可塑剤としての脂肪酸誘導体

得 能 祝・広 田 清 雄

旭電化工業株式会社 (東京都荒川区東尾久 7-1)

Derivatives of Fatty Acids for Plasticizers

Hazime TOKUNO and Kiyoo HIROTA

Asahi Electro-chemical Co., Ltd.

(1, 7-chōme, Higashi-ogu, Arakawa-ku, Tokyo)

1 緒 言

単独では剛硬な高分子化合物も、適当な添加剤を配合することにより、加工性、柔軟性、弾性などの物性を変え使用目的に適合させることができる。可塑剤ということばの示すとおり、樹脂に添加して高温成型時の可塑性を高め加工性を向上させる目的もさることながら、常温における柔軟性の賦与が可塑剤使用の最大の目的である。

可塑剤は歴史的には、硝酸セルロースや酢酸セルロースなどの繊維素誘導体とともに開けてきたものであるが、塩化ビニル系樹脂 (以後 PVC と略す) の出現により飛躍的な発展を遂げて今日に至った。数多くのプラスチックのなかでもとくに PVC が隆盛をきわめ、さらに伸長を続けている大きな理由は、樹脂自体が安価な原料を主体とし石油化学工業にささえられていることのほかに、この樹脂が硬質、半硬質、軟質製品からペースト状製品まで、また線状、面状はもとより立体状まで、さらに透明、不透明、無色あるいは鮮明な色調を有する製品に至るまで実に多岐多様であり、各種用途に応じて商品を自由に製造しうる特性を持つことであろう。わが国において PVC の半分近くは、いわゆる軟質 PVC (電線用を含む) として使用され、この場合樹脂重量の 40~50% の可塑剤が使用される。したがって以下 PVC 用

可塑剤を主にして記述する。

主要可塑剤の逐年生産量をみると PVC 工業の開始時より

1955 年まではほとんどフタル酸ジエステル系可塑剤に依存していたことが知られ、それも大部分が DOP と DBP に占められていた。DOP はいわゆる一次可塑剤として各性能にバランスのとれた万能向きであるが、技術の進歩とともに PVC 製品の物性に対する要求は逐時高度のものとなり、可塑剤にも特徴のある性能が求められた結果、特殊可塑剤が生まれ、あるいはまた価格低減の要望から安価な可塑剤が研究された。表-1 にみられるように 1956 年ころから脂肪酸誘導体を主体とする可塑剤群の発展が始まり現在に至っている。

これは他面的見地よりすれば、加工者側の配合技術の進歩とこれに伴う要求に可塑剤メーカーがこたえ得た努力の成果である。わが国に特有的な繊細な配合技術と相まってこれら特殊可塑剤の重要性はますます大きくなるものと考えられる。

2 可塑剤の具備すべき条件と化学構造

2.1 可塑剤の具備すべき条件

可塑剤として一般に備うべき項目をつぎに述べる。脂肪酸誘導体のような特殊可塑剤の場合には、使用目的により、あるいは可塑剤の種類によりこれら項目の重要順位が異なってくる。

熱可塑性の増大 高温における樹脂の熱可塑性を増大させて成型加工を容易にし、あるいは加工温度を低下させて熱分解を防ぐ。硬質 PVC 製品の加工にもこれを利用することがある。

柔軟化 軟質 PVC 製品において可塑剤が要求されるもっとも基本的な条件の一つである。可塑剤の作用は簡単には、極性の大きな塩素原子を有するため凝集力の高い PVC 分子間に可塑剤分子がはいり込み重合体分子間のケン引力を減少するという概念に帰せられる。しかしながら単純な希釈理論のみではもとより不完全であって、PVC の構造ないしは粘弾性の面から、あるいは可

表-1 わが国における脂肪酸誘導体系可塑剤の生産量¹⁾

	1956 年		1960 年		1964 年	
	t	%	t	%	t	%
リシノール酸エステル	128 (0.6)		210 (0.3)		49 (0.04)	
ステアリン酸エステル	585 (2.7)		2,791 (4.2)		6,098 (4.5)	
その他の脂肪酸エステル	471 (2.2)		1,008 (1.5)		1,204 (0.9)	
アジピン酸エステル	560 (2.6)		1,737 (2.6)		2,251 (1.7)	
ポリエステル系	—		120 (0.2)		734 (0.5)	
エポキシ系	—		966 (1.4)		4,666 (3.5)	

() 中は全可塑剤生産量に対する%を示す。

塑剤と重合体分子の相互作用溶媒和の面などより数多くの考察が行なわれ、Mellan ら^{2)~7)}の報文がある。

保留性 (permanency)

相溶性 PVC のような柔軟な分子鎖からなり、しかも規則正しく極性点が繰り返して存在するような重合体では、少量の可塑剤の添加によって活性中心の小部分をしゃへいしても可塑化効果は少なく⁸⁾、実用的には樹脂量の 40~50% に達する多量の可塑剤が使用される。したがって樹脂との相溶性が悪い場合には均一に混和せず、あるいは混和直後には均一な外観をしていても時間の経過とともに発汗、失透、析出などを起こす。通常実用化されている可塑剤は分子内に 2 個以上の官能基を有している。

相溶性の指標としては溶解度パラメーター SP が用いられる。 SP は分子凝集エネルギー密度 (CED) の平方根でつぎの式で定義される。

$$(SP)^2 = CED = (\Delta H - RT)/V$$

ΔH は蒸発潜熱、 V は分子容、 R はガス定数である。一般に極性の大きい分子ほど蒸発潜熱が大きく SP も大きい。同じ極性すなわち同じ SP を持つ物質同志はよく混合すると考えられ、Brydson⁹⁾ は可塑剤の SP が重合体のそれに近いほど相溶性がよく、ゲル化速度も大であるとしている。PVC の SP は 9.5 ないし 9.7 であり、一方既知構造の物質については SP が計算できるから、その物質が PVC と相溶するか否かの予想は可能である。

低揮発性 可塑剤の揮発性が過大の場合には配合樹脂に crazing を起こすほか、柔軟性の低下などの支障をもたらす。一般に 200°C で蒸気圧 4 mmHg 以上のものは蒸発性過大とされ、また 25°C における蒸気圧が 10^{-6} mmHg 以上あるものも実用的でないといわれる¹⁰⁾。可塑化された PVC からの可塑剤の揮散が小さい場合には有効蒸気圧が支配因子であり、分子量が第一義的影響を与える。実用化されているものは分子量 250 以上のものが大部分である。ただし揮散が大きい場合には可塑剤の内部拡散が重要因子になるので、必ずしも分子量、沸点のみならず樹脂との親和力の影響も見のがすことができない。

非移行性・耐抽出性 可塑剤を含有したプラスチックがほかのプラスチックあるいはワニス、ラッカー、エナメルなどの塗装面と接触しているときに可塑剤が移行すると、これらの面に損傷をきたす。可塑剤の移行、抽出は主として拡散速度、溶解度に支配され、多くの研究がなされている^{10)~13)}。Zöhrer ら¹⁴⁾ は PVC の可塑剤含量、移行性、揮発性、耐油性などについて研究を行ない、硝酸セルロースフィルムへの移行は初め大きい、溶媒和して結合する可塑剤量に近づくに従って減少し、溶剤による完全抽出と異なることを述べている。

安定性

熱安定性 200°C 付近までの高温に耐え分解による変色、変質、失透などの障害を起こさず、さらに PVC の熱分解を接触的に促進せず生成する微量の塩酸に耐え得ることが必要である。可塑剤として重用されるエステルの熱分解はつぎのように進むとされ、その分解速度も求められている¹⁵⁾。

この式からは β 位に水素原子の少ないアルコールほど熱安定性がよいと考えられる。しかし実験によれば Dn OP より DOP (2-エチルヘキシル) の方が熱安定性が劣ることが認められており、このことは熱分解よりも酸化分解が支配的であることを示す。第一級、第二級の水素原子に比し、ラジカルによって引き抜かれやすい第三級水素原子を持つ分枝構造のものが酸化されやすく、熱着色の傾向がある。またビスフェノール A のような抗酸化剤の添加により酸素吸収量が減じ、熱安定性も向上することが認められている¹⁶⁾。

光安定性 光線 (主として紫外線) による変色変質を起こさないことで、とくに屋外で使用される製品の場合に大切である。光分解についてもだいたい同上的ような説明がなされている。

その他の条件

耐寒性 低温における柔軟性が望まれる。一般に凝固点が低く、低温時粘度の低い可塑剤がゼイ化温度の低い組成物を与えるが例外もある。Bauer ら¹⁷⁾ は耐寒性可塑剤について概説を行なっている。

電気絶縁性 PVC-可塑剤組成物の体積固有抵抗 ρ に及ぼす要因のうち、可塑剤に関係するものは、i) 遊離カルボン酸などイオン化される不純物の存在、ii) 組成物中でのイオンの移動などである。中島ら¹⁸⁾ は可塑剤自身の酸価および ρ の異なるものでも、組成物にした場合の ρ にそれほど大きな差がないことから ii) がおもな要因と考えた。また一般に耐寒性可塑剤ではそのものの ρ がフタル酸ジエステルのそれと同じくらいであっても組成物の ρ は低く、このことより溶媒和の大きいまた分子が大きく拡散しにくい可塑剤は組成物の ρ を高くするという考えがある。このほか可塑剤中の極性基と電気特性の関係について前嶋¹⁹⁾ が詳細に研究している。

無毒性 加工作業時における無毒、無害性と、製品用途におけるそれらとに分けて考えられる。無毒性の標準試験法は確立されていないが、広範囲の可塑剤についての毒性係数の報告があり²⁰⁾、またアメリカ FDA²¹⁾ は食品包装関係を主とする規格として著名であるが、規制が多過ぎたため最近では認可のわくを拡大している模様である。

難燃性、耐焼性 建材および絶縁材などに要求される。含塩素系およびリン酸系のものが実用化されており、ハロゲン、リンなどのラジカル捕捉および分解ガスによる酸素シャ断などの作用によるものと考えられている。

このほか、なるべく無色に近いこと、強烈なにおいや悪臭のないこと、低価格であることなどが条件となる。

2・2 可塑剤の化学構造と性能との関連

一般に線状分子のものがよい結果を与え、長い分枝を持つ可塑剤は良好とはいえず、またフェニル基を有するものは一般的に耐寒性に乏しい。重合型可塑剤では三次元重合のものは可塑剤にならない。可塑剤の化学構造が性能に与える影響を一般的にまとめてみるとつぎのとおりである²³⁾。

i) 両端がアルキル鎖の場合、鎖長が 8~12 になるに従って耐寒性は向上するが可塑化効率や機械的性質は低下し、鎖長 16 以上は相溶性不足となる。またアルキル鎖の極端に少ないものは不適当である。

ii) エステル結合の方向による差はない。

iii) 2 個のエステル基が近すぎた場合、または共に一端に偏した場合は長いアルキル鎖を生じ可塑剤の諸性能を低下させる。

iv) 短い分枝は影響しないが、エステル結合に続く炭素が分枝を持つことは好ましくない。

v) 二重結合は相溶性を向上させるが、その効果はほかの極性基に比して小さい。

vi) 可塑剤分子の一端につく各種の基によって性能は著しく左右され、その序列は良い方からつぎのとおりである。

vii) エポキシ基はエステル結合と同様の効果がある。またアルキル鎖の途中につく基について好結果を与えるものの順位はつぎのとおりである。

viii) エステル結合およびエポキシ基は分子量 300~500 の可塑剤分子に 2~3 個が適当であり、それ以上はかえって性能を低下させる。

ix) エーテル結合は効果は少ないが、一分子中に支障なくはいれうる数は限度があり、また構造によりその限度も異なる。

x) 一般に長い分枝を持つもの、あるいは三次元構造を持つものは不適当である。

以上のことを総合してすぐれた可塑剤の構造を想定すると、直鎖状分子で分子量は 300~500、2~3 個の効果

の大きい極性結合または基を有し、かつ平均したアルキル鎖を隔ててこれらが存在するものということになる。これは脂肪酸から誘導されやすい構造であって、ここに脂肪酸エステルなどが可塑剤として注目されたゆえんがある。次節には実用化されているものを中心にその特性などを述べる。

3 脂肪酸誘導体系の可塑剤

3・1 オレイン酸エステルならびに リシノール酸エステル

一般に飽和の高級脂肪酸、たとえばパルミチン酸、ステアリン酸のエステルは PVC との相溶性が悪いが、オレイン酸エステルはかなり相溶性を有している。一例としてベンジルエステルをみると、オレイン酸ベンジルはよく混和するがステアリン酸ベンジルはほとんど混和しない。エステルの可塑剤としての性能はアルコールの構造によっても左右され、テトラフルフリルエステルが最もすぐれ²³⁾、グリコール酸メチル、フェニル、ベンジルエステルなどもよい結果を示し、一方ビニル、アリル、シクロヘキシルエステルは相溶性が著しく悪い。オレイン酸テトラフルフリルも PVC との相溶性はやや不充分であるが、DOP などと併用すれば可塑化効率は DOP 単独よりもすぐれ、耐寒性も DOA 程度である。ペースト樹脂に配合すると粘度が低くよい結果を与えるという²⁴⁾。

オレイン酸モノグリセリドをアセチル化したグリセリントリエステルについても報告があり²⁵⁾、耐寒性はよいが可塑化効率が充分でない。

ヒマシ油を原料とするアセチルリシノール酸メチルは耐寒性良好で、脂肪酸エステル系可塑剤のなかでも早くから工業化されたが、保留性や安定性の不足のため量的には減ってきている。

3・2 エポキシ脂肪酸エステル

エポキシ脂肪酸エステル類を主体とするエポキシ化合物は PVC 用のすぐれた可塑剤となる。その特徴は分子中に存在するエポキシ基が樹脂との相溶性を良好にするだけでなく、安定剤としても非常にすぐれていることである。塩素含有重合体は熱または光によって分解し、その際に塩酸を発生するが、これがさらに分解を促進させる。エポキシ化合物は発生した塩酸を定量的に吸収して安定化させ、しかも可塑剤であるために作用が均一に行なわれる利点がある。

エポキシ脂肪酸モノエステル

エポキシ基が多くなるほど PVC との相溶性がよくなり、柔軟性も良好となるが、耐寒性が悪くなる²⁶⁾。Brice ら²⁷⁾の報告によれば、エポキシステアリン酸アリルとオレイン酸グリシジルの性能を比較して分子の末端についたエポキシ基よりも分子の中間についたエポキシ基

表-2 エポキシ脂肪酸モノエステルの特数と性能

	DOP	エポキシステアリン酸			エポキシ綿実脂肪酸 ^{注1)}		エポキシ大豆脂肪酸				エポキシ大豆油
		メチル	ブチル	ブチルセロソルブ	メチル	ブチル	メチル	ブチル	オクチル	テトラヒドロフルフリル	
オキシラン酸素 (%)	0	4.2	4.0	3.7	3.8	3.1	5.2	4.0	3.7	4.2	6.0
比 重 (20°C/20°C)	0.986	0.929	0.911	0.924	0.919	0.902	0.948	0.918	0.917	0.999	0.999
沸 点 (°C, 4 mmHg)	222 ~230	117 ~248	179 ~269	—	—	191 ~268	171 ~261	195 ~261	210 ~260	225 ^{注2)} ~296	蒸留不能
曇 り 点 (°C)	-55	-4	-12 (結) ^{注3)}	0	+7 (結)	-2 (結)	+3.5 (結)	-8.5 (結)	+3 (結)	-6.5 (結)	-7.5 (結)
屈 折 率 (25°C)	1.4851	1.4518	1.4510	1.4510	1.4489	1.4483	1.4535	1.4520	1.4560	1.4662	1.4713
粘 度 (20°C, cp)	80	17	18	23	124	148	20	19	34	75	537
100% モジュラス (25°C, kg/cm ²)	90	72	60	85	117	112	60	72	85	68	125
抗 張 力 (25°C, kg/cm ²)	195	186	171	172	226	209	172	180	167	194	200
伸 長 率 (25°C, kg/cm ²)	370	410	430	420	350	370	150	420	340	400	340
硬 度 (ショアーA)	76	70	69	70	79	80	65	70	76	68	80
可塑性効率 (モジュラス) ^{注4)}	35	32	32	32	33	33	30	32	34	32	38
耐 寒 性 (T _f , °C)	-30	-43	-56	-55	-27	-40	-42	-44	-46	-32	-16
揮発減量(60°C×240 hr,%)	0.6	10.7	2.4	0.9	5.6	5.9	6.4	7.2	1.0	0.5	0
水抽出量(25°C×240 hr,%)	0.2	1.7	0.6	0.2	2.1	1.1	3.1	1.2	0.9	3.5	0.5
油抽出量(25°C×240 hr,%)	11.6	22.3	22.2	24.3	13.3	18.4	21.5	23.7	24.5	16.5	9.4
熱安定性 ^{注5)}	P	G	VG	VG	G	VG	VG	VG	VG	VG	VG
光安定性 ^{注5)}	VG	E	VG	E	VG	VG	VG	VG	VG	—	VG

注 1) 樹脂 70%, 可塑剤 30% 配合, ほかは樹脂 65%, 可塑剤 35% 配合, 2) 50% 蒸留 3) 結晶化を示す 4) 100 kg/cm² 荷重で 100% の伸びを示す配合 %, 5) P: Poor, G: Good, VG: Very good, E: Excellent

の効果が大きいことを見だし, ついでエポキシステアリン酸のビニル, アリル, エチルエステルなどの比較により重合性二重結合のあるものは光や熱によって浸出が認められるとされている。エポキシ脂肪酸エステルには異性体が存在するが, トランスエポキシステアリン酸エステルの方がシスより安定であるという報告²⁸⁾もある。表-2 に各種エポキシ脂肪酸モノエステルの特数と性能を示す。

図-1 引張強度-温度

表-2 よりもわかるように, エポキシ脂肪酸モノエステルの特徴は安定性のよいこと, および耐寒性のすぐれていることである。耐寒性をさらに詳しく検討したものが図-1 で $-50 \sim +25^{\circ}\text{C}$ における引張強度の変化を測定したものである。エポキシステアリン酸ブチルの傾斜は DOA とともにゆるやかで DOP に比し温度による物性変化が少ない, すなわち耐寒性のよいことをはっきり示している。

エポキシ化油

エポキシ化する油については大豆油が最も一般的であるが, サフラワー油や綿実油も使われ, 海産動物油²⁹⁾も検討されている。またオキシラン酸素 9% に達するエ

表-3 エポキシ化大豆油と DOP との熱安定性
170°C×3 hr

配合	DOP エポキシ化 大豆油	PHR 50 0	40 10	30 20	20 30	0 50
30 min	—	—	—	—	—	—
60	++++	—	—	—	—	—
90	++++	—	—	—	—	—
120	++++	—	—	—	—	—
150	++++	+	—	—	—	—
180	++++	+	+	—	—	—

— 変化なし, + 微黄変色, +++ 茶カッ色変色, ++++ 黒カッ色変色

ポキシ化アマニ油も市販されている。

つぎにエポキシ化大豆油と DOP を併用した場合の熱安定性の向上の模様を 表-3 に示す。

つぎに同じく耐候性向上の結果を 表-4 に示す。これは直射日光の強烈なアリゾナ砂漠の屋外試験の結果である。

表-4 エポキシ化油配合による耐候試験

月	照射量	DOP エポキシ化大豆油 0 PHR				50 PHR				45 5			
		ハン点	変色	硬化	粘着	ハン点	変色	硬化	粘着	ハン点	変色	硬化	粘着
1	Langlies 20,700	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	43,800	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3	67,100	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
4	89,100	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5	108,000	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
6	126,500	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
8	152,700	4	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
10	170,800	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
12	200,900	5	5	5	1	2	1	1	1	1	1	1	1
14	242,800	5	5	5	1	3	1	1	1	1	1	1	2
16	283,100	5	5	5	1	4	2	2	1	1	1	1	1
18	318,400	5	5	5	1	5	5	5	1	1	1	1	1

劣化の進行：1 劣化なし，2 やや進む，3 かなり進む，4 ひどく進む，5 完全に劣化

エポキシ化油はポリエステル系可塑剤とともに耐油性が良好である。エポキシ化大豆油 (I.V. 0.6 以下，オキシラン酸素 6% 以上) などはアメリカ FDA により食品包装フィルム用可塑剤としても認められている²¹⁾。

つぎにエポキシ系可塑剤についての問題点を二つ述べてみたい。

特にエポキシ化油を多量に配合したり，長期間日光にさらしたりするとフィルム表面に発汗することがある。これについて Witnauer ら³⁰⁾ は可塑剤中のカルボキシル基，水酸基，飽和脂肪酸エステル類および未反応の不飽和脂肪酸エステル類などが原因と考え，また村井ら³¹⁾ はエポキシステアリン酸ブチルの分解を 図-2 のように考え，(3) の重合物には PVC との相溶性がないことも認めた。

図-2 エポキシ脂肪酸エステルの分解反応

(2) の生成物は可塑剤になることが報告されており³²⁾，(4) は生成量が少ない。したがって (1) あるいは (3) の生成物が発汗の原因と考えられる。Little ら³³⁾ もエポキシ化大豆油ならびにエポキシ化トール油脂肪酸エステルについて，(1) の反応が起きてブリー

ドすることを報告している。

エポキシ化方法について，従来は過酸化水素から過酢酸を作りエポキシ化する方法，あるいは過酸化水素，有機酸および触媒の存在下に直接エポキシ化する in situ 法³⁴⁾が行なわれてきた。これに対し最近アセトアルデヒドを直接空気酸化して過酢酸を合成し (UCC の液相酸化法，Brit. Celanese の気相酸化法)，エポキシ化を行なう方法が開発された。この方法の問題点は大量の酢酸を副生すること，建設費が大きいこと，および途中に生成するアセトアルデヒドモノペルアセートが爆発しやすいことであるが，得られるエポキシ化物の純度の向上との関連において経済性が検討されている段階といえよう。

その他のエポキシ系可塑剤

エポキシシクロヘキサン誘導体の開発が主として UCC 社により行なわれている。これらはブタジエン，シクロペンタジエンなどジエン類と，無水マレイン酸，アクロレインなどとの組合せにより多種類のものが合成され特許^{35)~38)}も多い。

エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチルも国産されており DOP に類似したエポキシ系として注目されている³⁹⁾。

3.3 塩素化脂肪酸エステル

代表的なものは塩素化ステアリン酸メチルである。塩素含量ならびにエステルのアルコール種類が性能に及ぼす影響については，村田ら⁴⁰⁾によって詳細に研究されており概要は 図-3 および 図-4 のとおりである。

すなわち塩素化ステアリン酸エステルの塩素数が増加するに従ってこれと PVC との混和物は強じんとなり，

図-3 塩素化ステアリン酸メチルの塩素化度と性能

保留性、電気絶縁性が向上する。しかし反面柔軟性が失われ耐寒性は悪くなる。耐熱老化性、耐油性および電気絶縁性などは五塩化物ではほぼ極限に達し、これ以上塩素を増してもこれらの性能はあまり向上せず、一方六塩化物以上では柔軟性と耐寒性が急激に悪化する。

図-4 五塩化ステアリン酸エステルのアルコール種類と性能

エステルのアルコールの炭素数が増加すると一般に強度が減少し、耐油性が低下し、電気絶縁性も悪くなる。一方柔軟性が増し、耐寒性がよくなり、加熱減量が少なくなる長所がある。

以上を総括し、かつ柔軟性や耐寒性については安定剤として配合されるエポキシ化油やエポキシ脂肪酸エステルによって改良されることを考慮して、五塩化ステアリン酸メチルが最も適していると結論している。市販されているものもこれが中心になっている。つぎに五塩化ステアリン酸メチル(エポキシ化大豆油 5% 添加)と DOP との併用コンパウンドの性能を示す。

表-5 DOP と五塩化ステアリン酸メチル併用コンパウンドの性能(可塑化効率を同一にした場合)

五塩化ステアリン酸メチル DOP	PHR ₀ 50	12 40	24 30	36 20	48 10	60 0
硬 度 (ショアー-A)	86	88	89	89	87	86
100% モジュラス (25°C, kg/cm ²)	86	85	84	89	90	91
引 張 強 度 (25°C, kg/cm ²)	188	190	191	200	206	203
伸 長 率 (25°C, %)	290	315	345	340	345	355
ゼイ化温度 (°C)	-34	-27	-25	-24	-22	-21
体積固有抵抗 (×10 ¹² Ω-cm)	10.3	4.7	4.8	5.3	7.2	9.3
熱老化試験 (100°C×168 hr)						
揮 発 減 量 (%)	34.0	27.4	20.5	14.7	10.9	9.0
引 張 強 度 (残率, %)	113	108	106	102	99	105
伸 長 率 (残率, %)	83	92	87	88	93	96
ガソリン浸セキ抽出量 (室温×7日, %)	51.9	45.7	30.3	18.6	13.9	9.9
熱水浸セキ可溶性物質 (100°C×24 hr, %)	1.30	1.06	0.91	0.78	0.68	0.59
自己消滅性 (sec)	燃焼	18.1	8.4	2.8	1.3	0.0

すなわち電線用、あるいは耐燃性可塑剤としてすぐれていることがわかる。

このほか、メトキシ塩素化脂肪酸メチルもかなり用いられている。これは不飽和脂肪酸メチルをメタノールと

塩素を用いて不飽和結合をメトキシクロル化したものである⁽⁴²⁾。五塩化ステアリン酸メチルに比べて PVC との相溶性、保留性、電気絶縁性、熱安定性において劣るが、柔軟性、耐寒性はやや良好であり、雑貨用などに使用されている。

3.4 二塩基酸エステル および 多価アルコールエステル

脂肪族二塩基酸ジエステルの特徴は主としてすぐれた耐寒性にある。ROCO (CH₂)_nCOOR で示されるマロン酸からセバシン酸までのオクチルエステルについて、村井ら⁽⁴³⁾は *n* によって耐寒性その他の機械的性質は大して影響されないが、保留性については分子量的にマロン酸ジエステルなどは劣ると述べている。性能および原料事情から、市販されているのは DOA (アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル), DOZ (アゼライン酸-), DOS (セバシン酸-) などである。

1,4-ブタンジオールジ-*n*-ノニル酸エステルの構造は DnOA とエステル結合の方向が異なるのみでほかはまったく一致している。この両者の性能は非常によく似ており、ジオールジエステル可塑剤が二塩基酸エステルに匹敵する性能を有することが理解される。トリエチレングリコールエステルの脂肪酸成分の影響については石井ら⁽⁴⁴⁾の詳しい研究がある。

多価アルコールエステルのなかで注目すべきものとして、ペンタエリトリットあるいはジペンタエリトリットのエステル⁽⁴⁵⁾があり、炭素数 4~8 程度の脂肪酸を適当に選ぶことによりすぐれた耐熱性、電気絶縁性を発揮する。また塩素を導入することによりさらに揮発性を低下させるなどの特許⁽⁴⁶⁾もある。

3.5 ポリエステル系可塑剤

ポリエステル系可塑剤の構造は一般に次式で示される。

ただし A はアジピン酸、セバシン酸、フタル酸などの二塩基酸、G はプロピレングリコール、エチレングリコールなどの二価アルコールであり、L は一塩基酸である。分子量は $n=2A/L$ によって調節される。なお末端を一価アルコールで止めたポリエステルもある。A, G, L 三者ならびに分子量との組合せにより多くの品種が考えられるが、市販されているものは分子量 1,000~8,000 程度のもの数十種^{(47), (48)}である。

研究の主体は新規ポリエステルの合成およびその性能に関するものであり、その可塑化機構についてのつっこんだ研究はあまり見当たらない。セバシン酸とエチレングリコールとのポリエステルは分子量が増加するにつれて、PVC との相溶性がよくなる⁽⁴⁹⁾という例からもわかるとおり、従来の可塑化機構の概念からではポリエステルの良好な可塑化性能は説明できない点が多く⁽⁵⁰⁾、ポリ

エステル系可塑剤の発展は現在行なわれている可塑化理論に対して興味深い疑問を投げかけている。

Koroly ら⁵¹⁾および赤染⁵²⁾は各成分の性能に及ぼす影響を検討し、最近では Brice ら⁵³⁾がメチレン鎖の炭素数の異なる二価アルコール、二塩基酸を用いたポリエステル系可塑剤について研究し、メチレン鎖の長い二塩基酸を用いると耐寒性、可塑化効率はよいが、耐油性が劣ることなど、また抽出性に関する考察を行なっている。

ポリエステル系は非移行性、耐抽出性、低揮発性の良好な可塑剤として最近急速に需要が伸びてきている。つぎにこれらの性能を DOP と比較してみる。

表-6 ポリエステル系可塑剤の保留性

	DOP	ポリエス テル アジピン- プロピレン	ポリエス テル アジピン- プロピレン	ポリエス テル セバシン- プロピレン
分子量	391	2,200	3,400	8,000
比重 (25°C/25°C)	0.982	1,085	1,105	1,060
粘度 (25°C cp)	50	2,300	6,000	170,000
揮発減量 (100°C×24 hr, %)	5.93	0.93	0.40	0.38
耐油性 (可溶分) Aベン ジン, (室温×24 hr, %)	8.44	0	0	0
移行率 Hi-Sil, (30°C×30 日)	1.00	0.39	0.23	0.12

3・6 高級脂肪酸ビニル

これまで述べてきたのはいずれも外部可塑剤であり、加工時に PVC と配合するものである。ポリエステルのような保留性のよいものでも長期間のうちに、あるいは薄いフィルムのような場合には可塑剤の逸散は避けられない。ビニルエステルのような高級アルキルビニル誘導体を塩化ビニルと共重合させると、この高級アルキル基が可塑剤と同じような作用で高分子相互の結合力を弱め柔軟な樹脂となる。しかも高級アルキル基は化学結合によって線状高分子に固定されているので移行、抽出ということがない。これを内部可塑化という。

高級脂肪酸 ビニルは PVC の内部可塑化に早くから検討され、Port ら⁵⁴⁾は共重合反応ならびに内部可塑化した PVC の性能について研究を行なっている。それによると、ステアリン酸ビニルを 9.7~55.5 mol% 入れたときに増加とともに引張強度、モジュラス、混練温度、ゼイ化温度が下がり、伸びが増加している。Swern ら⁵⁵⁾はオレイン酸ビニルからエポキシステアリン酸ビニルを合成し内部可塑化に用いた。

なおアクリル酸やメタクリル酸の高級アルキルエステルはアクリロニトリル⁵⁶⁾、塩化ビニリデン⁵⁷⁾などの内部可塑化に用いられるが、PVC にはあまり用いられていない。

4 脂肪酸誘導体可塑剤の問題点

脂肪酸誘導体の中でも量的に大きい可塑剤にとって、

共通なもっとも大きい問題点は安価な原料確保ということである。とくに低級~中級化合物においてアルコールに対する脂肪酸合成の遅れが目立ち、また石油化学工業の発展により天然油脂から製造される高級脂肪酸誘導体の原料的不利が問題となりつつある。性能的にすぐれていることがはっきりしていながら、原料的制約のため実用化に至らない誘導体がかかなり存在する。経済的な脂肪酸合成法の実現を望むこと誠に切なるものがある。

新しい可塑剤研究の考え方としては、一つには高分子化学工業の高度化にこたえる特殊可塑剤と大量消費に貢献する安価な可塑剤をわけて考えることであり、そして二つには製品の性能と加工の将来を考慮すると外部可塑化と内部可塑化が併行あるいは重複して行なわれるであろうということ、これらを充分掘り下げてみる必要がある。(昭和 41 年 6 月 13 日受理)

文 献

- 1) 通産省編“通産省化学工業統計年報”昭 32, 昭 40 年度版
- 2) I. Mellan, “The Behavior of Plasticizers”, (1961) Pergamon Press
- 3) P. Sabia, F.R. Eirich, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2497, 2511 (1963)
- 4) A.V. Tobolsky, “Properties and Structure of Polymer” p. 161 (1960), John Wiley
- 5) A.V. Tobolsky, D. Carlson, N. Indictor, *J. Appl. Polymer Sci.*, **7**, 393 (1963)
- 6) R.B. Taylor, A.V. Tobolsky, *J. Appl. Polymer Sci.*, **8**, 1563 (1964)
- 7) T.F. Linhardt, *Kunststoffe*, **53**, 18 (1963)
- 8) P.B. Stickney, La Verne, E. Cheyney, *J. Polymer Sci.*, **3**, 231 (1948)
- 9) J.A. Brydson, *Plastics*, **26**, 107 (Dec. 1961)
- 10) H.M. Quackenbos, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1335 (1954)
- 11) M.C. Reed, H.F. Klemm, E.F. Schulz, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1344 (1954)
- 12) G. Beck, *Kunststoffe*, **45**, 230 (1955)
- 13) K. Thinius, *Chem. Tech.* (Berlin), **4**, 471 (1952); *C.A.*, **47**, 11799 (1953)
- 14) K. Zöhrer, A. Merz, *Kunststoffe*, **45**, 9 (1955)
- 15) E.S. Blake *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 87 (1961)
- 16) W.F. Fischer, B.M. Vanderbit, *Mod. Plastics*, **33**, 164 (May 1956)
- 17) W.H. Bauer, R.L. Cox, *Plast. Technol.*, **9** (7), 34 (1963)
- 18) 中島, 後藤, “高分子実験学講座” (高分子学会編), Vol. **4**, p. 166 (1959), 共立出版
- 19) 前嶋, 近大応化会誌, **3**, 47 (1961)
- 20) British Plastics Federation, 毒性に関する第 2 回 報告書, 日本ビニル工業会技術資料 104 号
- 21) *Federal Resister*, **28**, 6679 (1963); *C.A.*, **59**, 5685 (1963)
- 22) 村井, 赤染, 工化, **62**, 1094, 1098 (1959)
- 23) 村井, 赤染, 伊藤, 辻阪, 油化学, **3**, 2 (1954)
- 24) Emery Industries Inc. 社カタログ
- 25) F.C. Magne, R.R. Mod, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **30**, 269 (1953)
- 26) 村井, 赤染, 工化, **63**, 807 (1960)
- 27) R.M. Brice, W.M. Badde, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 868

- (1958)
- 28) 須原, 油化学, **11**, 473 (1962)
- 29) 玆野, 小森, 特許公告 昭 36-15278; 工化, **64**, 1203 (1961)
- 30) L.P. Witnauer *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2304 (1955)
- 31) 村井, 赤染, 西山, 工化, **62**, 1004 (1959)
- 32) E.J. DeWitte, *U.S.*, 2,953,040 (1960)
- 33) J.W. Little, J.D. Faar, C.F. Huber, *Plast. Technol.*, **9**, (11), 42 (1963)
- 34) 村田, 肥後, 特許公告 昭 30-1070
- 35) *Chem. Week*, p. 39 (Mar. 21, 1964)
- 36) W.S. Port, F. Scholnick, *U.S.*, 3,147,236 (1964)
- 37) 細田, 山岸, 小沼, 特許公告 昭 39-2473
- 38) B. Phillips, S. Starcher, *U.S.*, 2,967,840 (1961)
- 39) 赤染, プラスチックス, **15** (3), 23 (1964)
- 40) 村田, 西村, 秋葉, 油化学, **11**, 340 (1962)
- 41) 村田, 油化学, **11**, 513 (1962)
- 42) 大和田, 特許公告 昭 38-6264
- 43) 村井, 赤染, 辻阪, 桜井, 油化学, **3**, 200 (1954)
- 44) 石井, 竹之内, 高沢, 工化, **61**, 434 (1958)
- 45) F.J. Van Antwerpen, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 68 (1942)
- 46) 風間, 加藤, 中瀬, 特許公告 昭 39-25193
- 47) 梅村, 樹脂加工, **10**, 468, 537 (1961)
- 48) K. Zohper, A. Merz, *Kunststoffe*, **47**, 102 (1957)
- 49) フランツ プランシュケ, 特許公告 昭 37-10930
- 50) R.F. Boyer, *Tappi*, **34**, 357 (1951)
- 51) J.E. Koroly, E.M. Beavers, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1060 (1953)
- 52) 赤染, 油化学, **4**, 250 (1955)
- 53) R.E. Brice, J.M. Eakman, D.M. Kaufer, *SPE Journal*, **19**, 984 (1963)
- 54) W.S. Port *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 472 (1955)
- 55) D. Swern *et al.*, *J. Polymer Sci.*, **21**, 161 (1956)
- 56) J. Rehberg, H.L. Greenberg, "Modern Plastics", **11**, p. 173 (1957)
- 57) E.F. Jordan *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **94**, 1695 (1957)

塗料における脂肪酸とその誘導体

吉 富 和 彦・長 倉 稔

日清製油株式会社研究所 (横浜市神奈川区千若町1の3)

The Roles of Fatty Acids and Their Derivatives in Coatings

Kazuhiko YOSHITOMI and Minoru NAGAKURA

The Nisshin Oil Mills Ltd., Research Lab.,

(1-3, Chiwaka-chō, Kanagawa-ku, Yokohama)

1 はじめに

合成樹脂塗料の躍進ぶりはめざましいものがあるが、油性系塗料は斜陽化の一途をたどっている。たとえば昭和 36 年度の塗料生産実績約 40 万トンのうち油性塗料 10 万 8 千トンに対し、合成樹脂塗料は 11 万トンでほぼ同量であったが、昭和 40 年度の塗料生産実績は約 58 万トンにおよび、そのうち油性塗料は 9 万トンと減退し、合成樹脂塗料は 25 万 1 千トンと 2 倍以上の伸びを示し、油性塗料を 3 倍近くまで引き離している。したがって今後塗料用としての油脂および脂肪酸の伸びは合成樹脂塗料用に待つほかはない。

近年ラテックス塗料やゾル塗料のような分散系樹脂塗料の発展とともに重合系塗料の増加も著しいが、アルキド樹脂を主体とする縮合系樹脂塗料はなお合成樹脂系の王座を譲らない。その理由は縮合系樹脂は脂肪酸変性 (以後油脂変性を含む) が可能であり、それにより塗料としての相溶性、顔料の分散性、作業性などが増し、比較的安価でかつ合成樹脂塗料の持つ一般的な欠点である塗膜のもろさに適当な柔軟性を与え、比較的強じんて耐

久性に富むなどの長所を持つからである。もっともアルキド樹脂のようにその樹脂骨格の中にエステル結合を持つものは耐アルカリ性耐水性が劣るなどの欠点もあるが、それらの欠点は他の樹脂との混合による橋かけなどによって改善できる。

日本塗料工業会の 41 年度塗料生産計画によれば、塗料生産見通し 65 万トンに基づく所要原料油脂および脂肪酸の数量は表-1 のとおりである。これをみると、アミノ油とアミノ油脂肪酸の減少が目立ち、大豆油、サフラワー油、ヒマシ油および大豆油脂肪酸が合成樹脂用原料として伸びている。これらの結果から従来その乾燥性のメリットを生かして塗料用に使われてきたアミノ油やキリ油が合成樹脂系塗料の発展により乾燥性は別の面で補えるようになったために、アミノ油の短所である塗膜の黄変性の点で大豆油、サフラワー油、トール油などに置き換えられてきたものと考えられる。

本稿では脂肪酸誘導体の塗料における役割のうち、ビヒクルを主体に最近数年間の知見をもとにして、まず塗料用脂肪酸の製造の概略と、その分子構造の塗料適性に