- P.T. Ferreo, C. Vandendries, U.S. 2,103,813 (Dec. 28, 1937); b) E.C. Britton, H.S. Nutting, M.E. Huscher, U.S. 2,130,226 (Sept. 13, 1938); c) P.B. Rep. No. 485, (1945); d) FIAT Final Rep. No. 874 (1947); e) P.W. Sherwood, *Petrol. Refiner*, **28**, (7) 120 (1949); f) Ferrero. Flamm, Fourez, *Ind. Chim. Belge*, **19**, 113-9 (1954)
- 21) K.E. Murray, *J. Council Sci. Ind. Research*, **17** 213 (1944); (文献 1) 17 頁参照。
- 22) 新宮, 西村, 日化, 第 10 年会講演要旨集 162 頁 (4K06) (1957)
- 23) S. Winstein, H.J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1576 (1939)
- 23 a) A.A. Frost, R.G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", J. Wiley, 243 (1953)
- 24) P.B. Rep. No. 163 (1945) 文献 1) 19 頁; 2) 146 頁, 20 c) 参照
- 25) J.N. Burdick, (Carbide and C. Co) U.S. 1,589,359 (1926)
- 26) D. Porret, *Helv. Chim. Acta*, **24**, 80 (1941); **27**, 1321 (1944); **30**, 701-6 (1947)
- 27) Smith and Platon, *Ber.*, **55**, 3143
- 28) P.D. Bartlett, R.H. Rosenwald, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1990 (1934); C.M. Suter, G.A. Lutz, *ibid.*, **60**, 1360 (1938)
- 29) Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", **5**, 920 (1950)
- 30) a) N.C. Robertson, (Celanese Corp. of America), U.S. 2,477,087 (July. 26, 1949); b) V.F. Michael, J.A. Phinney, (Stanolind Oil and Gas Co.), U.S. 2,482,284 (Sept. 20, 1949)
- 31) N.C. Robertson, (Celanese Corp. of America), U.S. 2,689,253 (Sept. 14, 1954)
- 32) G.A. Cook, N.Y. Snyder, (Linde Air Products Co.) U.S. 2,530,509 (Nov. 21, 1950),
- 33) Soc. Française de Catalyse Generalisée, Fr. 785,149 (Aug. 2, 1935)
- 34) N.C. Robertson, (Escambia Chem. Corp.) U.S. 2,780,634 (Feb. 5, 1957)
- 35) D. Gardner, U.S. 2,780,635 (Feb. 5, 1957); 2,784,202 (Mar. 5, 1957)
- 36) Millidge, U.S. 2,741,623 (Apr. 10, 1956)
- 37) 日特, 第 232114 号 (昭和 32 年 5 月)
- 38) Organic Reactions, VII, 378 (1953)
- 39) Union Carbide and C. Corp., Brit. 735,974 (Aug. 31, 1955)
- 40) C.E. Morrell, J.K. Small, H.L. Yowell, U.S. 2,436,591 (Feb. 24, 1948)
- 41) A. Dewael, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **39**, 89 (1930)
- 42) V. Ipatieff, W. Leontowitsch, *Ber.*, **36**, 2017 (1903)
- 43) V. Hoffman, (I.G.), Ger. 618,972 (Sept. 19, 1935)
- 44) G.W. Fowler, J.T. Fitzpatrick, (Carbide and C. Corp.) U.S. 2,426,264 (Aug. 26, 1947); L.G. Lundsted, E.J. Schwoegler, E.C. Jacobs, (Wyandotte Chem. Corp.) U.S. 2,479,632 (Aug. 23, 1949); *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 728 (1951)
- 45) D. Porret, *Helv. Chim. Acta*, **24**, 80 (1941); **27**, 1321 (1944); Brønsted, Kilpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 428 (1929)
- 46) Winstein, Henderson, "Elderfield, Heterocyclic Compounds", **1**, J. Wiley (1950)
- 47) C.A. Stewart, C.A. Van der Werf, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1259 (1954)
- 48) J. Hansson, *C.A.* **49**, 8674 i, 4387 (1955); **43**, 926 (1949) 他その
- 49) Kratzer, Green. Williams, *Pet. Refiner*, **25**, (2) 79-90 (1946)
- 50) Union Carbide Corp., 日本特許公告, 昭33-2798
- 51) 佐藤, 化学工業, Mar., 33 (1959)
- 52) C.C. Price, M. Osgan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 690, 3432, 4787 (1956)
- 53) a) F.N. Hill, F.E. Bailey, J.T. Fitzpatrick, (U.C.C. Co.), *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 5 (1958); b) Bagett *et al.*, (Dow Chem. Co.), U.S. 2,706,181~2 (Apr. 12, 1955)
- 54) Petrochemicals Co., 日本特許公告, 昭昭 33-2146; 昭 33-2647 (1958)

アルキレンオキシドと界面活性剤

中 原 収*

Osamu NAKAHARA

1. 緒 言

わが国においても石油化学工業がいよいよ発足し, わ

* 第一工業製薬株式会社研究部 (京都市下京区七条千本南入) Daiichi Kōgyō Seiyaku K.K. Research Laboratory

れわれ界面活性剤の製造販売の業に携わっている者としても, 原料的に品質一定, 廉価, かつ従来の天然原料に比し相場の変動の少ないものを入手しうようになり, 品質の良い界面活性剤を廉価に需要家に提供することが可能になってきつつあり, まことに喜ばしいことと考え

香粧医薬品工業	0.9	1.3	1.3	1.7	2.0	2.3
クリーニング業	1.5	1.7	1.9	1.6	1.1	1.2
〔食品工業〕						
食品添加	0.1	0.2	0.1	0.5	0.6	0.6
容器の洗浄	0.6	0.6	0.3	0.2	0.1	0.01
小計	0.7	0.8	0.4	0.7	0.7	0.6
染料・顔料・塗料 インキ工業	0.5	0.5	0.8	1.1	1.5	1.6
タール・燃料・ 石油工業	0.2	0.4	0.2	0.2	0.4	0.1
〔鉱業・金属産業〕						
鉱業	0.1		0.05			0.05
金属産業	2.0	3.2	1.7	3.4	5.5	2.4
船舶車輛	0.4	0.7	0.7	0.1	0.4	1.2
小計	2.5	3.9	2.5	3.5	5.9	3.6
土木・建築・窯業	0.4	0.5	0.3	0.1	1.3	0.9
その他	1.2	1.7	2.2	0.6	0.7	1.6
家庭用（セッケン を含まず）	14.7	15.2	22.4	—	0.4	0.2
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

2. ポリオキシエチレン系非イオン 活性剤の分類

POE 系非イオン活性剤の分類については、その水に対する挙動よりする方法もあるが、ここでは化学構造に基づく分類を掲げることとする。すなわち市販の非イオン活性剤の多くは、脂肪族アルコール、脂肪酸、アルキルフェノール、メルカプタン、アミド、アミン、ポリプロピレングリコールなどのような活性水素を含む物質と、EO との反応によって合成されたものである。表-5 にこれを示す。

非イオン活性剤には POE 系のほかに、いわゆる多価アルコール系、アミンアルコール系があり、さらに最近では高分子非イオン活性剤と称せられるものも現われてきている。

表-5 エチレンオキシドからの非イオン活性剤

疎水部分	エチレンオキシド	製 品
1. R-OH	$+n \text{ EO} \rightarrow \text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$	
2. $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$	$+n \text{ EO} \rightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$	
3. $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	$+n \text{ EO} \rightarrow \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$	
4. R-SH	$+n \text{ EO} \rightarrow \text{R}-\text{S}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$	
5. $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{NH}_2$	$+n \text{ EO} \rightarrow \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \end{matrix} \begin{matrix} a\text{-H} \\ b\text{-H} \end{matrix}$	$a+b=n$
6. R-NH ₂	$+n \text{ EO} \rightarrow \text{R}-\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \end{matrix} \begin{matrix} a\text{-H} \\ b\text{-H} \end{matrix}$	$a+b=n$
7. $\text{HO}-(\text{CHCH}_2\text{O})_m\text{-OH}$ CH ₃	$+n \text{ EO} \rightarrow \text{HO}-(\text{CHCH}_2\text{O})_a\text{-(CHCH}_2\text{O})_m\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b\text{-H}$ CH ₃	$a+b=n$

3. ポリオキシエチレン系非イオン 活性剤の製造

3.1 原料の性質

現状ではなお、アルキルフェノール、メルカプタン、ポリプロピレングリコールなど輸入に仰いでいる原料も

あるが、いずれについてもわが国石油化学工業の発達とともに国産化が進められており、非イオン活性剤のほとんどが純国産化されるのも間近いことと思われる。表-6 に工業的に用いられる主要な疎水基原料の性質、表-7 に各種アルキレンオキシドの物理性状を掲げる。

表-6 疎水基原料の性質

	mp (°C)	エタノール 溶解状態	比重	強熱残分	OH.V.	S.V.	A.V.	I.V.	沸 点 (760mmHg)	摘 要
1. ラウリルアルコール	19.0~25.0	限度内		0.05% >	280~302	2 >	1 >	—		JIS K 8927
1. ヤシアルコール					283.5	0.7	0.2	0.4		文献 2)
1. セチルアルコール	45.0~51.5	限度内		0.1 % >	210~232	2 >	1 >	5 >		JIS K 8596
1. マッコウ皮油アルコール	27.6~30.0				205~215			58.7~62.7		文献 2)
2. ヤシ脂肪酸	29.0~31.0						260~270	1 >		国産市販品
2. オレイン酸	10 >		0.866~0.906	0.1 % >			186~203	85~95		JIS K 8218
2. 牛脂肪酸	57 >						193~203	4 >		JIS K 334
3. オクチルフェノール	79~81		0.922(20/4)		267~270				280~291	ICI 商品
3. ノニルフェノール			0.949(20/4)		250~253				290~300	Jefferson 社商品
3. ドデシルメルカプタン			0.855~0.870						285~348	S 含量 15.9%
5. ヤシアミド	80~90			脂肪酸 5% >						Armour 社商品
6. ヤシアミン	12~20						TAV 270 <, PAV 4 <			"

(注) 上表左端の数字は表-5 の分類に基づく。

表-7 市販各種アルキレンオキシドの物理性状

項 目	エチレン オキシド	プロピレン オキシド	ブチレンオキシド		スチレンオキシド	エピクロル ヒドリン
			A	B		
化 学 式	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$ O	$\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3$ O	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^*$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^{**}$	$\text{CH}_2\text{-CH}$ O	$\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{Cl}$ O
分 子 量	44.1	58.1	72.1	72.1	120.1	92.5
凝 固 率 (°C)	-112.5	-112	—	—	-36.7	-57.1
沸 点 (°C, 760 mmHg)	10.4	34.2	57~63***	62~65***	194.2	115~117***
比 重 (25/25°C)	{ 0.8966 (0/4 °C)	0.826	0.824	0.826	1.050	1.178
屈 折 率 (25°C)	{ 1.3614 (4 °C)	1.363	1.378	1.381	1.533	1.436
引 火 点 (°C)	-24>	-24>	-15>	-15>	97	90
粘 度 cps (25°C)	{ 0.31 (4 °C)	0.28	0.40	—	1.807	1.06
溶解度 g (100 g 水, 25°C)	∞	59	6.0	9.2	0.28	5

* 1,2-,2,3- およびイソブチレンオキシド混合物

** 1,2-,2,3-ブチレンオキシド混合物

*** 5~95% の沸点範囲

3.2 製造条件

EO の付加重合反応により、非イオン活性剤を製造する場合、EO の取り扱いには注意を要する。というのは EO は非常に燃えやすく、空気との混合物は広い範囲の濃度にわたり爆発性を有するからである。しかしながら適切な注意をほどこせば安全に操作できる³⁾。反応は大気圧付近で行なわれるか、または圧力下で行なわれている⁴⁾。

触媒としては酸性触媒と塩基性触媒のいずれも用いるが、主として塩基性触媒が用いられ、ナトリウムおよびカリウムの水酸化物、炭酸塩、低級アルコキシドなどが用いられる。触媒能については石井らの報文⁵⁾がある。触媒使用量は出発原料の 0.25~1.0 重量 % が普通である。

出発物質に触媒を加え、所定の温度 (120~200°C, 140~160°C が好ましい) まで加熱し、かくはん下に所定量の EO を圧力がほぼ大気圧を、温度が所定温度を保つような割合で加えてゆく。反応は発熱反応であり、冷却を必要とする。工業的反応装置の一例を 図-1 に示す。

1.窒素タンク	5.気化器	9.仕上ソウ
2.エチレンオキシドタンク	6.分離器	10.ろ過機
3.逆止ベン	7.流量計	11.原料タンク
4.流量計	8.反応ソウ	12.計量タンク

図-1 非イオン活性剤製造装置

反応系に水が存在する場合はポリエチレングリコールの副生が起こるため注意しなければならない。副生物の除去についてはドイツ特許⁶⁾がある。各種出発原料に対する EO の付加重合反応機構の追求に関しては石井らの報文^{7),8)}がある。製品の pH は要すれば無機または有機酸を加えて調節し、生成した塩は用途により除去しなければならない。

3.3 生成物の組成

⁹⁾ POE 系非イオン活性剤の POE 鎖の増大は一般の高分子化合物の例にもれず、ある幅に重合度分布をするために、製品は種々な POE 鎖長を有する混合物質である。したがって表示されている重合度は平均重合度を示すに過ぎない。重合度分布については、試料としてポリエチレングリコールを選び、それがポアソン分布に従うとした Flory の報告⁹⁾を初めとし、重合度分布と非イオン活性剤の性質との関係を述べた Mayhew らの報文¹⁰⁾および Krabinos らの報文¹¹⁾がある。最近では正田らが遠心式分子蒸留装置により各種非イオン活性剤を分留し、重合度分布曲線につき検討を行なっている¹²⁾。

多くの非イオン活性剤はその重合度分布の狭いことが必ずしも望まれる訳ではなく、場合により分布が広い方がかえって良好な結果を与えることもある。また重合度分布はあっても反応を注意深くコントロールすることにより、性能について再現性のある製品をつくることのできる。平均重合度の算定については、つぎのような提案がなされている¹³⁾。

- 1) 希薄水溶液の曇り点より。
- 2) 屈折率より。
- 3) ラスト法により求められる平均分子量より。

4. ポリオキシエチレン系非イオン 活性剤の性質

4.1 非イオン活性剤の特性

これについて列挙するとつぎのとおりである。

- 1) イオン解離しない。
- 2) EO 鎖長の変化により連続的に任意の性質のものが得られる。
- 3) 製品中に無機塩、水分をほとんど含まないものを工業的に容易に製造できる。
- 4) 曇り点を有する。
- 5) 耐酸性、耐塩類性がすぐれ、耐アルカリ性も良い。
- 6) 低濃度における界面活性が良い。
- 7) 親水基の性質上、一般に溶剤とか油に溶けやすい。W/O 型乳化剤は非イオン活性剤に多くを求めざるを得ない。
- 8) 起ホウ性が他の種の界面活性剤より少ない。
- 9) HLB 大なる方では可溶化能が期待できる。

現在わが国で市販されている非イオン活性剤のなかで最も重要な地位を占めているものは POE アルキルエーテル型とアルキルアールエーテル型の 2 種であるので、これらの性質の二、三について述べてみる。

4.2 平均重合度と生成物の性質との関係

これについてごく大ざっぱに傾向を図示すると、図-2 および 図-3 のようになる。本図により、ある性質たとえば洗浄性には最適値があること、耐酸、耐アルカリ性は鎖長の長いものほど良くなってゆくといったことがわかる。

図-2 重合度と各種性能との関係
(ポリオキシエチレンラウリルエーテル)

図-3 重合度と各種性能との関係
(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)

4.3 曇り点

一定の出発原料の非イオン活性剤では、曇り点は平均重合度が増すにつれて上昇し、ある限度内では測定溶液の濃度に逆比例する。塩の溶液、アルカリの溶液中では曇り点は下がるが、希薄な酸の溶液中ではあまり変らない。

多くの場合、非イオン活性剤は曇り点以上で満足すべき性質を有しているが、曇り点付近においてはそうではない。Jelinek ら¹⁴⁾がノニルフェノール系のものについて測定した曇り点を 図-4 に示す。

図-4 蒸留水中におけるノニルフェニルエーテルの曇り点

4.4 曇り数

曇り点は上述のように非イオン活性剤の定性試験法として有効かつ簡便な方法であるが、水溶性のものにしか適用できない欠点がある。そこでわれわれはこれを改良するため、Karabinos の報文¹⁵⁾を応用して、非イオン活性剤のエタノールあるいはプロピオン酸溶液をフェノール水溶液で滴定し、白濁点を示す(シャープに現われる)までに加えた cc 数をもって曇り数 (clouding number) と称することとした。これにより、非イオン活性剤のすべての重合度のものについて、測定できる新定性試験法が確立されたわけである。なお、曇り数と HLB の関係についても検討を加え、簡単な計算式によって HLB の

図-5 疎水性基の異なる各種非イオン活性剤の曇り数測定結果

- ① □ ドデシルエーテル
- ② × オレイルセチルエーテル
- ③ ○ ノニルフェニルエーテル
- ④ ● ドデシルフェニルエーテル
- ⑤ △ オレイルエステル

モルで最良の値を得た。特にノニルフェニルエーテルの9モル付加物は、その曇り点のために測定温度 45°C のときの浸透力は悪くなるが、これ以上および以下のある範囲の重合度では良好な値を示す。このことより、非イオン活性剤の曇り点について、問題にすべきは曇り点に到達しているか、いないかということではなく、その温度におけるにぎりの質的狀態がどのようなものかを考えることであるといえよう。また電解質が共存する場合、浸透力値が良くなるという興味ある結果も判明している。

図-6 に蒸留水溶液の浸透力値を示す。

図-6 エチレンオキシド付加モル数と浸透力との関係

- ラウリルエーテル
- × オクチルフェニルエーテル
- ・ ノニルフェニルエーテル
- 25°C, ---- 45°C

溶解性のバランスを持った重合度 6~12 のものは非常に

近似値をうるることができるようになった¹⁶⁾。図-5 に各種疎水基を出発物とする非イオン活性剤の曇り数を示す。

4.5 浸透性

キャンパス・ディスク法による浸透力の値はオクチルおよびノニルフェニルエーテルでは、それぞれ 7~10 モル、8~11 モル、ラウリルエーテルでは 6~8 モ

4.6 性質の総括

以上述べた性質および他の性質についての検討より、ラウリルエーテル型についても、ノニルフェニルエーテル型についても、親水性はEOの付加モル数により連続的に変化し、特に親油性を必要とする場合には3~6モル付加物がよく、親水性を強く要求されるときには15~30モル付加物が適する。しかし適当な

多能的であるので応用分野が広く、乳化剤、湿潤剤、精練剤、洗浄剤としてきわめて有効である。アルキルアールエーテル型においては、EO鎖長の影響は疎水性部分の炭素原子数に対して、pHによりいくぶんの差はあるが、大体 1/3~2/3 にわたって EO が付加したとき (HLB 10~14 のとき)、最も良い洗浄力を示している^{17), 18)}。

5. ポリオキシプロピレングリコール誘導体

プロピレンオキシドの重合により製造されるポリオキシプロピレングリコール (以下 POP と略称する) は、分子量の増大とともに、水溶性から水不溶性に変化してゆき、分子量 900 を超えると疎水基原料として使用できるようになる。このものに親水基として POE 基をブロック重合させると特殊な非イオン活性剤となる。Vauhnらはこれについて詳細に報告している¹⁹⁾。

5.1 特徴

- 1) 親水基のみならず疎水基の重合度をも任意に変えることができ、したがって同一 HLB でも分子量の異なったものを自由に製造できること。
- 2) 分子量が 1,000 以上 10,000 を超えるものまであり、従来の界面活性剤に比し大きい。
- 3) 純分はほとんど 100% であるのに、他の界面活性剤に比し吸湿性が非常に小さく、このため単独でフレーク状にすることが可能である。
- 4) アワの立ちにくい界面活性剤である。

5.2 二、三の性能

1) 曇り点

POP 分子量 1,200 および 2,000 のものを疎水基とし、これに種々な割合で EO を付加重合させたものの曇り点を図-7 に示す。一般の非イオン活性剤のように、EO 含有率が多くなるほど、曇り点は高くなってゆく。

2) 起ホウ性

ロス・マイルス法によって測定した前記と同系列のものの起ホウ性を図-8 に示す。同一条件で測定したマッコウアルコール硫酸エステルナトリウム塩の値が 25°C で 220 mm、45°C で 232 mm であるから、起ホウ性は非常に少ないといえよう。従来の界面活性剤について、工業的応用部門で、目的とする性質は満足できるものであるのに、アワ立ちのために現実には使用できないということがしばしばあったが、本

図-7 ポリオキシプロピレングリコール系非イオン活性剤の曇り点

- POP 1,200 系
- × POP 2,000 系

図-8 ポリオキシプロピレングリコール系非イオン活性剤の起ホウ力 (0.5% 溶液, 直後)

○—○ POP 1,200 系
×—× POP 2,000 系

る。

試験方法

- 1) 試料溶液濃度, 無水物換算 0.3%
- 2) 供試布, モス布
- 3) 残脂抽出法, 浴温 85~95°C, 6 hr

表-8 ポリオキシプロピレングリコール系非イオン活性剤の洗浄力

POP 1,200 系	洗浄力	POP 2,000 系	洗浄力
EO 含有率 40%	20.6	EO 含有率 40%	35.4
45 "	27.3	45 "	41.3
50 "	27.4	50 "	40.5
60 "	26.4	60 "	29.1

対照品として選んだマッコウアルコール硫酸エステルナトリウム塩 (濃度は無水物換算同じく 0.3%) の同一試験結果は 39.4 であるゆえ, POP 2,000 系のものはこれに匹敵する効力を持っている。

このほか, POP 系非イオン活性剤は, 乳化重合用乳化剤, 顔料分散剤, ビスコス添加剤などの応用分野で独特の持味を生かして発展してゆくものと思われる。

6. アルカノールアミド系非イオン活性剤

EO が間接に界面活性剤の製造原料として用いられる場合の例として, アルカノールアミド系非イオン活性剤につき, 少々だけ触れることとする。

本活性剤は EO とアンモニアより合成されるエタノールアミン 3 種のうち, モノあるいはジエタノールアミンと各種脂肪酸とから製造される。製造方法および製品の性質については石井らの報文²⁰⁾があるが, 以下本活性剤の特徴と二, 三の応用実験についてのわれわれの実験結果を紹介する。

6.1 アルカノールアミド系非イオン活性剤の特徴

- 1) POE 系非イオン活性剤と異なり, 曇り点がない。

系統のものはそのような場合に重用されるものと思っている。

3) 洗浄力

POP 系非イオン活性剤の EO 含有率が中程度のものは, すぐれた洗浄力を示す。表-8 に示すのはモス布を使用して日本羊毛紡績協会法によって行なった洗浄力試験の結果である。

- 2) 分子内にアミド結合を持ち, 繊維に対して柔軟性を付与する。

- 3) 石油系, 動植物油系汚染のいずれに対しても平均した洗浄力を発揮する。

- 4) POE 系よりさらに大きな静電気防止能を持っている。

- 5) 他の界面活性剤との混用によりすぐれた相乗効果を発揮する。

6.2 二, 三の応用実験

1) 油脂類の洗浄性

日本羊毛紡績協会法に準じて試験した各種油による汚染布の洗浄力試験結果を他の界面活性剤と比較して表-9 に掲げる。

表-9 アルカノールアミド系非イオン活性剤の洗浄力

洗 浄 剤	洗 浄 率 (%)				
	ラノリン	流動パラフィン	スピンドル油	オリーブ油	牛 脂
ラウロイルジエタノールアミド	59.9	91.4	94.0	76.8	91.8
マッコウアルコール硫酸エステルナトリウム	50.0	40.3	70.7	73.6	87.6
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	55.9	45.2	42.8	88.9	87.4
POE ラウリルエーテル (P=7)	64.0	43.6	73.8	86.8	89.2
POE ノニルフェニルエーテル (P=9)	61.0	40.8	84.1	90.7	94.3

試験濃度はいずれも無水物換算 0.3% である。

2) 原毛洗浄力

図-9 ラウロイルジエタノールアミドの原毛洗浄における温度と残脂量との関係

本活性剤は原毛洗浄において, 洗い上りに独特の風合を与え, また洗浄持続力の良いことが認められている。つぎの試験条件で行なった結果を図-9 に示す。

試験方法

洗液: 1 l,

洗浄時間: 10 min,

原毛: 5 g

洗剤濃度: 0.1%

および 0.3%

3) 静電気防止能

試験方法

処理: 50°C, 5 min, 絞り: 125%, 乾燥: 80°C, conditioning R.H.: 65%

試験濃度: ボンネル 0.25%

アセテート 1.0%

以上の試験条件による静電気防止効果を表-10 に示す。

表-10 ラウロイルジエタノールアミドの
静電防止効果

	比 抵 抗 (Ω)	
	ボ ン ネ ル	ア セ テ ー ト
無 処 理	$10^{11} <$	$10^{12} <$
処 理	1.2×10^7	5.9×10^7

7. 結 言

以上、はなはだぎっくながら、アルキレンオキシド、特に EO より導かれる界面活性剤の製法、性質のアウトラインについて説明を試みた。界面活性剤の用途が急速に広がりつつある現在、単に界面活性剤メーカーのみの知識では容易に解決することのできない問題が山積している。各位の御指導と御援助を切にお願いするしだいである。

(昭和 34 年 7 月 6 日受理)

文 献

- 1) 油剤工業会発表資料による
- 2) 第一工業製薬刊, “モノゲン物語”, p. 43, 59 (1953)
- 3) L.G. Hess, V.V. Tilton, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1251 (1950)
- 4) J.D. Malkemus, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*,

33, 571 (1956)

- 5) 酒井, 石井, 工化, **61**, 1473 (1958)
- 6) H. Metzger, Ger. 828, 839 (1952); C.A., 4532 (1956)
- 7) 石井, 本誌, **6**, 391 (1958)
- 8) 酒井, 石井, 工化, **61**, 358 (1958)
- 9) P. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1561 (1940)
- 10) R.L. Mayhew, R.C. Hyatt, *J. Am Oil Chemists' Soc.*, **29**, 357 (1952)
- 11) J.V. Karabinos, E.J. Quinn, *ibid.*, **33**, 223 (1956)
- 12) 正田, 山本, 本誌, **7**, 8 (1958)
- 13) A.B. Steele, L.D. Berger, *Soap Chem. Specialities*, **32**, 48 (1956)
- 14) C.F. Jelinek, R.L. Mayhew, *Textile Research J.*, **24**, 765 (1954)
- 15) J.V. Karabinos, *Soap Chem. Specialities*, **31**, 50 (1955)
- 16) 第一工業製薬社報, **230**, 4 (1956); **238**, 14 (1956)
- 17) J.V. Karabinos, G.E. Kapella, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **31**, 419 (1954)
- 18) M. Kehren, M. Rösch, *Mell. Textilber.*, **37** 1194, 1308, 1421 (1956)
- 19) T.H. Vauhn, L.G. Lundsted, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **28**, 294 (1951); **29**, 240 (1952)
- 20) 石井, 本誌, **7**, 70 (1958)

アルキルベンゼン, アルキルフェノールとその応用

磯 田 孝 一*

Kōichi ISODA

緒 言

本稿では、表題のアルキルベンゼンとアルキルフェノールについて、おもに洗剤原料として発展してきたドデシルベンゼン、ノニルフェノール、およびオクチルフェノールに限定して述べることにする。

戦前わが国では、洗剤としてはもっぱらセッケンと一部高級アルコールサルフェートが用いられてきたが、戦後、特にアメリカにおいては、石油化学工業の発展により、アルキルベンゼンおよびアルキルフェノールを原料とする合成洗剤が急速に伸びてきた。アメリカでは、合成洗剤の使用量がすでに 1953 年を境としてセッケンのそれを上回り、現在では合成洗剤対セッケンの比率は約 7/3 であることが示されている。わが国では、水質が欧米諸国に比べて良好であることなどの原因で、アメリカほどの急速な伸長は望めない。しかし合成洗剤の特長はしだいに認識され、各産業分野に市場が拡大し、家庭生活の向上により家庭用洗剤としての利用も発展し、消

表-1 わが国の洗剤消費量

単位 t (ただしセッケンは浴用を除く), 昭和 34 年の数字は油剤工業会発表の推定値, カッコ内は指数を示す。

	昭29	昭30	昭31	昭32	昭33	昭34
高級アル コール系	9,121 (100)	11,386 (125)	14,789 (161)	15,902 (174)	17,805 (195)	20,000 (219)
アルキル ベンゼン系	3,116 (100)	4,082 (131)	7,738 (248)	8,686 (279)	12,788 (411)	18,000 (580)
セッケン	185,581 (100)	222,810 (120)	236,943 (128)	260,504 (140)	284,707 (154)	

費量は現在漸増の傾向にあることは表-1 から、明らかである。ノニルフェノール、オクチルフェノールのうち、わが国で主として用いられているのはノニルフェノールである。つぎにドデシルベンゼンおよびノニルフェノールのアメリカの生産高と、わが国での消費量とを表-2、表-3 に示す。わが国ではこれらはいずれも輸入に頼っていたものである。しかしわが国においても石油化学工業がようやくその緒につき、わが国の有機合成化

* 三洋油脂工業株式会社 (京都市東山区一橋野本町 11)