表—7

	dT_n/dT	dEI/dT	効率
1-4 Butylene glycol dicaprylate	2.6	3.1	0.90
1-3 Butylene glycol dicaprylate	2.7	2.7	1.06
Diethylene glycol dicaprylate	2.2	2.7	0.97
Triethylene glycol dicaprylate	2.0	3.2	0.94
Triethylene glycol dipelargonate	3.2	3.5	1.04
1-3 Butylene glycol dicaprate	2.1	2.3	1.10
1-4 Butylene glycol di-2-ethylhexoate	2.5	2.5	1.00
Diethylene glycol	"	2.9	2.7 1.04
Triethylene glycol	"	2.4	2.4 0.89
Polyethylene glycol 200	"	2.4	3.3 0.97
Polyethylene glycol 400	"	2.7	3.9 0.95
IW-40	"	2.0	2.8 0.94
Plasticizer SC.	2.1	3.5	0.93

表より 1—3 Butylene glycol の caprylate, caprate を除いて、前表の DOA に比し弾性は少しも劣らないことが見られる。また耐寒性は全部 DOP より優れ、DOA に近いにあるいは、すぐれた性質を示している。

個々のジエステルについて比較して見ると、まづ caprylate として 1-3 Butylene glycol と 1-4 Butylene glycol は同じ分子式を持つ異性体であるが、1-3 は、OH 基が第二級である。この為 1-4 に比し効率及び弾性質に劣つて来るが、耐寒性の差異は認められない。

こゝで注目を要することは、凝固点と耐寒性の関係である、1-3 Butylene glycol dicaprylate は -60°C 以下、一方 1-4 Butylene glycol dicaprylate は $+2^{\circ}\text{C}$ の凝固点を有するが、低温における性質は何等差異はない。すなわち、耐寒性と融点とは、直接の関係は認められないのである。

Diethylene glycol, Triethylene glycol dicaprylate については効率、耐寒性弾性等差異はほとんどなく、

1-4 に比し効率においてやゝ劣るが、耐寒性はむしろよくなっている。

脂肪酸の長さによる影響を見ると、長鎖の Caprate は Caprylate に比し、効率、弾性的性質は悪くなるが、耐寒性は変らない。

中間の鎖長の影響については、Diethylene glycol, Triethylene glycol, Polyethylene glycol 200 (平均分子量) および 400 の 2-ethylhexoate を比較して見ると、Diethylene のみ弾性、効率がやゝ劣る、これは分子量が小さい為、揮発減が多いことに原因すると考えられる。効率は Triethylene が最も良いが、それ以上は中間の $-\text{OC}_2\text{H}_4-$ が多くなつても大きな差異は認められない。

耐寒性はいづれも差異は認められない。

つぎに normal caprylic acid と 2-ethylhexoic acid の 1-3 Butylene glycol 及び Triethylene glycol ester を比較すると、あまり違いはないが、強いて言えば、側鎖を有する酸より normal の ester がすぐれているようである。

以上のジオールエステル系可塑剤として IW 40, plasticizer SC がある。これらの試験も行つて、表に見られる如くいづれも DOA に優るとも劣らぬ耐寒性可塑剤であり、従つて油脂を原料として、高価な二塩基性酸を使用する代りに、これに相当するジオールエステルが考えられなければならない。

総 括

Ricinoleate として, Methyl acetyl ricinoleate Methoxyethyl acetyl ricinoleate は種々の性質から考えて、すぐれた可塑剤であり、またジオールエステルについても良い結果を得、耐寒性可塑剤として注目されるべきである。

化学構造と可塑剤の性質については、さらに種々の場合について検討して行きたい。(昭和28年7月15日受理)

溶剤分別法による魚油のグリセリド分離

丸 茂 秀 雄*・富 山 新 一*

Solvent Fractionation of Fish Oil Glycerides

Hideo Marumo, Shin-ichi Tomiyama

1. 緒 言

溶剤結晶法は石油工業では例えばアセトンベンゾール法として既に工業的にも実施されているが、油脂工業で

は油脂酸に関する“Emersol Process”以外実施例は少い¹⁾。油脂グリセリドの溶剤結晶法による分別は牛脂のような高融点のものでは効果が大きい²⁾が、魚油等の液体油脂では -20°C 以下の低温が必要であり、得られる脱ロウ油のヨウ素価も出発原油に比して僅かしか向上していない³⁾。

* ライオン油脂株式会社研究部 (東京都江戸川区平井三丁目) Lion Fat and Oil Co., Ltd., Research Department

筆者は魚油からエステル基交換³⁾, 脱ロウ⁴⁾ の操作によつて飽和酸を殆んど含まない脱ロウ油を得ることができたが, そのためにはある限度以上の反応進行の反応油を脱ロウする必要がある, その脱ロウ操作も極めて困難で, 収率も著しく低下していた。この操作並びに収率の欠点を改良するため溶剤結晶法による反応油の脱ローを実験したが, 極めて効果的であると認められた。

油脂グリセリドがフルフラール抽出によつて選択的に

表—1

反応油	酸価	ヨウ素価	総脂肪酸中和価	曇点 °C	固 体 酸			飽和酸 wt%
					wt%	ヨウ素価	中和価	
I	0.83	177.5	189.2	33.2	23.15	15.0	211.8	19.25
II	5.82	182.9	188.5	38.0	21.40	12.2	218.2	18.47

飽和, 不飽和に分別されることは既に知られているがエステル基交換反応油については未だ行われていない⁵⁾。

既往文献によると, フルフラール抽出によつて殆んど飽和酸を含まない高ヨウ素価部が得られることは確かであるがその収率は極めて低い。この原因は天然油脂のグリセリド構造組成によるものであろう。それ故低温エステル基交換を行つた油脂をフルフラール抽出に供した場合にはグリセリドの選択的分別はより効果的に行われ上記の高ヨウ素価部の収率も著しく高くなるものと考えられる。

2. 溶 剤 結 晶 法

試料 前報告⁴⁾と同様に柔魚油を 10°C でナトリウムメチレート触媒によつてエステル基交換を行い表—1 の反応油を得て, 実験試料とした。

操作 反応油 50 g を 500 cc³ 広口ビンにとり溶剤を加えて 30~40°C で溶解し低温に 12 hrs. 冷却後, 冷蔵庫内 (0~2°C) で天竺木綿一枚をこし布として吸引口過した。口過して得られる結晶部溶液部より溶剤を回収しそれぞれステアリン脱ロウ油を得た。溶剤比率は反応油対溶剤の重量比で示した。この操作による実験例を表—2 に示す。

溶剤 溶剤としては冷却口過温度における選択的溶解性が大きく, 溶剤溶液から析出する結晶の形状が口過し易いことが必要である。アセトン, 石油エーテル, ベンゾール, トリクレン, エーテル, アセトン-メタノール, アセトン-エタノール, アセトン-ベンゾール, アセトン-石油エーテルについて冷却口過温度 0°C で行つた結果ではアセトン及びアセトン-メタ

表—2

No.	反応油	冷却 °C	使用 溶 剤		ス テ ア リ ン				脱 ロ ウ 油	
			種 類%	比 率	収率%	融点°C	ケン化価	ヨウ素価	曇点°C	ヨウ素価
1	I	0	アセトン	1:3	23.9	51.7	186.5	144.5	4.2	211.7
2				1:5	20.3	—	188.3	134.6	6.0	197.4
3				1:7	12.4	—	190.9	101.3	5.2	196.6
4	I	0	アセトン	1:3	22.4	50.0	185.8	141.6	5.0	210.1
5			90+メタノール10	1:5	16.4	52.1	—	123.0	—	196.7
6				1:7	16.1	—	187.0	122.0	—	196.6
7	I	0	アセトン	1:3	24.7	49.8	184.5	142.2	5.4	198.7
8			80+メタノール20	1:5	22.9	—	190.7	140.7	8.6	210.8
9				1:7	16.6	52.2	—	117.7	8.6	198.1
10	I	0	アセトン	1:3	32.5	49.4	182.0	164.6	5.4	194.2
11			70+メタノール30	1:5	39.7	—	—	149.9	7.0	207.6
12				1:7	32.8	—	—	143.6	7.0	204.6
13	II	0	アセトン	1:2	34.0	50.4	179.6	149.9	6.5	200.1
14				1:3	34.2	50.4	182.5	148.9	5.3	200.6
15				1:4	31.8	—	181.5	146.0	—	200.6
16				1:5	26.0	53.0	184.5	132.3	—	200.8
17	II	-10	アセトン	1:3	51.2	47.3	179.1	161.8	0.5	204.0
18				1:4	37.0	50.0	180.5	146.7	0	203.9
19				1:5	32.6	51.6	182.6	135.5	1.2	205.0
20	II	0	アセトン	1:3	51.2	48.4	177.6	161.6	6.5	207.4
21			95+水分5	1:4	54.4	48.6	179.6	160.5	—	209.9
22				1:5	60.6	47.0	179.1	162.0	—	211.3
23	II	0	アセトン	1:3	56.6	47.1	178.4	163.3	5.8	208.6
24			90+水分10	1:4	65.6	46.3	178.2	168.6	—	208.2
25				1:5	55.8	47.3	180.4	162.6	—	208.1

表-3

	収 率 %	曇 点 °C	融 点 °C	ケ ン 化 価	ヨ ウ 素 価	不ケン 化物%	総 脂 肪 酸		固 体 酸			飽和酸 wt%
							中和価	ヨ ウ 素 価	wt%	中和価	ヨ ウ 素 価	
反 応 油—Ⅲ	100	34.0	—	175.3	182.9	2.65	192.0	188.6	21.40	218.2	12.2	18.47
ス テ ア リ ン	37.0	—	51.5	182.5	134.0	3.61	196.0	139.9	35.00	214.3	10.0	31.13
脱 ロ ウ 油	62.0	-2.0	—	173.9	204.6	2.39	190.2	209.9	5.01	216.5	23.0	3.73

ノールが最も溶剤として優れていた。表-2 No. 1~12 に示すように溶剤比率の最適はアセトン 1:3, アセトン-メタノール 1:5 であった。それ故以後の実験はアセトンを溶剤として行つた。

冷却温度 表-2 No. 13~19 に示すように, 反応油Ⅲ から曇点 0°C の脱ロウ油を得るには, -10°C 迄冷却した反応油を 0°C で濾過すればよいと認められる。-10°C 冷却では最適溶剤比率は 1:3~1:4 である。

アセトンの水分 以上の実験ではアセトンは過マンガン酸カリで処理し炭酸カリで乾燥後精留したものを用いたが, これに蒸留水を 5, 10% だけ加えて溶剤結晶法を行つた。表-2 No.20~25 に示すように水分のない場合の No.14~16 に比較して脱ロウ油の収率は低く, ステアリンのヨウ素価も高くなっている。又水分 5% 以上では 0°C では溶液部は二層を形成し僅かに白濁がみられ分離操作も少し困難となつた。

ステアリンの洗浄 表-1 と同じ調整法による反応油Ⅲ をアセトン比率 1:3, -10°C に 12 hrs. 冷却, 0°C 濾過の条件で溶剤結晶法を行つた。実験単位は 1 kg である。表-3 の脱ロウ油, ステアリンを得, ステアリンについて更に溶剤結晶法を次のように実施した。

分 離 条 件 分 離 部

- (i) ステアリン→1:5 10°C-2 days→S-1, W-1
- (ii) W-1 →1:3 10°C-2 days→S-2, W-2
- (iii) W-2 →1:1 0°C-2 days→S-3, W-3

ここに S は結晶, W は液体油を示す。各分離部の収率, 性状を表-4 に示す。収率は反応油Ⅲ に対しての値である。以上のようにステアリンに含まれる脱ロウ油を殆んど回収し飽和グリセリドよりなる結晶ステアリンを得た。このように反応油に溶剤結晶法を繰返し実施することによって, 柔魚油の飽和, 不飽和成分をグリセリドの形で, 殆んど完全に分別することが可能である。

反応油Ⅲ のアセトン溶剤結晶法をいきなり高い温度で実施しても上記と同じ結晶ステアリンは得られるが, 脱ロウ油を主体とする場合には操作, 収率の点から表-4 の方法が少し有利である。

触媒除去を行わない反応油 酸価 0.76, ヨウ素価 182.0 ケン化価 185.0, 曇点 -0.5°C の柔魚油を表-1 と同様に 10°C で 56 hrs エステル基交換を行い鉍酸に

表-4

	収 率 %	融点 °C (曇点 °C)	ヨウ素価	ケン化価
S-1	9.5	59.6	27.1	207.0
S-2	2.7	59.5	32.0	206.5
S-3	1.3	52.0	70.2	201.2
W-1	26.6	(24.6)	176.4	—
W-2	23.8	—	195.4	—
W-3	22.0	(1.0)	199.2	—

表-5

	収率 %	曇点 °C (融点 °C)	酸 価	ヨウ素価	ケン化価
脱 ロ ウ 油	62.8	-1.0	0.92	209.2	178.3
ステアリン	35.8	(35.9)	18.90	140.8	186.8

よる触媒除去油の性状が

曇 点 °C	36.0	固体酸 wt%	18.96
酸 価	6.57	ヨウ素価	10.2
ヨウ素価	181.0	飽和酸 wt%	16.80
ケン化価	182.0		

である時, 反応中のまゝ 3 倍量のアセトンを 10°C で加える。かきまぜた混合物を 0~-2°C に 2 日間効冷する。0°C で吸引口過し固体部, 溶液部を若干加水の上, 蒸留しアセトンを除いた。10%硫酸, 次に蒸留水で洗浄し脱水口過して表-5 のステアリン, 脱ロウ油を得た。実験単位は 3 kg である。表-5 のステアリンの融点は表-2 に比較して著しく低いがこれは溶剤結晶法実施後の加水, アセトン留去の際, 触媒が作用して液相エステル基交換を行つたのが原因である。結晶部に水を 10°C で加えて, よくかきまぜると, 融点 51.0°C のステアリンが得られている。

ナトリウムメチレート触媒によつて生成する脂肪酸石ケンでは表-5 の酸価から, 殆んど全量がステアリン部に移行していると認められる。分離操作の難易は触媒除去を行つた場合と大差ないのでこの方法は酸価の低い脱ロウ油を得るには好適であり, 触媒除去を省略し得るので工業的にも有利である。

3. フルフラール抽出法

試料 酸価 0.29, ヨウ素価 183.6, 曇点 1.0°C の柔

魚油を表—1 と同様 10°C エステル基交換を行つて

曇点 °C	36.0	脂肪酸中和価	188.5
酸 価	5.82	固体酸 wt%	21.40
ヨウ素価	182.9	ヨウ素価	12.2
		飽和酸 wt%	18.47

の反応油を得て、実験試料とした。

表—6

フルフ ラル 比率	フルフラール抽出部				石油エーテル抽出部			
	収率	曇点	酸価	ヨウ 素価	収率	酸価	ヨウ 素価	ケン 比価
1 : 3	24.0	5.2	15.1	201.4	74.0	4.9	173.2	182.5
1 : 5	65.0	6.0	12.3	204.1	33.2	3.2	146.0	192.0
1 : 7	77.0	10.2	13.1	202.3	21.2	2.7	127.6	—
1 : 10	85.6	17.5	10.7	195.0	13.5	2.1	124.0	—

操作 反応油 100 g を同容の石油エーテルに溶解し、別々に反応油に対して 3, 5, 7, 10 倍量のフルフラールを加えて 2 l 分液ロウトにとり 18°C で 5 分置きに 6 回上下にふりまぜた。フルフラールは減圧蒸留により精製した沸点 64~65°C (25 mmHg), 屈折率 n_D^{20} 1.5254, 酸度 (氷酢酸として) 0.005% のものを使用した。

30分静置後、石油エーテル部とフルフラール部を分取する。減圧蒸留によつて溶剤を除いた残油は 5% の活性白土で 100°C に 20 分処理し口過した。この口過油のフルフラール残存量はアニリンアセテートによつて比色試験したが殆んどコン跡である。

結果 以上の実験結果を表—6 に示す。両抽出部の酸価の合計が常に反応油の酸価を上回る値を示しているが、この原因が活性白土処理における加水分解によるものかフルフラールによるのかは確認していないがフルフラール残存量は殆んど無い。

反応油での最適フルフラール比率 1 : 5 で原柔魚油の抽出を同様に行うとヨウ素価 194.3 のフルフラール抽出部が収率 18.6% で得られた。

以上からフルフラール抽出においては試料のグリセリド組成の影響が顕著であり、低温エステル基交換はフルフラール抽出における分別効果を著しく向上させることが認められる。なお抽出効果を増した場合、例えば連続

式向流抽出の際でも同様であると考えられる。

4. 要 約

低温エステル基交換を行つた柔魚油を溶剤分別法によつてグリセリド分離を実施した。

溶剤結晶法ではアセトンが最も効果的であり、分離条件並びに繰返し実施することにより、飽和酸を殆んど含まない脱ロウ油と、殆んど飽和グリセリドである結晶ステアリンを得るようなグリセリド分離が行われ得た。

触媒除去の操作は分離を反応条件の温度以下で実施すれば省略することができるが、この場合には、反応で副生する脂肪酸石ケンハステアリンに全量が移行し酸価の低い脱ロウ油が得られた。

低温エステル基交換は、フルフラール抽出法における分別効果を著しく向上させるが反応油中の遊離脂肪酸は主として脱ロウ油部に移行していた。

以上得られた溶剤結晶法における脱ロウ油、フルフラール抽出法による抽出部は前報¹⁾の口過法、遠心法における脱ロウ油と性状は同程度であるが収率は著しく高く分離操作も遙かに容易である。

本研究は終始専務取締役竹井俊郎氏の御激励、御鞭達の下に行われた。名古屋大学外山教授よりは御懇篤な御校閲を頂いた。研究課長高尾正保氏は貴重な御助言をされ、研究部中島昭氏は実験に協力された。終りに御指導御援助を賜つた各位に深く謝意を表わす (昭和 28 年 4 月 7 日受理)

文 献

- 1) D. L. Demmerle, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 126 (1947)
- 2) 山田貞吉, 工化 **37**, 437 (1934) E.L. Skau, W. N. Dopp, E.G. Burleigh, L.E. Bonowetz, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **27**, 556 (1950) R.E. Boucher, E.L. Skau, *ibid*, **28**, 483 (1951)
- 3) 丸茂秀雄, 富山新一, 本誌 Vol.2, No.6 **12** (1953)
- 4) 丸茂秀雄, 富山新一, 本誌 Vol.2, No.6 **15** (1953)
- 5) S.W. Glayer, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 228 (1948) *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **26**, 162 (1949) 最近では桜井俊男, 藤倉英夫, 大谷正美, 鈴木寿夫, 本誌 Vol.1 No 3. 5 (1952)

魚油の乾燥性と改善に関する研究 (第 1 報)

柔 魚 油 の 乾 燥 性

丸 茂 秀 雄*・富 山 新 一*

Drying Property of Fish Oil and its Improvement I.

Drying Property of Cuttle Fish Oil

Hideo Marumo. Shin-ichi Tomiyama

* ライオン油脂株式会社研究部 (東京都江戸川区平井三丁目)

Lion Fat & Oil Co., Ltd., Research Department

1. 緒 言

魚油の乾燥性とその改善に関する研究は筆者が魚油特