酸化防止剤について

現況と将来の問題点

猿 渡 健 市*

Kenichi SAWATARI*

I. 諸 言

物質の酸化消滅の過程は

1. 生物的酸化
2. 空気による酸化

に大別される。

この酸化消滅の防止について、たとえば金属に対する防錆法、有機物に対する防黴法の研究等は古くから続けられてきたが、有機物の空気による自動酸化ならびにその防止法の研究は比較的新しい。これは衣食住が主として天然物資源により賄われこの中には天与の酸化防止剤が存在し、自動酸化による消滅を防止していたためと思われる。すなわち石油中にはイオウ化合物、リン化合物等が含まれ、また植物油中にはトコフェロール等のフェノール系化合物が含まれていて自然の酸化防止機構を作り上げている。しかし近年合成化学の進歩により天然資源を合成品に置き換え、また機械類の性能の向上により石油等の天然資源の精製度の向上が要求され天然の酸化防止剤も共に除去されて改めて合成酸化防止剤の添加の必要が生じた。現在酸化防止剤を必要とする分野は非常に広く、食品、油脂製品、石油製品、プラスチック、ゴム等の有機化学工業全般にわたっている。

有機化合物はその C-C 結合、C-H 結合共に酸化により切断され易く、共役二重結合、C=O 基等を生成し着色、分解されて行く。その酸化の機構は光、熱等により発生した radical が容易に酸素と結合して peroxy radical となって radical を伝搬して新しい alkyl radical と peroxide となり、また peroxide の分解により新しい radical を発生し、これを繰り返して酸化分解を促進して行く。すなわち initiator; radical 伝搬, peroxide の分解の三つの作用よりなりたっている。

したがって酸化の防止には

1. initiator の作用の抑制若しくは不活性化

2. radical 伝搬の切断
3. peroxide の不活性化

の三つの方法が考えられるが、通常三者の併用が最も効果的である。

initiator としては熱、紫外線、重金属等がある。これらについては金属いんぺい剤、紫外線吸収剤等があるが、金属いんぺい剤の開発は今後に期待される。紫外線吸収剤は現在市販されているものは主としてサルチル酸系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物の三系統である。わが国における紫外線吸収剤の需要は 400~500 t/年 と推測される。劣化を促進する紫外線波長は物質により一定していて、たとえばポリエチレン、300 mμ; ポリプロピレン、370 mμ; ポリエステル、ポリスチレン、325 mμ である。したがって効力試験もこの点を考慮に入れる必要がある。

石油製品、油脂製品、プラスチック製品等の酸化劣化の機構は radical chain reaction によって進行し、これら製品の酸化防止には同じ様な酸化防止剤が使用されているが、特にプラスチック用、合成繊維用の酸化防止剤は品質の要求度が高くしたがってアミン系の酸化防止剤等は余り使用されていない。一方ゴム製品の劣化は生ゴムと加硫されたゴムとは劣化機構が異なり、生ゴムは一般炭化水素化合物同様 radical 機構が主体でありフェノール系酸化防止剤の少量添加で効果があるが、加硫ゴムの劣化はオゾンに基因するといわれていてフェノール系酸化防止剤の少量添加では余り効果がない。むしろアミン系化合物が大量添加されている。ゴム高分子の劣化には過酸化物分解過程が重要な役割を果していて thiodipropionate(D,L,T,P 等); 4-4' thiobis(3 methyl-6-tertbutyl phenol) の使用が賞用されている。

有機ゴム製品の大半は加硫促進剤と老化防止剤であり両者の合計消費量は生ゴム消費の約 3% と云はれている 40 年度におけるアミン系老化防止剤は約 2,800 t, フェノール系老化防止剤は(単一物質および混合物の合計で) 900 t の生産が見込まれている。各社の生産能力は現在

* 吉富製薬株式会社 (福岡県築上郡吉富町)

* Yoshitomi-Cho, Chikujō-Gun, Fukuoka-ken)

表1 食品用酸化防止剤

品名	性質	添加基準 g/kg (注)
ethyl protocatechuate	m.p. 132~135°C 白~淡黄色結晶	A : 0.5
iso amyl gallate	m.p. 140~145°C 白~淡黄色結晶	A : 0.1 B : 1.0 C : 1.0
propyl gallate	m.p. 146~150°C 白~淡黄色結晶	A : 0.1
butyl hydroxy anisol (B. H. A)	m.p. 57~63°C 無色~淡黄カッ色・結晶 一部 isomer が混在	A : 0.2 B : 0.2 C : 1.0 乾燥うらごしいも : 0.2
② 2,6 di-tert-butyl p-cresol (B. H. T)	m.p. 68.5~70.5°C 白色結晶	A : 0.2 B : 0.2 C : 1.0 乾燥うらごしいも 0.2 チューインガム 0.75
N. D. G. A.	クレオソートブッシュ 抽出 m.p. 183~185°C	A : 0.1
グアヤク脂	ユソウ木の樹脂 m.p. 約 85°C 暗灰色~黒色	A : 1.0

注 A : 油脂, バター; B : 魚介乾製品, 塩蔵品, C : 魚介, 鯨冷凍品 (浸漬液 1kg に対して)

の国内需要を満たしかついく分余力があるように見受けられ輸出の伸びに期待が持たれている。

食品用酸化防止剤は“食品添加物”として添加物の量, 使用範囲, および合成酸化防止剤には品質規格の規定がある。現在食品添加物として使用許可になっているものおよびその使用範囲, 添加量は別表の通りである。

「食品用の合成酸化防止剤としては主として没食子酸エステル; BHT; BHA が使用される」特に後の二者は鉄塩による着色の心配がない。わが国においては価格が廉価のため主として BHT が使用されているが米国においては BHA が使用されているようである。BHA は加工時に高温にさらされる場合特に有効であり synergist としてアスコルビン酸, クエン酸の使用が賞用されている。

II. 酸化防止剤の添加量について

どのような化合物をどの位添加するかといふ問題はおのおの個々に論ずべきものであり, また各専門分野にお

いて詳しい報文が呈出されている。一般にフェノール系酸化防止剤はその基本的構造として

型等二三の基本型に分類でき同一の型に属する酸化防止剤の作用は類似している。したがって同一型に属するフェノール系酸化防止剤は本質的な物性に基因する問題を除いてはその添加量を加減することにより相互に同じような酸化防止力を期待し得る。総じて bis-phenol 型化合物は常温における酸化防止力が強く, 温度の上昇と共に効力減退の度合いが大きい。一方 monocyclic phenol 型は温度の上昇による酸防止力の減退が比較的小さい。また radical scavenger としての作用は OH 基の数の多い程強いが酸

化防止剤そのものの酸化安定性は減少する。酸化防止剤の撰定はその目的により適合する型を撰定し化学的, 物理的性質を勘案して化合物を決定し, 必要な試験を繰り返して添加量を決定するのが望ましい。通常プラスチック, 石油, 油脂等には 0.05~0.1% の添加が普通であり, 特にゴムの場合には一般に多く 1~2% 添加される。

III. 市販酸化防止剤の概要

市販の商品には符号のみにて構造未発表のもの, 反応生成物等の混合物等構造不明のものがあ, 使用者側において不便を感じることが多い。酸化防止剤の使用分野は今後ますます広くなり, その組合せ或は撰択は使用する製品の側より化学構造を考えて決定されるものである。したがって可及的に構造を明かにし, 単一品で商品化されるのが望しい。

比較的純度の高い単品として市販されているフェノー

ル系の radical inhibitor およびイオウ系の peroxide decomposer についての概要および熱天秤により測定した各温度における酸化防止剤の残留度を図に示す。

1. 2,6-di tert-butyl-(*p*-cresol) (B.H.T)

無色の結晶で常温においてもいく分昇華する。ほとんどの有機溶媒に溶けるが、水、アルカリには溶けない。この OH 基は普通のフェノール性の OH と異なり 2 個の tert-butyl 基で hindered されていてアルカリに不溶でありかつ鉄塩による着色がない。日が経つにつれて黄色に着色するが不純物を含むものはこの着色が重金属により促進される。この tert-butyl 基はプロトンの存在下に加熱すると容易に離脱して 2-tert-butyl-*p*-cresol になる。これはガスクロマトグラフィーに使用される耐火レンガ等の固体酸によっても起る。したがって充テン剤が完全に液相で覆はれていないときは分離カラム中において分解を起し 2 個のピークが出現することがあるのでガスクロマトグラフィーに依る分析の場合注意を要す。

BHT は最も普遍的なフェノール系の酸化防止剤でゴム、ガソリン、潤滑油、食品、合成繊維、プラスチック等あらゆる分野に使用され特に合成繊維、プラスチック製品には高純度のものが要求されている。また硬質塩化ビニルには有機錫安定剤と併用してその初期の着色防止、透明性に顕著な効果を示す。

市販品には結晶、フレーク、粉末がありおのおのその用途により使い分けられている。現在の国内需要は各分野を合算して月間約 80~90 t でありその 70~80% は国産品で賄われている。

2. tert-butyl catecol

有機溶媒並びにアルカリに可溶である。また本品は吸湿し易い。一般に OH 基が多い程 radical scavenger としての作用が強いので主としてスチレン、ブタジエン、アクリルニトリル等のモノマーの重合防止剤として使用される。鉄塩により着色した皮膚を侵す欠点がある。付着したらただちにセッケンでよく洗い落とす必要がある。

3. 2,5-di-tert-butyl hydroquinone.

tert-butyl-catecol と同様に使用されるがこの方が融点が高い。

4. 4,4'-thiobis-(3-methyl-6-tert-butyl phenol)

mp 161°C の白色結晶性粉末、精製品と普通品の二種が市販されている。アルコール類には非常に溶け易くまたベンゾール等の芳香族炭化水素には溶けるが、エーテル、四塩化炭素等には比較的溶けにくい。BHT 等の mono-cyclic phenol に比し常温における酸化防止力は非常に秀れている。また分子中にフェノール型の OH 基とイオウを有し radical inhibitor と peroxide decomposer の性質を兼ねている bis-phenol 型の代表的酸化防止剤である。主としてプラスチック、合成繊維、ゴム等に使用されているが将来の潜在需要量は大きいものと期待される。

5. 2,2'-thio bis(4-methyl-6-tert-butyl phenol)

上記の化合物と同様な構造であるが、本品はヘキサンに易溶である。

6. 4,4'-butyldien bis (3-methyl-6-tert-butyl phenol)

白色結晶性粉末、アルコール、ベンゾール、アセトン等に溶け易く、*n*-ヘキサンに対する溶解度は 30°C において約 0.1% で比較的溶けにくい、各種合成繊維、ウレタン繊維等に用いられるまたバクテリアに対する殺菌作用が報告されている。

7. 2-2'-methylene bis-(4-methyl-6-tert butyl phenol)

わずかにフェノール臭のある白色結晶性粉末でアセトン、酢酸エチル、ジオキサンに非常に溶け易く、ベン

ゾール、クロロホルム、アルコールに溶け *n*-ヘキサンに約 3.5% (25°C) 溶解する。

ゴム、合成樹脂、石油製品に使用される。溶解性が秀れているので使い易い酸化防止剤である。

イオウ系酸化防止剤、この系統のものは過酸化物と反応して sulfoxide 或は sulfone となり、過酸化物が分解して radical 発生源となるのを防止する。単独では誘導期延長の効果が無いがフェノール系酸化防止剤と併用してさらにその効果を強める。

8. di-lauryl thiodipropionate (DLTP)

白色結晶性粉末、芳香族炭化水素、エーテル、ハロゲン化炭化水素に易溶でアルコール類には比較的溶けにくい。米国においては 0.02% の範囲内において食品添加が許可されているがわが国においては未だ許可されていない。ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ゴム、油脂工業、石油製品、合成樹脂製品等広範囲に使用されている。添加量は通常 0.1~1% である。

9. di-stearyl thio dipropionate (DSTP)

白色結晶性粉末、溶解性使用範囲も DLTP に類似しているが融点が高く、熱安定性も秀れている。

その他のイオウ系酸化防止剤として潤滑油等の添加剤として Zinc dialkyl thiodi phosphate

がある。現在市販されているものはアルコール部が C₄~C₈ で混合物である。通常 Zn 含量が 8% 程度の油状物で特殊な用途においては高温に於て効果がある。pheno-

thiazin メチレンブルー等も優秀な抗酸化剤であるが特殊な用途以外には余り用いられない。

IV. 今後の問題

市販されている商品について概略現況を述べたが、フェノール系およびアミン系酸化防止剤共に 200°C 以上の温度において十分な効力を有するものはほとんどない。これは酸化防止剤そのものの熱安定性の問題と酸化反応速度の高温による急速な増大に起因するものであるが、今後高温においても十分な効力のある酸化防止剤の出現が要望される。現在研究されている酸化防止剤を文献等により観測すると異項環化合物に興味を持たれていてこの系統より新しい typical な化合物が開発されてくるのではないかと予想される。

今後酸化防止剤の使用範囲はますます拡大し、相手製品の種類、使用環境等千差万別である。かうした種々の要求にマッチしたおのおの別個の化合物を添加するとなると勢い添加剤工業は少量の多種目生産となり価格はますます高価なものになる。しかし添加剤の撰択に当ってその価格を考慮外に置くことは出来ない。したがって酸化防止剤を撰定するに当っては廉価に大量生産されているものの組合せ、添加量の加減等その使用法に熟達されるのが望しい。(昭和 40 年 4 月 26 日受理)

協会誌専用

協会誌専用の保存ファイルを準備しております。

ご希望の方は実費でお頒け致します故代金を添えてお申込み下さい。

定 価 1 部 150 円 (12 冊 綴り)

送 料 1 部 60 円

ただし東京都内 23 区の場合のみ 5 部迄は小包で送付できますので 50 円で可

〔本会会員に限り定価の 2 割引〕