連続薄膜流下型反応器による直鎖 α -オレフィンのスルホン化^{*1}

(昭和 44 年 4 月 14 日 受理)

永山 升三^{*2}・岡田 広司^{*2}・森 昭^{*2}・富山 新一^{*3}

直鎖 α -オレフィンに無水硫酸を反応させて界面活性剤を合成する最適条件を検討するために 実験室規模の連続薄膜流下型反応器を用いて研究した。スルホン化によりアルケンスルホン酸とサルTONを生成し、さらにサルTONは加水分解してアルケンスルホン酸とヒドロキシアルカンスルホン酸を得た。好ましくないジスルホン化反応の発生は主にオレフィンと無水硫酸の比率により決まる。ジスルホン酸ナトリウムとモノスルホン酸ナトリウムは薄層クロマトグラフィーまたは向流分配抽出法により分離定量できる。アルケンスルホン酸ナトリウムにおける二重結合は 47 の位置にまで分布し、特にスルホン化温度が高い場合移動がはげしい。またすべてのモノスルホン酸ナトリウムのスルホン基位置は核磁気共鳴による測定の結果、末端にあると推定された。

このスルホン化には最適温度が存在し、そこでスルホン化到達率は最高になる。その温度は約 50°C で無水硫酸の比率が多い場合ジスルホン化反応も同じ結果となる。

スルホン化反応の速度はかなり速いと推定される。 α -オレフィンとアルキルベンゼンの混合下でのスルホン化では、オレフィンの方がより選択的に反応することが見出された。

1 緒 言

高分子量の α -オレフィンが界面活性剤の親油基原料になる可能性については、1930 年代においてすでに考えられており、種々な反応性を有するオレフィンの二重結合の性質を利用して親油基を導入することができる。無水硫酸による直接スルホン化反応による界面活性剤の製造は、経済的な見地より有利でありながら従来副反応を制御することが困難で工業的な成功を見るに至らなかった。

オレフィンに無水硫酸が導入されると二重結合の移動を伴ってアルケンスルホン酸を生成することが知られている^{1,2)}。同時にサルTONが生成することも知られ、Bodwell らの研究により、1, 3- および 1, 4- のサルTON、ダイメリック 1, 4-サルTONを生成することが見出されている^{3,4)}。

サルTONはケン化反応によりヒドロキシアルカンスルホネート、または脱離を伴ってアルケンスルホネートに変化する。ヒドロキシアルカンスルホネートのうち 2-ヒドロキシアルカンスルホネートは水に難溶性なので、界面活性剤の製造を目的とした場合アルケンスルホン酸と 1, 3- および 1, 4-サルTONのみより成るスルホン化物を得ることが好ましいのであるが、回分式での反応では部分的にオレフィンまたは無水硫酸の過剰の状態が発生し、この結果ダイメリックサルTONまたはカルビルサルフェートの生成が促進されるであろう。半工業的なスケールにおいて連続スルホン化を行なって得たスルホネートの界面活性能に関しては Marquis らが報告している⁵⁾。

著者らはこの反応について詳細に反応条件を調べるため、実験室規模の連続薄膜流下型反応器を作成し、それを用いてスルホン化の最適条件、反応の速度に対する知見を求めるため研究を実施した。

2 実験 方法

2.1 装置および操作方法

スルホン化装置の概要図は図 1 に示すとおりである。Hurbert らが高級アルコールの硫酸エステル化に使用した装置⁶⁾に類似している。

α -オレフィンは薄膜状にして水冷された垂直状のガラス管壁を流下させる。反応管の内径は 0.5 cm である。窒素ガスは無水硫酸を希釈すると同時に一部はオレフィンを薄膜状にして均一な

図 1 スルホン化装置フローダイアグラム

①: 温度計設置位置, 1: 原料 α -オレフィン, 2: 原料送入ポンプ, 3: SO_3 送入ポンプ, 4: SO_3 気化器, 5: 流量計, 6: 反応管, 7: サイクロンセパレーター

*1 この報文を「オレフィンスルホン酸塩に関する研究 (第 1 報)」とする。

*2 Masuzo NAGAYAMA, Hiroshi OKADA, Akira MORI ライオン油脂株式会社研究所: 東京都江戸川区平井。

*3 Shinichi TOMIYAMA ライオン油脂株式会社本社: 東京都墨田区横網。

1) F. G. Bordwell, C. S. Rondestvedt, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 2429 (1948).

2) F. Püschel, C. Kaiser, *Chem. Ber.*, 98, 735 (1965).

3) F. G. Bordwell, F. B. Colton, M. Knell, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3950 (1954).

4) F. G. Bordwell, R. D. Chapman, C. E. Osborne *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2002 (1959).

5) D. M. Marquis, S. H. Sharman, R. House, W. A. Sweeney, *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 43, 607 (1966).

6) R. C. Hurbert, R. F. Knott, H. A. Cheney, *Soap & Chem. Specialties*, 43, (5) 122 (1967).

「ぬれ」壁を作る推進力として用いられる。

反応管の詳細図は図2に示すとおりである。

窒素ガスは二つに分けて導入される。第一は図2のA点において導入され、C点より導入される α -オレフィンを「せき」からオーバーフローさせ、それを薄膜として反応管内に流下させる役目をする。第二は液状無水硫酸が気化器において気化すると同時に混合されB点より導入される。この場合ガスの温度を35~39°Cに保つよう調節する。窒素ガスと無水硫酸のモル比は100:2である。反応管内でのガス流速は24 m/sec (25°Cにおいて)である。

オレフィンを供給するポンプ(日本機械計装(株)製)は2連型のプランジャーを有するパルスレスポンプで、流量を0~14 ml/minに可変でき、標準のストローク数は66 spm、波変動比は $\pm 2\%$ に設計されている。

無水硫酸はシリンジポンプ(Harvard Apparatus Co., U. S. A. 製)によって導入される。この場合ポンプ全体を33°Cの恒温槽内にいれ、液状無水硫酸は容量法で計量する。流量精度は1.00 $\pm$ 0.01 ml/min以上である。

反応管内の通過速度はオレフィンをケイ光染料を用いてラベルし、その流下速度を測定して得られる。ガスとスルホン化反応物は図3に示すようなサイクロン分離器を用いて分離する。

スルホン化混合物はアルケンスルホン酸、サルトンおよび未反応オレフィンが主成分でサルトンはPüschelの結果⁹⁾と同様赤外吸収スペクトル分析の結果1,3-および1,4-サルトンより成ることが見出された。この混合物をエッペンパツハ型のかきまぜ器でかきまぜしているカセイソーダ水溶液中に滴下して中和しスラリーを得る。添加するカセイソーダ量はスルホン酸およびサルトンから、加水分解によって生じるスルホン酸に必要な所要量を推算して使用する。スラリーはオートクレーブ中で160°Cに20分間加熱し、サルトンを安定なスルホン酸塩に変える。

2.2 試料

(1) n -テトラデセン-1 Gulf Oil Corp. (U. S. A.) 製品を蒸留精製して使用した。純度はガスクロマトグラフィーで¹⁴⁾測定しC₁₄として99.6%, α -オレフィン含量94.9%である。

(2) n -ドデセン-1 ドデシルアルコールの脂肪酸エステルを熱分解して合成した。純度は同様の測定によりC₁₂ 100.0%, α -

図2 反応管

A: N₂ガス入口, B: N₂+SO₃ガス入口, C: α -オレフィン入口, D: 冷却ジャケット, E: 冷却水入口, F: 冷却水出口

スルホン酸混合物
図3 サイクロンセパレーター

オレフィン含量97.0%である。

(3) 1-フェニルヘキサン Humphrey Chemical Co. (U. S. A.) 製品を蒸留精製して使用した。純度は同様の測定により98.8%と認められた。

(4) 無水硫酸 液状安定化無水硫酸(日本曹達(株)製品)を気化させて使用した。

2.3 分析方法

(1) 未反応油分量 スルホン化、加水分解後の試料について n -ペンタンを用いて油分を抽出し、重量法により求めた。この場合、抽出油分は赤外吸収スペクトル法によりサルトンの存在しないことを確かめた。

(2) アルケンスルホネート量 Ungerの方法⁷⁾でプロム価を測定し、不飽和度の計算により求めた。この方法は水素価による値と良い一致を見た。

二重結合の位置は von Rudloffの酸化法^{8,9)}により得た脂肪酸メチルエステルをガスクロマトグラフィーにより測定した。この測定で共存するヒドロキシスルホネートは測定値を阻害しない。

(3) モノスルホン酸ナトリウム、ジスルホン酸ナトリウムの分別および定量

a) 薄層クロマトグラフィー ヒドロキシアルカンスルホン酸ナトリウム、アルケンスルホン酸ナトリウム、ジスルホン酸ナトリウムはシリカゲル(和光ゲルB-5, 和光純薬工業(株)製)を展開溶媒を用いて洗浄した後0.25 mmの薄層とし120°Cで1時間活性化する。展開溶媒(メチルエチルケトン:ベンゼン:エタノール:水を3:3:3:1(容量比)の割合で混合して用いる)ジスルホン酸ナトリウム $R_f=0.17$, ヒドロキシアルカンスルホン酸ナトリウム $R_f=0.37$, アルケンスルホン酸ナトリウム $R_f=0.42$ に分離することができる。

モノスルホン酸ナトリウムとジスルホン酸ナトリウムを本法で分離し元素分析した結果は表1に示すとおりで計算値と良い一致を見た(使用オレフィンはC₁₅~C₁₈混合物)。

表1 薄層クロマトグラフで分別したモノおよびジスルホン酸ナトリウム塩の元素分析値*

	C	H	S	Na	O
モノスルホン酸ナトリウム {計算	57.79(%)	9.56	9.47	6.79	16.40
{実測	57.36	9.68	9.21	6.89	16.86
ジスルホン酸ナトリウム {計算	44.35	7.22	14.54	10.43	23.47
{実測	44.56	7.12	14.40	10.33	23.69

* アルケンスルホン酸ナトリウムとヒドロキシアルカンスルホン酸ナトリウムの比を55:45として計算値を算定した。

モノスルホン酸ナトリウムの R_f 値はPüschelの方法^{10,11)}によって合成した3-ヒドロキシアルカンスルホン酸ナトリウム-1および2-アルケンスルホン酸ナトリウム-1と良い一致を見た。

分離されたジスルホン酸ナトリウムはMarshがリポイドの定量に用いた方法¹²⁾を準用して定量したところ、簡易で良好な結果を得ることができた。

7) E. H. Unger, *Anal. Chem.*, 30, 375 (1950).

8) E. von Rudloff, *J. Am. Oil Chemist's Soc.*, 33, 126 (1956).

9) E. von Rudloff, *Canadian J. of Chem.*, 43, 1784 (1965).

10) F. Püschel, C. Kaiser, *Chem. Ber.*, 97, 2917 (1964).

11) C. Kaiser, F. Püschel, *Chem. Ber.*, 97, 2926 (1964).

12) J. B. Marsh, D. B. Weinstein, *J. Lipid Research*, 7, 574 (1966).

*4 日立製作所 F6D型使用, カラムはUcone LB-550 Xコートキャピラリーカラム45 m, ヘリウムをキャリアガスとし155°Cで測定した。

すなわち薄層クロマトグラフの相当するスポットを 2 ml の濃硫酸とともにアルミ製ブロック中で $200^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ に 15 分間加熱 (チャーリング) し、水冷した後 3 ml の水でうすめシリカを遠心分離した後、上澄液を 10 mm 長の石英セル中で 240 m μ , スリット幅 0.1 mm のもとに分光光度計で測定する。

検量線はあらかじめ同様に分離したジスルホン酸ナトリウムを用いて作成した結果、試料 200 μg まで直線性があることを認めた。

b) 向流分配抽出法 モノスルホン酸ナトリウムとジスルホン酸ナトリウムの分離は Craig 分配法で水飽和ブタノール-ブタノール飽和水系の溶媒を用い 30 段分配抽出すると良好な結果で分離される (図 4)。

図 4 C_{12} α -オレフィンスルホン酸ナトリウムの向流分配結果

大きいピークはモノスルホン酸ナトリウム、小さいピークはジスルホン酸ナトリウムに相当することが薄層クロマトグラフにより確認できる。

(4) 全スルホン酸ナトリウムの定量 メチレンブルーを指示薬とする分相滴定法によりカチオン活性剤標準液を用いて測定する。

(5) 2-ヒドロキシアルカンスルホン酸ナトリウム Püschel¹³⁾の方法によりペーパークロマトグラフを用いて定性分析し、水不溶物の測定より定量した。このものは赤外吸収スペクトルにより確認できる¹⁴⁾。

(6) スルホン基位置の測定 向流分配抽出により分別したモノスルホン酸ナトリウムを重水中に溶解して核磁気共鳴法により分析した。使用した装置は Varian Associates Inc., 製 100 Mc による。

3 実験結果および考察

3.1 α -オレフィンスルホン酸ナトリウムの組成

3.1.1 モノスルホン酸ナトリウムの組成 組成分析に供した試料はドデセン-1 を無水硫酸とモル比 1:1.2 で反応したものである。反応管の長さは 120 cm である。反応管の中央部における温度をそれぞれ 45°C および 80°C (応用電子工業(株)製 Electro Thermo Meter で検温部を反応管に外部から接触させて測定) に

なるように冷却、水温を調節してスルホン化し、カセイソーダで中和後加水分解し、向流分配抽出によりモノスルホン酸ナトリウムを採取した。

アルケンスルホン酸ナトリウムについてその二重結合位置の測定結果、および全スルホン酸ナトリウム混合物の核磁気共鳴結果を表 2 に示す。なお表 3 に Püschel の方法^{10,11)} に準じて合成した標準のアルケンスルホン酸ナトリウムおよびヒドロキシアルカンスルホン酸ナトリウムの核磁気共鳴分析結果を示した。この τ 値よりそれぞれの帰属を確認する。

この結果は先に半工業的な反応装置を用いて研究した Marquis らの結果⁵⁾ に類似しているが、Püschel らが溶媒下で低温で行なった結果²⁾ よりも二重結合の移動がはげしい。特に $\Delta 1$ の二重結合は高温で反応した場合ほとんど消失することが認められる。二重結合の移動の原因は無水硫酸の攻撃により中間体として生じたカルボニウムイオンがより安定な方向 (中央にむけて) に移動することのほか、オレフィンの二重結合の酸触媒による異性化と同様な機構により一度生成したアルケンスルホン酸において移動するのであろう。

表 2 モノスルホン酸ナトリウムの組成分析

アルケンスルホン酸ナトリウム			
		反応温度 45°C の場合	反応温度 80°C の場合
含有量		64.3 重量%	67.3 重量%
$\Delta 1$	7.2 mol%		0.3 mol%
$\Delta 2$	59.7		39.3
$\Delta 3$	18.7		22.3
$\Delta 4$	8.6		22.0
$\Delta 5$	3.3		11.5
$\Delta 6$	2.1		3.9
$\Delta 7$	0.4		0.8
$\Delta 8$	0.1		0

スルホン酸ナトリウム混合物の NMR 分析 (プロトン数)

項 目	τ 値	計 算	実 測	計 算	実 測
CH_3-	9.1	3	2.9	3	3.1
$-\text{CH}_2-$	8.7	14.4	14.9	13.5	13.7
$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$	8.6				
$-\text{C}-\text{CH}_2-$	8.6				
$-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-$	7.9	2.5	2.3	3.2	2.9
$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{SO}_3-$	7.1	1.1	1.2	1.8	1.9
$-\text{CH}_2-\text{SO}_3-$	7.1	1.1	0.9	0.5	0.4
$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{SO}_3-$	6.4	1.1	0.9	0.5	0.4
$-\text{CH}-\text{CH}-\text{SO}_3-$	3.6	0.1	0.1	0	0
$-\text{CH}=\text{CH}-$	4.3	1.2	1.2	1.4	1.4

表 3 標準物質の NMR 分析結果 (プロトン数)

τ 値	2-ペンタデセ ンスルホン酸 ナトリウム		3-ヒドロキシテ ラデカンスルホ ン酸ナトリウム	
	計 算	実 測	計 算	実 測
CH_3-	9.1	3	3	3.0
$-\text{CH}_2-$	8.7	18	18	19.9
$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-$	8.6	2	0	
$-\text{C}-\text{CH}_2-$	8.6	0	2	
$-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-$	7.9	2	1.9	0
$-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{SO}_3-$	7.1	0	0	2.1
$-\text{CH}_2-\text{SO}_3-$	7.1	2	2.0	1.9
$-\text{CH}-\text{CH}-\text{SO}_3-$	6.4	0	0	1.1
$-\text{CH}=\text{CH}-$	4.3	2	2.0	0

13) F. Püschel, D. Prescher, *J. of Chromatography*, 32, 337 (1968).

14) F. Püschel, C. Kaiser, *Chem. Ber.*, 97, 2903 (1964).

核磁気共鳴の知見から末端メチル基の値より考えて、スルホン基はほぼ末端に結合していると推定される。少なくとも炭素鎖の中央近くに結合していることはない。これはアルキル基の I 効果により C_1 原子が δ^- に分極した α -オレフィン分子に対して無水硫酸の分極により生じた親電子的な S が作用して末端に安定なスルホン化を起こすと説明できる。

3.1.2 ジスルホン酸ナトリウムの組成 ドデセン-1 を無水硫酸とモル比 1:1.2 で 45°C においてスルホン化した後、カセイソーダアルカリ性下で加水分解して得た α -オレフィンスルホン酸中のジスルホン酸ナトリウムの組成を表 4 に示した。

表 4 ジスルホン酸ナトリウムの組成分析

基	τ 値	42.2	
		計 (プロトン数)	実 (プロトン数)
CH ₃ -	9.1	3.0	3.0
CH ₂ -	8.7	14.3	14.4
C=C-C-CH ₂	8.6		
-C-CH ₂			
O			
C=C-CH ₂			
-C-CH ₂ -C-SO ₃	7.9	0.9	0.9
O			
-CH ₂ -SO ₃	7.1	3.0	3.1
C=C-CH ₂ -SO ₃			
H			
-C-	6.4	0.6	0.5
O			
-HC=CH-	4.3	0.9	0.7

表 4 の計算にはジスルホン酸ナトリウムの分子量として 380.5 を用いた。NMR 分析における計算プロトン数は 1 個のスルホン基が末端 α -炭素に結合し、もう 1 個のスルホン基は内部に存在するヒドロキシル基の結合している炭素、または二重結合の炭素に隣接する炭素に結合しており、さらにヒドロキシル基は 3 および 4 位の炭素に結合していると仮定して計算したものである。

これらの結果よりジスルホン酸ナトリウム中にはモノスルホン酸ナトリウムに比べ減少はしているが、未だかなりの量の二重結合が存在することがわかる。また NMR 分析結果は多くの仮定を前提としてはいるが、計算プロトン数と実測値とがほぼ一致したところから、恐らく上述の仮定のような構造を有していると推定される。

3.2 スルホン化条件

テトラデセン-1 を用いて前項と同様な条件 (ただし温度 50°C) の下に無水硫酸とオレフィンの比率を変えて反応した結果を図 5 に示す。

α -オレフィンに対して無水硫酸のモル比を増大していくと、 SO_3/α -オレフィンモル比が 1.0 より小さい場合、モノスルホン酸への転化率がほぼ直線的に増加していく。そしてジスルホン化反応はほとんど生じない。無水硫酸の比が少ない範囲では加水分解後に水難溶性のモノスルホン酸ナトリウムの存在が少量であるが見られる。このものは赤外吸収スペクトルの知見より、2-ヒドロキシアリカンスルホン酸ナトリウムと考えられる。この物の水溶性が悪い原因は桑村がグリシジルエーテルスルホン酸において見出したように隣接するヒドロキシル基とスルホン基の相互作用により水溶性が失われると思われる¹⁵⁾。

なぜこの条件で少量ではあるが 2-ヒドロキシアリカンスルホ

図 5 SO_3/α -オレフィンモル比と α -オレフィンの転化率 (%)

a: α -オレフィン, b: モノスルホン酸ナトリウム, c: ジスルホン酸ナトリウム, d: 2-ヒドロキシアリカンスルホン酸ナトリウム

ン酸が生成するのか、それが 1,2-サルトンの開環によるのかどうかは明らかでない。1,2-サルトンは Bordwell らの研究におけるように、スチレンに対する反応の場合¹⁶⁾や England らのフルオロオレフィンに対する反応の場合¹⁷⁾のような特殊な場合には生成することが見出されているが、通常のオレフィンと無水硫酸の反応では 1,2-サルトンのような不安定な四員環が実在し得るか否か確証がない。Truce らが示した¹⁸⁾ように、サルトン環の拡張 (1,2-サルトンより 1,3- または 1,4-サルトンへの転移) は比較的容易に生じてしまうと考えられる。

オレフィンに対する無水硫酸の比率が増大するとジスルホン酸の生成が急に増加してくる。反対にモノスルホン酸への転化率は減少してくる。

反応温度とスルホン化率の関係を無水硫酸対オレフィンのモル比 1.00 および 1.22 において検討した結果を図 6 に示す。

各反応温度での未反応油分について赤外吸収スペクトル測定により α -オレフィンの特性吸収 910 cm^{-1} (末端二重結合による)

図 6 反応温度と α -オレフィンスルホン酸ナトリウムへの転化率およびジスルホン酸ナトリウムの関係

a: SO_3/α -オレフィンモル比 1.22
b: " 1.00

- 15) 桑村常彦, 工化, 66, 217 (1963).
- 16) F. G. Bordwell, M. L. Peterson, C. S. Rondestvedt Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 3945 (1954).
- 17) D. C. England, M. A. Dietrich, R. V. Lindsey Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 6181 (1960).
- 18) W. E. Trnce, D. N. Burdge, R. J. Steltenkamp, *J. Org. Chem.*, 27, 3913 (1962).

図7 反応温度と未反応油分スペクトルの吸光度比

a: $\text{SO}_3/\alpha\text{-オレフィン}$ モル比 1.00
b: " 1.22

とトランス型非末端二重結合の特性吸収 965 cm^{-1} の吸光度比について関係を求めると図7のようになる。

反応温度とスルホン化率の関係に最高点を示すことは興味深い。無水硫酸の過剰を使用した反応でのジスルホン酸の生成率についても最高点があり、その温度は 50°C 付近である。

最適反応温度の出現する理由については直接説明できないが、温度の上昇は反応管内での薄膜の形成を助ける（粘度の低下により）一方高温においては図7の結果より推定して非末端二重結合オレフィンへの異性化を助長するためスルホン化が阻害されることがあろう。図5の結果よりモノスルホン化とジスルホン化は段階的に起こることが推定される。

3.3 スルホン化反応の速度

無水硫酸によるスルホン化反応は一般に瞬間的な反応であることは良く知られている¹⁹⁾。

図8 反応時間とスルホン化率、ジスルホン酸ナトリウム量

実線: 転化率, 破線: ジスルホン酸ナトリウム量
a: $\text{SO}_3/\alpha\text{-オレフィン}$ モル比 1.22
b: " 1.05
c: " 0.90

反応管中での反応時間とスルホン化率、ジスルホン酸の生成の関係を管の長さを種々変えることによって測定した結果を図8に示した。この場合もテトラデセン-1を使用した。

図7の結果より反応速度は比較的早いことがわかる。そしてジスルホン化反応は無水硫酸の過剰量が多いところでは、かなり時間の短い段階においても生成が認められる。このことはスルホン化が必ずしも単純にオレフィン膜への無水硫酸の拡散により律速されているとは考えにくい。

みかけの反応速度は、例えば無水硫酸とオレフィンのモル比 1.05 の場合、初めの2秒では $10\text{ mol\%/sec}$, 12秒では $3.3\text{ mol\%/sec}$ を示している。無水硫酸のモル比を増大すると反応速度はより増大することも見られる。

芳香族環に対する無水硫酸の反応については反応速度の研究があるが^{*8}, ここではドデセン-1に1-フェニルヘキサンを混合して無水硫酸に対する両者の反応を比較した結果を図9に示した。

図9 $\alpha\text{-オレフィン}$, 1-フェニルヘキサンの混合スルホン化反応物の性状

a: C_{12} $\alpha\text{-オレフィン}$ の転化率(%), b: 1-フェニルヘキサンの転化率(%),
c: ジスルホン酸ナトリウム量, d: アルケンスルホン酸ナトリウム量

1-フェニルヘキサンの比率を増せばそのスルホン化率は徐々に増大はするけれども、すべての混合比率においてドデセン-1の反応は前者に優先して進行する。さらに1-フェニルヘキサンの量が增大していくにつれ、ジスルホン酸の量も増大してくる。この際アルケンスルホン酸が減少することによりジスルホン化反応はアルケンスルホン酸の二重結合に向って無水硫酸の攻撃により起こり、一部はスルホン酸サルトンを経由してヒドロキシジスルホン酸を生成するため、その減少が起こるのであろう。したがって反応のし易さは $\alpha\text{-オレフィン} > \text{アルケンスルホン酸} > \text{アルキルベンゼン}$ の順と判断される。

4 総括

実験室規模の連続薄膜流下型反応器を作り、それを用いて界面活性剤の合成を目的とする直鎖 $\alpha\text{-オレフィン}$ の無水硫酸によるスルホン化反応を検討した。

1) この反応生成物はアルケンスルホン酸とサルトンの混合物で、さらに加水分解すると水溶性の界面活性の安定なスルホネー

*5 文献 19) p. 62 以下参照。

ト混合物となる。一部ジスルホン化反応も起こる。

2) モノスルホン酸ナトリウムとジスルホン酸ナトリウムの分離定量は薄層クロマトグラフおよび向流分配抽出法により可能である。

3) スルホン酸ナトリウム混合物のうちアルケンスルホン酸ナトリウムは最も主要な成分で、その二重結合位置はスルホン化温度により異なり、高温で反応すると末端から中央部に移動する。また高温での反応がよりアルケンスルホン酸を多く生成することが認められる。

スルホン基の位置はほとんど末端に存在すると推定される。

4) スルホン化反応の速度はかなり速いようで、薄膜流下反応管の中でごく初期の接触段階で急速に反応し、徐々に低下するの

が見られる。アルキルベンゼンとの競争反応の結果は α -オレフィンに対する攻撃がより早いこと、アルケンスルホン酸に対する無水硫酸の攻撃もかなり早いことが見られ、洗剤原料としての α -オレフィンスルホネートの製造技術には従来多く行なわれてきたアルキルベンゼンや高級アルコールの硫酸化反応と比較して特別な配慮が必要ながわかった。

(日本化学会第 21 年会, 昭和 43 年 4 月 大阪, Vth International Congress on Surface Active Substances, September (1968) において主要部分を報告した。)

本研究の発表を許可された小林寅次郎社長および実験の一部に協力を得たライオン油脂株式会社研究所の各位に深く感謝致します。

ドデシルビリジニウムクロリド-金属 (Ia, IIa 族) セッケン 二成分系水溶液の界面活性 (その4)*1,*2

(昭和 44 年 1 月 18 日 受理)

鈴 木 洋*3

ドデシルビリジニウムクロリド (DPC) と各種金属セッケンの二成分系水溶液の分散力および抗菌力につき検討を加えた。

分散力では二酸化マンガ、カーボンブラックに対し顕著な相乗効果がみられた。酸化チタンに対しては、両成分単独系の性質の現われる濃度および混合比の範囲の存在が認められた。リシノール酸、ラウリン酸のアルカリ土金属塩が概してすぐれていた。

酵母、カビ、細菌に対して DPC は強い抗菌力を示し、セッケンの添加により効果が阻害されることは少なく、かえって相乗効果が一部にみられた。DPC: リシノール酸バリウム (5:1 モル比) では *P. citrinum* に対し最小阻止濃度が 5×10^{-6} mol/l (約 2.6 ppm) に達した。金属セッケンの金属、脂肪酸基の種類による抗菌力の差は少なく、傾向は一定しなかった。DPC: セッケン = 20:1~1:1 の間では効力の変動は少なかった。

1 緒 言

金属セッケンを水溶性界面活性剤と共存させると水に溶解し、その二成分系水溶液が水溶性界面活性剤単独の水溶液に比しすぐれた相乗効果を発揮することを、陽イオン界面活性剤 (ドデシルビリジニウムクロリド) を用いた場合の表面張力、接触角、電導性の結果¹⁾、浸透力、起ホウ性の結果²⁾ および乳化性の結果³⁾ につき以前に報告し、また非イオン界面活性剤 (ポリオキシエチレンセチルエーテル, 18 mol 付加物) を用いた場合⁴⁾ についてもすでに報告した。

本報では引続いて、DPC と金属 (Ia, IIa 族) セッケンの混合系水溶液の各種物質に対する分散力および各種の酵母、カビ、細菌に対する抗菌力を測定し検討を加えた。

2 実 験

2.1 試 料

試料はいずれも既報¹⁻⁴⁾ で用いたもので、水溶性界面活性剤 1 種類と金属セッケン (以後ナトリウム、カリウム塩も含めて称する) 17 種類および比較物質 4 種類である。

水溶性界面活性剤としてはドデシルビリジニウムクロリド (以後 DPC と略)、金属セッケンとしてアルカリ土金属、リチウムおよび比較としてカリウム、ナトリウムのステアリン酸およびリシノール酸塩を、また一部の金属につきラウリン酸およびオレイン酸塩を用いた。さらに比較物質として遊離酸とそのメチルエステルを用いた。これらのものの合成原料、合成法、分析値などは既報^{1,2)} のとおりである。

2.2 諸性質の測定法

2.2.1 試料溶液の調製*5 試料の溶解法、界面活性剤と金属セッケンの混合比、濃度等はすべて既報¹⁾ と同様である。

2.2.2 分散力 西川らの方法⁵⁾ をもとにして行なった。すなわち、カーボンブラック、二酸化チタン、二酸化マンガ、炭酸カルシウムの各 50 mg を 30 ml の共栓試験管にとり、試料溶液 20 ml を加え 30°C とし、振とう機で垂直にふりまぜ (30 秒間

*1 この報文を「含金属界面活性剤に関する研究(第5報)」とする。

*2 前報(第4報), 鈴木 洋, 油化学, 18, 136 (1969)*4.

*3 Hiroshi SUZUKI 工業技術院東京工業試験所: 東京都渋谷区本町.

*4 ドデシルビリジニウムクロリド-金属 (Ia, IIa 族) セッケン二成分系水溶液の界面活性 (その3).

1) 鈴木 洋, 油化学, 15, 475 (1966).

2) 鈴木 洋, 油化学, 16, 667 (1967).

3) 鈴木 洋, 油化学, 18, 136 (1969).

4) 鈴木 洋, 油化学, 17, 566 (1968).

5) 西村, 松川, 都立工業奨励館報告, No. 7, 128 (1958).

*5 試料溶液の溶解状態については既報¹⁾ を参照されたい。