報 文

可 塑 劑 の 合 成 研 究 (第9報)

ジオキシメチルキシレンの混酸エステル

石 井 義 郎*・山 下 雄 也*・竹 之 内 正 男*

On the Synthesis of Plasticizers

IX Mixed Esters of Dihydroxymethylxylenes

Yoshio Ishii, Yūya Yamashita, Masao Takenouchi

1. は し が き

われわれは先に逆 DO² 型可塑剤の合成を試み、混合キシレンのクロルメチル化により得られるジクロルメチルキシレンとカルボン酸ナトリウムとの反応により、各種のジオキシメチルキシレンのジカルボン酸エステルを合成しその可塑剤としての性能を吟味したり。その結果、酪酸、カブロン酸、レブリン酸などのジエステルが優秀な可塑剤であることが明らかになったが、酪酸、カブロン酸は現在本邦においては高価な薬品に属するので、これらのカルボン酸の代りに安価な原料である酢酸及び椰子脂肪酸を用い、上記単一ジエステルの代りに分子量において大差のない、酢酸・カプリル酸エステル（以下 A-28 と略称する）、酢酸・カプリン酸エステル（A-210）、酢酸・ラウリン酸エステル（A-212）を合成しその可塑剤としての性状を検討してみた。以下これらの混酸エステルの製造に関し検討を行った結果と得られたエステルの可塑剤特性について報告する。

2. エステル化反応条件

単一カルボン酸のジエステルを製造するには、ジクロルメチルキシレン²⁾とカルボン酸ナトリウムとに溶媒及び觸媒を加え、溶剤の沸點において一定時間加熱後、放冷、水及び炭酸ナトリウム水溶液で洗い、溶剤回収後減壓蒸留により目的のエステル部分を得る³⁾。この場合溶媒としては當該カルボン酸それ自身を用いるのが良く、或いは觸媒（酸、鹽基）の存在下にキシレンを用いてもよい。混酸エステルの製造の場合には、ジクロルメチルキシレンの2個のクロルメチル基を2段階にかけてエステル化することも可能であるが⁴⁾、本報に於てはジクロルメチルキシレンに酢酸ナトリウムと脂肪酸ナトリウム

とを同時に加えてエステル化を試み、蒸留により生成した混酸エステルと単一エステルとを分離した。

例

豫備実験からキシレンを溶媒に用い無觸媒の場合には反応が非常に遅く、30時間後においてもなおかなりの未反応ジクロルメチル體が残存しているので、アミン觸媒を用い A-28 生成反応に対する影響をしらべてみた。

ジクロルメチルキシレン（この性状は文献²⁾参照）51 g に酢酸ナトリウム（市販無水品）23 g、カプリル酸ナトリウム 50 g（兩ナトリウム鹽はそれぞれ必要量の1.1倍、用いたカプリル酸は次節に使用したものと同じ）にキシレン 200 g を加え、これにアミン觸媒 1 g を加えてキシレンの沸點に於て7時間反応させた。反応生成物を分留して A-28 部分（沸點、5 mmHg にて 185~220°C）と A-88 部分（ジカプリル酸エステル、沸點は 5 mmHg にて 220~260°C をとる）とに分け、その性状を吟味した（表-1）。この結果よりトリトン B（水酸化トリメチルベンジルアンモニウムの濃厚水溶液）、トリメチルアミンが最も良く、ピリジン、トリエタノールアミン、トリエチルアミンは劣つていることが明らかになった。

3. A-28, A-210 及び A-212 の製造

豫備実験から A-28 の製造にはトリトン B を觸媒に用い 30 時間反応させるのが最良の条件であることを認めたので、次のように A-28, A-210 及び A-212 の3種の混酸エステルを合成した。実験に使用したカルボン酸は椰子脂肪酸の減壓精留を反覆して得たもので、そ

* 東京大學生産技術研究所（千葉市彌生町）

The Institute of Industrial Science, University of Tokyo

表-1 A-28 生成に對するアミン觸媒の影響

觸 媒	生成エステルと量	比重 d_{40}^{40}	屈折率 n_D^{40}	A.V.	S.V.	Cl%
トリトン B	{ A-28 18 g A-88 21 g	—	—	3.24 6.95	356.7 288.0	1.47 0.96
トリメチル アミン	{ A-28 7 g A-88 24 g	0.986 0.969	1.4969 1.4904	2.49 1.78	296.1 252.6	1.84 1.12
ヘキサメチレン テトラミン	{ A-28 13.5 g A-88 8 g	0.986 0.965	1.4919 1.4880	2.53 2.88	310.4 229.5	4.55 1.63
トリエチル アミン	{ A-28 16 g A-88 20.5 g	0.996 0.982	1.4665 1.4945	1.11 1.98	345.0 268.9	6.15 4.77
トリエタノール アミン	{ A-28 13.5 g A-88 9 g	1.005 0.992	1.4760 1.4981	1.19 2.99	275.3 265.3	7.94 5.25
ピ リ ジ ン	{ A-28 5.5 g A-88 30 g	—	—	— 8.56	— 245.0	— 7.03

の性状は表-2 に示したようなもので、それらのナトリウム鹽は 110°C で数時間乾燥したものを實驗に供した。

エステル化の反應にはジクロルメチルキシレン 0.7 モ

表-2 使用脂肪酸の性状

	沸點/mmHg	中 和 價	(算出中和價)
カプリル酸	(106~7°C) ₃	388.3	(389.1)
カプリン酸	(129~130°C) ₃	328.7	(325.7)
ラウリン酸	(143~5°C) _{2,5}	280.5	(280.1)

表-3 A-28 分留結果 (6 mmHg)

留 分	沸 點 (°C)	量 (g)	%	A. V.	S. V.	Cl %	d_4^{20}
	~180	16	6.9	—	—	—	—
	180~210	54	23.2	1.87	349.6	0.34	1.074
(A-28)	210~240	91	39.0	1.76	298.9	0.17	1.004
(A-88)	240~251	72	30.9	1.22	271.9	0.10	0.983
	計	233					

(算出 S.V. A-28 337.4, A-88 269.3)

表 4 A-210 分留結果 (2 mmHg)

留 分	沸 點 (°C)	量 (g)	%	A. V.	S. V.	Cl %	d_4^{20}
	(~170) _{4,5}	12.5	5.0	—	—	—	—
	(170~208) _{4,5}	26	10.4	1.07	318.7	0.53	—
(A-210)	200~225	38.5	15.3	1.67	294.9	0.03	1.018
(A-210)	225~255	89	35.4	0.85	275.3	0	0.991
(A-1010)	255~276	85	33.9	1.08	237.4	0	—
	計	251					

(算出 S.V. A-210 311.2, A-1010 237.4)

表-5 A-212 分留結果 (3 mmHg)

留 分	沸 點 (°C)	量 (g)	%	A. V.	S. V.	Cl %	d_4^{20}
	~170	29	10.9	—	—	—	—
	170~200	18	6.8	1.69	322.3	0.96	—
	200~230	10.5	4.0	1.80	302.6	0.40	1.024
(A-212)	230~260	109	41.1	5.24	264.8	0.50	0.983
(A-1212)	260~293	99	37.2	3.77	214.6	0	—
	計	265.5					

計 265.5 (算出 S.V. A-212 288.6, A-1212 208.2)

ル、酢酸ナトリウム、脂肪酸ナトリウムはそれぞれ必要量の 1.1 倍を用いた。即ち A-28 製造の場合にはジクロルメチルキシレン 143 g, 酢酸ナトリウム 62.5 g, カプリル酸ナトリウム 128 g, キシレン 300 g, 水 10 g, トリトン B 5 g の混合物を激しく攪拌しながら 115~122°C で 30 時間反應させた。水洗, 希炭酸ナトリウム水溶液洗浄後, 溶劑を回収し減壓蒸留を行った。表-3 にその分留結果を示したが, 便宜上 6 mmHg で 210~240°C の沸點部分を A-28,

240~251°C の部分を A-88 とした。A-28 部分には少量の A-88 が混入している。A-210, A-212 の製造の場合には, 他の薬品の割合は A-28 の場合と同様で, それぞれカプリン酸ナトリウム 149 g, ラウリン酸ナトリウム 171 g を用いる点だけが異なる。表-3~5 にそれぞれ A-28, A-210 及び A-212 の分留結果を示した。

4. 可塑劑試験結果

以上の 3 種の混酸エステル (A-28, A-210, A-212)

と 3 種の単一エステル (A-88, A-1010, A-1212) の可塑劑としての性質を検討するため, 鹽化ビニル樹脂として, Geon 101 印 (日本ゼオン製品) 100 部に對し可塑劑 30~60 部, 安定劑としてステアリン酸カドミウム 2 部, ステアリン酸バリウム 1 部を加え (いずれも東亜理化製品) 155°C の熱ロール (6"×12") で 10 分間混練して得られたフィルムを 155°C で 10 分間プレスして抗張力試験の供試片を作った。今熱ロールで混練開始後ロール面が透明に見えるまでの時間 (秒で示す) をゲル化時間とすると各エステルについて表-6 の結果を得た。(DOF は 50% にて 150 秒程度)。A-1212 は常溫に於て固體で表-6 記載のように混和性を有しない。

表-6 各エステルのゲル化時間

樹脂に對する割合 エス テル	30% 40% 50% 60%			
	30%	40%	50%	60%
A-28	80	75	55	40
A-210	—	120	110	40
A-212	—	180	110	85
A-88	—	85	75	—
A-1010	—	120	105	—
A-1212	混 練 不 能

圖 - 1

圖 - 2

圖 - 3

圖 - 4

圖 - 5

次に各試験片の抗張力試験の結果を、圖-1~圖-4 に示した。比較のため DOP (U.C.C 製品) の場合の結果を圖-5 に掲げた。試験片の厚さは 0.50~0.57 mm, 測定温度は 25°C であった。測定項目は各圖にあるように抗張力 kg/cm^2 , 伸張率%, 100 kg/cm^2 荷重時の伸張率%, 引裂抵抗 kg/cm , 永久歪%, 抗張積, モジュラス kg/cm^2 をも記載した。

A-28, A-210, A-212 の 3 種の混酸エステルを DOP と比較すると, 3 者とも伸張率は DOP に劣り, 抗張力は大きい。A-28 の伸張率の小さいことは意外で, むしろ A-210 の方が良い成績を示している。100% モジュラスは $\text{DOP} < \text{A-28} < \text{A-210} < \text{A-212}$ の順序で 3 者とも DOP に劣っている。引裂抵抗はいずれも DOP よりも大きい。又永久歪は A-212 が最も大きく, A-210, A-28 がこれに次ぎ DOP より僅かに劣っている。次に圖上から可塑化効率を求めると, DOP を 1.00 として A-28 1.05, A-210 1.10, A-212 1.18 という数値を得る。

圖-4 は A-88, A-1010 の両者の試験結果であるが, いずれも 40%, 50% の 2 點を求めただけなので充分な

判定は出来ないが, 兩單一エステルとも上記 3 種の混酸エステルよりも劣っており, A-1010 は A-88 よりも悪い結果となつている。フタレートの場合にオクチル, デシル, ドデシルエステルとなるにつれて可塑剤特性が悪くなるのと同様に, このジオキシメチルキシレンのジエステルにおいても, A-1212 では混和性無く, A-1010 はフィルムを作るがフィルム作製後 10 日にして滲出が認められ, A-88 が最も良い。又混酸エステルにおいても伸張率を度外視すれば 100% モジュラス, 可塑化効率などから $\text{A-28} > \text{A-210} > \text{A-212}$ の成績順位となる。

5. むすび

逆 DOP 型可塑剤の合成研究の續報として既報の單一ジエステルの代りに, 酢酸と椰子油低級脂肪酸との混酸エステルを合成しその可塑剤としての性状をしらべた。まず混酸エステル製造の際のアミン觸媒の影響を検討した後 A-28, A-210, A-212 の 3 種のエステルを製造した。これらのエステル製造の際各單一エステル (A-88, A-1010, A-1212) も生成するので合計 6 種のエステル

につき可塑剤特性を見た。その結果いずれも DOP よりも劣る総合結果であつたが A-28>A-210>A-212 の順序で、A-210 の伸張率が大きい點が注目された。

単一エステルはいずれも混酸エステルより悪く、A-1010 はそのフィルムは滲出し、A-1212 は混和性を有しない。

本研究遂行上東邦化学工業株式会社に負うところ大きく、又可塑剤試験は株式会社大和護膜製作所高澤茂治氏にお世話になつたことを附記して謝意を表する。なお本研究 1~3 報は文献^{1),2)}に、4~8 報は工化誌に投稿中

である。

(昭和 28 年 1 月 29 日受理)

文 献

- 1) 山下雄也, 石井義郎, 高分子化学, **9**, 205(1952)
- 2) 石井義郎, 山下雄也, 工化, **53**, 104 (1953)
- 3) 山下雄也, 石井義郎, 工化, **55**, 179, 284, 348, 547 (1953)
- 4) 石井義郎, 山下雄也, 竹之内正男
昭和 28 年 4 月 1 日 油脂化学協會關西大會講演

鯷油中の高度不飽和酸の研究 (第 16 報)

ヘキサデカテトラエン酸及びオクタデカトリエン酸の構造

外 山 修 之*・山 本 勉*

The Highly Unsaturated Acids in Sardine Oil

XVI The Structures of Hexadecatetraenoic and Octadecatatrienoic Acids

Yoshiyuki Toyama, Tsutomu Yamamoto

鯷油中のヘキサデカテトラエン酸及びオクタデカトリエン酸の構造に關しては土屋知太郎氏の研究がある。同氏はヘキサデカテトラエン酸¹⁾に關してはそのアミルエステルをアセトン溶液において過マンガン酸カリで酸化分解し、またそのカリ鹽を水溶液において過マンガン酸カリで酸化分解した結果、該酸は 4, 8, 11, 14- 又は 4, 8, 12, 15- ヘキサデカテトラエン酸に該當することを推定した。またオクタデカトリエン酸²⁾に關してはそのアミルエステルをアセトン溶液において過マンガン酸カリで酸化分解した結果、該酸は 6, 10, 14- 又は 6, 9, 13- 又は 6, 10, 13- オクタデカトリエン酸のいずれかに該當し、特にヒラゴ酸の構造から類推して 6, 10, 14- オクタデカトリエン酸でないかと推定した。

著者は本報においてヘキサデカテトラエン酸に關しては、そのカリ鹽を水溶液において過マンガン酸カリで酸化分解し、またそのブチルエステルをアセトン溶液において過マンガン酸カリで酸化分解し、それぞれ分解生成物をしらべた結果、二鹽基酸としては琥珀酸を分離し、且つコハク酸はヘキサデカテトラエン酸のカルボキシル基を含む原子團からもカルボキシル基を含まない原子團からも生じるものと認められた。マロン酸は確認出来なかつたが、本實驗で得た二鹽基酸を加熱すると 140°C 附近において一部起泡して分解し炭酸ガスを生じたから二鹽基酸中にはマロン酸も多少存在するものと、推定された。ヘキサデカテトラエン酸は共軛二重結合もアレン型

二重結合も持たないから上記實驗結果によりヘキサデカテトラエン酸の二重結合によつて分たれた原子團としては (1) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=(2\text{個}), =\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ か (2) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=(2\text{個}), =\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ でなければならない。本實驗では上記酸化分解生成物中の一鹽基酸としては酢酸と思われる揮発性酸を検出し、ギ酸は全然検出することができなかつたからヘキサデカテトラエン酸の原子團は (1) であると推定される。但し $=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ から生じるマロン酸は更に分解して酢酸となり又一方 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ から生じる等のギ酸は更に分解して消失するおそれがあるからヘキサデカテトラエン酸の原子團が確實に (1) であると断定できない。なお各原子團の配列順序に關してはしらべなかつたが、もしヘキサデカテトラエン酸が (1) の原子團を有し且つモロクチ酸 (4, 8, 12, 15- オクタデカテトラエン酸と同じく $=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ なる原子團を有するものとすればヘキサデカテトラエン酸は 4, 8, 11, 14- ヘキサデカテトラエン酸で次記構造式を有するものと認められる。

次にオクタデカトリエン酸に關してはそのエチルエステルをアセトン溶液において過マンガン酸カリで酸化分解し分解生成物をしらべた結果、一鹽基酸としては酪酸を検出した。また二鹽基酸としてはコハク酸及びカルボキシル基の側から生じたアジピン酸を確認した。従つてオクタデカトリエン酸は 6, 10, 14- オクタデカトリエン酸で次記構造式を有することが確定された。

* 名古屋大學工学部應用化学教室 (名古屋市千種區不老町)

Department of Applied Chemistry,
Faculty of Engineering, Nagoya University