1,3-ブチレングリコールジエステル類のPVC可塑化性能

大城 芳樹・岡 ミチオ・小森 三郎

大阪大学工学部応用化学科(大阪市都島区東野田町)

The Properties of 1,3-Butyleneglycoldiesters as a Plasticizer for PVC

Yoshiki OHSHIRO, Michio OKA and Saburō KOMORI

Faculty of Engineering, Osaka Univ. (Higashinoda-9, Miyakojima-ku, Osaka)

1,3-Butylene glycol diesters were synthesized and investigated as a plasticizer for PVC.

1) Following four type diesters were prepared: ㊸ esterified with fatty acid for pri-OH and with benzoic acid for sec-OH, ㊹ esterified with benzoic acid for pri-OH and with fatty acid for sec-OH, ㊺ esterified with fatty acid for pri-and sec-OH, ㊻ esterified with benzoic acid for pri-and sec-OH (fatty acid: $C_6 \sim C_{14}$)

2) Most of diesters showed a good compatibility and gave a elastic sheet except some long chain derivatives of ㊺ group, and for ㊻ group it seems that the total carbon number of two acyl groups must be less than 20.

3) Physical properties of prepared PVC sheets showed same or better properties than DOP-sheet. ㊸, ㊹ and ㊺ had favorable characteristic at low temperature (brittling temperature: $-20 \sim -62^\circ\text{C}$; DOP: -22°C) and especially some of ㊻ had good thermal resistance.

1 緒 言

1,3-ブチレングリコール(以下1,3-BGと略す)はアセトアルデヒドのアルドール縮合ならびに還元によって合成されるが、近年石油化学工業の発展により、工業原料として利用されるようになりつつある。しかし従来、高価なものであったため、その実用的な面についてはあまり研究されていない。そこで著者らは1,3-BGをPVC用可塑剤原料に利用することに着眼し、本研究を行なった。

グリコールとカルボン酸とからのジエステル系可塑剤については石井ら¹⁾、山内²⁾、村井ら³⁾および前島⁴⁾の報告があるがこれらはほとんどエチレングリコールあるいはジ-, トリ-およびポリ-エチレングリコールを用いるものであり、1,3-BGについては村井ら³⁾によって、dicaprylate, dicaprateならびに dilaurate が取り上げられているだけで、これらはいずれも相溶性に乏しいことが報告されている。

著者らは既報⁵⁾に関連して安息香酸の利用という面をも考慮して、1,3-BGと安息香酸ならびに脂肪酸を種々組み合わせて、系統的に1,3-BG-ジエステル類の構造とPVC可塑化性能との関係を明らかにすることを目的とした。

一般にエステル化反応において、第一アルコールと第二アルコールの反応速度の間にはかなりの差があることが明らかにされており⁶⁾、古くから数多くの報告により

周知とされている。したがって1,3-BGは1位に第一級OH基をまた3位に第二級OH基を持つのでこの両者の反応性の差を利用して2種類のアシル基を容易に導入することができる。

アシル基の選択ならびにそれらを適当に組み合わせることにより、すぐれたPVC可塑化性能が得られ、1,3-BG-ジエステルの構造と可塑化性能との関係を明らかにすることができた。

1,3-BGはその用途が開発されれば大量生産が可能な段階にあり、一方安息香酸はすでにヘンケル法で安価に量産され、また $C_6 \sim C_{12}$ の脂肪酸も α -オレフィンから合成されようとしている今日、1,3-BG-ジエステル系可塑剤が工業的に取り上げられる可能性が出てきたものと考えられる。

2 実 験

2.1 原 料

2.1.1 安息香酸クロリド、安息香酸メチル:市販試薬1級品を用いた。

2.1.2 脂肪酸クロリド:精製脂肪酸から常法により、ヘキサン中で PCl_3 と反応させ、冷水洗浄ならびに乾燥後減圧精留を行ない、Table-1の留分を得た。

2.1.3 脂肪酸メチル:精製脂肪酸から常法により濃硫酸3%を触媒とし、メチルアルコールでエステル化し、アルカリ洗浄、水洗ならびに乾燥後減圧精留によって、Table-2に示す留分を得た。

Table-1 Fatty acid chloride.

Fatty acid chloride	bp (°C/mmHg)	Cl (%)	
		obs.	theo.
Hexanoyl chloride	139~142/760	26.0	26.4
Octanoyl "	103~105/20	21.6	21.8
Decanoyl "	85~87/4	18.7	18.6
Dodecanoyl "	108~109/2	16.0	16.2
Tetradecanoyl "	130~132/2	14.1	13.9

Table-2 Fatty acid methylester.

Methyl ester	bp (°C/mmHg)	S.V.	
		obs.	theo.
Methyl hexanoate	151~151.5/760	432	431
" octanoate	88~89.5/20	355	355
" decanoate	108~109/10	301	301
" dodecanoate	98~102/3	268	262
" tetradecanoate	142.5~143/3	237	232

2.1.4 1,3-BG : 米国 Celanese Chem. Co. の製品を精留し, つぎの性状のものを用いた。

bp 101~103°C/10 mmHg, 水酸基価実測値 1242(計算値 1244)。

2.2 モノエステルの合成

通常エステル化反応に用いられる酸触媒によるカルボン酸と 1,3-BG との直接エステル化法では 1,3-BG の脱水がかなり認められ, 反応生成物中に不飽和化合物が多量副生し分離がやや困難であったので, 本報ではおもにエステル交換法によってモノエステルを合成し高純度のものを得た。

カキマゼ機, 還流冷却器, 温度計および滴下漏斗を備えた四ツ口フラスコに 1.5 mol の 1,3-BG を入れ, 1 wt% の金属ナトリウムを触媒として加えて, 100°C で溶解し, 内温を 120°C に上げてから 1 mol のカルボン酸メチルを滴下しながら反応させた。反応中還流冷却器の温度を調節して生成するメタノールのみを系外に留出させるようにして反応を促進させた。メタノールが留出しなくなってから約 60 min 後反応を止め, 温時アセトンによる抽出, さらに濃縮を行ない, これをエーテルに溶解して水洗ならびに乾燥を行なった。エーテル回収後粗エステルを減圧蒸留にか

けて目的とするモノエステルを得た。反応時間は場合により差があったが 2~5 hr でほとんど終了し, モノエステル留分の収率は用いたカルボン酸メチルエステルに対して 38~57%であった。なおジエステルが 10~27%

副生した。

なおモノエステルの純度は満足しうるものと考えられ特にカプロン酸エステルの場合なども少量含まれている原料メチルエステルや不飽和分はつぎのジエステルの蒸留の段階で完全に除去しうるもので, これ以上の精製は行なわなかった。

合成結果を **Table-3** に, また得られたモノエステルの性状を **Table-4** に示す。

Table-3 Synthesis of monoester (reaction temperature : 120°C).

1,3-B.G. (mol)	Methyl ester (mol)	Reaction time (hr)	Yield (%)		
			Mono- ester	Diester	
1.4	Methyl hexanoate	0.9	4	56.3	13.4
1.4	" octanoate	0.9	2	38.1	26.6
0.8	" decanoate	0.5	4	43.1	19.0
2.7	" dodecanoate	1.8	5	52.4	20.1
1.6	" tetradecanoate	1.1	2	56.3	15.3
4.5	" benzoate	3.0	5	37.7	8.6

なおモノエステルの工業的な合成条件については, さらに検討する必要があるものと考えられる。

2.3 ジエステルの合成

2 個のアシル基が同一のジエステルは 2.2 で得た副生ジエステルを再蒸留して用いた。

アシル基の異なるジエステルは通常の方法ではアシル基交換のおそれがあるので, ここでは低温での酸クロリドによるエステル化によって合成した。**Table-4** に示した 1,3-BG-モノエステル 1 mol を約 3 倍量のベンゼンに溶解し, 1.1 mol のピリジンを加え, 氷浴上で充分かきまぜながら 1.1 mol の酸クロリドを徐々に滴下させて反応を行ない, 滴下終了後室温にて 1 hr かきまぜ反応を完結させた。反応混合物からピリジン塩酸塩をろ別後, 水洗, アルカリ洗浄, 再水洗を行ない, 乾燥, 溶媒回収ならびに減圧蒸留により目的とするジエステルを得た。

合成した各ジエステルの性状を **Table-5** に示した。なお合成ジエステルの名称を簡略化のために **Table-6** に示した略記号をもって表わすことにした。

2.4 PVC 可塑性性能試験

Table-4 Characteristics of mono ester

1,3-B.G. monoester	bp (°C/mmHg)	S.V.		OH.V.		I.V.	A.V.	Purity of monoester* (%)
		obs.	theo.	obs.	theo.			
Hexanoic acidmonoester	122~123/2	302	298	271	298	1.9	0	91
Octanoic acid "	150~155/2	263	259	252	259	0.2	0	97
Decanoic acid "	144~146/1	236	230	221	230	0.1	0.4	96
Dodecanoic acid "	155~161/1	216	206	199	206	0.1	0	97
Tetradecanoic acid "	175~176/1	198	187	174	187	0.5	0.4	94
Benzoic acid "	142~144/1	290	289	285	289	0.2	0	99

*Calculated from OHV.

Table-5 Characteristics of 1,3-BG-diester.

Diester	bp (°C/mmHg)	S.V.		A.V.	d_4^{25}	n_D^{25}	fp (°C)	Viscosity at 25°C (Gardner- Holdt)	Colour (Gardner- Holdt)
		obs.	theo.						
BH	154~158/0.3	388	384	0.4	1.0289	1.4847	-55.0	<A	<1
BO	181~183/0.3	354	350	1.0	1.0073	1.4818	-53.5	"	"
BD	193~196/0.3	333	322	2.9	0.9908	1.4804	-33.5	"	"
BL	195~197.5/0.3	304	298	4.2	0.9715	1.4767	+2.0	"	"
BM	210~213/0.2	282	277	8.5	0.9498	1.4765	+23.0	"	"
HB	159~162/0.3	392	384	7.1	1.0319	1.4872	-55.0	"	"
OB	182~183/0.3	363	350	2.0	1.0151	1.4860	-53.5	"	"
DB	194~197/0.3	332	322	4.3	0.9967	1.4831	-51.5	"	"
LB	195~200/0.2	312	298	1.0	0.9836	1.4810	-43.0	"	"
MB	198~205/0.1	282	277	2.3	0.9680	1.4789	-15.0	"	"
BB	182~184/0.3	378	376	2.2	1.1343	1.5426	-22.5	C	"
HH	131~133.5/0.5	392	391	0	0.9358	1.4332	<-70.0	<A	"
OO	161~163.5/0.5	335	327	0	0.9178	1.4392	<-70.0	"	"
DD	187.5~193/0.3	284	282	0.8	0.9067	1.4440	-39.0	"	4
LL	209~215/0.4	259	247	2.7	0.8993	1.4472	-9.0	"	<1
HM	203.5~208/0.2	289	282	7.1	0.8913	1.4440	+15.0	"	"
OL	189~197/0.2	279	282	11.6	0.9062	1.4432	+4.5	"	"
DL	191~198/0.2	269	263	6.9	0.9011	1.4455	+4.0	"	"
LH	181~186/0.3	310	303	0.6	0.9114	1.4411	-41.0	"	"
LO	183~186/0.3	288	282	1.6	0.9076	1.4433	-42.0	"	"
LD	188~203/0.2	272	263	7.3	0.9021	1.4450	-29.0	"	"
MH	195~204/0.3	285	282	0.3	0.9068	1.4436	-18.0	"	2~3
MO	187~199/0.2	268	263	0.9	0.9020	1.4453	-19.5	"	<1

PVC はゼオン 103 Ep

を用いた。PVC 100 部
に対し可塑剤 50 部と安
定剤 (ステアリン酸カド
ミウム 2 部とステアリン
酸バリウム 1 部の混合
物) 3 部を加え、よく混
合熟成後、6"φ×16" (15
cmφ×40 cm) の試験ロー
ル (回転比 1:1.2) で
155±5°C で 7 min 混練
りを行ない、素練りシー
トを得た。さらにこれを
160~165°C で 2 min 予
熱後、同温度で 130 kg/
cm² の圧力で 5 min プ
レスを行ない試験片を得
た。

この試験片についてシ
ョッパー試験 (25°C, JIS
K 6732), 硬度測定, 脆
化試験 (ASTM: D 746
-55 T), 耐熱試験 (170°C
ギャーオープン中での着
色変化) ならびに揮発減

Table-6 Abbreviation of diester.

Diester	Structure	n	m	Abbreviation	Type
1-Benzoyloxy-3-hexanoyloxy-butane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{OCOC}_m\text{H}_{2m+1} \end{array}$	5	—	BH	} BR
" -3-octanoyloxy "		7	—	BO	
" -3-decanoyloxy "		9	—	BD	
" -3-dodecanoyloxy "		11	—	BL	
" -3-tetradecanoyloxy "		13	—	BM	
1-Hexanoyloxy-3-benzoyloxy butane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCOC}_m\text{H}_{2m+1} \\ \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$	5	—	HB	} RB
1-Octanoyloxy-3- " "		7	—	OB	
1-Decanoyloxy-3- " "		9	—	DB	
1-Dodecanoyloxy-3- " "		11	—	LB	
1-Tetradecanoyloxy-3- " "		13	—	MB	
1,3-Dibenzoyloxy-butane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{OCOC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_m\text{H}_{2m+1} \\ \\ \text{OCOC}_m\text{H}_{2m+1} \end{array}$	—	—	BB	} RR
1,3-Dihexanoyloxy "		5	5	HH	
1,3-Dioctanoyloxy "		7	7	OO	
1,3-Didecanoyloxy "		9	9	DD	
1,3-Didodecanoyloxy "		11	11	LL	
1-Hexanoyloxy-3-tetradecanoyloxy butane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_m\text{H}_{2m+1} \\ \\ \text{OCOC}_m\text{H}_{2m+1} \end{array}$	5	13	HM	} RR'
1-Octanoyloxy-3-dodecanoyloxy "		7	11	OL	
1-Decanoyloxy-3- " "		9	11	DL	
1-Dodecanoyloxy-3-hexanoyloxy "		11	5	LH	
1- " -3-octanoyloxy "		11	7	LO	
1- " -3-decanoyloxy "		11	9	LD	
1-Tetradecanoyloxy-3-hexanoyloxy "		13	5	MH	
1- " -3-octanoyloxy "		13	7	MO	

Table-7 Properties of prepared sheets

Plasticizer	Gelling time (sec)	Elongation (%)	Elongation at 100kg/cm ² loaded (%)	100% Modulus (kg/cm ²)	Tensile strength (kg/cm ²)	Hardness (shore)	Brittling temperature (°C)	Evaporation loss (%)	Thermal stability*			
									min 30	min 60	min 90	min 120
BH	17	289.4	162.5	66.3	184.3	93	-22.5	3.6	1	1	1	2
BO	13	321.3	165.0	64.3	180.1	96	-22.5	1.4	1	2	3	4
BD	14	316.7	142.5	75.4	185.6	93	-25.0	1.0	1	3	4	5
BL	18	320.0	110.8	94.9	185.5	99	-35.0	0.9	1	3	4	5
BM	33	355.0	100.0	99.9	218.0	104	-35.0	0.4	1	3	4	5
HB	8	295.0	147.5	73.5	190.2	94	-20.0	3.6	1	3	5	5
OB	12	325.5	145.0	74.6	200.9	94	-22.5	1.8	1	2	4	5
DB	11	330.0	127.5	84.1	204.0	98	-30.0	0.9	1	3	4	5
LB	10	344.2	121.5	89.0	206.5	100	-30.0	0.1	1	2	4	5
MB	13	345.0	107.0	96.8	202.3	102	-37.5	0.1	1	1	2	4
BB	7	275.6	100.0	100.5	224.7	97	+ 7.5	0.9	1	2	2	4
HH	41	298.3	122.5	87.7	192.4	94	-47.5	11.3	1	2	2	2
OO	72	323.8	138.3	81.5	180.2	93	-62.5	1.8	1	1	2	2
DD	120	236.5	108.3	96.4	141.2	105	-57.5	0.4	1	1	2	2
OL	100	241.7	109.3	97.0	145.4	110	-37.5	1.1	2	3	4	5
LH	80	322.5	133.1	88.5	174.1	97	-57.5	0.5	1	3	4	5
LO	75	273.3	126.3	92.9	147.8	105	-42.5	0.2	1	3	4	5
MH	145	233.8	103.3	98.7	148.3	105	-35.0	0	1	3	4	5
DOP	20	290.5	106.7	98.0	190.2	98	-22.5	0.1	1	1	3	5
DBP	7	252.5	135.8	77.1	157.0	93	-17.5	4.9	1	1	1	2

* Colouring No. 1 : light yellow, 2 : yellow, 3 : light brown, 4 : brown, 5 : dark brown.

量測定 (125°C ギャーオープン中 1 hr の重量変化) などを行ない、可塑剤としての性能を検討した。比較のために市販 DOP ならびに DBP を用いた場合についても行った。その結果を Table-7 に示した。なおゲル化時間は混練り中のシートを通してロールの金属面が見える時間をもって示した。

3 考 察

Table-5 に示したジエステル のほとんどは相溶性を持つことが判明したが RR 型の LL ならびに RR' 型の HM, DL, LD, MO などは相溶性が乏しく、前記条件下では満足なシートが得られなかった。RB ならびに BR 型では透明なシートが得られたが、RR ならびに RR' 型では鎖長が長くなるにつれて透明度はやや悪くなる傾向が認められた。

一般に安息香酸基を含む BR 型ならびに RB 型は相溶性がすぐれており、いずれも DOP と同程度あるいは、それ以上であった。その中でも RB 型がすぐれている。RR 型および RR' 型では BB を除いて相溶性は低下し、アシル基の炭素鎖長が長くなるにつれて悪くなり、2 個のアシル基の総炭素数 20 あたりが限界であると思われる。特に 3 位のアシル基が相溶性に対して大きな影響を及ぼしており、たとえば RR' 型で LO, OL は共にアシル基の総炭素数が 20 であるが 3 位のアシル基が長い OL の方がゲル化時間が長く、この傾向は MH

と HM においてより顕著で MH は相溶性があるのに反し、HM では相溶性はなかった。このような傾向は安息香酸基を含む系列のものについてもいえることで BR 型の R が大きくなるにつれて相溶性は低下し、反面 RB 型では R の大きさによる影響は BR 型ほど大きくはない。したがって相溶性の点よりみれば 3 位のアシル基は 1 位のアシル基よりも短くする必要があるものと考えられる。

シートの機械的性質について比較すると、BR 型と RB 型との間にはあまり大きな差はなく、いずれも良好な性質を示したが、BR 型は RB 型に比べて伸び、抗張力が同程度か、あるいはやや低い値を示し、100 kg 荷重時の伸びがやや大きい値を示す傾向があり、BR 型は RB 型よりもやや柔軟なシートを与える傾向が認められた。しかし RB, BR 両型ともいずれも DOP より伸び、100 kg 荷重時の伸びおよび抗張力 (BR 型の R=C₁₂ 以下のものは DOP よりやや小さいが) が大きく、100% モジュラスは DOP より低い値を示し、これらから RB 型、BR 型とも DOP や DBP よりも柔軟性に富む強いシートを与えることが判明した。なお直鎖アシル基の鎖長が長くなるにつれて弾力性が増してくる傾向が認められる。一方 RR 型ならびに RR' 型ではアシル基の鎖長による規則性はあまり認められないが、アシル基の総炭素数 18 以下のものの伸びが DOP よりもやや大であるほか、いずれの値も DOP と DBP の間にあり、総体的

にアシル基が長いほど、やや硬くもろいシートを与えるようである。さらに BB では抗張力が DOP よりもかなり大きく、その他の性質は DOP とほとんど同程度で DOP よりも、強じんなシートを与えた。

耐熱性で最もすぐれた結果を与えたのは RR 型で DOP よりも良く、中でもアシル基の長い方が安定性が大きであった。これに反し、BR 型および RB 型では DOP よりもやや劣り、BR 型では分子量が大なるほど、また RB 型では分子量が小なるほど、すなわち分子内の 3 位のアシル基の占める比率が大きいほど、熱安定性は悪くなる傾向が認められた。RR' 型ではいずれも DOP よりも劣る結果が得られ、特に OL では初期からの着色が認められた。

揮発減量は一般にいわれているように分子量の増大とともに小さくなり、LB, MB および MH で DOP と同程度であった。しかし、いずれも DBP よりも小さい値を示し、同一分子量のものについて比較すると 3 位のアシル基の短い方が小さい揮発減量を示す傾向が認められた。したがって合成したジエステルの中で十分実用しうるだけの相溶性を持つものは実用上さしつかえない程度であると思われる。

1,3-BG-ジエステルの特長の一つに耐寒性のすぐれていることがあげられる。2 個のアシル基が共に脂肪酸である RR および RR' は共にすぐれており、特に RR 型では BB を除いて $-50 \sim -60^{\circ}\text{C}$ (脆化温度) という低い値を示し、DOP (-22°C) よりもはるかに良好である。この点からこれらのジエステルは耐寒性二次可塑剤としての実用性もあるものと考えられる。一方分子内に安息香酸基がはいると RR 型よりも耐寒性が少々劣化する傾向が認められるが、それでも DOP よりも良好で BH や HB が DOP と同程度で R が長くなるにつれて耐寒性が向上しており、これらは十分耐寒性一次可塑剤として実用しうるものと思われる。これに反し、2 個の

アシル基が共に安息香酸基である BB はほかのいずれに比べてもはなはだ悪く耐寒性に乏しいことが明らかとなった。

4 結 論

1,3-ブチレングリコールジエステル類は良好な PVC 可塑性性能を有するが、2 個のアシル基が共に脂肪酸基である場合にはその総炭素数は 20 あたりが限度であると考えられ、一方 2 個のアシル基のうち 1 個が安息香酸基の場合は他の 1 個のアシル基はかなり長鎖の脂肪酸基でも良好な可塑性性能をもち耐熱性において DOP にわずかに劣るほかは相溶性、耐寒性、機械的性質ともにすぐれており、十分耐寒性一次可塑剤としての実用性を持っているものと認められる。2 個のアシル基が共に脂肪酸基である場合には耐寒性にすぐれたものが得られ、この方面の二次可塑剤として実用しうるものと思われ、特に 2 個のアシル基が同じものは耐熱性もすぐれており、耐熱耐寒性可塑剤であるということが出来る。

なお総合的にみて 1,3-BG-ジエステルとしては 3 位のアシル基は 1 位のアシル基よりも短い方が良い性質が得られるものと考えられる。

昭和 38 年 4 月 1 日 日化第 16 年会にて発表

研究費の一部ならびに試料入手に 御協力下さった三菱化成工業株式会社に謝意を表する。

(昭和 39 年 10 月 13 日受理)

文 献

- 1) 石井, 高沢, 工化, **56**, 945 (1953)
- 2) 山内, 高分子化学, **9**, 60 (1952)
- 3) 村井, 赤染, 伊藤, 辻阪, 油化学, **3**, 2 (1954)
- 4) 前島, 工化, **62**, 1842 (1959)
- 5) 大城, 関原, 小森, 油化学, **12**, 169 (1963)
- 6) Kirk, Osmer, "Encyclopedia of Chem. Tech" Vol. 5, p. 776 The Interscience Encyclopedia Inc., New York (1950)