

## 塩化パラフィンの利用研究 (第3報)

### 塩化ビニールの二次可塑剤としての利用 (その3)

井 沢 正 一  
松 岡 崇 雄  
加 藤 茂 昭  
国 光 嘉 彦

### Studies on the Utilization of Chlorinated Paraffin [3]

#### As Secondary Plasticizer for PVC (3)

Shoichi Izawa  
Takao Matsuoka  
Shigeaki Kato  
Yoshihiko Kunimitsu

In this paper, several performances of some plasticizers which are complexed with CP 40, and stabilizers were examined in order to establish some methods of formulating CP 40 to plasticized PVC compounds for general use.

The results were as follows :

- 1) The following plasticizer combination was found to be more profitable than DOP straight.  
DOP—CP40—DOA (or D-100)=3 : 1 : 1
- 2) O-130 is one of the most effective epoxy plasticizer for heat and light stabilization of PVC compounds. For transparent PVC compounds, the following plasticizer combination is most profitable.  
DOP 20, CP40 24, O-130 6
- 3) Dibutyl tin maleate type is most effective of liquid stabilizer for transparent PVC compounds which contain CP 40.

Addition of co-stabilizer also improves stability of transparent PVC compounds.

#### 1. まえがき

一般軟質塩化ビニールは、フィルム、シート、レザ一等の分野に着実な発展をし、今日ではPVC樹脂需要の約43%を占めるに至っている。しかし、配合技術の進歩した今日でも、この方面へCP40の需要の伸びが少ないのは、主としてその熱および光安定性、可塑化効率等の劣る点が、克服されないためであると考えられる。

本報では、一般軟質用PVC混和物に対するCP40の配合方法を確立するために、CP40と併用する可塑剤、および安定剤について検討した。すなわち不透明配合において、DOP—CP40混合可塑剤の一部を耐寒性可塑剤で置換して、低温における柔軟性を改善し、安価な実用配合を得るのに有利な可塑剤の組合せ

を求めた。

また透明配合において、エポキシ可塑剤をCP40と併用して、混和物の耐寒性を改善し、熱および光安定性の向上することを明らかにした。さらに、安定剤、安定助剤の性能についても比較検討し、CP40を含む混和物の安定化に有効なものを明らかにした。

これらの大要を報告する。

#### 2. 実験の部

##### 〔1〕PVC樹脂および配合剤

##### (1) PVC樹脂

Geon 103 EP ( $\bar{P}=1,050$ , PVCストレート)

##### (2) 可塑剤

前報までに使用したもののほかは、表1に示した。

表1 可 塑 剤

可 塑 剤 名(商 品 名)	略 号	分 子 量	比 重 $d_{20}^{20}$	製 造 会 社 名
Di-(2-ethyl hexyl) azelate	DOZ	510	0.918	大 八 化 学
Di-(2-ethyl hexyl) sebacate	DOS	700	0.913	三 建 化 工
Tri-(2-ethyl hexyl) phosphate	TOP	740	0.920	大 八 化 学
ADK cizer O-130 (エポキシトリグリセライド)	O-130	ca.1000	0.996	旭 電 化
Sansocizer E-2000 ( // )	E-2000	//	$d_4^{25}=0.987$	酸 水 素 油 脂
Epoplex P-206 ( // )	P-206	//		日本ライヒホールド

CP40は、第1報と同一のものを使用した。

第1報で使用したもののほかは、表2に示した。

(3) 安定剤および安定助剤

表2 安 定 剤

商品名又は略号	主 成 分	製 造 会 社 名
Ba-st.	Ba-stearate	東 亜 理 化
Cd-st.	Cd- //	//
Ba-ric.	Ba-ricinoleate	//
Cd-ric.	Cd- //	//
Ba-lau.	Ba-laurate	//
Cd-lau.	Cd- //	//
Cd-Ba-lau.	Cd-Ba- //	//
Ca-lau.	Ca- //	//
L-101	Dibutyl Sn dilaurate	東京フラインケミカル
E-101	// (+epoxy compds.)	//
KS-20	//	共 同 薬 品
T-12	//	東 亜 理 化
M-101	Dibutyl Sn maleate	東京フラインケミカル
KS-8	//	共 同 薬 品
KS-15	//	//
KS-18	//	//
TVS 86-SP	//	日 東 化 成
TVS N-2000C	//	//
TVS 1000	Dibutyl Sn poly sulfide	//
KS-40	Dibutyl Sn poly sulfide	共 同 薬 品
T-52NL	Polymeric dialkyl Sn ether ester	東 亜 理 化
TVS 3-LP	Organic Sn compds.	日 東 化 成
TVS S-3	Si-Sn compds.	//
TVS C-16	Cd-salt+epoxy compds.	//
KV26	Cd-salt+alkyl aryl phosphite	共 同 薬 品
KV56	Ba-salt+alkyl aryl phosphite	//
C-79	Organic Cd compds.	東 亜 理 化
BC-74	Organic Ba-Cd compds.	//

(4) 充テン剤

白艶華CC (H-CC)

白石工業KK製

(5) 滑 剤

二塩基性ステアリン酸鉛, (DPS)

東亜理化興業所製

〔2〕 試料調製

前報と同様に行った。

〔3〕 試験方法

加熱後の着色度試験<sup>1)</sup>

各配合剤を加えて、10分間混練した後、更に5分間混練し、厚さ約0.2mmのフィルムとする。このフィルムを50×30mmの大きさに切り取り、試験片とする。空気の影響を除くため、試験片をガラス板にはさみ、空気かきまぜ装置のある加熱

器中に  $150 \pm 0.5^\circ\text{C}$  で2時間吊し、加熱後の着色度を観察する。

この結果を次のように表示する。

淡————→濃

黄色に変色 Y-1 < Y-2 < Y-3 ……  
 褐色に // B-1 < B-2 < B-3 ……  
 桃色に // P-1 < P-2 < P-3 ……

その他の試験方法は、前報までに報告した。

(注) 耐光性試験、発汗試験結果の表示法は前報と同様である。

### 3. 実験結果および考察

#### 〔1〕一般軟質用不透明配合

主として電線被覆用PVCコンパウンドを目的として得た前報までの結果は、大部分一般軟質用配合として適用できるが、製品の柔軟性を重視する場合には、十分とはいえない。

そこで著者らは、DOP-CP40混合可塑剤の一部を、耐寒性可塑剤で置換して、低温における柔軟性を改善し、安価な実用配合に役立つ資料を

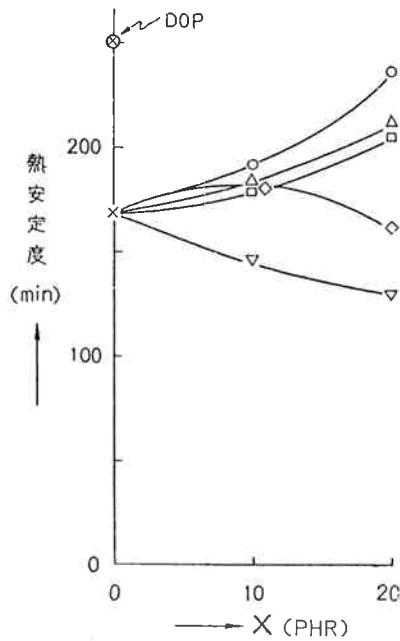


図1 耐寒性可塑剤配合量と混和物の熱安定性との関係

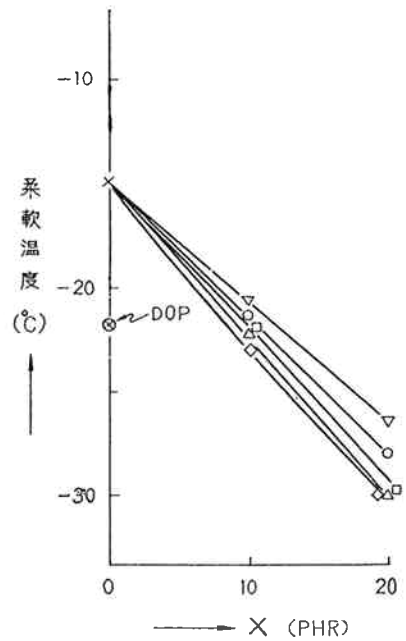


図2 耐寒性可塑剤配合量と混和物の耐寒性との関係

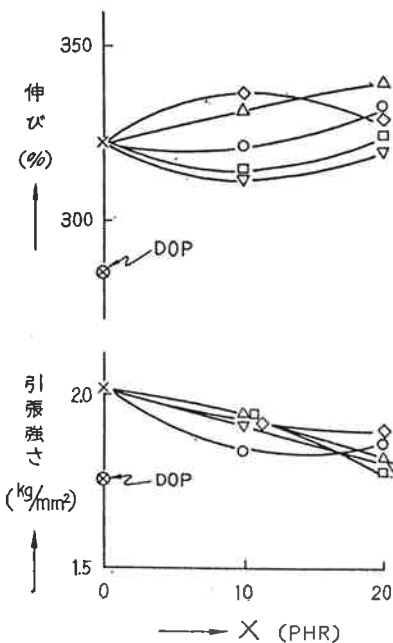


図3 耐寒性可塑剤配合量と混和物の抗張特性との関係

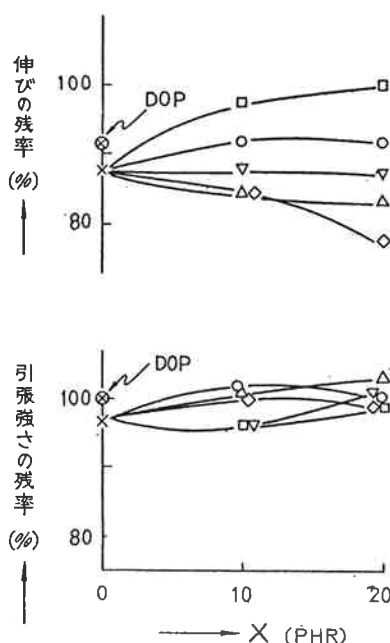


図4 耐寒性可塑剤配合量と混和物の耐老化性との関係

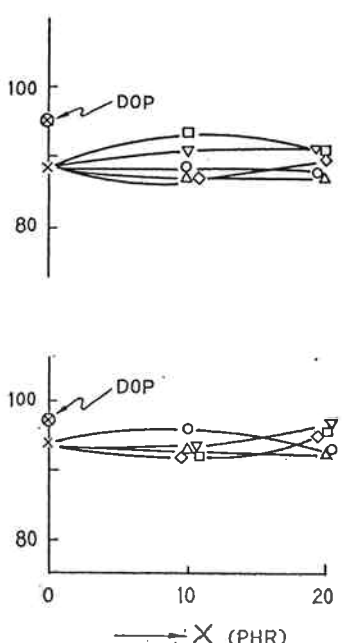


図5 耐寒性可塑剤配合量と混和物の耐油性との関係

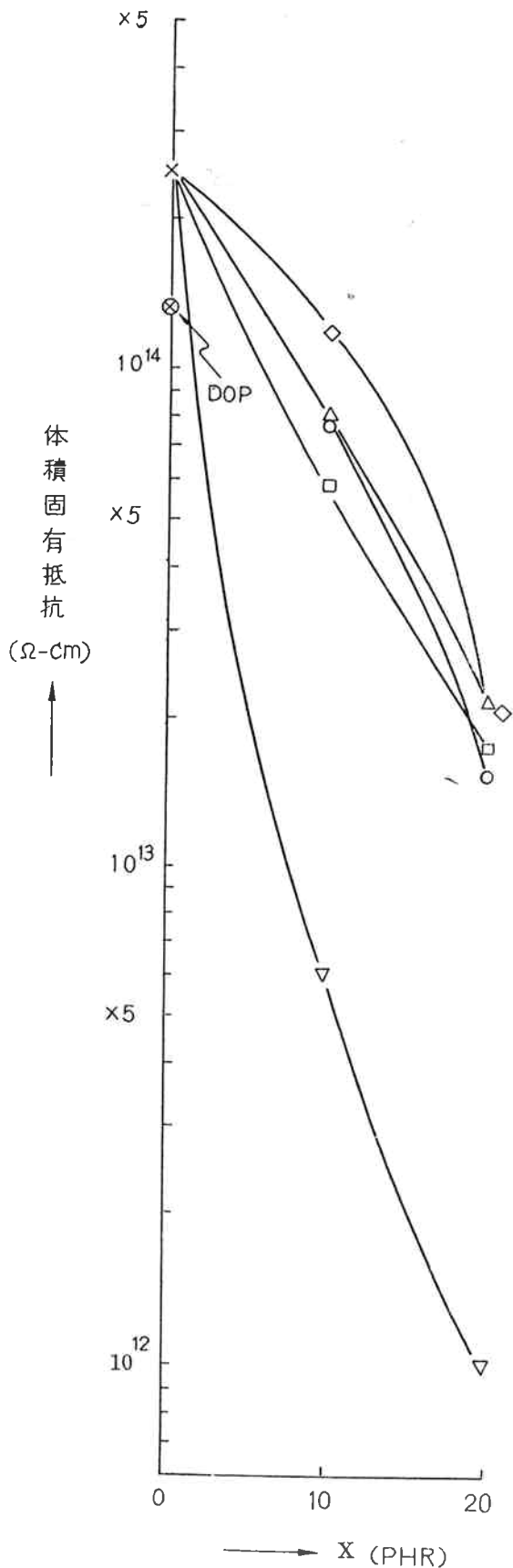


図6 耐寒性可塑剤配合量と混和物の体積固有抵抗との関係 (18.3°C)

求めた。PVC混和物の諸試験は、次の配合で行った。

供試配合

PVC	100
DOP—CP40 (3 : 1)	50—X
耐寒性可塑剤	X
T.S	3
DP	2
H—CC	10
DPS	0.5

耐寒性可塑剤としては、DOA, DOZ, DOS, MAR, TOPの5種を選び、これらの評価をも併せ行った。なお、可塑剤をDOPストレートとした配合についても試験を行い、CP40配合の影響を明らかとした。

試験結果を図1～図6、表3～表5に示す。

表3 耐寒性可塑剤配合量と混和物の硬度との関係 (35°C)

X	DOA	DOZ	DOS	MAR	TOP
0	83				
10	82	82	83	82	83
20	81	81	82	81	82

DOPストレートの場合 81

表4 耐寒性可塑剤配合量と混和物の耐光性との関係

X	DOA	DOZ	DOS	MAR	TOP
0	—				
10	—	—	—	(褐色斑点) +	(褐色斑点) ++
20	—	—	—	—	++

DOPストレートの場合 —

表5 耐寒性可塑剤配合量と混和物の発汗性との関係

X	DOA	DOZ	DOS	MAR	TOP
0	—				
10	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—

DOPストレートの場合 —

図1～図6において

- △— DOA 図中DOPとあるのは可塑剤をDOPストレートとした場合を示す
- DOZ
- DOS
- ▽— TOP
- ◇— MAR

PVC混和物の熱および光安定性は、二塩基性脂肪酸エステルの場合に満足すべき結果を得たが、TOP, MARでは低下した。

柔軟温度はX=10でDOPストレートとほとんど等しく、X=20とすると著しく下がる。常温における硬度は、X=20でDOPストレートとほぼ等しくなる。TOPはこのいずれにも若干性能が劣る。引張強さ、伸びがCP40の配合によって著しく改善されることは、DOPストレートの点に注目すれば明らかである。

耐老化性は主として可塑剤の揮発性に影響を受け、二塩基性脂肪酸エステルでは、DOS>DOZ>DOAの順となり、分子量の低いDOAが最も劣る。

耐寒性可塑剤は一般に油抽出性が大きであるとされ、横田氏等<sup>3)</sup>は、これを重量減少より評価して、MAR>DOA>DOSの順であると報告しているが、JIS K6723の試験条件下では、これを確かめることができなかった。

一般に可塑化効率の優れた可塑剤は、体積固有抵抗を低下させるとされているが、図6はこれを肯定した結果を示している。但しTOPの場合著しく低下するのは特異な現象である。

発汗試験で、すべて陰性の結果が得られたのは、CP40の配合量少く(最大配合量12.5PHR)充テン剤として発汗抑制効果の大きいH-C-Cを使用したためと思われる。

これらの結果から、DOP-CP40-DOA(MAR)=3:1:1の複合によって、DOPストレートの場合と耐寒性ほぼ等しく、抗張特性のより優れた安価なPVC混和物を得ることができる。

〔2〕一般軟質用透明配合

(1) CP40とD-100併用の効果

前報<sup>2)</sup>では、主として電線被覆用配合において、CP40とD-100を併用した場合に、熱および光安定性、耐寒性が著しく改善されることを報告した。

著者らは、さらに、金属石ケン系安定剤を配合した透明配合についても、CP40とD-100を併用した効果を調べた。

供試配合

PVC樹脂	100
DOP	50-(x+y)
CP40	x
D-100	y
Cd-st.	3
Ba-st.	2

この結果を図7~図13、表6に示す。

DOPの一部をCP40で置換して行くと、熱および光安定性、耐寒性が低下し、硬くなり、発汗するので、CP40は10PHRが実用配合限度と考えられる。

CP40の代りに、CP40-D-100(1:1)と

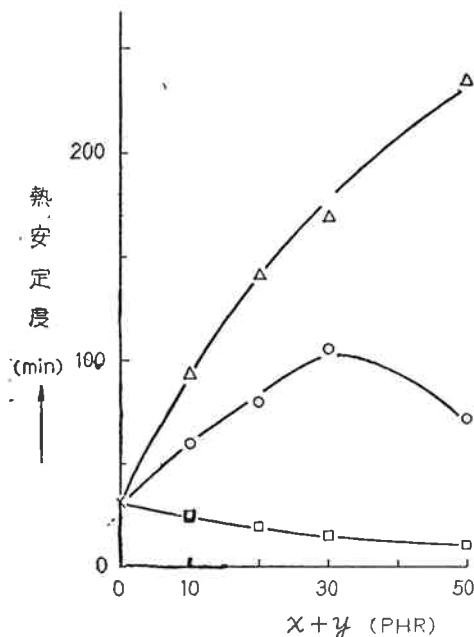


図7 D-100-CP40配合量と混和物の熱安定性との関係

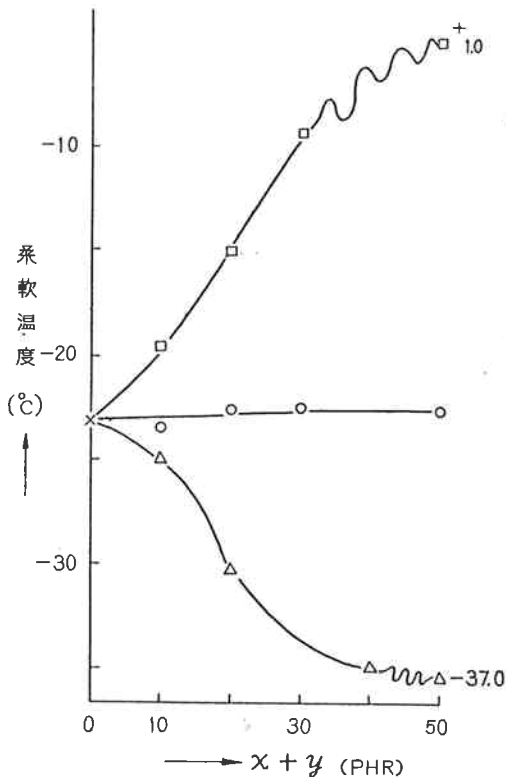


図8 D-100-CP40配合量と混和物の耐寒性との関係

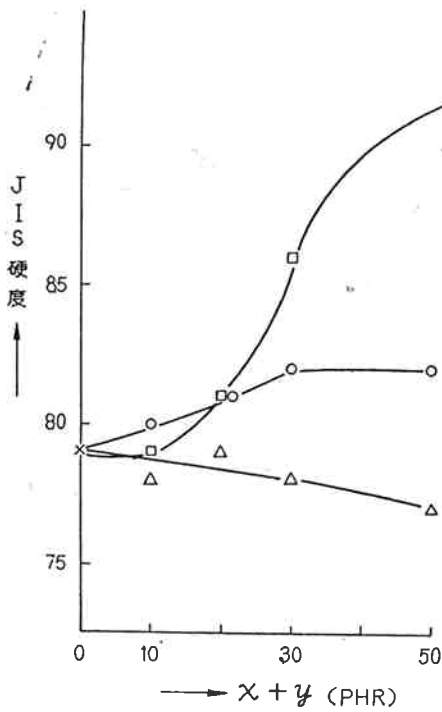


図9 D-100—CP40配合量と混和物の硬度との関係(25°C)

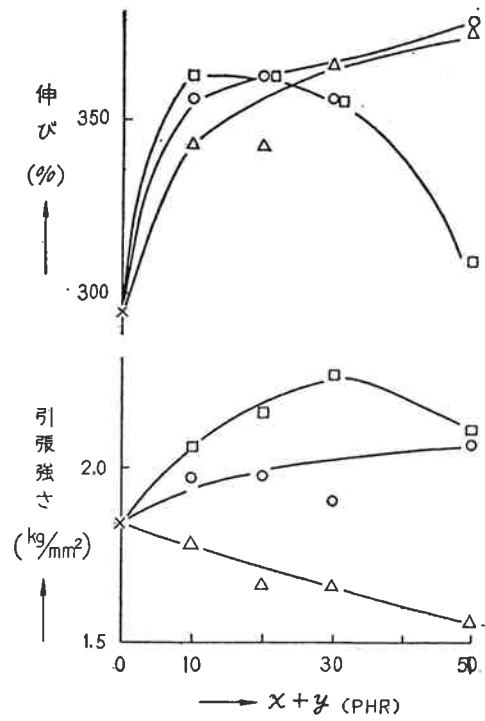


図10 D-100—CP40配合量と混和物の抗張特性との関係(25°C)

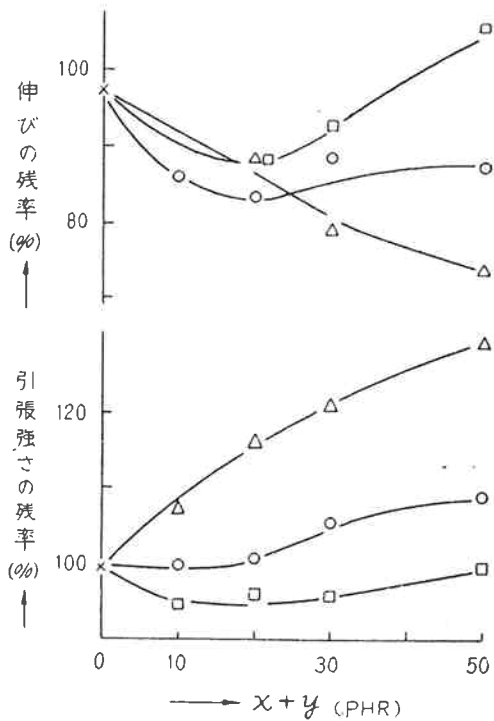


図11 D-100—CP40配合量と混和物の耐老化性との関係

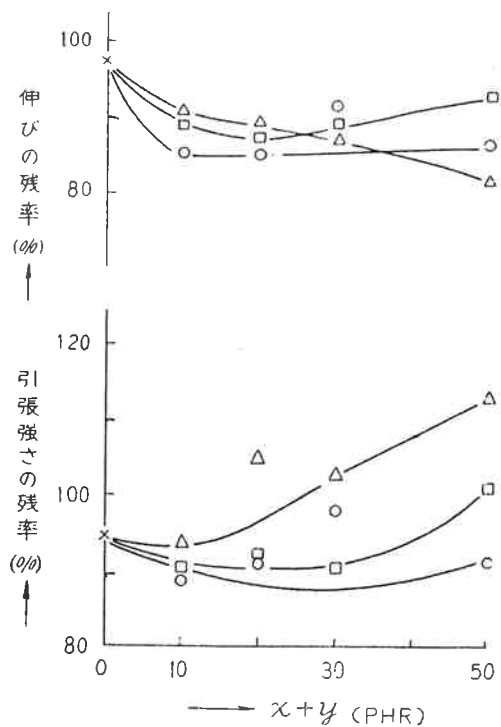


図12 D-100—CP40配合量と混和物の耐油性との関係

すると、熱および光安定性、耐寒性、硬度が著しく改善されるが、発汗の点から、CP40の実用配合限度は、10PHR(x=y=10)である。

DOPをD-100で置換して行くと、引張強さ、耐老化性、体積固有抵抗が著しく低下するが、CP40を併用することによって改善される。

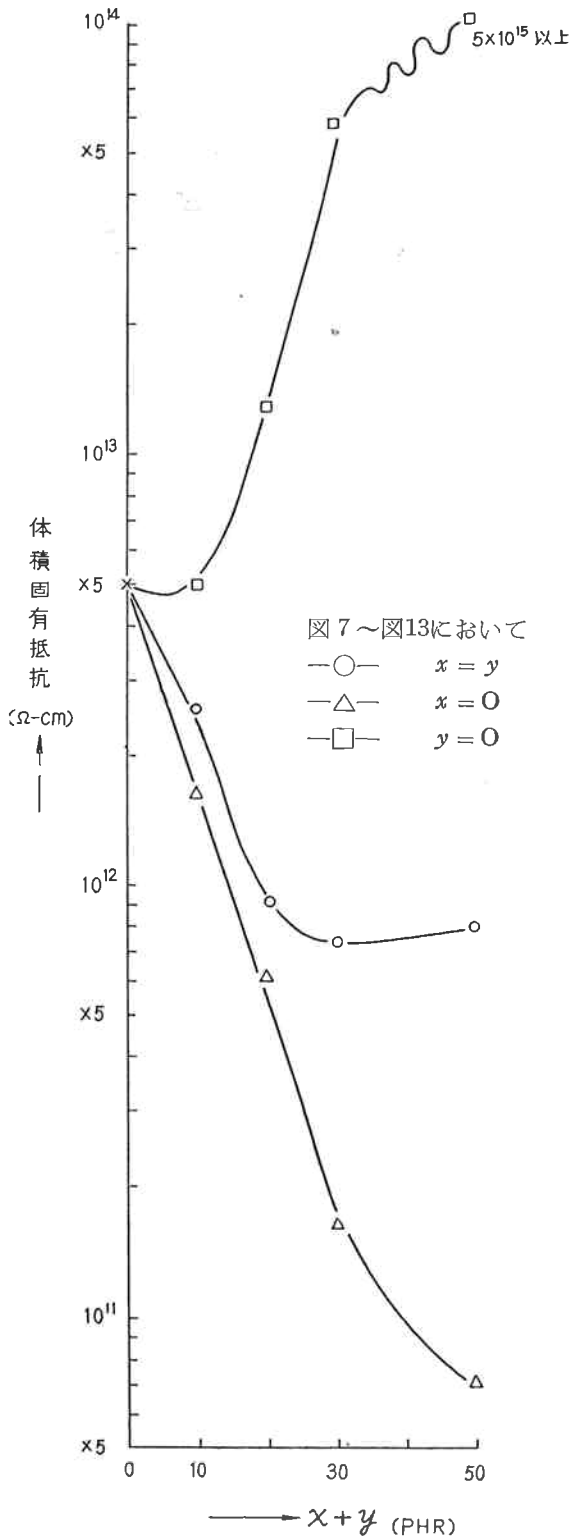


図13 D-100—CP40 配合量と混和物の体積固有抵抗との関係 (23.5°C)

(2) CP40とエポキシ可塑剤併用の効果

CP40と併用するに最適のエポキシ可塑剤を求めるために、国産の代表的なものとして、D-100、O-130、E-2000、P-206を使用し、CP40との複合比を変えてそれぞれの性能を検討した。

表6 D-100—CP40 配合量と混和物の諸性質との関係

x	y	加熱後の着色度	耐光性	発汗性
0	0	—	+	—
10	0	—	黄褐色斑点 卍	—
20	//	Y-3		卍
30	//	B-3		卍
50	//	B-4		卍
5	5	—	—	—
10	10	—	—	—
15	15	—	—	卍
25	25	Y-1	—	卍
0	10	—	—	—
//	20	—	—	—
//	30	Y-1	—	—
//	50	Y-2	—	卍

供試配合

PVC樹脂	100
DOP	20
CP40	30-y
エポキシ可塑剤	y
Ba-st.	3
Ba-st.	2

試験結果を図14~図19, 表7に示す。

表7 エポキシ可塑剤の配合量と混和物の諸性質との関係

エポキシ可塑剤	y	加熱後の着色度	耐光性	発汗性
	0	B-3	黄褐色斑点 卍	+
D-100	3	—	// 卍	卍
	6	—	// +	卍
	15	—	—	+
O-130	3	Y-2	// +	+
	6	—	—	—
	15	—	—	—
E-2000	3	Y-3	// 卍	+
	6	—	// +	+
	15	—	—	—
P-206	3	Y-3	// 卍	卍
	6	Y-2	// +	+
	15	—	—	+

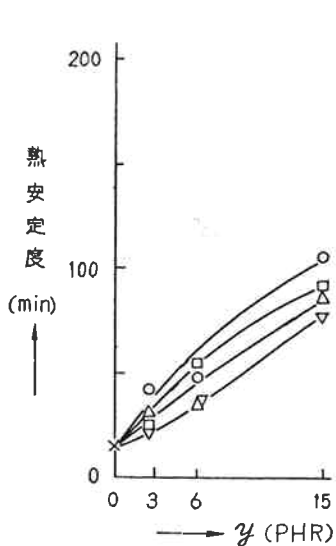


図14 エポキシ可塑剤配合量と混和物の熱安定性との関係

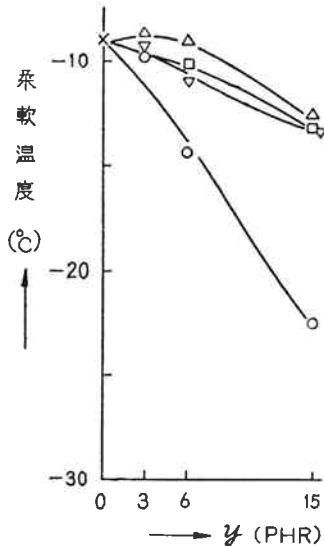


図15 エポキシ可塑剤配合量と混和物の耐寒性との関係

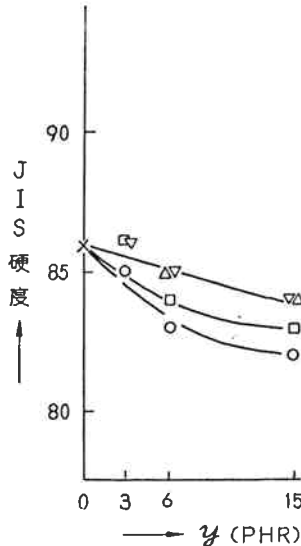


図16 エポキシ可塑剤配合量と混和物の硬度との関係 (25°C)

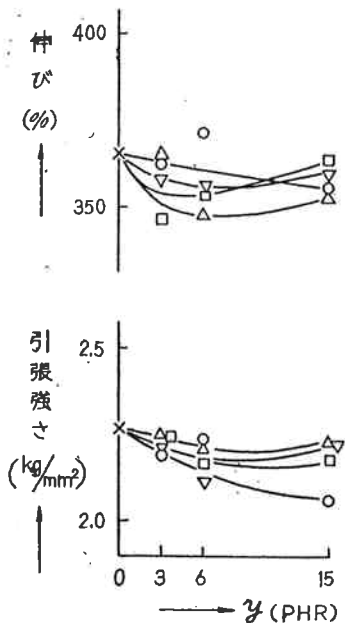


図17 エポキシ可塑剤配合量と混和物の抗張特性との関係 (25°C)

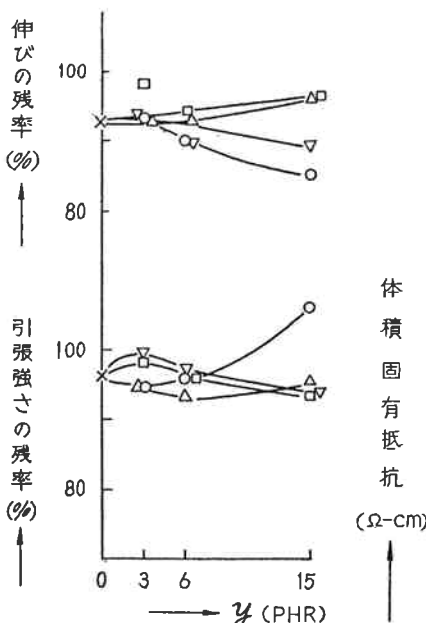


図18 エポキシ可塑剤配合量と混和物の耐老化性との関係

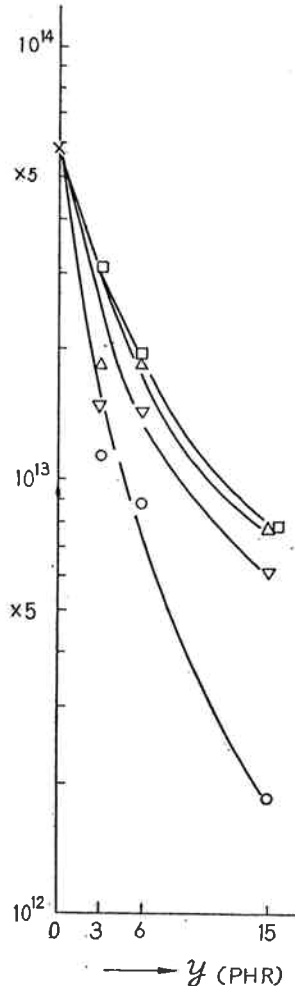


図19 エポキシ可塑剤配合量と混和物の体積固有抵抗との関係 (22.0°C)

CP40をエポキシ可塑剤で置換して行くと、混和物の熱安定性はほとんど直線的に向上する。この効果は、D-100>E-2000>O-130>P-206の順で、P-206が最も劣る。この傾向は加熱後の着色度から得た結果とほぼ同様である。

光安定効果はO-130が最も優れている。

D-100はエポキシトリグリセライド系可塑剤より可塑化効率大であるが、揮発性が大きいので、混和物の耐老化性は比較的低い。

で、混和物の耐老化性は比較的低い。

PVC樹脂に対する相溶性は、O-130が最も優れ、D-100が最も劣ると考えられる。

一般にCP40を含むPVC混和物に、エポキシ可塑剤を配合すると、熱および光安定性が改善されるが、その配合量、種類により効果が著しく異なる。

図14~図19において

- D-100
- △— O-130
- E-2000
- ▽— P-206



り、耐寒性、耐老化性、体積固有抵抗にもかなりの影響を及ぼす。

CP40と併用して、その欠点とする光および熱安定性を改善し、又耐寒性、硬度を改善する目的には、D-100が最も優れているといえる。また、エポキシ可塑剤を少量配合して、熱および光安定剤として使用する場合には、O-130が適している。

(3) 透明配合用安定剤の効果

透明配合用安定剤としては、固体の金属石ケン系安定剤のほかに、最近有機スズ化合物系を始めとする液状の安定剤が、数多く市販されるようになった。しかしこれらの安定剤の性能を比較したデータは知られていない。

著者らはこの内代表的なもの28種を入手し得たのでその熱および光安定効果、体積固有抵抗にお

よぼす影響を検討し、CP40を含むPVC混和物の安定剤としてはどのタイプのものが適しているかを調べた。

供試配合

PVC樹脂	100
DOP	35
CP40	15
安定剤	3

表8にこの試験結果を示す。但し加熱後の着色度試験が著しく不成績のものは、耐光性、体積固有抵抗試験を行わなかった。

表8から、安定剤のタイプにより、その光および熱安定効果が異なり、マレート系、その他のスズ系>ラウレート系>金属石ケン系の順に優れている。

体積固有抵抗はほぼ逆の傾向を示す。

表8 透明配合用安定剤の効果

安定剤		加熱後の着色度	耐光性	体積固有抵抗 ( $\Omega\text{-cm}$ ) 30±0.5°C	その他
金属石ケン系	Cd-st.	B-5			まとも悪い plate out  plate out
	Ba-st.	B-3			
	Cd-ric.	B-1			
	Ba-ric.	B-2			
	Ca-lau.	P-4			
	Cd-lau.	B-5			
	Ba-lau.	B-3			
	Cd-Ba-lau.	B-4			
ジシ系 プラチウ ルチ ント	L-101	Y-3	-	9.95×10 <sup>7</sup>	
	E-101	Y-3	-	12.1×	
	KS-20	Y-3	-	3.72	
	T-12	Y-2	-	7.65	
ジブチル マレート系	M-101	-	-	1.96	plate out
	KS-8	-	-	1.95	
	KS-15	-	-	1.40	
	KS-18	-	-	5.07	
	TVS 86SP	-	-	1.68	
	TVS N-2000C	-	-	1.83	
その他の スズ系	TVS 1000	-	-	2.11	
	KS-40	-	-	2.38	
	T-52NL	-	-	2.13	
	TVS 3-LP	-	-	1.37	
	TVS S-3	-	-	4.14	
液状 金属 石ケン系	TVSC-16	B-4			plate out
	KV-26	B-3			
	KV-56	Y-3		3.14	
	C-79	B-4			
	BC-74	-	+	29.7	

結局、CP40を含む透明配合には、マレート系安定剤を使用すれば熱および光安定性の良好な混和物を得ることができるが、比較的短時間で加工する場合には、ラウレート系安定剤を使用して、経済的な混和物を得ることができる。

(4) 安定剤の効果

CP40を含む透明配合において、最も有効な安定剤を求めるために、次の配合で混和物の光および熱安定性、体積固有抵抗を測定した。

供試配合

PVC樹脂	100
DOP	30
CP40	20
Cd-st.	3
Ba-st.	2
安定剤	$\gamma$

安定剤としては、三塩基性硫酸鉛の安定剤として優れた効果を示した<sup>2)</sup>四種のケレーティング剤、KH-100、KH-200、CH-49J、CH-20Jについて検討した。

この結果を表9に示す。

混和物の熱分解によるHCl発生までの誘導期間を示す熱安定度は、 $\gamma$ の増加に伴って大となるが、加熱後の着色度は、 $\gamma=0.5$ でいずれも陰性となる。但しKH-200は $\gamma$ の増加による熱安定度の向上は認められなかった。

光安定効果は、三塩基性硫酸鉛の安定剤として用いた場合のような著しい効果を認められないが、この内ではKH-200が優れている。

混和物の体積固有抵抗は、 $\gamma$ の増加に伴って低下する傾向を示すが、この影響は4種の安定剤ではほとんど同じである。

表9 安定剤の効果

安定剤	$\gamma$	熱安定度(min)	加熱後の着色度	耐光性	体積固有抵抗 ( $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ )
	0	20	Y-3	卅	$2.34 \times 10^{12}$ ( $\Omega\text{-cm}$ )
CH-49J	0.5	29	-	卅	$1.82 \times 10^{12}$
	1.0	45	-	-	$1.58 \times //$
	3.0	60	-	-	$1.17 //$
CH-20J	0.5	34	-	卅	$2.08 \times 10^{12}$
	1.0	42	-	+	$1.76 //$
	3.0	50	-	-	$1.30 //$
KH-100	0.5	28	-	+	$2.25 \times 10^{12}$
	1.0	34	-	+	$1.53 //$
	3.0	43	-	-	$0.92 //$
KH-200	0.5	41	-	+	$1.51 \times 10^{12}$
	1.0	39	-	-	$1.05 //$
	3.0	42	-	-	$1.60 //$

4. むすび

本報では、一般軟質用PVC混和物に配合する可塑剤として、DOP-CP40混合可塑剤に耐寒性可塑剤またはエポキシ可塑剤を複合せた場合の効果を明らかにし、更にCP40を含む透明PVC混和物の安定剤および安定剤の性能について検討した。すなわち

- (1) DOP-CP40-耐寒性可塑剤の複合によって、耐寒性はDOPストレートにはほぼ等しく、抗張特性のより優れた安価なPVC混和物を得ることができる。(例DOP-CP40-DOA = 3 : 1 : 1)
- (2) DOPの一部をCP40-D-100 (1 : 1)で置換すると、DOPストレートより熱安定性、抗張特

性が著しく優れ、低温における柔軟性の劣らない安価なPVC混和物が得られる。

(例 DOP-CP40-D-100 = 3 : 1 : 1)

- (3) エポキシ可塑剤を熱および光安定剤として使用する場合には、O-130が最も有効である。DOP 20, CP40 24, O-130 6 PHRの組合せは、透明配合におけるCP40の配合限度を示し、DOPストレートに比べて、熱安定性、抗張特性の優れた安価な混和物を与える。
- (4) 透明配合用安定剤では、有機スズ化合物、特にジブチルチンマレート系のものが熱および光安定効果が大きい。CP 40 15 PHRを含むPVC混和物は、これを3PHR添加すると、加熱後の着色度規格<sup>1)</sup>

を十分満足し、耐光性も優れている。

- (5) 透明配合においても少量の安定的助剤の添加によって、混和物の熱および光安定性が向上する。

本研究を行うにあたり、御指導と御便宜を与えられた名古屋大学工学部石井義郎教授、および体積固有抵抗の測定をお願いした当社分析室片山寿次氏に謝意を表す。

#### 文 献

- 1) J I S K 6732—1957
- 2) 井沢, 松岡, 加藤, 国光: 東洋曹達研究報告4, No.2, 103 ('60)
- 3) 横田, 村田, 中野: 住友電気彙報 No.43, 33 ('52)