有機スズ化合物の応用

稲 葉 次 男*

Application of Organo-Tin Compounds.

Tsugio INABA*

緒 言

ポリ塩化ビニルの安定剤としてその用途が見出されて以来、有機スズ化合物に関する研究報告はわずかの間に飛躍的に増加したが、現在なおこの分野における研究は盛んでありまたその需要量も最も多い。しかし他の応用に関する研究も盛んに行なわれ、ポリ塩化ビニル以外のプラスチックの安定剤としての応用や、また特にある種の有機スズ化合物が優れた殺菌性を有し、かつ有機水銀化合物よりもはるかに毒性が低いという性質を利用した農工業用殺菌剤としての応用などはすでに小規模ながら実用化されている。ポリウレタンフォームをはじめ種々の高分子化合物製造の触媒としての応用研究も数多く、まだまだ多くの問題を残しているとはいえ、今後に大きな期待が寄せられている。

以下有機スズ化合物の主な製造法について簡単にふれた後、上記の各応用面について概観して見たいと思う。

I. 有機スズ化合物の分類

有機スズ化合物は便宜上つぎの一般式を有する4種の基礎タイプに分けられる。 R_3SnX_3 , R_2SnX_2 , R_3SnX , R_4Sn , Rは脂肪族または芳香族の炭化水素基を示し, XはC-Sn 以外の結合でスズに結合している無機または有機の残基を表わす。このうち現在最も多く利用されているのは R_2SnX_2 および R_3SnX のタイプで、前者は高分子化合物特にポリ塩化ビニルの安定剤として多量に用いられており、後者は他の3種のタイプよりもはるかに殺菌作用が強い(表1)ので農工業用の殺菌剤などとして応

用されている。 R_4Sn タイプの化合物は chlorinated transfer oil の添加剤などに使用されるが R_2SnX_2 , R_3SnX への中間体として重要なものである。 R_3SnX_3 タイプの化合物は従来需要がなかったが、最近ポリ塩化ビニルの無毒安定剤として注目されている。

表1 エチルスズ化合物の殺菌効果¹⁾

Compound Nomo Formula	Concn (ppm) Causing Complete inhibition of growth of the fungi			
	Botrytis allii	Penicillium italicum	Aspergillus niger	Phigopus nigricans
Tetraethyltin (C_2H_5) ₄ Sn	50	>1000	100	100
Tri ethyltin chloride (C_2H_5) ₃ SnCl	0.5	2	5	2
Diethyltin dichloride (C_2H_5) ₂ SnCl ₂	100	100	500	200
Ethyltin trichloride $C_2H_5SnCl_3$	>1000	>1000	>1000	>1000
Stannic chloride	>1000	>1000	>1000	>1000
Stannous chloride	>1000	>1000	>1000	>1000

II. 有機スズ化合物の製造法

C-Sn 結合を作る方法は多くの人々によって研究され報文も数多く発表されているので、ここには省略し(文献2を参照されたい)現在工業的に実施されている方法について簡単に述べることにする。

1. グリニヤー法 エーテル溶媒中で、ハロゲン化炭化水素とマグネシウムとの反応によってグリニヤー試薬を作りさらに $SnCl_4$ を反応させて R_4Sn を作る方法である。ハロゲン化炭化水素は主にクロライド、ブロマイドが使用され、アイオダイドは反応速度は大であるが収率が落ちるのでほとんど用いられていない。

* 東京ファインケミカル(株)(神奈川県横須賀市夏島町)

* Tokyo Fine Chemical Co., Ltd. (Natushima-cho, Yokosuka, Kanagawa-ken)

そのさい R_3SnX , R_2SnX_2 , $RSnX_3$ のタイプの化合物を副生する。 R_3SnX , R_2SnX_2 は R_4Sn と $SnCl_4$ との再分配反応によって製造する。この方法は有機スズ化合物の製造法として最も古くまた、現在最も広く実施されており特許もきわめて多い。溶媒としてエチルエーテルに代りテトラヒドロフランを用いることが見出されたので、従来収率よく製造することの困難であったフェニルスズ化合物、ビニルスズ化合物等を容易に作るようになった。エーテル類以外にも溶媒として炭化水素類が研究され⁹⁾、より安価な製造法として実際にはテトラヒドロフラン等のエーテルと炭化水素との混合溶媒が用いられることが多いと思われる。また触媒についてもいろいろと改良が加えられ、収率の向上に寄与している。しかしこの方法においては溶媒の再生と反応のコントロールに問題があり高価につく欠点がある。

2. ウルツ法⁹⁾ $SnCl_4$ とハロゲン化炭化水素特にクロライドと金属ナトリウムを反応させる。

しかしこの反応は副反応が多いので、収率が悪く、また純粋な化合物を得ることができないのでつぎのような改良方法が工業的に実施されている。

または

この場合、金属ナトリウムは過剰に使用する必要があるが、Rがアルキルでもアリールでも製造することができる。しかし、この方法には金属ナトリウムによる危険が伴い大規模に行なわれているという話は聞かない。

3. 直接法 金属 Sn をハロゲン化アルキルによって直接アルキル化する方法で、 $Sn + 2 RX \xrightarrow{\text{触媒}} R_2SnX_2$ 。ハロゲン化アルキルはメチルクロライド、ラウリルクロライドを除いてはほとんど低級アルキルのアイオダイドに限られている。この反応において少量の R_3SnX が副産物として生成するが、 R_4Sn を作ることはできない。

この方法は主に日本で行われているが、その経済性は

出発物資であるアルキルアイオダイドの回収に左右されることはいうまでもない。またこの方法においては触媒がアルキルスズ化合物の収率に大きな影響を及ぼす。松田らは少量の金属マグネシウムとアルコール、⁹⁾ 少量のスズ以外の金属(たとえばアルミニウム)とアルコール、エステル、ケトン、有機酸または異節環化合物(たとえばテトラヒドロフラン)⁹⁾、等の有機溶剤さらに少量のアルキルアイオダイド($X=F, Cl, Br$ の場合)、有機溶剤と一般式 R_nSnX_{4-n} ($n=1\sim3$, X はハロゲン)で示される有機スズ化合物の少量⁹⁾を、保坂はアルキルアイオダイドに組合せてエチレングリコールモノエチルエーテルなどの末封鎖OH基を有する多価アルコールのアルキルエーテルを微量のヨードの存在下に添加している⁹⁾。また徳永らは少量のアミンまたはアミドを触媒として添加すれば収率よくアルキルスズ塩化物または臭化物を製造することができると述べている¹⁰⁾。有機スズ化合物の製造法としてはこの直接法が最も将来性があり、原料も高価なヨウ化物に代って塩化物や臭化物を利用する方向に研究が進まねばならない。最近ヨーロッパにおいて Pure Chemical 社がブチルブロマイドを原料とする直接法に成功し、そのライセンスを有する USA の Pfizer 社がこの方法によるジアルキルスズ化合物の生産を計画しているといわれるが、触媒、反応条件、ブチルブロマイドの回収法等に関する詳細は未だ発表されていない¹¹⁾。

4. チーグラー法 有機スズ化合物の製造法としては最も新しい方法で $SnCl_4$ と R_3Al (R =アルキル、アリール)との反応によって得られる。

この反応に溶媒を全く必要としないか、極く少量しか必要としないが生成した有機スズ化合物が $AlCl_3$ と安定なコンプレックスを形成して $SnCl_4$ のアルキル化を妨害するのでより強力な錯体形成剤 (Komplexbildner) によって副生する $AlCl_3$ を取り除けば、 R_4Sn が得られる。これらの錯体形成剤としてはハロゲン化アルカリ、エーテル、第3級アミンがあげられる。

これらの反応が工業的に最も興味があると思われる。アルキルアルミニウムはチーグラー法によってアルミニウムを直接 α -オレフィンと水素に反応させて製造する。この方法はブチルスズ化合物の製造法としては他の方法よりも安価であるとはいえないが、オクチルスズ化合物等の他の製造では収率の悪い比較的高価な化合物に関しては工業的に行い得ると考えられる。

III. 有機スズ化合物の応用

有機スズ化合物の応用としては現在高分子化合物特にポリ塩化ビニルの熱および光に対する安定剤として用いられる R_3SnX タイプの化合物と殺菌剤、防黴剤としての R_3SnX タイプの化合物が双壁である。殊にポリ塩化ビニル安定剤に関する内外の特許はきわめて多く、枚挙にいとまがない。また R_3SnX 化合物が殺菌作用を有することが Van der Kerk によって見出されて以来、農薬や工業的殺菌剤としての応用研究が盛んに行なわれ、実際に利用されている化合物もあるが未だ歴史も浅く今後に期待する所が大である。

1. 高分子化合物の安定剤

i. ポリ塩化ビニルの安定剤 ポリ塩化ビニルの安定剤として代表的なものは無機酸の塩（たとえばカーボネート、サルフェート、シリケート、フオスフェート、フオスファイト）脂肪族、芳香族カルボン酸の金属塩（たとえばステアレート、ラウレート、2-エチルヘキソエート、マレート、ナフテネート、サリチレート）有機スズ化合物、エポキシド、エステル（特に有機フオスファイト）等があり、それぞれ特徴を有するが、熱、光に対する安定剤としては有機スズ化合物¹³⁾、特に含イオウ有機スズ化合物（たとえば Mercaptides）が最も優れ¹⁴⁾、また透明性の良い塩化ビニル樹脂が得られる。有機スズメルカプタイトに関しては S. A. Riethmayer が *Kunststoff-Rundschau*, Heft 7, Juli 345 (1963) において詳説しているので参照されたい。

日本における有機スズ系安定剤の生産量および出荷量を表 2 に示した。

表 2 わが国の有機スズ系安定剤生産および出荷量

無機薬品協会安定剤部会調べ (単位 t)

年度 有機スズ系安定剤		安 定 剤 総 量		スズ系安定剤の全安定剤に占める割合 (%)		
(昭和)	生産量	出荷量	生産量	出荷量	生産量	出荷量
34	882	—	—	—	—	—
35	1,860	1,815	14,811	14,395	12.6	12.6
36	2,162	2,160	17,789	17,187	12.2	12.6
37	2,389	2,347	17,916	18,091	13.3	13.0
38	2,888	2,838	22,793	22,923	12.7	12.4

有機スズ系安定剤の生産量、出荷量は増加を示しているがこれはポリ塩化ビニルの伸びによるもので、有機スズ系安定剤が優れた特性を有するにもかかわらず安定剤全体に占める比率は横ばい状態にある。それは比較的高価であることによるものと思われる。安定剤に限らず有機スズ化合物のコストは大部分製造コストに依存してい

る。たとえば金属スズはカドミウムに比較して幾分安価であるにもかかわらず有機スズ系安定剤は金属含有率が同じでもカドミウム系安定剤よりもかなり高価でありまたオクチルスズ化合物はスズ含有率が低い、より高い価格で売られている。有機スズ系安定剤が今後大きく伸びるためには製造コストの引下げに全力をつくさねばならないことはいうまでもない。ジメチルスズジクロライドは比較的安価なメチルクロライドから直接法によって容易に製造されるので、松田ら¹⁵⁾はこれを原料とする種々の安定剤を合成し試験した結果ある誘導体はブチルスズ系安定剤に劣らず、一般に軟質ポリ塩化ビニル用として適していることを見出して一部はすでに市販されている。これなどは一つの方向を示したものとといえよう。有機スズ系安定剤の種類性質等についてはここでは省略する。F. Chevassus, R. de Broutelles¹⁶⁾ が詳細に述べているので参照されたい。最近食品包装用塩化ビニル樹脂用低毒性または無毒性安定剤としてオクチルスズ化合物¹⁷⁾と $RSnX_3$ タイプの化合物¹⁸⁾が注目されている。ブチルスズ化合物に比較してフィルムからの抽出性及び毒性はるかに低く¹⁹⁾ 1961年に German Federal Health Department によって非油脂性食品包装用無可塑塩化ビニル樹脂の安定剤としてその使用が認められている²⁰⁾。またドイツの Hoechst 社によって開発された $RSnX_3$ タイプの安定剤は全く無毒であるといわれる。

ii. ポリオレフィンの安定剤 ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、特に結晶性ポリプロピレンは種々の優れた物理的・化学的特性を有するのでプラスチック、フィルムあるいは繊維等種々の用途が開発されている。しかし高度に結晶化されたポリプロピレンは加工時の高温において、また製品の紫外線暴露において酸化をうけ劣化し易い。一般にポリオレフィン類は分子内に2重結合や、第3級炭素原子を有するため熱や光により容易に励起され、空気中の酸素、オゾンが作用してヒドロパーオキシドが生成しこれが分解してカルボニル基や水酸基が生成すると共に主鎖の切断が起って分子量低下をきたし物理的・化学的性質の劣化をまねき易いことは良く知られている。

これらの劣化を防止するためフェノール系化合物、有機イオウ化合物、有機リン化合物、アミン系化合物等きわめて多くの安定剤、酸化防止剤が開発されている。有機スズ化合物がどの程度使用されているかは明確でないが、特許に表われたものについて簡単に紹介して見たいと思う。一般にポリオレフィンの安定剤として用いられる有機スズ化合物は分子内にイオウを含有する有機スズチオ化合物が大部分を占めている。小林らによればたと

例えばジブチルスズジ-β-メトキシチオグリコレート等がオレフィン、特に結晶性ポリプロピレンの安定剤として有効であると述べ、しかしこれらの化合物の多くはポリオレフィンに対する十分な相溶性を欠くので、これに塩素を導入した一般式

(RはC₁₋₁₈のアルキル基、シクロアルキル基アリル基、またはベンジル基、AはRの塩素置換体)なる化合物たとえばジブチルスズ-β-クロルエチルチオグリコレートをポリオレフィンの重量に対して5%以下の量(通常0.05%~3%)で添加すれば安定化の目的が達せられたポリオレフィンとの相溶性も良いといわれる²¹⁾。また一般式

(たとえばジブチルスズビスメタリルチオグリコレート)

(たとえばジブチルスズビステトラヒドロフルフリルチオグリコレート)で示される化合物も有効であるという²²⁾。T.H. Boulton, W.H. Skoroszewski²³⁾は0.1~5.0%重量のイオウ含有有機スズ化合物たとえばBu₂Sn[SCH₂COOC₉H₁₉]₂をチーグラ型低圧ポリエチレンおよびポリプロピレンの安定剤として推奨している。イオウ含有カルボン酸の有機スズ塩²⁴⁾も有効とされ、これらの有機スズ化合物と他の安定剤例えばジラウリルチオジプロピオネート等のチオ化合物、金属セッケン類、有機リン化合物、エポキシド、フェノール系およびアミン系酸化防止剤との併用または結合によって共働作用を期待することができる。最近伊藤、川上ら²⁵⁾は金属原子で置換しうる水素原子を持つリンを含有する有機スズ化合物がポリオレフィンを200°C以上の温度において加工する際の安定剤として有効であるが、活性水素を有するため加工中の粘着性の増大や加工機器の汚損を生じる欠点を有するとして、これを改良する安定剤すなわち活性水素をすべて有機スズ化合物で置換した、有機スズ正リン酸化合物{たとえば(R₁R₂Sn)₃(PO₄)₃}、有機スズピロリン酸化合物{(R₁R₂Sn)₂(P₂O₇)}、有機スズポリリン酸

化合物{(R₁R₂Sn)_{n/2}(P_{n-2}O_{3n-5})}、(R₁, R₂はC₁₋₁₈のアルキル基、C₆~のシクロアルキル基、C₆₋₁₀のアリール基、C₂₋₁₈のアルケニル基およびベンジル基、nは5以上)等を発表している。有機スズ化合物はまた上記のような、劣化防止剤としての他にポリプロピレンを長時間、高温で加工するさいの粘度調節剤としても用いられる²⁶⁾。

iii. ゴム老化防止剤 天然ゴム、合成ゴムの老化防止剤としこの有機スズ化合物の利用に関する文献は多くないが、古くから研究がなされている。その主なものを紹介するとG.P. Rowlandら²⁷⁾は種々のメルカプト化合物やフェノール系酸化防止剤とジブチルジアセテートやジブチルチンジサリチレート等とを組み合わせ、2,2,3-ジクロルブタジエン-1,3の光および熱による酸化防止剤として用いている。E.L. Weinberg²⁸⁾は

で示される基を有するメルカプト酸の有機スズ誘導体、たとえばジブチルスズS,S'-ビス(イソオクチルメルカプトアセテート)等が有効であるとしている。H.E. Ramsdenら²⁹⁾は一般式RnSn(SR'OX)_{4-n}、(Rはアルキル、アリル、アラルキル基、R'はアルキレン、アリレン基、Xはカルボン酸、硫酸、リン酸、およびホウ酸の酸残基)にて表わされるメルカプトアルコールエステル誘導体の有機スズ誘導体を①天然ゴム②1,3-ブタジエンとスチレンのゴム様共重合体(GR-Sタイプ)③1,3-ブタジエンとアクリロニトリル共重合体(ニトリルタイプ)④ポリクロロブレン(ネオプレンタイプ)に0.05~5%添加することによって優れた安定性が得られると述べている。L.A. Tomkaら³⁰⁾によれば

(nは1,2,3; Rは炭化水素基; Xは20以下の正数)なる塩素化有機スズ化合物³¹⁾、あるいは有機スズ化合物のアルコキシド、ポリアルコキシド、アリロキシド、ポリアリロキシド、ヒドロキシカルボン酸エステル誘導体が上記各種タイプのゴムに有効であるといわれ、また彼ら³¹⁾はたとえばジブチルスズサルファイドとN,N'-ジ第2級-ブチル-p-フェニレンジアミン等の第2級アミンとの組合せによってゴムのオゾンによる品質低下を防止している。野依ら³²⁾によれば有機スズ化合物たとえばジブチルスズジラウレート、マレート、メルカプタイドは他の老化防止剤たとえば脂肪酸のバリウム塩またはカルシウム塩と比較した場合、クロロブレン系合成ゴムの耐

光性において特に優れている。R.O. Becker³²⁾ はネオブレンラテックスフィルムの光による変色防止にサフラワーオイルとジブチルスズジラウレートとの併用が有効であると述べている。Nakane ら³⁴⁾ は約 10% のジアルキルスズ化合物またはトリオルガノスズサルファイトで処理することによってレーヨンタイヤコードの熱安定性を改良した。

iv. その他の高分子化合物の安定剤 A.T. Walter ら³⁵⁾ はアクリロニトリルと塩化ビニルとの共重合体に対する熱光安定剤としてジブチルスズマレート、ジブチルスズジ(エチルプロピル)アクリレート、ジブチルスズジシナメートとブチルプロピレングリコールマレートとのコンプレックス、②有機スズサルファイドたとえばジブチルスズサルファイド、テトラブチルスズメタアクリレートサルファイドがアクリロニトリル樹脂およびアクリロニトリル塩化ビニル共重合体の加熱成型時の変褐色、強度劣化を防止すると共に成型後の染料における染色性の減退と製品の失透現象を防止することを示した。S. Squires, K. Goodier³⁷⁾ はスチレンを重合開始剤(過酸化ベンジル, tert-ブチルパーベンゾエート)の存在下にポリスチレンを製造するさい、懸濁安定剤(リン酸カルシウム), 耐熱剤(2,3-ジプロモプロピル-オルソホスフェート)と共にスチレンに対して 0.1~0.5% のジブチルスズジラウレートまたはジブチルスズマレートを添加して着色を防止した。C.F. Horn, H. Vineyard³⁸⁾ はナイロンの光, 熱, 空気による劣化防止剤として, 0.025~2.0% の有機スズ化合物たとえばテトラエチルスズ, ジブチルスズジラウレート, ジメチルスズオキシド, アルキルスズ酸を加えている。瀬底³⁹⁾ はポリアミド繊維を製造するさいに一般式 R_mSnX_p (R アルキル, アリル, アラルキル基, m は 2~4, X はハロゲン, 酸素, イオウ, 窒素または無機, 有機酸の残基, $RmSn-m+p=4$) で表わされる化合物, たとえばジエチルスズジクロライド, ビス(トリブチルスズ)オキシド等を添加後紡糸すれば, 耐光性, 防菌性の優れた繊維が得られるとし, また同様の目的でポリエステル系合成繊維製造時に R_3SnX (R は前記と同じ, X は酸素, 窒素, イオウ, 水酸基または無機, 有機酸残基または X が 2 官能以上の場合には他端に $-Sn-R_3$ または水素, アルキル, アリル, アラルキル基と結合) なる有機スズ化合物を添加している。H. Frommelt⁴⁰⁾ は酢酸セルロースの安定剤としてジフェニルスズジアセテート, ジフェニルスズチオジプロピオネート, テトラブチルスズ等を用いた。

2. 殺菌防ばい剤

i. 有機スズ化合物の殺菌力 前述したように1954年に Van der Kerk¹⁾ によって R_3SnX タイプの有機スズ化合物が殺菌力を有することが見出されて以来, その特性を利用するさまざまな用途が開けた。一般に R_3SnX 型化合物の殺ばい作用は X の種類にはあまり左右されず, R の種類に影響され, symmetrical であれば unsymmetrical であれば, R_3 グループの炭素原子の総数が 9~12 の時が最も殺ばい作用が強い。すなわちトリプロピルスズおよびトリブチルスズ化合物等がこれに当る。

表 3 $R_3SnO.C.OCH_3$ の殺菌性に対する R の種類の影響¹⁾

Compound	Concn (ppm) causing complete inhibition of growth of the fungi			
$\frac{1}{B}$ Name	B. allii	P. italicum	A. niger	R. nigricans
Tri methyl tin acetate	20	20	200	200
Tri ethyl tin acetate	1	2	5	2
Tri-n-Propyl tin acetate	0.1	0.1	1	1
Tri iso Propyl tin acetate	≤ 0.1	0.1	1	0.5
Tri-n-butyl tin acetate	≤ 0.1	≤ 0.1	0.5	0.5
Tri-n-hexyl tin acetate	1	10	20	100
Tri-n-octyl tin acetate	>100	>100	>100	>100
Tri phenyl tin acetate	2	1	0.5	10
Phenyl mercuric bromide	0.1	0.1	0.1	2
Phenyl mercuric acetate	0.5	0.5	0.5	5

岩本⁴¹⁾ は R_3SnX 型化合物の抗ばい力を工業製品の有害かび類30種を使用して試験管内希釈法により調べている(表 4)。それによると①のトリフェニル系スズ化合物およびトリベンジル系スズ化合物の抗ばい力はトリブチル系スズ化合物に比しいちじるしく弱い②トリブチル系スズ化合物の中ではトリブチルスズブチレート, ビストリブチルスズマレート, ビストリブチルスズタータレート等が最も強力な抗ばい力を示す③これらの有機スズ化合物に対して比較的強い抵抗力を示すかび類は *Aspergillus terreus*, *Penicillium luteum*, *Depodaseus albidus*, *Aspergillus fumigatus*, *Mucor spinescens* 等である。

表 4 有機スズ系化合物の抗ばい力

濃度	1	1	1	1	1	1
化合物名	5,000	10,000	20,000	50,000	100,000	200,000
Bis tri butyl tin oxide	0	0	3	4	6	11
Bis tri butyl tin sulfide	—	3	5	8	7	—
Tri butyl tin cbb-oride	—	1	1	1	2	—
Tri butyl tin acetate	—	3	5	12	17	—
Tri butyl tin propionate	0	0	2	3	7	—

Tri butyl tin butyrate	0	0	1	1	6	12
Tri butyl tin glycolate	0	0	2	2	6	—
Tri butyl tin sorbate	—	1	2	3	7	—
Tri butyl tin laurate	—	5	5	5	12	—
Tri butyl tin oleate	—	9	10	15	18	—
Bis tri butyl tin maleate	0	0	1	2	3	8
Bis tri butyl tin tartarate	0	0	1	2	4	—
Tri butyl tin naphthenate	0	0	2	16	—	—
Bis tri phenyl tin oxide	—	6	11	14	19	—
Tri phenyl tin chloride	—	4	5	8	18	—
Tri phenyl tin acetate	—	8	14	18	28	—
Tri benzyltin chloride	30	30	30	30	30	—
Tri benzyltin acetate	30	30	30	30	30	—

○表中の数字は試験菌30株中各濃度で生育したかびの菌株数を示す

L. Griin, H.H. Fricker⁴²⁾によればバクテリアの生長は TBTB (トリブチルスズペンゾエート) のつぎに示すような濃度で阻止される。

表 5

Staph. Pyog. aureus	2 r/ml
E. Coli	500
Ps. Pyocyanea	500
B. Proteus	500
Soor	2,500
E. Pider mophyton	500

このように TBTB はグラム陽性バクテリアに対して強い抗菌力を示す。またトリプロピルスズ化合物、たとえばトリプロピルスズオキシド、アセテート、ペンゾエート、トリプロピルスズタニルイミダゾール等も同様な抗菌力を示す。しかしトリプロピルスズ化合物はグラム陰性バクテリアに対してはトリブチルスズ化合物よりもはるかに強い抗菌力を有する。(表 6)

表 6 トリブチルスズとトリプロピルスズ塩の E. Coli に対する抗菌力比較

	Standard equimolecular solutions of 1 mol. of tin per cent diluted to 1 part in:							
	10	20	40	80	160	320	640	1280
Tri butyl tin oxide	—	+	+	+	+	+	+	+
Tri butyl tin benzoate	—	+	+	+	+	+	+	+
Tri butyl tin salicylate	—	+	+	+	+	+	+	+

Tributyl stannylimidazol	—	+	+	+	+	+	+	+
Tri Propyl tin oxide	—	—	—	—	—	—	—	+
Tri Propyl tin acetate	—	—	—	—	—	—	—	+
Tri Propyl tin benzoate	—	—	—	—	—	—	—	+
Tri Propyl tin stannylimidazol	—	—	—	—	—	—	—	+

— = no growth + = growth

以上のような有機スズ化合物の殺菌力を利用した用途に関しては総説⁴³⁾が発表されているので詳細はこれらの総説にゆずりこゝでは概略を述べるに止めたい。

ii. 農薬 農薬として実に多くの有機スズ化合物が提出されているが⁴⁴⁾何といってもトリフェニルスズ化合物特にトリフェニルスズアセテートが⁴⁵⁾大きな位置を占めているといえよう。トリフェニルスズアセテートはsugar beet の cercospora および Potato の Phytophthora に特に有効であることは良く知られている。この化合物の長所は比較的毒性が低い上に一時的であり日光や空気中の酸素によって分解されて R_3SnX 型を失い無毒化してしまふ。最後にどじょうに残るのは全く無害な無機スズである。したがって毎年継続して使用しても、水銀や鉛のように有毒な金属でほとんどどじょうや作物が汚染される心配がない。C.A. Campacci ら⁴⁶⁾によれば Potato の Phytophthora infestans と Alternaria solani に対する種々の薬剤の抑制効果を試験した結果、病疫の抑制に最も有効であったのは Brestan (トリフェニルスズアセテート) + Vitigran, Brestan + maneb, Brestan 単独であり、収穫の最も良かったものは Brestan + maneb, maneb 単独であった。また、H.J. Hardon ら⁴⁷⁾は celery およびリンゴに対してトリフェニルスズアセテートをジチオカルバメートまたは Cu-オキシクロライドと組合せて使用し葉害を起さずに効果を上げている。坂田⁴⁸⁾、武田⁴⁹⁾もトリフェニルスズアセテートに塩基性無機銅塩またはエチレンビスジチオカルバミン酸の亜鉛塩 (zineb), マンガン塩 (maneb) とを組合せて用いれば病害防除を有効ならしめると同時に適用作物への葉害が少なくなると述べている。ドイツの Hoechst 社⁵⁰⁾も同様な特許を出している。その他トリアルキルスズ化合物は殺虫剤、除草剤、種子消毒剤等としても利用される。

iii. スライムコントロール剤 製紙工程において循環される白水中には有害なバクテリアおよびかびが繁殖していわゆるスライムを生じ、これに起因するいろいろな障害が発生するため製紙工場ではこの対策に苦慮している。これらの障害を防除するための薬剤は有機水銀化合物、有機イオウ化合物等様々あるがこの目的に用いられる有機スズ化合物としてはトリアルキルスズ、特にビ

ストリブチルスズオキシド⁵¹⁾が最も良く知られている。有機スズ化合物は抗ばい力と同時に抗菌力も有するが、スライムの発生する原因はきわめて複雑であるから、有機スズ化合物と他の薬剤の併用が最も有効であり、菌の薬剤に対する抵抗性を防除する意味からも必要なことであると思われる。なお、W. Nielsch⁵²⁾ はパルプの防ばい剤として一般式 R_3SnX [R はブチル、イソブチル、フェニル、 X は無機、有機残基、特にポリリン酸、または $SC(S)N(R')R''$ (R', R'' は炭化水素基)] で表わされる有機スズ化合物が有効であるとしている。たとえばテトラメチルチウラムジサルファイド 20 g、トリフェニルスズピロフォスフェート 25 g を 100 kg のパルプに加えておけば、湿パルプで 4 週間、乾燥したパルプで 16 週間変質しないと述べている。

iv, 木材防腐剤⁵³⁾ B.A. Richardson⁵⁴⁾ は木材防腐剤としての有機スズ化合物について詳細に述べ、有機スズ化合物特にトリ n -ブチルスズオキサイドは、殺菌力、殺虫力、耐リーチング性、使用濃度における低毒性等の点から木材防腐剤としてきわめて優れていると結論している。表 7~8 は殺菌力、表 9 は殺虫力を表わしたものである。また TBTO (ビストリブチルスズオキシド)

表 7 トリアルキルスズ化合物の抗ばい力
(ロール寒天培養法による 14 日間培養)

Test Fungus	Concn. (ppm) causing complete inhibition			
	Tri ethyl tin		Tri- n -butyl tin	
	Hydr-oxide	Acetate	Oxide	Acetate
Daedalea quercina	<1	<1	—	—
Poria vaporaria	—	—	1-2	1-2
Lentinus lepideus	1-2	1-2	—	—
Lentinus trabea	1-2	2-4	—	—
Merulius lacrymans	2-4	2-4	—	—
Polystictus versicolor	2-4	2-4	8-16	8-16
Coniophora cerebella	8-16	8-16	8-16	16-32

表 8 P.S 838 法によるトリアルキルスズ化合物の抗ばい力

Test fungus	Tri ethyl tin		Tri- n -butyl tin	
	Hydroxide	Acetate	Oxide	Acetate
Unleached	0.15	70.14	0.12-0.32	70.26
Coniophora cerebella leached	0.13-0.32	0.34-0.7	0.26-	70.26
Unleached	0.014-0.037	0.035-0.07		
Lentinus lepideus leached	0.03-0.07	0.067-0.15		
Unleached			0.013-	>0.012
Poria vaporaria leached			0.03<0.013	>0.012
Unleached	>0.16	0.13-	0.15-0.37	>0.55
Polystictus versicolor leached	0.69-	0.69-	0.07-0.15	0.3-0.62

Toxic limits are expressed in terms of the retention in kg/m³

表 9 Stegobium Paniceum bis cuit 法によるトリ n -ブチルスズオキシドの殺虫力

Time of Test	Concentration in treating solution				
	0%	0.1%	0.2%	0.3%	0.4%
1. month	3	7	10	10	10
2. months	5	10	10	10	10
3. months	3	10	10	10	10
4. months	3	10	10	10	10

The results are expressed in terms of larval fatalities, 10 being the maximum possible score.

は PCP (ペンタクロルフェノール) より 15~30 倍の殺菌力を有する。

v. 塗料⁵⁵⁾ 1956 年 M.H.M. Arnold, H.J. Clarke はエマルジョンペイントの表面に発生するカビを防ぐ薬剤として 15 種の化合物を試験し、トリ n -ブチルスズオキシドが最も有効であることを認めた。また現在熱帯地方ではエマルジョンペイントにトリブチルスズアセテートが使用されている。しかしこの項目において大きな比重を占めるのはもちろん、船底 2 号塗料に配合する防汚毒性顔料としての有機スズ化合物である。従来毒性顔料としては古くから銅、水銀の無機化合物 (たとえば亜酸化銅) が最も有効とされ、広く用いられてきているが、最近大都市付近の港湾の海水が硫化物で汚染されそのため亜酸化銅などはその防汚効果が急速に低下する。また戦後増加した軽金属高速船の船体を腐蝕するおそれもあるのでこれらの弊害を生じない有機毒性顔料の研究が盛んになり、数多くの特許が出されている。川田⁵⁷⁾ は 60 種の化合物についてその防汚効果を試験した結果トリ n -ブチルスズオキシド、トリフェニルスズクロライドがきわめて有効であり特に前者は、一般に有機化合物の防汚性が生物によって選択的であるにもかかわらずほとんどすべての生物に効果のあることを認めた (表(10))

また R.H. Chandler⁵⁸⁾ は有機水銀化合物と有機スズ化合物の防汚効果について試験し、その結果を認めているが一般に有機スズ化合物は有機水銀化合物 4~5 倍量用いなければならないと述べている。

なお防汚塗料ではないが有機スズ化合物を鉄のコーティング⁵⁹⁾やシリコンラッカーの硬化剤⁶⁰⁾として添加する例もある。その他、殺菌剤としては繊維、皮革の防ばい剤、水処理剤、病院の壁、床消毒剤、家畜の駆虫剤、水虫治療薬などの用途がある。

3. 触媒 この項目に関しても実に多くの報文、特許が出されているが、ポリウレタンフォームの触媒としての用途を除いては未だ研究段階にあると思われる。その中でジブチルスズジラウレートが食品に接触するシリ

表 10 有機毒性顔料の防汚効果

有 機 化 合 物	2 カ 月 後 の 成 績						4 カ 月 後 の 成 績						6 カ 月 後 の 成 績								
	フ ジ ツ ボ	セ ル ブ ラ	フ サ コ ケ ム シ	チ ゴ ケ ム シ	ア オ ノ リ	カ キ	ホ ヤ	フ ジ ツ ボ	セ ル ブ ラ	フ サ コ ケ ム シ	チ ゴ ケ ム シ	ア オ ノ リ	カ キ	ホ ヤ	フ ジ ツ ボ	セ ル ブ ラ	フ サ コ ケ ム シ	チ ゴ ケ ム シ	ア オ ノ リ	カ キ	ホ ヤ
亜酸化銅使用の通常の 2 号	○	◎	◎	◎	◎	—	◎	△	●	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
bis tri- <i>n</i> -butyltin oxide	◎	◎	◎	◎	◎	—	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
di- <i>n</i> -butyl tin oxide	×	×	×	×	△	—	×	△	◎	△	×	×	◎	◎	—	—	—	—	—	—	—
tri phenyl tin chloride	○	◎	△	○	×	—	◎	◎	△	×	×	×	◎	◎	—	—	—	—	—	—	—
10-chloro-phenarsazine	△	○	○	○	○	—	◎	△	×	×	×	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
di phenyl arseneous oxide	△	○	○	○	○	—	◎	×	△	×	×	○	—	—	—	—	—	—	—	—	—
phenyl arseneous oxide	△	○	×	×	×	—	◎	×	×	×	×	—	×	—	—	—	—	—	—	—	—
phenyl mercury acetate	○	◎	×	×	◎	—	◎	△	◎	×	×	◎	◎	◎	—	—	—	—	—	—	—
phenyl mercurly tri-ethanol ammonium penta chloro phenoxide	○	○	×	×	◎	—	◎	△	◎	×	×	○	◎	◎	—	—	—	—	—	—	—
Fe dimethyl dithiocarbamate	△	◎	◎	◎	◎	—	◎	△	◎	◎	◎	△	×	◎	×	○	×	△	△	×	—
Zn dimethyl dithio carbamate	△	◎	◎	◎	◎	—	◎	△	△	◎	◎	△	△	◎	×	○	×	○	△	△	—
Zn ethylene bis dithio carbamate	△	○	×	×	△	—	◎	△	○	×	△	○	×	×	×	○	×	×	×	×	—
tetra methyl thiuram disulfide	○	○	○	◎	◎	—	◎	×	○	×	○	△	×	○	×	△	×	×	△	×	—
tetramethyl thiuram monosulfide	×	△	○	○	◎	—	●	×	△	×	×	△	×	—	—	—	—	—	—	—	—
2,2'-methylne bis(3,4,6-tri chloro phenot)	△	×	×	◎	◎	—	●	×	×	×	×	×	×	—	—	—	—	—	—	—	—

表 11 有機スズ化合物の効力試験 (コーバル上塗り, Cuxhaven にて海水中に 150 日浸した)

Agent	Content of agent as % of total solids	Density of marine growth as % of the available surface
Tri phenyl tin chloride	6	0
	9	0
	12	0
	18	0
Tri ethyl tin chloride	12	20
Tri ethyl tin fluoride	12	10
Phenyl di ethyl tin fluoride	12	20—30
Tri-(<i>p</i> -chlorophenyl)-tin chloride	12	60—70
Tri-(<i>m</i> -chlorophenyl)-tin chloride	12	50—70
Tri butyl ethyl tin bromide	12	40—50
Di butyl octyl tin chloride	12	60
Tri cyclohexyl tin chloride	12	80
Tri ethyl tin stearate	6	90
	12	90
	18	90
Tri ethyl lead oleate	12	80—90
	20	90
Phenylmercury acetate	12	5

コン樹脂やシリコン塗料の硬化触媒 (許容量はシリコン樹脂に対して 1/100 部) として FDA (Federal Food, Drug and Cosmetic Act) に認可されようとしていることは興味深い⁶¹⁾。

i. ポリウレタン 有機スズ化合物がポリウレタンフォームの発泡触媒, エラストマーまたは塗料の硬化触媒などとして用いられているが, 大部分はフォーム用でありそれにはほとんどすべての形の有機スズ化合物および Sn(II) の脂肪酸塩が包含される。しかし現在最も代表的なものはジブチルスズジラウレートとスタナスオクトエートである。これらの化合物と第 3 級アミンとの複合触媒が最も有効であることは良く知られているが, 1 分子内にこの両者を含有する化合物も発表されている。たとえばジブチルスズビス (4-ピリジンカルボキシレート), ジブチルスズビス (N,N-ジメチルアミノベンゼート), ジオクチルスズおよびジベンジルスズビス (N,N-ジメチルアミノカプロエート), トリエチルスズ N,N-ジメチルアミノカプロエート等⁶²⁾ でありこれらは加水分解に抵抗性を有し, かつ従来のアミン類よりも活性が大きいといわれる。またスタナスオクトエート等の Sn(II) の脂肪酸塩は空気中の湿気, 酸素によって加水分解されやすい欠点を持つが H. Stone ら⁶³⁾によれば少

くとも1個のN原子を有するキレート化されたスタナス、コンプレックス(Hey den New Port Nuocure 29S)は酸化や加水分解され難く、活性も大であるという。R. Merten ら⁶⁴⁾は有機スズ化合物を含有するオルガノシリコン化合物(スタノシロキサン)を触媒としてフォームを製造すれば反応を促進すると同時にフォームの老化を防止すると述べている。J.W. Britain ら⁶⁵⁾がいろいろなタイプのスズ化合物の触媒活性度を調べているので参考に供したい(表12, 13)。

表12 イソシアネート-ヒドロキシル反応に対するスズ化合物の触媒能テスト

Compound tested	Gelation time at 70°C., min
Tetra butyl tin	>240
Tri butyl tin chloride	200
Di butyl tin di chloride	109
Butyl tin tri chloride	4
Stannic chloride	3
Tri butyl tin <i>o</i> -phenyl phenate	14
Tri butyl tin cyanate	5
Stannous octoate	4
Stannous oleate	8
Stannous tartrate	>240

表13 イソシアネート-ヒドロキシル反応に対するジアルキルスズ化合物の触媒能テスト

Compound tested	Gelation time at 70°C., min
Di butyl tin di (2-ethyl hexoate)	4
Di benzyl tin di (2-ethyl hexoate)	5
Di butyl tin di laurate	8
Di butyl tin diisooctyl maleate	4
Di butyl tin sul fide	20
Di butyl tin di butoxide	3
Di butyl tin bis (<i>o</i> -phenyl phenate)	3
Di butyl tin bis (acetyl acetate)	4
Di (2-ethyl hexyl) tin oxide	3

ii. ポリシロキサン ポリシロキサンラバーやコーティングの硬化触媒として従来金属セッケン類が広く用いられているが、有機スズ化合物も有効な触媒であることは古くから知られている。たとえば1949年にO. A. Braley⁶⁶⁾はポリシロキサンラミネート製造の触媒としてPb-2-エチルヘキソエートと組合せてジブチルスズジアセテートを使用した。

B.P. 841,825によればオルガノポリシロキサンは0.5~10のオルガノシリコン化合物(架橋剤)と0.1~5% ジアルキルスズアシレート(縮合触媒)とによって大気圧下、室温または加熱によってあわの形成なしに硬化することができるという。このように種々のオルガ

ノシリコン化合物と有機スズ化合物との複合触媒が多い⁶⁷⁾、その他スタナスオクトエートなどのSnの脂肪酸塩もかなり使用されている。

iii. ポリオレフィン チーグラー触媒の発見以来高結晶性ポリオレフィンのみならずジエン類やヘテロ化合物の立体規則性ポリマーその他の有用な高分子化合物が続々作り出されている。このような触媒はいわゆる複合触媒といわれる多成分系であり、溶媒に溶解しない不均一系であることが特徴であるが $\text{Ph}_3\text{Sn}-\text{AlBr}_3$, VBr_3 ⁶⁸⁾, $\text{R}_4\text{Sn}-\text{TiCl}_4$ ⁶⁹⁾, $\text{WCl}_6-\text{R}_4\text{Sn}$ ⁷⁰⁾などの複合触媒は溶媒可溶性であり、これらの可溶性触媒によっても低圧で結晶性の高いポリオレフィンの生成することが明らかになった。またポリエチレンの他にポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなども重合することができる⁷¹⁾。触媒の組成に関しても多くの組合せが研究されている。たとえば糸井⁷²⁾はアルキルヒドロゲンシリコン油と一般式 $\text{RrSn}(\text{OOCR}')_{4-r}$ (Rは C_{1-6} のアルキル、シクロアルキル基、R'は C_{1-20} のアルキル基、rは2および3)を有する有機スズ化合物および四ハロゲン化チタンの三元系触媒によってエチレン重合を行なっている。その他有機スズ化合物を系内に含むオレフィン類の重合触媒に関する報文、特許の数はきわめて多い。

iv. その他の触媒 有機スズ化合物は上記の触媒としての他にポリエポキシドの硬化触媒⁷³⁾、ポリエステル⁷⁴⁾の反応促進剤⁷⁴⁾、ポリアクリロニトリルの重合触媒⁷⁵⁾等にも用いられる。

4. その他の応用

i. 潤滑油添加剤 潤滑油は空気中の酸素によって酸化されて分解をきたし、その性能が十分発揮されないと同時にスラッジの形成、着色、機質の腐食等の障害を生起する。この傾向は高温、不純物としての金属などの存在においていちじるしい。それを防止するために非常に多くの酸化防止剤が開発されているがスズ化合物としては無機、有機の塩、有機スズ化合物ではテトラフェニルスズ、ジブチルスズサルファイドなど R_4Sn , R_2SnX タイプの化合物が発表されている。

最近の文献から二、三紹介すると、高温、極圧用の潤滑油添加剤として

の一般式で示される化合物等が発表されている。なおオルガノポリシロキサン⁷⁸⁾の Si を一部 Sn, Al, Ti などの金属で置き換えると熱安定性が高まるといわれる⁷⁹⁾。G. Spender, M. Koll⁷⁹⁾ は有機スズ酸化物モノ-またはジ-カルボン酸エステル共重合体

の潤滑油添加剤としての応用について詳説している。

ii. その他包装品用ネズミ忌避剤⁸⁰⁾ としてトリブチルスズクロライド、住血吸虫などの軟体動物殺滅剤⁸¹⁾としてトリフェニルスズクロライド、アセテートなど、種々の応用研究も行われている。

(昭和40年1月13日受理)

文 献

- G.J.M. van der Kerk, J.G.A. Luijten, *J. Appl. Chem.* **4** 314 (1954)
- 小竹無二雄監修, 大有機化学 第18巻 p. 251 (朝倉書店); 近畿化学工業会有機金属部会編, 有機金属の化学と応用 p. 203; (朝倉書店); H. Zeiss, "Organometallic Chemistry" p. 121 (Reinhold); E.G. Rochow, "The Chemistry of Organometallic Compounds" p. 183 (John Wiley & Sons, Inc.); H. Gilman, *Chem. Reviews* **54** 835 (1954); R.K. Ingham, S.D. Rosenberg, H. Gilman, *ibid.* **60** 459 (1960)
- E.T. Blues, D. Bryce-Smith, *Chem. & Ind.* p. 1533 (1960); D. Bryce-Smith, G.F. Cox, *J. Chem. Soc.* **1958** 1050; D. Bryce-Smith W.J. Owen, *ibid.* **1960** 3319; D. Bryce-Smith, G.F. Cox, *ibid.* **1961** 1175
- G.J.M. van der Kerk, J.G.A. Luijten, *J. Appl. Chem.* **4** 301 (1954); 日特公昭 34-10624; *USP* 2, 431, 038; 2, 570, 686; 2, 665, 286; 3, 059, 012
- 日特公昭 35-7810
- 日特公昭 38-19115
- 日特公昭 38-19116; *USP* 3, 085, 102
- 日特公昭 38-19117
- 日特公昭 38-17669
- 日特公昭 39-24958
- Chemical Age*, p. 588 (1964); *Brit. Plastics* p. 445 (1964)
- W.P. Neumann et al., *Angew. Chem.* **75** 225 (1963); K.R. Wehn, *Tin and its Uses* No. 61 p. 6 (1963); 日特公昭 38-9273; *B.P.* 923, 179
- I.N. Pop et al., *Rev. Chim.* **10** 685 (1959); *C.A.* **57** 8730 d
- A. Rieche et al., *Kunststoffe* **52** 398 (1962); *C.A.* **57** 13982 d; H. Muecke, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin* **3** 668 (1961); *C.A.* **57** 15351 a
- 松田, 工化 **67** 467 (1963)
- F. Chevassus, R. de Broutellus, "The Stabilization of Polyvinylchloride" (Edward Arnold Ltd., (1963))
- J.G.A. Luijten, S. Pezarro, *Brit. Plastics* May (1957)
- Ger. P.* 1, 078, 772; *BP* 890, 283
- J.M. Barnes, H.B. Stoner, *Brit. J. Industr. Med.* **15** 15 (1958); O.R. Klimmer, I.V. Nebel, *Arzneim-Forsch* **10** 44 (1960)
- Bundesgesundheitsblatt* No. 19, Sept. (1961); H.V. Smith, *Brit. Plastics* Sept (1962)
- 日特公昭 37-8178
- 日特公昭 37-8478, 37-8479
- BP* 851, 138
- 日特公昭 39-4310
- 日特公昭 39-25789
- USP* 3, 015, 644; 日特公昭 37-1473, 39-1516 39-1811
- USP* 2, 445, 739
- USP* 2, 789, 102; *BP* 747, 239
- USP* 2, 790, 785
- USP* 2, 798, 862; 2, 798, 863
- 日特公昭 33-7831
- 日特公昭 37-1574
- R.O. Becker, K.L. Seligman, *Rubber Chem. Technol.* **34** 856 (1961); *C.A.* **57** 2383 f
- USP* 3, 108, 010
- USP* 2, 603, 620
- 日特公昭 37-8719
- BB* 881, 578
- BP* 899, 896
- 日特公昭 36-3107; 36-11648
- Ger. P* (East) 18, 339; *C.A.* **55** 3978 g
- 岩本, 醱酵協会誌 **19** 401 (1961)
- L. Grün, H.H. Fricker, *Tin and its Uses* No. 61 p. 8 (1963)
- R.J. Zedler, *Tin and its Uses* No. 53 p. 7 (1961); W.A. Johnson, *ibid.* No. 54 p. 5 (1962) R.J. Zedler, C.B. Beister, *Soap Chem. Specialties* **38** 75, 101 (1962)
- BP* 797, 073; 835, 546; 902, 560; *Neth. P* 99, 430; *Ger. P* 1, 109, 444; 1, 122, 321; *Khim. Prom* **1961** 690; *C.A.* **57** 5067 c; *Ger. P* 1, 139, 691; *USP* 3, 140, 977; 日特公昭 38-21392; 38-21393; 38-21394; 38-21395 38-21396; 39-3849; 39-6995; 39-6996; 39-34356 39-34359
- K. Hartel, *Agr. Vet. Chem.* **3** 19 (1962); *Tin and its Uses* No. 63 p. 13 (1964)
- C.A. Campacci, C.F. Oliveira, *Santos Arquiv. Inst. Biol.* (Sao Paulo) **26** 185 (1959); *ibid.* **29** 29 (1962); *C.A.* **59** 4491 b
- H.J. Hardon et al., *Deut. Lebensm-Rundschau* **58** 349 (1962); *C.A.* **59** 4491 f
- 日特公昭 38-22149

- 49) 日特公昭 38-26192
 50) *Ger. P* 1, 127, 140; 1, 143, 668
 51) 日特公昭 34-8154; *USP* 2, 915, 428
 52) *Ger. P* 1, 155, 969
 53) G.B. Fahlstrom, *Am. Wood-Preservers' Assoc.* **54** 178(1958); *Tin and its Uses* No. 46 p. 4 (1959); M.T. Hof, J.G.A. Luijten, *Timber Technol.* **67** 83 (1959)
 54) B.A. Richardson, *Tin and its Uses* No. 64 p. 5 (1964)
 55) M.H.M. Arnold, H.J. Clarke, *J. Oil Col. Chem. Assoc.* **39** 900 (1956)
 56) 大島, 塗料工業 No. 6 p. 23 (1963); R.J. Zedler, *Metal Finishing.* **60** [12] 57 (1962); W. R. Lewis, *Paint, Oil and Colour J.* Mar. 29 p. 722 (1963)
 57) 川田, 色材協会誌 **35** [13] 93 (1962)
 58) R.H. Chandler, *Paint Manuf.* Aug. p. 35 (1964)
 59) *Ger. P* 1, 084, 101; *C.A.* **56** 4503 b
 60) *Ger. P* 1, 117, 248; *C.A.* **56** 6119 b
 61) *Federal Register* **28** 7777 (1963); *C.A.* **59** 8040 e
 62) *Ger. P* 1, 109, 878; *C.A.* **56** 1620 e
 63) H. Stone et al., *SPE J.* **17** 1199 (1961); *C.A.* **57** 8730e
 64) *Ger. P* 1, 111, 378 ; *C.A.* **56** 3664 f
 65) J.W. Britain, P.G. Gemeinhardt, *J. Appl. Polymer Science* **4** 207 (1960)
 66) *USP* 2, 504, 388
 67) *N. Fr. P* 1, 255, 408; *C. A.* **56** 11775 f; *USP* 3, 050, 411; 3, 076, 726
 68) *BP* 873, 498; 873, 499; *J. Am. Chem. Soc.* **84** 920 (1962)
 69) *Bull. Chem. Soc. Japan* **34** 767 (1961) など
 70) *USP* 3, 026, 269 など
 71) *BP* 921, 256 など
 72) 日特公昭 39-1837
 73) 日特公昭 37-7894; 39-8672; *USP* 3, 030, 31 b
 74) *USP* 2, 720, 507; 日特公昭 39-4350; 39-26017
 75) *USP* 3, 068, 212; 3, 088, 940; 日特公昭 38-1148
 76) *BP* 965, 481
 77) *USP* 3, 090, 754
 78) K.A. Andrianov, I.F. Manucharova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk* **1962** 420
 79) G. Spengler, M. Koll, *Erdöl und Kohle Erdgas Petro-chemie* **17** 107 (1964)
 80) J.R. Tigner, J.F. Besser, *Agr. and Food Chem.* **10** 484 (1962)
 81) R. Deschiens, H. Floch, *Compt. Rend.* **255** 1236 (1962); *C.A.* **57** 17136 c; *Bull. Soc. Pathol. Exotique* **55** 807 (1962) *ibid.* **56** 22 (1963); *C. A.* **59** 12103 c

有機合成化学協会誌 バックナンバー在庫表

(昭和40年9月現在)

下記バックナンバーが在庫致しておりますから、ご入用の方は巻・号明記の上、代金・送料を添えてお申込み下さい。

なお第3巻～第17巻のバックナンバーも多少在庫致しておりますからご照会下さい。

Vol. 18 (昭和35. '60)	"			4	5	6	7		9	10	11	12
" 19 (" 36. '61)	"				5	6				10	11	
" 20 (" 37. '62)	"	2	3	4	5	6			9	10	11	12
" 21 (" 38. '63)	"	1	2	3		6	7	8	9	10	11	12
" 22 (" 39. '64)	"	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12
" 23 (" 40. '65)	"			4		6	7	8	9			

頒価：1冊 300円 送料 12円