

鹽化ビニル樹脂の新可塑劑 X 4 の製造研究

石井義郎・山下雄也

鹽化ビニルはここ 1, 2 年の間に急速な發展を示した新興化學工業製品である。鹽化ビニルは可塑劑を 50 % 前後加えて加工することが多く、DOP は優秀な可塑劑として米國でも多く用いられている。われわれは DOP と正反對のエステル結合を有する新可塑劑を多種類合成したが、その中キシレンのクロロメチル化合物と酪酸から得られる可塑劑はその性質が DOP 以上で、經濟的にもより安價に製造可能と考えられる。

1. 鹽化ビニル樹脂と可塑劑

鹽化ビニルは終戦後急にもてはやされるようになった時代の寵児である。第二次大戰が終了して米、獨兩國において鹽化ビニルを初めとするプラスチックが非常な發達をとげていることが明かになった。

また日本の現状を見ると電力が安價で石灰石が豊富なところから、電熱製品たるカーバイトから作ったアセチレン、またこれに鹽化水素を作用させて得られる鹽化ビニルも他の化學製品にくらべて比較的安價に製造できるので、昭和 23 年以來各社が競つてその生産に乗りだした。その結果今日街頭で見られるように鹽化ビニル製品が流行し、工業用には電線の被覆などに用いられるようになった。

今參考までに米國における鹽化ビニル樹脂の用途別消費量を第 1 表に示す。

第 1 表 鹽化ビニル樹脂の消費量(米國)單位萬ポンド

用途/年	1947	1948	1949	1950
フィルム (厚10ミリ以下)	1800	2900	5400	8000
シート (厚10ミリ以上)	2200	2600	5400	8000
線・物 コーティング	1400	1900	2500	3400
成型及押出	3600	3800	3800	6800
その他	1500	2250	3400	4250
計	9900	13450	18100	28650

このように鹽化ビニル樹脂は多量に消費されるプラスチックとなつてきたので、1950 年においてはベークライトを凌いでプラスチック界の首位を占めるに至つた。すなわち米國において 1950 年 46 萬トンの合成樹脂の生産量(内 13 萬トンが熱硬化性、23 萬トンが熱可塑性樹脂)の中、鹽化ビニル樹脂は 13 萬トンという莫大な數量となつた。

ひるがえつて我國では昭和 23 年以來各社が大量生産に乗りだして、1950 年には 2600 トン(米國の 1/50)を産し、今年は 9000 トンを生産目標とする程になつた。製造初期の製品からくらべると格段に改良された良質の製品が作られるようになってきた。米國においても應用範圍がますます擴大されてゆくの我國の鹽化ビニルも

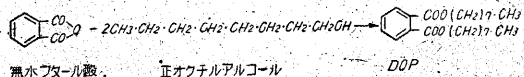
ここしばらくは増加の一途をたどるものと思われる。

鹽化ビニル樹脂は上述のようにアセチレンと鹽化水素から得られる單量體の鹽化ビニル $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ をエマルジョン重合して得られる白色粉末である。この重合により 2000 前後の鹽化ビニル分子が鎖状につながり合つて分子量の大きな樹脂となつたものである。この樹脂そのものは剛くて加工困難なので、これに可塑劑を加えて加熱してロールで練ると、可塑劑が樹脂の鎖のつながりの間に入つていわば潤滑劑の役割を果たして、ここに屈曲自由な軟かなゴム狀製品となる。このように鹽化ビニル樹脂は 50 % 前後の可塑劑を加えて成型する。

鹽化ビニル樹脂に對する可塑劑はどのような性質を具備したものが要求されるかという、まず第一に樹脂と良くまざり合うもの、すなわち相溶性の良いことが第一である(compatibility)。この相溶性の悪い可塑劑は製品になつた後に可塑劑が分離してきたり、製品の強度、伸びを悪くする。この外揮發性(volatility)の小さいこと、耐水、耐油、耐熱、耐光および耐寒性の良いこと(いずれも製品の耐久性に關連がある)が要求される。また 2 枚のビニルシートを重ねた場合、一方の可塑劑が他方のシートに移行しないこと(migration)も重要な條件の一つである。これらの諸條件をことごとく満足する理想的な可塑劑は見當らないが、實際にはその用途に適した性能の可塑劑を選択すればよく、2 種以上の可塑劑が混用されることもしばしばである。現在鹽化ビニル樹脂に對する優秀な可塑劑とされているものは、ジブチルフタレート(DOP)、トリクレジルフオスフェート(TCP)などで、1951 年わが國の鹽化ビニル樹脂用可塑劑の製造計畫は DOP 1040 トン、TCP 600 トン、BLP(ブチルラウリルフタレート)750 トン、BPBG(ブチルラウリルブチルグリコレート)440 トン計 2830 トンとなつている。

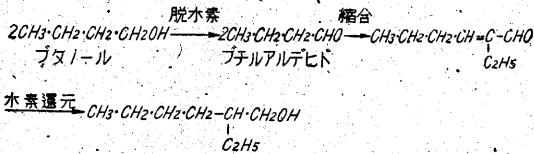
2. DOP と新可塑劑 X 4 との比較

これらの可塑劑中最も優れた性能を持つものは DOP であつて、わが國でも數社においてその製造が實施されている。DOP は次式のように無水フタル酸と正オクチルアルコールまたは、2-エチルヘキシルアルコールとから作られるジエステルである。



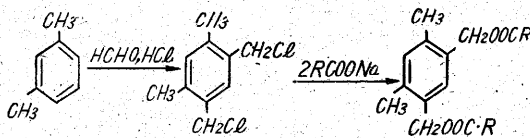
可塑劑としての性能は正オクチルエステルよりも、2-エチルヘキシルエステルの方が優れているので、次式によりブタノールからエチルヘキシルアルコールを合成して

いる。(現在協和醸造が本法の主要製造者である)



2エチルヘキシルアルコール

われわれはこの DOP と正反対の分子構造のもの、すなわち無水フタル酸の代りに芳香族二価アルコールを、オクチルアルコールの代りに脂肪酸を用いたエステルを作つてみて、可塑剤として使えるものができるかどうかを見る目的で実験を試みた。脂肪酸は製造が容易であるからして問題はなく、如何にして芳香族二価アルコールを作るかが問題であつて、ここにフタル酸の還元、キシレンの側鎖鹽素化なども考えられるが、われわれはベンゼン、トルエン、キシレンなどにホルマリンと鹽酸を作用させていわゆるクロロメチル化反応を試み次式のごとくジクロロメチル化物に變え、さらに脂肪酸ナトリウム鹽と反應させて食鹽離脱下に目的とするエステルを合成した。キシレンを例に取つて反應式を示す次の通りである。



m-キシレン ジクロロメチルキシレン

相手の脂肪酸としてはカプロン酸 (C₆)、カプリル酸 (C₈) であれば丁度 DOP と前後する分子量のエステルになる。このカプリル酸は天然の椰子油中に数%含まれているので椰子油脂肪酸を蒸留すれば簡単に得られるから現在正オクチルアルコールを椰子油の高圧還元によつて製造していることを考えれば、われわれの新可塑剤は高圧装置を必要とせず簡単に製造可能という利点がある。そこでキシレンからカプリル酸エステル (略称 X8) を作つて鹽化ビニルに加えて可塑剤効果を調べてみた。すると豫期に反して X8 は鹽化ビニル樹脂に對し相溶性が甚だ悪い、すなわち混じり合わぬという結果が得られた (酢酸ビニル共重合物に對しては若干有効)。そこでつと炭素数の少いカルボン酸としてカプロン酸 (C₆)、酪酸 (C₄) を用い、それぞれのエステルを作つた。これらエステルの物理的性質は第 2 表に示した。比較のために DOP の物理的性質が表中に示してある。

第 2 表 ジクロロメチルキシレンから得られるジエステル

エステル	分子量	沸點(C/mm)	比重 d_4^{20}	屈折率 n_D^{20}
酪酸エステル (X4)	301	185~200/5	1.044	1.5021
カプロン酸エステル (X6)	362	190~205/5	1.042	1.4962
カプリル酸エステル (X8)	418	200~220/5	0.994	1.4961
カプリン酸エステル (X10)	474	250~280/5	0.994	1.4942
レビュリン酸エステル (XL)	362	190~210/5	1.066	1.5208
ジオクチルフタレート (DOP)	390	220~240/5	0.986	1.4835

第 2 表中レビュリン酸エステルは他のエステルの場合同様レビュリン酸 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ をナトリウム鹽にして反應させたもので他のエステルにくらべて粘度が大きく (40°C で 69.8 センチストークス, X4 は 13.6) 淡黄色を帯びている點がちがつている (他のエステルは無色)。こうして試製したエステルの可塑剤としての適性検査は次のように行う。鹽化ビニル樹脂を 5~10g とつて、これに對して 40~60% 量の可塑剤と、2% のステアリ酸鉛 (安定剤として加える) を加えてビーカー中で良く混合し、小型加熱ロールで 5 分間捏練して厚さ平均 0.3mm のシートとした。ロールの表面温度は 135°C 前後である。こうして作つた透明なビニルシート (正確に言えばフィルム) から一定形状のダンベル型試験片を數個打抜き、室温においてショッパー抗張力試験機にかけ、こうして抗張力、伸度を測定した結果の數回分をまとめて第 3 表に示した。試験時の温度により、また原料鹽化ビニルの如何により同一可塑剤でも異つた結果がでているから、原料樹脂と温度が同じものの範囲内で比較できるだけである。用いた鹽化ビニル樹脂はいずれも鐘淵化學工業株式會社の製品である。SH は鹽化ビニル単獨重合物、CH は酢酸ビニル共重合物である。

第 3 表 可塑剤試験結果 (キシレンからの場合)

使用樹脂	試験温度	可塑剤	%	抗張力 kg/cm ²	伸度 %
SH 63	10°C	DOP	50	233	117
		"	60	155	126
		X4	40	285	88
		"	50	313	113
		"	60	272	165
		(X4 DOP)	30	270	120
		"	20		
		X8	50	153	35
		(X8 DOP)	30	209	51
		"	20		
		DOP	50	178	72.1
		"	60	91	76.0
SH 225	9°C	TCP	50	266	29.5
		(DOP TCP)	30	112	58.3
		"	20		
		X4	50	171	82.5
		"	60	191	133.0
		X6	50	102	33.0
		XL	50	295	78.0
CH 52	10°C	DOP	50	192	155
		(DOP TCP)	30	252	151
		"	30		
		X4	50	315	132
		"	60	257	196
		X8	50	146	31
		(X8 DOP)	30	245	107
		"	20		
		X10	50	111	24
		"			

この第 3 表の結果から X6, X8 はいずれも DOP にくらべて著しく劣る成績を示し、X4, XL は DOP を凌ぐ良好な結果であることが判る。

次にベンゼンとトルエンを原料としてキシレンの場合同様ジクロロメチル化物をつくり、カルボン酸鹽と反應させて同様なエステルを試製した。その主なものの物理的性質を第 4 表に示した。(ベンゼン、トルエンのクロロメチル化反應については興味ある結果が得られたがこ

第4表 ベンゼン、トルエンのジクロロメチル化物から得られるジエステル

エステル	分子量	沸點(°C/mm)	比重 d_4^{20}	屈折率 n_D^{14}
ベ ー ン 酸 エステル (B4)	278	140~175/5	1.066	1.5114
ガブロン酸 エステル (B6)	334	150~195/5	1.021	1.4932
シ ー ン 酸 エステル (B8)	390	200~240/5	0.965	—
ゼ ー ン 酸 エステル (B10)	446	210~260/5	—	—
ラウリン酸 エステル (B12)	502	230~280/5	—	—
レビュリン酸 エステル (BL)	334	185~220/5	1.085	1.5192
ト ー ン 酸 エステル (T4)	292	175~194/5	1.050	1.4986
ル ー ン 酸 エステル (T6)	348	185~215/5	1.024	1.5004
エ ー ン 酸 エステル (TL)	348	185~215/5	1.071	1.5193

これらエステルの可塑性試験をキシレンの場合同様行つたが、その結果の一部を第5表に採録した。この場合もオブロン酸 (C₆) 以上の高級酸エステルは成績不良であり、酪酸エステル (B4, T4) とレビュリン酸エステル (BL, TL) だけが好成績である。

第5表 可塑性試験結果(ベンゼン、トルエンからの場合)

使用樹脂	試験温度	可塑性	%	抗張力 kg/cm ²	伸度%
SHC 225	9°C	DOP	50	178	72.1
		B4	50	167	97.8
		B6	50	88	82.8
		B8	50	(混合しない)	
		BL	50	162	65.6
		T4	50	108	98.5
		T6	50	110	35.7
		TL	50	240	72.8

以上の実験結果から酪酸、レビュリン酸のエステルは強度試験においては DOP を凌ぐ成績の可塑性剤であることが判つたので、進んで他の可塑性剤適性を検討した。すなわちビニルシートの加熱減量(揮発性の尺度として)、耐水性、低温硬化温度(耐寒性)および電気絶縁抵抗をしらべてみた。加熱減量は厚さ 0.3mm の上記試験片を 120°C に 2 時間保ちその重量減%を測定した。耐水性は大量の水の中で上記試験片を 3 時間煮沸した後、デシケータ内で乾燥しさらに減圧乾燥して重量減%を求めた。低温硬化温度はドライアイスとエチルアルコールで冷却しながら、各 5°C 毎に 15 分間保ち、その中でベンチで 180° 折曲げて、その折れる温度を硬化温度とした。絶縁抵抗は水銀電極間にて 30°C で測定した。試験結果を第6表にまとめた。

第6表 可塑性剤 50% 混和シートの諸試験結果

可塑性剤	加熱減量%	水抽出率%	硬化温度°C	絶縁抵抗 (オーム・cm)
DOP	0.3~0.6	0	-45	
TCP	0.2~0.5	0	+45	
X4	3~6	1.4	-45	1.08×10 ¹²
X8	2~3	—	-40	
X10	1~2	—	-35	
XL	2~5	10.0	-50	3.60×10 ¹¹
B4	6~12	—	-50	
B6	4~6	—	-45	
BL	4~8	—	-50	
T4	5~11	—	-50	
T6	2~8	—	-45	
TL	3~7	—	-50	

第6表の結果から見ると各種エステルとも低温特性は良いが、加熱減量、水抽出率はいずれも DOP, TCP に劣っている。しかし後述のようにもつと厚いビニルシートに加熱試験を行う時には第6表における程顕著な差異は認められなかつた。

次に新可塑性剤 X4 と DOP との比較試験を古河電気工業株式会社横濱電線製造所古谷正之氏、鐘淵化学工業株式会社研究所 野依金城氏に依頼して実施して戴いた結果を記載する。

古河電工においては Geon 101 樹脂(平均重合度 1400~1500)100 に可塑性剤 50, 鉛白 3, ステアリン酸鉛 1.5 を混合し、加熱ロールで 150°C にて 15 分間混練し、さらに 150°C の熱プレスで 20 分間プレスして厚さ 1mm のシートを作つた。その結果は絶縁抵抗試験とともに第7表に示した。

第7表 DOP と X4 の抗張力試験 (25°C)

可塑性剤	抗張力 (kg/cm ²)	伸び%	100%モジュラス (kg/cm ²)	体積固有抵抗 (30°C) (オーム・cm)
DOP 50	201	225	131	1.3×10 ¹³
(DOP 25 X4 25)	225	265	116	2.7×10 ¹²
X4 50	229	270	111	1.5×10 ¹²

比較に供した DOP は Flexol DOP であつて、可塑性剤単独の加熱試験の際の減量と、試験前後の酸價を測定した。

可 塑 劑	加熱減量 (120°C 3 時間)	酸 價	
		加 熱 前	加 熱 後
Flexol DOP	0.19	0.15	0.87
X4	0.50	0.39	1.50

この試験結果を見れば X4 は抗張力試験においては DOP に優り、加熱試験もさほど劣っていないことが明らかにされた。

鐘淵化学においては同社の PS-2 樹脂(平均重合度 1430)に對し可塑性剤その他の混和率はすべて古河電工の例と同様に行つた。混合物を 150°C の熱ロールで 20 分間混練し厚さ 1.5mm 程度のものにし、さらに 150°C の熱プレスで 20 分間プレスして厚さ 1mm 位のものを作り、30°C にて絶縁性を見た。DOP との比較試験の結果は次の通りである。

可塑性剤	着色度	硬度(17°C)	混練性	絶縁抵抗 (30°C) (オーム・cm)
X4	2	87	優	1.395×10 ¹²
DOP(三建)	1~2	89	優	4.82×10 ¹²

この結果からも X4 は DOP と大差のない可塑性を有することが明かである。

3. X4 の製造過程の検討

X4 の製造過程を簡単に記すと、まずキシレン 1 部に 37%ホルマリン 2 部、濃鹽酸 5 部を加え攪拌下に 7 時間反応後、さらにホルマリン 2 部を加え 70°C においてさらに 20 時間反応させる(この間鹽化水素ガスを通ずる)。反応生成物は下層の廢鹽酸に溶けず固化するから、これをベンゼンに溶かし、水洗してさらに炭酸ナトリウム水溶液で良く洗い、再水洗した後乾燥してまずベンゼンを

留去し次で 14 mm Hg. において減壓蒸留する。最初モノクロメチル體が 100~120°C の沸點で得られ、次でジクロメチル體が 150~170°C の沸點において 1.44 部 (理論量の 75%) 得られる。このジクロメチルキシレンは皮膚や眼を刺戟する融點 92~93°C の白色針狀結晶である。

次にこのジクロメチルキシレンを酪酸ナトリウム (酪酸の製造については後述する) と反應させる。

ジクロメチルキシレン 1 部と酪酸ナトリウム 1.1 部 (略計算量) にキシレン (5% の酪酸を含む) を溶媒とし 4, 5 時間加熱し、冷却後生成した食鹽をろ別し、減壓分留する。得られたジオキシメチルキシレンジブチレート (X4) は沸點 5 mm で 185~200°C, 收率 95% である。したがつて 1 部のキシレンから出發して 2.06 部の X4 が得られる。上記クロメチル化反應の際の廢鹽酸は鹽酸が若干希釋されている外、なおホルマリンがかなり含まれているから、鹽化水素を吹込んで飽和させ、これにキシレンと少量のホルマリンを加えて再度反應に用いることができる。この廢鹽酸は反覆使用に耐えるので、モノクロメチル化物を原料キシレンに混ぜて使用することも考えればこのクロメチル化反應はかなり經濟的に作業することができる。

今 DOP と X4 の製造原價を比較して見る。使用原料は大體時價とした、すなわちブタノール、無水フタル酸は kg 300 圓、キシレンは蒸溜後 kg 120 圓と假にしておく。X4 の製造の場合に、まずクロメチル化反應ではキシレン 1, 37% ホルマリン 2 および鹽化水素 (37% 鹽酸に換算して) 2.5 から 1.44 のジクロメチルキシレンが得られる。(この場合のホルマリン、鹽化水素は廢液反覆使用の可能性を 85% と假定して算出した。またモノクロメチル體の再使用を除外して安全率とした) したがつてホルマリンを kg 75 圓、濃鹽酸を 22 圓とすると、

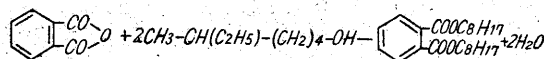
$$(120 \times 1 + 75 \times 2 + 22 \times 2.5) / 1.44 = 225 \text{ (圓)}$$

得られるジクロメチルキシレンは kg 225 圓となる。次のエステル化はジクロメチル體 1, 酪酸ナトリウム 1.1 からエステル 1.4 (實際は 1.43) が得られるから、

$$(225 \times 1 + 350 \times 1.1) / 1.4 = 435 \text{ 圓}$$

ただし酪酸はブタノールからブチルアルデヒドを経て製造すれば (84% × 85% = 70%) 酪酸は kg あたり 430 圓となる。これから約 kg 350 圓の酪酸ナトリウムが得

られるとして計算した。また酪酸を醗酵法によつて糖蜜またはデンプンから直接製造することも可能と思われる。



分子量 148	2 × 130	370	36
重量比 0.4	0.7	1.0	0.7

このように X4 は 435 圓の製造原價となるが、これに對應する DOP の製造原價は、2-エチルヘキシルアルコールはブタノールから製造するに 3 段階があり、ブタノールからブチルアルデヒドが 84.3%, アルデヒドの 2 分子縮合が 82.3%, その水素添加が 97.0% であるから、ブタノールからの總收率 67.3% となる、併し製造技術の向上により最近 70% と見られるから、300 ÷ 0.7 = 430 圓を 2-エチルヘキシルアルコールの價格と假定する。さらにエステル化後蒸留して得られる DOP の收率は 75~80% 故、80% を採用し、上式から

$$(300 \times 0.4 + 430 \times 0.7) / 0.8 = 525 \text{ 圓}$$

DOP の製造原價は 525 圓となつた。前にことわつたようにこの計算は單に使用原料の價格と量的關係だけから原價を求めたものであつて、動力、熱量、裝置、運轉諸經費などについては考慮していない。しかし恐らくこれらの諸要素は DOP も X4 も大差がなく、主としてその價格を支配するものは原料費と見做して差支えなからう。ともかく上述の計算から安全率を見た X4 の 435 圓に對し、良好な條件での DOP が 525 圓であることは、われわれの新可塑劑 X4 が經濟的にも有望であると豫想される。(現在 DOP は kg 800~900 圓の價格である)

われわれはこの實驗をさらに進めて工業化を目標に中間試験を行い、製造條件の検討、製品の品質向上を計るべく準備を進めている。さいわい當生産技術研究所の昭和年 26 度中間試験研究費をいただいたので、早速試験に着手し、その結果については改めて後日本誌上に報告したいと考えている。

なお本研究は昭和 25 年度文部省科學研究費によつたものであり、永井芳男教授からは研究の便宜を與えられたことを感謝する。また前述の古谷野依兩氏以外に、鐵道化學工業株式會社研究所東京分室竹内順三郎氏、野口研究所伊藤久男氏および藤倉電線株式會社島居忠一氏にいろいろお世話になつたことを附記して謝意を表す。

(34 頁 速報 ㊹ 續き)

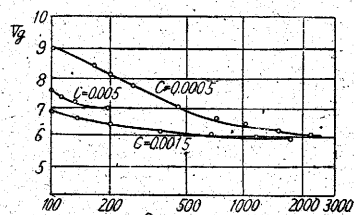
V_s : ネオン管放電開始電壓, V_c : ネオン管放電停止電壓

で與えられるが、第 1 圖の回路では (1) の V を變化させることになる。

われわれは、(1) 式中の R に五極管を使用し、この内部抵抗を變化させることによつて周波數變化を 100~2500~までに行ふことができた。第 2 圖に回路を、その特性を第 3 圖に示す。

ネオン管が發振するためには (1) 式中 $R \gg R_N$ (R_N はネオン管内部抵抗) でなければならない。このためネオン管電流は小さく、(われわれの使用した檢電器

用ネオン管については 100 μA 以下) 従つて、6SJ7 の動作點をプレート電流がネオン管電流附近に、運ぶ必要がある。C によつても周波數變化の範圍が變



第 3 圖

- 文献 (1) E. A. Hamacher R. S. I. 17, 281
(2) W. M. Brubaker & V. Wouk R. S. I. 17, 97