の工業的發展はひとえに過酸化水素の価格いかにによるわけである。

(昭和 34 年 6 月 25 日受理)

文 献

- 1) U.S. 2,158,523; 2,158,525; 2,215,283; 2,319,912, C.A., **39**, 4729 (1954)
- 2) U.S. 2,537,516, C.A., **45**, 3570 (1951)
2,537,655, C.A., **45**, 4417 (1951)
- 3) 米国特許出願, 125,848(1949,11,5)
15,747(1950,3,29)

- 4) *Petroleum Refiner*, **34**, (12) 160 (1955)
- 5) A. Rieche, *Angew. Chem.*, **70**, 251 (1958)
- 6) M.S. Kharasch, O. Sosnovsky, *J. Org. Chem.*, **23**, 1322 (1958)
- 7) *Petroleum Refiner*, **36**, (11) 251(1957)
- 8) D. Swern, C.B. Dickel, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1957 (1954)
- 9) D.D. Caffman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2864 (1958); 2872 (1958); 2877 (1958); 2889 (1958)

油脂より誘導されるビニル化合物について

浅 原 照 三*・三 橋 啓 了*

Teruzō ASAHARA and Keiryō MITSUHASHI

1. 緒 言

油脂を分解して得られる高級脂肪酸,あるいはさらに還元して得られる長鎖脂肪族アルコールを,アセチレンと反応させてそれぞれビニルエステルあるいはビニルエーテルを合成し,さらにその用途を開拓しようとする研究は,ここ数年来次第に活発になってきたが,これはその原料である油脂およびアセチレンが工業的に安価かつ豊富に得られることと,合成過程が高収率に進み工業規模に生産しうることのほかに,セッケン工業を初め行詰りに達した油脂工業の打開策としても最も有望なものの一つと考えられるなど,幾多の条件が重なり合ったためであろう。すでに 1957 年にアメリカの Air Reduction Co. はパイロット・プラントではあるが年産 900 t のステアリン酸ビニルを生産しているし,わが国でも数社がこれに着目して活発に研究を行なっている。もちろん,工業化の第一条件として用途の特殊性が挙げられなければならないのは当然のことで,最近の研究でも基礎的な研究と平行して,新しい用途を開拓しようという試みがしきりに行なわれている。

現在までに報告されている研究の多くは,これら長鎖ビニルエステルを酢酸ビニル,塩化ビニルその他のビニル系低分子量単量体と共重合させて内部可塑性を賦与する,いわゆる内部可塑剤として用いようという目的のものである。すなわち,これらの長鎖部分がビニル基によって共重合体分子中に化学的に結合し,その結果長い側鎖を張り出してこれが重合体に可塑性を与えるので,従来の外部可塑剤を単に混和して得た樹脂製品に避けられないいくつかの欠点,たとえば可塑剤の浸出 (leaching),

揮発 (volatilization), 移動 (migration) などの問題を完全に除去することができるわけである。さらにまた量産に移れば従来の可塑剤に比して安価に製造できると予想されるので樹脂製品の価格の低廉化にも役立ち,あるいは加工時の作業を簡略化する利点も生じる。このような特長を生かして成型樹脂製品,塗料,接着剤,チューインガム,繊維助剤などの製造に用いうるほか,また単独重合体も潤滑油の粘度指数向上剤,流動点降下剤などにも利用され,さらに合成ゴムの一成分として引裂キ抵抗を改良するなど,興味ある利用が漸次報告されているが,しかしまだまだ今後の研究に俟つべきところが多いと思われる。そこで以下に油脂を原料として誘導されるビニル化合物を,脂肪酸ビニルエステル,エポキシ脂肪酸ビニルエステル,脂肪族アルコールビニルエーテル,その他に分類して,その製法,重合,用途など,従来の研究を拾ってまとめてみることにする。

2. 脂肪酸ビニルエステル

低級の脂肪酸ビニルエステルに比して,長鎖脂肪酸ビニルエステルの重合体あるいは共重合体が従来あまり工業的な発展を遂げなかった大きな理由は,純粋な脂肪酸,したがって純粋なビニルエステルを得ることが困難であったためである。しかし脂肪酸の精密蒸留工業が進むにつれ,この障害も次第に取り除かれ,また同時に重合用単量体を製造する目的からすれば官能基的な純度 (functional purity) が問題になるのであって,たとえばステアリン酸の場合,不飽和酸を混有していなければ,パルミチン酸などは相当程度含有していても差支えないことが明らかになり,市販の原料で十分使用しうると考えらる。もっともオレイン酸の場合は官能基的に純粋な,すなわちモノ不飽和酸のみからなるものはまだ入手が容

* 東京大学生産技術研究所 (千葉市弥生町) Institute of Industrial Science, Tokyo University

易でなくビニルエステル合成時に精製を要するが、さらに脂肪酸精製工業の伸展によっていずれはこの問題も解決されるであろう。

2.1 製 法

工業的にはステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニルが最も大きな対称となるものであるが、その製法は他の長鎖脂肪酸にも共通のもので、一般につぎの2とおりの方法が知られている。すなわち、1) 亜鉛塩を触媒として、脂肪酸にアセチレンを直接吹込んでビニル化する方法と、2) 水銀塩触媒を用いて、脂肪酸と酢酸ビニルとからビニル交換反応を行なわせる方法とである。

1) アセチレンによるビニル化^{1)~4)}

W. Reppe によって始められた方法で、ステアリン酸を例にとって述べると、原料にはステアリン酸 95%、パルミチン酸 5% の組成でヨウ素価 1 以下のものは精製せずにそのまま使用できるが、不飽和基を2個以上持つ不飽和酸は全然なく、オレイン酸は微量しか含有しないものでなければならない。というのは、もし多不飽和酸が混在するとそのビニルエステルが重合時に抑制剤となってステアリン酸ビニルの重合を阻害し、またオレイン酸ビニルでも 10% 以上存在すると抑制効果を示すため、一方パルミチン酸はかなり混有していても本質的な障害は起こさない。

かくはん機、圧力計、温度計、耐圧取出口などを具えた容量5ガロンの不銹鋼製オートクレーブ⁴⁾を90~100°Cに予熱し、ステアリン酸 27 モルと、触媒として不飽和酸塩を含みぬステアリン酸亜鉛 6.5 モル%を仕込み、これにまず窒素を、ついでプロパンを封入してかくはんしながら 165°C に加熱し、つぎにさらにプロパンを、最後にアセチレンを圧入する。この際爆発の危険がないように混合ガス中のアセチレン濃度は 65% 程度に、また圧力は 200 psi に保つ。このようにして 8.5~9.5 hr 反応を続け、試料取出口から逐次試料を取り出して酸価を測定し、酸価 4~8 すなわち未反応のステアリン酸が 3~5% 程度になったところで反応を中止する。この場合さらに反応を続けると除去不能の濃黄色、悪臭の過ビニル化物 (overvinylated product) が生成し、重合用単量体として適さないものになってしまう。反応物を取り出して触媒をろ過すると粗ステアリン酸ビニルが原料ステアリン酸に対して 94% 収率で得られ、さらに油浴温度 210~220°C でフラッシュ蒸留すると 155~160°C/0.5 mmHg 留分として工業用ステアリン酸ビニルが 84~85% 収率で得られる。この際別した触媒は反復使用できる。精製ステアリン酸ビニルを得るには、これをさらに 0°C で 3.2 倍容のアセトンから再結晶するが、全収率は 67.5% に下る。ステアリン酸以外のエステルの場合は分留して精製エステルが得られるが、ステアリン酸ビニルのように高沸点物では長い間高温に加熱して

おくと、重合、分解その他種々の障害を起こすので再結晶するわけである。本方法のフロー・シートを 図-1 に示してある。

図-1 ビニルエステル製造フロー・シート

オレイン酸ビニルの製法もおおむねこれと類似しているが、先にも述べたとおり官能基的に純粋なオレイン酸は入手しにくいので、市販品をアセトン溶液として -55~-50°C で多不飽和酸をあらかじめ除いておく。通常混在する $C_{14} \sim C_{16}$ 飽和酸はビニル化ののち分留して除去できる。オレイン酸の場合は触媒として酢酸亜鉛とオレイン酸の混合物⁴⁾を用い、反応直前にオレイン酸亜鉛を生成せしめ、酸価 5~10 になるまで反応させたのち、触媒をろ過すると工業用オレイン酸ビニルが再結晶オレイン酸に対して 85% 収率で得られる。オレイン酸ビニルは比較的重合しにくいので分留して精製するが、収率は 57% に低下する。これはオレイン酸自身がビニル化されにくいだけでなく、混在する低級飽和酸ビニルエステルを初留として除去するためである。

アセチレンによる脂肪酸のビニル化は以上述べた L.E. Craig⁴⁾ の方法によるのが普通であるが、大塚ら⁵⁾ は反応速度論的にこれに検討を加え、炭素数の大きい脂肪酸ほど反応速度は大きくかつ副反応が少ないことを見出し、また反応系に水、アルコール、ピリジンなどの溶媒を用いた場合、いずれも反応を阻害することを報じている。また竹下⁶⁾ は触媒に金属酸化物を用い常圧でアミノ脂肪酸をビニル化しているが、鉛、水銀、カドミウム、亜鉛の順に触媒効果は上るようである。

2) 酢酸ビニルによるビニル交換反応

アセチレン法に比較して酢酸ビニル法はより容易に行ないうるので、実験室的にはしばしばこの方法が用いられ^{9), 10)}、著者ら^{12), 13)} ももっぱら本法によって各種脂肪酸ビニルエステルを合成しているが、酢酸ビニルを大過剰に用いるため工業的にはその価格と回収率が問題であるように思われる。

この方法は W. Toussaint ら⁷⁾ が始め、D. Swern ら⁸⁾ によってその研究が進展したものである。温度計、還流冷却器、窒素吹込み口をつけた三口フラスコ中に新に蒸留した脂肪酸と酢酸ビニルを 1:6 モル比で入れ、脂

脂肪酸が固形の場合はかくはんしながらわずかに加温して均一に溶解し、のち触媒の酢酸水銀を脂肪酸 1 モルに対して 4 g 加える。その後しばらくかくはんしてから 100% 硫酸 0.38 ml を加え、還流下に約 3 hr 反応させる。反応後酢酸ナトリウムを加えて硫酸を中和し、過剰の酢酸ビニル、および反応によって生じた酢酸その他低沸点分を常圧で留去したのち、減圧ないし真空蒸留してビニルエステルをうる。この間、反応および蒸留はすべて窒素気流中に行なって重合を阻止する。収率は 40~60% といわれるが⁸⁾、著者らの経験では炭酸ガス気流中でも反応は進行し¹²⁾、また収率も 80% 程度¹³⁾は得られるようである。ただし、この場合もちろん前項と同様にステアリン酸ビニルは蒸留によらずアセトン再結晶法で精製する必要がある。なおラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などのビニルエステルは尿素付加物として分離する方法も知られている⁹⁾。

このビニル交換反応は (1) 式に従い、その反応機構を

R. L. Adelman¹¹⁾ は明快に説明している。その詳細は省略するが、触媒として用いた酢酸水銀は反応混合物中に溶解可能な水銀塩という意味を持ち、機構上はのちに硫酸を添加して生成した硫酸水銀が触媒となって、(2)、(3) 式のように錯化合物を生成し、ビニル交換が起きる $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2 + \text{HgSO}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HC}=\text{CH} \xrightarrow{\text{HgSO}_4}$

し、たとえば酸あるいはアルカリ触媒では後者は進行するが前者は進行しないこと、水銀塩触媒でフタル酸モノオクチルと酢酸ビニルとからはフタル酸オクチルビニルのみ生成してエステル交換は起こさないこと、脂肪酸に限らず活性水素を持つものは同様にビニル交換を起こすことなど、数種の実例をあげて説明している。

3) アルデヒドによるビニル化

このほかソビエトの文献⁴³⁾によると、アセトアルデヒドはエノール化剤の存在の下ではビニルアルコールの形で反応するので、酸無水物あるいは酸塩化物と 60~80°C に熱するとビニルエステルを得るといわれる。低級脂肪酸の場合は酸無水物で反応するが、高級脂肪酸ではもっぱら塩化物を用い、ステアリン酸塩化物とアセト

アルデヒドを用いた場合、キノリン中で 92%、ジメチルフェニルアミン中で 62%、ピリジン中で 88%、またパラアルデヒドを用いた場合、キノリン中で 65%、ピリジン中で 68% の収率でステアリン酸ビニルが得られる。しかしこの方法はエノール化剤が高価につくので、工業的には疑問だと考えられる。

2.2 脂肪酸ビニル単量体の性状

脂肪酸ビニル単量体の物理的性状については多くの人が報告しているが^{8), 9), 11), 13), 14)}、そのいくつかを表-1 にまとめてみる。なおこれらは常温で液体のものは無色透

表-1 脂肪酸ビニルの物理的性状

ビニルエステル	bp (°C/mmHg)	mp (°C)	d_4^{30}	n_D^{25}	文献
カプロン酸	43~44/4	—	0.884	1.4134	13)
カプリル酸	68~69/4	—	0.872	1.4272	13)
カプリン酸	76~77/2	—	0.867	1.4343	13)
ラウリン酸	106~107/1	—	0.863	1.4388	13)
ミリスチン酸	134~135/1	16~17	0.862	1.4427	13)
パルミチン酸	151/1	26~27	0.860	1.4436**	13)
ステアリン酸	170~172/0.8	34~35	0.853***	1.4425***	13)
オレイン酸	178/2.8	—	0.8691	1.4533**	8)
リノール酸	154~155/2	—	0.8874*	1.4660*	5)
ベラゴン酸	133~133.5/50	—	0.8689	1.4291**	8)
10-ヘンデセン酸	124~124.5/10	—	0.8799	1.4442**	9)
アマニ油脂肪酸	160~200/4	—	0.8865*	1.4691*	6)

ただし、* は 20°C、** は 30°C、*** は 40°C の値を示す。

明、固体のものは白色を呈し、また長鎖脂肪酸ビニルは無臭であるが短鎖になるにしたがってエステル臭を有する。

2.3 単重合および共重合

ビニル系化合物はいずれもそうであるが、単量体自体の応用面はほとんどなく、重合体となって始めて価値が生ずるので、重合に関する研究はすなわち用途の研究であり、本節には基礎的な重合研究と用途をまとめて述べることにする。ただし、潤滑油添加剤としての利用面は直接内部可塑効果と関係はないので節を改めて述べる。

1) 単重合

脂肪酸ビニルの単重合については過酸化ベンゾイルを開始剤に用いた研究が大部分で、一般に飽和脂肪酸ビニルは不飽和のものより重合速度は速く、かつアシル基の短いものほど速い^{12), 15)}。また不飽和基が多くなるほど重合速度は低下するが、二重結合が共役しているものは非共役のものよりいくぶん重合速度はおそい¹⁵⁾。これ

図-2 脂肪酸ビニルの重合速度 (BPO 2%, 80°C 塊状重合)

はラジカル開始剤と不飽和基を持った重合体鎖が反応して新しいラジカルを生成し、開始剤ラジカルを奪ったり、停止反応を起こすためと考えられている。ここで面白いのは、D-

Swern¹⁰⁾は、パルミチン酸ビニルの重合に際してオレイン酸ビニルを添加するにつれて重合率がいかに低下してゆくかを検討し、表-2のような結果を得たが、かれら

表-2 パルミチン酸ビニルの溶液重合^{a)}

混合オレイン酸 ビニル (モル%)	重合率 (%)
0	69
1	73
5	61
10	39
15	20

a) : ベンゼン溶液, 75°C,
7~8 hr, BPO 0.5モル%

図-3 ステアリン酸ビニルの重合速度 (BPO 0.25%, 75°C 塊状重合)

酸ビニルを共重合系に導入する場合は、工業用の純度で十分だといわれる⁴⁾。

低級脂肪酸ビニル重合体は一般に粘稠液状ないし柔軟なポリマーを生成し、パルミチン酸、ステアリン酸になると白色ロウ状固体を呈し、ヨウ素価は通常5以下、すなわちかなり完全に重合しており、ネオヘキサン、ベンゼンなどの脂肪族および芳香族炭化水素、温酢酸アミルなどに可溶で、アセトン、氷酢酸、水、メタノールなどに不溶である⁹⁾。したがって通常ベンゼン-メタノールあるいはベンゼン-アセトン系で重合体を再沈殿させるが、D. Swern らによると¹⁰⁾ C₈~C₁₀ 脂肪酸ビニルには前者を、C₁₂~C₁₈ の場合は後者を用いるのがよいといわれる。単独重合体の重合度は極限粘度から判定して、炭素数が増すほど、また二重結合が増すほど減少するといわれるが^{12), 15)}、一方浸透圧および光散乱法で分子量を測定した研究¹⁰⁾では、炭素数が中位のラウリン酸ビニル辺りから分子量が高い傾向を示しており、これは後に述べる著者らの実験²⁶⁾においてアクリロニトリルと共重合させた場合と一致した結果となっている。分子量はもちろん重合方法により大きく相違するが、大体において溶液重合の場合数万、懸濁重合、塊状重合の場合数十万程度である。また屈折率法と偏光顕微鏡法で一次転移点を測点した結果は表-3のとおりで、アシル基が長くなるに従い側鎖の結晶化が起こると考えられる¹⁰⁾。

もちろん過酸化ベンゾイルのほか、酢酸ビニルに適用

表-3 一次転移点 (°C)

ビニルエステル	屈折率法		偏光顕微鏡法	
	A	B	A	B
カプリル酸	>-30	—	—	—
カプリン酸	>-30	—	—	—
ラウリン酸	—	1	—	—
ミリスチン酸	28.5	15.5	—	—
パルミチン酸	40.5	34.5	40.5~41.2	34~38
ステアリン酸	51.7	45.6	50.5~51.2	44.0~46.5

A : 温度上昇時, B : 温度下降時

しうる開始剤はいずれも用いることができるが、変わったところではステアリン酸ビニルを γ 線で重合させた例¹⁶⁾や、高エネルギー電子を当てて重合させた研究¹⁷⁾もある。後者の実験では、1.0~20 $\times 10^3$ rep/sec の範囲では重合率は dose rate に直線的に比例し、さらに 50 $\times 10^3$ rep/sec になると直線性は著しくずれ、分子状水素を発生し、側

図-4 ステアリン酸ビニルの重合率および分子量の温度依存性 (場の強さ 2 $\times 10^3$ rep/sec, total dose 4 $\times 10^5$ rep)

鎖が増すことが知られた。さらに興味あるのは重合率および分子量の温度依存性で、ステアリン酸ビニルの融点 34°C で図-4 に示すとおりこれらは不連続を示している。この原因についてはいろいろの説が出されている

が、まだ確定した要因は見出されていないようである。

脂肪酸ビニル単独重合体の用途は、のちに述べる潤滑油添加剤が最も目ぼしいもので、そのほかにはあまり見当たらない。というのは、元来これらビニルエステルは内部可塑剤としての効果が最も注目値するものなので、ほとんどの研究は共重合の方面に向けられているからである。

2) 共重合

a) 酢酸ビニルとの共重合

共重合の場合まず問題になるのは Monomer Reactivity Ratio であるが、表-4 に示すとおり、長鎖脂肪酸ビニルと酢酸ビニルとのそれは r_1 , r_2 とともにほぼ 1 に近

表-4 酢酸ビニルとの Monomer Reactivity Ratio

M ₁	r ₁	r ₂	°C	文献
パルミチン酸ビニル	0.78 $\pm$ 0.10	1.15 $\pm$ 0.13 ^{a)}	70	18)
"	0.66 $\pm$ 0.07	0.84 $\pm$ 0.10 ^{b)}	70	18)
ステアリン酸ビニル	0.73	0.90 ^{a)}	70	19)
"	1.00	0.97 ^{c)}	50	20)

a) 共重合体の炭素分析による間接法, b) : 残留単量体中の酢酸ビニルを蒸留分離する直接法, c) : ケン化法

いので、単量体混合物中のモル比と共重合体中のモル比がほぼ等しく、共重合は非常にコントロールしやすい。一般に共重合体は、長鎖ビニルエステルの含量が少ないほど硬く、ガラス状であり、多くなるほど軟かく、弾性を呈する⁹⁾。ステアリン酸ビニルの場合はロウ状の固体であるが、D. Swern ら⁹⁾ はオレイン酸ビニルと酢酸ビニルとの共重合体において前者の含量 10% 程度までは硬い樹脂を、20% でやや軟かい樹脂を、30% になると軟かい弾性のある樹脂を、40% になると粘潤な液状を呈することを報告し、さらにウンデシレン酸ビニルの場合も 1~20% で硬いガラス状の不活性樹脂となるが、20~40% では弾性的となり、さらに増すと軟かいもろい樹脂となることを見出した。ウンデシレン酸ビニルの場合は交差結合がより多く起こるが、これらはいずれも長鎖脂肪酸ビニルの内部可塑効果によるものと考えてよいと思う。W.S. Port ら¹⁸⁾ はステアリン酸ビニルと酢酸ビニルとの共重合体の溶解性を検討して 表-5 の結果を、また砕ケ温度 (brittle temperature) と一次転移点を測定して 図-5 の結果を得たが、殊に一次転移点については、もしこれが側鎖の配向によるものであれば共重合体全領域に現われなければならないのに、ポリ酢酸ビニルにはみられず、またステアリン酸ビニルとの共重合体の場合は前者が 20 モル%、パルミチン酸ビニルの場合は 25 モル% 以下のものでも一次転移点を示さなくなることから、これは側鎖の結晶性によるものだと結論した。

表-5 酢酸ビニル共重合体の溶解性

ステアリン酸ビニル (wt%)	可 溶	不 溶
100	H	A, M
91.8	H	A, M
76.7	H	A, M
53.3	H, A	M
26.1	A	M, H
0	A, M	H

H: ヘキサン, A: アセトン, M: メタノール

図-5 酢酸ビニル共重合体の砕ケ温度および一次転移点

は水性ペイントに有用な役割を生ずることになるのであるが、殊に後者については W.S. Port ら²¹⁾ の詳細な説明がある。これによると、従来の酢酸ビニル単独重合体の水性エマルジョンペイントに避けられなかったいくつかの欠点を補うことができる。すなわち、ポリ酢酸ビニルは耐水性が劣る欠点があるほか、その二次転移点は 85°F で常温よりやや高いので、流れ温度 (flow temperature)

を下げるために外部可塑剤を用いるが、その混合に労力と時間がかかるため価格が高くつき、また可塑剤の揮発、移動のため次第に可塑剤が損失したり、あるいは室内塗装の際悪臭を放つ原因となる。さらに外部可塑剤では相溶性の点から選択にある程度の制限を受けるが、長鎖脂肪酸ビニルを共重合させたものは、このような欠陥をすべて克服することができ、すぐれた水性塗料となるといわれる。

b) 塩化ビニルとの共重合

この場合の Monomer Reactivity Ratio は C.S. Marvel ら²²⁾ が 表-6 のような結果を得たが、共重合体の性状については主としてステアリン酸ビニルについて W.S. Port ら²³⁾ が詳細に検討している。Port らは懸濁

表-6 塩化ビニルとの Monomer Reactivity Ratio

M ₁	r ₁	r ₂
レブリン酸ビニル	0.419±0.002	1.40±0.004*
ペラルゴン酸ビニル	0.282±0.035	1.16±0.06**
ウンデシレン酸ビニル	0.358±0.065	1.06±0.05*
ステアリン酸ビニル	0.290±0.025	0.745±0.025*

(60°C, * 溶液重合, ** 塊状重合)

および乳化重合によって共重合体を生成し、ステアリン酸ビニルの含量が 0 から 20 モル% に増加するに従って数平均重合度は 1000 から 500 程度に低下することを知り、さらに共重合体の引張強さ (tensile strength)、弾性率、タワミ強さ (flexural strength) などの機械的性質、ミル温度 (milling temperature)、ヒズミ温度 (distortion temperature)、二次転移点、砕ケ温度などの熱的性質、さらに粘性、溶解性などについて報告している。これによるとステアリン酸ビニル含量が 2~20 モル% に増加するにつれて引張強さ、弾性率、100% モジュラス、タワミ強さなどは減少し、伸びは増加するが、25 モル% になると 20 モル% の場合に比して逆に引張強さ、タワミコワサ (flexural stiffness) などは増加し、伸びは減少する。これは側鎖に結晶性が増大するため¹⁸⁾と考えられる。たびたび述べるようにステアリン酸ビニルの最大目的は内部可塑剤としての利用であり、かれらはこの点を追求するためにポリ塩化ビニルにフタル酸ジオクチルあるいはリン酸トリクレジルを混和した外部可塑化樹脂と種々の性状を比較したが、ステアリン酸ビニルの含量増加と外部可塑剤の添加量増加との間に平行的関係が存在することを見出し、内部可塑化と外部可塑化との間に可塑化機構は本質的相違はないのではないかと推定している。なお、可塑効果に対してアシル基の長さの影響を検討した結果は 図-6 に示すが、短鎖より長鎖の方がすぐれており、この点でも外部可塑剤と平行関係があるようである。

このようにステアリン酸ビニル 10~25 モル% のも

図-6 共重合体の組成およびアシル基によるタウミコワサの変化 (73°F)

タウミ性の合成樹脂を与えるので、ワイヤ、表面、加工品などの塗装、テーブル、椅子などのカバー、食品包装その他可塑剤の耐久性が特に望まれる場合に適すると考えられる²⁴⁾。

c) アクリロニトリルとの共重合

L.P. Witnauer¹⁹⁾はステアリン酸ビニル (M_1) とアクリロニトリル (M_2) との Monomer Reactivity Ratio を求め 70°C で $r_1=0.03$, $r_2=4.3$ を得、これを従来の酢酸ビニル (M_1) とアクリロニトリル (M_2) との 60°C の値²⁵⁾ $r_1=0.061$, $r_2=4.05$ と比較してアシル基の長短による相違はないとしたが、著者ら¹³⁾はさらに検討を進めカプロン酸よりステアリン酸に至る炭素数偶数の 7 種のビニルエステルについて r_1 , r_2 を求めた。その結果と、C.S. Marvel ら²²⁾ の結果をまとめて表-7 に示す

表-7 アクリロニトリルとの Monomer Reactivity Ratio (60°C, 溶液重合)

M_1	r_1	r_2	文献
カプロン酸ビニル	0.01	4.04	13)
カプリル "	0.07	3.99	13)
カプリン "	0.02	3.84	13)
ラウリン "	0.04	4.25	13)
ミリスチン "	0.03	4.33	13)
パルミチン "	0.02	4.31	13)
ステアリン "	0.03	4.18	13)
"	0.064 ± 0.005	4.20 ± 0.02	22)
ペラルゴン "	0.059 ± 0.095	3.57 ± 0.16	22)
ウンデシレン "	0.0 ± 0.010	1.82 ± 0.04	22)

が、明らかにアシル基によってさほどの相違が現われないことがわかる。またこれらの値が示すとおり、アクリロニトリルの相対重合速度がかなり大であるため、共重合体中に脂肪酸ビニルの入り込む割合は小さく、共重合をコントロールしにくい結果となる。この共重合体の性状については従来ほとんど発表されていないが、著者ら²⁶⁾は脂肪酸ビニル含量 13 および 22 モル % のものについてその粘度、浸透圧法による分子量、極限粘度から求めた分子量分布、濁度滴定法による溶解性の比較などを検討したが、これらの性質には、いずれもアシル基

のはミル温度、粘度温度係数を低下するので、チューブ、パイプ、シート、床カバー、壁板、レコードなどの製造に適し、一方 30~50 モル % のものはフタル酸ジオクチルを 25~35% 添加した樹脂に似て

の中位のカプリン酸ないしラウリン酸ビニルの場合に極値を示した。この原因はまだ明らかでないが、著者らもさらに検討を進めており、さらに共重合体の用途なども研究されなければならない問題と思われる。

d) その他の単量体との共重合

C.S. Marvel ら²²⁾はこのほかブタジエン、スチレン、塩化ビニリデンなどとの Monomer Reactivity Ratio を求めており、表-8 に示すような結果を得たが、共重

表-8 Monomer Reactivity Ratio (60°C)

M_1	M_2	r_1	r_2
ステアリン酸ビニル	ブタジエン	0.034 ± 0.034	34.5 ± 6.6
ウンデシレン酸ビニル	"	0.015 ± 0.015	37.9 ± 4.0
ペラルゴン酸ビニル	"	0.02 ± 0.02	26.3 ± 10.0
ステアリン酸ビニル	スチレン	0.01 ± 0.01	68 ± 30
ウンデシレン酸ビニル	"	0.02 ± 0.02	29 ± 9
ペラルゴン酸ビニル	"	0.01 ± 0.01	65 ± 17
ステアリン酸ビニル	塩化ビニリデン	0.075 ± 0.025	3.80 ± 0.05
ウンデシレン酸ビニル	"	0.054 ± 0.030	2.58 ± 0.09
ペラルゴン酸ビニル	"	0.0 ± 0.01	4.08 ± 0.20

合体の性状については P.O. Powers²⁷⁾ の興味深い研究がある。かれはブタジエン系合成ゴムの製造にアマニ油、大豆油、綿実油、エノ油、ヤシ油などの脂肪酸ビニルおよびオレイン酸、ステアリン酸のビニルエステルを用い、過硫酸アンモニウムを触媒として 30~50°C で乳化重合を行なった。これら脂肪酸ビニルエステルはブタジエンとの二者の共重合体ではさほどすぐれた性質を示さなかったが、ほかにもう一つビニル系モノマーを混有させた三者の共重合体 (tricopolymer) では、ビニルエステルが軟化剤として働き、可塑効果に対して特に定定性をもたらし、引裂き抵抗 (tear resistance) が驚くほど増加することを見出した。中でもブタジエン-ジメチルスチレン-アマニ油脂肪酸ビニル系は最もすぐれ、たとえば、それぞれを 65%, 25%, 10% 含有する共重合体は引張強さ 5,230 psi, 伸び 580% で、ビニルエステルを用いないものに比し切り傷生長 (cut growth) に対してはるかに大きな抵抗を示すことを知った。ただしこれらのエステルを 10% 以上含有すると強度が低下するので特に柔軟性が要求される場合を除き、合成ゴムとしては 10% 以下に抑えるべきであるが、とにかくこのような特性が見出されたことは注目に値すると思われる。

2.4 潤滑油添加剤としての利用

粘度指数向上剤としてポリブテン、ポリメタクリル酸エステル、ポリアルキルスチレンなど油溶性重合体がしばしば用いられているが、一般に高分子物を用いる場合

- 高分子量の重合体ほど粘度指数を向上するがあまり分子量が高くなるとせん断力に対して不安定になり、
- 潤滑油が貧溶媒であるような重合体は良好な向上剤

で、この場合は濃度が増すほど効果は大きく、iii) また重合体の溶解度が減少するように変形したものはさらに効果が増すことが知られている。W.S. Port²⁸⁾ はこの理論に従って脂肪酸ビニル重合体の粘度指数向上剤としての効果を研究し、液状重合体としてポリカプリル酸ビニルを、固状重合体としてポリパルミチン酸ビニルを、さらに潤滑油に不溶な成分である酢酸ビニルをパルミチン酸ビニルと共重合させた 3 種の試料を選んで調整し、油中 1~5% 添加量で粘度指数、流動点を測定した。重合体の重合度はそれぞれ 100 および 400 のものを用いたが、いずれの場合も重合度 400 のものの方が向上効果はすぐれ、また添加量に対しては図-7 に示すとおり、ほぼ 5%

図-7 潤滑油粘度指数向上効果

につれやや上昇するがほぼカプリル酸ビニルと同程度である。一方酢酸ビニル含量の少ない (25モル%) 共重合体およびポリパルミチン酸ビニルは流動点を上昇させるので (例: 25→40) 好ましくないが、ポリカプリル酸ビニルはほとんど上昇させず、良好な向上剤であると考えられる。

このほか炭素数 10~18 のフマル酸ジアルキルと炭素数 2~18 の脂肪酸ビニルエステルの共重合体は、0.1~0.5% 添加すると流動点降下剤に、0.5~10% 加えると粘度指数向上剤として有効であるとの特許²⁹⁾ があるが、その詳細は明らかでない。

3. エポキシ脂肪酸ビニルエステル

ステアリン酸ビニルを塩化ビニルと共重合させた場合の可塑効果は、すでに述べたとおり、フタル酸ジオクチルなどの外部可塑剤を用いた場合と平行関係にあるが、これら両者の可塑剤は化学構造が異なるため近似的な相対関係はわかるが厳密な比較はできない。そこで L.S. Silbert ら³⁰⁾ は内外両可塑効果をさらに詳細に比較するために、エポキシステアリン酸ビニルを合成し、これと塩化ビニルとの共重合体と、エポキシステアリン酸ブチルで外部可塑化したポリ塩化ビニルとの機械的、熱的性質を比較検討している。したがって現在までのところ、エポキシ脂肪酸ビニルは脂肪酸ビニルと同様の目的に使用され、特に目新しい共重合体の用途はまだ見出されていないようである。現在主としてエポキシステアリン酸

ビニルのみについて研究され、その他のものについてはあまり報告が見当たらない。

3.1 エポキシステアリン酸ビニルの製法

エポキシステアリン酸ビニルを合成するには、オレイン酸ビニルを過酸によってエポキシ化するか、あるいはオレイン酸をエポキシ化してエポキシステアリン酸とし、これをビニル化する 2 とおりの方法が考えられるが、通常行なわれているのは前者で、この場合まず問題になるのはオレイン酸ビニル中にある 2 つの二重結合のエポキシ化相対速度である。L.S. Silbert³⁰⁾ らはこの点を反応動力学的に追求し、長鎖の中間にある二重結合は末端の二重結合より約 20~25 倍もエポキシ化されやすく、またビニルエステルの形はエステル結合によって不活性化されるためさらにエポキシ化されにくくなり、たとえばラウリン酸ビニルに比してオレイン酸は約 50~60 倍もエポキシ化速度が大であることが明らかになり、したがってビニル基を残してオレイン酸ビニルをエポキシ化することが十分可能であることがわかった。

オレイン酸ビニルのベンゼン溶液に過安息香酸を等モルないし 1.2 倍モル加え、約 2 hr, 20°C に保ち、のち未反応の過酸をヨウ化カリウムで破壊し、チオ硫酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水で順次洗ったのちベンゼンを留去すると粗エポキシステアリン酸ビニルが得られ、さらにメタノールから再結晶すると 18~22% の収率で純品が得られる。この反応で消費される過安息香酸は理論量の 95~98% であるのに収率がこのように低いのは開環反応や重合などいろいろの副反応が起きるためである。なお、過酢酸の氷酢酸溶液を用いてエポキシ化を行なった場合、20°C, 4~5 hr で過酢酸消費量 97~98%, 生成物をフラッシュ蒸留して収率は 30~48% であるが、オキシラン酸素の分析値からみると再結晶品の純度は 96% であるのに対し、フラッシュ蒸留品は 90% である。これに対し J.R. Kilsheimer ら³¹⁾ の特許によるとオレイン酸ビニルに 1.1 倍モルの過酢酸のアセトン溶液を加え、35°C に 6 hr 保ち、さらに 1 夜-11°C に保ったのち蒸留すると粗エステルが 83% 収率で、さらに精留しても 57% 収率で得られるというが、製品の純度は二重結合の測定からは 98%, オキシラン酸素の分析値からは 88% 程度である。

エポキシステアリン酸ビニルの性状³⁰⁾ は mp 22.2~22.6°C, bp 170~190°C/2 mmHg, n_D^{30} 1.4529, d_4^{30} 0.9133, ヨウ素価 78.5 (理論値 78.3), オキシラン酸素 4.85% (理論値 4.93%) である。

3.2 単独重合および共重合

エポキシステアリン酸ビニルを過酸化ベンゾイル開始剤で懸濁重合させた結果³⁰⁾、重量平均重合度はポリカプリル酸ビニルとほぼ同じでその分子量は 25~30 万であるが、数平均重合度はポリカプリル酸ビニルより高くそ

の分子量は7~10万であった。この両平均分子量の比からこの単独重合体の分子型は広く分布していることがわかる。

L.S. Silbert³⁰⁾ は塩化ビニルとの共重合体を調整し、一方エポキシステアリン酸ブチルをポリ塩化ビニルに混練した試料と、ミル温度、引張強さ、伸び、100% モジュラス、Clash-Berg 温度、コワサ (stiffness) など種々の機械的、熱的性質を比較検討しているが、このうちミル温度の変化の状況を 図-8 に示す。これから明かな

図-8 エポキシステアリン酸エステル-塩化ビニル系のミル温度

ように、ミル温度は可塑剤の含量とともに平行的に下降するが、共重合体に比して外部可塑系の方がゆるやかである。ミル温度は結晶の交差結合が融解する温度に相当すると考えれば、内部可塑剤の方が重合体の結晶性に及ぼす効果は大きいことがわかり、これは外部可塑剤は重合体の非結晶領域に多く凝離を起こすのに対し、内部可塑剤は必然的にランダム分布となって結晶領域にも入るためと考えられる。また実験結果から、内部可塑系の方が伸びは少なく、100% モジュラス、コワサは大きく、引張強さはほぼ同程度であることがわかる。これらの研究から直ちに結論めいたことを引き出すのは困難であるが、内部可塑機構がまだまだ十分に究明されていない現在、このような実験的事実がその解明に大きく役立っていることは異論のないところである。

4. アルキルビニルエーテル

油脂類を金属ナトリウムで還元して得られる長鎖アルコールもまた高級脂肪酸と同様に、工業的に安価に得られる原料であるが、そのうち C_{12} 程度以下のものはあるいは可塑剤、潤滑油の製造に、あるいは表面活性剤の製造に大きな用途を有しているが、 C_{16} 、 C_{18} あるいはこれ以上の高級アルコールはさほど用途が開拓されていない。さらにまた大豆油、アマニ油、綿実油などの不飽和アルコールないし鯨油アルコールなども、新しい利用面が望まれるものであるが、このような目的の第一に挙げられるものは、安価なアセチレンを付加して合成されるこれらアルコールのビニルエーテルであろう。この意味から長鎖アルキルビニルエーテルについてもここ数年比較的研究が進められ、殊に良接着性の耐アルカリ性塗料としての用途が漸次開拓されてきているので、ここにその概略をまとめてみることにする。

4.1 製 法

高級アルコールのビニル化反応については Reppe の数多くの特許があるほか、小森ら^{32)~34)} を初め、L.E. Craig ら⁴⁾、H.M. Teeter ら³⁵⁾ も詳細に発表しているが、そのいずれも水酸化カリウムを触媒としてアルコールにアセチレンを付加するものである。高級アルコールは低級アルコールと異なり、常圧で迅速かつ容易にアセチレンと反応するので、実験室的にも安全に合成することができる。すなわち、アルコールに粉末水酸化カリウム 3~5% を混合してから温めてアルコールを溶かし、真空にして充分脱水してからアセチレンを吹込み、180~200°C に加熱してかくはんする。アセチレンを 12~18 cc/min の速度で吹込んでゆくと、反応物は次第に赤変し始め、やがて黒色になり、1.5~2 hr で反応は終わるので、蒸留あるいは再結晶してビニルエーテルをうる。この反応では原料の処理程度、かきまぜ速度、触媒量、反応温度などいくつかの因子が反応速度および収率に大きく影響するが、小森ら³²⁾ はこれらを詳細に検討し、上記の条件のほか脱水を完全に行なうこと、容量 200 cc 程度の三つ口フラスコで行なう場合にかくはんは 1,500~2,000 rpm 程度が最適であることを報じている。H.M. Teeter ら³⁵⁾ も反応条件を種々検討しており、最適条件で 85~88% 収率を得ている。この常圧ビニル化反応は bp 190°C までの第一および第二アルコールにはいずれも適用できる方法である。

常圧ビニル化反応に対して L.E. Craig ら⁴⁾ は工業的な高压合成法を提唱している。これによるとアルコールと水酸化カリウムをトルエン中で加熱かくはんしてのち、トルエンを真空留去して混在する水分を共沸により取り除き、オートクレープ中にトルエンで希釈したアセチレンを入れて、150°C、200 psi で反応を行なわせ、工業用オクタデシルビニルエーテル収率 89.2%、精製品収率 82.5% を得ている。

脂肪酸ビニルエステル製造の際に述べたとおり、酢酸ビニルによるビニル交換反応は活性水素を持つものには適用しうるので、高級アルコールの場合もビニル交換すると思われるが、実際にはこのような文献は見当らず、これと非常に類似したものに渡辺^{42), 39)} の方法がある。これは脂肪族アルコールとエチルビニルエーテルを酢酸水銀触媒の下に還流するもので、ビニル交換が起きてアルコールは 90% 程度ビニルエーテルに転化するといわれる。しかしアセチレン法が容易に行ないうるので、工業的にはこの方法は価格の点で問題になるまいと思われるが、他方、アセチレン法では多不飽和ビニルエーテルの二重結合が部分的に共役型に異性化されるのに対し、本法は非共役型のビニルエーテルを生成する特長³⁹⁾があるので、その点興味の対象とはなりうるであろう。

4.2 アルキルビニルエーテル単量体の性状

いずれも常温で液体のものは無色透明で、固体になる

表-9 ビニルエーテルの性状

ビニルエーテル	mp(°C)	bp (°C/mmHg)	n_D	d_4
ラウリル	—	117~120/4	1.4382*	0.8165*
ミリスチル	4.9~5.6	138~140/4	1.4437*	0.8215*
セチル	17.2~17.6	162/4	1.4468*	0.8248*
ステアリル	29.4~30.2	152~153/0.1	1.4413**	0.8138**
アラキシル	38.9~39.1	172~173/0.1	1.4342***	0.8048***
ベヘニル	46.3~46.4	190~192/0.5	1.4360***	0.8055***
アマニ油	—	130~160/1	1.4795~1.4807*	0.8531~44*
大豆油	—	135~160/1	1.4670*	0.8426*
綿実油	—	130~155/1	1.4667~80*	0.8527~53*

(* 20°C, ** 40°C, *** 60°C の値)

と白色ロウ状を呈するが、さらにいくつかの物理的性状は表-9^{(33),(34)}に示す。なおビニルエーテル単量体の分析法として赤外線吸収スペクトル法、ヨード滴定法、ヒドロキシルアミン法について H.M. Teeter は詳しく論じているが⁽³⁵⁾、ここには省略する。

4.3 単独重合および共重合

高級脂肪酸ビニルと異なり、アルキルビニルエーテルの当面の用途は塗料にあるので、その重合研究もほとんどすべて塗膜に関連したもので、単独重合が多く、塗膜性状改良の目的からわずかに低級アルキルビニルエーテルとの共重合が行なわれているに過ぎない。しかし長鎖アルキル基を持つ特性を生かして他のビニル系単量体との共重合も当然追求されねばならない問題で、著者らも現在鯨油アルコールビニルエーテルなどと種々の単量体との共重合の研究を進めている。

1) 単独重合

a) 塊状重合

一般にビニルエーテルはルイス酸型の酸性触媒で容易に重合するが、分子量は概して小さく、数千からたかだか数万で、使用する触媒、温度、溶媒により大きく変動する。一般には三フッ化ホウ素、塩化第二スズ、塩化アルミニウム、塩化第二鉄六水化物、硫酸アルミニウム三硫酸化物などの触媒が用いられるが、塊状重合の場合は塩化アルミニウム、塩化亜鉛などは単量体中に溶解しないために重合を起こさない⁽³⁶⁾。小森ら⁽³³⁾は塩化第二スズの 1 wt% *n*-ヘキサン溶液を触媒に用い、30~60°C でラウリル、セチル、ステアリルなどの飽和ビニルエーテルを塊状重合せしめ、触媒量を単量体に対し 0.3~0.6 mmol/l 程度加えると著しい発熱を避けることができることを見出し、またショウノウを用いて凝固点降下法でその分子量を求めたところ、3,000~5,000 で、いずれも重合度はほぼ 15 程度であることを知った。この程度の重合体の融点はラウリルビニルエーテルの場合 20~23°C で、以下炭素数が 2 つ増すごとに 10°C ずつ上昇するようである。ビニルエステルの場合と同様、ビニルエーテルもアルキル基が飽和しているものの方が不飽和のものより重合速度は速く、高度不飽和アルキルビニルエーテルが多量に存在すると、触媒の種類および量によっては

長鎖部の二重結合も反応して高次元の重合体が生じ、数分間で淡黄色ないしカッ色の不溶性ゲルを生ずる。たとえば大豆油ビニルエーテルは 45~60°C で塩化第一スズあるいは塩化第二鉄六水化物を用いると分子量 5,000~6,000 の粘性油を生じるのに、三フッ化ホウ素を用いると 1 min で、塩化第二スズを用いると 7 min で不溶性ゲルとなる⁽³⁶⁾。飽和アルキルビニルエーテルの重合体は白色ロウ状を呈するので、合成ロウ

としての利用が考えられ、一方不飽和アルキルビニルエーテルの重合体は乾燥によりアルキル基の不飽和部が交差結合して膜を生じるので塗料として用いられるが、塊状重合体に乾燥剤を加えて得た塗膜は非常に軟かくてもろく、指先で軽くこする程度でハク離する⁽³⁴⁾。これは未重合のビニルエーテル単量体が多く残存するためと考えられ、そのままでは塗料として不適当であろう。

b) 溶液重合

溶液重合の場合は用いる溶媒により重合度が著しく異なり⁽³⁶⁾、三フッ化ホウ素のジブチルエーテル 6% 溶液を触媒に用い、ステアリルビニルエーテルを 0°C で重合させる際に、塩化メチレン、四塩化炭素、二硫化炭素、ペンタン-ヘキサン混合物などは有効で、それぞれ分子量 7,700, 11,000, 14,000, 6,000 の重合体を生じるが、クロロホルム、エチルエーテル、アセトン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルなどではほとんど重合を起こさない。一般に三フッ化ホウ素は 0°C あるいはそれ以下で重合させる場合に用いるが、大豆油、アマニ油ビニルエーテルなどには殊に有効で、-30°C でも充分効果を示す。一方室温あるいはそれ以上で重合を行なう際、低級ビニルエーテルの場合にはしばしば硫酸アルミニウム三硫酸化物触媒が用いられるが、長鎖アルキルビニルエーテルの場合には分子量が 1,000 以下のものしか生成せず、常温では塩化第二鉄六水化物-ベンゼン系が適当しているようで分子量 8,600 程度が得られる⁽³⁶⁾。またトルエン中でも塩化第二スズを触媒として⁽³⁹⁾4,000~6,000 の分子量を得ている。しかし、これらの触媒で常温で重合させると重合体は帯黄色に着色するようである。以上述べた重合体は単量体に対して溶媒を 3 倍量用いた場合であるが、温度はもちろん、溶媒、触媒の使用量によっても分子量は相違し、温度が低い方が、また溶媒の量が少ない方が分子量は上る。これらの要因を検討した W.J. Schneider らの実験⁽⁴⁰⁾では、大豆油ビニルエーテルの場合三フッ化ホウ素の 12.5% ジブチルエーテル溶液を触媒に、塩化メチレンを単量体の 3 倍量、温度 -30°C で最高分子量 100,000 を得ている。一般に多不飽和アルキルビニルエーテルの重合体は粘性液体を呈し、芳香族および脂肪族炭化水素、塩素化炭化水素に可溶で、アセト

ン、アルコール、ホルムアミドなどには不溶である³⁹⁾。

大豆油、アマニ油などの多不飽和アルキルビニルエーテルの溶液重合体は側鎖の不飽和部が大部分残存して乾性を示すので塗料に適し³⁹⁾、その耐アルカリ性、耐溶媒性など詳細に研究されているが³⁹⁾、結果だけを簡単に述べることにする。種々のナフテン酸金属塩をドライヤーに用い 150°C で焼付した場合、コバルト塩では硬い塗膜を、鉛塩では軟かい塗膜をうるが、しかしパイレックスガラス上に焼付した大豆油ビニルエーテル重合体は、コバルト塩を用いたものは 5% カセイソーダ水溶液に完全に溶解し、鉛塩のものは溶解しない。これは前者では酸化分解が起きて側鎖脂肪酸アルコールが過酸化物になり、さらに脱水して脂肪酸エステルとなり、これが加水分解して一部脂肪酸とポリビニルアルコールを生じ、したがって耐アルカリ性を失うと考えられる。この機構³⁹⁾について H.J. Schneider らは詳細に検討し、赤外線吸収スペクトルなどにより立証したほか実際に遊離脂肪酸を検出して確認している。したがって耐アルカリ性を

保持するには酸化防止剤を併用すればよいわけで、事実β-ナフチルアミン、フェニルβ-ナフチルアミンなど芳香族アミン類を添加するとかなり改良される。これらの重合体はまた塗装表面によっても耐アルカリ性を異にし、コバルト塩を用いた場合でも軟質ガラスあるいは金属表面に焼付けたものは3日以上5% カセイソーダ水溶液に浸セキしても変化を起こさない。また塗膜の耐溶媒性は良好で、コバルト含有塗膜は広汎な溶媒、たとえば95% エタノール、*n*-ブタノール、アセトン、燈油、クロロホルム、鉱油、*n*-ヘキサンなどに20 hr 浸セキして変化を起こさない。

c) 重合体乳濁液

塗料として実際に用いる場合は乳濁状態が望ましいものであるが、たとえば大豆油ビニルエーテル重合体 10 g と、ナフテン酸コバルトをコバルトとして 0.1%、共役大豆油脂肪酸のアンモニウム塩 0.5 g を混合し、これに蒸留水 10 ml を加えながら、5,000 rpm の速度で 15~20 min かくはんすると、クリーム状の液となり、これを塗装して 150°C に 1 hr 焼付けると連続した塗膜となり、前記のものと同様の性能を示す³⁹⁾。

d) 粘度式

アルキルビニルエーテル重合体は一般に重合度が低い

ため凝固点降下法でその分子量を測定するが、L.E. Gast ら³⁷⁾はステアリル、大豆油およびアマニ油ビニルエーテルの重合体について、シクロヘキサン溶液で凝固点降下法から分子量を測定し、1,500~15,000 程度のものについて 25°C、ベンゼン溶液でその固有粘度を求め、これらから Mark-Houwink の式 $[\eta] = K'M^a$ における定数 K' 、 a を算出し、表-10 の結果を得た。ただし M は数

表-10 ビニルエーテル重合体の K' 、 a 定数

ビニルエーテル重合体	K'	a
ステアリル-	1.7×10^{-3}	0.47
大豆油-	5.1×10^{-3}	0.34
アマニ油-	11.5×10^{-3}	0.25

平均分子量、 $[\eta]$ は濃度単位 g/100 ml における固有粘度を示す。通常の高分子物では a は 0.5~0.8 の値

を示すので、表-10 のうちステアリルビニルエーテルの場合は通常の線状ビニル重合体の値にほぼ近いが、他の二者ではかなり低い値を示している。このことから大豆油およびアマニ油ビニルエーテル重合体は、完全な線状をとっていないで、一部側鎖の不飽和基も重合に与かり、交差結合あるいは枝分れを生じていると考えられる。

2) 共重合

多不飽和アルキルビニルエーテル重合体の塗膜の耐アルカリ性を改善する目的から、大豆油、アマニ油ビニルエーテルと、エチル-, プチル-, イソプチル-, 2-エチルヘキシル-などの低級飽和アルキルビニルエーテルを共重合させる研究^{34), 38), 39)}が行なわれている。この場合の Monomer Reactivity Ratio は特に求められてはいないが、単量体中のモル比と共重合体中のモル比がほとんど等しいので³⁸⁾、共重合は非常にコントロールしやすい。また共重合体中のモル比を分析するのに赤外線吸収スペクトルを用いる方法が提出され⁴⁰⁾、エーテル結合を示す 1100 cm^{-1} の吸光係数 K を測定すれば、大豆油ビニルエーテルの wt % P との間に実験的に $P = mK + b$ の関係が成立するので、定数 m 、 b を決定しておけば容易に分析しうるといわれる。L.E. Gast ら³⁸⁾は三フッ化ホウ素のエチルエーテル溶液を触媒に用い、塩化メチレン溶媒中 -30°C で共重合を行ない、分子量 2,000~4,000 の粘稠な液状共重合体を得、これからつくった塗膜について耐アルカリ性、耐溶媒性を詳しく検討している。その詳細は省略するが、これら共重合体の塗膜は硬く、シワが寄らず、たいていの通常の溶媒に耐え、また単独重合体に比し 5% カセイソーダ水溶液に 20~500 倍の抵抗を示す。たとえばコバルト塩ドライヤーを用いた大豆油ビニルエーテル単独重合体は 3 min で溶解するのに、多くの共重合体は数 hr 耐え、最も著しいのは 2-クロルエチル-ビニルエーテル共重合体で 72 hr 浸セキしても溶解しなかった。

このように多不飽和アルキルビニルエーテルの単独重

合体あるいは共重合体は、耐アルカリ性、耐水性、耐酸性、耐溶媒性、接着性などの良好な塗膜を与えるので、種々の用途に適応するが、金属表面、殊に black iron あるいはアルミニウムに最適で³⁹⁾、カンなどの塗装のほか、種々の金属製品の仕上塗にも適し、有用な用途が拓けるものと思われる。

なお高級アルキルビニルエーテルと低級アルキルビニルエーテルとの共重合体が粘度指数向上剤として有用であるの特許⁴⁰⁾もあるが、詳細は明らかでない。

5. その他のビニル化合物

以上述べたもののほかに油脂から誘導されるビニル系化合物にはアクリル酸長鎖アルキルエステルなどがあり、E.F. Jordan ら⁴¹⁾は Rehberg-Fisher⁴²⁾の方法でアクリル酸オクタデシルを合成し、これを塩化ビニリデンと共重合せしめて化学的、物理的、あるいは電気的性質を検討している。塩化ビニリデンとアクリル酸メチルとの Monomer Reactivity Ratio はほぼ 1:1 に近く、またアシル基による Monomer Reactivity Ratio の変動はほとんどないことはすでに述べたとおりなので、この場合も共重合はおおむね均一に行なわれると予想されるが、事実実験結果⁴¹⁾も単量体中のモル比と共重合体中のそれがほとんど等しいことを示している。塩化ビニリデンの重合体はポリ塩化ビニルに比しはるかに結晶性であるが、アクリル酸アルキルエステルを 20 モル%程度まで共重合させたものは、かなりの可塑効果を示し、詳細は省略するが、おおむね塩化ビニル-ステアリン酸ビニル共重合体の場合と類似した傾向を示すようである。脂肪酸ビニルとアクリル酸アルキルの両エステルの性能上の相違はまだ明らかでないが、いずれも内部可塑剤として用いることはほぼ間違いないように思われる。

ω 位にビニル基を持つビニル脂肪酸も油脂から誘導される単量体であるが、現在のところ炭素数 13 までのものを合成し、その性状を検討⁴³⁾した程度で、今後の研究が期待されるものの一つである。この場合酸基を持つ特性を生かして内部可塑効果と同時に合成繊維の染色性改善などに役立つかも知れない。

6. 結 言

以上油脂から誘導されるビニル系化合物について現在までに発表された研究をいくつかまとめてみた。ここに述べた 4 系統すなわち脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、アクリル酸アルキルエステル、 ω -ビニル脂肪酸のほかにもまだ興味ある誘導体が現われるであろうし、さらにアルキル基中の不飽和部をエポキシ環のみでなくシクロプロパン環などで変形したものも新しい特性が見出されるかも知れないが、これらすべての分野にさらに研究が望まれる次第で、内部可塑剤、塗料、潤

滑油添加剤その他広汎な用途に油脂原料が高度に利用されることを期待してやまない。(昭和34年6月25日受理)

文 献

- 1) W. Reppe, U.S.P., 2,066,075 (Dec. 1936); G. P., 588,352 (Nov. 1933)
- 2) H. Beller *et al.*, U.S.P., 2,472,084; 2,472,086 (June 1949); Brit. P., 641,438 (Aug. 1950)
- 3) G.B. Carpenter, PB, 52,163 (1946)
- 4) L.E. Craig *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1702 (1955)
- 5) 大塚, 松本, 村橋, 日化, **75**, 798, 884 (1954)
- 6) 竹下, 本誌, **5**, 11 (1956)
- 7) W. Toussaint, L. Macdowell, U.S.P., 2,299,862 (1942)
- 8) D. Swern, E.F. Jordan, *Org. Syn.*, **30**, 106
- 9) D. Swern *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2439 (1947); **70**, 2334 (1948); **71**, 2377 (1949); **74**, 1738 (1952)
- 10) W.S. Port *et al.*, *J. Polym. Sci.*, **7**, 207 (1951)
- 11) R.L. Adelman, *J. Org. Chem.*, **14**, 1057 (1949)
- 12) 浅原, 富田, 本誌, **1**, 76 (1952)
- 13) 浅原, 三橋, 本誌, **6**, 331 (1957)
- 14) Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, **14**, 689 (1955)
- 15) S.A. Harrison, D.H. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 839 (1951)
- 16) A.J. Restaino *et al.*, *ibid.*, **78**, 2939 (1956)
- 17) W. Burlant, A. Adicoff, *J. Polym. Sci.*, **27**, 269 (1958)
- 18) W.S. Port *et al.*, *ibid.*, **9**, 493 (1952)
- 19) L.P. Witnauer *et al.*, *ibid.*, **20**, 213 (1956)
- 20) A. Busselli, A. Adicoff, *ibid.*, **21**, 340 (1956)
- 21) W.S. Port *et al.*, *Official Digest*, June (1954)
- 22) C.S. Marvel, W.G. De Pieni, *J. Polym. Sci.*, **27**, 39 (1958)
- 23) W.S. Port *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 472 (1955)
- 24) D. Swern, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 574 (1954)
- 25) F.M. Lewis *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1523 (1948)
- 26) 浅原, 三橋, 本誌, 投稿中
- 27) P.O. Powers, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 837 (1946)
- 28) W.S. Port, *ibid.*, **43**, 2105 (1951)
- 29) J.C. Munday, D.T. Rogers, U.S.P., 2,666,746 (Jan. 1954)
- 30) L.S. Silbert *et al.*, *J. Polym. Sci.*, **21**, 161 (1956)
- 31) J.R. Kilsheimer *et al.*, 日特公報, 2890 (昭33)
- 32) 小森 *et al.*, 工化, **57**, 932 (1954)
- 33) 小森 *et al.*, 工化, **59**, 1132 (1956)
- 34) 小森 *et al.*, 工化, **59**, 1134 (1956)
- 35) H.M. Teeter *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **33**, 399 (1956)
- 36) W.J. Schneider *et al.*, *ibid.*, **34**, 244 (1957)
- 37) L.E. Gast *et al.*, *ibid.*, **34**, 307 (1957)

- 38) L.E. Gast *et al.*, *ibid.*, **35**, 347 (1958)
 39) H.M. Teeter *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1703 (1958)
 40) C.A. Glass *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 100 (1959)
 41) E.F. Jordan *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1695 (1957)
 42) 渡辺, U.S.P., 2,760,990 (Aug. 1956); *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2828 (1957)
 43) A.M. Sladkov, G.S. Petrov, *J. General Chem. U.S.S.R.*, **24**, 450 (1954); *C.A.*, **49**, 6,093 b (1955)
 44) C.E. Rehberg, C.H. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1203 (1944)
 45) A. Seher, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **58**, 1077 (1956)
 46) W.S. Port, D. Swern, U.S.P., 2,671,760 (Mar. 1954)

エチレンオキシドの製造とその応用

佐 久 山 滋*

Shigeru SAKUYAMA

1. エチレンオキシドの生産

エチレンオキシドは、エチレンを原料とする石油化学工業製品の最重要なものの一つであり、これを中間原料としてさらに数多くの工業薬品が造り出されている。米国における 1956 年のエチレンの消費量は 155 万 t で、1954 年の 90 万 t に比して 75% の増加であるが、1957 年にはこれが 70 万 t に達した。今 1956 年に例をと

表-1 エチレンを原料とする製品

エチレンオキシド	30.9%
合成アルコール	25.0
ポリエチレン	16.7
スチレンモノマー	10.8
ハロゲン化エチレン	14.5
その他	2.1
合 計	100.0

てその用途別の割合を示すと、表-1¹⁾ のとおりである。

現在では表-1 の関係は少し様子が変わってポリエチレンの比重が幾分増大しているが、それにしてもエチレンオキシドの占める位置は依然として、非常に

大きいものである。エチレンオキシドの生産量は、表-2²⁾ のとおりである。さらに、エチレングリコールの生産量は、表-3³⁾ のとおりである。

表-2 エチレンオキシド生産量

年度	生産量 (t)
1954	263,000
1955	360,000
1956	400,000
1957	440,000

前記の表に見られるようにエチレンオキシドとエチレングリコールを加えると、約100

表-3 エチレングリコール生産量

年度	生産量 (t)
1948	169,000
1950	248,000
1952	350,000
1954	294,000
1955	408,000
1956	470,000
1957	536,000

万 t に達する大きな量である。なお 1959 年の推定値はエチレングリコールとして 800,000 t が見込まれている。その成長率もかなり大きいものがある。

わが国の状況は、過去において、日本曹達においてエチルアルコールを原料とする方法が行なわれていたが、最近石油化学が大きく取り上げられるようになり石油クラッキングより得られるエチレンを原料とする製造が開始された。三井石油化学、日本触媒、三菱油化などがありその生産量はエチレンオキシドとして年間 2 万 t くらいになるものと思われる。現在その量は米国の 2 % に過ぎない量であるが、これを基にして今後この生産量は飛躍的に増大して行くものと期待されている。

2. エチレンオキシドの用途

エチレンオキシドの用途としては現在、エチレングリコールを筆頭として、非イオン表面活性剤、エタノールアミン、ポリエチレングリコール、その他がある。表-4⁴⁾ は米国におけるエチレンオキシドの需要の増加を示したものである。

表-4 エチレンオキシドの需要増加 (単位千 t)

用 途	1950	1955	1960	1965
エチレングリコール	1,400	2,630	3,420	4,280
非イオン表面活性剤	112	428	609	1,120
エタノールアミン	117	292	586	760
ポリエチレングリコール	157	360	495	630
アクリロニトリル	117	233	315	360
グリコールエーテル	117	147	225	270
合 計	2,020	4,090	5,650	7,420

エチレンオキシドの最大の用途はエチレングリコールであるがその最近 (1958 年) の部門別消費量は表-5⁵⁾ のとおりである。

わが国の状況は、エチレンオキシドの約 70% はエチ

* 日本触媒化学工業株式会社