総 説

フッ化炭素系界面活性剤

小 森 三 郎 ・ 松 島 健 児

大阪大学工学部応用化学教室 (大阪市都島区東野田)

近畿大学理工学部応用化学教室 (大阪府布施市小若江)

Fluorocarbon-containing Surface Active Agents

Saburō KOMORI and Kenji MATSUSHIMA

Department of applied chemistry, Faculty of Engineering, Ōsaka University

(Higashinoda, Miyakoshima-ku Ōsaka)

Department of applied chemistry, Faculty of Science & Engineering Kinki University

(Kowakae, Fuse, Ōsaka)

フッ化炭素系界面活性剤は表面張力を下げる作用が強く、すぐれた耐化学薬品性および耐熱性を持っており、それとともにパーフルオロアルキル基からなる疎水基が撥水性と撥油性を兼ね備えている。これらの特徴から従来の炭化水素基を疎水基とする界面活性剤では役立ちえなかった方面への新しい用途が、つぎつぎに開発されてきている。

著者は一昨年本誌に同じ標題の総説を記載¹⁾した。当時すでにパーフルオロアルキル-(以下 $\phi-R_f$ と略記)カルボン酸クロム錯塩(キロン型)とパーフルオロアルコールのアクリロニトリルエステルのポリマーが、撥水撥油剤として知られており、また $\phi-R_f$ カルボン酸、 $\phi-R_f$ スルホン酸などは電解フッ素化法で、 $\alpha-H$, $\alpha+H$, $\omega-H$, パーフルオロアルコール ($H(CF_2)_nCH_2OH$, 以下 $\psi'-R_f-OH$ と略記)はメタノールと $CF_2:CF_2$ のテロメリゼーションで製造されていた。これらのことから考えれば、前回の拙文を発表してから今日までこの方面で画期的な新発見というようなものは見当たらないが着実に進歩、発展を示している²⁾。

1 フッ化炭素系界面活性剤の製法

1.1 フッ化アルキルカルボン酸

この系列のものは早くから研究されキロン型 ($\phi-R_f-$

OH) の撥油剤の原料として衣類、皮革の汚れを防ぐのに実用されているのでその製造方法も種々研究されている。

脂肪酸、酸無水物または酸フッ化物をフッ化水素中で電解フッ素化して生成する $\phi-R_fCOF$ を加水分解すれば $\phi-R_fCOOH$ を製取することができる。このほか、飽和アルコール、たとえばプロピルアルコールから 91

～93% の ϕ -プロピオン酸³⁾ が、またブチルアクリレート、メチルビニルケトンのような不飽和のエステル、ケトンから 71～97% 収率で⁴⁾、ジエチルエーテル、エチルブチルエーテルのような飽和エーテルからは 19～36% の収率⁵⁾ で、それぞれ対応する低級の $\phi-R_fCOOH$ が生成する。しかし界面活性剤として適当な炭素数 6 以上のものは収率が極端に悪いので電解フッ素化法に代わる方法が検討されている。

1.1.1 パーフルオロアルキルヨージド ($\phi-R_fI$) を使用する方法

パーフルオロアルキル基に I の入ったものは反応性がよいのでカルボン酸製造の中間体としてよく使用される。このパーフルオロアルキルヨージドまたはポリフルオロクロロアルキルヨージドは後述の 1.3 のように合成することができる。

$\phi-R_fI$ に ω 位に二重結合を持つ脂肪酸を過酸化物などの存在下に、または加熱によって反応させると (I) 式のように付加する。これを脱ヨウ化水素して後、水素添加すると種々の鎖長の脂肪酸が得られる^{6),7)}。

この種のもは疎水基の末端が強い界面活性性を示すパーフルオロアルキル基となっているので工業的にも学術的にも興味深いものである。この反応で合成された脂肪酸およびそのエステルの収率ならびに物理的性質は表-1 のようである。

$\phi-R_fI$ に紫外線照射下にアセチレンを作用させるか、エチレンを付加させた後、脱ヨウ化水素を行なうと (2) 式のように $\phi-R_f$ 基に隣接して不飽和結合を持つ化合物 (I) または (II) となる。これを過マンガン酸カリウムで酸化すると好収率でパーフルオロカルボン酸が得

この方法で R_f として C_2F_5- , $C_3F_7[CF_2CF(CF_3)]_4-$ (CF_2CF_2) $_nCF_2-$, ($n=8, 11$), $C_2F_5CF(CF_3)-(CH_2-CF_2)_mCH_2-$, ($m=1, 2, 3$) などのものが合成されている。最後のものは $R_f \cdot CH_2COOH$ 型化合物の最も便利な合成法である。

1.1.2 パーフロオロアルケンからのパーフルオロカルボン酸の製法

パーフルオロアルケンに硫酸を高温で反応させると (Ⅲ) に似たフルオロサルフェートが (7) 式のようにして得られるから¹³⁾, (5) 式と類似の反応でカルボン酸やエステルが作りうると考えられる。

パーフルオロアルケンにシアン化ナトリウムと水を直接 (8) 式のように反応させる方法もある。

(8) 式の X は, F, Cl または H である¹⁴⁾。

また, アセチレンのパーフルオロアルキル置換体にシアン化水素を塩化銅を触媒として反応させても α -不飽和ニトリルが合成される¹⁵⁾から加水分解してカルボン酸とすることができる。

1.1.3 その他の方法

末端に $-CF_2H$ 基を持ったポリフルオロまたはポリフルオロクロル化合物は (10) 式の反応で 72% の酸フッ化物を生成する¹⁶⁾。

またポリフルオロクロルエチレンを 10% $CuSO_4$ 存在下に $150 \sim 250^\circ\text{C}$ で熱分解し, $80 \sim 90^\circ\text{C}$ で過マンガン酸酸化してフルオロモノおよびジカルボン酸混合物とする方法がある¹⁷⁾。

テトラフルオロエチレンをメタノール中でテロメリゼーションさせるとき多量に生成する ψ' -アルコール (V) の $n=1 \sim 2$ のものは現在適当な用途がない。著者らは

注*) -R-22($CHClF_2$) の脱 HCl により $CF_2:CF_2$ 製造の際の副生成物

ルボン酸の製法

パーフルオロアルケンにメタノールを付加させてメチルエーテルとしたのち, 硫酸を作用させると (3) 式や (5) 式と似た反応で (6) 式のように F がとれて (IV) のエステルが生成する。これを脱フッ化水素してのち, 臭素を付加することも試みられている¹²⁾。

これを界面活性剤として利用するために ψ' -アルコールをトシラートとし, これを酸化してカルボン酸を得た¹⁸⁾。

1.2 フッ化アルキルスルホン酸の製法

カルボン酸と同様に, 炭化水素のスルホンハライドを液体フッ化水素中で電気化学的にフッ素化すればパーフルオロカーボンのスルホンフルオリドを生成するから, これを原料として対応するスルホン酸 ($C_6F_5SO_3H \sim C_8F_{17}SO_3H$) とその誘導体が合成できる¹⁹⁾。これらのスルホン酸のいろいろな確認誘導体の mp も報告されている^{20), 21)}。

フッ素化の際に C-C および C-S 結合が切れて, たとえば $C_8H_{17}SO_2Cl$ の電解フッ素化生成物には C_8F_{18} , C_4F_{10} , C_3F_8 , C_2F_6 , SO_2F_2 , SF_6 や低級酸が副成して収量が悪くなる。

$CF_2:CF_2$ と SO_2ClF とのテロメリゼーションで Cl (CF_2CF_2) $_nSO_3H$ が合成できる²²⁾。(12) 式, (13) 式で

示されるように $Y(CF_2)_nCOX$ 型の化合物 ($Y=H, Cl$, または $F, X=Cl, Br$ または I) をベンゼンなどと反応して $Y(CF_2)_n\text{C}_6\text{H}_4$ などとし, ついで常法によりスルホン化を行なう特許がある²³⁾。

ϕ -R_f スルホン酸 (C₈) 誘導体水溶液の表面張力は 図-4 のようである。

図-4^{2-a)} ϕ -スルホン酸水溶液の表面張力 (25°C)

市販されているフッ素化炭素系界面活性剤の表面張力の例を 図-5 に示す。両図から明らかなように 0.1% 以下の濃度で 20 dyne/cm よりも低い表面張力値を示し、比較のために示したアルキルベンゼンスルホン酸塩と著しく異なる。

- A: フッ化炭素系陽イオン界面活性剤 (FC-134)*
 B: フッ化炭素系陰イオン界面活性剤 (FC-128)*
 C: アルキルベンゼンスルホン酸塩

注) いずれも Minnesota Mining & Manufacturing Co の商品名下記の構造を持つといわれる。

図-5 市販フッ素化炭素系界面活性剤水溶液の表面張力
 これらの界面活性剤は強電解質溶液でも著しい表面活性を示し、特に強酸や塩基溶液には、酸および塩の形の界面活性剤がすぐれた効果を発揮する。

図-6^{2-a)} 0.01% C₈F₁₇SO₂N(C₂H₄O)_nH を含む電解質溶液の表面張力

図-6 はその効果の一例で 黒色の部分は 界面活性剤により低下した表面張力を示している。

また通常の界面活性剤が破壊されてしまうようなきびしい条件下でも、界面活性を失わず 図-7 のような結果を与える。スルホン酸誘導体の C-S-N 結合は酸または塩基の水溶液と 100°C で一週間煮沸しても安定である。

図-7^{2-a)} C₈F₁₇SO₃M による表面張力の低下

2.2 フッ化炭素系界面活性剤の用途

2.2.1 湿潤性を利用

フッ化炭素系界面活性剤の溶液は表面張力が非常に低いので、ポリテトラフルオロエチレンのような表面張力の低いぬれにくい表面をぬらす³⁹⁾目的に使用できる。

また、ポリスチレンエマルジョンのような床磨き用の液体つや出し剤に 0.007% 程度配合すると床面によく、均等に拡がる性質 (いわゆる leveling 効果) を与えることができ、しかもその膜は親水性にはならない。通常の界面活性剤をこの目的に使う際には、もっと大量の配合が必要となり、つや出し剤の膜が親水性となってくる。

メッキ浴に使用すると、メッキ膜は薄くかつ均等となり、メッキされた材料を浴より引き出したとき、付着液の水切れがよくなるので高価なメッキ剤の損失が小さくなる。漂白剤の化学的作用を受けないから Cl(CF₂)₃CFCl₂-CF₂COOK を配合して、カルボキシエチルセルロースを次亜塩素酸ナトリウムにより漂白することができる⁴⁰⁾。

2.2.2 起ホウ性を利用

この系列の界面活性剤溶液の起ホウ力は界面活性剤の分子構造によって大きく変わるが、一般に電解質の影響が炭化水素系の界面活性剤に比べると小さく、セメント-砂のスラリーに対しても起ホウ力を示すから、低密度構造材を作るのに利用できる。適当な界面活性剤を選べば、電解クロムメッキ浴で安定なアワを作るから、液飛マツ防止剤として利用することができる。たとえば、

ϕ R_f-SO₃Na, ϕ R_f SO₃Na がこの目的に使われている^{41), 42), 43)}。X(CF₂)_nCO₂H, X(CF₂)_p(CH₂)_mOH

のリン酸エステルを使用する特許⁴⁴⁾もある。有機液体に対しても起ホウ力があり、またウレタン樹脂のような発ポウプラスチックに対する安定化効果も報告されている。

2・2・3 乳化力、分散力の利用

パーフルオロカルボン酸、スルホン酸、リン酸エステル、ホスホン酸などのイオン性のパーフルオロアルキル誘導体が、 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ の乳化重合の際の乳化剤に利用される^{23), 45), 46)}。たとえば、 $\phi\text{-R}_f$ カルボン酸 (C_8) のアルカリまたはアンモニウム塩 0.0015~0.0005% を含む水相中で重合反応を行なっている⁴⁷⁾。共重合体の分散剤にオクチルフェニルポリグリコールと $\phi\text{-R}_f$ カルボン酸の NH_4 塩、または Cr 錯塩との混合物が使用できる⁴⁸⁾。

精製したコラーゲンに $\phi\text{-R}_f$ カルボン酸 (C_4) を加えてホモジナイズすると、コラーゲンが膨潤分散して不透明な粘チョウ体となるが、このものは押し出し法によってコラーゲン繊維、ソーセージの外皮などに成型することができる⁴⁹⁾。

2・2・4 固体に対する吸着性を利用

フッ化炭素系の界面活性剤は物理的あるいは化学的に固体上に吸着され、撥水、撥油性で潤滑性の良好な吸着膜を作る。アルミ表面に作った $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{-SO}_2\text{-N-CH}_2\text{COOH}$ の膜は、水、ヨウ化メチレン、ヘキサデカンに対して、 $110\sim 160^\circ$ という今までに知られている最大の接触角を示す。これらの吸着性から乾燥膜状潤滑剤、耐摩耗性潤滑油添加剤などへの利用が予想されているが、事実潤滑油に配合すると顕著な摩耗性の改善が認められ、フッ化炭素系極圧添加剤を、100~500 ppm の割合で配合した潤滑油は、現在までに最高の極圧潤滑油の性能に近い性能を示す。

$\phi\text{-R}_f$ カルボン酸 (C_{10}) の金属表面に対する潤滑性の研究で、Cu の表面上では 250°C まで、Fe 表面上では 300°C まで潤滑性を示し、Cu セッケンは Pt 上で 250°C まで潤滑性を示したから、 $\phi\text{-R}_f$ カルボン酸を Cu 上で潤滑剤として用いたときに Cu セッケンが生成していたことがわかった⁵⁰⁾。そのほか、側鎖を持つパーフルオロアルキルスルフェニルクロリド $\text{C}_4\text{F}_9\text{CF}(\text{CF}_3)\text{SCl}$ を極圧潤滑油、切削油の添加剤に使用する特許⁵¹⁾がある。

また、これらの表面吸着膜は表面エネルギーが低いのでリン酸エステル型の単分子膜をつけたアルミニウムには水の付着が 80% 減少し、航空機に卓効を示すと思われる。

金属上のこれらの膜の性質は熱処理によってさらに改善され、洗浄や腐食性液に対する耐性ができてくる。

ある種のフッ化炭素系界面活性剤は溶解防止剤と表面保護膜の両方の働きを持つ。たとえば、スルホアミド-リン酸エステル型のもので Al 上に保護被膜を作ると

室温で 3% HCl にまったく浸されない。また、この 200 ppm を溶解防止剤として使用すると、希カセイソーダの Al に対する作用は 75% 減少する。

$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOK}$, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{I}$ などの薄い溶液を配合すると無機物粉体に対する顔料の着色性が改善できる⁵²⁾。

2・2・5 有機媒体における表面活性と Surface Barrier Effect の利用

パーフルオロ炭素鎖の表面エネルギーが異常に低いのでパーフルオロ化合物は有機液体に対し、著しい正吸着を起こし比較的低濃度で表面張力を低下する。いろいろなフッ化炭素系界面活性剤 0.1% 以下を使ったときの有機液体の表面張力値は 図-8 である。斜線の部分が低下した値である。

図-8 有機液体の表面張力低下

可溶化原子団は適当な溶解度を与えかつ表面でうまく配位を起こさせるようなものでなければならないから、その選択は重要である。

有機媒体に対するパーフルオロ化合物の正吸着現象は水に対するセチルアルコールの作用と同じように炭化水素に対して表面被膜を作って内部の分子の逃散を防止する働きを示す。ガソリンに 0.003% のフッ化アルキルを配合すれば揮発性が減少して静置状態では引火性がなくなる⁵³⁾。ガソリンエンジンの燃料に 0.02~0.06% の ϕ -酸 ($\text{C}_{4\sim 8}$) を配合すると低温での気化機中の水の付着を防止することができる⁵⁴⁾。 $\phi\text{-R}_f$ 型カルボン酸の Cr-錯塩や $\phi\text{-R}_f$ CH_2OH のアクリル酸、メタクリル酸エステルで処理した紙にアスファルトワックスのような熱可塑性の防水材料を塗布すると浸透による紙のよごれ、着色を起こす心配のない防水紙ができる^{55), 56)}。同様の効果は 100~300 ppm の適当なフッ化物を含んだアスファルトを紙に塗布した場合にも見られる。その結果、薄い紙をこの用途に使うことができ、包装内容物の浸透を防ぐことができる。ルーフィング用のシートに使用する粉末

を $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ 溶液で予備処理すると密着性と耐久性のよい製品になる⁵⁷⁾。ビニル膜から溶媒

抽出で可塑剤が抽出されるのを防ぐ効果も認められている。このように一つの相より他相へ可塑剤その他の移動性成分が移るのを阻害する作用を持っている。2・2・1 で述べたつや出し油で磨かれた床面はワックス表面にできたフッ化物膜のために疎油性となっており、よごれの付着性も低い。溶媒-ワックス-シリコン油系のつや出し剤にシリコン油の代わりに R_fCH_2OH のシロウノウ酸エステルやポリジメチルシロキサン⁵⁸⁾誘導体を配合したものは磨かなくても良いつやを与える。

2・2・6 繊維その他に対する撥水撥油剤としての利用

モメン、羊毛などの繊維製品、紙、皮革などの繊維状の物質をフッ化炭素系化合物で処理すると繊維に撥水性、撥油性を与え乾いたよごれ、水性のよごれ、油性のよごれのいずれをも防ぐことができる^{59~65)}。1・1 で述べたキロン型クロム錯塩^{66~68)}やパーフルオロアルコールのアクリル酸またはメタクリル酸エステルのポリマー^{69), 70)}が実用化されている。

そのほかパーフルオロアルキルカルボン酸などの Al 塩、Zr 塩^{71), 72)}やビニルアルコールエステルのポリマー^{73), 74)}が知られている。そのほかセルロースに R_fCOC^1 をピリジン存在下に 80~90°C で作用させる特許もある。製品は繊維性を失わず弾性、耐火性、湿潤抵抗性を持つようになる^{75), 76)}。

著者らは (25) 式の反応で生成したパーフルオロアルキル誘導体 (IX) で綿布を処理し、トリクレン洗浄に強い撥水、撥油剤を得てフルオロアルキル基と綿布との橋かけ剤として TDI(VIII) が適当であることを認めた⁷⁷⁾。

(VIII)を原料とする第四級塩に関する特許もある⁷⁸⁾。

撥水性は fluoro 化合物同族列ごとにはほぼ一定の値を示しているが撥油性はフッ化炭素鎖長の増大とともに増加し行く。このように撥水、撥油性はフッ化炭素鎖の種類が最大のファクターとなるが、違った系列のものについて比較すると $CF_3(CF_2)_n > Cl(CF_2)_n > H(CF_2)_n$ の順に撥水、撥油性が減少してくる⁷⁹⁾。

繊維とフッ化炭素を結合させる部分はフッ化炭素部を繊維上にうまく配列するか否かに影響するし、またこの部分が乾いた膜を作るか否かによって乾いたよごれに対する抵抗性を左右するからにはなほ重要である。繊維上では金属表面などのようにきれいにフッ化炭素鎖を配列することが困難で表面の一部に繊維基質が露出してくるから表面張力の小さい油、たとえば *n*-ヘプタン (表面張力 20 dyne/cm) にぬれない撥油仕上げは まだできていない。

撥油性の測定法は繊維の場合には接触角が測定できな

いので 3 M Oil Repellency Test が利用されている。この方法は最もぬらす力の強い *n*-ヘプタンと、ぬらす力の弱い鯨油 (nujol) とのいろいろな混合割合の試験油を供試布上において 3 min 浸透が起こるか否かを観察する簡単なものであるが、再現性があり繊維の撥油性仕上の評価に便利である⁸⁰⁾。

市販のフッ化撥水、撥油剤は繊維に対し 1% 程度の割合で最高の撥水、撥油性に近づくが洗たく、その他に対する耐久性を増すためにその倍またはそれ以上の割合で使用する。

フッ素化ポリマーエマルジョン型の撥水、撥油剤が市販されている* が繊維の種類、処理条件が変わると好結果を与える乳化剤の種類も違ってくる。

現在のフッ素化撥水、撥油剤は、モメン繊維に対する防錆性を与えることができず、また樹脂によって防錆加工したモメン繊維に十分な柔軟性を与える能力もないから、適当な助剤を併用する必要があるが、これらの助剤の選択が仕上げ効果に著しい影響を示す。一般に通常の撥水剤の併用は好結果を与えるがシリコン系の物質がきわめて少量存在しても撥油性を阻害するから使用できない。撥水剤併用の効果は撥油性に対して顕著に相乗的に現われ、特にフッ化物の低濃度において著しい。

今日商業的に行なわれている撥水仕上げはドライクリーニングで急速に性能が低下するが、これはセルロースと化学結合していない撥水剤分子があるためであると従来考えられてきたが、最近はドライクリーニングの際に配合する少量のセッケンの一部がそのまま繊維上に残存するためであるという解釈が強くなっている。フッ素化撥水、撥油剤による仕上げはこの残存セッケンの作用を受けにくく、ドライクリーニング、洗たくに対する耐性がすぐれており、特に U.S. Quartermaster Research & Engineering Command が開発した pyridinium 型撥水剤との併用による “Quarperl” 仕上げ^{81), 70)} は撥水、撥油性、ともに表-2に見られるような優秀な耐性を示す。さらに高価なフッ素化撥水、撥油剤の使用量を減らした配合も報告されている⁸²⁾。

$\phi-R_fCOOH$ のクロム錯塩のイソプロパノール 30% 溶液が紙の撥油性サイズ剤として市販されているが⁸³⁾、この場合には樹脂や他のサイズ剤の併用は撥油性を阻害するが CMC を併用した場合には相乗的に好結果を与える。カーボン紙製造用の原料紙をクロム錯塩で処理すると製品の品質が改善される⁸⁴⁾。

クロム錯塩はまた皮革の処理にも使用されるが、処理した皮革は処理しないものに比較して耐水性で水溶性のよごれが付きにくく、乾いたよごれは表面に付着してい

* FC 208 フッ素化アクリルポリマーを非イオン界面活性剤でラテックス状としたもの (Minnesota Mining & Manufacturing Co.)

表-2 撥水剤の耐性

撥水剤	洗 浄 前			ドライクリーニング 5 回後			洗タク 5 回後	
	撥油 ^{a,b}	撥水 ^{a,c}	Bund ^{a,d}	撥油 ^{a,b}	撥水 ^{a,c}	Bund ^{a,d}	撥油 ^{a,b}	撥水 ^{a,c}
フッ化物系撥水剤 (FC 208) (0.3~0.5%) ^a	100	100	7 cm ³	70	70	14 cm ³	50	90
ビリジニウム系撥水剤 (2~3%)	0	100	5 cm ³	0	0	210 cm ³	0	100
フッ化物系+ビリジニウム系 (上記と同濃度)	70	100	24 cm ³	50	0	314 cm ³	50	100
Quarapel (フッ化物系+ビリジニウム系各2%)	100	100	2 cm ³	100	90	3 cm ³	90	100

注) ^a 撥水剤使用量 繊維に対する撥水剤 (固体) %^b 3 M Oil repellency test 値 ^c Spray rating 値^d Bundesmann test 値

るので簡単に落ちる。処理したものは多孔質となり靴の場合は足がむれにくい。酸、アルカリ、カビに強くなり低温でも柔らかさを保ち、一般に型くずれしにくくなる、などのいろいろな利点があるといわれている。

3 む す び

以上述べたようにフッ化炭素系界面活性剤は強力な表面活性を示し、撥水性と撥油性を兼ね備え、きびしい条件下でも非常に安定であるなどの多くの特徴を持っており、これらの長所を生かすような用途が広い分野にわたって開発されてきている。しかしこの系列の界面活性剤は価格が高いため、今日わが国では、スコッチガードの名で最近商品が市場に出まわり始めた撥水撥油剤を除いては限られた用途に少量消費されているに過ぎない。

近來、化学工業各方面から興味と関心が寄せられているので、使用上の技術の急激な発展と考え合わせると将来大いに発展するものと思われる。

(昭和38年 8 月 15 日受理)

文 献

- 小森, 本誌, **10**, 2 (1961)
- a R.A. Guenther, M.L. Vietor, I.E.C. Prod. Res. & Derivs., **1** 165-169 (1962)
b A. Genovese, *Australian Chem. Process*, **15**, 34 (1962)
- 長瀬, 小島, 工化, **64**, 1397 (1961)
- 長瀬, 馬場, 小島, 工化, **65**, 38 (1962)
- 長瀬, 馬場, 小島, 工化, **65**, 1183 (1962)
- G.V.D. Tiers, *J. Org. Chem.*, **27**, 2261(1962); *U.S.*, 2,951,051 (1960) (C.A., **55**, 5347^a)
- N.O. Brace, *J. Org. Chem.*, **27**, 4491 (1962); *U.S.*, 3,016,406 (1962)
- R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2789
- I.L. Knuyants et al., *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel Khim Nauk* **1961**, 1910 (C.A., **56**, 7124ⁱ)
- M. Hauptschein, M. Braid, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2500 (1961)
- M. Hauptschein, M. Braid, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2505 (1961)
- J.L. Rendall, W.H. Pearlson, *U.S.*, 2,795,601(1957)

- (C.A., **51**, 6518^e)
- H.H. Gibbs et al., *J. Org. Chem.*, **26**, 4140 (1961)
- D.C. England et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6442 (1958); D.C. England, *U.S.*, 2,802,028 (1957) (C.A., **52**, 2052^a)
- R.N. Haszeldine, *Brit.*, 772,109-10 (1957) (C.A., **51**, 6518^c)
- T.J. Brice, W.A. Severson, *U.S.*, 2,790,815 (1957) (C.A., **51**, 15553^a)
- Farbwerke Hoechst A.-G., *Brit.*, 758,419 (1956) (C.A., **51**, 14788^c)
- 上野, 松島, 菊田, 日化 16 年会講演, 1 V, 05
- T.J. Brice, P.W. Trott, *U.S.*, 2,732,398 (1956) (C.A., **50**, 13982^b)
- J. Burdon, I. Farazmand, M. Stacey, J.C. Tatlow, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2574
- T. Gramstad, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 2640
- G.V.D. Tiers, R.J. Koshar, *U.S.*, 2,877,267 (1959) (C.A., **53**, 14002)
- J.J. Drysdale, *U.S.*, 2,957,031 (1960) (C.A., **55**, 9343^d)
- 上野, 松島, 菊田, 油化学研究発表会講演 (昭 38 年 11 月)
- R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1951**, 584
- H.J. Emeries, R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 2953
- R.N. Haszeldine *J. Chem. Soc.*, **1953**, 1592
- I.L. Knunyants, R.N. Sterlin, V.E. Bogachev, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Odel Khim. Nauk.*, **1958**, 425 (C.A., **52**, 17086^h)
- R.N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2856
- M. Hauptschein, M. Braid, F.E. Lowlor, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2549 (1957)
- Pensalt Chemical Corp., *Brit.*, 864,494(1961) (C.A., **57**, 13608^e)
- M. Hauptschein, M. Braid, *Belg.*, 612,520 (1962) (C.A., **57**, 16397^d)
- M. Hauptschein, M. Braid, F.E. Lowlor, *U.S.*, 3, 051,764 (1962) (C.A., **58**, 1345^e)
- C.G. Krespan, *J. Org. Chem.*, **27**, 1813 (1962)
- Minesota Mining & Manuf. Co., *Brit.*, 904,263 (1962) (C.A., **58**, 4426^a)
- N.O. Brace, *J. Org. Chem.*, **26**, 3197 (1961)
- E.G. Shafrin, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1046 (1957)
- E.G. Shafrin, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 740 (1962)
- M.K. Bernett, W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1911 (1955)
- Wm. E. Hanford, *U.S.*, 2,904,515 (1959) (C.A., **54**, 1773^c)
- Wm. E. Hamford, *ibid.*, Electroplating & Metal Finishing, **10**, 152 (1957)
- H. Brown, *ibid.*, *U.S.*, 2,913,377 (1959) (C.A., **54**, 3011ⁱ)
- 小西, 岩間, 有機合成化学, **21**, 152 (1957)
- 林, 蔭山, 日特公, 5261 (1960) (C.A., **55**, 14132^f)
- K.L. Berry, *ibid.*, *U.S.* 2,559,752 (1951) (C.A., **46**, 3064^h)
- Minesota Mining & Manuf. Co., *Brit.*, 805,103 (1958) (C.A., **53**, 11890^c)
- Farbwerke Hoechst A.-G., *Ger.*, 1,109,370 (1958) (C.A., **56**, 1601^f)

- 48) du Pont, *Brit.*, 841,917 (1960) (C.A. 55, 3090ⁱ)
- 49) H.B. Klevens, J. Nichols, *U.S.*, 2,919,998 (1960) (C.A., 54, 6999)
- 50) R.F. Deacon, D. Tabor, *Proc. Intern. Congress Surface Activity 2nd London*, 3, 559 (1957)
- 51) M. Hauptschein, M. Braid, F.E. Lawlor, *U.S.*, 3,019,258 (1962) (C.A., 57, 9666ⁱ)
- 52) J.R. Lodge, R.H. Fehner, *U.S.*, 2,951,770 (1960) (C.A., 55, 2139^{*})
- 53) G.B. Blake, A.H. Ahlbrecht, H.G. Bryce, 126th Meeting, ACS (1954) Abst. p. 11 Q.
- 54) D.E. Carr, *U.S.*, 2,876,750 (1959) (C.A., 53, 11819^b)
- 55) Minesota Mining & Manuf. Co., *Ger.*, 1,047,606 (1958) (C.A., 55, 3061)
- 56) M.L. Downs, M.G. Schmidt, *U.S.*, 2,868,685 (1959) (C.A., 53, 6617)
- 57) M.H. Olson, D.E. Loveness, *U.S.*, 3,013,893 (1960) (C.A., 56, 7464ⁱ)
- 58) Simoniz Co., *Brit.*, 879,293 (1961) (C.A., 56, 13036^{*})
- 59) F.J. Philips, L. Segal, L. Leob, *Text. Res. J.* 27, 369 (1957)
- 60) L. Segal *et al.*, *Text. Res. J.*, 28, 233 (1958)
- 61) E.J. Grajeck, W.H. Petersen, *Amer. Dyestuff Rept.*, 48 (No. 13), 37 (1959)
- 62) E. Atlung, *Tidsskr. Textiltechnik*, 11, 7 (1959)
- 63) H. Enders, H.K. Wiest, *Textil-Praxis*, 15, 1293 (1960)
- 64) A. Medico, *SVF Fachorgan Textilveredlung*, 16, 517 (1961)
- 65) E.J. Grajeck, W.H. Petersen, *Amer. Dyestuff Rept.*, 51, 46 (1962)
- 66) Minesota Mining & Manuf. Co., *Ger.*, 958,831 (1957) (C.A., 53, 7010ⁱ)
- 67) K.S. La Fleur, *U.S.*, 2,904,571 (1959) (C.A., 54, 1890^e)
- 68) L. Segal *et al.*, *U.S.*, 3,031,335 (1962) (C.A., 57, 10074^{*})
- 69) Bradford Dyers' Assocn. Ltd., *Brit.*, 858,022 (1961) (C.A., 55, 12878^b)
- 70) C.G. DeMarco, G.M. Dias, *U.S.*, 3,034,925 (1962) (C.A., 57, 6177^{*})
- 71) H. Enders, H.K. Wiest, *Textil-Rundschau* 16, 531 (1961)
- 72) H.A. Brown, *U.S.*, 2,809,990 (1957) (C.A., 52, 2897^e)
- 73) T.S. Reid, *U.S.*, 2,592,069 (1952)
- 74) A.H. Ahlbrecht, H.A. Brown, *U.S.*, 2,841,573 (1958) (C.A., 52, 19945^{*})
- 75) D. Kudara, *U.S.*, 2,973,243 (1961) (C.A., 55, 17030ⁱ)
- 76) R.J. Berni, T.F. Fagley, *U.S.*, 2,992,881 (1961) (C.A., 55, 22860^{*})
- 77) 小森, 西垣, 工化, 65, 368 (1962)
- 78) L.Q. Green, *U.S.*, 2,917,409 (1959) (C.A., 54, 7174^f)
- 79) 蔭山, 勝島, 加藤, 末広, 工化, 65, 1207 (1962)
- 80) E.J. Grajeck, W.H. Petersen, *Text. Res. J.*, 32, 320 (1962)
- 81) C.G. DeMarco, A.J. McQuade, S.J. Kennedy, *Modern Textiles*, 2, 50 (1960)
- 82) H.B. Goldstein, *Text. Res. J.*, 31, 377 (1961)
- 83) J.H. Ernlund, *Tappi*, 40, (No. 3), 90 A (1957)
- 84) M.L. Downs, R.C. Dressler, *U.S.*, 2,824,815 (1958) (C.A., 52, 10579^{*})

飼 料 工 業 と 油 脂

西 川 哲 三 郎

日本配合飼料株式会社研究場 (横浜市鶴見区東寺尾町 640)

Utilization of Fats and Oils in the Feed Industry

Tetsusaburō NISHIKAWA

Laboratory of the Nippon Formura Feed Manufacturing Co. Ltd.

(Higashi terao-chō, Tsurumi-ku, Yokohama)

1 ま え が き

配合飼料における油脂の利用度は最近とみに高まり数数の論議がなされるようになった。飼料に利用される油脂はその過半が食用に不向きな低級動物油脂であるが、それらの飼料原料としての可能性について家畜家禽の栄養的な見地からいくらか触れてみたいと思う。

わが国における飼料工業への油脂の利用はまだ緒に付いたばかりで研究の域を出ないが、アメリカでも飼料用油脂が開発されたのは 1953 年以降のことである。これは合成洗剤その他の発達により従来セッケン用に用いら

れていた低級動物油脂の生産が過剰になったことが直接の原因であるといわれているが、油脂自体の栄養的価値が認識されたことも大きな理由であろう。

現在でもアメリカ国内の動物油脂の最大の需要はセッケン業界が占めているが飼料業界がこれに次ぎ 1962 年にはおよそ 7 億 5 千万ポンドが飼料用として消費されたといわれる。アメリカ国内の動物油脂のセッケンおよび飼料における使用度をアメリカ農務省のグラフを見ると図-1¹⁾ のようである。同じく飼料用油脂の種類と性質を大きく分けたものが表-1²⁾ である。ここにタローとグリースはその融点と遊離脂肪酸、脂肪酸の色素、水分、