

## 二種の新耐寒性可塑剤の製造研究

石井 義郎

### 1. 緒言

本邦において塩化ビニル工業が盛んになつてから漸く5年、その生産量も本年には1万トンと予想され、そろそろ安定した需要量を保つことができるようになった。この塩化ビニルに用いられる可塑剤も DBP, DOP, TCP などを始めとして数種の化合物が製造されている。塩化ビニルの加工業者はもつと多種類の可塑剤が利用できることを要望し、特に耐寒性可塑剤の国産を欲している。良質の耐寒性可塑剤を用いると冬期にも柔軟なフィルム、シートが得られるわけで、一般に脂肪族二塩基酸のエステルが耐寒性可塑剤に適している。米国ではアジピン酸、セバチン酸などのエステルが用いられており、わが国にも少量ながら輸入されている。本邦における耐寒性可塑剤として工業化されているものはアセチルリシノール酸のアルキルエステル(原料ヒマシ油、日本油脂、梅田冷蔵、大八化学の AAR, MAR がこれである)、ジオクチルセバケート(原料ヒマシ油、帝国理化学の DOS)、モノオキシメチルキシレンラウレート(原料キシレンとラウリン酸、東邦化学工業の M12、著者の研究による)などがあり、目下研究中のものにアゼライン酸エステル(原料鯨油、大洋漁業、高砂香料の共同研究)、チオジ酪酸エステル(レッベ反応による、三菱化成)がある。

著者は次の2種の新可塑剤を試製したところ、耐寒性可塑剤として有望な結果を得たので、その製造条件について研究を行った、以下その大要を報告する。

- a) チオジキツ草酸エステル
- b) ポリアルキレングリコールエステル

### 2. チオジキツ草酸エステルの合成

上述の三菱化成で研究中であるチオジ酪酸エステルは第二次大戦中独逸で工業化されており、アセチレンとホルマリンからレッベ反応により  $\gamma$ -ブチロラクトンを製造し、硫化ソーダと反応させてチオジ酪酸としそのオク

塩化ビニルの耐寒性可塑剤として、チオジキツ草酸エステルとポリアルキレングリコールエステルの2種の新可塑剤を試作し、有望な結果を得たので、その製造条件につき行つた研究の結果とその性状について大要を報告する。

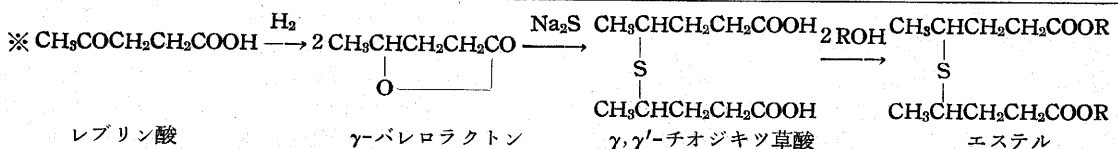
チルエステルを可塑剤として用いるものである。著者はグルタミン酸ソーダ製造工業の副産物として多量に得られるレブリン酸から次の反応過程により、※ 上記チオジ酪酸よりもメチル基2個多い  $\gamma, \gamma'$ -チオジキツ草酸を合成し、そのエステルの可塑

剤特性をしらべてみた。

レブリン酸は味の素株式会社から提供されたものを用いた。沸点  $133\sim 140^\circ\text{C}/10\text{ mm}$ ,  $d_4^{25} 1.1271$ ,  $n_D^{25} 1.4391$ ) 中和価 484.8 (算出値 483.6) このナトリウム塩水溶液を未展開のラネーニツケル触媒と共にオートクレーブに入れ、水素初圧  $50\sim 95\text{ atm}$ 、還元最高温度  $78\sim 124^\circ\text{C}$ 、 $1.5\sim 3$  時間にて目的の  $\gamma$ -バレロラクトン を  $85\sim 95\%$  の収率にて得た。 $\gamma$ -バレロラクトンは沸点  $86\sim 88^\circ\text{C}/10\text{ mm}$ 、比重  $d_4^{25} 1.0597$ 、屈折率  $n_D^{25} 1.4272$ 。

次に  $\gamma$ -バレロラクトンと無水硫化ソーダを反応させる。無水硫化ソーダは結晶硫化ソーダ  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の脱水によつて製造した(芒硝を還元したままの黒灰でも使用に耐える)。 $\gamma$ -バレロラクトン 100g に無水硫化ソーダ 51g (モル比 1:1.3) を加え加熱攪拌し次のように段階的に温度をあげてゆく。 $120\sim 130^\circ\text{C}$ 、 $160\sim 170^\circ\text{C}$ 、 $190\sim 200^\circ\text{C}$  に各1時間次で  $200\sim 230^\circ\text{C}$  に2.5時間、計5.5時間反応させる。これを鉱酸で分解すると  $\gamma, \gamma'$ -チオジキツ草酸 49g を得る(収率 42%)。沸点  $200\sim 238^\circ\text{C}/5\text{ mm}$ 。

このチオジキツ草酸をブタノールでエステル化すると73%の収率でブチルエステルを得る。このエステルの収率はバレロラクトンに対して30%となる。チオジキツ草酸を蒸留しないで粗製品のままエステル化を行うと次の実験のように収率が改良され、バレロラクトンに対し70%の収率にてブチルエステルを得る。バレロラクトン 1.0kg と硫化ソーダ 508g との反応で得られた粗ジカルボン酸 1.2kg (溶剤ベンゼンを若干含む)の半量をブタノール、キシレン各 1.1kg、 $p$ -トルエンスルホン酸 5g と共に、 $112\sim 118^\circ\text{C}$  に10時間反応させ、生成物を

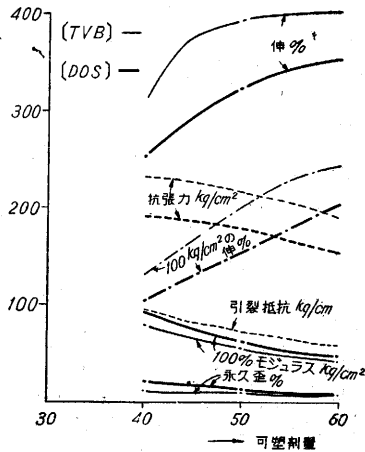


分留して沸点 197~206°C/7 mm にて 607 g のブチルエステル (略号 TVB) 比重  $d_4^{20}$  0.9906, 酸価 1.29, エステル価 320.5 (算出値 324.2) を得た。

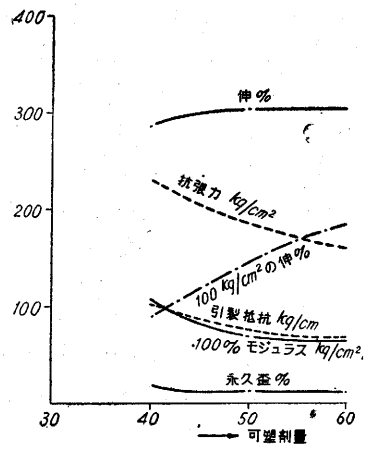
次に同様にして粗ジカルボン酸 0.6 kg から 2-エチルヘキシルエステル (略号 TVO 沸点 240~263°C/5mm, 比重  $d_4^{20}$  0.9571, 酸価 1.14, エステル価 247.8, 同算出値 246.0) 690 g を得た。収率ラクトンに対し 63%。

次にこの両エステルを塩化ビニル Geon 101 に対し 40, 50, 60% 加え安定剤としてステアリン酸カドミウム 2%, ステアリン酸バリウム 1% 添加して 160°C の加熱ロールにて 10 分間混練した後, 150°C の熱プレスにて 10 分間プレスした厚さ 0.5~0.6 mm のビニルフィルムについて抗張力試験 (25°C) を行い, 得られた数値をプロットしたのが第 1, 2 図である。第 1 図中太線はジオクチルセバケート DOS (Pittsburgh PX 408 plasticizer) を用いた場合の結果であり, 伸度, 抗張力いずれも TVB が勝っており, 100% モジュラス, 永久歪も TVB の方が好成績である。TVO よりも TVB の方が良好な結果を示し, この図からも TVB が耐寒性可塑剤として期待される。低温における柔軟度試験の結果は第 4 表中に示した, その結果から独自の可塑剤 IW-40 スペシャルには及ばないが耐寒性可塑剤として良好な成績を示した。(その後の試製品では IW-40 と同程度の結果が得られた)。

この TVB は主原料が安価に生産される見込のレブリン酸とブタノールであつて, 製造工程も簡単で収率良く, 可塑剤としての性状も優秀であるので有望な新可塑剤であらう。



第 1 図 TVB, DOS



第 2 図 TVO

### 3. ポリアルキレングリコールエステルの合成

最近独逸から輸入された Imhausen 社の可塑剤 IW-40 スペシャルは第 4 表からも判るように耐寒性可塑剤として優秀である, この可塑剤の性質については高沢茂治氏の報告がある<sup>1)</sup>。

著者はこの IW-40 スペシャルの組成をしらべると共に, 各種ポリアルキレングリコールのエステルを試製してその可塑剤としての性状を研究した (大和ゴム高沢茂治氏と共同研究)。

#### a) IW-40 スペシャルの組成

IW-40 スペシャルは比重  $d_4^{20}$  0.9860, 酸価 0.88, エステル価 305.2 の淡黄色液体で僅かに芳香を有する。この 900 g に 300 g の苛性ソーダを用いケン化した後, 塩酸を加えて酸性部分と不ケン化物に分ける。酸性部分 576 g を分留し 5 mm Hg にて 100°C までの沸点部分 195 g とそれ以上の沸点部分 355 g とにわけておのおのを更に分留した。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表 IW-40 スペシャルの酸性部分

100°C/5 mm までの部分の常圧蒸留					100°C/5 mm 以上の沸点部分の 13 mm における蒸留				
留分	沸点範囲(°C)	量 (g)	$d_4^{20}$	中和価	留分	沸点範囲(°C)	量 (g)	$d_4^{25}$	中和価
	~175	4.0							
A1	175~184	10.4	0.9446	563.2	B1	118~122	44.0	0.9174	426.4
A2	184~190	11.8	0.9392	542.2	B2	122~129	26.0	0.9151	414.3
A3	190~197	57.4	0.9342	517.6	B3	129~134	84.0	0.9129	397.7
A4	197~200	22.3	0.9309	487.2	B4	134~140	90.2	0.9102	374.9
A5	200~205	38.6	0.9268	466.6	B5	140~146	58.5	0.9063	349.5
A6	205~210	15.0	0.9240	441.7	B6	146~152	42.5	0.9037	326.9
A7	210~216	15.3	0.9213	406.3		残	7.4	—	—
A8	残	12.8	—	—		以上計	352.6		
	以上計	187.6							

[算出中和価 C<sub>4</sub> 636.8, C<sub>5</sub> 549.5, C<sub>6</sub> 483.0, C<sub>7</sub> 430.9, C<sub>8</sub> 389.1, C<sub>9</sub> 354.6, C<sub>10</sub> 325.7]

この第1表の中和価から計算して IW-40 スペシャルのカルボン酸組成は、C<sub>4</sub>-酸 0.3%、C<sub>5</sub>-酸 9.8%、C<sub>6</sub>-酸 15.4%、C<sub>7</sub>-酸 19.7%、C<sub>8</sub>-酸 28.1%、C<sub>9</sub>-酸 16.8%、C<sub>10</sub>-酸 9.9% である。これらのカルボン酸の確認についてはなお研究中であるが、奇数個の炭素原子数を有するカルボン酸の存在は間違いない。

次に不ケン化物部分を分留すると

留分	圧力 (mm)	沸点範囲 (°C)	量 (g)	比重 $d_4^{20}$	アセチルケン化価
1	3.5	~135	28.0	1.1130	510.6
2	3.5	135~140	234.6	1.1170	477.8
3	5	140~160	58.5	1.1173	442.3
計			321.1		

この結果から不ケン化物部分は純度のかかなり高いトリエチレングリコール (算出アセチルケン化価 478.9) であることが判つた。

#### b) ポリアルキレングリコールエステルの合成

エチレングリコールのポリマーのジエステルが可塑剤として用い得ることは以前から知られていたが、系統的な報告は皆無であった。トリエチレングリコールの混酸エステル<sup>2)3)</sup>、ジ、トリエチレングリコールの C<sub>8</sub>、C<sub>10</sub> 酸エステル<sup>4)</sup>、トリ、テトラエチレングリコールの酢酸、酪酸エステル<sup>5)</sup> などの特許があり、Carbide and Carbon 社からは“Flexol” plasticizer 3GH, 3GO, 4GO などが商品として市場にある。又ジエチレングリコールの安息香酸エステルは同じ UCC 社の“Flexol” 2GB であり、独逸においても生産されていた<sup>6)</sup>。更に安息香酸と脂肪酸カルボン酸の混酸エステルについては W. S. Emerson, R. I. Longley の報文<sup>7)</sup>、特許<sup>8)</sup> がある。わが国では山内健男氏のジエチレングリコールの脂肪酸エステルの報文がある<sup>9)</sup>。

著者は次に示すように 6 種のグリコールと 5 種のカルボン酸から 17 種のエステルを合成した。

ジ、トリ及びテトラエチレングリコール (略字 2E, 3E, 4E) はいずれもエチレングリコール (一級品) に苛性カリを触媒として酸化エチレンを反応させた後減圧分留により分離したもの、ヘキサエチレングリコール (6E) は UCC 社のポリエチレングリコール 300 をそのまま用いた。トリプロピレングリコール (3P) は UCC 社のプロピレングリコールに酸化プロピレンを作用させたもの、ジプロピレンモノエチレングリコール (2PE) はエチレングリコールに 2 モルの酸化プロピレンを作用さ

せて得た。これらのグリコールの性状は第 2 表に示した。

第 2 表 使用グリコールの性状

グリコール	沸点 (°C/mm)	比重 $d_4^{20}$	アセチルケン化価	
			実測値	算出値
2E	115~125/3	1.1143	595.0	589.9
3E	133~145/3	1.1191	489.5	479.1
4E	165~190/6	1.1221	417.3	403.2
6E	220~240/5	1.1251	289.6	306.2
3P	125~140/5	1.0143	401.2	406.0
2PE	130~137/5	1.0430	445.0	427.6

次に相手のカルボン酸としては、酪酸 (有機合成工業の製品を再留, 沸点 164~5°C), カプロン酸 (保土谷化学の製品を再留, 沸点 (111~2°C/21 mm), カプリル酸 (ヤシ油脂脂肪酸の反復精留による, 沸点 114°C/6 mm, 中和価 388.5 同算出値 389.0), カプリン酸 (ヤシ油脂脂肪酸の反復精留による, 沸点 134~6°C/6 mm, 中和価 325.4, 同算出値 325.7) 及び安息香酸 (一級品, 中和価 462.2, 同算出値 459.6) の 5 種である。

エステル化, 次の 17 種のエステルを試製した。得られたエステルはグリコールの略号にカルボン酸の炭素原子数を附して 3E6 (トリエチレングリコールジカプロエト) の如く呼び, 安息香酸は B にて示した。

グリコール	2E	3E	4E	6E	3P	2PE
カルボン酸						
酪酸 C <sub>4</sub>	—	—	4E4	—	—	—
カプロン酸 C <sub>6</sub>	—	3E6	4E6	6E6	—	—
カプリル酸 C <sub>8</sub>	2E8	3E8	4E8	6E8	3P8	2PE8
カプリン酸 C <sub>10</sub>	—	3E10	4E10	—	3P10	2PE10
安息香酸 B	2EB	3EB	—	—	3PB	—

これらのエステルの製造はいずれも, グリコール 0.35 ~ 0.8 モル に対しジエステルを作るに必要な量のカルボン酸を加え, キシレン 150 g, *p*-トルエンスルホン酸 2 g と共に攪拌下に加熱すれば, 安息香酸エステルの場合 (5 時間を要す) 除き 1.5 時間にて液温 115°C から 160°C に達し計算量の 91~98% の水を検水管に分離しエステル化を完了する。次で水洗, 3% 炭酸ソーダ水溶液洗滌, 水洗を施し, 乾燥, 溶剤キシレン留去後, 減圧蒸留を行い, ある沸点範囲において目的のジエステルを得る。得られたエステルの性状を第 3 表に示す。

第 3 表 エステルの性状

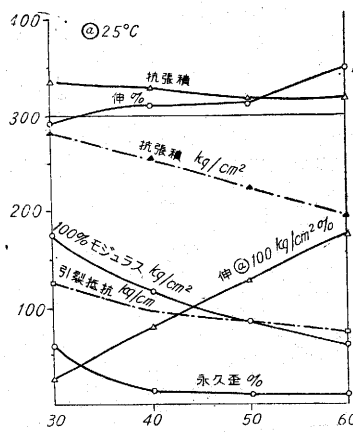
エステル	沸点範囲 (°C/mm)	量 (g)	収率 <sup>*</sup> (%)	比重 $d_4^{20}$	酸 価	エステル 価	
						実測値	算出値
2E8	185~205/4	195.3	72.5	0.9536	0.49	323.0	322.0
2EB	190~220/3.5	80.2	32.0	1.1731	11.20	370.3	357.0
3E6	180~205/4	70.3	65.5	0.9860	2.20	324.1	323.9
3E8	210~230/4	178.2	66.5	0.9692	1.69	288.9	278.8
3E10	240~255/4	170.6	62.2	0.9491	0.71	254.1	244.7
3EB	210~245/4	127.3	57.0	1.1601	0.94	314.4	313.2
4E4	175~200/3.5	91.3	46.0	1.0483	0.57	345.1	335.5
4E6	220~240/4	121.6	46.3	1.0002	0.90	290.1	280.2
4E8	235~255/3	138.0	49.8	0.9760	0.94	262.1	251.2
4E10	260~280/4	134.0	50.7	0.9570	1.46	233.4	223.2
6E6	250~270/6.5	99.0	40.0	1.0244	1.69	243.4	233.5
6E8	270~280/7	127.0	46.0	0.9890	2.07	213.3	209.1
3P8	215~235/4.5	140.6	47.5	0.9410	0.94	255.3	252.3
3P10	220~235/4	123.6	41.2	0.9279	4.10	237.3	224.0
3PB	195~235/4	91.3	36.0	1.1042	4.06	286.7	280.2
2PE8	185~200/3	159.5	55.6	0.9507	2.76	266.3	260.6
2PE10	235~250/4	137.4	47.2	0.9332	0.23	241.2	230.5

註 \*この収率は左記沸点範囲の留分だけのもので、その前後の留分にも目的のエステルはかなり含まれるから正しい収率ではない。

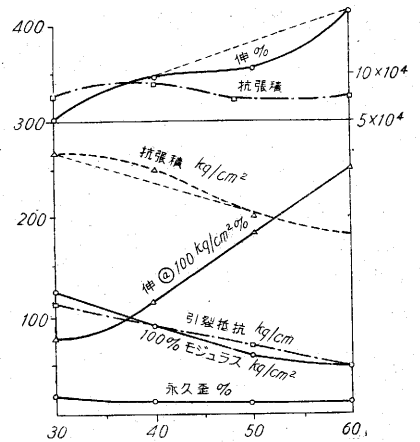
可塑剤試験

この17種のエステルの可塑剤効果をしらべるために、Geon 101 (ポリ塩化ビニル) に対し30~60%の割合でエステルを加え、安定剤としてステアリン酸カドミウム 2%, ステアリン酸バリウム 1%を加え 155~160°C の加熱ロールにて10分間混練した後、150°Cにて10分間熱プレスして0.5~0.6 mmの厚さのフィルムとする。これから1号ダンベルを使用して試験片を作り、シヨツパーを用いて抗張力試験 (25°C) を行い、第3図~第15図に示したように、抗張力 (kg/cm<sup>2</sup>)、伸度 (%), 抗張積, 100%モジュラス (kg/cm<sup>2</sup>), 引裂抵抗 (kg/cm), 100kg/cm<sup>2</sup> 荷重時の伸度 (%), 永久歪 (%) を求めた。比較のために DOP (第3図), IW-40 スペシャル (第4図) の結果を示した。

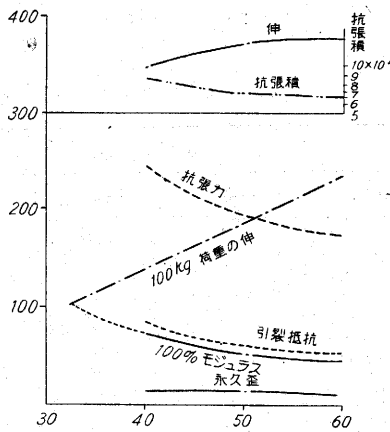
実験の結果トリプロピレングリコールのエステル 3P8, 3P10, それからカプリン酸エステルでは 4E10を除き, 3E10, 2PE10 など



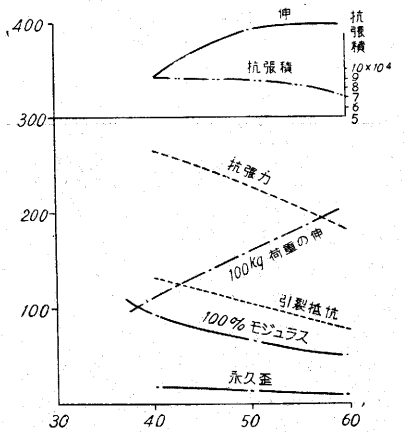
第3図 標準グラフ (J. Geon 101-Flexol DOP)



第4図 IW-40sp



第5図 2E8



第6図 2PE8

は塩化ビニルに対し相溶性を有しない。

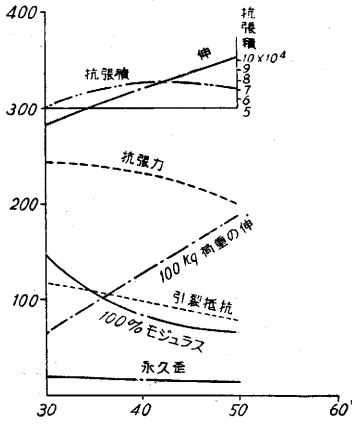
第5図～第15図の結果から結論として、

- 1) 同一重合度のグリコールにては  $C_4 > C_6 > C_8 > C_{10}$  の順に悪くなる。
- 2) 同じカルボン酸を用いるとジ、トリエチレングリコールが最も良く、テトラ、ヘキサエチレングリコールとなると熱安定性が悪くなる。
- 3) IW-40 スペシャルに最も類似した性状を示すも

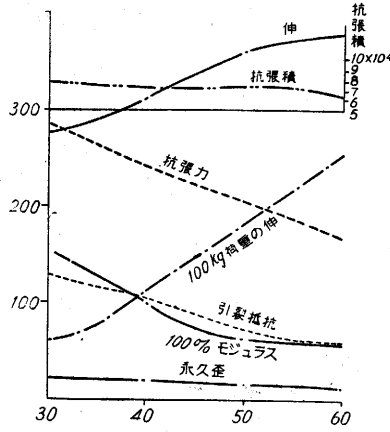
のは 3E8, 3E6 である。

4) 安息香酸エステルはいずれも硬いフィルムを与え一般に TCP (トリクレジルホスフェート) 型の可塑剤に属する。

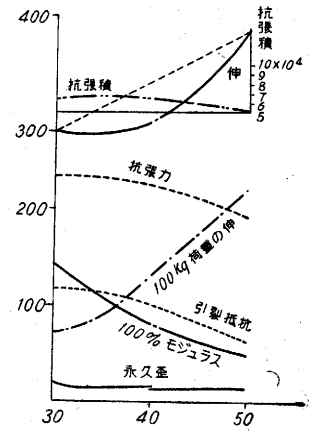
最後に可塑剤の耐寒性をしらべるために、各温度においてビニルフィルムに一定荷重をかけてその回転角を測つた。低温において大きな角度を与えるものは耐寒性がよいといえる (第4表)。



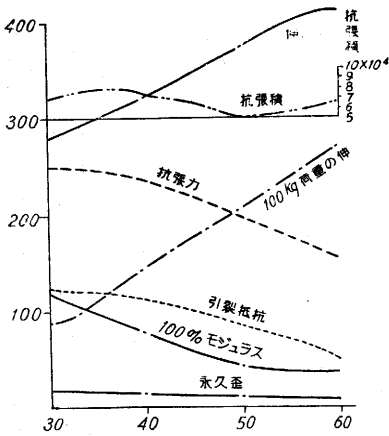
第7図 3E6



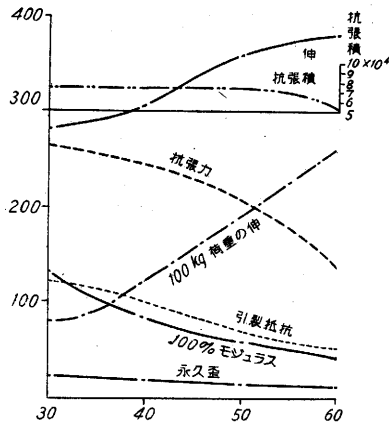
第8図 3E8



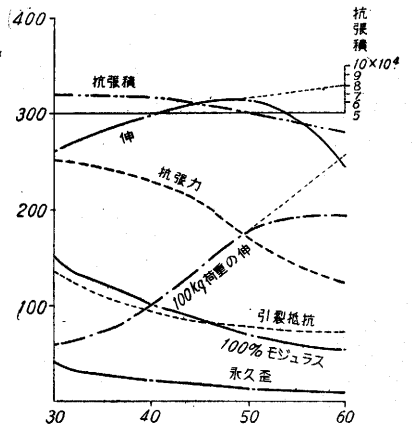
第9図 4E4



第10図 4E6



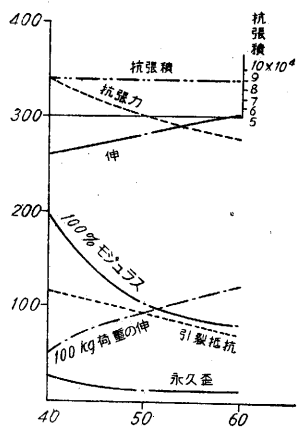
第11図 4E8



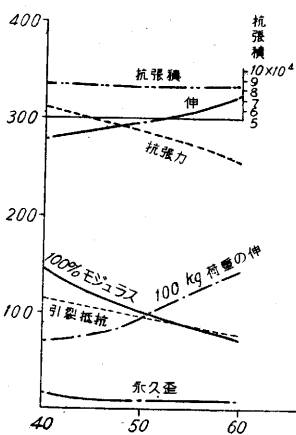
第14図 4E10

第4表 柔軟度試験

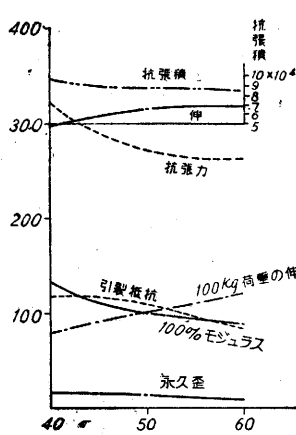
可塑剤 (50%)	試料厚さ (mm)	試験温度 (°C)					
		-45	-40	-35	-30	-25	-20
DOP	1.02	—	—	99	135	163	227
BLP	0.97	—	—	152	185	237	297
DBP	0.97	—	108	133	167	218	273
TCP	1.03	—	54	57	65	71	84
IW-40 sp.	0.98	232	267	344	455	—	—
TVB	1.00	109	164	228	360	425	—
M-12	1.02	114	144	178	204	246	—



第13図 2EB



第14図 3EB



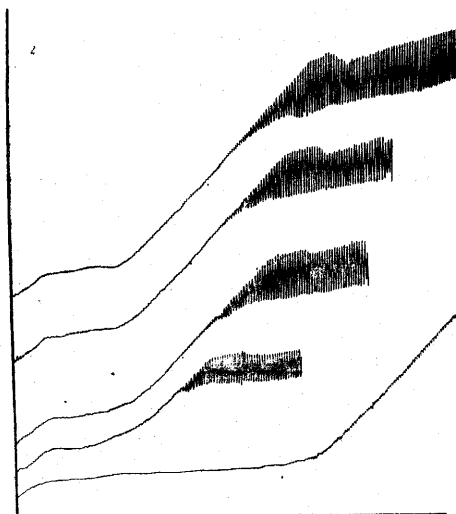
第15図 3PB

4. むすび

二種の新耐寒性可塑剤の製造研究を行つた。レブリン酸からは好収率にてチオジキッ草酸エステルが得られ、その可塑剤特性はセバケートよりも優れていた。独自の可塑剤 IW-40 スペシャルの組成をしらべ、各種ポリエチレングリコールのジカルボン酸エステルの可塑剤としての性状を検討し、ジ、トリエチレングリコールの低級カルボン酸エステルが良好な可塑剤となることを認めた。  
(1953. 3. 30)

(21頁より)

c. 温度と拡散電流 拡散電流 ( $i_d$ ) の温度係数を求めるため、恒温槽を使用して同濃度の硫黄溶液における 20°C と 30°C の  $i_d$  を測定した。硫黄濃度は 0.904 m M/L, 溶媒は No. 1 のピリジン-メタノールを使用した。これにより求めた温度係数は 0.71%/°C であつた。



No. 1 ピリジン-メタノール溶液を使用。電解槽中の硫黄の濃度は、それぞれ 0.190, 0.379, 0.567, 0.764 mM/L である。

第 3 図 石油中の硫黄を溶解した液の硫黄の還元電位

還元温度 (°C)	$i_d$ ( $\mu A$ )
20	23.18
30	24.82

なお、半波電位 ( $E_{1/2}$ ) 及び還元電位 ( $E_r$ ) は No. 1 を使用した時は、硫黄濃度 0.904 mM $\cdot$ L<sup>-1</sup> で  $E_{1/2} = -0.79$  V,  $E_r = -0.51$  V であり、 $E_r$  はほとんど変化しないが、 $E_{1/2}$  は濃度の増加と共にほぼ直線的に負側に移動する。No. 2 では  $C = 0.904$  mM $\cdot$ L<sup>-1</sup>, pH=0.3 で  $E_{1/2} = -0.72$  V,  $E_r = -0.48$  V であつた。

以上数種の混合有機溶媒中における遊離硫黄の拡散電流等に対する pH, 温度, 硫黄濃度の影響についての実験をし、No. 1 のメタノール-ピリジン溶媒及び No. 2 メタノール-LiCl 溶媒中の遊離硫黄はポーラログラフにより定量的に分析し得ることを認めた\*。

文 献

- 1) 高沢茂活 ラバーダイジェスト 昭和27年6月号, 日本ビニル工業会第9号, 第12回技術研究会資料 (昭和27年7月, 11月)
- 2) W. H. Lycan, 米特許 2,340, 482 (Feb. 1, 44) C. A. 1944, 4345<sup>5</sup>
- 3) F. Manchen, W. Schmidt, 独特許 739,000 (Aug. 5, 43) C.A. 1945, 5555<sup>8</sup>
- 4) F. A. Strauss, 米特許 2,469,446 (May 10, 49) C.A. 1949, 5792<sup>5</sup>
- 5) W. E. Gloor, 米特許 2,136,499 (Nov. 15, 38) C.A. 1939, 1463<sup>4</sup>
- 6) P. B. Report 42,458 Frames 2063~2079
- 7) Ind. Eng. Chem., 42, 1431 (1952)
- 8) 米特許 2,585,448 (Feb. 12, 52) C.A. 1952, 4276<sup>5</sup>
- 9) 高分子化学, 9, 60 (1952)

次 号 予 告

(6月号, 1953年)

研究解説

- 自動制御の研究について.....高橋 安人
- 線支持水晶共振子.....高木 昇
- シリコン・クリドノグラフ.....尾上 守夫
- 連結山形の力学的性質.....藤高 周平
- 久保慶三郎

速 報

- トルク・コンバーター.....石原 智男
- 高温時における鋳鉄のヤング率の測定について.....川崎 寛司
- 振動容量型電位計極の面の汚化に基づく誤差について.....小川 岩雄
- 超音波による2金属面間の接着状況の検査.....丹羽 登
- コンクリート型枠に加わる圧力.....佐治 泰次
- 生研ニュース, その他

\*本研究は本所仁木助教授のご指導の下に行つた。ここに厚く御礼申上げる。(1953. 3. 31)

- 1) M. E. Hall: Anal. Chem., 22, 1137-9 (1950)
- 2) B. H. Eccleston etc.: ibid., 24, 1743-8 (1952)