Studies on the deflocculants of dialkyldithiophosphate group

UDC
661.185 : 547.26'118.5'221
: 539.215.03

NEGORO, Kenji* AKAMATSU Sumio** and KITAWAKI Hideo*

The Faculty of Engineering, *Hiroshima University**

Asahi Dyestuff Manufactory**

abstracts

Dialkyldithiophosphate were obtained from aliphatic alcohol (e.g. Iso-PrOH, *n*-BuOH, *n*-C₁₂H₂₅OH, *n*-C₁₈H₃₇OH) and P₂S₅ according to the next formula.

Authors obtained these products by reacting at 65~85°C for 5~8 hrs. with best yield. The dispersion tests of inorganic pigments by Na-dialkyldithio-phosphate were carried out by sedimentograph.

The results were as follows. :

- 1) The rate of sedimentation were arranged as folloing order : TiO₂, SiO₂, caolin, CaCO₃, BaCO₃, Al₂O₃, Zn O, Fe₂O₃ increasingly.
- 2) The dispersabilities of caolin, Fe₂O₃, BaCO₃ in aqueous medium were improved by addition of Na-dialkyldithiophosphate. Particularly, these dithiophosphoric acid salts having two straight long chain radicals as R were excellent dispersants. SiO₂, CaCO₃, Al₂O₃, Zn O were flocculated in water, while addition of entitled short branched chain compound produced good deflocculation.
- 3) Rutile and sand were affected little by addition of these additives.
- 4) Dispersion of light oil and anthracen lampblack were improved for the former especially, by addition of mixtures of Zn-dialkyldithiophosphate to non aqueous medium when the content of upper dithiophosphoric acid Zn salts having two long chain alkyl radical as R was large.

* Sendamachi, Hiroshima-Shi, Japan.

** Mitsuyaminamidôri, Higashiyodogawa-ku Osaka, Japan.

報 文

ジアルキルジチオリン酸系分散剤の研究

UDC
661.185 : 547.26/118.5/221
: 539.215.08

根来 健二*・赤松 純雄**・北脇 英雄*

要 旨

アルコールとしてイソプロピルアルコール, *n*-ブタノール, ラウリルアルコール, ステアリルアルコールなどのアルコール類と五二硫化リンと反応させると次式により

ジアルキルジチオホスフェイトが得られる。この際の反応条件が従来明らかにされていないので検討したところ原料のモル比は理論量, 反応温度は 65~85°C, 反応時間は 5~8 hrs の条件が最適であった。反応液に計算量の水酸化ナトリウム水溶液を加えて正確に中和後, 減圧にて蒸発乾燥することによりナトリウム塩を得た。

以上のソジウムジアルキルジチオリン酸の浮遊選鉱剤としての適性を調べるため無機体質顔料 8 種類を分散質として分散分析を行なった結果,

1) 無添加のときの沈降の順序は酸化チタン, シリカゲル, カオリン, 炭酸カルシウム, 炭酸バリウム, アルミナ, 亜鉛華, 酸化第一鉄(褐)の順で大体比重の順になる。

2) ジアルキルジチオリン酸トリウム塩の添加によりカオリン, Fe₂O₃, BaCO₃ の分散性が改善せられ, これらはまたジチオリン酸のアルキル鎖として分岐のない長鎖のものほど効果がよかった。一方かえって凝集的に働く場合としては, シリカゲル, CaCO₃, Al₂O₃, ZnO があり, これは分岐のある短鎖のものの方が分岐改善せられる。ケイ砂とか酸加チタンは, あまりチオリン酸塩の添加により分散の影響を受けなかった。またジアルキルジチオリン酸の Zn 塩を製したのちカーボンブラックの油中分散を検討した。その結果軽油およびアンスラセンランプブラックはともにチオリン酸の Zn 塩の添加により分散がよくなるが, 前者は特に長鎖アルキル成分の含量の多い Zn 塩の方により分散がすぐれ, 後者のアンスラセンランプブラックは適当な長さのものが分散結果がよかった。

1. 緒 言

リンイオウ化合物を浮遊選鉱剤の捕集剤として用いるためこれらの合成およびその性質などについて研究を行なった。アルコール類と五二硫化リンとの反応により, ジアルキルジチオホスフェイトが得られる。

このジアルキルジチオホスフェイトを各論で述べるように合成し, 水溶性塩としてナトリウム塩を, および油性塩として亜鉛塩とし, それら単独またはアルキル鎖の異なる各種を混合することによりその分散力(浮遊選鉱能力)の差を見るため累積形沈降分析を行なうことにより諸種の知見を得た。

2. ジアルキルジチオリン酸の合成

2.1 ジイソプロピルジチオリン酸の合成

容量 100cc の 4 つ口フラスコに塩化カルシウム管をつけた還流冷却器, かきまぜ器, 温度計を取りつける。イソプロピルアルコール (MW 60.9) 48g を入れ, はげしいかくはん下に十分に微粉碎した五二硫化リン (MW 222.28) 44g を少量ずつ内温が上昇しないようにフラスコを冷しながら 3 分間で加える。しばらくかきまぜた後恒温槽に入れ 50°C で反応を続ける。反応開始後 5 分, 15 分, 30 分, 1 時間, 2 時間, 4 時間, 6 時間および 8 時間の各反応時間において 4 つ口フラスコ中より反応生成物を 5ml ずつ取り出し, 吸引口過し, 未反応の五二硫化リンを除去後試験管に取りゴム栓をする。この試料から正確に約 0.3g を取り 20ml のメチルアルコールに溶かして容量 200ml のビーカーに入れる。これを水で希釈して全体を 100ml とし, これに pH メ

昭 39. 10. 5 受理

* 広島大学工学部

広島市千田町 3

** 旭染料製造所研究部

大阪市東淀川区三津屋南通

ーターのガラス電極をひたし、マグネテックスターラーでかきまぜながら、ビューレットから 1/10N の水酸化ナトリウムの 20% メチルアルコール溶液により中和滴定する。ビューレットからの標準試薬溶液の滴下量と pH メーターの値とプロットして作った中和曲線から水酸化ナトリウム溶液の当量点を求め、ジイソプロピルジチオホスフェートの生成率を算出した。同様に 60°C, 70°C, 85°C の各温度においても上記の各反応時間に反応生成物を取り出し pH 滴定を行なった。反応が進むにつれて生成物の色の変化がみられ、淡紫色から暗褐色に変わり、さらに進むと再び淡紫色になり、最終的には無色透明の液体となる。各色に達するまでの所要時間を表-1 に示す。

つぎに pH 滴定曲線から計算したジイソプロピルジチオホスフェートの収率と反応時間および温度との関係を表-2 に示す。

表-1 変色所要時間

反応温度 (°C)	色	淡紫 (min)	暗紫 (hrs)	淡紫 (hrs)	無色 (hrs)
50		15			
60		15	4	8	
70		5	4	6	8
85		5	0.5	1	2

表-2 反応温度および時間と収率 (%)

反応温度 (°C)	5 分	15 分	30 分	1 時間	2 時間	4 時間	6 時間	8 時間
50	62.3	72.8	78.4	81.6	88.7	—	90.9	—
60	65.1	95.5	81.6	86.0	87.5	85.1	89.9	93.1
70	*69.3	*72.4	79.2	83.8	88.0	89.3	91.1	88.7
85	83.6	85.4	87.9	93.1	94.5	93.0	86.9	83.6

注) * pH 滴定曲線を書くときによっては二段曲線となることがある。イソプロピルアルコールの場合、70°C の反応生成において 5 分と 15 分の二つの場合に二段曲線となっているが段が小さいのでそのまま平均的な場所を選んで pH 滴定曲線の中点とした。

2.2 ジ-n-ブチルジチオリン酸の合成

n-ブチルアルコール (分子量 73) 55.6g, 五二硫化リン 41.7g, 反応温度は 60°C, 85°C および 98°C の三つである。他は同一操作である。ただし pH 滴定の場合試料溶液および N/10 水酸化ナトリウム溶液ともに 30% メタノール溶液とした。n-ブチルアルコールと五二硫化リンの反応が進み、生成率 90% 近くになると生成物が 20% アルコール溶液には溶けにくくなるからである。

表-3 変色所要時間

反応温度 (°C)	色	淡紫 (min)	暗紫 (hrs)	淡紫 (hrs)	無色 (hrs)
60		60	8		
85		15	1	4	6
98		5	1	2	4

表-4 反応温度および時間と収率 (%)

反応温度 (°C)	5 分	15 分	30 分	1 時間	2 時間	4 時間	6 時間	8 時間
60	70.1	75.5	80.1	81.5	84.7	85.1	85.4	87.3
85	81.6	82.9	85.7	87.5	93.9	89.9	87.7	79.9
98	81.5	82.7	85.4	86.8	87.5	85.4	80.6	77.1

つぎに反応温度による着色変化時間を表-3 に示す。

表-4 に pH 滴定曲線から計算したジ-n-ブチルジチオホスフェートの収率と反応時間および温度の関係を示す。

2.3 ジラウリルジチオリン酸の合成

ラウリルアルコール (分子量 186.34) 46.6g, 五二硫化リン 13.9g, 反応温度は 85°C, 98°C および 150°C の三つである。(150°C は油浴を使用) pH 滴定は、ラウリルアルコールと五二硫化リンの反応生成物はメチルアルコールには溶けないのでイソプロピルアルコールを使う。試料約 0.3g を正確に計りこれを 40cc のイソプロピルアルコールに溶かし水で希釈して 100cc とする。標準試薬の 1/10N 水酸化ナトリウム溶液も 40% イソプロピル溶液とする。他の条件は同一とする。変色所要時間を表-5 に示す。

表-6 に pH 滴定曲線から計算したジラウリルジチオ

表-5 変色所要時間

反応温度 (°C)	色	淡紫 (min)	暗紫 (hrs)	淡紫 (hrs)	無色 (hrs)
85		60	4	6	8
98		30	2	4	6
150		5	0.5	2/3	1

表-6 反応温度および時間と収率 (%)

反応温度 (°C)	5 分	15 分	30 分	1 時間	2 時間	4 時間	6 時間	8 時間
85	41.9	57.8	67.8	79.8	85.0	89.0	88.5	86.7
98	45.3	60.8	75.4	83.8	87.5	83.8	*1	*2
150	79.9	87.5	83.0	62.1	6.9	—	—	—
*1	1 段目	85.2%	2 段目	107.5%				
*2	1 段目	88.5%	2 段目	126.0%				

ホスフェートの収率と反応温度および時間の関係を示す。pH 滴定の結果 98°C の反応の場合、6 時間および 8 時間後の曲線は、2 段曲線となりどちらも収率の値として取るのは無理のようである。これを表中の *1 および *2 で表外に示すことにする。また、150°C の反応においては 4 時間後にほとんど全部がジラウリルジチオホスフェート以外の物質になっているらしく pH 滴定の値が出なかった。

2.4 ジステアリルジチオリン酸の合成

フラスコにステアリルアルコール (分子量 270.5) 45.1g を入れ、これを約 60°C に温めて液体とする。これに微粉碎した五二硫化リン 9.2g を少量ずつ 1 分間で加え、加え終わってから恒温槽に入れ反応を行なう。反応温度は 85°C、98°C および 120°C の 3 つである。同様サンプリングは同様であるが生成物がかたまりやすいので、各時間でフラスコから反応生成物 5ml ずつ取り出し保温漏斗ですばやく吸引口過し、その一部を正確に計り取り、pH 滴定を行なう。ステアリルアルコールと五二硫化リンの反応物は常温で固体であるから約 40°C に熱し、これを温イソプロピル溶液 (約 40°C) 50cc に溶かし、これを温水で希釈して 100ml とし測定を行なう。この場合も反応生成物は時間の変化につれて色も変化する。しかし反応生成物は常温ではロウ状物質であるので (1), (2), (3) の時ほど著しい色の変化はみられない。表-7 に温度での色の变化を示す。

反応温度 98°C のときの反応で、反応開始後 8 時間目には海綿状の沈殿物が反応容器内に生成し、液の粘度が高くなり、5cc を取り出すサンプリングの操作の後の口過がしにくくなった。pH 滴定曲線が反応温度 98°C、時間は 6 時間後と 8 時間後の時 2 段曲線となる。その平均的な場所を選んでその中点とし、収率の値としてとつ

表-7 変色所要時間

反応温度(°C) \ 色	クリーム色 (min)	暗 - クリーム色 (hrs)	クリーム色 (hrs)
85	60	4	8
98	30	1	3
120	5	0.5	2

表-8 反応温度および時間と収率 (%)

反応時間 反応温度(°C)	5分	15分	30分	1時間	2時間	4時間	6時間	8時間
85	27.7	52.6	59.2	64.7	72.4	80.8	89.7	85.5
98	42.0	55.7	60.5	75.0	82.4	85.8	96.6	97.8
120	57.6	76.2	80.2	84.5	89.1	82.4	69.0	63.0

た。表-8 に pH 滴定曲線から計算したジステアリルジチオホスフェートの収率と反応温度および時間の関係を示す。

3. ジアルキルジチオリン酸ナトリウム塩の合成

3.1 ジイソプロピルジチオリン酸ナトリウム

生成率 82.1% のジイソプロピルジチオリン酸 10g を 50ml のメチルアルコールに溶かし、水を加えて全体を 100ml とする。これに計算量の水酸化ナトリウム 1.53g を 50% メチルアルコール溶液に溶かしたものを加えて中和する。45°C、30mmHg で 36 時間減圧乾燥を行ない、アルコールおよび水を除去した。ナトリウム塩の収量 10.5g。

3.2 ジ-*n*-ブチルジチオリン酸ナトリウム

反応温度 60°C、反応時間 9 時間で *n*-ブチルアルコールと五二硫化リンを反応させ、生成率 92.8% でジ-*n*-ブチルジチオホスフェートを得た。この 10g を取り、50cc のメチルアルコールに溶かし水で希釈して 100cc とし、これに計算量の水酸化ナトリウム 1.4g を 50% メチルアルコールに溶かした溶液を加えて中和する。45°C、30mmHg の減圧下で 36 時間乾燥を行ないアルコールおよび水を除去した。ナトリウム塩の収量 10.1g。

3.3 ジラウリルジチオリン酸ナトリウム

反応温度 98°C、反応時間 2 時間でラウリルアルコールと五二硫化リンを作用させ、生成率 82.0% でジラウリルジチオホスフェートを得た。このジチオホスフェート 10g を取りイソプロピルアルコール 50cc に溶かし、これを水で希釈して 100cc とする。計算量の水酸化ナトリウム 0.6g を水 10cc とイソプロピルアルコール 40ml との混液に溶かしたものを上記のジチオホスフェートのアルコール溶液にかきまぜながら加えて中和し、ナトリウム塩にする。45°C、30mmHg、36 時間で減圧乾燥し、水およびアルコールを除去する。ナトリウム塩の収量 9.6g。

4. ジアルキルジチオリン酸亜鉛塩の合成

4.1 ジラウリルジチオリン酸亜鉛

ジラウリルジチオリン酸 (生成率 82.0%) の 10g をとりイソプロピルアルコール 50cc に溶かし水で希釈して全量 100cc とする。一方計算量の水酸化ナトリウム 0.6g を水 10cc に溶かし、これにイソプロピルアルコール 40cc を加えた溶液を作り、これを上記のジチオリン酸のイソプロピルアルコール溶液にかきまぜながら加えて行き、pH 試験紙 BTB と CR を使って pH 7.8 と

し 30 分間マグネテックスターラーでかきまぜ後、これに計算量の塩化亜鉛 1.9g を水 2cc に溶かした溶液を徐々に滴下する。滴下終了後なお約 30 分ほどかきまぜる。この亜鉛塩溶液に 100cc のリグロインを加え分液漏斗に移し、水で良く洗う。リグロインで抽出された部分を分離し、リグロインを 30°C, 100mmHg, 24 時間で減圧除去する。亜鉛塩の収量 8.5g。

4.2 ジステアрилジチオリン酸亜鉛

反応温度 98°C, 反応時間 5 時間で得た生成率 85.8% のジステアрилジチオリン酸の 10g を 50°C に温めて液体とし、これにイソプロピルアルコール 40cc と水 40cc を加えて溶かし、さらにこの中に粒状の水酸化ナトリウム 0.54g を入れて溶かす。pH 試験紙で調べると pH 5.9~6.0 であった。さらに水酸化ナトリウム 0.0865g を加えて B.T.B; C.R. で pH 7.6 とした。50°C でこのナトリウム塩溶液に計算量の塩化亜鉛 0.88g, ついで追加した水酸化ナトリウムの量に相当する 0.1409g の計約 1.02g を水 2cc に溶かした溶液を滴下する。なお 30 分ほどかきまぜた後約 50°C の温リグロインでもって抽出を行なう。リグロインの量は他の場合と同じく 100cc である。30°C, 10mmHg, 24 時間で減圧にしリグロインを除去して、亜鉛の塩を得る。亜鉛塩の収量 10g。他の反応条件のものも合わせて表-9 にまとめた。

5. ジアルキルジチオホスフェートによる分散の測定について

表-9 ジステアрилジチオホスフェートの亜鉛塩製造の条件

	ジステア リルジチ オホスフ エートの 量 (%) (g)	反応液 の温度 (°C)	ジチオホスフ エートの溶剤		ナトリウム 塩を作るた めの水酸化 ナトリウム (g)	水酸化ナトリ ウムの溶剤	
			イソプロ ピルアル コール (ml)	水 (ml)		イソプロ ピルアル コール (ml)	水 (ml)
a	10	常 温	50	50	0.54	40	2
b	10	40~50	100	20	0.54+0.09	10	2
c	10	50	50	50	0.54+0.09	なし	なし
d	10	50	40	40	0.54+0.0865	なし	なし

	ナトリウム 塩を作る ときの pH	亜鉛塩を作 るための塩 化亜鉛 (g)	塩化亜鉛 を溶解す る水の量 (ml)	リグロイン 抽出の温 度 (°C)	亜鉛塩抽出 に用いたリ グロイン (ml)	亜鉛塩 収量 (g)
a	—	0.88	2	常 温	100	9.8
b	7.6	0.88	1	常 温	100	8.5
c	7.6	0.88	2	常 温	100	6.4
d	7.6	0.88+0.1303	2	50°C	100	10

注) b, d が沈殿できず, a, c は沈殿ができた。上表から沈殿ができず, かつ Zn 塩の収量がよかったのが実験例に示した d である。

5.1 ナトリウム塩による水中分散

ジイソプロピルジチオリン酸, ジ-*n*-ブチルジチオリン酸およびジラウリルジチオリン酸のナトリウム塩の表-10 に示すような配合割合 (分散剤濃度 0.05%) で分散能力の測定を, 水渡, 荒川式自動粒度測定器 SA II 形で行なった。分散質としてアルミナ (和光*1), 酸化亜鉛 (和光), 二酸化チタン (和光), 炭酸バリウム (和光), 酸化第二鉄 (関東*2), シリカゲル (関東), 炭酸カルシウム (和光), カオリン (関東), 軽油ランプブラック (浪速硝煙*3), アンスラセンランプブラック (浪速硝煙) を用いた。

表-10 の各数字は重量比による配合割合を示す。表-10 のような分散剤の配合割合で分散剤をまぜて, 測定用円筒容器に入れ, 水を加えて 400cc とし, 各分散剤

表-10 分散剤の配合割合

番 号	ジイソプロ ピルジチオ ホスフェー トのナトリ ウム塩	ジ- <i>n</i> -ブ チルジチオ ホスフェー トのナトリ ウム塩	ジラウリル ジチオホス フェートの ナトリウム 塩	番 号	ジイソプロ ピルジチオ ホスフェー トのナトリ ウム塩	ジ- <i>n</i> -ブ チルジチオ ホスフェー トのナトリ ウム塩	ジラウリル ジチオホス フェートの ナトリウム 塩
1	—	—	—	9	17	1	2
2	10	—	—	10	13	5	2
3	—	10	—	11	9	9	2
4	9	1	—	12	5	13	2
5	7	3	—	13	1	17	2
6	5	5	—	14	9		1
7	3	7	—	15		9	1
8	1	9	—				

濃度 0.05% の水溶液として試験した。各分散質のそれぞれ 5g を上皿テンピンではかり, 測定用円筒容器に入れ 1 分間ガラス棒でかきまぜて均一に分散させ, ただちに自動粒度測定器にしかけて沈降曲線をかかせた。

なお, 以後表-10 に従って配合割合番号で各分散剤配合を代さ表せる。

5.1.1 アルミナの分散

測定時液温 33.8~34.5°C。

どの配合割合の時も, 水のみによる分散より分散性が悪くなっている。特にジラウリルジチオホスフェートの塩を混合すると凝集が起こり, 分散性低下の傾向は著しい。分散はいずれも悪いがよいものからならべると ①, ⑤, ④, ③, ⑨。

注 *1 和光純薬 K. K. 製

*2 関東化学 K. K. 製

*3 浪速硝煙製

⑭, ⑧, ⑫, ⑮, ⑥, ⑦, ⑪, ⑩, ⑬, ⑫の順に分散が余計に悪くなった。

図-1 アルミナの分散曲線

5.1.2 酸化亜鉛の分散

測定時液温 33~34°C。

図-2 より ②~⑮ のどの配合割合のときも、水のみによる分散の場合より分散性が悪くなっている。特にジラウリルジチオホスフェートを混合すると凝集性が高まり、分散性が低下するのはアルミナの場合と同様である。①, ③, ⑥, ⑫, ⑦, ②, ⑤, ⑧=⑬, ④, ⑨=⑩=⑪=⑮, ⑨, ⑩, ⑪, ⑭, ⑮の順に後ほど凝集傾向が大である。初期に凝集的に沈降。これらの結果を図-2 に示す。

図-2 酸化亜鉛の分散曲線

5.1.3 二酸化チタンの分散

測定時液温 33~34°C。

水のみによる分散（プランクテスト）自体分散性が大であり、分散剤の混合によってもその傾向は変わらず、比較するのがかなりむずかしい。④, ⑪, ⑫, ⑬はプランクテストと同じ曲線を描く。⑩のみは全く沈降しないのでかなり分散効果はある。またその他ののはプランクテストよりは少々分散性が悪いが、凝集性はない。比較することはいささかむずかしいので分散順位はつけない。

図-3 に結果を示す。

5.1.4 炭酸バリウムの分散

測定時液温 33.2~34.0°C

図-3 二酸化チタンの分散曲線

分散剤の配合割合番号でのジラウリルチオホスフェートのナトリウム塩を配合していない場合は水のみによる分散すなわちプランクテストの場合より分散性は少しよくなっている。⑨~⑮のようにジラウリルジチオホスフェートのナトリウム塩を混合すると凝集性があらわれ分散性は低下する。分散のよいものからならべると⑧, ③, ⑤=⑥, ④, ⑦, ⑬, ②, ⑭, ⑪, ⑫, ①, ⑮, ⑩, ⑨の順であった。⑨, ⑩, ⑪, ⑭, ⑮は初期に凝集傾向があった。これらの結果を図-4 に示す。

図-4 炭酸バリウムの分散曲線

5.1.5 酸化第二鉄の分散

測定時液温 32.5~33.5°C。

一般に添加により分散性がよくなる。ジラウリルジチオホスフェートのナトリウム塩の混合により分散性が増

図-5 酸化第二鉄の分散曲線

加する。⑫, ⑪, ⑬, ⑮, ⑭, ⑦, ⑥, ⑧, ⑤, ⑩, ③, ②=①, ⑨, ④分散良→悪, 以下これに準ずる順であった。④は初期の沈降が激しい。これらの結果を図-5に示した。

5.1.6 シリカゲルの分散

測定時液温 32.5~32.7°C。

いずれの配合割合においてもブランクテストより分散性が悪くなっている。また、ジラウリルジチオホスフェートのナトリウム塩の添加により変化がないのはシリカゲルの場合のみである。③=⑥=①, ⑧, ⑨, ⑦, ⑨=⑩=⑪=⑫=⑬=⑭, ⑮, ④の順であった。④の分散は特に悪かった。これらの結果を図-6に示す。

図-6 シリカゲルの分散曲線

5.1.7 炭酸カルシウムの分散

測定時液温 32.0~32.2°C。

分散剤添加により水だけによる分散より悪くなる。⑨~⑮のようにジラウリルジチオリン酸のナトリウム塩を配合すると凝集を起し, 初期にほとんどの炭酸カルシウムが沈降してしまう。①, ②, ④=⑥, ③, ⑤, ⑧, ⑦, ⑫=⑬=⑭=⑮, ⑨=⑩=⑪の順であった。⑫, ⑬, ⑭, ⑮, ⑨, ⑩, ⑪は初期に凝集して沈降。これらの結果を図-7に示した。

図-7 炭酸カルシウムの分散曲線

5.1.8 カオリンの分散

測定時液温 29.2~29.7°C。

カオリンの分散においては今までには全くみられなかったすぐれた結果を示した。分散剤配合割合番号の②, ④では測定開始後5分で, カオリンのほとんどが沈降し, ブランクテストの分散曲線と一致するが, 3分後位まではかなりの分散性をあらわす。また③, ⑤および⑥は最

初の5分間位はかなりの分散性を示すが, 10~15分後にはだいたいブランクテストの分散曲線と一致する。これに反して⑨, ⑩および⑭は初めのうち1分間位はブランクテストと同程度の分散性しか示さないが, 2分以後の分散がよく, 10分後において分散度を比較すると, たとえば⑩の場合はブランクテストの2/3程度の沈降量である。つぎに⑦, ⑧の場合をみると, ⑥よりさらに分散性がよく, 10分後に沈降量がブランクテストの場合に比べて1/2程度である。⑪, ⑫, ⑬および⑮においては, 分散性はさらによく, 10分後にブランクテストの沈降量と比較し, その1/3程度しか沈降していない。

表-11 カオリン分散順位

配合 割合 番号	分散順位		備 考
	はじめの 5分間	5分以後	
(1)	13	15	
(2)	11	14	はじめの2~3分間は少し分散性がある
(3)	9	9	はじめの5分位はかなりの分散性がある
(4)	10	13	はじめの2~3分間は少し分散性がある
(5)	8	8	はじめの5分位はかなりの分散性がある
(6)	7	7	同 上
(7)	5	5	かなりすぐれた分散性を示す
(8)	6	6	同 上
(9)	14	11	はじめの1分間位は良く沈降し, 後分散性よし
(10)	12	10	同 上
(11)	3	3	非常にすぐれた分散性を示す
(12)	2	2	同 上
(13)	1	1	同 上
(14)	15	12	はじめの1分間位は沈降し, その後分散性よし
(15)	4	4	非常にすぐれた分散性を示す

これらの結果を図-8に示した。

図-8 カオリンの分散曲線

5.2 亜鉛塩による油中分散

先に 4. (4.1., 4.2.) で述べたようにして作ったジラ

ウルリジチオホスフェートおよびジステアリルジチオホスフェートの亜鉛塩を分散剤にし、リグロイン分散媒中で軽油原料ランプブラック、アンスラセン原料ランプブラックの分散を測定した。

分散質のランプブラック 5g をリグロイン 300ml に入れて測定する。なお分散剤の亜鉛塩の濃度は 0.05% とした。測定器は水中分散の時と同様に自動粒度測定器を使用した。ギアの回転時間は 30 分とする。表-12 に分散剤の配合割合を示した。図中の番号は分散剤の配合割合番号である。

表-12 分散剤の配合割合

番号	ジラウリルジチオホスフェートの Zn 塩	ジステアリルジチオホスフェートの Zn 塩
1	—	—
2	10	—
3	8	2
4	6	4
5	4	6
6	2	8
7	—	10

5.2.1 軽油原料ランプブラックのリグロイン中への分散

測定時液温 22.5°C。

⑦, ⑥, ⑤, ④, ③, ②, ①の順であり, 一般に分散剤添加により分散がよくなり, 特にジステアリルジチオリン酸の Zn 塩の含量が多くなるほど分散がよくなる傾向であった。これらの結果を図-9 に示した。

5.2.2 アンスラセン原料ランプブラックのリグロイン中の分散

測定時液温 19.8~20.0°C。

これらの結果を表-13, 図-10 に示した。この場合も特に分散性についての変化はみられず, ブランケット

図-9 リグロイン中における軽油ブラックの分散 30 分ギア

表-13 分散剤配合による分散順位

配合割合番号	1	2	3	4	5	6	7
分散順位	6	3	3	1	1	6	3

図-10 リグロイン中におけるアントラセンブラックの分散 (A) 30 分ギア

の場合とほとんど変わらない。

ジアルキルジチオリン酸のナトリウム塩を添加することによって凝集を起こし分散性が著しく低下する物質と, 分散性がよくなる物質とがあることがわかった。また, 塩の配合割合によっても分散の度合が変化するからこれらの選択性を利用して鉱石の分離が可能となり浮遊選鉱の目的が達せられることになる。

(昭和 38 年 11 月, 日本化学会中国四国支部松山大会講演)

正 誤 表 (38 巻 2 号)

欄	行	正	誤
左	図 8 より		
左	2 行下		
左	式 40	$\frac{E_{11} I_1 + E_{12} I_2}{E_{11} I_1} = \frac{(\rho_1 h_1 + \rho_2 h_2) \nu_{r2}^2}{\rho_1 h_1 \nu_{r1}^2} \quad (40)$	$\frac{E_{11} I_1 + E_{12} I_2}{E_{11} I_1} = \frac{(\rho_1 h_1 + \rho_2 h_2) \nu_{r0}^2}{\rho_1 h_1 \nu_{r1}^2} \quad (40)$
左	式 43	$E_{12} = \frac{\left\{ \left(1 + \frac{\rho_2 h_2}{\rho_1 h_1} \right) \left(\frac{\nu_{r2}}{\nu_{r1}} \right)^2 - 1 \right\} E_{11}}{\left\{ \left(1 + \frac{h_2}{h_1} \right)^3 - 3 \right\}} \quad (43)$	$E_{12} = \frac{\left\{ \left(1 + \frac{\rho_2 h_2}{\rho_1 h_1} \right) \left(\frac{\nu_{r0}}{\nu_{r1}} \right)^2 - 1 \right\} E_{11}}{\left\{ \left(1 + \frac{h_2}{h_1} \right)^3 - 1 \right\}} \quad (43)$