

# 半乾性油脂肪酸セミエステルと トリレンジイソシアナートの反応

竹下寿雄\*・宮内徳之\*・今井玲子\*

(受理 昭和39年6月16日)

## REACTION OF PARTIAL ESTERS OF SEMI-DRYING OIL FATTY ACIDS WITH TOLYLENEDIISOCYANATE

Toshio TAKESHITA, Noriyuki MIYAUCHI  
and Reiko IMAI

For the purpose of preparing high grade drying oils from semidrying oils or low grade drying oils, tolylenediisocyanate was reacted with a partial esters of pentaerythritol with fatty acids of cottonseed oil, rice bran oil, soybean oil, tall oil and linseed oil.

The improvements of their film properties were more than we expected. The isocyanate-modified drying oil from rice bran oil was good practical drying oil and one from tall oil fatty acid was excellent synthetic drying oil.

### I. 緒 言

乾性油をグリセリンあるいはペンタエリトリットとウムエステルングさせて、モノあるいはジグリセリドにし、これにジイソシアナート類を反応させていわゆるウレタン化油にすると、極めて速乾性になりかつその塗膜は非常に良質のものになる<sup>1-4)</sup>。これはウレタン結合が極めて強固なことに起因しているものであるから、その割合を多くすることにより半乾性油あるいは劣質乾性油からも高級乾性油を合成できる可能性がある。著者らはこの点に着目し、コメヌカ油・メンジツ油・トール油・ダイズ油などの半乾性油ないし劣質乾性油脂肪酸とアマニ油脂肪酸からペンタエリトリットとの直接反応によつてセミエステルを製造し、これをトリレンジイソシアナート（以下 T.D.I. と称す）と反応させてウレタン化油を合成した。一方アルカリ異性化法が従来劣質乾性油の改質に非常に有力であったので<sup>5,6)</sup>、これら脂肪酸から異性化脂肪酸を製造し、これらからも同様の方法でウレタン化油を合成した。得られたウレタン化油は予想以上に塗膜性能が向上し、たとえばコメヌカ油からでも十分実用的な乾性油を合成できること、トール油脂肪酸・ダイズ油脂肪酸からは優秀な合成乾性油を合成できることがわかつた。

### II. 実 験

#### 1. 原料脂肪酸

常法によりエタノール性か性カリでケン化して、そのまま希硫酸で分解後温湯洗浄し脱水して製造した。その性状は第1表に示す。

さらにこれらの脂肪酸を Bradley<sup>7)</sup>の方法でエチレングリコールとか性ソーダを用いて異性化した。異性化脂肪酸の性状も第1表に記載した。

第1表 原料脂肪酸の性状

脂 肪 酸	中 和 価	ヨウ素価
コメヌカ油脂肪酸	182.5	110.0
異性化コメヌカ油脂肪酸	170.0	102.0
メンジツ油脂肪酸	194.5	119.5
異性化メンジツ油脂肪酸	185.0	93.8
トール油脂肪酸	195.0	131.7
異性化トール油脂肪酸	190.0	108.1
アマニ油脂肪酸	197.0	189.0
異性化ダイズ油脂肪酸	173.9	106.3

#### 2. 脂肪酸のエステル化

ペンタエリトリット (m.p. 242~243°C, OH 49.7%—理論値 50%) 1モルに対して、脂肪酸2モル及び3モルを使用してエステル化した。方法は三ツ口フラスコに脂肪酸を入れ、窒素でかきまぜながら180°Cに保ち、これに5倍量のフェノールに溶解した(120°C前後)ペンタエリトリットを加えて180°Cに2hr、さらに2モルの脂肪酸の場合は220°Cに1.5hr、3モル

\* 応用化学教室

の脂肪酸の場合は同じく 220°C に 2 hr 加熱反応させる。エステル化の際の試料番号と反応させたもののモル比の関係を第 2 表に、生成したエステルの性状を第 3 表に示す。表中 0-1, 0-2 のアマニ油, シナキリ油は比較のために用いたもので合成油ではない。

第 2 表 試料番号

番号	脂 肪 酸	脂肪酸モ ペンタエリ トリット比
0-1	アマニ油	—
0-2	シナキリ油	—
1-1	コメヌカ油	3
1-3	メンジツ油	3
1-4	メンジツ油	2
1-5	トール油	3
1-6	トール油	2
1-9	アマニ油	3
1-10	アマニ油	2
2-1	異性化コメヌカ油	3
2-2	異性化コメヌカ油	2
2-3	異性化メンジツ油	3
2-4	異性化メンジツ油	2
2-5	異性化トール油	3
2-6	異性化トール油	2
2-7	異性化ダイズ油	3
2-8	異性化ダイズ油	2

第 3 表 エステルの性状

番号	ヒドロ キシル 価	酸 価	ヨウ素価 (ウイ イス)	比 重 $d_{25}^{25}$	屈折率 $n_D^{25}$
0-1			173.8		1.4805
0-2			145.2		1.5153
1-1	37.0	20.2	91.6	0.9731	1.4832
1-3	143.2	12.2	87.2	0.9342	1.4832
1-4	205.9	8.6	85.0	0.9454	1.4842
1-5	81.8	10.3	129.2	0.9386	1.4825
1-6	164.3	7.9	96.4	0.9479	1.4834
1-9	93.7	10.7	165.9	0.9325	1.4862
1-10	211.9	8.6	116.4	0.9534	1.4866
2-1	74.9	6.2	93.5	0.9332	1.4870
2-2	129.4	4.8	73.8	0.9513	1.4877
2-3	102.3	15.3	85.3	0.9342	1.4864
2-4	198.9	7.6	63.6	0.9615	1.4873
2-5	101.0	17.2	105.7	0.9383	1.4870
2-6	147.2	13.2	71.1	0.9569	1.4879
2-7	84.5	13.8	93.3	0.9478	1.4895
2-8	152.8	8.9	81.9	0.9523	1.4900

### 3. エステルのウレタン化

T.D.I. (NCO 48.0%—理論値 48.2%) をエステルの水酸基当量の 90% 使用した。重合を避けて完全に反応を行なわせるため文献<sup>4)</sup>と方法を違えて行なった。すなわちエステルを同量のキシレンに溶解し、三口フラスコに入れて 60°C に保ち 2 hr にわたって徐々に T.D.I. 所要量の 1/4 を添加する。以後 70°C,

80°C, 90°C で同量をそれぞれ 2 hr を要して徐々に添加していき、途中粘性の増加に伴いキシレンを追加して最終的に固形分 40% の溶液とする。T.D.I. を添加しおえた後、赤外線吸収スペクトルで NCO の特性吸収 (2350 cm<sup>-1</sup>) の消失を確かめて反応を停止する (約 20 分を要した)。生成油溶液の粘度はアマニ油 (0.48 ポイズ) とシナキリ油 (6.78 ポイズ) の間にあつた。

### 4. 塗膜試験

合成したウレタン化油に乾燥剤として Pb 0.5%, Co 0.05% および Mn 0.025% をナフテネートとして加え、12×16.5 cm のガラス板上にドクターブレードで厚さ 0.025 mm に塗布し、22°C・50% 湿度の恒温恒湿室中に静置して塗膜を形成させた。この塗膜について指触および硬化乾燥時間を測定し、さらに塗布後 72 hr 同室中に放置した塗膜についてスオード硬度を測定し、かつ分割したガラス板について耐水性・耐熱湯性・耐アルカリ性を試験した。耐水性は塗面を常温の水中に浸し、24 hr 後の状態と、それまでに白化したものについては白化までの時間および 24 hr 後とり出しかるく拭いた塗膜について回復に要した時間を調べた。耐熱湯性は同じく塗面を微沸とう水中に浸し、15 min 後の状態と、15 min 以内に白化したものについては白化までの時間、15 min 後とり出して後白化の回復に要した時間を記録した。耐アルカリ性は常温のか性ソーダ 1% 水溶液に浸して異常を生ずるまでの時間と変化を記録し 24 hr 後異常を生じなかつたものは異常なしと記録した。結果を第 4 表に示す。

第 4 表の乾燥試験結果によると、乾燥速度はいずれもアマニ油より速く、特に脂肪酸対ペンタエリトリット 2 対 1 の油はシナキリ油よりも速い。

耐水性についてはコメヌカ油脂肪酸からつくつた合成油の一部のものが若干変化を示した以外はすべて異常が認められなかつた。

硬度はいずれも乾性油としては高い硬度を示し、特にアマニ油脂肪酸からつくつたものには 40 という高い値を示すものもあつた。

耐熱湯性は概ね良好であるが、特に異性化脂肪酸からつくつたものはいずれも強い抵抗性を示した。

耐アルカリ性は脂肪酸対ペンタエリトリット、3 対 1 のコメヌカ油脂肪酸・メンジツ油脂肪酸からのもの以外は変化を認められなかつた。

以上を総合するとウレタン化によつて塗膜性能は素晴らしい向上を示し、半乾性油からでもアマニ油以上の良質乾性油をつくることのできる事がわかつた。

第 4 表 塗 膜 の 性 状

番号	乾燥時間 (hr)		耐 水 性			硬度 スオード	耐 熱 湯 性			耐アルカリ性
	指触	硬化	白化 (hr)	24 hr 後状態	回復 (min)		白化 (min)	15min 後状態	回 復 (min)	
0-1	4.0	6.0	0.7	著しく白化	40	4	0.7	著しく白化	2 hr 不回復	5 sec 黄変
0-2	2.0	2.3		かすかに白化		10		異常なし		22min 白化
1-1	2.1	6.0	14	白化	6	8	2.3	異常なし	24	2min 白化
1-3	1.3	2.3		異常なし		16		異常なし		6min 白化
1-4	0.1	0.7		"		24		"		24 hr 異常なし
1-5	2.8	3.3		"		10	4.8	白化	0.5	2min 白化
1-6	0.1	0.8		"		26		異常なし		24 hr 異常なし
1-9	1.0	1.7		"		14		"		"
1-10	0.2	0.7		"		40		"		"
2-1	1.8	5.0		"		12		"		15min 白化
2-2	0.3	5.5		"		16		"		24 hr 異常なし
2-3	4.4	5.4		"		6		"		12min 白化
2-4	0.1	1.5		"		20		"		24 hr 異常なし
2-5	1.8	2.3		"		16		"		"
2-6	1.8	2.5		"		18		"		"
2-7	0.1	3.3		"		16		"		"
2-8	0.1	1.8		"		32		"		"

III. 結 論

半乾性脂肪酸・劣質乾性脂肪酸をペンタエリトリットと3対1あるいは2対1モル比でセミエステル化してのち、水酸基当量の90%のT.D.I.を用いてウレタン化すればアマニ油よりも良質の乾性油を得る。脂肪酸異性化の併用によりさらにすぐれた乾性油を製造することができる。

本研究ではウレタン化の際、未反応ジイソシアナートを残存させないために、理論量の90%のT.D.I.を使用した。今一段ウレタン化の工夫をし100%反応

させることが望ましい。

文 献

- 1) E. B. Robinson et al: J. Oil Colour Chem. Assoc. **34**: 361 (1951).
- 2) H. E. Pansing et al: Official Digest. **30**: 37 (1958).
- 3) M. M. Renfrew et al: J. Am. Oil Chem. Soc. **35**: 22 (1958).
- 4) J. M. Stanton: ibid. **36**: 503 (1959).
- 5) 竹下寿雄・宮内徳之: 油化学. **7**: 424 (1958).
- 6) 竹下寿雄: 工化. **63**: 579 (1960).
- 7) Bradley: Ind. Eng. Chem. **34**: 237 (1942).