界面活性剤の合成と性能に関する研究 (第 5 報)

長鎖アミンのエピクロルヒドリンによる四級化反応

山 本 隆*・角 田 清 治*・難 波 義 郎*

Synthesis and Properties of Surface Active Agents. V.

Synthesis of Quaternary Ammonium Compounds with Higher Alkyl Amine and Epichlorohydrin

Takashi YAMAMOTO, Seiji SUMIDA and Yoshirō NANBA

Abstract

Preparation of quaternary ammonium salt (I) having glycidyl radical, from tertiary amine and epichlorohydrin, has been described in certain patents and reports. Wherease, the quantitative determination of oxirane oxygen was not attempted in the reports. According to the authors' experiment, oxirane oxygen was not detected. It was confirmed the product was not (I) but its dimer, as the analytical result. (I) was obtained by the reaction of quaternary ammonium salt (II) containing a chlorohydrin radical with NaOH. (II) was obtained by the reaction of tertiary amine HCl salt and epichlorohydrin. (I) was substantive to cotton and imparted dyeability for acid dye to this fabric. (II) could be also used for the same purpose by treating with alkali-cellulose.

1 緒 言

第三アミンにエピクロルヒドリンを反応させて、

〔I〕のようなグリシジル基を持った第四アンモニウム塩の合成法について数種の特許^{1)~4)}が出されている。これらの特許において生成物のエポキシ基の確認定量はまったく行なわれておらず、最も新しいと思われる Löffler の学位論文⁵⁾ (1959 年, Stuttgart, Technischen Hochschule) においても、生成物の Cl⁻ イオンの定量だけで、エポキシ基の確認は全然行なわれていない。

エピクロルヒドリンにおいて、そのエポキシ基のほうがクロルの部分よりずっと反応しやすい⁶⁾、クロルは Mg と反応してグリニャール溶液を生成しないほど安定である事実⁷⁾より、著者は (1) 式の反応に疑問を持ち、検討したところ、意外にも (1) 式の生成物にはエポキシ基は全然検出されなかった。生成物の化学構造は明確にすることはできなかったが、元素分析および分子量測定では〔I〕の二量体に一致した。

(1) 式のような反応ではグリシジル基を持った第四アンモニウム塩を作ることは不可能なことを知った著者は次式 (2) に示すように第三アミン塩酸塩にエピクロルヒ

ドリンを反応させてから、アルカリ処理してグリシジル基を持った反応性の第四アンモニウム塩を容易に合成することができた。

〔I〕のようなグリシジル基を持った反応性陽イオン界面活性剤の反応性を検討した結果、セルロースとよく反応し、たとえばモメンに対し、すぐれた酸性染料固着能を有していることを認めた。また、モメンをあらかじめアルカリ処理しておいて、〔II〕と反応させると、繊維の上でクロルヒドリン基の閉環および繊維への反応を同時に行なわせることができる。〔II〕の R の長鎖のものより短鎖のものの方が、セルロースとの反応性が良好であった。

2 実 験

2.1 エピクロルヒドリンによる第三アミンの四級化反応

緒言において述べたように、第三アミンにエピクロルヒドリンを反応させてグリシジル基を持った第四アンモニウム塩を合成する特許、報文は数個報告されている。著者らは長鎖第三アミンとしてジメチルドデシルアミンを選び、つぎの反応の詳細な検討を行なった。

* 日本油脂株式会社油脂研究所 (尼崎市大浜町)
Nippon Oils & Fats Co., Ltd., Oil & Fats Research Laboratory

2・1・1 反応方法 ジメチルドデシルアミン (Am.V. 262) 21.4 g (0.1 mol) をエタノール 10 g, 水 10 g に溶解し, エピクロルヒドリン (純度 97.4%) 9.5 g を加え, 還流冷却器をつけてかきまぜながら 80°C で反応させる。

2・1・2 反応経過 反応経過をつぎのような方法で追跡した。

第三アミンとエピクロルヒドリンの反応ではつぎのような諸反応が起こる可能性がある。

このような仮定のもとにつぎのような滴定分析を行った。2~3 g の試料を精ヒョウし, 70% エタノールを溶剤にして, 0.5 N-塩酸 (指示薬メチルレッド) で未反応アミンおよび [III] を滴定定量し, このものをそのまま 0.5 N-水酸化カリウムで逆滴定 (指示薬チモールフタレン) して未反応アミンおよび [IV] を求めた。なお酸, アルカリによる滴定によって, 滴定中に生成オキシランの開環反応やクロルヒドリン基の開環反応が起こらないようにするために, 滴定はすべて氷冷下に行なった。別にエピクロルヒドリンおよびエチレンクロルヒドリンについて氷冷下ではこのような滴定によって開環および開環の起こらないことを確認しておいた。

さらに Cl^- イオンをジクロロフロレッセンを指示薬とする硝酸銀法⁷⁾ で測定した。

つぎはオキシラン酸素の定量であるが, 水が共存しても測定できる亜硫酸ナトリウム法⁸⁾ を採用した。本法はエポキシ基が亜硫酸ナトリウムと反応して, 水酸化ナトリウムを遊離するので,

この量を Alizarin yellow-R と Xylenecyanol-FF の混合指示薬でもって, 規定塩酸で定量する方法である。

以上の方法により反応をトレースした結果をつぎに示す。酸, アルカリによる滴定数を KOHmg/試料 1 g に換算した値を図-1 に示した。塩酸による値を V_{HCl} , 水酸化カリウムによる値を V_{KOH} とする。

図-1 V_{HCl} および V_{KOH} の変化

図-1 において, V_{HCl} の方が V_{KOH} より大きい値を示すということは未反応アミン塩酸塩は存在しないことを意味する。なぜならば, もし未反応アミン塩酸塩が存在すると, 第四アンモニウムヒドロキシド化合物は存在しえず, V_{KOH} の方が V_{HCl} より大きくなければならないからである。

以上のような理由から V_{HCl} と V_{KOH} の差はアンモニウムヒドロキシド [III] であり, V_{KOH} は未反応アミン量を表わすものとみてさしつかえない。このような考察をもとに算出したのが表-1 である。

表-1 未反応アミン量およびアンモニウムヒドロキシド [III] 生成率

反応時間 (hr)	未反応アミン (%) (対仕込アミン)	[III] 生成率 (%) (対仕込アミン)	反応時間 (hr)	未反応アミン (%) (対仕込アミン)	[III] 生成率 (%) (対仕込アミン)
1.0	2.09	0.71	3.0	1.02	0.09
2.0	1.45	0.12	4.0	0.66	0.08

反応時間 3 hr でアミンは 99% 消費されてしまっていることがわかる。

つぎに Cl^- イオンの変化およびオキシラン酸素の変化を図-2 に示した。

図-2 Cl^- およびオキシラン酸素の変化

図-2 の示すように Cl^- イオンは, 反応 2 hr で理論量が生成する。表-1 の未反応アミン量などから, 四級化の反応は, 99% 以上進行していると判断される。しかし, ここで奇妙なことは図-2 の示すようにオキシラン酸素が 96% 以上消失してしまう事実である。本反応は水, エタノールを溶剤に使っているのでオキシラン環が開環しやすいのではないかと考え, 溶剤としてジオキサンを使って行なってもやはりオキシラ

ン酸素は同様に消失してしまった。

ここで第三アミンとエピクロルヒドリンの反応生成物は [I] ではないと判断し、それではどういふものが生成しているかを検討するために、生成物を結晶として取り出して確認しようと試みた。

2.2 反応生成物の精製および確認

2.1 の反応生成物の再結晶を種々試みたが、水が存在すると結晶しない。そこで 2.1 の反応を無水エタノール中に行ない、エタノールを留去してからアセトンより再結晶した。すなわち ジメチルドデシルアミン 42.8 g (0.2 mol), エピクロルヒドリン 19 g (0.2 mol), 溶剤として無水エタノール 65 g を加えて 75°C で 4 hr 反応させると、四級化反応率は 99% (未反応アミンの定量および Cl⁻ イオン量の測定より) である。減圧下にエタノールを留去し、残さに 65 g のアセトンを加えて再結晶すると、白色粉末結晶 33 g が得られた。再結晶を 3 回繰り返して得られた結晶を 70°C で減圧下に乾燥してから分析した結果を表-2 に示す。比較値として、

の計算値を算出しておいた。

表-2 C₁₂H₂₅N(CH₃)₂ とエピクロルヒドリンの反応生成物の分析値

	反 生 成 物	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array} \right]^+ \text{Cl}^-$
元 素 分 析		
C	66.75%	66.80% ⁽¹⁾
H	11.82	11.78
N	4.55	4.58
Cl	11.58	11.62
オキシラン酸素	0	5.24%
分 子 量 ⁽²⁾	580	306.5
mp	95°C	—

注) (1) 原料アミンが純粋な C₁₂H₂₅N(CH₃)₂ であることをガスクロマトグラフィーで確認してから算出した。

(2) Rast 法⁹⁾ によったが、本法では温度が 160~170°C に上がるので、その温度で安定に存在することを確かめておいてから測定した。

元素分析の結果は、表-2 の比較参考値とよく一致する。しかしながらオキシラン酸素は諸種の測定法^{8), 10), 11)}によってもいずれも 0 であり、赤外分光でもエポキシ基の吸収 (8, 11, 12 μ) はまったく認められない。分子量は比較値の約 2 倍 (ラスト法の測定精度からいけば 2 倍といいうる) であることから反応生成物は [I] の二量化した次式の [V] のような化合物と推定される。赤外分

[V]

光でも -C-O-C の吸収 (9.0.5 μ) が認められる。この構造式を確認するためにつぎの方法によって別途合成を試みた。

(第 1 法)

(第 2 法)

しかしながら、どの方法においてもジグリシドの塩化物が文献^{15), 16)} の記載どおりに得られず、したがって [V] の化学構造を確認することができなかった。

ジメチルドデシルアミンとエピクロルヒドリンより得られた mp 95°C の結晶は水に易溶であり、すぐれた界面活性性を示す。表面張力を測定した結果を図-3 に示した。

図-3 $C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$ とエピクロルヒドリンの生成物の表面張力 (20°C)

2.2 第三アミン塩酸塩のエピクロルヒドリンによる四級化反応

第三アミンをエピクロルヒドリンで直接四級化して、グリシジル基を持った陽イオン界面活性剤を合成することは不可能であることを知った著者らはつぎの合成法で容易に目的物を得るのに成功した。

すなわち、第三アミンを塩酸塩にして、これにエピクロルヒドリンを反応させて四級化した後、生成したクロルヒドリン基をカセイアルカリで閉環する方法である。

(13) 式のエピクロルヒドリンによる四級化反応を水の共存下、および無水の系としてエタノール、ジオキサン中での反応を検討した。無水の系を選んだ理由は、つぎに行なう (14) 式の閉環反応を容易にするためである。

2.2.1 水の存在下の反応 水-エタノールを溶剤にして、エピクロルヒドリンをアミンと等モルおよび 1.2 倍モル使用して反応させた。

2.2.1.1 等モルの反応 ジメチルドデシルアミン 53.5 g (1/4 mol) をエタノール 87.8 g に溶解し、15.88 % 塩酸 57.5 g (1/4 mol) で中和する。これにエピクロルヒドリン (純度 97.8%) を 23.6 g (1/4 mol) 加えて 80°C で反応を行ない、つぎのような方法で反応経過を追跡した。採取した試料を 70% エタノールに溶かし、チモールフタレインを指示薬として 0.5 N-水酸化カリウムで残存塩酸を定量し、滴定試料をそのまま 0.5 N-塩酸で逆滴定 (指示薬メチルレッド) して未反応アミンを求めた結果が 図-4 である。なお、水酸化カリウムによる滴定を室温で行なうと [II] のクロルヒドリン基の閉環が起こるので、氷冷下で滴定を行なった。

等モルで反応を行なうと、反応率 87% で平衡に達し

図-4 第三アミン塩酸塩とエピクロルヒドリンの反応

てしまう。エピクロルヒドリンを未反応アミン分だけ追加してやれば反応は 100% 完結することを認めた。

2.2.1.2 エピクロルヒドリンを 1.2 倍モル使用した反応 エピクロルヒドリンをアミンの 1.2 倍モル使って反応させた経過を 図-5 に示す。

図-5 エピクロルヒドリン 1.2 倍モルの反応

2.2.1.3 考察 エピクロルヒドリンを 1.2 倍モル使用すれば (13) 式の四級化は容易に進行する。図-5 において反応 2 hr 後には塩酸は消失するが、それ以後も遊離アミンが徐々に減少して四級化反応が

進む事実は、次式によって生成したクロルヒドリンによって四級化が起っていることが予測される。

1,3-ジクロルヒドリン

モノクロルヒドリン

実際に 70°C において 5% 塩酸と等モルのエピクロルヒドリンを反応させると (15) 式と (16) 式の生成物が 9:1 の割合 (DNP のカラムによるガスクロマトグラムより定量) で生成する。

このようにして生成したクロルヒドリンによって次のような四級化が起っていると推察される。

別にこれらのクロルヒドリンをつぎの方法で試作して、第三アミンと反応させ、(17)式や(18)式のような四級化反応がどの程度起こりうるかを検討した。

ジクロルヒドリンの製法

エピクロルヒドリンに 20°C 以下で乾燥塩酸ガスを吹き込む。発熱反応である。塩酸付加率 93% で吹き込みを終了し、炭酸ナトリウムで中和、水洗後、蒸留する。bp 75°C/17 mmHg, 収率 85%。ガスクロマトグラフィーによる分析で、1,3-ジクロルヒドリンが 96.6%, 1,2-ジクロルヒドリンが 3.4% である。

モノクロルヒドリンの製法

エピクロルヒドリン 9.3 g を 20 g の水に溶かし、これに 10% 硫酸 0.5 ml を加えて、95~100°C で 3 hr 加熱する。中和水洗後、蒸留する。bp 98°C/5 mmHg, 収率 87%。

このような方法で得たクロルヒドリンで第三アミンを 80°C で四級化した結果が図-6 である。

図-6 に示すように、反応速度にいくらか差異はあるが、四級化は進行することを確認した。

図-6 クロルヒドリンによる四級化反応

以上、水の共存下では第三アミン塩酸塩のエピクロルヒドリンによる四級化反応はエピクロルヒドリンを 1.2 倍モル使用すれば、80°C で 98% 以上進行する。そして反応中、クロルヒドリンによる四級化反応も一部起っていることを知った。

2・2・1 非水溶剤中での反応 エポキシ基の加水分解を防ぐため、およびつきに行なう閉環反応を容易にするために非水溶剤(エタノールおよびジオキサン)中で第三アミン塩酸塩を四級化した結果を 図-7、図-8 に示した。残存アミンおよび塩酸とともに、Cl⁻ イオンをも測定した。

図-7 エタノール中の反応

図-8 ジオキサン中の反応

非水溶剤中での反応においては水の存在する場合(図-4,5)に比べて塩酸の減少度がアミンのそれより大きく、エピクロルヒドリンへの塩酸の付加反応がはなはだしいことを示している。図-7 の Cl⁻/全 Cl が反応の初期に一時減少し、反応の進行とともに漸次増加していく事実は、反応初期にクロルヒドリンが副生し、これによる四級化がつついて起っていることを示すものである。エピクロルヒドリンを 1.2 倍モル使うと、エタノール中、8 hr で 97% の反応率であった。

ジメチルドデシルアミン塩酸塩をエピクロルヒドリンで四級化して得られた[II]の精製を行なった。水が共存すると結晶しにくいので、エタノール中で四級化した。反応物の溶剤を留去し、アセトンより再結晶すると mp 64°C の白色粉末結晶が得られる。分析値をつぎに示す。

() 内は計算値である。N% 4.07(4.09), Cl% 10.40(10.37), 水酸基価 163.5(163.8)

[II] の表面張力を測定した結果が図-9 である。

図-9 [II] の表面張力 (20°C)

2.4 クロルヒドリン基の開環反応

(グリシジル基を持った陽イオン界面活性剤の合成)

(13) 式で得られた[II]のクロルヒドリン基を開環してグリシジル基を持った陽イオン界面活性剤の合成反応を検討した。

クロルヒドリン基の開環反応については、エタノール溶液中で粉末カセイソーダ¹²⁾、あるいはナトリウムメトキシドで開環する方法や、水溶液で粉末 Ca(OH)₂で行なう方法¹³⁾ などについて検討したが、開環率は悪かった。

実際に行なった方法は[II]の40%溶液(溶剤は70%エタノール)を50°Cで、35~40%のカセイアルカリと15min反応させた。食塩が定量的に生成し、開環率は80%であった。

このようにして得られたグリシジル基を持った陽イオン界面活性剤[I]のオキシラン環の安定性を検討するために、その経日変化をチェックした。検討したのは、[I]の40%溶液(溶剤は70%エタノール)である。

表-3 [I]のオキシラン酸素経日変化(室温)

日数(日)	オキシラン酸素(%)
0	100
1	99.0
2	98.6
7	97.4

一週間で約3%, オキシラン酸素が消失しており, 比較的不安定なことを知った。

2.5 グリシジル陽イオン[I]とセルロースとの反応

2.5.1 繊維の処理および染色

[I]のエポキシ基の反応性を利用して、反応性界面活性剤としての性質を検討した。繊維としてセルロースを選んだ。反応性界面活性剤の繊維に対する反応量の測定は、反応させて後、絶乾状態において処理布の重量増加を測定する方法は、測定誤差が大きく確実なデータが得られなかった。そこで処理モメンを酸性染料で染色し、その固着状態から[I]の反応性を推察した。使用した織布は40番のモメンブロードであり、つぎの処理条件で動物質化および染色を行なった。

2.5.1.1 繊維処理条件

i) 1%のカセイソーダにモメン布を室温で10min浸セキ後、100%増し絞り、風乾する。

ii) [I]の1%, 2%水溶液をつくり、浴比8:1の中へ室温で5min浸セキ後、100%増し絞りする。風乾してから90°Cで30minキュアリングする。水洗、風乾する。

2.5.1.2 染色条件 使用した染料はXylene Fast Blueで、つぎの構造のものである。

染色条件は、繊維に対し染料2%, 氷酢酸2%, ボウ硝7.5%, 浴比30:1で、98°Cにおいて1hr染色した。

2.5.1.3 ソーピング 中性洗剤の0.1%水溶液で60°Cにおいて15min洗浄した。

水洗後、風乾した。

2.5.2 染色結果 染色試験の結果、[I]はモメンに対し、すぐれた反応性を示し、動物質化がうまく行なわれていることを認めた。結果をつぎに示す。

表-4 処理布の着色度

布		反射率 (%)
原 布		100
処理布	[I] の 1% 液	91.8
	[I] の 2% 液	94.2

2.5.2.1 処理布 反応性界面活性剤[I]で処理した染色前の布の着色度をPhoto-volto型反射比色計で、グリーンフィルターを使って測定した。

[I]で処理した布は少し着色(非常に薄い黄色)していることを示している。

2.5.2.2 染色結果 染料溶液の色度を、染色の前後

について光電管比色計で測定して染料の吸尽率を算出し、染色布の染色度をソーピングの前後に Photo-volto 型反射比色計（グリーンフィルター使用）で測定した結果を表-5 に示した。

表-5 染色結果

	染料吸尽率	反 射 率*	
		元 染 布 (%)	ソーピング (%)
ブ ラ ン ク	4.0	46.2	71.3
[I] の 1% 液	56.7	11.7	25.6
[I] の 2% 液	89.9	10.5	17.3

注) * 原布の反射率を 100 とした。

2・5・2・3 堅牢度 学振型摩擦試験機で摩擦堅牢度を試験¹⁴⁾ した結果を表-6 に示した。

表-6 摩擦堅牢度

	元 染 布 (級)		ソーピング(級)	
	乾 式	湿 式	乾 式	湿 式
ブ ラ ン ク	5	2	5	5
[I] の 1% 液	4~3	3~2	4~3	3
[I] の 2% 液	3	3~2	4~3	3~2

摩擦堅牢度がやや悪いのは、[I] が長鎖アルキル誘導体であるために、繊維の内部まで反応しにくく、表面に多く反応しているためと思われる、もっと短いアルキル基を持った固着剤が効果あるように思われる。この推察はつきに行なった実験が正しいことを支持したのである。

以上、グリシジル基を持った陽イオン界面活性剤は、比較的容易にセルロースと反応することを認めた。

2・6 繊維の上で閉環反応させる処理法

グリシジル基を持った陽イオン界面活性剤 [I] のオキシラン酸素は表-3 に示したように比較的不安定で一週間に約 3% 分解する。こういった点はある期間保存しなければならない工業製品としては好ましくないわけである。そこで次式のように繊維の上で、閉環反応させることができれば非常に好都合であると考えたのである。

この処理を行なったモメン布について、酸性染料で染色し、その染色度を検討した。なおアルキル基の鎖長によるセルロースとの反応性をも知るために、R のドデシル基とメチル基の 2 種の試料について行なった。R がドデシル基のものについては 2・2・1 に述べたが、R がメチル基のものもトリメチルアミンよりまったく同じ方法で合成できるのであって、アセトンより再結晶して白色粉末結晶として得ることができる。

試験した四級塩の記号をつぎのようにする。

L-1……L の 1% 水溶液で処理した布

L-2……L の 2% " "

M-1……M の 0.5% 水溶液で処理した布

M-2……M の 1% " "

M の濃度を L の 1/2 にしたのは、M は分子量が L の約 1/2 であり、エポキシ酸素のモル数をほぼ同じにするためである。

使用した織布はモメンの 40 番ブロードであり、つぎの二つの処理法について検討した。

[処理法-1]

アルカリ処理したモメン布を一度風乾してから、界面活性剤の液中へ浸セキして後、キュアリングする。

[処理法-2]

モメン布をアルカリに浸セキ後、70% 増し絞り、直ちにこの上へローラーで界面活性剤を付着させてからキュアリングする。

2・6・1 [処理法-1]

2・6・1・1 モメンとの反応

- i) 1% カセイソーダに室温でモメン布を 10 min 浸セキして、これを 100% 増し絞り、1 夜風乾する。
- ii) 浴比 1:8 の試料液に室温で 5 min 浸セキ後、100% 増し絞り、100°C で 1 hr キュアリングする。

iii) 染色工程は前と同じ。

2・6・1・2 染色結果 染色結果を表-7 に示した。

表-7 染色結果

	染料吸尽率 (%)	反 射 率* (%)	
		元 染 布	ソーピング
ブ ラ ン ク	4.2	48.8	82.0
L-1	28.3	20.5	50.2
L-2	26.7	21.3	48.8
M-1	5.8	46.3	79.3
M-2	5.8	44.5	79.3

注) * 原布の反射率を 100 とした。

この処理法は表-7 の示すように、染料固着能が悪くソーピングにより、染料がほとんど離脱してしまうことは、モメン布の動物質化がよく行なわれていないことを意味するのであって [処理法-1] は反応方法としてよくない。

2・6・2 [処理法-2]

風乾しないアルカリ処理布にローラーで界面活性剤を付着させる方法を検討した。

2・6・2・1 モメンとの反応

- i) モメン布を 10%カセイソーダに室温で 10 min 浸セキ後, 70% 増し絞りする。
- ii) L の 10 % 水溶液, および M の 5% 水溶液 (両者のモル濃度をほぼ同じにした) を作り, ステンレス板上で, アルカリ処理布にゴムローラーを使用して L-10, M-5 の液を処理布の 30% 重量だけ均一に付着させる。
- iii) 100°C で 1 hr キュアリングする。
- iv) 染色工程は前と同じ。

2・6・2・2 染色結果

表-8 染色結果

	染料吸尽率 (%)	反 射 率* (%)	
		元 染 布	ソーピング
ブランク	3.8	56.1	76.2
L-10	98.8	7.1	32.2
M-5	47.7	16.8	18.5

2・6・2・3 堅牢度

表-9 摩擦堅牢度

	ソーピングした染色布 (級)	
	乾 式	湿 式
ブランク	5	5
L-10	5	4
M-5	5	4

2・6・2・4 考察 [処理法

-2] で行なうと, 処理布は非常に濃く染まり, L の場合, 染料の吸尽率は 100% に近い。しかしソーピングによる落ちがはなはだし

い。これに比べて M は, 染料の吸尽率こそ約 50% で L に劣るが, ソーピングしても染料はほとんど落ちない。すなわち L の場合は染料と巨大分子を作って繊維の上に乗っている量が多いかあるいはセルロースの内部まで反応していないと思われる。M は対洗タク性の良好な点より判断して, セルロースとうまく反応して動物質化が行なわれていると思われる。したがって酸性染料固着剤としてはアルキル基の短い方が好ましいと判断する。

以上 [処理法-2] のようにアルカリ処理布を陽イオン界面活性剤処理液に浸セキしないでローラーで塗布し, 100°C でキュアリングする方法により, クロロヒドリン基を繊維の上で閉環反応させることができることを認めたのである。

3 総 括

第三アミンとエピクロロヒドリンとの反応生成物は従来の特許にあるようなグリシジル基を持った四級塩 [I] ではないことを確認した。生成物の化学構造を決定することはできなかったが, 元素分析および分子量は [I] の二量体に一致した。[I] の合成法として第三アミン塩酸塩にエピクロロヒドリンを反応させて, 生成したクロロヒドリン基をアルカリで閉環することにより容易に合成することに成功した。かくして得られたグリシジル基を持った第四アンモニウム塩はセルロースとよく反応して酸性染料をよく固着する。また第三アミン塩酸塩にエピクロロヒドリンを反応させて得られるクロロヒドリン基を持つ四級塩 [II] は, 繊維をあらかじめアルカリ処理しておいて, これに反応させると, 繊維の上でクロロヒドリン基の閉環および反応を同時に行なわせることがわかった。酸性染料固着剤としての第四アンモニウム塩はアルキル基が短い方がその効果がよいことを認めた。

本研究の発表をご許可下さいました 日本油脂株式会社 阿部社長および染色について種々指導いただいた 当研究所西川, 高月両氏に厚く感謝の意を表します。

昭和 37 年 4 月 日化会年会で講演。

(昭和 37 年 5 月 9 日受理)

文 献

- 1) *Fr.*, 1,113,137 (1954)
- 2) *Swiss.*, 331,120 (1958)
- 3) *Brit.*, 812,180 (1959)
- 4) *Brit.*, 816,044 (1959)
- 5) W. Löffler, Dissertation Technischen Hochschule, Stuttgart (1959)
- 6) 小田, 化学, 10, 23 (1955)
- 7) M. Babcock, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, 36, 93 (1959)
- 8) A.M. Eastham, *Can. T. Research*, 28 B, 264 (1950)
- 9) L.F. Fieser, “有機化学実験”, p.20, 丸善 (1957)
- 10) D. Swern, *Anal. Chem.*, 19, 414 (1947)
- 11) L. Krull, *Fette-Seifen Anshtrichmittel*, 61, 223 (1959)
- 12) “Org. Synth.”, Coll. Vol. I, p. 228
- 13) “Org. Synth.”, Coll. Vol. II, p. 569
- 14) “染色加工講座”, Vol. 3, p. 256, 共立出版 (1958)
- 15) Fauconnier, *Bull. Soc. Chim.*, 48 (2), 237
- 16) M. Battagay, *C.r.*, 188, 796 (1929); *Bull. Soc. Chim.*, 45 (4), 494