トリクロロモノフロロメタンと香料の
95%アルコール溶液中における経時変化

岡村 和夫* 青山 司朗*
竹中 利夫** 南 育造**

BEHAVIORS OF TRICHLOROMONOFUORO-
METHANE AND PERFUMES MIXTURE
IN 95% ALCOHOL SOLUTION

By

KAZUO OKAMURA* SHIRO AOYAMA*
TOSHIO TAKENAKA** IKUZO MIMAMI**

In our country cheap and flammable propellents for aerosol products is generally used, but not flammable propellents have been gradually used with the progress of the aerosol industry.

Trichloromonofluoromethane (DF-11), one of non-flammable chlorofluoro carbons, in generally considered to be unstable and decompose easily.

Aerosol products, especially most of the hair lacquers, containing 95% alcohol as solvent for all effective ingredients and perfumes, are packaged in uncoated metal containers.

It has been known that DF-11/95% alcohol system is stable and does not decompose in the absence of metal. However, it has not been made clear what causes the decomposition of the system when it contacts metal and contains perfumes and film-forming materials.

This paper presents the chemical behaviours of the DF-11/95% alcohol; /perfume solution system and the corrosion of metal containers which were obtained by observing the pressure-packaged containers stored outside every a certain period of time for such a long time as 6 months.

In addition, this report also describes the effect of DF-11 on the (odor) of perfume which was observed by a functional test in the same was as mentioned above.

As a result, most of the representative 180 different kind hair lacquer perfumes tested, with some exceptions such as Guaiol acetate, Isoeugenol, Vetiveryl acetate, Vetiverol and Phenylacetaldehyde, etc. were found to be stable in the presence of DF-11/95% alcohol system and to scarcely give the change of (odor) in the presence of chlorfluoro carbons.

Even the perfumes which caused the vigorous decomposition of DF-11 or the corrosion of metal containers did not show the change of (odor). As no relationship between the decomposition or the corrosion and (odor) was found, it was not made clear whether molecular structures of perfumes are related with the decomposition or the corrosion.

* ダイキン工業株式会社
(大阪市北区梅田8)
Daikin Kogyo Co., Ltd.
** 小川香料株式会社
(大阪市東区平昭町3の3)
Ogawa & Co., Ltd.

It may be necessary to be careful about selection and use when such perfumes as caused the decomposition or the corrosion in this study are used.

本邦におけるエアゾールプロペラントは、廉価な可燃性プロペラントを多く用いているが、業界の発展と共に不燃性プロペラントを利用するようになってきた。

不燃性プロペラントの中で、クロロフロロカーボン類の一つ、トリクロロモノフロロメタンは不安定なもので、分解を起しやすい化合物であると一般に考えられている。

エアゾール製品、特に、ヘアーラッカーは溶剤として一部の製品を除いては、95%アルコールを用いており、各種の有効成分、および香料を溶解させ、ほとんどが、内面コーティングをしていない金属容器に充てんしたものである。

我々は、金属と接しないトリクロロモノフロロメタン-95%アルコール系は、安定でほとんど分解しないことを知っている。金属と接するこの系の香料、粘着剤、あるいは製造条件など、分解を誘起すると考えられる原因が、どのようであるか明らかにされていない。

我々は、本報で、香料のトリクロロモノフロロメタン-95%アルコール溶液系における化学的变化、および、金属カンの腐蝕状態を圧力充てんによって談製した、サンプルの6カ月間の屋外長期保存で、一定期間ごとに、観察し、その関係を明らかにした。さらに、クロロフロロカーボン共存での【に】の【に】の影響性についても、同様にサンプルを調整し、一定期間ごとの官能試験によって明らかにした。

その結果、試験に用いた約180種のヘアーラッカー用の代表的な香料のうち、一部の香料、たとえば、ガヨール、アセテート、イソユゲノール、ベチベリールアセテート、ベチベロール、フェニールアセトアルデヒド、などを除いては、トリクロロモノフロロメタン-95%アルコール系に対して安定であり、また、クロロフロロカーボン共存での【に】の変化も、それほど認められなかった。

トリフロロモノフロロメタンが激しく分解、あるいはカンの腐蝕が認められた香料でも【に】の変化は、なかった。分解腐蝕と【に】の関連性はなく、香料の分子構造の関係を明らかにすることができなかった。激しく、分解、あるいはカンの腐蝕に影響を与える香料の使用に際しては、ある程度の選択と注意をする必要がある。

緒 言

プロペラントにトリクロロモノフロロメタンを含有しアルコールをベースとするエアゾール組成物がしばしば

変質を生じることは、一般通念である。その原因の一つとして P. A. Sanders⁽¹⁾はトリクロロモノフロロメタンとアルコールとのフリーラジカル反応及びその結果生成する塩酸、アセトアルデヒド等に起因する二次的な変質をあげている。もし Bower の主張する反応が劣化の主要因子であるならば適当なフリーラジカル抑制剤を添加すれば変質を防止できるはずである。これについて、F. A. Bower L. T. Long⁽²⁾は研究を行い少量のニトロメタンの添加が極めて有効であるとみいだしたと報告しているが、これに対し B. Hoffmann⁽³⁾は次の三つの理由をあげて反論している。すなわち、(1)ヘアーラッカーはエアゾールの主力製品であり、もし簡単に、Bower, Long の主張するような38°C2カ月貯蔵することにより60%の製品が使用に耐えなくなれば、このような有力商品とはならなかったであろう。(2)実用条件下で Sauders の主張する反応の起る可能性は極めて少い。(3)実際に模擬ヘアーラッカーを調整し、貯蔵試験を行ったがなんら変質を認めずカンの腐蝕もなかった。

以上がエアゾール製品の変質に関する過去の見解である。

我々もジクロロジフロロメタン、トリクロロモノフロロメタン及び95%アルコール、25/25/50wt%の組成物を120gブリキ製サイドシームカンに充てんし、一年間屋外放置テストを行いその間それぞれ1. 3. 6. 12カ月間隔にて開カンし組成物の変化及びカンの状態を解察したが、なんら異状をみいだすことができなかった。従ってエアゾール製品の劣化が起るとすればアルコール、トリクロロモノフロロメタン以外のもの、たとえば、ヘアーラッカーであれば粘着剤、可塑剤、香料などが考えられるが今日はそれらのうちでも特に、香料を研究対象とした。

第1章 化学的反応性について

§1. 実験方法

主旨 少しでも化学的反応が起りやすい状態にするため95%アルコールとトリクロロモノフロロメタンの50/50vol%の系における各香料とトリクロロモノフロロメタンの関係を求めた。

実験方法 実験方法は次の処方Aのものを、6ozブリキ製サイドシームカンに圧力充てんし（但し空気は除去しない）屋外に放置して一定期間ごとに各サンプルを開カンしてPH値変化及び遊離塩素根をホールハード法により分析した。

処方A	香料	5.05wt%	5.0gr
	95%アルコール	32.40 "	32.0 "

トリクロロモノフロロメタンと香料の95%アルコール溶液中における経時変化

プロペラント 62.55 " 62.0 "
100.00wt% 99.0gr

但し、プロペラントはトリクロロモノフロロメタンのみを使用。屋外放置時における準度は最高60℃、最低15℃であった。

香料の種類 香料は特にヘアーラッカーによく用いられている代表的なものを選んで行った。供試した香料の種類は次の178種である。

炭化水素類	3	酸 類	1
アルコール類	21	エステル類	37
フェノール類	8	そ の 他	8
アルデヒド類	18	天然香料(植物性)	53
アセタール類	9	天然香料(動物性)	6
ラクトン類	3		
ケトン類	11	合 計	178

分析方法 分析方法は、まず一定期間屋外放置したサンプルを冷却した後、開カンして内容物を倍量の水に希釈し45℃～50℃の恒温水槽にてトリクロロモノフロロメタンを除去し、残留物を常温にする。しかる後残留物のPHを測定し次いで $\frac{1}{10}$ N硝酸銀を用いて電位老滴定と行い、塩素根を求めた、但し $\frac{1}{10}$ N硝酸銀の1CCはこの場合35ppmに相当する。なお、PH測定は自動温度補正のできるものでガラス電極を使用した。

カン内部の腐蝕状態 開カンしたカン内部の状態は肉眼による観察を行い、第1図に示すような区内においてそれぞれ5点法によって表わし点数の大きいものほど、カン内部の状態が悪化していることを示す。

§2. 実験結果

屋外放置6カ月後の結果を示す。塩素根が6カ月後で10ppm以上検出されたものは供試した178種類中32種類で全体の21.4%占めていた。

Table 1 The behaviour of perfumes for trichloromonofluoromethane/95% alcohol system in metal container

		PH Value				Cl' Quant. ppm				Conrosion parts in Can										Precipitation		
No.	Perfume Name	0	2M.	3M.	6M.	0	2M.	3M.	6M.	A	B	C	D	E	F	G	Total	2M.	3M.	6M.		
0	Blank	5.75	5.05	4.55	5.63	2	2	2	2	1	1	1	2	2	0	1	8	—	—	—		
1	Terpinolene	4.75	2.78	2.70	2.60	2	66	70	115													
2	Diphenyl methane									4	1	0	2	1	0	2	10B	—	—	—		
3	Linalool									5	3	0	2	2	0	2	12B	—	—	—		
4	Nerol	4.33	4.97	5.30	3.77	2	2	2	14	3	0	0	3	4	0	2	13B	—	—	—		
5	Citronellol									5	2	0	0	3	0	2	12B	—	—	—		
6	Terpineol									5	3	1	2	3	0	3	17C	—	—	—		
7	Sandal DIA	5.34	5.00	5.12	5.21	2	2	2	10									—	—	—		

(以下次頁へ)

第1図の基準に従い、肉眼観察の結果を3人の平均として示した。

(第1図)

点数	腐 蝕 状 態
5	全面さび 点蝕90%以上
4	点蝕60%以上
3	点蝕60～10%
2	さびの兆候, 点蝕あり (10%以下)
1	さびの兆候あり
0	全面にさびなし

1. PH値及び塩素根量

塩素根10ppm以上あったもののみ掲げる。他は充てん直後のものと同じ。

2. カン内部の腐蝕状態

§1で示した基準の点数で合計が3カ月後で10点以上、あるいは6カ月後で15点以上のものについて掲げる、なお、最高は35点である。

3. 沈澱物および浮遊物の有無

処方Aと同じものについて耐圧製透明ガラスビンに充てんし、25℃一定に放置して沈澱物を調べた。表には+と出たものについて掲げる。

上記3項目の変化について Table 1 にまとめた。

No.	Perfume Name	PH Value				Cl' Quant. ppm				Corrosion parts in Can								Precipitation			
		0	2M.	3M.	6M.	0	2M.	3M.	6M.	A	B	C	D	E	F	G	Total	2M.	3M.	6M.	
8	Phenoxy ethyl alcohol									3	0	0	2	2	0	3	10B	—	—	—	
9	Vetiverol	3.81	3.20	1.90	1.92	2	38	683	1030	5	5	1	3	4	0	4	22A	—	—	—	
10	Iso eugenol	4.02	4.30	3.90	2.25	2	3	4	1890	5	5	1	2	3	0	3	19C	—	—	—	
11	Safrol									2	0	1	2	3	0	4	12B	—	—	—	
12	Octyl aldehyde (10%alc.)									3	3	3	3	3	0	2	17C	—	—	—	
13	Nonyl aldehyde (10%alc.)	4.50	5.40	4.30	3.60	2	2	2	59	5	3	1	3	4	0	4	20A	—	—	—	
14	Lauryl aldehyde (10%alc.)									3	0	0	2	3	0	3	11B	—	—	—	
15	Citral	3.55	2.99	2.92	3.70	2	45	53	64									—	—	—	
16	Citronellal									2	0	0	2	4	0	3	11B	—	—	+	
17	Hydroxy citronellal									4	0	0	3	4	0	4	15B	—	—	—	
18	Phenyl acetic aldehyde (50%alc.)	3.95	2.05	1.75	1.90	2	390	840	955	5	5	1	3	4	0	3	21A	—	—	—	
19	Cinnamic aldehyde	3.59	3.20	3.07	3.20	2	23	25	26									—	—	—	
20	Hydroxy citronellal diethyl acetal									4	2	0	3	4	0	2	15A	—	—	—	
21	Hydroxy citronellal dimethyl acetal									5	3	2	3	5	0	3	21A	—	—	—	
22	Aurantin									2	0	0	1	4	0	3	10B	—	—	—	
23	Citral diethyl acetal	3.72	3.93	3.30	3.00	9	52	36	56									—	—	—	
24	Jasmonal dimethylac etal	3.89	5.00	3.35	1.98	2	5	4	875	5	5	1	3	3	0	4	21C	—	—	—	
25	Ionone	4.20	3.95	2.77	2.92	2	45	42	87	2	0	0	3	3	0	3	11B	—	—	—	
26	Methyl ionone	6.40	5.88	2.90	3.11	2	21	75	66	5	0	0	2	4	0	4	15B	—	—	—	
27	Ionone 100%	4.60	4.55	2.50	2.92	2	28	36	43	2	0	0	3	4	0	3	12B	—	—	—	
28	Phenyl acetic acid (10%alc.)									3	1	0	3	3	0	4	14B	—	—	—	
29	Geranyl formate									2	0	1	3	3	0	3	14B	—	—	—	
30	Linalyl acetate									4	4	1	2	3	0	2	16A	—	—	—	
31	Bornyl acetate	4.21	3.40	2.53	2.60	2	60	89	122									—	—	—	
32	vetiveryl acetate	3.90	3.35	2.00	1.89	2	80	572	1280	5	5	1	4	4	0	3	22A	—	—	—	
33	Benzyl iso valerianate									2	3	1	3	5	0	4	18A	—	—	—	
34	Methyl heptine carbonate (10%alc.)									3	2	2	3	3	0	2	15C	—	—	—	
35	Methyl benzoate									3	2	2	3	3	0	2	15C	—	—	—	
36	Ethyl cinnamate									3	2	1	2	3	0	4	15C	+	+	+	
37	Guaiol acetate	4.28	2.40	2.04	1.62	2	400	976	2600	5	5	2	5	5	0	4	26A	—	—	—	
38	Phandlide									2	1	1	2	2	0	2	10B	—	—	—	
39	Versalide (10%alc.)									2	1	1	2	2	0	2	10B	—	—	—	
40	Lemon oil	3.80	3.61	3.20	3.13	2	12	37	46	3	1	0	2	3	0	3	13B	—	—	—	
41	Petitgrain oil	3.80	3.85	3.32	3.23	2	4	27	27	3	0	0	2	3	0	2	10B	—	—	—	
42	Lavender oil	4.45	3.40	3.17	3.24	2	28	35	30	0	0	0	3	4	0	3	10B	—	—	—	
43	Spike lavender oil	3.46	3.13	2.85	2.63	2	61	81	112	2	1	0	2	3	0	2	10B	—	—	—	
44	Patchouli oil	4.40	3.20	2.89	2.18	2	11	93	294	0	0	0	3	4	0	3	10B	—	—	—	
45	Rosemary oil	4.52	5.20	4.60	3.20	2	2	2	20	3	2	0	1	3	0	3	12B	—	—	—	
46	Clarysage oil									4	2	0	1	3	0	2	12B	—	—	—	

(以下次頁へ)

トリクロモノフロロメタンと香料の95%アルコール溶液中における経時変化

No.	Perfume Name	PH Value				Cl' Quant. ppm				Corrosion parts in Can											Precipitation			
		0	2M.	3M.	6M.	0	2M.	3M.	6M.	A	B	C	D	E	F	G	Total	2M.	3M.	6M.				
47	Lemongrass oil	4.31	3.68	3.48	3.33	6	14	14	24												-	-	-	
48	Citronellal oil									3	0	1	2	3	0	2	11B				-	-	-	
49	Vetivert oil	5.20	3.30	3.13	2.82	2	42	50	68												-	-	-	
50	Cinnamonleaf oil																				-	+	+	
51	Opoponax clair	5.32	5.06	4.63	4.58	2	12	13	33												-	-	-	
52	Staranise oil	4.85	3.00	2.90	2.48	2	56	135	172												-	-	-	
53	Geranium oil									3	1	1	2	4	0	2	13B				-	-	-	
54	Ylang-ylang oil	4.20	4.19	3.75	3.72	2	2	10	10	3	0	0	2	3	0	3	11B				-	-	-	
55	Orris liquid	4.79	5.66	4.63	5.40	2	4	2	13												-	-	-	
56	Cedarwood oil	4.15	4.80	4.50	5.75	2	2	2	111	3	2	0	0	3	0	2	10B				-	-	-	
57	Pineneedle oil	3.97	3.21	3.10	3.23	2	53	59	75	3	0	0	2	2	0	3	10B				-	-	-	
58	Camper white oil	4.51	3.30	3.15	3.30	2	30	43	44												-	-	-	
59	Peru balsam																				+	+	+	
60	Tolu balsam																				+	+	+	
61	Ho oil									3	1	1	2	4	0	2	13B				-	-	-	
62	Guajacwood oil	4.30	3.80	3.39	3.52	2	12	28	22												-	-	-	
63	Copai balsam																				-	+	+	
64	Nutmeg oil									2	1	1	2	2	0	2	10B				-	-	-	
65	Amber oil																				-	+	+	
66	Musk tink	5.62	5.51	5.38	4.55	7	9	8	10												+	+	+	
67	Civet																				+	+	+	

Note ; 1) Samples not to be described PH value and Cl' in the table are detected less than 10ppm Cl'.

2) Samples not to be described corrosion state in the table show less than 10 marks.

3) (A), (B) and (C) in total column is following.

(A) : Over 10 marks after 3 mon. and 15 marks after 6 Mon.

(B) : Over 10 marks after 3 Mon. and less than 15 marks after 6 Mon.

(C) : Less than 10 marks after 3 Mon. and over 15 marks after 6 Mon.

4) Sign in precipitate columne is following.

+ : Samples formed precipitate.

- : Samples formed no precipitate.

§3. 考 察

香料を系統的に見た場合、どのような種類のものがトリクロモノフロロメタンと反応して分解因子になりや

すいかを、まず調べてみた。6 カ月後において10ppm以上の塩素根を示した香料について類別して考えてみると、のとおりに集約される。

Table 2 The number of decomposed perfumes classified into homologous compounds.

No. Homologous compo.	Samples	Samples detected over 10 ppm Cl'	No. Homologous compo.	Samples	Samples detected over 10 ppm Cl,
1 Hydrocarbons	3	1	8 Acid	1	0
2 Alcohols	21	3	9 Estels	37	3
3 Phenols	8	3	10 Others	8	0
4 Aldehydes	18	5	11 Natural perfumes	53	16
5 Acetals	9	4	(plant)		
6 Lactons	3	0	12 " (animals)	6	0
7 Ketones	11	3	Total	178	38

Table 3 The corrosion states in metal container after 6 months.

No. Homologous compd.	Samples	Parts in Can							Total.
		A	B	C	D	E	F	G	
0 Blank	2	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	0	1.0	8.0
1 Hydrocarbons	3	2.7	0.7	0.7	2.7	2.0	0	1.3	10.1
2 Alcohols	21	3.2	1.7	0.9	2.0	2.3	0	1.7	11.8
3 Aldehydes	18	2.6	1.3	1.1	2.4	2.9	0.1	2.3	12.6
4 Acetals	9	3.0	2.1	1.0	2.7	3.5	0.1	2.8	15.1
5 Lactons	3	3.3	1.0	1.0	2.0	2.0	0	2.0	11.3
6 Ketones	11	2.5	1.0	0.7	1.9	2.0	0	1.5	9.6
7 Acid	1	3.0	1.0	0	3.0	3.0	0	4.0	14.0
8 Phenols	8	2.9	1.8	1.0	2.0	2.1	0.3	2.1	12.2
9 Estels	37	2.4	1.9	1.1	1.9	2.2	0	2.1	11.6
10 Others	8	2.9	1.3	1.0	1.6	1.6	0	1.5	9.9
11 Natural perfumes (plant)	53	1.7	0.8	0.6	1.2	1.3	0	1.5	7.1
12 " (animals)	6	2.2	1.2	0.5	1.2	1.2	0	1.7	8.0
Average		2.7	1.2	0.8	2.1	2.2	0.0	2.1	11.1

Table 4 Homologous compounds comparison about the large corrosion state.

No. Homologous compd.	Over 10 ppm Samples	parts in Can							Total.
		A	B	C	D	E	F	G	
0 Blank		1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	0	1.0	8.0
1 Hydrocarbons	1/3	4.0	1.0	0.0	2.0	1.0	0	2.0	10.0
2 Alcohols	6/21	4.3	2.2	0.3	2.0	3.3	0	2.8	14.9
3 Phenols	4/8	3.5	1.5	0.5	2.8	3.5	0.3	3.3	15.4
4 Aldehydes	7/18	3.9	2.3	1.2	3.0	3.9	0	3.3	17.6
5 Acetals	6/9	4.0	3.0	1.0	2.8	4.2	0	3.3	18.3
6 Lactons	0/3	—	—	—	—	—	—	—	—
7 Ketones	3/11	3.0	0	0	2.7	3.7	0	3.3	12.7
8 Acid	1/1	3.0	1.0	0	3.0	3.0	0	4.0	14.0
9 Estels	8/37	3.4	2.9	1.4	3.1	3.6	0	3.0	17.4
10 Others	2/8	2.0	1.0	1.0	2.0	2.0	0	2.0	10.0
11 Natural perfumes (plants)	14/53	2.4	0.8	0.3	1.9	3.1	0	2.4	10.9
12 " (animals)	0/6	—	—	—	—	—	—	—	—
Average		3.3	1.6	0.6	2.5	3.1	0.0	2.9	15.1

Note ; 1) The parts of Can is hown Fig. 1.

2) The Acid is an unusual case.

この表から相対的に、天然香料特に、植物性のものはトリクロモノフロロメタンの分解因子になりやすいことが推察できる。他の合成香料でも反応の誘起原因となりやすい化合物もある。

アルコール類のベチペロール、フェノール類のイソエゲノール、アルデヒド類のフェニールアセトアルデヒド、アセタール類の α -アミルシンナミックアルデヒド、 γ -メチルアセタール、エステル類のベチペリールアセテート、ガヨールアセテート、などは6カ月後におい

て約1000~4000 ppm もの塩素根が検出された。しかし、これらの化合物がトリクロモノフロロメタンとどのような反応機構をもって分解し塩素根を生成するかは不明である。しかし少なくともこれらの化合物はトリクロモノフロロメタンと95%アルコールの系においては、普通の状態（一定空気量を含むエアゾールカン内部に屋外放置）でかなり影響があることがわかる。

PH値はいずれの場合にも酸性を示し酸素根の増大と共にPHは著しく小さくなり酸度が強くなっている。

次はエアゾールカン内部の状態について観察した結果をもう少し詳細に検討してみると次の第3表のようにまとめられる。

Table 3 は香料 178 種すべてのものについて同族化合物別に集計平均したものであるが同じように Table 1 から腐蝕度合が大きく得られたものについて検討してみると Table 4 のように表わされる。

Table 3 および Table 4 よりカン内部分によって腐蝕の度合が相当異なることがわかる。一般にいずれの香料においても同じような傾向になっている。香料全体を考えるとカンバルブの裏面、カン底部、ハンダ接続部、およびカンショルダー部裏面の順に腐蝕度合が大きいことがわかる。これは著しく腐蝕していたものについて考察した結果でも同じである。空気と接しよくされている部※

※分が多い気相部では案外腐蝕されていない。しかし、気相部においてバルブ裏面(A)が犯されているのは、クランプ時における機械的な応力ひずみによる金属表面の損傷によりさびやすい状態が作られたためか、あるいは、メッキがはげバルブ銅部の異種金属による一種の電蝕によるものとも考えられる。

Table 4 で同族化合物についてみた場合、腐蝕度合の激しいのはアセタール、エステル、アルデヒド、フェノールおよびアルコール類の順になっている。

しかし、これは相対的なものであって各同族化合物は同数の試料について調べたものでもなくこの順位は必ずしも正確なものではない。一般的な傾向にすぎない。

特に6カ月後で塩素根および腐蝕度合の激しかったものは先にも述べたように次のTable5のとおりであった。

Table 5 The specific perfumes having largely effected on corrosion and decomposition.

No.	Perfume name	Cl' ppm	Corrosion grades
1	Guaiol acetate	2600	26
2	Iso eugenol	1890	19
3	Vetiveryl acetate	1280	22
4	Vetiverol	1030	22
5	Phenyl acet aldehyde	955	21
6	Jasmonal dimethyl acetal	875	21

Table 6 The relation between Cl' and corrosion grades.

No.	Perfume name	Cl' ppm	Corrosion grades
1	Spike lavender oil	112	9
2	Terpinolene	115	6
3	Nonyl aldehyde	59	20
4	Citral	64	7

激しく腐蝕していたものは、やはり塩素根も多く検出され相関関係がある。しかし肉眼観察による度合で10〜20点度度の場合でも塩素根が少く、また、反対に腐蝕度合が小さいのに塩素根が比較的外い場合があって塩素根が10〜150ppm 程度であるときにはカンの腐蝕度合とは比例的に成りたたない。すなわち、これは、腐蝕度合の測定が機械的でないためであろう。たとえば、次のように相関関係がない。

塩素根が全然検出されない場合でもカンの腐蝕が認められた。

4 ま と め

トリクロモノフロロメタンと95%アルコール混合液中に於ける香料の化学的反應について6カ月間の屋外放置した場合の結果を簡単にまとめると次のようになる

(1) 香料を5%濃度にして使用することはまずないが、長時間経過すれば、いずれは、トリクロモノフロロメタンの分解に寄与するであろうと推察できる一般的な傾向が確かめられた。

(2) その傾向は次のようである。

化学的反應性からみた場合 天然香料（特に植物性）はトリクロモノフロロメタンの分解因子になりやすい他の同族化合物は同じ程度であって順位はつけ難い。香料の構造的関連性はあきらかにない。

カンの状態からみた場合 一般的な傾向としてカン内部を部分的に検討すれば、カンバルブ裏面〉カン底部〉液相部〉ハンダ接続部の順に腐蝕度合が大きい。同族化合物別にむりに順位をつけるとすれば、アセタール〉エステル〉アルデヒド〉フェノール〉アルコール

の順になるが、これらは腐眼による測定のため少々の誤差はあるものと思われる。

- (3) 沈殿浮遊物については最初から難溶性のものも少々含まれていた。しかし、2カ月後で沈殿物を認めなかったものが3カ月後になって沈殿物を生じたものも※

※あった。

- (4) 総合的にみて化学的およびカン内部の状態変化に、特に、著しい影響を与える香料をあげると Table 7 のようにまとめられる。

これらは Table 1 の経済変化における香料のリストの

Table 7 The specific perfumes having effected on PH, Cl', corrosion and precipitate.

No.	Perfume name	PH Varlation	(After 6 Mon.) Cl' ppm	Corrosion grades	ppt.
0	Blank	-0.12	2	8	—
1	Nerol	-0.56	14	13	—
2	Vetiyerol	-1.89	1030	22	—
3	Iso eugenol	-2.67	1890	19	—
4	Noryl aldehyde	-0.90	59	20	—
5	Phenyl acstic aldehyde	-2.90	955	21	—
6	Jasmonal dimethyl acetal	-1.91	875	21	—
7	Ionone	-1.28	87	11	—
8	Methyl ionone	-3.29	66	15	—
9	Ionone 100%	-1.68	43	12	—
10	Vetiveryl acetate	-2.01	1280	22	—
11	Guaiol acetate	-2.26	2600	26	—
12	Lemon oil	-0.67	46	13	—
13	Pettitgrain oil	-0.57	38	10	—
14	Lavender oil	-1.21	30	11	—
15	Spike lavender oil	-0.83	112	10	—
16	Rosemary oil	-1.32	20	12	—
17	Ylang-ylang oil	-0.48	10	11	—
18	Cedarwood oil	+1.60	11	10	—
19	Pineneedle oil	-0.74	75	10	—
20	Ethyl cinnamate	+0.35	3	15	—
21	Musk tink	-1.07	10	6	—

中で、2項目以上共通して、結果の悪いものをまとめたものでこれらの香料は、特に、注意しなければならないと思われる。しかし、考察でも述べたように、塩素根や沈殿物が生じていても腐蝕度合の小さいものもある。ここでは一応、腐蝕度合10以上のものについて論じたが、ブランク以上のものはすべて注視する必要があるかも知れない。

以上、我々は化学的、およびカンの状態変化から、トリクロロモノフロロメタンと95%アルコール系における香料の化学的反応については検討してきたが、香料のプロペラント、特に、クロロフロロカーボン（ジクロロジフロロメタンとトリクロロモノフロロメタンの混合プロペラント）に対するにおいだち、あるいは、変臭という、いわゆる香料の「におい」という特異な立場からみた特性の変化に関しては、次の第3章において述べることに

する。

第2章 香料のクロロフロロ炭化水素 に対するにおいだちについて

§1. 実験方法

次の処方Bに示すような模擬ヘアーラッカーを12ozブリキ製のカンに圧力充てん（空気は除去しない）にて調製し、そのにおいだちを検討し、「におい」のプロペラントに対する安定性をテストした。

処方B	香 料	0.5wt%
	P. V. P (K-30)	2.3 "
	95%アルコール	36.2 "
	プロペラント	61.0 "
		100.0wt%

ただし、プロペラントはジクロロジフロロメタン／ト

トリクロモノフロメタンと香料の95%アルコール溶液中における経時変化

リクロモノフロメタン50/50wt%を使用

Net は 300cc (346gr) 製品圧力は4.3kg/cm² (27°Cにおいて)である、なお、供試した香料は第一章にて使用したものと同じで178種についてである。

判定方法 上記模擬ヘアーラッカーを調製後、実用条件下に放置して2ヵ月後、3ヵ月後および6ヵ月後ごとに、においの安定性について次の3項目について官能検査を行った。

1. においだちの悪いもの

- ＋：原香料本来のにおいだち希薄にて、プロペラントの臭気を感じるもの
- ±：わずかに香料本来のにおいだちを有し、プロペラントの臭気を少々カバーしているもの。
- －：香料本来のにおいだちを有し、プロペラントの臭気を押えているもの。

2. 変臭したもの

- ＋：激しく変臭したと急はれるもの。
- ±：香料固有のにおいを有しているが、やや変臭しているもの。
- －：変臭していないもの。

3. 刺激臭のあるもの

- ＋：激しく刺激を感じるもの
- ±：わずかに刺激臭を感じるもの。
- －：刺激臭を感じないもの

§2. 実験結果

香料を第一章と同じく、同族化合物別について§1の判定方法基準にしたがって、官能テストした結果、＋ないし±と示される香料数をあげると、Table 8 のようである。

試料 178 種中、香料固有のにおいだちに影響を認めた香料は、32種であり Table9 に示すとおりである。

Table 8 Perfume changes in quality with days in the propellant—95%alcohol solution system.

No. Homologous compd.	Samples	Scent		Change in odor		Irritative odor	
		+	±	+	±	+	±
1 Hydrocarbons	3						
2 Alcohols	21	2	8		6	1	3
3 Phenols	8		4		4	3	1
4 Aldehydes	18	1	2	1	3	2	6
5 Acetals	9		3		1	1	5
6 Lactons	3						1
7 Ketones	11	1	6	1	2	2	1
8 Acid	1						1
9 Esters	37	2	11	1	4	2	8
10 Others	8	2	4				2
11 Natural perfume (plants)	53	4	11		5	5	14
12 " (animals)	6	1	4			2	1
Total	178	13	53	3	25	18	43

Table 9 Perfumes changed in (odor).

Homologous compd.	Perfume name	Scent	Change in odor	Irritative odor
Alcohols	Menthol 10%	+	—	—
	Benzyl alcohol	+	—	—
	Cinnamyl alcohol	±	±	+
phenols	Eugenol	+	+	+
	Iso eugenol	+	+	+
	Methyl iso eugenol	+	+	+
Aldehydes	Hydroxy citronellal	—	+	+
	Phenyl acet-aldehyde 50%	+	+	+
	Cinnamyl aldehyde	—	—	+
	Heliotropin	+	+	+

(以下次頁へ)

Homologous compd.	Perfume name	Scent	Change in Irritative odor	
Acetals Ketones	Hydroxy citronellal diethyl acetal	—	—	+
	Benzylidene acetone	—	—	+
	Civettone 10%	+	—	+
Esters	Iso jasmon 10%	+	+	+
	Ethyl acetate	+	+	—
	Neryl acetate	+	+	—
	Benzyl benzoate	+	—	+
	Dimethyl phthalate	—	—	+
	Diethyl phthalate	—	—	+
Others	Muscarome 10%	+	—	—
	Phandlide	+	—	—
Natural perfume (plants)	Cinnamon bark oil	—	—	+
	Cinnamon leaf oil	—	—	+
	Clove oil	—	—	+
	Rose de grass oil	+	+	—
	Calamus	+	+	—
	Labdanum resin 50%	—	—	+
	Lime oil 10%	+	+	—
Natural perfume (animals)	Nutmeg oil 10%	+	—	+
	Amber oil	+	—	+
	musk tink	+	—	—
	Castreum 10%	+	—	+

§3. ま と め

従来、プロペラント、フロロカーボンによる香料の変質が論じられてきたが、本テストにより単品にて0.5%賦香という高濃度な極端な条件にては多少の障害が認められる。表中32種の香料の使用に際しても、その限界濃度内での使用を考慮するならば、十分に耐え得ることが推察される。

総 括

我々は、エアゾールヘアーラッカー製品劣化の原因の一つに香料を取り上げ、化学的変化の有無、あるいは、香料のプロペラント、特に、フロロカーボンに対するにおいたちについて検討した、その結果は第一章、および第二章に述べたとおりである。

エアゾール用プロペラントの中で、圧力を下げるために、よく用いられるトリクロロモノフロロメタンは、一般によく分解すると考えられているが、ヘアーラッカーのベースである95%アルコールが共存する場合、金属と接しないときには分解は容易に起らない。しかし、トリクロロモノフロロメタン—95%アルコール共存系において、金属を介する場合でも一部の香料、および、その他

化学的不安定な物質が含まれないときには6カ月間の屋外放置では分解は認められない、カンの腐蝕状態も、光沢を失う程度でさびを生じるまでに至らない。しかし、我々が化学的に不安定と考えていた香料をこの系中に含有させた場合には、著しく分解あるいは、金属カンの腐蝕がみられた。影響を与える香料は、極く限られたものであり、しかも、我々が化学的反応を検討した条件は、香料5%という高濃度の賦香率の場合で、実際には、このような条件では製造されない、実験は香料について基礎的に求めたものであり、実際の場合には、これらの香料でいろいろと配合され、一つの香料が調合されるわけである。かりに、本実験結果で、分解腐蝕に大きく影響したものが調合されても、相当、希釈されたものとなるため、ただ長時間たてば分解腐蝕が起る可能性があるという懸念だけである。

たとえば、トリクロロモノフロロメタン+95%アルコール系における香料の反応の中で、かなり分解腐蝕を起していたものについて、香料含有率を少くし、実用製品していたものについて、香料含有率を少くし、実用製品に近い処方にした場合の6カ月後の結果では次のようであった。(Table10)

Table 10 Cl' comparison in case of different perfume contents.

unit. ppm

No.	Perfume name	Perfume cont. 5.0wt%	Perfume cont 0.5wt% 1)
1	Guaiol acetate	2600	9
2	Iso eugenol	1890	—
8	Vetiveryl acetatee	1280	12
4	Vetiverol	1030	—
5	Phenyl acet aldehyde	955	159
6	Jasmonal dimethyl acetal	375	8
7	Patchouli oil	294	13
8	Staranise oil	172	12

Note: 1) storing sample shown chapter 2, section 1.

このように、希釈されると分解に影響しないようである。カン内部の状態も、光沢が失われている程度であった。その他のもので、強制的条件で10ppm以上あるものについても検討したが、ほとんど分解腐蝕は起っていなかった。

次に、プロペラント、特に、クロロフロロカーボンに対するにおいだち、変臭についての経日変化は第二章に述べたような結果で、ある種のもは、クロロフロロカーボンとなじまない香料がある。しかし、においだち、或は、変臭とトリクロモノフロロメタンの香料に対する分解腐蝕の択選性は、なんら関連性が認められなかった。したがって、分子構造、および、官能基などの関連性については明らかにすることはできなかった。

我々は、本実験の結果からいろいろと論じてきたが、クロロフロロカーボン-95%アルコール系が金属を介する場合には、この系に混合される物質たとえば、一部の香料、および、不安定要素を特に、もつものはトリクロ

ロモノフロロメタンの分解あるいは、金属カンの腐蝕の影響を及ぼすことを知った。

用いられる香料は、実際製品には極くわずかな割合しか占めないだろうが、強制反応で分解腐蝕を与えた香料を調合上使用するときは、十分注意する必要がある。安全な製品を得るためには、香料の選択ということが、調合的に許される範囲内で、必要となるであろう。希釈されていても分解腐蝕あるいは、変臭は一度起ると、急激に広がるからである。

参 考 文 献

- 1) P. A. Sanders, Soap and chem. Specialties 36 (7) 95 (1960)
- 2) F. A. Bower and L. J. Long, Ibid. 37 (8) 127 (1961)
- 3) B. Hoffmann, Aerosol report. 1963 (2) 17