湿熱処理に対して安定であり、硬化促進剤は分解作用があり、またウレタンの湿熱分解は自触的であることなどを明らかにしている⁴⁴⁾。

3.8 一液型ウレタン

(先述のウラルキドも一液型であるがこれは除く。)

粘度が低く、塗膜での発泡が少なく厚塗り可能な上に、貯蔵安定性にもすぐれている一液湿気硬化型タールウレタン塗料に関するもので、コールターを除いたウレタン成分は次のようなものである。ひまし油/ジプロピレングリコール (モル比 1:1) 混合物または COFA/1,4-ブタンジオール (モル比 2:1) 反応生成物またはひまし油/ジプロピレングリコール/ジオール型 PPG (モル比 1:0.3:0.3) 反応生成物と、メチレン架橋ポリフェニルイソシアネートとを NCO/OH 比 2.5~10 の範囲内で、NCO 基に不活性の溶媒中または無溶媒下で反応させて得られる。ひまし油単独使用のものは安定性悪く、製造後 15 Hr でゲル化する欠点がある⁴⁵⁾。

低温で硬化する木工用一液型ウレタン塗料として、次のようなものがある。ひまし油/トリエタノールアミン (90~85:10~15) を 235°C で反応させたポリオールと、TDI を NCO/OH 比 2:1 で混合して得た生成物は、塩化ベンゾイル共存下で貯蔵安定性にすぐれている⁴⁶⁾。

UV、電子線などで重合硬化させる一液型ウレタンは、付着性にすぐれ、柔軟性に富んだ塗膜を形成するので、軟質塩化ビニル樹脂などのプラスチック成型品用塗料として好適であるといわれる。ひまし油、ジイソシアネートと β -ヒドロキシプロピルメタクリレートのような重合性モノマーを反応させて得られる重合性ウレタン化合物に、1,6-ヘキサジオールジアクリレートのような高沸点重合性モノマーを配合した組成物に、電子線を照射して硬化させるものである⁴⁷⁾。

Mukherjee らは、ひまし油ベースの湿気硬化型ウレタン塗料の可塑剤として、アセチル化ヒマシ油の内部可塑効果につき発表している⁴⁸⁾。

3.9 水溶性塗料

水溶性塗料分野で工業的に重要な用途の一つである自動車用電着プライマーが、DCO/あまに油/ロジン/無水マレイン酸反応生成物からの水溶性樹脂に、水溶性アミノ樹脂またはフェノール樹脂を配合したいわゆるアニオン形電着塗料から、最近エポキシ樹脂系カチオン形電着塗料へ急速に転換が進められている。自動車の防錆へ品質向上に対する強い要請と、アニオン時代に蓄積された電着塗装のノウハウが、この転換を促進したといわれている。そしてその過程では、種々の改良研究が盛んに

試みられた。

リシノール酸の COOH 基はそのまま残し OH 基を利用して、アルキルアミノトリアジン・ホルムアルデヒド樹脂の初期縮合物と 30~70°C でエーテル化反応をさせて得られる樹脂は、電気泳動性にすぐれ、水溶性アルキド樹脂、アクリル樹脂などよく相溶し、これらを含む組成物は電着塗料として、160°C、20~30 分で硬化させた塗膜は、硬度、耐薬品性、耐溶剤性にすぐれている⁴⁹⁾。

ポリブタジエン系ポリマー（主として 1,2-結合、分子量 500~10,000）の無水マレイン酸付加物をひまし油、DCO、半 DCO とまたはひまし油の無水酢酸、無水マレイン酸エステルと反応させて、塩基で中和するとすぐれた水溶解性・分散性を示し、これから得られる塗料の貯蔵安定性、塗膜物性はすぐれている。ポリブタジエンに対するひまし油成分の使用量は重要な因子の一つであり、多いと塗膜の耐衝撃性、柔軟性にすぐれ、少ないと貯蔵安定性と耐薬品性および耐食性がよいという⁵⁰⁾。

COFA/グリシジルメタクリレート反応生成物、カージュラ E/メタクリル酸反応生成物に、スチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを加え、さらに反応させて得られる重合生成物をアンモニアで中和し水溶性とする。これを配合したアミノプラスト樹脂を主要成分とする水性塗料は、肉持ち感による美しさとすぐれた耐候性を有する⁵¹⁾。

DCOFA、アクリル酸エステル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸を共重合させて得られる樹脂溶液に、ヘキサメチロール化メラニン樹脂を配合した電着塗料の 170°C、30 分焼付塗膜の物性はすぐれている。DCOFA の役割は、分子量調節と可撓性塗膜を得ることにあるといわれる⁵²⁾。

Guruswamy らは、アルカリベースの水溶性塗料として、ロジン/DCO/シラック/グリセリン/プロピレングリコールから成るものを研究した⁵³⁾のち、引続き不乾性油のひまし油からの電着塗料について発表した。これは、ひまし油/ロジン/グリセリン/無水フタル酸/無水マレイン酸/プロピレングリコールからなるアルキド樹脂で、トリエタノールアミンで 10% 水溶液とする。浴の安定性はよく、陽極における初期電流密度 12 mA/cm² でうまく電着し、硬化後の塗膜は可撓性にすぐれているという⁵⁴⁾。

ひまし油と二種以上のアクリルモノマーを共重合させて得られる水溶性樹脂に、水溶性アミノプラスト樹脂を併用、175°C、6 分焼付けるとすぐれた塗膜を得るものがある。ひまし油を用いると共重合の際の溶剤ブチルセロソルブの量を減らすことができるし、ひまし油変性し

ていないアクリル系ポリマーに比べて顔料をよくぬらすようになり、塗膜光沢にすぐれるという利点がある⁵⁵⁾。

次にカチオン性塗料で、DCOFA を用いる例を二、三あげる。

ビスフェノール形エポキシ樹脂 2 モル、二級-二級または一級-三級 N を含むジアミン（たとえば、N,N'-ジエチルプロピレンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン）1 モルを反応させたのち、DCOFA 1 モルを加えて 170°C、3 Hr 反応を行なう。さらに TDI 2 モルを加え 60°C、1 Hr 反応後、酢酸または酪酸で中和し pH 5.6~6.0 に調整する。DCOFA の代わりにアクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸を用いる例もあげられているが、電着後の塗膜を 170~180°C、20~25 分で硬化させ、硬度、エリクセン、水浸セキ（40°C）発錆テストなどの結果が記載されている。DCOFA を用いたものは良好な成績を収めている⁵⁶⁾。

DCOFA と *n*-ブチルグリシジルエーテルを、Zr-オクトエートの存在下で反応させ AV 33 とし、含 N-テロ環状ジエポキシ化合物（Ciba 社製品、LSU-549）を加え AV=O まで反応させ冷却後、スチレンとグリシジルメタクリレートとを共重合させ、ジエタノールアミンを加え、*n*-ブタノールで希釈する。これにメラミン架橋剤として Cymel 1116（American Cyanamid 社製品）を併せ用い電着塗料とする。陰極電着塗膜を 90°C、20 分焼付けると、滑かで光沢があり、また塩水噴霧テストですぐれた性能を示した⁵⁷⁾。

アクリル/ポリアミンの骨格中の二級アミンに、DCOFA/エピコート 1004 エステルおよびカージュラ E をグラフト重合させて得た生成物に、架橋剤として XM-1125（American Cyanamid 社製品）を配合し、酪酸で中和後水で希釈し、電着塗料として用いる⁵⁸⁾。

3.20 粉体塗料

無溶剤ということで、近年技術の進歩めざましい粉体塗料にも、ひまし油誘導体を用いられている。

ポリエステル系塗料の塗膜形成過程での流動性を改良し、平滑で美しい塗面に仕上げるために、硬化ひまし油を用いるとよい⁵⁹⁾。

グリシジル基を含有するアクリル系重合体と、硬化剤としての 12-ヒドロキシステアリン酸の二塩基酸エステルから成る組成物を、粉体塗料として使用した場合、焼付時にほとんど発煙せず、得られた塗膜の物理的・化学的特性がすぐれており、とくに平滑で鮮映性が目立つ。なお上記二塩基酸としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、ドデシニル無水コハク酸が好ましい結果が得られるという⁶⁰⁾。

エポキシ系粉体塗料の酸硬化剤として、セバシン酸が用いられる場合がある。

3.11 非水分散形 (NAD) 塗料

塗料の無公害化の一環として、溶剤を芳香族から脂肪族の炭化水素に転換した非水分散形塗料 [NAD (Non-Aqueous Dispersion) 塗料] が研究された。この場合、塗膜形成要素であるポリマーが脂肪族系溶媒に不溶のために、これを分散状態にしなければならない。このポリマー微粒子は凝集しやすいので、如何にこれを安定に分散するかが問題になる。

無極性非水系で粒子濃度が高い時は、粒子に電荷を与えて生ずる粒子間の反発作用よりも、粒子に吸着層を与え吸着層間の相互作用により反発作用を起こさせることの方が、サスペンションの安定化に有効であると考えられている。そこで強い吸着力をもった吸着層の形成が望ましいが、できれば化学吸着が最もよい⁷⁶⁾。

Napper は、粒子表面に安定剤分子を結合させるアンカーと、このアンカーポリマーに化学的に結合する親油性安定化部分が必要であるとしている。アンカーの一つとして、ポリ (12-ヒドロキシステアリン酸)、平均分子量 1,750 を研究している⁷⁷⁾。

Ottewill らは、ポリ (12-ヒドロキシステアリン酸) のアンカー吸着層に関して、次のように述べている。すなわち、12-ヒドロキシステアリン酸の平均 6 分子縮合体とグリシジルメタクリレートを反応させ、マクロモノマーを作り、これをメチルメタクリレートとグリシジルメタクリレート (9:1) と共重合させるものである⁷⁸⁾。

また Strivens は、ポリ (12-ヒドロキシステアリン酸) で安定化された直径 10^{-6} cm の均一球状メチルメタクリレート粒子を、高沸点脂肪族炭化水素連続相中に高濃度で分散させ、レオロジカルの物性を調べている⁷⁹⁾。

その後、ポリ (12-ヒドロキシステアリン酸) を用いた安定な NAD 塗料組成物の特許が多く発表されている⁸⁰⁻⁸⁴⁾。また、これらに関する総説もある⁸⁵⁾。

4. 特殊インキへの利用

近年オフィスのみならず、交通機関、スーパーストアでも、コンピューター、電話ファックス、複写機、電動タイプライター、自動販売機などでシステム化されるのに伴い、無公害化のニーズも加わって、インキの製造技術は急速な進歩をみせた。

タイプライター用の複色リボンインキとして、従来は混色を避けるために、一方の色インキに疎水性、他方を親水性という手段をとっていたが、これを同一のビヒクルを用いる方向で改良がなされている。すなわちキシレ

ン・フェノール変性樹脂とひまし油とを PTS 触媒を用いて反応させて得られる生成物をブチルセロソルブで希釈したものを用いる⁸¹⁾。

無溶剤ヒートセットインキビヒクルの処方として、次のようなものがある。ひまし油/ロジン変性マレイン酸アルキド樹脂/ヘキサメトキシメチルメラミン/合成パラフィンワックスから成るワニス (粘度 25°C, 36.2 ポイズ) と、これに PTS/グリセロールアリルエーテル (4:6) から成る触媒をあらかじめ調製しておき、これをワニスに対し 3% 加え、有機顔料を混練しインキとする⁸²⁾。

放射線硬化インキとして、次のようなウレタン系のものがある。ベンジルベンゾエート/TDI/ジエチルスズジラウレート混合物に、45°C でペンタエリトリートトリアクリレートおよびひまし油を加え反応させてインキとする。粘度 (25°C) 52 ポイズ⁸³⁾。

新しい印字方式として、インクジェット記録が登場してきた。このための油性インキは、静電的に誘引され被記録体に衝突し印字記録するものであるが、記録すべき情報量の少ない時に過剰の噴出により汚れがでるという欠点があった。これを改良すべく種々工夫がなされた。常温で粘度が 10 センチポイズ以下、比抵抗 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$ であることが条件であり、これにかなうものとして、DCO を主成分として得られる油性インキがある⁸⁴⁾。

転写インキとして、プロピレングリコール/ひまし油/カルナバワックス/クレア/メチルバイオレットから成る組成物を、2.8~3.0 gr./ft² 塗布したマスターシートから 25 枚以上の良質の転写シートが得られるという⁸⁵⁾。

5. 塗料添加剤

塗料添加剤には、種々の目的をもったものが数多く用いられている。ひまし油関連では、塗料のレオロジー調節——特に揺変性 (チクソトロピー) 賦与によるタレ防止剤と、顔料の分散性向上および沈降またはハードケーキ防止が大部分を占めている。

タレ防止剤は、界面活性よりむしろ粘度調節機能を重視して開発されたものが多く、これを塗料に添加すると、一回の塗装作業で厚い塗膜が得られ、省力化による人件費節減のメリットを生み出すと同時に、重防食という本来の目的も達することができるので、今後ますます重要性を増すものと思われる。

硬化ひまし油は分子内に 3 個の OH 基をもち、非極性溶媒に溶け難いがうまく分散膨潤させれば、その粒子間

に弱い水素結合を生じ網目構造を形成しゲル状となる。この構造は、外力——塗料の場合はハケ塗りまたはスプレーアップ——が加わると容易に破壊され、流動性を生じ作業性は良好で、被塗面で塗膜になるとただちにゲル構造が復元し、タレを生じなくなる。

硬化ひまし油は、揺変効果は大きい、塗料の製造ならびに貯蔵条件により温度の影響を受けやすく、一旦溶解したのち再結晶し、顔料粒子をも抱き込み柔い粗粒を生ずることがある。これを Seeding と呼ぶが、この欠点をなくすために種々改良が試みられている。たとえば高級脂肪酸アミド化合物で変性したり、低分子量ポリエチレンワックスを併用するなどして適用範囲を拡大している。

塗料系によって、揺変剤は選択性があり、オールマイティーというわけにゆかぬため、多くの製品が市販されているのが現状である。著者らの総説が発表されているので参考にされたい^{66,67)}。

塩化ゴム系塗料に対するタレ止メ剤として、12-ヒドロキシステアリン酸のキシリレンジアミドを硬化ひまし油に配合したものが有効である⁶⁸⁾。

Kick⁶⁹⁾、Papo⁷⁰⁾は、厚塗り型の塩化ゴム系塗料への硬化ひまし油系揺変剤の利用と、その際のレオロジカルな性質について発表している。

Salvador は、塩化ビニル系塗料 (Vinylite VYHD, VMCC を主成分とする) のエアレススプレーガンによる塗装工程における各種揺変剤によるレオロジカルな性質を比較検討しているが、このうち3種類も硬化ひまし油系製品が含まれている⁷¹⁾。

厚塗り型の塩化ビニル系塗料に対し、seeding を発生させずに揺変性を賦与する添加剤の組合せを研究したところ、硬化ひまし油/ポリエチレンワックス/有機酸処理炭酸カルシウムの三成分系がよく、塗膜性能に何ら悪影響はないとしている⁷²⁾。

ここでの有機酸処理炭酸カルシウムは、12-ヒドロキシステアリン酸などで表面処理したもので、seeding なく塗料貯蔵安定性にすぐれているという⁷³⁾。

酸化ポリエチレンワックスに、硫酸化/スルホン化ひまし油を加えて、非水系溶媒に分散させたものは、塗料中の顔料沈降防止に有効である⁷⁴⁾。

上述の揺変剤の形状は、粉体がペーストのいずれかであったが、その他に液状のものもある。これは添加の際の取扱いが容易で、強力な分散機を必要とせず便利である。揺変効果は、初期/経日ともに劣るが、便利さ故使用される場合がある。

たとえば、ひまし油のホスフェート類⁷⁵⁾や特殊スルホ

ン化物などがある。用途としては、長油性アルキド樹脂塗料に限定されるようである。

引用文献

- 1) U. S. D. A.: Foreign Agriculture Circular, June (1981)
- 2) D. N. Bhowmick et al.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 16 [1], 107 (1977)
- 3) G. Weissmann: *Seifen-Öle-Fette-Wachse*, 106 [16], 455 (1980)
- 4) P. S. Leschenko et al.: *Maslob Zhir Prom-st*, [8], 18 (1974)
- 5) 山口潮三, 草川 勉: 油脂, 24 [3], 94 (1971)
- 6) *ibid.*, 24 [6], 132 (1971)
- 7) *ibid.*, 24 [7], 132 (1971)
- 8) U. S., 2, 920, 054
- 9) 桐生春雄, 熊野谿 従: 第 30 回高分子学会年次大会 (京都)—塗装と塗料, [340], 35 (1981)
- 10) 特開昭 53-56228
- 11) 桐生春雄: 色材, 42 [5], 215 (1969)
- 12) J. K. Vinaik et al.: *Pig. Resin Technol.*, 8 [3], 5 (1979)
- 13) B. P. Singh et al.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 62 [12], 470 (1979)
- 14) K. Holmberg: *ibid.*, 61 [9], 356 (1978)
- 15) B. P., 1, 448, 213
- 16) S. Chandra: *Pig. Resin Technol.*, 7 [9], 4 (1978)
- 17) A. M. Naser, et al.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 57 [3], 95 (1974)
- 18) B. M. Bardran, et al.: *J. Paint Technol.*, 47 [601], 25 (1975)
- 19) B. M. Bardran, et al.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 62 [6], 199 (1979)
- 20) P. E. Cassidy et al.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 18 [8], 2517 (1974)
- 21) B. M. Bardran et al.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 63 [10], 399 (1980)
- 22) *ibid.*, 63 [11], 427 (1980)
- 23) Ger. Offen, 2, 416, 726
- 24) 特開昭 55-86845
- 25) 特開昭 54-16974
- 26) 特開昭 52-129735
- 27) 特開昭 54-25941
- 28) 特開昭 53-52596
- 29) 向正之: 色材, 52 [10], 598 (1979)
- 30) 特公昭 48-8599
- 31) 特開昭 53-17641
- 32) U. K., 2, 035, 328
- 33) A. M. Naser et al.: *Paintindia*, 28 [3], 20 (1978)
- 34) 特開昭 51-68633
- 35) I. A. Pronina et al.: *Lakokras Mater Ikh Pri-men*, [6], 16 (1974)

- 36) U. S. S. R., 537, 099
- 37) R. N. Mukherjea et al.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 56 [6], 624 (1978)
- 38) 特開昭 55-58221
- 39) 特開昭 53-17695
- 40) 特開昭 54-7431
- 41) 特開昭 54-87737
- 42) 特公昭 50-37681
- 43) M. C. Cooperman et al.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55 [3], 324 (1978)
- 44) 斎藤武雄ら: 高分子論文集, 35 [3], 161 (1978)
- 45) 特公昭 48-12877
- 46) (氏名不祥): *Lakokras Mater Ikh Primen*, [6], 6 (1979)
- 47) 特開昭 53-13643
- 48) R. N. Mukherjea et al.: *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 55 [9], 653 (1978)
- 49) 特公昭 48-1222
- 50) 特公昭 48-42940
- 51) 特公昭 49-10529
- 52) 特公昭 51-32654
- 53) S. Grunswamy et al.: *Metal Finishing*, 76 [8], 43 (1978)
- 54) *ibid.*, 78 [2], 39 (1980)
- 55) U. S., 3, 808, 163
- 56) U. S., 4, 147, 676
- 57) U. S., 4, 148, 704
- 58) U. S., 4, 167, 499
- 59) 特公昭 48-6617
- 60) 特公昭 52-3661
- 61) 特公昭 50-11288
- 62) U. S., 3, 776, 867
- 63) U. S., 4, 026, 939
- 64) 特開昭 49-50935
- 65) U. S., 4, 053, 660
- 66) 山口潮三: 塗装技術, 14 [6], 104 (1975)
- 67) 栗田道弥: *ibid.*, 19 [6], 65 (1980)
- 68) 特公昭 49-28108
- 69) I. Kick et al.: *J. Coating Technol.*, 51 [649], 29 (1979)
- 70) A. Popo et al.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, 63 [1], 10 (1980)
- 71) P. Salvador: *Deut. Farben-Z.*, 28 [2], 54 (1974)
- 72) 特開昭 51-65138
- 73) 特公昭 48-43170
- 74) U. S., 3, 985, 568
- 75) 特公昭 48-29290
- 76) 北原文雄: 塗装技術, 17 [6], 85 (1978)
- 77) D. H. Napper: *Trans Faraday Soc.*, 64, 1701 (1968)
- 78) R. H. Ottewill et al.: *J. Colloid Interface Sci.*, 54 [1], 45 (1976)
- 79) T. A. Strivens: *ibid.*, 57 [3], 476 (1976)
- 80) B. P., 1, 342, 746
- 81) B. P., 1, 343, 606
- 82) Ger. Offen, 2, 511, 052
- 83) U. S., 3, 917, 639
- 84) U. S., 3, 996, 059
- 85) A. Topham: *Progress in Org. Coatings*, 5 [3], 237 (1977)

色材協会誌 Vol.55 No.4 (予告)

報 文

n-, iso-, sec- ブタノールで表面処理したシリカゲルの熱分解の検討

——ブタノールの気相あるいはシリカゲル上での熱分解との比較……………宇都宮大学 宇津木 弘 他
フルオラン系色素の吸収スペクトルとその合成デザイン……………大阪府立大学 松野 賢 他

実験ノート

マイクロコンピュータによる CIE 表色系-マンセル表色系相互変換……………職業訓練大学校 久下 靖征 他

テーマ資料/顔料の分散

顔料分散の工学的意義……………釣谷技術士事務所 釣谷 泰一
パール・ミルについて……………芦沢鉄工(株) 山脇 淑郎

防錆防食講座 (第13講・最終回)

防錆防食試験規格……………日本油脂(株) 太田 恵三