第二級クロルアルンとアルカノールアミンを 原料とする陽イオン界面活性剤の製造

河端 治*・武田 勉*・加藤 久武**・小森 三郎**

* 新日東化学株式会社研究所 (尾崎市今北字久保 10)

** 大阪大学工学部応用化学教室 (吹田市山田上)

Preparation of Cationic Surfactants from *sec*- Chloroalkanes and Alkanol Amines

Osamu KAWABATA*, Tsutomu TAKEDA* Hisatake KATŌ** and Saburō KOMORI**

* Research Laboratory, Shin-Nitto Chemicals Co., Ltd. (Amagasaki, Hyogo)

** Dept. of Chem. Tech. Faculty of Eng. Osaka Univ. (Yamada-kami, Suita Osaka)

In recent years, *n*-paraffins and *n*-olefins have been attracted interest as the lipophilic group of surfactants. And secondary chloroalkanes became easy to obtain from these materials by commercial process.

The method of preparation of cationics from primary chloroalkanes with pyridine have been commercially carried out from past time and is being practiced currently. But the method of preparation of cationics from secondary chloroalkanes with lower amines did not come into operation, because the reaction was difficult, and olefins were formed as by-product. The authors attempted the reaction between secondary chloroalkanes and alkanolamines and found that *N*- β -oxyethyl-2-amino alkanes can be prepared quite easily by a new one-step process. Chloroalkanes were insoluble in alkanolamines, but these materials reacted easily under the condition of heterogenous agitating system by homomixer. Good yield of *N*- β -oxyethyl-2-amino alkanes were obtained under the condition; 1 atm., 150~160°C, without catalyst, without solvent. After reaction, the purification of the product was very easy because the reaction product was separated almost quantitatively from the lower phase of excess ethanolamines and these salts of hydrochloride. The hydrochloride produced by the dehydrochlorination, reacted with excess ethanolamines selectively. Ethanolamines were reproduced easily from these salts of hydrochloride by the addition of sodium hydroxide.

The reaction rate was retarded by increased chain length of chloroalkanes, and the yield decreased according with shift of the substituted position of chlorine to the center.

From these results, it was concluded that 2-chloroalkanes prepared from α -olefins are most suitable source materials in this reaction.

1 緒 言

現在わが国では洗剤のソフト化に伴い、界面活性剤原料が大きく変換しつつあり、一次原料である *n*-パラフィンはもちろん、*n*-オレフィン、 α -オレフィンの生産計画が進んでおり、安価に供給されることは時間の問題となっている。

これらの主要用途は家庭用洗剤であるが、これを安価な陽イオン界面活性剤原料として利用しようと試みた。

現在陽イオン界面活性剤は、1) 脂肪酸とアンモニア

からニトリルを作り、これを還元して作る方法、2) 第一アルコールから得られる第一級クロルアルカンとピリジンの反応による方法、および、3) 脂肪酸とエチレンジアミンの反応による方法によって工業的に製造されている。これらの方法によっては陽イオン界面活性剤は高価になることは避けられず、わが国では繊維工業、顔料製造、アスファルト乳化剤、洗浄後の柔軟仕上剤、頭髪用仕上剤(リンス剤)など特殊な用途に用いられるに過ぎないが、陽イオン界面活性剤のすぐれた特性から、金属工業、土木建築、窯業、農業などの潜在的な需要が開

拓されるはずである。

1-クロルアルカンとピリジンから陽イオン界面活性剤を製造する方法は最も古くから工業的に行なわれたにもかかわらず、第二級クロルアルカンが使用されなかったのは、比較的反応しにくく、副反応によってオレフィンが生成するためであった。著者らは反応条件とアミンの選択を再検討した結果、エタノールアミンを使用すると比較的低温、常圧という緩和な条件下で、しかも無溶媒下に目的物が高収率で得られ、その上反応後生成物は分層するため、分離精製がきわめて容易であり、しかもエタノールアミンは安価であり、将来さらに値下がりが見込まれるものであるなど多くの長をもっている。したがって α -オレフィンの大量生産が行なわれる場合、本方法は有利な工業的製造方法であると認められたので、報告することとする。

2 実験結果ならびに考察

2.1 原料の合成

1-クロルオクタン、2-クロルオクタン、1-クロルドデカン、1-クロルオクタデカンはそれぞれ相当するアルコールから、Vogel らの方法¹⁾で塩化チオニルによる塩素化によって合成し、2-クロルドデカン、2-クロルヘキサデカンはそれぞれ Wakeman の方法²⁾により無水塩化第二鉄を触媒とする塩化水素の付加反応によって合成した。6-クロルドデカンは Pickard R.H. らの方法³⁾により、まず6-ドデカノールを塩化アミルとヘプチアルデヒドより、グリニャール反応にて合成し、これを塩化チオニルを用いて塩素化後、バス温度 100°C 以下で高真空蒸留して得た。 α -クロルドデカンは精留したドデカンを、100 W タングステンランプ照射下 20°C で塩素ガス流量 480 ml/min の条件で光塩素化し、ジクロル化物の生成を防ぐため、約 20% の部分塩素化物を作り、これを精留して製取した。

モノエタノールアミン、ジエタノールアミンはいずれも市販品を蒸留精製して用いた。

それぞれの原料の性状は Table-1 に示す通りである。

表中の塩素の定量はセミ・マイクロタノール法⁴⁾によった。2-クロルヘキサデカンは3%程度のオレフィンを除き得なかったが、他はほぼ理論値に近い塩素%を示した。各原料はガスクロマトグラフィーによってそれぞれ純粋であることを確かめた。

Table-1 Properties of chloroalkanes and ethanolamines.

Chloro-alkanes	bp °C(mmHg)	Cl% (calcd.)	n_D^{20} (ref.)
1-Chloro-octane	183-185(760)	23.9(23.9)	1.4298(1.4298)
2-Chloro-octane	53- 55(22)	23.2(23.9)	1.4263
1-Chloro-dodecane	114-116(5)	17.1(17.3)	1.4421(1.4435)
2-Chloro-dodecane	91- 93(4)	17.0(17.3)	1.4402(1.4407)
6-Chloro-dodecane	62- 64(0.005)	17.2(17.3)	1.4422(1.4422)
α -Chloro-dodecane	89- 92(3)	17.2(17.3)	1.4417
2-Chloro-hexadecane	137-138(2)	12.9(13.6)	1.4474
1-Chloro-octadecane	175-180(5)	11.9(12.3)	1.4518
Ethanol amines	bp °C(mmHg)	Total amino value (calcd)	n_D (ref.)
Monoethanolamine	78 (8)	924(920)	n_D^{20} 1.4532 (1.4539)
Diethanolamin	79 (4)	537(534)	n_D^{20} 1.4759 (1.4753)

2.2 N- β -オキシエチルアミノアルカン

2.2.1 ブチルセロソルブを溶媒とするモノクロルオクタンとエタノールアミンとの反応

まず反応後の分離ならびに分析の比較的容易なモノクロルオクタンを使用し、ブチルセロソルブを溶媒とする均一系におけるエタノールアミンとの反応性を比較検討し、反応モル比、反応温度など最適反応条件を調べ、Table-2 のような結果を得た。

反応は 100 ml 容、かくはん器、冷却器付四ツ口フラスコを用い、反応追跡は GLC により、時間ごとの原料

Table-2 Reaction of chlorooctane with mono ethanolamine in butylcellosolve.

	Chloro octane	Reaction temp. (°C)	Molar ratio RCl : EA*1	Reaction time(hr)	Reacted RCl(%)	Yield of olefine (%)	Yield of amines (%)
Monoethanolamine	2-Chloro octane	160	1 : 5	2.5	100	8.4	91.6
			1 : 3	5.0	88.0	8.8	79.2
			1 : 1	5.0	27.0	11.2	15.8
		140	1 : 5	5.0	100	13.7	86.3
			1 : 3	5.0	72.0	14.8	57.2
			1 : 1	5.0	25.0	10.2	14.8
		120	1 : 5	5.0	64.0	1.4	62.6
			1 : 3	5.0	27.0	1.0	26.0
			1 : 1	5.0	12.0	trace	12.0
Diethanolamine	1-Chloro octane	140	1 : 5	0.5	100	0	100
	2-Chloro octane	160	1 : 5	5.0	100	5.0	95.0
			1 : 3	5.0	81.0	trace	81.0
			1 : 1	5.0	15.0	trace	15.0
		140	1 : 5	5.0	66.0	trace	66.0
			1 : 3	5.0	47.0	trace	47.0
			1 : 1	5.0	14.0	trace	14.0
	1-Chloro octane	140	1 : 5	5.0	100	0	100

*1 RCl : Chlorooctane EA : Ethanolamine

クロロオクタンの残存量とオレフィンの生成量をブチルセロソルブを内部標準として定量した。原料クロロオクタンの反応量からオレフィン生成量を差引いたものを粗生成物の収率とした。

ガスクロマトグラフィーの条件は Apieson grease L 10% を Diasolid L 60~80 mesh に付着したものの 2 m カラムを用い、カラム温度 150°C、キャリアガス H_2 (24 ml/min) で行なった。

Table-2 から明らかのようにモノクロロオクタンとエタノールアミンのモル比は 1 : 5、温度は 160°C が適当であり、140°C で長時間反応させたものの方が 160°C で短時間反応させたものよりもかえってオレフィンの生成率が高く不利であることがわかった。120°C ではオレフィンの生成はきわめて少ないが反応速度も低く、実用的でないと考えられた。

なお比較のため、1-クロロオクタンとの反応を行なったが、**Table-2** の通り、オレフィンの生成は認められず、きわめて短時間に反応が完結した。

ジエタノールアミンについても 160°C が最適反応温度と認められた。この際当然予想されることながら、反応性はモノエタノールアミンよりも少し劣ることが示された。

いずれの場合も上記最適反応条件下では 90% 以上という高収率で、第二または第三アミンを製造し得ることを認めた。

2.2.2 無溶媒下におけるクロロアルカンとアルカノールアミンとの反応

つぎに長鎖のクロロアルカンの反応を行なうに先立ち、予備的に、モル比 1 : 5 (クロロアルカン : アルカノールアミン)、反応温度 160°C で無溶媒で激しくかくはんしたところ無溶媒の方がむしろわずかに反応性がよく、溶媒効果が現われなかった。この事実を確かめるために、水酸基をもたないアミンとして、*n*-ブチルアミン、モルホリンなどの反応性を比較した。

Fig.-1 Rate of reaction of 2-chlorooctane with different amines.

この反応は封管、160°C で振盪 かくはんによって行なった。その結果を **Fig.-1** に示す。

Fig.-1 からアルカノールアミンの反応性が著しくすぐれており、これは水酸基をもつアルカノールアミンがそれ自体、共溶媒効果をもつためと思われる。

エタノールアミンは他のアミンに比較して安価であり、将来さらに値下がりすることが予想される。さらにエタノールアミン類は、メチルアミン、エチルアミンおよびピリジンに比較して沸点が高いため、反応を常圧下に行なうことができるなどの特長をもっており、本反応に最も適するものと考えられる。

したがって以下の各種長鎖クロロアルカンの反応はすべてエタノールアミンを使い、無溶媒、常圧下に行なった。

この実験では、**Fig.-2** に示されるような 5 ml 容、冷却器付反応管を用い、常圧、窒素ガス置換下、パイプロミキサーを用いて激しくかくはんを行なって反応させた。

Fig.-2 Reactor of non-solvent reaction.

反応モル比は溶媒を用いた前記の結果より、クロロアルカンに対して 1 : 5 の過剰度のアルカノールアミンを用い、温度は 160°C で主として行なった。この場合かくはんを停止すると、ただちに分層が起こり、原料クロロアルカン、生成物、副生オレフィンが上層部にあり、下層部は過剰のアルカノールアミンとその塩酸塩がほとんど定量的に分離するため、原料クロロアルカンの残存量を上層部の GLC 分析により、またカラム温度 160°C 以上では原料クロロアルカンがカラム内分解によってオレフィンを生ずることが認められたので、炭素数 12 以上のものについては、セミマイクロトリウムブタノール⁴⁾ 法による塩素含有量測定によって定量した。

オレフィンの生成量も GLC 分析が可能なものは GLC により、不可能なものについては、ヨウ素価測定によって調べた。

なおヨウ素価の測定はアミン共存下の妨害を避けるため、R. Bennewitz らの改良法⁵⁾に従い滴定を行なった。種々の鎖長のモノクロルアルカンに対して行なった実験結果は Table-3 に示す通りである。

Table-3 Reaction of chloro alkanes with ethanol amines (non solvent).

	Chloro alkanes	Reaction time (hr)	Reacted RCl (%)	Yield of olefine (%)	Yield of amine (%)
Monoethanol amine	1-Chloro octane	0.15	100	trace	100
	2-Chloro octane	2.5	100	7.0	93.0
	1-Chloro dodecane	0.5	98.6	trace	98.6
	2-Chloro dodecane	7.0	99.7	11.0	88.7
	6-Chloro dodecane	7.0	91.0	12.3	78.7
	α -Chloro dodecane	7.0	92.6	12.7	79.9
	2-Chloro hexadecane	11.0	96.2	16.5	79.7
	1-Chloro octadecane	1.0	93.6	trace	93.6
Diethanol amine	1-Chloro octane	0.5	100	trace	100
	2-Chloro octane	5.0	100	5.0	95.0
	1-Chloro dodecane	2.0	96.4	trace	96.4
	2-Chloro dodecane	8.0	95.8	26.4	69.4
	6-Chloro dodecane	8.0	77.0	32.0	45.0
	α -Chloro dodecane	8.0	89.0	30.8	58.2
	2-Chloro hexadecane	14.0	90.1	23.1	67.0
	1-Chloro octadecane	2.0	94.9	trace	94.9

RCl : EA = 1 : 5 at 160°C

クロルアルカンの鎖長が増大するとともに反応率は低下し、オレフィン生成率が増加する傾向が認められる。

ジエタノールアミンとの反応性は、モノエタノールアミンとの反応性よりも劣り、反応完結に長時間を要し、2-クロルオクタンを例外として、オレフィン副生率も高まった。2-クロルオクタンとジエタノールアミンとの反応ではブチルセロソルブを溶媒とした場合にオレフィン副生はごくわずかであったが、無溶媒下でも同様で、副生したオレフィンは少量であった。その理由はなお明確でないが、2-クロルオクタンの場合がほかと異なる点は、炭素鎖が短いために、ジエタノールアミンとの反応生成物が反応の進行とともに均一系となり、ジエタノールアミン層から分離しない点であった。

なお比較のために行なった第一級のクロルアルカンは、いずれも速やかに反応し、1-クロルオクタデカンとジエタノールアミンとの反応でさえも 2 hr で反応が完結し、オレフィンの生成もほとんど認められなかった。塩素の結合位置が末端から内部へ移動するに従って、反応性は低下し、オレフィンの副生率も増大する。

α -クロルアルカンの反応追跡を行なった際、塩素の結合位置が末端にあるほど反応性のよいことがガスクロマトグラム上のピークの消失順序からも観察され、反応性のよい 1-クロルアルカンも一部含んでいるが、内部クロルアルカンの反応性が悪いため、全体としての収率は 2-クロルアルカンよりもやや低いことがわかった。

6-クロルドデカンの場合、モノエタノールアミンとの反応の場合はそれほど顕著ではないが、ジエタノールアミンとの反応では顕著に反応性が落ち、オレフィンの副生量が増加している。この場合塩素付加位置が内部に来るに従って Cl 原子の持つ I 効果が減少し、炭素原子の δ^+ の分極の割合が低下し、求核試薬の攻撃を受けにくくするためだけでなく、両側のアルキル鎖が長くなり、立体障害となるためと考えられる。

それぞれの生成物は確認のため、粗生成物をヘプタン抽出し、乾燥塩化水素ガスを通じて塩酸塩として分離し、N- β オキシエチル 2-アミノドデカンはヘプタンで、N- β オキシエチル 2-アミノヘキサデカンはベンゼンで、N,N-ビス β オキシエチル-2-アミノヘキサデカンはエチルエーテルで、それぞれ再結晶を繰り返し精製した。

α -クロルアルカンとの反応生成物は結晶化せず、フェニルイソシアナートにより結晶化を試みたが結晶化できなかった。結晶が得られなかったものについては、エーテル洗浄を繰り返し精製した。それぞれの塩酸塩は水層に移してアルカリ処理後、エーテル抽出を行なう操作によって、遊離アミンを取得した。Table-4 に生成物の

Table-4 Properties of products.

Products	Total amino value*1	n_D^{20}	Elementary analysis C% H%*1	
N- β -Oxyethyl-2-amino octane	325 (324)	1.4511	69.93 (69.70)	12.75 (12.89)
N- β -Oxyethyl-2-amino dodecane	243 (245)	1.4562	73.47 (73.32)	13.84 (13.60)
N- β -Oxyethyl- α -amino dodecane	241 (245)	1.4557	73.27 (73.32)	13.26 (13.60)
N- β -Oxyethyl-2-amino hexadecane	194 (196)	(mp °C) (33-35°C)	76.02 (75.73)	13.91 (13.26)
N,N-bis- β -Oxyethyl-2-amino octane	245 (258)	1.4609	65.99 (66.28)	12.58 (12.56)
N,N-bis- β -Oxyethyl-2-aminododecane	199 (205)	1.4623	70.43 (70.27)	12.75 (12.91)
N,N-bis- β -Oxyethyl- α -amino dodecane	196 (205)	1.4640	70.96 (70.27)	12.89 (12.91)
N,N-bis- β -Oxyethyl-2-amino hexadecane	180 (170)	1.4651	73.87 (72.90)	13.24 (13.14)

*1 Values in parentheses are calculated value.

生成物のアミン価はそれぞれ理論値とよく一致した。

2.3 製造技術上の種々の因子

2.3.1 パラフィンの影響

性状を示す。

パラフィンを原料として、モノクロルアルカンを得る場合、ジクロル化物の生成を避けるために、塩素ガスによる塩素化の割合を原料パラフィンに対して 20% 程度におさえる必要があり、したがって部分塩素化物をそのままアルカノールアミンとの反応に使用できれば、蒸留工程が省け、工業的に意義があるので、パラフィンの添加による反応の影響を調べた。

添加パラフィンとして、原料クロルアルカンよりも炭素数の二つ大きいヘキサデカンを使用したのは、ガスクロマトグラムで原料から副生するオレフィン(ドデセン)のピークとの重なりを避けるためである。Table-5 にその実験結果を示す。

Table-5 Influence of paraffins (at the reaction of chloroalkane with monoethanol amine).

Chloro alkanes	Olefins (wt%)	Amines (wt%)
2-Chloro dodecane	13.9	82.8
2-Chloro dodecane+hexadecane 50%	9.9	71.9
<i>x</i> -Chloro dodecane	12.7	79.9
<i>x</i> -Chloro dodecane+hexadecane 20%	12.7	78.7
<i>x</i> -Chloro dodecane+hexadecane 50%	12.3	69.7
<i>x</i> -Chloro dodecane+hexadecane 80%	4.4	31.2

RCI : MEA 1 : 5

Reaction temp. 160°C Reaction time 7 hr.

Table-5 に示されるように、混在するパラフィンにより、反応が抑制され、オレフィン副生率も高いことが認められた。パラフィンの部分塩素化物を未蒸留のまま(80% パラフィン混在)反応を行なうとかなり反応が抑制されることを示している。

不均一系反応であるため、パラフィンの混入により、アルカノールアミンとの容量比がきわめて小となるため、アルカノールアミンのモル比をさらに高めて反応性を向上させることも考えられるが、実際問題としては反応装置容量を大にする必要があり、装置の効率を低下させる難点がある。しかし粗分留してクロルアルカンの含量を 50~80% に高めることによって、アミン収率を高めることができる。この場合も生成アミンはパラフィン層である上層に分離するのでこれに塩化水素を通じて容易に塩酸塩として析出させることができる。

2.3.2 オレフィンの影響

オレフィンを原料として塩化水素により、モノクロルアルカンを得る場合、収率はかなりよい(90%以上)が少量のオレフィンが残存しているので、これを未精製のまま反応させたとき、反応に及ぼす影響を検討した。その実験結果を Table-6 に示す。

Table-6 からオレフィンが 10% 混在しても反応を阻害することがないことがわかった。

2.3.3 反応温度の影響

Table-6 Influence of olefins (at the reaction of 2-chloro dodecane with ethanol amines).

EA	RCI	Reaction time (hr)	Yield of olefins (wt%)	Yield of amines (wt%)
Monoethanol amine	2-Chloro dodecane	8	6.8	86.9
	2-Chloro dodecane +10% dodecene	8	8.4	87.7
Diethanol amine	2-Chloro dodecane	10	9.1	81.0
	2-Chloro dodecane +10% dodecene	10	11.3	78.4

Reaction temp at 150°C RCI : EA = 1 : 5

モノエタノールアミンとの反応では、モノエタノールアミンの沸点が 170.8°C であるため、常圧反応では 160°C は限界であるが、ジエタノールアミンとその反応では、ジエタノールアミンの沸点が高い(268.8°C)上に粘度も高く、反応性を高めるため高温での反応を試みたが、Table-7 に示すようにクロルアルカンのオレフィンへの転化が優先するのみであった。

Table-7 Influence of reaction temperature (at the reaction of chloro alkanes with diethanol amine).

	Reaction temp. (°C)	Reaction time (hr)	Reacted RCI (%)	Yield of olefine (%)	Yield of amine (%)
2-Chloro dodecane	160	8	95.8	26.4	69.4
	190	4	94.1	47.5	46.6
<i>x</i> -Chloro-dodecane	160	8	89.0	30.8	58.2
	190	4	93.0	52.0	41.0
2-Chloro hexadecane	160	14	90.1	23.1	67.0
	190	6	91.8	46.5	45.3
	220	1	100	49.7	50.3

このことから、クロルアルカンの安定性を考慮して、2-クロルドデカンまでは 150°C、その他は 160°C が最適反応温度であり、またこの反応の上限の温度であることがわかった。

2.3.4 反応モル比の影響

クロルアルカン対アルカノールアミンの反応モル比が 1 : 5 以下では反応速度が顕著に低下することは、プチルセロソルブを溶媒とするクロルオクタンの実験で明らかであるが、アルキル鎖長が長くなった場合、アルカノールアミンの最適モル比も多少増大することが予想されるので、アルカノールアミンのクロルアルカンに対する過剰度を増加させて実験を行なった。その結果を Table-8 に示す。

Table-8 から、2-クロルドデカン、2-クロルヘキサデカンでは、アルカノールアミンの反応モル比を増大させることによって多少反応性を向上させることができることがわかるが、クロルアルカンとの容量比、反応装置の効率を考え合わせ、1 : 5~1 : 8 の範囲で選択するのが適当と思われる。

Table-8 Influence of Molar ratio.(RCl : EA)^{*1}

	EA	Reaction temp. (°C)	RCl : EA	Reaction time (hr)	Yield of olefine (wt%)	Yield of amine (wt%)
2-Chloro dodecane	Mono-ethanol amine	150	1 : 5	8	6.8	86.9
			1 : 8	5	7.9	91.1
			1 : 10	4	9.0	90.2
	Diethanol amine	150	1 : 5	10	9.1	81.0
			1 : 8	10	11.9	85.4
			1 : 10	10	25.1	74.1
2-Chloro hexadecane	Mono-ethanol amine	160	1 : 5	11	6.6	75.5
			1 : 8	7	8.1	86.8
			1 : 10	4	7.8	86.0
	Diethanol amine	160	1 : 5	14	11.9	57.0
			1 : 8	14	20.7	67.0
			1 : 10	14	19.4	74.8

^{*1} RCl : Chloro alkane EA : Ethanol amine

2・3・5 アルカノールアミン塩酸塩の影響

本反応の問題点は過剰に用いるアルカノールアミンの有効利用である。すなわち 1 mol のクロルアルカンに対して 5 mol のアルカノールアミンを用いているので、過剰のアルカノールアミン 4 mol のうち 1 mol は反応によって生成する塩酸と選択的に塩を形成する。このものを以後の反応に再使用した場合、反応に及ぼす影響を考慮しなければならない。

アルカノールアミン塩酸塩の反応に及ぼす影響を調べるために、モノエタノールアミンに乾燥塩化水素ガスを吹き込んで、純粋にモノエタノールアミン塩酸塩を合成し、結晶をイソプロパノールによって再結晶し、精製したものをを用いた。

実験は一回反応後を想定して、クロルアルカン：モノエタノールアミン：モノエタノールアミン塩酸塩のモル比、1 : 5 : 1, 1 : 4 : 1, 1 : 5 : 2, 1 : 5 : 3 について行った。**Table-9** にその実験結果を示す。

Table-9 から明らかなように、原料クロルアルカンと等モル以上のモノエタノールアミン塩酸塩の存在は、存在比に比例して反応性を著しく低下することが確認された。

したがって一度反応させた過剰のアルカノールアミンをそのまま連続使用することはできないが、カセイソーダの添加（アルカノールアミン塩酸塩と等 mol）により、オレフィンの増量を伴わず、反応が正常に回復することがわかった。この際、中和によって生ずる水の混入が考えられるが、水の影響も無視できるものであった。

反応温度が 150°C であるため、生成した水は容易に留出した。それとともに生成した食塩も結晶として反応系外に去り、反応は円滑に進行することが判明した。

なお反応の進行とともに連続的にカセイソーダの適量

Table-9 Influence of Alkanol amine hydrochloride salts (Reaction temp 150°C Reaction time 8 hr).

Molar ratio					Yield of olefine (wt%)	Yield of amine (wt%)
2 C ₁₂ Cl	MEA	MEA HCl	NaOH	H ₂ O		
1	5	—	—	—	6.8	86.9
1	5	1	—	—	6.1	69.7
1	4	1	—	—	6.8	50.9
1	5	2	—	—	7.3	48.0
1	5	3	—	—	4.6	23.4
1	5	1	1	—	7.1	86.6
1	5	1	—	3	5.4	87.2

2 C₁₂Cl : 2-Chlorododecane

MEA : Mono ethanol amine

MEA HCl : Mono ethanol amine hydrochloridesalts

を徐々に添加することにより、絶えず反応系外にアルカノールアミン塩酸塩を食塩として除去すれば、一層反応を促進することができるばかりでなく、アルカノールアミンの回収工程を必要とせず、連続的に反応を進めることが可能となる。

以上、モノクロルアルカンとアルカノールアミンから、常圧、一段階の無溶媒、不均一反応によって、陽イオン界面活性剤を工業的に有利に製造する方法を検討し、長鎖の、しかも二級のモノクロルアルカンでも、分子内に水酸基をもつアルカノールアミンが、それ自体の共溶媒効果によって、よく反応することを認めた。

原料としては、パラフィンの塩素化によるよりも、オレフィンの塩化水素化による方が、モノクロルアルカンを高収率、高純度で得られる点でまさっており、少量の未反応オレフィンが残存していても反応に影響がなく、後の反応操作も簡単であること、一方アルカノールアミンは沸点が高いので、常圧で反応できること、反応性がよいこと、価格が低廉であることなどの有利な特長があり、とりわけモノエタノールアミンが沸点、融点、粘度などの物理特数がこの反応条件に適合しており、塩素置換位置が内部のモノクロルアルカンでも反応速度が大であり、また、生成物の分液がより完全にできるために、取扱が簡単であることから、結論として、オレフィンの塩素化物とモノエタノールアミンとによって、まず N-β-オキシエチルアミノアルカンを合成し、その塩酸塩、または、それを中間体とするエチレンオキシド付加物を合成し、一連の界面活性剤を製造する有利な方法を見いだした。

(昭和 44 年 5 月 16 日受理)

文 献

- 1) A.I. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 638 (1943)
- 2) R.L. Wakeman *et al.*, *U.S.*, 3,287,411 (1966)
- 3) R. Pickard *et al.*, *J. Chem. Soc.*, **103**, 1947 (1913)
- 4) 木村, 工化, **37**, 1310 (1934)
- 5) R. Bennewitz, *Fette-Seifen Anstrichmittel*, **67**, 501 (1965)