溶剤としてのニトロパラフィン

木 村 誓*

Nitroparaffins as Solvents

Chikai KIMURA

今日広く工業的に使用されている溶剤にくらべて、ニトロパラフィンと比較的新しい溶剤の一として考えられる。H. B. Hass が低級パラフィンの気相ニトロ化に成功¹⁾してより、1940 年来、Commercial Solvent Corp. においてプロパンのニトロ化が工業的に実施され、ニトロメタン、ニトロエタン、1- および 2-ニトロプロパンの4種が大量に市場に供給されることになった。

これらニトロパラフィン類は各種物質に対するすぐれた溶解性、溶解の選択性、適度の蒸発性、その他、溶剤としての好適な諸性質を具備しており、目下のところ、価格の点にやや難点があるにしても、将来各方面への応用が期待される²⁾。特にセルロースエステルをはじめ、多くの天然および合成高分子物質を溶解する事実は、塗料方面の利用³⁾ に大きな発展を予想することができる。

I. ニトロパラフィンの性質

既記4種のニトロパラフィンの物理的性質は、表1に

表1 ニトロパラフィンの物理的性質

	ニトロメタン	ニトロエタン	1-ニトロプロパン	2-ニトロプロパン
化 学 式	CH_3NO_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{CHNO}_2\text{CH}_3$
分 子 量	61.04	75.07	89.09	89.09
比 重 (d_4^{20})	1.139	1.052	1.003	0.992
融 点 ($^{\circ}\text{C}$)	-29	-90	-108	-93
引 火 点 (Tag open cup, $^{\circ}\text{F}$)	112	106	120	103
蒸 気 圧 (20°C , mm)	27.8	15.6	7.5	12.9
表面張力 (20°C , dynes/cm)	37.0	31.3	30.0	30.0
屈 折 率 (20°C)	1.3818	1.3916	1.4015	1.3941
pH 0.01 M 水溶液, 25°C	6.4	6.0	6.0	6.2
蒸 発 速 度 (重量にて酢酸 <i>n</i> -ブチル=100)	180	145	100	124

示すように、沸点は 101°C (ニトロメタン) から 131°C (1-ニトロプロパン) の間にあり、それらの蒸発速度は酢酸 *n*-ブチルとトルエン との中間に位する。ニトロ基の存在より想像される爆発性は、ニトロメタンのみが激しく衝撃を与えると爆発する⁴⁾ が、いずれも普通の状態では問題にするに足りない。引火点も同程度の蒸気圧を有する炭化水素、ケトン、エステルよりも高い。毒性⁵⁾ についての試験結果によれば、ベンゼン、アニリン、二硫化炭素、ニトロベンゼン、四塩化炭素より小さい。

蒸発性も表2に他の溶剤との比較した値を示したが、これについてもニトロパラフィンが溶剤として好適なことが認められる。

溶剤として最も重要な溶解性についても、各種の化合物をよく溶解することが知られ今後さらに種々の方面への応用が考えられる。表3に1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパンを例にとり、これらに溶解するものおよび不溶解のものを示した。ニトロパラフィン単独では真正

* 秋田大学鉱山学部燃料化学科 (秋田県秋田市手形)

表2 ニトロパラフィンおよびその他の溶剤の蒸発特性の比較

溶 剤	沸 点 °C	蒸気圧 20°C, mmHg	蒸発速度 vol% 酢酸 <i>n</i> - ブチル =100	蒸発熱 cal/g 30°C	引火点 °F Tag Open Cup
酢酸 <i>n</i> -ブチル	126.5	8.7	100	83	100
<i>n</i> -ブチルアルコール	117.1	5.5	48	161	110
メチルイソブチルケトン	116.0	15.7	165	86	75
ジイソブチルケトン	168.1	1.7	18	70	140
エチル <i>n</i> -ブチルケトン	147.8	3.9	45	86	115
メチル <i>n</i> -アミルケトン	150.6	2.6	40	83	120
シクロヘキサノン	156.7	4.0	23	98	140
トルエン	111.0	22.4	195	98	45
キシレン(異性体混合物)	135~145	11.0	68	82	75
ジアセトンアルコール	166.0	1.1	15	55	145
乳酸エチル	155.0	2.7	18	85	158
ニトロメタン	101.2	27.8	189	143	112
ニトロエタン	114.0	15.6	121	125	106
1-ニトロプロパン	131.6	7.5	88	107	120
2-ニトロプロパン	120.3	12.9	110	104	103

表3 ニトロパラフィンの溶解性

1-および 2-ニトロプロパンに溶解する物質	
大抵の天然樹脂	アルコール
グリプタール樹脂	ケトン
ビニル樹脂	アルデヒド
セルロースエステル	アルキルアミン
セルロースエーテル	アリルアミン
液体有機酸	Buna N 型ゴム
アルキルエステルおよび エーテル	動植物油脂 すべての低沸点の
アリルエステルおよび エーテル	炭化水素, 塩素化 炭化水素
1-および 2-ニトロプロパンに不溶解の物質	
無機酸および塩	アルカノールアミン
金属セッケン	タンパク類似物
固体有機酸	天然ゴム
ショ糖	Buna S 型ゴム
高沸点炭化水素	

溶媒にならない物質でも, 他の溶剤が共存するとよく溶解するような場合もあり, 今後の研究で新しい応用分野の開拓も有望と考えられる。

II. 溶剤としてのニトロパラフィンの応用

溶剤の最大の消費面は塗料工業であり, 現在各種の物質がこの方面に利用されており, ニトロパラフィンは従

来の溶剤と異なるすぐれた特徴も有している。以下主として塗料工業への応用を述べ, さらに特殊な利用面にも触れることとする。

1. 塗料への応用³⁾

i. アセチルブチルセルロース

従来は一般にジアセトンアルコール, 酢酸エチル, アセトン, トルエンなどの混合溶媒が使用されてきたが, この中のアセトンや酢酸エチルは蒸発速度が速かで, そのため皮膜のゲル化を早めることになり, 同時に皮膜上に大気中の湿気を凝縮させる因となる。他方, ジアセトンアルコールの蒸発速度は遅く, その結果, 長期間にわたって皮膜が軟くなっていることになる⁶⁾。これらの点でニトロパラフィンのすぐれた利点が認められている。

トルエン, アルコール類が希釈剤として使用することができ, これらの使用によりニトロパラフィンの溶解力も向上される。1-ニトロプロパンと各種希釈剤との混合物に対するアセチルブチルセルロースの溶解性を表4に

表4 1-ニトロプロパンおよび希釈剤混合物に対するアセチルブチルセルロースの溶解性 (25°C)

溶剤混合物の組成, vol%					溶解性
1-ニトロ プロパン	トルエン	エタノ ール	ブタノ ール	酢酸ブ チル	
100					可 溶
60		40			可 溶
50		50			一部溶解
40		60			一部溶解
70	30				一部溶解
60	40				可 溶
40	30	30			可 溶
35	32.5	32.5			可 溶
35	25	40			可 溶
35	40	25			可 溶
30	35	35			可 溶
30	45	25			可 溶
25	37.5	37.5			可 溶
50	25		25		可 溶
40	30		30		可 溶
50	35		35		一部溶解
50				50	一部溶解
40		30		30	可 溶
30		35		35	不 溶

示した。また 1-ニトロパラフィン溶液の希釈率は表 5 に掲げた如くで、エタノール、トルエンを用いたときの希釈率はそれぞれ 3.3, 2.1 であるが、両者を併用する

表 5 アセチルブチルセルロースの 1-ニトロ
プロパン溶液の希釈率

希 釈 剤 の 組 成 vol%	希 釈 率	アセチルブチルセルロース の 最 終 濃 度 G/100 Ml 揮 発 物
100 エタノール	3.3	7.0
100 トルエン	2.1	4.5
70 : 30 エタノール : トルエン	5.6	6.0
50 : 50 エタノール : トルエン	9.6	4.2
30 : 70 エタノール : トルエン	10+	2.5
100 ブタノール	2.0	6.5
70 : 30 ブタノール : トルエン	3.5	8.5
50 : 50 ブタノール : トルエン	5.4	6.0
30 : 70 ブタノール : トルエン	10+	2.7
70 : 30 エタノール : ナフサ	3.5	2.5
30 : 70 エタノール : ナフサ	3.0	2.5

注 2-ニトロプロパンに対する値は、ごくわずかに異なるだけである。

表 6 各種混合溶剤におけるアセチルブチル
セルロース 5% 溶液の粘度

混合物 番号	混合溶剤の組成, vol%	粘 度 センチポイズ
1	1-ニトロプロパン 100	74.5
2	1-ニトロ : エチルア プロパン : ルコール 60 : 40	69.0
	1-ニトロ : エタノール : トルエン	
3	60 : 20 : 20	57.0
4	30 : 35 : 35	55.0
5	20 : 40 : 40	55.0
6	20 : 25 : 55	47.0
7	20 : 50 : 30	65.0
8	15 : 40 : 45	55.0
9	15 : 25 : 60	47.0
10	10 : 45 : 45	ゲル化
11	10 : 30 : 60	一部ゲル化
	1-ニトロ : ブタノール : トルエン	
12	60 : 20 : 20	63.0
13	40 : 30 : 30	66.0
14	30 : 35 : 35	68.0
15	20 : 40 : 40	70.0
16	20 : 25 : 55	52.0
17	20 : 50 : 30	82.0
18	15 : 25 : 60	56.0
	シアセトン : 酢酸エ : トル : アセ アルコール : チル : エン : トン	
19	15 : 35 : 20 : 30	62.5

と個々に使用した場合の数倍に上がることが認められる。

各種の型の混合溶剤溶液の粘度を測定した値を表 6 に示した。これによればニトロセルロースにつき一般に使用されると同程度のトルエンを用い得る場合もあり、低粘度溶液を得るのにアセトンや酢酸エチルの如き低沸点物質を多量に使用する必要もないことが分る。

ii. アセチルセルロース ニトロパラフィンはトリアセチルセルロースの真正溶媒ではないが、溶剤として使用される塩素化炭化水素と並用することにより、塩素化合物の有する腐蝕性と毒性とを軽減することができる。

一部加水分解されて、グルコース残基当りアセチル基が約 2.5 のアセチルセルロースには、蒸発性の異なる数種の化合物の混合溶剤が使用されているが、ニトロパラフィンの使用により蒸発速度の不均衡に基づく不都合な点が是正される。

ニトロメタンはすぐれた溶剤であるが、その他のニトロパラフィンはアセチルセルロースの真正溶剤ではないが、少量のアルコールの存在で活性化され溶剤として使用される。この割合はアセチルブチルセルロースよりも微少であり、1-および 2-ニトロプロパンではエタノール、ブタノールを等量で使用すると具合がよい。表 7 に 1-ニトロプロパン溶液に対する希釈剤の希釈率を掲げた。

表 7 アセチルセルロース*の 1-ニトロ
プロパン溶液の希釈率

混合物 番号	希 釈 剤 の 組 成 vol%	希 釈 率
	エタノール : トルエン	
1	20 : 80	1.2
2	30 : 70	3.0
3	50 : 50	5.9
4	100 : 0	2.3
	エタノール : ブタノール : トルエン	
5	12.5 : 12.5 : 75	0.7
6	15 : 15 : 70	3.1
7	20 : 20 : 60	4.0
8	25 : 25 : 50	4.2
9	30 : 30 : 40	4.0
10	40 : 40 : 20	2.8
11	50 : 50 : 0	2.1

* 結合酢酸 54.5% : A.S.T.M. 粘度, 2.5~8 sec
終点における濃度 8 G/100 Ml 揮発物

iii. アセチルプロピルセルロース このものに対するニトロパラフィンの強い溶解力は、表 8 に見られる如く、使用可能な希釈剤の高い割合によって明かに認められる。また溶液の粘度は、エステル型溶剤よりもニトロパラフィン溶液の方が低い。

表 8 アセチルプロピルセルロース溶液の希釈率

溶 剤 の 組 成, vol%	希釈剤	希 釈 率	アセチルプロ ピルセルロースの最終濃度 G/100 MI 揮 発 物
1-ニトロプロパン	トルエン	3.5	3.5
1-ニトロプロパン:ブタノール 66:33	トルエン	7.1	6.3
1-ニトロプロパン:ブタノール 66:33	キシレン	3.8	6.7
酢酸ブチル	トルエン	1.9	6.2
酢酸ブチル:ブタノール 66:33	トルエン	3.3	5.6
酢酸ブチル:ブタノール 66:33	キシレン	0.9	6.9

iv. その他のセルロース誘導体 ニトロパラフィン
は、ニトロセルロース、セルロースエーテルの強い溶剤
でもあるが、経済的立場からは一般溶剤にまさる利点
はない。特殊の場合、たとえばアルキッド樹脂を多量に含
んだニトロセルロースラッカーにニトロパラフィンを
用いた時は、ニトロパラフィンのアルキッド樹脂に対する
強い溶解力のゆえに、ラッカーの粘度を低下せしめるの
に役立つことができる。表 9 にはニトロセルロースのニ
トロプロパン溶液における希釈率を示した。

表 9 ニトロプロパンにおけるニトロセルロースの
希釈率*

溶 剤	次の希釈剤に 対する希釈率		
	50:50		
	トルエン:	トル エン	ナフ サ
1-ニトロプロパン	1.2	0.6	0.4
1-ニトロプロパン:ブタノール 66:33	2.7	1.5	0.8
2-ニトロプロパン	1.3	0.6	0.3
2-ニトロプロパン:ブタノール 66:33	3.0	1.4	0.7
2-ニトロプロパン:エタノール 66:33	3.0	1.3	0.7

* 濃度 8 G/100 MI 揮発物

図 1 Effect of Toluene on Viscosity of
Vinylite VYHF in Various Solvents
(Concentration, 20 Grams per 100 MI)

v. 塩化ビニル樹脂 塩化ビニル
-酢酸ビニル共重体に対して、ニト
ロパラフィンはずぐれた溶剤とな
る。単独に使用する場合よりもトル
エンの如き芳香族炭化水素が存在す
ると、溶解力はさらに向上される。
そしてメチルイソブチルケトン
の如き溶剤よりも大量のトルエンを許容
し得、しかもチキソトロピーやゲル
化することがなく、ケトン溶剤に見
られる如き溶液粘度の急昇もない。

図 1 よりも明かなように、同じ割合の希釈剤を使用した
とき、任意の濃度において、メチルイソブチルケトンよ
りもニトロパラフィンの方が低い粘度を示す。

メチルエチルケトンはトルエンで希釈したとき、ニト
ロパラフィン溶液より低い濃度を示し、また急激な粘度
の上昇も示さない。しかしその蒸発速度がニトロパラフ
ィンの大約 4 倍であり、特別の場合しか用いられず、他
方、蒸発速度の遅いトルエンとの並用が好ましくない結
果をもたらすことになる。

皮膜の形成についてニトロメタンはあまりに早く流動
し外観も良好でないが、ニトロプロパンはケトンにまさ
るきわめてすぐれた結果を示している。

vi. ポリビニルホルマール ニトロパラフィンはこ
のものの数少ない溶剤として考えられる。セルロース
誘導体の場合と同じく、ニトロパラフィンとアルコール
、炭化水素の混合物が、最も良い溶剤となる。商品名
Formvar なるものの溶液の希釈率を表 10 に示した。

vii. ゴム、その他の合成樹脂 Hycar OR のような

表 10 Formvar 溶液の希釈率*

希 釈 剤	希 釈 率	Formvar の最終濃度 G/100 MI 揮 発 物
トルエン	1.25	6.7
エタノール	0.95	7.7
酢酸エチル	1.05	7.3
メチルエチルケトン	0.5	10.0
ブタノール	1.2	6.8
酢酸ブチル	0.7	8.8
エタノール:トルエン 50:50	5.8	2.6
エタノール:酢酸エチル 50:50	1.3	6.5
エタノール:メチルエチル ケトン 50:50	1.1	7.2
トルエン:ブタノール 50:50	>5.0	2.5
トルエン:酢酸エチル 50:50	>5.0	2.5
トルエン:メチルエチル ケトン 50:50	1.1	7.2

* 溶剤の組成 90:10 1-ニトロプロパン:エタノール

合成ゴムの溶剤として、ニトロパラフィンが用いられることが知られている。塩素化炭化水素よりもはるかに毒性が少なく、蒸発速度も遅いので都合がよい。また天然ゴムの溶剤としても使用される。

ニトロメタンはある種のエポキシ樹脂に対して、芳香族炭化水素、ブタノールとともに使用すると良好な溶剤となる。そして同様な溶剤配合でメチルイソブチルケトンを使用したときよりも、低粘度に得ることが明かにされている。

さらにまたニトロパラフィンはアルキッド樹脂の溶剤として使用されることもある。

2. その他の溶剤としての応用

i. 炭化水素 ニトロメタンは芳香族炭化水素をよく溶解し、脂肪族はあまり溶解しない⁷⁾。この選択性を利用して、炭化水素分類の一操作⁸⁾、潤滑油の精製⁹⁾、鉱油の溶剤分別¹⁰⁾などへの応用が提案されている。

ii. 油脂 不飽和グリセライドに対する選択的溶解性を有するものとして、種々のものが知られているが、ニトロメタンおよびニトロエタンもこの特性を有する¹¹⁾。前者はさほどすぐれてはいないが、後者はフルブラールに匹敵する選択性を有する。大豆油よりニトロエタンを用いた乾性油の溶剤分別の様相が明かにされている¹²⁾。

また油脂分析の法として、ニトロパラフィン(ニトロメタン+ニトロエタン)と炭化水素(ペンタン+ヘキサン)の混合溶媒を使用した向流分散によって、高級脂肪酸メチルエステルの分離¹³⁾も行われている。

iii. ゼイン¹⁴⁾ ニトロパラフィン単独では用いられないが、低級脂肪族アルコールとの二元溶媒は、ゼインの良好な溶剤となる。そしてその溶解力は一定の順序にしたがい、メタノール、エタノールと並用した場合にいずれもニトロメタンが最も有効で、ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパンの順に低下する。アルコールを大約 60% 使用したときに、いずれの場合も最大の溶解力を示すことが明かにされている。

iv. デン粉¹⁵⁾ ニトロエタン、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパンを脱脂デン粉ゾルと pH 5.5~6.0 で処理することにより、デン粉中のアミロースはニトロ化合物と一種の付加物を生成し結晶が生成される。この方法でたとえば小麦デン粉より 22~31% 収量でアミロースが分離されている。

v. セルロース¹⁶⁾ 四酸化窒素と各種の陰性基を持つ

た有機物での混合物で、セルロースの溶剤となるべきものを検討した研究によれば、1-ニトロプロパン、2-ニトロプロパンが N_2O_4 の 10~70% の範囲にわたり有効なことが認められている。

vi. 無水塩化アルミニウム¹⁷⁾ ニトロパラフィンは無水塩化アルミニウムを、容易にまた大量に溶解することができ、約 50 wt% の溶液を得ることができる。従来から知られているエーテル、ケトン、アルコールなどの無水塩化アルミニウム溶液の接触作用が不活性なのに対し、ニトロパラフィン溶液は活性のある付加化合物 $AlCl_3-RNO_2$ を生成し、 $AlCl_3$ 単独の時と異なった特徴ある接触作用を呈する。特に炭化水素のアルキル化反応に効果的であるといわれる。

vii. 化学反応の溶媒 化学反応を行う有機溶媒として、特にニトロメタンに種々の応用例があるが省略することにする。

文 献

- 1) H.B. Hass, E.B. Hodgk, B.M. Vanderbilt, *Ind. Eng. Chem.* **28** 339 (1936); *U.S.P.* 1,967,667
- 2) R.L. Ericsson, *Ind. Eng. Chem.* **35** 1026 (1943)
- 3) C. H. Bogin, H. L. Wamper, *ibid.* **34** 1091 (1942); W.C. Ashley, *Fett-Seifen Anstrichmittel* **56** 535 (1956); 木村, 色材 **33** 447 (1960)
- 4) D. S. McKittrick, R. J. Irvine, I. Bergsteinson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **10** 630 (1938)
- 5) W. Machle, E. W. Scott, J. Treon, *J. Ind. Hyg. Toxicol.* **22** 315 (1940); **24** 5 (1942)
- 6) C. Bogin, H. L. Wamper, *Ind. Eng. Chem.* **29** 1012 (1937)
- 7) 木村, 柏谷, 浅原, 工化 **59** 1126 (1956)
- 8) S. P. Millikan, R. L. Wakeman, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **7** 276 (1935)
- 9) *U.S.P.* 2,023,375
- 10) *D.R.P.* 294,755
- 11) *U.S.P.* 2,200,390; A. W. Kleinsmith H. R. Kraybill, *Ind. Eng. Chem.* **35** 674 (1943)
- 12) 木村, 柏谷, 浅原, 工化 **62** 1381 (1959)
- 13) J.A. Cannon et al., *Anal. Chem.* **24** 1530 (1952)
- 14) R. H. Manley, C. D. Evans, *Ind. Eng. Chem.* **35** 661 (1943)
- 15) R. L. Whistler, G. E. Hilbert, *J. Am. Chem. Soc.* **67** 1161 (1945)
- 16) W. F. Fowler, C. C. Unruh, P. A. McGee, W. O. Kenyon, *ibid.* **69** 1636 (1947)
- 17) L. Schmerling, *Ind. Eng. Chem.* **40** 2072 (1948)
R. A. Sanford et al., *ibid.* **52** 679 (1960)