脂肪族高級アルコールに関する研究 (第 11 報)*

不飽和高級アルコールのポリエチレングリコールエーテルについて

益 山 新 六 (大阪市立工業研究所)

昭和 32 年 10 月 14 日 受 理

脂肪族高級アルコールに酸化エチレンを附加重合させて得られるポリエチレングリコールエーテルは非イオン界面活性剤として各方面に広く利用されている。

ここに使用される高級アルコールとしては椰子油の高圧還元によって得られるラウリルアルコールかまたは抹香鯨油から得られるセチルアルコールのような飽和アルコールが殆んど大部分であって、不飽和高級アルコールとしては僅かに抹香鯨油中のオレイルアルコールが使用されているに過ぎない⁽¹⁾。

著者は先に動植物油類を金属ナトリウムとセロソルブによって常圧還元を行って各種不飽和高級アルコール混合物を得てその利用法について報告⁽²⁾したが、今回はこれらの不飽和高級アルコールを原料として酸化エチレンと反応させて分子内に不飽和基を有するポリエチレングリコールエーテルを作り界面活性剤として興味ある結果を得たので報告する。

実 験 の 部

I. 不飽和高級アルコールと酸化エチレンの反応

(1) 原料不飽和高級アルコール・原料不飽和高級アルコールは先に発表し^(3~6)たように油脂類を金属ナトリウムとセロソルブで常圧還元して後炭酸ガス気流中で減圧蒸溜を行って精製したものを使用した。これを取りまとめて第 1 表に示す。

第 1 表 原料不飽和高級アルコール

原料アルコール	沸 点	沃素価	ヒドロキシ シル価	文 献
玉蜀黍油アルコール	170~176°/2.5 mm	127.0	207.0	(3)
大豆油アルコール	173~174°/3.5 mm	144.0	207.6	(4)
鰯油アルコール	158~210°/7.0 mm	147.0	195.0	(5)
胡桃油アルコール	190~198°/3.5 mm	155.5	216.0	(3)
椰子油アルコール	72~175°/4.5 mm	9.8	301.0	(6)
抹香鯨油アルコール	市販品をそのまま使用	78.5	216.0	

(2) 附加重合反応：反応管は第 1 図に示すような硬質ガラス円筒を使用した。反応管の内径と高さの割合は 1:4 とした。試料高級アルコールの使用量によって大小各種の反応管を使用し、試料は内径と高さがほぼ等しくなるように秤取し反応管を油浴中で加熱し内部が所定温度になってから攪拌器を 150~200 r. p. m. で廻転しながら底部のリング状導入管から酸化エチレン(苛性ソーダ水溶液及び固型苛性ソーダ乾燥塔を通して精製乾燥したもの)の導入を開始する。

油浴温度 160~170°, 内部温度 155° で反応を開始させると酸化エチレンの導入にともない内部温度は上昇して最高 205° 位にまで達する。触媒として使用する苛性ソーダは粉碎したものを予め試料アルコールと加熱して分散溶解させて反応管へ入れる。反応が進行するにつれて時々反応管全体を秤量しその重量増加によって原料アルコールに対する酸化エチレンの附加モル数を計算した。

第 2 表にこのようにして得た各種不飽和高級アルコールのポリエチレング

第 1 図 酸化エチレン反応容器

* Studies on the Higher Fatty Alcohols. Part XI. Preparation and Properties of Some Ethenoxy-lated Unsaturated Higher Fatty Alcohols.

By Shinroku MASUYAMA (The Osaka Municipal Technical Research Inst.)

第 2 表 不飽和高級アルコールポリエチレングリコールエーテル

原料アルコール	使用量 (g)	触媒 (g)	反応中最高 到達温度 (°C)	反応 時間 (時)	試料に対す る重量増加 率 (%)	酸化エチレ ン平均附加 モル数	沃素価	外 観
玉蜀黍油アルコール	30.0	1.0	200	2.0	113.3	6.9	60.1	黄褐色粘稠液体
玉蜀黍油アルコール	18.3	1.0	200	2.7	239.0	14.7	40.2	黄褐色蠟様固体
大豆油アルコール	60.0	2.0	195	3.0	75.0	4.6	70.5	淡褐色粘稠液体
大豆油アルコール	36.5	2.0	205	4.0	152.0	9.3	57.1	褐色蠟様固体
鰯油アルコール	65.5	1.5	198	2.2	84.0	5.5	65.1	褐色粘稠液体
鰯油アルコール	22.0	1.5	196	3.4	191.0	12.5	41.1	褐色蠟様固体
胡桃油アルコール	30.0	1.0	192	1.0	150.0	8.9	70.3	黄褐色粘稠液体
椰子油アルコール	40.0	1.3	200	1.5	170.5	7.2	7.6	黄色蠟様固体
抹香鯨油アルコール	30.0	1.0	205	2.0	176.6	10.4	28.1	黄褐色蠟様固体

リコールエーテルの反応条件及び生成物の性状について示した。

II. 反応生成物の界面化学的性質について

実験 I で得られた不飽和高級アルコールのポリエチレングリコールエーテルの水溶液について界面化学的性質の検討を次のようにして行った。

第 3 表 表面張力 (測定温度 20°, ダイン/cm)

試料エーテル	水溶液濃度	1.0	0.5	0.1	0.05	0.025
		%	%	%	%	%
玉蜀黍油アルコール E.O. 6.9 モル		34.3	34.3	34.9	35.4	35.8
玉蜀黍油アルコール E.O. 14.7 モル		38.0	38.3	38.9	39.4	39.6
大豆油アルコール E.O. 4.6 モル		34.9	35.5	36.9	38.0	38.8
大豆油アルコール E.O. 9.3 モル		36.1	36.4	36.8	37.2	37.7
鰯油アルコール E.O. 5.5 モル		34.1	35.3	35.6	37.5	38.9
鰯油アルコール E.O. 12.5 モル		37.7	38.1	38.4	38.8	39.3
胡桃油アルコール E.O. 8.9 モル		35.5	35.5	35.5	36.1	36.9
椰子油アルコール E.O. 7.2 モル		33.7	33.7	34.0	34.0	34.3
抹香鯨油アルコール E.O. 10.4 モル		35.1	35.4	35.4	35.6	36.7

(1) 表面張力: du Nouy

の表面張力計を用いて 20° に於いて 0.025, 0.05, 0.1, 0.5 及び 1.0 の各パーセント水溶液について測定した。その結果を第 3 表に示した。

(2) 浸透力: (1) と同様 に稀薄水溶液を作り、キャンパス強制沈降法⁽⁷⁾によって浸透力試験を行った。その結果を第 4

第 4 表 浸透力 (測定温度 25°, 単位秒)

試料エーテル	水溶液濃度	0.125	0.25	0.5	1.0
		%	%	%	%
玉蜀黍油アルコール E.O. 6.9 モル		68	38	25	17
玉蜀黍油アルコール E.O. 14.7 モル		57	40	25	20
大豆油アルコール E.O. 4.6 モル		178	165	58	28
大豆油アルコール E.O. 9.3 モル		41	25	22	9
鰯油アルコール E.O. 5.5 モル		370	124	65	45
鰯油アルコール E.O. 12.5 モル		108	76	41	28
胡桃油アルコール E.O. 8.9 モル		45	29	17	12
椰子油アルコール E.O. 7.2 モル		8	4	3	3
抹香鯨油アルコール E.O. 10.4 モル		40	26	15	9

表に示す。

(3) 耐酸性: 浸透試験に使用した 1 % 水溶液に濃硫酸 (試薬一級) を加えてその濃度がそれぞれ 1%, 5% 及び 10% になるように試験溶液を調製し、この溶液の室温時に於ける外観, 15 分間弱く煮沸した時の外観及びこれを再び室温まで冷却した時の外観を観察した結果を第 5 表に示した。

(4) 乳化力試験: 乳化力試験は和田⁽⁸⁾の方法に準じて次のようにして行った。すなわち前記各種試料の 1% 及び 5% 水溶液を作りこれを次に述べる被乳化物試料と同一容量 (各 10 cc 宛) を共栓付内容 30 cc の試験管に入れ密栓して上下に激しく 40 回振盪

第 5 表 耐酸性 (硫酸溶液の外観)

試料エーテル	硫酸濃度	硫酸 1%			硫酸 5%			硫酸 10%		
		冷時			冷時			冷時		
		煮沸時	放冷時	煮沸時	放冷時	煮沸時	放冷時	煮沸時	放冷時	煮沸時
玉蜀黍油アルコール E.O. 6.9 モル		—	⊕	—	—	⊕	⊕	—	⊕	⊕
玉蜀黍油アルコール E.O. 14.7 モル		—	+	—	—	+	—	—	+	—
大豆油アルコール E.O. 4.6 モル		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
大豆油アルコール E.O. 9.3 モル		—	⊕	—	—	⊕	—	+	⊕	⊕
鰯油アルコール E.O. 5.5 モル		⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕
鰯油アルコール E.O. 12.5 モル		—	⊕	—	—	⊕	—	—	⊕	—
胡桃油アルコール E.O. 8.9 モル		+	⊕	+	+	⊕	+	+	⊕	+
椰子油アルコール E.O. 7.2 モル		—	⊕	—	—	⊕	—	—	⊕	—
抹香鯨油アルコール E.O. 10.4 モル		—	⊕	—	—	⊕	—	—	⊕	—

—: 透明, +: やや白濁, ⊕: 白濁, ⊕: 油状物析出

水分散性の新しい水性塗料原料として優れた性質を持っている。

本報告の要旨は昭和 29 年 11 月 24 日、近畿地方工業研究機関第 2 回合同研究発表会に於て講演した。

(1) A. N. Wrigley : <i>J. Am. Oil Chemist's Soc.</i> , 34, 39 (1957).	(6) 益山新六 : 科学と工業, 25, 22 (1951).
(2) 益山新六 : 科学と工業, 27, 106 (1953); 本誌, 30, 290 (1956).	(7) J. W. McCutcheon : <i>Synthetic Detergents</i> , p. 75 (1950), Mac Nair-Dorland Co., New York.
(3) 益山新六 : 本誌, 28, 432 (1954).	(8) 和田信明, 井波 章 : 油脂化協誌, 3, 74 (1954).
(4) 益山新六 : 本誌, 28, 384 (1954).	(9) 益山新六 : 本誌, 30, 291 (1956).
(5) 益山新六 : 本誌, 26, 524 (1952).	

脂肪族高級アルコールに関する研究 (第 12 報)*

脂肪族高級アルコールクエン酸エステル類の抗酸化性について

益山新六, 安原 諭 (大阪市立工業研究所)

昭和 32 年 10 月 14 日 受 理

近時油脂精製技術の進歩にともなって極度に脱色脱臭された動植物油脂が容易に得られるようになり、食用油脂の場合に於てもマーガリン、ショートニングオイルまたはマヨネーズソースの原料としてまたサラダ油として多量に消費されている。しかしながら油脂類の精製過程に於いて油脂自体が含有している天然の抗酸化性物質がアルカリ精製のアルカリや脱臭中の高熱の為に破壊されて精製前の原油と比較して非常に酸敗し易いものとなっている事は従来から認められ、これに対していろいろの抗酸化剤が研究され提供されている現状である。

また一方油脂中の微量金属特に鉄及び銅の問題がある。粗製原油中に含有されている鉄及び銅は精製中に一部分除去されるが、完全には除かれずこれが精製油脂製品の変質を早める大きい原因の一つとなる。この金属による悪影響を防ぐため食用油脂中にいわゆる metal deactivator (metal scavenger) を添加する事が行われ、主としてクエン酸が使用されている。しかしながらクエン酸を使用する場合は油脂類に対する溶解度が約 0.005% に過ぎない為に精製工程中で添加したクエン酸は全部溶解せずに油中に浮遊して残り濾過の際にケーキ状に残留して製品中のクエン酸含量を或る程度以上に増量させる事が困難である。

これらの点を改良する為にクエン酸のモノエステル類が注目されるようになり^(1,2)、米国では現在クエン酸のモノイソプロピルアルコールエステルがマーガリンの抗酸化剤として使用されている。

著者は従来行ってきた脂肪族高級アルコールの応用研究の一つとしてこれらの高級アルコールからクエン酸のモノエステルを作り、metal deactivator として棉実サラダ油に市販抗酸化剤と共に添加して変質防止に利用する為に研究を行ったのでその結果を報告する。

実 験 の 部

I. 脂肪族高級アルコールとクエン酸のエステル化反応 クエン酸の有機溶媒に対する溶解度が小なるために、通常の共沸混合物法の代りにピリジンを溶媒として大過剰の無水クエン酸を使用し濃硫酸を脱水剤として最初 100° で 4 時間、つづいて 80° で 10 時間加温攪拌してエステル化を行った。すなわち高級アルコール 5 g, 無水クエン酸 30 g, 特級ピリジン 50 g, 濃硫酸 0.4 g を使用した。

反応終了後、氷水 150 cc, 濃硫酸 10 cc の混液中に注入して過剰のクエン酸を溶解し去り、反応生成物をエーテル 200 cc で振取りエーテル層を水洗乾燥後エーテルを溜去してクエン酸モノエステルを得た。

試料高級アルコールとして次のようなものを使用した。

- (1) ラウリルアルコール : 花王石鹼製, ヒドロキシル価 288.5, 沃素価 1.6.
- (2) ステアリルアルコール : 和光純薬化学用, ヒドロキシル価 209.6, 沃素価 0.8.

* Studies on the Higher Fatty Alcohols. Part XII. Some Citric Acid Monoesters of Higher Fatty Alcohol as Antioxidants.

By Shinroku MASUYAMA and Satoshi YASUHARA (The Osaka Municipal Technical Research Inst.)