(7) P.L. Gordon and R. Aronowitz, *Ind. Eng. Chem.*, 37, No.8 (1945)

(8) 可塑劑の電氣特性, 電氣通信研究所器材實用化部材料課(昭和25.2.28發表)

フォスフェート系可塑劑其の 他若干の可塑劑に就て

Phosphate Series Plasticizers and Some Other Plasticizers

澤 芳 郎

Yoshio Sawa

緒 論

可塑劑工業は最近ヴィニル樹脂工業の急速なる進展と共に、今や我國に於ても時代の脚光を浴びて登場して來た新しき工業にて、ヴィニル樹脂工業はカーバイド及鹽酸を主原料とし、之等原料は現在米國に於けるよりも我國に於ける生産原價が安いと言う状況にて、採算的にも當然引き合う工業であるが、樹脂の30~50%を消費される可塑劑は、我國に於ては残念乍ら何一つとして米國より安く得られる資源は現在の處無いようである。

在來我國に於ける可塑劑工業は戦后認識された工業にて、1948年度に於てフタレート系の物4種と、フォスフェート系の物3種、合計7種類の可塑劑⁽¹⁾を製造して居たのに比し、米國に於ては1948年度に約200種類の可塑劑を生産して居る。かゝる相違は米國に於てはこの種工業が戦前より發達して居り、特に戦争中に豊富なる資源を以て急速なる進歩を遂げた事に由來するものである。

今や我國も發育不良乍ら合成樹脂の搖籃期にて、之が成長を促進する爲には、先進國に於けるその成長過程を良く認識して、何等失敗無く速かに成長させねばならぬ

以下可塑劑工業に於て、フタレート系可塑劑に次いで大きな分野を占めるフォスフェート系可塑劑、及びその他若干の可塑劑に就て、先進國の最近の概要を眺め、我國に於けるこの分野の進み方に就て述べる。

フォスフェート系可塑劑

フォスフェート系可塑劑は、フタレート系可塑劑に次いで重要な可塑劑にて、現在問題となつて居るヴィニル樹脂用可塑劑⁽²⁾以外にも廣い需要を有して居る。以下専らヴィニル樹脂用可塑劑としてのフォスフェート系可塑劑に就て述べる。

先づフォスフェート系可塑劑の特徴であるが、之は一

般に耐燃性であること、揮發損失の少いこと等が推賞される所以である。又逆にその耐寒性がフタレート系可塑劑に比して劣る事は一つの缺點である。次に現在知られて居るフォスフェート系可塑劑⁽³⁾の主なる種類を掲げ、その概要を述べる。

第1表

化 学 名	商 品 名
Tricresyl phosphate	T.C.P., Kronitex
Triethyl phosphate	—
Tributyl phosphate	—
Triphenyl phosphate	T.P.P.
Cresyl diphenyl phosphate	Santicizer 140
Tributoxyethyl phosphate	KP-140
Tri-2-ethylhexyl phosphate	Flexol plasticizer TOF
Tridimethylphenyl phosphate	Celluflex-179
Alkylaryl phosphae	Celluflex-142, Santicizer-141

上表の内我國で最も親しまれて居るのは、Tricresyl phosphate 所謂 T.C.P. である。米國に於ても同様に非常に多量に生産され使用されて居る代表的可塑劑にて、Diocetyl phthalate 即ち D.O.P. に次ぐ重要な可塑劑である。

米國に於ても言える事であるが、元來ヴィニル・コンパウンドは樹脂自體よりも可塑劑が高價につくので、我國に於ても可塑劑が極めて高價にて、之が爲現在可塑劑界は安價にして優秀なる可塑劑と言うことが、大量消費者よりは特に希望され、一應我國に於ては可塑劑は500圓/kg 程度と言う事が言われて居る状況にて、この點より見る時は、現在T.C.P.は鹽化ヴィニル用可塑劑として、安價にして優秀なる可塑劑の1種と言える物である。

原料的に見ると、クレゾールと酸三鹽化磷が主原料にて、クレゾールは在來オルトクレゾールが使用されて來

たが、之は特にオルトクレゾールに限らずとも或る程度の混合物にても、使用可能にて、將來製鐵業の再開、輸入クレゾール等にて、相當期待し得る物と考えられる。又酸三鹽化磷は輸入磷鐵石より黃磷を得、之を鹽化して三鹽化磷とし、次に之を適當な酸化劑にて酸化し酸三鹽化磷とするので、黃磷は既に國內にて相當規模にて生産され、一部は輸出されて居る状況にて、酸三鹽化磷は苛性電解工場に於て、鹽素利用工業として、格好なる企業にて、この點も將來原料的に心配は無いと考えられる。

次に實際生産の面では反應が比較的高溫(250°C)にて反應時間も永く(20時間)かゝるので、鹽化アルミニウムその他觸媒を使用して反應溫度を低下せしめ、同時に反應時間も短縮すると言う事が試みられて居るが、將來は更に優秀なる觸媒を探究して、反應も連續的に行われねばならぬと確信する。又一般に全ての可塑劑に就て言える事であるが、高品位の可塑劑を要求する場合は、最終工程に蒸溜精製を試みねばならぬが、可塑劑は比較的高沸點である爲減壓蒸溜は當然であるが、更に進んで、分子蒸溜と言う事も考えねばならぬ問題と思われる。

次に Triethyl phosphate, Tributyl phosphate は夫々 Tennessee Eastman Corp., Commercial Solvents Corp. より市販されて居るが、沸點低く揮發損失、溶解損失等の點より見て、實際には可塑劑としての使用は相當制限される物と考えられる。

Triphenyl phosphate は原料としては石炭酸を用うるので T.C.P. のメーカーにては容易に量産される物であるが、夫れ自體固體(融點49.9°C)にて一般需要家には扱い難いようである。

Cresyl diphenyl phosphate は Monsanto より Santicizer 140⁽⁶⁾ の商品名にて市販されて居る可塑劑にて、低溫特性は T.C.P. より良いと報ぜられて居る。

Tributoxyethyl phosphate は KP-140⁽⁷⁾ なる商品名にて Ohio-Apex Inc. より市販されて居り、優秀なる可塑劑であるが、原料がブチルセロソルヴにて、我國にては高價となり使用も制約を受ける物と思われる。

Tri-2-ethylhexyl phosphate は Flexol plasticizer TOF⁽³⁾ なる商品名にて Carbide and Carbon Chem. Corp. より市販されて居る可塑劑にて、適度の耐火性、低溫時に於ける良好なる柔軟性、水に對する抽出抵抗の強い事等多くの特徴を有し、戰爭中より有名な可塑劑である。之は主原料が 2-ethylhexyl alc. にて、我國でも最近ブタノールよりの合成が工業的に確立されて居るので、將來安價なる糖蜜を得てブタノールを自給し合成するならば、フタレート系可塑劑の D.O.P. と共に興味あ

る可塑劑と考えられる。

Alkyl aryl phosphate は Celanese Chem. Corp. より Celluflex 142, Monsanto Chem. Corp. より Santicizer 141 と言う商品名にて市販されて居る安價にして優秀なる可塑劑とされて居るが、如何なる基が使用されて居るかは不明である。

以上にてフォスフェート系可塑劑の主要なる物に就てその概要を説明した。今后この他更に優秀なる磷酸エステル可塑劑も、出現すると考えられるが結局現在の處最も重要な物は、Tricresyl phosphate, Tri-2-ethylhexyl phosphate にて、以下この代表的フォスフェート系可塑劑の他の可塑劑との 2, 3 の比較表について説明する。

第 2 表 Volatile losses at 190°C

Plasticizer	mg/cm ² /hr
Dibutyl phthalate	>186
Flexol plasticizer TOF	37
Flexol plasticizer DOP	23
Tricresyl phosphate	7
Flexol plasticizer TWS	5
Flexol plasticizer R-1	2.8

先づ第一に可塑劑として問題になるのは揮發損失であるが、第 2 表の如く、T.C.P. は可成り優秀な物である。この點本表より明かな如く Dibutyl phthalate の如きは全く可塑劑としては省みられぬ過去の物と言つた感が深い。

次に低溫度柔軟性であるが、之に關しては Bakelite Corp. の M.C. Reed and Leonard Conner が、⁽¹¹⁾「可塑劑は低溫度に於ける粘度の低い程、之より得られる可塑物の柔軟性も良好である」と言う Jones⁽¹²⁾ の指摘に基き數種の可塑劑に就て一定粘度を示す時の溫度と、その可塑劑各 35% を含有せしめた可塑物の最低可撓溫度との關連に就き實驗し、第 3 表の如き興味ある數値を發表して居る。

即ち第 3 表より見ると Tricresyl phosphate は第 2 表にて揮發損失の點では優秀であるが、低溫時の柔軟性の點では劣る事が判る。冒頭にフォスフェート系可塑劑はフタレート系可塑劑に比して、耐寒性は一般に劣ると述べたが、Flexol plasticizer TOF の如く優秀なる耐寒性を有するフォスフェート系可塑劑も在ると言う事は、フォスフェート系可塑劑にても順次改良されて、更に優秀なる可塑劑が生産され得ると言う事が立證される。

以上の結論として、フォスフェート系可塑劑に於ては Tricresyl phosphate が代表的な物で、之に續いて當然

第3表

Relation of viscosity of liquid plasticizer to T_F of compound with 35% plasticizer.

Plasticizers	Temperature to yield viscosity of 1,000 Cp. °C	T_F of Stock °C
Santicizer M-17	4	-8
Tricresyl phosphate	3	5
Flexol plasticizer DOP	-11	-20
Santicizer B-16	-14	-13
Di (2-ethylbutyl Cello-solve) ester of 3,6-endomethylene cyclohexanon-1,2-dicarboxylic acid	-19	-27
Bakers P-4	-31	-38
Dibutyl phthalate	-32	-26
Flexol plasticizer TOF	-62	-55

我國に於ても問題となるのは Flexol plasticizer TOF の如き物であると考えられる。何分にも今までの我國に於ては可塑劑としては Dibutyl phthalate, Tricresyl phosphate が専ら使用され、高級品として Palatinol O, Cetamol Qu が若干使用されて居た程度にて、現在話題に上る D.O.P., Alkyl aryl phosphate 等は戦后最近の問題にて、最近夫々業者に使用されてその驚異的真價を認められた可塑劑にて、現在我國可塑劑需要面の實際は、T.C.P. と D.O.P. の併用にて、夫々の缺點をカバーして特徴を発揮せしめると言う使い方である。かかる状況を見る時、我々は更に研究を進め、より安價にして優秀なる可塑劑を生産せねばならぬ。又近き將來必ずや更に優秀なる萬能可塑劑も出現すると考える。

その他若干の可塑劑

その他の分野に於て重要な位置を占める物に、ポリグリコールエステルがある。之等は多くは Triethylene glycol, Tetraethyleneglycol の高級脂肪酸エステルにて脂肪酸は $C_8 \sim 8$ 級の合成脂肪酸が用いられて居る⁽¹³⁾。我國に於ては Glycol 資源が現在の處酒精である爲、米國に於ける Cracking gas の活用に比すれば非常に高價につくので、早急に之が企業化は望めぬが、近き將來我國に於ても量産される物と考えられる。この内代表的な物は Flexol plasticizer 3GH と言う商品名にて出されて居る Carbide and Carbon Chemical Corp. の Triethyleneglycol di-2-ethylbutyrate である。之は 1936 年に合成されて、今猶可塑劑として重要な物であると W.A. Woodcock は報じて居る⁽¹⁴⁾。

次に、最近見出されて來た新しき型の可塑劑として、

Walter E. Scheer⁽¹⁵⁾ の報ずる Oxybutyric acid ester, Thiodibutyric acid ester があるが、之等は低温度特性が優秀なる事が注目される物で、原料的には所謂 Reppe 合成に依るアセチレンよりの合成に始まるもので、我國にて遠からず期待出来る問題と思われる。

又 Dithiodiglycolic acid ester があるが、この物はモノクロル醋酸と二硫化曹達より合成する物にて、問題と考えられる點は、二硫化曹達を安價に得る事、副生する Thioglycolic acid の分離、生成エステルの減壓蒸溜時の分解防止等にて、之等が解決されれば面白き可塑劑と考えられる。次に Carboxymethyl mercaptosuccinic acid ester も可塑劑として、紹介されて居るが、之はモノクロル醋酸、琥珀酸を原料とする物で、既にその butylester の真價は認められて居り、今后興味ある可塑劑の1種と考えられる。

次に Fries and Fries Inc. より Plastoifries 62 と言う商品名にて市販されて居る Tetrachlorophthalic anhydride の propyl ester があるが、この物は T.C.P に比し熱安定性が良い事が評價されて居る。之は可塑劑自體に鹽素を含有して居り、我國にても一應鹽素の利用として考えられる可塑劑である。

次に我國でも考えねばならぬ重要な可塑劑として重合可塑劑がある。之は2價アルコールと2鹽基酸とのエステルであつて、近年米國に於て之が必要が増加して來たと報ぜられて居る。

結 論

以上可塑劑界に於て、重要な分野を占めるフタレート系可塑劑を除く、フォスフェート系可塑劑及びその他2,3の可塑劑に就て、その概要を述べたが、差し當つて之等分野に於て解決されるべき問題は Tricresyl phosphate, Tri-2-ethylhexyl phosphate の量産、續いてエチレン資源を安價なる石油或はカーバイドに求め、エチレンを出發原料とする可塑劑, Reppe 合成に依る2,3の新しき可塑劑の研究、又之に伴い $C_6 \sim 10$ 級の高級アルコールの合成、重合可塑劑の研究と言う方面であると考えられる。(昭和25年1月26日受理)(日本曹達高岡工場)

文 献

- (1) 商工省化學工業調査室編、最近化學工業の趨勢 139 (1949)
- (2) *Modern Plastics*, 26, Apr., 81(1949)
- (3) "Modern Plastics Encyclopedia," 1201(1949)
- (4) *Modern Plastics*, 26, Apr. 81(1949)
- (5) DRP 367,954, 4633,518; EP 322,036, 455,014

- (6) Monsanto "Chemical and Plastics", 28 th Edit., 91
 (7) "Plasticizers and Chemicals" Ohio Apex Inc., 32 (1949)
 (8) *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 664, 676(1949)
 (9) "Modern Plastics Encyclopedia", 319(1949)
 (10) *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 664(1949)

- (11) *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1414(1948)
 (12) *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **21**, 298~321(1946)
 (13) *Rubber Age*, Aug. 596(1948)
 (14) *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 663(1949)
 (15) *Rubber Age*, Aug. 597(1948)
 (16) *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 683(1949)

鹽化ヴィニル樹脂の可塑劑

Plasticizers for Vinyl Chloride Resins

長澤 不二男

Fujio Nagasawa

1. 緒 言

我國に於ける鹽化ヴィニル工業は、歐米各國に比し非常な遅れをとつて居たが、その有用性と戦後の資源的關係から、最近俄かに各方面の注目を浴びるに至り、24年度には漸く約120tのポリマーが、生産される運びとなつた。更に目下各社共可成の擴張計畫を持つて居り、その生産量は25年度2,500t、28年度10,000tと飛躍的に増加する豫定である。

之に對しその加工に不可欠の可塑劑はどうであらう。果してポリマーの増産に對應する様な生産計畫が確立されて居るであらうか。遺憾乍らその實情は現在の如き少量のポリマーに對しても、既に之を加工するに足る優秀品の不足が目立ち、莫大な需要の豫想される將來の狀況には、誠に寒心に耐えないものがある。鹽化ヴィニル工業に於ける可塑劑の地位に就いては、今更論ずる迄もない。我々は直ちにポリマーの生産に拂つたと同等或はそれ以上の熱意を以て、可塑劑獲得への對策を講じない限り、ヴィニル工業將來の發展は到底望むべくもないであらう。ではその對策の具體的内容は如何なるものであるべきか。以下述べる所の、可塑劑に要求される性能、並びに現在實用されて居る主要可塑劑に關する説明が、幾分なりともこの問題解決に資する所あれば幸いである。

2. 可塑劑の具備すべき性能

ヴィニル樹脂の用途は極めて多岐にわたり、從つて可塑劑に要求される性能は、使用目的如何によつて色々異なるが、一般に次の諸項が問題となる。即ちそれは、混和性、耐久性(揮發性、耐水性、耐油性、移行性、化學的

安定性等を含む)、可塑効率、耐寒性、生理的性質(臭、味、毒性、等)其他特殊の性能(耐焰性、電氣的性質、色等)、經濟的要素等である。

a 混和性 可塑劑は普通樹脂の約半量を加えられ、加工温度も可成高いから、種々の濃度に於て、長時間廣い温度範圍にわたり、ポリマーと均一な混合物を作る性質の要求されるのは當然である。一般に混和性の小さい可塑劑を使用した場合には、時日の経過につれ、可塑劑が成品の表面に浸出する現象——いわゆる發汗現象がおきる。

混和性を左右する最大の要因は、その化學構造である。即ち一般に可塑劑が、ヴィニル樹脂と混和する爲には、1個以上の溶解中心例えば、カルボニル、カルボン酸エステル、磷酸エステル、ニトリル、アミド等の官能基を必要とし、特に可塑劑の分子量が大きい時は、この要求は絶對的となる。之等の官能基の溶解力は、エステルが最大であつて、可塑劑の大部分がエステル型である理由もこゝにある。又分子内に於ける溶解中心と、殘基との間には、適當な振合ひがあり、一方が過當に大きいものはよくない。例えばエステルに於けるアルキル基の長さにはある限度が存在し、それ以上長くなると混和性が悪くなる等である。

この他可塑劑の他の成分、例えば潤滑劑や、光、熱等も混和性に影響を與える。

b 耐久性 揮發性は表面積の大きい成品、例えばシート製品、レインコート等に於て特に問題となる。揮發性の大きい可塑劑を使うと、成品の性質が時日と共に變化する。可塑劑の揮發性の大小は主としてその沸點から判斷される。この點から言うと、當然分子量のある程度大