資 料

塩化ビニル樹脂安定剤としての有機スズ化合物

Organotin compounds for PVC stabilizers

UDC

667.629.4.004.14

678.743.22

547'181.1

川 上 陽 平*・関 俊 夫*
KAWAKAMI Yōhei SEKI Toshio

1. は じ め に

1909年のフェノール樹脂生産に始まるプラスチックの歴史の中で、塩化ビニル樹脂(PVC)は、最近10年間に安定剤の急速な開発とともに発展した。とくに、わが国のPVC生産量の飛躍的増加は、世界の注目するところである。

安定剤が配合されたPVCは、成形加工が容易であり、電氣的性質、耐食性、着色性、接着性などがすぐれている上に、可塑剤の添加によって、硬質から軟質までの変化に富む成形品が製造できる特徴をもっている。

PVC自体は、熱や光に対して抵抗性が弱く、成形加工が困難であり、また、可塑剤を含有する軟質製品は、微生物による劣化が容易に起こる¹⁾。これらの諸欠点を補うものが安定剤である。

この安定剤としていろいろな化合物が発見され、使用されてきたが、その中で卓越した性能を誇る有機スズ化合物について紹介する。

2. 安定剤としての有機スズ化合物

スズは、周期律表中炭素、ケイ素と同じくⅣ族の典型元素であり、有機スズ化合物は、1分子中にスズ-炭素結合を1個以上もつものである。

1852年、Löwig²⁾のジエチルスズ化合物の合成が、この分野における研究の発端である。その後、Frankland³⁾がテトラエチルスズを合成してから、多くのアルキルおよびアールルスズ化合物の研究が進められた。このとき、すでにある種の有機スズ化合物は、毒性を示すことが知られ、1881年White⁴⁾は、トリエチルスズハイドロオキシサイドとトリメチルスズアセテートが強い毒性をもつことを報告している。それにもかかわらず、初期の研究者の幾人かは、その犠牲になった。

昭 39. 11. 17 受理

* 日東化成株式会社

大阪市東淀川区西淡路町2-369

有機スズ化合物が、PVC安定剤として使用されるようになったきっかけは、ジブチルスズジラウレートが家きん薬としてすでに使用されていたことである。さらに、低級アルキルスズ化合物が一般に強い毒性を示すにもかかわらず、初期に選ばれた化合物がきわめて毒性の弱いジブチルスズ化合物であったことが、今日の隆盛の原因で、PVC安定剤はスタートから幸運であった。

さらに、安定剤としての卓越した特性は、塩化ビニル工業を発展させるとともに、新しいいろいろなタイプの有機スズ化合物の研究を促進した。とりわけ、PVC安定剤としてのジアルキルスズ化合物と、生物活性を利用したトリアルキルおよびトリアールルスズ化合物は、有機スズ化合物の大きな利用分野になってきた。

1939年から1943年にかけて、現在PVC安定剤として常用される有機スズ化合物の原形と考えられるジブチルスズジラウレート⁵⁾とジブチルスズマレート⁶⁾がPVC安定剤として発明され、1950年には、スズ-イオウ結合をもつ有機スズ化合物が発明されて、安定剤分野における基礎が確立した。

現在PVC安定剤として市販され、常用される有機スズ化合物のほとんどは、ジブチルスズ誘導体であって、PVCに卓越した安定性を付与するとともに、透明性を阻害しない大きな特徴により、透明製品には必ず配合される。

つぎに、現在まで開発されたPVC安定剤としての有機スズ化合物を列記する。

2.1 ジオルガノスズオキシサイドおよびサルファイド

ジオルガノスズオキシサイド⁸⁾およびサルファイド⁹⁾は、古くから知られており、いずれも重合体である。ジオルガノスズサルファイドは6員環を形成するトリマー¹⁰⁾で安定剤としてすぐれている¹¹⁾。一方ジオルガノスズオキシサイドは、安定剤としての性能はサルファイドよりも劣るが、とくに、ジブチルスズオキシサイドは後述する各種有機スズ安定剤の重要な出発物質である。

2.2 マレイン酸およびマレイン酸誘導体のジブチル

スズ塩

有機スズ化合物が、PVC 安定剤としての確固たる地位を築いたのは、ジブチルスズマレート¹¹の発明によるものといっても過言ではない。ジブチルスズマレートは、ダイマーあるいはトリマーと考えられ、110°C 前後の融点を示し、耐熱性・耐候性のすぐれた安定剤である。

($\parallel$ はマレイン酸残基を示す。)

しかしながら、滑性および樹脂との相溶性に欠点があるために、加工機器の汚損がひどく、現在ではあまり使用されていない。

ジブチルスズマレートの改良としてジブチルスズビス(エステルマレート)¹²が発明された。ジブチルスズオキサイド(BTO)とマレイン酸モノエステルから合成されるこの化合物は、つぎの式で示される。

親ジェン性であるマレイン酸モノエステルのR基の種類によって、PVCのゲル化性、滑性、相溶性を自由にコントロールすることができるので、成形加工を容易にし、しかも、十分な耐熱性、耐候性、透明性を与える。イオンを含まないために、悪臭、重金属との有色化合物生成がなく、全有機スズ安定剤中最もすぐれたものである。そのほか、マレイン酸誘導体のジブチルスズ塩には、つぎのものがある。

2.3 有機酸のジブチルスズ塩

Rugeley⁵⁾によって発明されたジブチルスズジラウレートは、このグループの代表である。高級脂肪酸のジブチルスズ塩は、滑剤として現在大量に使用されている。このグループの化合物は、親ジェン性でないために、耐

熱安定剤としては十分でない。官能基をもつ有機酸のジブチルスズ塩として、PVCから分解生成する塩酸を補そくする効果のあるエポキシ基を導入したジブチルスズビス(エポキシステアレート)¹⁶⁾、ジブチルスズエポキシサクシネート¹⁷⁾、ビス(ジブチルスズ)エポキシステアレートマレート¹⁸⁾が提案されている。

2.4 含イオウ有機スズ化合物

含イオウ有機スズ化合物には、スズ-イオウ結合があるもの、たとえば

スズ-イオウ結合がないもの、たとえば

などがある。

これらの化合物は、一般にPVCに対する相溶性が良好で、高度の透明性・耐熱性を与えるが、致命的な欠点としては、耐候性の極度に弱いことと、激しい悪臭を放ち重金属と有色化合物を作り、加工機器を汚損することである。これがために、実用性を大きく減殺しているが、乳化重合したPVCにはとくにすぐれた安定剤であるために、欧米では広く使用されている。

スズ-イオウ結合をもつ代表的な化合物には、つぎのようなものがある。

a) BTOとドデシルメルカプタンから合成されるもの。たとえば

b) BTOとメルカプト酸から合成されるもの。

c) BTOとメルカプト酸エステルから合成されるもの。たとえば

d) BTOとメルカプトアルコールエステルから合成されるもの。

e) BTOとチオール酸から合成されるもの。

f) その他

また、分子中にイオウ原子をもち、スズ-イオウ結合をもたない化合物には、つぎのものがある。

g) BTO, マレイン酸モノエステルおよびチオグリコール酸から合成されるもの。

h) チオマリック酸と無水マレイン酸の反応生成物に BTO を反応させてえられるもの。

i) その他

などがある。

2.5 その他

その他の有機スズ化合物には、ジブチルスズアルコキサイド^{30,31,32)}が古くから知られている。一分子中にホウ素とイオウをもつジブチルスズ誘導体³³⁾、ジブチルスズのリンの酸素酸塩³⁴⁾、リンの酸素酸エステル塩³⁵⁾あるいは、オキシム塩³⁶⁾、ジブチルスズスルホンアミド³⁷⁾、ジブチルスズメルカプト酸アミド³⁸⁾、ジブチルスズビス[NN'-ビス-(シアノエチルサクシナメート)]³⁹⁾などがあるが、常用されていない。

特異な構造のものには、つぎのものがある。

また、スズが6価をとるコンプレックス⁴²⁾、BTO とアセトン付加物⁴³⁾、BTO とアルデヒド付加物⁴⁴⁾がある。

トリオルガノスズ化合物は、耐微生物劣化剤として、とくに可塑剤を使用する軟質にとって重要である。トリオルガノスズ化合物としては、トリブチルおよびトリフェニルスズ誘導体⁴⁵⁾が実用的である。

以上で、およそ安定剤としての有機スズ化合物の構造の概略を説明した。

有機スズ化合物の安定剤としての作用について、最近 Frye⁴⁶⁾ は、放射性元素をもついろいろなジブチルスズ化合物を合成して PVC に混ぜ分解させた後、PVC に保持される放射活性を調べたが、ジブチルスズ化合物が PVC と錯化合物を形成し、これをかいして PVC 中の不安定な塩素を有機酸あるいはメルカプト化合物残基で置換する可能性を推定している。

Jashing⁴⁶⁾ は、ジブチルスズ化合物の安定剤としての効果は、有機酸あるいはメルカプト化合物などの残基の種類による影響が強いことを強調しており、Luijiten⁴⁷⁾ と同じくアルキル基の長さには、ほとんど関係しないことを明らかにした。

Rieche¹¹⁾ は、ジブチルスズ化合物におけるブチル基の数と安定化能力の関係を追及し、ジブチルスズ型がとくに有効であることを明らかにしている。

3. 有機スズ化合物の合成

スズが4価をとる場合、有機スズ化合物は、一般式

であらわされる。R は一般にアルキル・アリール、またはアラルキル基で、X はハロゲン、イオウ、酸素、水素などの原子または酸素酸、カルボン酸メルカプト化合物の残基である。

PVC 安定剤としての有機スズ化合物は、ほとんどがジブチルスズ誘導体

である。すでに述べたように、安定剤として常用されているジブチルスズ化合物は、ほとんど BTO から出発している。したがって、ここでは BTO の合成に関連する有機スズの合成法について説明する。

BTO の合成法には、つぎの二方法がある。

上記のジブチルスズジハライドおよびテトラブチルスズの合成法は、実験室的なものまで含めるとかなり多い。

が、工業的に応用できるのは、テトラブチルスズ合成のグリニヤ法およびウルツ法と、ジブチルスズジハライド合成の直接法の三方法である。

3.1 グリニヤ法

グリニヤ法は、もっとも古くから用いられている。

BTO は、ここで得られたテトラブチルスズを四塩化スズで再分配反応してジブチルスズジクロライドにし、さらに、アルカリによって加水分解して得られる。

加水分解によって生じたジブチルスズジハイドロオキシサイドは、すぐに脱水して BTO になる。

また、ジブチルスズジクロライドを原料として循環させる方法もある。

グリニヤ試薬の代わりにアルキルアルミニウムを用いる方法⁴⁸⁾が発表され注目を集めた。

この反応を完結させるために、生成する AlX_3 をコンプレックスにして分離する方法⁴⁹⁾が考案された。この試薬としてハロゲン化アルカリ金属、エーテル、ターシャリーアミンがある。

このトリアルキルアルミニウムを使用する合成法は、トリアルキルアルミニウムの価格が大きく影響し、現在の段階では BTO の合成に応用しても、グリニヤ法や後述する直接法が有利である。しかし、長鎖のアルキルスズ化合物においては、他の方法よりも収率が高く、しかも、アルミニウムの量がグリニヤ法におけるマグネシウムよりも少量で済み、価格も低いために、無毒性安定剤として脚光をあびているジオクチルスズ化合物の製造に

は大きな期待がかけられる⁵⁰⁾。

3.2 ウルツ法

ウルツ法は、ハロゲン化アルキルとハロゲン化第二スズとを反応させる方法である。

この改良として Van der kerk⁵¹⁾らは、グリニヤ法における場合と同じようにジブチルスズジクロライドを循環原料として用いて好結果を得た。

また、スズ合金を用いる合成法もあり、これらもウルツ形の反応とみなせる。

3.3 直接法

最後に、スズとハロゲン化アルキルとの直接反応によるジアルキルスズの合成を述べる。この方法も、ずいぶん古くから研究改良されてきた。松田⁵²⁾らは、スズとヨウ化ブチルとの直接反応において、少量の亜鉛またはマグネシウムとブタノールまたはシクロヘキサノールを添加することによって、高収率でジブチルスズジヨードを得た。最近、ヨーロッパで金属スズと臭化アルキルを直接反応させてジアルキルスズを製造するプロセスが開発されている⁵³⁾。たとえば、臭化ブチルとスズを微量のヨウ素およびマグネシウムの存在下、エーテル溶媒中で反応させると、ジブチルスズジブロミドが生成される。これをアルカリ処理して BTO をえるプロセスである。

4. 毒 性

有機スズ化合物の毒性は、トリオルガノスズにおいて高いけれども、他のテトラ・ジ・モノ化合物ではきわめて少ない。また、金属スズに至っては、茶器や酒器に使用されるほどである。これは水銀・ヒ素・鉛などが有機金属化合物と無機化合物のいずれにも強い生理作用があるのとは対称的である。

PVC 安定剤として常用されるジブチルスズ化合物の毒性はきわめて低い。近年、西ドイツにおいてジ-*n*-オクチルスズ化合物が無毒安定剤として認可されたために、世界各国で食品包装材としての PVC 安定剤には、ジブチルスズビス（エステルレート）系あるいはメルカプト系をそのままジオクチルスズにスライドしたものが実用化されてきた。

塩化ビニル製品の毒性に関しては、安定剤自体の毒性と被抽出性によって定められる。たとえば、British Plastic Federation では毒性を次式で表示している。

$$Q = E/T \times 10^3$$

ここで Q が 10 以下であれば問題のないものと判定している。 E は一定量の抽出溶液から抽出された成分のグラム数である。 T は物質によって定められた常数で、無毒な物質には最大 1000 が与えられる。

つぎに代表的な T 値を示す。

ジブチルスズマレート	2
ジブチルスズジラウレート	2
ジオクチルスズマレート	10
ジオクチルスズジラウレート	10
ステアリン酸カドミウム	2
ステアリン酸バリウム	2

つぎに Phillips⁵⁴⁾ の実験したジブチルスズ系とジオクチルスズ系安定剤の被抽出性を示す。

表 1

Stabilizer	Relative extrability			
	Distilled water	5% Sodium carbonate	6% Hydrochloric acid	50% Ethyl alcohol
Dibutyltin dinonylmaleate	1	1	1	1
Dibutyltin β -thiopropionate	2.7	0.6	0.3	3.4
Dibutyltin dinonyl thioglycolate	32.0	0.7	0.8	10.5
Dibutyltin dilaurylmercaptide	13.8	0.3	0.9	6.7
Dibutyltin dilaurate meleate	0.2	0.3	0.3	1.5
Diocetyl tin dimaleate	<0.2	0.1	0.005	0.2
Diocetyl tin dithioglycolate	5.5	0.2	0.2	6.7

安定剤である有機スズ化合物が、直接長時間皮膚に付着するかあるいは付着した服を長時間着ているとき、炎症を起こす場合がある。この炎症は、付着してから1週間以内に起こるが、そのままにしても2～3日で

全治する。不幸にして有機スズ化合物が皮膚に付着した場合は、すぐに0.1%過マンガン酸カリ水溶液で洗い、続いて水洗する方法が良い。

5. 結 言

安定剤分野における有機スズ化合物は、他の安定剤に比べてコスト高であるにもかかわらず、年増加の一途にある。これは、透明性をそこなわず、きわめてすぐれた耐熱性・耐候性を与えることに起因する。

最近、食品包装材に使用する無毒性安定剤が世界各国で要望されており、モノブチルスズ化合物⁵⁰⁾がジオクチルスズ化合物と共に脚光をあびている。この化合物は、まだ実用段階ではないが、ジオクチルスズよりも低コストで製造できるものとして期待されている。

以上、塩化ビニル樹脂の安定剤としての有機スズ化合物について簡単に説明したが、有機スズ化合物の利用分野は単に安定剤だけでなく、今後防ばい・殺菌・農薬・重合触媒・電気関係の部品などの分野で大きく発展することが期待される。

文 献

- 1) 電気学会有機材料劣化専門委員会編：高分子材料の劣化
- 2) C. Löwig, Ann, 84, 320 (1852).
- 3) Frankland, Edward, Ann, 85, 329 (1853).
- 4) T. P. White, Arch. Exptl. Pathol. Pharmacol., 13, 53 (1881).
- 5) U. S. P., 2, 344, 002
- 6) U. S. P., 2, 307, 157
- 7) U. S. P., 2, 731, 484
- 8) U. S. P., 2, 267, 777
- 9) Fr. P., 1, 111, 320
- 10) Harada, Bull. Chem. Soc. Japan, 17, 283 (1942).
- 11) A. Rieche, Kunststoffe, 52(7), 398 (1962).
- 12) 特公昭 32-9, 096
特公昭 34-3, 388
特公昭 38-13, 368
- 13) 特公昭 34-9, 147
- 14) U. S. P., 2, 826, 561
- 15) 特公昭 36-14, 488
- 16) U. S. S. R. P., 117, 676
- 17) U. S. P., 2, 972, 595
- 18) Brit. 791, 119.
- 19) 日本特許, 昭 32-789
- 20) Brit. P., 773, 434
- 21) 特公昭 38-17, 016
- 22) U. S. P., 2, 752, 325
- 23) Brit. P., 743, 313
- 24) 特公昭 35-2, 190
- 25) 特公昭 39-19, 306
- 26) 特公昭 32-7, 545

- 27) U. S. P., 3, 126, 400
- 28) East Ger. P., 16, 800
- 29) U. S. P., 2, 680, 107
- 30) U. S. P., 2, 631, 990
- 31) U. S. P., 2, 684, 937
- 32) U. S. P., 2, 744, 876
- 33) Brit. P., 742, 795
- 34) U. S. P., 2, 630, 436
- 35) U. S. P., 2, 630, 442
- 36) U. S. P., 2, 988, 534
- 37) U. S. P., 2, 618, 625
- 38) U. S. P., 2, 704, 756
- 39) U. S. P., 3, 067, 167
- 40) 特公昭 35-8, 337
- 41) 特公昭 39-19, 353
- 42) U. S. P., 2, 855, 417
- 43) U. S. P., 2, 591, 675
- 44) U. S. P., 2, 593, 267
- 45) A. H. Frye, J. Poly. Sci., A2, 1765 (1964)
- 46) W. J. Jashing, Kunststoffe, 52, 458 (1962)
- 47) G. A. Luijiten, Brit. Plastics, May, 185 (1957)
- 48) K. Zeiger, Angew. Chem., 67, 424 (1955)
- 49) W. P. Neumann, Ann., 653, 157 (1962)
- 50) H. V. Smith, Brit. Plastics, Aug., 445 (1964)
- 51) J. G. A. Luijiten, Investigations in the field of organic chemistry
- 52) Matuda, 工化, 63, 114 (1960)
- 53) Ind. Eng. Chem., 56, (3), 12 (1964)
- 54) I. Phillips, Brit. Plastics, June, 319 (1961)

色 材 協 会 誌 3 8 卷 7 号 [予 告]

報 文

- 電着用塗料に関する研究 (第 1 報)三原一幸・東 達弥・行田干城・福島隆康
(大阪ワニス工業(株)東京研究所)

資 料

- ドイツにおける自動車塗装について.....牛田俊子 (日本ペイント(株))
塗料用油脂に関する統計.....田中立夫 (東洋大学工学部)
エレクトロデポジット塗装法に関する代表的特許の要約.....佐藤光次郎 (神東塗料(株))

実験ノート

- 薄層クロマトグラフィーによるラッカー中の可塑剤の分析
.....笠原元信・木下 脩・柴谷 昭・高橋初枝 (大日本インキ化学工業(株)千葉工場)

抄 訳

- 工業材料としての塗料.....居谷滋郎 (日本ペイント(株))

文 献