

Title	第二級アルコール系界面活性剤の合成と特性に関する研究
Author(s)	倉田, 直次
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/38639
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名 倉 田 直 次

博士の専攻分野の名称 博 士 (工 学)

学 位 記 番 号 第 1 0 9 3 3 号

学 位 授 与 年 月 日 平 成 5 年 9 月 21 日

学 位 授 与 の 要 件 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当

学 位 論 文 名 第 二 級 アル コ ー ル 系 界 面 活 性 剤 の 合 成 と 特 性 に 関 す る 研 究

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 柳 田 祥 三

教 授 横 山 正 明 教 授 城 田 靖 彦 教 授 高 椋 節 夫

教 授 大 城 芳 樹 教 授 新 原 皓 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、環境問題に関連して、省資源、省エネルギー及び安全性に優れた第二級アルコール系界面活性剤の開発に関する研究成果をまとめたものである。本論文は序論、第1章～第5章、総括から構成されている。

序論では、本研究の背景、目的及び意義について述べている。

第1章では、市販 n-パラフィン中の微量含有芳香族化合物によるラジカル連鎖反応の抑制効果を低減させ得る新触媒系を検討し、液相空気酸化反応により第二級アルコールが高選択率で得られる反応条件を確立するとともに、その触媒機構を明らかにしている。

第2章では、BF₃触媒による第二級アルコールのエチレンオキシド (EO) 低モル数付加物合成において、これまで問題になっていた臭いの問題を検討し、その原因がアルコール中に含まれているケトン系不純物に起因することを明らかにし、その除去方法を考案して、無臭のEO付加物を合成する方法を確立している。

第3章では、得られた第二級アルコール系非イオン界面活性剤の特性を種々検討し、その特性を明らかにするとともに家庭用、および工業用への応用例を明らかにしている。

第4章では、第二級アルコールのEO付加物と無水マレイン酸とのモノエステル化反応、およびその亜硫酸塩の付加反応によるスルホコハク酸モノエステル塩を高純度、高収率で合成する方法を検討している。また、スルホン酸基の挿入位置を明らかにし、スルホコハク酸モノエステル二ナトリウム塩の界面特性と応用ならびに安全性について明らかにしている。

第5章では、微生物分解性と魚毒性に関する検討を行ない、分岐アルキルフェノール系や第一級アルコール系界面活性剤と対比して、第二級アルコールのEO付加物系界面活性剤の安全性が高いことを明らかにしている。

総括では、本研究で得られた主な成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

地球環境の見地から微生物分解性に優れた界面活性剤が1960年代の前半から要望されており、重要研究課題となっている。

本論文は、n-パラフィンの液相空気酸化により第二級アルコールを合成し、これにエチレンオキシドを付加させて非イオン界面活性剤を得るとともに、これからスルホコハク酸モノエステル塩系の陰イオン界面活性剤へ誘導し、新しい第二級アルコール系界面活性剤の合成法を確立している。これらの界面活性剤の特性について検討するとともに、その具体的な応用例について明らかにし、さらに、微生物分解性、魚毒性ならびに皮膚刺激性等の安全性について検討し、安全性の高い界面活性剤であることを確認している。

主な成果を要約すると以下の通りである。

- (1) n-パラフィンのほう酸触媒存在下の液相空気酸化法において、新規触媒系として含窒素塩基類化合物と分散性の良い脱水ほう酸との組合せからなる系を見い出している。そして、含窒素塩基類化合物の窒素原子の電子対がアルコールのメタほう酸エステル環状三量体に選択的に捕捉されるために環状三量体によるラジカルの失活が抑えられ、したがって第二級アルコールが高選択的に得られることを初めて明らかにしている。
- (2) 従来第二級アルコールのエチレンオキシド (EO) 付加物の欠点であった臭いの問題を検討し、それがアルコール中に含まれているケトン類に起因していることを明らかにしている。また、再循環使用のアルコールのほう酸エステル化による蒸留分離法が無臭、高品位の非イオン界面活性剤の合成に適していることを明らかにしている。
- (3) 第二級アルコール系非イオン界面活性剤の優れた特性を種々見出すとともに、従来のアルキルフェノール系非イオン界面活性剤の特性に対抗できる性能をもつことを明らかにしている。
- (4) 第二級アルコールの EO 付加物のマレイン酸モノエステルおよび亜硫酸ナトリウムの付加反応によるスルホコハク酸二ナトリウム塩 (SSME) の合成法を確立するとともに、分子軌道計算法とプロトン NMR により、スルホン酸基が主として二重結合の α 位に挿入されていること、さらにスルホン酸基の挿入により加水分解が飛躍的に抑えられることを初めて明らかにしている。さらに、SSME は生体刺激性が皆無に近いことを明らかにしている。
- (5) 第二級アルコール系界面活性剤は第一級アルコール系と同じく優れた生分解性を有することを明らかにしている。さらに、魚毒性も生分解の進行とともに速やかに低下することを明らかにし、第二級アルコール系界面活性剤の安全性を確認している。

以上のように、本論文は n-パラフィンから安全性の高い第二級アルコール系界面活性剤の合成法を研究するとともにその界面活性剤としての特性を明らかにしたもので、界面化学および有機工業化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は、博士論文として価値あるものと認める。