いてヘキサン抽出した米ヌカ原油の色調は5倍希釈後2"セルで測定してR 1.3, Y 13, B 0で精製油R 1.0, Y 10, B 0に近く、その他の産地のものも含めて東南アジア産米ヌカのエーテル抽出油の色はいずれも本邦産米ヌカのエーテル抽出油に比し肉眼観察の結果淡色であった。またヘキサン抽出油についても同様の結果が得られた。

本邦産米ヌカについて表-2によればエーテル抽出→*n*-ヘキサン常温抽出→同左高温抽出の順にヌカ原油の色調が濃くなっているが、総体的に東南アジア産の米ヌカの油が本邦産に比し淡色であるといえる。

3・5 抽出油の微量成分および不ケン化物

表-3の結果から本邦産米ヌカの溶剤抽出の条件の差による油の未ケン化部分%の差はみられるが、海外産の産地別の差は特に認むべきものがない。十分ケン化して後抽出した不ケン化物の紫外線吸収スペクトルの状況にも米ヌカの産地の異なる影響がほとんどみられなかった。米ヌカ油の含む微量成分は紫外部に顕著な吸収を示す物質に富むが、これらの物質に関しては原油の紫外線吸収スペクトルからみても著しい産地別の差がみられなかった。また不ケン化物の融点は数値を挙げなかったが本邦産の場合と大なる差を認めなかった。

4 総 括

以上の結果を要約すればつぎのようであった。

- 1) 米ヌカの含油率は産地により26.7%から5.2%まで大きい差があるが差を生じるおもな原因は搗精法の相違による。
- 2) 米ヌカの粒度およびモミガラ、碎米などの油脂原料として不要な夾雑物は上記搗精法と関連して大なる差があり、工業上、原料を選択して溶剤抽出する必要がある。

3) 米ヌカ原油の性状はケン化価、ヨウ素価、不ケン化物%などの特徴の上からは産地別の顕著な差は認められないが、油の色調は東南アジア産のものが本邦産の原油に比し淡色であった。また本邦産米ヌカ原油の色調は抽出溶剤および抽出温度による差が著しかった。

4) ボイルドライスの米ヌカの例では12カ月を経過した後も酸価の上昇は15程度に止まり、高くない酸価の原油を与えた。

5) 紫外線吸収スペクトルから推定される微量成分の多少は原油の溶剤抽出の条件を一定にすれば産地別の差は小である。同一産地のものについてみるとエーテル抽出油に比し、加温した*n*-ヘキサンによる抽出油は強い紫外線吸収スペクトルを与えた。

本研究に対し御懇篤な指導をいただいた土屋知太郎博士と、発表を許可された一松社長に厚くお礼申し上げます。

(昭和36年7月4日受理)

文 献

- 1) Smetham, *J. Soc. Chem. Ind.*, **12**, 848 (1893)
- 2) Jamieson, *J. Oil & Fat Ind.*, **3**, 256 (1926)
- 3) 登, 工化, **46**, 15 (1943)
- 4) 木原, 農化誌, **19**, 727 (1943); **20**, 1 (1944)
- 5) 畑, 台湾工研報, **2**, 1 (1940)
- 6) 安本, 朝鮮総督府中央試験所報告, **17**, 1 (1937)
- 7) 星, 工化, **11**, 233 (1908); 東工試, **4**, 65 (1908)
- 8) 高橋, 東京化学会誌, **40**, 191 (1919)
- 9) 上野, 工化, **40**, 431 (1937)
- 10) 土屋, "増補実用油脂便覧", 719 (1949)
- 11) Laeb *et al.*, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 738 (1949)
- 12) 著者ら, 日油技協誌, **4**, 17 (1951)
- 13) C. Lauden, *Analyst*, **64**, 186 (1939)
- 14) 土屋, 金子, 東工試, **49**, 141 (1954)
- 15) N.J. Morris *et al.*, *The Rice Journal*, **53** (9), 6~7, 10 (1950); List of Publications and Patents of the Southern Regional Research Laboratory, July-December (1950)

非イオン界面活性剤の Water Number について (第3報)

脂肪族アルコールのポリオキシアルキレン誘導体

田川清行*・飯野重礼*・大庭範秋*

Water Number of Nonionic Surfactants. III.

Polyoxy Alkylene Derivatives of Fatty Alcohols

Kiyoyuki TAGAWA, Shigenori IINO and Noriaki ŌBA

Abstract

The water number (W.N.) of polyoxyethylene derivatives of fatty alcohols and of polyoxypropylene cetyl ethers (general formula CP_aE_b : where C is cetyl alcohol, P propylene oxide, E ethylene

* 日本サーファクタント工業株式会社 (東京都板橋区蓮根町 3-29)
Nihon Surfactants Ind. Co.

oxide, and a and b are numbers of moles added, respectively) was measured and studied with relation to the properties of these derivatives.

(1) Polyoxyethylene derivative of fatty alcohols: A tendency that the W.N. increases linearly with increase of the mole number of E was observed, but it gradually began to deviate from the linearity and became smaller through the maximum. When the mole number of E is above 100, it was observed a tendency that the W.N. converges to a range from 11 to 12.

(2) CP_aE_b : (a) If CP_a , polyoxypropylene cetyl ether, is assumed as an oleophilic group, the feature of increase in W.N. with increase in mole number of E was almost the same as in the case of usual nonionic surfactants. (b) Solubility of these derivatives against water could be clearly classified by the magnitude of W.N.

(3) For the raw material to which the ethylene oxide was reacted, it was confirmed that the difference in W.N. corresponding to the increase in the carbon number by 24, from CP_0 to CP_8 , are approximately equivalent to the difference in W.N. corresponding to the increase in carbon number of saturated fatty alcohols by 2 from C_{16} to C_{18} .

1 緒 言

界面活性剤などの親水性-親油性の特性を試験する方法として, Greenwald, Brown, Fineman¹⁾ の water titration method を用いて, 非イオン界面活性剤の合成条件およびその試験法について検討を行ない²⁾, さらにこの方法をエステル結合を有する非イオン界面活性剤やアルキルフェノールなど芳香族化合物のエチレンオキシド誘導体に適用して, その結果の考察を行なった³⁾。

本報では, 典型的な非イオン界面活性剤の一つである脂肪族アルコールのアルキレンオキシド誘導体として, オクチルアルコール, ラウリルアルコール, セチルアルコール, ステアリルアルコール, オレイルアルコールなどのエチレンオキシド誘導体およびセチルアルコールのプロピレンオキシド誘導体のエチレンオキシド付加物を, 統一された条件で合成し, その Water Number を測定し比較検討を行なった。

2 試料および試験法

2.1 脂肪族アルコールのポリオキシエチレン誘導体

n-オクチルアルコール (水酸基価 420), ラウリルアルコール (水酸基価 300), セチルアルコール (水酸基価 222), ステアリルアルコール (水酸基価 211), およびオレイルアルコール (水酸基価 210, ヨウ素価 94) などの市販品を親油性原料として用い, 親水性原料であるエチレンオキシドは日本触媒化学工業 KK 製のものを粗蒸留して用いた。

エチレンオキシドの付加重合反応はオートクレーブを用い, カセイソーダ触媒の存在下, 130~140°C で原料アルコールに計算量のエチレンオキシドを吹き込み反応させた。反応終了後, 触媒は中和除去した。

合成した試料のエチレンオキシド付加モル数は, 原料と反応生成物の重量比を検定して確認した。合成した試

料を 表-1 に示す。

表-1 脂肪族アルコールのポリオキシエチレン誘導体

名 称	略 号	エチレンオキシド付加モル数
ポリオキシエチレン <i>n</i> -オクチルエーテル	POEO ₀	2, 4, 6, 10, 15
ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	POEL	2, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20,
ポリオキシエチレン セチルエーテル	POEC	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 20, 50, 80, 100, 150
ポリオキシエチレン ステアリルエーテル	POES	4, 6, 8, 10, 12, 14
ポリオキシエチレン オレイルエーテル	POEO	4, 5, 6, 10, 13, 15, 20, 30, 50

2.2 ポリオキシプロピレンセチルエーテルのポリオキシエチレン誘導体

さらに, ポリオキシプロピレンセチルエーテルのポリオキシエチレン誘導体 16 種を合成して, その性質の二, 三について検討を加えた^{4), 5)}。本報では, この 16 種の誘導体を試料として用いた。その名称として, セチルアルコールを C, プロピレンオキシドを P, その付加モル数を a, エチレンオキシドを E, その付加モル数を b とすれば, CP_aE_b で一般式を示すことができるが, 簡単のため略号として P_aE_b を用いた。使用した試料を 表-2 に示す。

表-2 CP_aE_b

P_1E_1	P_1E_5	P_1E_{10}	P_1E_{20}
P_2E_1	P_2E_5	P_2E_{10}	P_2E_{20}
P_4E_1	P_4E_5	P_4E_{10}	P_4E_{20}
P_8E_1	P_8E_5	P_8E_{10}	P_8E_{20}

この表示法によれば, ポリオキシエチレンセチルエーテル (POEC) は, $a=0$ すなわち CP_0E_b または P_0E_b で表示することができる。

2.3 試薬および試験法

Water Number 測定の混合溶剤として, DB-10 (ベ

ンゼン 10 vol% を含む ジオキサン) を用いた。滴定は試料 1g を DB-10 30 cc に溶解し、蒸留水をビュレットから滴下して行なう。系が明らかに白濁した点を滴定の終点とし、要した蒸留水の cc 数を Water Number (W.N.) とする。滴定は 25°C で行なう。

3 結果および考察

3.1 脂肪族アルコールのポリオキシエチレン誘導体

POEL, POEC, および POES の W.N. とエチレンオキシド付加モル数 (n) との関係を 図-1 に示す。また POEO₀ および POEO の W.N. とエチレンオキシド付加モル数との関係を 図-2 に示した。

図-1 および 図-2 において、曲線の形は全体としてつぎの傾向を持っている。

図-1 W.N. とエチレンオキシド付加モル数との関係

図-2 W.N. とエチレンオキシド付加モル数との関係

まず、エチレンオキシド付加モル数 $n=0$ から、 n が増加するに従って W.N. は直線的に増加する。つぎに

さらに n が増せば W.N. の増加はこの直線からはずれ、 n の増加に対して W.N. が増加しなくなる。さらに n が増せば、W.N. は逆に減少する。

このような曲線の形は、前報¹⁾のエステル結合を有する非イオン界面活性剤およびアルキルフェノールなどの芳香族化合物のエチレンオキシド付加物についての W.N. と n の関係にみられた形とその傾向がまったく一致している。すなわち W.N.- n 曲線はエチレンオキシドを付加する原料のいかにかわからず、その形はほとんど一致した傾向をとることがわかる。

また、W.N.- n 曲線の極大に相当する n は、一般的に原料アルコールのアルキル鎖長、すなわち原料の炭素数が大きいものほど高モル側にずれる傾向を示す。この関係も前報とまったく一致している。

また、前報と同様に W.N.- n 曲線の直線の部分を

$$W.N. = A + Bn \quad (1)$$

A : $n=0$ のとき (原料) の W.N.

B : 直線の勾配

で表わすとき、それぞれの試料についてつぎの関係が得られる。

$$\text{POEL} \quad W.N. = 9.7 + 0.37n \quad (2)$$

$$\text{POEC} \quad W.N. = 8.3 + 0.45n \quad (3)$$

$$\text{POES} \quad W.N. = 7.7 + 0.43n \quad (4)$$

$$\text{POEO} \quad W.N. = 8.7 + 0.34n \quad (5)$$

$$\text{POEO}_0 \quad W.N. = 10.7 + 0.36n \quad (6)$$

また、図-1、図-2 はいずれもエチレンオキシド 0~20 モルの範囲における曲線の形を示しているが、これの $n=0$ から n が 150 までについての曲線の形を 図-3 に示した。

図-3 W.N. とエチレンオキシド付加モル数との関係

図-3 で 20 モル以下の曲線の形はすでに述べたとおりであるが、20 モル以上 150 モルまでについて、W.N. が極大を経て徐々に減少し、約 11 に収斂する。

前報の試料についても、W.N. は原料のいかにかわからず同じく 11~12 に収斂することを報告した。このことから、エチレンオキシド付加物の W.N. は $n=100$ 以上では、原料と無関係に 11~12 の間の値をとること

が明らかである。結局、原料による W.N.- n 曲線の差異はほとんど 100 モル以下の部分で定まり、それ以上では有意差をとらえることが困難であると考えられる。

3・2 ポリオキシプロピレンセチルエーテルのポリオキシエチレン誘導体

3・2・1 CP_aE_b の Water Number ポリプロピレングリコールのポリオキシエチレン誘導体は Pluronic として市販されている。このポリプロピレングリコールが合成親油性原料として使用が可能であり、しかも長鎖アルキル基と異なりエーテル結合を持つため、有極性親油性原料であるという特徴を持っている。

著者らは、さきにこのポリオキシプロピレン鎖の特徴を考慮して、ポリオキシプロピレンセチルエーテルのポリオキシエチレン誘導体を合成し、起ホウ力と浸透力および乳化特性など^{4), 5)}について検討した。その中で、非イオン界面活性剤の性質の尺度として用いられる HLB 値⁶⁾が、ポリオキシプロピレン鎖を含むため Griffin の式⁶⁾を用いて計算することができなかった。

一方、Greenwald, Brown, Fineman らはこの W.N. が、親水性-親油性の特性を捉えることができることを強調している。

このようなことを考慮して、さきに合成した 16 種の試料について W.N. を測定し、さきに報告した性質^{4), 5)}にさらに検討を試みる。

図-4 に、 P_aE_b の $(a+b)$ すなわちアルキレンオキシド付加モル数を横軸にとり、縦軸に W.N. をとって得られた結果を図示した。

図-4

3・2・2 アルキレンオキシド付加モル数と Water Number 図-4 で CP_a -を親油性原料と考えれば、3・1 の各図に対応する曲線は、それぞれ P_0 , P_1 など実線で表わした曲線となる。この 4 本の曲線についてそれぞれエチレンオキシド付加モル数の増加に対する W.N. の増大の関係は、他の非イオン界面活性剤の場合とまった

く同様である。

したがって、他の非イオン界面活性剤の場合と同様に直線部分を考えれば、その直線はエチレンオキシド付加モル数が $b \equiv n$ であり、それぞれ次式で表わすことができる。

$$P_0E_b \quad W.N. = 8.3 + 0.45n \quad (7)$$

$$P_1E_b \quad W.N. = 8.1 + 0.48n \quad (8)$$

$$P_2E_b \quad W.N. = 8.0 + 0.45n \quad (9)$$

$$P_4E_b \quad W.N. = 7.9 + 0.37n \quad (10)$$

$$P_8E_b \quad W.N. = 7.7 + 0.31n \quad (11)$$

エチレンオキシド付加モル数が増すに従って、他のエチレンオキシド誘導体と同じく、この直線から曲線がはずれ、 $n(b)$ の増加に対して W.N. が増加しなくなる傾向が認められ、ポリオキシプロピレンセチルエーテルを一つの原料とみなしても、W.N.- n 曲線は他の場合と同じ傾向の曲線の形をとることが容易に想像される。図中の $P_1 \sim P_8$ の曲線のおおのに付した $\perp$ の記号は、 P_aE_b の $b=0$ すなわち $n=0$ の点を示したものである。換言すれば CP_a の W.N. である。

したがって、(7) 式から (11) 式までの A の値の変化はセチルアルコールにプロピレンオキシドを付加するときの W.N. の変化を表わしている。この関係を図-5 に示した。

図-5 W.N. とプロピレンオキシド付加モル数との関係

図の $a=0$ の点から引いた直線はぎつの式で表わされる。

$$CP_a \quad W.N. = 8.3 - 0.22a \quad (12)$$

ここで (2)~(11) 式と (12) 式は B すなわち直線の勾配の符号が逆転しており、W.N. の概念からプロピレンオキシドを付加することは原料の親油性をさらに強めるということができる。

3・2・3 P_aE_b の水に対する溶解性と Water Number P_aE_b の蒸留水、流動パラフィン、綿実油およびミリスチン酸イソプロピルに対する溶解性についてはすでに報告した⁴⁾。親水性-親油性の特性と W.N. の関係を検

討するため、その溶解性を 図-6 に示す。

図-6 CP_aE_b の溶解性

この中で水に対する溶解性を参照して、図-4 のおのの P_aE_b のプロットをグループに分ければ、図に示した2本の破線によって三つのグループに分けることができる。すなわち、破線Ⅰより上方の水溶性のものと、破線Ⅱより下の水不溶性のものと、Ⅰ～Ⅱの中間状態のものである。このことは P_aE_b については、W.N. 11.85 以上のものは水可溶、W.N. 10.0 以下のものは水不溶と、W.N. によって水に対する溶解性を完全に分類することができる。しかし、流動パラフィンなどの他の液体に対する P_aE_b の溶解性については、このような簡単な関係を得ることはできなかった。

また、 P_aE_b の HLB 値を乳化試験から実測⁵⁾したが、その中で P_8E_1 、 P_4E_1 はかなり高い実測 HLB 値を得た。しかしこの溶解性との関係と HLB の概念からすれば、特に P_8E_1 は低い HLB 値を持たなければならないはずである。このようなことから、乳化試験で高い HLB 値が得られることに対して、特に疎水性の強い P_8E_1 などを用いて o/w の乳化を行なって HLB 値を定めているなどを考慮すれば、エマルジョン生成機構の問題をさらに検討しなければならないことがうなずける。

3.3 原料の炭素数と直線式の A および B

前報で³⁾、原料の炭素数と直線式の A の値との間にかかなり強い相関が存在することを述べた。脂肪酸アルコールはその炭素数を、 CP_a は $(16+3a)$ を炭素数としてその関係を 図-7 に示す。

図中の破線は、前報の相関を示す直線を参考のために付記したものである。この図から B と炭素数との相関は別として、 n -飽和アルコールの A と炭素数の対数との間には比較的よい直線的相関が認められる。不飽和アルコ

ールについては、POEO の A から知られるように、飽和のものより上方にある直線関係が推測される。すなわち二重結合の存在は飽和のものより高い A (原料の W.N.) を示す。この A の値から、オレイルアルコールはラウリルアルコールとセチルアルコールの間の性質を示すことが推測され、ある種の現象、たとえば起泡性の測定結果などにおいて確かめられている。

図-7 原料の炭素数と A および B との関係

P_aE_b については 図-7 から明らかなように、 n -飽和脂肪酸アルコールの場合とまったく異なった関係を得たこれはポリオキシプロピレン鎖が長くなるときの炭素数の増加の効果が、アルキル鎖長の増加の場合とまったく異なることを意味する。すなわち、エーテル結合が存在するため、C-C 結合の場合より見掛けの炭素数の効果が小さくなっている。(4) 式の A と (11) 式の A が等しいことから、直鎖アルキル基の炭素数が C_{16} から C_{18} まで2増した効果と、 CP_0 から CP_8 まで炭素数が24増した効果あるいはプロピレンオキシド8モルを付加した効果が、おおよそ等価であると考えられることもできる。

ここで用いたプロピレンオキシドは、1, 2 プロピレンオキシドであるが、1, 3 プロピレンオキシドあるいはブチレンオキシドの異性体などの誘導体を合成すれば、さらにこれらのエーテル結合の効果の検討が可能になるものと考えられる。

4 総 括

脂肪酸アルコールのポリオキシエチレン誘導体およびポリオキシプロピレンセチルエーテルのポリオキシエチレン誘導体 (一般式 CP_aE_b : C はセチルアルコール、P はプロピレンオキシド、E はエチレンオキシド、a, b はそれぞれの付加モル数) を試料とし、混合溶媒に DB-10 (ベンゼン 10 vol % を含む ジオキサン) を用いて Water Number (W.N.) を測定し、試料相互の比較を試みた。

(1) 脂肪族アルコールのポリオキシエチレン誘導体について：エチレンオキシド付加モル数が増加するに従い，W.N. は直線的に増加するが，次第に直線からはずれ，極大を経て減少する。またエチレンオキシド付加モル数が100以上で，W.N. は 11~12 に収斂する傾向がみられる。

(2) CP_aE_b について：

(a) CP_a を親油基と考えると，エチレンオキシド付加モル数の増加に伴う W.N. の増大の関係は，他の非イオン界面活性剤とほとんど同様である。

(b) エチレンオキシド付加モル数の増加に対し，W.N. が直線的に増大する部分を $W.N. = A + Bn$ で表わすと， A (CP_a の W.N.) の値は $P_0 > P_1 > P_2 > P_4 > P_8$ の順に減少し， B の値については $P_1 > P_0 = P_2 > P_4 > P_8$ の関係が得られた。

(c) W.N. によって試料の水に対する溶解性を明確に分類することができた。

(3) エチレンオキシドを付加する前の原料の W.N. について，飽和直鎖脂肪族アルコールの炭素数が 16 から 18 に 2 増したときの W.N. の変化と， CP_a が CP_0 から CP_8 まで炭素数にして 24 増したときの W.N. の変化がほぼ等価であることが認められた。

文 献

- 1) H.L. Greenwald, G.L. Brown, M.N. Fineman, *Anal. Chem.*, **28**, 1693 (1956)
- 2) 飯野，本誌，**10**, 547 (1961)
- 3) 田川，飯野，大庭，本誌，**10**, 749 (1961)
- 4) 田川，飯野，大庭，本誌，**10**, 696 (1961)
- 5) 田川，飯野，大庭，本誌，**10**, 744 (1961)
- 6) W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311 (1949); **5**, 249 (1954)

油脂の選択的水素添加および触媒に関する研究 (第 3 報)

選択的水素添加をした硬化油の安定性の比較

前 橋 和 友*・矢 野 元 一*

Studies on Selective Hydrogenation of Fatty Oils and Catalysts. III.

Stability Comparison of selectively Hydrogenated Fatty Oils

Kazutomo MAEBASHI and Motokazu YANO

Abstract

In order to prepare samples for stability tests, hydrogenated fatty oils were treated with boiling diluted salfric acid solution then followed by washing, alkaline refining, activated earth bleaching, and deodorizing. Such refining was found to be satisfactory for the purpose of eliminating copper and other pro-oxdyant metals. A routine test for evaluating stability was proposed, comprising of exposing refined and deodorized specimens under direct sun light or artificial ultra violet light and determining the order of their stability by organoleptic evaluation on the slightly reverted specimens. From the results of the experiments, it was found that hydrogenated tallow, lard, finback whale oil developed reversion flavor when their peroxide value were still well under 5 m. eq./kg. Also an evaluation was made on stability of five hydrogenated finback whale oil having almost the same Iodine number (68-69) prepared with Adkins, Cu-Cr (9:1), Cu-Al (3:2), Cu-Ni (9:1) and KW type catalysts.

1 ま え が き

選択的水素添加をした硬化油が安定化されるであろうことは想像できるけれども，どのように安定化されるかを比較することはきわめてむずかしいことである。安定

性比較試験法としては，A.O.M. 試験¹⁾，シャルオープン試験²⁾，検圧計法³⁾，ポンプテスト⁴⁾などが特に知られている。ところが，加工食用油脂製品を取り扱う場合にいわゆる「もどり臭」と表現される問題は，このような酸化促進による試験方法の結果とはおよそ縁遠いようなごく初期の変敗の程度であって，特に魚，鯨油の硬化油，牛油，豚油などの動物性油脂についての著者らの経験で

* 旭電化工業株式会社 (東京都荒川区尾久町 9 丁目 2850)
Asahi Electro Chemical Co., Ltd.